

## BL07LSU 東京大学放射光アウトステーション物質科学

東京大学では2016年12月に東京大学放射光連携研究機構の発展的解消が行われ、同時に東京大学放射光分野融合国際拠点が設立された。SPring-8の長直線部に世界最高水準の軟X線アンジュレータビームライン(BL07LSU)及び先端分光実験ステーションを建設し<sup>[1]</sup>、高輝度放射光を利用した先端的研究の展開を目指している。

SPring-8 BL07LSUは高輝度軟X線アンジュレータビームラインとして、(1) 光エネルギー250-2000 eV、(2) 分解能10,000以上、(3) スポットサイズ10  $\mu\text{m}$ 以下(ゾーンプレートで70 nm、ミラー集光で1 $\mu\text{m}$ を記録)、(4) 強度 $\sim 10^{12}$  photons/秒、(5) 偏光の切替を達成している。特に(5)については本ビームラインのクロスアンジュレータによって、偏光スイッチングを世界最速(繰り返し周期:77ミリ秒)かつ偏光状態の変化を連続的に実施することができる。このような光源加速器は世界でSPring-8 BL07LSUでのみ設置されており、2016年度はその特性を活かした新手法の開発を行った。またビームラインBL07LSUでは現在1) 時間分解軟X線分光実験、2) 3次元走査型光電子顕微鏡、3) 超高分解能軟X線発光、4) フリーポートの4つの実験ステーションが設置・整備されており、2016年度も全て共同利用実験装置として開放した。

本稿ではビームライン及び各実験ステーションの最近の動向について報告する。

### 1. 連続偏光変調を利用した軟X線磁気光学実験法の開発<sup>[2]</sup>

軟X線と物質の相互作用は偏光状態によって変化し、磁性研究では物質吸収端での吸収が円偏光(右、左)に依存するX線磁気円二色性(X-ray magnetic circular dichroism, XMCD)がよく知られている。一方、直線偏光した軟X線についても磁性体の透過及び反射によって偏光状態が大きく変化し、吸収端の光エネルギーでは共鳴ファラデー効果や共鳴磁気光学カー効果(resonant magneto-optical Kerr effect, RMOKE)などと呼ばれる。XMCDでは偏光の楕円率が変化し、RMOKEでは旋光性が変化する。ビームラインBL07LSUでは軟X線を直線偏光から円偏光に高速に切り替えることができるのでXMCDとRMOKEを同時に測定することができ、その結果、従来よりも磁性体を正確に評価できる。さらにXMCDとRMOKEの信号は光学定数の虚部と実部にそれ

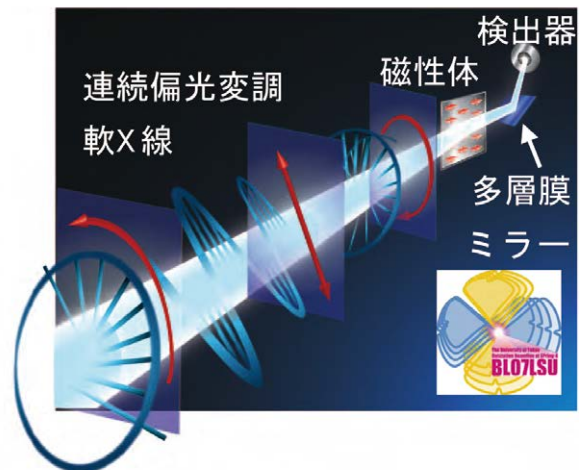


図1 SPring-8ビームラインBL07LSUの連続偏光変調軟X線を用いた磁気光学実験の様子。

ぞれ対応するので、物質と光の相互作用を決める複素誘電率を軟X線領域では世界で初めて直接測定できる。そこで我々は、BL07LSUにおいてクロスアンジュレータを用いたRMOKEの測定技術の開発を進めてきた<sup>[2-4]</sup>。

図1にSPring-8ビームラインBL07LSUの連続偏光変調軟X線を用いた磁気光学実験の様子を示す。クロスアンジュレータから発生した軟X線は磁性体表面に照射され、その反射光は多層膜ミラーと検出器から構成されたアナライザーに導かれて解析される。入射する軟X線は時間と共に偏光状態が変化し、それに合わせて信号が検出される。図2はFe  $L_3$ -edge及び $L_2$ -edgeにおける磁気光学効果の測定結果である。試料は磁束密度 $B = 0.3$  T及び室温の条件下のMgO基板上に成長した30 nm厚のFeナノ薄膜で、偏光スイッチングの周波数は13 Hzで測定が行われた。

図のようにRMOKEに対応するカー回転角(Kerr Rotation Angle)とXMCDに対応する楕円率(Ellipticity)のスペクトルの同時測定が世界で初めて達成された<sup>[2]</sup>。全体を見ると $L_3$ -edgeと $L_2$ -edgeでカー回転角及び楕円率の符号が反転していることが分かり、さらに微細なスペクトル形状の変化も確認することができる。

このようにカー回転角と楕円率の値が得られると、これらから複素誘電率テンソル非対角成分 $\epsilon_{xz}$ の実部(Re)と虚部(Im)を求めることができる<sup>[2]</sup>。図3aはその結果であり、 $\epsilon_{xz}$ のスペクトルの実部と虚部がKramers-Kronigの関係を満たしていることが分かる。次にFeバ

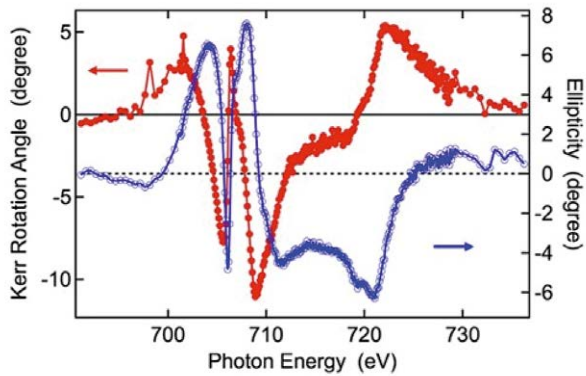


図2 30nm厚のFeナノ薄膜のL殻吸収橋におけるカー回転角(RMOKE)と楕円率(XMCD)スペクトル。

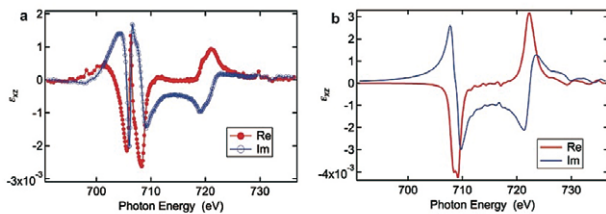


図3 30 nm厚のFeナノ薄膜のL殻吸収橋における軟X線誘電率スペクトル：a. 実験、b. 計算。

ルク構造を元に、第一原理計算を行った本軟X線エネルギー領域における  $\epsilon_{xz}$  のスペクトルを図3bに示す。Fe  $L_3$ -edge及び $L_2$ -edgeに対して実部と虚部の符号が反転するだけでなく、数値も定量的にほぼ再現されていることが分かる。一方、実験では $L_3$ -pre-edgeに急峻なスペクトル変化が存在するが、これは計算で取り入れていなかった薄膜の形状因子による光散乱・回折現象が関係していると思われる。

別視点の磁気信号を同時測定できることはノイズに対する測定データの信頼性を大幅に向上できる。例えば、実部のピークは、虚部ではその微分形のように現れるは

ずである (Kramers-Kronigの関係)。また、誘電率のような基本量は複雑な磁性体でも理論計算で精度よく求められるため、今後本手法によって実験と理論が詳細に直接比較できると期待される。

## 2. トピックス

SPring-8ビームラインBL07LSUの実験ステーションにおける研究成果の1部をトピックスとして紹介する。

### 2-1 共鳴軟X線発光MCDによる $\alpha$ - $Fe_2O_3$ の弱強磁性の起源に関する研究

超高分解能軟X線発光分光ステーション (HORNET) は400–750 eVで $E/\Delta E \geq 8000$ の世界最高エネルギー分解能で軟X線発光分光が行えるのみならず、種々の試料セルを用いて超高真空と大気圧下の両方で分光が行えるという特長を有している。2016年度は、磁場印加下軟X線発光分光システムの開発を進め、永久磁石による磁場発生装置の導入を行った<sup>[5]</sup>。これにより、軟X線発光分光で観測されるdd励起の磁気円二色性 (MCD) の測定に成功し、種々の磁性体への適用を行った。さらに電場印加システムの組込を行い、電気磁気効果の観測を目指している。

図4に軟X線発光分光用磁場印加システムを示す。磁気回路は、入射X線・散乱X線と平行、もしくは45°の配置が可能。試料への入射角は磁極間で自由に設定できる。本システムを用いた研究成果として、共鳴軟X線発光分光のMCDによって $\alpha$ - $Fe_2O_3$ の弱強磁性を誘起する電子状態の特定に成功した<sup>[6]</sup>。電荷遷移状態へのX線吸収に対応する入射エネルギーでの共鳴励起条件の時、1.8 eVのdd励起に共鳴軟X線発光におけるMCDが観測された。この励起エネルギー依存性に加え、特定の結晶方位でのみ共鳴軟X線発光におけるMCDが観測される

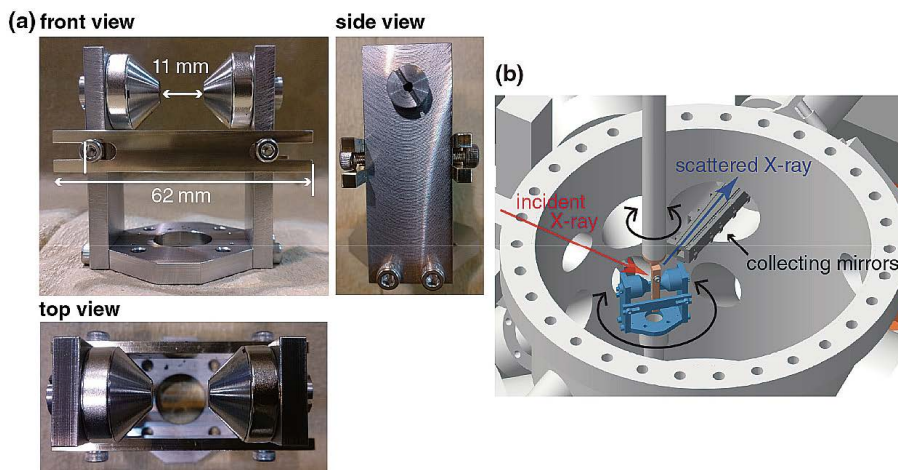


図4 軟X線発光分光用磁場印加システム。(a) Nd-Fe-B永久磁石による磁場発生装置。(b) 磁場印加軟X線発光分光測定のための実験配置。

結晶異方性も示した。実験で観測された共鳴軟X線発光におけるMCDは理論計算で再現され、FeとOに非局在した $e_g$ 軌道でのスピントリプル励起であることが明らかとなり、 $e_g$ 軌道が $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の弱強磁性を生み出す電子状態であると特定された。

## 2-2 時間分解・雰囲気光電子分光による触媒研究

時間分解軟X線分光実験ステーションでは超短パルスレーザーと高輝度放射光を組み合わせた時間分解光電子分光実験が実施され、様々な共同利用実験が行われた。図5にその一例を示す。光触媒TiO<sub>2</sub>について、実際に反応の起こる結晶表面を制御及び評価を行なって、光励起キャリアの寿命を調べた。その結果、寿命は表面での酸素欠陥密度及び表面ポテンシャル障壁の大きさに相関関係があることが定量的に見出され、光励起キャリアダイナミクスの決定因子を解明することができた<sup>[7]</sup>。

また、本ビームラインでは東大物性研の吉信・松田（巖）グループらは雰囲気光電子分光（AP-XPS）システムをフリーポートステーションに導入し、それを用いて温室効果ガスのCO<sub>2</sub>分子をCH<sub>3</sub>OHやCH<sub>4</sub>などの化学エネルギー材料に変換する触媒反応の研究を実施してきた。遷移金属触媒を中心に反応ガス雰囲気下における金属原子の化学状態（電子状態）変化がリアルタイム観測されており、その反応機構が段階的に明らかにされてきている。

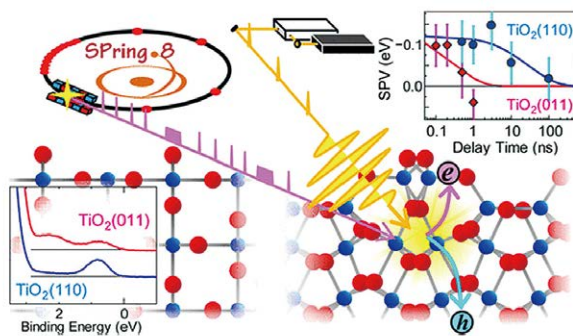


図5 時間分解軟X線光電子分光実験の様子<sup>[7]</sup>。実験はレーザーと放射光パルスのポンプ-プローブ法で行われた。

## 参考文献

- [1] S. Yamamoto *et al.*: *J. Syn. Rad.* **21**, (2014) 352.
- [2] Y. Kubota, Y. Hirata, J. Miyawaki, S. Yamamoto, H. Akai, R. Hobara, Sh. Yamamoto, K. Yamamoto, T. Someya, K. Takubo, Y. Yokoyama, M. Araki, M. Taguchi, Y. Harada, H. Wadati, M. Tsunoda, R. Kinjo, A. Kagamihata, T. Seike, M. Takeuchi, T. Tanaka, S. Shin, and I. Matsuda: *Phys. Rev. B* **96**, (2017) 214417.
- [3] Y. Kubota, M. Taguchi, Sh. Yamamoto, T. Someya, Y. Hirata, K. Takubo, M. Araki, M. Fujisawa, H. Narita, K. Yamamoto, Y. Yokoyama, S. Yamamoto, M. Tsunoda, H. Wadati, S. Shin, and I. Matsuda: *Phys. Rev. B* **96**, (2017) 134432.
- [4] Y. Kubota, Sh. Yamamoto, T. Someya, Y. Hirata, K. Takubo, M. Araki, M. Fujisawa, K. Yamamoto, Y. Yokoyama, M. Taguchi, S. Yamamoto, M. Tsunoda, H. Wadati, S. Shin, and I. Matsuda, *J. Elec. Spec. Rel. Phenom.*, **220**, (2017) 17.
- [5] J. Miyawaki, S. Suga, H. Fujiwara, H. Niwa, H. Kiuchi, and Y. Harada, *J. Syn. Rad.* **24**, (2017) 449.
- [6] J. Miyawaki, S. Suga, H. Fujiwara, M. Urasaki, H. Ikeno, H. Niwa, H. Kiuchi, and Y. Harada: *Phys. Rev. B* **96**, (2017) 214420.
- [7] K. Ozawa, S. Yamamoto, R. Yukawa, R.-Y. Liu, M. Emori, K. Inoue, T. Higuchi, H. Sakama, K. Mase, and I. Matsuda: *J. Phys. Chem. C* **120**, (2016) 29283.

東京大学放射光分野融合国際拠点（東京大学物性研究所）  
松田 巖、原田 慈久、和達 大樹