

BL39XU

磁性材料

1. 概要

BL39XUは、X線吸収分光法（XAS）、X線磁気円二色性（XMCD）、X線発光分光（XES）、および共鳴磁気散乱法を用いた利用研究に供されている。最近は、低温・強磁場・高圧といった複合環境下でのX線分光法や、100 nm集光X線ビームを用いた走査型顕微XAS/XMCDイメージング計測技術の開発を進め、共同利用に展開している。2017年度は、複合環境X線分光ステーション（実験ハッチ1）におけるXES測定の高感度・高精度化を目指し、複数個の分光結晶を搭載可能なXESスペクトロメーターの立ち上げ・調整およびその評価を行った。また、X線ナノ分光計測ステーション（実験ハッチ2）では、集光ビーム走査型XMCDイメージングによるX線磁気トモグラフィ法、および高周波印加条件下での時間分解XMCD測定の開発を行った。

2. 複合環境X線分光ステーション

本ステーションでは、複合環境（低温/高温・強磁場・高圧）下での電子状態・磁気状態を観測するためのX線分光（XAS、XMCD、XES等）計測装置の開発を進めている。XES測定は電子状態に関する詳細な情報が得られる有力な手法である。しかし、一般に検出効率が低いため、高精度なスペクトルの取得や微量元素の解析には長い測定時間を必要とする。この問題を克服するため、2016年度から高精度・高感度化を目指したマルチアナライザー型XESスペクトロメーターの開発を行っている。2017年12月末にスペクトロメーター装置本体を実験ハッチ1に設置し、2018年1月に立ち上げ・調整を完了した。その後共同利用に供している。

マルチアナライザー型XESスペクトロメーターの立ち上げには、2016年度に評価を行った球面湾曲Ge 333アナライザー結晶を使用した。試料には $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 粉末

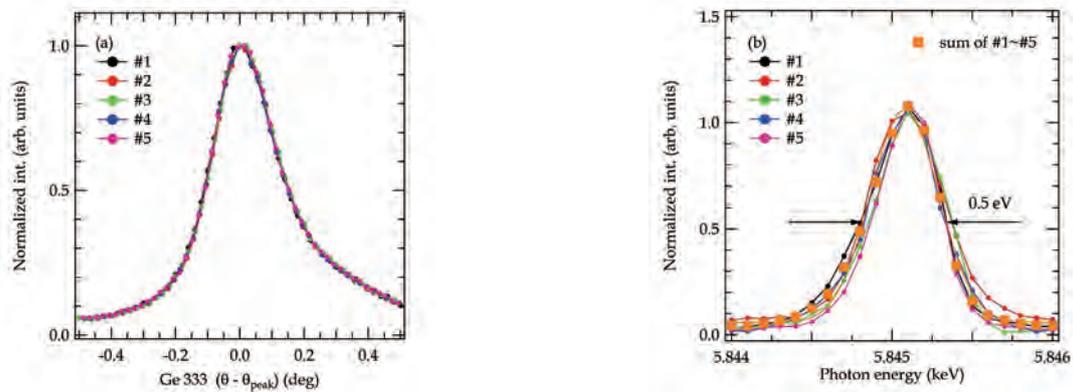


図1 (a) Ge 333アナライザー結晶の θ_B スキャンによる $\text{Eu L}\alpha_1$ 線スペクトル
(b) 弾性散乱を用いたエネルギー分解能評価の結果

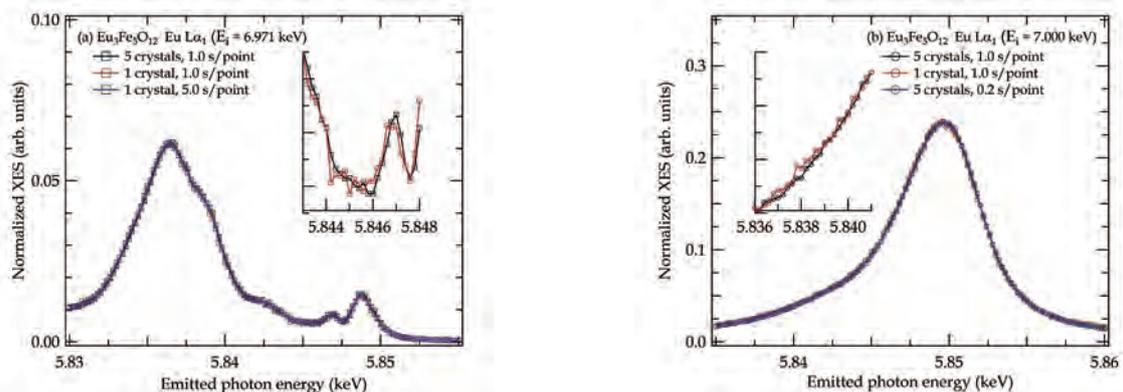


図2 $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 粉末結晶に $\text{Eu L}\alpha_1$ 線のXESスペクトル
(a) 入射エネルギー 6.971 keV、および (b) 7.000 keV での結果

を用い、Eu La_1 線によって調整および性能評価を行った。スペクトロメーターの調整では、5枚のアナライザー結晶の水平方向の入射角 θ_B と垂直方向のあおり角 χ を精密に一致させる必要がある。調整結果を図1に示す。X線エネルギーに相当する θ_B 軸の角度を、5枚の結晶全てに対して0.1 eV以内 (<15秒角)の精度で一致させることができた。また集光位置も200 μm 以内で一致している。調整後のスペクトロメーターのエネルギー分解能を弾性散乱X線によって評価し、5.845 keVにおけるエネルギー分解能として0.5 eVを得た。

本スペクトロメーターを用いて、Eu La_1 線のXESスペクトル、および、部分蛍光収量法 (PFY) によるEu L_3 吸収端での高エネルギー分解能X線吸収 (PFY-XAS) スペクトルを測定し、性能評価を行った。図2 (a), (b) に、Eu₃Fe₅O₁₂粉末試料におけるEu La_1 線のXESスペクトルを示す。5枚の結晶すべてを用いた場合のスペクトルと、5枚中の1枚だけを用いた場合の結果を比較している。XESスペクトルのピーク強度は、1枚結晶では4,500 cpsであったが、5枚の結晶では22,800 cpsと約5倍に増大しており、すなわち、実効的な検出感度が向上している。また、図2 (b) において、5枚結晶による0.2秒積算で得られたスペクトルでは、1枚結晶による1秒積算で得られたスペクトルとほぼ同等の統計精度が得られており、測定効率の向上も確認した。開発したマルチアナライザー型スペクトロメーターを用いることで、計測時間が大幅に短縮され、微小なスペクトル変化の高精度測定や希薄試料に対する高感度測定が可能となる。そのため、XESおよびPFY-XAFSを利用した電子状態解析や化学状態解析について今後の利用拡大と成果の増加が期待される。現状では、5枚分のアナライザー結晶として提供できるのはSi nmn , Si $nm0$, Ge nmn , Ge $nm0$, Ge 331のみであり、利用できる元素吸収端やエネルギー領域には制限がある。今後、高感度化のエネルギー領域の拡張を目指し、分光結晶の整備を進めていく予定である。

3. X線ナノ分光計測ステーション

本ステーションでは、ナノビーム走査型の顕微XAFS/XMCD計測および時間分解顕微XAFS/XMCD測定が共同利用に提供されている。2017年度には、集光ビーム走査型XMCDイメージングによるX線磁気トモグラフィー法の開発^[1]と、GHz帯の高周波 (RF) 印加条件におけるポンプ・プローブ時間分解XMCD測定の開発^[2]を行った。

X線磁気トモグラフィー法の開発では、既設のナノビームXMCD装置に精密試料回転ステージを組み込むことで、走査型マイクロトモグラフィーのセットアップを構築した。試料としてSiNメンブレン基板上に作製

した円盤状のGdFeCo垂直磁化膜を用いた。マグネトロンスパッタリングで厚さ5 μm に成膜し、光学リソグラフィによって直径6 μm の円盤に加工した。X線のエネルギーはGd L_3 吸収端 (7.247 keV) とした。試料角度 $\pm 70^\circ$ の範囲で測定した33枚の2次元の透過XMCD像を代数的逐次近似アルゴリズムで処理することで、試料内部の磁区構造を3次元的に再構成することに成功した。再構成にあたっては、磁化方向が膜面に垂直であるという条件を考慮した。図3に示すように、試料内部の磁区構造の3次元的な分布を可視化することに成功した。正負の磁区境界の幅から空間分解能は310 nmと見積もられた。本手法は、焼結永久磁石材料などの実用材料を含む様々な強磁性体試料へ適用することができる。今後、この磁気トモグラフィーのセットアップに小型の電磁石を導入することで、外部磁場印加条件下での3次元的な磁区形成過程の観察へと発展させていく計画である。

ポンプ・プローブ時間分解測定法の開発については、2016年度までにナノビームXAFS/XMCD測定とシングルバンチ切り出しX線チョッパー^[3]を組み合わせることにより、100 nmの空間分解能、50 psの時間分解能での時間分解XAFS/XMCD測定システムを構築している。2017年度には、GHz帯RF印加およびタイミング同期のためのシステムを開発した。これによって、強磁性共鳴等のGHz領域の現象の、時間ドメインでのXMCD観察を可能とした。

GHz帯のRFはSpring-8の基準RF周波数である508.58 MHzよりも周波数が高いため、これまで使用していたMHz級のタイミング装置では対応することができない。また通倍器による方法では、Spring-8の基準RF周波数の整数倍のRF周波数のみが利用可能となる。すなわち、試料励起に用いることができるのは、およそ0.51 GHzごとの飛び飛びの周波数となる。そのため、強磁性共鳴などのRF共鳴現象の観察においては周波数の飛びが大きすぎて利用に大きな制限が生じる。

図4に本時間分解測定システムの構成を示す。上記の問題を解決するため、RF信号発生器に“Flexible reference clock input”機能を追加し、42.38 MHz (508.68 / 12 MHz = 0.042 GHz) の分解能でのRF周波数の設定を可能とした。X線チョッパーによりSpring-8一周に一回シングルバンチX線 (パルス幅50 ps) を切り出して試料へと入射させ、印加するGHz帯RFの位相をシングルバンチX線と高精度に同期させることにより、RF励起後の遅延時間を特定した観察が可能である。本RF印加システムのジッターは32 ps (半値幅) であり、放射光のパルス幅50 psを加えても100 ps以下の時間分解能での測定が可能である。本システムは開発後ただちに利用

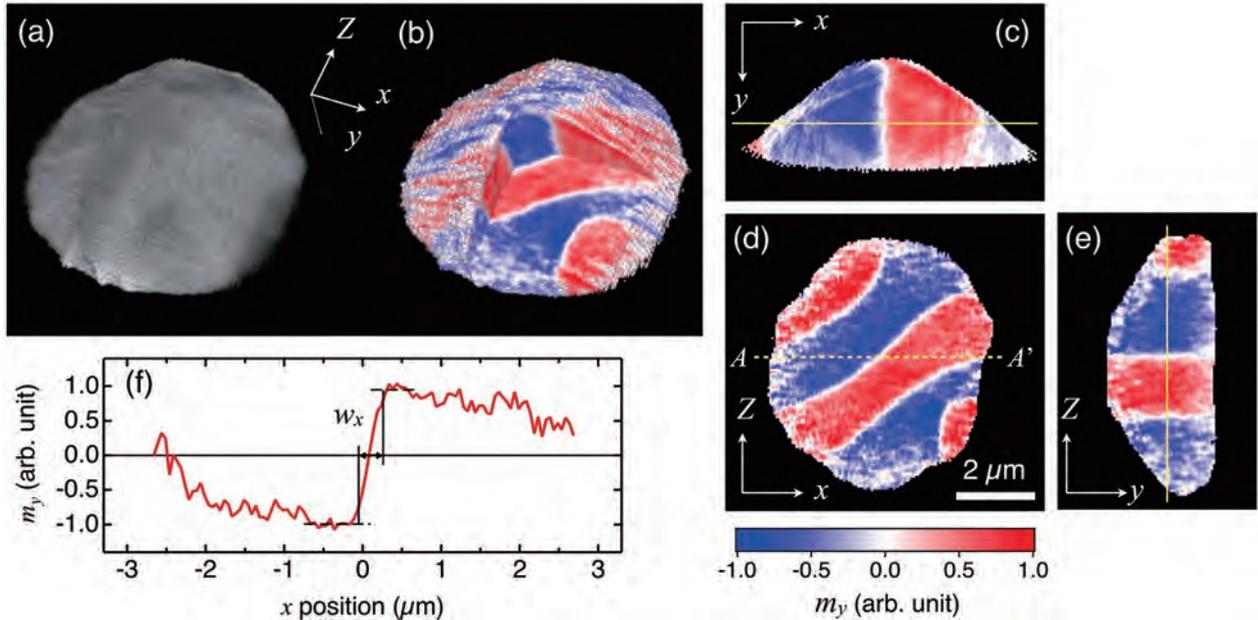


図3 GdFeCo円盤状試料のX線磁気トモグラフィー観察の結果 [1]
 (a) 通常のX線吸収トモグラフィーによる密度分布、および、(b) 磁化分布の鳥瞰図磁化容易軸は円盤面に垂直(y)方向であり、磁化のy方向の射影成分 m_y を表示している。(c)-(e) 円盤面に垂直および平行な平面での磁化分布の断面図。(f) 図 (d) 中のA-A'に沿った磁気イメージの断面図。正負の磁区境界の幅から空間分解能は $w_x = 310\text{nm}$ と見積もられた。

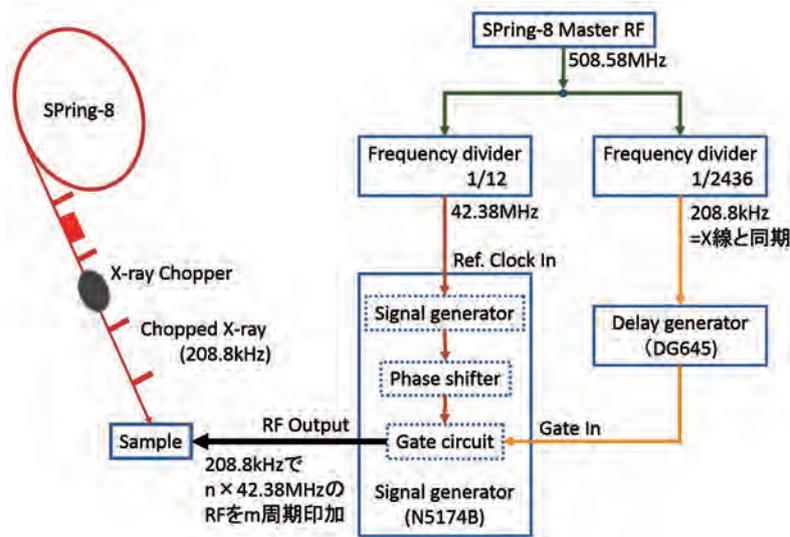


図4 GHz帯RF印加による時間分解XMCD測定システム

実験に提供されており、GHz帯RF印加による強磁性共鳴現象の時間応答および周波数応答をXMCDにて観察した結果が報告されている [2]。今後、高周波磁気デバイスや磁気メモリ材料への利用が期待される。

参考文献

[1] M. Suzuki, K.-J. Kim, S. Kim, H. Yoshikawa, T. Tono, K.T. Yamada, T. Taniguchi, H. Mizuno, K. Oda, M. Ishibashi, Y. Hirata, T. Li, A. Tsukamoto, D. Chiba, and T. Ono, *Appl. Phys. Express* 11, 036601 (2018).
 [2] N. Kikuchi, H. Osawa, M. Suzuki, and O. Kitakami,

IEEE Trans. Magn. 54, 1 (2018).

[3] H. Osawa, T. Kudo, S. Kimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 56, 048001 (2017).

JASRI 利用研究促進部門

分光解析IIグループ ナノ分光チーム

河村 直己、水牧 仁一朗、大沢 仁志、鈴木 基寛