

# BL39XU 磁性材料

## 1. 概要

BL39XUは、磁気散乱・吸収実験ステーションと分光分析実験ステーションが併設されていた共用ビームラインであったが、2002年後期から分光分析実験ステーションが独立して新たな展開を目指すためにBL37XUに移ることが決定した。それに伴い、これまでの「生体分析ビームライン」という名称が「磁性材料ビームライン」へと変更された。

2000年1月から2001年3月にかけて、BL39XUでは以下の点についてのスタディおよびステーションのアップグレードが行われた。ビームラインでは、(1)37 keV以上の高エネルギー領域における吸収測定のためのスタディ、(2)新型ピンポスト分光結晶の導入とその評価、(3)ミラーベント機構の導入と調整、(4)偏光XAFS測定のための光学系連携駆動システムの構築が行われた。また実験ステーションでは、(1)磁気吸収実験に用いるためのHeクライオスタット用試料ホルダーの作製、(2)再凝縮装置付10 T超伝導磁石の納入、(3)蛍光X線検出器としてのマルチグリッド型Lytle検出器、およびAu/Siフォトダイオードの導入、(4)蛍光X線ホログラフィー装置の導入、(5)簡易2次元ビームモニター(デジタルCCD+プラスチックシンチレータ)の導入、(6)

Kirkpatrick and Baezミラーのテストの開始、(7)波長分散型分光装置としてX線CCDカメラが導入された。

本稿では前述項目の内容を簡潔に記述するとともに、BL39XUの2001年3月現在の状況を示す。

## 2. ビームラインおよび光学系

BL39XUの挿入光源(ID)はSPring-8標準である真空封止型アンジュレータであり、IDのギャップ値を8.6~50 mmの間で調節することによって5~70 keVのX線を発生することができる。BL39XUのIDの特性を表1に示す。分光器は回転傾斜型Si 111二結晶分光器であり、Si 111反射を利用することによって5~37 keVのX線を実験ハッチに導入することができる。11 keV以下のX線を利用する場合には、高次光を除去するためにPtコートミラーを利用する。また、他のビームラインにない特徴として、透過型ダイヤモンド移相子を標準的に設置しているビームラインであることが挙げられる(2001年3月現在)。この移相子を利用して水平直線偏光を垂直直線偏光、円偏光、または楕円偏光に切り替えることができる。BL39XUで得られるX線の性質を表2に示す。

表1 BL39XUの挿入光源の特性

Type	In-vacuum undulator
Undulator period	32 mm
Number of periods	140
Tunable range	5~70 keV (fundamental to 5th)
Peak brilliance	$2 \times 10^{19}$ ph/s/mrad <sup>2</sup> /mm <sup>2</sup> /0.1% b.w. (100 mA)
Total power	11 kW (at 5 keV, $K=2.3$ )
Power density	470 kW/mrad <sup>2</sup>

表2 BL39XUで得られるX線の性質

Energy range	5~37 keV
Energy resolution in $\Delta E/E$	$2 \times 10^{-4}$
Photon flux	$4.4 \times 10^{13}$ ph/s *
Beam divergence	< 0.1 mrad
Beam size	$0.6 \times 2.0$ mm <sup>2</sup> (V × H)**
Linear polarization rate	99.9 %
Circular polarization rate	> 90 % ***

\* XY slit at front-end  $1.0 \times 1.0$  mm<sup>2</sup>, X-ray energy 10 keV

\*\* XY slit at front-end  $1.0 \times 1.0$  mm<sup>2</sup>, X-ray energy 7.74 keV

\*\*\* using a diamond X-ray phase retarder

以下に、2001年3月までにビームラインで行われたスタディについて記述する。

## 2.1. 高エネルギー-XAFSのスタディ

BL39XUで37 keV以上のエネルギーにおける、高エネルギー-XAFS測定が可能かどうかのスタディを行った。この場合、IDの高調波を用い、Si 333などの高次反射と適当なフィルターを組み合わせる必要がある。テストケースとして、IDの3次光 + Si 333 + Alフィルター7 mm (ケースA) およびIDの5次光 + Si 333 + Alフィルター5 mm (ケースB) による、 $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ のSm K-吸収端 ( $E_0 = 46.834$  keV) の吸収測定を行った。その結果を図1に示す。比較的S/NのよいXAFSスペクトルが得られている。この図からはわかりにくいですが、ケースAの方がケースBよりも若干S/Nの点で劣っている。この理由は入射光強度の相違に関係しており、統計精度によるものである。ケースAとBの相違は、Si 111反射による低エネルギー成分の割合であり、ケースAの方がケースBよりも約7倍多く低エネルギー成分を含んでいる。このため、ケースBではAlフィルターが薄くても、低エネルギー成分は十分落とすことができる。イオンチェンバーの信号から入射X線のフォトン数を計算すると、ケースAでは $1.5 \times 10^9$  ph/sec、ケースBで $6.7 \times 10^8$  ph/secと見積もられる。これは偏向電磁石を光源としたXAFSビームラインBL01B1で得られる $1.7 \times 10^9$  ph/secよりも強度が小さい。この理由として、BL01B1では分光結晶の反射面がSi 311であることや、それによってフィルターを必要としないこと、また、BL39XUの第一結晶の結晶性に問題が残されているためであることが挙げられる。

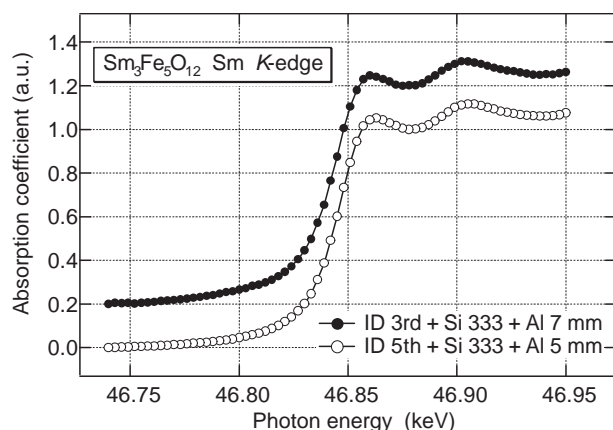


図1  $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ におけるSm K-吸収端の吸収スペクトル。IDの3次光 + Si 333反射 + Al 7 mm、およびIDの5次光 + Si 333反射 + Al 5 mmによる結果。

BL39XUでの高エネルギー-XAFS測定は、スペクトルの測定は可能であることが示されたが、Alフィルターを必要とするために偏向電磁石のビームラインよりもフラックスの点で不利であると言える。しかしながらビームサイズ

は偏向電磁石のビームラインの数分の1と小さいために、小さなビームを必要とするXAFS測定には有効である。BL39XUを利用した高エネルギー-XAFSを実用的なものとするためには、分光結晶Si 311の導入が必要である。

## 2.2. 新型ピンポスト分光結晶の導入とその評価

2000年9月に新型ピンポスト結晶を導入した。BL39XUでは、1997年10月に供用開始されて以来のモノクロメーター結晶の交換である。この新型結晶の主な変更点は、ピンポスト接合に用いている材質をAlからAuに変更、水路形状を改善することによる冷却効率の向上が挙げられる<sup>[1]</sup>。この結晶の評価を以下に示す5点に対して行った。(1)結晶性の評価：結晶の完全性を、実験ハッチに導入される単色X線のビーム形状から評価した。図2には、ID gap 12 mm、フロントエンド (FE) スリット開口 $1 \times 1$  mm<sup>2</sup>、エネルギー7.74 keVにおける実験ハッチ内でのビーム形状を示したものである。同じ図中には垂直位置0.4 mmおよび水平位置 - 0.2 mmでの断面図を示している。この図から垂直方向のビームサイズは0.6 mm、水平方向のビームサイズは2.0 mm (FWHM) であることがわかる。このビーム形状からわかるように、第一結晶の結晶性には今なお問題が残されていると言える。(2)X線強度の安定性：冷却効率の向上によって、FEスリットを $1 \times 1$  mm<sup>2</sup>まで開いても問題なく利用できるようになった。FEスリットの開口 $0.5 \times 0.5$  mm<sup>2</sup>の場合と比較して、第一結晶のロッキング・カーブの幅は9%程度広がるものの、約4倍のフラックスが得られている。(3)振動のテスト：X線強度の振動に関しては冷却水による効果が最も大きいことがわかっており、これを軽減するための対策が取られた。水配管で利用しているフレキシブルチューブを二重構造 (外側：SUS、内側：エラストマーチューブ) にすることによって、乱流による振動を抑えることができ、100 Hz以上の振動がほとんど無くなった。また、アキュムレータの導入によってチラー冷却水の断続的な水圧変動の影響を抑える試みを行

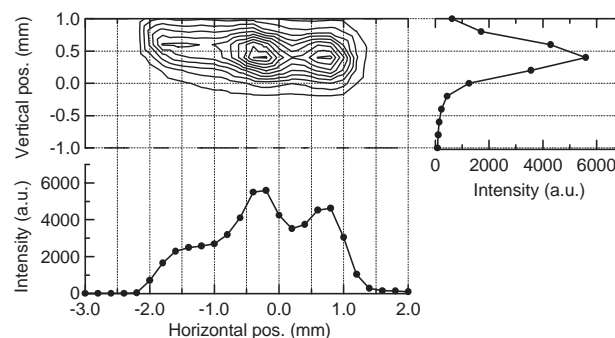


図2 BL39XUの実験ハッチ内で得られるX線ビームの形状。ID gap 12 mm、FEスリット開口 $1 \times 1$  mm<sup>2</sup>、エネルギー7.74 keVでの結果。等高線グラフと垂直位置0.4 mmおよび水平位置 - 0.2 mmにおける断面図を示す。

ったが、アキュムレータの有無による大きな変化は見られなかった。入射X線強度変動の測定の結果、強度変動はロッキング・カーブのピークで±1.0%、肩（半値）で±3.9%であり、結晶の振動が±0.2秒と見積もられる。(4)フラックス測定：Si PINフォトダイオードを利用して光子フラックス測定を行った。蓄積電流値は92 mA、ID gap 14.45 mm、FEスリット開口1×1 mm<sup>2</sup>、エネルギー10 keVで4.4×10<sup>13</sup> ph/secが得られた。これは理想的な値と比較して60%弱であるが、前回の結晶（40%程度）よりは改善されている。(5)エネルギー分解能測定：分光器第二結晶に対して、アナライザー結晶Si 333（8～10 keV）、Si 555（12～16 keV）、Si 777（18 keV）を（++）配置に設置して、エネルギー分解能の測定を行った。8～18 keVにわたってほぼ一定のエネルギー分解能 $\Delta E/E = 2 \times 10^{-4}$ が得られている。

新型ピンポスト結晶は、冷却効率の面は旧型結晶よりも明らかに改善された。冷却効率の向上は、必要とする冷却水の量が少なくて済むため、分光結晶の振動が抑えられ、X線強度の振動が軽減する。また、FEスリットを開口制限値の1×1 mm<sup>2</sup>まで開くことが可能になったため、フラックスを必要とする測定では有用である。一方で問題点も残されており、特にX線ビーム形状の改善が求められる。

### 2.3. ミラーベント機構の導入と調整

2000年4月にはPtミラーのベント機構が導入され、水平方向の集光が可能になった。ベント量に対するビームサイズ、ビーム発散角およびフラックス密度の測定を行った。ミラーの視射角 $\theta_G$ が異なると、水平方向のビームサイズを最小にするベント量は変化するため、 $\theta_G = 3 \sim 7$  mradに対してミラーベント量と水平方向のビームサイズの関係を調べた。また、ベント量を調節することにより入射X線を平行化することが可能であるが、Siアナライザー結晶を利用して、そのロッキング・カーブの幅から平行光を与えるミラーベント量を見積もった。表3に代表的な $\theta_G$ に対する平行光およびミラーから7 m離れた位置で最小ビームサイズを与えるミラーベント量を示す。 $\theta_G = 7$  mradではミラーのベント量を最大にしても集光できていない。また、ID gap 11.30 mm、FEスリット開口0.5×0.5 mm<sup>2</sup>、エネルギー7.11 keV、 $\theta_G = 5$  mradの場合、光子フラックス密度は非集光時の8倍程度に増加する。総フラックスはベント量によらずほぼ一定である（図3）。

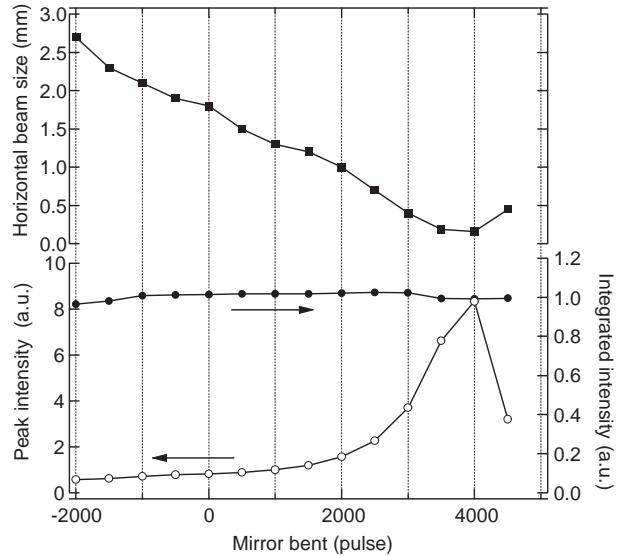


図3 ミラー集光時のベント量と横方向のビームサイズの変化、およびフラックス密度と総フラックスの関係。ID gap 11.30 mm、FEスリット開口0.5×0.5 mm<sup>2</sup>、エネルギー7.11 keV、 $\theta_G = 5$  mrad、ミラーから4.5 m地点での結果。

### 2.4 偏光EXAFS測定のためのID、分光器、移相子の連携駆動システムの構築

実験ハッチの最上流部に設置されている移相子は、実験ハッチに導入された水平直線偏光を垂直直線偏光や円偏光、または楕円偏光に切り替えるために用いられる。良い偏光度を得るためには、入射X線のエネルギーの増加とともに移相子も厚くする必要があるため、BL39XUでは厚さの異なるダイヤモンド単結晶を用意している。垂直直線偏光または円偏光を利用した偏光依存XAFSに対して、ダイヤモンドの厚さと利用できるエネルギー範囲の関係を示したのが表4である。厚い移相子を利用した方が偏光度の点では有利であるが、移相子を透過したX線の強度が小さくなるため、図4に示した透過率と対応させながら、実験に応じた適切な厚さの移相子を選ぶ必要がある。

BL39XUでは、偏光依存EXAFS測定や磁気EXAFS測定を簡便かつ迅速に行うために、ID、分光器、移相子の連携駆動を行うためのシステムを構築してきた。本年度は、移相子のピエゾ調整機構を導入することで、これまで以上に簡便かつ迅速に調整できるようになった<sup>[2]</sup>。以下、このシステムの概要を簡潔に記す。

IDの基本波のエネルギーを与えるIDのギャップ値Gは

表3 ミラーの視射角に対する入射X線の平行条件と集光条件

Glancing angle (mrad)	3	4	5	6	7
Parallel condition (pulse)	13223	15987	19177	21993	24537
Focusing condition (pulse) *	25807	32284	38061	43161	45000**

\* at the 7 m point from the center of the mirror

\*\* pulse limit of the mirror bent (still not focused)

表4 BL39XUのダイヤモンド移相子の厚さと利用できるエネルギー範囲の関係。ピエゾの振幅の限界とダイヤモンドのロッキング・カーブの幅から決定したものである。同じ厚さの移相子を利用した場合、5.76 keV以上のエネルギーでは、220 Laue配置の方が透過強度の面で有利であるため、0.45 mm以上の厚さの移相子に対しては111 Bragg配置では利用しない。

Thickness of diamond (mm)	Available energy range (keV)			
	220 Laue geometry		111 Bragg geometry	
	circular	vertical	circular	vertical
0.34	5.3 — 8.7	5.0 — 7.3	5.2 — 10.7	5.0 — 8.4
0.45	5.7 — 9.3	5.0 — 7.8	—	—
0.73	6.4 — 10.5	5.2 — 8.9	—	—
2.7	8.8 — 14.6	7.4 — 12.3	—	—
4.0	9.8 — 16.0	8.2 — 13.6	—	—

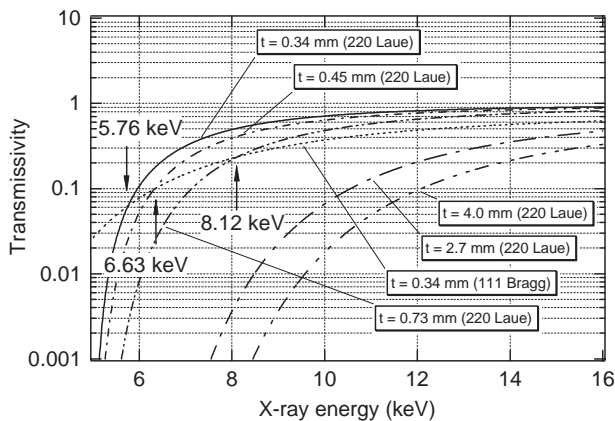


図4 ダイヤモンドを移相子として利用した場合の透過率のエネルギー依存性。X線がダイヤモンドを通過する有効厚さを考慮して計算している。

次式によって示される。

$$G = \alpha \ln\left(\frac{E}{E_0} - 1\right) + \gamma \quad (1)$$

ここで、 $E$  (keV) はX線のエネルギー、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  はフィッティングパラメータである。IDのギャップスキャンの測定結果から、BL39XUでは $\alpha = -4.988$ 、 $\beta = 18.65$ 、 $\gamma = 13.72$ を採用している。BL39XUでは、この式を利用して分光器のエネルギーを変化させる度にIDのギャップを制御している。なお、分光器の二結晶の平行調整は第一結晶ステージに取り付けられているピエゾ作動装置を利用して行われている。IDギャップと分光器の平行調整に要する時間は約1.5秒である。

また、移相子を利用して偏光状態を制御する場合には、Braggの式を変形した次式によって、移相子の角度 $\theta_B$ をバルスモータでコントロールしている。

$$B = \sin^{-1} \left( \frac{hc}{E} \cdot \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a} \right) \quad (2)$$

ここで、 $E$  (keV) はX線のエネルギー、 $a$  ( ) はダイヤモンドの格子定数である。 $hc = 12.3984$  (keV · )、220 Laue配置においては $h^2 + k^2 + l^2 = 8$ であるから、最小二乗

法によるフィッティングの結果から $a = 3.5653$ が得られている。Bragg反射のピークに完全に合わせるために、移相子もピエゾ作動装置を利用している。垂直直線偏光や円偏光の偏光度を最適化するための移相子のオフセット角は、NaIシンチレーションカウンターを利用した簡易偏光モニターによって実験的に求められており、現在は5.4 ~ 16 keVの範囲でこのシステムは動作するようになっている。

### 3. 実験ステーション

BL39XUの実験ハッチは、上流から順にスリット、移相子、磁気吸収・散乱ステーション、分光分析ステーションが1つのハッチ内の光軸上に設置されている。BL39XUで利用できるステーション機器は、表5に示された通りである。以下に、各ステーションの更新状況および今後の予定について記す。

#### 3.1 磁気散乱・吸収実験ステーション

低温における磁気吸収実験の試料温度の調節による時間のロスを少なくするためのHe循環型クライオスタットの試料ホルダーを作製した。これまでは1つの試料しか取り付けることができなかったが、最大3つまで試料を取り付けることができるようになった。この新しい試料ホルダーは現在、0.6 T用 (磁極間距離45 mm) と2.0 T用 (磁極間距離10 mm) の2種類だけである。表6に各試料ホルダーの最低到達温度とそれに要する時間との関係を示す。

He再凝縮装置付き10 T超伝導磁石 (SCM) が2000年4月に納入された。しかし、5月上旬の立ち上げ時にクエンチを起こし、現在、修理中である。この10 T-SCMは2001年6月に修復、再納入の予定である。

検出器として、マルチグリッド (17グリッド) 型Lytle検出機とSiフォトダイオード (Au/Si Schottky接合型) を新たに導入した。マルチグリッド型Lytle検出器は、従来のような蛍光X線収量を稼ぐだけでなく、円偏光変調XMCD<sup>[3, 4]</sup>やエネルギー変調XAFS<sup>[5]</sup>を透過法だけでなく蛍光法でも行うことができるように新たに開発されたものである。応答速度は0.1 msecと従来のLytle検出器よ

表5 BL39XUで利用できるステーション機器の一覧

Facilities in Experimental Station	
<b>(1) For magnetic scattering / absorption</b>	
•	Diffractometer (3-axes diffractometer and 4-axes goniometer)
•	Electromagnet and power supply (Hmax = 0.61, 1.09, 1.98 T with 45, 20, 10 mm gap, respectively)
•	Superconducting magnet with variable temperature insert (Hmax = 10 T, T = 1.7 - 300 K)
•	Cryostat and vacuum pump Cryostat A (T = 15 - 300 K, fitted with the electromagnet) Cryostat B (T = 15 - 300 K, fitted with the 4-axes goniometer)
•	Analyzer crystals (channel-cut Si 333 and 331, Si 111, LiF 220, Johan-type Ge 111 and 220 (2R = 500 mm), graphite)
•	Ionization chambers and their electronics
•	NaI scintillation counter and its electronics
•	Si (Li) detector and its electronics
•	Si PIN photodiode, Si/Au photodiode
•	Fluorescence Ionization chamber (Lytle detector) with 17 grid
<b>(2) For microscopic analysis</b>	
•	X-ray fluorescence micro-spectrometer vacuum chamber pin-hole device Kirkpatrick and Baez mirror precision sample stage position-sensitive proportional counter X-ray CCD with wave-dispersive crystal analyzer Si (Li) detector and its electronics
•	Optical CCD camera monitor system
<b>(3) For ultra-trace element analysis</b>	
•	Grazing-incidence reflectometer vacuum chamber goniometer stage of 0.005 arcsec/step glove box ionization chamber Si (Li) detector and its electronics
<b>(4) Others</b>	
•	Four jaws slit
•	Replaceable attenuator
•	Light chopper (chopping frequency = 5 - 20,000 Hz)
•	Vacuum and He pipes for X-ray path
•	Oil-free scroll pump
•	Digital oscilloscope
•	Multi-channel analyzer
•	Digital multimeter
•	Pen recorder
•	Monitor camera system
•	Clean bench
•	Optical microscope
•	Dewar vessel for LN <sub>2</sub>
•	Magnetometer
•	Desiccator and vacuum pump
•	Ultrasonic cleaner
•	MO drive and CD-R writer for data storage

表6 He循環型クライオスタットのサンプルホルダーの最低到達温度と冷却時間

	0.6 T-1 sample	0.6 T-3 samples	2.0 T-1 sample	2.0 T-3 samples
Lowest temperature (K)	19.5	15.5	23.0	36.5
Cooling time (min)	123	104	134	134

りも1桁以上速くなっている。一方でAu/SiフォトダイオードはPINフォトダイオードよりも検出窓が大きく(φ32mm)、これも蛍光X線の収量を稼ぐことができる。このフォトダイオードの特徴は、小型軽量で高電圧およびガスが不要であるため、大型装置が並ぶ中での狭い空間で

利用できることである。

2001年8月にはステーションの高度化として、磁気散乱用回折計の主軸の改造が行われる予定である。これにより試料の並進のための2軸とあおり1軸が追加される。

## 3-2 分光分析実験ステーション

蛍光X線ホログラフィー装置が導入され、円筒状のLiF結晶とAPDとの組み合わせによって、蛍光X線の高カウントレート測定を実現している<sup>[6]</sup>。連続スキャンとの組み合わせによって、2.5時間での1ホログラム測定が可能となる。位置分解能は0.1  $\mu\text{m}$  を実現しており、7  $\mu\text{m}$  離れた原子もはっきりと再生されている。今後、微量元素のホログラム測定を目指しており、そのための新しい検出器の導入や分光結晶の改良が進められている。

簡易的な2次元ビームモニターとしてデジタルCCD+プラスチックシンチレータを導入した。これによって、ビームライン分光器の調整や装置の位置決めが容易になった。また、蛍光分析用の真空チェンバー外でKirkpatrick and Baez (KB) ミラーのテストが開始され、現在 $2 \times 4 \mu\text{m}^2$ のマイクロビームが実現されている<sup>[7]</sup>。このKBミラーを利用した応用研究がはじまりつつあり、蛍光X線分析としては薄膜試料で1 fg以下の検出限界を実現、また、マイクロXAFS法を利用した薄膜の状態別のイメージングが5  $\mu\text{m}$ 以下の空間分解能で実現している。今後は、1  $\mu\text{m}$ 以下のマイクロビームの実現を目指し、そのためのスタディも始まっている。

さらに、高分解能蛍光X線分光を実現するために、波長分散型分光装置としてX線CCDカメラ(空間分解能20  $\mu\text{m}$ )も導入された。エネルギー分解能を求める実験においては、X線CCDカメラは位置敏感型比例計数管PSPC(空間分解能200  $\mu\text{m}$ )よりも有利である。現在はこのCCDカメラを利用する系について最適化が進められている。

(河村 直己、鈴木 基寛)

## 参考文献

- [ 1 ] H. Yamazaki, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Yoneda, S. Goto, T. Mochizuki and T. Ishikawa : Nuclear Inst. Methods **A467-468** ( 2001 ) 643.
- [ 2 ] M. Suzuki, N. Kawamura and T. Ishikawa : J. Synchrotron Rad. **8** ( 2001 ) 357.
- [ 3 ] M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, A. Urata, H. Maruyama, S. Goto and T. Ishikawa : Jpn. J. Appl. Phys. **37** ( 1998 ) L1488.
- [ 4 ] M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, A. Urata, H. Maruyama, S. Goto and T. Ishikawa : J. Synchrotron Rad. **6** ( 1999 ) 190.
- [ 5 ] M. Suzuki, N. Kawamura and T. Ishikawa : Nuclear Inst. Methods **A467-468** ( 2001 ) 1568.
- [ 6 ] K. Hayashi, M. Miyake, T. Tobioka, Y. Awakura, M. Suzuki and S. Hayakawa : Nuclear Inst. Methods **A467-468** ( 2001 ) 1241.
- [ 7 ] S. Hayakawa, N. Ikuta, M. Suzuki, M. Wakatsuki and T. Hirokawa : J. Synchrotron Rad. **8** ( 2001 ) 328.