

2012A1845, 2012B1976, 2012B1987, 2013A1899, 2013A1901,
2013A1904, 2013B1921, 2013B1922

BL39XU

BL39XU（磁性材料）の現状（2014）

Present Status of BL39XU (2014)

河村 直己^a、水牧 仁一朗^a、大沢 仁志^b、鈴木 基寛^a

Naomi Kawamura^a, Masaichiro Mizumaki^a, Hitoshi Osawa^b, and Motohiro Suzuki^a

^a（公財）高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・分光物性 I グループ、

^b同・ナノテクノロジー利用研究推進グループ

^aSpectroscopy Group I, Research & Utilization Division, JASRI,

^bNanotechnology Research Promotion Group, Research & Utilization Division, JASRI

BL39XU は標準的な直線アンジュレータを光源としたビームラインで、主として偏光を用いた X 線分光実験に使用されている。2013 年度における主な高度化は、(1) 高い X 線透過率と耐圧を有する多結晶ダイヤモンド圧力セルの開発、(2) X 線発光分光計測の高効率化、(3) ナノビーム走査型イメージング測定の開発、(4) デバイス素子の時間分解顕微 XAFS 測定に向けた要素技術開発である。

キーワード：高圧下 X 線分光、X 線発光分光、X 線ナノビーム、走査型イメージング

I. 基本性能と実験装置

（詳細は、

http://www.spring8.or.jp/wkg/BL39XU/instrument/lang/INS-0000000528/instrument_summary_view
を参照)

エネルギー領域	4.91 ~ 37 keV (Si 111 / Si 220)
エネルギー分解能	$\Delta E/E \sim 2 \times 10^{-4}$ (Si 111) / $\Delta E/E \sim 1 \times 10^{-4}$ (Si 220)
フラックス	5.3×10^{13} ph/s @ 10 keV / 2.0×10^{13} ph/s @ 5 keV (蓄積電流 100 mA の条件)
ビームサイズ (半値全幅)	0.6 mm (水平) × 0.6 mm (垂直) (X 線エネルギー 10 keV、発光点から 40 m 位置での値)
集光ビームサイズ (半値全幅)	実験ハッチ I : 2 μ m (水平) × 7 μ m (垂直) 実験ハッチ II : 100 nm (水平) × 100 nm (垂直)
偏光度 (移相子利用)	使用可能エネルギー 4.91 ~ 16 keV 円偏光 $P_C > 0.9$ / 垂直偏光 $P_L = 0.5 \sim 0.9$

光源は SPring-8 標準型の真空封止アンジュレータであり、磁場周期長 32 mm、周期数は 140 である。アンジュレータ放射の基本波で 4.91 keV から 18.63 keV までのエネルギー領域をカバーしている。分光器は SPring-8 標準型の二結晶分光器であり、結晶の冷却は液体窒素間接冷却により行っている。このビームラインの最大の特長は、X 線移相子により 4.91 ~ 16 keV のエネルギー範囲で偏光状態（水平、垂直、左右円偏光）を制御できることにある。

使用できる実験装置としては、主に以下のものがある。

- (1) X 線磁気円二色性 (XMCD) 測定装置
- (2) 極限環境下 X 線分光 (XAFS/XMCD) 装置 (高圧セル、超伝導磁石、冷凍機)
- (3) ナノビーム XAFS/XMCD 測定装置 (KB 集光ミラー、電磁石)
- (4) X 線発光分光 (XES) 測定装置 (円筒面集光型/球面集光型アナライザー結晶)
- (5) 全反射共鳴 X 線磁気散乱測定装置

図 1 に、光学系・実験ステーションレイアウトを示す。基本性能と実験装置に昨年度からの大きな変更はない。

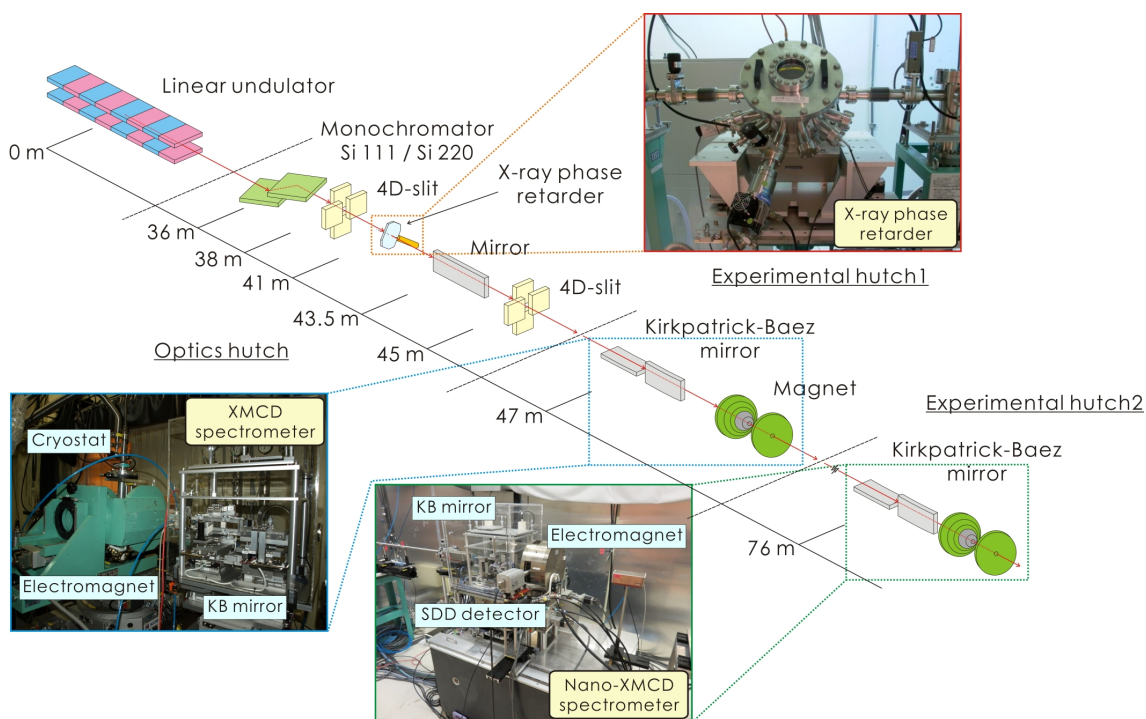


図 1 BL39XU ビームラインレイアウト

II. 利用状況

2013A 期 ~ 2013B 期合わせて 27 課題が実施された。採択率は、2013A 期、2013B 期それぞれ、61%、62.5%であった。図 2 (a) に、全課題に対する各装置の利用シフト数の割合を示す。XMCD 測定装置を使用する実験課題が 9 課題で計 96 シフト、極限環境 (高圧、強磁場、極低温) 下 XAFS

測定装置を使用する実験課題が 5 課題で計 87 シフトある。図 2 (b) に、全課題に対する各分科会での採択課題シフト数の割合を示す。利用分野としては、XAFS に関連する Xa 分科会への申請課題が最も多く、14 課題であった。XMCD 測定に関連する S3 分科会への申請課題は 13 課題で Xa 分科会よりもやや少ないが、1 スペクトルの計測時間が XMCD の方が長いため、申請シフト数の割合は S3 分科会の方が多くなっている。全体的に、高圧下での強相関物質に対する基礎研究やデバイス材料に対する研究が多かった。図 2 (c) に、全課題に対する課題種別のシフト数割合を示す。ビームタイムの大半が成果非専有の一般課題で占められており、成果公開優先利用課題の割合は 1%程未満である。現在、長期利用課題として、九州工業大学・渡辺真仁氏の「X 線分光法による臨界価数ゆらぎによる新しい量子臨界現象の実験的検証」(2012B 期 ~ 2015A 期予定) が実施されている。

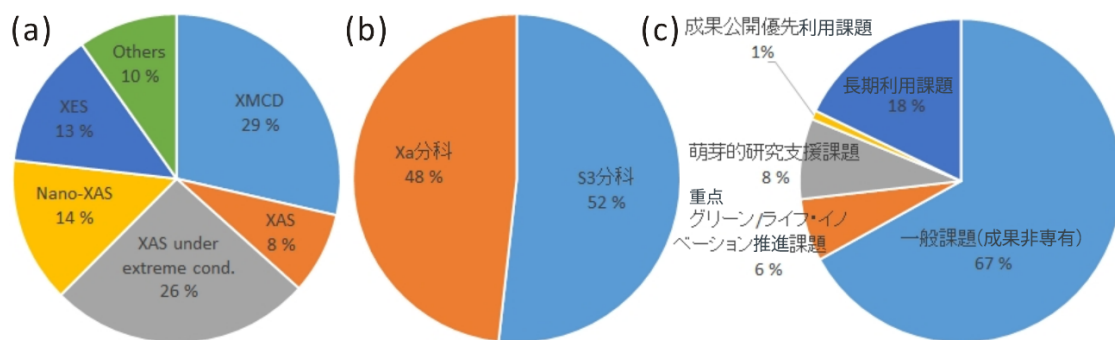


図 2 全課題に対する (a) 各装置の利用シフト数の割合、(b) 各分科会での採択課題シフト数の割合、(c) 課題種別のシフト数の割合

III. 高度化の実施内容と成果

(1) 高い X 線透過率と耐圧を有する多結晶ダイヤモンド圧力セルの開発

7 keV 以下の低エネルギー領域では、ベリリウムやダイヤモンドのような軽元素の窓材に対しても、その透過率は X 線のエネルギーの低下とともに激減する。高圧下での X 線分光 (XAFS・XMCD・XES) 計測では、高圧セルとしてダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) を主に用いる。一般的に用いられる厚さ 1 mm のダイヤモンド二対アンビルの場合、X 線透過率は 10 keV では 2.1×10^{-1} であるが、6 keV では 5.2×10^{-4} と 1/400 に低下する (図 3)。高圧下で興味深い物性を示す元素 (Ti、V、Cr、Mn や La、Ce など) は 7 keV 以下に吸収端をもつものが多く、X 線分光測定を高精度かつ高効率に行うためには、X 線透過率の高い窓をもつ DAC の開発が必須である。

最近、XAFS 測定に用いる DAC のアンビル材として、ナノ多結晶焼結ダイヤモンド (NPD) が利用されている^[1]。NPD はグリッチのないスペクトルが得られるという利点がある^[2]だけでなく、単結晶ダイヤモンド (SCD) を凌ぐ硬さを有するため、形状加工後の耐圧性も強いと考えられる。そこで、図 4 のように NPD に対して非貫通穴加工を施し X 線光路部の厚みを薄くすることで X 線透過率の向上を図った。厚みを 2.0 mm から 1.3 mm に薄くした結果、5.72 keV での X 線透過率は 20 倍以上増大した。

図 5 には、CeCu₂Si₂ の Ce L₃-吸収端 (~5.72 keV) XANES スペクトルを示す。高圧下で高い S/N

比をもつ XANES スペクトルが計測できており、圧力に依存した Ce の価数変化が明瞭に観測されている。同様の非貫通穴加工を行った SCD の最大耐圧は 4 GPa 程度であったのに対し、NPD の場合は 15 GPa でも破損しない^[3]。DAC の最大耐圧はアンビルの穴寸法だけでなく、キュレット（先端面）径にも依存すると考えられる。今後、アンビルの穴寸法、キュレット径と最大耐圧との関係を調べることにより、アンビルの最適形状を追求する計画である。本高度化によって、NPD を用いた DAC は 5 ~ 7 keV 領域に吸収端を有する元素に対する高圧下磁性研究だけでなく、地球科学分野での局所構造解析や化学状態分析の研究、ならびに高圧合成による新規材料開発等の分野に活用されることが期待される。また、高圧下 X 線分光測定では未開の領域である 5 keV 以下に吸収端を有する Ca や Ti、Rh や Pd のような 4d 遷移金属元素、ならびに U、Np のようなアクチノイド元素に対する研究の可能性が広がる。なお、本高度化は、インハウス課題 2013B1922 によって実施された。

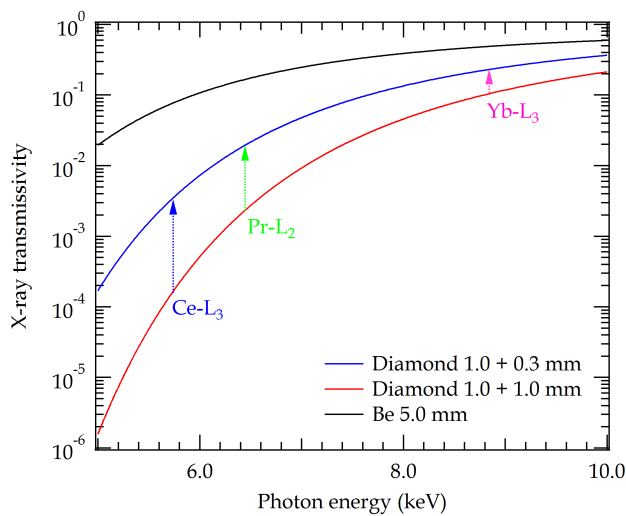


図 3 ダイヤモンド（厚さ：1.3 mm、2.0 mm）およびベリリウム（厚さ：5 mm）に対する X 線透過率

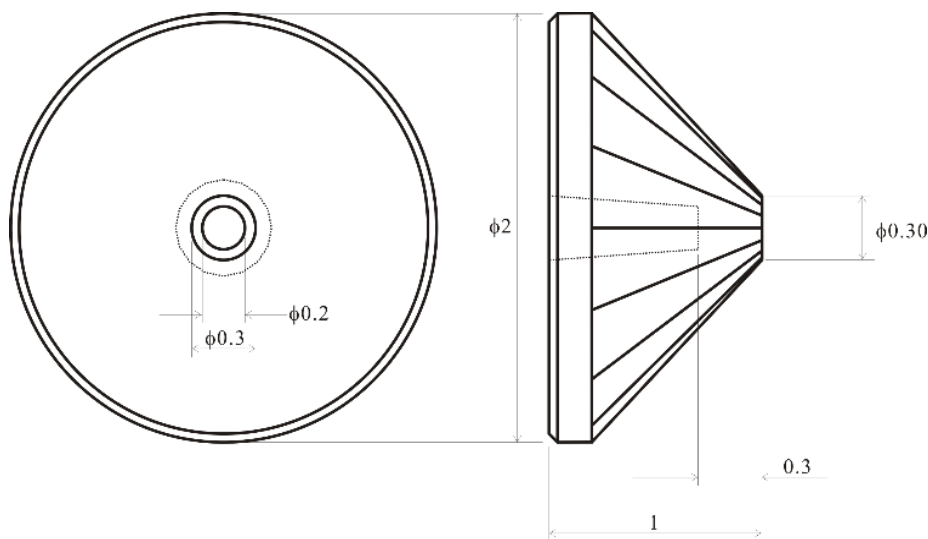


図 4 穴加工を施したダイヤモンド・アンビルの概略図

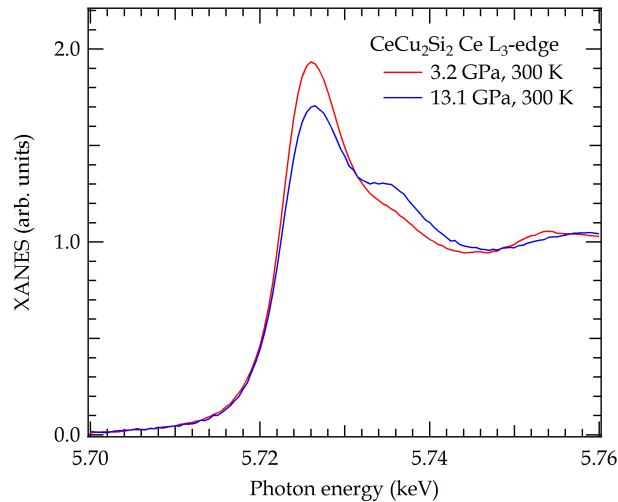


図5 CeCu₂Si₂に対する圧力 3.2 GPa および 13.1 GPa での Ce L₃-吸収端 XANES スペクトル

(2) X線発光分光計測の高効率化

X線発光分光 (XES) は、価数やスピン状態といった電子状態の微小な変化を明確に捉えることができる有用な手法であり、近年、精力的に行われている。BL39XU では、多様な試料環境 (低温/高温・強磁場・高圧など) に対応可能な XES 計測法の構築を目指している。内殻正孔の寿命幅で制限されていたエネルギー分解能を超えた、いわゆる寿命幅フリーXAFS スペクトル^[4]の導出は、電子状態の微小な変化を捉えるために非常に有用であると考えられる。これには、XES スペクトルの入射エネルギー依存性 (入射-発光エネルギー2次元マッピング) の測定が必要不可欠である。しかしながら、XES は二次光学過程のため、信号強度が微弱であり、スペクトル計測には多くの時間を要する。そこで、XES スペクトル2次元マッピングを迅速に計測するために、広受光立体角をもつ球面湾曲アナライザ結晶を搭載した XES 計測システムと、アナライザ結晶の角度掃引と位置敏感検出器を組み合わせた高速 XES スペクトル計測システムを構築した^[5]。

球面湾曲アナライザ結晶 (以下、アナライザ結晶) を用いた X線分光器の制御には、「ローランドマウント方式」に従った「ステップスキャン法」が用いられる。この場合、図6に示されるように計測エネルギー点ごとにアナライザ結晶や検出器の角度・位置調整を伴うため、精密多軸制御が必要となり、正味の計測時間以外に自動ステージの加減速や制御通信に時間を要する。このため、迅速な X線分光計測システムの開発が望まれている。XES スペクトルの測定エネルギー領域が数十 eV 程度の場合、アナライザ結晶の Bragg 角の移動量が小さくなる ($\leq 1.5^\circ$) ため、結晶の位置制御は回転軸のみとして、また発光 X線の検出位置は Bragg 角に対する一次関数として近似できる (擬ローランド方式)。図7には、発光 X線エネルギー (アナライザ結晶の Bragg 角) と2次元検出器 PILATUS 上での集光位置の観測結果が示されており、このエネルギー範囲であれば、その関係は一次関数と見なすことが可能であることがわかる。そこで、アナライザ結晶の角度を一定速度で連続的に掃引しながら、適切な位置に固定した位置敏感検出器により発光 X線強度を連続計測する「掃引スキャン法」を新たに開発した。これにより、特定の入

射エネルギーに対する XES スペクトルの高速計測を実現した。

図 8 に、ステップスキャン法と掃引スキャン法により計測した Yb $L\alpha_1$ 線 XES スペクトルの比較を示す。アナライザー結晶には Si 620、位置敏感検出器には PILATUS 100K を用いた。ステップスキャン法では、結晶角度の送りステップ：24 arcsec/step、積算時間：10 s/point で計測し、1 スペクトルの計測時間は 46 分であった。一方、掃引スキャン法では、結晶角度の掃引速度：180 arcsec/s で計測し、1 スペクトルの計測時間は 34 秒であった。図 6 には 8 スペクトル分を積算したもの（全計測時間約 5 分）を示している。掃引スキャン法による計測では、全計測時間が約 1/9 に、1 計測点あたりの正味計測時間が 1/9 程度に短縮されたにも関わらず、例えば図 8 中の矢印で記されたピーク間の窪みがより深くなるといった、より微細なスペクトル構造が十分な統計精度で計測できていることがわかる。したがって、ステップスキャン法は、自動ステージの駆動や制御通信におけるロス時間があるばかりでなく、正味の計測時間も不必要に長く設定されていたといえる。ただし、このようなスペクトルの微細構造の観測はスペクトロメーター全体のエネルギー分解能で決まるため、ステップスキャン法においても送りステップを十分細かくすれば、微細構造の観測は可能となる。

掃引スキャン法のエネルギー分解能は、結晶の回折幅、スキャン時の角度分解幅および 2 次元検出器の空間分解能で決まる。掃引スキャン法では、結晶の角度分解幅の高い計測を高速にできる点にメリットがある。そのため、掃引スキャン法と空間分解能の高い検出器を組み合わせることにより、ステップスキャン法よりも格段に高速に高エネルギー分解能を実現できる可能性がある。入射-発光エネルギー-2 次元マッピングについても、掃引スキャン法を導入することにより、これまで BL39XU で行われていた分散型方式やステップスキャン法と比較して格段に高速化される。今後、XES 計測の最適化を目指したプログラムや検出器開発、微弱な蛍光 X 線に対するスタディおよびノイズ対策などの技術的課題を解決する計画である。本高度化の進展により、外場変調に伴う化学状態変化がより高精度かつ迅速に計測可能となるため、これまで主に研究が行われてきた強相関係物理分野に加え、反応化学、地球科学分野への展開が期待される。なお、本高度化は、インハウス課題 2012B1976 および 2013A1899 において実施された。

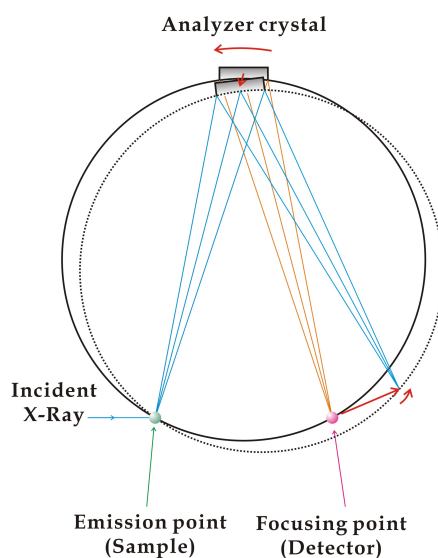


図 6 ローランドマウント方式の模式図。アナライザー結晶と検出器をローランド円に沿って動かすためには、アナライザー結晶は 2 軸、検出器は 3 軸の制御が必要となる。

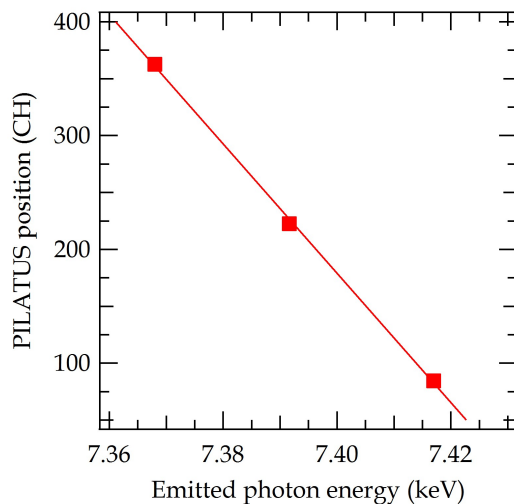


図 7 いくつかの発光 X 線エネルギー（アナライザー結晶の角度）に対する 2 次元検出器 PILATUS 上での集光 X 線位置の関係

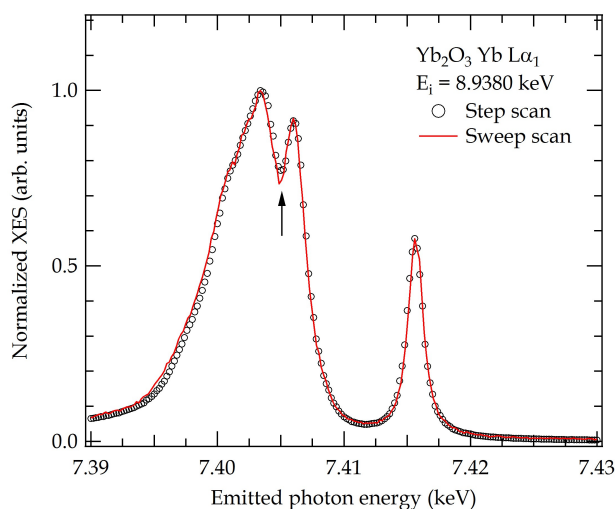


図 8 Yb_2O_3 における $\text{Yb } L\alpha_1$ 線の XES スペクトル。入射エネルギー $E_i = 8.9380 \text{ keV}$ (XANES pre-edge)

(3) ナノビーム走査型イメージング測定の開発

実験ハッチ II (ナノビームステーション) では、KB ミラーにより集光された最小 100 nm のナノビームがユーザー利用に提供されている。これを用いて、100 nm からミクロンオーダーの単粒子試料やデバイス素子に対する顕微 XAFS・XMCD 測定が行われている^[6]。また、各エネルギーにおいてナノビームを 2 次元走査し XAFS・XMCD 計測することにより、2 次元顕微化学状態イメージングや 2 次元顕微元素選磁気イメージングが行われている。ナノビーム走査型顕微分光イメージング測定の高高度化のため、以下の開発を行った。

① 連続 (on-the-fly) 走査による高速 XAFS イメージング法の開発

従来、BL39XU の 2 次元走査型イメージング計測は、試料の位置をステップ走査する方法で行われていた。ステップ走査では X 線計測以外にカウンターの待機や位置調整ステージの動作等に 1 測定点あたり約 1.5 秒を要していた。50 × 50 ピクセルのイメージングの場合、正味の計測時間以外に 1 時間あまりを費やしていたことになる。これを解決するため、連続 (on-the-fly) 走査による 2 次元イメージングシステムを 2013 年度に整備した。on-the-fly 測定では X 線計測モジュールと試料位置調整ステージのエンコーダーとをトリガー同期させ、試料を連続に移動させながら測定を行うため、正味の計測時間以外のロスがほとんど生じない。これにより従来の 1/3 以下の測定時間で 2 次元顕微 XAFS イメージング測定を行うことが可能となった。同時に、各エネルギー一点で計測した高速 2 次元蛍光イメージング像から単粒子試料やデバイス素子の重心位置を求めることにより、ナノビーム照射位置のドリフトに対する補正が可能となった。これにより、長時間計測におけるナノビーム照射位置の安定性に関する問題が解決された。本高度化により、従来よりも短時間で高精度な 100 nm 顕微 XAFS イメージングが可能となった。これにより、材料物質単粒子やデバイス単素子等、メソスコピックオーダーの材料物質・デバイスの研究開発を行う分野での利用の拡大が期待される。なお、本高度化は、インハウス課題 2013B1921 において実施された。

② 磁場印加下での XMCD 磁気イメージング法の開発と安定化

XMCD 磁気イメージングにおいては、ステップ走査による測定ソフトウェアを開発し、運用を行っている。ステップ走査では、XMCD 信号を取得する際に試料を目的の位置に停止させ、最初に右回り円偏光、次に左回り円偏光に対する計数を行う。その後、試料を隣のピクセル位置へと移動するというシーケンスを繰り返す。

2012 年度末に、強磁場下での XMCD 磁気イメージング測定のために専用の電磁石を導入した。KB ミラー装置～集光位置間の 80 mm という短いワーキングディスタンスに適合するよう比較的小型でありながら、最大 2.3 T の磁場を試料に印加することができる。図 9 に電磁石の模式図を示す。上下流方向に非対称な構造を採用することで、KB ミラー～試料間の狭いスペースへの設置を可能としている。この電磁石を用いて、焼結磁石試料における試料磁化過程での XMCD 磁気イメージングが行われている^[7]。XMCD 磁気イメージングのスタディの結果、電磁石の通電に伴い、ナノビーム照射位置がドリフトすることが判明した。100 nm 空間分解能で磁区観察を行うには、このドリフトの原因を究明し、改善することが必須である。そこで、まず、走査型 XMCD 磁気イメージング測定の温度安定性・長時間安定性に関する基礎的データを取得した。ナノビーム装置の主要部位 (KB ミラー本体、電磁石磁極、コイル、試料ホルダー等) における温度を熱電対で測定し、磁気イメージング像の位置ドリフトや像の歪みとの相関を調べた。その結果、図 10 に示すように、電磁石のコイルおよび磁極の温度上昇と画像のドリフトに相関が見られた。現在、電磁石通電時の温度上昇を抑制するための熱シールドを製作し、試験を行っている。加えて、装置各部の温度のモニター値から、試料位置をフィードバック制御することも検討している。

また、XMCD 磁気イメージングに対する連続スキャン法による高速化を検討中である。XMCD 測定では、試料の同じ場所について左右の円偏光に対する蛍光強度をそれぞれ測定することが必

要である。したがって、XAFS とは異なり連続スキャンの実現は単純ではない。左右の円偏光の信号を取得する間に試料位置が移動すると、XMCD に試料の位置微分の信号が乗ってしまうからである。これを解決するための方法として、1 ラインごとに円偏光の切り替えを行うシーケンスを採用し、また得られた像の補間によって微分信号の重畳を避けることを検討している。本高度化の進展により、像に歪みがない迅速な XMCD 磁気イメージング計測が実現される。これにより、高密度磁気記録媒体の評価や、焼結構造を有する永久磁石材料の組織・磁区観察等の利用研究が、より高い効率で安定に実施されることが期待される。なお、本高度化は、インハウス課題 2012A1845 および 2013A1904 において行われた。

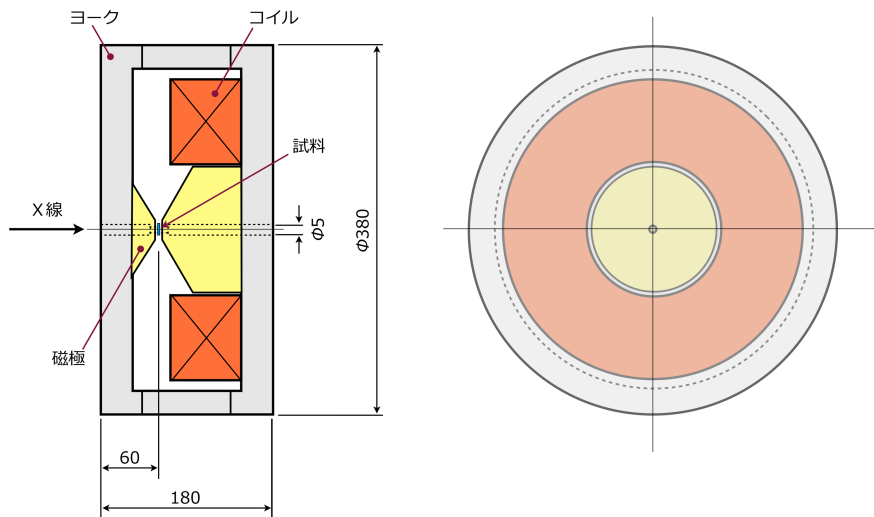


図 9 XMCD 磁気イメージング測定専用電磁石の模式図 (図中の単位は mm)

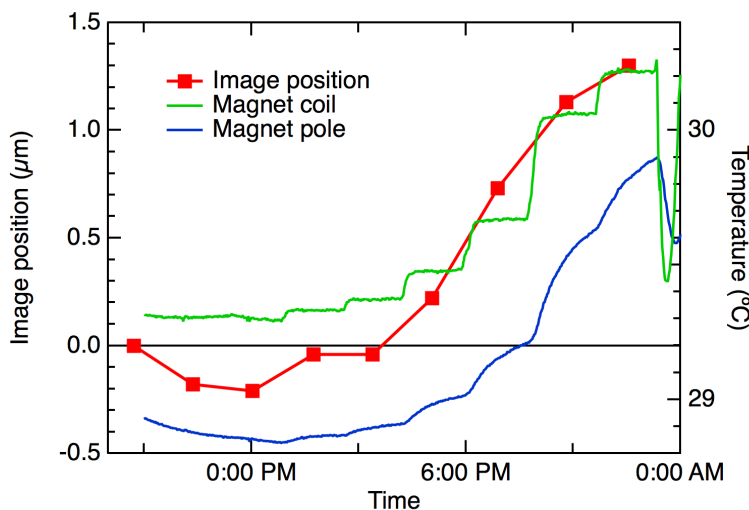


図 10 電磁石通電時の走査型イメージング像の水平方向ドリフト (赤線、左軸) と電磁石各部の温度変動 (青線・緑線、右軸) との相関。垂直方向ドリフト <math>< 0.3 \mu\text{m}</math>

(4) デバイス素子の時間分解顕微 XAFS 測定に向けた要素技術開発

次世代記憶素子やパワートランジスタ等、サブミクロンオーダーのデバイス素子の時間分解顕微 XAFS 測定に向け、電気パルスを負荷しながら試料位置スキャンが出来るプローバー一体型試料ステージおよび X 線チョッパーの開発を行った。デバイス素子の時間分解顕微測定の場合、高フラックス密度をもつナノビームの照射によって試料内に多数の電子正孔対が生じ、試料の電気特性に変化が生じる恐れがある。これを回避するには、測定に使用するシングルパルス X 線以外の X 線による照射を避けることが必要である。そこで、本測定の目的に最適化し、高繰り返し・高シングルパルス強度を得られる X 線チョッパーを新規に開発した。本チョッパーはこれまで SPring-8 で開発された X 線チョッパー^[8]に比べ、最大サイズ (□400 μm) の X 線をチョッピングすることが可能であり、最も高強度のシングルパルス X 線を得ることができる。本チョッパーは SPring-8 H-mode (11/29-filling + 1 bunch) 時に蓄積リング 3 周、もしくは 12 周に 1 回のシングルパルス X 線を切り出すように設計され、試験運転による調整の結果、5 桁以上の純度でのシングルパルスの切り出しで動作させることに成功した。このシングルパルス切り出し性能は多くの時間分解測定に対しては十分な性能を持っていると考えている。本チョッパーの活用により、時間分解測定のス/N 比の格段の向上が期待される。これにより、デバイス素子の動作メカニズムの解明が進展し、得られた成果が新規デバイス素子の開発に活用されることが期待される。なお、本高度化は、インハウス課題 2012B1987 および 2013A1901 において行われた。

参考文献

- [1] T. Irifune, *et al.*, *Nature* **421** (2003) 806.
- [2] N. Ishimatsu, *et al.*, *J. Synchrotron Rad.* **19** (2012) 768.
- [3] N. Kawamura, *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **568** (2014) 042015.
- [4] H. Hayashi, *et al.*, *J. Electro. Spectrosc. Relat. Phenom.* **136** (2004) 191.
- [5] SPring-8・SACLA 年報, 2012 年度, pp.81-82.
- [6] M. Suzuki, *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **430** (2013) 012017.
- [7] M. Suzuki, *et al.*, 58th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (MMM), Denver, Nov. 2013.
- [8] SPring-8 Research Frontiers 2013, pp.129-130.

©JASRI

(Received: August 30, 2014; Early edition: November 28, 2014; Accepted: January 16, 2015;
Published: February 10, 2015)