

ユニバーサル X 線エリプソメーターを用いた円偏光 DAFS 法の開発 ー反強磁性体 CoO のスピン構造の評価ー

46133 雨宮研究室 美才治悠樹

【目的・背景】

特定原子の局所構造を調べる新たな手法として開発された DAFS (Diffraction Anomalous Fine Structure) は、透過光の強度ではなく、回折光の強度を測定することによって、従来の XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) では平均化されてしまう情報をサイト別・空間別に得ることができるようになった。また、XAFS に偏光特性を積極的に取り入れた偏光 XAFS は、Templeton らによる XNLD (X-ray Natural Linear Dichroism) の測定をはじめとして、今までに大きな成果を得てきた。これに対して、DAFS に偏光特性を取り入れた偏光 DAFS の手法は未開拓である。

また、X 線磁気散乱は、第 2 世代放射光光源の出現により誕生した新しい原子レベルの磁気構造プローブであるが、原子選択性やスピンモーメントと軌道モーメントの分離が可能であることなど、中性子散乱では持ち得ない特長を持っており、1990 年代から共鳴 X 線磁気散乱法を用いて薄膜や、磁化多層膜の磁気構造解析に応用されてきた。一方で、単結晶試料への共鳴 X 線磁気散乱の適用例は強磁性体に限られており、その報告例も少ない。また、これらの実験は、散乱光の偏光解析を行わずに、散乱光の強度を測定するのみであり、正確な原子散乱因子を算出するには不十分なものである。

そこで本研究は DAFS 法および X 線磁気散乱法と、我々が開発した任意偏光を生成・解析できるユニバーサル X 線エリプソメーターを融合させることにより、円偏光 DAFS 法という新たな測定手法を開発し、その応用を開拓することで、スピンや軌道モーメントも含めた未知試料の完全な構造決定を可能にする測定手法を構築することを目的とした。

今回は、常温で反強磁性体である単結晶の CoO に左右の円偏光を入射して、その回折光の強度差を測定し、散乱光の偏光解析を行う (円偏光 DAFS 法) ことにより、Co のスピン情報を回折面毎に分離して測定することを試みた。また、散乱光の偏光解析を行うことにより、正確な原子散乱因子を導出することを試みた。

【円偏光 DAFS 実験】

◆実験方法

実験の光学系を Fig.1 に、CoO の結晶学的情報とスピン分布を Fig.2、Fig.3 に示す。測定は KEK-PF の BL-8C で行った。放射光を、偏光子を通して水平偏光 (消光比 $I_{\sigma}/I_{\pi} = 10^8$) にし、回転型二象限 X 線位相子を用いて、左右円偏光 (円偏光度 $P \approx 0.98$) に変換する。また、入射強度はイオンチェンバーで、出射強度はシンチレーションカウンターおよび SSD (半導体検出器) で計測した。面群は、 $\langle 511 \rangle$ と $\langle 200 \rangle$ 面を選んで測定した。 $\langle 511 \rangle$ 面群は、一種類のスピンが入っており、 $\langle 200 \rangle$ 面群は 2 種類のスピンが同比率で混在しているためである。測定は、円偏光スイッチングにより、Co の

吸収端付近(7.709 keV)で散乱強度を測った。冷却にはチラーを用い、0°C前後に設定した。実験手順は、まず吸収端近傍エネルギーのもとで(511)面、(200)面の反射を観測する。次いで、円偏光スイッチングを行いながら、X線のエネルギーを掃引し(偏光子の角度を変え)、それぞれの散乱強度曲線(ロッキングカーブ)を測定する。そして、ロッキングカーブ全体の面積(積分強度)をとり、入射X線 I_0 で規格化した左右円偏光の強度の差を見積もる。

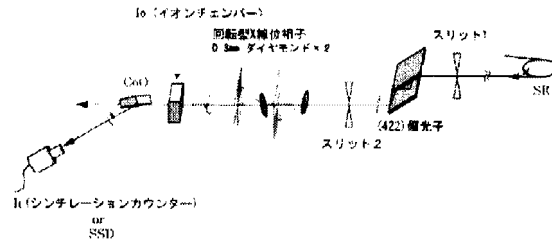


Fig.1: 円偏光 DAFS 法の光学系

◆ 結果、考察

(511)面、(200)面における左右円偏光の散乱強度の和と、非対称比 R

$$R = \frac{\int \frac{I_{-} - I_{+}}{I_{0} + I_{0}} d\theta - \int \frac{I_{-} + I_{+}}{I_{0} - I_{0}} d\theta}{I_{sum}} = \frac{I_{-} - I_{+}}{I_{+} + I_{-}}$$

を吸収端近傍のエネルギーに対してプロットしたものをそれぞれ、Fig.4、Fig.5に示す。散乱強度の解析には、ロッキングカーブ全体の面積(積分強度)を用いており、それぞれ入射強度 I_0 で規格化されている。これは、右円偏光と左円偏光で、入射X線の強度が10%程度異なっているためである。

CoOの結晶学的情報	
空間群	Fm-3m
構造因子	$a=b=c=4.265 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
層間面	(100)
磁性	反強磁性
スピン分布	同一(111)層面内のスピンは平行、隣接(111)層面内のスピン同士は反平行
スピン容易軸	(111)
測定温度	20°C

Fig.2: CoOの結晶学的情報

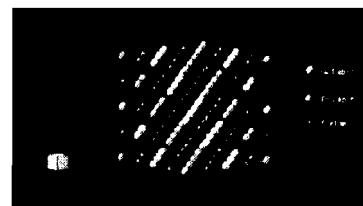


Fig.3: CoOのスピン分布

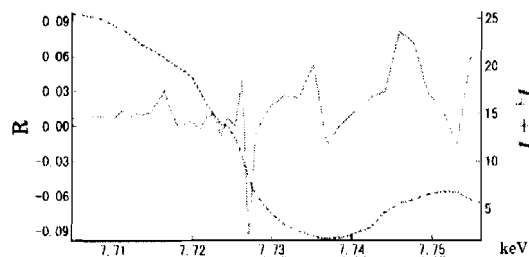


Fig.4: (511)での積分強度の和と非対称比

点線は散乱強度の和、実線はRを示す

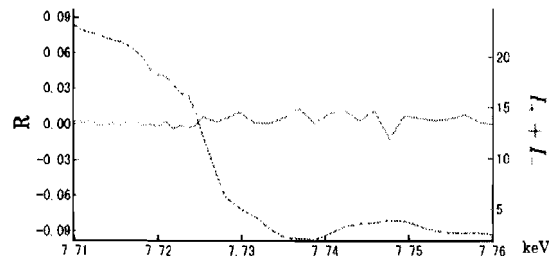


Fig.5: (200)での積分強度の和と非対称比

点線は散乱強度の和、実線はRを示す

Fig.4を見ると、吸収端以後のエネルギー領域において、非対称比Rに振動構造が現れている。一方で、Fig.5を見ると、吸収端の前後において、非対称比Rはほとんど変化をしていないことが分かる。これは、(511)面が一種類のスピンのみを含む面(強磁性層面)であるのに対して、(200)面は、上下のスピンを同じ比率で含んでいる面(反強磁性層面)となっているためであると考えられる。つまり、(511)面では散乱項にスピン情報を含んでいるが、(200)面ではスピン情報はキャンセルされてしまい観測されていないのである。よって、この方法によって、スピンの向きを散乱面別に分離することに成功したといえる。次に、このスペクトルが共鳴X線磁気散乱から導かれる理論式と比べ、確からしいことを実証するため、シミュレーションとの比較を行った。Fig.6に、(511)におけるRの実験値とシミュレーションを比較したものを記す。

Fig.6 を見ると、7.726 keV 付近のピークが実験値とよく一致していることが分かる。なお、シミュレーションにおける 7.725 keV 以下の振動構造はゴーストであり、実際の測定には現れない部分であり、無視してよい。また、高エネルギー側でシミュレーションとのずれが発生しているが、これは、シミュレーションでは DAFS 振動項を考慮に入れて計算されていないためと思われる。

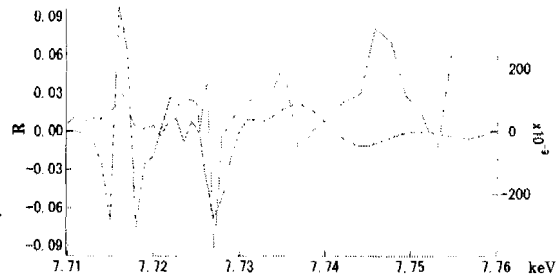


Fig.6: R に対する実験値とシミュレーションの比較

(実線: 実験値、点線: シミュレーション)

【散乱光の偏光解析】

◆実験、結果、考察

Fig.7 に偏光と検出器の設置位置の模式図を示す。X 線のエネルギーは、吸収端の前、中、後の三点を選んだ。検光子を用いて散乱強度曲線を測定し、散乱強度の変化から消光比 P を見積もった。Fig.8 に、ある一つの偏光状態に対して、検出器される強度が最も大きい位置関係 (平行ニコル) 時と、最も弱い位置関係 (クロスニコル) 時における散乱強度曲線と、グラフから求められた消光比を示す。Fig.8 を見ると、吸収端前と後で、消光比 P に変化が見られた。だが、入射 X 線の強度が不足しているため、正確な円偏光度の解析は不可能であった。これは、Spring-8 などの第三世代の高輝度 X 線を用いることで解決できると思われる。

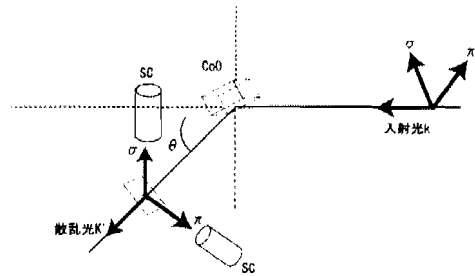


Fig.7: 偏光状態と検出器の位置の模式図

消光比

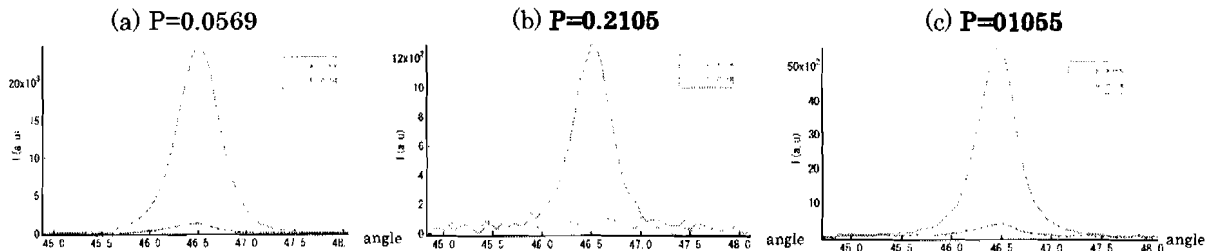


Fig.8: 平行ニコル時 (実線) と、クロスニコル時 (点線) の散乱強度曲線

X 線のエネルギーは、 (a) 7.691252keV (b) 7.716017keV (c) 7.744625keV

【まとめ】

ユニバーサル X 線エリプソメーターを用いた円偏光 DAFS 法を用いることで、単結晶の反強磁性体 CoO のスピン分布を散乱面別に得ることができた。また、散乱光の偏光解析は今後、輝度の高い X 線を用いることで測定が可能になると思われる。将来、円偏光 DAFS 法をいかして、スピン分布が未知である試料のスピン構造の解析や、軌道磁気モーメントの解析などを行えることを期待する。