

X線変調分光法の開発

鈴木 基寛

2004 年 8 月 10 日

目次

第1章 序論	1
1.1 はじめに	1
1.2 背景	1
1.3 本論文の目的および構成	5
参考文献	5
第2章 原理	13
2.1 はじめに	13
2.2 変調分光法	13
2.2.1 変調分光法の一般的原理	14
2.2.2 ロックイン検出法	15
2.2.3 ロックインアンプ	16
2.3 円偏光変調分光法の原理	18
2.4 エネルギー変調分光法の原理	20
2.5 円偏光ヘリシティと偏光度の定義	24
2.5.1 左右円偏光の定義	24
2.5.2 Stokes パラメータ	25
2.5.3 偏光度の定義	25
参考文献	26
第3章 円偏光変調法の開発	27
3.1 はじめに	27
3.2 円偏光変調法の測定系	28
3.2.1 測定系全体	28
3.2.2 移相子結晶振動台	30
3.2.3 対数演算回路	35
3.3 円偏光変調法の性能	40

3.3.1	円偏光変調法による XMCD スペクトル—静的な測定法との比較 . .	40
3.3.2	第二世代放射光施設との比較	42
3.3.3	問題点	45
3.4	まとめ	47
	参考文献	47
第 4 章	SPring-8 BL39XU での円偏光変調法の応用	51
4.1	はじめに	51
4.2	SPring-8 BL39XU ビームライン	51
4.3	ビームラインにおける移相子の性能	54
4.4	移相子の高速角度チューニング	61
4.4.1	移相子角度チューニングの必要性	61
4.4.2	移相子チューニングの実際	62
4.4.3	磁気 EXAFS 測定への応用	67
4.5	円偏光変調法を使った応用研究例	69
4.6	まとめ	71
	参考文献	73
第 5 章	kHz 領域の X 線円偏光スイッチング	77
5.1	はじめに	77
5.2	移相子結晶振動子としてのガルバノスキャナー	78
5.2.1	仕様	78
5.2.2	結晶振動の精度および安定度	78
5.3	kHz 円偏光スイッチング 実験	84
5.3.1	X 線偏光光学系および同期測定系	84
5.3.2	偏光スイッチング性能	86
5.3.3	問題点	89
5.4	kHz 円偏光変調を用いた XMCD 測定	89
5.5	kHz 偏光スイッチングによって可能となる応用研究	90
5.6	まとめ	92
	参考文献	93

第 6 章	エネルギー変調分光法	95
6.1	はじめに	95
6.2	装置	95
6.3	エネルギー微分 XAFS 測定への応用	97
6.3.1	MnO、MnF ₂ におけるエネルギー変調 XAFS スペクトル	97
6.3.2	希薄試料への応用	101
6.4	まとめ	104
	参考文献	105
第 7 章	変調法による蛍光 XAFS/XMCD 法の開発	107
7.1	はじめに—蛍光法での X 線変調分光法と高速な蛍光 X 線検出器の必要性	107
7.2	変調分光測定のための蛍光 X 線電離箱の開発	108
7.2.1	設計方針	108
7.2.2	17 グリッド電離箱の構造	108
7.3	性能評価	111
7.3.1	耐電圧試験	111
7.3.2	放射光実験のセットアップ	112
7.3.3	応答速度	114
7.3.4	周波数応答	117
7.4	まとめ	119
	参考文献	119
第 8 章	結論	121
付 録 A	円偏光変調測定における XMCD 信号の実効値	125
付 録 B	透過型 X 線移相子による偏光の制御	127
B.1	動力的的回折理論から導かれる表式	127
B.2	透過 Bragg ケース	130
B.3	透過 Laue ケース	131
B.4	位相差の計算	132
	参考文献	133

付 録 C 位相補償子と直線検光子を用いた X 線偏光解析	135
C.1 Mueller 行列による Stokes ベクトルの変換	135
C.2 観測された積分強度から偏光状態を求める	136
C.2.1 直線偏光度の測定—位相補償子なし	137
C.2.2 円偏光度の測定—完全な位相補償子を用いた場合	137
C.2.3 実際の円偏光度測定—位相補償子が完全でない場合	138
C.3 測定データの解析	139
謝辞	141
研究業績	143

第1章 序論

1.1 はじめに

目に見える物の色がそれぞれ異なるのは、物質の種類により光の波長ごとの反射率や透過率に差があるためである。言い替えれば、光スペクトルが異なることがその理由である。分光法とはスペクトルにより対象とする系を研究する方法である。光と物質との相互作用の結果、物質はその系に固有の光スペクトルを示す。光スペクトルは物質の電子状態と密接な関係があり、電子状態に関する情報を与える。分光法は古くからある手法であり、過去には原子構造の解明や量子力学の誕生に貢献した。歴史的には可視光領域での分光研究から始まり、光源の発達によりその適用範囲を赤外から X 線、ガンマ線の領域にまで拡大した。それとともに新たな測定法が開発され、より豊富な情報が分光測定から得られるようになった。X 線領域では光信号の検出は光子計数により行われることが多く、したがってアナログ信号検出を用いる長波長域での分光法とは手法を異にしてきた。また、X 線の平行度やエネルギー幅、あるいは偏光といったパラメータの制御には制約が多く、様々な状態の光を使った測定を行うことは容易ではなかった。しかし、シンクロトロン放射光の出現により、この状況は一変した。すなわち、この光源から得られる強力かつ高い指向性、高い偏光度を有する X 線を活用することで測定の自由度が高まり、様々な測定法の可能性がでてきた。本研究では、可視光領域での有効な測定法のひとつである変調分光法を X 線領域において実現することにより、X 線分光学の発展に寄与することを目的とする。

1.2 背景

X 線を用いた分光法として、X 線吸収微細構造 (X-ray absorption fine structure: XAFS) [1–5] が広く用いられている。XAFS は物質の局所的構造や電子状態を研究する手段として発展してきた。この手法の特色は第一に、X 線のエネルギーを元素吸収端に共鳴させることにより、試料に含まれる特定の元素に関する情報が得られることである。第二に、X

線回折法と異なり物質の長周期構造を必要としないため、観測対象となる試料の形態は単結晶のみならず、多結晶、アモルファス、液晶、液体など非常に多岐にわたる。

磁性体を対象とした研究には、X線磁気円二色性 (X-ray magnetic circular dichroism: XMCD) [6–11] という分光法が用いられている。XMCD とは、試料が磁化を持つときに左右の円偏光に対する吸収係数が異なる現象である。XMCD スペクトルの強度や符号および形状は、磁性を担う原子の周りの局所的なスピン状態および電子状態を反映している。XMCD には XAFS と同様な元素選択性に加え、電子殻選択性、軌道 (電子軌道対称性) 選択性、サイト選択性という通常の磁化測定にはない特色がある。XMCD を用いることにより、電子状態の観点から磁性研究を行うことができる。

本研究で述べる X線変調分光法 [12–15] は、硬 X線領域¹での XMCD の測定精度の向上をひとつの目的として開発された。硬 X線領域には、3d 遷移金属の K 吸収端、希土類元素の L 吸収端、Pd、Pt 等 4d、5d 属元素の L 吸収端が存在し、XMCD によりこれらの元素を含む磁性体の研究が行われている [7]。硬 X線を用いた XMCD 測定には軟 X線による測定と比べて次のようなメリットがある: (1) バルク敏感であり、表面だけでなく例えば積層試料の下層の情報も得られる。(2) 超高真空環境が不要であるため、磁場、温度、あるいは圧力といった試料環境の制御が行いやすく、様々な条件での測定を比較的容易に行える。(3) 遷移金属の伝導体を構成する 4p 電子の磁気分極を測定できる。一方で、硬 X線領域の XMCD にはその信号強度が非常に小さいというデメリットがある。例えば、3d 遷移金属の K 吸収端における典型的な XMCD 信号強度は吸収係数 (XAFS エッジジャンプ) の 0.1% のオーダーである [7]。これは軟 X線領域で観測される L 吸収端の XMCD 強度 [10] と比較してほぼ 2 桁小さい。このような微小信号の検出には測定系に極めて高い精度と安定性が要求されるが、静的な測定法を用いる限りその向上には限界がある。そこで、変調分光法を用いることにより、測定精度を飛躍的に向上させることができる。

変調分光法 [16, 17] は、測定条件に周期的な変調を与え、試料の光学応答のうち変調に同期した成分を検出する測定法である。ロックインアンプによる位相敏感検出法を用いることにより、非常に高い S/N 比と狭い帯域幅を実現し、高感度かつ低バックグラウンドレベルでの測定を可能としている。変調分光法は赤外や可視光域で広く用いられており [16–18]、高精度で高分解能のスペクトルを得るための強力な方法だが、XAFS や XMCD といった X線分光測定にはこれまで全く使われていなかった。変調 XMCD 測定が実現しなかった理由のひとつは、円偏光 X線の生成と円偏光ヘリシティの切り替えがそれほど容易ではなかったためである。

¹本論文では結晶分光器を使うことのできる 3 keV 以上の領域を指す。

円偏光 X 線を得るための方法は、円偏光の生成に特化した挿入光源 [19–37] による方法と、結晶移相子 [38–62] を使う方法に大別される。硬 X 線領域では透過型の結晶移相子による方法が有効であり、挿入光源よりも優れた方法として認められている [63, 64]。透過型移相子 [42–62] は、シリコンやダイヤモンドといった完全に近い結晶を用い、その Bragg あるいは Laue 回折条件の近傍で起こる複屈折を利用して偏光状態の変換を行うものである。この透過型移相子により、光源の直線偏光から左右円偏光を生成することができる。後述するように、第三世代高輝度放射光源と非常にマッチングがよく、高い偏光度とスループットが得られる [48]。その上、広い波長領域の X 線に対して様々な偏光状態の X 線を生成可能であり [45]、他の光学素子による偏光解消効果を受けない [45, 47, 50]、蓄積リングの電子軌道に影響を及ぼさないというメリットがある。さらに、円偏光ヘリシティの高速切り替えが早い段階で達成されており [47]、開発の初期から変調分光法への適用が意図されていた [44, 47]。

ここで、XMCD 測定法の歴史を振り返ってみたい。XMCD の初めての観測は、1987 年に Schütz らにより Fe の *K* 吸収端で行われた [9]。彼女らは偏向電磁石部における電子軌道面の上あるいは下方向に放射される楕円偏光を用いた。それ以降、XMCD の測定法は次のように発展してきた。

- (1) 偏向電磁石部における電子軌道面の上下からの楕円偏光放射を利用
- (2) ウィグラー挿入光源からの楕円偏光を利用
- (3) 円偏光アンジュレーターを利用。偏光方向は実質的には固定
- (4) X 線移相子を利用した磁場反転法、あるいは円偏光反転法
- (5) X 線移相子による円偏光変調法
- (6) 偏光可変挿入光源による円偏光反転法あるいは円偏光変調法

(1) では左右の楕円偏光の光路が大きく異なるため、ヘリシティの切り替えには実験のセットアップを大幅に変更する必要がある。そのため、円偏光の向きを固定し試料への印加磁場方向に対する吸収係数の変化によって XMCD 信号を得る、磁場反転法による測定が行われた [9–11]。(2) と (3) では挿入光源の仕様によっては (例えば磁石列が可動であるなら) 円偏光ヘリシティを切り替えられる。しかし、短時間での切り替えは不可能であり、磁場反転法がやはり使われた [65–74]。(4) では磁場反転法 [52–54, 75] だけでなく偏光反転法 [54, 56–58, 76] も使用されたが、これらはいずれも静的な測定法でありロックイン検

出により測定精度を上げるには至らなかった。これらとは別に、波長分散型のモノクロメーターと移相子を組み合わせ、さらにパルス磁場を使った時分割 MCD 測定が行われている [77–79]。(5) の円偏光変調法は本研究により開発された [12–14]。X 線移相子による高速ヘリシティ切り替えとロックイン検出を組み合わせたものであり、移相子のメリットを最大限に活かしている。この手法によって XMCD 測定の統計精度と検出感度が飛躍的に向上した [80–88]。(6) では円偏光アンジュレーターの磁石列の駆動による比較的高速な (0.1 ~ 数 Hz) ヘリシティ切り替えが可能となり [26,30]、挿入光源を用いた偏光反転法 [30] あるいは円偏光変調法 [89] での測定が行われるようになった。さらに、左右の円偏光をそれぞれ放射する二台のヘリカルアンジュレーターを直列に配置し、電子ビーム軌道をキッカー電磁石で動かすことによるヘリシティ切り替え [27–29] や、わずかに異なる左右円偏光の光路をチョッパーで切り替える方法 [31] が開発された。電磁石を用いた楕円ウィグラー [32,33] やアンジュレーター [34–37] の開発により、さらに高速な偏光切り替え (最高 ~ 100 Hz) とそれらを用いた円偏光変調法による MCD 実験が行われている [90,91]。

透過型移相子による高速偏光切り替えは、1992 年にすでに実現されていた [47]。しかし、変調分光法の開発にはもうひとつの課題を克服しなければならなかった。それは、当時の X 線光源輝度が十分でなかったことである。変調法は、信号のうち比較的大きな直流成分に重畳した微小変化を精度良く測定するのに適した方法である。この目的には十分な明るさの光源が必要とされる。また、光子統計の観点からも、十分な光子数がなければ原理的に難しい。例えば、仮に信号以外の電氣的ノイズや外乱がなくても、 10^{-4} 台の信号を 1 秒の測定時間で得るには最低でも $\sim 10^8$ photons/秒の光子数が必要である。この光子数を確保することは、実験室 X 線源ではもちろん、第二世代放射光源においてさえ容易ではない。というのは、結晶移相子によって高い偏光度の X 線を得るためには、平行度が高く、かつエネルギーバンド幅の狭い単色 X 線ビームが必要とされるためである。第二世代放射光リングにおける偏向電磁石あるいはウィグラーからの放射をこのようなビームに成形するには、二結晶分光器に加えて、X 線ビームの平行・単色化のための光学系を付加する必要がある。このような光学系は一般に複数回の高次・非対称反射を利用しており、その結果試料位置で得られる光子数は激減する。しかし、SPring-8 のような第三世代光源のアンジュレーター光を用いることにより、この状況は完全に変わりうる。元来非常に高い平行度を有しているアンジュレーター光では、ビームラインの分光器のみにより、十分な平行度と単色性を備えたビームを得ることができる。したがって、ビームライン分光器の直後に X 線移相子を用いる [48] ことで極めて高い偏光度かつ十分な光子数の X 線が得られる。このように第三世代光源の出現により、X 線領域での変調分光法の実現の準

備が整った。

1.3 本論文の目的および構成

本研究の目的は X 線領域における変調分光法の開発である。これにより、放射光 X 線を用いた分光法をより高精度、高感度な手法として発展させることを目的としている。

本論文の構成は以下のとおりである。はじめに、2 章で変調分光法とロックインアンプを用いた位相敏感検出法の原理について述べる。次に 3 章で円偏光変調法の開発 [12–14] について述べる。この手法により硬 X 線領域での XMCD スペクトルの測定精度を格段に向上させることができた。4 章では、SPRING-8 BL39XU ビームラインでの円偏光変調法の実際の応用について述べる。ここでは、広い X 線エネルギー領域で円偏光変調法を用いた高精度 XMCD 測定を行うことのできるシステムを構築した [92]。つづいて 5 章では、ガルバノスキャナーを使った kHz 領域での偏光スイッチング [93] について述べる。偏光変調の周波数を kHz 領域まで高めることによる、さらなる高精度測定を目的としている。さらに 6 章では、硬 X 線領域でのエネルギー変調分光法 [15] について述べる。X 線変調光学素子として高分解能モノクロメーターを用いることにより、エネルギー変調 XAFS 測定を可能とした。7 章において、変調法による蛍光 XAFS/XMCD 法の開発について述べる。ここでは、速い変調周波数に追従可能な高速蛍光 X 線電離箱検出器を開発することにより [94]、蛍光モードでの高精度変調分光測定を実現した。最後に 8 章において本研究の総括を行う。

参考文献

- [1] P. A. Lee, P. H. C. P. Eisenberger, and B. M. Kincaid: *Rev. Mod. Phys.* **53** (1981) 769.
- [2] D. C. Koningsberger and R. Prins: *X-ray absorption, Chemical analysis* (John Wiley & Sons, 1988).
- [3] F. W. Lytle: *Experimental X-ray absorption spectroscopy, Application of Synchrotron Radiation* (Gordon and Breach Science Publishers, 1988).
- [4] 宇田川康夫編: *X 線吸収微細構造—XAFS の測定と解析* (学会出版センター, 1993) 日本分光学会 測定法シリーズ.

- [5] 太田俊明編: X線吸収分光法—XAFS とその応用 (アイピーシー, 2002).
- [6] S. W. Lovesey and S. P. Collins: *X-ray Scattering and Absorption by Magnetic Materials* (Oxford University Press, 1996) Chap. 4.
- [7] G. Schütz and D. Ahlers: *Spin-Orbit Influenced Spectroscopies of Magnetic Solids, Lecture Notes in Physics* (Springer, 1996) Vol. 466.
- [8] E. Beaurepaire, F. Scheurer, G. Krill, and J.-P. Kappler: *Magnetism and Synchrotron Radiation, Lecture Notes in Physics* (Springer, 2001) Vol. 565.
- [9] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm, and G. Materlik: *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 737.
- [10] C. T. Chen, F. Sette, Y. Ma, and S. Modesti: *Phys. Rev. B* **42** (1990) 7262.
- [11] T. Koide, T. Shidara, H. Fukutani, K. Yamaguchi, A. Fujimori, and S. Kimura: *Phys. Rev. B* **44** (1991) 4697.
- [12] M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, A. Urata, H. Maruyama, S. Goto, and T. Ishikawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (1998) L1488.
- [13] M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, A. Urata, H. Maruyama, S. Goto, and T. Ishikawa: *J. Synchrotron Rad.* **6** (1999) 190.
- [14] M. Suzuki, N. Kawamura, and T. Ishikawa: *Proc. SPIE*: Vol. 4145 (2000) p. 140.
- [15] M. Suzuki, N. Kawamura, and T. Ishikawa: *Nucl. Instrum. Meth. A* **467–468** (2001) 1568.
- [16] M. Cardona: *Modulation Spectroscopy* (Academic Press, 1969).
- [17] 栗田 厚: 分光測定 (丸善, 1999) 丸善実験物理学講座, 3-8 章.
- [18] 佐藤勝昭: 光と磁気 (朝倉書店, 1988) 現代人の物理, 5 章.
- [19] S. Yamamoto and H. Kitamura: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L1613.
- [20] S. Yamamoto, H. Kawata, H. Kitamura, M. Ando, N. Sakai, and N. Shiotani: *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 2672.

- [21] J. Goulon, P. Elleaume, and D. Raoux: Nucl. Instrum. Meth. A **254** (1987) 192.
- [22] K. J. Kim: Nucl. Instrum. Meth. A **219** (1984) 425.
- [23] S. Sasaki, K. Kakuno, T. Takada, T. Shimada, K. Yanagida, and Y. Miyahara: Nucl. Instrum. Meth. A **331** (1993) 763.
- [24] P. Elleaume: J. Synchrotron Rad. **1** (1994) 19.
- [25] S. Kimura, M. Kamada, H. Hama, K. Kimura, M. Hosaka, J. Yamazaki, X.-M. Maréchal, T. Tanakaand, and H. Kitamura: J. Synchrotron Rad. **5** (1998) 453.
- [26] H. Onuki, N. Saito, T. Saito, and M. Habu: Rev. Sci. Instrum. **60** (1989) 1838.
- [27] T. Hara, T. Tanaka, T. Tanabe, X.-M. Maréchal, S. Okada, and H. Kitamura: J. Synchrotron Rad. **5** (1998) 403.
- [28] Y. Saitoh, T. Nakatani, T. Matsushita, T. Miyahara, M. Fujisawa, K. Soda, T. Muro, S. Ueda, H. Harada, A. Sekiyama, S. Imada, H. Daimon, and S. Suga: J. Synchrotron Rad. **5** (1998) 542.
- [29] T. Hara, K. Shirasawa, M. Takeuchi, T. Seike, Y. Saito, T. Muro, and H. Kitamura: Nucl. Instrum. Meth. A **498** (2003) 496.
- [30] A. Agui, A. Yoshigoe, T. Nakatani, T. Matsushita, Y. Saitoh, A. Yokoya, H. Tanaka, Y. Miyahara, T. Shimada, M. Takeuchi, T.Bizen, S. Sasaki, M. Takao, H. Aoyagi, T. P. Kudo, K. Satoh, S. Wu, Y. Hiramatsu, and H. Ohkuma: Rev. Sci. Instrum. **72** (2001) 3191.
- [31] T. Schmidt, G. Ingold, A. Imhof, B. D. Patterson, L. Patthey, C. Quitmann, C. Schulze-Bries, and R. Abela: Nucl. Instrum. Meth. A **467–468** (2001) 126.
- [32] K. J. Randall, Z. Xu, E. Gluskin, I. McNulty, R. Dejus, S. Krinsky, O. Singh, C.-C. Kao, E. D. Johnson, C. T. Chen, and G. Meigs: J. Electron Spectrosc., Relat., Phenomena **80** (1996) 433.
- [33] R. P. Walker, D. Bulfone, B. Diviacco, W. Jark, P. Michelini, L. Tosi, R. Visentini, G. Ingold, F. Schäfers, M. Scheer, G. Wütefeld, M. Eriksson, and S. Werin: *Proc. 1997 Particle Accelerator Conference* (1998) p. 3527.

- [34] J. Chavanne, P. Elleaume, and P. V. Vaerenbergh: *J. Synchrotron Rad.* **5** (1998) 196.
- [35] J. Chavanne, P. Elleaume, and P. V. Vaerenbergh: *Proc. of the EPAC98 Conference* (1998) p. 317.
- [36] E. Gluskin, N. Vinokurov, V. Tcheskidov, A. Medvedko, Y. Evtushenko, V. Kolomogorov, P. Vobly, E. Antokhin, P. Ivanov, I. B. Vasserman, E. M. Trakhtenberg, P. K. D. Hartog, B. Deriy, M. Erdmann, O. Makarov, and E. R. Moog: *Proc. of the Synchrotron Radiation Instrumentation, SRI99: Eleventh US National Conference* (1999) p. 344.
- [37] T. Shirasawa, T. Tanaka, and H. Kitamura: SRI2003, in press.
- [38] S. Annaka: *J. Phys. Soc. Jpn.* **51** (1982) 1927.
- [39] J. A. Golovchenko, B. M. Kincaid, R. A. Levesque, A. E. Meixner, and D. R. Kaplan: *Phys. Rev. Lett.* **57** (1986) 202.
- [40] D. M. Mills: *Phys. Rev. B* **36** (1987) 6178.
- [41] D. M. Mills: *Nucl. Instrum. Meth. A* **266** (1988) 531.
- [42] V. A. Belyakov and V. E. Dmitrienko: *Sov. Phys. Usp.* **32** (1989) 697.
- [43] K. Hirano, K. Izumi, T. Ishikawa, S. Annaka, and S. Kikuta: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) L407.
- [44] T. Ishikawa, K. Hirano, K. Kanzaki, and S. Kikuta: *J. Appl. Cryst.* **24** (1991) 982.
- [45] K. Hirano, K. Kanzaki, M. Mikami, M. Miura, K. Tamasaku, T. Ishikawa, and S. Kikuta: *J. Appl. Cryst.* **25** (1992) 531.
- [46] T. Ishikawa, K. Hirano, K. Kanzaki, and S. Kikuta: *Rev. Sci. Instrum.* **63** (1992) 1098.
- [47] K. Hirano, T. Ishikawa, S. Koreeda, K. Fuchigami, K. Kanzaki, and S. Kikuta: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) L1209.
- [48] K. Hirano, T. Ishikawa, and S. Kikuta: *Nucl. Instrum. Meth. A* **336** (1993) 343.
- [49] K. Hirano, T. Ishikawa, I. Nakamura, M. Mizutani, and S. Kikuta: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) L689.

- [50] K. Hirano, T. Ishikawa, and S. Kikuta: *Rev. Sci. Instrum.* **66** (1995) 1604.
- [51] K. Hirano: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) L637.
- [52] C. Giles, C. Malgrange, J. Goulon, C. Vettier, F. de Bergevin, A. Freund, P. Elleaume, E. Dartyge, A. Fontaine, C. Giorgetti, and S. Pizzini: *Proc. SPIE*: Vol. 2010 (1993) p. 136.
- [53] C. Giles, C. Malgrange, J. Goulon, F. de Bergevin, C. Vettier, E. Dartyge, A. Fontaine, C. Giorgetti, and S. Pizzini: *J. Appl. Cryst.* **27** (1994) 232.
- [54] C. Giles, C. Malgrange, F. d. B. J. Goulon, C. Vettier, A. Fontaine, E. Dartyge, and S. Pizzini: *Nucl. Instrum. Meth. A* **349** (1994) 622.
- [55] C. Giles, C. Vettier, F. de Bergevin, C. Malgrange, G. Grübel, and F. Grossi: *Rev. Sci. Instrum.* **66** (1995) 1518.
- [56] C. Giles, C. Malgrange, J. Goulon, F. de Bergevin, C. Vettier, A. Fontaine, E. Dartyge, S. Pizzini, F. Baudelet, and A. Freund: *Rev. Sci. Instrum.* **66** (1995) 1549.
- [57] C. Giles, C. Malgrange, F. de Bergevin, J. Goulon, F. Baudelet, A. Fontaine, C. Vettier, and A. Freund: *Nucl. Instrum. Meth. A* **361** (1995) 354.
- [58] C. Giles, C. Malgrange, J. Goulon, F. de Bergevin, C. Vettier, A. Fontanine, E. Dartyge, S. Pizzini, F. Baudelet, and A. Freund: *Physica B* **208&209** (1995) 784.
- [59] J. C. Lang and G. Srajer: *Rev. Sci. Instrum.* **66** (1995) 1540.
- [60] J. Goulon, C. Malgrange, C. Giles, C. Neumann, A. Rogalev, E. Moguiline, F. de Bergevin, and C. Vettier: *J. Synchrotron Rad.* **3** (1996) 272.
- [61] L. Varga, C. Giles, Y. L. Zheng, S. Pizzini, F. de Bergevin, A. Fontaine, and C. Malgrange: *J. Synchrotron Rad.* **6** (1999) 1125.
- [62] L. Bouchenoire, S. D. Brown, P. Thompson, J. A. Duffy, J. W. Taylor, and M. J. Cooper: *J. Synchrotron Rad.* **10** (2003) 172.
- [63] H. Kitamura: *J. Synchrotron Rad.* **7** (2000) 121.
- [64] T. Tanaka, K. Shirasawa, and H. Kitamura: *Rev. Sci. Instrum.* **73** (2002) 1724.

- [65] H. Kawata, T. Miyahara, S. Yamamoto, T. Shioya, H. Kitamura, S. Sato, S. Asaoka, N. Kanaya, A. Iida, A. Mikuni, M. Sato, T. Iwazumi, Y. Kitajima, and M. Ando: *Rev. Sci. Instrum.* **60** (1989) 1885.
- [66] K. Kobayashi, H. Maruyama, H. Maeda, and H. Yamazaki: *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.* **32-2** (1992) 311.
- [67] H. Yamazaki, H. Maruyama, K. Kobayashi, and K. Shimomi: *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.* **32-2** (1992) 317.
- [68] H. Maruyama, F. Matsuoka, K. Kobayashi, and H. Yamazaki: *Physica B* **208&209** (1995) 787.
- [69] H. Maruyama, F. Matsuoka, K. Kobayashi, and H. Yamazaki: *J. Mag. Mag. Mater.* **140–144** (1995) 43.
- [70] T. Iwazumi, A. Koyama, and Y. Sakurai: *Rev. Sci. Instrum.* **66** (1995) 1691.
- [71] J. Chaboy, H. Maruyama, L. M. García, J. Bartolomé, K. Kobayashi, N. Kawamura, A. Marcelli, and L. Bozukov: *Phys. Rev. B* **54** (1996) R15637.
- [72] N. Kawamura, H. Maruyama, K. Kobayashi, I. Inoue, and H. Yamazaki: *J. Phys. IV France* **7 C1** (1997) 269.
- [73] J. Chaboy, L. M. García, F. Bartolomé, H. Maruyama, A. Marcelli, and L. Bozukov: *Phys. Rev. B* **57** (1998) 13386.
- [74] N. Kawamura, H. Maruyama, K. Kobayashi, S. Uemura, A. Urata, and H. Yamazaki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **68** (1999) 923.
- [75] K. Hirano and H. Maruyama: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) L1272.
- [76] K. Matsumoto, F. Saito, T. Toyoda, K. Ohkubo, K. Yamawaki, T. Mori, K. Hirano, M. Tanaka, and S. Sasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) 6089.
- [77] S. Pizzini, M. Bonfim, F. Baudelet, H. Tolentino, A. S. Miguel, K. Mackay, C. Malgrange, M. Hagelstein, and A. Fontaine: *J. Synchrotron Rad.* **5** (1998) 1298.

- [78] M. Bonfim, K. Mackay, S. Pizzini, A. S. Miguel, H. Tolentino, C. Giles, T. Neisius, M. Hagelstein, F. Baudelet, C. Malgrange, and A. Fontaine: *J. Synchrotron Rad.* **5** (1998) 750.
- [79] M. Bonfim, G. Ghiringhelli, F. Montaigne, S. Pizzini, N. B. Brookes, F. Petroff, J. Vogel, J. Camarero, and A. Fontaine: *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 3646.
- [80] J. Chaboy and L. M. García and F. Bartolomé and H. Maruyama and S. Uemura and N. Kawamura and A. S. Markosyan: *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 336.
- [81] H. Maruyama: *J. Synchrotron Rad.* **8** (2001) 125.
- [82] N. Kawamura, T. Yamamoto, H. Maruyama, I. Harada, M. Suzuki, and T. Ishikawa: *J. Synchrotron Rad.* **8** (2001) 410.
- [83] N. Kawamura, M. Suzuki, H. Maruyama, and T. Ishikawa: *J. Synchrotron Rad.* **8** (2001) 425.
- [84] S. Uemoto, H. Maruyama, N. Kawamura, S. Uemura, N. Kitamoto, H. Nakao, S. Hara, M. Suzuki, D. Fruchart, and H. Yamazaki: *J. Synchrotron Rad.* **8** (2001) 449.
- [85] J. Chaboy, C. Piquer, N. Plugaru, M. Artigas, H. Maruyama, N. Kawamura, and M. Suzuki: *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 475.
- [86] T. Honma, N. Kawamura, M. Suzuki, M. Mizumaki, H. Maruyama, N. Ishimatsu, Y. Inada, and Y. Ōnuki: *J. Phys: Cond. Matter* **15** (2003) S2172.
- [87] V. V. Krishnamurthy, J. L. Weston, G. J. Mankey, M. Suzuki, N. Kawamura, and T. Ishikawa: *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 7981.
- [88] V. V. Krishnamurthy, N. Kawamura, M. Suzuki, T. Ishikawa, G. J. Mankey, P. Raj, A. Sathyamoorthy, A. G. Joshi, and S. K. Malik: *Phys. Rev. B* **68** (2003) 214413.
- [89] K. Yagi, M. Yuri, and H. Onuki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** (1994) 3941.
- [90] C. Sánchez-Hanke and C.-C. Kao: *J. Mag. Mag. Mater.* **226–230** (2001) 1803.
- [91] F. J. Castaño, Y. Hao, S. Haratani, C. A. Ross, B. Vögeli, H. I. Smith, C. Sánchez-Hanke, C.-C. Kao, X. Zhu, and P. Grütter: *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 7927.

- [92] M. Suzuki, N. Kawamura, and T. Ishikawa: J. Synchrotron Rad. **8** (2001) 357.
- [93] M. Suzuki, N. Kawamura, and T. Ishikawa: Rev. Sci. Instrum. **74** (2003) 19.
- [94] M. Suzuki, N. Kawamura, F. W. Lytle, and T. Ishikawa: J. Synchrotron Rad. **9** (2002) 99.

第2章 原理

2.1 はじめに

本研究の主題である X 線変調分光法は、結晶光学素子による X 線の偏光あるいはエネルギーの変調制御と、ロックインアンプによる位相敏感検出法 [1,2] を組み合わせることにより、X 線分光における微小信号の高感度測定を行うものである。本章ではまず、変調分光法の一般論とロックイン検出法について述べる。つづいて円偏光変調分光法およびエネルギー変調分光法の原理を述べる。最後に、次章以降で用いる円偏光のヘリシティと偏光度を定義する。

2.2 変調分光法

変調分光法 [2-4] は、分光測定の条件に周期的な変調を与え、試料の光学応答のうち変調に同期した成分を検出する測定法である。変調の方法には、(1) 入射光の波長や偏光状態といった測定プローブの条件を変化させる方法 (内部変調) と、(2) 電場、磁場、応力などの外場を試料に加えたり温度を変化させたりして、物質の状態に摂動を与える方法 (外部変調) がある。本研究で開発した X 線領域の円偏光変調分光法 (3 章) とエネルギー変調分光法 (6 章) は、(1) の内部変調を用いた方法である。

変調分光法は可視光領域での固体分光測定において発展した。一般に固体の光スペクトルは、原子や分子のスペクトルよりも構造の幅が広く、多数の遷移が重なっているために情報量に乏しい。変調分光法は、通常のスペクトルでは見分けられないような構造でも明瞭に強調することができる実験手法である。この方法を用いることで、固体においても原子や分子のような精密な分光を可能となる。たとえば、遷移エネルギー E_0 を中心とするピーク構造 $a(E - E_0)$ と、なだらかなバックグラウンド構造 b からなるスペクトル

$$s(E) = a(E - E_0) + b \quad (2.1)$$

を考える。変調パラメータ x によって E_0 がシフトするとすれば、スペクトルの変化分は

$$\frac{ds(E)}{dx} \simeq - \left(\frac{da}{dE} \right)_{E=E_0} \left(\frac{dE_0}{dx} \right) \quad (2.2)$$

となる。スペクトルをエネルギー E で微分すると、ピーク幅が狭くなるため近接した二つのピークを分離でき、曲率のわずかな変化から微細構造を観測することができる。しかも、余計なバックグラウンドは取り除かれる。そのため、変調分光法を用いることにより、遷移エネルギーの決定やスペクトル解析の精度を高めることができる。さらに外部変調法では特定の摂動によって生じるスペクトル変化を検出するので、バンド構造、波動関数の対称性、電子-格子相互作用、相転移などに関する情報も変調スペクトルの解析から得られる。

可視光領域の固体スペクトルを例に変調分光法の特長を上述べたが、これらの特長は、X線領域でのXAFSスペクトルについてもよく当てはまる。吸収端近傍のXANES領域には、多くの遷移や多重散乱によるスペクトル構造が重なり合い、しかもそれらの構造は一般に内殻ホールの寿命によって0.1 eVから1 eV程度の比較的広いエネルギー幅を持っている。変調分光法は摂動によるスペクトルの変化が非常に小さい場合に威力を発揮する。可視光領域での変調分光法では、 $10^{-2} \sim 10^{-5}$ 程度のスペクトルの変化を測定することができる。硬X線領域の磁気円二色性(XMCD)実験においても $10^{-3} \sim 10^{-5}$ 台という同程度の強度の信号を測定対象とする。2.2.2節で述べるロックイン検出法がこのような微小信号の測定を可能にする。

2.2.1 変調分光法の一般的原理

光に対する物質の応答を、変調パラメータ x の関数として $\mu(x)$ と表す。いま、 x を

$$x = x_0 + \Delta x \cos \omega_0 t \quad (2.3)$$

のように x_0 を中心に微小振幅 Δx 、周波数 ω_0 で変調すると、 μ はテイラー展開によって

$$\mu(x_0 + \Delta x \cos \omega_0 t) = \mu(x_0) + \mu'(x_0)\Delta x \cos \omega_0 t + \frac{1}{2}\mu''(x_0)(\Delta x)^2 \left(\frac{\cos 2\omega_0 t + 1}{2} \right) + \dots \quad (2.4)$$

で与えられる。周波数 ω_0 で変化する信号成分を検出することで1次微分 $\mu'(x)$ が得られ、 $2\omega_0$ の成分からは2次微分 $\mu''(x)$ が得られる。6章で述べるエネルギー変調分光法では、変調パラメータ x としてX線のエネルギー E を用いることで、XAFSスペクトルのエネルギー微分スペクトル $d\mu/dE$ を直接に得ている。また、3章の円偏光変調分光法では、試

料に入射する X 線の円偏光度 P_C を ± 1 の間で変化させ、変調パラメータとしている。この場合には、変調パラメータの振幅ではなく XMCD 信号 $\Delta\mu = d\mu/dP_C$ 自体の大きさが非常に小さいため、式 (2.4) のテイラー展開が成り立つ。円偏光変調分光法、エネルギー変調分光法とも、変調はサイン波ではなく台形波で行っている。この場合の測定原理はサイン波の場合と変わらないが、ロックインアンプの出力値の計算はサイン波のときよりも複雑となる。円偏光変調法における出力信号と XMCD の値との関係を、付録 A に示す。

2.2.2 ロックイン検出法

分光測定で取り扱う信号の周波数帯域は、多くの場合直流から 100 Hz 程度までである。この領域では検出器や増幅器等で発生する $1/f$ 雑音が大きいため、高精度の測定が困難である。このような場合に、信号 $s(t)$ を周波数 ω_0 で変調し、 $1/f$ 雑音の少ない周波数領域へ移して増幅し、その後 ω_0 成分、すなわち変調周波数に同期した成分のみを後述の位相敏感検出 (phase sensitive detection: PSD) することにより、高い S/N 比で信号 $s(t)$ を復調することができる。このような信号スペクトルの変調の様子と、 $1/f$ 雑音スペクトルの関係を図 2.1 に示す。信号を変調することにより、目的の信号のスペクトルと雑音の

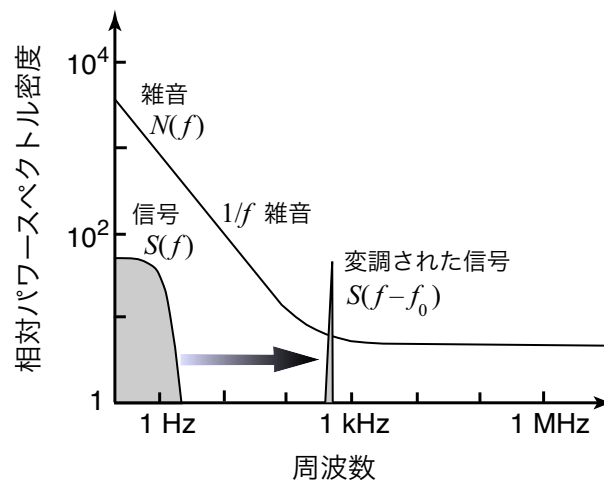


図 2.1: $1/f$ 雑音と信号、および変調された信号のパワースペクトル。

スペクトルの主成分とを分離し、位相敏感検出によって高い S/N 比を得る方法をロックイン検出という。ロックイン検出に用いるための位相敏感検出器を備えた増幅器をロックインアンプという。

2.2.3 ロックインアンプ

ロックインアンプをその機能の点から表現するならば、極めて狭い測定帯域幅をもつ交流電圧計とすることができる。その心臓部である位相敏感検出器は原理的には乗算回路とその後につづく積分回路から成る。乗算回路は、入力信号 e_{in} と 参照信号 e_{ref} の積に比例した信号 $e_{\text{out}} = e_{\text{in}} \times e_{\text{ref}}$ を出力する回路である。入力信号と参照信号を、それぞれ周波数 ω_{in} と ω_{ref} 、位相 ϕ_{in} と ϕ_{ref} をもつ正弦波

$$e_{\text{in}} = E_{\text{in}} \cos(\omega_{\text{in}}t + \phi_{\text{in}}) \quad (2.5)$$

$$e_{\text{ref}} = \cos(\omega_{\text{ref}}t + \phi_{\text{ref}}) \quad (2.6)$$

とし、それらを乗算回路に入力した場合を考える。このときの出力は

$$e_{\text{out}} = \frac{E_{\text{in}}}{2} \cos[(\omega_{\text{in}} - \omega_{\text{ref}})t + (\phi_{\text{in}} - \phi_{\text{ref}})] + \frac{E_{\text{in}}}{2} \cos[(\omega_{\text{in}} + \omega_{\text{ref}})t + (\phi_{\text{in}} + \phi_{\text{ref}})] \quad (2.7)$$

となり、両信号の周波数の差と和に対応する二つの周波数成分をもつ。入力信号の周波数が参照信号の周波数と一致する $\omega_{\text{in}} = \omega_{\text{ref}}$ の場合には、上式は

$$e_{\text{out}} = \frac{E_{\text{in}}}{2} \cos(\phi_{\text{in}} - \phi_{\text{ref}}) + \frac{E_{\text{in}}}{2} \cos[2\omega_{\text{ref}}t + (\phi_{\text{in}} + \phi_{\text{ref}})] \quad (2.8)$$

となる。このように、出力信号は時間的に変化しない成分(第一項)と周波数 $2\omega_{\text{ref}}$ で変化する成分(第二項)から成る。乗算回路からの出力を後段の積分回路(ローパスフィルター)に通して直流成分のみを取り出すと、第一項のみをロックインアンプの出力として得ることができる。その振幅は元の入力信号の振幅 E_{in} に比例し、また $\cos(\phi_{\text{in}} - \phi_{\text{ref}})$ にも比例する。このように出力が入力信号と参照信号の位相差に依存することから、この回路は位相敏感検出器と呼ばれる。

アンプの出力は、正弦波の入力信号に対してその実効値(rms¹)が得られるように規格化されている。すなわち、出力が最大となるように参照信号の位相と周波数を選んだとき($\omega_{\text{ref}} = \omega_{\text{in}}$, $\phi_{\text{ref}} = \phi_{\text{in}}$)、最終的な出力電圧として $E_{\text{in}}/\sqrt{2}$ が得られるように、アンプ全体としてのゲインが設定されている。

ローパスフィルターは実際には直流だけでなく、その時定数に反比例するカットオフ周波数以下の帯域の交流信号も通す。そのためこの回路は参照周波数 ω_{ref} の周りに有限の幅の帯域をもつ。ローパスフィルターの時定数を長くすることで、この帯域幅はいくらでも狭くすることができる。したがって、回路系の Q を極めて高くすることができ、その結

¹二乗平均の平方根 (root mean square)

果非常に高い S/N 比を得ることができる。さらに PSD の働きにより、帯域幅に入ってくる雑音成分 (ランダムな位相を持つ) も効果的に除去することができる。というのは、参照信号と位相が一致しない信号に対しては、位相が一致している信号と比べて、出力振幅が rms にして $1/\sqrt{2}$ に減少するためである。そのうえ、位相の揺らぎの時間よりも十分に長い時間の平均値はゼロになる。

ロックインアンプの標準的な回路構成を図 2.2 に示す。測定信号は初段の交流アンプで増幅され、フィルターを通った後に乗算器に入る。測定系あるいは試料に加える変調信号と同期した信号 (周波数 ω_{ref}) を参照信号として入力する。変調周波数と同じ周波数を持ち、一定の位相関係を保っていれば、正弦波でない波形を参照信号として用いてもよい。PLL (phase-locked loop) が入力された波形を正弦波へと成形し、次に移相器がその位相を任意の値にずらし、乗算器に入力する。乗算器では入力信号と参照信号が掛け合わされ、その出力がローパスフィルターへと入る。

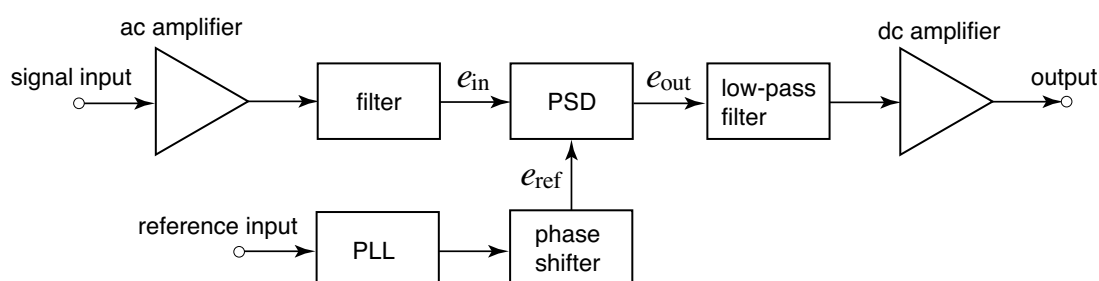


図 2.2: ロックインアンプの回路構成。

ローパスフィルターの特性は、カットオフ周波数を決める時定数 T と、フィルターの減衰の鋭さを示すロールオフの値によって決定される。時定数が大きいほど帯域幅は狭くなりノイズは減少するが、一方でロックインアンプの出力が安定するまでの時間が長くなり、応答が遅くなる。時定数とロールオフの異なるフィルターの周波数特性を正しく比較するには、等価雑音帯域幅 f_N を用いる。 f_N はステップ的な周波数特性 (f_N 以下を 100% 通し、 f_N 以上の周波数は完全にカットする) を持つ仮想的なフィルターのカットオフ周波数として定義される。対象とするフィルターにホワイトノイズを入力したときに透過するパワーがこの仮想フィルターと等しいとき、対象とするフィルターの等価雑音帯域幅は f_N であるという。表 2.1 に、等価雑音帯域幅 f_N 、時定数 T および応答時間 t_r の関係を示す。ここで応答時間とは、ステップ的な時間変化をする入力信号がフィルターに入ったときに、出力が最終値の 99% の値に達するまでの時間として定義する。この値は分光測定において分光器の掃引時間を決める際に重要である。分光器の分解能で決まる最も急激な

表 2.1: ローパスフィルターの特性。[2]

ロールオフ	6 dB/oct	12 dB/oct	18 dB/oct
f_N	$\frac{1}{4T}$	$\frac{1}{8T}$	$\frac{3}{32T}$
t_r	$4.6T$	$6.6T$	$8.4T$
	$1.15/f_N$	$0.83/f_N$	$0.79/f_N$

スペクトルの変化に対してロックインアンプの出力を追従させれば、分光器の掃引速度と測定系の応答時間の積が分光器の分解能よりも小さくなるようにする。表 2.1 からわかるように、等価雑音帯域幅が同じならば、ロールオフ値の大きいフィルターの方が応答時間が短く、使い勝手がよい。

2.3 円偏光変調分光法の原理

円偏光変調分光法では、試料に入射する X 線の円偏光の向き (ヘリシティ) を周期的に変調し、ヘリシティ変調に同期した試料の吸収係数の変化をロックイン検出することで XMCD 信号を測定する。XMCD を示す試料の、右回り (+) および左回り (-) 円偏光に対する吸収係数 μ_+ と μ_- を次のように定義する。

$$\begin{cases} \mu_+ = \bar{\mu} + \Delta\mu/2 \\ \mu_- = \bar{\mu} - \Delta\mu/2 \end{cases} \quad (2.9)$$

ここで、 $\bar{\mu}$ は偏光していない X 線に対する吸収係数、 $\Delta\mu$ は XMCD を表す。このような吸収係数および XMCD を持つ試料に、偏光した X 線が入射した場合を考える。入射 X 線は非偏光成分を含まず、したがってその偏光状態は左右円偏光成分の重ね合わせとして記述できるものとする。このときの入射 X 線の強度 I_0 は、右回りおよび左回り円偏光の強度 I_+ 、 I_- を用いて、

$$I_0 = I_+ + I_- \quad (2.10)$$

と表される。試料の厚さを τ とすると、試料を透過した X 線強度 I は、次のようになる。

$$I = I_+ \exp(-\mu_+ \tau) + I_- \exp(-\mu_- \tau) \quad (2.11)$$

$$= \exp(-\bar{\mu}\tau) [I_+ \exp(-\Delta\mu\tau/2) + I_- \exp(\Delta\mu\tau/2)] \quad (2.12)$$

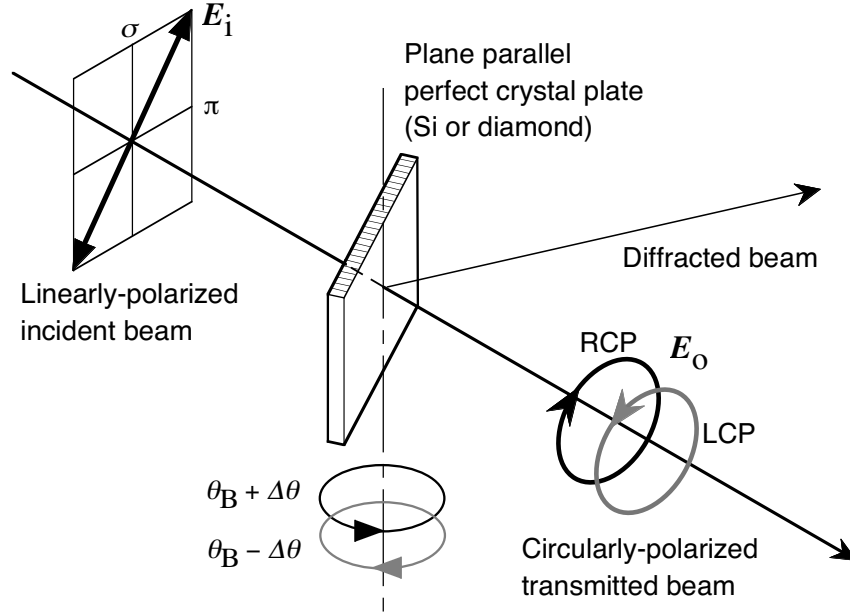


図 2.3: X線透過型移相子の模式図。透過 Laue ケースでの配置を示す。直線偏光した入射 X 線が右回りもしくは左回りの円偏光に変換される。円偏光のヘリシティは Bragg 角 θ_B からのオフセット角 $\Delta\theta$ の符号によって切り替えることができる。

XMCD の大きさが十分小さい $|\Delta\mu\tau| \ll 1$ の場合を考えると、吸収係数に相当する量は

$$-\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \bar{\mu}\tau + \frac{\Delta\mu\tau}{2}P_C \quad (2.13)$$

と書ける。ここに、 P_C は入射 X 線の円偏光度であり、

$$P_C = \frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-} \quad (2.14)$$

と定義される。いま、 P_C が時間に対して周期的に変化する関数であり、その正負の振幅が等しい場合を考える。このとき、(2.13) 式は P_C と同じ時間周期で変化し、その振幅は $\Delta\mu\tau$ に比例する。また同式の時間平均は $\bar{\mu}\tau$ を与える。

円偏光変調分光法 (3 章) では、ダイヤモンド結晶による透過型 X 線移相子 [5, 6] を使ってこのような P_C の周期的変調を行う。図 2.3 に透過 Laue ケースの X 線移相子の模式図 [5] を示す。移相子透過光の円偏光度 P_C は、

$$P_C = -\sin \delta \quad (2.15)$$

$$\delta = -\frac{\pi}{2} \left[\frac{r_e \text{Re}(F_h F_{\bar{h}})}{\pi^2 V^2} \frac{\lambda^3 \sin 2\theta_B}{\Delta\theta} \right] t \quad (2.16)$$

で与えられる。ここに、 λ はX線の波長、 r_e は古典電子半径、 F_h と $F_{\bar{h}}$ は hkl および $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 反射に対する結晶構造因子、 V は結晶の単位胞の体積である。 θ_B はBragg角、 t はX線が結晶中を透過する距離である。上式のように、 P_C はBragg角からのオフセット角 $\Delta\theta = \theta_0 - \theta_B$ に依存する。 $\Delta\theta$ を変化させることで試料に入射するX線の円偏光度と円偏光のヘリシティをともに制御することができる。透過型X線移相子の原理と上式の導出については、付録Bに示す。

図2.4に円偏光変調分光法のタイミングチャートを示す。移相子結晶をBragg角 θ_B の近傍で $\pm\Delta\theta$ の角度振幅で振動させることにより、左右の円偏光を切り替える。その結果、円偏光ヘリシティの交番に同期して試料の吸収係数 $\mu\tau$ が変化する。この吸収係数の振幅 $\Delta\mu\tau = \mu_+\tau - \mu_-\tau$ は(2.13)式の第二項で表され、XMCDに比例する。ロックインアンプを使うことでこの値を直接測定することができ、位相敏感検出により非常に高い精度を得ることができる。また、振動の平均値 $\bar{\mu}\tau$ は通常の吸収係数を与える。

2.4 エネルギー変調分光法の原理

エネルギー変調分光法では、試料に入射するX線のエネルギーを周期的に変調し、エネルギー変調に同期した試料の吸収係数の変化をロックイン検出する。本節では主にエネルギー変調のための光学系について述べる。

図2.5(a)にエネルギー変調分光法のための光学系を示す。Si 111 二結晶モノクロメーター(第一モノクロ)の下流に、チャンネルカット結晶を第二モノクロとして組み合わせる。第二モノクロにはSi 331などの高次反射を用い、第一および第二モノクロの4枚の反射を(+, -, -, +)の分散型に配置する。第一モノクロの角度 Θ を固定し、第二モノクロであるチャンネルカット結晶の角度 θ をわずかに変化させることにより、反射光として得られるX線のエネルギーを変化させることができる。図2.5(b)にこの様子をDu Mond図形[7]を使って表す。第二モノクロへの入射角を θ_1 と θ_2 の間で変化させると、反射X線の波長はそれに応じて λ_1 と λ_2 の間で変化する。第二モノクロの結晶面間隔を d とすると、Braggの式より

$$\lambda_1 = 2d \sin \theta_1 \quad (2.17)$$

$$\lambda_2 = 2d \sin \theta_2 \quad (2.18)$$

が成り立つ。第二モノクロの角度変化を $\Delta\theta = \theta_2 - \theta_1$ とおくと、波長の変化 $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$

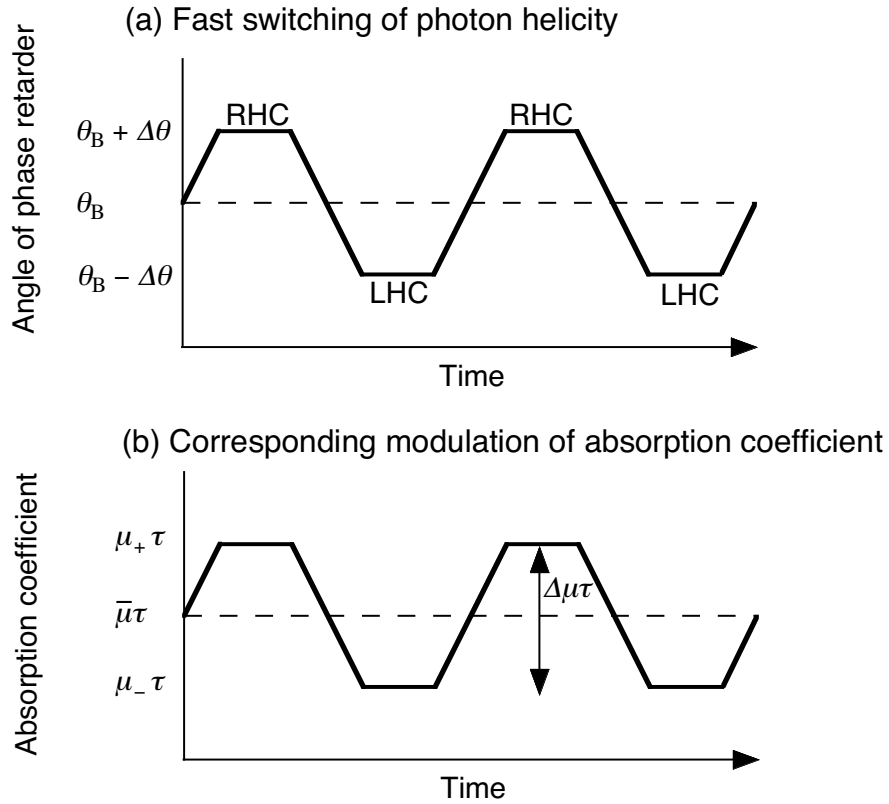


図 2.4: 円偏光変調法の原理。(a) 移相子結晶をブラッグ角 θ_B の近傍で、 $\Delta\theta$ の角度振幅で振動させることにより、円偏光のヘリシティを右回り (RHC) と左回り (LHC) の間で切り替える。(b) 円偏光ヘリシティの交番に同期して、試料の吸収係数 $\mu\tau$ が変化する。この変化の振幅 $\Delta\mu\tau = \mu_+\tau - \mu_-\tau$ が XMCD に比例し、振動の平均値 $\bar{\mu}\tau$ が通常の吸収係数を与える。

は

$$\Delta\lambda \approx 2d \cos \theta \cdot \Delta\theta = \lambda \cot \theta \cdot \Delta\theta \quad (2.19)$$

と表される。X線のエネルギー E と波長 λ の間には $E = hc/\lambda$ の関係があるため (h : プランク定数、 c : 光速)、エネルギーの変化 ΔE は

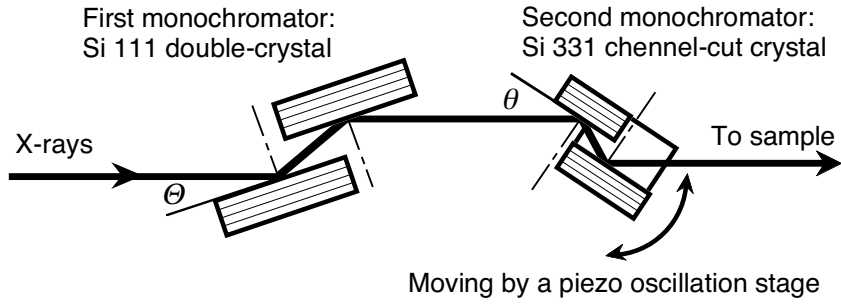
$$\Delta E = E \frac{\Delta\lambda}{\lambda} = E \cot \theta \cdot \Delta\theta \quad (2.20)$$

で与えられる。試料の吸収係数が $\mu = \mu(E)$ のように X 線エネルギーの関数であるとき、第二モノクロの角度を $\Delta\theta$ だけ変化させたときに生じる μ の変化は、(2.20) 式を使って

$$\Delta\mu = \frac{d\mu}{dE} \Delta E = \frac{d\mu}{dE} E \cot \theta \cdot \Delta\theta \quad (2.21)$$

と表される。したがって、第二モノクロ結晶を小さな角度振幅で振動させてエネルギーを変調し、それにもなう試料の吸収係数の変化をロックイン検出することにより、吸収係

(a) X-ray optics



(b) Du Mond diagram

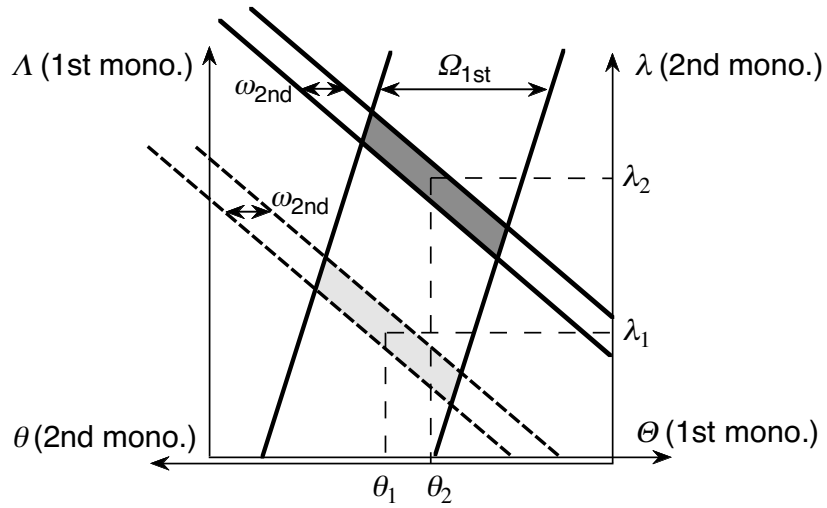
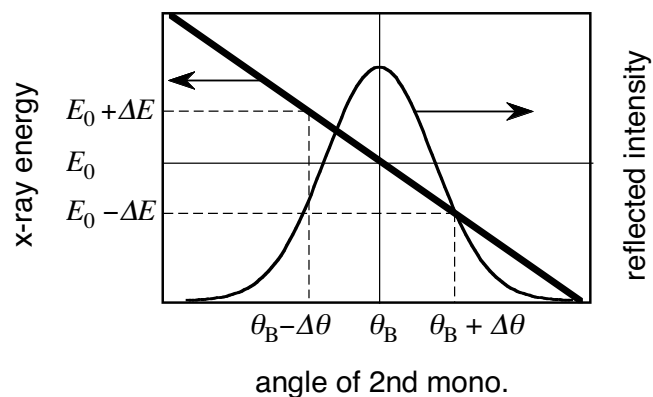


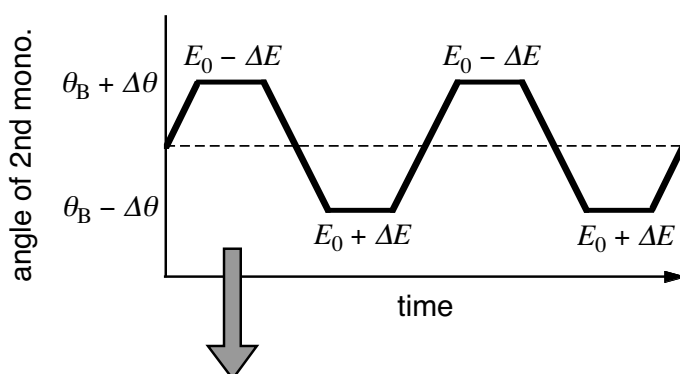
図 2.5: (a) エネルギー変調分光法のための光学系。(b) Du Mond 図形によるエネルギー変調の説明。

数のエネルギー微分 $d\mu/dE$ に比例する変調信号を直接測定することができる。この様子を図 2.6 に示す。

(a) Variation of x-ray energy



(b) Fast switching of x-ray energy



(c) Corresponding modulation of absorption coefficient

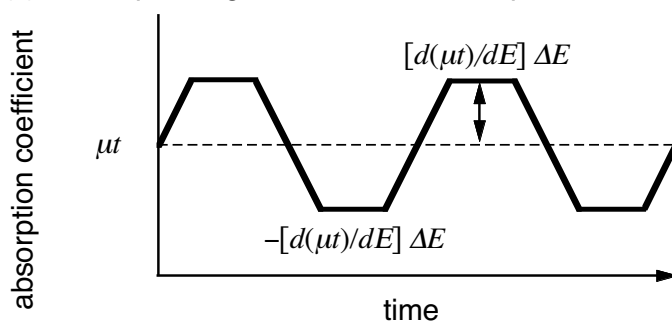


図 2.6: エネルギー変調分光法の原理。(a) 第二モノクロ結晶の角度により、試料に入射する X 線のエネルギーが変化する。(b) 第二モノクロ結晶をブラッグ角 θ_B の近傍で、 $\Delta\theta$ の角度振幅で振動させることにより、X 線エネルギーを $E \pm \Delta E$ の間で変調させる。(c) X 線のエネルギー変調に同期して、試料の吸収係数 μt は $\pm[d(\mu t)/dE]\Delta E$ だけ変化する。

2.5 円偏光ヘリシティと偏光度の定義

2.5.1 左右円偏光の定義

光 (X 線) を平面波とすると、時間 t とともに z 軸の正方向に伝播する X 線の電場ベクトル $\mathbf{E} = (E_x, E_y, E_z)$ は次式で表される。

$$\begin{cases} E_x = E_{x0} \exp[i(kz - \omega t + \phi_x)] \\ E_y = E_{y0} \exp[i(kz - \omega t + \phi_y)] \\ E_z = 0 \end{cases} \quad (2.22)$$

ここに、 E_{x0} と E_{y0} はそれぞれ x 方向、 y 方向の電場成分の振幅である。ここで、 k は X 線の波数であり、真空中の波長 λ を使って $k = 2\pi/\lambda$ と表される。 ω は X 線の角振動数で、 $\omega = 2\pi c/\lambda$ である。 ϕ_x と ϕ_y は、それぞれ E_x と E_y の初期位相である。

E_x と E_y の振幅が等しく ($E_{x0} = E_{y0}$)、位相差が

$$\phi = \phi_x - \phi_y = +\frac{\pi}{2} \text{ または } -\frac{\pi}{2} \quad (2.23)$$

の場合に X 線は円偏光となる。このとき、任意の座標 z において、電場ベクトル \mathbf{E} の先端が時間とともに xy 平面上で円を描くように動く。 $\phi = \pi/2$ のときと $\phi = -\pi/2$ のときでは \mathbf{E} の回転方向は逆になる。本論文では円偏光の向き (ヘリシティ) を次のように定義する。

- 右回り (+) 円偏光: 光源に正対した (z 軸の負の方向を向いた) 観測者から見て、 \mathbf{E} の先端が時間とともに反時計回りに回転する。このとき、 $\phi = -\pi/2$ である。
- 左回り (-) 円偏光: 同じく、 \mathbf{E} の先端が時間とともに時計回りに回転する。このとき、 $\phi = \pi/2$ である。

上の定義での (+)、(-) の符号は、X 線の進行方向を量子化軸の正方向としたときの、光子の運ぶ角運動量の符号に対応する。

2.5.2 Stokes パラメータ

光 (X 線) の偏光状態を表すために、Stokes パラメータ [8] という量を導入する。Stokes パラメータ $S = (S_0, S_1, S_2, S_3)$ は次式で定義される。

$$\begin{aligned} S_0 &= \langle E_x E_x^* \rangle + \langle E_y E_y^* \rangle = I_x + I_y \\ S_1 &= \langle E_x E_x^* \rangle - \langle E_y E_y^* \rangle = I_x - I_y \\ S_2 &= \langle E_x E_y^* \rangle + \langle E_x^* E_y \rangle = 2E_{x0}E_{y0} \cos \phi \\ S_3 &= i(\langle E_x E_y^* \rangle - \langle E_x^* E_y \rangle) = 2E_{x0}E_{y0} \sin \phi \end{aligned} \quad (2.24)$$

ここで、記号 $\langle \rangle$ は時間平均を意味し、 $I_x \equiv \langle E_x E_x^* \rangle$ 、 $I_y \equiv \langle E_y E_y^* \rangle$ はそれぞれ x 、 y 方向の直線偏光成分の強度を表す。Stokes パラメータの間には、

$$S_0^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 \quad (2.25)$$

の関係が成り立つ。

2.5.3 偏光度の定義

X 線がどの程度直線偏光の性質を持っているかを表す量として、直線偏光度 P_L を次のように定義する。

$$P_L = \frac{I_x - I_y}{I_x + I_y} = \frac{S_1}{S_0} \quad (2.26)$$

いま、 x 軸を水平面内にとると、水平直線偏光に対して $P_L = +1$ 、垂直直線偏光に対して $P_L = -1$ である。左右円偏光、あるいは水平面から 45 度傾いた直線偏光では $P_L = 0$ となる。

同じく、円偏光度 P_C を次のように定義する。

$$P_C = \frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-} \quad (2.27)$$

ここに、 I_+ は右回り円偏光の強度、 I_- は左回り円偏光の強度を表す。 P_C は Stokes パラメータを用いて、

$$P_C = -\frac{S_3}{S_0} = -\frac{2E_{x0}E_{y0}}{E_{x0}^2 + E_{y0}^2} \sin \phi \quad (2.28)$$

と書ける。右回り円偏光に対して $P_C = +1$ 、左回り円偏光に対して $P_C = -1$ 、直線偏光では $P_C = 0$ である。それ以外の楕円偏光に対しては、右回りは正、左回りは負の値をとる。

参考文献

- [1] 桜井捷海, 霜田光一: 応用エレクトロニクス (裳華房, 1984) 物理学選書 17, 5 章.
- [2] 栗田 厚: 分光測定 (丸善, 1999) 丸善実験物理学講座, 3-8 章.
- [3] M. Cardona: *Modulation Spectroscopy* (Academic Press, 1969).
- [4] 佐藤勝昭: 光と磁気 (朝倉書店, 1988) 現代人の物理, 5 章.
- [5] K. Hirano, K. Izumi, T. Ishikawa, S. Annaka, and S. Kikuta: Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) L407.
- [6] K. Hirano, T. Ishikawa, S. Koreeda, K. Fuchigami, K. Kanzaki, and S. Kikuta: Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) L1209.
- [7] 菊田惺志: X線回折・散乱技術 上 (東京大学出版会, 1992) 物理工学実験 15, p. 256.
- [8] M. Born and E. Wolf: *Principles of Optics* (Cambridge University Press, 1999) 7th ed.

第3章 円偏光変調法の開発

3.1 はじめに

X線透過型移相子による円偏光ヘリシティの高速切り換えと、ロックインアンプによる位相敏感検出法を組み合わせることにより、X線領域での円偏光変調分光法を開発した。この方法により、従来の磁場反転法や偏光反転法といった静的な測定法よりも、格段に統計精度の高いXMCDスペクトルを短時間で得ることが可能となった[1–3]。本章では、この円偏光変調法の原理、方法、性能、現状で明らかになっている問題点について述べる。円偏光変調分光法を使った応用研究については、次章の4.5節で述べる。

第1章で述べたように、硬X線領域に観測されるXMCDの信号強度は軟X線領域と比較して2桁程度小さく、3d遷移金属のK吸収端におけるXMCDの信号強度は0.1%のオーダーである[4]。このように微弱な信号を所定のビームタイム内で測定し、XMCDスペクトルの微細構造から電子状態や磁性について議論するためには、測定系に非常に高いS/N比と検出感度が要求される。

これまでのXMCD測定は、その多くが磁場反転法と呼ばれる方法により行われてきた[4–17]。この測定法では、ヘリシティが固定された(楕)円偏光を試料に入射し、試料に印加する磁場の方向を入射X線の方向に対して平行と反平行に切り換える。各磁場方向において吸収係数を測定し、それらの差分からXMCDを得ていた。磁場反転法における統計精度は原理的に通常の吸収測定と同等であり、0.1%オーダーの信号を解析に十分なS/N比で測定するためには、それぞれの磁場方向について長い積算時間が必要であった。そのため入射光強度が比較的長い時間スケールで安定であることが要求される。また、外部磁場の反転によって試料の磁化が完全に反転しない場合には系統的な誤差を生じることや、試料の磁化が飽和する過程での測定が行えないという制約がある。さらに、磁場の変更にかかる超伝導マグネットは実質的に利用できず、強磁場下でのXMCD実験は容易ではなかった。

このようなデメリットがあるにもかかわらず磁場反転法が用いられてきたのは、第二世代光源における円偏光ヘリシティ切り換えの制約のためである。透過型X線移相子の開

発 [18] によって円偏光ヘリシティの切り替えが容易になり、その後移相子を用いた XMCD 測定がいくつか行われた。しかし、変調法と組み合わせるまでには至らなかった。平野らは移相子によって生成した円偏光を用いて Pt-Fe 合金の XMCD 測定を行った [19]。しかし、円偏光のヘリシティは固定であり、磁場反転法を用いての測定である。また、Giles らは分散型モノクロメーターと移相子を組み合わせ、ヘリシティ反転による XMCD 測定を行った [20–23]。しかし、彼らは比較的長い時間スケール (数十秒～数十分) でヘリシティの切り換えを行っており、信号処理は従来通りの時間積算によっている。したがって、入射 X 線強度に関して磁場反転法と同程度の安定性が依然として求められる。その結果、XMCD の統計精度は本研究の円偏光変調法よりも低く、彼らの報告している XMCD のデータは信号強度が比較的大きい (% オーダー) のスペクトルに限られていることを強調したい。本研究で開発した円偏光変調法では、 $10^{-4} = 0.01\%$ オーダーの XMCD 信号の測定が十分行えている。

3.2 円偏光変調法の測定系

3.2.1 測定系全体

円偏光変調法による XMCD 測定系を図 3.1 に示す。この測定系には鍵となる二つの要素がある。ひとつは X 線透過型移相子による高速ヘリシティ切り換えである。このために、ダイヤモンド移相子と piezo 圧電素子駆動の振動台 [24] を用いた。もうひとつの要素は位相敏感検出法による XMCD 信号の直接検出であり、吸収係数に相当する電圧信号を得るための対数演算回路とロックインアンプを組み合わせることにより実現した。

光学系

分光器からの単色 X 線はダイヤモンド移相子に入射し、水平面内の直線偏光から円偏光へと変換される。移相子結晶は、piezo 圧電素子により駆動される結晶振動台 (神津精機製) に取り付けられており、結晶振動台は 45 度傾斜した回転軸を持つ $\omega-2\theta$ 回転ステージ (神津精機 RA11-21、図 3.2) 上に載っている。 $\omega-2\theta$ ステージにより移相子結晶の角度を Bragg 角 θ_B に合わせた後に、結晶振動台により結晶を θ_B を中心に周波数 40 Hz で振動させる。振動の振幅 $\Delta\theta$ が円偏光生成に最適となるように、piezo 素子に加える交流電圧の振幅を調節する。このようにして、左右の円偏光を 40 Hz の周波数で切り替えて生成し

ている。結晶振動台の写真を図 3.3 に示す。この結晶振動台の性能について 3.2.2 節で詳しく述べる。

試料と電磁石

移相子によって円偏光に変換された X 線は、電磁石の磁極間に置かれた試料に入射する。試料は X 線と平行な方向の磁場により磁化される。円偏光変調法では磁場方向の反転ではなく円偏光のヘリシティを反転させることによって XMCD を測定する。したがって、一本のスペクトルを測定する間、電磁石の磁場方向は固定したままにする。

信号検出回路

試料への入射 X 線強度 I_0 および透過 X 線強度 I は二台のイオンチェンバーで測定される。これらの検出器からの出力電流信号は、カレントアンプ (KEITHLEY 428) によって電圧信号 $V(I_0)$ と $V(I)$ にそれぞれ変換されたのちに、対数演算回路に入力される。対数演算回路はアナログ演算を行い、吸収係数 $\mu\tau = \ln[V(I_0)/V(I)]$ に比例した電圧信号 $V(\mu\tau)$ を出力する。対数演算回路の詳しい特性については 3.2.3 節で述べる。(2.13) 式に示したように、 $V(\mu\tau)$ の交流成分すなわち振幅は XMCD に比例する。ロックインアンプ (EG&G PARC 5210) を使って偏光変調の周波数に同期した交流電圧成分を測定することにより、XMCD 信号が得られる。一方、 $V(\mu\tau)$ の直流成分すなわち時間平均は通常の吸収係数に相当し、デジタルマルチメーター (KEITHLEY 2000) で測定される。このようにして、XMCD と通常の吸収係数を直接にしかも同時に測定している。ロックインアンプを用いることにより、測定系の Q 値を高くし、偏光変調の周波数の近傍の帯域幅を制限することが容易に行える。そのため、ノイズのパワースペクトルうち大部分の周波数成分を落とすことができ、測定データの S/N 比が格段に向上する。

ロックインアンプの前段に対数変換回路を用いる理由は、 I_0 と I に共通に含まれる入射光の強度変化を除くためである。移相子の角度を回折条件の前後で変化させて円偏光ヘリシティの切り換えを行うと、ボルマン効果により左右円偏光の透過光強度に数%の差が生じる。この強度変化はヘリシティ切り換えの周波数と同期しているため、ロックインアンプで直接に試料透過光強度 I を測定した場合には、XMCD の信号に大きなバックグラウンドが乗ってしまう。そこで、ロックインアンプに入力する前に I_0 と I についてアナログ演算処理を行い、両者に共通に含まれる強度変動を相殺している。この方法により、XMCD のバックグラウンドレベルを 0.01% のオーダーに抑えることができている。

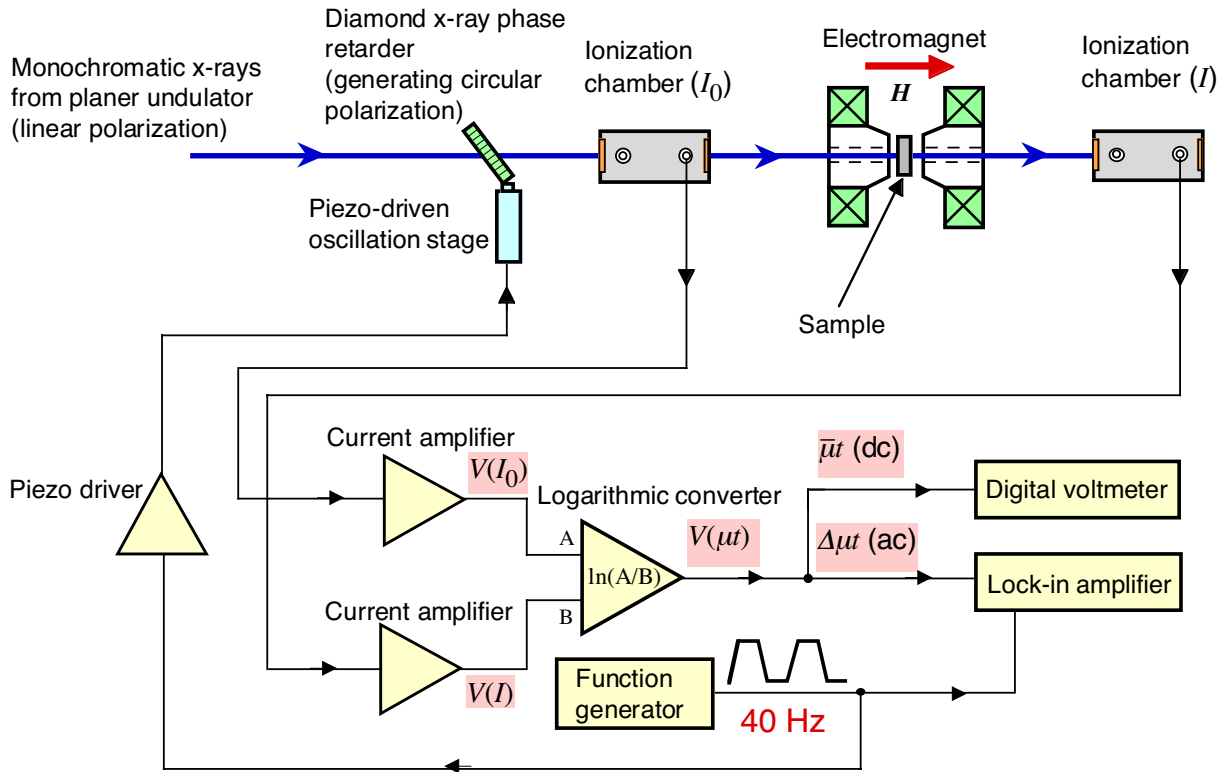


図 3.1: 円偏光変調法による XMCD 測定系。

3.2.2 移相子結晶振動台

機構と piezo 素子

図 3.4 に移相子結晶振動台の模式図を示す。本研究で用いた結晶振動台は、参考文献 [24] に報告されている振動台と同一の機構を採用している。図 3.3、3.4 に示すように、結晶が取り付けられている可動部分と piezo 素子が固定されている部分は板バネにより繋がっている。可動部分を piezo 素子で押すことにより、板バネを支点として結晶の微小角回転を行う。本研究の振動台はオリジナルの振動台と比べ、結晶の角度振幅を大きく取れる設計になっている。支点の板バネから 30 mm 離れた点をストローク 60 μm の piezo 素子で押すことにより、最大振幅 $\pm 1 \text{ mrad} = \pm 206 \text{ 秒}$ での振動が可能である。piezo 素子には Physik Instrumente (PI) 製 P-841.40 を採用した。piezo 素子の仕様を表 3.1 に示す。この素子はストロークが比較的長い割に静電容量が小さく、そのため高速駆動に適している。また、歪みゲージセンサーを備えており閉ループ制御を行っている。

piezo 素子の電源およびサーボコントロールモジュールには、同じく PI 製の E-505.00 と E-509.S1 をそれぞれ用いた。図 3.5 に piezo 素子電源とサーボコントロールモジュール

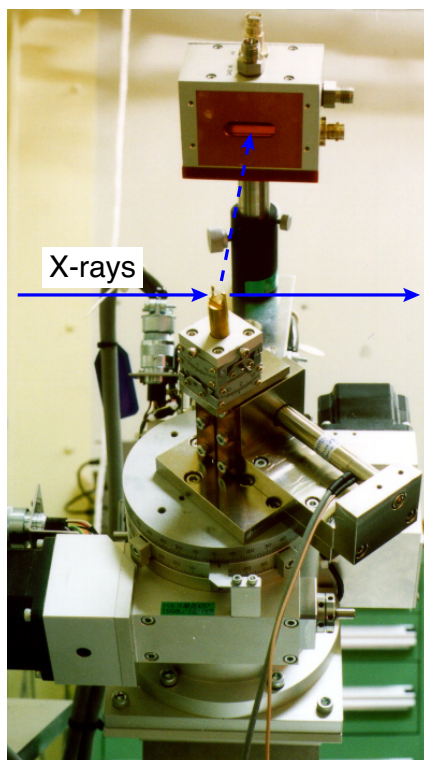


図 3.2: 移相子用ステージ。45 度傾斜した ω -2 θ ステージの上に移相子結晶振動台が取り付けられている。

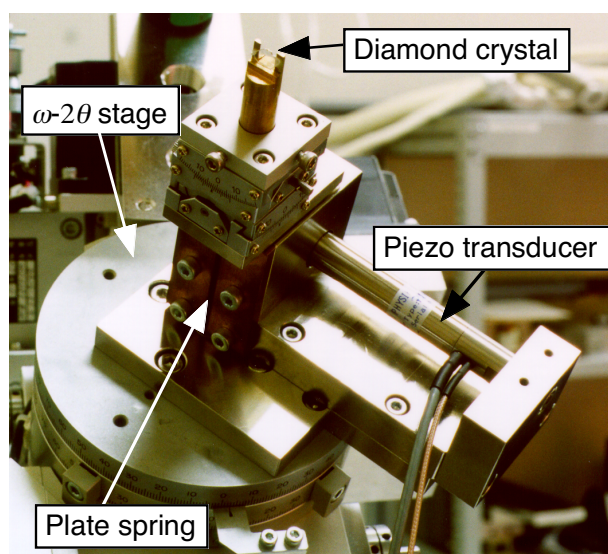


図 3.3: ピエゾ素子を用いた移相子結晶振動台。ピエゾ素子の伸縮により、移相子結晶の微小角の回転を行う。

表 3.1: ピエゾ素子 (Phisik Instrumente 製 P-841.40) の仕様。

伸張量 (0 ~ 100 V)	60 μm
精度	1.2 nm
剛性	25 N/ μm
静電容量	7.2 μF
共鳴周波数 (無負荷時)	8.5 kHz
全長	86 mm

ルの写真を示す。電源には出力電流が尖頭値で 2000 mA、平均で 300 mA とれるタイプを用いた。piezo素子は電源から見るとコンデンサーとして働くため、駆動周波数が高くなるほどインピーダンスは下がり、駆動に必要な電流は周波数に比例して増大する。したがって、piezo素子の高速駆動を行うには電源容量が十分大きいことが必要である。この電源は、 $-2 \sim +12$ V の範囲の制御電圧に対して、 $-20 \sim +120$ V の電圧をpiezo素子へ出力する。サーボコントロールモジュールは PID 制御によりpiezo素子の伸張量を安定化させる。PID 制御パラメーターの調整を行い、円偏光変調法のための高速駆動に最適化した。

特性評価

この結晶振動台の特性評価を、(1) 制御電圧に対する結晶振れ角の線形性、(2) 振動波形、および (3) 周波数特性、について行った。図 3.6 に直流制御電圧と結晶振れ角の関係を示す。この測定には放射光 X 線を用いた。振動台にダイヤモンド (111) 結晶を取り付け、振動台を乗せている ω - 2θ ステージを使って 220 Laue 反射のロッキングカーブを測定した。制御電圧に応じて結晶の角度が変化すると、ロッキングカーブピークが得られるステージの回転角は同じ角度だけ逆方向にずれる。これを利用して、ピークが得られるステージの角度から結晶振れ角を求めた。図 3.6 から、 ± 5 V の範囲で結晶の振れ角は制御電圧によく比例していることが分かる。フィッティングの結果、線形性からのずれは最大 ± 1 秒以内であった。制御電圧と結晶振れ角の間の比例係数として 37.9 秒/V という値が得られた。

つぎに、結晶の振動の様子をレーザー変位計を用いて観測した。図 2.4(a) のような台形波を制御電圧として与えた。台形波の振幅は ± 4 V、デューティー比は 50% である。図 3.7

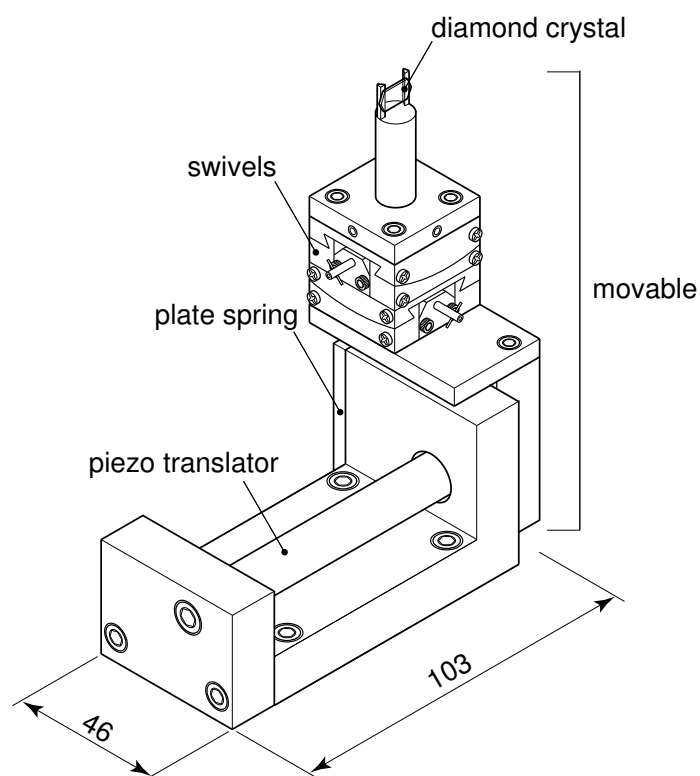


図 3.4: 移相子結晶振動台の模式図。

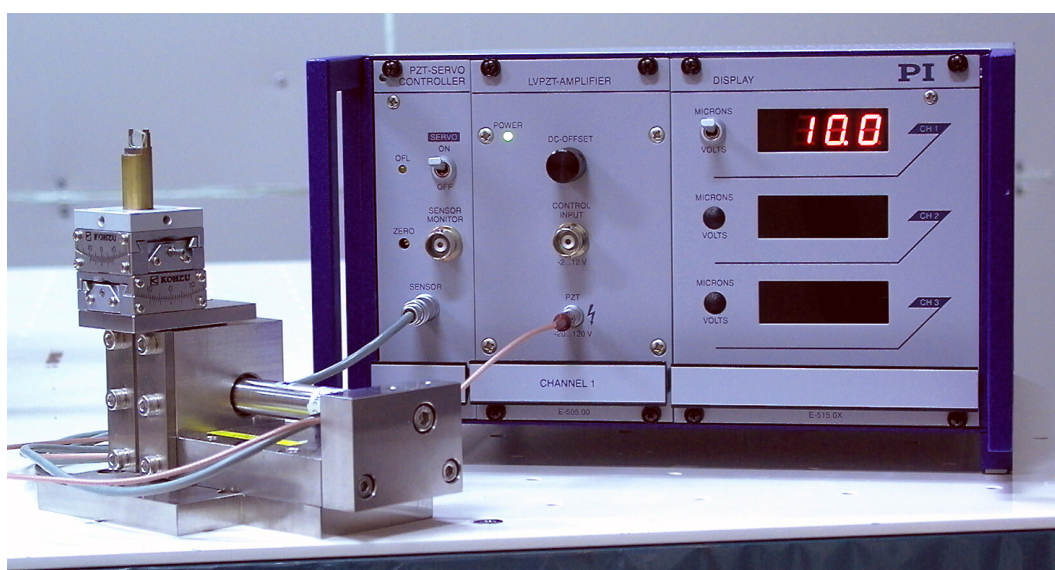


図 3.5: ピエゾ電源 (Phisik Instrumente 製 E-505.00) とサーボコントロールモジュール (同 E-509.S1)。これらの回路が一つのシャーシに組み込まれている。

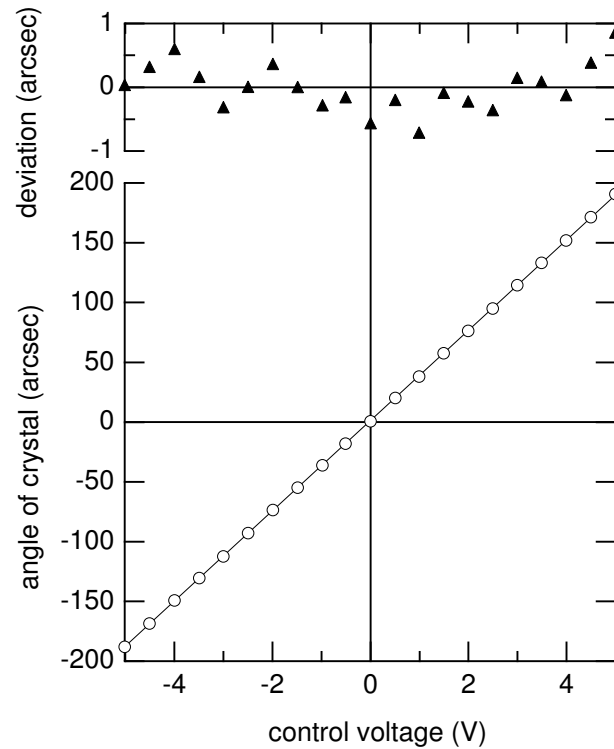


図 3.6: 移相子結晶振動台の線形性。

に様々な周波数での振動波形を示す。縦軸はレーザー変位計からの生の出力電圧であり、その値は結晶の変位量に比例する。10 Hz では制御電圧と振動波形の形はほぼ完全に一致しており、制御電圧に対する位相の遅れは観測されない。30 Hz から 60 Hz では周波数の増加に伴い、振動波形が徐々に丸みを帯びるようになる。しかし、まだ元の台形波の形をとどめており、振幅も一定値を保っている。位相の遅れは周波数とともに増加している。80 Hz 以上では台形波の形はくずれ、正弦波に近い振動波形になっている。周波数の増加とともに振幅が減少している。また、位相も大きく変化しており、250 Hz では制御電圧と振動波形の位相は 180 度逆転している。これらの結果から、振動台が台形波に追従可能なのは 60 Hz 以下の周波数であるといえる。10 から 300 Hz の範囲で測定を行ったが、特定の周波数において機械的な共鳴が起こり、振動波形が乱れる現象は観測されなかった。

同様な測定を正弦波の制御電圧に対して行い、振動台の周波数特性を評価した。正弦波の振幅は同じく ± 4 V ($= 8$ V_{p-p}) である。結果を図 3.8 に示す。1 Hz から 80 Hz まではフラットな特性を示している。100 Hz 以上では徐々に振幅が低下しており、-3 dB のカットオフ周波数は 130 Hz である。200 Hz 以上での振幅の減衰が急峻であるが、これは PID 制御の特性によるものである。

以上の測定結果から次のような結論が得られる。振動台は ± 1 秒以内の角度線形性を有しており、この値は移相子結晶のロッキングカーブ幅や入射 X 線の発散角よりも十分に小さい。周波数特性については、台形波に対して 60 Hz、正弦波に対しては 100 Hz が使用可能な周波数の上限である。

3.2.3 対数演算回路

回路構成

図 3.9(a) に対数演算回路モジュールの写真、図 3.9(b) に前面パネルの模式図を示す。このモジュールは NIM 規格の一幅ケースに組み込まれており、NIM BIN 電源に挿して使用する。 I_0 および I のための二つの入力端子 $V(I_0)$ と $V(I)$ をもち、入力信号の極性を切り替えるためのスイッチをそれぞれに備えている。二つの出力端子のうち、 $\text{LOG}(V(I_0)/V(I)) \times 3$ 端子からは、試料の吸収係数に相当する $3 \log_{10}[V(I_0)/V(I)]$ という電圧出力が得られ、透過モードでの測定に用いられる。もう一方の $V(I)/V(I_0)$ 端子からは I と I_0 の割り算に相当する電圧が出力され、蛍光モードでの測定に用いられる。

対数演算回路の回路図を図 3.10 に示す。回路設計は JASRI 回路室に依頼し、ツジ電子株式会社が製作を行った。対数演算を行う専用の IC、LOG100JP (Burr-Brown 製) が用いられており、高い演算精度と信頼性が得られている。回路を入力端子側から追っていくと、最初にオペアンプ OP07CP をボルテージフォロワーとして用いた入力段 (U3、U5)、つづいて極性切り替え部 (U4、U6)、LOG100JP による対数演算部 (U1)、最後に出力量 (U8) という構成になっている。割り算出力を得るために、対数演算部 (U1) の後にもう一つ LOG100JP (U2) を使い、指数変換を行っている。この演算により \log が外れて割り算出力が得られる。

特性評価

対数演算回路の演算出力特性を図 3.11 に示す。入力電圧 $V(I)$ を固定し、 $V(I_0)$ への入力電圧を変化させながら $\text{LOG}(V(I_0)/V(I)) \times 3$ 端子からの出力電圧をプロットした。横軸は対数目盛である。7つの異なる $V(I)$ に対する測定値はよく直線に乗っている。これらのデータを関数

$$y = a \ln[V(I_0)/V(I)] \quad (3.1)$$

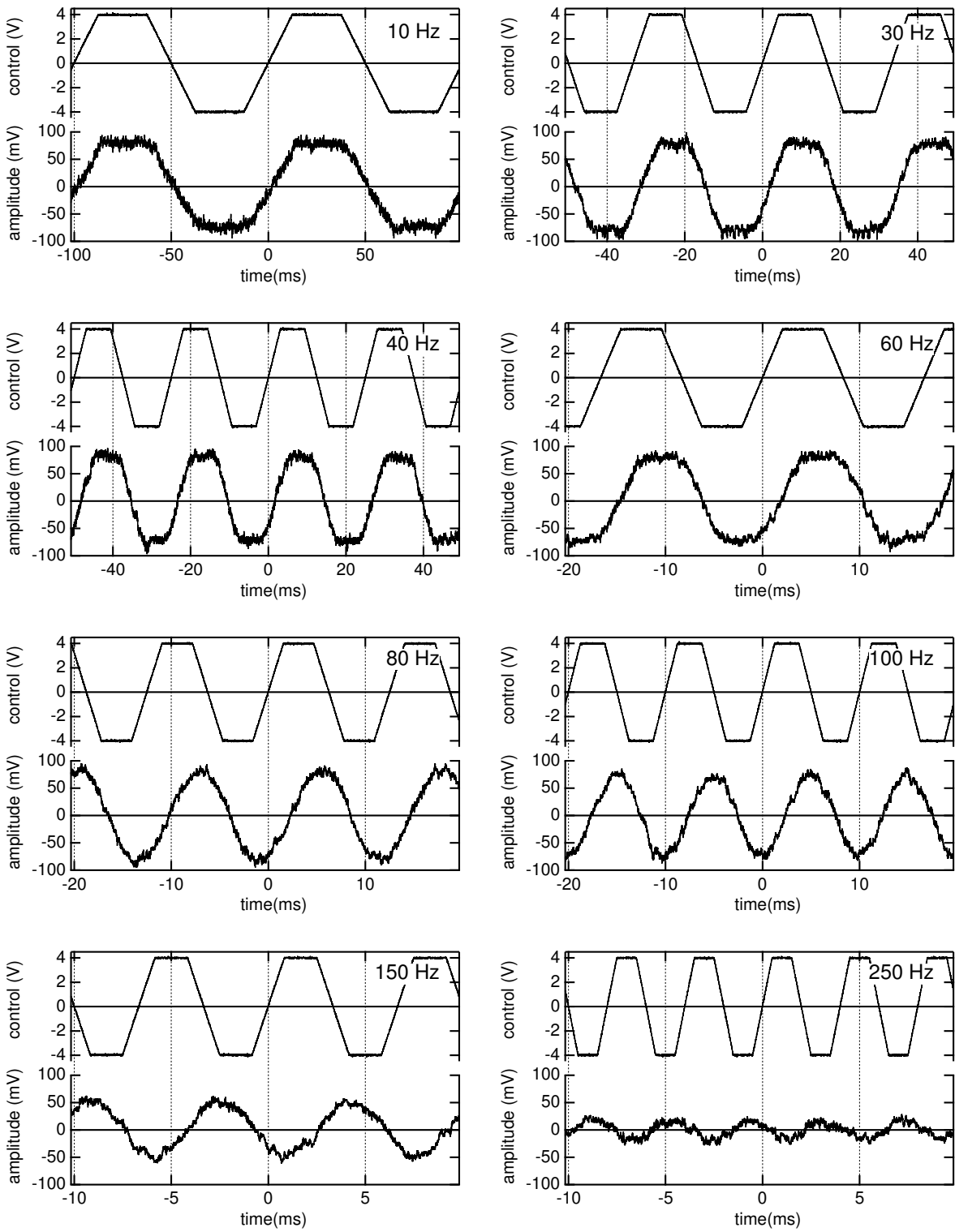


図 3.7: 結晶振動時の角度振幅波形。

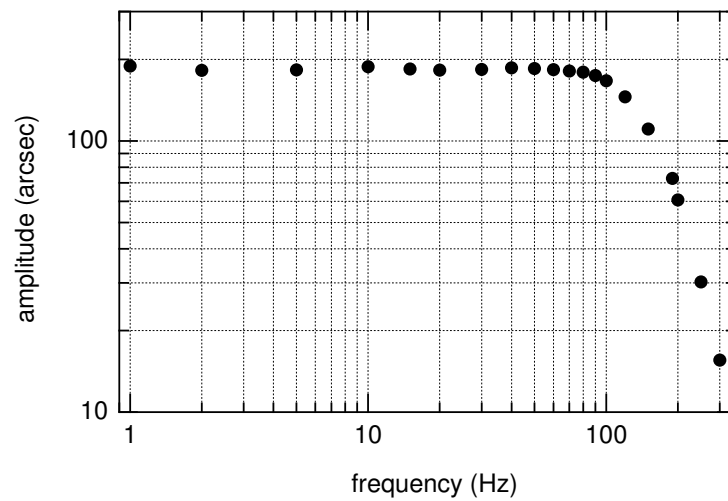


図 3.8: 結晶振動台の周波数特性。

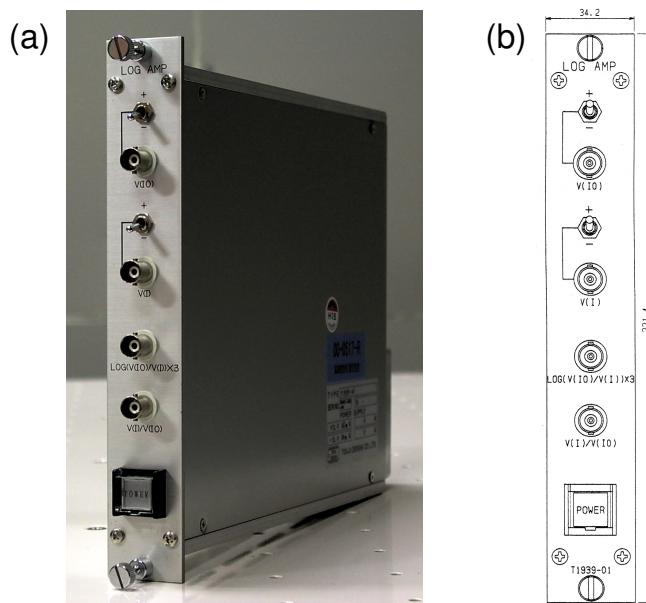


図 3.9: 円偏光変調法に用いる対数演算回路。(a) 写真、(b) 前面パネルの模式図。NIM 規格の一幅ケースに組み込まれている。

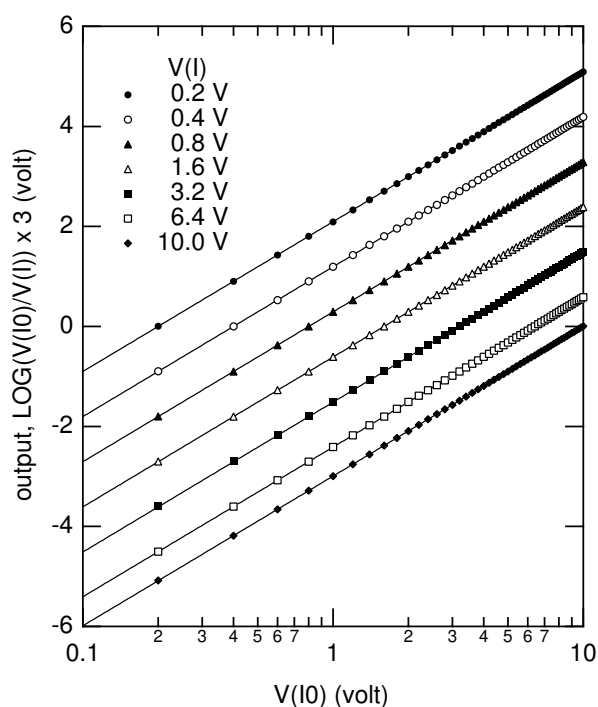


図 3.11: 対数演算回路の演算出力特性。

によりフィッティングした。こうして得られた係数 a の値を表 3.2 に示す。7つの係数 a の平均として、 $\bar{a} = 1.3009 \pm 0.0008$ という値が得られた。複号の後の数字は標準偏差であり、 $\pm 0.06\%$ の誤差に相当する。ここで得られた誤差の値は回路の演算精度や線形性の指標となる。したがって、この対数演算回路を精密な XMCD 測定に用いた場合には、 10^{-4} オーダーの系統的なバックグラウンドが測定値に乘る可能性がある。また、理想的には、係数 a の値は $3/\ln 10 = 1.3029$ となるはずである。実測値と理想値との差は 0.15% であった。

変調測定に用いるためには、対数演算回路の交流特性は重要である。演算出力の周波数依存性を 1 Hz から 100 kHz の範囲で評価した。 $V(I0)$ には振幅 $2 V_{p-p}$ の正弦波を、 $V(I)$ には 1 V の直流電圧を入力し、対数演算回路の $\text{LOG}((V(I0)/V(I)) \times 3$ 端子からの出力電圧をロックインアンプを用いて測定した。測定結果を図 3.12 に黒丸で示す。 1 Hz から 1 kHz まではフラットな特性を示している。それ以上の周波数では出力振幅の減少がみられた。実線は -6 dB/oct の減衰曲線によるフィッティングであり、 2 kHz から 50 kHz の測定値をよく再現している。 -3 dB のカットオフ周波数は 6.73 kHz であった。対数演算回路は、数 10 Hz での円偏光変調分光に十分使用できる周波数特性を持つことがわかった。

表 3.2: 対数演算回路の演算出力特性。

$V(I)$	a
0.2	1.3007 ± 0.0001
0.4	1.3009 ± 0.0001
0.8	1.3014 ± 0.0001
1.6	1.3017 ± 0.0002
3.2	1.3018 ± 0.0006
6.4	1.2999 ± 0.0003
10.0	1.2999 ± 0.0002
平均	1.3009 ± 0.0008

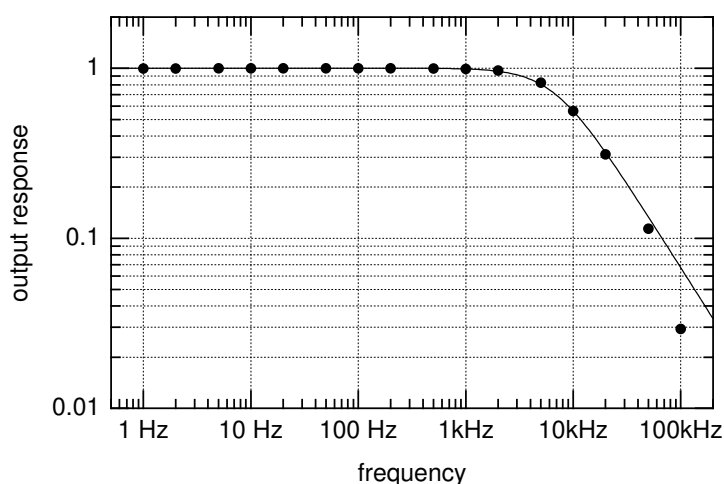


図 3.12: 対数演算回路の演算出力の周波数特性。

3.3 円偏光変調法の性能

3.3.1 円偏光変調法による XMCD スペクトル—静的な測定法との比較

円偏光変調法の性能評価のために、鉄の標準試料について Fe K 吸収端での XMCD 測定を行った。用いた試料は厚さ $5\ \mu\text{m}$ の純 Fe 箔である。実験は SPring-8 BL39XU で行った。円偏光変調法と、ロックインアンプを使わない円偏光反転法とで測定結果を比較した。同一の光源、同一のビームライン光学系、同一の試料について、測定法による XMCD スペ

クトルの違いを検証した。

円偏光変調法で測定した XMCD スペクトルを、図 3.13(a) に黒丸で示す。図 3.13(b) には同試料の吸収スペクトルを示す。Fe K 吸収端の近傍 60 eV のエネルギー範囲において、1 eV のエネルギーステップで測定を行った。変調周波数は 40 Hz である。ロックインアンプのローパスフィルターの時定数は 1 秒、ロールオフは 12 dB/oct であった。表 2.1 より、等価雑音帯域幅は $f_N = 0.125$ Hz、測定系の Q は 320 と見積もることができる。ひとつの測定点につき 3 秒間の積算を行った。その間、ロックインアンプが 17 ms のサンプリング時間で取得するデータを 200 ms 間隔で PC に読み出し続けた。一本のスペクトルを得るために要する時間は約 10 分である。この測定時間の中には挿入光源やモノクロメーターの駆動時間、ロックインアンプの出力が安定するまでの待ち時間も含まれている。なお、図に示した XMCD スペクトルは正負の磁場方向に対する二回の測定の平均であり (3.3.3 節参照)、合計の測定時間はおよそ 20 分である。ロックインアンプが出力する生データから XMCD の値を求める際には、対数演算回路により信号に掛かる係数および円偏光ヘリシティ切り替えのデューティ比を考慮した。円偏光度に対する補正は行っていない。

この円偏光変調法による XMCD スペクトルは、報告されているスペクトル [5] と良く一致している。また、図 3.13(a) に白丸で示した偏光反転法の結果とも、ノイズ成分を除き完全に一致している。全測定範囲にわたって非常に S/N 比の高いスペクトルが得られている。特に、吸収端より高エネルギーの領域での微細構造が高い S/N 比で観測されていることに注目したい。吸収端よりも高エネルギーでは試料の透過光強度が減少するため、従来の静的な測定法では高精度な XMCD スペクトルを得ることが容易ではなかった。円偏光変調法のこのような特長は、吸収端から数 10 eV 高エネルギー側に観測される多電子励起 [17] を起源とする XMCD の研究や、磁気 EXAFS の研究に特に役立つことが期待される。

図 3.13(c) には、吸収端より低エネルギー側のプレッジ領域のスペクトルを拡大して示す。プレッジ領域には XMCD の構造は本来観測されないため、ここでのデータのばらつきから測定の統計精度を見積もることができる。XMCD の測定値のばらつきは吸収スペクトルのエッジジャンプに対して 0.01% 以下であり、測定の統計精度もそれと同程度であると考えてよい。円偏光変調法を用いることにより、一点わずか 6 秒 (= 3 秒 \times 2) の測定時間で 10^{-5} 乗台の統計精度が得られた。

静的な測定法との比較のため、偏光反転法による XMCD スペクトルを図 3.13 (a) に白丸で示す。偏光反転法による測定では、移相子を使って左右の円偏光を 2 秒ずつ交互に切り替え、偏光を固定した状態での入射光および透過光強度を従来のカウンティング法によ

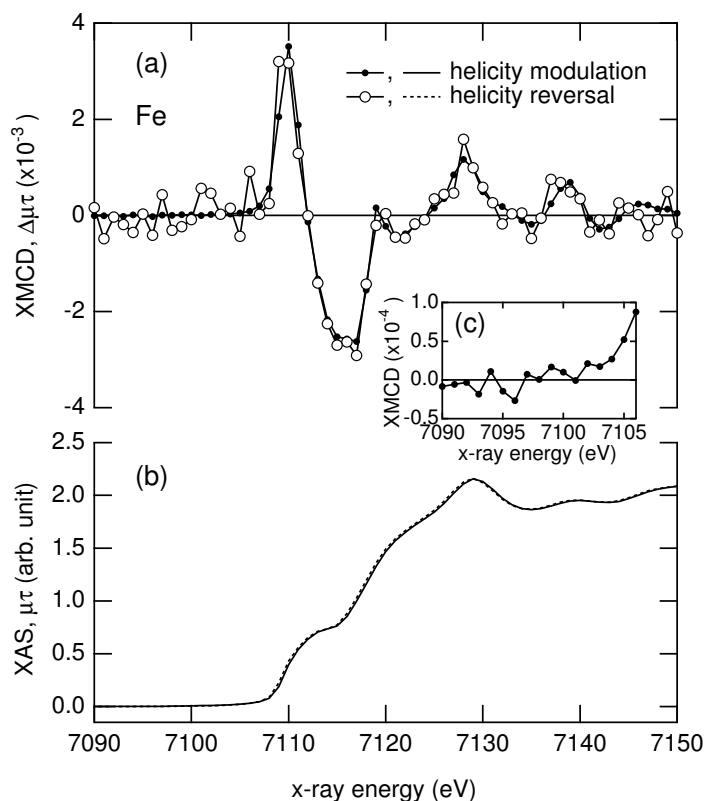


図 3.13: (a) 円偏光変調法と円偏光反転法により得られた XMCD スペクトルの比較。純 Fe 箔試料について、Fe K 吸収端での測定結果。(b) 同試料の XAS スペクトル。(c) プレエッジ領域での XMCD スペクトルの拡大図。

り測定した。用いた測定系は、電流アンプ (KEITHLEY 428) (円偏光変調法に使ったものと同じ)、V/F コンバータ (SEIKO EG&G DS-VFC2)、タイマー/カウンタ (ORTEC 974) から成り、XAFS 測定や磁場反転法による XMCD 測定に広く使われているものと同様な構成である。ひとつの測定点における積分時間は 16 秒であり、これは円偏光変調法による測定よりも二倍以上長い。しかし、得られたスペクトルを比較すると、明らかに円偏光変調法の方が高い S/N 比が得られている。この結果から、円偏光変調法の統計精度は同一の光学系を用いた円偏光反転法よりも一桁以上高いといえる。

3.3.2 第二世代放射光施設との比較

前節では円偏光変調法を用いることにより、静的な測定法と比べて格段に統計精度の高い XMCD データが短い測定時間で得られることを示した。本節では、円偏光変調法と第

二世代放射光源での磁場反転法との比較を行う。SPring-8のような第三世代放射光源に対して透過型X線移相子を用い、さらに円偏光変調法を導入することにより、XMCD測定がどのように進歩したかについて述べる。

図 3.14 に示すのは、SPring-8 BL39XU ビームラインで円偏光変調法により測定した XMCD スペクトル [2] と、第二世代放射光施設である独立行政法人物質材料研究所 Photon Factory (PF) の BL-28B ビームライン [13] で磁場反転法により測定された XMCD スペクトル [15] との比較である。用いた試料はともに CoFe_2O_4 粉末であり、Fe K 吸収端での結果である。測定に要した時間は、円偏光変調法が 1 時間、磁場反転法はおよそ 10 時間であった。両者のスペクトルはよく一致し、円偏光変調法は正しいスペクトルを与えることが、ここでも確認された。測定時間が 1/10 であるにもかかわらず、スペクトルの S/N 比は円偏光変調法の方がおよそ 2 倍高い。強調したいのは、これら二本のスペクトルを測定した時の試料位置での光子数がほぼ同じだったということである。BL39XU でのスペクトルは 1998 年の 5 月に測定されたものであり、SPring-8 蓄積リングの蓄積電流は設計値の 1/5 の 20 mA であった。またアンジュレーター光の取り込み角は水平、垂直とも $10\ \mu\text{rad}$ であった。一方、PF は 300 mA 運転であり、BL-28B はマルチポールウィグラーからの X 線を水平方向 4 mrad、垂直方向 0.2 mrad 取り込み、ミラーで試料位置に集光している。その結果、試料位置でのフラックスは両ビームラインで大差ない。したがって、XMCD の精度の違いは円偏光変調法と磁場反転法の違いによるものであるといえる。

また、XMCD の絶対値は円偏光変調法の方が大きかった。これは二つのビームラインで得られる円偏光度の違いによるものであると考えられる。BL-28B は光源にマルチポールウィグラーを用いており、光源の元々の円偏光度は 80% 程度である。しかし、Si 220 モノクロメーターによって円偏光度が低下する。その結果、試料に入射する単色 X 線の円偏光度は 40% 程度でしかない [25]。一方で BL39XU では直線アンジュレーターと移相子の組み合わせにより円偏光を生成しているので、モノクロメーターによる偏光解消効果の影響はない。そのため試料位置では 90% 以上の円偏光度が得られる。

相対エネルギー 0 eV 付近に見られる XMCD の分散型構造に注目する。この構造と高エネルギー側のほかの構造との振幅を比較すると、BL39XU のスペクトルでは BL-28B のスペクトルよりもより振幅の差が大きい。この違いは変調法によるものではなく、ビームラインの光学系、特にモノクロメーターの反射面の違いによるエネルギー分解能の差によって生じたと考えられる。

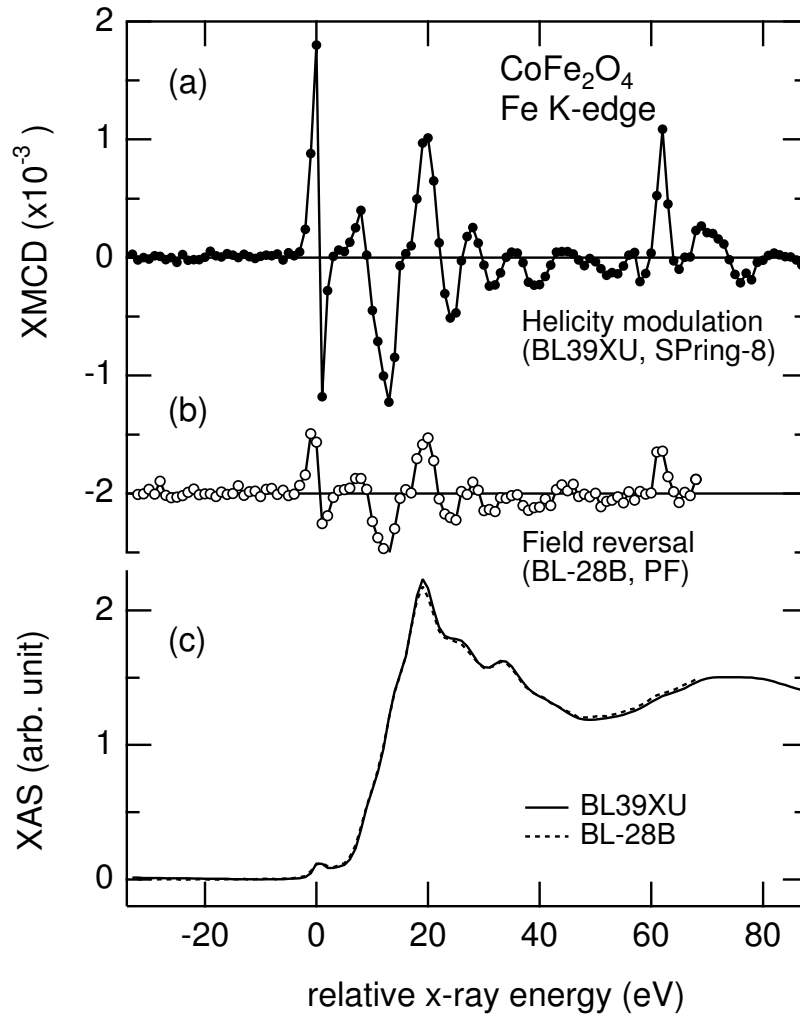


図 3.14: CoFe_2O_4 粉末試料の Fe K 吸収端での XMCD スペクトルにおける、測定法とビームラインによる違い。(a) SPring-8 BL39XU ビームラインにおいて偏光反転法により得られた XMCD スペクトル。(b) KEK PF BL-28B ビームラインにおいて磁場反転法により得られたスペクトル。(c) 両ビームラインで得られた XAS スペクトル。

3.3.3 問題点

このように、円偏光変調法は高精度かつ短時間での XMCD 測定というメリットを提供する。しかし、スペクトルに系統的なバックグラウンドが乗ることがあるという問題点が明らかになっている。

図 3.15 に示すのは、イットリウム鉄ガーネット: $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 試料のスペクトルである。円偏光変調法で測定した XMCD スペクトルを図の上半分に、XANES スペクトルを下半分に示す。二本の XMCD スペクトルは、X 線の進行方向に対して外部磁場がそれぞれ反平行 ($\Delta\mu_{\uparrow\tau}$) と平行 ($\Delta\mu_{\downarrow\tau}$) の場合の結果である。磁場方向を反転することにより、XMCD スペクトルの符号も反転している。このことから、得られたスペクトルが確かに試料の磁化を反映した磁氣的な信号であることがわかる。

しかし、これらのスペクトルを詳細に調べると、外部磁場に対して完全には対称ではないことがわかった。両スペクトルには X 線のエネルギーに依存する系統的なバックグラウンドが乗っており、このバックグラウンド成分の符号は磁場を反転しても変化しない。この‘非磁氣的’なバックグラウンドを抽出するために、二本の XMCD スペクトルの平均 $(\Delta\mu_{\uparrow\tau} + \Delta\mu_{\downarrow\tau})/2$ を求めた。図 3.16 にスペクトルの平均を示す。バックグラウンドの大きさはおよそ 1×10^{-4} であり、XMCD 測定の統計精度よりもやや大きい。微弱な XMCD 信号の測定には、このバックグラウンドが問題となる可能性がある。図 3.16 に実線で示したのは XANES スペクトルの X 線エネルギーについての数値微分、 $d(\mu\tau)/dE$ である。‘非磁氣的’なバックグラウンドのエネルギー依存性は、 $d(\mu\tau)/dE$ スペクトルに非常によく似ている。特に、7.106、7.1135 および 7.121 keV の分散型構造について明確な対応が見られる。両者を相似形と見なせば、バックグラウンドの大きさは、 $d(\mu\tau)/dE$ スペクトルの 10^{-3} 倍である。左右の円偏光に対して X 線エネルギーがわずかに異なるためにこのバックグラウンドが生じることが、ひとつの可能性として考えられる。つまり、移相子の Bragg 角の高角側と低角側で透過光に含まれる X 線のエネルギー分布が異なることが原因だと推察する。このとき、バックグラウンド $\delta(\mu\tau)$ は次のように与えられる。

$$\delta(\mu\tau) = \frac{d(\mu\tau)}{dE} \delta E \quad (3.2)$$

ここに、 δE は左右の円偏光間の X 線エネルギーの差である。上述の XANES の微分スペクトルとの大きさの比から、 $\delta E \approx 1 \text{ meV}$ と見積もることができる。

このバックグラウンドを取り除き、純粋な XMCD のスペクトルを得るためには、いくつかの方法が考えられる。(1) X 線の進行方向と平行および反平行の磁場に対してスペクトルを測定し、それらの差 $(\Delta\mu_{\uparrow\tau} - \Delta\mu_{\downarrow\tau})/2$ をもって XMCD スペクトルとする。この方法

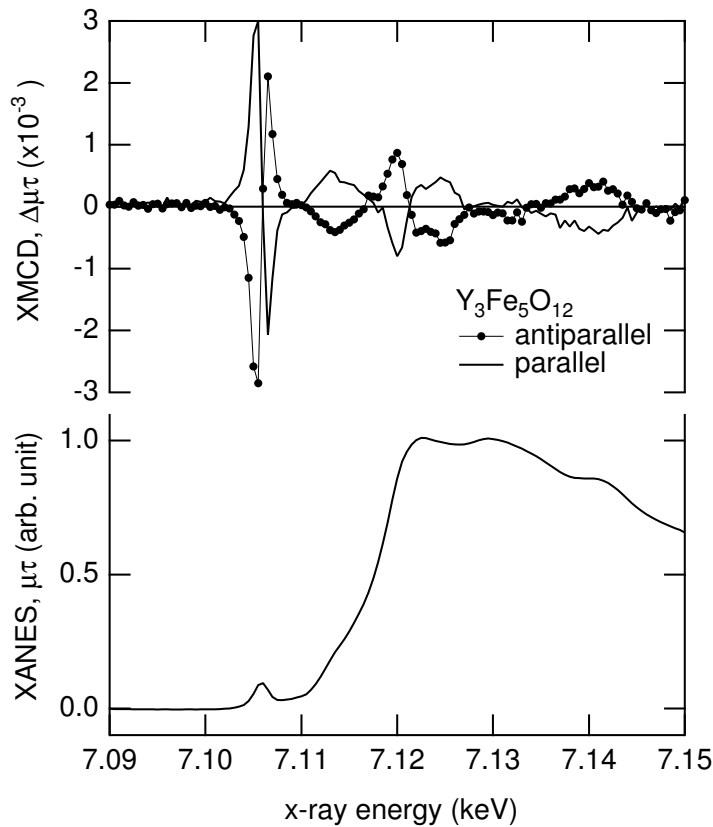


図 3.15: $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ の Fe K 吸収端における XMCD スペクトル (上図)。黒丸は磁場と X 線の進行方向が反平行の場合のスペクトル、実線は磁場と X 線が平行の場合のスペクトル。XANES スペクトルも一緒に示す (下図)。

は最も簡便であり、XMCD 実験では実際によく用いられている。試料の磁化が完全に飽和していない場合や、ヒステリシスを持つ試料に対しては、(1)の方法は適さないことがある。このような場合には、(2) 移相子を $2\bar{2}0$ 反射と $\bar{2}20$ 反射のように逆の反射面を用いた XMCD 測定を行い、それらの差を取ればよい。逆の反射面を用いれば、オフセット角の符号と得られる円偏光のヘリシティの関係が逆になる。すなわち、 $2\bar{2}0$ 反射に対しては $\Delta\theta$ ($-\Delta\theta$) のオフセット角に対して右回り (左回り) 円偏光が得られるのに対し、 $\bar{2}20$ 反射では $\Delta\theta$ ($-\Delta\theta$) のオフセット角で左回り (右回り) 円偏光が得られる。(3) 移相子を複数枚組み合わせ、二象限移相子 [26]、あるいは四象限移相子 [27] を用いる。この方法では原理的に‘非磁氣的’バックグラウンドの無い XMCD スペクトルが得られるはずである¹。

¹その上、これらの複数枚移相子による光学系では、左右円偏光に対する透過 X 線強度の差を無くすことが原理的に可能である。

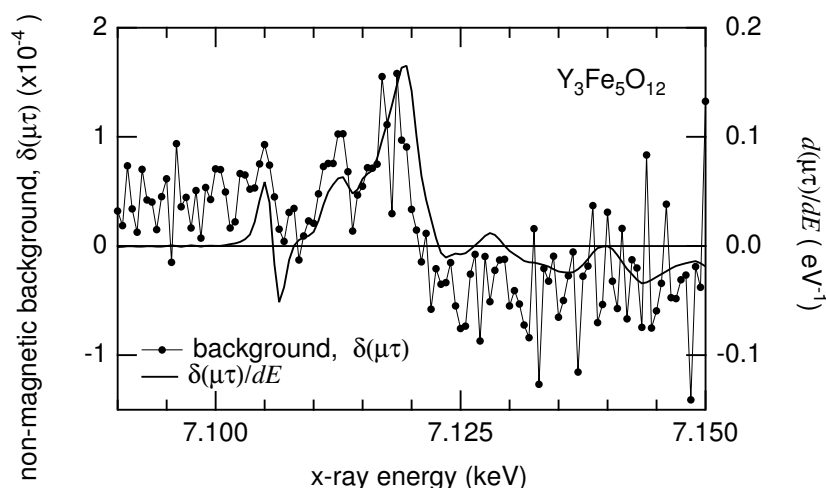


図 3.16: $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ の Fe K 吸収端での XMCD スペクトルに重畳する‘非磁性的’なバックグラウンド、 $\delta(\mu\tau)$ (黒丸)。XANES スペクトルのエネルギー微分、 $d(\mu\tau)/dE$ (実線) とよく似た形状をしている。

3.4 まとめ

透過型 X 線移相子による偏光状態の高速切り替えと、ロックインアンプによる位相敏感検出法を組み合わせることにより、硬 X 線領域での円偏光変調分光法を開発した。この手法により、XMCD 測定のス/N 比および検出感度を格段に向上させることに成功した。 10^{-4} 台の XMCD 信号の検出が十分可能であり、同一の光源に対して静的な測定法を用いた場合と比べて一桁以上高い S/N 比が得られることを示した。また、第二世代放射光施設で用いられている磁場反転法と比べ、測定時間を 1/10 に短縮した。4.5 節で述べるように、この円偏光変調法の高精度性を活かした応用研究がすでに数多く行われている。さらに、円偏光変調法を使うことにより、外部磁場を XMCD 測定の測定パラメータとして利用できるため、超伝導マグネットによる強磁場下での XMCD 測定や元素選択的磁化測定といったユニークな実験手法が実現した。

参考文献

- [1] M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, A. Urata, H. Maruyama, S. Goto, and T. Ishikawa: Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) L1488.
- [2] M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, A. Urata, H. Maruyama, S. Goto, and

- T. Ishikawa: J. Synchrotron Rad. **6** (1999) 190.
- [3] M. Suzuki, N. Kawamura, and T. Ishikawa: *Proc. SPIE*: Vol. 4145 (2000) p. 140.
- [4] G. Schütz and D. Ahlers: *Spin-Orbit Influenced Spectroscopies of Magnetic Solids, Lecture Notes in Physics* (Springer, 1996) Vol. 466.
- [5] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm, and G. Materlik: Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 737.
- [6] C. T. Chen, F. Sette, Y. Ma, and S. Modesti: Phys. Rev. B **42** (1990) 7262.
- [7] T. Koide, T. Shidara, H. Fukutani, K. Yamaguchi, A. Fujimori, and S. Kimura: Phys. Rev. B **44** (1991) 4697.
- [8] H. Kawata, T. Miyahara, S. Yamamoto, T. Shioya, H. Kitamura, S. Sato, S. Asaoka, N. Kanaya, A. Iida, A. Mikuni, M. Sato, T. Iwazumi, Y. Kitajima, and M. Ando: Rev. Sci. Instrum. **60** (1989) 1885.
- [9] K. Kobayashi, H. Maruyama, H. Maeda, and H. Yamazaki: Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. **32-2** (1992) 311.
- [10] H. Yamazaki, H. Maruyama, K. Kobayashi, and K. Shimomi: Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. **32-2** (1992) 317.
- [11] H. Maruyama, F. Matsuoka, K. Kobayashi, and H. Yamazaki: Physica B **208&209** (1995) 787.
- [12] H. Maruyama, F. Matsuoka, K. Kobayashi, and H. Yamazaki: J. Mag. Mag. Mater. **140–144** (1995) 43.
- [13] T. Iwazumi, A. Koyama, and Y. Sakurai: Rev. Sci. Instrum. **66** (1995) 1691.
- [14] J. Chaboy, H. Maruyama, L. M. García, J. Bartolomé, K. Kobayashi, N. Kawamura, A. Marcelli, and L. Bozakov: Phys. Rev. B **54** (1996) R15637.
- [15] N. Kawamura, H. Maruyama, K. Kobayashi, I. Inoue, and H. Yamazaki: J. Phys. IV France **7 C1** (1997) 269.

- [16] J. Chaboy, L. M. García, F. Bartolomé, H. Maruyama, A. Marcelli, and L. Bozukov: *Phys. Rev. B* **57** (1998) 13386.
- [17] N. Kawamura, H. Maruyama, K. Kobayashi, S. Uemura, A. Urata, and H. Yamazaki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **68** (1999) 923.
- [18] K. Hirano, K. Izumi, T. Ishikawa, S. Annaka, and S. Kikuta: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) L407.
- [19] K. Hirano and H. Maruyama: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) L1272.
- [20] C. Giles, C. Malgrange, F. d. B. J. Goulon, C. Vettier, A. Fontaine, E. Dartyge, and S. Pizzini: *Nucl. Instrum. Meth. A* **349** (1994) 622.
- [21] C. Giles, C. Malgrange, J. Goulon, F. de Bergevin, C. Vettier, A. Fontaine, E. Dartyge, S. Pizzini, F. Baudelet, and A. Freund: *Rev. Sci. Instrum.* **66** (1995) 1549.
- [22] C. Giles, C. Malgrange, F. de Bergevin, J. Goulon, F. Baudelet, A. Fontaine, C. Vettier, and A. Freund: *Nucl. Instrum. Meth. A* **361** (1995) 354.
- [23] C. Giles, C. Malgrange, J. Goulon, F. de Bergevin, C. Vettier, A. Fontanine, E. Dartyge, S. Pizzini, F. Baudelet, and A. Freund: *Physica B* **208&209** (1995) 784.
- [24] K. Hirano, T. Ishikawa, S. Koreeda, K. Fuchigami, K. Kanzaki, and S. Kikuta: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) L1209.
- [25] K. Hirano, T. Ishikawa, and S. Kikuta: *Rev. Sci. Instrum.* **66** (1995) 1604.
- [26] K. Okitsu, Y. Ueji, K. Sato, and Y. Amemiya: *J. Synchrotron Rad.* **8** (2001) 33.
- [27] K. Okitsu, Y. Ueji, K. Sato, and Y. Amemiya: *Acta Cryst.* **A58** (2002) 146.

第4章 SPring-8 BL39XUでの円偏光変調法の応用

4.1 はじめに

本章では第三世代放射光施設 SPring-8 のビームライン BL39XU と、そこでの X 線移相子および円偏光変調法の利用について述べる。BL39XU ビームラインではアンジュレーター光源からの直線偏光に対して X 線透過型移相子を用いることにより、様々な偏光状態の X 線を使った実験を行うことができる。筆者は SPring-8 の立ち上げ期に BL39XU の輸送チャンネルおよび実験ステーションの建設を行った。つづいてダイヤモンド移相子の導入と周辺装置の整備を行い、本ビームラインで円偏光変調法を開発した。その後、移相子の高速角度チューニングの手法を開発した。この手法により、実際の偏光変調 XMCD 実験を高い信頼性で行う技術を確立した。さらに、高度に自動化された XMCD 測定系の構築を行った。本章の最後に円偏光変調法を使った応用研究を紹介し、今後の展望について述べる。

4.2 SPring-8 BL39XU ビームライン

ビームラインの概要

SPring-8 BL39XU [1-3] は真空封止型アンジュレーターを光源とする硬 X 線ビームラインである。1997 年 10 月から共同利用実験に提供され、主に磁気散乱・吸収実験、微小領域や微量元素の化学状態分析、および臨床医学試料等の分析に利用されている。2002 年 10 月に蛍光 X 線分析のための装置が BL37XU へと移設され、BL39XU の主な利用は磁性研究へと一本化された。本ビームラインの特長は、(1) 分光器下流に設置された全反射鏡により高調波成分の少ない単色 X 線が得られ、(2) X 線透過型移相子により偏光状態の制御が行えることである。SPring-8 においては、移相子を常設し共同利用実験に供している唯一のビームラインである (2003 年 8 月現在)。

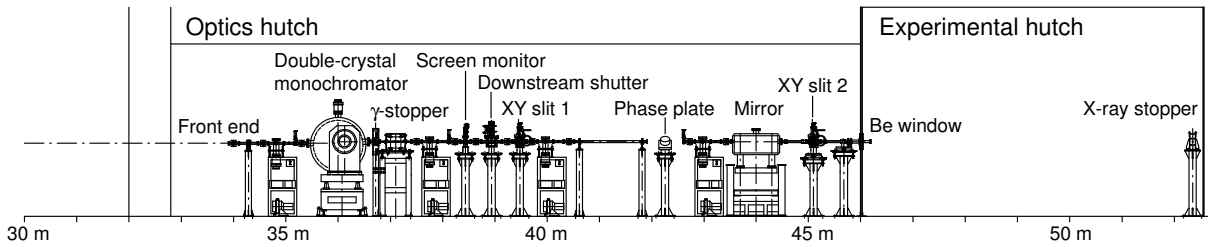


図 4.1: SPring-8 BL39XU ビームライン。

挿入光源および光学系

ビームラインの模式図を図 4.1 に示す。挿入光源は SPring-8 標準の真空封止型平面アンジュレーター [4] (周期長 32 mm、周期数 140) である。水平面内に直線偏光した X 線が発生する。光源から 29 m の位置のフロントエンド部に最大開口 1×1 mm の XY スリットが設置されている。光源から 36 m の位置には SPring-8 標準の Si 111 回転傾斜型二結晶分光器 [5] が設置されている。第一結晶はピンポスト水路加工された直接水冷型 [6, 7] であり、第二結晶は完全結晶を間接水冷で用いている。分光器の下流、光源から 42 m の位置にダイヤモンド移相子が設置されている。光源から 44 m の位置に平面ミラーが設置され、高調波の除去を行っている。ミラーの上流および下流にはそれぞれ XY スリットがあり、ビームの整形やミラーを透過した高調波成分の除去に利用される。光源から 46 m の位置にあるベリリウム窓を通して単色 X 線が実験ハッチ内に取り出される。

実験ハッチ内で得られる X 線の性質を表 4.1 に示す。利用可能な X 線のエネルギーは 4.9 ~ 37 keV である。二結晶分光器の反射面は Si(111) 面であり、4.5 ~ 37 keV の単色 X 線を選択できる。一方、アンジュレーターギャップの可動範囲は 8.6 ~ 50 mm であり、対応する基本波のエネルギーは 4.9 ~ 18.6 keV である。15 keV 以上の高エネルギー領域は三次高調波を使うことによってカバーしている。

アンジュレーターギャップとモノクロメーターの連係制御を行っており、どのエネルギーにおいてもアンジュレータースペクトルの最大強度を利用することができる。ギャップ値とアンジュレーターのピークエネルギーの関係を測定したテーブルを以下のような関数を用いてフィットし、目的の X 線のエネルギーを与えるギャップ値を得ている。

$$G = \alpha \ln\left(\frac{\beta}{E} - 1\right) + \gamma \quad (4.1)$$

ここで G はアンジュレーターのギャップ値 (mm)、 E は X 線のエネルギー (keV)、 α 、 β 、 γ はそれぞれフィッティングパラメーターである。(4.1) 式では平面型アンジュレーターの

表 4.1: BL39XU で得られる X 線。

エネルギー範囲	4.9 ~ 37 keV
エネルギー分解能 ($\Delta E/E$)	$\sim 2 \times 10^{-4}$ *
光子フラックス	1×10^{13} ph/s (100 mA)*
ビームサイズ (FWHM)	0.5 (V) \times 1.3 (H) mm ² *
高次光成分	$< 1 \times 10^{-4}$
直線偏光度	$> 99.9\%$

* フロントエンド XY スリット開口 0.5×0.5 mm²、X 線エネルギー 7.74 keV。

軸上放射に対するピーク波長と K 値との関係 [8] を用い、 K 値とギャップ値との関係に指数関数を仮定している。アンジュレーターの基本波に対して得られたフィッティングパラメーターは、 $\alpha = -4.988$ 、 $\beta = 18.65$ 、 $\gamma = 13.72$ である [9]。これらのパラメーターを用いてギャップ値を計算することにより、基本波のエネルギーを誤差 10 eV 以内で制御できている。EXAFS や XMCD などの測定では、アンジュレーターの存在を意識することなく、あたかも白色光源を利用するようにほぼ一定の入射光強度でスペクトル測定を行っている。

高調波除去ミラーには全長 0.7 m の Pt 蒸着鏡を用いている。視射角は最大 9 mrad まで可変であり、カットオフエネルギーの最低値は 8 keV である。ミラーを利用する場合、下流の光軸は視射角の二倍の角度だけ水平面内に偏向する。ミラー視射角に連動して下流の XY スリット 2 およびベリリウム窓が光軸上に移動する並進機構を備えている。いくつかの視射角およびエネルギーについてのミラーの反射率の測定により、基本波に対する 3 次高調波の強度比を 10^{-4} 以下に低減できていること確認した [3]。また、このミラーは湾曲機構を備えており、水平方向のビームの集光にも用いられる。実験ハッチ内での集光ビームの大きさは横 0.2 mm であり、集光しない場合の 7 倍のフラックス密度が得られる。

ダイヤモンド X 線移相子

移相子として用いているのは、住友電気工業製の人工ダイヤモンド結晶である。X 線のエネルギーに応じて、厚さの異なる 4 種類の結晶を使い分けている。結晶の面方位は

表 4.2: ダイヤモンド移相子結晶の種類と利用可能なエネルギー範囲。

厚さ (mm)	面方位	配置	エネルギー範囲 (keV)	透過率 (%)
0.34	(111)	111 Bragg	5 ~ 5.8	3 ~ 7
		220 Laue	5.8 ~ 7.5	7 ~ 41
0.45	(111)	220 Laue	6 ~ 9	5 ~ 53
0.73	(111)	220 Laue	8 ~ 12	22 ~ 65
2.7	(001)	220 Laue	11 ~ 16	13 ~ 47

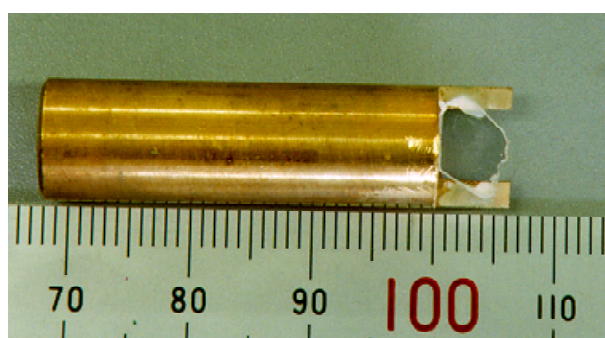


図 4.2: ダイヤモンド移相子結晶。面方位 (111)、厚さ 0.45 mm。

(111) および (001) であり、 $2\bar{2}0$ 対称 Laue 配置、あるいは 111 対称 Bragg 配置で使用している。それぞれの結晶が受け持つエネルギー範囲と透過率を表 4.2 に示す。図 4.2 に厚さ 0.45 mm の結晶の写真を示す。

4.3 ビームラインにおける移相子の性能

アンジュレーター光の偏光度

本節ではビームラインにおけるダイヤモンド X 線移相子の性能、特に得られる偏光度について述べる。はじめにアンジュレーター光源の偏光度測定の結果を示す。

図 4.3 に直線偏光解析のための光学系を示す。光源の偏光度の測定は移相子を光軸から外して行った。測定条件は、X 線エネルギー 8.389 keV、アンジュレーターギャップ 12.735 mm、フロントエンド XY スリット開口 0.5×0.5 mm、実験ハッチ内 XY スリット開口 0.5×0.5 mm (光源から 46 m) である。アナライザーとして Si (333) チャンネルカット結

晶を用いた。上記のエネルギーにおいて、Si 333 反射のブラッグ角は 45° となる。モノクロメーターは ± 1 eV 以内にエネルギー較正し、アンジュレーター基本波のピークがこのエネルギーに合うようにギャップ値を設定した。検出器にはイオンチェンバーを用いた。アナライザー結晶の ϕ 軸まわりのロッキングカーブの積分反射強度を、方位角 χ の関数として測定した。測定時の蓄積リングのフィリングモードは $2/3$ フィル、水平-垂直方向のカップリング係数は 0.07% であった。

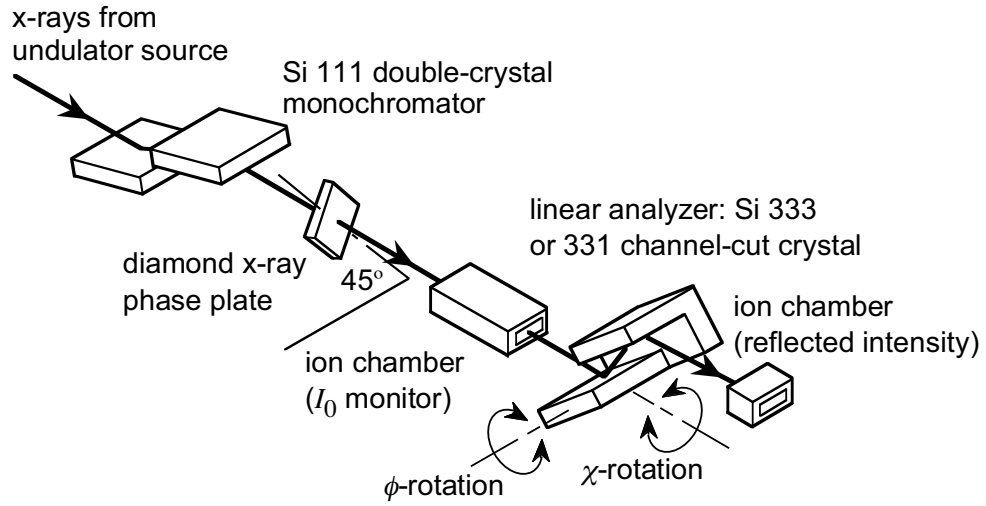


図 4.3: 直線偏光度測定のための光学系。

測定結果を図 4.4 に示す。横軸はアナライザー結晶の方位角 χ 、縦軸は規格化された積分反射強度 $I(\chi)$ である。 $\chi = 0^\circ$ はアナライザー結晶の反射面が垂直となる角度である。測定結果は周期 180° のサインカーブを示している。 $\chi = \pm 90^\circ$ で極小値をとり、そこでの積分反射強度は $\chi = 0^\circ$ における極大値と比べて 10^{-4} 以下である。この結果は、モノクロメーターで単色化されたアンジュレーター光が水平面内にほぼ完全に直線偏光していることを示している。測定値を次式で最小二乗フィットすることにより、直線偏光度を評価した。

$$I(\chi) = I_0(1 + P_L \cos 2\chi + P_{45} \sin 2\chi) \quad (4.2)$$

ここで各フィットパラメーターは規格化されたストークスパラメーターを意味し、 $P_L = S_1/S_0$ 、 $P_{45} = S_2/S_0$ の関係がある。この解析ではサインカーブの谷付近の値が重要であるため、各測定値の対数の逆数の重みをつけてフィッティングを行った。フィッティングの結果、 $P_L = 0.9998$ 、 $P_{45} = -0.0087$ という値が得られた。これらの値に対して、

$$P = \sqrt{P_L^2 + P_{45}^2} \quad (4.3)$$

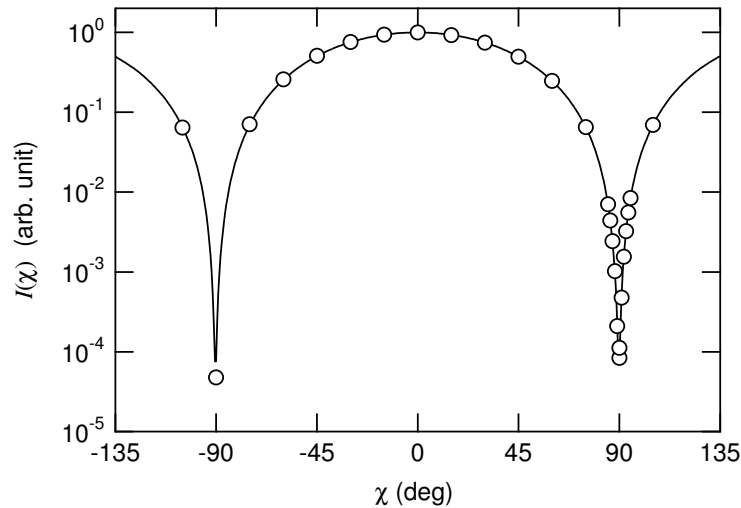


図 4.4: アンジュレーター光源の直線偏光度測定の結果。X 線のエネルギーは 8.389 keV。

の関係を用いると、アンジュレーター光の偏光度として $P = 0.9998$ という値が得られた。測定系のダイナミックレンジが十分でないため、偏光度の 4 桁目の値は確かではない。しかし、BL39XU で行われた非共鳴 X 線磁気回折実験における偏光因子の測定から、入射 X 線の偏光度が $P = 0.9997$ という結果が得られており [10]、我々の結果とよく一致している。

ダイヤモンド X 線透過型移相子による偏光状態の変換

このように非常に高い偏光度をもつアンジュレーター光に対して透過型 X 線移相子を用い、偏光状態の変換を行っている。図 4.3 の光学系を用いて移相子透過光の偏光解析を行った。 I_0 モニターのイオンチェンバーの上流に厚さ 0.73 mm のダイヤモンド移相子を設置した。入射 X 線のエネルギーは 7.120 keV、アンジュレーターのギャップ値は 11.4 mm に設定した。このときの基本波のピークエネルギーは 7.14 keV である。アナライザーとして用いたのは Si(331) のチャンネルカット結晶である。上記のエネルギーにおけるブラッグ角は 44.435° であり、消光比は 4×10^{-4} と見積ることができる。

移相子のオフセット角 $\Delta\theta = \pm 58$ 秒 (ともに $\lambda/2$ 板)、 -103 秒 ($\lambda/4$ 板) の 3 つの場合について測定を行った。図 4.5 に、 $\Delta\theta = -58$ 秒 (白三角) と -103 秒 (黒丸) での結果を示す。また、移相子を用いない元の入射光に対する結果 (白丸) も合わせて示す。図 4.4 の結果と同様に、元の入射光では $I(\chi)$ は $\chi = 0^\circ$ で極大、 $\chi = \pm 90^\circ$ で極小値をとる。一方、移相子

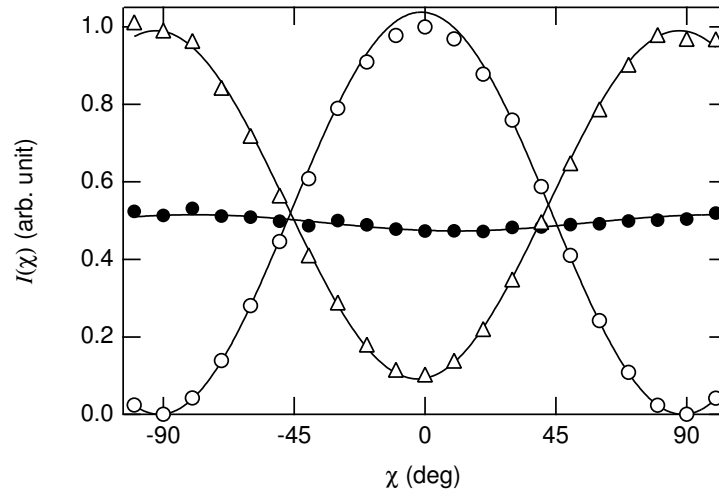


図 4.5: 移相子透過光の直線偏光度測定の結果。X 線のエネルギーは 7.120 keV。白三角: 移相子オフセット角 $\Delta\theta = -58$ 秒 ($\lambda/2$ 板)、黒丸: $\Delta\theta = -103$ 秒 ($\lambda/4$ 板)、白丸: 元のアンジュレーター光 (移相子なし) に対する結果。実線は (4.2) 式によるフィッティング。

を $\Delta\theta = -58$ 秒で用いた場合には、逆に $\chi = 0^\circ$ で極小、 $\chi = \pm 90^\circ$ で極大という結果が得られた。これは垂直方向の偏光が得られたことを意味しており、移相子が $\lambda/2$ 板として機能していることがわかる。また、入射光では $I(\chi)$ の極小値がほぼ完全にゼロであるのに対して $\Delta\theta = -58$ 秒のときには 0.1 程度の値が残っていることから、入射光よりも直線偏光度が低いことがわかる。オフセット角 $\Delta\theta = -103$ 秒では、積分反射強度 $I(\chi)$ は方位角 χ に依存せずほぼ一定であった。このとき移相子が $\lambda/4$ 板としてはたらし、ほぼ円偏光が得られていると考えられる。しかし、この測定で用いた直線検光子のみの光学系による測定では原理的に円偏光と自然光成分の区別はできず、円偏光の向きも知ることはできない。

測定された $I(\chi)$ を (4.2) 式を用いて最小自乗フィットし、規格化されたストークスパラメーター P_L と P_{45} を求めた。その結果を表 4.3 に示す。 $\Delta\theta = \pm 58$ 秒の 2 つの結果を比べると、ほぼ等しい P_L の値が得られていることがわかる。これは、絶対値の等しい正負のオフセット角において等しい直線偏光度の X 線が生成されていることを示しており、動力的理論から予測される結果である。しかし、直線偏光度の絶対値は 0.83 であり、入射光よりも偏光度が低下している。これは入射光の角度発散とエネルギー分散によるものとして説明できる。

図 4.6 に、オフセット角 $\Delta\theta$ に対する P_L の変化を示す。黒丸が測定結果である。実線は入射光として角度広がり 22 秒 (FWHM) のガウス関数を仮定した場合の計算結果であり、実験結果をよく再現している。計算に用いた角度発散の値は今回の実験配置におけるダイ

表 4.3: 移相子透過光のストークスパラメーター。

$\Delta\theta$ (秒)	P_L	P_{45}
-58	-0.83 ± 0.01	0.04 ± 0.01
+58	-0.82 ± 0.01	-0.00 ± 0.01
-103	-0.04 ± 0.01	-0.02 ± 0.01

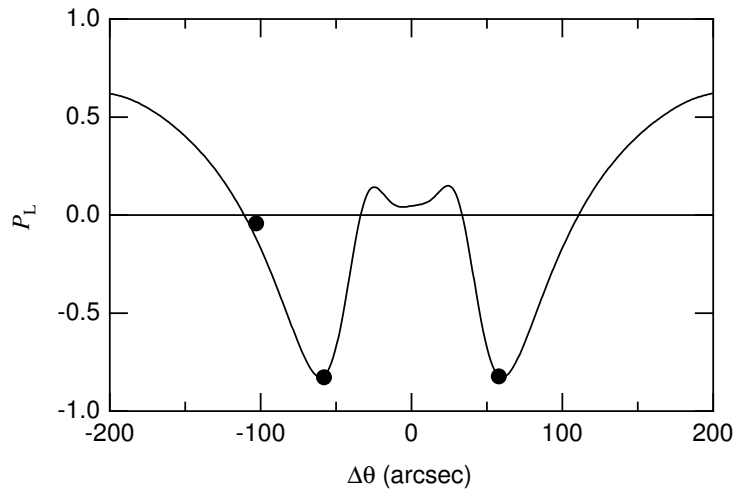


図 4.6: 移相子のオフセット角 $\Delta\theta$ に対する透過光の直線偏光度 P_L の変化。黒丸は実験結果、実線は (B.21) 式から得られる位相差を半値幅 22 秒のガウス関数でコンボリューションした計算結果。

ヤモンド 220 反射のロッキングカーブ幅 24 秒にほぼ一致している。

オフセット角 $\Delta\theta$ の符号を変化させることで円偏光のヘリシティが切り替えられることは、純鉄の Fe K 吸収端の XMCD スペクトルの符号が完全に反転することでも確認した [11]。位相補償板を含む偏光解析光学系を用いて、円偏光のヘリシティを含めて偏光状態を完全に決定する実験も行った。その結果、移相子透過光の円偏光度は、左右の円偏光ともに $|P_C| \sim 0.98$ であり、移相子の正負のオフセット角に対してヘリシティが完全に反転していることが分かった (5.3.2 節)。

簡易型偏光モニター

前節で述べたような結晶光学素子による測定を行えば、偏光状態や偏光度を精密に決定することができる。しかしセットアップや測定に時間がかかることや、X 線のエネルギーを変更にともない光学系の再調整が必要であること、その上アナライザー結晶を光軸上に

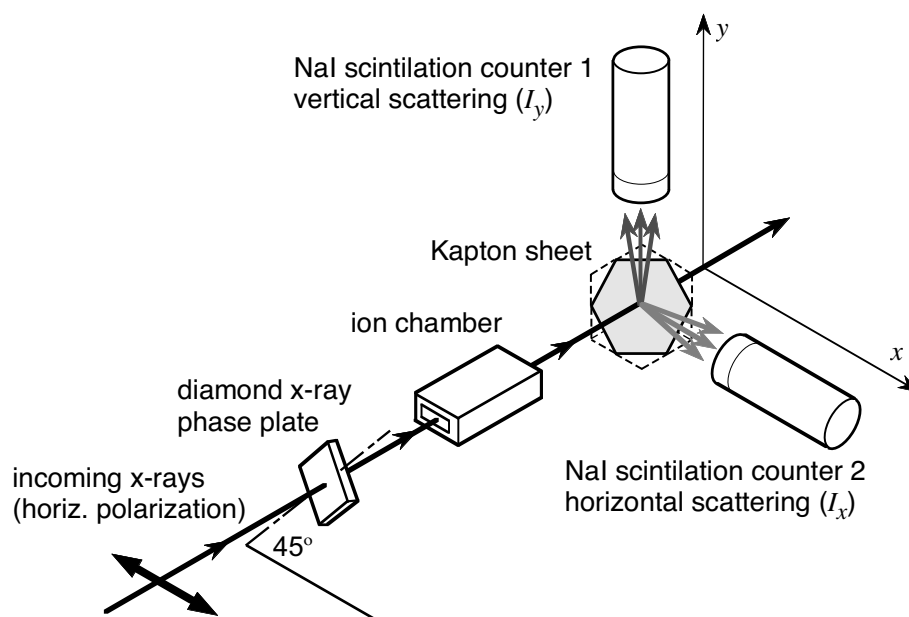


図 4.7: 簡易型偏光モニターの模式図。

置いたままでは試料の測定が行えないため、偏光状態を常時モニターする用途には向かない。BL39XU では移相子透過光の偏光状態を簡便にモニターするために、カプトン膜からの弾性散乱の偏光依存性を利用した簡易型偏光モニター [12] を活用している。図 4.7 に、簡易型偏光モニターの模式図を示す。この偏光モニターは容易に光軸に挿入することができ、透過光を用いて試料の測定を行うこともできる。偏光モニターによる偏光状態の測定例を図 4.8 に示す。

4.3 節で用いた移相子のオフセット角の条件 $\Delta\theta = \pm 58$ と -103 秒は、この簡易型偏光モニターによって前もって決定したものである。すでに述べたように、アナライザー結晶を用いたより精密な偏光測定の結果、これらのオフセット角において $\lambda/2$ 板と $\lambda/4$ 板としてほぼ望み通りに機能することが確認された。XMCD や偏光 EXAFS など移相子を用いたスペクトル測定を行う際には、モノクロメーターのエネルギースキャンに連動して移相子の角度をチューンする必要がある。簡易型偏光モニターを用いて望みの偏光状態を与える移相子のオフセット角のエネルギー依存性のテーブルを前もって作成し、そのテーブルに基づいて移相子を制御することで、広いエネルギー範囲にわたって一定の偏光状態を得ることができている (4.4.2 節)。

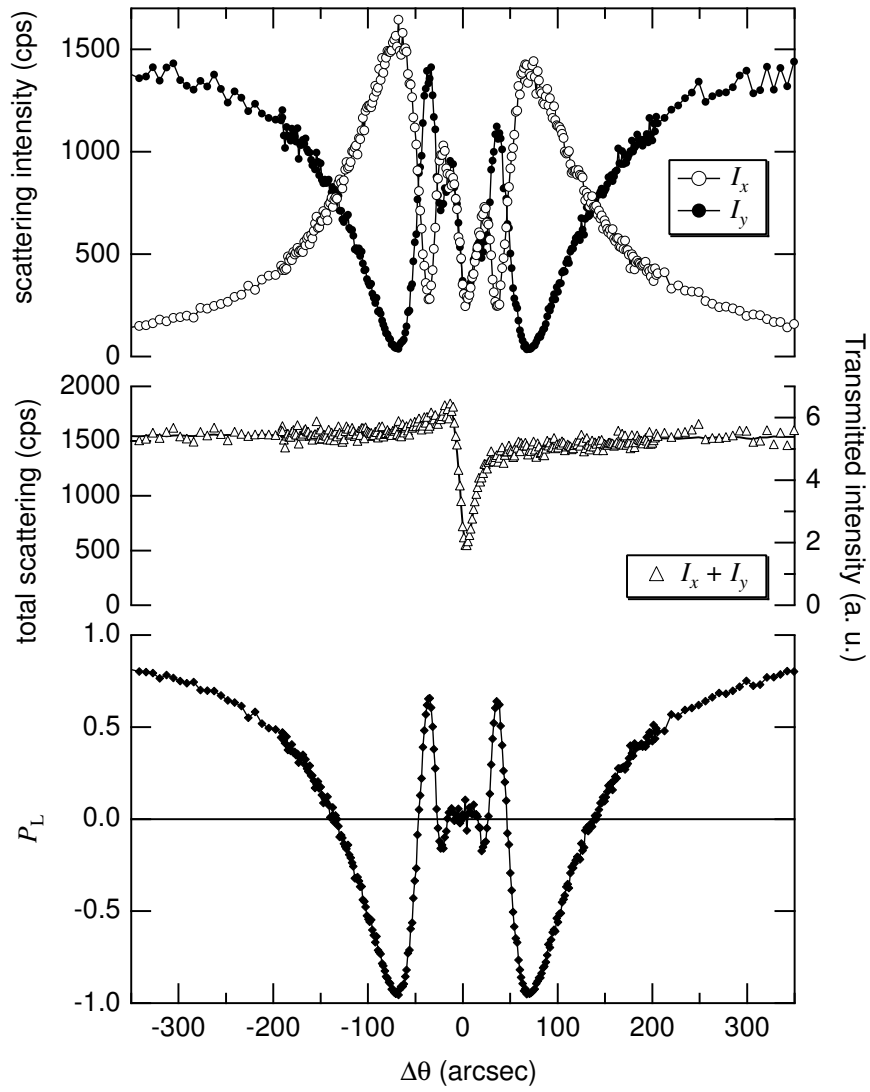


図 4.8: 簡易型偏光モニターによる偏光測定の結果。X 線エネルギー 8 keV、移相子として、厚さ 0.73 mm のダイヤモンド (111) 結晶を 111 Bragg 配置で使用した。

4.4 移相子の高速角度チューニング

4.4.1 移相子角度チューニングの必要性

XMCD スペクトルを得るには、X 線エネルギーを走査しながら各エネルギーでの XMCD 信号を測定していく。円偏光の生成に移相子を用いる場合には、各エネルギーにおいて $\lambda/4$ 板として機能するよう、移相子結晶の角度を正しく制御しなければならない。X 線のエネルギーによって移相子の Bragg 角、および最適な位相差を与えるオフセット角は変化する。X 線のエネルギーの走査に追従して、これらの値を適切に調整していくことが移相子を使った XMCD スペクトルの測定には不可欠である。

円偏光変調法を採用することで高精度な XMCD データが短時間で得られるようになった。しかし、実際のスペクトルの測定では正味のデータ積算時間のほかに、モノクロメーターや挿入光源の駆動時間が測定時間に含まれる。その上、上で述べた移相子のチューンも各エネルギー点ごとに行われるため、この調整も可能な限り短時間で行えることが望ましい。このことが XMCD スペクトルの全測定時間の短縮、ひいてはユーザーの研究のスループット向上に役立つ。

円偏光変調法を用いる場合には、具体的には移相子結晶の振動の中心位置をそのエネルギーでの Bragg 角に一致させ、振動の振幅 (オフセット角に対応) をエネルギーと移相子結晶の厚さに応じた最適値に制御する。この制御を最も安易に行う方法は、これらのパラメーターに対してある X 線エネルギー範囲でのテーブルをあらかじめ準備しておき、そのテーブルあるいは X 線エネルギーに対する適当なフィッティング関数に従ってパラメーターの制御を行うことである。特定の元素吸収端近傍の数 10 eV から 100 eV の範囲であれば、この方法は比較的有効にはたらく。ただしその場合、モノクロメーターのエネルギーの再現性が十分に高いことが要求される。また、様々な元素をカバーするために多数の元素吸収端に対してこのようなテーブルや関数を準備するのは煩雑であり、ビームラインの利用が広範囲になるほど作業量が増加する。

一方、磁気 EXAFS 測定では数 100 eV から 1 keV 以上のエネルギー範囲でのスキャンを行う。このような広い範囲にわたって再現性の良いテーブルを取得したり、高い精度のフィッティング関数を得ることは容易ではない。移相子の振動中心角は原理的には Bragg の式に従うはずであるが、上述のモノクロメーターのエネルギーの再現性やエネルギー較正の確度が問題となり、実際には十分な精度でフィッティングできない。また、移相子結晶の回転ステージのわずかな軸ぶれや結晶方位の調整精度の影響も現れてくると考えられる。

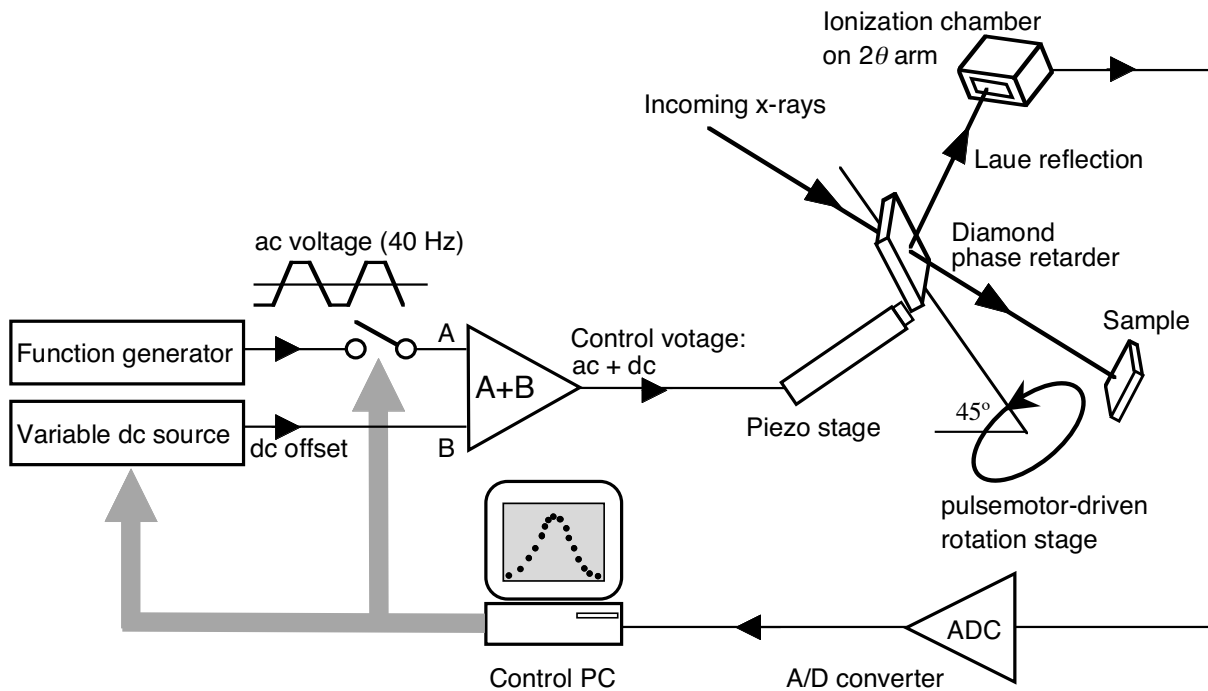


図 4.9: 高速移相子チューニングのためのセットアップ。

これらの問題を解決するため、移相子結晶の制御を高精度に行うための方法を開発した [9]。この方法は、X 線エネルギー一点ごとにピエゾ素子を用いて移相子結晶の高速なロッキングカーブスキャンを行い、Bragg 角を求めるものである。この方法によれば、テーブルやフィッティング関数をあらかじめ準備する作業は不要であり、モノクロメーターの状態にも依存しない。円偏光のヘリシティ切り替えのために元々備わっているピエゾ素子を利用するため、付加する装置は少なくすみ、移相子の機能を損なうことはない。さらに、この方法による移相子チューニングに要する時間は、エネルギー一点あたり一秒以内と十分に高速である。

4.4.2 移相子チューニングの実際

高速移相子チューニングのためのセットアップを図 4.9 に示す。3.2.1 節で述べた移相子光学系 [ダイヤモンド結晶、ピエゾ振動ステージ (Physik Instrumente P-841.40)、 ω - 2θ 回転ステージ (神津精機 RA11-21)、反射光モニター用イオンチェンバー、ファンクションジェネレータ (Tektronix AFG310)] に、アナログ/デジタルコンバータ (A/D コンバータ)、可変

直流電圧源、アナログスイッチ、および制御用コンピュータ (PC) が追加されている。A/D コンバーターと可変電圧源は、1 枚の PC 用測定ボード上 (National Instruments PCI-MIO-16XE-50) に搭載されており、PCI バスを通じて PC にアナログ電圧データの取り込みおよび直流出力電圧の制御が行える。アナログスイッチは PC から出力される TTL レベルの制御信号により ON、OFF される。ファンクションジェネレータは GPIB インターフェースを通じて、同じく PC から制御される。移相結晶子からの反射 X 線強度は、 2θ アーム上に設置されたイオンチェンバーでモニターされ、イオンチェンバーの電流出力は、電流アンプ (KEITHLEY 428) で電圧信号に変換後、A/D コンバーターを通じて PC に取り込まれる。ファンクションジェネレータで生成した交流電圧と、可変直流電圧源からの直流電圧の和が制御電圧としてピエゾ素子に加えられる。アナログスイッチの OFF、ON によって、ピエゾ素子に角度オフセットのための直流電圧のみを与えるか、偏光スイッチングのための交流電圧を加算して与えるかを選択できる。

このセットアップを用いて、以下の手順により移相子角度のチューニングを行っている。XMCD スペクトルの測定では、X 線のエネルギーを変更するたびにこの移相子チューニングを行う。

1. X 線のエネルギーを変更

- モノクロメーターの角度とアンジュレーターのギャップ値を変更。必要であればモノクロメーターの二結晶の平行度の調整を行う。

2. パルスモーターによる粗調整

- パルスモーター駆動の ω ステージにより、移相子の角度を回折条件の近傍へ移動する。回折角は Bragg の式から計算する。

3. 移相子の振動を一旦停止

- アナログスイッチを OFF にし、ピエゾ素子にかけている交流電圧を切る。

4. ピエゾスキャンによる微調整

- 直流電圧源をステップスキャンし、移相子結晶のロッキングカーブを測定する。20 点の測定点の高速スキャンが 1 秒以内に行える。
- 得られたロッキングカーブを二次関数でフィットし、ピーク位置を求める。
- ピーク位置、すなわち回折条件を再現する直流電圧を印加する。

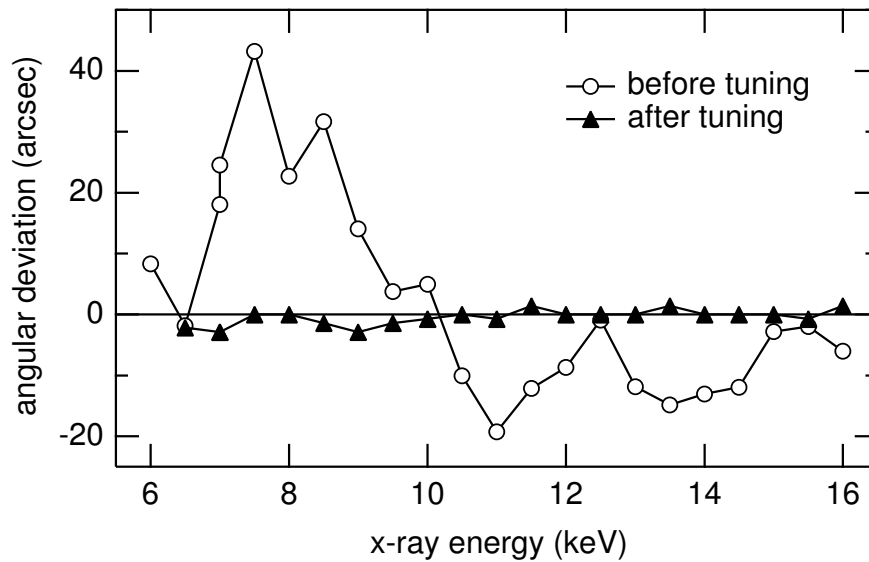


図 4.10: チューニングの有無による角度精度の比較。本来のダイヤモンド 220 反射の回折角からのずれを、チューニングなし (白丸) の場合と、チューニング後 (黒三角) についてプロットした。

5. 移相子の振動を再開

- アナログスイッチを再び ON にし、 piezo 素子に交流電圧をかける。交流電圧の振幅は校正済みのテーブルに基づいてそのエネルギーでの最適値に設定する。

このような制御を行うことで、移相子結晶を正確に回折条件を中心に所定の振幅で振動させることができる。この手順にしたがって移相子チューンを行うコンピュータプログラムを作成した。

図 4.10 にチューニングの有無による角度精度の比較を示す。本来のダイヤモンド 220 反射の回折角からのずれを、チューニングを行わない場合 (白丸) と、チューニングを行った後 (黒三角) に対してプロットしている。チューニングしない場合のデータの収集は次のようにして行った。厚さ 0.73 mm のダイヤモンド (111) 結晶の 220 ラウエ反射のロッギングカーブを 6 から 16 keV の X 線エネルギーの範囲で測定し、各エネルギーでの回折角を決定した。回折角の X 線の波長に対する変化は、Bragg の式 $\lambda = 2d \sin \theta$ とダイヤモンドの 220 面の面間隔 $d = 1.261 \text{ \AA}$ を使ってよく再現できた。しかし、図 4.10 に白丸で示したように、全範囲で正確には Bragg の関係を満たすことはできず、最大で 40 秒の回折角のずれが観測された。この回折条件からのずれは、主に ω 回転ステージのわずかな軸ぶれに起因すると考えられる。あるいは、上流の二結晶分光器の機械的、熱的な不安定性による X 線エネルギーの変動も原因のひとつだと推測される。最大 40 秒の角度のずれは

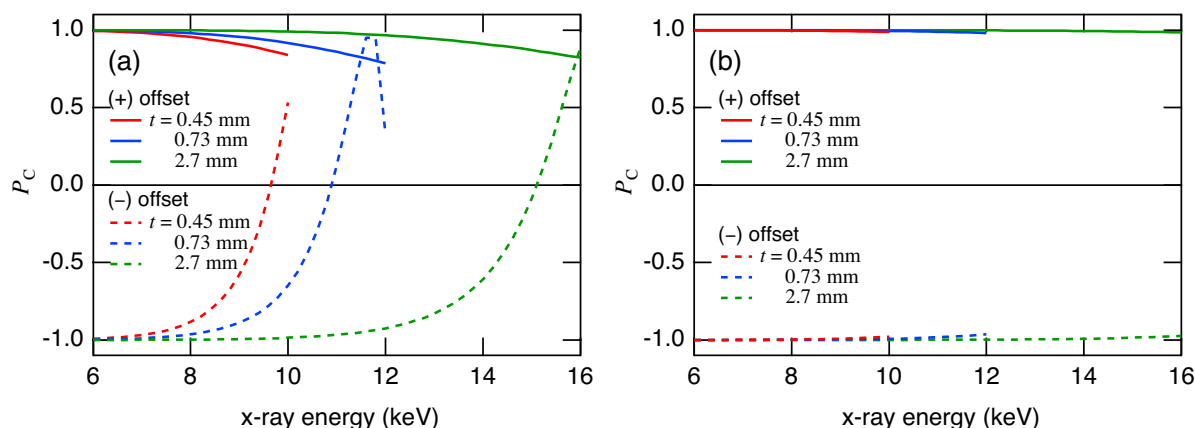


図 4.11: 移相子の角度精度が円偏光度 P_C へ与える影響。(a) 移相子の振動の中心角が Bragg 角から 10 秒ずれた場合。(b) Bragg 角からのずれが 2 秒に抑えられた場合。

移相子の制御にとっては致命的である。このことを明らかにするためにシミュレーション計算を行った。その結果を図 4.11 に示す。図 4.11(a) に示したのは、移相子の振動中心が Bragg 角から 10 秒ずれた場合に得られる左右円偏光の偏光度である。わずか 10 秒のずれによっても円偏光度は顕著に低下し、正負のオフセット角において円偏光度が一致しない。エネルギーによっては正負のオフセット角とも同じ向きの円偏光が生成されてしまう。

図 4.10 に戻り、ピエゾスキャンによる移相子チューニングを行った後 (黒三角) では、回折条件からのずれは全エネルギー範囲で ± 2 秒以内に収まっている。図 4.11(b) に、移相子結晶の振動中心のずれが 2 秒に抑えられた場合の円偏光度の違いを示す。この場合には、正負のオフセット角に対する円偏光度の差は約 1% に抑えられることがわかる。移相子チューニングによって、回転ステージの機械精度による影響、および二結晶分光器のエネルギー変動の影響をほぼ完全に吸収することができている。さらに、移相子の結晶方位の調整をとりわけ注意深く行う必要がなくなり、移相子を交換する際の作業が軽減された。

次に、移相子チューニングによる偏光状態の再現性を評価した。この測定には移相子を $\lambda/2$ 板の条件で使用し、4.3 節で述べた簡易型偏光モニターで移相子透過光の直線偏光度を調べた。BL39XU で移相子チューニングを用いるのは主に XMCD 測定のためであるから、移相子を $\lambda/4$ 板として使う円偏光の再現性を測定することがより实际的である。しかし、円偏光度の測定には複雑な結晶光学系を構築する必要があり、また移相子の利用が可能な 6 から 16 keV という広範囲の X 線エネルギーに対して連続的に測定を行うことは難しい。一方で、移相子を $\lambda/4$ 板として用いる場合と $\lambda/2$ 板として用いる場合の違いはオ

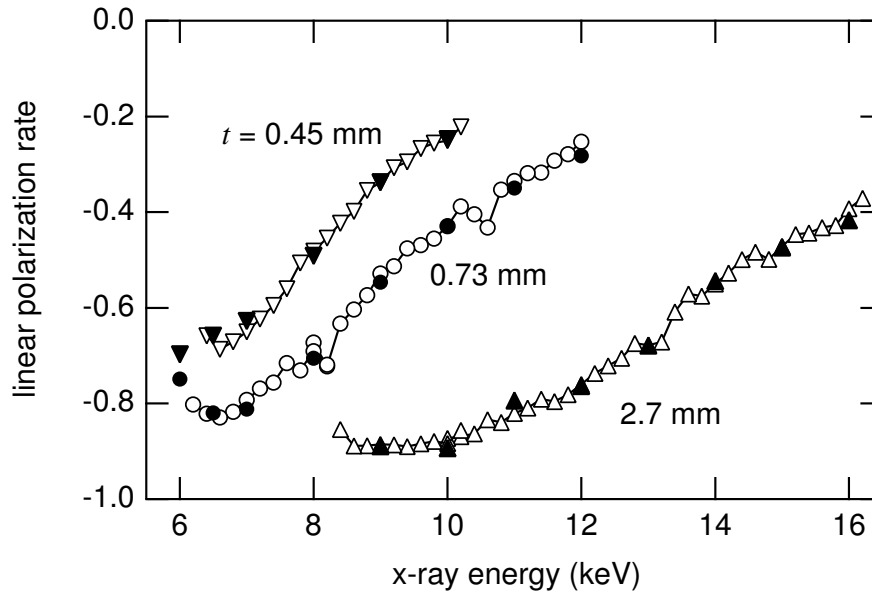


図 4.12: ピエゾチューニングによる偏光状態の再現性。移相子を $\lambda/2$ 板の条件で使用した。パルスモータースキャンによって決定した最も垂直偏光に近くなる条件 (P_L が負の最大値をとる) と、ピエゾチューニングによって得られた条件とを比較している。

フセット角が2倍異なるだけである。オフセット角に対する位相変化の大きな $\lambda/2$ 板の条件に対して測定を行う方が、むしろ偏光状態の再現性をより正確に評価できる。

図 4.12 に、6 から 16 keV の X 線エネルギーに対する移相子透過光の直線偏光度 P_L を示す。 $P_L = -1$ が完全に垂直方向の直線偏光に対応する。厚さ 0.45、0.73、2.7 mm の三種類のダイヤモンド移相子について測定を行った。図中に黒いマークで示したのはそのエネルギーで得られる最も垂直直線偏光に近い偏光状態での P_L の値であり、次のような方法で決定した。パルスモーターで移相子 ω ステージをスキャンすることにより、図 4.8 のような P_L の曲線がオフセット角 $\Delta\theta$ の関数として得られる。この曲線から、 P_L の負の最大値を求め、その値を採用した。このような測定をおよそ 1 keV おきに行い、そこでの P_L の値をピエゾチューン後の値と比較した。図 4.12 に白いマークで示すように、ピエゾチューン後の P_L の値は黒いマークで示した基準とよく一致している。したがって各エネルギーで最も垂直直線偏光に近い条件を再現しているといえる。三種類の移相子ともチューンによる偏光状態の再現性は良好である。厚さ 0.73 mm の結晶に対する結果の 8.2 keV と 10.6 keV にみられる P_L の落ち込みは、移相子結晶のグリッチによるものと考えられる。これらは結晶の方位角を 1° 程度変えることで完全に取り除くことができた。上の結果から、移相子チューンによる偏光状態の制御はうまく行えていると結論できる。

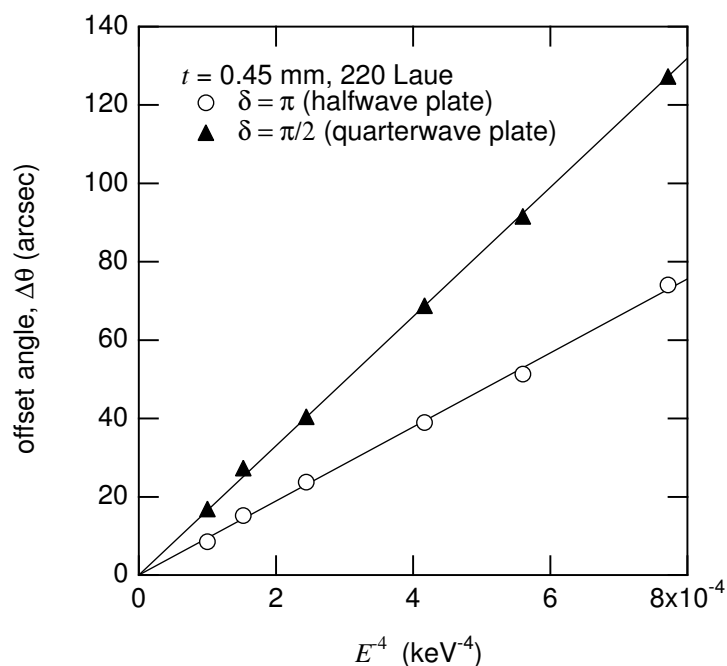


図 4.13: 厚さ 0.45 mm の移相子結晶に対する最適オフセット角。白丸: $\lambda/2$ 板となる位相差 π を与えるオフセット角。黒三角: $\lambda/4$ 板となる位相差 $\pi/2$ を与えるオフセット角。

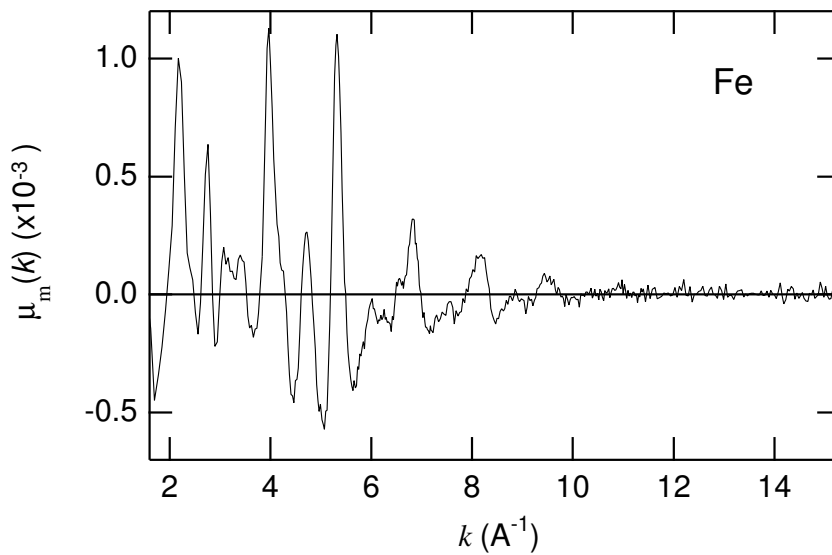
移相子によって偏光状態を正しく制御するためには、結晶の Bragg 角を精度良くチューンするだけでなく、そこからのオフセット角も最適値に調整する必要がある。任意の位相差 δ を与えるオフセット角 $\Delta\theta$ は、X 線エネルギーすなわち波長 λ の関数として、(B.21) 式により与えられる。BL39XU で用いている厚さの異なる三種類の移相子結晶について、最適オフセット角と X 線エネルギーの関係の較正を行った。厚さ 0.45 mm の結晶に対する較正結果を図 4.13 に示す。 $\delta = \pi/2$ ($\lambda/4$ 板) および $\delta = \pi$ ($\lambda/2$ 板) の位相を与えるオフセット角 $\Delta\theta$ を、X 線エネルギーのマイナス 4 乗に対してプロットしてある。これらの測定値を原点を通る直線で最小自乗フィットすることにより、(B.22) 式の係数 A の値を決定した。表 4.4 に、 $\lambda/4$ 板となるオフセット角を与える係数 $A_{\pi/2}$ と、 $\lambda/2$ 板の場合に用いる係数 A_{π} を示す。図 4.12 に示した結果は、これらの係数を用いて移相子のオフセット角を計算し、結晶の角度をその値に合わせることで得られたものである。

4.4.3 磁気 EXAFS 測定への応用

移相子チューンにより、広いエネルギー範囲にわたって偏光状態がよく定まった X 線を瞬時に得ることが可能となった。この方法を用いて、円偏光変調法の磁気 EXAFS 測定へ

表 4.4: 移相子のオフセット角を計算するための係数 A 。

厚さ (mm)	$A_{\pi/2}$ (10^5 arcsec keV ⁴)	A_{π} (10^5 arcsec keV ⁴)
0.45	1.650 ± 0.010	0.945 ± 0.010
0.73	2.687 ± 0.012	1.463 ± 0.020
2.7	9.624 ± 0.031	5.100 ± 0.082

図 4.14: 純鉄の Fe K 吸収端における磁気 EXAFS、 $\mu_m(k)$ 。移相子チューニングを用い、円偏光変調法によって測定した。

の応用を行った。磁気 EXAFS 測定に用いた試料は厚さ $5\ \mu\text{m}$ の純 Fe 箔である。Fe K 吸収端の前後の 6.8 から $8.0\ \text{keV}$ の範囲で測定を行った。移相子には厚さ $0.45\ \text{mm}$ のダイヤモンド結晶を 220 Laue 配置で用いた。偏光変調の周波数は $40\ \text{Hz}$ であった。図 4.14 に磁気 EXAFS、 $\mu_m(k)$ の測定結果を示す。エネルギー一点あたり 10 秒間の積算を行った。ロックインアンプの時定数は 1 秒である。図に示したのは X 線の波数ベクトルに対して平行および反平行の二種類の磁場に対する平均のスペクトルであり、磁場に依存しないバックグラウンドをのぞいてある。一つの磁場方向に対するスペクトル (エネルギー点 568 点) の測定時間は 150 分であり、実際の積算時間のほかにアンジュレーターやモノクロメーターの駆動時間、移相子チューンに要する時間を含んでいる。図に示したデータには、二本のスペクトルの平均の他には、移動平均等のスムージングは一切行っていない。得られた磁

気 EXAFS スペクトルはこれまでに報告されている磁場反転法による結果 [13,14] とよく一致している。データの統計精度は報告されているデータよりも良く、高い S/N 比での測定が短時間で行えていることを示している。

4.5 円偏光変調法を使った応用研究例

円偏光変調法により、高精度な XMCD データを短時間で得ることが可能となった。このため、試料組成による XMCD の変化を細かく調べたり、温度依存性の追跡といった系統的な実験の効率が飛躍的に向上する。これらの実験では、条件を様々に変えて多数のデータを収集する必要があり、従来の静的な方法では非常に長い測定時間を要した。円偏光変調法を用いたこのような系統的な XMCD 実験が、圓山、河村ら [15–17] や Chaboy ら [18,19] によって数多く行われている。高い検出感度を活かした応用としては、目的の磁性元素が微量にしか含まれない希薄磁性試料への適用も重要である。中村らは Nd-Fe-B 合金にわずか 0.2 at% だけ添加した Tb の XMCD スペクトルと元素別磁化曲線を得ている [20]。鈴木らは磁性半導体 EuO に 2 at% 添加した Gd の元素選択磁化の外部磁場および温度依存性を測定し、同じサイトに入っている Eu との磁性の違いを明らかにした [21]。また、4.4 節で述べた移相子の高速チューニングとともに用いることで、6 から 16 keV という広い X 線エネルギーの範囲で高精度な XMCD 測定を行うことができる。この特長を生かし、宮永らによって磁気 EXAFS 実験への応用が行われている [22]。さらに、Kirkpatrick and Baez (KB) ミラー等の X 線集光光学素子と移相子による偏光状態の制御を組み合わせることによる、走査型 XMCD 顕微鏡 [23,24] の開発も視野に入れることができる。集光光学素子を用いることにより試料上での単位面積あたりの光子密度は増加する。しかし、必ずしも理想的な効率で集光が行われるわけではなく、開口サイズが十分大きく取れないことや、素子の反射率や透過率が低い場合もあるため、集光しないときよりも試料に入射する全光子数が減少することはある程度は避けられない。このように入射光子数が減少した場合にも、変調法によってノイズレベルを低く抑えることで、測定の統計精度を維持できると考えられる。円偏光変調法とフレネルゾーンプレートによる集光光学系を組み合わせた XMCD 測定の予備的測定を行い、ビームサイズ 350 nm の円偏光集光ビームを使った Fe 箔の XMCD スペクトルが得られている [25]。

円偏光変調 XMCD 法には高精度というだけでなく、試料に印加する磁場の自由度が大きいというもうひとつの特長がある。したがって、強磁場下での XMCD 測定、あるいは XMCD の磁場依存性といった実験がただちに可能となる。従来の磁場反転法では磁場方

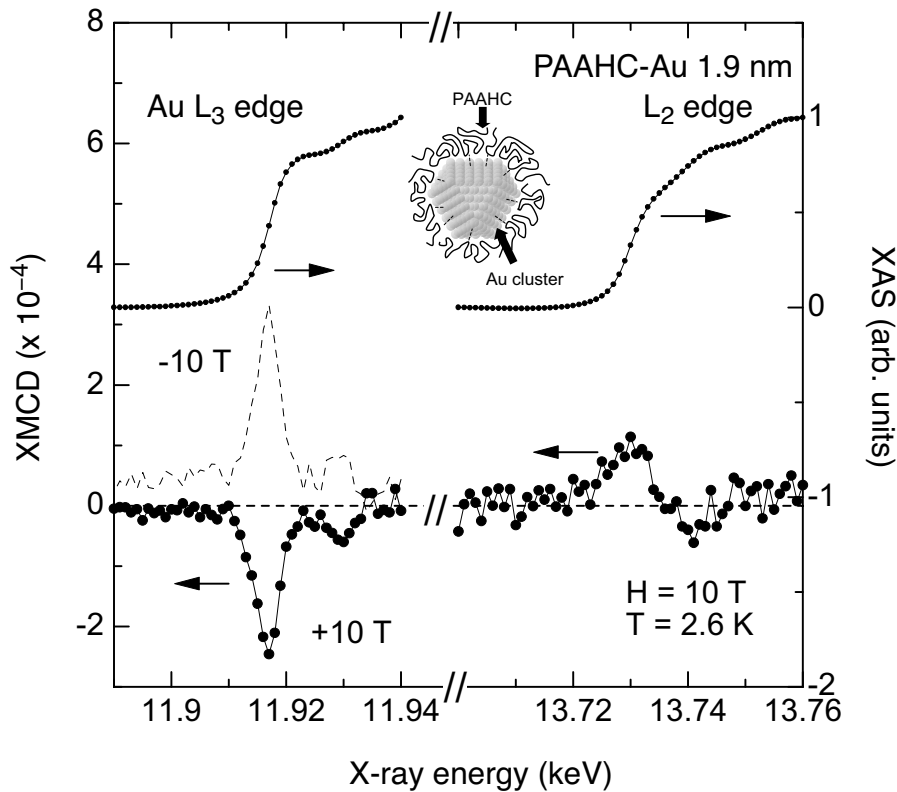


図 4.15: Au ナノ粒子の Au $L_{2,3}$ 吸収端における XMCD スペクトル [27]。

向の反転が不可欠であるため、超伝導マグネットを使用した強磁場下での XMCD 測定は事実上不可能であった。超伝導マグネットの磁場の反転に少なくとも数分を要するからである。偏光変調法では磁場の反転は必要ないので、問題なく超伝導マグネットと組み合わせることができる。このメリットを活用した研究例として、 Mn_3ZnC の強磁場下での XMCD [17] や、Au ナノ粒子の磁化測定 [26, 27] が挙げられる。図 4.15 に直径 1.9 nm の Au ナノ粒子の Au $L_{2,3}$ 吸収端における XMCD スペクトルを示す。ポリアチルアミンハイドロクロライド (PAAHC) 等の有機分子で包まれたナノメートルサイズの Au 粒子が強磁性を持つことが SQUID 磁化測定によって示唆されていたが、Fe などの不純物によるものではないかとの疑いがあった。Au の吸収端で XMCD が観測されたことにより Au ナノ粒子自身が磁性を持つことが証明された。このスペクトルは、10 T の強磁場、2.6 K の低温という試料環境に加えて、円偏光変調法を用いた高精度測定により初めて観測されたものである。磁場の自由度を活用したもうひとつの研究例として、元素選択的磁化過程の観測があげられる [28, 29]。図 4.16 に $[\text{Gd} (20 \text{ \AA})/\text{Fe} (20 \text{ \AA})]_{50}$ 多層膜の元素選択的磁化曲線を示す [28]。Gd の L_3 吸収端 (7245 eV)、および Fe の K 吸収端 (7111 eV) での XMCD の

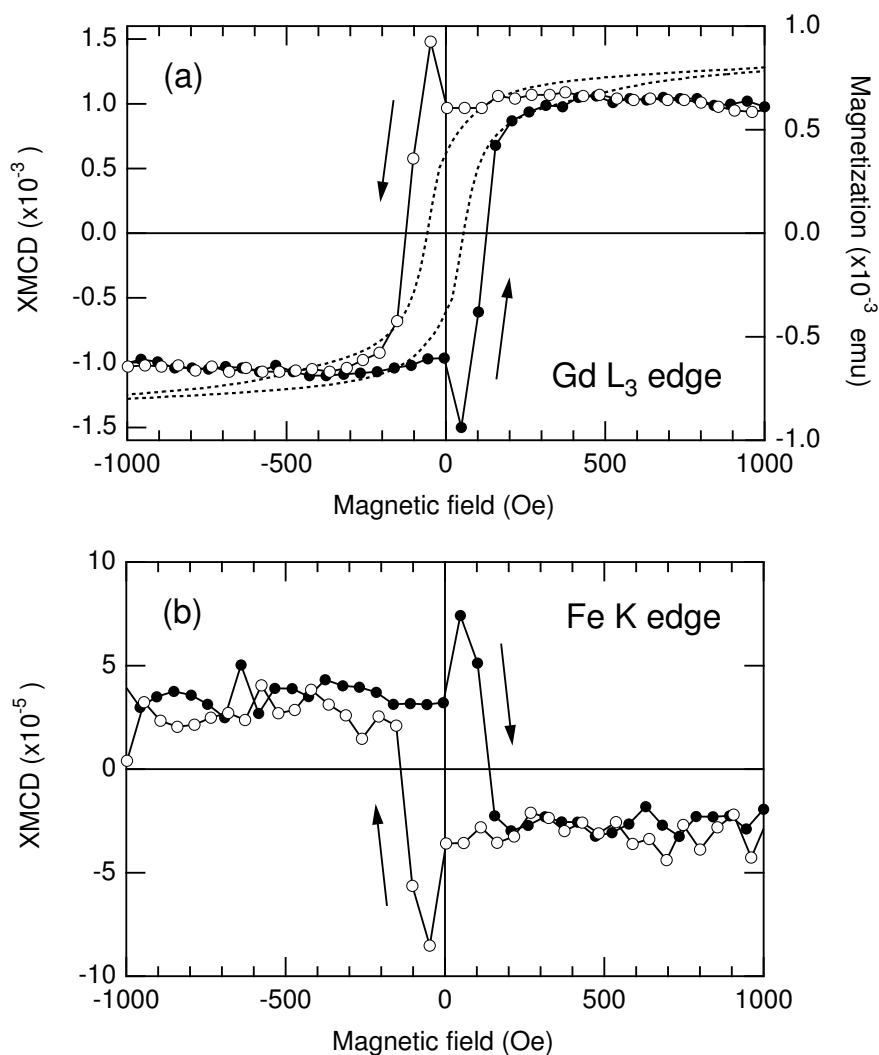


図 4.16: Gd/Fe 多層膜の元素別磁化曲線 [28]。(a) Gd L_3 吸収端 (7245 eV)、(b) Fe K 吸収端 (7111 eV) において、XMCD 信号を外部磁場の関数として測定した。図 (a) の破線は SQUID で測定した試料全体の磁化曲線。

磁場依存性から、元素個別の磁気ヒステリシスに相当する結果を得ており、温度や外部磁場による磁気構造の変化を明らかにした。

4.6 まとめ

本章ではまず、SPring-8 の硬 X 線アンジュレータービームライン BL39XU の概要と、そこでのダイヤモンド移相子の利用について述べた。透過型 X 線移相子は第二世代光源

を用いた基礎研究によって開発されたが、第三世代放射光源とともに用いたときに実際に得られる性能は BL39XU の建設以前には未知であった。また、国内外の他の放射光施設においても X 線移相子の利用例は多くなく、共同利用のための常設機器として稼働している例はほとんどなかった。筆者は他のビームラインスタッフとともに BL39XU 輸送系および実験ステーションの建設を行い、移相子の導入および周辺装置の整備を中心となつて行った。移相子を含むビームライン光学系の立ち上げおよび性能試験を通じて、共同利用実験に移相子を常時利用するための装置技術を開発した。その結果、真空封止型アンジュレーター光源や SPring-8 標準型モノクロメーターと組み合わせて X 線の偏光状態を制御するための素子として移相子が有効にはたらくこと、X 線ビームの発散角といった光源の性質から期待される所定の性能が得られていることを示した。さらに、高速偏光スイッチングという移相子の利点を生かし、X 線領域で初めて円偏光変調分光法を開発し、XMCD の測定精度を大きく向上させることに成功した。高速かつ精密な移相子角度制御の方法を開発し、6 から 16 keV という広いエネルギー範囲にわたって偏光状態がよく定義された X 線を利用することを可能にした。この方法により、円偏光変調法を用いた磁気 EXAFS 測定が実用可能となった。

つづいて、円偏光変調法の高精度性を生かした応用研究を挙げ、X 線集光光学系と組み合わせた走査型 XMCD 顕微鏡を含めた今後の発展の可能性について述べた。さらに、偏光変調法により、超伝導マグネットによる強磁場下での XMCD 測定や元素選択的磁化測定といったユニークな実験手法が実現した。これまで、磁性研究の基本的なプローブは磁化測定であり、試料磁化の磁場依存性および温度依存性によって磁性に関する情報を得ていた。X 線領域の円偏光変調法が開発されたことにより、XMCD 測定における磁場の制限が大幅に緩和され、磁化測定と同じ磁場および温度の条件下で XMCD を観測することが可能となった。従来、磁化測定でマクロスコピックに見ていた現象を XMCD を用いて元素選択的、あるいはサイト選択的に観測するのである。XMCD の磁性研究への応用範囲が格段に広がり、磁性研究の道具としての価値が一段と高まることが期待される。

今後の展望として、移相子を使用可能な X 線エネルギー範囲の拡大と、X 線集光ビームと偏光制御との組み合わせを目指したい。直線アンジュレーターと移相子の組み合わせは偏光可変挿入光源よりも多くのメリットを提供する。したがって、移相子を利用できるエネルギー範囲の拡大が重要な課題となる。現在偏光可変光源でしかカバーできないエネルギー領域においても移相子による偏光状態の制御を行うことを目標としたい。低エネルギー側の拡大については、特に 3 keV 付近の領域の移相子が円偏光素子として重要である。Si 111 反射のブラッグ角が 45° に近付くため、挿入光源の円偏光度がモノクロ

メーターによって激減するからである。一方、20 keV 以上の高エネルギーでは最近提案された複数枚移相子 [30,31] によってある程度領域を拡大できると期待される。また、KB ミラー等の X 線集光光学素子と移相子による偏光状態の制御を組み合わせることにより、走査型 XMCD 顕微鏡 [23,24]、あるいは磁気散乱イメージング等の研究に発展させたい。サブミクロンの空間分解能での硬 X 線領域の磁気イメージングは海外の他の放射光施設でもいまだ実現しておらず、挑戦する価値のある研究である。

参考文献

- [1] S. Goto, M. Yabashi, H. Ohashi, H. Kimura, K. Takeshita, T. Uruga, T. Mochizuki, Y. Kohmura, M. Kuroda, M. Yamamoto, Y. Furukawa, N. Kamiya, and T. Ishikawa: *J. Synchrotron Rad.* **5** (1998) 1202.
- [2] S. Hayakawa, S. Goto, T. Shoji, E. Yamada, and Y. Gohshi: *J. Synchrotron Rad.* **5** (1998) 1114.
- [3] 鈴木基寛: *SPring-8 利用者情報* **4** (1999) 30.
- [4] T. Hara, T. Tanaka, T. Tanabe, X.-M. Maréchal, S. Okada, and H. Kitamura: *J. Synchrotron Rad.* **5** (1998) 403.
- [5] M. Yabashi, H. Yamazaki, K. Tamasaku, S. Goto, K. Takeshita, T. Mochizuki, Y. Yoneda, Y. Furukawa, and T. Ishikawa: *Proc. SPIE*: Vol. 3773 (1999) p. 2.
- [6] M. Kuroda, H. Yamazaki, M. Suzuki, H. Kimura, I. Kagaya, C. Yamashita, and T. Ishikawa: *J. Synchrotron Rad.* **5** (1998) 1211.
- [7] H. Yamazaki, H. Kimura, I. Kagaya, C. Yamashita, and T. Ishikawa: *Proc. SPIE*: Vol. 3773 (1999) p. 21.
- [8] 北村英男: *SPring-8 挿入光源ハンドブック '96* ((財) 高輝度光科学研究センター, 1996) p. 245.
- [9] M. Suzuki, N. Kawamura, and T. Ishikawa: *J. Synchrotron Rad.* **8** (2001) 357.
- [10] 伊藤正久: 私信.

- [11] H. Maruyama, M. Suzuki, N. Kawamura, M. Ito, E. Arakawa, J. Kokubun, K. Hirano, K. Horie, S. Uemura, K. Hagiwara, M. Mizumaki, S. Goto, H. Kitamura, K. Namikawa, and T. Ishikawa: *J. Synchrotron Rad.* **6** (1999) 1133.
- [12] 早川慎二郎, 宇賀神邦裕, 佐々木功, 宮村一夫, 合志陽一: *X線分析の進歩* **29** (1998) 233.
- [13] G. Schütz and D. Ahlers: *Spin-Orbit Influenced Spectroscopies of Magnetic Solids, Lecture Notes in Physics* (Springer, 1996) Vol. 466.
- [14] T. Nakamura, M. Mizumaki, Y. Watanabe, and S. Nanao: *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 3964.
- [15] H. Maruyama: *J. Synchrotron Rad.* **8** (2001) 125.
- [16] N. Kawamura, M. Suzuki, H. Maruyama, and T. Ishikawa: *J. Synchrotron Rad.* **8** (2001) 425.
- [17] S. Uemoto, H. Maruyama, N. Kawamura, S. Uemura, N. Kitamoto, H. Nakao, S. Hara, M. Suzuki, D. Fruchart, and H. Yamazaki: *J. Synchrotron Rad.* **8** (2001) 449.
- [18] J. Chaboy and L. M. García and F. Bartolomé and H. Maruyama and S. Uemura and N. Kawamura and A. S. Markosyan: *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 336.
- [19] J. Chaboy, C. Piquer, N. Plugaru, M. Artigas, H. Maruyama, N. Kawamura, and M. Suzuki: *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 475.
- [20] T. Nakamura, T. Miyoshi, K. Oda, M. Suzuki, Y. Watanabe, M. Mizumaki, H. Maruyama, and S. Nanao: in preparation.
- [21] 鈴木基寛, 松本哲朗, 由利正忠, 河村直己, 山口克彦: 第5回 XAFS 討論会, 2002年8月1日~3日, 広島大学 学士会館.
- [22] T. Miyanaga, T. Okazaki, R. Maruko, K. Takegahara, S. Nagamatsu, T. Fujikawa, H. Kon, and Y. Sakisaka: *J. Synchrotron Rad.* **10** (2003) 113.
- [23] Y. Kagoshima, T. Miyahara, M. Ando, J. Wang, and S. Aoki: *J. Appl. Phys.* **80** (1996) 3124.

- [24] J. Pollmann, G. Srajer, J. Maser, J. C. Lang, C. S. Nelson, C. T. Venkataraman, and E. D. Isaacs: *Rev. Sci. Instrum.* **71** (2000) 2386.
- [25] Y. Suzuki, M. Suzuki, A. Takeuchi, and H. Takano: *SPring-8 User Experiment Report No. 7* (2001A) 298.
- [26] Y. Yamamoto, T. Miura, T. Teranishi, M. Suzuki, N. Kawamura, H. Miyagawa, T. Nakamura, K. Kobayashi, and H. Hori: *Physica B*, to be published.
- [27] Y. Yamamoto, T. Miura, T. Teranishi, M. Miyake, H. Hori, M. Suzuki, N. Kawamura, H. Miyagawa, T. Nakamura, and K. Kobayashi: *Physical Review Letters*, accepted for publication.
- [28] A. Koizumi, M. Takagaki, M. Suzuki, N. Kawamura, and N. Sakai: *Phys. Rev. B* **61** (2000) R14909.
- [29] M. Takagaki, A. Koizumi, N. Kawamura, M. Suzuki, and N. Sakai: *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** (2003) 245.
- [30] K. Okitsu, Y. Ueji, K. Sato, and Y. Amemiya: *J. Synchrotron Rad.* **8** (2001) 33.
- [31] K. Okitsu, Y. Ueji, K. Sato, and Y. Amemiya: *Acta Cryst.* **A58** (2002) 146.

第5章 kHz 領域のX線円偏光スイッチング

5.1 はじめに

第3章で述べたX線円偏光変調分光法 [1-3] では、ダイヤモンド移相子結晶をpiezo素子を使って振動させることにより円偏光のヘリシティを交番している。piezo素子による方法では振動の周波数は最高でも 100 Hz 程度が限界であり [4]、これはpiezo素子自身の静電容量と、素子を駆動する電源の電流容量によって制限されている。したがってpiezo素子を用いる限り、変調周波数をこれよりも大幅には高くすることはできない。他の分野での変調測定では一般に数 100 Hz から数十 kHz の領域の変調周波数が使われている。このように高い周波数を用いることは、 $1/f$ 雑音の低減や、50 Hz あるいは 60 Hz の商用電源周波数の高調波の除去に大きな効果がある。X線変調分光法には、変調周波数の高速化という点について改善の余地が残されている。

偏光スイッチングの周波数を kHz 領域にまで高めるには、piezo素子に代わる機構が必要となる。このための機構には、kHz オーダーの速度で、なおかつ μrad の角度精度でダイヤモンド移相子を機械的に振動させることが要求される。ガルバノメーター光学スキャナー (以下、ガルバノスキャナー) は、この目的に利用できる可能性を持っている。ガルバノスキャナーは、光学鏡を振動させることによるレーザー光の高速走査に用いられる工業製品である。その用途は、走査型レーザー顕微鏡、レーザーマーカ、高精度プリンター、光造型装置、レーザー加工機、形状測定装置と幅広い。放射光の分野でも、時分割小角散乱実験のための高速X線シャッター [5] に応用されている。われわれは、現在入手可能なガルバノスキャナーの中で最も高速駆動が可能な Cambridge Technology 製 6210 型を用いてダイヤモンド移相子結晶を振動させることにより、kHz 領域での円偏光スイッチングを実現した [6]。

表 5.1: ガルバノスキャナー (Cambridge Technology、6210 型) の仕様。カタログより抜粋。

最大慣性負荷 ($\text{mg}\cdot\text{cm}^2$)	200
ローター部慣性モーメント ($\text{mg}\cdot\text{cm}^2$)	20
トルク定数 ($\text{dyne}\cdot\text{cm}/\text{A}$)	2.5×10^4
コイル抵抗値 (Ω)	4.1
駆動電流, rms (A, max.)	1.6
微小角ステップ駆動の応答時間 (ms)	0.100
角度線形性 (% , min., over 40°)	99.9
角度再現性 (μrad , max.)	8
ゼロ点ドリフト ($\mu\text{rad}/^\circ\text{C}$)	25
スケールドリフト (ppm/ $^\circ\text{C}$)	75

5.2 移相子結晶振動子としてのガルバノスキャナー

5.2.1 仕様

今回用いたガルバノスキャナー 6210 型の仕様を表 5.1 に示す。周波数 1 KHz で光学鏡および結晶の回転運動を駆動でき、その場合の可動範囲は $\pm 20^\circ$ である。角度振幅 0.1° 以内のステップ駆動に対する応答時間は $100 \mu\text{s}$ である。また、振幅 0.1° 以内では、2 kHz までのサイン波での駆動が可能である。フォトダイオードによる角度モニターを用いた閉ループフィードバック制御を行っており、 $8 \mu\text{rad}$ 以下の角度再現性と、 $25 \mu\text{rad}/^\circ\text{C}$ のゼロドリフトを実現している。 $200 \text{ mg}\cdot\text{cm}^2$ までの慣性負荷を駆動することが可能である。図 5.1 にガルバノスキャナーの写真を示す。

5.2.2 結晶振動の精度および安定度

ガルバノスキャナーに取り付ける移相子結晶として、面方位 (111)、大きさ $7 \times 5 \times 0.7 \text{ mm}^3$ の人工ダイヤモンドを用いた。この結晶の慣性モーメントは $3.5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^2$ であり、ガルバノスキャナーでの駆動が十分可能である。ダイヤモンド結晶のスキャナー回転軸への取り付けは、エポキシ系接着剤を用いて行った。その際、結晶の重心が回転軸に一致するように十分注意を払った。

結晶振動の精度と安定度の評価は、移相子結晶を振動させた状態でのロッキングカー

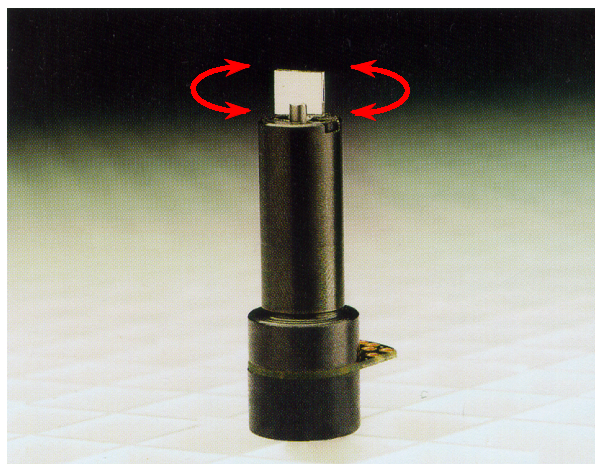


図 5.1: ガルバノスキャナー (Cambridge Technology、6210 型)。この写真では、光学ミラーが取り付けられている。

ブを測定することにより行った。用いた X 線のエネルギーは 8388 eV であり、SPring-8 BL29XU ビームライン [7] で測定した。実験装置の写真を図 5.2 に示す。ダイヤモンド結晶がガルバノスキャナーに取り付けられており、スキャナーの下には結晶方位を調整するための二軸のティルトステージ、および スキャナーの回転軸と同軸に ω - 2θ 回転ステージを用いた。結晶の回転軸は水平方向から 45° 傾けて設置した。移相子結晶からの回折 X 線強度を、 2θ アーム上の Si PIN フォトダイオード (浜松ホトニクス、G3590-09) で検出した。このフォトダイオードは数 kHz で変調される入射 X 線強度に対して十分な応答速度を持っている。計数回路のブロックダイアグラムを図 5.3 に示す。これは移相子の振動に同期した計数を行うためのもので、参考文献 [4] に報告されているものと同様なシステムを構築した。移相子を駆動するためのサイン波をファンクションジェネレーター (Tektronics AFG310) を用いて生成した。デジタルディレイジェネレーター (Stanford Research Systems DG535) で生成したゲート信号により、4 チャンネルカウンタ (ORTEC 974) の二つの入力チャンネルを個別にゲートをかけた。このシステムにより、移相子結晶の振動の正負の最大オフセット (それぞれ右回り、および左回り円偏光が生成) の近傍で、サイン波の一周期の $1/10$ の時間だけ各入力チャンネルのゲートを ON にできる。ダイヤモンド結晶を振動させた状態で ω - 2θ ステージを用いてロッキングスキャンをすることにより、結晶の正負のオフセット角における二本のロッキングカーブが同時に得られる。これらは右回りおよび左回り円偏光の生成に対応している。図 5.4 に示すように、二本のロッキングカーブの間の角度を測定することにより結晶振動の振幅が得られ、ロッキング

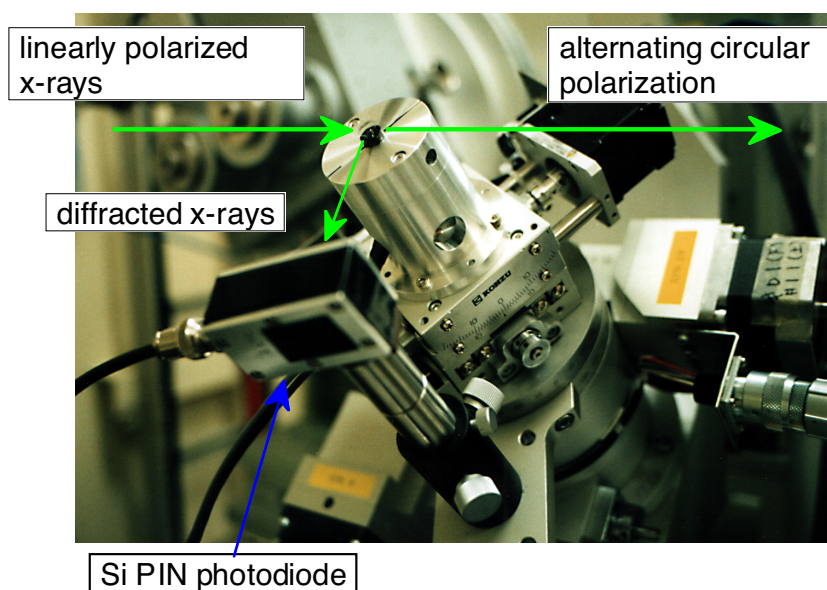


図 5.2: ガルバノスキャナーに取り付けられたダイヤモンド移相子。

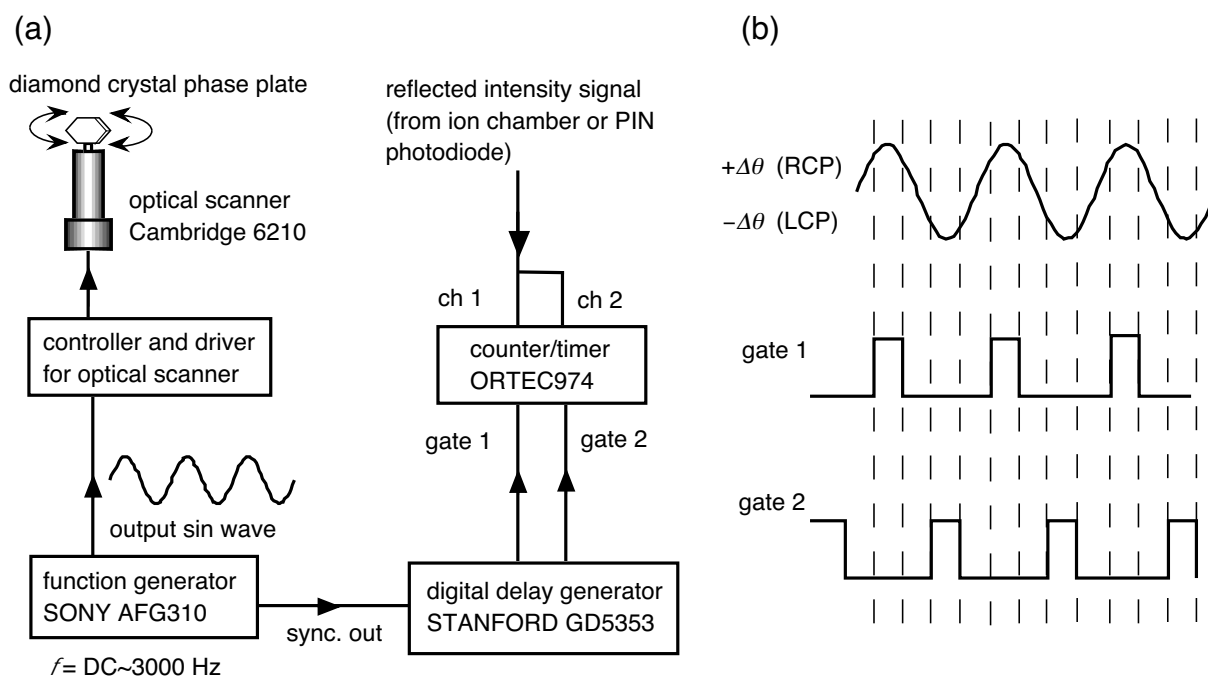


図 5.3: (a) 移相子振動に同期した計数回路、および (b) 同期計数のタイミングチャート。

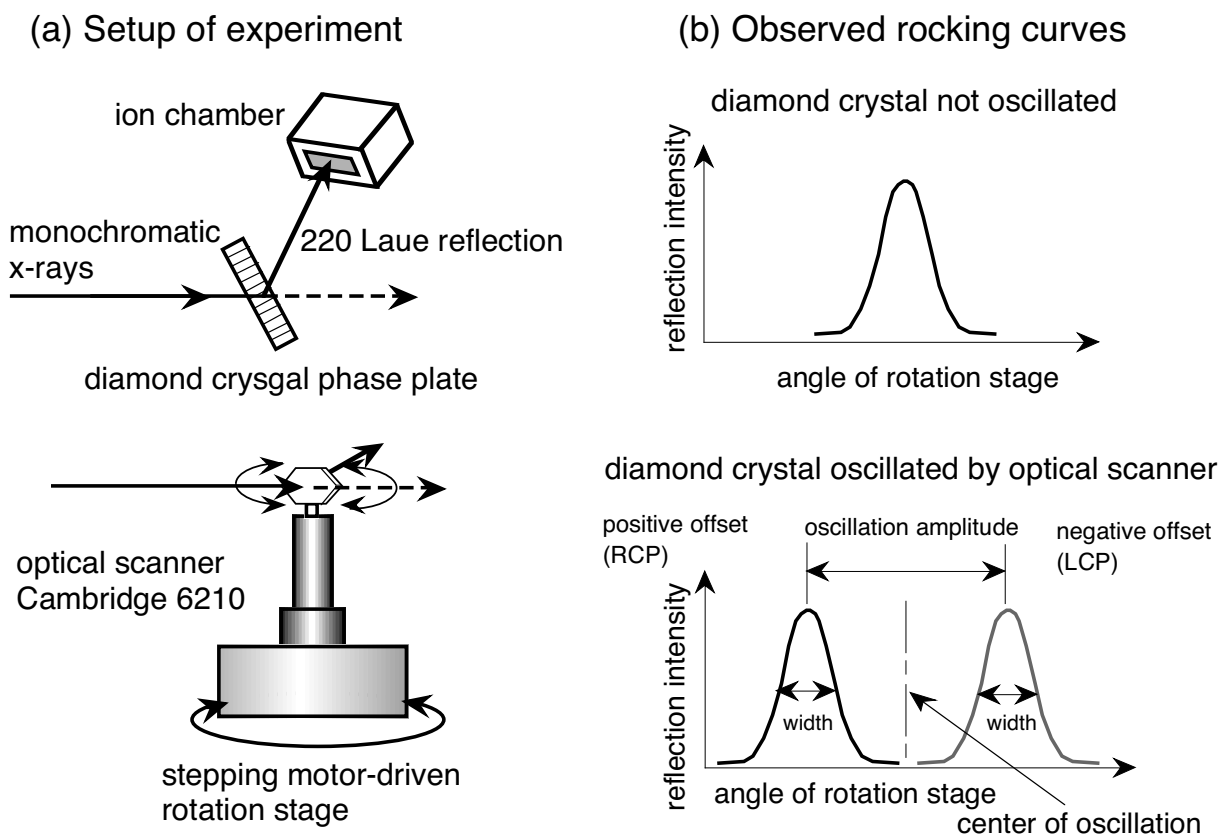


図 5.4: 結晶振動の正負のオフセット角に対応する二本のロッキングカーブから、振動の安定度を評価する。

カーブの幅を結晶が静止しているときの値と比較することにより、振動の安定性を評価することができる。

まず、スキャナーの制御電圧に対する振動振幅の線形性を、10 Hz と 2 kHz という二つの周波数に対して測定を行った。測定結果を図 5.5 に示す。10 Hz では振幅 ± 600 秒の範囲で 99% の線形性が得られた。一方、2 kHz では 振幅 ± 240 秒の範囲での線形性は 98% 程度であった。次に、結晶振動の周波数安定性を、 ± 55.5 秒の一定振幅に対して測定した。周波数を変えるごとにガルバノスキャナーの制御電圧を調整し、スキャナーの角度モニターからの出力信号の振幅が常に一定になるようにした。図 5.6、5.7 に示すように、10 Hz から 3 kHz の周波数において、 $+55.5$ 秒および -55.5 秒のオフセット角で測定された二本のロッキングカーブのピーク間の角度、およびロッキングカーブ幅の変化はともに ± 1 秒以内であった。

一定の制御電圧に対する振動振幅の周波数応答を図 5.8 に示す。100 Hz 以上では周波数

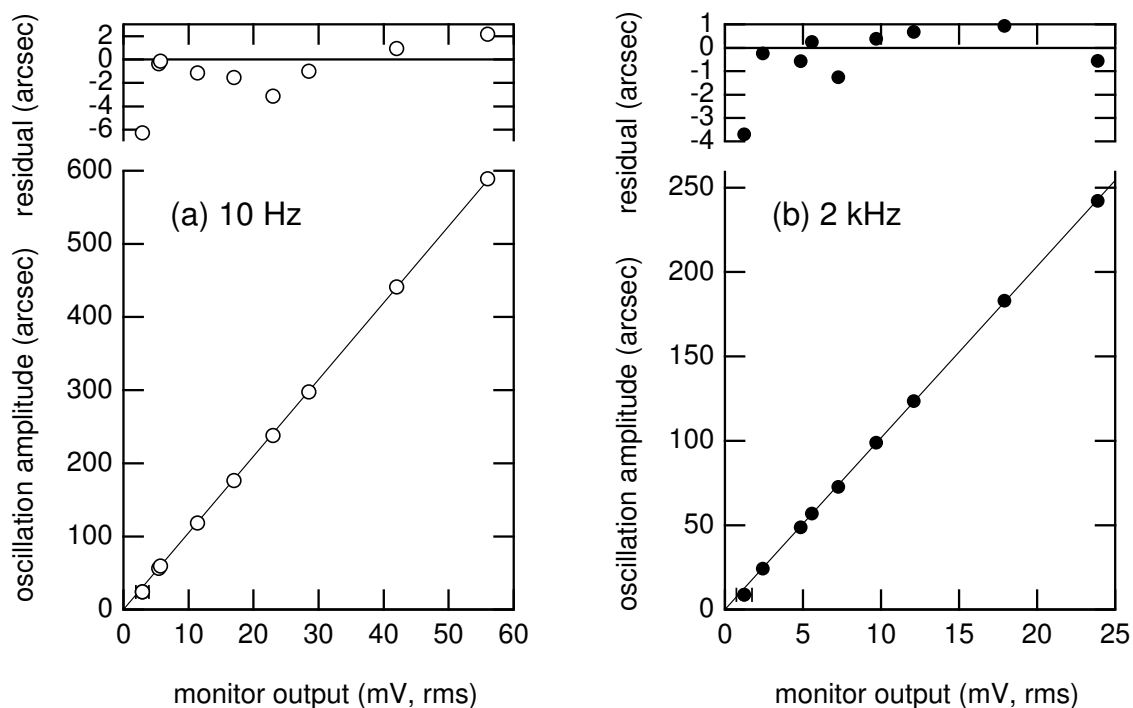


図 5.5: 振動振幅の線形性。ロッキングカーブ測定から得られた角度振幅を、角度モニター出力に対してプロットした。(a) 振動周波数 10 Hz、(b) 2 kHz での結果。

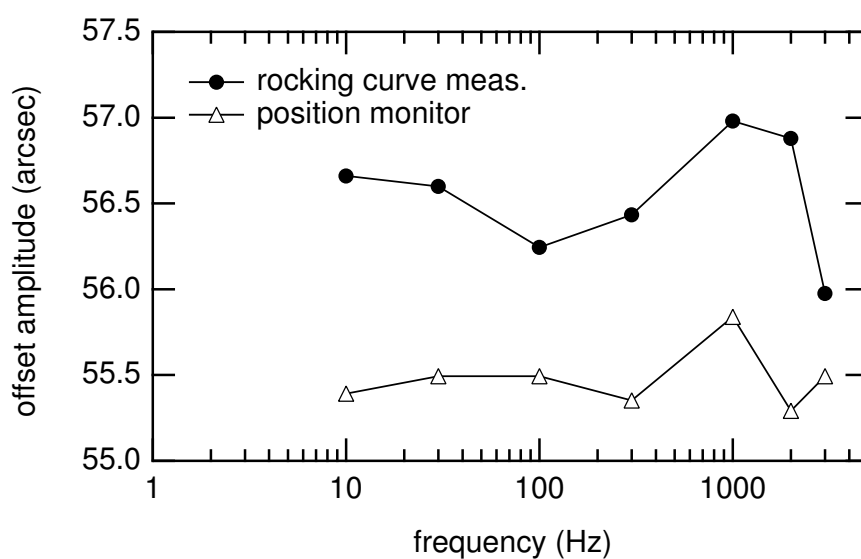


図 5.6: 振動振幅の周波数に対する変化。ロッキングカーブ測定から求めた振幅 (黒丸)、および角度モニター出力から換算した値 (白三角)。

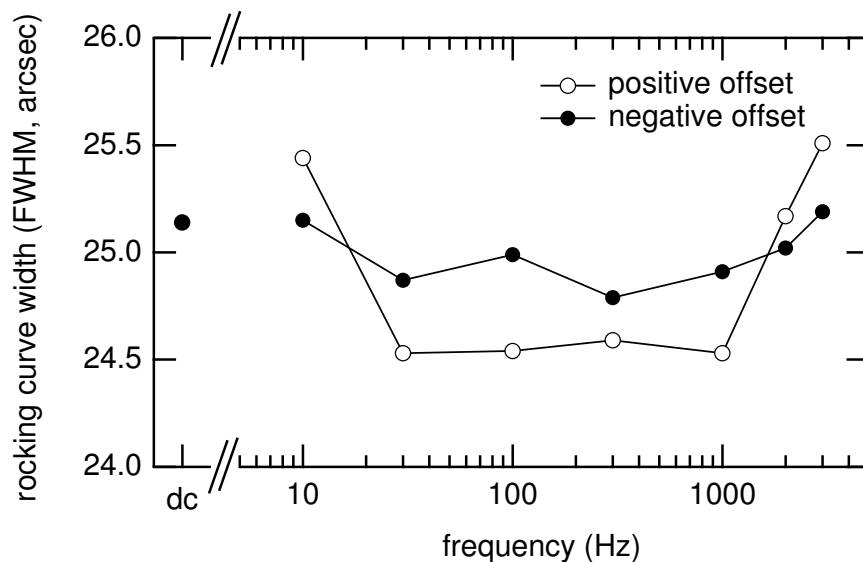


図 5.7: 周波数に対するロックングカーブ幅の変化。

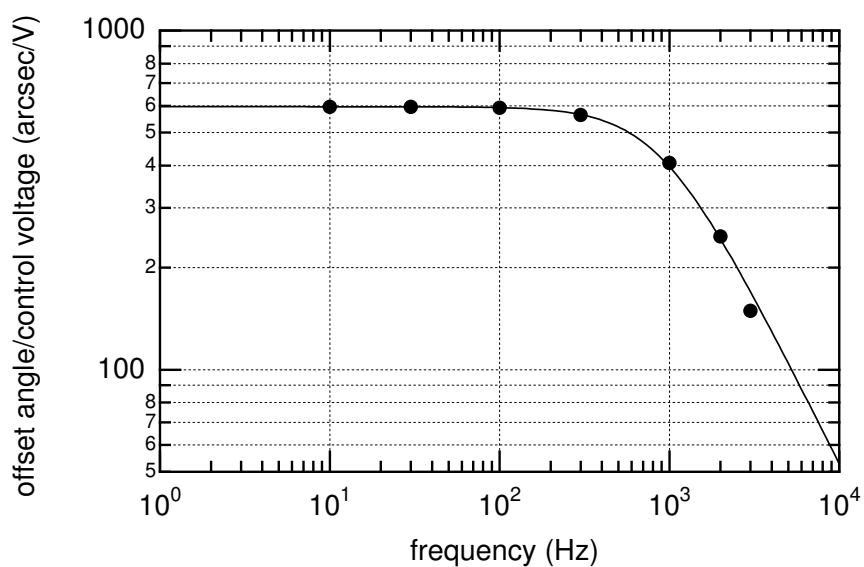


図 5.8: 一定の制御電圧に対する振動振幅の周波数応答。

とともに徐々に振動振幅が減衰している。890 Hz に -6 dB/oct (-3 dB) のカットオフを持つ特性を示し、振幅減衰に対応した位相シフトも観測された。以上の結果から、ガルバノスキャナーは移相子結晶を安定に振動させることが可能であり、3 kHz まで全振幅の 2% 以内の角度精度が得られていることが分かった。

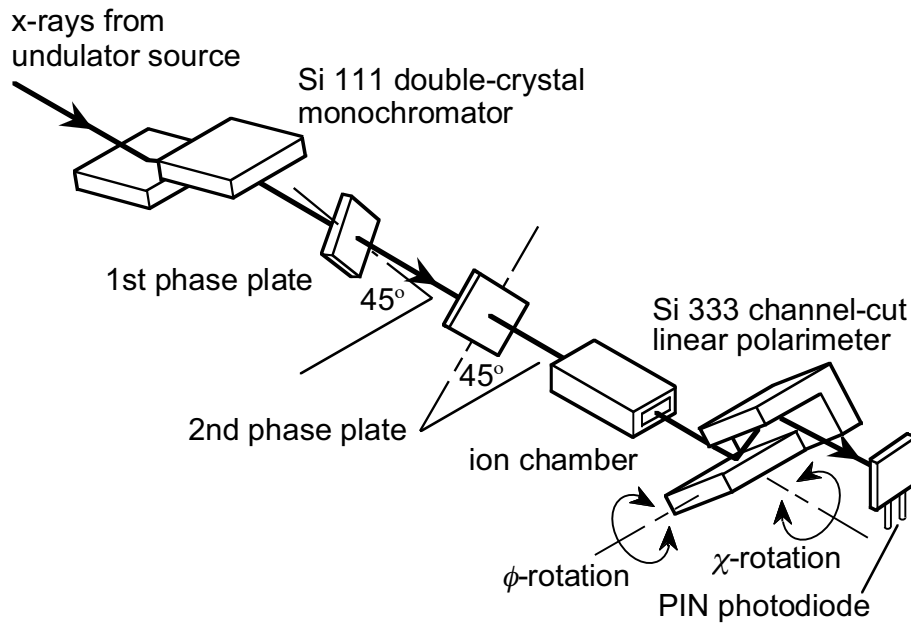


図 5.9: 円偏光解析実験に用いた X 線光学系。第一移相子はガルバノスキャナーで駆動されており、第二移相子 (位相補償板) はステッピングモーターステージで角度調整を行う。直線検光子は方位角 (χ) の調整とロッキングスキャン (ϕ) が行える。

5.3 kHz 円偏光スイッチング 実験

5.3.1 X 線偏光光学系および同期測定系

ガルバノスキャナーによる高速円偏光スイッチングの性能評価のため、SPring-8 BL29XU ビームラインでの円偏光解析実験を行った。実験に用いた X 線光学系を図 5.9 に、実験装置の写真を図 5.10 に示す。用いた光学系は文献 [8]、[9] に報告されているものと原理的に同じである。真空封止アンジュレーターからの X 線を、Si 111 二結晶分光器により 8388 eV の X 線に単色化して用いた。単色 X 線の角度発散は垂直方向が $3''$ 、水平方向が $8''$ (FWHM) であり、エネルギーバンド幅は $\Delta E/E = 2 \times 10^{-4}$ であった。

この光学系では二枚の透過型移相子を用いている。第一の移相子には 0.7 mm 厚のダイヤモンド (111) 結晶を用いた。この結晶はガルバノスキャナーで駆動され、高速に交番する右回りおよび左回り円偏光の生成に用いる。散乱面を入射直線偏光の振動面から 45 度傾けた、 $2\bar{2}0$ 透過ラウエ配置で使用した。第二の移相子には 1.0 mm 厚のダイヤモンド (001) 結晶を 220 透過ラウエ配置で用いることにより、 $\pi/2$ 位相補償板として使用した。第二移相子結晶の $\bar{1}10$ 方向と第一移相子結晶の $11\bar{2}$ 方向が直交する配置を採ることによ

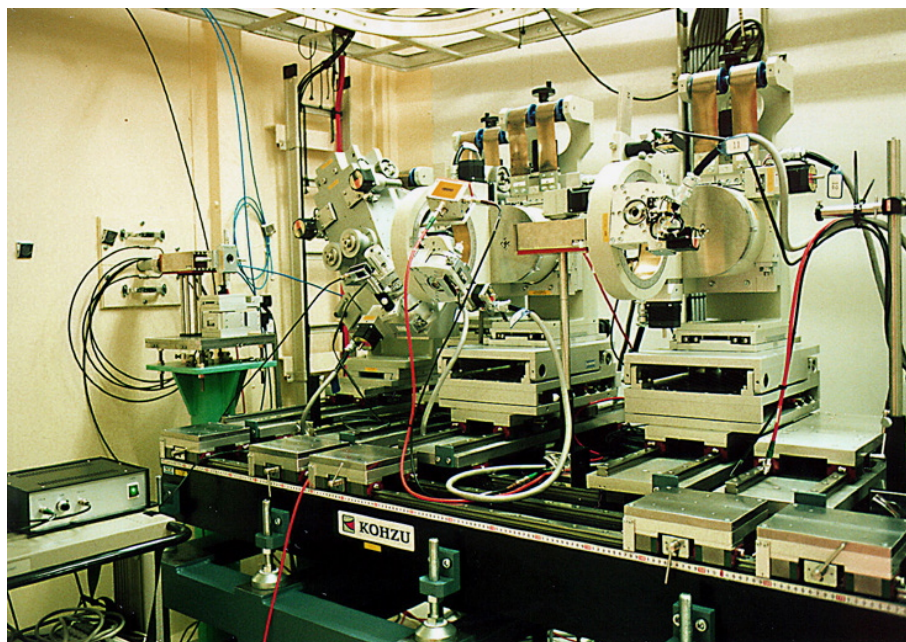


図 5.10: 円偏光解析実験の装置。

り、入射光のエネルギー広がりによる位相補償の低下を最小にした [10, 11]。移相子の下流に Si 333 直線検光子を χ - ϕ ゴニオメーター上に配置した。用いた 8388 eV の X 線に対する Si 333 反射の Bragg 角はちょうど 45 度となり、理想的な直線検光子としてはたらく。このように位相補償板と直線検光子を組み合わせることにより、通常の直線偏光解析と同じ手順で円偏光解析を行うことができる [8, 9]。この光学系を用いて、第一移相子に入射する単色 X 線が 99.99% の偏光度をもつ水平直線偏光であることを前もって確認した。直線検光子の反射強度の測定には Si PIN フォトダイオードを用いた。フォトダイオードの出力電流は電流アンプ (KEITHLEY 428、立ち上がり時間 $10\ \mu\text{s}$) を用いて電圧信号に変換され、V/F コンバータを通してパルス列に変換されたのち、結晶振動の評価に用いたのと同じ同期計数回路 (図 5.3) で計数された。

図 5.11 に円偏光スイッチング時のフォトダイオード出力波形 (A) を示す。このとき、右回りと左回りの円偏光に対する消光比が最大になるように直線検光子のアジマス角 ϕ を設定した。スイッチング周波数は 1 kHz であり、円偏光のヘリシティが $250\ \mu\text{s}$ ごとに切り替わっている。また、円偏光度も非常に高いことが分かる。

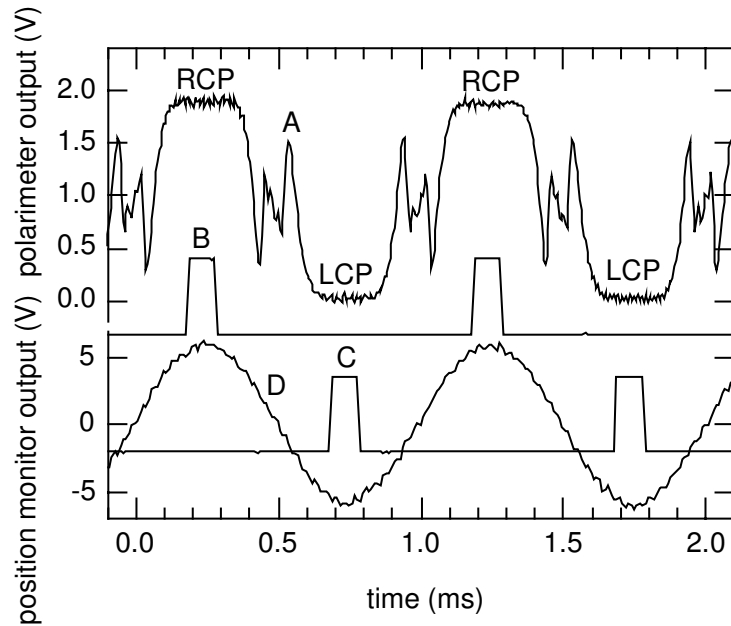


図 5.11: A: 1 kHz での円偏光スイッチング時の偏光解析結晶からの反射光強度。B, C: 右回りおよび左回り円偏光に対するカウンタゲート信号。D: ガルバノスキャナーの角度モニター出力 (アンプにより増幅した後の信号)。

5.3.2 偏光スイッチング性能

高速円偏光スイッチング時に得られる左右円偏光の Stokes パラメータ を図 5.12 に示す。Stokes パラメータの全ての成分、 S_1/S_0 、 S_2/S_0 、および S_3/S_0 を、dc (移相子静止) から 3 kHz までの範囲で決定した。白丸が右回り、黒丸が左回りの円偏光に対する Stokes パラメータを表す。

円偏光成分 S_3/S_0 の測定には、位相補償板 (第二移相子) を Si 333 直線検光子とともに用いた。一方、直線偏光成分 S_1/S_0 、 S_2/S_0 の測定時には位相補償板を光軸から外し、直線検光子のみを使用した。ガルバノスキャナーによる第一移相子の振動の振幅は およそ $55.5''$ に固定した。完全に単色かつ平行な X 線に対して $\lambda/4$ 波長板となるオフセット角は $54.6''$ である。今回用いた振幅の値は、実際のエネルギー広がりをもつ発散光に対して円偏光度が最大となるように調整した。測定中の振動振幅の変動は $\pm 1.5''$ 以内であり、振動の中心の変位は $0.5''$ よりも小さく抑えられていた。これらの角度変動は今回用いた移相子の角度受け入れ幅よりも十分小さい。

図 5.12(a) に円偏光成分 S_3/S_0 を示す。右回りと左回りの円偏光の比較を容易にするために、図には S_3/S_0 の絶対値をプロットしてある。元のデータでは、左右の円偏光に対し

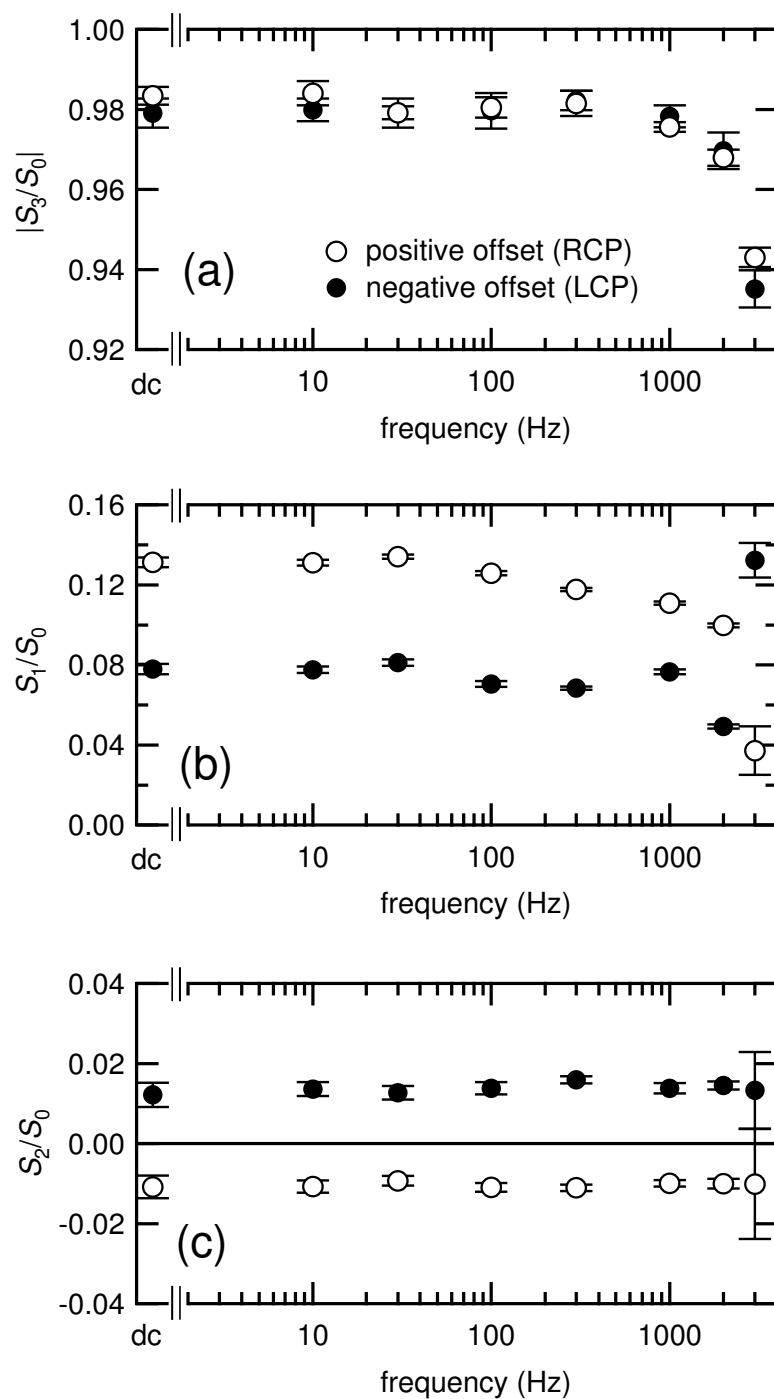


図 5.12: 円偏光スイッチング時の Stokes パラメータ。白丸は正のオフセット角 (右回り円偏光)、黒丸は負のオフセット角 (左回り円偏光) に対する結果を示す。比較のため、 S_3/S_0 成分 (a) のみ絶対値を示す。

て逆符号の S_3/S_0 の値が確かに得られている。得られた S_3/S_0 の周波数依存性は dc から 1 kHz まで完全にフラットであり、この領域での円偏光度は $S_3/S_0 = \pm 0.98$ と非常に高い。また、左右円偏光に対する円偏光度の絶対値が実験誤差内でよく一致している。2 kHz 以上では円偏光度はやや低下するものの、2 kHz で ± 0.97 、3 kHz で ± 0.94 と依然として高い値を保っている。この結果から、1 kHz 以上での高速ヘリシティ切り替えにおいても、ほぼ完全な円偏光が生成されていることが分かった。

図 5.12(b) に示した直線偏光成分 S_1/S_0 は 2 kHz までほぼ周波数に依存していない。ただし、左右の円偏光に対してことなる正の値が得られている。これは、移相子振動の振幅が $\lambda/4$ 波長板の条件よりもわずかに大きく、かつ振動の中心がわずかにずれていたためと考えられる。3 kHz では S_1/S_0 の測定値は左右円偏光ともそれ以下の周波数から大きく変化し、エラーバーも大きくなっている。これはおそらく 3 kHz での振動が不安定になっていることによるものであると考えられる。ただし、この不安定性は 5.2.2 節の振動試験では観測されなかった。

図 5.12(c) の 45 度偏光成分 S_2/S_0 の値は全周波数領域にわたって一定であった。しかし、3 kHz では S_1/S_0 の結果と同様に大きなエラーバーを伴っており、3 kHz では移相子結晶の振動が不安定になることを示唆している。観測された S_2/S_0 の値は左右円偏光に対して逆符号であり、これは σ および π 偏光に対する第一移相子の透過率の差によって生じていると考えられる。

円偏光スイッチング時の偏光解析測定から、ダイヤモンド移相子をガルバノスキャナーで駆動することにより 2 kHz までの高速円偏光スイッチングが可能であり、得られる円偏光度も非常に高いことが示された。5.1 節で述べた、高い周波数を用いることによる変調測定の一般的なメリットに加えて、放射光を用いる測定では kHz 領域の変調分光によってさらなるメリットがもたらされる。SPRING-8 ビームラインで得られる放射光 X 線の強度および位置の変動は、100 Hz 以上の周波数領域ではそれ以下の周波数に比べて小さい。蓄積リングの軌道が 100 Hz 以上の周波数ではよく安定しており [12]。かつビームライン光学系の振動や冷却水、真空ポンプの振動もその周波数領域では小さく押さえ込まれていることがその理由である。

1 章で述べたように、X 線の偏光状態を高速に切り替えるために様々なタイプの挿入光源が開発されてきた。しかし、kHz 領域での円偏光スイッチングを達成している挿入光源は現在のところ存在しない。その上、今回開発した高速偏光スイッチングシステムは、可変偏光挿入光源に対するメリットをそれ以外にもいくつか持っている。

- 偏光状態のスイッチングを行っても、蓄積リングの電子軌道に全く影響を与えない。

- 他の X 線光学素子による偏光解消効果を受けない [4,13]。
- 導入に必要なコストがずっと低い。

さらに、比較的広いエネルギー範囲で利用可能であるという X 線移相子の利点 [13,14] が、本システムにおいても同様に得られる。

5.3.3 問題点

この高速円偏光スイッチングシステムにも、いくつかの欠点や問題点が存在する。一つは、ガルバノスキャナーで駆動可能な慣性負荷が $200 \text{ mg}\cdot\text{cm}^2$ に制限されているため、取り付けられる結晶の大きさに上限があるという点である。この制限以上の大きな結晶を駆動しようとするれば、利用できる振動周波数は kHz よりも低くなるだろう。幸いにも SPring-8 のアンジュレーター光のビームサイズは十分小さく、ダイヤモンド結晶の大きさも小さくてすむため、現状では結晶のサイズは大きな問題にはなっていない。しかし、エネルギー変調分光 (6 章) [15] のために Si のチャンネルカット結晶をガルバノスキャナーで高速に振動させる場合には、適切な大きさの結晶を準備する必要がある。

もうひとつの問題は、移相子結晶の交換が簡便に行えないことである。最大限効率よく円偏光を得るには、入射 X 線のエネルギーに対して適切な厚さの移相子結晶を用いる必要がある。ガルバノスキャナーの回転軸への移相子結晶の固定は、エポキシ系接着剤によって行っている。この方法によれば高速振動時の慣性負荷にも耐えうる強度が得られるが、結晶の交換を簡便に行うことができない。このことは実験に用いる X 線エネルギーを大きく変更する際に問題となる。そこで、ガルバノスキャナーを移相子結晶の数だけ用意し、各厚さの結晶それぞれに専用のスキャナーを用いることを検討している。X 線エネルギーを変更する際には、ガルバノスキャナーごと交換することにすればよい。ダイヤモンド結晶の価格に対して、ガルバノスキャナー一台の価格は 1/10 程度であるため、この方法は有効であると考えられる。補足であるが、ガルバノスキャナー一式はピエゾステージ一式のやはり 1/10 の価格で購入できる。

5.4 kHz 円偏光変調を用いた XMCD 測定

新たに開発した高速円偏光スイッチングを用いて、円偏光変調 XMCD の測定を試みた。試料には CuFe_2O_4 を用いた。この試料の XMCD 信号は 10^{-4} 台と小さく、高速円偏光変調

の採用による測定精度の評価に適している。図 5.13 に、1 kHz の円偏光変調周波数を用いて得られた XMCD スペクトルを示す。データ点 120 点から成るスペクトル 1 本についての測定時間は 25 分である。ロックインアンプの時定数は 1 秒であった。X 線の入射方向に反平行および平行な二種類の磁場方向に対するスペクトルはきれいに反転しており、確かに XMCD 信号が得られていることがわかる。同じ測定時間で比較した場合の S/N 比は、 piezo素子を 40 Hz で用いた従来の円偏光変調法よりも改善された。しかし、本来 XMCD 信号が観測されないはずの吸収端よりも低エネルギーの領域 (7090~7107 eV) に 6×10^{-4} 程度のバックグラウンドが見られた。このバックグラウンドは外部磁場の反転によって符号を変えず、またそのエネルギー依存性は XAS スペクトルの形状によく似ている。これは測定系に起因するバックグラウンドであり、ロックイン検出に用いた回路系が kHz 変調に十分な周波数特性を持っていないためであると考えられる。特に対数アンプの周波数特性の改善が課題である。正負の磁場方向に対する XMCD スペクトルの差分をとることにより、バックグラウンドを含まないスペクトルを得ることができる。このようにして得られたスペクトルは、piezo素子による従来の円偏光変調法で測定した XMCD スペクトルとよく一致した。

図 5.14 に示すのは、高速円偏光スイッチングによる XMCD 測定の統計精度を、10 Hz から 2 kHz の変調周波数に対して評価した結果である。各周波数で測定した XMCD スペクトルの標準偏差をプロットしてある。比較のため、piezo素子による 40 Hz での円偏光変調法の結果を白い菱形で示す。40 Hz でのガルバノスキャナーと piezo素子のデータはよく一致している。ガルバノスキャナーを用いた 1 kHz あるいは 2 kHz の変調周波数では、XMCD データのばらつきは 40 Hz でのデータの半分以下に減少している。このように、高い変調周波数を用いることによる XMCD 測定の統計精度の改善が見られた。XMCD 測定の統計精度の周波数依存性は、入射 X 線強度のパワースペクトルにほぼ一致した。この結果は、入射 X 線の変動が少ない周波数を変調周波数として選ぶことにより、データのばらつきの少ない高精度な測定が行えることを示している。

5.5 kHz 偏光スイッチングによって可能となる応用研究

kHz 領域での円偏光スイッチングにより、XMCD をはじめとする偏光を用いた硬 X 線分光研究の新たな展開が期待される。高速偏光スイッチングの第一のメリットは、変調周波数を選択することによりより低ノイズ、高感度な測定が可能となることである。XMCD 測定の S/N 比および検出限界がさらに向上できると考えられる。現在すでに研究が始まって

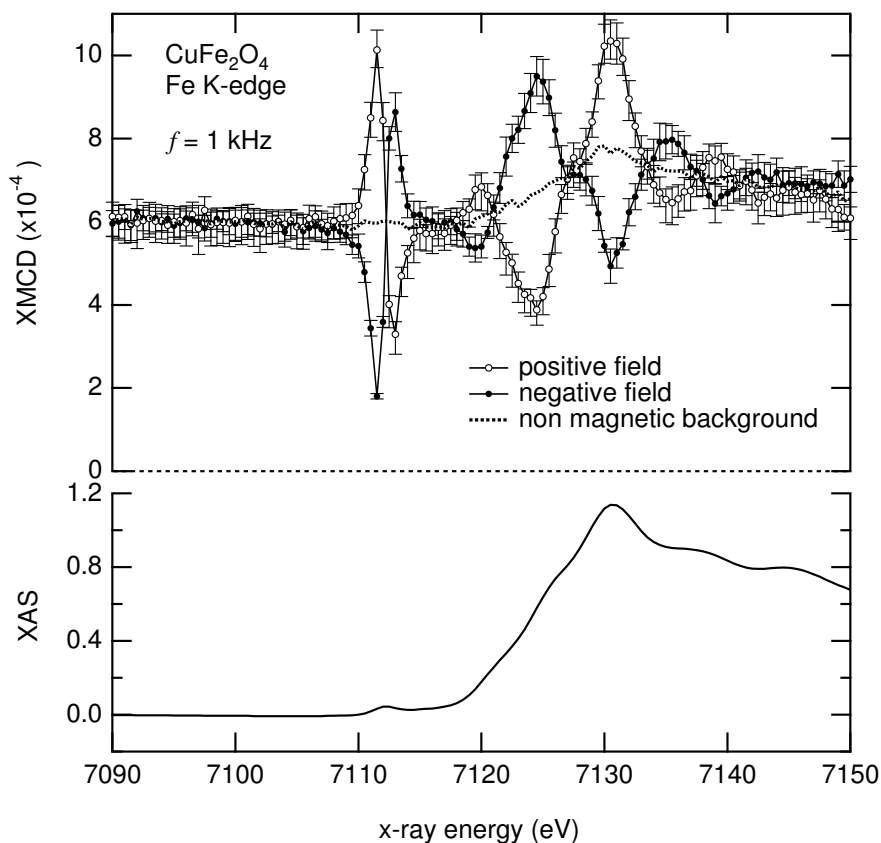


図 5.13: 1 kHz での円偏光変調により測定した XMCD スペクトル。試料には CuFe_2O_4 を使い、Fe K 吸収端で測定を行った。上図の白丸(黒丸)は入射 X 線と反平行(平行)な外部磁場を試料に印加して測定した XMCD スペクトルを示す。点線はこれら二本の XMCD スペクトルの平均で表される磁場に依存しないバックグラウンドを示す。

いる磁性薄膜や多層膜、および希薄磁性試料に対する XMCD や元素別磁化の測定 [16–18] をより高感度で行える。さらには磁性/非磁性元素の界面に誘起された磁気モーメントの測定 [19]、あるいは常磁性磁化率の元素選択的測定への応用も試みたい。

もうひとつには、時分割測定への応用が考えられる。XMCD は左右円偏光に対するシグナルの差分を取ることで測定される。そのため、ヘリシティ切り替えよりも速い時間変化をもつ現象は原理的に観測できない。今回実現した 2 kHz の円偏光スイッチングを用いることにより、ミリ秒オーダーでの時間分解 XMCD 測定、あるいは磁気散乱測定が可能である。さらには、結像型 X 線光学系および高速 CCD 等の画像検出器と組み合わせることにより、顕微 XMCD の動画を得ることができる。1 kHz での円偏光スイッチングならば、ビデオフレーム (33 ms) 中に数十回の円偏光の交番が可能である。

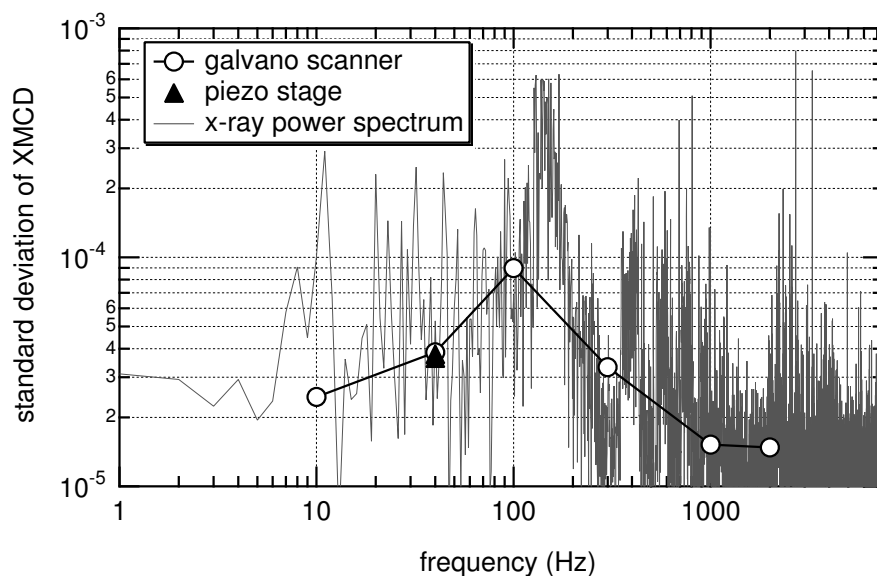


図 5.14: ガルバノスキャナー (白丸) とピエゾ振動台 (黒三角) での XMCD 測定の統計精度の比較。試料に入射する X 線強度のパワースペクトルを実線で示す。

5.6 まとめ

ダイヤモンド結晶移相子の振動素子としてガルバノスキャナーを用いることにより、kHz 領域での高速円偏光スイッチング法を開発した。円偏光度測定の結果から、X 線のエネルギー 8388 eV において dc から 2 kHz で円偏光度 97% 以上の左右円偏光が得られることを示した。振動しているダイヤモンド結晶のロッキングカーブ測定により、ガルバノスキャナーの振動の安定度や角度再現性を in situ で評価し、結晶移相子の制御に十分な精度と安定度を有していることを確認した。このガルバノスキャナーを用いて 2 kHz での円偏光変調 XMCD 測定を行った。入射 X 線の強度変動や環境ノイズの少ない kHz の周波数領域で変調を行うことにより、40 Hz での円偏光変調法と比べ、測定精度がさらに数倍高められることを示した。今回開発した高速円偏光スイッチング法を用いることにより、XMCD 測定においてより精密なデータが得られる。これまで統計精度や検出感度の限界のために実施が困難であった、希薄磁性材料、磁性薄膜、多層膜についての XMCD あるいは元素別磁化測定、さらには非磁性材料中に誘起された磁気モーメントの観測等への応用が期待できる。

参考文献

- [1] M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, A. Urata, H. Maruyama, S. Goto, and T. Ishikawa: Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) L1488.
- [2] M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, A. Urata, H. Maruyama, S. Goto, and T. Ishikawa: J. Synchrotron Rad. **6** (1999) 190.
- [3] M. Suzuki, N. Kawamura, and T. Ishikawa: *Proc. SPIE*: Vol. 4145 (2000) p. 140.
- [4] K. Hirano, T. Ishikawa, S. Koreeda, K. Fuchigami, K. Kanzaki, and S. Kikuta: Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) L1209.
- [5] 岡俊彦, 井上勝晶, 八木直人: 放射光 **14** (2001) 384.
- [6] M. Suzuki, N. Kawamura, and T. Ishikawa: Rev. Sci. Instrum. **74** (2003) 19.
- [7] K. Tamasaku, Y. Tanaka, M. Yabashi, H. Yamazaki, N. Kawamura, M. Suzuki, and T. Ishikawa: Nucl. Instrum. Meth. A **467–468** (2001) 686.
- [8] T. Ishikawa, K. Hirano, K. Kanzaki, and S. Kikuta: J. Appl. Cryst. **24** (1991) 982.
- [9] C. Giles, C. Vettier, F. de Bergevin, C. Malgrange, G. Grübel, and F. Grossi: Rev. Sci. Instrum. **66** (1995) 1518.
- [10] K. Okitsu, Y. Ueji, K. Sato, and Y. Amemiya: J. Synchrotron Rad. **8** (2001) 33.
- [11] K. Okitsu, Y. Ueji, K. Sato, and Y. Amemiya: Acta Cryst. **A58** (2002) 146.
- [12] H. Tanaka, H. Hanaki, H. Yonehara, H. Ohkuma, and N. Kumagai: *Proceedings of the Second Asian Particle Accelerator Conference* (2001) p. 226.
- [13] K. Hirano, K. Kanzaki, M. Mikami, M. Miura, K. Tamasaku, T. Ishikawa, and S. Kikuta: J. Appl. Cryst. **25** (1992) 531.
- [14] M. Suzuki, N. Kawamura, and T. Ishikawa: J. Synchrotron Rad. **8** (2001) 357.
- [15] M. Suzuki, N. Kawamura, and T. Ishikawa: Nucl. Instrum. Meth. A **467–468** (2001) 1568.
- [16] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H. J. Lin, G. Meigs, A. Chaiken, G. A. Prinz, and G. H. Ho: Phys. Rev. B **48** (1993) 642.

- [17] S. Pizzini, A. Fontaine, L. M. Garcia, J. F. Bobo, M. Piecuch, F. Baudalet, C. Malgrange, A. Alimoussa, E. Snoeck, and M. J. Casanove: *J. Mag. Mag. Mater.* **166** (1997) 38.
- [18] A. Koizumi, M. Takagaki, M. Suzuki, N. Kawamura, and N. Sakai: *Phys. Rev. B* **61** (2000) R14909.
- [19] C. Sánchez-Hanke and C.-C. Kao: *J. Mag. Mag. Mater.* **226–230** (2001) 1803.

第6章 エネルギー変調分光法

6.1 はじめに

3章で述べた円偏光変調法 [1-3] は、ダイヤモンド移相子をピエゾ素子で振動させることによる X 線の偏光状態の変調と、ロックイン検出法とを組み合わせることで実現された。移相子を別の機能をもつ光学素子に置き換えることで X 線の他のパラメーターの変調が行えれば、X 線変調分光の新たな手法の開発につながる。高い輝度と平行度をもつ第三世代放射光源を使えば、多数の結晶を並べた複雑な光学系を用いることなく、最低限の枚数の反射面により目的のパラメーターの変調を行う光学系を構築することが可能である。その際に光学系による X 線強度のロスが少なくすむことは強調されるべき利点である。

この章では X 線領域のエネルギー (波長) 変調分光法 [4] について述べる。この手法は、円偏光変調法の移相子を高分解能モノクロメーターで置き換えることにより開発された。ピエゾ素子による結晶振動台、位相敏感検出のための測定回路系は全て円偏光変調法と同じシステムが利用できる。

6.2 装置

図 6.1 にエネルギー変調 XAFS 測定のセットアップ [4] を示す。また、図 6.2 に装置の写真を示す。ビームライン光学系の最下流に、Si 331 チャンネルカット結晶を第二モノクロメーターとして設置した。図 6.2(b) に示すように、チャンネルカット結晶をピエゾ振動台 (3.2.2 節) 上に取り付け、回折条件の前後で 40 Hz で振動させた。図 2.5(b) に Du Mond 図で示したように、Si 331 反射によって第一モノクロのエネルギー幅のうちの一部分が切り取られ、切り取るエネルギーの中心はチャンネルカット結晶の角度によって変化する。したがって、チャンネルカット結晶からの回折 X 線のエネルギー、すなわち試料に入射する X 線のエネルギーは結晶の振動と同じ周波数 40 Hz で変調される。

変調信号を検出するためのエレクトロニクスについては、円偏光変調 XMCD 測定 (3.2.1 節) と同じく、ロックインアンプ (EG&G PARC 5210A) の前段に対数演算回路 (3.2.3 節)

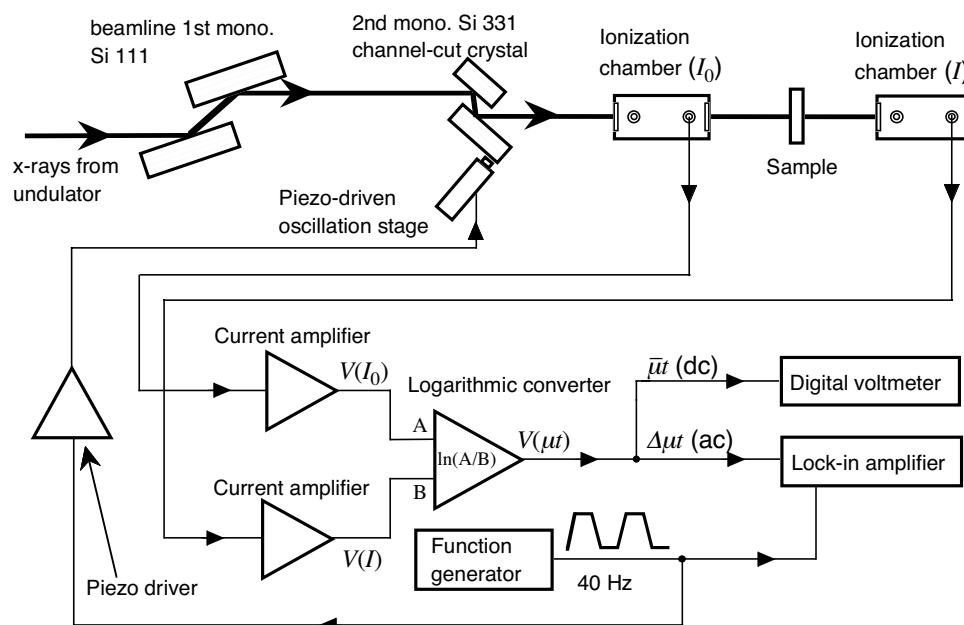


図 6.1: エネルギー変調 XAFS 測定のセットアップ。

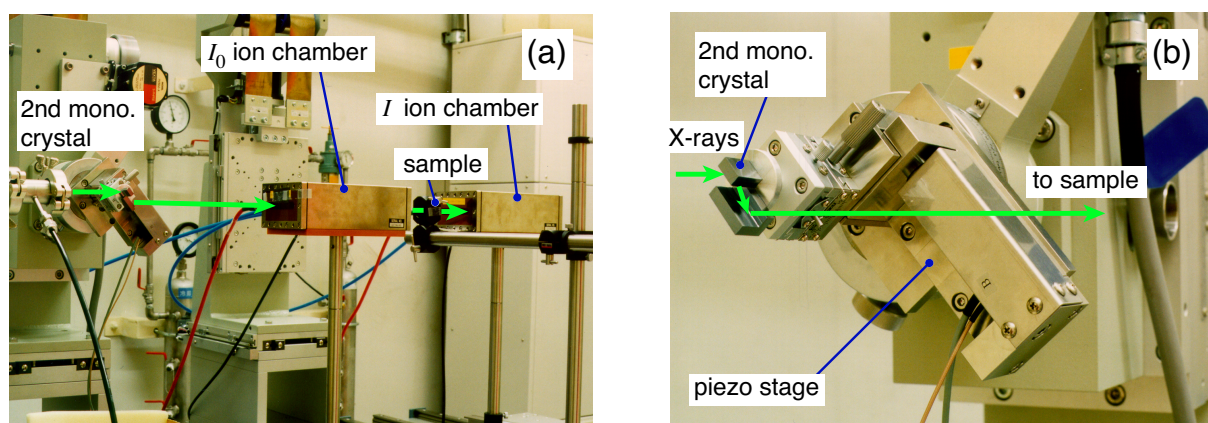


図 6.2: エネルギー変調 XAFS 測定のセットアップ。(a) 第二モノクロメーター結晶と、入射光および試料透過光強度測定用の二台のイオンチェンバー。その間に試料が置かれている。(b) ピエゾ振動ステージ上の第二モノクロメーター (Si 331 チャンネルカット結晶)。実験は SPring-8 BL29XU 理研ビームラインで行った。

を用いた。入射光および透過光強度は、電流アンプ (KEITHLEY 428) によって電圧信号に変換されたのちに、対数演算回路によって吸収係数 μt に比例する電圧信号に変換される。ロックインアンプを用いることで、エネルギー変調の周波数に同期した吸収係数のエネルギー微分信号 $d(\mu t)/dE$ が直接に得られる。

ロックインアンプの前段に対数演算回路を用いることで、試料への入射光 (I_0) と透過光強度 (I) に共通に含まれる強度変動の影響を取り去ることができる。図 2.6 に示したように、Si 331 第二モノクロメーターのロッキングカーブの低角側および高角側の肩からの反射を使ってエネルギーを変調している。ロッキングカーブの形状は必ずしも左右対称ではないために、両肩での反射光強度には差があり、その結果試料への入射光強度が数% 変化することは避けられない。しかもこの強度変化はエネルギー変調に完全に同期している。したがって、もし対数演算回路を通さずに直接ロックインアンプでエネルギー変調信号を検出しようとするれば、観測したいエネルギー微分信号よりもずっと大きな強度変動の信号がバックグラウンドとして乗ってきてしまう。対数演算回路を用いることにより、 I_0 と I に共通の強度変動をうまくキャンセルすることができている。このように、円偏光変調法と同様に、エネルギー変調法でも対数演算回路は重要な役割を果たしている。

6.3 エネルギー微分 XAFS 測定への応用

6.3.1 MnO、MnF₂ におけるエネルギー変調 XAFS スペクトル

エネルギー変調分光法を用いて、MnO の Mn K 吸収端のエネルギー微分 XAFS 測定を行った。実験は SPring-8 BL29XU 理研ビームライン [5] において透過法で行った。MnO 試料は試薬メーカーから購入した粉末をスコッチテープに一様に塗布して使用した。粉末の粒径は 15 μm 以下である。

図 6.3(a) に、測定されたエネルギー微分吸収スペクトル $d(\mu t)/dE$ (白丸) を示す。エネルギーステップは 0.5 eV、プレエッジ領域 (6.5350–6.5416 keV) では 0.1 eV のステップで測定した。各エネルギー点ごとにチャンネルカット結晶の振動中心が回折角と一致するように、ピエゾ振動台を載せた回転ステージを制御した。全エネルギー範囲を通じて、チャンネルカット結晶の振動幅は $\Delta\theta = \pm 8$ 秒とした。(2.20) 式から、この角度振幅は $\Delta E = \pm 0.2$ eV のエネルギー変化に相当する。エネルギー変調にともなうビーム位置の変動¹はおよそ $\pm 0.3 \mu\text{m}$

¹チャンネルカット結晶の二結晶間の距離を D とすると、結晶の角度変化 $\Delta\theta$ にともなう反射 X 線ビームの上下位置変動は、 $2D \sin \theta \cdot \Delta\theta$ で与えられる。

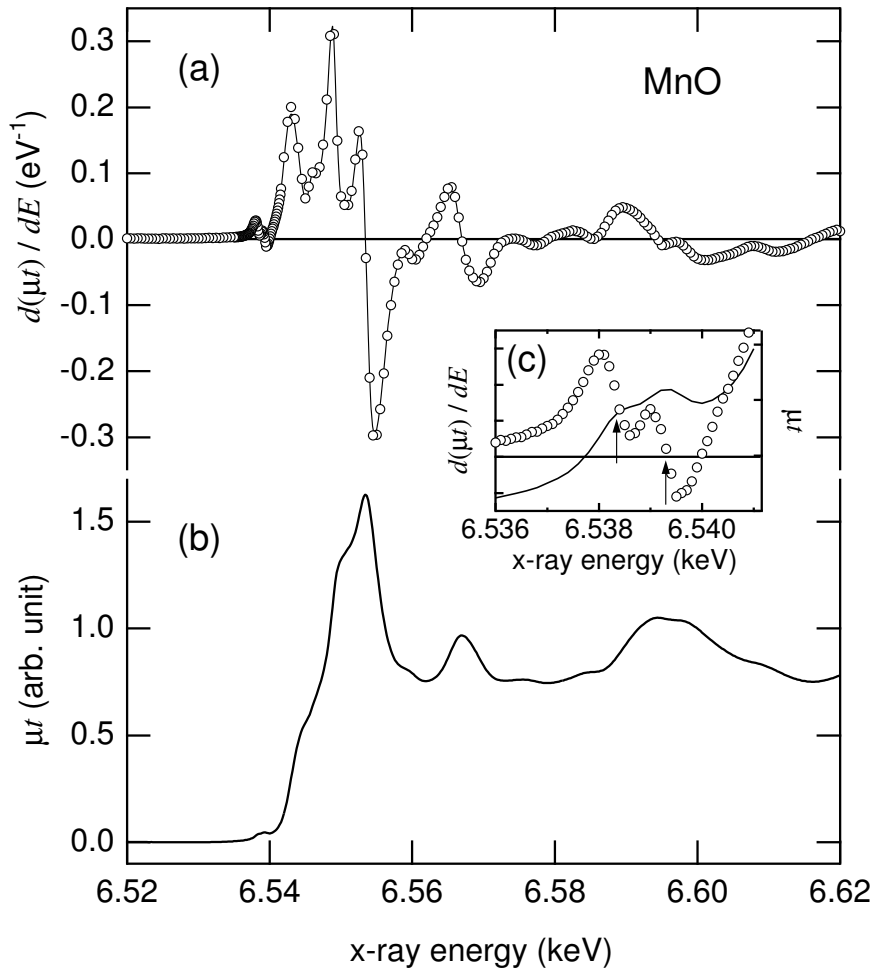


図 6.3: (a) エネルギー変調法を用いて測定した、MnO 粉末試料の Mn *K* 吸収端におけるエネルギー微分 XAFS スペクトル、 $d(\mu t)/dE$ (白丸)。細い実線は通常の XANES スペクトルの数値微分。(b) 通常の XAFS スペクトル。(c) プレエッジピークの微細構造。

であり、用いた入射 X 線のビームサイズ 1×1 mm よりも十分小さい。粒径の細かい粉末を一様に塗布した試料を準備したため、ビーム位置の変動に起因する偽の信号は無視できると考えられる。ロックインアンプの時定数は 1 秒であり、1 エネルギー点につき 10 秒間の積算 (200 ms おきに 17 ms のサンプリングタイムでの取り込み) を行った。図 6.3(b) に実線で示したのは通常の XANES スペクトル μt である。この測定の際にも Si 331 高分解能モノクロメーターを使用した。

XANES スペクトルを X 線のエネルギーに対して数値微分したスペクトルを、図 6.3(a) に実線で示し、エネルギー変調スペクトルと比較する。エネルギー変調スペクトルに対しては、エネルギー切り替えのデューティー比 50% および対数演算回路のゲインに対する

補正を行っている。エネルギー変調法を用いた測定スペクトルと数値微分によるスペクトルとは非常に良く一致している。また、この図では分かりにくいですが、エネルギー変調スペクトルの方が S/N 比が高い。

プレッジ領域のスペクトルを挿入図 6.3(c) に示す。白丸はエネルギー変調スペクトル、実線は通常の XANES スペクトルである。XANES スペクトルでは、真ん中のへこみによってプレッジピークが二つのピーク構造から成ることが分かる。一方の変調スペクトルでは、二つの分散型が重なっている構造が明確に得られており、元の XANES の構造が二つのピークから成ることがより明らかである。矢印で示した分散型構造の中心のエネルギーから、それぞれのピークの遷移エネルギーをより精度良く決定することができる。従来の多くの XAFS 測定ではエネルギー分解能が十分でなかったため、MnO のプレピークはこれまで 1 つのピークであると報告されていた [6]。エネルギー変調法を用いた測定により、プレッジの構造が 2 つのピークから形成されていることが明瞭に観測された。これは、第二モノクロメーターとして用いた Si 331 結晶の高いエネルギー分解能によってもたらされた結果である。Si 111 と Si 331 の (+, +) 配置の光学系対して動力学回折理論を用いると、試料に入射する X 線のエネルギーバンド幅は 0.27 eV と見積もることができる。変調法はエネルギー分解能には直接寄与してはいないが、測定の S/N 比の改善には大きく寄与している。このことについては 6.3.2 節で改めて議論する。

同様な測定を MnF_2 粉末試料についても行った。図 6.4 に MnF_2 のエネルギー変調スペクトルを示す。MnO とよく似た構造がプレッジに観測され、やはり 2 つのピークに分離できた。この構造は 4 結晶モノクロメーターを用いた高分解能 XAFS 測定によりすでに報告されており [7]、Mn の 1s 準位から結晶場分裂した 3d 準位への電気四重極子遷移と同定されている。われわれの方法のメリットは、エネルギー変調法による微分スペクトルを用いることでピークの分離がより確実になり、遷移エネルギーを正確に同定することができることである。

この点を強調するために、微分スペクトルを用いたピーク分離の方法を図 6.5 に示す。この図では、半値全幅 0.8 eV のローレンツ関数で表される二つの吸収ピークが 1.0 eV だけ離れて存在し、高エネルギー側にあるメインの吸収の裾野に重っている状況をシミュレーションしている。元のスペクトル 図 6.5(a) では、二つのピークの合成として表されるスペクトル (太い実線) はかろうじて二つの山として認識できる。しかし、メインの吸収の斜めの裾のために、真のピーク位置を判断することは難しい。また、ピーク同士の重なるのために、ピーク間のエネルギーが実際よりも狭く見える。エネルギーについての一階微分スペクトルを図 6.5(b) に示す。微分を行うことにより、二つのピークはそれぞれ分

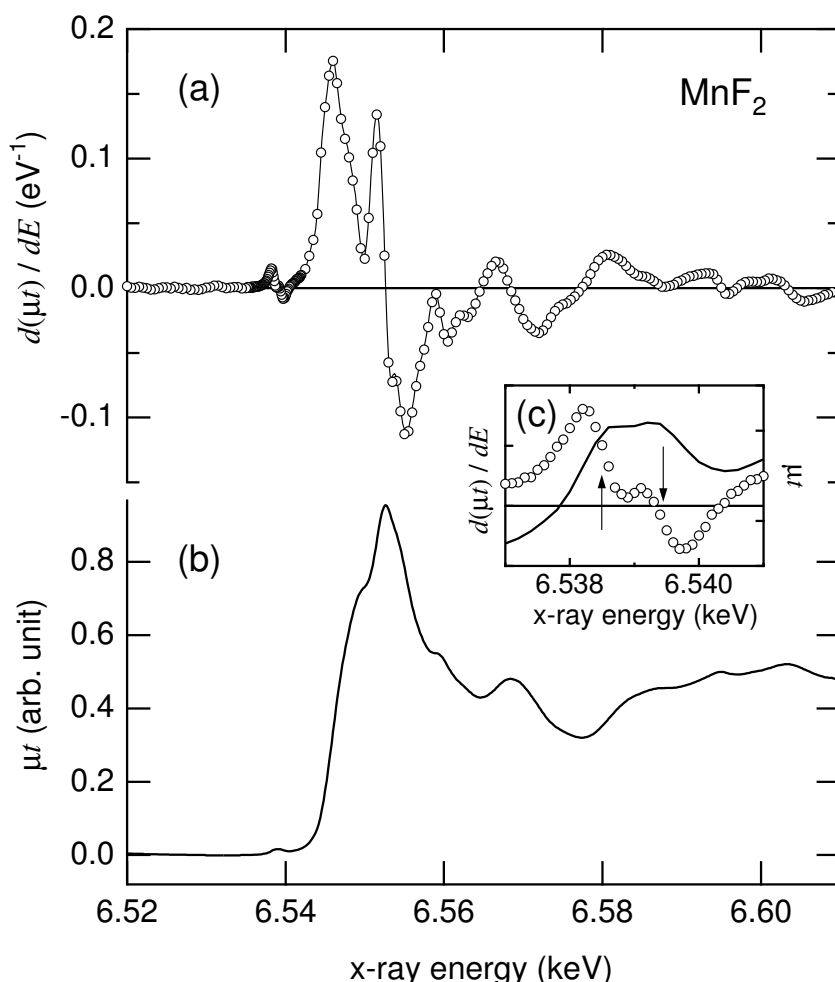


図 6.4: (a) エネルギー変調法を用いて測定した、 MnF_2 粉末試料の Mn K 吸収端におけるエネルギー微分 XAFS スペクトル、 $d(\mu t)/dE$ (白丸)。細い実線は通常の XANES スペクトルの数値微分。(b) 通常の XAFS スペクトル。(c) プレエッジピークの微細構造。

散型のスペクトルとなり、合成スペクトル (太い実線) はこれらの分散型の和として与えられる。合成スペクトルから元のスペクトルのそれぞれの中心エネルギーを推測することは容易である。図 6.5(c) の二階微分スペクトルでは、合成スペクトルから元のスペクトルの中心エネルギーを決定することがさらに容易かつ正確に行うことができる。通常の XAFS 測定データを数値微分することによって、このような解析が可能な場合もある。しかし、数値微分を適用するにはデータ点のばらつきが微分処理後にも目立たないことが必要である。データ点のばらつきは微分の回数にともない顕著になるため、二階微分を用いて精度よくピーク分離を行うには、元のスペクトルにとりわけ高い S/N 比が要求される。希薄系試料について高エネルギー分解能の光学系を用いた測定においては、解析に十

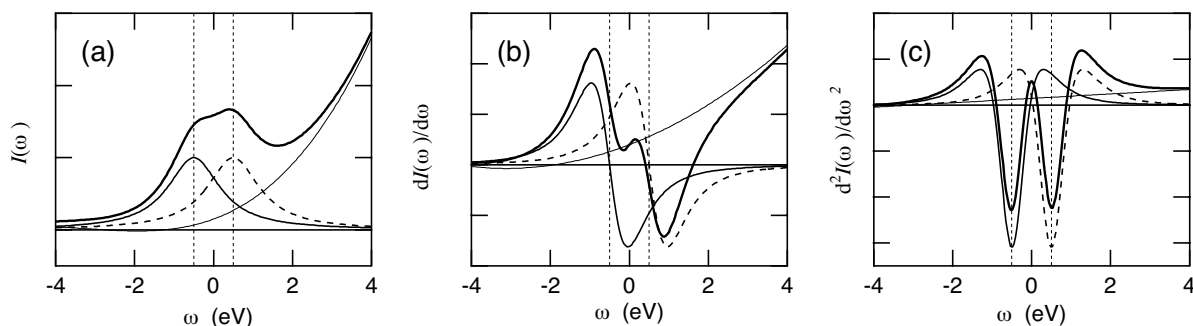


図 6.5: 近接した二つのピーク構造から成るスペクトルの例。(a) 元の XAFS スペクトル。幅 0.8 eV のローレンツ型のピークが 1.0 eV だけ離れて重なっている。(b) エネルギーについて一階微分したスペクトル。(c) 二階微分スペクトル。

分な統計精度のスペクトルを得るには相当の測定時間を要する。エネルギー変調分光法を用いることにより、エネルギーに対する一階微分スペクトルを直接に、かつ精度良く測定することができる。そのデータから二階微分スペクトルを得るには数値微分を一度行うだけでよい。したがって、エネルギー変調分光法はスペクトルの微細構造の観測、およびそのピーク分離のための有力な手法となる。とりわけ、温度や圧力等の条件に対する吸収スペクトルの細かな変化を精度良く追跡したり、あるいは希薄試料の XAFS 研究に威力を発揮すると考えられる。

エネルギー変調 XAFS 測定バックグラウンドレベルを見積もるために、試料なしでの測定を行った。その結果を図 6.6 に示す。一点あたりの積算時間やロックインアンプの時定数などは、MnO (図 6.3) および MnF₂ (図 6.4) のスペクトル測定時と同じ条件を用いた。その結果得られたバックグラウンドは、振幅 $1 \times 10^{-3} \text{ eV}^{-1}$ のノイズが、測定エネルギー範囲の両端で $1.5 \times 10^{-3} \text{ eV}^{-1}$ の傾きをもつベースライン上に乗っているようなスペクトルとなった。この結果から、透過法でのエネルギー変調 XAFS 測定の検出限界は、 $\sim 10^{-3} \text{ eV}^{-1}$ と見積もることができる。

6.3.2 希薄試料への応用

希薄試料に対するエネルギー変調分光法の有効性を評価するために、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 試料中の Mn 不純物、および BN で希釈した KMnO₄ 試料について高エネルギー分解能 XAFS 測定を行った。試薬として販売されている $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末中には、Mn や Co などの不純物が微量に含まれている。試料として用いたのは高純度化学製の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末である。粉末試薬

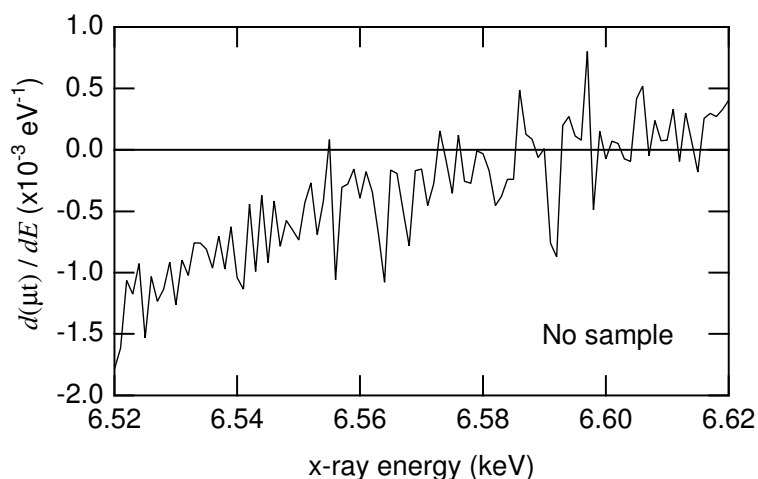


図 6.6: エネルギー変調 XAFS 測定バックグラウンドレベル。試料なしでの測定により評価した。

を直径 6 mm × 厚さ 1 mm のペレット状にプレスした試料を用いた。不純物として含まれる Mn の濃度は 0.1% 程度であり、これは XAFS のエッジジャンプから見積もった。測定は蛍光 X 線電離箱 (Lytle 検出器) を用いた蛍光法で行った。電離箱の印加電圧は -100 V である。この測定に用いた電離箱は 7 章で述べる高速な 17 グリッド型ではなく、応答速度の遅い 3 グリッド型である。そのため、5 Hz のエネルギー変調周波数で測定を行った。

図 6.7 に、Mn K 吸収端でのエネルギー変調 XAFS スペクトルを示す。ロックインアンプの時定数は 1 秒であり、各エネルギー点ごとに 10 秒間の積算を行った。エネルギー変調スペクトル (a) は、通常の XAFS スペクトル (b) の構造とよく対応している。6535 eV のプレピークの構造もはっきりと観測されている。蛍光 X 線電離箱とエネルギー変調法を組み合わせることにより、希薄試料でのエネルギー変調 XAFS 測定が行えることが示された。

上に示した $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の結果では、エネルギー変調スペクトルと通常の XAFS スペクトルのどちらが高い精度が得られているのか一概には判断しがたい。そこで、より希薄な試料を用いて測定精度の比較を行った。評価に用いたのは、 KMnO_4 粉末を BN で希釈した試料である。同じく直径 6 mm × 厚さ 1 mm のペレットに整形して使用した。 KMnO_4 の Mn K 吸収端での XAFS スペクトルには、プレエッジ領域に鋭いピークが観測され、分光器のエネルギー分解能の評価に用いられることがある。このプレピーク構造についてエネルギー変調 XAFS 測定を行った。濃度の異なる 5 種類の試料についての結果を図 6.8 に示す。BN に対する KMnO_4 の濃度はそれぞれの試料について、1.7、0.38、0.06、0.04、0.015 wt% である。これらの濃度は試料を希釈するときの混合比 (仕込量) である。Mn の

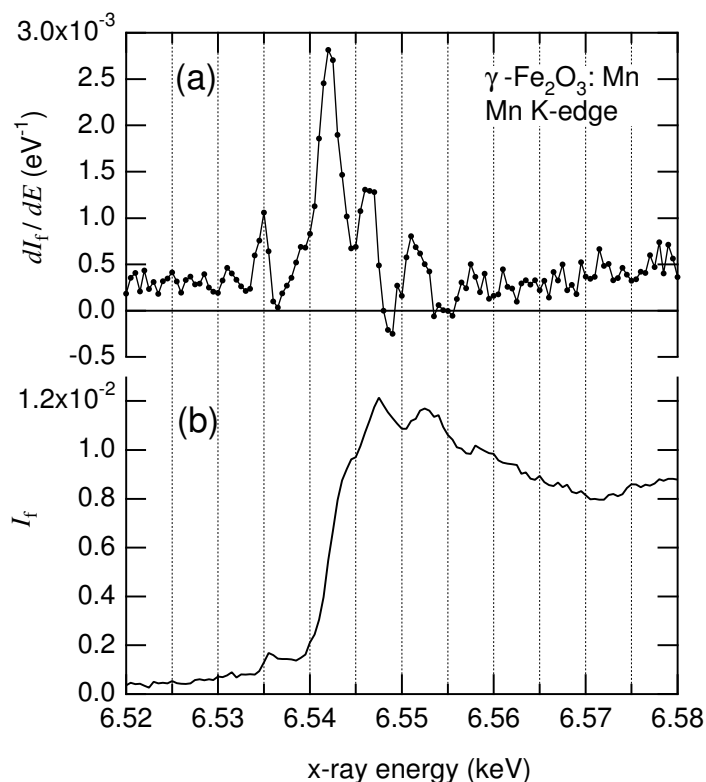


図 6.7: (a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 試料中に 0.1% 程度含まれている Mn 不純物のエネルギー変調 XAFS スペクトル。蛍光 X 線電離箱を検出器とし、Mn K 吸収端で蛍光法で測定を行った。(b) 通常の蛍光 XAFS スペクトル。

蛍光強度はこの混合比によく一致した。図 6.8(a) が通常の XAFS スペクトル、図 6.8(b) がエネルギー変調スペクトルである。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の場合と同じく蛍光 X 線電離箱を用いた蛍光法での測定を行った。測定条件も全く同じである。XAFS スペクトルで見られるピーク構造が、エネルギー変調スペクトルでは分散型の構造として観測されている。XAFS スペクトルでは、濃度 0.04 wt% の試料まではピーク構造が観測されているが、一番濃度の薄い 0.015 wt% の試料ではノイズに埋もれてしまい、ピークとは認識できない。一方、エネルギー変調スペクトルでは、0.015 wt% の試料でもはっきりとした分散型が観測されており、確かにスペクトルの構造だと判別できる。この結果から明らかなように、希薄試料に対してエネルギー変調分光を用いることにより、通常の XAFS 測定よりも高い S/N 比のスペクトルを得ることができる。

観測されたピーク、および分散型構造のエネルギー幅は Si 311 二結晶分光器による同試料のスペクトルと同じ程度であった。エネルギー変調分光では第二モノクロとして Si 331 結晶を用いており、Si 311 二結晶分光器よりも高いエネルギー分解能が得られているはず

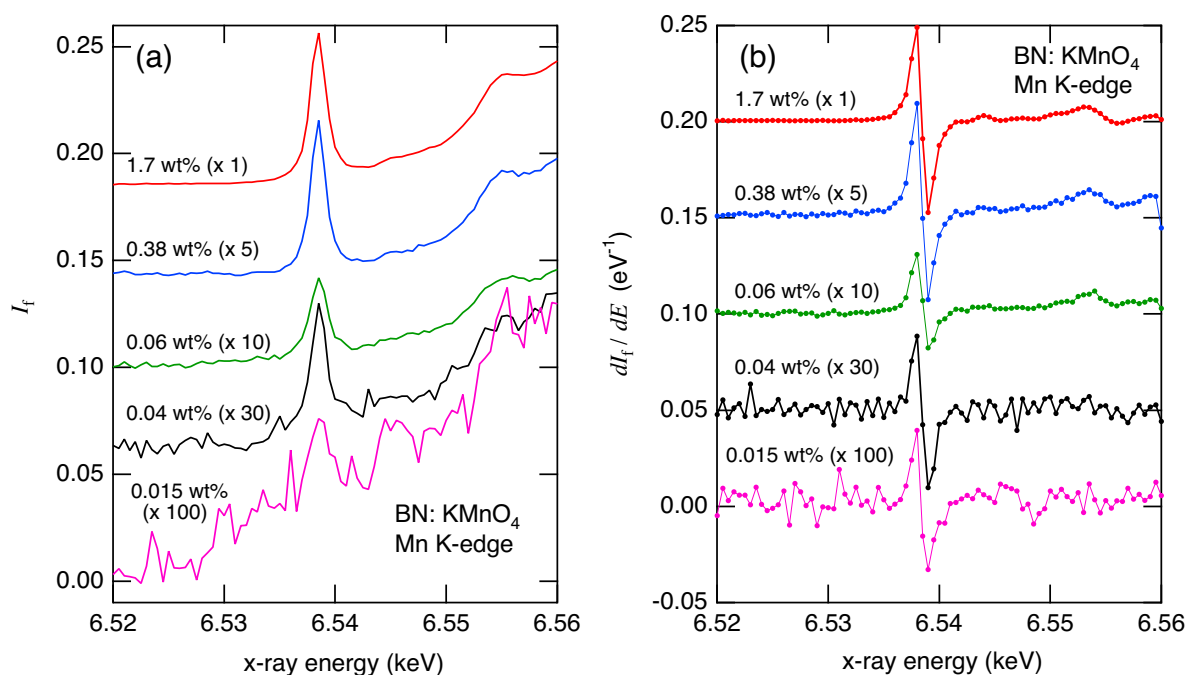


図 6.8: (a) BN 粉末で希釈した、 KMnO_4 試料の蛍光 XAFS スペクトル、および (b) エネルギー変調 XAFS スペクトル。

である。従って、プレッジピークの元々の幅よりも高いエネルギー分解能での測定が行えていると考えられる。

6.4 まとめ

円偏光変調分光法で光学素子として用いたダイヤモンド移相子を、Si のチャンネルカット結晶で置き換えることにより、硬 X 線領域でのエネルギー (波長) 変調分光法を開発した。Si 331 チャンネルカット結晶を高分解能モノクロメーターとして使用し、ピエゾ素子でチャンネルカット結晶を振動させることにより、試料への入射 X 線のエネルギーを変調した。入射 X 線のエネルギー変調に同期した試料の吸収強度の変化を、ロックインアンプを用いて位相敏感検出することにより、エネルギー微分 XAFS スペクトルを直接測定することができた。 MnO および MnF_2 試料の Mn K 吸収端でのエネルギー変調スペクトルにより、確かに XAFS スペクトルのエネルギー微分スペクトルが得られていることを確認し、またプレッジピークの微細構造の分離が精度良く行えることを示した。微分スペクトルのエネルギー分解能は 270 meV であり、10 秒間の積算時間で検出可能なスペクトルの

微係数は、 $1 \times 10^{-3} \text{ eV}^{-1}$ であった。蛍光 X 線電離箱と組み合わせることで蛍光法での測定を行い、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 試薬中に 0.1% 程度含まれる Mn 不純物へ適用が可能なことを示した。0.015 wt% (150 ppm) の KMnO_4 試料に対してエネルギー変調法が十分適用可能であることを示し、同じエネルギー分解能で比較した場合、通常の XAFS 測定よりも高い S/N 比が得られることを実証した。

本章では Mn K 吸収端での測定結果を示したが、X 線エネルギーの変更は容易であり、他の吸収端での測定も行うことができる。測定エネルギー領域を大きく変える場合には、第二モノクロを別の反射面をもつチャンネルカット結晶に交換する必要がある。

本研究で開発したエネルギー変調分光法により、微量試料や希薄試料における高エネルギー分解能 XAFS 測定を従来よりも高い精度で行うことが可能となった。この方法により、相転移に伴う XAFS スペクトルの変化を観測したり、温度や圧力等の外部条件による XAFS スペクトルの細かな変化を詳細に追跡することが可能となる。また、高精度な反射率測定への応用も考えられる。

参考文献

- [1] M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, A. Urata, H. Maruyama, S. Goto, and T. Ishikawa: Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) L1488.
- [2] M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, A. Urata, H. Maruyama, S. Goto, and T. Ishikawa: J. Synchrotron Rad. **6** (1999) 190.
- [3] M. Suzuki, N. Kawamura, and T. Ishikawa: *Proc. SPIE*: Vol. 4145 (2000) p. 140.
- [4] M. Suzuki, N. Kawamura, and T. Ishikawa: Nucl. Instrum. Meth. A **467–468** (2001) 1568.
- [5] K. Tamasaku, Y. Tanaka, M. Yabashi, H. Yamazaki, N. Kawamura, M. Suzuki, and T. Ishikawa: Nucl. Instrum. Meth. A **467–468** (2001) 686.
- [6] M. Belli, A. Scafati, A. Bianconi, S. Mobilio, L. Palladino, A. Reale, and E. Burattini: Solid State Commun. **35** (1980) 355.
- [7] M. Taguchi, J. C. Parlebas, T. Uozumi, A. Kotani, and C. C. Kao: Phys. Rev. B **61** (2000) 2553.

第7章 変調法による蛍光XAFS/XMCD法の開発

7.1 はじめに—蛍光法でのX線変調分光法と高速な蛍光X線検出器の必要性

第3章および第6章で述べたX線変調分光法の開発の当初には、透過法でのXMCDやXAFS測定を対象としていた。これまでに行われた円偏光変調法によるXMCD研究も、透過法での測定にほぼ限られている[1–14]。しかし、試料によっては透過法よりも蛍光法での測定が効果的な場合がある。たとえば、観察したい元素の濃度が希薄な試料や、薄膜試料では蛍光法を用いることで測定感度やS/N比を向上させることができる。この蛍光法のメリットは従来のXAFSやXMCD測定でも活用されてきたが、変調分光法と蛍光法を組み合わせることによりさらに高感度かつ高精度な測定が可能となる。

また磁性材料の評価というXMCDの応用に関しては、磁気記録媒体や磁気ヘッド素子として近年精力的に開発が進められている人工磁性薄膜や磁性多層膜、あるいは希薄磁性材料に対して円偏光変調法による高感度XMCD測定を適用できれば、情報産業への貢献が期待できる。このような人工磁性材料のほとんどは厚さ数ナノメートルの薄膜であり、X線の吸収が大きい厚い基板上に成膜されている。そのため変調法を用いたとしても透過法での測定は困難であり、蛍光配置での測定が適している。

しかし、蛍光法での変調分光測定を実現するには、蛍光X線検出器の応答速度の問題を克服する必要がある。透過法での測定に使われる通常のイオンチェンバーは、2000 V/cm程度の極板間電界を与えることにより、kHzから10 kHzの周波数応答を得ることができる。一方で、現在利用可能な蛍光X線電離箱の応答周波数はたかだか数Hzである。The EXAFS Company製の3グリッド型蛍光X線電離箱[15,16]は、蛍光XAFSや蛍光XMCD実験に広く利用されている。この検出器は大きな開口による広い蛍光取り込み角をもち、低い暗電流と低ノイズ、高い安定性という、静的な特性に優れている。しかし時間応答は遅く、数10 Hzの変調周波数には追従できない。したがって、蛍光配置での変調分光の実

現には高速な蛍光 X 線電離箱の開発が不可欠である。

本章では、蛍光法による X 線変調分光測定の実現のために、速い応答速度を持つ 17 グリッド型の蛍光 X 線電離箱の開発とその性能評価について述べる [17]。この 17 グリッド電離箱の時間応答 (rise/fall time) を放射光 X 線を使って評価した。その結果、従来の 3 グリッド型電離箱と比べて一桁以上速い応答速度が得られることが分かった。

7.2 変調分光測定のための蛍光 X 線電離箱の開発

7.2.1 設計方針

電離箱の応答速度を決定する主要なパラメータのひとつに、極板間の電界が挙げられる。極板間の電界が高いほど電離イオンや電子の移動速度が上がり、応答速度が向上する。高い電界を得るため、以下の方針により電離箱の基本設計を行った。

- (1) 極板間隔を縮小
- (2) 極板枚数を追加
- (3) 高電圧の印加が可能
- (4) 放電対策

第一に、(1) 極板間隔を狭めることで高電界が得られると同時に、イオンや電子が極板に到達する時間を短縮できる。しかし、単に極板間隔を狭めるだけでは電離箱の長さが短くなってしまい検出効率が低下するので、(2) 極板の枚数を増やすことによりガスの X 線吸収長を確保することが必要である。さらに、(3) 可能な限り高い印加電圧で動作させることで、極板間の電界をより高めることができる。このように極板間電界、印加電圧とも高くすることで当然内部放電が起こりやすくなる。そのため、(4) 放電を防ぐための構造や絶縁材の工夫が特に重要となる。

7.2.2 17 グリッド電離箱の構造

新たな高速蛍光 X 線電離箱の最低限の性能目標は、変調分光で使われる周波数である、数 10 Hz で変化する入射 X 線強度に対して十分な応答速度を達成することである。このためには、7.2.1 節で述べたように、極板間の電界を最適化するとともに、内部放電を最

表 7.1: 3 グリッドおよび 17 グリッド電離箱検出器の仕様。

	3 グリッド型	17 グリッド型
極板枚数 (信号電極 + 高圧電極)	3 (1 + 2)	17 (8 + 9)
極板間隔 (mm)	17	5
信号電極の材質	Ni メッシュ	Al 蒸着マイラー膜
X 線窓の開口 (mm ²)	φ86	77 × 77
放電電圧 (Ar ガス) (V)	200	550
極板間電界 (kV/m)*	8.8	100
応答時間 (ms)*	4.5	0.13

*3 グリッド電離箱では 150 V、17 グリッド電離箱では 500 V の印加電圧での値。

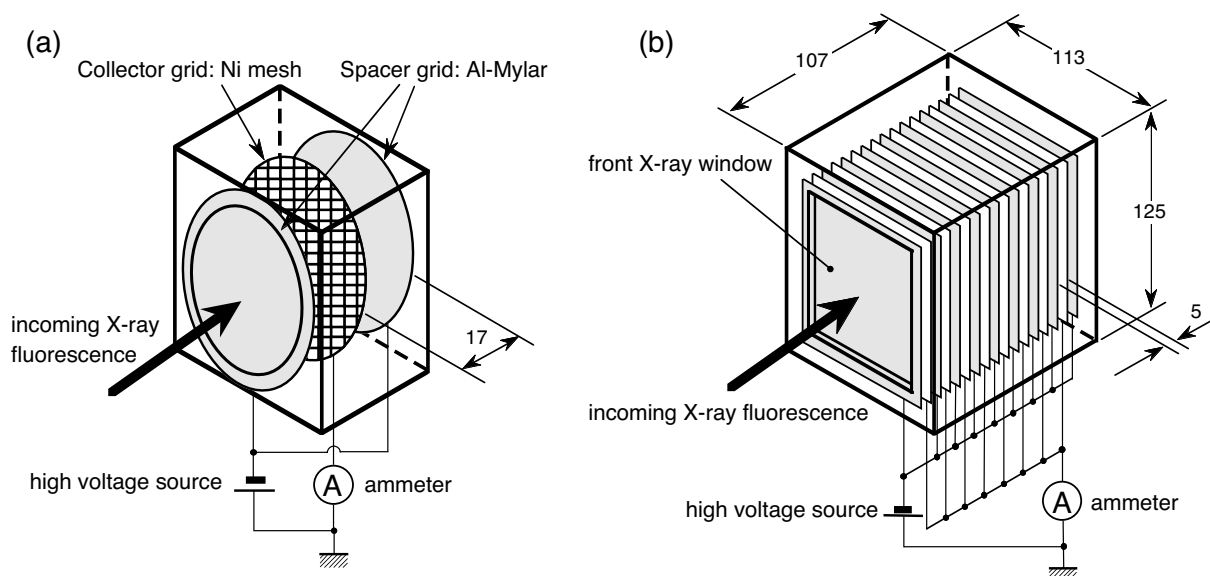


図 7.1: 蛍光 X 線電離箱の構造の比較。(a) 従来の 3 グリッド電離箱。高圧電極 (spacer grid) にはアルミ蒸着マイラー膜を、信号電極 (collector grid) には Ni メッシュを使用している。(b) 新たに開発した 17 グリッド電離箱。高圧電極 (spacer grid, 灰色)、信号電極 (collectro grid, 白) ともにアルミ蒸着マイラー膜を使用している。図中の寸法は mm。

小限に抑えることが必要である。表 7.1 に、今回開発した 17 グリッド電離箱と従来の 3 グリッド電離箱の仕様を示す。応答時間の実測値 (7.3.3 節) もあわせて示す。

図 7.1 に、17 グリッド電離箱と従来の 3 グリッド型電離箱の構造を比較して示す。17 枚の極板のうち、白で示した 8 枚が電離電流を取り出すための信号電極 (collector grid) であり、残りの灰色の 7 枚の高圧電極 (spacer grids) に直流電圧を印加する。信号電極、高

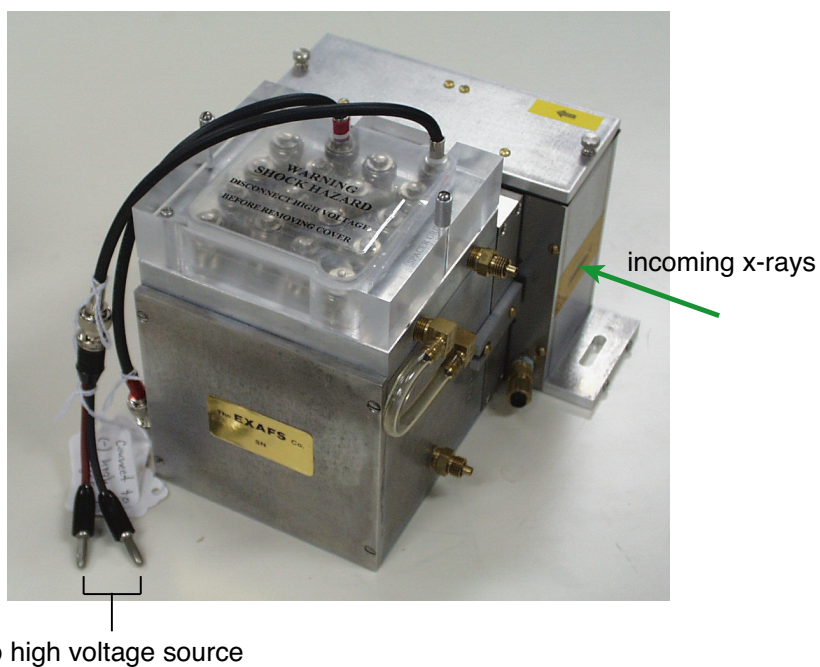
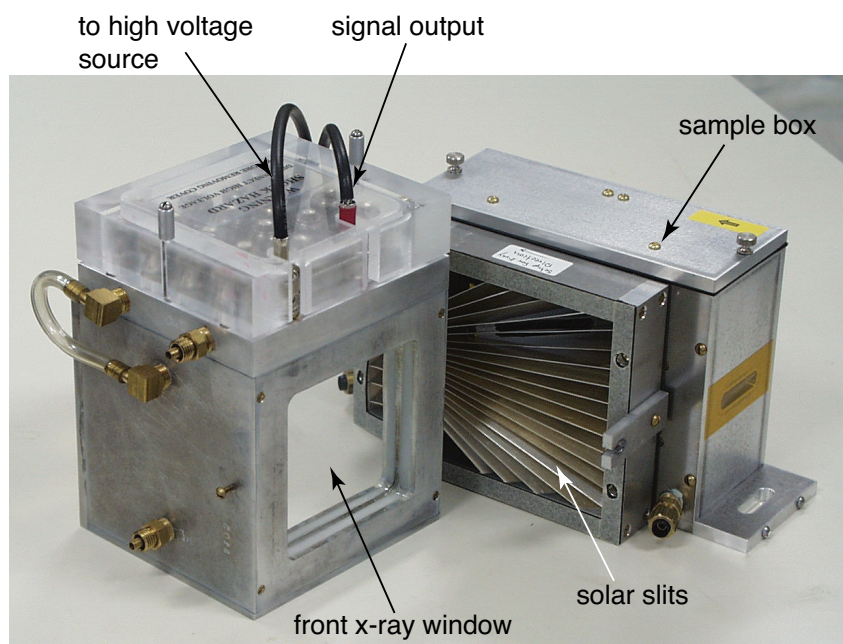


図 7.2: 17 グリッド蛍光 X 線電離箱。試料ボックス、ソーラースリットといった、既存の蛍光 X 線電離箱用のアクセサリが利用できる。

圧電極ともに、厚さ $6\mu\text{m}$ のマイラーの両面に Al を 500 nm 蒸着した膜を用いており、高い X 線の透過率を実現している。第一番目の信号電極が X 線入射窓を兼ねており、従来の蛍光電離箱とほぼ等しい面積の入射開口を有している。極板は 5 mm の等間隔に並んでおり、これは従来の 3 グリッド型の 17 mm に比べて 3.4 倍狭くなっている。このように極板間隔を狭くすることにより、速い応答速度が得られる。極板間隔を狭くした分、電極の枚数を増やすことで、17 グリッド電離箱は従来の高エネルギー用 5 グリッド電離箱と同程度の 80 mm の吸収ガス長を確保している。

極板枚数を増やしたことで、極板自身による X 線吸収によるロスが心配されるが、高エネルギーの X 線に対しては 17 枚の極板による X 線吸収は、Ar などの電離ガスによる X 線吸収よりも十分小さい。そのため、極板枚数を増やしたことによる検出効率の低下はわずかである。一方で、ガスによる吸収の大きい低エネルギー X 線に対しては 17 枚もの電極は必要なく、かえって電極による X 線吸収や漏れ電流によるノイズが心配される。そこで、本電離箱では BNC ショートキャップの抜き差しにより使用する極板を独立に選択できる構造を採用している。この構造により、低エネルギー X 線を用いた測定では、入射窓に近い数枚の極板のみを使用することが可能となる。

電離箱の部品の加工においては放電の原因となる尖鋭な箇所を徹底的に追放し、グリッドの枠を固定するネジについても頭の尖った部分をなめらかに削って使用した。さらに、アルミのグリッド枠や真ちゅうネジの頭を Delrin という絶縁体で覆う加工を施した。Delrin は従来の電離箱に使われているテフロンよりも優れた絶縁特性を示す材料である。これらの改良により、17 グリッド電離箱は、従来の EXAFS Company 製の電離箱よりも高い印加電圧での使用が可能となった。図 7.2 に 17 グリッド電離箱の写真を示す。

7.3 性能評価

7.3.1 耐電圧試験

放射光を用いた電離箱の応答速度の評価に先立って、オフラインでの耐電圧試験を行った。極板間の電界は印加電圧に比例するため、高い印加電圧により速い応答速度が得られる。したがって、できるだけ高い印加電圧で安定して使用できることが高速な電離箱の性能として重要である。

耐電圧試験のセットアップを図 7.3 に示す。電離箱に直流電圧を印加し、X 線を入射しない状態での出力信号を観測した。電離箱内部で放電が起こると、波高 $1 \sim 2\text{ nA}$ 、幅

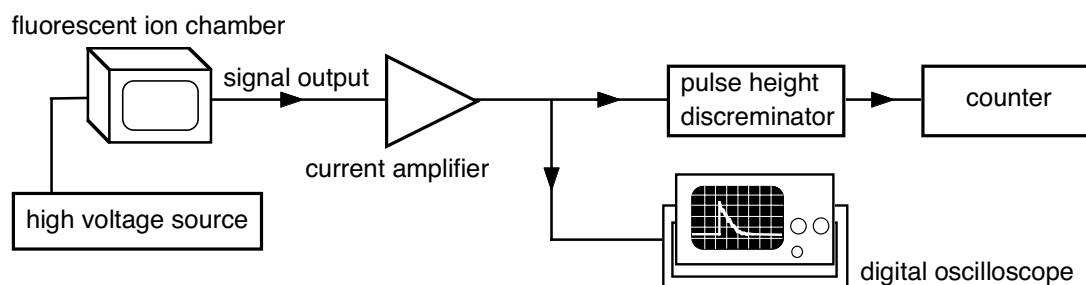


図 7.3: 17 グリッド電離箱の耐電圧試験のセットアップ。

150 μ s 程度の振動減衰波形が出力電流信号として表れる。電離箱の出力電流を電流アンプ (KEITHLEY 428、 10^9 V/A ゲイン、フィルターなし) で電圧信号に変換したのち、シングルチャンネルアナライザ (ORTEC 550A) により波高 0.5 V 以上のパルスを弁別し、内部放電によるパルスの数をカウンタ (ORTEC 974) で計数した。カウンタでの計測と同時に、デジタルオシロスコープで放電波形を観測した。高圧電源には OKEN 714-1F を用いた。また、電離ガスとして Ar を一定流量で流して用いた。

放電の頻度と印加電圧の関係を図 7.4 に示す。横軸は印加電圧、縦軸は 100 秒あたりの放電回数であり、500 秒間の測定の実測値を示している。印加電圧が 400 V までは 100 秒あたりの放電回数は平均一回以下であり、500 V では 3.4 回であった。印加電圧を 550 V に上げると、放電が顕著に起こるようになり、550 ~ 650 V の範囲では印加電圧に比例して放電回数が増加した。この結果から、17 グリッド電離箱は 500 V の印加電圧までは内部放電によるノイズがほとんど観測されず、安定して使用できることが分かった。従来の 3 グリッド電離箱についても同様の耐電圧試験を行った。その結果、3 グリッド電離箱では、200 V までの印加電圧では安定に使用できるが、それ以上の電圧では内部放電が観測された。

7.3.2 放射光実験のセットアップ

続いて、放射光を用いて蛍光 X 線電離箱の応答速度の評価を行った。強度が矩形波の時間変化をする X 線を電離箱に入射し、そのときの出力波形から応答速度を評価した。従来の 3 グリッド電離箱と今回開発した 17 グリッド電離箱に対して測定を行い、両者の応答速度を比較した。

測定は SPring-8 の BL39XU ビームラインで行った。実験配置を図 7.5 に示す。モノクロ

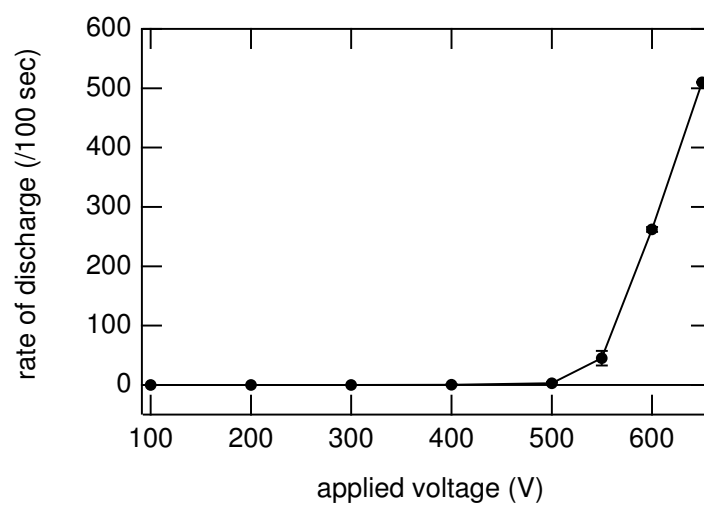


図 7.4: 17 グリッド電離箱の耐電圧試験の結果。

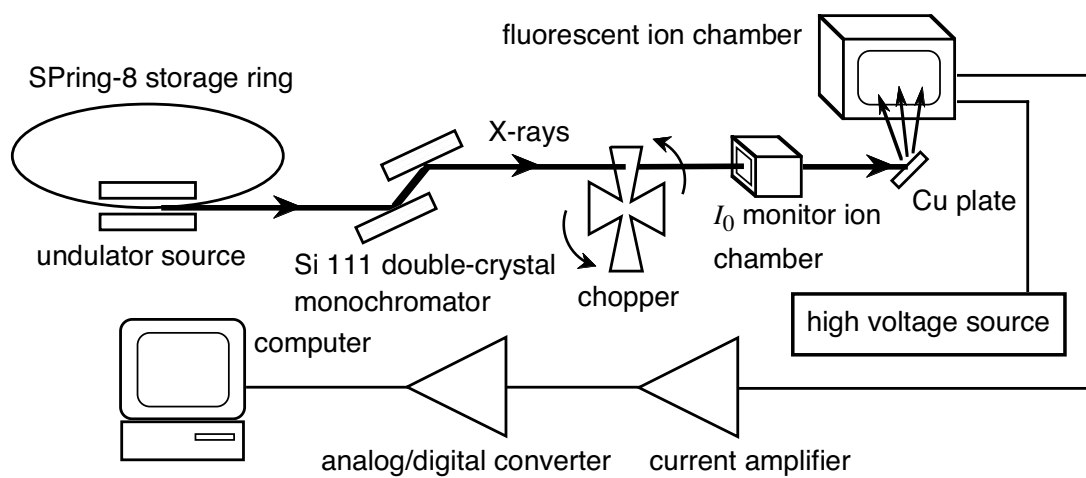


図 7.5: 蛍光 X 線電離箱の時間応答測定のための実験配置。

メーターで単色化した X 線を、0.7 mm 厚の真ちゅう製ブレードをもつ光学チョッパーで矩形波的に強度変調し、厚さ 0.1 mm の Cu 試料に入射した。用いた X 線のエネルギーは、Cu K 吸収端より 10 eV 高い 8998 eV である。このようにすることで、電離箱に矩形波の強度変化をもつ Cu K 線を入射した。矩形波のデューティー比はほぼ 100% であった。二つの電離箱の応答速度には大きな差があるため、3 グリッド電離箱の測定には 10 Hz、17 グリッド電離箱の測定には 100 Hz で強度変調を行った。電離箱には一定量の Ar ガスを流して測定を行った。

電離箱からの出力電流は、電流アンプ (KEITHLEY 428、 10^8 V/A ゲイン、フィルターなし) で電流電圧変換したのちに、A/D コンバーターボード (National Instruments PCI-MIO-16-XE-50) を介してパーソナルコンピュータ (PC) に取り込んだ。A/D コンバーターのサンプリング間隔は $50 \mu\text{s}$ とした。

7.3.3 応答速度

印加電圧に対する電離箱の出力波形の変化を図 7.6 に示す。図 7.6(a) が従来の 3 グリッド電離箱に対する結果であり、図 7.6(b) は新たに開発した 17 グリッド電離箱の結果である。この測定では、17 グリッド電離箱は 17 枚の極板全てを使用している。グラフの縦軸は電流アンプの出力電圧であり、10 周期分の波形を平均したデータを示している。印加電圧が高いほど、立ち上がりおよび立ち下りの波形が鋭くなっている。また、この波形から、矩形波の立ち上がり、立ち下りの強度変化に対する電離箱の応答は二段階の過程から成っていることがわかる。速い応答は吸収ガスから電離された電子の移動電流によるものであり、遅い応答は正イオンの移動電流によるものである。蛍光 X 線電離箱のこれらの応答波形は、透過測定や入射 X 線強度モニターとして広く使われている、平行平板電極の電離箱の典型的な過渡応答波形 [18] とよく一致している。電離箱の実効的な時間応答を評価するには、イオンの移動による遅い過程のみを考慮すれば十分である。この解析には、RC ローパスフィルターによる等価回路 (図 7.7) を用いることでよい近似が得られる。このモデルを用いると、入射 X 線の立ち上がりエッジに対する時間応答 $R_r(t)$ 、および立ち下りエッジに対する応答 $R_f(t)$ は次式で与えられる。

$$R_r(t) = R_r(\infty)[1 - \exp(-t/\tau_r)] \quad (7.1)$$

$$R_f(t) = R_f(0) \exp(-t/\tau_f) \quad (7.2)$$

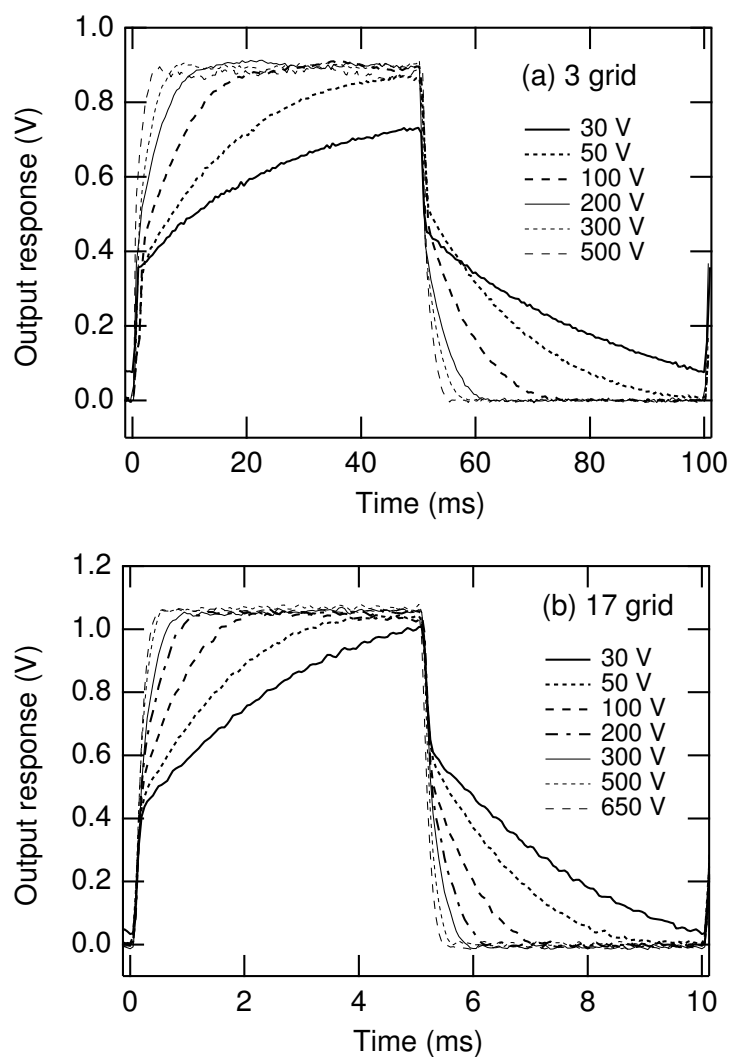


図 7.6: 異なる印加電圧における蛍光 X 線電離箱の出力波形。(a) 従来の 3 グリッド電離箱。10 Hz の矩形波の時間変化を持つ入射 X 線に対する応答出力。(b) 新たに開発した 17 グリッド電離箱。入射 X 線は 100 Hz の矩形波であり、図 (a) に比べ、横軸のスケールを 10 倍に拡大している。

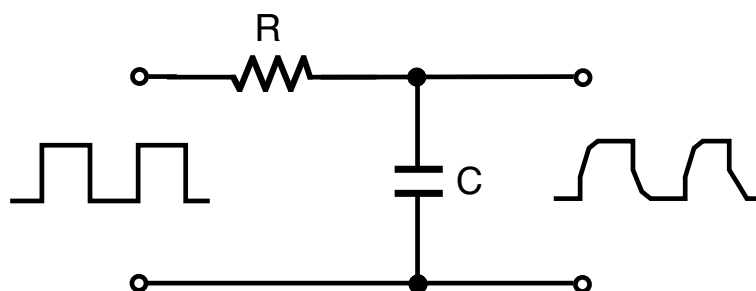


図 7.7: RC ローパスフィルターによる電離箱の等価回路。

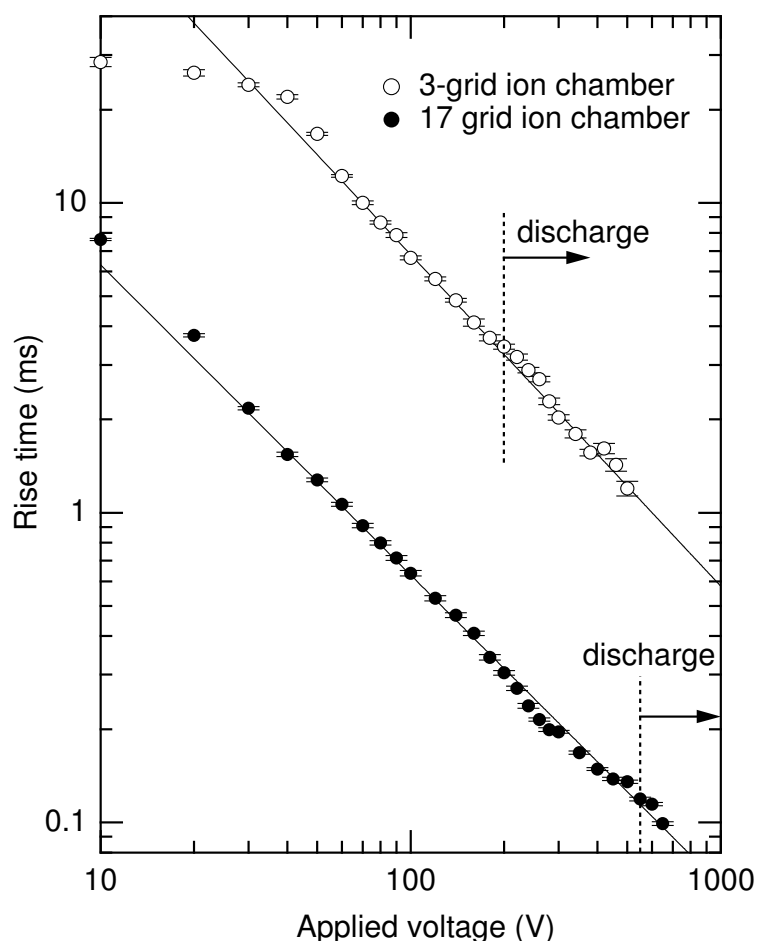


図 7.8: 17 グリッド電離箱の立ち上がり時間 (白丸) の印加電圧に対する変化。比較のため、3 グリッド電離箱についての測定結果 (黒丸) も合わせて示す。実線はそれぞれ、表 7.2 の関数によるフィッティング結果を示す。

ここで、 t は矩形波の立ち上がり、あるいは立ち下がり開始からの時間である。 $R_f(\infty)$ は入射 X 線強度が時間的に一定な場合の出力、 $R_f(0)$ は矩形波の立ち下がり、X 線強度がゼロになる瞬間の出力を表す。立ち上がり応答時間 (rise time) τ_r 、および立ち下がり応答時間 (fall time) τ_f は、それぞれ印加電圧に依存する。入射 X 線強度の立ち上がりおよび立ち下がりに対する応答波形を、(7.1) 式、(7.2) 式を用いてそれぞれ最小自乗フィットすることにより、各印加電圧に対する τ_r と τ_f を求めた。

図 7.8 に、解析の結果得られた立ち上がり時間 τ_r の印加電圧に対する変化を示す。3 グリッド電離箱に対する結果を白丸で、17 グリッド電離箱の結果を黒丸で示してある。図に示したデータからは、電流アンプの出力応答時間 $40 \mu\text{s}$ の寄与を差し引いてある。この影響は応答速度の速い、17 グリッド電離箱に 650 V 印加したときのデータに対して最も

表 7.2: 3 グリッド電離箱および 17 グリッド電離箱の応答速度。

電離箱	τ_r (ms)	τ_f (ms)
3 グリッド型	$940 \times V^{-1.07}$	$960 \times V^{-1.07}$
17 グリッド型	$63 \times V^{-1.00}$	$69 \times V^{-1.01}$

顕著であるが、それでも電離箱の rise time の 7% にすぎない。データ点に付けたエラーバーは rise time の標準偏差を表し、出力波形を最小自乗フィッティングしたときの残差から求めた。この結果から明らかなように、同じ印加電圧で比較した場合、新たに開発した 17 グリッド電離箱の立ち上がり時間は、従来の 3 グリッド電離箱よりも 10 倍速い値が得られている。

3 グリッドおよび 17 グリッド電離箱とも、rise time τ_r 、fall time τ_f は印加電圧 V のべきに比例する変化を示した。表 7.2 に、測定結果を最も良く再現するフィッティング関数を示す。図 7.8 の実線はこのフィッティング関数を表している。17 グリッド電離箱について、 τ_r と τ_f の印加電圧依存性はよく一致している。3 グリッド電離箱についても同様の傾向が得られた。

17 グリッド電離箱は、同じ印加電圧では 3 グリッド電離箱よりも 10 倍高速であることが明らかになった。それに加え、17 グリッド電離箱は高い印加電圧でも内部放電を起こさず安定して使用することができる。7.3.1 節で見たように、3 グリッド電離箱が 200 V の印加電圧で内部放電によるノイズが発生したのに対して、17 グリッド電離箱では 500 V まで内部放電は観測されなかった。この最大印加電圧の違いにより、3 グリッド電離箱の応答時間は実質的に最短 3.5 ms (印加電圧 200 V) にとどまるのに対し、17 グリッド電離箱では 0.1 ms の応答時間 (印加電圧 500 V) が得られる。したがって実際の使用で得られる応答速度は 30 倍以上高速である。

7.3.4 周波数応答

17 グリッド電離箱の周波数応答関数を、測定で得られた応答時間 τ_r 、 τ_f から評価した。再び等価回路で考えると、時定数 τ の RC ローパスフィルターに対する周波数応答関数 $F(f)$ は次式で与えられる。

$$F(f) = \frac{1}{\sqrt{1 + (2\pi f\tau)^2}} \quad (7.3)$$

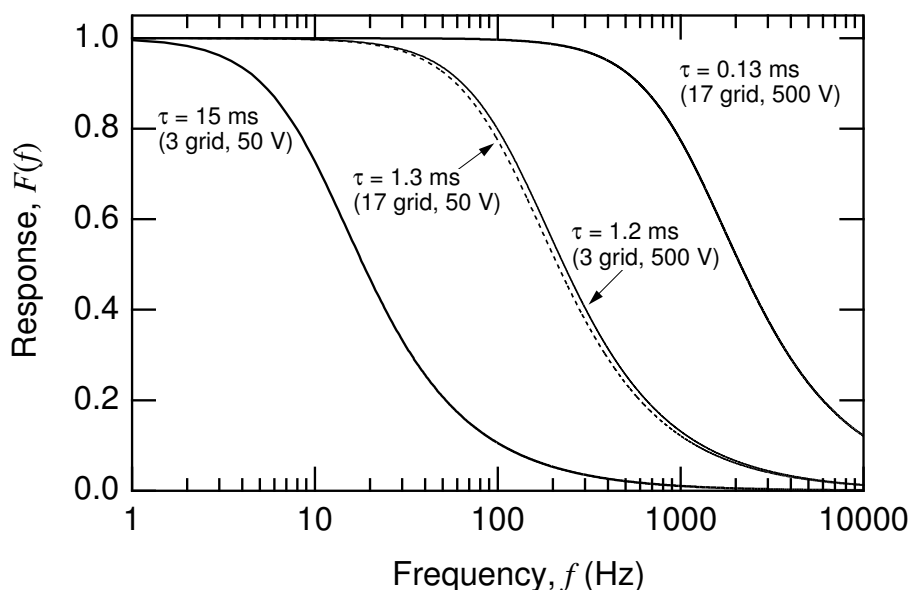


図 7.9: 蛍光 X 線電離箱の周波数応答。応答時間 $\tau = 15$ 、1.2、1.3、0.13 ms に対する結果を示す。これらの τ の値はそれぞれ、3 グリッド電離箱を 50 V および 500 V、17 グリッド電離箱を 50 V および 500 V で使用したときの応答時間に対応する。

ここで f は周波数であり、時定数 τ は電離箱の応答時間に置き換えることができる。図 7.9 に $\tau = 15$ 、1.2、1.3、0.13 ms に対する結果を示す。これらの τ の値は、それぞれ、3 グリッド電離箱を 50 V および 500 V、17 グリッド電離箱を 50 V および 500 V で使用したときの応答時間に相当する。 $\tau = 15$ ms (3 グリッド電離箱、印加電圧 50 V) の曲線について見ると、10 Hz での応答出力が直流に対する出力の 70% にすでに低下している。われわれが主に X 線変調分光を行う、40 Hz の周波数では 25% の応答出力しか得られない。もし 3 グリッド電離箱に 500 V の電圧を加えることができれば ($\tau = 1.2$ ms の曲線)、40 Hz において 95% の応答出力が計算上は得られる。しかし、200 V 以上の印加電圧のもとでは 3 グリッド電離箱の出力には内部放電によるノイズが乗ってくるため、実際の使用には耐えない。

一方、17 グリッド電離箱ならば、変調分光に望ましい周波数応答が低い印加電圧で得られる。すなわち、50 V の印加電圧 ($\tau = 1.3$ ms の曲線) で、3 グリッド電離箱に 500 V 印加した場合とほぼ同等な周波数応答が得られる。さらに、500 V を印加することにより ($\tau = 0.13$ ms の曲線)、より理想的な周波数特性が得られる。この場合、40 Hz ではほとんど 100% の応答出力を示し、現在の X 線変調分光には十分な周波数応答である。そのうえ、1 kHz においても 75% という実用範囲内と考えられる出力応答が得られる。17 グ

リッド電離箱の高い周波数応答は、5章で述べる kHz 領域の X 線変調分光における検出器にも適した特性であり、高い変調周波数を用いたより低ノイズ、高精度、高感度な変調分光測定に利用できる。

7.4 まとめ

蛍光法での変調分光測定に用いるための、高速な蛍光 X 線電離箱検出器を開発した。この新型電離箱は 17 枚の極板を 5 mm 間隔で配置した構造をもち、従来の 3 グリッド型の蛍光 X 線電離箱と比較して、同じ印加電圧で用いた場合の応答速度は一桁改善された。3 グリッド型よりも高い印加電圧 500 V での使用が可能のため、実質的な応答速度は 3 グリッド型の数十倍高速である。ステップ的に強度変化する入射 X 線に対して最短 0.1 ms の応答時間が得られ、X 線変調分光に用いられる 40 Hz の周波数に対して十分に速い応答速度をもつことを示した。新たに開発した 17 グリッド電離箱と蛍光モードでの円偏光変調 XMCD 法を組み合わせることにより、希薄磁性体や薄膜磁性体、人工多層膜磁性材料における高精度かつ低バックグラウンドの XMCD 実験が可能となることが期待される。

参考文献

- [1] J. Chaboy and L. M. García and F. Bartolomé and H. Maruyama and S. Uemura and N. Kawamura and A. S. Markosyan: J. Appl. Phys. **88** (2000) 336.
- [2] A. Koizumi, M. Takagaki, M. Suzuki, N. Kawamura, and N. Sakai: Phys. Rev. B **61** (2000) R14909.
- [3] H. Maruyama: J. Synchrotron Rad. **8** (2001) 125.
- [4] N. Kawamura, T. Yamamoto, H. Maruyama, I. Harada, M. Suzuki, and T. Ishikawa: J. Synchrotron Rad. **8** (2001) 410.
- [5] N. Kawamura, M. Suzuki, H. Maruyama, and T. Ishikawa: J. Synchrotron Rad. **8** (2001) 425.
- [6] S. Uemoto, H. Maruyama, N. Kawamura, S. Uemura, N. Kitamoto, H. Nakao, S. Hara, M. Suzuki, D. Fruchart, and H. Yamazaki: J. Synchrotron Rad. **8** (2001) 449.

- [7] J. Chaboy, C. Piquer, N. Plugaru, M. Artigas, H. Maruyama, N. Kawamura, and M. Suzuki: J. Appl. Phys. **93** (2003) 475.
- [8] T. Honma, N. Kawamura, M. Suzuki, M. Mizumaki, H. Maruyama, N. Ishimatsu, Y. Inada, and Y. Ōnuki: J. Phys: Cond. Matter **15** (2003) S2172.
- [9] M. Takagaki, A. Koizumi, N. Kawamura, M. Suzuki, and N. Sakai: J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 245.
- [10] T. Miyanaga, T. Okazaki, R. Maruko, K. Takegahara, S. Nagamatsu, T. Fujikawa, H. Kon, and Y. Sakisaka: J. Synchrotron Rad. **10** (2003) 113.
- [11] Y. Yamamoto, T. Miura, T. Teranishi, M. Suzuki, N. Kawamura, H. Miyagawa, T. Nakamura, K. Kobayashi, and H. Hori: Physica B, to be published.
- [12] Y. Yamamoto, T. Miura, T. Teranishi, M. Miyake, H. Hori, M. Suzuki, N. Kawamura, H. Miyagawa, T. Nakamura, and K. Kobayashi: Physical Review Letters, accepted for publication.
- [13] V. V. Krishnamurthy, J. L. Weston, G. J. Mankey, M. Suzuki, N. Kawamura, and T. Ishikawa: J. Appl. Phys. **93** (2003) 7981.
- [14] V. V. Krishnamurthy, N. Kawamura, M. Suzuki, T. Ishikawa, G. J. Mankey, P. Raj, A. Sathyamoorthy, A. G. Joshi, and S. K. Malik: Phys. Rev. B **68** (2003) 214413.
- [15] E. Stern and S. Heald: Rev. Sci. Instrum. **50** (1979) 1579.
- [16] F. W. Lytle, R. B. Greigor, D. R. Sandstrom, E. C. Marques, J. Wong, C. L. Spiro, G. P. Huffman, and F. E. Huggins: Nucl. Instrum. Meth. **226** (1984) 542.
- [17] M. Suzuki, N. Kawamura, F. W. Lytle, and T. Ishikawa: J. Synchrotron Rad. **9** (2002) 99.
- [18] G. F. Knoll: *Radiation Detection and Measurement* (Wiley, 1989) 2nd ed., Chap. 5, p. 149.

第8章 結論

本研究では、X線領域での変調分光法の開発を行った。本章ではその内容を総括し、応用研究と今後の展開について述べる。最後に、X線領域での変調測定の新たな手法を提案する。

X線円偏光変調分光法の開発

透過型X線移相子による偏光状態の高速切り替えと、ロックインアンプによる位相敏感検出法を組み合わせることにより、硬X線領域での円偏光変調分光法を開発した。偏光状態の高速切り替えは、ダイヤモンド移相子結晶をピエゾ素子を用いて40 Hzで角度振動させることによって行った。ロックインアンプの前段に対数演算回路を用いることで、入射X線の強度変動に起因する雑音を低減させた。この手法により、XMCD測定のS/N比および検出感度を格段に向上させ、 10^{-5} 台の統計精度を達成した。従来の静的な方法と比べて、一桁以上の測定精度の改善がなされた。

X線円偏光の切り替え周波数を kHz 領域へ拡張

移相子結晶の振動素子としてガルバノスキャナーを用いることにより、kHz 領域での高速円偏光切り替えを実現した。ピエゾ素子によるこれまでの方法と比べて、偏光切り替え周波数を10倍以上高めた。X線のエネルギー8.388 keVにおいてDCから2 kHzで円偏光度97%以上の左右円偏光が得られた。入射X線の強度変動や環境ノイズの少ない周波数で円偏光の変調を行うことで、より高精度なXMCD測定が可能であることを示した。40 Hzでの円偏光変調法と比べ、測定精度をさらに数倍向上させた。

SPRING-8 ビームラインの建設と円偏光変調法による XMCD 測定系の構築

円偏光変調分光法の開発に先立ち、SPRING-8 の硬 X 線アンジュレータービームライン BL39XU の建設を行った。移相子を含むビームライン光学系の立ち上げおよび性能試験を通じて、移相子を共同利用実験に定常的に利用するための装置技術を開発した。円偏光変調分光法の開発後、移相子の角度を高速かつ精密に制御する方法を開発した。6 から 16 keV という広いエネルギー範囲にわたって偏光状態がよく定義された X 線を利用することを可能にした。この移相子制御の方法により、円偏光変調分光法を用いた磁気 EXAFS 測定が実用可能となった。同時に、この方法は XMCD 測定の信頼性の向上と、測定の自動化に大きく貢献している。

X 線エネルギー変調分光法の開発

硬 X 線領域でのエネルギー (波長) 変調分光法を開発した。円偏光変調分光法で光学素子として用いたダイヤモンド移相子を、Si のチャンネルカットモノクロメーターで置き換えることにより実現した。この手法により、エネルギー微分 XAFS スペクトルを直接かつ高精度に得ることができた。微分スペクトルのエネルギー分解能は 270 meV であり、10 秒間の積算時間で $1 \times 10^{-3} \text{ eV}^{-1}$ のスペクトル微係数まで検出可能であった。濃度 0.015 wt% (150 ppm) の KMnO_4 試料に対してエネルギー変調分光法が十分適用可能であることを示し、同じエネルギー分解能で比較した場合、通常の XAFS 測定よりも高い S/N 比が得られることを実証した。

蛍光法での変調分光法—高速電離箱検出器の開発

変調法による蛍光 XAFS/XMCD 測定のための検出器として、従来よりも格段に高速な蛍光 X 線電離箱検出器を開発した。17 枚の電極 (グリッド) を用い、電極間隔を狭めた構造を採用することにより、高速応答性と検出効率を両立させた。X 線強度の立ち上がりおよび立ち下がりに対する応答時間は、広く用いられている 3 グリッド型の蛍光 X 線電離箱と比べて一桁以上短縮された。印加電圧 500 V における応答速度は 0.13 ms であり、従来型より高い印加電圧でも内部放電を起こすことなく安定に動作する。実用可能な周波数帯域はおよそ 1 kHz であり、X 線変調分光の変調周波数に対して十分な応答速度をもつことを示した。

応用と今後の展開

本研究で開発された円偏光変調分光法はすでに多くの研究に応用され、X線磁気分光のいくつかの重要な結果に貢献している。そこでは、円偏光変調分光法で得られる、極めて高い測定精度が活用されている。また、この方法のもうひとつのメリットである磁場の自由度を活かし、超伝導マグネットによる強磁場下でのXMCD測定や、元素選択的磁化測定という特色ある実験が行われている。

今後の展開として、kHz円偏光スイッチング法で得られるさらに数倍高い測定精度を利用することで、これまでS/N比の制約のために実施が困難であった希薄磁性材料、磁性薄膜、多層膜のX線磁気分光測定、あるいは非磁性材料中に誘起された磁気モーメントの観測などへの応用が期待できる。また、X線集光光学系と円偏光変調分光法を組み合わせた走査型XMCD顕微鏡への応用が筆者らによって進められている。kHz円偏光スイッチング法を用いれば、動画XMCD磁気イメージングへの応用も原理的に可能である。

エネルギー変調分光法により、微量試料や希薄試料に対する高エネルギー分解能XAFS測定を従来よりも高精度で行うことができる。相転移に伴うXAFSスペクトルの変化を観測したり、温度や圧力等の外部条件によるXAFSスペクトルの細かな変化を詳細に追跡する研究への応用が考えられる。

さらに、高速蛍光X線電離箱を活用し、蛍光モードでの変調分光法を積極的に実用化していくことにより、これまでになく高精度かつ高感度なX線分光測定を行うことができる。とりわけ、ナノメートルサイズの人工磁性材料の物性研究、特性評価に適した手法としてX線変調分光法が発展していくことが期待される。

X線変調分光の次なる手法

最後に、本研究で開発した円偏光変調分光法やエネルギー変調分光法とは別の、次なるX線変調分光の手法をふたつ提案する。

ひとつは、試料に周期的な外場(電場、磁場、応力など)を加えたときのX線吸収や回折強度の変化を変調法を使って検出する方法である。本研究の二つの方法が、ともに測定プローブの条件を変化させる内部変調であったのに対し、摂動によって物質の状態自体を変化させる、外部変調による測定を試みたい。

もうひとつの手法は、微分イメージングとでも呼ぶものである。走査型X線顕微鏡では、X線ビームを数ミクロン以下の大きさに集光し、試料上のビーム位置を走査、あるい

は試料位置を走査することで、試料の二次元像を得る。このときに X 線ビーム位置、あるいは試料位置を周期的に振動させ、その振動周波数に同期した信号を変調法を使って検出する。この変調信号を二次元マッピングすることにより、試料の微分像が直接に得られる。このような測定は元の画像のエッジを強調する効果がある。X 線ビーム位置の変調は、光学系の条件を周期的に変化させる (集光ミラーの角度をわずかに変えるなど) ことで行える。試料位置の変調は試料ステージにピエゾ素子を使い、交流電圧で駆動することで容易に行える。この微分イメージングによって、実際の X 線ビームサイズよりも見かけ上高い空間分解能 (解像度) の X 線顕微画像を得ることができる。

付 録 A 円偏光変調測定における XMCD 信号の実効値

円偏光変調法による XMCD 測定では、XMCD 信号がロックインアンプの出力として直接に得られる。ただし、ロックインアンプの出力は交流信号の実効値であり、(2.9) 式 (p. 18) で定義される XMCD 強度にある係数が掛かったものである。したがって、真の XMCD の値を求めるにはこの係数に対する補正が必要となる。本章では円偏光変調 XMCD 測定における測定信号の実効値と、その補正方法について述べる。

透過型移相子結晶を Bragg 条件の前後で振動させて、試料に入射する円偏光のヘリシティを切り替えている場合を考える。このとき、移相子のオフセット角 $\Delta\theta$ が時間 t に対して周期的に変化する関数であり、

$$\Delta\theta = A d f(t) \quad (\text{A.1})$$

と表されるものとする。ここで d は X 線が移相子結晶中を透過する距離である。 A は (B.23) 式 (p. 131) で与えられる定数であり、 $\Delta\theta$ の時間変化はその値が ± 1 の間で振動する関数 $f(t)$ に含まれるものとする。また、 $f(t)$ の周期を T とする。オフセット角 $\Delta\theta$ において移相子により生じる位相差 δ は、(B.22) 式 (p. 131) より

$$\delta = -\frac{\pi}{2} A \frac{d}{\Delta\theta} \quad (\text{A.2})$$

で与えられる。(A.1) 式を (A.2) 式に代入し、(B.29) 式 (p. 133) で与えられる移相子透過光の円偏光度 P_C と位相差 δ の関係 $P_C = \sin \delta$ を使うと、

$$P_C = -\sin \left[\frac{\pi}{2 f(t)} \right] \quad (\text{A.3})$$

が得られる。このとき円偏光度 P_C は $f(t)$ と同じ時間周期で変化する。

ロックインアンプからの出力信号は、入力交流信号のうち参照信号と同じ周波数をもつフーリエ成分の振幅の実効値である。XMCD 信号は対数演算回路の出力電圧 $V(\mu\tau)$ としてロックインアンプで測定される。 $V(\mu\tau)$ の実効値は Euler の公式を使って、

$$V(\mu\tau)_{\text{rms}} = \sqrt{2} \left| \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} V(\mu\tau) \exp \left(-i \frac{2\pi t}{T} \right) dt \right| \quad (\text{A.4})$$

と表される。(2.13) 式 (p. 19) で表されるように、XMCD 信号強度は試料に入射する X 線の円偏光度に比例するため、 $V(\mu\tau) \propto P_C$ である。したがって、円偏光変調測定でロックインアンプを通じて得られる XMCD 信号の実効値は、X 線の円偏光度の実効値に等しい。 P_C の実効値は

$$P_C^{\text{rms}} = \sqrt{2} \left| \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} P_C \exp\left(-i\frac{2\pi t}{T}\right) dt \right| \quad (\text{A.5})$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{T} \left| \int_{-T/2}^{T/2} \sin\left[\frac{\pi}{2f(t)}\right] \exp\left(-i\frac{2\pi t}{T}\right) dt \right| \quad (\text{A.6})$$

で与えられる。この P_C^{rms} の値は 関数 $f(t)$ の形、すなわち移相子の角度振動の波形によって異なる。 $f(t)$ として正弦波、台形波、矩形波の三つの波形に対して (A.6) 式の積分を行い、それらの振動波形に対する円偏光度の実効値を求めた。積分は数値的に行った。その結果を表 A.1 に示す。これらの P_C^{rms} の値を使ってロックインアンプの生の出力から真の XMCD 信号の値を得るには、

$$(\text{真の XMCD 値}) = (\text{ロックインアンプ出力}) \times (2/P_C^{\text{rms}}) \quad (\text{A.7})$$

とすればよい。

表 A.1: 円偏光変調測定における XMCD 信号の実効値 P_C^{rms} と補正係数 $2/P_C^{\text{rms}}$ 。

$f(t)$	P_C^{rms}	$2/P_C^{\text{rms}}$
正弦波	0.6454	3.099
台形波 (デューティー比 50%)	0.7662	2.610
矩形波	0.9003	2.222

付 録 B 透過型 X 線移相子による偏光の制御

B.1 動力的回折理論から導かれる表式

シリコンやダイヤモンドなどの完全に近い結晶を Bragg 回折条件の近傍で用いると、複屈折により透過光の σ 偏光と π 偏光成分の間に位相差が生じる。このことを利用し、元々水平面内に直線偏光した X 線を、右および左回りの円偏光 X 線に変換 ($\lambda/4$ 板) あるいは垂直面内の直線偏光に変換 ($\lambda/2$ 板) する移相子として用いることができる [1]。2.3 節の図 2.3 に透過 Laue ケースの X 線移相子の模式図を示した。

完全結晶を用いた透過型 X 線移相子の性質 [2] は、X 線の動力的回折理論によって記述される [3–5]。ここでは二波近似を用い、結晶に入射する平面波 X 線によって励起される、結晶中の二つの部分波を考える。図 B.1 に Bragg ケースでの分散面と部分波を示し、図 B.2 には Laue ケースでの様子を示す。入射 X 線の波数ベクトルを \mathbf{K}_e とし、部分波の波数ベクトルを \mathbf{K}_{gj}^ρ という記号で表す。ここで、添字 g は前方回折波 ($g = 0$) および回折波 ($g = h$) を表し、添字 ρ ($= \sigma$ または π) は偏光方向を、 j ($= 1$ または 2) は分散面における二つの異なるタイポイント (ブランチ) をそれぞれ表す。入射 X 線の波数ベクトル \mathbf{K}_e の入射面に沿った成分が保存されるという境界条件から、 \mathbf{K}_{0j}^ρ は $\delta k_j^\rho \cdot \mathbf{n}$ だけ \mathbf{K}_e と異なることが導かれる。一方、 \mathbf{K}_{hj}^ρ は $\mathbf{h} + \delta k_j^\rho \cdot \mathbf{n}$ だけ異なる。ここで、 \mathbf{h} は逆格子ベクトル、 \mathbf{n} は結晶表面に垂直でかつ結晶内部を向く単位ベクトルである。動力学回折理論によれば、上述の因子 δk_j^ρ は次式で与えられる [5]。

$$\delta k_j^\rho = -\frac{\varepsilon K C_\rho |\chi'_h|}{2 \sqrt{\varepsilon \gamma_0 \gamma_h}} \left[(W_\rho + i g_\rho) \pm \sqrt{(W_\rho + i g_\rho)^2 + \varepsilon(1 + i k)(1 + i k^*)} \right] - \frac{i K \chi''_0}{2 \gamma_0} \quad (\text{B.1})$$

ここに、

$$W_\rho = \frac{1}{2 C_\rho |\chi'_h|} \sqrt{\frac{\gamma_0}{\varepsilon \gamma_h}} \left[2(\theta_0 - \theta_B) \sin 2\theta_B + \chi'_0 \left(1 - \frac{\gamma_h}{\gamma_0} \right) \right], \quad (\text{B.2})$$

$$g_\rho = \frac{\varepsilon \chi''_0}{2 C_\rho |\chi'_h|} \left(\varepsilon \sqrt{\frac{\gamma_0}{\varepsilon \gamma_h}} - \sqrt{\frac{\varepsilon \gamma_h}{\gamma_0}} \right) \quad (\text{B.3})$$

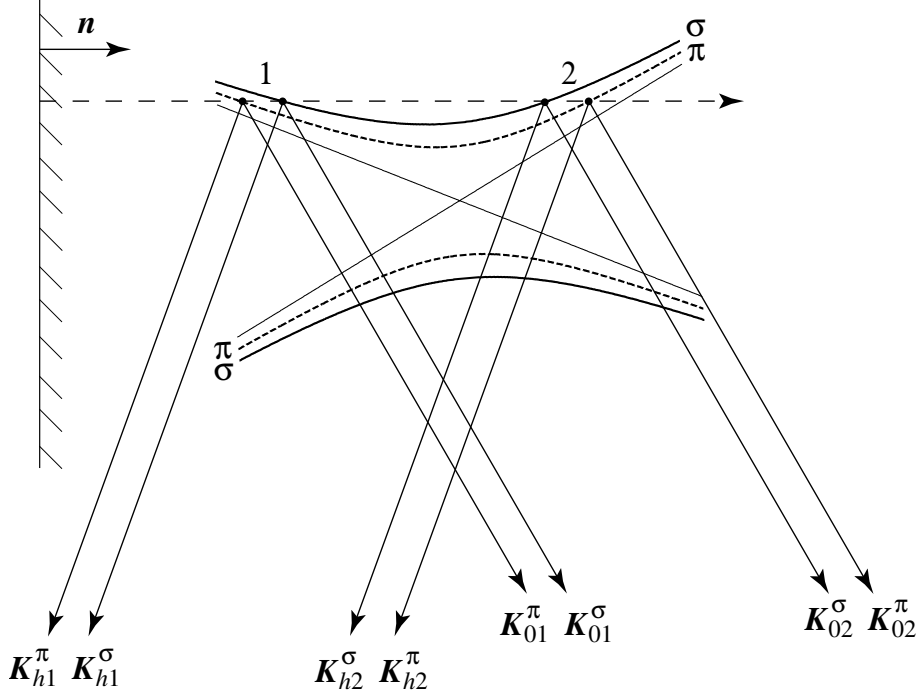


図 B.1: Bragg ケースの分散面と結晶中に励起される部分波。

である。 C_ρ は偏光因子であり、

$$\begin{cases} C_\rho = 1 & \text{for } \rho = \sigma, \\ C_\rho = \cos 2\theta_B & \text{for } \rho = \pi \end{cases} \quad (\text{B.4})$$

のように σ 偏光と π 偏光に対して異なる値をとる。 χ_h は逆格子ベクトル \mathbf{h} に対する電気感受率のフーリエ成分であり、結晶構造因子 F_h を用いて、

$$\chi_h = -\frac{\lambda^2 r_e}{\pi V} F_h \quad (\text{B.5})$$

と表される。ここで、 λ はX線の波長、 r_e は古典電子半径、 V は結晶の単位胞の体積である。結晶構造因子 F_h は原子散乱因子

$$f_j = f_j^0 + f_j' + i f_j'' \quad (\text{B.6})$$

を用いて、

$$F_h = F_h' + i F_h'' = \sum_j (f_j^0 + f_j' + i f_j'') \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j) e^{-M_j} \quad (\text{B.7})$$

と表される。 \mathbf{r}_j は単位胞に含まれる j 番目の原子の位置座標であり、和は単位胞中の全ての原子についてとる。 e^{-M_j} は Debye-Waller 因子である。パラメーター F_h' と F_h'' は次のよ

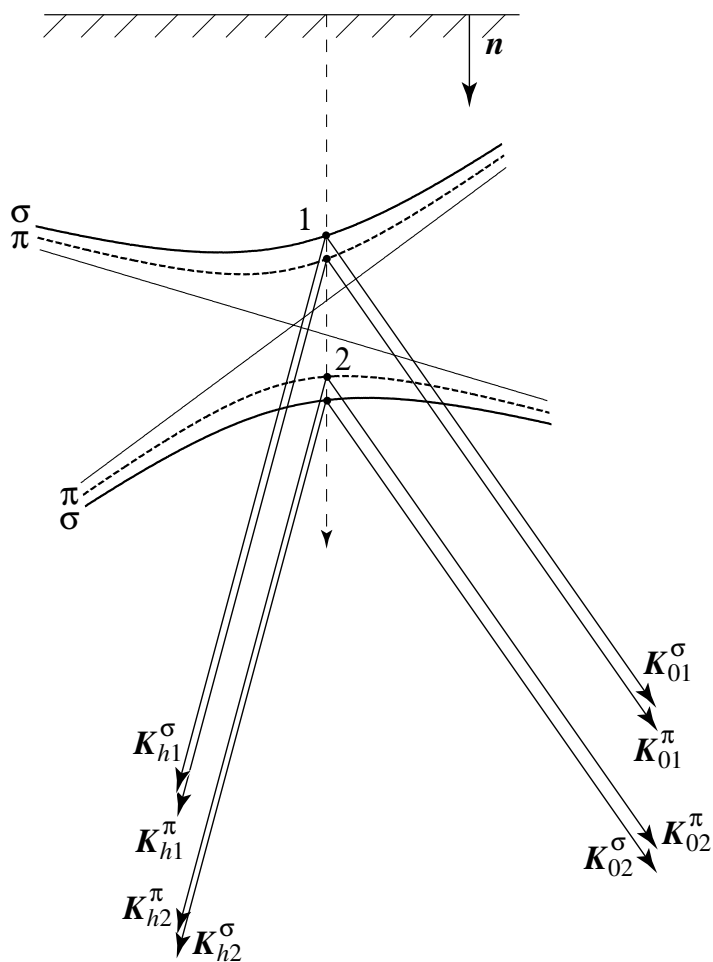


図 B.2: Laue ケースの分散面と結晶中に励起される部分波。

うに定義される。

$$F'_h = \sum_j (f_j^0 + f_j') \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j) e^{-Mj}, \quad (\text{B.8})$$

$$F''_h = \sum_j f_j'' \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j) e^{-Mj} \quad (\text{B.9})$$

(B.7)–(B.9) 式に対応して、 χ'_h と χ''_h は

$$\chi_h = \chi'_h + i\chi''_h, \quad (\text{B.10})$$

$$\chi'_h = -\frac{\lambda^2 r_e}{\pi V} F'_h, \quad (\text{B.11})$$

$$\chi''_h = -\frac{\lambda^2 r_e}{\pi V} F''_h \quad (\text{B.12})$$

と表される。また、(B.1) 式の k と k^* は

$$k = \frac{\chi''_h}{|\chi'_h|}, \quad (\text{B.13})$$

$$k^* = \frac{\chi''_h}{|\chi'_h|} \quad (\text{B.14})$$

と定義される。 γ_0 と γ_h は

$$\begin{cases} \gamma_0 = \mathbf{n} \cdot \mathbf{k}_0 / |\mathbf{k}_0| \\ \gamma_h = \mathbf{n} \cdot \mathbf{k}_h / |\mathbf{k}_h| \end{cases} \quad (\text{B.15})$$

と定義される。また、 ε は Bragg ケースと Laue ケースに対してそれぞれ

$$\begin{cases} \varepsilon = -1 & \text{for Bragg ケース} \\ \varepsilon = 1 & \text{for Laue ケース} \end{cases} \quad (\text{B.16})$$

という値をとる。(B.1) 式において、正負の複号はブランチの違いを表し、それぞれ $j = 1$ と $j = 2$ に対応する。

偏光方向による δk_j^ρ の実部の差によって線複屈折が起こり、虚部の差は線二色性を生じさせる。この回折による複屈折を利用することにより、結晶を X 線移相子として機能させることができる。

B.2 透過 Bragg ケース

Bragg ケースでは、 $\gamma_0 > 0$ 、 $\gamma_h < 0$ 、かつ $\varepsilon = -1$ である。したがって、(B.1) 式は

$$\delta k_j^\rho = \frac{KC_\rho |\chi'_h|}{2\sqrt{\gamma_0 |\gamma_h|}} \left[W_\rho + i g_\rho \pm \sqrt{(W_\rho + i g_\rho)^2 + (1 + i k)(1 + i k^*)} \right] - \frac{i K \chi''_0}{2\gamma_0} \quad (\text{B.17})$$

となる。図 B.1 のように、 σ 、 π 偏光成分に対する分散面の形状が異なるため、両偏光成分間に位相差が生じる。入射角が選択反射領域よりも大きい場合 ($|W_\rho| > 1$) には、前方回折波 (すなわち透過波) は主にブランチ 2 からの部分波 \mathbf{K}_{02}^σ と \mathbf{K}_{02}^π によって形成される。このとき、これらの部分波の波数ベクトルの差 $\Delta \mathbf{k}$ は近似的に次式で与えられる。

$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{K}_{02}^\sigma - \mathbf{K}_{02}^\pi \approx \pm \frac{k |\chi'_h|}{2\sqrt{\gamma_0 |\gamma_h|}} \left[\sqrt{W_\sigma^2 - 1} - \sqrt{W_\sigma^2 - \cos^2(2\theta_B)} \right] \mathbf{n} \quad (\text{B.18})$$

ここで、 $W_\sigma < -1$ のときに正の複号、 $W_\sigma > 1$ のときに負の複号をとる。厚さ t_0 の結晶を透過した後生じる位相差 δ は

$$\delta = 2\pi t_0 \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{n} \approx \pm \frac{\pi K |\chi'_h|}{\sqrt{\gamma_0 |\gamma_h|}} \left[\sqrt{W_\sigma^2 - 1} - \sqrt{W_\sigma^2 - \cos^2(2\theta_B)} \right] t_0 \quad (\text{B.19})$$

と表される。この式からわかるように、 σ および π 偏光成分の間に生じる位相差は、パラメータ W_ρ の関数であり、Bragg 角からのオフセット角 $\Delta\theta = \theta_0 - \theta_B$ に依存する。吸収の少ない結晶を透過型移相子として用いる場合には、 $|W_\sigma|$ が 1 より十分大きい場合が重要である。 $|W_\sigma| \gg 1$ とすると、(B.19) 式は次のような簡単な形に近似できる。

$$\delta \approx -\frac{\pi K t_0 |\chi'_h|^2 \sin 2\theta_B}{2\Delta\theta \gamma_0} \quad (\text{B.20})$$

この式はさらに、実際の利用に便利な形、

$$\delta = -\frac{\pi}{2} \left[\frac{r_e \text{Re}(F_h F_{\bar{h}}) \lambda^3 \sin 2\theta_B}{\pi^2 V^2} \frac{1}{\Delta\theta} \right] t \quad (\text{B.21})$$

$$= -\frac{\pi}{2} A \frac{t}{\Delta\theta} \quad (\text{B.22})$$

へと変形できる。ここに、

$$A = \frac{r_e \text{Re}(F_h F_{\bar{h}}) \lambda^3 \sin 2\theta_B}{\pi^2 V^2} \quad (\text{B.23})$$

であり、 t は X 線が結晶中を透過する距離である。この式変形には (B.11) 式と $K = 2\pi/\lambda$ の関係を使った。係数 A は移相子として用いる物質、反射面、および X 線の波長によって決まる。(B.21)、(B.22) 式で表されるように、透過型移相子によって生じる位相差は結晶の実効的な厚さ t に比例し、Bragg 角からのオフセット角 $\Delta\theta$ に反比例する。

B.3 透過 Laue ケース

Laue ケースでは、 $\gamma_0 > 0$ 、 $\gamma_h < 0$ 、かつ $\varepsilon = 1$ である。したがって、(B.1) 式は

$$\delta k_j^\rho = -\frac{K C_\rho |\chi'_h|}{2\sqrt{\gamma_0 \gamma_h}} \left[W_\rho + i g_\rho \pm \sqrt{(W_\rho + i g_\rho)^2 + (1 + i k)(1 + i k^*)} \right] - \frac{i K \chi''_0}{2\gamma_0} \quad (\text{B.24})$$

となる。吸収の少ない結晶に対する透過 Laue ケースでは、上述の透過 Bragg ケースと同様な機構によって σ 、 π 偏光成分間に位相差が生じる。Bragg 角よりも低角側では主にブランチ 1 の部分波が前方回折波を形成し、高角側ではブランチ 2 の部分波の寄与が主となる。このことを考慮すると、入射角が選択反射領域よりも大きい場合 ($|W_\rho| > 1$) の σ 、 π 偏光成分の波数ベクトルの差 $\Delta \mathbf{k}$ は近似的に次式で与えられる。

$$\Delta \mathbf{k} \approx \pm \frac{K |\chi'_h|}{2\sqrt{\gamma_0 \gamma_h}} \left[\sqrt{W_\sigma^2 + 1} - \sqrt{W_\sigma^2 + \cos^2(2\theta_B)} \right] \mathbf{n} \quad (\text{B.25})$$

Bragg ケースと同様に、 $W_\sigma < -1$ のときに正の複号、 $W_\sigma > 1$ のときに負の複号をとる。厚さ t_0 の結晶を透過した後生じる位相差 δ は

$$\delta = 2\pi t_0 \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{n} \approx \pm \frac{\pi K |\chi'_h|}{\sqrt{\gamma_0 \gamma_h}} \left[\sqrt{W_\sigma^2 + 1} - \sqrt{W_\sigma^2 + \cos^2(2\theta_B)} \right] t_0 \quad (\text{B.26})$$

と表される。 $|W_\sigma|$ が1より十分大きい場合を考えると、(B.26) 式は次式のように簡単な形になる。

$$\delta \approx -\frac{\pi K t_0 |\chi'_h|^2 \sin 2\theta_B}{2\Delta\theta \gamma_0} \quad (\text{B.27})$$

これは (B.20) 式と全く同じ形である。したがって、吸収の少ない結晶に対しては、透過 Laue ケースでも透過 Bragg ケースと同じ (B.21)、(B.22) 式によって位相差が与えられる。

B.4 位相差の計算

ダイヤモンド結晶を透過型移相子として使った場合に、どのような条件において円偏光が得られるのかを計算してみる。例として、FeのK吸収端近傍のエネルギー $E = 7.11 \text{ keV}$ ($\lambda = 1.74 \text{ \AA}$) のX線に対して厚さ $t_0 = 0.45 \text{ mm}$ のダイヤモンド結晶を220透過Laueケースで用いる場合を考える¹。図2.3のように直線偏光が散乱面から45度傾いて入射するものとする。(B.21) 式を使った計算の結果を図B.3に示す。位相差 δ と円偏光度 P_C をオフ

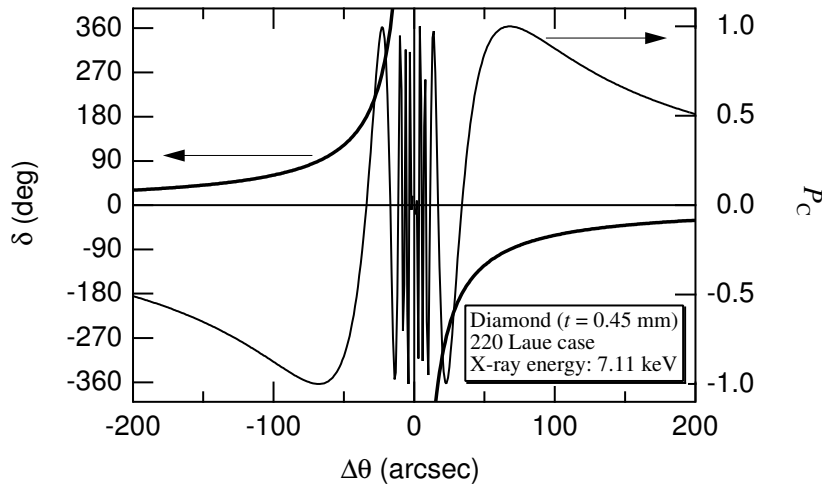


図 B.3: X線透過型移相子によって得られる σ 、 π 偏光間の位相差 δ と円偏光度 P_C 。厚さ 0.45 mm のダイヤモンド結晶を220透過Laueケースで用いた場合についての計算結果。X線のエネルギーは 7.11 keV 。

セット角 $\Delta\theta$ の関数としてプロットした。ここで、円偏光度 P_C は σ および π 偏光の電場ベクトルの振幅 E_σ 、 E_π を用いて、

$$P_C = -\frac{2E_\sigma E_\pi}{|E_\sigma|^2 + |E_\pi|^2} \sin \delta \quad (\text{B.28})$$

¹ 対称反射を用いた透過 Laue ケースでは、結晶中をX線が透過する距離 t は、 $t = t_0 / \cos \theta_B$ である。

と定義される。いま考えている配置では、 $E_\sigma = E_\pi$ であるので、

$$P_C = -\sin \delta \quad (\text{B.29})$$

となる。

図 B.3 の計算結果から、オフセット角 $\Delta\theta = -69$ 秒において、 $\delta = \pi/2$ の位相差が生じることがわかる。このとき移相子は $\lambda/4$ 板としてはたらき、透過光に円偏光が得られる。Bragg 角に対して正方向にオフセット角を振ると、 $\Delta\theta = +69$ 秒において $\delta = -\pi/2$ の位相差が生じ、逆向きの円偏光が得られる。円偏光のヘリシティを切り替えるには移相子結晶の角度をわずか 100 秒程度変化させればよい。ヘリシティの切り換えに必要な動きが小さいため、高速に偏光状態を切り替えることができる。また、円偏光となる場合の半分のオフセット角 $\Delta\theta = \pm 35$ 秒では $\mp\pi$ の位相差が得られる。このとき移相子は $\lambda/2$ 板としてはたらき、入射光の水平直線偏光は垂直方向の直線偏光に変換される。

(B.23) 式の係数 A は X 線の波長、すなわちエネルギーによって変化するが、オフセット角 $\Delta\theta$ を調整することにより、最適な位相差を与えることができる。そのため、透過型移相子は比較的広い範囲の X 線エネルギーに対して機能する [6]。ダイヤモンドは 10 keV 前後の X 線に対する透過率が高いため、比較的厚い結晶を透過型移相子として用いることができる。このため、オフセット角や X 線の波長に対する位相変化が緩やかな条件で使用できる。その結果、ある程度発散または収束したビーム、あるいはエネルギー幅をもったビームに対しても移相子としての性能を維持することができる。特にアンジュレーター光に対してはミラーやスリット、非対称反射などのコリメーターを用いる必要が無い場合が多く、高い効率で偏光状態の変換が可能である。

参考文献

- [1] K. Hirano, K. Izumi, T. Ishikawa, S. Annaka, and S. Kikuta: Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) L407.
- [2] K. Hirano, T. Ishikawa, and S. Kikuta: Nucl. Instrum. Meth. A **336** (1993) 343.
- [3] B. W. Batterman: Rev. Mod. Phys. **36** (1964) 681.
- [4] Z. G. Pinsker: *Dynamical Scattering of X-rays in Crystals* (Springer, 1978).
- [5] T. Ishikawa and K. Kohra: *Handbook on Synchrotron Radiation* (North-Holland, 1991) Vol. 3.

- [6] K. Hirano, K. Kanzaki, M. Mikami, M. Miura, K. Tamasaku, T. Ishikawa, and S. Kikuta: J. Appl. Cryst. **25** (1992) 531.

付 録 C 位相補償子と直線検光子を用いた X 線偏光解析

C.1 Mueller 行列による Stokes ベクトルの変換

X 線偏光子 (位相補償子、直線検光子) の特性は Mueller 行列

$$M(\rho, \delta) = \frac{1}{2} T_\sigma \begin{pmatrix} 1 + \rho^2 & 1 - \rho^2 & 0 & 0 \\ 1 - \rho^2 & 1 + \rho^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2\rho \cos \delta & 2\rho \sin \delta \\ 0 & 0 & -2\rho \sin \delta & 2\rho \cos \delta \end{pmatrix} \quad (\text{C.1})$$

により記述される。上式に表れる振幅比 ρ と位相差 δ は次式で定義される。

$$\rho = \sqrt{\frac{T_\pi}{T_\sigma}} \quad (\text{C.2})$$

$$\delta = \delta_\pi - \delta_\sigma \quad (\text{C.3})$$

ここで、 T_π と T_σ はそれぞれ π 偏光と σ 偏光成分に対する偏光子の透過率 (反射型素子の場合は反射率) であり、 δ_π と δ_σ は π および σ 偏光成分に対する移相量である。このような特性をもつ偏光子に X 線が入射する場合を考える。入射 X 線の偏光状態を表す Stokes ベクトルを

$$S = (S_0, S_1, S_2, S_3) \quad (\text{C.4})$$

とすると、透過 X 線の Stokes ベクトル

$$S' = (S'_0, S'_1, S'_2, S'_3) \quad (\text{C.5})$$

は、 S を行列 $M(\rho, \delta)$ を使って一次変換した

$$S' = M(\rho, \delta) \cdot S \quad (\text{C.6})$$

で与えられる。

次に、光の電場ベクトルの座標軸を光軸周りに回転する操作を考える。角度 $-\chi$ の回転操作に対する Stokes ベクトルの変換行列は次式で表される。

$$R(-\chi) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 2\chi & \sin 2\chi & 0 \\ 0 & -\sin 2\chi & \cos 2\chi & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{C.7})$$

この行列を使うと、光軸周りに角度 χ だけ回転した偏光子による Stokes ベクトルの変換は、

$$S' = R(\chi) \cdot M(\rho, \delta) \cdot R(-\chi) \cdot S \quad (\text{C.8})$$

と表される。

C.2 観測された積分強度から偏光状態を求める

5.3.1 節の偏光解析実験では、透過型ダイヤモンド移相子を位相補償子とし、シリコンチャンネルカット結晶を直線検光子として用いた。これらの偏光素子から成る光学系の後で得られる偏光状態は、次式で表される。

$$S' = R(\chi_3) \cdot M(\rho_3, \delta_3) \cdot R(-\chi_3) \cdot R(\chi_2) \cdot M(\rho_2, \delta_2) \cdot R(-\chi_2) \cdot S \quad (\text{C.9})$$

ここで、 $M(\rho_2, \delta_2)$ は位相補償子の特性、 χ_2 は光軸周りの方位角を表す。 $M(\rho_3, \delta_3)$ は直線検光子の特性、 χ_3 は光軸周りの方位角である。透過型移相子およびチャンネルカット結晶の散乱面が垂直となる角度を $\chi_2 = 0$ 、 $\chi_3 = 0$ と定義する。直線検光子の後で観測される X 線強度 $I(\chi_3)$ は透過光の Stokes ベクトルの第一番目の成分に対応し、 $I(\chi_3) \equiv S'_0$ である。直線検光子は理想的な特性をもつと仮定し (消光比はゼロであり、位相差は生じない)、 $\rho_3 = 0$ 、 $\delta_3 = 0$ と置く。以上より、直線検光子の光軸周りの方位角 χ_3 の関数として観測される積分強度プロファイルは

$$I(\chi_3) = \frac{T_{2\sigma}T_{3\sigma}}{4} (P_0 + P_1 \cos 2\chi_3 + P_2 \sin 2\chi_3) \quad (\text{C.10})$$

となる。ここに、

$$P_0 = (1 + \rho_2^2)S_0 + (1 - \rho_2^2) \cos 2\chi_2 S_1 + (1 - \rho_2^2) \sin 2\chi_2 S_2 \quad (\text{C.11})$$

$$P_1 = (1 - \rho_2^2) \cos 2\chi_2 S_0 \quad (\text{C.12})$$

$$\begin{aligned}
& +\{(1 + \rho_2^2) \cos^2 2\chi_2 + 2\rho_2 \cos \delta_2 \sin^2 2\chi_2\} S_1 \\
& +\{(1 + \rho_2^2) - 2\rho_2 \cos \delta_2\} \sin 2\chi_2 \cos 2\chi_2 S_2 \\
& +2\rho_2 \sin \delta_2 \sin 2\chi_2 S_3 \\
P_2 = & (1 - \rho_2^2) \sin 2\chi_2 S_0 \\
& +\{(1 + \rho_2^2) - 2\rho_2 \cos \delta_2\} \sin 2\chi_2 \cos 2\chi_2 S_1 \\
& +\{(1 + \rho_2^2) \sin^2 2\chi_2 + 2\rho_2 \cos \delta_2 \cos^2 2\chi_2\} S_2 \\
& -2\rho_2 \sin \delta_2 \cos 2\chi_2 S_3
\end{aligned} \tag{C.13}$$

である。

C.2.1 直線偏光度の測定—位相補償子なし

入射光の直線偏光度は、位相補償子を使わない直線検光子のみの光学系によって得ることができる。われわれの偏光測定ではシリコンチャンネルカット結晶を 45° の Bragg 角で用いており、ほぼ完全な直線検光子による測定と見なしてよい。位相補償子を使わないので、(C.11)–(C.13) 式で $\rho_2 = 1$ 、 $\delta_2 = 0$ と置くことにより、(C.10) 式は

$$I(\chi_3) = \frac{S_0}{2} [1 + (S_1/S_0) \cos 2\chi_3 + (S_2/S_0) \sin 2\chi_3] \tag{C.14}$$

という簡単な形になる。ここで、右辺全体に掛かる係数 $T_{2\sigma}T_{3\sigma}/4$ を省略した。上式は周期 180° の正弦関数である。cos 成分の係数は直線偏光度 S_1/S_0 を与え、sin 成分の係数は水平から 45° 傾いた直線偏光成分 S_2/S_0 を与える。したがって、直線検光子の方位角 χ_3 の関数として測定された積分強度プロファイルを用いて (C.14) 式を使ってフィッティングすることにより、その cos および sin 成分の係数から直線偏光度が得られる。

C.2.2 円偏光度の測定—完全な位相補償子を用いた場合

入射光の円偏光度を得るには、 $\lambda/4$ の位相差を与える位相補償子を用いる。位相補償子が完全であるとする、(C.11)–(C.13) 式に $\rho_2 = 1$ 、 $\delta_2 = \pi/2$ 、 $\chi_2 = \pi/4$ を代入することにより、(C.10) 式は

$$I(\chi_3) = \frac{S_0}{2} [1 - (S_3/S_0) \cos 2\chi_3 + (S_2/S_0) \sin 2\chi_3] \tag{C.15}$$

となる。上式の cos 成分の係数は円偏光度 S_3/S_0 を与え、sin 成分の係数は水平から 45° 傾いた直線偏光成分 S_2/S_0 を与える。したがって、直線検光子の方位角 χ_3 の関数として

測定された積分強度プロファイルを (C.15) 式を使ってフィッティングすることで、その \cos 成分の係数から円偏光度 S_3/S_0 が得られる。ただし、われわれの偏光測定で用いたダイヤモンド移相子は完全な位相補償子ではないため、(C.15) 式をそのまま解析に使ったのでは正しい結果が得られない可能性がある。位相補償子が完全でないことによる影響を次節で検討する。

C.2.3 実際の円偏光度測定—位相補償子が完全でない場合

次に、実際の円偏光度測定に用いる位相補償子が完全でない場合を考える。つまり、 σ 、 π 偏光成分間に与える位相差が完全には $\pi/2$ でなく、またこれらの偏光成分の透過率が等しくなく、さらに散乱面の角度が 45° からわずかにずれているものとする。これらの影響について検討するため、(C.11)–(C.13) 式で $\delta_2 = \pi/2 + \Delta\delta_2$ 、 $\rho_2 = 1 + \Delta\rho_2$ 、 $\chi_2 = \pi/4 + \Delta\chi_2$ ($|\Delta\delta_2| \ll 1$, $|\Delta\rho_2| \ll 1$, $|\Delta\chi_2| \ll 1$) と置く。これらの微少量について 1 次のべきまでを考慮することにより、

$$I(\chi_3) \approx \frac{1}{2} [S_0 + (S_0 - S_2)\Delta\rho_2 - (S_3 + S_1\Delta\delta_2 + S_3\Delta\rho_2 + 2S_2\Delta\chi_2) \cos 2\chi_3 + \{S_2 - (S_0 - S_2)\Delta\rho_2 - 2(S_1 + S_3)\Delta\chi_2\} \sin 2\chi_3] \quad (\text{C.16})$$

が得られる。いま、入射光がほぼ完全な円偏光だとする ($|S_1/S_0| \ll 1$, $|S_2/S_0| \ll 1$, $|S_3/S_0| \sim 1$) と、

$$I(\chi_3) \approx \frac{S_0}{2} [1 - (S_3/S_0) \cos 2\chi_3 + \{(S_2/S_0) - \Delta\rho_2 - 2(S_3/S_0)\Delta\chi_2\} \sin 2\chi_3] \quad (\text{C.17})$$

が得られる。位相補償子が完全な場合 ((C.15) 式) と同様に、上式の \cos 成分の係数は純粋に円偏光度 S_3/S_0 を与える。一方、 \sin 成分の係数には S_2/S_0 以外の項が含まれており、理想的な場合とは異なる。このことから、位相補償子が完全でないことによる影響は、積分強度プロファイルの \sin 成分にのみ表れることがわかる。したがって、位相補償子が完全でない場合でも、積分強度プロファイルの \cos 成分の係数から入射光の円偏光度の値が直接に得られる。

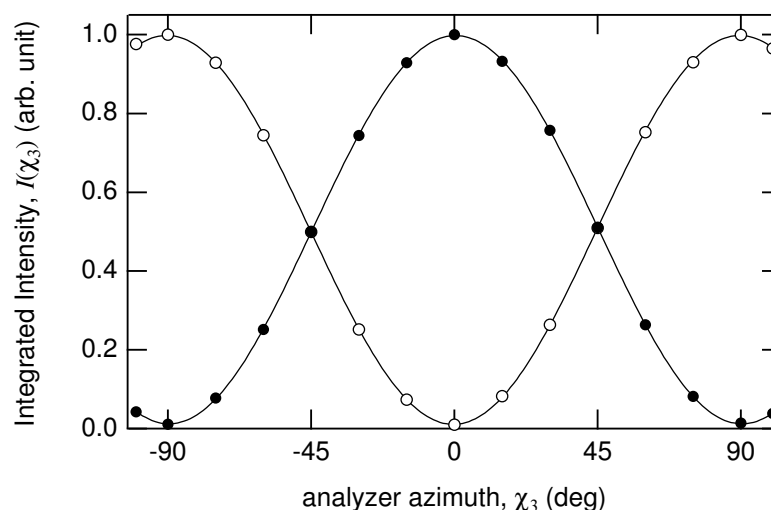


図 C.1: 円偏光解析実験で測定された積分強度プロファイルの例。白丸が右回り円偏光、黒丸は左回り円偏光に対する結果を表す。

C.3 測定データの解析

測定された積分強度プロファイルの例を図 C.1 に示す。直線検光子の方位角 χ_3 の関数として、積分反射強度 $I(\chi_3)$ を測定した。円偏光のスイッチング周波数は 1 kHz である。白丸が右回り円偏光に対する結果、黒丸が左回り円偏光に対する結果である。測定結果は $\chi = 0$ にほぼ対称な \cos 関数であり、入射円偏光のヘリシティによりその位相が完全に反転していることがわかる。これらの測定データを (C.17) 式を使ってフィットすることにより、入射光の円偏光度を求めることができる。フィッティング関数を図中に実線で示す。図 5.12(a) の S_3/S_0 の値はこのようにして得られた。

謝辞

本研究をまとめるにあたりご指導いただいた東京大学大学院新領域創成科学研究科 雨宮慶幸 教授 に感謝申し上げます。東京大学大学院新領域創成科学研究科 石本英彦 教授、木村 薫 教授、三尾典克 助教授、百生 敦 助教授には本研究について多くの貴重なご助言をいただいた。理化学研究所 石川哲也主任研究員には本研究の全てにわたりの確なご指導をいただいた。(財)高輝度光科学研究センター 植木龍夫 利用研究促進部門Ⅱ 部門長、菊田惺志 副所長、壽榮松宏仁 利用研究促進部門Ⅰ 部門長、日本原子力研究所 下村 理 放射光科学研究センター長には、日々ご指導と暖かい励ましをいただいた。(財)高輝度光科学研究センター 河村直己氏には本研究の全てにわたって協力いただき、数多くのご助言をいただいた。後藤俊治氏にはビームラインの建設、性能評価に関して格別のご指導をいただいた。水牧仁一朗氏には移相子のビームラインへの導入と円偏光変調法の開発に関してご協力いただいた。The EXAFS Company F. W. Lytle 氏には、高速な蛍光 X 線電離箱の開発に関して、共同研究者として多大なご協力をいただいた。理化学研究所 玉作賢治氏には、理研ビームライン BL29XU での実験に際してご援助いただいた。(財)高輝度光科学研究センター 工藤統吾氏には対数演算回路の設計を行っていただいた。鈴木昌世氏には電離箱検出器の時間応答に関して助言をいただいた。中村哲也氏には磁気 EXAFS 測定に関して有意義な議論をさせていただいた。広島大学大学院理学研究科 圓山 裕教授、岡山大学大学院 上村重明氏、浦田顕理氏、北本直也氏の各氏には円偏光変調法 XMCD 測定の実用化にご協力頂いた。アンジュレーター光源および移相子透過光の偏光測定は、東京理科大学大学院理工学研究科 栗林 勝氏、國分 淳氏、萩原一成氏、堀江和宏氏、石田興太郎 教授の各氏と共同で行われた。広島大学大学院工学研究科 早川慎二郎 助教授には簡易型偏光モニターについてご指導を頂いた。大阪女子大学理学部 渡辺 巖 教授、(財)高輝度光科学研究センター 谷田 肇氏とは、移相子の高速チューニングについて有意義な議論をさせていただいた。ここに感謝の意を表する。最後に、常に励まし続けてくれた妻名里に感謝する。

研究業績

論文

1. M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, A. Urata, H. Maruyama, S. Goto, and T. Ishikawa, “Helicity-modulation technique using diffractive phase retarder for measurements of X-ray magnetic circular dichroism,” Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L1488–L1490 (1998).
2. M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, A. Urata, H. Maruyama, S. Goto, and T. Ishikawa, “Polarization-modulation technique with diamond phase retarder to improve the accuracy of XMCD measurements,” J. Synchrotron Rad. **6**, 190–192 (1999).
3. M. Suzuki, N. Kawamura, and T. Ishikawa, “Tuning of X-ray phase retarder for magnetic EXAFS spectroscopy in helicity modulation mode,” J. Synchrotron Rad. **8** 357–359 (2001).
4. M. Suzuki, N. Kawamura, and T. Ishikawa, “Energy-modulation spectroscopy in hard X-ray region,” Nucl. Instrum. Meth. A **467–468**, 1568–1570 (2001).
5. M. Suzuki, N. Kawamura, F. W. Lytle, and T. Ishikawa, “Fast multigrid fluorescent ion chamber with 0.1 ms time response,” J. Synchrotron Rad. **9**, 99–102 (2002).
6. M. Suzuki, N. Kawamura, and T. Ishikawa, “Application of optical scanner to switching of X-ray photon helicities at kHz range,” Rev. Sci. Instrum. **74**, 19–22 (2003).

会議録その他

1. 鈴木基寛, “SPring-8 BL39XU におけるダイヤモンド X 線移相子の利用,” 放射光 **13**, 12–22 (2000).

2. M. Suzuki, N. Kawamura, and T. Ishikawa, “X-ray optics for modulation spectroscopy,” *Proc. SPIE* **4145**, 140–149 (2000).

本論文以外の研究業績

1. M. Suzuki, K. Hanmura, T. Kotani, N. Yamaguchi, M. Kobayashi, and A. Misu, “Direct measurement of magnetic circular dichroism and Kerr rotation spectra in vacuum ultraviolet using four-mirror polarizer,” *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 1589–1591 (1995).
2. M. Suzuki, T. Kotani, N. Yamaguchi, T. Miura, M. Yamaoka, M. Kobayashi, and A. Misu, “Magneto-optical spectra of bismuth-substituted gadolinium iron garnets in vacuum ultraviolet,” *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **78**, 291–293 (1996).
3. M. Kuroda, H. Yamazaki, M. Suzuki, H. Kimura, I. Kagaya, C. Yamashita, and T. Ishikawa, “Fabrication of silicon crystals for pin-post water cooling system at SPring-8,” *J. Synchrotron Rad.* **5**, 1211–1214 (1998).
4. K. Hayashi, T. Yamamoto, J. Kawai, M. Suzuki, S. Goto, S. Hayakawa, K. Sakurai, and Y. Gohshi, “Atomic-resolution X-ray fluorescence holography of Zn (0.02 wt%) in a GaAs wafer,” *Analytical Sciences* **14**, 987–990 (1998).
5. H. Maruyama, M. Suzuki, N. Kawamura, M. Ito, E. Arakawa, J. Kokubun, K. Hirano, K. Horie, S. Uemura, K. Hagiwara, M. Mizumaki, S. Goto, H. Kitamura, K. Namikawa, and T. Ishikawa, “Polarization tunability and analysis for observing magnetic effects on BL39XU at SPring-8,” *J. Synchrotron Rad.* **6**, 1133–1137 (1999).
6. S. Hayakawa, T. Hirokawa, Y. Gohshi, M. Suzuki, and S. Goto, “Spectromicroscopy using an X-ray microprobe at SPring-8 BL39XU,” *X-ray Microscopy: Proceedings of the Sixth International Conference (API Conference Proceedings 507)* **CP507**, 92–97 (2000).
7. K. Hayashi, K. Yamamoto, J. Kawai, M. Suzuki, S. Goto, S. Hayakawa, K. Sakurai, and Y. Gohshi, “Local atomic image of 0.02% Zn in GaAs wafers using X-ray holography,” *Advances in X-ray Analysis* **42**, 181–190 (2000).
8. A. Koizumi, M. Takagaki, M. Suzuki, N. Kawamura, and N. Sakai, “Anomalous magnetic hysteresis of Gd and Fe moments in a Gd/Fe multilayer measured by hard X-ray magnetic

circular dichroism,” *Phys. Rev. B* **61**, R14909–R14912 (2000).

9. S. Hayakawa, N. Ikuta, M. Suzuki, M. Wakatsuki, and T. Hirokawa, “Generation of an X-ray microbeam for spectromicroscopy at SPring-8 BL39XU,” *J. Synchrotron Rad.* **8**, 328–330 (2001).
10. S. Hayakawa, M. Suzuki, M. Oshima, and T. Hirokawa, “Development of a compact beam intensity monitor for micro X-ray absorption fine structure measurements,” *Nucl. Instrum. Meth. A* **467–468**, 901–904 (2001).
11. N. Ishimatsu, Y. Ohishi, M. Suzuki, N. Kawamura, M. Ito, H. Maruyama, S. Nasu, T. Kawakami, and O. Shimomura, “X-ray magnetic circular dichroism studies of Fe₄N under high-pressure,” *Nucl. Instrum. Meth. A* **467–468**, 1061–1064 (2001).
12. S. Hayakawa, S. Tohno, K. Takagawa, A. Hamamoto, Y. Nishida, M. Suzuki, Y. Sato, and T. Hirokawa, “Ultra trace characterization using an X-ray microprobe at SPring-8 BL39XU,” *Analytical Sciences* **17** supplement, i115–i117 (2001).
13. N. Jaouen, J. M. Tonnerre, D. Raoux, L. Ortega, E. Bontempi, M. Münzenberg, W. Felsch, M. Suzuki, H. Maruyama, H. A. Dürr, E. Dudzik, and G. van der Laan, “Ce 5*d* and Fe 3*d* magnetic profiles in CeH₂/Fe multilayers probed by XRMS,” *Applied Physics A* **73**, 711–715 (2001).
14. N. Kawamura, T. Yamamoto, H. Maruyama, I. Harada, M. Suzuki, and T. Ishikawa, “Multielectron excitations probed by helicity-modulation XMCD at *K*-edge in 3*d* transition metal compounds,” *J. Synchrotron Rad.* **8**, 410–412 (2001).
15. N. Kawamura, M. Suzuki, H. Maruyama, and T. Ishikawa, “Variation of XMCD spectrum with temperature at R *L*_{2,3}-edges in R₃Fe₅O₁₂ (R = Gd and Er),” *J. Synchrotron Rad.* **8**, 425–427 (2001).
16. S. Uemoto, H. Maruyama, N. Kawamura, S. Uemura, N. Kitamoto, H. Nakano, S. Hara, M. Suzuki, D. Fruchart, and H. Yamazaki, “Mn *K*-edge XMCD in Mn₃MC (M = Zn and Ga) perovskite,” *J. Synchrotron Rad.* **8**, 449–451 (2001).

17. K. Tamasaku, Y. Tanaka, M. Yabashi, H. Yamazaki, N. Kawamura, M. Suzuki, and T. Ishikawa, “SPring-8 RIKEN beamline III for coherent X-ray optics,” Nucl. Instrum. Meth. A **467–468**, 686–689 (2001).
18. K. Hayashi, M. Miyake, T. Tobioka, Y. Awakura, M. Suzuki, and S. Hayakawa, “Development of apparatus for multiple energy X-ray holography at SPring-8,” Nucl. Instrum. Meth. A **467–468**, 1241–1244 (2001).
19. Y. Nishino, T. Ishikawa, M. Suzuki, N. Kawamura, P. Kappen, P. Korecki, N. Haack, and G. Materlik, “Photon interference effect in X-ray absorption spectra over a wide energy range,” Phys. Rev. B **66**, 113103–113106 (2002).
20. V. V. Krishnamurthy, M. Suzuki, N. Kawamura, T. Ishikawa, and Y. Kohori, “Iridium $L_{2,3}$ edge magnetic circular dichroism study of $5d$ moment formation in ferromagnetic Ir-Fe alloys,” Physica B **312–313**, 647–649 (2002).
21. J. Chaboy, C. Piquer, N. Plugaru, M. Artigas, H. Maruyama, N. Kawamura, and M. Suzuki, “Relationship between hydriding and Nd magnetic moment in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$,” J. Appl. Phys. **93**, 475–478 (2003).
22. M. Takagaki, A. Koizumi, N. Kawamura, M. Suzuki, and N. Sakai, “Element-specified observation of surface-influenced magnetization process in Gd/Fe multilayer,” J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 245–248 (2003).
23. T. Honma, N. Kawamura, M. Suzuki, M. Mizumaki, H. Maruyama, N. Ishimatsu, Y. Inada, and Y. Ōnuki, “X-ray magnetic circular dichroism study of metamagnetic behaviour in the heavy-fermion system CeRu_2Si_2 ,” J. Phys.: Condens. Matter **15**, S2171–S2174 (2003).
24. N. Ishimatsu, H. Maruyama, N. Kawamura, M. Suzuki, Y. Ohishi, M. Ito, S. Nasu, T. Kawakami, and O. Shimomura, “Pressure-induced magnetic transition in Fe_4N probed by Fe K -edge XMCD measurement,” J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 2372–2376 (2003).
25. Y. Tanaka, Y. Tabata, K. Katsumata, K. Tamasaku, T. Ishikawa, N. Kawamura, M. Suzuki, H. A. Katori, S. W. Lovesey, H. Yamauchi, H. Onodera, and Y. Yamaguchi, “The onset of quadrupole ordering at the structural phase transition in DyB_2C_2 ,” J. Phys.: Condens. Matter **15**, L185–L190 (2003).

26. V. V. Krishnamurthy, J. L. Weston, G. J. Mankey, M. Suzuki, N. Kawamura, and T. Ishikawa, “Magnetism of Ir in Fe₂IrSi from Ir $L_{2,3}$ edge x-ray magnetic circular dichroism spectroscopy,” J. Appl. Phys. **93**, 7981–7983 (2003).
27. V. V. Krishnamurthy, N. Kawamura, M. Suzuki, T. Ishikawa, G. J. Mankey, P. Raj, A. Sathymoorthy, A. G. Joshi, and S. K. Malik, “Evidence for a magnetic moment on Ir in IrMnAl from x-ray magnetic circular dichroism,” Phys. Rev. B **68**, 214413–214417 (2003).
28. Y. Nishino, T. Kudo, M. Suzuki, and T. Ishikawa, “Stability issues in the use of coherent x-rays,” Proc. SPIE **5195**, 94–103 (2003).
29. J. Chaboy, H. Maruyama, N. Kawamura, and M. Suzuki, “Influence of magnetocrystalline anisotropy on rare-earth $L_{2,3}$ -edge x-ray magnetic circular dichroism spectra,” Phys. Rev. B **69**, 14427–14430 (2003).
30. 圓山 裕, 鈴木基寛, 伊藤正久, 河村直己, 並河一道, “X 線磁気散乱・吸収実験ステーション (BL39XU),” 日本結晶学会誌 **42**, 76–86 (2000).
31. 早川慎二郎, 鈴木基寛, 廣川 健, “微小ビーム強度モニターの開発とマイクロビーム X 線分析への応用,” X 線分析の進歩 **34**, 133–141 (2003).
32. 工藤統吾, 西野吉則, 鈴木基寛, 谷田 肇, 古川行人, 広野等子, 石川哲也, “MOSTAB による放射光 X 線ビームの安定化,” 放射光 **16**, 39–43 (2003).