

■第9回日本放射光学会奨励賞受賞報告

軟 X 線分光器の開発とそれを用いた新規手法による表面化学、表面磁性の研究

雨宮健太 (東京大学大学院理学系研究科)

1. はじめに

軟 X 線領域には、炭素、酸素などの軽元素、および 3d 遷移金属の吸収端が含まれ、これらの元素はそれぞれ表面化学、表面磁性における重要な研究対象である。吸収端近傍の X 線を用いた X 線吸収微細構造 (XAFS) 法は、電子状態や原子構造を元素選択的に知ることができ、中でも円偏光を用いた X 線磁気円二色性 (XMCD) 法では磁気構造もわかるが、これらの手法を活かすには高分解能、大強度の軟 X 線分光器が不可欠である。また XAFS 法には、(1)エネルギー掃引を必要とするため測定時間が長い、(2)試料全体にわたって平均化された情報しか得られない、という問題点がある。そこで、まず軟 X 線分光器の開発を、そして二つの新規手法、すなわち XAFS スペクトルをエネルギー掃引せずに測定する「エネルギー分散型表面 XAFS 法」と、深さ方向に分解能を持たせた「深さ分解 XMCD 法」の開発と応用を行った。

2. 軟 X 線分光器の開発

1995年、私はフォトンファクトリー (PF) で進行中であった BL-11A の再構築に参加した。当時、軟 X 分光器は発展途上で、世界中で数多くのタイプが提案されていたが、比較検討の結果、平面回折格子に収束光を照射する方式 (Monk-Gillieson マウント) に不等刻線間隔回折格子 (varied line spacing grating; VLSG) を組み込んだ光学系の採用を決めた。Fig. 1 に BL-11A の模式図を示す。入射スリット S1 から出射スリット S2 の間に分光器が組み込まれている (M1, M2 は切り替え式の球面鏡)。設計においては、M1, M2 によって生じる収差を考慮した手法を開発するとともに、生じうる様々な誤差の補正方法を検討した¹⁾。また、当時は VLSG の製作技術も発展途上だったため、島津製作所と共同で「非球面波露光法」を用いた

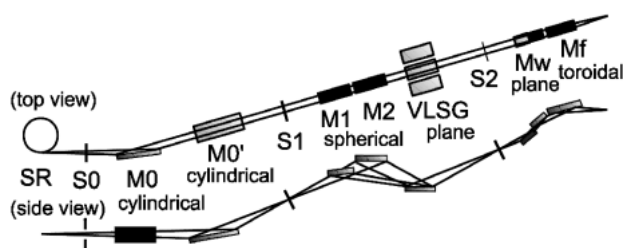


Fig. 1 Schematic layout of BL-11A in the Photon Factory.

VLSG の製作を行った^{1,2)}。立ち上げは1996年に行い、その過程で回折光の焦点位置を知る方法なども開発することができた²⁾。また、1998年には円偏光を取り出すことに成功した。偏向電磁石光源なので0.4 mrad 程度上か下にずれた X 線を取り込むことで (楕) 円偏光が得られるが、それだけでは光学素子の端ばかりが照射されて不安定になる。そこで M0' の高さや角度を調整して直線偏光と同じ光路にする方法を考案した。こうして得られた数多くの些細かつ重要なノウハウを結集し、2000年に PF の BL-7A (スペクトル化学研究センター所属) の再構築を行った³⁾。

その後 Monk-Gillieson 型 VLSG 分光器が全盛となったが、偏角が一定では広いエネルギー範囲を一度に掃引できないため、可変偏角を導入する可能性が指摘されていた⁴⁾。そこで、次のビームラインへの導入を視野に入れ、よりわかりやすい設計方法を提案するとともに、理想的な偏角からずれた場合の性能の変化も調べた⁵⁾。その結果、偏角を適切に制御した場合に広いエネルギー範囲で高分解能が得られるだけでなく、偏角を固定して回折格子の回転だけで掃引を行ってもかなりの分解能が維持でき、極めて実用的であることが明らかになった。このタイプのビームラインは2004年に PF の BL-28 に建設され、ほぼ設計通りの性能が確認されている。

3. エネルギー分散型表面 XAFS 法

エネルギー分散型表面 XAFS 法の原理を Fig. 2 に示す^{3,6)}。まず試料表面に、位置によってエネルギーの異なる (エネルギー分散した) X 線を照射する。X 線が吸収されると、内殻空孔の緩和過程において Auger 電子が放出され、その数は X 線の吸収量に比例する。したがって、イメージング機能を持つ電子アナライザーを用いて、それぞれの位置からの Auger 電子を取り込めば、各エネルギーにおける吸収強度、すなわち XAFS スペクトルが一度に得られる。エネルギー分散光を得る方法には当初かなり悩んだが、Monk-Gillieson 型 VLSG 分光器では回折光が出射スリットにおいてきれいにエネルギー分散していることに思い至り、スリットを大きく開けることで実現した。さらに、アナライザーの性質上、試料位置で水平方向に分散させる必要が生じ (スリット位置では垂直分散)、苦難の末に斜め振りミラーを用いることを思いついて解決できた^{3,6)}。この手法を用いた表面化学反応の追跡例を Fig. 3 に示す。現在は秒オーダーの時間分解能であるが、挿入

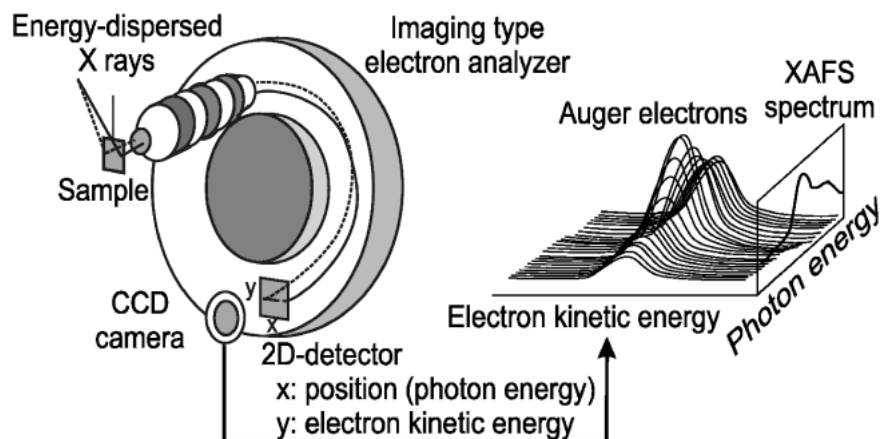


Fig. 2 Schematic diagram of the energy-dispersive surface XAFS technique.

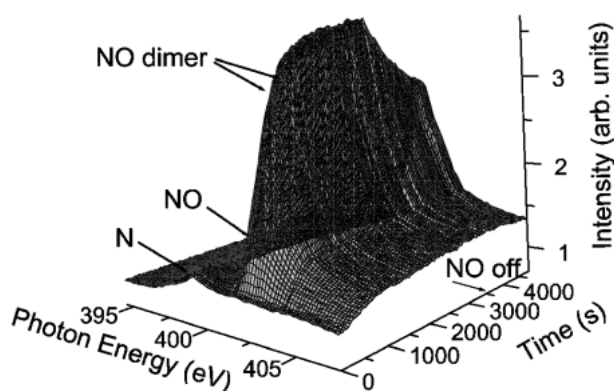


Fig. 3 Series of N K-edge XAFS spectra taken by exposing N/Rh (111) to NO at 70 K.

光源の利用や高効率の電子レンズの導入により、ミリ秒程度までの向上が期待できる。また、短時間で繰り返し可能な現象であれば、パルス X 線やゲート型検出器の利用でさらに短い時間分解能が達成できる。

4. 深さ分解 XMCD 法

上述のように、Auger 電子を検出することで XAFS スペクトルが得られるが、その際、すれすれ出射の電子ほど実効的な脱出深度が浅くなることに着目し、出射角によって検出深度を制御することを思いついた。深さ分解 XMCD (XAFS) 法の原理を Fig. 4 に示す^{7,8)}。当初は検出器の前にスリットを置いていたが、現在のシステムではあらゆる出射角 (θ_d) の電子を一度に取り込める。得られたスペクトルの例を Fig. 5 に示す。Fe が 4 原子層 (ML) の場合には XMCD 強度が検出深度 (λ_e) に依存せず、一様に磁化していることがわかる。ところが 4.5 ML では、XMCD が逆符号になるとともに検出深度が浅いほど強度が強くなり、表面付近に印加磁場と反対の磁化が存在することがわかる。さらに 8 ML では今度は正方向の磁化が表面付近に存在することになる。同様な測定から、Fe 表面

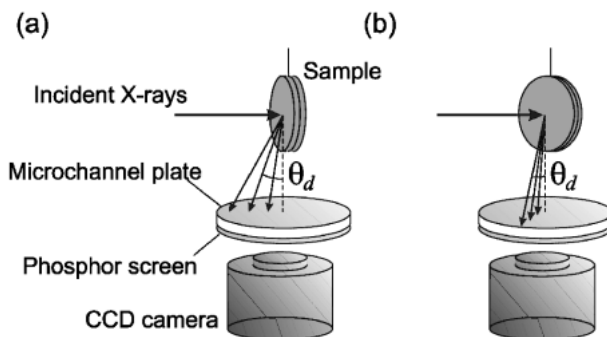


Fig. 4 Schematic diagram of the depth-resolved XMCD measurement in the normal (a) and grazing (b) X-ray incidence condition.

の磁化が膜厚の関数として振動する様子が明らかになった⁸⁾。また簡単な解析から、Ni との界面層は常に正の磁化を示し、内部層は磁化がほぼゼロであることもわかった (Fig. 5)。このように原子層レベルの深さ分解が実現できたが、残念ながら水平方向には分解能を持たないため、磁区間の平均化によって情報が失われてしまう。近い将来、マイクロビームを用いることで三次元的な磁気解析手法へと発展させたい。

謝辞

本賞の受賞に至る過程において、多くの方々のご指導、ご協力を賜った。特に東京大学の太田俊明教授には、学生の頃から現在に至るまで、すべての研究にわたってご指導、ご助言を頂いている。分光器の設計、建設に関しては、物質構造科学研究所の柳下明教授、伊藤健二助教授、北島義典博士、日本原子力研究所の小池雅人博士、東北大学の鈴木章二助教授、東京大学の藤澤正美博士らに、重要なコメントやご協力を賜った。また、表面化学、表面磁性の研究においては、分子科学研究所の横山利彦教授、東京大学の近藤寛助教授にご指導を頂くとともに、研究室の現

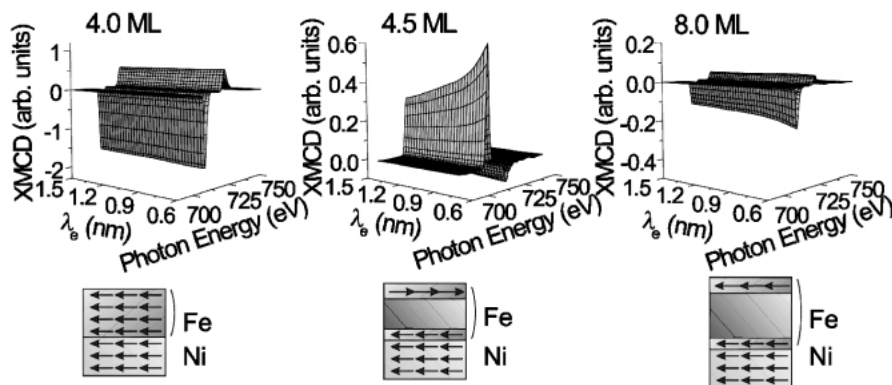


Fig. 5 Fe L-edge XMCD spectra from Fe(x ML)/Ni(6 ML)/Cu(100) taken at 200 K with different probing depths, λ_e , together with the obtained magnetic structure model.

在および過去のメンバーである与名本欣樹博士，松村大樹博士，南部英博士，岩崎正興氏，北川聡一郎氏，中井郁代氏，島田透氏，宮脇淳氏，長坂将成氏，阿部仁氏，渡邊廣憲氏，横田玲夫奈氏，坂井延寿氏，大槻匠氏らに多くのご協力を頂いた。ここに心から感謝の意を表したい。

参考文献

- 1) K. Amemiya, Y. Kitajima, T. Ohta and K. Ito: *J. Synchrotron Rad.* **3**, 282 (1996).
- 2) K. Amemiya, Y. Kitajima, Y. Yonamoto, T. Ohta, K. Ito, K. Sano, T. Nagano, M. Koeda, H. Sasai and Y. Harada: *Proc. SPIE* **3150**, 171 (1997).
- 3) K. Amemiya, H. Kondoh, T. Yokoyama and T. Ohta: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **124**, 151 (2002).
- 4) M. Koike and T. Namioka: *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 2144 (1995).
- 5) K. Amemiya and T. Ohta: *J. Synchrotron Rad.* **11**, 171 (2004).
- 6) K. Amemiya, H. Kondoh, A. Nambu, M. Iwasaki, I. Nakai, T. Yokoyama and T. Ohta: *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L718 (2001).
- 7) K. Amemiya, S. Kitagawa, D. Matsumura, H. Abe, T. Ohta and T. Yokoyama: *Appl. Phys. Lett.* **84**, 936 (2004).
- 8) K. Amemiya, D. Matsumura, H. Abe, S. Kitagawa, T. Ohta and T. Yokoyama: *Phys. Rev.* **B70**, 195405 (2004).

● 著者紹介 ●



雨宮健太

東京大学大学院理学系研究科化学専攻・助手

E-mail: amemiya@chem.s.u-tokyo.ac.jp

専門：放射光科学，表面磁性，表面化学

【略歴】

1999年に東京大学大学院理学系研究科博士課程中退，同研究科附属スペクトル科学研究センター助手。2000年に博士(理学)取得，2002年より現職。卒業研究から現在にかけてフォトンファクトリーにあるいくつかの軟X線ビームラインの改良・建設を行い，それらを用いて表面化学，表面磁性の研究を行っている。現在は主に「深さ分解XMCD法」の開発と応用に従事。