

SPRING-8 BL39XU における ダイヤモンド X 線移相子の利用

鈴木 基寛

高輝度光科学研究センター*

Performance of Diamond X-ray Phase Retarder at SPRING-8 Beamline BL39XU

Motohiro SUZUKI

Japan Synchrotron Radiation Research Institute

This paper reports the performance of diamond X-ray phase retarders used at beamline BL39XU of SPRING-8. This undulator beamline is dedicated to hard X-ray spectroscopic applications requiring control of the X-ray polarization state. Linear polarization measurements show both the extremely high polarization rate of the undulator source, and the polarization tunability of the phase retarder. A helicity-modulation technique has been developed by combining fast helicity switching (40 Hz) using the phase retarder and phase-sensitive (lock-in) detection. The measured spectrum of X-ray magnetic circular dichroism at the Fe K-absorption edge demonstrates the efficiency of this new technique.

1. はじめに

SPRING-8 BL39XU 生体分析ビームラインでは、ダイヤモンド単結晶を用いた X 線透過型移相子^{1,2)}による X 線の偏光状態の制御が行われている。第3世代光源のアンジュレータービームラインにおける移相子の性能を最大限に生かした利用と、共同利用実験における移相子の使い勝手の向上を目指している。BL39XU での移相子システムの特長として以下のものが挙げられる。(1)平行度の高いアンジュレーター光に対して透過型移相子を用いているため、偏光状態の変換を効率よく行える。(2)スペクトル測定の際には、アンジュレーターギャップ、モノクロメーター、そして移相子の角度が連係制御され、各エネルギーで X 線強度、偏光度ともに最適化される。(3) X 線磁気円偏光二色性 (XMCD) の実験に偏光変調法を用いている。従来の磁場反転による方法と比較して、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できる。(4)ビームラインに常設の光学素子として、一般のユーザーが利用可能である。本稿では、はじめに X 線透過型移相子の原理を簡単に述べ、その利点について偏光可変挿入光源と比較する。次に BL39XU における移相子の性能について報

告し、さらに最近開発した円偏光変調法による XMCD 測定について述べる。

2. X 線透過型移相子

2.1 原理

シリコンやダイヤモンドなどの完全結晶に近い結晶をブラッグ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、水平面内に直線偏光した放射光 X 線を、右 (RHC) および左回り (LHC) 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。動力学理論によると、回折条件から離れた角度領域では移相子による位相差 δ は次のように表される²⁻⁶⁾。

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

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

* 高輝度光科学研究センター 〒679-5198 兵庫県作用郡三日月町光都 1-1-1
TEL 0791-58-0802 (ex. 3871) FAX 0791-58-2752 e-mail m-suzuki@spring8.or.jp

ここで r_e は古典電子半径, F_h と F_h^- はそれぞれ hkl 反射と $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 反射の結晶構造因子, V は単位胞の体積, λ はX線の波長, θ_B はブラッグ角, θ は入射X線の視斜角を表す。 t は移相子中を通るX線の光路長であり,対称反射を用いた透過ラウエケースでは移相子結晶の厚さ t_0 と $t=t_0/\cos\theta$ の関係がある。式(2)の $\Delta\theta$ は回折条件からのずれの角度(オフセット角)を表す。 A はそのほかの係数をまとめたもので,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。このように,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,オフセット角 $\Delta\theta$ に反比例する。

例として,鉄のK-吸収端近傍のエネルギー $E=7.12$ keV ($\lambda=1.74$ Å)のX線に対して厚さ $t_0=0.73$ mmのダイヤモンド結晶を220透過ラウエケースで用いた場合を考えると, $A=109$ 秒/mmが得られる。結晶中を通るX線の光路長は $t=1.01$ mmとなり, $\Delta\theta=-110$ 秒において $\delta=\pi/2$ の位相差が生じる。このとき移相子は $\lambda/4$ 板としてはたらし,透過光に円偏光が得られる。ブラッグ角に対して逆方向にオフセット角を振ると, $\Delta\theta=+110$ 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に200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可能である。また,円偏光となる場合の半分のオフセット角 $\Delta\theta=\pm 55$ 秒では $\pm\pi$ の位相差が得られる。このとき移相子は $\lambda/2$ 板としてはたらし,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。

異なるエネルギーのX線に対して移相子を用いる場合,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 $\Delta\theta$ を最適に調整することにより,比較的広い範囲のエネルギーに対して $\lambda/4$ 板あるいは $\lambda/2$ 板として機能する⁷⁾。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。その結果,オフセット角に対する位相変化が緩やかな領域で使用できる。このため,ある程度発散したビームに対しても利用することができる。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。

2.2 移相子による偏光制御のメリット

BL39XUでは,平面アンジュレーター挿入光源で発生した水平面内の直線偏光X線をモノクロメーターで単色化したのちに,移相子によって偏光状態の変換を行っている。特定の偏光状態をもつ放射光X線の生成を行う他の方法は,ヘリカルアンジュレーターや楕円マルチポールウィグラーといった挿入光源を用いる方法である。これらの偏光可変挿入光源を用いる場合と比較して,移相子によって直線偏光を他の偏光状態,特に円偏光に変換する方法に

は以下に挙げるような利点がある。

(利点1)他の光学素子による偏光解消効果を受けない:移相子はビームラインの最終段に位置する光学素子であり,試料の直前で偏光状態の変換を行う。そのため,高い偏光度をそのまま利用することができる。一方,円偏光挿入光源では光源の元々の偏光度が高くても,途中のモノクロメーターやミラーなどの光学素子による偏光解消効果のために偏光度が低下することがある⁸⁾。

(利点2)様々な偏光状態が選択可能:移相子結晶の角度をわずかに数十秒から数百秒変化させるだけで偏光状態を極めて短時間に切り替えられ,移相子の角度の調整によって様々な偏光状態のX線を生成することが可能である¹⁻⁶⁾。現在BL39XUで利用できる偏光を,Table 1に示す。

(利点3)高速偏光スイッチング:偏光状態の変換に必要とされるメカニカルな動きが小さいため,高速あるいは交差的に偏光状態のスイッチングを行うことができる⁹⁾。BL39XUではXMCD測定時に通常40 Hzで左右円偏光の切り換えを行っている。このヘリシティの交番切り換えとロックインアンプを用いた位相敏感検波法を組み合わせることによりX線領域では初めて円偏光変調分光法を開発し,XMCDの測定精度の向上に成功した^{10,11)}。

(利点4)導入が容易かつ低コスト:移相子による偏光制御のために最低限必要な機器は,斜め45°に回転軸が傾斜したゴニオメーターとダイヤモンド結晶のみである。ゴニオメーターには特別に精密なものは必要ない(BL39XUでは0.72秒/パルスのもを使用している)。また,0.4×0.4 m²のスペースがあれば十分に設置が可能である²⁾。SPring-8のほとんどの硬X線アンジュレータービームラインには直ちに導入が可能であり,設置に伴うシャットダウン期間も無い。偏光可変挿入光源と比べて遥かに容易かつ低コストに偏光状態の制御を行うことができる。導入の容易さという移相子の利点は,大いに強調されるべきである。

(利点5)移相子による偏光状態の制御はX線に対して行うものであるから,当然のことながら蓄積リングの電子ビーム軌道には何の影響も及ぼさない。一方,偏光可変挿入光源によって偏光状態をスイッチングする際には,挿入光源の磁石列の移動によって電子ビーム軌道が変動する可能性があり,常に注意を払う必要がある。

Table 1. Available polarization state of x-rays at BL39XU, SPring-8

polarization state	polarization rate	flux (ph/s/mm ²)*
horizontal linear	$P_L > 99.9\%$	$\sim 10^{12}$
vertical linear	$ P_L < 80\%$	$10^{10} \sim 10^{11}$
right & left circular	$ P_C > 90\%$	$\sim 10^{11}$
elliptical	$0 < P_C < 90\%$	$\sim 10^{11}$

*Ring current 100 mA, XY-slit at the front-end 0.5×0.5 mm.

このように移相子による偏光の制御には多くのメリットがある。しかし、もちろんデメリットも存在する。それらを以下に挙げる。

(デメリット1) 移相子による吸収のため、利用できるX線強度が減少する：移相子に用いているダイヤモンド結晶の透過率は数%から数十%であり、数分の1から1桁程度X線強度が減少する。これを解決するには、薄い結晶を用いるなどして吸収を減らせばよい。しかし現在入手できる最も薄い結晶は厚さ0.2 mm程度であり、6 keV以下ではやはり透過光強度が大きく減少する。また、入射光の発散角が有限であるため、薄すぎる結晶を使うと偏光度が低下してしまう。そのため、透過光強度と偏光度とのトレードオフを考慮する必要がある。

(デメリット2) 利用できるエネルギー範囲が限られる：現在、ダイヤモンド移相子を使用できるエネルギーは6~15 keVである。低エネルギー側は原理的には回折の起るエネルギー(111反射で3 keV)で制限されるが、移相子結晶による吸収が増え透過光強度が減少するために、実際には6 keV以下での利用が難しい。高エネルギー側の制限は入射光の発散角とエネルギー幅、および結晶の回折幅によるものである。ある厚さの移相子に対して、所定の位相差を与えるオフセット角はエネルギーの3乗に反比例する。入射光が有限の発散角とエネルギー幅を持ち、結晶の回折幅も有限の値を持つ。そのため、それ以下のオフセット角で最適条件となるような高エネルギーに対しては使用できない。

3. SPring-8 BL39XU 生体分析ビームライン

3.1 ビームラインの概要

BL39XU¹²⁻¹⁵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。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。

3.2 挿入光源および光学系

ビームラインの模式図をFig. 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¹⁶(周期長32 mm, 周期数140)である。水平面内に直線偏光したX線を発生する。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¹⁷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^{18,19}であり、第二結晶はバルク結晶を間接冷却で用いている。分光器の下流、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Table 2に示す。利用できるX線のエネルギーは5.7~37 keVである。二結晶分光器はSi(111)面を反射面として用いており、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9.6~50 mmであり、最小ギャップ9.6 mmにおける基本波のエネルギーは5.7 keVである。高エネルギー側は3次および5次高調波を使うことによって37 keV以上をカバーできる。

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。

Table 2. BL39XU X-ray beam parameters

energy range	5.7~37 keV
resolution in $\Delta E/E$	$\sim 1 \times 10^{-4}$ *
flux at sample	1×10^{13} ph/s (100 mA)*
beam size at sample (FWHM)	0.5×1.3 mm ² (V×H)*
higher harmonic content	$< 1 \times 10^{-4}$

*XY slit at front end 0.5×0.5 mm², x-ray energy 7.74 keV.

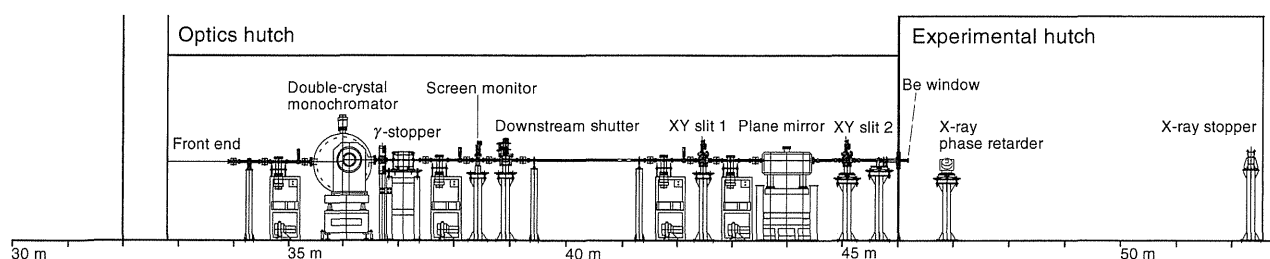


Figure 1. Layout of beamline BL39XU of SPring-8.

$$d = \alpha \ln \left(\frac{\beta}{E} - 1 \right) + \gamma \quad (3)$$

ここで d はアンジュレーターギャップ値、 E は X 線のエネルギー、 α, β, γ はそれぞれフィッティングパラメーターである。式(3)では平面アンジュレーターの軸上放射に対するピーク波長と K 値との関係²⁰⁾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。こうして得られたフィッティングパラメーターを用いてギャップ値を決定することにより、アンジュレーター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にはば一定の入射光強度でスペクトル測定を行っている。

高調波除去ミラーは全長0.7 m の Pt 蒸着平面鏡を用いている。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 2 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を確認した¹⁵⁾。

3.3 移相子用ダイヤモンド結晶およびステージ

移相子として用いているのは人工ダイヤモンド(111)結晶である。2 $\bar{2}0$ 面の対称ラウエ配置で使用している。水平面内に直線偏光した入射 X 線によって σ, π -偏光成分を 1 : 1 の振幅で励起するために、結晶の ω 軸が水平面から 45° 傾いた ω -2 θ 回転ステージ (神津精機株式会社製) 上に設置している。Figure 2 にステージの写真を示す。

ダイヤモンド結晶は住友電気工業株式会社から供給されたものである。ダイヤモンド単結晶のサイズの大型化と結晶性の向上を目指し、住友電工と理化学研究所との間で研究開発が進められてきた。現在までに最長辺 8 mm 以上、回折強度のロッキングカーブの半値幅が理論値の 2 倍程度の良質な単結晶が得られるようになった。結晶の厚さは X 線のエネルギーに応じて 0.45, 0.73, 4 mm の 3 種類を使い分けている。それぞれ 6~9, 8~12, 11~16 keV をカバーする。Figure 3 に、厚さ 0.45 mm の結晶の写真を示す。

3.4 実験ステーション

実験ハッチ内には、磁気散乱・吸収実験用の回折計²¹⁾、電磁石およびクライオスタット、微小領域分析装置¹³⁾、斜入射 X 線分析装置²²⁾が常設されている。これらの装置は磁気散乱・吸収サブグループおよび分析サブグループの建設メンバーによって立ち上げられた。各装置の詳細につ

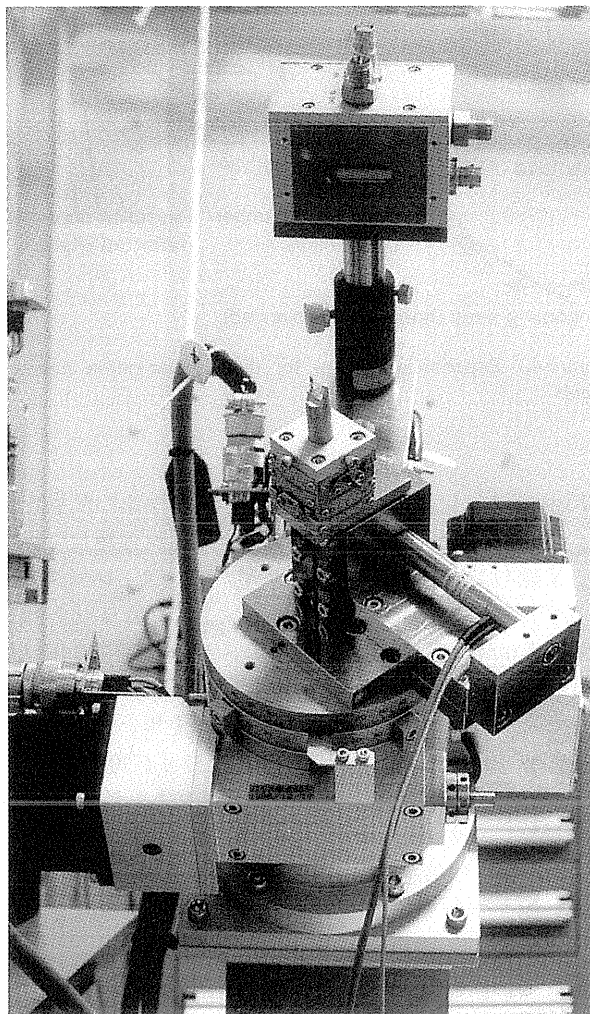


Figure 2. An ω -2 θ stage used with an X-ray phase retarder.

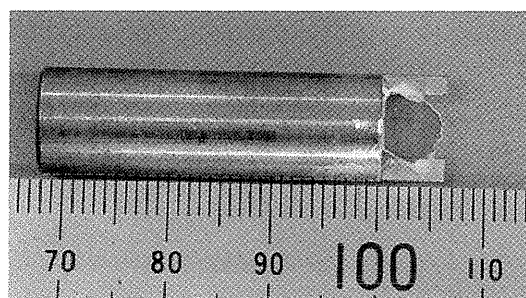


Figure 3. One synthetic diamond (111) crystal used as an X-ray phase retarder. The thickness is 0.45 mm.

いては、それぞれの文献をご参照いただきたい。

4. ビームラインにおける移相子の性能

4.1 アンジュレーター光の偏光度

この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紹介する。

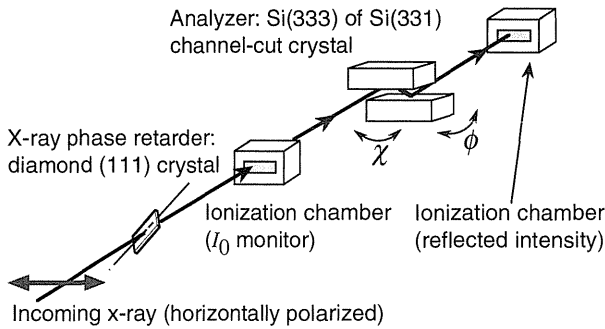


Figure 4. Experimental setup for linear polarization measurements.

Figure 4 に直線偏光度測定のための光学系の配置を示す。光源の偏光度の測定は移相子を光軸から外して行った。X線のエネルギーは8.389 keV、アンジュレーターギャップは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) の条件で測定を行った。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、 χ 軸まわりの回転角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。

測定結果をFig. 5に示す。横軸は χ 軸まわりの回転角、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方向となる角度を意味している。測定結果は周期 180° のサインカーブの関係を示している。ほぼ $\chi=\pm 90^\circ$ 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ほぼ完全な直線偏光であり、水平面内に偏光していることを示している。直線偏光度を定量的に見積るため、測定値を以下のような関数で最小二乗フィットした。

$$I(\chi) = I_0(1 + P_L \cos 2\chi + P_{45} \sin 2\chi) \quad (4)$$

ここで各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、

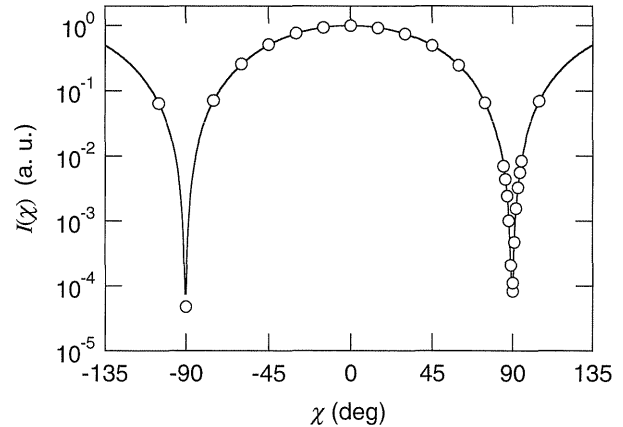


Figure 5. Result of linear polarization measurement of undulator radiation at 8.389 keV. The integrated intensity I is plotted as a function of the azimuthal angle, χ , of the Si(333) channel-cut analyzer.

$$P = \sqrt{P_L^2 + P_{45}^2} \quad (5)$$

の関係を用いると、アンジュレーター光の偏光度は $P = 99.98\%$ と求められる。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99.97%という結果が得られており²³⁾、我々の結果とよく一致している。分光器で単色化されたアンジュレーター光の偏光度は、99.9%以上であると結論できる。

4.2 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で水平面内に直線偏光した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た。偏光状態の評価に用いた光学系はFig. 4に示したものと同一である。 I_0 モニターの上流に厚さ0.73 mmのダイヤモンド移相子を挿入した。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。

測定を行ったのは、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つの場合である。Figure 6に $\Delta\theta = -58$ 秒 (白三角) と -103 秒 (黒丸) についての結果、そして移相子を用いない元の入射光に対する結果 (白丸) を比較のために示す。Figure 5の結果と同様に、元の入射光では積分反射強度 $I(\chi)$ 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

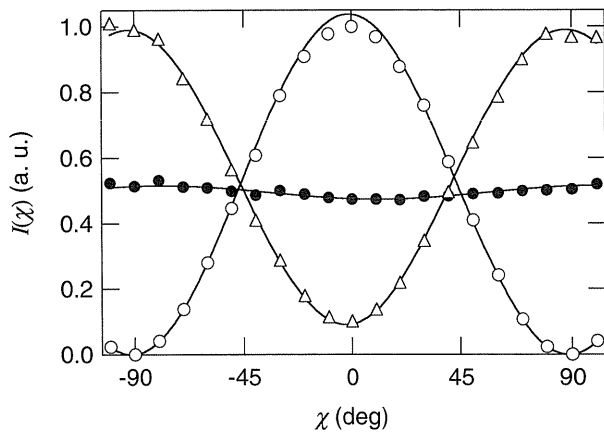


Figure 6. Results of linear polarization measurement with a diamond X-ray phase retarder at 7.120 keV. The phase retarder worked as a halfwave plate with $\Delta\theta = -58$ arcsecond (open triangles), and as a quarterwave plate with $\Delta\theta = -103$ arcsecond (filled circles). The open circles show $I(\chi)$ measured with the original undulator radiation without phase retarder. Solid lines are fits to the data.

という結果が得られた。これは垂直面内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。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、 $\Delta\theta = -58$ 秒で用いた場合には、0.1程度の値が残っている。これは入射光よりも直線偏光度が低いことを示している。また、オフセット角 $\Delta\theta = -103$ 秒の場合には、 $I(\chi)$ は光軸回りの回転角 χ に依存せずほぼ一定であった。 $\Delta\theta = -103$ 秒において移相子が $\lambda/4$ 板としてはたつき、円偏光に近い偏光状態が得られていることがわかった。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 $I(\chi)$ を式(4)を用いてフィッティングし、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Table 3にまとめて示す。 $\Delta\theta = \pm 58$ 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、動力学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。Figure 7に、オフセット角 $\Delta\theta$ に対する P_L の変化を示す。白丸は測定結果である。実線は入射光の角度発散に幅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ヤモンド220反射のロッキングカーブ幅24秒にはほぼ一致している。

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

Table 3. Measured Stokes parameters

$\Delta\theta$ (arcsecond)	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

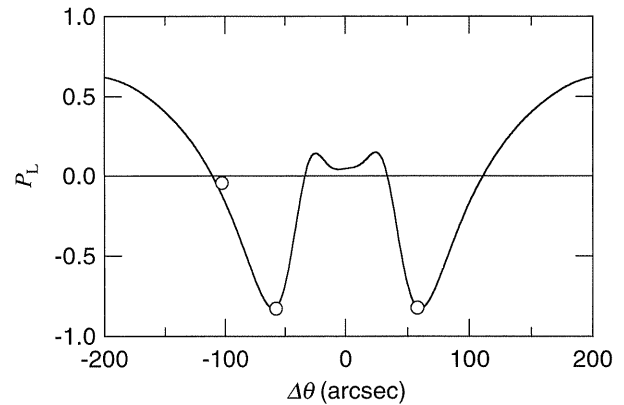


Figure 7. The variation of the degree of linear polarization P_L with the offset angle $\Delta\theta$. The experimental values (open circles) are compared with the theoretical curve obtained from the convolution by a Gaussian function of 22 arcsecond FWHM.

のXMCDスペクトルの符号が完全に反転することで確認した²¹⁾。また、ダイヤモンド移相子2枚とSiチャンネルカットアナライザ結晶を用いた円偏光測定用の光学系を構成し、移相子によって生成した円偏光の偏光状態をヘリシティまで含めて完全に決定する実験を最近行った²⁴⁾。その結果、 $E = 8.389$ keVにおける円偏光度の絶対値はRHC, LHCともに $P_C = 90\%$ であった。移相子のオフセット角を周波数40 Hzで変化させている場合にも円偏光度の低下はみられず、ヘリシティが交差的にほぼ完全に反転していることを確認した。

4.3 簡易型偏光モニター

上に述べたような結晶光学素子による測定を行えば、高精度に偏光状態や偏光度を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した場合に光学系の再調整が必要であること、アナライザ結晶を光軸上に置いたままでは試料の測定が行えないという理由から、常時偏光状態を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²⁵⁾を利用している。これ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。

4.2節で用いた移相子のオフセット角 $\Delta\theta = \pm 58$ 秒と -103 秒は、前もって簡易型偏光モニターによって決定したものである。アナライザ結晶を用いたより高精度な偏光測定の結果、それぞれ $\lambda/2$ 板と $\lambda/4$ 板としてはほぼ望み

通り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角度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を行うことで広いエネルギー範囲にわたって望みの偏光状態を得ることができている。

5. 円偏光変調法による XMCD 測定

5.1 はじめに

BL39XU では XMCD の測定に円偏光変調法を用いている。これはダイヤモンド X 線透過型移相子による円偏光ヘリシティの交番切り換えと、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開発した測定法であり、従来の磁場反転法と比較して、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できる^{10,11)}。

XMCD は、入射 X 線と平行な方向に磁化した試料の、左右の円偏光に対する吸収係数の差として定義される。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1桁から2桁小さく、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。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、試料組成依存性や温度依存性、磁場依存性等を議論するのに十分な精度を得ることが要求される。

これまで PF などで行われた XMCD 測定は、ほとんどが磁場反転法と呼ばれる方法によるものであった。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、磁場方向の反転に時間の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。X 線透過型移相子の実用化により円偏光ヘリシティの切り替えが高速に行なえるようになったため、もはや磁場方向を切り替える必要はない。我々は、X 線移相子によってヘリシティが40 Hz で周期的に切り替わる円偏光を発生し、ロックインアンプ

を用いてヘリシティ変調の周波数に同期した信号のみを検出することにより、XMCD 測定の S/N 比を格段に向上することに成功した。

移相子によって円偏光 X 線を生成し XMCD 測定に応用した例は、これまでにいくつか報告されている。しかし、高速ヘリシティ切り換えとロックイン法を用いることにより、測定精度の向上を行ったのは我々が初めてである。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 測定を行っている⁴⁾。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。ESRF のグループ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 測定を行っている^{5,6)}。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行っている。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 の統計精度は我々の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。

5.2 セットアップと測定方法

Figure 8 に偏光変調 XMCD 測定のセットアップを示す。このセットアップには鍵となる2つの要素がある。1つは X 線移相子による高速ヘリシティ切り換えであり、これは piezo 圧電素子駆動による移相子結晶振動台⁹⁾を用いて行った。もうひとつの要素はロックイン法による 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アナログ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。

最初に移相子による高速ヘリシティ切り換えについて説明する。分光器からの単色 X 線は移相子に入射し、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 圧電素子によって駆動される振動台(神津精機製)

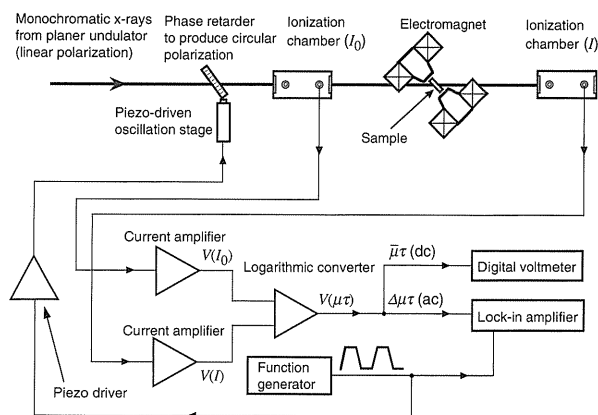


Figure 8. Experimental setup for X-ray magnetic circular dichroism measurements using our helicity-modulation technique.

に乗っており、ピエゾ振動台は45度傾斜回転軸を持つ $\omega-2\theta$ 回転ステージ (Fig. 2) 上に取り付けられている。 $\omega-2\theta$ ステージにより、移相子の角度をブラッグ角 θ_B に調整した後、ピエゾ素子振動台により移相子の角度を θ_B を中心として周波数40 Hzで振動させる。振動の振幅 $\Delta\theta$ を円偏光生成に最適な角度になるように、ピエゾ素子に加える交流電圧を調節する。このようにして、RHCとLHCの円偏光を40 Hzの周波数で切り替えて発生している。ピエゾ素子振動台の写真をFig. 9に示す。ピエゾ素子はストローク60 μm の低電圧タイプ (Physik Instrumente P-841.40) を使用した。この素子は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。移相子によって円偏光に変換されたX線は電磁石によって磁化された試料に入射する。磁場方向は入射X線に対して45度だけ傾いている。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、1本のスペクトル測定の間、電磁石の極性は一方向に固定したままである。

ここで、偏光変調法ではXMCDの信号をどのようにして検出するかについて述べる。試料のRHCとLHCのフォトンに対する吸収係数を、それぞれ $\mu_{+\tau}$ および $\mu_{-\tau}$ と定義する (τ は試料の厚さ)。上に述べたような交互にヘリシティが切り替わる円偏光が試料に入射すると、ヘリシティの交番に同期して吸収係数が $\mu_{+\tau}$ と $\mu_{-\tau}$ との間で振動する。入射光の偏光状態を交番することによって試料の透過光強度が変調されるわけである。この吸収係数の振動の振幅

$$\Delta\mu\tau = \mu_{+\tau} - \mu_{-\tau} \quad (6)$$

が直接にXMCDを与え、時間平均

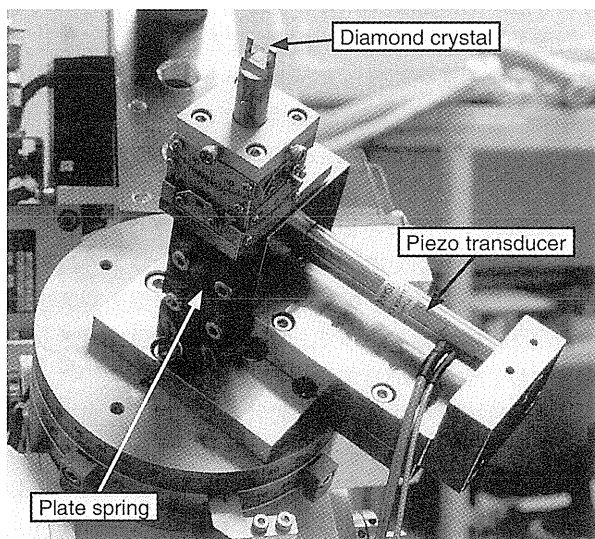


Figure 9. Piezo-driven oscillation stage. Extension of a piezo-electric translator causes a small rotation of the phase retarder crystal.

$$\bar{\mu}\tau = (\mu_{+\tau} + \mu_{-\tau})/2 \quad (7)$$

が通常の吸収を与える。

次にロックイン測定系について述べる。試料への入射X線強度 I_0 および透過X線強度 I は2台のイオンチェンバーで測定される。これらの電流信号は、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、対数変換回路に入力される。対数変換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。式(6)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) で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、式(7)より、 $V(\mu\tau)$ の直流成分すなわち時間平均は通常の吸収に相当し、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で帯域幅を制限することが容易にできる。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比が格段に向上した。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ことになる。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キャンセルしている。このようにすることで、XMCDのバックグラウンドレベルは0.01%のオーダーに押さえられている。

5.3 円偏光変調法によるXMCDスペクトル

偏光変調法によるXMCDスペクトルの測定例をFig. 10に示す。図の上段に示したのは、 CoFe_2O_4 試料の鉄のK-吸収端 ($E_0=7.110 \text{ keV}$) におけるXMCDスペクトル¹¹⁾である。下段のグラフは同じ試料のXANESスペクトルである。 $E_0-33 \text{ eV}$ から $E_0+87 \text{ eV}$ の120 eVのエネルギー範囲において、1 eVのステップでスペクトルを測定した。ロックインアンプの時定数は1秒であり、1つの測定点につき10秒間積算した。約30分で1本のスペクトルが得られた。なお、図に示したXMCDスペクトルは2回の測定の平均であり、合計の測定時間は約1時間である。対数変換回路によって掛かる係数および円偏光ヘリシティ切り換えのデューティ比を考慮して、ロックインアン

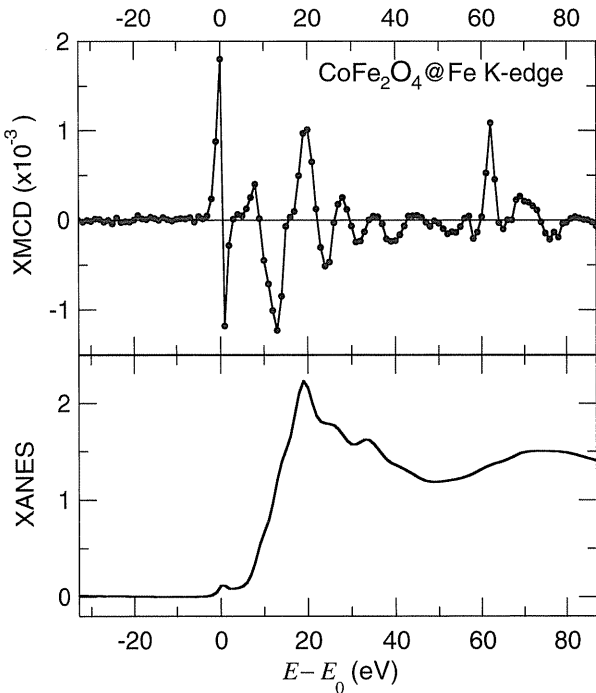


Figure 10. An X-ray magnetic circular dichroism spectrum at the Fe K-edge of CoFe_2O_4 , measured using our helicity-modulation technique. A XANES spectrum of the sample is shown in the bottom.

で測定した生データから XMCD の値を求めた。円偏光度に対する補正は行っていない。XANES スペクトルのエッジジャンプは生データのままである。

全測定範囲にわたって 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、従来の測定法では高精度な XMCD スペクトルを測定することが容易ではなかった。吸収端から +62 eV のエネルギーに、多電子励起 (multi-electron excitation) に起因すると考えられる構造²⁶⁾が明瞭に観測されている。吸収端よりも低エネルギー側の領域 (-33 ~ -5 eV) での測定値ばらつきは、0.01% 以下であり、測定の統計精度はそれと同程度であると見積ることができる。1 点わずか 20 秒の測定時間で 10^{-5} 乗の統計精度が得られている。

Figure 10 に示した偏光変調法による XMCD スペクトルと、PF の BL-28B²⁷⁾ において従来の磁場反転法で測定された同一試料のスペクトル²⁸⁾ との比較を行った。両者のスペクトルはよく一致し、偏光変調法は正しいスペクトルを与えることが確認された。XMCD の絶対値は偏光変調法の方が大きかった。これは光源にマルチポールウィグラーを用いた BL-28B と、直線アンジュレーターと移相子を使った BL39XU の円偏光度の違いによるものと考えられる。両者のスペクトルの S/N 比と測定に要した時間を比較すると、円偏光変調法を用いることで、磁場反転法と比較して 1/10 の測定時間でおよそ 2 倍 S/N 比の

高い XMCD スペクトルが得られた。注意したいのは、それら 2 本のスペクトルを測定した時の試料位置でのフォトンフラックスがほぼ同じだったということである。図に示したスペクトルは 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現在の 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。

BL39XU において、純鉄の同一試料の K-吸収端における XMCD スペクトルを偏光変調法と磁場反転法とで測定し、得られたデータの S/N 比を比較した¹⁰⁾。偏光変調法を用いた場合、磁場反転法に比べて 1/6 の測定時間であるにもかかわらず、より S/N 比の高いスペクトルが得られた。特に吸収端よりも高エネルギーで精度の差が顕著に現われた。

5.4 応用と今後の展望

円偏光変調法による XMCD 測定システムが立ち上がっておよそ 1 年半が経過し、多くの共同利用実験に利用されている。上に示した CoFe_2O_4 試料以外にも、様々な遷移金属や希土類を含む化合物に対して円偏光変調 XMCD 測定が行われ、高 S/N 比のスペクトルが短時間で得られている。移相子の回折角と振動の振幅を入射 X 線のエネルギーに応じて最適に調整することにより、Mn K-吸収端 (6.5 keV) から Pt L_2 -吸収端 (13.3 keV) のエネルギー範囲で円偏光変調法が利用できることを確認した。このように広いエネルギー領域で高精度な測定が行えるという特長を生かし、磁気 EXAFS 実験への応用が考えられる。

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。従来の方法では磁場方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。

磁場の自由度を活用した研究例として、姫工大のグループによる元素選択的磁化過程の観測があげられる。彼らは Gd/Fe 多層膜試料のガドリニウムの L_3 -吸収端、および鉄の K-吸収端の XMCD の磁場依存性の測定を行い、元素個別の磁気ヒステリシスを得ている²⁹⁾。

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拡がり、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。

6. おわりに

本稿では、第3世代放射光施設であるSPring-8のBL39XUにおけるダイヤモンドX線透過型移相子の現状を、ビームライン装置技術の立場から述べた。透過型移相子の原理や基礎研究はすでに完成されたものである。我々はそれを共同利用ビームラインに導入し、常時利用できるように周辺の装置の整備を行った。その結果、ビームラインに既存のアンジュレーター光源や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。また、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。

本文中で述べたように、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⁾によってある程度領域を拡大できると期待される。

ビームラインにおけるX線移相子の実用化および円偏光変調法の開発は、石川哲也、河村直己(理研)、水牧仁一朗(JASRI)の各氏との共同研究として行われました。前ビームライン担当者の後藤俊治氏(JASRI)にはビームラインの建設および立ち上げ段階において多くのご尽力をいただきました。圓山 裕、上村重明、浦田顕理、北本直也(岡山大)の各氏は円偏光変調法によるXMCD測定を数多く行われ、偏光変調法の実用化に御協力いただきました。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、上記の方々に加え、栗林 勝、国分 淳、萩原一成、堀江和宏、石田興太郎(東理大)の各氏と共同で行われました。伊藤正久(姫工大)、荒川悦雄(東学大)、平野馨一、岸本俊二(物構研)の各氏にはX線磁気回折実験

に共同研究者として参加させていただき、有益な議論と多くの情報を頂戴しました。ここに感謝の意を表します。また、BL39XU磁気散乱・吸収サブグループ、分析サブグループの方々から助言やご協力をいただきました。どうもありがとうございました。

参考文献

- 1) K. Hirano, K. Izumi, T. Ishikawa, S. Annaka and S. Kikuta: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L407 (1991).
- 2) 平野馨一: *放射光* **11**, 238 (1998).
- 3) K. Hirano, T. Ishikawa and S. Kikuta: *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 1604 (1995).
- 4) K. Hirano and H. Maruyama: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L1272 (1997).
- 5) C. Giles, C. Malgrange, J. Goulon, F. de Bergevin, C. Vettier, A. Fontaine, E. Dartyge and S. Pizzini: *Nucl. Instr. and Meth.* **A349**, 622 (1994).
- 6) 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**, 1549 (1995).
- 7) K. Hirano, K. Kanzaki, M. Mikami, M. Miura, K. Tamasaku, T. Ishikawa and S. Kikuta: *J. Appl. Cryst.* **25**, 531 (1992).
- 8) T. Ishikawa: *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 2058 (1989).
- 9) K. Hirano, T. Ishikawa, S. Koreeda, K. Fuchigami, K. Kanzaki and S. Kikuta: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L1209 (1992).
- 10) M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, A. Urata, H. Maruyama, S. Goto and T. Ishikawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L1488 (1998).
- 11) M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, A. Urata, H. Maruyama, S. Goto and T. Ishikawa: *J. Synchrotron Rad.* **6**, 190 (1999).
- 12) 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**, 1202 (1998).
- 13) S. Hayakawa, S. Goto, T. Shoji, E. Yamada and Y. Gohshi: *J. Synchrotron Rad.* **5**, 1114 (1998).
- 14) SPring-8 Annual Report 1998 (now printing).
- 15) 鈴木基寛: *SPring-8 利用者情報* **4**(2), 30 (1999).
- 16) T. Hara, T. Tanaka, T. Tanabe, X. M. Maréchal, S. Okada and H. Kitamura: *J. Synchrotron Rad.* **5**, 403 (1998).
- 17) M. Yabashi, H. Yamazaki, K. Tamasaku, S. Goto, K. Takeshita, T. Mochizuki, Y. Yoneda, Y. Furukawa and T. Ishikawa: *Proc. SPIE* **3773**, 2 (1999).
- 18) M. Kuroda, H. Yamazaki, M. Suzuki, H. Kimura, I. Kagaya, C. Yamashita and T. Ishikawa: *J. Synchrotron Rad.* **5**, 1211 (1998).
- 19) H. Yamazaki, H. Kimura, I. Kagaya, C. Yamashita and T. Ishikawa: *Proc. SPIE* **3773**, 21 (1999).
- 20) SPring-8 挿入光源ハンドブック '96, p. 245.
- 21) 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**, 1133 (1999).
- 22) K. Sakurai, S. Uehara and S. Goto: *J. Synchrotron Rad.* **5**, 554 (1998).
- 23) 伊藤正久: 私信.
- 24) 鈴木基寛, 河村直己, 石川哲也: 日本物理学会1999年秋の分科会26pYA-1 (岩手大学, 1999年9月24日~27日).
- 25) 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**, 233 (1998).

- 26) N. Kawamura, H. Maruyama, K. Kobayashi, S. Uemura, A. Urata and H. Yamazaki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 923 (1999).
- 27) T. Iwazumi, A. Koyama, Y. Sakurai: *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 1691 (1995).
- 28) N. Kawamura, H. Maruyama, K. Kobayashi, I. Inoue and H. Yamazaki: *J. Phys. IV France* **7, C1**, 269 (1997).
- 29) A. Koizumi, M. Takagaki, M. Suzuki, N. Kawamura and N. Sakai: submitted to *Phys. Rev. Letter*.
- 30) 沖津康平, 上工地義徳, 佐藤公法, 雨宮慶幸: 東京大学工学部総合試験所年報 **58**, 231 (1999).