

硬 X 線吸収・発光分光ビームライン BL39XU

河村直己¹⁾ 東晃太郎²⁾

1. はじめに

X 線吸収分光(X-ray absorption spectroscopy: XAS)は、内殻軌道から非占有電子状態への電子の励起を伴う際に生じる X 線の共鳴吸収を利用した分光法の 1 種である⁽¹⁾。この手法では、元素の種類や電子軌道によって異なる吸収端(Absorption edge)を利用するため、「元素選択性」と「電子軌道選択性」の特長を有している。また、吸収過程で放出された電子と周囲の原子に散乱される電子との干渉効果によるスペクトルの構造変化を観測することで、対象とする元素に対する電子状態、価数、および結合状態に関する情報に加え、その周囲の配位状態(配位数、結合距離)に関する情報が得られる。さらに、X 線エネルギーが比較的高い硬 X 線領域では、物質への高い透過能の利点から窓材やコート材、積層材の制約が低いため、高圧力や温度、電場・磁場などの外場環境の自由度が高く、様々な試料環境下での測定が可能となる。

XAS 測定は、現状では実験室系の X 線発生装置の進化に伴い、放射光でなくても利用することができる⁽²⁾。放射光による XAS 測定の利点は、大強度、低エミッタンス(高輝度)、偏光特性であり、本稿で紹介する SPring-8 のビームライン BL39XU ではその特長を利用した 3 つの手法、①複合極限環境下 X 線分光(実験ハッチ 1)、② X 線発光分光(実験ハッチ 2)、③ X 線ナノ分光(実験ハッチ 3)が構築されている。いずれの手法も実験室系の X 線発生装置と比較して分解能や精度、スルーputの面で優れており、第三代放射光施設の特長を活かしたものとなっている。

本稿は、2 章において BL39XU の X 線光学系とその特長について、3 章において上述のそれぞれの X 線分光法について、利用事例と併せて簡単に紹介する。

2. X 線吸収・発光分光ビームライン BL39XU

BL39XU は、アンジュレータという挿入光源から放射された高輝度硬 X 線ビームラインである。SPring-8 の中では、比較的広エネルギー領域で水平・垂直直線・円偏光の制御が可能なビームラインであり、ビームライン建設当初から主として磁性材料を対象とした X 線磁気円二色性(XMCD)分光が利用されてきた⁽³⁾。一方、低エミッタンスというアンジュレータ光源の特性を活かすため、近年では集光光学系の整備が進み、上流側の実験ハッチでは XMCD 分光に加え高圧力下での X 線分光、光源から約 78 m に位置する下流側の実験ハッチでは 100 nm の集光を実現する X 線ナノ分光が利用されてきた⁽⁴⁾。

ビームラインの老朽化が進んでいることに加え、蓄積リングの次期光源へのアップグレード(SPring-8-II)計画に伴い、2023年7月から、ビームラインのアップグレードが進められている。2024年1月からアップグレードに対するコミッションが行われているが、この解説記事が出版されるタイミングでは新たなビームライン BL39XU として利用が再開されていると思われる。以下、アップグレード後の BL39XU について紹介する。

図 1 に、ビームライン全体像の概略図を示す。上流側から順番に、光学ハッチ、実験ハッチ 1~3 で構成されている。光学ハッチでは、基本的には実験で必要とされる X 線光学系の条件が設定される。X 線分光法では、特殊な場合を除き、単色 X 線が必要とされるため、アンジュレータから放出された様々なエネルギーを含む X 線は、二結晶分光器によって単色化される。二結晶分光器では、完全結晶(Si)による Bragg 回折(Si 111/220)が利用されており、少なからず

* 公益財団法人高輝度光科学研究センター；1)主幹研究員 2)研究員(〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1)
Hard X-ray Absorption and Emission Spectroscopy Beamline BL39XU; Naomi Kawamura and Kotaro Higashi(Japan Synchrotron Radiation Research Institute, Sayo)
Keywords: X-ray absorption spectroscopy (XAS), X-ray magnetic circular dichroism (XMCD), X-ray emission spectroscopy (XES), High-Energy Resolution Fluorescence Detection (HERFD)
2024年4月1日受理[doi:10.2320/materia.63.468]

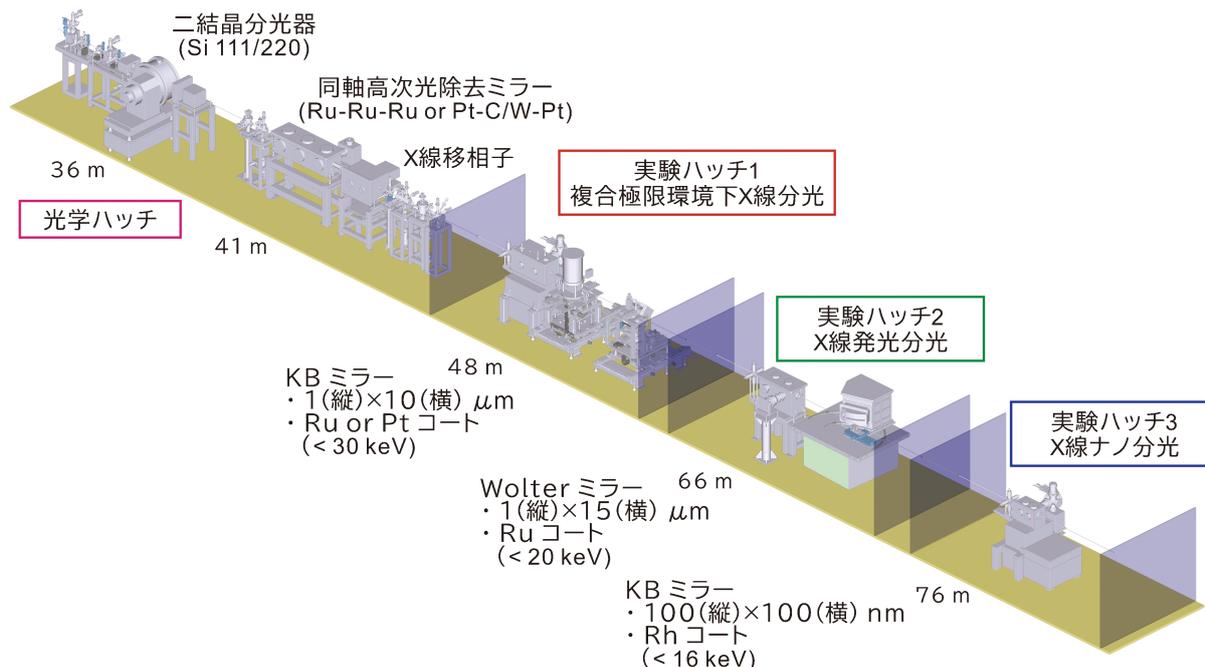


図1 BL39XUの概略図。図中の距離を示している数値は、光源(アンジュレータ)からの距離を示している。(オンラインカラー)

高次の反射が混入し完全に単色化されないため、その下流には高次光を除去するためのミラーが設置される。この高次光除去ミラーは、視射角を変更した場合においても二結晶分光器の下流の光軸を維持するような3回反射型を採用しており、上限30 keVまで利用可能な仕様となっている。その下流には、偏光制御を可能とするダイヤモンド単結晶のX線移相子(XPR)が設置されている⁽⁵⁾。アップグレード前は、4.92~23 keVのエネルギー範囲に対して1枚のXPRによって水平直線偏光を円偏光および垂直直線偏光に変換していたが、今回のアップグレードでは2枚のXPRを装備することによって、直線偏光の偏光度の向上と偏光面の自由度を与えるものとなっている⁽⁶⁾。

光学ハッチで利用するX線光学系の条件を設定し、各実験ハッチにそのX線が導入される。今回のアップグレードでは、各実験ハッチに目的に応じた集光光学装置が常設されている。表1には各実験ハッチに設置されたX線集光光学系の仕様が示されている。実験ハッチ1には、2枚の楕円形状ミラーによって横・縦方向のX線に対して別々に集光を行うKirkpatrick-Baez(KB)集光ミラー⁽⁷⁾が設置されている。集光ミラー直前のX線をほぼ取りこぼすことなく集光できるため、高圧力下でのX線分光計測を高効率で行うことが可能である。焦点位置での集光サイズは縦1×横10 μm²であり、次期光源へのアップグレードが完了すれば、横方向の集光サイズも数μm程度に縮小される予定である。将来的にX線分光とX線回折(XRD)の複合計測を視野に入れ、利用可能なエネルギーの上限が30 keVとしている。また、大型電磁石の利用が可能となるように、ワークディスタンスも750 mmとなっている。

実験ハッチ2には、1枚の集光ミラーによって横・縦方向

表1 BL39XUのX線集光光学系の仕様。

	実験ハッチ1	実験ハッチ2	実験ハッチ3
集光素子	KBミラー	Wolterミラー	KBミラー
開口サイズ 縦×横(mm)	0.93×1.08	2.0×1.1	0.76×1.2
集光サイズ 縦×横(μm)	1×10	1×15	0.1×0.1
上限エネルギー (keV)	30	20	16
光子数(photons/s)	1×10 ¹³	1.5×10 ¹³	~10 ¹¹
ワークディスタンス (mm)	750	1,300	100
コート材	Ru or Pt	Ru	Rh

を同時に集光するWolter型集光ミラー⁽⁸⁾が設置されている。このミラーも実験ハッチ1と同様に集光ミラー直前のX線をほぼ取りこぼすことなく集光できるため、X線発光分光計測を高効率で行うことができる。焦点位置での集光サイズは縦1×横15 μm²であるが、次期光源へのアップグレードが完了すれば、横・縦方向が同程度のビームサイズに縮小される予定である。高効率・高感度X線発光分光計測とイメージング利用も視野に入れており、利用可能なエネルギーの上限が20 keVとなっている。

実験ハッチ3ではX線ナノ分光、特に磁気イメージングを実現するためKB集光ミラーが設置されている⁽⁹⁾。焦点位置での集光サイズは横・縦ともに100 nmとなっており、次期光源へのアップグレード完了後には集光サイズの大幅な縮小は見込まれないものの、光子数が1~2桁向上する見込みである。

3. BL39XU 実験ステーション

(1) 複合極限環境下 X 線分光(実験ハッチ 1)

BL39XU の最上流に位置する実験ハッチ 1 には、強磁場・低温・高圧力下といった複合極限環境下での X 線分光 (XAS および XMCD) が利用可能である⁽³⁾⁽¹⁰⁾。表 2 には、現状での外場環境に関する情報をまとめたものが記されている。個々の条件によって、複合環境として利用可能な装置が異なるが、圧力固定型の小型ダイヤモンド・アンビル・セルの利用で温度 3 K、圧力 40 GPa での X 線分光計測が可能となっている。また、超伝導磁石は発生可能な磁場の最大値は 7 T ではあるが、無冷媒型を採用しており、高価で入手困難な液体ヘリウムが不要なため、定常的に磁場を発生することができる。このような外場環境による複合計測によって、構造相転移や磁気相転移に伴う電子状態・磁気状態と結晶構造との相関を調べることができ、電子状態といったミクロな視点から相転移メカニズムの解明に寄与することができる。アップグレード後には、X 線分光法と XRD との同時・同条件計測を実現することで、構造相転移に伴う電子状態変化との相関を調べることが可能となるだろう。

複合極限環境下 X 線分光の例として、 EuFe_2As_2 での結果の一部を紹介する⁽¹¹⁾。図 2 に XAS および XMCD スペクトルの 1.7 GPa と 22.7 GPa における温度 15 K での結果を示すが、常圧の Eu^{2+} 状態から圧力印加とともに Eu は価数揺動状態となり、XAS スペクトルの高エネルギー側に Eu^{3+} 成分が観測されるようになる。XAS スペクトルの解析の結果から、22.7 GPa での Eu 平均価数は 2.5 価と見積もられる。1.7 GPa、15 K では EuFe_2As_2 は反強磁性のため XMCD 信号は本来観測されないが、磁場印加とともに Eu の磁気モーメントが磁場方向に傾くことが知られており⁽¹²⁾、それによって XMCD 信号が観測されるとともに、その磁場依存性が磁場に対して直線的に変化する。一方、22.7 GPa では、XAS の Eu^{2+} と Eu^{3+} 成分に対する XMCD 信号が観測されるとともに、その磁場依存性に磁気ヒステリシスを生じている⁽¹¹⁾。これは明らかに高圧力下で EuFe_2As_2 の磁気状態が

表 2 BL39XU 実験ハッチ 1 での外場環境.

磁場発生装置	磁場 (T) [磁極間距離 (mm)]	冷凍機	温度 (K)	圧力セル	圧力 (GPa)
	3.5 [10]	—	300	—	A.P.
電磁石	2.0 [20]	ヘリウムフロー型	11~330	Mini	40
	1.5 [45]	—	300	Box DXR-GM	>170
なし	—	パルスチューブ型	3~300	Mini	40
超伝導磁石	7 [30]	VTI	2~300	Mini	40

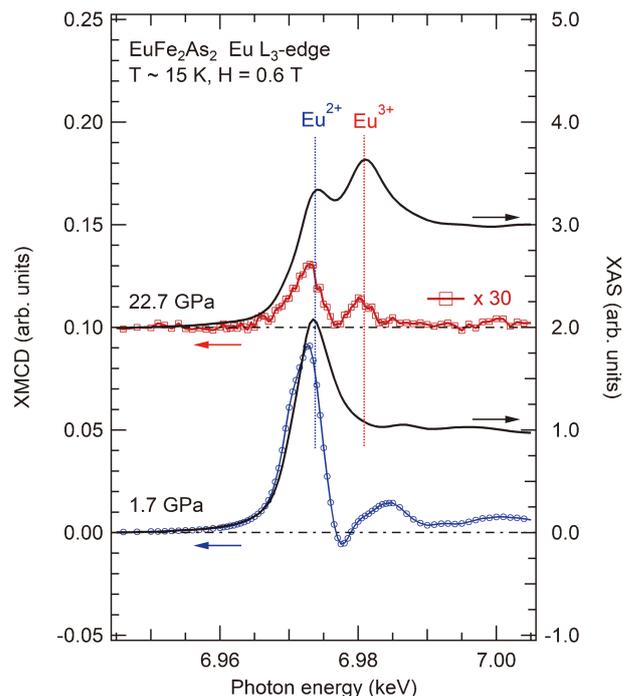


図 2 EuFe_2As_2 の Eu L_3 -吸収端での XAS (黒実線) および XMCD (青丸または赤四角) スペクトルの例。温度 15 K、磁場 0.6 T の条件下での圧力 1.7 GPa および 22.7 GPa での結果。(オンラインカラー)

変化し、強磁性秩序状態が発現していることを意味している。このように XAS および XMCD はそれぞれ高圧力下での価数と磁気状態に関する知見が、元素選択的に同条件下で得られる有用な手法といえる。一方で、このような磁気相転移に対して、結晶構造との相関を調べることも重要であり、将来計画として掲げている XAS・XMCD+XRD 計測の実現によって相転移メカニズムの解明が進むと期待される。

ここでは詳細は述べないが、高圧力下での XAS・XMCD 計測の精度とスループットを飛躍的に向上させた技術の一つとして、ナノ多結晶ダイヤモンド (NPD) アンビルの開発がある⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。また、結晶構造と電子状態・磁気状態の相関を調べた成果がいくつかあるので、興味がある方はそちらを参照していただきたい⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾。

(2) X 線発光分光(実験ハッチ 2)

光源から 66 m の位置に新設された実験ハッチ 2 には、X 線発光分光 (XES) を実現するためのスペクトロメータが設置される。XES はエネルギー分解能が入射 X 線のエネルギー分解能に加え、発光点の大きさで決まることもあるが、ミクロンオーダーのイメージングも目指しており、その実現を可能にする Wolter 型の集光ミラーが常設されている。ワークディスタンスが 1,300 mm と大きいものに関わらず、ミラーで受ける X 線をすべて縦 $1 \times$ 横 $15 \mu\text{m}^2$ に集光することによって高分解能でかつ高効率な XES 計測を実現できる。

近年、XES を利用した高エネルギー分解能蛍光 X 線検出 (HERFD) による高エネルギー分解能 XAS が世界的に盛ん

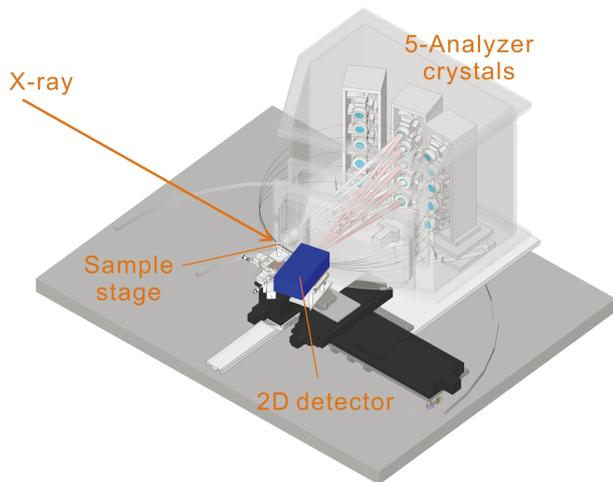


図3 BL39XU 実験ハッチ 2 に設置されている高感度型 XES 装置の概略図。蛍光 X 線を分光するためのアナライザークリスタル 5 枚で構成されるタワーが、真空チェンバー内に 3 機搭載されている。試料(発光点)、アナライザークリスタル、および検出器の位置は、直径 $R_w = 820$ mm のローランド円上に載っている。(オンラインカラー)

に行われている。これは1991年に Hämäläinen らによって見出されていた手法である⁽¹⁸⁾。従来型 XAS スペクトルの分解能は、原理的に内殻正孔の「寿命」を超える分解能での計測は不可能である。重元素の内殻ほど XAS 過程で生じた正孔の寿命が短く、エネルギーのぼやけが生じている。XAS の脱励起過程で発生する蛍光 X 線を、分光結晶などを利用して高エネルギー分解能で検出することで内殻正孔の寿命幅を抑制でき、これを HERFD-XAS と呼んでいる⁽¹⁹⁾。原理の詳細については他の文献に譲る⁽²⁰⁾が、BL39XU では2016年度の高性能化の一環で、図3で示されるような分光結晶を多数搭載可能な高感度型 XES 装置を導入した⁽²¹⁾。その結果、BL39XU の XES 装置の利用者数が増加し、全体の30~40%を占めるに至っている。今回のアップグレードでは、XES 装置の利便性向上と利用拡大に向けて、新しく実験ハッチ 2 の建設を行い、そこに XES 装置を移設している。XES/HREFD-XAS 測定においては、エネルギー分解能を重視していることもあり、二結晶分光器は主として Si 220 を利用することで、XES 装置でのエネルギー分解能は0.5~2.0 eV (4.4~24 keV) を実現している。

図4に希土類酸化物 CeO_2 および Tb_2O_3 における L_3 -吸収端での HERFD-XAS スペクトルの例を示す。 $2p_{3/2}$ 内殻正孔の寿命幅は Ce および Tb でそれぞれ3.4 eV および3.8 eV 程度であるため、従来型 XAS スペクトルではブロードなピークとサテライト肩構造が観測される程度であるが、HERFD-XAS スペクトルでは、終状態での $3d$ 内殻正孔の寿命幅が Ce および Tb でそれぞれ0.9 eV および1.3 eV 程度と抑制されるため、white-line と呼ばれる主吸収ピーク ($2p_{3/2} \rightarrow 5d$) が鋭く立ち上がっていると同時に、個々のスペクトルの微細構造も明瞭になっているのがわかる。吸収端の低エネルギー側の裾の小さいピークは、 $2p_{3/2} \rightarrow 4f$ (E2) 遷移

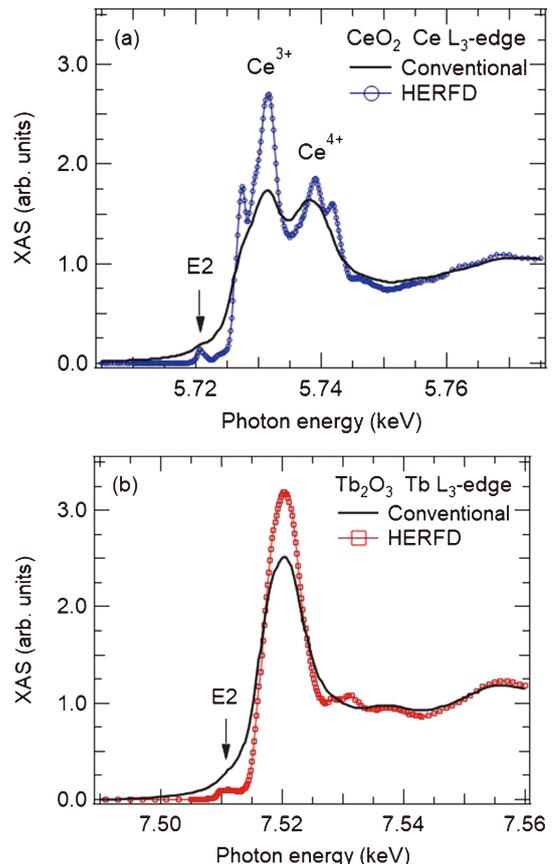


図4 (a) CeO_2 における $\text{Ce } L_3$ -吸収端、および(b) Tb_2O_3 における $\text{Tb } L_3$ -吸収端での HERFD-XAS スペクトルの例。比較のために、従来型 XAS スペクトルを併せて示している。(オンラインカラー)

に起因することが知られており、そのピークの分裂も含めてスペクトルに微細構造が観測されている。このように HERFD-XAS はスペクトル構造の明瞭化に伴い、相転移や化学反応による変化の様子をより詳細に調べることが可能となり、今後のさらなる利用拡大が期待されている。

XES の利点は他にもある。信号強度は微弱であるが、価電子帯からの XES (VtC-XES) スペクトルは、対象としている元素の配位環境の相違に伴う化学状態の変化に敏感である⁽²²⁾⁽²³⁾ため、結合状態だけでなく分子吸着の相違を調べることができる。また、分光結晶による蛍光 X 線の分光は、これまで主要元素に埋もれていて観測が困難であった微量元素の観測を実現するだけでなく、その高分解能スペクトルを取得可能にする⁽²⁴⁾。このように XES や HERFD-XAS は、元素選択的な電子状態の研究ツールとして、今後、様々な分野での利用が期待されている。

(3) X 線ナノ分光(実験ハッチ 3)

光源から76 m の位置には、100 nm 以下の集光を実現するための KB ミラーが設置されている⁽⁹⁾。幾何光学的な縮小比でナノビーム集光を実現しているため、ワークディスタンスが100 mm と短く、試料空間を大きく確保できない問題は

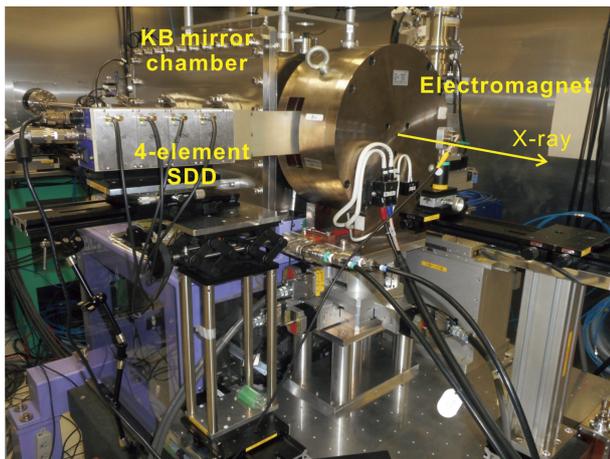


図5 BL39XU実験ハッチ3におけるナノXMCD計測装置の写真。(オンラインカラー)

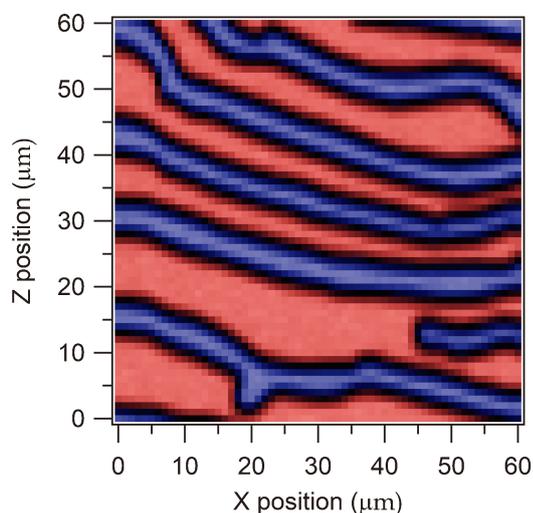


図6 GdFeCo 薄膜におけるGd L_3 -吸収端でのXMCDによる2次元磁区構造。青・赤は互いに反対向きの磁石のN極・S極を意味している。60 μm \times 60 μm の領域を1 μm ステップで計測しており、約15分程度の時間でXMCD-2D像を取得できている。(オンラインカラー)

あるものの、図5のセットアップで見られるような専用の電磁石の導入によって最大2.4 Tの磁場印加が可能なXMCDイメージングを実現している⁽⁹⁾。ナノビームを利用したXMCDイメージングの例として、図6にGdFeCo薄膜におけるGd L_3 -吸収端近傍のXMCD信号が最大となるエネルギーで取得された2次元の磁区構造の観測結果を示す。走査型イメージングの手法として、円偏光変調法とon-the-flyスキャンを組み合わせた手法を採用することで、高速かつ高感度な2Dイメージングを実現している⁽²⁵⁾。XASおよびXMCDは元素選択的な手法であるため、蛍光X線(XRF)イメージングとの併用により、機能性発現の起点となる要因の特定が可能となる。

最近では、XMCD走査型イメージングとComputed Tomography(CT)の手法を組み合わせたXMCD-CTによる

3次元磁気状態観察の開発が行われ、磁石材料の内部の磁区構造⁽²⁶⁾やスカーミオンの観測⁽²⁷⁾にも成功している。次期光源であるSPRING-8-IIのアップグレードによって100 nm集光ビームの光子数が2桁程度向上することが見込まれており、さらなる高感度化や計測の高速化によるスループット向上が期待される。

4. おわりに

本稿では、低エミッタンス光源と偏光特性を有するSPRING-8 BL39XUで実施可能なX線分光法について概説した。XASおよびXMCDをはじめ、YESやHERFD-XASは元素選択的および電子軌道選択的な電子状態・磁気状態に関する知見が得られる手法であり、その高精度・高感度・高分解能計測の実現は様々な相転移現象や状態変化に対するミクロな視点からの知見を提供する。特に、硬X線の高い透過能では窓材の制約が少なくなるため、様々な外場環境下での計測や実環境セルによる反応場計測、X線回折やマクロ物性との複合計測など、X線分光法を利用する上での拡張性は高い。

一方で、現在、放射光施設の次期光源へのアップグレードが世界各国で推進されている。回折限界光源リングへの変革によって、放射光実験は新たなフェーズへと進むと考えられる。利用ニーズに強く依存する面もあるが、空間コヒーレンスの高い極低エミッタンス光を活かした新たなX線分光法の開発による電子状態研究を通して新物質・材料創成へ繋がればと期待する。

ここで紹介された内容の一部は、電気通信大学の松林和幸准教授、愛媛大学の石松直樹教授、関西学院大学の鈴木基寛教授、日本大学の塚本新教授との共同研究によるものです。ここに感謝いたします。また、本稿の執筆にあたり、特にビームライン・アップグレードに関して、光学系機器の設計・開発・設置ならびに調整において理化学研究所・放射光科学研究センターおよびJASRI・ビームライン光学技術推進室の多くの方々のご助力をいただきました。ここに感謝いたします。また、これらの研究はSPRING-8利用研究課題(課題番号2023A2374, 2023A2309, 2023B2434)の下で推進されたものである。

文 献

- (1) 日本XAFS研究会編：XAFSの基礎と応用，講談社サイエンスフィク，(2017)。
- (2) P. Zimmermann, S. Peredkov, P. M. Abdala, S. DeBeer, M. Tromp, C. Müller and J. A. van Bokhoven: Coord. Chem. Rev., **433**(2020), 213466.
- (3) 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), 1133-1137.
- (4) M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, Y. Terada, T. Uruga, A. Fujiwara, H. Yamazaki, H. Yumoto, T. Koyama, Y. Senba,

