非共鳴 X 線磁気散乱における新規偏光解析手法 一可変散乱面法—

大隅寛幸 財団法人高輝度光科学研究センター 〒679-5198 兵庫県佐用郡三日月町光都 1-1-1 高田昌樹 財団法人高輝度光科学研究センター 〒679-5198 兵庫県佐用郡三日月町光都 1-1-1

要 旨 偏光解析装置使用に伴う検出効率の著しい低下の問題を克服するために、アナライザー結晶を使用しない偏光 解析手法を考案し、それに必要な入射 X 線の偏光制御を実現する可変散乱面法を開発した。アナライザー結晶による強 度損失の問題がないため、新規偏光解析手法の検出効率は極めて高い。また、可変散乱面法の偏光変換効率は100%、偏 光解消効果は皆無である。Dy で観測された衛星反射が非共鳴 X 線磁気散乱であることを偏光依存性測定により示し、新 規偏光解析手法と可変散乱面法の有効性を実証した。

1. はじめに

実験技術

非共鳴X線磁気散乱は、磁気構造そのものを直接見る ことができる非常に強力な実験手段である。しかし、X 線の磁気散乱断面積は電荷散乱断面積の10-5倍以下と極 めて小さいために、磁気構造を調べる手段としては中性子 磁気散乱の補助的な立場に留まっていた。ところが、近年 の放射光源の高輝度化によって極小の磁気散乱断面積も観 測可能になり、非共鳴X線磁気散乱の有用性が注目され るようになった。中性子の吸収断面積や非干渉性散乱が大 きい元素を含む化合物、試料サイズが小さい薄膜や微小結 晶などで非共鳴X線磁気散乱は真価を発揮すると期待さ れている。また,軌道磁気モーメント(L)による散乱と スピン磁気モーメント(S)による散乱とで旋光性が異な ることから, 散乱 X 線を偏光解析することにより L と S を独立に測定することが可能である。LS 分離に関して は、磁気形状因子を大きな波数まで測定しなくてはならな い中性子磁気散乱よりも非共鳴 X 線磁気散乱の方が圧倒 的に簡便である。

電磁波の基本的な性質のひとつであり非共鳴 X 線磁気 散乱でも重要な役割を果たす偏光であるが,通常の X 線 回折実験においては単なる補正因子としてしか考慮されな い。その理由は,屈折率が1に極めて近い X 線領域では (その差は僅か10⁻⁵~10⁻⁶ 程度),旋光性や円二色性など の偏光の効果が非常に小さいためである。しかし,X 線 のエネルギーを原子の吸収端に合わせると,共鳴効果によ り旋光性や円二色性が増大され観測可能になってくる。こ の異常旋光分散を利用した回折実験としては,ATS 散乱 や共鳴 X 線磁気散乱などが知られている。試料に旋光性 がある場合,X 線の散乱振幅は偏光に対するテンソル量 として扱われる。 散乱振幅テンソルの測定には,散乱 X 線の偏光解析が 必要である。回折実験における偏光解析では,特定の偏光 成分のみを測定するためにアナライザー結晶での90度散 乱を利用するが,波長が短い X 線での90度散乱は著しい 強度損失を伴う。この短波長領域での検出効率の著しい低 下が,第3世代高輝度放射光源で非共鳴 X 線磁気散乱実 験をする際の最大の問題である。また,元素の吸収端で波 長が決まる ATS 散乱や共鳴 X 線磁気散乱などの実験で は,90度散乱をあたえる面間隔をもつアナライザー結晶 を選択することは極めて難しい。さらに,軟 X 線領域で は90度散乱をあたえる面間隔が大きくなりすぎるため, アナライザー結晶を使用した偏光解析は不可能である。

このような困難を克服するために,我々はアナライザー 結晶を使用しない偏光解析の新手法を考案した。新規偏光 解析手法では,アナライザー結晶を使用して特定の偏光成 分のみを測定する代わりに,直線偏光入射X線の偏光面 を回転させ散乱断面積の変化を測定する。この方法では, 試料からの散乱X線が直接検出器に届くので極めて高い 検出効率が達成できる。また,90度散乱という制約がな くなるので,あらゆる波長のX線で偏光解析することが 可能になる。

入射 X 線の偏光面を回転させる方法には,アンジュ レータによる方法,X 線移相子による方法などがある が,それぞれ改造規模,偏光変換効率などに問題がある。 回折実験における偏光の定義は散乱面を基準としているの で,入射 X 線が水平直線偏光のままでも散乱面を傾斜さ せれば σ 偏光から π 偏光まで連続的に実現可能である。 そこで我々は,多軸回折計を利用して任意散乱面での回折 実験を可能とする可変散乱面法を開発した。この方法は次 のような特徴を有する。

(1) 偏光変換効率が100%である。

- (2) 偏光解消効果が皆無である。
- (3) 光学素子を使用していないのでいかなる波長にも適 用できる。
- (4) ビームライン機器の再構成が不要である(制御ソフトの手直しだけ)。

加えて、冷凍機などのアクセサリー使用時にブラインド領 域となる部分をうまく避けて使用するような使い方もでき る。最近我々は、BL46XU/SPring-8に設置されている多 軸回折計で可変散乱面法を実施できるようにし、それを用 いた非共鳴X線磁気散乱実験を行っている。傾いた散乱 面は表面回折の実験などでも使われているが、我々の方法 は散乱面を傾けること自体を目的としている点で従来のも のとは大きく異なる。本稿では、アナライザー結晶を使用 しない新規偏光解析手法と入射X線の偏光面を回転させ るために開発した可変散乱面法について報告する。

2. 偏光解析

2.1 散乱振幅テンソル

はじめに,回折実験に便利な座標系を導入する(Fig.1 参照)。入射X線の波数ベクトルkと散乱X線の波数ベ クトルk'から,次のように基底を定義する¹⁾。

$$\boldsymbol{e}_1 = \frac{\boldsymbol{k} + \boldsymbol{k}'}{2k\cos\theta}, \quad \boldsymbol{e}_2 = \frac{\boldsymbol{k} \times \boldsymbol{k}'}{k^2\sin 2\theta}, \quad \boldsymbol{e}_3 = \frac{\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}'}{2k\sin\theta}$$
(1)

ここで、2 θ は散乱角、波数kは $k = |\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$ (弾性散乱) である。また、 $\mathbf{k} \ge \mathbf{k}'$ が張る散乱面に垂直(平行)な偏 光ベクトルを $\sigma = \sigma' = -\mathbf{e}_2 (\pi = \mathbf{k} \times \sigma / \mathbf{k}, \pi' = \mathbf{k}' \times \sigma' / \mathbf{k}) \ge$ 定義する²⁾。試料の結晶方位は、散乱ベクトルとそのまわ りの回転角(アジマス角 Ψ)を指定すると定まる。

一般に, 散乱振幅は二階テンソル *F_{ij}* (*i*, *j*=1, 2, 3) であ り,入射 X 線の*j* 偏光成分から散乱 X 線の*i* 偏光成分へ

Fig. 1 The standard co-ordinate system, after Blume and Gibbs². k(k') is the photon momentum and $\sigma(\sigma')$ and $\pi(\pi')$ are the polarization of the incident (scattered) photon. $\sigma(\pi)$ polarization is perpendicular (parallel) to the scattering plane and 2θ is the scattering angle. The e_i 's define a basis for the diffraction experiment. の散乱振幅は*ij*成分により表される。ところが,電磁波 は横波なので入射方向 *k* と出射方向 *k'*を与えてやれば, 次のようにして散乱振幅テンソルを2次の正方行列で表 現することができる。

$$\begin{pmatrix} F_{\sigma'\sigma} & F_{\sigma'\pi} \\ F_{\pi'\sigma} & F_{\pi'\pi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -\sin\theta & 0 & -\cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & F_{13} \\ F_{21} & F_{22} & F_{23} \\ F_{31} & F_{32} & F_{33} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0 & \sin\theta \\ -1 & 0 \\ 0 & -\cos\theta \end{pmatrix}$$
(2)

このとき、散乱断面積は次のように表される。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{\alpha,\beta} p_{\alpha} \left| \boldsymbol{\beta}^{\dagger} \begin{pmatrix} F_{\sigma'\sigma} & F_{\sigma'\pi} \\ F_{\pi'\sigma} & F_{\pi'\pi} \end{pmatrix} \boldsymbol{\alpha} \right|^{2}$$
(3)

ここで、 $\alpha(\beta)$ は入射(散乱) X 線の偏向ベクトル、 p_{α} は入射 X 線強度全体に占める偏向ベクトルが α の X 線強度 の割合である。

2.2 偏光解析装置

散乱 X 線の偏光を測定するのには, Fig. 2 に示したよう な偏光解析装置が使用される。この装置はアナライザー結 晶と検出器とから構成され,試料からの散乱 X 線の方向 を軸として回転する機構を有する。偏光解析装置では,ア ナライザー結晶での90度散乱が検光子の役割をはたす。 トムソン散乱の散乱振幅テンソルは





$$\begin{pmatrix} F_{\sigma'\sigma} & F_{\sigma'\pi} \\ F_{\pi'\sigma} & F_{\pi'\pi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F & 0 \\ 0 & F \cos 2\theta \end{pmatrix}$$
(4)

と表され、散乱角が90度になると π 偏光から π' 偏光への 散乱振幅が零となる。これにより、90度散乱は σ 偏光成 分を取り出す検光子として機能するのである。試料からの 散乱 X 線の偏光解析は、偏光解析装置を散乱 X 線の方向 を軸として回転させることにより達成される。

2.3 偏光解析装置の問題点

偏光解析装置の検光子としての性能は、アナライザー結 晶での散乱角(消光比)と散乱強度(反射率)で特徴付け られる。消光比が最大となる波長を選択できる非共鳴X 線磁気散乱実験では、入射 X 線に σ 偏光 ($p_{\sigma}=1$) または π 偏光 ($p_{\pi}=1$)の直線偏光を使用し、試料からの散乱 X 線を偏光解析することで、任意の散乱チャネル ($\sigma \rightarrow \sigma', \sigma$ $\rightarrow \pi', \pi \rightarrow \sigma', \pi \rightarrow \pi')$ の散乱断面積を互いに独立に測定で きる。ところが、90度散乱の条件が満たせない波長を使 用した場合には、消光比が低下し散乱 X線のπ 偏光成分 を完全には除去できず散乱断面積の独立測定ができなくな る。ATS 散乱や共鳴 X 線磁気散乱など元素の吸収端で波 長が決まる実験では、消光比が大きくなるアナライザー結 晶を選択することに多大の努力を払うが、散乱角を90度 にすることは極めて難しい。さらに、90度散乱が実現で きる波長はアナライザー結晶の面間隔に依存するため上限 があり、軟X線領域では90度散乱による偏光解析は原理 的に不可能である。

X線領域の偏光の効果は非常に小さいので,偏光解析 装置の反射率は測定の感度を左右する重要な要素である。 アナライザー結晶の反射率を最大にするためには,最強反 射を90度散乱にすればよいが,そのような反射の面間隔 は大きいためX線の波長は長くなる。ところが,第3世 代放射光源で高輝度なX線が使用できるのはもっと短い 波長領域であるため,面間隔が小さな反射で90度散乱さ せることになり最強反射に比べ2桁以上も反射率が低下 してしまう。そのため,偏光解析装置を波長の短いX線 で使用すると検出効率が著しく低下する。

偏光解析装置を用いて偏光を評価する場合,アナライ ザー結晶を微小角回転させ積分強度を測定する必要があ る。試料の正確な反射強度を知るためには,試料結晶も微 小角回転させ両結晶の回転角で2重積分した積分強度を 測定しなくてはならない。このように,定量的な議論に耐 えるデータを得るには多くの測定時間を必要とする。ま た,試料結晶とアナライザー結晶で回折しているため,分 解能関数のデコンボリューションは複雑な作業となる。

2.4 偏光解析の新手法

偏光解析装置の問題の本質は結晶を使用する点にあり, アナライザー結晶の最適化だけでは飛躍的な性能の向上は 望めない。そこで我々は,アナライザー結晶を使用しない 偏光解析の新しい手法を考案した。この方法では,試料からの散乱X線が直接検出器に届くので,無駄な強度損失がなく極めて高い検出効率が実現される。さらに,90度 散乱の制約がないため,軟X線領域を含むあらゆる波長域のX線回折実験で偏光解析することが可能になる。

偏光解析の新手法では、散乱断面積が入射 X 線の偏光 に依存することに着目し、入射 X 線の偏光面を回転させ それに伴う散乱断面積の変化を測定する。偏光ベクトルが $\sigma \cos \vartheta + \pi \sin \vartheta$ で表される入射 X 線に対する散乱断面積 は次のように書き表すことができる。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{2} \left(|F_{\sigma\sigma}|^2 + |F_{\sigma\pi}|^2 + |F_{\pi\sigma}|^2 + |F_{\pi\pi}|^2 \right) \\
+ \frac{1}{2} \left(|F_{\sigma\sigma}|^2 - |F_{\sigma\pi}|^2 + |F_{\pi\sigma}|^2 - |F_{\pi\pi}|^2 \right) \\
\times \sqrt{1 + \tan^2 \alpha} \cos \left(2\vartheta + \alpha \right) \tag{5}$$

$$\tan \alpha = -\frac{F_{\sigma\sigma}F_{\sigma\pi}^* + F_{\sigma\sigma}^*F_{\sigma\pi} + F_{\pi\sigma}F_{\pi\pi}^* + F_{\pi\sigma}^*F_{\pi\pi}}{|F_{\sigma\sigma}|^2 - |F_{\sigma\pi}|^2 + |F_{\pi\sigma}|^2 - |F_{\pi\pi}|^2}$$
(6)

散乱断面積を最大にする偏光ベクトルが σ 偏光から大き く傾くほど(α の値が大きいほど),散乱振幅テンソルの 非対角項の効果が大きいことを意味する。トムソン散乱の 場合は,式(4)に示した散乱振幅テンソルから α が必ず零 になることがわかる。したがって,散乱断面積を最大にす る偏光ベクトルの方向(α の値)を調べることで,散乱の 起源がトムソン散乱であるか否かを簡単に判別できる。散 乱振幅テンソルの各要素は,実験により得た散乱断面積の 偏光依存性を式(5)で解析して得たベースライン・振幅・ 位相の各値を利用して決定される。必要に応じてアジマス 角 Ψ を変えた測定を組み合わせることで,散乱振幅テン ソルを解くのに必要なだけの連立方程式を得ることができ る。



Fig. 3 Conceptual diagrams of the variable scattering plane method. Polarization perpendicular (parallel) to the scattering plane is defined as $\sigma(\pi)$ polarization.



Fig. 4 Photographs of the '4S+2D' six-circle diffractometer used with (a) $\vartheta = 0^{\circ}$ and (b) $\vartheta = -45^{\circ}$.

3. 可変散乱面法

入射 X 線の偏光面を回転させる方法としては, X 線透 過型移相子³⁾を利用するのが一般的と考えられる。しか し, 偏光解析装置という光学素子を外すために, 新たな光 学素子(新たな変換効率の問題)を導入するのはあまり魅 力的とは思われなかった。そこで, 光学素子を使わずに入 射 X 線の偏光面を回転させる方法を開発した。

可変散乱面法の概念図を **Fig.3**に示す。この方法は、ア ンジュレータから得られる水平直線偏光 X 線をそのまま 使用し、散乱面の傾斜角 ϑ を可変とすることで、入射 X 線の偏光を σ 偏光から π 偏光まで自在に変化させること ができる。散乱面の傾斜角が ϑ の場合、入射 X 線の偏光 ベクトルは $\sigma \cos \vartheta + \pi \sin \vartheta$ と表される。この方法による 偏光変換効率は100%、偏光解消効果は皆無である。

散乱面を任意角に傾斜させたるために、4S+2D 型 6 軸回折計(試料4軸+検出器2軸)を使用した。この回折 計の軸角計算⁴⁾には3つの束縛条件が必要で、組み合わせ 次第で様々な制御モードが可能である。散乱振幅テンソル を決定するためには、散乱面傾斜角 ϑ とアジマス角 Ψ が 指定できると都合がよい。そこで、3つめの束縛条件に 「鉛直な2軸がバイセクト」という条件を加えて軸角計算 アルゴリズムを作成した。回折計の制御はCSS社の SPECを用いて行い、軸角計算時にコールされる関数を オーバーライドする形で「 ϑ - Ψ fixed mode」を実装した。 4 軸回折計を制御する場合との違いは、フリーズコマンド の引数が ϑ と Ψ の2つになった程度しかなく、SPECの 使用経験者ならすぐに使いこなせるようになると思われ る。「 ϑ - Ψ fixed mode」で動作している回折計の写真を Fig.4に示す。

4. 非共鳴 X 線磁気散乱実験

可変散乱面法が上手く機能するか確かめるために,希土 類金属 Dyの磁気衛星反射を観測する非共鳴X線磁気散 乱実験を行なった。実験は BL46XU/SPring-8 で行い,20 keVのX線を使用した。Dyの結晶構造は六方最密構造 で,磁気モーメントの大きさは自由原子状態でgJ=10 (S=5/2, L=5)である。実験を行なった120 K では,Dyの 磁気モーメントは c 面内で平行に並び c 軸方向に進むに従 い回転する螺旋磁気構造をとっている。その周期が5.68cであることは既に知られており⁵),磁気衛星反射は基本反 射の両側0.176c*の位置に観測されるはずである。

Fig. 5 に(008) - 磁気衛星反射と(008) 基本反射の回折プ ロファイルを示す。回折強度は蓄積電流が100 mA の場合 の計数率に換算してあるが、衛星反射の測定では1点あ たり50秒積算している。基本反射の裾が大きなバックグ ラウンドを与えているが、予想通りの位置に衛星反射を観 測することができた。この衛星反射が間違いなく磁気散乱 であることを示すためには偏光解析をする必要がある。そ こで、散乱面傾斜角を変えて同様の測定を繰り返した。

Fig. 6(a)に衛星反射強度の散乱面傾斜角依存性を示す。 回折強度は基本反射強度で規格化してあり,散乱面傾斜角 を変えたことによる散乱に与る試料体積の変化には依存し ない。図中の実線は,螺旋磁気構造(*L/S=2*)の場合に 期待される非共鳴X線磁気散乱強度の散乱面傾斜角依存 性である⁶⁾。実験により得られた散乱面傾斜角依存性は, トムソン散乱ではなく非共鳴X線磁気散乱により説明さ れることから,観測されたのは磁気衛星反射であることが 確認された。Fig. 6(b)は,この磁気衛星反射強度のアジマ ス角依存性を示したものである。回折強度は基本反射強度 で規格化してある。一般に,非共鳴X線磁気散乱(散乱 振幅がテンソル)の場合には,散乱断面積はアジマス角に



Fig. 5 Typical profiles of (a) the (008) $^-$ magnetic satellite reflection and (b) the (008) fundamental reflection at $\vartheta = -60^\circ$, T = 120 K.



Fig. 6 (a) Inclination angle ϑ and (b) azimuthal angle Ψ dependence of the intensity of the (008)⁻ satellite reflection normalized by the (008) fundamental reflection at T=120 K. The solid lines represent the result of fitting with L(K)/S(K)=2.

依存する。しかし,磁気構造の螺旋軸と散乱ベクトルが平 行なこの磁気衛星反射の場合には、回折強度にアジマス角 依存性が現れずトムソン散乱と区別ができない⁶。このよ うに、アジマス角依存性から散乱起源を議論する場合には 注意が必要で、可能であるならば偏光解析の併用を検討す べきである。これまで偏光解析は大変時間のかかる測定で あったが、可変散乱面法を利用すればアジマス角依存性測 定と同程度の時間で実施することが可能である。

5. **まとめ**

偏光解析装置使用時に直面する困難を克服するために, アナライザー結晶を使用しない新規偏光解析手法を考案 し、新たに開発した可変散乱面法によりその有効性を実証 することに成功した。新規偏光解析手法では、試料からの 散乱 X 線が直接検出器まで届くため極めて高い検出効率 が達成されている。さらに、90度散乱という制約がなく なったために、あらゆる波長で偏光解析することが可能に なった。非共鳴 X 線磁気散乱と同様に散乱振幅がテンソ ルになっている ATS 散乱や共鳴 X 線磁気散乱でも十分に 効果を発揮するものと期待される。今後は、非共鳴 X 線 磁気散乱の特長を活かした微小結晶や薄膜試料の磁気構造 解析を中心に研究を進めていきたい。

謝辞

本研究は、BL46XUの回折計を使用して行われた。

ビームライン担当者の水牧仁一朗氏と木村滋氏(JASRI) には、回折計を可変散乱面法に最適化し高速駆動させるこ とにご尽力いただいた。壽榮松宏仁氏(JASRI)にはご助 言と激励をいただいた。ここにあらためて感謝申し上げ る。放射光実験は、R&D課題(課題番号R02B46XU-0038N, R03A46XU-0025N and R03A46XU-0039N)とし て行われた。

なお,本研究は文部科学省科学研究費補助金若手研究 (B) No. 15760016の援助を得て行われた。

参考文献

- 1) M. Blume and D. Gibbs: Phys. Rev. B 37, 1779 (1988).
- F. de Bergevin and M. Brunel: Acta Crystallogr. Sect. A 37, 314 (1981).
- 3) 平野馨一:放射光 11,238 (1998).
- 4) H. You: J. Appl. Cryst. **32**, 614 (1999).
- 5) W. C. Koehler: J. Appl. Phys. 36, 1078 (1965).
- 6) H. Ohsumi et al.: Physica B **345**, 258 (2004).



大隅寛幸 財団法人高輝度光科学研究センター E-mail: ohsumi@spring8.or.jp 専門:固体物理,X線回折 [略歴]

2000年3月慶應義塾大学大学院理工学 研究科博士課程修了,博士(理学)。 2000年4月高エネルギー加速器研究機 構物質構造科学研究所中核的研究機関研 究員,2001年4月より現職。X線回折 による磁性体の構造物性研究に従事,最 近は非共鳴X線磁気散乱手法の開発に 取り組んでいる。



● 著 者 紹 介 ●

 高田昌樹

 財団法人高輝度光科学研究センター

 E-mail: takatama@spring8.or.jp

 専門:放射光構造物性

 「略歴]

 昭和62年
 広島大学大学院理学研究科 博士課程

 昭和62年
 名古屋大学助手

 平成9年
 島根大学助教授

 平成11年
 名古屋大学助教授

 平成14年
 JASRI/SPring-8 客員主席研 究員

 平成15年
 JASRI/SPring-8 主席研究員

Novel polarization analysis technique for non-resonant X-ray magnetic scattering —Variable scattering plane method—

Hiroyuki OHSUMI JASRI/SPring-8 Kouto 1–1–1, Mikazuki, Sayo, Hyogo 679–5198, Japan Masaki TAKATA JASRI/SPring-8 Kouto 1–1–1, Mikazuki, Sayo, Hyogo 679–5198, Japan

Abstract A novel polarization analysis technique without using an analyzer crystal has been devised in order to overcome a considerable reduction of detection efficiency due to a polarization analyzer. We have also developed a variable scattering plane method, which can provide arbitrary inclined linear polarization needed by the novel technique. Quite a high detection efficiency was achieved by decommissioning of an analyzer crystal. Concerning the transformation of polarization, the variable scattering plane method works with 100% efficiency and no depolarization. Polarization dependence measurements have successfully specified that the observed satellite reflection of Dy arises from non-resonant x-ray magnetic scattering, which demonstrates the effectiveness of the novel polarization analysis technique and the variable scattering plane method.