

共鳴 X 線散乱の軟 X 線領域への研究展開における四方山話

放射光科学第一研究系 中尾裕則
物質・材料研究機構 山崎裕一

1. はじめに

強相関電子系の多彩な物性の背後には、電子の持つ自由度である電荷・スピン・軌道・多極子などの多様な秩序状態が存在している。したがって、これらの物性の発現機構を理解する上で、電子の秩序状態の解明が重要となっている。ここで「共鳴 X 線散乱 (RXS)」は、原子の吸収端を利用した X 線散乱実験であり、吸収端を選択することで、元素・軌道選択的に物性を支配する電子の秩序状態が解明でき、強相関電子系の研究において広く利用されている。しかしながら、実験に利用する X 線エネルギー (吸収端) は、観測したい元素・電子軌道で決まってしまうため、これまでの硬 X 線領域に加えて、軟 X 線領域での研究展開が必要となった。例えば、超伝導・巨大磁気抵抗効果・巨大電気磁気効果などの多彩な物性を発現する $3d$ 遷移金属酸化物において、機能を担っている $3d$ 電子状態を直接的に捉えるためには、軟 X 線領域にある $L_{2,3}$ 吸収端 ($2p \rightarrow 3d$ 遷移) を利用する必要がある。また実際に軟 X 線領域での実験を行うと、単に直接 $3d$ 電子状態が観測できるだけでなく、その共鳴信号は桁違いに強く、磁気信号までもが観測されている。さらに世界的には、その強い強度を生かした高エネルギー分解能の共鳴軟 X 線非弾性散乱装置が次々と建設され、中性子散乱でない観測が難しいとされてきたスピン波の観測まで達成されている。

このような背景のもとで、我々は軟 X 線領域での RXS 実験用の真空中 X 線回折計群 [1] を立ち上げてきた。しかしながら、それまで利用してきた硬 X 線領域での実験から、軟 X 線領域に切り替わることで生じた幾つもの問題に直面した。後になって、原因が分かれば当然の事となるが、当時は色々悩まされた。今回、原著論文には記載しないような実験上のノウハウ的な内容を執筆する機会を頂いたので、ここに紹介する。

2. 真空

軟 X 線を利用した実験では、X 線の侵入長が短くなり、実験装置も、試料回りも、検討が必要となった。特に、低温での電子の秩序状態の解明を目指しており、冷却に伴う試料表面への水や気体分子の吸着という意味で、真空は重要である。もちろん、真空度は高ければ高いほど良いが、真空対応でなかったり、ベーキングできない機器も搭載する必要があった 2 軸回折計では、到達真空度が制限された。新たな装置を建設する前に、我々は共鳴信号が観測されている良く知られた系での予備実験を行った。その結果、装置の真空度が 10^{-4} Pa 台での低温実験に成功した (ちなみに冷凍機で試料を冷却すると、装置の真空度は当然良くなり、 10^{-5} Pa 台であった)。一般的な軟 X 線領域の実験

である電子収量法による吸収測定で低温実験を行うには 10^{-6} Pa 台での実験が要求されるが、今回は電子でなく X 線を検出する実験なので、この程度の真空度でも大丈夫なのだ判断した。また真空排気として、ターボ分子ポンプ (TMP) とロータリーポンプ (RP) の組み合わせを、予算の都合もあり選択した。この組み合わせは、PF の軟 X 線ビームラインでも良く使われており、大丈夫だと判断したのである。これら 2 つの判断が、後の実験に大きく影響した。

2-1. オイルの吸着

放射光実験では、X 線照射に伴う試料ダメージの問題があり、実験後、X 線照射領域の試料の色が変わることは良くある。しかしながら、我々の低温実験後の試料表面を調べると、試料自身が変質しているというよりは、何かが焦げ付いているように見えることがあった。最も問題となった実験が、磁気スキルミオンの観測 [2, 3] であった。この実験では、X 線が試料を透過する配置で実験を行うために、収束イオンビーム加工装置により約 200 nm の厚さの薄片試料を作製し、ピンホールの上に設置する (図 1(a) 左側)。また、試料の隣にはホログラフィ実験用のピンホールも設置された (図 1(a) 右側)。まず室温で、X 線が試料を透過するように試料と X 線ビーム位置を調整した。次に、低温かつ磁場印加により磁気スキルミオン格子が出現する系の測定なので、試料を透過する X 線強度をモニターしながら冷却したところ、この X 線強度が数時間程度でどんどん弱くなっていくことが判明した。実験終了後、試料の状況を走査型電子顕微鏡 (SEM) 像で確認したが、図 1(b) である。ちょうど X 線が試料を透過していると期待される場所に丸い痕ができていた。右側のピンホール部も、異物が詰まっており、これが X 線照射によるオイルの焦げ付きと考えられ、冷却に伴う X 線強度の減衰の原因である。

結局、ビームラインでは $10^{-7} \sim 10^{-8}$ Pa 台で TMP+RP が利用されているが、今回のように 10^{-4} Pa 台となると、RP のオイルがチャンバー側に相当入り込んでいると考えられる。実際、磁石部を液体ヘリウムで常に冷却して実験を行う超伝導磁石搭載回折計では、オイルが磁石に付着していることが、改修時に判明した。その後我々は、RP の利用は止め、ドライポンプを利用している。

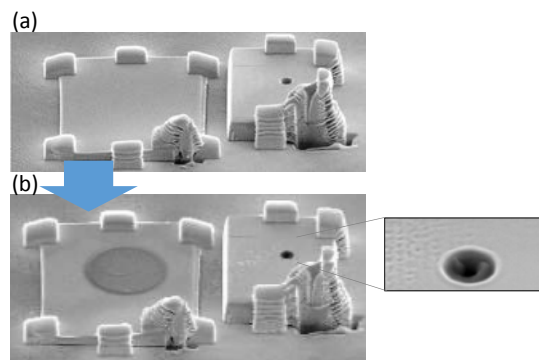


図 1 (a) 実験前。左側の四角が試料。右側はホログラフィ実験用のピンホール。(b) 実験後。ピンホール部の拡大図。

2-2. 水の吸着

上述したように、装置の真空度が 10^{-4} Pa 台で、試料を冷却し、共鳴信号を観測することは可能だった。しかしながら、信号強度の温度依存性を測定したとき、再現性のない実験結果が報告された。当時、真空度などのモニターシステム (STARS [4]) を導入していたので、実験中の状況を確認してみた。一例として、ある共鳴信号強度の温度依存性の結果を、図 2(a) に示す。温度上昇させると 160 K に向けて、信号強度が急激に弱くなり、180 K で強度が復活する特異な振る舞いである。図 2(b), (c) に、試料温度と真空度の時間変化を示す。すると、120 K 辺りから真空度が悪くなり始め、180 K 辺りで真空度がかなり悪くなっていることが判明した。この結果から、試料の温度を上昇させると、冷凍機のクールドヘッド部の温度が熱勾配を持ちつつ上昇し、冷却時に吸着したガスが徐々に気化し、このガスが試料表面に再吸着することで散乱強度がある温度領域で弱くなること、さらに試料温度が上昇すると、ガスが試料表面から再度気化し散乱強度が復活することが考えられた。一方、試料の冷却時は、必ず試料温度より冷凍機のクールドヘッドが先に冷えるので、ガスはクールドヘッド

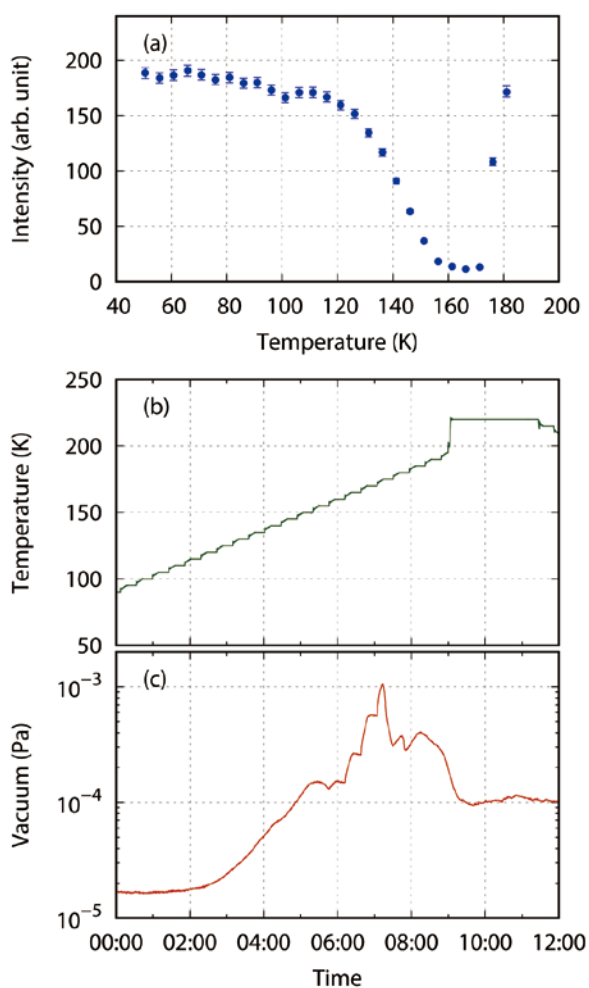


図 2 (a) 散乱強度の温度依存性。実験時にモニターした試料温度 (b) と真空度 (c) の時間変化。

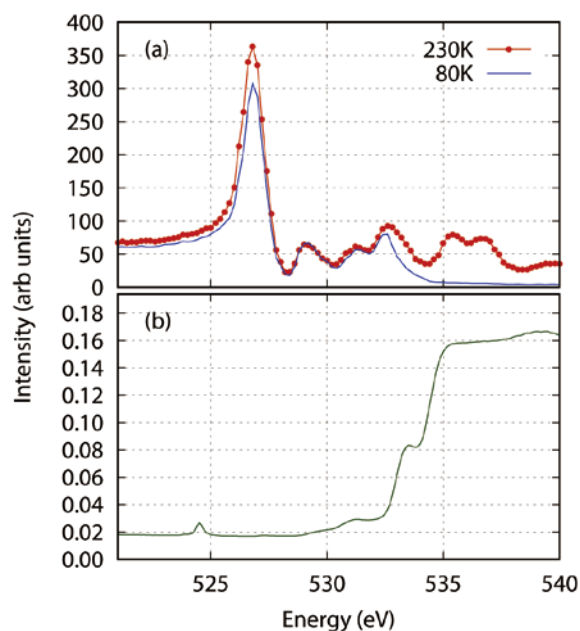


図 3 (a) BL-16A で測定したある散乱強度の温度依存性。(b) 水の蛍光スペクトル。

側に主に吸着され、試料表面には実験の問題になるほどのガス吸着はなかったというわけである。

次に、試料表面へのガス吸着により信号が消えることはないものの、エネルギースペクトルが影響を受けた例を紹介する (論文では、なかなか出せない結果である)。酸素 K 吸収端近傍でのある共鳴信号のエネルギー依存性を図 3(a) に示すが、230 K と 80 K のスペクトルの違いに注目して欲しい。534 eV より高エネルギー側の信号が、80 K のデータで非常に弱くなっている。図 3(b) には、実験上のトラブルで明らかに水が吸着してしまったときに測定された水の酸素 K 吸収端での蛍光スペクトルを示す。図 (a), (b) を見比べるとわかるように、試料表面に吸着した水の吸収が大きくなるエネルギーから、図 3(a) の 80 K の信号強度が弱くなっている。このように、装置の真空度が 10^{-4} Pa 台での低温実験は、問題であった。ちなみに現在は、装置の真空度が 10^{-5} Pa 台で低温実験を行っている。この条件で、試料温度を上げ下げすると真空度の変化は観測されるものの、図 2(a) のスケールでの強度の温度依存性には実験精度の範囲で異常は観測されない。たった一桁の真空度の違いではあったのだが、最初の判断ミスは大きかった。

3. 冷凍機

多様な電子秩序状態を観測する上で、冷凍機の到達温度は実験の可否を決める重要なパラメータである。しかしながら、放射光 X 線は非常に強く、X 線ビームを照射することで試料温度が上昇してしまい、極低温領域 (4 K 以下) の実験は硬 X 線領域でも簡単ではない。さらに軟 X 線を利用した実験では X 線の侵入長が短くなることから、ここでも問題となる。一般に、冷凍機で低温にするためには、外部

からの熱輻射を輻射シールドを用いて抑えることが重要となる。ところが軟X線は、この輻射シールドを透過させるのが難しく、輻射シールドにX線の出入口となる窓を開ける必要がある。一方、単結晶を用いた回折・散乱実験では、試料に対するX線の入射方向と散乱X線の出射方向は状況により変化するため、なるべくX線窓は広く開けておきたい。また、装置の真空度を低温実験のための 10^{-5} Pa 台にするには、それなりに時間がかかるため、複数の試料を冷凍機に搭載できるようにしたいという要望もある。そこで、必要とされる到達温度に合わせて、冷凍機に搭載できる試料の数、つまり輻射シールドの窓の大きさを決めることとした。作製した冷凍機が安定して冷えるようになるまでは、時間を要したが、軟X線の利用により生じる問題ではないのでここでは最終的な結果のみ紹介する。

真空中の2軸回折計ということで真空チャンバーが大きいことや、試料の回転、位置調整のためのXYZステージが搭載されているので、首の長さが1m以上あるヘリウムフロー型冷凍機を製作した(図4(a))。図4(b)が試料・コールドヘッド部の拡大図である。コールドヘッド部は、液体ヘリウムで直接冷やされ、液体ヘリウム温度4.2Kとなる。輻射シールドの窓の大きさの調整には、アルミ製の輻射シールドのX線窓に、アルミテープを張り付けることで調整することとした(図4(c)(d))。まず、輻射シールドの窓をすべて閉じて冷却し、試料位置の温度が4.2Kになることを確認した。続いて窓を、1か所、2か所と1つつつ開けると、試料温度が2Kずつ上昇していくことがわかり、X線窓の大きさと到達温度がほぼ比例関係となっていることを実験的に示すことができた。期待された結果ではあるが、熱輻射の影響の具体的な到達温度の違いとしての評価は、冷凍機開発の上で貴重な結果となった。ただし、ここで評価できたのは試料ホルダー部の温度であり放射光照射時の信号に寄与している試料部分の温度は、試料自身の熱伝導にも依存するので注意が必要である。これらの結果をもとに、必要な到達温度に応じた冷凍機の利用ができるようになってきた。また最近、より低温での測定を目指し、窓サイズをさらに制限した実験を実施した。その結果、



図4 (a) He フロー型冷凍機の全体像。(b) 試料・コールドヘッド部の拡大図。輻射シールドを取り付けた状態で、開いているX線窓の数が(c)5か所。(d)3か所。

転移温度6Kの系の秩序変数の温度依存性の測定に成功した。このように輻射シールドのX線窓サイズを制御することで、必要な温度での実験ができることが分かった。

続いて、首の長い冷凍機の上部からの振動が直接試料に伝わらないタイプの冷凍機を作製した。この場合、コールドヘッドの熱をワイヤー伝えることで試料部を冷やす必要があるが、X線の窓が1か所の場合に8K以下まで冷やせるものが出来上がっている。

4. X線検出器

軟X線領域での実験を始めるにあたり、X線検出器として何を採用するか悩んだ。当時、同種の実験には、フォトダイオード(PD, 図5(a)), マルチチャンネルプレート(MCP, 図5(b)), CCDカメラが利用されていた。しかしながら、微弱な共鳴信号を捉えるためには、1光子検出が可能であることが期待される。まずPDは、硬X線領域での実験でも 10^5 cps より強い時に使われ、軟X線領域でX線エネルギーが低くなることも考えると、RXS実験の主検出器とは考えられない。MCPは、軟X線領域で良く使われているが、1光子検出できるのか分らなかった(その後の実験で、100光子当たり1カウント程度となることがわかった)。また、その利用にあたり高真空であることが望まれ、上述の真空問題のこともあり、1光子検出できる他検出器の利用を検討した。さらにRXSは、原理的に吸収端近傍での実験であり、いかにバックグラウンドである蛍光X線を除去して、観測したい共鳴信号を捉えるのが重要となる。実際、硬X線領域でのRXS実験では、エネルギー分解して測定が可能なシリコンドリフト型X線検出器(SDD)が利用されている。少し脱線するが、バックグラウンドである蛍光X線を落とし、観測したい共鳴信号を観測する上で、試料とX線検出器との間に4象限スリットを入れることも、硬X線領域での実験における常套手段である。しかしながら、真空中の回折計上に4象限スリットを設置することは大変であり、世界的にも4象限スリットを設置した同種の回折計はなかった。我々は、軟X線での実験であることを考えていないと言われるような大きな真空チャンバーで2軸回折計を建造し、回折計の上に4象限スリットを搭載させ、現在はバックグラウンドの軽減に重

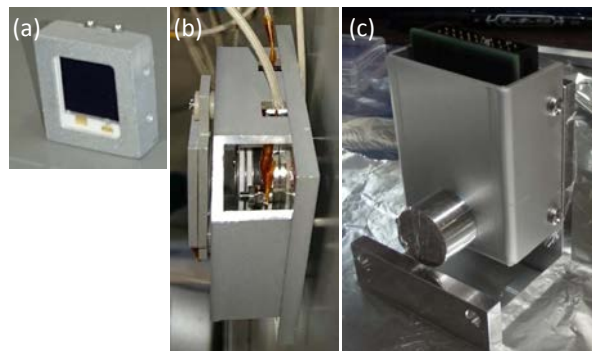


図5 (a) フォトダイオード、(b) マルチチャンネルプレート、(c) シリコンドリフト型X線検出器。

宝している。話を検出器に戻すと、軟X線領域でもSDDは利用されているので、何としてもSDDを使いたいと考えた。ただし、軟X線領域で利用されていたSDDは、真空フランジに差し込んで利用するタイプのみで、散乱角が変化していく信号を追いかけて実験する必要のあるRXS実験では、SDDの受光部だけでなく、プリアンプ部まで、真空中に入れる必要があった。さらに硬X線領域でのSDDでは、S/N良く信号を捉えるために素子が冷却されている。ところが、検出器を真空中で利用するためには、ファンによる空冷は使えない。このような背景のもと、軟X線領域のRXS実験用のSDDの開発をすることとなった。

まず、プリアンプ部を真空中に入れる必要があったが、上述の真空問題と関連して、超高真空に対応していない部品でも利用することとなった（そうでないと、メーカーに製作してもらえなかった）。SDD素子の冷却については、信号検出可能な範囲でなるべく冷却せず、排熱は回折計上で熱伝導で逃がす方針で、装置を設計することとなった。もし、排熱が逃がしきれない場合には、検出器の水冷が可能となるように回折計は設計した。ちなみに1号機のSDD素子は、排熱し切れず素子の温度が上昇し、さらに冷却しようとペルチェ素子が頑張ったために、数年で故障した（原因は特定できていないので、違うかもしれないが）。現在は、ペルチェ素子の出力を抑える回路を付加し、安定して動くようになってきた。完成したSDDを、図5(c)に示す。硬X線領域のSDDは検出器窓としてBeが利用されているが、可視光が真空チャンバー内に入り込んでくる

ことも考え、写真は遮光用の窓がついているものである。ただし、回折計側で通常の遮光をして、SDDで波高解析して測定していれば可視光の影響はほとんどないことが判明し、現在遮光窓は利用していない（ちなみに、CCDカメラの場合には、真空チャンバーを十二分に遮光し直し、真空ゲージの電源を切って、ようやく可視光の影響が無視できるようになった）。次に、SDDで測定したX線のエネルギースペクトルを図6(a)に示す。 λ と示しているのが入射X線のエネルギーであり、それ以下のエネルギーに色々な元素の蛍光X線が入っていることがわかる。（ $\lambda/4$ の影響で、Cu K吸収端の蛍光が観測されていることもわかる）PDを使った実験では、すべてのエネルギーのX線を検出することとなり、図6(b)に示すように、バックグラウンドが高く、原因はわからないが、特定のエネルギーでピークになるようなノイズも存在する。一方、 λ のエネルギーところにROIを設定して測定した部分収量蛍光スペクトル（図6(b)）は、PDと比較して、S/N良く蛍光スペクトルが測定できていることが一目瞭然である。こうして、現在の我々の回折計の主力のX線検出器が完成した。

5. おわりに

RXSの研究としては、観測に利用するX線エネルギーを硬X線領域から軟X線領域へと広げようとしただけであった。また、効率良く、優れた装置を製作しようと、軟X線領域の実験の専門家と相談しながら、著者らが硬X線領域でやって来た回折実験の良いところを取り入れた装置開発を進めてきたつもりではある。しかしながら、上述のように色々な事を経験することとなり、現在の回折計群として立ち上がるまでに時間がかかってしまった。これらの装置開発・研究に携わってもらった研究者や業者などの多くの方々に、この場を借りて、感謝申し上げたい。一方で、色々悩みながら進んだ研究の中から、軟X線領域でコヒーレントX線の利用が出来る事がわかってきた。次期光源でのコヒーレンス利用に直結する研究[3]が、PFでまさに出来始めており、今後の進展にも期待頂きたい。

参考文献

- [1] <http://research.kek.jp/people/hironori/beamlines/rsxs/>
- [2] 山崎裕一, 中尾裕則, 放射光 **30** (2017) 3.
- [3] 山崎裕一, 中尾裕則, PF News **36** (2018) 12.
- [4] <http://pfwww.kek.jp/stars/>

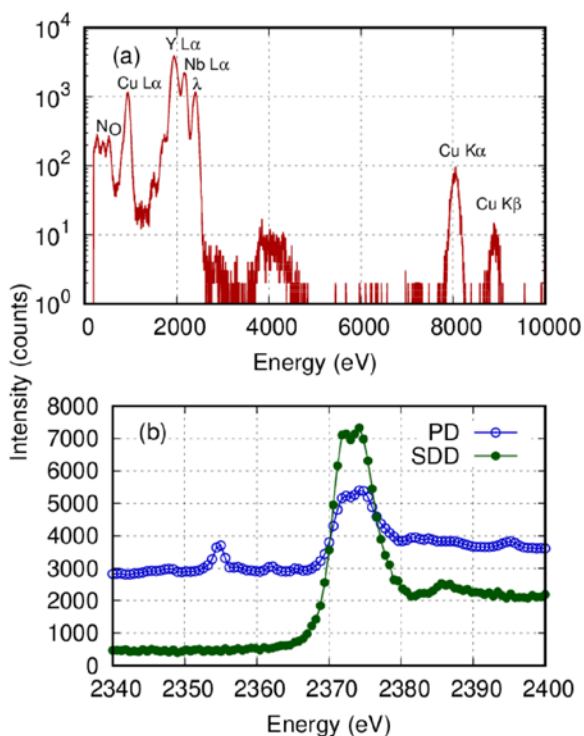


図6 (a) Nb L_3 吸収端での蛍光測定時の、SDDによる入射X線のエネルギースペクトル (BL-11B)。 (b) PDとSDDで測定した蛍光スペクトル。