

## 放射光（播磨）：放射光 X 線の利用技術の開発 —量子科学技術研究開発機構の取り組みから

片山 芳則, 稲見 俊哉, 石井 賢司, 三井 隆也

### 1 はじめに

量子科学技術研究開発機構（QST）は大型放射光施設 SPring-8 に 2 本の専用ビームラインと複数の専用装置を持ち、放射光利用技術の開発を行うとともに、これらの装置を用いた研究を行っている。本稿では、放射光施設での開発の一端を弊機構の取り組みの中からご紹介したい。取り上げるトピックは X 線分光の分野から三つを選んだ。すなわち、X 線磁気円偏光発光の発見とその磁性材料への応用、高いエネルギー分解能で X 線吸収スペクトルを測定する方法、メスバウアー分光法による原子層レベルでの鉄の表面磁性の解明である。

放射光は光速に近い速度まで加速された電子（陽電子）が磁場によって進路を曲げられるときに発生する光である。加速器に加え、電子が周回する蓄積リング、その周りに放射光を利用するビームラインが並ぶ、ある程度の大きさの施設が必要となる。日本は放射光の利用という点からは恵まれた国である。1982 年に放射光発生に成功した茨城県つくば市の高エネルギー加速器研究機構 フォトンファクトリー、1997 年に供用を開始した兵庫県の大塚放射光施設 SPring-8 を始めリング型の放射光施設が全国各地に九つあり、さらに仙台で、電子エネルギーが 3 GeV の放射光施設の建設が 2024 年の供用開始を目指して進んでいる。また、リング型ではないが、SPring-8 キャンパスでは X 線自由電子レーザー SACLA の供用が 2012 年より開始されている。SACLA は SPring-8 の放射光と比べ、桁違いに高いピーク強度、狭いパルス幅、高いコヒーレンスを持った X 線を発生する。

SPring-8 はリング型の光源の中でも、電子のエネルギーが 8 GeV と高く、エネルギーが高い（波長が短い）硬 X 線と呼ばれる領域の X 線が得られる<sup>1)</sup>。さらに、蓄積リングの周長が 1435.95 m、ビームラインが 62 本設置可能な世界的にも最大級の施設であり、2021 年 4 月現在、56 本のビームラインが稼働中である。そのうちの半数以上が、アンジュレーターと呼ばれる挿入光源を利用している。これは、対向する磁石列の間に電子を通し、蛇行させることにより、従来の偏向電磁石より格段に指向性が強く高強度の X 線を発生することができる装置である。90 年代よりこの挿入光源に最適化した蓄積リングが建設されるようになり、第 3 世代放射光

表 1 QST の装置

ビームライン	装置名	主な手法・研究
BL11XU (QST)	放射光メスバウアー分光装置	<sup>57</sup> Fe をはじめとするメスバウアー分光、超高压下測定、薄膜、原子層分解測定
	共鳴非弾性 X 線散乱装置	共鳴非弾性 X 線散乱、高エネルギー分解能蛍光検出 X 線吸収分光、X 線磁気円偏光発光
	表面 X 線回折計	化合物半導体の結晶成長のその場観察
BL14B1 (QST)	高温高压プレス装置	高温高压合成のその場観察、応力・ひずみ測定
BL22XU (JAEA)	ダイヤモンドアンビルセル回折計	超高压下の結晶構造解析、全散乱測定による二体分布関数解析
	大型 X 線回折計	ブラッグコヒーレント回折イメージング、応力・ひずみ測定

施設と呼ばれている。さて、放射光の特徴は、高い強度、高い指向性、エネルギー可変性、パルス性、偏光特性などにある。これらの数多くのビームラインが、それぞれ、X 線の回折・散乱・吸収・イメージングといった様々な手法を使った構造や電子状態の解析の一翼を担い、このような放射光の特徴を活用して、高精度の測定、微小・希薄試料の測定、高速な測定、さらには、その場観察、オペランド測定など特色ある測定手法を提供している。

表 1 に QST の専用装置の一覧を示す。日本原子力研究開発機構（JAEA）から 2016 年に移管されたため、一部の装置は JAEA のビームラインに残っている。放射光利用技術の開発を目的としていることから、一つのビームラインに異なる手法の複数の装置が設置されているのが特色である。本記事では、このうち、放射光メスバウアー分光装置と共鳴非弾性 X 線散乱装置を紹介する。その他の装置は X 線回折・散乱を使った構造研究に使われており、それらの概要については別記事<sup>2)</sup>を参照していただければ幸いである。なお、これらの装置は文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業（2022 年度よりマテリアル先端リサーチインフラ事業に移行）の装置として登録されており、外部の利用者に対する支援が行われている<sup>3)</sup>。

## 2 X線磁気円偏光発光とその磁性材料研究への応用

蛍光 X 線分析は元素分析の手法として広く使われている。また、特性 X 線を利用した X 線源もごく一般的な装置である。X 線や電子線の照射によって、元素ごとに固有のエネルギー（波長）を持つ X 線が発生する、というよく知られた原理の中に長く見過ごされていた現象があった。著者の一人である稲見が 2017 年、磁化している試料から発生する X 線が円偏光を含んでいることを初めて報告したのである<sup>4)5)</sup>。物質の磁気的性質と光、特にその偏光状態との関係を磁気光学効果と呼ぶ。よってこの成果は、硬 X 線領域での新しい磁気光学効果「X 線磁気円偏光発光 (XMCPE)」の発見と位置付けられる。現在、この効果を利用して、磁性材料の磁区構造を観察するための磁気顕微鏡の開発が共鳴非弾性 X 線散乱装置を用いて続けられている。

さて、可視光での磁気光学効果としては、透過にかかわるファラデー効果や反射にかかわるカー効果がすでに 19 世紀に発見されている。後者は光磁気ディスクの読み取りなど応用にも使われてきた。X 線の領域でも、磁気円二色性（左円偏光と右円偏光の X 線で磁性体による吸収量が異なる効果）が 1987 年に発見され、世界中の放射光施設で磁性研究に活用されている。それに対し、今回発見された XMCPE は蛍光 X 線の発見以来、100 年以上、誰も考えていなかった。

XMCPE の発見のきっかけとなったのは、試料内部の磁区を見たい、という磁性材料研究者の強い要望であった。上記のカー効果は反射を使うため表面しか観察できない。X 線磁気円二色性は希土類や 5d 遷移金属では内部観察に使われた例もあるが、鉄などの主要な材料に対しては、硬 X 線の領域では効果が小さく、効果が大きい軟 X 線領域では透過力が弱いので試料内部を観測できない。透過力の強い中性子は、現状では空間分解能に欠ける。磁性体の研究者が必要としている  $\mu\text{m}$  レベルの空間分解能を持ち、数十  $\mu\text{m}$  の内部まで観測できるような手法は 3d 遷移金属に対しこれまでなかったのである。透過力の高い硬 X 線を観測に使うことができればこの問題は解決できるはず、何か方法はないか、と考察を繰り返し到達したのが発光の利用だった。

ところが、発光の偏光解析は実験としては難しい。偏光を解析する装置は入射光として平行光が必要で、発散光である発光とは非常に相性が悪いからである。そこで、最初の実験は、発散光をピンホールを通し、平行光とみなせる部分だけを取り出すことによって行われた。これは立体角として半球の約 4 億分の 1 という非常に効率の悪い測定であったが、第 3 世代放射光の挿入光源が発生する莫大な数の光子を入射することで、実験時間内に有意なデータを測定することができた。図 1 に

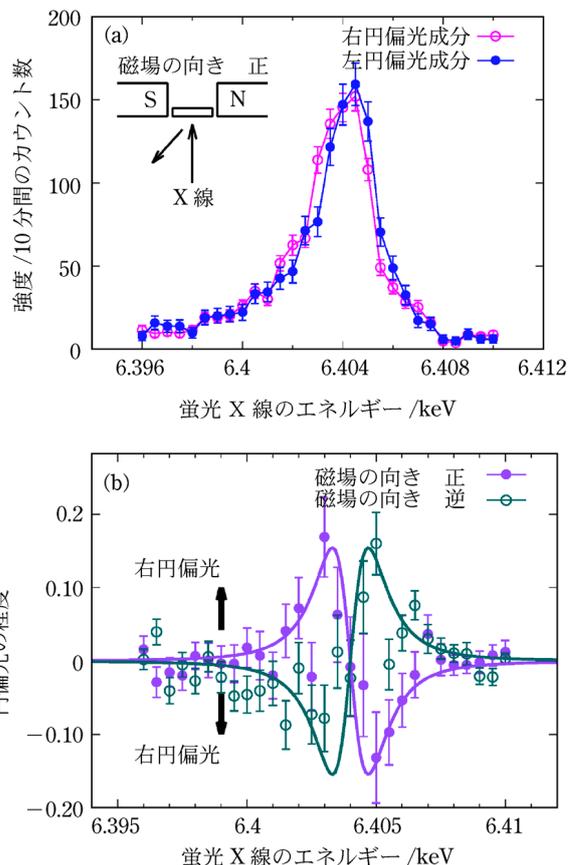


図 1 (a)測定した鉄  $K\alpha_1$  発光のスペクトル。(b)差分スペクトル<sup>4)</sup>。

磁化した鉄の  $K\alpha_1$  線の右円偏光成分と左円偏光成分の強度のエネルギー変化を示す。二つのスペクトルが少しではあるが横にずれている。両者が一致していないということは、 $K\alpha_1$  発光に円偏光が含まれていることを示している。下の図の紫の点は二つの差を二つの和のピーク値で規格化したものである。これはおおよその円偏光度に対応する。磁場方向を反転させたときの値を青色で示す。磁場を反転させると、円偏光度の符号が反転する。これらの結果から、 $K\alpha_1$  線が広い意味での磁気円二色性という性質を持っていることがわかった。円偏光度は 6.405 keV では約 12 % で、幾何学的な補正をすると本来は約 18 % であると結論される。これは、鉄の  $K$  吸収端での磁気円二色性の 0.4 % と比較して大きな値であり、応用への道が拓けたと考えられる。なぜ発光に円偏光成分があるかという点については、稲見による解説記事<sup>5)</sup>を参照して欲しい。放射光科学研究センターの理論グループでは、金属中の伝導電子が発光に及ぼす影響を量子多体計算によって取り入れた理論を構築し、実験で得られたスペクトルを再現することにも成功している<sup>6)</sup>。XMCPE を用いた磁気顕微鏡の開発も非弾性 X 線散乱装置を利用して開始され、まず、発散光を集め平行光にする光学系を用いることで、測定効率を約 8000 倍にすることができた。これを用いた 2 次元マッピング

によって、磁性材料の磁区の観測が可能であることが確かめられている<sup>7)</sup>。また、深さ分解についても測定原理の検討が進行中である。

### 3 高エネルギー分解能蛍光検出 X 線吸収分光測定

X 線吸収スペクトル (XAS) 測定は任意のエネルギーの X 線を利用できる放射光の出現によって短時間で精度よく測定できるようになった。本節では、そのエネルギー分解能を上げる高エネルギー分解能蛍光検出 X 線吸収スペクトル (HERFD-XAS) 測定を紹介する。

ある元素の X 線吸収スペクトルを、エネルギーを上げながら測定していくと、内殻電子の束縛エネルギーを超えたところで吸収が急激に増大する。これを吸収端と呼ぶ。この吸収端のエネルギーを超えた領域のスペクトルには X 線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure, XAFS) と呼ばれる吸収の増減が観測される。そのうち、吸収端より数十 eV 以内程度のごく近傍の XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) からは主として電子状態、数十 eV 以上 1000 eV 程度までのより広い範囲の振動構造 EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) からは局所構造の情報が得られる。元素選択的な情報が得られること、結晶だけでなく、非晶質、溶液など幅広い状態の試料に適用できることなどから、XAFS は化学、物質・材料科学、地球科学、生命科学など広い分野で盛んに利用されている。

上にのべたように、吸収端近傍の XANES からは価数など電子状態に関する情報が得られるが、内殻正孔の寿命幅でスペクトルが広がるという原理的な問題がある。これは特に原子番号の大きな元素で顕著で、希土類や 5d 遷移金属の L 吸収端では寿命幅は 4.0~6.0 eV 程度となる。つまり、スペクトルの特徴をはっきり見ようとして、いくらエネルギー幅の狭い X 線を入射しても、エネルギー分解能を上げた測定ができない。

これを回避する方法として、蛍光を寿命幅より狭いエネルギー幅で観測し、その強度を入射 X 線のエネルギーを変えながら測定する方法が 1991 年に Hämalainen らによって提案された<sup>8)</sup>。彼らは実際にこの方法でジスプロシウムの  $L_3$  吸収端の測定を行い、スペクトルの分解能が向上し、微細な構造がはっきりと観測されることを報告した。これは、L 殻の内殻正孔の寿命がスペクトル幅に影響しなくなり、影響するのはより寿命幅の小さい M 殻の効果だけとなるためである。これが HERFD-XAS と呼ばれている。

この方法は大きな利点があるものの、蛍光を高いエネルギー分解能で測定するためには受光側にアナライザー結晶を必要とし、試料から発散する光の一部しか利用できないことから、測定時間が非常に長くなる。そのため、なかなか普及が進んでいなかった。一方、QST の

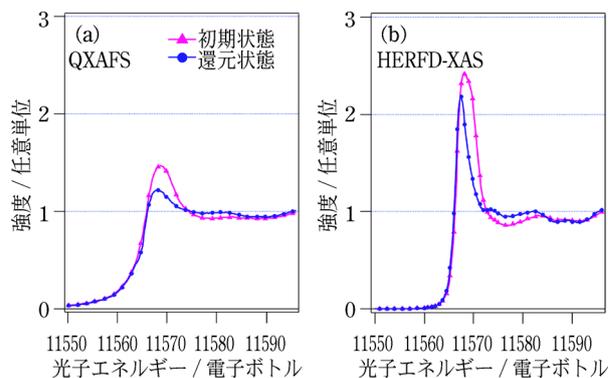


図2 白金ナノ粒子触媒の Pt  $L_3$  吸収端の X 線吸収スペクトル<sup>11)</sup>。(a)QXAFS, (b)HERFD-XAS。

共鳴非弾性 X 線散乱装置は、非弾性という名前の通り、入射 X 線と異なるエネルギーを持った散乱 X 線のスペクトルを測定することを目的とした装置である<sup>9)</sup>。この装置には発散する発光を効率よく観測するため凹面鏡の形をした湾曲型アナライザー結晶が採用され、さらにそれが三つ同時に利用できる設計となっている。この装置はもともと高温超伝導体など強相関電子系における電子励起の観測のために作られたものであるが<sup>9)10)</sup>、発光を高効率かつ高エネルギー分解能で測定することが可能であり、HERFD-XAS 測定に使われることになった。

ここでは、研究例として、ナノテクノロジープラットフォーム事業で支援した課題について紹介する<sup>11)</sup>。これは、東京大学の尾嶋名誉教授と原田教授、トヨタ自動車、豊田中央研究所の研究グループが実施したもので、QST は日本原子力研究開発機構とともに支援を行った。試料は燃料電池正極に用いられる平均粒径 1~3 ナノメートルの白金ナノ粒子触媒である。図 2 に、通常のクイック XAFS スペクトル (QXAFS) と HERFD-XAS 測定のスぺクトルの例を示す。赤は試料表面が酸化された初期状態、青は還元状態である。HERFD-XAS ではスペクトルの広がりが抑制され、ピークの形状が鋭くなっていることがわかる。これにより試料の酸化状態を詳細に解析することが可能になった。本研究では 1 気圧の実環境下で酸素や水と反応させながら酸化状態を解析することで、白金ナノ粒子では、酸素が水と共存することにより、白金の酸化が促進されることを実験的に初めて明らかにすることができた。活性化過電圧の原因や白金コバルト粒子にしたときの効果などの議論も行われている。

近年、この手法の利点が認識されるようになり、SPring-8 の共用ビームライン BL39XU に X 線発光分光の専用装置が設置されるに至った。今後の普及が期待される。

#### 4 放射光メスbauer分光法と鉄表面磁性の 解明

QSTの専用ビームラインの放射光メスbauer分光装置では、超単色のX線を発生する技術が実用化されている。2020年には、この技術を用いて、鉄の表面付近の磁性を原子層単位で観測し、1980年代に予言されていた表面特有の磁気フリーデル振動を始めて実証することに成功した。

単色性が高い、ということは、X線のエネルギー幅が狭いことを意味する。実際、この装置で得られるX線は、エネルギーが14.4 keV、エネルギーの幅が15.4 neVと $\Delta E/E$ は1兆分の1に近い。通常のビームラインの分光器のX線のエネルギー幅はeV程度、前節で紹介した共鳴非弾性X線散乱装置で百から数十meV程度、超高分解能と呼ばれるビームラインでもmeV程度であることを考えると、文字通り桁違いの単色性を持つX線である。

この超単色X線は、実は原子核から発生している。放射線の $\alpha$ 線（ヘリウム原子核）、 $\beta$ 線（電子）、 $\gamma$ 線（電磁波）という分類からすると、 $\gamma$ 線と言ってよい。原子核は固有の励起準位を持ち、励起エネルギーを持った $\gamma$ 線を吸収すると基底状態から励起され、励起状態から基底状態に戻るときにはその励起エネルギーを持った $\gamma$ 線が放出される。この励起に放射光X線が用いられているのである。本装置では、鉄を含む良質な単結晶を用いた核ブラッグ分光器を開発し、結晶中の電子散乱によるX線の回折は禁制、核共鳴散乱による回折のみが起こる反射面を用いて、指向性の高い $\gamma$ 線を生成することに成功した<sup>12)</sup>。

この装置の名称であるメスbauer効果は、同種原子核による $\gamma$ 線の無反跳共鳴吸収現象である。固体中では、原子核の励起準位は原子核と電子の相互作用によって、シフトしたり分裂したりする。よって、吸収スペクトルの測定から、電子、磁気状態や化学結合に関する知見が得られる。一般のメスbauer分光測定では、励起には放射性同位体（RI）から放出される $\gamma$ 線を用い、そのエネルギーを変えるためにドップラー効果が使われる。しかし、RIは四方八方に $\gamma$ 線を放出するため、 $\gamma$ 線には指向性が全くない。そのため、従来のメスbauer分光は、試料位置で十分な強度が必要な顕微測定や薄膜試料の全反射を利用した測定は困難であった。

放射光メスbauer装置の指向性が高い放射光 $\gamma$ 線はこの限界を打破するものである。最近、この技術を用いて、磁石の代表とも言える鉄についてこれまで謎だった表面付近の磁性を詳しく調べた結果、表面から深くなるにつれて磁力が一原子層毎に増減している複雑な現象を世界で初めて明らかにし、この現象が約40年前に理論的に提案されていた「磁気フリーデル振動」であること

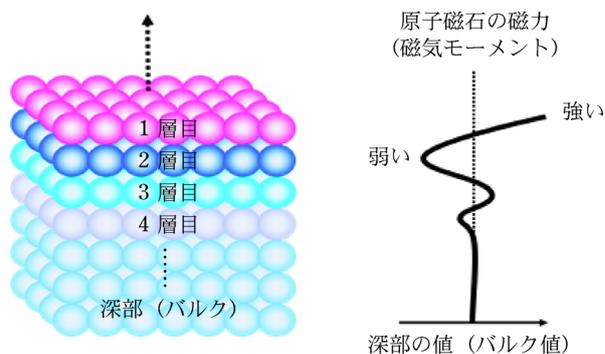


図3 鉄表面の原子層ごとの原子磁石の磁力の振動を表した模式図

を突き止めた<sup>13)</sup>。

この測定では、鉄の同位体のうち核共鳴吸収を起こす同位体が<sup>57</sup>Feだけであること、大部分を占める<sup>56</sup>Feは核共鳴吸収を起こさないことを利用した巧妙な方法が用いられた。鉄の薄膜の作成には、分子線エピタキシー（MBE）装置によって原子層を一層ずつ積み上げていく方法が用いられたが、原子1層の磁性の情報を知るために、調べたい原子層だけに<sup>57</sup>Feを埋め込み、他は<sup>56</sup>Feを積層したのである。このようにして、最表面だけ、2層目だけ、といったある原子層だけに<sup>57</sup>Feを埋め込んだ試料を作成し、それぞれについて、全反射法を用いた表面敏感なメスbauer分光測定を行った。これにより各層に対応するスペクトルを見だし、それぞれを分析することで、原子核が感じる内部磁場が原子層ごとに振動していることが明らかになった。鉄表面付近の層別内部磁場の変化を相対論の効果までを考慮した最新の理論計算<sup>14)</sup>を用いてシミュレーションして、実験結果と比較を行った結果、これが40年前に予言されていた磁気フリーデル振動に対応するものであることが解明された。原子磁石の磁力は第1層目では内部より強く、第2層目では弱くなり、振動しながら深部の値に近づくのである（図3）。この研究では、精密な薄膜作成技術、表面酸化を抑えるため超高真空を保ったまま測定を行う技術なども重要であったが、これらは専用装置の製作を含めQSTの高崎量子応用研究所の研究者との共同研究によって達成された。

放射光メスbauer分光法の他の手法や他の元素の測定、様々な応用に関しては、三井による解説記事<sup>15)</sup>に詳しい。これからも新しい応用が期待されている。

#### 5 まとめ

放射光の利用が始まってから長い年月がたつが、今でも新しい測定技術の開発が続けられている。その原動力は、やはり研究者のこれが見たい、というニーズである。施設の高輝度化が世界の流れとなっている中、次の技術の開発に今後も取り組んでいきたいと考えている。

## 文 献

- 1) SPring-8 とは？, 国立研究開発法人理化学研究所・公益財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI), [http://www.spring8.or.jp/ja/about\\_us/whats\\_sp8/whats\\_sr/sp8\\_features/](http://www.spring8.or.jp/ja/about_us/whats_sp8/whats_sr/sp8_features/) (2021年8月10日, 最終確認).
- 2) 片山芳則, 高橋正光, 佐々木拓生, 綿貫 徹, 町田晃彦, 齋藤寛之: まてりあ, **58**, 770 (2019).
- 3) JAEA & QST 微細構造解析プラットフォーム, 量子科学技術研究開発機構, <https://www.kansai.qst.go.jp/nano/>, (2021年8月10日, 最終確認).
- 4) T. Inami: *Phys. Rev. Lett.*, **119**, 137203 (2017).
- 5) 稲見俊哉: *Isotope News*, **757**, 35 (2018).
- 6) A. Koide, T. Nomura, T. Inami: *Phys. Rev. B*, **102**, 224425 (2020).
- 7) K. Sugawara, T. Inami, T. Nakada, Y. Sakaguchi, S. Takahashi: *J. Appl. Phys.*, accepted.
- 8) K. Hamalainen, D. P. Siddons, J. B. Hastings, L. E. Berman: *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 2850 (1991).
- 9) K. Ishii, T. Tohyama, J. Mizuki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 021015 (2013).
- 10) 石井賢司: 固体物理, **51**, 79 (2016).
- 11) Y.-T. Cui, Y. Harada, H. Niwa, T. Hatanaka, N. Nakamura, M. Ando, T. Yoshida, K. Ishii, D. Matsuura, H. Oji, H. Ofuchi, M. Oshima: *Sci. Rep.*, **7**, 1482 (2017).
- 12) T. Mitsui, M. Seto, S. Kikuta, N. Hirao, Y. Ohishi, H. Takei, Y. Kobayashi, S. Kitao, S. Higashitaniguchi, R. Masuda: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 821 (2007).
- 13) T. Mitsui, S. Sakai, S. Li, T. Ueno, T. Watanuki, Y. Kobayashi, R. Masuda, M. Seto, H. Akai: *Phys. Rev. Lett.*, **125**, 236806 (2020).
- 14) H. Akai, M. Akai, S. Blugel, B. Drittler, H. Ebert, K. Terakura, R. Zeller, P. H. Dederichs: *Prog. Theor. Phys., Suppl.*, **101**, 11 (1990).
- 15) 三井隆也, 瀬戸 誠: 放射光, **25**, 166 (2012).



片山芳則 (Yoshinori KATAYAMA)

量子科学技術研究開発機構関西光科学研究  
所 (〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都  
1-1-1)。京都大学大学院理学研究科博士  
課程単位取得退学。博士 (理学)。《現在  
の研究テーマ》液体・非晶質の圧力誘起構  
造変化。

E-mail: Katayama.yoshinori@qst.go.jp



稲見俊哉 (Toshiya INAMI)

量子科学技術研究開発機構関西光科学研究  
所放射光科学研究センター (〒679-5148  
兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1)。東京大  
学大学院理学系研究科博士課程修了。博士  
(理学)。《現在の研究テーマ》X線磁気  
円偏光発光, 磁性材料。

E-mail: inami.toshiya@qst.go.jp



石井賢司 (Kenji ISHII)

量子科学技術研究開発機構関西光科学研究  
所放射光科学研究センター (〒679-5148  
兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1)。東京大  
学大学院理学系研究科博士課程修了。博士  
(理学)。《現在の研究テーマ》共鳴非弾性  
X線散乱, 発光分光, 高温超伝導体, 強  
相関電子系。《主な著書》“Resonant In-  
elastic X-Ray Scattering in Strongly Cor-  
related Copper Oxides”, K. Ishii in  
*Resonant X-Ray Scattering in Correlated  
Systems*, edited by Y. Murakami and S.  
Ishihara (Springer-Verlag, Berlin Heidel-  
berg, 2017) Chap. 6.

E-mail: ishii.kenji@qst.go.jp



三井隆也 (Takaya MITSUI)

量子科学技術研究開発機構関西光科学研究  
所放射光科学研究センター (〒679-5148  
兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1)。東京大  
学大学院工学系研究科博士課程修了。博士  
(工学)。《現在の研究テーマ》放射光メス  
パウアー分光, 磁性。

E-mail: mitsui.takaya@qst.go.jp