走査型透過 X 線顕微鏡による X 線顕微分光研究

小 野 寛 太^{*1}

X-ray Nanospectroscopic Research with Scanning Transmission X-ray Microscopy

Kanta ONO^{*1}

^{*1}High Energy Accelerator Research Organization (KEK), 1-1 Oho, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0801, Japan

(Received September 29, 2016, Accepted October 15, 2016)

Scanning transmission x-ray microscopy (STXM) is a unique measurement technique to perform nanoscale x-ray spectroscopy. In this review, we briefly introduce soft x-ray spectroscopy and microscopy technique, and also describe recent results on magnetic imaging and nanoscale x-ray circular dichroism spectroscopy on magnetic materials using STXM.

1. はじめに

軟 X 線は一般的には波長が約 0.1 nm～数 10 nm の電磁波のことを指しており、物質中の電子との相互作用が強いため、物質に対する透過力は弱い、物質の化学状態・電子状態の観測に適している¹⁾。物質中の化学状態や電子状態を知ることが物性発現機構や化学反応機構の解明など基礎研究にとって重要であるだけでなく、高精度の分析技術として新しい機能を持った材料やデバイスの開発などにも必要不可欠な技術となっている。近年では特に局所的な化学状態・電子状態をナノスケールで観察することへのニーズが高まっており X 線顕微鏡を利用した顕微分光研究が盛んに行われている。

本稿では軟 X 線を用いて物質中の化学状態・電子状態を局所的に観測する方法を紹介する。特に軟 X 線領域の顕微分光手法として優れた走査型透過 X 線顕微鏡 (Scanning transmission x-ray microscopy: STXM) を取り上げ、原理から実験装置、応用例について簡単に述べる。走査型透過 X 線顕微鏡により物質中の電子状態・化学状態・磁気状態を 10 ナノメートル程度の高い空間分解能で可視化することが可能になっており、物質科学のみならず環境科学や生命科学などの広い分野で用いられている。

2. 軟 X 線領域での X 線吸収分光と X 線磁気円二色性

軟 X 線と物質との相互作用は主に光電子放出とそれに伴う X 線吸収、また弾性散乱である。高いエネルギーの X 線と異なり非弾性散乱やコンプトン散乱などの影響は小さい。軟 X 線領域では弾性散乱は X 線吸収に比べ、引き起こされる確率が低いため、主として用いられる手法は光電子分光および X 線吸収分光実験である。また、軟 X 線領域では可視光と比べて界面での屈折が大きくないため、粒界などでの屈折を考慮する必要はなく、軟 X 線を用いたイメージングでは界面や粒界を持つ試料についても明瞭なコントラストを得ることができる。

軟 X 線と物質との相互作用を定量的に表すには X 線吸収

係数を用いると分かりやすい。均一な物質中を透過する X 線による吸収および位相シフトは、波長 (光のエネルギー) に依存した複素屈折率 n で表される。

$$n = 1 - \delta - i\beta$$

ここで δ , β はそれぞれ物質の吸収と位相シフトを示しており、 i は虚数単位である。

吸収の強さは通常 Lambert-Beer の法則

$$I = I_0 e^{-\mu t}$$

によって表される吸収係数 (吸光度) μ を用いて、波長 λ において

$$\mu = \frac{4\pi\beta}{\lambda}$$

となる。

また、 μ は X 線吸収断面積 σ と原子数密度 (単位体積あたりの原子数) ρ_a の積として表すことが出来る。

X 線吸収分光は X 線のエネルギー変化に対して X 線吸収係数の変化を計測する手法である。X 線吸収分光のデータから構造や化学状態・電子状態に関する様々な情報が得られる。磁気モーメントに関する情報を得るためには、偏光 X 線を用いた X 線磁気円二色性や X 線磁気線二色性という現象を利用する。X 線磁気円二色性 (XMCD), X 線磁気線二色性を用いることにより、磁性体の磁気モーメントに関する定量的な情報について元素を分けて求めることが可能である。

ここで、X 線吸収分光の原理と円偏光 X 線を用いた XMCD の原理について 3d 遷移金属を例として説明する。

まず、偏光を用いない場合 (無偏光) について考えてみる。3d 遷移金属の 2p→3d X 線吸収スペクトルでは Fe, Co, Ni, Cu の順にスペクトルのピーク強度が一定の割合で減少することが知られている。この現象は、強度総和則と呼ばれる重要な法則を示しており、Fig. 1(a) に示すように 3d 遷移金属の場合 L_3 と L_2 吸収強度の和は、フェルミ準位より上の d 状態の数、すなわち d バンドのホール数に比例している。

強磁性体では磁気モーメントはマジョリティスピンとマイノリティスピンそれぞれのホールの数の差と定義できるため、スピンに依存する X 線吸収過程が存在すれば、X 線吸

^{*1} 高エネルギー加速器研究機構 (〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1)

Fig. 1 Schematic diagram of optical sum rules for (a) number of holes, (b) spin magnetic moment, and (c) orbital magnetic moment.

収強度から磁気モーメントを実験的に求めることが出来ると考えられる。

スピンの依存する X 線吸収過程の観測のため円偏光 X 線を用いた手法を XMCD と呼ぶ。

XMCD の大きさが最大となるのは、試料の磁化 $\mathbf{M}$ の方向と X 線の進行方向が平行あるいは反平行になる場合であり、XMCD 強度とは正と負のヘリシティを持つ円偏光 X 線に対する $2p \rightarrow 3d$ 吸収強度の差のことである。

光のヘリシティについて述べておく。X 線（光子）は軌道角運動量（光のスピンと言ってもよい）を持っており、軌道角運動量の向きが X 線の進行方向（波数 $\mathbf{k}$ ）と平行の場合を正のヘリシティ、反平行の場合を負のヘリシティと呼ぶ。右回り、左回り円偏光という用語には定義が文献によって異なることもあるため、ここでは円偏光は正負のヘリシティで表すことにする。

実際に観測される XMCD の大きさは試料の磁化 $\mathbf{M}$ と入射 X 線の進行方向 $\mathbf{k}$ との相対的な角度により、 $\mathbf{M} \cdot \mathbf{k}$ に比例したものである。また、X 線の円偏光度が 100% では無い場合、XMCD の大きさは円偏光度に比例して小さくなるため補正する必要がある。

これらのことから、磁気モーメントの大きさを m 、円偏光度を P 、磁気モーメントと入射 X 線の進行方向の相対角を θ とすると、XMCD 強度 I_{XMCD} は、

$$I_{\text{XMCD}} = P \langle m \rangle \cos \theta$$

と表すことが出来る。

XMCD の測定結果からスピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントを分離して求める方法について述べる。

XMCD 測定からスピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントを分離して求めるには、電荷、スピン、軌道モーメントに関する 3 つの総和則を用いる。

Fig. 1 に電荷、スピン、軌道モーメントに関する総和則の

模式図を示す。

電荷総和則はすでに述べたように、X 線吸収の平均強度が価電子帯のホール数 N_h に比例するというものである。

電荷総和則は、3d 遷移金属以外の元素に対しても一般化することが出来、X 線励起により内殻から遷移した先の状態の軌道角運動量を L とすると（例えば、 $2p \rightarrow 3d$ 吸収の場合は d 軌道なので $L=3$ 、 $3d \rightarrow 4f$ 吸収の場合は f 軌道なので $L=4$ ）、X 線吸収強度 $\langle I \rangle$ は、価電子帯のホール数 N_h に比例し、以下のように表すことが出来る。

$$\langle I \rangle = C N_h$$

ここで、

$$C = \frac{(AR)^2 L}{3(2L+1)}$$

$$A = 4\pi^2 \alpha h \nu$$

α は微細構造定数、 R は遷移の動径方向の行列要素である。

スピン磁気モーメント m_s を求めるには、スピン総和則と呼ばれる以下の法則を用いる。Fig. 1(b) に示すように A, B をそれぞれ、 L_3, L_2 吸収端での XMCD 積分強度（ L_3, L_2 吸収ピークを積分し、正と負のヘリシティに対する差をとったもの）とすると、以下の式が成り立つ。

$$m_s = \frac{\mu_B \langle -A + 2B \rangle}{C}$$

ここで、 m_s は原子あたりのスピン磁気モーメント、 C は上述した比例定数である。

同様に、軌道磁気モーメント m_o を求めるためには軌道モーメント総和則を用いる (Fig. 1(c))。

$$m_o = -\frac{2\mu_B \langle -A + B \rangle}{3C}$$

ここで、 m_o は原子あたりの軌道磁気モーメントである。

上述した総和則を用いることにより、 L_3, L_2 吸収端での XMCD 積分強度からスピン磁気モーメントおよび軌道磁気モーメントを分離して、定量的に求めることが出来る。

スピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントを独立に計測することは他の実験手法では難しいため、軌道磁気モーメントが重要な役割を果たす磁気異方性の研究などに威力を発揮する。

3. 軟 X 線の集光

軟 X 線を用いた顕微分光では軟 X 線を集光する必要がある。可視光の集光とは異なる軟 X 線の集光光学について簡単に説明する。可視光領域の光学顕微鏡と異なり、軟 X 線領域では以下に述べるように、凸レンズのような屈折レンズを用いることはできない。そのため、軟 X 線の集光および結像には特殊な光学系が必要となる。

光を用いて顕微鏡観察する場合、光は波の性質を持ち解像の限界が回折効果の限界により決まる。これを回折限界と呼び、回折効果が小さくなる短い波長や大きな回折角を持つ

(開口数の大きい) 光学系を用いれば高い空間分解能が期待される。軟 X 線の波長は 0.5~10 nm 程度であり、回折限界として数 nm 程度の空間分解能が期待され、現状でも 5~10 nm 程度の空間分解能は達成されている。軟 X 線顕微分光では、高い空間分解能が得られることと合わせて、軟 X 線領域の光が物質中の電子との相互作用が大きいため、物質の電子状態、それぞれの元素の吸収端を利用した化学状態、磁気円二色性を用いた磁気状態の観察などに適している。

これらの特徴を利用して有機化合物をはじめとして軽元素が含まれる物質や磁性材料などで軟 X 線を用いた顕微分光研究が盛んに行われている。

可視光の集光技術を波長の短い軟 X 線に適用することは難しい。軟 X 線を含む X 線領域で効率のよいミラーや屈折レンズなどの光学素子を設計し作製することが極めて困難であるのが原因である。軟 X 線領域では軟 X 線は通常物質中を数 10 μm から数 100 nm 程度しか進むことができない。このため、光学顕微鏡などで一般的に用いられている透過型レンズを軟 X 線は透過することができず集光光学素子として用いることが出来ない。

ミラーによる光学系は、軟 X 線領域での反射率が一般的に低いため、それが高くなる斜入射条件で用いなければならない。このため、ミラーでは十分な開口数を得ることができず、回折限界集光は困難である。

ゾーンプレートは **Fig. 2** に示すような環状の形状の回折格子であり、その刻線密度は中心から外側に行くに従って大きくなっており、外側と内側に照射された光が焦点距離で一点に集光するようになっている²⁾。通常のゾーンプレートでは金属でできた同じ幅の輪帯が薄いメンブレン上に作製されている。ゾーンプレートは図に示すように、N 個の輪帯と透明な部分で構成されており、n 番目の透明部分から集光点までの距離を d_n としたときに、n+1 番目の透明部分から集光点までの距離が $d_n + m\lambda$ となるようになっている。ここで、m は回折の次数、 λ は波長である。このため、異なる輪帯からの光が互いに干渉し、 f_m に m 次の焦点を結ぶ。この条件を満たすためのゾーンプレートの n 番目の輪帯の半径 r_n は以下のように表すことができる。

$$r_n = \sqrt{mn\lambda f_m + \frac{(mn\lambda)^2}{4}}$$

通常、焦点距離は波長と比べて十分に長くなる。

$$f_m \gg \frac{mn\lambda}{4}$$

Fig. 2 Schematic diagram of a Fresnel zone plate.

ため、第 2 項の球面収差の項は無視することができる。

このため、焦点距離 f_m は次のように表すことができる。

$$f_m = \frac{r_n^2}{mn\lambda} = \frac{r_N^2}{mN\lambda}$$

このように、焦点距離は波長に依存していることが分かる。このため、ゾーンプレートを用いる場合には波長に応じてゾーンプレートと試料との位置を調整しなければならない。

ここで、上式について N の式と N-1 の式の差をとることにより、次式を得る。

$$\Delta r_N = \frac{\lambda f}{2r_N} = \frac{r_N}{2N}$$

ここで

$$\Delta r_N = r_N - r_{N-1}$$

である。

ゾーンプレートにより得られる回折限界の集光サイズ (空間分解能) を考えてみる。レーリーの定義で空間分解能 δ は、

$$\delta = \frac{0.61\lambda}{NA}$$

と表される。

ゾーンプレートの開口数 NA は

$$NA = \frac{r_N}{f} = \frac{m\lambda}{2\Delta r_N}$$

であるから、

$$\delta = 1.22\Delta r_N/m$$

となり、空間分解能が最外の輪帯の幅で決まっていることが分かる。

ゾーンプレートの集光サイズは上記で決まる回折限界と幾何光学的集光サイズにより決まる。回折限界の集光のためには、ゾーンプレート全体が空間的にコヒーレントに照明される必要がある。ここでコヒーレントとは同一光源から発した 2 つの光が光の進行方向に垂直な面内で干渉可能であることをいう。すなわちゾーンプレート上の任意の 2 点を取ったときに、仮想光源点からの光が干渉可能であることを意味している。ゾーンプレート全体が空間的にコヒーレントに照明されない場合には、空間的にコヒーレントに照明されている領域に対応する回折限界で集光サイズが制限される。これは幾何光学的集光サイズが回折限界より大きくなっていることを意味している。軟 X 線領域では、高輝度放射光源を使うことでゾーンプレートを空間的にコヒーレントに照明することが可能であるため、回折限界集光サイズを得ることが出来る。第 3 世代放射光では偏光電磁石ビームラインでも十分なコヒーレンスを得られるが、第 2 世代放射光では十分なコヒーレンスを得るために、アンジュレータビームラインを利用することが一般的である。

集光にゾーンプレートを用いる場合には、不要な次数の回

折光を取り除くため、OSA (order sorting aperture) と呼ばれるピンホールをゾーンプレートの下流側に設置する必要がある。

ゾーンプレートでは空間分解能を高くする（開口を大きくする）には最外の輪帯の幅をなるべく小さくする必要がある。このため、ゾーンプレート光学系を用いた軟 X 線顕微鏡では、高い空間分解能を得るために重要なことは、最外輪帯幅の小さいゾーンプレートを作製することである。しかしながら、光学顕微鏡並みの開口数を得るためには輪帯幅を波長程度まで小さくする必要があり、現状のナノ加工技術では 10 nm 程度の輪帯幅が限界である。

最先端のナノ加工技術を駆使して、2 つのゾーンプレートを重ねることにより輪帯幅を半分にして高い空間分解能を目指す試みや、原子層積層を行うことにより 10 nm 以下の空間分解能が達成され始めている。

4. 軟 X 線顕微分光

軟 X 線のエネルギーを変化させてイメージングを行うと、局所領域での X 線吸収スペクトル測定が可能になる。ここでは走査型透過 X 線顕微鏡 (STXM) を用いた軟 X 線顕微分光について紹介する⁴⁾。

STXM は、X 線を集光し試料上に照射し、試料を走査することでイメージングおよび顕微分光を行う手法である。STXM の模式図を Fig. 3 に示す。STXM では、ゾーンプレートにより X 線を集光し、試料を走査しながら、試料を透過した X 線強度を X 線検出器により測定する。このようにして、試料の実空間像を得ることができる。STXM は走査型の手法であるため、リアルタイムでのイメージングには向かないものの、X 線を試料の所望の位置に自由に照射できるため、局所領域の X 線吸収スペクトルの測定など顕微分光測定を行う場合には有利である。

STXM では試料上での X 線照射量が透過 X 線顕微鏡より 1 桁程度弱いため、X 線による放射線損傷を受けやすい試料に対しては STXM の方が適している。これは有機物や生体物質など放射線によるダメージが顕著な物質を分析する上では重要である。金属材料や無機材料では現実的には X 線照射による試料ダメージはほとんどないためあまり考慮する必要はない。STXM では通常のイメージングの他に、2 次元検出器を利用して、試料の微小スポットからの回折像を取得

することにより、X 線が試料を透過したときの位相変化に起因する位相コントラストのイメージを得ることも可能である。位相変化が大きくなる波長は X 線吸収が最大となる波長とは異っており、試料への放射線損傷が少ないことも利点である。また、最近では STXM とコヒーレント X 線回折とを組み合わせたタイコグラフィという手法の研究が盛んに行われている。タイコグラフィでは、試料上の X 線スポットを走査しながら各点でのコヒーレント X 線回折像を取得する。通常のコヒーレント X 線回折では、位相問題のため画像の再構成が一般的には困難であるが、タイコグラフィでは、試料を走査するときに各測定点の間に重なりを持たせており、これらの情報を反復的に解析することにより実空間像が得られる。この手法では、2 次元検出器を用いて回折像を得ていることから、十分な開口数（散乱ベクトルの大きさ）が得られる。ただ、高い散乱ベクトル領域では計数率が小さいため、検出器のノイズと計数率により空間分解能が決まっている。X 線領域での小さい開口数の問題が緩和されており、近い将来は軟 X 線顕微分光研究の標準的なツールになることが期待される。

5. 走査型軟 X 線透過顕微鏡 (STXM)

走査型の顕微鏡である走査型軟 X 線透過顕微鏡 (STXM) では、Fig. 3 に示すようにゾーンプレートを用いて X 線を試料上に微小スポットとして集光し、試料スキャンを行うことによってイメージを得る。すなわち、空間分解能は X 線のスポットサイズによって決まる。STXM では、高い空間分解能を達成するためには、空間的にコヒーレントに照明することが必要であり、このため輝度の高い光源としてアンジュレータからの放射光を用いることが多い。最近では、放射光リングの高輝度化が進み、新しい放射光施設では偏光電磁石からの放射光を用いても高い性能が得られている。ここでは、われわれの開発した STXM を例に実験装置を説明する。

磁性材料観察が可能な STXM 装置はこれまで国内には存在しなかったため、磁性材料の STXM 観察は海外で行う必要があった。高精度の磁性材料観察を国内で行うことは磁性材料の研究開発にとって喫緊の課題であると考え、われわれは従来の装置に比べ極めてコンパクトで安定性の高い STXM 装置開発を行った³⁾。われわれが開発した STXM 装置では高精度エンコーダを搭載したピエゾ駆動ステージを採用し、さらに装置を全てデジタル制御することにより、全体を極めてコンパクトにすることが出来た。その結果、既存の軟 X 線放射光ビームラインに設置が可能な可搬性など従来の装置に比べて極めてコンパクトであることを実現したのみならず、FZP の回折限界で決まる高い空間分解能や床振動に対する安定性、レーザ干渉計を用いた試料位置制御による長時間測定についての安定性など世界最高水準の X 線顕微鏡性能を両立することに成功した。この装置は現在高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーのビームライン BL-13A に設置され、250–1600 eV の軟 X 線を用いた STXM 実験に用いられている。

Fig. 4 に示すようにフォトンファクトリーの BL-13 アンジュレータからの放射光を分光器により単色化し、STXM

Fig. 3 Schematic diagram of STXM.

Fig. 4 Schematic diagram of the STXM system installed at BL-13 of the Photon Factory.

に用いている。ビームラインの集光点にアパーチャスリットを設置し、ビームサイズを数 $10\ \mu\text{m}$ に制限している。このようにすることで、既存のビームラインに取り付け可能なSTXM装置を実現している。このスリット位置を仮想光源点とすることにより、ゾーンプレート焦点位置で数 $10\ \text{nm}$ のスポットサイズを達成している。回折されないX線を取り除くためには、ゾーンプレートの半分程度の大きさのビームストップを用いる。また、希望する次数の回折光（通常は一次）のみを取り出すために、ゾーンプレート下流にはOSA（order sorting aperture）と呼ばれるピンホールが設置されている。図中のシャッターは測定時以外に試料に軟X線が照射されるのを避けるため用いる。Fig. 5に示すようにSTXM装置は非常にコンパクトでフットプリントがA4サイズ程度の真空槽に設置されている。実験はヘリウム置換雰囲気で行われることが多いが、真空での実験や、真空窓を用いることによって試料を大気圧に保持したままでの測定も可能である。

試料の位置決めは、粗動のX-Y-Z軸ピエゾステージを用いており、光学エンコーダにより $50\ \text{nm}$ 程度の精度で大きな範囲（数 cm ）の粗動を行うことが出来る。また、X-Z軸のピエゾスキャナを用いて nm 以下の精度で数 μm の範囲について試料走査を行う。ピエゾ素子は印加電圧に対し、非線形性およびヒステリシス性を持つため、スキャン精度を確保するためには位置のフィードバックを行わなければならない。フィードバックのために用いられる位置センサとしては、一般的には静電容量センサやレーザ干渉計が用いられている。われわれはレーザ干渉計を用いたサブ nm の位置精度での位置読み取りとフィードフォワードおよびフィードバックによるピエゾ制御を組み合わせた超精密位置決めを行っている。通常のPCを用いた制御ではSTXM実験に必要なリアルタイム性を確保できないため、われわれは制御システムをプログラム可能な集積回路であるFPGA（field-programmable gate array）上に実装し、実験に用いている。このため、従来のSTXM装置に比べ、X線のエネルギーを変えたときの試料位置の精度などが飛躍的に向上しており、軟X線顕微分光研究を行う上で極めて有用なシステムとなっている。試料スキャンステージの下流側には大口径の高効率X線検出器を置き、透過したX線強度の測定を行う。よく用いられる検出器としては、気体を用いた比例計数管、蛍光スクリーンと光電子増倍管、シリコン検出器などであり、高いX線検出感度と高い計数率の両方が求められる。われわれの

Fig. 5 Picture of the STXM system installed at BL-13 of the Photon Factory.

STXM装置では、独自に開発したシンチレータで軟X線を可視光変換し、光ファイバで真空槽の外へ転送し、大気側で計数するシステムを開発して用いている。このような独自開発のシステムを利用することにより、非常に高精度での顕微分光研究が可能となった。

実験を行う際には位置測定機能の付いた光学顕微鏡により試料位置を確認し、目的の場所にSTXMの粗動ステージで移動するか、STXM装置の試料ホルダ部分を直接光学顕微鏡で観察できるセットアップになっている。

6. 走査型軟X線透過顕微鏡を用いた研究例

STXM装置を用いた研究例として、STXMを用いた永久磁石材料の磁気イメージングについて紹介する⁵⁻⁷⁾。

(Nd, Dy)-Fe-B磁石はハイブリッド車や電気自動車のモータに用いられており、Dyの低減が課題となっている。Dyの果たす役割を明らかにするためには、元素識別した磁気イメージングは特に有効な手法である。

STXM観察をするためには試料を数 $10\sim 100\ \text{nm}$ 程度の薄片にする必要がある。このため、(Nd, Dy)-Fe-B磁石から $50\ \text{nm}$ 程度の厚さの薄片を切り出し、実験を行った。希土類元素が含まれている材料は酸化されやすいため、薄片試料が酸化されないように十分に気をつける必要がある。

STXM実験では、それぞれの構成元素の化学マッピングおよび元素識別した磁気イメージングを行い、元素分布と磁気構造との相関を調べる事が可能である。そこで、(Nd, Dy)-Fe-B磁石について、Fe L-吸収端、Nd M-吸収端、

Fig. 6 Element specific chemical maps and magnetic images of (Nd, Dy)-Fe-B permanent magnets.

Dy M-吸収端でそれぞれ化学マッピングと磁気イメージングを行った。STXM では、局所領域での X 線吸収分光測定も可能であるので、元素識別した化学マッピングのみならず、化学結合状態を識別することも可能である。この手法により、例えば遷移金属元素や希土類元素が含まれている材料について、金属状態あるいは価数の異なる状態の空間分布を観察することが出来る。

Fig. 6 に熱消磁状態の (Nd, Dy)-Fe-B 磁石の化学マップと元素識別磁気イメージを示す。磁気コントラストは X 線磁気円二色性によるものであり、白と黒の領域はそれぞれ磁化の向きが X 線の入射方向（試料面と垂直方向）と平行および反平行であることを示している。空間分解能は15~20 nm 程度である。数100 nm の幅を持った迷路状磁区が明瞭に観察できていることが分かる。得られた元素識別磁気イメージから、Nd と Fe の磁気イメージは同じ白黒のコントラストであるが、Dy と Fe の磁気コントラストは白黒反転していることが分かる。このことは、Fe-Nd が強磁性的な相互作用を示すのに対し、Fe-Dy では反強磁性的相互作用により、全体の磁化が減少していることを示している。また、化学マップから Dy が多く含まれている場所（白いコントラスト）が分かる。その領域では磁区幅が大きくなっている。これは Dy が多く含まれる領域で結晶磁気異相性が大きくなっていることを示しており、Dy が含まれる磁石の保磁力が高くなることを表している。また、磁区幅が異なる境界で磁区は連続的につながっている。これは、Dy 含有量の違う結晶粒の間が磁氣的に分断されていないことを示している。このように、STXM による磁気イメージングでは、通常のバルクの磁気特性評価からは得られない局所情報が得られ、電子顕微鏡などでの組織構造情報と組み合わせることで、材料組織と材料特性の相関をミクロに解明することが可能になる。また、局所観察手法としては定性的な磁気・化学コントラストだけでなく、定量的な磁気モーメントや磁気エネルギーを測定することが可能であり、磁性材料研究において非常に強力なツールとなっており、次世代の磁性材料開発の進展へつながることが期待されている。

STXM では上述した化学・電子状態・磁気イメージング

Fig. 7 Magnetic images and nanoscale XMCD spectra of SmCo5 permanent magnet.

の他に、局所的な X 線吸収分光測定も可能である。このような顕微 X 線分光技術は磁性材料をはじめとする材料研究や宇宙地球科学、環境科学分野の研究に極めて有用である。その一例として STXM により得られた局所 XMCD スペクトルを Fig. 7 に示す。図では永久磁石材料である SmCo5 の磁気イメージと XMCD スペクトルを示している。XMCD スペクトルは図の丸で囲んだ部分の 1 ピクセルでの XMCD スペクトルを抽出したものである。1 ピクセルのサイズは40 nm であり、測定時間は各点で10 ミリ秒である。通常の XMCD 測定と比べて極めて小さい領域で測定したスペクトルであるが、短い計測時間で S/N の良いスペクトルが得られていることが分かる。このように、磁気イメージを測定するだけでなく、各点で X 線吸収スペクトルや XMCD スペクトルが得られることが、この実験手法の大きな強みとなっている。

これまで見てきたように、STXM は軽元素や磁性体の化学状態、電子状態、磁気状態を明らかにする上で極めて重要な手法である。今後は X 線顕微分光に対するニーズが産業界をはじめとしてさまざまな分野から寄せられることが期待される。実験手法を洗練するだけでなく、実験データから定量的な物理量を抽出するなどデータ解析の高度化も今後の課題である。

〔文 献〕

- 1) D. T. Attwood: *Soft X-rays and Extreme Ultraviolet Radiation: Principles and Applications* (Cambridge University Press, Cambridge, 1999).
- 2) M. Howells, C. Jaconbsen and T. Warwick: *Principles and Applications of Zone Plate X-Ray Microscopes, Science of Microscopy* (Springer, New York, 2007).
- 3) K. Ono: *Magnetic Imaging Handbook* (in Japanese) (Kyoritsu Shuppan, Tokyo, 2010).
- 4) Y. Takeichi, N. Inami, H. Suga, C. Miyamoto, T. Ueno, K. Mase, Y. Takahashi and K. Ono: *Rev. Sci. Instrum.*, **87** (2016) 013704.
- 5) K. Ono, T. Araki, M. Yano, N. Miyamoto, T. Shoji, A. Kato, A. Manabe, H. Nozaki, Y. Kaneko and J. Raabe: *IEEE Trans. Mag.*, **47** (2011) 2672.
- 6) K. Ono, T. Araki, M. Yano and N. Miyamoto: *Materia*, **50** (2011) 379.
- 7) M. Yano, K. Ono, T. Araki, A. Manabe, T. Shoji and A. Kato: *TOYOTA Technical Review*, **60** (2014) 77.