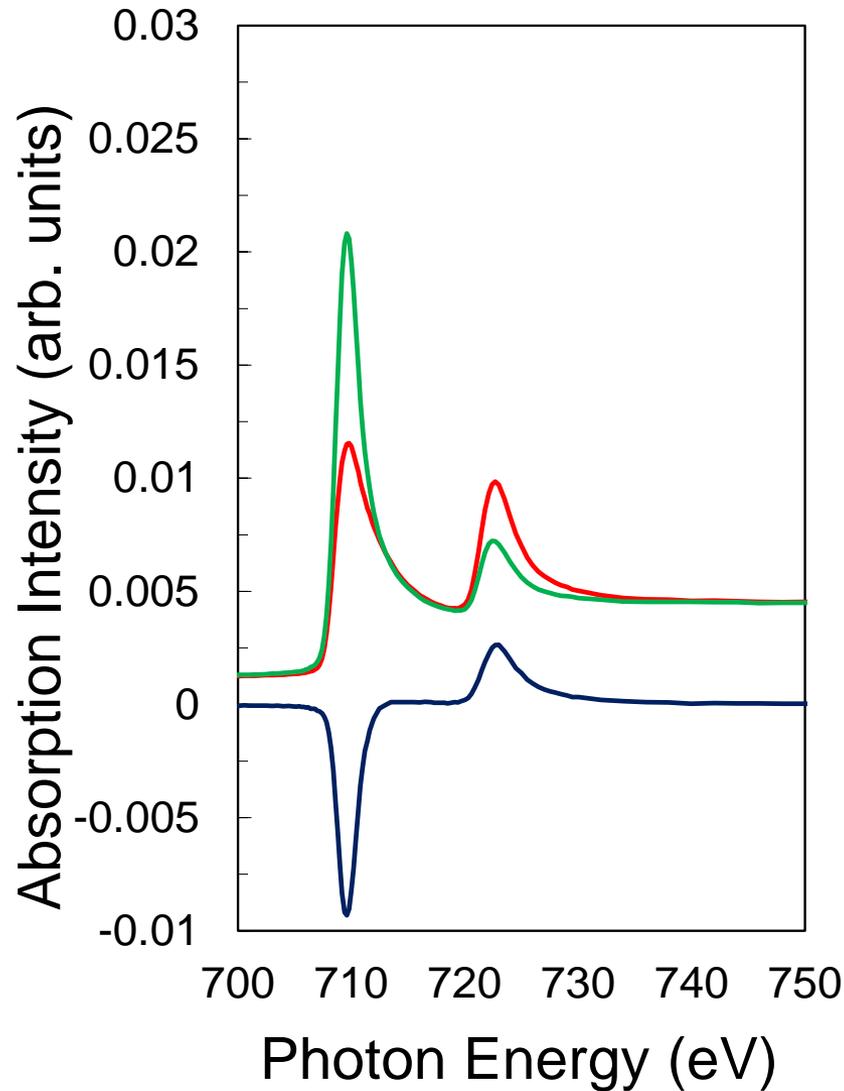


偏光スイッチングを用いた分析手法

KEK物構研
雨宮健太

なぜ偏光スイッチングか

3 ML Fe / Cu(100) Fe L-edge XMCD



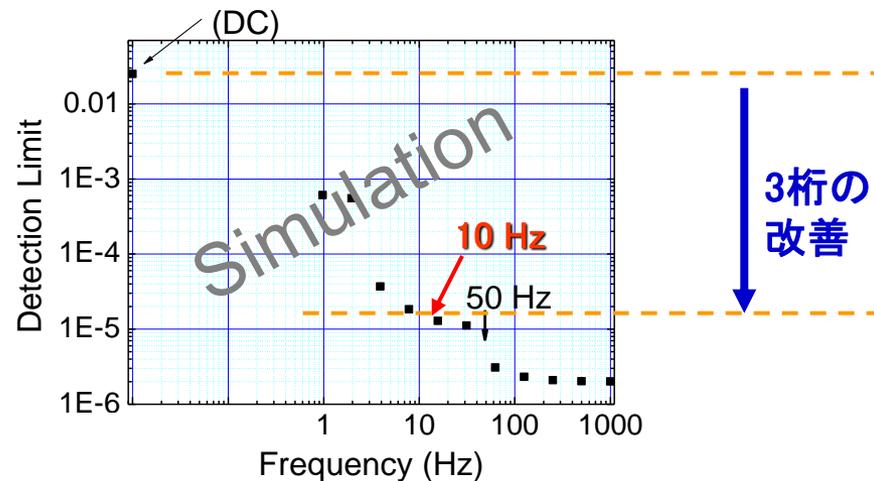
右回り円偏光と左回り円偏光の
スペクトルの差を取る

⇒ 試料の磁気モーメントの情報

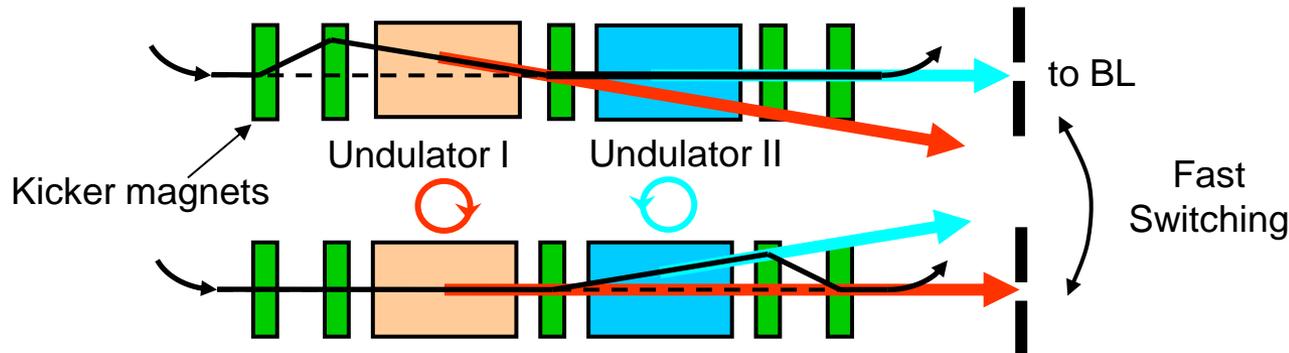
微量元素, わずかな磁気モーメントを
何とかして観測したい！！

通常のDC的な測定では~1%が限界

⇒ 偏光スイッチング+ロックイン技術



軟X線領域における偏光スイッチング



※ 硬X線領域では光学素子(移相機)による偏光スイッチングが可能

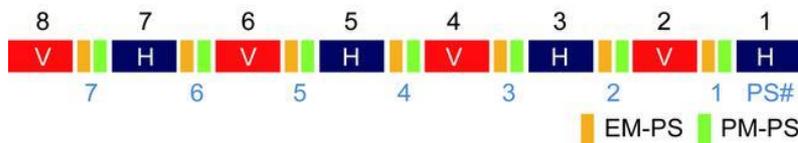
T. Muro et al., AIP Conf. Proc. 705, 1051 (2004); 879, 571 (2007).

T. Muro et al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 144-147, 1101 (2005).

K. Tsuchiya, et al., J. Phys.: Conf. Ser. 425 (2013) 132017.

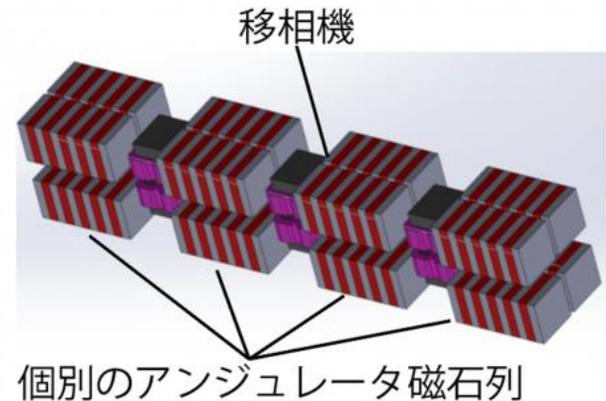
K. Amemiya, et al., J. Phys.: Conf. Ser. 425 (2013) 152015.

(Spring-8 BL07LSU)



S. Yamamoto, et al., J. Synchrotron Rad. 21 (2014) 352.

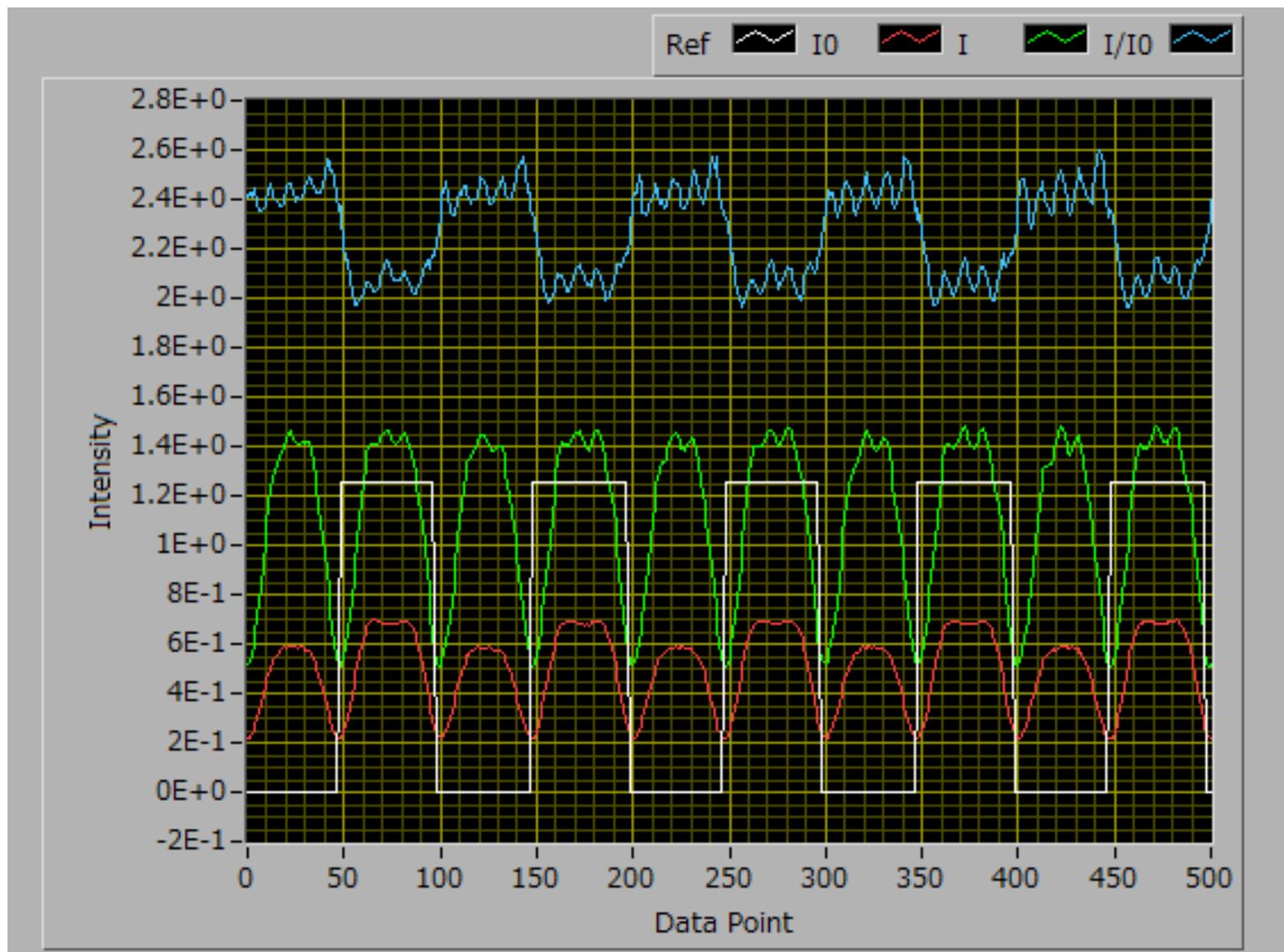
(NanoTerasu BL13U)



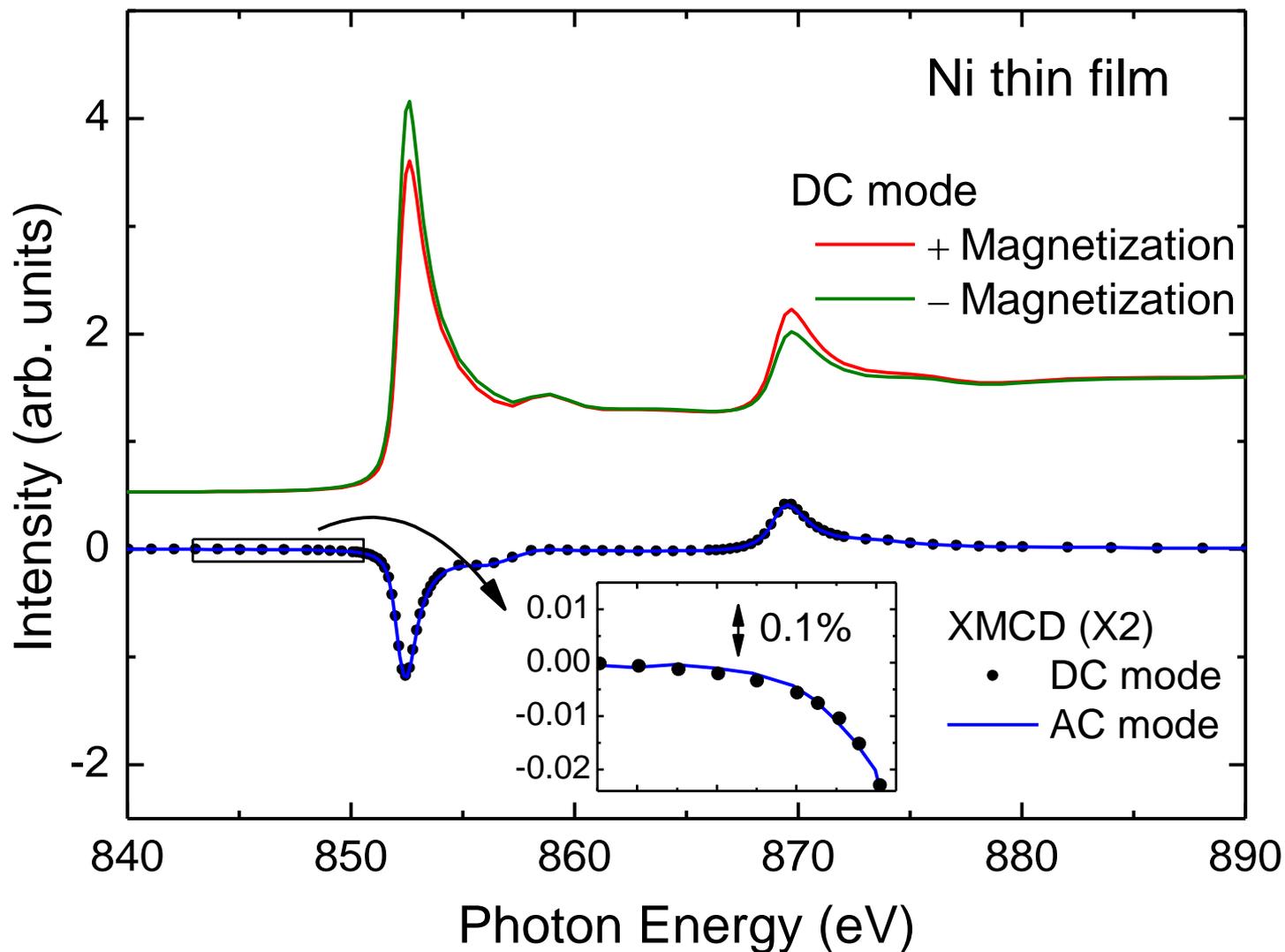
<https://www.jasri.jp/content/files/beamlines/NanoTerasu/13u.pdf>

左右円偏光スイッチングによるXMCD測定

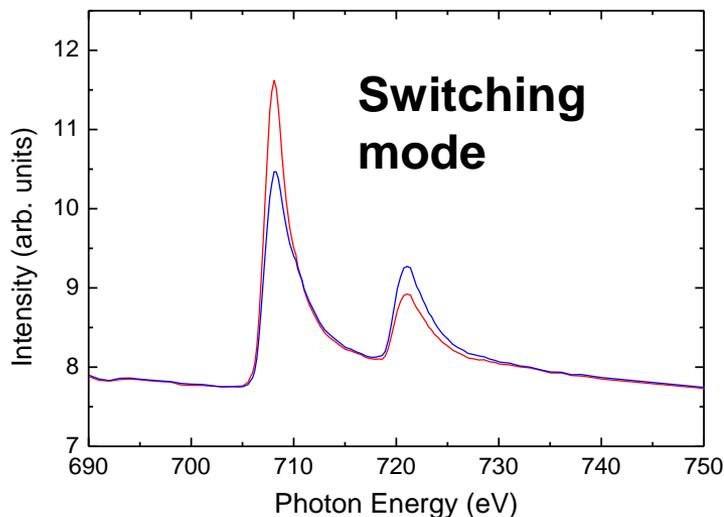
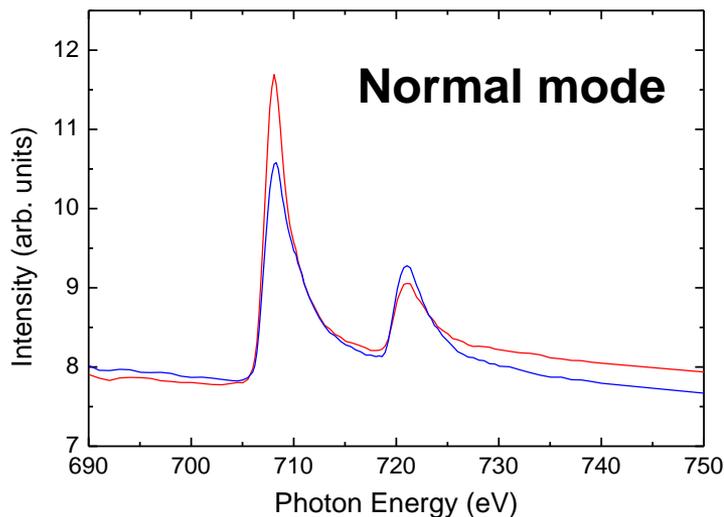
(2010年12月16日)



(2010年12月16日)

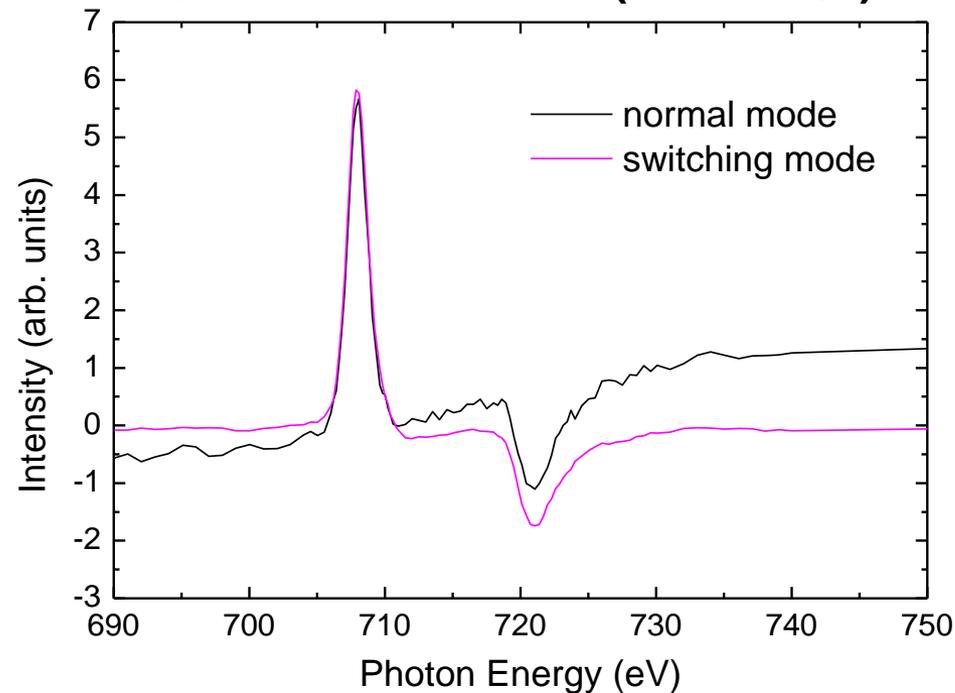


偏光スイッチングの(実用上の)効果



XMCD:

左右円偏光の吸収スペクトル(赤線と青線)の差分



バックグラウンドの経時変化(磁性薄膜自体の変化ではない)の影響を劇的に軽減

※このデータの場合, normal modeの解析は熟練者でも相当困難

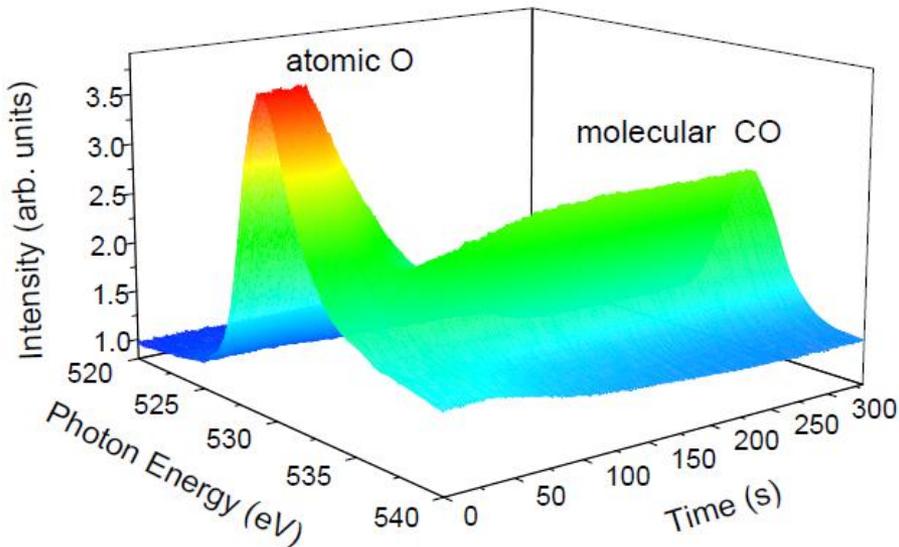
偏光スイッチングは, 経験の浅いユーザーを含めて(むしろ経験が浅いほど)標準的な手法として利用されている。

偏光スイッチングの新しい活用法 —リアルタイム偏光依存XAFS—

リアルタイム偏光依存XAFS

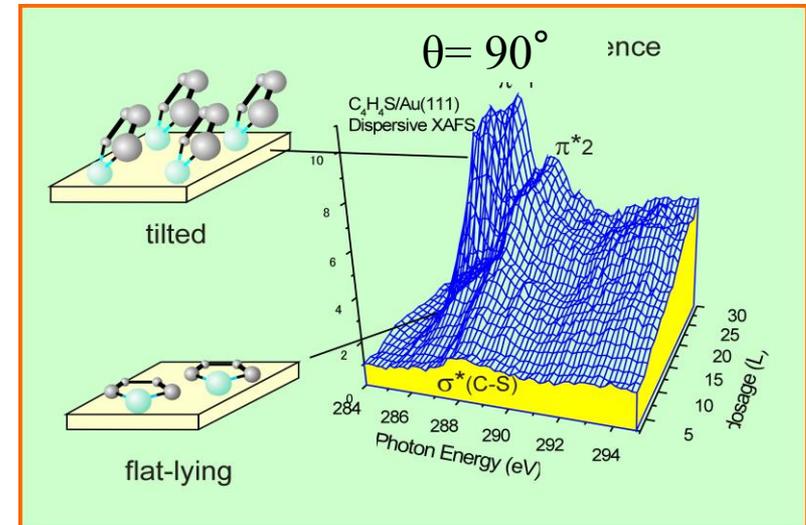
波長分散型XAFS: スペクトルを波長掃引なしに測定 ⇒ 時間分解測定
偏光スイッチングとの組み合わせによって、**配向情報をリアルタイム観察**

33 msごとに連続測定
(ビデオレート)



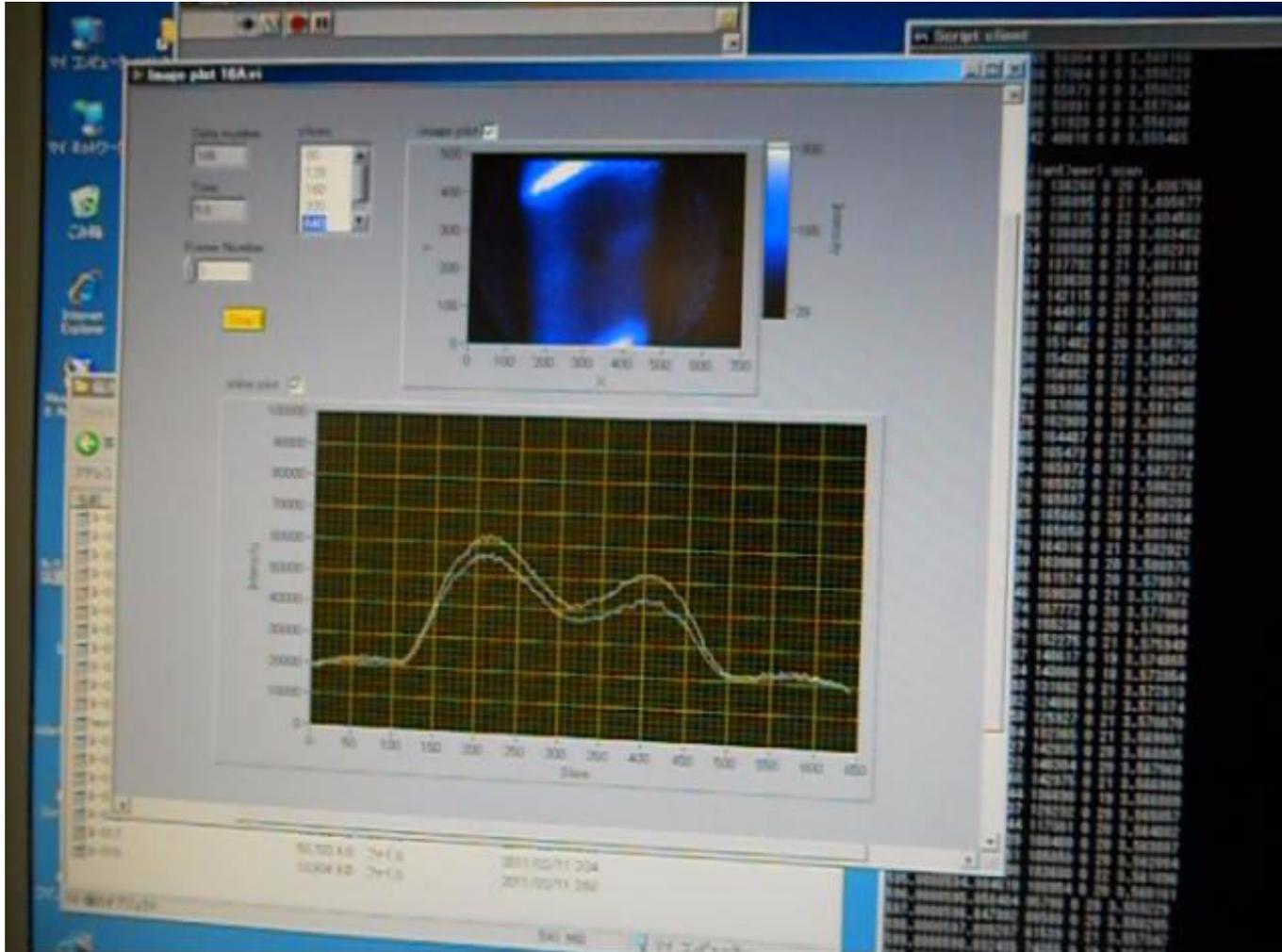
K. Amemiya et al.,
Appl. Phys. Lett. **99** (2011) 074104.

吸着に伴う**配向変化**
(入射角・偏光固定)



K. Amemiya et al., J. Electron Spectrosc.
Relat. Phenom. **124** (2002) 151.

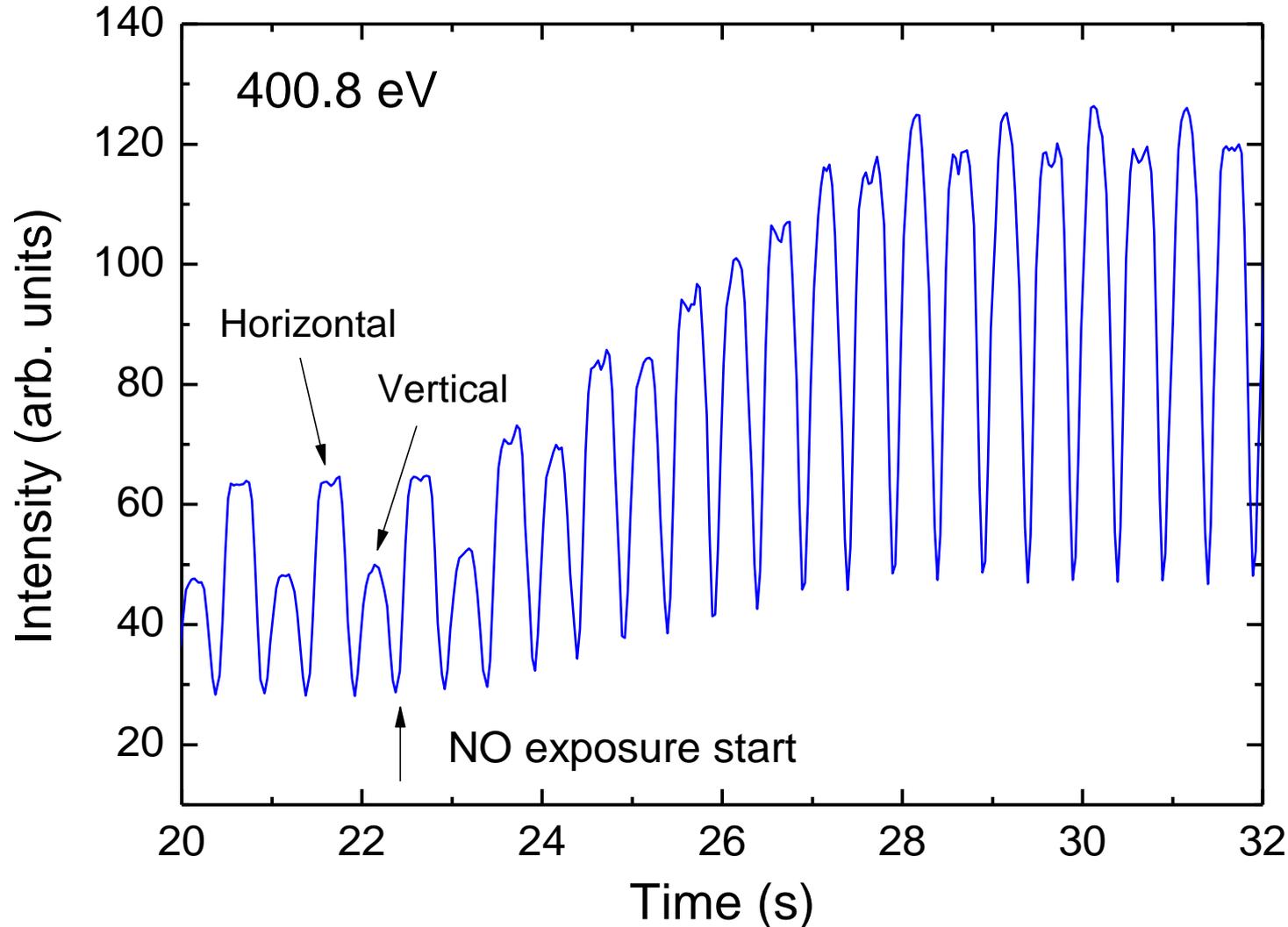
(2011年2月10日)



NO分子のIr(111)
表面への吸着過程

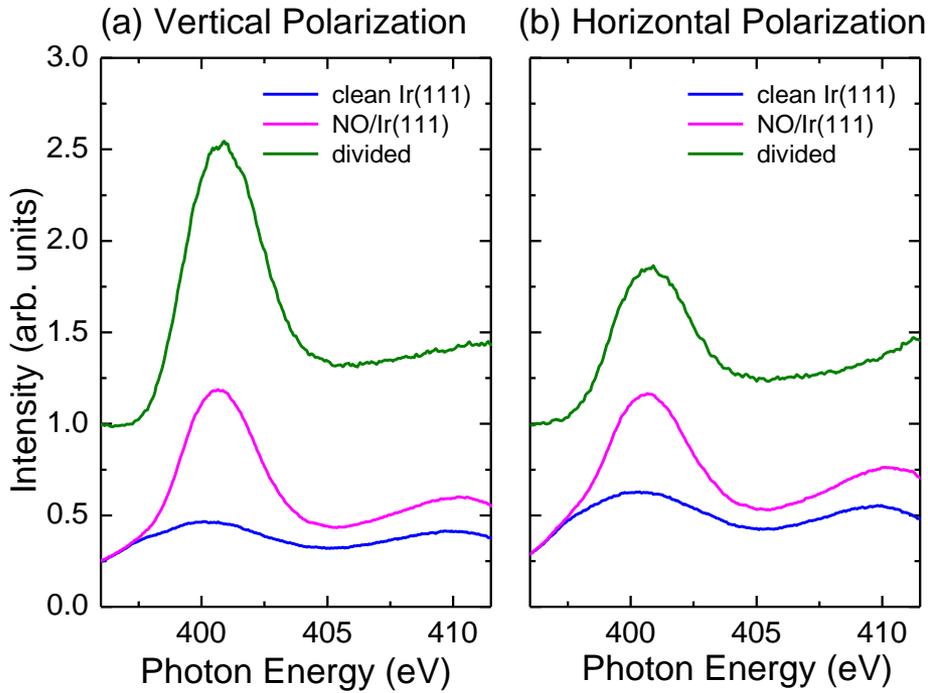
偏光依存性(分子の
配向)を1 Hzでリアル
タイム観察

NO/Ir(111) N K-edge dispersive XAFS

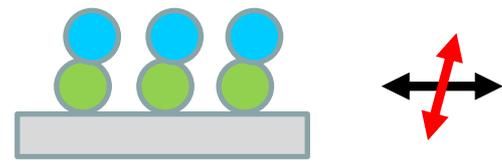
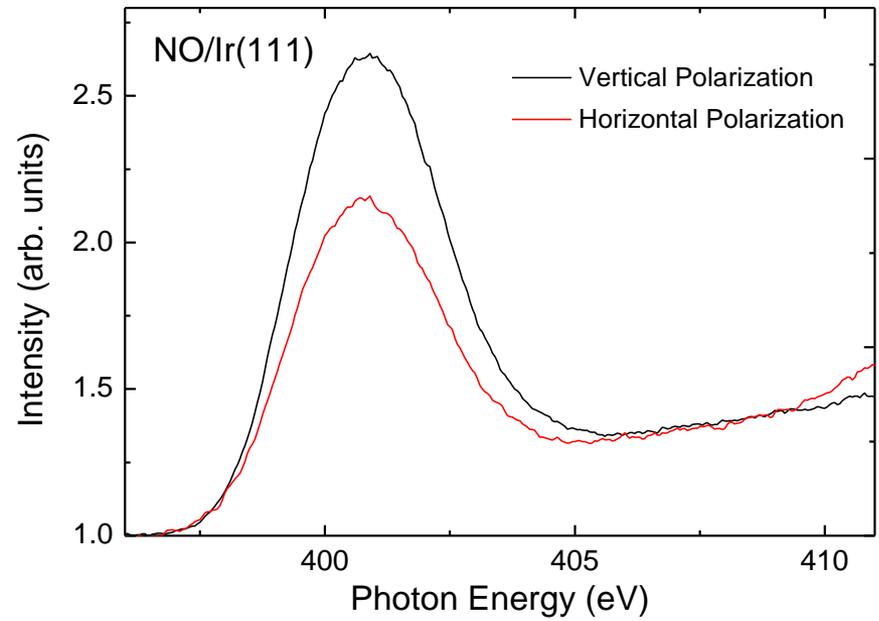


K. Amemiya et al., Appl. Phys. Lett., 101 (2012) 161601.

NO/Ir(111) N K-edge dispersive XAFS



飽和吸着時のスペクトル

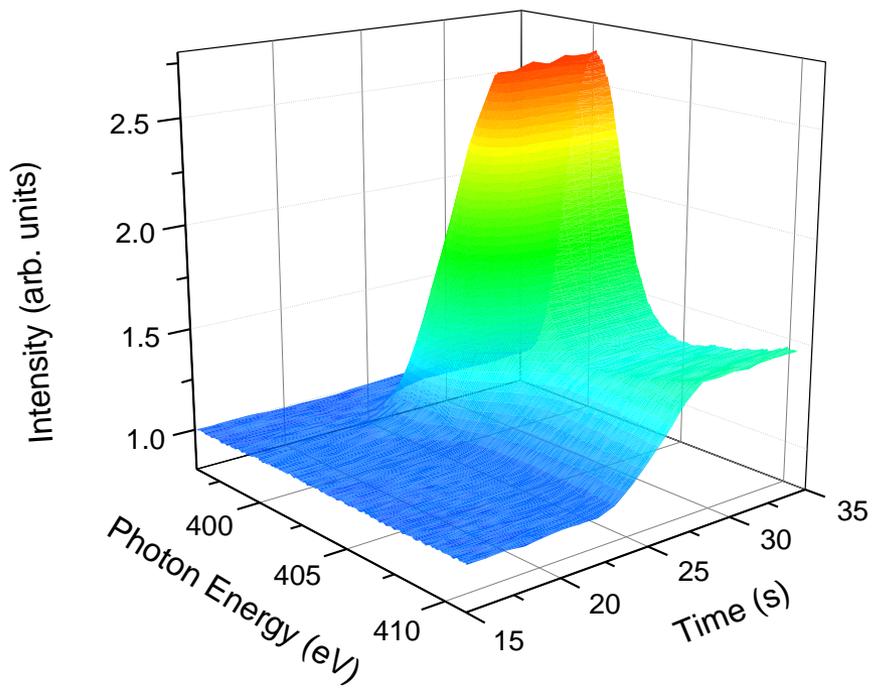


Clean表面のスペクトルで割り算
 ⇒ 光強度のエネルギー依存性と
 検出器の不均一性を打ち消す

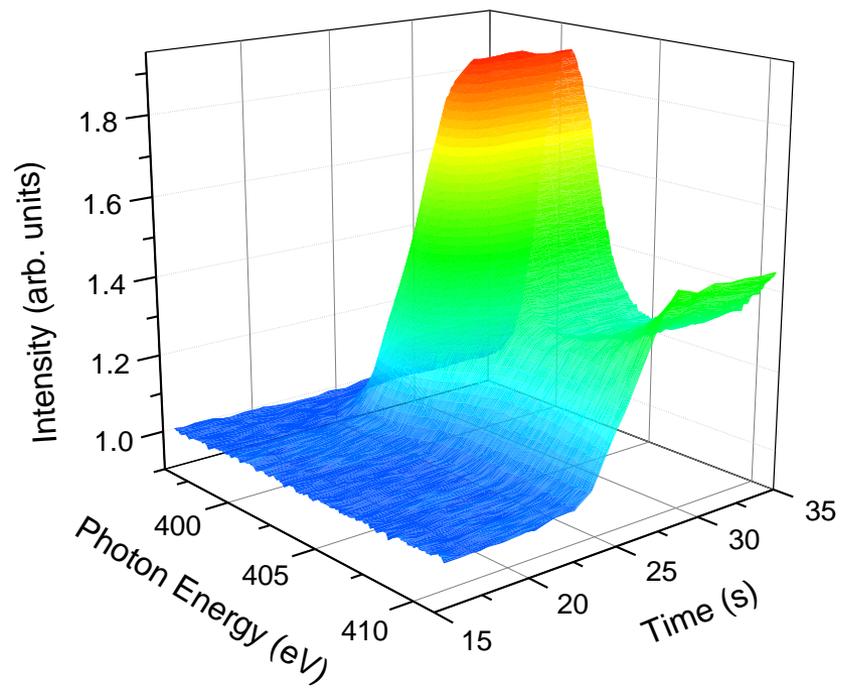
NO分子は「立って」吸着

NO/Ir(111) N K-edge dispersive XAFS

Vertical Polarization



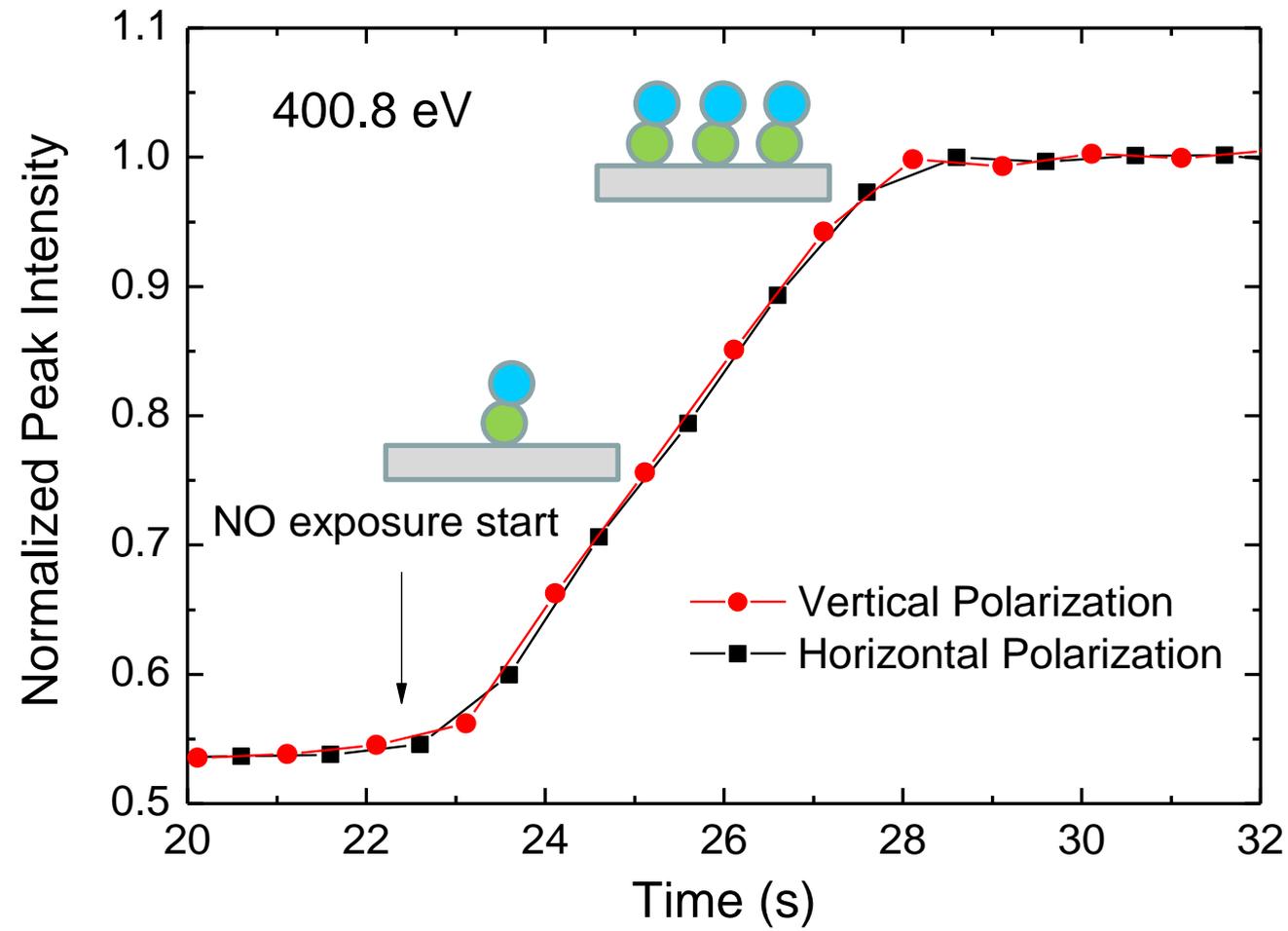
Horizontal Polarization



K. Amemiya et al., Appl. Phys. Lett., 101 (2012) 161601.

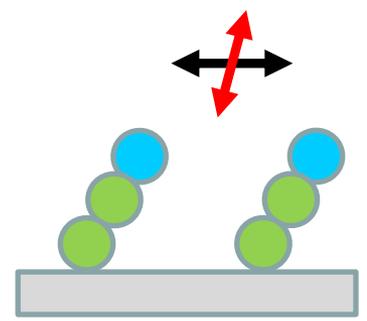
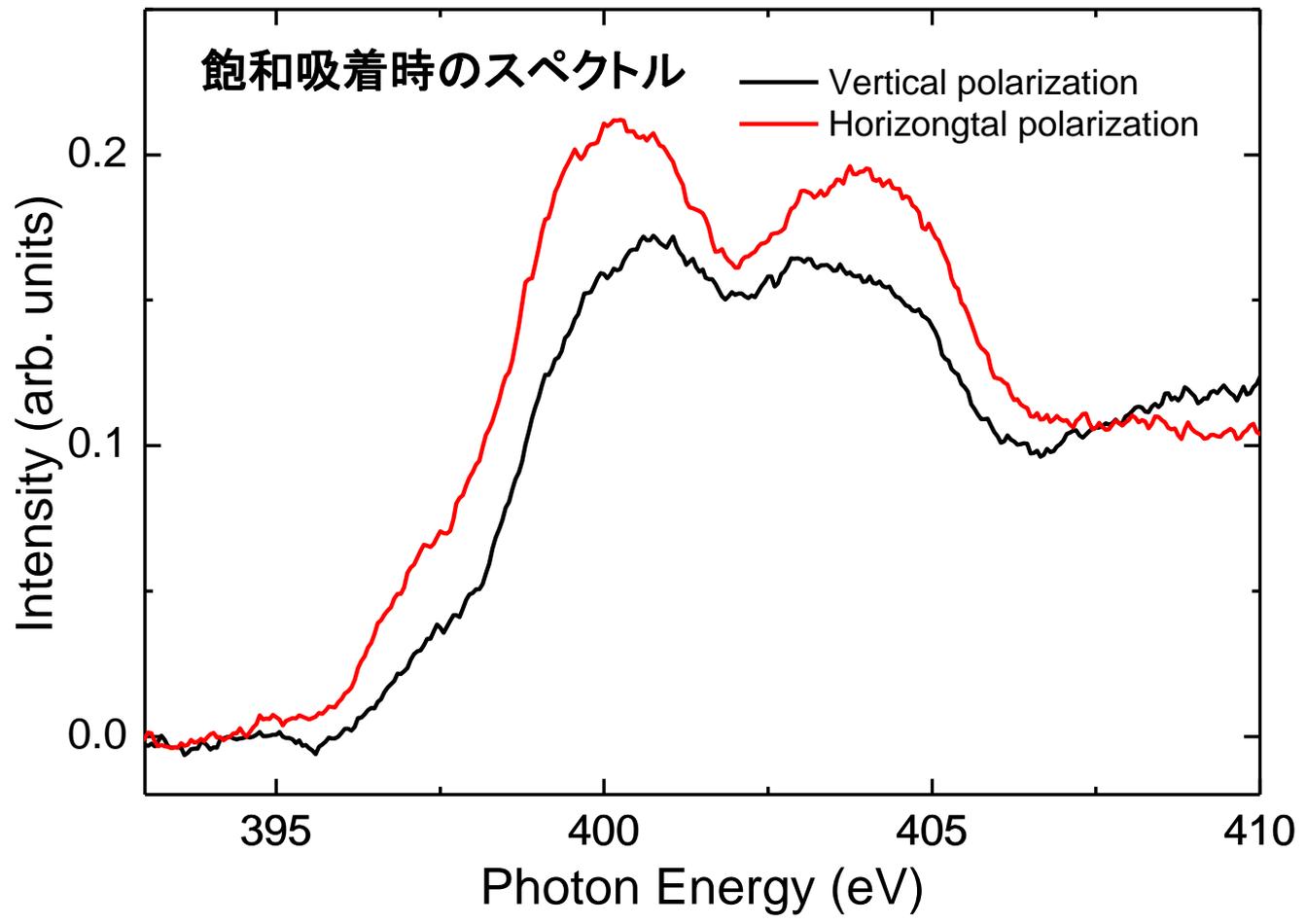
ピーク強度の偏光依存性 (=NO分子の配向) のリアルタイム観察

※ 飽和吸着時の強度を1としてプロット



二つの偏光で同じ挙動 ⇒ 常に同じ配向で吸着

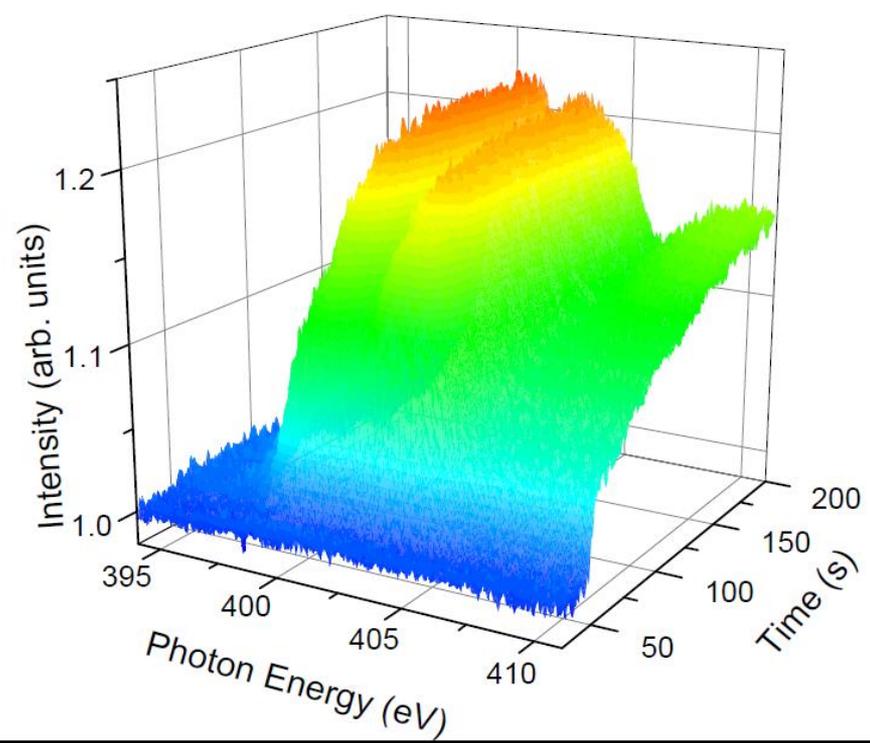
N_2O /Ir(111) N K-edge dispersive XAFS



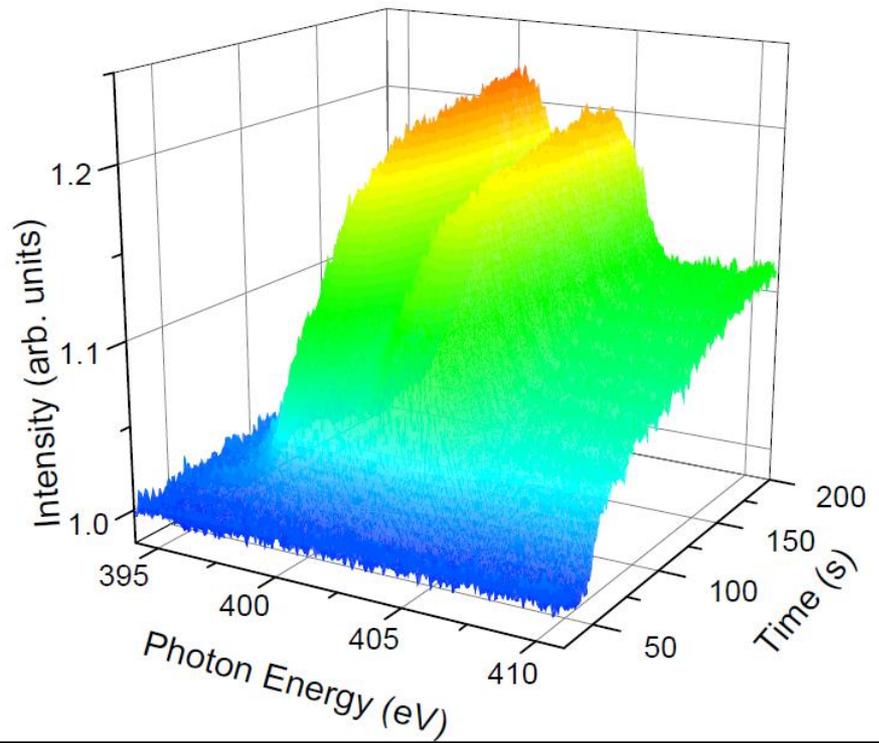
N_2O は比較的「立って」吸着

K. Amemiya et al., Appl. Phys. Lett., 101 (2012) 161601.

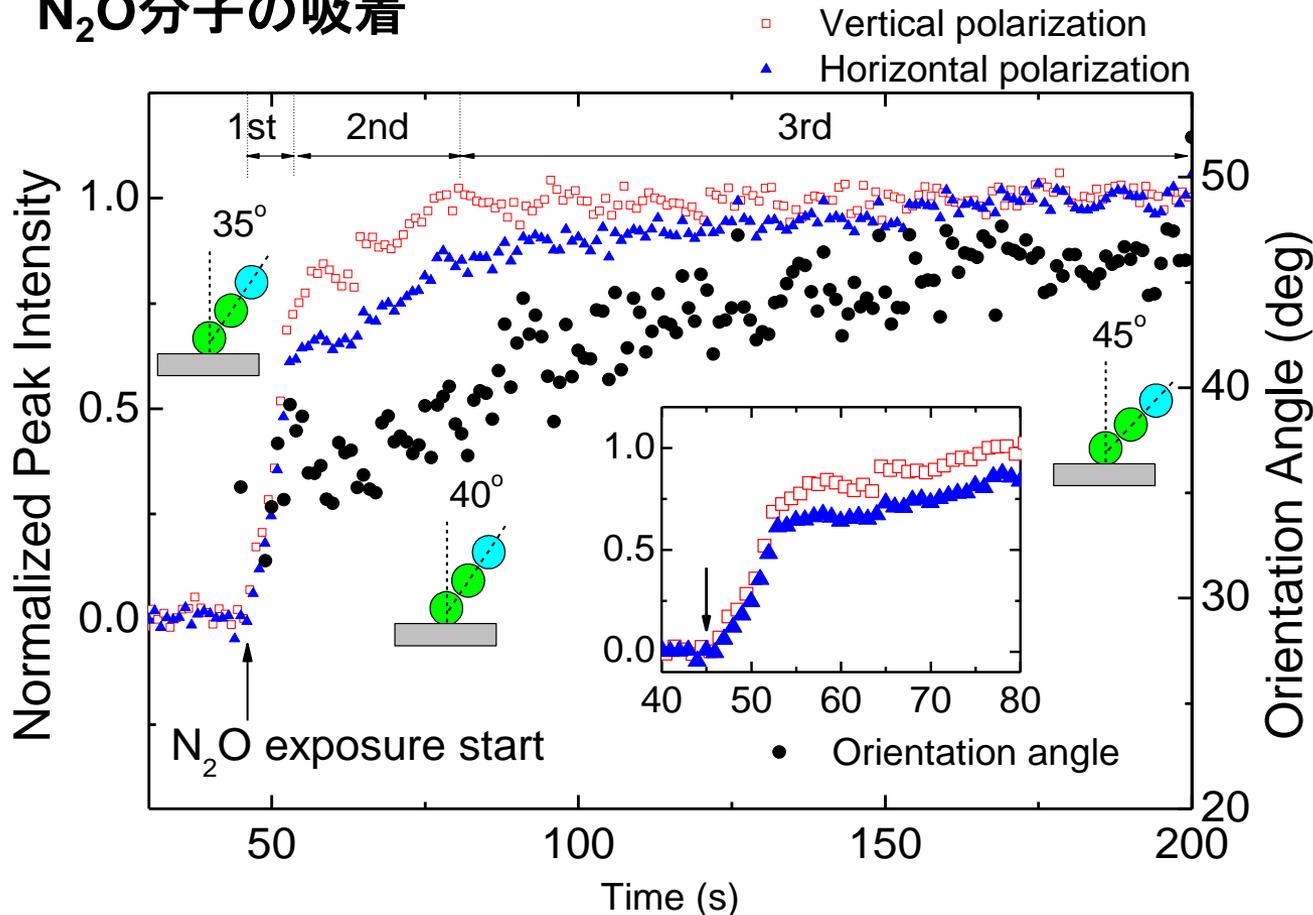
Vertical Polarization



Horizontal Polarization



N₂O分子の吸着



吸着速度によって
3つのステージに
分けられる

分子の(平均)配向が
徐々に増加

1st stage: 飽和の2/3程度まで急速に吸着。配向角35°の吸着サイト。

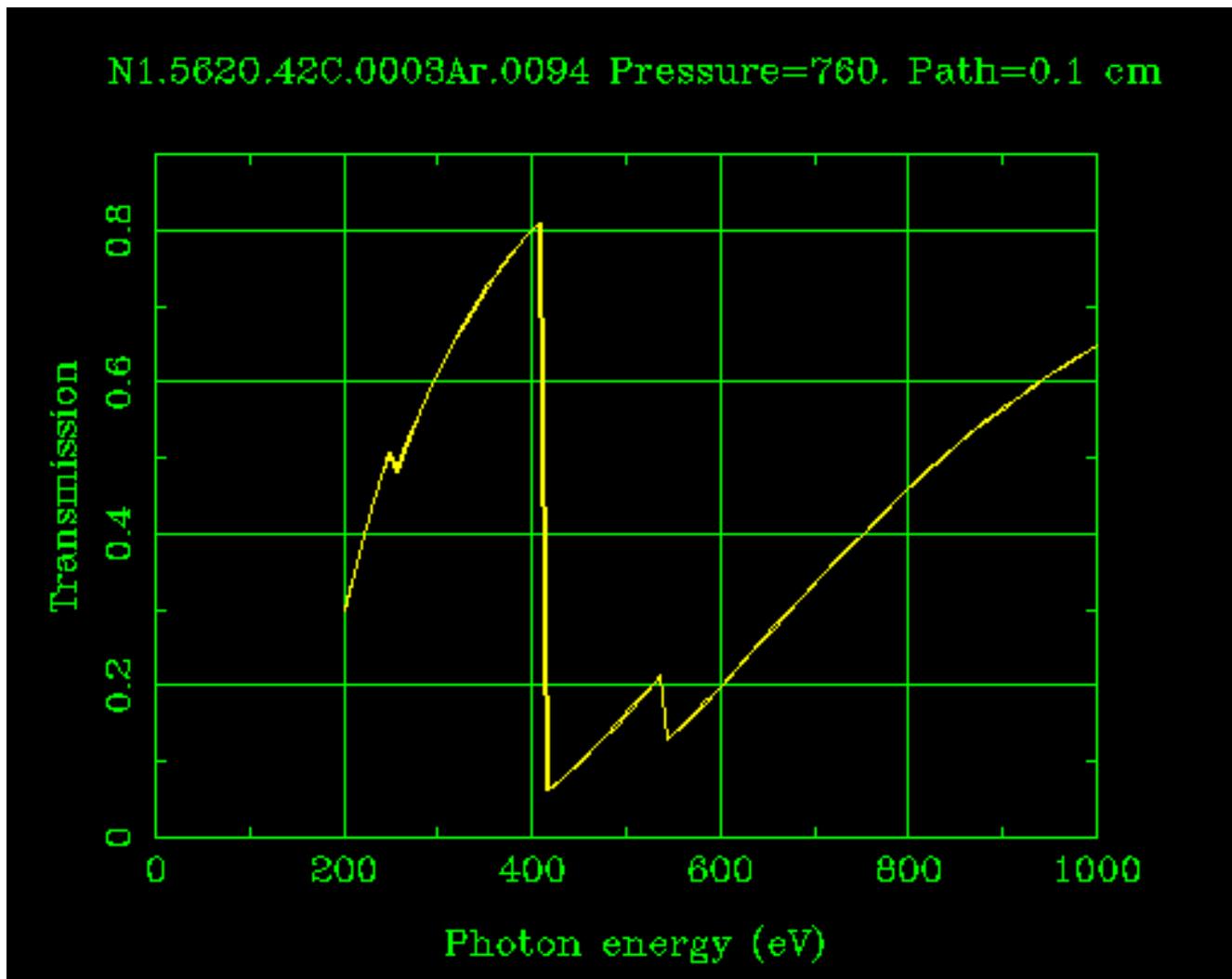
2nd stage: 飽和の9割程度まで吸着。平均配向は徐々に増加。

⇒ 配向角45-50°程度の第2の吸着サイト？

3rd stage: 極めてゆっくりとした変化

蛍光収量法の導入

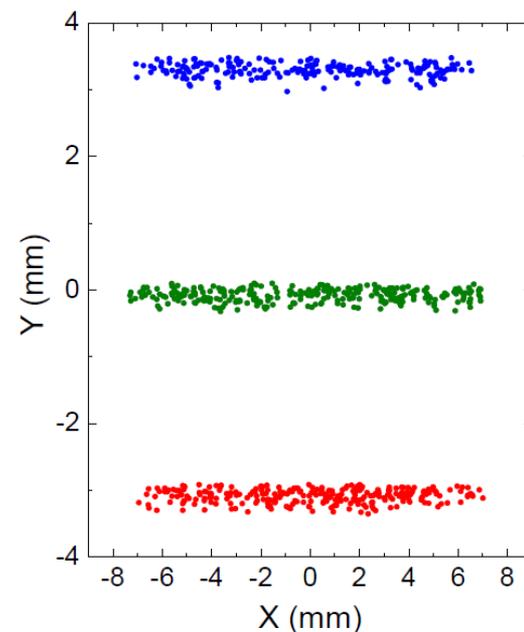
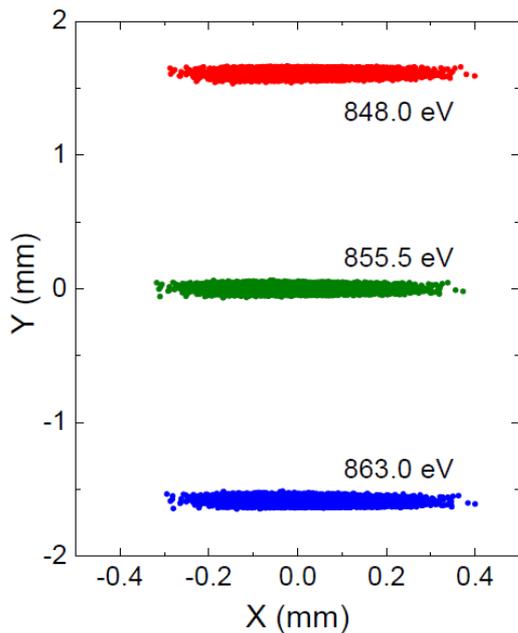
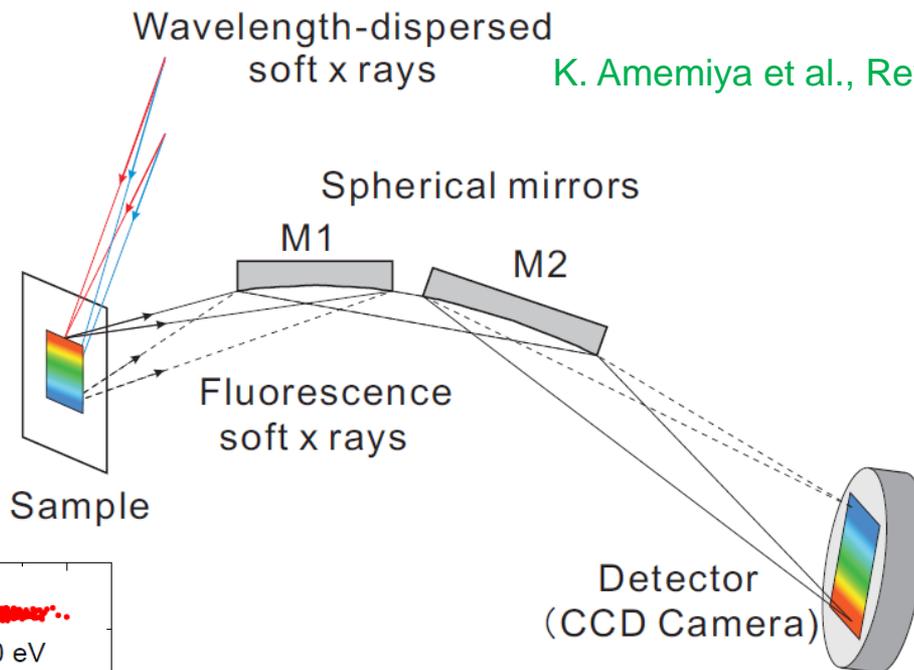
蛍光収量法の採用: 蛍光X線(軟X線)の平均自由行程は, 電子の1,000倍程度



蛍光収量法による軟X線波長分散XAS法

試料上のどこから出たかを区別して蛍光X線を検出: **結像光学系**

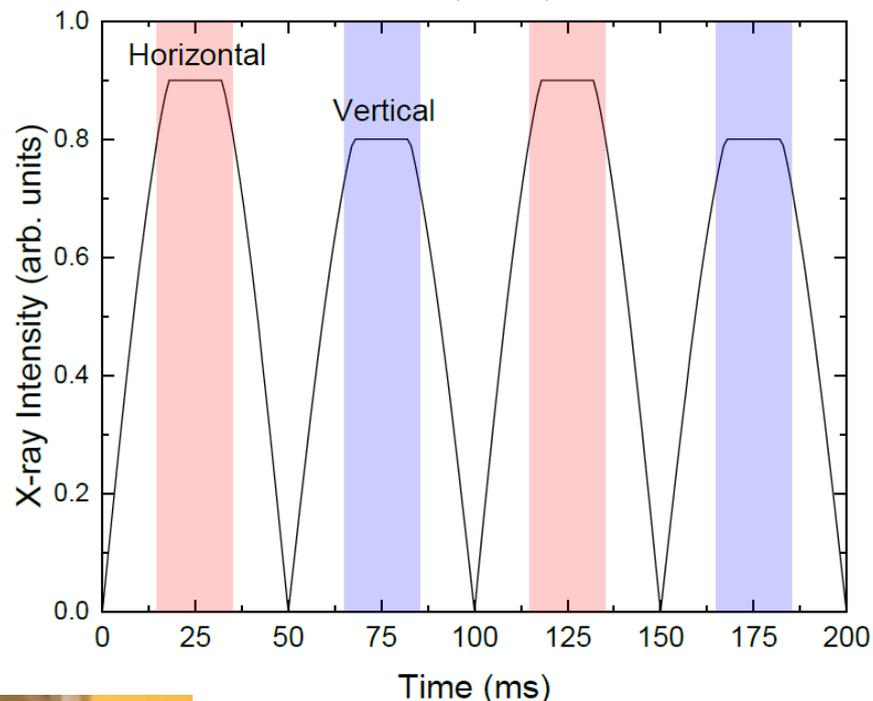
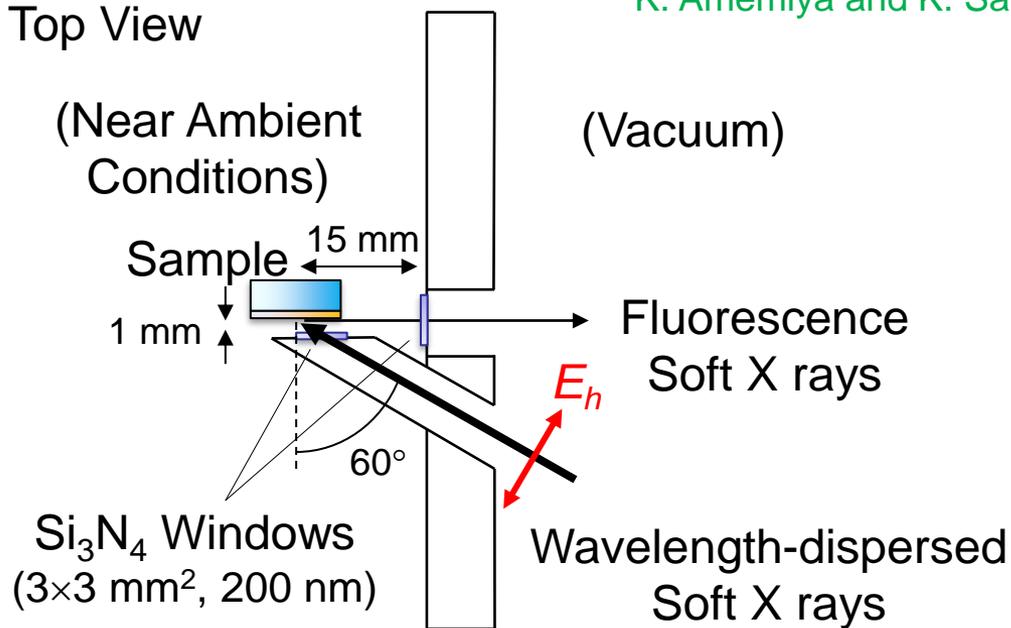
K. Amemiya et al., Rev. Sci. Instrum, 91 (2020) 093104.



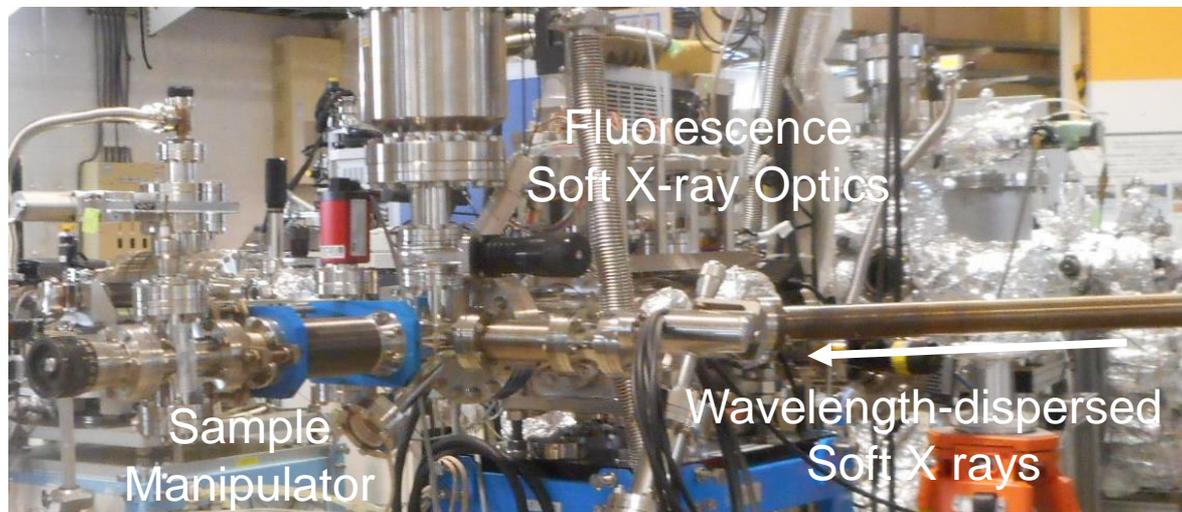
偏光依存測定の設定アップ

K. Amemiya and K. Sakata, Rev. Sci. Instrum, 94 (2023) 123906.

Top View



Side View

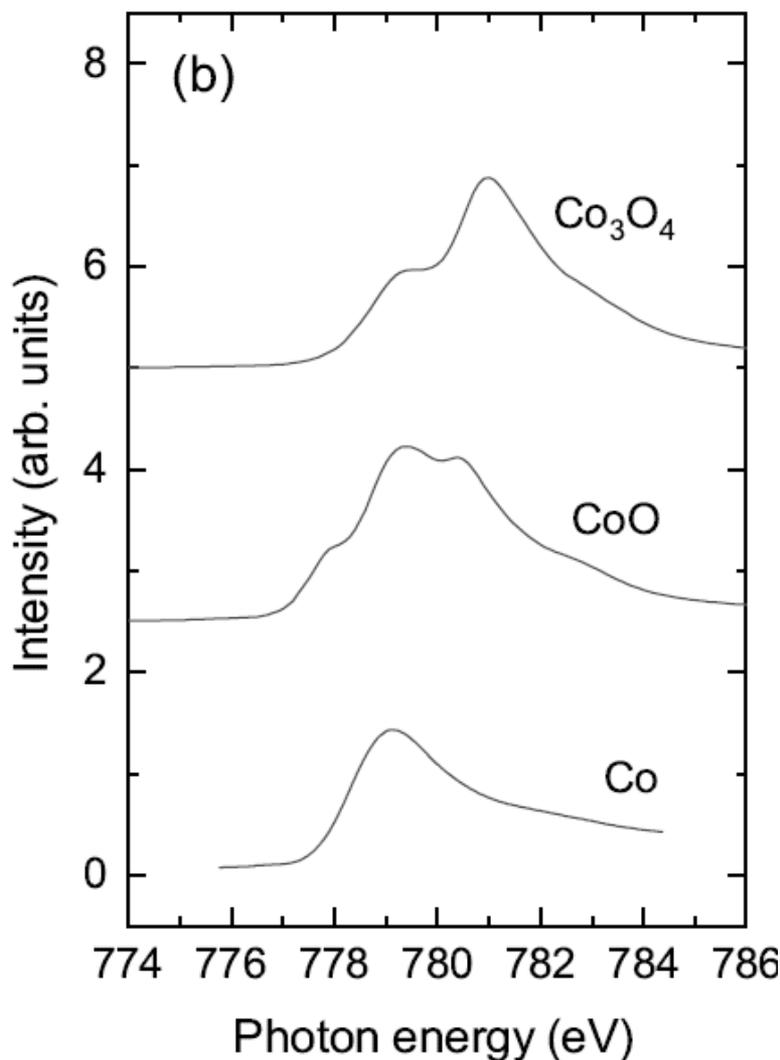
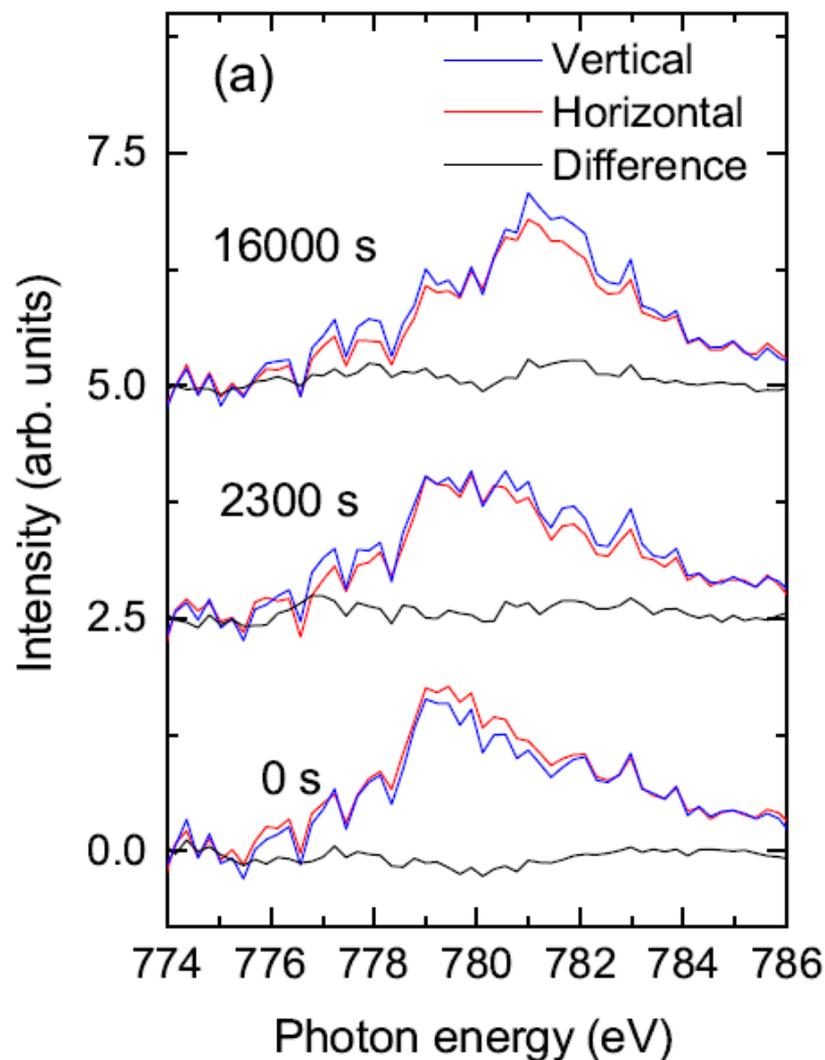


10 Hz 偏光スイッチング
(時間差 = 50 ms)

垂直偏光: 表面に平行
水平偏光: 垂直に近い

2枚の Si_3N_4 窓で準大気圧下
(25 Pa)での測定を実現

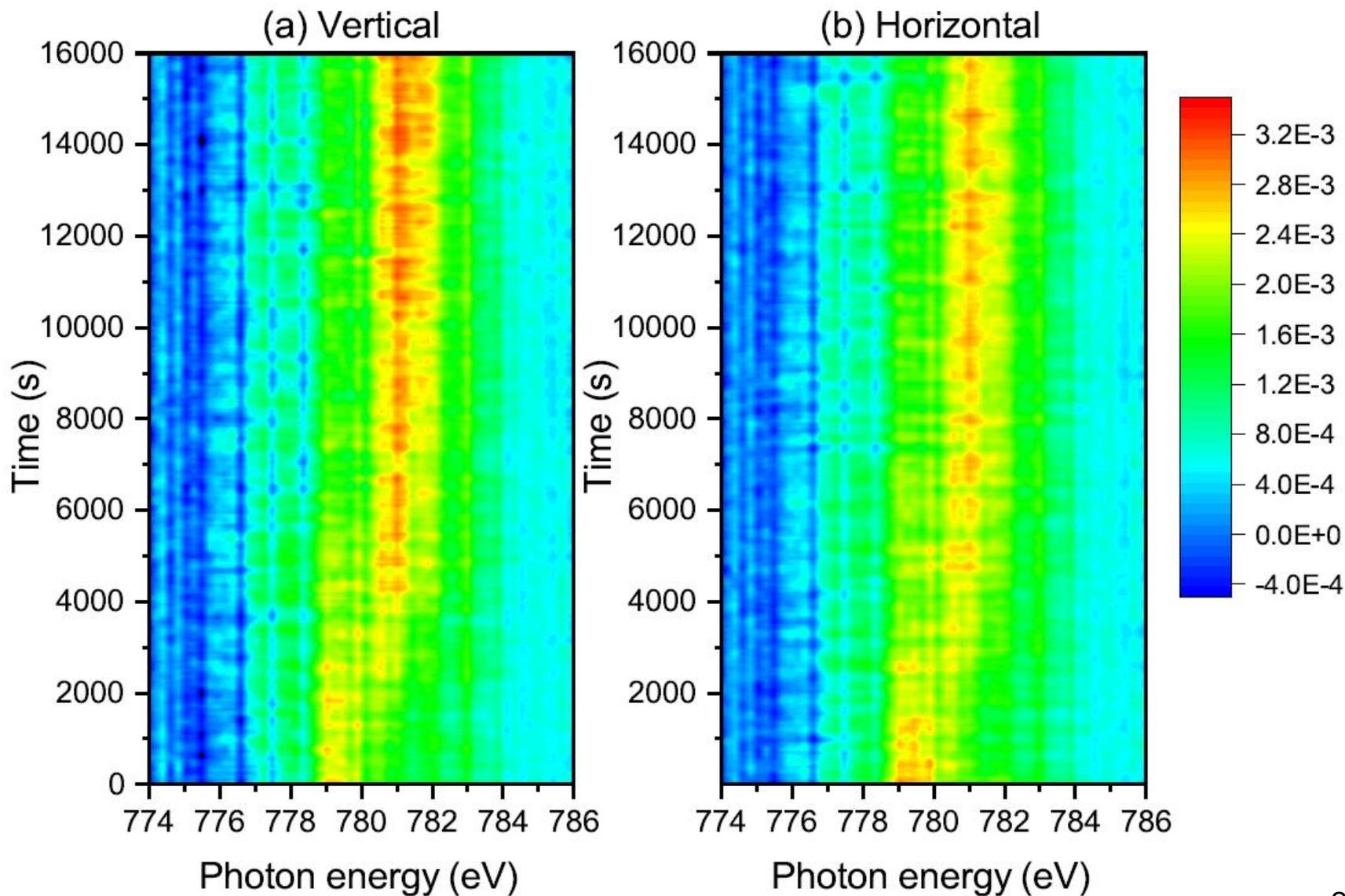
Co L-edge XAS



時間とともに酸化が進行($\text{Co} \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$)
Coと Co_3O_4 で偏光依存性が異なる

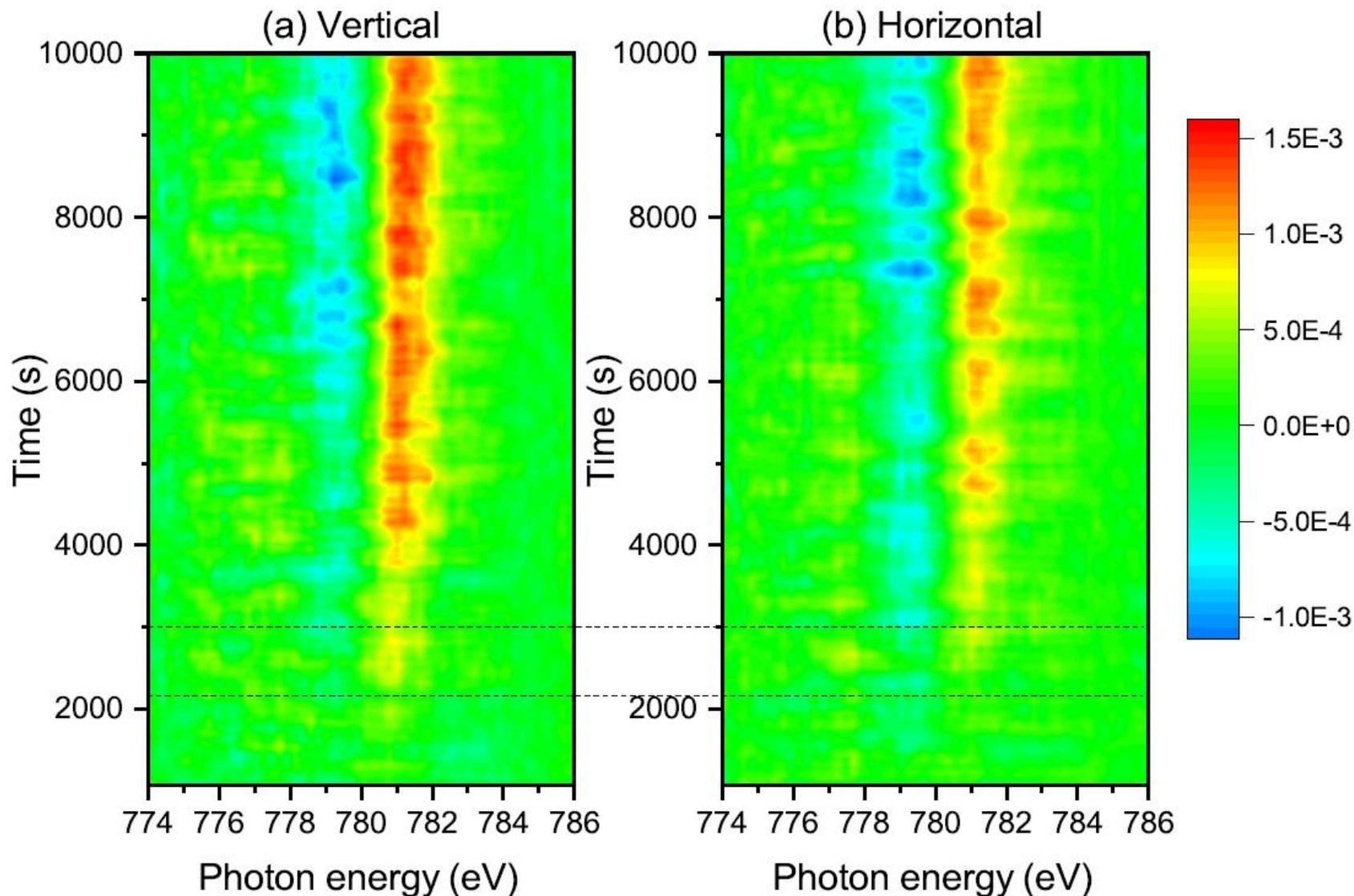
酸化過程のリアルタイム追跡

K. Amemiya and K. Sakata, Rev. Sci. Instrum, 94 (2023) 123906.



反応前との差分スペクトル

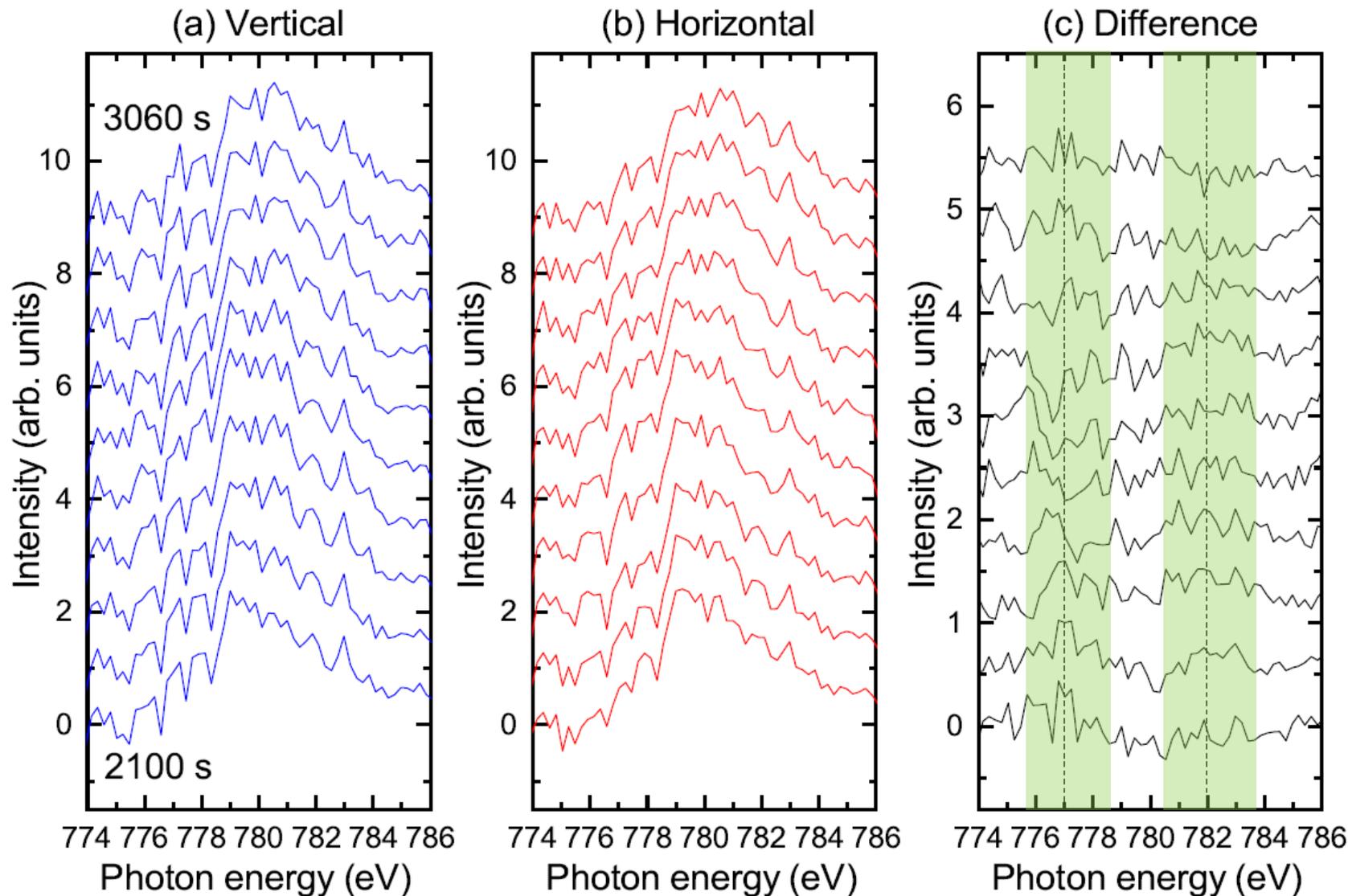
K. Amemiya and K. Sakata, Rev. Sci. Instrum, 94 (2023) 123906.



酸化の初期過程(2000-3000 s付近)で偏光依存性が顕著？

反応初期の偏光依存XAS

K. Amemiya and K. Sakata, Rev. Sci. Instrum, 94 (2023) 123906.



777 eV付近と782 eV付近で偏光依存性に時間変化

まとめ

偏光スイッチング(特に軟X線領域)

- ・2台のAPPLE-IIアンジュレータ+5台のキッカー
- ・XMCDにおいて $\ll 0.1\%$ のノイズレベルを実現
- ・経時変化に対して極めて有効

波長分散XAFS+縦横偏光スイッチング

- ・分子の配向変化をリアルタイム観測
- ・電子収量から蛍光収量へ

