

Microscopic Analysis of Iron-based Materials Using Synchrotron Radiation at SPring-8

> 大河内拓雄 ^{(公} Takuo Ohkochi

(公財) 高輝度光科学研究センター 主幹研究員

し はじめに

「高輝度・偏光・パルス性| などを兼ね備えた強力な電磁 波である「放射光」は、物質研究への適用が始まって以来、50 年以上も活躍を続けている。従来よりも明るいX線を利用し た回折・散乱による構造解析、また、広いスペクトルからの 波長選択性を活用した分光測定による元素・電子状態解析、 そして偏光特性を生かした電荷秩序や磁気秩序の解析など、 利用開始当初から幅広い手法が適用され、物理・化学・生物・ 医学・地学など自然科学分野全般で幅広く活躍してきた。そ のような中、ここ10~20年で放射光業界において特に進展 が見られている技術が放射光X線を利用した 「顕微鏡 | 技術 である。オングストロームの波長を持つX線が、ミクロな構 造解析に適したツールであることは元来より認識されていた が、回折・散乱実験によって得られる情報は逆空間情報であ り、構造を正確に同定するためには、対象となる物質が「周 期的・規則的な構造を有する理想系」であるという前提が必 須であった。それに対してX線顕微鏡は、現実的に達成可能な 空間分解能が現在のところ数10 nm程度ではあるが、不規則 かつ複雑な構造情報をも実空間で直接得られ、さらに、イメー ジングに分光分析・偏光分析の要素を付加させることもでき るため、従来のラボ光源/線源による顕微鏡と一線を画したユ ニークな手法として利用価値が高い。これまでは理想的な結晶 試料に対する学術研究利用が主流だった放射光だが、近年で は実用材料を分析する産業利用が著しく増加しているという 事実はX線顕微鏡法の発展と無関係ではないであろう。

本記事では、数多くの種類が存在するX線顕微鏡の中で も、鉄鋼材料など実用的な材料の分析にとって有用な光電子 顕微鏡 (photoemission electron microscope/-scopy, PEEM) について解説する。

(2) 放射光光電子顕微鏡の特徴

2.1 光電子顕微鏡の原理

PEEMは、電場レンズもしくは磁場レンズを用いて電子を 結像する、いわゆる電子顕微鏡の一種であるが^{1:3)}、一般的な 電子顕微鏡では高加速電圧の電子を試料に入射して、返って くる電子を結像するのに対し (electron-in & electron-out)、 PEEMは光を入射して励起された光電子を結像する (photonin & electron-out)という点が大きく異なる。図1 (a) に PEEMの概念図を示す。光入射による光電効果で試料から放 出される電子が高電圧の印加された対物レンズによって集め られ、複数の結像レンズによって拡大されてマイクロチャン ネルプレート (MCP) に到達する。MCPによって増幅された 電子像は蛍光スクリーンに映し出され、ビューポート越しに 真空外に設置されたCCDカメラによって画像化される。

ラボ光源として最もよく利用される紫外線(例:高圧水銀 ランプなど)は光エネルギーが物質の表面仕事関数に近いた め(45 eV)、得られる像コントラストは物質表面の仕事関数 分布を敏感に反映する。したがって、例えば多結晶の焼結体 試料などでは、表面に出ている結晶面の違いによる酸化の度 合いの差を分析するのに適している。一方、放射光X線を利 用した場合は、光電子(主に二次電子)の放出量がX線吸収 係数によく比例するため、特定の元素吸収端近傍のX線エネ ルギーを掃引しながら像を取得すると、像強度の変化がその 元素特有のX線吸収スペクトル(XAS)と等価になる(具体 例は2.1節にて図2(b)で示す)。このことから複合元素材料 における元素分布や添加物・不純物の局所分析に適してい



図1 (a) PEEM装置の概念図。(b) SPELEEM装置の概念図。(c) 磁気検出手法の違いによる、同一の磁区構造に対して得られる磁気コントラストの違いの例

ることが分かる。さらに、XASの偏光特性が物質の電荷/磁 気秩序に敏感であることを利用して、特に磁性材料では表面 の磁区構造を可視化することが可能である。円偏光X線を入 射した際の磁化方向の違いに起因するXAS強度の差異はX 線磁気円二色性(X-ray magnetic circular dichroism)と呼ば れ⁴⁸、この現象を利用したPEEMによる磁区観察はXMCD-PEEMと呼ばれる(具体例は2.1節(図2(c))にて示す)⁹。

PEEMでは電子との相互作用が大きい軟X線領域の放射 光が利用されることが多い。硬X線PEEMではバルク敏感性 が高いなどの利点も存在するが¹⁰⁾、得られる光電子が少なく 像観察が困難なため、現在のところデモンストレーションの 域を出ないのが現状である。

なお、PEEM装置の上位互換機として図1(b)に示すよう な分光型低エネルギー電子顕微鏡 (spectroscopic low-energy electron microscope, SPELEEM) がある¹¹⁾。この装置には電 子銃が備わっており、低エネルギー電子顕微鏡 (LEEM) と して利用できることに加え、結像系がLEEMとPEEMで共 通であることから PEEM 装置としても利用できる。また、電 子アナライザーによって電子のエネルギーを選別できるた め、色収差による分解能低下を最小化できるのに加え、条件 が良い場合には内殻電子やフェルミ準位付近の電子を選択 的に結像する、いわゆる光電子イメージングも理屈上は可能 である。播磨科学公園都市にある大型放射光施設SPring-8で は、軟X線ビームラインBL17SUにSPELEEM装置¹²⁾と汎用 型PEEM装置¹³⁾が1台ずつ設置されている。高分解能の静的 な物質観察は主に SPELEEM 装置が担っている一方で、汎用 PEEM装置は、試料回りの変則的なセットアップがしやすい という利点を活かし、電場印加下などでのオペランド観察や 時分割観測など、特殊な環境下での測定に役立っている。

2.2 光電子顕微鏡の特徴

まずはPEEMのメリットについて述べる。X線顕微鏡に共 通のメリットとして、前節で述べた分光特性に起因する元素 選択性や磁気イメージングの能力が挙げられる。XMCD に よる強磁性磁気モーメントの検出もさることながら、直線偏 光を利用して反強磁性磁区の観察が可能である点も特筆すべ きであろう (X線磁気線二色性、XMLD)¹⁴⁾。次に、顕微鏡の 原理や構造に起因したメリットとしては、「投影結像型の顕 微鏡である | という点が重要である。 走査型顕微鏡のように 極限までビームを収束する必要がなく、また、リアルタイム でフルフィールドの像が得られるため、データのスループッ ト性に富むだけでなく、例えば試料加熱下における試料表面 の変化などを動画として撮像することなども可能である。ま た、磁気顕微鏡という観点では、XMCDは磁化観察型であ る、つまり、観察される磁気コントラストが直接、磁区構造 を反映するという点は意外と利便性が高い(図1(c))。例え ば、磁気力顕微鏡 (magnetic force microscopy, MFM) は圧 倒的な空間分解能を誇るものの、得られる磁気コントラスト は漏れ磁場(磁極方向)を反映しているため、その情報から 磁区構造を推定するのは困難である。磁場分布が等高線状に 観測される電子線ホログラフィーやHallプローブによる磁 気観察も同様に、得られる情報はやや抽象的である。そして 空間分解能という点では、PEEM装置の性能としては10 nm 程度の分解能を持つが、放射光を利用する場合、光電子のエ ネルギー分布が広いため、色収差の影響でせいぜい20-30 nm 程度の分解能となる。しかし最近では収差補正機能のつい

たSPELEEM装置もあり、放射光像でも10 nm未満の分解能 を達成し得る能力を有する。MFMや走査型トンネル顕微鏡 (STM)などのナノーサブナノ分解能には及ばないものの、 PEEMは結像型・磁化観察型の顕微鏡の範疇では最も空間 分解能が優れた手法の一つといえ、利便性と性能のバランス が良いことは特筆すべきである。試料を透過させる必要がな いため、バルク試料やハード基板上に成長させた薄膜などを 扱える点も便利である。

一方、PEEMが不得手とする実験もいくつか存在する。例 として「絶縁性試料は帯電するためそのままでは観察できな い。」「電場・磁場がかかった状態では電子の放出軌道に影響 を与えるため正しく結像できない。」「強いパルス光による励 起ではスペースチャージによって像がボケる。」「分解能良く 結像するため、また、対物レンズからの不慮の放電のリスク を最小化するため、なるべく平滑な試料表面が必要(ラフネ スはできれば1 µm以下)。」などが挙げられるが、これらは いずれも、(光ではなく)電子を結像するという原理に起因す る弱点である。強いて言うならば、放射光はいつでも気軽に 利用できるツールでなく、実験の機会が限られるという点も デメリットの一つといえる。

一方、実験目的によってメリットにもデメリットにもなり 得るのが「表面敏感性」である。軟X線励起によって生成さ れる二次電子のエネルギーは数 eV以下で、脱出深さが数 nm 程度となる。従って、バルク内部での電子状態・磁気状態を 直接解析することはできないが、薄膜材料の観察や、バルク 材料でも表面の析出物や腐食のメカニズム解析などには適し ているといえる。

BEEMを用いた鉄系材料の解析例 と、発展的なPEEM観測技術

3.1 クレーター中の鉱物に残存する磁気の起源解明

隕石の衝突によって生じた世界最大のクレータ(南アフリ カ)の中心部に形成されたリング状の丘(Vredefort dome) の花崗岩に含まれる鉄鉱石には、何らかの古地磁気に由来す る大きな残留磁化が存在する。隕石衝突の際に発生した磁場 や、その後の雷撃に由来する磁場など、起源には諸説があり、 未だ結論は得られていない。

東北大学の中村らは、この起源を探るべく、SPELEEM装置を用いてVredefort花崗岩の電子状態と磁気構造の解析を行った¹⁵⁾。図2 (a) にFe L₃吸収端 (708.9 eV) と吸収端前のエネルギー (705.0 eV) にて取得したX線PEEM像、およびそれらの除算像を示す(上記のエネルギーは図2 (b) にも矢印で示している)。また、除算像中に領域I (マトリックス部)と領域II (ラメラ部)で例示した2種類の領域から抽出した、

Fe L₃吸収端周りで光子エネルギーを掃引した時の像強度変化 (局所XASスペクトル)を図2 (b) に示す。マトリックス部 およびラメラ部のXAS形状はそれぞれ、過去に報告されてい るマグネタイト (Fe₃O₄) およびヘマタイト (α -Fe₂O₃) の形 状¹⁶⁾と一致していることが分かった。また、図2 (c) に、708.5 eV (図2 (d) 中の矢印) において左右円偏光X線 (σ^+ , σ^-) を用いて取得したPEEM像とその除算像 (XMCD-PEEM像) を示す。マグネタイト中にはヘマタイトのラメラが走る方向 と垂直に、波打ったストライプ状の2色の磁区が見えている。 図2 (d) には、XMCD-PEEM像中にArea AとArea Bで例示 した、異なる XMCD コントラスト (磁化方向)を持つ領域で のXASスペクトルと、それらの差分である XMCD スペクト ルを示している。XMCD スペクトル中の正負に振動する3つ



図2 Vredefort花崗岩のPEEM像と、像強度より抽出されたスペクト ル。(a) Fe L₃吸収端近傍で取得した化学マッピング。(b) マト リックス部とラメラ部で比較した局所XASスペクトル。(c) Fe L₃吸収端でのXMCD-PEEM像。(d) マトリックス部の異なる2 か所で取得した局所スペクトルとその差分 (MCD) のピークはそれぞれマグネタイトの八面体構造 (Oh) 中の Fe²⁺とFe³⁺、四面体構造 (Th) 中のFe³⁺に属しており、XAS と同様、マグネタイトに典型的なスペクトル形状となってい る。これらの結果より、もともとマグネタイトとして存在し ていた花崗岩は、隕石衝突後の熱水流入による局所的な酸化 でラメラ状にヘマタイトが形成されたこと、また、反強磁性 であるヘマタイトによる磁化のピン止め効果によってマグネ タイト中のストライプ状ドメインが安定化していると結論づ けられた。

ラボの電子線源においても、走査型電子顕微鏡による特性 X線分析 (SEM-EDX) など元素選択的な顕微鏡法は存在する が、本実験の結果は、XASのエネルギー分解能を利用した価 数状態の評価や、円偏光を利用した磁区マッピングなど、放 射光の特性を活用することによってはじめて得られるデータ の好例であるといえる。

3.2 絶縁性試料 (フェライト)の PEEM 観測

前節「2.2 光電子顕微鏡の特徴」では、帯電の問題のため 絶縁性試料のPEEM観察は困難である点を紹介した。その問 題を解消する方法として、絶縁性試料の上に1~2 nm程度の ごく薄い金属薄膜を蒸着して導電性を確保する手法がよく利 用される。二次電子(数 eV)の脱出深さは数 nm程度である ので、ごく薄いキャップ層であっても試料から得られる電子 は半減するものの、多くの場合に有用である。金属としては、 濡れ性のよいPt, Pdや、大気保管中の酸化防止層を兼ねる場 合には不動態被膜を形成するRuやTaなどが用いられる。こ の他のユニークな手法として、高密度の放射光照射によって 表面状態が変化することを利用する方法もある。観察領域に 放射光を照射することで、放射光でラジカル化した残留気体 分子中の炭素原子などが表面に付着して局所導電性が生ま れるため、数10 µm程度の観察領域を残してその周辺を厚 い金属などで予め被膜しておいて、グラウンドとの導電パス を形成しておくことで観察が可能になる(図3(a))。図3(b) に、周囲にAuをマスク蒸着して30 μm程度のストライプ状 の露出領域を残したNiZnフェライトのPEEM像を示す¹⁷⁾。 700 eV強の放射光 (~7×10¹² photons/ (mm·s)、照射エリ ア:約20×50 µm)を照射しはじめてから30分間程度での 変化を示しているが、最初は電子放出が見られなかった中心 のフェライト部の像が次第に観察できるようになる様子が明 らかである。その後、視野をズームインしてFe のL。吸収端の エネルギー (~708 eV) で粒界形状 (XAS-PEEM) と磁区構 造 (XMCD-PEEM) を観察したのが図3 (c) の像であるが (図 中のI_L, I_Rはそれぞれ、左円偏光と右円偏光を示す)、粒界ド メイン境界を跨いで(粒界の存在を無視するかのように)無 秩序に磁気ドメインが存在している。詳細は原著に譲るが¹⁸、

異なる粒径をもった複数の試料における系統的な観察も行っ ており、どの試料においても磁気ドメインは結晶粒界を無秩 序に跨いでいるものの、磁区の大きさが結晶粒の大きさと強 い相関を示しているという興味深い挙動が見られた。

表面を放射光で焼き付けて導電性を得るという本手法は必 ずしも正攻法ではないが、これまで放射光を用いた電子分光 実験において、周囲に導電体がある場合に絶縁体の観測がな ぜか可能になるケースや、類似の条件において絶縁体の観測 が出来る場合があったりなかったりするものの、その理由が 明確でないケースなどが報告されており、その原因の一つが 光照射による導電性のコンタミ層の形成であることを突き止 め、さらにその様子をリアルタイムで可視化したのは恐らく 本研究が初めてであろう。

3.3 時間分解 PEEM 観測

最後は鉄系材料のテーマから外れるが、実時間での磁気ダ イナミクスの観測例を紹介する。近年の新しいスピン制御法 の一つとして、フェムト秒パルスレーザーを用いた磁化方向 の高速制御が挙げられる。光照射によって磁化反転を引き起



図3 (a) 強い放射光照射によって局所的な導電性が出来るメカニズ ムの模式図。(b) Au 被膜部に挟まれたフェライトに放射光を照 射することで表面導電性が得られた様子。(c) 導電性が得られ たフェライト表面でのXAS-PEEM像およびXMCD-PEEM像

こす方法としては、大きく分けて瞬間熱励起後の磁化回復ダ イナミクスを利用する方法と¹⁹⁾、レーザーの円偏光へリシ ティーによって選択的に磁化方向を誘導する方法²⁰⁾ があり、 いずれもメカニズムに関してはまだ諸説があるものの、従来 の磁場による反転の際には避けられない、磁化歳差運動に よる反転時間限界 (~nsオーダー)を超えた超高速の磁化制 御を実現し得る点、また、光励起は理論的に非熱的プロセス で、磁化制御の省エネ化が狙えるという点などから、微小磁 気デバイスへの応用が期待されている。図4 (a) に、ポンプ-プローブ法による時間分解PEEM観察のタイミングダイヤ グラムを示す。パルスレーザーの繰り返し周波数 (本実験で は2.5 kHz) に合わせて実効的な放射光パルスをMCP電圧の



図4 (a) 本実験におけるポンプ-プローブ測定のタイミングダイヤ グラム (b) パルスレーザー照射時の、Gd₂2Fe70C0®薄膜のGd M₅吸収端における時間分解XMCD-PEEM像。(c) (b) に示した A-B上の、パルス照射から1.5ナノ秒後の磁化運動のラインプ ロファイル

on-offによって間引きつつ周波数を同期させる(現在の実験 では軟X線ビームラインに対応した真空オプティカルチョッ パーが導入されているため²¹⁾、MCP電圧を変化させること なく放射光パルスの間引きが可能である)。すると、光励起 からの特定のタイミング (Δt) に固定された状態で繰り返し 積算型の撮像が可能になる(本実験の場合は、光励起によっ て変化した磁区を元の単磁区にリセットするする必要がある ため、試料ホルダ裏側に搭載された小型コイルにパルス電流 を流して磁場を発生させるプロセスもサイクル中に含んで いる)。∆tを掃引しながらこのような像を取得することで一 連の時間分解動画を得ることができる。図4 (b) に、垂直磁 化を持つフェリ磁性Gd₂₂Fe₇₀Co₈合金薄膜に約16 mJ/cm²の レーザーパルスを照射した後の、Gd M5吸収端での時間分解 XMCD-PEEM像を示す²²⁾。白黒のコントラストは紙面垂直 方向に上下の磁化に相当する。メカニズムの詳細な説明は省 略するが、この組成の合金薄膜においては数~数十 ns程度 の比較的長い時間スケールで単純歳差運動が誘起されること から、同様の時間スケールでの緩やかな磁化反転が観測され ることを予想していた。

ところがその予想に反し、同心円状の特徴的な変調構造が 確認された。解析により、これは、空間的な位相の変化を伴 うスピン波であることが分かった。図4 (c) には1.5 ns後に おける磁化分布のラインプロファイルを示しているが、ここ でのスピン波の振幅は±10°程度と、従来観測されているスピ ン波 (マグノン)と比べて一桁程度大きな変調となっている。 詳細な解析により、この巨大スピン波は、もともと強磁性共鳴 (FMR) 的に一斉歳差運動をしていたものに、レーザーの熱勾 配により空間的な位相の変化が加わったものであり、その意 味では extrinsic な要因で生成された偽スピン波ということに なるが、伝搬波に属することには変わりなく、高速磁気通信デ バイスの開発に関わる興味深い観測例であるといえる。

3.4 その他

一般的にPEEMが不得手とする実験のひとつとして、3.2 節で挙げた絶縁体の他に、外部磁場印加中の観察も挙げられ る。マクロに磁化された状態のバルク磁石材料の観察におい ても同様な問題が起こるが、試料ホルダに磁気閉回路を組み 込むことによって飽和磁化に近い状態での観察に成功した例 がある²³⁾。また、時間分解観測については、光パルス(パルス レーザー)だけでなく、高周波磁場の導入下でのマイクロ磁 気ドットの磁気コアの共振運動や²⁴⁾、パルスゲート電圧印加 時のトランジスタ型デバイス中のキャリア変調の解析などの 実績がある²⁵⁾。特に、高周波応答に関しては、薄膜・多層膜 状の磁気デバイスだけでなく、高透磁率の軟磁性材料、特に、 欠陥や粒界、組成不均一など局所的に起こる性能劣化の原因 究明などへの応用が期待される。

4 おわりに

本記事では放射光 PEEM という手法を中心に、スタンダー ドな組成・磁区マッピングから、発展的な技術を用いた観測 まで実例を交えて紹介したが、放射光を用いたX線顕微鏡は 他にも多くの種類があり、実験目的に応じて使い分けること で利用の幅は格段に広がる。例えば、走査型や透過型のX線 顕微鏡は、現在のところ PEEM ほどの空間分解能には至らな いものの、磁場を印加した状態での磁気状態の変化を詳細に 観測することができる²⁶⁾。また、タイコグラフィーなどのX 線コヒーレントイメージング (XCDI) は、回折パターンから 位相回復アルゴリズムによって実空間像を得るという点でハ イスループット性には欠けるものの、将来的には10 nmを切 る空間分解能が期待されている。また、三次元的に電子状態 を解析したい場合にはX線トモグラフィー(X-CT)が適して いるが、磁気円二色性も組み込んだ3D磁気イメージングの 開発も進んでおり、バルク材料には極めて有望である27)。こ れらは互いに相補的な特徴を持っているため、放射光による 顕微解析を希望される方におかれては、SPring-8のスタッフ と議論の上、適した手法を用いて物性評価や材料開発にお役 立て頂ければ幸いである。

謝辞

本記事内の研究成果はそれぞれ、3.1節:中村教博博士(東 北大学)および寺田健太郎博士(広島大学(現:大阪大学)) のグループとの共同研究、3.2節:河野健二博士(太陽誘電 株式会社)のグループとの共同研究、3.3節:菅滋正博士、関 山明博士(大阪大学)、角田匡清博士(東北大学)、Claus M. Schneider博士(ユーリッヒ研究所)、塚本新博士(日本大学)、 笠井秀明博士(大阪大学(現:明石高専))、黒田寛人博士(埼 玉医科大) らのグループとの共同研究によって得られたもの である。一連の研究においては、SPring-8内のスタッフであ る高輝度光科学研究センターの小嗣真人博士(現:東京理科 大学)、木下豊彦博士、中村哲也博士(現:東北大学)および 理化学研究所の大浦正樹博士らより多大なる協力を頂いた。 本記事で紹介した実験結果はSPring-8の利用研究課題(理 研: 20090094, JASRI: 2010B1746, 2010B1767, 2011A1194, 2011B1289, 2011B1302, 2011B1898, 2012A1111, 2012A1232, 2012A1323, 2012B1200, 2013A1482, 2013B1304, 2014B1736). によって得られた。本研究の一部 はJSPS科学研究費助成事業 (17H04920, 26790076) の支援 を受けて実施された。

参考文献

- 1) E. Brüche : Z. Phys., 86 (1933), 448.
- 2) V.Gorodetskii, J.Lauterbach, H.-H.Rotermund, J.H.Block and G.Ertl: Nature, 370 (1994), 276.
- TH. Schmidt, S. Heun, J. Slezak, J. Diaz, K. C. Prince, G. Lilienkamp and E. Bauer : Surf. Rev. Lett., 5 (1998), 1287.
- 4) G.Schütz, W.Wagner, W.Wilhelm, P.Kienle, R.Zeller, R.Frahm and G.Materlik : Phys. Rev. Lett., 58 (1987), 737.
- 5) C. T. Chen, F. Sette, Y. Ma and S. Modesti : Phys. Rev. B, 42 (1990), 7262 (R).
- 6) B.T.Thole, P.Carra, F.Sette and G.van der Laan : Phys. Rev. Lett., 68 (1992), 1943.
- 7) P.Carra, B.T.Thole, M.Altarelli and X.Wang : Phys. Rev. Lett., 70 (1993), 694.
- 8) C.T.Chen, Y.U.Idzerda, H.-J.Lin, N.V.Smith,
 G.Meigs, E.Chaban, G.H.Ho, E.Pellegrin and F.Sette:
 Phys. Rev. Lett., 75 (1995), 152.
- 9) J.Stöhr, Y.Wu, B.D.Hermsmeier, M.G.Samant, G.R.Harp, S.Koranda, D.Dunham and B.P.Tonner : Science, 259 (1993), 658.
- T.Taniuchi, T.Wakita, M.Takagaki, N.Kawamura, M.Suzuki, T.Nakamura, K.Kobayashi, M.Kotsugi, M.Oshima, H.Akinaga, H.Muraoka and K.Ono : AIP Conf. Proc., 879 (2007), 1353.
- 11) E. Bauer : Handbook of Microscopy, ed. by P.W. Hawkes and J. C. H. Spence, Springer, (2019), 487.
- 12) F.-Z. Guo, T.Muro, T.Matsushita, T.Wakita, H.Ohashi, Y.Senba, T.Kinoshita, K.Kobayashi, Y.Saitoh, T.Koshikawa, T.Yasue, M.Oura, T.Takeuchi and S.Shin : Rev. Sci. Instrum., 78 (2007), 066107.
- T.Ohkochi, H.Osawa, A.Yamaguchi, H.Fujiwara and M.Oura : Jpn. J. Appl. Phys., 58 (2019), 118001.
- 14) F.Nolting, A.Scholl, J.Stöhr, J.W.Seo, J.Fompeyrine, H.Siegwart, J.-P.Locquet, S.Anders, J.Lüning, E.E.Fullerton, M.F.Toney, M.R.Scheinfein and H.A.Padmore : Nature, 405 (2000), 767.
- 15) H.Kubo, N.Nakamura, M.Kotsugi, T.Ohkochi,K.Terada and K.Fukuda : Front. Earth Sci., 3 (2015),31.
- 16) D.H.Kim, H.J.Lee, G.Kim, Y.S.Koo, J.H.Jung, H.J.Shin, J.-Y.Kim and J.-S.Kang : Phys. Rev. B., 79 (2009), 033402.
- 17) T.Ohkochi, M.Kotsugi, K.Yamada, K.Kawano, K.Horiba,

325

F.Kitajima, M.Oura, S.Shiraki, T.Hitosugi, M.Oshima, T.Ono, T.Kinoshita, T.Muro and Y.Watanabe : J. Synchrotron Rad., 20 (2013), 620.

- K. Kawano, M. Kotsugi and T. Ohkochi : J. Magn. Magn. Mater., 361 (2014) 57.
- 19) T.A.Ostler, J.Barker, R.F.L.Evans, R.W.Chantrell, U.Atxitia, O.Chubykalo-Fesenko, S.El Moussaoui, L.Le Guyader, E.Mengotti, L.J.Heyderman, F.Nolting, A.Tsukamoto, A.Itoh, D.Afanasiev, B.A.Ivanov, A.M.Kalashnikova, K.Vahaplar, J.Mentink, A.Kirilyuk, Th. Rasing and A.V. Kimel : Nat. Commun., 3 (2012), 666.
- 20) C.D.Stanciu, F.Hansteen, A.V.Kimel, A.Kirilyuk,A.Tsukamoto, A.Itoh and Th.Rasing : Phys. Rev. Lett.99, 047601 (2007).
- 21) H.Osawa, T.Ohkochi, M.Fujisawa, S.Kimura and T.Kinoshita : J. Synchrotron Rad., 24 (2017), 560.
- 22) T.Ohkochi, H.Fujiwara, M.Kotsugi, H.Takahashi, R.Adam, A.Sekiyama, T.Nakamura, A.Tsukamoto, C.M.Schneider, H.Kuroda, E.F.Arguelles, M.Sakaue, H.Kasai, M.Tsunoda, S.Suga and T.Kinoshita : Appl. Phys. Express, 10 (2017), 103002.

- 23) R.Yamaguchi, K.Terashima, K.Fukumoto, Y.Takada, M.Kotsugi, Y.Miyata, K.Mima, S.Komori, S.Itoda, Y.Nakatsu, M.Yano, N.Miyamoto, T.Nakamura, T.Kinoshita, Y.Watanabe, A.Manabe, S.Suga and S.Imada : IBM J. Res. Dev., 55 (2011), 12.
- 24) T.Ohkochi, A.Yamaguchi, M.Kotsugi, H.Hata,
 M.Goto, Y.Nozaki, T.Nakamura, H.Osawa and
 T.Kinoshita : Jpn. J. Appl. Phys., 51 (2012), 128001.
- 25) K.Omika, K.Takahashi, A.Yasui, T.Ohkochi,
 H.Osawa, T.Kouchi, Y.Tateno, M.Suemitsu and
 H.Fukidome : Appl. Phys. Lett., 117 (2020), 171605.
- 26) Y.Kotani,Y.Senba, K.Toyoki, D.Billington, H.Okazaki, A.Yasui, W.Ueno, H.Ohashi, S.Hirosawa, Y.Shiratsuchi and T.Nakamura : J. Synchrotron Rad., 25 (2018), 1444.
- 27) M. Suzuki, K.-J. Kim, S. Kim, H. Yoshikawa, T. Tono, K. T. Yamada, T. Taniguchi, H. Mizuno, K. Oda, M. Ishibashi, Y. Hirata, T. Li, A. Tsukamoto, D. Chiba and T. Ono : Appl. Phys. Express, 11 (2018), 036601.

(2021年2月26日受付)