

# BL15XU

## 広エネルギー帯域先端材料解析

### 1. ビームライン概要

本ビームラインは、独立行政法人 物質・材料研究機構の専用ビームラインとして、新規物質や材料の開発を支援するため、放射光を使った物性解析の高度化を目的としている<sup>[1]</sup>。その物性解析の視点から、ただ一つの解析手法に限定せず、結晶構造解析と電子状態解析の複数の解析手法を組み合わせることを念頭におき、一本のビームラインで軟X線から硬X線までの広エネルギー範囲の高輝度アンジュレーター光(0.5~60keV)を利用できるよう設計されている。本ビームラインの名称である「広エネルギー帯域」は、ここから来ている。なお、広いエネルギー帯から高輝度の単色X線を自由に選んで利用できることは、複数の解析手法を行えるだけでなく、ある特定の解析手法に限っても対象とする物質を幅広く選べ、例えば軽元素から重元素までの種々の吸収端励起を利用した解析なども可能となる。

物質・材料研究機構の専用ビームラインとして、機構内の研究者や外部機関の共同研究者との連携の元に独自研究をすすめているが、2002Bより文部科学省ナノテクノロジー総合支援事業に参画し、全ユーザータイムの内20~30%程度を共同利用として外部ユーザーの方に開放している。

### 2. ビームラインの現状

#### 2-1 アンジュレーター

本ビームラインは、0.5~6keVの低エネルギーX線を発生するヘリカルアンジュレーターと4~60keVの高エネルギーX線を発生する直線偏光アンジュレーターを2つ備えており、リボルバー方式によってこのアンジュレーターの切り替えを行っている<sup>[2]</sup>。蓄積リングに電子蓄積中のアンジュレーターの切り替えに伴う電子軌道の変動については、電子軌道自身の変動は測定限界以下で、より感度の高いX線ビームポジションモニター(XBPM)で観察したX線の位置変動の測定結果でも $\pm 5\mu\text{m}$ 以下であることが2000年のテストによって確認されている。運営開始より本年度までは、アンジュレーター切り替えに伴う軌道変動の万一の影響を調べるため、アンジュレーター切り替え作業は中央制御室にて行ってきた。この中央制御室における監視の元で、アンジュレーター切り替えに伴う軌道変動に問題は起こっておらず、また切り替えが他のビームラインに悪影響を及ぼした事例も全く報告されていない。この実績を元に、2003年3月より、アンジュレーターの切り替えの作業は、ビームライン側で行えるようになり作業性が向上した。

#### 2-2 実験装置の整備

本ビームラインには、粉末回折装置、角度分解光電子分光装置、光電子顕微鏡を常設装置として備えている。また、ヨハン型の蛍光X線分光装置は、常設装置ではないものの、ユーザータイム毎にハッチ内に移設する形態で運用し、しきい値励起分光による化学状態分析として外部利用されている。これらの装置の中で、ナノテクノロジー総合支援事業に供しているのは、粉末回折計(小角散乱および高精度粉末解析実験)と角度分解光電子分光装置(高エネルギーXPS)である。また第一実験ハッチ(高真空・大気実験エリア)では、ユーザー独自の実験装置による課題も受け付けている。ナノテクノロジー総合支援事業の一環として、高いエネルギー分解能が容易に得られる二結晶型の蛍光X線分光装置の開発を進めている。

各実験装置の開発および改良の状況を以下に説明する。粉末回折計については、アバランシェ・フォトダイオード・アレー(APD)検出器において、8枚アレー型の実用化に成功し、ほぼ8桁のダイナミックレンジを実現している。角度分解光電子分光装置については、試料周りの環境を整備しており、具体的には試料加熱機構(最大1000K)、真空中での試料研磨機構、多連の試料パーキング機構を整備した。特に試料加熱機構については、試料加熱中の光電子分光測定が可能で、実際にナノテクノロジー総合支援のユーザー利用に使用されている。光電子顕微鏡については、現状は装置開発の段階で未だ外部利用に供していないが、全電子収量として30nmの空間分解能を達成し、またX線吸収端微細構造解析(XANES)のスペクトル像を得ることに成功している<sup>[3]</sup>。図1は、その一例を示すもので、光電子顕微鏡で観察した光記録ディスクDVD+RWの記録ビットを示している。図1(a)は、水銀-キセノンランプを使って紫外光を試料に照射した際の光電子顕微鏡像を示しており、図1(b)は5000eVの放射光で励起した光電子顕微鏡像を示している。図1(a)と(b)で像コントラストが反転していることが分かる。このことは、紫外光励起の光電子顕微鏡像は試料表面の仕事関数の影響を強く受けた像コントラストを形成しているのに対し、高エネルギーX線励起の光電子顕微鏡像は、DVD+RWのSbTeのバルクの情報を反映していることを示唆しており、事実、放射光のエネルギーを掃引しながら光電子顕微鏡像を観察することによって、試料の結晶相とアモルファス相を識別したXANESスペクトル像を得ることを実証している。

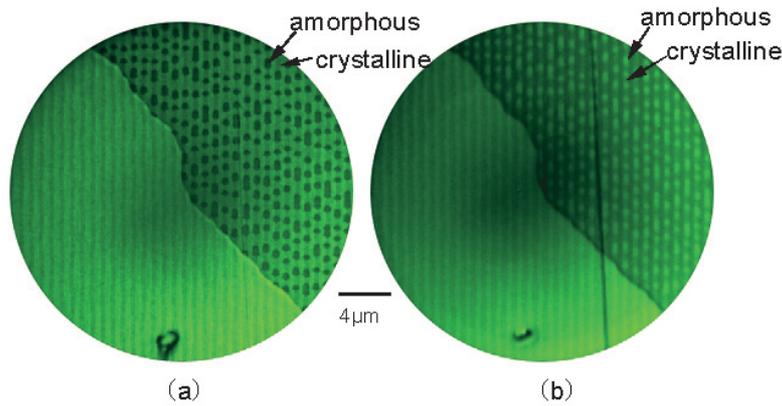


図1 光記録ディスクDVD+RWの記録ピットの光電子顕微鏡の記録ピット像  
 (a) 水銀キセノンランプを使った紫外光で励起した際の光電子顕微鏡像  
 (b) 5000eVの放射光で励起した際の光電子顕微鏡像  
 図中、左半分のコントラストの無い領域は、放射光の強度変化をモニタするために金を蒸着した領域。

### 2-3 実験結果の一例

本ビームラインの光電子分光装置は、高エネルギー励起光電子分光として、最大4.8keVの運動エネルギーを持つ光電子を分光することができる<sup>[4]</sup>。Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>y</sub>系の酸化物超伝導体のウィスカーを試料として、高エネルギー光電子分光測定したものを図2に示す。このウィスカーは、自己ジョセフソン効果を利用した超伝導デバイスとして開発が進められている材料系であるが、長さ数mm、幅10 μm程度、厚さ数 μmとサイズの小さなもので、通常的光電子分光測定のために表面の化学結合状態を壊さずに表面清浄化処理を行うことが非常に困難な系である。そこで、表面清浄化の処理を一切行わず、試料内部の化学結合情報を得るために、本装置を用いた。良く知られているように、銅酸

化物においてCu2p<sub>3/2</sub>の光電子ピークが作るサテライトでCuの価数を判断できる。最初、通常のMg管球(1254eV)でウィスカー試料をXPS測定した際には、Cu2pのサテライトはほとんど存在しなかった事から、「Cu<sup>2+</sup>は存在せず超伝導体にはなっていない」という誤った結果が得られたが、放射光励起で測定することによって図2の下段のスペクトルにあるようにウィスカーのCu2p光電子サテライトは十分存在することが確認できた。さらに、劈開して得た参照試料のXPS結果と比べると、サテライトが小さく、ウィスカーのCuが一部還元されていることを示していた。このことは、ウィスカー成長後に酸化処理を施すことによって、Cuの酸化状態が改善し、超伝導特性が改善することを予想させ、実際に酸化処理の有効性は抵抗温度特性実験により確認できた。

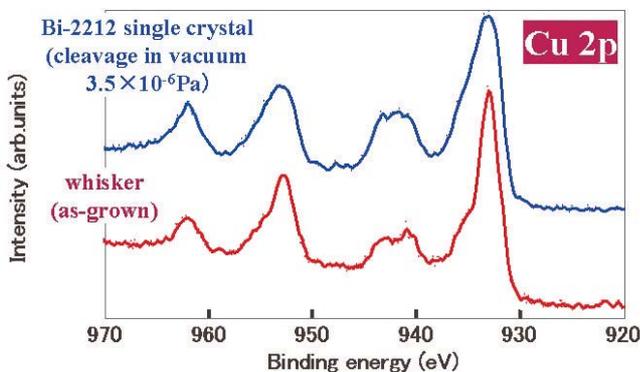


図2 Bi系超伝導体の4750eVの放射光励起の光電子スペクトル  
 上側のスペクトルは、Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>y</sub> (Bi2212)を3.5 × 10<sup>-6</sup> Paの真空中で劈開した後に測定したもの。下側のスペクトルは、Bi系のウィスカーを表面処理無くそのまま測定したもの。

### 参考文献

- [ 1 ] 吉川英樹 他：SPRING-8利用者情報 7(2002) 181.
- [ 2 ] T.Hara et al. : Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **A467-468** (2001) 161.
- [ 3 ] H.Yasufuku et al. : Surf. Interface Anal. (2004) in press.
- [ 4 ] H.Yoshikawa et al. : J. Surface Analysis **9** (2002) 376.

独立行政法人 物質・材料研究機構  
 福島 整、吉川 英樹  
 M. A. Vlaicu、安福 秀幸

スプリングエイトサービス  
 木村 昌弘、奥井 真人、八木 信弘