

# 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および支援を行うため、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。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で合計30%(内訳:ナノテク支援20%、一般10%)を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 ビームライン

本ビームラインで最も多用されているエネルギー帯は、分光結晶にSi(111)を用いた2~20keVの領域である。ただし、分光結晶としてYB66結晶を使用している1.2~2keVのエネルギー帯<sup>[2]</sup>については、2keV以上の事例に比べて実施シフト数がかかなり少ないながらも、AlのK吸収端での絶縁性薄膜のXAFS測定が実施されている。2004年度よりは、2~10keVの全エネルギー領域を同一ユーザーが利用を希望する事例が一般共用課題のユーザーからも出始め、広エネルギー帯域のビームラインの性能をフルに活かす利用が増大している。本ビームラインでは6keV以上のエネルギー帯を使用する場合には、アンジュレーターを円偏光アンジュレーターから直線偏光アンジュレーターに切り替える必要があるが、このアンジュレーターの磁石列切り替えに要する時間は4分~10分程度であり、切り替え作業が大きなフラストレーションとはならず広エネルギー帯域の実験を行うことが可能である。

#### 2-2 実験装置の整備

本ビームラインには、粉末回折および小角散乱装置、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。蛍光X線分光装置に関しては、今まではヨハン型の一結晶型蛍光X線分光装置をマシンタイム時にユーザーが持ち込むという限定的な利用をしてきたが、2004年度からはナノテクノロジー総合支援事業の一環として、広いエネルギー可変範囲で高いエネルギー分解能が容易に得られる二結晶型蛍光X線分光装置(図1)を常設装置として導入した。本装置は、partial fluorescence yieldによるXAFSやResonant inelastic X-ray scattering (RIXS)による化学状態および電子状態分析ツールとしての利用が可能で、既にナノテク支援利用として供され始めている。現状では、常温下での測定に限定されているが、近い将来に試料温度を変えた実験を行うことを検討している。

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2003年度に整備した試料加熱機構(最大1000 K)、真空中での試料研磨機構、多連の試料パーキング機構に加えて、2004年度は試料温度を300~1000 Kの温度範囲で非接触で測定できる機器を整備した。また、アルゴン雰囲気下で試料前処理を行い、大気に触れられることなくXPS分析室に試料を導入することによって、GeSbTeなどの実用材料を前処理後に劣化させることなく分析する付帯設備の整備も行い、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、2003年度は全電子収量として30nmの空間分解能を達成し、X線吸収端微細構造解析(XANES)のスペクトル像を得ること<sup>[3]</sup>を報告したが、2004年度は数keV領域の高運動エネルギーを持った内殻光電子を使った結像に成功した<sup>[4]</sup>。この際の空間分解能は

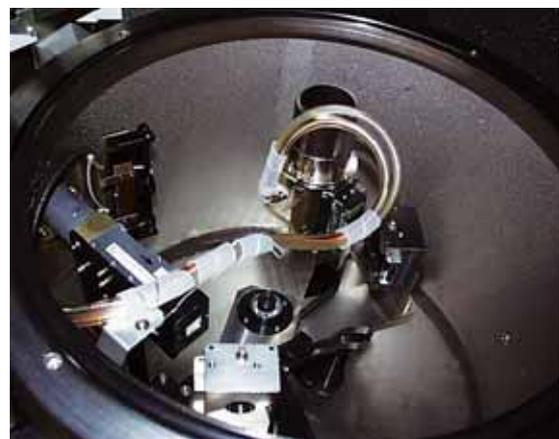


図1 二結晶型蛍光X線装置の内部写真

300nmを実現した。高運動エネルギーの内殻準位電子を使用する場合は、全電子収量法と異なって、放射光のエネルギーを変化させることなく、試料の深層について複数の元素での化学状態イメージングを行うことが可能になる。

### 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>[5]</sup>。直径15~20nmのサイズのAgナノ粒子をコアに持ち、周囲に5~10nm厚のジアセチレンで覆われているハイブリッドナノ結晶について高エネルギーXPS解析を行った例を紹介する。ナノサイズのコア・シェル構造を持つハイブリッドナノ結晶は、コアのAgやAuなどのナノ粒子上で局在表面プラズモンが励起され、この表面プラズモンによって非線形感受率の増大が起こる現象が注目されている。この現象は、新規な非線形光学素子の開発につながるものであり、実用面でも期待されている。しかしながらOikawaらによって、ハイブリッドナノ結晶の一つであるAg-ジアセチレン系において、シェルのジアセチレン膜の重合反応に伴って、コアのAg粒子の局在表面プラズモンが消失するという現象が報告されており、この表面プラズモン消失現象を解明するため高エネルギーXPS解析を行った。AgのLMMオーজে電子を検出したAg L<sub>3</sub>端のX線吸収端微細構造解析(XANES)解析による伝導帯スペクトルの結果から、Agナノ結晶内部はジアセチレンの重合の有無に関わらず金属状態を正常に保持していることが明らかとなった。また、価電子帯のスペクトルは図2に見られるように4dバンド幅の縮小、Fermi端のブロードニングが見られ、15~20nmサイズのナノ粒子と考えられていたAgコアは、実際には(価電子帯のスペクトルにサイズ効果が現れるような)数nmサイズの極微小ナノ粒子の集合体であることが示唆された。以上の結

果から、表面プラズモンの消失現象は、コアAg内部の変質によるものではなく、コアAgナノ粒子集合体の界面においてのみ部分的に金属状態を失い、局在プラズモンの空間的広がりが狭くなることによってプラズモンのダンピングを生じているとのモデルを提唱するに至った。

### 参考文献

- [1] 吉川英樹 他: SPring-8利用者情報 **7** (2002) 175.
- [2] M. Kitamura et al.: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A **497** (2003) 550.
- [3] H.Yasufuku et al.: Surf. Interface Anal. **36** (2004) 892.
- [4] H.Yasufuku et al.: Rev. Sci. Instrum. (2005) to be submitted.
- [5] H.Yoshikawa et al.: J. Surface Analysis **9** (2002) 376.

独立行政法人 物質・材料研究機構  
中沢 弘基、吉川 英樹、田中 雅彦  
M.A.Vlaicu、安福 秀幸

スプリングエイトサービス  
木村 昌弘、八木 信弘

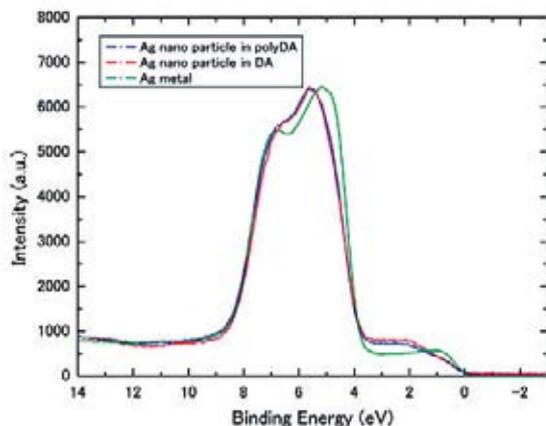


図2 Ag-ジアセチレンのハイブリッドナノ結晶の高エネルギーXPSによる価電子帯スペクトル  
放射光のエネルギーは4.75keV。金属Agバルクとハイブリッドナノ結晶を比較している。