

BL07LSU 東京大学放射光アウトステーション物質科学

東京大学では、2006年5月に総長直轄の組織として物質科学部門、生命科学部門の2部門からなる放射光連携研究機構を開設し、既存施設の高輝度放射光を利用して先端的研究の展開を目指している。物質科学部門では、SPring-8の長直線部に世界最高水準の軟X線アンジュレータビームライン (BL07LSU) 及び先端分光実験ステーションを建設し、2009年後期から共同利用を開始している。本稿ではビームライン及び各実験ステーションの最近の動向について報告する。

1. アンジュレータビームライン

ビームラインBL07LSUは、8台の水平／垂直偏光型8の字アンジュレータを組み合わせた高輝度軟X線アンジュレータビームラインである。2011年度は、偏光可変型クロス・アンジュレータを用いた偏光の切換も可能な調整を進めるために、偏光度を測定するための多層膜を用いた解析器 (Soft X-ray Polarimeter) をビームラインに準備し、97%以上の水平・垂直偏光、及び(楕)円偏光特性を確認した。今後さらにエネルギー分解能及び偏光度を高める調整を行う。また高速偏光切換の実現に向けた調整も開始しており、電磁石型位相器試験機器の開発をSPring-8/理研の加速器グループと行っている。

2. 実験ステーション

ビームラインBL07LSUでは現在1) 時間分解軟X線分光実験、2) フリーポート、3) 3次元走査型光電子顕微鏡、4) 超高分解能軟X線発光の4つの実験ステーションが設置・整備されている。いずれのステーションも共同利用実験装置として開放している。

2.1 時間分解軟X線分光実験ステーション (TR-SX spectroscopy)

本ステーションでは、BL07LSUにおいて得られる高輝度軟X線パルスと超短レーザーパルスを組み合わせたポンプ・プローブ時間分解光電子分光測定を実現し、光誘起表面相転移や表面化学反応などの動的現象における電子状態・化学状態などの変化をリアルタイムで追跡し、その機構を解明することを目的としている。現在、時間分解能50ピコ秒(放射光パルス幅に相当)での時間分解測定が定常的に行われている。(M. Ogawa *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **83** (2012) 023109.)

そして本装置を用いたシリコン表面や酸化物表面にお

けるキャリアダイナミクスの研究が現在主に進められている。レーザーを半導体表面に照射すると、価電子帯から伝導帯への電子遷移が起きて電子と正孔が生成する。そしてこれら2種類のキャリアは表面近傍でのドリフト効果によって、空間的に分離することになり、その結果起電力が発生する。これを表面起電力効果 (Surface Photovoltage Effect) といい、太陽電池や光触媒反応の効率化に重要な役割を果たし、現在その機構解明が早急に望まれている。2011年度は、様々な半導体における表面起電力効果の緩和過程がレーザーと放射光のポンプ・プローブ時間分解光電子分光測定によって調べられた。図1にSi (111) 7×7表面のSi 2p内殻光電子分光の時分割測定の結果を示す。時間 $t_{TRPES} = 0$ でのレーザー照射に対するSi 2p内殻準位のエネルギーの時間変化であり、表面近傍のSiバルクバンドのエネルギー位置に直接対応する。本測定システムは1ポンプ・マルチプローブ測定が実現できており、SPring-8のセベラルパンチモードのパルス間隔を利用することで、異なる放射光パルスをそのまま時間差の異なるデータ点として収集することができる。そのため図1のように限られた短時間のビームタイムでも効率良くデータ収集が行われた。その結果表面起電力効果の緩和過程は単調ではなく2段階になっており、その過程の複雑性が示唆された。今後、シリコン表面をモデルとして半導体の緩和過程の詳細を明らかにし、そして太陽電池や光触媒反応にとって重要な酸化物半導体についてその光誘起現象の解明を行っていく。

2.2 3次元ナノESCAステーション (3D nano-ESCA)

3次元ナノESCAステーションは、ナノメートルスケールの空間分解能で、物質の電子・化学状態分布を3次的に可視化するための実験ステーションである。現在、面内

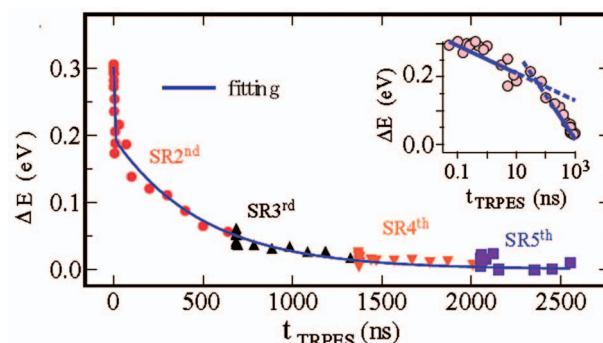


図1 Si (111) 7×7表面のSi 2p内殻光電子分光の時分割測定。

空間分解能は最高で70 nmを達成し、任意の局所位置で原子層オーダーの深さ分解光電子測定が可能である。(K. Horiba *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **82** (2011) 113701.) 2011年度に得られた研究成果として、図2に剥離グラフェン/金属界面における電子状態解析の結果を示す。p⁺-Si (100)/SiO₂ 薄膜(酸素プラズマ処理)基板上に剥離単層グラフェンを転写し、その上にNi電極を蒸着した試料のC 1s, Si 2p, Ni 3pの各光電子ピークの強度マッピングを行ったところ、明瞭に単層グラフェンを観測することができた。また、グラフェン/金属電極接合界面近傍におけるC 1sコアレベルにおける結合エネルギーの面内分布測定を行ったところ、グラフェンシートの中心部から電極接合部に近づくにつれて、C 1sピークの結合エネルギーが低エネルギー側に70 meV程度シフトしていく様子が観測された。これはグラフェン/金属界面の電荷移動による化学ポテンシャルのシフトによるものであると考えられ、3次元ナノESCAを用いてグラフェン/金属電極接合界面における電荷移動領域の直接観測に成功したことを示している。本研究は東京大学工学部長汐氏、東北大学電気通信研究所吹留氏との共同研究によるものである。

2.3 超高分解能軟X線発光分光ステーション (HORNET)

本実験ステーションは400 eV~750 eVでE/ΔE > 8000の世界最高エネルギー分解能で軟X線発光分光が行えるのみならず、種々の試料セルを用いて大気圧下の分光を行えるという特長を有している。2011年度は溶液セルを用いた疎水・親水界面の水、細胞水モデル系として拡張ナノ空間内の水の測定、電気化学セルを用いた電池触媒の測定、燃料電池触媒へのガス吸着実験など新しい研究展開を図ってきた。また、一般課題も多数の申請があり、順調に件数も伸びている。このうち3件が試料セルを用いた実験であ

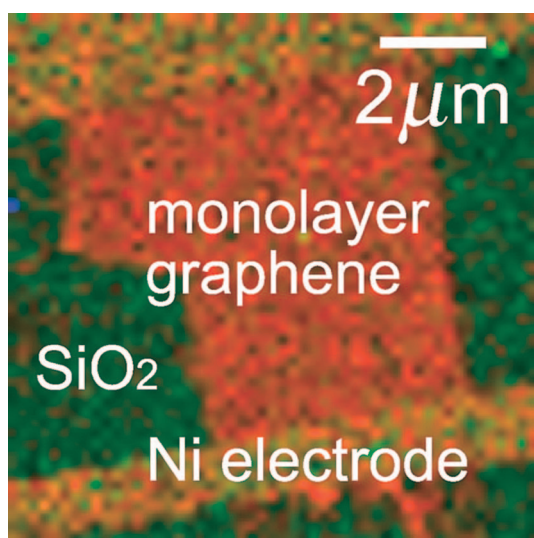


図2 グラフェンデバイス構造におけるC 1s(赤色)、Si 2p(緑色)、Ni 3p(黄色)の各コアレベル光電子強度マッピング。

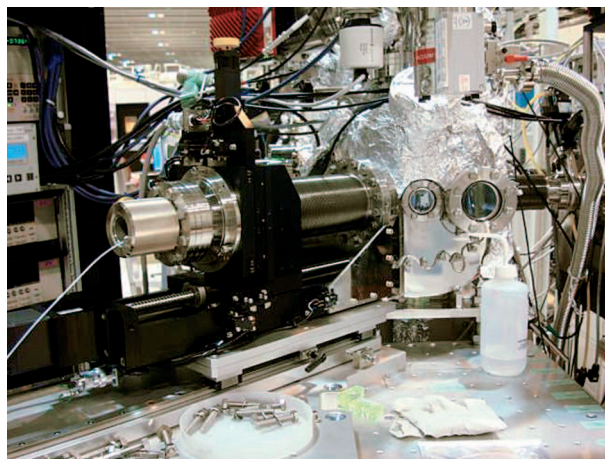


図3 in situ測定用試料マニピュレータと測定槽。光軸モニターと真空隔離膜により、通常の固体試料と同様に容易に集光点に溶液試料を導入することができる。

り、“超高分解能 in situ測定”をキーワードとした軟X線発光分光ステーションの特性がユーザーにも理解されつつある。

図3は in situ測定用の試料導入マニピュレータである。これを用いて鉄フタロシアニン及び鉄フタロシアニンとフェノール樹脂を原料とした炭素系燃料電池触媒への酸素吸着に伴う鉄の電子状態の変化を捉えた。一般課題ではリチウムイオン電池の正極材料LiMnO₃の電極セルを用いた電池環境下(自然電位)のMn 3d電子状態、光触媒RhドーブSrTiO₃の懸濁液中における電子状態の観測などに成功している。

装置は固体実験用に準備槽に電子加熱装置、イオンスパッタ源、また絶縁性の高い試料から金属まで汎用的に軟X線部分取量が得られる固体検出器(SDD)が整備され、共鳴軟X線発光分光測定に不可欠な吸収スペクトルがあらゆる試料で取得可能となった。固体用マニピュレータに冷凍機が常設され、現在50 K程度までの冷却実験に対応している。また、発光分光器には前置鏡を導入し、分解能の低下を5%以内に抑えつつ、検出効率を約3倍改善することに成功した。これにより、測定時間の大幅短縮と希薄試料の測定が可能となった。また、前置鏡を用いたより簡便な分解能調整が可能となり、調整時間の限られたユーザー実験においても定常的に超高分解能の測定ができるようになった。

2.4 フリーポートステーション (Free-Port)

本ステーションでは全国の研究者が実験装置を持ち込んで、本ビームラインが発生する高輝度軟X線放射光利用実験を行う。2011年度は2010年度に引き続き顕微高分解能2次元光電子分光器の開発が行われた。

東京大学放射光連携研究機構(東京大学物性研究所)
松田 巖、原田 慈久