

## BL46XU 産業利用Ⅲ

BL46XUは標準アンジュレータを光源とし、硬X線光電子分光とX線回折・散乱を測定手法とした利用実験に供されている。2012年度、硬X線光電子分光装置（R4000）では分析器制御と試料位置制御を統合したGUIプログラムを導入し操作性を大幅に高めた。また嫌気性試料の非大気暴露試料移送機構や試料へのバイアス印可機構の開発を行い、ユーザー実験への供用を開始している。X線回折・散乱測定ではDECTRIS社製2次元検出器PILATUS 300Kを新規導入した。また2012年度冬期点検調整期間中に第2実験ハッチを新規建設した。2013年度より硬X線光電子分光専用ハッチとして運用する。

### 1. 硬X線光電子分光（Hard X-ray Photoemission Spectroscopy）

BL46XUでは最大10 keVの光電子が分析可能なVG-SCIENTA製電子エネルギー分析器R4000を備えるHAXPES装置が常設されユーザーに供用されている。また最大15 keVの光電子が分析可能なFOCUS製HV-CSA 300/15を分析器として備えるHAXPES装置を2011年度導入した。R4000装置について2012年度は2011年度に引き続き新測定システムの開発を行うとともに、非大気暴露試料移送機構とバイアス印加試料ホルダーの開発を行った。またデータベース用スペクトルの測定も2011年度に引き続き行っている。

#### 1-1 R4000装置用新測定システム

R4000装置では、従来、分析器はVG-SCIENTA社純正

の制御ソフトウェアSES、試料位置調整はCertified Scientific Software製のspecでそれぞれ行っていたが、両者は互いに独立したシステムであった。そのため、specで試料の位置調整を行いSESで測定条件を設定し測定を開始する操作を、測定位置ごとに繰り返す必要があり、複数の試料位置にわたるスペクトルの自動測定ができず非効率的であった。そこで2011年度に、R4000分析器と試料位置の制御を統合した新しい測定システムを立ちあげた。2011年度末にはプロトタイプが完成し、測定位置と測定エネルギー範囲等の測定条件を設定したマクロを予めspecで設定しておけば、マクロに記述された測定を全自動で行うことが可能となった。

しかし、2011年度末の段階の本システムでは、spec上でのコマンドラインによる入力が必要であり操作が煩わしかった。そこで2012年度はGUIを導入し操作性を大幅に高めた。図1にそのGUIを示す。GUIには試料位置調整モード（図1(a)）と測定条件設定モード（図1(b)）がある。試料位置調整モードでは、フレームグラバードによりPCに取り込まれた試料のビデオ画像上で測定したい位置をクリックすると、その位置が基準位置（カメラ1の場合、入射X線の光軸上、カメラ2の場合、分析器のレンズ軸上）に来るように、試料位置が自動的に調整される。さらに詳細な位置調整は、試料位置をスキャンし光電子強度の試料位置依存性を確認することで行う。試料位置調整が終わったらその位置を任意の名前を付けて保存できる。これらの操作を必要な測定位置分繰り返した後、測定条件設定モードに切り替え、測定条件（測定位置、測定領域、スキャン

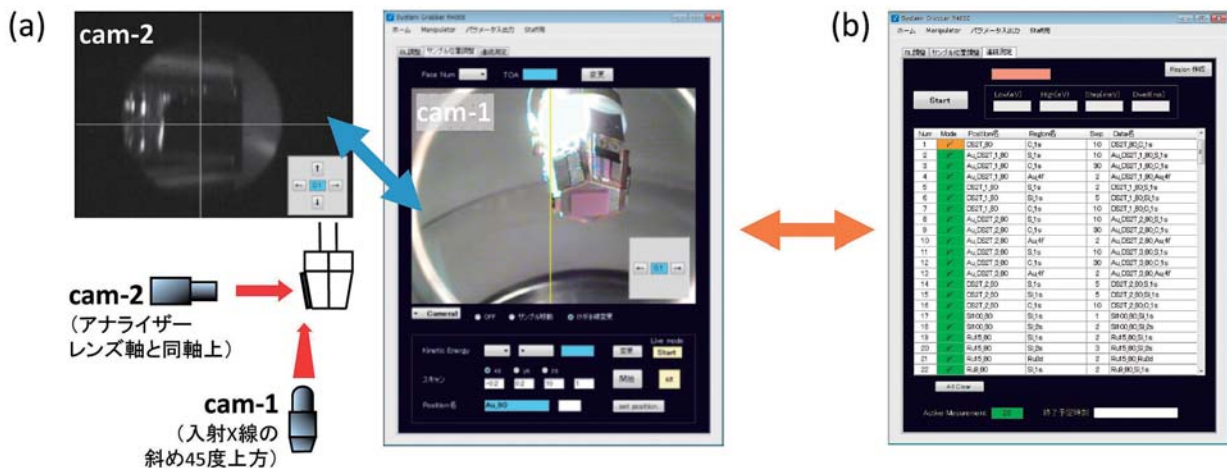


図1 R4000装置新測定システム概念図。(a)試料位置調整モード。(b)測定条件設定モード。

回数)を設定し測定を開始すれば、設定した測定をすべて自動で行うことができる。

### 1-2 非大気暴露試料移送機構

BL46XUのR4000装置で用いられている従来型の試料ホルダーは、大気中で試料を装着する必要があり、嫌気性試料の測定が困難であった。しかし最近、特に電池材料研究のHAXPESへの適応例が増えるとともに、嫌気性試料の測定の要望も増えてきた。電池材料等の表面状態は大気暴露による表面の化学状態の急激な変化、それに伴う試料本来の性質の変化が大きな問題となり、通常のXPSに比べて表面鈍感なHAXPESといえども試料の内部の電子状態の情報を得る事は難しい。このような要望に応えるため、大気暴露せずに試料を測定室に運び、大気暴露による試料の変質なしで本来観察したい試料の表面及び内部の情報を得る事を可能にする非大気暴露試料移送機構を開発した。装置の全景を図2に示す。試料は大気暴露せずグローブボックスの中で用意し、専用の真空容器に試料を入れ、その容器をロードロックチャンバーに繋げることで試料を測定室に運ぶ事ができる。これにより、大気暴露による試料の性質の変化による影響を抑える事ができ、本来測定したい試料の表面及び内部の電子状態を得る事が可能となった。本移送機構は2012B期より導入されたが、2012B期における本移送機構の利用率は課題数で3割弱を占めており予想以上に利用頻度が高く、本移送機構を利用して実施された実験の結果をまとめた論文も既に出つつある。今後も本移送機構を利用しての成果創出が期待される。

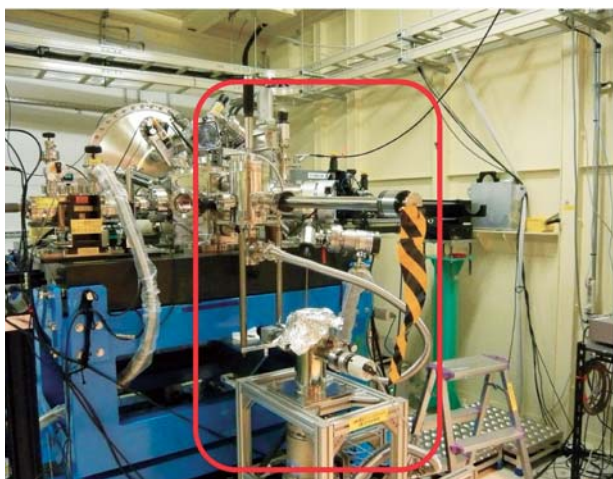


図2 非大気暴露試料移送機構を装着した状態のHAXPES装置。

### 1-3 データベース用スペクトル

2012年度も2011年度に引き続き、HAXPESスペクトルのデータベース(DB)用の測定を、R4000装置を用い入射X線エネルギー8 keVの条件での測定を行った。

2011年度はR4000装置を用い入射X線エネルギー8 keVの条件で単体試料や化合物試料(Au, In, Ta, Ti, Cu, Zn, Al, Mo, Ni, Co, Sn, SnO, SnO<sub>2</sub>, HOPG, SiC)及び多層膜試料(Au, Ni, Ru, SiO<sub>2</sub> on Si wafer)の測定を行った(課題番号2011B2085)。2012年度は同条件で単体試料と化合物試料(Si, Cr, V, Mn, Fe, Ag, Pd, Nb, Zr, Hf, Pt, Bi, Ge, Mg, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>N, CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, ITO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, GaN)の測定を行った(課題番号2012A1358, 2012A1749, 2012B1373)。DB用データの測定は2013年度も続けていく。データ蓄積が十分な量に達したら、ユーザーがアクセスしやすい形で一般に公開する予定である。DBをユーザーに提供することで、ビームタイム前の事前検討にも役立ち、ビームタイム中でも標準試料の測定時間を短縮することができ、ビームタイムの有効利用に繋がると期待できる。

### 1-4 バイアス印加試料ホルダー

試料にバイアスを印加した状態でのHAXPES測定をするための専用の試料ホルダーの開発を行った(図3)。この試料ホルダーを利用することにより、デバイスの駆動条件下での電子状態評価が可能となる。試料ホルダーに6面ある試料取り付け面の内の5面の上にそれぞれ電圧印加用試料を取り付け、それらの試料上に設けた電極にそれぞれ端子台より金ワイヤ等を配線し、裏面の試料ホルダーとの間に電圧を印加することができる。5つあるうちのどの電極に電圧を印加するかは、外部に設けた自作のスイッチャーにより容易に切り替えることができる。2013年2月のユーザー実験で初めて本試料ホルダーを使用した。本実験ではSi基板上にSiO<sub>2</sub>を7 nm形成し、さらに上部にPtの電極を10 nm形成したものが試料であったが、上部電極のPtの4f準位のピーク位置が印加電圧分正確に移動していることがスペクトル上で確認でき、本試料ホルダーを用いてバイアス印加実験が問題なく実施できることが確認できた。



図3 バイアス印加HAXPES実験用試料ホルダー。

## 2. X線回折・散乱

2012年度はJASRI制御・情報部門の協力のもとDECTRIS社製2次元検出器PILATUS 300Kを導入した(図4)。PILATUS 300KはBL46XUとBL19B2に設置されているHUBER社製多軸回折計の検出器アーム上に設置することができる。また2012年度からBL46XUにおいて技術検討を実施している小角散乱用の検出器としても利用している。PILATUS 300Kはビームラインや多軸回折計、その周辺機器をコントロールしているspecを用いて制御している。2次元検出器として使用するだけでなく、specと画像処理ソフトImageJを連携することでPILATUS 300Kの検出エリアの任意の領域を用いた0次元検出器としても使用することができる。PILATUS 300Kを0次元検出器として使用できることで、検出器を変更することなく試料アライメントや簡易的なX線反射率測定を実施でき、測定の効率化に大きく貢献している。PILATUS 300Kは広い検出エリア、低いノイズという優れた特徴を有し、弱い回折・散乱X線を広い逆空間にわたって測定する必要のある有機薄膜の結晶性・配向性・結晶構造の評価に極めて有効な検出器である。利用ユーザーの大部分が有機薄膜トランジスタや有機薄膜太陽電池などを目指した機能性有機薄膜の薄膜評価である。大量の試料の結晶性・配向性の評価といった静的な測定だけでなく、真空蒸着による製膜中観察、加熱過程観察など動的な測定も実施している。また溶液塗布後の乾燥過程の紫外・可視吸収測定との同時測定も行われている。



図4 新規導入したPILATUS 300K。

産業利用推進室

産業利用支援グループ

陰地 宏、崔 芸涛、孫 珍永

小金澤 智之、佐藤 真直