

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。2012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替も可能な調整を進めるために、透過型多層膜を用いた偏光解析器をJASRIより借用し、GdFeCoなどの磁性材料のXMCD測定と併用してBL07LSUの円偏光特性を調べた。SPring-8/理研の加速器グループの支援のもと、高速偏光切替の実現に向けた電磁石型位相器導入の準備を進めている。同支援のもと、500 eV以下の低エネルギー領域の軸外光に起因する偏光磁石チャンバーの熱負荷の問題を解決するために、アンジュレータ下流に2013年度アブソーバーを導入するための準備を進めている。

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) 3次元走査型光電子顕微鏡、3) 超高分解能軟X線発光、4) フリーポートの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ている。そして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^[1]。

半導体表面に光を照射して発生する光起電力効果は、太陽電池や光触媒の基礎過程として重要である。本ステーションでは、特にその緩和過程について研究が実施されてきた。図1は典型的な半導体であるシリコンの表面光起電力効果における緩和過程のリアルタイム時間分解光電子分光測定の結果である。励起レーザー強度をあげると光起電力が大きくなるだけでなく、緩和過程も変化していく。特に2700 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ のパルスエネルギーでは、緩和過程に時間的振動現象が観測された^[2]。これは本光誘起現象において、珍しい非線形過程の存在が示唆される。

また2012年度は光触媒材料及び電子相関系として知られる様々な酸化物 (TiO_2 , ZnO , SrTiO_3) の表面についても、本ステーションでの電子構造研究^[3]を元に、その光誘起現象の時間分解測定も実施された。シリコン表面でのキャリアダイナミクス研究で構築した理論モデルを元に現在その解析が進められている。

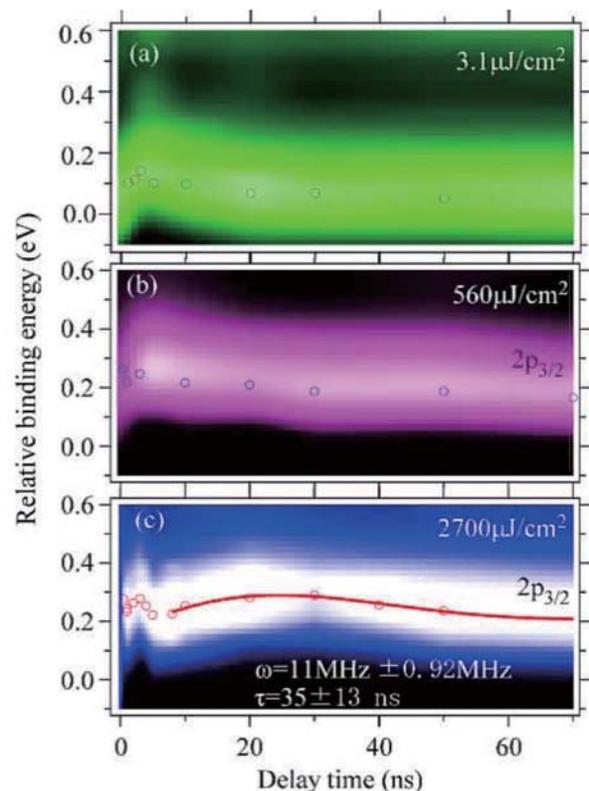


図1 Si(111) 7×7表面における光起電力効果緩和過程のSi 2p内殻光電子スペクトルの時間変化。(a)-(c)でそれぞれ励起レーザー強度が異なる。



図2 3次元ナノ ESCA用バイアス印加試料ホルダー。左から試料ホルダーの模式図、作製した試料ホルダーの写真、及びバイアス印加試料ホルダー用の3次元ナノ ESCA 試料ステージの写真。

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次元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。2012年度は、本装置を利用して、抵抗変化型ランダムアクセスメモリ等のナノデバイス、剥離グラフェン等のナノ材料、リチウムイオン電池正極触媒のナノ粒子等の電子状態解析を行っている。剥離グラフェンのFETデバイスに対する測定では、3次元ナノ ESCAを用いてグラフェン/金属界面の化学ポテンシャルの空間分布を精密に測定することにより、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初めて成功した^[4]。

利用実験と並行して、ナノデバイスの動作時電子状態・化学状態を解析するために、試料中にバイアスを印加し、デバイス動作中のoperando解析が可能となるよう試料ステージの改造を進めている。図2にバイアス印加用試料ステージを示す。試料ホルダーは、これまで用いていた通常のホルダーと互換性を持ち、超高真空中を試料搬送することが可能でありながら5つの独立した電極プレートを有しており、それぞれはアルミナプレートで絶縁されつつ、真空外の電流導入端子に接続されている。この機構により、試料上に最大5端子で独立の電位を与えることが可能となる。現在このステージを3次元ナノ ESCAに実装し、ナノデバイス電圧印加中のoperando測定のテスト実験を開始しているところである。

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では400 eV～750 eVで $E/\Delta E > 8000$ の世界最高エネルギー分解能で種々の試料セルを用いて超高真空と大気圧下の両方で軟X線発光分光が行える。2012年度は発光分光器側に前置鏡を導入し、分解能を5%の低下に抑えつつ検出強度を3倍まで高めた。また試料を50 K以下まで冷却できるように改造を行った。利用実験として、非白金系燃料電池正極触媒 (カーボンアロ

イ触媒) の operando 分光及びモデル触媒 (窒素ドープ HOPG) を用いた酸素ガス吸着の *in situ* 実験を行った。operando 分光では、実燃料電池環境である膜電極複合体 (MEA) を用いて、FePc/フェノール樹脂混合体を熱焼成した酸素還元触媒の Fe 2p XAS/XES による酸素吸着特性評価を行い、粉末では全く酸素と反応しない鉄が電池環境下では明らかに酸素吸着する様子を捉えることに成功した (図3)。これは実触媒環境において各元素の触媒に対する作用を解明する第一歩となる成果である。また2012A期に初めて観測に成功した純水の超高分解能 0.1s再結合発光について同位体効果 ($H_2O/HDO/D_2O$) の測定が行われ、吸収端励起で水素結合の切れた水分子が選択されること、重水素側 (OD) の方が水素結合を形成しやすい傾向が見出された^[5]。一般課題では9件が採択された。その内訳は、リチウムイオン電池の正極材料 $LiMn_2O_4$ の電極セルを用いた電池環境下の Mn 3d電子状態観測、水素吸蔵合金の水素同位体効果の検出、CdSe ドープ TiO_2 ナノ粒子の触媒活性発現機構解明、 $TiOCl$ のオービトン観測及び $LaAlO_3/SrTiO_3$ 酸化物ヘテロ界面伝導層の Ti 3d遍歴

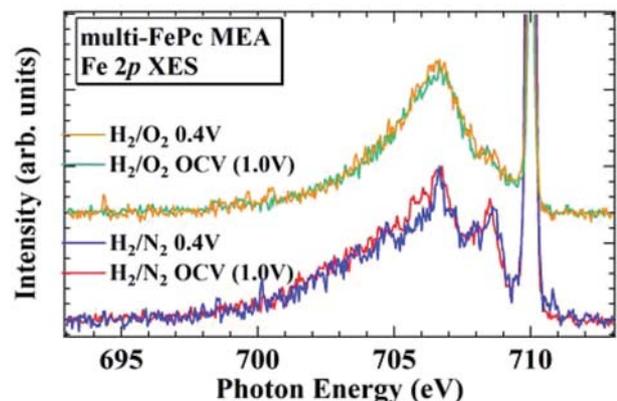


図3 FePc/フェノール樹脂由来燃料電池正極触媒のFeに対する酸素吸着効果。正極が O_2 充填の場合(上)と N_2 充填(下)の場合。それぞれ正極電位を開放電位(OCV)と発電条件(0.4V)で測定した。

電子状態の観測、 $\text{In}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ のキャリア誘起強磁性の起源解明であった。

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。2012年度は顕微高分解能2次元光電子分光器や新たなX線磁気光学測定システムの開発が行われた。

参考文献

- [1] S. Yamamoto and I. Matsuda: *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** (2013) 021003.
- [2] M. Ogawa *et al.*: *Phys. Rev. B* **87** (2013) 235308.
- [3] R. Yukawa *et al.*: *Phys. Rev. B* **87** (2013) 115314.
- [4] N. Nagamura *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* **102** (2013) 241604.
- [5] Y. Harada *et al.*: *submitted to Phys. Rev. Lett.*; 原田他、しょうとつ、**10** (2013) 14.

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