

BL15XU 広エネルギー帯域先端材料解析

1. 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であり、機構における新規機能物質・材料を開発するため、高輝度放射光を用い電子構造並びに原子配列構造を解析している。2013年度も滞りなくSPring-8を利用した研究を進めたり、関連する研究を支援したりした。本年報は、ビームタイムの利用や装置の整備の状況等を報告する。

2. ビームタイムの利用状況

2013年度の利用研究課題は合計で62件が実施された。2013年度の総応募数65件であり、課題の採択率は約95%で、2012年度と同程度の採択率であった。プロジェクト別では、a) NIMS 内部課題 (30%) の他に、b) 文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム (37%)、c) 東工大元素戦略(19%)、d) ナノ材料科学環境拠点(6%)、e) 共同研究 (8%) の実験課題にビームタイムを提供した(括弧内はシフト数での割合)。光電子分光法(XPS)を用いた電子構造に関する研究と回折法(XRD)を用いた原子配列構造に関する研究をその実施シフト数を基に大別したのが図1である。約53%がXPSを用いた課題であった(XPS:187、XRD:167シフト)。また図中の数値はそれぞれの課題数を示している。

実施シフト数を研究の目的や材料別に分類したものが図2である。調整は、XPSとXRDの切り替え時などに要した時間である。調整に約18%を利用しているが、ユー

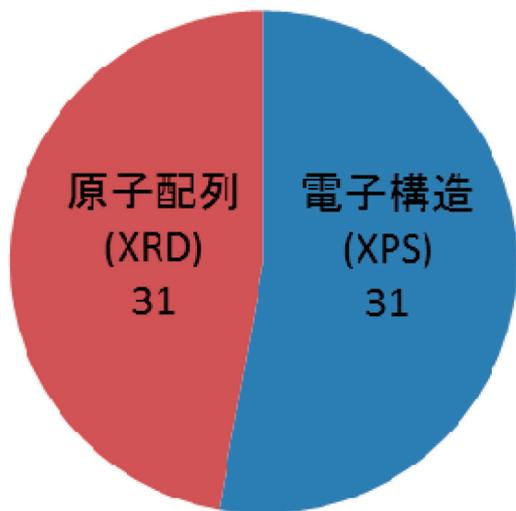


図1 手法別実施シフトの割合

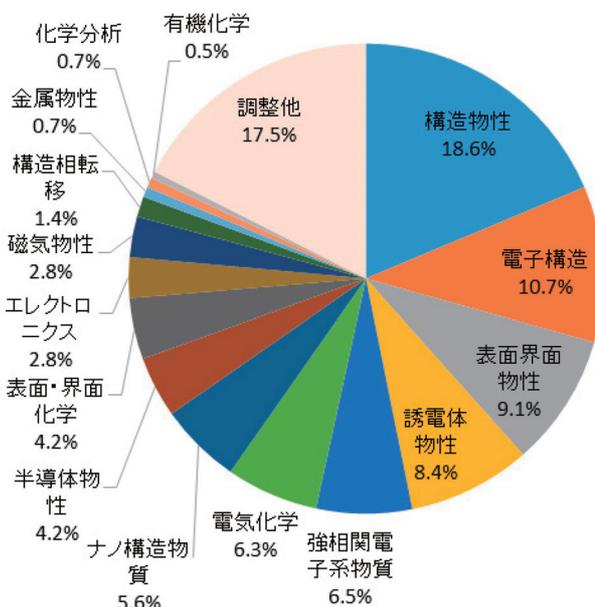


図2 実施内容によるシフト数の内訳

ザーの要望する実験装置、実験条件の多様化で調整時間はある程度確保せざるを得ない状況にある。

3. ビームラインの整備

2013年度もビームラインの整備・高度化を継続している。ビームライン光学系としては、ビームライン安定化システム MOSTAB の導入を実施した。これにより波長切り替え時等の迅速な光学系の安定が可能となった。

3-1 X線回折

粉末回折計の Mythen 多連装化

BL15XUの高分解能粉末回折計には、自動試料交換センター装置と1次元半導体検出器 Mythen を一体的に動作させるシステムが装備され、自動データ収集が可能である。2013年度はデータ収集の迅速化を目指して、Mythen 検出器の多連装化を進め、まず4連装モードを完成した。4連装モードは4台の Mythen を半径955 mmの円周上に3.5度間隔で配置し、回折強度データの収集は検出器間隔を埋めるように動く小ステップと検出器全体を大きく動かす大ステップの組み合わせによる尺取虫方式のステップスキャンにて実施している。4台の Mythen による測定で、高角度分解能性能を落とすことなくより迅速な測定動作が可能となった。

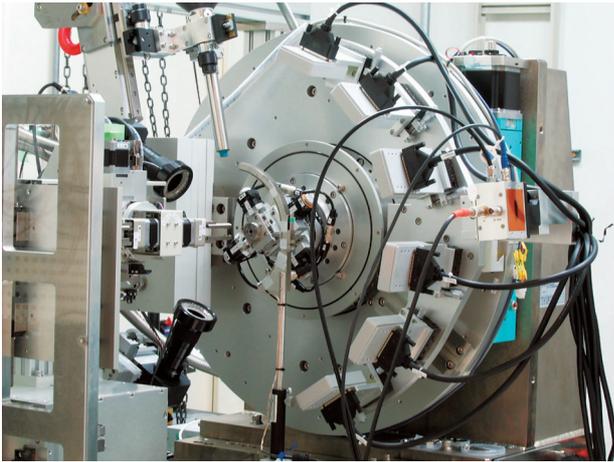


図3 6連装Mythenモードの粉末回折計

4連装モードでは測定のスループットは向上したものの、必要な全回折データを切れ目なく収集するためには、 2θ スキャンが必要であり、ダイナミックな構造変化を追跡するような時分割測定には適さない。そこで 2θ スキャンすることなく全回折データの収集が可能となるように検出器を非対称に配置した6連装モードを開発した。6連装モードではMythen検出器はその間隔を互いに埋めるような形に 2θ の正負方向で非対称に配置され、 70° 以上の 2θ 範囲をスキャンすることなくカバーできる。試料-検出器距離は286.5 mmであり、 2θ の最小分解能は 0.01° に相当する。 2θ スキャンが必要ないために、電池の充放電過程の追跡などの時分割実験に有効である。

吹付け高温装置

これまでBL15XUの粉末回折計には吹付け低温装置が装備され、構造相転移の研究に活用されてきたが、室温より高い温度範囲については400 Kが上限であった。しかし構造相転移の研究においてより高い温度範囲の実験が可能であることが望まれていた。そこで新たに1000 Kまで加熱することが可能な吹付け高温装置を導入した。

3-2 硬X線光電子分光

硬X線光電子分光法は光電子の平均自由行程が非常に大きいことから、デバイスもしくは材料構造を保持した状態での電子状態測定が可能である。BL15XUでは、この特徴を活かしデバイス構造を保持した状態でデバイス動作下での電子状態の観測を行っている。本手法はデバイス動作下での電子状態の変化を直接的に観測できることから、新規デバイス及び新規材料の物性解明、デバイスのメカニズム解明等に適しており、これまでに種々の研究成果を出してきている^[1-4]。

2013年度においては、溶液の電気化学反応のその場観測、極薄酸化膜中/半導体界面の界面準位のエネルギー分

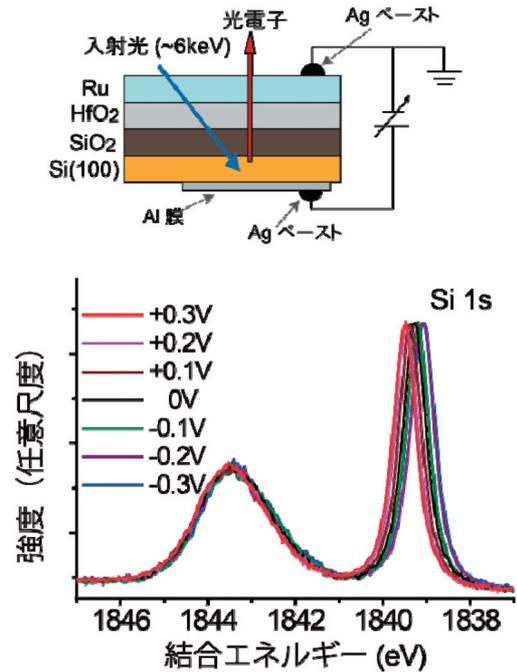


図4 バイアス印加硬X線光電子分光のセットアップ(上) バイアス印加時のSi 1sスペクトル(下)

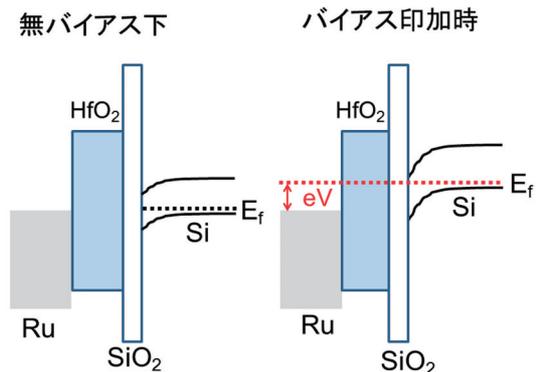


図5 Si 1s (図4) 及び各コアレベルのバイアス依存性の解析より得られたバイアス印加時のポテンシャル分布図

布の直接観測 (図4, 5)、ゲートスタック中の電圧に依存したポテンシャル分布の直接観測、固体電池の分極のメカニズム解明を行う事に成功している^[1-4]。今回紹介した成果はNIMSのナノエレクトロニクス材料グループ、ナノシステム材料グループ、固液界面解析グループによる共同研究による成果であり、NIMSビームラインの硬X線光電子分光装置がNIMSの材料分野の発展に継続的に貢献していることがわかる。

謝辞

MOSTAB の導入に際しては (独) 理化学研究所・放射光科学研究センターの工藤統吾氏の助力を戴きました。ここに謝意を表します。

参考文献

- [1] T. Masuda, H. Yoshikawa, H. Noguchi, T. Kawasaki, M. Kobata, K. Kobayashi and K. Uosaki: *Appl. Phys. Lett.* **103** (2013) 111605.
- [2] Y. Yamashita, H. Yoshikawa, T. Chikyow and K. Kobayashi: *J. Appl. Phys.* **113** (2013) 163707.
- [3] Y. Yamashita, H. Yoshikawa, T. Chikyow and K. Kobayashi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **52** (2013) 108005.
- [4] T. Tsuchiya, S. Miyoshi, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, K. Terabe, K. Kobayashi, S. Yamaguchi: *Solid State Ion* **253** (2013) 110.

(独) 物質・材料研究機構

田中 雅彦、勝矢 良雄、山下 良之、坂田 修身