

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。2013年度は以下に示す2つの改良を行った。

SPring-8 BL07LSU下流の偏向磁石の熱負荷の影響で500 eV以下の光エネルギーの利用に制限がかかる問題があり、それを解消するため、2013年度夏期点検調整期間中にアブソーバダクトをアンジュレータ下流に導入した。さらに2013年度冬期点検調整期間中に水冷機構を導入した結果、278 eV相当まで全アンジュレータのギャップを閉めることが可能となった。全8台のアンジュレータで円偏光解析を行った結果、最大で0.93程度の円偏光度が得られ、シミュレーション通りの性能を発揮していることを確認した。この達成をもってビームライン調整は一段落し、本ビームライン性能について論文としてまとめた^[1]。

偏光の高速スイッチングに向けて、2013年度夏期点検調整期間中に薄肉楕円チャンバーと、このチャンバー用に調整した電磁石移相器7台をアンジュレータ間に設置した。ビームラインスタディにおいて本システムの蓄積リングへの影響を調査し、補正用電磁石で十分補正可能であることを確認し補正用テーブルを作成した。今後電磁石移相器を用いたフラックスの最適化、偏光の切替などの調整を進めていく。また設置した電磁石移相器について、独自のデザイン及びXFELなどへの適用が可能であることから論文として出版した^[2]。

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、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・プローブ時間分解軟X線光電子分光測定により、様々な光誘起の動的現象 (光起電力効果、相転移、表面化学反応など) における電子状態・化学状態・振動状態・原子構造の変化をモニターし、その機構を解明することを目的としている。2013年度は極低温 (10 K) マニピュレータ用にトランスファー式試料ホルダーを開発した。

半導体表面における光誘起現象についてピコ秒～マイクロ秒の時間分解光電子分光測定が安定に行われ、キャリアの詳細なダイナミクスが研究された。シリコン清浄面及び表面構造・表面電子構造を系統的に変化させた原子吸着面の表面光起電力効果の緩和過程をリアルタイムで観測し、光励起キャリアの緩和過程のモデルを構築することに成功した。

また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) や有機薄膜太陽電池のモデル界

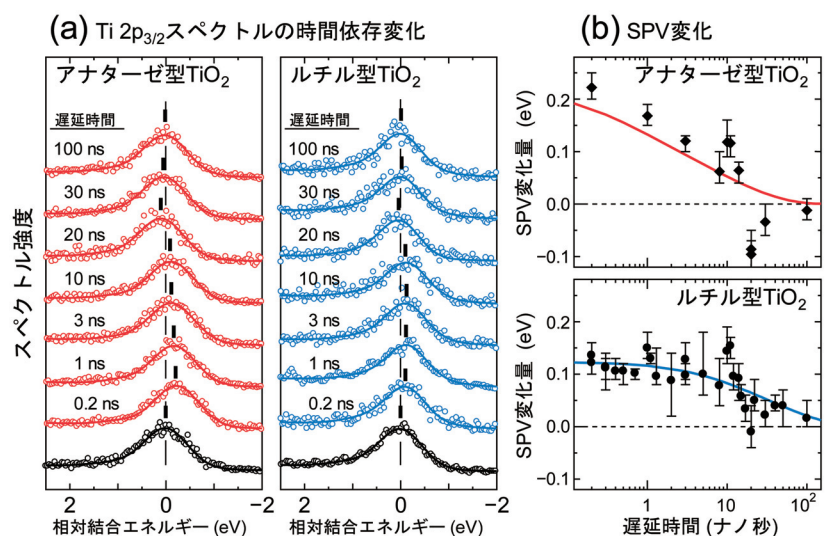


図1 (a)光電子分光測定により得られた TiO_2 結晶表面の内殻準位ピーク (b) ピークエネルギーシフト量から評価した表面光起電力 (SPV) の時間変化

面 ($C_{60}/ZnPc$) の表面光起電力効果の時間分解実験が行われ、各試料の光起電力の発生とその緩和過程を追うことができた。これまで未解明であったアナターゼ型とルチル型 TiO_2 の触媒活性の違いが、光励起キャリアの結晶表面における固有な寿命に起因することを発見した^[3] (図1)。

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。

2013年度は5端子独立電圧印加機構と半導体パラメトリックアナライザーを導入し、デバイス動作環境下でのオペランド角度分解光電子分光測定のセットアップが完成した。

グラフェンFET内部のグラフェン/金属接合部やグラフェン/基板接合部といった界面特有の状態分析を系統的に行っている。我々の装置によって接触抵抗の要因となる電荷移動領域の直接観察に世界で初めて成功した^[4]。またバックゲートに印加する電圧を増やすと、図2に示すように負バイアスでC 1sの結合エネルギーが小さくなり、p型化が進むことが明瞭に観察され、グラフェンの状態密度を考慮した図中の式できれいにfittingできることが分かった^[5, 6]。

スピネル型 $LiMn_2O_4$ 微結晶の ex-situ 観測を行い、充放電に伴うナノ構造内のLi拡散挙動を明らかにした^[7]。

Niナノワイヤーの抵抗スイッチングにおけるフェルミ準位の状態密度変化の直接観測の成果がApplied Physics Letters誌に掲載された^[8]。他、有機超薄膜FETデバイス、 VO_2 ナノワイヤー内の金属絶縁体転移、窒素ドーピンググラフェン、BNナノシート、リチウムイオン電池有機正極材などの顕微電子状態分析を行った。

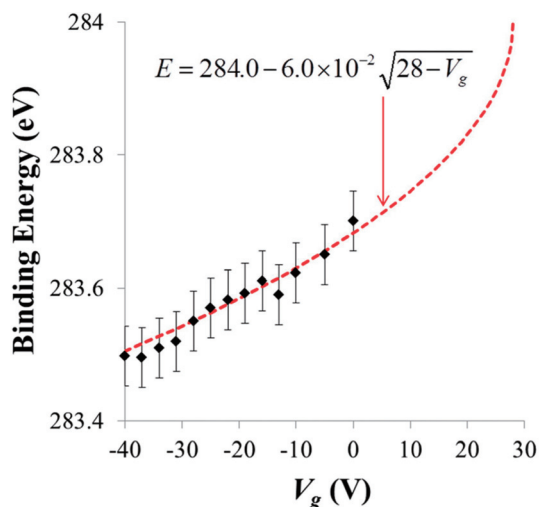


図2 グラフェンFETの動作中ピンポイント光電子分光：C 1s結合エネルギーのバックゲート電圧によるシフト

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 $E/\Delta E > 8000$ 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超高真空と大気圧下の両方で分光が行えるという特長を有している。2013年度は超高真空実験と大気圧実験を両立できる利便性を確保しつつ、真空隔離膜を用いずに大気圧下の実験を格段に簡便化するための差動排気システム (図3) の開発を行った。差動排気系をビームラインに導入するために約9桁の差圧を実現するシステムのプロトタイプを製作し、真空試験を行った。いくつかの不具合を洗い出した上で、2014年度よりビームラインに接続するための実機の製作を行う予定である。

装置開発と平行して、発光ステーションで10件のG課題を受け入れた。その内訳はリチウムイオン電池の正極材料 $LiMn_2O_4$ に対する充放電時のその場 Mn 3d電子状態観測、 $LaVO_3/SrTiO_3$ 界面における Ti 3d電子の遍歴状態の観測による伝導機構の解明、高精度共鳴非弾性軟X線散乱による V_xO_y 、 Cr_xO_y の金属絶縁体転移の起源の解明、CdSe量子ドットを添加された TiO_2 ナノワイヤーの光電変換特性の解明、シリカ担持 Co_3O_4 ナノ粒子の自己還元挙動の観測、光化学系II Mnクラスターモデル μ オキソMn(IV)ダイマーの非破壊測定、 $Bi_2Ir_2O_7$ の非局所的磁気励起の観測、アナターゼ型 TiO_2 の電子格子相互作用である。いずれもアウトステーションならではの特性 (高分解能、in situ/オペランド) を活かした実験であった。S課題では、水の多重振動励起に関する詳細な同位体

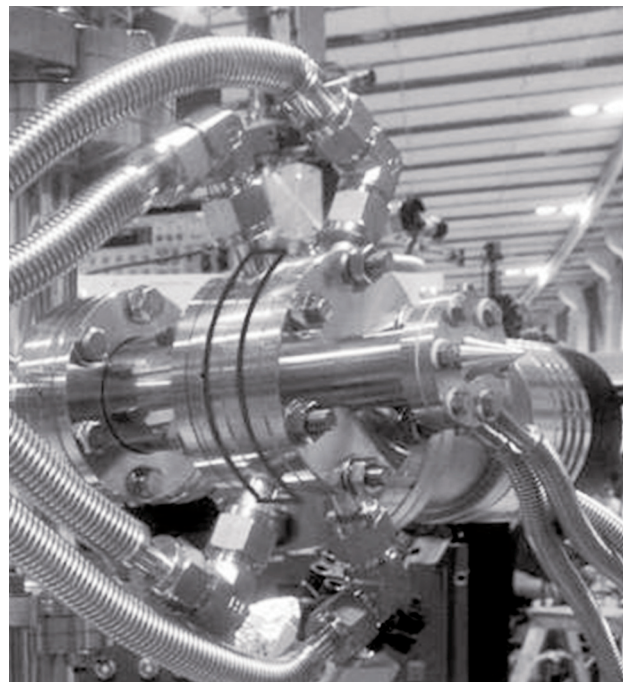


図3 軟X線吸収・発光分光用差動排気システム

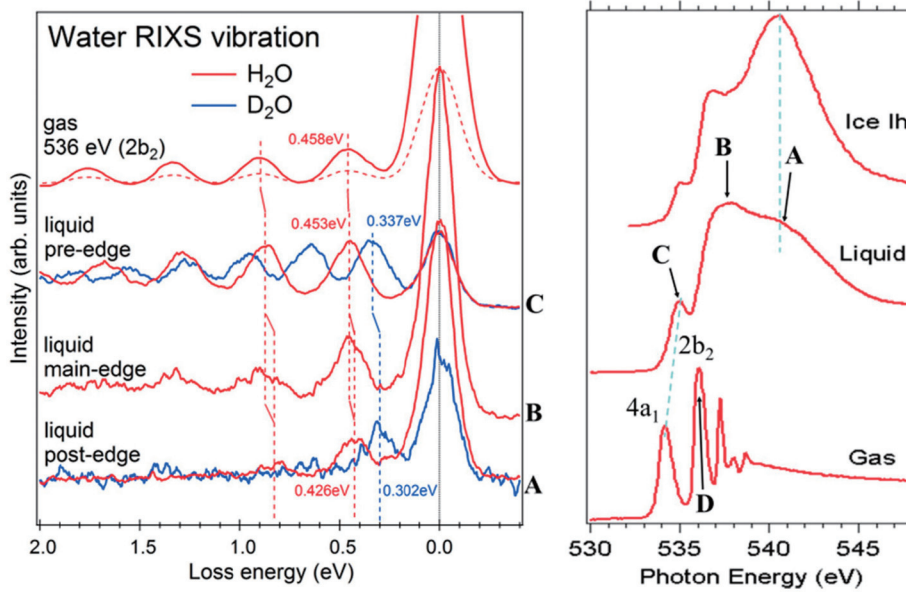


図4 水のO 1s吸収^{*1} (右図)の各点における多重振動散乱スペクトル (左図)。水蒸気の結果はSPring-8 BL17SUにて測定したもの。
^{*1} Myneni *et al.*: J. Phys. 14 (2002) 213.

効果と励起エネルギー依存性の実験が行われた。その結果、図4に示すように、水のO 1s吸収に特徴的な構造に共鳴させて観測した多重振動スペクトルでは、吸収に関与する特定の水素結合をした成分による振動が観測され、pre-edgeは水素結合の切れた状態、post-edgeは水素結合した状態に対応することが振動エネルギーからも裏付けられた。この方法は吸収と価電子発光から電子状態に関する情報を得て、多重振動励起から構造に関する情報を得るという新しい組み合わせの局所分光であり、今後溶液中のイオンの水和などの研究において独自の情報を与えることが期待される^[9]。

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。2013年度は超伝導コイル付超高真空チャンバーと低温用試料マニピュレータを組み合わせた測定装置により、以下に示す軟X線共鳴磁気光学カー効果の実験が実施された。本実験はBL07LSUのアンジュレータの偏光制御機能を活かすものであり、同時にXFELにおける超高速スピンドYNAMIXの要素技術開発にもなっている。

1) 鉄ナノ薄膜の軟X線L殻共鳴磁気光学実験において、室温、Fe L端励起前後で磁気光学カー回転角が20倍増大することを観測した。

2) 強磁性を示すBaFeO₃薄膜(転移温度約111 K)に対して、40 K程度まで冷却してカー効果測定を行った結果、Fe L端前後で約2°のカー回転の観測に成功した。

参考文献

[1] S. Yamamoto *et al.*: *J. Synchrotron Rad.* **21** (2014) 352.
 [2] I. Matsuda *et al.*: *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research A* accepted.
 [3] K. Ozawa *et al.*: *J. Phys. Chem. Lett.* **5** (2014) 1953.
 [4] N. Nagamura *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* **102** (2013) 241604.
 [5] H. Fukidome *et al.*: *Sci. Rep.* **4** (2014) 3713.
 [6] H. Fukidome *et al.*: *Appl. Phys. Express* **7** (2014) 065101.
 [7] N. Nagamura *et al.*: *J. Phys.: Conf. Ser.* 2014, accepted.
 [8] K. Horiba *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* **103** (2013) 193114.
 [9] Y. Harada *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **111** (2013) 193001.
 [10] H. Niwa *et al.*: *J. Power Sources*, **223** (2013) 30.
 [11] S. Yamamoto and I. Matsuda: *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** (2013) 021003.
 [12] R. Yukawa *et al.*: *Phys. Rev. B* **87** (2013) 115314.
 [13] M. Ogawa *et al.*: *Phys. Rev. B* **87** (2013) 235308.
 [14] M. Ogawa *et al.*: *Phys. Rev. B* **88** (2013) 165313.
 [15] H. Niwa *et al.*: *Electrochem. Commun.* **35** (2013) 57.
 [16] M. Ogawa *et al.*: *Surf. Sci.* **624** (2014) 70.
 [17] M. Kobayashi *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **112** (2014) 107203.
 [18] Sh. Yamamoto *et al.*: *Phys. Rev. B* **89** (2014) 064423.
 [19] 松田巖:「飛行時間型電子分析器の原理」、マイクロビームアナリシス・ハンドブックI, 基礎編

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、和達 大樹