

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(NIMS)の専用ビームラインであり、機構における新規機機能性物質・材料を開発するため、高輝度放射光を用いた原子構造並びに電子構造の解析を通じた研究開発を推進している。2014年度も滞りなくSPring-8を利用した研究開発を進め、関連する研究課題の共同研究を推進してきた。本年報ではビームタイムの利用および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

2014年度には合計55件の利用研究課題が実施された。プロジェクト別では、a) NIMS内部課題(27%)、b) 文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム(38%)、c) 東京工業大学元素戦略(18%)、d) ナノ材料科学研究拠点(11%)、e) 共同研究(6%)となり、昨年度と比べるとナノ材料科学研究拠点が占める割合がおよそ2倍になった。図1に手法別の実施シフトの割合を示す。光電子分光法(XPS)を用いた電子構造に関する研究が大半を占め、X線回折法(XRD)を用いた原子配列構造に関する研究は、薄膜試料XRDがその約70%を、残りを粉末試料XRDが占めている。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。調整および方法・装置開発に36%を利用しており、調整は、XPSとXRDの切り替え時に要した時間がほとんどである。

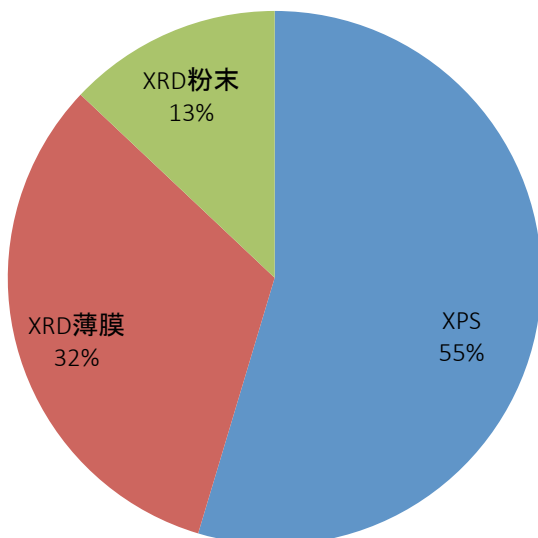


図1 手法別の実施シフトの割合

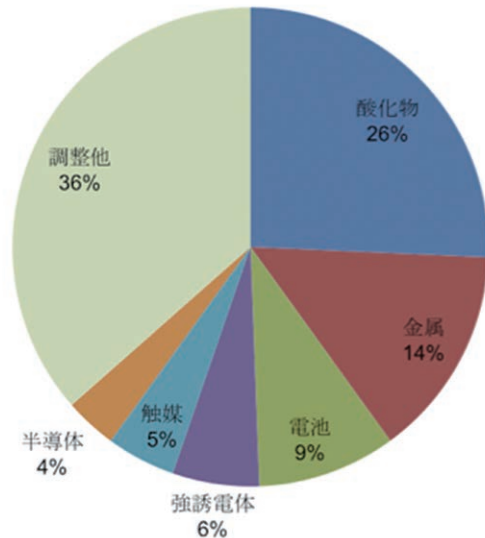


図2 実施内容によるシフト数の割合

3. ビームラインの整備

2011年度より整備を行ってきた試料自動交換・自動測定に対応した硬X線光電子分光装置(Auto-XPS)のユーザー利用実験を2014年度より開始した。このAuto-XPS装置と集光光学系のビームライン第2実験ハッチへの導入は2013年度に実施し、2014年度前半に光学系の調整と電子分光器の性能評価を行った。試料位置でのX線集光サイズは約100 μm φで、励起光に6 keVのX線を使用した際の総エネルギー分解能は、標準試料(Au)を用いた室温での測定条件にて150 meV以下であった。このAuto-XPS装置は、真空機器に不慣れなユーザーへの利便性向上と、パラメータ(例えば試料位置)を変更しながら繰り返し測定を必要とする場合に、あらかじめ測定条件を入力することで、自動測定を行うことが可能となっている。繰り返し測定による長時間測定に必要な労力を少なくすることで、ユーザーへの負担が軽減される。このような自動測定は、SPring-8の蓄積リングのトップアップ運転とビームラインの安定性への信頼性があって初めて成立する。

3-1 Auto-XPS装置

BL15XUでは、2006年度より高分解能硬X線光電子分光実験を開始している。このXPS装置は、測定槽に静電半球型の高分解能電子分光器を備え、ビームライン分光器で分光された2～10 keVのX線に対応できる^[1, 2]。

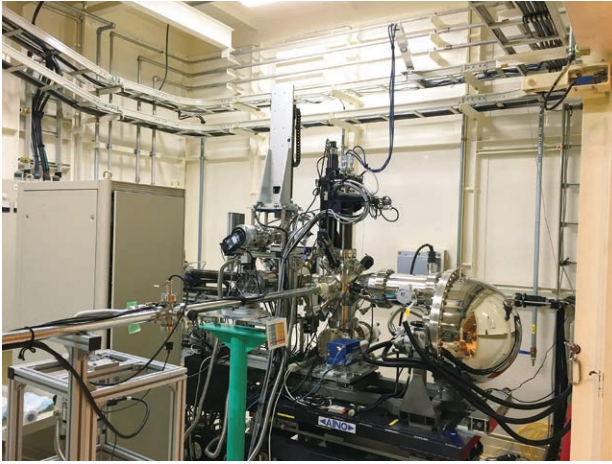


図3 第2実験ハッチ内に設置されたAuto-XPS

また、試料温度を20～360 Kまでの範囲で制御可能なマニピュレータを備えている。試料の表面処理は、多くのユーザー実験では必要としないが、高真空中での簡単なヤスリがけ、あるいは、破断を試料準備槽で行うことができる。これまでに行われたビームラインの高度化により、測定効率が飛躍的に向上し、試料搬送の自動化や自動測定への要望が高まったことから、Auto-XPS装置を導入することとなった。

図3にAuto-XPS装置の全体図を示す。XPS装置と同様に、測定槽には高分解能電子分光器を備える。ロードロック室には、試料キャリアを最大6個導入でき、測定槽の試料マニピュレータにも最大6個の試料キャリアを導入可能である。ロードロック室と試料マニピュレータ間の試料は、専用のソフトウェアによって自動交換することができる。このAuto-XPS装置での測定対象は、薄膜や多層膜などの平板試料であり、オペランド測定実施のために、マニピュレータには各試料キャリアに4端子の電極が組み込まれている。

3-2 Auto-XPS制御システム

図4にAuto-XPS制御システムを示す。測定装置は、実験ハッチ内に設置されているため、すべての機器制御は実験ハッチ外から行っている。また、機器保護のために、各真空槽の真空度がインターロックによって監視されている。各真空槽を仕切っているゲートバルブは、設定された真空度をクリアしない限りOPEN操作ができないようになっている。Auto-XPS制御ソフトウェアでは、試料の搬送、マニピュレータ軸の位置調整、電子分光器を制御するためのインターフェースを介した光電子分光測定を行うことができる。その手順は下記のとおりである。

ロードロック室に導入された試料は、まずユーザーによって、制御PC上のAuto-XPS制御ソフトウェアにて登録され、試料をマニピュレータのどの位置に搬送するか

を決定する。搬送の状態は、真空槽内部を観察するために取り付けられたCCDカメラからのモニター画像、制御ソフトウェア（図5）、およびインターロック制御画面（図4）で確認することができる。試料搬送後の電子分光器の主電源投入と、ビームライン下流シャッター（DSS）の開操作は、現時点では、機器保護のためにマニュアルで実施されている。試料の測定位置と対象とする試料に対する光電子スペクトルのエネルギースキャン範囲を決定した後、測定が行われる。図5中央のモニタは、Auto-XPS制御ソフトウェア動作時のものである。このソフトウェアは、電子分光器をコントロールするソフトウェア（図中右側のモニタ）とこれら2つのソフトウェアを仲介するインターフェースによって接続されている。我々が現時点で想定している自動測定は、X線定在波法（XSW）とXPSを組み合わせた実験である。Bragg角を中心に試料へのX線入射角をロッキングカーブを十分にトレースできる角度範囲で、内殻領域や価電子帯の測定を行うこ



図4 Auto-XPS制御システム：左から電子分光器制御PC、電子分光器電源ユニット、インターロック制御画面、パルスモータードライバとコントローラ。



図5 Auto-XPS制御ソフトウェア画面：左からサンプル位置確認用モニタ画面、Auto-XPS制御ソフト用モニタ画面、電子分光器制御インターフェース。

とで、試料深さ方向に対する電子状態と元素の分布を明らかにすることができる^[3]。これまでにBL15XUにてXSW-XPS測定は行われているが、12～48時間程度の測定時間が必要であった^[4-6]。この測定時間はどのような試料系を対象にするかに強く依存する。XSW-XPSは試験的な要素を含む実験であることが多く、当時ほぼ全ての操作を手動で行っていたため、ユーザーおよびスタッフにかかる負担が大きかった。

その他の測定対象として、1つの試料内に組成傾斜があるような材料（コンビナトリアル合成材料）に対しても自動測定が有効となる。組成傾斜の方向をマニピュレータのZ軸に平行に配置し、Z軸をトレースしながら内殻領域や価電子帯の測定を行うことで、組成傾斜による化学結合状態の情報を詳細に得ることができる。

上記の実験を自動測定にて対応するために、試料位置と測定エネルギー範囲の情報をセットにしたファイルを作成するソフトウェアも整備した。このファイルはAuto-XPS制御ソフトウェアへの直接読み込みができるようになっている。

3-3 Auto-XPS用試料キャリア

Auto-XPS用の試料キャリアを図6に示す。図中の右側ラベル1は、通常タイプの試料キャリアで、無酸素銅製である。試料搬送は、試料キャリアの円形の部分をクランプして、ロードロック室の試料バンクから取り出され、試料キャリア背面の突起部分をマニピュレータに差し込んで受け渡しができるようになっている。設計初期段階には考慮されていなかった試料への電圧印加に対応できるように、テフロン製の試料キャリアとセラミック製プレートに4つの金電極をコートした試料キャリア（図中の右ラベル2）を新設計し、それに合わせて、マニピュ

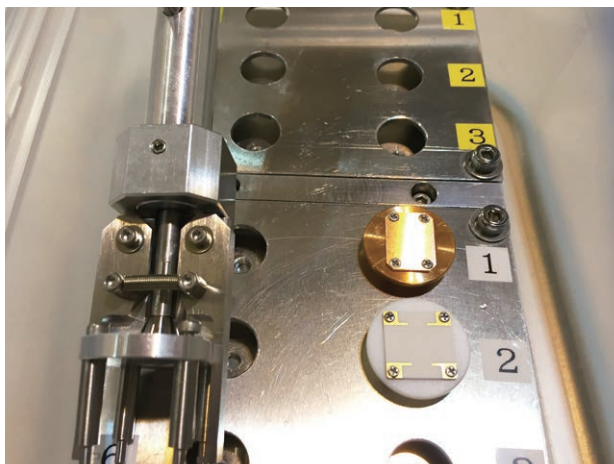


図6 通常型の試料キャリア（ラベル1）とバイアス電圧印加用試料キャリア（ラベル2）。左はキャリアをクランプして、ロードロック室の試料バンクへセットするための治具。

レータにも各試料キャリアへ電圧印加するための電極を追加した。この際、接触抵抗が可能な限り小さくなるように電極材料やケーブルの材質の検討と選定を行った。ユーザー実験においては、事前にセラミックプレートへ試料の固定と金電極への配線を行うことで、XPS測定環境に近い状態で特性評価を行い、特性評価された試料を試料キャリアに取り付けて放射光利用実験を行うことができる。試料への電圧印加は、実験ハッチ外から行うことができ、各試料毎に独立した電圧印加に対応している。2014年度には、抵抗スイッチング材料について、電圧印加に伴う化学状態の変化を観測することに成功している^[7]。

謝辞

本稿で紹介したAuto-XPS装置の基本コンセプトと基本的な設計は、小林啓介氏（現：JAEA）によって行われた。電子分光器制御に関わるインターフェースの開発は、JASRIの松下智裕氏に全面的に協力して頂いた。Auto-XPS装置の整備、調整、改良に関しては、小島雅明氏（現：JAEA）ならびに石丸哲氏（SES）に多大な協力を頂いた。各氏の多大な協力に感謝する。

参考文献

- [1] S. Ueda, Y. Katsuya, M. Tanaka, H. Yoshikawa, Y. Yamashita, S. Ishimaru, Y. Matsushita and K. Kobayashi : *AIP Conf. Proc.* **1234** (2010) 403.
- [2] S. Ueda, J. *Electron Spectrosc : Rel. Phenom.* **190** (2013) 235.
- [3] *The X-ray Standing Wave Technique: Principles and Applications*, edited by J. Zegenhagen and A. Kazimirov (World Scientific, Singapore, 2013).
- [4] A. X. Gray *et al.*: *Phys. Rev. B* **82** (2010) 205116.
- [5] A. A. Greer *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* **101** (2012) 202402.
- [6] C. Papp *et al.*: *J. Appl. Phys.* **112** (2012) 114501.
- [7] T. Tsuchiya *et al.*: 投稿準備中.

国立研究開発法人物質・材料研究機構

先端的共通技術部門 量子ビームユニット
シンクロトロンX線グループ

上田 茂典、小原 真司、坂田 修身