

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。2014年度は以下に示す2つの作業を行った。

偏光解析装置を用いて298 eV, 398 eV, 708.2 eV, 740 eVの4つのエネルギーで円偏光用の永久磁石移相器のGap値を決定した。この実験値と理論式を併せて全エネルギー領域(250–2000 eV)に対する円偏光用の永久磁石移相器のGap値を導出し、ユーザーへの円偏光モードの提供を開始した。

偏光高速切替に向けた準備^[1]として、電磁石移相器をAC運転した際に空芯コイルによる電子軌道補正が機能することの確認を行った。補正用のテーブルはDC運転時に取得したテーブルからの内挿値を用いたが、AC運転時には軌道補正が機能しなかったため、今後原因を調査し、調整を進めていく予定である。

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、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^[2, 3, 4]。

2014年度はIn/Si(111)表面における光誘起表面相転移、有機太陽電池のモデル系であるC₆₀/ZnPc界面におけるキャリアダイナミクス、InN表面におけるキャリアダイナミクス、半導体量子ドットからTiO₂基板表面へのキャリア注入ダイナミクスに関して時間分解軟X線光電子分光による実験を行った。

半導体を光励起すると、光励起キャリアにより表面ポテンシャルが変化する表面光起電力(Surface photovoltage, SPV)が生じる。図1はZnO(0001)表面におけるSPVによる内殻準位のピークシフトを遅延時間に対してプロットしたものであり、ZnO(0001)試料表面ではSPVの緩和は10ナノ秒以上かかる。この緩和過程は、バルク中の光励起キャリアが表面ポテンシャルを熱的に乗り越え表面に到達し、表面で電子-ホール再結合する熱電子モデルにより理解できる。光電子分光の価電子スペクトルより直接評価したポテンシャル障壁を取り入れて表面緩和時間を計算すると $\tau_1=1.7$ ピコ秒(ps)

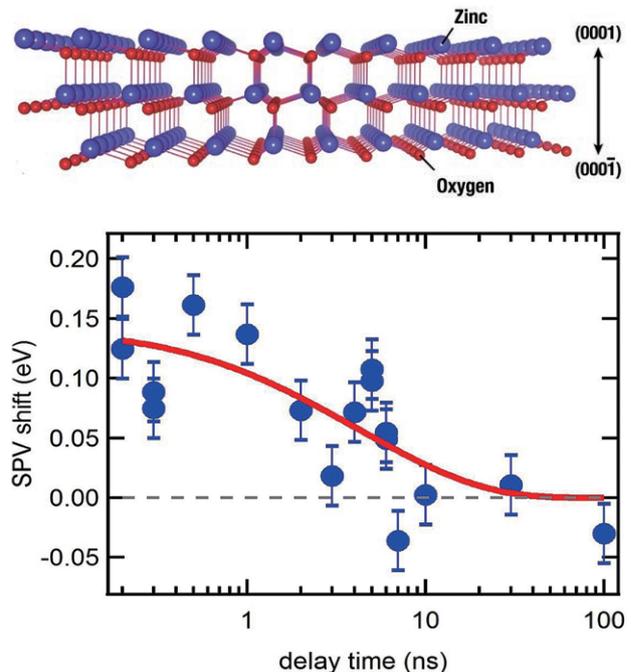


図1 (上) ZnO(0001)表面構造モデル(下)時間分解軟X線光電子分光測定で得られたZnO(0001)表面における表面光起電力(SPV)効果の緩和過程。実線は熱電子モデルによるフィッティング。

となった。この値は過去の光学反射・透過実験において間接的に得られていた緩和時間（～1 ps）と一致した。ZnO (0001) では表面深さ30-100 nmの範囲に存在する欠陥が再結合サイトとして考えられており、本実験で得られた緩和時間はこの長さを電子が拡散する間に再結合過程が起こることとも定量的に合致した [5]。

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。

2014年度は、半導体パラメータアナライザ (SPA) を用いたオペランドナノ解析への応用展開が図られた。図2は有機FET (チャンネル層はC10-DNBDT 3分子層) のオペランド局所電子状態解析への展開例である。バックゲートへの負バイアス印加によるチャンネル領域C1s光電子ピークのシフトを解析したところ、有機FET中C 1sピークの結合エネルギーはFETドレイン電流とよく相関していることが分かった [6]。さらに、ドレインバイアスにおけるチャンネル領域の電位分布をC 1sピークから求めたところ、ドレイン電流-ドレイン電圧 (I_d - V_d) 特性の優れたFETではGradual Channel Approximation (GCA) 近似でよく説明されるが、 I_d - V_d 特性が悪くAu電極と有機超薄膜界面でオーミックが取れていないFETではソース-有機超薄膜界面で大きな電位降下が起きていることを見出した。

また光触媒への応用として、p型 (水素発生) とn型 (酸素発生) を分けた新型水分解触媒LTC ($\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$) ナノ粒子の局所電子状態解析を行った。TiサイトへのSc添加効果、粒子サイズ (1000 nm-350 nm) 効果を解明

するとともに、さらに20 mW緑色照射ON/OFFによるオペランドナノ光電子分光を試み、バンドギャップ中のフェルミ準位を決定することができた [7]。

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。2014年度は大気圧下の軟X線発光分光装置の開発を進め、6段の差動排気によって10桁の差動排気を実現するシステムをビームラインに導入し、大気圧までの差動排気を実現した。差動排気のための長焦点型後置集光鏡の条件を検討し、新たな後置鏡の仕様を確定した。

2014年度は一般課題として発光ステーションで7件を受け入れた。そのうち3件が海外のユーザーグループであった。アナターゼ型 TiO_2 で酸素欠損に由来する100 meVを切る振動モードを共鳴軟X線発光で初めて観測 (図3) し、これが誘電遮蔽効果により異方的なエネルギー分散を持つことを示した [8]。同様の振動構造を水素化物 (Mg_2FeH_6) のFe 2p内殻励起でも観測した [9]。また光合成タンパクの酸素発生中心として有名なMnクラスターの分析に向けて、X線により光還元されない真の Mn^{3+} , Mn^{4+} 状態を抽出することに初めて成功した [10]。このほか、Co-Fe系Fischer-Tropsch触媒の分析、Liイオン電池電極の電池特性と遷移金属の価数挙動の研究 [11, 12]、水の電子状態の入射光フラックス依存性 [13, 14]、新たに導入した磁場印加機構を用いた巨大磁歪を示す $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$ や半金属である CrO_2 の磁場中RIXS測定など、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) を活かした実験が行われた。

S型課題の応用研究では、真空隔離膜を用いた実験と

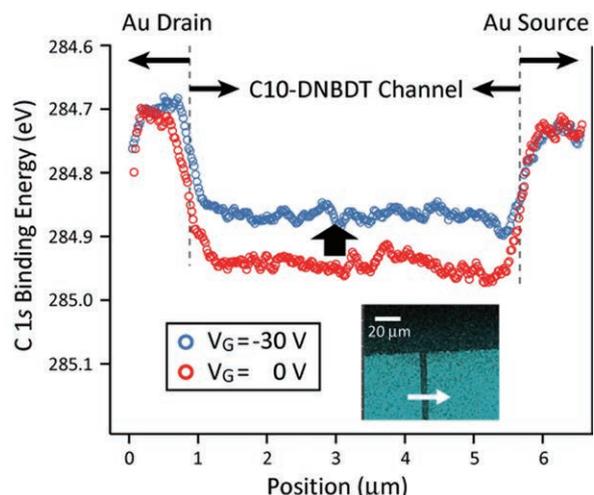
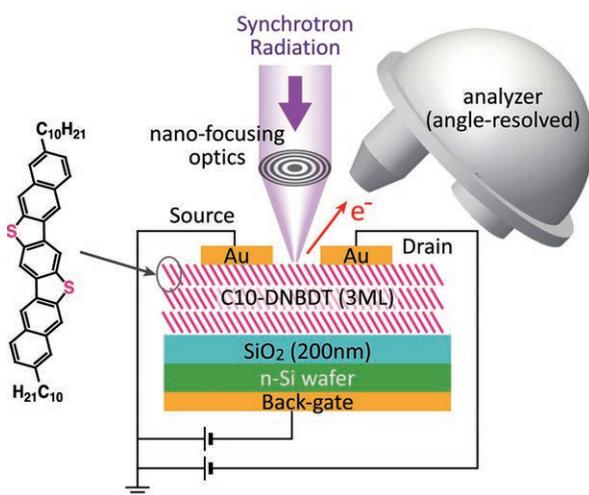


図2 有機FETのゲート電圧下における光電子分光スペクトルマッピング。炭素の内殻準位がゲート電圧で変化する様子を捉えている。

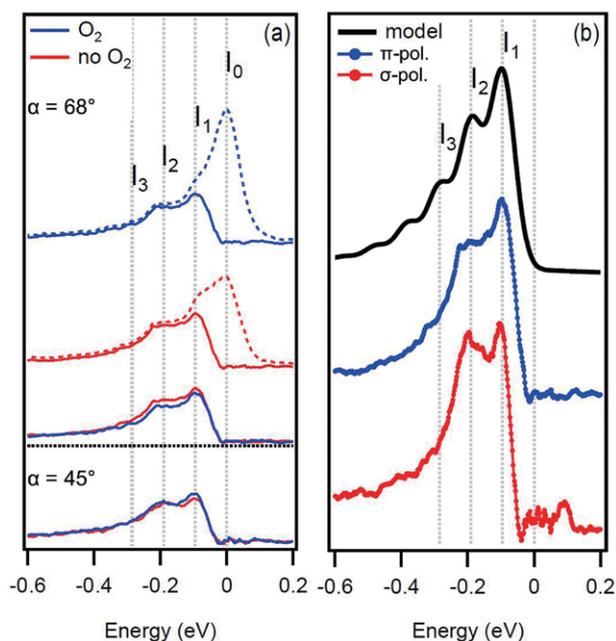


図3 アナターゼで観測した軟X線励起振動スペクトル。(a) 酸素分圧で酸素欠陥を減らした場合(青)と真空下(赤)の比較、(b) 弾性散乱を差し引いて抽出した多重振動スペクトルとフランクコンドンモデルによる軟X線非弾性散乱の第一原理計算の比較により、アナターゼが異方的かつ中間的な電子格子相互作用を持つ系であることが示された^[8]。

して、京大と共同で、4級アンモニウム塩 (TXA^+OH^-) 溶液の水和挙動とチタニアナノシートの再積層現象に対する影響を調べる研究、NEDOプロジェクトの一環で、鉄/コバルトフタロシアニンを正極触媒に用いたMEAの酸素吸着に伴うFeの電子状態変化の精密解析を行った。

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。2014年度は偏光制御型アンジュレータを活用した軟X線磁気光学測定装置を開発し、Feナノ薄膜の共鳴磁気光学カー効果の詳細なスペクトル測定に成功した。バルクFe結晶の理論計算に反し、Fe L_3 端と L_2 端でカー回転角の符号が反転する予想外の結果が得られ、現在理論解析を進めている。また軟X線回折装置の立ち上げを行い、2015年2月にフリーポートに接続し初測定に成功した。また、JST ACT-Cプロジェクトで東大物性研・吉信グループが導入した雰囲気光電子分光 (AP-XPS) システムが順調に稼動し、Cu表面での CO_2 の反応キネティックスの測定に成功した。

参考文献

[1] I. Matsuda et al.: *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, A* **767**, (2014) 296-299.

[2] K. Ozawa et al.: *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, (2014) 1953.
 [3] 山本達 et al.: *日本放射光学会誌*, **27**, 5, (2014) 241.
 [4] 松田巖: 「時間分散」、マイクロビームアナリシス・ハンドブック I. 基礎編
 [5] R. Yukawa et al.: *Appl. Phys. Lett.* **105**, (2014) 151602.
 [6] N. Nagamura et al.: *Appl. Phys. Lett.* **106**, (2015) 251604.
 [7] J-Y. Liu et al.: *Ener. Env. Sci.* **7**, (2014) 2239.
 [8] S. Moser et al.: *Phys. Rev. Lett.* **115**, (2015) 096404.
 [9] K. Kurita et al.: *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, (2015) 043201.
 [10] M. M. van Schooneveld et al.: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **198**, (2014) 31.
 [11] D. Asakura et al.: *Electrochem. Commun.* **50**, (2014) 93.
 [12] D. Asakura et al.: *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, (2014) 4008.
 [13] S. Schreck et al.: *Phys. Rev. Lett.* **113**, (2014) 153002.
 [14] J. Sellberg et al.: *J. Chem. Phys.* **142**, (2015) 044505.

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