

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

SPring-8 BL07LSUは高輝度軟X線アンジュレータビームラインとして (1) 光エネルギー 250 – 2000 eV、(2) 分解能 10,000 以上、(3) スポットサイズ 10 μm 以下 (ゾーンプレートで 70 nm、ミラー集光で 1 μm を記録)、(4) 強度 $\sim 10^{12}$ photons/秒、(5) 偏光の切換、を達成している。2012年後期から更なる性能の向上、特に偏光制御に重点を置き、調整を行ってきた。

アンジュレータセグメント間の移相器 (永久磁石型・電磁石コイル型) を用いて軟X線の偏光制御を行っている。これまでの永久磁石型移相器の調整により、現在は全エネルギー領域 (250 – 2000 eV) に対してユーザーは円偏光及び直線偏光の軟X線を利用することができるようになってきた。クロスアンジュレータでは偏光の高速切替

が可能であり、その開発として電磁石移相器の調整を行ってきた。これまでに確認できていたDC運転における軌道補正に加え、AC運転における軌道補正をビームラインのXBPMを用いて行い準備を進め、その結果、2016年前期のユーザー運転期間中に、ID8台と10 Hzの偏光スイッチングを利用するユーザー利用実験が実現した。

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超短パルスレーザーと高輝度放射光を組み合わせた時間分解光電子実験が実施され、様々な共同利用実験が行われた。その1例として、2種類の異なる酸化物を接合させたヘテロ界面において、光学応答の主要な現象の一つである光起電力を人工的に制御できることを発見した研究を紹介する^[1]。

レーザーを使った原子レベルでの精密結晶成長技術を駆使し、チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) 結晶基板上

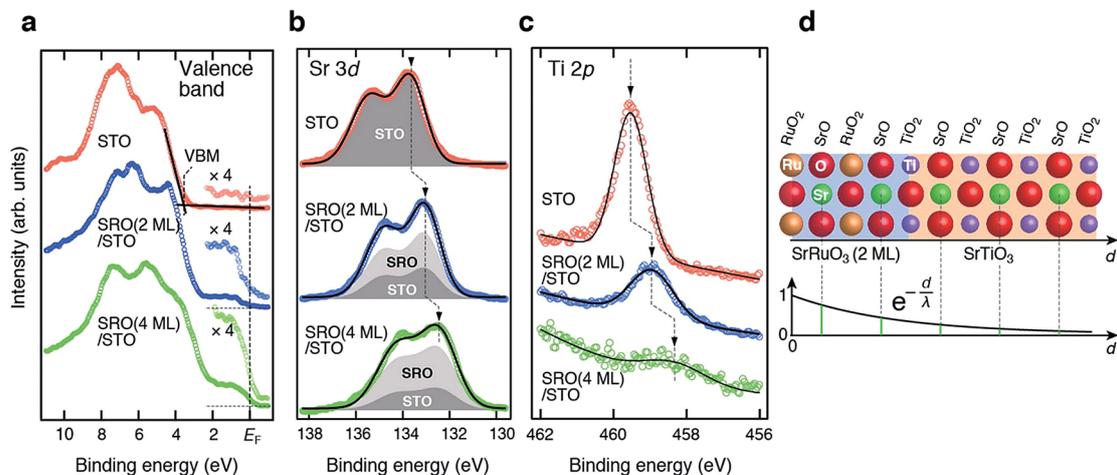


図1 SrRuO₃ / SrTiO₃ (SRO / STO) ヘテロ構造の光電子分光の結果: (a) 価電子帯、(b) Sr 3d内殻準位、(c) Ti 2p内殻準位の光電子スペクトル。光電子分光法では、SrRuO₃とSrTiO₃のそれぞれの光電子信号を測定することができるが、より深さdに対してその信号は小さくなる。(d) はその信号の減衰の様子をヘテロ構造と示している。λは光電子信号の減衰長に対応する。

に数原子層厚さのルテニウム酸ストロンチウム (SrRuO_3) 超薄膜を成長させ、ヘテロ構造を作製した。紫外光レーザー照射により光起電力を発生させ、レーザーと同期した放射光でヘテロ構造の電子状態変化を追跡する時間分解光電子分光法により、その緩和過程をリアルタイムで捉えることに成功した。 SrRuO_3 薄膜の膜厚を変えることでヘテロ界面の電子構造が劇的に変化し (図1)、それに合わせて光学応答が200倍も向上し、さらに光起電力の大きさと緩和寿命が敏感に変わった。得られた結果を元に数値シミュレーションを実施したところ、この光学応答の変化に必要な光キャリアの量やダイナミクスを明らかにすることができた。本研究により酸化物ヘテロ構造における光起電力の発生とその制御の仕組みを定量的に説明することが可能になった。本研究の成果を元に光機能に合わせたヘテロ構造をオンデマンドで作製できることが期待される。

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、70 nm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。

2015年度はデバイス動作中解析機能を付与し、半導体パラメータアナライザを用いたGaN HEMTや有機FETのI-V特性測定中オペランドナノ分光を実現した。また、2次元半導体 MoS_2 と電極界面における電荷移動領域を明らかにした。さらに、水分解光触媒微粒子1つ1つの電子状態解析に成功した。

- NEDOのTHzグラフェンFETプロジェクト (2014年度から3年間。代表機関：住友電工株式会社、分担機関：東北大学、東京大学、NICT (情報通信研究機構)) を実施し、グラフェンFETおよびGaN HEMTの動作中解析を行った。2015年度は特に、GaN HEMTにおいてゲート電極形成用のSiN保護膜窓開け工程にともなうSiN/GaN界面での電荷蓄積層形成に関して2次元的小および深さ方向における重要な知見を得た。
- 有機FETのオペランド局所電子状態解析を行い、バックゲート電圧印加によるp型化、およびゲート電圧に対するドレイン電流値変化とフェルミ準位の変化量がよく対応していることを見出し、また、ソースドレイン間の動作中電位分布測定に成功した^[2, 3]。
- グラフェンと異なりバンドギャップを持つため、2次元デバイスとして注目されている2次元半導体 MoS_2 について、Ni電極との界面における電荷移動層の形成を初めて確認した。図2に示すS 2p光電子ピークの下方バンドは界面における電荷移動層の形成を示しており、500 nmにおよぶ空乏層形成が明らかになった^[4]。
- NEDOプロジェクト (代表者：東京大学堂免一成教授)

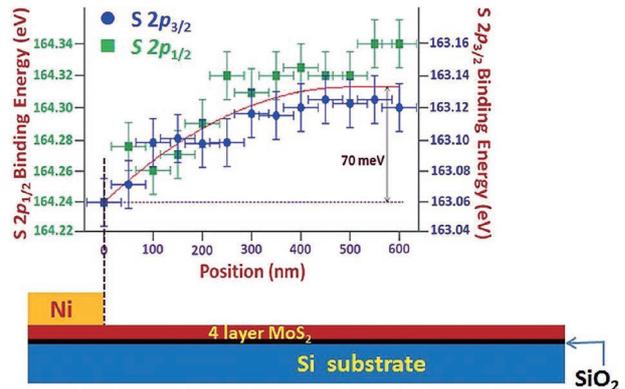


図2 2次元半導体 MoS_2 とNi電極界面におけるS 2p光電子ピーク位置のシフト。 MoS_2 とのバンドが金属側に下方バンド (電荷移動層の形成)。

の一環で水分解光触媒 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ (LTC) および $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{AgS}_5\text{O}_7$ (LTA) ナノ粒子の局所価電子帯解析を行った。Gaドーピング効果を調べた結果、LTC、LTAともにnon-dopingではmidgapにフェルミ準位を持つ半導体 (それぞれ $E_g = 1.9$ eV, 2.2 eV) であること、またドーピングによりフェルミ準位がp型化の方向にシフトして光電気化学特性とよく相関していることを見出した (論文投稿中)。

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。2015年度は大気圧下軟X線発光分光装置の開発を進め、真空隔離膜を用いた差動排気システムによる発光分光器と大気圧状態の測定槽との接続に成功した。これにより、すでに確立しているビームラインの差動排気システムと組み合わせて、大気圧下での発光分光測定の条件が整った。 SiO_2 を用いた試験により、0.5気圧までの発光分光測定に初めて成功した (図3)。さらに発光分光器側の差動排気システムを改良することにより、1気圧までの大気圧分光の実現を目指している。

- 溶液フローシステムを用いた研究成果として、九州大学高原研究室と共同でポリマーブラシ内に閉じ込められた水の特異な電子状態の観測に成功した。バルクの水で見られる2種類の水和構造がポリマーブラシ内に閉じ込められた水では1種類になり、常温でありながらもほぼ水と同じ水素結合数となる一方、ポリマーとの相互作用により水素結合そのものは歪む様子が捉えられた。現在振動分光と比較した論文を投稿中である。またこれに関連して、水の軟X線発光分光に関するレビュー論文を出版した^[5]。

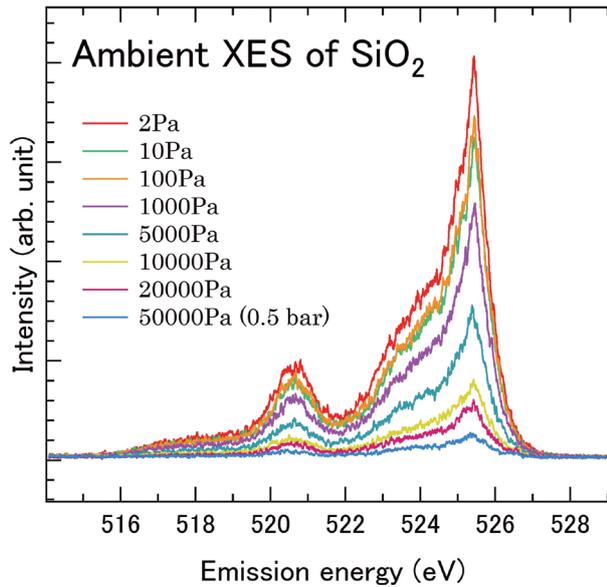


図3 差動排気システムを用いたSiO₂のO 1s軟X線発光スペクトルの圧力依存性。0.5気圧までの環境下における発光スペクトルの取得に成功した。

- ・2015年度は一般課題として、側鎖長の異なる一連の相関移動触媒における水和挙動の観測、磁場印加機構を用いた測定によって弱強磁性を示すFe₂O₃単結晶のRIXSにおけるMCDの初めての観測（論文投稿中）、Li/Naイオン電池電極材料の測定^[6, 7]、強誘電材料の元素選択フォノン観測、銅酸化物高温超電導体の測定など、8件を受け入れた。

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。2015年度は特に、偏光制御型アンジュレータの10 Hzの偏光スイッチングを活用し、Feナノ薄膜

などの軟X線磁気円二色性と軟X線磁気カー効果の光学測定装置を行った。測定の高効率化のため、今後は10 Hz程度のノイズの軽減などを目指している。また軟X線回折装置の立ち上げを終了し（図4左）、冷却のための試料マニピュレーターの改良や、時間分解型測定に向けたセットアップを行った。その結果、FePt薄膜の時間分解軟X線磁気円二色性測定に成功した（図4右）。

東京大学物性研究所の吉信・松田（巖）グループらが導入した雰囲気光電子分光（AP-XPS）システムにて、温室効果ガスのCO₂分子をCH₃OHなどの化学エネルギー材料に変換する触媒反応の研究が実施された。図5はその化学反応の素過程をCu表面上でのCO₂ガス雰囲気下の中でXPS測定をしたもので、ガス導入時からの時間経過に伴うXPS変化が分かる。炭素（C 1s）及び酸素（O 1s）のスペクトルでは雰囲気下のCO₂分子（Gas-phase）のピーク、表面に吸着してCO₃分子と原子状酸素（O_{atom}）に変化したピーク、そして表面上の不純物の炭素成分のピーク（C⁰）がそれぞれ確認できる。吸着分子CO₃の化学組成は図中の炭素と酸素の強度比から決定した。CO₂ガス導入時からまずCO₃分子が生成され、その後に原子状酸素ができていくことが分かる。CO₂分子を還元することで化学エネルギー材料を生成させるのだが、本研究により、その初期段階ではCO₂分子をさらに酸化することで分子が活性化していることが明らかになった^[8]。

参考文献

- [1] R. Yukawa, S. Yamamoto, K. Akikubo, K. Takeuchi, K. Ozawa, H. Kumigashira and I. Matsuda: *Advanced Materials Interfaces*, in press.
- [2] N. Nagamura, Y. Kitada, J. Tsurumi, H. Matsui, K. Horiba, I. Honma, J. Takeya and M. Oshima: *Appl. Phys. Lett.* **106**, (2015) 251604.

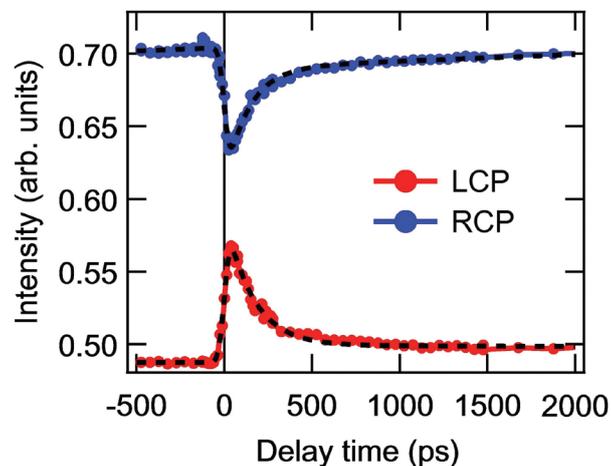
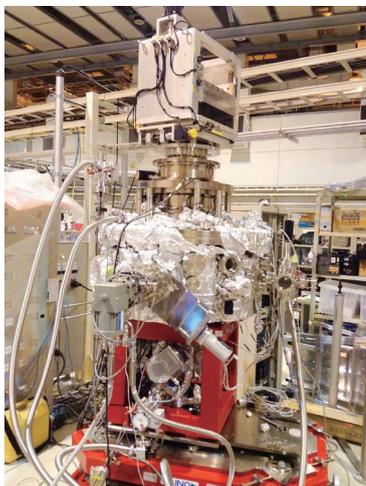


図4 (左) 軟X線回折装置、(右) FePt薄膜の時間分解軟X線磁気円二色性測定の結果。

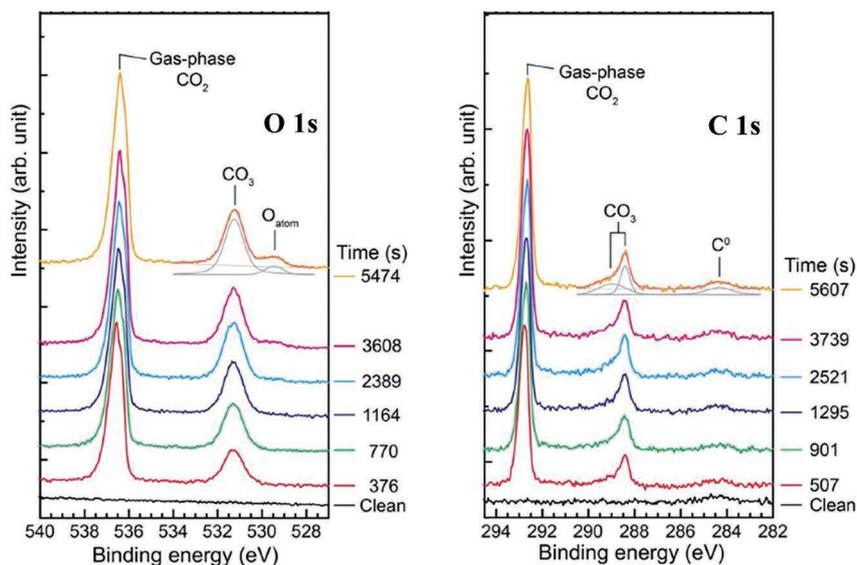


図5 0.8 mbarのCO₂雰囲気下で測定した微斜面Cu表面上の雰囲気XPSスペクトル。

- [3] 日刊工業新聞2016年7月24日号「有機FET内部の電子状態、動作中に観測」
- [4] R. Suto, G. Venugopal, K. Tashima, N. Nagamura, K. Horiba, M. Suemitsu, M. Oshima, H. Fukidome: *Mater. Res. Express* **3**, (2016) 075004.
- [5] T. Fransson, Y. Harada, N. Kosugi, N. A. Besley, B. Winter, J.J. Rehr, L.G.M. Pettersson and A. Nilsson: *Chem. Rev.* **116**, (2016) 7551.
- [6] B. M. de Boisse, G. Liu, J. Ma, S. Nishimura, S. Chung, H. Kiuchi, Y. Harada, J. Kikkawa, Y. Kobayashi, M. Okubo and A. Yamada: *Nat. Commun.* **7**, (2016) 11397.
- [7] Y. Nanba, T. Iwao, B. M. de Boisse, W. Zhao, E. Hosono, D. Asakura, H. Niwa, H. Kiuchi, J. Miyawaki, Y. Harada, M. Okubo and A. Yamada: *Chem. Mater.* **28**, (2016) 1058.
- [8] T. Koitaya, S. Yamamoto, Y. Shiozawa, K. Takeuchi, R.-Y. Liu, K. Mukai, S. Yoshimoto, K. Akikubo, I. Matsuda and J. Yoshinobu: *Top. Catal.* **59**, (2016) 526.

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