

日本表面真空学会 東日本合同セミナー
表面・薄膜分析シリーズ Vol.5 「放射光」

放射光を利用した次世代の表面研究

講演概要集

2019年11月16日(土)

東京大学理学部化学本館5階講堂

主催：公益社団法人日本表面真空学会 東北・北海道支部、関東支部

協賛：日本放射光学会、日本物理学会、応用物理学会、

日本化学会、日本顕微鏡学会

日本表面真空学会 東日本合同セミナー 放射光を利用した次世代の表面研究 プログラム

令和元年11月16日(土)
東京大学 理学部化学本館5階講堂
〒113-8654 東京都文京区本郷7-3-1

9:25~9:30 開会挨拶

9:30~10:30 チュートリアル講演

「放射光を用いた表面・薄膜分析～光の発生から利用まで～」

(KEK) 雨宮 健太

10:40~11:20 基礎講座

「放射光 X 線利用の基礎：ビームラインと X 線光学技術」

(JASRI) 為則 雄祐

11:20~12:00 基礎講座

「X 線回折による表面構造解析」

(東北大) 若林 裕助

13:00~13:40 基礎講座

「XAFS の基礎と表面観察」

(KEK) 阿部 仁

13:40~14:20 基礎講座

「放射光を用いた光電子分光実験の基礎と応用」

(東京大) 松田 巖

14:20~15:00 招待講演

「顕微分光でデバイスを探る～オペランド測定技術とインフォマティクスを活用した応用展」

(NIMS) 永村 直佳

15:15~15:55 招待講演

「共鳴非弾性軟 X 線散乱による電子状態解析～現状と次世代放射光施設での展望～」

(東京大) 宮脇 淳

15:55~16:35 招待講演

「スピンドYNAMIX 観測に向けた放射光による磁気イメージング」

(NIMS) 山崎 裕一

16:35~17:15 招待講演

「X 線タイコグラフィによる次世代の放射光イメージング研究」

(東北大) 高橋 幸生

17:15~ 閉会挨拶

17:30~ 技術交流会 (企業ポスター展示)

放射光を用いた表面・薄膜分析 ～光の発生から利用まで～

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所^A

兩宮 健太^A

放射光は、光速近くにまで加速された電子から発生する非常に指向性の高い光であり、可視光、真空紫外光、軟 X 線、硬 X 線など、様々な波長(エネルギー)の光を自在に取り出すことができる。放射光を用いた回折、散乱、吸収分光、光電子分光などの実験手法は、高い輝度、エネルギー可変性、高いエネルギー分解能、偏光特性などの特長を活かして、表面・薄膜研究において非常に有効な分析ツールとして広く用いられている。現在、国内には 8 つの放射光施設(9 つの蓄積リング)が稼働しており(表 1)、さらに、次世代放射光施設として軟 X 線向け高輝度 3 GeV 級放射光源の建設が進んでいる。これらの施設はカバーするエネルギー範囲やビームの性質はもちろん、運営形態にもそれぞれの特徴がある。また、それぞれの施設の中には、目的に応じて多くのビームラインがあり、様々な実験が行われている。これらの施設、ビームラインを、特徴を活かしてうまく使い分けることによって、表面・薄膜の研究を有効に進めることができる。

本チュートリアルではまず、放射光の発生原理を簡単に紹介するとともに、得られた光を単色化して試料まで導くビームラインについて解説する。次に、放射光を用いた様々な表面・薄膜分析手法を紹介し、どのような手法でどのような情報が得られるかを概説する。最後に、国内の放射光施設について、光源の性質、ビームラインや実験手法のラインナップ、運営形態、利用方法などを概観する。このチュートリアルを通じて、表面・薄膜分析において放射光を有効に活用するヒントを得ていただければ幸いである。

表 1：国内で稼働中の放射光施設 (蓄積リング)

名称	エネルギー	稼働年	運営母体
PF	2.5 GeV	1983	高エネルギー加速器研究機構
UVSOR	0.75 GeV	1984	自然科学研究機構 分子科学研究所
PF-AR	6.5 GeV	1987	高エネルギー加速器研究機構
SPring-8	8 GeV	1997	理化学研究所, 高輝度光科学研究センター
HiSOR	0.7 GeV	1997	広島大学
Rits SR	0.757 GeV	1999	立命館大学
New SUBARU	1.5 GeV	2000	兵庫県立大学
SAGA-LS	1.4 GeV	2006	佐賀県地域産業支援センター
AichiSR	1.2 GeV	2013	科学技術交流財団

基礎講座

「放射光 X 線利用の基礎：ビームラインと X 線光学技術」

(公財)高輝度光科学研究センター

為則 雄祐

アンジュレータや偏光電磁石などの光源で発生した放射光は、様々な波長(すなわちエネルギー)の光を含んでいるとともに、光源から実験装置に向かって発散しながら進んで行く。多くの放射光利用において、このような放射光を直接実験に使用することは希で、一般には単色化や集光などの加工を施すとともに、不要な成分を除去した後に実験で使用する。そのため、放射光施設にはビームラインと呼ばれる設備が設置されている[1]。ビームラインとは、光源で発生した放射光を使用する用途に合わせて加工するとともに、加工された光を安全に実験装置まで輸送するシステムの総称であり、実験装置までを含めてビームラインと呼ぶこともある。

図 1 に、標準的な放射光ビームラインの構成を示した。ビームラインでは、空気による放射光の吸収・散乱によって光強度が減少することを防ぐため、光路上は高真空環境に保たれている。光路中に、放射光を単色化するための分光器や、形状や大きさを最適化するためのミラー・スリットなどが配置されている。これらの機器によって、実験装置に到達するまでに、光の波長・バンド幅・形状や大きさなどが目的に応じて加工され、測定者が待つ実験装置まで届けられる。また、これらの機器の多くは X 線の散乱源となるため、実験者の被爆を防ぐために放射線遮蔽も施されている。

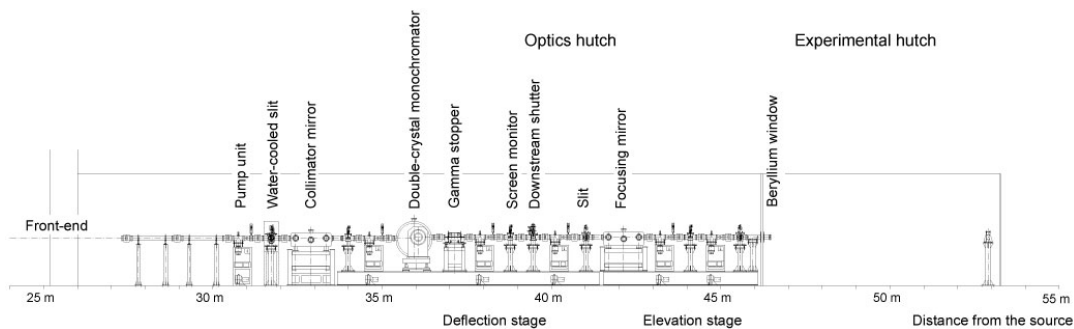


図 1. 標準的な放射光ビームラインの構成例(SPring-8, BL01B1^[2])。
図の左側に光源があり、図上では左から右に向かって放射光は進んで行く。

通常、ビームラインに配置されたこのような機器類を、放射光利用者が直接操作する機会は少なく、今日ではビームラインはブラックボックス化されている場合が多い。本講座では、目にする機会が少ないビームライン機器を概観し、それらの役割を紹介する。また、実験と特に関わりが深い、分光器やミラーなどの光学機器と X 線光学技術の概要についても解説する。

[1] ビームライン技術の参考書として、例えば「放射光ビームライン光学技術入門」日本放射光学会編、などがある

[2] http://www.spring8.or.jp/ja/about_us/whats_sp8/facilities/bl/list/

X 線回折による表面構造解析

東北大理
若林 裕助

X 線反射率法は表面の標準的な分析法として広く用いられている。この手法は、実際には原子の集合体である物質を連続体と見なして解釈するのが普通のやり方で、表面の酸化被膜の密度や厚さ、粗さを得るような利用が成されている。結晶性の基板に対するより高い分解能、原子分解能での表面構造解析は、ブラッグ反射を含む範囲での測定を行う事で達成される。平滑な表面を持つ結晶からの X 線散乱は、全てのブラッグ反射から表面垂直方向に延びる CTR 散乱、あるいは逆格子ロッドと呼ばれる特徴を持つ。このような表面 X 線回折の強度分布は表面近傍の構造情報を持つため、これを用いた表面構造解析が可能である[1]。

金や白金等、単純な構造を持つ物質の表面では、電気化学反応や触媒反応の各ステップに応じて構造が変化し、その様子が表面 X 線回折で研究されている[2]。これはパラメータ数が比較的少ないために数十年前の技術でも解析できたが、バルク構造から外れた構造パラメータを持つ原子数が増えると、急速に解析に要求されるデータ量や計算負荷が増大する。それでも近年、放射光実験に利用可能なリアルタイムに光子計数できる二次元検出器の発達、計算機の高速度化と解析法の開発により、ホログラフィ的な解析法[3]や、ベイズ推定による解析法[4]で有機半導体[5]や遷移金属酸化物薄膜[6]など、複雑な構造を持つ物質に対する表面構造解析が現実的に行われるようになってきた。

ここでは、表面回折の原理について簡単に触れた後、現代的な解析技術の解説を行う。最後に応用例について紹介する。

[1] 若林裕助, 構造物性物理と X 線回折

[2] 例えば J.Wang, et al. Phys. Rev. B **46** 10321 (1992).

[3] Y.Yacoby et al. Nature Materials **1** 99-101, (2002).

[4] M.Anada et al. J. Appl. Cryst. **50** 1611-1616 (2017); <https://github.com/yusuke-wakabayashi/CTR-structure>

[5] Y.Wakabayashi et al. J. Am. Chem. Soc. **140**, 14046 (2018).

[6] 例えば P.R.Willmott et al. Phys. Rev. Lett. **99**, 155502 (2007); T.T.Fister et al. APL Materials **2**, 021102 (2014); I-C.Tung et al. Phys. Rev. Materials **1**, 053404 (2017).

XAFS の基礎と表面観察

KEK 物構研, 総研大, 茨城大

阿部 仁

X線吸収を利用した分光法は、軟 X線領域では XAS (X-ray Absorption Spectroscopy)、硬 X線領域では XAFS (X-ray Absorption Fine Structure, X線吸収微細構造)と呼ぶことが多い。ここでは硬 X線 XAFS について述べる。XAFS は、吸収端から数十 eV ないし百 eV 程度上までの XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure)と、それよりも高エネルギー側の EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)とに分けられる。XANES は目的元素の価数や電子状態、化学状態、対称性などに関する情報を含む。一方、EXAFS は目的元素について、その原子と周囲の原子との原子間距離や配位数などの局所構造情報を含む。

XAFS は原理的にバルク敏感な手法であり、触媒や電池、さらに鉱物や生体など幅広く利用されている。バルクの情報を得ておくことは、ある特徴が表面特有かどうかを正しく理解するためには重要である。また、検出深度の異なる測定法のデータから、表面について考察することも出来る。ただし、“表面”の厚みは分野や研究者によって異なるので注意が必要である。薄膜試料等では蛍光収量法が用いられ、検出深度は数~数十 μm である。転換電子収量法で測定すれば、数~数十 nm の検出深度となり、表面感度が増す。

さらに、様々な工夫で表面感度を高めた測定法が開発されて来ており、XAFS による表面分析も増えている。北海道大学の朝倉らは偏光全反射蛍光 XAFS (PTRF-XAFS, Polarization dependent Total-Reflection Fluorescence XAFS)[1]を開発し、単結晶表面上に高分散した金属種の 3次元構造を決定している[2]。最近では、全反射スペクトルをそのまま利用し、Kramers-Kronig の関係式を用いることで“XAFS”スペクトル解析する、全反射 X線分光法(TREXS, Total Reflection X-ray Spectroscopy)も開発されている[3]。TREXS は、表面感度が ~ 2 nm と高だけでなく、ガス雰囲気および温度制御下で表面反応をリアルタイム追跡可能という特徴がある。この ~ 2 nm という表面感度はユニークであり、構造材料表面からの酸化反応、腐食反応の理解が期待されている。

最後に、XAFS のまとまった解説書をいくつか挙げておく[4]。

[1] W.J. Chun, K. Asakura, and Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem. B* **102**, 9006 (1998).

[2] S. Takakusagi, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **120**, 15785 (2016).

[3] H. Abe, *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **502**, 012035 (2014).; H. Abe, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 062401 (2016).; H. Abe, *et al.*, *AIP Conf. Proc.*, **2054**, 040016 (2019).

[4] 日本 XAFS 研究会「XAFS の基礎と応用」, 講談社 (2017).; 石井忠男「EXAFS の基礎」, 裳華房 (1994).; G. Bunker, “Introduction to XAFS”, Cambridge University Press (2010).; J. Evans, “X-Ray Absorption Spectroscopy for the Chemical and Materials Sciences”, Wiley (2018).

放射光を用いた光電子分光実験の基礎と応用

東京大学物性研究所
松田 巖

表面を含めた物質は多種多様な物性や機能性を発現します。それらを理解するためには、対象となる物質の組成、化学状態、電子状態を知る必要があります。光電子分光実験とはこれらを直接調べる方法です。そして「放射光を用いる」ということは、これらの情報を総括的に得ることを意味します。本講義ではこの光電子分光法の原理を説明し、放射光施設での装置を紹介しながら実際の実験を解説します。様々な分野から聴講者がいらっしゃることを想定して、少し多めに実験例を用意します。

光電子分光法には幾つか種類があり、知りたい情報によってそれぞれの実験条件が異なります。本講義ではその中から以下の表 1 に示すものを取り扱います。光電子分光実験では物質の化学組成だけでなく、物性を支配する電子のエネルギー、運動量、そしてスピンの向きと大きさも知ることができます[1]。最近では、時間変化[1]や界面における状態変化[2]など、物質が実際に機能を発現する環境下（オペランド条件下）でも実験ができるようになりました。現在の最先端の放射光ビームラインにおける成果を元に、次世代放射光施設で実現できる新たな展開についても、少し説明したいと思います。

表 1

光電子分光法の種類	得られる情報
X線光電子分光(XPS)/内殻光電子分光(CLS)	元素組成、化学状態、振動状態
紫外線光電子分光(UPS)	価電子帯のエネルギー位置、状態密度
角度分解光電子分光(ARPES)	結晶のバンド構造、金属のフェルミ面
スピン・角度分解光電子分光(SARPES)	スピン状態(スピンの向き)
時間分解光電子分光(TRPES)	電子状態及び化学状態の時間変化
雰囲気光電子分光(NAPXPS)	固/気界面及び固/液界面での化学状態変化

参考文献

- [1] Iwao Matsuda ed. *Monatomic Two-Dimensional Layers: Modern Experimental Approaches for Structure, Properties, and Industrial Use* (Elsevier, 2018).
- [2] T. Koitaya, S. Yamamoto, Y. Shiozawa, Y. Yoshikura, M. Hasegawa, J. Tang, K. Takeuchi, K. Mukai, S. Yoshimoto, I. Matsuda, and J. Yoshinobu, CO₂ Activation and Reaction on Zn-Deposited Cu Surfaces Studied by Ambient-Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy, *ACS catalysis*, **9**, 4539-4550 (2019).

顕微分光でデバイスを探る ～オペランド測定技術とインフォマティクスを活用した応用展開～

物質・材料研究機構 A, JST さきがけ B

永村 直佳 A, B

昨今では産学ともに放射光の利用が進み、測定対象は従来の単結晶材料やエピタキシャル薄膜など、「均一なモデル系の平衡状態」の分析から、「不均一な実デバイス微細構造の非平衡状態」の分析まで拡がりつつあり、必然的に各パラメータで高い分解能を持つ多次元複合計測への需要が高まっている。

我々は SPring-8 の軟 X 線ビームラインにおいて、高い空間分解能(面内で ~ 70 nm)を持つ走査型光電子顕微分光装置[1]に電圧印加機構を導入したオペランドシステム「*operando* 3D nano-ESCA」(図 1)を構築し、半導体デバイス(トランジスタ等)や蓄電デバイス(二次電池等)など、様々なデバイス構造における局所電子状態解析を行っている。

光電子顕微分光の用途としては元素・価数マッピングが一般的だが、*operando* 3D nano-ESCA では特定元素軌道の内殻光電子スペクトルピークシフトの空間分布を観測することでポテンシャルイメージングが可能である。例えば、グラフェン電界効果トランジスタにおけるグラフェンチャネル/金属電極界面近傍の空間電荷領域の観測や、グラフェンチャネル/基板絶縁膜の埋もれた界面で発生する分極の観測などに成功している[2]。講演では他にも、受講者が放射光を利用するヒントとなるように、高速通信用 GaN-HEMT のコラプス現象を引き起こす電荷トラップ観測[3]や電池材料などの分析例[4]についても紹介する予定である。

Operando 3D nano-ESCA における「時空間 4 次元+外場印加」という多次元計測では、得られるスペクトルデータは 1 セット 1 億本というさながらビッグデータであり、従来のピークフィティング手法では解析が追いつかず、理想とされる実験とのリアルタイム解析とは程遠い現状である。

そこで我々は内殻光電子スペクトルのピーク成分推定に関して、機械学習を活用し、ハイスループット自動解析用途に特化した低計算コスト重視の解析手法開発に取り組んでいる。その手法と適用例[5]をはじめ、計測インフォマティクスの動向について解説する。

【参考文献】 [1] K. Horiba, *et al.*, Rev. Sci. Instrum. 82, 113701 (2011).

[2] N. Nagamura, *et al.*, Carbon 152, 680 (2019).

[3] K. Omika, *et al.*, Scientific Report 8, 13268 (2018).

[4] K. Akada *et al.* Scientific Report 9, 12452 (2019).

[5] T. Matsumura *et al.*, Sci. Technol. Adv. Mat. 20, 733 (2019).

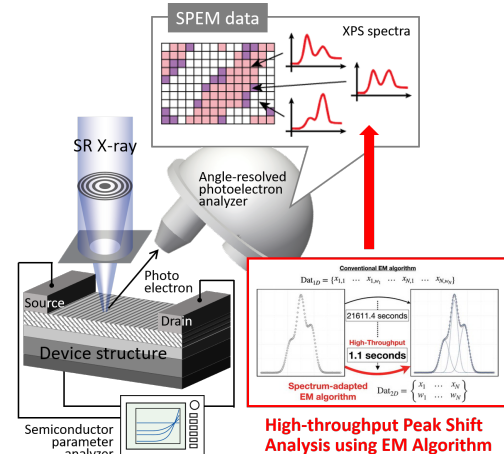


図 1 *Operando* 3D nano-ESCA の測定概念図

共鳴非弾性軟 X 線散乱による電子状態解析 ～現状と次世代放射光施設での展望～

東京大学物性研究所
宮脇 淳

共鳴非弾性軟 X 線散乱(SX-RIXS)とは「軟 X 線」を「共鳴」条件で物質に照射した際の「非弾性散乱」現象を利用した観測手法のことである。非弾性散乱とは、粒子を物質に衝突させた時、散乱過程において粒子と物質間でエネルギーの授受が起こり、散乱前後で粒子のエネルギーが異なる散乱のことで、そのエネルギー変化を観測することによって、物質中の低エネルギー励起を最も直接的に観測できる手法である。RIXS では、入射 X 線のエネルギーをある電子状態に共鳴させることによって（吸収が起こり内殻正孔の生成が伴う）、元素選択性だけでなく高い化学状態・サイト選択性という特長を持つ。

RIXS で観測できる励起は、電子状態そのものを反映する結晶場や軌道間遷移 (dd 励起や ff 励起など)、電荷遷移励起などの幅広いエネルギー範囲の素励起だけでなく、固体中の磁気励起 (マグノン) やフォノン、分子系の振動励起などにも及ぶ。また、散乱角 (検出角) を変えることによって、固体中の集団励起の分散測定や分子中の励起の対称性を決定することもできる。さらに、X 線を照射し、X 線を検出するため、バルク敏感であり、電場や磁場などの外場による影響を受けることなく電子状態の観測が可能で、物質の状態 (固体や液体、気体) や電気伝導度 (金属や半導体、絶縁体) などを選ばず測定できることから、電子状態の非常に強力な分光手法の一つと言える[1]。

SPring-8 BL07LSU の RIXS エンドステーション HORNET では[2]、固体のバルクの電子状態観測だけでなく、RIXS の特長を活かし、ヘテロ構造の界面の電子状態観測[3]や電池材料、触媒材料のオペランド計測[4]、水の振動構造の選択的観測[5]、ナノ空間に閉じ込められた水の構造[6]など、多岐にわたる系・環境で RIXS を適用してきた。講演では、RIXS を利用した研究例を概説し、RIXS による固気・固液界面の電子状態観測の展開について述べる。

次世代放射光施設では、超高分解能 SX-RIXS 分光器を建設する計画を進めている。この計画は、HORNET の更新・移設と新規開発の全長約 12 m の大型 RIXS 分光器建設の 2 本立てになっている。前者は超高効率 RIXS として、後者は超高分解能 RIXS として、材料探索と物性解明という物質科学の両輪を担う構想となっている。発表では、建設計画の概要について紹介し、期待される実験について展望を述べたい。

[1] A. Kotani et al., Rev. Mod. Phys. 73, 203 (2001); L. J. P. Ament et al., Rev. Mod. Phys. 83, 705 (2011).

[2] Y. Harada et al., Rev. Sci. Instrum. 83, 013116 (2012), S. Yamamoto et al., J. Synchrotron Rad. 21, 252 (2014).

[3] F. Pfaff et al., Phys. Rev. B 97, 035110 (2018).

[4] H. Niwa et al., Electrochem. Commun. 35, 57 (2013), D. Asakura et al., Electrochem. Commun., 50, 93 (2015), M. Al Samarai et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, accepted.

[5] Y. Harada et al., Phys. Rev. Lett. 111, 193001 (2013), K. Yamazoe et al., J. Chem. Phys., 150 204201 (2019).

[6] K. Yamazoe et al., Langmuir, 33, 3954 (2017).

スピンドYNAMICS観測に向けた放射光による磁気イメージング

物質・材料研究機構 統合型材料開発・情報基盤部門
山崎裕一

軟 X 線は多くの強相関物質や磁性体材料において構成元素である酸素や 3d 遷移金属元素の吸収端に対応するエネルギー領域にあり、その電子状態や磁気特性を高感度に検出できることから物性発現に関与する電子状態を解明する強力なプローブとなっている。特に、放射光から発生する軟 X 線のコヒーレント特性、短パルス性を活用すると、電子構造を高い時間と空間の分解能で実空間計測することが可能となる。

近年、我々はメゾスコピックな磁気構造体である磁気スキルミオンに着目して、軟 X 線散乱・回折による観測を行ってきた。磁気スキルミオンはトポロジカルな安定な磁気構造であるため、外乱要因に対して強く、電流や光など様々な外場によって制御できることからスピントロニクスデバイスへの応用が期待されている。例えば、カイラル磁性体鉄ゲルマニウム (FeGe) において、磁気スキルミオンが三角格子を形成する様子を観測し[1]、さらにコヒーレント軟 X 線イメージングによる磁気スキルミオンの実空間像を観測することにも成功している[2]。

次世代放射光ではコヒーレントフラックスが大幅に向上するため、より高い時空間分解能での実空間観測が可能になると期待される。電流印加による磁気スキルミオン運動の観測やマイクロ波と同期させた磁気イメージングによるマグノンの可視化などが例に挙げられる。講演では新放射光施設で期待されるこれらのスピントロニクスデバイス材料に対するオペランド顕微計測への展望を紹介する。

[1] Y. Yamasaki et al., Phys. Rev. B 92, 220421(R) (2015)

[2] V. Ukleev, Y. Yamasaki et al., Quantum Beam Science 2, 3 (2018)

X線タイコグラフィによる次世代の放射光イメージング研究

東北大学 多元物質科学研究所

高橋幸生

X線をプローブとする顕微イメージング技術は、厚みをもった試料を非破壊で観察することを得意とし、光学顕微鏡、電子顕微鏡、プローブ顕微鏡とは相補的な関係にある。近年、放射光源・光学技術の進展に伴い、X線イメージングの空間分解能は飛躍的に向上している。特に、X線のコヒーレンス(可干渉性)を利用したイメージング技術であるX線タイコグラフィは、レンズによって制限される空間分解能の問題を回避し、数10マイクロメートルの広い観察視野と10ナノメートル程度の高い空間分解能を両立可能な次世代のX線イメージング技術である。X線タイコグラフィは、計算機断層撮影法と組み合わせることにより、二次元イメージングから三次元イメージングへの拡張が可能であり、観察対象の表面を含むバルク全体のナノ構造を可視化できる。また、入射X線のエネルギー軸方向へ発展させることで、X線吸収微細構造を取得できることから、ナノスケールでの化学状態分析も可能である。このようにX線タイコグラフィで得られるイメージングデータは、多次元のビッグデータであり、量的に人間が直接扱うことが困難である。したがって、データ科学との連携によりイメージングデータから特徴的な情報を抽出することが有効である。本講演では、第三世代放射光施設 SPring-8 の高輝度放射光を活用した高分解能・高感度X線タイコグラフィ測定技術について紹介する。そして、その応用例として多層銅配線の非破壊三次元イメージング(図1)、触媒材料(酸素吸蔵・放出材料)の三次元化学状態イメージング(図2)およびデータ科学との連携による酸化反応傾向の可視化について述べる。最後に次世代放射光施設でのX線タイコグラフィの応用展開について議論する。

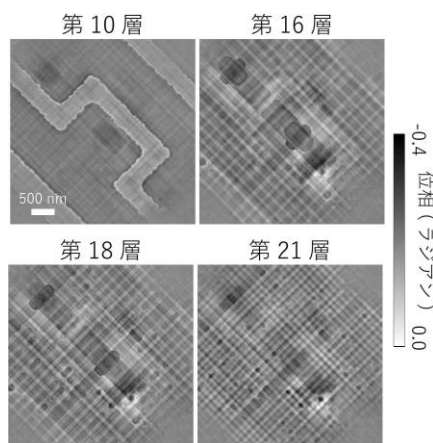


図1 CPU内の多層銅配線の観察像

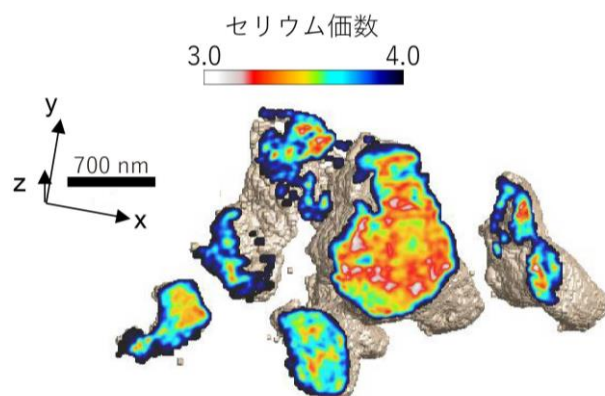


図2 酸素吸蔵放出材料 $Ce_2Zr_2O_x$ のセリウム価数分布像