

令和元年6月18日現在

機関番号：84502

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2014～2018

課題番号：26105007

研究課題名(和文)顕微光電子ホログラフィーによる活性サイトの時間分解3D原子イメージング

研究課題名(英文)Time-Resolved Atomic Imaging of 3D Active-Site by Micro-Photoelectron Holography

研究代表者

木下 豊彦(Kinoshita, Toyohiko)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・主席研究員

研究者番号：60202040

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 118,600,000円

研究成果の概要(和文)：半導体、超伝導物質などのドーパント、触媒反応の活性サイトなど、表面、界面近傍での「3D活性サイト」研究を進めるため、光電子ホログラフィーによる、3D原子配置の決定と、光電子・X線吸収分光による原子レベルでの電子状態の知見を得る目的で、以下の3つの課題を研究目標に掲げ、装置開発を含め、研究を進めた。【課題1】エネルギー分解能向上による活性サイトの化学状態選別解析：【課題2】マイクロビームによる微小領域活性サイトのピンポイント研究：【課題3】外場に対して応答する活性サイトのダイナミクス研究：の3つの課題に関して所期の目的を達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

【課題1】の成果として、半導体中の不純物ドーパントサイトの局所構造決定に成功したことがあげられる。(応用班筒井G、公募班横谷G、理論班森川&松下Gとの協同研究。)活性に働く不純物を大量にドーブしたいという要求は材料開発では必須であるが、濃度が高くなるほど不活性な物が多くなる。実際に活性と不活性でどのように構造が違うのかを明らかにする手段はなかったが、本研究でその方策が明らかとなった。今後の発展が期待される。また、【課題2、3】を実現するための装置開発、環境整備も、SPRING-8の他のビームラインへのノウハウの共有や今後の国際協力につながっていくものとなった。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to perform photoelectron holography of various materials, where local structures of dopant impurity sites, catalytically active sites, and interfaces perform their important functions. Most of the studies were performed at the two soft-x-ray beamlines at SPRING-8 and some parts were performed at Swiss Light Source. Before starting online measurements at the above beamline, offline measurements without synchrotron radiation are also very important to obtain high quality data. In this project, we achieved the following.

1. Discrimination imaging of active sites dependent on chemical bonding conditions using high energy resolution devices.; 2. Pinpoint analysis using a micron-sized beam; 3. Time-resolved dynamical analysis under applying external field.

研究分野：放射光分光物性

キーワード：光電子ホログラフィー 顕微分光 局所構造 イメージング 電子状態 ドーパント 時間分解

1. 研究開始当初の背景

表面・界面の様々な電子物性・機能・化学反応特性は、表面や界面の数原子層に存在する特異な活性サイトの3次元的な原子構造に起因する。このサイトは、これまで標準的な手法であった電子線、X線回折でその特定をすることはほとんど不可能であった。例えば、触媒サイト、ドーパントは、ある特定サイトでその機能を発揮しているものの、並進対称構造を持たないので、通常の回折手法では、その特定は難しい。活性に働く不純物を大量にドーパントしたいという要求は材料開発では必須であるが、濃度が高くなるほど不活性な物が多くなる。実際に活性と不活性でどのように構造が違うのかを明らかにする手段はなく、今後の応用のため、その測定手法の確立が求められていた。

2. 研究の目的

本研究班では「内殻光電子ホログラフィー分光法」をこの特定に応用する。結晶の周りの原子と、この「3D活性サイト」との位置関係を決定し、しかも同時に光電子分光による電子状態の観測により、なぜ、その「3D活性サイト」が機能を発揮するのか、より効率的な機能の発揮のためにはどうすればよいのかを研究することができる。「内殻光電子ホログラフィー分光法」では、特定の活性原子、あるいはその周りの原子を、光電子のエネルギーで区別し、その回折パターンの解析から、活性サイトの特定が可能になる。特に表面や界面に敏感な手法であり、触媒反応サイトや界面の特定の活性サイト、表面からごく浅い位置にあるドーパントサイトなどの研究に威力を発揮する。

以下の3つの課題を研究目標に掲げ、研究を進めた。

【課題1】エネルギー分解能向上による活性サイトの化学状態選別解析

【課題2】マイクロビームによる微小領域活性サイトのピンポイント研究

【課題3】外場に対して応答する活性サイトのダイナミクス研究

3. 研究の方法

【課題1】

放射光を利用した光電子ホログラフィーによって、物質内における、ドーパント、表面界面構造などの局所構造の解明を行った。領域内の試料班、応用班など（公募班やその他の協力研究者を含む）からサンプルの提供を受け、光電子やオージェ電子のエネルギーを分析し、その角度分布を測定することで、ホログラフィーパターンを得る。得られた像を理論班の像再生グループと共同で解析し、さらには理論計算の支援も得ながら知見を試料班、応用班と共有することで新たな物質開発へつなげたり、学理構築を行ったりする流れを作った。

研究は主に、大型放射光施設 SPring-8 内の複数のビームラインで行われたほか、スイスの Swiss Light Source も利用した。放射光施設で確保できるビームタイムは限られている。領域内外の研究者との協同研究をより効率的に進めるため、ビームタイムの確保の努力の他、いくつかの工夫を行った。まず、実験実施前に、協同研究者との綿密な打ち合わせ、さらには大学や研究所での通常光源、あるいはあいち放射光、フォトンファクトリー、ニュースバルなど国内の他の放射光ビームラインでの光電子分光測定を予備実験として行うことで、効率化を図った。測定の主力として利用したのは軟X線ビームライン BL25SU に備え付けられている、光電子の2次元放出パターンを測定するのに適した DIANA (DIspay-type spherical mirror ANalyzer) である。長年にわたって利用されてきたが、本領域研究でも主要な装置として利用した。本領域の期間中、嫌気性のある様々な物質に対する測定を可能とするため、装置にグローブボックスを備え付け、不活性ガスを充填させた中で試料を開封し、排気後装置に導入するシステムを構築した。実際、試料班の久保園グループ、触媒班の試料などの利用で大きく測定範囲が広がった。また、各研究室で作成した試料を、真空を破らずに、超高真空チャンバー(UHV スーツケース)内に格納し、それを SPring-8 の装置に接続するシステムも構築した。(図1)。公募班の三木グループがニュースバルと BL25SU との間での利用を始めた。DIANA で数多くの成果は上がったが、ドーパントの活性、不活性サイトを区別した研究を進めるに当たっ



図1 DIANA に接続した UHV スーツケース。

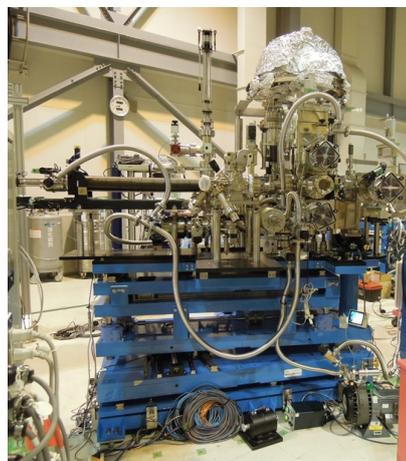


図2 BL25SU で整備された DA30 アナライザーを利用した光電子ホログラフィーセットアップ。

では、同一元素のわずかな内殻スペクトルのエネルギーシフトを利用した高エネルギー分解能測定が必要であり、そのための分解能が不足している。そこで、BL25SU に整備された、SCIENTIA-OMICRON 社製の DA30 アナライザー (図 2) を、光電子ホログラフィー測定に応用した。このアナライザーは角度分解高分解能光電子測定が可能である。入射レンズにディフレクターがついており、そこに与える電圧を走査することで、試料を動かすことなく ± 15 度の範囲での角度分布測定が可能である。試料回転や対称操作の併用で光電子ホログラムを得ることができる。この装置の利用で課題 1 の達成が可能となった。

【課題 2】

DA30 に関しては、あらたに集光ミラーと組み合わせたシステムを整備した。課題 1 の目標達成とあわせ、いくつかの光電子ホログラフィー測定用のアナライザーも開発した。

【課題 3】

本課題実現のための時間分解によるダイナミクス測定に関する装置整備も行った。

4. 研究成果

【課題 1】

上記研究手法で説明したいいくつかの装置、セットアップの開発が軌道に乗り、その利用を開始するとともに成果発表も行った。その中でも DA30 を用いた Si 中の As のサイトを研究した成果 (応用班筒井 G, 理論班松下、森川 G との共同研究。) は特筆すべき物である。本研究では、As ドープの 3 つの異なる化学状態を分離した光電子ホログラム測定に成功して実空間像の再生に至っており、この論文が、Nano Letters 誌に掲載された。また、同様に、岡山大横谷グループが DA30 を用いて行った高濃度 P ドープダイヤモンドの高分解能光電子ホログラフィー実験では、プラズマ処理によって表面クリーニングした試料に対する実験から、2 つのバルク化学サイトに対し異なる光電子ホログラフィーパターンを観測することに成功した。解析により、一方の化学サイトは置換位置に導入された P 原子によるものであることを同定した。もう一方の化学サイトは炭素が 2 つ欠陥を作り、その間に P が配置している構造によるものであることがわかった。(論文執筆中)

DIANA、およびスイス放射光を利用した主なものは以下の通りである。

- ・公募班鈴木拓グループらが、ガスセンサー用 W/Pt 系の光電子ホログラフィーを測定し、加熱処理により徐々に表面では W が多く析出しやすくことを解明した。

- ・ Ag ドープ Bi_2Se_3 試料について岡山大学小林夏野博士・久保園芳博教授と共同研究を進めた。以前、Ag5%ドープの試料について測定を行い、Ag が Bi に置換している部分と van der Waals 層間にある部分が共存することを示唆するデータを得たが、これまでの大気での劈開を真空中で行うと Ag の量の少ない置換型の部分が主となる部分で劈開されることを示唆するデータを得た。その後、スイス放射光施設にて高エネルギー分解能光電子回折の測定から Se 欠損近くの Bi 原子からの光電子回折の分離に成功し、表面での詳細な構造に関する知見が得られるようになった。

- ・ 久保園グループとの共同で遷移金属ジカルコゲナイド TiSe_2 、 WSe_2 、 PtTe_2 の光電子回折の測定を行った。それぞれドープにより CDW 相転移、ワイル半金属、超伝導など興味深い物性応答を示す母物質群である。

- ・ 無機材料班 Lippmaa グループと共同で光触媒 Rh

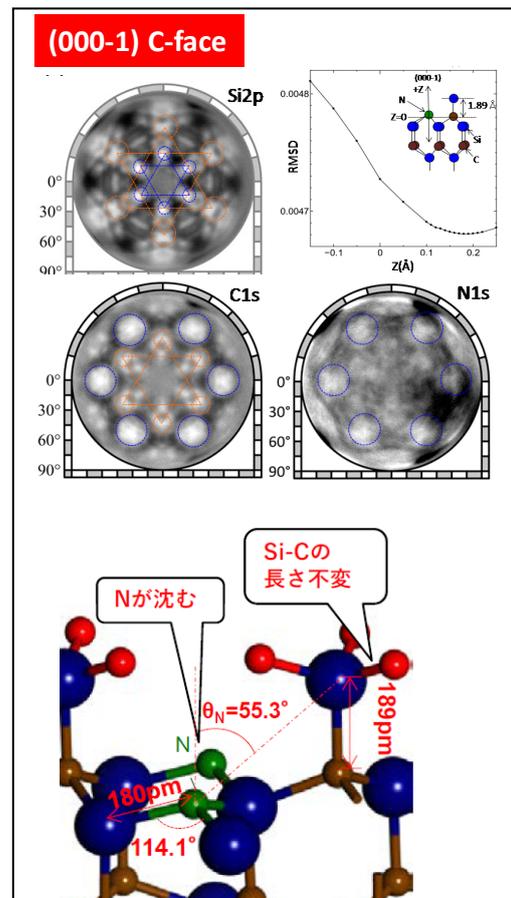


図 3 SiC と絶縁膜界面の光電子ホログラフィーと構造模式図。

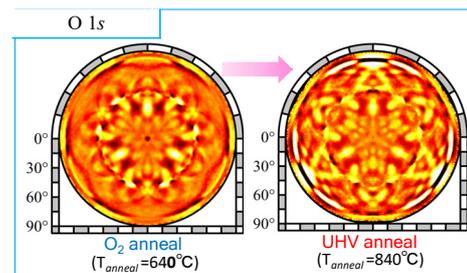


図 4 BL07LSU に設置した DELMA で測定した BTO(111)/Pt(111)/Si の O1s 光電子ホログラフィー。

ドーパ SrTiO₃ の原子構造を光電子回折にて研究してきた。不明であった Rh³⁺ イオンの局所構造について再測定を行ったところ Sr3d からのバックグラウンド成分の除去が困難を極めた。スイス放射光施設にて高エネルギー分解能光電子回折を測定し、Rh³⁺ も Rh⁴⁺ 同様表面付近では Ti サイトを置換していることを示唆する結果を得た。

・TiO₂(110) の Ti の Auger 電子回折円二色性の測定を行った。これまで rutile(110) 表面の酸素欠陥による光触媒活性サイトの局所電子状態を共鳴光電子回折にて調べてきたが、同手法を anatase(001) 表面についても適法し、この表面領域にある Ti3d 局所電子状態の検出に成功した。

・SiC と絶縁膜界面のパッシベーション機構の解明はパワー半導体素子を開発する上でカギとなる。応用班の森グループと協同で様々な結晶面の窒素パッシベーションによる界面の局所構造について光電子回折にて明らかにした。(図3)。

・GaN 表面および極薄絶縁膜/GaN 界面の光電子回折を取得した。

表面に種々の表面処理による極薄絶縁膜を成長させた GaN 表面の局所構造について光電子分光・回折にて研究を行った。一般産業利用課題による企業と奈良先端大との共同研究によるもので界面について原子レベルでの知見をプロセス過程にフィードバックできる成果を得た。

DELMA を用いた研究に関しては以下のような成果が上がってきている。

BL07LSU では Sr ドープ LaMnO₄, MoS₂ (若林G), 希薄磁性半導体 Mn ドープ ZnSnAs₂ (内富G)、電荷密度波を示す 1T-TiSe₂, 1T-TaS₂, B ドープダイヤモンド(加藤G)、銅酸化物高温超電導体 Bi2212, 二次元準結晶を発現する Pt(111) 上の BaTiO₃、価数揺動を示すマグネタイト、金属絶縁体転移を示す V02 の測定を、BL13XU, BL39XU では Mn ドープ ZnSnAs₂ (内富G)、スピネル型触媒材料 ZnFe₂O₄, MnFe₂O₄ のバルク敏感 HAXPES による光電子回折実験を実施した。

モット絶縁体 1T-TaS₂ では、電荷密度波に伴う Ta 4f ピーク分裂の測定に成功し、さらに、そのピーク分裂に角度依存性があることを見出した。ボロンドープダイヤモンドでは、2 種類のドーパントサイト (活性サイトと不活性サイト) の存在を明らかにし、活性サイトと不活性サイトでの光電子回折パターンの取得に成功している。スピネル型触媒材料の測定では、K 吸収端で測定したオーギュエ電子回折パターンにより、MnFe₂O₄ の Mn 原子は A サイト、ZnFe₂O₄ の Zn 原子は B サイト占有であることを明らかにした。Pt(111) 上の BaTiO₃ では、新奇な二次元準結晶の原子配列および発現メカニズムを解明する第一歩として、二次元準結晶由来であると思われる 12 回対称性をもつ光電子回折パターンの取得に成功した。(図4)。マグネタイトでは、DELMA の高いエネルギー分解能と ±50° という広い取り込み立体角を生かして、価数分離光電子ホログラフィーの測定に成功している。

【課題 2】

DA30 と組み合わせたマイクロビーム集光システムを実現し、5μm×5μm 以下の集光サイズでの光電子ホログラフィー測定が可能となった。さらなる発展を目指し、新たなアナライザーの開発も進めた。室は理論班の松下と共同で、阻止電場型のアナライザー (RFA: Retarding Field Analyzer) を開発した。これは低速電子回折装置などでよく利用されている物であるが、新たにメッシュの間隔や電位を独自に設計し、メッシュ加工そのものにも工夫を凝らして E/ΔE で 1000 を超える高エネルギー分解能と 1 度以下の角度分解能を達成した。コンパクトであるため、将来の他施設のビームラインでの展開や、マイクロビームとの併用にもメリットがある。(図5)。

松井も同様にコンパクトアナライザーの開発を進めた。PESCATORA: Projection-type Electron Spectrometer with Collimator Analyzer と呼ばれる物で、コリメータプレートのバンドパス作用でエネルギー分析機能を持たせた物である。

大門、松田、田口は、これまで開発を進めてきた DELMA: Display-type ELlipsoidal Mesh Analyzer を SCIENTA-OMICRON の R4000 アナライザーと組み合わせた装置を実際の応用にまでつなげ、BL07LSU、BL13XU、BL39XU での実験を開始した。この DELMA は光電子顕微鏡の機能も併せ持っており、マイクロビームの利用同様の効果がある。13、39XU では、硬 X 線領域でのバルク敏感測定も可能となった。DELMA は、高い性能と引き換えに、長さが約 3m、幅も 1m 以上ある大型の装置となっており、製造コストも高い。そのため、普及させるには装置のコンパクト化が不可欠であると思われる。このような目的で開発されたコンパクトサイズの DELMA は、新たなレンズシステムの発明 (特願 2018-091020) ・

開発により、1m×1m の架台に収まるサイズとなっており、製造コストも大幅に抑えられるものとなっている。テスト実験により、小型でありながら、DELMA と同等またはそれ以上の性



図5 Retarding Field Analyzer (Rev. Sci. Instrum.88, 123106 (2017).)の装置全体。

能を見込めることもすでに実証済みである。現在、海外拠点の一つである MAX IV (Lund, Sweden) の研究者と連絡を取りつつ導入に向けて設計が進んでいる。

【課題 3】

SPring-8 のハイブリッドバンチ運転モードの際、シングルバンチを切り出すための軟 X 線チョッパーを開発し超高真空を保持したままビームラインでの動作試験を行い、良好な結果を得た。また、レーザー励起によるポンプ&プローブ、電場によるポンプ&プローブ実験をこのチョッパーと組み合わせて実施するためのシステムも構築した。これらの開発は BL25SU で行っているが、開発ノウハウはすでに他のビームラインにも共有され、蛍光 X 線ホログラフィー班の林グループが、BL07LSU で時間分解光電子ホログラフィー測定を開始し、SPring-8 のパルス X 線と TOF 型分光器を組み合わせて、シリセンのレーザー照射による sub ns スケールの構造変化を追うことに成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 51 件) (査読有り)

“Overview of Three-Dimensional Atomic-Resolution Holography and Imaging Techniques: Recent Advances in Local-Structure Science”, H. Daimon, J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 87, 061001 (2018).

“Wide-angle display-type retarding field analyzer with high energy and angular resolutions”, T. Muro, T. Ohkochi, Y. Kato, Y. Izumi, S. Fukami, H. Fujiwara, T. Matsushita, Rev. Sci. Instrum. 88, 123106 (2017). など。

〔学会発表〕(計 61 件)

基調講演、招待講演のみ 国内 24 件、国際 37 件

その他一般講演 多数

“3D Imaging of atomic arrangement around specific atoms using atomic-resolution stereography and holography”, H. Daimon, 2017 ASEAN Conference on Advanced functional Materials and Nanotechnology (SPVM-Physics Association in Visayas at Mindanao), University of San Carlos-Talamban CEBU, Philippines, 2017 年 10 月 20 日など。

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 3 件)

名称：阻止電位型エネルギー分析器

発明者：室 隆桂之、松下 智裕

権利者：

種類：特許

番号：PCT/JP2016/051742

出願年：2016 年

国内外の別：PCT 国際出願の後、各国に移行中

名称：静電レンズ、並びに、該レンズとコリメータを用いた平行ビーム発生装置及び平行ビーム収束装置

発明者：松井 文彦、松田 博之

権利者：国立大学法人 奈良先端科学技術大学院大学

種類：特許

番号：PCT/JP2016/070744 (特願 2015-141687)

出願年：2016 年

国内外の別：PCT 国際出願の後、各国に移行中

名称：減速比可変球面収差補正静電レンズ、広角エネルギーアナライザ、及び、二次元電子分光装置

発明者：松田 博之、大門 寛、トス ラスロ

権利者：国立大学法人 奈良先端科学技術大学院大学

種類：特許

番号：特願 2018-091020

出願年：2018 年

国内外の別：国内 (PCT 国際出願準備中)

〔その他〕

ホームページ等

3D 活性サイト：<http://www.3d-activesite.jp/>

SPring-8 プレスリリース：http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/press_release

奈良先端大学大門研究室：<http://mswebs.naist.jp/LABs/daimon/index-j.html>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：大門 寛

ローマ字氏名：Daimon Hiroshi

所属研究機関名：奈良先端科学技術大学院大学

部局名：先端科学技術研究科

職名：教授

研究者番号 (8 桁)：20126121

研究分担者氏名：下村 勝

ローマ字氏名：Shimomura Masaru

所属研究機関名：静岡大学

部局名：創造科学技術大学院

職名：教授

研究者番号 (8 桁)：20292279

研究分担者氏名：室 隆桂之

ローマ字氏名：Muro Takayuki

所属研究機関名：公益財団法人高輝度光科学研究センター

部局名：利用研究促進部門

職名：主幹研究員

研究者番号 (8 桁)：50416385

研究分担者氏名：松井 文彦

ローマ字氏名：Matsui Fumihiko

所属研究機関名：分子科学研究所

部局名：極端紫外光研究施設

職名：主任研究員

研究者番号 (8 桁)：60324977

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：田口宗孝 (東芝ナノアナリシス)

ローマ字氏名：Taguchi Munetaka

研究協力者氏名：横谷尚睦 (岡山大異分野基礎研)

ローマ字氏名：Yokoya Takayoshi

研究協力者氏名：脇田高德 (岡山大異分野基礎研)

ローマ字氏名：Wakita Takanori

研究協力者氏名：松田博之 (奈良先端大物質創成)

ローマ字氏名：Matsuda Hirosyuki

研究協力者氏名：寺嶋健成 (岡山大異分野基礎研)

ローマ字氏名：Terashima Kensei

研究協力者氏名：高口雅成 (日立中研)

ローマ字氏名：Kouguchi Masanari

研究協力者氏名：松田巖 (東大物性研)

ローマ字氏名：Matsuda Iwao

研究協力者氏名：山本達 (東大物性研)

ローマ字氏名：Yamamoto Susumu