

令和元年6月7日現在

機関番号：82118

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05033

研究課題名(和文) 転換可視蛍光収量を用いた新しい透過軟X線吸収分光法の開発

研究課題名(英文) Transmission soft x-ray absorption spectroscopy by x-ray excited optical luminescence

研究代表者

堀場 弘司 (Horiba, Koji)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・准教授

研究者番号：10415292

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：X線吸収分光法は、物質中における元素選択的な電子状態や局所構造等の様々な情報が得られる優れた分析手法である。特に軟X線領域の吸収分光は、軽元素にも適用可能であり、近年エネルギー・環境科学などの分野においてその重要性が益々高まっている。X線吸収分光において固体内部の本質的な状態を得るためには透過法による吸収測定が適しているが、軟X線は固体中への侵入長が短いため試料を薄片化する必要があり、試料形状に大きな制約が生じる。そこでこのような制約を打破し、汎用的に透過法による軟X線吸収分光測定を行う手法として、新たに転換可視蛍光収量という方法を用いた透過軟X線吸収分光を行う装置開発を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、転換可視蛍光収量による透過軟X線吸収分光法を様々な薄膜試料に適用可能な汎用的手法として確立することができた。これによって、特に表面が不安定な試料の軽元素の電子状態を計測する、学術的社会的にも非常に意義のある手法として発展が期待される。また本手法は汎用的な軟X線吸収分光法という位置付けに留まらず、軟X線領域におけるオペランド計測の新技术としても大きな展開が期待できる。本測定装置は全国共同利用装置として広くユーザーに開放する予定であり、学術的のみならず産業的に重要な物質系やデバイス等、幅広い試料を対象として実験に供することで学術的社会的に貢献する。

研究成果の概要(英文)：X-ray absorption spectroscopy (XAS) is widely used for revealing the chemical, electronic, and structural states of materials. The measurement of x-ray transmission through the samples is the most direct method for obtaining x-ray absorbance of the samples. However, in the soft-x-ray region, it is a hard task to measure the XAS spectra in transmission mode owing to the low transmittance of the soft x-ray in solids: Special setup of the samples is necessary for the measurement, such as thinning the samples up to around a few hundred nanometers or putting the samples on a membrane sample holder. Recently, as a novel method of solving the difficulty, the XAS measurement in bulk-sensitive transmission mode on thin-film samples has been proposed, where the amount of transmission x-ray through the thin-film samples is measured by the intensity of x-ray excited optical luminescence (XEOL) from the substrates. We have developed a novel transmission XAS measurement system based on this method.

研究分野：X線分光

キーワード：放射光 軟X線吸収分光

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

X線吸収分光法は、物質中における元素選択的な電子状態や局所構造に至るまで、様々な情報が得られる優れた分析手法である。その中で特に軟X線領域の吸収分光(XAS)は、軽元素にも適用可能であること、伝導帯の状態密度を直接的に観測出来ることなどの特長があり、エネルギー・環境科学などの分野において、近年その重要性が益々高まっている。しかしながら、軟X線はその固体への侵入長が短いために、試料の表面汚染に敏感であることや、測定環境として真空雰囲気が必要であること等の制約があり、硬X線を用いたX線吸収分光(XAFSまたはEXAFS)と比較すると一般的に敷居が高く、また汎用性に乏しい。

特に近年においては、これらのX線吸収分光法を利用して空間分布のマッピングを行う顕微分光法や、デバイス動作環境下でのオペランド分光法の開発が日々進められている。これらの分光法に関しても、測定上の制約が少ない硬X線領域での分光研究が先行して行われており、例えばLi電池における充放電中の*in situ* XAFS分析などは、既に一般企業による分析サービスとして登場するまでになっている。これに対して、軟X線領域における同様の測定例は、研究レベルでも、ごく最近に測定に成功したという報告が出始めているのが現状である。

このように、軟X線領域での顕微XAS法やオペランドXAS法の開発が遅れを取っている大きな一因として挙げられるのが、軟X線の固体中への侵入長が短いために、透過法による軟X線吸収スペクトルの取得が困難だという点である。硬X線領域の分光では極めて一般的に用いられている透過配置では、試料の前面に検出器を置く必要がないために、顕微分光における集光光学系やオペランド分光におけるデバイス構造の配線など、試料周りの配置に対する自由度が非常に大きい。特に試料の直前に集光光学系を配置する必要がある顕微分光測定においては、軟X線領域においても透過型の実験配置が必須となる。そのため透過型の走査型軟X線顕微鏡(STXM)は、試料を軟X線の侵入長以下の数100nmオーダーまで薄片化することにより透過測定を可能としており、海外ではアメリカやスイスの放射光施設、日本でも本申請者の所属機関であるフotonファクトリーや分子科学研究所 UVSOR 等で実験が行われている。しかしながら、この方式では試料形状の自由度が著しく損なわれるために、実際に動作可能なデバイス構造を試料として用いることが出来ず、オペランド分光を行うことが非常に困難である。

### 2. 研究の目的

このような制約を打破し、汎用的に透過法による軟X線吸収分光測定を行うことを可能とするために、転換可視蛍光収量という新しい手法を用いた透過軟X線吸収分光法を確立し、その測定を行う装置を開発することを目的として研究を行った。

### 3. 研究の方法

転換可視蛍光収量法の模式図を図1に示す。一般的な硬X線領域の透過XAFSは、図1(a)のように、試料にX線を照射し、背面に設置されたX線検出器で透過したX線強度を計測するというだけのシンプルなものである。ここで、X線検出器の一種であるシンチレーションカウンタは、検出器内の蛍光体にX線を照射して可視光へ転換し、その可視光強度を計測するものである。これに対し、図1(b)に示す転換可視蛍光収量法を用いた透過XAS法では、軟X線照射により可視光蛍光を発生する蛍光基板上に薄膜試料を準備し、基板からの可視光強度を計測することにより、薄膜を透過して基板に到達した軟X線の強度を得るといったものである[1]。このように試料の一部である基板と検出器系の一部であるシンチレータを融合することにより、基板の除去など試料の薄片化処理を必要とせず、薄膜試料をそのままの状態でも透過配置によるXAS測定が可能となる。これは薄膜積層構造によって構成されるさまざまなデバイス構造においても適用可能であり、軟X線吸収分光におけるオペランド計測の手法として極めて有効な手法であると考えられる。

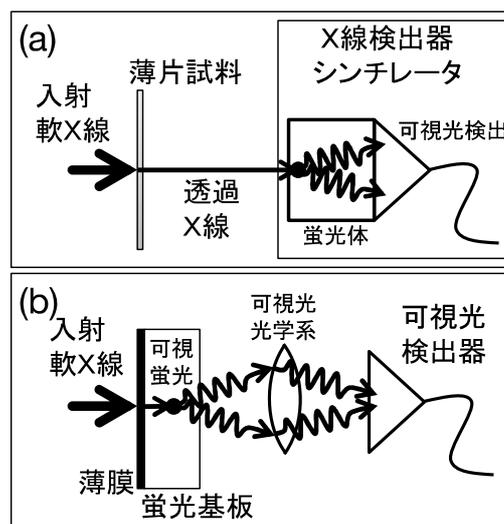


図1. (a)従来の透過軟X線吸収分光法と(b)転換可視蛍光収量法を用いた透過型軟X線吸収分光法の概念図

### 4. 研究成果

図2に開発した背面可視蛍光検出による透過XAS測定装置を示す。真空チャンバーのピームラインと対面する位置に、光学レンズと光ファイバーを設置し、試料から発生する可視光を真空チャンバー外に導き、可視光検出器によりその強度を計測する。さらにこの装置はグロー

ボックスと測定チャンバーが連結されているため、Liイオン電池のような大気不安定な試料を大気に曝すことなくセッティングすることが可能である。

これまでに開発した測定装置において、検出器となる基板の蛍光発光特性評価を行い、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{LaAlO}_3$ などの汎用的な酸化物基板で可視蛍光の検出が可能であることを実証した[2]。またこれらの基板上に堆積した薄膜試料を用いて、透過軟X線吸収分光の測定などを行った。特に大気中で不安定な物質として、Liイオン電池の電極材料の解析においてこの手法が有用であることが示された。その一例としては、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基板上に堆積した $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 薄膜における測定を行った結果、バルク敏感な透過法で得られたスペクトルと表面敏感な全電子収量法(X線照射による二次電子放出の補償電流量を計測)で得られたスペクトルにおいて、Co吸収端においては両者に本質的な違いがなく、ともにCo3価であったのに対し、Ni吸収端においてはバルク本来の価数がNi3価であるのに対し、表面部分ではNi2価成分が増大している様子が明らかとなった[3]。

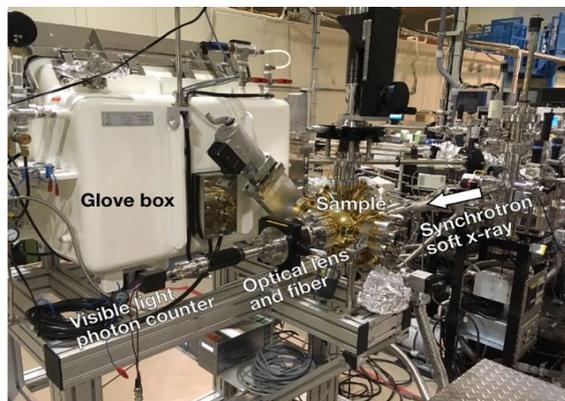


図2. 開発した背面可視蛍光検出による透過型軟X線吸収分光測定装置

#### <引用文献>

- [1] M. Kallmayer, H. Schneider, G. Jakob, H. J. Elmers, B. Balke, and S. Cramm “Interface magnetization of ultrathin epitaxial  $\text{Co}_2\text{FeSi}(110)/\text{Al}_2\text{O}_3$  films” *Journal of Physics D: Applied Physics* **40**, 1552 – 1557 (2007).
- [2] C.A.F. Vaz, C. Moutafis, M. Buzzi, and J. Raabe “X-ray excited optical luminescence of metal oxide single crystals” *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **189**, 1 – 4 (2013).
- [3] K. Nishio, K. Horiba, N. Nakamura, M. Kitamura, H. Kumigashira, R. Shimizu, T. Hitosugi “Bottom-current-collector-free thin-film batteries using  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  epitaxial thin films” *Journal of Power Sources* **416**, 56 – 61 (2019).

#### 5 . 主な発表論文等

##### [雑誌論文](計 38件)

- ① K. Akada, T. Sudayama, D. Asakura, H. Kitaura, N. Nagamura, K. Horiba, M. Oshima, E. Hosono, and Y. Harada, “Operando measurement of single crystalline  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  with octahedral-like morphology by microscopic X-ray photoelectron spectroscopy” *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **233**, 64–68 (2019).  
doi.org/10.1016/j.elspec.2019.03.006
- ② D. Shiga, M. Minohara, M. Kitamura, R. Yukawa, K. Horiba, and H. Kumigashira “Emergence of metallic monoclinic states of  $\text{VO}_2$  films induced by K deposition” *Physical Review B* **99**, 125120-1 – 125120-7 (2019).  
doi: 10.1103/PhysRevB.99.125120
- ③ K. Nishio, K. Horiba, N. Nakamura, M. Kitamura, H. Kumigashira, R. Shimizu, T. Hitosugi “Bottom-current-collector-free thin-film batteries using  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  epitaxial thin films” *Journal of Power Sources* **416**, 56 – 61 (2019).  
doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.01.067
- ④ K. Omika, Y. Tateno, T. Kouchi, T. Komatani, S. Yaegashi, K. Yui, K. Nakata, N. Nagamura, M. Kotsugi, K. Horiba, M. Oshima, M. Suemitsu, and H. Fukidome “Operation Mechanism of GaN-based Transistors Elucidated by Element-Specific X-ray Nanospectroscopy” *Scientific Reports* **8**, 13268-1 – 13268-9 (2018).  
doi:10.1038/s41598-018-31485-4
- ⑤ K. Horiba, R. Yukawa, T. Mitsuhashi, M. Kitamura, T. Inoshita, N. Hamada, S. Otani, N. Ohashi, S. Maki, J. Yamaura, H. Hosono, Y. Murakami, and H. Kumigashira “Semimetallic bands derived from interlayer electrons in the quasi-two-dimensional electride  $\text{Y}_2\text{C}$ ” *Physical Review B* **96**, 045101-1 – 045101-5 (2017).  
他 33件

##### [学会発表](計 10件)

- ① K. Horiba “Synchrotron-based ARPES study at VUV-SX combination beamline KEK-PF BL-2

MUSASHI” The first international workshop on Momentum Microscopy & Spectroscopy for Materials Science (February 2019, Okazaki, Japan)

② K. Horiba, M. Kitamura, M. Minohara, R. Yukawa, D. Shiga, A. Toyoshima, H. Tanaka, Y. Nagatani, T. Kosuge, K. Amemiya, and H. Kumigashira “Wide-energy-range synchrotron beamline for spectroscopic analysis of surface and interface, BL-2 MUSASHI” 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14) (October 2018, Sendai, Japan)

③ 堀場弘司「放射光特性を生かした先端的 ARPES 研究と次世代光源への展開」第 32 回表面科学学術講演会 (2016 年 11 月、名古屋国際会議場)

④ 堀場弘司、簀原誠人、三橋太一、湯川龍、北村未歩、小林正起、豊島章雄、田中宏和、雨宮健太、組頭広志「広エネルギー帯域 VUV-SX ビームライン KEK-PF BL-2 MUSASHI の性能と研究展開」日本物理学会 2016 年秋季大会 (2016 年 9 月、金沢大学)

⑤ K. Horiba, M. Minohara, T. Mitsuhashi, K. Amemiya, A. Yagishita, Y. Kitajima, A. Toyoshima, H. Tanaka, T. Kikuchi, T. Mori, Y. Saito, K. Nigorikawa, Y. Nagatani, T. Kosuge, and H. Kumigashira “Construction of wide-energy-range VUV-SX beamline BL-2 MUSASHI at KEK-PF” 39th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (VUVX2016) (July 2016, Zurich, Switzerland)

他 5 件

〔図書〕(計 2 件)

① 高桑雄二「X 線光電子分光法」194–206 ページ、講談社、2018 年

② The Surface Science Society of Japan, Ed. “Compendium of Surface and Interface Analysis” pp 395–399. Springer Singapore: Singapore, 2018.

※ 科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。