

令和 3 年 6 月 6 日現在

機関番号：82118

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22091

研究課題名(和文) 波長分散型深さ分解軟X線吸収分光法の開発と膜垂直方向への反応のリアルタイム観察

研究課題名(英文) Development of wavelength-dispersive depth-resolved X-ray absorption spectroscopy and real-time observation of reactions in perpendicular direction of films

研究代表者

雨宮 健太 (Amemiya, Kenta)

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・教授

研究者番号：80313196

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：軟X線領域におけるX線吸収分光法(XAFS)を用いて、化学反応が時間とともに深さ方向に進行していく様子を、非破壊かつリアルタイムで観察する新たな測定手法を開発した。波長分散した(位置によって波長の異なる)軟X線を試料表面に照射し、それぞれの位置における軟X線の吸収量に比例して放出される蛍光X線を、二枚の球面鏡で結像するとともに、蛍光X線の出射角を弁別して検出することによって、秒オーダーの時間分解能とnmを切る深さ分解能を同時に実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は軟X線吸収分光を用いた化学反応の観察において、秒レベルの時間分解とnmを切る深さ分解を同時に実現したものである。触媒表面で起こる反応、薄膜型二次電池の充放電過程、電極表面における電気化学反応など、深さ方向に進行する反応は数多くあるが、そういった反応を実際の反応に近い条件で、実際に反応が起こっている時間スケールと深さスケールで観察することは、反応の仕組みを理解するのに大きく役立ち、反応の効率や速度を向上させることにつながる。

研究成果の概要(英文)：We have developed a new technique for non-destructive real-time observation of chemical reactions progressing in depth using X-ray absorption spectroscopy (XAFS) in the soft X-ray region. By irradiating the sample surface with wavelength-dispersed soft X-rays (with different wavelengths depending on the position) and imaging the fluorescence X-rays, whose intensity is proportional to amount of soft X-ray absorption at each position, using two spherical mirrors, as well as by discriminating the emission angle of the fluorescence X-rays, we have simultaneously achieved a time resolution of the order of seconds and a depth resolution of better than nm.

研究分野：表面科学

キーワード：軟X線吸収分光 深さ分解 波長分散型 リアルタイム観察 化学反応

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

研究代表者らは本研究の開始以前に、自ら開発した深さ分解 X 線吸収分光法[1]を用いて、ナノスケールの表面・界面における化学・磁気状態の観察を行い、例えば、GdOx 層に接した Co 薄膜において、GdOx との界面にある Co の酸化状態が電界によって変化することを見出してきた[2]。なお、この実験は、あえて室温で行ったため反応は Co 内部に進行せず、時間分解測定は不要だった。しかし、より高温で電界を印加し、より深くまで反応を進行させることで、Co 薄膜の磁性を制御できることが、海外のグループにより報告されていた(反応時間は数十秒程度)。このような反応を観察し、磁性の制御機構を解明するためには、リアルタイムで高速(秒オーダー)にスペクトルを測定することが必要である。一方で研究代表者らは、やはり自ら開発した波長分散型の X 線吸収分光法を用いて、33 ms/spectrum で化学反応をリアルタイムで(繰り返しによらずに)観測することに成功している[3]。そこで、この二つのユニークな手法を組み合わせ、深さ分解能と時間分解能を同時に持たせた手法を開発することを着想した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、軟 X 線領域における X 線吸収分光法(XAFS)を用いて、数 nm から μm 程度の厚さの薄膜に対して、化学反応が時間とともに深さ方向に進行していく様子を、非破壊かつリアルタイムで観察する新たな測定手法を開発することである。それを用いて様々な化学反応の進行を観察することはもちろん、磁性薄膜における電界による磁性の制御や、全固体薄膜蓄電池における充放電の機構を明らかにすることが可能になる。

3. 研究の方法

本研究では、磁性体や蓄電池の研究に広く活用されている、軟 X 線吸収分光法を用いた。この手法は、内殻電子の励起に伴う軟 X 線の吸収スペクトルを測定するため、元素ごとに化学・磁気状態を観察でき、機能性薄膜の研究に極めて有効である。図 1 に、本研究で開発した「波長分散型深さ分解軟 X 線吸収分光法」の原理を示す。一般に軟 X 線吸収分光法では、吸収に伴って生じる Auger 電子もしくは蛍光 X 線を検出することで吸収強度を得る(本研究では環境の影響を受けにくい後者を検出する)。蛍光 X 線は内部から表面に出てくる間に徐々に減衰するが、すれすれ方向に出射される蛍光 X 線ほど、より長い距離を通るために減衰が激しく、表面付近の情報の割合がより大きくなる。したがって、図 1 側面図のように蛍光 X 線の出射角を弁別することで、様々な検出深度を持つ軟 X 線吸収スペクトルが得られる。一方、入射光として、位置によって波長(エネルギー)が連続的に変化する「波長分散軟 X 線」を用いると、それぞれの位置で対応するエネルギーの軟 X 線が吸収され、蛍光 X 線が放出される。そこで、蛍光 X 線結像ミラーを用いて、試料上の異なる位置で発生した蛍光 X 線を、軟 X 線 CCD カメラ上の異なる位置に結像させれば、吸収スペクトルを一度に得られる(図 1 正面図)。このように、CCD カメラの X、Y 軸がそれぞれ、入射軟 X 線のエネルギーと検出深度に対応するため、様々な検出深度の吸収スペクトルを、分光器を掃引せず一度に測定できる(図 1 右)。従来の深さ分解法では、一連のデータを測定するのに 10-20 分かかるが、全ての波長を一度に測定することで、測定時間を数秒に短縮できる。

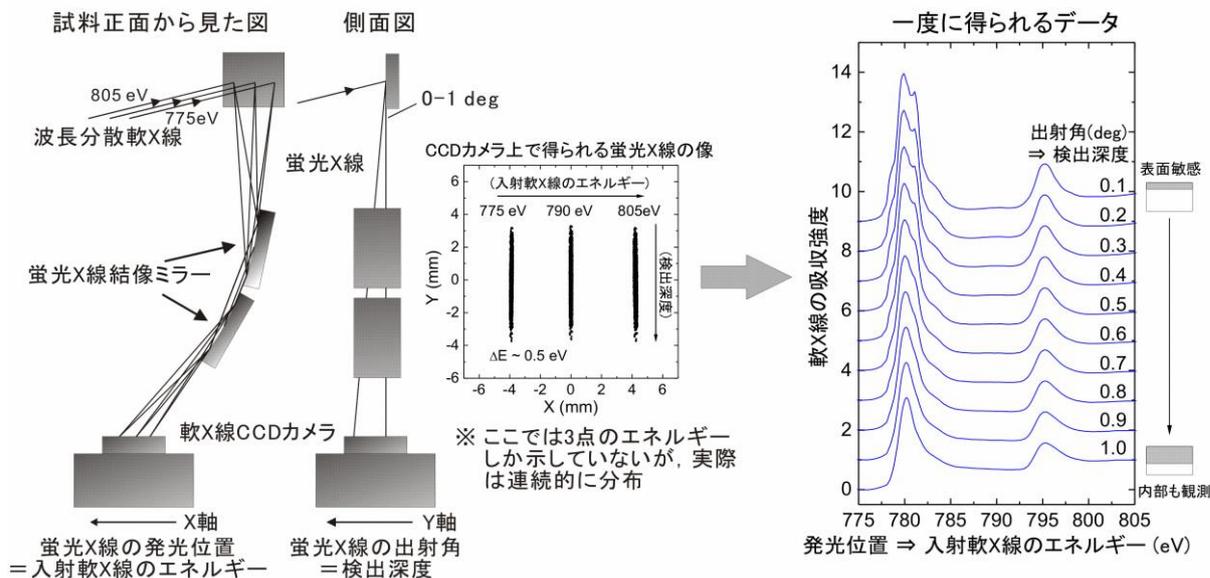


図 1: 波長分散型深さ分解軟 X 線吸収分光法の原理

4. 研究成果

本研究ではまず、蛍光収量法による波長分散型の軟 X 線吸収分光法の開発を行った[4]。図 2 に装置の模式図を示す。ビームラインの出射スリットを 2 mm に広げることによって、試料位置において約 15 eV の範囲で波長分散した軟 X 線が得られる。試料上のそれぞれの位置(X 線のエネルギーに対応)から放出される蛍光 X 線を、2 枚組の球面鏡によって検出器(CCD カメラ)上に結像する。検出器上の蛍光 X 線強度を位置(Y)の関数としてプロットすることで、XAFS スペクトルを一度に得ることができる。

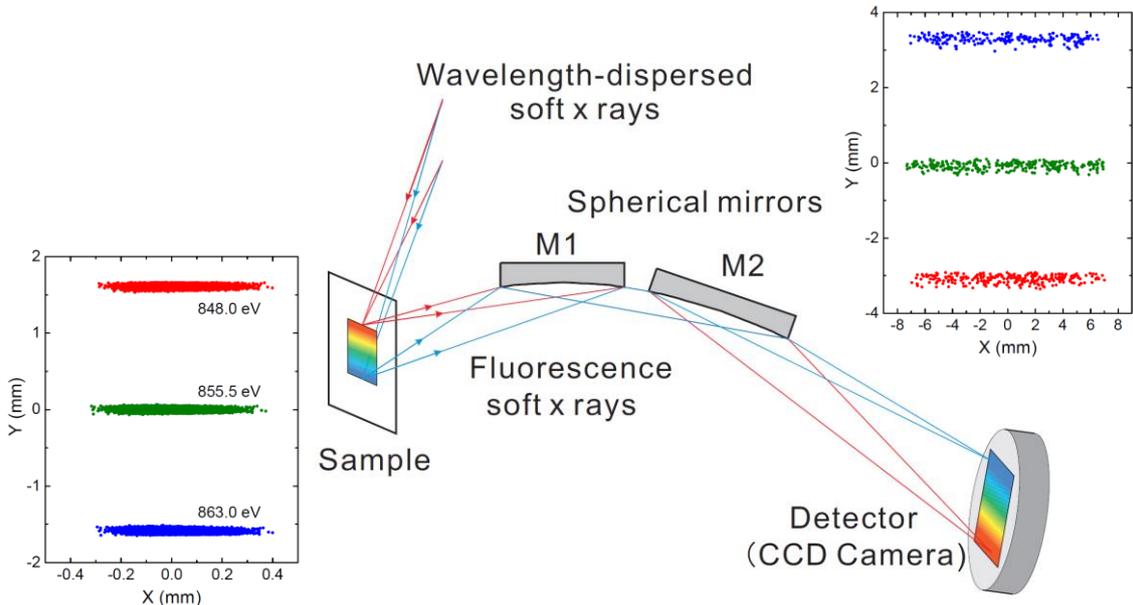


図 2: 軟 X 線領域の蛍光収量波長分散型 XAFS 測定の様式図。光線追跡法によるシミュレーション結果を併せて示す。

図 3(a)に、 Al_2O_3 基板上に成長させた NiO 薄膜に対して Ni L 吸収端付近で測定した、波長分散 XAFS スペクトルを示す。実験は、高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所の放射光実験施設(Photon Factory)の軟 X 線アンジュレータビームライン BL-16A において、500 l/mm の回折格子を用いて行った。検出器上の位置 $Y = 7.2$ mm 付近(入射エネルギー 853 eV 程度に対応)に鋭いピークが観察され、確かに NiO の XAFS スペクトルが得られていることがわかる。NiO のない Al_2O_3 基板に対して、全く同じエネルギー領域で測定したスペクトル(図 3(b))では、当然このようなピークは観測されない。図 3(b)における光強度の分布は、(1)入射 X 線強度のエネルギー依存、(2)蛍光 X 線結像光学系のスループロット(透過率)の分布、(3)検出器の感度の不均一性、を反映しているが、これらの要因は図 2(a)にも全く同様に反映されているため、図 3(a)を図 3(b)で割り算することによって、光強度による規格化を行うことができる。このようにして得られたスペクトルを図 3(c)に示す。これを通常の波長掃引によって測定されたスペクトルと比較したところ、エネルギー分解能は若干劣るものの、本質的には同等のスペクトルであることが確認できた。

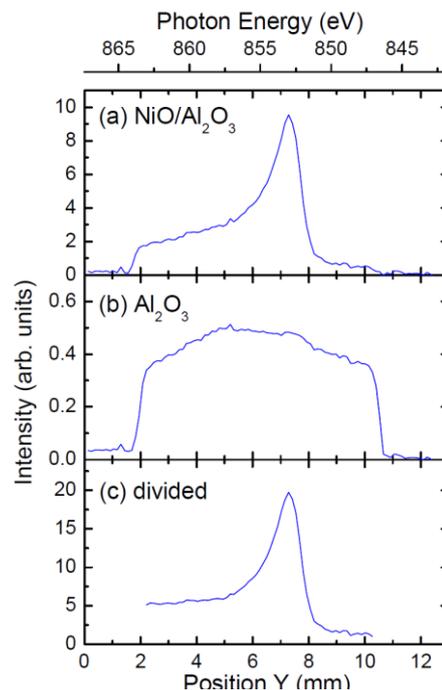


図 3: (a) NiO/ Al_2O_3 および (b) Al_2O_3 に対して、Ni L 吸収端付近で測定した波長分散 XAFS スペクトル、および (c) それらを割り算したもの。

次に、開発した手法に深さ分解 XAFS 法を組み合わせることによって(図 1)、Co 薄膜の酸化過程において、深さ方向へ進行する反応のリアルタイム観察を行った[5]。図 4 に、厚さ 1 nm の Co 薄膜に対して、少しずつ圧力を上げながら大気を導入していく過程において連続的に測定した XAFS スペクトルを示す。時間の経過とともにピーク位置が高エネルギー側にシフトしており、Co の酸化をリアルタイムで観測することができている。得られたスペクトルを CoO および Co_3O_4 に対する標準スペクトルと比較すると、反応開始後 10 分の時点では CoO、90 分の時点では Co_3O_4 に近い状態にあることがわかる。

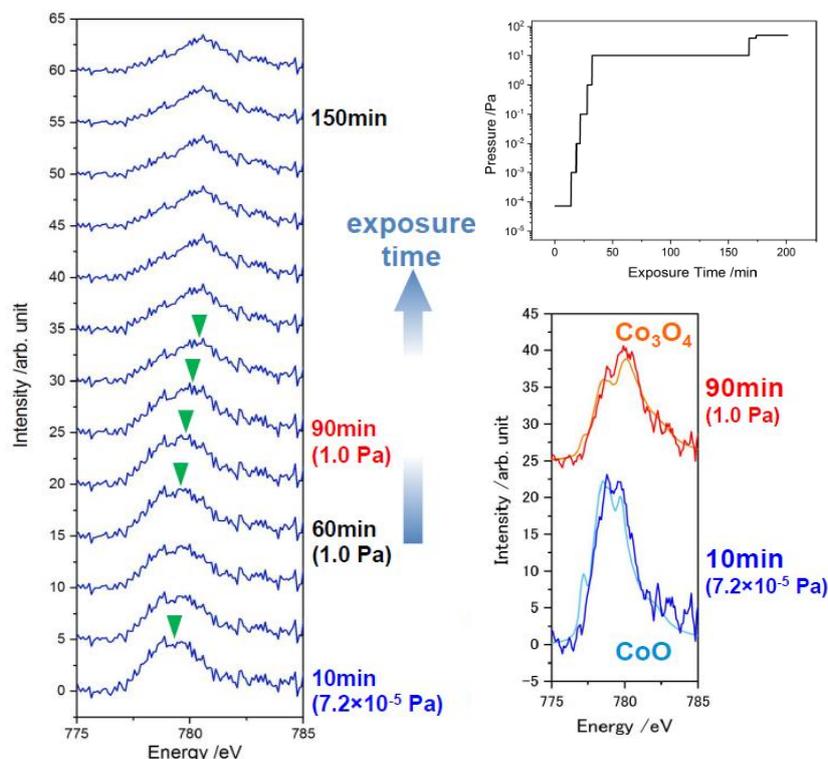


図 4: Co 酸化反応中の CoL 吸収端 XAFS スペクトル(左), 圧力の時間変化(右上), および反応開始から 10 分および 90 分時点のスペクトルの CoO および Co_3O_4 との比較(右下)。

さらに、蛍光 X 線の出射角を弁別することで得られた、XAFS スペクトルの検出深度依存性を図 5 に示す。反応開始から 70 分の時点で、検出深度が最も小さい(表面敏感な)スペクトルは Co_3O_4 に近く、逆に最も検出深度が深いスペクトルは CoO に近い。これは、Co 薄膜のうち表面側の方が酸化が進んでいることを示している。それぞれの瞬間において、同様のスペクトル群を解析した結果、時間の経過とともに表面側から内部に向かって酸化が進んでいく様子を観察することに成功した。

本研究で開発した手法は、より現実の反応条件に近い、最大で大気圧程度のガス存在下において、nm を切る深さ分解能で、化学状態の深さ方向の分布をリアルタイムに観察できるものであり、今後、表面近傍で起こる様々な化学反応のその場観察に応用できると期待される。

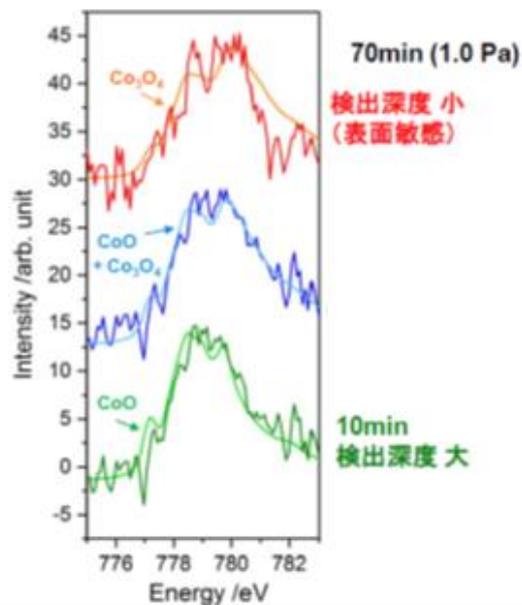


図 5: 反応開始から 70 分経過時点における、XAFS スペクトルの検出深度依存性。

- [1] K. Amemiya, "Sub-nm Resolution Depth Profiling of the Chemical state and Magnetic Structure of Thin Films by the Depth-Resolved X-ray Absorption Spectroscopy Technique", Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 10477-10484.
- [2] M. Sakamaki and K. Amemiya, "Observation of an electric field-induced interface redox reaction and magnetic modification in GdOx/Co thin film by means of depth-resolved X-ray absorption spectroscopy", Phys. Chem. Chem. Phys. 20 (2018) 20004-20009.
- [3] K. Amemiya et al, "Real-time observation of CO oxidation reaction on Ir(111) surface at 33 ms resolution by means of wavelength-dispersive near-edge x-ray absorption fine structure spectroscopy", Appl. Phys. Lett. 99 (2011) 074104(1-3).
- [4] K. Amemiya, K. Sakata, and M. Suzuki-Sakamaki, "Development of fluorescence-yield wavelength-dispersive x-ray absorption spectroscopy in the soft x-ray region for time-resolved experiments", Rev. Sci. Instrum. 91 (2020) 093104(1-5).
- [5] K. Sakata, M. Suzuki-Sakamaki, and K. Amemiya, submitted.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 K. Amemiya, K. Sakata, M. Suzuki-Sakamaki	4. 巻 91
2. 論文標題 Development of fluorescence-yield wavelength-dispersive x-ray absorption spectroscopy in the soft x-ray region for time-resolved experiments	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Review of Scientific Instruments	6. 最初と最後の頁 093104 ~ 093104
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0021981	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 雨宮健太, 鈴木真粧子
2. 発表標題 プラズマ中に置かれた金属の深さ分解XAFS測定
3. 学会等名 第22回XAFS討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 雨宮健太
2. 発表標題 軟X線深さ分解XAFS/XMCD法による表面・界面のオペランド観察への挑戦
3. 学会等名 第33回放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 雨宮健太, 阪田薫穂, 鈴木真粧子
2. 発表標題 軟X線領域における蛍光収量波長分散型XAFS法の開発
3. 学会等名 第23回XAFS討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 阪田薫穂, 雨宮健太, 鈴木真粧子
2. 発表標題 蛍光収量波長分散型軟X線XAFS法によるNi表面の酸化過程のリアルタイム観察
3. 学会等名 第23回XAFS討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 阪田薫穂, 雨宮健太, 鈴木真粧子
2. 発表標題 軟X線蛍光収量波長分散型XAS法によるCo薄膜表面の酸化過程のリアルタイム測定
3. 学会等名 第34回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	阪田 薫穂 (Sakata Kaoruho) (80514215)	高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・博士研究員 (82118)	
研究協力者	鈴木 真粧子 (Suzuki-Sakamaki Masako) (90598880)	群馬大学・大学院理工学府・准教授 (12301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------