

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：82118
研究種目：挑戦的萌芽研究
研究期間：2015～2016
課題番号：15K13631
研究課題名(和文) 繰り返しによらずに時空間を同時分解する軟X線イメージングスペクトロスコープの開発

研究課題名(英文) Development of soft X-ray imaging spectroscopy technique which simultaneously resolves time and space without repetition

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：時分割軟X線スペクトロスコープと2次元空間イメージングを両立させた、「時分割イメージングスペクトロスコープ法」の開発を行った。波長分散した(位置によって波長の異なる)軟X線を試料に照射し、光電子顕微鏡を用いて試料上のそれぞれの位置から放出される電子の2次元強度分布を測定することによって、分光器を掃引することなく、軟X線吸収スペクトルの2次元空間分布を一度に得ることができる。この手法を、大気中であらかじめレーザーを照射したPt/Co/Pt薄膜に適用したところ、レーザースポットの内外で異なる吸収スペクトルが得られ、開発した手法の妥当性が確認できた。

研究成果の概要(英文)：A time-resolved imaging spectroscopy technique has been developed, which simultaneously realizes time-resolved soft X-ray spectroscopy and two-dimensional spatial imaging. Two-dimensional spatial distribution of soft X-ray absorption spectra is obtained without scanning the monochromator, by illuminating the sample with wavelength-dispersed X rays and measuring two-dimensional intensity distribution of emitted electrons with a photoelectron emission microscope. The technique was applied to a Pt/Co/Pt thin film, which had been irradiated by a laser in the air, and it was found that the spectra for inside and outside of the laser spot are different. The feasibility of the technique has been thus confirmed.

研究分野：放射光科学，表面科学

キーワード：時空間分解 イメージング スペクトロスコープ 軟X線 表面化学反応

1. 研究開始当初の背景

表面化学反応は、反応種の凝集や拡散を伴って空間的に不均一に進行しており、時間と空間の両方を分解することで初めて、反応の全容を観察することが可能になる。例えば、短寿命の反応中間体の空間分布を観察するには、ms、 μm 程度の時空間スケールが必要となることが多い。

時間分解測定法の一つに、現象を開始させるトリガーと、それを観察するためのプローブのタイミングを少しずつ変えながら測定を繰り返す「ポンプ・アンド・プローブ法」がある。しかしこの手法は、全く同じ現象を何度も繰り返す必要があるため、表面化学反応のように高精度での頻繁な繰り返しが困難な現象には向いていない。これに対し申請者らは最近、波長分散した(位置によって波長の異なる)軟 X 線を用いることによって、分光器の掃引を行わずに軟 X 線吸収スペクトルを一度に得られる「波長分散型 X 線吸収分光法」を開発し、表面化学反応を 30 frame/s で追跡することに成功した [K.Amemiya et al., Appl. Phys. Lett. 99 (2011) 074104]。

しかしながら、この手法では表面全体の平均的な吸着量しか求めることができないため、空間分解能を併せ持つ手法の開発が強く求められていた。

2. 研究の目的

本研究は、時分割軟 X 線スペクトロスコープと 2 次元空間イメージングを両立させた、新たな測定手法を開発することを目的とする。具体的には、波長分散した軟 X 線と、放出電子の 2 次元分布が得られる光電子顕微鏡を組み合わせることによって、分光器を掃引することなく、軟 X 線吸収スペクトルの 2 次元空間分布を一度に得られる手法を開発するものである。さらに、これを高速で連続測定することによって、時間分解能 1 ms、空間分解能 500 nm の「時分割イメージングスペクトロスコープ」を実現することを目指す。

3. 研究の方法

(1) 集光光学系の構築

試料表面において、500 μm 程度の視野の中に 10-20 eV 程度の範囲で波長分散した(位置によって波長[すなわちエネルギー]の異なる軟 X 線)を照射するための集光光学系を構築する。回折格子を用いる軟 X 線分光器においては、出射スリットの位置において波長分散した軟 X 線が生じており、通常はスリットを狭く閉めることで単色化を行うが、本研究ではスリットを大きく(1.5 mm 程度)に開き、集光ミラーを用いることで波長分散した軟 X 線を縮小して試料位置に導く。位置分解能 500 nm を達成するためには光電子顕微鏡の視野を ϕ 500 μm 程度に絞る必要があるが、放射光科学研究施設 BL-16A にトロイダル形状の集光ミラーを設置することによって、試料位置において、光電子顕微鏡の視野の中に約 15

eV のエネルギー範囲をもつ波長分散した軟 X 線が集光される(図 1)。本研究では、ミラー調整機構、光電子顕微鏡、真空チェンバーはすべて既存のものを使用し、ミラー本体とホルダーを製作して集光光学系を構築する。

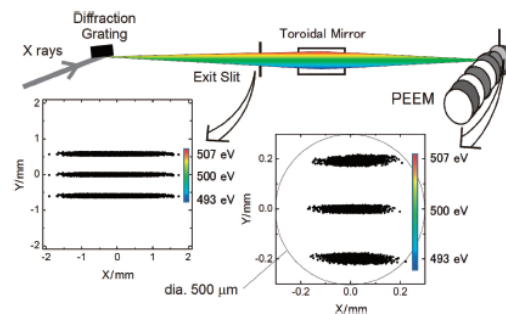


図 1. トロイダルミラーによる波長分散軟 X 線の集光。

(2) 軟 X 線イメージングスペクトロスコープの実証

2 次元的に組成や化学状態の分布を示す(例えばグリッド形状を持つ)試料を用いて、軟 X 線イメージングスペクトロスコープの実証を行う。上述のように波長分散した軟 X 線を試料に照射し、それぞれの位置から放出される Auger 電子の強度を光電子顕微鏡でイメージングする。Auger 電子の強度はそれぞれの位置での軟 X 線吸収強度に比例するので、それぞれのエネルギーに対応する位置のデータを足し合わせてエネルギーに対してプロットすると、軟 X 線吸収スペクトルが得られる。この際、例えばグリッドの中と外とを分けて足し合わせれば、グリッドの内外それぞれに対するスペクトルとなる。このような測定を試料に含まれる元素の吸収端付近で行い、位置による吸収スペクトルの違いを確認することで、軟 X 線イメージングスペクトロスコープの原理を実証する。

4. 研究成果

全ての研究は、高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設の軟 X 線ビームライン BL-16A で行った。トロイダルミラーを用いることによって、波長分散した軟 X 線が、光電子顕微鏡の試料ステージに設置された試料上に正しく集光されていることを確認した後に、イメージングスペクトロスコープの実証を行った。試料としては、Pt/Co/Pt 薄膜に対して、大気中でレーザーを照射したものをを用いた。レーザーのスポットサイズは 150 μm 程度であるので、レーザースポットの内側と外側で、Co の化学状態などが変化していることが期待される。実際、磁気光学 Kerr 効果の測定から、レーザー照射によって Pt/Co/Pt 薄膜の示す自発磁気モーメントの方向が、面内方向から面直方向に変化することがわかっており、レーザー照射によって薄膜に何らかの変化が生じることは明らかである。したがって本研究は、イメージングスペクトロスコープ法の実証にとどまらず、

このようなレーザー照射による磁気異方性の変化がなぜ起こるのかを解明するためにも有用なものである。

図2にCoのL吸収端付近(780 eV程度)において波長分散した軟X線を、Pt/Co/Pt試料に照射し、試料のそれぞれの位置から放出される電子(主にAuger電子および2次電子)の強度分布を光電子顕微鏡によって測定したものを示す。

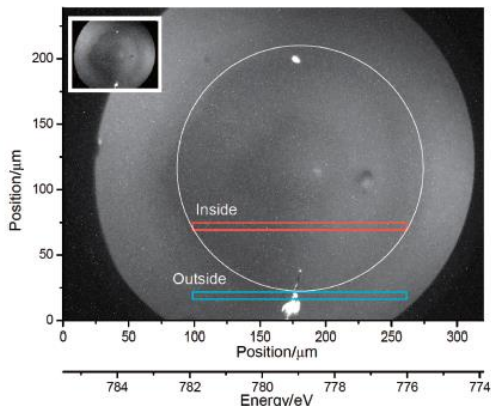


図2. Pt/Co/Pt 薄膜への波長分散軟X線の照射によって放出される電子強度の2次元分布。

このようにして得られた電子の強度分布は、それぞれの位置に対応するエネルギーにおける軟X線の吸収強度に比例している。したがって、得られた電子の強度を、波長分散方向(ここでは左右方向)の位置の関数としてプロットすれば、軟X線吸収スペクトルが得られる。このとき、レーザースポットの内側と外側における電子強度を別々に足し合わせることで、スポット内外に対する吸収スペクトルを分離することができる(図3)。

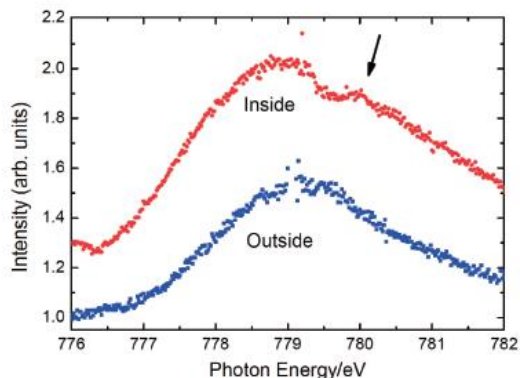


図3. レーザースポットの内側と外側に対する吸収スペクトル。

このようにして得られたスペクトルをレーザースポットの内外で比較すると、スポットの外側は単純なピークを示すのに対し、内側では高エネルギー側に肩構造が見られる。このような肩構造は、Coの酸化物に特徴的なものであるため、レーザー照射によってPt/Co/Pt薄膜中のCoが酸化されたことが示唆される。レーザー照射は大気中で行ってい

るので、これは十分に起こりうることである。

最後に、得られた結果の信頼性を確認するために、試料全体に単色軟X線を照射し、光電子顕微鏡を用いて放出電子の2次元強度分布を測定することによって、通常の吸収スペクトルを得た。もちろん、この測定では軟X線分光器を掃引し、それぞれのエネルギーにおいて測定を行った(図4)。その結果、エネルギー分解能は異なるものの、本質的には図3と同じ結果が得られ、本研究で開発した波長分散型のイメージングスペクトロスコーピー法の妥当性が確認できた。

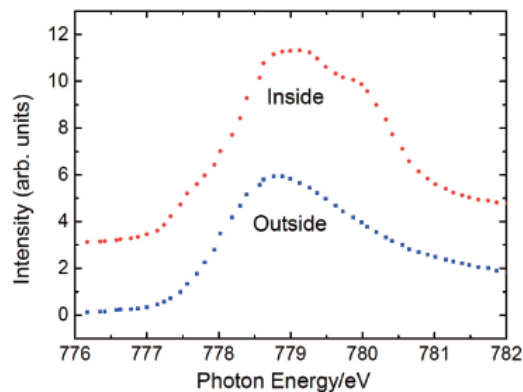


図4. 単色光を用いて測定した吸収スペクトル。

なお、上記の測定では時間分解実験は行っていないが、高速カメラを用いることで1 msごとの連続測定が行えることを確認しており、「時分割イメージングスペクトロスコーピー」が実現可能であることを示すことができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

① K. Amemiya and M. Sakamaki, "Demonstration of one-shot spatially-resolved X-ray absorption spectroscopy using wavelength-dispersed soft X rays", Chem. Lett. 46 (2017) 71-73.
DOI: 10.1246/cl.160886

② 雨宮健太, "表面化学反応の実時間・実空間分解分光への挑戦: 不可逆かつ不均一な反応の追跡を目指して(Challenge for Real-time and Real-space Resolved Spectroscopy of Surface Chemical Reactions: Aiming at Trace of Irreversible and Inhomogeneous Reactions)", 表面科学 36 (2015) 309-312.
DOI: 10.1380/jsssj.36.309

〔学会発表〕（計 2 件）

- ① M. Sakamaki, K. Amemiya, I. Sveklo, P. Mazalski, M. O. Liedke, J. Fassbender, Z. Kurant, A. Wawro, and A. Maziewski, "Origin of perpendicular magnetic anisotropy induced by Ga⁺ ion irradiation on Pt/Co/Pt films", The 5th Annual Conference of AnalytiX-2017, ヒルトン福岡シーホーク(福岡県福岡市), 2017年3月22-24日
- ② 雨宮健太, 酒巻真粧子, "軟X線波長分散型時分割イメージング分光の試み", 第30回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 神戸芸術センター(兵庫県神戸市), 2017年1月7-9日

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

雨宮健太 (AMEMIYA, Kenta)
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

(2) 研究分担者

酒巻真粧子 (SAKAMAKI, Masako)
高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・助教
研究者番号：90598880