

## ■ 会議報告

### HAXPES 2015

小林啓介 (広島大学放射光科学研究センター, 日本原子力研究開発機構)

2015年3月30日～4月3日に台湾の新竹にある放射光施設 NSRRC において開催された硬 X 線光電子分光の国際会議, HAXPES 2015について報告する。HAXPES は真空紫外-軟 X 線領域の光を励起源とする従来の光電子分光法に比べて, 高いエネルギーの X 線 (3~15 keV) を利用し, 大きい検出深さが利用できることを特徴としている。通常 6~8 keV の励起で測定を行うと, 表面から 20~30 nm 深い層の情報を得ることが可能となり, 表面感性による制限が緩和される。硬 X 線光電子分光の国際ワークショップ (WS) は第 1 回が 2003 年にグルノーブルの ESRF で, その後 2006 年に SPring-8 で第 2 回, 2009 年に BNL で第 3 回 WS が 3 年ごとに開かれた後, 2011 年に第 4 回がハンブルグの DESY で, 2013 年に第 5 回がウプサラの Angstrom 研究所で行われた。本会議は 6 回目当たり, 今回初めて国際会議に昇格して開催された。

C. Fadley が冒頭のプレナリー招待講演で角度分解 HAXPES によるバルクのバンド分散の測定, X 線の定在

波を走査することによって多層ナノ薄膜の埋もれた層を選択的に強調する手法, さらにはこの手法を準大気圧光電子分光法に組み合わせて, 固-気界面および固-液界面の観察に利用するなどの, 彼のグループを中心にした HAXPES 応用研究の展開について紹介した。この講演が典型的に示すように, 今回の会議では HAXPES の大きな検出深さを利用した様々な実験手法の応用が多く報告され, また対象とされる物質の範囲も多様化し始めていることが強く印象に残った。

J. Ziegenhagen らは X 線定在波を YBCO 単結晶のユニットセル内で精密に走査して, Cu(1)サイトと Cu(2)サイトの Cu 3d 部分状態密度への寄与を分離して, 検出することに成功した。また S. Nemsák は定在波法を固-液界面の観測に応用した結果を口頭発表した。放射光 X 線の偏光を積極的に利用する実験法も用いられるようになってきた。A. Sekiyama は YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> および YbCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 単結晶の 4f 軌道に起因する状態を直線偏光励起で観測し, 低温領



HAXPES 2015会議の集合写真 (於 NSRRC)

域でのスペクトル強度の極角依存性から、基底状態の4f対称性を、高温領域での温度依存性から励起状態の対称性を決めることが出来た。また A. Regouz らは Sn ドープした TiO<sub>2</sub> に X 線偏光ベクトルと光電子放出角の配置を変えて価電子帯内の s-like 状態を見分ける手法を適用した。試料表面に設けた薄い電極に電場を印加して、電極下の領域におこる変化を調べる HAXPES の operando 解析への応用は数年前から活発化してきている。今回は Y. Yamashita が Si-MOS ゲートスタックの界面状態解析への、また、P. Calka が抵抗変化型 RAM のスイッチング現象の解析への応用を報告した。極端条件で合成される新規物質は、しばしば微小な結晶であることが多い。K. Soda らは SPring-8 の BL47XU の K-B ミラーマイクロ集光光学系を利用して高温高压の超臨界窒素流体の中で合成された 0.05–0.1 mm サイズの RuN<sub>2</sub>, IrN<sub>2</sub>, および PtN<sub>2</sub> 微結晶の HAXPES 測定を行い、内殻スペクトルの化学的傾向、組成による電子状態の変化を議論した。

光電子顕微鏡 (PEEM) はすでに真空紫外、軟 X 線領域では広く用いられている実験手段である。最近 C. Schneider のグループは HAXPES と PEEM を組み合わせる実験を PETRA-III で進めてきた。彼らは PEEM のレンズ系を、半球型分析器を 2 台使って収差をキャンセルしたアナライザーに組み合わせた HAXPEEM を開発し、PETRA-III の P09 ビームラインに持ち込んだ。パターンニングをした Cr/Au 試料を用いてテスト実験によって、その有用性を示し、将来の応用展開について述べた。放射光/XFEL のパルス性を利用した時間分解 HAXPES も新規の手法である。M. Oura は招待講演で理研グループが BL19LXU および SACLA で行ってきた時間分解 HAXPES の結果を紹介した。超短パルスで多量に励起される光電子の空間電荷が、スペクトル形状に与える影響をシミュレーションと比較して解析し、さらにポンプ・プローブ法によるスペクトルのピーク位置、形状のダイナミカルな変化の測定を行った。また同グループからはこのテーマについて、さらに 2 件のポスター発表がなされた。今後、物質材料研究への応用の展開が期待される。HAXPES の新しい応用分野としては SOLEIL の GALAXIES ビームラインにおける気体試料の HAXPES 実験があげられる。M. Simon は Ne におけるドブラーシフトの効果、Ar の K 殻のオーージェディケイ、ダブルコアホール状態、カスケードオーージェ効果やなどの、イオン化閾近くのポストコリジョン相互作用などの多彩な実験結果を報告した。このビームラインの後置分光器が完成すればさらに高分解能の実験が可能となり、将来の展開が期待される。スピン分解 HAXPES については S. Suga が低エネルギー領域で成功している 2 次元スピン検出器を HAXPES 領域に応用するドイツにおける計画について述べた。

今回の会議はデバイス関連、特にエネルギー分野のデバイス材料への応用が多いのも特徴的であった。H. Ren-

smo からは Uppsala 大学における有機金属ペロブスカイト太陽電池材料や Li イオン電池の電解質界面の解析へなどへの応用についての招待講演が、またヘルムホルツセンターからは太陽電池薄膜の解析などについての口頭発表があり、両者ともに関連したいくつかの口頭およびポスター発表を行った。また、ナノクラスターなどの新規触媒材料についても、数件の発表があった。従来から多く発表があった強相関系物質についても、超格子構造やヘテロ接合など機能性材料や界面の電子構造に関する発表も増えている。T. Kamiya が IGZO 薄膜透明トランジスターのバンドギャップ状態の起源を HAXPES で調べた結果について、また K. Kobayashi が HAXPES, XRD と大規模第一原理計算の組み合わせにより、相変化メモリー材料の電子状態と構造を矛盾なく説明できるアモルファス構造モデルをもとめ相変化のメカニズムを論ずる招待講演を行った。そのほか、抵抗変化型 RAM、薄膜透明電極や薄膜トランジスターなどのデバイス関連材料に関する招待講演や発表などを合わせると、従来から多い強相関系物質、磁性物質への応用に比してほぼ同程度の発表数であった。これに加えて分析応用についての発表もあって、HAXPES が分光学や物性研究から、材料研究に広がり、さらには産業応用の分野からも応用が次第に増加し始めている様子が認められた。

SPring-8 においては燃料電池 (BL36XU) および Li イオン電池開発のプロジェクト (BL28XU) が各々、専用ビームラインを建設し、HAXPES 実験ステーションを設置している。Y. Takagi は燃料電池プロジェクトの 3,000 Pa までの準大気圧 HAXPES 実験が可能なステーションの現状とポリマー電解質燃料電池の Pt/C 陰極の in-situ 観察結果を紹介した。Li イオン電池プロジェクトの実験ステーションについてはポスター発表があった。ヘルムホルツセンターの薄膜太陽電池プロジェクト EMIL 計画では BESSY II に専用ビームラインを建設している。このビームラインは 2 つのアンジュレーターを傾けて挿入して 70 V ~ 10 keV の範囲をカバーし、HAXPES をはじめ ARPES, XES, XAS, XRF, HXPEEM, SXPEEM などの実験ステーションを備え、その周辺に薄膜試料作製のための装置や評価装置から、試料を各実験ステーションに配達する真空回廊を設けている、さらにクリーンルームや、化学処理室などを含む専用の建物をもつ。この壮大な計画は S. Hendel によって紹介された。ヘルムホルツセンターからは太陽電池薄膜の HAXPES 解析が複数発表された。

ビームラインにおける装置、測定手法開発に関しては、PETRA-III における取組が W. Drube から紹介された。注目すべきは、アナライザー、試料マニピュレーターなどのシステムすべてを統一的に制御する Python ベースの制御システムを構築して、自動計測化を進めていることである。これによって、ビームラインスタッフのユーザーサポートの負担が軽減されるとともに、外部電場印加などの

複雑操作の必要な operando 実験の際のユーザー負担も軽減される。また、PETRA-III では2014年に10本の新しい挿入光源ビームラインが建設され、そのうちの1本に HAXPES ステーションを設ける計画で、従来の HAXPES セットアップはここに移動される。さらに同じ実験ハッチに HAXPEEM 実験ステーションも配置される予定である。

以上、この会議では、HAXPES の多様な分野への展開の傾向があらわれてきた。一方で各施設におけるビームタイム資源の不足は、今後ますます深刻になり、それが HAXPES のさらなる発展を阻害する要因になって来る。Cr  $K\alpha$  線 (5.4 keV) を励起源に利用すれば実験室における HAXPES が現実可能であることはすでに示されている<sup>1)</sup>。この実験室 HAXPES 装置の実用化をさらに進めるための、高 X 線フラックスで、標準的な分析槽に取り付け可能な730 mm ローランド型分光 Cr X 線源についてのポスター発表 (K. Kobayashi) が興味を呼んだ。

その他、角度分解 HAXPES によるバンド分散の解析についての3ステップモデルに温度の効果を含めた基礎理論の研究について、H. Ebert が招待講演を行った。また、気体における Rotational Doppler 効果 (F. Gel'mukhanov)  $Fe_3O_4$  における強相関、ポラロンおよびフォノンの効果を論じた研究 (Hao Tjeng ら)、 $SrTiO_3$  における Ti 1s の新しく発見された 5 eV サテライトの起源を論じ

た招待講演 (J. Woicik), また HAXPES スペクトルの非弾性バックグラウンドの解析から55 nm 厚にポリ Si 層の下に埋もれた La 層が検出できることを示した結果 (O. Renault) など、HAXPES の基礎的な部分の研究に関する発表もあり、本会議のカバーする範囲の広さが印象に残った。

本会議の発表論文数は Plenary talk 7, Invited talk 12, Contributed talk 15, で各々、40分、30分、20分とゆっくりした時間配分であったのはよかった。Poster presentation は30件であった。本会議の参加者の国別分布は台湾 58, 日本28, ドイツ24, スウェーデン 9, UK 5, フランス, およびインドが各々 3, 米国 2, カナダとイタリアが 1, 計137名であった。会議のアナウンスが非常に遅れ、また日本にとっては開催期間が会計年度の変り目にあっていたにもかかわらず、日本からの参加者数は心配されたよりは多かった。次回は2017年8月後半から9月第一週の間米国バークレイの ALS で行われることが決まった。2年後には HAXPES の応用がさらに多彩に展開されていることが期待したい。

#### 参考文献

- 1) K. Kobayashi, M. Kobata and H. Iwai: Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **190**, 210 (2013).