

SPring-8 における共用硬 X 線光電子分光 ビームライン

高木 康多*

1. はじめに

光電子分光(photoelectron spectroscopy: PES)は励起光を物質に照射し、光電効果により放出される光電子の運動エネルギー E_k を検出する手法である。図 1 のようにエネルギー保存則により、 E_k は励起光のエネルギー $h\nu$ から電子の束縛エネルギー E_b と仕事関数 ϕ を引いた値になり、式で表すと以下ようになる。

$$E_k = h\nu - E_b - \phi \quad (1)$$

ここで電子の束縛エネルギー E_b は元素や分子によって固有のエネルギーを持つため、この E_b を求めることで測定対象の状態を分析することができる。

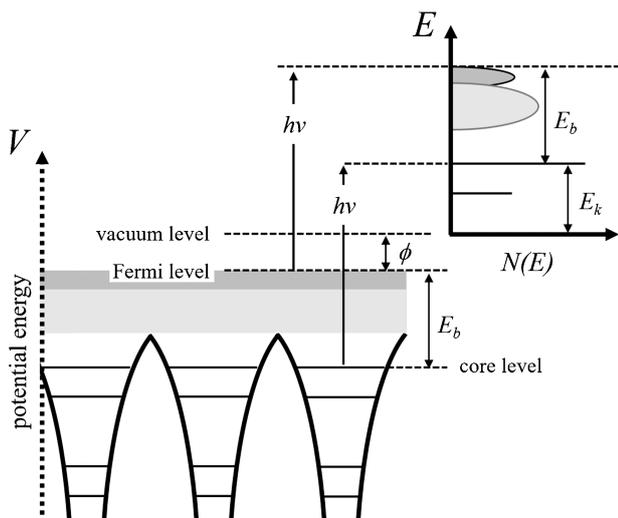


図 1 固体からの光電子放出の模式図。

PES は表 1 励起光のエネルギーの大きさによって大まかに分類される(表 1)。式(1)でもわかるように、PES で用いる励起光のエネルギーは光電子を発生させるために仕事関数(一般的には 6~7 eV)よりも高い必要がある。その値よりも少し高いエネルギー(~10 eV)のレーザー光を用いて行う PES がレーザー励起光電子分光である⁽¹⁾。この手法はレーザーが持つ高いエネルギー分解能を利用してフェルミ準位付近の電子状態の詳細な分析に利用されている。一方、励起光のエネルギーが数十 eV 程度の紫外光を光源として用いた場合には紫外光光電子分光(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy: UPS)と呼ばれ、実験室光源としては He 放電管の He I 線(20.22 eV)などが光源として使われる。この場合、生成する光電子のエネルギーは数 10 eV 程度となるが、この時の光電子の脱出深さは 1 nm 程度と非常に短くなる。このため測定で観測される光電子のほとんどが表面からの生成したものになり、したがって UPS は非常に表面敏感な測定手法と言える。それよりも高いエネルギーの X 線を励起光として用いると内殻準位の電子の束縛エネルギーを測定することができる。この値は元素固有であるため、測定で得られたピークのエネルギーを分析することにより測定対象の元素分析が可能になる。これは X 線光電子分光(x-ray photoelectron spectroscopy: XPS)と呼ばれる。またこの手法はピ

表 1 光電子分光の種類。

名 称	光	光のエネルギー
レーザー光電子分光(Laser-PES)	レーザー	数 eV
紫外光光電子分光(UPS)	紫外光	~50 eV
X 線光電子分光(XPS)	軟 X 線	50~2000 eV
硬 X 線光電子分光(HAXPES)	硬 X 線	2000 eV~

* 公益財団法人高輝度光科学研究センター；主幹研究員(〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1) Public Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy Beamlines at SPring-8; Yasumasa Takagi(Japan Synchrotron Radiation Research Institute, Sayo, Hyogo)
Keywords: synchrotron radiation, hard x-ray photoelectron spectroscopy, beamlines, micro focusing, high-throughput, ambient pressure
2024年4月3日受理[doi:10.2320/materia.63.474]

ークのシフトにより原子の化学状態についての情報を得られるため、ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) と呼ばれることもある。実験室光源としてはアルミニウムやマグネシウムの $K\alpha$ 線などの 1~1.5 keV 程度のエネルギーを持つ軟 X 線を用いることが多い。さらに高いエネルギーの硬 X 線 (2 keV 以上) を用いた光電子分光が硬 X 線光電子分光 (hard x-ray photoelectron spectroscopy: HAXPES) である⁽²⁾。励起光のエネルギーが高くなることにより発生する光電子のエネルギーも高くなるため、物質からの脱出深度が深くバルク敏感な測定が可能となる。例えば、通常の Al $K\alpha$ 線を用いた XPS では検出深度が数 nm であるのに対し、HAXPES ではその数倍から数十倍も深い領域の状態分析ができる。

上記のような実験室の光源の代わりに、励起光として放射光を用いることでより高精度の測定ができる。放射光は X 線管に比べて何十倍も高輝度であるため、短い測定時間で精度のよい測定結果が得られる。また入射光のエネルギーも可変なため、内殻準位のエネルギーに合わせた共鳴測定やオージェ電子の影響を避けた測定などが実施できる。さらには、入射光をミラーなどによりマイクロメートル以下に集光することもでき、微小領域からの信号を選択的に得る顕微測定も可能である。本稿ではこれらの PES の中でも大型放射光施設 SPring-8 での HAXPES について紹介する。

2. HAXPES

HAXPES は硬 X 線を励起光として用いる光電子分光である。励起される光電子の運動エネルギーが高いことが特徴であり、以下のような利点がある。

深い検出深度：電子の運動エネルギーが高くなると物質内の平均自由行程が長くなり、物質内部で生成した光電子も検出できるようになる。その結果、検出した信号のうちで表面領域からの割合が減り、より深い領域 (バルク) からの成分が主となる。つまり、試料表面の酸化膜やコンタミの影響を受けずバルク本来の情報を得ることができる⁽³⁾。また薄い保護膜や帯電対策として導電膜を表面に作成した試料の測定や⁽⁴⁾、多層膜の界面の測定などにも利用できる⁽⁵⁾。

光電子の高い透過力：光電子の平均自由行程が長いということは、光電子の透過力が高いとも言換えることができる。例えば、グラフェンや窒化シリコンなどの軽元素からなる十 nm 程度の厚さの膜ならば透過することができ、その膜を用いることでアナライザーのある真空槽と試料雰囲気環境を切り離すことが可能である。例えば、窒化シリコン薄膜を窓材として試料を閉じ込める容器を作り、その中の気体や液体からの光電子を窓材から透過させ HAXPES 測定を行うことが可能である⁽⁶⁾。また一方で、ガス雰囲気下でも動作が可能な差動排気型のアナライザーも開発されている。このアナライザーを利用する場合にも高いエネルギーを持つ光電子はガス中の散乱を受けにくいいため、XPS 領域の装置と比べて HAXPES 領域の装置では大気圧以上の高いガス雰囲気下で

の測定が可能になる⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

試料環境の自由度の増加：従来の XPS 測定は試料表面の汚染に弱く超高真空環境が必須であった。しかし HAXPES では表面の影響が少ないという点から、逆に試料周囲の真空度が低くても良いことになる。その結果、試料周りに使用できる素材やチェンバー内の設備の制限が減り、試料環境の自由度が増すことになる。

外場影響の抑制：HAPES では光電子の運動エネルギーが高く外場の影響を受けにくいいため、従来の XPS では難しかった環境での測定も可能になる。例えば磁場中では光電子が運動するとローレンツ力を受け軌道が曲がってしまう。しかしながら運動エネルギーが高ければその曲がり小さくなり、適切な補正をかければ測定ができるようになる⁽⁹⁾。また高温の試料ではエネルギーの低い熱電子が発生しノイズとなるが、高い運動エネルギーを測定する場合には、それらの影響を受けにくくなり比較的容易に高温試料の測定が可能になる。

HAXPES には上記のような利点があるが、その一方で HAXPES 測定を実現するためには通常の XPS にはない困難もある。例えば、光電子の運動エネルギーが高いためにエネルギー分析するアナライザーの電極に高電圧を印加する必要がある。また X 線のエネルギーが高いために物質との散乱断面積が低くなってしまいうため、十分な信号強度を得るためには高輝度な入射光が必須であった。これらの困難は、高耐電圧のアナライザーの開発やアンジュレーターやミラーなどの進歩による高輝度光源の利用により克服され、近年では HAXPES が世界各国の放射光施設に重要な測定手法として数多く導入されている⁽¹⁰⁾。日本においても兵庫県にある大型放射光施設 SPring-8 に多くの HAXPES 装置が導入されており国内外のユーザーに利用されている。特に2020年以降、HAXPES 測定に最適化された2本の共用ビームラインが整備され供用利用が開始されたのでここで紹介する。

3. HAXPES ビームライン

(1) 概要

2020年までにも SPring-8 に導入された HAXPES 装置は数多くあったが、どれもひとつのビームラインに XAFS や XRD などの装置と相乗りしているものであった。このため光学系やハッチ環境に制限が出たり、また場合によっては実験ごとに光軸上の装置を入れ替える必要があった。そこで2020年からの SPring-8 のビームラインの再編のひとつとして、SPring-8 にあるそれぞれ特徴の異なった4つの HAXPES 装置をふたつのビームラインに集約し、それぞれの実験ハッチ (experimental hutch: EH) 1 と EH2 にひとつずつの HAXPES 装置を設置することとした。例として図 2 に BL46XU のビームラインレイアウトを示す。これらのビームラインは HAXPES 装置のみが設置されているため、光学系や測定システムなどを HAXPES 測定に最適化して整備することが可能になった。2021年10月から先行して BL09XU の運用が始まり⁽¹¹⁾、続いて2023年7月から

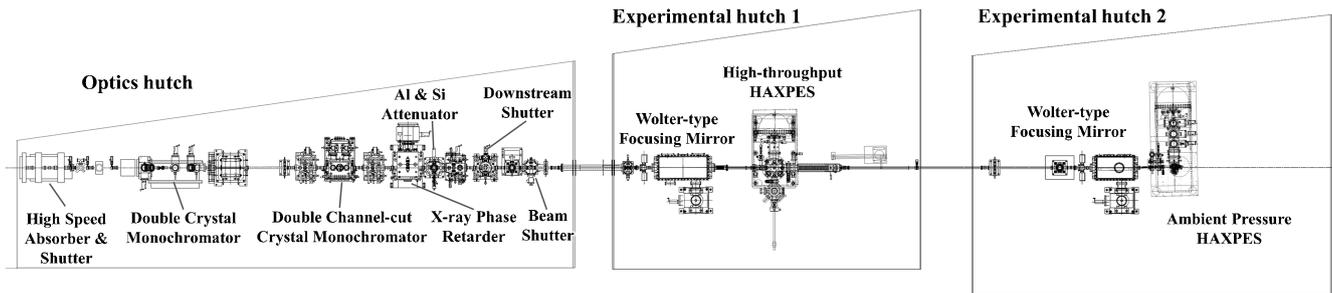


図2 SPring-8のBL46XU(HAXPES II)のビームラインレイアウト。

BL46XUの運用が始まった。これら2本のビームラインは共用ビームラインとして実験課題が公募されており、国内外のユーザーが利用できるようになっている。

(2) 光学系

光学系の機器はビームライン上流の光学ハッチに收容されている。SPring-8の2本のHAXPESビームラインは両者とも同じような構成になっている。アンジュレーターから出た光は二結晶分光器(double crystal monochromator: DCM)によって分光された後、後方のダブルチャンネルカット結晶分光器(double channel-cut crystal monochromator: DCCM)によってさらに分解能をあげられる。このDCCMにはSi(311)およびSi(220)の結晶が用意され、高い分解能が必要な実験ではSi(311)、大きなフラックスが必要な場合にはSi(220)というように実験にあわせて適した方を選択する。さらにBL09XUにはSi(111)のチャンネルカット結晶分光器(channel-cut crystal monochromator: CCM)も用意されており、エネルギーに合わせてSi333, Si444, Si555の反射面を選択してDCCMよりも高いエネルギー分解能の光を利用することもできる。

分光器の下流にはダイヤモンド位相子が配置されており、アンジュレーターから出てきた水平偏光の光を縦偏光や円偏光に変えられる。特にBL09XUには位相子が2枚あり、広いエネルギー範囲で高い偏光度の光を利用できる。また光の強度を下げるためのAlとSiの薄板を用いたアッテネーターも導入されている。入射光強度が強すぎて試料に照射ダメージがある場合やチャージアップの影響が大きい場合には、適切な厚さの膜をビームパスに導入して、光の強度を減衰させて測定を実施できる。

集光ミラーについては光学ハッチ内ではなく、各HAXPES装置があるEH内に設置されている。それぞれの装置に合わせた焦点距離や集光後のビームサイズなどを考慮して設計されたミラーが導入された。BL09XUのEH1およびBL46XUのEH1とEH2ではモノリシックWolterミラー⁽¹²⁾を用いており、BL09XUのEH2についてはKirpatrick-Baez(KB)ミラー⁽¹³⁾を使っている。

(3) BL09XU(HAXPES I)⁽¹¹⁾

BL09XUには光学ハッチの下流にふたつのEHがタンデ

ムに配置されており、EH1に「高エネルギー分解能HAXPES装置」、EH2に「3次元空間分解HAXPES装置」がある。これらは同じビームパス上にあるため同時にビームを利用することはできず、上流のEH1の装置を使う場合には下流のEH2まではビームは来ず、下流のEH2の装置を使う場合にはEH1の装置をビームパスから退避させ、EH2までビームを通してEH2の装置の実験を行うことになる。

今回紹介するふたつのビームラインにある4台のHAXPES装置の光電子分光アナライザーはすべてシエンタオミクロン社製のR4000アナライザーをベースにしたものである。その中でEH1の高エネルギー分解能HAXPES装置は12 keVまでの高耐電圧のアナライザーを備えた装置であり、他のHAXPES装置よりも高い運動エネルギーの光電子の測定を行うことができる。またこのアナライザーは高いエネルギー分解能も備えており、加えて本装置は液体ヘリウムにより試料を極低温まで冷却しての測定が可能なので、物質の電子状態の高エネルギー分解能解析を行うことが可能となる。

EH2の3次元空間分解HAXPES装置は通常の光電子アナライザーの前段に広取込角対物電子レンズ⁽¹³⁾が取り付けられており、広い出射角の範囲の光電子をアナライザーに取り込むことが可能である。従来のアナライザーの取り込み角は $\pm 7^\circ$ であるのに対して本装置は $\pm 32^\circ$ の取り込み角になる。これは表面に対する光電子の出射角依存性を測定するときに有利である。

PESの角度分解測定(angle-resolved photoemission spectroscopy: ARPES)は価電子帯を測定してバンド分散を求めるものが有名であるが、HAXPESの場合では出射角によって検出深度が変化する。出射角が浅い場合には、試料中での光電子の飛行距離が長くなるため深い部分から放出された光電子は減衰し、結果表面付近の情報のみが得られる。一方、出射角が深い場合にはバルク側の情報が主となる。よってHAXPES測定では価電子帯に限らず内殻のスペクトルの出射角方向の依存性を測定することによって試料の深さ方向の情報を得ることができる⁽¹⁴⁾。

EH2の装置の場合、約 60° の取り込み角があるため、例えば図3のように、アナライザーに対して試料表面の法線を 55° に合わせて配置すれば、光電子の表面平行方向から浅い角度の斜出射から、 65° までの広い出射角の光電子を一度に

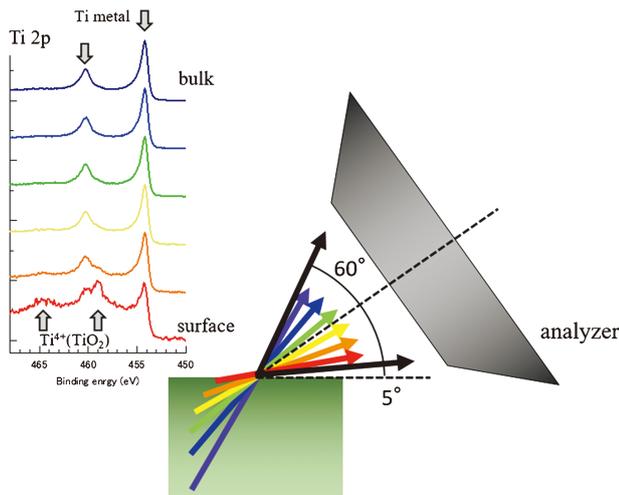


図3 深さ分解 HAXPES 測定の様式図。(オンラインカラー)

測定することができる。図3内のスペクトルはチタン薄膜の角度分解 HAXPES 測定による表面からバルクにかけて深さ分解されたスペクトルの一例を示している。出射角が深いバルクのスペクトルは金属チタンの状態を示し、出射角が浅い表面からのスペクトルにはケミカルシフトした4個のチタンのピークが現れている。これは、チタン薄膜において表面付近の領域のみが酸化して二酸化チタンになり、バルクは金属成分が残っている状態であったことを示している。

一般的な HAXPES 装置は取り込み角が狭いため、角度分解 HAXPES 測定を行う場合には、試料を回してアナライザーとの角度を変更する必要がありビームの照射位置も動いてしまうことが多かった。しかしながら本装置では試料を動かす必要がないため固定されたビームの照射領域の深さ方向の分析ができる。加えて EH2 の集光ミラーとして KB ミラーが設置されており、試料位置でのビームサイズは横 $10\ \mu\text{m}$ × 縦 $1\ \mu\text{m}$ 程度になる。さらに水平方向の出射スリットを狭くすることで、ビームの強度は落ちるが横方向のビームサイズは $1\ \mu\text{m}$ まで絞ることができる。つまり縦横約 $1\ \mu\text{m}$ のビームにより試料の微小領域の情報を得られ、さらに測定中に試料を走査してビームの照射位置を変化させながらスペクトルを得ることによっての2次元のマッピングが可能となる。加えて上記の光電子出射角の角度依存性も含めて分析することによって、試料平行方向および深さ方向の3次元的な状態分析を行うことができる⁽¹¹⁾。

(4) BL46XU (HAXPES II)

もうひとつの共用の HAXPES ビームラインである BL46XU にもふたつの EH がタンデムに配置されており、それぞれの EH にひとつずつ HAXPES 装置が設置されている。EH1 には「ハイスループット HAXPES 装置」があり、EH2 には「大気圧 HAXPES 装置」がある。BL09XU と同じく EH1 を使用する場合には EH2 までビームは使えず、EH2 を使う場合には EH1 のチャンバー内を通して EH2 ま

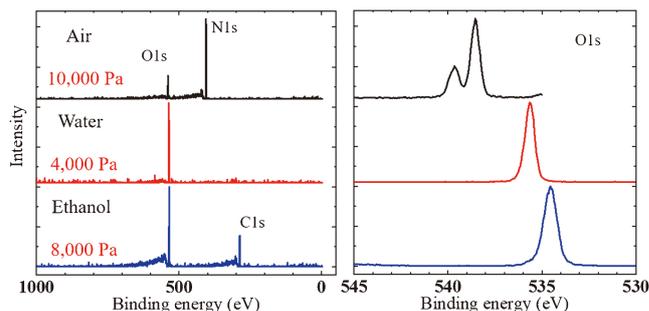


図4 空気、水蒸気、エタノールの HAXPES スペクトル。(オンラインカラー)

でビームが入射される形となる。

EH1 に設置されているハイスループット HAXPES 装置では標準的な HAXPES 測定が可能であり、その他にイオン銃も備えており、表面をスパッタしながらの測定も可能である。その他、近年の HAXPES 測定の需要の増加に対応できるように、測定のハイスループット化を目指した計測の自動化の開発を進めている。試料ホルダが複数個収納できるストッカーを用意し、測定チャンバー下部にそのストッカーを複数本設置できるロードロックチャンバーを取り付ける。マニピュレーターを用いて、このロードロックからストッカーを自動的に取り出し、測定位置に目的の試料を移動して位置調整をした後 HAXPES 測定を行う。これらの搬送、測定の行程を繰り返し、最終的には大量の試料の連続測定を自動的にこなすことを目標とする。また制御系から計測系まで統一的に扱うアプリケーションの開発も進めている。

一方、EH2 にはガス雰囲気下の試料の測定が実施できる大気圧 HAXPES 装置がある⁽⁷⁾。一般的な XPS 装置は真空下の試料しか測定できないが、本装置はアナライザー先端の小径アパーチャーとアナライザー前段の差動排気部により、試料の周囲のガス圧を上げてもアナライザー内の真空度が維持できるため、試料を設置した測定チャンバーにガスを導入することが可能になる。雰囲気ガス圧の上限はアパーチャーの大きさに依存し、本装置では $\phi 30\ \mu\text{m}$ のアパーチャーを用いることで大気圧雰囲気下までの測定に対応できる。

ガス下での測定ができるということは、これまで真空中の固体試料が主であった HAXPES 測定とは異なり、気体、液体、固気・固液界面など広い範囲が測定対象となる。例えば、真空チャンバーの中にガスを導入してガスそのものの HAXPES 測定を行い、ガス分子の電子状態の分析を行うことができる。図4は空気、水蒸気、エタノールを導入した時の HAXPES 測定である。各構成元素のピークが観察でき、また O1s ピークでは各ガス種の酸素原子の化学状態に対応してピークシフトが起こっていることが観察できる。

また、第2章で HAXPES の特徴として超高真空環境の不要を挙げたが、本装置はさらに進み真空環境そのものが不要となった。すなわち、場合によっては真空チャンバーを取り除くことが可能であり、大型の試料処理機構などを組み込むなど試料周りの自由度大きく取ることができる。

