

基板からの X 線励起蛍光発光を用いた透過型軟 X 線吸収分光装置の開発 Transmission Soft X-Ray Absorption Spectroscopy by X-Ray Excited Optical luminescence from the substrates

堀場弘司^{1,*}, 北村未歩¹, 西尾和記², 清水亮太², 一杉太郎², 組頭広志^{1,3}

¹ 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光

〒305-0801 つくば市大穂 1-1

² 東京工業大学, 〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1

³ 東北大学多元物質科学研究所, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

Koji HORIBA^{1,*}, Miho KITAMURA¹, Kazunori NISHIO², Ryota SHIMIZU², Taro HITOSUGI², and Hiroshi KUMIGASHIRA^{1,3}

¹ Photon Factory, Institute of Materials Structure Science,
High Energy Accelerator Research Organization,
1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

² Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8550, Japan

³ Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2-1-1 Katahira,
Aoba-ku, Sendai, 980-8577, Japan

1 はじめに

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、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。しかしながら、軟X線吸収分光は試料の表面汚染に敏感であり、特に大気中で不安定な物質については表面変質により本質的な情報が得られないことが多く、このことが汎用的な計測手法となる上での足かせとなっていた。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、透過測定のためには試料を100 nm オーダーまで薄片化する必要があり、試料形状に大きな制約が生じる。そこで我々は、このような制約を打破した汎用的な透過法の手法として、基板からのX線励起蛍光発光を用いること[1]に着目し、新たな透過型軟X線吸収分光装置の開発を行った。

2 実験装置

図1に基板からのX線励起蛍光(XEOL)発光を用いた透過型軟X線吸収分光計測の模式図を示す。軟X線照射により可視光蛍光を発生する基板上に薄膜を堆積した物を試料として準備し、基板蛍光の可視光強度を計測することで、薄膜透過時の軟X線の減衰、すなわち軟X線透過率を得る。これは薄膜試料において基板をシンチレータ検出器の一部とみなすことで、試料の加工を必要とせず汎用的に透過軟

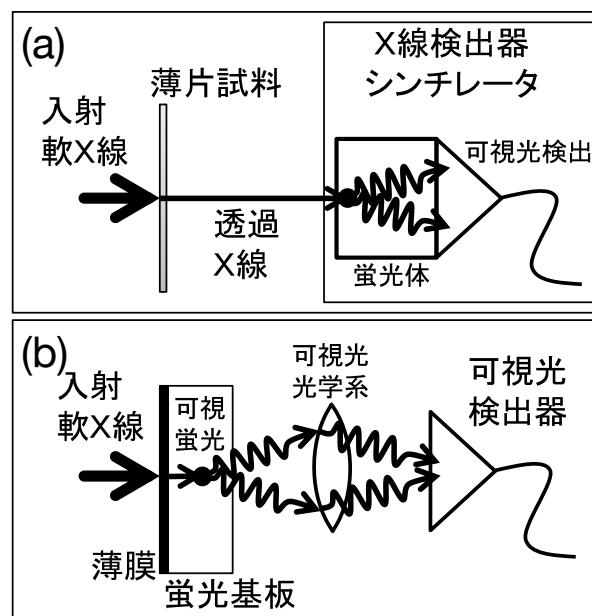


図1. (a)従来の透過軟X線吸収分光法と(b)基板からのXEOLを用いた透過型軟X線吸収分光法の概念図

X線吸収分光を行えるようにするというものである。XEOL発光は Al_2O_3 , MgO , LaAlO_3 など各種の汎用的に薄膜成長で用いられる酸化物基板で見られる現象[2]であるため、様々な薄膜試料に対して汎用的に測定可能な手法となり得る。

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。真空チャンバーのビ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

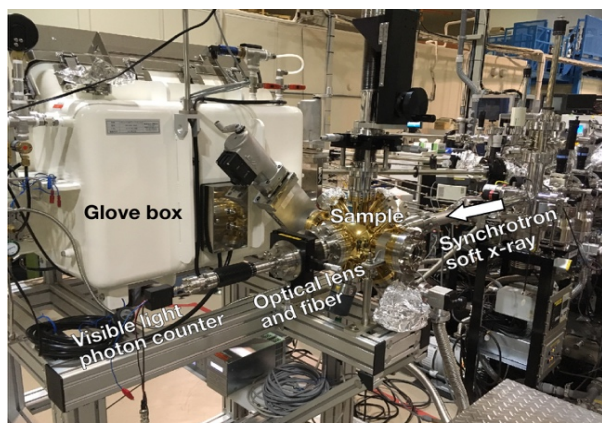


図 2. 開発した背面可視蛍光検出による透過型軟 X 線吸収分光測定装置

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。同時に表面敏感な全電子収量法による軟 X 線吸収分光測定も行えるため、試料の表面状態と内部の状態を同時に測定して比較することが可能である。さらにこの装置はグローブ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。

本装置を用いて、様々な酸化物基板上へ成長した薄膜材料の透過軟 X 線吸収分光測定を行った。特に Li イオン電池の電極材料のような大気中で不安定な物質に対して、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で得られたスペクトルに大きな差異が観測された[3]。これにより大気不安定物質等において、本手法が材料の本質的な電子状態を明らかにするうえで非常に有用であることが示された。

参考文献

- [1] M. Kallmayer *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **40**, 1552 (2007).
 - [2] C. A. F. Vaz *et al.*, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenomen. **189**, 1 (2013).
 - [3] K. Nishio *et al.*, J. Power Sources **416**, 56 (2019).
- * horiba@post.kek.jp