

高精度試料マニピュレータを用いた μm スケール走査顕微分光 Micro-scale scanning microscopy measurement using high-precision XYZ translator

相浦 義弘¹, 小澤健一^{2,3}, 間瀬一彦^{3,4}

¹産業技術総合研究所 電子光基礎技術研究部門, 〒305-8568 つくば市梅園 1-1-1

²東京工業大学理学院化学系, 〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1

³高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

⁴総研大(総合研究大学院大学), 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Yoshihiro AIURA^{1,*}, Kenichi OZAWA^{2,3}, Kazuhiko MASE^{3,4}, and Makoto MINOHARA¹

¹Research Institute Advanced Electronics and Photonics, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan

²Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Meguro, Tokyo 152-8551, Japan

³Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK), Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

⁴SOKENDAI (The Graduate University for Advanced Studies), Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

1 はじめに

VUV/SX 領域の高輝度アンジュレーター光を利用できる BL-13 は、光電子分光 (PES), あるいは X 線吸収分光 (XAS) により高分解能で測定できるビームラインとして 2010 年 1 月から共用されている。サブミクロンオーダーの精度で試料操作ができるマニピュレータを導入することにより、マイクロメートルの空間分解能で XPS および XAFS の顕微分光測定ができるシステムを構築することが可能になる。

2 実験

2019 年度、KEK PF BL-13B に設置してある高分解能光電子分光装置 SES200 に高精度 XYZ トランスレータ (株式会社エキップ, iXYZ) および高精度中空型回転導入機 [1] (真空光学株式会社, iRS152) を取付けた (図 1)。高精度 XYZ トランスレータの仕様を表 1 に示す。実際の実験環境下での X/Y 軸の読取誤差は約 $\pm 60\text{ nm}$ と見積もられた。この X/Y 軸の読取誤差は、エンコーダ固有のサブディビジョナルエラー (SDE) $\pm 40\text{ nm}$ の 1.5 倍である。一方、Z 軸の読取誤差 ($\pm 42\text{ nm}$) は、ほぼ SDE と同程度である。X/Y 軸の読取誤差が SDE より大きくなる原因は、ボールねじの遊びによるものと推察される。Z 軸に関しては、真空による引込によりボールねじのバックラッシュの影響が無くなったためと推察される。

次に、高精度位置・回転制御と PES/XAS 測定を統合した計測ソフトウェアの開発を行った。アップグレードした BL-13B の高分解能光電子分光装置の性能を示すために、自然成長したアナターゼ型 TiO_2 (a- TiO_2 , SurfaceNet GmbH) の走査顕微 PES 測定を行った。測定領域は Ti 2p、放射光は 753 eV (LHR)、SES のパルスエネルギーは 75 eV およびステップ時間 0.133 秒に設定した。測定は室温で行った。



図 1 BL-13B の高分解能光電子分光装置 SES200 に取付けた高精度 XYZ トランスレータおよび高精度中空型回転導入機 [1]

表 1 高精度 XYZ トランスレータの仕様

移動距離 : $\pm 15\text{ mm}$ (X/Y), 260 mm (Z)
モータ分解能 : 2 nm (X/Y), 4 nm (Z)
エンコーダ分解能 : 1 nm
読取誤差 (実測値) [†] : 100 nm 以下

[†] KEK PF BL-13B の実験環境下で測定

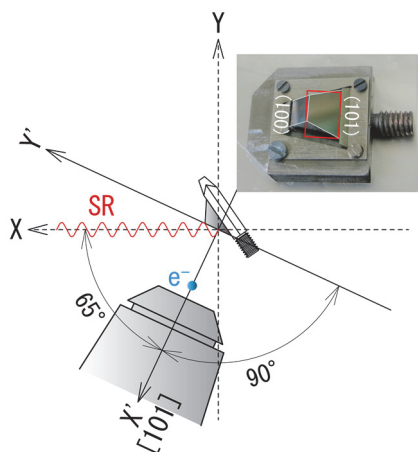


図2 PES測定の実験配置および測定に用いた a-TiO₂ 単結晶試料

3 結果および考察

(001)面および(101)面を持つ自然成長した a-TiO₂ 単結晶を用いた。本走査頭微 PES 測定では、図2の赤枠で示した(101)面の垂直放出の Ti 2p 領域の光電子分光を測定した。放射光の入射方向を X 軸、それに垂直な方向を Y 軸、SES 分析器の方向を X' 軸、それに垂直な方向を Y' 軸とする。上下方向を Z 軸とする。(101)面内の電子構造の空間分布を調べるために、Y' 軸および Z 軸の走査を行った。走査範囲は 5 mm (Y' 軸) × 6.4 mm (Z 軸)、走査間隔は 0.2 mm に設定した。故に、858 点の PES の走査測定を行った。総測定時間は約 55 分である(試料の移動時間を含め、1 スペクトルあたり 4 秒弱)。

図3(a)は、観測された光電子を全て積分した強度の空間分布を示す。観測された光電子像は、図2で示した試料の形状を正確に再現している。加えて、#1 の位置において、急激な強度の減少が示された(図3(d))。図3(b)は、289.489 eV から 291.504 eV の運動エネルギーの光電子を積分した強度の空間分布である。図3(d)の灰色で示した箇所が積分範囲であり、a-TiO₂ 単結晶の Ti⁴⁺ 2p ピーク構造 (E_{kin}=292.5 eV) から外れている。この光電子像に示されるように、画面右端の#2 の位置において、強度が急激に増大が示された。図3(c)は、図3(a)および3(b)の黒線で示した Y' 方向のエネルギー分布像である。↑ (#4) で示した場所で Ti⁴⁺ 2p ピークのエネルギー位置が低運動エネルギー側へ僅かにシフトすることが示された。図3(d)に示されるように、スペクトルの形状に変化の少ない#3 の位置のエネルギー分布曲線と比較することにより、そのシフトが明確に起きていることが分かる。図3(d)は、一様な場所(#3)とこれら3つの特異な場所(#1, #2, #4)でのエネルギー分布曲線を比較したものである。この図から分かるように、自然成長した a-TiO₂ には種々の不均一な電子状態が存在することが示された。

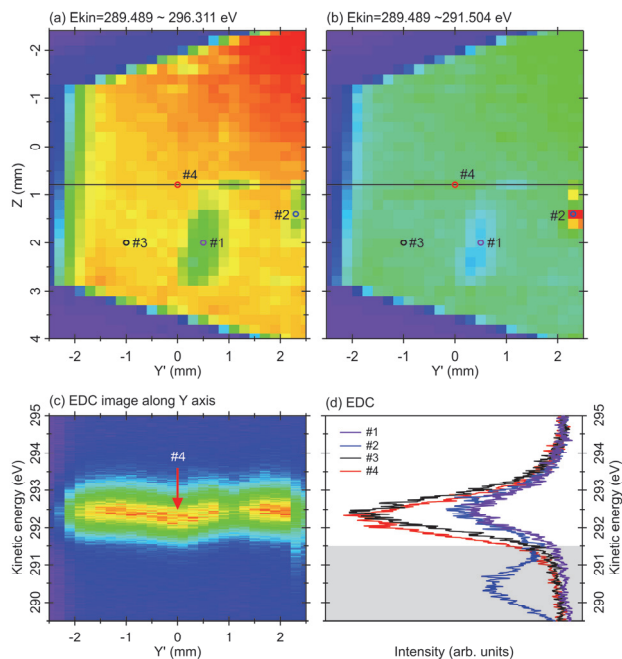


図3 (a) 分析器で観測された光電子を全て積分した強度の空間分布、(b) 289.48 eV から 291.504 eV の運動エネルギーの光電子を積分した強度の空間分布、(c) Z=0.8 mm に固定したときの、Y' 軸に沿ったエネルギー分布像、(d) 図3(a)および3(b)の#1~#4 の位置のエネルギー分布曲線

4 まとめ

自然成長した a-TiO₂ 単結晶の存在する電子構造の空間的不均一性を用いて、高精度試料マニピュレータを用いた μm スケール走査頭微分光の有効性を示した。本実験手法は、機能性材料の電子構造解析、化学状態解析、化学反応解析を飛躍的に進歩させ、その物性と機能発現機構を理解することや機能拡張の指針を得ることが期待される。

今後の課題としては、

- (1) 光源のスポットサイズの向上
現在の試料位置での光源のスポットサイズは横方向で約 100 μm である(研究成果[1])。現在の(集光レンズを組込んでない) VUV/SX のスポットサイズは 50 μm 以下である。実効的な空間分解能を向上させるのは、光源の集光化が不可欠である。
- (2) 極低温に冷却可能な高精度試料ゴニオメータの導入
角度分解 PES (ARPES)を行うためには、高精度に回転制御可能な試料ゴニオメータの開発が不可欠である。また、高エネルギー分解能を可能にするために、開発する試料ゴニオメータには極低温まで冷却可能なクライオを組込むことが不可欠である[2]。

現在、我々はこれらの課題に取り組んでおり、開発終了後には最先端の μm スケールの走査頭微分光が可能になると期待される。

謝辞

高精度トランスレータの開発に関しては、株式会社エキップの鈴木聡氏および沼田一音氏に感謝します。高精度トランスレータのセットアップに関しては、KEK PF の菊地貴司技師に感謝します。駆動システムの構築に関してご支援を賜りました吉信教授に感謝いたします。本研究は JSPS 科研費 JP16H03867, JP17H05212 の助成を受けたものです。

参考文献

- [1] Y. Aiura and K. Kitano, *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 035106 (2012).
- [2] Y. Aiura, H. Bando, T. Miyamoto, A. Chiba, R. Kitagawa, S. Maruyama, and Y. Nishihara, *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 3177–3179 (2003).

成果

1. “高精度試料マニピュレータを用いた KEK BL-13B のビーム形状評価”, 相浦義弘, 第 24 回 HiSOR 研究会 (最先端光電子分光で拓く量子物質科学研究に関するワークショップ, 依頼講演), 2019 年 9 月 5 日
2. “Development of a high-precision XYZ translator and estimation of beam profile of the vacuum ultraviolet and soft X-ray undulator beamline BL-13B at the Photon Factory”, Y. Aiura, K. Ozawa, K. Mase, M. Minohara, and S. Suzuki, (2020). *J. Synchrotron Rad.* **27**, <https://doi.org/10.1107/S1600577520006712>.

* y.aiura@aist.go.jp