

波長分散型軟 X 線吸収分光法と偏光スイッチングによる
偏光依存軟 X 線吸収スペクトルのリアルタイム測定
Real-time measurement of polarization-dependent soft X-ray absorption spectra
by means of wavelength-dispersive soft X-ray absorption spectroscopy
and polarization switching

雨宮健太¹, 阪田薫穂¹

¹ 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

Kenta AMEMIYA^{1,*} and Kaoruhō SAKATA¹

¹ Institute of Materials Structure Science,

High Energy Accelerator Research Organization,

1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

1 はじめに

最近我々が独自に開発した波長分散型軟 X 線吸収分光法[1]は、波長分散した(位置によって波長が連続的に変化する)軟 X 線を試料に照射し、それぞれの位置における吸収強度に比例して放出される蛍光 X 線を位置分解して同時に取り込むことで、分光器を掃引せずに吸収スペクトルを得る手法であり、これを用いて Co 薄膜の酸化過程などの化学反応のリアルタイム観察を行ってきた[2]。さらに最近、この手法を水平・垂直直線偏光のスイッチングと組み合わせることによって、一度の反応の間に異なる偏光に対するスペクトルを同時に測定し、反応中の異方性変化に関する情報を得ることが可能になった[3]。

2 実験

開発した手法のセットアップを模式的に図 1 に示す[3]。垂直方向に波長分散した(垂直方向の位置によって波長の異なる)軟 X 線を、真空と準大気圧環境を仕切るための Si₃N₄ 膜を介して試料に照射する。この際、図 1 に示すように軟 X 線の入射角は試料法線から 60°とする。したがって、水平直線偏光の場合には偏光ベクトルが試料に対して垂直に近い(法線から 30°)配置になり、水平直線偏光の場合には偏光ベクトルが試料表面に平行になる。軟 X 線は試料上によって吸収され、内殻空孔の緩和過程において蛍光軟 X 線が放出される。波長分散した軟 X 線を照射しているため、入射軟 X 線の波長(エネルギー)は試料の垂直方向の位置によって異なり、放出される蛍光 X 線の強度は、それぞれの位置に対応する入射 X 線エネルギーにおける吸収係数に比例する。したがって、試料上の異なる位置から放出される蛍光軟 X 線を、結像光学系を用いて位置敏感検出器上の異なる位置に集光し、別々に検出することによって、軟 X 線吸収スペクトルを一度に得ることができる[1]。なお、蛍光軟 X 線は入射軟 X 線と同様に Si₃N₄ 膜を介して検出する。

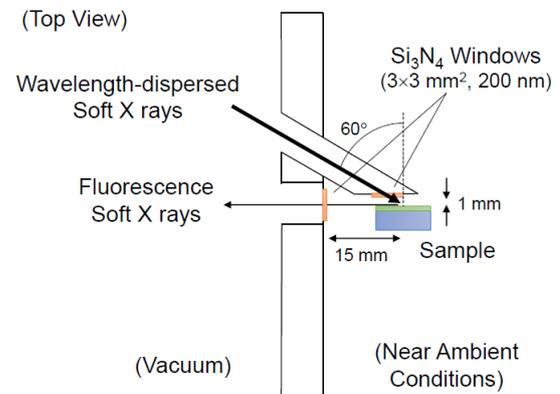


図 1 : 偏光依存波長分散型軟 X 線吸収分光法のセットアップ[3]。

3 結果および考察

Co 薄膜に対して、大気を最大で 25 Pa まで導入し、Co の酸化過程をリアルタイム観察した結果を図 2 に示す。測定は 10 Hz の垂直・水平直線偏光スイッチングを用いて行った。いずれの偏光においても、時間とともに低エネルギー側のピークが減少するとともに、高エネルギー側のピークが増加し、Co から CoO、Co₃O₄ と酸化が進行していく様子が見取れる。特に、酸化物の成長の初期過程(CoO と考えられる)である 2000-3000 s に注目すると、781 eV 付近のピークは、垂直偏光の方が水平偏光よりも強く表れている。

軟 X 線吸収スペクトルの偏光依存性をより詳しく観察するために、2100-3060 s における垂直・水平偏光に対する吸収スペクトルの時間変化を図 3(a)(b)に、それらの差分を図 3(b)に示す。770 eV 付近の吸収強度は、最初は垂直偏光の方が強いが、その後わずかに低エネルギー側で逆に水平偏光の方が強くなり、最終的にはほとんど差がなくなる。一方で、782 eV

付近では、途中で一旦、垂直偏光の方が強くなり、その後やはり偏光依存性がほぼなくなる。このように、CoO 薄膜はその成長初期において何らかの異方性を有することが示唆された。

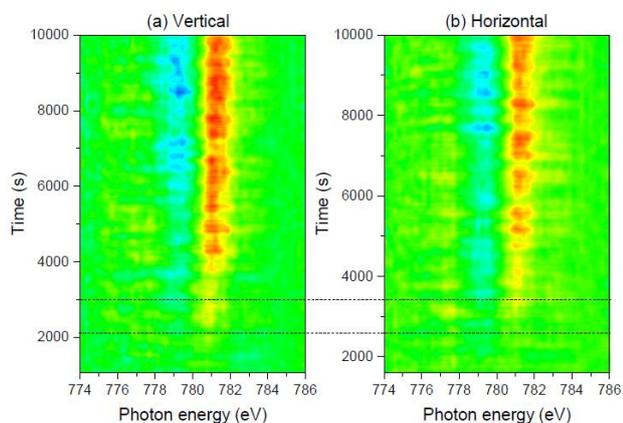


図 2 : Co 薄膜の酸化過程において測定した偏光依存 Co L 吸収端軟 X 線吸収スペクトル[3]。酸化が始まる前(0-1000 s)のスペクトルとの差分をカラーマップ(赤がより強い吸収に対応)で示した。

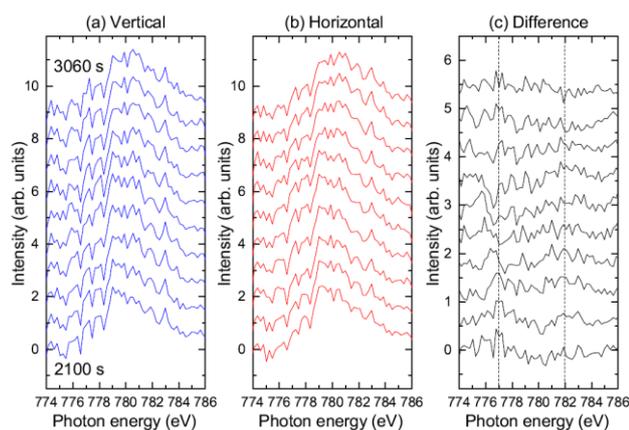


図 3 : CoO の成長過程(2100-3600 s)における偏光依存スペクトルの時間変化。

4 まとめ

波長分散型軟 X 線吸収分光と偏光スイッチングを組み合わせることで、化学反応中の表面における異方性をリアルタイムで追跡することが可能になった。今後、反応中間体の配向などの観察への応用が期待される。

参考文献

- [1] K. Amemiya *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **91**, 093104 (2020).
- [2] K. Sakata *et al.*, *Nano Lett.* **21**, 7152 (2021).
- [3] K. Amemiya and K. Sakata, *Rev. Sci. Instrum.* **94**, 123906 (2023).