

解説

SPring-8 ビームライン BL46XU における硬 X 線光電子分光 (HAXPES)

陰地 宏,^{1,2*} 崔 芸涛,^{1,†} 孫 珍永,^{1,2,‡} 松本 拓也,^{1,2} 小金澤 智之,¹ 安野 聡¹

¹ (公財) 高輝度光科学研究センター (JASRI) 産業利用推進室

〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

² スプリングエイトサービス (株), 〒679-5165 兵庫県たつの市新宮町光都 1-20-5

(† 現: 東京大学, ‡ 現: 原子力研究機構/スプリングエイトサービス)

*oji-h@spring8.or.jp

(2015 年 1 月 30 日受理: 2015 年 2 月 20 日掲載決定)

硬 X 線光電子分光 (hard X-ray photoemission spectroscopy, HAXPES) は従来の光電子分光に比べて数倍以上大きい分析深さを有する比較的新しい実験手法で、産業応用研究における新しい分析ツールとして近年注目を浴びている。本稿では、まず始めに HAXPES の原理と特徴について、いくつかの利用例とともに概説する。次に SPring-8 BL46XU にて我々が運用している、異なるタイプの電子分光器 (VG Scienta R4000-10 keV と Focus HV-CSA 300/15) を装備する、2 台の硬 X 線光電子分光装置について詳細に説明する。SPring-8 の利用制度についても簡単に述べる。

Hard X-ray Photoemission Spectroscopy at Beamline BL46XU of SPring-8

Hiroshi Oji,^{1,2*} Yi-Tao Cui,¹ Jin-Young Son,^{1,2} Takuya Matsumoto,^{1,2} Tomoyuki Koganezawa,¹ and Satoshi Yasuno¹

¹Industrial Application Division, Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI)

1-1-1 Kouto, Sayo, Hyogo 679-5198, Japan

²SPring-8 Service, Co. Ltd., 1-20-5 Kouto, Shingu, Tatsuno, Hyogo 679-5165, Japan

*oji-h@spring8.or.jp

(Received: January 30, 2015; Accepted: February 20, 2015)

Hard X-ray photoemission spectroscopy (HAXPES) is a relatively new technique that has become practically available recently. HAXPES is now attracting much attention from scientific and industrial researchers as a powerful tool for analyzing the electronic states of the material with the probing depth several times deeper than that of the conventional photoemission spectroscopy (PES). In this article, the principle and the characteristic of HAXPES are outlined with several examples of the researches utilizing this technique. Then two HAXPES measurement systems at BL46XU of SPring-8 equipped with different types of electron spectrometer, *i.e.*, VG-Scienta R4000-10 keV and Focus HV-CSA 300/15 are described in detail. We will also give brief explanation for how to use SPring-8 beamlines.

1. はじめに

硬 X 線光電子分光 (hard X-ray photoemission spectroscopy, HAXPES) は近年実用的となった比較的新しい実験手法である。従来の真空紫外から軟 X 線領域 (数十 eV から 1.5 keV) の光を励起光として

用いる光電子分光 (photoemission spectroscopy, PES; 以下, HAXPES と区別するため, 真空紫外光を用いる PES を VUV-PES, 軟 X 線を用いる PES を SX-PES と, それぞれ呼ぶ) に対し, HAXPES では数 keV ~ 十数 keV の硬 X 線を励起光として用いる。そのた

め HAXPES で観測する光電子の運動エネルギーは従来法に比べて数倍以上大きくなり、従来法よりも数倍以上深い領域からの光電子を観測することが可能となる。HAXPES の重要性は早くから認識されていて、古くは 1970 年代に実施例があるが[1]、当時は X 線光源の強度不足と電子分光器の高電圧に対する耐圧性能及び光電子捕集能力の不足のため、実用的ではなかった。21 世紀に入り、SPring-8 を代表とする第 3 世代放射光施設において挿入光源からの高輝度放射光が利用可能となり、狭いバンド幅の励起光を実用的な分析に十分な強度で利用可能となったことと[2]、高耐圧・高光電子捕集効率かつ高エネルギー分解能の電子分光器が開発されることにより[3,4]、実用的な分析手法となった。それ以来、HAXPES は強相関物質のバルク電子状態の解明といった学術的な研究に利用されるとともに、ゲートスタックといった電子デバイスの積層構造における電極/半導体界面の電子構造の分析等[3]、実用材料の分析にも適応されるようになり、現在では、無機・有機デバイス、電池材料、金属材料等といった、幅広い産業応用研究において HAXPES の重要性が認識されつつある。

拙稿では、まず HAXPES の原理と特徴について概説し(第 2 章)、次に SPring-8 BL46XU において我々が運用している 2 台の HAXPES 装置 (VG-Scienta R4000-10 keV と Focus HV-CSA 300/15) について説明する(第 3 章)。最後に SPring-8 の利用方法について簡単に解説する(第 4 章)。

2. HAXPES の原理と特徴

従来の VUV-PES や SX-PES に比べて高いエネルギーの励起光を用いる HAXPES では、以下に述べる理由から分析深さが深くなる。

光電子放出過程における光電子の物質からの脱出深さは励起光の物質への侵入深さに比べて非常に浅いため、全反射臨界角に近い極端な斜入射条件を除けば、PES における分析深さは光電子の脱出深さにより決まる。光電子の脱出深さを考える場合、電子の物質内における非弾性平均自由行程 (inelastic mean free path) λ が目安になる。Fig. 1 に各物質内における λ の光電子の運動エネルギー (E_k) に対する依存性を示すが[5]、物質による絶対値の違いはあるものの、 E_k が 100 eV 以上の領域では λ は E_k が増えるにつれて単調に増加する。例えば SiO_2 中の電子の λ は、 $E_k = 1.4$ keV (SX-PES において Al K α 線 (1486.6 eV) で Si 2p 準位 (束縛エネルギー: ~ 100 eV) の

電子を励起する場合に相当) の時は 3.8 nm であるのに対し、 $E_k = 7.84$ keV (HAXPES において 7.94 keV で同準位を励起する場合に相当) の時は 15.6 nm と約 4 倍になる。分析深さを $d = 3\lambda$ (95%情報深さ) とすると、HAXPES では SiO_2 の場合で 50 nm 弱、Au の場合でも 20 nm 近い深さまでの分析が可能ということになる。このように従来の PES に比べ分析深さが数倍深くなること、言い換えると「バルク敏感性」をもつことが HAXPES の最大の特徴である。

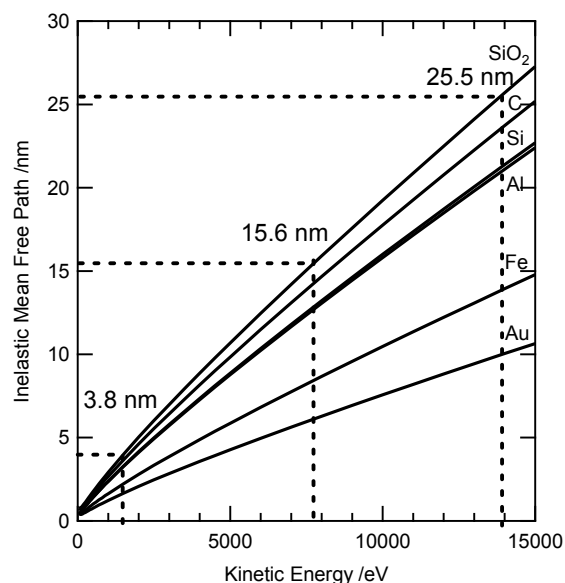


Fig. 1. Kinetic energy dependence of inelastic mean free path for various materials [5].

このようなバルク敏感性を有する HAXPES には、従来の PES に比べていくつかの分析上の利点がある。

まず、表面を覆う被覆層越しにその下部にある埋もれた層の分析が可能であることが利点として挙げられる。この特性を利用した実用材料研究は、まずゲートスタック等の積層型無機デバイス材料から始まった。小林らは、 HfO_2 (4 nm) / 中間層 (SiO_2 or SiO_xN_y , 1 nm) / Si 基板の積層構造を持つ high-k ゲート絶縁膜の分析を、6 keV 励起 HAXPES により行っている[3]。その結果、中間層が SiO_2 の場合、 HfO_2 を原子層堆積法で堆積した as-depo 試料の Si 1s スペクトルでは、Hf シリケート生成に由来する成分が観測され、1000°C でアニールするとその成分が増大すること、またアニール試料の Si 1s スペクトルの take-off angle (TOA, 光電子の放出方向と試料の平均表面との成す角で定義) 依存性からは、中間層のシリケートが 2 層構造をとっていることが明らかとなった。一方で中間層を SiON とした場合、 HfO_2 を

堆積しアニールしてもシリケート成分が観測されず、 HfO_2/Si 界面をコントロールする中間層としては、アニールに対して安定な SiON の方が SiO_2 よりも特性が良いと結論付けた。その他にも、HAXPES による積層型無機デバイスに関する分析事例が多数報告されている。例えば小林による総説[6]の 5.2.1 節、及びそこで引用されている文献を参照されたい。

次にリチウムイオン電池電極材料の HAXPES による分析例を挙げる。リチウムイオン電池等の二次電池では、充放電により電極表面に堆積物 (solid electrolyte interphase layer, SEI 層) が付着するため、表面敏感な従来の PES による分析はしばしば困難となる。Fig. 2 は正極材料 ($\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$) の O1s スペクトルについて、従来法と HAXPES とを比較したものである[7]。Mg $K\alpha$ 線を用いた SX-PES では 532 eV 付近の充放電で生じる SEI 層に含まれる炭酸塩由来のピーク強度が強くなり、特に放電状態のスペクトルでは、SEI 層下の電極からの成分 (530 eV 付近) が殆ど隠れてしまっている。一方 HAXPES では放電状態でも炭酸塩由来のピーク強度は小さく電極由来のピークが優勢になる。このように SEI 層を通した電極の化学状態が非破壊で分析可能なため、HAXPES が電池材料開発における有用な評価手法として注目され始めており、我々の BL46XU においても実施例が増えている[8,9,10]。

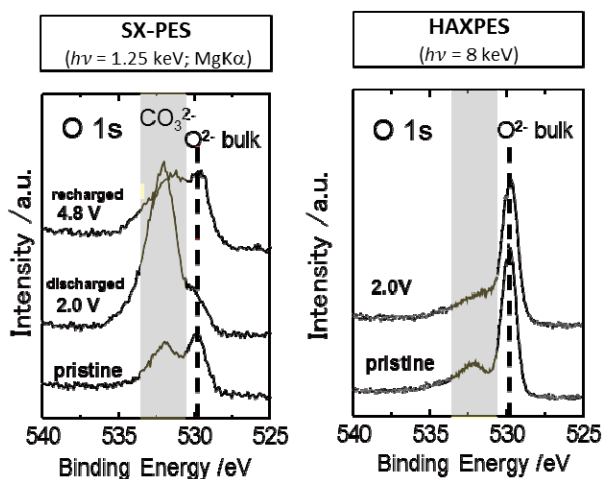


Fig. 2. Oxygen 1s SX-PES (left) and HAXPES (right) spectra of positive electrode material ($\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$) of Li-ion battery [7].

表面酸化被膜や表面汚染のある試料等の測定を行う場合、表面敏感な SX-PES では、真空中で試料表面をスパッタエッチングにより除去したり、真空内

で試料を劈開して清浄な面を露出させたりする前処理がしばしば必要となる。スパッタエッチングは清浄表面を得る比較的簡便な手法であるが、イオン照射による試料変質がしばしば問題になる[11]。一方、バルク敏感(裏を返せば表面鈍感)な HAXPES では、スペクトルに含まれる表面の寄与が相対的に少なくなるため、上記の前処理を行わなくとも表面被膜下のバルクの測定が出来る場合が多い。この好例として、高田らの報告を挙げる[12]。彼らは、0.58 nm の酸化被膜を有する Si(100)基板の SX-PES (0.85 keV) と HAXPES (5.95 keV) の価電子帯スペクトルを比較しているが、表面敏感な軟 X 線励起 PES では表面の SiO_2 の成分が強くスペクトルに表れているのに対し、バルク敏感な HAXPES では表面 SiO_2 の成分はほとんど見えずバルク Si の成分を強く反映したスペクトルが得られている。

また、光電子の TOA 依存性測定 (角度依存 PES) により、深さ方向分析が可能である。光電子の TOA を θ とすると、分析深さは $d = 3\lambda \sin \theta$ とあらわされ、TOA を変化させることにより分析深さをコントロールすることが出来る。当然ながら SX-PES でも角度依存 PES による深さ方向分析は可能であるが、HAXPES では、SX-PES に比べて数倍以上深い領域での深さ方向分析が行えるという利点がある。土井らは角度依存 HAXPES 測定により Cu-Ni-Cr 合金中における各元素とその化学状態の深さ方向分布を見積もっている[13]。

HAXPES には、バルク感性の他に、分析内殻準位の選択肢が広がるという利点もある。多数の元素種を含む試料の場合、測定したい元素の内殻準位が他の元素のピークやオージェピークに重なってしまう事がしばしばおこる。しかし、HAXPES の場合、SX-PES では励起できない深い内殻準位の分析も出来るため、内殻準位の選択肢が多くなり、ピーク同士の重なりを回避出来る可能性が高くなる。また、SX-PES で p, d, f 準位 (例えば Si 2p 準位) を分析する場合よりも、SX-PES では分析できない深い 1s 準位 (例えば Si 1s 準位) を分析した方が spin-orbit splitting によるピークの分裂がなく、解析が容易になる場合もある。

一方、励起光エネルギーが大きくなると、光イオン化断面積が指数関数的に小さくなる。Au の 4f 準位を例にとると (Fig. 3), $h\nu = 1.5 \text{ keV}$ に比べ 8 keV では光イオン化断面積が約 500 分の 1 まで減少する[14]。これは SX-PES に比較した場合の HAXPES のデメリットの一つであるが (高エネルギーの励起光

を用いると高感度で分析ができるわけではないので、注意されたい!), 現在の HAXPES 測定システムではこれを, 第 3 世代放射光施設のアンジュレータビームラインにより得られる高強度かつバンド幅の狭い励起光と, 高分解能・高捕集効率の電子分光器を利用することでカバーしている. また各準位の方位量子数 (s, p, d, f) により, 励起光エネルギーに対する光イオン化断面積の減少の仕方が異なり, 方位量子数が大きいものほど減少の度合いが大きい. その為, 従来の PES に比べて HAXPES で取得したスペクトルでは方位量子数の低い準位がより強調される傾向がある点には注意が必要である.

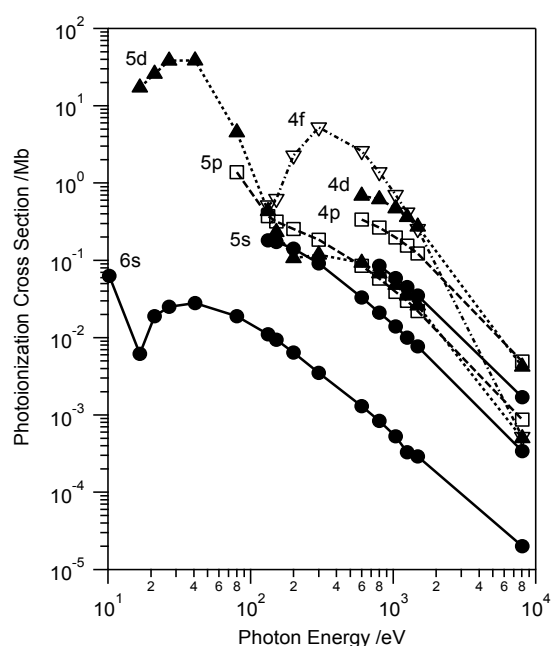


Fig. 3. Photon energy dependence of photo-ionization cross section for Au core levels [14].

また, 光電子の運動エネルギーが大きくなると, 光電子が励起原子から飛び出すときに励起原子に与える反跳による効果(リコイル効果)が大きくなり, 特に軽元素の場合無視できなくなる時がある. HOPG (高配向グラファイト) の C 1s 準位を 8 keV で励起した場合, リコイル効果が 0.3 eV 程度にも及ぶことが知られている[15]. HAXPES の軽元素内殻スペクトルを解析する場合, この効果についても留意されたい.

3. SPring-8 BL46XU の HAXPES 装置

ここでは筆者らが所属する JASRI 産業利用推進室が管理・運営している, BL46XU の HAXPES 装置について説明する.

現在 SPring-8 では多数のビームラインで HAXPES 装置が稼働しておりそれぞれ特徴があるが, その内の多くは「専用ビームライン」であり, 主にそのビームライン関係者によって利用され, 一般ユーザーの利用は限定的である. 一般ユーザーによる HAXPES 実験が可能な「共用ビームライン」は, BL46XU と BL47XU, BL09XU の 3 本のみであるが, BL47XU は学術利用が主であるのに対し (産業利用も一部受け入れている), BL46XU は基本的には産業利用限定のビームラインである.

3.1. BL46XU の概要

Fig. 4 に BL46XU のレイアウトを示す. 光学ハッチには, 分光器やミラー等, 各種光学コンポーネントが設置される. 第 1 実験ハッチには多軸回折計, 第 2 実験ハッチには 2 台の HAXPES 装置がそれぞれ設置されており, 実験の種類に応じて両者を切り替えている. なお, 第 1 ハッチの下流側は, 機器を持ち込んで自由な実験ができるよう, 装置を常設せずフリースペースとしている.

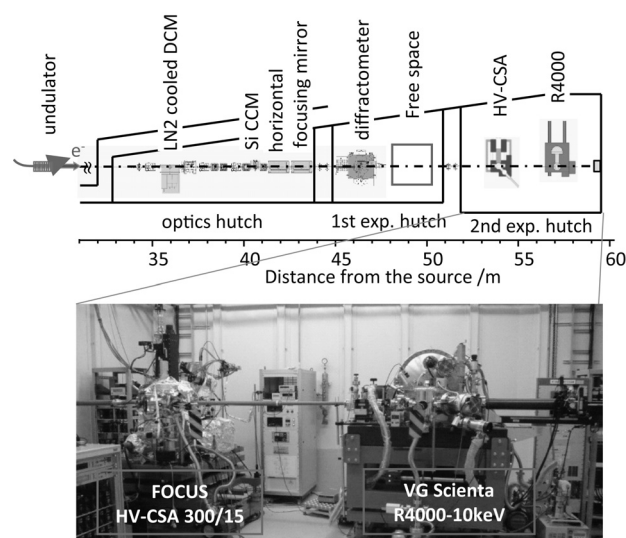


Fig. 4. General view of BL46XU (upper) and photograph of two HAXPES measurement systems in the second experimental hutch (lower).

HAXPES 実験の場合, アンジュレータからの準単色光は, 液体窒素冷却二結晶分光器 (double crystal monochromator, DCM) とチャンネルカット分光器 (channel cut monochromator, CCM) により単色化される. その後, 2 枚の湾曲機構付き Rh コートミラーにより高次光除去と横集光が行われ, 第 1 ハッチに設置した真空パスを通して, 第 2 実験ハッチに導入される. 第 2 実験ハッチには, VG Scienta 製 R4000-10

keV と Focus 製 HV-CSA 300/15 をそれぞれ電子分光器として装備する HAXPES 装置 (以下, それぞれ R4000 装置と HV-CSA 装置と呼ぶ) がタンデムで設置されている。

3.2. R4000 装置

本装置は 2008 年度より一般ユーザーに供用されている。供用開始以来, 縦集光ミラー導入による光電子捕集効率の向上や, 試料導入機構の改良, 制御ソフトウェアの開発などといったアップグレードを経つつ, 現在に至るまで安定に稼働している。

本装置を用いた実験では, DCM (Si (111)) と CCM (Si (333), Si (444), Si (555)) の組み合わせで 5.95 keV, 7.94 keV, 9.92 keV のいずれかの励起エネルギーを選択可能であるが, 通常は光のバンド幅と強度のバランスが良い約 7.94 keV (Si (111) DCM + Si (444) CCM) を利用している。前述のように光学ハッチに設置される湾曲機構付き Rh コートミラーにより水平方向の集光と高次光除去 (視射角: 4.5 mrad) が行われ, 本装置上に設置される楕円ミラーにより鉛直方向の集光が行われる。測定位置におけるビームサイズは半値幅で, 水平方向で 250 μm 程度, 鉛直方向で 20 μm 程度である。

本装置に装備される R4000-10 keV は半球 (hemispherical) 型の分析部を持つ電子分光器で 10 keV までの光電子を測定可能である。電子分光器の取り込み角は 15° ($\pm 7.5^\circ$), 電子レンズの倍率は 5 倍である。分析部入口のスリットは 0.1~4 mm までの 9 種類の中から選択できる。スリット形状は, 直線状のものと, 二次元検出器上での光電子イメージを直線状にするため若干カーブさせた形状 (curved) のものがある。パスエネルギーは 10, 20, 50, 100, 200, 500 eV より選択可能である。通常はスリットサイズを curved 0.5 mm, パスエネルギーは 200 eV に設定している。検出部は二次元検出タイプで, 光電子を増幅する MCP (micro-channel plate), 蛍光スクリーン, CCD カメラ (真空外にマウント) からなる。R4000 はエネルギー分解能と検出効率に優れ, 多数の施設やビームラインでの導入実績があり信頼性が高い。

Fig. 5 の右下に示す六角錐台状のホルダーに試料を取り付け, 入射 X 線の視射角が 10° の条件で測定を行う。硬 X 線領域での光電子発生 の角度分布 (非対称パラメータ) の極大を捉えることによる高い捕集効率を考えて, 電子分光器は入射光に対して直角, かつ偏光ベクトルに対して平行に配置されている

[6]. TOA の変更はマニピュレータの θ 軸 (Fig.5 中の top view と side view を参照) を回転させることにより行う。通常測定条件 ($h\nu = 7.94$ keV (Si (111) DCM + Si (444) CCM), アナライズースリット: curved 0.5 mm, パスエネルギー: 200 eV) での総合エネルギー分解能は 250 meV 程度である。

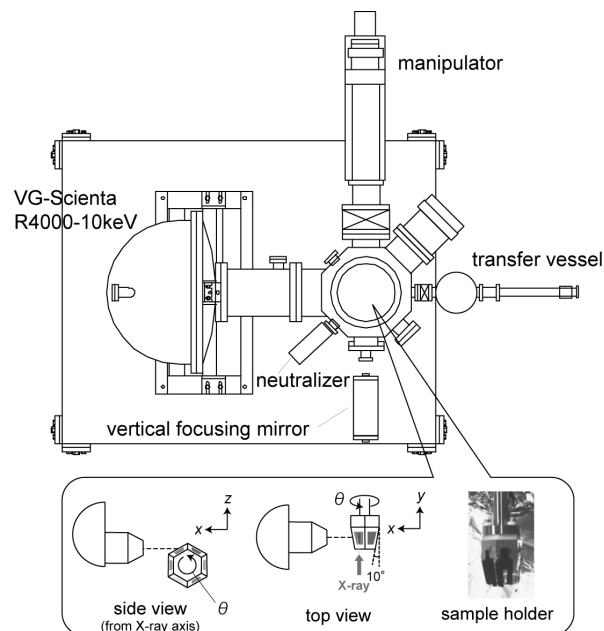


Fig. 5. HAXPES measurement system with VG-Scienta R4000 electron spectrometer. Sample holder and experimental geometry for this system are also shown.

本装置には中和銃が装備され, 絶縁性試料の帯電防止・緩和用に用いることが出来る。また, 光学系の途中にアルミ製のフィルターを遠隔操作で挿入可能となっており, フィルターの厚みを選択することで (7.94 keV 用として 50 - 450 μm , 50 μm 刻みの 9 種を用意。厚みを増すごとに X 線強度が約 1/2 ずつ減衰する), 励起光の強度を調整して帯電を緩和することもできる。嫌気性試料を大気暴露せずに導入するためのトランスファーベッセルも整備されている (Fig. 6(a))。トランスファーベッセルは先に述べた二次電池電極材料の研究では, 今や必須の装備となっている。電圧印加 HAXPES 測定専用の試料ホルダー (Fig. 6(b)) も整備しており, 例えば MOS キャパシタや電界効果トランジスタ, EL 素子等, デバイス動作中における, 上部電極に埋もれた界面の電子状態の調査等に利用されている。制御ソフトはユーザーフレンドリーなグラフィカルユーザーインターフェイスを備えたものを独自に開発し (Fig. 6(c)), 試料の映像を見ながらの直感的な試料位置調整や,

複数の試料位置及びエネルギー領域に渡る連続自動測定が可能となっている[16].

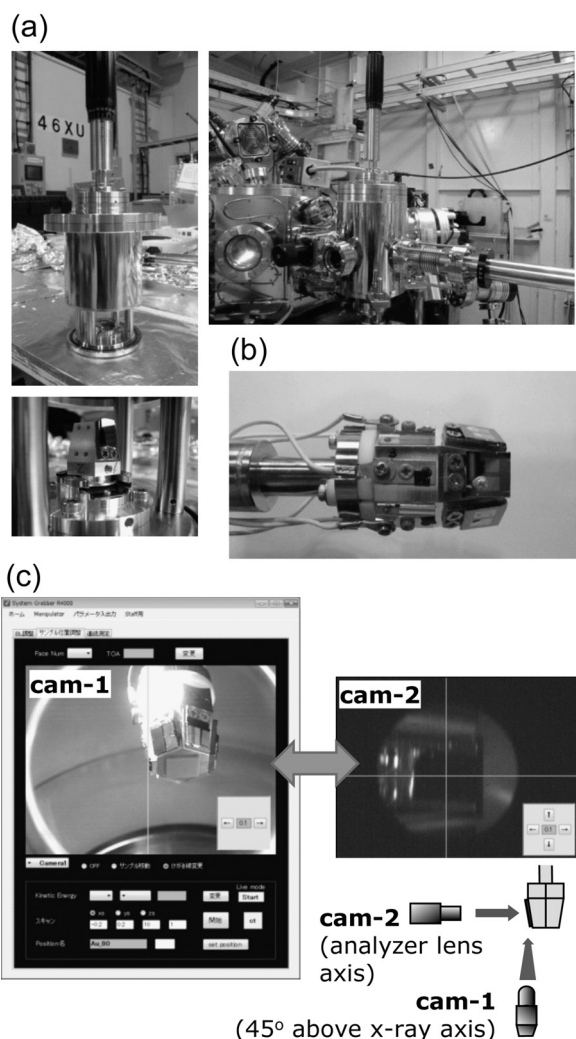


Fig. 6. Characteristic features for R4000 HAXPES system: (a) transfer vessel for air-sensitive samples, (b) sample holder for bias applied HAXPES measurements, and (c) graphical user interface for the measurements.

3.3. HV-CSA 装置

本装置は 2010 年度末に納入され 2013 年度をもってコミッショニングを終え, 2014 年度よりユーザーへの供用を開始した.

本装置に備わる Focus 社製 HV-CSA 300/15 は円筒扇 (cylindrical sector) 型の分析部を持つ電子分光器である[17]. 分光器の取り込み角は約 $10^\circ (\pm 5^\circ)$ である. 入射レンズの倍率は, 減速比 (光電子の運動エネルギーとパスエネルギーの比) により選択可能

な倍率の範囲が異なるが, 5~60 倍までの値を選択できる (通常は 5~10 倍を利用). スリットサイズは 0.5, 1.5, 4.5 mm の三つから選択できる (形状はすべて直線状). 検出系は R4000 と同様な, MCP と蛍光スクリーンと CMOS カメラからなる二次元検出器である.

本装置における実験では, 通常 DCM の Si (333) 反射で単色化した 14 keV の X 線を励起光として用いており (CCM は使用していない), 通常 7.94 keV を励起光としている R4000 に比べて分析深さがさらに深くなる. 例えば Si 2p 準位を分析する場合, SiO₂ 中の光電子の非弾性平均自由行程は 14 keV 励起時で 25.5 nm となり, 7.94 keV 励起時の 1.6 倍, 1.486 keV 励起 (Al K α 線) 時の 6.8 倍となる (Fig. 1). R4000 装置の場合と同様に, 湾曲機構付き Rh コートミラーにより水平方向の集光と高次光除去を行っている (視射角: 3.15 mrad). 鉛直方向の集光は現在行っていないが, 信号強度を増大するため, R4000 装置と同様な鉛直方向集光用ミラー導入を検討中である. 試料位置での入射 X 線ビームのサイズは半値幅で, 水平方向が 200 μm 程度, 鉛直方向が 400 μm 程度で

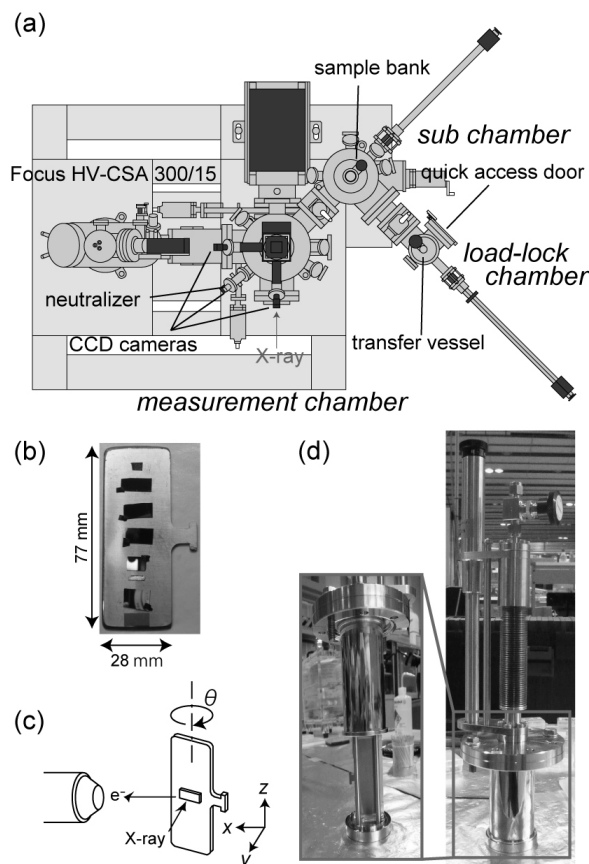


Fig 7. HAXPES system with Focus HV-CSA 300/15 electron spectrometer: (a) top view, (b) large-sized sample holder, (c) measurement geometry, and (d) transfer vessel.

ある。

本装置の測定槽には HV-CSA300/15 電子分光器, 絶縁物測定用の中和銃, 試料位置制御用のマニピュレータ (x, y, z, θ) を備える (Fig. 7(a)). 励起光の入射方向・偏光方向と電子分光器のレンズ軸との位置関係は R4000 装置と同様である. 本装置用では 77 mm×28 mm の大型の試料ホルダーを採用しており (Fig. 7(b)), 一度に多数の試料を導入することが出来る. 試料ホルダーバンクとトランスファーベッセルを用いた大気非暴露試料導入機構も 2014 年度末に整備された (Fig. 7(d)). 励起光の入射角と光電子の脱出角はマニピュレータの θ 軸を調整することにより行う (Fig. 7(c)). 試料位置調整は測定槽のビューポートに取り付けた 3 つの CCD カメラの画像を見ながら行う.

本装置で取得した Au 薄膜の HAXPES スペクトルを Fig. 8 に示す[17]. Fig. 8(a)の上側のスペクトルは Au 5s, 4f, 5p の領域を 14 keV 励起で測定したものであるが, 以前 Rubio-Zuazo らにより報告されている同様のスペクトル[18]では Au 4f ピークの 2 本のピークは明瞭に分離しておらず, 彼らのデータに比べて我々のデータの方が, エネルギー分解能が明らかに高い. 一方, 14 keV 励起 (上) と 7.94 keV 励起 (下)

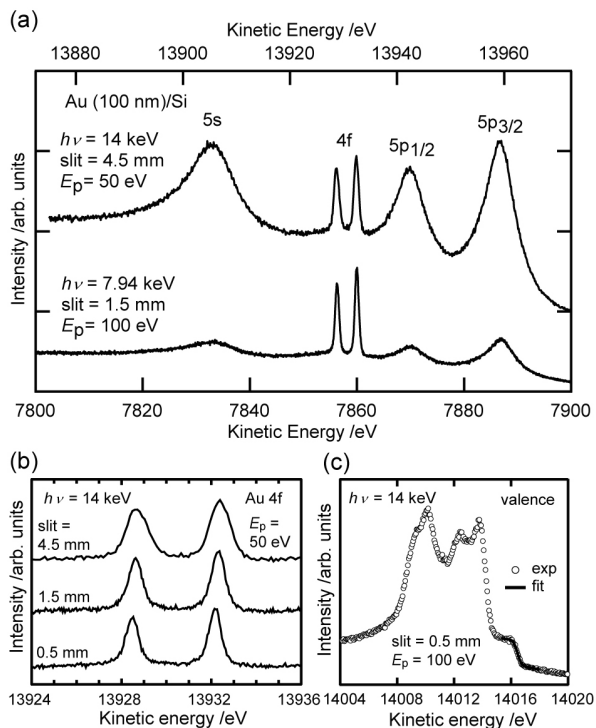


Fig. 8. HAXPES spectra of thick Au layer on Si (100) substrate of Au 5s (a), 4f, and 5p, Au 4f (b), and valence regions (c) [17].

のスペクトルを比べると, 後者に比べ前者では 5s と 5p の相対強度がかなり大きくなっている. これは先に述べた通り, 光イオン化断面積の励起光エネルギー依存性が各軌道の方位量子数により異なるためである (Fig. 1). アナライザーのスリット幅を狭くすれば, エネルギー分解能は上がり Au 4f の 2 本のピークの分離はさらに良くなる (Fig. 8(b)). スリット幅 0.5 mm, パスエネルギー 100 eV の条件で測定した価電子帯スペクトルのフェルミ端から見積もった総合エネルギー分解能は 0.50 eV であった (Fig. 8(c)).

Fig. 9 は Si 基板の上に形成した様々な膜厚の熱酸化被膜を 14 keV 励起 HAXPES により測定した結果である. 横軸 (束縛エネルギー) は Si 酸化物由来のピーク位置を 1843.8 eV に揃え[19], このピークの高さを強度を規格化している. 右側の拡大図で明らかなように, 120 nm もの厚みのある Si 酸化被膜越しに下地のバルク Si からの光電子を僅かながら捉えることが出来た.

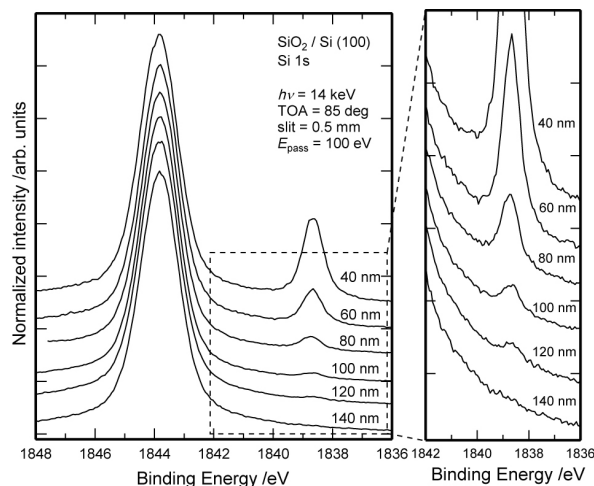


Fig. 9. Si 1s HAXPES spectra of SiO₂ on Si(100) substrate with 14 keV-excitation as a function of SiO₂ thickness.

4. SPring-8 の利用方法 (産業利用ビームラインを中心に)

最後に SPring-8 の利用制度 (2015 年 1 月時点) について, JASRI 産業利用推進室が運営する 3 本のビームライン (BL19B2, BL14B2, BL46XU) を中心に説明する.

SPring-8 の利用形態には大きく分けて, 成果非専有利用と成果専有利用がある.

成果非専有利用の場合, ビームタイム使用料は免除される (消耗品費実費負担のみ必要. 定額分:

10,560 円/1 シフト (=8 時間), 2015 年 1 月現在) が, 科学技術的妥当性についての審査を受け, 申請課題が採択される必要がある。また, 得られた成果は, 課題実施より 3 年以内に査読つき論文等で公表する義務がある。課題募集は通常年 2 回であるが, 産業利用ビームラインに関しては年 4 回ある。成果を専有しない課題は一般課題(産業利用分野)の他, SPring-8 で利用が少ない産業分野についての課題を優先的に採択する産業新分野支援課題等, 重点領域や課題の有効期間等に特徴を持つ複数の課題種がある。

一方, 成果専有利用の場合, ビームタイム使用料が必要となるが, 安全及び技術的に問題さえなければ基本的には採択されるメリットがある。また成果公開の義務も課せられない。課題種としては, 一般課題, 成果専有時期指定課題, 測定代行課題の 3 種がある。一般課題の場合, 上記の課題募集のタイミングで応募する必要があるが, 他の 2 課題は随時募集している。測定代行は 2009 年より開始した, いくつかのビームライン限定で利用可能な制度で, 我々産業利用推進室が運営するビームラインでは現在, XAFS (BL14B2), 粉末 X 線回折, 小角散乱 (以上, BL19B2), 斜入射 X 線回折・散乱, X 線反射率, HAXPES (以上, BL46XU) 等の各実験手法で利用可能となっている。測定代行ではビームラインスタッフ測定を実施するため, ユーザーは SPring-8 へ必ずしも来所する必要はない。またビームタイムを 2 時間単位で設定できる点にも特徴がある (ただし HAXPES は現在 4, 6, 8 時間に限定)。ビーム利用料は一般課題で 480,000 円/1 シフト, 成果専有時期指定課題で 720,000 円/1 シフト, 測定代行で 180,000 円/2 時間, (いずれも 2015 年 1 月現在) である。それに加えて上述の消耗品実費が別途かかる。

利用制度のより詳細な説明については SPring-8 のホームページ等を参照されたい[20-21]。また SPring-8 の産業利用に関しては JASRI 産業利用推進室で随時相談に応じている[22]。

5. まとめ

拙稿では HAXPES の原理と特徴について説明し, 我々が運用する BL46XU の HAXPES 装置について紹介させて頂いた。また SPring-8 の利用制度についても簡単に説明した。拙稿が JSA 誌の読者, 特に HAXPES の知識や利用経験がない方々にとって, HAXPES 利用への足がかりとなり, 諸研究や諸産業分野において幅広く HAXPES が利用されることに

つながれば, 本測定手法の利用推進を務める我々にとって幸甚である。もし BL46XU の HAXPES 装置の利用を検討される場合, まずは装置担当者までお気軽にご相談頂きたい[23]。

6. 謝辞

拙稿の執筆にあたり, JASRI 産業利用推進室の廣沢一郎博士には貴重な助言を多数いただいた。ここに感謝の意を表す。また, 拙稿で紹介した HV-CSA 装置のデータは SPring-8 利用研究課題 (課題番号: 2013A1471, 2013B1586, 2013B1848) で取得した。

7. 参考文献

- [1] I. Lindau, P. Pianetta, S. Doniach, and W. E. Spicer, *Nature*, **250**, 214 (1974).
- [2] T. Ishikawa, K. Tamasaku, and M. Yabashi, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **A547**, 42 (2005).
- [3] K. Kobayashi, M. Yabashi, Y. Takata, T. Tokushima, S. Shin, K. Tamasaku, D. Miwa, T. Ishikawa, H. Nohira, T. Hattori, Y. Sugita, O. Nakatsuka, A. Sakai, and S. Zaima, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 1005 (2003).
- [4] C. Dallera, L. Duò, L. Braicovich, G. Panaccione, G. Paolicelli, B. Cowie, and J. Zegenhagen, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4532 (2004).
- [5] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.*, **21**, 165 (1994).
- [6] K. Kobayashi, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **601**, 32 (2009).
- [7] 駒場慎一, 藪内直明, 孫珍永, 陰地宏, 吉川武徳, 石川徹, 平成 22 年度 SPring-8 重点産業利用課題成果報告書 (2010B), pp. 66 (課題番号: 2010B1800).
- [8] N. Yabuuchi, K. Shimomura, Y. Shimbe, T. Ozeki, J. -Y. Son, H. Oji, Y. Katayama, T. Miura, and S. Komaba, *Adv. Ener. Mat.*, **1**, 759 (2011).
- [9] 平田和久, 水野弘行, 小島貴之, 久保田是史, 栗田明子, 伊藤広一, 平成 25 年度 SPring-8 重点産業化促進課題・一般課題 (産業分野) 実施報告書 (2013A), pp. 37 (課題番号: 2013A1296).
- [10] 今井ら, 平成 25 年度 SPring-8 重点産業化促進課題・一般課題 (産業分野) 実施報告書 (2013A), pp. 28 (課題番号: 2013A1234).
- [11] 橋本哲, *表面科学* **25**, 198 (2004).
- [12] Y. Takata, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, D. Miwa, T. Ishikawa, E. Ikenaga, K. Horiba, S. Shin, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, H.

- Nohira, T. Hattori, S. Södergren, B. Wannberg, K. Kobayashi, *Nucl. Instr. Met. Phys. Res. A*, **547**, 50 (2005).
- [14] J. J. Yeh and I. Lindau, *At. Data Nucl. Data Tables*, **32**, 1, (1985).
- [13] T. Doi, K. Kitamura, Y. Nishiyama, N. Otsuka, T. Kudo, M. Sato, E. Ikenaga, S. Ueda, and K. Kobayashi, *Surf. Interf. Anal.*, **40**, 1374 (2008).
- [15] Y. Takata, Y. Kayanuma, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, D. Miwa, Y. Harada, K. Horiba, S. Shin, S. Tanaka, E. Ikenaga, K. Kobayashi, Y. Senba, H. Ohashi, and T. Ishikawa, *Phys. Rev. B*, **75**, 233404 (2007).
- [16] H. Oji, T. Matsumoto, Y. -T. Cui, and J. -Y. Son, *J. Phys. Conf. Ser.*, **502**, 012005 (2014).
- [17] H. Oji, Y. -T. Cui, T. Koganezawa, N. Isomura, K. Dohmae, and J. -Y. Son, *J. Phys. Conf. Ser.*, **502**, 012006 (2014).
- [18] J. Rubio-Zuazo, M. Escher, M. Merkel, and G. R. Castro, *Rev. Sci. Instrum.*, **81**, 04334 (2010).
- [19] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. Original reference: M. Klasson, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **3**, 427 (1974).
- [20] SPring-8 公式ホームページ 利用案内 : <http://www.spring8.or.jp/ja/users/>.
- [21] SPring-8 User Information サイト : <http://user.spring8.or.jp/>
- [22] JASRI 産業利用推進室公式ホームページ「ご利用について」 : <http://support.spring8.or.jp/inquiry.html>.
- [23] BL46XU HAXPES 装置担当者 :
安野聡 (e-mail: yasuno@spring8.or.jp)
陰地宏 (e-mail: oji-h@spring8.or.jp)
(JASRI 産業利用推進室 産業利用支援グループ).

査読コメント

査読者 1. 阿部 (MCHC R&D シナジーセンター)

本解説記事は、最近話題を集めている HAXPES について、原理や特徴から実際に SPring-8 で利用するための手続きにまで解説しており、これから HAXPES を利用しようと考えている JSA 読者にとって有益な入門ガイドとなっています。JSA への掲載を推薦します。

[査読者 1-1]

HAXPES の原理と特徴 4 行目...“光イオン化過程における光電子の物質からの脱出深さ”とありますが、光電子の脱出深さが関わるのは光イオン化というよりも光電子放出の過程ではないでしょうか。

[著者]

ご指摘の通り、確かに光電子の脱出する過程は光イオン化過程の後です。ご提案通り、記述を変更致しました。