

ナノ分光測定における今後の発展のために

Future Development of Nano-Spectroscopy

顕微ナノ材料科学研究会

Microscopic-Nano Materials Science Research Group

越川孝範, 大阪電気通信大学

大門 寛, 奈良先端科学技術大学院大学

Takanori Koshikawa, *Osaka Electro-Communication Univ.*

Hiroshi Daimon, *Nara Institute of Science and Technology*

更なる高空間分解能化・高光強度化へむけて

今後の十年間では、光源性能のアップとともに、顕微分光用専用ビームラインの建設が求められる。現在、SPRING-8 では、二器の光電子顕微鏡 (PEEM) が稼動しているが、そのうちの光電子エネルギー分析機能のついたステーションは理研ビームラインに寄生した形であり、装置そのものをスライドレール上で移動するなどの工夫で運用している。しかしながら、振動対策などを含め、空間分解能をあげる必要がある現状では、ぜひ、顕微分光専用のステーションが求められる。さらにビームタイムを増やそうと思えば専用ビームラインは必須となる。すでに他国の機関では専用ビームラインを作って運用している現状をみると急いで手当をすることが求められている。

PEEM のみならず、ビームスポットを絞った形での走査型光電子分光、発光分光、吸収分光などへの対応も求められるであろう。このような要求を満たそうと思えば、軟X線用のゾーンプレートや収束ミラーを開発していくことが必要になってくる。

PEEM に関しては振動対策のみならず、ビームラインでの光束密度の強化も求められる。集光スポットサイズを変化させ、観察視野に応じた最適のビームを形成することなどもユーザー側の希望として挙げられている。また、収差補正技術の導入も必要である。収差補正を行うことが出来れば空間分解能が向上するのはもちろん、光電子の強度を 50~100 倍程度向上させることが可能になる。現状で 25~35nm 程度の空間分解能が 10nm を切るようになってくれば、研究分野、ユーザー層ともに大きな拡大が期待できる。また内殻励起の光電子の信号強度は小さいので PEEM の電子光学系に対する収差補正により信号強度が格段に向上すれば単に測定時間の短縮にとどまらず、今まで測定が困難であった信号を拾い出すことも可能になってくる。そのため、ユーザーにとってメリットが大変大きい。

ナノ粒子の立体構造解析

通常の PEEM は 10nm オーダーの空間分解能があるが、光電子の運動エネルギーが 100eV 以上になると取り込み角が小さくなり、光電子回折の実験ができないため、元素ごとの構造解析ができない。ナノドットなどの原子配列は透過電顕で解析されているが、二次元の投影像しか得られないため、立体的な原子配列構造を測定する有効な手段がない。現在は DIANA (Display-type spherical mirror Analyzer: 二次元表示型球面鏡分析器) で行っている原子配列の立体写真法は元素ごとにその周りの立体構造を直視できる手法であるが、入射

光のスポットサイズで空間分解能が決まっており、現在は $300\mu\text{m}$ である。SPring-8 の高度化、特に低エネルギー運転による超高輝度化でナノビームができれば、試料位置を走査することで試料の像がナノ分解能で得られ、測定したいナノドットなどを選んで原子配列を測定することが出来るようになり、ナノテクノロジーの発展が期待できる。

時間分解顕微分光の可能性

現在 BL25SU の PEEM を用いて、ポンプ&プローブ法によるストロボスコピックな顕微分光が進行中である。特に微小磁性体などの磁区運動の解析、磁化反転ダイナミクスなどの研究に役立っている。現在は、数 100ps 程度のパルス磁場に関する磁性体の磁区運動の解析が主体であるが、パルス電流による駆動、レーザー光による熱的な励起によるスピン反転の解析など、その応用分野は広がりを見せつつある。実際のデバイスに应用されているスピバルブ系の研究にも応用されるであろう。現状では SPring-8 の孤立バンチに蓄積可能な電流は 3mA に留まっている。このような時間分解分光のためには孤立バンチへの蓄積電流を増やすとともに、バンチ間隔に関しても実験に応じてフレキシブルな運転を行う必要がある。SPring-8 のような大きな施設では、このような運転モードに関し、利害の異なるユーザーのコンセンサスを得ながら実現を図っていく必要があるが、進めていくべき課題であろう。また、今後さらに空間分解能をあげたり、S/N を上げたりする必要があるが、そのためには光源だけでなく、ビームラインに関しても更なる高輝度化が必要である。また、現状では 100ps 程度の時間分解能での測定に留まっている。磁区や磁壁運動の解析には適当な時間分解能であるが、今後さらに早い、スピンドダイナミクスの検討のためには ps あるいはサブ ps の光束密度の大きな孤立バンチが必要であり、光源開発に期待したい。表面における化学反応や、相転移のダイナミクス研究などにも役立つことが期待される。

赤外分光の高度化

BL43IR では、高輝度特性を生かした、赤外顕微分光が進行しており、物性物理、ソフトマター、考古学、薬学など様々な分野でのテーマが進行中である。現在は $5\sim 10\mu\text{m}$ 程度の分解能であるが、光学系とサンプルの間のワーキングディスタンスが大きいという特徴を生かし、高圧、強磁場、低温、高温など、様々な極限条件の下での顕微分光、イメージングが可能となっている。この波長領域では、実験室系の赤外顕微分光では不可能なサイエンスの実施が求められており、空間分解能を上げることが必須である。

今後、更なる高度化のためには空間分解能を上げることが求められており、そのためには回折限界を超える近接場分光の導入が必要である。 μm からサブ μm オーダーの顕微分光が実現できれば、研究分野、ユーザー層ともに大きく広がる可能性がある。ビームライン側の開発だけでなく、光源側での大電流運転などの可能性に期待したい。また、放射光は実験室光源に比べてその性質上揺らぎを防ぐことが難しい。検出器側の工夫で S/N をあげることも求められるであろう。

いろいろな条件化での顕微分光

注目を集める多くのナノ材料の研究のためには、磁場、電場などの外部変調や実際のデバイスの動作条件下での観測も必要となろう。軟X線を用いた、特に光電子を用いた手法の場合、これらの条件下での測定は難しい。軟X線領域でも吸収や発光測定においては絶縁体や溶液試料など、光電子分光では不可能な物質の研究が進みつつある。今後、これらの手法をナノ材料解析に進めていくために、顕微鏡的手法と吸収、発光分光との組み合わせなど、新たな試みが必要であろう。

新しいナノ分光手法の開発、ユーザー利用への応用

光電子ホログラフィー、軟X線ホログラフィーなど新しい手法による顕微分光が可能となってきたが、試行的な段階である。より確実な手法としていくことで、実際のユーザー利用、研究分野の拡大などが望まれる。光電子を使わないホログラフィーなどは、電場、磁場など外からの変調による物質の応答の研究にも応用が可能であり、大きな可能性を秘めている。