

# 真空紫外・軟X線ビームライン BL7U の現状



## 分光器 可変偏角不等間隔平面回折格子分光器

分光器は、シンクロトロン光から利用したい波長の光を取り出すための分光光学系と光源から分光光学系へ光を導くための前直光光学系、分光した光を試料に集光するための後直光光学系から構成される。

### 前直光光学系

#### 前置鏡 (M0)

形状: トロイダル 曲率半径: 34381.95 / 157.0617mm 入射角: 88.5° 材質: Au/Cr/Si  
アンジュレータからの光を入射スリット上に集光する(鉛直方向)。

### 分光光学系

#### 入射スリット (S1)

形状: 鉛直方向上下スリット スリット間隔: 0~200 μm  
アンジュレータ光の鉛直方向中心付近を切り出す。回折格子から見たときの光源点となる。

#### 集光鏡 (M1)

形状: 円筒鏡(鉛直光、円筒軸: 水平) 曲率半径: 233.357mm 入射角: 88.5° 材質: Au/Cr/Si  
回折格子によって分光された光を出射スリット上に集光する(鉛直方向)。

#### 偏角調整鏡 (M2)

形状: 平面 入射角: 可変  
回折格子と連動して回転し、回折格子が適切な偏角(入射角+反射角)になるように調整する。

#### 回折格子 (G1, G2)

形状: 平面不等間隔刻線 中心刻線間隔: 300(G1), 1000(G2) 本/mm  
回折効果により光を分光する。回折により出射スリットを通して光のエネルギーを選択する。  
不等間隔刻線により、波長によらず出射スリット上に集光できる。

エネルギー特性の異なる2枚の回折格子を有し、低エネルギー側ではG1、高エネルギー側ではG2に切り替えて使用する。

#### 出射スリット (S2)

形状: 鉛直方向上下スリット スリット間隔: 0~200 μm  
分光された光のうち、利用するエネルギーの光を切り出す。

#### 後直光光学系

#### 後置鏡 (M3)

形状: トロイダル 曲率半径: 142202.993 / 53.0283mm 入射角: 88.5° 材質: Au/Cr/Si  
試料表面上に光を集光する。

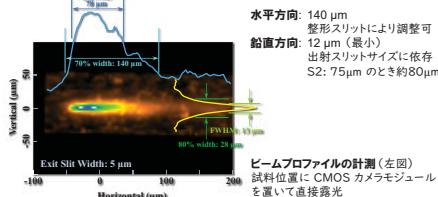
#### エネルギー分解能

##### 100 eVにおける分解能

試料温度: 9.1 K  
室温における測定では、ほぼ試料温度によるブロードニング(約100 meV)となる。

常用分解能  
 $E/\Delta E = 2,000$

## ビームスポットサイズ



## 光源 Apple-II型アンジュレータ

周期長 60 mm  
周期数 33  
最大K値 3.1 (ギャップ 24mm)

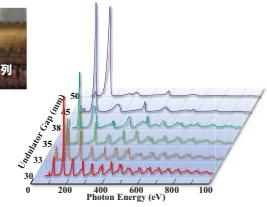
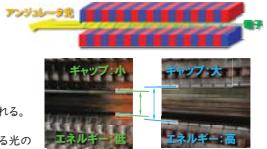
S<sub>N</sub>を交互に並べた磁石列を上部に配置

→通過する電子は蛇行する。

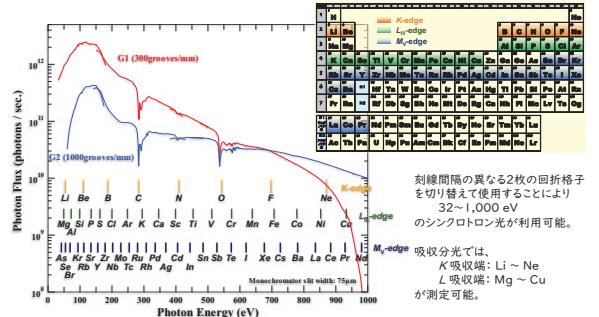
→蛇行するたびにシンクロトロン光が発生。

→干涉効果により飛躍的に大強度のシンクロトロン光が得られる。

上下磁石列の間隔(ギャップ)を変えることにより強度が増大する光のエネルギーを変えることができる。



## 分光特性と測定対象元素



刻線間隔の異なる2枚の回折格子を切り替えて使用することにより  
32~1000 eV  
のシンクロトロン光が利用可能。

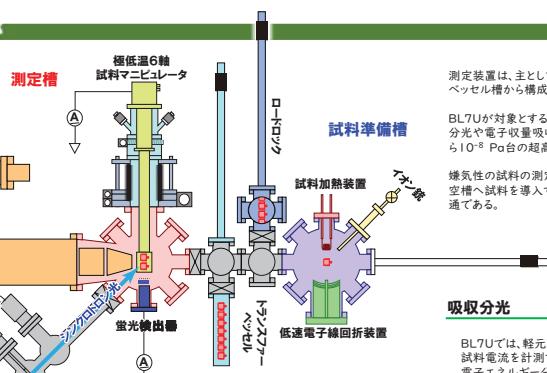
吸収分光では、

K吸収端: Li ~ Ne

L吸収端: Mg ~ Cu

が測定可能。

## エンドステーション 極低温高分解能角度分解光電子分光・吸収分光装置



測定装置は、主として測定槽と試料準備槽、試料を導入するためのロードロック・ransferring vessel構成で構成されている。

BL7Uが対象とするエネルギー領域の光は大気によってほとんど吸収されてしまうこと、光電子分光や電子収量吸収分光など電子を検出する測定手法が主流であり、極めて表面敏感なことから10<sup>-6</sup> Pa台の超高真空中に保たれている。

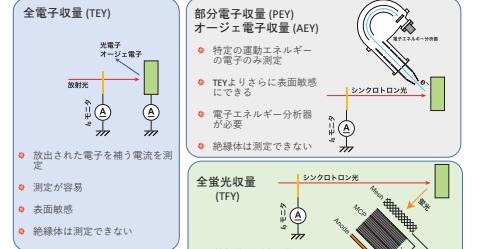
燃焼性の試料の測定では、ransferring vesselを使用することにより、大気に晒すことなく真空槽へ試料を導入することが可能である。このransferring vesselはBL1N2, BL6N1と共に共通である。

## 吸収分光

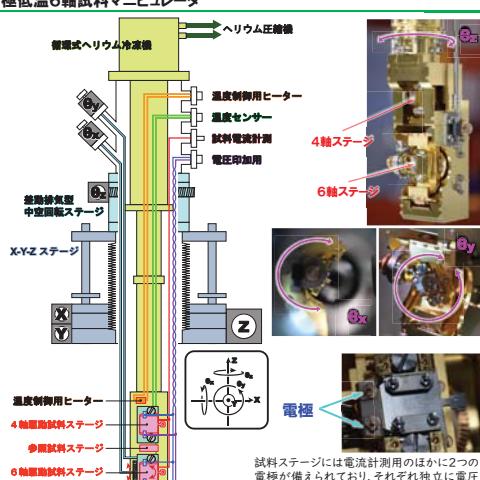
BL7Uでは、軽元素のK吸収端や遷移金属のL吸収端などの吸収分光が行われている。  
試料電流を計測する全電子収量法、マイクロチャンネルプレート検出器による全光量収量法、電子エネルギー分析器を併用した部分電子収量法、オージェ電子収量法による測定が可能であり、これら3つの収量法を同時に計測できる。

※BL7Uのエネルギー領域では、吸収端どうしのエネルギー間隔が狭いことや、EXAFS振動強度が弱いためEXAFS測定は困難である。

※オージェ電子収量法では、多くの場合光電子による偽ピークが生じるので注意が必要である。



## 極低温6軸試料マニピュレーター



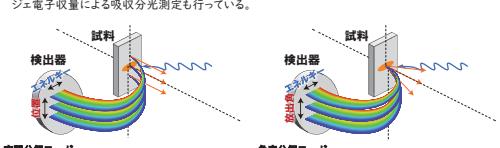
## 静電半球型電子エネルギー分析器 MBS A-1



光電子スクリュットの計測用として高分解能の静電半球型電子エネルギー分析器(MBS A-1)を備えている。このプライマーは、2次元検出器をもたら、最大18eVのエネルギー幅の光電子をエネルギー捕引することなく計測することができます。

また、電子レンズのモードを切り替えることにより、軸のみではあるが空間分布もしくは電子放出角分布も計測可能である。

BL7Uではこのアナライザを利用して放出電子のエネルギーを選別した部分電子収量・オージェ電子収量による吸収分光測定も行っている。



## 試料準備・評価装置

光電子分光法や軽元素の電子収量吸収分光法では、その表面敏感性により得られるスペクトルは表面のざわつざな汚染や結晶性に左右される。そのため、真空中における表面処理が必要となることが多い。BL7Uでは、測定前の試料処理のための準備槽を設けており、下記の機能が可能である。

**加热処理**  
試料を加熱することにより汚染物質を除去する。

グラフアーティスの試料では、約600°Cで加熱することにより正常表面を得ることができる。

**アルゴンイオンミリング**  
イオン束により加速されたアルゴンイオンを試料表面に照射することにより汚染物質を削り取る。

**真空破砕**(破壊槽)  
試料を超硬刃を用いて物理的に破壊することにより清浄表面を得る。

**低速電子線回折装置 (LEED)**  
単結晶試料の結晶性評価。

これらの処理後、試料は超高真空中を維持したまま測定槽へ搬送し、測定ができる。

試料マニピュレーターは、並進3軸と回転3軸(極角: φ; 升降角: θ; 側面角: ψ)の6軸駆動が可能であり、さまざまな結晶方位での角度分解光電子分光や吸収分光の偏光依存性などを自由度での測定が可能である。2つの試料ステージを備えており、一方は冷却性能を優先せるため極角回転のみの4軸ステージとなっている。

低エネルギー領域では、装置のエネルギー分解能よりも試料の熱拡張の方が支配的になることから、特に高分解能光電子分光において試料の冷却は重要である。本装置ではGM冷凍機により試料温度約10Kでの測定が可能である。

# 真空紫外・軟X線ビームライン BL7U の成果事例

魔法角ツイスト2層グラフェンにおけるフラットバンドの観察 名古屋大学 乗松 航 準教授

2層のグラフェンをわずかに回転させて積層させたツイスト2層グラフェン (TBG) では、ツイスト角に応じてエネルギー・バンド構造が変わることが報告されている[1]。中でも2018年に、魔法角と呼ばれる $1.1^\circ$ のツイスト角を持つTBG (magic-angle TBG, MATBG) では、超伝導が発現することが報告され、再び研究が活性化した[2]。MATBGでは、回転したグラフェンのバンドが干渉することにより、フェルミ準位付近に図I(b)のようなフラットなバンドが出現し、それにより状態密度が極めて大きくなることが、超伝導の起源とされている。

[1] J. M. B. Lopes dos Santos, et al., *Phys. Rev. Lett.* **99**, 256802 (2007).

[2] Y. Cao, et al., *Nature* **556**, 43 (2018).

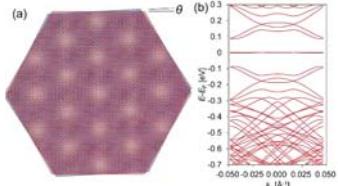


図1  
(a) TBGの模式図  
ここでは、ツイスト角 $3.0^\circ$ のものを示している。  
回転角によってモアレ周期が変化する。

(b) MATBGのエネルギー・バンド構造  
フェルミエネルギー(E\_F)付近に「ラップバンド」と呼ばれる平坦なバンドが見られる。

## 試料作製

4H-SiC(0001)単結晶基板を大気圧Ar中 $1700^\circ\text{C}$ で加熱することにより作製した大面积単一方位グラフェンを2枚作製。そのうち1枚のグラフェンを引き剥がし、もう1枚のグラフェン上に貼り付けることで、TBG試料を作製。

ツイスト角:  $2.9^\circ$ ,  $1.1^\circ$  (魔法角)

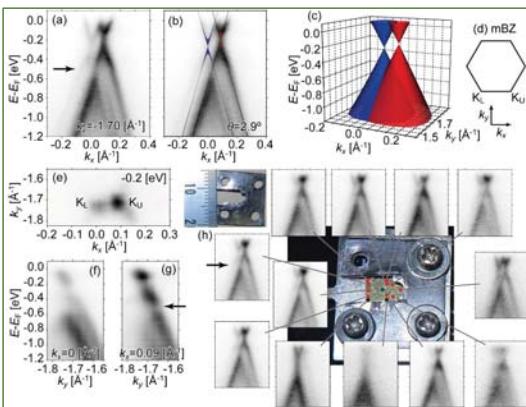


図2 2.9° TBGのARPES測定結果

- (a) K点( $k_x = -1.70 \text{ \AA}^{-1}$ )でのARPES像  
グラフェン特有の線形バンド分散を2つ観測  
ディラック点(赤点)  
波数( $k_x$ )  $0.00 \text{ \AA}^{-1}$  ( $K_F$ )  $0.09 \text{ \AA}^{-1}$  ( $K_U$ ) ずれ:ツイスト角を反映  
エネルギー( $E - E_F$ )  $-0.27 \text{ eV}$   $-0.20 \text{ eV}$  電子ドープ量の違いを反映  
強度 小→下層 大→上層
- (b) (a)に、 $2.9^\circ$  TBGのバンド構造を書き加えたもの (層間相互作用は考慮していない)
- (c) TBGのバンド構造の実空間における模式図
- (d) モアレプリズムによるmBZ
- (e)  $E_F = -0.2 \text{ eV}$  におけるE\_F像
- (f)  $K_U$  ( $k_x = 0 \text{ \AA}^{-1}$ )におけるE\_F像
- (g)  $K_U$  ( $k_x = 0.09 \text{ \AA}^{-1}$ )におけるE\_F像
- (h) 基板上の複数箇所でのARPES像  
青点: (a)を測定した位置  
赤点: ギャップを持つTBGのバンド構造を観察  
→少なくとも $3 \times 5 \text{ mm}^2$ の範囲で、 $2.9^\circ$ のTBGが形成  
各図中の黒矢印の位置のギャップ: 強い層間相互作用

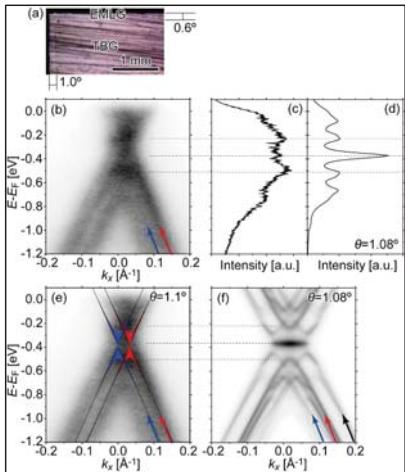


図3 魔法角1.1° TBGのARPES測定結果

- (a) 試料の光学顕微鏡像
- (b) K点付近のARPES像
- (c), (d) (a)および(f)に示すK点( $k_x = 0.016 \text{ \AA}^{-1}$ )付近での強度プロファイル
- (e) MATBGにおける層間相互作用のないバンド構造を(b)に重ねたもの
- (f) 層間相互作用を考慮して計算した $1.08^\circ$  TBGのスペクトル関数

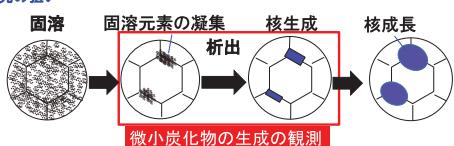
## まとめ

近年、2次元物質におけるツイストトロニクスの研究が盛んに行われている。これは、グラフェンを含む2次元物質を積層する際に、ツイスト角を新たな自由度として利用する技術である。大面积のツイスト2層グラフェン試料の作製方法が確立され、その電子状態が明らかになったことにより、ツイストトロニクスの実現に一歩近づいたと言える。

## X線吸収分光による鋼中炭素の固溶・析出に関する研究

日本製鉄株式会社 米村 光治 様

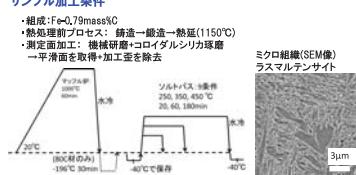
### 研究の狙い



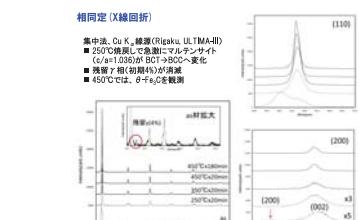
鉄鋼材料: 炭素の析出で強度制御—炭化物の析出メカニズムの理解が必要。  
析出物に関する既存知識: 電気抵抗測定、回折、3次元アトムプローブ等  
→微小析出物と固溶の識別困難。元素選択性+パルク敏感なXASが有効

XASTで固溶炭素と炭化物が識別できるか検証。

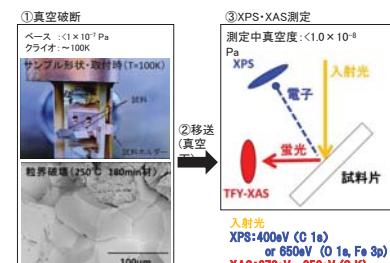
### サンプル加工条件



**Conclusions:** 炭素鋼中炭素の結合状態の識別の為、XASを実施。  
✓ C K端XASにおいて、固溶炭素から $\theta$ -Fe<sub>3</sub>Cへの変化を観測。  
✓ XPSの炭素凝集に由来したピークで状態判別の可能性有り。



測定条件(BL7U@あいちSR)

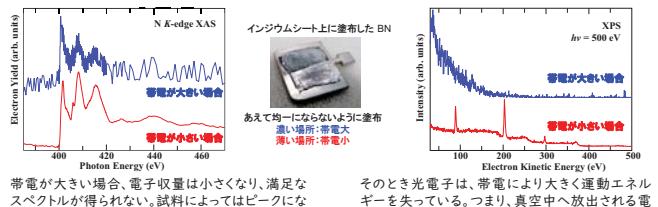


## 吸収端近傍における絶縁体の帶電効果

低エネルギー領域の軟X線吸収分光では、主に電子収量法による測定が行われている。しかしながら、電子収量法では電子を計測するために試料帯電による影響を大きく受け、絶縁体を測定することが困難である。

本研究では、帶電により電子が受けける影響を光電子スペクトルを計測することにより明らかにした。

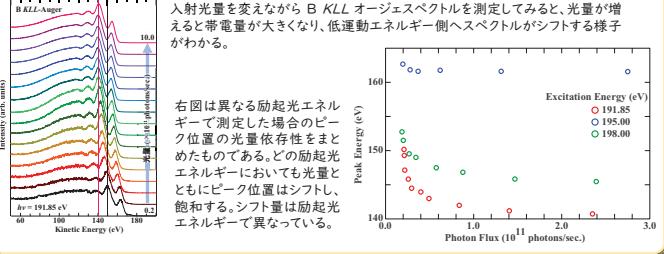
### 六方晶窒化ホウ素(h-BN)の帶電量依存性



帶電が大きい場合、電子収量は小さくなり、満足なスペクトルが得られない。原因としてはビーグーにならぬべきエネルギーで逆にディップになることもある。

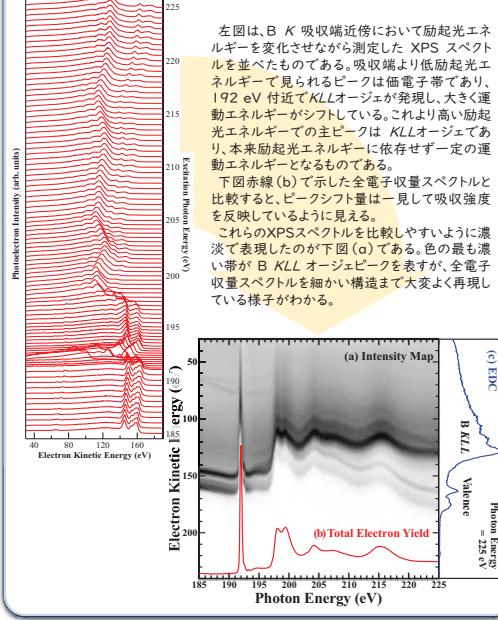
そのとき光電子は、帯電により大きく運動エネルギーを失っている。つまり、真空中で放出される電子数が減少し、電子収量が減少する。

### 運動エネルギー・シフトの光量依存性



右図は異なる励起光エネルギーで測定した場合のピーク位置の光量依存性をまとめたものである。どの励起光エネルギーにおいても光量とともにピーク位置はシフトし、飽和する。シフト量は励起光エネルギーで異なっている。

## B K 吸收端領域でのエネルギー・シフトの励起光依存性

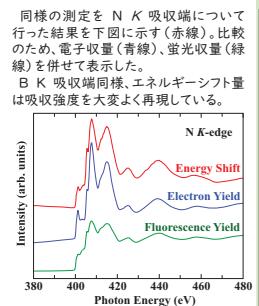


左図は、B K 吸收端近傍において励起光エネルギーを変化させながらXPSスペクトルを並べたものである。吸収端より低励起光エネルギーで見られるビーグーは電子ビオードであり、192 eV付近でKL<sub>LL</sub>オージェーが発現し、大きな運動エネルギーでの主ビーグーはKL<sub>LL</sub>オージェーであり、本来励起光エネルギーに依存せず一定の運動エネルギーとなるものである。

下図赤線(1)で示した全電子収量スペクトルと比較すると、ビーグー位置は一見して吸収強度を反映しているように見える。

これらのXPSスペクトルを比較しやすいように濃淡で表現したのが下図(2)である。色の最も濃い帯がB KL<sub>L</sub>オージェーを表すが、全電子収量スペクトルを細かい構造まで大変よく再現している様子がわかる。

## N K 吸收端領域でのエネルギー・シフトの励起光依存性



まとめ

h-BNの吸収端近傍の励起光エネルギーでXPSを測定し、帯電による運動エネルギーのシフト量を測定した。

✓ 運動エネルギー・シフト量は照射光量とともに増大するが、ある値で飽和する。このとき、飽和シフト量は励起光エネルギーによって異なる。

✓ 運動エネルギー・シフト量は、電子収量スペクトルを大変よく再現している。