#### 2024年度放射光学会若手研究会@9月2日:天成園小田原駅別館

# 放射光の歴史 <br/> ~キャリアパスと産学連携~

### 東京大学物性研究所 尾嶋正治

- 0. 自己紹介、キャリアパスと産学連携 1. 放射光の原理(抄) 2. 放射光の歴史(抄)
- 3. 放射光の応用:産学連携への展開
- 4. 放射光科学の展望

# 0. 自己紹介:尾嶋って、Who?

1949年 兵庫県豊岡市生まれ(県立豊岡高校卒)
1968年~1974年 東京大学入学、応用化学専攻修士課程修了
1974年~1995年 日本電信電話公社研究所:半導体表面研究
1981年~1982年 Stanford大学電気工学科Visiting Scientist⇒放射光科学
1982年~1995年 KEK-PFにNTTビームライン建設、統括責任者
1984年 工学博士(東京大学)
<NTT研究所は50歳定年⇒放射光研究を続けるには大学に行くしかない>
1995年~2013年 東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻教授:46歳
⇒半導体表面化学、放射光科学

「放射光の産業利用」がライフワーク

2013年~現在 東京大学放射光連携研究機構(後に物性研)特任教授、 特任研究員(名誉教授)

2015年~2024年 東京都市大学特別教授

論文:620報

学会:日本放射光学会会長、日本表面科学会会長、日本化学会筆頭副会長 フェロー:応用物理学会、日本化学会知知**財高裁専門委員(4年間)** 社外取締役:昭和電工(現レゾナック:8年間)





HAXPES, EXAFS, XMCD, PEEM,赤外分光など

# 1. 放射光の原理



q:電荷量 *v:*荷電粒子の速度

#### **ルミングの左手の法則** 磁場に関するローレンツカF F = q(v x B)

# 放射光の特徴

- 1) 高い放射光強度⇒高感度測定
- 赤外線から硬X線(あるいはガンマ線)までの連続光
   ⇒元素選択性、XAFS構造解析、XES(RIXS)など
- 3) 高輝度(レーザー光のような高い指向性)
  - ⇒高分解能(空間、エネルギーなど)
- 4) パルス光(数10ps幅の時間構造)⇒時間分解測定
- 5) **偏光性(直線偏光、左右円偏光)** ⇒磁気イメージング、軌道の対称性 などなど

強力な磁石(最小ギャップで約1 Tesla) を交互に並べたアンジュレータの開発 ⇒短周期の真空封止アンジュレータ ⇒アンジュレータ中心の高輝度な放射光 リング(第3世代)の建設







# SPring-8 X線源より10億倍以上明るい



# 放射光の全パワーと臨界エネルギー

光速に近い相対論的速度で運動する電子が磁場で軌道を曲げられた時、放出される電磁波の波長はDoppler効果とLorentz 因子  $\gamma$  (=  $E/m_0c^2$ )で短くなる。 E:電子の運動エネルギー、 $m_0:$ 電子の静止質量、c:光速。SPring-8(8 GeV)では  $\gamma$  は約16,000

放出される電磁波の全パワーP(Watts)/1電子 P[kW] = 88.47 E<sup>4</sup> [GeV] / p [m]. (1) pは軌道の曲率半径

臨界エネルギーE<sub>c</sub> (または臨界波長 入<sub>c</sub>):0 eV からエネルギー E<sub>c</sub> ま での放射パワーの積分値がちょうど0 eVから無限大までの全放射パワ ーの半分になるエネルギー。

 $E_c$  [keV] = 0.665 E<sup>2</sup> [GeV] x B [Tesla] (2)

 $\lambda_c$  [Å] = hc /  $E_c$  = 5.59  $\rho$  / E<sup>3</sup> ここでE は電子のエネルギー、B は磁場、h はPlanck定数、 SPring-8ではB=0.679 Tesla、 $\rho$  =39.3 m⇒ $E_c$ =28.9 keV

## SPring-8の臨界エネルギー $E_c$ とエミッタンス $\varepsilon$



10<sup>10</sup> 個ぐらいの電子が固まりと してバンチを形成 (2436max) ⇒エミッタンスとはこの電子バ ンチの空間的な広がり

水平方向 と垂直方向について 、電子ビーム径とビームの角度 広がりの掛け算で定義 ε:[nm・rad]

高輝度リング⇒<mark>低エミッタンス</mark> 2.4*nm・rad* さらに0.05*nm・rad*へ

アンジュレータからの放射光



104

10<sup>5</sup>

多極磁石列であるアンジュレータからの放射光は、各磁石で曲 げられた電子から放出されるX線が次々に干渉し、磁石列の周 期に比例する波長のX線が強め合うため、強力な準単色X線が得 られる。この放射波長は以下の(3-5)式で表される。

ここで λ<sub>n</sub> のnはn次光、λ<sub>u</sub> は磁石列の周期長、 K は磁場の強さを示すパラメータ(偏向定数)、 θ は中心線からZ軸方向への観測角、 B<sub>v</sub> は周期磁場の強さである。

日本物理学会編「シンクロトロン放射光」培風館1986年ほか.

# 2. 放射光の歴史

1)1946年に放射光が理論的に予測される (J. Schwinger)

2)1947年にGEの
 ア形加速器(シンクロトロン)
 )で最初に観測(70MeV)

⇒シンクロトロン軌道放射(Synchrotron Orbital Radiation: SOR)

3)1963年には米国NBS(国立標準局:現 NIST)の円形加速器(SURF: 0.28GeV)で放射 光が研究用に利用(第1世代)

4)1975年から東大物性研SORリング (750MeV)が放射光専用加速器として研究用 に利用(第2世代)、

X-Ray Data Booklet

Section 2.2 HISTORY of SYNCHROTRON RADIATION

https://xdb.lbl.gov/Section2/Sec\_2-2.html





Fig. 1. Schematic diagram showing the experimental arrangement for studying the characteristics of synchrotron radiation.



# 2. 放射光の歴史

5)1982年から高エネルギー物理学研究所( 現高エネルギー加速器研究機構)の放射光実 験施設(PF)で2.5GeVの蓄積リング(第2世代) )が放射光研究用に利用

⇒物質科学・生命科学・地球科学などにおい て放射光利用

6)1997年世界最大の放射光施設SPring-8 (第3世代)利用開始

7)2009年X線自由電子レーザーXFEL (LCLS

#### :第4世代)がSLACで利用開始

2012年SPring-8サイトのXFEL(SACLA)

が利用開始





**LCLS**<sub>12</sub>

#### 世界の放射光施設 縁はFEL

ASIA/OCEANIA

https://new.spring8.or.jp/index.php

- JAPAN : PF, SPring-8, UVSOR, HiSOR, Rits, Saga , New SUBARU, SACLA, Aichi SR, NanoTERASU
- **KOREA** : PLS (Pohang), **XFEL SINGAPORE** : HELIOS2 INDIA : NDUS (Indore)
- CHINA (PRC) : SRF (Beijing), NSRL (Hefei), SSRF (Shanghai), SXFEL
- **TAIWAN : SRRC (Hsinchu) THAILAND : SIAM (Nakhon Ratchasima)**
- **RUSSIA : SSRC (Novosibirsk), Siberia (Moscow) ARMENIA: CANDLE (Yerevan)**
- **JORDAN : SESAME (Allaan) AUSTRALIA : Australian Synchrotron (Melbourne) EUROPE** 
  - **FRANCE : ESRF (Grenoble), LURE (Orsay), Soleil (Sacrey)**
  - **U.K.** : SRS (Daresbury) , DIAMOND (Oxfordshire)
  - **GERMANY** : HASYLAB (Hamburg), BESSY-II (Berlin) 、 ANKA (Karlsruhe),
    - ELSA (Bonn), European XFEL (Hamburg)
- ITALY : DAFNE (Frascati), ELETTRA (Trieste) SPAIN : ALBA (Barcelona) SWITZERLAND : SLS (Villigen), Swiss FEL SWEDEN : MAXII (Lund) POLAND: SOLARIS (Krakow) DENMARK: ASTRID ( (Aarhus) NORTH AMERICA/SOUTH AMERICA
  - U.S.A. : APS (Chicago), ALS (Berkley), SSRL (Stanford), NSLS (Brookhaven), CHESS (Ithaca), CAMD (Baton Rouge), LCLS (Stanford) CANADA : CLS (Saskatoon) BRAZIL : LNLS (Campinas)

# 世界の第3世代放射光源

https://www.mext.go.jp/component/b\_menu/shingi/toushin/\_\_icsFiles/afieldfile/ 2014/01/15/1342517\_9\_1.pdf



# 第4世代放射光源

#### X線自由電子レーザー(XFEL)の開発(第4世代) 米国LCLS(2009年)、日本SACLA(2012年)、ドイ ツEuropean XFEL(2017年) ⇒約20フェムト秒の超短パルスを用いた時間分解構 造解析⇒100アト秒台のX線開発(LCLS-II)

 回折限界蓄積リング(Diffraction-Limited Storage Ring: DLSR) 100pm・rad以下の超低エミタンスリング ⇒SPring-8-II計画(50pm・rad超低エミタンス、1 nm ナノビーム・コヒーレントX線など)

 <sup>資料1-3</sup> <sup>資料1-3</sup> 日学技術・学術審議会 研究計画・評価分科会 量子科学技術委員会

R. Bartolini;

https://www.elettra.eu/events/2017/PHANGS/uploads/Main/Abstract2330.pdf

量子ビーム利用推進小委員会(第49回) 令和5年8月30日

# 3. 放射光の応用:産学連携への展開 (私の放射光研究の歴史)

## モットー「基礎を深く、ニーズを的確に捉えた共同研究 を強い信頼関係で長く続ける」

Case study

- GaN LEDの解析(民間共同) 東大一昭和電工 :12年間
- ① 半導体LSIの解析(STARC) 東大一LSI11 (民間共同):14年間 NEC、富士通
  - 東大一LSI11社(特に東芝、パナ、 NEC、富士通、沖、ルネサス)
- ② 燃料電池触媒の解析東大一東エ大一NEDO参画各社(東<br/>(NEDO):9年間2 燃料電池、帝人、東レ、旭化成)

燃料電池触媒の解析(民間共同)東大ートヨタ: 3年間⇒社長表彰

③ Liイオン電池の解析(FIRST) 東大一産総研一日本触媒:5年間

グラフェンFETの解析(NEDO) 東北大一東大一住友電工:3年間

## Wolfgang Pauli 「固体は神が創り給うたが表面は悪魔が創った」





by AT&T Bell Labs

http://smithsonianchips.si.edu/augarten/index.htm

点接触型トランジスタ

1947年 H. Brattain, J. Bardeen 点接触型トランジスター発明 1949年 W. Schockley 接合型トランジスター発明

1980年代「界面を制する者は半導体デバイスを制す」



分析・計測に対する産業界のニーズ :文科省科政局基盤課先端計測タスクフォース(約20年前) 電気(R社)、化学(D社)、鉄鋼(S社)、精密機械(R社)関係の4社+α 1. 分析データはいっぱい出るが、ソリューションにつながらない。 ⇒コンサルタント、高い見識 2.トップを説得するのに、インパクトあるイメージが必要。 ⇒ 2次元、3次元、動画 3.環境制御下での解析 ⇒デバイス動作中オペランド解析 4. マクロからミクロ、さらにナノ(不均一領域) ⇒空間分解能<10 nm、ΔE<0.1eV、マルチスケール解析</p> 5.いつでも使えてどんどん性能が向上:電子顕微鏡(放射光?) ⇒いつでも日本のどこかで放射光運転 6. 「見えないもの(欠陥)を見たい」「デバイス界面の電子状態」 ⇒電荷分布、微細化学結合、固定電荷、界面準位、空孔 ⇒ 数値解析、理論計算で補完

## 物質・デバイスの機能・物性と構造、電子状態





## 高誘電率(high-k)ゲート絶縁膜







## 産業界「薄膜の平均値を測っても意味が無い。 100nm以下のチャンネル内を測らないと!」 →LSIゲート絶縁膜のピンポイント解析:JST-CREST





これ、「した」のに表置

エネルギー分解能 50 meV

2光電子顕微鏡解像度70nm

## 3D Nano ESCAの開発:70nm空間分解能@SPring-8



## Si LSI⇒有機トランジスタの動作中 Operando解析

#### 東大新領域竹谷先生、松井氏、鶴見氏と共同研究

3ML single-crystalline C10-DNBDT a-ax

N. Nagamura, MO *et al.*, Appl. Phys. Lett. 106, 251604 (2015).

 $H_{21}C_{10}$ 

100



**Back Gate** 





# Case study 2: 燃料電池用非白金触媒の開発

#### NEDO-CACプロジェクト(9年間)



#### 因体高分子型燃料電池 エネルギー変換効率: 45%+40%



#### 高価・希少な白金を大量使用 (南アフリカとロシアで算出)



#### 燃料電池用非白金触媒の放射光解析戦略 放射光解析(東大) 触媒合成(東工大、企業) 炭素触媒中NとFe不 ⇒燃料電池特性評価 純物の化学状態解析 (東芝燃料電池) (HAXPES, XAFS) ミニ燃料電池発電中 Fe不純物の状態解析 第一原理計算 (軟X線発光分光) (北陸先端大)

モットー「基礎を深く、ニーズを的確に捉えた共同研究 を強い信頼関係で長く続ける」⇒機能向上に貢献<sup>32</sup>

# 放射光で燃料電池機能を解明

#### 放射光で直接HOMO,LUMOを見よう!





## 発電中Operando発光分光で本当の姿を見る!:鉄も重要

Y. Harada, MO *et al.*, Rev. Sci. Instrum. 83, 013116 (2012).

NEDO燃料電池プロジェクト(9年間)

SPring-超高分解能軟X線 射光 発光分光装置 燃料電池セル 導入ポート

電池動作時の触媒活性発現 メカニズムの解明 カーボン触媒には 窒素1%、鉄0.5%



粉末試料で0.5%の鉄 には酸素は吸着しない(触媒ではない)が、 発電中の触媒では?



#### 発電中Operando発光分光で本当の姿を見る!:鉄も重要



## Case study ③:動作中のLiイオン電池 (LIB) が見たい!





## 4. 放射光科学の展望 ~日本の技術ルネサンスをめざそう!~

新材料・デバイス研究 自動化・ロボット活用 →GXへの貢献

最先端解析技術 放射光 電子顕微鏡など データ科学 スパコン 量子コンピュータ Al

GX: Green Transformation

# 放射光サイエンスの夢・ロードマップ(案)







#### ~日本の技術ルネサンスの鍵は人材育成にあり~ ~本多光太郎「産業は学問の道場なり」~

