

L特性X線を用いた第6周期元素化合物の状態分析法の検討 (3)

三菱電機(株) 先端総研 上原 康

これまでに、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)やタングステン(W)など、電子デバイスの中で重要な役割を果たしている第6周期元素を含む非晶質薄膜の化学結合解析手段として、高輝度放射光励起蛍光X線分光が有用であることを示してきた⁽¹⁾。今回、上述の元素と並んで重要なビスマス(Bi)に関し、L吸収・発光分光による状態分析の可能性を調べた⁽²⁾。

ビスマス金属と酸化物との比較において、Bi-L3 XANES, Bi-L1 XANES共に、結合状態差を反映するような違いは認められなかった。一方で、Bi-L1吸収端直上の単色X線で励起したときに得られた蛍光X線スペクトルにおいて、右図に示すように、Bi-L3吸収端の弾性散乱に対応するピークが酸化物で相対的に強く検出された他、酸化物においてのみM4→L1遷移に対応する蛍光線が認められた。XANESに違いが現れない原因として、吸収端の自然幅の影響が考えられる。一方、L3吸収端の弾性散乱ピークやL1M4

蛍光線は放射光励起で初めて検出されたものであり、高輝度放射光励起蛍光X線分光が第6周期元素の結合状態解析に適用可能であることを示していると考えられる。

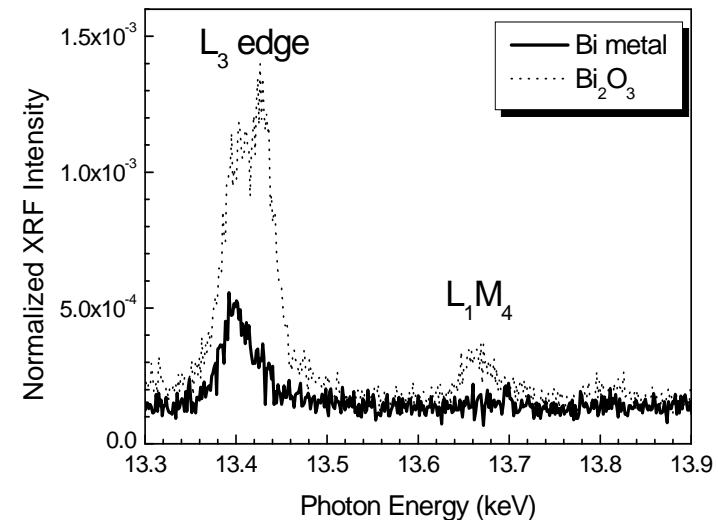


Fig. Bi-Lb fluorescence spectra of Bi & Bi₂O₃ excited at 16.4 keV.

(1) 上原, 河瀬: X線分析の進歩 38, pp.99 (2007). (2) 上原, 河瀬: X線分析の進歩 40, pp.163 (2009).

L特性X線を用いた 第6周期元素化合物の 状態分析法の検討(3)

2009年9月3日

三菱電機(株) 先端技術総合研究所
上原 康, 河瀬 和雅

電子デバイス分野における使用材料種の広まり:

LSI: high- k / low- k thin films, MRAM, PRAM, ...

MEMS, Opto-electronic devices, Magnetic storage materials,



新材料評価への要望の高まりと高度化:

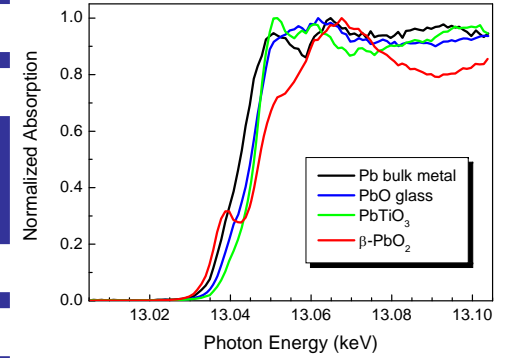
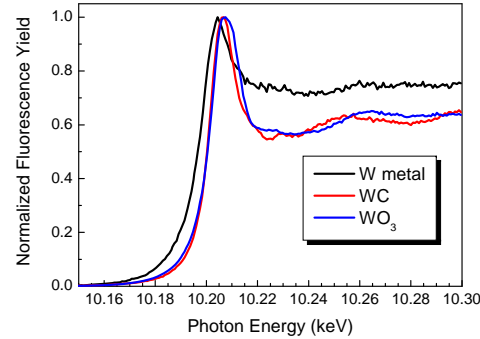
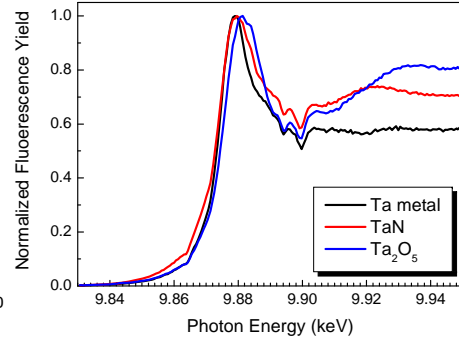
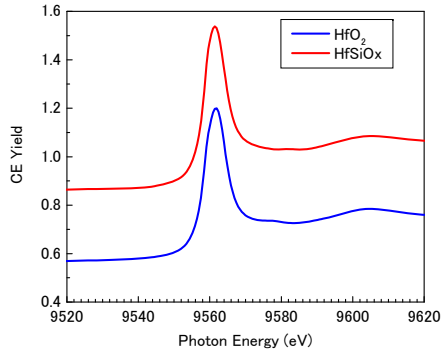
超薄膜, nmオーダーの微小領域, 界面, ...

非破壊で, 迅速に → **放射光の出番!**

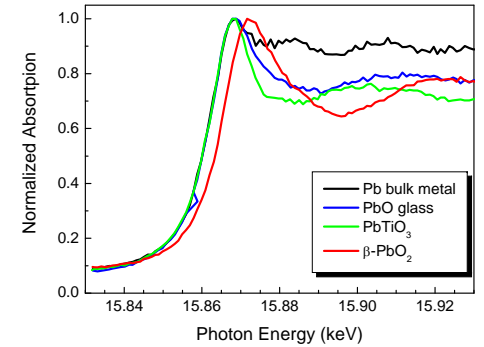
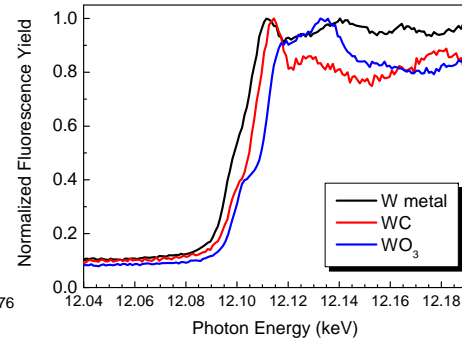
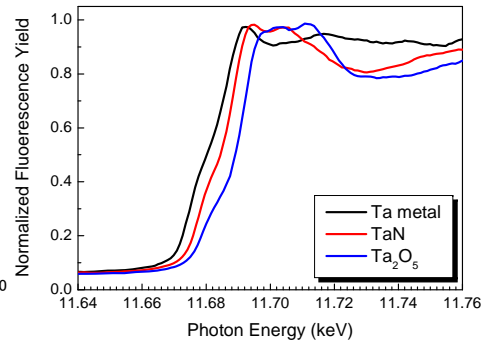
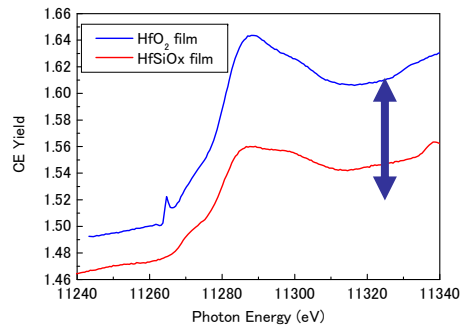
- ・ Hf, Ta 及び W に関し, L_1 吸収端XANESは, L_1 吸収端のそれに比べて, 当該元素周りの結合状態に対し敏感に変化する。これに対し, Pbでは L_3 吸収端の方が結合状態に敏感である。
- ・ Hf - $L\beta_5/L\beta_9$ 強度比: $\text{HfOx} < \text{HfSiOx}$
- ・ Compton散乱強度: $\text{HfOx} < \text{HfSiOx}$
- ・ Hf - $L\gamma_2/L\gamma_3$ 強度比: $\text{HfOx} > \text{HfSiOx}$
- ・ Compton散乱強度: $\text{W} > \text{WC} (\sim \text{WO}_3)$
- ・ W - $L\gamma_2 / L\gamma_3$ 強度比: $\text{W} < \text{WO}_3 < \text{WC}$
- ・ 鉛化合物のL発光スペクトルにおいて, L_3 Thomson 散乱線が強く現れる。この現象は, Hf, Ta, Wでは見られない。

J. Electron Spectroscopy & Related Phenomena **148**, 74 (2005).
 Adv. in X-ray Chem. Anal., Japan, **38**, 99 (2007).
 ICXOM2007, P084 (2007).

L_3 absorption edge



L_1 absorption edge

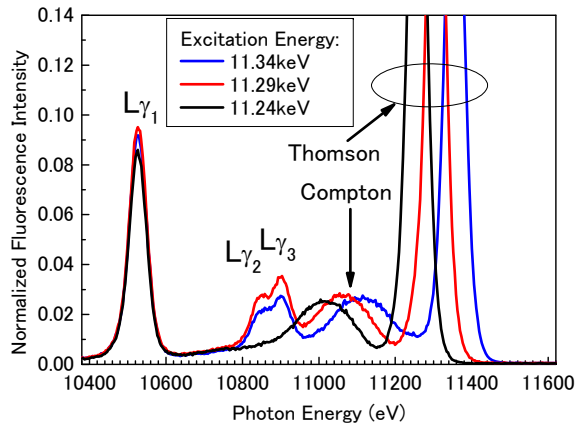


Hf

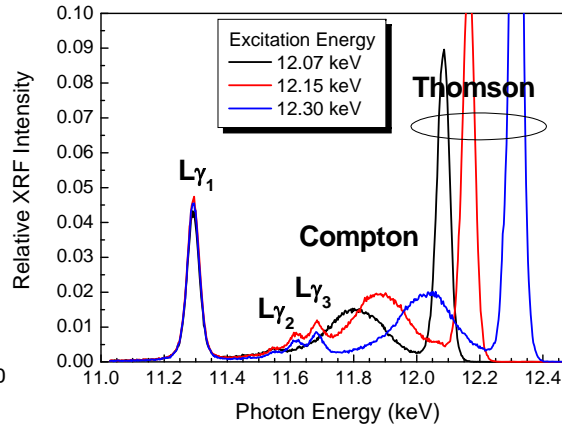
Ta

W

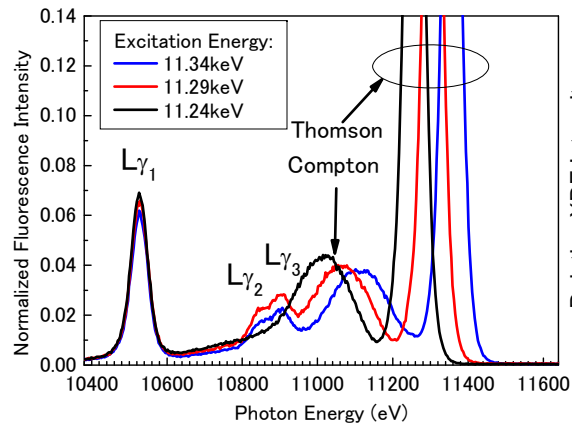
Pb



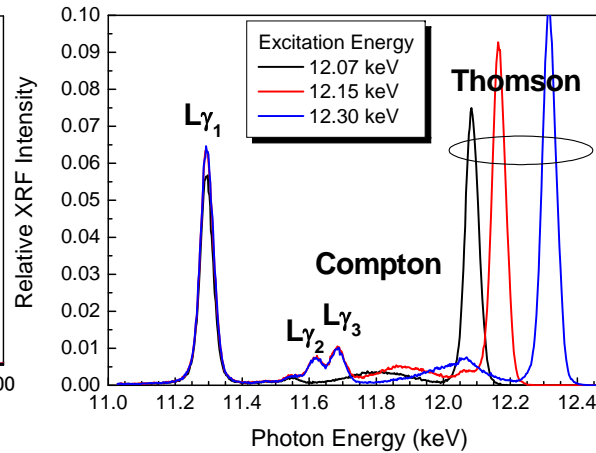
$L\gamma$ of HfOx



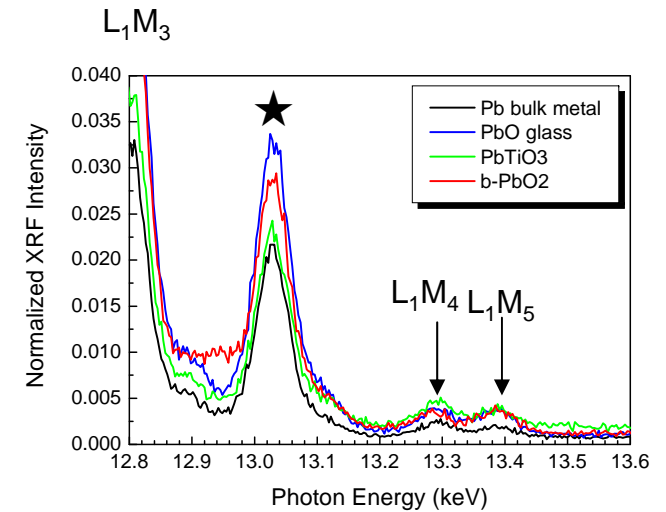
$L\gamma$ of W metal



$L\gamma$ of HfSiOx



$L\gamma$ of WO_3

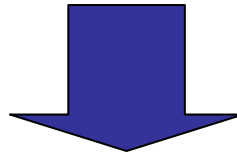


$L\beta$ of Pb compounds
@ 16.00 keV

ビスマス(Bi): 電機・電子分野で重要な元素

Peltier device, varistor, superconductor ceramics, ...

いくつかの化合物状態が存在し、必ずしも状態解析が容易でない
Hf, Ta, W, Pbと同じく周期律表で第6周期元素の1つである



***How the L series absorptions and emissions
change with its chemical state for lead?***

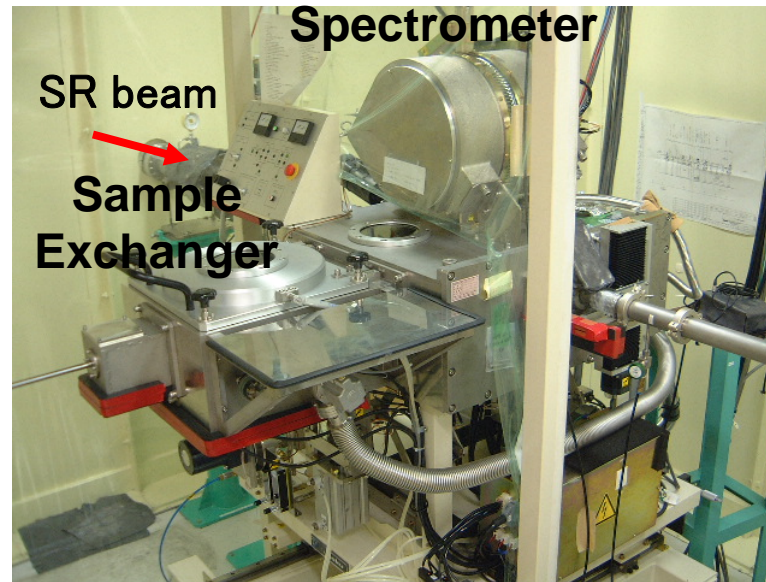
試料: Bi 金属, α -Bi₂O₃

- ・Bi 金属: 高純度(99%)粒子を延伸して0.1mm厚板に成形
- ・ α -Bi₂O₃: 高純度(99.9%)試薬をペレット状に成形 (XRDで結晶相確認)

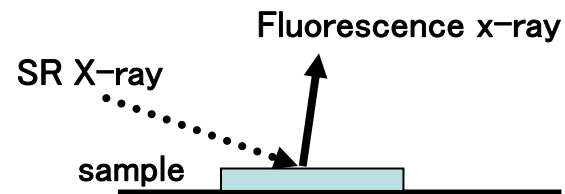
実験: @SPring-8 BL16XU (Sunbeam-XU)

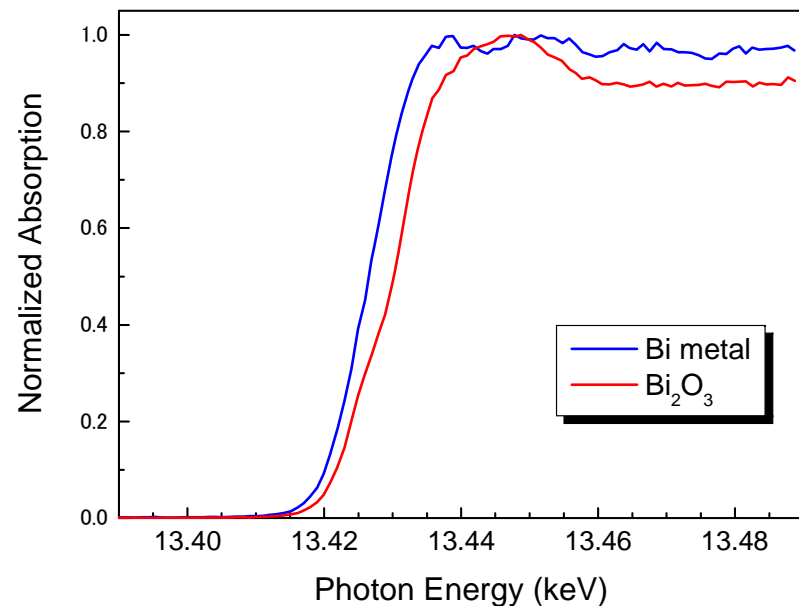
- ・SPring-8標準タイプのアンジュレータ
- ・Si(111) 2結晶分光器
- ・Rh コートミラーによる高次光除去 ($\theta=3$ mrad)
- ・測定: 波長分散型蛍光X線分析装置による
 - 入射光モニタ: 17cm 電離箱 (N₂100% flow)
 - 分光器: RIGAKU 3100 型 (結晶 = LiF(220), 検出器 = NaI)



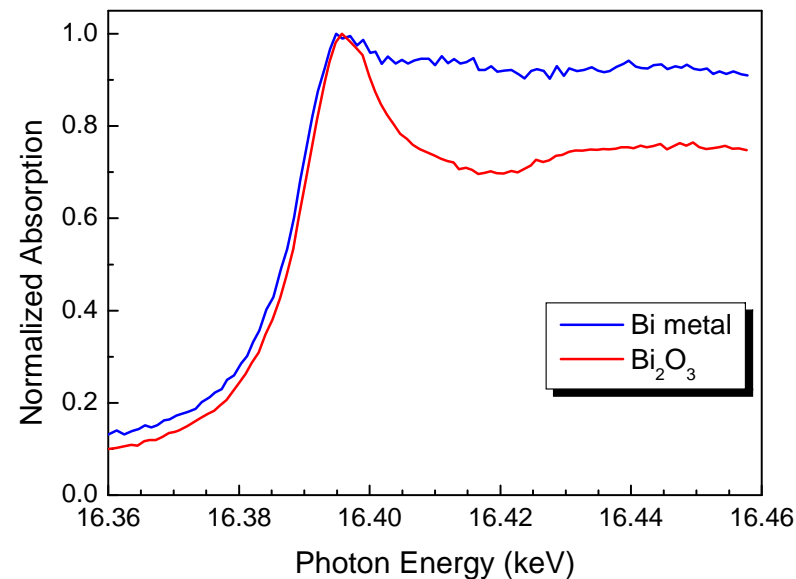


Fluorescence Method
Wave-dispersive spectrometer
Incidence Angle of x-ray = 0.6°



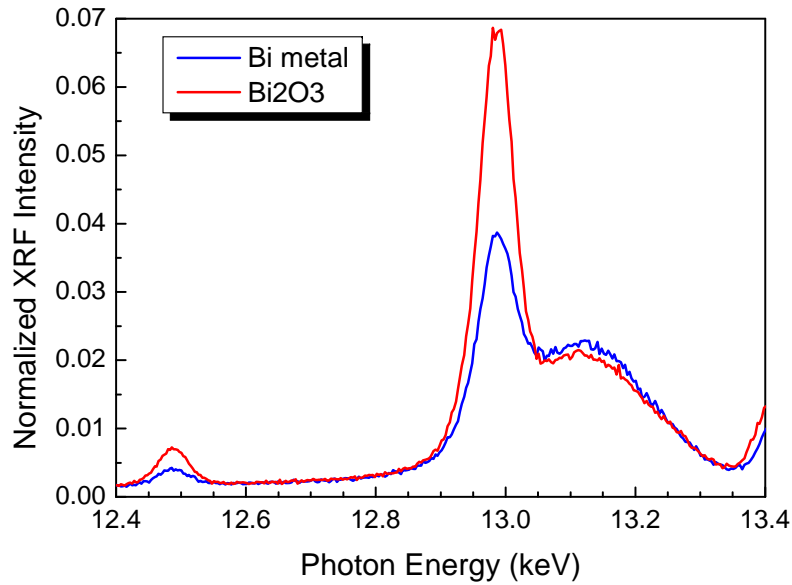


L_3 edges



L_1 edges

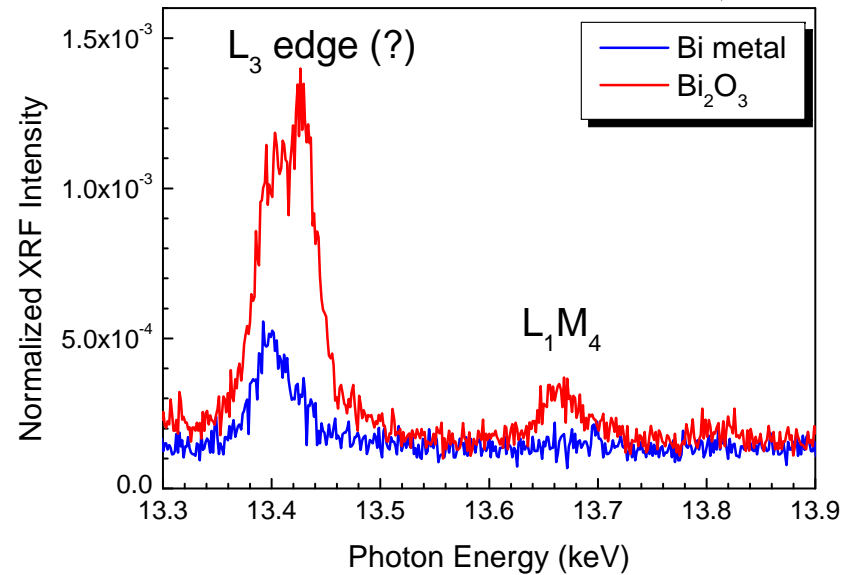
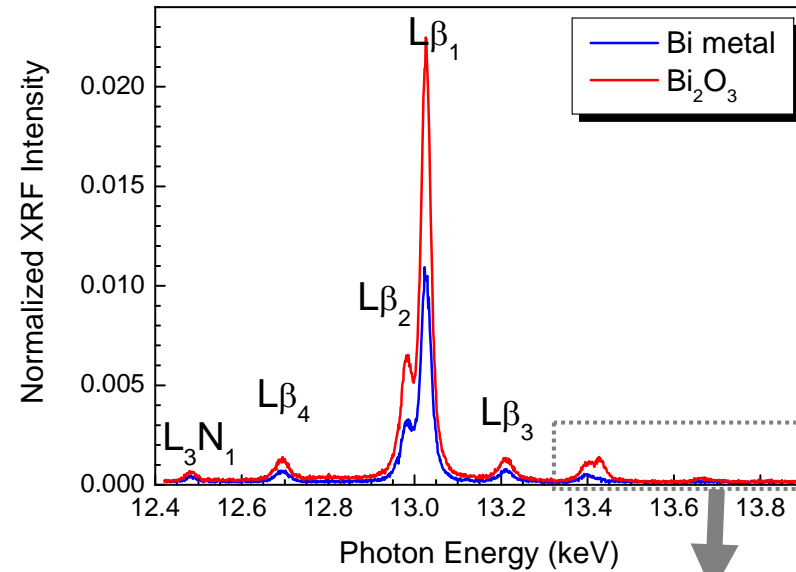
The L_3 edge shifts to higher energy for Bi_2O_3 compared with the metal, while the spectrum feature does not show clear difference. Neither L_3 absorption nor L_1 absorption seems to be useful for material characterization.



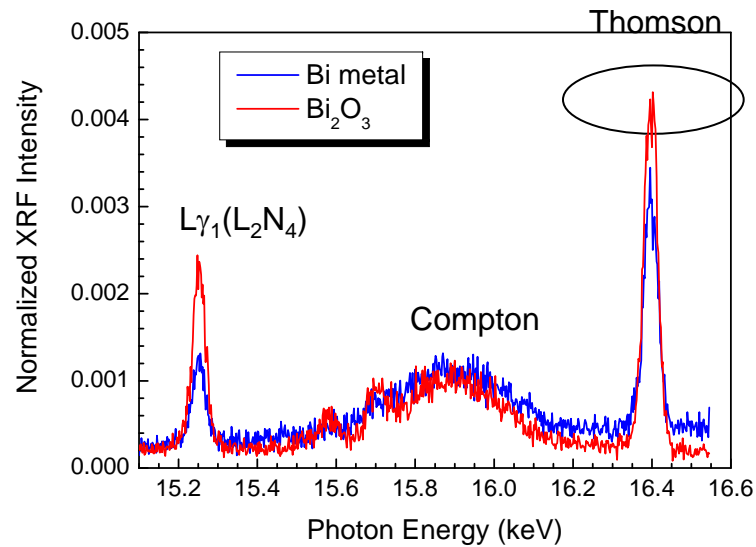
@ 13.46 keV
(just above L₃ edge)

Tabulated Bi-L β emissions

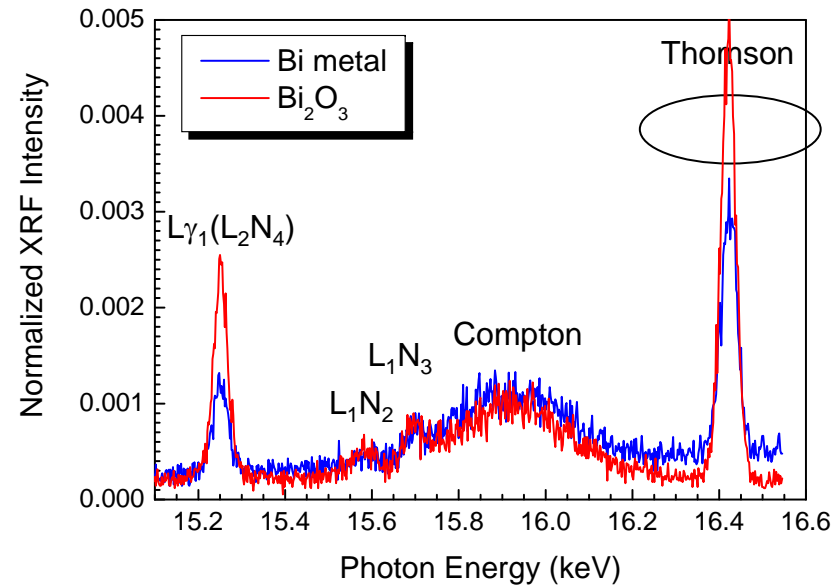
Related Level	Energy (eV, calc.)
M ₂ → L ₁	12691 (L β ₄)
M ₄ → L ₂	13023 (L β ₁)
M ₃ → L ₁	13210 (L β ₃)
N ₅ → L ₃	12980 (L β ₂)
M ₄ → L ₁	13699
M ₅ → L ₁	13806



@ 16.42 keV
(just above L₁ edge)



@ 16.39 keV



@ 16.42 keV

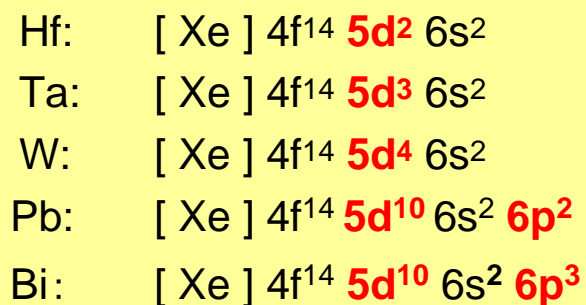
We should have used higher excitation energy, however, Bi- $L\gamma_2$ (L₁N₂) / $L\gamma_3$ (L₁N₃) emission are too vague to use for material characterization.

XANES features:

Hf, Ta and W have vacancies in 5d states, while those of Pb and Bi are fully occupied. The main features we observe are shape resonance due to its atomic configuration, however, the inside electron configuration may have influence on the sensitivity of L_1 (2s) / L_3 (2p) absorption edge.

Another point of view is that the calculated natural width of L_1 level increases abruptly between ^{74}W and ^{75}Re . Details of L_1 absorption edges for Pb & Bi may become unclear due to those natural broadenings.

Electron configuration of Hf, Ta, W, Pb, and Bi



Natural width of L levels in eV for the several 6th periods element.*

	Level		
	L_1	L_2	L_3
Hf	5.63	5.02	4.80
Ta	5.58	5.15	4.88
W	5.61	5.33	4.98
Pb	12.20	6.48	5.81
Bi	12.40	6.67	5.98

* M. O. Klause, J. H. Oliver; J. Phys. Chem. Ref. Data, 8(2), 329 (1979)

L_3 and L_2 Thomson scattering peaks in the spectra:

	L_3	L_2
Hf	M (9561 eV)	N (10739 eV)
Ta	M (9881 eV)	N (11139 eV)
W	M (10207 eV)	N (11544 eV)
Pb	C (13035 eV)	M? (15200 eV)
Bi	C (13419 eV)	M? (15711 eV)

(C: clear, M: mean, N: none)

L_3 absorption edge of Pb and Bi lies below the emission of L_1M_4 , while those of Hf, Ta and W lie between L_1M_4 and L_1M_5 , which may be the reason of the difference in the intensities of L_3 Thomson.

- ・ビスマスは、Hf, Ta, W, Pbと異なり、 L_3 XANES, L_1 XANES 共に、当該元素周りの結合状態に対する特徴的な変化を示さない。
- ・ビスマス金属およびその酸化物のL発光スペクトルにおいては、 L_3 Thomson 散乱線が現れ、且つ金属と酸化物でそのスペクトル形状が異なる。この“形状差”は、同様に散乱が認められた鉛でも認められず、これまで調べた元素の中では特異的である。
- ・ビスマス酸化物では、金属では認められない L_1M_4 遷移線の発光が認められた。