

L 特性線を用いた第 6 周期元素化合物の状態分析法の検討 (2)

三菱電機(株) 先端総研 上原 康

Uehara.Yasushi@aj.MitsubishiElectric.co.jp

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を知る手段として、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鉛(Pb)について、L 吸収・発光分光による状態分析の可能性を調べた。

鉛および鉛酸化物の Pb-L₃ XANES は、Fig に示したようにその化合状態によって大きく異なった。一方、Pb-L₁ XANES では 4 物質間の違いは僅かで、ハフニウムなどと異なる挙動を示すことがわかった。また、Pb-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、Pb-L₃ 吸収端の弾性散乱に対応するピークが強く検出された。しかし、上述の 3 元素化合物において認められた Compton 散乱と L_{γ1} 線の強度比や L_{γ2} 線と L_{γ3} 線の強度比に試料間差は認められず、第 6 周期元素間で X 線吸収・発光の振る舞いは一様でない。今回の結果から、鉛を含む非晶質薄膜における鉛の状態分析には、Pb-L₃ XANES が有用と判断される。

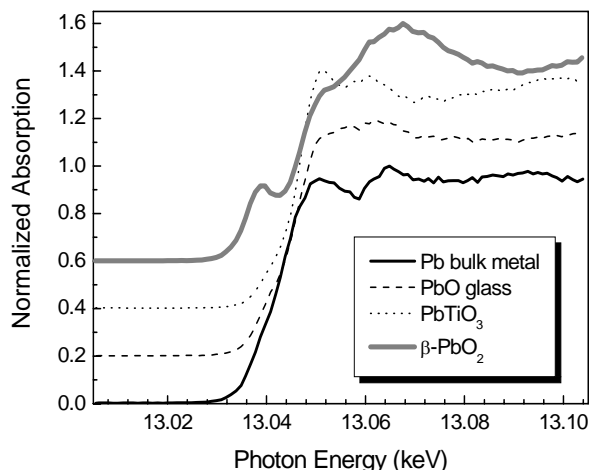


Fig. Pb-L₃ absorption spectra of lead compounds..

(1) 上原, 河瀬; X 線分析の進歩 38, pp.99 (2007).

MITSUBISHI
三菱電機

Changes for the Better

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 (2)

2008年9月17 ~ 18日

三菱電機(株) 先端技術総合研究所
上原 康, 河瀬 和雅

三菱電機株式会社

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,

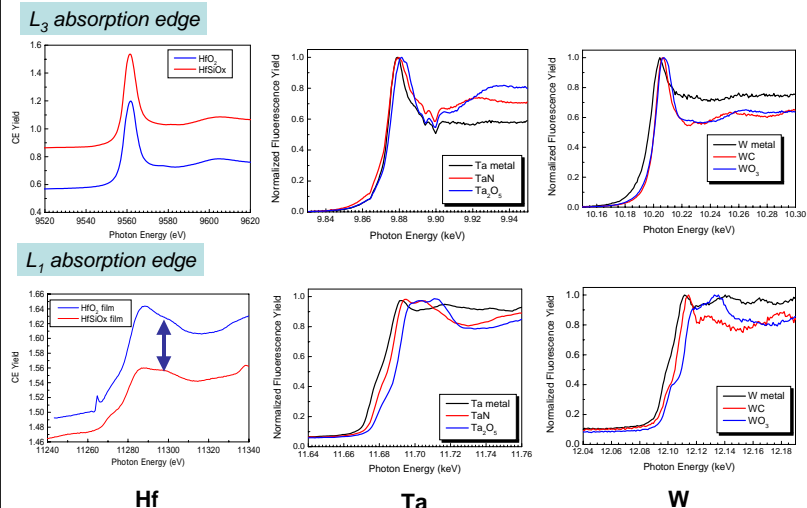


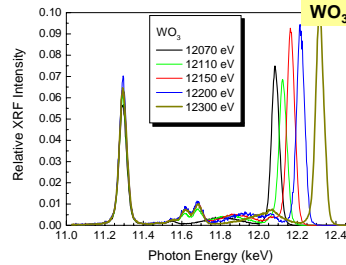
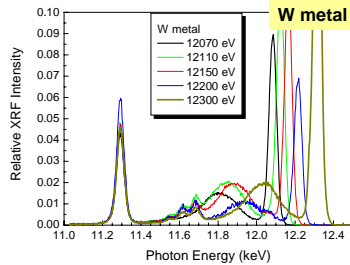
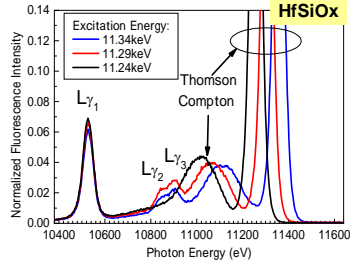
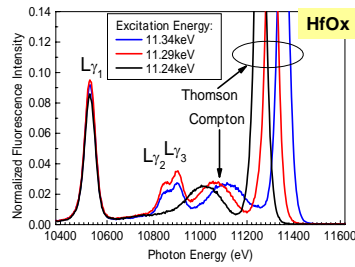
新材料評価への要望の高まりと高度化:

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。
- ・ Hf - $L\beta_5/L\beta_3$ 強度比: HfOx < HfSiOx
- ・ Compton 散乱強度: HfOx < HfSiOx
- ・ Hf - $L\gamma_2/L\gamma_3$ 強度比: HfOx > HfSiOx
- ・ Compton 散乱強度: W > WC (~ WO₃)
- ・ W - $L\gamma_2/L\gamma_3$ 強度比: W < WO₃ < WC

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





鉛 (Pb): 電機・電子分野で重要な元素

battery electrode, capacitor as $PbTiO_3$, PbO as in glass, ...

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と同じ周期律表で第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?

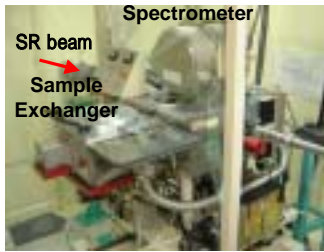
試料: Pb 金属, PbO , $PbTiO_3$, β - PbO_2

- ・Pb 金属, PbO , $PbTiO_3$: 高純度試薬をペレット状に成形
- ・ β - PbO_2 : チタンメッシュ上に電気めっき形成されたもの (XRDで結晶相確認)

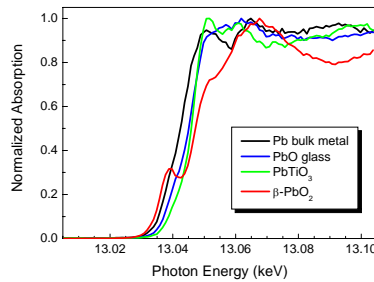
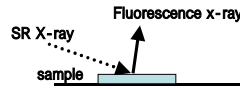
実験: @SPring-8 BL16XU (Sunbeam-XU)

- ・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
 - 入射光モニター: 17cm 電離箱 (N_2 100% flow)
 - 分光器: RIGAKU 3100 型 (結晶 = $LiF(220)$, 検出器 = NaI)

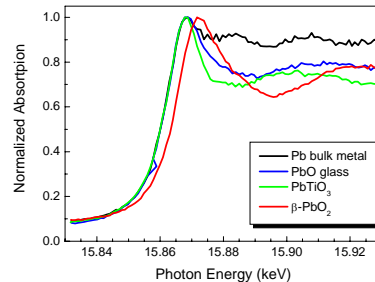




Fluorescence Method
Wave-dispersive spectrometer
Incidence Angle of x-ray = 0.6 °



L₃ edges

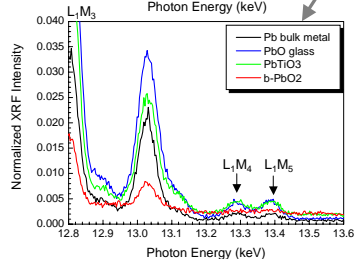
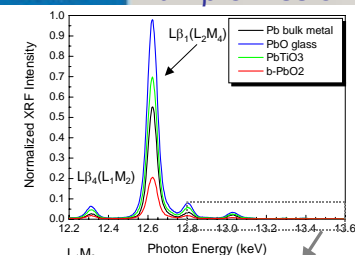


L₁ edges

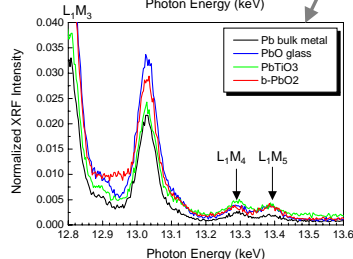
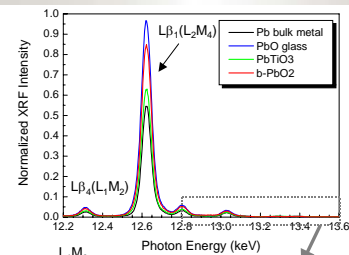
Difference in the spectrum feature among each compound is clearer for the L₃ absorption than for the L₁ absorption.

(Some of the results follow a previous study by Rao & Wang*.)

* J. Chem. Phys., 81(11), 4832 (1984)

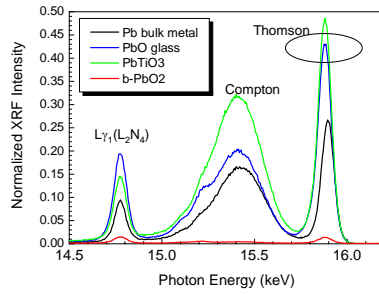


@ 15.87 keV

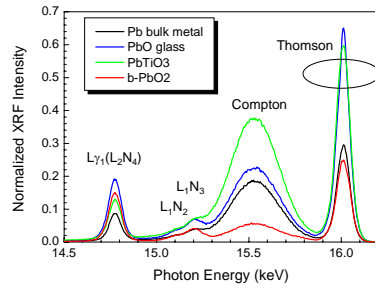


@ 16.00 keV

Probably the Thomson scattering at L₃ edge



@ 15.87 keV



@ 16.00 keV

We should have used higher excitation energy, however, Pb-L γ_2 (L $_1$ N $_2$) / L γ_3 (L $_1$ N $_3$) emission are vague, compared with those of tungsten compounds. The line indicated "L $_1$ N $_3$ " is possible to be the L $_2$ Thomson.

XANES features:

Hf, Ta and W have vacancies in 5d states, while that of lead is fully occupied. The main features we observe are shape resonance due to its atomic configuration, however, the electron configuration may have influence on the sensitivity of L $_1$ (2s) / L $_3$ (2p) absorption edge.

(Bismuth is the next target to be investigated.)

Electron configuration of Hf, Ta, W, and Pb

- Hf: [Xe] 4f¹⁴ 5d² 6s²
- Ta: [Xe] 4f¹⁴ 5d³ 6s²
- W: [Xe] 4f¹⁴ 5d⁴ 6s²
- Pb: [Xe] 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s² 6p²

L $_3$ and L $_2$ Thomson scattering peaks in the spectra:

	L3	L2
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)

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

L $_3$ absorption edge of Pb lies below the emission of L $_1$ M $_4$, while those of Hf, Ta and W lie between L $_1$ M $_4$ and L $_1$ M $_5$, which may be the reason of the difference in the intensities of L $_3$ Thomson.

- ・鉛においては, Hf, Ta, W と異なり, L_3 XANES のほうが L_1 XANES よりも, 当該元素周りの結合状態に対し敏感である。
- ・鉛化合物のL発光スペクトルにおいては, 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。これらの元素の電子配置の違いを反映したものと推定される。
- ・鉛化合物において, $L\beta / L\gamma$ 発光スペクトルに, 化合物の違いによる有意差は見られなかった。