

サンビームにおける斜出射 XAFS 法の検討

(スプリングエイトサービス¹, 住友電気工業², パナソニック³, 電力中央研究所⁴, 三菱電機⁵)

梅本慎太郎¹, 飯原順次², 尾崎伸司³, 野口真一⁴, 上原康⁵

Study of Grazing-Exit XAFS measurements at SUNBEAM

(¹SPring-8 Service Co., Ltd., ²Sumitomo Electric Industries, Ltd., ³Panasonic Corporation, ⁴Central Research Institute of Electric Power Industry, ⁵Mitsubishi Electric Corporation)

Shintaro Umemoto¹, J. Iihara², S. Ozaki³, S. Noguchi⁴, Y. Uehara⁵

【はじめに】

材料表面の化学状態分析方法としては電子分光法が広く用いられている。しかしながら、電子分光法は超高真空中での測定であること、元素によっては化学シフトが小さく状態分析が困難な場合もある。他の方法としては、斜入射法による XAFS 測定が行われているが、試料表面でのフットプリントが大きくなるため大面積の試料に適用が限られてしまう。一方、斜出射 XAFS 法は大面積試料を必要とせず極表面の XAFS 測定が可能な手法であるが、出射角度範囲を制限し、かつ浅い出射角度の蛍光 X 線を用いるため、高強度の X 線源が必要である。本報告では、SPring-8 の専用ビームラインであるサンビーム ID (BL16XU) において、高輝度のアンジュレーター光源を用いた斜出射 XAFS 法の有用性の検討を実施した。

【実 験】

実験は SPring-8 のアンジュレーターを光源とするサンビーム ID にて実施した。実験装置配置図を Fig.1 に示す。入射 X 線は差し込みスリットにより $0.1 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm}$ に制限した。実験に用いた蛍光装置は理学製の専用設備で、大型の真空チャンバーを備えており、試料から検出器を全て真空内に封入する事ができる。また蛍光 X 線の計測には SDD および WDX 検出器を用いることが出来、本報告では両者を用いて比較検討を行った。SDD 検出器には Bruker AXS 社製 XFlash Detector 1001 の Silicon Drift Detector (SDD) を使用し、検出面の前に $200 \mu\text{m}$ のピンホールを取り付けて検出角度を 0.08 deg. に制限した。WDX は分光結晶に LiF(200)を用い、蛍光 X 線の検出角度は試料と分光結晶の間に設置してあるソーラスリットで 0.17 deg. に制限した。本設備では検出器位置固定のため、検出器に対して試料を回転させて出射角の制御を行った。試料は Ni (50nm) /InP 上の Ni 自然酸化膜であり、XPS により膜厚が $1 \text{ nm} \sim 2 \text{ nm}$ であることを確認した。

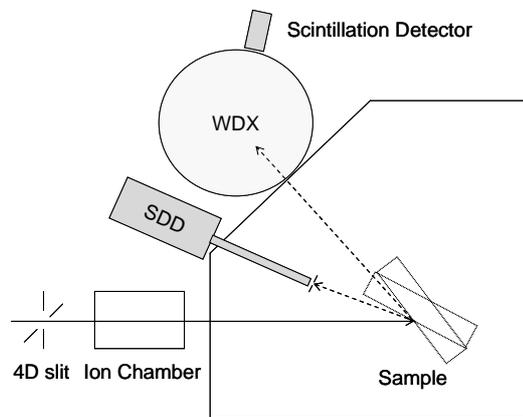


Fig.1 サンビーム蛍光装置模式図
EDX、WDX 斜出射測定配置

【結果と考察】

SDD を用い、出射角度を 0.20 deg. から 0.60 deg. まで変化させた時に得られた Ni 薄膜の Ni-K XANES スペクトルを、透過法にて測定した標準試料のスペクトルとあわせて Fig.2 に示す。出射角度に対応して、連続的にスペクトルの形状が変化しており、出射角度が深くなるに従って、試料深部の情報が支配的となってきている。出射角度 0.20 deg. では表面 2 nm の情報であるのに対し、0.60 deg. では 50 nm 厚の Ni 膜全体の情報が得られている。標準試料と比較すると出射角度 0.20 deg. では酸化物特有のピークが認められ、0.60 deg. では金属 Ni の XANES パターンとほぼ一致した。次に、出射角度 0.20 deg. と 0.60 deg. での EXAFS 振動成分 (k) の比較を Fig.3 に示す。いずれの (k) スペクトルも波数 $k=10$ 以上までノイズの少ない振動が得られており、0.20 deg. では薄膜だけの EXAFS 解析にも耐えうるデータが測定できていることがわかる。

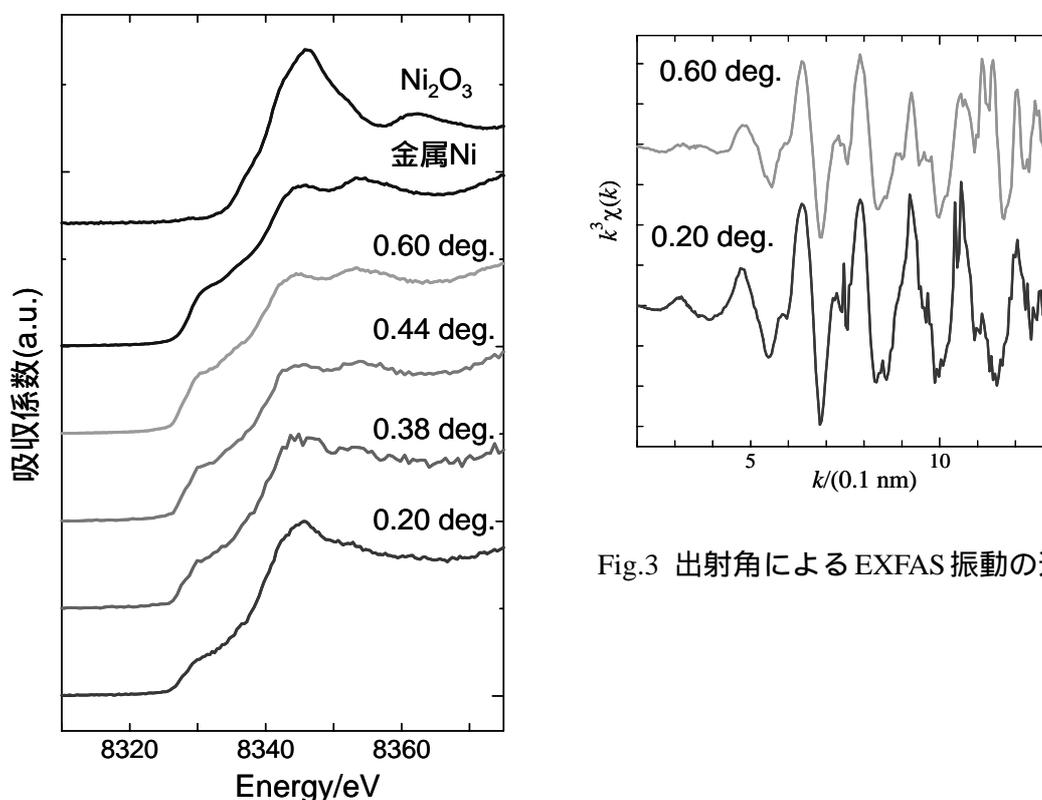


Fig.3 出射角による EXAFS 振動の違い

Fig.2 Ni-K XANES スペクトルの出射角度依存性

【おわりに】

以上のように SPring-8 の放射光と斜出射 XAFS 法を組み合わせる事により、金属 Ni 最表面の自然酸化膜 (1 nm ~ 2 nm) の検出が可能となり、EXAFS 測定も可能となった。今後は本法とサンビーム蛍光装置の特色を生かし、物質の最表面薄膜などについて非常に精度よく良好なデータが取得できるものと期待される。