

炭素化合物の軟 X 線吸収スペクトル測定

ビームライン：NewSUBARU BL-9B

兵庫県立大学高度産業科学技術研究所 新部正人

1. はじめに

本年度より SPring-8 に併設されている兵庫県の中型放射光実験施設「ニュースバル」でも実験実習することになった。ニュースバルは SPring-8 と異なり、利用可能な光子エネルギーは現在のところ 1 keV 以下の軟 X 線、真空紫外線が中心である。このエネルギー領域の光子は物質との相互作用が非常に強いので、ほとんど物質表面で吸収される。そのため、ニュースバルは表面分析や光微細加工を得意とする放射光施設である。

放射光を用いた物性研究において、物質の吸収スペクトル測定は基本的な手法のひとつである。本テーマでは炭素化合物の軟 X 吸収スペクトル測定を実習する。実習に関して種々の準備と検討をした結果、標準試料となる代表的な固体炭素化合物である高配向性熱分解グラファイト (HOPG: Highly Oriented Pyrolytic Graphite) について、吸収スペクトルの入射角依存性を測定することとする。なお、実習概要で予定したフラーレン (C₆₀)、カーボンブラック、ダイヤモンド等の C K 吸収端における軟 X 線吸収スペクトルの測定に関しては、時間に余裕のある場合に追加実施する予定である。

2. 軟 X 線吸収の理論

物質に X 線が入射すると、物質との相互作用によって吸収、反射、散乱、発光、光電子放出など様々な現象が起こり、これらを調べることにより、その物質の微視的構造や化学状態、電子状態に関する知見が得られる。X 線の吸収は、物質を構成する原子の内殻電子がフェルミエネルギー以上の、非占有状態のエネルギーレベルに遷移するとき起こる。物質の厚さを x として、吸収があるときの透過 X 線の強度 $I(E)$ は

$$I(E) = I_0(E) \exp\{-\mu(E)\rho x\} \quad (1)$$

と表される。ここで $I_0(E)$ は入射 X 線の強度、 $\mu(E)$ は質量吸収係数、 ρ は密度である。

軟 X 線の場合、吸収係数が大きいため、薄膜を透過した $I(E)$ を直接測定するのは結構むずかしい。そこで軟 X 線の場合、吸収後の 2 次的に起こる過程である蛍光 X 線発光や光電子放出の量を測定することにより、相対的な吸収スペクトルを求める場合が多い。前者は蛍光収量 (TF: Total Fluorescence) 法と呼ばれ、物質の表面から比較的深い場所 (100 nm ~ 1 μ m) で起こる吸収過程を反映している。後者は全電子収量 (TEY: Total Electron Yield) 法と呼ばれ、物質の表面近く (~ 数 nm) で起こる吸収過程を反映している。

さて、単結晶やバルクの特定方位に強い結晶配向性を持つグラファイトは、吸収の入射角依存性を調べるのに興味深い物質である。グラファイトは sp² 結合様式の炭素原子 (C) でつくる六員環が、一

つの面内でつなぎあった網目構造（炭素六角網面）をとる。この網面が面に対して垂直（c軸）方向に規則正しく多数、層状に積み重なったものがHOPGである。ここでの化学結合は、面内に配向した結合と、面に垂直な方向に配向した結合の2種類に区別できる。このため、直線偏光した軟X線をHOPGに入射すると、軌道と結合の射影成分と入射光の電気ベクトルとの相関から、入射角に依存した特異な吸収スペクトル変化が観測される。このスペクトル変化は結合による吸収成分と結合による成分の和で表すことができ、一般に斜入射角に対する吸収強度 $I(E, \theta)$ は次式で与えられる[1]。

$$I(E, \theta) = I\sigma(E)\{(1 + \sin^2 \theta)/2\} + I\pi(E) \cos^2 \theta \quad (2)$$

ここで、 $I(E)$ と $I\pi(E)$ はそれぞれ軌道と軌道で吸収されるX線の部分強度である。また、成分と成分の強度比 (π/σ) は次の式で与えられる。

$$\begin{aligned} (\pi/\sigma) &= \{I\pi(E) \cos^2 \theta\} / [I\sigma(E)\{(1 + \sin^2 \theta)/2\}] \\ &= k \cos^2 \theta / (1 + \sin^2 \theta) \end{aligned} \quad (k: \text{定数}) \quad (3)$$

したがって、このような直線偏光放射光を用いた吸収の角度依存測定から、軌道（化学結合）の配向に関する情報を引き出すことができる。

3. 実験装置

軟X線の吸収測定実験はニューサブール放射光施設の回折格子分光器ビームラインBL-9Aで行う。BL-9Aの光学素子配置模式図を図1に示す。光源には長尺アンジュレータ（11 m）をである。分光器はHettrick-Underwood型マウントの不等間隔溝(VLS)平面回折格子分光器である。本実験では中心溝密度1200 l/mmのVLS回折格子を用いる。

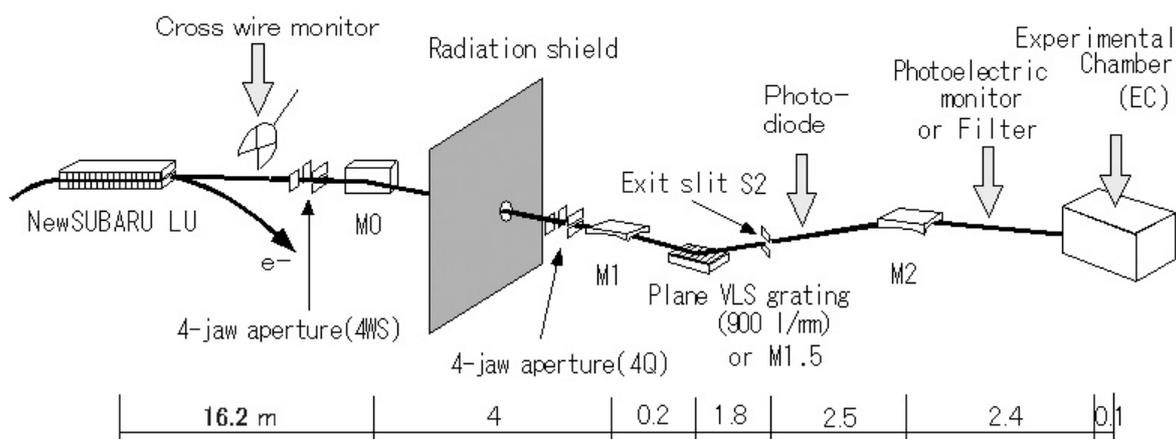


図1 NewSUBARU BL-9Aの模式図

ここで、吸収スペクトル測定に重要な回折格子分光器について、少し解説する。SPring-8のように利

用光子エネルギーの高いビームラインでは、結晶の Bragg 反射の入射角と波長の関係を利用した結晶分光器が主になる。ニュースバルで放射される低エネルギー（長波長）の分光には、長周期の分光結晶が得にくいことから、通常回折格子、特に反射型の回折格子が用いられる。反射型の回折格子は図 2 に示すように、平面または凹面の反射面に多数の平行な溝を刻み込んだ構造を持つ。溝密度は、通常 1000 本/mm 程度である。この回折格子に入射角 α で光を入射させると、刻線上の各反射面で反射した光は回折して、干渉し合う。刻線の間隔を d とすると、波長 λ の光の出射角 β 方向で強め合う条件は、図 2 右の光線図において、隣り合う反射面からの光路差が $d(\sin \alpha - \sin \beta)$ となるから、

$$d(\sin \alpha - \sin \beta) = n\lambda \quad (n=0,1,2,\dots) \quad (4)$$

となる。

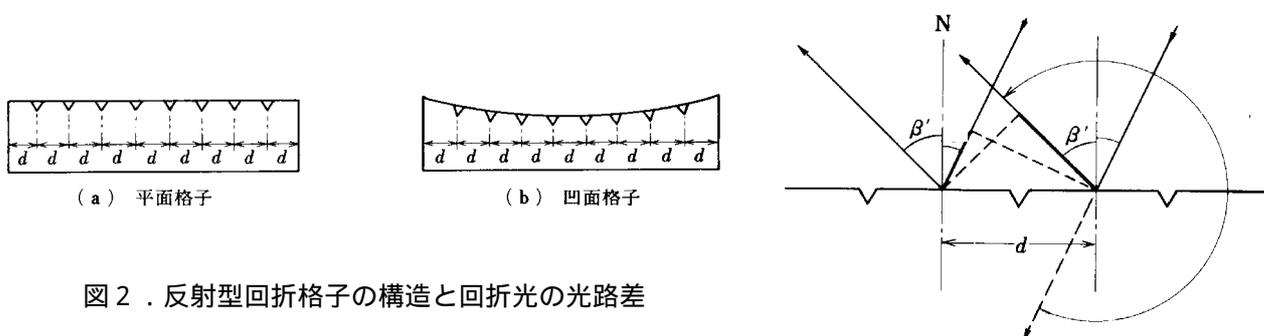


図 2 . 反射型回折格子の構造と回折光の光路差

回折格子分光器の出射側には出射スリットがあり、種々の方向に分散した回折光の一部をスリットで切り出して利用するのが、回折格子分光器の原理である。回折格子を溝に平行な軸のまわりに回転することにより、波長選択する。ここで特に $\alpha = \beta$ となる時は鏡面反射となり、スリットから未分光の光が取り出せる。これを通常 0 次光と呼び、可視光も含まれるため、実験装置の光軸と試料とのアライメント等に利用できる。不等間隔溝回折格子は刻線溝の間隔を少しずつ変化させることにより、分光器光学系の持つ球面収差を補正できるように工夫された回折格子である。

軟 X 線の吸収測定は試料電流を計測する全電子収量(TEY)法によって行う。実験装置は図 1 の下流に EC で示される真空槽の中に組み立てられており、ビーム導入パイプも含めて、ターボ分子ポンプにより、真空排気される。図 3 に実験装置の概念図を示す。分光した軟 X 線は金メッシュ電極を透過して、試料に照射される。金メッシュ電極は、試料への入射強度をモニタするためのもので、ピコアンメータ(Keithley 6514)を用いて光電子放出電流 (I_0) を計測する。試料は絶縁された銅板上に導電性カーボンシートで固定する。銅板からはリード線を取り出し、フィードスルーを介して大気側の BNC 端子に接続する。試料電流 (I) は別のピコアンメータ(Keithley 6517A)を用いて計測する。LabVIEW プログラム “ 2 P A ” により、分光器回折格子の回転に同期して I_0 および I を計測できる。 I を I_0 で割ることにより、各エネルギーにおける相対吸収係数を求める。(ここで、 I および I_0 は電子ビーム蓄積電流値で規格化した値を用いるものとする。) 参考までに、本実験装置を用いて測定した多結晶グラファイトの吸収スペクトルを図 4 に示す。図中の 285.5 eV のピークは 1 s * 軌

道への遷移に対応した吸収を示す。293 eV 以上のブロードなピークは 1 s * 遷移に対応した吸収である。

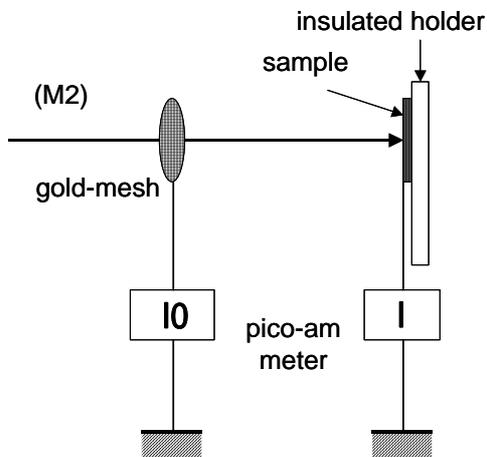


図 3 全電子収量法吸収スペクトル測定装置

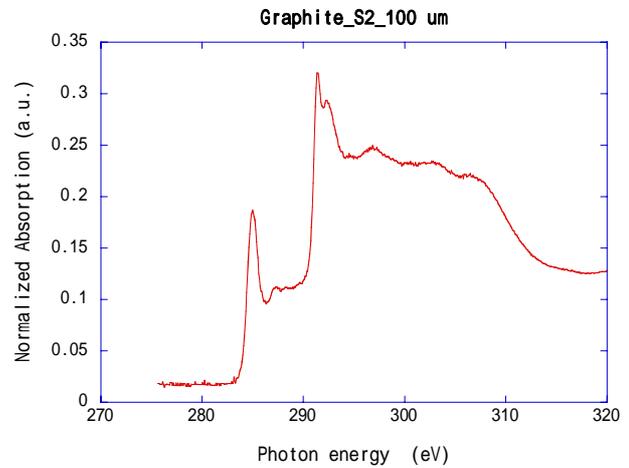


図 4 多結晶グラファイトの吸収スペクトル

4 . 実験手順

以下に簡単に実験手順を示す。

- 1) E C を大気ベントし、試料ホルダーをはずす。
- 2) 試料ホルダーに試料 (H O P G および多結晶グラファイト (P G) を導電性テープで固定する。
- 3) 試料ホルダーを E C に取り付け、真空排気する。
- 4) ビームライン (B L) のバルブ、分光器を操作して、B L に分光器 0 次光を導入する。
- 5) 出射スリット後方のフォトダイオード検出器を使って、アンジュレータ光の広域スペクトルを取得する。
- 6) 0 次光を E C に導入し、試料の照射位置を決定する。
- 7) 分光光を用いて、試料の直入射位置 (角度) を求める。
- 8) 直入射位置 (90 °) で、H O P G の吸収スペクトルを測定する。
- 9) 試料を直入射位置から 75 ° , 60 ° , 45 ° , 30 ° , 15 ° と回転させ、吸収スペクトルを取る。
- 1 0) 試料を P G に交換して、7) ~ 8) の手順で P G の吸収スペクトルの角度依存性を取る。
- 1 1) データを解析して、レポートをまとめる。

5 . データ解析

ここでは、H O P G の吸収スペクトルのピーク強度比 (/) が (3) 式に従って変化しているかどうかを検証する。

- 1) 285.5 eV の ピークと 293 eV の ピークの強度比 (/) を斜入射角に対してプロットする。

- 2) (3) 式を計算して、実験値 (/) にフィッティングしてみる。
- 3) 解析結果について考察する。

なお本実習では、真空排気の時間を利用して、ニュースバルのいくつかのビームラインを見学する予定です。

本実習の計画にあたり、兵庫県立大学大学院工学研究科の村松康司教授に様々な議論と示唆をいただきました。また、吸収測定プログラムは高度産業科学技術研究所の角谷幸信研究員により作製、整備されました。お二人に感謝いたします。

参考文献

- [1]. 村松康司、E. M. Gullikson, R. C. C. Perera : 「グラファイトと六方晶窒化ホウ素の軟 X 線発光・吸収スペクトルにおける / 成分比の出射・入射角依存性」、X 線分析の進歩、**34**, 153-163 (2003).