

軟 X 線領域の放射光を用いた光電子顕微鏡による 化学結合状態マッピング

平尾法恵¹⁾、馬場祐治¹⁾、関口哲弘¹⁾、下山巖¹⁾、本田充紀¹⁾、成田あゆみ¹⁾、Deng Juzhi¹⁾²⁾
日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門¹⁾ 東華理工学院²⁾

[緒言] 表面・薄膜機能性材料の開発においては、ミクロンからナノメートルオーダーのメソスコピック領域の形状、元素分布、磁気構造などを明らかにすることが重要である。これらの解析手法は多く提案されているが、材料の機能を決定する化学結合状態（原子価状態）まで含めたナノスケールの解析法は確立されていない。本研究では、化合物の内殻吸収端のエネルギーが化学結合状態によって数 eV シフトすること（ケミカルシフト）を利用し、放射光軟 X 線と光電子顕微鏡を組み合わせることにより、化学結合状態に依存したナノスケールの画像観察を試みた。発表では、主に Si-SiO₂ からなる試料についての結果を示し、同時にフタロシアニンなどの有機系薄膜の測定結果についてもふれる。

[実験方法] 試料には 7.5μm 周期で Si と SiO₂ が交互に並んだマイクロパターンを用いた。試料表面に Si K-吸収端領域の軟 X 線を照射し、表面から放出される光電子などの全電子を位置情報を保ったまま光電子顕微鏡(PEEM)により拡大しスクリーンに投影した後 CCD カメラで画像を観察した。紫外線光源を用いたときの PEEM の空間分解能は 40 nm である。

[結果・考察] Fig.1 に $h\nu=1846.6\text{eV}$ で測定した PEEM 像を示す。このエネルギーは SiO₂ の Si 1s σ^* 共鳴吸収に対応するので、明るい部分が SiO₂、暗い部分が Si である。Fig.2 に Fig.1 の A,B 各点の輝度のエネルギー依存性を示す。輝度のエネルギー依存性は、それぞれ Si、SiO₂ の X 線吸収スペクトルと類似しており、ケミカルシフトを使った化学結合状態マッピングが可能であることがわかる。試料加熱にともなう PEEM 像の変化を Fig.3 に示す。700 から SiO₂ の横方向の拡散が始まり 900 で均一になる様子がわかる。拡散の途中（800）の像の Si と SiO₂ の界面のエネルギー依存性を測定したところ、Si²⁺、Si³⁺など中間の原子価状態は認められず、酸素の拡散によりシリコンは Si⁰ から一気に Si⁴⁺ に変化することが明らかとなった。

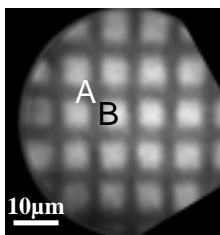
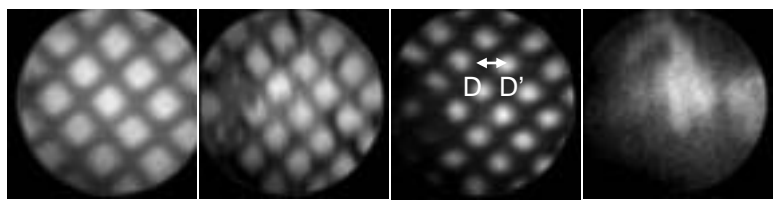


Fig.1 PEEM image of Si-SiO₂ micro-pattern excited by 1846.6 eV photons.



(a)室温 (b)700 (c)800 (d)900
Fig.3 PEEM images of Si-SiO₂ micro-pattern heated at various temperatures.

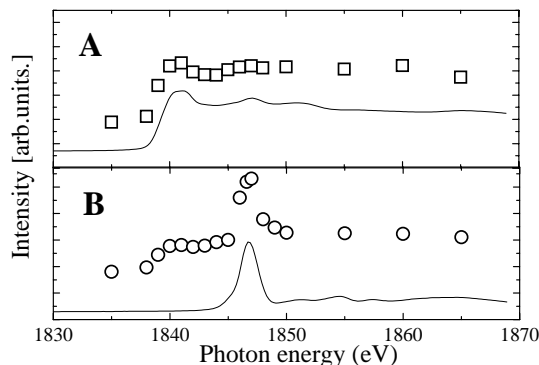


Fig.2 Photon-energy dependencies of the brightness of domains A and B in fig.1. XAFS spectra are shown as solid lines.

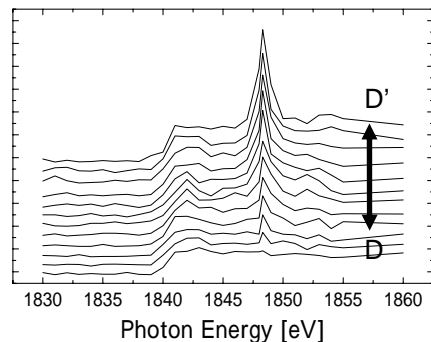


Fig.4 Photon energy dependencies of the brightness between region D and D' in Fig.3 (c).