

透過法によるイオウ薄膜の S-K 吸収端 XAFS 測定

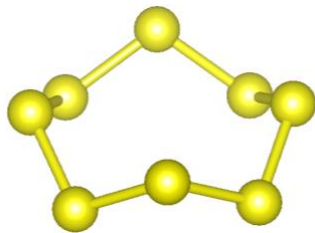
XAFS measurements of S-K absorption edge of sulphur thin films by transmission mode

河口 怜央¹, 宮永 崇史², ISLAM MD Saiful¹, 池本 弘之^{1*}¹ 富山大学 〒930-8555 富山県富山市五福 3190² 弘前大学, 〒036-8224 青森県弘前市文京町 3Reo KAWAGUCHI¹, Takafumi MIYANAGA², ISLAM MD Saiful¹, and Hiroyuki IKEMOTO^{1*}¹ University of Toyama, 3190 Gofuku, Toyama, Toyama, 930-8555, Japan² Hirosaki University, 3 Bunkyo-cho, Hirosaki, Aomori, 036-8224, Japan

1 はじめに

第16族元素であるSの常温・常圧での安定相は、図1に示すような8つのS原子が環状に結合してできた八員環を基本構造とした α -S(斜方硫黄)である。

我々は、カーボンナノチューブ(CNT)中に包摂されたS鎖(Se@CNT)の温度変化を含めた局所構造を、XAFS解析により研究している。S@CNTの構造の理解には、結晶Sの構造に関する知見が重要である。S-K吸収端のXAFS測定は、通常は電子収量法(CEY)で行われるが、Heガスを流しながらの測定であるために低温での測定が困難である。そこで我々は、真空チャンバー内にS薄膜とX線検出器を設置することにより、20~300Kでの透過法XAFS測定を行った。

図1: α -Sの単位構造

2 実験

S結晶(New Met 99.999%)を真空中で加熱して、多層カーボンナノチューブのシートに蒸着して、S薄膜状試料を作製した。

XAFS測定はPF BL-9AのSXモードで2.2~4.0KeVのエネルギー領域で行った。透過X線強度を、フォトダイオード(PD)(浜松ホトニクスS14605)で検出した。窓材がないS14605では、X線が検出素子に直接入るので低エネルギーX線も効率よく検出できる。7.5 μ m厚のカプトンのX線入射窓を有する真空チャンバーをPF備え付けのクライオクーラーに取り付けた。測定温度範囲は11~300Kである。参照データを得るためにS粉末(New Met 99.999%)を導電性両面テープに塗布して、CEY法で測定した。

3 結果および考察

図2に第2ピークの高さを揃えたS薄膜とS粉末のXANESスペクトルを示す。S薄膜の第1ピークが

若干低い、2.46KeV~2.49KeVの領域でピークや谷の位置と強度がほぼ一致している。

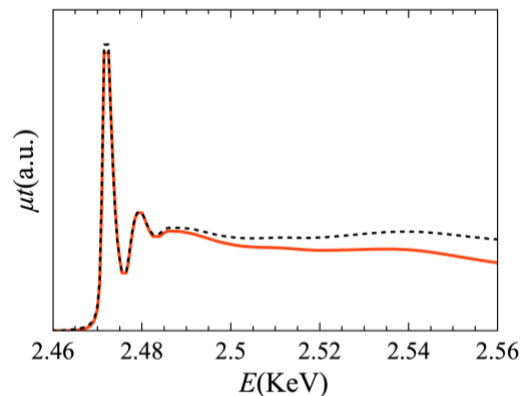


図2: 粉末S(黒破線)RT、S薄膜(赤線)300KのXANESスペクトル

図3に粉末SとS薄膜のEXAFS関数を示す。高波数領域での振動を明確にするために、 k^2 の重みをかけている。上流側に流しているHeガス中のAr吸収端が11 \AA^{-1} に見られるので、 $\chi(k)$ は12 \AA^{-1} まで示している。波数域の両端で振幅大きさに少し違いが見られるが、位相は一致しており、中央域では振幅も一致している。したがって、PD検出器による透過法XAFS測定で良質なEXAFS振動が得られたと考えている。

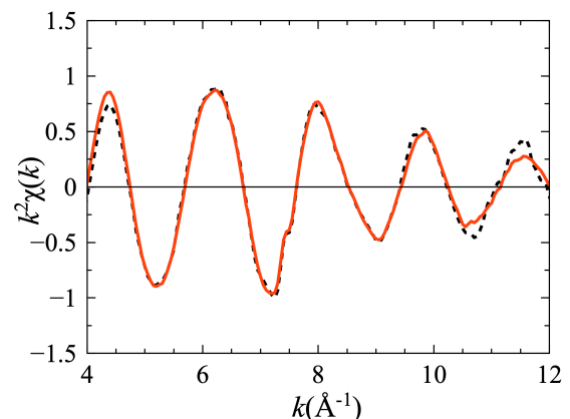


図3: 粉末S(黒破線)RT、S薄膜(赤線)300KのEXAFS関数

EXAFS 関数のフーリエ変換(FT)を図 4 に示す。粉末 S では 2.05 Å に 1st ピーク、3.30 Å に 2nd ピークがある。α-S の文献値 [1]によれば、環内第一近接原子相関距離は 2.05 Å、環内第二近接原子相関距離は 3.30 Å であり、|FT(r)|のピーク位置と一致している。S 薄膜を標準試料の粉末 S と比較すると、1st ピークの高さは若干低くなっているが位置は一致している。一方、2nd ピークは高さ、位置共にほぼ一致している。粉末 S と S 薄膜で、八員環の局所構造はほぼ同じであると考えられる。

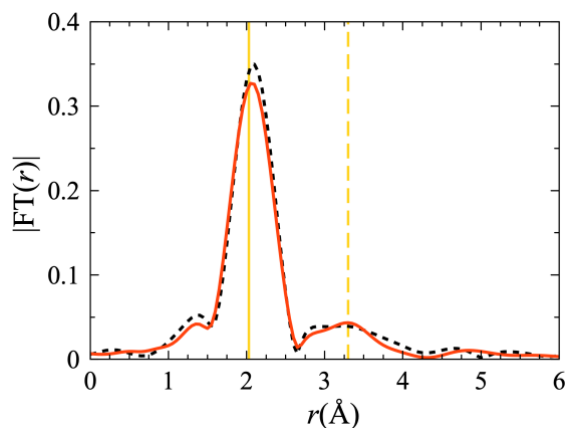


図 4 : 粉末 S(黒破線)RT、S 薄膜(赤線)300K の動径分布関数 (文献値 : 鎖内 1st(黄縦線), 鎖内 2st(黄縦破線))

4 まとめ

PD 検出器による透過法 XAFS 測定で、結晶 S の良質な EXAFS データを得ることができた。真空チャンバー内での試料を設置した透過測定により、低温での測定が可能になった。

参考文献

[1] MikuriyaMasahiro, TaniguchiKazuki, KoyamaYoshi ki,WatanabeHiroaki, YoshikawaDaisuke, MitsuhashiRyoji, AsatoEiji,X-ray Structure Analysis Online. 2020, 36

*ikemoto@sci.u-toyama.ac.jp