

## BL-7A を使用した NEXAFS 測定

松家則孝<sup>1</sup>、大内幸雄<sup>1</sup>、関一彦<sup>2</sup><sup>1</sup>名古屋大学理学研究科物質理学専攻、<sup>2</sup>名古屋大学物質科学国際研究センター (RCMS)

## NEXAFS measurement using BL-7A

Noritaka MATSUIE<sup>1</sup>, Yukio OUCHI<sup>1</sup>, Kazuhiko SEKI<sup>2</sup><sup>1</sup>Department of Chemistry, Graduate School of Science, Nagoya Univ., <sup>2</sup>Research Center for Materials Science, Nagoya Univ.

## 1. はじめに

BL-7A がそれまでの平面回折格子分光器 (PGM) から不等刻線間隔回折格子 (VLSG) 分光器に更新されたのは 2000 年秋の事である。筆者らのグループが旧 BL-7A を使った実験を行ったのは 1999 年 10 月であり、改造後は 2001 年 6 月、同 11 月、2002 年 6 月とほぼ半年に一回のペースでビームラインを利用させて頂いた。それまでは BL-11A を使用させて頂いていたが、BL-11A ではミラーの汚染による炭素吸収端近傍でのビーム強度の落ち込みが大きく単分子膜を用いた NEXAFS 実験に非常に不便していた。ひよんな事から、旧 BL-7A は C K-edge 吸収端を測定可能であることを聞き、上記の 1999 年 10 月に測定させて頂いたのが最初の利用である。その後 BL-7A は更新作業に入ったため、旧 BL-7A での測定は一度しか行っていないが、その範囲内で新・旧 BL-7A の比較をしつつ新 BL-7A を使う際に注意する点など簡単に報告してみたい。

旧 BL-7A と新 BL-7A の詳しい特徴・性能については巻末の文献やホームページなどを参考にして頂きたい [1-6]。旧 BL-7A が平面回折格子を用いていたのに対し [1]、新しいラインは BL-11A と同じく球面鏡 (M2) と不等刻線間隔平面回折格子 (VLSG) から構成される Hettrick 型の分光光学系を採用している (Fig. 1) [2-6]。軟 X 線のエネルギー分散方向を回転させるために分散方向回転ミラーシステム (Mr) を挿入している点が BL-11A と大きく異なる点の一つである。新 BL-7A の最大の特徴はエネルギー分散した軟 X 線を用いて軟 X 線エネルギー分散型 XAFS を行うことができる点である。それらの成果については文献

[3-5] を参考にされたい。筆者らのグループではエネルギー分散型 NEXAFS に対応した BL-7A のチャンバーを使用せず、大学から持ち込んだチャンバーにて実験を行っている。これは測定するサンプル数が非常に多いこと、これまでの実験と実験条件を揃える必要性などの理由による。残念ながらこの稿だけでは BL-7A の評価には足りないことになるが、ビームラインを利用する際の一助として頂ければ幸いである。

## 2. 実験手法など

著者らの実験では蒸着膜、自己組織化単分子 (SAM) 膜、Langmuir-Blodgett (LB) 膜 [7]、液晶配向用ポリイミド膜 [8]、イオン性液体など種々のサンプルを対象としており、測定手法は全電子収量法 (漏れ電流による)、部分電子収量法 (チャンネルトロンによる)、Auger 電子収量法 (円筒鏡型分析器 (CMA) による) を目的や状況により使い分けている。各測定手法に必要とされる電流計や高圧電源等の機器は一部を持ち込み、一部をビームラインからお借りしているので、利用可能な機器の詳細についてはライン担当者の雨宮氏に問い合わせ頂きたい。なおビームライン据え付けのチャンバー (分析器は SCIENTA SES-2002) を用いる場合には BL-7A の特徴である軟 X 線エネルギー分散型 XAFS、XMCD、XPS を測定することができる。またチャンバーに付属した MCP (阻止電場用電極付) を使った簡便な XAFS 測定を行うことも可能である。

## 3. BL-7A 実験時の注意

エネルギー分散型 XAFS を用いない我々の実験では単色化した軟 X 線を小さなビームスポットに絞る必要がある。よって分散方向回転ミラー (Mr) は特に必要なく、原理的には出射スリット (S2) を狭め分散方向回転ミラー直後に設置されている 4 象限スリットを狭めれば上述のビームスポットが得られるように思われる。しかし実際の BL-7A では 4 象限スリットを狭めてもビームスポットはある大きさ以上は絞り込まれず、試料位置において横長な形状を持つ。この状態では試料基板に対し斜め方向から軟 X 線を入射すると基板上的スポットが広がってしまい、基板以外の部分に軟 X 線が当たってしまうという問題を

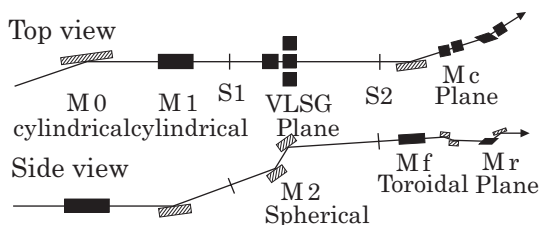


Figure 1 Schematic layout of a new soft X-ray beamline, BL-7A, at the Photon Factory, consisting of the Hettrick-type optics (from S1 to S2). Vertical dispersion of X-rays at the exit slit (S2) is rotated by 90° with a dispersion converter, Mr[4].

生じる。そこで我々のグループでは分散方向回転ミラーを光路に入れてビームスポットの向きを90°回転させることにしている。この作業によりスポット形状は横長から縦長になるため、軟X線が試料の回転中心に当たっていれば試料回転によって基板上的スポットが広がることは避けられる。分散方向回転ミラーは手で動かすだけの簡単な作業で光路に入れることができる。垂直方向に回転させた後のスポットサイズは目視で確認した限りでは約横0.5mm×縦2mm(蛍光基板上)以下には絞り込めないようである。この状態を実験で確認したところ縦方向のスポットサイズは6mm以下だと見積もられたため、試料基板は横20(30)mm×縦10mmのサイズを使用している。

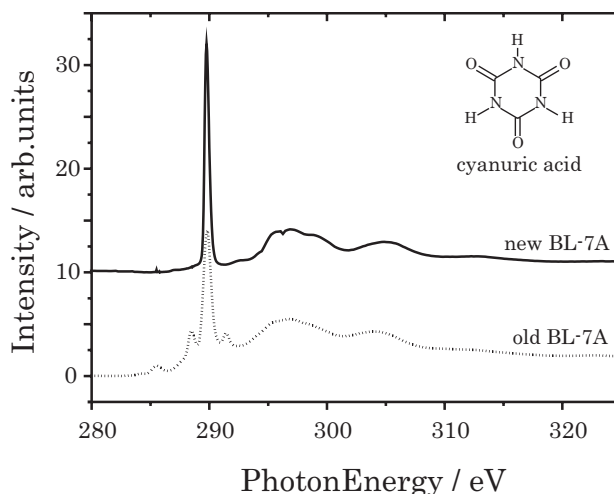
ところでビームスポットの向きを回転させると分散方向回転ミラーから下流の光路が大きくずれるため別途注意する必要がある。水平方向から垂直方向へビームスポットを回転させた場合、ライン下流から見て右方向へ2~3cm、上方向へ1cm程度ずれるようだ。従って測定チャンバーとラインとの接続に用いるベローフランジは大きめのもの(例えばICF114サイズ)を使わないとベローの壁面に光が遮られてしまう。余談だが重量の軽いチャンバーだとベロー径を広げたことによる差圧の増加に耐えきれず、ライン側に引っ張られることがある。笑い話のようだが実際に起こると実験どころではなくなるので、我々のグループでは鉛ブロックを重りがわりに使い、ロープを併用してチャンバーを安定させている。

出射スリット(S2)を狭めるほど分解能は良くなるが、我々の実験ではそれほど高分解能を必要としないため通常は100 $\mu$ mに設定している。50 $\mu$ mほどに狭めれば多少分解能は上がるが単分子膜の測定や入射直前のリング電流が落ちた時などは信号強度が微弱となるため、測定は厳しくなるように思う。

#### 4. 旧 BL-7A との比較

我々のグループにとって新 BL-7A で大きく改善された点は、高次光の混ざり込みによるゴーストピークが消失したことである。Fig. 2 に旧 BL-7A と新 BL-7A で測定したシアヌル酸の C K-edge スペクトルを示す。シアヌル酸は我々のグループにおいて標準試料として用いられている化合物の一つである。シアヌル酸では 290eV 付近に C 1s  $\rightarrow$   $\pi^*$  遷移ピークが観察されるが、旧 BL-7A では高次光の影響により C 1s  $\rightarrow$   $\pi^*$  遷移ピークの前後にゴーストピークが現れている。このため解析時にはゴーストピーク除去の作業を行う必要があったが、完全な除去は困難であった。新 BL-7A では高次光が除去されたため C 1s  $\rightarrow$   $\pi^*$  遷移ピークが一本のピークとして観察されており、ビームライン更新によって高次光の影響が大きく改善されたことが分かる。

旧 BL-7A の測定プログラムは PC98 上の N88BASIC で動作しており昔の OS であるだけに種々の問題に悩まされたが、新ビームラインでは OS は Windows に更新され、測定は LabVIEW 上のプログラムに変更された。これに伴い旧 BL-7A で悩まされていた諸問題はほぼ解決し、GUI



**Figure 2** C K-edge NEXAFS spectra of cyanuric acid on Si. The measurement was conducted at new(solid) and old(dotted) BL-7A. In old BL-7A, some ghost peaks are observed near C 1s  $\rightarrow$   $\pi^*$  transition peak(290eV).

を使用しているためパソコンの画面を見ればほぼ直感的に操作ができるようになった。また、雨宮氏の御努力により BL-7A のプログラムは日々改良が加えられており容易に扱えるシステムとなっている。OS の Windows98 とプリンタドライバ(+LabVIEW)の相性が悪いらしく測定データを印刷するときに頻繁にフリーズするなど多少の問題もあるが、これらの問題点も徐々に解決していくと思われる。

BL-11A でも BL-7A と同じ形式の測定プログラムを採用しており、通常の XAFS 測定を行う上では両ラインの使い勝手はそれほど変わらない。BL-7A と BL-11A の差を定量的に議論できるほどのデータを集めることができているが、我々の実験の範囲内において C K-edge を除けば BL-7A と BL-11A は同等な性能を有していると認識している。今後は C K-edge の比較も含めた上で、必要とする edge や条件に応じて両ビームラインを使い分けていきたいと思う。また BL-7A の特長であるエネルギー分散型 XAFS についても、短時間に高分解能の表面 XAFS 測定が行える非常に強力な手法を生かせるような研究を提案していきたいと考えている。最後にこのようなビームラインを整備し日々改良を加えておられる雨宮健太博士に心よりお礼申し上げます。本稿に紹介しましたデータは KEK-PF の共同利用研究(課題番号: 97G311, 99G180, 2000G282, 2002G288)において測定されたものです。

#### 引用文献

- [1] H. Namba, H. Daimon, Y. Idei, N. Kosugi, H. Kuroda, M. Taniguchi, S. Suga, Y. Murata, K. Ueyama and T. Miyahara, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 1909 (1989).
- [2] K. Amemiya, Y. Kitajima, T. Ohta and K. Ito, *J. Synchrotron Rad.* **3**, 282 (1996).
- [3] K. Amemiya, H. Kondoh, A. Nambu, M. Iwasaki, I. Nakai, T. Yokoyama and T. Ohta, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** L718

- (2001).
- [4] 雨宮健太、近藤 寛、太田俊明, 表面科学 **23**, 345 (2002).
- [5] K. Amemiya, H. Kondoh, T. Yokoyama and T. Ohta, J. Electro. Spectrosc. Relat. Phenom. **124**, 151 (2002).
- [6] [http://pfwww.kek.jp/users\\_info/users\\_guide\\_e/stations\\_spec\\_e/bl7a.pdf](http://pfwww.kek.jp/users_info/users_guide_e/stations_spec_e/bl7a.pdf)
- [7] A. Fujimori, T. Araki, H. Nakamura, E. Ito, M. Hara, H. Ishii, Y. Ouchi and K. Seki, Langmuir **18**, 1437 (2002).
- [8] N. Matsuie, Y. Ouchi, H. Oji, E. Ito, H. Ishii, K. Seki, M. Hasegawa and M. Zharnikov, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, L67 (2003).

### 著者紹介

松家則孝 Noritaka MATSUIE

名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻 (化学系)

物性化学研究室

〒 464-8602 愛知県名古屋市千種区不老町

TEL: 052-789-5879

FAX: 052-788-3226

e-mail: matsuie@chem.nagoya-u.ac.jp

略歴：2002年2月現在 名古屋大学理学研究科 博士後期課程2年。

最近の研究：NEXAFSを用いた液晶配向用紫外線照射ポリイミドの研究。

趣味：合気道・突発的な飲み会企画。

大内幸雄 Yukio OUCHI

名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻 (化学系)

助教授

〒 464-8602 愛知県名古屋市千種区不老町

TEL: 052-789-2485

FAX: 052-788-3226

e-mail: ohuchi@mat.chem.nagoya-u.ac.jp

略歴：1987年東京工業大学大学院理工学研究科有機材料工学専攻修了。東京工業大学助手、カリフォルニア大学バークレー校物理学科研究員を経て現職。

関一彦 Kazuhiko SEKI

名古屋大学物質科学国際研究センター 教授

〒 464-8602 愛知県名古屋市千種区不老町

TEL: 052-789-2494

FAX: 052-789-2944

e-mail: seki@mat.chem.nagoya-u.ac.jp

略歴：1975年東京大学大学院理学系研究科化学専攻修了。分子科学研究所助手、広島大学理学部物性学科助教授、名古屋大学理学部化学科教授などを経て、98年より名古屋大学物質科学国際研究センター教授。