



XAFS 測定並びに解析法習得のための演習

岩井由宇賀、鈴木啓斗、鈴木凌輔、原碧生、田渕雅夫
名古屋大学

キーワード：XAFS 測定の基礎、電子収量法、電子の脱出深さ

1. 背景

名古屋大学大学院工学研究科物質科学専攻/工学部物理工学科 放射光応用物質科学グループの教員として、年度を改めて新しい学生を迎えての教育を始めるにあたり、放射光利用経験や XAFS 測定の経験が学生を対象にして、実際に放射光を利用した実験(XAFS 測定)の様子を実地で見学し、体験してもらう機会としてビームタイム申請を行い実施した。学生には放射光とはどのような光なのか、それを利用する測定にはどのようなものがあるか等を事前に教育し、特に XAFS 測定に関してはスペクトルが現れる原理から測定法の概略、データ解析の考え方などある程度踏み込んだ内容まで教育を進めた上で実地見学に参加してもらった。この様にある程度の教育を経た上で、どのような試料についてどのような測定を行うと興味深い参加する学生自身にも考える機会を与え、試料準備にも参加し、得られたデータ解析は参加した学生全員に行ってもらったこととした。

XAFS スペクトルは本来 X 線吸収スペクトルなので透過光強度を測定するのが最も基本的な測定になる。しかし透過光強度でなくとも、X 線の吸収と関係づけられるシグナルを測定することで XAFS スペクトルを得るような測定も頻繁に行われる。蛍光 X 線収量法や電子収量法などはその例で、X 線吸収に引き続く蛍光 X 線発生や電子放出を検出する。電子収量法では試料外に放出される電子を検出するが、電子の脱出深さは、X 線の侵入/脱出深さより小さいと考えられる。これを長所として捉えて表面敏感な測定法として利用されることが多い。しかし具体的

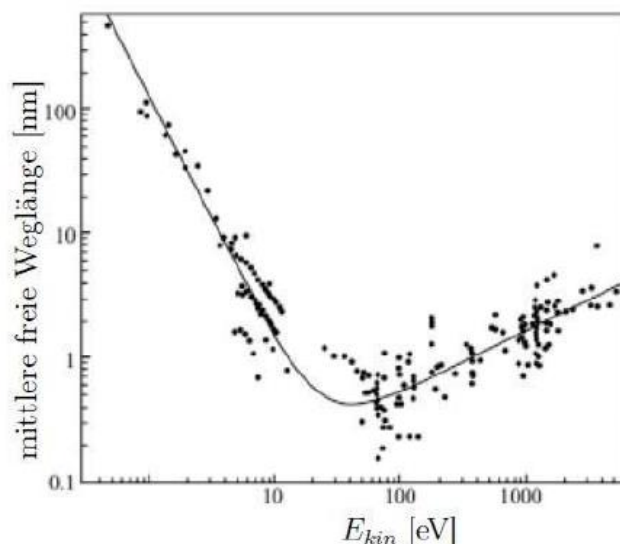


図 1 web で「electron mean free path」で検索して出てきた図のうちのひとつ

にどの程度の深さまで測定されるのかについては広く認められている具体的な数値は見当たらない。一つの目安として、物質中を運動する電子の平均自由行程(図 1)を挙げて数 nm 程度と言われることが多い。本ビームタイムの課題の一つとしてこの脱出深さを具体的に検討するための実験を行ったので、ここではその結果について報告する。

2. 実験内容

二種類の基板(Si 基板、GaAs 基板)上に 20 nm～約 1 μm の様々な膜厚の ZrO_2 をスパッタリング法により成膜した試料を準備した。各試料の ZrO_2 膜の膜厚はエリプソメトリー法により確認した。各試料を転換電子収量法により測定して Zr、Ga、As のシグナルがどれほど強く得られるかを Zr K 端(18.0 keV)、As K 端(11.9 keV)、Ga K 端(10.4 keV)の XAFS スペクトルのエッジジャンプの大きさから見積もることで、Zr、Ga、As を励起したときの電子の脱出深さをそれぞれ推定した。

3. 結果

図 2 に測定によって得られたエッジジャンプの大きさを各試料の ZrO_2 膜厚に対してプロットした結果を示す。

対象試料中の Zr の量は ZrO_2 の膜厚に比例して増大するので、 Zr K 端のエッジジャンプの大きさは膜厚が大きくなるに連れて増大するが、 ZrO_2 膜の膜厚が Zr からの電子の脱出深さよりも大きくなると飽和すると予想される。一方で、 As K 端、 Ga K 端での測定では、 ZrO_2 膜の膜厚が大きくなるに連れて脱出できる電子の量が減り、脱出可能深さより厚くなるとシグナルが観察できなくなると予想された。

図 2 の結果は、予想通りの変化を示しており、この実験で電子の脱出深さの推測ができると期待される。

厳密ではないが、図 2 から判断できる大まかな数字として、 Zr の励起で放出された電子の ZrO_2 膜からの脱出深さは約 300 nm 程度であること、 As, Ga の励起で放出された電子の同じく ZrO_2 膜からの脱出深さは約 150 nm 程度であることがわかる。これは何れにしても、図 1 から読み取れる電子の平均自由行程よりかなり大きい。また、 Zr 励起の時の 300 nm と、 As, Ga 励起の時の 150 nm は明らかに大きさが違い、脱出深さの励起エネルギー依存性があると推測できる。

詳しくは、 Zr 励起の場合でも、励起 X 線の ZrO_2 膜への侵入深さを考慮した議論が必要となる。 As, Ga 励起の場合には、励起 X 線の ZrO_2 膜、 GaAs 基板への侵入深さに加えて、電子は ZrO_2 膜だけではなく、 GaAs 基板そのものからも脱出しないといけないこと

などを考慮する必要がある、さらに複雑な議論になる。今後この様な解析を進めることで、より精密に電子収量法で測定できる深さ範囲について調べていく予定である。

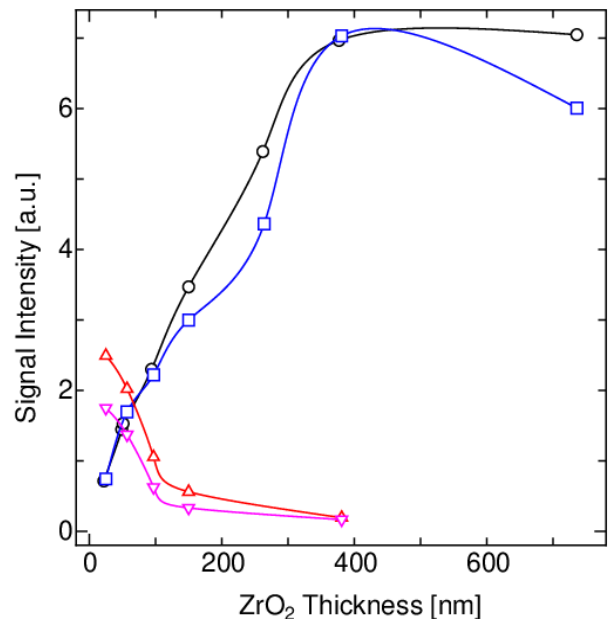


図 2 ZrO_2 の膜厚と、信号強度の関係。黒： Zr/Si ，青： Zr/GaAs ，赤： As/GaAs ，桃色： Ga/GaAs