

透過型軟 X 線発光分光器の高度化と分子性固体の局所電子構造解析

(¹分子研,²総研大,³理研 XFEL) ○山根 宏之^{1,2}, 初井 宇記³, 小杉 信博^{1,2}

【はじめに】

軟 X 線発光分光法 (X-ray Emission Spectroscopy: XES) は内殻イオン化から価電子イオン化状態への双極子遷移 (Fig. 1(a)) や内殻共鳴ラマン散乱 (Fig. 1(b)) により生じた発光軟 X 線を分光する手法で、物質の価電子構造や素励起に関するサイト選択的な知見を与える。また XES では光を計測するため、電子を計測する光電子分光法では実測が難しい絶縁性物質、水溶液、磁場・電場が印可された試料などの局所電子状態評価が可能である。しかしながら、一般的な斜入射配置 XES 測定系では、(i) 軽元素の発光確率は 0.1 %程度、(ii) 集光が水平方向のみ、(iii) 斜入射配置 CCD では発光軟 X 線の量子効率が低いといった理由から、検出効率が極めて低い。この問題を解決するために、一般的には第三世代放射光施設における高輝度 X 線 ($\sim 10^{12-13}$ photons/sec) を光源に用いることで検出効率を高めているが、この方法では試料損傷を受けやすい機能性有機分子や生体物質などの正確な電子状態評価は難しい。

これら多くの問題を解決するため、我々のグループは測定系に透過型回折格子とウォルター鏡を採用した軟 X 線発光分光器を開発し[1]、その調整と実験を平行して進めてきた。本講演は、これまでに得た分子間相互作用に依存した有機薄膜の局所価電子状態の研究例[2]を紹介し、その後、透過型軟 X 線発光分光器の高度化に関する報告を行う。

【実験】

実験は分子科学研究所の極端紫外光研究施設 (UVSOR) の BL3U で行った。Fig. 2 に示すように、発光軟 X 線は出射スリットを通過し、ウォルター鏡により全方位に対して集光された後、透過型回折格子によって分光され、直入射条件で CCD に検出される。

本研究の XES 装置の高度化は透過型回折格子におけるスリット構造の精度を重視した開発を行った。

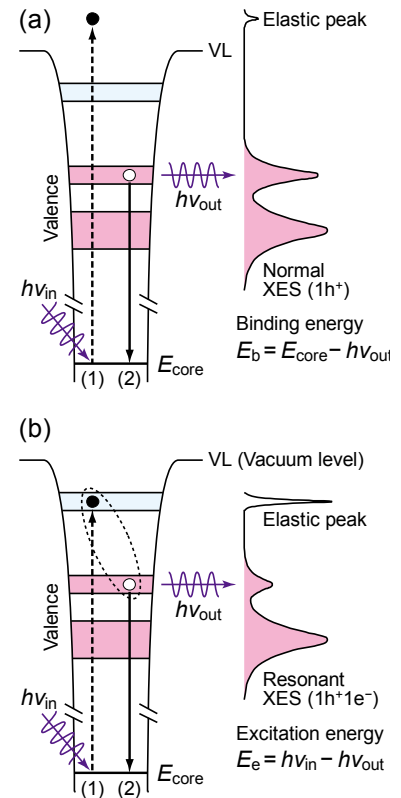


Fig. 1 軟X線発光過程
(a) ノーマル発光, (b) 共鳴発光

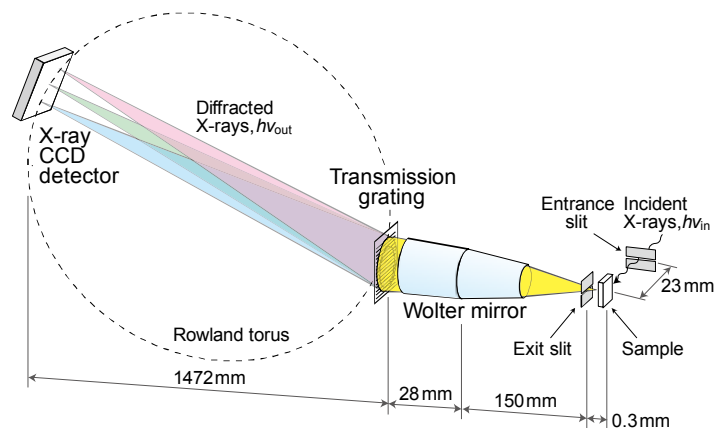


Fig. 2 透過型軟X線発光分光器の概略図

【分子間相互作用に依存した局所電子状態】

Fig. 3 は典型的な有機半導体である亜鉛フタロシアニン (ZnPc) の結晶膜と非晶質膜の XES スペクトルを比較した結果で、横軸は弾性散乱ピークを基準とした発光エネルギーで示している。図中をグレーで示した部分は蛍光成分に相当し、その構造は部分状態密度を反映しており、励起エネルギーの増加分だけエネルギーシフトしている。

ここでは特に弾性散乱ピークの形状に注目する。内殻共鳴を起こすまでは結晶膜と非晶質膜の弾性散乱ピークの形状は一致するが、内殻共鳴が生じると結晶膜の弾性散乱ピークの低エネルギー側の形状が変化する。これは ZnPc 結晶中の炭素サイトでの振動励起や窒素サイトでの電荷移動励起を反映した構造である[2]。講演ではこの詳細について議論する。

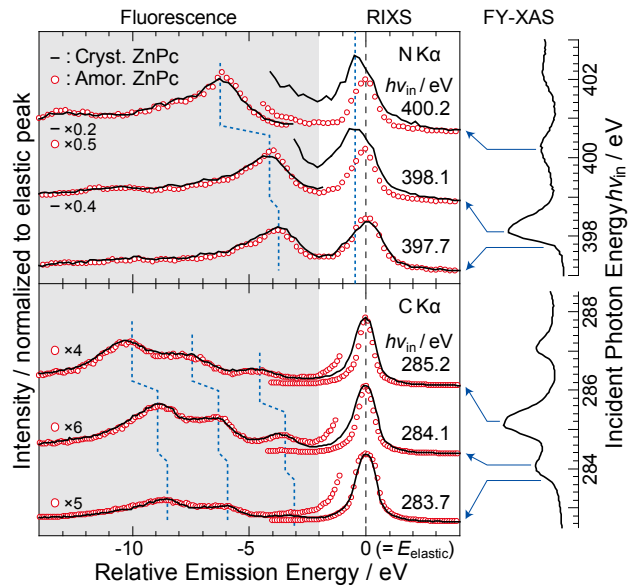


Fig. 3 ZnPc結晶膜と非晶質膜のC, N Kα XES .

【透過型回折格子の更新とその性能評価】

開発初期における透過型回折格子では周期 160 nm (刻線密度 6250 lines/mm) のスリット構造を持つ SiC メンブレンを採用していたが、エネルギー分解能を上げていくと、ある条件から分解能が劣化するという現象があった。Fig. 4(a) は格子周期 160 nm の透過型回折格子の SEM 像で、スリット構造に歪みが生じているのが分かる。この歪みはスリット構造を作製する際に必要な電子線リソグラフィ法の精度を超える要求であったためである。この歪みが高分解能条件における分解能劣化に起因すると考えられたため、スリット構造の直線性精度を重視した新たな透過型回折格子を採用した。Fig. 4(b) はスリット構造の周期が 180 nm (刻線密度 5555 lines/mm) の新しい透過型回折格子の SEM 像で、スリット構造に歪みが生じていない。

新しい透過型回折格子の性能評価として、Si(111)基板の XES スペクトルを測定した (Fig. 4(c))。初期型の回折格子に比べ、非常に鋭い弾性散乱ピークを観測することに成功した。その半値幅は 35 meV と低エネルギー領域における世界最高性能の高エネルギー分解能が実現出来た。

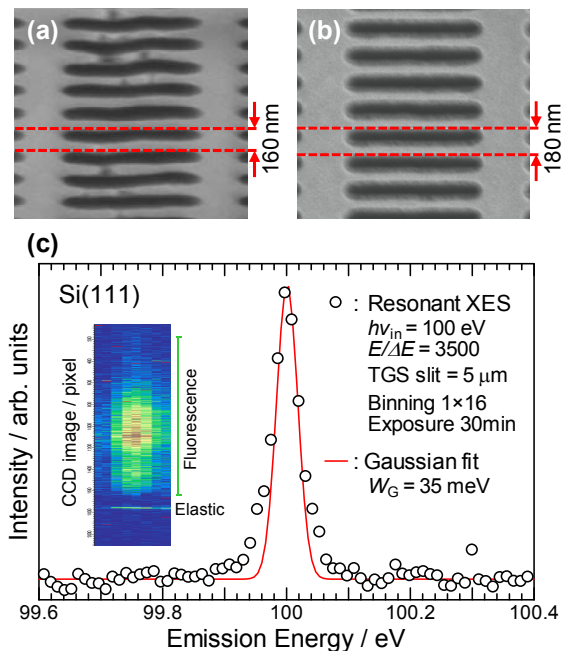


Fig. 4 (a) 初期型 および (b) 新型透過型回折格子の SEM 像 . (c) 新型回折格子を用いた Si(111) の共鳴 XES スペクトル .

[1] T. Hatsui *et al.*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144-147**, 1059 (2005).

[2] H. Yamane *et al.*, in preparation.