

### 3P054 光電子型極端軟 X 線定在波法の開発

(東大院理<sup>1</sup>・NTT-AT<sup>2</sup>・産総研<sup>3</sup>) 横田玲夫奈<sup>1</sup>, 近藤 寛<sup>1</sup>, 中井郁代<sup>1</sup>, 島田 透<sup>1</sup>, 長坂将成<sup>1</sup>, 太田俊明<sup>1</sup>, 竹中久貴<sup>2</sup>, 中村 徹<sup>3</sup>

【序】X 線が回折条件を満たすときに、結晶中で入射波と回折波が干渉を起こし定在波が発生する。X 線定在波法は、この定在波を利用して基板の上に吸着した分子中の特定原子の格子面間隔からの相対位置を求めることができる手法である。これまで我々の研究室では 3 keV 付近の軟 X 線を用いて、金属基板表面に吸着した原子の位置決定を数多く行ってきた。

本研究ではさらにエネルギーの低い 1000 eV 以下の極端軟 X 線を用いた定在波法を確立し、LB 膜に代表される有機薄膜の中の特定原子の位置決定に応用することを目的としている。この領域の X 線を用いると、C, S, N, O などの有機分子を構成する原子の光イオン化断面積が非常に大きいことが知られている。そのため、特定原子から放出される内殻光電子を利用すると非常に高感度な測定が可能になる。また極端軟 X 線を用いると、非常に波長の長い定在波を発生させることができる。これにより、有機分子のように長い分子の測定が可能となる。

以上の 2 点から、本手法は有機薄膜の基板垂直方向の情報を得るのに非常に有用であることが期待される。従来の定在波法では Standing Wave Generator として金属単結晶を用いているが、極端軟 X 線では波長が長い金属単結晶を用いることができない。そこで、W / C 人工格子を Standing Wave Generator として用いた。

【実験】4-octyl-4'-(5-carboxypentamethylene oxy)- azobenzene ( Fig. 1 )をCH<sub>3</sub>Clに溶解し、1 mmol / の溶液とした。それをCdバッファの入った純水上に展開し、表面圧を観測しながら圧縮を行った。そのときの圧縮速度は 300 mm<sup>2</sup> min<sup>-1</sup>である。W / C人工格子( W 終端, 周期長: 30.9 , 80 周期 )上に分子を 3 mm min<sup>-1</sup>で単層吸着させたものを試料とした。このときの表面圧は、15 mN m<sup>-2</sup>である。

測定はKEK PF BL-7Aで行い、また高真空チェンバー内 ( ~ 2.0 × 10<sup>-8</sup> Torr )で行った。

X 線の入射角を 23 ° とし、610 eV ~ 700 eV の範囲で Energy Scan を行った。測定の対象としたのは分子中に存在する N と、基板との界面付近に存在すると考えられる Cd である。

( Fig. 2 )

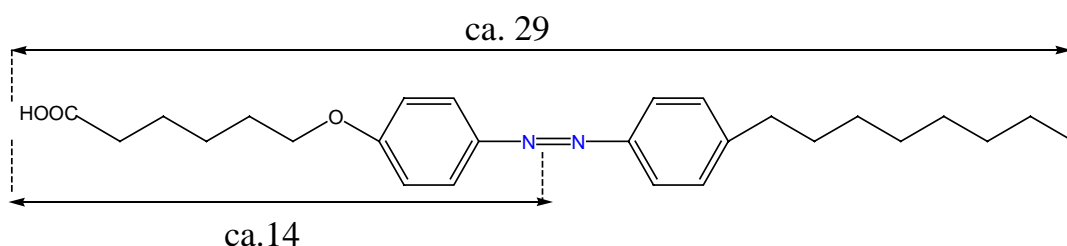
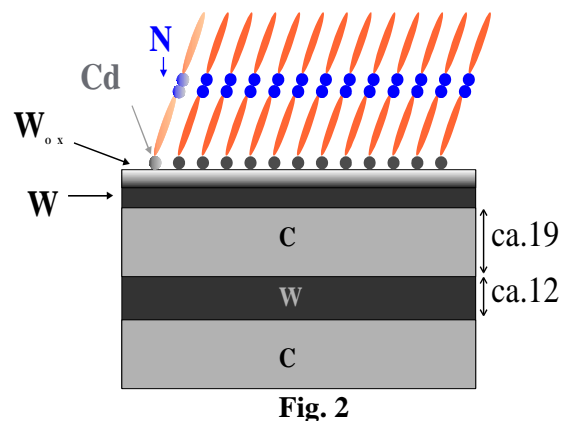


Fig. 1 4-octyl-4'-(5-carboxypentamethylene oxy)- azobenzene の構造式

**【結果】** Fig. 3 は N1s と Cd3d の XPS スペクトルである。399 eV 付近のピークは N1s であり、405 eV と 412 eV 付近のピークは Cd3d である。このピーク強度を入射光エネルギーに対してプロットしたものがそれぞれ Fig. 4, 5 である。

これらは明らかに定在波によるピーク強度の変調であり、異なるプロファイルを与えていることから N と Cd が基板から異なる相対位置に存在することを示している。

これらに計算プロファイルをフィットすることにより原子の基板垂直方向の距離を求めた ( Table 1 )。

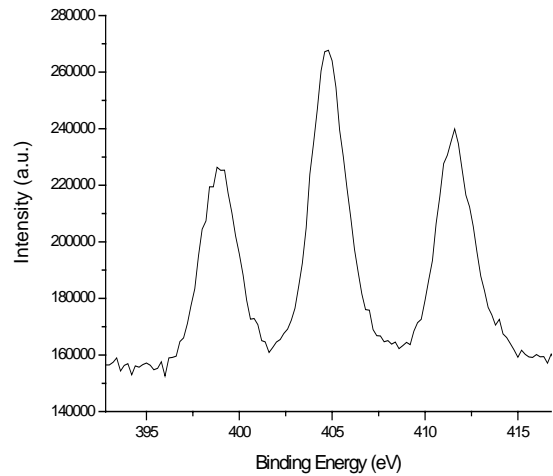


Fig. 3 N1s と Cd3d の XPS スペクトル

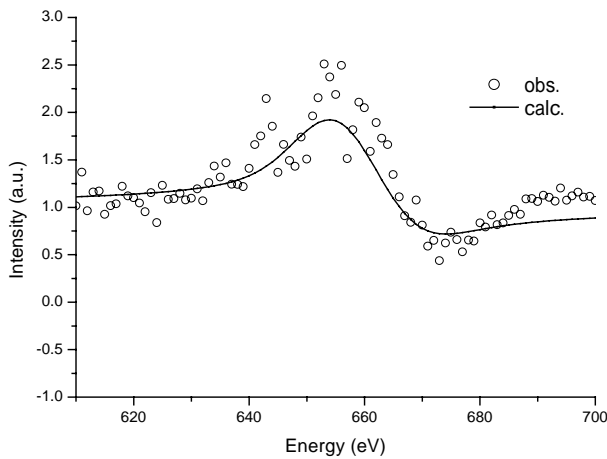


Fig. 4 N1s のプロファイル

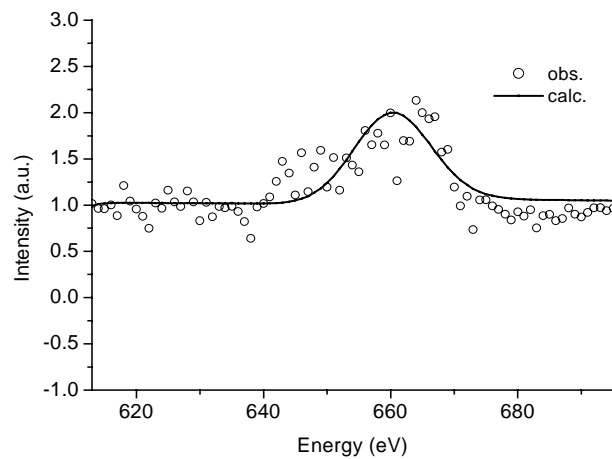


Fig. 5 Cd3d のプロファイル

**【考察】**  $z$  は格子面間隔からの距離である。ここで、電子密度が最も高い W 層の中心部が格子面に相当すると考えられる。W 層の厚さが約 12 であるので、基板最表面までの距離は約 6 である。すると Cd は基板最表面から約 1.8 に存在していると考えられる。これは Cd が基板との界面付近に予想されることを考えると、妥当な値である。

また NEXAFS より分子の配向角を調べたところ、約  $50^\circ$  であった。配向角と分子の長さを考慮すると、N は本来は最表面より 10.5 程度に存在しなければならない。測定の結果 N は最表面から 9.8

と求まり、この誤差の範囲で一致した。以上のように人工格子基板による光電子収量定在波法を用いることによって、有機薄膜中の原子の垂直位置を元素選択的に求めることができるようになった。

Table 1

	$f_{co}$	$z$ ( )
N	$0.75 \pm 0.05$	$15.8 \pm 0.8$
Cd	$0.80 \pm 0.05$	$7.8 \pm 0.8$

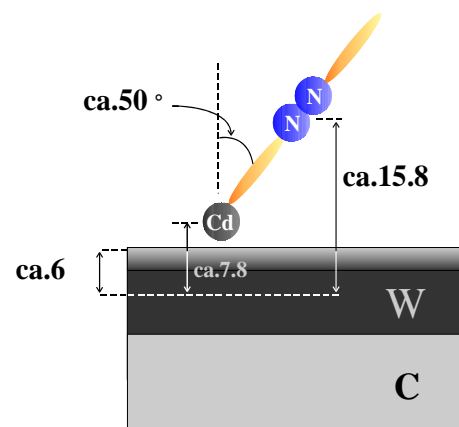


Fig. 6 測定結果