

SP2/SP3 炭素混合試料の軟 X 線吸収強度測定

Measurement of soft-X-ray absorption intensity for SP2/SP3-carbon mixture

村松康司^a, 吉永朋代^a, 花房篤志^a, 田中裕也^a, 天野泰至^a, 石井秀司^b, 渡辺巖^b
Yasuji Muramatsu^a, Tomoyo Yoshinaga^a, Atsushi Hanafusa^a, Hiroya Tanaka^a, Taiji Amano^a, Hideshi
Ishii^b, Iwao Watanabe^b

^a兵庫県立大学大学院工学研究科, ^b立命館大学 SR センター

^aGraduate School of Engineering, University of Hyogo, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

炭素材料の CK 端 XANES を蛍光収量法で測定するため、BL-2 のエンドステーションに導入されている MCP 検出器を用いて炭素標準試料(グラファイト, ダイヤモンド)の蛍光収量 CK 端 XANES を測定した。その結果、MCP 検出器は蛍光 X 線のみならず試料からの散乱光も有意量検出していることが示唆された。BL-2 において蛍光収量 XANES 測定を行うには、MCP への散乱光の取り込みを一層効率よく抑制する措置が必要である。

Total-fluorescence-yield (TFY) XANES measurements in the CK region of graphite and diamond were tried in BL-2. From the comparison of the XANES profiles measured with the TFY and total-electron-yield (TEY) methods, it can be suggested that a micro-channel plate (MCP) detector in BL-2 may detect not only fluorescent X-rays but also scattered light emitted from samples. Detection of the scattering should therefore be further suppressed for TFY-XANES measurements.

Keywords: CK-XANES, Fluorescence yield, Graphite, Diamond

序論: 炭素材料における sp^2 配位炭素 (sp^2 -C と略記) と sp^3 配位炭素 (sp^3 -C) の組成比を CK 端 XANES の π^* ピークと σ^* ピーク強度比から定量するには、XANES に寄与する両炭素の信号強度をあらかじめ知っておくことが必要である。これまでに、我々は全電子収量 (TEY: total electron yield) 法で計測した sp^2/sp^3 -C 混合物の CK 端 XANES から、 sp^2 -C と sp^3 -C で TEY 強度が異なることを見出し[1]、TEY は構成成分の電気特性に依存することを示唆した[2]。次に、蛍光収量法で計測する場合における構成成分と信号強度との関係を明らかにするため、 sp^2/sp^3 -C 混合物の蛍光収量 CK 端 XANES の測定を計画した。そこで、本研究では立命館大学 SR センター BL-2 における蛍光収量 CK 端 XANES 測定の現状を評価した。

実験: 測定試料は市販の高配向性熱分解黒鉛 (HOPG; highly oriented pyrolytic graphite) とダイヤモンド粉末 (トーマイダイヤ) である。HOPG 小片 (約 5 mm 角) は表面層をスコッチテープで剥離して清浄な表面をだした。ダイヤモンド粉末は 5 mm 角のインジウムシートにスパチュラで埋め込んで保持した。これらの試料に加えて、光強度モニターとして次亜塩素酸ナトリウム溶

液で洗浄した Au 板[3]を導電性カーボン両面テープで所定の試料ホルダーに固定した。立命館大学 SR センター BL-2 のエンドステーションで CK 領域の XANES を測定した。マイクロチャンネルプレート (MCP: micro-channel plate) 検出器を用いた全蛍光収量 (TFY: total fluorescence yield) 測定では、電子の取り込みを抑制するため、MCP 前段に設けた阻止グリッドに -400 V を印加した。TFY 測定と同時に TEY も測定した。なお、あらかじめ試料ホルダーの回転角を調整し、入射角 θ を直入射の 0° またはマジックアングルに近い 35° に設定した。

結果および考察: 入射角 $\theta = 35^\circ$ で測定した各試料の蛍光 X 線強度 (図中 FI で表記) スペクトルと試料電流 (PC) スペクトルを Fig. 1 に示す。なお、ビームラインに設置されている IO モニター (Au メッシュ) の PC スペクトルも併せて示す。HOPG とダイヤモンドでは、PC と FI どちらも 285 eV 付近の π^* ピークから立ち上がる CK 端の吸収端構造を示した。Au にも PC と FI ともに構造がみられた。このうち、PC のスペクトル形状はビームライン光学素子に付着した炭素汚染の影響をうけた光強度変化を反映しており、これまでの我々の経

験から[3], この形状はAuがほぼ清浄であることを示す。しかし, この清浄なAuに対してFIがCK端で吸収構造を明瞭に示すことは, MCP検出器が蛍光X線以外のプローブをとらえていることを示唆する。本実験の場合, 試料から放出される何らかの散乱光が考えられる。なお, I0モニターのPCスペクトルは上記のAuと異なり, HOPGの π^* ピークとほぼ一致するピークが現れる。これは, I0モニターのAuメッシュがいささか炭素で汚染されていることを示す。

清浄なAuのPCを入射光の光強度としてみなし, これでFIとPCを除いて得られたTFYスペクトルとTEYスペクトルをFig. 2に示す。なお, AuのTFYスペクトルは前述の理由から真の蛍光収量を表しているものではないが, MCP検出器で検知される信号のスペクトル形状を考察するために図示した。ここでは図中*a*, *b*, *c*で表記したピークが現れた。

HOPGとダイヤモンドのTEYスペクトルは既知のスペクトル形状と一致し, 全電子収量法による測定は正しくなされていることが確認できた。一方, HOPGのTFYスペクトルではTEY

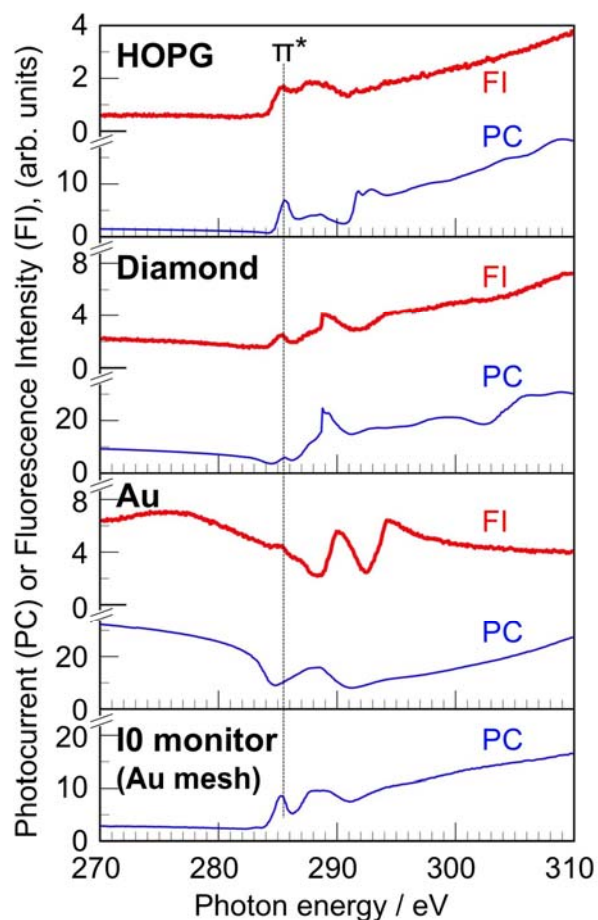


Fig. 1 Photocurrent (PC) and Fluorescence intensity (FI) spectra of HOPG, Diamond, and Au, with the PC spectrum of the I0 monitor in BL-2.

スペクトルの π^* ピークと σ^* ピークに対応する

構造が現れるものの, ダイヤモンドのTFYスペクトルにはTEYと対応しない構造が現れた。このうち, TFYに強く現れる π^* ピークは, sp^3 -Cで構成されるダイヤモンドの電子状態から考え難い。また, ダイヤモンドのTFYスペクトルにはAuの*a-c*ピークに対応する位置にピーク構造が現れ, これは蛍光X線以外の信号, つまり試料から放出される散乱光が有意な量で重なっていることを示唆する。

以上から, BL-2において蛍光収量法でXANESを測定するには, MCP検出器に取込まれる蛍光X線以外の散乱光を一層抑制することが必要であると考えられる。

文献

- [1] Y. Muramatsu, K. Shimomura, T. Katayama, and E. M. Gullikson, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 066514 (2009).
- [2] 松康司, E. M. Gullikson, *分析化学*, **59**, 455-461 (2010).
- [3] 村松康司, Eric M. Gullikson, *X線分析の進歩*, **41**, 127-134 (2010).

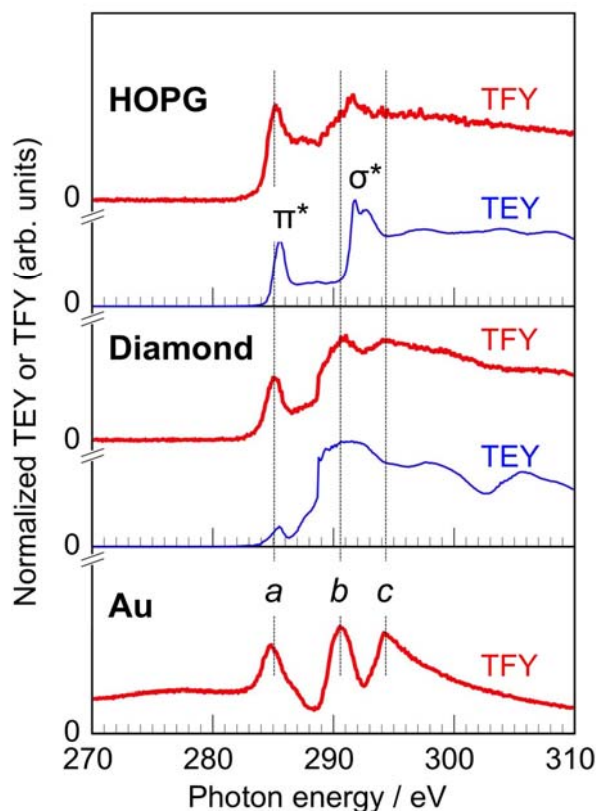


Fig. 2 X-ray absorption spectra in the CK region of HOPG and Diamond measured by the TFY and TEY methods. TFY spectrum of Au is demonstrated as reference.