

R1408

NiO 薄膜の軟 X 線 XAFS における蛍光および逆蛍光収量法の関係 Soft X-ray XAFS measured with fluorescence and inverse fluorescence yield on NiO thin films

伊藤亜希子, 安達丈晴, 速水弘子, 薄木智亮
Akiko Ito, Takeharu Adachi, Hiroko Hayamizu, Noriaki Usuki,
日鉄住金テクノロジー (株)
Nippon Steel & Sumikin Technology Co. Ltd

Si ウェハ上に膜厚を 10~1,000nm まで変化させた NiO 薄膜を用い Ni L 吸収端の XAFS 測定を逆蛍光収量法 (IPFY) で実施し、蛍光収量法 (PFY) のスペクトルとの関係を検討した。IPFY は近似的に PFY の自己吸収率を示しており、PFY の自己吸収のないスペクトルは、PFY を IPFY で除すると近似的にえられることが判明した。

To investigate the relation between Soft X-ray XAFS with fluorescence (PFY) mode and those with inverse fluorescence yield (IPFY) mode, we measured the Ni L-edge XAFS spectra with both modes as a function of NiO thickness from 10 to 1,000nm. Irradiated X-ray was in the normal-incidence and fluorescence radiation was detected 45°. Each IPFY spectrum on NiO thin film samples indicates the approximate extent of self-absorption effect on PFY spectrum. We concluded that PFY spectrum without self-absorption effect can be approximately calculated by dividing PFY intensity by IPFY intensity.

Keywords: soft X-ray XAFS, analyzing depth, self-absorption effect, NiO, PFY, IPFY

背景と研究目的: 3d 遷移金属酸化物の金属元素 L 吸収端を部分蛍光収量法 (PFY) で測定したスペクトルは、全電子収量法 (TEY) や部分電子収量法 (PEY) で測定したスペクトルに比べ自己吸収により L3/L2 比が極端に異なる場合がある。昨年度、この原因について膜厚を変化させた NiO 薄膜を用い、分析深さとその関係を調査した。その結果、分析深さの X 線エネルギー依存性が PFY で測定したスペクトルに著しく現れ、PFY のスペクトルを分析深さで除すると TEY や PEY と同様の、すなわち自己吸収のないスペクトルが得られることを報告した[1]。

一方、最近 Achkar らは PFY で金属の L 吸収端の自己吸収のないスペクトルを測定する方法として L 吸収端の X 線照射エネルギーの範囲で酸素の蛍光 X 線を測定する方法 (逆部分蛍光収量法、IPFY) を提案した[2]。

そこで本報告では、IPFY によるスペクトルと L 吸収端の自己吸収のないスペクトルの関係について膜厚を変化させた NiO 薄膜を用いて IPFY の分析深さを測定するとともに、IPFY から自己吸収のない PFY スペクトルの推定方法を考察した。

実験: 試料として Si ウェハ上に 10nm, 25nm, 50nm, 100nm, 250nm, 1,000nm スパッタ成膜した NiO 薄膜を用いた。膜厚は、まず、(1)50nm 狙いの試料を FIB で断面を作製し FE-SEM で

計測、ついで(2)これを XPS で深さ方向分析してスパッタ速度を求め、(3)他試料をこのスパッタ速度を用いて深さ方向分析し算出した。XAFS 測定は立命館大学 SR センターの BL-2 でおこない、試料表面に対し X 線の入射は垂直、蛍光 X 線 (PFY、IPFY) の検出は 45° で測定した。また、同時に部分電子収量 (PEY)、全電子収量法 (TEY) での測定も実施した[3]。

結果および考察: Fig.1 に NiO 薄膜の IPFY による Ni L 吸収端領域のスペクトルの膜厚依存性を示す。なお、O K α のスペクトル強度は蛍光 X 線のエネルギー巾 0.4~0.6keV、Ni L α のそれは 0.7~0.95keV で測定した。このとき、Ni L α のスペクトルの裾が O K α のスペクトル域に重なってきており、この重なりを純 Ni を用いて確認したところ、Ni L α 強度の 4.2% と見積もることができたため、その分を補正して表示している。膜厚が約 25nm 以下ではほとんどピークは観察されず、50nm で Ni L3 吸収端の位置にわずかに下に凸のピークが現れた。さらに膜厚が厚くなるにつれ下に凸のピークが Ni L3、L2 吸収端ともに大きくなった。

膜厚 t のときの XAFS の強度 $I(t)$ と λ の関係は、

$$I(t) = I(\infty) \{1 - \exp(-t/\lambda)\} \quad \text{式(1)}$$

すなわち、

$$\ln \{1 - I(t) / I(\infty)\} = -t/\lambda \quad \text{式(2)}$$

となる。ここで $I(\infty)$ は無限大厚さのXAFS強度である。

Fig.1に示したNiO薄膜のIPFYのXAFSスペクトルの測定範囲で分析深さを式(2)より求めた。なお、無限大厚さは、1,000nm厚さの強度を用いた。Fig.2に分析深さの入射エネルギー依存性を示す。L3、L2吸収端でV字状の急激な分析深さの変化が認められた。IPFYの吸収のないスペクトルは、1,000nm厚さのスペクトルを分析深さで除すると得られるが、ほぼ一定値となった。このことは、無限大厚さのIPFYスペクトルがその分析深さに比例していること、さらに膜厚の薄いときのIPFYはその試料のO $K\alpha$ の吸収率を示すことを意味している。IPFYの分析深さはPFYの分析深さと一致はしないがかなり近いこと[3]から、PFYの分析深さの入射X線エネルギー依存性を近似的にIPFYのスペクトルで代用できると考えられる。すなわち、PFYのスペクトルをIPFYのスペクトルで除すればPFYの自己吸収のないスペクトルに近いスペクトルが得られると期待できる。また膜厚の薄い場合でも、IPFYがPFYの自己吸収の度合いに近い情報をあたえたと考えられ、PFYをIPFYで除すると、自己吸収のないスペクトルに近いスペクトルが得られよう。Fig.3に膜厚を変えたNiO薄膜のPFYとPFYをIPFYで除したスペクトルを示す。後者のスペクトルは膜厚にかかわらずほとんど一致した。

以上のことから、蛍光収量法を用いたXAFSにおいて、自己吸収のある元素のスペクトルを補正する場合、そのPFYスペクトルを入射X線のエネルギー領域で蛍光X線が得られるような、対象元素とともに存在する元素の蛍光X線を測定するIPFYスペクトルで除する方法が提案できる。

文 献

- [1] 伊藤亜希子ら、プラットフォーム形成事業成果報告書 2013 年, R1326
- [2] A. J. Achkar, T. Z. Regier, E. J. Monkman, K. M. Shen and D. G. Hawthorn, Phys. Rev, B83(2011) 081106R
- [3] 伊藤亜希子,安達丈晴 速水弘子, 薄木智亮, 山中恵介, 太田俊明, 材料とプロセス, 27(2014) 520

論文・学会等発表

- [1]伊藤亜希子, 安達丈晴, 速水弘子, 薄木智亮, 山中恵介, 太田俊明, 日本鉄鋼協会第167回春季講演大会 (口頭発表)

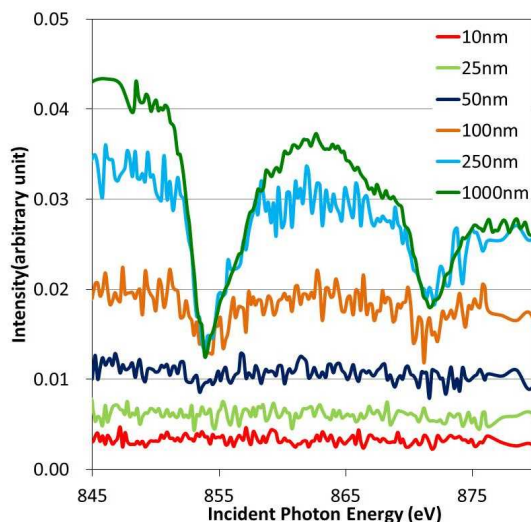


Fig. 1. PFY spectra of O $K\alpha$ (IPFY) as a function of NiO film thickness

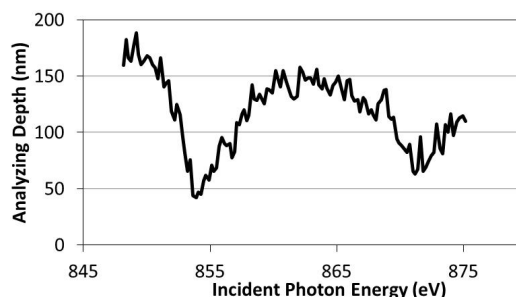


Fig. 2. Analyzing depth for NiO by IPFY as a function of incident photon energy

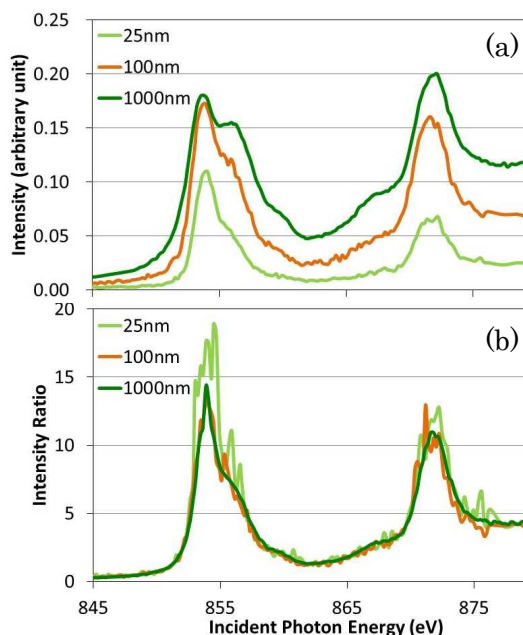


Fig. 3. (a) PFY spectra as a function of NiO film thickness (b)PFY/IPFY ratio as a function of NiO film thickness