

Nano-XAFS 実験技術の開発：硬 X 線を用いた

光電子顕微鏡(HXPEEM)の新たな利用法

Nano-XAFS: a new method for local structure analysis using a photoelectron emission microscope (PEEM) and hard x-ray

小嗣真人^A、脇田高德^C、谷内敏之^D、鈴木基寛^C、
高垣昌史^C、河村直己^C、小林啓介^C、圓山 裕^B、小野寛太^E
M. Kotsugi^A, T. Wakita^C, T. Taniuchi^D, M. Suzuki^C,
M. Takagaki^C, N. Kawamura^C, K. Kobayashi^C, H. Maruyama^B, K. Ono^E

A) 広島大学放射光、B) 広島大学、C) JASRI、D) 東京大学、E) 高エ研

A) HiSOR, B) Hiroshima Univ., C) JASRI, D) The Univ. of Tokyo, E) KEK

ナノ領域の物性はそのサイズ効果によりバルクの物性と大きく異なることが予測されているが、結晶構造、形状、組成、電子状態のそれぞれの理解を深めることが物性の把握に必要不可欠である。我々は硬 X 線と光電子顕微鏡(PEEM)を用いてそれらの物性を直接観察する手法を開発している。X 線吸収微細構造(XAFS)の技術と PEEM の測定技術を組み合わせることでナノスケールの局所構造解析、局所電子状態、化学マッピング測定が可能となる。今回我々は鉄隕石の局所的な構造相転移を直接観測することができたので報告を行う。

It has been expected that nano material shows characteristically different solid state properties from those of bulk due to its size effect. The individual study of local structure, electronic state, shape and magnetism is essential for the fundamental understanding of nano particle. We are developing a new use of photoelectron emission microscope (PEEM) in the connection with hard x-ray for the direct observation of these properties. The combination between PEEM and XAFS gives us the possibility of local structure, chemical mapping and local electronic structure analysis in nano meter scale. We observe the local structural phase transition of iron meteorite from body centered cubic (bcc) to face centered cubic (fcc).

近年、磁気記録媒体などにみられるようにナノテクノロジーの発展は応用上多くの恩恵を与えてきた。ナノスケールの微細な物質の物性を把握することは、ナノテクノロジーの発展に直接的に寄与するが、その構造、形状、

電子状態や磁性は互いに相関するために、それらの物性を個々に調査する必要がある。その為に、局所領域の物性を直接その場観察する手法の開発が切望されている。

マイクロ XAFS は放射光を集光し試料位置

をスキャンすることで、位置分解された物性情報を得る手法であり、これまで数多くの実りのある成果を輩出してきた。しかしながら、ナノビームを用意するためには集光光学系のセットアップが困難で、またコヒーレンスが必要となるために、光源の設計に依存するところが大きい。さらに試料位置のアライメントには高い精度が要求されるためナノスケールの分解能を達成するのは困難である。

一方、光電子顕微鏡(PEEM)は電子顕微鏡の一種で、表面より放出される光電子の空間分布を数十 nm の分解能でスクリーン上に一度に投影できるのが特徴である。これまでは円偏光放射光などを用いて磁性多層膜の磁気的研究、あるいはパルス放射光を用いて動的観察などに活用されてきた。今回我々は世界に先駆けて硬 X 線を PEEM に導入し、局所領域の構造解析、電子状態解析、化学状態解析の為の新技术として“NanoXAFS”の開発に着手した。

PEEM のスクリーン上に投影された光電子の強度は、X 線吸収強度と比例関係をもつ。このことから X 線のエネルギーを吸収端近傍の領域でスキャンさせつつ、連続的に画像測定を行うことで、XANES 解析をピクセル単位に適用することができる。これにより数十 nm の分解能で局所電子状態解析が原理上可能となる。また同様の原理で、EXAFS 領域の広範囲スキャンを行えば、局所構造解析が可能であり、また吸収端の立ち上がりの高さより、化学マッピングが可能となる。これまでは、硬 X 線領域での光電子の散乱断面積は軟 X 線に比べて極端に小さいため、十分な信号が得られないとされてきたが、SPRING-8 の高輝度放射光と硬 X 線のバルク感性によって、

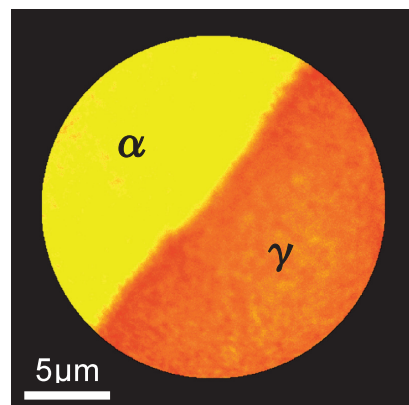


図1 Gibeon 鉄隕石ウィドマンステッテン構造界面近傍における NanoXAFS 像、画像の明るさは Fe 濃度に比例する。

測定に十分な信号強度が得られるものと予測される。

実験は SPRING-8 BL39XU で行われた。KB ミラーにより X 線を数 100 μm に集光した後、迷走電子の信号をカットするため、上下左右のスリットで視野と同程度の大きさに調整し、試料に照射する。PEEM 測定システムは遮蔽ハッチの外側から遠隔操作される。

今回は標準試料として鉄隕石のウィドマンステッテン構造を用いた、ウィドマンステッテン構造は体心立方(bcc)構造の α -FeNi と面心立方構造(fcc)の γ -FeNi がオクタヘドライト型に生長した天然の単結晶である。鉄隕石は局所的に構造、組成が異なる FeNi 磁性体と考えることができ、それぞれのドメインが NanoXAFS の分解能と同程度のために最適な評価用試料といえる。

図1は Gibeon 鉄隕石ウィドマンステッテン構造の表面における NanoXAFS 像である。 α 相から成る薄層(ラメラ)と γ 相ラメラの界面に着目して測定を行った。Fe の K 吸収端において画像測定を行い、Fe の空間分布は Fe の K 吸収端の高さから見積もった。画像の明るさは Fe 濃度に比例する。明るい領域が α ラメラに相当し、暗い領域が γ ラメラである。

α ラメラにおいて Fe は空間的に均一な組成比（約 94.5at%Fe-Ni）で分布していることが分かる。一方 γ ラメラは界面より離れた領域では均一な組成であるが、界面に近づくに従って濃度が減少していることが分かる。これは宇宙空間におけるウィドマンステッテン構造の形成過程に関連して偏析が起こったものと解釈される。一枚の画像測定に要した時間は 5 秒であり、図 1 は S/N 比を向上させるために 10 枚の画像を積算している。PEEM の視野は $25\ \mu\text{m}$ に設定された。1 ピクセルが 50nm に相当する。

次にピクセル単位で XAFS 解析を行った結果を示す。 α ラメラは空間的に組成が均一であったため、 α ラメラの領域全てを平均して抽出した XANES スペクトルを青線で示す。また γ ラメラ中の界面近傍の画素のみを抽出した吸収スペクトルを赤線で示す。これは Ni 濃度が約 35%以上を示すピクセルのみを選択的に抽出したもので、偏析の強い領域に相当する。また厚さ $5\ \mu\text{m}$ の bcc-Fe より得られた参照スペクトルを黒線で示す。

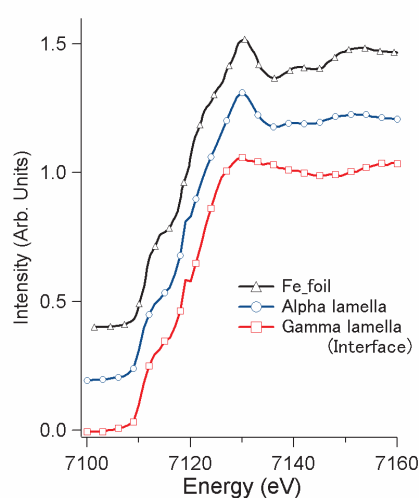


図 2 ピクセル毎に X 線吸収強度を平均し抽出した XANES スペクトル α ラメラのスペクトルは bcc-Fe と一致する。一方 γ ラメラのスペクトルはホワイトラインに特徴的な差異が観測された。

吸収端の構造を比較すると、 α ラメラで一本のホワイトラインが明瞭に観測されたのに対し、 γ ラメラの界面近傍においてはピーク強度が減少し二本に分離していることがわかる。また α ラメラの吸収構造は標準試料のものと一致している。標準試料は bcc 構造を取るため、 α ラメラも bcc 構造を取ると理解される。ここで見られたホワイトラインの分裂は Sakurai らの報告^[1]と同様に 25at%Ni における bcc-fcc 構造相転移を起源とした電子状態の変化と解釈される。よって γ ラメラの界面近傍の領域は fcc 構造に転移していることが示唆される。このウィドマンステッテン構造が示す FeNi の bcc-fcc 界面は Ni(111)上にエピタキシャル生長させた Fe 薄膜と同様の界面構造であり、鉄隕石の物性の解明が応用上にも有益な知見を与えるものと期待される。

今回我々は PEEM を硬 X 線ビームラインに接続し、NanoXAFS 測定技術の開発を行った。鉄隕石を用い Fe の K 吸収端において NanoXAFS 測定を行った。その結果 Fe の空間的な偏りを観測することができ、また吸収端近傍の微細構造から界面における bcc-fcc 局所構造相転移を直接観察することができた。今後、本測定手法が SPring-8 発の先駆的実験技術として発展することが望まれる。

参考文献

- [1] H. Sakurai et al. J. Phys. Soc. Jpn. **62** (1993) 459