

## NEXAFS による窒化炭素薄膜の局所構造解析

下山巖

日本原子力研究所\*

## Local Structures Analysis of Carbon Nitride Films by Utilizing NEXAFS Spectroscopy

Iwao SHIMOYAMA

Japan Atomic Energy Research Institute

Nar edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) was used to investigate the local structures in carbon nitride (CN<sub>x</sub>) films synthesized by ion implantation method. The N 1s NEXAFS spectra of CN<sub>x</sub> film have shown three sharp  $\pi^*$  and one broad  $\sigma^*$  resonances whose intensities have clear polarization dependence. The polarization dependencies of the first and third  $\pi^*$  resonances have given similar tendency to that of the  $\pi^*$  resonance of graphite. While, the second  $\pi^*$  resonance has given different behavior. From the results, we concluded that the first, second, and third  $\pi^*$  resonances originate from pyridine-like structure, cyanic structure, and graphite-like structure, respectively. The results show the clear experimental evidence that there exists a graphite-like structure in which some of the carbon atoms are substituted by nitrogen atoms.

## 1. はじめに

まだ読んではいないが窒化炭素を題材にしたSF小説<sup>1)</sup>があるらしい。女子高生が偶然「空気よりも軽くダイヤモンドよりも硬い」窒化炭素を合成してしまい、会社を作って大儲けというんだかあやかりたいような設定だが、窒化炭素という物質は一般にも次第に知られつつあるのかもしれない。それまでジシアンという猛毒のガスしか知られていなかった窒化炭素化合物 (CN<sub>x</sub>) に対して、安定な固体が形成される可能性を初めて指摘したのは、Liu と Cohen<sup>2)</sup>である。彼らの報告した  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相はダイヤモンドに匹敵する体積弾性率が予想されたため新たなコーティング材料として一気に注目をあびるようになった。この  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> は  $sp^3$  の炭素と  $sp^2$  の窒素から構成された六方晶であり、窒化珪素  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> と同じ構造をとるが、これ以外にも様々な結晶構造が提案されている。ダイヤモンドより硬いと考えられているのは  $sp^3$  の炭素と窒素から構成された珪亜鉛鉱構造の立方晶  $\epsilon$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> であり、Teter と Hemley<sup>3)</sup>の第一原理計算によればその体積弾性率は496 GPa とダイヤモンドの実験値443 GPa<sup>4)</sup>よりも大きい。これが「ダイヤモンドよりも硬い」イメージにつながったのだろう。同じ立方晶ではダイヤモンド類似化合物とでも言うべき閃亜鉛鉱構造の擬立方晶 (pseudocubic-) C<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>3)</sup>も提案されているが、これは炭素のサイトとところどころ空孔のある構造のため珪亜鉛鉱構造よりは少し柔らかいようだ。六方

晶では  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> のレイヤーがその鏡像層と AB スタッキング構造をとる  $\alpha$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相があり、これは  $sp^3$  の炭素と  $sp^2$  の窒素から構成される<sup>3)</sup>。また他には  $sp^2$  の炭素と窒素からできるグラファイト C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> がある<sup>3)</sup>。これは炭素のサイトで空孔のあるグラファイト類似化合物といえよう。Anders と Snis<sup>5)</sup>はこのようなグラファイト型 CN<sub>x</sub> の電子構造を計算し、C<sub>11</sub>N<sub>4</sub> の組成では金属的であるのに対し、C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の組成においては約1.1 eV とシリコン並みのバンドギャップを持つ半導体になることを報告している。よってこのグラファイト型 CN<sub>x</sub> は原子一層の厚さしか持たない半導体材料として興味深い。さらに Santos と Alvarez<sup>6)</sup>はグラファイトの炭素を窒素で置換していくと平面構造が次第に歪んで CN ナノチューブやフラーレンのようなかご型分子 (C<sub>24</sub>N<sub>32</sub>) になっていく可能性を指摘しており、この報告は CN<sub>x</sub> がナノデバイスとしても興味深い材料であることを示している。また、そのほかにも菱面体晶 CN<sup>7)</sup> や、6員環と5員環からなる架橋構造<sup>8)</sup>も提案されている。

このように興味深い性質を期待されている CN<sub>x</sub> 材料を合成しようという試みは Liu と Cohen の指摘以来10年以上にわたって積極的に行われている。合成にはイオンビーム堆積法<sup>9)</sup>やマグネトロンスパッタリング<sup>10)</sup>などの非平衡反応による方法が用いられ、これらの方法は固溶限界を超えた窒素濃度をもつ材料合成に有力である。しかし現状のところ、理論的に予測されている CN<sub>x</sub> の多くはその存在

\* 日本原子力研究所 放射光科学研究センター 表面化学研究グループ 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4  
TEL: 029-282-6823 FAX: 029-282-5832 E-mail: shim@popsvr.tokai.jaeri.go.jp

を実証する段階からまだ抜けきっていない。合成された材料の殆どは非化学量論的なアモルファスであり、長距離構造が無いだけでなく幾つかの異なる局所構造が含まれた複雑な系であるため構造決定を非常に困難にしてきた。 $\beta$ - $C_3N_4$ あるいは $c$ - $C_3N_4$ の合成に成功したといういくつかの報告もなされているが<sup>11-13</sup>、その大きさはナノスケールの微粒子であり、 $CN_x$ 薄膜中の構造にはまだ不明な点が多い。

このような現状ではまず局所構造を明らかにすることが先決であり、X線光電子分光法(XPS)はこの目的で最も広く用いられている。内殻準位は結合には関与しないものの、周囲の局所的な化学的環境によってその結合エネルギーをシフトさせる(化学シフト)ため、何らかの標準と比較することにより、価数やイオン結合性についての知見を得ることができる。しかし化学シフトは間接的な情報であるため、その解釈にはある程度のあいまいさがつきまとう。 $CN_x$ の場合、後述するようにXPSスペクトルの解釈には多くの提案がなされ、現在もなお議論が続いている。一方、吸収端近傍X線吸収微細構造(NEXAFS)はXPS同様、局所構造解析に有力な手法であるが、放射光実験というバリアーの高さのためかXPSほど用いられてこなかった。NEXAFSは内殻から特定の空軌道への遷移に起因するものであり、空軌道を直接プローブするため局所的な化学状態を反映する。さらに放射光の偏光特性から軌道成分を分離して観測することができるため、局所構造の立体配置や配向に関する情報を直接得ることが可能である。これはXPSに無い大きな利点といえよう。そこで我々はNEXAFSとイオン注入法の組み合わせに注目した。 $CN_x$ 合成においてイオン注入法はイオンビームスパッタリング法やrfスパッタリング法などと比べると生成物の窒素濃度が低く、 $C_3N_4$ のように高窒素含有量が必要な材料合成には不利な面があるため少々マイナーな観は否めないが、入射イオンのエネルギーにより深さ方向に濃度傾斜をつけることや、出発物質を選択することで、ある程度生成物を制御することも可能であるため依然として興味深い手法といえよう。特にグラファイトを出発物質とした場合、その2次元的な配向により、NEXAFSが顕著な偏光依存性を示すことが期待されるので、他の合成方法にはない大きな利点がある。本稿ではNEXAFSを用いた $CN_x$ 薄膜中の局所構造の研究を紹介し、新物質の構造解析におけるNEXAFSの有用性について論じる。

## 2. 実験

実験は高エネルギー加速器研究機構放射光施設(KEK-PF)のBL-11Aと27Aで行った。イオン注入のターゲットには $c$ 軸の揃ったHighly Oriented Pyrolytic Graphite(HOPG)を用いた。HOPGは大気中で清浄表面を出した後真空チャンバー内に導入し、 $\sim 10^{-7}$  Paで700~800°C、3分間の加熱を行った後イオン注入を行った。 $CN_x$ 薄膜は

1 keVもしくは3 keVの低エネルギー $N_2^+$ イオンをHOPGに対し直入射し、そのときのイオンフラックスの典型値は $1 \times 10^{13}$  atoms/s $\cdot$ cm<sup>2</sup>であった。また照射時間を変えることにより $10^{15}$ ~ $10^{17}$  atoms/cm<sup>2</sup>の範囲でフルエンスを制御した。

XPSの測定はBL-27Aにおいて行った。HやOなどの不純物の影響を避けるためXPS測定は上記のように合成した試料について*in situ*で行った。光源として $h\nu = 1.8$  keVの単色軟X線を用い、Tanuma, Powell, Pennの式<sup>14</sup>から見積もったこのときのC1s, N1s光電子の平均自由行程はそれぞれ約4.0, 3.7 nmである。試料中の窒素濃度は、半球型アナライザーを用いて得られたスペクトルのN1s, C1s光電子ピークの強度比と $h\nu = 1.8$  keVのフォトンの吸収断面積、及び平均自由行程から求めた。また、比較のためにFig. 1にしめす標準物質についてもXPSスペクトルを測定した。このうちpyridine(参照データ<sup>15</sup>)とtriazine中のNは $sp^2$ 、triethylamineとhexamethylenetetramine中のNは $sp^3$ とそれぞれ異なる立体配置をとる。XPS測定においてtriazine, triethylamineはCu(100)上の凝縮系を用い、hexamethylenetetramineは粉末試料を用いて測定を行った。

NEXAFS実験はBL-11Aで行った。NEXAFS実験についても同様に*in situ*で測定を行い、試料電流法を用いてスペクトルを得た。N K端のNEXAFSスペクトルについてはイオン注入前のHOPGのバックグラウンドスペクトルとの差を取ることによって求めた。また試料の法線方向と電場ベクトルとのなす角で定義される入射角 $\theta$ を10°(斜入射)から90°(直入射)まで変えながらNEXAFS

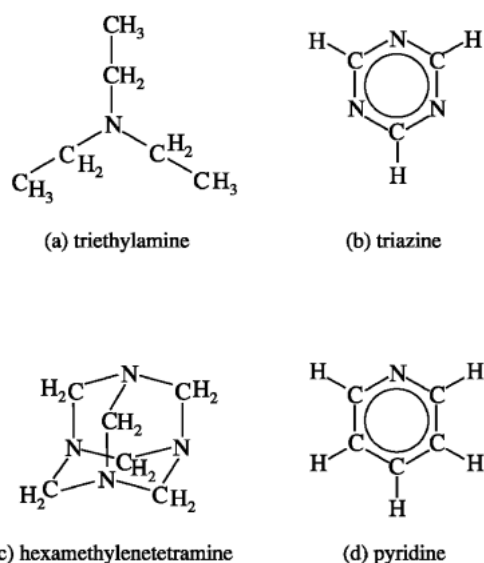


Figure 1. Standard materials having C-N bonds. Nitrogen atoms in (a): triethylamine (TEA) and (c): hexamethylenetetramine (HMTA) have  $sp^3$  configuration. Nitrogen atoms in (b): triazine (TA) and (d): pyridine have  $sp^2$  configuration.

の偏光依存性を測定した。ところでイオン注入法では、必ずイオン照射による損傷が生じるためフルエンスが増すと共に次第にグラファイトの配向性が失われる。そこで NEXAFS スペクトルの偏光依存性に関する測定は $\sim 10^{15}$  atoms/cm<sup>2</sup>の低フルエンスでの試料について行った。さらに構造変化を調べるため200 $\sim$ 1000 $^{\circ}$ Cまで温度を変えながらアニールを行い、それぞれの温度に対し3分間のアニール後 NEXAFS スペクトルを測定した。

### 3. CN<sub>x</sub> 薄膜の局所構造

#### 3.1 XPS による解釈

まず、XPS からどのようなことがわかるかをみてみよう。**Figure 2** に [N]/[C] = 0.23 の CN<sub>x</sub> 薄膜の N1s XPS スペクトルを示す。Gaussian (点線) で示したように3つの明瞭な成分 P<sub>1</sub> ( $E_B$  = 398.3 eV), P<sub>2</sub> ( $E_B$  = 400.3 eV), P<sub>3</sub> ( $E_B$  = 402 eV) が観測された。この結果からまず薄膜中に異なる化学状態にある N サイトが複数存在することがわかるが、実は他の方法で合成された CN<sub>x</sub> の XPS スペクトルにも同様のピーク成分が観測されている。合成方法によらない共通のピークはユニバーサルな窒素の局所構造の

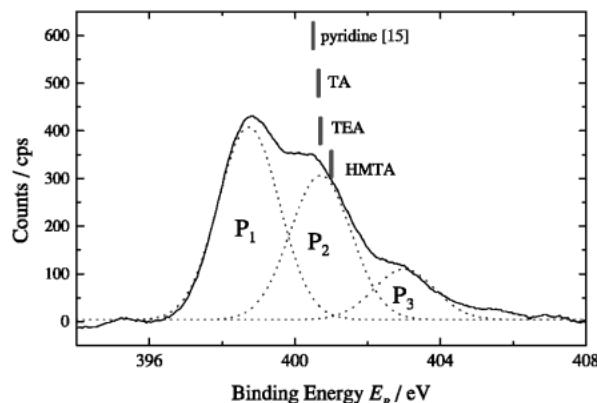


Figure 2. N 1s XPS spectrum of the CN<sub>x</sub> film for [N]/[C] ratio of 0.23. Solid and broken lines show the experimental result and Gaussian functions which are used for peak fitting, respectively. The peak energies of P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, and P<sub>3</sub> are 398.3, 400.3, and 402.6 eV, respectively. Vertical lines show the N 1s binding energies of reference materials.

存在を示唆しているが、これらのピークに対してこれまで **Table 1** に示したように様々な解釈が提案されてきた。こ

Table 1. The peak energies of N 1s XPS spectra of CN<sub>x</sub> films prepared by various kinds of synthesis methods. The assignments for the peak components are also listed in the table

	Synthesis Method	Peak Energies in N 1s XPS Spectra (eV)	Assignment
Marton <i>et al.</i> <sup>28)</sup>	ion beam deposition	398.3	<i>sp</i> <sup>3</sup> bonded N
		400.0	<i>sp</i> <sup>2</sup> bonded N
		402.0	N <sub>2</sub> or NO
Sjöström <i>et al.</i> <sup>8)</sup>	dc magnetron sputtering	398.1	tetrahedral N ( <i>sp</i> <sup>3</sup> )
		~399	Graphite-like hexagonal N ( <i>sp</i> <sup>2</sup> ) not N-O
		400.0	
		~402	
Zheng <i>et al.</i> <sup>27)</sup>	dc magnetron sputtering	398~398.3	<i>sp</i> <sup>3</sup> bonded N
		398.9	nitrile group (-C≡N)
		400.0~400.7	<i>sp</i> <sup>2</sup> bonded N
		~402	NO
Ronning <i>et al.</i> <sup>29)</sup>	ion beam deposition	~398	three-carbon coordinated N
		~400	two-carbon coordinated N
Holloway <i>et al.</i> <sup>30)</sup>	dc magnetron sputtering	~398.5	three-carbon coordinated N
		~401	four-carbon coordinated N
Galán <i>et al.</i> <sup>31)</sup>	ion implantation	398.7	nitrile group (-C≡N)
		399.7	metastable
		400.7	imine type (>C=N-)
		402.4	N <sub>2</sub>
Quirós <i>et al.</i> <sup>32)</sup>	dual ion beam sputtering	399.3	nitrile group (-C≡N) and graphite-like structure
		401.3	
		403.6	N <sub>2</sub> or NO
		405.9	
Kim <i>et al.</i> <sup>33)</sup>	plasma enhanced CVD	398.3	NH <sub>y</sub>
		400.2	CN <sub>x</sub>
		402.2	NO

のうち N-O あるいは N-H への帰属は *in situ* で測定した我々の XPS スペクトルにも同様のピークが観測されることから除外することができるが、主な成分である P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> が立体配置の違いに起因するものか、配位数の違いによるものかが大きな問題である。これに対し我々は標準試料との比較を行い、Fig. 2 に示すように全ての標準物質の結合エネルギー  $E_B$  が近い値を持ち、P<sub>2</sub> のエネルギー領域に偏っていることを明らかにした。Siegbahn のモデル<sup>16)</sup>に従って C=N<sub>2</sub> 重結合を 2 本の C-N 結合と勘定すると、ここで用いた標準試料中の全ての N は 3 つの C-N 結合を持つことになり、これを反映して Fig. 2 の結果が得られたと考えられる<sup>17)</sup>。このことから少なくとも Table 1 の帰属のうち  $sp^3$ ,  $sp^2$  や tetrahedral, hexagonal などの立体配置によるものを除外できるが、我々の結果では P<sub>1</sub> や P<sub>3</sub> に対応する標準試料がなく、これらのピークがどのような局所構造に起因したものなのか依然不透明なままである。そこで次に NEXAFS を用いて調べてみることにしよう。

### 3.2 NEXAFS による解釈

Figure 3 (a) に  $3.4 \times 10^{15}$  atoms/cm<sup>2</sup> の低フルエンスで合成した CN<sub>x</sub> 薄膜 ([N]/[C] ≤ 5%) の窒素 K 吸収端 (N1s) NEXAFS スペクトルの偏光依存性を示す。  $h\nu = 398.3, 399.5, 400.7$  eV に 3 つのシャープなピーク a, b, c が、  $h\nu = 407$  eV にブロードなピーク d が観測された。これらのピークはアークジェット法<sup>18)</sup>やマグネトロンスパッタリング<sup>19)</sup>により合成された CN<sub>x</sub> 薄膜の NEXAFS スペクトルにも観測されており、XPS と同様他の合成方法においても存在するユニバーサルな局所構造に起因したものである。しかしその解釈については XPS 以上に不明な点が多く、ほとんどわかっていない。これは NEXAFS が内殻準位の化学シフトという始状態効果だけでなく、内殻正孔ポテンシャルの効果などの終状態効果によっても影響を受けるため、その解釈が単純ではないことによる<sup>20)</sup>。ところが興味深いことに我々の試料の NEXAFS スペクトルは明瞭な偏光依存性を示した。この結果はイオン注入の出発物質として用いた HOPG がそろった配向を持つことによると考えられる。よってこれを手がかりに各ピークの帰属について以下考察しよう。

スペクトル中のシャープなピーク a, b, c は斜入射になるにつれ強度が大きくなり、直入射で小さくなる偏光依存性を示した。一方ピーク d はこれとは逆の傾向を示す。また、スペクトル形状は 600~700°C 付近のアニールにより変化し始め、840°C でアニールした試料では、NEXAFS スペクトルの偏光依存性はさらにはっきり観測されるようになった (Fig. 3 (b))。Figure 4 の □, △, ○ のプロットは放射光の偏光方向と試料の法線方向とのなす角に対するピーク a, b, c のそれぞれの強度をあらわす。Figure 4 (a) に示すようにアニール前の試料ではピーク a, b, c の偏光依存性は似た傾向を示した。一方、アニール後 (Fig. 4

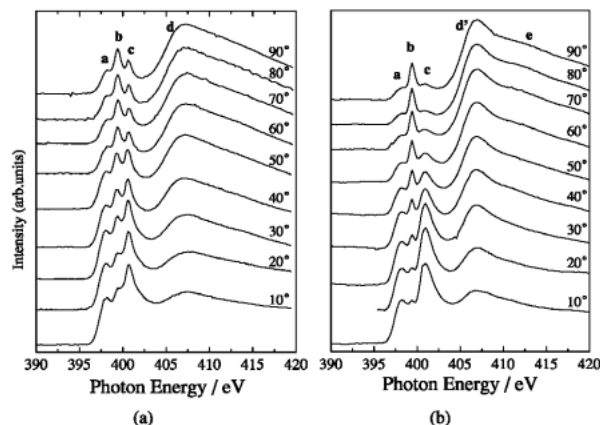


Figure 3. (a) N 1s NEXAFS spectra of CN<sub>x</sub> film prepared by 3 keV nitrogen ion implantation at the N<sub>2</sub><sup>+</sup> fluence of  $1.7 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> without annealing. From the bottom to top, curves show the results from grazing incidence to normal incidence. (b) The same as Fig. 3(a) for the CN<sub>x</sub> film after annealing at 840°C for 3 minutes.

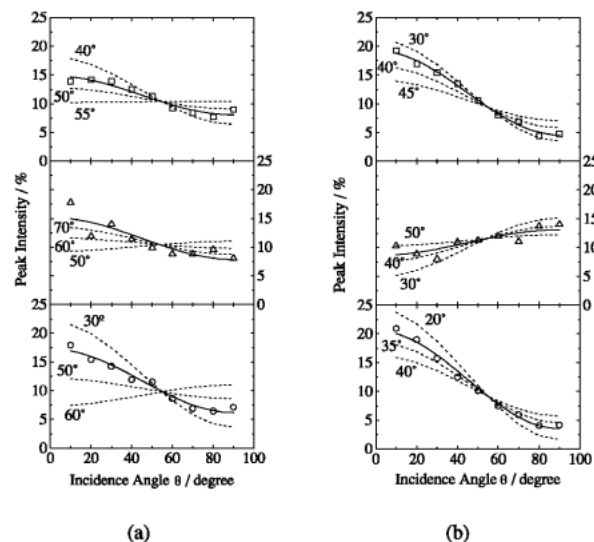


Figure 4. (a) Polarization dependence of the intensities of the  $\pi^*$  resonances in the N 1s NEXAFS spectra before annealing. Marks □, △, and ○ show the normalized peak intensity ratios of the peaks a, b, and c in the N 1s NEXAFS spectra of Fig. 3(a). Solid lines show the best fit results of theory and broken lines show the reference curves for various polar angles  $\alpha$  and  $\gamma$ . (b) The same as Fig. 4 (a) for the N 1s NEXAFS spectra after 840°C annealing procedure.

(b)) はピーク a, c が同じ傾向を強めるのに対しピーク b は僅かながら逆向きの偏光依存性を示した<sup>21)</sup>。これらのピークの帰属を考える前に NEXAFS の偏光依存性について簡単に説明する。軽元素の NEXAFS ピーク強度  $I$  は 1s 軌道から空軌道への双極子遷移によって表される<sup>22)</sup>。

$$I \propto |\langle f | \mathbf{E} \cdot \mathbf{p} | i \rangle|^2 = |\mathbf{E} \cdot \langle f | \mathbf{p} | i \rangle|^2 \quad (1)$$

ここで  $\mathbf{E}$  は X 線の電場ベクトル,  $\mathbf{p}$  は電子の運動量演算子,  $|i\rangle$  は 1s 始状態,  $\langle f|$  は終状態を表す。行列要素  $\langle f|\mathbf{p}|i\rangle$  は遷移先の軌道ベクトル  $\mathbf{O}$  の方向を示すため,  $\mathbf{E}$  と  $\mathbf{O}$  が大きい射影をなすとき遷移強度  $I$  は強められる。つまり,

$$I \propto \cos^2 \delta \quad (2)$$

ここで  $\delta$  は  $\mathbf{E}$  と  $\mathbf{O}$  のなす角である。  $\pi^*$  空軌道と  $\sigma^*$  空軌道は互いに直交しているため, NEXAFS スペクトルにおいて  $\pi^*$  ピークと  $\sigma^*$  ピークは互いに逆の偏光依存性を示す。例えば (0001) 面が表面の HOPG の場合,  $\pi^*$  の軌道ベクトルが表面法線方向を向いているため C 1s NEXAFS において  $\pi^*$  ピークは斜入射で強められ,  $\sigma^*$  ピークは逆に直入射で強められる<sup>23)</sup>。このことより Fig. 3 の NEXAFS スペクトルにおいても  $\pi^*$  と  $\sigma^*$  ピークが存在していることは明らかである。また, Plashkevych ら<sup>24)</sup> による様々な  $\text{CN}_x$  の NEXAFS 理論計算によれば, 405 eV 付近より高エネルギー側で現われる  $\sigma^*$  ピークに対し,  $\pi^*$  ピークはそれよりも低いエネルギー領域に位置することが報告されている。以上の結果から Fig. 3 のピーク a, b, c は  $1s \rightarrow \pi^*$ , ピーク d は  $1s \rightarrow \sigma^*$  遷移に帰属される。この結果からこの薄膜中に C-N $\pi$  結合を持つ ( $\pi$  共役系の) 局所構造が存在するということがわかった。ここで注目すべきことは,  $\pi$  共役系は  $\pi$  結合と共に  $\sigma$  結合も持つため,  $\pi$  共役系の局所構造に起因した NEXAFS には互いに逆の偏光依存性を示す  $\pi^*$  ピークと  $\sigma^*$  ピークが存在するということである。一方, ダイヤモンド構造のように立体的に等価な  $sp^3$  の  $\sigma$  結合に起因した  $\sigma^*$  ピークは入射角に依存せずほぼ一定のピーク強度を示す。Figure 3 において  $\sigma^*$  ピークは明瞭な偏光依存性を示し, 斜入射でその強度は非常に抑制された。NEXAFS のこのエネルギー領域には偏光依存性を持たない連続帯が存在することを考慮すると, この結果は  $\text{CN}_x$  薄膜中で  $sp^3$  立体配置をとる N があまり存在していないことを示唆している。

次に  $\pi$  結合を持つ N の局所構造を考えてみよう。この  $\text{CN}_x$  薄膜の低い窒素濃度 ( $[\text{N}]/[\text{C}] \leq 5\%$ ) から大多数の窒素は炭素のみと結合していると考えられるので, N の局所構造としては Fig. 5 に示すように (a) 3 重結合, (b) 2 重結合, (c) 単結合による 3 つの系が挙げられる。しかしこれらの構造が 3 つのピークのどれかに対応すると簡単に結論づけることはできない。というのはピーク a, b, c が同じ  $\pi$  共役系の局所構造に起因したものである可能性もあるからである。例えばベンゼンの C 1s NEXAFS スペクトルには  $\pi^*(e_{2u})$  と  $\pi^*(b_{2g})$  という二つの  $\pi^*$  ピークが存在し, これは同じ構造による異なる軌道成分である<sup>25)</sup>。しかし, 上記の局所構造のうち, 同じ構造に起因する  $\pi^*$  ピークであればその偏光依存性は同じ傾向を示すはずなので, アニール後互いに異なる偏光依存性を示した

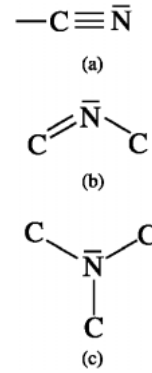


Figure 5. Possible configurations of nitrogen local structures in carbon network with one, two, or three neighbors.

ピーク a, c とピーク b はそれぞれ異なる局所構造に起因していると言える。ところでグラファイトの結晶構造をベースにしたときこれらの局所構造中で (b) はピリジン構造として, また (c) はグラファイト構造としてグラファイトシート (グラフェン) 内に入ってグラファイトと同じ配向をとりうるが, (a) のシアン構造だけはグラフェン面内に入り得ないためその両者とは異なった配向を持つであろう。この結果はピーク b がシアン構造に起因する  $\pi^*$  ピークであることを強く支持する。

一方でピーク a, c はどちらも似た偏光依存性を示すが, この二つは同じ局所構造に起因したものののだろうか? この問題を取り扱うためにも, 各ピークの偏光依存性についてもう少し定量的に議論しよう。  $\pi^*$  軌道にはベクトル型と平面型の 2 種類があり, それぞれの偏光依存性の理論式は次の (3), (4) 式のように表される<sup>22)</sup>。

$$I(\theta) = A \left\{ \frac{P}{3} \left[ 1 + \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) (3 \cos^2 \alpha - 1) \right] + \frac{(1-P)}{2} \sin^2 \alpha \right\} \quad (3)$$

$$I(\theta) = B \left\{ \frac{2P}{3} \left[ 1 - \frac{1}{4} (3 \cos^2 \theta - 1) (3 \cos^2 \gamma - 1) \right] + \frac{(1-P)}{2} (\cos^2 \gamma + 1) \right\} \quad (4)$$

ここで  $A, B$  は入射角積分した吸収断面積であり,  $P$  は偏光度 ( $=0.95$ ),  $\alpha$  はベクトル型の  $\pi^*$  軌道ベクトル  $\mathbf{O}$  と試料法線とのなす角度,  $\gamma$  は平面型の  $\pi^*$  軌道の法線ベクトル  $\mathbf{N}$  と試料法線とのなす角度である。Figure 6 (a), (b) にそれぞれの角度の関係を示す。ピリジン構造とグラファイト構造の  $\pi^*$  軌道はベクトル型であり, 3 重結合のシアン構造は平面型の  $\pi^*$  軌道を持つため, ピーク a, c には式 (3) が, ピーク b には式 (4) が適用できる。我々は (3), (4) 式をそれぞれのデータに対し最小二乗法でフィッティングしてそれぞれの  $\pi^*$  軌道の  $\alpha$  と  $\gamma$  を求めた。Figure 4 にそ

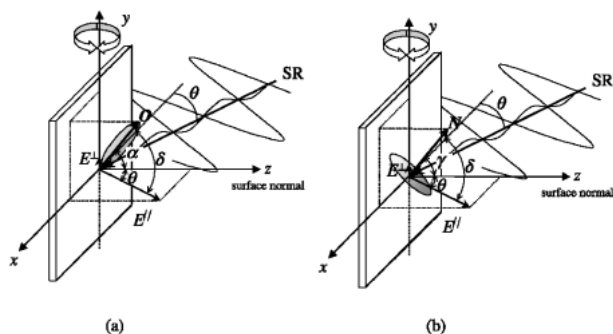


Figure 6. (a) Coordination system defining of a  $\pi^*$  vector orbital on the surface. The polar angle  $\alpha$  is defined as an angle between the  $\pi^*$  orbital vector  $O$  and surface normal  $z$ . The electric field vector of synchrotron radiation is divided into horizontal component  $E''$  and vertical component  $E^\perp$ , and the polarization factor  $P$  is defined as  $P \equiv |E''|^2 / (|E''|^2 + |E^\perp|^2)$ . The incidence angle  $\theta$  is defined as an angle between  $E''$  and surface normal, and  $\delta$  is defined as an angle between  $O$  and  $E''$ . (b). The same as Fig. 6(a) for  $\pi^*$  plane orbital on the surface. The polar angle  $\gamma$  is defined as an angle between the  $\pi^*$  plane normal  $N$  and surface normal  $z$ .

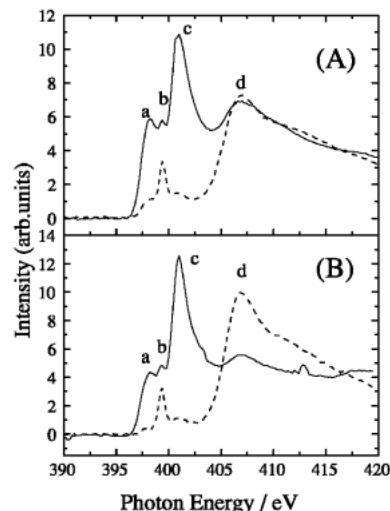


Figure 7. N 1s NEXAFS spectra of  $\text{CN}_x$  films after (A) 840°C and (B) 1100°C annealing for 3 minutes. Solid and dotted lines show the spectra for grazing ( $\theta=10^\circ$ ) and normal ( $\theta=90^\circ$ ) incidence, respectively.

の最終的な理論曲線（実線）と様々な配向を想定した理論曲線（破線）を示す。その結果、アニール前にはピーク a に対し  $\alpha=46^\circ \pm 5^\circ$ 、ピーク c に対し  $\alpha=40^\circ \pm 5^\circ$ 、ピーク b に対し  $\gamma=85^\circ \pm 15^\circ$  の値を得た。アニール後これらの値は変化し、ピーク a に対し  $\alpha=34^\circ \pm 5^\circ$ 、ピーク c に対し  $\alpha=30^\circ \pm 5^\circ$ 、ピーク b に対し  $\gamma=44^\circ \pm 5^\circ$  の値を得た。アニールの前後でピーク a, c の  $\alpha$  値が減少しているのはイオン照射によるグラファイト結晶の損傷が次第に回復していることを意味していると考えられる。一方、ピーク b の  $\gamma$  値は大きく変化し、アニール後シアン構造がグラファイト面に対し斜めに立った配向をもつことがわかった。また、ピーク a, c の比較において注目すべきことはアニールの前後においてピーク a, c がわずかに異なる偏光依存性を示していることである。この結果は両者がそれぞれ異なる配向を持った軌道成分であることを意味している。さらに決定的なのはアニールによる変化である。Figure 7 に 840°C (Fig. 7(a)) と 1100°C (Fig. 7(b)) の異なる温度でアニールした試料の N 1s NEXAFS スペクトルを示す。実線は斜入射 ( $\theta=10^\circ$ )、破線は直入射 ( $\theta=90^\circ$ ) のデータを表す。840°C のときと比べ 1100°C の高温でアニールしたときのほうがピーク a, c 共にグラファイト的な偏光依存性がさらに強められており、イオン照射による損傷が回復し結晶の配向が良くなっていることがわかるが、より注目すべきはピーク a にたいするピーク c の強度比が大きくなっていることである。仮にピーク a と c が同じ局所構造に起因した  $\pi^*$  ピークであるならばアニールにより配向が変化したとしてもその相対比は変化しないはずなので、これら結果よりピーク a と c も異なる局所構造に起因したものであると結論できる。

厳密には NEXAFS ピーク強度比の変化は、それぞれの

ピークに対応する局所構造の①組成比と②配向の変化両方の影響によるものなので、ここからすぐにピーク c に対応する局所構造の組成比が、より高温のアニールにより大きくなっていると結論することはできない。しかし、入射角度をうまく設定してやれば配向による影響を排除することができる。Figure 4 からわかるように  $\theta=55^\circ$  付近で系の配向によらずピーク強度が交差する点が存在する。これは魔法角 (magic angle) として知られているもので、正確には  $\theta=54.7^\circ$  においてランダム配向と同じ状況での相対的なピーク強度が観測される<sup>22)</sup>。このため魔法角でのピーク強度を求めることにより偏光依存性による影響を除外した比較を行うことが出来る。そこで我々は Fig. 7 のピーク a とピーク c の両方のピークについて、 $\theta=10^\circ$  と  $90^\circ$  のそれぞれスペクトルにおけるピーク強度の平均値  $I_{Av}$  を求め、さらにこの平均値の比を求めた。つまり、

$$I_{Av}^{\text{peak}}(T) = \frac{I_{10} + I_{90}}{2} \quad (7)$$

$$\frac{I_{Av}^{\text{peak a}}(840)}{I_{Av}^{\text{peak c}}(840)} \approx 0.54$$

$$\frac{I_{Av}^{\text{peak a}}(1100)}{I_{Av}^{\text{peak c}}(1100)} \approx 0.36 \quad (8)$$

ここで  $I_{Av}^{\text{peak}}$  はアニール温度  $T$  における各ピークのピーク強度平均値である。この結果より明らかにピーク c に対応する局所構造の比率が 1100°C のアニールによって増えていることがわかった。アニールによりグラファイトの結晶構造が回復したことを考慮すると、ピリジン構造は次第にグラファイト構造に変化していくと考えられるのでピーク a はピリジン構造、そしてピーク c はグラファイト構造に

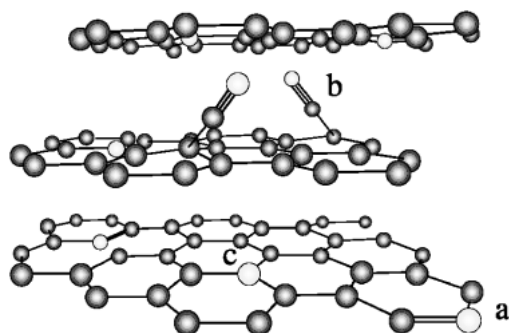


Figure 8. Schematic diagrams of  $CN_x$  local structures in graphite matrix. Dark balls and white balls show graphite and nitrogen atoms, respectively. a: pyridinelike structure b: cyanic structure c: graphitelike structure.

起因した  $\pi^*$ ピークであると帰属される<sup>26)</sup>。Plashkevychら<sup>21)</sup>のSTEX理論計算によれば、 $CN_x$ 化合物のN1s NEXAFSにおいてピリジン構造の  $\pi^*$ ピークが最も低いエネルギーに現われ、次にシアン構造の  $\pi^*$ ピーク、グラファイト構造のように炭素が3配位したNによる  $\pi^*$ ピークが最も高エネルギー側に現われる。この結果は我々の解釈を支持している。

以上の結果から  $CN_x$  薄膜中の構造を眺めてみることにしよう。Figure 8の模式図に示したように、ピリジン構造とグラファイト構造はグラフェン面内に入ってグラファイトと同じ配向をとり、シアン構造はグラフェンとC-C単結合で結合するため特定の方向を向くことができず、グラファイトの層間で様々な方位角をもって(つまりランダムな配向で)存在していると考えられる。このためシアン構造に対応するピークbはあまり大きな偏光依存性を示さないのだろう。また、ピリジン構造のNのサイトではグラファイトネットワークが途切れているため、グラファイト構造に比べ若干自由度が存在する。これがピリジン構造とグラファイト構造の $\alpha$ 値の僅かな違いとなっておりと解釈することができる。

#### 4. まとめ

$CN_x$  薄膜はその合成方法や合成に関する様々なパラメータによりその組成・構造を大きく変える。よって合成条件探索のためにはXPSスペクトルやNEXAFSスペクトルに観測されるピークが何に帰属されるのかという分光学的な基礎研究が非常に重要なのは言うまでも無い。XPSではなかなか明らかにできなかったこの問題に対し、我々はNEXAFSスペクトルの偏光依存性から、薄膜中にピリジン構造、シアン構造、グラファイト構造の3つの局所構造が存在することを明らかにした。以上一例ではあるが、 $CN_x$ のような新物質の構造解析に対するNEXAFS分光法の有用性を示した。近年、物性研究において新物質創製は一つの大きなキーワードとなってきたが、この面からもNEXAFSを用いた研究はますます増え

ていくことだろう。今後、 $CN_x$ ばかりでなくさらに新奇な物質の構造解析にこの手法を用いて展開していきたいと考えている。

#### 5. 謝辞

本稿で紹介した内容はKEK-PFの共同利用実験課題番号99G247の研究テーマとして、日本原子力研究所の表面化学研究グループの馬場祐治グループリーダー、関口哲弘研究員、また中国科学技術大学のWu Guohua博士との共同研究により行われた。またBL-11Aの北島義典博士、またBL-27Aの小林克巳助教をはじめPFのスタッフおよび原研スタッフの方々に感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) 野尻抱介: ふわふわの泉 (ファミ通文庫, 2001).
- 2) A. Y. Liu and M. L. Cohen: *Science* **245**, 841 (1989).
- 3) D. M. Teter and R. J. Hemley: *Science* **271**, 53 (1996).
- 4) A. Y. Liu and M. L. Cohen: *Phys. Rev. B* **41**, 10727 (1990).
- 5) A. Snis and S. F. Mater: *Phys. Rev. B* **60**, 10855 (1999).
- 6) M. C. Santos and F. Alvarez: *Phys. Rev. B* **58**, 13918 (1998).
- 7) M. Côté and M. L. Cohen: *Phys. Rev. B* **55**, 5684 (1997).
- 8) H. Sjöström, S. Stafström, M. Boman and J.-E. Sundgren: *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1336 (1995).
- 9) D. Marton, K. J. Boyd, A. H. Al-Bayati, S. S. Todorov and J. W. Rabalais: *Phys. Rev. Lett.* **73**, 118 (1994).
- 10) H. Sjöström, I. Ivanov, M. Johansson, L. Hultman, J.-E. Sundgren, S. V. Hainsworth, T. F. Page and L. R. Wallenberg: *Thin Solid Films* **246**, 103 (1994).
- 11) N. Chunming, Y. Z. Lu and C. M. Lieber: *Science* **261**, 334 (1993).
- 12) Y. Tani, Y. Aoi and E. Kamijo: *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1652 (1998).
- 13) K. Yamamoto, Y. Koga, K. Yase, S. Fujikawa and M. Kubota: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, Pt. 2, L230 (1997).
- 14) 徳高, 石原, 西守, 岸田, 高淵: *表面科学* **11**, 48 (1990).
- 15) A. Mansour and D. Ugolini: *Phys. Rev. B* **47** (1993) 10201.
- 16) K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. E. Karlsson, I. Lindgren and B. Lindberg: *ESCA-Atomic, Molecular, and Solid State Structure Studies by Means of Electron Spectroscopy*, Nova Acta Regiae Soc. Sci., Ups. **4** (1967) 20.
- 17) I. Shimoyama, T. Sekiguchi and Y. Baba: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, Pt. 1, 4541 (2000).
- 18) I Jimenez, W. M. Tong, D. K. Shuh, B. C. Holloway, M. A. Kelly, P. Pianetta, L. J. Terminello and F. J. Himpsel: *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2620 (1999).
- 19) J.-H. Guo, W. T. Zheng, C. Sathe, N. Hellgren, A. Agui and J.-E. Sundgren: *J. Elect. Spectrosc. Relat. Phenom.* **101-103**, 551 (1999).
- 20) H. Oji, R. Mitsumoto, E. Ito, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki, T. Yokoyama, T. Ohta and N. Kosugi: *J. Chem. Phys.* **109**, 10409 (1998).
- 21) I. Shimoyama, G. Wu, T. Sekiguchi and Y. Baba: *Phys. Rev. B* **62**, R6053 (2000).
- 22) J. Stöhr: *NEXAFS Spectroscopy*, (Springer, Berlin, 1996).
- 23) R. A. Rosenberg, P. J. Love and V. Rehn: *Phys. Rev. B* **33**, 4034 (1986).
- 24) O. Plashkevych, A. Snis, L. Yang, H. Ågren and F. Mater: *Phys. Scr.* **63**, 70 (2001).

- 25) J. L. Solomon, R. J. Madix and J. Stöhr, Surf. Sci. **255**, 12 (1991).
- 26) I. Shimoyama, G. Wu, T. Sekiguchi and Y. Baba: J. Elect. Spectrosc. Relat. Phenom. **114-116**, 841 (2001).
- 27) W. T. Zheng, K. Z. Xing, N. Hellgren, M. Lögdlund, Å. Johansson, U. Gelivs, W. R. Salaneck and J.-E. Sundgren: J. Elect. Spectrosc. Relat. Phenom. **87**, 45 (1997).
- 28) D. Marton, K. J. Boyd, A. H. Al-Bayati, S. S. Todorov and J. W. Rabalais: Phys. Rev. Lett. **73**, 118 (1994).
- 29) C. Ronning, H. Feldermann, R. Merk, H. Hosfsass, P. Reinke and J.-U. Thiele: Phys. Rev. **B 58**, 2207 (1998).
- 30) B. C. Holloway, O. Kraft, D. K. Shuh, M. A. Kelly, W. D. Pianetta and S. Hagstrom: Appl. Phys. Lett. **74**, 3290 (1999).
- 31) L. Galan, I. Montero and F. Rueda: Surf. Coat. Technol. **83**, 103 (1996).
- 32) C. Quiros, J. G. Garcia, F. J. Palomares, L. Soriano, E. Elizalde and J. M. Sanz: Appl. Phys. Lett. **77**, 803 (2000).
- 33) J. H. Kim, D. H. Ahn, Y. H. Kim and H. K. Baik: J. Appl. Phys. **82**(2), 658 (1997).

## 一口メモ

## アオキ

ミズキ科アオキ属の常緑性低木で、葉は厚くつやがあり、長さ8~20 cm、幅2~10 cmで荒い鋸葉がある。日陰でもよく生長するので、庭木や公園樹として利用される。花は晩春に紫褐色に咲き、実は冬に赤色となる。生葉はあぶって泥状とし、やけどやきり傷に塗ったり、そのエキスは凍傷などに効果があると言われている。また、動物とのかかわりは深く、枝や葉はカモシカが、実はヒヨドリをはじめとする鳥が好んで食べる。そのため、種子が各地に運ばれ、身近な場所で見られる。

暗いニュースが多い昨今ですが、白川先生、野依先生と2年連続のノーベル化学賞受賞は明るいニュースで、若者に科学の楽しさ・面白さを伝えるのに多いに役に立っています。

(No. 43, K. Ohshima)

