

放射光による工業材料評価

～3. 放射光による X 線分光～

廣 沢 一 郎*

3・1 放射光を用いた X 線分光

国内の放射光施設で行われている X 線分光測定の代表は X 線吸収分光と光電子分光であろう。X 線吸収分光は軟 X 線域から硬 X 線域にかけて多数の利用事例があるが、特に硬 X 線域の X 線吸収分光は高輝度な連続スペクトルを有する X 線光源である放射光の登場によって普及した測定手法の代表である。このため、国内にある複数の放射光施設で硬 X 線域の XAFS 測定に対応した複数のビームラインが設置されている⁽¹⁾。放射光施設での実施が前提の測定技術ではあるが、日本語の解説書⁽²⁾が発行されるほどに普及している。

そこで、本稿では主に硬 X 線域の XAFS を取り上げる。更に、XAFS と同様、本格的な利用は放射光施設から開始されてはいるが⁽³⁾、最近では実験室装置の利用も始まり⁽⁴⁾、今後急速に普及する可能性がある硬 X 線光電子分光(Hard X-ray photoelectron spectroscopy: HAXPES)も簡単に紹介する。

3・2 硬 X 線域の X 線吸収分光 XAFS

(1) XAFS の特徴と事例

硬 X 線域(概ね 4 keV 以上)の X 線吸収分光は通常 XAFS (X-ray absorption fine structure)と呼ばれている。分析技術として日常的に行われている赤外吸収分光や紫外可視吸収分光と同様に試料を透過する X 線強度の光子エネルギー(波長)依存性の測定より X 線吸収スペクトルを得る手法であり、硬 X 線域の X 線吸収の主因が内殻電子の励起であることを反映して、以下のように元素選択的に化学状態(価数)や注目する元素周囲の局所構造の知見が得られる。

図3.1は BaMgAl₁₃O₁₇:Eu(紫外線励起の青色蛍光体 BAM, Eu は Ba に対して数%の濃度で添加されている)の Ba と Eu の X 線吸収スペクトルであり、縦軸の X 線吸収は試料を透過した X 線の割合である X 線透過率の対数の絶対値が表示されている。この図が示すとおり Ba と Eu の L 殻電子のエネルギーの違いを反映して X 線吸収が大きく変化する X 線エネルギー(吸収端のエネルギー)は Ba が 37.5 keV, Eu が 48.5 keV に観測されている(元素選択性)。図3.2は EuCl₂ と EuCl₃ の Eu L III 吸収端の XAFS スペクトルであるが、同じ元素でも価数の違いを反映して吸収端エネルギーに違いが観測されている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。更に、図3.3は ZnO と ZnCl₂ の Zn の K

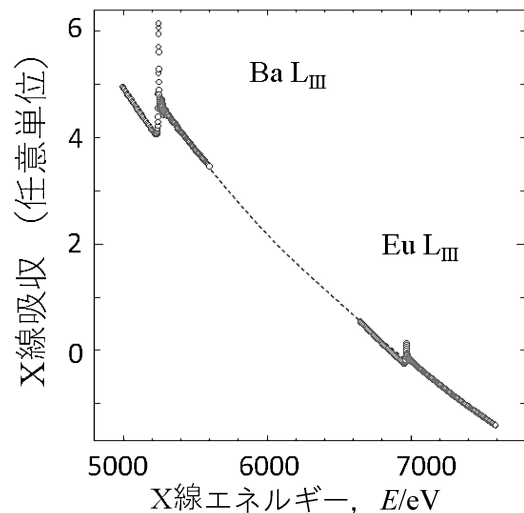


図3.1 Eu 添加青色蛍光体 BaMgAl₁₃O₁₇:Eu (Eu の添加量はおよそ10%)の X 線吸収スペクトル (Spring-8 BL19B2 で測定)。実際の測定データを○で示す。破線は測定結果からの内挿である。

* 公益財団法人高輝度光科学研究センター；産業利用推進室長(〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1) Synchrotron Radiation as Analytical Tools for industrial materials～ 3. X-ray Spectroscopic Experiments with Synchrotron Radiation～; Ichiro Hirose (Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI), Sayo-gun, Hyogo) Keywords: synchrotron radiation, x-ray grazing incidence, x-ray diffraction, industrial materials 2019年5月7日受理[doi:10.2320/materia.58.515]

収集端における XAFS スペクトルである⁽⁷⁾。どちらも Zn は 2 価で、K 吸収端のエネルギーに差はないが、Zn に結合した元素の違いを反映した明瞭な違いが観測されている。以上のように表情豊かな吸収スペクトルが観測される吸収端近傍において、吸収端のエネルギーから概ね 50 eV 高エネルギー側の領域の XAFS スペクトルは XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) と呼ばれる。XANES スペクトルを解釈するためには電子状態計算が必要であるが、組成や結晶構造が既知である物質の XANES スペクトルとの比較により測定対象の状態を推定することが広く行われている(指紋

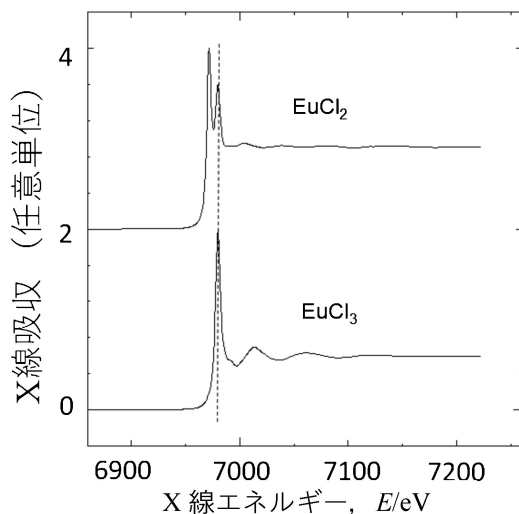


図3.2 EuCl₂(上)と EuCl₃(下)の Eu L_{III} 吸収端で測定した XAFS スペクトル(SPring-8 BL19B2 で測定). EuCl₂ は 6972 eV, EuCl₃ は 6980 eV(破線)で吸収が最大となっている。なお、EuCl₂ で 6980 eV にみられる極大は EuCl₂ の一部が測定中に分解して生じた Eu₂O₃ によるものと考えられる。

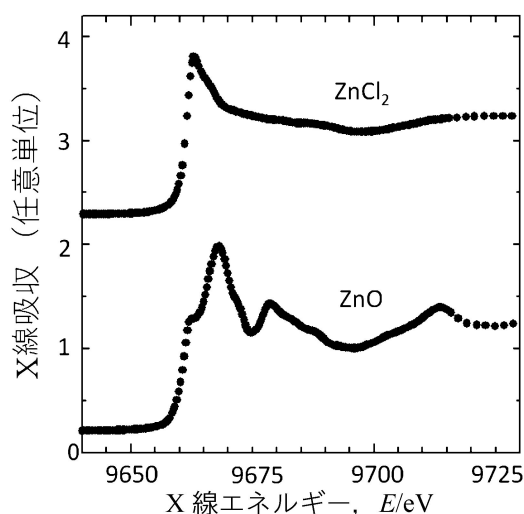


図3.3 SPring-8 BL14B2 で測定した ZnCl₂(上)及び ZnO(下)の XANES スペクトル(SPring-8 BL14B2 XAFS 標準試料データベースより)。

法)⁽⁵⁾⁽⁶⁾。XANES スペクトルを材料評価に利用する場合、参照物質の XANES スペクトルも実際に測定することが原則である。しかし、参照物質の入手が困難な場合や参照物質の選定に迷う場合は、JASRI 産業利用推進室が構築中の“XAFS 標準試料データベース <http://support.spring8.or.jp/xafs/standardDB/standardDB.html>”をご参照いただきたい⁽⁷⁾。当該データベースには BL14B2 で測定した 913 の XAFS スペクトル(2018 年度末)が収録され、測定データを自由にダウンロードすることができる。このデータベースの利用にあたっては、SPring-8 のユーザー ID が必要なので SPring-8 の利用経験がない方は SPring-8 User Information の WEB ページ(<https://user.spring8.or.jp/>)より取得していただきたい。

XANES より高エネルギーの領域の XAFS スペクトルにも EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) と呼ばれる微弱な振動構造が観測される。EXAFS 領域では光電子の波動関数を自由電子で近似することが可能であるため、測定値から抽出した EXAFS 振動成分を光電子の運動エネルギー(入射 X 線の対象とする元素の吸収端からの差)の波数でフーリエ変換して得られる動径構造関数(Radial structure function)より、吸収原子周囲の配位距離、配位数、配位子の元素種などの局所構造に関する知見が得られる。図 3.4 は青色蛍光体 BAM の Ba 及び Eu の L_{III} 吸収端の EXAFS スペクトル、図 3.5 はそれらをフーリエ変換して得られた動径構造関数である⁽⁵⁾⁽⁶⁾。X 線回折により結晶内では Ba から約 0.27 nm の距離に Al と結合した 9 個の酸素原子が配位していることが示されていることから、動径構造関数の 0.2 から 0.3 nm 付近に現れた 2 つのピークは Ba に配位した酸素原子とその外側にある Al の原子に対応した信号と結論

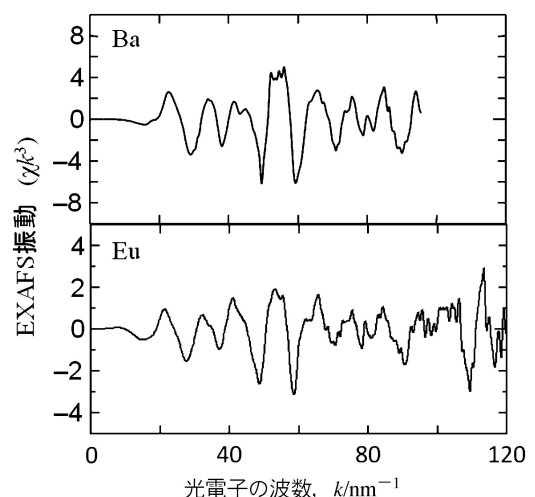


図3.4 Eu 添加青色蛍光体 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu の Ba(上)と Eu(下)の L_{III} 吸収端で測定した XAFS スペクトルより導出した EXAFS 振動スペクトル。横軸は光電子の運動エネルギー(E_k)に対応する波数 k ($E_k = \hbar^2 k^2 / 8\pi^2 m_e$: m_e は電子の質量, \hbar はプランク定数)。高波数域での振動が明瞭なるように k^3 の重みを乗じている。

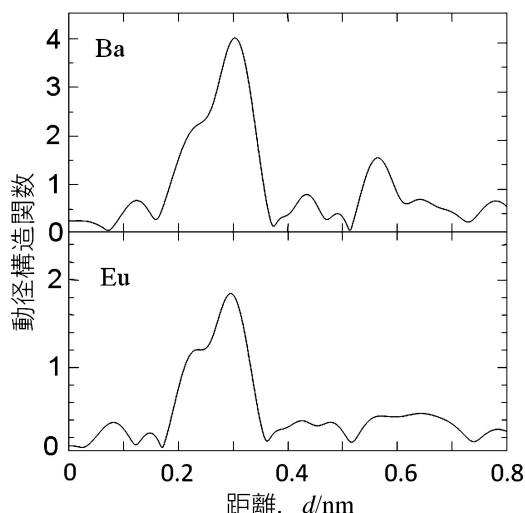


図3.5 Eu 添加青色蛍光体 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ の Ba (上) と Eu (下) の L_{III} 吸収端の EXAFS 振動 (図3.4) をフーリエ変換して得られた振幅成分 (動径構造関数). フーリエ変換の波数域は Ba が 29.5 から 87.5 nm^{-1} , Eu が 30.0 から 93.0 nm^{-1} .

できる. 一方, 添加された Eu の結晶内での位置を X 線回折により明らかにすることは困難であるが, 元素種が異なっているにもかかわらず, Ba と Eu とでは EXAFS 振動スペクトル, 動径構造関数ともによく似た特徴を有するため Eu の配位環境は Ba と同じである可能性が強く示唆される. そこで, 図3.5に示した Eu の動径構造関数の 0.2 から 0.3 nm のピークに注目し, Ba と同様に Eu は最近接に 6 個, 第 2 近接に 3 個の O 原子, 第 3 近接に 12 個の Al 原子が配位していると仮定し, 計算値が測定値と一致するように Eu からの距離の最適化を行った. その結果, Eu から第 1 近接, 第 2 近接, 第 3 近接までの距離の最適値は 0.277 nm , 0.325 nm , 0.367 nm となり, Eu が Ba を置換していると考えても矛盾しない. その一方で, 添加した Eu の配位環境として提案されていた 17 個の O 原子と 12 個の Al 原子が配位した構造や 6 個の O 原子と 6 個の Al 原子が配位した構造では, 原子間距離の最適化で測定結果を再現することができず, Eu による Ba の置換を支持する結果となった⁽⁸⁾. この例のように少量添加された元素の結晶内での位置や非晶質物質⁽⁹⁾など X 線回折による構造検討が難しい対象でも XAFS (EXAFS) 測定から有用な知見を得ることが可能で, 液体中に溶解した金属イオンの配位環境の検討にも用いられている⁽¹⁰⁾.

先の例のように EXAFS 測定より得られる動径構造関数は対象とする元素の配位環境を反映しているが, ピークの位置や高さは原子間距離や配位数の正確な値ではない. 原子間距離や配位数を検討する場合は, 先の例のようにプロファイルフィッティングによるパラメーターの最適化が必須であることにご注意いただきたい. また, パラメーター同士が強く相関する組み合わせ (例: 配位数と Debye-Waller factor, 光電子の平均自由行程 等々) があるので, 注意して最適化を行うことが必要である.

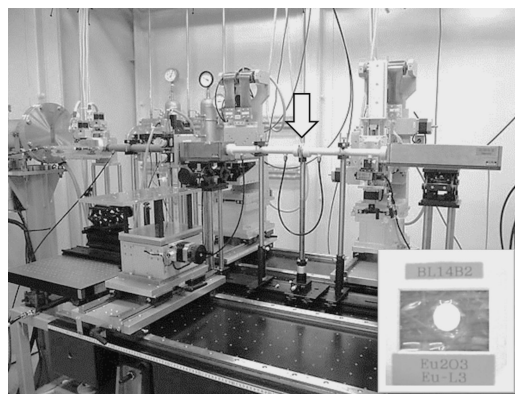


図3.6 XAFS 測定装置の例 (SPring-8 BL14B2). 透過法で測定する場合は, 右下の挿入図のように錠剤型に形成した試料を矢印の位置に置く. この例では, 錠剤型に形成した試料を薄いポリエチレン袋に入れて周辺をシーラーで封じ, 袋ごとスライドマウントに挟んで固定している.

なお, 動径構造関数の導出や配位構造のパラメーター最適化を行うプログラムは複数あるが <http://bruceravel.github.io/demeter/> より無料で入手できる ATHENA, ARTEMIS (Demeter) が広く使われている⁽¹¹⁾. 国内の各施設が実施している XAFS 解析講習会もこのプログラムを対象としている.

(2) 測定方法と試料調製

図3.6は SPring-8 の BL14B2 に設置された XAFS 測定装置の写真であるが, 測定者が行う作業は所定の位置 (図3.6では矢印で示した位置) に測定試料を置くだけである. BL14B2 では試料交換や試料位置調整とともに測定装置パラメーターの調整も全自動で行っている⁽¹²⁾, 未経験者でも容易に XAFS 測定を行うことができる. このように測定自身は容易であるが, 良好なデータを得るには試料調製や目的に応じた測定法や測定条件の選択が適切に行われていることが必要である. 以下では代表的な XAFS 測定法である透過法と蛍光法の特徴と試料調製について紹介する.

試料を透過した X 線の強度をそのまま測定する透過法は最も信頼できる測定法である. 透過法用の試料は図3.6の右下に示したような錠剤型に調製することが広く行われている. 錠剤形成に用いるバインダーには X 線吸収が少なく化学的に安定な BN (窒化ホウ素) 等を用いる. 錠剤中に含まれる試料が希薄すぎる場合は, X 線吸収が小さくなるため良好な XAFS スペクトルが得られないが, 十分な強度の X 線が試料を透過しなければ X 線吸収量を精度よく測定することができない (極端に高濃度だと X 線が透過しない). EXAFS 測定では, 試料による X 線吸収量の適値として, 透過 X 線強度が 1% 以上で吸収端における吸収量変化が 20% 以上が目安になる. XANES にのみ注目する場合でも吸収端での吸収量変化が 5% 以上あることが望ましい. このような条件での XAFS 測定に適した試料濃度の計算は試料組成や対象

元素に依存するために少々面倒ではあるが、<http://support.spring8.or.jp/xafs/history.html> より無料で入手できる XAFS 試料調製ガイドプログラム等を用いることで容易に計算することができる。なお、X線エネルギーの走査により X線の進行方向や強度分布、単色性(残留高調波成分)が微妙に変化することがあるため、錠剤試料は(1)試料の粉碎が十分に行われていること、(2)錠剤全体にわたって試料が均一に分散していること、(3)錠剤の厚さが均一であることが求められる。

測定対象の元素濃度が希薄で透過法で測定することができない場合や基板上に形成された極薄膜など十分な量の試料を確保できない場合は蛍光法を試すことになる。元素ごとにエネルギーが決まった蛍光 X線は、X線吸収によって生じた内殻軌道の空孔を埋めるために高い準位から落ちてきた外殻電子が発するため、蛍光 X線(特性 X線)強度には X線吸収量が反映される。つまり、蛍光法は蛍光 X線強度の入射 X線エネルギー依存の測定によって X線吸収スペクトルを推定している。図3.7は積算時間や入射 X線形状などの条件を同じにして測定した透過法と蛍光法の比較であるが、透過法では検出できなかった XAFS 振動が蛍光法では明瞭に観測できている。

このように、蛍光法は希薄な試料の XAFS 測定に有効であるが、X線吸収係数と X線の侵入深さは逆相関の関係にあるため、良好な XAFS スペクトルの取得には試料が“十分に希薄”であることが必要となる。均一で厚い試料においては、元素による X線吸収が大きくなると試料内部への X線侵入深さが短くなって蛍光 X線を発生させる実効的な試料体積が小さくなり、発生する蛍光 X線の量は X線吸収係数ほどには増えない。このため、単体金属の箔など測定対象とする元素の濃度が極端に高い場合には、X線吸収係数の

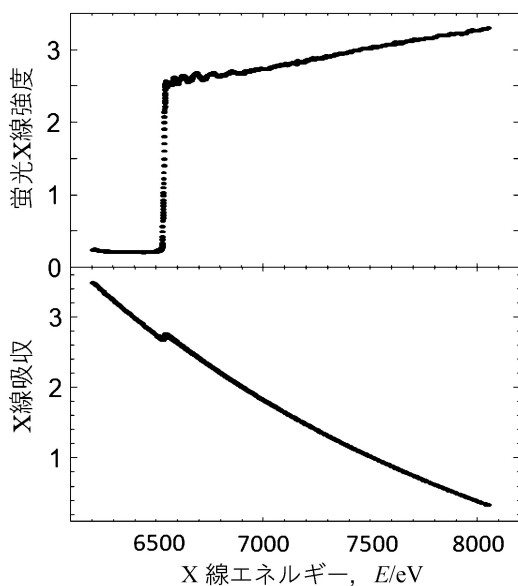


図3.7 蛍光法(上)と透過法(下)で測定(SPring-8 BL19B2したBa₃Mn₂Si₄₀のMn K吸収端のXAFS スペクトル)。

変化によらず発生する蛍光 X線量はほぼ一定になることを簡単な計算で示すことができる。このように、蛍光法は試料の状態によっては吸収スペクトルを正確に推定できない場合があるため、試料調製を工夫して可能な限り透過法で測定するように努力することが望ましい。なお、基板上的薄膜試料の場合、基板が測定対象元素を含まず、膜厚が X線侵入深さよりも十分に薄い試料に限り、高濃度な試料でも蛍光法を用いて XAFS スペクトルを取得することができる。

(3) XAFS の応用例

硬 X線域の XAFS が材料評価技術として今日のように広く普及した理由は、硬 X線は透過能が高いことから、温度や雰囲気などの試料環境制御が比較的容易であること、溶液試料も測定可能であるなど試料形態の制限が少ないこと、と考えている。このような特徴を活用して、溶液中での反応生成物の化学状態の時間変化を追跡する時分割 XAFS 測定⁽¹³⁾や、電極電位と燃料電池用卑金属触媒の液中での状態を調べる⁽¹⁴⁾等々、実験者の工夫次第で種々の試料環境下での XAFS 測定を行うことができるので、施設職員と協力しながら斬新な XAFS 実験に是非挑戦して頂きたい。なお、本稿では透過法と蛍光法のみを紹介したが、これ以外にも表面敏感な転換全電子収量法など特徴的な測定法がある。XAFS についてより詳しく知りたい方は成書⁽²⁾があるのでそちらをご参照いただきたい。

3・3 硬 X線光電子分光(HAXPES)

光電子分光は軟 X線域の放射光を利用した測定に加えて Al や Mg の特性 X線を励起光源とした実験室装置が広く普及しているが、硬 X線域での光電子分光の本格的な利用は SPring-8 の運用開始後となり⁽³⁾、その歴史は15年程度にすぎない。しかしながら、試料深部からの光電子を検出するために試料の表面状態による影響が小さく⁽¹⁵⁾、測定時の前処理が不要となる場合も少なくない。また、軟 X線励起では難しい埋もれた界面の化学状態を非破壊で評価できることから利用が急拡大し⁽¹⁶⁾、最近では大気圧中での光電子スペクトルの測定や⁽¹⁷⁾、駆動中の有機半導体デバイスの測定⁽¹⁸⁾など新しい取り組みが活発に行われている。以下、HAXPES による試料深部の検討例として、熱酸化膜を有する Si 基板上に形成した厚さ30 nm のペンタセン膜の表面に厚さ10 nm の Au 電極を形成した試料(表面から、Au(10 nm)/pentacene (30 nm)/SiO₂(200 nm)/Si 基板)の Si 1s スペクトルの測定例を紹介する。

図3.8は X線7940.16 keV の X線を用いて測定した電圧印加がない状態でのスペクトル、図3.9が Au 電極に Si 基板に対して -15 V を印加した状態での Si 1s スペクトルである。どちらも試料表面に対する光電子の取り出し角(TOA: take off angle)により異なったスペクトルが観測されているが、TOA が小さいほど、試料表面に近い場所で発生した光電子の割合が大きくなるため、TOA 80°で強く観測されて

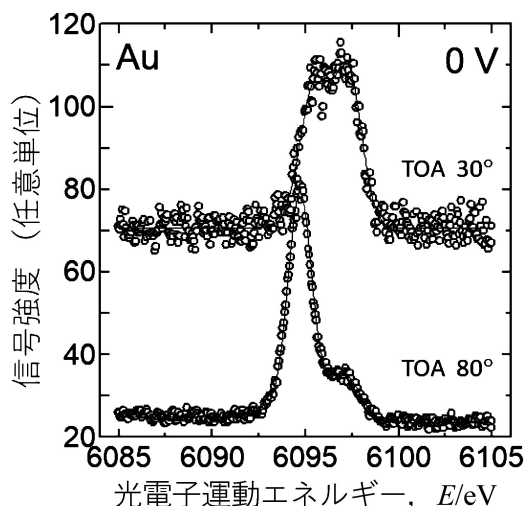


図3.8 Si 基板上に形成した Au(10 nm)/pentacene (30 nm)/SiO₂(200 nm)多層膜試料における Si 1s 光電子スペクトル. 上が TOA 30°, 下が TOA 80°での測定測定結果である. 表面の Au 電極と Si 基板との電位差は 0 V(等電位)に設定している. X線エネルギーは7940.16 keV(Au 4f スペクトルで校正).

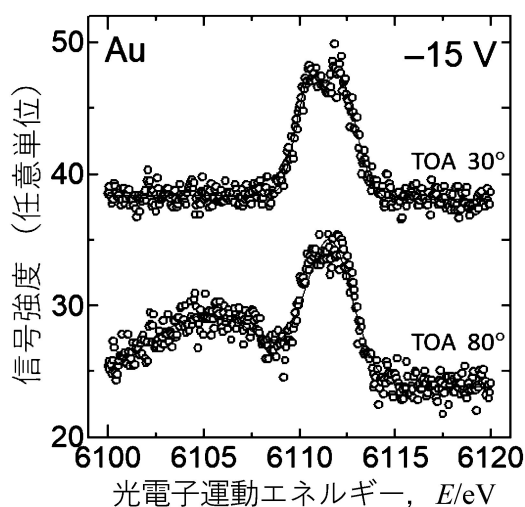


図3.9 表面の Au 電極に Si 基板に対して -15 V の電圧を印加して測定した Au(10 nm)/pentacene (30 nm)/SiO₂(200 nm)/Si 多層膜試料における Si 1s 光電子スペクトル. TOA は上が 30°, 下が 80°である.

いる光電子運動エネルギーが小さいピークが SiO₂ 膜深部の状態を反映した信号と考えられる. 図3.9が示すとおり, 電圧の印加により2つのピークの間隔が広がっていることから, SiO₂ 膜深部は pentacene との界面に近い部分よりも印加電圧への応答が小さいことを示している. このように, HAXPES は軟 X 線励起の光電子分光では測定が難しい材料深部(試料表面から数10 nm 程度)の外場応答を容易に測定できる.

3・4 入門講座のまとめに代えて

測定技術の向上や測定機器の自動化で“拍子抜け”するほど誰でも簡単に測定できるようになってきた(水産物養殖業を生業としている方(漁師さん)が測定のために SPring-8 に来所された例がある)が, 放射光実験に敷居の高さを感じる方も多いと思われる. まずは, “習うより慣れろ”で, 各放射光施設が毎年複数回実施している初心者向け測定実習(研修会)にご参加いただき, 体験していただきたい. 本入門講座が放射光利用への敷居を下げる端緒となれば幸甚である.

(完)

文 献

- (1) 廣沢一郎: ぶんせき, 10号(2015), 416-421.
- (2) 日本 XAFS 研究会編: XAFS の基礎と応用, 講談社サイエンスフィック, (2017).
- (3) K. Kobayashi, M. Yabashi, Y. Takata, T. Tokushima, S. Shin, K. Tamasaku, D. Miwa, T. Ishikawa, H. Nohira, T. Hattori, Y. Sugita, O. Nakatsuka, A. Sakai and S. Zaima: Appl. Phys. Lett., **83**(2003), 1005-1007.
- (4) A. Regouz, M. Mascheck, T. Wiell, S. K. Eriksson, C. Liljeborg, K. Tetzner and B. A. D. Williamson: Rev. Sci. Inst., **89**(2018), 073105.
- (5) I. Hirosawa, T. Honma, K. Kato, N. Kijima and Y. Shimomura: J. SID, **12**(2004), 269-273.
- (6) I. Hirosawa, T. Honma, K. Kato, N. Kijima and Y. Shimomura: J. SID, **13**(2005), 673-678.
- (7) XAFS 標準試料データベース <http://support.spring8.or.jp/xafs/standardDB/standardDB.html>
- (8) I. Hirosawa, T. Honma, K. Kato, N. Kijima and Y. Shimomura: IEICE Trans. Electron., **E89-C**(2006), 1413-1417.
- (9) 安野 聡, 稲葉雅之, 小坂修司: SPring-8/SACLA 利用研究成果集, **4**(2016), 268-271.
- (10) F. Takasaki, K. Fujiwara, Y. Nakajima, T. Nishikawa, H. Masu, M. Imanari, Y. Hidaka and N. Ogawa: Dalton Trans., **44**(2015), 645-652.
- (11) B. Ravel and M. Newville: J. Synchrotron Rad., **12**(2005), 537-541.
- (12) H. Oji, Y. Taniguchi, S. Hirayama, H. Ofuchi, M. Takagaki and T. Honma: J. Synchrotron Rad., **19**(2012), 54-59.
- (13) S. Fujieda, A. Yoshino, K. Shinoda, Y. Takahashi and S. Suzuki: ISIJ International, **54**(2014), 125-130.
- (14) K. Asazawa, H. Kishi H. Tanaka, D. Matsumura, K. Tamura, Y. Nishihata, A. G. Saputro, H. Nakanishi, H. Kasai, K. Artyushkova and P. Atanassov: J. Phys. Chem. C, **118**(2014), 25480-25486.
- (15) K. Kobayashi, Y. Takata, T. Yamamoto, J.-J. Kim, H. Makino, K. Tamasaku, M. Yabashi, D. Miwa, T. Ishikawa and S. Shin: Jpn. J. Appl. Phys., **43**(2004), L1029-L1031.
- (16) E. Ikenaga, I. Hirosawa, A. Kitano, Y. Takata, A. Muto, T. Maeda, K. Torii, H. Kitajima, T. Arikado, A. Takeuchi, M. Awaji, K. Tamasaku, T. Ishikawa, S. Komiya and K. Kobayashi: J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **144-147**(2005), 491-494.
- (17) Y. Takagi, T. Nakamura, L. Yu, S. Chaveanghong, O. Sekizawa, T. Sakata, T. Uruga, M. Tada, Y. Iwasawa and T. Yokoyama: Appl. Phys. Express, **10**(2018), 076603.
- (18) T. Watanabe, K. Tada, S. Yasuno, H. Oji, N. Yoshimoto and I. Hirosawa: Jpn. J. Appl. Phys., **55**(2016), 03DD12.
- (19) I. Hirosawa, T. Watanabe, H. Oji, S. Yasuno, T. Koganezawa, K. Tada and N. Yoshimoto: Jpn. J. Appl. Phys., **55**(2016), 03DD09.