

# 顕微軟 X 線発光分光法を用いた 固体の化学結合状態分析

寺内正己<sup>1)</sup> 佐藤庸平<sup>2)</sup> 武田雅敏<sup>\*\*</sup>

## 1. はじめに

近年、計算による物性予測を利用した新規材料開発加速が試みられている。計算により無駄な試行錯誤的な実験を回避できれば、必要とされる新規機能材料をより短期間に合成して社会実装につなげられる可能性が高くなる。この物質開発サイクルを効率的に動かすためには、計算予測を用いた物質合成の効率化と同時に、合成物質の高精度な評価のハイスループット化とその計算予測や合成プロセスへのフィードバックが必要不可欠である。筆者(寺内)は、長年、電子顕微鏡を用いた評価技術開発にかかわってきている。電子顕微鏡というその高い空間分解能(原子分解能)がクローズアップされがちである。特に、透過型電子顕微鏡(Transmission electron microscope; TEM)を用いた物質の構造や化学結合状態の評価技術は、ある意味で極限的な分析技術であると考えている。しかしながら、ナノスケールで明らかになった化学結合状態が、マクロな材料特性とどの様に関係しているかを明らかにするためには、マクロとナノの中間スケールでの評価技術も必要であり、マルチスケールでの評価技術体系の確立が不可欠である。

物質評価に必要な情報としては、構造、組成、そして物質機能に直結する化学結合状態の3種類がある。電子顕微鏡で評価する場合、構造情報は試料の拡大像や電子回折図形から得られる。組成情報は、特性 X 線の分析(X-ray emission spectroscopy; XES, 近年は液体窒素が不要な SDD(Silicon drift detector)と呼ばれる装置が主流となっている)を用いることで得られる。化学結合状態に関しては電子エネルギー損

失分光法(Electron energy-loss spectroscopy; EELS)に頼らざるを得ず、試料を薄片化し、TEMを用いた高空間分解能での分析となる。一方、バルク試料の形態観察によく用いられる走査型電子顕微鏡(Scanning electron microscope; SEM)では、特性 X 線を用いた組成分析はできるが、化学結合状態の分析はこれまでできなかった。すなわち、マクロとナノの中間領域での化学結合状態分析技術があれば、マルチスケールでの評価技術体系が確立できる。

以下で紹介する軟 X 線発光分光法(Soft X-ray emission spectroscopy; SXES)の電子顕微鏡への導入は、当初は TEM に対して行われた<sup>(1)-(6)</sup>。ここでは、それまでの特性 X 線分析のエネルギー分解能を10-100倍向上させることにより、電子顕微鏡で特定した試料領域から化学結合状態の情報が得られることが実証された。その後、より大きな特性 X 線強度が得られる SEM や電子プローブマイクロアナライザ(Electron probe microanalyzer; EPMA)に搭載可能な汎用 SXES 分析システムが開発され<sup>(7)(8)</sup>、バルク試料の化学結合状態分布を  $\mu\text{m}$  空間分解能で可視化<sup>(9)</sup>できる技術として内外に広まりつつある。ここでは、EPMA に搭載した汎用 SXES 装置を用いた金属ホウ化物の化学結合状態マッピングとバルク物性の関係を調べた研究を紹介する。

## 2. 電子顕微鏡での状態分析技術と固体内での電子遷移

図1に、電子顕微鏡で用いられる状態分析技術の EELS と XES に関わる試料固体内での電子遷移を示す(価電子帯と伝導帯の間にエネルギーギャップの存在する半導体の例)。試料に高速電子(数+keV以上)が入射すると、入射電

\* 東北大学多元物質科学研究所; 1)教授, 2)准教授(〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)

\*\* 長岡技術科学大学; 教授

Chemical State Mapping of Bulk Materials by Electron Microscopy Based Soft X-ray Emission Spectroscopy; Masami Terauchi\*, Yohei Sato\* and Masatoshi Takeda\*\*(\*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai. \*\*Materials Design and Engineering Group, Nagaoka University of Technology, Nagaoka)

Keywords: soft X-ray emission spectroscopy, chemical state mapping, chemical shift, valence bands

2021年3月31日受理[doi:10.2320/materia.60.341]

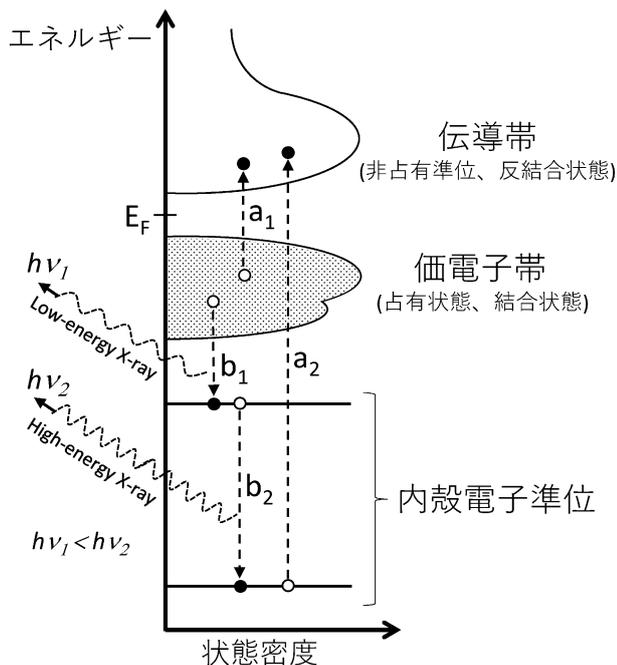


図1 電子顕微鏡で用いられる状態分析技術のEELSとXESに関わる試料固体内の電子遷移。EELSでは、価電子励起a1、内殻電子励起a2に伴うエネルギー損失を測定している。XESでは、電子緩和b1やb2に伴うX線放出を観測している。b1、b2ともに元素分析に利用されているが、価電子帯の情報を有しているのはb1に伴うX線放出である。

子と固体内電子のクーロン相互作用により、固体内の電子が励起(a1, a2)される。その際、電子励起に必要なエネルギーを入射電子が失う。その失ったエネルギー(損失エネルギー)を測定しているのがEELSである。a1は価電子励起、a2は内殻電子励起に対応している。内殻電子準位からの電子励起(図ではa2)が生じると、内殻電子準位に空席(ホール)が生じる。この状態の原子はエネルギーが高く不安定なため、すぐにより高いエネルギー準位にある電子がこの内殻ホールへと遷移する(図1のb1, b2)。この際、二つの電子準位のエネルギー差がX線として放出される。内殻電子準位エネルギーは元素固有のため、b1, b2の電子遷移に伴い放出されるX線のエネルギーを測定すると元素の特定ができる。これを利用して物質の組成分析がなされる。

化学結合状態の情報(結合電子のエネルギー分布)は、EELSならば電子励起a1に含まれているが、伝導帯の情報(反結合状態のエネルギー分布)も同時に含まれており、その解釈は単純ではない。それに対し、結合電子のエネルギー広がり(数eV~10eV程度)に比べると内殻電子準位のエネルギー幅は十分に小さいため、電子遷移b1に伴い放出されるX線のエネルギー分布には結合電子のエネルギー分布が反映される。したがって、1eV程度以下のエネルギー分解能でこのX線エネルギーを測定することで、結合電子のエネルギー分布(化学結合状態)の情報を得られる。これがここで紹介するSXESである。ちなみに、過程b1に伴う特性X線エネルギーは軟X線領域から極端紫外線の領域に分布し

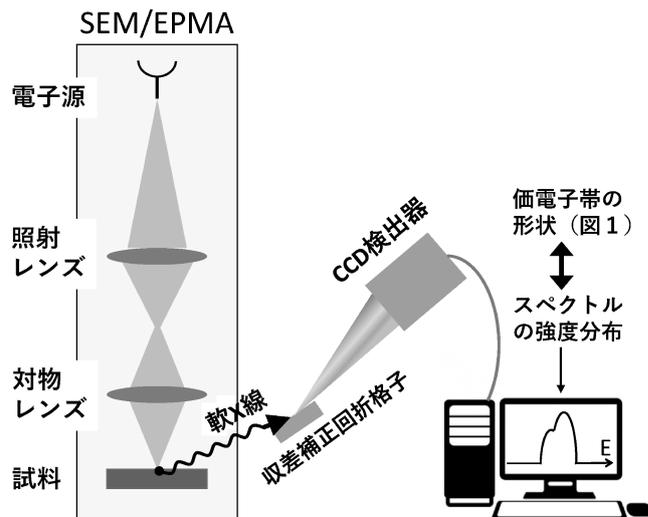


図2 EPMAもしくはSEMにSXES分光器を装着して価電子状態を測定する場合の模式図。電子線を照射した領域から放出される特性X線を収差補正回折格子で分散させ、CCD検出器でその強度分布を検出する。

ており、通常、軟X線発光分光(SXES)と呼ばれる。また、電子遷移b2に伴う特性X線は、価電子帯のエネルギー分布情報を含んでいない。

図2に、EPMAもしくはSEMにSXES分光器を装着して価電子状態を測定する場合の模式図を示す。電子ビームを試料に照射すると、その領域から特性X線が放出される。今、図1の電子遷移b1によりエネルギー $hv_1$ のX線が放出される場合を考える。内殻準位のエネルギー幅は無視できるほど小さいので、遷移する前の電子のエネルギーが異なると放出X線のエネルギーも異なる。このエネルギーのばらつき幅が、価電子帯の幅に対応する。このエネルギーの異なるX線を回折格子で分散させ(エネルギー(波長)が異なると回折角度が異なる)、その強度分布を検出器で捉える。この強度分布をモニター(図2)で見ると、図1の価電子帯の形状に対応したスペクトル(価電子帯上端が高エネルギー側)となる。すなわち、電子線を照射した領域に含まれる原子同士を結び付ける結合電子のエネルギー分布をスペクトル強度分布として得ることができる。汎用化されたSXES装置で使用している回折格子は、その溝間隔を系統的に変化させた収差補正回折格子であり、平均溝間隔は0.5~1 $\mu\text{m}$ 程度である。検出器には、軟X線に感度のある背面照射型CCDカメラが採用されている。試料上の電子ビーム位置から検出器までの距離は約50cmである。AlのL発光(約70eV)に観察されるフェルミ端において0.2eV程度のエネルギー分解能を有する。図3(a)に、通常元素分析装置を用いてグラファイトから測定した炭素K発光スペクトル(価電子帯からK殻への電子遷移に伴う発光)を示す。ピークの存在は電子線照射領域に炭素原子が存在する事を示しているが、その炭素原子の化学結合状態の情報はこのスペクトルからは読み取ることができない。図3(b)には、汎用SXES装置を用いて得た炭素同素体であるグラファイト、C60、ダイヤモンドの

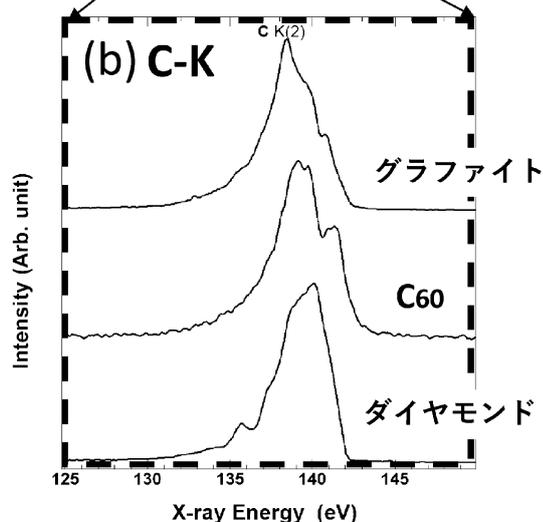
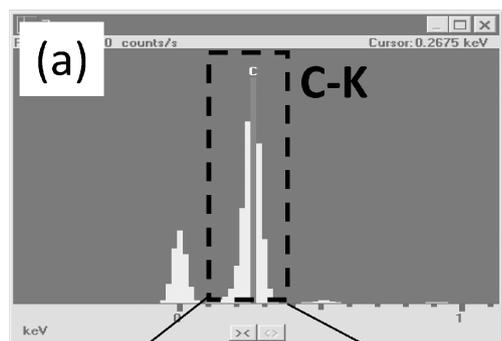


図3 (a)通常元素分析装置を用いてグラファイトから測定した炭素 K 発光スペクトル(価電子帯から K 殻への電子遷移に伴う発光)。炭素原子の存在を示しているが、その化学結合状態の情報は読み取れない。(b)汎用 SXES 装置を用いて得た炭素同素体であるグラファイト、C60、ダイヤモンドの C-K 発光スペクトル。同じ炭素原子だけからできている物質でも、化学結合状態が異なることがスペクトル強度分布の違いとして観察できている。

C-K 発光スペクトルを示す。同じ炭素原子だけからできている物質でも、構造が異なれば原子同士を結びつける結合電子のエネルギー分布も異なり、それがスペクトル強度分布の違いとして観察できている。

SXES は、測定する X 線の平均自由行程が数十 nm 程度以上であるため、バルク敏感(表面状態に鈍感)な測定であり、電子顕微鏡の通常の真空度で実験可能である点や、X 線放出が物質内での電子遷移に起因するため試料帯電の影響がなく、絶縁体でも測定が可能であるなどの特徴を有する。

### 3. ホウ素の化学結合状態と B-K 発光スペクトル

図4に、菱面体晶  $\beta$  ボロン( $\beta$ -r-B)、 $\text{CaB}_6$ 、 $\text{AlB}_2$ 、六方晶 BN(h-BN)から得た B-K 発光(価電子帯から K 殻への電子遷移に伴う発光)スペクトルを、物質の構造図とともに示す。各物質中での B 原子の化学結合状態の違いを反映して、スペクトル強度分布が異なる。単に強度分布が異なるだ

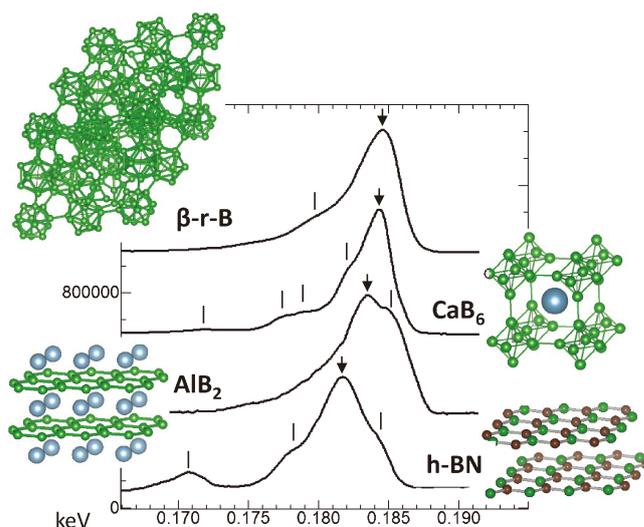


図4 菱面体晶  $\beta$  ボロン( $\beta$ -r-B)、 $\text{CaB}_6$ 、 $\text{AlB}_2$ 、六方晶 BN(h-BN)から得た B-K 発光(価電子帯から K 殻への電子遷移に伴う発光)スペクトルを、物質の構造図とともに示す。各物質中での B 原子の化学結合状態の違いを反映して、スペクトル強度分布が異なる。価電子帯から内殻準位への電子遷移に伴う特性 X 線のエネルギーは化学結合状態の影響を受けて変化する点は注意すべきである。

けでなく、スペクトル強度が最大のエネルギー位置(下向き矢印)が物質の化学結合状態により異なることが分かる。通常、元素の特性 X 線エネルギーは決まっていると考えがちであるが、価電子帯から内殻準位への電子遷移に伴う特性 X 線のエネルギーは化学結合状態の影響を受けて変化する点は注意すべきである。ちなみに、 $\beta$ -r-B のピークエネルギーを化学結合の影響を受けない金属元素の特性 X 線を用いてエネルギー校正したところ、185.3 eV であった<sup>(10)</sup>。また、B-K 発光スペクトルと電子状態計算を比較するときに注意すべき点は、価電子帯の B の  $p$  対称性部分状態密度と比較すべきであるという事である。これは、価電子帯から K 殻に電子遷移する際、双極子遷移則(電子軌道の方位量子数  $l$  の変化が  $\pm 1$ )の影響で、価電子帯の  $p$  対称性 ( $l=1$ ) の軌道成分からのみ K 殻( $s$  対称性、 $l=0$ )への電子遷移が許容されるからである。

### 4. 金属ホウ化物 $\text{CaB}_6$ の局所化学結合状態とバルク特性

$\text{CaB}_6$  は、 $\text{B}_6$  正八面体クラスターが単位胞(立方晶)の頂点に、体心位置に Ca 原子が配置した構造を有している(図4の挿入図参照)。 $\text{CaB}_6$  は、Ca 原子から  $\text{B}_6$  クラスターネットワークへ電子が 2 個移動してボロンの価電子帯が満たされ、 $n$  型半導体となる。この材料は、熱電変換材料やデバイスへの応用を目指して  $p$  型半導体の  $\text{CaB}_6$  合成の努力がなされてきた<sup>(11)</sup>。最近、Ca より価電子が 1 つ少ない Na で Ca を置換(ホールドーピング)することで  $p$  型の特性が得られることが報告された<sup>(12)</sup>。この試料に対する SXES 測定結果は既に報告

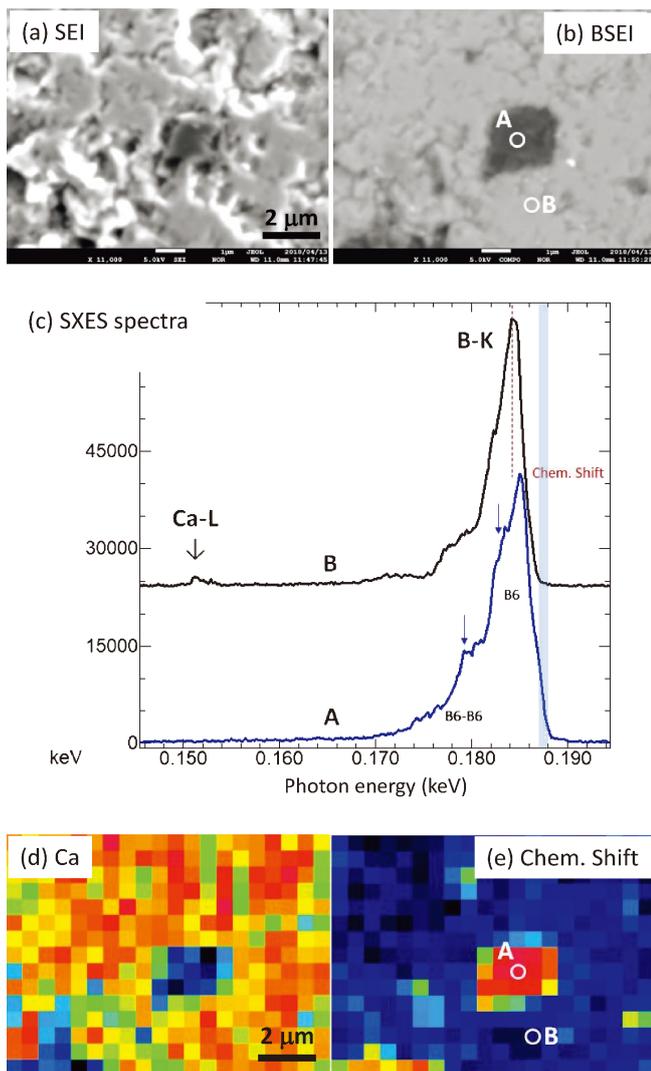


図5 原料仕込み組成 Ca : B = 1 : 1 で合成した *n* 型半導体特性を示す CaB<sub>6</sub> バルク試料の EPMA-SXES による観察結果. (a) 通常の SEM 像. (b) 後方散乱電子像 (BSEI) で、中央付近の強度の小さな (黒い) 領域は、周辺に比べ平均原子番号が小さく Ca 欠損を示唆している. (c) BSEI に示した領域 A, B から取得した SXES スペクトル. 領域 B では Ca の信号があるが、領域 A のスペクトルには見られない. (d) Ca-L 発光強度のマッピング画像. (e) スペクトルシフトを可視化したケミカルシフトの空間分布像.

した<sup>(13)</sup>. ここでは、CaB<sub>6</sub> を合成するときの仕込み組成、Ca と B の比、を調節することで *p* 型と *n* 型の作り分けに成功した、バルク CaB<sub>6</sub> 試料を SXES で評価した結果<sup>(14)</sup> について紹介する.

図5には、原料仕込み組成 Ca : B = 1 : 1 で合成した *n* 型半導体特性を示す CaB<sub>6</sub> バルク試料を、EPMA に SXES を敷設した装置を用い、加速電圧 5 kV で観察した結果を示す. 図5(a)は通常の SEM 像 (2 次電子像, SEI) であり、表面の凹凸が観察できる. 図5(b)は後方散乱電子像 (BSEI) で、凹凸の情報ではなく平均の原子番号が像コントラストに現れる. 中央付近の強度の小さな (黒い) 領域は、周辺に比べ平均原子番号が小さいことを示している. Ca, B の原子番号は

それぞれ 20, 5 なので、中央の強度の小さな領域では Ca が欠損しているのではないかと予想される. 実際、A, B という 2 ヶ所から測定した発光スペクトル (図5(c)) をみると、明るい領域 B から測定したスペクトルには Ca-L 発光の強度 (0.15 keV 付近) が観測されるのに対し、黒い領域 A から測定したスペクトルには Ca-L 発光の強度がほとんど観察されていない. また、この領域で電子ビームを 2 次元スキャン (20 × 15 点、各点での測定時間は 30 秒) して各点から SXES スペクトルを測定 (スペクトルマップ測定) し、その測定データから作成した Ca-L 発光強度の分布図を図5(d) に示す. BSEI での黒い領域では Ca が少ないことが明瞭である. この Ca 量の変化に対応するように、185 eV 付近の B-K 発光スペクトルに変化が生じている. 図5(c)を見ると、Ca の存在する領域 B のスペクトルに比べ、Ca のほとんどない領域 A のスペクトルでは、B-K スペクトルの矢印で示した付近及びスペクトルの右端付近 (価電子帯の上端) の強度分布が変化している. これは、結合電子のエネルギー分布 (結合状態) が異なることを示している. さらに、B-K 発光強度が最大のエネルギー位置が、Ca 欠損の領域 A では領域 B に比べて高エネルギー側へずれていることである. これは、ケミカルシフトと解釈できる. Ca が欠損したことにより、Ca から B 格子へ渡す電子の総量が減少する. したがって、領域 A では B の平均価電子数が領域 B より少ないと考えられる. そうすると価電子数の減少に伴い K 殻の束縛エネルギーが大きくなる (ケミカルシフト). そうなると、K 殻と価電子帯のエネルギー差が大きくなり、B-K 発光が高エネルギー側にシフトしたように観察される. 言い換えると、領域 A では価電子帯が満たされずホールドープされた状態であり、*p* 型半導体の特性を有すると予想される. ドープされたホールが試料全体に広がらないのは、電荷の中和を保つためと考えられる. B-K 発光スペクトルのエネルギーシフトを可視化するため、図5(c)の 177 eV–178 eV の網掛けの領域にウィンドウを設定した. この領域のスペクトル強度は、ケミカルシフトが存在すると大きくなる. このエネルギー領域のスペクトル強度の分布を示したのが図5(e)である. この図は、ケミカルシフトが Ca の欠損している領域に局在していることを示すケミカルシフトマップである. 別な言い方をすると、バルク試料全体では *n* 型半導体の特性を示すものの、局所的に存在する Ca 欠損領域は *p* 型となっていることを示唆している. この実験結果は、高エネルギー分解能での軟 X 線スペクトルマッピングと適切なエネルギー選択により、元素信号だけではなく、ドープに伴う *p* 型、*n* 型という半導体物性のマッピングが可能であることを示している.

図6(a)に、原料仕込み組成 Ca : B = 1 : 12 (明らかな Ca 不足) で合成して得た *p* 型半導体特性を示す CaB<sub>6</sub> バルク試料の後方散乱電子像を示す. 黒い領域がかなり多いが、明るい領域も多く存在することが分かる. 組成 Ca : B = 1 : 1 での合成試料の評価結果 (図5) から類推すると、*p* 型の領域 (黒い領域) が多くにより試料全体としては *p* 型であるが、

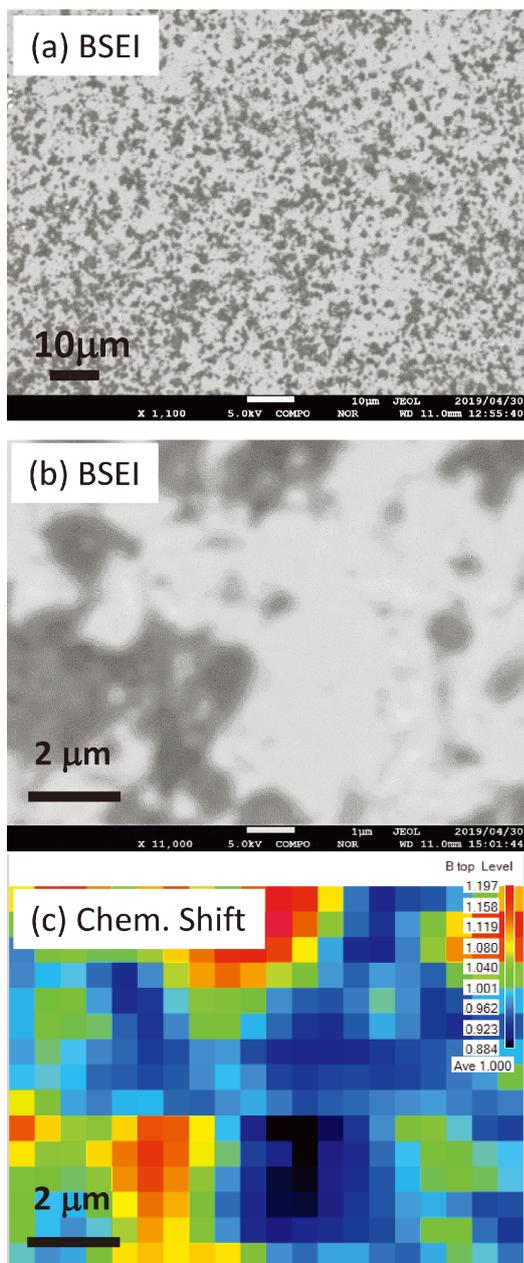


図6 原料仕込み組成  $\text{Ca} : \text{B} = 1 : 12$  で合成した  $p$  型半導体特性を示す  $\text{CaB}_6$  バルク試料の EPMA-SXES による観察結果. (a), (b) 後方散乱電子像 (BSEI). (c) 図5と同様の処理によりスペクトルシフトを可視化したケミカルシフトの空間分布像.

$n$  型特性の領域も存在すると考えられる. 一部の領域の後方散乱電子像を図6(b)に示す. この領域を図5と同様なスペクトルマップ測定を行い, 図5(c)と同じエネルギーウィンドウを設定して作成したケミカルシフトマップが図6(c)である. BSEIで強度の小さな領域は, Caの欠損している領域に対応している(Caマップで確認済み). すなわち, Ca欠損領域はケミカルシフトを示し, その領域は  $p$  型特性を有していると考えられることである. バルクで  $p$  型特性を示す試料においても, 局所的には  $n$  型特性の領域が存在している点は興味深い. 但し, 図6(b)を見ると分るように, 明るい

領域の中にも細かな暗い領域が点在しており, 明るい領域が一様な  $n$  型特性を示すとは考えられない. より高い空間分解能でのスペクトルマッピングを用いた材料評価が必要であろう.

最後に, 分析の空間分解能に関して述べる. 今回の実験データを取得した加速電圧 5 kV で  $\text{CaB}_6$  を分析した場合, 電子ビームの試料中での広がり, Reed の式<sup>(15)</sup>を用いると  $0.35 \mu\text{m}$  と評価できる. より分析の空間分解能を上げたい場合は, より低い加速電圧で実験をすればよい. 例えば加速電圧 2 kV で実験する場合, 試料中での電子ビームの広がり  $0.05 \mu\text{m}$  程度まで小さくできる. 但し良いことばかりではなく, 試料への侵入深さも小さくなるため表面付近の情報が支配的になると同時に, 分析体積も小さくなるため特性 X 線の信号強度も小さくなる. また, 薄片資料を作製して TEM 搭載の SXES を用いても空間分解能を上げることはできるが, この場合も分析体積が小さくなり特性 X 線強度が小さくなる<sup>†</sup>. この SXES 信号強度の小ささが, 高空間分解能化を阻んでいる主要因である. 空間分解能の向上のためには, 検出システムの効率向上と共に, スペクトルのノイズ除去やピーク位置推定などの情報処理技術の導入も有効と思われる.

## 5. 終わりに

軟 X 線領域での特性 X 線発光は発光効率が小さく, かつ, 物質に吸収されやすいことから十分な S/N を得るのが難しく, これまで広く利用されてこなかった. しかし, 最近の測定技術・機器の進歩により汎用電子顕微鏡に装着して利用できるようになった. 電子顕微鏡での分光技術の代表格である EELS が薄膜試料を用いたナノスケール空間分解能を有する状態分析技術であるのに対し, 汎用化した SXES はバルク試料に対する中程度の空間分解能 ( $1 \mu\text{m}$  程度)での状態分析技術と言える. 結合電子のエネルギー状態を直接的に調べられるというメリットがあり, TEM-EELS を適用する前に, EPMA/SEM-SXES で分析してすぐにモノづくり現場にフィードバックするというのも重要な使い方になるのではないかと考えている. バルク材料の状態分析で良し悪しに関わる知見が得られれば, 物質開発のサイクルが短くなりスピードアップできるからだ. 金属でも絶縁体でも測定できるという特徴を生かし, いろいろな分野に応用していただき, その応用の可能性が広がることを期待したい.

本稿では超軟 X 線とも呼ばれる低いエネルギー領域の解析例について紹介した. 一方, 遷移金属元素の価電子状態を反映する L 発光を含めた 1 keV 程度までは, 汎用 SXES で測定できるようになってきている. これら遷移金属元素への

<sup>†</sup> 現状, 汎用 SXES システムの検出立体角は, 通常の EDS よりも 1-2 桁ほど小さく, これも信号強度を小さくする要因である. 一方, EPMA の結晶分光器 (シリアル検出) に比べると, 汎用 SXES は 2 次元検出器を用いたパラレル検出であることから検出効率が良い.

