講座

「表面と分光學」

第4講 X線分光 回折と表面情報

川村 隆明*・深町 共栄**

* 山梨大学教育学部物理学教室 甲府市武田4-4-37 (〒400)

** 埼玉工業大学電子工学科 埼玉県大里郡岡部町普濟寺 (〒369-02)

(1982年5月10日受理)

Surfaces and Spectroscopy

IV. Surface Structure Analysis by X-ray Spectroscopy and Diffraction

Takaaki KAWAMURA* and Tomoe FUKAMACHI**

* Faculty of Education and Liberal Arts, Yamanashi University, Kofu, Yamanashi 400

** Department of Electronic Engineering, Saitama Institute of Technology, Fusaiji, Okabe, Saitama 369-02

(Received May 10, 1982)

1. はじめに

X線による表面構造解析というと少々意外な感じを持つ方も多いかも知れない。X線は、結晶構造解析を初めとして、いわゆるバルクの構造決定手段としては確固たる地位をしめている。しかしながら、X線の透過能が大きいため表面に対する情報は従来ほとんど無視される傾向にあった。だが、最近の研究から、X線回折、X線分光法が表面構造解析に有力なものであることがはっきりしてきた。それどころか、X線こそ表面構造決定の本命となるかも知れない要素もっている。本講座ではこの新しい方法とその特徴について述べる。

これまで表面構造決定の方法としては低速電子回折(LEED)、反射型高速電子回折(RHEED)を初めとして、イオン線、分子線、陽電子などが用いられ、清浄表面あるいはそれに原子分子が吸着した場合の、主として規則的な構造決定が試みられてきた。これらの方法は一長一短があり、表面構造を決める上での障害となる

側面もあった。たとえば、LEEDの問題は、その理論解析の複雑さ、むずかしさにある。これは低速電子は、結晶中の原子との相互作用が強いので、結晶の奥深くまで入らず、表面の30 Å程度までの情報を得る上で有効なものになっているが、反面、この相互作用の強さが、電子の原子による多重散乱を無視できず、1回散乱だけを考慮した簡単な運動学的回折理論による解析方法を適用できなくしている。

これに比べると以下で紹介するX線をプローブとする方法は、解析法が比較的簡単のため、実用的で、しかも、イオン線をプローブとする方法などに比べても非破壊的であるという特徴など、いくつか優れている。¹⁾

X線をプローブする方法は、二つに大別される。一つは、表面EXAFS(SEXAFS, Surface Extended X-ray Absorption Fine Structure)と呼ばれるX線の吸収スペクトルを用いる分光学的な方法であり、もう一つは、X線の全反射と回折とを組み合わせたX線回折法である。

2. 表面 EXAFS

2.1 EXAFS の概要

X線の吸収スペクトルを、X線のエネルギーの関数として測定すると微細構造が現われることは古くから知られていた。このスペクトルの吸収端エネルギーの上、約 30 eV までの構造は Kossel 構造、30 eV から上 2000 eV 位まで続く構造は Kronig 構造と呼ばれている。²⁾ Sayers, Stern, Lytle の先駆の仕事³⁾により、後者の Kronig 構造からフーリエ変換によって、吸収を起した原子のまわりの動径分布が求まることが示された。その後、シンクロトロン放射光 (SR) を利用した精力的な研究により、この方法は、急速な発展をみた。現在、この Kronig 構造は、EXAFS と呼ばれている。⁴⁾

EXAFS が注目を集めた理由は二つある。一つは、吸収原子のまわりの局所構造の情報が得られること、もう一つは対象とする物質の状態、すなわち結晶、非結晶、溶液などに関係なくこの方法が適用できる点である。したがって表面の構造を決定する上でもこの方法は威力を発揮する。

上の二つの特徴は、EXAFS の生じる原因そのものからきている。X線(光子)が物質中に入り、その物質中のある原子 (A) で光電効果によって吸収が起ったとする。吸収される割合 (吸収係数: $\mu = \ln(I_0/I)$, I_0 : 入射光子数, I : 透過光子数) は、光電効果で励起される電子の終状態に依存する。この終状態は、励起された電子が吸収原子 (A) から出ていく波と、その波がまわりの原子によって散乱を受け再び A 原子に入ってくる波との和として表わされる。その模式図を Fig. 1 に示す。もし孤立原子で吸収が起ったとすれば、散乱を起すまわり

Fig. 1. EXAFS の模式図、実線の波面は AB については位相が合い、AC についてはずれている。これより多少エネルギーの異なる破線の波面では逆の関係になっている。この波の位相変化によって、EXAFS が生じる。

の原子はないので、A 原子から出ていく波だけが存在する。このときの吸収係数を μ_0 とする。散乱体がある場合とない場合との差 ($\mu - \mu_0$) を考えると、散乱体がある場合には吸収原子から出ていく波と、これに入ってくる波との干渉は、X線のエネルギーを変えていくと吸収係数の増減として観測され、EXAFS となる。

EXAFS は、X線のエネルギーの関数として考えられるが、励起された光電子の波数 (k) の関数と見直すこともできる。光電子の運動エネルギーは、光電効果のエネルギーのしきい値を E_0 、X線のエネルギーを $\hbar\omega$ とすると、 $\hbar\omega - E_0$ で表わされるので、光電子の波数は

$$k = \sqrt{2m(\hbar\omega - E_0)}/\hbar \quad (1)$$

ここで、 m は電子の質量である。この k を用い通常 EXAFS と呼ばれる量は、 $\mu - \mu_0$ を μ_0 で割った量、

$$\chi(k) = (\mu - \mu_0)/\mu_0 \quad (2)$$

で表わされる。

さて、 $\chi(k)$ は Fig. 1 に示したような過程で生じるものとし、 K 殻電子による吸収が起るものとする、

$$\chi(k) = \frac{1}{k} \sum_j \frac{|f_j(\pi)| N_j}{R_j^2} \sin(2kR_j + 2\delta_1' + \phi_j) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2r/R_j} \quad (3)$$

と表わされる。^{3,5,6)} ここで R_j は吸収原子と j 番目の原子との距離、 N_j はその個数、 σ_j はこの 2 つの原子間の位置のゆらぎの平均自乗振幅である。(3) 式を導くには、励起された光電子が、まわりの原子 j によって 1 回しか散乱されない (1 回散乱近似) としているので、再び吸収原子に戻ってくるには、まわりの原子によって後方散乱 (散乱角 π) を受けることになる。 $|f_j(\pi)|$ はその散乱振幅を、 ϕ_j はその位相変化を表わしている。 $2\delta_1'$ は光電子が吸収原子によって受ける位相変化で、 K 殻電子励起が双極子近似で起るとしているの、光電子の波は l 成分 ($l=1$) として計算される。Fig. 2 に $|f_j(\pi)|$, ϕ_j , δ_1' の値を O (酸素) について示す。これらの量は、明かに k 依存性をもつもので、(3) 式のフーリエ変換によって動径分布 R_j を求める前に正確に求まっていることが必要である。原子状態の各値は、すでにその関数形が与えられていたり^{7,8)}、数表にされている⁹⁾。但し、すべての化学的条件下に適用できるものではないので、注意を要する。(3) 式の r は、光電子が吸収原子から R_j 原子まで伝播するときの波の減衰を表わす量で、平均自由行程の逆数である。(3) 式では原子配列の周期性を必要としない。

(3) 式をみると、 R_j にある原子の種類を仮定すると

Fig. 2. イオン化O原子の δ_i' 位相シフト (a), O原子の後方散乱振幅 $|f_j(\pi)|$ (b), 位相シフト ψ (c).

散乱に関する量が決まり,

$$k\chi(k) \exp[-i(2\delta_i' + \psi_j)] / |f_j(\pi)| \quad (4)$$

を作り, これをフーリエ変換すれば, その虚数部分として,

$$\frac{N_j}{\sigma_j R_j^2} e^{-(r-R_j)^2 / (2\sigma_j^2)} e^{-iR_j} \quad (5)$$

という形を得る³⁾. この (5) 式によって 動径分布を得ることができる. 厳密には (5) 式は, 正確ではない. γ の k 依存性は, 無視されているし, (4) のフーリエ変換の k の範囲は, 実際には有限である. 特に k の小さい部分では, 多重散乱が多く, (3) 式が当てはまらないので, 通常 $k \geq 2 \text{ \AA}^{-1}$ を EXAFS としている. k の小さい部分は, 多重散乱をとり入れ, まわりの原子の角度相関などを決めるのに用いられている. これは XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure)¹⁰⁾ と呼ばれている. 従って EXAFS と XANES を併用することによって局所的構造に関する情報は, 豊富なものとなる. この点はこの方法を表面に適用する場合も同様である.

EXAFS の測定法は, 表面 EXAFS とは異なるが, $\chi(k)$ が得られた後の処理の方法は同じなので, ここでデータ処理について述べておく. データ処理の流れ図を Fig. 3 に示す. 吸収係数からビクトリーンの式あるいは X 線エネルギーの多項式で滑かな部分を得, これを元の吸収係数から差引くと $\chi(k)$ が得られる. この $\chi(k)$ をデータ処理の出発点とする. 次に $k\chi(k)$ を $\exp(-i2kr)$ をかけて k について積分すると, 動径分布関数 $\tilde{\chi}(r)$ を得る. この $\tilde{\chi}(r)$ は, 複素数で実数部 ($\text{Re}[\tilde{\chi}(r)]$) と虚数部 ($\text{Im}[\tilde{\chi}(r)]$) を持つが, $\tilde{\chi}(r)$ の絶対値を求める. $|\tilde{\chi}(r)|$ が $r=0$ で r の他の値に比べて大きい値を持つなら, 先に行った $\chi(k)$ の求め方, すなわち吸収係数の滑

Fig. 3. EXAFS におけるデータ処理の流れ図.

かな部分 (バック・グラウンド) の差引き方がうまくいっていないので, $|\tilde{\chi}(r)|$ の r の小さい部分を切り捨てて, フーリエ逆変換で EXAFS スペクトル $\chi_1(k)$ を得る. これを新たに $\chi(k)$ と考えて処理する. こうして $|\tilde{\chi}(r)|$ を得ると, これには, 何本かの大きなピークが現われるはずである. 一つの大きなピークの裾野に小さなピークがいくつも現われたりするときは, $\chi(k)$ をフーリエ変換するときの打ち切り誤差によるものと考えられるので, フーリエ変換する k の値の両端で $\chi(k)$ がゼロになるように k の値をとっておく方が良い. そうできない場合でも, k の両端で $\chi(k)$ が滑かにゼロになるような関数を掛けて処理する必要がある.¹¹⁾

こうして打ち切り誤差のない $\chi(k)$ が得られたら, 今度は (4) 式の形にして, フーリエ変換する. 必要なパラメータ $|f_j(\pi)|, \delta_i', \psi_j$ を求めるには, 二つの方法がある. 一つは, すでに X 線回折など他の方法によって構造が決まっている系の同じ吸収原子と散乱原子の組み合わせなどで R_j, σ_j を与えて, これから, $|f_j(\pi)|, \delta_i', \psi_j$ を得る方法である. もう一つはすでに述べたように数表などによって原子の計算値を使う方法である. どちらの方法にしても, 合理性のある動径分布を得るまで, これらの散乱パラメータをある程度動かす必要が生じることもある. これまでの報告例では, 表面 EXAFS については,

原子での計算値もよく用いられている。

散乱パラメータを一応決めて $\chi(k)$ をフーリエ変換すると本当の意味での動径分布 $\rho(r)$ が得られる。この $\rho(r)$ も複素数で $\text{Re}(\rho)$ と $\text{Im}(\rho)$ をもつが、正しい散乱パラメータ、および光電子のエネルギー値を用いると、原子の存在するところで、 $\text{Re}(\rho)$ は、ゼロとなるはずである。これを判定条件として光電子のエネルギーの原点 E_0 を動かしてやる¹¹⁾。 E_0 を系統的に動かしてやると、第1近接原子位置について $\text{Re}(\rho)=0$ 、すなわち $\text{Im}(\rho)$ と $|\rho|$ とが一致するピークが得られる。このとき、第1近接原子種を仮定し、これに合う散乱パラメータを用いることはもちろんである。こうして第1近接原子位置 R_j が求まり、振幅の比較などからその原子個数 N_j を決めることができる。

EXAFSは現在広い分野の構造研究に用いられている。非晶体、触媒、生体高分子などはその例である。これらについては、すでに多くの解説もあり、また成書^{4,13,14)}などもあるので以下では表面に関するものについて述べる。

2.2 表面 EXAFS の特徴

表面EXAFSは、用いるX線のエネルギーにより二つに大別される。一つは 10 keV オーダーの硬X線領域のものであり、もう一つは、1 keV オーダーのX軟線領域のものである。次節以下でこの二つの表面EXAFSについて述べるが、ここでは、共通の特徴をまとめて述べる。

表面EXAFS、あるいは表面XANESでは、通常のEXAFSと異り、入射X線によって励起されたオージェ電子、光電子あるいは、二次電子の収率を、入射X線のエネルギーの関数として測定している。これは、オージェ電子などの二次電子収率が入射X線の吸収、すなわち内殻電子を励起する確率に比例する性質を利用したものである。また、二次電子を測定することによって、表面からの情報を多くしている。これは、二次電子の平均自由行程が小さく 20~30 Å 程度で、ほとんど表面付近で励起されたものだけが物質から出てきて測定されるためである。

表面EXAFSでは、通常のEXAFSと同じ理由で、吸収原子を選ぶことによりその原子のまわりの局所構造が、規則構造を作っていないくとも測定できる。この点が、LEEDなどの回折法と大きく異なる点である。これまでの例では、表面EXAFSのテストの意味もあって、表面上に周期的に吸着した原子が対象となってきたが、この場合でも吸着原子と基盤原子との距離が研究の主たる目的となっている。

表面EXAFS解析では、通常、光源としてシンクロトロン放射光を用いる。シンクロトロンからのX線は、偏光性が強いので、基盤表面に対し、吸着原子のなす角度などを決定する試みもなされている。

理論的考察によれば、表面EXAFSは、測定する二次電子について高々 2π ステラジアン¹⁵⁾の立体角でしか集められないので、こうして求められたオージェ電子などの二次電子収率は前節の(3)式と完全には一致しない¹⁵⁾。しかし、現在までのところ、この誤差は余り大きくなく、上で述べたと同様の方法で局所構造解析が行われている。

2.3 表面 EXAFS の装置

Fig. 4 に、スタンフォード放射光研究所 (SSRL) の軟X線領域の表面EXAFSに使われている光学系および試料チャンパーの概略を示す。

Fig. 4. 表面 EXAFS 測定に用いられている SSRL の 4° ビームラインの光学系 (上), および試料チャンパー (下). M, S はミラー, G は回折格子。

さて、表面上の吸着原子の個数は、バルクの原子数に比べると 10^{-6} 位少ない。よって、信号量を多くするには、入射X線光子の数をいきおい多くしなければならぬ。強度が強く、かつエネルギー可変な線源となると、シンクロトロン放射光以外には今のところない。このため、表面EXAFSおよびXANESのこれまでの研究

のほとんどのものは、シンクロトロン放射光を用いて行なわれているのが実状である。

超高真空の試料チャンパーとX線源との間は、X線のエネルギーによって異なる。硬X線では、SSRLを例にとると、X線は、ストレージ・リング(真空度 $\sim 10^{-9}$ Torr) から取り出され、Be の窓をへだてて、ほぼ常圧の He ガス中を走り、モノクロメーターで単色化された後、再び Be の窓をへだてて、大気中へと出ている。したがって、超高真空チャンパーのX線を取り入れる窓の Be をモノクロメーターの後に置いている^{16,17)}。パスの途中を一たん常圧にするのは無駄に思えるが、この方が各種実験上都合が良いからである。

一方、軟X線は、光源系も超高真空であるので、各真空槽の間には、いくつかのシャッターを置くだけで、差動排気によって、そのまま 10^{-11} オーダーの超高真空チャンパーに入ってくる。¹⁸⁾

超高真空試料室には、中心に試料が置かれ、X線の偏光面(水平面)に対して試料の回転ができるようになっている。光電子、オージェ電子などの二次電子の測定は円筒鏡分析器(CMA)が多く用いられている。一般に、試料の表面のキャラクタリゼーションのため、オージェ電子スペクトル、およびLEEDなどの測定ができるように、電子銃などのLEED測定系が組み込まれている。また、表面清浄化を目的として、イオン銃が入っている場合、脱離イオンの測定のために、四重極質量分析器が組み込まれる場合もある。

2.4 X線領域の表面 EXAFS

硬X線領域の表面 EXAFS の対象となる原子は、K 吸収を用いる場合、吸収端エネルギーが約 4 keV の Ca より原子番号 Z の大きいものである。しかし、現在の放射光を使う限り、ウィグラー(Wiggler)†を採用しても Z 番号 60 位までが限界である。だが、 L 吸収を用いれば、さらに大きい Z 番号の原子も対象にできる。

最初の表面 EXAFS は、グラファイト上の Br_2 に対してなされた¹⁹⁾。この研究においては、大きい表面積をもつグラファイト膜上に吸着した Br_2 試料に対し、表面処理を施した後、ほぼ常圧の He 中に入れ、通常の EXAFS と同じく、透過 X 線を測定する方式で表面 EXAFS を求めた。まず、X 線の偏光面をグラファイト表面に対して平行、および垂直にし、100 K の温度において測定した。0.9 モノレイヤーが吸着した Br の K

Fig. 5. Br の K 吸収係数. グラファイト上の Br_2 の EXAFS. 温度は 100 K, (a) は偏光面が表面に平行, (b) は垂直. (c) は気体 Br_2 の室温での EXAFS.

Fig. 6. Br の K-EXAFS. (a), (b), (c) は Fig. 5 と同じ.

吸収係数を Fig. 5 (a), (b) に示す。(c) は室温で測定した Br_2 蒸気のデータである。つぎに Fig. 5 の各吸収係数からなめらかなバック・グラウンド部分を差し引き、 $\chi(k)$ を求めたものを Fig. 6 に示す。この Br—C 系では、(3)式の後方散乱振幅 $|f_j(\pi)|$ が Br と C とでは違いが大きい。 k の小さい方では、主に C が寄与し、 k の大きい方では、その逆である。この性質を利用して、 k の大きい部分をフーリエ変換して求めた動径分布を Fig. 7 に示す。この動径分布から、Br—Br の距離を求めることができる。この図では、フーリエ変換するときに、 $2\delta_1' + \phi$ の位相部分は考慮されていないので、正確な位

† ウィグラー：ストレージリング中のベンリングマグネット以外に、曲率半径を小さくしたいいくつかの磁極をおき、放射光のエネルギーおよび強度を大きくする装置。

Fig. 7. Br の動径分布. (a), (b), (c) は Fig. 5 と同じ.

Fig. 8. グラファイト上の Br_2 の位置. $d_1=2.87 \text{ \AA}$, $d_2=2.90 \text{ \AA}$, $d_3=2.94 \text{ \AA}$.

位置を求めるときは、この項の補正が必要である。Fig. 7 の縦軸は、3 つとも同じであるので、(a) と (b) との差から Br—Br の結合の方向が、表面に平行に近いことが判る。さらに k の小さいところのデータから Br—C の距離も求められる。

こうしてえられた、低温において 0.6 および 0.9 モ

ノレーヤ吸着した Br_2 分子のグラファイト上の位置を Fig. 8 に示す。0.6 モノレーヤが吸着した系は、0.2 モノレーヤ吸着したものとは異っているが、0.9 モノレーヤ吸着したものとは、室温ではほぼ同じ構造をしているという結果である。ただし、0.9 モノレーヤ吸着したものは、温度を下げるに従って変化が生じ、一種の相転移がみられるようだ。

つぎに、超高真空中での単結晶表面上の吸着原子についての研究を紹介しよう。まず、Ag (111) 面上の I についての研究があり¹⁶⁾、その後、Cu (111), (100) 上の I についての研究もある¹⁷⁾。これらはいずれも規則的な超周期構造を作ることが、LEED で判っている系である。Citrin ら¹⁶⁾ の方法では、(3) 式に対応して、表面 EXAFS の χ を

$$\chi(k) = A(k) \cdot \sin [2kR + \phi(k)] \quad (6)$$

とおいている。ここでは、同じ化学結合対をもつ構造既知のモデル物質をもってきて $\phi(k)$ を決めている。たとえば、Ag (111) 上の I であれば、 $\gamma\text{-AgI}$ を用いている。彼らは、I の L_3 吸収の EXAFS を測定し、I—Ag (111) の距離を $2.87 \pm 0.03 \text{ \AA}$ と決めた。

つぎに、(6) 式の $A(k)$ を決めよう。(3) 式から、

$$\left. \begin{aligned} A(k) &\propto \frac{n}{kR^2} |f(\pi)| e^{-2\mu^2 k^2} e^{-iR} \\ n &= \sum_i \left(\frac{1}{3} + |\epsilon \cdot \mathbf{r}_i|^2 \right) \text{ (多結晶)} \\ &= \sum_i \left(\frac{7}{15} + 6|\epsilon \cdot \mathbf{r}_i|^2 \right) \text{ (単結晶)} \end{aligned} \right\} \quad (7),$$

ϵ は X 線の偏光ベクトル、 $\mathbf{r}_i$ は吸収原子から散乱原子方向への単位ベクトルである。ここで再び AgI 結晶の A の値 A_c と、I—Ag (111) の A_s とを比べ、

$$\ln [A_s(k)/A_c(k)] = \ln (n_s R_c^2 / n_c R_s^2) - 2k^2 (\sigma_c^2 - \sigma_s^2) + 2(R_c - R_s) \cdot \gamma \quad (8)$$

を作る。(8) 式の第 3 項は、小さいので無視する。 R_s と R_c とにすでに求めた値を入れ、(8) 式の k^2 に対する変化から、 n_s, σ_s を求める。また、(7) 式によれば、X 線の偏光面を変えることによって n_s を結合方向と共に変えることができる。よって、表面原子の個数を求めることができる。

Ag—I に対する結果を Fig. 9 に示す。これは I の $L_3 M_{4,5} M_{4,5}$ オージェ電子を測定している。(a) は元の表面 EXAFS、(b) はバック・グラウンドを差引いたものであり、同図の比較的なめらかな曲線は、フーリエ変換と逆変換を行って、ノイズを取除いたものである。

Fig. 9. I-Ag 系の EXAFS および動径分布.

(c) は, (b) のフーリエ変換によって得た動径分布, (d) は, (c) の A と C とについて, R が 1.6 から 3.8 Å の窓関数をかけてフーリエ逆変換して得た EXAFS スペクトルである. これから求まる n_s は 3.2 ± 0.8 で, 計算値との比較から I は, Ag の 3 つの原子に囲まれた位置にあると結論される.

Citrin 等は, これと同じ方法で, X 線の安定性を高め, より超高真空中で Cu (111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R 30°-I, Cu (100) p(2×2)-I について, I の $L_{2,3}$ EXAFS を測定した¹⁷⁾. この場合においては, X 線の偏光面も変化させ, Table I に示すような結果を得た. これをみると, Cu (111) 上の I は, Cu の 3 つの原子に囲まれた谷間にあり, また Cu (100) 上の I は, Cu の 4 つの原子に囲まれた谷間にあることが判る.

Table I. 偏光の差による Cu 上の I の EXAFS 信号量 (Ns)

	atop	bridge	hollow	Expt.
Cu{111}:				
$\epsilon_{\parallel}$	0.33	0.90	1.46	1.6 ± 0.2
$\epsilon_{\perp}$	1.22	2.05	2.89	3.0 ± 0.6
$\epsilon_{\perp}/\epsilon_{\parallel}$	3.65	2.28	1.98	1.9 ± 0.4
Cu{100}:				
$\epsilon_{\parallel}$	0.33	0.89	2.24	1.9 ± 0.2
$\epsilon_{\perp}$	1.22	2.04	3.38	2.8 ± 0.6
$\epsilon_{\perp}/\epsilon_{\parallel}$	3.65	2.29	1.51	1.5 ± 0.3

2.4 軟 X 線領域の表面 EXAFS

X 線のエネルギーが, 300 eV から 1000 eV の軟 X 線領域における表面 EXAFS で対象とする原子は, 通常 K 吸収端が 280 eV の C より Z の大きいものである. そして, 特に興味のあるのは, C, O, N などである. EXAFS をモニターするには, 0~10 eV の真の二次電子, あるいは全二次電子収率などが使われている.

これまで対象となったのは, Ni (100) 上の $O^{20)}$, GaAs (110) 上の $O^{21)}$, Si (111) 上の $O^{18,22)}$ など数多い. すでにこの分野の解説^{23,24)}もあるので, ここでは, 筆者らが興味をもったいくつかの例について述べる.

軟 X 線領域においては, モノクロメータのコンタミネーション等のために, これを通して入射 X 線は, エネルギーの関数として変化する. したがって, この変動と試料の表面 EXAFS の変動とが一体となって測定されるので, 表面 EXAFS 成分だけを分ける必要がある. その詳細については文献¹⁸⁾を参照して頂きたい.

Si (111) と, その上に $10^6 L^{\dagger}$ の励起状態の $O_2^{* \ddagger}$ を吸着させ, O の K 吸収端から上 300 eV まで X 線のエネルギーを変化させたときの二つの二次電子収率スペクトルを Fig. 10 (a) に示す¹⁸⁾. これら二つのスペクトルは, 上に述べたように, モノクロメータの効果は同じで

Fig. 10. Si (111) 上の O からの二次電子収率.

[†] 1L (ラングミュア) = 10^{-6} Torr·sec.
[‡] O_2^* : 右肩の * は励起状態を表わす.

Fig. 11. Fig. 10 から得た EXAFS (a) および動径分布 (b).

あるので、 O_2 を吸着させたときの表面 EXAFS は、Si (111) からのスペクトルで規格化して得ることができる。その結果を (b) に示す。これからバック・グラウンドを差し引き $k\chi(k)$ に直したものを、およびそれをフーリエ変換して求めた動径分布を Fig. 11 (a) および (b) に示す。(b) の実線は動径分布の絶対値 $|\rho(r)|$ 、破線は $\text{Im}(\rho)$ である。このフーリエ変換で、位相シフトは、計算値を用いてある。求められた O—Si の結合距離は、 $1.62 \text{ \AA}$ である。 SiO_2 から実験的に求めた位相シフトを用いると $1.65 \text{ \AA}$ となり、後者の方が良い値と考えられている。また (8) 式の右辺の第 3 項を無視した前述の方法で配位数を求めると、 SiO_2 中の O—Si を 2 とした場合、1.1 となる。原子の位置のゆらぎ σ については、 SiO_2 中の方が、Si (111) 上の O よりも大きく、一見奇妙な結果になっている。これは、EXAFS では O—Si の結合方向の σ だけが観測されるため、この方向だけに限れば、Si (111) 上の O の場合の σ が小さくなくても、さほどおかしくない。

つぎに、上と同じ手法で、GaAs (110) 上の O 吸着が、O の K 吸収 EXAFS で調べられた²¹⁾。それによれば、O は原子状態で吸着していて、この原子位置を決め

Fig. 12. Mo (100) 上の O からの O^+ イオン収率。

るのに、原子に対して理論計算された位相シフトよりも、実験から決めた位相シフトの方が良いことが指摘されている。このことからすると、Z 番号の小さい原子に対しては、位相シフトの計算値は必ずしも良い原子位置を与えないようである。

上に述べた例では、二次電子収率をモニターして表面 EXAFS を得ているが、より直接的に信号を得る方法として、二次電子収率の代りに、X 線照射によって脱離した吸着原子 (イオン) を測るものがある。この測定も SSL のグループによってなされた^{25, 26)}。Mo (100) 上に吸着した O からの脱離した O^+ イオンを飛行時間法によりモニターして得た表面 EXAFS と、二次電子収率をモニターしたものとを Fig. 12 に示す。このスペクトルのフーリエ変換による動径分布は、まだ与えられていないが、二次電子収率と同様、脱離イオン、原子による EXAFS 測定が可能なが判る。さらにこの方法では、表面第一層以下の原子の寄与はないと考えられるので、他の方法では困難な、水素のような軽原子の吸着についても、水素イオンの脱離を用いてモニターできる可能性があり、今後の発展が期待できる。

3. X 線全反射率の表面研究への応用

X 線に対する物質の屈折率は、1 より小さいため、空気中 (または真空中) から物質に入るとき、視射角が表面に平行に近くなると全反射を起す。このときの X 線の物質中への侵入距離は、入射角および屈折率に依存するが、 $10 \sim 1000 \text{ \AA}$ 程度になる。この性質を利用し、表面情報を得る試みが、古くは Parratt²⁷⁾ が行っている。そして最近では、この方法による表面研究がさかんになってきた。全反射の臨界角と反射率の入射エネルギーに対する変動から屈折率の実数部と虚数部を求め、それから EXAFS を得るものや、全反射の臨界角近くで、表面の超

周期構造によるブラッグ反射を利用して表面構造を調べる方法がある。後者については、次章で述べることにし、ここでは前者について述べよう。

X線の屈折率 n は、エネルギー $\hbar\omega$ の関数として、

$$n(\omega) = 1 - \delta(\omega) - i\beta(\omega) \quad (9)$$

と表わされる。ここで δ は、 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 程度の大きさで、 β は線吸収係数 μ を使って

$$\beta = \mu c / 2\omega \quad (10)$$

Fig. 13. Cu 膜からの X 線反射率.

Fig. 14. Cu 膜からの X 線反射率. 視射角 θ は 0.210° (1), 0.260° (2), 0.285° (3), 0.310° (4), 0.335° (5), 0.360° (6) である.

となる。全反射の臨界角 θ_c は $\sqrt{2\delta}$ である。また、反射率は少々複雑な式になるが、視射角 θ および δ, β の関数になる^{28,29)}。そこで、視射角を変化させて反射率を測定し、これから δ, β の値を決めることができる。Fig. 13 に Cu の反射曲線の例を示す²⁸⁾。実線が測定値、破線は対応する計算値である。測定値で θ が 0° から大きくなるとき、見かけ上反射率が小さくなっているのは、X線の幅が試料より大きく、試料に当るX線の数が少なくなっているためである。また、 θ が θ_c より大きくなったところで、実験値が計算値と合わないのは、X線の侵入距離が大きくなり、(9) 式の β 以外の固体内部での減衰効果が生じるためである²⁹⁾。

Martens と Rabe は X線のエネルギーを変化させて反射率を測定した (Fig. 14)²⁹⁾。試料は、ガラス平面上に蒸着した Cu 膜で、空气中で酸化させたものである。(1)~(6) まで視射角を大きくさせていったときの反射率が示してある。視射角の増加とともにX線の侵入距離が大きくなり、反射率が全体に小さくなっていく。X線のエネルギーが Cu の K 吸収端 (8970 eV) 以上のときにみられる反射率の変動は EXAFS と同じ原因による

Fig. 15. Cu—O 系の反射率から得た EXAFS および動径分布. (a) は Cu_2O , (b) は CuO , (c)~(h) は Fig. 14 の (1)~(6), (i) は Cu に対するもの.

ものと考えられる。彼等は、この振動を β すなわち μ によるものと、 δ によるものとに分け、 μ によるものとして Fig. 15 左側に示す EXAFS を得た。右側は左側の各曲線をフーリエ変換して得た動径分布である。(a) は Cu_2O 、(b) は CuO 、(c)~(h) が第 14 図の (1)~(6) に対応している。(c) から (h) の方へいくほど、バルクからの寄与が大きく、(c) では表面酸化層の寄与が一番大きい。このことは (a)、(b) と比べてみると一目瞭然であろう。この (c) の場合に含まれている情報の深さは、25 Å 程度と見積られている。

4. X 線のブラッグ反射による表面構造解析

全反射の臨界角に近い視射角で X 線を入射させれば、侵入距離を数 10 Å から数 1000 Å まで変化でき、表面原子からの散乱を強くしたり、逆に弱くすることができる。このことに注目して表面吸着層あるいは、表面層と基盤の間の原子構造の研究がなされ始めた。

Fig. 16 に Marra 等の実験装置の概略を示す³⁰⁾。この装置は回転対陰極 X 線発生装置を用いたものであるが、SSRL での放射光を用いた装置もすでに動いている³²⁾。散乱は次の 2 つのモードが考えられる。一つは、

Fig. 16. 全反射-ブラッグ反射用実験系。

Fig. 17. GaAs 基盤上における Al からの回折強度。

表面に平行な散乱ベクトルをもつ場合、すなわち表面平行方向の逆格子によるブラッグ反射と、もう一つは、表面に垂直な方向に散乱ベクトルをもつ場合である。

GaAs (110) の基盤上に、Al をエピタキシャル成長させた試料からのブラッグ反射のようすを Fig. 17 に示す³⁰⁾。Al の厚さは、830 Å (415 原子層) である。(a) は GaAs で全反射が起る視射角で入射させたときのブラッグ反射 (表面平行方向) である。GaAs の (400) 反射と Al (220) 反射が出ているのは、Al の格子が GaAs に対して 45° 回転した形でエピタキシャル成長しているためである。(b) は Al 面で全反射が起る視射角でのブラッグ反射である。Al (220) 反射の強度の増大と共に、GaAs (400) 反射強度はきわめて小さくなり、X 線が GaAs 面までほとんど侵入していないことを示している。

Fig. 18 には、Fig. 17 (b) と同じ測定条件で、Al の層の厚さを変えた場合の (220) 反射の強度変化を示す。層が厚くなるにつれピーク位置が散乱ベクトルの小さい方に動き、Al の面内原子間距離が大きくなることを示している。これは、成長初期に Al が格子定数の少し小さい GaAs との間に、コモンシュレートな層を作っているが、成長が進むにつれ、バルクの Al の格子定数になっているためである。

つぎに、垂直な散乱ベクトルを測定したもので上の変化を調べてみる。Fig. 19 に Al (002) 反射の強度を Al 層の厚さを変えて測定したものを示す。この場合、層の厚さが増加すると、ピーク位置は散乱ベクトルの大きい方へ動く。すなわち、Al 原子層の表面に垂直方向の層間距離は、厚さとともに小さくなっている。ピーク幅の変化は格子の乱れを反映しており、その傾向は、Fig. 18

Fig. 18. GaAs (110) 上の Al の (220) 回折強度。

Fig. 19. GaAs (110) 上の Al の (002) 回折強度.

と同様である。Fig. 18, 19 とも Al 層の厚さが 1000 Å のものは、バルクの Al の反射と同じで、この厚さでは Al の結晶化が終っているものと考えられる。

散乱ベクトルが表面に平行なときの測定値と理論計算値との比較から、Al 層の単結晶ドメインの大きさは、層の厚さ 35, 100, 415 原子層のとき、それぞれ 71, 200, 225 Å となる。また、散乱ベクトルが表面に垂直なときの測定値と計算値との比較から、表面垂直方向の格子間隔 (d) のずれ Δd は、上のそれぞれの層の厚さに対して、 $\Delta d/d$ が 0.0034, 0.0026, 0.0 となる。この計算方法については文献 30) に詳述されている。

Eisenberger と Marra は、Ge (001)-(2×1) 表面からの (hk 0) ブラッグ反射を測定し、これから表面構造の決定を試みた³¹⁾。Fig. 20 に反射強度の測定例を示す。(3/2)0 ブラッグ反射で、横軸は散乱ベクトル Q ($2\pi/a$) (左側)と結晶モザイク幅 $\theta-\theta_{15,0}$ (右側)である。○印は回転対陰極を線源としたもの、●印はシンクロトロン放射光を使用したものである。

Fig. 20. Ge (001)-(2×1) 超周期構造表面からの ((3/2)0) ブラッグ反射強度.

X線の2次元反射強度 (h, k) に含まれる構造情報は、 n 番目の層の i 番目の位置を (x_{ni}, y_{ni}) とすれば、

$$I_c(h, k) = C \left| \sum_{n,i} \exp [2\pi i(hx_{ni} + ky_{ni})/a] \right|^2 \times \exp [-4\pi(\langle \mu_x^2 \rangle h^2 + \langle \mu_y^2 \rangle k^2)/a^2] \quad (11)$$

と表わせる。 a は格子定数、 $\langle \mu_x^2 \rangle, \langle \mu_y^2 \rangle$ は熱振動の平均自乗振幅、 C は規格化定数である。この式を用いて、測定したブラッグ反射 ((1/2)0), ((3/2)0), ((5/2)0), ((1/2)1), ((3/2)1) の値から、最小自乗法を用いて求めた格子パラメータの値を Table II に示す。I は、Farnsworth と Schlier (F-S) の単純ダイマー・モデルで、この場合は、第一原子層での対称的な変位だけが許されている ($x_{11} = -x_{12}$; $y_{11} = y_{12} = 0, \langle \mu_x^2 \rangle \neq \langle \mu_y^2 \rangle$)。II は、Appelbaum と Hamann のモデルで、これも第一層については、上の F-S モデルと同様であるが、第二層については、 $x_{21} = x_{22}, y_{21} = y_{22} = 0$ であり、 $\langle \mu_x^2 \rangle = \langle \mu_y^2 \rangle$ である。III は、Chadi の Si に対する非対称ダイマー・モデルに基

Table II. Ge (001) (2×1) 構造の三つのモデルと実験値との比較

	I. F-S		II. A-H		III. Chadi	
	Expt.	Theor.	Expt.	Theor.	Expt.	Theor.
x_{11}	0.83 ± 0.01	0.78	0.92 ± 0.04	0.723	0.92 ± 0.04	0.46
$x_{12} - a/\sqrt{2}$	-0.83 ± 0.01	-0.78	-0.92 ± 0.04	-0.723	-0.92 ± 0.04	-1.08
y_{11}	0	0	0	0	0	0
$y_{12} - a/\sqrt{2}$	0	0	0	0	0	0
z_{11}	0.33 ± 0.06	...	0.64 ± 0.05	0.09	0.64 ± 0.05	0.04
z_{12}	-0.33 ± 0.06	...	-0.64 ± 0.05	-0.09	-0.64 ± 0.05	-0.43
z_{21}	...	...	0.116 ± 0.01	0.124	0.116 ± 0.01	0.115
$z_{22} - a/\sqrt{2}$	...	...	-0.116 ± 0.01	-0.124	-0.116 ± 0.01	-0.115
$\langle \mu_x^2 \rangle^{1/2}$	0.37 ± 0.02	...	0.24 ± 0.02	...	0.254 ± 0.02	...
$\langle \mu_y^2 \rangle^{1/2}$	0.68	...	0.24 ± 0.02	...	0.24 ± 0.02	...

づくもので $x_{11} \approx x_{12}$ である。これまでの実験値の範囲では、II または III が良いモデルになっている。R-因子†の計算によると III のモデルが良いようだが、いずれにしても、もっと多くのブラッグ反射を測定して構造パラメータを決める必要がある。

この方法はX線構造解析法ですでに確立された方法を適用して表面構造を決定できる点で、LEED等と比べ解析上の問題は少ない。ただし、超周期構造を持たない場合には、バルクの数層も含めて解析する必要があり、多少複雑になるう。

5. ま と め

ここに紹介した3つの方法の特徴をまとめておこう。表面EXAFSは、1) 周期構造を必要としないので、吸着の初期状態、あるいは不規則系にも適用できる。2) 特定の原子を選んで、その原子の吸収スペクトルを使うことで、その原子のまわりの局所構造を決めることができる。3) 角度相関の情報を得ることはできないが、XANESを利用すればある程度補うことができる。4) EXAFSの検出方法が豊富なので、脱離イオン等を利用することにより、 H_2 の吸着などについての情報を得られる可能性がある。5) これまで、吸着原子のEXAFSが調べられてきたが、清浄表面のEXAFSを得るには、全反射などと組み合わせる必要がある。6) X線の偏光性を利用して、より3次元的な情報を得ることができる。7) EXAFSは、 k の小さい値がとれないことと、原子の非対称性が考慮されなければならないことなどの制限は表面EXAFSにおいても同様である。

今回紹介した全反射法による屈折率の測定では、屈折率の虚数部から、EXAFS解析と同様、1) 酸化表面の局所構造解析が行なわれた。2) この方法は、表面におけるX線の局在化が制御できるため、表面から下地までの構造変化を追究できる。3) また、臨界角以上で見られるフリンジから下地の膜厚が求められる。4) ただし、この方法は、表面がなめらかであるという制限がある。

全反射あるいはそれに近い視射角でX線を入射させ、表面にX線を局在化させ、ブラッグ反射を測定するX線回折法は、1) LEEDなどに比べ解析法が簡単である。2) 超周期構造があれば、清浄面でも吸着子のある表面でも構造を決められる。3) しかし、回折法なので長距離範

囲での規則性を必要とする。この点は、表面EXAFSと対称的である。4) この方法は、表面ばかりでなく、界面での結晶成長過程をみるのに適している。5) 異常散乱を生じる原子を利用すると、構造解析が簡単になる。

上の5)で述べた特徴は、X線を用いた表面構造決定法で今後特に注目される点であろう。異常散乱法は、非晶体および結晶解析における構造因子の位相問題が解決できる。今後この方法も含め、X線による表面構造解析が発展していくことであろう。

上の例でも判るようにシンクロトロン放射光の登場は、最近のX線分光、回折の上で重要な役割を果たしている。シンクロトロン放射光は、連続スペクトルをもち、かつ強度が強いことは、バルクに比べ少ない表面からの情報を得る研究にとって、特に威力を発揮している。我国でも筑波の高エネルギー物理学研究所放射光実験施設は、来春から、一般ユーザーにも開放されるので本格的な実験が開始されようとしている。従って、今後この分野での研究が、急速に発展するであろう。ただし、X線全反射の実験は、回転対陰極の線源でもかなり役立つため、通常の実験室で充分できる。

表面研究に、従来のX線法は積極的な役割をはたしていなかったが、本講座で述べたように、最近の技術革新によって、X線法も表面研究に役立つようになってきた。ここで紹介した解析法が、従来の表面分析法に、新しい情報が加わると共に、今後、両分野の研究協力がより一層必要と思われる。最後に、EXAFSの文献引用においては、筆者らの都合で、一応代表的な文献で代えさせていただいたことをつけ加えておく。

文 献

- 1) P. Eisenberger and L. C. Feldman: *Science* **214**, 300 (1981).
- 2) L. V. Azaroff: *Rev. Mod. Phys.* **35**, 1012 (1963).
- 3) D. E. Sayers, E. A. Stern and F. W. Lytle: *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1204 (1971).
- 4) H. Winick and S. Doniach: *Synchrotron Radiation Research* Plenum Press (1980).
- 5) E. A. Stern: *Phys. Rev.* **B10**, 3027 (1974).
- 6) P. A. Lee and J. B. Pendry: *Phys. Rev.* **B11** 2795 (1975).
- 7) B.-K. Teo, P. A. Lee, A. L. Simons, P. Eisenberger and B. M. Kincaid: *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, 3854 (1977).
- 8) P. A. Lee, B.-K. Teo and A. L. Simons: *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3856 (1977).
- 9) B.-K. Teo and P. A. Lee: *J. Amer. Chem. Soc.* **101**, 2815 (1979).
- 10) P. J. Durham, J. B. Pendry and C. H. Hodges:

† R-因子 (Reliability Factor): 実験値と計算値の一致する程度を表わす因子。

- Solid State Commun. **38**, 159 (1981).
- 11) P. A. Lee and G. Beni: Phys. Rev. **B 15**, 2862 (1977).
 - 12) たとえば 細谷資明, 川村隆明, 深町共栄: 応用物理 **47**, 708 (1978).
 - 13) B.-K. Teo and D. C. Joy: *EXAFS Spectroscopy. Techniques and Applications* Plenum Press (1981).
 - 14) 川村隆明, 細谷資明: EXAFS 物理学論文選集 215 日本物理学会 (1981).
 - 15) P. A. Lee: Phys. Rev. **B 13**, 5261 (1976).
 - 16) P. H. Citrin, P. Eisenberger and R. C. Hewitt: Phys. Rev. Lett. **41**, 309 (1978).
 - 17) P. H. Citrin, P. Eisenberger and R. C. Hewitt: Phys. Rev. Lett. **45**, 1948 (1980).
 - 18) J. Stöhr, L. Johansson, I. Lindau and P. Pianetta: Phys. Rev. **B 20**, 664 (1979).
 - 19) S. M. Heald and E. A. Stern: Phys. Rev. **B 17**, 4069 (1978).
 - 20) J. Stöhr: J. Vac. Sci. Technol. **16**, 37 (1979).
 - 21) J. Stöhr, R.S. Bauer, J.C. McMenamin, L.I. Johansson and S. Brennan: J. Vac. Sci. Technol. **16**, 1195 (1979).
 - 22) J. Stöhr, L.I. Johansson, I. Lindau and P. Pianetta: J. Vac. Sci. Technol. **16**, 1221 (1979).
 - 23) A. Bianconi: Appl. Surf. Sci. **6**, 392 (1980).
 - 24) 大柳宏之, 太田俊明: 表面学会誌 **2**, 57 (1981).
 - 25) R. Jaeger, J. Feldhaus, J. Haase, J. Stöhr, Z. Hussain, D. Menzel and D. Norman: Phys. Rev. Lett. **45**, 1870 (1980).
 - 26) R. Jaeger, J. Stöhr, J. Feldhaus, S. Brennan and D. Menzel: Phys. Rev. **B 23**, 2102 (1981).
 - 27) L. G. Parratt: Phys. Rev. **95**, 359 (1954).
 - 28) T. Fukamachi, S. Hosoya, T. Kawamura, S. Hunter and Y. Nakano: Japan. J. Appl. Phys. Suppl. **17-2**, 326 (1978).
 - 29) G. Martens and P. Rabe: Phys. Stat. Sol. (a) **58**, 415 (1980).
 - 30) W. C. Marra, P. Eisenberger and A. Y. Cho: J. Appl. Phys. **50**, 6927 (1979).
 - 31) P. Eisenberger and W. C. Marra: Phys. Rev. Lett. **46**, 1081 (1981).