〔実験室〕

実験室での EXAFS

I. 概 観

電子技術総合研究所 大 柳 宏 之

1. はじめに

EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure の略) は内殻励起によって放出される光電子をいわば“点光源”として特定原子のまわりの局所構造を調べる手段である。X線吸収分光実験の歴史は古く、1920年代にさかのぼる¹⁾。多くの物質について内殻吸収端付近にあらわれる EXAFS[†] が物質の構造と密接な関係にあることが示されると人々の興味を引き、当時発展しつつあった量子力学の影響もあっていくつかの理論的解釈が試みられた²⁾。この時代の実験室での吸収分光実験ではX線管球を光源とした1結晶あるいは2結晶分光器が使われた。しかし制動輻射の強度が弱く、また安定性などに問題があり充分精度の良いスペクトルは得られなかった。1970年代に入り、Sayers, Stern, Lytle 達によってフーリエ変換法が導入され³⁾、強力な光源としてシンクロトロン放射光 (SR) が利用できるようになると、EXAFS は物質の微視的構造手段として飛躍的な発展を遂げた⁴⁾。

SR 光の利用により質の高いスペクトルが短時間で得られるようになったため EXAFS の理論や構造解析技術は近年定量化、精密化が進み、実用的な構造解析手段として定着するにいたった。

一方1970年代後半になると研究対象が広がったこともあって実験室での簡便な測定法も見直されるようになった。実験精度を左右するX線強度も回転対陰極を利用した強力X線発生装置や湾曲結晶分光器を使用することにより大幅に向上した。すでに実験室 EXAFS については文献⁵⁾に詳しく報告されているが、今後実験室 EXAFS の利用はますます増大するものと思われるので、本特集では我が国で現在稼動している代表的な分光装置について、各々専門の方々にその性能や実験の問題点について報告していただき、実験室 EXAFS の特徴や可能性を検討してみることにした。

ここでは EXAFS の原理を簡単に説明した上で基本的な実験法について述べる。理論や解析法の詳細については総合報告⁶⁾を、また SR 光を利用した実験法については別稿⁷⁾を参照されると良い。

2. EXAFS の原理

第1図に光電子放出のエネルギー単位を模式的に示した。励起X線のエネルギーを上げていくと内殻電子の結合エネルギーより大きくなった所で光電子放出が起こり、吸収係数に急激な立ち上がりが見られる。第2図には Ge のまわりの配位状態の異なる2種類の結晶 GeO₂ の Ge K 吸収スペクトルを示した。この例では吸収端から約 1000 eV にわたって EXAFS が観測される。二つの結晶形 (六方晶系と立方晶系) での配位数や結合距離の差がスペクトルに良くあらわれている。EXAFS の解析から吸収原子のまわりの動径分布を調べることができるが、この方法は従来のX線・電子線回折にはみられない特徴を有している。例えば (i) 特定の原子を選んで局所構造を調べられる、(ii) 近距離秩序に基づいているため液体やアモルファス物質などの構造的に乱れた系に適用できる、(iii) 希薄な系や薄膜などの構造解析が可能である点などである。

Hiroiyuki OYANAGI: Laboratory EXAFS Apparatus—An Overview.

† 初めて理論的解釈を試みた Kronig にちなんで、Kronig 構造と呼ばれていた。

径分布に凝縮されている。このことは解析を簡素化しているが対称性、結合角などの三次元情報が欠けているため、これらを XANES から補って相補的に構造解析を進めると効果的である。このためには XANES 領域を高エネルギー分解能 ($\Delta E/E \sim 10^{-4}$) で測定することが望ましい。一般に XANES 領域では変化が大きい ($\geq 10\%$) が EXAFS 領域では変化量は数%であるのでこれを統計誤差 10^{-3} で測定するには 10^6 個のフォトン計測が必要となる。EXAFS 実験に強力な線源が必要とされるのはこのためである。しかしこの領域では振動の周期は結合距離が R のとき $\pi/2R$ となり比較的ゆるやかに変化するため、XANES ほど、高エネルギー分解能は必要ない。5~10 eV 程度で充分である。一般に観測されるスペクトルの幅は装置関数と自然幅のコンボリューションであらわれ、後者は空孔と光電子の寿命によって決まる。Cu K 吸収端 (8.98 keV) での自然幅は約 2 eV でより高いエネルギー領域に存在する吸収端ではこれよりも大きくなる。

3. 実験法

第4図に透過法および蛍光法による EXAFS 実験の原理を示した。吸収スペクトルを透過法で測定するには白色X線から結晶分光器により単色X線を選び出し試料透過前後の強度を計測する。入射X線と透過X線の強度測定を同時に行えば線源の強度変動を打ち消せるが、別々にこれを測定することも行われている。透過法の測定では試料厚みを最適に選ぶことと均一な試料を用いることが最も大切である。希薄な系あるいは薄膜では透過法による吸収スペクトル測定は困難であるが、蛍光X線の収量スペクトルを測定することによって検出感度を上げることができる(蛍光 EXAFS¹⁰⁾。

第4図 EXAFS 実験装置の原理。白色X線を結晶モノクロメータにより単色化して試料に入射させ、透過前後の強度あるいは蛍光X線の強度を測定する。

3.1 光源

光源としては広いエネルギー領域 (4~25 keV) にわたって連続かつ強力であることが望ましい。Si, O などの軽元素を除くと周期律表中で Ca 以上のほとんどの元素の K 殻あるいは L 殻の吸収端がこのエネルギー領域に含まれる。もちろんこのような広いエネルギー領域の光源としては SR 光が最適であることは言うまでもない。SR 光を光源とした実験では場所的な理由から実験装置は光源から遠く離れて置くことが多く実際に利用している立体角は取り出せる全立体角のほんの一部にすぎない¹¹⁾。SR 光を光源とした場合、ビーム強度が制動輻射に比べて桁違いに大きい理由は SR 光の指向性が良いことにもよっている¹¹⁾。制動輻射は無指向性であるために利用している立体角は SR 光の場合に比べてさらに小さい。したがって制動輻射では発散してくるX線を集めることによって著しい強度の向上が期待できる。重金属ターゲットでは白色X線の強度が大きく、特性X線のエネルギーが高いので管電圧を落として使用することによってこれを励起せずに済むことから実験室 EXAFS 実験には Mo, Ag などのターゲットが使われる。

3.2 分光器

初期の実験室 EXAFS 装置ではエネルギー分解能よりも強度を上げて統計誤差を小さくするために平板モザイク結晶が使われたが、最近では XANES 測定など高エネルギー分解能での測定の必要性から完全結晶を用いることが多い。分光装置全体のエネルギー分解能はモザイク結晶を用いた場合検出器の位置でのX線ビームの角度発散と分光結晶の d 値によって決まる。ビームの角度発散は、平板完全結晶を用いた場合には焦点と入射スリットの幅および焦点スリット間の距離に依存した幾何学的な角度発散と結晶の回折曲線の半価幅のコンボリューションで与えられる。ビーム強度に注目した場合、分光結

[†] 光源から 20 m 離れた所で 1 mm (V) × 6 mm (H) のビームを使用するときの立体角は 0.025 m rad² である。

晶として積分反射能の高い結晶を使う他、表面処理によってモザイク性を調節し、結晶の回折曲線の幅とビームの角度発散を同程度にして強度をエネルギー分解能に最適にすることが望ましい。SR 光を光源とした実験では SR 光の角度発散がもともと小さいため完全結晶を使うことが多いが、それでも縦方向の角度発散は完全結晶の回折曲線の幅よりも大きいので、スリットによってビームの角度発散を制限している¹²⁾。完全結晶である Si(111) では Cu 吸収端付近のエネルギー (9 keV) で $\sim 4 \times 10^{-5}$ rad. となる。SR 光を光源とする場合、角度発散をこの値と同程度にするとエネルギー分解能は約 1.5 eV で空孔と光電子の寿命を考慮すれば XANES 測定にも充分である。実験室では完全結晶で高次反射を使いスリットをせまくするなどして同程度のエネルギー分解能を実現できるが、ビーム強度が弱くなり EXAFS 測定には適さない¹³⁾。

そこで最近では完全結晶を湾曲させて集光させる型の分光器が使われている¹⁴⁻²⁰⁾。水平方向に結晶を湾曲させた場合、新たに縦方向の発散による回折線の広がり加わるために高エネルギー側でエネルギー分解能は平板結晶に比べて悪くなるが、強度は $\sim 10^2$ 程度増大する。もちろん高次反射を用いてエネルギー分解能を上げることできるが、強度は低下する。4~15 keV の領域では EXAFS 測定に充分なエネルギー分解能が得られている¹⁴⁻²⁰⁾。

3.3 検出器

第4図で入射X線の強度モニターには全体のビームの約 10~20% をあて、透過光はなるべく全てを計数したい。また蛍光 EXAFS の場合は広い立体角にわたって蛍光X線を集めることが重要である。また高次反射成分を除くために波高分析をしたり、基本波のみが吸収され高次反射は透過するような工夫が必要な場合もある。一般に分光結晶として2次反射が禁制となる指数面を用い、管電圧を低くすることによって3次反射の強度を小さくすることが高次反射の影響をおさえるのに有効である[†]。シンチレーションカウンターのエネルギー分解能は $\Delta E/E \sim 0.5$ (5.9 keV) で3次反射は波高分析で除ける。シンチレーション検出器の最高計数率は $2 \sim 3 \times 10^5$ フォトン/秒程度であるのでこれより強いビーム強度を測定するにはイオンチェンバーを用いるのが普通である^{4,12)}。蛍光X線の検出器には高いエネルギー分解能が要求されるが現実には検出効率の点からシンチレーションカウンターを用いることが多い。

4. 実験室 EXAFS の問題点

ここで実験室 EXAFS の問題点を整理すると (i) 高いエネルギー領域でエネルギー分解能と強度を同時に満足することができない点、(ii) 希薄な系の実験には強度が充分でないこと、(iii) 不純物の特性X線による検出器の数え落としなどである。中程度のエネルギー領域 (4~15 keV) については前述の湾曲結晶を用いて $10^5 \sim 10^6$ フォトン/秒の強度が得られている。このような装置では通常の試料の測定に要する時間は数時間 ~10 時間程度で、実用的なレベルに達している²¹⁾。

すでに述べたように SR 光はエネルギー分解能・強度の点で EXAFS 実験に最適であり SR 施設が多くの研究者に開放されている今日、実験室 EXAFS の必要性に疑問を感じる人も多いであろう。しかし SR 施設の利用には地理的あるいは時間的な制限も多く、実験がすぐ行えるわけではない。また試料によっては調製直後に測定しなければならないものや輸送・保管が困難なものもある。このような場合、実験室 EXAFS の利用は有用であり今後も SR 光実験と相補いつつ普及していくであろう。

一方、SR 光実験は今後、(i) 低いエネルギー領域に吸収端を持つ軽元素の測定、(ii) 希薄な系や薄膜・界面試料の検出感度を高める試み²²⁾、(iii) 時間分解による動的な測定²³⁾、(iv) 微小試料、微小領域の測定、(v) 偏光性の利用²⁴⁾などが中心になると考えられる。

今後 EXAFS による局所構造解析はますます増大するものと思われるが、実験室 EXAFS の果たすべき役割も SR 光を補う立場から一歩進んで実用的な研究手段として活用されることを期待する。

[†] 高次反射成分が存在すると不均一な試料を測定した場合のように、 $\chi(k)$ が実際より小さく観測されたり、振動の周期に誤差を生じることになる。

文 献

- 1) H. Fricke : Phys. Rev. **16**, 202 (1920).
- 2) R. de L. Kronig : Z. Physik **70**, 317 (1931).
- 3) D. E. Sayers, E. A. Stern, and F. W. Lytle : Phys. Rev. Lett. **27**, 1204 (1971).
- 4) *Synchrotron Radiation Research*, ed. by H. Winick and S. Doniach, Plenum, New York, (1980).
- 5) *Laboratory EXAFS Facilities, 1980, American Institute of Physics Conference Proceedings No. 64*, ed E. A. Stern, American Institute of Physics, New York, (1981).
- 6) P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger and B. M. Kincaid : Rev. Mod. Phys. **53**, 69 (1981).
- 7) 大柳宏之, 松下 正 : 固体物理 **18**, 515 (1983).
- 8) E. A. Stern : Phys. Rev. B **10**, 3027 (1974).
- 9) A. Bianconi : Appl. Surf. Sci. **6**, 392 (1980).
- 10) J. Jaklevic, J. A. Kirby, M. P. Klein, A. S. Robertson, G. S. Brown, and P. Eisenberger: Solid State Commun. **23**, 679 (1979).
- 11) 北村英男 : 数理科学 **9**, 22 (1983).
- 12) H. Oyanagi, T. Matsushita, M. Ito and H. Kuroda : KEK Report **83-30** (1984).
- 13) H. Oyanagi, K. Tsuji, S. Hosoya, S. Minomura and T. Fukamachi : J. Non-Cryst. Solids **35-36**, 555 (1980).
- 14) G. S. Knapp, H. Chen and T. E. Klippert : Rev. Sci. Instrum. **49**, 1658 (1978).
- 15) G. G. Cohen, D. A. Fischer, J. Colbert and N. J. Schevchik : Rev. Sci. Instrum, **51**, 273 (1980).
- 16) S. Khalid, R. Emrich, R. Dujari, J. Schultz and J.R. Kazter : Rev. Sci. Instrum. **53**, 22 (1982).
- 17) A. Williams : Rev. Sci. Instrum. **54**, 193 (1983).
- 18) W. Thulke, R. Haensel and P. Rabe : Rev. Sci. Instrum. **54**, 277 (1983).
- 19) K. Tohji, Y. Udagawa, T. Kawasaki and K. Masuda : Rev. Sci. Instrum. **54**, 1482(1983).
- 20) Y. Cauchois and C. Bonnelle : *Atomic Inner-Shell Processes II*, ed. by B. Crasemann, Academic, New York (1975).
- 21) T. I. Morrison, A. H. Reis, E. Gibert, L. E. Iton, G. D. Stucky and S. L. Suib : J. Chem. Phys. **72**, 6276 (1980).
- 22) H. Oyanagi, T. Matsushita, H. Tanoue, T. Ishiguro and K. Kohra : Jpn. J. Appl. Phys. **24**, 610 (1985).
- 23) T. Matsushita and R. P. Phizackerley : Jpn. J. Appl. Phys. **20**, 2223 (1981).
- 24) H. Oyanagi, M. Tokumoto, T. Ishiguro, H. Shirakawa, H. Nemoto, T. Matsushita, M. Ito and H. Kuroda : J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 4044 (1984).