融液構造解析用EXAFS装置

新技術事業団 木村融液動態プロジェクト 表 和彦

東北大学工学部 田路和幸

東北大学素材工学研究所 早稲田嘉夫

Kazuhiko OMOTE, Kazuyuki TOHJI and Yoshio WASEDA : An EXAFS Spectrometer for High-Temperature Molten Materials

An EXAFS spectrometer with a high-temperature furnace operating in a single or double-crystal mode has been developed for obtaining atomic scale structure of molten materials. The surface of molten materials is always held in the horizontal position by means of vertical-type goniometer with a movable X-ray generator, so that the free surface of melts can be measured.

1. はじめに

CZ法などの融液からの単結晶育成時においては、融液の密度、粘性などの物理特性や原子構造などが、育成された結晶の良否を決める重要な因子として注目されている。新技術事業団木村融液動態プロジェクトは、このような融液の諸特性を決定し、結晶成長との関連を明らかにすることを目的としている¹⁾。原子構造を研究するうえで、非晶質や液体のように長距離秩序が存在しない系においては、EXAFS法がきわめて有用で、すでに非常に多くの研究が行なわれている。このEXAFS法では、強い連続X線が必要なため、シンクロトロン放射光源を用いた研究が中心である。しかし、シンクロトロン放射光源を利用できる施設は限られており、誰でもすぐに利用できるわけではない。このため、実験室規模のEXAFS装置に対する要求も高く、回転対陰極型の強力X線源を用いた装置が、すでに開発、利用されている²⁾。

われわれが目的としている高温融液の場合にも、主にシンクロトロン光源を用いたEXAFS法による、液体金属等に対する幾つかの研究がある^{3,4)}。しかし、酸化物融液のように試料が反応し易く、X線透過率の高い材質の試料容器が使用できないような場合、試料を垂直に立てて測定を行なう既存

の装置の流用は難しい。このような問題点を解決し、さまざまな種類の高温融液試料の構造解析を行なうため、試料を水平に保持し、自由液面からの蛍光X線を利用する高温融液測定用EXAFS装置を理学電機株式会社と共同で開発、製作した。

2. 装置の概要

高温試料の測定時における本装置の写真を第1図に示す。分光器全体が垂直に立てられ、分光されたX線が斜上方から入射し、電気炉内に水平に置かれた試料を照射するようになっている。また、モーター直結の回転対陰極型強力X線源を用い、そのX線源を動かすことにより、試料を水平に保持したまま分光器をスキャンすることができるよう工夫されている。

2.1 分光器とX線源

十分な精度で構造解析を行なうためのEXAFSスペクトルを測定するには、数eV程度のエネルギー分解能を持つ分光器が必要である。また、高温の試料を短時間で測定するためには、X線強度はできるだけ強いほどよい、実験室で用いる通常の発生装置からのX線は、発散して出てくるため、上に述べた条件を満たすには、そのようなX線を効率よく分光できる集光光学系が優れており、実績もある。したがって、われわれもGeおよびSiの単

第1図 融液用高温炉を取り付けた状態の本装置の外観

第2図 (a)EXAFS分光器の基本構成。2結晶分光器として使用し、蛍光収率法で測定する場合の配置が示してある。(b)分光器の動き、試料を水平に保ったまま動くことができる。

結晶を用いたヨハンソン型分光器を採用した。

第2図(a)に分光器の基本構成を、また第2図(b)に分光結晶によるX線の回折角 θ が 20° (実線)の場

合および 45° (2点鎖線)の場合の分光器の配置を示す。X線源、分光結晶および受光スリットの3点はパンタグラフ型のアームに固定され、パルスモーター(PM1)によってローランド円上を動く。それと同時に、X線源および試料部はそれぞれPM2およびPM3によって光軸に平行になるよう回転する。ここでのローランド半径、したがって、各アームの長さは320mmである。

分光器が動く際、試料はガイドアームに固定され水平が保たれるようになっているが、X線源が回転することによって、その動きは最小限に抑えられている。また、このような機構にすることにより、 θ を 17° から 60° まで大きく動かすことも無理なくできる。もちろん、通常の透過法による測定においては、試料と検出器をガイドアームから切り離し、光軸に固定することにより、試料に垂直にX線を入射することも可能である。

入射X線強度のモニターにはArおよびXeガスのイオンチェンバー、あるいはプロポーションナルカウンタを使うことができる。また、透過X線や蛍光X線の測定にはシンチレーションカウンタあるいは半導体検出器を用いる。

ところで、吸収端のエネルギーが14keV以上と高くなってくると、分光結晶にGe(220)などの基本反射を用いた場合、エネルギー分解能が低下し、良好なEXAFSスペクトルが得られなくなる。それを避けるには、面間隔の小さな高次の指数の反射面を使うことが必要になる。その場合、低次の反射面からの不要な強いX線をどう抑えるかという問題が生じる。その不要なX線を効率的に取り除く方法のひとつとして、必要な反射面からのX線のみを、もう1つの分光結晶により回折させて取り出す2結晶分光法がある⁵⁾。しかし従来、2結晶法では、第2結晶にLiF(220)などの比較的小さな面間隔の結晶を用いたため、全体が大型化してしまっていた。そこで本装置では、単に低指数の反射面からの不要な回折線を除去するのであれば、それほど高い分解能は必要ないことを考慮して、面間隔の大きな結晶 PET(200) ($2d = 8.76\text{\AA}$) を用いた。このため、第2結晶の回折角は 5° 以下となる。ところで集光光学系では、回折角を変化させる際に、同時にスリットと結晶の間の距離も変える必要がある。しかしこのように回折角が小さいと、必要な距離の変化は少なく、一つのEXAFS測

定の間は、実質的に θ と 2θ の回転だけで十分であることがわかった。その結果、第2結晶の部分を第2図に見られるように非常に小型にすることができた。しかも、通常の1結晶分光器として使う場合には、第2結晶を取り外し、試料部を前方に移動させるだけでよい。

X線発生源は最大40kV-450mAで18kWの出力を持ち、強い連続X線を得るために大きな管電流が流せるようになっている。そのときの実焦点の大きさは標準的なもので、 $10\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ である。これをラインフォーカスで使用し、X線を 6° で取り出した場合の見かけ上の焦点サイズは $10\text{mm} \times 0.05\text{mm}$ になる。また、軽元素の測定では、分光結晶からの不要な高次線が出ないようにするために、励起電圧を下げる必要がある。したがって、5kVからの低電圧での運転も可能なように設計されている。このX線源は直結型モーターで陽極を回転する小型なものであるため、先に述べたように、分光器をスキャンする際にX線源を動かす本装置の設計が可能となった。

2.2 分光器の特性

本装置のような集光系の場合、光学系をきちんと調整しておかないと、EXAFS測定中分光器をスキャンしていくうちに、少しずつピークが逃げてしまうことがよくある。特に、X線管のターゲットを交換したりした場合には、そのつど調整をやり直さなければならないことがあった。ところが、われわれの装置の場合、1) ローランド円上にくるべきX線の焦点、分光結晶、受光スリットの3点が機械的に固定されたまま分光器が動く、2) ターゲットの取付け精度が極めて高い、ことなどが幸いして、一度きちんと調整しておけば、ターゲットや分光結晶を交換しても、分光結晶の ω や前後位置の微調整を行なうだけで十分であり、測定中ピークが逃げるようなことはまずない。この結果、EXAFS測定装置が非常に扱いやすいものになった。

2.3 試料加熱用高温炉

高温炉は自由液面から放出される蛍光X線を、第3図で示すように上方の窓から取り出し、その直上に置かれた2インチ径のシンチレーション検出器によって計測できるように設計した。高温の試料からの輻射を受ける上方の窓には、赤外線を効率よく反射し、しかもX線透過率の高いアルミ箔を

第3図 蛍光収率 EXAFS 測定用高温炉の断面

用いた。また、横にあるX線の入射窓には、試料の状態を監視できるように、透明なカプトン膜を利用した。これにより、試料の融解の様子などを目で直接確認できるので、温度校正などに非常に都合がよかった。

後で測定例を示す酸化物の場合、実験は大気中で行った。そのため、加熱には白金板状ヒーターを用い、厚さ0.1mmのサファイア板の絶縁を介し、その上に白金製の試料容器を載せることによって加熱する。また、試料容器に熱電対を直接接触させて温度測定を行うことにより測定値の信頼性を高めるようにしている。

大気中で使用できるこの炉の最高温度は約1300℃である。また、不活性ガス雰囲気中に置換すれば、タングステンヒーターを用いることにより、もう少し高温での測定も可能である。

上で述べた構成の装置により、以下の例で示すように、自由液面からの蛍光X線収率法による高温融液のEXAFS測定が可能となった。

3. 測定例

3.1 高温酸化物融液

$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ などのゲルマン酸ビスマス系の結晶は、シンチレータや表面弾性波素子として有用な物質である。これらの結晶は、大口径化が容易な、融液からの引き上げ法で育成されている。そこで、結晶育成に与える融液構造の影響を明らかにするために、本装置を用いて融液の構造を調べてみた。第4図(a)に $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ の組成の融液について得られた、Ge原子の吸収端における吸収

第4図 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 融液のEXAFS測定例。(a) Geの吸収端における吸収係数の微細構造、(b)その振動成分をフーリエ変換したGe原子の周りの動径分布関数。

スペクトルを示す。測定温度は、融点とほぼ同じ1050℃である。なお、分光結晶は、このGe吸収端の測定エネルギー領域で5eV程度の分解能のあるSi(400)を使った、また、陽極の材質には、不要な特性X線が出ず、しかも安定して高出力が取り出せるMoターゲットを選び、X線源を22kV-300mAで運転した。測定の所要時間は、この条件で約8時間であった。

ところで、測定に使用した試料容器は約1mmの深さがある。このように試料が厚く、しかも試料中で希薄でない元素のEXAFSを蛍光収率法で測定する場合、X線の自己吸収の補正が必要になる。これは、目的の吸収端における吸収係数が変化したとしても、それにとまって入射X線の侵入深さも変わってしまい、結果として出てくる蛍光X線量の変化が抑えられてしまうことによるものである⁶⁾。ただし、International Tablesなどにある吸収係数の値さえわかれば、補正はそれほど面倒な

第5図 2結晶法によるY吸収端でのEXAFS測定例、試料は Y_2O_3 粉末結晶

ものではない。われわれの測定した $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 組成の試料においては、この効果は大きく、GeのEXAFSでみると補正の結果、振動成分は約1.2倍になる⁷⁾。第4図(a)のスペクトルはそのような補正をした後のものである。

以上の結果求めたEXAFS振動 $\chi(k)$ に光電子の波数 k^3 を掛けてフーリエ変換した結果を第4図(b)に示す。これを解析したところ、Geとその周囲の酸素は強固に結びついており、基本的には GeO_4 四面体を構成していることが明らかになった。同様に、BiのL吸収端における測定や他の組成での結果と合わせ、この系の融液状態の構造について重要な点を明らかにすることができた⁷⁾。

3.2 2結晶分光器の性能

本装置のもうひとつの特徴は、2結晶分光器を採用することにより、比較的重元素のEXAFS測定も、簡単にできることにある。そこで、試験的に、 Y_2O_3 の粉末結晶のEXAFSを測定した。Y原子のK吸収端のエネルギーは17keVであるので、分光結晶にはそのエネルギーで7eV程度の分解能のあるGe(440)反射を使った。また、第2結晶にはPET(200)を用いた。X線源にはWターゲットを使い、これを34kV-90mAで運転して、1点50秒の計測により測定を行った。得られたY原子の吸収スペクトルを、入射X線強度のモニター値とともに第5図に示す。

入射X線における17.3~4keVにおける2つのピークは、ターゲットに微量に含まれるMoからの $K\alpha_1$

および $K\alpha_2$ 線である。これは、もともとのWターゲット(これは非常に純度が高い)に含まれているのではなく、Wフィラメントの不純物として含まれていたものが蒸着したものである。したがって、ターゲット表面を磨いてやれば減らすことができる。

このように、入射X線に不要な特性線が混じっているにもかかわらず、結果的に非常にきれいなスペクトルが得られたことから、第2結晶が、低次反射であるGe(220)からの非常に強いX線をほぼ完全にカットしていると考えられる。また、この第2結晶の反射率は約25%と比較的高く、PET結晶が分解能、強度両方の面でわれわれの目的に適したものであることがわかった。

4. 謝 辞

本研究を進める上で多くの助言や援助を頂いた、木村茂行プロジェクトリーダーを始めとする木村融液動態プロジェクトの方々に感謝します。

また、筆者らのさまざまな無理な要望に応え、装置の製作に尽力してくださった、理学電気株式会社増田憲二、小林勇二、船橋学、禧久敦徳の各氏に謝意を表します。

参考文献

- 1) 木村茂行：日本結晶成長学会誌 **17**, 264 (1990).
- 2) 宇田川康夫, 田路和幸, 水島生智：理学電機ジャーナル **20**, 3 (1989).
- 3) E. D. Crozier, *et al.* : Can. J. Chem. **55**, 1968 (1977).
- 4) M. Inui, *et al.* : J. Non-Cryst. Solids **117/118**, 112 (1990).
- 5) K. Tohji, *et al.* : Rev. Sci. Instrum. **59**, 1127 (1988).
- 6) Z. Tan, *et al.* : Rev. Sci. Instrum. **60**, 1021 (1989).
- 7) K. Omote and Y. Waseda : submitted to J. Non-Cryst. Solids.