表面XAFS研究への期待

—新しい放射光利用技術の活用—

野 村 昌 治

高エネルギー物理学研究所 ☎ 305 つくば市大穂 1-1

(1996年8月22日受理)

Expectation of the Research of Surface XAFS —Applications of New Synchrotron Sources—

Masaharu NOMURA

Photon Factory, National Laboratory for High Energy Physics
1-1 Oho, Tsukuba 305

(Received August 22, 1996)

表面の研究に放射光を光源とするXAFS法を利用することが多くなってきている。通常の蛍光XAFSは数百Åの薄膜や希薄試料に、全反射蛍光XAFSは数百Å以下の薄膜や吸着層に、転換電子収量法は数十Å以上の薄膜を簡便に測定するのに適している。最近のX線の偏光作成、利用技術、界面研究に期待できるDAFSについて簡単に紹介し、新しい放射光源の表面XAFS研究への活用について考える。

1. は じ め に

ほとんどのXAFSを用いた表面研究では放射光を光源として利用している。それは、放射光のもつ特徴—輝度、強度、指向性、直線偏光性—が表面研究に適しているからである。筆者は表面研究の専門家ではないが、放射光を光源とするXAFS(X線吸収微細構造, X-ray Absorption Fine Structure)の実験装置開発、利用研究に関する研究者として見たXAFSを用いた表面研究について現状と将来の可能性について記してみたい。具体的な研究例についてはそれぞれの専門家が書かれたものが本特集に含まれていると思われるのでそれらを参照していただきたい。また、XAFS全般については文献を参照されたい^{1)~3)}。

2. 蛍光XAFS法

XAFSは本来、試料によるX線の吸収スペクトルから、X線を吸収した原子の周りの構造や電子状態を求める手法である。実験的には可視紫外光や赤外線分光法と同様に、入射するX線のエネルギーを掃引しながら、試料へ入射する前と試料を透過した後のX線の強度を測定し

て吸光度を求める。赤外線等の場合と大きく異なる点は、微小なXAFS信号を精度良く求めるために、吸光度に関して桁違いに高い実験精度を要求される点である。担持触媒の場合、担体はアルミナやシリカのように軽原子から構成され、触媒成分は比較的重原子より成り、また担体表面が大きいため、結果的に測定したい表面化学種の割合が大きくなる。すなわち表面化学種が濃縮される。このため上述した透過法でXAFSを測定することが可能であり、多くの研究がなされている。

しかしながら、触媒の濃度が低い場合や基板表面の薄膜や吸着分子を試料とする場合は、ほとんどのX線は担体や基板によって吸収され、表面に関する情報はその中に埋もれてしまう。表面の例ではなく恐縮であるが、図1aに低濃度の銅水溶液を透過法で測定した例を示す。試料がX線を吸収した後の緩和過程として蛍光X線を放出することはよく知られている。また、蛍光X線分析に代表されるように、この方法は高い感度と元素選択性を有している。従って、試料に入射するX線のエネルギーの関数として試料中の目的原子から放出される蛍光X線の強度を測定すればXAFSに相当する情報を高い感度で得ることができる(図1b)。これが蛍光XAFSと呼ばれる

図1 10 mmol dm⁻³の銅素溶液のXAFS。透過法 (a) では溶媒による吸収が大きく、XAFSが観測しにくい⁵⁾が、蛍光法 (b) では明瞭に観測できる。

実験方法である。この情報が吸収と対応するためには制約があるが、薄膜等の場合は問題ない⁴⁾。実験的には入射X線に対して試料を鉛直軸の回りに約45°傾けて置き、入射X線と直交方向に蛍光X線の検出器を配置する。直交方向に配置するのは放射光が水平面に偏光していることを利用して散乱X線による妨害を最小に抑えるためである。この方法で数百Å程度の薄膜のXAFSを比較的容易に測定することができる。

更に薄い薄膜等になるとこの方法では測定が困難になってくる。それはX線が試料中にμmオーダー（またはそれ以上）侵入するからである。これだけ試料中にX線が侵入すると基板によるX線の吸収は表面の薄膜による吸収に比べて圧倒的に大きくなる。従って濃度が下がった効果以外に基板に由来する蛍光X線や散乱X線が試料からの蛍光X線と比べて圧倒的に強くなるためである。XAFSの場合は入射X線のエネルギー、従って散乱X線のエネルギーが限定されるので、入射X線のエネルギーを選択できる蛍光X線分析と比べて実験が困難になる。蛍光XAFSは表面の観測をしているという誤解が散見さ

れるが、上記のように通常の蛍光XAFS自体は表面に関する情報を選択的に与えるものではない。

幸いにもX線の屈折率は1より10⁻⁶程度小さい。このため、水中から空気中に出ようとする可視光がある照射角以下では水面で全反射されて空気中に出なくなると同様に、空气中（または真空中）から試料に入射するX線は全反射される。全反射の起こる臨界角は試料の構成原子や密度、入射X線のエネルギーに依存するが、通常、数mrad程度である。全反射が起こるとX線は試料中に数十Å程度しか侵入しない。このため、相対的に表面層で吸収されるX線の割合が増し、サブモノレーヤの層でも蛍光XAFSの測定が可能となる。これが全反射蛍光XAFSと呼ばれる方法である。このように全反射蛍光XAFSは表面に敏感な手法であるが、X線が浅い角度(θ)で試料に入射するので、ビームの幅をwとすると、w/sinθと大きな試料が必要となる（または、スリットでビームを絞る必要がある）*。

蛍光XAFS実験には強度の高いX線が必要であり、また、試料の大きさが制約されることも多いので、小さなフォーカスとそれがエネルギー掃引中に変化しないことが望まれる。このような要求に対応するビームラインとして高エネルギー物理学研究所放射光実験施設(PF)のBL-12Cではロジウムをコートした湾曲円筒ミラーを用いて23 keV以下のX線を1.3 mm × 0.6 mm（半値幅）に集光して利用している⁵⁾。蛍光XAFS用の検出器としてはLytle 検出器と呼ばれる大口径の電離箱⁶⁾の他、高速型の多素子半導体検出器の整備を進めている**。半導体検出器のようにパルス計数型の検出系では数え落としの補正が深刻な問題になることが多い。特にXAFSの場合はグリッチと呼ばれる入射X線に含まれる強度の急激な変化をきれいにキャンセルできるかどうかは試料の良否と検出系の直線性の良さに依存している⁷⁾。また、前述したように3桁以上の高精度で測定するためには検出系に高い直線性が必要なことは自明である。この検出系で

* 通常、XAFS実験では1 mm程度の幅のX線束が使われる。これを5 mradの照射角で試料に照射すると、200 mmの長さの試料が必要になる。これは現実的な大きさではない。逆に試料の大きさが10 mmであれば、入射するX線束の内0.05 mmしか使えないことになる。

** 担持量が0.1%程度の比較的濃度の高い触媒試料等では散乱X線を蛍光X線のエネルギーと入射X線のエネルギーの間に吸収端を持つ適当なフィルターを用いると、散乱X線が無視できるようになりLytle 検出器で容易に測定できる。一方、薄膜やより濃度の低い試料の測定ではこの方法で散乱X線と目的とする蛍光X線を分離することは困難になり、高いエネルギー分解能のある半導体検出器を用いてこれらの信号を電氣的に分離する。蛍光X線は弱くても散乱X線が強い場合が多いので、高速な検出器が必要とされる。

図2 高速型半導体検出器の数え落としの測定例。数え落としの補正をしないと、入射X線強度が高い部分で数え落としのため(○)直線から外れた応答をする。数え落としの補正をすると(●)、直線的な応答になる。このように計数型の検出器を用い、数え落としが無視できない場合は1チャンネルごとに数え落としの補正をしてから解析をすることが必要である。

は高計数率条件下でも比較的高いエネルギー分解能を有し、かつ信頼性の高い数え落としの補正ができるように工夫がされている(図2)。

3. 転換電子収量法

エネルギーにも依るが、電子の脱出深度はX線と比べて小さく、オージェ電子や光電子の場合は数十Å程度、二次電子でも数百Åである。光電子は放出方向によって信号強度が変化するので、XAFSに対応する信号を得るためには全立体角について積分する必要がある。通常は電子のエネルギー分析をしない全電子収量法が用いられている。全電子収量を測定する時には、試料を真空中に置き、放出される電子を二次電子増倍管で検出したり、試料を真空槽から電気的に絶縁しておき、試料そのものに流れる電流を測定する方法が採用されている。この方法は試料を真空中に置けるので、清浄表面上への吸着やスパッタ膜の研究等には適している。一方、光電子分光を行うときと同様に絶縁体の試料はチャージングを起こして、測定できなくなる。

放射光を利用した実験では入射するX線の強度モニターとして電離箱がよく使われている。これは気体にX線が入射した時、気体分子(原子)が電離し、その電荷(電流)を捕集することによって入射したX線の強度を知ろうとする方法である。この場合の信号量はX線的光子束だけでなくエネルギーにも比例する。

同じような方法がXAFSでも利用されている。試料にX線が入射するとオージェ電子や光電子等が放出される。電子のエネルギーが高い場合は電離作用の繰り返し

図3 転換電子収量法用の試料セルの例

によって一つの電子からいくつものイオン・電子対が作られる。電離箱の場合と同様に十分な電場を与えておけば、イオン・電子の再結合は無視でき、最初放出された電子数の何倍ものイオン、電子を捕集することができる(オージェ電子のエネルギーは気体を電離するのに必要なエネルギーよりも十分に高い)⁹⁾。このようにしてXAFSを測定する方法を転換電子収量法(conversion electron yield)と呼んでいる。この方法は蛍光XAFS(特に多素子半導体検出器を用いる場合)と比べて装置が簡単で安価であるという特徴を持っている。装置の一例を図3に示す。この例ではセルはABS樹脂で、電極にはアルミを、窓材にはカプトンを用いている。電流アンプは透過型の測定に使うものを流用し、電場を作る電源には積層乾電池を用いると数万円もかからずにできる。また、電場をかけるので検出できる有効立体角も大きく、電離箱様の信号増幅作用のため信号が大きくS/N比が高くなるというメリットを持つ反面、外殻を含む種々の電子の寄与が含まれるので、S/B比は蛍光法と比べて悪くなる。信号が大きくなるため、実験室系の装置を用いてアルミニウム上の30Åの銅の蒸着膜も測定されている⁹⁾。

試料周囲の気体としては気体分子によるX線の吸収が小さく、陰イオンを発生しないヘリウムガスが用いられる。この方法では、真空を必要としないので、固体表面だけでなく液体表面の測定も可能である⁹⁾。

厚さの異なる金をニッケル上に蒸着した試料から得たスペクトルの比較から、照射角が70°の場合でも、300Å程度の深さまでしか測定していないことが示された¹⁰⁾。このように数十～数百Åの薄膜の簡便な測定法として利用できよう。一方、逆に、塊状試料で透過法に適した厚さ(金属では数～数十μm)の試料を調製できない場合も転換電子収量法が利用できる。このような試料を蛍光法で測定すると正しい結果を得ることはできないことを再記しておく⁹⁾。

4. 偏光の利用

放射光が直線偏光していることはよく知られている。偏向電磁石を光源とする場合や通常の挿入光源から出る放射光を使う場合は放射光は水平面内で直線偏光している。放射光の偏光方向とX線を吸収する原子と散乱原子(多くの場合は分子内の結合)のなす角 θ の $\cos^2\theta$ でXAFSの信号の大きさが変化する。この性質を利用して、表面での分子の吸着方向や表面薄膜内での原子配列を求めることができる。詳しくは本特集の中の横山氏の記事を参照されたい。

放射光は軌道面内で見ると直線偏光をしているが、この面から外れると楕円偏光をしている。また、最近では挿入光源を用いて水平偏光のみならず、楕円偏光を発生することも可能になってきている。楕円偏光は磁性の研究には有用な手段で、数多くの研究がなされている¹¹⁾。軟X線領域ではあるが、150 Åの鉄の上に0.25 MLのクロムを付けた試料の鉄およびクロムのL吸収端についてのMCD(磁気円二色性)スペクトル実験から、クロムは鉄と逆方向に磁化していることが示されている¹²⁾。この実験では全電子収量法で測定している。K殻の場合はMCDの信号が小さく、実験的には困難も多いが、今後は磁性薄膜等の構造研究に利用すべきであろう。円偏光の光源を用いる場合は光源で仮に完全な円偏光であっても、途中の分光、集光光学系によって偏光が解消し、試料に届くときはかなり円偏光度が低下することがある点が難点である。従って、偏光度を正確に測定した上で、データの測定、解析を行う必要がある。

また、通常の水平偏光を透過型の移相子を用いて、楕円偏光に変換する試みもなされている¹³⁾。移相子は完全結晶を用いた時にX線の回折条件付近で観測されるX線の結晶中での複屈折を利用したものである。移相子としてはダイヤモンドやシリコン等の吸収の比較的小さい結晶を数十 μm 程度に薄く研磨したものを用い、結晶の厚さとX線が結晶格子面へ入射する角度、方位を制御することによって移相量を制御している。従って、XAFSのように入射X線のエネルギーを変えながら測定する場合は、各エネルギーごとにこれらのパラメーターを正確に制御する点で技術的な困難さがあるが、左回り、右回りの円偏光を制御でき、ビームラインの分光器の下流に設置することで偏光の解消がほとんどないなどの特徴がある。このように表面磁性膜のXAFS研究の新しいツールとなる可能性をもっている技術である。これまで記してきたのとは異なる特殊な光学系を用いているが、移相子をXAFSに利用してMCDを求める試みも始まっている¹⁴⁾。詳細は文献を参照されたい。

移相子を用いると円偏光だけでなく、鉛直方向の直線偏光を作ることにもできる。通常、放射光のビームは水平方向が鉛直方向に比べて大きいので、全反射条件下での実験をするには十分な大きさのとれない試料や液体等方位の制御できない試料の偏光XAFS測定には有効であろう。

5. 本当の表面・界面を見る方法は?

ここまで記してきたのはある担体、基板の上に異種の原子が付いた薄膜や吸着層のXAFSの測定方法である。異種原子の場合はサブモノレーヤーの吸着層でも測定の対象となることは上記の通りである。しかし、これらの方法では例えば金属や半導体の表面数十Åの情報を得ることはできても、表面一層そのものを分離して観測することはできない。また、表面下に埋もれた界面に関する情報を得ることも困難である。

XAFSはサイト選択性のない手法であるが、これをX線回折と組み合わせると、サイト選択性のある実験が可能になる。これはDAFS(Diffraction Anomalous Fine Structure)と呼ばれている。これは特定の回折斑点の強度のエネルギー依存性をXAFSと同様に測定する方法であり、回折斑点の選択の仕方によって、特別なサイトの情報を引き出すことができる。この方法を用いて、 $\text{Si/B}\sqrt{3}/\text{Ge}_2\text{Si}_{1-x}(111)$ の界面の $\sqrt{3}$ 再構成位置を占めるGeの回りの構造を求めようとする試みもなされている¹⁵⁾。今後、表面・界面のみならず、サイト選択的な構造研究手段としてその重要性が増していくものと予想される。

6. 放射光の発展と表面XAFS研究

PFでは現在130 nmradあるエミッタンスを27 nmradまで下げる計画が進行中であり、試料上で従来より輝度の高いX線が期待できる。フォーカスサイズが小さくなることから、ドーピングした半導体試料をはじめとする希薄試料を含めほとんどのXAFSの測定には大きな改善が見込まれる。しかし、2.5 GeVの電子を利用するPFで数keV以上のX線を得ようすると、偏向電磁石やマルチポールウィグラーを光源とせざるを得ない。これらの光源を使う場合、試料上でのビームサイズを小さくしようとするとビームの発散が大きくなってしまふ。例えば、強度の増大をねらって集光ビームを用いる場合は水平方向のビームの発散は数mradとなり、これは全反射の臨界面角とほぼ同じである。また、この発散のため移相子も有効に機能しない場合がある¹⁶⁾。特に照射角を変えながら深さ方向の構造変化や電子状態変化を観測しようとする場合や偏光依存性を利用した表面研究を行おうとすると問題となるであろう。

この指向性、輝度の点からはアンジュレーターを光源として利用することが望ましい。通常の偏向電磁石を光源とする場合、電子はある軌道上で接線方向に白色の放射光を発生し、実験者はその一部を利用している。一方、アンジュレーターは磁石を多数並べて、周期的な磁場を作り、その中で電子は蛇行動作をするので、高輝度、高指向性の準単色光を発生する。アンジュレーターの発生するX線のエネルギーはおおよそ周回する電子エネルギーの二乗に比例するので、高いエネルギーのX線を利用する場合は高い電子エネルギーが有効である。高エネルギー物理学研究所のAR(Accumulation Ring)や西播磨に建設中のSPRING-8の電子ビームのエネルギーはそれぞれ、6~6.5 GeV, 8 GeVと高く、アンジュレーターから10 keV領域のX線を取り出すことができる。これら高エネルギー放射光源から得られるX線束の発散は0.3 mrad以下になり、この値は全反射の照射角と比べても十分に小さいし、移相子も有効に利用できよう。

最近、第三世代放射光リングという言葉を目にするのも多いと思う。X線を利用する立場で考えると、電子ビームのエミッタンスが小さく、かつ周回する電子のエネルギーが高いリングと思って間違いない。電子のエネルギーが高いということは挿入型光源であるアンジュレーターからX線を取り出せることを意味し、エミッタンスが小さいということは、光源の大きさ、発散が小さいということを意味する。X線を供給するリングとしてはヨーロッパ連合のESRF、アメリカのAPS、西播磨のSPRING-8がこれに含まれる。これらのリングではARと比べてエミッタンスが低いので(10 nmrad以下)、X線を1 μ m以下に絞っても、実験に必要な十分な強度が得られる。このX線を使うと、ICパターン上や磁気記録材料等の表面の局所構造の研究も実現可能になろう。このように第三世代放射光リングの優位さは明白であり、SPRING-8を上手に使えるか否かは今後のXAFSを用いた表面研究の鍵となるであろう***。

ただし、第三世代リングの特性をフルに発揮するためにはいくつかの技術開発が必要である。例えば高次光や熱負荷の問題の解決は重要であるし、光源の高い輝度を収差なく試料上に集光する光学素子やX線の輝度が高く

なったときにも正しく直線的な応答をする検出器の開発も必須である。また、アンジュレーターや移相子をエネルギー掃引と連動させ制御する技術開発も必要である。これらの開発を一人の研究者や一研究室で行うことはもはや不可能である。放射光を使った表面研究も、野心的な研究目標を中心にチームを作って光源、光学系、制御系、試料調製装置等を総合的に開発していかないと世界に先駆けた研究は困難になって行くであろう。世界最高級の放射光リングを使って最高級の表面研究がなされ、新しい物質開発の基礎となることを期待する。

文 献

- 1) Y. Iwasawa: "X-ray Absorption Fine Structure for Catalysts and Surfaces" (World Scientific, Singapore, 1996).
- 2) 宇田川康雄編: "X線吸収微細構造—XAFSの測定と解析" (学会出版センター, 東京, 1993).
- 3) D.C. Koningsberger and R. Prins: "X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES" (John Wiley & Sons, New York, 1988).
- 4) J. Jaklevic, J.A. Kirby, M.P. Klein, A.S. Robertson, G.S. Brown and P. Eisenberger: Solid State Commun. **23**, 679 (1977).
- 5) M. Nomura and A. Koyama: KEK Report 95-15 (1996).
- 6) F.W. Lytle, R.B. Gregor, D.R. Sandstrom, E.C. Marques, J. Wong, C.L. Spiro, G.P. Huffman and F.E. Huggins: Nucl. Instrum. Methods **226**, 542 (1984).
- 7) K. Zhang, G. Rosenbaum and G. Bunker: Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. **32-2**, 147 (1993).
- 8) N.J. Schevchik and D.A. Fischer: Rev. Sci. Instrum. **50**, 577 (1979).
- 9) I. Watanabe and H. Tanida: Anal. Sci. **11**, 525 (1995).
- 10) G. Tourillon, E. Dartyge, A. Fontaine, M. Lemmonier and F. Bartol: Physics Lett. A **121**, 251 (1987).
- 11) G. Schütz, P. Fischer, S. Stähler, M. Knülle and K. Attenkofer: Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. **32-2**, 869 (1993).
- 12) Y.U. Idzerda, C.T. Chen, H.-J. Lin, H. Tjeng and G. Meigs: Physica B **208/209**, 746 (1995).
- 13) K. Hirano, T. Ishikawa, I. Nakamura, M. Mizutani and S. Kikuta: Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L689 (1994); 平野整一: 日本結晶学会誌 **38**, 221 (1996).
- 14) C. Giles, C. Malgrange, J. Goulon, F. Bergevi, C. Vettier, E. Dartyge, A. Fontaine, C. Giorgetti and S. Pizzini: J. Appl. Crystallogr. **27**, 232 (1994).
- 15) D.J. Tweet, K. Akimoto, I. Hirose, T. Tatsumi, H. Kimura, J. Mizuki, L.B. Sorensen, C.E. Bouldin and T. Matsushita: Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. **32-2**, 203 (1993).

*** ARではSPRING-8とは異なり、シングルバンチ特性を利用して、時間分解測定することに重点を置いた改造を計画している。