SEXAFS

太田俊明*

1. はじめに

固体表面物理、半導体工業の発展に伴って、金属、半導体の表面近傍の構造、特に、化学変化を受けたり、原子・分子が化学吸着した表面の構造に対する関心が高まってきた。これを調べる方法としては、回折効果を利用した LEED が良く知られている。これは定性的な原子の配列を知るには簡便な方法であるが、定量的な解析になると非常に難しい。これに対するもう1つの方法は、散乱効果を利用したものとして、ここで紹介する SEXAFS があげられる。これは EXAFS の一方法であり、現在のところ、スタンフォード放射光実験施設で、放射光を光源に用いて実験が行なわれているにすぎないが、EXAFS と同じ解析手段を使うことができ、興味深い情報が次々に得られている。そこで、ここではまず EXAFS の原理を簡単に述べ、表面感度を上げた EXAFS、すなわち、SEXAFS の実験法と応用例、最後にこの分野の将来の発展の方向について述べたい。

2. EXAFS の原理

広いエネルギー領域で物質の X 線吸収スペクトルを測定すると、吸収係数 μ は吸収端で急激に立上がり、それから次第に波打ちながら減少してくる(図 1 (a) 参照)。この波打ち部分をとりだすと図 1 (b) のようになる。これが EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) と呼ばれる現象であり、その起因は次のように説明される。あるエネルギーの X 線を物質に入射すると、物質は X 線を吸収し、内殻から光電子が飛びでる。この光電子(ド・ブローイ波長をもった球面波)が周囲の原子によって散乱され、またもとの原子にかえるとき干渉が起こる。光電子の運動エネルギー(ド・ブローイ波長)は入射 X 線のエネルギーに比例しているから、入射 X 線のエネルギーを変えてゆくと、光電子のエネルギーも変わり、射出波と散乱波の干渉も異なってくる。この干渉効果の変化が吸収の遷移確率の増減に働き、EXAFS の

振動構造となって現われる。したがって、この振動構造には、周囲の原子までの距離や、その数(配位数)に関する情報が含まれている筈である。いま、周囲の原子を点に置き換えて、1 回散乱の近似を用いると、振動部分 $\chi(k)$ は次式で表わされる⁽¹⁾。

$$\chi(k) = (\mu - \mu_0) / (\mu - \mu^*) \\ = - \sum_i A_i(k) \sin[2kR_i + \phi_i(k)] \quad (1)$$

$$A_i(k) = (N_i^* / k R_i^2) F_i(k) \cdot \exp(-2\sigma_i^2 k^2) \\ \exp(-2R_i / \lambda(k)) \quad (2)$$

ここで、 k : 波動ベクトル、 i : 原子をとりまく周囲原子の殻の番号、 R_i : i 番目の殻までの距離、 $\phi_i(k)$: 位相シフト関数、 $F_i(k)$: 後方散乱振幅、 σ_i : デバイ・ウォーラーの温度因子、 $\lambda(k)$: 光電子の脱出深度、 N_i^* は i 番目の殻の有効配位数であり、実際の配位数 N_i と次の関係にある⁽²⁾。

$$N_i^* = 3 \sum_j \cos^2 \theta_j \quad (3)$$

ここで、 θ_j は X 線の電場ベクトル $\vec{E}$ と中心原子から j 番目の原子に対する方向ベクトルのなす角である。多結晶、非晶性試料では平均化されて、 $N_i^* = N_i$ であるが、単結晶試料や表面では偏光方向によって N_i^* の値が異なってくる。

図1 物質の吸収係数と EXAFS プロファイル。

* 高エネルギー物理学研究所助教授; 放射光実験施設
SEXAFS: Toshiaki Ohta (National Lab. for High Energy Physics, 1-1 Oho-machi Tsukuba-gun, Ibaraki)
1981年1月19日受理

式(1)に示したように、 $\chi(k)$ は減衰する正弦関数の重ね合わせになっていて、これをフーリエ変換すると、 $r=R_i+\phi_i$ にピークをもったガウス関数の重ね合わせとなる(図2(a)参照)。

$$\bar{\chi}(r) \propto \sum_i \exp[-(r-R_i-\phi_i)^2/2\sigma_i^2] \quad (4)$$

もし、位相シフト関数 $\phi_i(k)$ の形がはっきりわかっているならば、これから i 番目の殻までの距離 R_i を求めることができる。一般に、同じ原子で結合状態が類似していれば、 $\phi_i(k)$ はほとんど同じになる。このことを利用して、構造のわかっている類似物質を標準にして、構造を

図2 (a) $\chi(k)$ のフーリエ変換スペクトル。
(b) (a) の鎖線部を逆フーリエ変換したものであり、単調な正弦関数になる。その振幅を鎖線で示した。

求めることがよく行なわれる。また、最近では信頼のできる $\phi_i(k)$ の理論計算結果も報告されているので、これを利用することもできる⁽³⁾。

一方、図2(a)の点線で囲んだ部分だけをとりだし逆フーリエ変換を行なうと、図2(b)のように1つの周囲原子からの寄与だけを抽出することができる。そして、点線で示した部分が振幅 $A_i(k)$ に相当する。

いま、未知試料 s と、これに類似した標準物質 r とで、同じ周囲原子による

振幅を比較すると、式(5)の関係から、 $\ln(A_s(k)/A_r(k))$ を k^2 に対してプロットすることにより、直線となり、その勾配から σ_s を、また縦軸の切片から N_s^* を求めることができる。

$$\ln(A_s(k)/A_r(k)) = \ln(N_s^* R_s^2 / N_r^* R_r^2) + 2k^2(\sigma_r^2 - \sigma_s^2) \quad (5)$$

ここで、 $F_s(k) \approx F_r(k)$ 、 $R_s/\lambda_s \approx R_r/\lambda_r$ を仮定した。また、 R_s は前述した解析によって求められたものとした。

以上のように、EXAFS の解析から周囲原子までの距離や、その数を求めることができる。特に、結晶固体だけでなく、非晶質物質や液体、気体にも適用できるという利点があり、現在、いろいろな分野で利用されるようになっている⁽⁴⁾。

3. 表面感度をあげた EXAFS-SEXAFS

EXAFS は実験の面からみれば、X線吸収スペクトルと全く同じであり、従来、透過法が用いられてきた。したがって、この方法ではバルクの構造をみていることになる。これに対して、吸収と等価他の量を測定し、固体表面だけの EXAFS スペクトルを得ることはできないだろうか。図3に示したように、X線を吸収すると内殻から光電子がとびだし、散乱を受けながら固体表面よりでていく。この電子すべてを検出するのが光電子収量法である。X線の侵入深度($1/\mu$)に比べて光電子の脱出深度 l がずっと小さいとき、この光電子収量は吸収と等価であることが知られている⁽⁵⁾。実際、 $1/\mu > 100$ nm に対し $l \leq 5$ nm であるから、この方法により表面近傍(~ 5 nm)の EXAFS スペクトルを得ることができる。一方、X線を吸収して生じた内殻励起状態の減衰過程である蛍光X線やオージェ電子も当然のことながら吸収と等価である。蛍光X線は、固体表面物性で重要な軽元素(C, N, O 等)領域では極めて収率が低い($< 10^{-3}$)ので満足の強度が得られない(この方法は専ら微量重金属の EXAFS に適用されている⁽⁶⁾)。これに対して、オージェ電子は

図3 X線の吸収によっておこるいろいろな現象。

軽元素で収率も高く、電子分光器のエネルギー窓を注目する表面原子のオージェピークに合わせて検出すれば、極めて表面感度の高い EXAFS スペクトルを得ることができる。ただ残念なことには、軟X線領域で広いエネルギー幅の測定をすると、必ず、光電子ピークが現われて EXAFS プロファイルを乱してしまい、実用不可能となる(硬X線領域では応用例が報告されている⁽⁷⁾)。結局、最初に述べた光電子収量法が最も実用的な SEXAFS を得る方法と言えよう。

4. 光電子収量法による SEXAFS 実験法

固体表面物性で興味のある C, N, O など軽元素の EXAFS スペクトルを得るには、250~1000 eV の領域で波長が可変な光が必要となる。これを供給できるのは、現在のところ、スタンフォード放射光実験施設だけである。この施設の実験ステーションの1つに、ガラスホッパーと呼ばれる斜入射分光器をとりつけた箇所があり、この分光器により 60~1000 eV† の単色光を得ることができる⁽⁸⁾。ここでは Stöhr らの測定法⁽⁹⁾について述べよう。SEXAFS の測定は、試料を超高真空中におき、図4に示したように、分光した光を試料に照射して、とびだす光電子を電子倍增管で増幅することによって検出する。電子倍增管の手前には2つの半球型グリッドをとりつけ、簡便なエネルギー窓をセットし部分収量スペクトルの測定を可能にしてある。通常、電子のエネルギーが 3 eV 付近のものだけを取りこむ方法を用いて、得られる出力は $10^{-8} \sim 10^{-7}$ A であり微小電流計で十分測定できる。また、試料の手前には高い透過率(〜80%)の金属メッシュを置いて、それからの光電子を検出することにより入射光の強度をモニターする。実際、ストレージ・

図4 SEXAFS 実験の配置。

† 1 eV $\approx$ 1.60×10^{-19} J

図5 SEXAFS スペクトルの光子数規格化 (試料: SiO_2)。

リングを走る電子ビームの位置の変動は入射光の強度を著しく変えるし、分光器を含む光学系は光強度の波長依存性をもっているため、強度のモニタリングは必要である。ただ、測定する波長範囲でメッシュの金属に吸収端の近傍が含まれると強度に大きな変動があって良くない。そのため望む波長範囲に応じて適当な金属をメッシュに蒸着する。200~930 eV と 2 keV 以上では銅が、また 600 eV 以上ではカーボンが用いられる。シリコン単結晶の表面を酸化して作った SiO_2 試料について、強度モニターの効果を図5に示した。スペクトルの途中の急激なおちこみは電子ビームの変動によるものであるが、 I/I_0 をとるとそれが完全に消えてしまう。また、分光器をでたあとの光は 90% 以上偏光しているため、この偏光性を利用するため、試料は高精度マニピュレータの先端にとりつけられていて、2軸の回転を可能にしてある。前述したように、入射光の電場ベクトルに対して固体表面の角度を変えると、有効配位数 N^* が変化し、表面での原子、分子の配向に関する有用な情報を与える。

5. SEXAFS 応用例

これまで、光電子収量法を用いた SEXAFS の研究はスタンフォード放射光実験施設の Stöhr らによって行われてきているが、それらは、Ni(100)上の酸素⁽¹⁰⁾、GaAs(110)上の酸素⁽¹¹⁾、Si(111)上の酸素⁽¹²⁾、Al(111)上の酸素⁽⁹⁾⁽¹³⁾、 Si_3N_4 ⁽¹²⁾、 SiO_2 ⁽¹²⁾らの系である。ここでは、その中で、Si(111)上に吸着した酸素系(O_2 -Si

図 6 (a) O_2 -Si(111) および SiO_2 の光電子収量スペクトル。
(b) 規格化された O_2 -Si(111) の SEXAFS スペクトル。

図 7 SiO_2 と O_2 -Si(111) のフーリエ変換の絶対値鎖線部は O-Si ピークを抽出するための窓関数。

(111)) を SiO_2 と対比させて紹介するのに留める。

Si(111) 上の酸素は、まず Si(111) 面を超高真空中でへき開し、これに酸素ガスを $10^6 L$ † さらすことによって作った。この状態は酸化の初期段階であり、Si2p の光電子スペクトルに、2.5 eV 高結合エネルギーに化学シフトしたピークが現われることで特徴づけられる。この状態の光電子収量スペクトルを図 6 (a) に示した。このス

† $1 L \equiv 1.3 \times 10^{-4} Pa \cdot s$

ベクトルの測定に 2 時間を要している。同じ図に Si(111) 単結晶そのものの収量スペクトルを点線で示した。純粋 Si(111) には本来 500~600 eV に構造は現われない筈である。これは光学系の酸素の汚れに起因しているものである。この実験では、 O_2 -Si(111) 系の光子数の規格化は、これを純粋シリコンのスペクトルで割ることによって行なっている。この結果を図 6 (b) に示した。スペクトルのノイズは、酸素の絶対数が極めて少ないためである††。図 5 に示した SiO_2 も含めて両者をフーリエ変換したものを図 7 に示した。位相シフト関数には理論計算値を用いている。 SiO_2 の 2 つのピーク A, B はそれぞれ O-Si, O-O 結合距離に対応していて、これから O-Si, 0.1585 ± 0.003 nm (0.161 ± 0.002 nm)⁽¹⁴⁾, O-O 0.257 ± 0.005 nm (0.262 ± 0.003 nm)⁽¹⁴⁾ が得られた。なお、括弧内は X 線回折によるデータである。これに対して、 O_2 -Si(111) 系では、O-Si 結合距離として 0.162 nm を得た。これは SiO_2 の対応する距離より 0.0035 nm 長い。この値は誤差の範囲内ではあるが、少し長くなっているというのは妥当なようである。さて次に、図 7 の鎖線で囲んだ O-Si 結合に関する部分をとり出して逆フーリエ変換し、 SiO_2 , O_2 -Si(111) 両者の振幅を求め、この比を式 (5) に従ってプロットすることを行なっている。 SiO_2 の

$N^* = N = 2$ を利用し、縦軸の切片から O_2 -Si(111) の N^* として、 1.1 ± 0.4 なる値を得た。図 8 に酸素の吸着状態で可能性のあるものを、それぞれに対する N^* の値と一緒に示した。ここで、電場ベクトルが試料表面の垂線から 10° 傾いた方向になっていることを考慮し、式 (3) を用いて N^* の計算を行なった。この中で、実験値を満足するのは B, C, F の 3 つの配置である。一方、勾配から $\sigma^2(O_2-Si(111)) < \sigma^2(SiO_2)$ が得られた。このことは、 O_2 -Si(111) の方が SiO_2 よりも O-Si 結合に関して、その相対的変位が小さいことを意味している。このことを考慮すると B と C は除かれ、F だけが残される。この実験の際には未だ行っていないが、電場ベクトルと固体表面の角度をいくつか変えて SEXAFS を測定すると、より確定的な結論を得ることができよう。

6. SEXAFS の特徴と将来の展望

光電子収量法による SEXAFS の実験は、その簡便さにも拘らず得られる情報は極めて有用である。

†† この場合、酸素が Si(111) 上に単分子層を形成していて約 10^{18} 原子/ m^2 (約 10^{15} 原子/ cm^2) であり、通常のバルク EXAFS より約 5 桁も小さい。

図8 Si(111)面上に吸着した酸素の可能な構造

まず、その大きな特徴は LEED のように長距離秩序でなく、注目した原子のまりの局所的な構造をみていることである。そして、一度スペクトルを得ると、解析は通常の EXAFS と同じでルーチン化されていて簡単である。しかも、結合距離の誤差は 0.003 nm であり、その精度は LEED に比べて少なくとも 3 倍は高い。また、振幅からの配位数の情報は、結合距離に比べて信頼度は低いものの、可能性のある表面構造の数を減らすことには役立つ。

一方、この方法にもいくつかの問題点や限界がある。まず第 1 に、このような実験は放射光を利用しなければ、また、軟 X 線用の分光器がなければ不可能なこと。第 2 に注目する原子の吸収端から $400 \sim 500 \text{ eV}$ の間に光電子ピーク等の妨害がある系では、満足な EXAFS スペクトルを得ることができない。第 3 に、固体表面の吸着原子数はバルクの原子数に比べて圧倒的に少ないので、シグナル強度の低さは避けられないこと、等があげられる。

これらの問題点や限界を克服し、より信頼の高い情報を、より広い分野に適用するために今後の課題として次のものがあげられよう。

(1) 測定法の改良，光源の偏光方向に対して固体表面の角度を自由に変えられるマニピュレータの作製や，光電子収量の検出にどのようなエネルギー部分収量スペクトルの測定が表面感度の向上に有効か調べることも必要である。また，低温での実験，それに耐えられる真空度の向上も重要な課題である。

(2) 固体表面状態を調べるいろいろな測定手段の *in-situ* 併用。同じ超高真空チャンパーに，LEED，オージェ電子分光，角度分解型光電子分光，SIMS(2 次イオ

ン質量分析)等の測定をする装置をとりつけて，多方面からの表面の情報を得ることが重要である。特に，角度分解型光電子分光は SEXAFS と同様に表面の局所的な構造を調べる手段として最近注目されるようになった⁽¹⁵⁾。

(3) 広い波長領域をカバーする大強度の光源の作製。現在スタンフォードで使用されている分光器ガラスホッパーは利用できるエネルギー範囲が 1 keV までであり，SEXAFS で測定できる原子が O の K 吸収までに限られてしまう。 1 keV から 4 keV までは適当な分光素子のない領域であるが，最近，スタンフォードでこの領域をカバーする結晶分光器を作製している。これは Ge, α -石英，ベリルなどの結晶を *in-situ* で交換できる超高真空の 2 結晶分光器である⁽¹⁶⁾。また，SEXAFS の実験には 1 GeV 以上の放射光実験施設が必要不可欠である。このような施設は現在世界の数カ所で建設が進んでいる。我が国でも筑波の高エネルギー研究所において， 2.5 GeV のストレージリングをもつ放射光実験施設“フォトン・ファクトリー”が 1982 年の完成を目標に着々と進行している⁽¹⁷⁾。この施設においても，VUV から軟 X 線をカバーする分光器が数台計画されており，完成の暁には SEXAFS の実験も比較的容易に行なえるであろう。

文 献

- (1) P. Eisenberger and B. M. Kincaid : Science, **200**(1978), 1441.
- (2) P. A. Lee : Phys. Rev., **B13**(1976), 5261.
- (3) P. A. Lee and G. Beni : ibid., **B15**(1977), 2862.
- (4) 細谷資明，川村隆明，深町共栄：応用物理，**47**(1978)，708。
黒田晴雄，藤川高志：化学の領域，**33**(1978)，276。
米沢富美子：日本物理学会誌，**34**(1979)，589。

- (5) G. Martens, P. Rabe, N. Schwentner and A. Wehner : J. Phys., **C11** (1978), 3125.
- (6) J. Jakelvic, J. A. Kirby, M. P. Klein, A. S. Robertson, G. S. Brown and P. Eisenberger : Solid State Commun., **23** (1977), 679.
- (7) P. H. Citrin, P. Eisenberger and R. C. Hewitt : Phys. Rev. Lett., **41** (1978), 309.
- (8) F. C. Brown, R. Z. Bachrach and N. Lien : Nucl. Instruments and Methods, **152** (1978), 73.
- (9) J. Stöhr : SSRL report 80/07 (1980).
- (10) J. Stöhr : Japanese J. Appl. Physics, **17** (1978), 217.
- (11) J. Stöhr, R. S. Bauer, J. C. McMenamin, L. Johansson and S. Brennan : SSRL report 79/03, p. VII-28, (1979).
- (12) J. Stöhr, L. Johansson, I. Lindau and P. Pianetta : Phys. Rev., **B20** (1979), 664.
- (13) J. Stöhr, D. Denley and P. Perfetti : Phys. Rev., **B18** (1978), 4132.
- (14) A. C. Wright : Adv. Struct. Diff. Methods, **5** (1974), 1.
- (15) D. P. Woodruff, D. Norman, B. W. Holland, N. V. Smith, H. M. Farrell and M. M. Traum : Phys. Rev. Lett., **41** (1978), 1130; S. D. Kevan, D. H. Rosenblatt, D. Denly, B. C. Lu and D. A. Shirley : ibid., **41** (1978), 1565.
- (16) A. Bienenstock and H. Winick : SSRL Report 80/01 (1980).
- (17) 高良和武, 田中治郎, 富家雄, 佐々木泰三 : 応用物理, **49** (1980), 1066.

日本金属学会会報 第20巻 第8号予告

〔かいせつ〕

粗鋼生産と鋼材歩留……………山鹿素雄

〔解説〕

疲労破壊の下限……………M. E. Fine (訳) 森 勉

〔展望〕

自動車の軽量化と材料……………新美 格

〔最近の研究〕

金属・合金の高温変形機構の解析——最近
提案された試験法を中心として……………吉永日出男

〔研究資料〕

極低温用構造材料……………石川圭介 平賀啓二郎

〔技術資料〕

鍛造白鉄の応用利用……………佐藤祐一郎 瀬尾省逸

〔講義〕

腐食防食の基礎——金属表面の電気化学——
……………佐藤教男

〔トピックス〕

スペースシャトルによる金属材料の研究
……………荒木 透 吉田秀彦
ダブルキンク形成エネルギーの漸近形……………森 勉
転炉の上底吹き複合吹錬法……………村上昌三

〔談話室〕

創造力育成法の提案……………佐野幸吉

日本金属学会誌 第45巻 第7号 目次

Ti-V 系における2相分離

中野 理 笹野久興 鈴木敏之 木村啓造… 653

磁気測定によるCu-Co合金の析出過程の研究

妹尾与志木 岩永 功 友清芳二 江口鉄男… 661

In-Sn合金のマルテンサイト変態の結晶学的研究

岩崎仁志 入戸野 修 小山泰正… 667

X線小角散乱法によるAl-AgおよびAl-Zn合金の初期時効に関する研究

山口浩一 西川精一… 675

炭化物、窒化物を析出相とするセル状析出の成長挙動

菊池 實 崔 時 卿 小倉康嗣 田中良平… 683

光刺激エキソ電子の測定による金属の表面状態観察

水原和行… 691

Fe-Si合金と溶融亜鉛との反応に及ぼす浴温度の影響

内山休男 古賀秀人 井口公明… 697

無電解Ni-Pめっき膜の構造と諸性質におよぼす繰返し応力の影響

山崎 徹 泉 久司 砂田久吉 近藤幸夫… 704

Alnico 5およびSendust合金の熱間加工性

信木 稔 小口 醇… 711

ガス浸硫窒化した構造用合金鋼の摩耗

百瀬 治 内田莊祐… 718

Fe-W-Co 3元合金の2相分離領域と準安定析出相について

漆原富士夫 佐藤茂夫… 723

析出硬化型ステンレス鋼の析出と切欠強度

浅山行昭… 731

CdCr₂Se₄単結晶基板上へのHg₂Cd_{1-x}Cr₂Se₄固溶体膜の等温エピタキシャル成長

小口信行 増本 剛… 740

Al-Al₃Ni共晶複合材料の高温引張り変形と破壊

矢野哲夫 柳沢 平… 745

回転水中紡糸法による金属細線の製造

大中逸雄 福田達一 大道徹太郎… 751

センダストの延性(寄書)

花田修治 佐藤 敬 渡辺貞夫 和泉 修… 759