

最先端 X 線技術： X 線吸収微細構造 (XAFS) 法

桜井 健次

はじめに

1895年のレントゲンによる発見から100年以上の軌跡を経て、X線は、あらゆる科学研究にとっての必須のプロープとして用いられるようになった¹⁾。特にX線回折法は物質の結晶構造を知るための基本ツールとして、本誌読者にも馴染みが深いであろう。本稿では、同じくX線を用いる構造解析法であり、X線回折法とほぼ同程度に簡便で実用性の高い方法であるX線吸収微細構造法 (X-ray Absorption Fine Structure, 以下XAFS法と呼ぶ) について解説する。この方法には、物質のなかの特定元素に着目し、その周囲の原子レベルの構造情報、特に最近接原子については原子間距離、配位数ともに高精度に決定できること、バルク結晶だけでなく長距離秩序をもたないアモルファスやナノ結晶、超微粒子、クラスター等も区別なく扱えること等、通常のX線回折法には備わっていない重要な利点がある。さらに、実際の材料研究の観点からは、次のようなX線技術ならではの特徴も魅力になる。

(1) 固体はもちろん液体、気体の測定も可能であり、また同じ固体でも形態に対する制約が少ないため、非常にいろいろなタイプの試料の測定が可能である。試料準備が簡単であり、手間も時間もかからない。

(2) 複雑な構造の精密決定を含め、高精度の定量的な解析が可能である。

(3) 非破壊的な測定技術であり、同じ試料をさらにほかの方法で分析することが可能である。

XAFS の原理と解析法

物質にX線を照射し、X線の波長(エネルギー)を結晶モノクロメーターによって掃引してX線吸収スペクトルを測定すると、光電効果による内殻電子の励起に対応する特定のエネルギーのところ鋭いジャンプが観測される。このエネルギーを吸収端と呼び、元素によって異なる値を持つ。その吸収端の高エネルギー側には、複雑な変調構造が観測される(図1)。これがXAFSである。X線の吸収に伴い、内殻から放出された光電子は、波となって原子の外へ出て行き、その一部は周囲の原子によって散乱され、元の原子の方へ戻ってくる

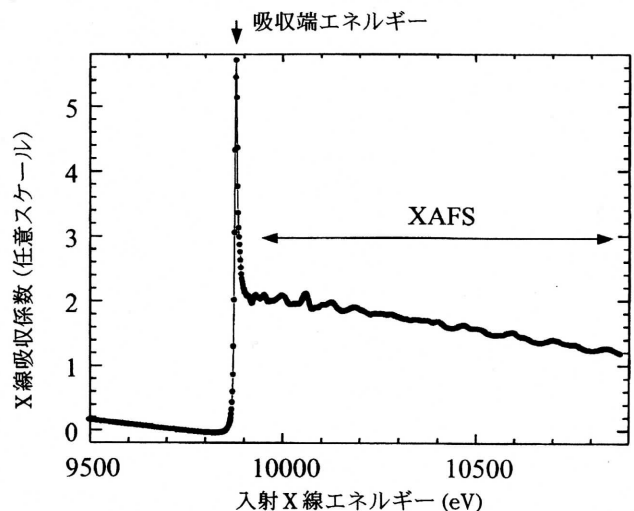


図1 タンタル箔のX線吸収スペクトル。高エネルギー加速器研究機構・放射光研究施設, BL-10Bで測定された。

(図2). この行く波と戻る波の干渉がXAFSを生み出すと考えられる²⁾³⁾. この現象そのものは, 20世紀初頭にすでに見出されていたが, 1971年に, Sayer, Stern, Lytleによりフーリエ変換法が提案されて以来⁴⁾, 定量的なデータ解析も可能になり, 原子レベルの構造解析法としての地位を確立していった.

X線吸収係数 μ の変調構造 (XAFS 関数) $\chi(k)$ (k は光電子の波数ベクトル) は, 構造に依存しない平均的な吸収係数 μ_0 を用いて,

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0}$$

のように定義する. この $\chi(k)$ は, 1電子近似, 1回後方散乱近似の理論では, 中心原子 (X線吸収原子) から第 i 番目に近接している原子 (第 i シェルと呼ぶ習慣がある) までの距離を R_i , 個数を N_i 個として,

$$\chi(k) = \sum_i \frac{N_i F_i(k) A_i(k) B_i}{k R_i^2} \sin(2kR_i + \phi_i(k)) \quad (1)$$

のように表現される⁴⁾⁵⁾. ここで

$$A_i(k) = \exp(-2k^2 \sigma_i^2)$$

$$B_i = \exp(-2R_i / \lambda_i)$$

であり, $A_i(k)$ は熱振動や構造的な乱れに由来する減衰項 (原子位置のゆらぎ σ_i), B_i は非弾性散乱による損失を表す項である (電子の平均自由行程 λ_i).

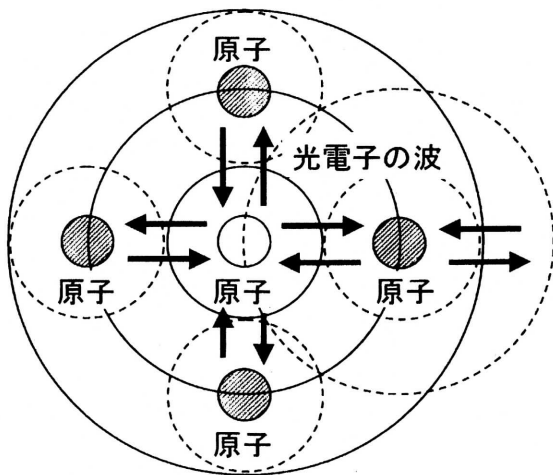


図2 XAFSの原理. 原子から放出された光電子は周囲の原子 (斜線をつけた円の部分) により散乱され戻ってくる (矢印). 光電子の波 (実線の同心円) が散乱された波 (破線の同心円) と干渉する.

$F_i(k)$ は後方散乱振幅, $\phi_i(k)$ は位相シフトであり, いずれも原子の種類に固有である. すなわち, 構造パラメータである R_i, N_i , および σ_i を決定するためには, $F_i(k)$ や $\phi_i(k)$ があらかじめわかっている必要はない. この $F_i(k)$ や $\phi_i(k)$ は, 構造既知の参照試料の実測データから抽出することによって得られるが, 理論計算により与えられる数値もシミュレーション等に便利に利用することができる. 古くは Teo and Lee⁶⁾⁷⁾ や McKale⁸⁾ の論文のテーブルが知られていたが, 最近では, 米国ワシントン大学の Rehr らが開発している *ab initio* の多重散乱計算に基づくプログラム FEFF⁹⁾¹⁰⁾ もよく用いられる. このソフトウェアでは, (1)式による $\chi(k)$ のシミュレーション等も便利に行うことができる. 最新バージョンの FEFF 8.20 は \$2400 (教育機関のユーザーは \$400) で入手することが可能である.

実際の解析の仕方をもう少し説明しよう. 図1のタンタル箔の実測スペクトルから, $\chi(k)$ を抽出した結果を図3(a)に示す. 単純な正弦的な波の上に周波数の異なる波が多数重なっていることがわかる. 低周波成分の波は近くの原子から, 高周波成分の波は遠くの原子からの散乱と考えてよい. タンタルは, 体心立方格子の規則正しい結晶構造を持っているため, 相対的に遠い位置にある原子から散乱された光電子も干渉に寄与しており, その結果, 振幅の小さな高周波成分の波が重なって見えるというわけである. また k が 7\AA^{-1} および 14\AA^{-1} 前後で最大の振幅を持ちつつ, 振幅そのものが振動する形状はタンタルの後方散乱振幅の性質を反映している.

(1)式の両辺に k をかけた関数は, ほぼ三角関数の総和と見なせることから, XAFS ではフーリエ解析がよく用いられる. 図3(a)の結果を用い, $k\chi(k)$ のフーリエ変換の絶対値を示したのが図3(b)である. 図中に番号がふってあるが, それぞれのピークは, 第 n シェル ($n=1 \sim 5$) に対応し, 位相シフトを考慮にいれれば, 体心立方格子における原子間距離から計算される位置とよく一致する. なお, 図中のピーク a は, 後方散乱振幅の周波数成分に対応し, 原子位置の情報ではないが,

原子種に固有であるため、特定の原子種が隣接しているかどうかの判定等に利用できる。構造パラメータを決定する方法は、いくつかあるが、最もポピュラーに行われているのは、最大のピークである最近接のシェルの部分だけを逆フーリエ変換

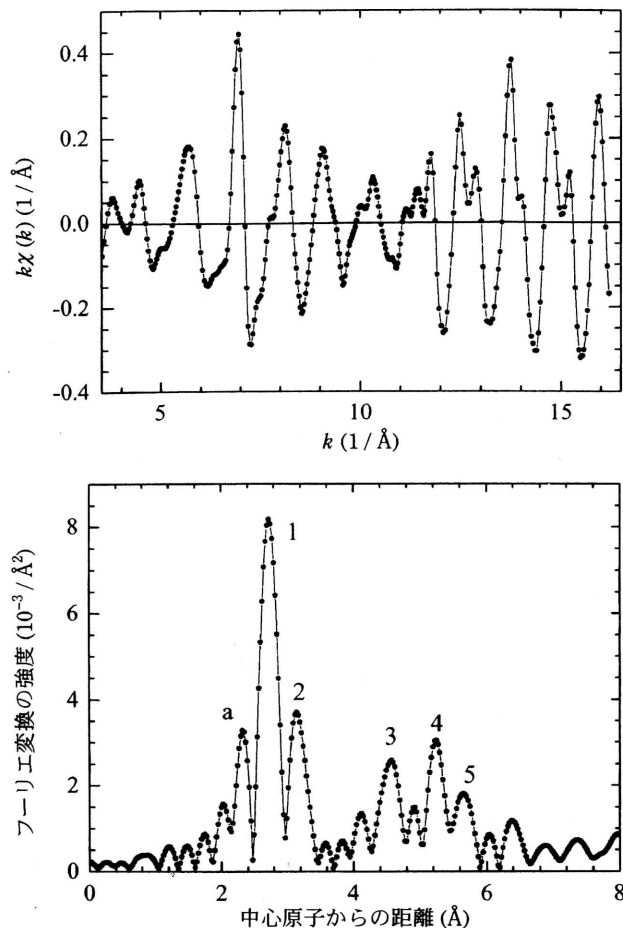


図3 タantal箔のX線吸収スペクトルの解析. シェアウェアである WinXAS によりデータ処理を行った (WinXAS は <http://www.winxas.de/> からダウンロードできる). (a) XAFS 関数. 図1のスペクトルから振動成分を抽出したもの. (b) フーリエ変換の結果 (使用した k の範囲は $3.58 \sim 16.13 \text{\AA}^{-1}$). タantal原子の周囲の原子配置を示している. 図中の番号 (1~5) は体心立方格子の格子位置から計算される原子位置である.

し k 空間の関数に戻した上で、 $\chi(k)$ の理論式に対してフィッティングを行うというものである。一連のデータ処理は、それほど複雑なものではなく、プログラムの自作も容易であるが、完成度が高く使いやすい汎用の XAFS 解析ソフトウェアが公開頒布されていて、例えば、<http://www.esrf.fr/computing/scientific/exafs/> にそのリストがまとめられている。

いろいろな XAFS 測定技術

基本的な XAFS 測定のレイアウトを図4に示す。連続 (白色) X線を結晶モノクロメーターにより分光し、試料を透過させ、その前後のX線強度を2つの検出器で同時計数する、いわゆる透過法のほか、試料からの蛍光X線や電子収率を測定する方法が広く用いられている。蛍光X線法は微量金属や薄膜試料、電子収率法は軽元素または表面の測定に有効である。いずれも滑らかな連続スペクトルを持つ強力なX線源が必要であることから、加速器からの軌道放射光であるシンクロトロン放射光 (SR) がよく用いられている。図5は、高エネルギー加速器研究機構・放射光研究施設の XAFS 測定装置 (BL-9A) を示している。

最も一般的な測定法である透過法は、可視～紫外域の吸収スペクトル測定と非常に類似しており、横軸に入射X線のエネルギー、縦軸に吸収係数 (入射強度と透過強度の比の対数) をプロットする。XAFS 測定は、平均的な吸収係数の上の小さな振幅の変調構造を高精度に得ることが目的であるため、測定の外見上の単純さとは裏腹に、慎重な実験操作が要求される²⁾。分光器 (モノクロメーター) での高次反射や光源材料中の不純物からの特性X線の混入、検出器・エレクトロニクス (時

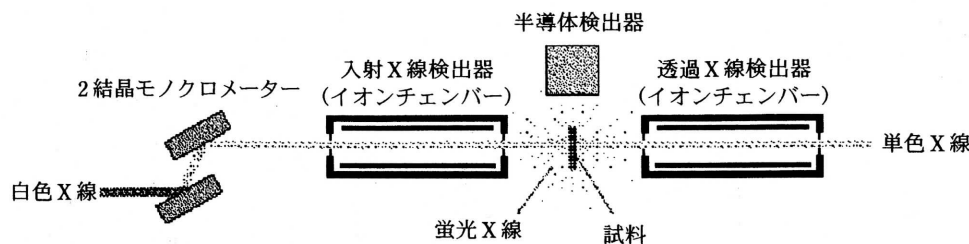


図4 典型的な XAFS 測定のレイアウト (イギリス・ダレスベリ研究所の放射光施設の資料から)

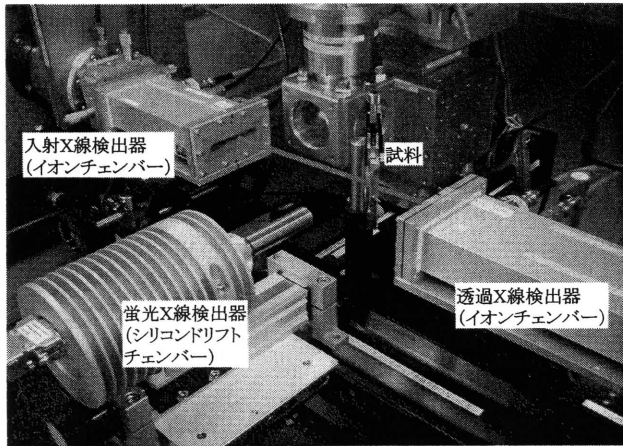


図5 高エネルギー加速器研究機構・放射光研究施設, BL-9AにおけるXAFS実験配置の写真.

間変動, ノイズ, 非直線性)等の装置条件に加え, 試料の厚さの調整や均一化のレベルがデータの質を決める場合が少なくない. 従って, 試料準備に注意を払わなくてはならない. 透過法では, 測定上有利な厚さ領域があり, また均一性が重要である. リボン状, フォイル状の試料は, 吸収係数の大きさにも依存するが, そのまま, もしくは必要に応じ複数枚重ねて使うことも問題ない. 粉末状や顆粒状のものは, 十分に小さく粉砕するとともに, セルロースパウダー等のバインダーに混ぜて高圧プレスでペレット状にしたり, 粘着テープに薄く載せ, それを複数枚重ねるなどの方法が有効なようである. 均一性は光学的な方法や顕微鏡観察で測定前にチェックできる. ブロック状の厚い試料はそのままでは透過法による測定は難しい. 目的や対象にもよるが, 研磨やエッチングのような加工によって薄い試料を準備するのも1つの方法である.

XAFSを含むX線吸収スペクトルを取得するために, 吸収係数を直接測定する方法とは別に, これと等価な情報を与えるさまざまな信号を用いた方法が提案されている. SPring-8の石井らが1999年に発表したキャパシタンスXAFS法の概念図を図6(a)に示す¹¹⁾¹²⁾. X線照射により固体中の局在電子を放出させ, その量をキャパシタンスの変化分として観測することにより, 欠陥や表面界面のみに関わるXAFSを選択的に測定しようとするものである. 図6(b)は, AlGaAs:Se薄膜(Seをドー

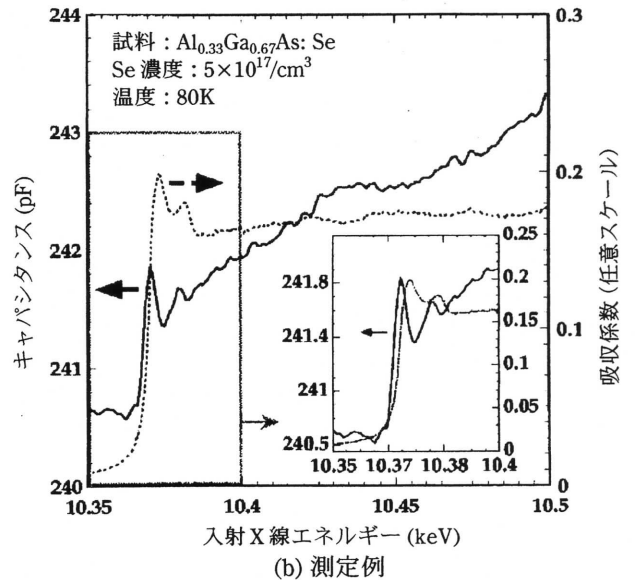
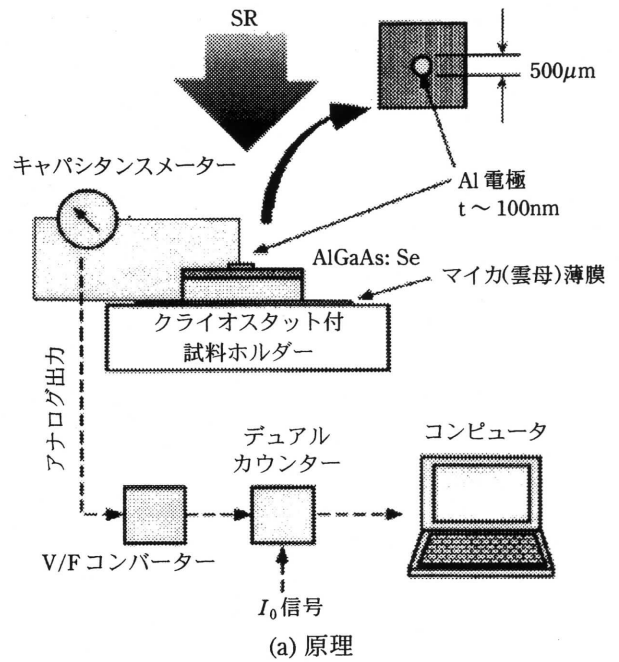


図6 キャパシタンスXAFS法の原理(a)と測定例(b) (文献12 Fig.2, Fig.3より引用). AlGaAs:Se薄膜によりショットキー障壁が作られる.(b)の実線は, Ga-K吸収端近傍で, 入射X線のエネルギーを変化させながら, キャパシタンスを測定して得られたスペクトル, 破線は半導体検出器を使用して測定した従来の蛍光XAFSスペクトルを示している.

プじたAlGaAs薄膜)に適用した例である. AlGaAs:Seには, DXセンターが存在し, その生成機構として, Ga格子歪による変位の大きさに対応したLLR (Large Lattice Relaxation)¹³⁾とSLR (Small Lattice Relaxation)¹⁴⁾の2つの対立するモデルが提案されていた. キャパシタンスXAFSによるデー

夕は、この問題に決着をつけ、前者を明快に支持する結果を示している。

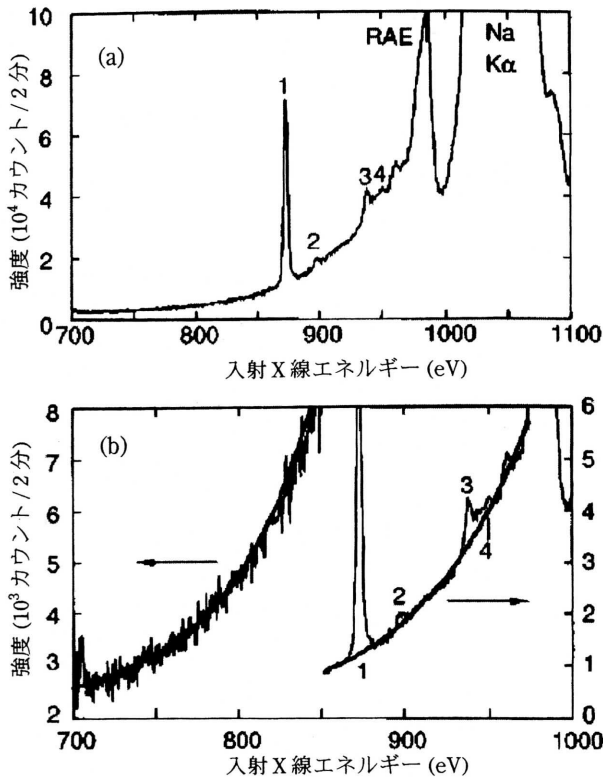


図7 EXEFSの測定例 (文献 15 Fig.1より引用). NaClの蛍光X線スペクトル. 図中には妨害のピークが見られる (1 Cl K α , 2 Rh L α_1 , 3 Cl K β , 4 Rh L β_1). (b)は(a)の拡大図である. 妨害ピークとバックグラウンドを取り除いてEXEFSの信号を取り出した.

京大の河合らは、従来から測定されてきているX線発光スペクトルを注意深く観察すると、XAFSときわめて似た微細構造が含まれていることを1997年に発見し、EXEFS (発光X線微細構造) と命名した¹⁵⁾¹⁶⁾. 図7はNaClの発光スペクトルである. 700~1000eVのKLL放射的オージェ効果のスペクトルから、平均的なバックグラウンドおよび他の原因による妨害X線ピーク (図中の1~4) を除去した結果には、XAFSに類似した振動構造が認められ、フーリエ変換法により解析が行われた. 本法の注目すべき点は、工業生産における品質管理や試験研究のために世界中で多数稼動しているEPMAや蛍光X線分析装置をそのまま使用できることであろう. シンクロトロン放射光の利用をベースに発展を遂げてきたXAFSとは一味違った展開が期待される.

ところで、通常のX線回折法やXAFS法は、ある面積および体積についての平均構造情報を得るものであるが、材料の開発研究では不均一系を扱うことがむしろ多い. 無意味に平均をとって間違った理解をしないように注意する必要があるため、これまでXAFSによる構造解析はこのような応用面で制約があった. 現在では、不均一系を対象として、XAFSイメージングを行うことにより、むしろ

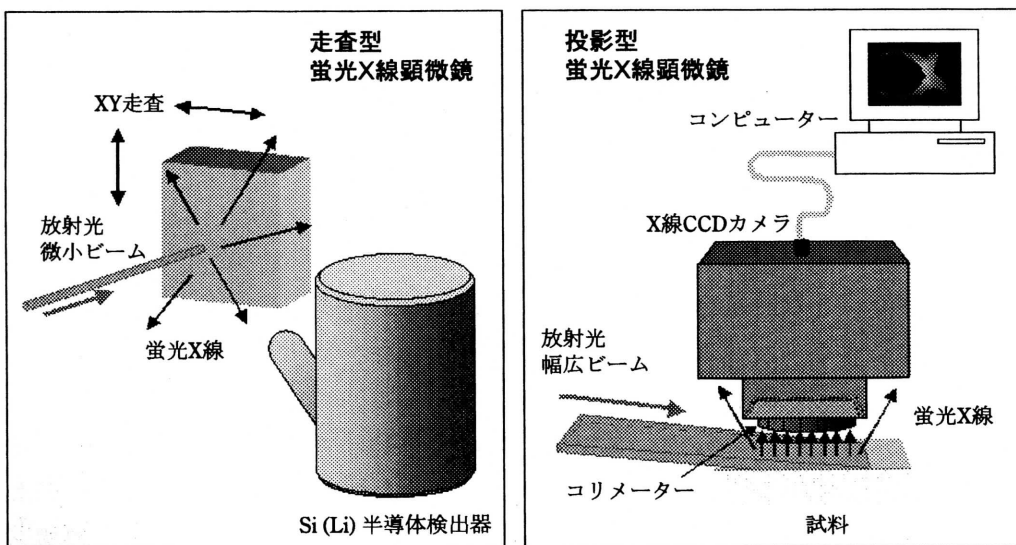


図8 蛍光X線顕微鏡の概念. 微小ビームと半導体検出器を使用し一点一点を走査しながら測定する走査型(左), 幅広ビームと試料に近接して配置されたコリメーター付きCCDカメラシステムを使用し試料全面を同時に撮像する非走査型(投影型, 右)の2つに大別される.

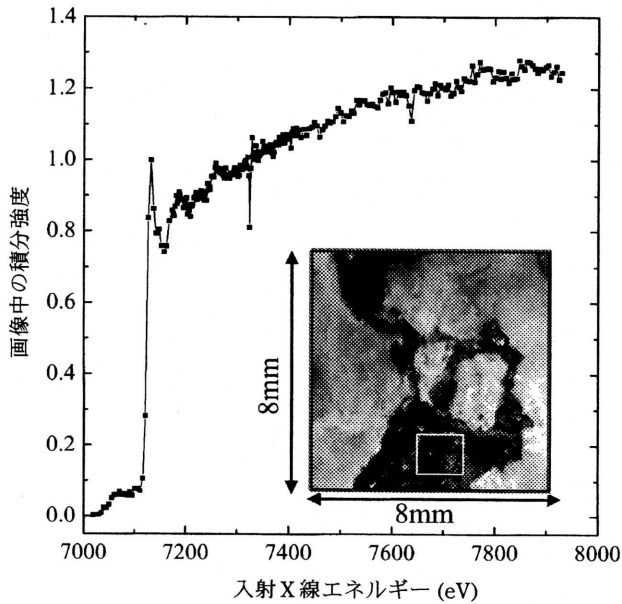


図9 角閃石ハンレイ岩のXAFSイメージング。挿入写真は角閃石ハンレイ岩表面の8mm×8mm視野の光学顕微鏡像。X線エネルギーを変化させながら蛍光X線像を繰り返し撮像(露光時間各1秒)し、角閃石部分(写真画像中の四角枠内)のみに対応するXAFSスペクトルを得た。

構造の不均一さを詳細に議論することができるようになってきている。この方法として、1998年、金属材料技術研究所(現物質・材料研究機構)で発明された新しい蛍光X線顕微鏡技術を用いると、高品位のXAFS画像をきわめて高速に取得できる^{17) 18)}。

図8に原理図を示す。微小ビームで試料上を走査する技術では、点数に応じた長い測定時間が必要であったが、斜入射X線と検出器の近接配置・平行光学系を用いた投影型の新しい技術を用いることにより、画素数1000×1000の蛍光X線像を0.1～1秒程度で得ることが可能になっている。図9は、筑波山頂付近で採取された角閃石ハンレイ岩の蛍光X線像を入射X線のエネルギーをFe-K吸収端近傍で変化させながら連続取得し、光学顕微鏡像で黒っぽく見える領域での積分強度をプロットした結果である¹⁹⁾。このように、試料全体の平均ではなく、特定の部位に着目して、原子レベルの構造解析を行うことも可能である。

ナノ材料の解析への応用例

XAFSが用いられている分野は非常に広範であ

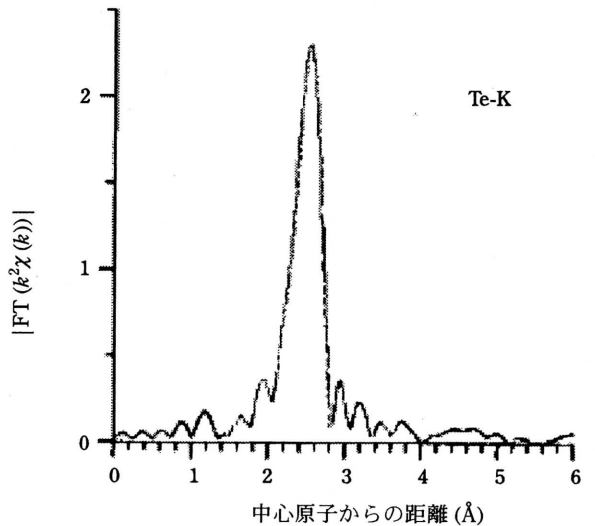
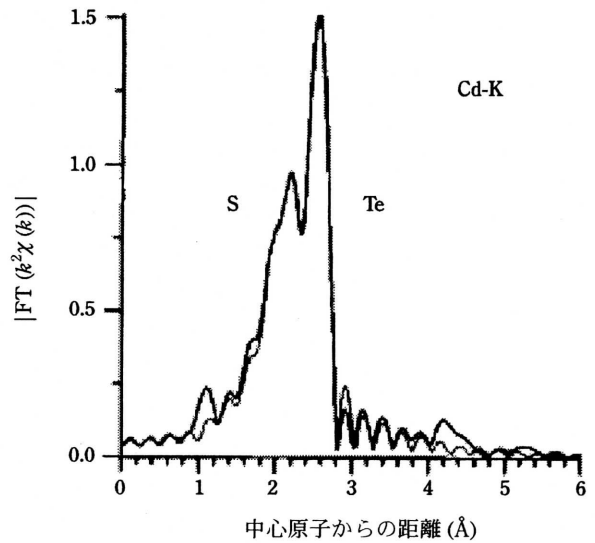


図10 CdTe ナノ粒子のXAFS解析例(文献20 Fig.7より引用)8Kで取得されたXAFSのフーリエ変換結果(実線が実験値, 点線がフィッティング結果). Cd K(上), Te K(下)のXAFS.

り、材料科学に関するものだけでも、半導体、触媒、超伝導体、ナノ結晶、非晶質合金、セラミックス、グラニューラ薄膜など、あらゆる種類・カテゴリーの物質が測定対象になっている。本稿では、ナノ粒子、量子ドット等、ナノ材料への応用例を紹介する。

II-VI半導体ナノ粒子を化学的な手法で合成する折、凝集・粗大化を防ぐ観点からチオール^{注1)}のような物質で被覆することが多くある。その層構造は、原子レベルではどのようなになっているのであ

注1) チオール：アルコールの酸素原子を硫黄に置換した有機化合物で、一般式はRSH (Rはアルキル鎖など)

ろうか²⁰⁾²¹⁾. 図10は, CdTeナノ粒子(zinc-blende型, 粒径1.7nm~2.5nm)の低温(8K)におけるCd-KおよびTe-K XAFSのフーリエ変換を示している. この図より, Cdの周囲には, SとTeが, Teの周囲にはCdが位置していること, したがって, 粒子の中心部にはCdTeがあり, 粒子表面はCdが露出していてチオールのSと結合していることが容易に理解できる. XAFSの優位性は, 近接原子の原子間距離を精密決定できる点にある. チオール被覆されたCdTeナノ粒子の場合, バルク結晶に比べ, Cd-Te距離がわずかに縮んでいるのに対し, Cd-Sの距離がはっきりと伸びていることがXAFSデータから示された. これは, CdTeナノ粒子表面でCdチオレート層がヘテロエピタキシャル成長していることに対応するものと考えられる.

GaAs(001)基板上にMBE法でInAs層を堆積させ(ウエッティング層), その厚さを厳密に制御すると, Stranski-Krastanovモードの自己組織化により, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 量子ドットを作製することができる. 図11は, InAs層を1.3ML^{注2)}つけた試料(図中のWL, ウエッティング層)と3.0MLつけた試料(図中のDots, 量子ドット)のIn-K XAFSのフーリエ変換を示している. この測定は, フランス・グルノーブルのヨーロッパ放射光施設(ESRF)を用い, 試料表面上で入射X線を全反射させたときの反射X線強度を入射X線のエネルギーの関数として取得する方法(反射率XAFS法)により行われた²²⁾. Inの第1近接原子までの距離とそのゆらぎについての解析結果より, 組成と格子歪の関係についての情報を得ることができる. ウエッティング層では, In濃度は10%未満と希薄で歪みの大きな構造を持つのにに対し, 量子ドットは対照的にIn濃度が約40%と濃く, また緩和された構造を持つことが示された.

図12は, InP(001)基板上で $[\bar{1}10]$ 方向に軸を持つように成長させた $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ 量子ワイヤーのAs-K XAFSの $\chi(k)$ とフーリエ変換を示している. 測定は, 同じく全反射条件を使いながら, 反射率ではなく蛍光X線強度を信号として取得する全反注2) ML: monomolecular layer, 単分子層. 1.3MLは1.3分子層を表す.

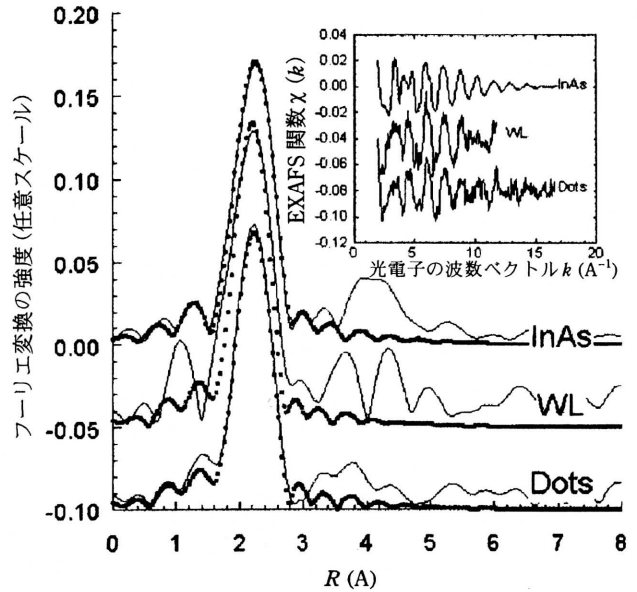


図11 InGaAs量子ドットのXAFS解析例(文献22 Fig.1より引用) GaAs(001)基板上に成長させた量子ドットのXAFS関数(挿入図)とそのフーリエ変換(k 範囲3~10 \AA^{-1} , k^2 の重みづけを行った). 実線が実験値, 点線が k 空間上で最良のフィットが得られたときの計算値である.

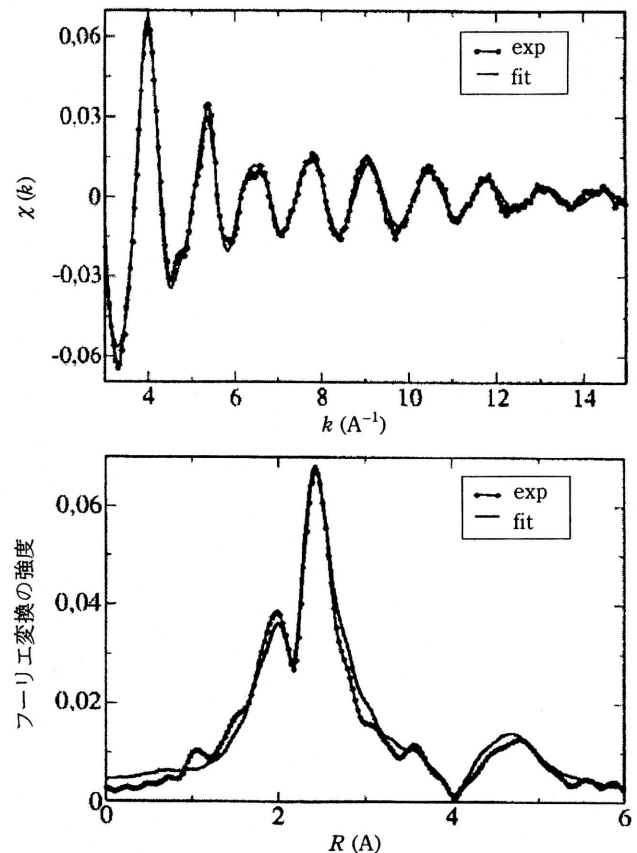


図12 InAs量子ワイヤーのXAFS解析例(文献23 Fig.2より引用). InP(001)基板上に成長させた量子ワイヤーのXAFS関数(上図)とそのフーリエ変換(下図). 点線が実験値, 実線がフィッティング結果.

射蛍光 XAFS 法により行われた²³⁾。この解析結果からは、基板中の P の量子ワイヤーへの拡散はなく、量子ワイヤーは InAs であること、バルクでは zinc-blende 型の立方晶が [001] 方向に歪んで正方晶化していることが明らかになった。

おわりに

以上見てきたように、XAFS は、幅広い対象への応用が可能な便利な評価法である。特に、材料を構成する原子種ごとに周囲の原子配置を調べられる点は、他の構造解析法にはない特徴である。ここで読者にぜひ注意を喚起しておきたいのは、歪みの評価を含め、一般的に構造解析や化学状態分析を定量的に行おうとするときには、その試料の準備過程や測定条件による影響を十分考慮する必要がある、ということである。この点、X 線を用いる技術は、試料の準備中あるいは測定中も、試料に与える影響が小さく、信頼性が高い。一方、最近、シンクロトロン放射光の高輝度化が進んできており、これまで特長と考えられてきた非破壊分析が必ずしも可能ではなくなったという指摘もある。従来とまったく同じセットアップや手順の実験を高輝度光源を用いて行えばそのようなこともあろうが、新しい光源は、従来とは違った使い方により、さらなる科学の発展に活用できるのではないだろうか。2010 年頃までには、一部の先進国では、自由電子レーザー (FEL) やエネルギー回収型直線加速器 (ERL) 等、第 4 世代の放射光施設が利用可能になる。それも視野に入れ、現在すでにナノサイズの放射光ビームによる実空間上の X 線顕微鏡観察や、コヒーレンスやフェムト秒域のパルス応答を利用する新しい構造解析等の計画が熱心に議論されている²⁴⁾。XAFS 法も、そのようななかで、また新しい時代を迎えようとしている。

参考文献

- 1) 合志陽一監修, 佐藤公隆編集“改訂 X 線分析最新線”(アグネ技術センター, 2002)。
- 2) 宇田川康夫編, “X 線吸収微細構造”, 日本分光学会

- 測定法シリーズ 26, (学会出版センター, 1993)。
- 3) “X-Ray Absorption”, edited by D.C.Koningsberger and R.Prins (John Wiley & Sons, New York, 1988).
 - 4) D.E.Sayers, E.A.Stern and F.W.Lytle: Phys. Rev. Lett., **27** (1971), 1204.
 - 5) E.A.Stern: Phys. Rev., **B10** (1974), 3027.
 - 6) B.K.Teo and P.A.Lee: J. Am. Chem. Soc., **101** (1979), 2815.
 - 7) B.K.Teo: J. Am. Chem. Soc., **103** (1981), 3990.
 - 8) A.G.McKale, B.W.Veal, A.P.Paulikas, S.K.Chan, and G.S.Knapp: J. Am. Chem. Soc., **110** (1988), 3763.
 - 9) J.J.Rehr and R.C.Albers: Rev. Mod. Phys., **72** (2000), 621.
 - 10) A.L.Ankudinov, C.Bouldin, J.J.Rehr, J.Sims and H.Hung: Phys. Rev., **B65** (2002), 104107.
 - 11) M.Ishii, Y.Yoshino, K.Takarabe and O.Shimomura: Appl. Phys. Lett., **74** (1999), 2672.
 - 12) M.Ishii, Y.Yoshino, K.Takarabe and O.Shimomura: Physica B, **273-274** (1999), 774.
 - 13) D.J.Chadi and K.J.Chang: Phys. Rev., **B39** (1989), 10063.
 - 14) E.Yamaguchi, K.Shiraishi and T.Ohno: J. Phys. Soc. Jpn., **60** (1991), 3093.
 - 15) J.Kawai, K.Hayashi and S.Tanuma: Analyst, **123** (1998), 617.
 - 16) K.Hayashi, J.Kawai and Y.Awakura: Spectrochimica Acta, **B52** (1997), 2169.
 - 17) 桜井健次, 江場宏美, 水沢まり, あたりあ, **41** (2002), 616.
 - 18) K.Sakurai and H.Eba: Anal. Chem., **75** (2003), 355.
 - 19) M.Mizusawa and K.Sakurai: J. Synchrotron Rad. (in press).
 - 20) A.Eychmuller: J. Phys. Chem., **B104** (2000), 6514.
 - 21) J.Rockenberger, L.Troger, A.L.Rogach, M.Tischer, M.Grundmann, A.Eychmuller and H.Weller: J. Chem. Phys., **108** (1998), 7807.
 - 22) F.d'Acapito, S.Colonna, F.Arciprete, A.Balzarotti, I.Davoli, F.Patella and S.Mobilio: Nucl. Instrum. & Methods, **B200** (2003), 85.
 - 23) H.Renevier, M.G.Proietti, S.Grenier, G.Ciatto, L.Gonzalez, J.M.Garcia, J.M.Gerard and J.Garcia: Mater. Sci. & Eng., **B101** (2003), 174.
 - 24) “放射光将来計画検討報告—ERL 光源と利用研究—”(高エネルギー加速器研究機構, 2003)。

(さくらい・けんじ / (独) 物質・材料研究機構)