

X線吸収微細構造解析法による局所構造解析技術

近年、シンクロトロン放射光(SR)施設数の増加により、研究者のSR利用機会が増えたことや、データ処理用コンピュータの演算処理速度の著しい高速化がなされたことで、X線を利用した材料の原子・分子レベルの構造解析技術は飛躍的な進歩を遂げている。特に、X線吸収微細構造(XAFS:X-ray Absorption Fine Structure)解析法を用いた構造不規則系の材料(非晶質薄膜、溶液、ゾル・ゲル、ナノクラスターなど)の研究は実験室規模の装置では輝度不足のため、SRを利用したXAFS実験が盛んに行われるようになった。

当社では1990年以降、酸化物高温超電導体の前駆体、アルミニウム非晶質合金薄膜、ニッケルリンめっき膜などの構造不規則な材料にXAFS法を応用し、有用な情報を抽出してきた。本稿ではこの構造不規則系材料の解析に有用なXAFS法の簡単な原理とその応用例を紹介する。

XAFSとは

E-1

X線と物質の相互作用の一つにX線の吸収がある。第1図に示すように物質にX線を照射し、入射X線強度 I_0 と試料透過後の強度 I を測定すると(1)式により、ある着目元素の吸収係数 μt を求めることができる。

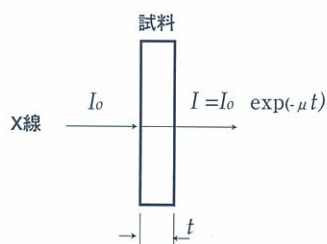
$$\mu t = \ln(I_0/I) \quad (1)$$

ここに、 μ : 線吸収係数

t : 試料の厚さ

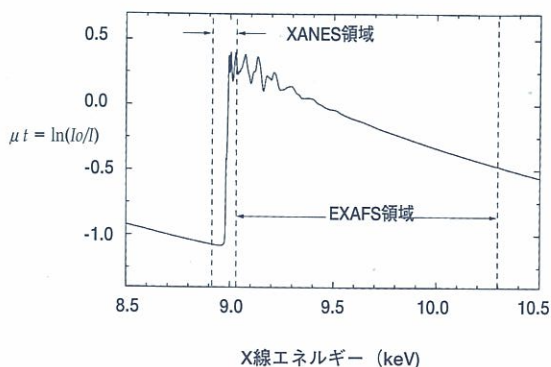
I_0 : 試料に入射する前のX線強度

I : 試料透過後のX線強度



第1図 X線吸収係数 μt の測定

物質に入射するX線のエネルギーを着目元素の吸収端の前後でスキャンすると、第2図に示すような吸収スペクトルがえられる。図は銅のK吸収端の例である。物質に照射されるX線のエネルギー

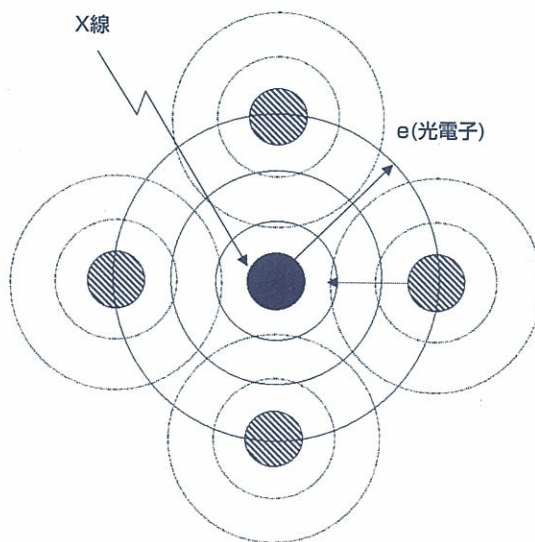


第2図 銅箔(6 μ m)のK吸収端XAFS

が着目原子の内殻電子の束縛エネルギーを超えると光電子が励起X線のエネルギーと内殻電子の束縛エネルギーの差に相当する運動エネルギーを持って飛び出す。

今これを波として考えると第3図のように着目原子の周りに隣接原子がある場合には出ていく波と散乱により戻ってくる波との間で干渉が生じる。入射X線のエネルギーをスキャンするので、光電子の波長も変化し、干渉にも変化が生じる。

これにより光電子放出の遷移確率すなわち、吸収係数 μt に変調が生じる。吸収端近傍数10eVに現れる微細構造をX線吸収端近傍構造(XANES:X-ray Absorption Near Edge Structure)と呼び、吸収端から約1000eV高エネルギー側まで続く変調構造を広域X線吸収微細構造(EXAFS:Extended X-ray Absorption Fine Structure)と呼ぶ。また、全体を総称してXAFSと呼ぶ。



第3図 内殻励起により発生した光電子の伝播と散乱

XAFSは特定の原子の周りで、局所構造解析および電子状態分析が可能である。また、長周期の秩序を必要としないので、構造の乱れた系や液体にも適用できる特徴を持つ。通常、透過法によりX線吸収スペクトルを測定するが、試料表面から

放出される蛍光X線やオージェ電子、試料電流などを測定しても同様の変調構造をもったスペクトルがえられる。XAFSの特徴と応用事例を第1表にまとめたので参考にさせていただきたい。

第1表 XAFSの特徴と応用事例

特 徴	<ul style="list-style-type: none"> ・ 特定原子の周りの局所情報がえられる (原子間距離、配位数、配位原子種など) ・ 長周期の秩序を必要としないので、構造不規則な系に適用できる ・ 分子軌道計算と組み合わせて、特定原子周りの電子状態分析が可能である ・ 任意の試料形状に適用可能である (バルク、粉末、薄膜、ゾル・ゲル、液体、生体試料など) ・ 表面敏感な測定法により、数原子層以下の表層の測定が可能である ・ 測定手法の工夫により、全元素のX線吸収端測定が可能である
応 用 事 例	<ul style="list-style-type: none"> ・ 超電導膜の成膜過程での構造変化 ・ 合金材料(アルミ合金、ニッケル合金、鉄合金など)の成膜過程での構造変化 ・ ITO膜の構造解析 ・ 金属多層膜の構造解析 ・ 半導体材料における添加不純物元素周りの構造解析 ・ 金属錯体の構造解析 ・ 鋼板腐食生成物の構造解析 ・ 触媒反応における構造変化 ・ 表面吸着状態の解析 ・ 石炭中硫黄の存在形態の解析 ・ DLC膜の構造解析 ・ めっき膜中不純物元素の存在形態の解析 ・ 生体分子の構造解析 ・ LB膜の構造解析 ・ 考古学における青銅などの腐食生成物の構造解析 ・ ガラス・セラミックス材料の構造解析 ・ 溶融物質の構造解析 など

E-2 XANES

XANES領域は光電子の運動エネルギーが小さいため、周りの原子に強い散乱を受け、多重散乱が生じる。光電子の多重散乱理論の応用によるXANESスペクトルシミュレーションと分子構造のモデリングから、結合角などの3次元構造情報

をえることが可能である。また、この領域では内殻から空いた外殻軌道や分子軌道への遷移ピークが観測されるため、分子軌道法との組み合わせにより電子状態の解析が可能である。

E-3 EXAFS

EXAFSはXANESにくらべて光電子の運動エネルギーが大きいため、3回程度の散乱を考慮したEXAFS振動成分の理論式 $x(k)_{\text{Theo}}$ ((2)式)で近似できる。実験によりえられた吸収スペクトルからバックグラウンド吸収を除去し、補間法によりEXAFS振動成分 $x(k)_{\text{Exp}}$ ((3)式)を抽出する。フーリエ変換により $x(k)_{\text{Exp}}$ から動径分布関数を求め、各種相関関数や逆フーリエ変換、非線形最小自乗法による $x(k)_{\text{Theo}}$ と $x(k)_{\text{Exp}}$ のカーブフィッティング、 $x(k)$ スペクトルと動径分布関数のシミュレーション技術を効果的に組み合わせ、原子間距離、配位数、隣接原子種、温度因子、光電子の平均自由行程などの構造情報をえることができる。

$$x(k)_{\text{Theo}} = S_0^2 I_c \sum \{ F_{\text{eff}} N_j / k R_j^2 \cdot \exp[-2 \sigma_j^2 k^2] \cdot \exp\{-2 R_j / \tau\} \cdot \sin\{2k R_j + \phi_{\text{eff}}(k) + \phi_c(k)\} \} \quad \text{-----}(2)$$

ここに、 k : 波数

N_j : j 番目のshellの散乱原子の配位数

F_{eff} : 球面波を考慮した散乱因子

S_0 : 多体効果

I_c : 中心原子の散乱減衰因子

R_j : 中心原子から j 番目のshellの原子までの距離

σ_j : j 番目のshellの温度因子

τ : 光電子の平均自由行程

ϕ_{eff} : j 番目のshellの原子の位相シフト

ϕ_c : 中心原子の位相シフト

$$x(k)_{\text{Exp}} = (\mu - \mu_0) t / \mu_0 t = (\mu - \mu_0) t / (A \lambda^4 - B \lambda^3 + C) t \quad \text{-----}(3)$$

ここに、 μ_0 : 着目原子が孤立していると仮定した場合の吸収係数

λ : X線の波長

A, B : Victreen定数

C : 補正定数

応用例として液晶表示板配線材料に使われているAl-Nd合金薄膜のネオジウム周りの構造解析^{1), 2)}を紹介する。成膜時にアルミニウム(以下Al)に対するネオジウム(以下Nd)の組成比を変えて同時スパッタリングを行うと、第4図のようにX線回折パターン(XRD)ではNdの量が増すにつれてAlの(111)回折ピークが減衰(非晶質化)していることがわかる。

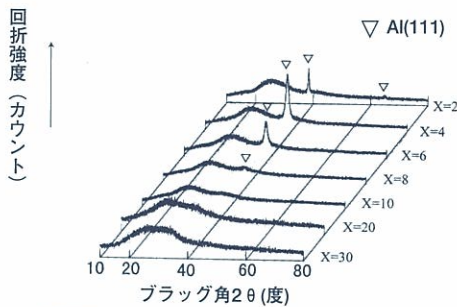
特に8原子%を超えるものはハローパターンのみになる。このスペクトルからはNdに関する情報はえられない。なぜなら、この試料はガラス基板に1 μ mの厚さに成膜したもので、基板のXRDハローパターンがスペクトルに混在しているため、全動径分布関数をもとめることができないからである。

蛍光X線吸収法によるXAFS測定では、第5図のように直接Ndの吸収端(ここではL_{III})を測定できる。さらに、「E-3 EXAFS」の項で解説した解析手順

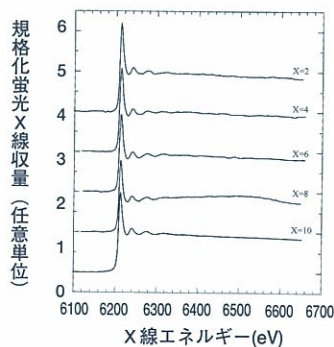
を踏んで、第6図のようなNd周りの動径分布関数をえることができる。図は各スペクトルを縦方向に平行移動させて並べて表示したもので、横軸は原子間距離(\AA)、縦軸はフーリエ変換のマグニチュード(隣接原子の存在確率に相当)である。Ndの添加量が増すにつれ、Nd-Al結合による主ピーク(1.5~3.5 \AA に現れるピーク)の位置が長距離側へシフトし、ピーク強度(隣接原子(Al)の配位数に相当)が増大していることがわかる。この主ピークを使ったカーブフィッティング解析により、第7図のような構造情報をえることができる。AlとNdの金属結合半径はそれぞれ1.43 \AA 、1.81 \AA である。また、金属Alの最隣接原子(Al)の原子間距離は2.86 \AA 、配位数は12個である。これに対して金属間化合物Al₃NdのNd周りの隣接原子は第3隣接原子まではAlで、原子間距離(Nd-Al)は平均で3.36 \AA 、配位数は18個(8個+8個+2個)である。第7図で、Alに対するNdの組成比が増すにつれ、原子間距離は3.28 \AA から3.35 \AA へ、配位数は12から17へ移行している。このことから、Ndの量が少ないうちは金属Alの格子を歪ませるようにNdが入り込んでいるが、組成比が増すにつれ、Ndの周りは金属間化合物Al₃Ndの構造に移ることがわかる。

1) T. Ohnishi et al. : Journal of vacuum Science & Technology A, Vol.15 (1997), p.2339

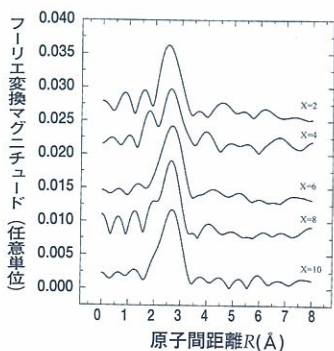
2) T. Watanabe et al. : Japanese Journal of Applied Physics Supplement, Vol. 38-1(1999), p.516



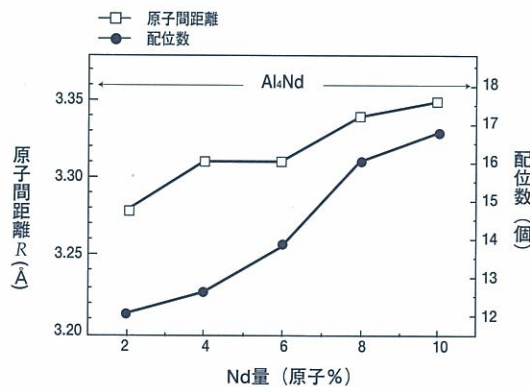
第4図 Al_{100-x}Nd_x(x=2,4,6,8,10,20,30)合金のX線回折パターン



第5図 Al_{100-x}Nd_x(x=2,4,6,8,10)合金のNdL_{III}吸収端XAFSスペクトル



第6図 Al_{100-x}Nd_x(x=2,4,6,8,10)合金のNd周りの動径分布関数



第7図 第6図の動径分布関数メインピークの解析によりえられた構造因子(原子間距離、配位数)

本稿で紹介したXAFS法については大学・国立研究所との共同研究により、主にシンクロトロン放射光施設(つくばのKEK-PF、岡崎のUV-SOR、立命館SRなど)で実験を行ってきた。1999年10月より、兵庫県西播磨のSPring-8に神戸製鋼所を含む民間13社からなる産業界専用ビームラインBL16B2(XAFS, X線反射率, トポグラフィ), BL16XU(XRD, XRF, マイクロビーム)の利用が始まる。BL16B2の利用により、これまで以上にXAFS実験の環境が整備されることになる。今後も構造不規則系材料の評価技術として積極的に活用し、他の手法ではえられないユニークな解析結果を提供していきたい。

[受託研究事業部 分析・環境研究部 渡部 孝]