



入門講座

分析試験法編-12

広域X線吸収微細構造(EXAFS)法

桜井健次
Kenji Sakurai

科学技術庁金属材料技術研究所 精密励起場ステーション
高輝度光励起場ユニット ユニットリーダー

Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) Technique

1 はじめに

先端材料の開発においては、原子レベルでの組成と構造の制御が、目的とする機能を効果的に実現するための本質的な要素と考えられ、そのための確かな評価技術が求められている。原子レベルの高い空間分解能を持つ各種顕微鏡もそのような要請に応じて開発・改良され、高い性能が達成されてきた。他方、測定の間隔分解能はさほど高くはなくとも、原子レベルの構造にsensitiveな評価法も同様に有力である。そのような手法の中の1つにEXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure, 広域X線吸収微細構造)法がある。

EXAFS法は、準備する試料の形態や対象とする原子種に制約が少なく、応用対象も広い。測定法は比較的簡単であり、解析法もほぼ確立されている。さらに、まだ大半の測定はシンクロトロン放射光を用いることが多いものの、通常の実験室で信頼性の高いルーチン分析を行える装置も開発されている。このようにたいへん実用性が高い方法と思われるが、他のさまざまな材料評価・分析法と同様、極端なブラックボックス化は間違ったデータ解釈につながる恐れがあり、X線の仕事が専門でなくても、基本的な知識と技術を習得することは不可欠である。本稿では、主に初心者のために、EXAFS法の基礎知識とさらに勉強するための手がかりになりそうなことをまとめた。

2 EXAFSとは¹⁻³⁾

物質に単色X線を照射し、そのエネルギー(波長)を掃引しながら吸収の度合いを調べると、原子に固有のある決まったエネルギーで鋭いジャンプが観測される。これは光電効果、すなわち光(X線)により内殻電子が励起され、原子の外に放出される現象に対応する。ちょうど電子を励起

するに必要なエネルギーの時に強い吸収が生じるので、このエネルギーを吸収端と呼ぶ。さらに、その吸収端から50~数100eVくらい高エネルギー側の領域には、複雑な振動構造が観測される(図1)。これがEXAFSである。本稿では触れないが、吸収端のごく近傍の微細構造はXANES(X-ray Absorption Near Edge Structure)と呼ばれ、電子状態を強く反映する。最近では、EXAFSとXANESの理論を統一的に扱おうとする機運が高まり、総称してXAFS(X-ray Absorption Fine Structure)と呼ぶことも多い。

X線の吸収に伴い、内殻からたたき出された光電子は、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、元の吸収原子の方へ戻ってくる(図2)。この行く波と戻る波の干渉が、吸収スペクトルの変調、つまりEXAFSを生み出す^{2,3)}。EXAFSに原子の周囲の構造、すなわち、どれくらいの距離のところにある原子が何個あるのか、という情報(原子間距離、配位数、散乱原子の種類の)が含まれるのは、このためである。X線吸収

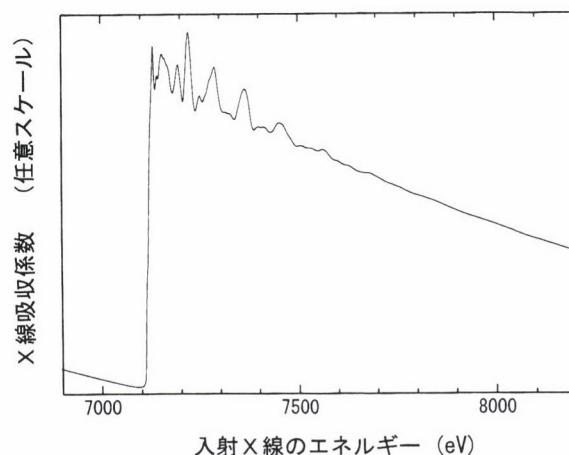


図1 鉄箔のX線吸収スペクトル
高エネルギー加速器研究機構・放射光研究施設、BL7Cで測定された。

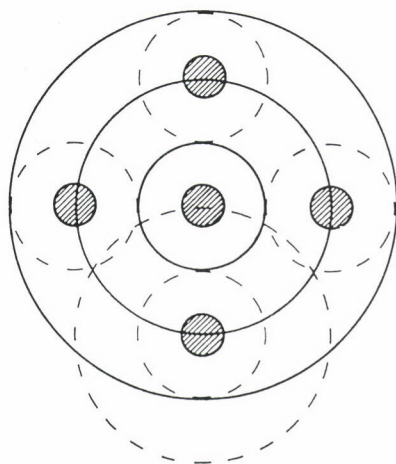


図2 EXAFSの原理

放出された光電子の波（太線）が周囲の原子（斜線部）により散乱された波（破線）と干渉する。

端のエネルギーは吸収原子の種類に固有であるから、EXAFSの測定結果は、ある特定の原子種についての構造情報を選択的に与えることになる。多元系の物質で一見複雑そうに見える場合も、それぞれの原子の吸収端でEXAFSを測定することにより、相補的な情報を増やして解析の信頼性を良くすることができる。

また、液体、固体、気体を問わず測定対象とすることができ、固体でも形態はさほど重要ではない。回折的手法のように長距離秩序を前提としないので、非晶質やナノ結晶、超微粒子への適用も可能である。

3 測定法

EXAFSの測定としては、X線源からの連続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、いわゆる透過法を用いる場合が多い。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(SR)⁴⁾がよく用いられている。このSRこそが、EXAFSの普及に決定的な役割を果たしたと言っても過言ではなく、また、逆にSR利用実験の相当部分がEXAFSであるという状況にある。しかし、最近では、実験室規模でもEXAFS実験専用のX線発生装置が開発され(図3)、特に透過法では、SR利用実験とあまり変わらない測定時間でスペクトルを得ることもできるようになってきた^{5,6)}。

測定の考え方は、可視～紫外域の吸収スペクトル測定と基本的に同じと言ってよく、横軸に入射X線のエネルギー、縦軸に吸収係数(透過強度と入射強度の比の対数)をプロッ

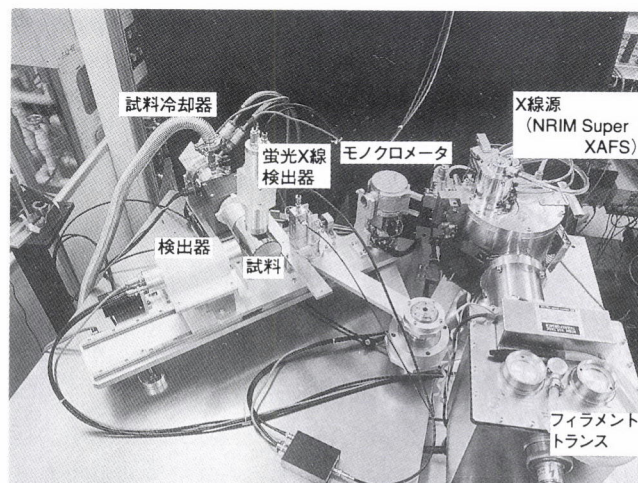


図3 EXAFS測定装置

科学技術庁金属材料技術研究所で開発されたNRIMスーパーXAFSを用いると、実験室規模でも遜色のないスペクトルを短時間で測定することができる。

トする。このような測定の外見上の単純さに反して、実際の実験では慎重さが要求される⁷⁾。それは、EXAFS測定とは、平均的な吸収係数を単純に求めるものではなく、その上についた微小な変調構造を高精度に得ることが目的だからである。分光器(モノクロメーターでの高次反射や光源の不純物特性X線の混入)、検出器・エレクトロニクス(変動、ノイズ、非直線性)のような装置上の諸問題を解決することも重要であるが、筆者の経験では、試料の厚さや均一性の調整がデータの質を決める場合が少なくなく、特に試料準備に注意を払うことをお勧めする。条件の良い試料が準備できれば、実験の半分くらいが終わったようなもののだと言っても過言ではない。

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よって、そのまま、もしくは複数枚重ねて使うことができる。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、粘着テープに載せ、複数枚重ねるなどの方法が有効である。均一性は光学的な方法や顕微鏡観察でチェックする。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。

EXAFSの測定法としては、透過法のほかに、蛍光X線法、電子収率法も広く用いられている。前者は、高感度であることから微量金属や薄膜、後者は軽元素または表面の測定に有効である。表面のEXAFS解析については、他に、平滑な面を持つ試料での全反射現象を利用した全反射蛍光X線法、反射率法なども知られている。また、最近では、

光ルミネッセンス法や光音響法のような新しい測定法の研究も行われている。

4 解析法

EXAFSの現象そのものは、20世紀初頭から見出されていたにもかかわらず、実際に構造解析の手法としてすぐに使われなかったのは、理論上の決着がすぐには着かず、また応用面でも指紋法的な解析の域を出るものがなかったからである。1971年に、Sayer、Stern、Lytleによりフーリエ変換法が提案され、データの解釈が容易になったことは画期的であり、今日のEXAFSのデータ解析の基礎を与えた³⁾。

X線吸収スペクトル μ の変調構造(EXAFS) $\chi(k)$ (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(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、

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

のように表現される^{2,3)}。ここで

$$A_i(k) = \text{Exp}(-2k^2 \sigma_i^2)$$

$$B_i = \text{Exp}(-2R_i/\lambda_i)$$

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(平均自由電子行程 λ_i)。 $F_i(k)$ 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。実際の解析において、 R_i 、 N_i 、 σ_i のような構造パラメータ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なければならない。

上の式の両辺に 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、EXAFSの解析ではフーリエ変換法が用いられる。筆者の研究室では、原理に忠実に $k\chi(k)$ をフーリエ解析しているが、更に k^2 をかけて $k^3\chi(k)$ として解析している例も多く見られる。これは、もともとは、散乱原子の原子番号がある程度大きいとき、 $F_i(k)$ が k^2 に反比例するような k 依存性をもつことがあるので、その影響をキャンセルするのが目的であったようであるが、高 k 領域の情報を強調する効果もある。いずれにせよ、フーリエ空間において得られるピークの位置は、 $\phi_i(k)$ の影響は受けるものの、ほぼ原子位置に対応し、いわゆる動径分布関数

のイメージにかなり近いものを与えることがわかる。 $F_i(k)$ に振動成分が含まれていれば、それに対応する周波数のピークも現れるので、直接の構造パラメータではないが、周囲に存在する原子の種類に関する情報を得ることもできる。

EXAFSをこれから始めようと考えておられる方は、ぜひ上の $\chi(k)$ の理論式に慣れ親しんで頂きたい。実際に測定する前にシミュレーションをしておくことは大変有用である。筆者は、Turbo Pascal(Borland社)で作製した簡単なプログラムを使用している。ずいぶんPCが発達した今では、Microsoft Excelのような表計算ソフトウェアも便利かもしれない。この計算に必要な $F_i(k)$ や $\phi_i(k)$ の数値は、Teo and Lee^{7,8)}やMcKale⁹⁾の論文に与えられているが、最近では、米国ワシントン大学のRehrらが開発しているソフトウェアであるFEFF¹⁰⁻¹³⁾もよく用いられる。これがあれば $\chi(k)$ のシミュレーションは簡単である。新バージョンのFEFF7は2100ドル(教育機関のユーザーは350ドル)で入手することができる。

実際の解析の仕方をもう少し具体的に説明する。図1の鉄箔の実測スペクトルから、 $\chi(k)$ を抽出した結果を図4に示す。比較的単純な大き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。低周波数の波は近くの原子から、高周波数の波は遠くの原子からの散乱と考えてよい。鉄は、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も光電子が散乱され干渉に寄与し、その結果、振幅の小さな高周波の波が重なって見えるというわけである。また k が $5 \text{ \AA}^{-1}$ 前後で最大の振幅を持つような形状は、鉄の後方散乱振幅の性質を反映している。

図4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5である。図中に番号がふってあるが、それぞ

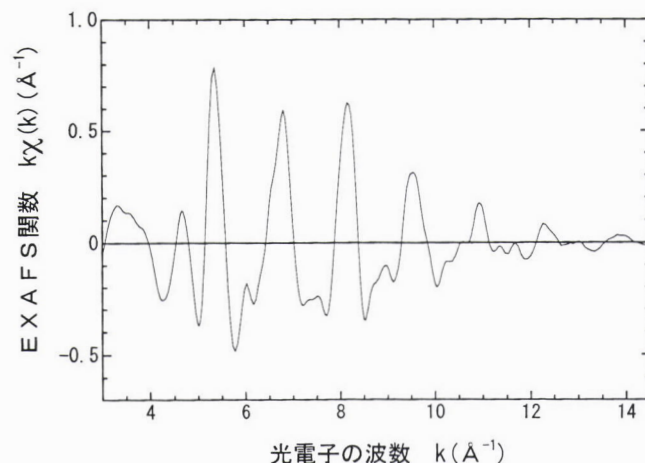


図4 鉄箔のEXAFS関数
図1のスペクトルから振動成分を抽出したもの。

れのピークは、第 n シェル ($n=1\sim5$) に対応し、位相シフトを考慮にいれば、体心立方格子の格子位置から計算される位置とよく一致する。このうち、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し、 $\chi(k)$ の理論式に対してフィッティングを行い、構造パラメーターを決めるような解析法は多く行われている。この方法は、最近接の原子種が 1 種類であり、かつ構造既知の参照試料の実測データから $F_i(k)$ や $\phi_i(k)$ を抽出して利用することができる場合に効果的であり、原子位置、配位数ともに高い精度で求めることができる。

なお、高温状態や、非晶質、超微粒子、相転移条件の近傍など、いわゆる乱れた系の解析においては、原子位置のゆらぎ σ_i の非調和効果を考慮する必要がある¹⁴⁾。この効果は、わかりやすく言えば、得られた EXAFS のフーリエ変換のデータを眺めたとき、原子間距離が短めに見えるというものである。これを補正するために、現在は、キュムラント展開の方法¹⁵⁾が最もよく用いられている。

以上の EXAFS のデータ処理は、コンピュータのプログラムに翻訳すると、実はそれほど複雑なものにはならない。かつては、それぞれの研究室で独自に解析のプログラムを作製するのが当たり前であったが、最近では、完成度が高く使いやすい汎用の EXAFS 解析ソフトウェアが公開頒布されるようになった。例えば、インターネット経由で入手可能なものの一覧が

http://www.esrf.fr/computing/expag/subgroups/theory/xfas/xfas_software.html

にまとめられている。

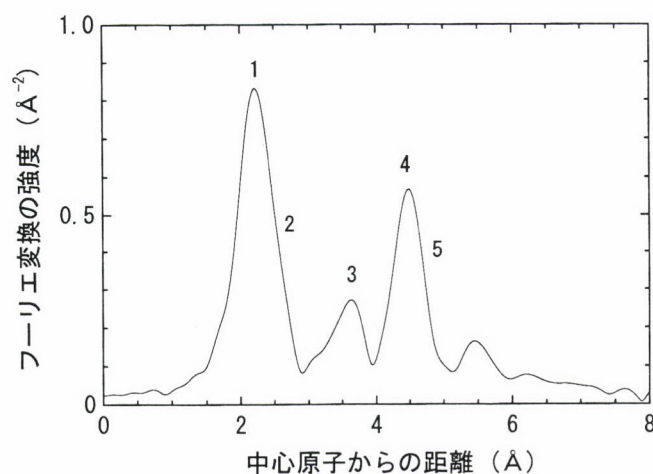


図5 鉄箔の EXAFS データのフーリエ変換
図4の $3.976\sim14.22\text{ Å}^{-1}$ の k 領域のフーリエ変換。
鉄原子の周囲の原子配置を示している。図中の番号(1～5)は体心立方格子の格子位置から計算される原子位置である。第1と第2、第4と第5近接原子のピークは、それぞれ重なっている。

5 応用例

EXAFS が用いられている分野は非常に広範であり、材料科学に関するものだけをとっても、半導体、触媒、超伝導体、超微粒子、ナノ結晶、非晶質合金、セラミックス、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。どのような応用が行われているかを詳しく知りたい場合には、国際会議のプロシーディングスが有用である。1998年(第10回、アメリカ・アルゴンヌ)まで2年に1度開催されてきており、1996年(第9回、フランス・グルノーブル)のもの¹⁶⁾は既に出版されている。ここでは、ごく一部の応用例を紹介する。

5.1 化合物半導体中微量不純物の発光強度異常

光デバイスの技術開発において、半導体結晶のなかに不純物金属を導入することにより離散準位を形成する方法は重要である。 $10^{18}\text{ atoms/cm}^3$ レベルの微量 Er を InP 中に添加させたとき、 $1.54\text{ }\mu\text{m}$ 近傍の発光スペクトルと成長温度には強い相関がある。すなわち、 550°C 付近を境界にして、高温側では強度が弱く、低温側では著しく強度が増大する。名古屋大学・竹田教授のグループは、シンクロン放射光を用いた全反射蛍光 EXAFS 法による高感度な測定により、微量 Er の周囲の構造を調べ、この問題を解明した^{17,18)}。

図6は、EXAFS の測定結果をフーリエ変換したもので

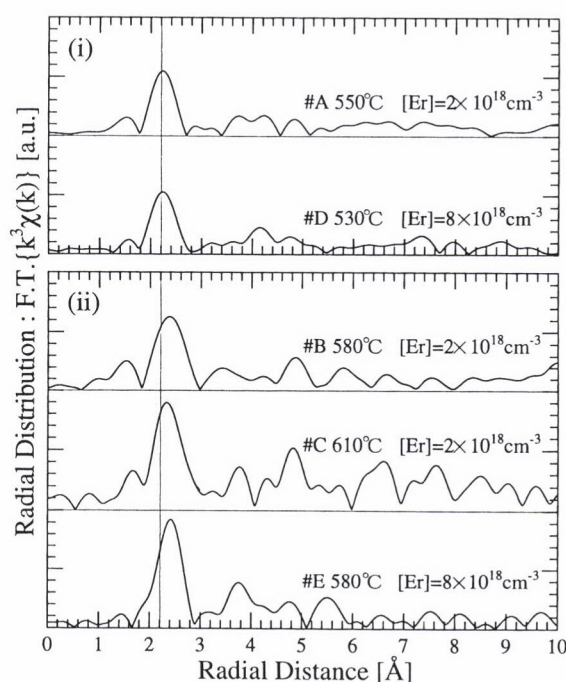


図6 InP 中 Er の蛍光 EXAFS (フーリエ変換)
(i) 成長温度が 550°C よりも低いもの(著しく強い発光強度が得られる)、(ii) 成長温度が 550°C よりも高いもの(発光は弱い)。

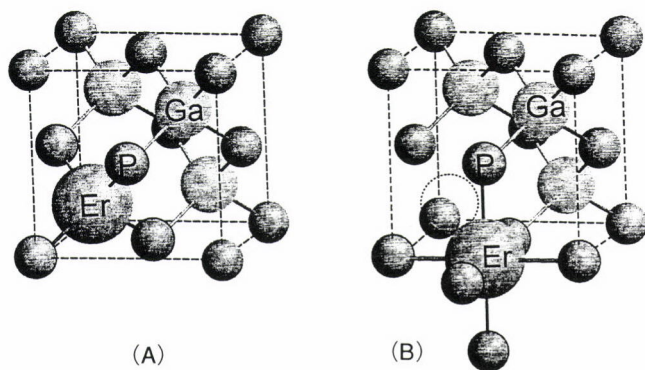


図7 InP:Erの構造モデル

- (A) ErがInの格子位置にはいるzinc-blende型構造
(B) Erが格子間位置にはいるNaCl型構造

あるが、大きく2種類に分類される。成長温度の高いもの(図の(ii)、発光強度は弱い)に比べ、成長温度の低いもの(図の(i)、発光強度が著しく強い)は、主ピークの高さが高く、位置が長距離側になっていることがわかる。解析の結果、図7に示すように、それぞれ(A)ErがInと置換され、最近接原子としてPが4個配位するzinc-blende型、(B)Erが格子間にはいり、最近接原子としてPが6個配位してローカルにNaCl型のErPを形成することが明らかになった。すなわち、発光強度の強いものを得るためには、成長温度を550°Cよりも低くすることが効果的であるが、Erが四面体型4配位の構造をとり、またErPのような構造をとらないような温度領域であることと対応している。

このような精密な議論が、きわめて低濃度の不純物金属を対象になされていることは、たいへん意義深い。他にGaAs中にErとOを共添加したときに発光スペクトルが単純かつ鋭くなる現象もEXAFSにより解明されている¹⁹⁾。

5.2 非混和系でのメカニカルアロイングによる非平衡合金の形成過程

メカニカルアロイング(MA)は、固相反応を用いた非平衡プロセスの1つであり、量産を考慮した工業的な応用上も有利であることから、合成法としての確立途上の80年~90年代前半にはかなり活発な研究が行われた。

MAにおいては異種原子間の相互拡散の容易さが重要な因子であると考えられることから、一般的には混合エンタルピー(ΔH_m)が負の系における手法として理解されている。筆者らは、名古屋大学・水谷教授のグループと協力し、これまでほとんど研究が行われてこなかった非混和の系(ΔH_m が正)を取り上げ、一部の系では非晶質に、また別の系では過飽和固溶体を生成することを示した²⁰⁻²²⁾。

図8は、液体状態でも混じりあわないとされるCu-TaがMAによって非晶質合金をつくるのが初めて示された結

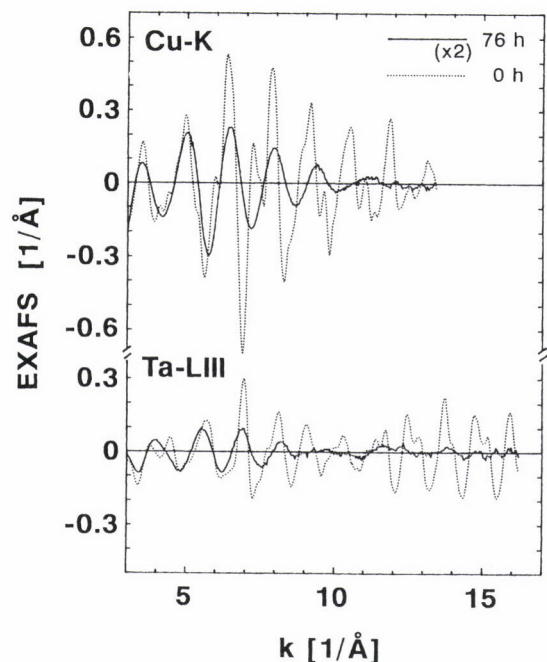


図8 Cu-Taメカニカルアロイング合金のCu-KおよびTa-LIII EXAFS

76時間のボールミリングの結果、高周波の散乱波が消えており、長距離秩序が失われ非晶質化が生じたことがわかる。

果である²⁰⁾。EXAFSは、原子種ごとにその周囲の構造の解析ができるので(この場合はCu、Taそれぞれについて)、このような原子レベルの構造変化をとらえるのに非常に威力を発揮する。他にもさまざまな系についての検討を行い、MAでは、相互拡散に加え、機械的なエネルギーの蓄積も反応を推進する重要な要因であることを明らかにした。

5.3 超高温における構造変化の非接触in-situ観察

フランス・国立高温材料研究所のLandronのグループは、新しいタイプの高温試料セルを用いて構造研究を行っている²³⁾。この実験では、微小試料を不活性ガス流を用いて中空に浮上させ、強力なレーザー光線を照射することにより非接触で最高2800°Cまで加熱し、その状態のままスペクトルを測定する(図9)。このとき、レーザーの出力を調整することにより、試料温度を任意に制御することができ、例えば、高温で融解して液体状態にした後に徐々に出力を下げると、凝固過程を詳細に研究することができる。

図10は、 Y_2O_3 のX線吸収スペクトルを高温で測定した例であるが、このほかにも彼らは高融点材料やセラミックスの高温での構造変化を精力的に調べている。

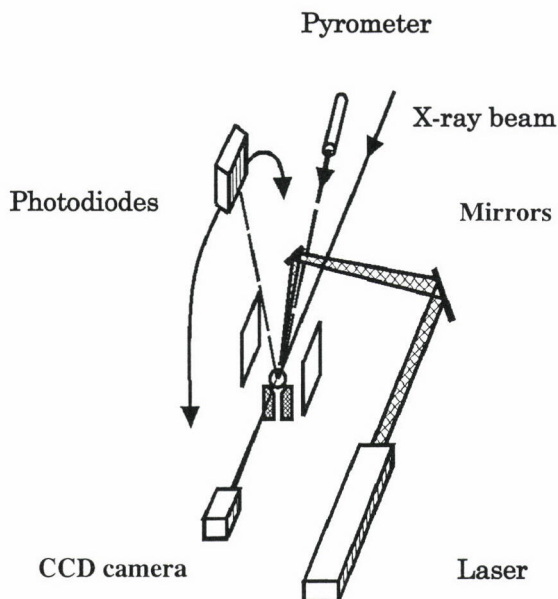


図9 超高温構造解析装置
フランスのLUREやESRF(ともに放射光実験施設)のビームラインで用いられている。

6 おわりに

既に見てきたように、EXAFS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、他の構造解析法にない優れた特徴である。本稿では解説できなかったが、本格的な材料解析への応用のためには、データベースの構築が重要と考えられる。シンクロトロン放射光を用いて得られたスペクトルについては、XAFS国際学会を中心にデータベース化が進められているが、実験室規模の装置で測定されたものについてはあまり良いものはないのが実情である。現在、筆者の研究室で蓄積しているデータをもとにインターネット上で細々と構築を進めているところであるが²⁴⁾、関心のある方はぜひお知らせ願いたい。EXAFSも将来は、ちょうど粉末X線回折装置や走査型電子顕微鏡と同じようなスタイルで、もっと手軽に使われるようになるのではないかと筆者は期待している。

参考文献

- 1) X線吸収微細構造, 日本分光学会測定法シリーズ26, 宇田川康夫編, 学会出版センター, (1993)
- 2) X-Ray Absorption, ed. by D. C. Koningsberger and R. Prins, John Wiley & Sons, New York, (1988)
- 3) P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger, and B. M. Kincaid : Rev. Mod. Phys., 53 (1981), 769.
- 4) シンクロトロン放射, 日本物理学会編, 培風館, (1986)

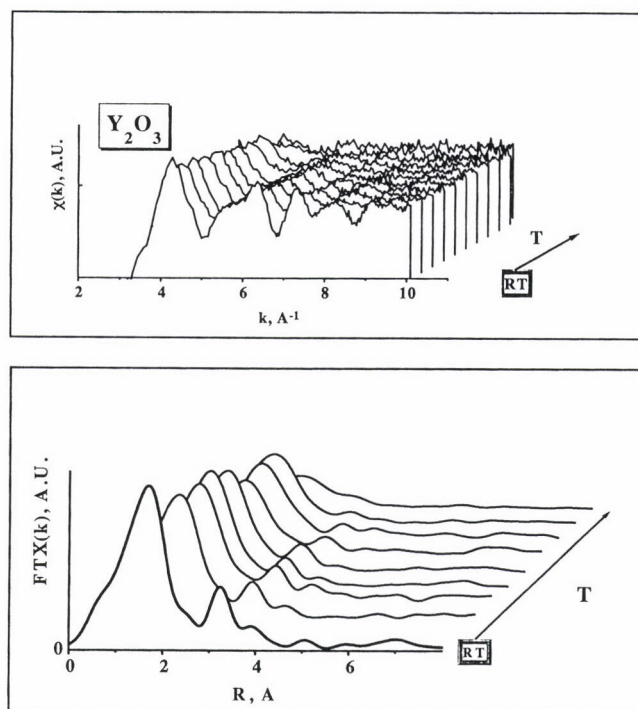


図10 Y_2O_3 の高温EXAFS

上 : EXAFS関数、下 : フーリエ変換。室温から温度を上げて融解するまでの過程が調べられた。

- 5) K. Sakurai and X. Guo : Spectrochim. Acta B, (1999), in press
- 6) K. Sakurai, N. Osaka, H. Sakurai and H. Izawa : Adv. in X-Ray Anal., 39 (1997), 149.
- 7) B. K. Teo and P. A. Lee : J. Am. Chem. Soc., 101 (1979), 2815.
- 8) B. K. Teo : J. Am. Chem. Soc., 103 (1981), 3990.
- 9) A. G. McKale, B. W. Veal, A. P. Paulikas, S. K. Chan and G. S. Knapp : J. Am. Chem. Soc., 110 (1988), 3763.
- 10) J. J. Rehr, J. Mustre de Leon, S. I. Zabinsky and R. C. Albers : J. Am. Chem. Soc., 113, (1991), 5135.
- 11) J. J. Rehr, R. C. Albers and S. I. Zabinsky : Phys. Rev. Lett., 69 (1992), 3397.
- 12) S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, A. Ankudinov, R. C. Albers and M. J. Eller : Phys. Rev., B52 (1995), 2995.
- 13) Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr and S. Conradson, Phys. Rev., B58 (1998), 7565.
- 14) P. Eisenberger and G. S. Brown : Sol. State. Comm., 29 (1979), 481.
- 15) G. Bunker : Nucl. Instrum. & Methods, 207 (1983), 437.
- 16) J. Phys IV, France, 7 (1997)

- 17) M. Tabuchi, D. Kawamura, K. Fujita, N. Matsubara, N. Yamada, H. Ofuchi, S. Ichiki, Y. Fujiwara and Y. Takeda : Rare-earth semiconductor II, MRS, (1996), 150.
- 18) 竹田美和 : 日本結晶成長学会誌, 25 (1998), 2.
- 19) M. Tabuchi, H. Ofuchi, T. Kubo, K. Takahei and Y. Takeda : Materials Science Forum, Defects in semiconductors, Trans Tech., Zurich, 258 (1997), 1571.
- 20) K. Sakurai, Y. Yamada, M. Ito, C. H. Lee, T. Fukunaga and U. Mizutani : Appl. Phys. Lett., 57 (1990), 2660.
- 21) K. Sakurai, M. Mori and U. Mizutani, Phys. Rev., B46 (1992), 5711.
- 22) K. Sakurai, C. H. Lee, N. Kuroda, T. Fukunaga and U. Mizutani : J. Appl. Phys., 75 (1994), 7752.
- 23) C. Landron, X. Launay, J. C. Rifflet, Y. Auger, D. Ruffier, J. P. Coutures, M. Lemonier, M. Gailhanou, M. Bessiere, D. Bazin and H. Dexpert : Nucl. Instr. and Meth., B124 (1997), 627.
- 24) K. Sakurai, X. Guo, T. Nishiyama : 8th German-Japanese workshop on chemical information Karlsruhe, Germany, October, (1998)

(1999年2月9日受付)