

表面の XAFS

横山 利彦 (東京大学大学院理学系研究科*)

1. 序

表面構造解析の一手法としても1980年代から XAFS が使われてきた。XAFS の特徴は表面に限った話ではないが、長周期構造のない系でも適用できる点にあり、長周期秩序のある系に対しては最近の回折手法(表面 X 線回折、低速電子線回折など)の発展がめざましく一般的には XAFS よりすぐれているといえる。我々のグループではここ十年くらいの間、表面 XAFS を分子吸着系の表面構造解析と原子吸着系の表面熱振動に応用した研究を行ってきた。これらの一連の研究においては専ら 2-4 keV の二結晶分光領域の軟 X 線を利用した。これはおそらく 2-4 keV という中間のエネルギーが実は測定上最も容易であったためである。即ち、表面 XAFS の検出手段として蛍光収量法を用いるとすると、このエネルギー領域では一般に十分な蛍光量子収率が期待でき(1 keV 以下の超軟 X 線ではそうではない)、かつ、弾性散乱 X 線強度がそれほど大きくない(4 keV 以上の硬 X 線ではそうではない)という利点がある。

ごく最近になって我々のグループもようやく遅ればせながら 1 keV 以下と 4 keV 以上の表面 XAFS に参入し始めた。これは物質構造科学研究所放射光研究施設(PF)に不等間隔斜入射回折格子分光器(BL11A)^{1,2)}や集光型二結晶分光器(BL12C)³⁾などが建設され稼働始めたことが大きな要因である。本稿では、これまで我々のグループが避けて通っていた 1 keV 以下と 4 keV 以上の表面 XAFS に関するトピックスを紹介したい。BL11A は 100-1500 eV をカバーし、N, O 等非常に身近な元素の XAFS 測定が可能であり、例として Cu(100) 表面に吸着した CH₃O 化学種の O-K 吸収端 XAFS の結果⁴⁾を紹介する。また、硬 X 線領域の表面 XAFS としては(i) in-situ 電気化学セルを用いた電極界面構造の研究、(ii) 金属薄膜の熱的性質⁵⁾を中心に検討をしてきているが、ここでは後者について触れることとする。

2. 1 keV 以下の表面 XAFS

序に示した通りこの領域の表面 XAFS 実験は大変である。測定手法が専ら電子収量法であるため表面敏感になってしまい、単なる固体試料の測定も表面の劣化(酸化)の問題をクリアする必要がある。表面 EXAFS ではいかに

S/B 比を向上させるかがポイントとなるが、現在のところ部分電子収量法(阻止電場をかけて遅い電子を検出器から除く方法)により、低い S/B 比のまま苦勞して測定せざるを得ない。これまで諸外国では十年前までスタンフォード大学 SSRL のグラスホッパー分光器、十数年前から現在までベルリン放射光施設 BESSY の SX700 型分光器のみが表面 EXAFS に貢献してきたに過ぎない。特に BESSY の SX700 では非常に精力的に表面 XAFS 実験が行われてきたが、それでも吸着量が 0.5 ML 程度のもので、かつ原子が秩序をもって配列し EXAFS シグナルが十分強い系に対象がほとんど限られていた。

PF の BL11A は強度・分解能とも SX700 よりすぐれている。しかし C, N, O 領域で submonolayer 吸着層からの蛍光収量で測定が可能になるほど大強度ではないので、やはり S/B 比はよろしくない。我々は検出器のマイクロチャンネルプレート(MCP)の取り込み立体角をむしろ絞って信号強度を犠牲にしながらも、斜出射電子のみを検出ことでなるべく表面敏感とし S/B 比の向上を図った。これによって、相変わらず測定は大変ではあるものの、EXAFS 振動が一般的に弱い submonolayer 分子吸着系でも何とか測定が可能になってきた。

図 1 は Cu(100) 単結晶表面に submonolayer のメトキシ CH₃O を生成させた系の O-K 吸収端 EXAFS 関数 $k\chi(k)$ (直入射 $\theta=90^\circ$ と斜入射 $\theta=30^\circ$, 測定温度は ~ 130 K) である。S/N 比は高配位の議論には十分ではないかもしれないが、最近接 Cu の解析は問題なく行えた。ここでは省略するが、NEXAFS (分子の配向に関する知見を得ることができる)と併せて、最終的に図 2 のような表面吸着構造モデルを結論することができた。詳細は文献⁴⁾を参照されたい。

3. 硬 X 線表面 XAFS

硬 X 線表面 XAFS で一般的に最大の問題点は、基板からの弾性散乱 X 線を取り除き、蛍光 X 線をいかに効率よく検出するかである。検出は半導体検出器(SSD)が広く用いられており、蛍光 X 線と弾性散乱 X 線はエネルギー的に分離可能であるが、検出器が飽和するまで両者を取り込んでも蛍光 X 線収量は測定に十分な効率に達しないのが通常である。このため採られる方法は全反射入射法で

* 東京大学大学院理学系研究科 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1
TEL 03-3812-2111 (内4333) FAX 03-3812-1896 e-mail toshi@utsc.s.u-tokyo.ac.jp

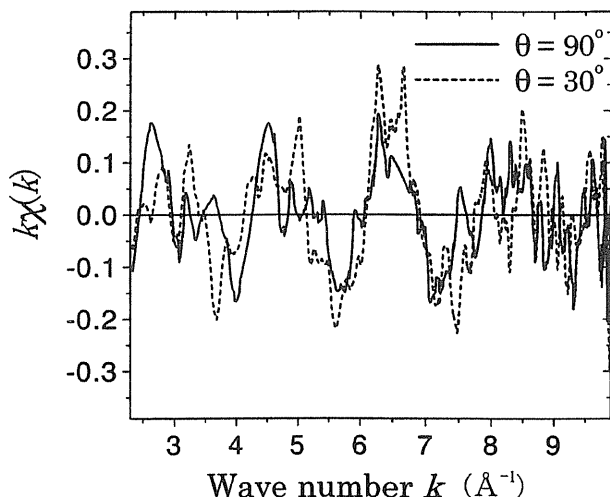


図1 Cu(111)表面に吸着したCH₃OのO-K吸収端EXAFS関数 $k^2\chi(k)$ 。実線が直入射($\theta=90^\circ$)、破線が斜入射($\theta=30^\circ$)。

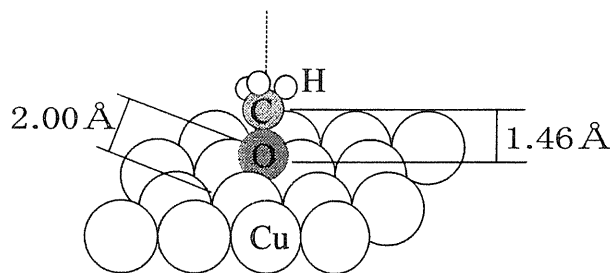


図2 O-K吸収端XAFSから決定したCu(111)表面に吸着したCH₃Oの表面吸着構造モデル。

ある。X線の入射角を臨界角より浅くすると全反射条件となり、基板内部にX線が侵入しない。侵入深度は理想の場合50 Å程度であり表面敏感となる上、弾性散乱も著しく軽減される。全反射入射法はこのため硬X線表面XAFSで広く用いられている。しかしながら、(i)X線照射面積が必然的に広がるため大きな基板試料が必要となる、(ii)放射光の電場ベクトル(水平面内)に対して偏光依存測定が難しい配置になってしまう、(iii)入射角の精密な制御が必要で、かつ、放射光ビームや架台振動などの不安定性に対して敏感になってしまう、などの問題を克服していく必要がある。全反射出射法も検討に値するが、こちらは検出効率の点ではるかに劣り通常用いられていない。一方、基板が軽元素の場合は弾性散乱が弱いので通常の深い入射角で十分測定可能となる。現状で我々は基板によって全反射入射法が通常の入射角とするかを使い分けている。近い将来は、放出X線を結晶分光し蛍光X線のみを検出する方法が最適かと思える。

本稿では、グラファイト基板の上にエピタキシャル成長させたCu薄膜のEXAFSの例⁵⁾を紹介したい。この研究

は、表面原子の熱振動の異方性・非調和性をバルク原子と比較しながら表面振動を議論することが目的で、表面・バルク融解のミクロスコピックな理解を念頭に置いている。一般に融解は表面原子の異常な非調和性がトリガーとなって進行するとされているが詳細はよくわかっていないのが現状である。清浄なグラファイト(HOPG)基板上に低温でCuを蒸着後室温まで昇温するとsharpなLEEDスポットが観測されるCu(111)が成長する。3.5 ML Cuに対して120, 300 Kにおいて直入射(90°), 斜入射(30°)で測定したCu-K吸収端EXAFSを図3に示す。このデータはGe単原子SSDを用いて測定したものである。室温では熱振動の促進のためEXAFSが顕著に弱められていることがわかる。最近接Cu-Cu配位の解析結果を表1

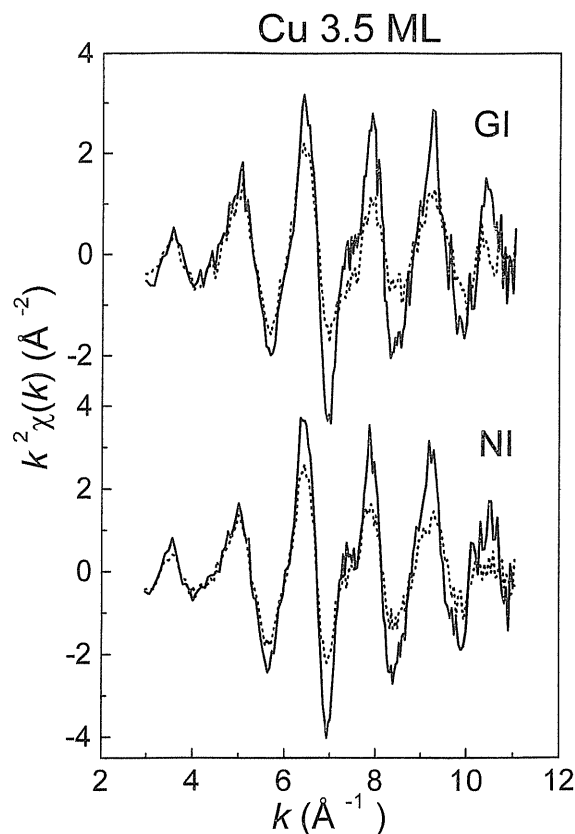


図3 HOPG上に作成した3.5 MLのCuエピタキシャル薄膜のCu-K吸収端EXAFS関数 $k^2\chi(k)$ 。実線が120 K、破線が300 K、上段が斜入射($\theta=30^\circ$)、下段が直入射($\theta=90^\circ$)。

表1 3.5 ML Cu/HOPG およびバルク Cu における最近接 Cu-Cu 配位の EXAFS 解析結果。原子間距離は110 Kでの値。 $\Delta C_2, \Delta C_3$ はいずれも120, 300 Kにおける C_2, C_3 の差

	直入射	斜入射	バルク Cu
配位数	10.1	8.6	12.0
原子間距離 (Å)	2.54	2.53	2.54
ΔC_2 (10^{-3}Å^2)	4.4	5.0	4.0
ΔC_3 (10^{-4}Å^3)	3.1	3.8	1.4

に示す。 ΔC_2 , ΔC_3 は120, 300 Kにおける平均二乗および三乗相対変位の差で、それぞれ熱振動の振幅、非調和振動の大きさに対応すると考えてよい。特に斜入射の ΔC_2 , ΔC_3 がバルクに比べて大きくなっており、非調和振動が表面垂直方向に促進されている結果である。表面原子は絶対変位に関して振幅が大きくなることはむしろ当然のことであるが、この結果は相対変位も大きいことを示している。相対変位が大きいということは一般には化学結合が弱められたことに対応するが、この場合原子間距離にはば変化がなく(誤差範囲ではあるがむしろ短縮している)、表面特有の現象と思われる。モンテカルロ計算でもこの結果は再現されており、表面融解の前段階における非調和振動の異常が観測されたものと考えている。

参考文献

- 1) K. Amemiya, Y. Kitajima, T. Ohta and K. Ito: J. Synchrotron Radiat. **3**, 282 (1996).
- 2) Y. Kitajima, K. Amemiya, Y. Yonamoto, T. Ohta, T. Kikuchi, T. Kosuge, A. Toyoshima and K. Ito: J. Synchrotron Radiat. **5**, 729 (1998).
- 3) M. Nomura and A. Koyama: KEK-Report 95-15 (1996).
- 4) K. Amemiya, Y. Kitajima, Y. Yonamoto, S. Terada, H. Tsukabayashi, T. Yokoyama and T. Ohta: Phys. Rev. **B59**, 2307 (1999).
- 5) M. Kiguchi, T. Yokoyama, T. Ohta et al.: to be published.

一口メモ

ギボウシ

ユリ科ギボウシ属の多年生植物で、全国至る所の湿地、水辺、溝側などにごく普通に生育しており、日本の風土によく似合う。ギボウシとは擬宝珠のことであり、お寺や橋の欄干によくつけられている、先のとがったネギ坊主形の飾りの呼び名である。出芽の時の形がややネギに似ていたり、蕾の形がギボウシに類似しているためにこの名称がつけられたと思われる。

春の新芽の頃は食用となり、花の少ない梅雨から夏にかけて、白色、淡紫色または濃紫色の6弁の花が咲きます。花後に実る果実の中の黒い種をまいて増やすことができますので試みてください。

(No. 30, K. Ohshima)

