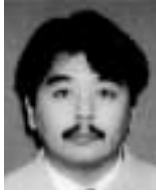


(論文)

SR-XAFSを用いた金属間化合物の局所構造解析技術

Application of SR-XAFS to Study Chemical Bonding States and the Structural Analysis of Inter-metallic Compounds



渡部 孝*(理博)

Dr. Takashi Watanabe

The principles and application examples for useful SR-XAFS for the structural analysis of molecular scale structural disordered system materials are introduced. Nickel-phosphorus alloy films, deposited on titanium by an electroless Ni-P plating process, were studied by SR-XFAS. Ni-P alloy film is widely used for industrial machine parts, etc. for the purpose of wear resistance and corrosion resistance improvement. Experimental results showed that small clusters of the inter-metallic compound Ni₃P were formed under as-deposited conditions before heat treatment in a phosphorus atomic environment.

まえがき = 近年,シンクロトロン放射光(SR:Synchrotron radiation)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,光学部品・検出器の改良,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などで,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た。

株式会社コベルコ科研では,1990年ごろから学・官の研究機関との共同研究として,つくばのフォトン・ファクトリー(PF)や岡崎の分子研にある極端紫外光実験施設(UVSOR)で,主にX線吸収微細構造(XAFS: X-ray absorption fine structure)解析法¹⁾の実験を行うようになった。1999年10月以降は,兵庫県・佐用郡のSPring-8において民間13社(株式会社神戸製鋼所,電力グループ(関西電力株式会社,財団法人電力中央研究所),日本電気株式会社,株式会社日立製作所,株式会社富士通研究所,株式会社富士電機総合研究所,株式会社豊田中央研究所,ソニー,三洋電機,三菱電機,住友電気工業株式会社,松下電器産業株式会社,株式会社東芝)運営の産業界専用ビームライン(SUNBEAM: BL16B2, BL16XU)が完成したのに伴い,主に中重元素のXAFS実験にはこれを用いている²⁾。

XAFSは,構造不規則系材料の研究に比較的適した技術である。X線管を用いた実験室規模の装置では輝度不足のため,SRを用いた研究が盛んに行われている。

本稿では,この構造不規則系材料の解析に有用なXAFS法の原理と無電解Ni-Pめっき膜中の金属間化合物への応用例³⁾を紹介する。

1. XAFSの原理

X線と物質の相互作用の一つにX線の吸収がある。図1⁴⁾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)式によりある着目原子の吸収係数 μt を求めることができる。

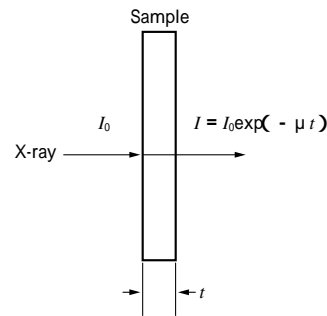


図1 試料入射前と透過後のX線強度

Fig. 1 Schematic representation of X-ray intensity before sample injection and after sample transmission

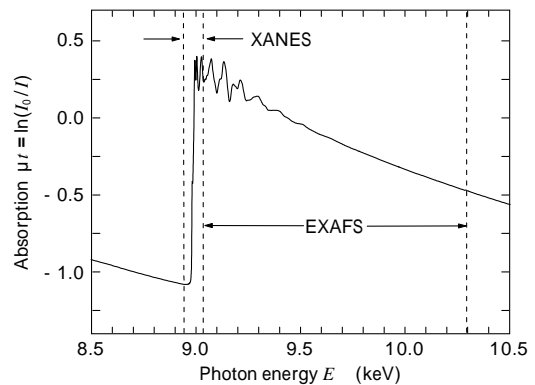


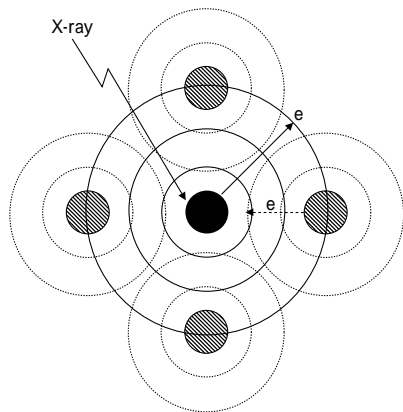
図2 Cu K 吸収端 XAFS
Fig. 2 Copper K-edge XAFS

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

- 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

物質に入射するX線のエネルギーを着目原子の吸収端の前後でスキャンすると,図2⁴⁾に示すような吸収スペク

*コベルコ科研 エレクトロニクス事業部 物理解析部



The solid lines indicate the outgoing portion, and the dashed lines indicate incoming portions of the scattered wave from the surrounding atoms.

図3 内殻励起により発生した光電子の伝搬と散乱
Fig. 3 Schematic representation of radial portion of photoelectron wave

トルが得られる。図2は銅のK吸収端の例である。入射X線のエネルギーが着目原子の内殻電子の結合エネルギーを超えると、入射X線の励起エネルギーと内殻電子の結合エネルギーの差に相当する運動エネルギーを持った光電子が放出される。今これを波として考えると、図3⁴⁾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確率、即ち、吸収係数 μ_t に変調が生じる。吸収端近傍数10eV程度に現れる微細構造をX線吸収端近傍構造¹⁾(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¹⁾⁵⁾(EXAFS:Extended X-ray absorption fine structure)と呼ぶ。また、全体を総称してXAFSと呼ぶ。

XAFSにより、特定の原子に注目した局所構造解析および電子状態分析が可能である。また、長距離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得られる¹⁾。

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。最近では、IXS⁶⁾(International XAFS Society)が奨励しているワシントン大学FEFFプロジェクト⁶⁾提供の光電子多重散乱理論による「FEFF計算コード」⁷⁾を用いたXANESシミュレーションの実施がPCで手軽に可能となった。分子構造のモデリングによるXANESシミュレーション結果と実験データの比較による構造決定が、XAFS研究者の間で広く行われている。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、DV-X⁸⁾(Discrete variational X)分子軌道計算やADF⁹⁾(Amsterdam density function)など密度汎関数法との組み合わせにより電子状態の解析が可能である。

3. EXAFS

EXAFS領域はXANES領域に比べて光電子の運動エネルギーが大きい。このためEXAFS振動成分 $(k)_{\text{theo}}$ ((2)式)のうち、3回程程度の散乱を考慮した式で近似できる。

$$(k)_{\text{theo.}} = S_0^2 I_c \sum \frac{F_j N_j}{k R_j^2} \exp(-2j^2 k^2) \exp(-2R_j/l) \dots (2)$$

$$\cdot \sin\{2kR_j + \phi(k) + \delta(k)\}$$

ここに、 $j : 1, 2, 3$

k : 波数

N_j : j 番目のshellの散乱原子の配位数

F_j : 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

δ_j : j 番目のshellの温度因子

l : 光電子の平均自由行程

ϕ_j : j 番目のshellの原子の位相シフト

δ_c : 中心原子の位相シフト

実験により得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振動成分である $(k)_{\text{exp}}$ ((3)式)を抽出する。

$$(k)_{\text{exp.}} = \frac{(\mu - \mu_0)}{\mu_0 t} \approx \frac{(\mu - \mu_0)}{(A^4 - B^3 + C)} \dots (3)$$

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

t : X線の波長

A, B : Victreen定数

C : 補正定数

指定 k 範囲のフーリエ変換により $(k)_{\text{exp}}$ から動径分布関数を求め、窓関数による指定 R 範囲(主にメインピーク)のフィルタリングを行う。次に、逆フーリエ変換により着目原子と指定 R 範囲のピークを構成する隣接原子の $(k)_{\text{calc}}$ を抽出する。 $(k)_{\text{theo}}$ に初期値として適当な構造パラメータを与え、非線形最小自乗法による $(k)_{\text{theo}}$ と $(k)_{\text{calc}}$ のカーブフィッティングにより(2)式中の原子間距離 R および配位数 N 、温度因子 δ_j 、光電子の平均自由行程 l 、隣接原子種などの構造パラメータを得ることができる。また、FEFF計算コードによる (k) および動径分布関数のシミュレーションを効果的に利用することで、カーブフィッティング解析結果の正否の判断が可能となる¹⁾。

4. Ni-Pめっき膜の局所構造解析

4.1 試料と実験条件

工業用や自動車用、医療用などのチタン製品に耐食性、耐摩耗性向上の目的で使用されている^{10), 11)}Ni-Pめっき膜の特性は、P含有量や熱処理によって大きく変化することが知られているが、膜の微細構造については不明な点が多い。Ni-Pめっき膜の特性として、めっき被膜のP含有量を増加させることにより、結晶質から非晶質に変化することが知られている。また、熱処理を施すこ

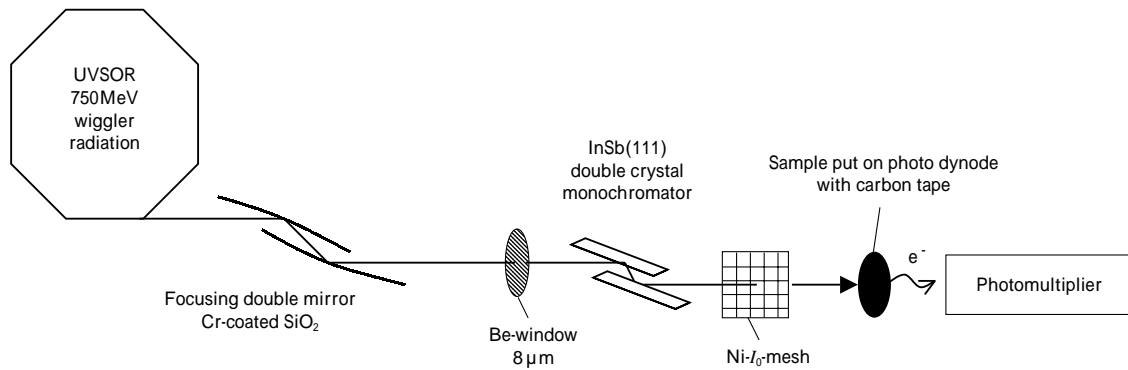


図4 UVSOR BL7A 光学系の模式図
Fig. 4 Schematic chart of UVSOR BL7A optical system

とにより, Ni-P めっき膜中に金属間化合物 Ni_3P が形成され, 被膜強度が増加することも知られている^{12), 13)}。しかし, めっきままの状態から熱処理を施したときに, Ni_3P の析出機構はどのようなものか, また, P 原子の周りの局所構造がどのように変化しているのかを明らかにすることが重要である。

試料には無電解めっき処理の後, 膜をチタン基板から剥離させ, Ar 雰囲気中で 2 時間 200, 250, 300, 350, 400 の温度で熱処理を施したものをを用いた。膜厚は 15 μm 程度である。膜中の P 含有量 (mass%) は, 誘導結合高周波プラズマ発光分光分析法 (ICP: Inductively coupled plasma atomic emission spectrochemical analysis) により 12mass% であることが確認された。また, Cu の K 線を用いた X 線回折 (XRD: X-ray diffraction) パターンからは, 250~400 の膜について Ni_3P の析出が確認された。XRD パターンが確認されていないめっきままのもの, 200 のものの構造解析については全電子収量 SR-XAFS がより適している。P 原子の K 吸収端 XAFS 測定には, 岡崎国立共同研究機構分子科学研究所極端紫外光実験施設 (UVSOR) の軟 X 線ビームライン BL7A を使用した。図 4 に BL7A の光学系の模式図を示す。試料位置でのビーム径は 1mm 程度であった。2 結晶分光器には InSb (111) を採用し, I_0 -mesh により, 試料に入射する前の X 線強度 I_0 をアース電流の計測により求めた。試料は浜松ホトニクス(株)製光電子増倍管 R595 の先端のフォトダイノードに直接貼付けた (フォトダイノードは取外し可)。ここで, 試料の接着にはカーボン両面テープを用いた。X 線吸収の 2 次的, 3 次的効果として, 試料表面に出現する電子 (オージェ電子, 2 次電子) を直接フォトダイノードから光電子増倍管へ取込んで検出した。試料位置の真空度は $<1.0 \times 10^{-7}$ Torr であり, 室温で測定を行った。得られた P の K 吸収端スペクトルに XAFS 解析と FEFF, DV-X を応用して, P 原子周りの局所構造変化を解析した。

4 2 結果と考察

4 2.1 XANES と DV 計算による電子状態分析

図 5 の 2145.4eV にあるピークは, P 原子の $1s$ から混成軌道への $1s$ * 遷移である。また, 2153eV 付近のピークは同 $1s$ * 遷移である。未熱処理の膜では $1s$ * 遷移ピークがブロードになっていて, 熱処理温度が高い膜ほど, ピークが明瞭になることが分かる。このことが

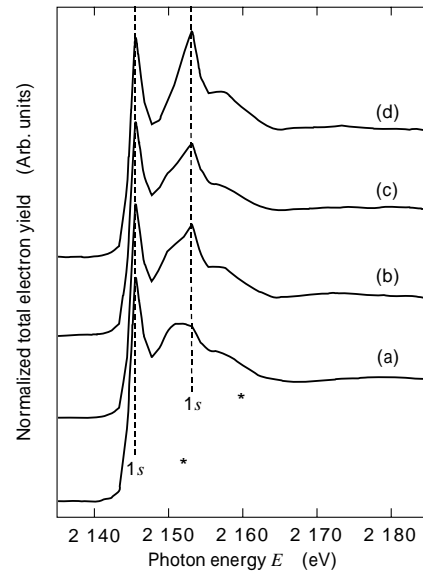


図5 無電解 Ni-P めっき膜のリンの K 吸収端 XANES (a)めっきまま (b)Ar ガス中で 2 時間 250 熱処理を施したもの (c) 同 350 熱処理 (d) 同 400 熱処理

Fig. 5 Phosphor K-edge XANES of electroless Ni-P plating films when (a)unheat-treating, heat-treating was given in argon for 2 hrs. at (b) 250, (c)350, and (d) 400

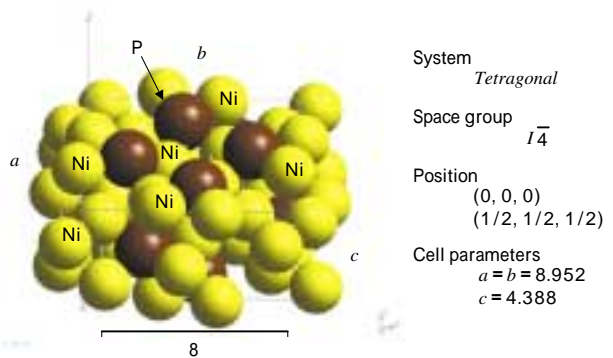


図6 Ni_3P の正方晶系構造
Fig. 6 Tetragonal crystal structure of Ni_3P

ら, めっきままの膜で既に P 原子周りの電子状態は Ni_3P に近いものとなっていることが推測できる。

ここで, 図 5 の遷移ピークの帰属は次のようにして行った。図 6 に示す Ni_3P クラスタモデルの構造情報¹⁴⁾に基づいて, P と Ni の正確な原子軌道関数を計算し, 軌道間に任意のサンプル点を配置する。次に, DV 数値積分法によりセルフコンシステント (初期値と終値が等しい状態) になるように計算を繰返し行う。この非経験的 (第

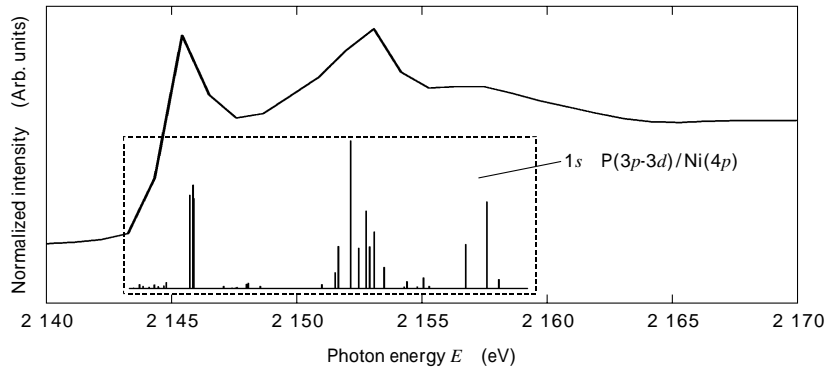


図7 Ni₃PのリンK吸収端(実線)と遷移確率計算結果(棒線)の比較(遷移確率計算結果は1s P(3p-3d)/Ni(4p)遷移に帰属される)
 Fig. 7 Comparison of P K-edge absorption spectrum of Ni₃P between experimental (solid line) and calculated transition probabilities (vertical bars) (The number of the vertical bars corresponds to 1s P(3p-3d)/Ni(4p) transition probabilities)

一原理的) DV-X (Discrete variational X) 分子軌道計算により得られた軌道の内, P 1s 軌道に注目し, スレータの遷移状態¹⁵⁾を用いて X 線の吸収に伴う電子の軌道間遷移確率(内殻軌道 1s から混成軌道への遷移確率)を計算した。得られた遷移ピークと実験スペクトルとの比較を図7に示す。P 原子の K 吸収端近傍に現れる遷移ピークは, 内殻軌道 1s から混成軌道 P(3p-3d)/Ni(4p)への遷移ピークで説明がつくことが確認された。

4.2.2 EXAFS と FEFF 計算による局所構造解析

各試料の EXAFS 振動成分 (k) を Y 軸方向に並べて表示したものを図8に示す。ノイズの影響で波数 $k=8.5$ $^{-1}$ より大きい k は利用できない。各 (k) スペクトルを比較すると, 高温で熱処理した膜のスペクトルほど (k) の振幅が大きい, 振動の周期は同じである。(k) の位相と振幅は光電子が隣接原子により散乱される際の干渉効果により X 線吸収の増減が生じることに起因しており, 振動周期が等しいということは, 未熱処理のものと熱処理を施したものが似通った局所構造になっている

と推定できる。

ここで, Ni₃P の P 原子周りの動径分布関数を図6の構造情報を基に FEFF8 で計算した。このとき, P 原子の Debye 温度を 193K, 試料の温度を 10K とした。3 次元構造モデルを基に, 着目原子から指定した動径半径の中で光電子の全ての飛程で (k) を計算し, 合成する。(k) から任意の波数領域を選択し, フーリエ変換すると中心原子の周りの動径分布関数が得られる。図9には, 動径半径を 5.5 以内としたときの Ni₃P の動径分布関数を示す。1.5 ~ 2.5 付近にあるメインピークを詳しく解析すると, メインピークは6種類の P-Ni 結合(計9個の Ni 原子)のオーバーラップで構成されており, P-P 結合は含まれていないことが分かった。ここで, 図8の波数 k 範囲 2 ~ 8.5 $^{-1}$ の (k) をフーリエ変換し, 実試料の P 原子周りの動径分布を図10に示す。また, FEFF8 により計算された Ni₃P の動径関数計算結果を図10に合わせて示している。図10の 1.5 ~ 2.5 付近にあるピークの位置は, 未熱処理のものと熱処理を施したものではほとんど

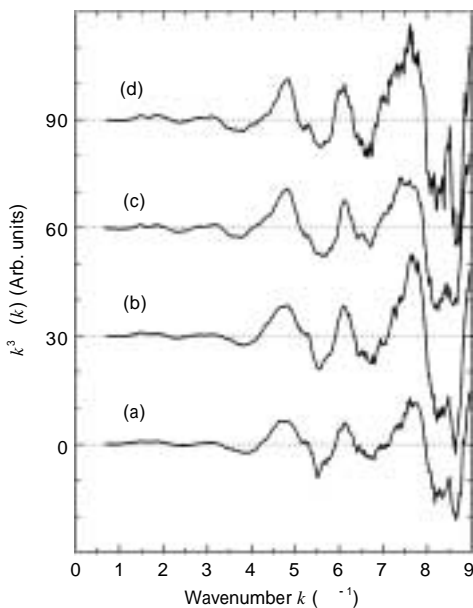


図8 無電解 Ni-P めっき膜の EXAFS 振動関数 $k^3(k)$ (a) めっきのまま, (b) Ar ガス中で2時間 250 熱処理を施したもの, (c) 同 350 熱処理, (d) 同 400 熱処理
 Fig. 8 Sinusoidal EXAFS oscillation $k^3(k)$ of electroless Ni-P plating films when (a) unheat-treating, heat-treating was given in argon for 2hrs. at (b) 250 , (c) 350 , and (d) 400

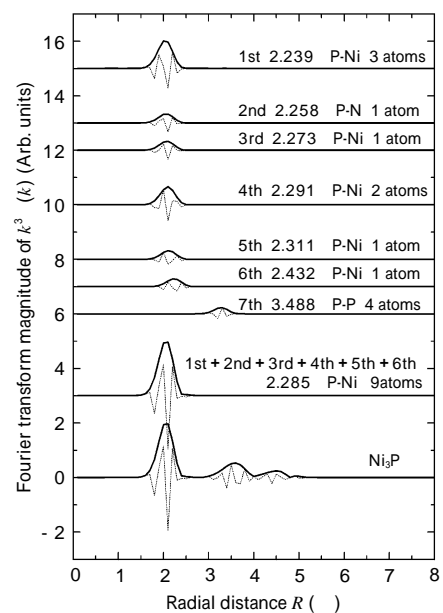


図9 FEFF8 による Ni₃P の動径分布関数のシミュレーション (実線: 絶対値, 波線: 虚部)
 Fig. 9 Calculated imaginary parts (dashed lines) and magnitude (thick lines) of radial distribution functions (Fourier transform of $k^3(k)$) for Ni₃P with FEFF8 (P Debye temp. at 193K, sample temp. at 10K, radial distance is 6)

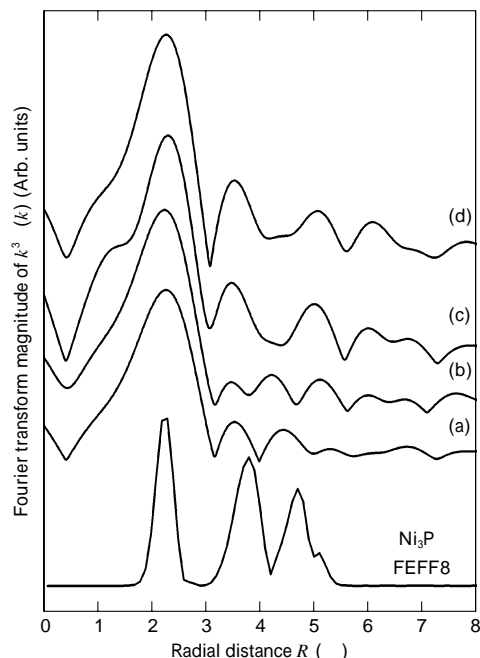


図10 無電解 Ni-P めっき膜の動径分布関数 (FEFF8 により計算した Ni₃P の動径分布関数を合わせて示す) (a)めっきまま, (b)Ar ガス中で 2 時間 250 °C 熱処理を施したもの (c)同 350 °C 熱処理 (d)同 400 °C 熱処理

Fig.10 Observed magnitude of radial distribution functions (Fourier transform of $k^3(k)$) for electroless Ni-P plating films when (a) unheat-treating, heat-treating was given in argon for 2hrs. at (b) 250 °C, (c) 350 °C, and (d) 400 °C, and calculated magnitude for Ni₃P with FEFF8

変化がない。そして、ピーク強度が熱処理の進展とともに、徐々に大きくなっていることが分かる。また、3 Å より長距離側のスペクトルは、熱処理温度が高くなるにつれてピーク強度が増大し、Ni₃P の形状に近づいていることが分かる。

図 10 の 1.5 ~ 2.5 Å 付近にあるピークについて (2) 式を用いてカーブフィッティング解析を行い、得られた局所構造パラメータを表 1 に示す。原子間距離 R (Å), 光電子の平均自由行程 λ (Å), 温度因子 U (Å²) は、固定して実験値と理論値の非線形最小自乗フィッティング計算を行った。未熱処理のものから熱処理温度が上がるにつれて、P 原子周りの Ni 原子の配位数が増えることが分かる。この P-Ni 結合が 2.285 Å, P 原子周りの Ni 原子の配位数が 9 個という値は、図 9 中の Ni₃P の P 原子周り第 6 隣接原子までの原子間距離 R (Å) の平均値 2.285 Å と配位数の合計数 Ni 原子 9 個に等しい。このことは、めっきままのときに既に P 原子周りの局所では金属間化合物 Ni₃P の構造に近い非常に小さなクラスタになっており、熱処理を加えると Ni₃P の構造に移行するということを示唆する。

むしろ以上、SR-XAFS による無電解 Ni-P めっき膜の解析についてとりあげ、XRD などでは情報が取得できないめっきままの膜や低温熱処理時のリン原子は Ni₃P のス

表 1 カ - フィッティング解析結果 (R : 原子間距離, N : 配位数, U : 温度因子)

Table 1 Summary of local structure parameters (R : Interatomic distance; N : Coordination number; U : Debye-Waller factor, R and U were fixed during curve fitting)

Samples	Neighboring atom	R (Å)	N	U (Å ²)
As depo.	Ni	2.28	7.9	0.07
250 °C × 2h	Ni	2.28	7.9	0.07
350 °C × 2h	Ni	2.28	8.9	0.07
400 °C × 2h	Ni	2.28	9.0	0.07

モルクラスタとなっていることを示した。このように、SR-XAFS を用いればアモルファスあるいは微結晶の膜質であっても着目原子の局所構造、化学結合状態の情報が見られる。

中重元素の XAFS 実験は、Spring-8, SUNBEAM, BL16B2 の XAFS 実験装置を用いて行うことが多いが、本解説で紹介した P 原子のように軽元素領域での実験は、軟 X 線の SR 施設を用いなければならない。福岡大学を代表とする学官の研究機関との共同実験として、主に分子研・UVSOR やカリフォルニア大・ALS を用いている。最近では、立命館大・SR センター、兵庫県立大・ニュースバル、佐賀大・佐賀 LS、広島大・HI-SOR というふうに軟 X 線の SR 施設の数が増え、ますます SR-XAFS の環境が整備されてきたといえる。理論解析技術の精度向上に励み、本評価技術のさらなる高度化を進めていく所存である。

参考文献

- 1) 例えば、太田俊明編:「X線吸収分光法」, アイビーシー (2002)
- 2) 川戸清爾:放射光と産業, No.86 (2000) p.48.
- 3) T. Watanabe et al.: X-Ray Spectrom., 30 (2001) p.15.
- 4) 渡部 孝:検査技術, Vol.1 (2001) p.36.
- 5) Boon K. Teo: "EXAFS: Basic Principles and Data Analysis", (1986) (Springer-Verlag)
- 6) 例えば: "http://ixs.csrrri.iit.edu/IXS/index.html"
- 7) J. J. Rehr et al.: Phys. Rev., B41, (1990) p.8139.
- 8) "はじめての電子状態計算", 足立裕彦監修(1998), 三共出版.
- 9) G. te Velde et al.: Journal of Computational Chemistry, Vol.22, No.9 (2001) p.931.
- 10) T. Yashiki et al.: Tetsu-to-Hagane, Vol.81 (1995) p.1156.
- 11) S. Hashimoto et al.: Tetsu-to-Hagane, Vol.84 (1998) p.727.
- 12) T. Nakayama et al.: Materia Japan, 35 (1996) p.707.
- 13) 中山武典ほか: R&D 神戸製鋼技報 Vol.47, No.2 (1997) p.65.
- 14) The Materials Information Society: "Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic phases", ed. P. Villians and L. D. Calvert, 2nd ed., (ASM International, USA, 1991) p.4632.
- 15) J.C. Slater: Phys. Rev., 81 (1951) p.385.