

研究論文

XAFS スペクトルの定量的解析に影響を与える主要因の研究

野本豊和^{*1}、村井崇章^{*2}、杉山信之^{*1}

Investigation of Main Factors Affect for Quantitative Analysis by XAFS Spectra

Toyokazu NOMOTO^{*1}, Takaaki MURAI^{*2} and Nobuyuki SUGIYAMA^{*1}Research Support Department^{*1*2}

シンクロトロン光を用いて測定した XAFS スペクトルを LCF 解析して求めた定量値が、作製時の仕込量と異なる値を示す原因を明らかにするため、Cu と CuO の混合粉末を用いて測定を行った。各粉末の粒子径の組み合わせを変えると、XAFS スペクトルから求まる定量値は大きく変化し、粒子径に依存することが確かめられた。一方、電気抵抗は結果にほとんど影響を与えないことが分かった。モデル計算と実測値の比較を行った結果、粒子径による XAFS/LCF 解析への影響は、分析深さと粒子径を考慮して幾何学的なモデルを考えることで説明可能であった。

1. はじめに

あいちシンクロトロン光センター等の放射光施設でしか実質的に測定ができない X 線吸収微細構造(XAFS)は、元素を選択して化学状態や局所構造の分析ができる有用な手法であり、現在では多くの企業が研究開発に用いている。そのスペクトルの解析法には様々なものがあるが、含まれる成分が予想できる場合には、既知成分のスペクトルの足し合わせで、未知スペクトルを再現する LCF 解析(Linear Combination Fitting)が適用でき、各成分の割合を容易に算出することが可能である。

成分の仕込量の調整が容易な標準粉末の混合試料を作製し、LCF 解析を実際に適用すると、想定した成分の仕込量から大きくずれた定量値を示すことがしばしばある。その原因は、表面変質、比表面積、電気伝導性等、幾つか考えられるが、これを詳細に調べ、主たる原因を特定した研究例はないのが現状である。

このような背景から、本研究では、粉末粒子の混合試料に関して、XAFS スペクトルとその LCF 解析結果に大きく影響を与える要因を確かめることを目的とした。XAFS による解析結果と、各粉末の粒子径や電気抵抗等の情報を合わせて整理し、どのパラメータが大きな影響を及ぼしているかを明らかにする。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

空気中で安定な物質という観点から、金属銅(Cu)と酸化銅(II)(CuO)を標準粉末として選んだ。市販の試薬か

ら粒子径の表記があるものを選び、次のものを用意した。Cu 粉末は、1 μ m、5 μ m、45 μ m、75 μ m、150 μ m の 5 種類、CuO は、1 μ m、5 μ m、300 μ m の 3 種類である。これらの標準粉末を用い、含まれる Cu の原子数が Cu と CuO で全て等量(1:1)となるよう秤量した。メノウ乳鉢を用いて、粒子が潰れないよう力加減に配慮しながら、5 分間の混合を行った。合計 15 種類の混合粉末を作製した(図 1)。

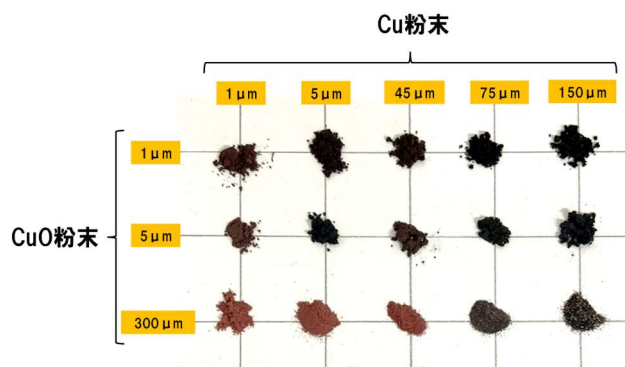


図 1 Cu 及び CuO の混合粉末の写真

2.2 粒子の観察

用意した各標準粉末の粒子径、形、混合状態等を確認するために、走査電子顕微鏡(SEM)での観察を行った。また、試料作製後の粒子状態を確認するため、一部の混合粉末についても、SEM 観察を行った。

2.3 シンクロトロン光を用いた XAFS 測定

^{*1} 共同研究支援部 シンクロトロン光活用推進室 ^{*2} 共同研究支援部 シンクロトロン光活用推進室 (現あいちシンクロトロン光センター)

あいちシンクロトロン光センターの硬 X 線 XAFS ビームライン(BL5S1)を利用した。混合粉末は十分な厚さで試料台に乗せ、測定面を平面状に加工して測定サンプルとした。Cu K-edge XAFS 測定を行い、入射 X 線は 8685 eV~9485 eV の範囲とした。試料位置でのビームサイズは、0.5×0.5 mm であり、試料表面から 10°で入射した。信号の取得方法は、転換電子収量法(試料電流法、CEY)及び部分蛍光収量法(PFY)とした。このエネルギー領域での分析深さは、CEY でも 100 nm 近くに達し、Cu 表面の酸化膜は検出上、無視できる。

2.4 XAFS スペクトルの LCF 解析

取得した XAFS スペクトルの LCF 解析には、無償で提供されている XAFS 解析ソフト Athena を用いた。取得したスペクトルのエッジジャンプ(立上がり構造の高さ)を 1 で規格化した後、標準スペクトルとして Cu と CuO それぞれ単独のスペクトルを選んで LCF 解析を行った。これにより、各混合粉末に含まれる Cu 及び CuO の割合を算出した。

3. 実験結果及び考察

3.1 粒子の観察

SEM による標準粉末粒子の観察像を図 2 に示す。記載した粒子径は、製品として表記されている粒子径の値である。いずれの粒子も表記された値に応じて、粒子径が増減することが確認できた。しかしながら、表記された粒子径と乖離があるもの、粒子径のバラツキが大きいものが存在していた。特に、CuO は表記された粒子径よりも、比較的小さな粒子で構成されていることが観察された。また、同じ粒子径の表記のものでも、Cu に比べて CuO の粒子径が小さい傾向が確認できた。このことから、表記されている粒子径だけでは粉末粒子の状況を正確には把握できないと考えられ、電子顕微鏡による直接観察が有効であることが分かった。

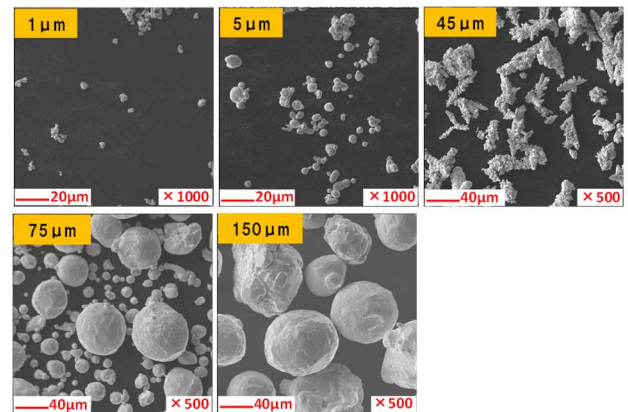
一部の混合粉末(図 3)についても SEM 観察を行った。各粒子は潰されておらず、元の状態を維持していることが確認できた。このため、今回の作製条件において乳鉢による混合で粉砕される恐れはないと判断した。

3.2 XAFS/LCF 解析における Cu 定量値の変化

図 4 に測定した Cu K-edge XAFS スペクトルを示す。上段に示した 15 本のスペクトルは、全てバルク組成が同一(Cu と CuO の Cu 原子数が等量)の混合粉末のものである。下段には、Cu または CuO の標準粉末から得られたスペクトルを示す。8980eV 付近のピーク構造が大きく変化していることが特徴的である。この領域には Cu の第一ピークが存在しており、その強弱によって Cu の割合を判断することが可能である。これらのスペクトル

ルに対して、Athena による LCF 解析を行い Cu と CuO の定量値を算出した。

(a)Cu 粒子



(b)CuO 粒子

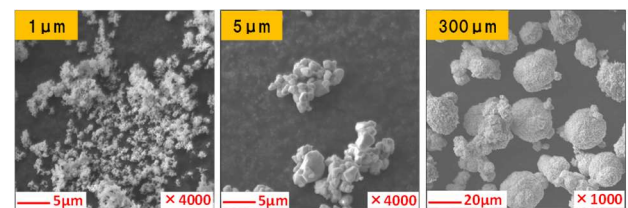


図 2 Cu 及び CuO 粉末の SEM 観察結果

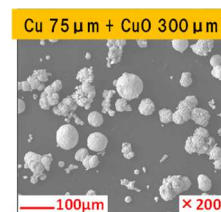


図 3 混合粉末(Cu と CuO)の SEM 観察結果

CEY に関して、算出した Cu の定量値と SEM 像を比較した結果が図 5 である。Cu もしくは CuO いずれの軸で見ても、粒子径の減少に伴い、その成分の割合が増加することが分かる。変化の範囲は、数%~90%と非常に広い範囲に及んだ。比較的、粒子径が近い組み合わせでは、仕込量である 50%に近い数値が得られることも確認できた。このことから、今回測定対象とした Cu と CuO の混合粉末では、LCF 解析によって得られる定量値が粒子径に大きく依存していることが確かめられた。この傾向は PFY でも同様である。また、変化は CEY の方が急激であり、粒子径が非常に小さい領域(数 μm 未満)で、その割合が著しく増加することが分かった。

3.3 XAFS/LCF 解析に影響を与える要因

前節の結果から、混合粉末の XAFS/LCF 解析によって得られる定量値は粒子径に左右されることが確かめられたが、その他の要因についても考察する。

初めに電気抵抗の観点から本結果を考える。文献¹⁾に

よると、Cu の電気抵抗率は約 $1 \times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})$ 、CuO は約 $1 \times 10^4 (\Omega \cdot \text{cm})$ と 8 桁異なっている。しかしながら、CEY と PFY のいずれにおいても CuO が支配的に検出される組み合わせは存在しており、電流値で測定を行う CEY でも電気抵抗に大きな影響を受けずに測定が可能

であることが確認できる。

次に密度の観点から本結果を考える。常温での密度は Cu が 8.94 g/cm^3 、CuO が 6.31 g/cm^3 である。この値は全ての試料で共通の値であるが、Cu もしくは CuO 共に主成分になる可能性があり、測定結果を左右していないことが分かる。

以上の結果から、今回測定した CEY と PFY では電気抵抗や密度は主の要因でないことは明らかである。これらとは測定配置が異なる透過法 XAFS については、ムラや穴が生じることによるホール効果²⁾によって、スペクトル形状やエッジジャンプに変化が起きる現象が報告されている。このため、体積に関する密度等の影響について、別途調査を行う必要がある。

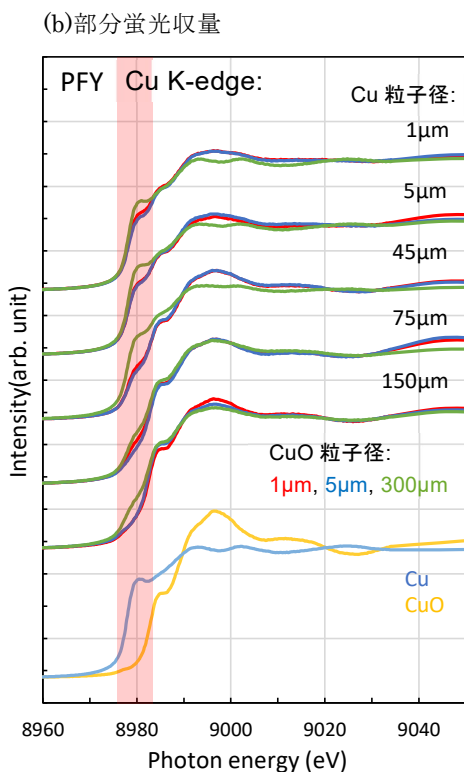
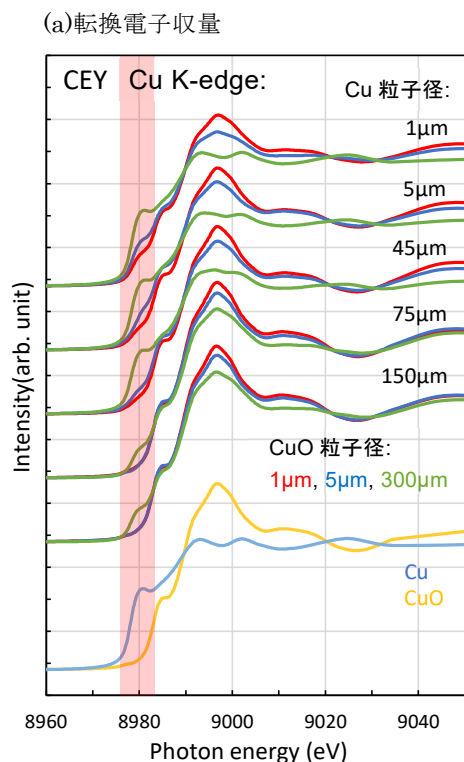
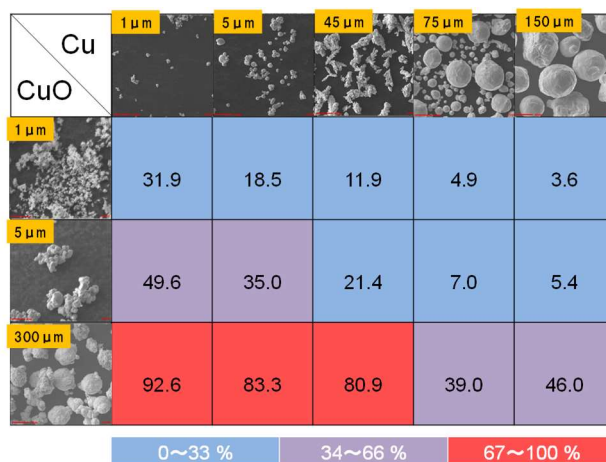


図 4 混合粉末(Cu と CuO)の XAFS スペクトル



※数値は CEY の LCF 解析により算出した Cu の割合

図 5 SEM 像と Cu 定量値の比較

3.4 実測値とモデル計算の比較

これまでの議論により、混合粉末の XAFS/LCF 解析に影響を与える主の要因は粒子径であることが明らかになった。これには、粒子の比表面積の変化が大きく影響を与えていると考えられることから、幾何学的なモデルで説明できる可能性がある。

XAFS/LCF 解析で算出した実測値と、モデル計算を行った予測値を比較するため、次のようなモデルを考える。モデル計算では、粒子を球形と仮定し、その表面から深さ D までを XAFS 測定の分析に寄与する体積(分析体積)とする。Cu と CuO 各々の粒子で分析体積を求め、全分析体積に占める Cu の割合を算出する。分析される深さ D は CEY では、Ni K 吸収端の分析深さが約 90nm との報告³⁾から、100nm 程度と仮定する。PFY では図 6 に示した入射 X 線減衰長から Cu K 吸収端直後の値を計算し、分析深さは約 4μm と仮定する⁴⁾。また、CuO の粒子径は定数とし、Cu の粒子径を変数 R として割合を計算する。

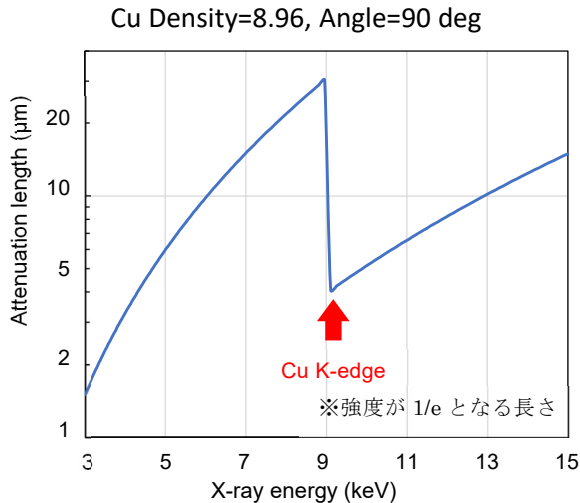
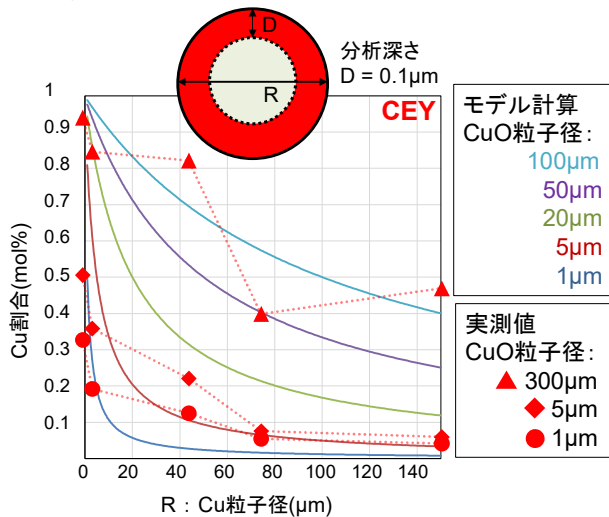


図 6 Cu に対する入射 X 線減衰長の計算値

(a) 転換電子収量



(b) 部分蛍光収量

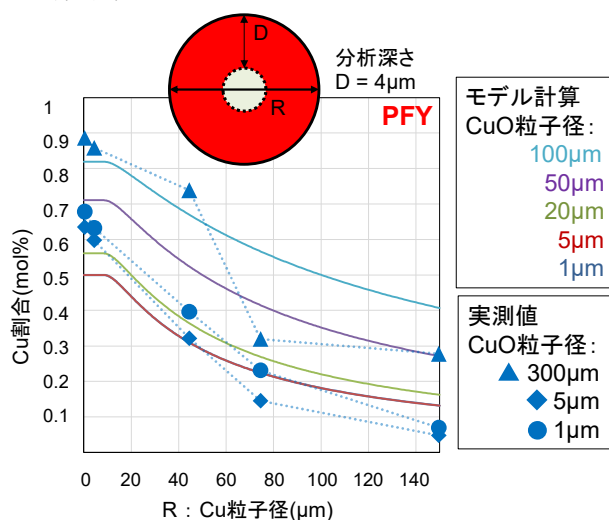


図 7 LCF 解析とモデル計算の比較

このようにしてモデル計算を行った予測値(実線)を図 7 に示し、実測値(点)と比較する。CEY では、Cu の粒子径が小さな領域における割合の急激な増加が再現できた。また、PFY では Cu の粒子径が減少するに伴う、割合の緩やかな増加が再現できた。この結果から、CEY 及び PFY の両方で本モデルによって粒子径への依存性が大まかに再現可能であり、幾何学的な考えによって十分に説明できることが分かった。今回は粒子径という大まかなパラメータでの計算を行ったが、電子顕微鏡像等から解析される具体的な粒子径分布を用いれば、より精度の高い補正を実現できると考えられる。

4. 結び

本研究では、Cu と CuO の混合粉末を用いて、XAFS スペクトルの LCF 解析と、SEM 観察の結果を合わせて考察し、LCF 解析結果に大きく影響を与える要因を明らかにした。

- (1) XAFS/LCF 解析によって得られる Cu の定量値は粒子径に大きく依存することが確かめられた。一方、電気抵抗や密度の影響は小さかった。
- (2) PFY よりも CEY の方が粒子径による定量値の変化が大きく、粒子径が小さな領域で急激に割合が増加した。この差はモデル計算により再現でき、各収量法における分析深さの差が影響を与えていると考えられる。
- (3) CEY、PFY とともに幾何学的なモデル計算により、粒子径に対する依存性が十分に再現可能であった。このため、粉末の粒子径分布を正確に把握することができれば、これら 2 手法で得られる定量値の正確な補正を行える可能性がある。

謝辞

本研究の実施に当たって、あいちシンクロトロン光センターの利用を支援して頂いた福岡様および廣友様、また、内容についてアドバイスを頂いた立命館大学 SR センターの太田様に、お礼を申し上げます。

文献

- 1) 中島宏幸, 舩井正義, 金子富士男, 和田達明, 竹内学: 表面技術, **45**(12), 1260(1994).
- 2) 高橋嘉夫: 岩石鉱物科学 **45**, 93(2016).
- 3) 野中敬正: 放射光, **21**(6), 319(2008).
- 4) B.L. Henke, E.M. Gullikson, and J.C. Davis: Atomic Data and Nuclear Data Tables, **54**(2), 181 (1993).