

ますます重要になる B, C, N, O の放射光軟 X 線分析

(兵庫県大院工・高度研) ○村松康司

Synchrotron radiation soft X-ray analysis of B, C, N, and O is becoming increasingly important

(Univ. Hyogo) Y. Muramatsu

E-Mail murama@eng.u-hyogo.ac.jp

1. はじめに

我が国の放射光科学は 1975 年に稼働した東京大学原子核研究所電子シンクロトロン (INS-SOR) の利用からはじまり、その後 1983 年に全国共同利用施設のフォトンファクトリー (PF) が稼働して放射光の本格的な利用実験がスタートした。日本放射光学会が発足したのは 1988 年である。以降、第三世代放射光施設の SPring-8 をはじめとして数多くの放射光施設が全国各地に建設され、最近では東北大学青葉山新キャンパスに建設された世界最先端の第四世代放射光施設 NanoTerasu の利用が 2024 年から始まった。そして、昨年 2025 年に放射光科学コミュニティの北川進京都大学特別教授が SPring-8 で精密構造解析した MOF (Metal-Organic Framework, 金属有機構造体) の発明でノーベル化学賞を受賞した。現在、放射光利用ユーザー数は爆発的に増大し、放射光科学は目覚ましい発展を遂げている。

強力で高度に制御された硬・軟 X 線の放射光を利用した物質材料の分光計測法は多岐にわたる。この中で、B, C, N, O などの軽元素を対象とする放射光軟 X 線分光法が注目されている。特に sp^3 炭素と sp^2 炭素 (さらには sp 炭素) による無限ともいえる組合せの構造をもつ炭素材料は、そのユニークな構造の他に、B, N, O などが含まれることで様々な機能を発現するため、これらの分析・解析は極めて重要である。この有効な分光計測法が放射光を利用した軟 X 線分光法である。本報では、筆者が取り組んできた放射光軟 X 線分光分析研究の中でホウ素に関する研究について簡単に紹介し、最後に今後の展開について述べる。

2. 軟 X 線発光分光

放射光以前の軽元素の軟 X 線発光分光は、所謂、蛍光 X 線分光である。我が国では、1960 年代よりローランド円マウント回折格子分光器で Li, Be, B, C などの蛍光 X 線が測定されていた[1, 2]。また、TAP 人工多層膜や全反射ミラーを用いた高効率分光の測定も試みられていた[3]。しかし、これらの分光測定はいずれも実験室系 X 線管球の白色光を励起線とし、検出する蛍光 X 線強度が低くかなり難しい実験であった。その後、1980 年代後半に PF において高輝度アンジュレータ光を利用できる状況になり[4-6]、筆者はこの高輝度放射光を励起線とする軟 X 線発光分光器を開発した[7]。最初に測定したホウ素化合物 B, *h*-BN, B_2O_3 の軟 X 線発光スペクトルを Fig. 1 に示す[8]。この発光スペクトルは BK 蛍光 X 線であるが、放射光励起のため BK 端の X 線吸収端近傍構造 (XANES) も並行して測定できるので、これは国内初の軽元素の軟 X 線発光・吸収スペクトル (XES・XAS) である。続いて測定した酸化ホウ素 B_2O_3 の選択励起軟 X 線発光スペクトルを Fig. 2 に示す[9]。ここでは共鳴弾性 X 線散乱 (REXS) と共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS) が観測され、これも国内初の選択励起軟 X

線発光スペクトルである。当時、この分光測定のエネギー分解能 ($E/\Delta E$) は 300-500 程度であったが、この研究分野の技術進展は目覚ましく、最先端の NanoTerasu における RIXS ビームライン BL02U のエネギー分解能は 100000 を超え、電子構造の詳細のみならず振動構造まで観測できる。

少々古いデータであるが、軟 X 線発光・吸収分光法による B 注入ダイヤモンド半導体のバンドギャップ解析を紹介する [10-13]。測定は米国の Advanced Light Source (ALS) で行った。B を

77, 920, 71000 ppm の濃度で注入した B 注入ダイヤモンドの BK 領域と CK 領域の XES・XAS を Fig. 3 に示す。各試料の電気抵抗率はそれぞれ 23, 0.1, 0.03 Ωcm であり、前二者は半導体、後者は金属とみなせる。B の価電子帯を反映する BK-XES は 77 ppm 試料でも検出でき、920 ppm 試料と 71000 ppm 試料いずれもその XES 形状は同様である。伝導帯を反映する XAS は蛍光収量 (FY) 法と全電子収量 (TEY) 法で同時測定した。BK-XAS の B 濃度依存性は表面敏感な TEY よりもバルク敏感な FY で顕著に現れた。半導体の 77 ppm 試料と 920 ppm 試料では、XES 上端付近に吸収ピークが現れ、これは p 型半導体を特徴づけるアクセプターピークである。金属の 71000 ppm 試料では、伝導帯がアクセプターピークを取り込むように低エネルギー側に広がることで価電子帯と重なりバンドギャップが閉じる。C の価電子帯を反映する CK-XES は B 濃度にほとんど依存せず、これはマトリクスが炭素であるためである。CK-XAS には B 濃度依存性が現れ、77 ppm 試料と 920 ppm 試料では CK-XES の上端付近に 2 本のアクセプターピークが観測された。71000 ppm 試料では XAS がこのピークを含む形で低エネルギー側に広がり、バンドギャップが閉じた。これら C のスペクトル形状変化は、BK 領域の XES・XAS と対応する。量子化学計算によるスペクトル解析の結果、半導体の B 注入ダイヤモンドは、B 原子によるダイヤモンド格子 C 原子の置換固溶で説明でき [11]、金属の高濃度 B 注入ダイヤモンドは B_6 や B_8 などの B クラスタがダイヤモンドの格子欠陥に挿入

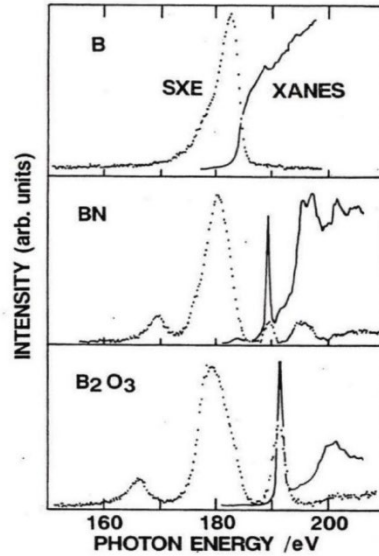


Fig. 1 Soft X-ray emission (SXE) and XANES spectra in the BK region of B, BN, and B_2O_3 .

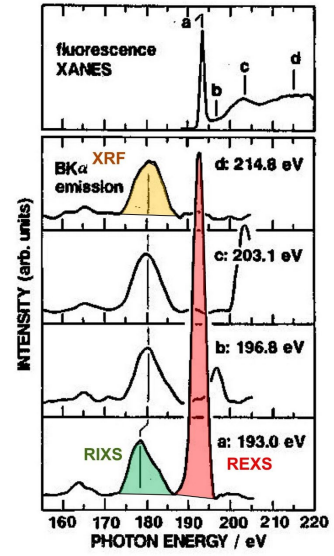


Fig. 2 Selectively-excited BK X-ray emission spectra of B_2O_3 .

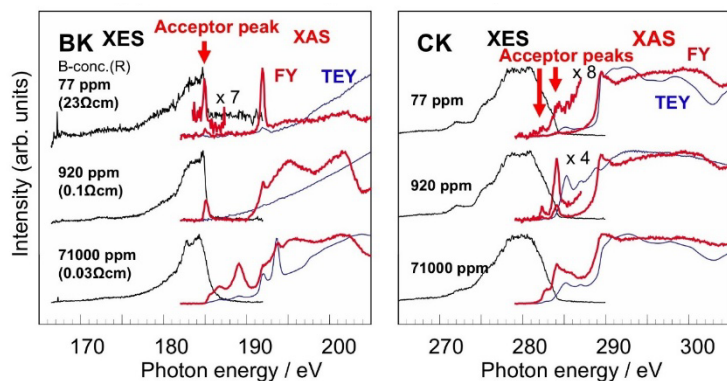


Fig. 3 X-ray emission and absorption spectra in the BK and CK regions of B-doped diamonds.

される構造で説明できた[13]。このように微量なドーパントを含む半導体材料のバンドギャップ解析に軟 X 線発光・吸収分光法は有効である。

3. 軟 X 線吸収分光

軟 X 線吸収分光における XANES は状態分析に有効である。ここでは、大気に暴露した機械研磨六方晶窒化ホウ素 *h*-BN の軟 X 線吸収分析について説明する[14]。機械研磨 (MG) の後に大気に曝した *h*-BN の反応生成物 MG-*h*-BN の XANES (BK, NK, OK 端) を Fig. 4 に示す。測定は BL-6.3.2/ALS と

BL10/NewSUBARU で実施した。各吸収端のピーク強度から、MG により *h*-BN の B-N 結合が切れて窒素が脱離し、この MG-*h*-BN が大気に触れると酸素が取り込まれ最終生成物は酸化ホウ素 B₂O₃ になることがわかる。特にこの状態変化は Fig. 5 に示す BK 端 XANES に明瞭に現れる。量子化学計算による解析から、このピーク変化は酸化の進行、つまり BN 六角網面の窒素原子が順次酸素原子で置換されることに対応することがわかった。このように、BK 端 XANES はホウ素材料の酸化状態分析に有効である。

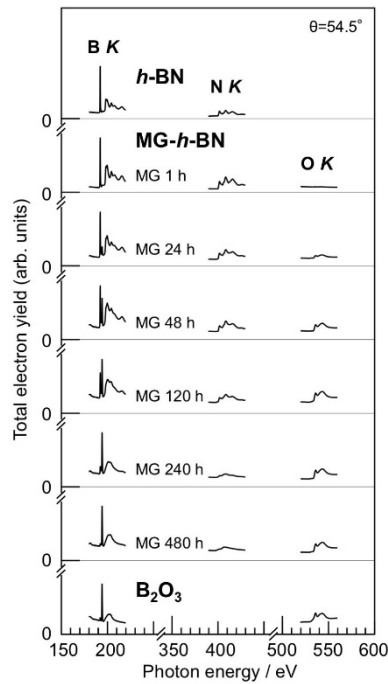


Fig. 4 XANES spectra in the BK, NK, and OK regions of MG-*h*-BN and reference *h*-BN and B₂O₃.

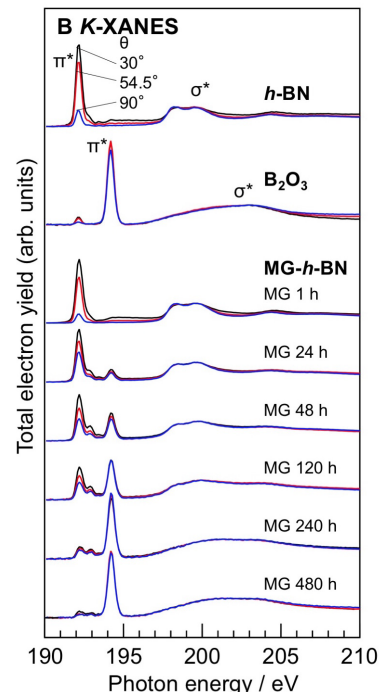


Fig. 5 Incident-angle-dependent B K-XANES of MG-*h*-BN and references *h*-BN and B₂O₃.

4. 真空低下試料の軟 X 線吸収分析と今後の展開

一般に、軟 X 線分光実験は高真空下で行う必要があるため、真空低下を起こす試料の測定には実験上の工夫を要する。特に試料加熱測定は著しい真空低下を起こす可能性があるため、ほとんどの放射光施設で敬遠される。しかし、この問題を打破すべく我々は試料加熱 *in-situ* XANES 装置を BL10/NewSUBARU で開発した[15]。この装置は容積 15 L の測定真空チャンバーに対して、十分に大きい真空排気速度 350 L/s のターボ分子ポンプで真空排気する。試料プレートの背面に 250°C まで加熱できる Cu 加熱ブロックを配し、Cu 試料プレート上の Au 板と Au 網の間に試料を挟んで保持する。

広い融点幅 (140 - 190°C) を示す砂糖の融点変動の解明を目的として、本装置でグラニュー糖を 200°C まで加熱しながら測定した *in-situ* XANES を Fig.6 に示す。180°C に加熱するとグラニュー糖の熱分解が起きて装置の真空度が急激に低下するが、真空度に注意して慎

重に測定したCK端とOK端のXANESで加熱温度依存性を捉えることができた。CK端XANESから、グラニュー糖のスクロースがグルコースとフルクトースに熱分解することが確認できた。OK端XANESのスペクトル変化は、分子動力学計算と密度汎関数理論計算によるスペクトル解析から、加熱にともなうスクロース

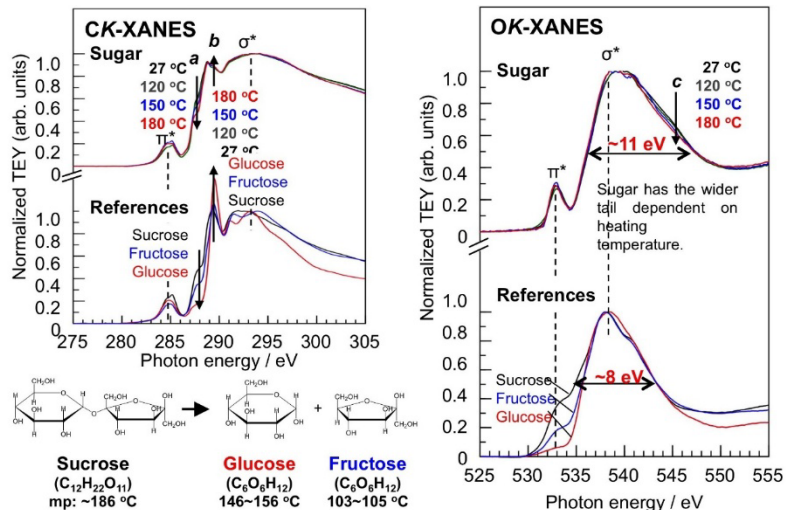


Fig. 6 *In-situ* CK and OK-XANES spectra of sugars during heating up to 180°C.

分子間の水素結合の状態変化に起因することがわかった。これから、砂糖の融点変動は精糖段階における水素結合量で決まることが示唆された[16]。

このような試料加熱 *in-situ* XANES 分析にはさらなる展開が期待できる。その一つが月面宇宙材料の開発に資する分析技術である。近い将来、人類は月面で長期滞在し、さらに月を拠点に火星へ向かう。日本航空宇宙学会が2020年に策定した宇宙ビジョン2050によると、2030年代に日本人による有人探査月面居住実証実験が計画されている。月面における昼夜の温度差は約300°Cにもなり、放射線に晒される真空下でこの温度差に耐えられる材料、特に軽元素複合材料の開発が進んでいる。この月面宇宙材料の開発では、月面環境下での分析・解析が求められ、これには±200°Cの試料加熱・冷却機構をもつ *in-situ* XANES 分析装置が有効であろう。現在、我々は月面宇宙材料をターゲットとする分析環境の構築を目指し、NewSUBARUにおいて汎用型軟X線分析ビームラインの整備を進めている。

[1] T. Sagawa, J. Phys. Soc. Jpn., 21, 49-53 (1966); [2] O. Aita and T. Sagawa, J. Phys. Soc. Jpn., 27, 164-175 (1969); [3] T. Arai, T. Shoji, R. W. Ryon, Adv. X-ray Anal., 28, 137-144 (1985); [4] H. Maezawa, Y. Muramatsu, T. Shioya, S. Yamamoto, and H. Kitamura, Rev. Sci. Instrum., 60, 1867-1870 (1989); [5] Y. Muramatsu and H. Maezawa, Rev. Sci. Instrum., 60, 2078-2080 (1989); [6] Y. Muramatsu, H. Kato, H. Maezawa, and T. Harada, Rev. Sci. Instrum., 63, 1305-1308 (1992); [7] Y. Muramatsu, M. Oshima, T. Shoji, and H. Kato, Rev. Sci. Instrum., 63, 5597-5601 (1992); [8] Y. Muramatsu, M. Oshima, and H. Kato, Photon Factory Activity Report, 9, 284 (1991); [9] Y. Muramatsu, M. Oshima, and H. Kato, Phys. Rev. Lett., 71, 448-451 (1993); [10] J. Iihara, Y. Muramatsu, T. Takebe, A. Sawamura, A. Namba, T. Imai, J. D. Denlinger, and R. C. C. Perera, Jpn. J. Appl. Phys., 44, 6612-6617 (2005); [11] Y. Muramatsu, T. Takebe, A. Sawamura, J. Iihara, A. Namba, T. Imai, J. D. Denlinger, and R. C. C. Perera, X-Ray Spectrom., 36, 162-166 (2007); [12] Y. Muramatsu, J. Iihara, T. Takebe, and J. D. Denlinger, Anal. Sci., 24, 831-834 (2008); [13] Y. Muramatsu and Y. Yamamoto, Diamond Relat. Mater., 39, 53-57 (2013); [14] 村松康司, 花房篤志, 吉田圭吾, E. M. Gullikson, X線分析の進歩, 49, 231-240 (2018); [15] Y. Muramatsu, K. Hiramatsu, K. Mace, and K. Sakamoto, Anal. Sci., 38, 717-723 (2022); [16] K. Hiramatsu, K. Mace, and Y. Muramatsu, e-J. Surf. Sci. and Nanotechnol. (e-JSSNT), 21, 300-304 (2023).