

XAFSの計測 および解析の基礎

名古屋大学シンクロトロン光研究センター

田渕雅夫

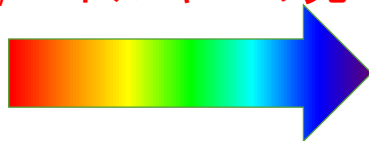
あいち産科技センター 主催
シンクロトロン光計測入門・データ解析講習会
「シンクロトロン光による計測・解析の基礎と応用
～AIによるデータ解析と物性予測まで～」

2022年10月18日(火) 13:30～17:10 (入門編)
あいちシンクロトロン光センター(2階 会議室) オンライン併用

光/X線を使った計測/評価

1. 分光測定

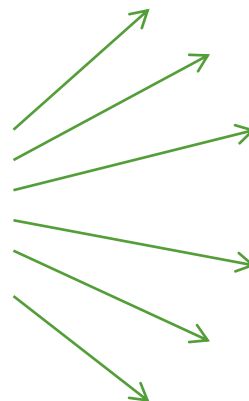
様々な色/波長/エネルギーの光



反応を見る
透過/吸収
蛍光
二次電子....

2. 回折、散乱測定

選択した波長の光



どんな方向に
どんな強さで
回折・散乱されるか

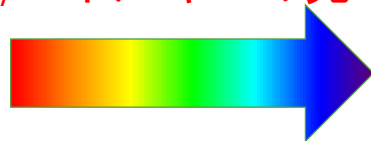
3. イメージング

透過力が強い、波長が短い光を使った結像・描画

光/X線を使った計測/評価

1. 分光測定

様々な色/波長/エネルギーの光



試料



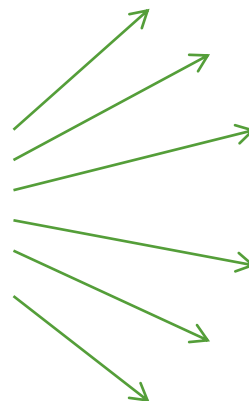
反応を見る
透過/吸収
蛍光
二次電子....

2. 回折、散乱測定

選択した波長の光



試料

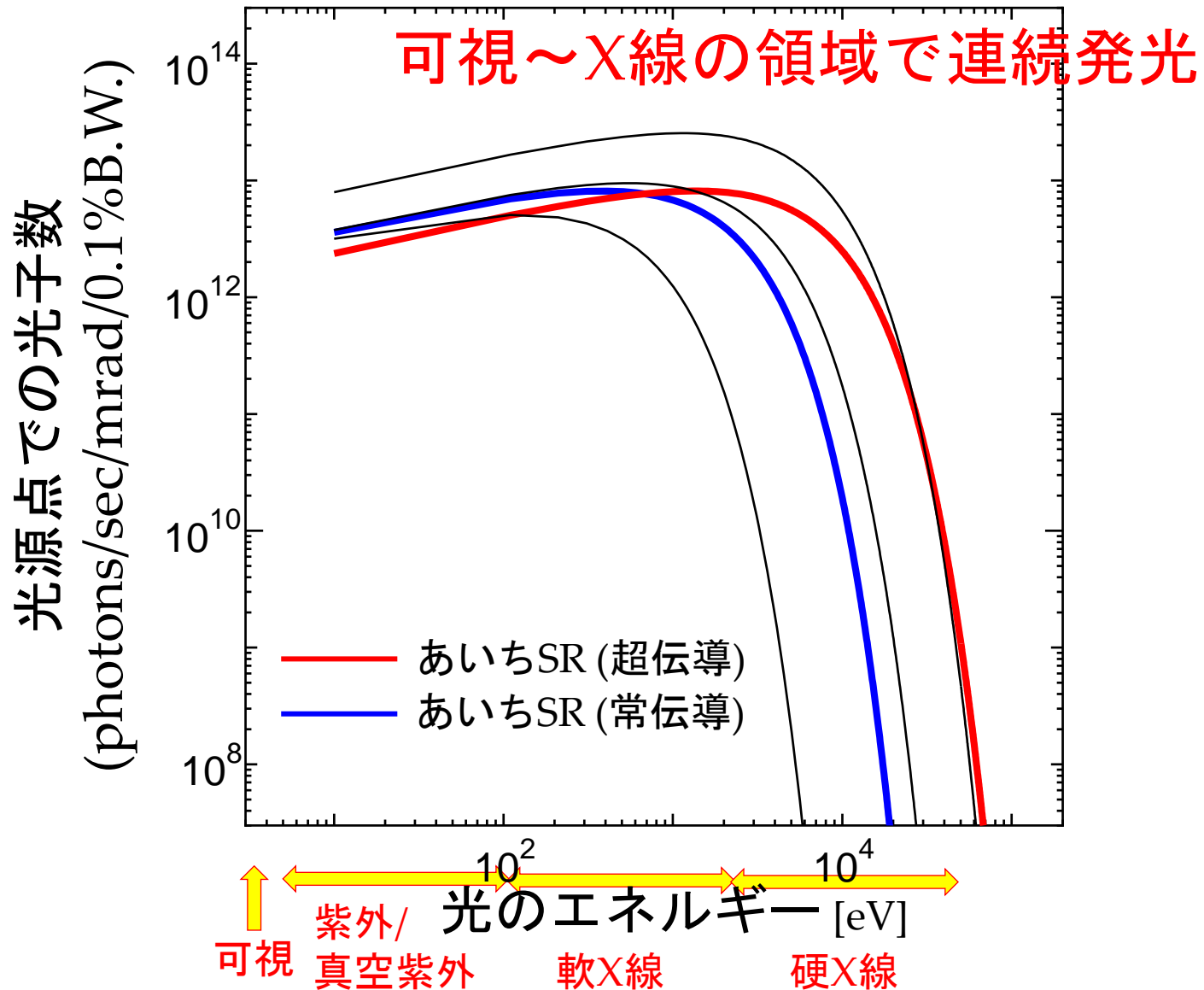


どんな方向に
どんな強さで
回折・散乱されるか

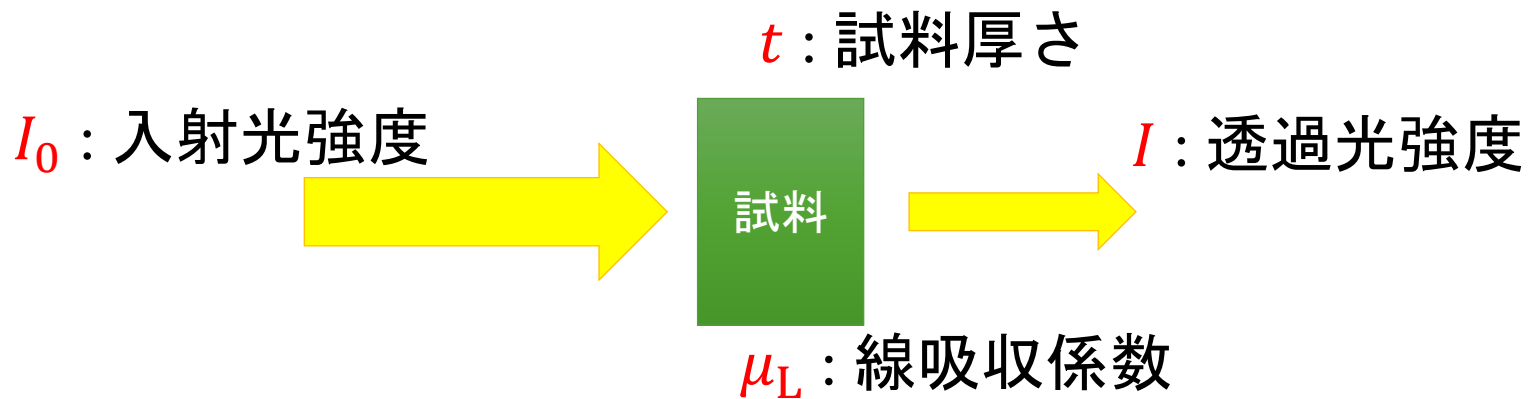
3. イメージング

透過力が強い、波長が短い光を使った結像・描画

放射光のスペクトル



吸収係数: μ , 吸光度: μt



$$I = I_0 \exp -\mu_L t$$

I_0 、 I を測定して、吸光度

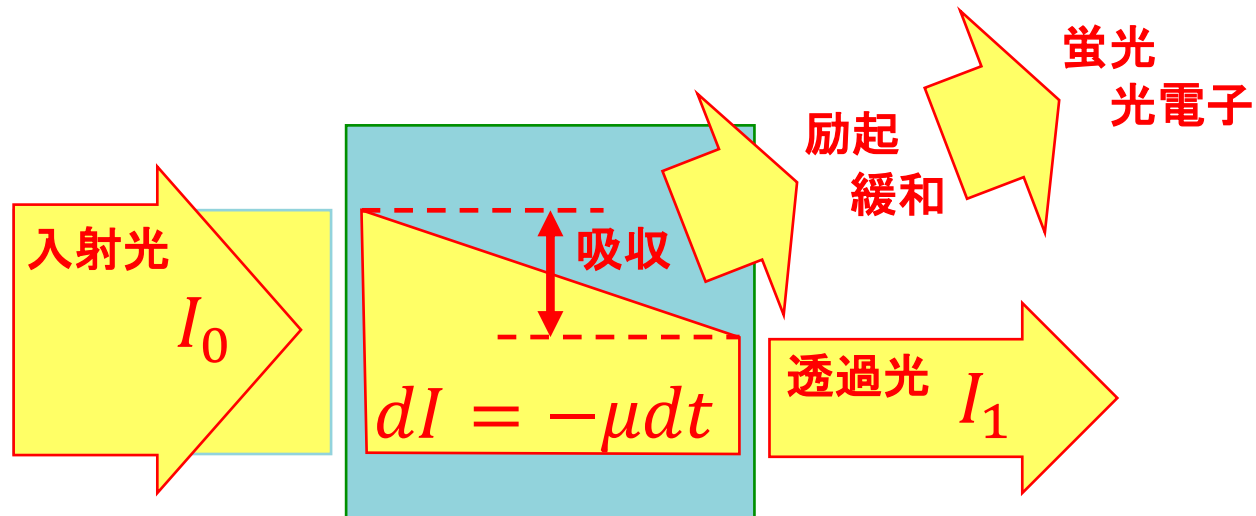
$$\mu_L t = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

を議論するのが吸収分光の基本。(t が未知でも通常はOK)

測定する量と測定法

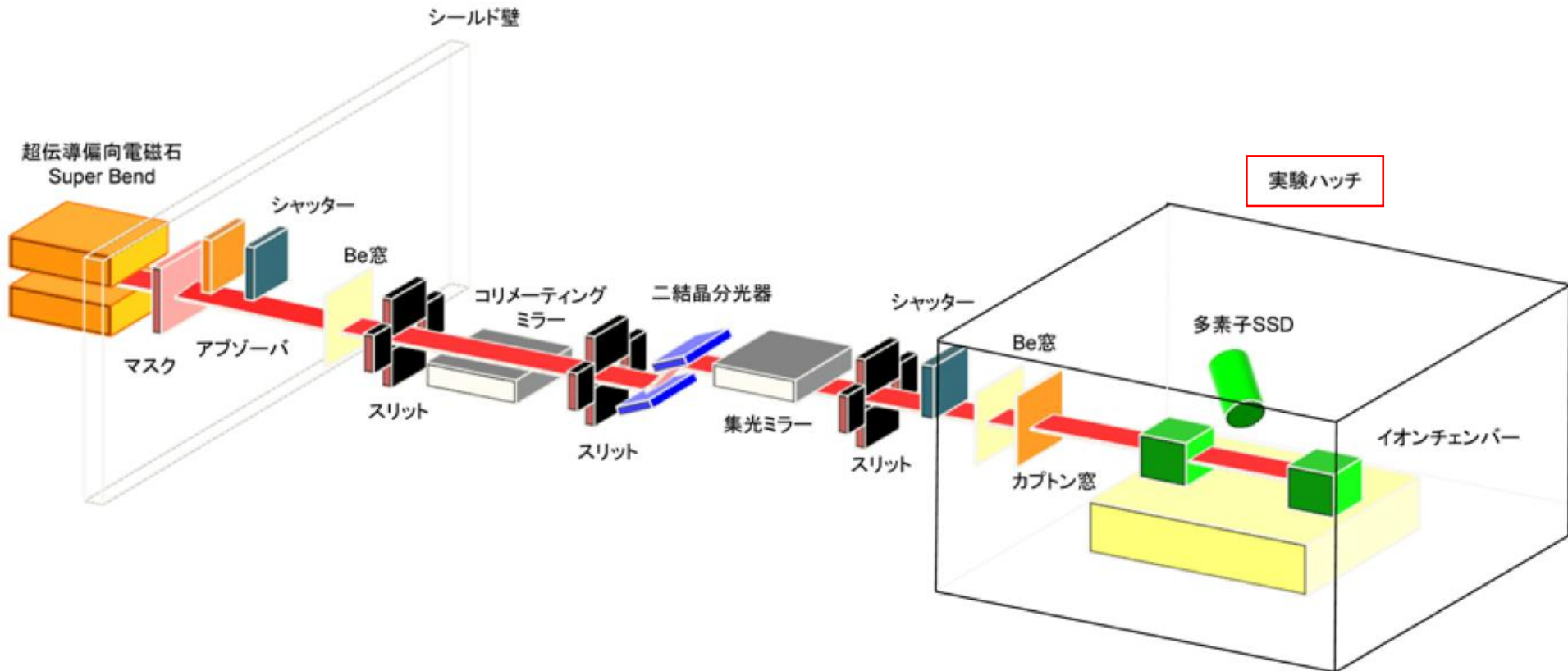
- 入射光： I_0 ，透過光： I_1 が測定できれば直接的で良い。
二次的に発生する蛍光や光電子を測定することもある。
- 測定法
 - 透過法 : 透過光を測定 (X線吸収分光の基本)
 - 蛍光収量法 : 蛍光X線を測定
 - 電子収量法 : 二次電子を測定

全電子、部分電子、Auger電子、転換電子

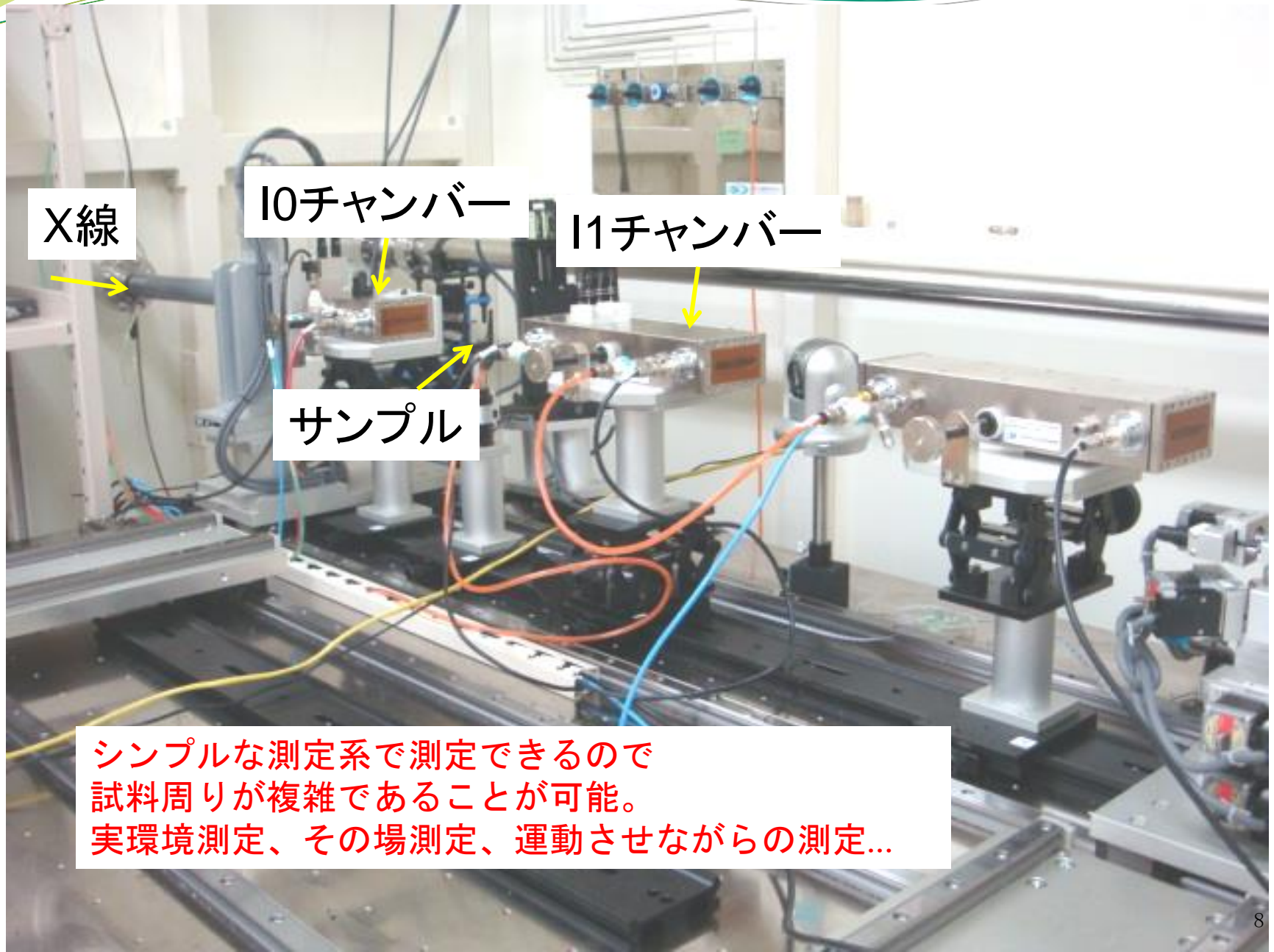


ビームライン概略図

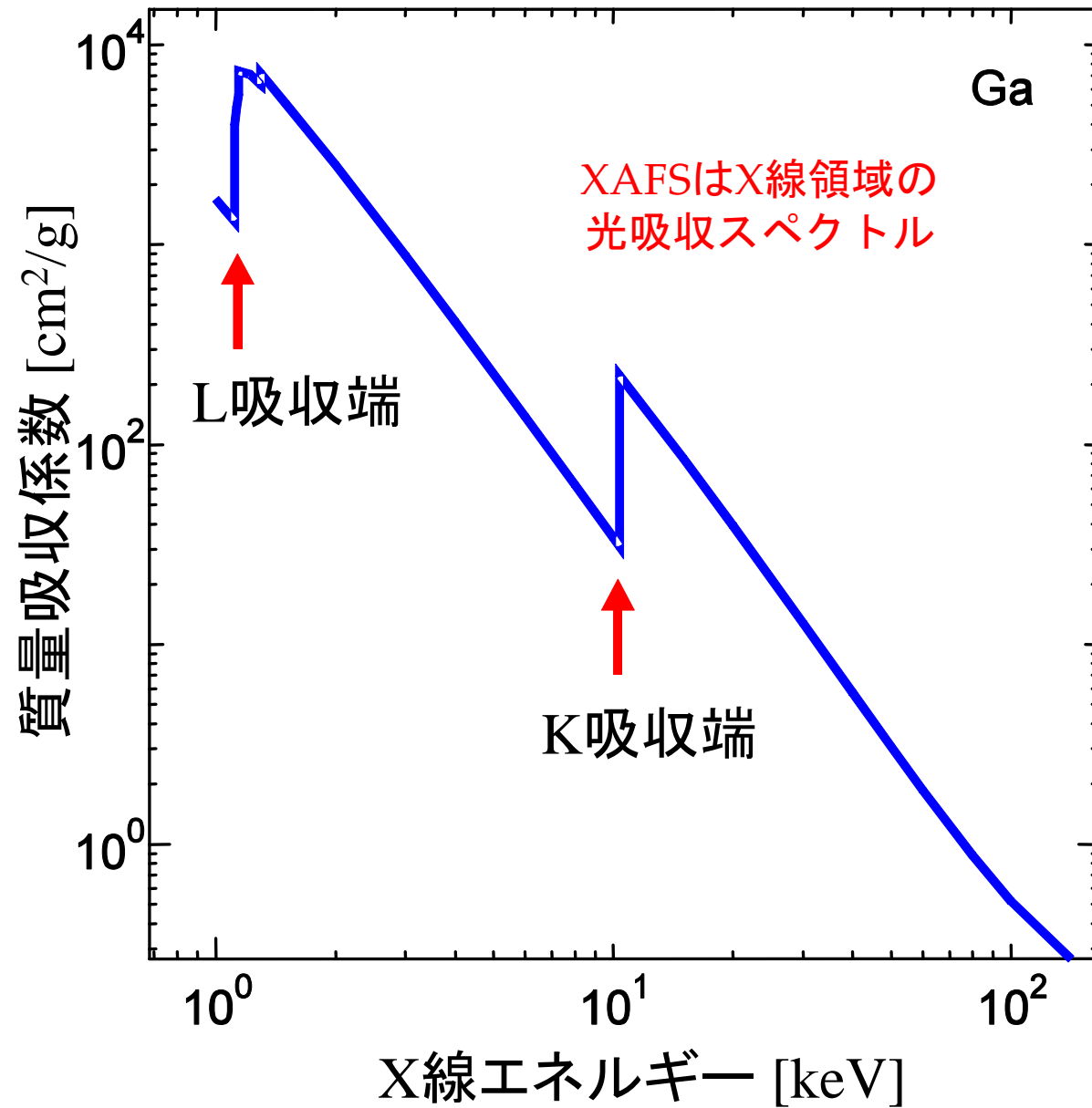
分光測定、特に吸収分光測定の大事な特徴は
 I_0 と I が測定できれば十分なので
極めてシンプルな測定系で測定できること。

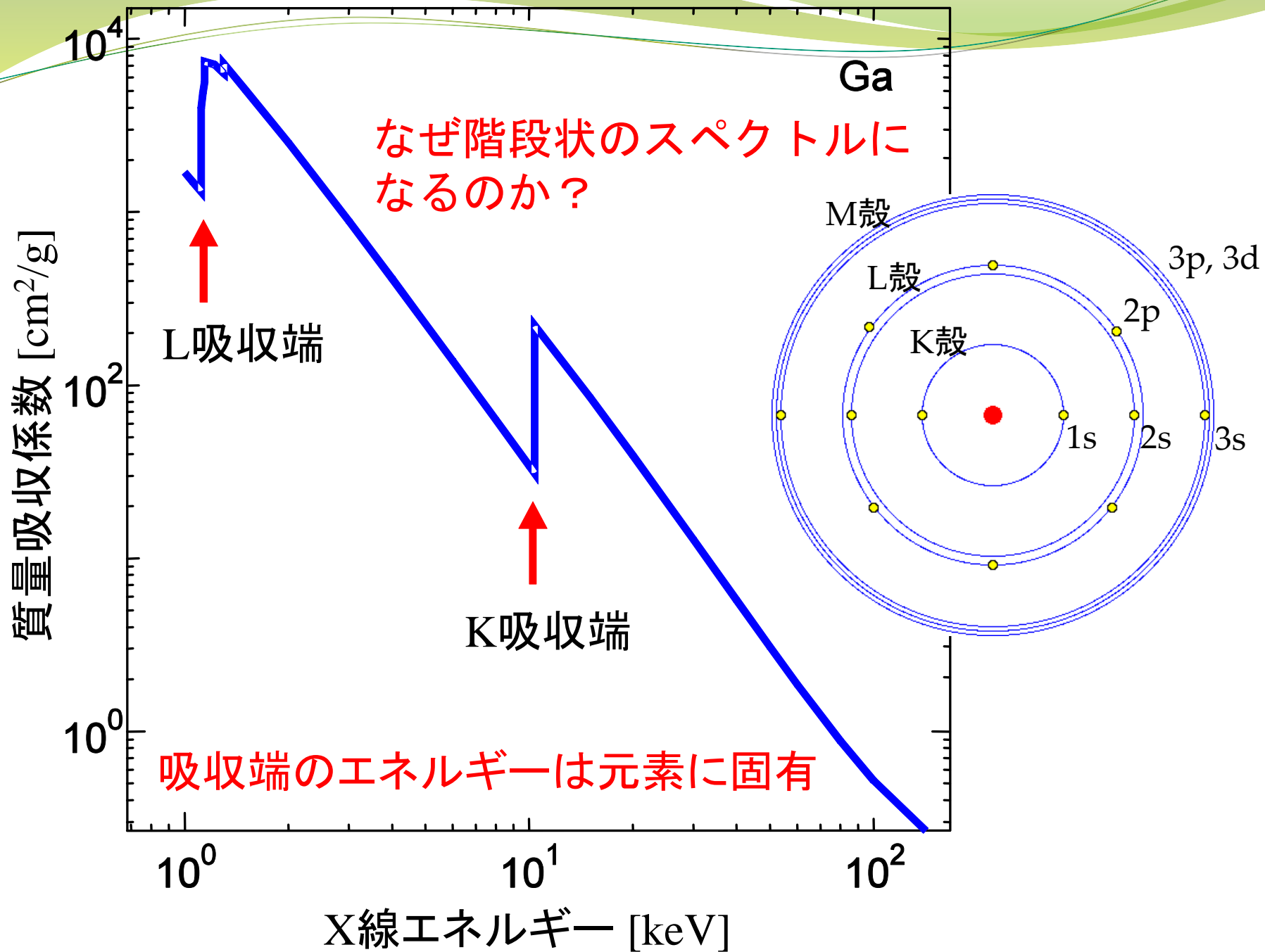


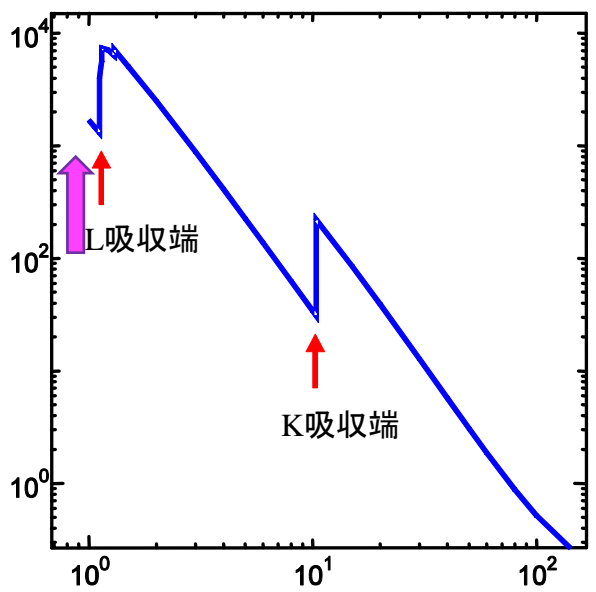
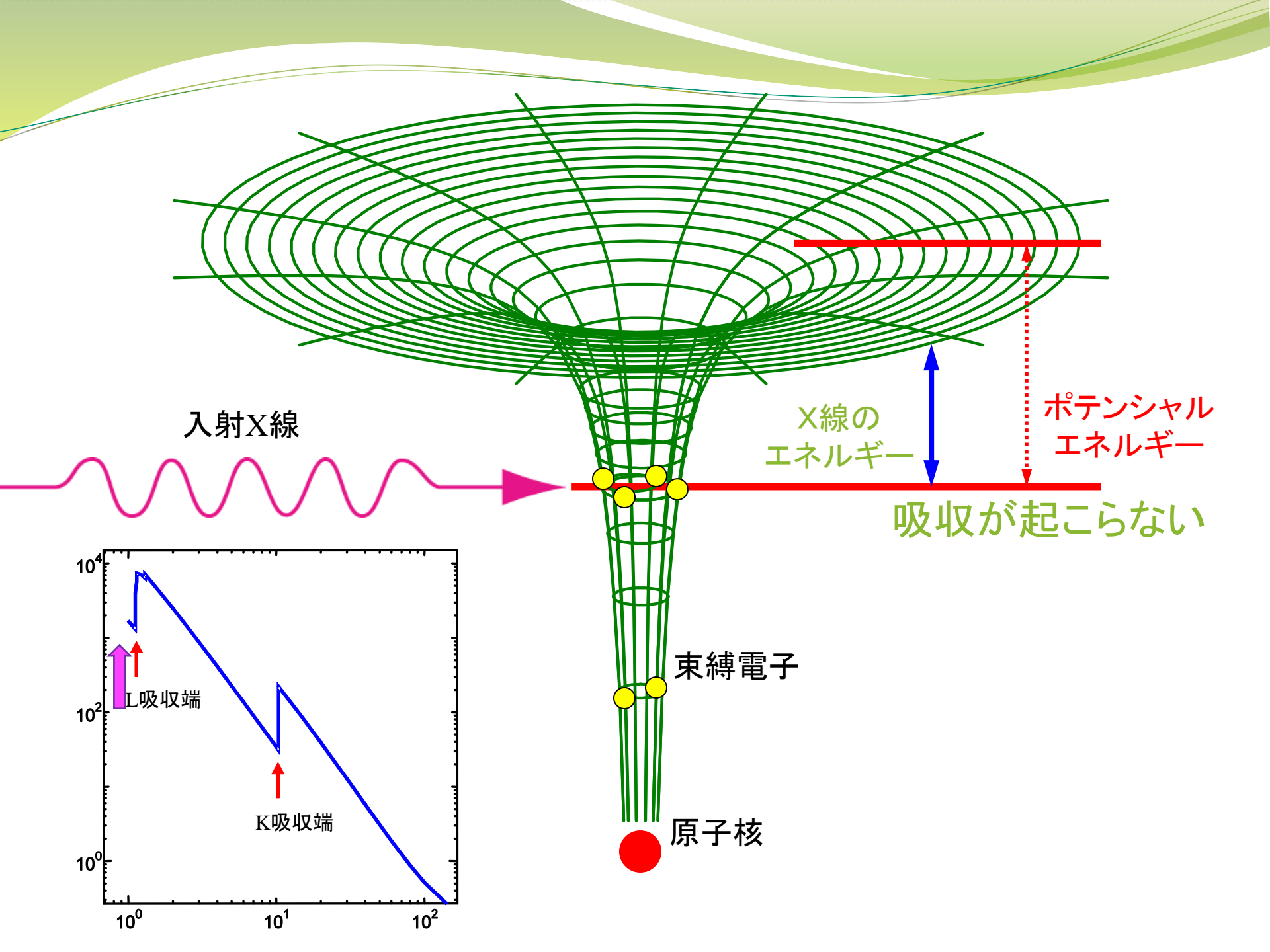
実験ハッチ内の様子

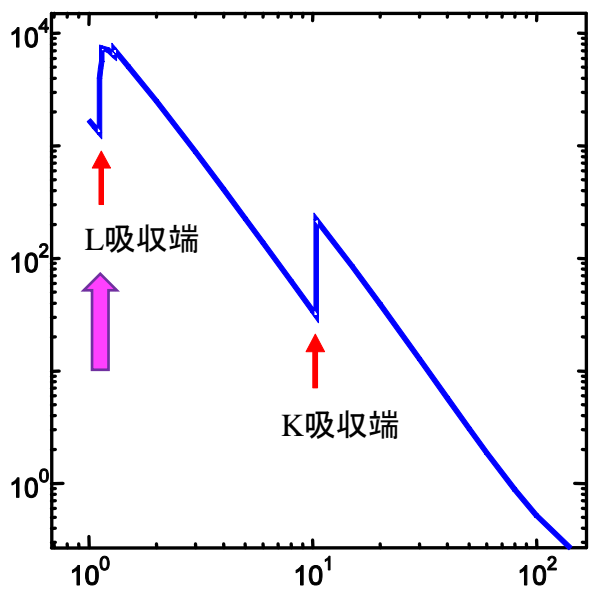
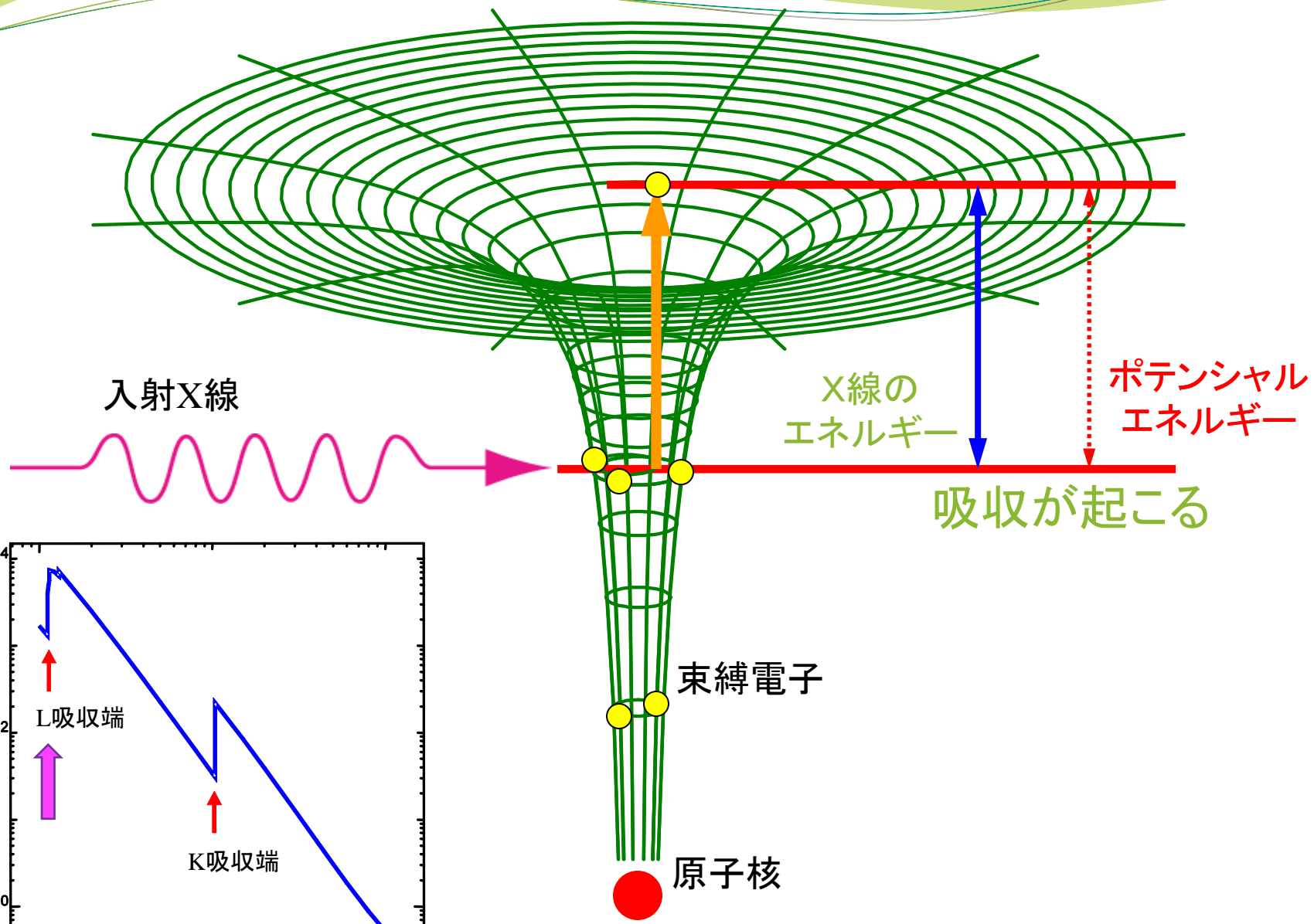


XAFSペクトル









束縛電子

原子核

入射X線

X線のエネルギー

ポテンシャルエネルギー

吸収が起こる

10^0

10^1

10^2

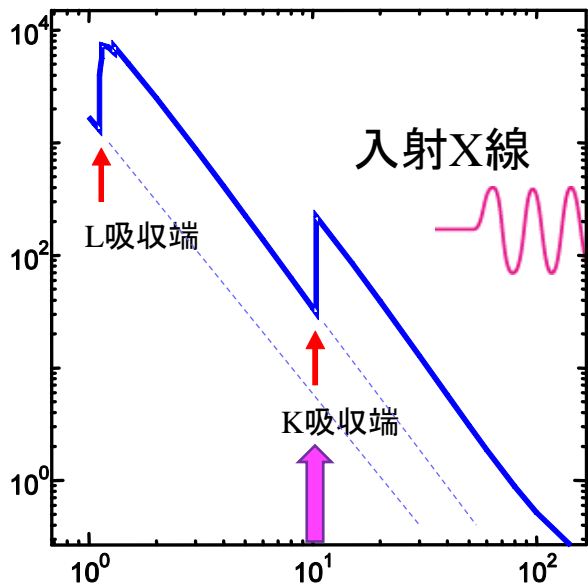
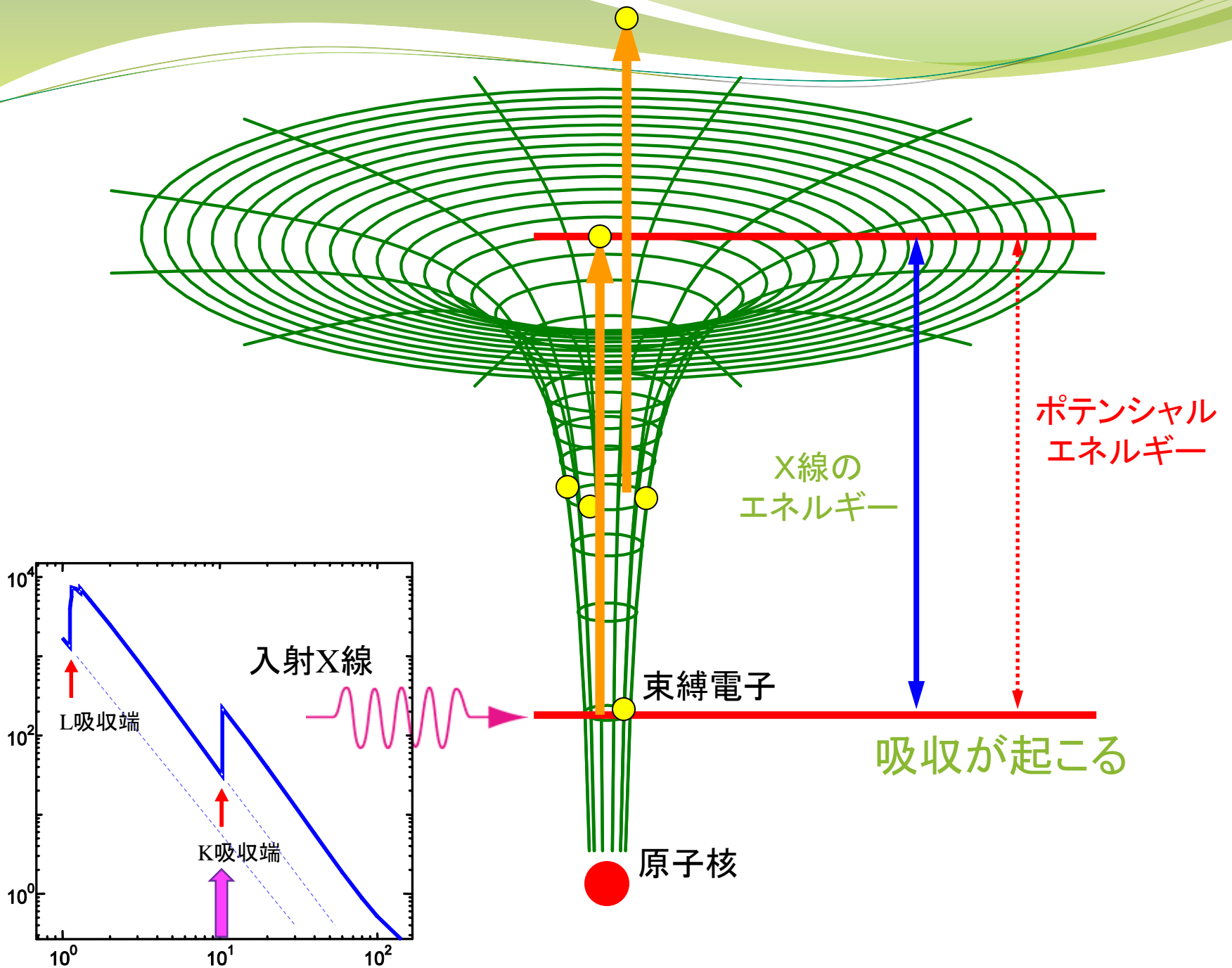
10^0

10^2

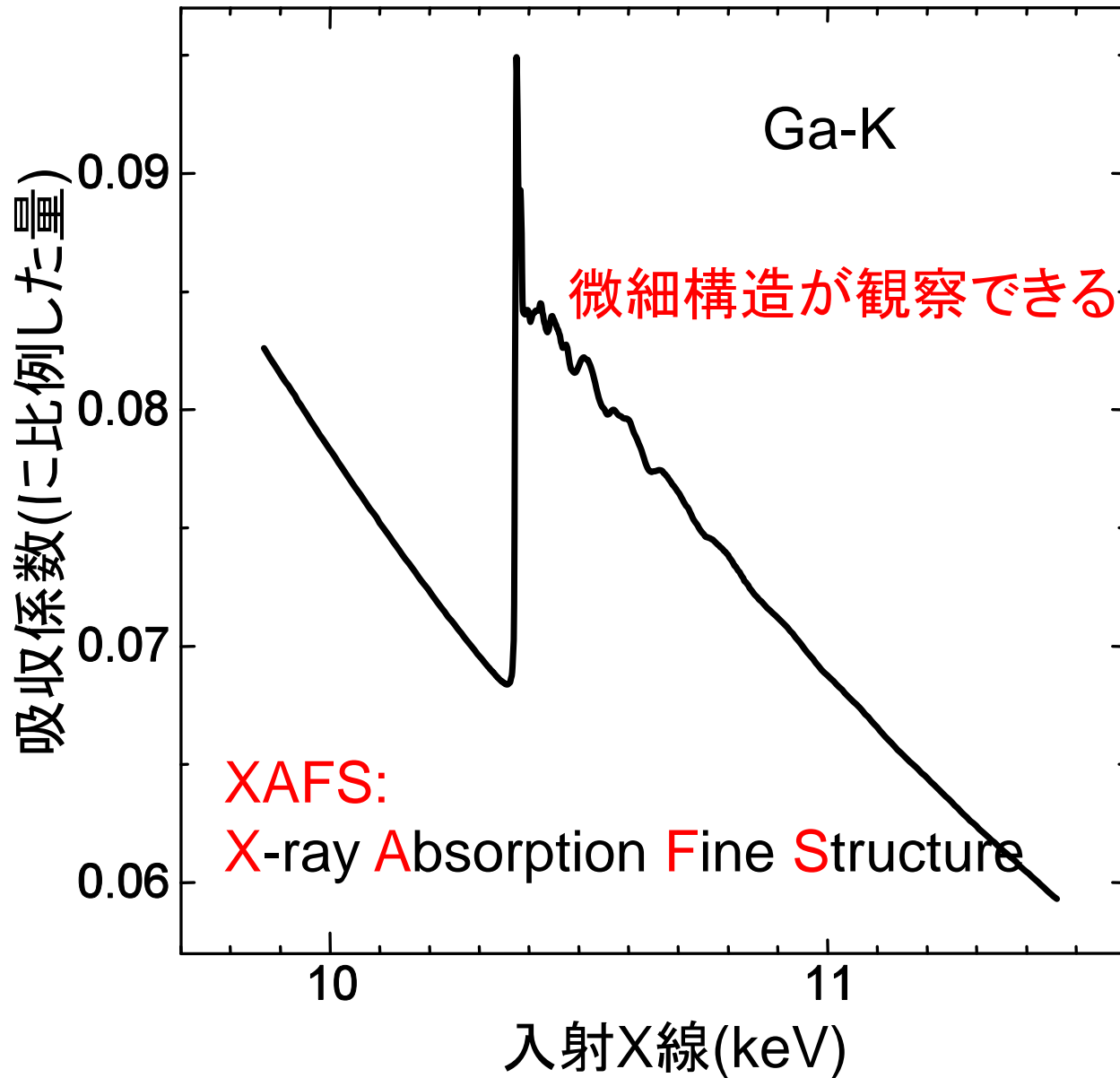
10^4

L吸収端

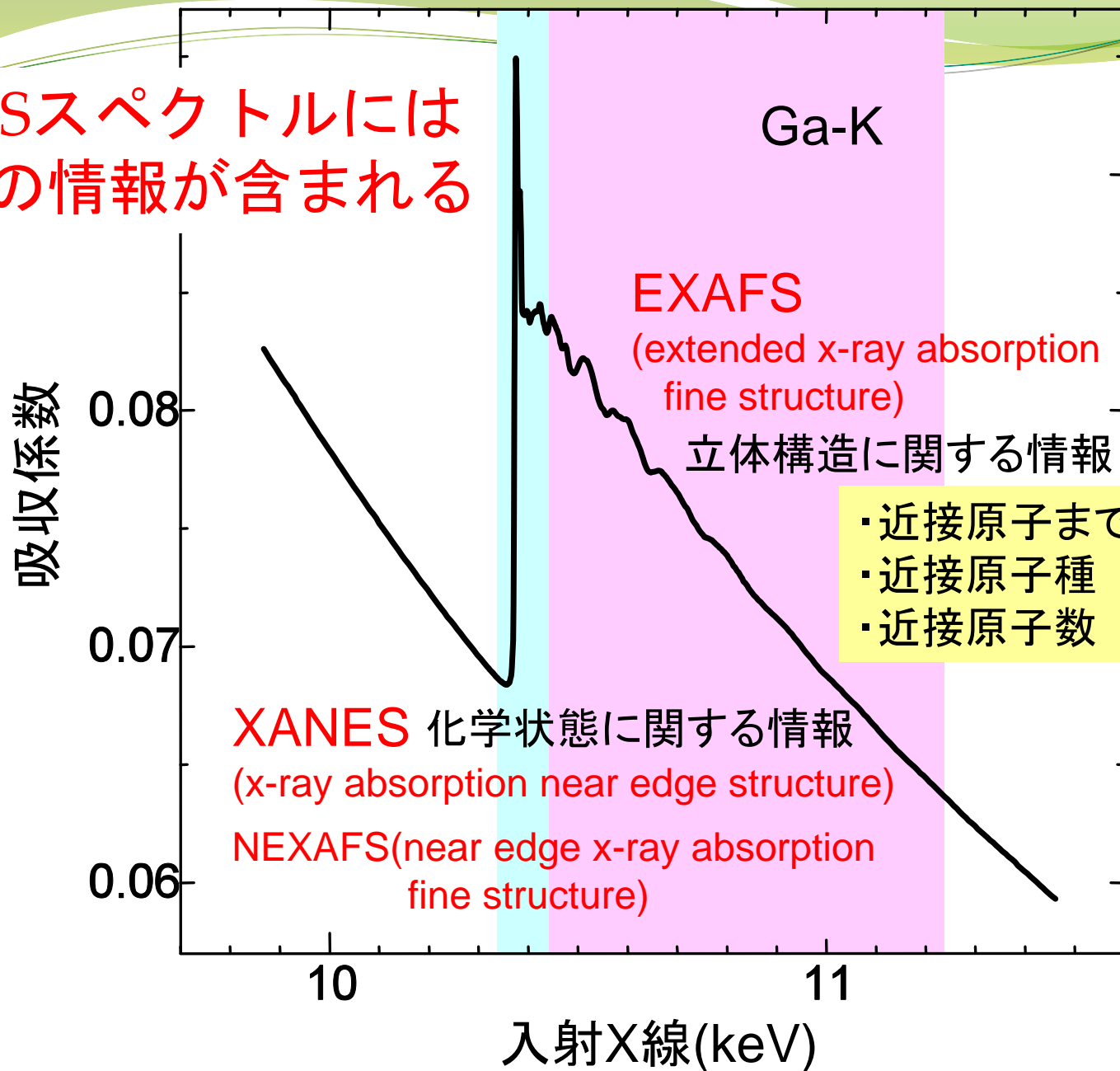
K吸収端



XAFSペクトル

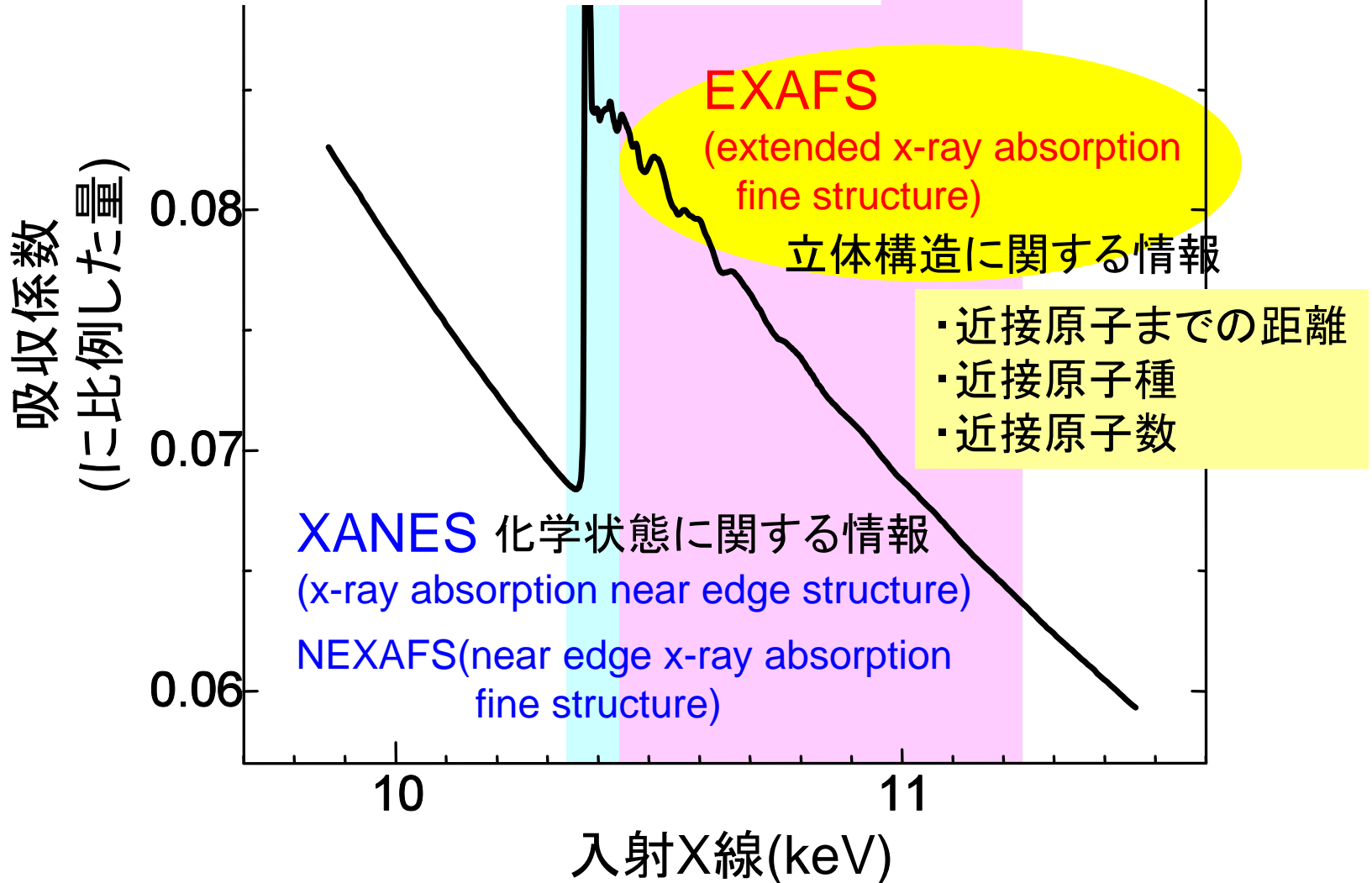


XAFSスペクトルには
多くの情報が含まれる



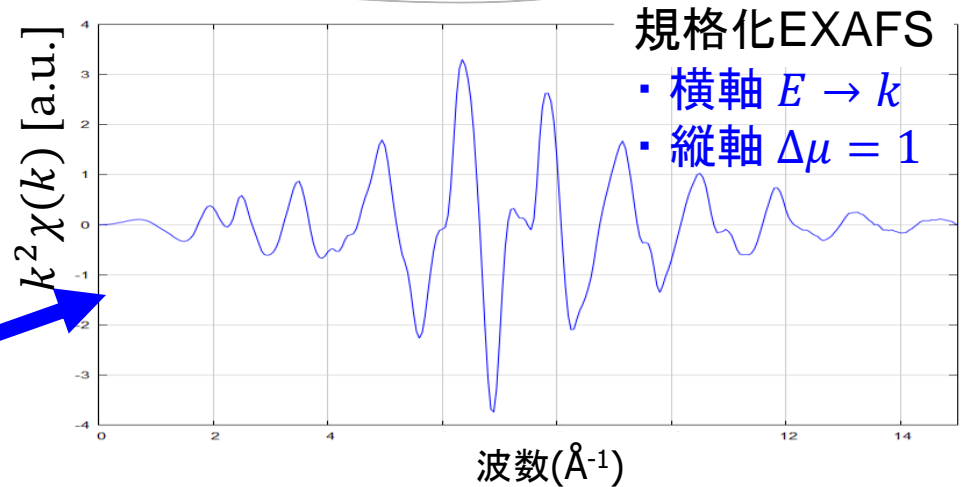
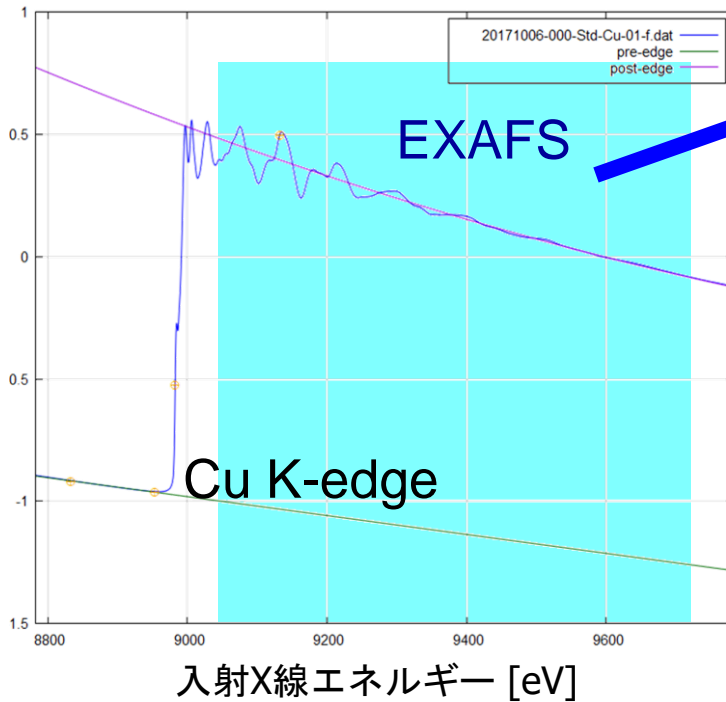
それぞれの領域のスペクトルから
どの様に情報を引き出すのか？

a-K

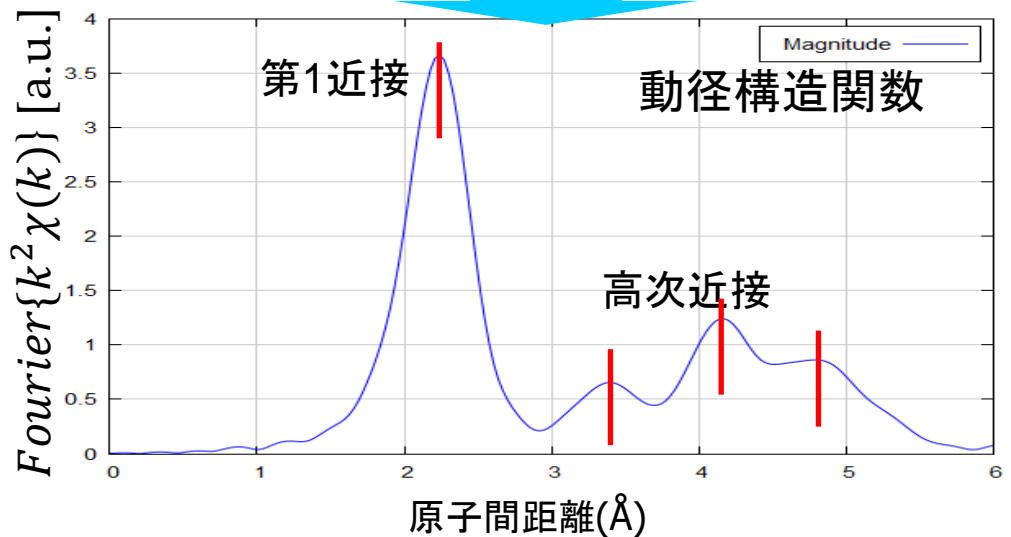


EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)

銅箔

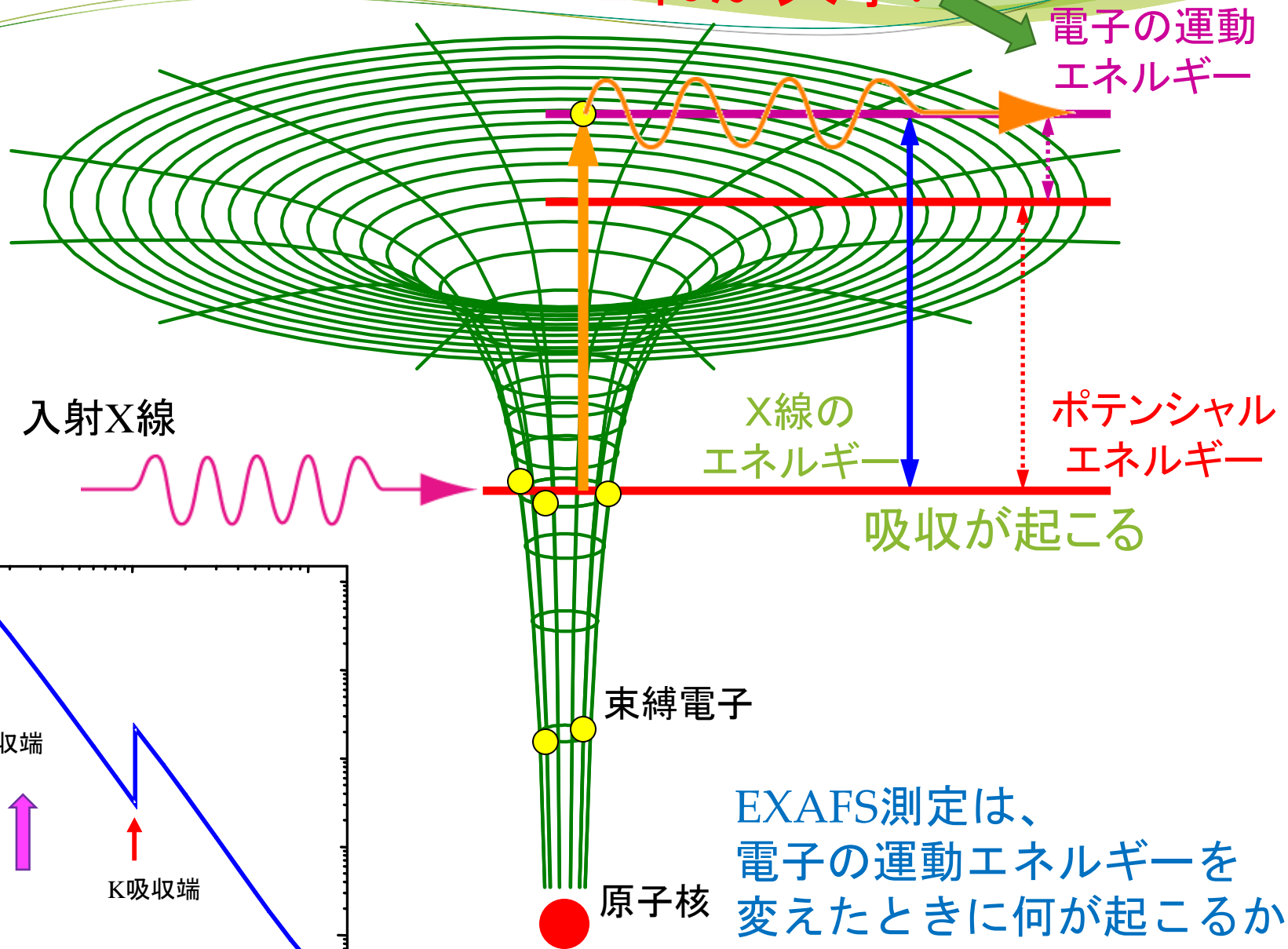


フーリエ変換



特定原子種の局所構造(配位子の種類、数、距離)がわかる。

これが大事!



電子の運動
エネルギー

入射X線

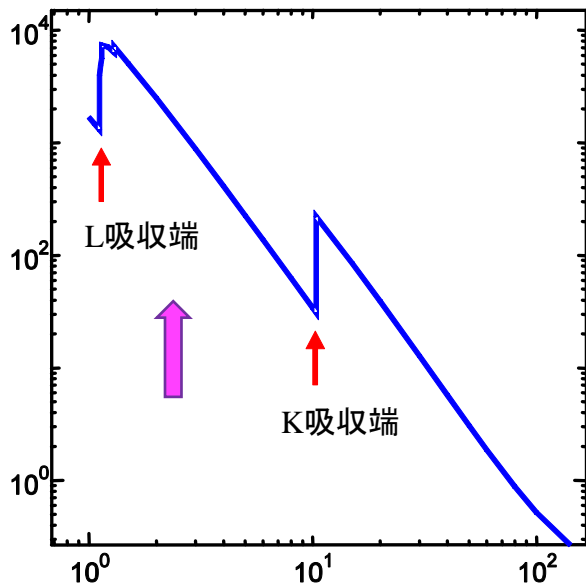
X線の
エネルギー

ポテンシャル
エネルギー

吸収が起こる

束縛電子

原子核



EXAFS測定は、
電子の運動エネルギーを
変えたときに何が起るか
を見る測定

電子 粒子/波動

電子は粒子であると同時に波動でもある!!

電子の状態、特徴に 波長: λ 、波数: $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ が加わる

	粒子	波
運動量: p	mv	$\hbar k$
運動エネルギー: E	$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$	$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$

$$E = \hbar\omega$$

運動エネルギーと波長/波数は一対一の関係にある

- 電子は波でもある
- 電子波の発生源(原子)を中心に周りに広がる(進行する)
- 周辺の原子によって散乱される
- 散乱されて、元の原子の場所に戻ってくる波(後退波)は進行波と干渉して、「定在波」を作る

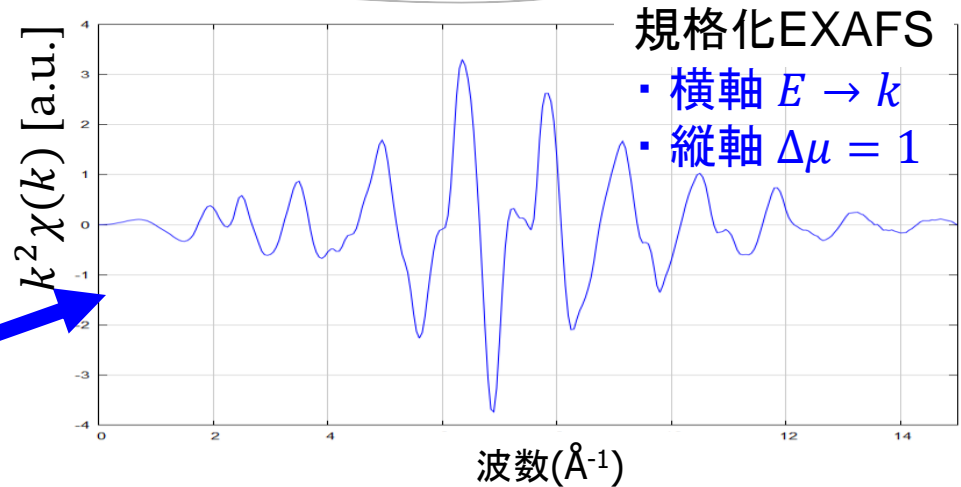
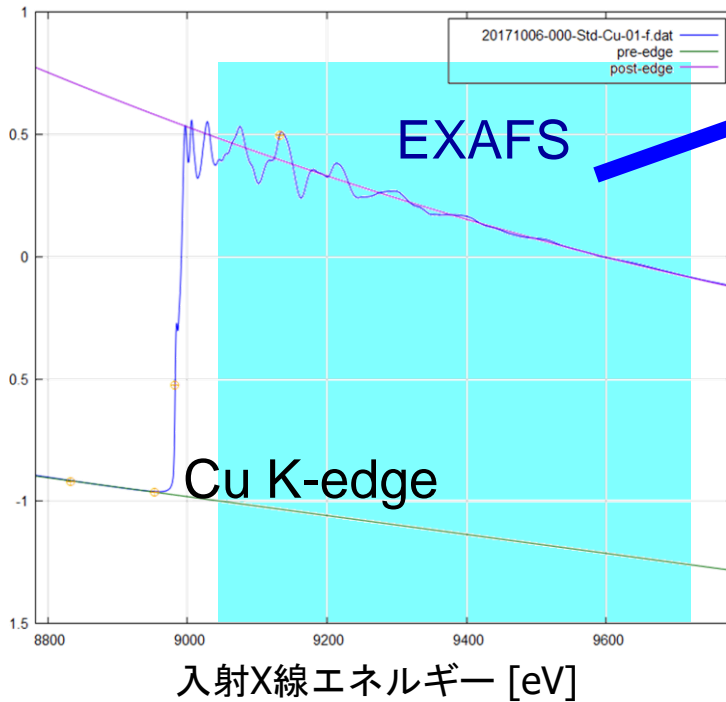
近傍の原子が
電子波を散乱する



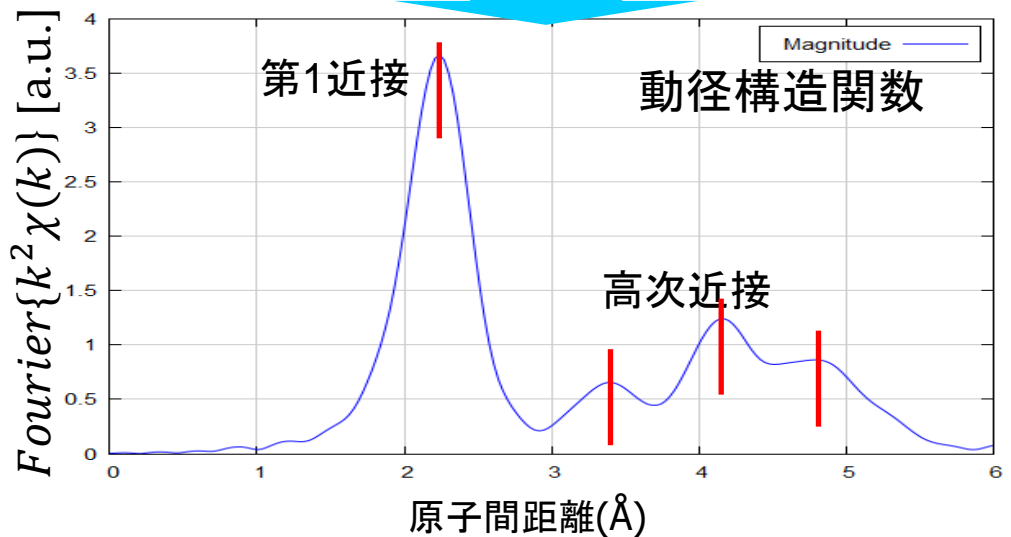
X線を吸収した原子
(電子波の発生源)

EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)

銅箔

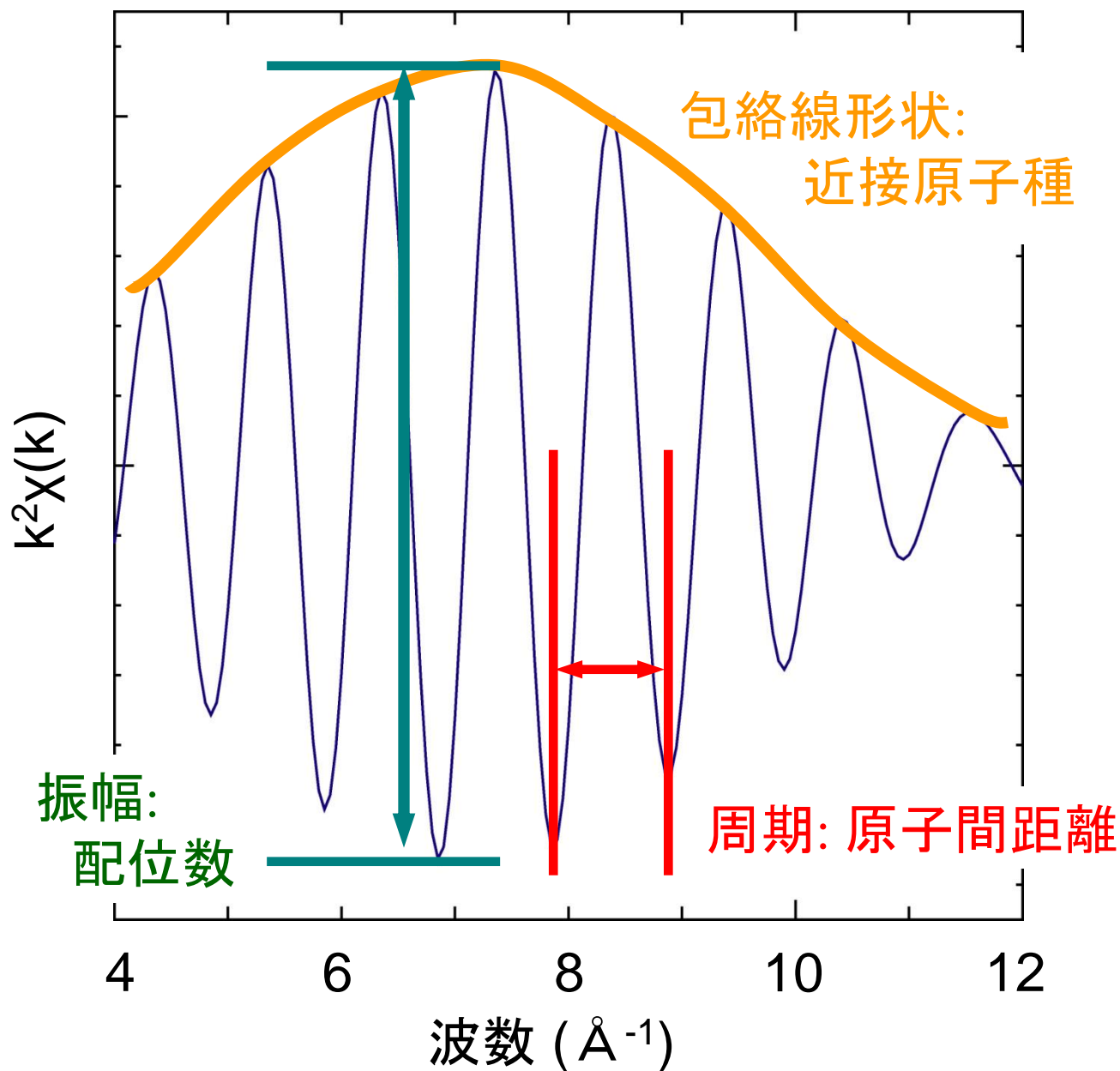


フーリエ変換



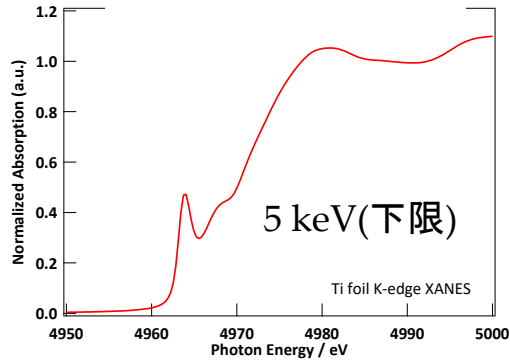
特定原子種の局所構造(配位子の種類、数、距離)がわかる。

XAFSスペクトルに含まれる情報

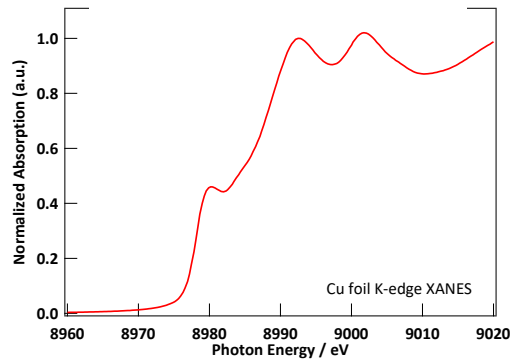


典型的な金属箔のスペクトル

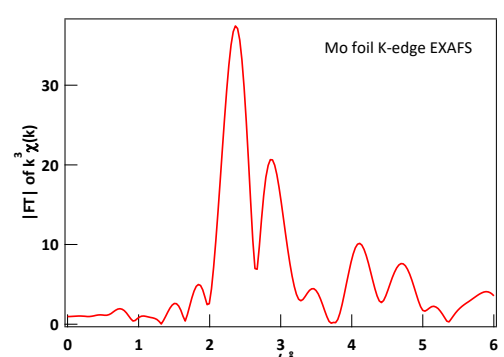
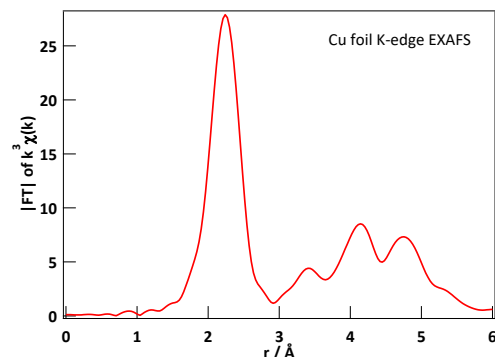
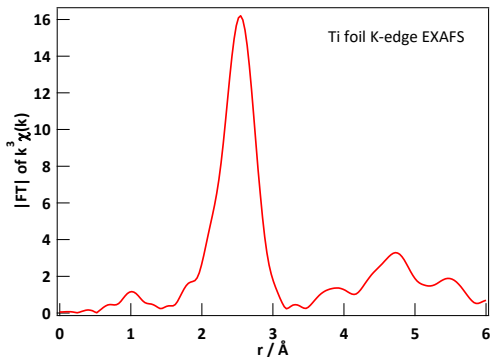
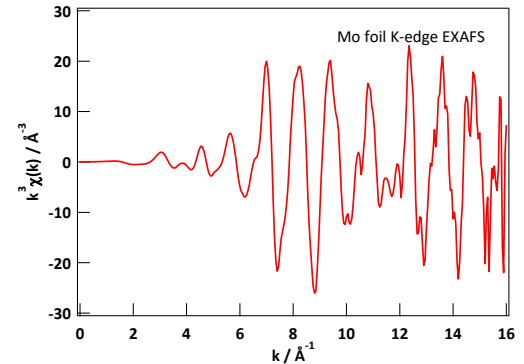
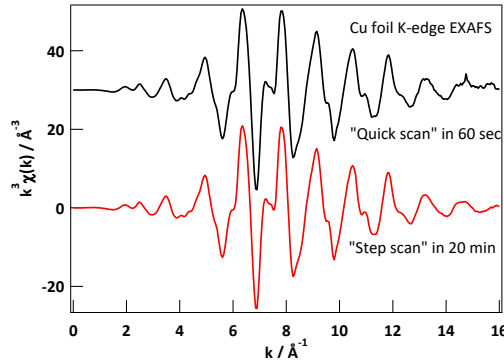
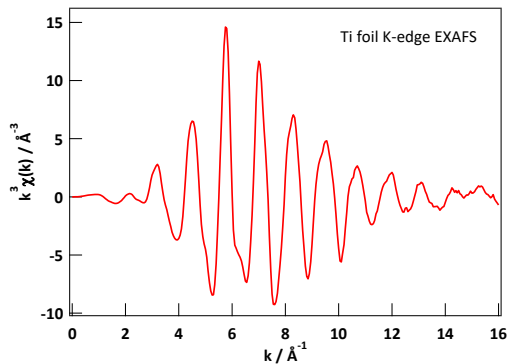
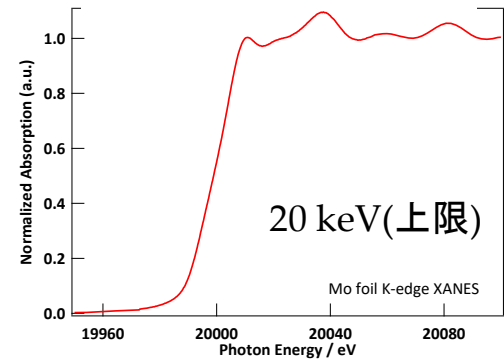
Ti K-edge XAFS



Cu K-edge XAFS



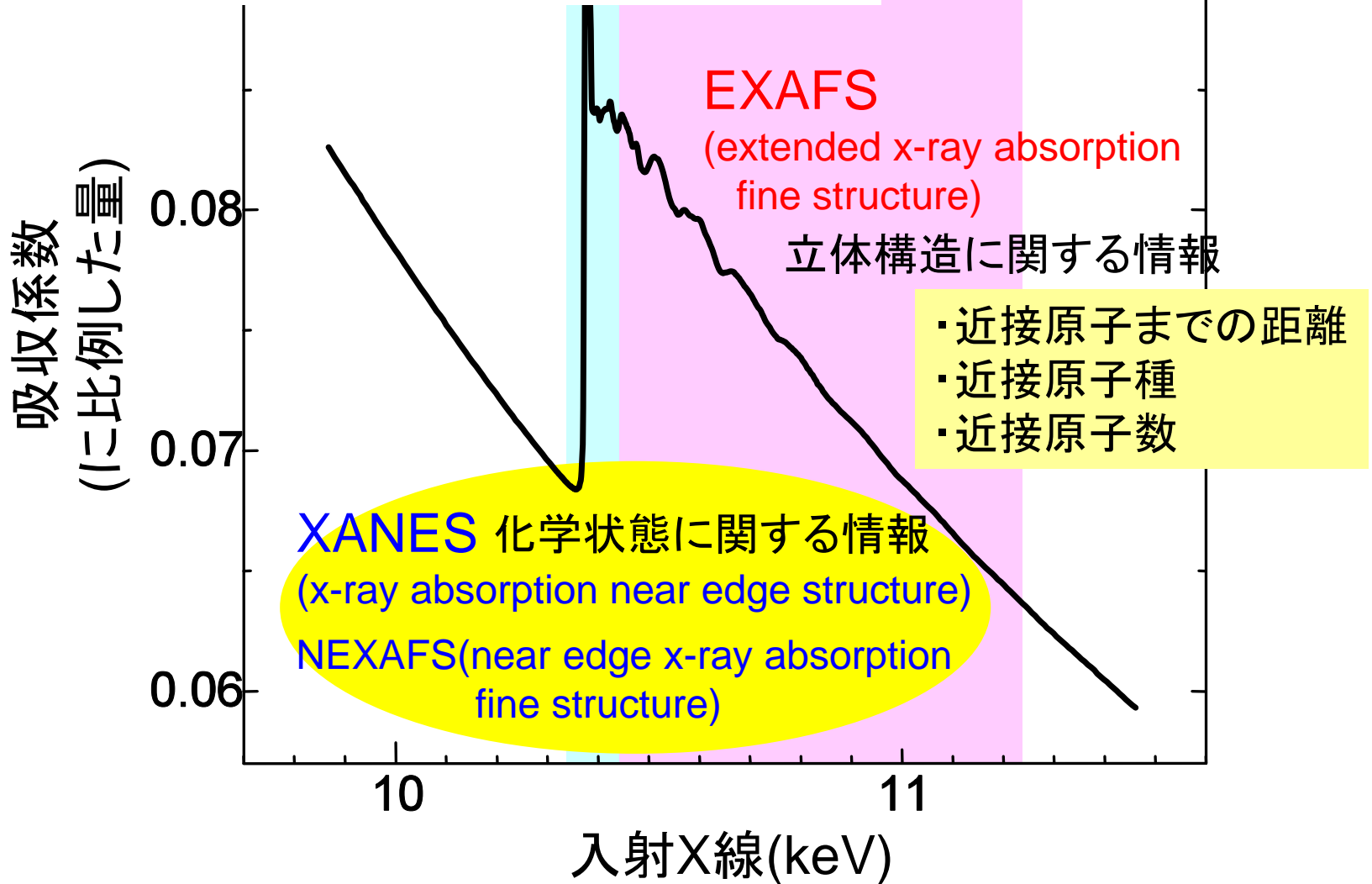
Mo K-edge XAFS



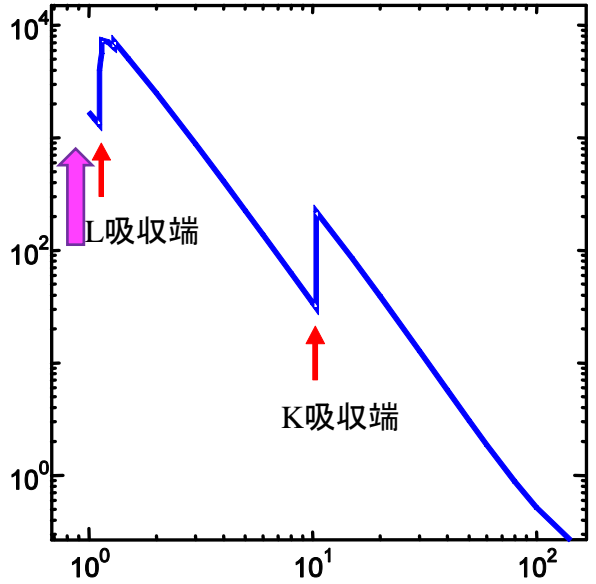
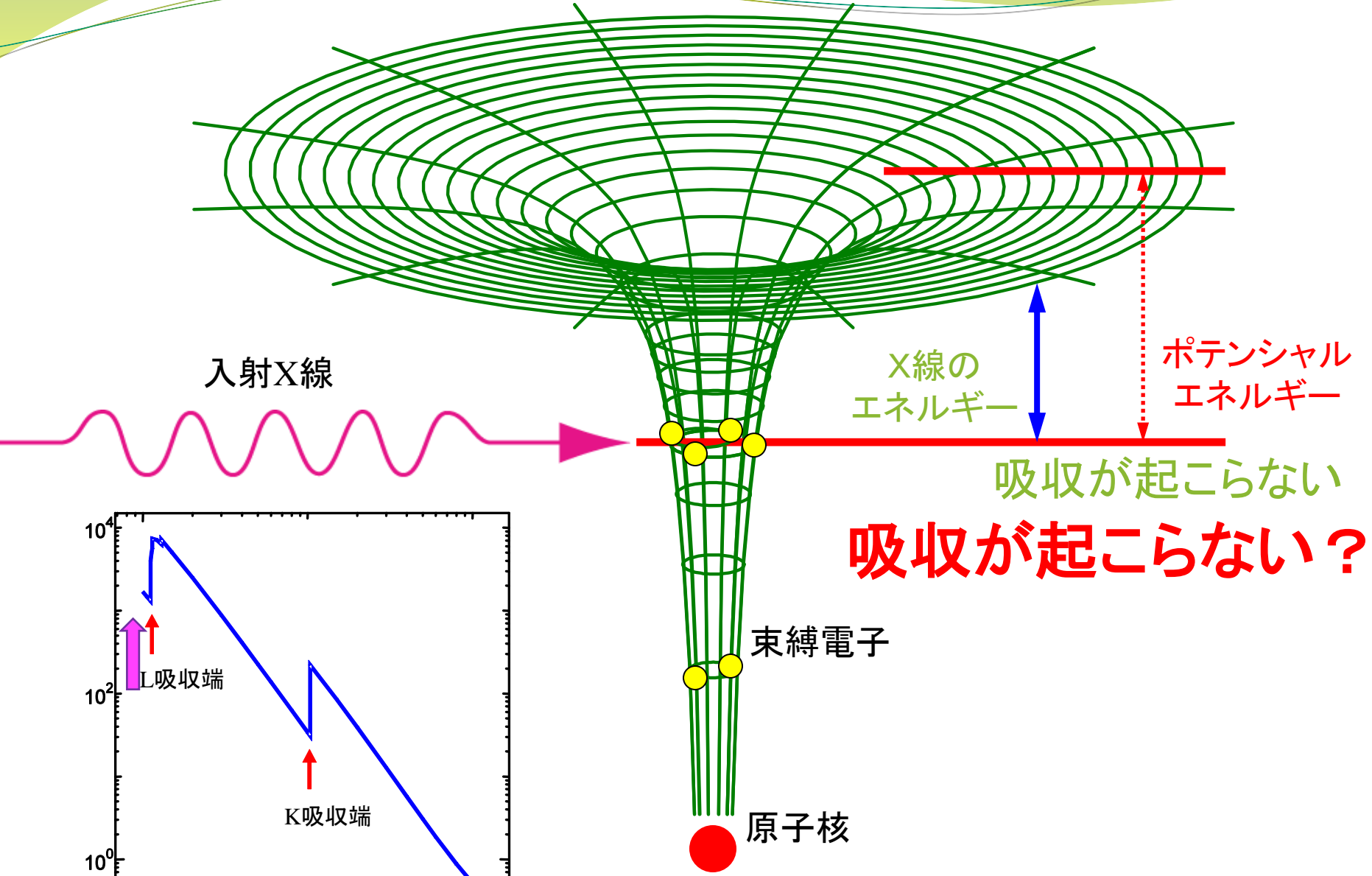
注：純金属なので吸収原子と散乱原子は同じ

それぞれの領域のスペクトルから
どの様に情報を引き出すのか？

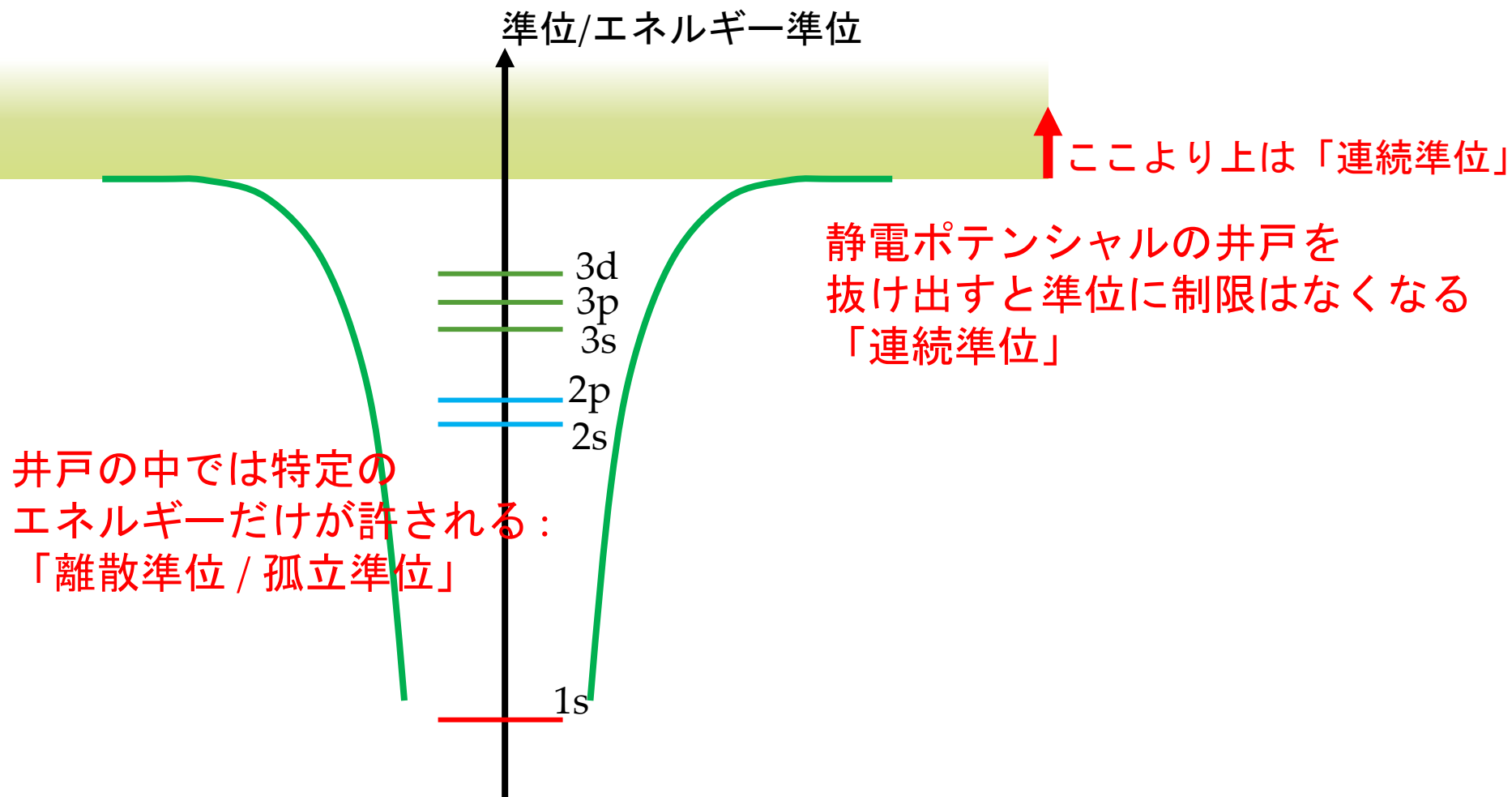
a-K



XANESスペクトルの起源

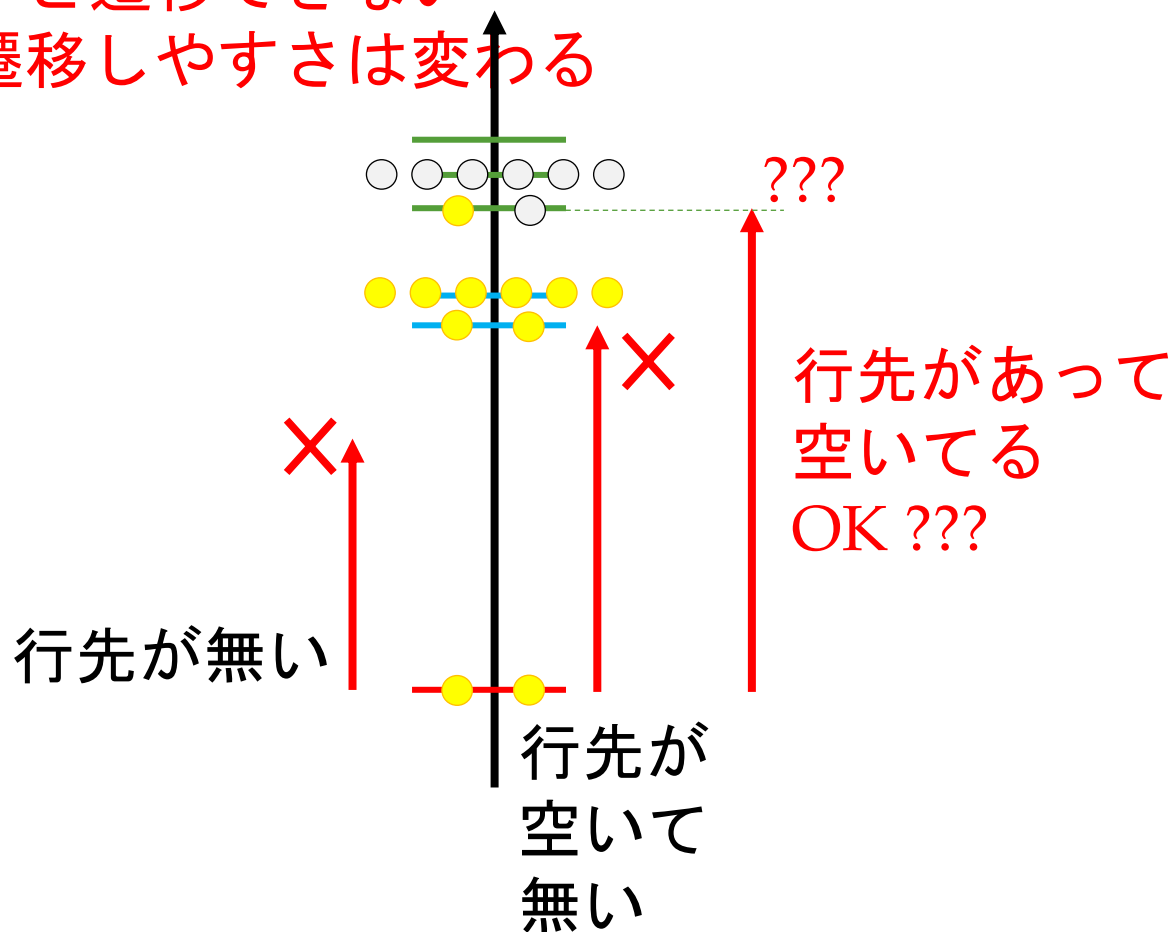


XANESスペクトルの起源

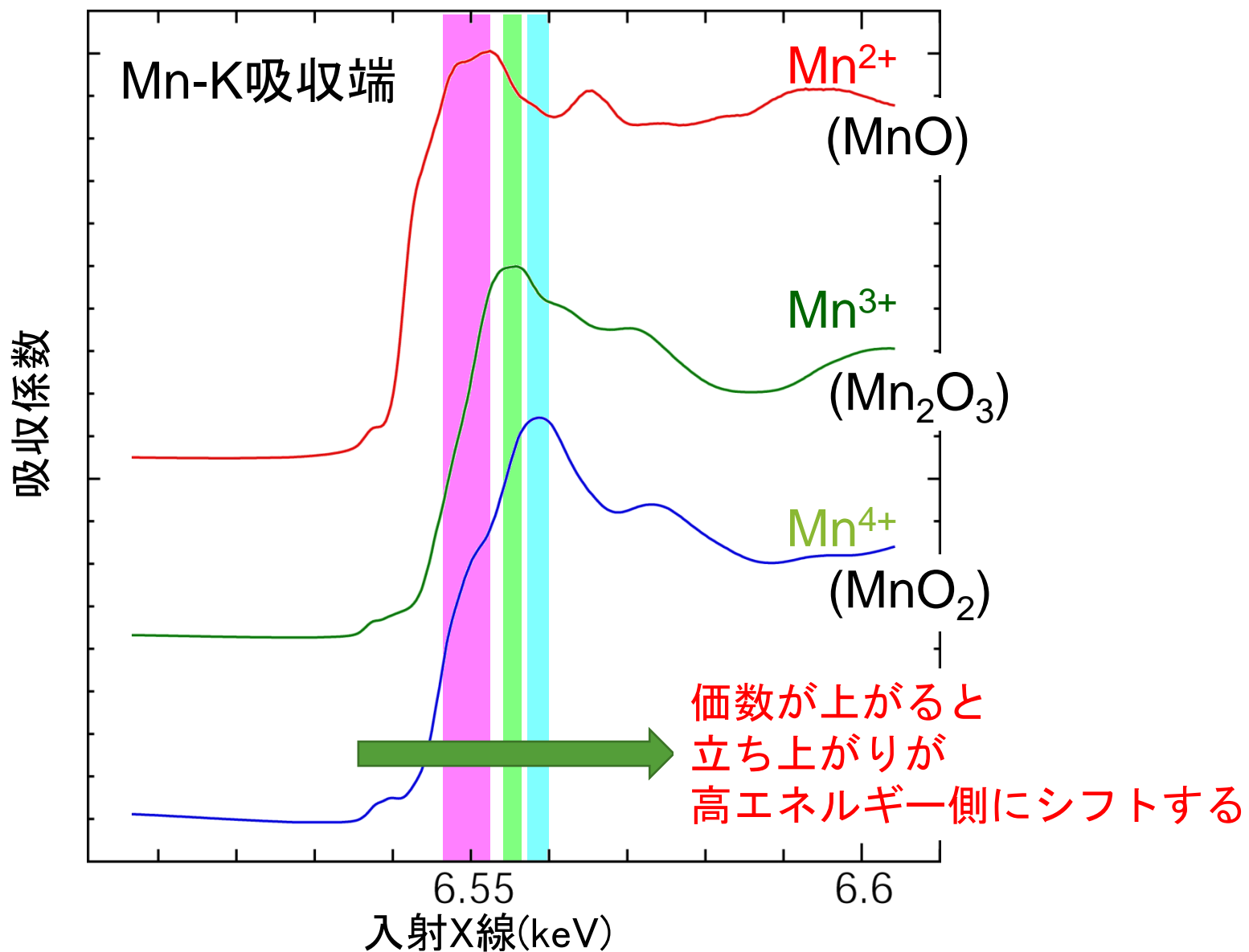


XANESスペクトルの起源

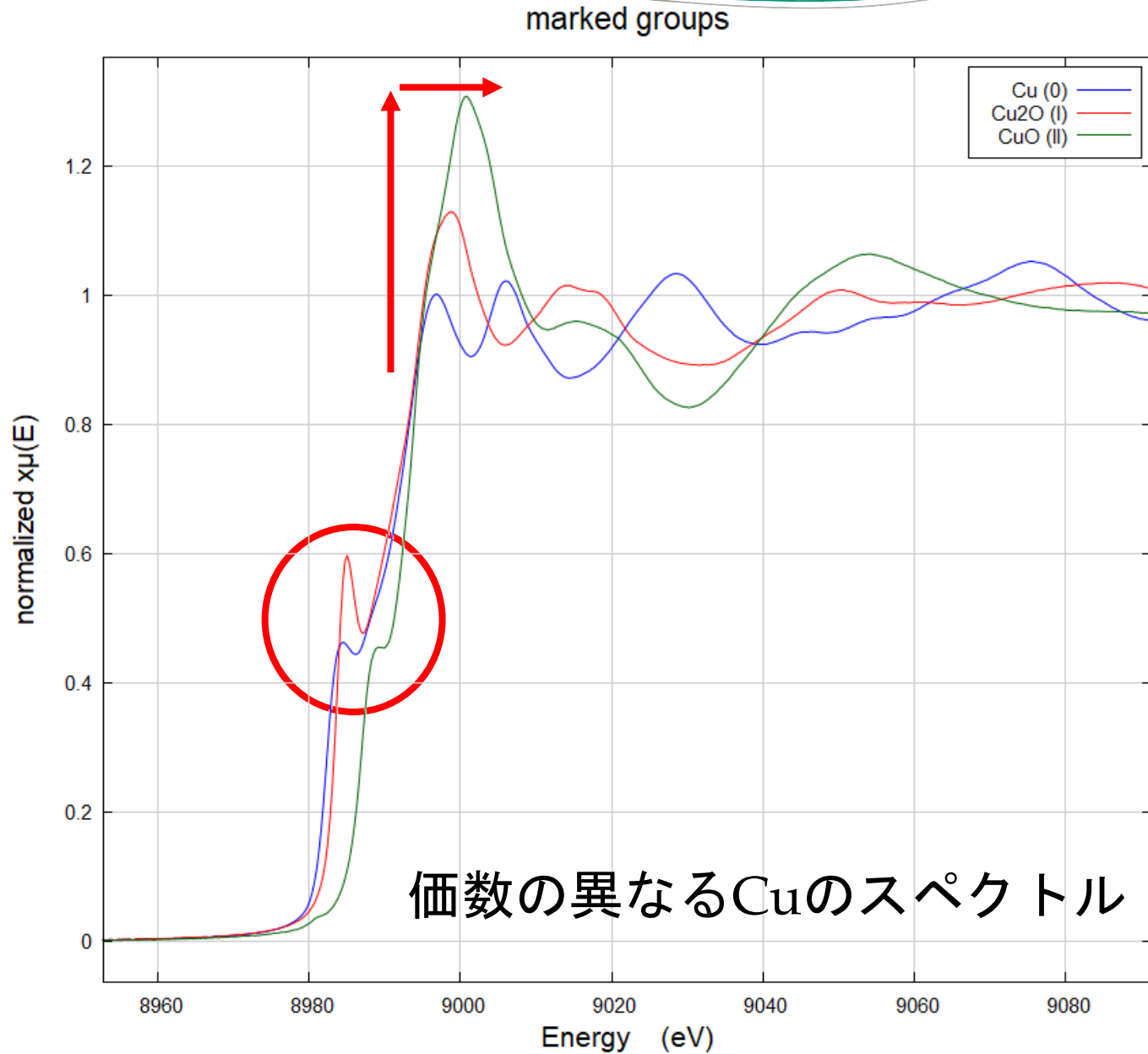
- ・ 行先が無いと遷移できない (準位の深さは変わり得る)
- ・ 行先が空いていないと遷移できない
- ・ 行先の軌道の形で遷移しやすさは変わる



XANESに見られる変化(1): 価数



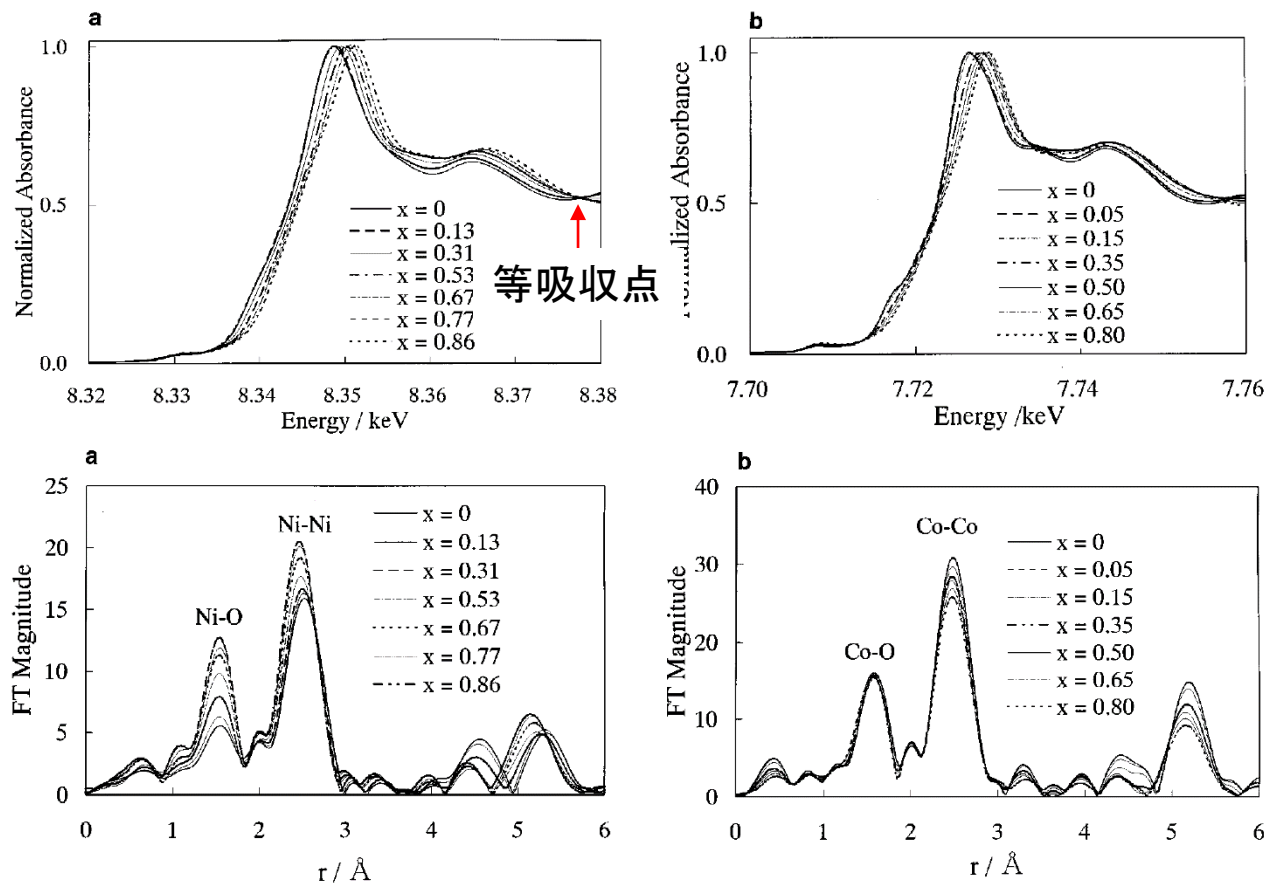
XANESに見られる変化(1): 価数



Study of the Jahn–Teller Distortion in LiNiO_2 , a Cathode Material in a Rechargeable Lithium Battery, by *in Situ* X-Ray Absorption Fine Structure Analysis

Izumi Nakai,¹ Kouta Takahashi, Youhei Shiraishi, Tatsuji Nakagome, and Fumishige Nishikawa*

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, Science University of Tokyo, Kagurazaka, Shinjuku, Tokyo 162, Japan; and *Battery Development Laboratory, Asahi Chemical Industry, Ltd., Yako, Kawasaki, Kanagawa 210, Japan

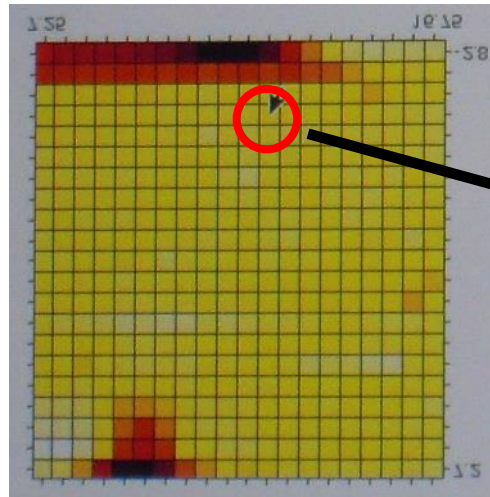
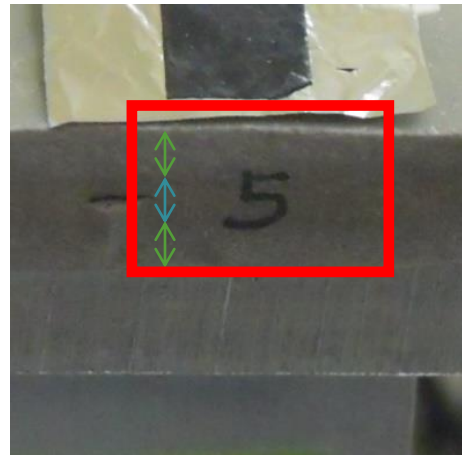
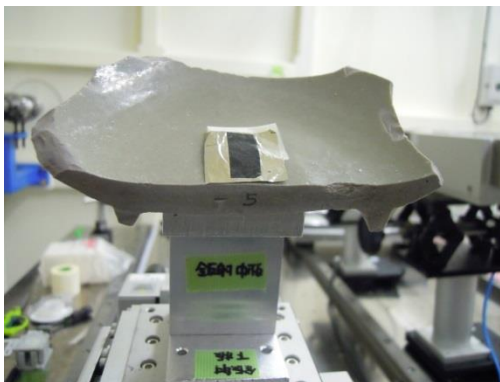


XANESでは充電に伴うピークシフトが明瞭。

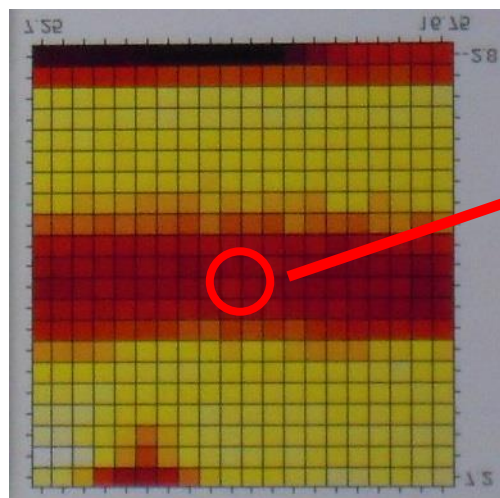
EXAFSスペクトルはNiイオンは初期状態で4+2に歪んだ6配位と考えると説明できる。

FIG. 2. The Fourier transforms of the Ni K-edge and Co K-edge EXAFS spectra of (a) $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ and (b) $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ as a function of x . The Fourier transforms are not corrected for the phase shifts.

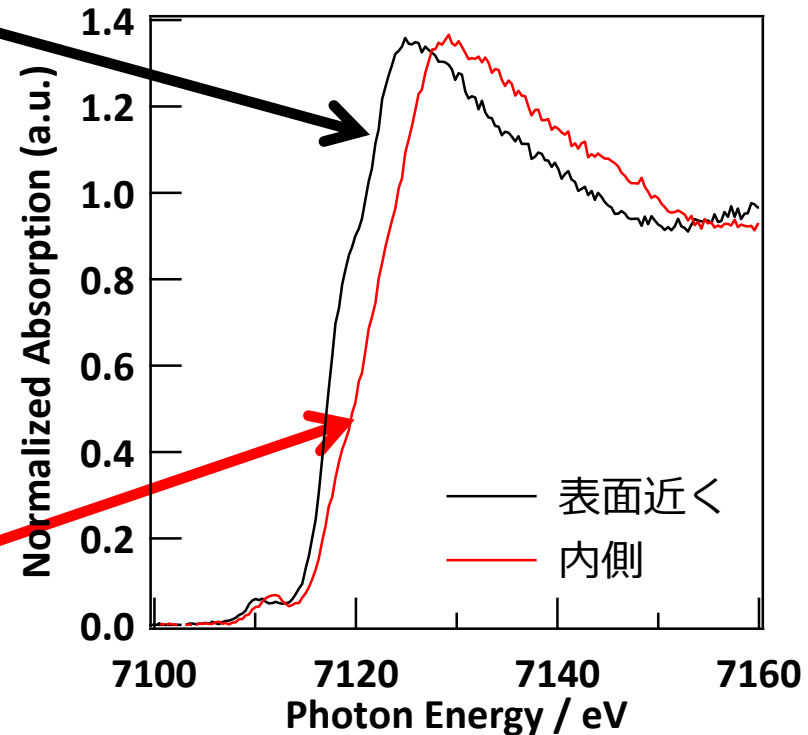
陶磁器に含まれる鉄 価数選別二次元マッピング



全Fe(8keV励起)

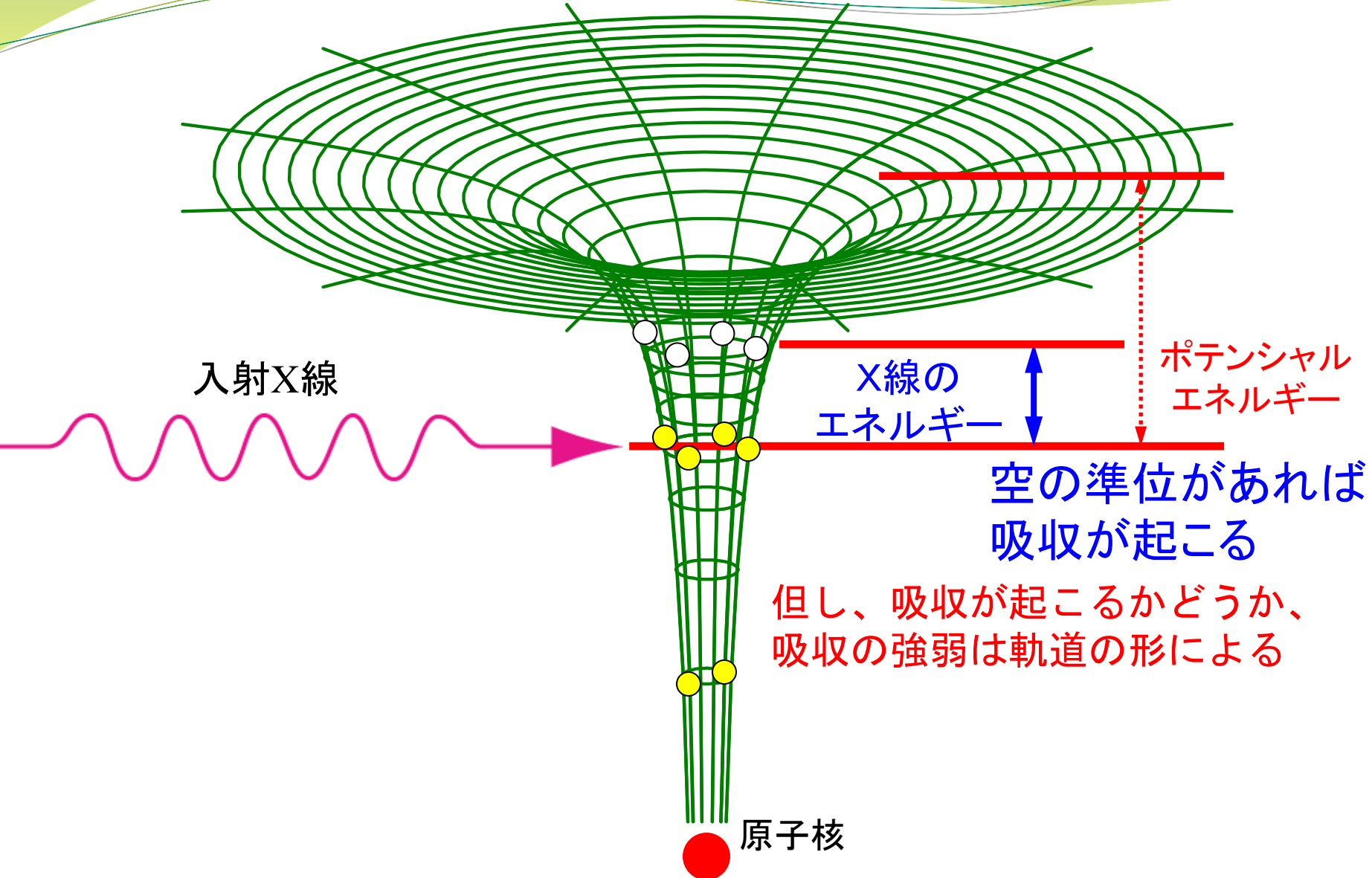


主にFe²⁺(7.12keV励起)



表面から Fe の還元が進行

XANESに見られる変化(2): 軌道形状(結合状態)



XAFS Study of Ti-Silicalite: Structure of Framework Ti(IV) in the Presence and Absence of Reactive Molecules (H_2O , NH_3) and Comparison with Ultraviolet-Visible and IR Results

S. Bordiga, S. Coluccia, C. Lamberti,[†] L. Marchese, and A. Zecchina^{*}

Dipartimento di Chimica Inorganica, Chimica, Fisica e Chimica dei Materiali,
Via P. Giuria 7, I-10125 Torino, Italy

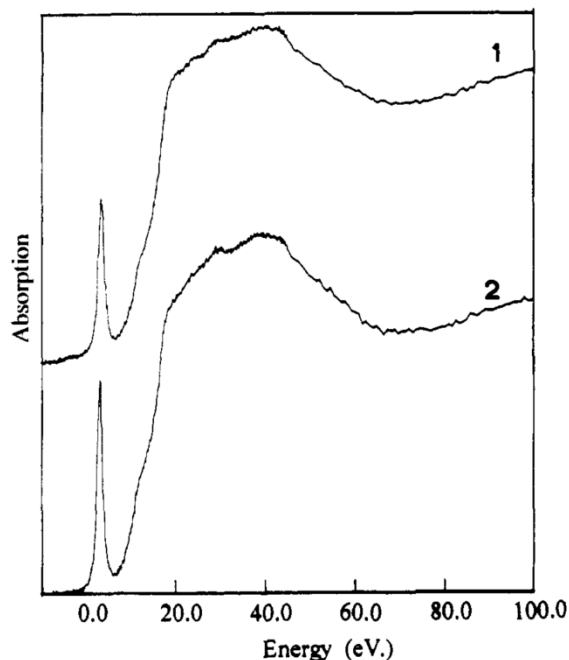


Figure 1. XANES spectra of Ti-silicalite: (1) [TSa] outgassed at 300 K; (2) [TSa] outgassed at 400 K. (The zero of the energy scale was taken at 4964.2 eV, which corresponds to the maximum of the first peak of a titanium foil K edge.)

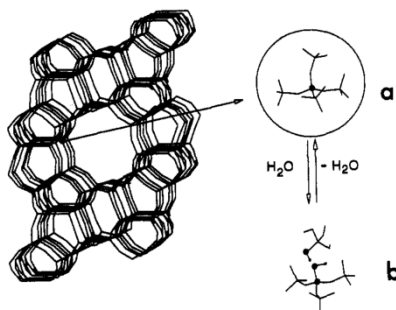


Figure 2. Silicalite framework where $[\text{TiO}_4]$ is substituting for a $[\text{SiO}_4]$ building unit. Inset a: $[\text{TiO}_4]$ unit surrounded by four $[\text{SiO}_4]$ units (the Ti(IV) center is represented by a black ball). Inset b: after water hydrolysis of a Ti-O-Si bridge shown in a inset a (black balls indicate Ti(IV) and hydroxyl groups).

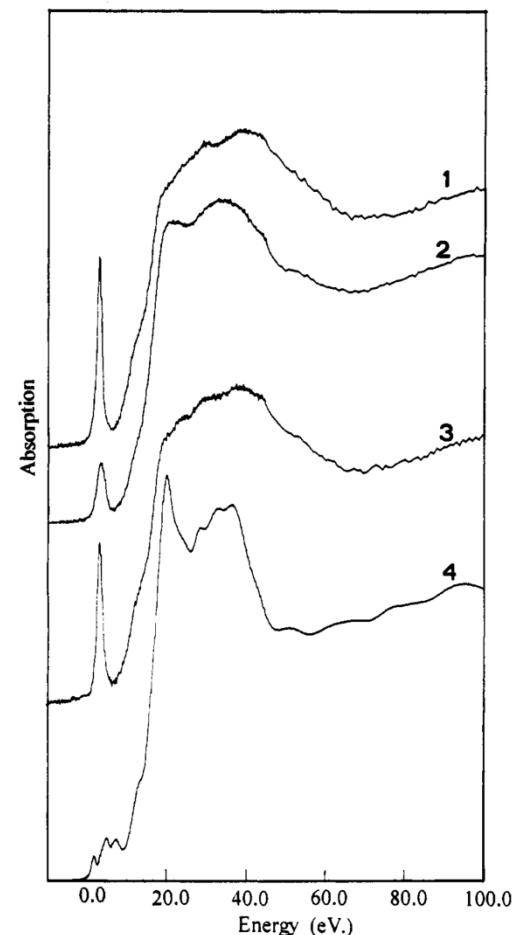
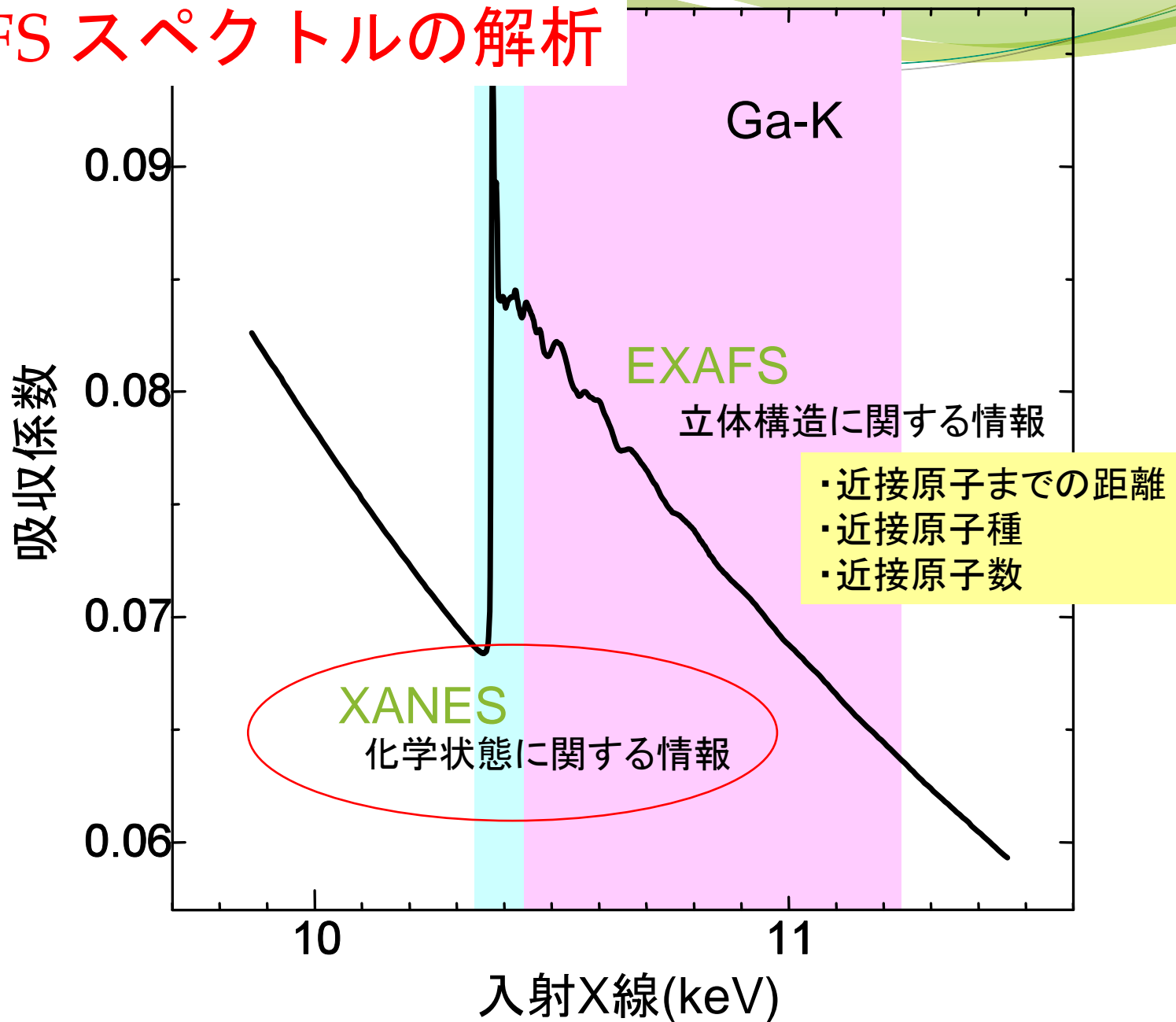


Figure 4. XANES spectra of [TSa] outgassed at 400 K, the effect of NH_3 adsorption and desorption: (1) [TSa] in vacuo; (2) after dosage of NH_3 (equilibrium pressure of 10^4 Pa); (3) effect of pumping at room temperature for 10 min (energy scale as in Figure 1); (4) TiO_2 (anatase).

Tiはシリケートの骨格に入り4配位となる。
その構造は吸湿・脱水で可逆的に変化する。
アンモニアとの反応で可逆的にアナターゼに近い構造を作る。

XAFS スペクトルの解析



XAFSスペクトルの解析

XANESスペクトル

原子の「状態」によって変わる。

「状態」 = 価数、軌道、スピン...

原子の「環境」には直接は依存しない。

「環境」 = 原子間距離、配位数、配位種、立体配置

間接的には依存する

ex. 「原子間距離が変わると価数が変わる」

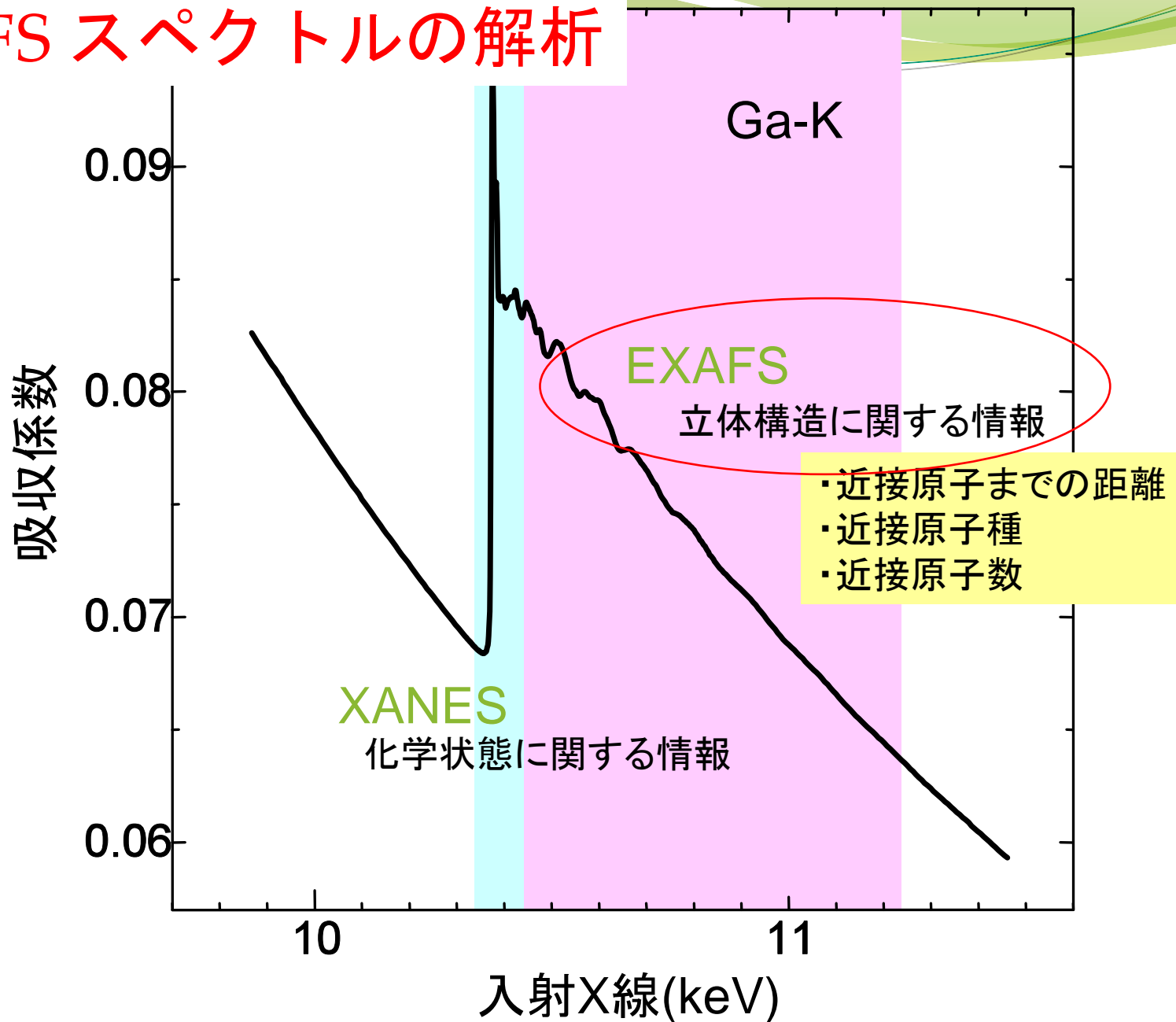
「配位数が変わると軌道の形が変わる」

ニワトリと卵

従って、パターン認識的に(絵として見て)解析できることが多い。

Athena/Artemis を使うなら、**Athena** の守備範囲。

XAFS スペクトルの解析



XAFSスペクトルの解析

EXAFSスペクトル

原子の「状態」の影響はほぼない。

「状態」 = 価数、軌道、スピン...

原子の「環境」によって変化する。

「環境」 = 原子間距離、配位数、配位種、立体配置

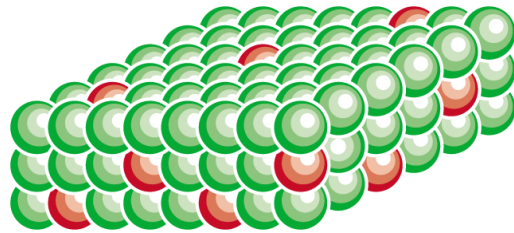
解析を行うには、「原子間距離」、「配位数」などのパラメータを取り込んだ「理論式」を立ててパラメータフィッティングを行う必要がある。

Athena/Artemis を使うなら、**Artemis** の出番。

- ・Er添加InPのXAFS測定
- ・Mn添加ZnGa₂O₄
- ・化合物半導体の原子間距離

III-V 族化合物半導体へのEr添加

均一添加



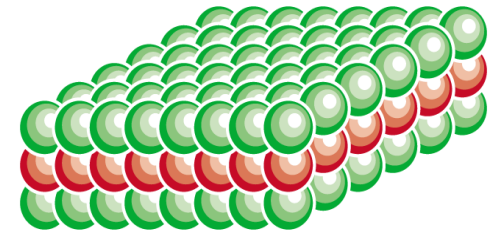
- 内殻遷移に起因した
Er固有の発光

➡ 1.5 μ m帯:
長距離光通信
波長超安定

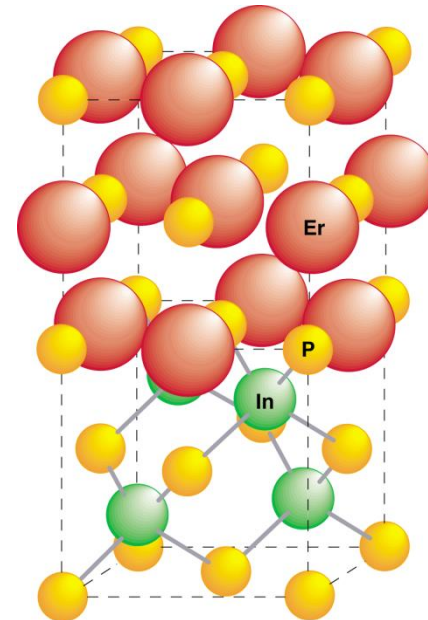
- 原子位置を制御した
ドーピングの必要性
- スーパードーピングの可能性

➡ 0.8%

δ -添加



**ErP/InP heteroepitaxy*



Semimetal/semiconductor heterostructures

Semimetal:

(RE)As, (RE)P: NaCl-type

ErP ($a = 0.5606\text{nm}$, $\rho = 150\mu\Omega\text{cm}$)

ErAs ($a = 0.5732\text{nm}$, $\rho = 150\mu\Omega\text{cm}$)

Semiconductor:

III-V semiconductors: zincblende-type

InP ($a = 0.5869\text{nm}$)

GaAs ($a = 0.5653\text{nm}$)

Mismatch:

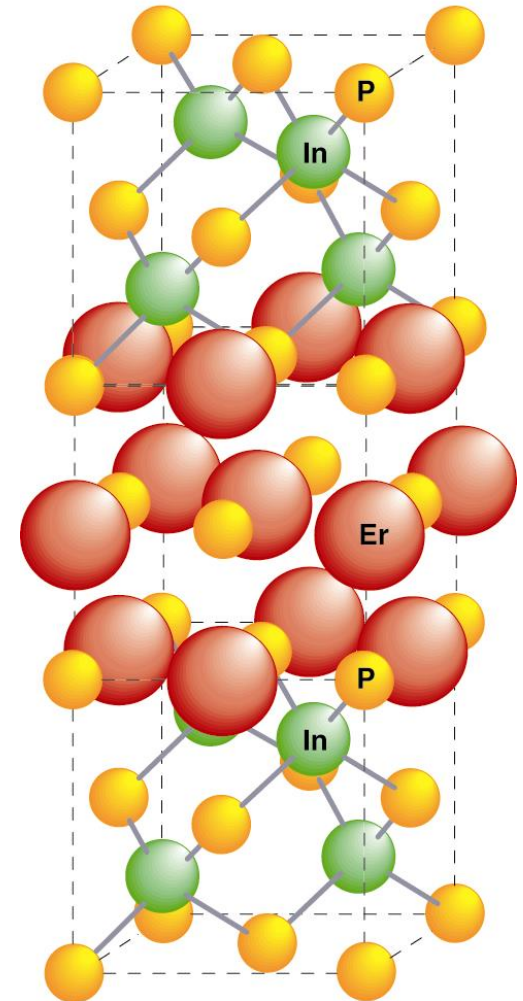
$\Delta a/a = -4.5\%$ for ErP/InP
 $+1.4\%$ for ErAs/GaAs

Applications:

Metal-base transistor

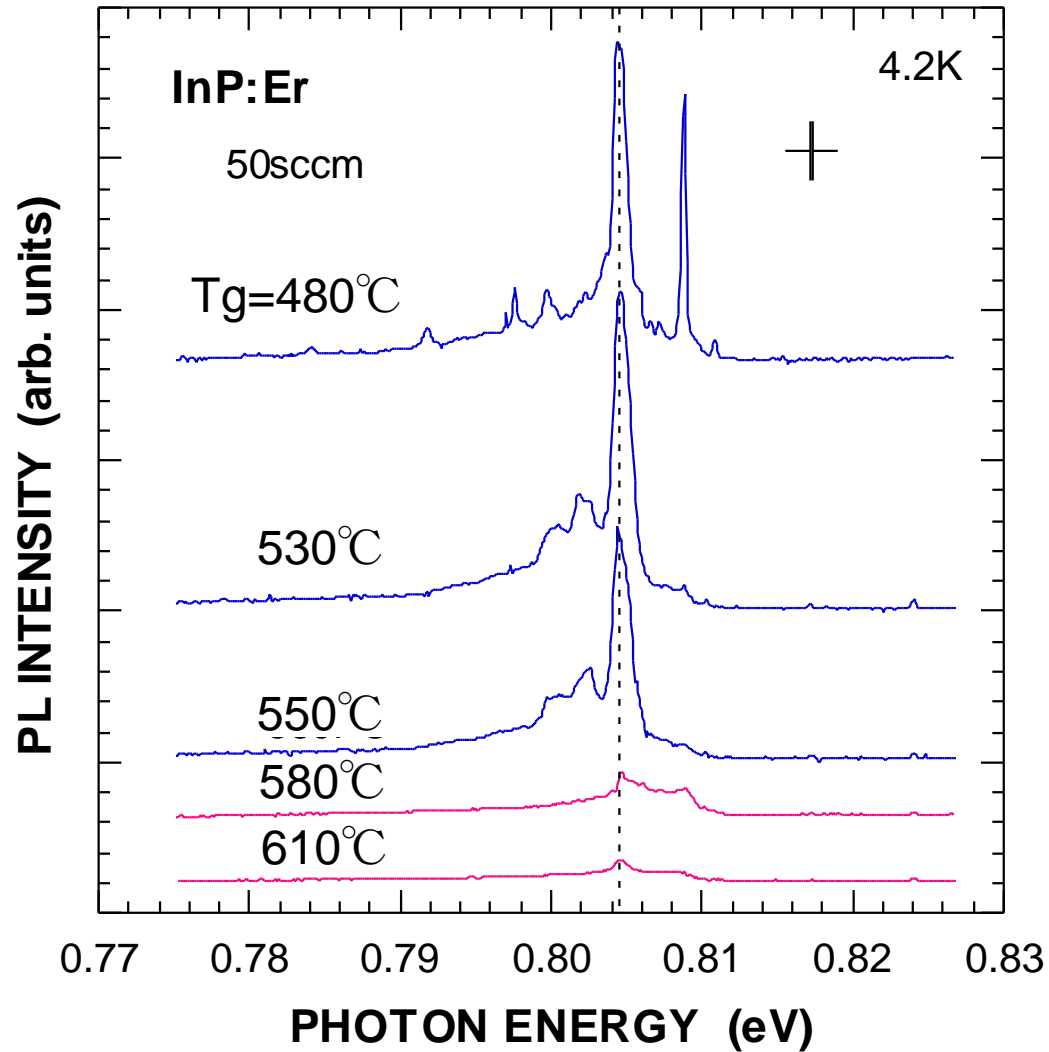
Hot-electron transistor

Resonant-tunneling transistor etc.



InP/ErP/InP heterostructure

PLスペクトルの成長温度依存性

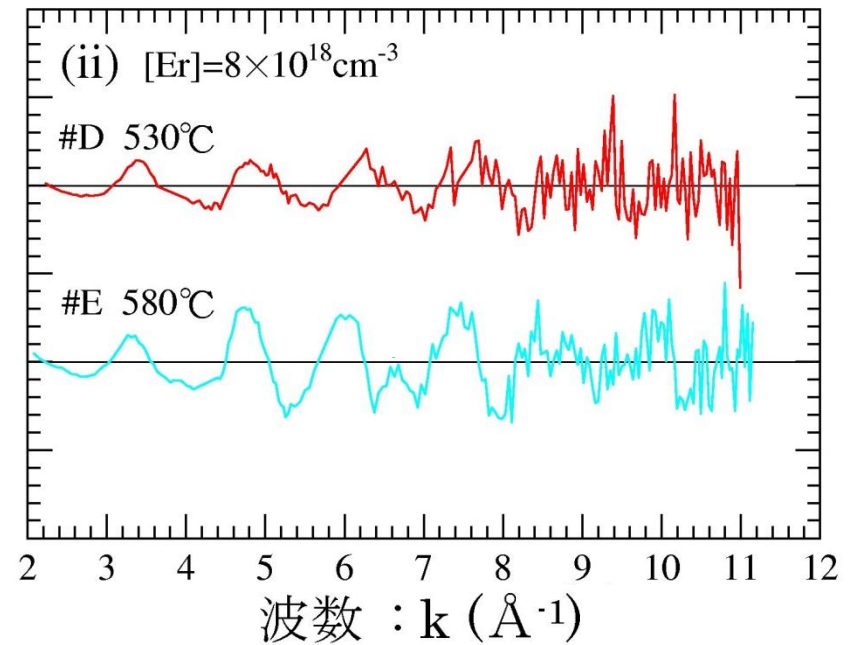
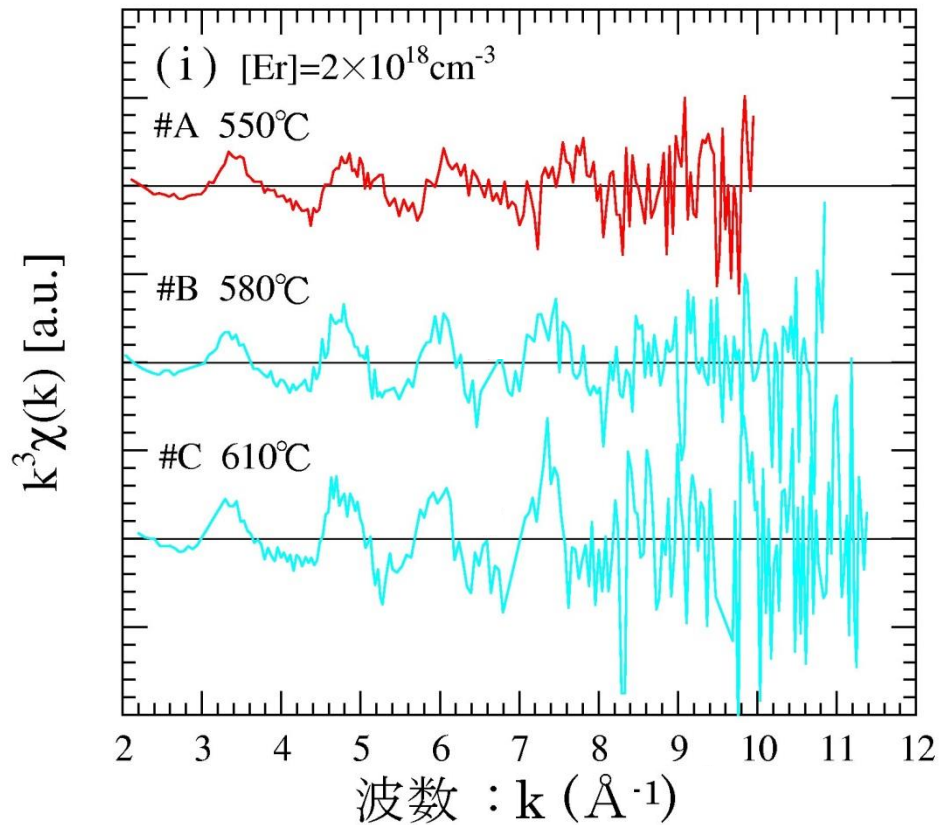


- ◇ 成長方法：減圧有機金属気相成長(OMVPE)法
- ◇ In 原料：TMIIn (trimethylindium)
- ◇ P 原料：TBP (tertiarybutylphosphine)
- ◇ Er 原料：Er(MeCp)₃ (trimethylcyclopentadienylerbium)

試料	成長温度 T _g [°C]	Er 原料供給 水素流量[sccm]	Er 濃度 [Er] [cm ⁻³]
#A	550	50	2 × 10 ¹⁸
#B	580		
#C	610		
#D	530	125	8 × 10 ¹⁸
#E	580		

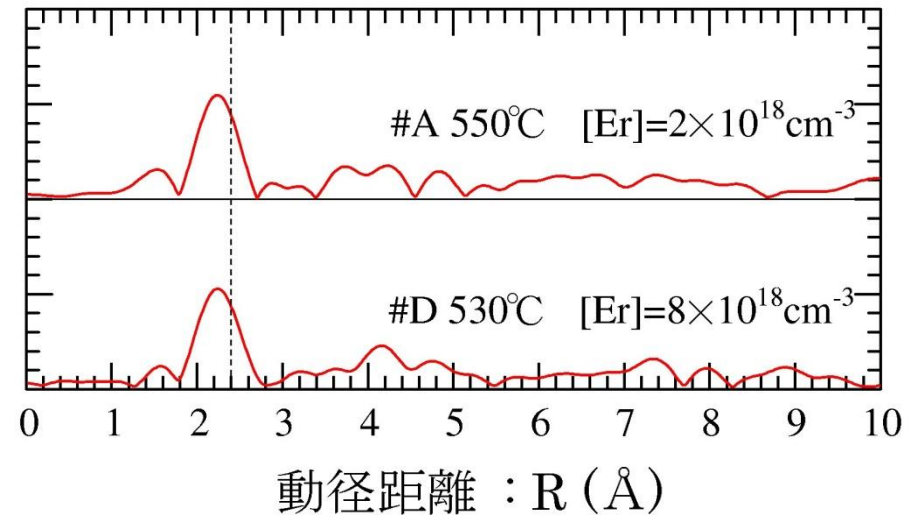
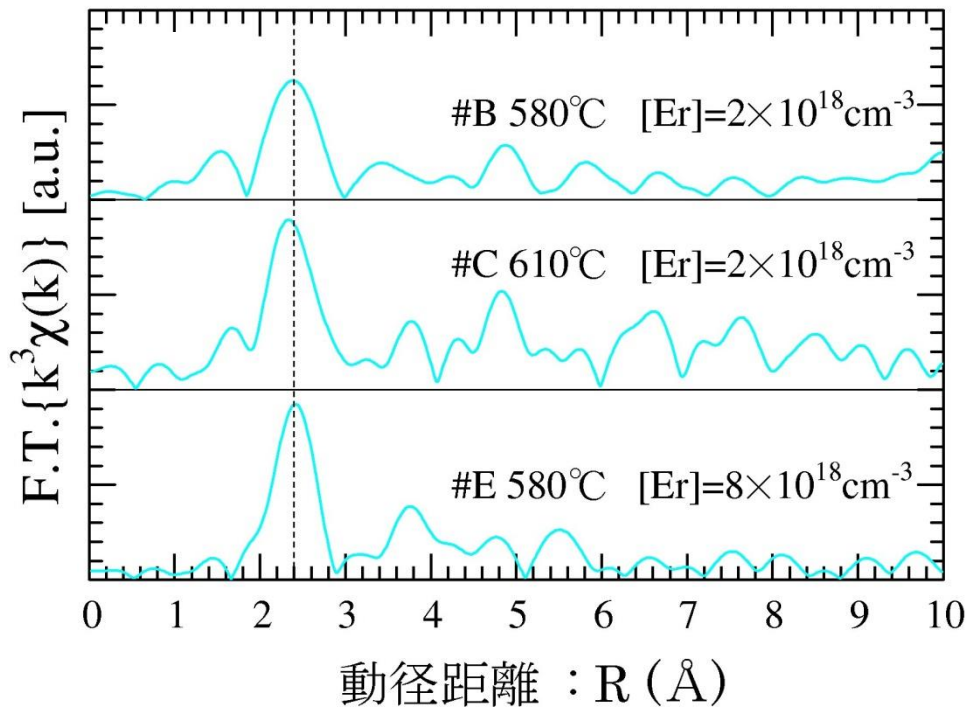
(Er 濃度は二次イオン質量分析(SIMS)法により測定)

測定されたXAFSスペクトル

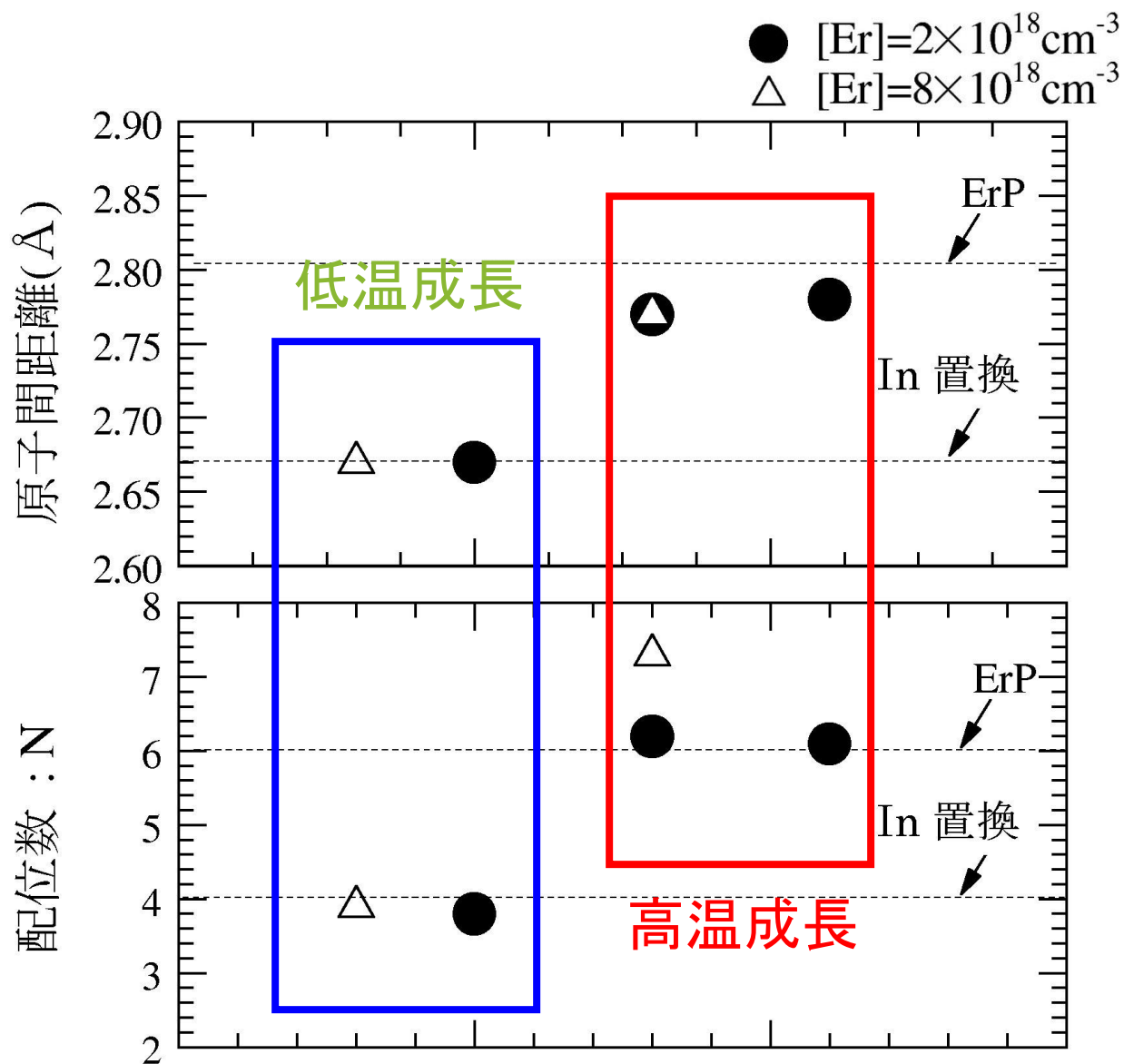


高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所
放射光研究施設 BL12C

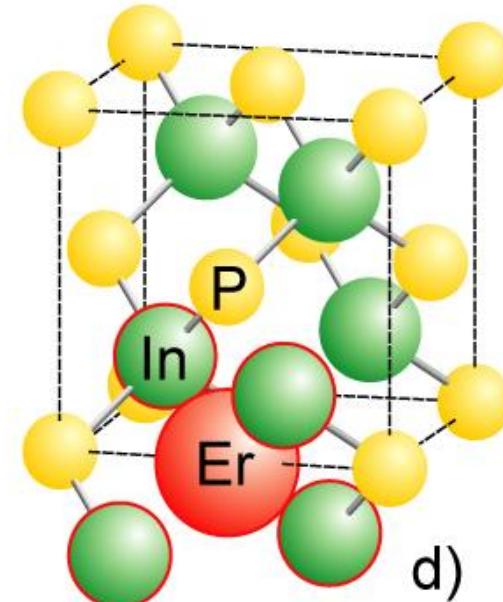
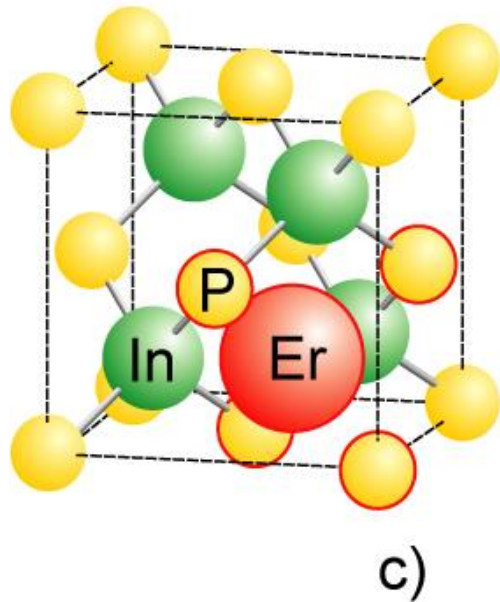
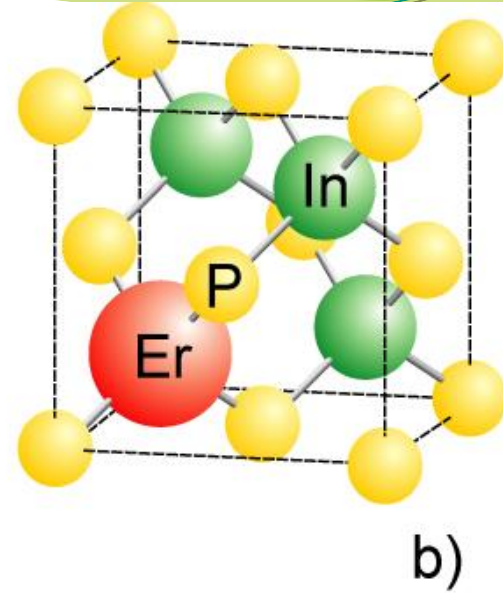
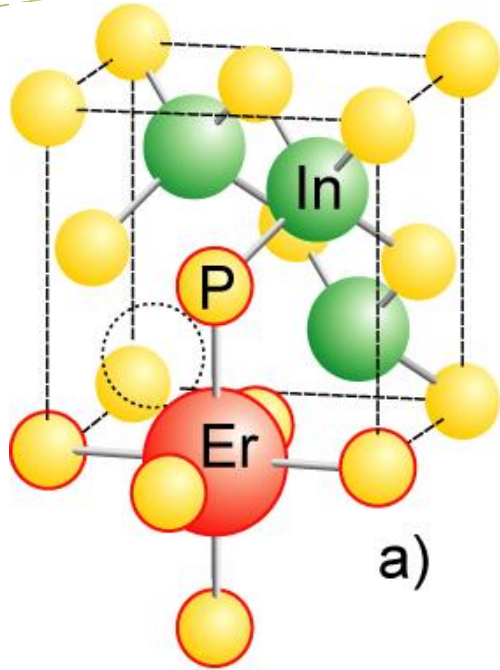
測定から得た動径分布関数



フィッティングによって得られた原子間距離と配位数

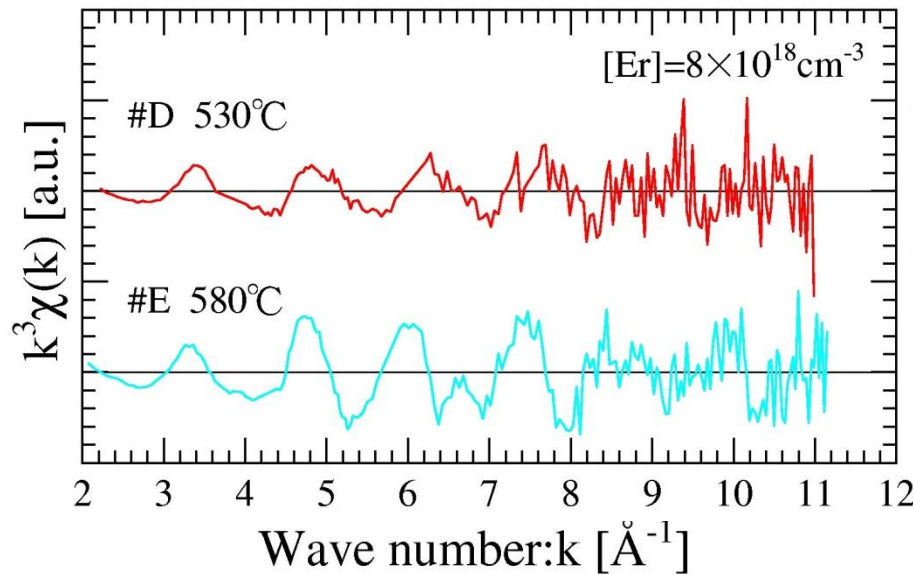


Er 原子位置のモデル

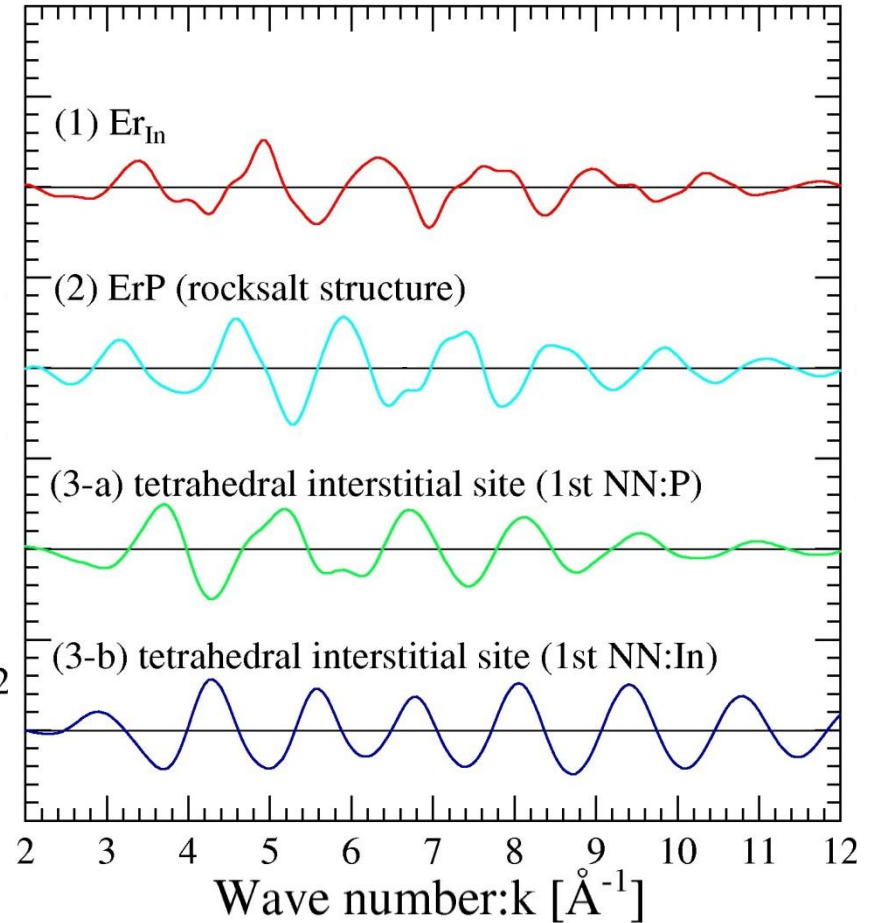


理論計算との比較

Experimental Results

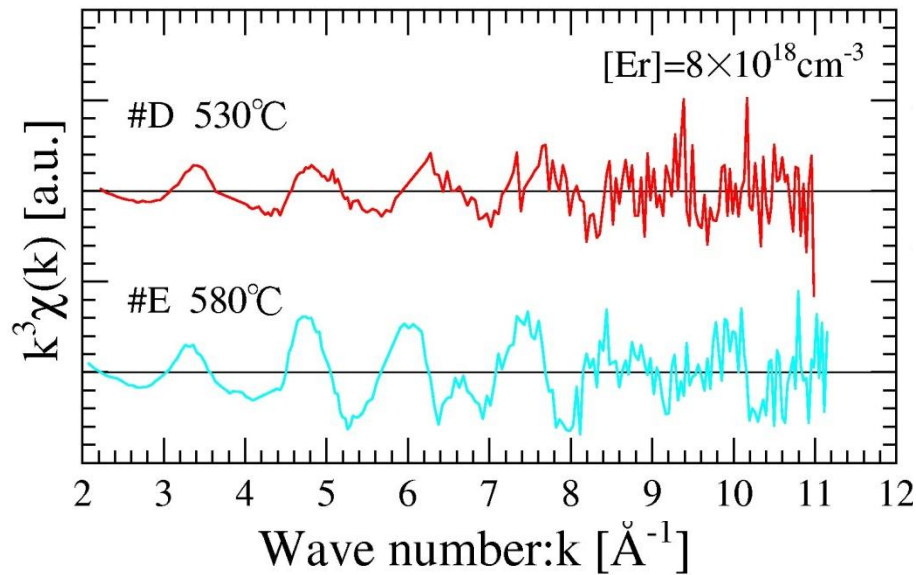


Theoretical Calculations

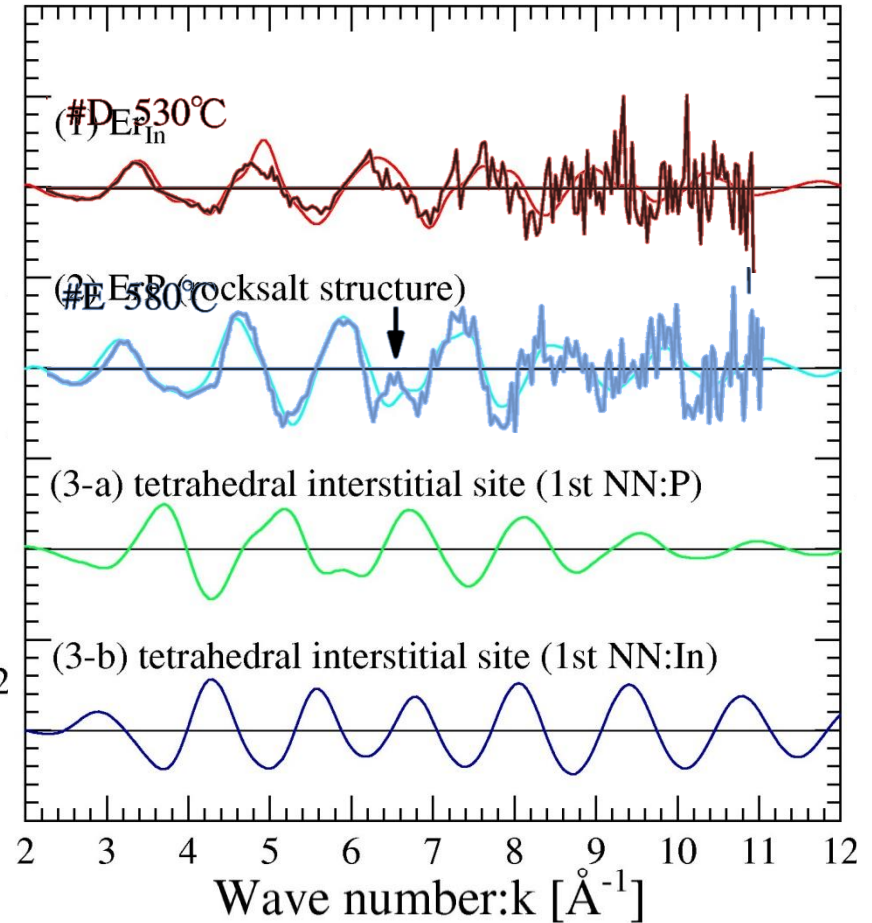


理論計算との比較

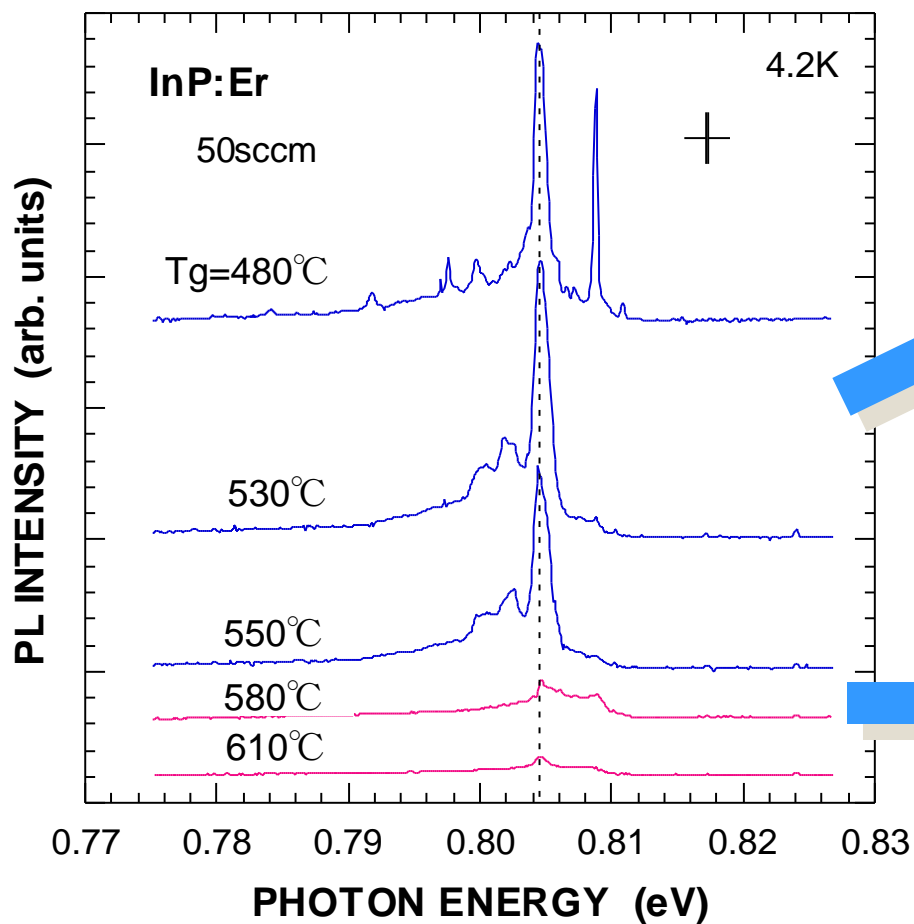
Experimental Results



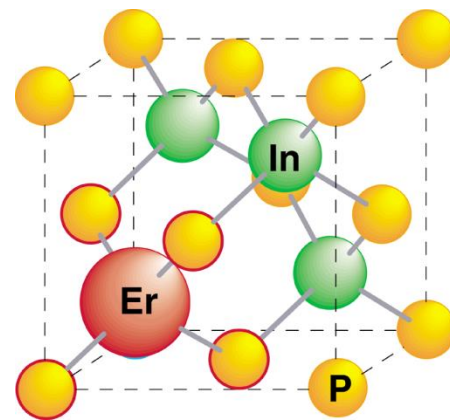
Theoretical Calculations



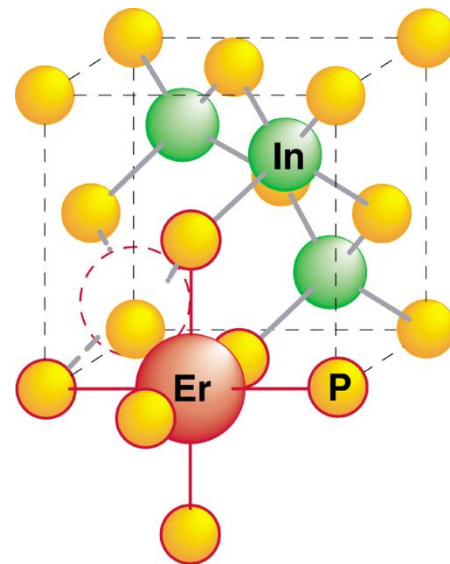
PLスペクトルの成長温度依存性とEr原子位置の関係



Substitutional Er in In site

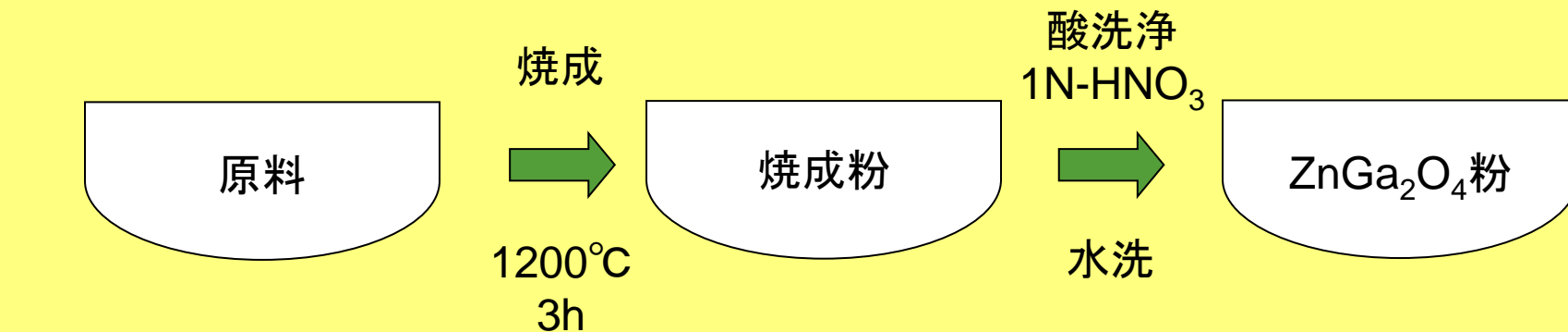


Interstitial Er with In vacancy

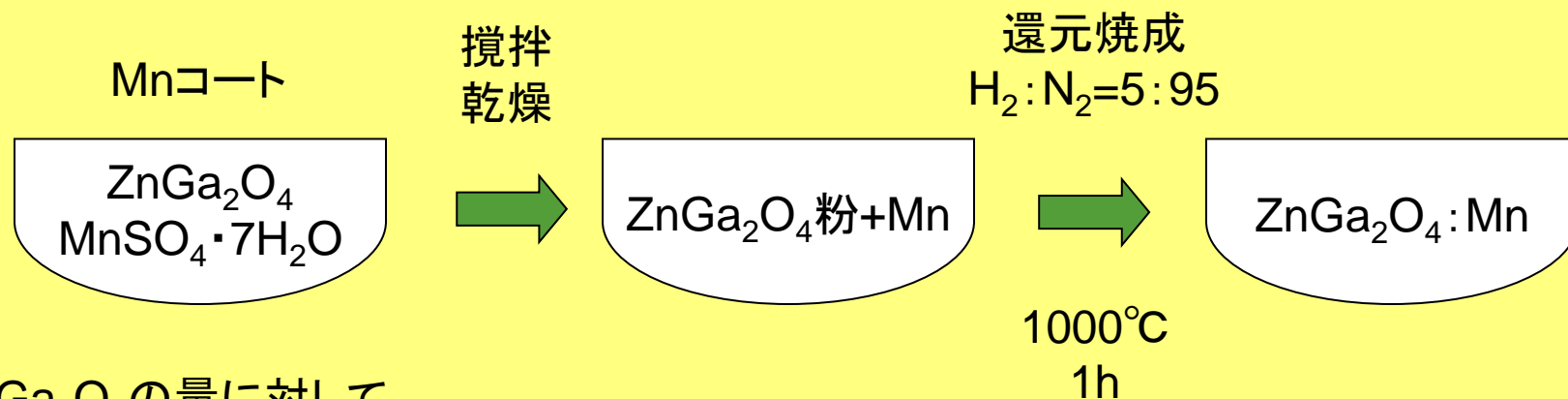


- ・Er添加InPのXAFS測定
- ・Mn添加ZnGa₂O₄
- ・化合物半導体の原子間距離

ZnGa₂O₄:Mn合成方法



ZnO、Ga₂O₃、Li₃PO₄を
mol比 1 : 1 : 0.1で混合。



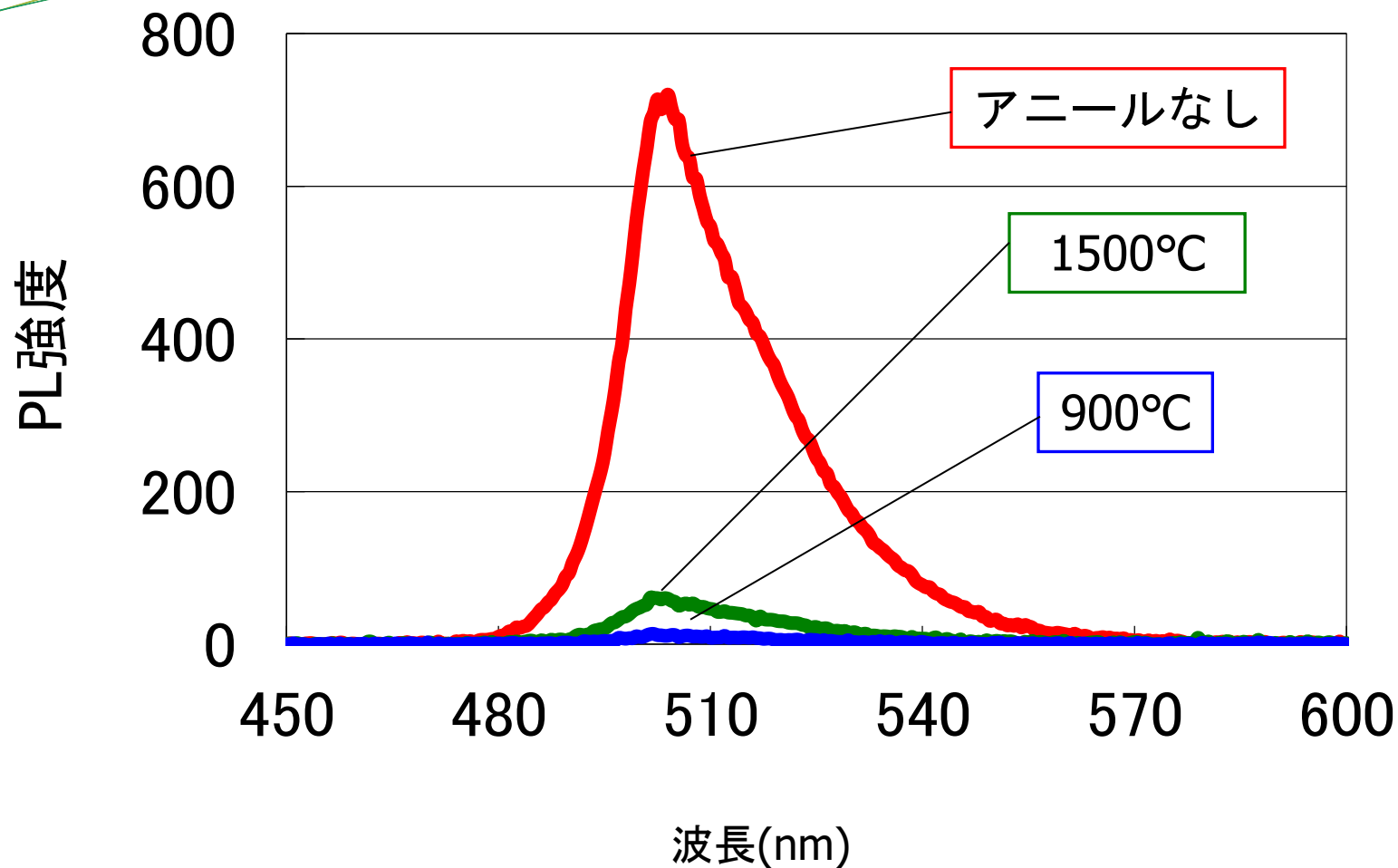
ZnGa₂O₄の量に対して
1mol%の量のMnSO₄を溶かす。

標準的な $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 試料と、発光強度を変化させるために、高温空气中でアニールした試料を作製した。

測定試料条件

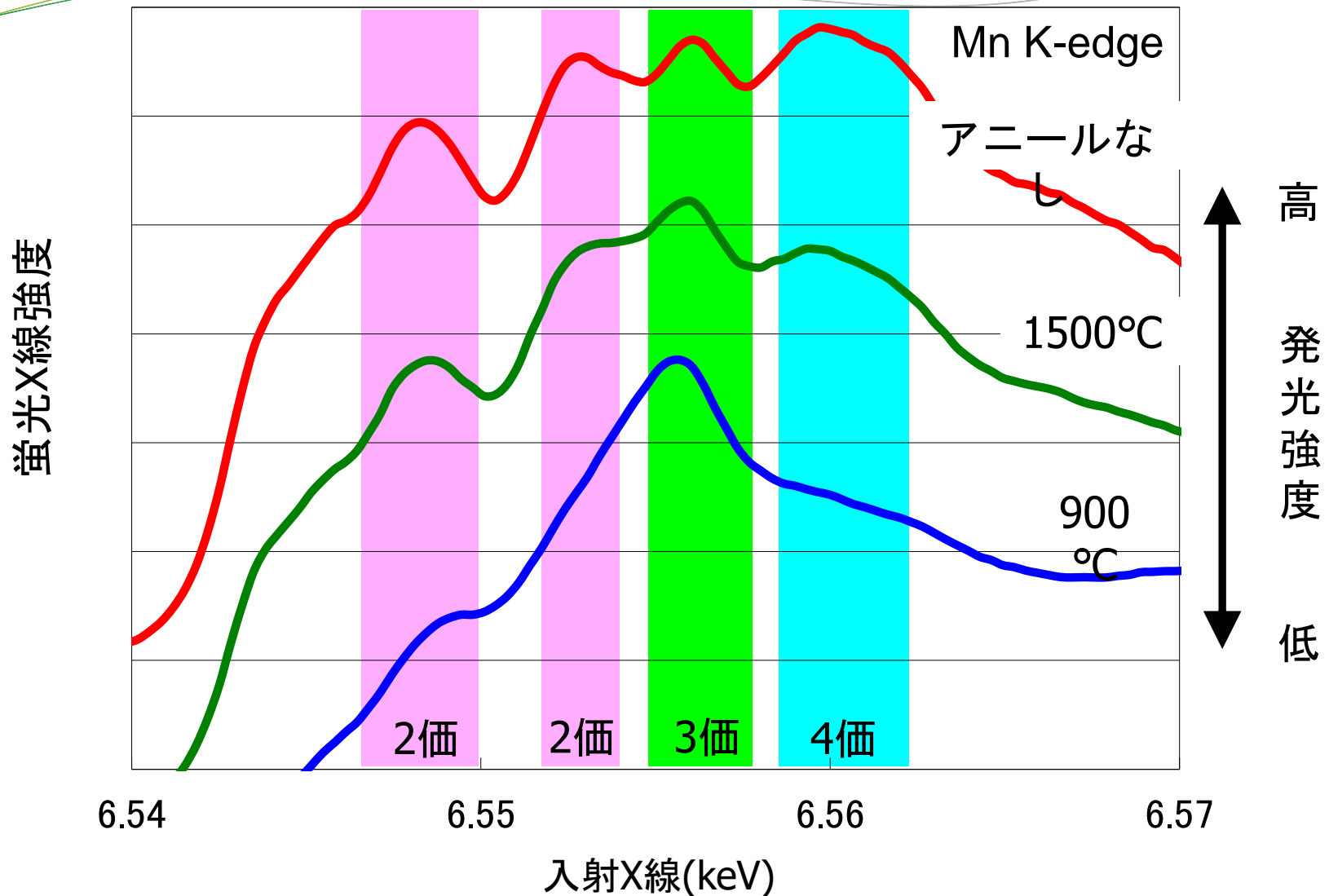
- (1) 試料A: 標準的な $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 試料
Mn 1mol%
- (2) 試料B: 試料Aをさらに空气中でアニール
 $1500^\circ\text{C} \times 3\text{h}$
- (3) 試料C: 試料Aをさらに空气中でアニール
 $900^\circ\text{C} \times 3\text{h}$

ZnGa₂O₄:MnのPL発光スペクトル



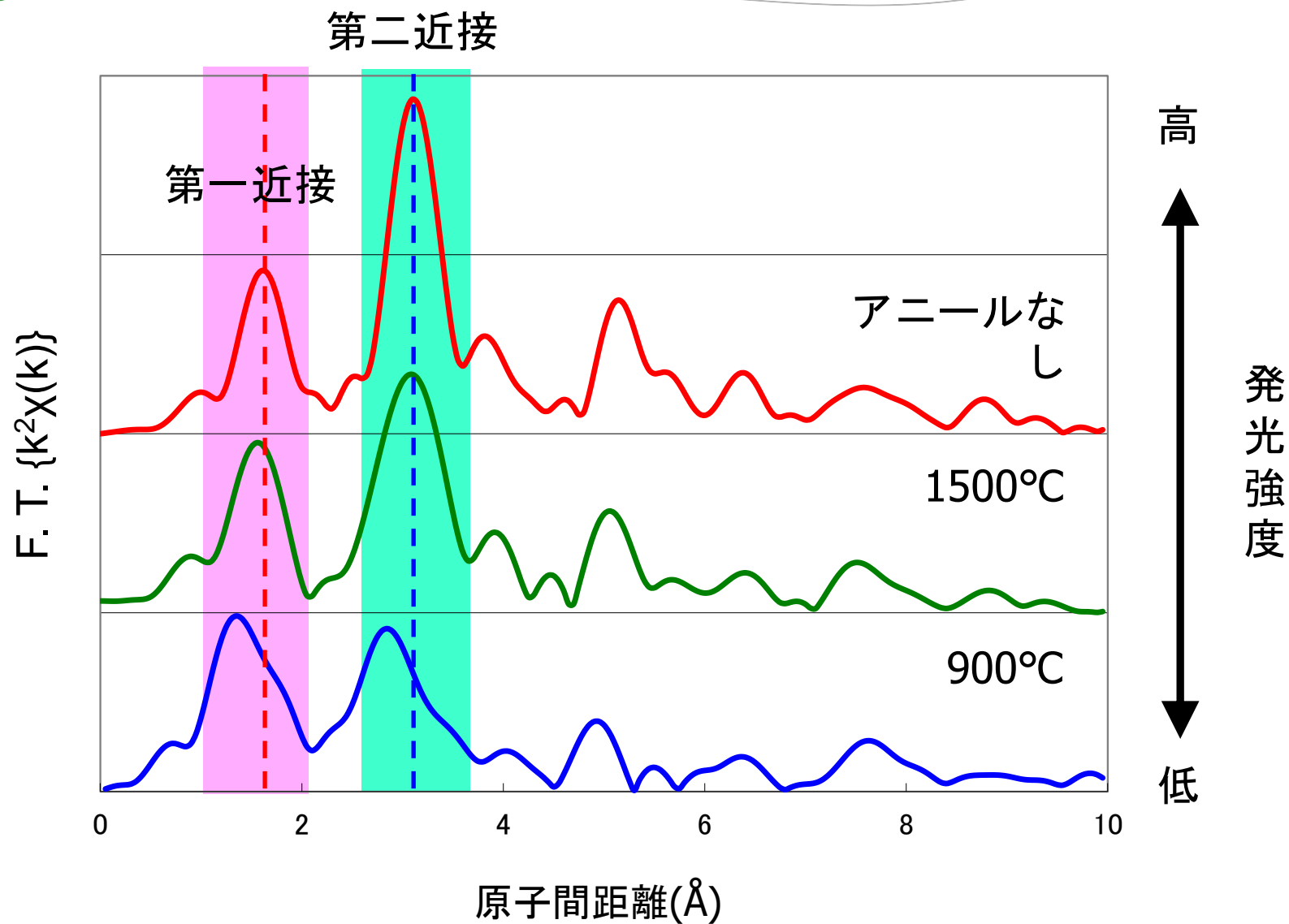
空气中でアニールすると発光強度が大きく減少する。

アニールによるXANESの変化

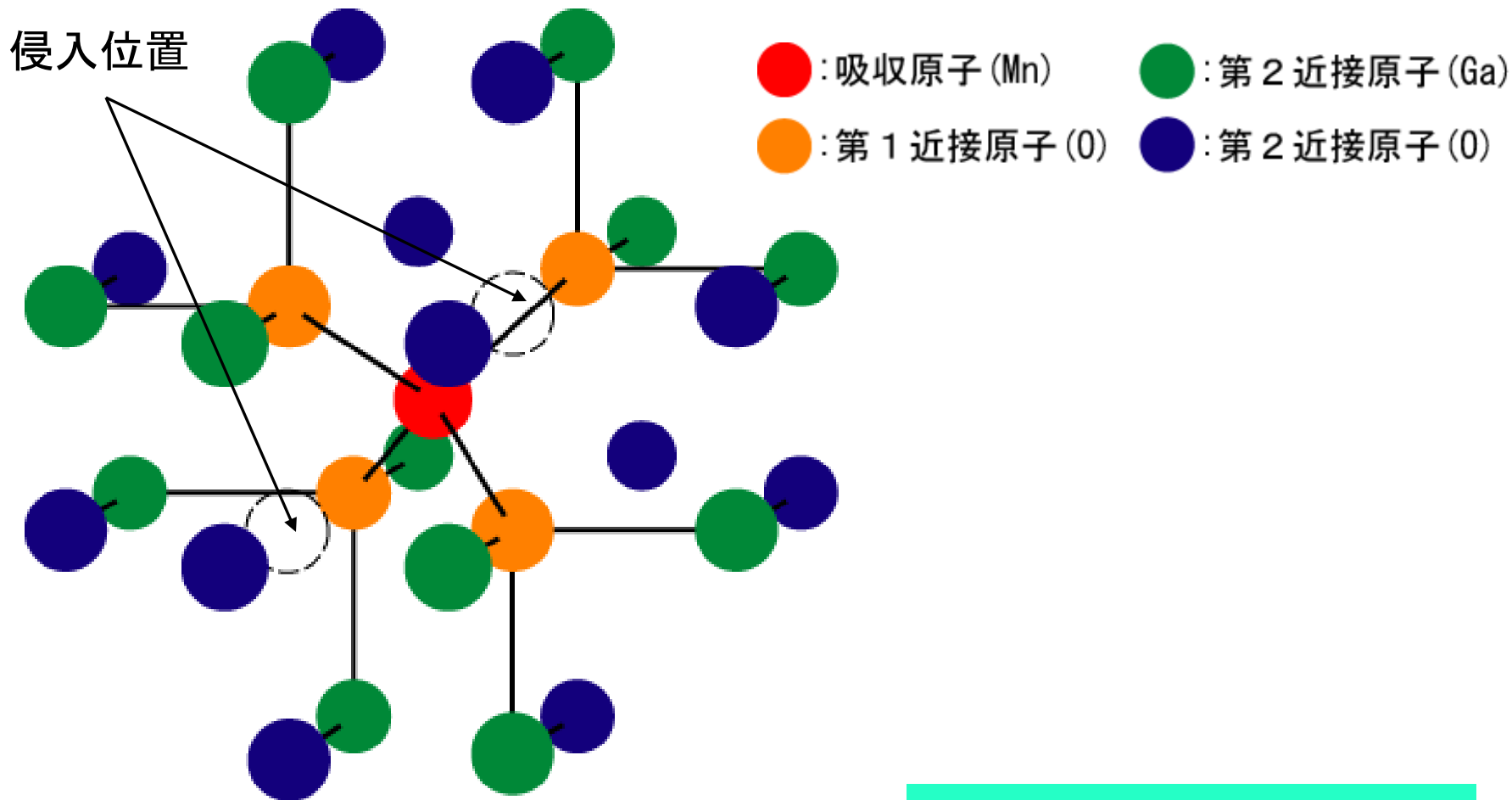


発光強度の変化に対応して、
2, 4価のピークが減少し、3価の状態が増えている。

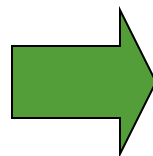
動径分布



解析に用いた結晶構造モデル



MnはZnを置換していると仮定。
Mn周辺にOが侵入していると仮定。



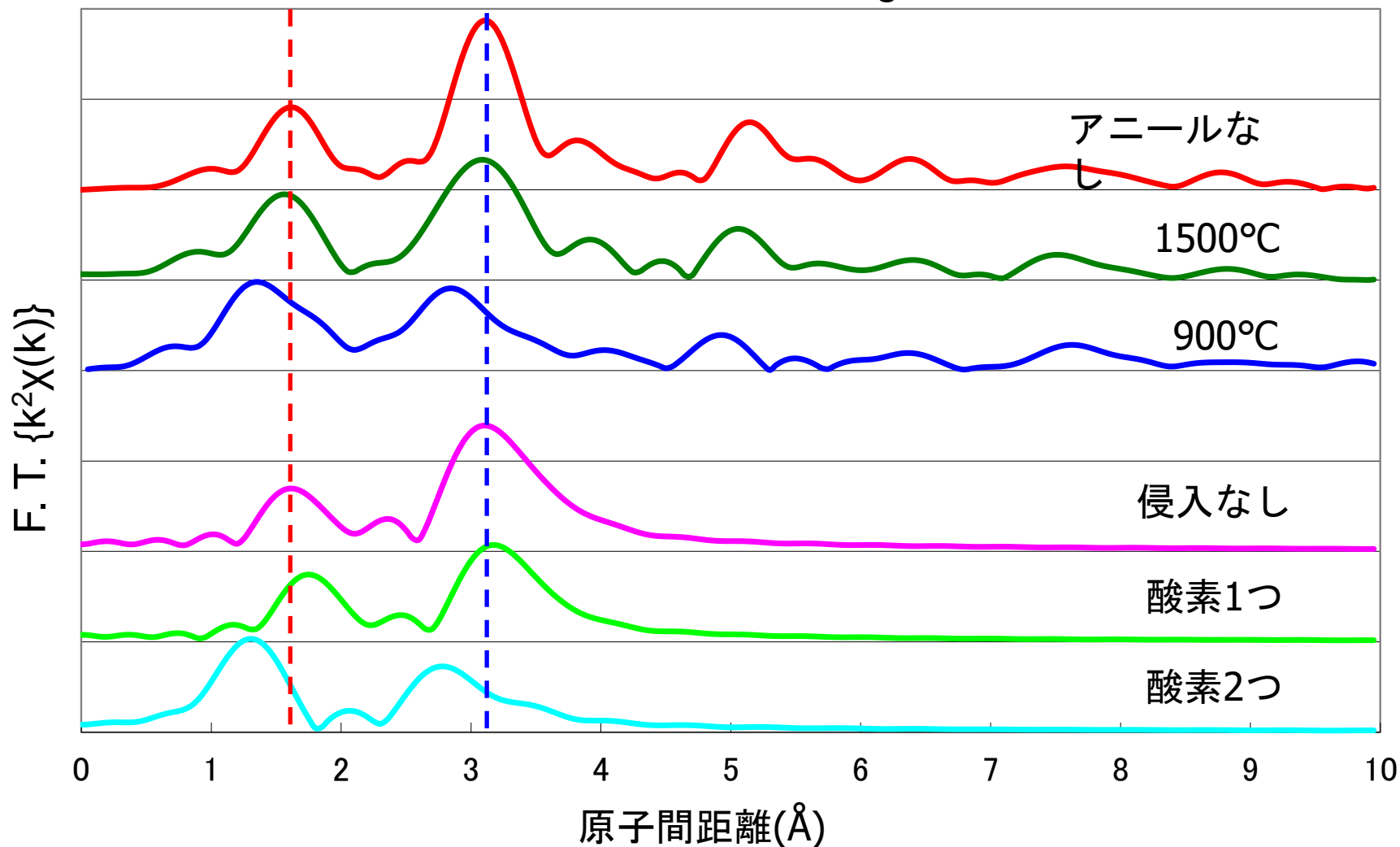
モデル

Model 1 : 侵入なし
Model 2 : 侵入型(O1
つ)

Model 3 : 侵入型(O2

測定データとの比較

Mn K-edge F. T. $k=3.5\sim 12 \text{ \AA}^{-1}$



理論計算による動径分布の第1, 2近接のピーク位置と高さ比の変化は測定データの変化をよく再現した。

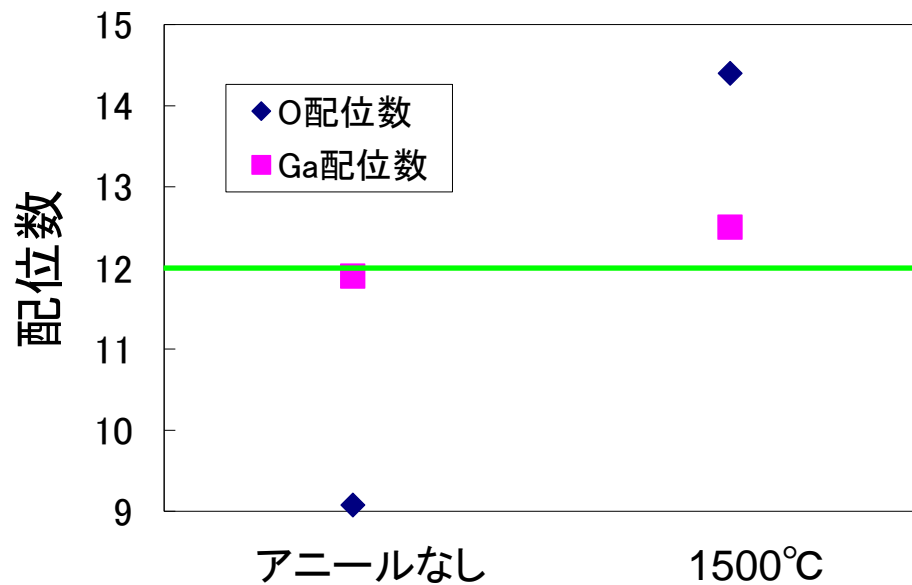
解析結果

理論計算スペクトルとのフィッティングを行い、
第1近接のO原子、第2近接のO原子とGa原子の配位数を決定した。

第1近接配位数



第2近接配位数



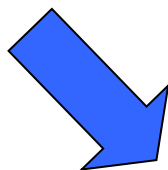
アニールによってO原子がMn周辺に侵入している。

XANESより

発光強度が低い試料になると
3価のMnが増加。



3価のMnはあまり発光に
寄与しない。

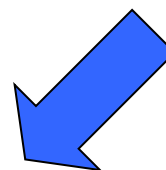


EXAFSより

Znサイトを置換したMn周辺に
O原子が侵入している。



O原子が侵入することで
Mnの価数が変化する。



空气中でアニールするとMn周辺にOが侵入し、
あまり発光に寄与しない3価のMnが増加するために
発光強度が変化した。

- ・Er添加InPのXAFS測定
- ・Mn添加ZnGa₂O₄
- ・化合物半導体の原子間距離

ベガードの法則

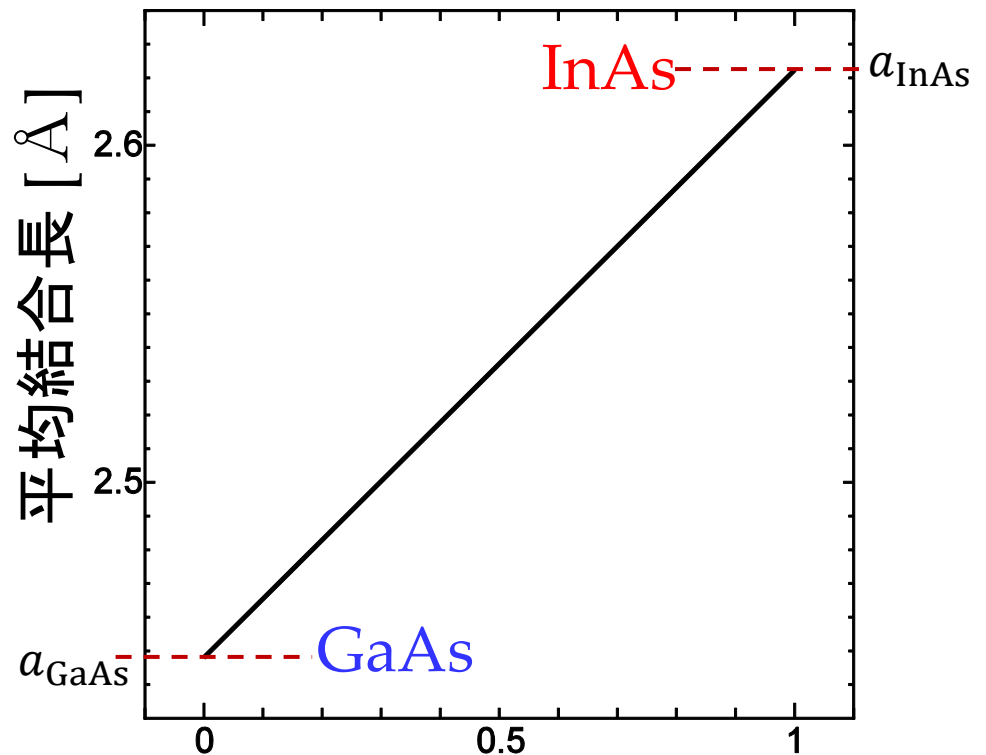
混晶半導体の格子定数

↔ 組成比に比例

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の

格子定数/結合長

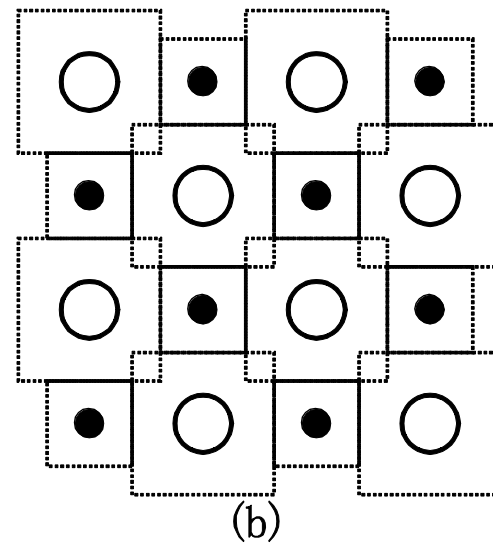
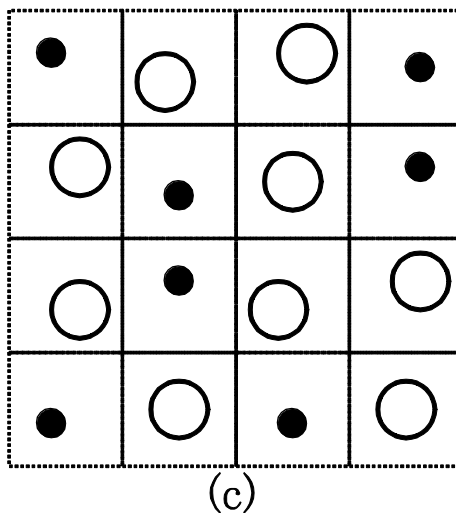
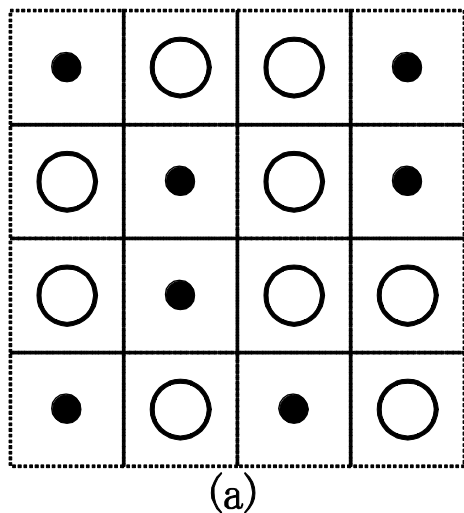
$$xa_{\text{InAs}} + (1-x)a_{\text{GaAs}}$$



例：InGaAs のEXAFS解析

内部では何が？

- 平均格子定数の格子位置に整列？
- ランダムな結合長の平均？
- 特殊な規則構造？

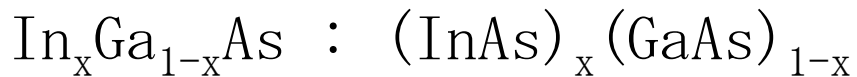


例：InGaAs のEXAFS解析

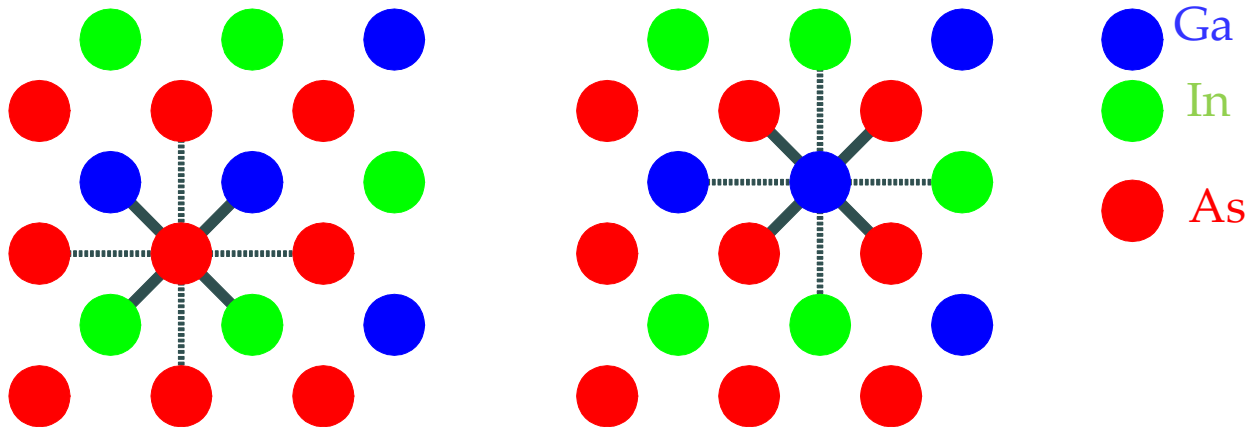
XAFSで見てみよう

- 1) 測定可能なのは As-K, Ga-K
- 2) 標準試料として準備可能なのは GaAs, InAs
GaAs より Ga→As, As→Ga InAs より As→In

3) 未知試料は



- As→Ga, As→In 配位数比：平均組成
- As→Ga, As→In 結合長：局所構造
- Ga→As 結合長：局所構造 (As からの観察と矛盾しないか)



例 : InGaAs のEXAFS解析

$$\chi(k) = \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N}{R^2} |f(k, \pi)| \sin(2kR + \phi(k)) \exp(-2\sigma^2 k^2 - 2\frac{R}{\lambda})$$

(In_xGa_{1-x})As のAs 周りの構造を知りたい。

1) 標準試料として GaAs, InAs を準備し、測定する。

2) $N(=4)$, $R(\text{As-Ga}=2.45, \text{As-In}=2.62)$ は既知。

$\sigma(=0.05)$ は仮定。 $\lambda(=0)$ は無視。

→ 未知だった $S_0, f_{\text{As-In}}, f_{\text{As-Ga}}, \Phi_{\text{As-In}}, \Phi_{\text{As-Ga}}$ が決まる。

3) 構造未知の InGaAs を測定する。

$S_0, f_{\text{As-In}}, f_{\text{As-Ga}}, \Phi_{\text{As-In}}, \Phi_{\text{As-Ga}}$ が分かっているので、

$\chi(k) = \chi_{\text{As-In}}(k) + \chi_{\text{As-Ga}}(k)$ と考えてフィッティングすると

→ $N_{\text{In}}, N_{\text{Ga}}, R_{\text{As-In}}, R_{\text{As-Ga}}$ が決まる。

例 : InGaAs のEXAFS解析

$$\chi(k) = \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N}{R^2} |f(k, \pi)| \sin(2kR + \phi(k)) \exp(-2\sigma^2 k^2 - 2\frac{R}{\lambda})$$

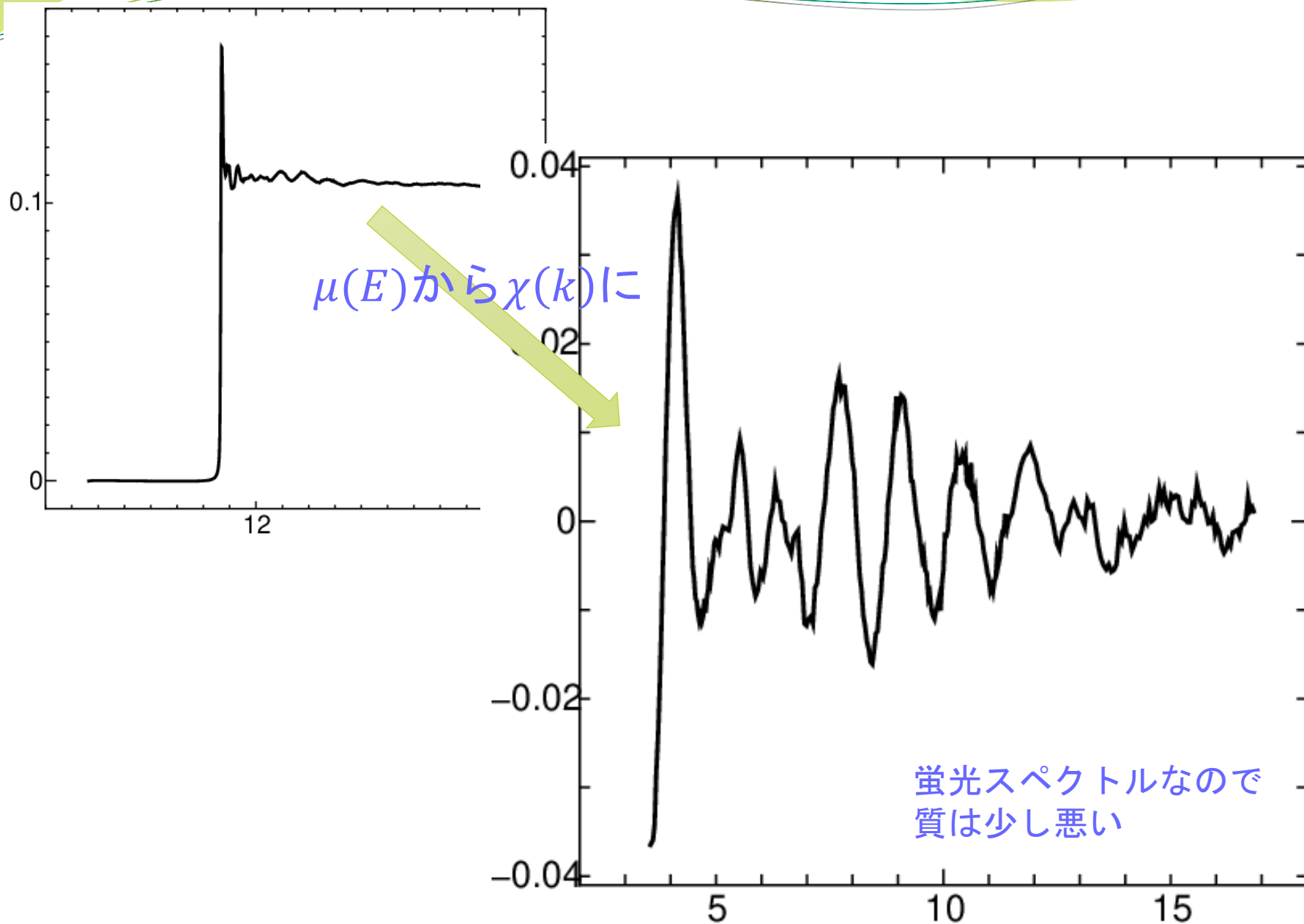
3) 構造未知の InGaAs を測定する。

$S_0, f_{\text{As-In}}, f_{\text{As-Ga}}, \phi_{\text{As-In}}, \phi_{\text{As-Ga}}$ が分かっているので、

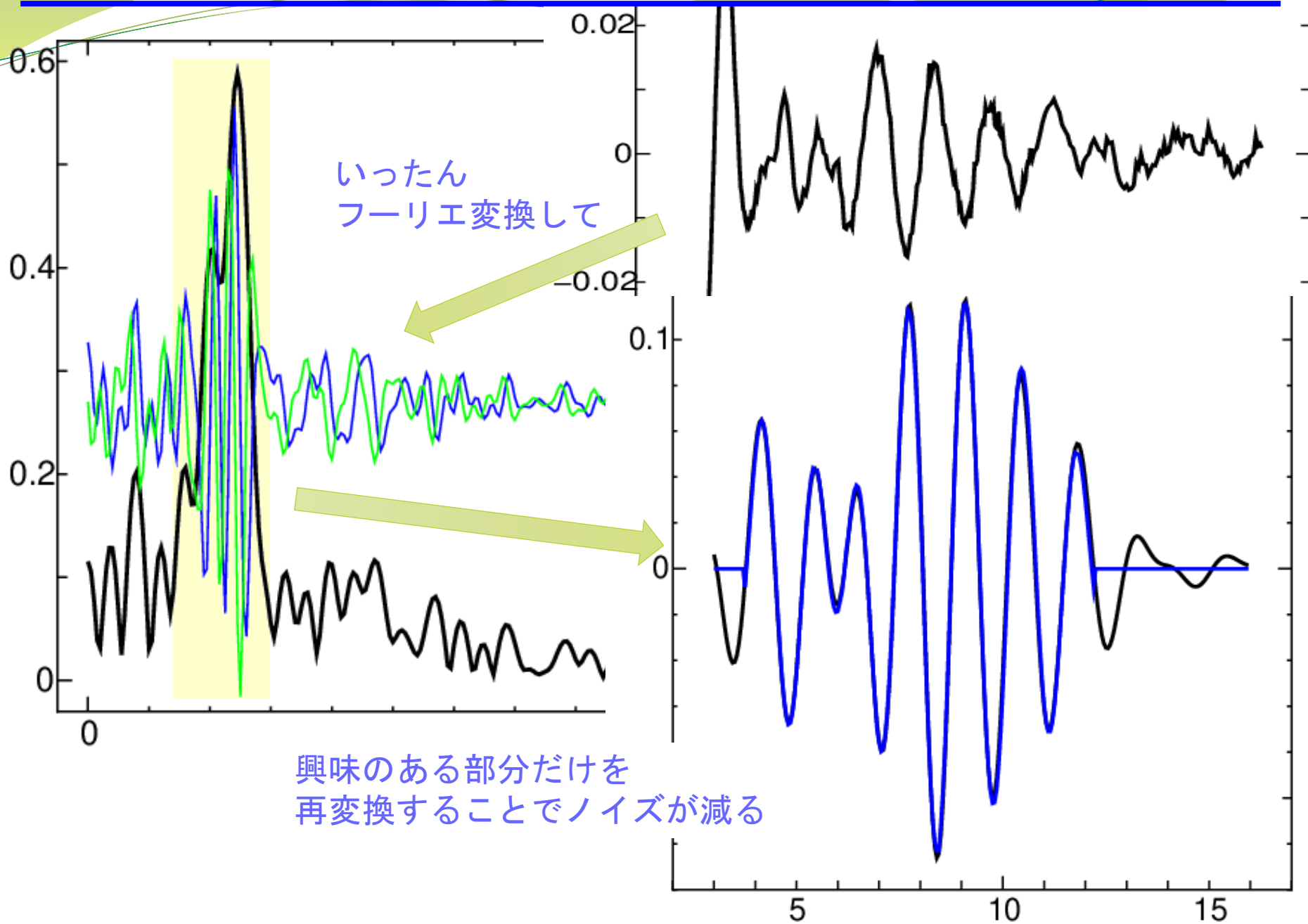
$$\begin{aligned}\chi(k) &= \chi_{\text{As-In}}(k) + \chi_{\text{As-Ga}}(k) \\ &= \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N_{\text{In}}}{R_{\text{As-In}}} f_{\text{As-In}} \sin(2kR_{\text{As-In}} + \phi_{\text{As-In}}) \exp(-2\sigma_{\text{As-In}}^2 k^2) \\ &\quad + \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N_{\text{Ga}}}{R_{\text{As-Ga}}} f_{\text{As-Ga}} \sin(2kR_{\text{As-Ga}} + \phi_{\text{As-Ga}}) \exp(-2\sigma_{\text{As-In}}^2 k^2)\end{aligned}$$

→ $N_{\text{In}}, N_{\text{Ga}}, R_{\text{As-In}}, R_{\text{As-Ga}}$ が決まる。

例：InGaAs のEXAFS解析

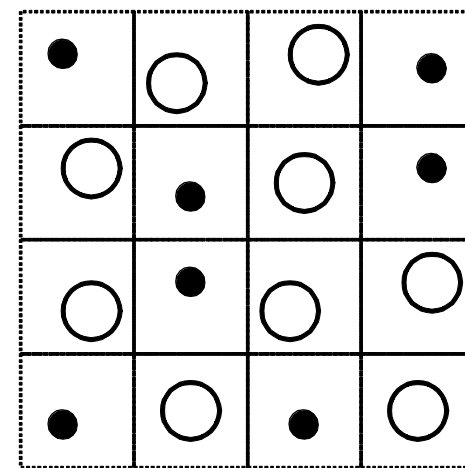
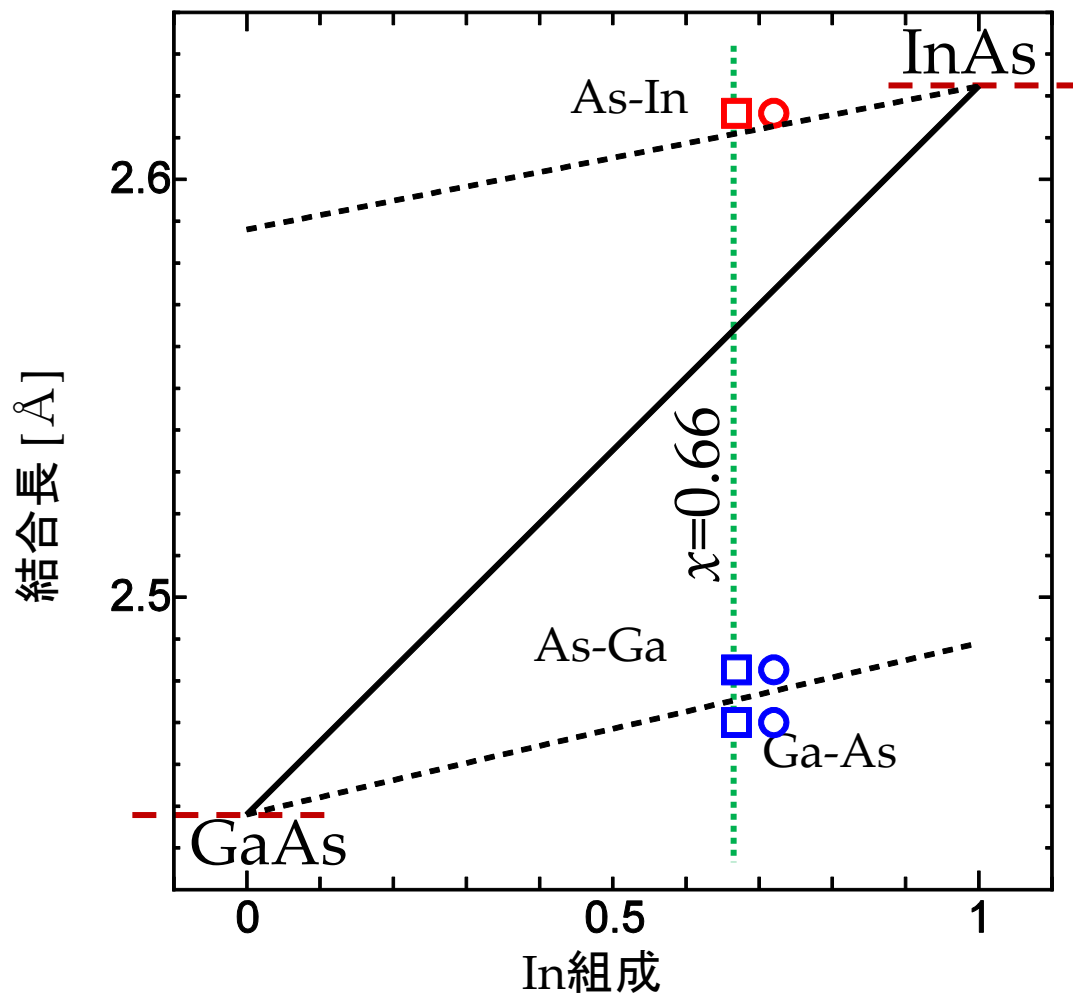


例：InGaAs のEXAFS解析



例：InGaAs のEXAFS解析

結果



各原子は、平均格子の中に本来の結合長を最大限主張しながら押し合っている

例：InGaAs のEXAFS解析

歴史的経緯

Atomic scale structure of random solid solution: EXAFS study of GaInAs
J.C. Mikkelsen, Jr., and J.B. Boyce, Phys. Rev. Lett., 49 (1982), pp. 1412-1415.

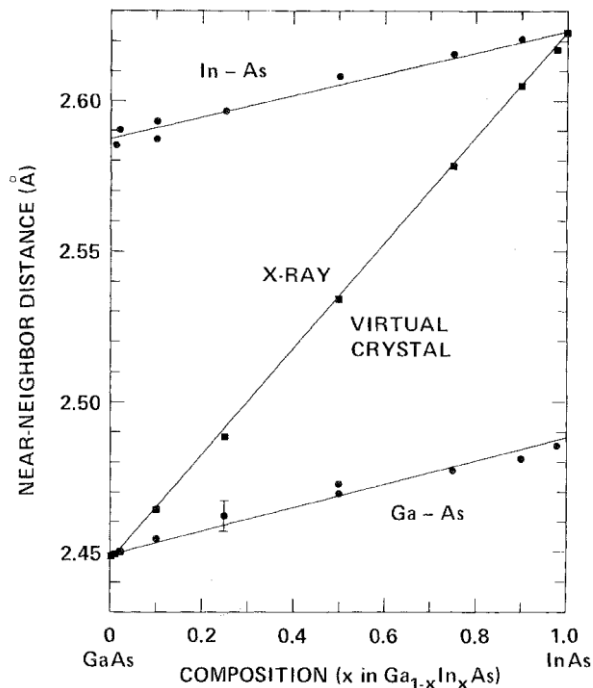
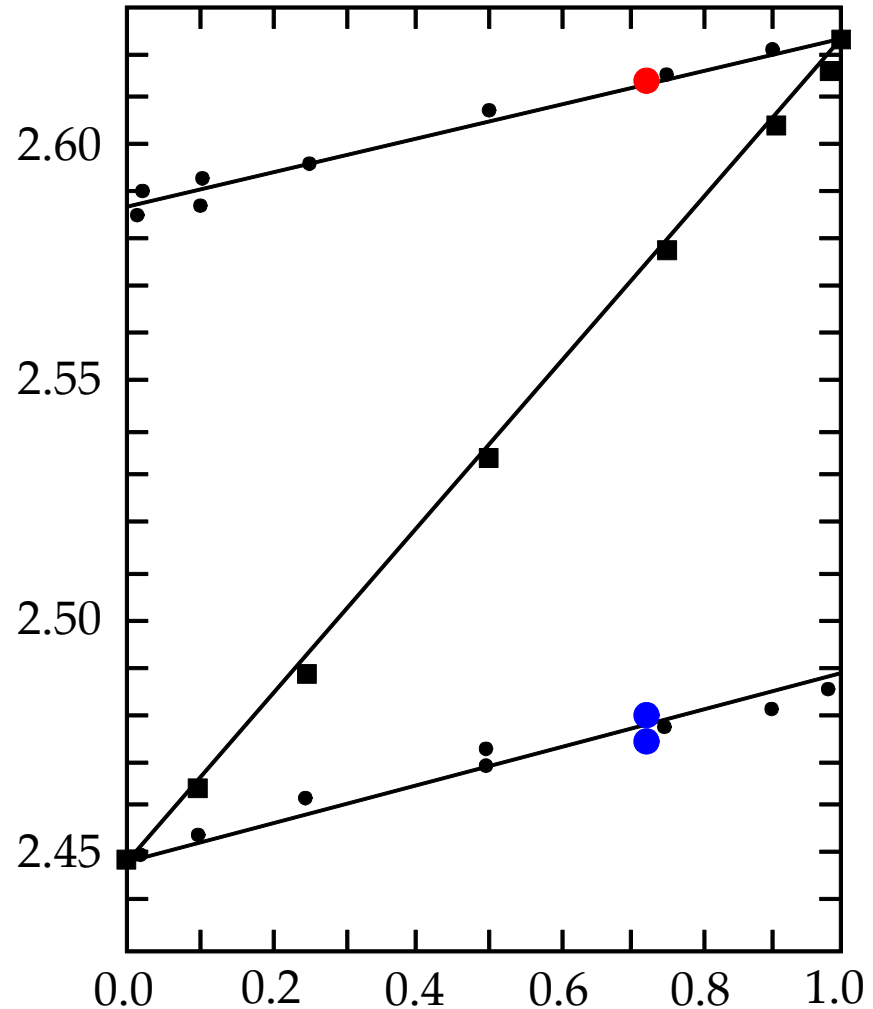
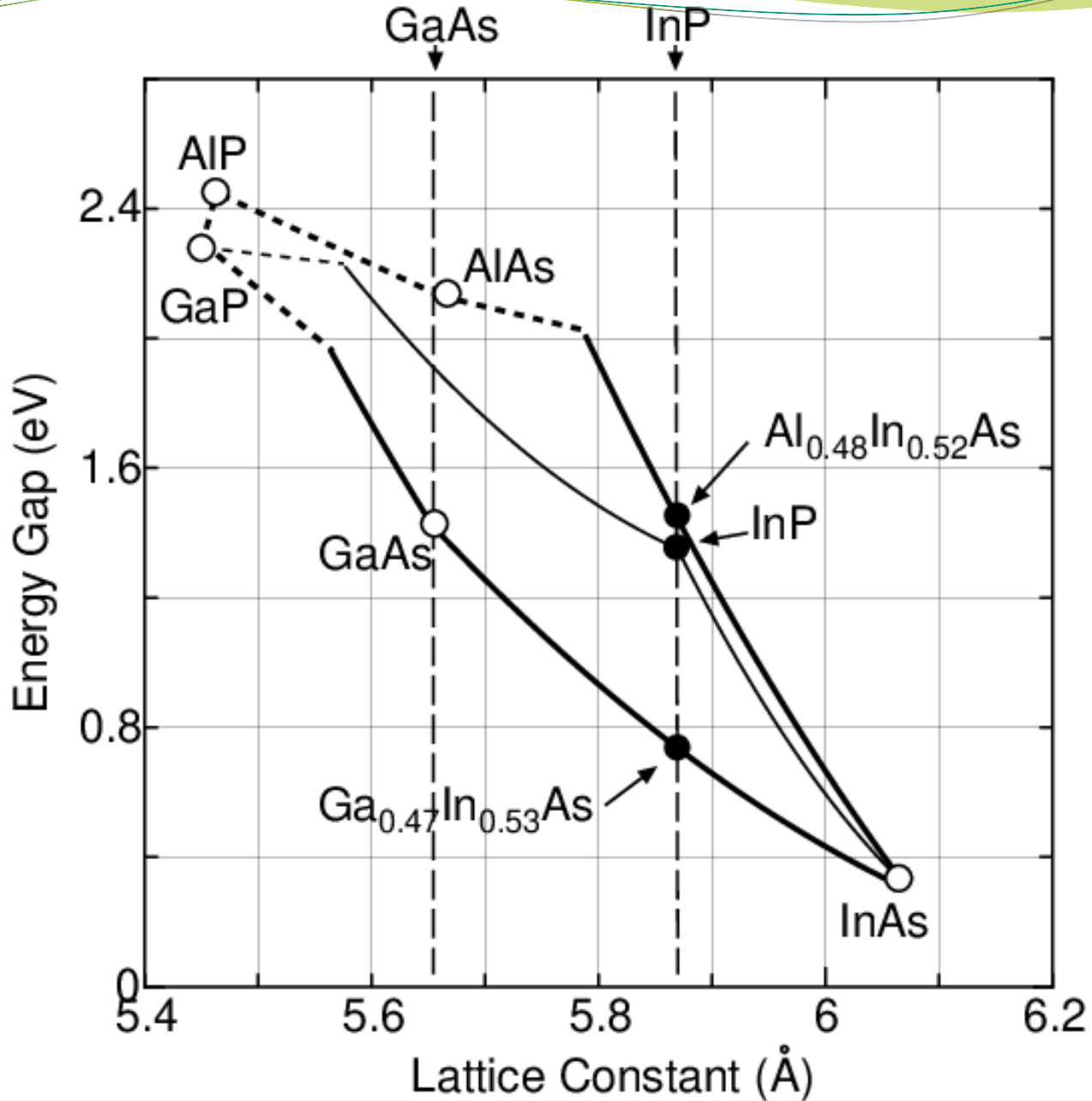


FIG. 2. Near-neighbor distances, Ga-As (lower curve) and In-As (upper curve), vs mole fraction InAs in the alloy $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$. The average cation-anion spacing calculated from the measured lattice constant, namely, $3^{1/2}a_0/4$ (middle curve), is seen to accurately follow Vegard's Law.



例：InGaAs：化合物半導體



例：InGaAs：化合物半導體

