

# 放射光をつかった分光 -- なにそれ? 物質を科学するための武器なんです

名古屋大学 シンクロトロン光研究センター  
工学部 物理工学科/工学研究科 物質科学専攻  
田渕雅夫

2022年度 名大MIRAI GSC (グローバルサイエンスキャンパス)

第1ステージ 講義3  
2022/6/11(土) 14:30～15:30

# 概要

- 放射光とは？
- 放射光を使った分光測定：X線吸収測定  
X-ray Absorption Fine Structure: XAFS
- もっと高度に：2次元3次元の XAFS測定

# 放射光って何？

放射光 : Synchrotron Radiation

→ 「光」である。

「光」の特徴を指した言葉ではない。

波長、偏光、干渉性、指向性... etc

「光」の発生方法で分類した言葉。

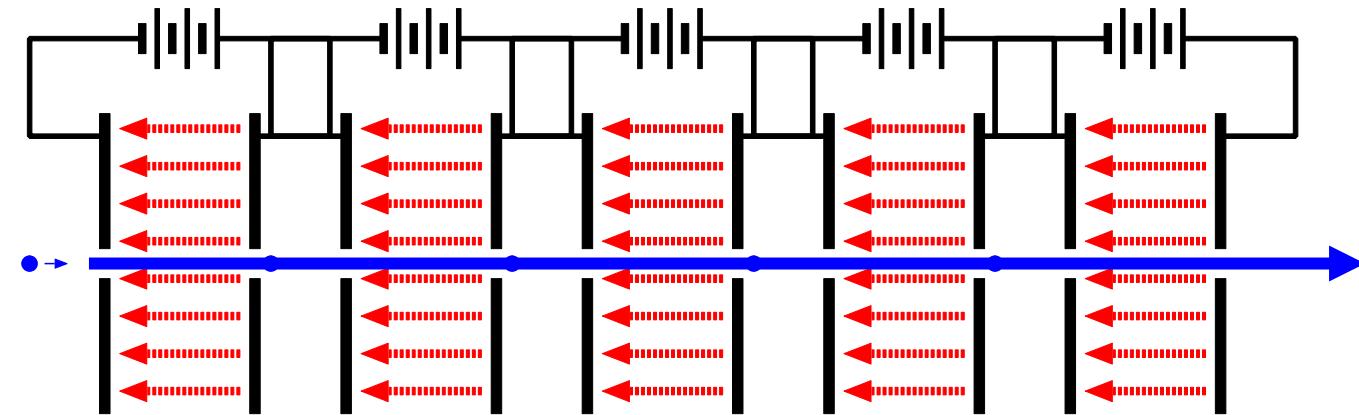
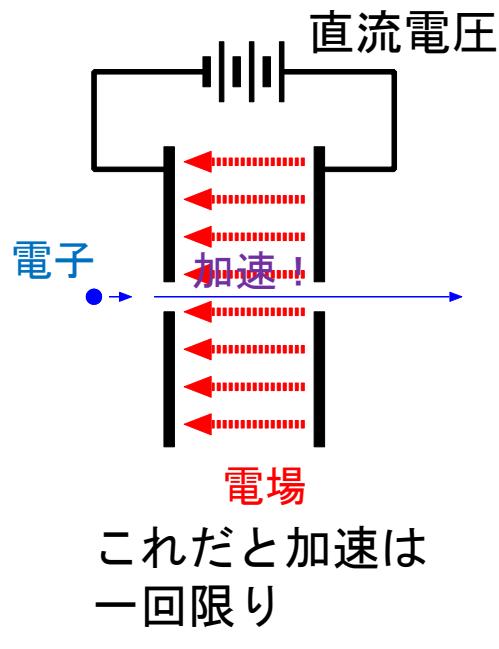
荷電粒子の運動方向が変わるとときに  
発生する光。

英語では「Synchrotron」？

# Synchrotron って何？

- Synchrotron
  - 加速器／粒子加速器の一種
- 加速器？
  - 電荷を持った粒子を静電気力(電場)で  
加速し大きなエネルギーを与える装置

# 加速器

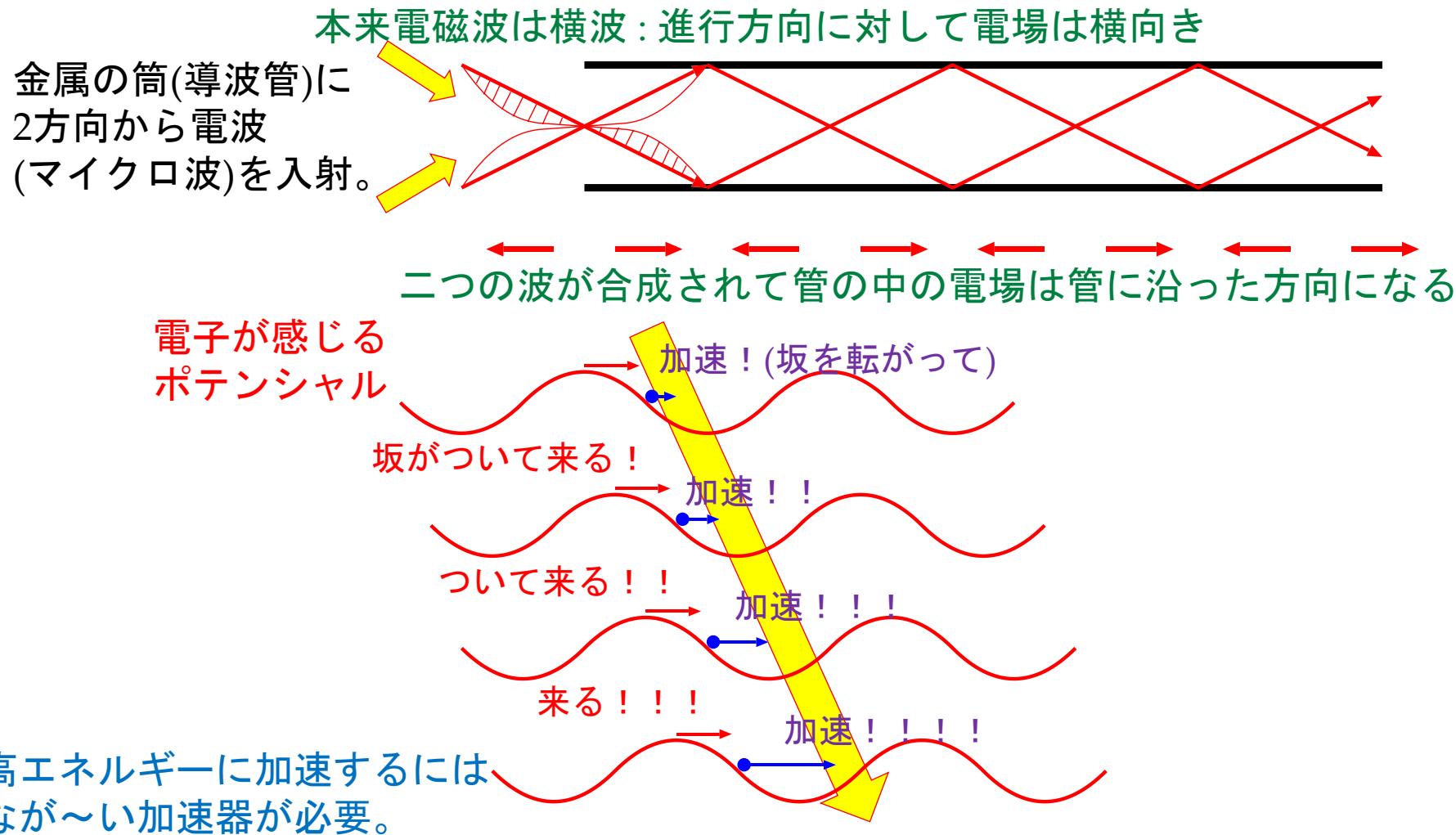


## 線形加速器

沢山並べてグングン加速!

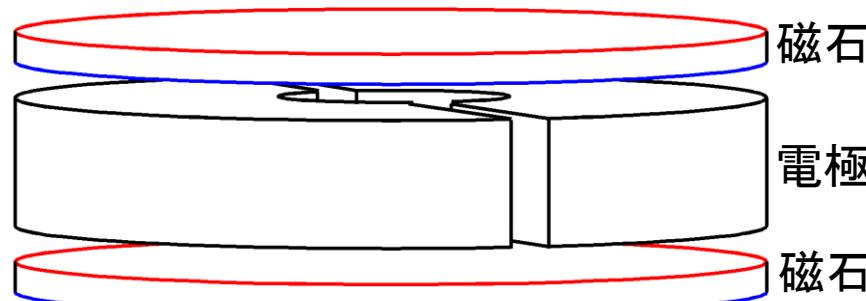
# 加速器

## 線形加速器(高周波加速空洞、導波管)

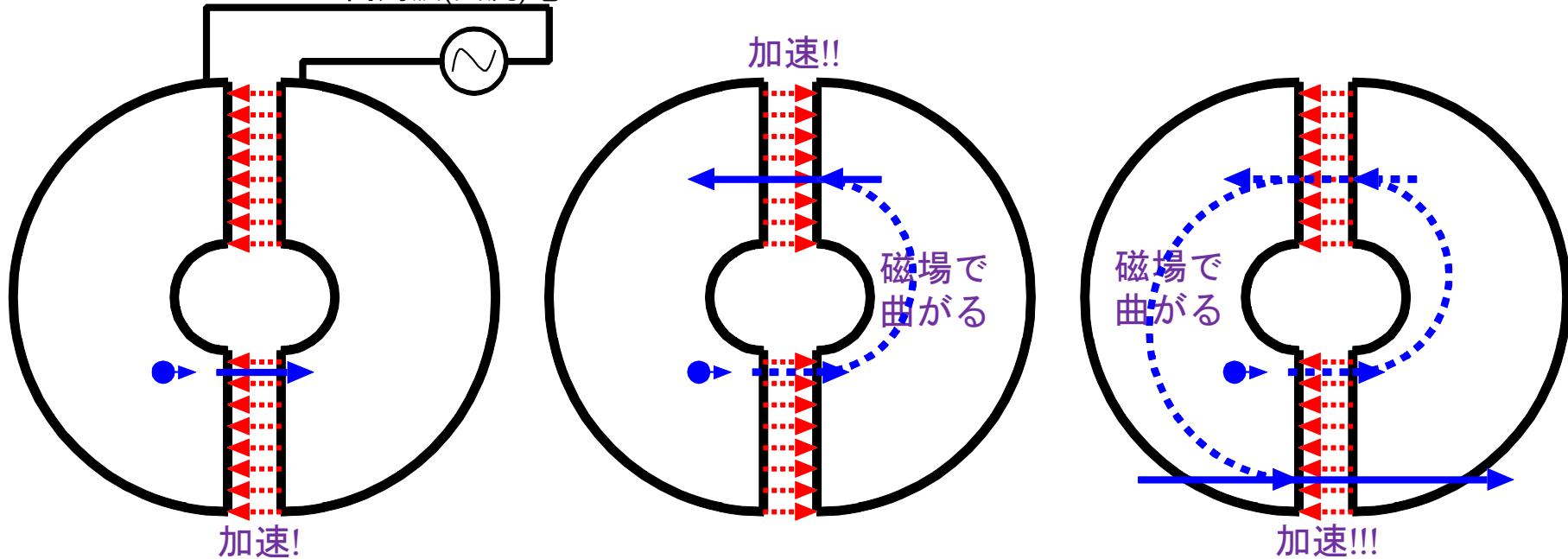


# 加速器

## 円形加速器：サイクロトロン



高周波(交流)電圧



加速するに従って軌道が変わる。  
(加速し続けられない)

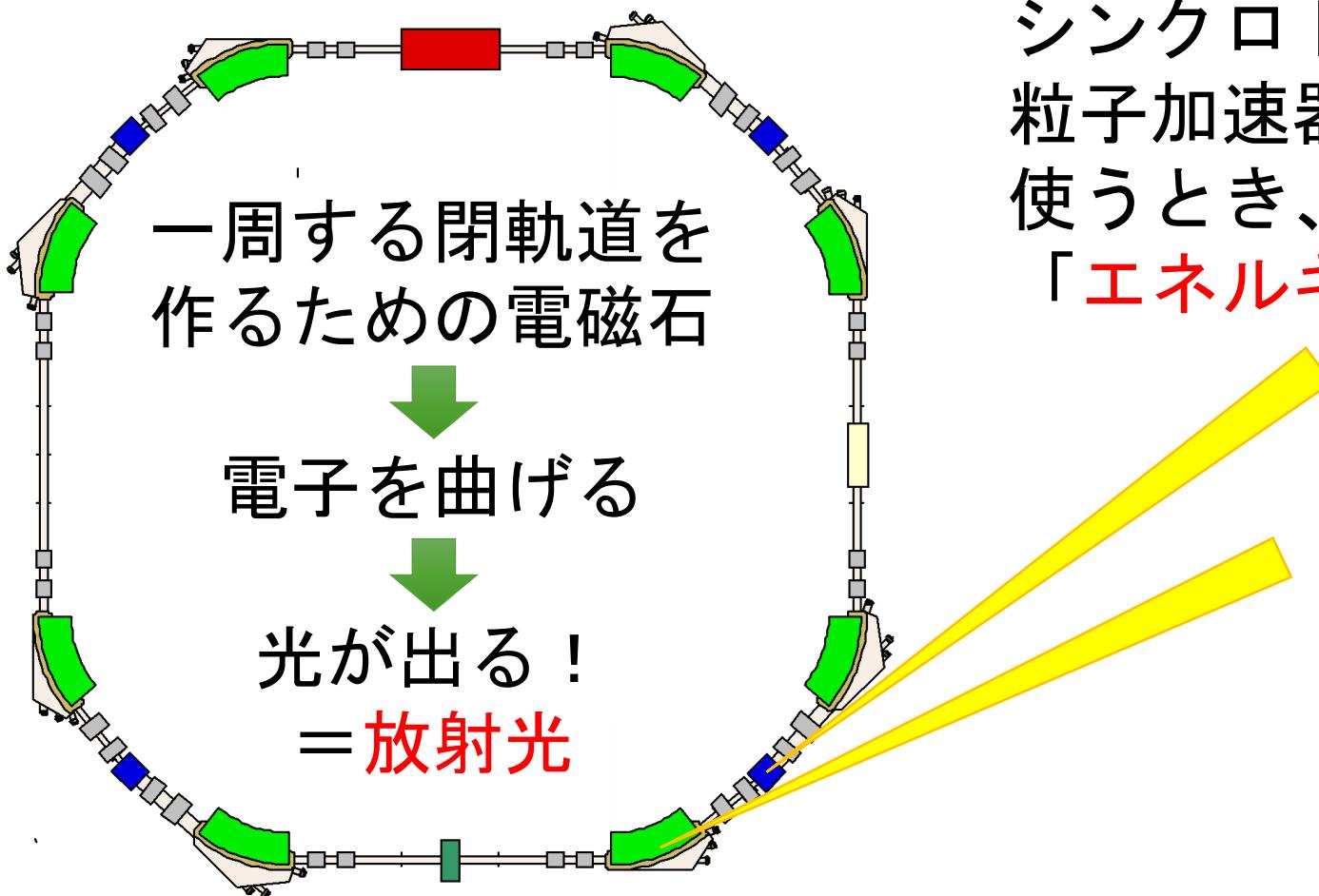


加速に合わせて磁場の強度を上げる



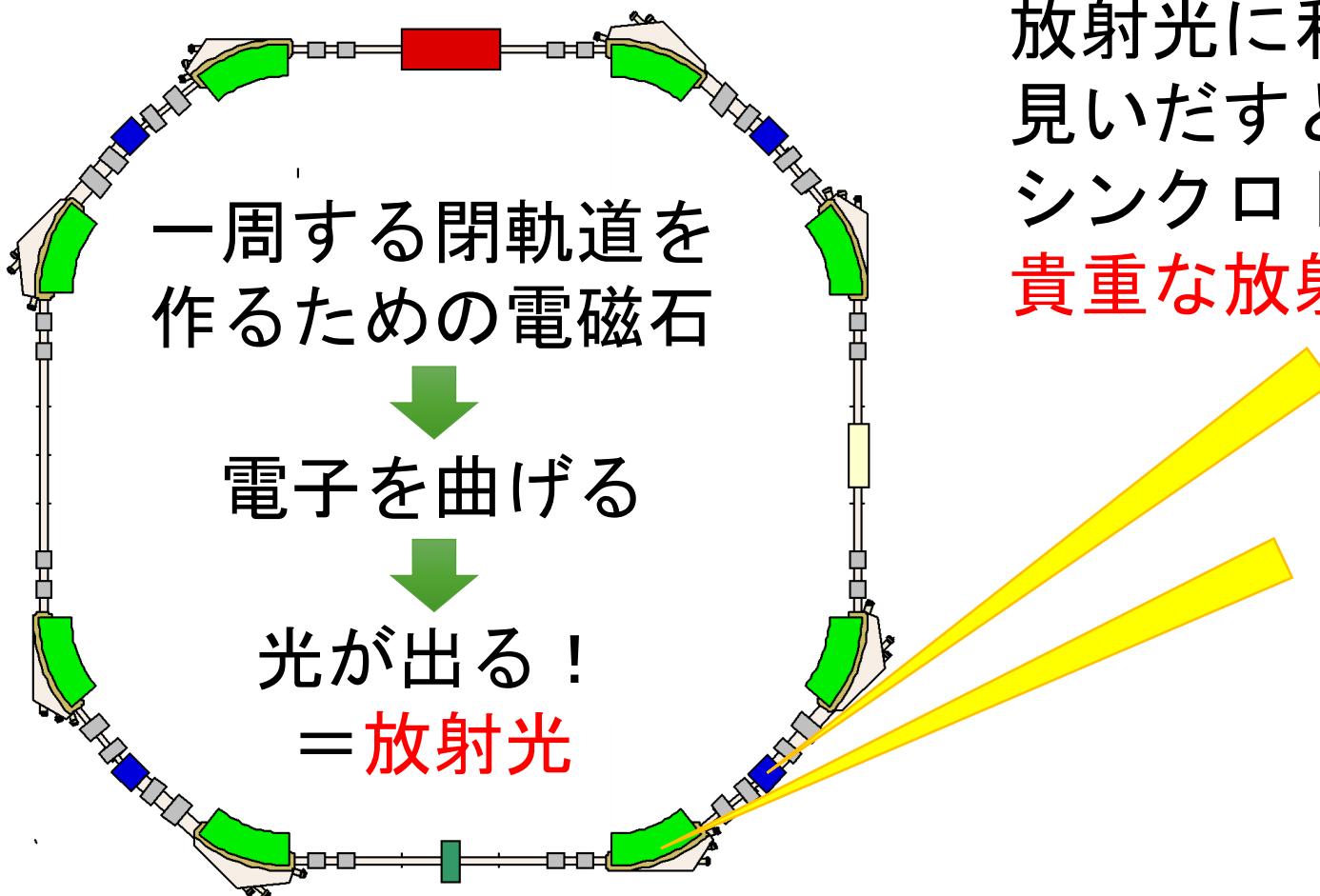
シンクロトロン

# 放射光って何？(もう一度)



シンクロトロンを  
粒子加速器として  
使うとき、放射光は  
「エネルギーのロス」

# 放射光って何？(もう一度)

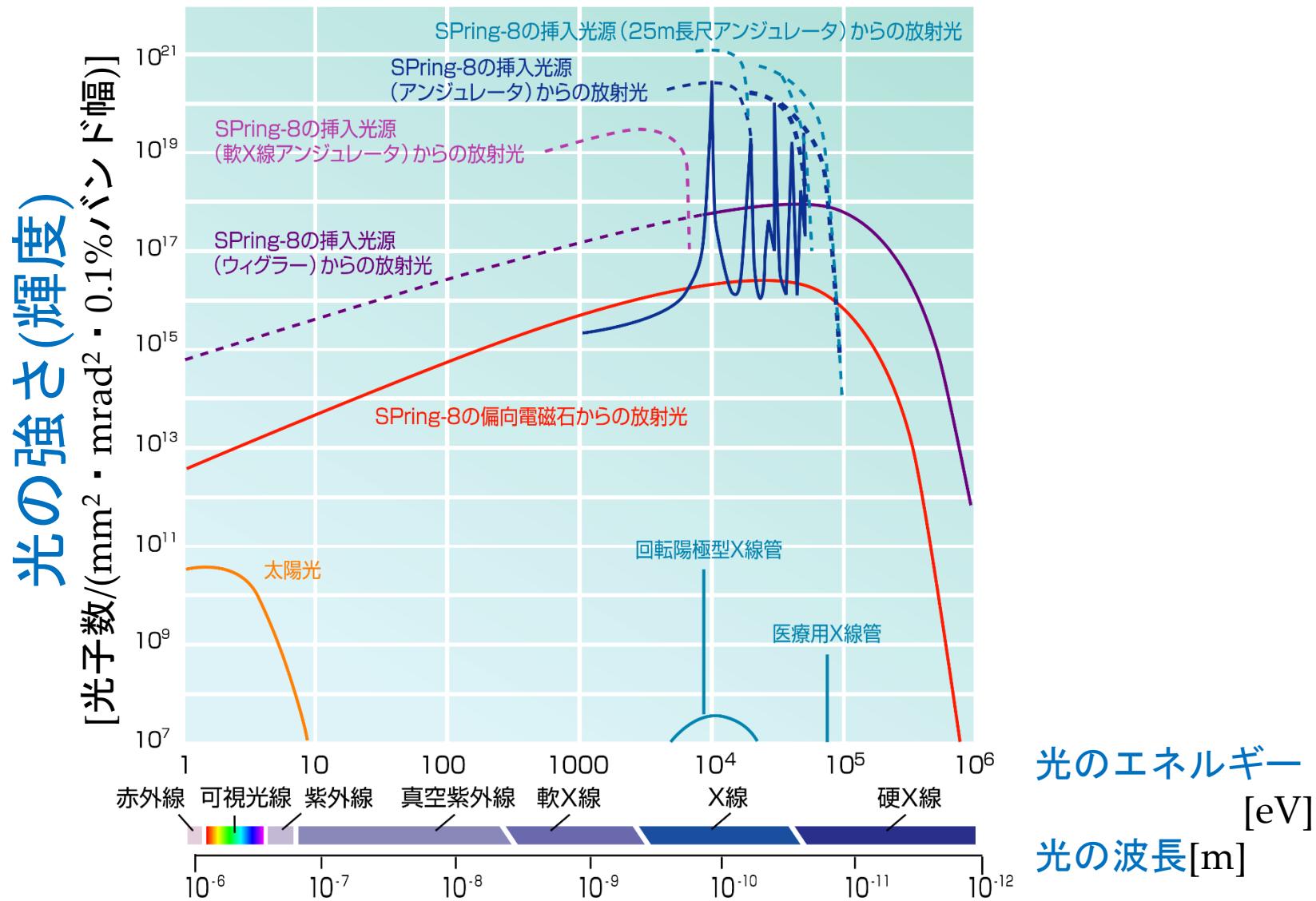


放射光に利用価値を見いだすと  
シンクロトロンは  
貴重な放射光源!!

# 放射光の特徴(特徴を指した言葉ではないけれど)

- ・非常に広いエネルギー範囲に渡る光
- ・非常に強い光
- ・指向性の強い光
- ・強く偏光(直線偏光)した光
- ・パルス光

# 放射光のスペクトル



# 放射光の特徴(特徴を指した言葉ではないけれど)

- ・非常に広いエネルギー範囲に渡る光
- ・非常に強い光
- ・指向性の強い光
- ・強く偏光(直線偏光)した光
- ・パルス光

光の強さ

	$E$	$I$	$R$
あいちSR	1.2, 0.3,	0.8,	
SPring-8	8.0, 0.1,	40,	

$kW !!$

$P$
57
113

$P[kW] = 88.5E^3I/R$

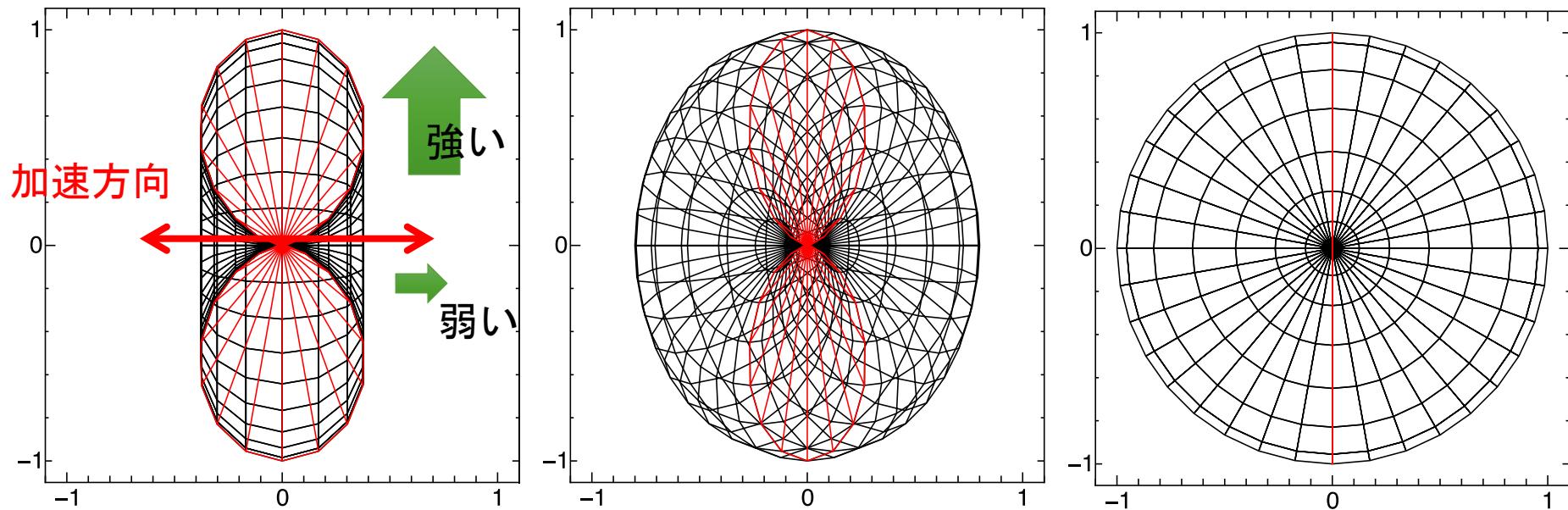


# 放射光の特徴(特徴を指した言葉ではないけれど)

- ・非常に広いエネルギー範囲に渡る光
- ・非常に強い光
- ・指向性の強い光
- ・強く偏光(直線偏光)した光
- ・パルス光

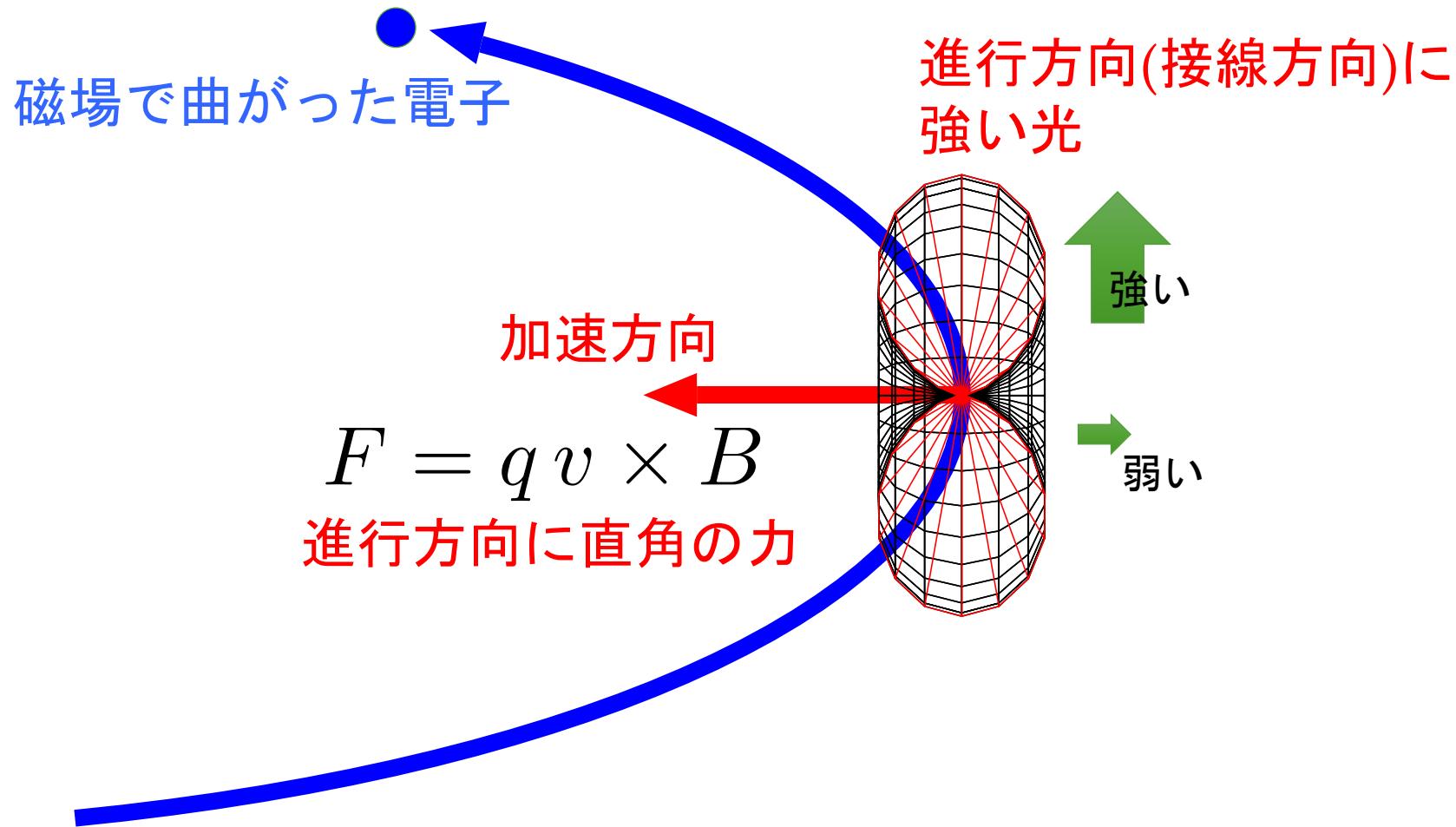
# 加速度を受けた電荷からの放射

双極子輻射  $dP = \sin^2 \theta \ d\Omega$

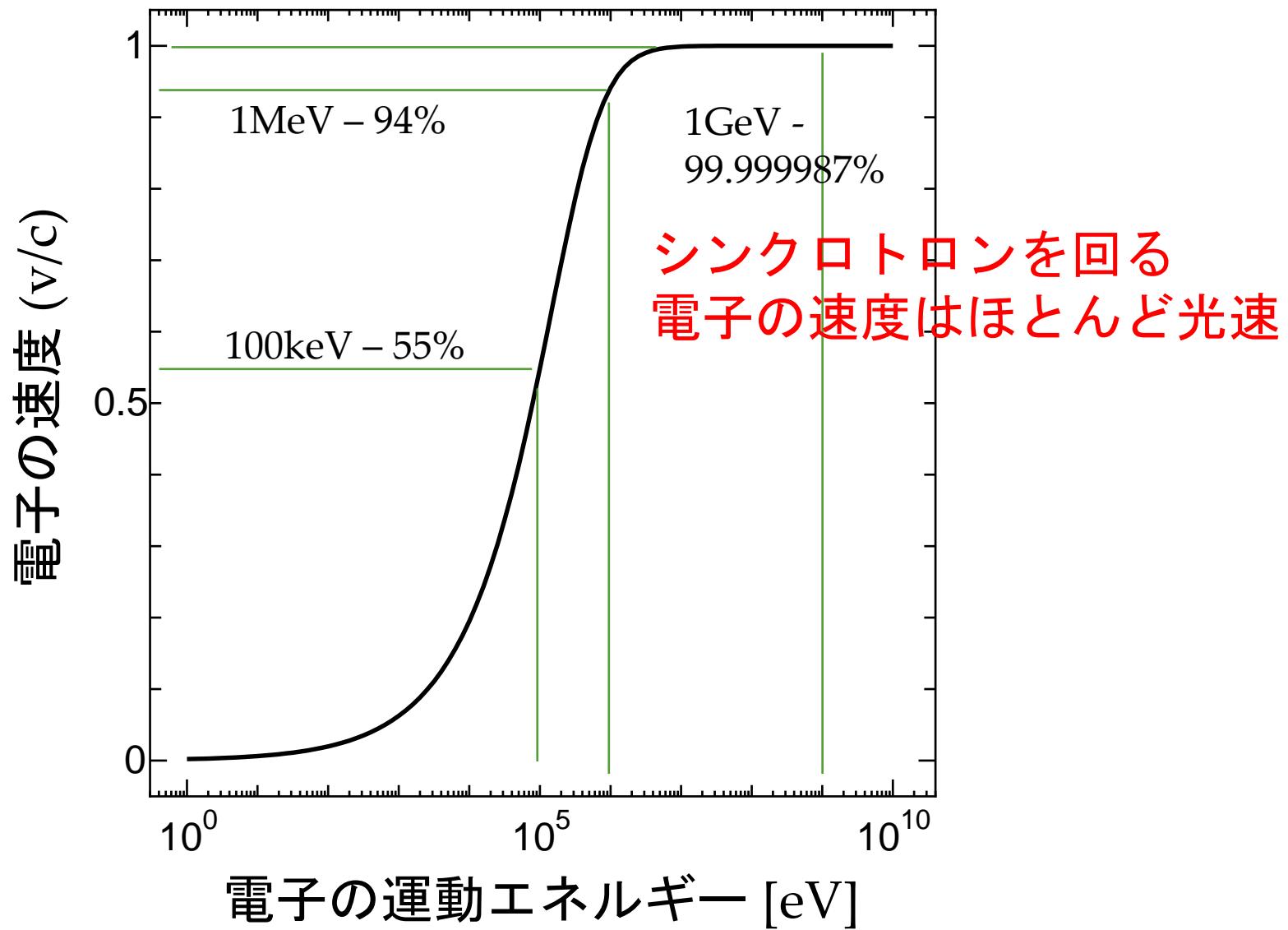


加速に沿った方向(赤矢印方向)には弱く、直角方向に強い。  
加速の方向(矢印)の周りには回転対象

# 加速度を受けた電子からの放射

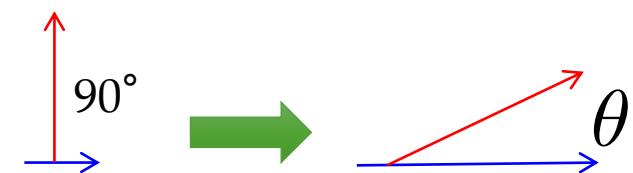
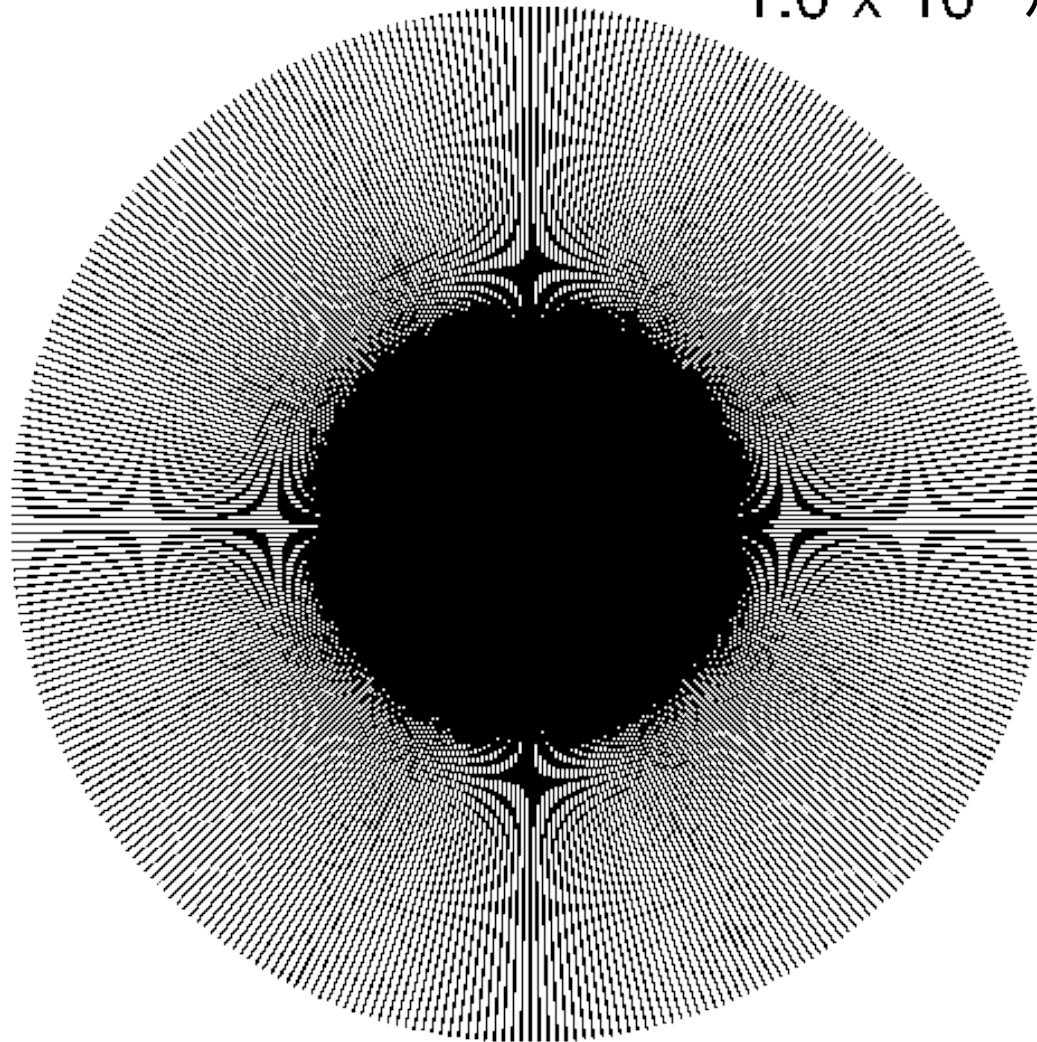


# 相対論効果 -進行方向の光がさらに強まる-



# 進行方向に集中する光

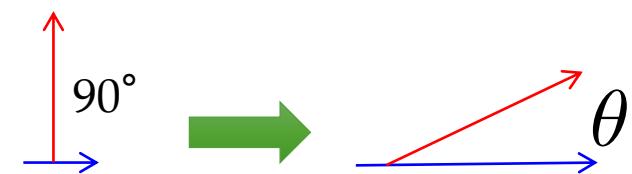
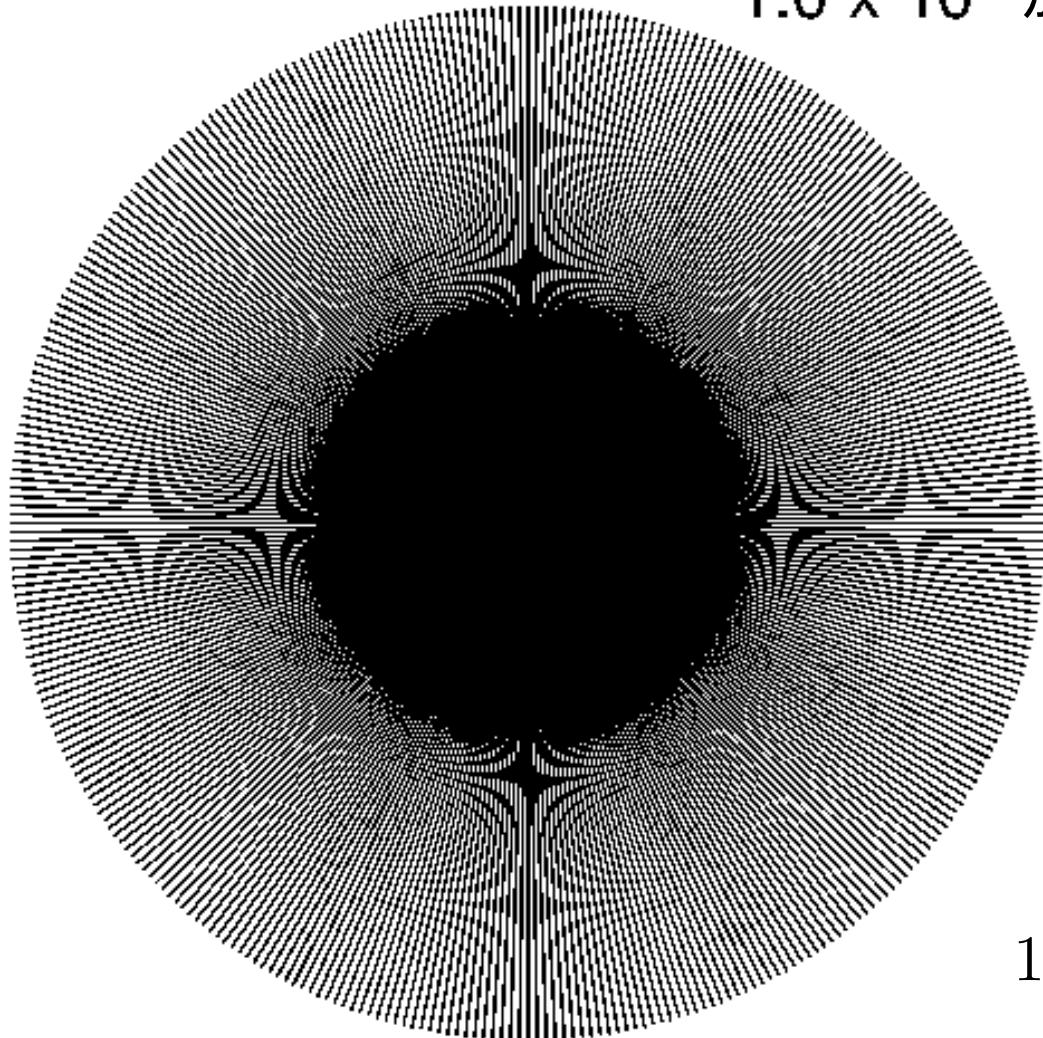
$1.0 \times 10^0$  加速電圧[eV]



$$\theta \simeq \frac{1}{\gamma}$$

# 進行方向に集中する光

$1.0 \times 10^0$  加速電圧[eV]



$$\theta \simeq \frac{1}{\gamma}$$

$$1\text{GeV} : 5.0 \times 10^{-4} \simeq 0.03 \text{ rad}$$

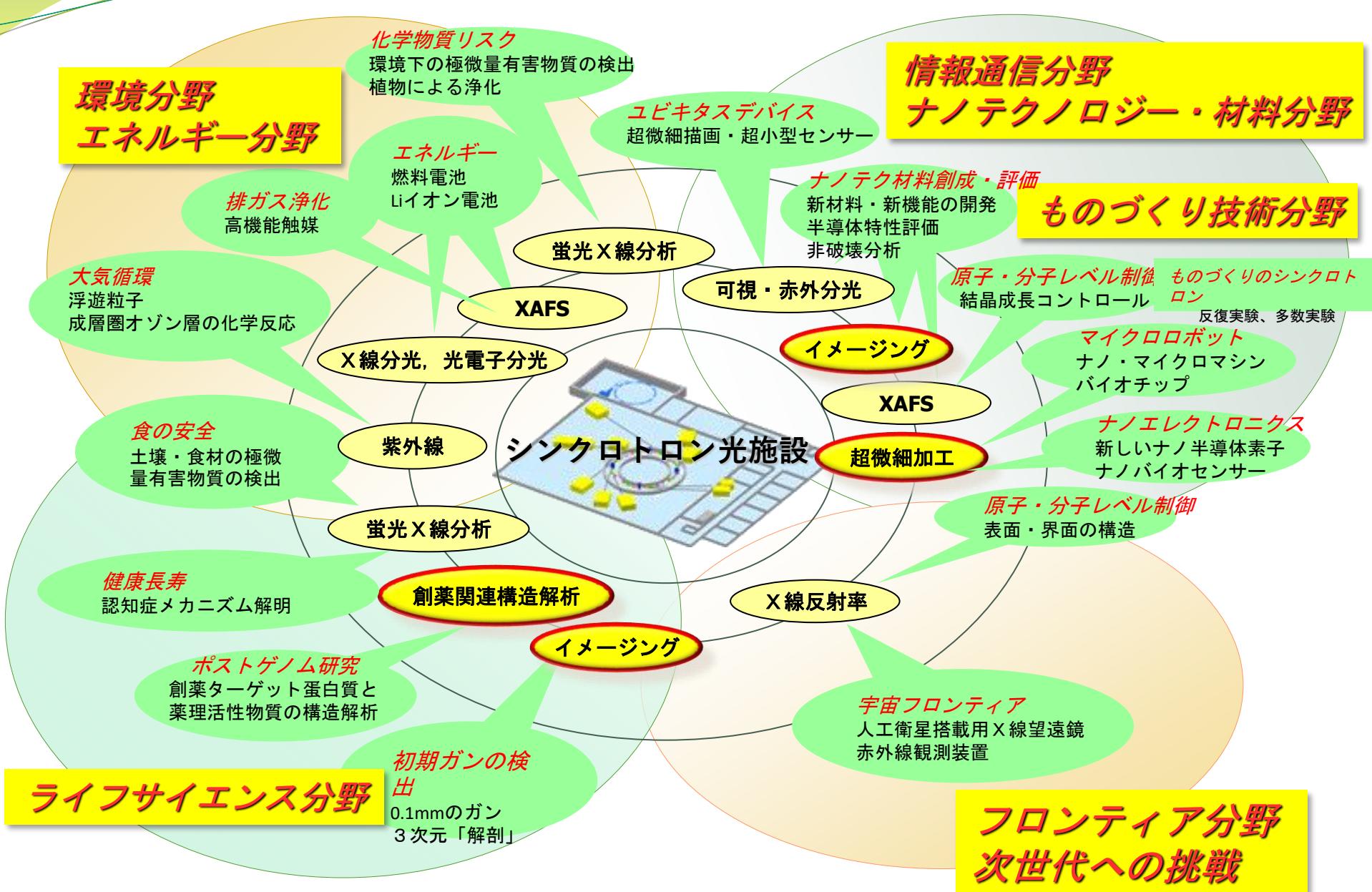
$$10\text{GeV} : 5.0 \times 10^{-5} \simeq 0.003 \text{ rad}$$

半分の光がこの範囲に入る

# 放射光の特徴(特徴を指した言葉ではないけれど)

- ・非常に広いエネルギー範囲に渡る光
- ・非常に強い光
- ・指向性の強い光
- ・強く偏光(直線偏光)した光
- ・パルス光

# 科学技術戦略とシンクロトロン光施設



# 世界の放射光利用施設



<http://commune.spring8.or.jp/about/features.html> より



# 概要

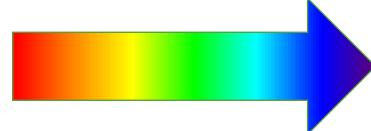
- 放射光とは？
- 放射光を使った分光測定：X線吸収測定  
X-ray Absorption Fine Structure: XAFS
- もっと高度に：2次元3次元の XAFS測定

# 放射光利用

## どんな測定、実験ができるか

### 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

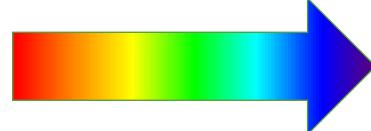
透過力が強い、波長が短い光を使った結像

# 放射光利用

どんな測定、実験ができるか

## 1. 分光測定

様々な色/波長/エネルギーの光



XAFS測定

透過/吸収

## 2. 回折、散乱測定

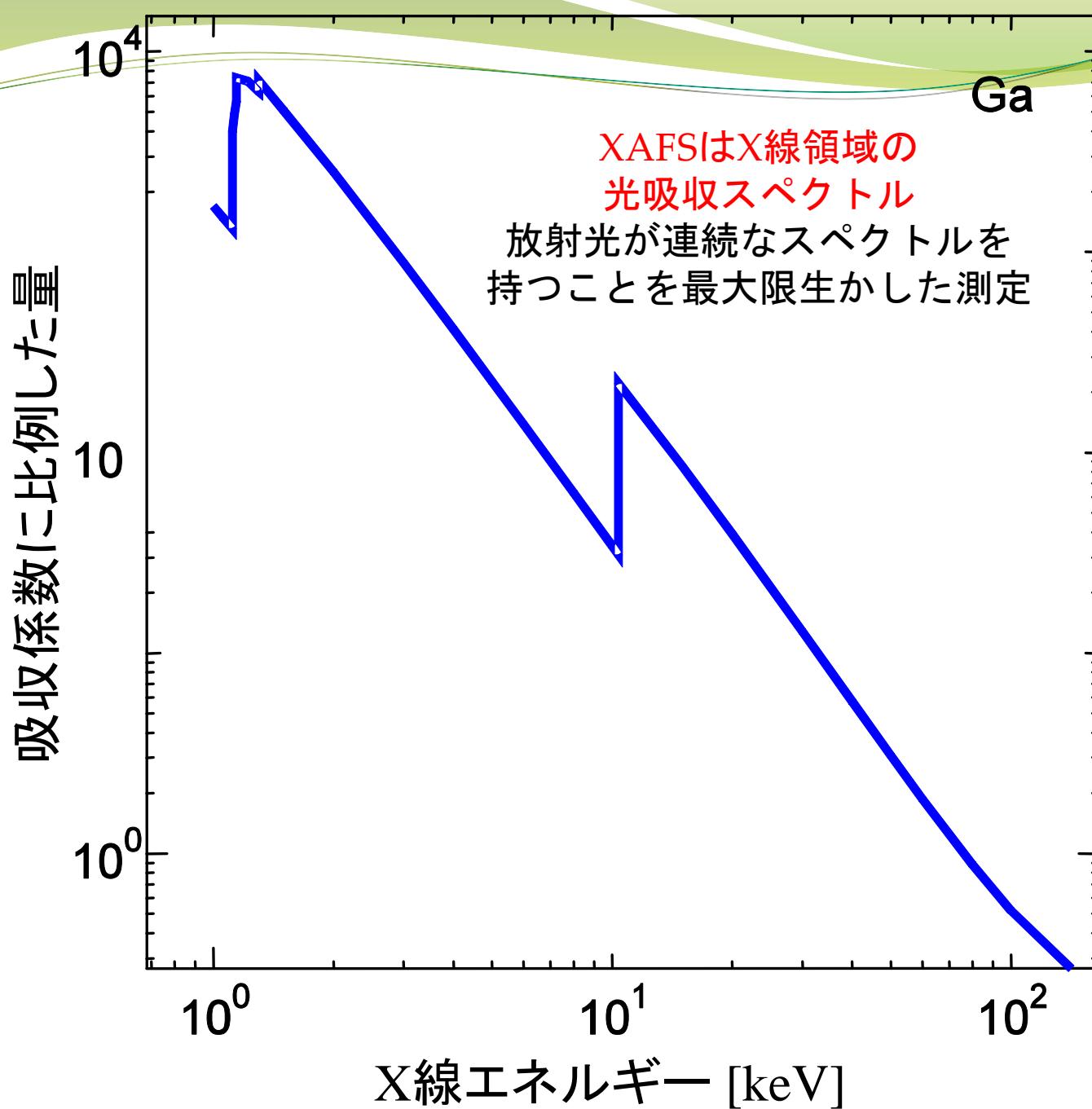
選択した波長の光

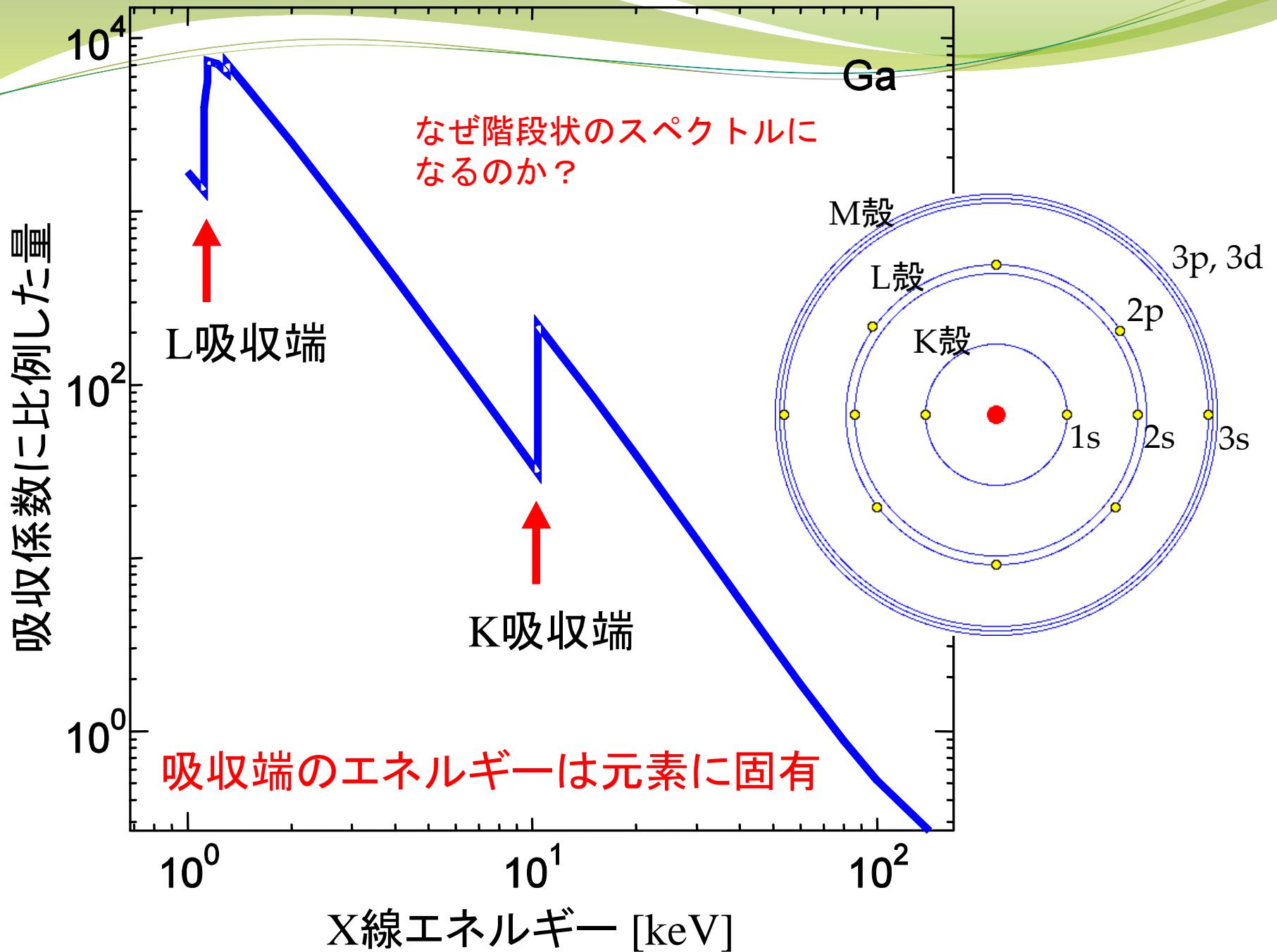


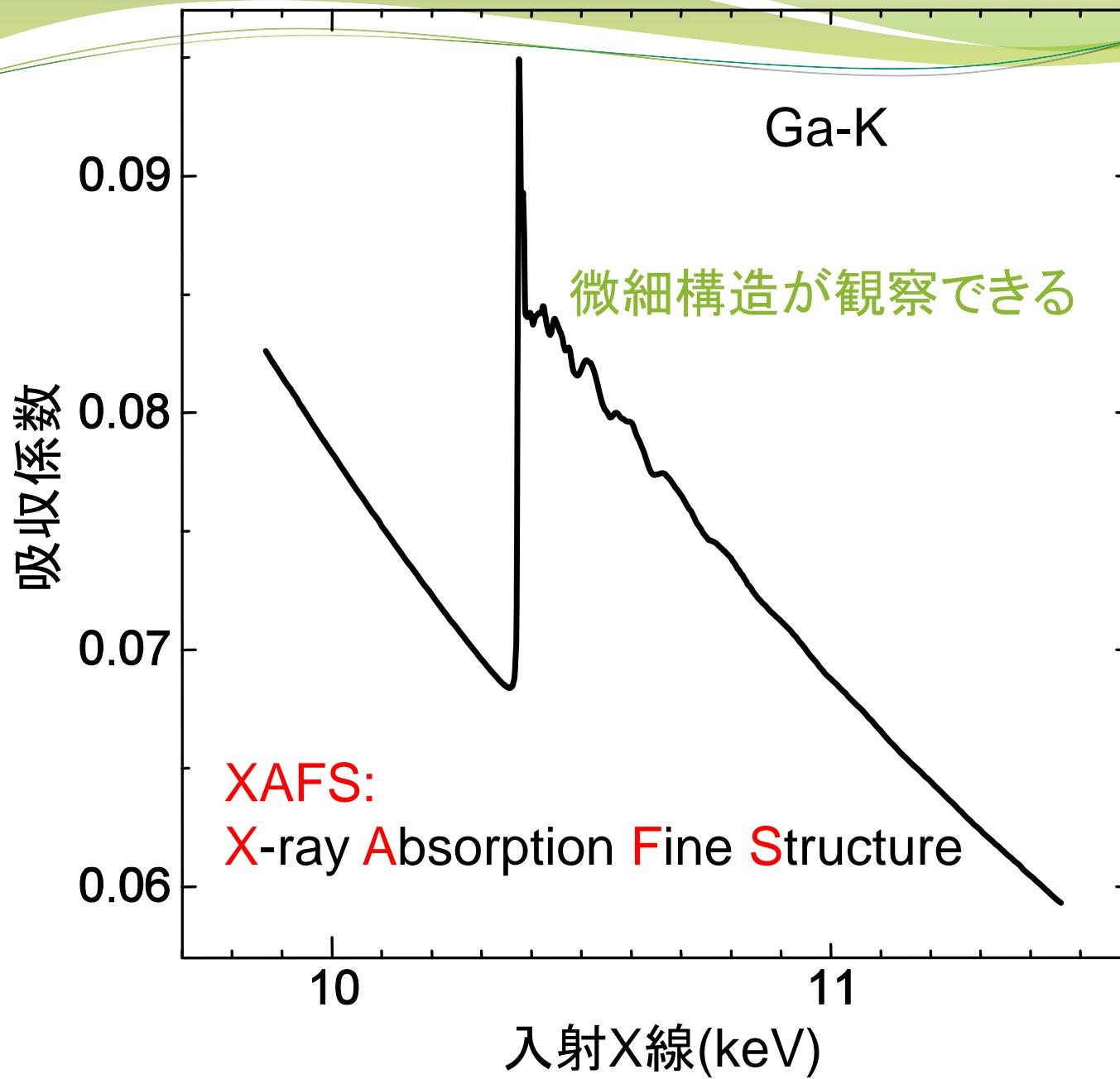
どんな方向に  
どんな強さで  
回折・散乱されるか

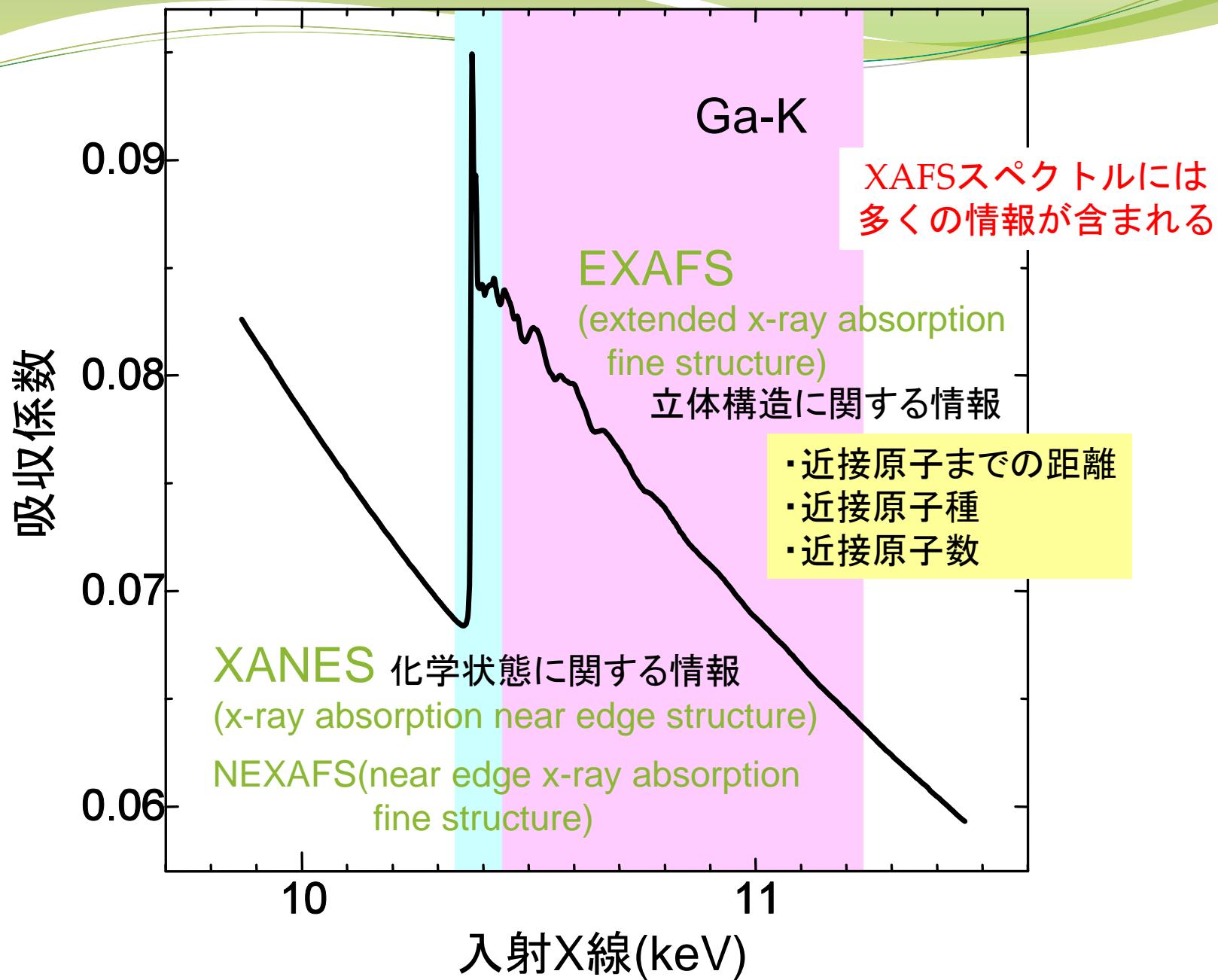
## 3. イメージング

透過力が強い、波長が短い光を使った結像

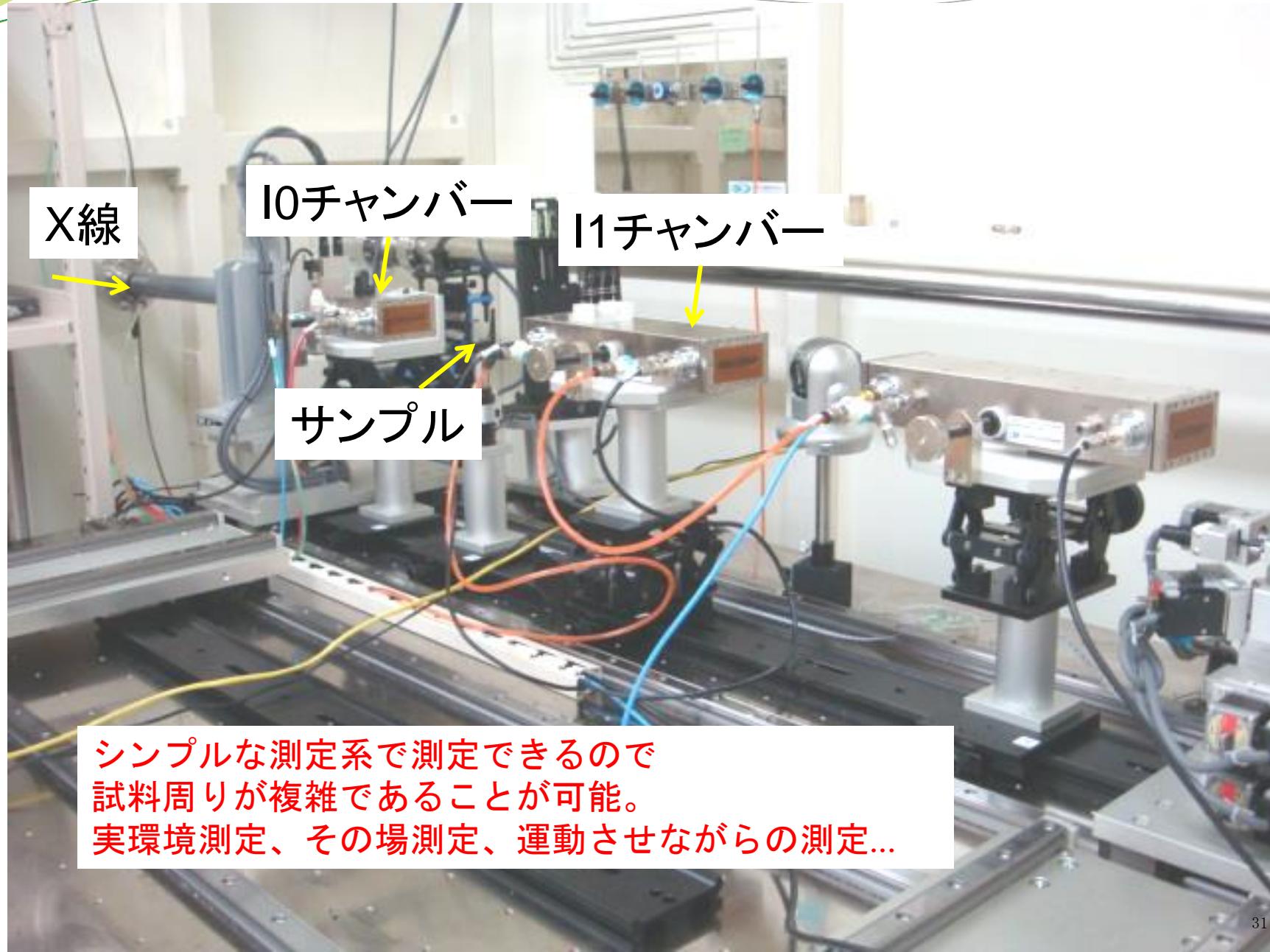


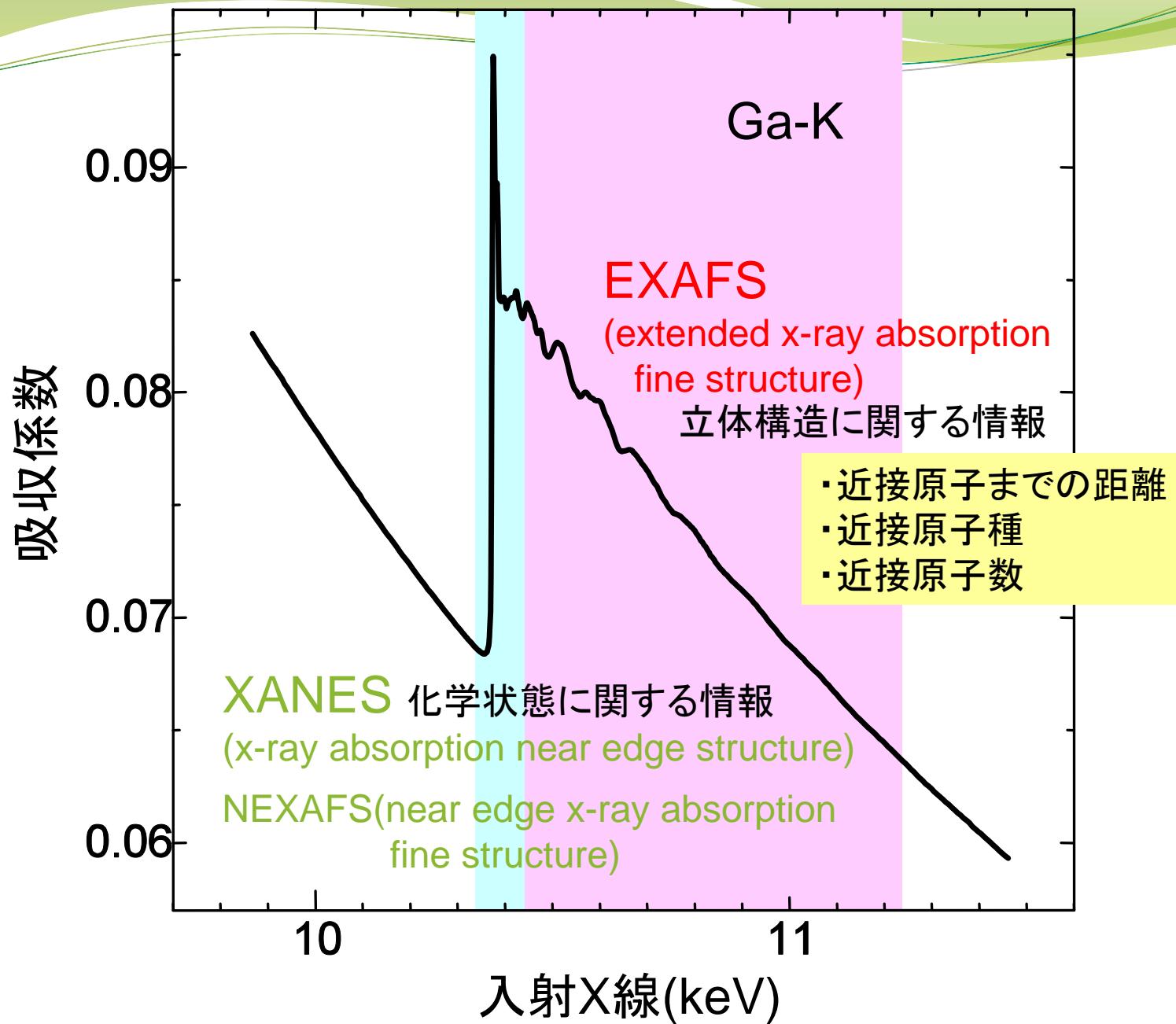






# 実験ハッチ内の様子

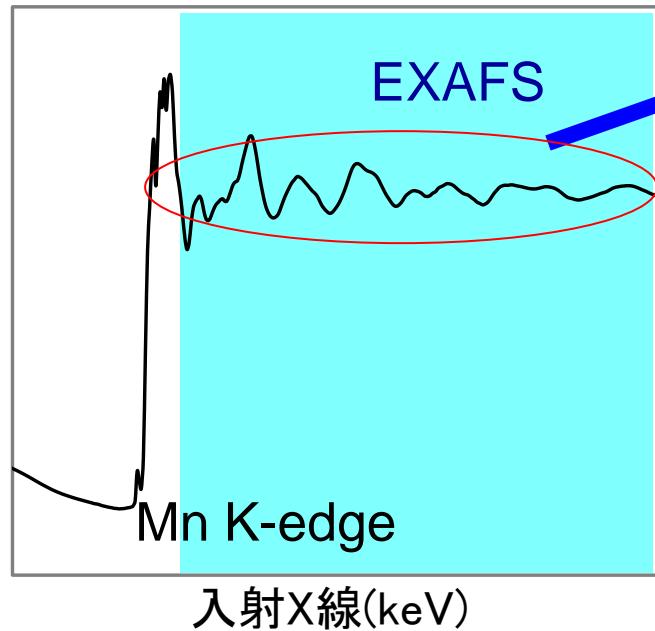




# EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)

ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn

蛍光X線強度



$K_X(k)$ [a.u.]

3 6 9 12  
波数( $\text{\AA}^{-1}$ )

規格化EXAFS

フーリエ変換

$F.T.\{K^2 X(k)\}$ [a.u.]

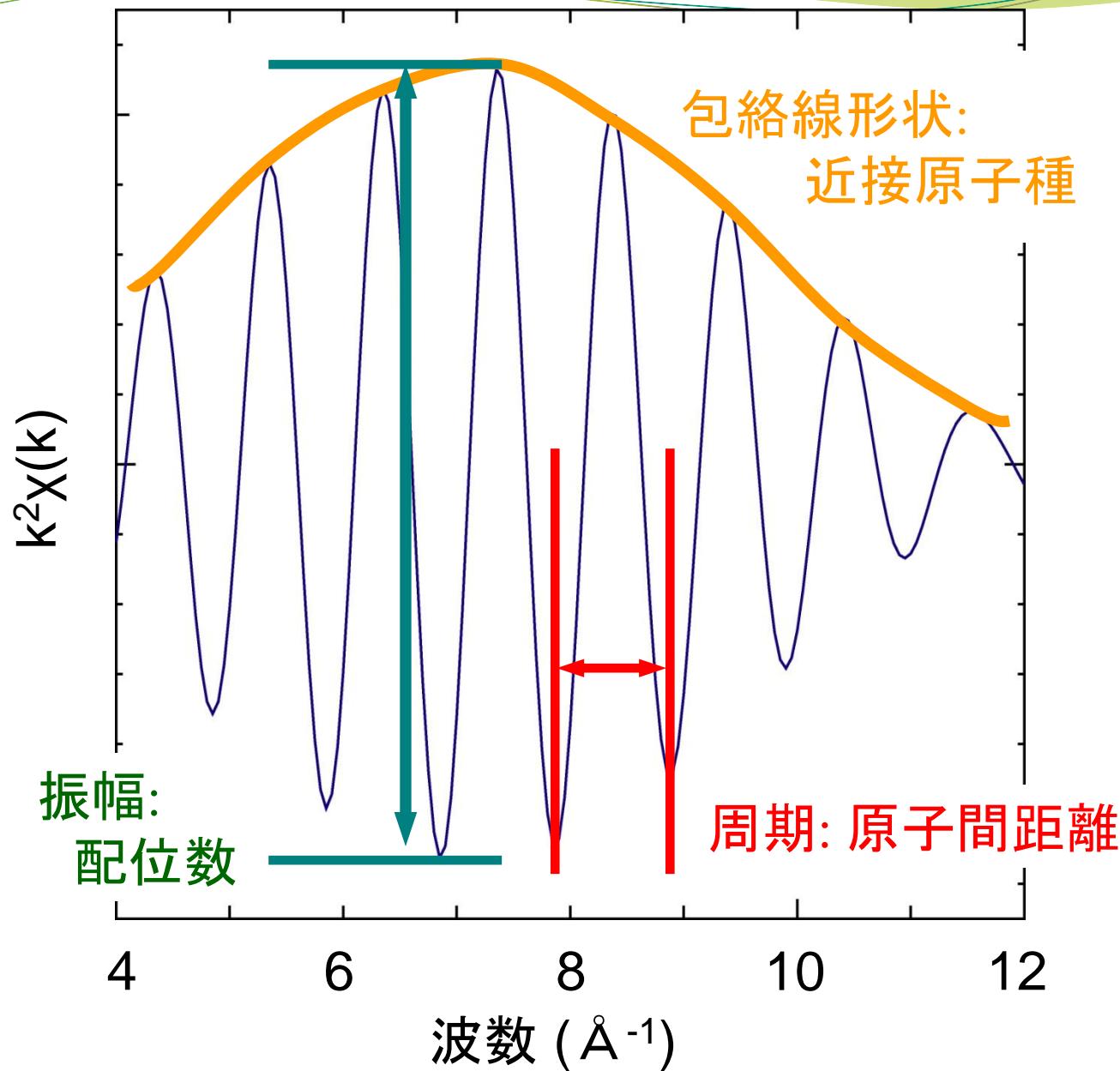
0 2 4 6 8 10  
原子間距離( $\text{\AA}$ )

動径分布関数

第1近接: O 第二近接: Ga, O

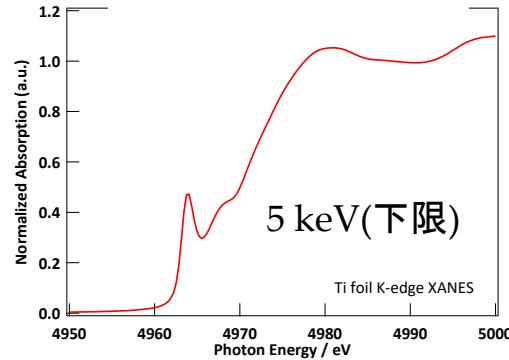
特定原子種の局所構造(配位子の種類、数、距離)がわかる。  
→ これはなぜか?

# EXAFSスペクトルに含まれる情報

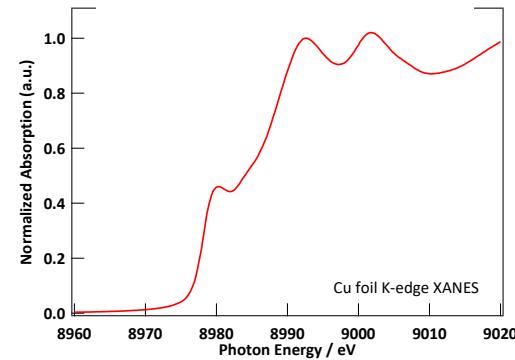


# 典型的な金属箔のスペクトル

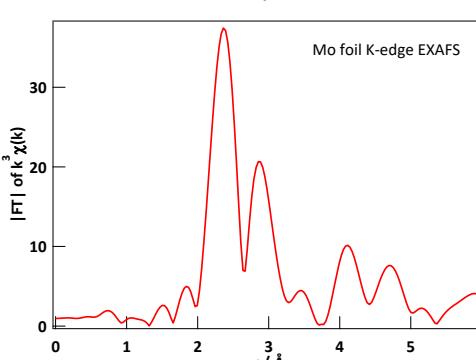
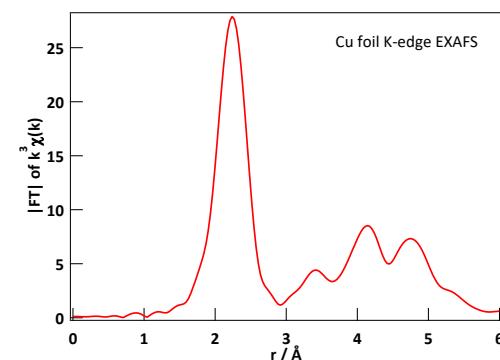
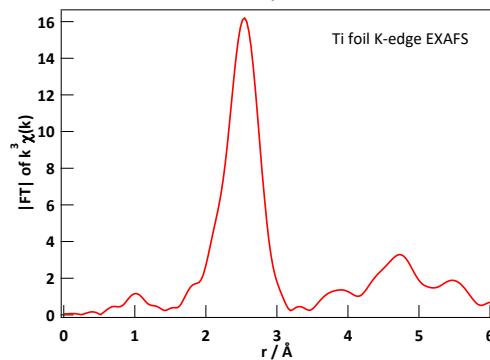
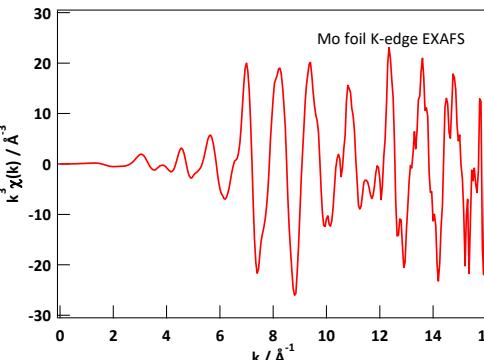
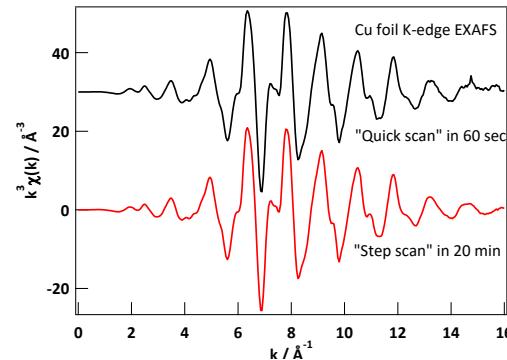
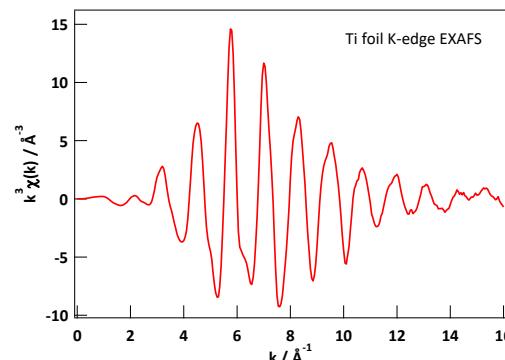
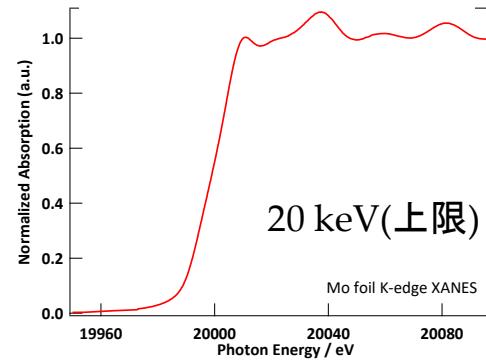
*Ti K-edge XAFS*



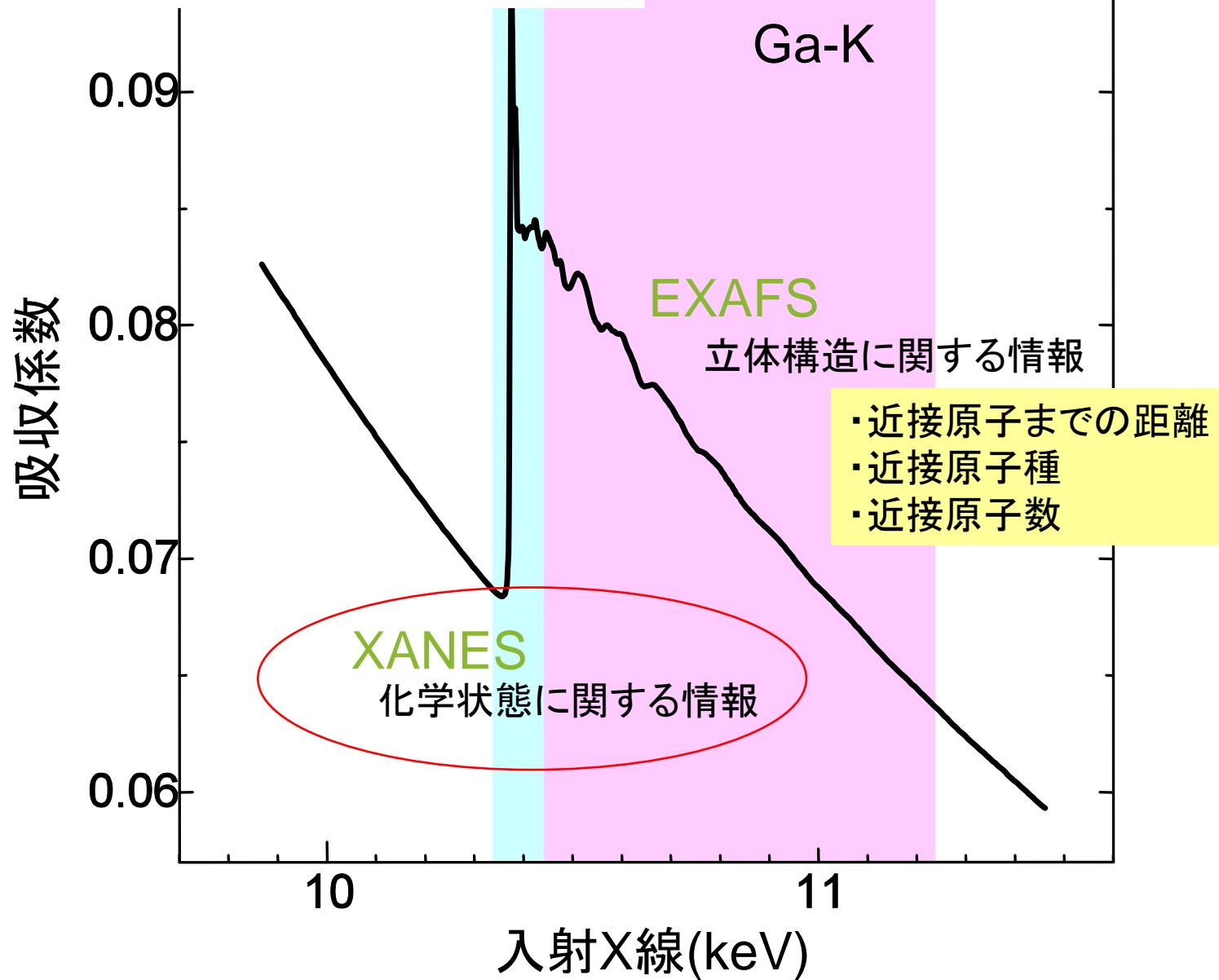
*Cu K-edge XAFS*



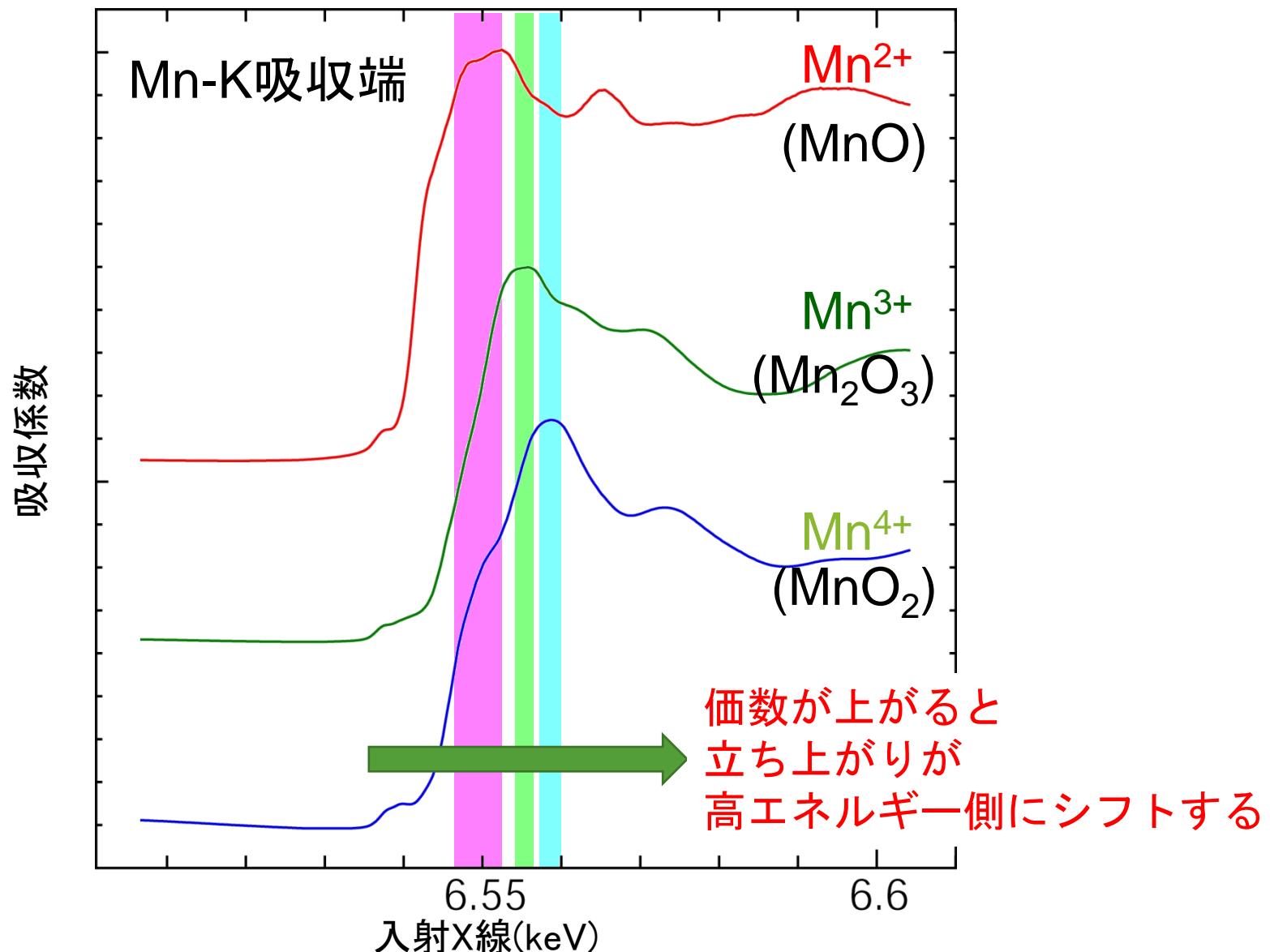
*Mo K-edge XAFS*



# XAFS スペクトルの解析



## XANES に見られる変化 (1) : 価数



# Study of the Jahn–Teller Distortion in $\text{LiNiO}_2$ , a Cathode Material in a Rechargeable Lithium Battery, by *in Situ* X-Ray Absorption Fine Structure Analysis

Izumi Nakai,<sup>1</sup> 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., Yoko, Kawasaki, Kanagawa 210, Japan

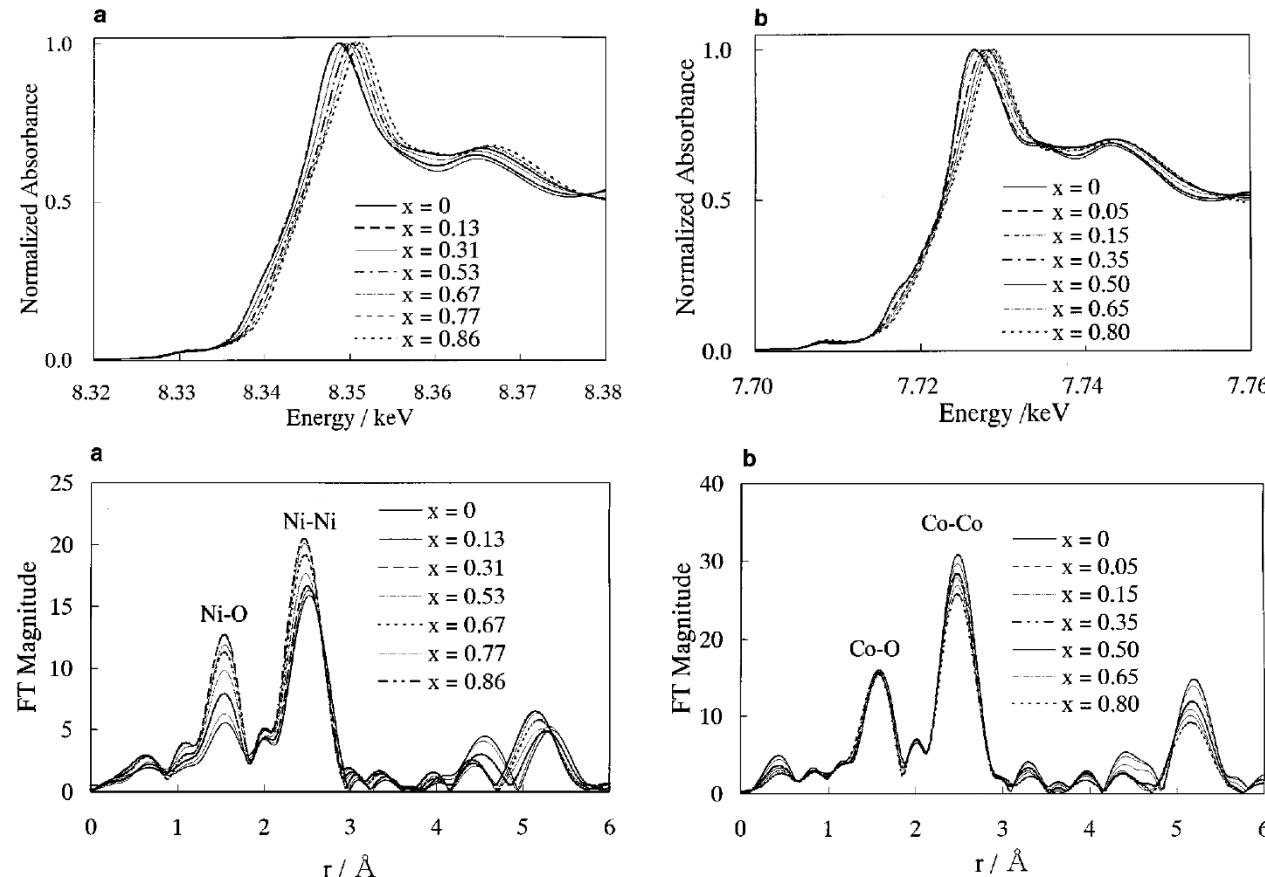
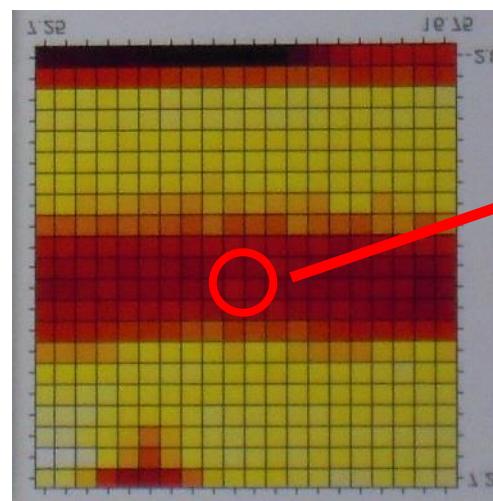
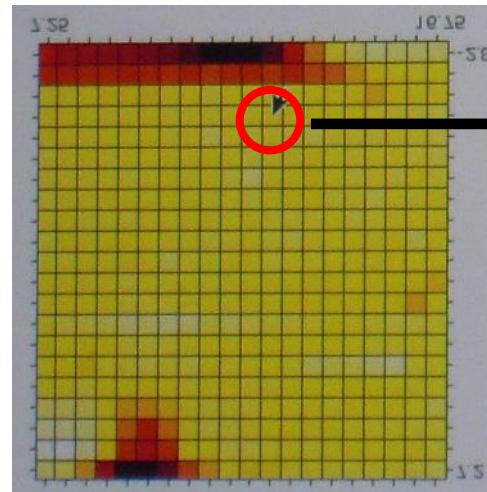
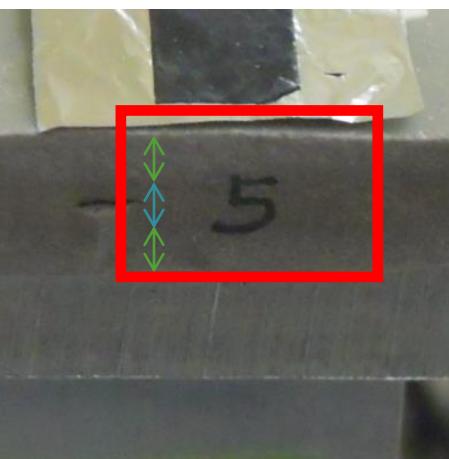
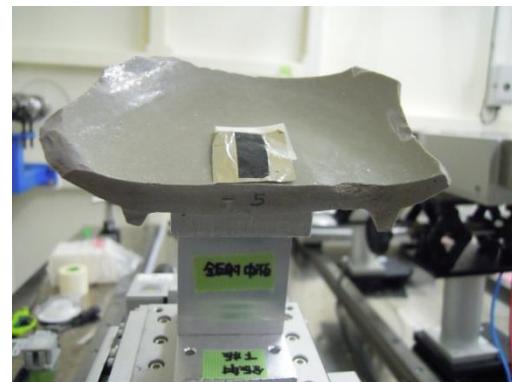


FIG. 2. The Fourier transforms of the Ni  $K$ -edge and Co  $K$ -edge EXAFS spectra of (a)  $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$  and (b)  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  as a function of  $x$ . The Fourier transforms are not corrected for the phase shifts.

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。

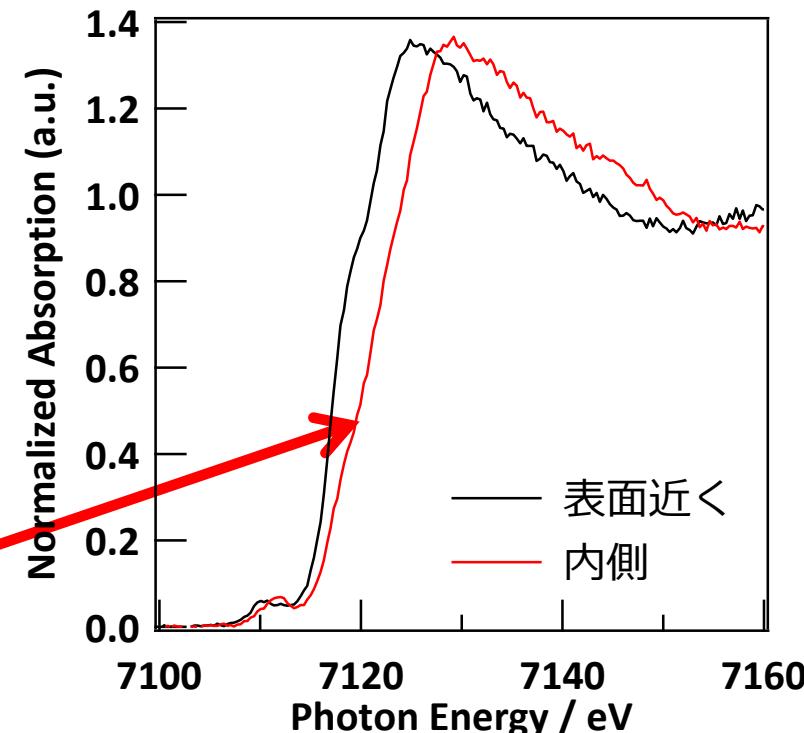
# 陶磁器に含まれる鉄 価数選別二次元マッピング



主に $\text{Fe}^{2+}$ (7.12keV励起)

全Fe(8keV励起)

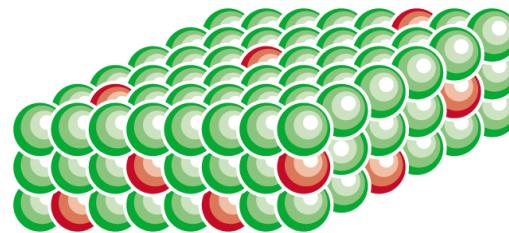
ずっと  
高エネルギーの点



表面から Fe の還元が進行

# III-V 族化合物半導体へのEr添加

## 均一添加



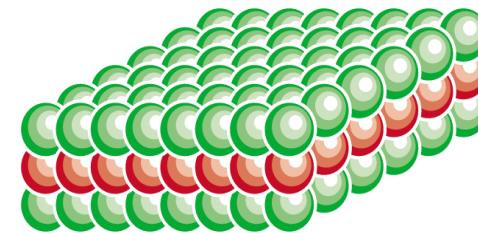
- ・内殻遷移に起因した  
Er固有の発光

→ 1.5μm帯:  
長距離光通信  
波長超安定

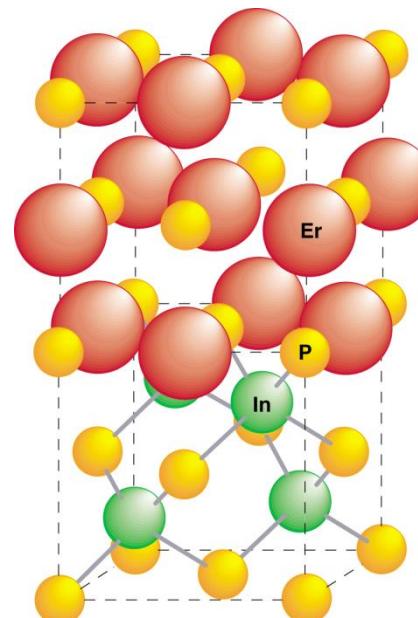
- ・原子位置を制御した  
ドーピングの必要性
- ・スーパードーピングの可能性

→ 0.8%

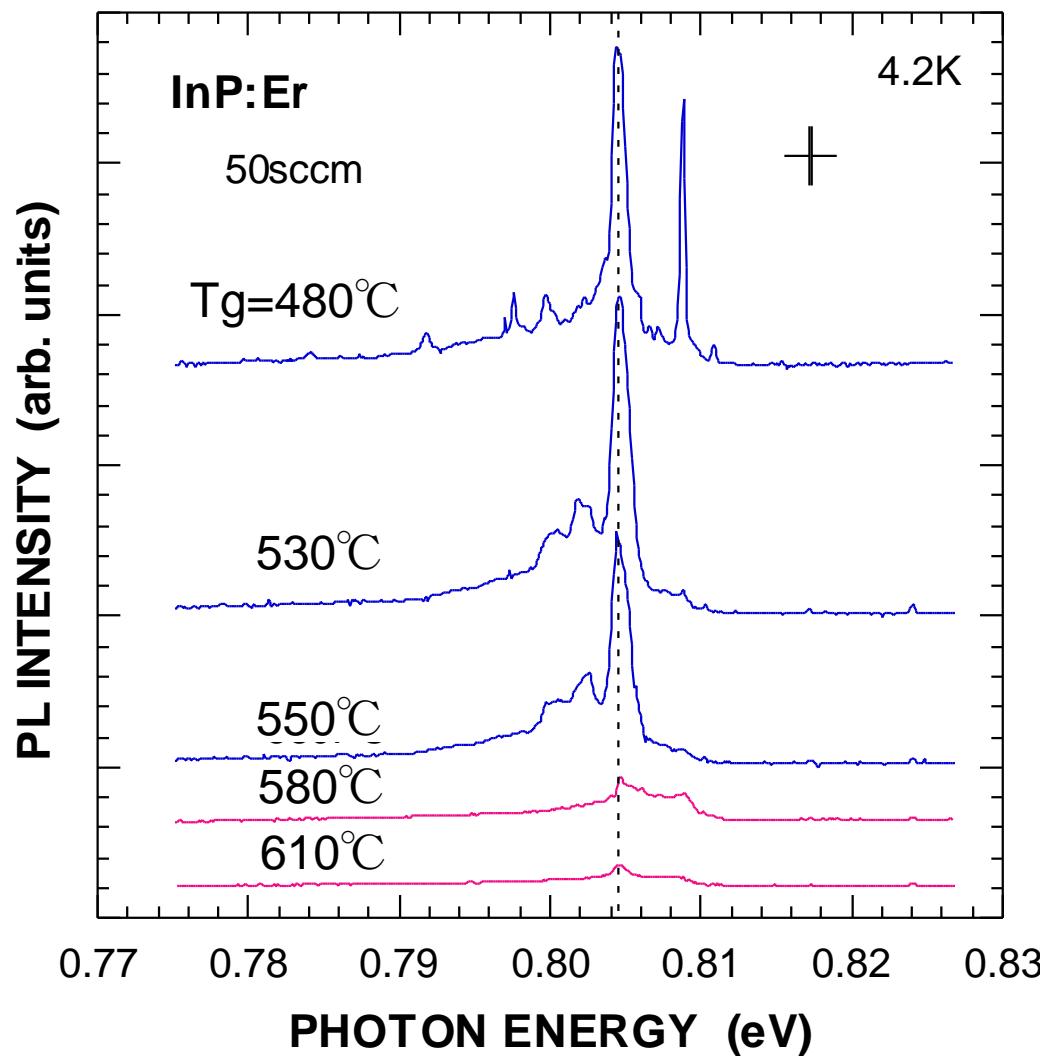
## δ-添加



\**ErP/InP heteroepitaxy*



# PLスペクトルの成長温度依存性

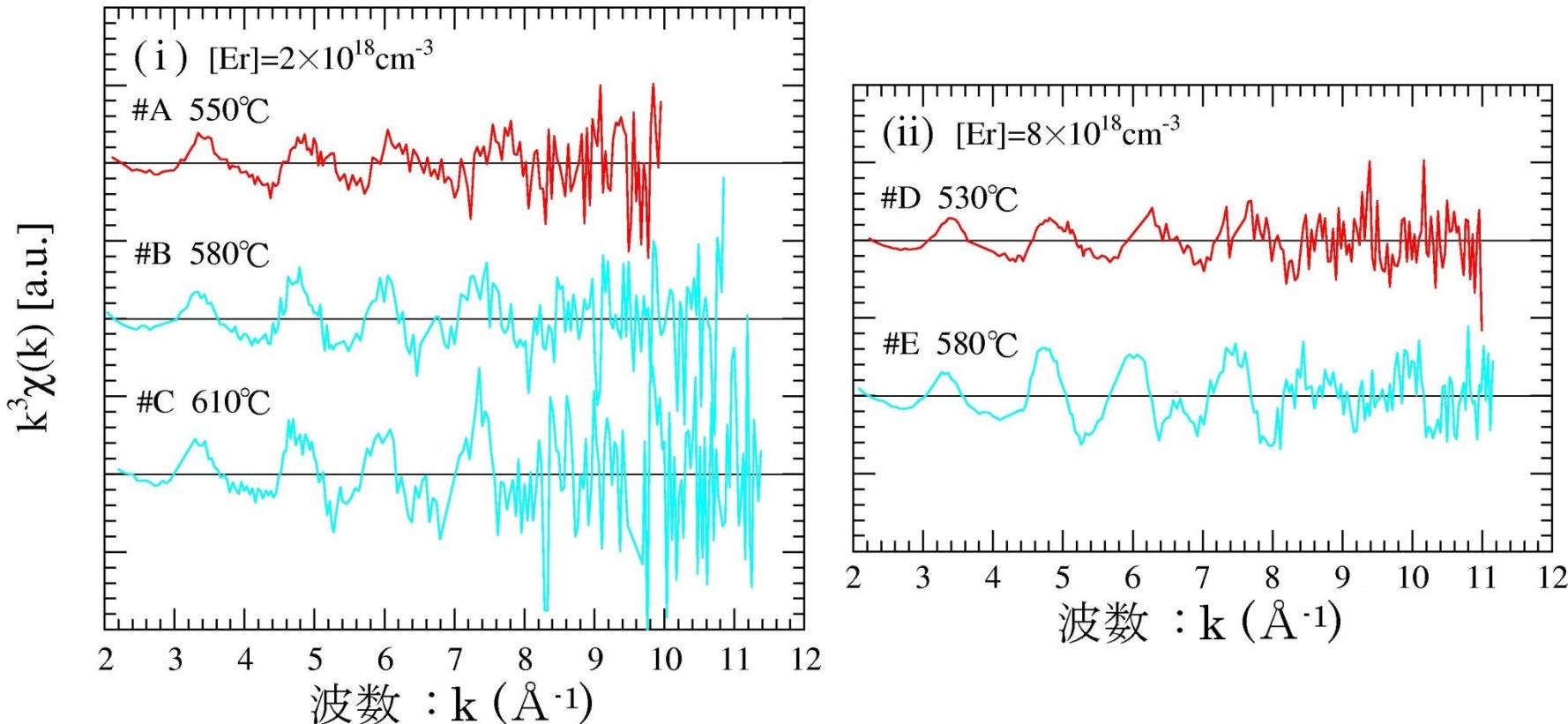


- ✧ 成長方法: 減圧有機金属気相成長(OMVPE)法
- ✧ In 原料: TMIn (trimethylindium)
- ✧ P 原料: TBP (tertiarybutylphosphine)
- ✧ Er 原料: Er(MeCp)<sub>3</sub> (trimethylcyclopentadienylerbium)

試料	成長温度 $T_g$ [°C]	Er 原料供給 水素流量 [sccm]	Er 濃度 [Er] [cm <sup>-3</sup> ]
#A	550	50	$2 \times 10^{18}$
#B	580		
#C	610		
#D	530	125	$8 \times 10^{18}$
#E	580		

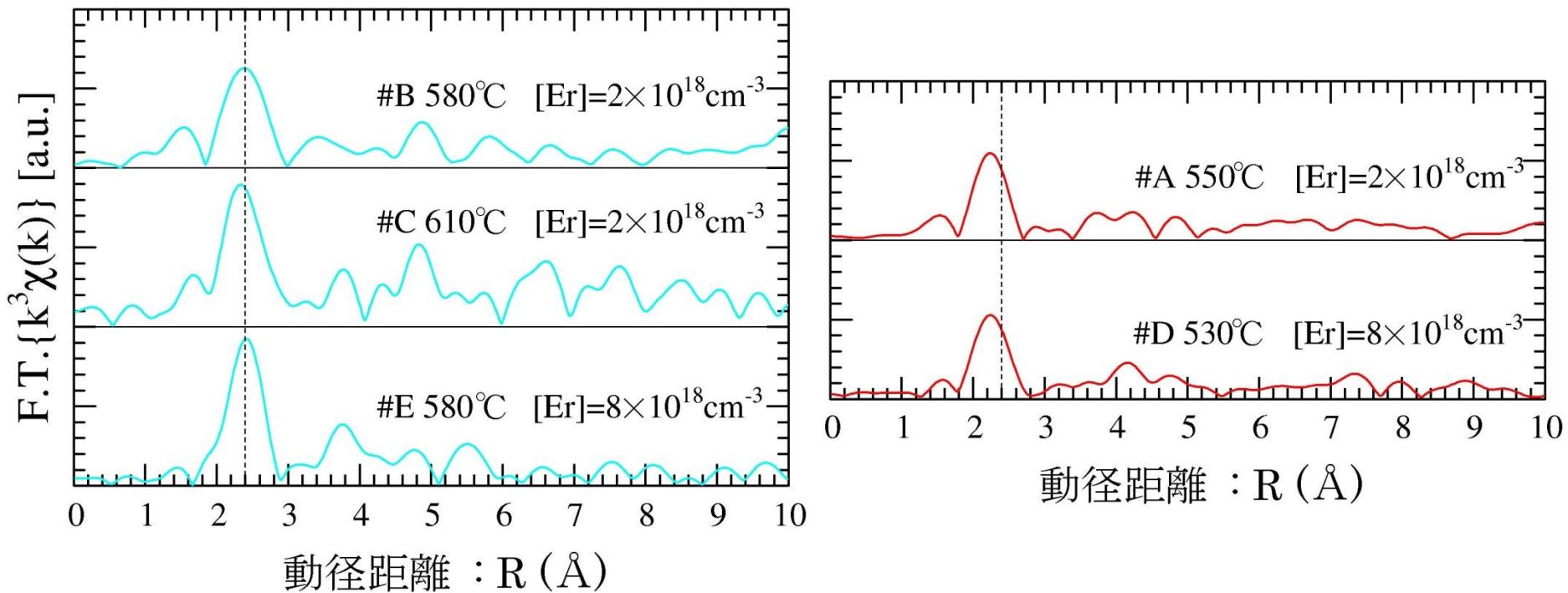
(Er 濃度は二次イオン質量分析(SIMS)法により測定)

# 測定されたXAFSスペクトル

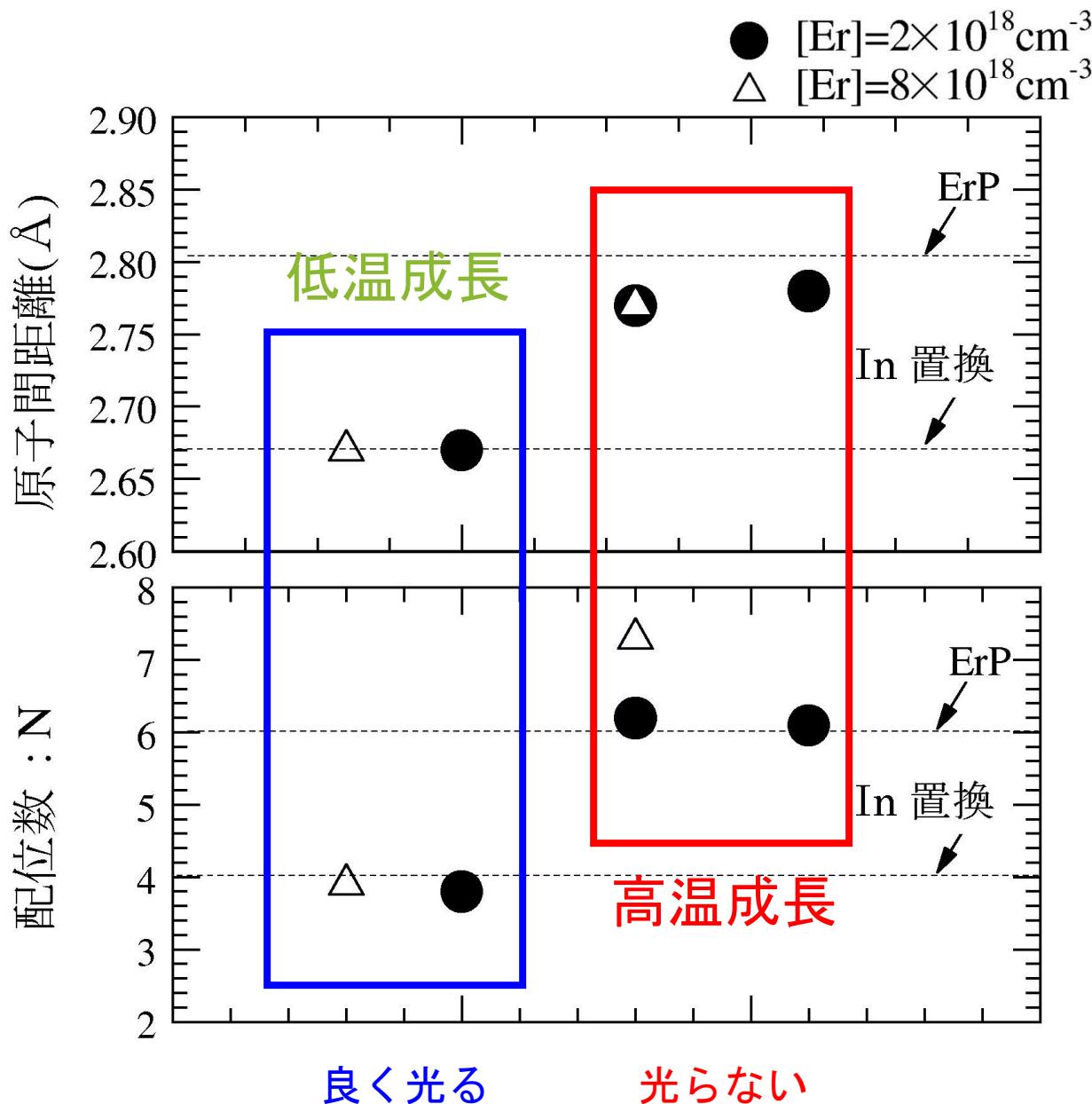


高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所  
放射光研究施設 BL12C

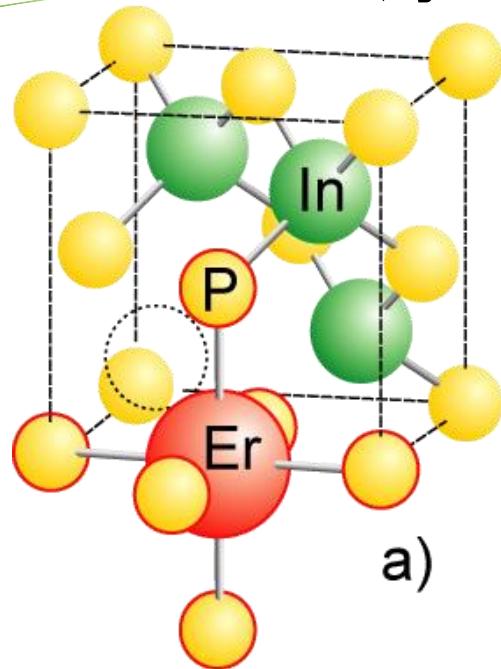
# 測定から得た動径分布関数



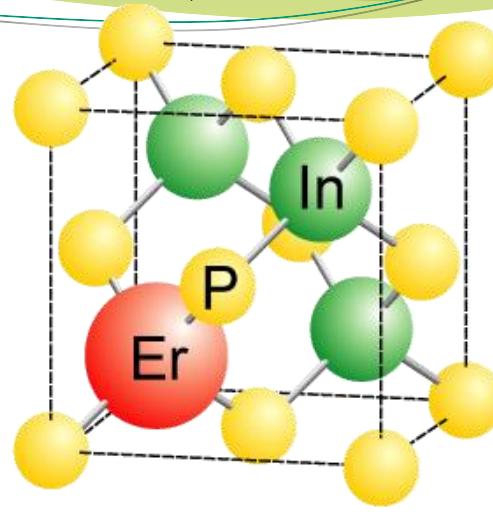
# 解析によって得られた原子間距離と配位数



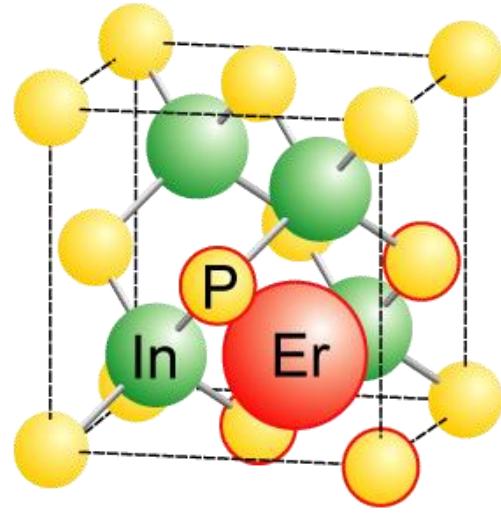
# Er 原子位置のモデル



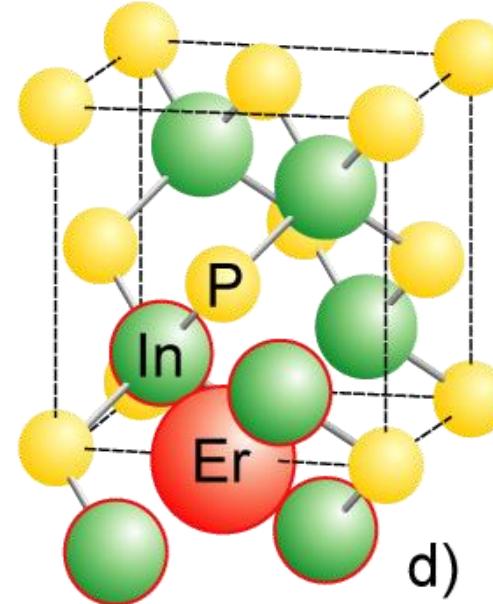
a)



b)



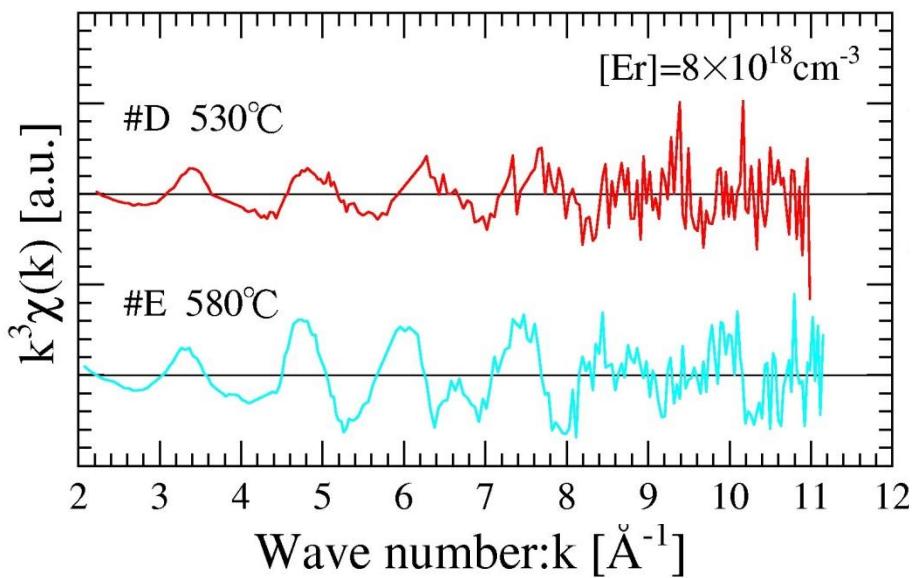
c)



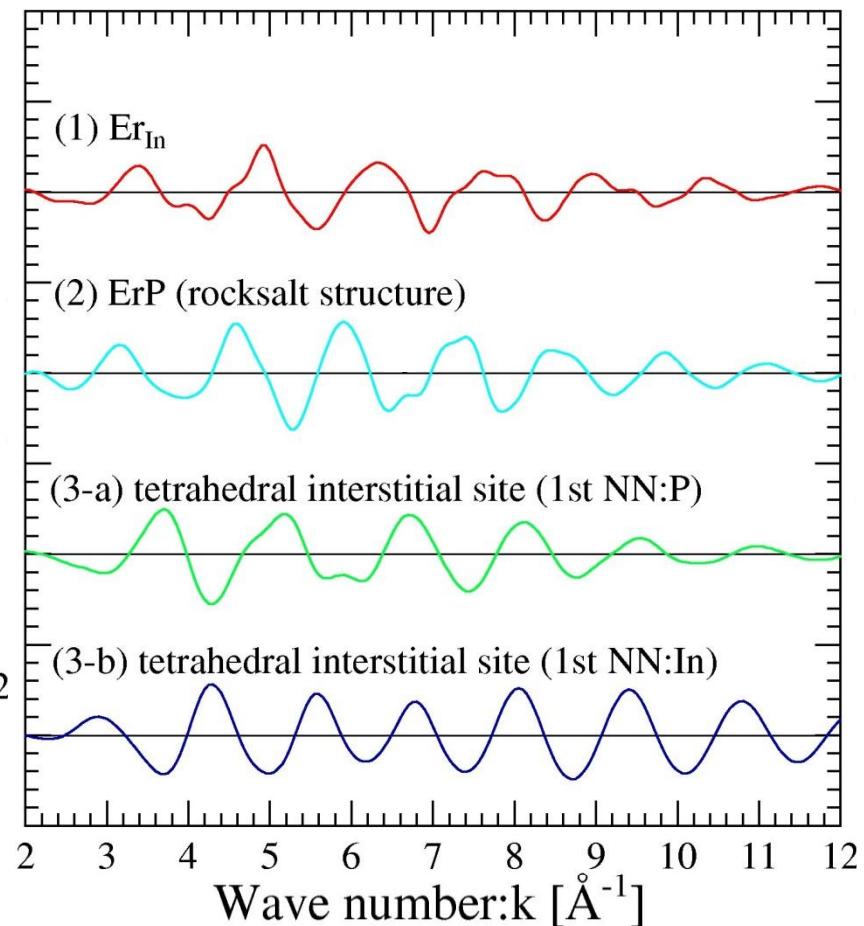
d)

# 理論計算との比較

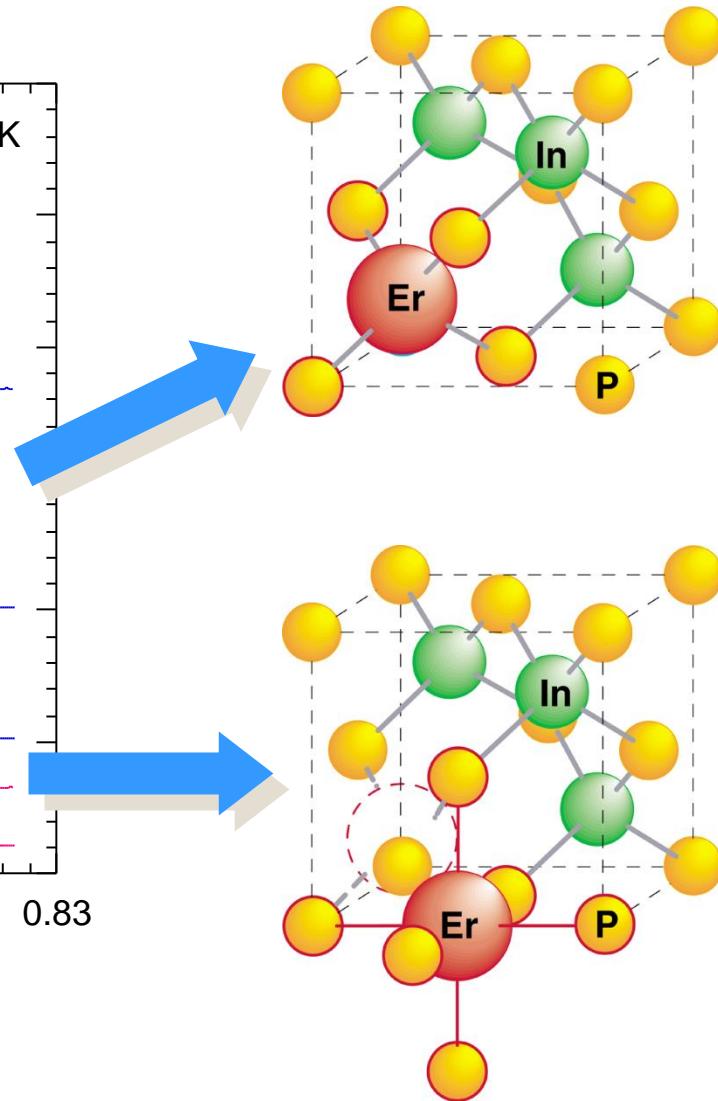
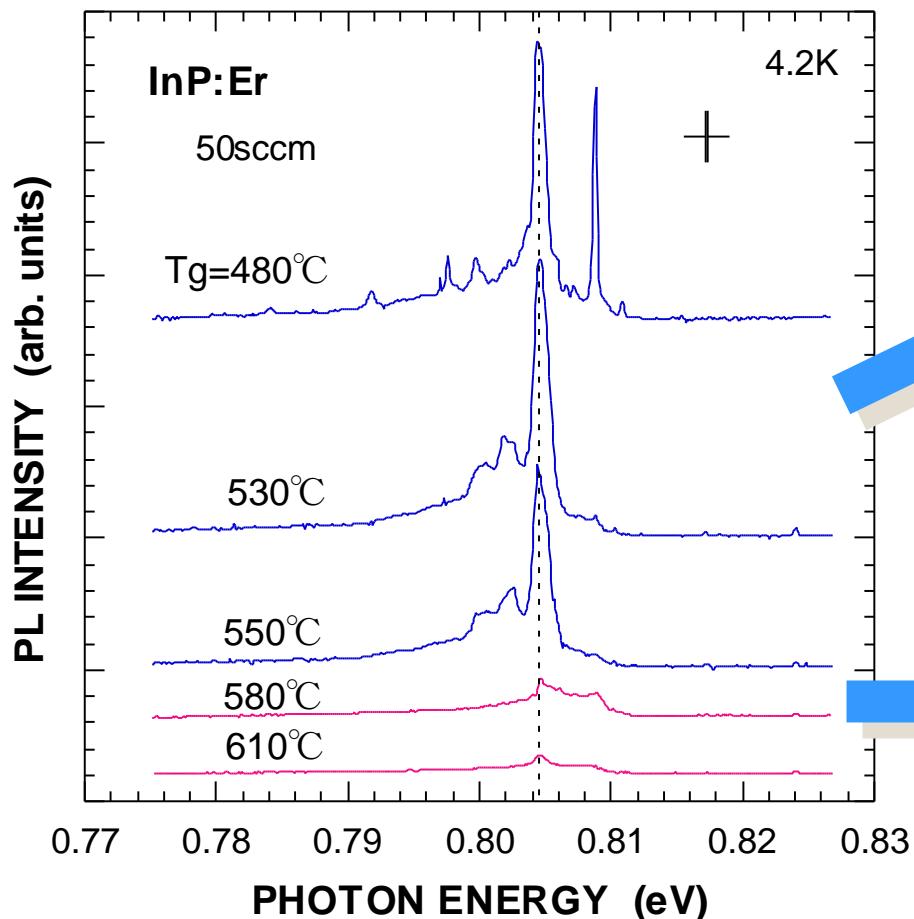
## Experimental Results



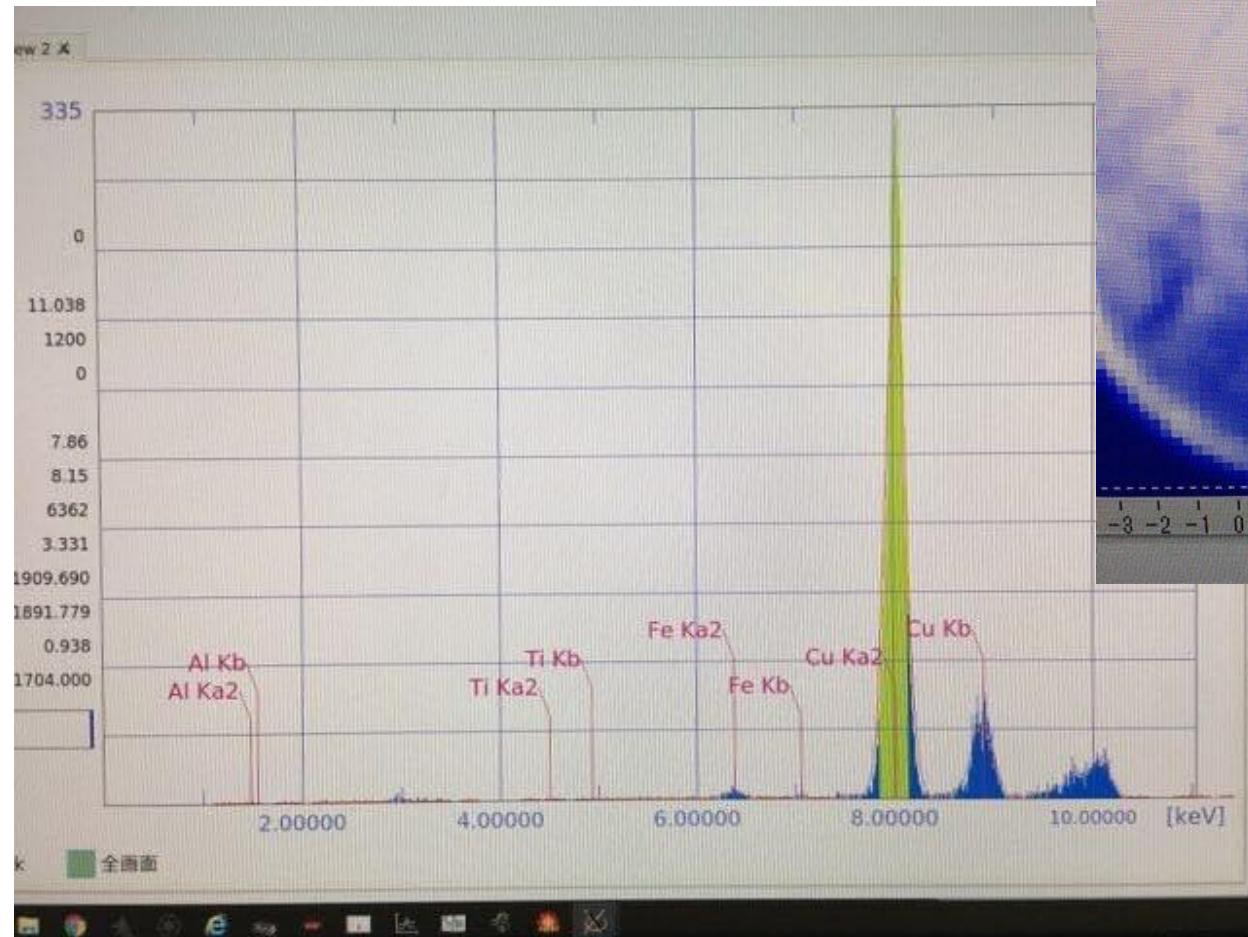
## Theoretical Calculations



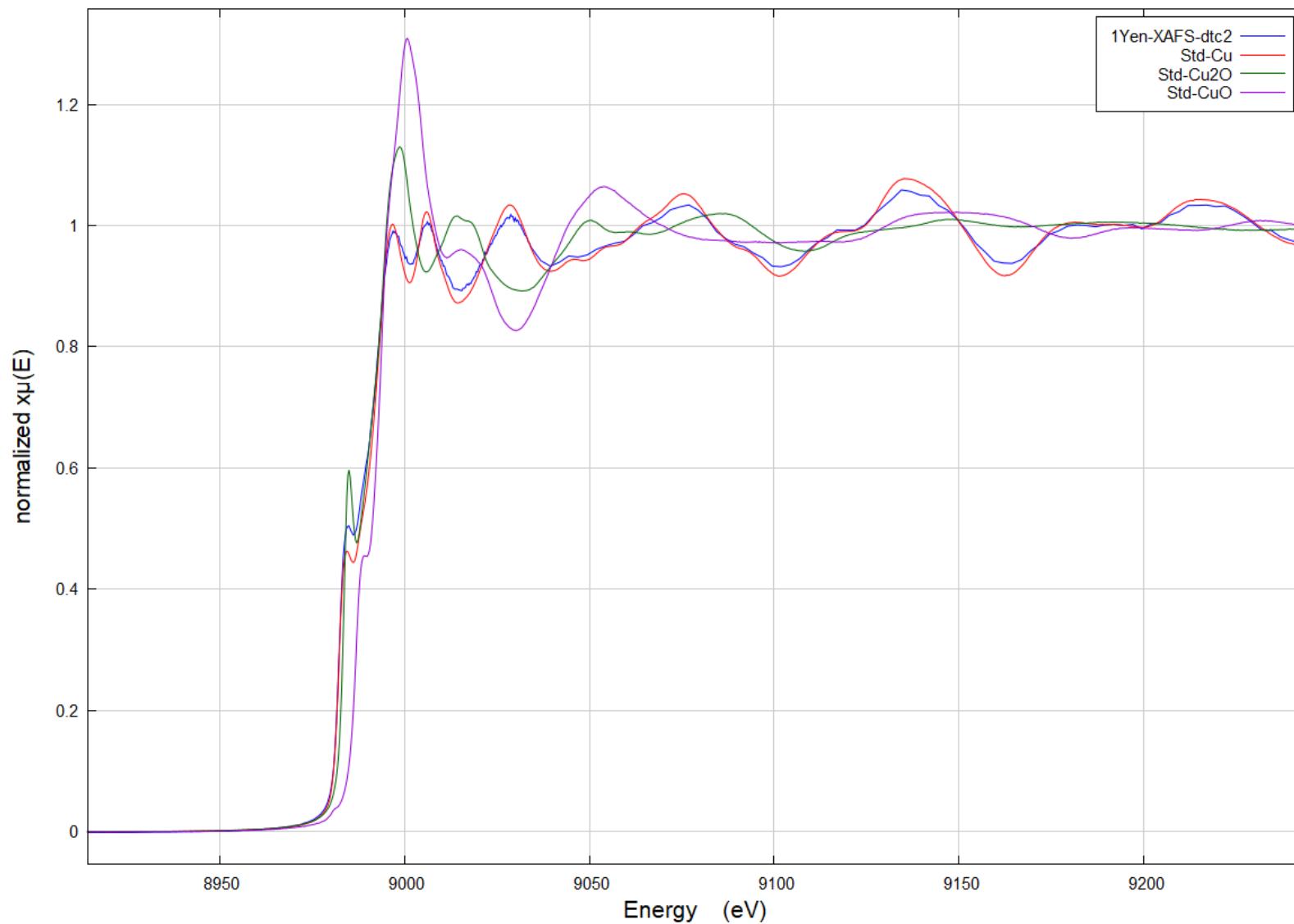
# PLスペクトルの成長温度依存性と Er原子位置の関係



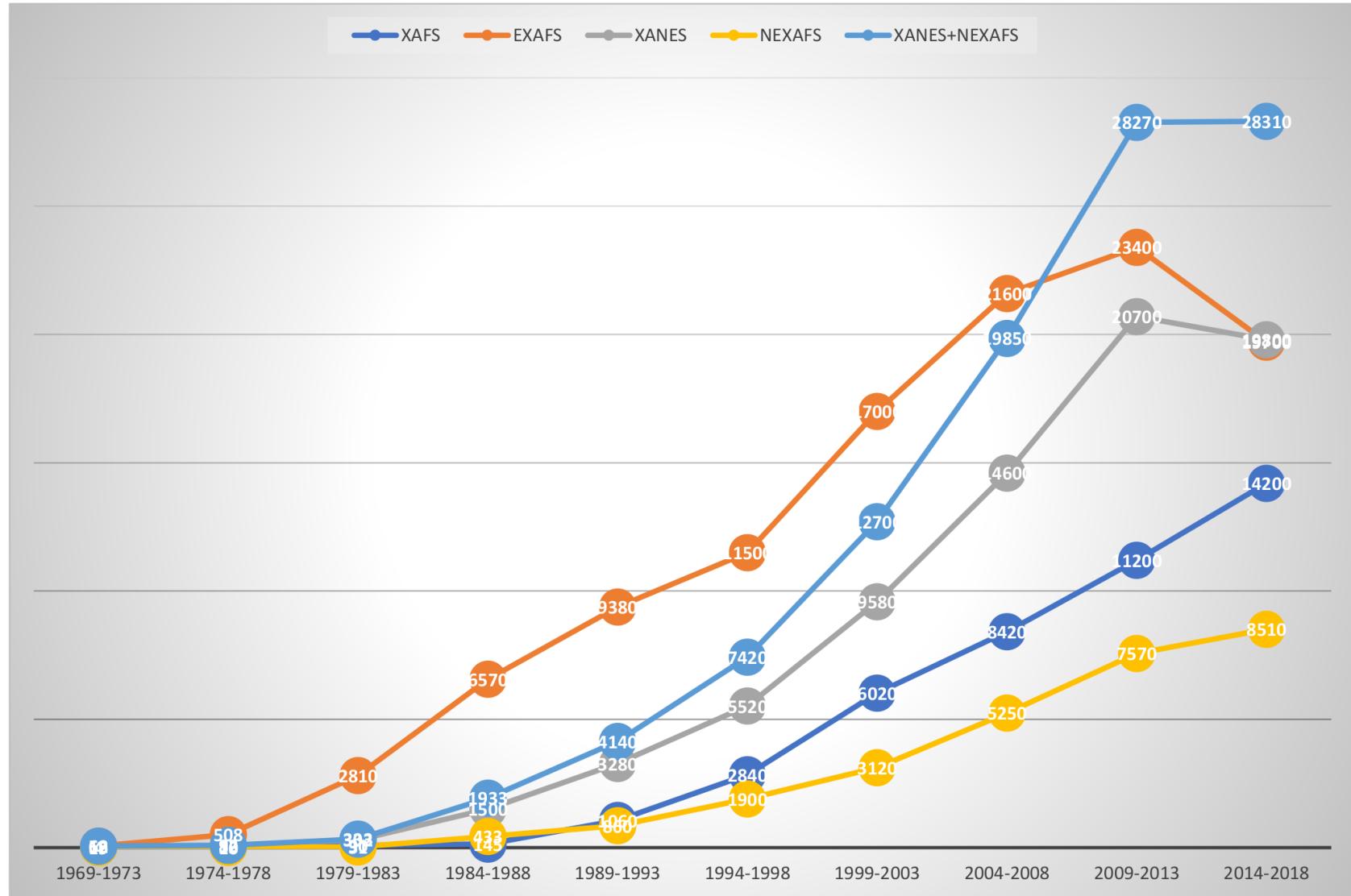




athena



# XAFS関連の論文数の変遷 (searched by google-scholar)



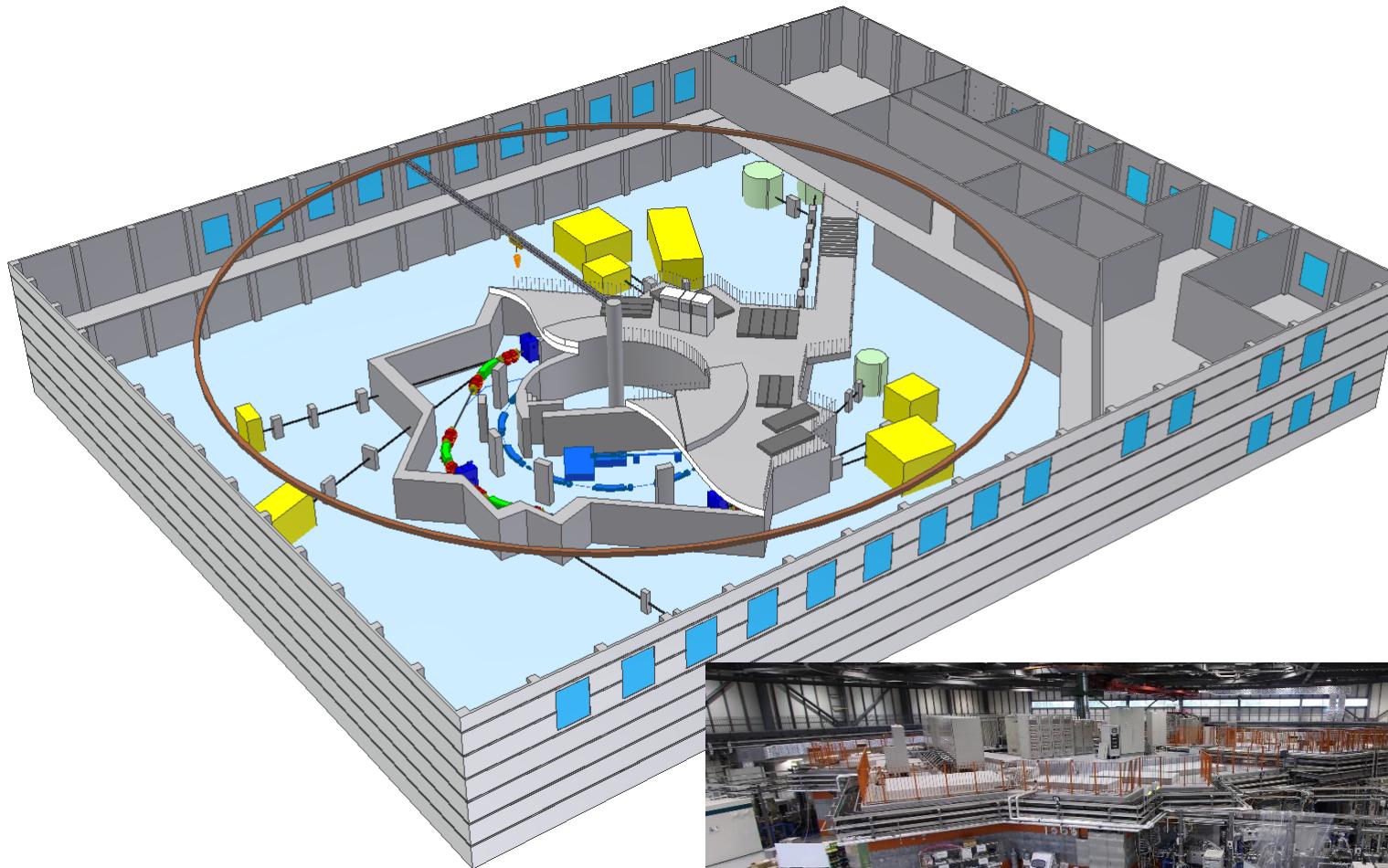
# 概要

- 放射光とは？
- 放射光を使った分光測定：X線吸収測定  
X-ray Absorption Fine Structure: XAFS
- もっと高度に：2次元3次元の XAFS測定

# 知の拠点 / あいちSR



# あいちSR



1辺50mのホールに設置された  
周長72mのシンクロトロン光源



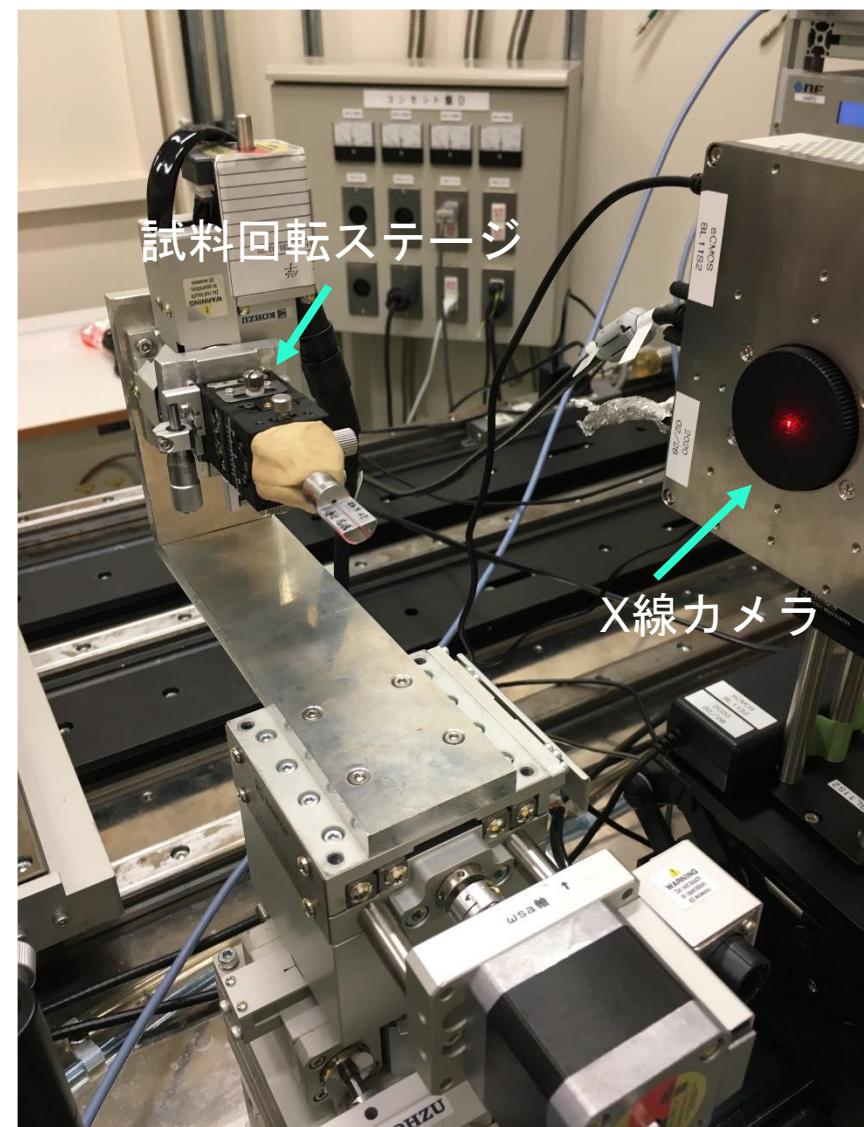
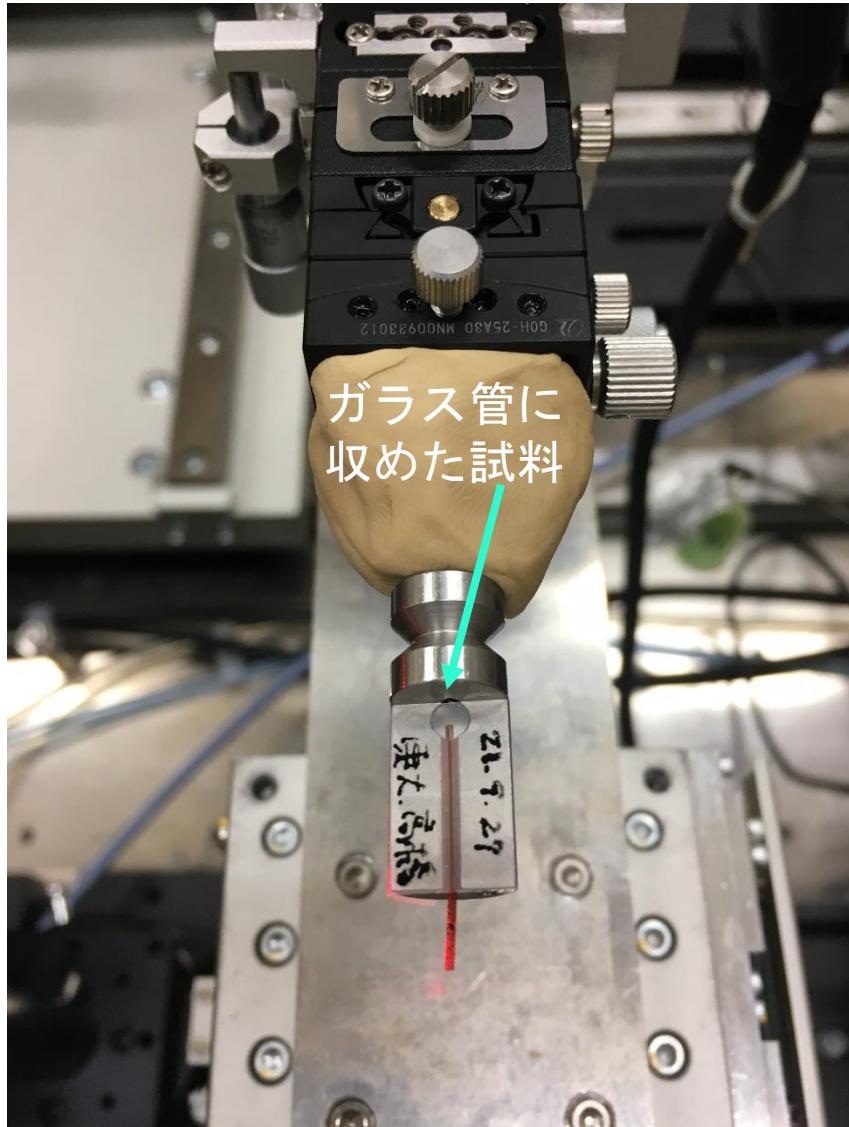
# 広がった光とX線カメラによる2D-XAFS

## Cu<sub>2</sub>O, CuO を混合した模擬試料

13mm  
x 13mm

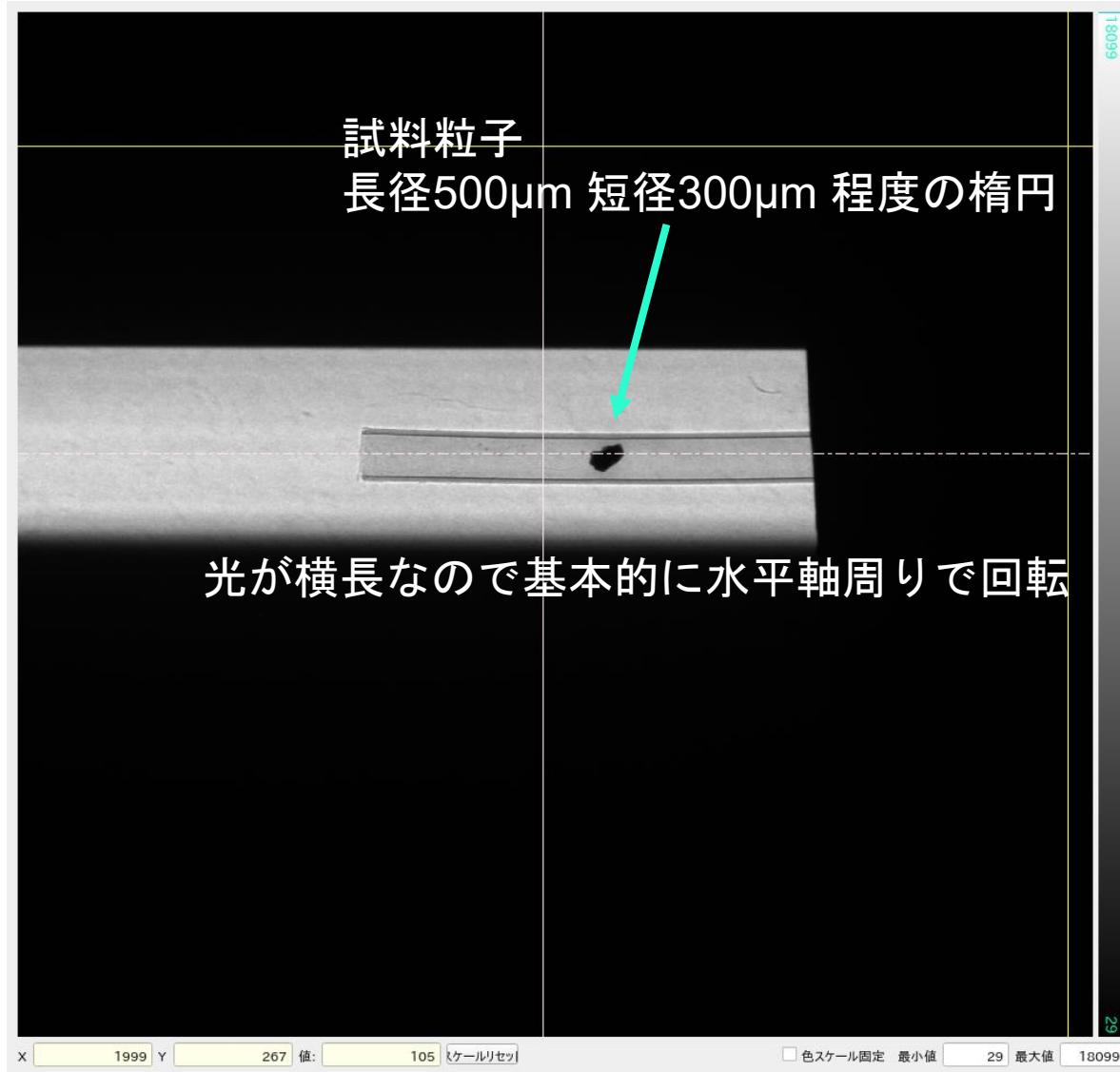


# CT-XAFSへの拡張

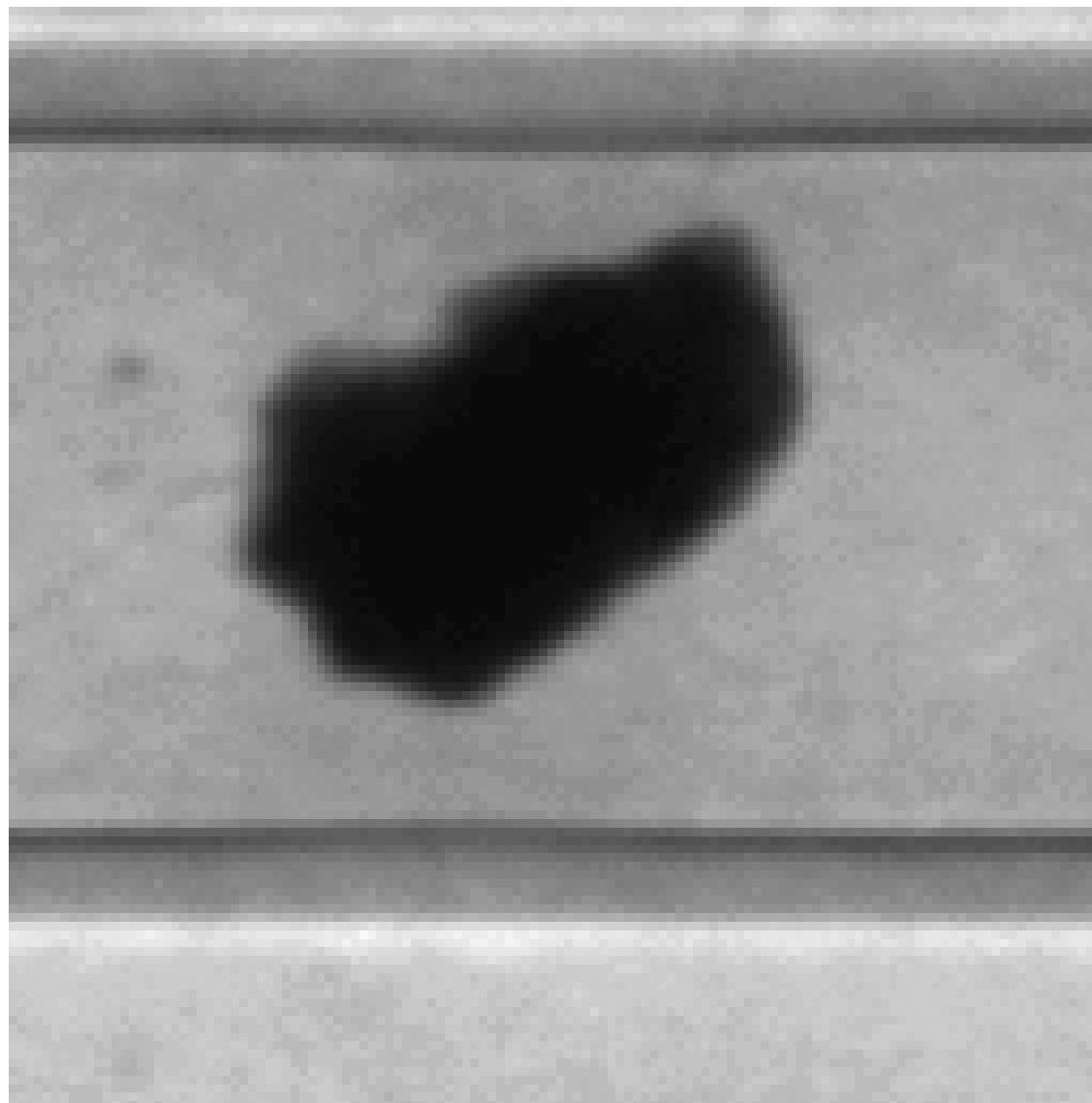


アグアス ザルカス隕石  
(東京大学 高橋嘉夫先生)

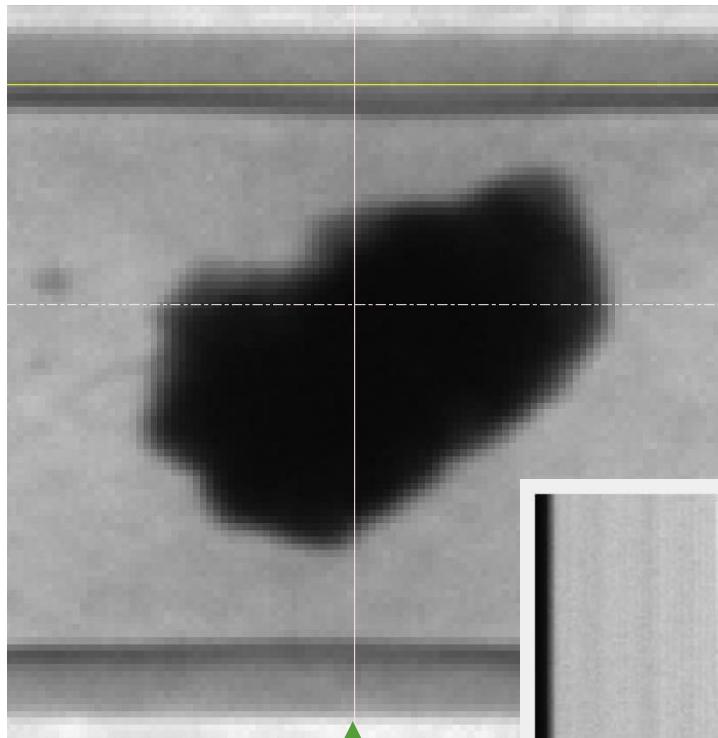
# CT-XAFSへの拡張



# CT-XAFSへの拡張



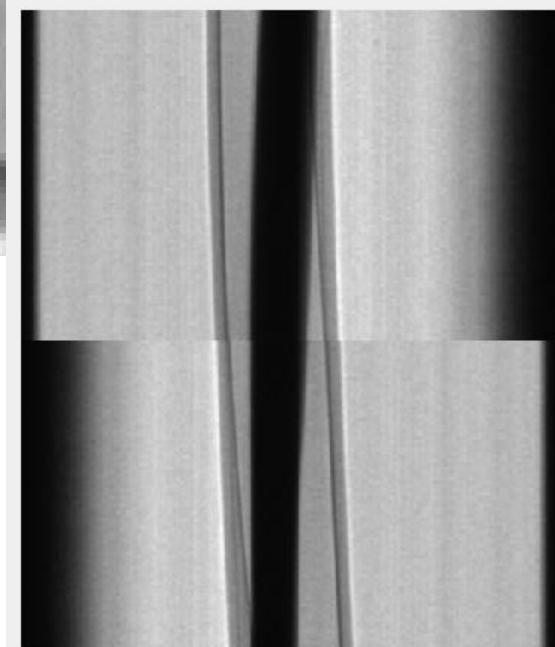
# CT-XAFSへの拡張



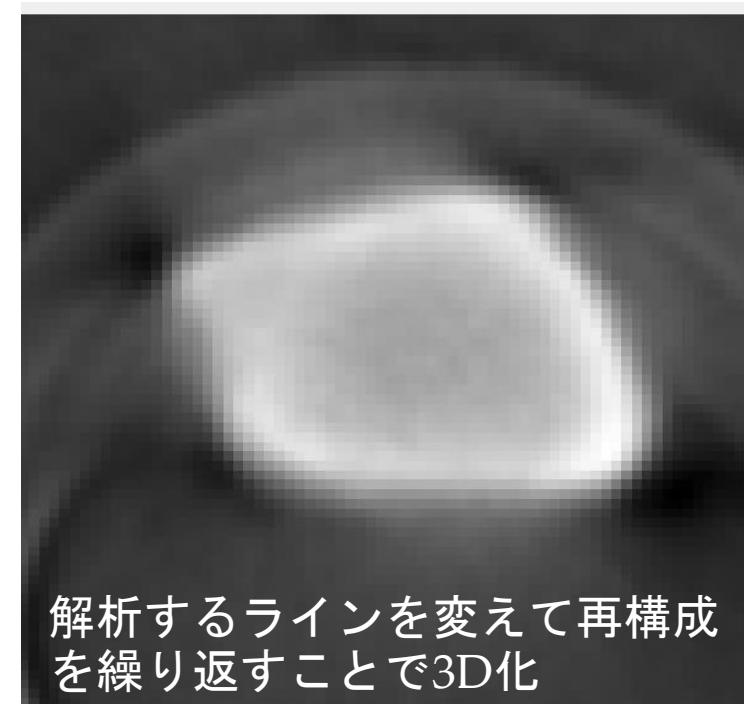
ここでは、  
このラインに対応する  
断面を解析

元画像 0.5度刻み  
0~180度 360枚セット

シノグラム/回転中心確認  
(1ラインだけを取り出し  
360枚分のラインを  
縦に並べたもの)



CT再構成で得られた  
断面像(この1枚だと2D)



解析するラインを変えて再構成  
を繰り返すことで3D化

# 3D-XAFS(XANES)解析

元素分布、価数分布...

3D-CT像を作る操作を  
エネルギーを変えて繰り返す(ここでは約200点)

→ 3Dの各点のXAFSスペクトルが得られる



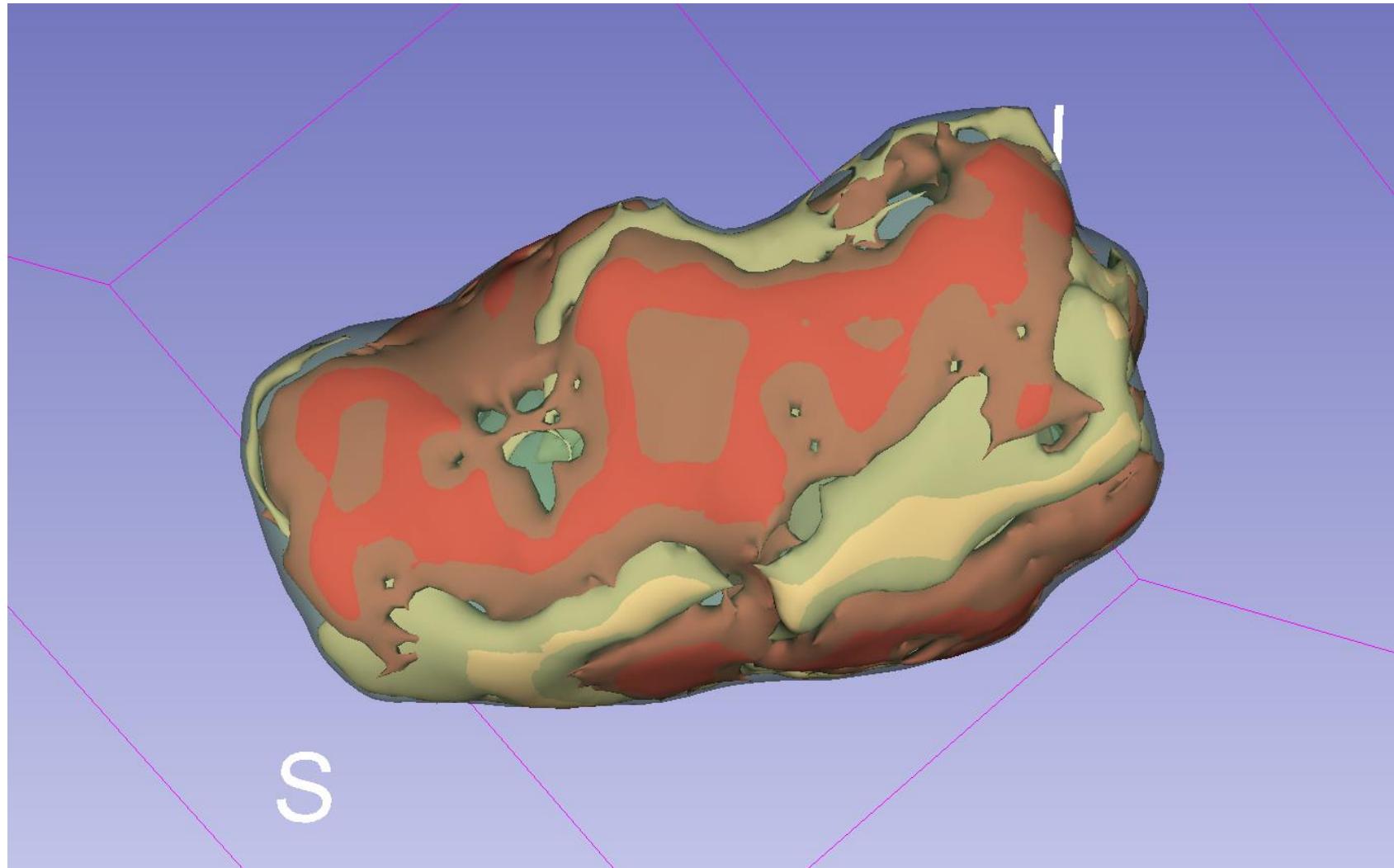
Fe 総量( $\Delta\mu_t$ ) 分布

Fe II価分布  
(pre-edge ピーク強度)

Fe III価分布  
(吸収端立ち上がり位置)



# 3D-XAFS(XANES)解析結果



# 概要

- 放射光とは？
- 放射光を使った分光測定：X線吸収測定  
X-ray Absorption Fine Structure: XAFS
- もっと高度に：2次元3次元の XAFS測定