



XAFSの基礎理論

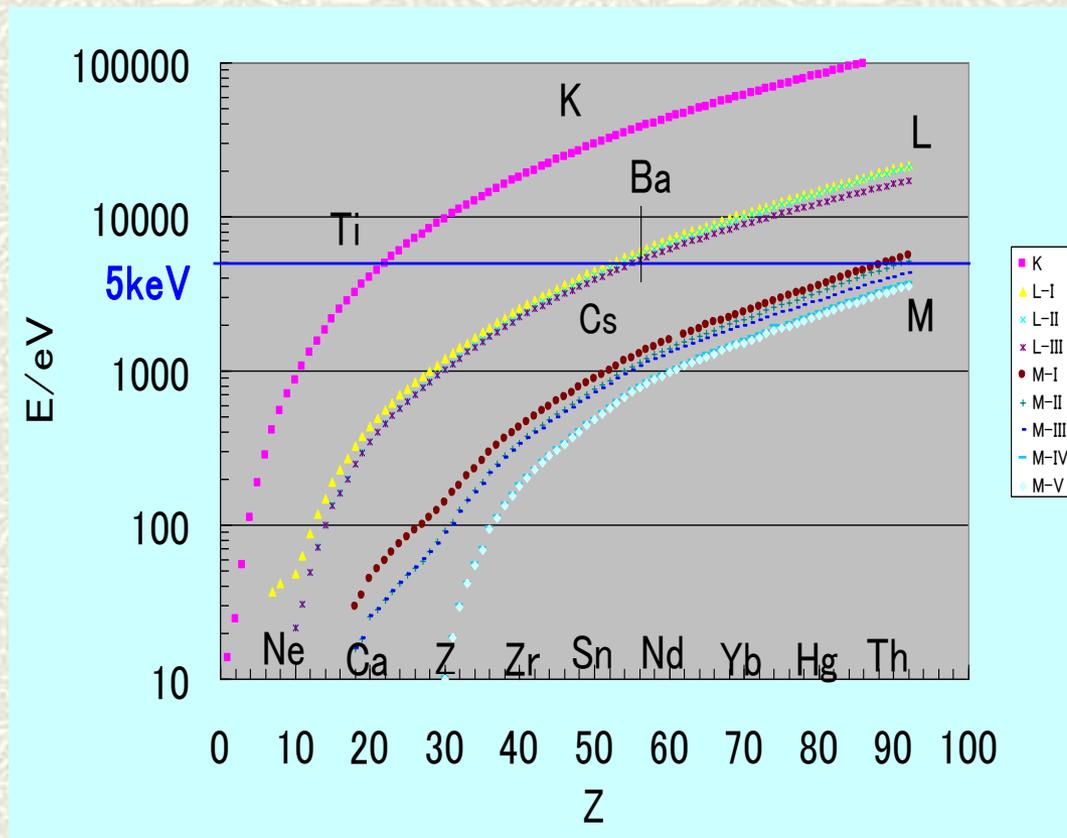
これからXAFSを始める人のために

宮永崇史

弘前大学理工学研究科

- # XAFSの特徴
- # X線と物質の相互作用
- # X線吸収微細構造(XAFS)
- # EXAFSの解析法
- # XAFSの興味ある応用例

XAFSの特徴



XAFSの特徴

Advantage

- X線吸収原子の周りの構造を選択的に得られる
- 試料の相を選ばない(固相、液相、気相)
- 環境を選ばない(高温、高圧、雰囲気を任意に設定可)
- 異種原子との混合物可
- 局所構造情報
- 非破壊測定
- 測定、解析が比較的容易
- 感度が高い(特に蛍光法)

Note

- 三次元情報は困難 → 解析に任意性
- 同種原子からなる混合物は平均的な情報
- 実験条件が悪くてもデータはとれる
- 強い連続X線を必要とする

XAFS測定法の特徴

- **透過法**（一般的な方法、XAFSの基本、高精度の情報、試料の厚さ調整が必要）
- **蛍光法**（目的物質が希薄な試料、薄膜材料）
- **電子収量法**（さほど希薄ではなく、透過法の適用が難しい試料、表面敏感）

他の分光手法との比較

- XRD (撮動はX線、検出はX線、プローブもX線)
- XPS (撮動はX線、検出は電子)
- 中性子散乱 (中性子を利用、核散乱) $\sim 10^{-13}\text{sec}$
- Raman (撮動はレーザー光、原子振動によるエネルギー移動) $\sim 10^{-13}\text{sec}$
- 赤外吸収 (撮動は赤外光、原子振動を直接励起)
- NMR、EPR (核スピンおよび電子スピンによるラジオ波吸収) $\sim 10^{-10}\text{sec}$
- XAFS (撮動はX線、検出はX線、プローブは電子)
→ 光と電子の相互作用が重要 $\sim 10^{-16}\text{sec}$

X線と物質との相互作用



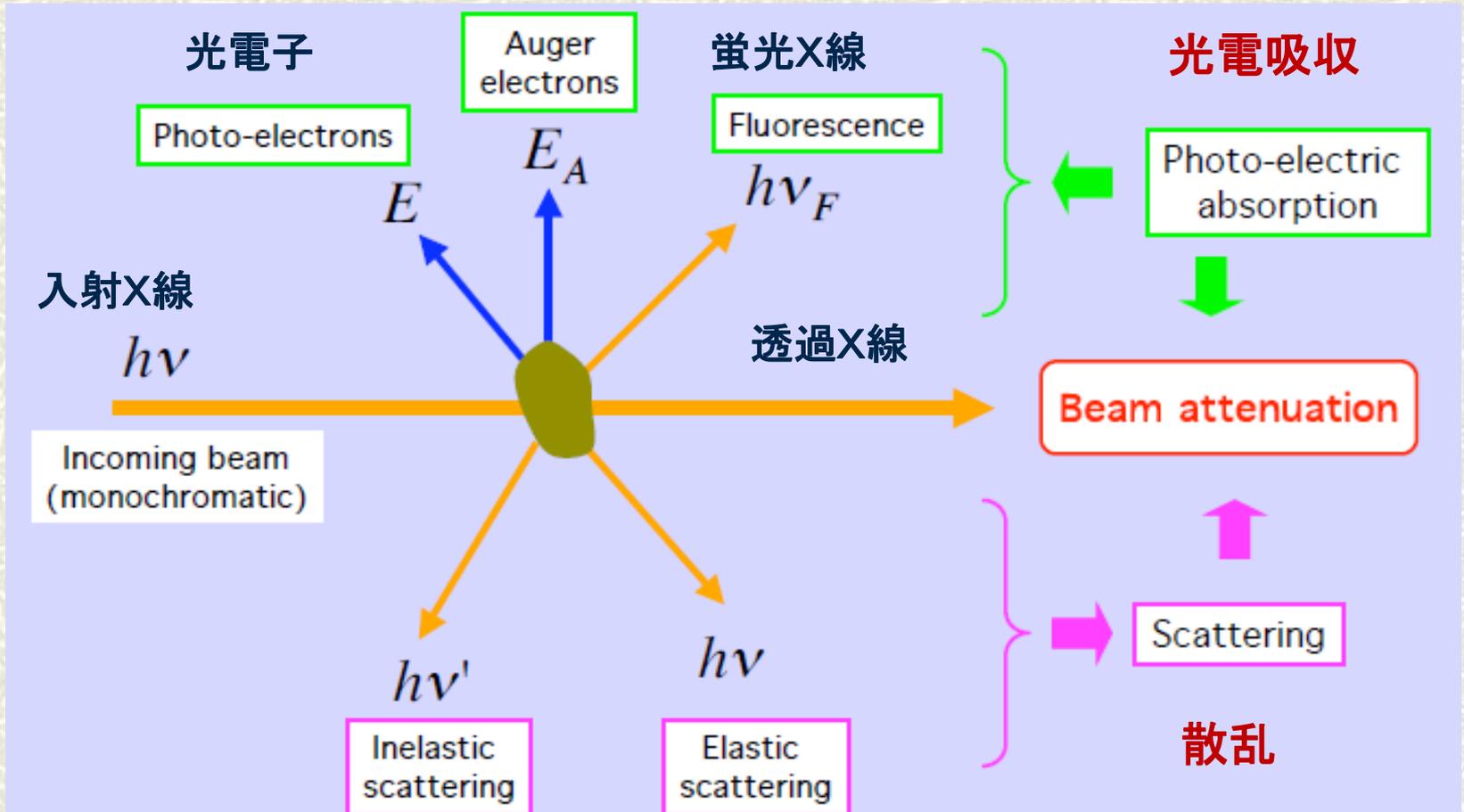
様々なX線と物質の相互作用

XPS

オージェ電子

蛍光分析

XAFS



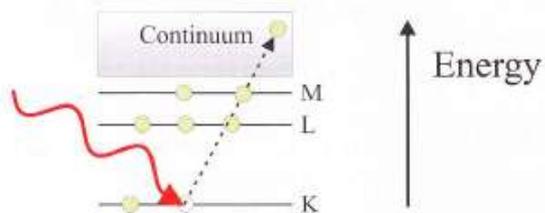
コンプトン散乱

トムソン散乱

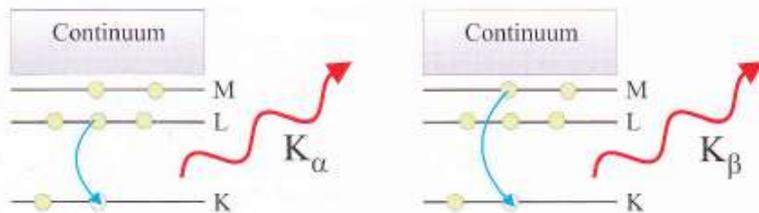
XRD

X線吸収過程

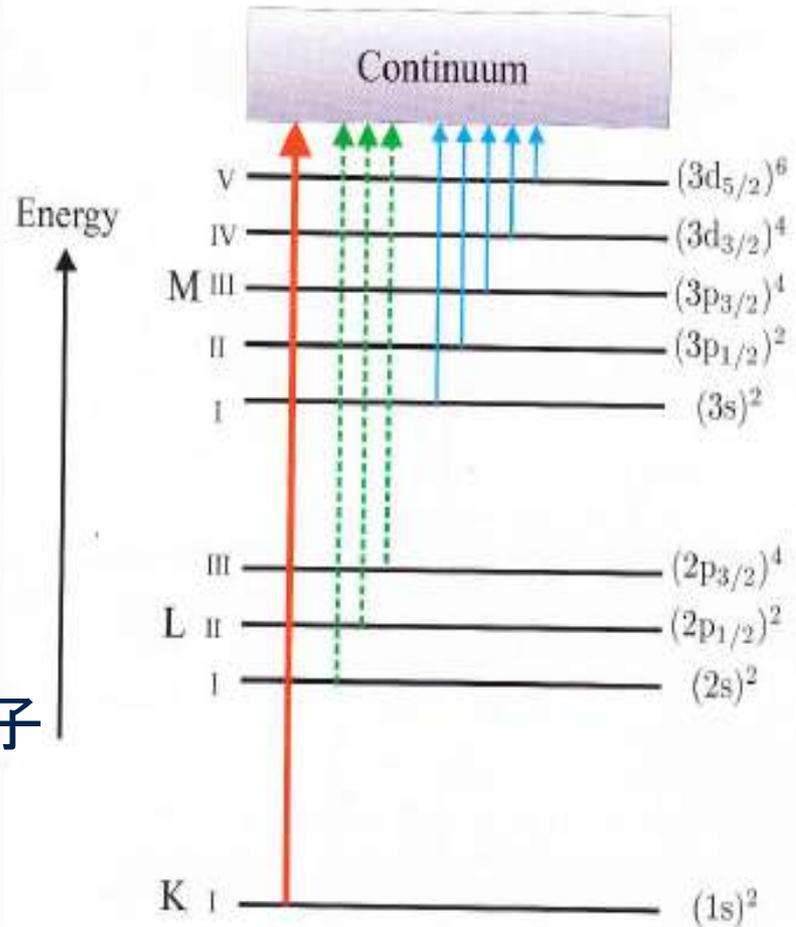
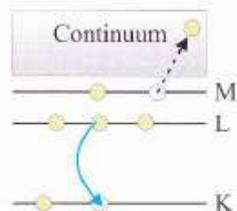
(a) Photoelectric absorption (光電吸収)



(b) Fluorescent X-ray emission (蛍光放出)



(c) Auger electron emission (オージェ電子放出)





X線吸収微細構造

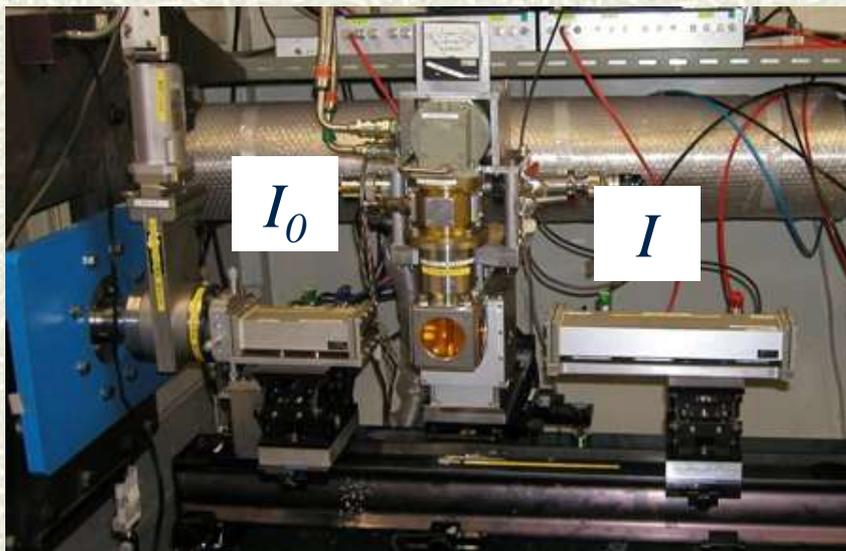
(X-ray Absorption Fine Structure)

XANES(X線吸収端微細構造)

EXAFS(広域XAFS)

EXAFSスペクトルの測定

測定は単純、解析はやや複雑



BL9Aの試料周辺

測定温度範囲

25~300 K: Heクライオスタット

300~1000 K: 電気炉

透過法

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

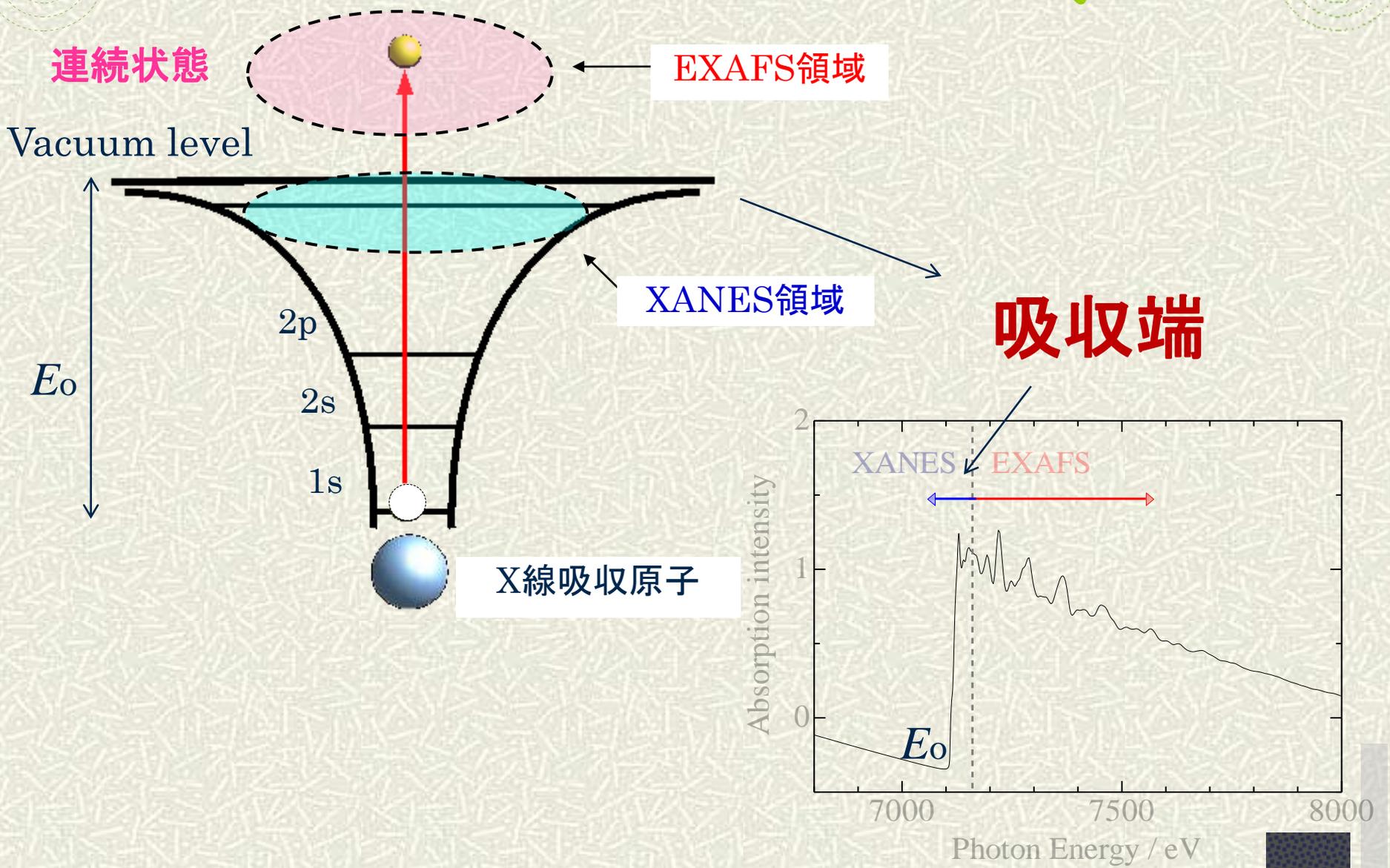
μ : 吸光度 (吸収係数)

t : 試料の厚さ



Foil状の試料

X線吸收分光



XANES 構造と価数の変化

Cr(III)とCr(VI)

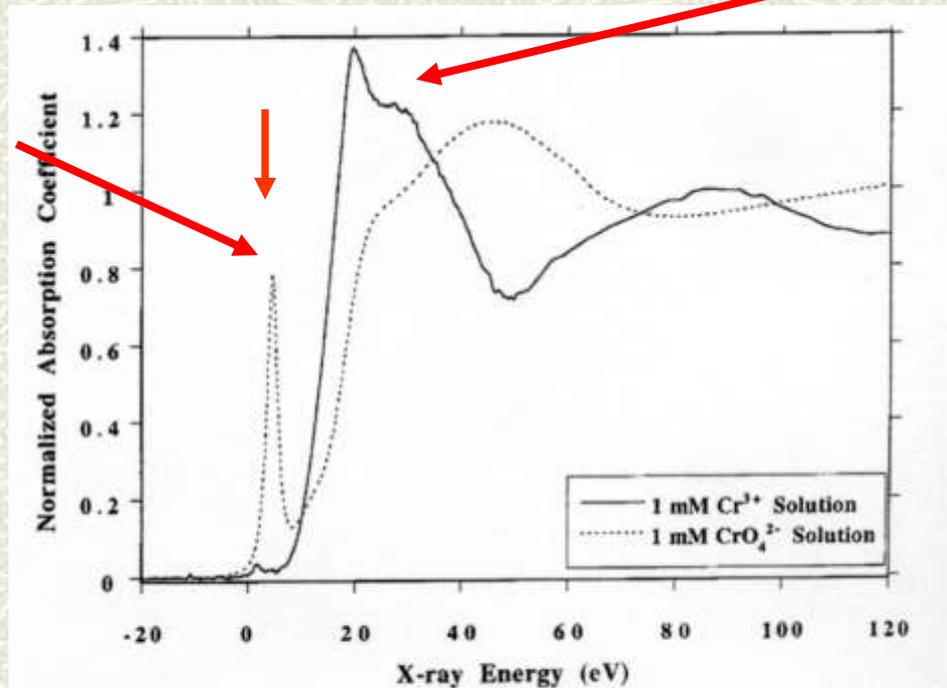
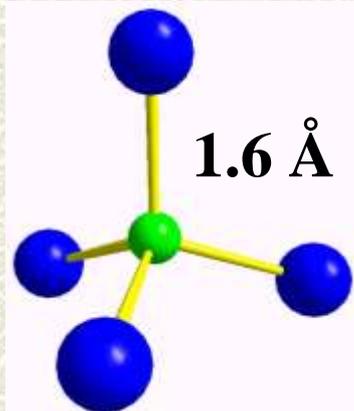
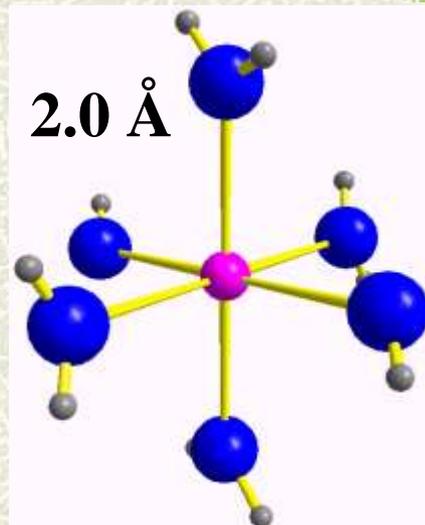
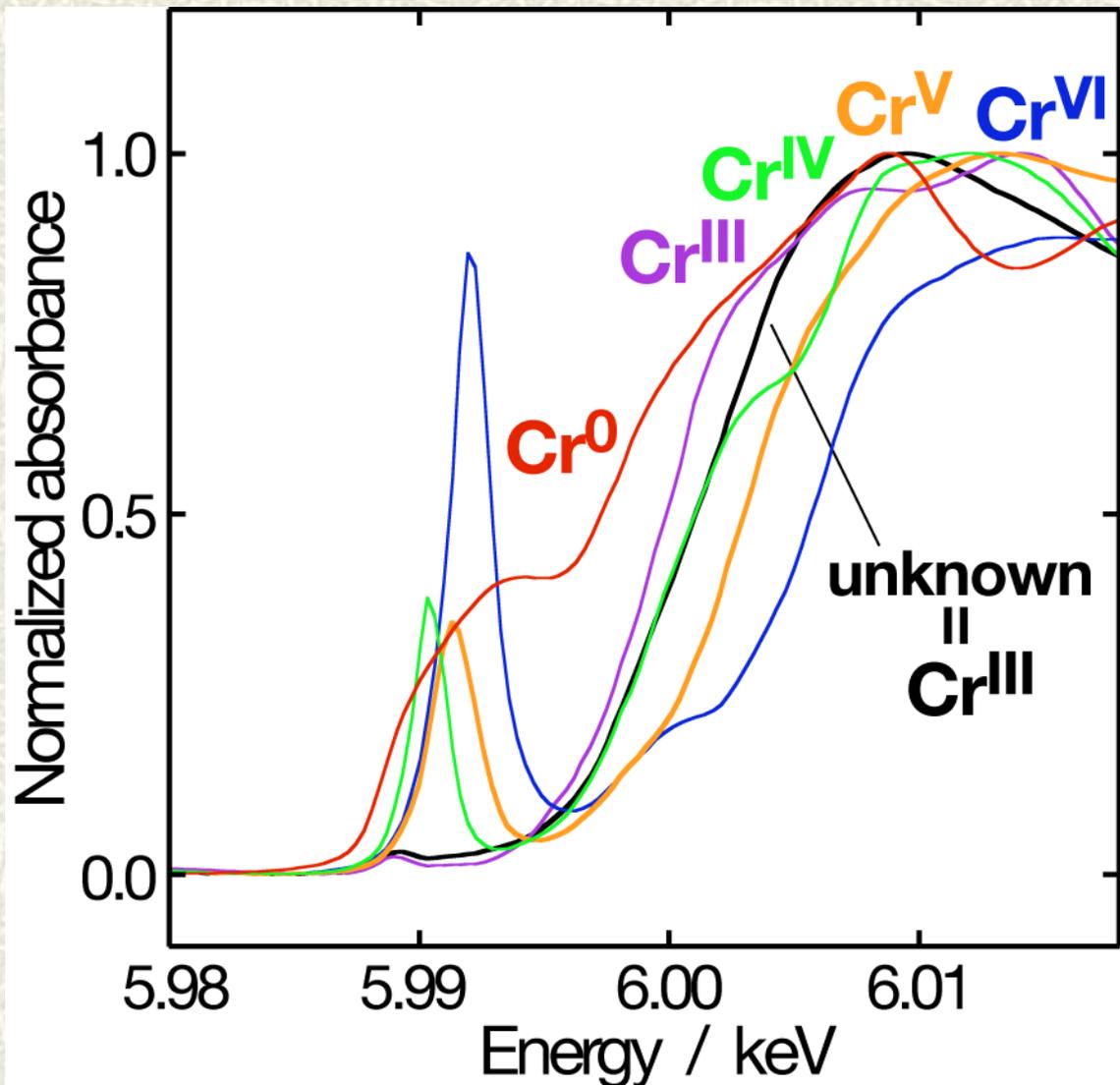


Fig. 4. Comparison of the Cr K-edge XANES of Cr³⁺ and CrO₄²⁻ reference solutions. Note the large pre-peak and shift of the main absorption rise of the CrO₄²⁻ spectrum



XANES (Crの価数変化)



XANES TiとV価数変化

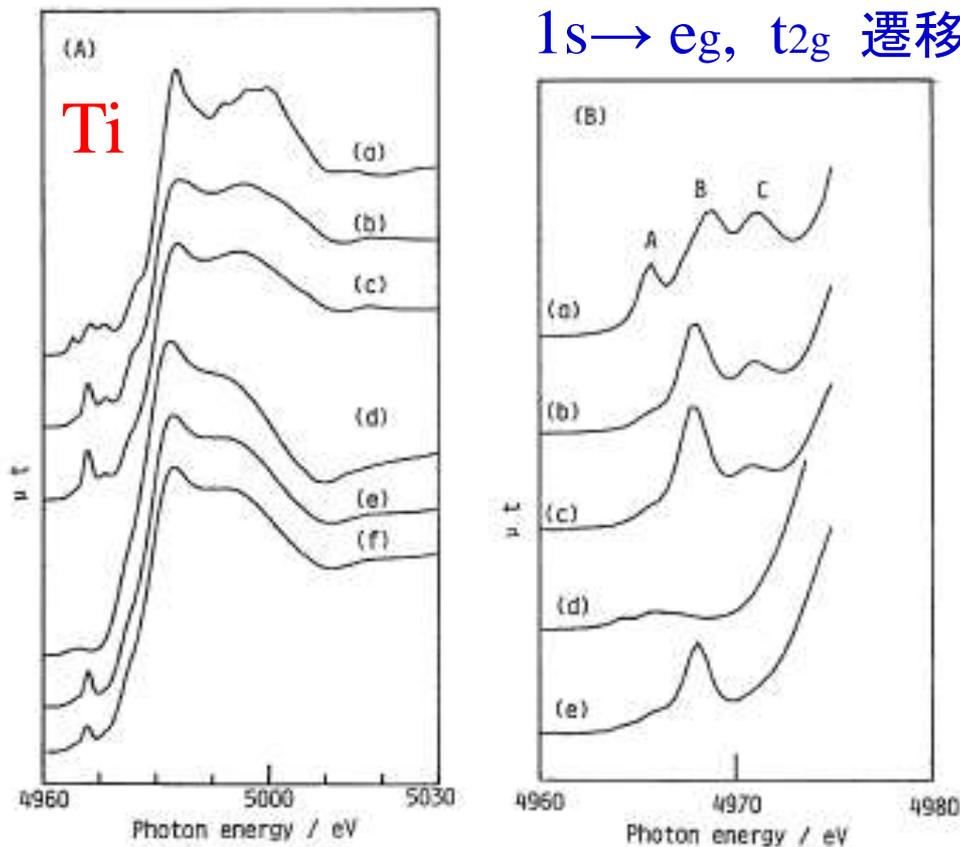


Fig. 2. XANES (A) and pre-edge (B) spectra of Ti K-edge for (a) TiO_2 (anatase), (b) $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and 0.75 M solutions of (c) Ti^{IV} , (d) Ti^{III} , and (e) $\text{Ti}^{\text{III-IV}}$, all in 4 M H_2SO_4 solutions, (f) is the sum (average) of the spectra of (c) and (d).

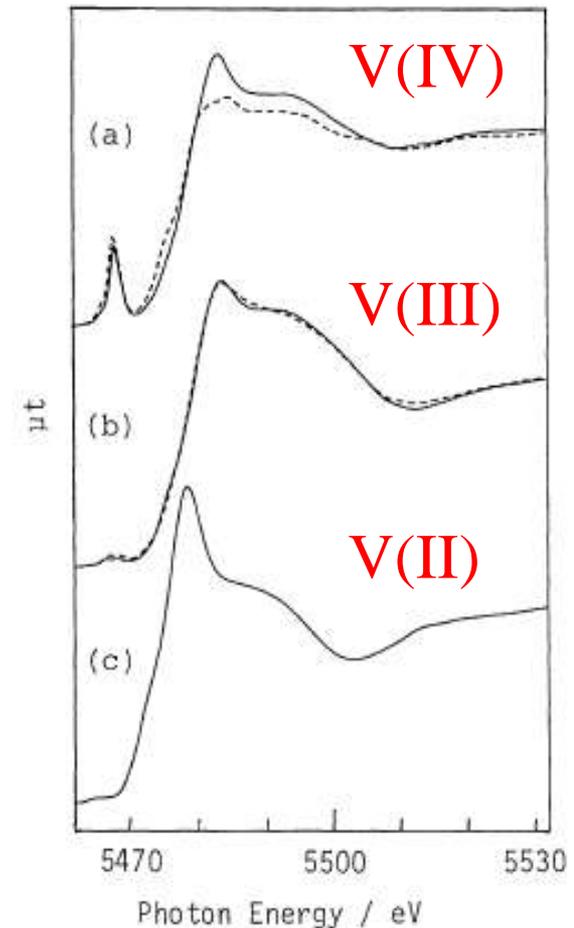


Fig. 4. XANES spectra for 1 M solutions of (a) V^{IV} , (b) V^{III} , and (c) V^{II} in 1 M H_2SO_4 solutions. Dashed line in (a) is for $\text{VO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Dashed line in (b) denotes that in 1 M HCl solution.

電池材料の放充電(MnMoV₆)

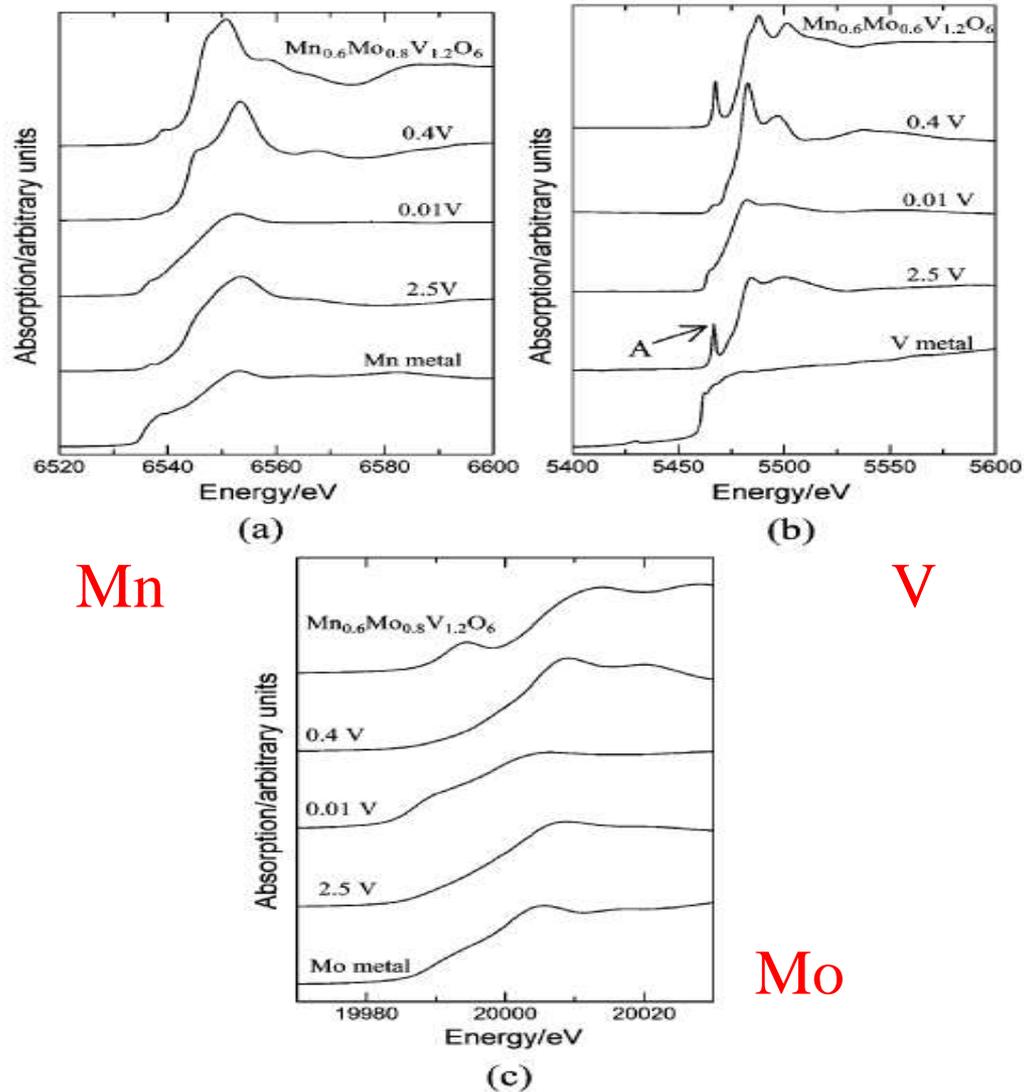
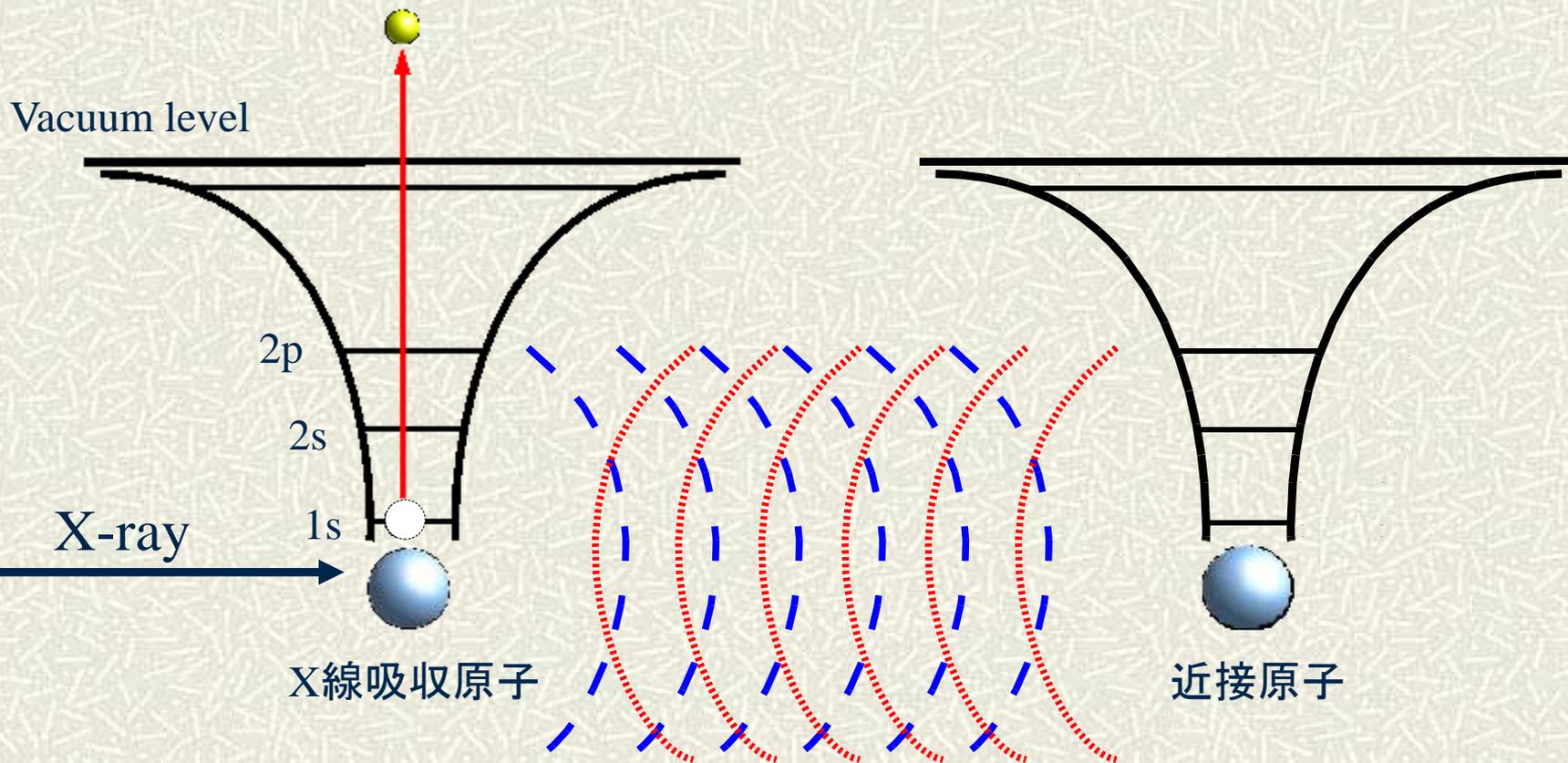


Fig. 6 (a) Mn, (b) V and (c) Mo K-edge XANES spectra of the electrodes at various voltages with references.

EXAFS :

Extended X-ray absorption fine structure

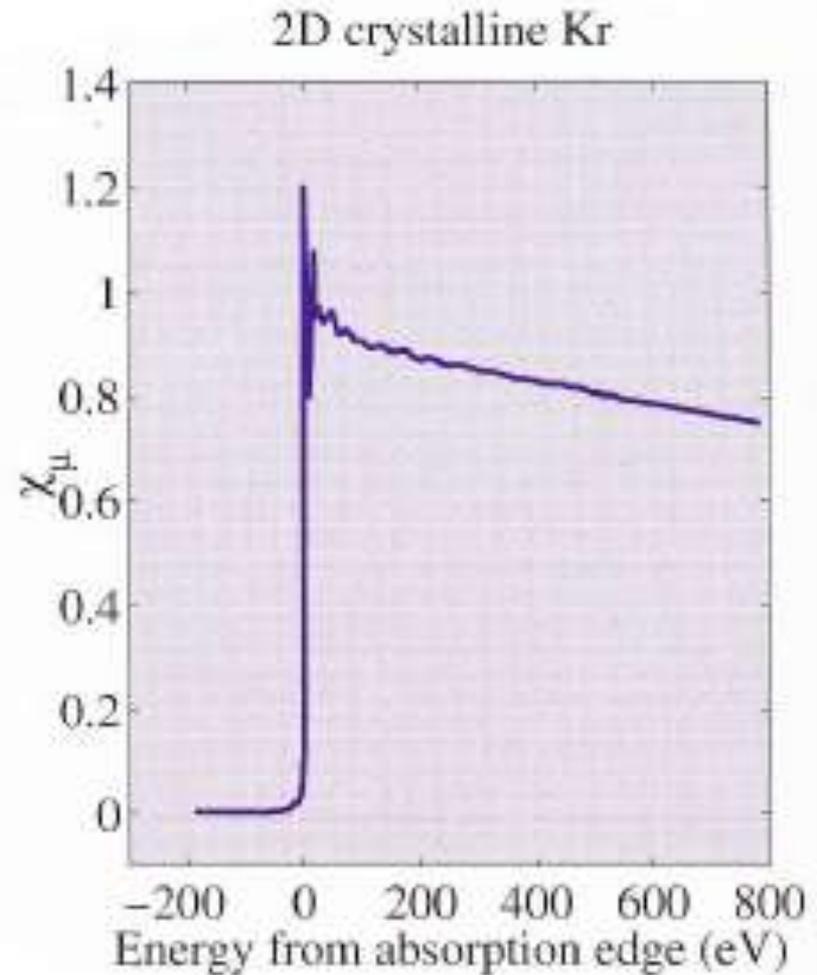
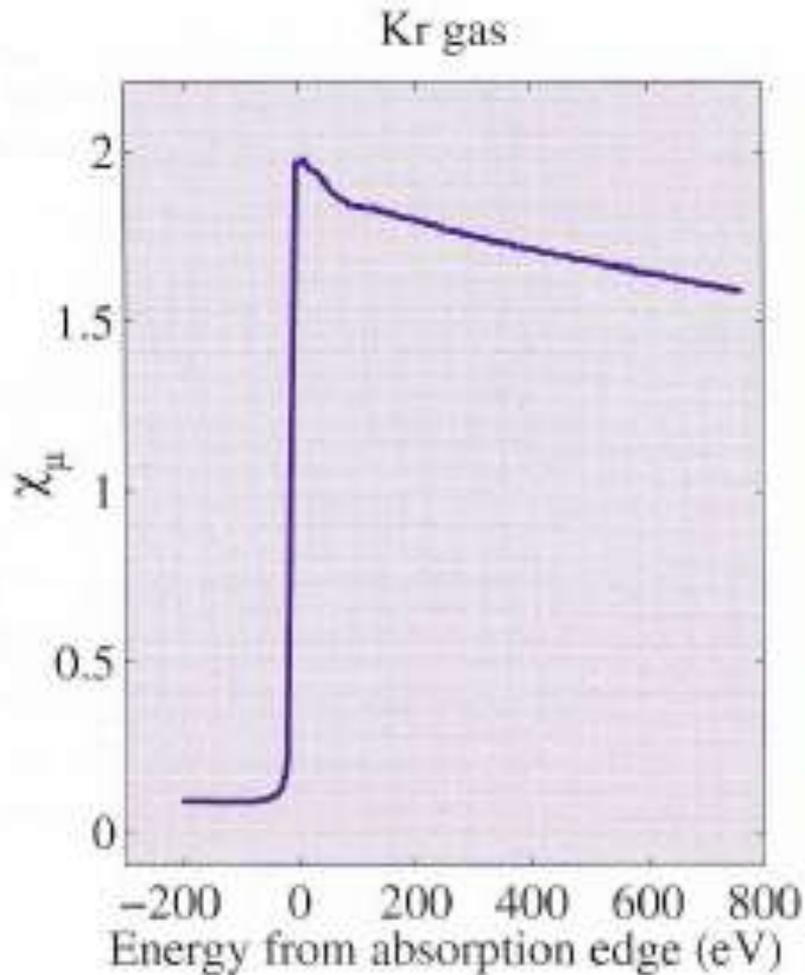


電子の遷移確率の変化

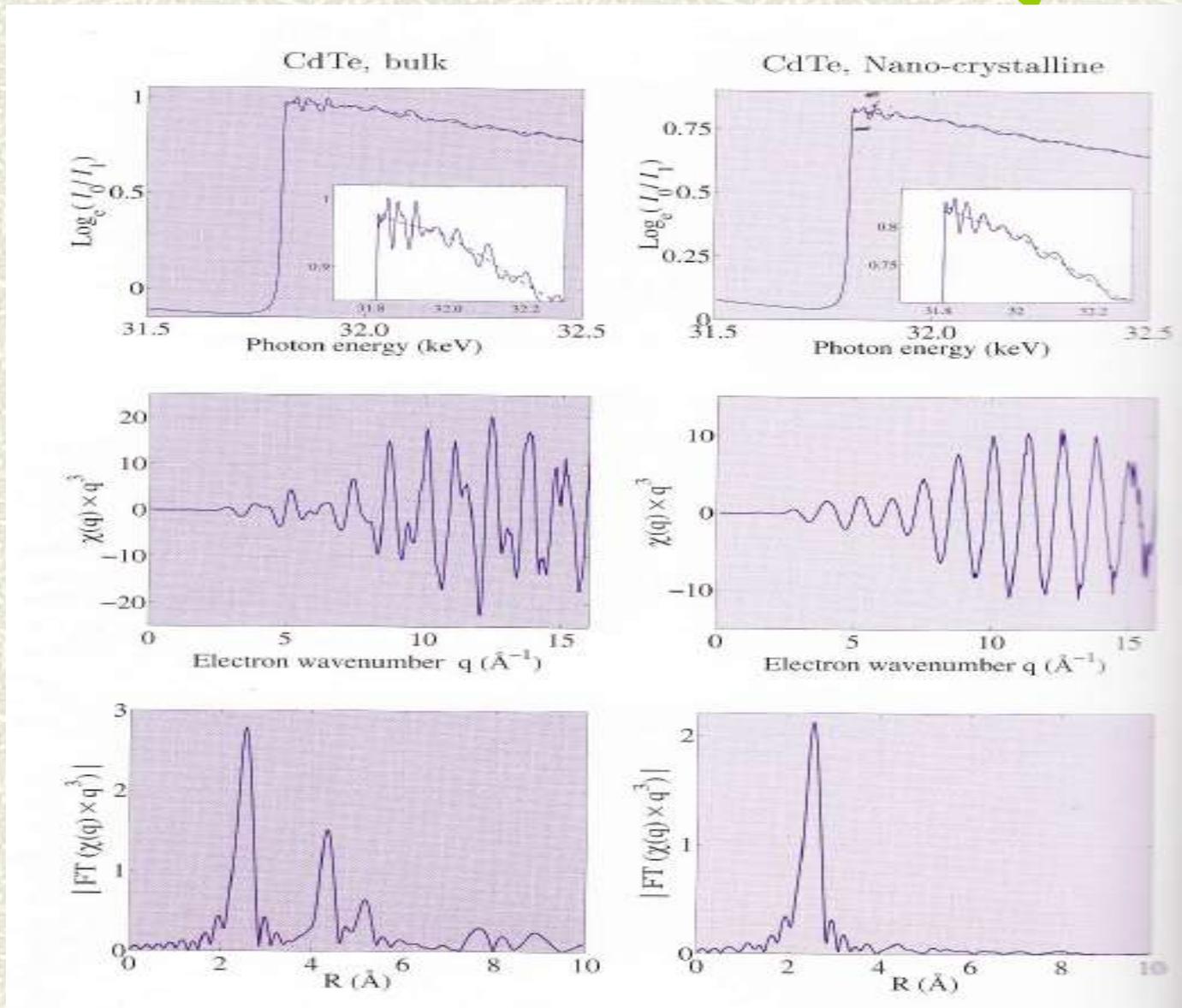


波動関数の干渉

隣に原子が存在すると？



EXAFS ~ CdTe結晶とナノ粒子

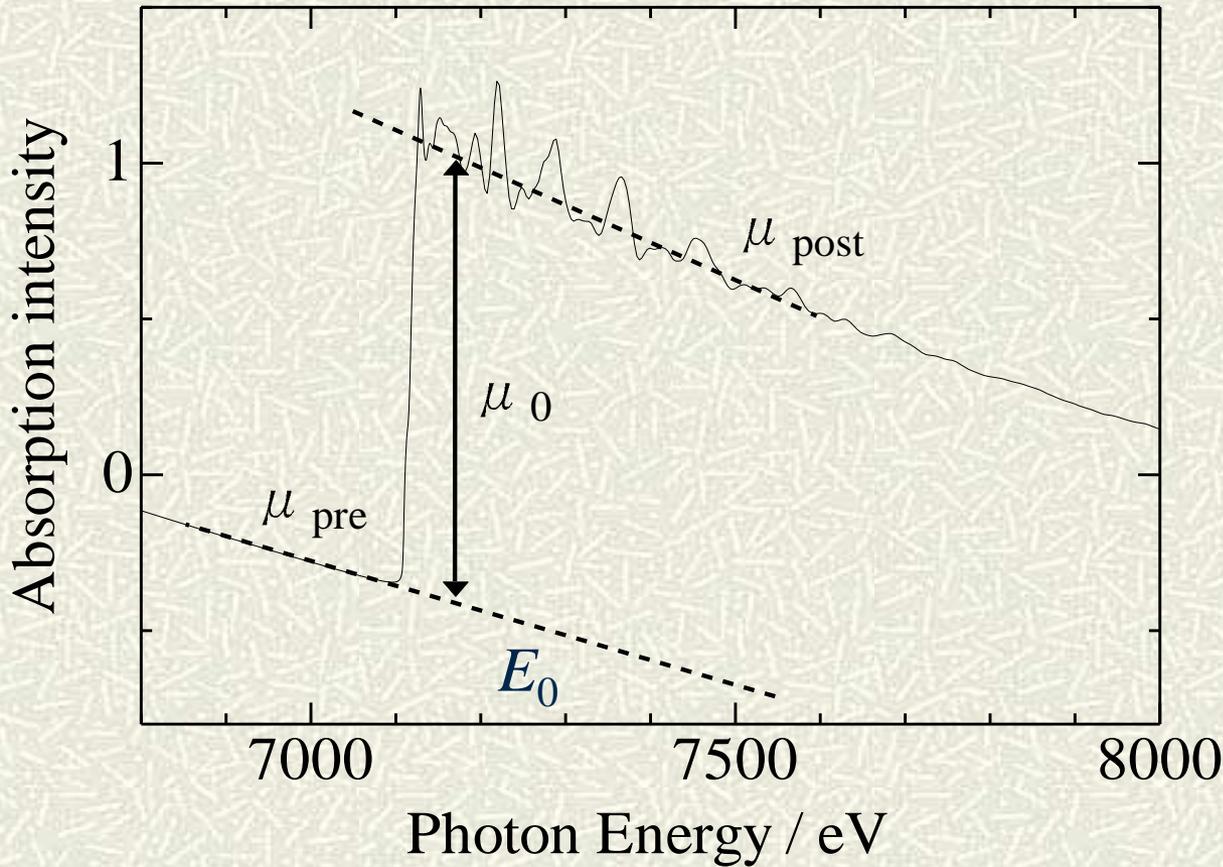


J.Rockengerger *et al.*, 1998

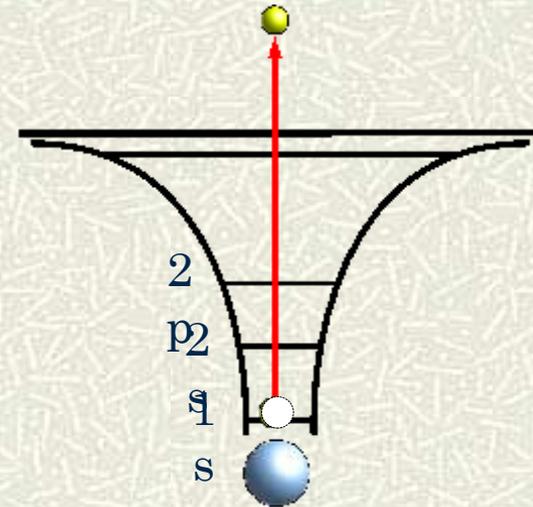
EXAFSの解析法



X線吸収スペクトル



$$E - E_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$



光電子の波数: k

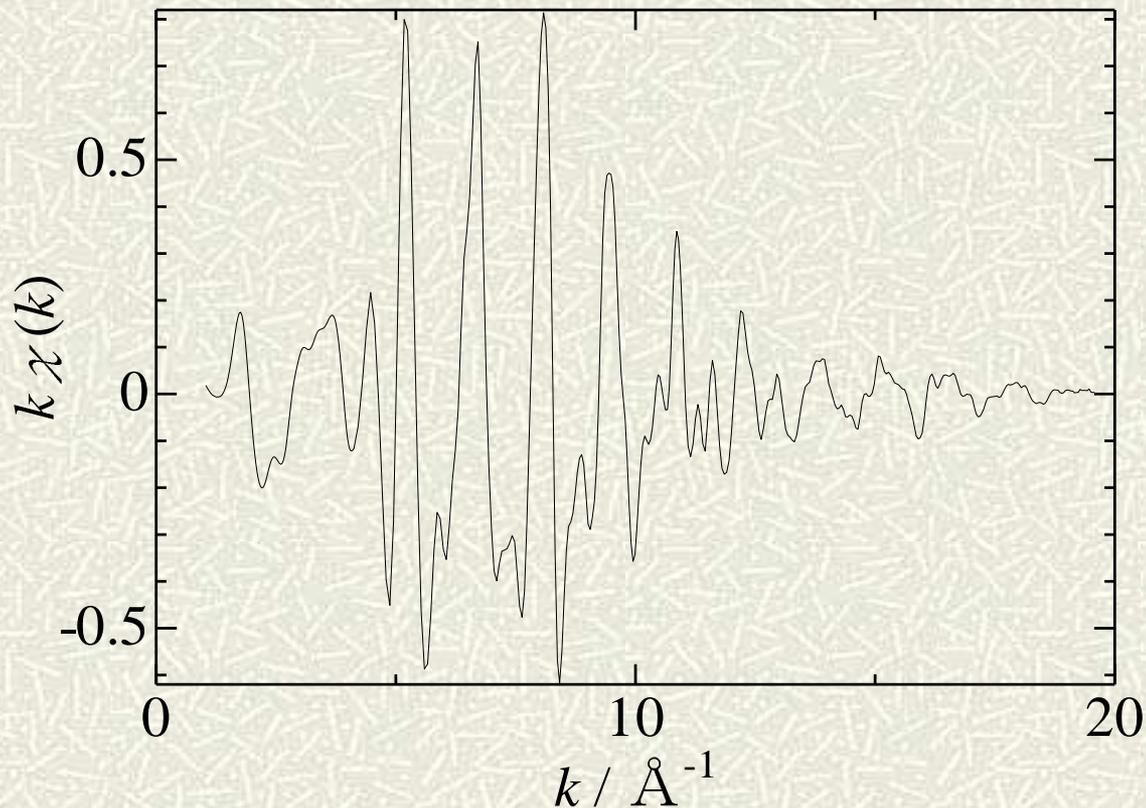
$$k = \sqrt{2m(E - E_0) / \hbar^2}$$

$$\mu_s = \mu_{pre} + \mu_{post}$$

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_s}{\mu_0}$$

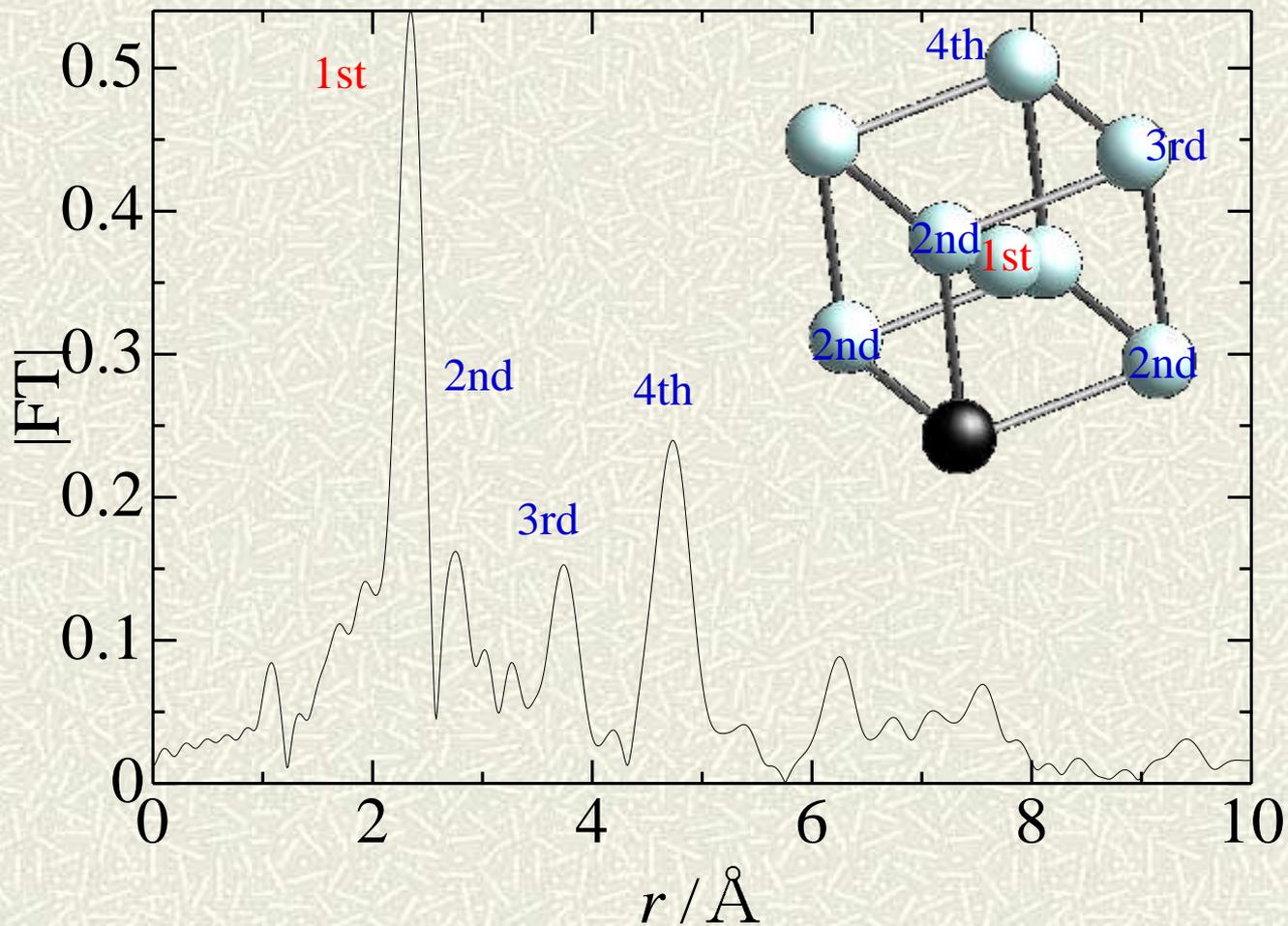
EXAFS $\chi(k)$ スペクトル

$$\chi(k) = \sum_i \frac{N_i S_0^2}{k r_i^2} |f_i(k, \pi)| e^{-2(\sigma_i^2 k^2 + r_i/\lambda(k))} \sin(2kr_i + \delta_i(k))$$



光電子の波数

フーリエ変換



原子間距離

EXAFS基本式

$$\chi(k) = \sum_i \frac{N_i S_0^2}{k r_i^2} |f_i(k, \pi)| e^{-2(\sigma_i^2 k^2 + r_i/\lambda(k))} \sin(2k r_i + \delta_i(k))$$

N_i : 原子*i*の配位数

r_i : 原子*i*までの平均距離

σ_i : Debye-Waller因子

$f(k, \pi)$: 原子*i*の後方散乱振幅

$\lambda(k)$: 光電子の平均自由行程

$\delta_i(k)$: 原子*i*の位相シフト

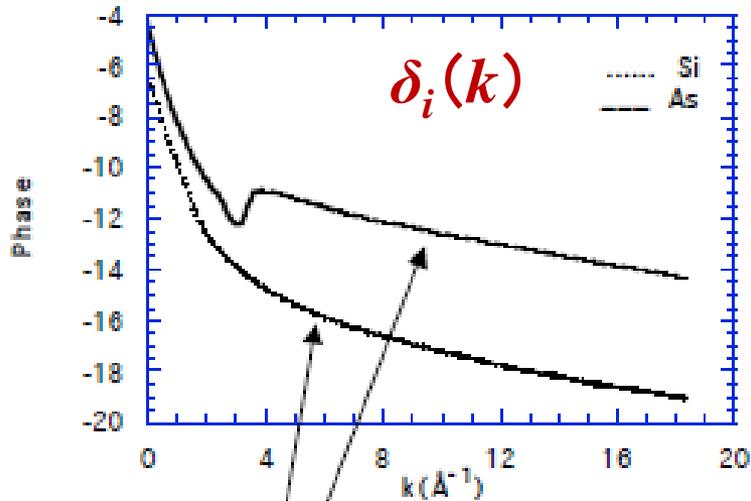
未知パラメータとして
最小2乗フィッティング

理論計算ソフトFEFF 9

(by J.J.Rehr, UW)



位相シフト と 後方散乱能

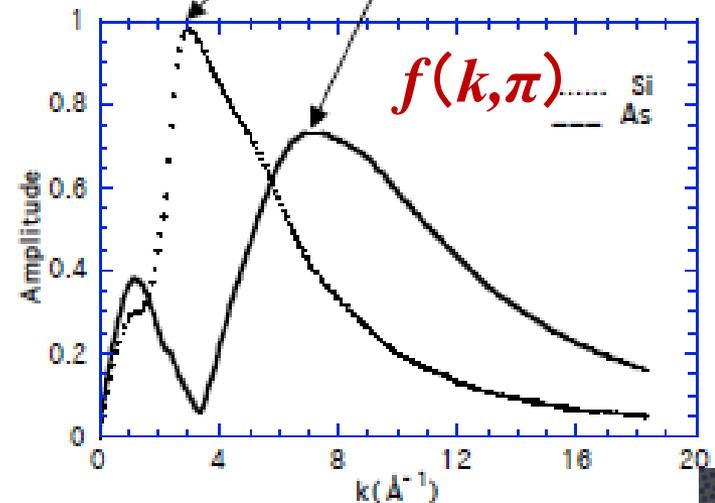


$$F \approx (ak+b)$$



Fourier
Transform

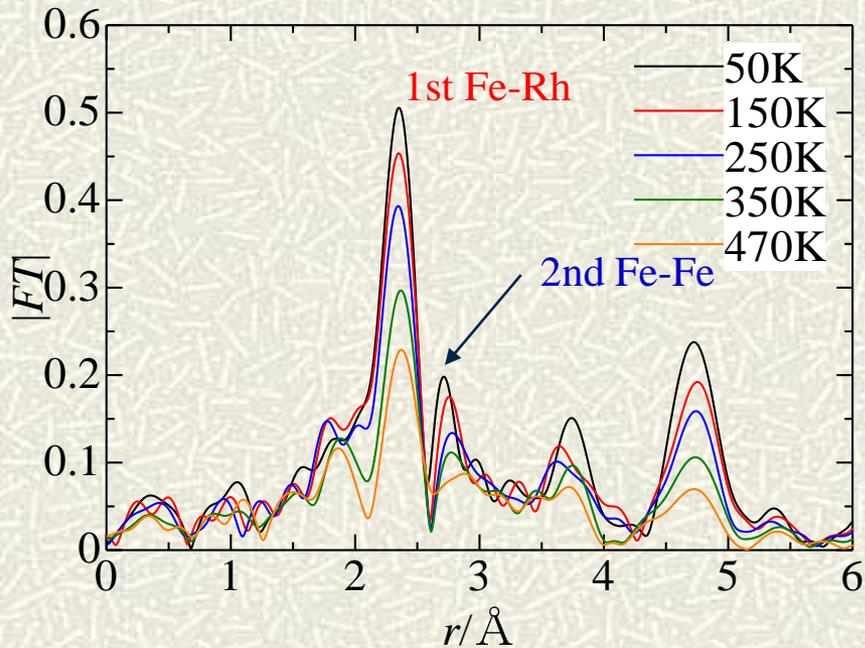
Maximum at higher
energy
when Z increases



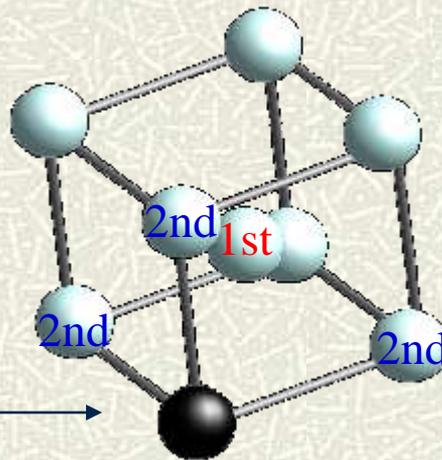
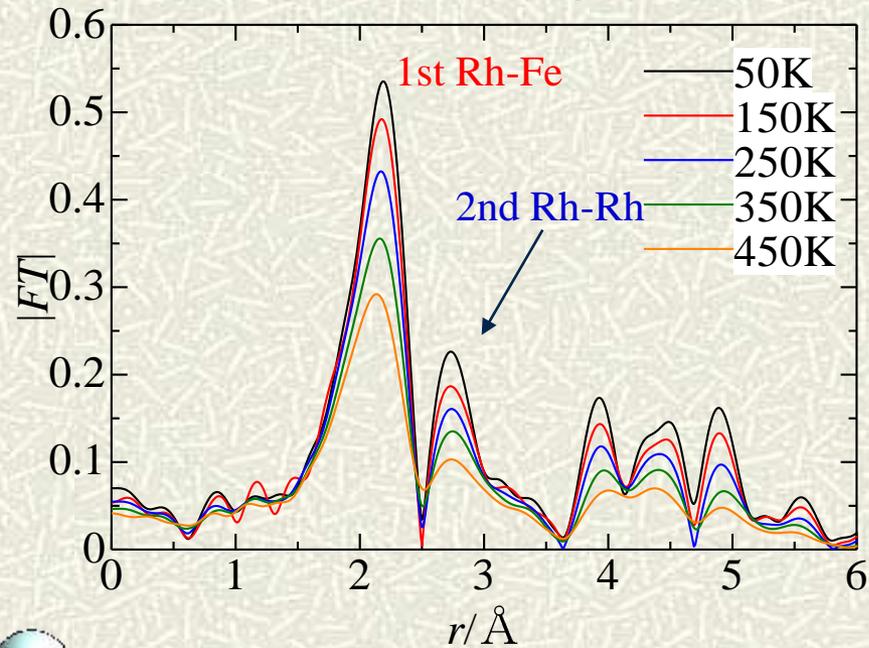
温度依存性

FeRh合金の例

Fe K-edge

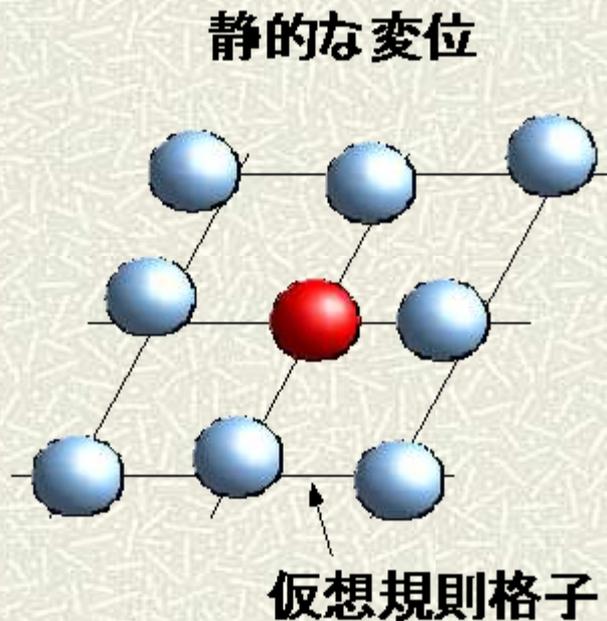
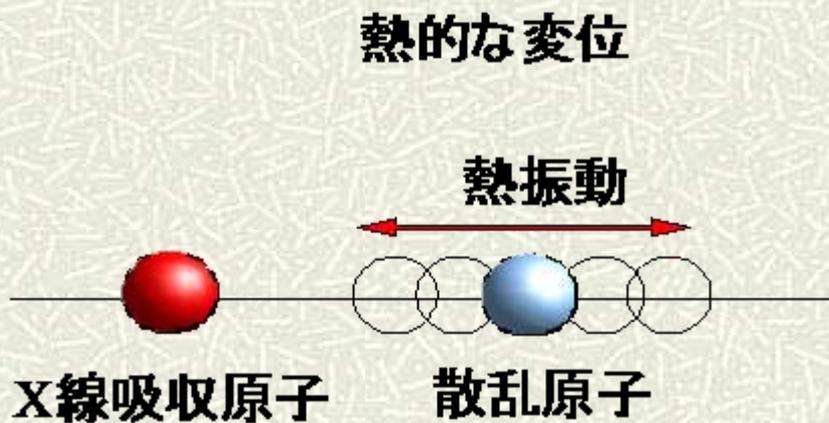


Rh K-edge



X線吸収原子

Debye-Waller因子



X線吸収過程: $\sim 10^{-16}$ sec

原子振動: $\sim 10^{-13}$ sec

$$\sigma^2 = \sigma_T^2 + \sigma_S^2$$

σ_T : 熱的DW因子

σ_S : 静的DW因子

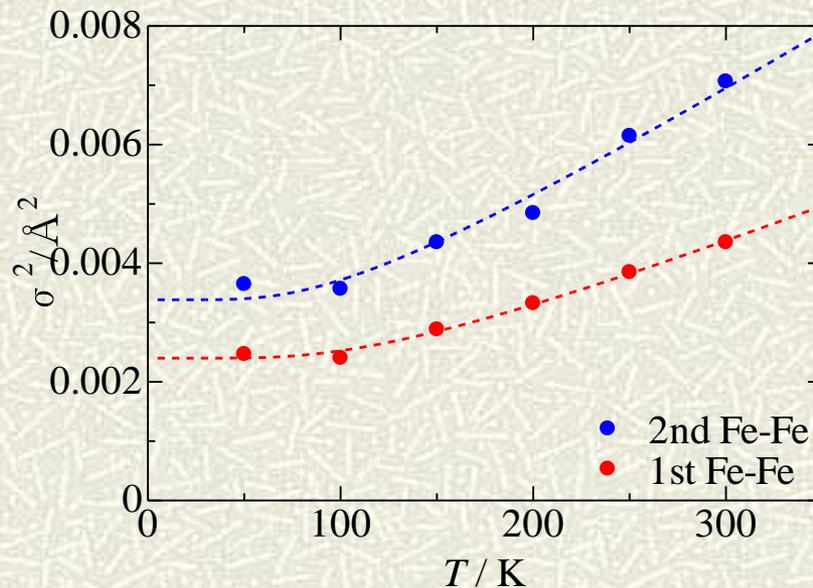
調和Einsteinモデル(動的DW)

調和振動

$$V(r) = \frac{1}{2} M \omega_E (r - r_0)^2 \quad (1)$$

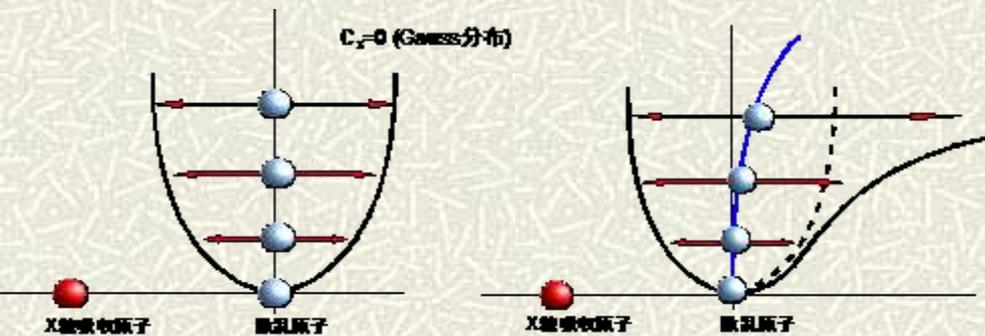
$$\sigma_T^2 = \sigma_0^2 \coth\left(\frac{\hbar \omega_E}{2k_B T}\right) \quad (2)$$

ω_E : Einstein振動数



純鉄のDW因子温度依存性

破線が調和Einsteinフィッティングの結果



調和ポテンシャル

■ XANES (X線吸収端微細構造)

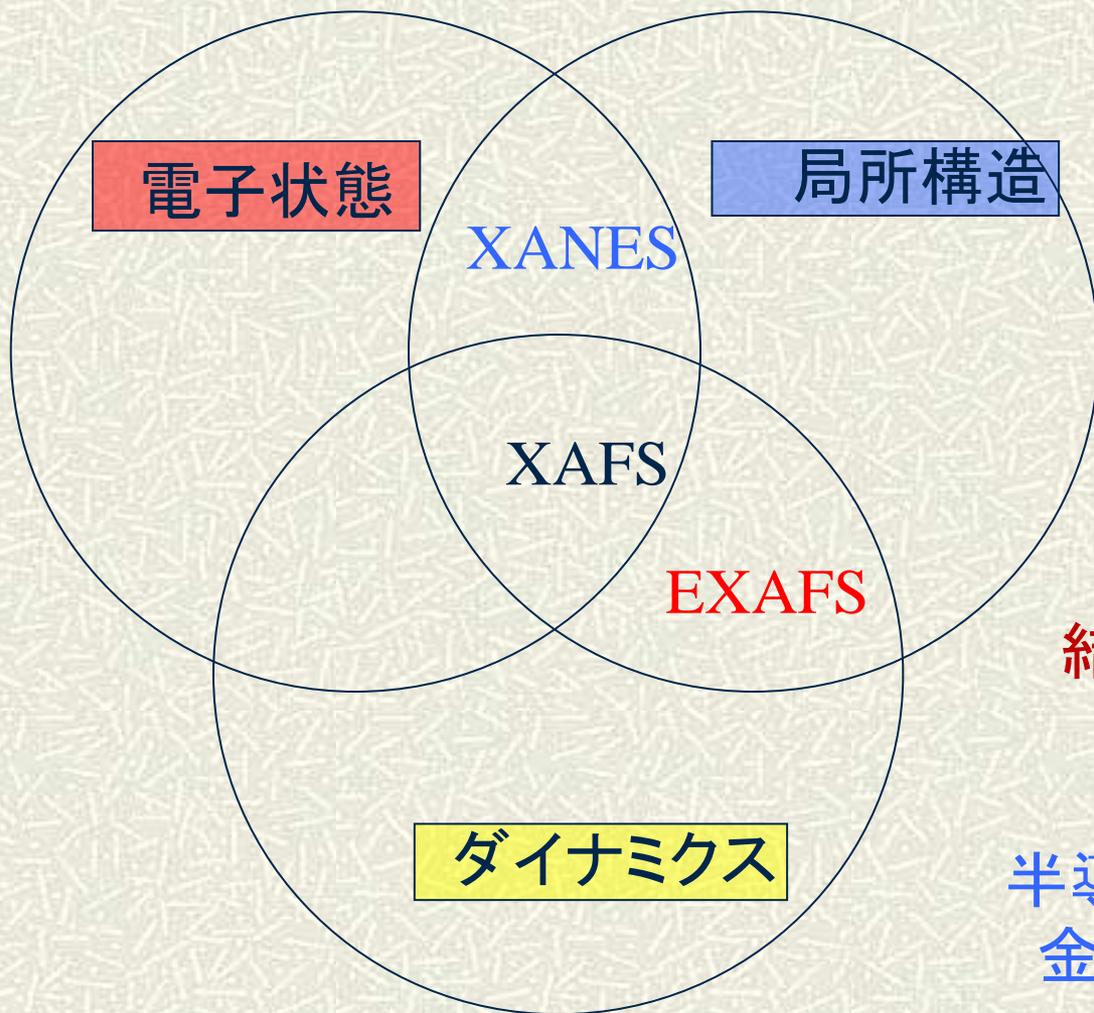
- 1) 3次元情報 (多重散乱—長い平均自由行程)
- 2) 電子状態および価数情報 (空軌道への遷移)
- 3) 構造に敏感 → 指紋領域として利用

■ EXAFS (広域X線吸収微細構造)

- 1) 動径分布 (1次元距離情報) 1回散乱
- 2) 配位数
- 3) 高精度 $R: \pm 0.01\text{\AA}$, $N: \pm 10\%$
- 4) 温度因子 (動的現象)

XAFS Summary

XAFS = XANES (吸収端近傍) + EXAFS (高エネルギー域)

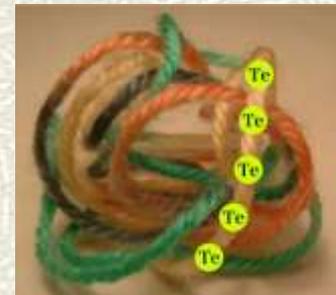


電子状態と局所構造とダイナミクスを同時に観測可能な手法。

結晶、アモルファス、
液体、ナノ粒子、
表面・界面
半導体、磁性体、誘電体
金属、触媒、化学反応

XAFSの興味ある応用例

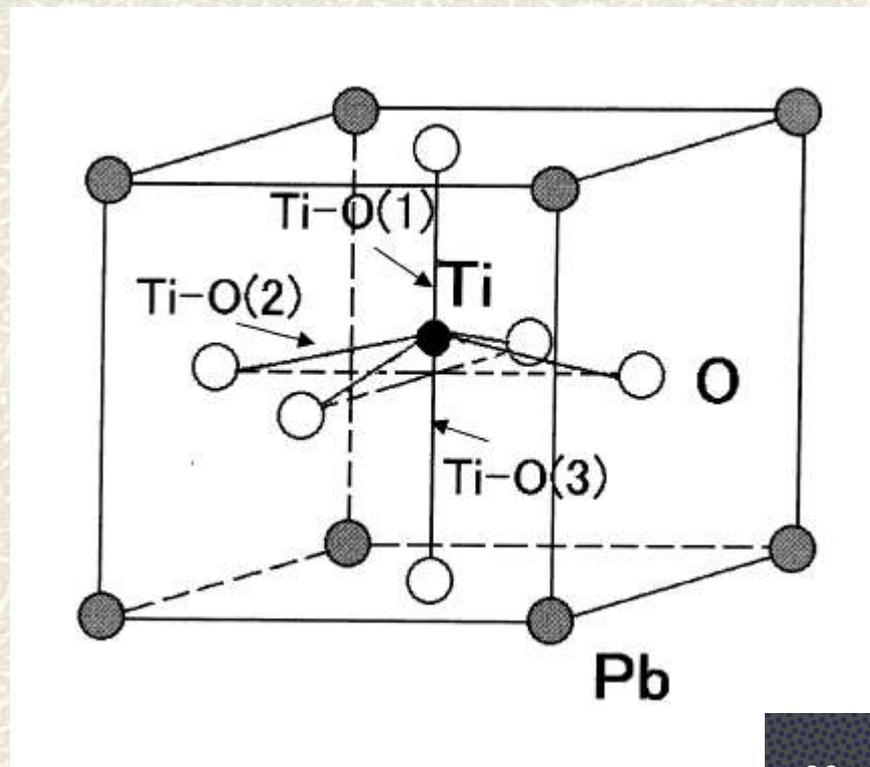
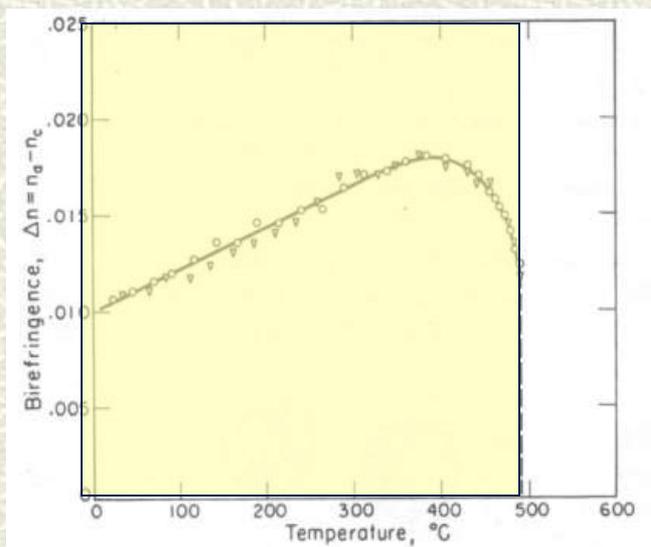
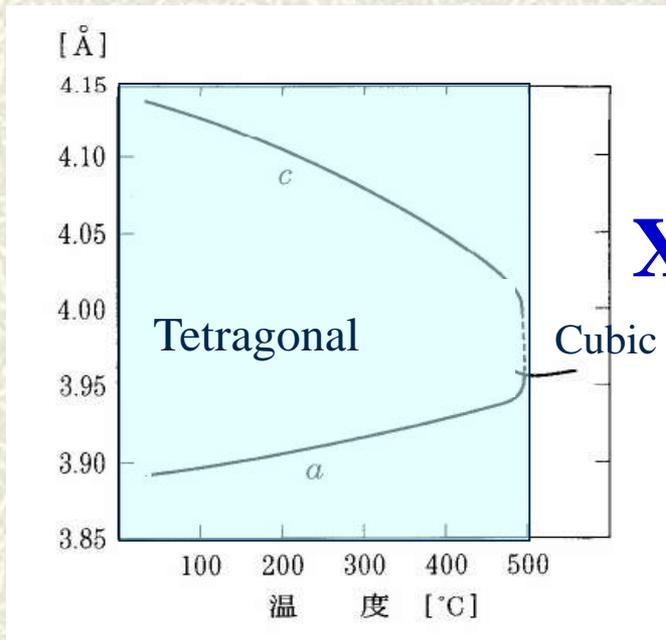
- XANES
- EXAFS
- XMCD (磁気XAFS)



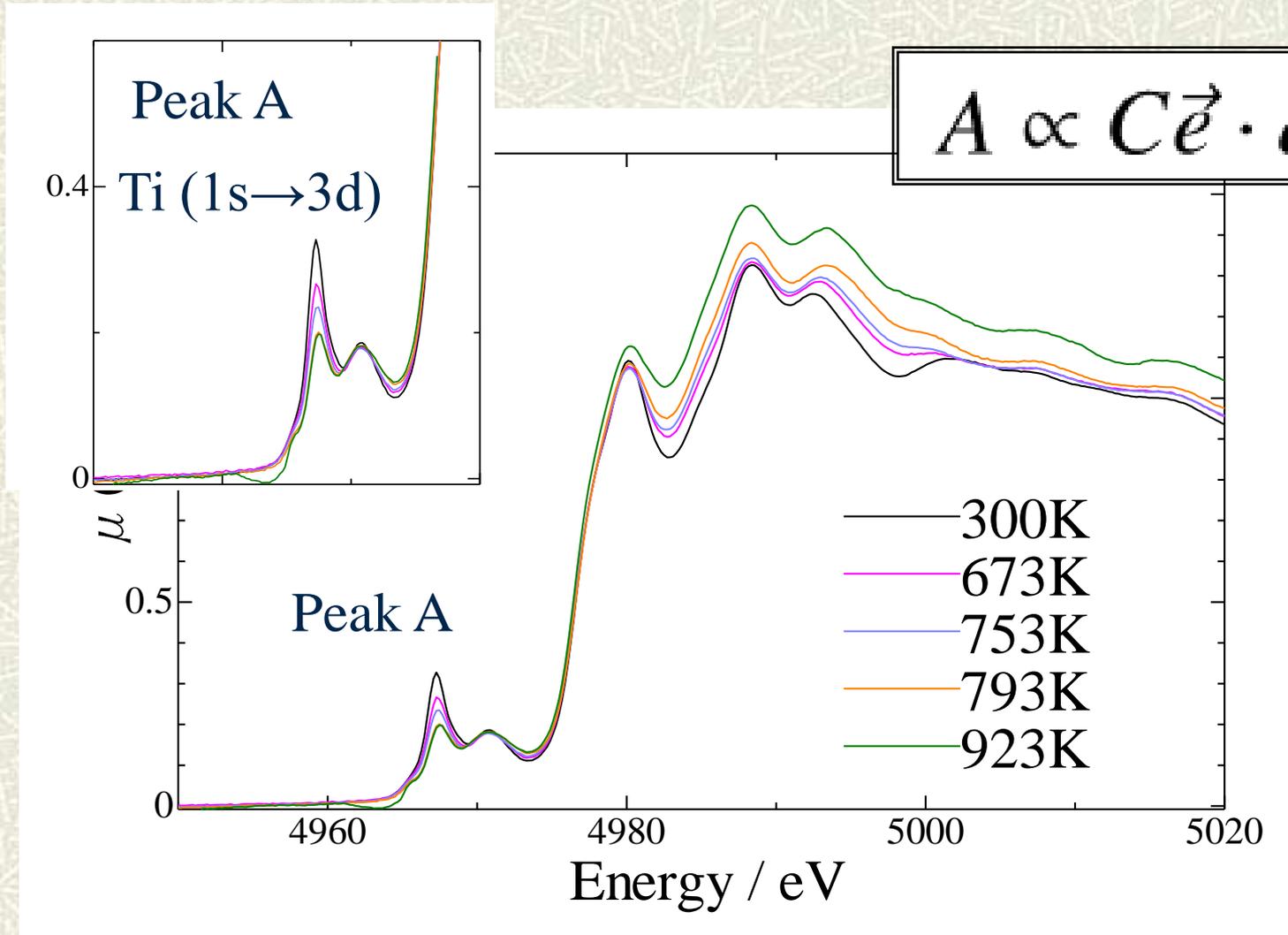
XANES ~ 選択則の利用

構造相転移 PbTiO_3

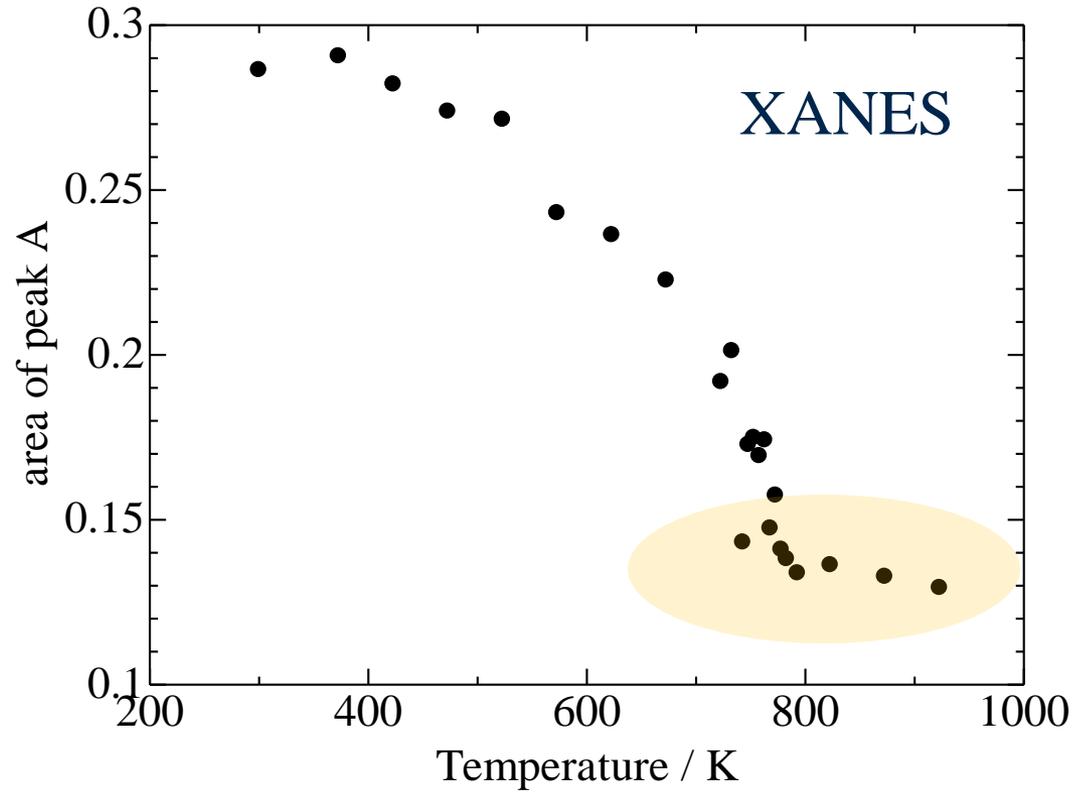
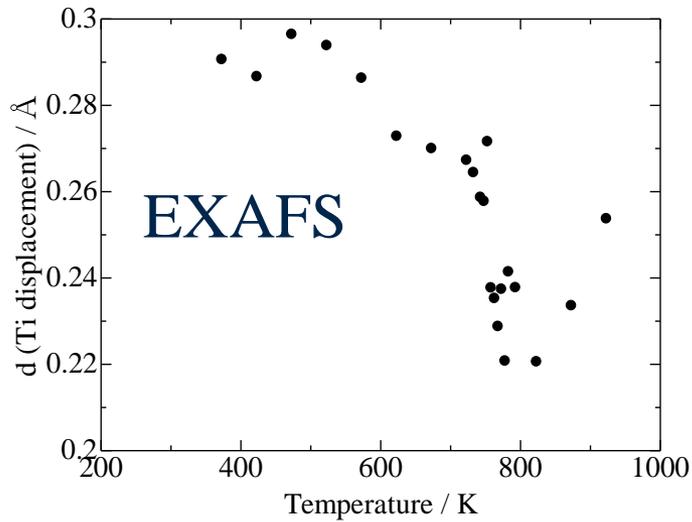
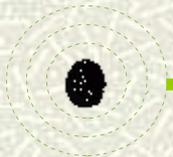
XRDによる結果



Ti K-edge XANES



構造相転移



T.Miyanaga, K.Sato, S.Ikeda, D.Diop, *Recent Research Developments in Physics*, **3**, Part II, 641-657 (2002)

XRDとXAFSの違い

XRDは

- ✦ 長距離の秩序でX線の散乱強度が増大(中に不規則な相が含まれていても規則相からの信号に埋もれてしまう)
- ✦ 系全体の空間平均的な情報が得られる。
- ✦ クラスの中の優秀な学生に沿った教育を行うのに似ている。

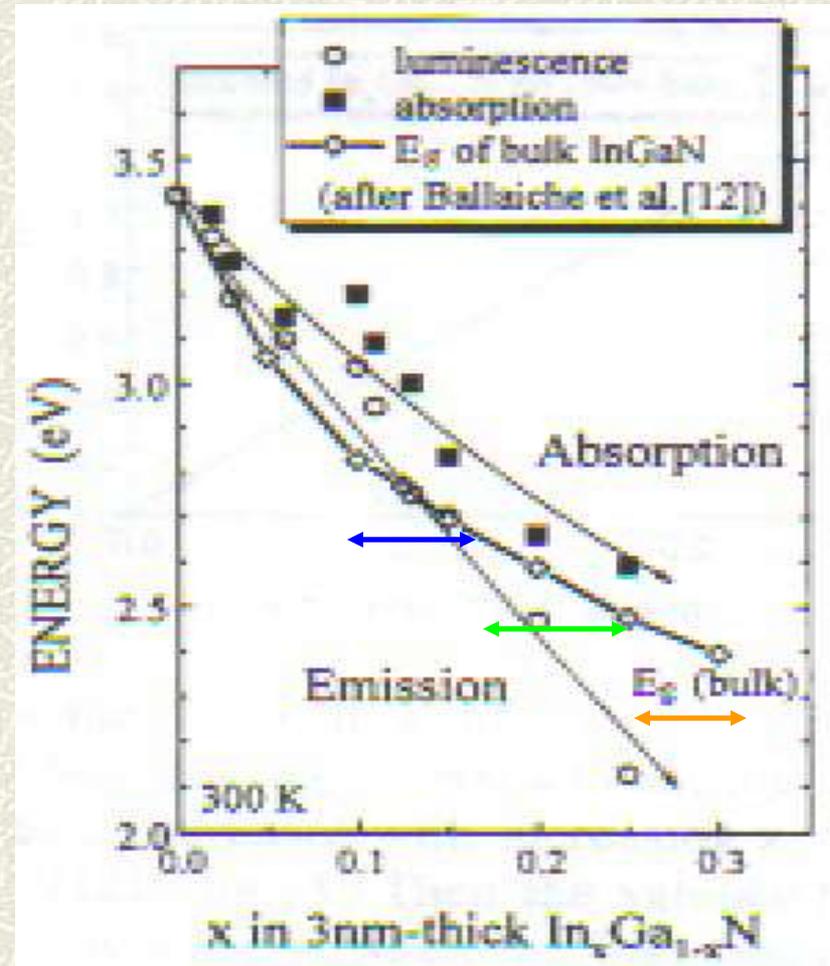
XAFSは

- ✦ 短距離秩序に依存するため規則相と不規則相からの信号を相応に含む。
- ✦ 局所的に異方的な情報はそのまま引き継がれる。
- ✦ クラスの中のあらゆる生徒個人の意見を聞く教師に似ている。

Single-Quantum-Well LED



$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ LED



Chichibu, S.F., Sota, T., Wada, K., Brandt, O., Ploog, K.H., DenBaars, S.P., and Nakamura, S., *Phys. Stat. Sol.(a)*, 183, 91 (2001).

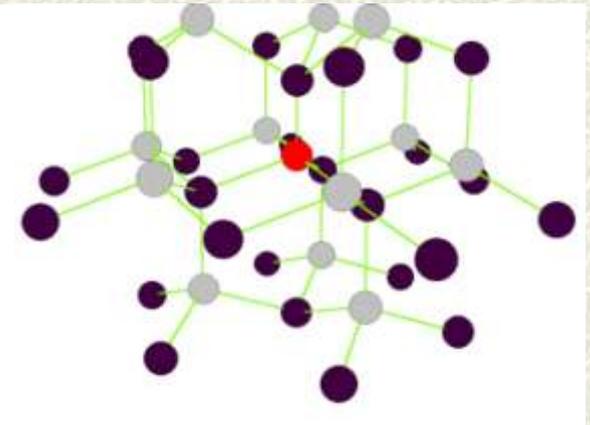
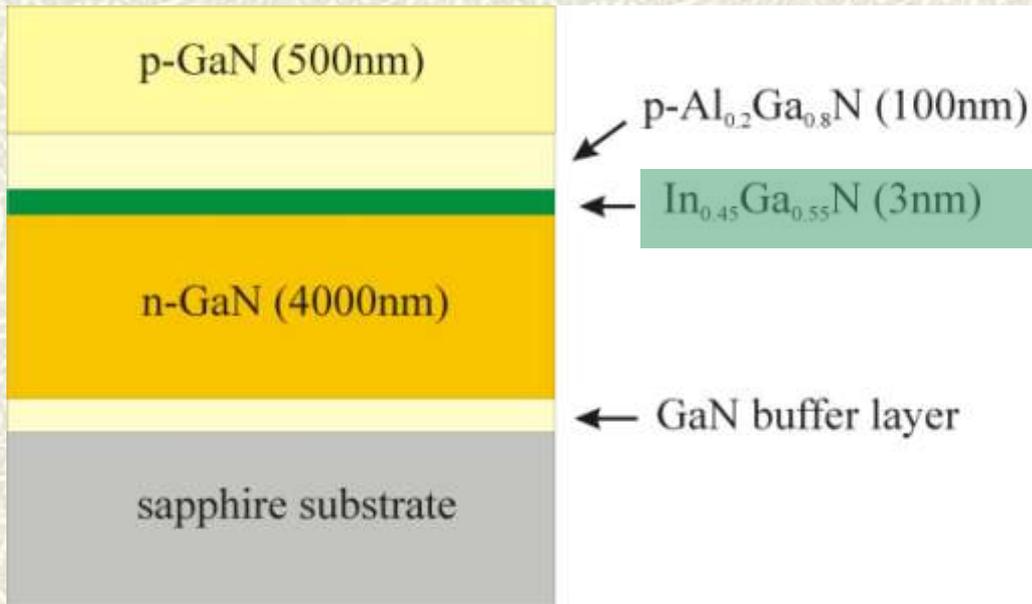
Experimental

Samples:

The sample was grown by MOCVD

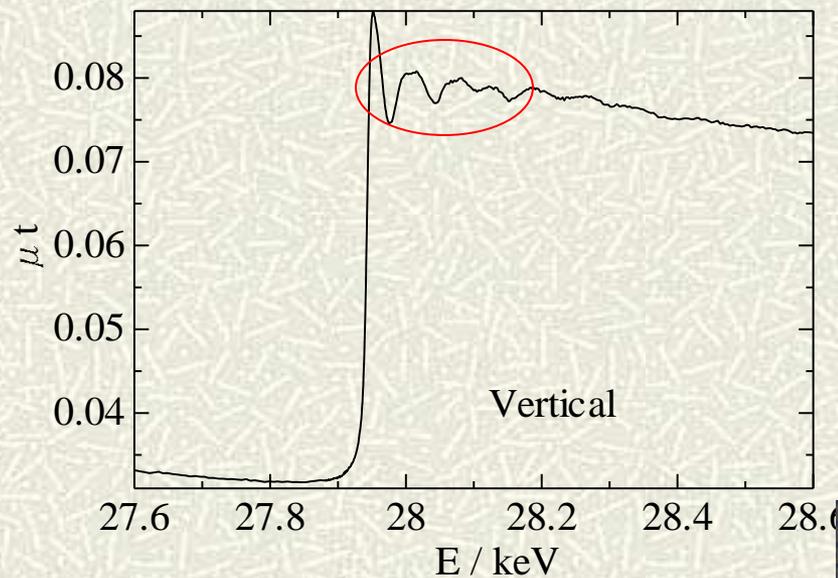
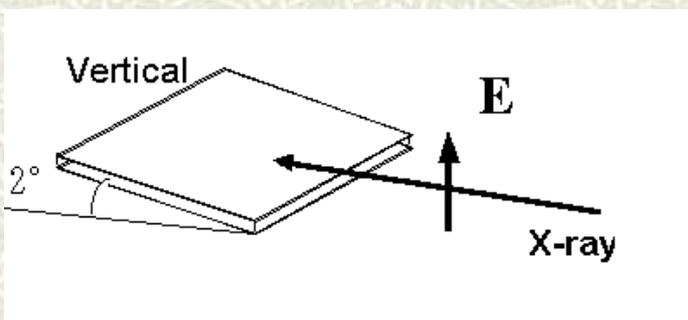
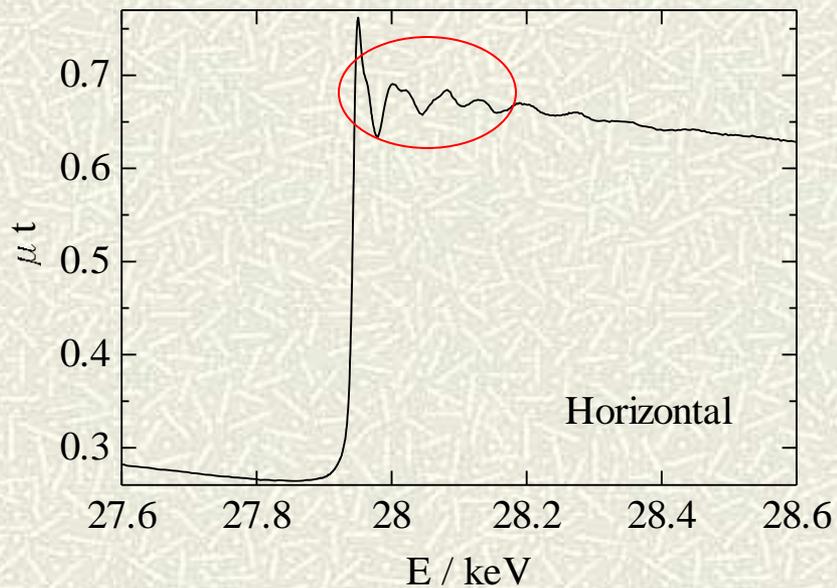
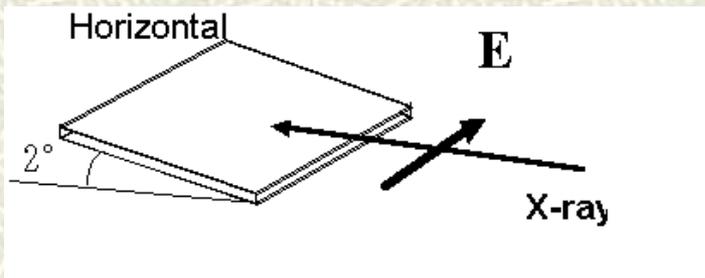
3nm SQW

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.145$ blue, 0.20 green, 0.275 amber)

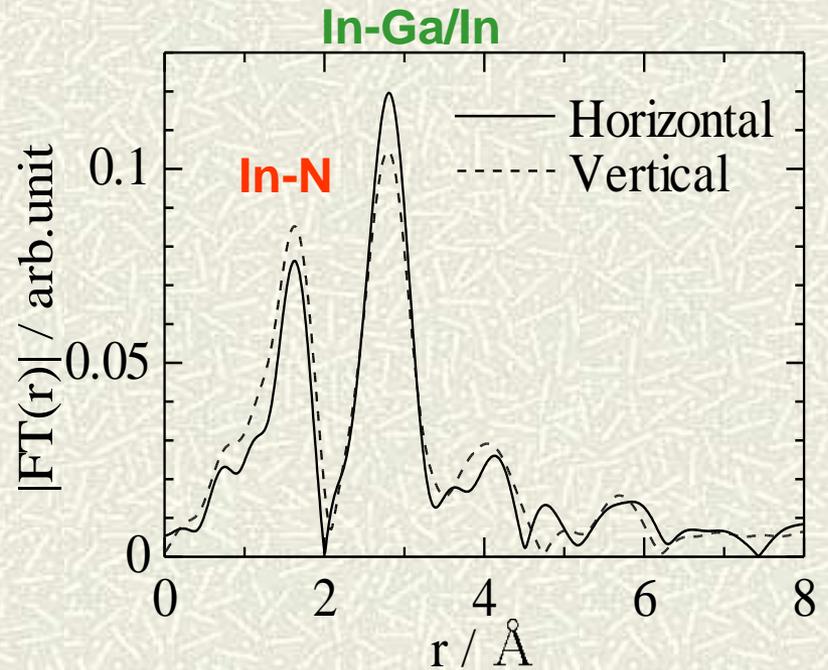
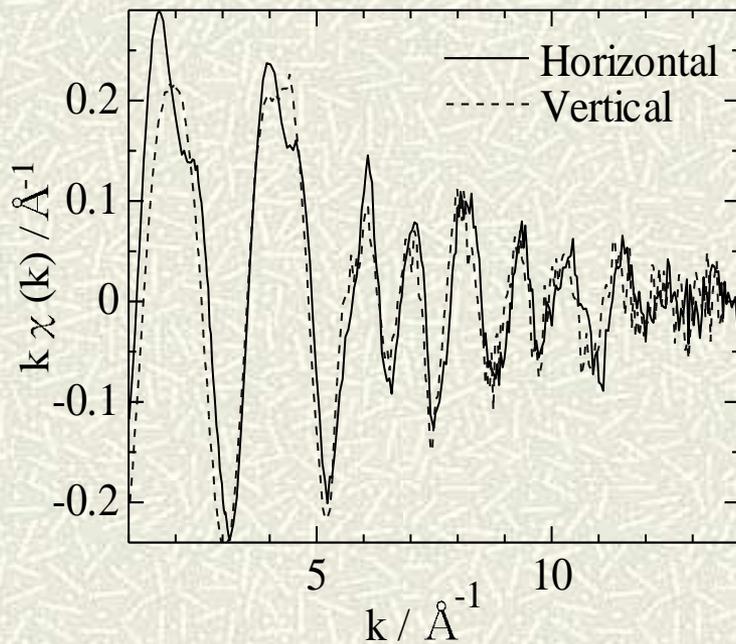


Structure of InGaN SQW (3nm)

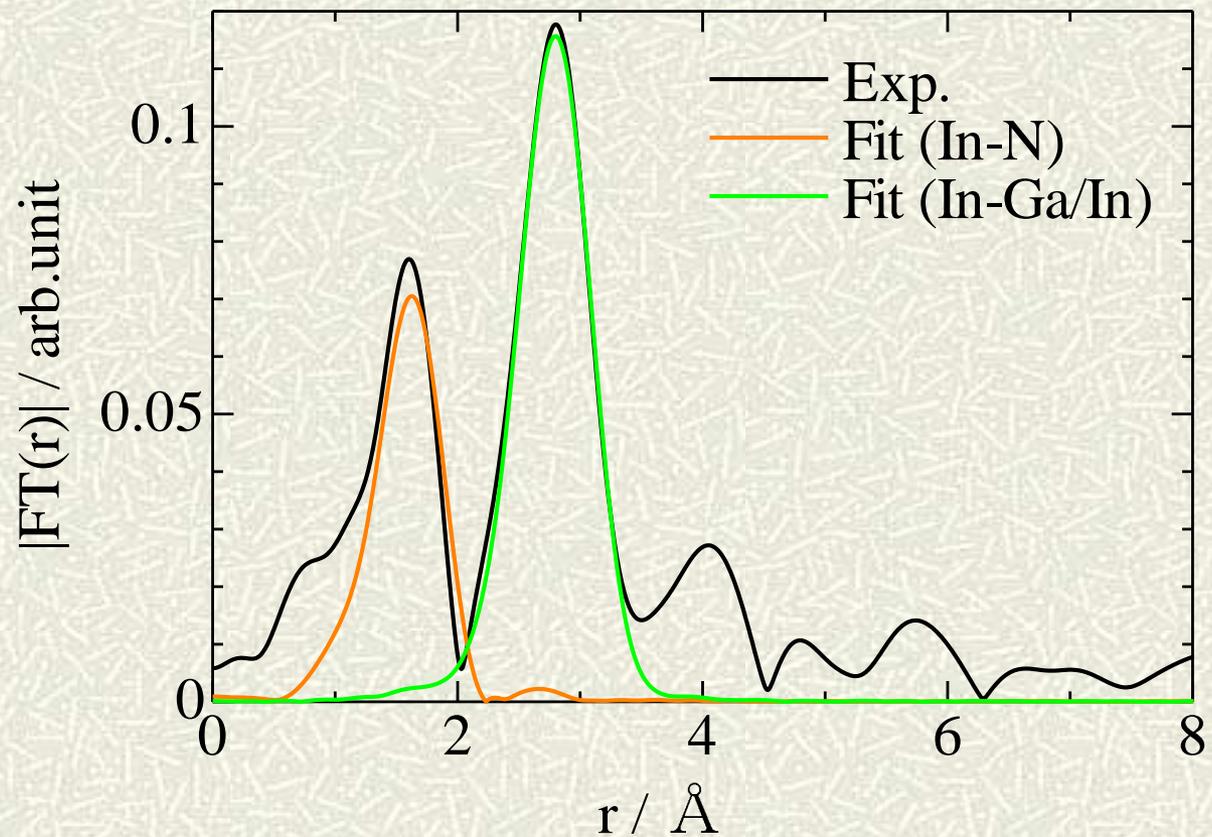
XAS of $\text{In}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{N}$ SQW



EXAFS $k\chi(k)$ spectra and Fourier transform of In K -edge for $\text{In}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{N}$ SQW in horizontal and vertical directions.



最小2乗フィッティング



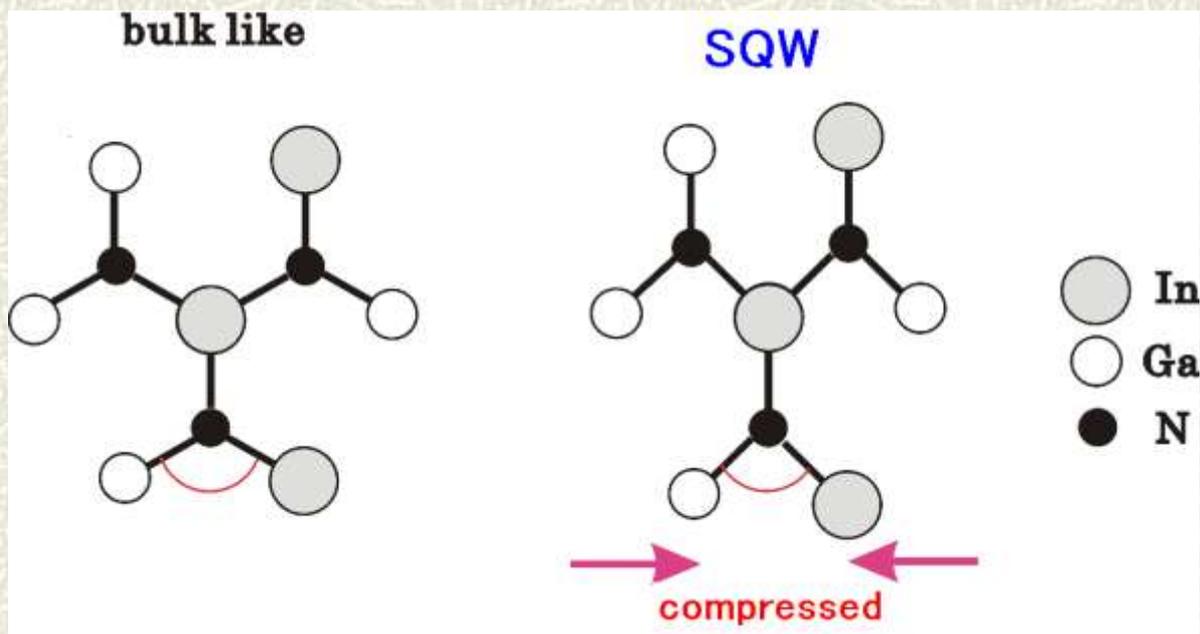
Result 1

Interatomic distance

(1) **In-N**: Horizontal \sim Vertical (2.10Å)

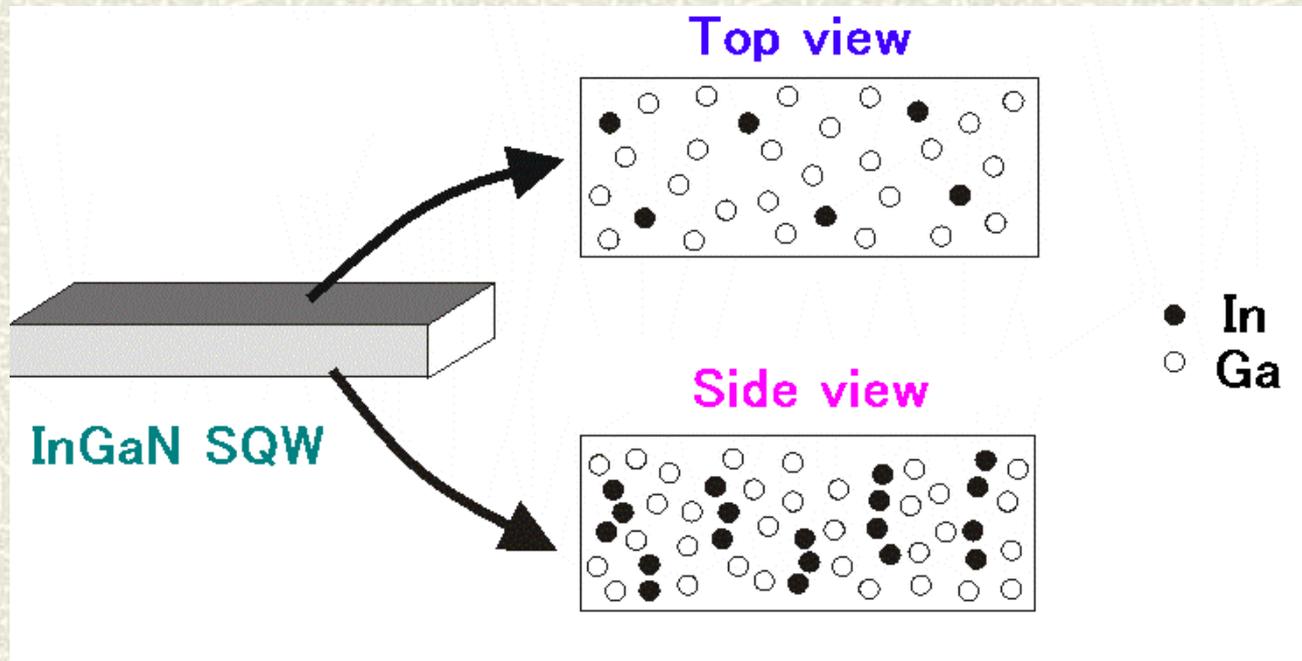
(2) **In-Ga/In**: Vertical (3.28-30Å) $>$ Horizontal (3.24-25Å)

\rightarrow SQW is biaxially compressed in a - b plane



Result 2

- (1) **Horizontal:** In atoms are randomly distributed
- (2) **Vertical:** In atoms are aggregated and located top and bottom



In mole fluctuation !

Conclusion

EXAFS result is evidence of **composition fluctuation of In atom** in the SQW and should be closely related to the high quantum efficiency of InGaN LED

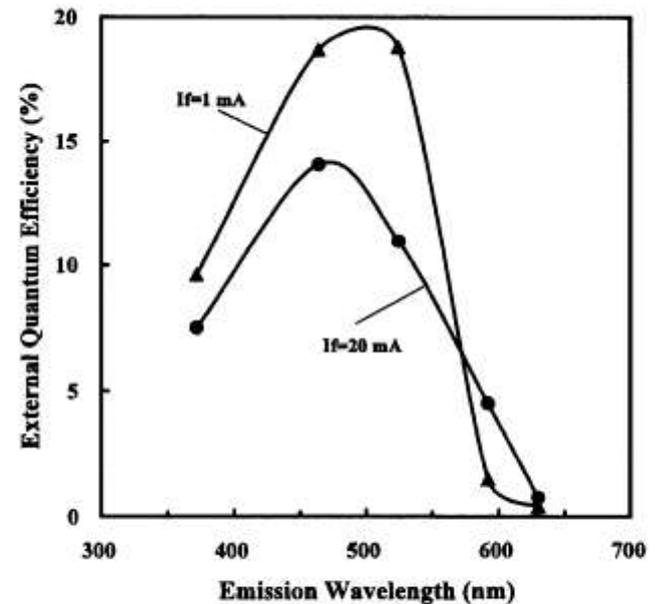
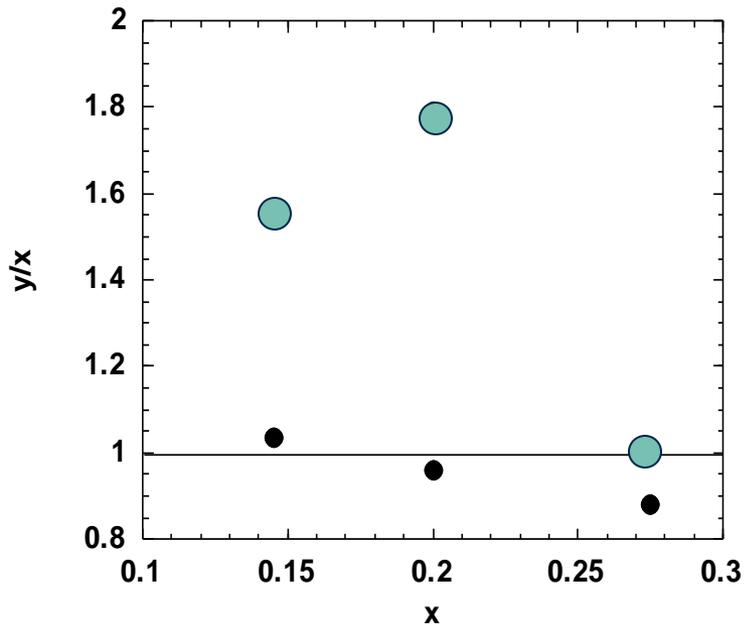
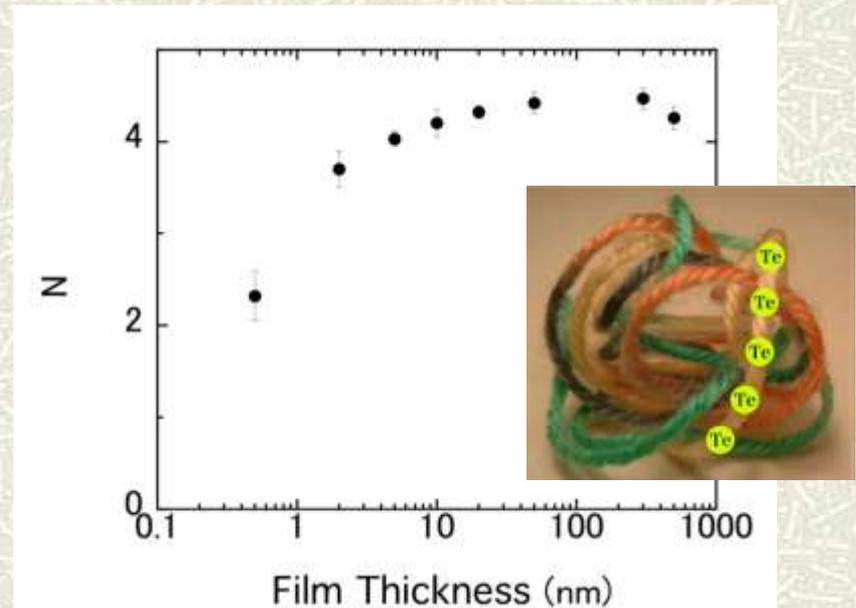
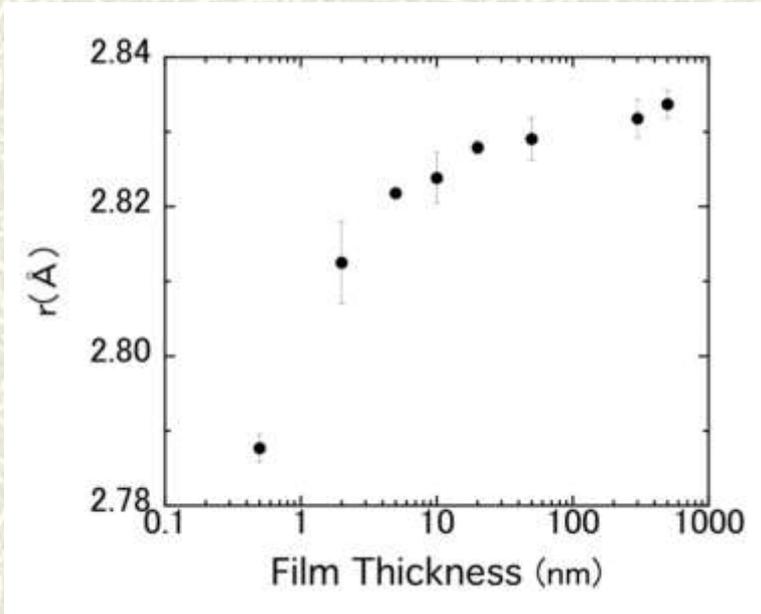
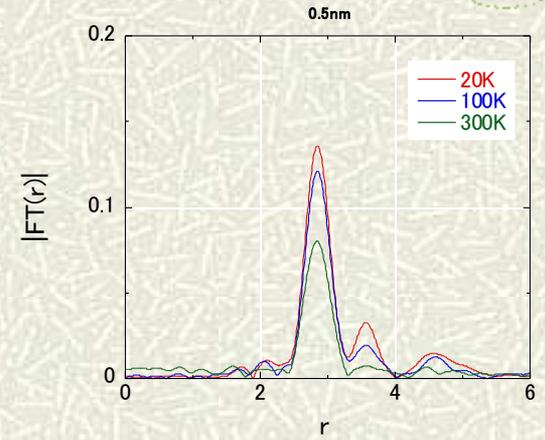
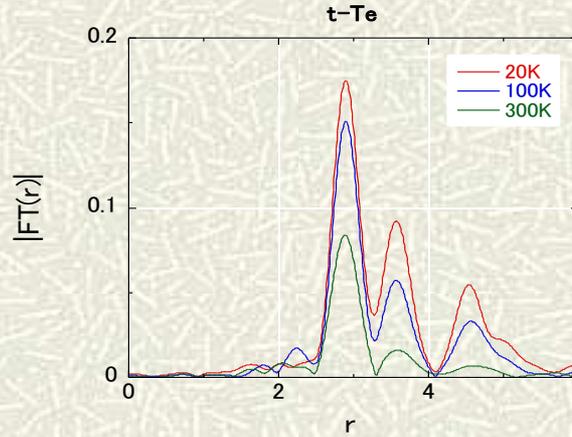
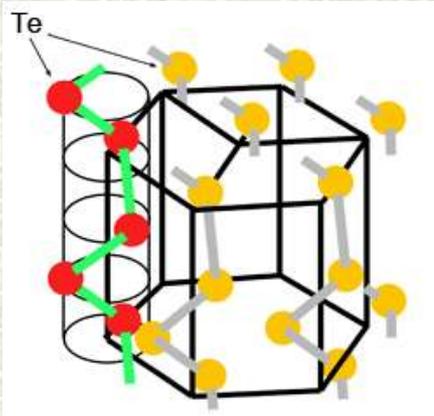


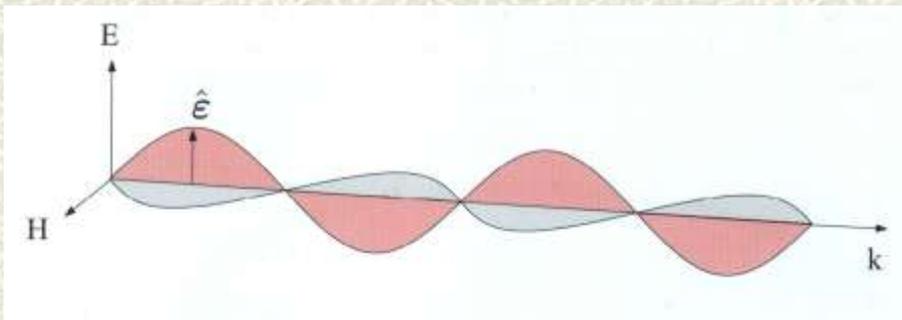
Fig. 7. External quantum efficiency as a function of the emission wavelength of InGaN-based UV, blue, green, amber and red LEDs.

EXAFS Teナノ粒子～粒径依存性

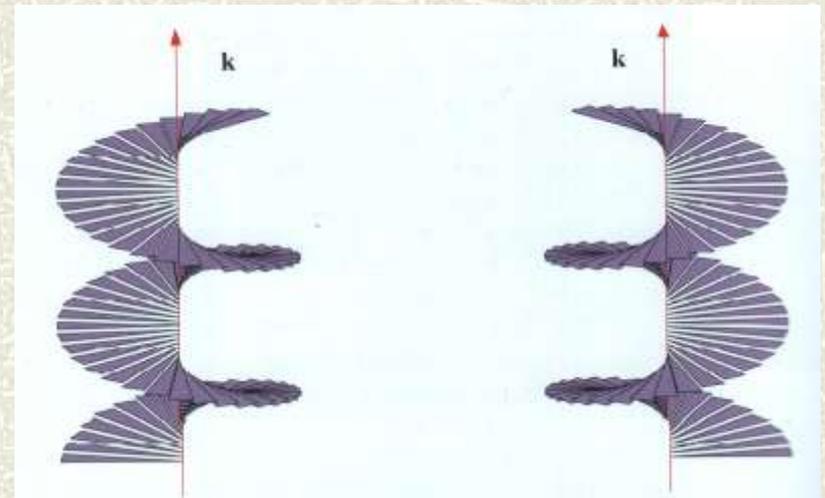


磁気的なXAFS

- X線磁気円二色性(XMCD)
- 円偏光したX線を利用
- 中心原子および散乱原子の磁気モーメント(磁気構造)を反映

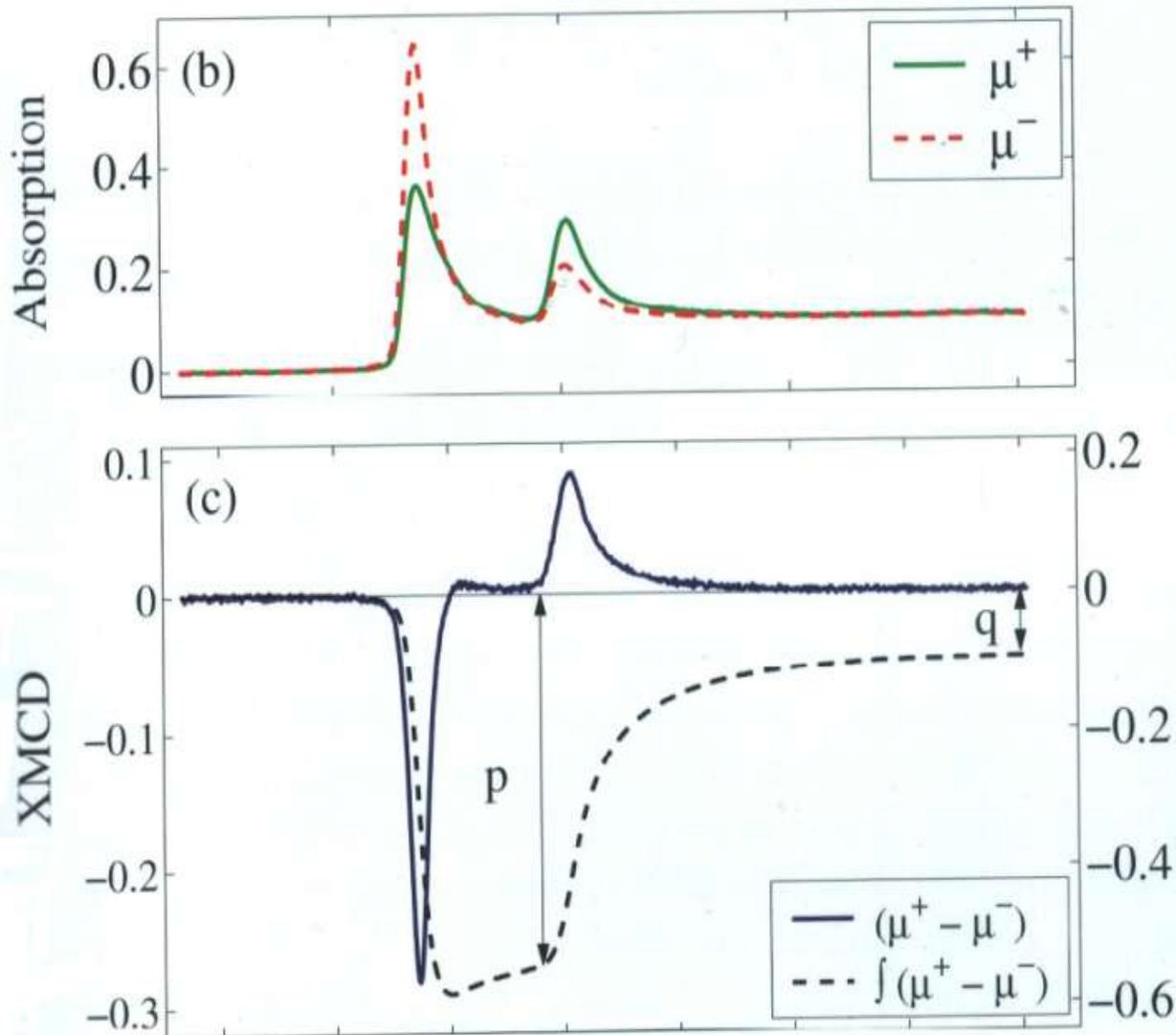


直線偏光X線

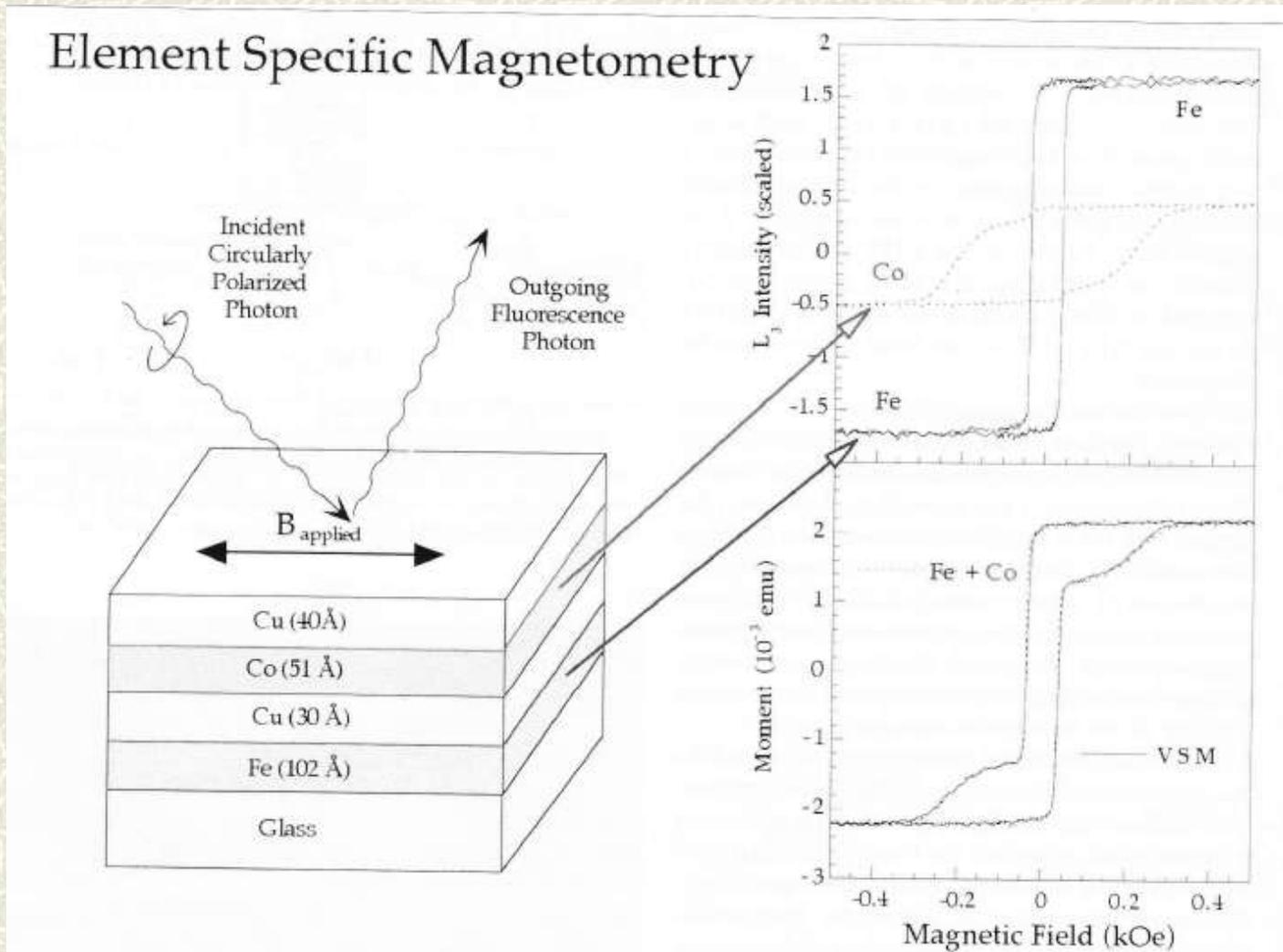


円偏光X線

XMCD for Fe $L_{II,III}$ edges



多層膜試料への応用



Y.U.Idzerda *et al.*, SRN, **10**, 6 (1997).

おわりに

これからXAFSを始める人へ

- 1) 現場の試料でも直接測定が可能。(透過法、蛍光法、・・・)
- 2) 状態の変化を調べるのに適す。(温度、圧力、濃度、電圧・・・)
- 3) 元素選択性は魅力的。
- 4) 測定は比較的簡単、しかし解析は・・・

もうXAFSをやめようと考えている人へ

XAFSと光源の原理をもう少し深く知ることによって、新たな可能性が見えてくる。

- 1) 温度因子→動的な挙動、原子間ポテンシャル
- 2) 短いX線の相互作用時間 →時間分解測定
- 3) 狭い領域のXAFS →空間分解
- 4) 磁気XAFSの利用

放射光の特性

「XAFS 討論会」の紹介

主催：日本XAFS研究会（会長：朝倉清高（北海道大学））

XAFSおよびその関連手法に関する日本唯一の専門会議

開催時期：8月から9月の3日間（100±30名規模）

次回討論会：第13回XAFS討論会（立命館大学）