

A vertical decorative bar on the left side of the slide, featuring a textured gold background with a blue sphere and white orbital lines.

XAFSの産業利用への適用

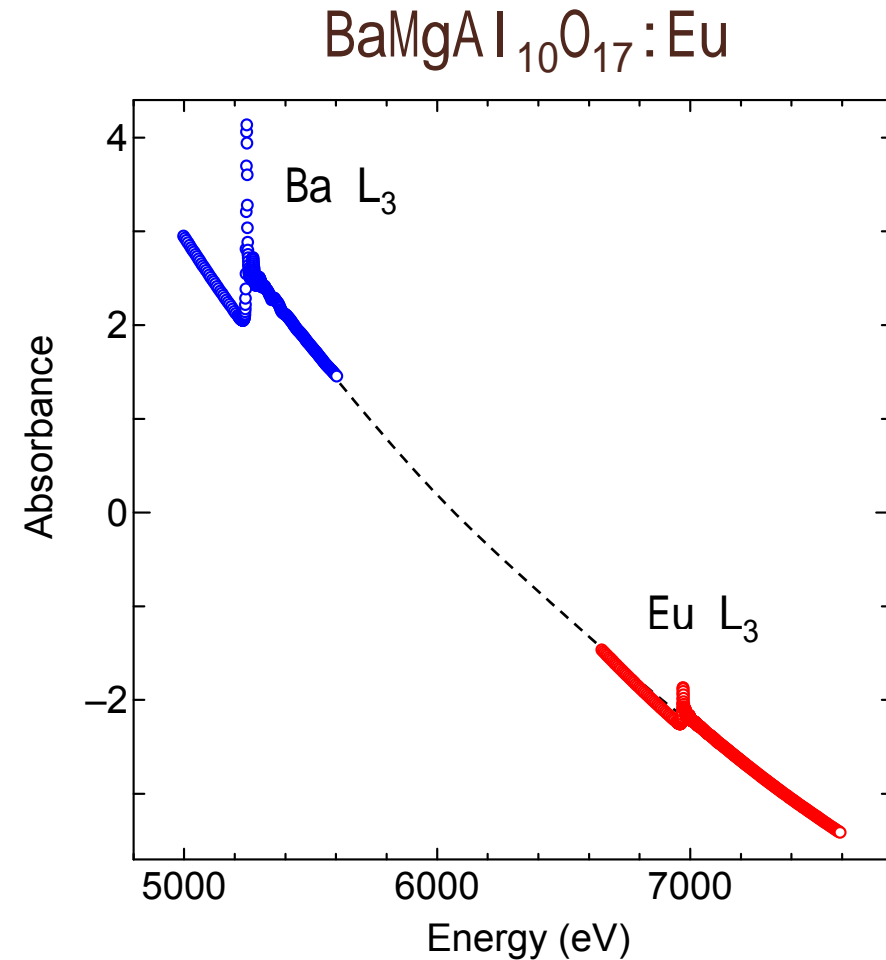
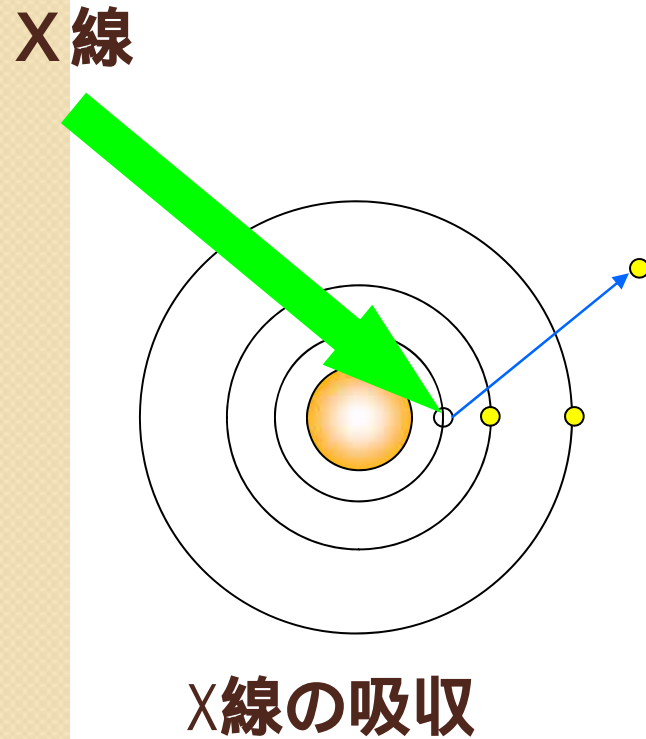
JASRI / SPring-8
大淵博宣

概要

1. XAFSとは
2. Spring-8 BL14B2について
3. XAFSの産業利用
4. XAFS測定代行について

1. XAFSについて

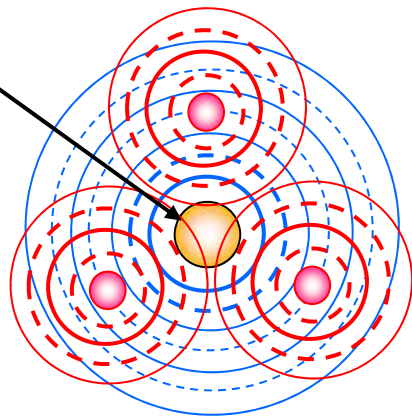
X線の物質による吸収



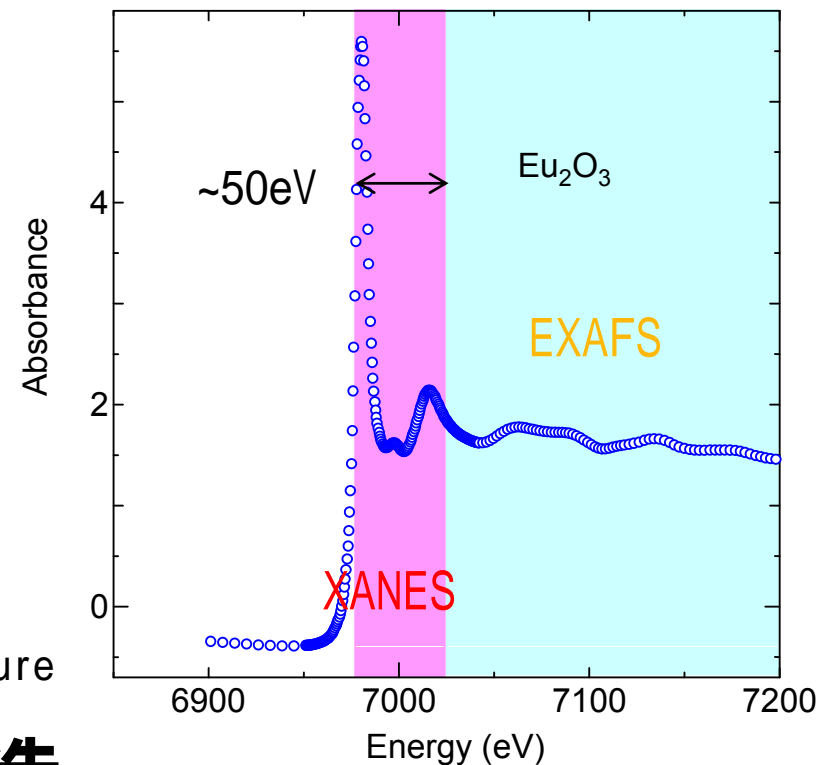
電子のエネルギー準位の違いを反映して
 元素種ごとに吸収端が異なる

X線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure: XAFS)

X線



XANES : X-ray Absorption Near Edge Structure
EXAFS : Extended X-ray Absorption Fine Structure



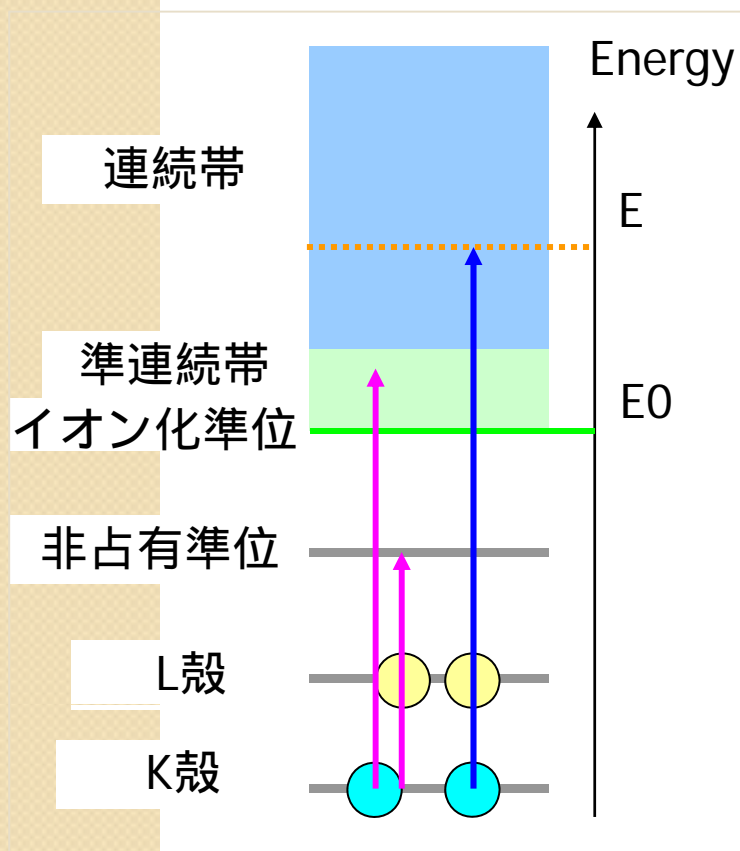
XANES : **価数、局所構造**

EXAFS : **局所構造 (配位数、結合距離)**

EXAFS振動の起源

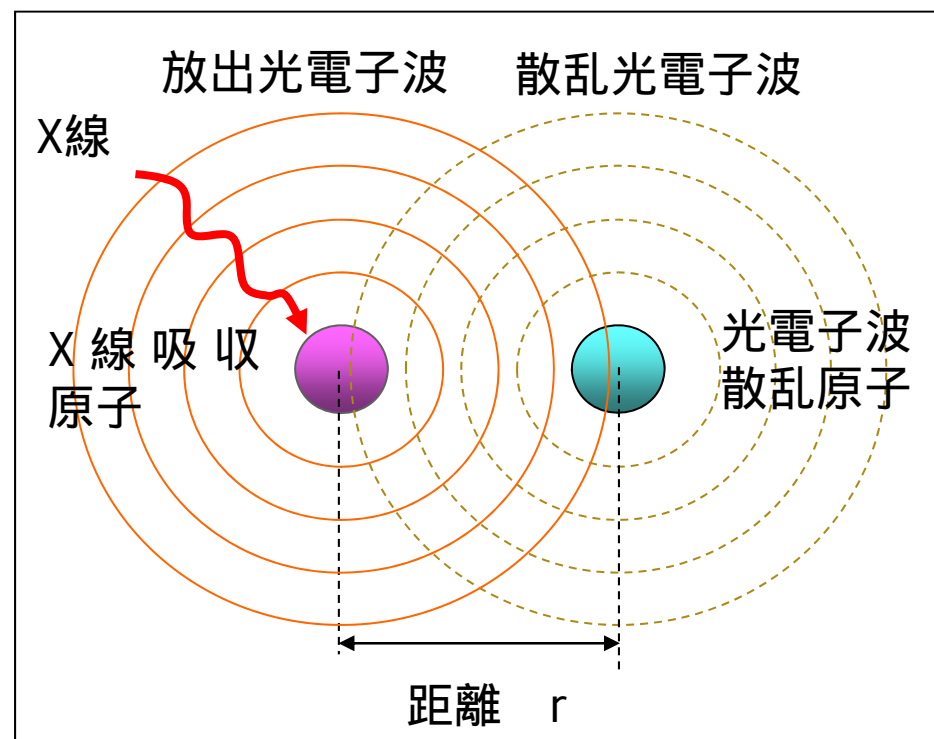
■ 励起先

- 原子の外（連続帯）
- 光電子（光電子波）として放出



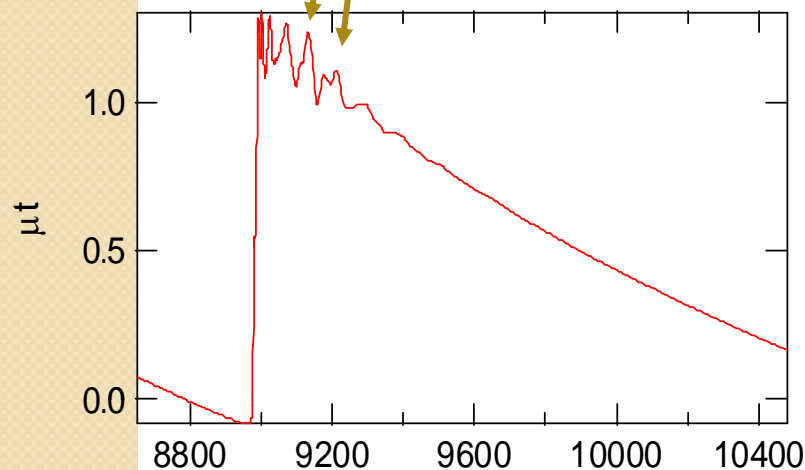
■ 光電子波が近くの原子により散乱

- 一部がX線吸収電子に戻る
- 放出光電子波と散乱光電子波が干渉



EXAFS振動と光電子波の干渉

- 光電子波の干渉
 - 波が強めあう
励起され易い
X線吸収大
EXAFSスペクトルの山
EXAFS振動が現れる



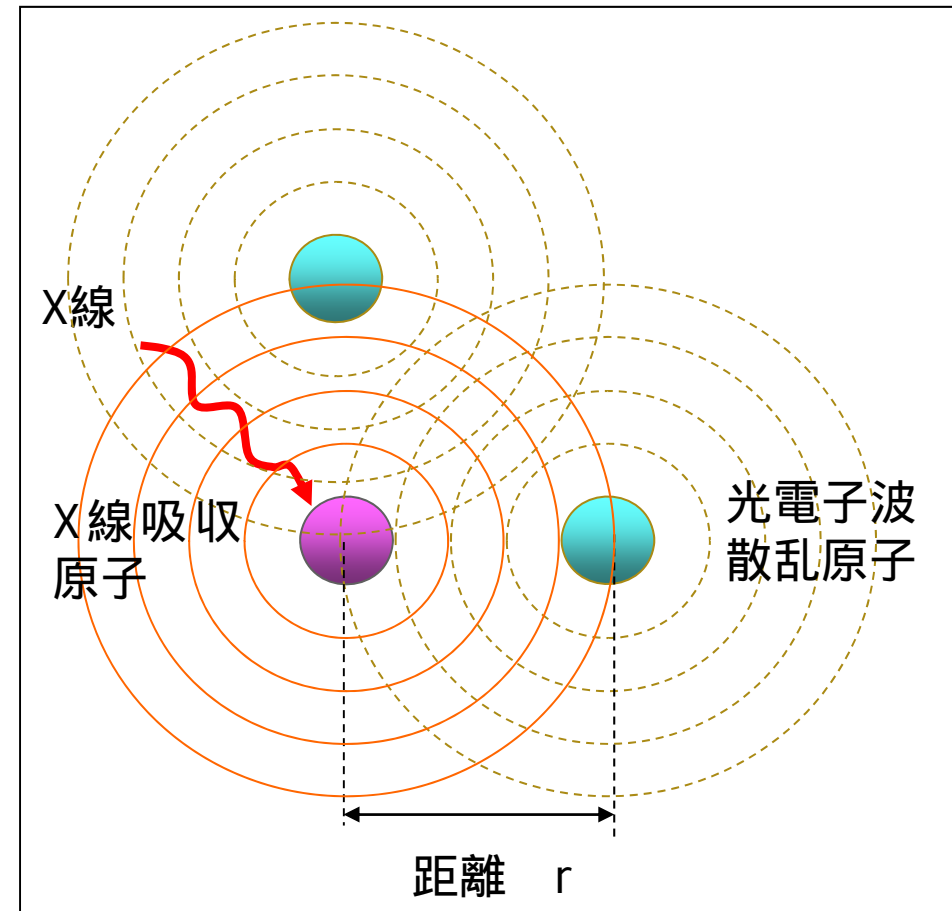
- EXAFS振動の周期
= 光電子波の干渉項の周期
 $\sin(2\pi \cdot 2r/\lambda_e) = \sin(2rk)$
EXAFS振動の周期 = 光路長 : $2r$



- EXAFS振動の解析
 - 吸収原子の周りの構造
散乱原子との間の距離 (r)
散乱原子の数等

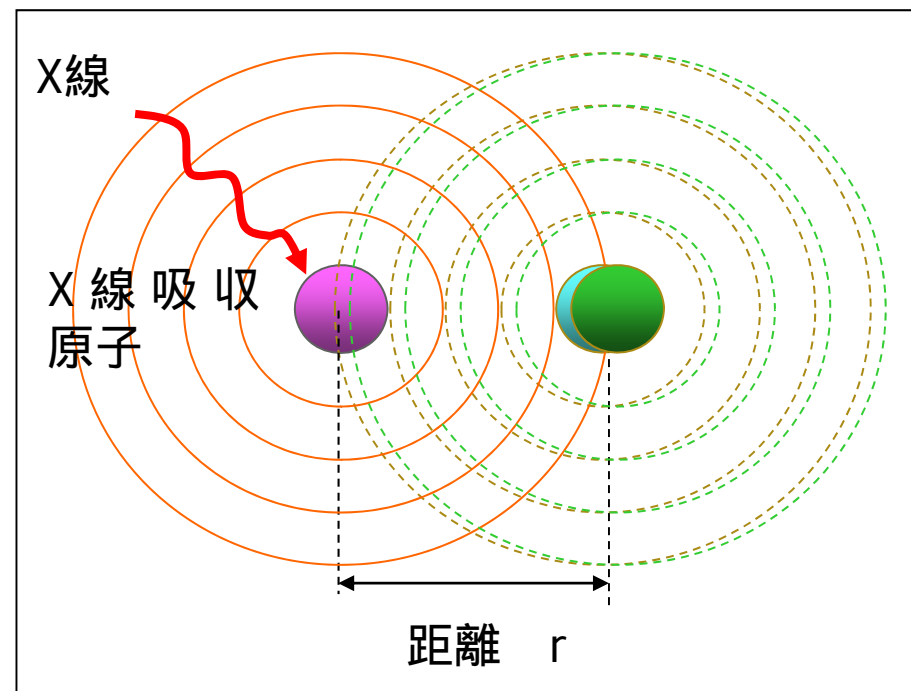
EXAFS振動の大きさ

- 同種の散乱原子が同じ距離に位置する場合
 - 散乱原子数 N に比例
- 散乱原子の元素種
 - 散乱光電子波の強度依存
- 散乱原子までの距離
 - 散乱原子までの距離が離れるほど光電子波が広がり、散乱が弱まる
 - $1/r^2$ に比例



EXAFS振動の大きさ

- **散乱原子の位置の揺らぎ**
散乱光電子波の位相のずれ
干渉が小さくなる
EXAFS振動小さくなる



EXAFSの基本式

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_j \frac{N_j F_j(k) \exp(-2k^2 \sigma_j^2)}{kr_j^2} \sin(2kr_j + \phi_j(k))$$

$\chi(k)$: EXAFSの振動成分

j : 散乱原子に対して足し合わせる

N_j : j 番目の散乱原子の個数

r_j : j 番目の散乱原子の吸収原子からの距離

$F_j(k)$: j 番目の散乱原子の後方散乱強度 (光電子波の散乱の大きさ)

σ_j : j 番目の散乱原子の位置の揺らぎの大きさ (Debye-Waller因子)

$\phi_j(k)$: j 番目の散乱原子による光電子波の位相の変化

S_0^2 : 多体効果による効果 (EXAFSの振幅を小さくする)

EXAFSの基本式

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_j \frac{N_j F_j(k) \exp(-2k^2 \sigma_j^2)}{kr_j^2} \sin(2kr_j + \phi_j(k))$$

EXAFS振動の大きさ（振幅）

EXAFS振動の周期

■ 解析により求めるパラメーター

$$N_j, r_j, \sigma_j$$

元素種

E_0 (k の原点)

■ 解析ソフトにより理論計算されるパラメーター

$$S_0^2, F_j(k), \phi_j(k)$$

EXAFSの解析手順

EXAFSの理論式

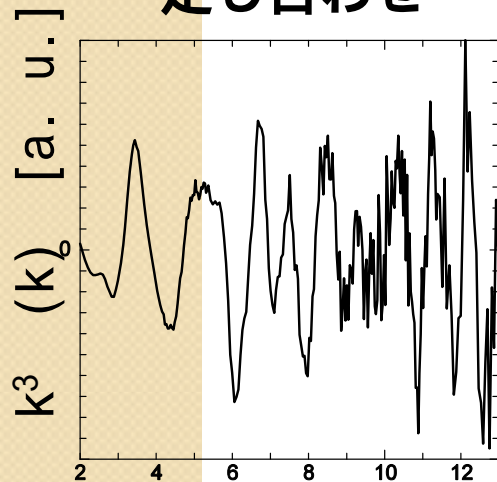
吸収原子から等距離にある同種原子の集合を一つのシェルとする

$$\chi_j(k) = -S_j(k)N_j |f_j(\pi, k)| e^{-2\sigma_j^2 k^2} \frac{1}{kr_j^2} \sin\{2kr_j + 2\delta(k) + \theta_j(k)\}$$

$$\chi(k) = \sum_j \chi_j(k)$$

規格化EXAFS

各シェルの振動の
足し合わせ

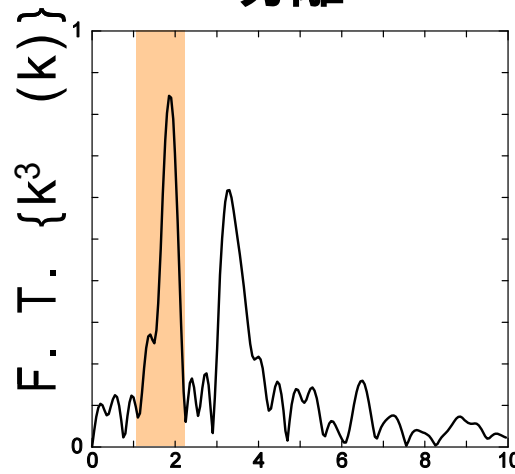


波数 : k [\AA^{-1}]

フーリエ変換

動径分布

各シェルの振動を
分離

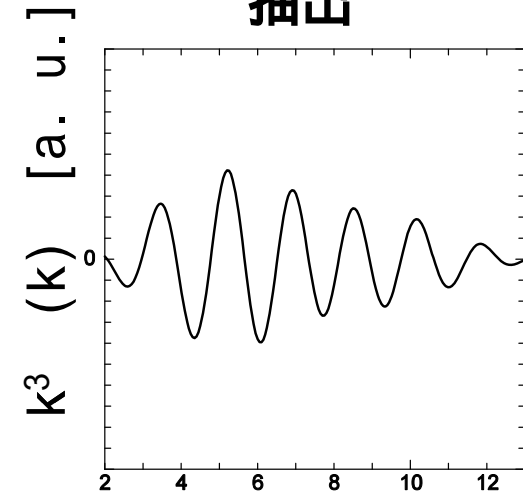


原子間距離 [\AA]

逆フーリエ変換

特定のEXAFS振動

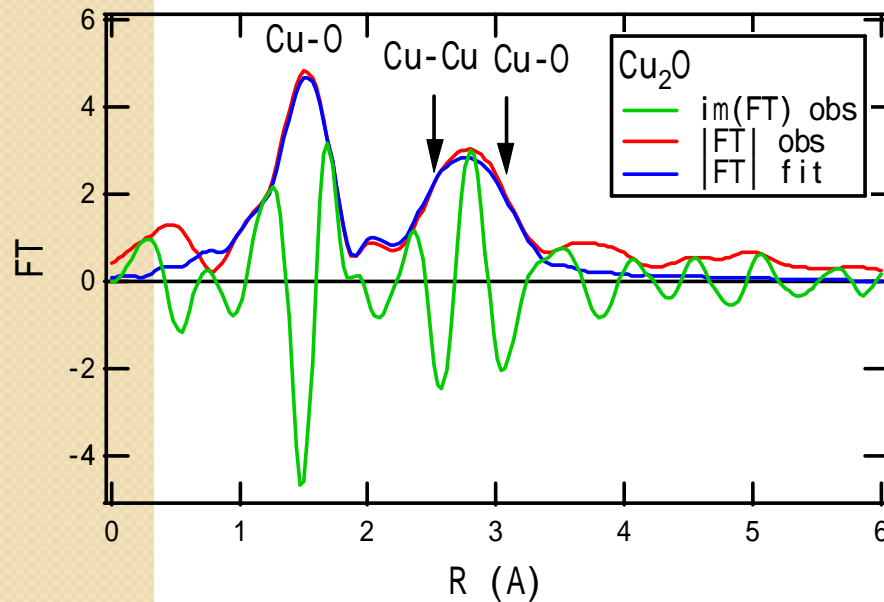
特定シェルの振動を
抽出



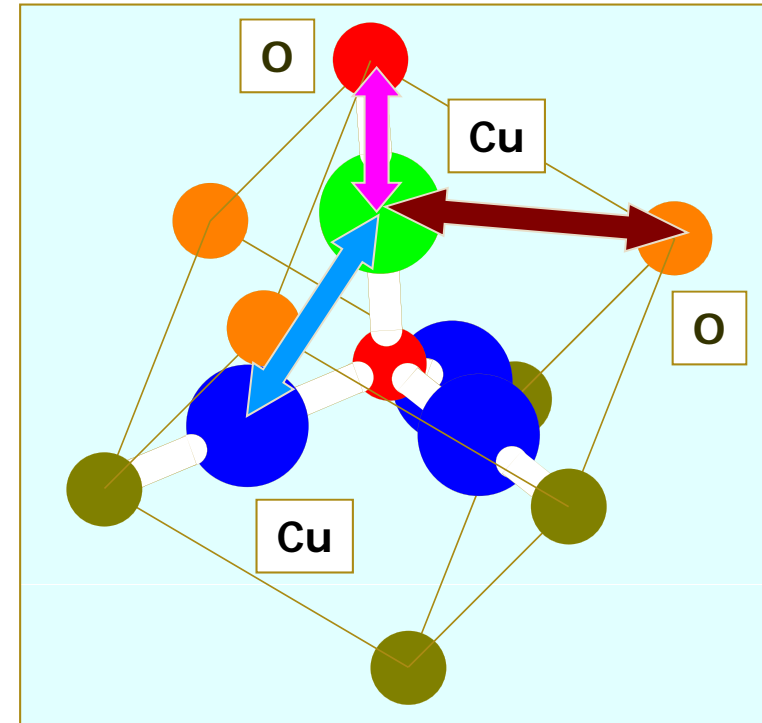
波数 : k [\AA^{-1}]

モデルフィッティング

- **モデルフィッティング**
- 原子座標モデルを作成
- XAFSスペクトルを理論計算



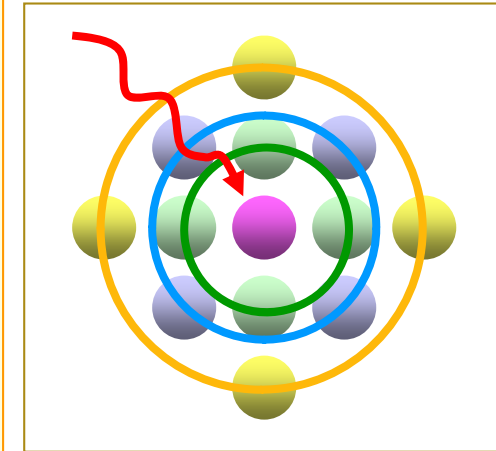
Cu_2O のFT-XAFSスペクトル



Cu_2O の原子座標モデル

EXAFSから得られる情報

- **目的原子の周りの局所構造**
 - 原子間距離： 精度 ~ 0.01 (相対的)
 - 配位数： $\sim \pm 10\%$
 - 元素種： 周期律表で一段
 - モデル構造の判定： 一意的ではない
- **位置の揺らぎ**
 - 熱振動
 - 非対称性

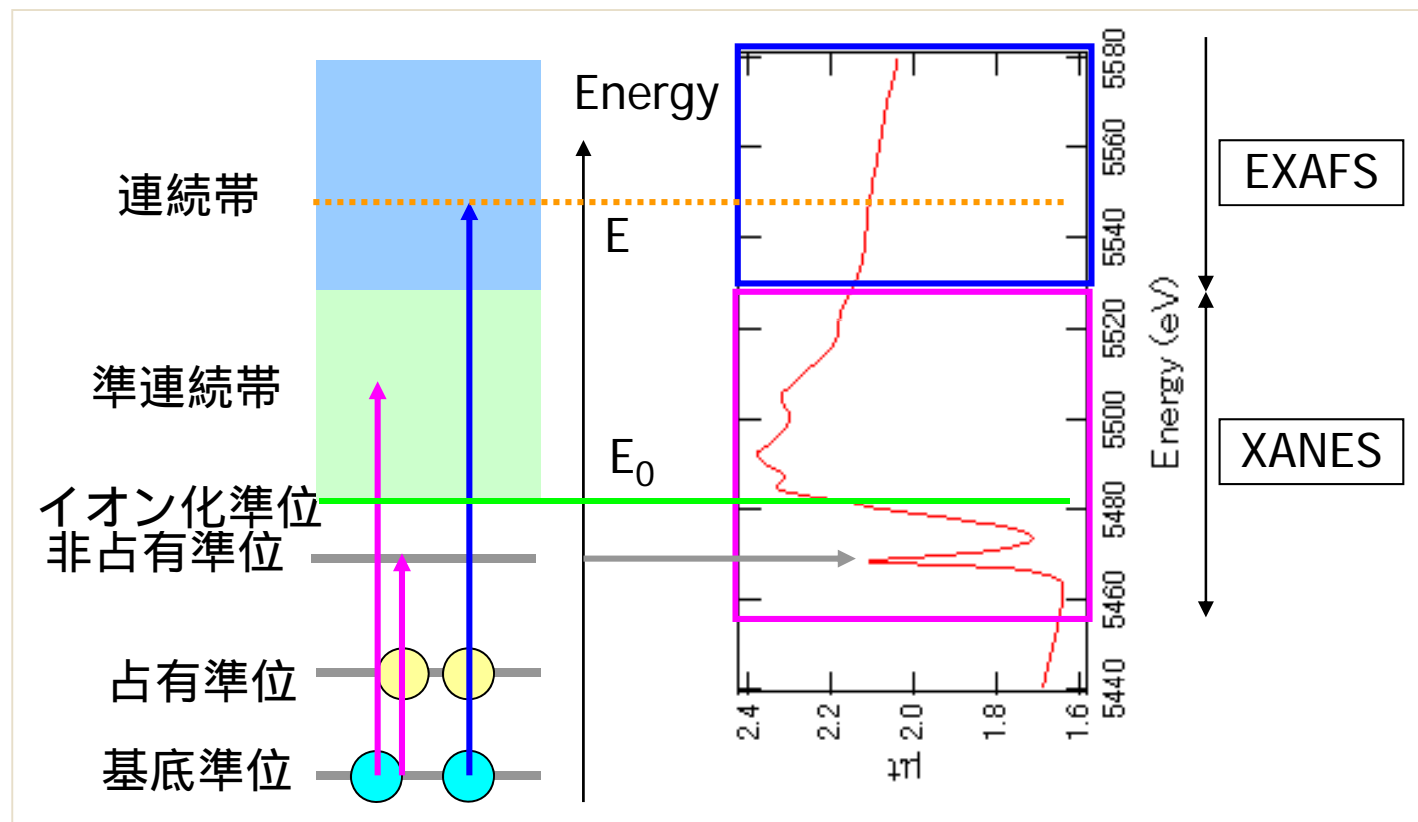


- **留意点**
 - これらの全てについて情報が得られる訳ではない
 - 多くの場合、第一近接の原子についての情報のみ

XANESの起源

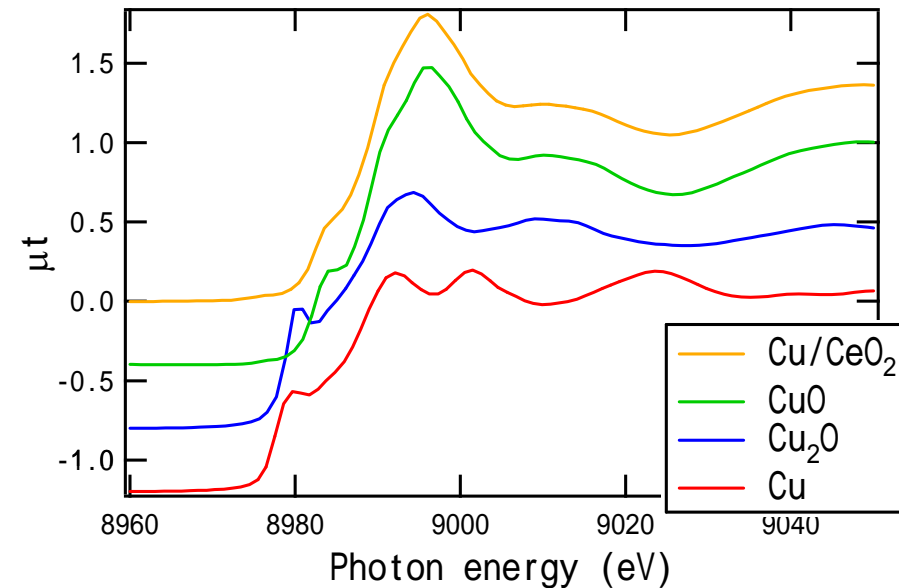
■ 励起先

- 内殻電子の非占有準位および準連続準位への励起
- 励起前後のエネルギー差分のエネルギーをもつX線を吸収
吸収スペクトルにピーク



- **スペクトルの形状**
 - 励起前後の準位の微細構造を反映した位置にピークや肩混成軌道など
 - カチオン： 原子価数が高い程、高エネルギー側に吸収端

- **XANESの解析**
 - 原子の化学状態（電子状態）に関する情報
 - 配位の対称性に関する情報

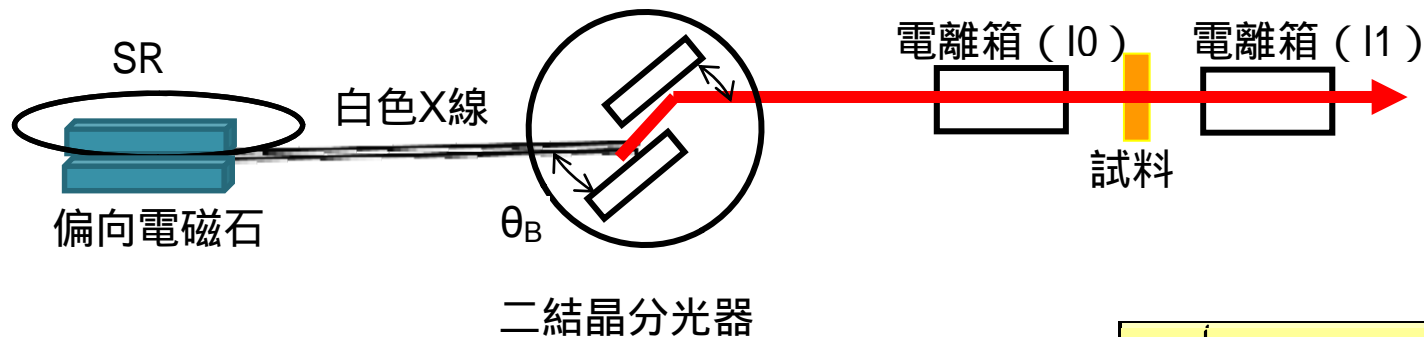


Cu化合物のXANESスペクトル

測定法：透過XAFS

通常のXAFS装置

側面図

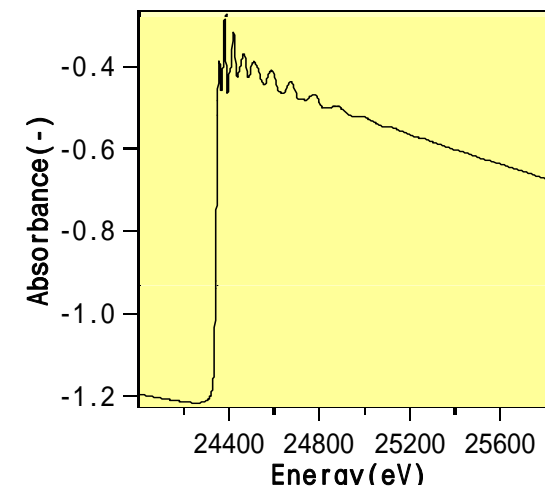


$$E \text{ (keV)} = 12.398 / 2d \sin \theta_B$$

d : 結晶の格子面間隔
 θ_B : ブラッグ角

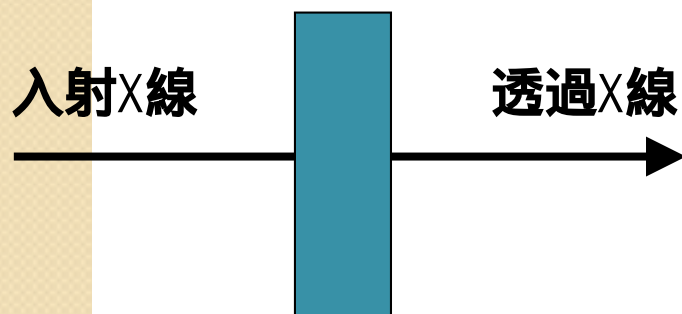
- 試料によるX線の吸収量の測定
 - 入射X線の強度 : I_0
 - 試料を透過したX線の強度 : I_1

- $I_1 = I_0 \exp(-\mu t)$
 $\mu t = -\ln(I_1/I_0)$
 - μ : 試料の吸収係数
 - t : 試料の厚さ



蛍光法

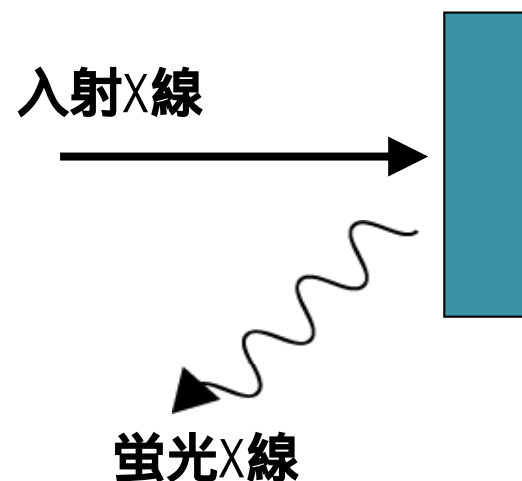
透過法



基板上に成長した試料

測定不可能

蛍光法

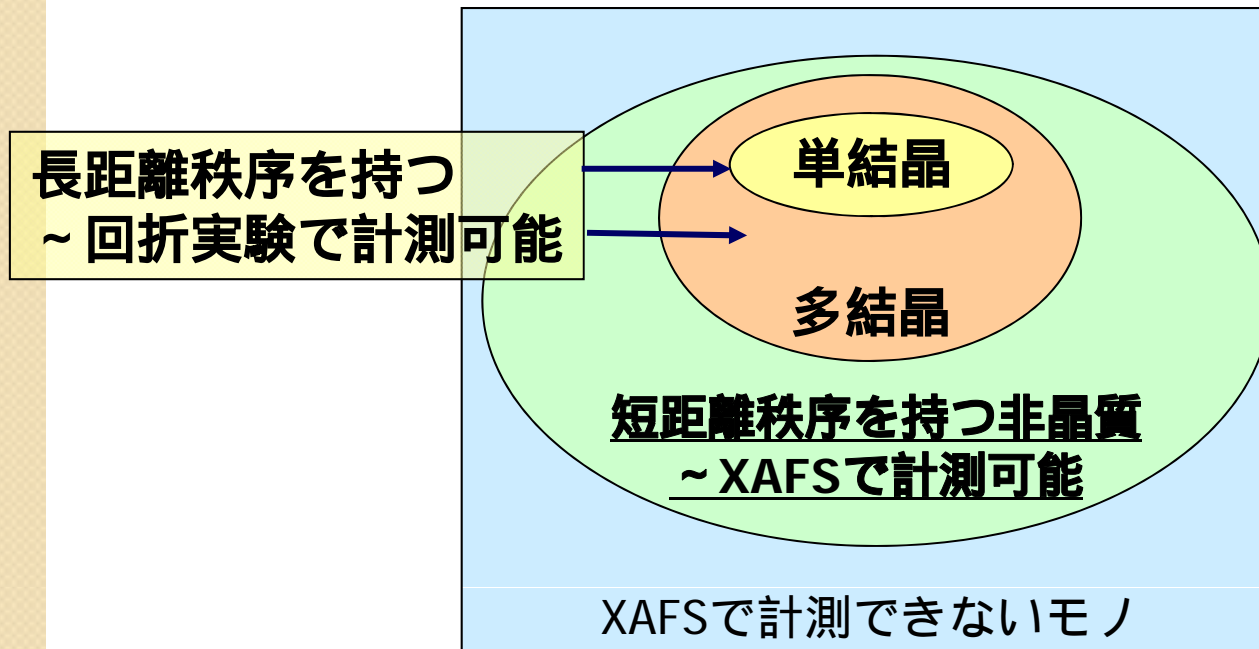


試料の厚さに関係なく、希薄な元素からの信号が検出可能

- 厚い基板上的薄いエピタキシャル膜
- 希薄な不純物
に対する測定が可能

XAFSの有用性

- **非晶質物質の構造や化学状態を原子レベルで解明できる**
 - 測定対象の範囲が大変広い
最後の手段 = XAFS となるケースが多い
 - 放射光施設の敷居が低くなりつつある
利用する研究者の数が増大

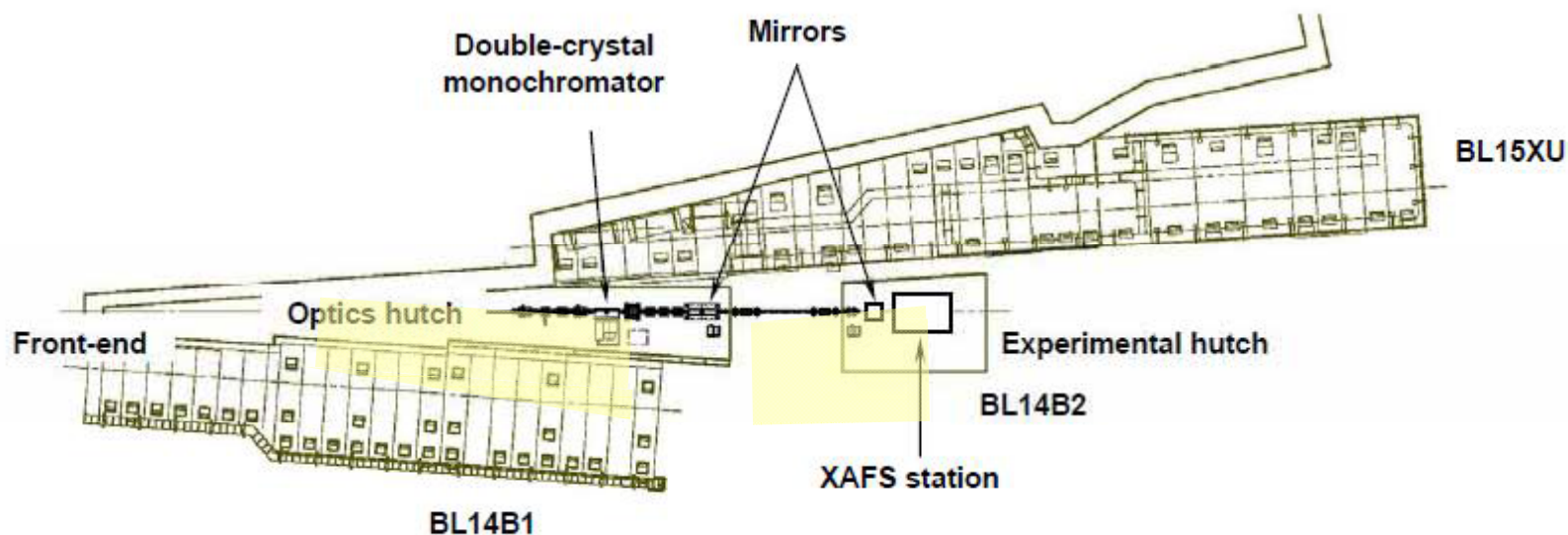


構造の規則性による分類

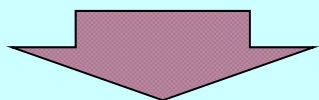
2. SPring-8 BL14B2について

ビームラインBL14B2の概要

産業利用 ビームラインBL14B2



戦略活用プログラムにおける産業界利用の潜在ニーズ掘り起しによりXAFS利用が急増



- ・ 産業界からの強い要望で実現
- ・ 資金面ではJASRIの寄与

新ビームライン整備による効果

BL14B2 H19年秋 **ビームライン**供用開始

- BL19B2におけるXAFS利用の移行
- BL01B1における成果専有課題を含む産業利用研究課題の移行

BL01B1

- 成果非専有一般課題枠の倍増

BL19B2

- 粉末回折、多軸回折を用いた産業利用枠の増加、イメージングを加えた3手法の利用効率化

測定可能元素（吸収端）

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	L	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	A															
	L	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
	A	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

K

K & L

L

L & M

測定エネルギー範囲：3.8 – 72 keV

ビームラインBL14B2の様子



装置

イオンチェンバー、19素子Ge半導体検出器、ライトル検出器、
転換電子収量検出器、クライオスタット、高温炉（透過用）

3. XAFSの産業利用例

XAFSの利用例

- **非結晶物質の局所構造解析に必須の分析ツール**

- XAFSでないと情報が得られない系が多数存在

- **広範な測定対象**

- 触媒
 - 光触媒、排ガス処理触媒、水素吸蔵・放出に関わる触媒
- 材料
 - 発光材料、電池の電極材料、機能性ガラス材料、高耐久性鋼材
- デバイス
 - 透明導電膜、絶縁膜、光記録デバイス材料
- 環境関連物質
 - 焼却炉焼却灰、汚泥・汚水・土壌処理、生体内蓄積物質
- ヘルスケア関連
 - 歯磨き粉

- **反応下の状態のin-situ計測**

- 触媒、燃料電池電極、焼却炉燃焼
- 反応速度論

Spring-8利用のXAFS測定データベース

http://support.spring8.or.jp/xafs_db.html



利用成果資料等
支援プログラム報告書
スタッフ講演会資料
高分子・有機薄膜分野DB
XAFS利用DB
グリーンエネルギー分野DB
推進協 研究会 テキスト

Spring-8利用のXAFS測定データベース

Visitor No. **2288** (since March/24/2009).
Last Update April 15, 2010

本データベースは、JASRIのユーザー支援活動の一環として、Spring-8ホームページ内で公開されている Spring-8 User Experiment Report (ビームタイム利用報告書) No. 16 (2005B) から No. 22 (2008B) をもとにして、共同利用ビームライン(BL)利用および専用施設BL利用の成果公開課題実施数 約4500件の中から、XAFS(X線吸収微細構造)測定をもちいた実施課題(681件)を選び出し、測定元素による分類と、対象分野・対象試料・XAFSスペクトルのあるなし等を付け加えて整理したものです。

各課題について、A 年度、B課題番号、C使用ビームライン、D実験責任者、E主なメンバー、F それらの所属、G実験課題名(一部簡略化)、H測定手法、I測定元素、J対象分野、K対象試料、L測定環境、M:XAFSスペクトル、N発表論文、Oその他、の項目があります。

▶▶ 実施年度別検索

実施年度毎に、BL順>課題番号順で並べられています。

▼下記から選択してください

▶▶ XAFSの測定元素による検索

各グループ毎に、測定元素のabc順>年度順>課題番号順で並べられています。

▼下記から選択してください

利用支援プログラム成果報告書



<http://support.spring8.or.jp/report.html>



利用成果資料等
支援プログラム報告書
スタッフ講演会資料
高分子・有機薄膜分野DB
XAFS利用DB
ケリー・エレクトロニクス分野DB
推進協 研究会 テキスト

利用支援プログラム成果報告書

重点産業利用課題成果報告書

- SPring-8 重点産業利用課題 公開日延期申請課題
- 平成21年度 SPring-8 重点産業利用課題成果報告書(2009A)
- 平成20年度 SPring-8 重点産業利用課題成果報告書(2008B)
- 平成20年度 SPring-8 重点産業利用課題成果報告書(2008A)
- 平成19年度 SPring-8 重点産業利用課題成果報告書(2007B)
- 平成19年度 SPring-8 重点産業利用課題成果報告書(2007A)

戦略活用プログラム成果報告書

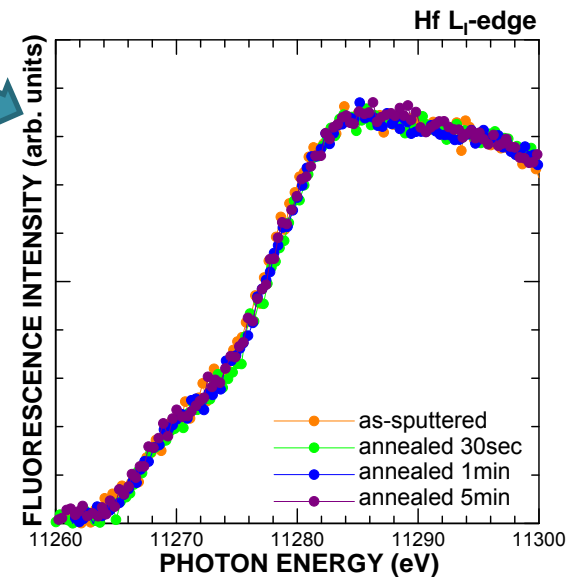
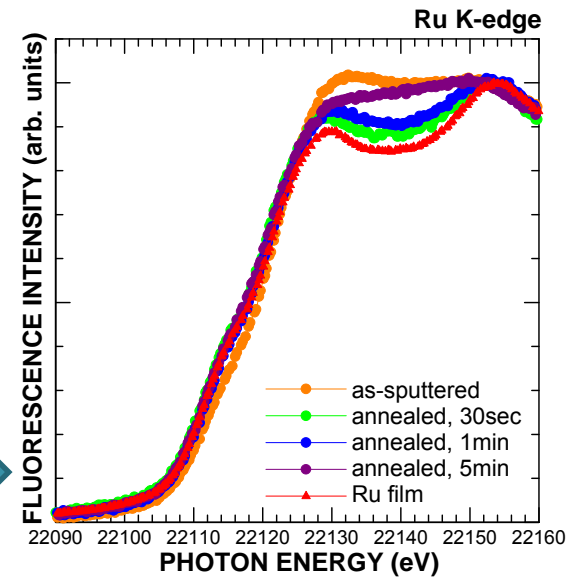
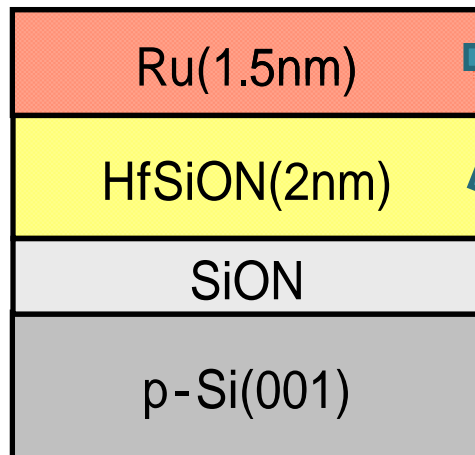
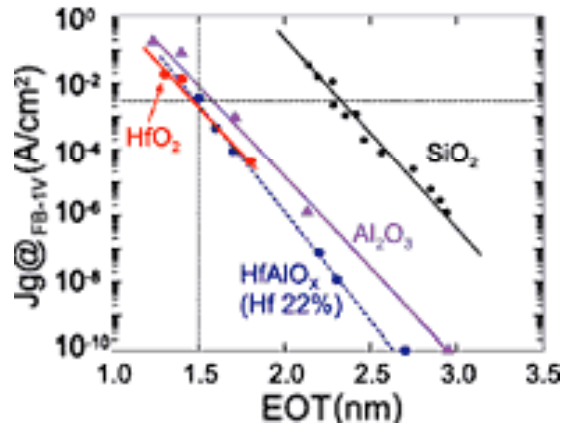
- 先端大型研究施設戦略活用プログラム 公開日延期申請課題
- 平成18年度 3月 先端大型研究施設戦略活用プログラム成果報告書(2007A) 緊急実施型課題
- 平成18年度 下半期 先端大型研究施設戦略活用プログラム成果報告書(2006B)
- 平成18年度 上半期 先端大型研究施設戦略活用プログラム成果報告書(2006A)
- 平成17年度 下半期 先端大型研究施設戦略活用プログラム成果報告書(2005B)

トライアルユース成果報告書

- 平成17年度トライアルユース成果報告書
- 平成16年度トライアルユース成果報告書
- 平成15年度トライアルユース成果報告書

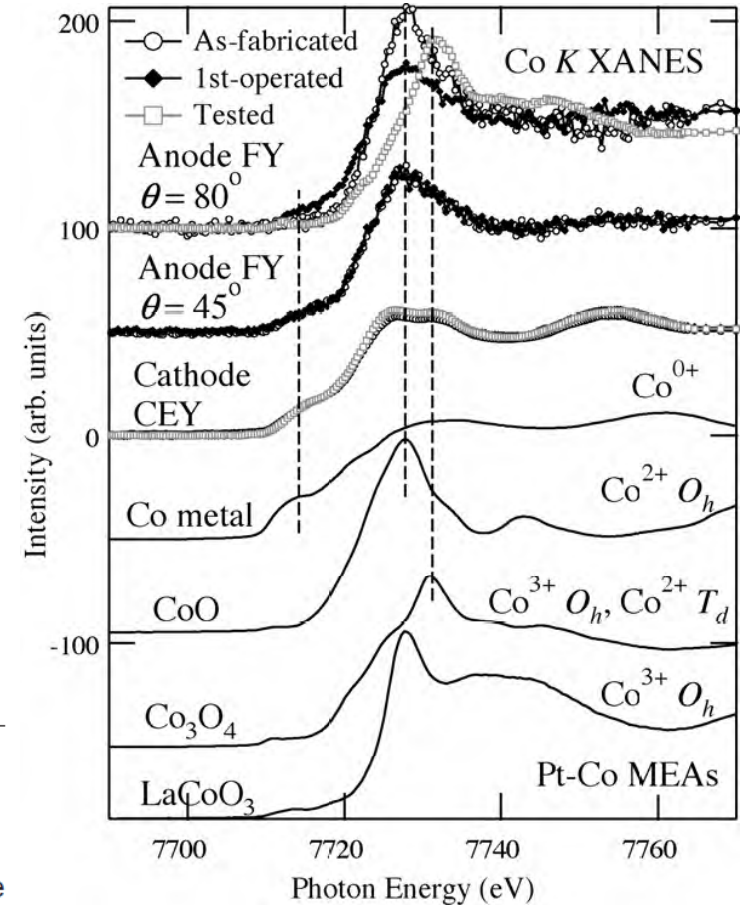
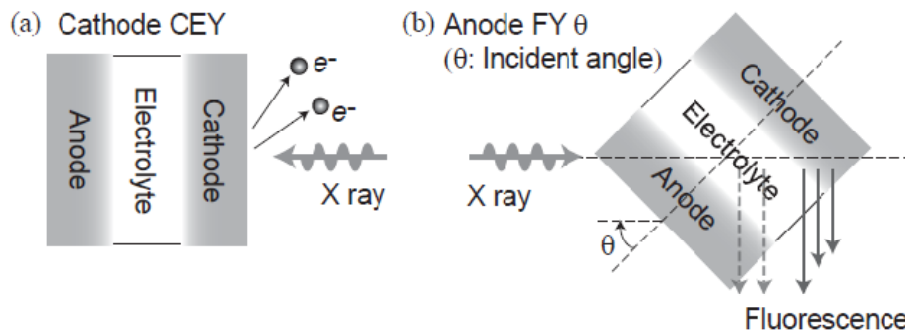
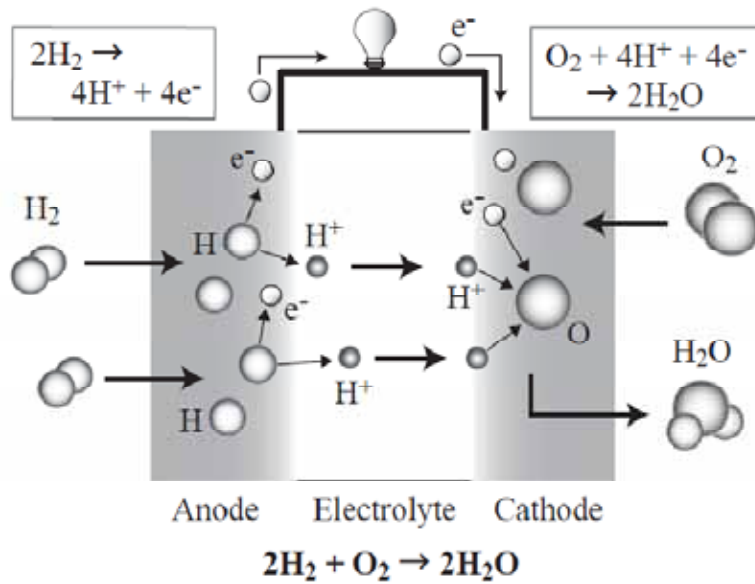


利用例 : 次世代MOSFET用high-k膜 SPring 8



課題番号 : 2008B2048
 H. Ofuchi et al., SSDM2010 P-1-19
 (2010).

利用例 : 燃料電池用電極触媒



課題番号 : 2009A1854

M. Kobayashi et al., J. Electron Spectro. and Rel. Phenom (in press)

4. XAFS測定代行について

Spring-8 XAFS測定代行



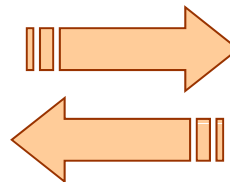
**JASRI産業利用推進室スタッフが
ユーザーの実験・測定を代わりに行う**

時 期 : 2008 B期より運営
対象実験手法 : XAFS
対象ビームライン : BL14B2

成果専有時期指定課題に応募
サンプルをSpring-8に送付、
測定データを受け取る

ユーザー

サンプル送付



測定データ提出



測定代行のメリット

1. 素早い分析への対応

- 課題申請からデータ取得までの期間を大幅に短縮
- 通常のユーザー利用では課題募集が年2回のため、分析の必要を感じてから結果が得られるまで半年近くかかった。ビームタイム留保を活用しても最短2ヶ月程度
**ビームタイムをあらかじめ月2-3回確保済み
応募から測定データ取得まで3週間程度に短縮**

通常のユーザー利用

課題応募

2 ~ 4 ヶ月 (応募時には実験日未定)

ユーザータイム

実験実施

測定代行

応募は随時

応募はビームタイム2週間前まで

ユーザータイム

実験実施

実験実施

実験実施

実験実施

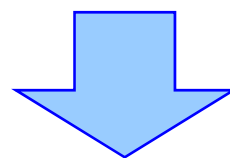
測定代行用にビームタイムを月2-3回確保

測定代行のメリット

2. 来所不要

- サンプルを送付するだけでデータが得られる
- SPring-8では通常ユーザー自身による利用が原則であるため、短時間（例えば1シフト）の測定でもSPring-8まで出かけて自ら測定する必要がある

**測定をJASRIスタッフが行うので来所の必要がない
最低1名（実験責任者）のユーザー登録でOK**



**測定にかかるマンパワーと時間を創造的な仕事にまわせる
金銭に代え難いメリット**

測定代行の流れ

申し込み

ユーザー → 産業利用推進室
電子メール送信

事前打ち合せ

ユーザー ↔ 産業利用推進室スタッフ
技術的に測定可能かどうか事前検討

課題登録

オンライン課題登録 (成果専有時期指定課題)
ユーザー → 利用業務部
採択通知

測定

ユーザー → 利用業務部
サンプル送付
測定

報告

測定データ送付、サンプル返却
ユーザー ← 産業利用推進室スタッフ

ビーム使用料支払い

指定口座へ振込
ユーザー → 利用業務部

費用

- (1) 成果専有時期指定に掛かるビームタイム使用料
成果専有時期指定料金相当 180,000円 / 2時間

- (2) 消耗品実施負担相当額
測定代行に掛かる消耗品費
定額分 (2,575円 / 2時間)
従量分 (測定代行中に使用した消耗品等の金額)