

SPring-8産業利用XAFS専用ビームライン BL14B2の概要と利用事例

大型放射光施設SPring-8/JASRI

本間徹生

2012年10月5日 SPring-8金属材料評価研究会(第7回)

- XAFS分析の概要
 - XAFS分析
 - XANESの解析
 - EXAFSの解析
 - BL14B2におけるXAFS測定

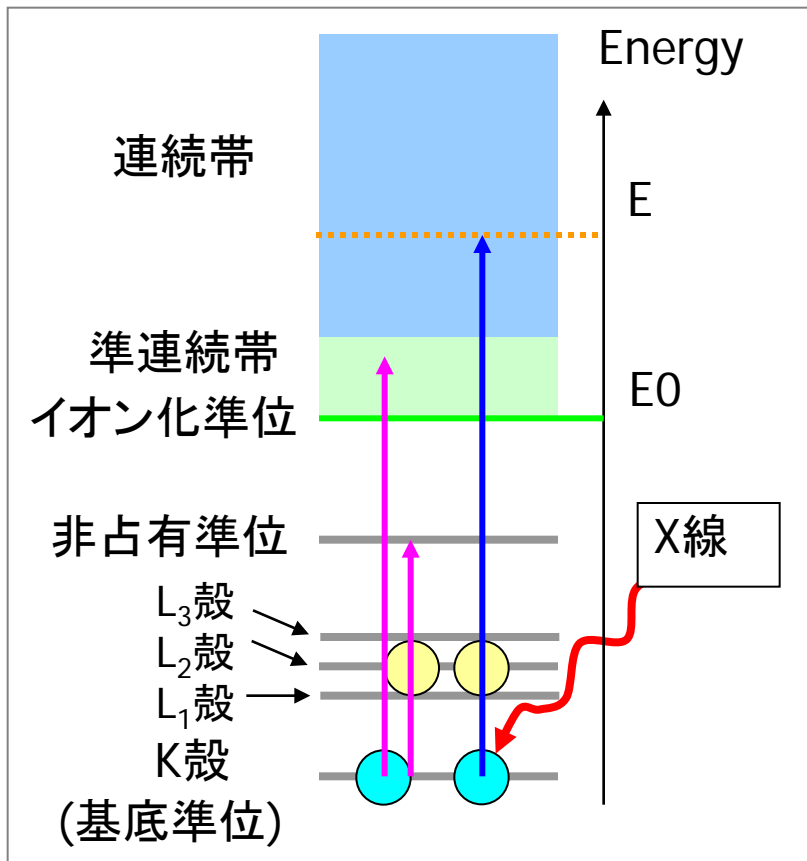
- 放射光XAFS分析の産業利用
 - PDP用青色蛍光体の劣化解析
 - 機能性分子合成用Pd触媒の構造解析

XAFS分析

原子によるX線の吸収

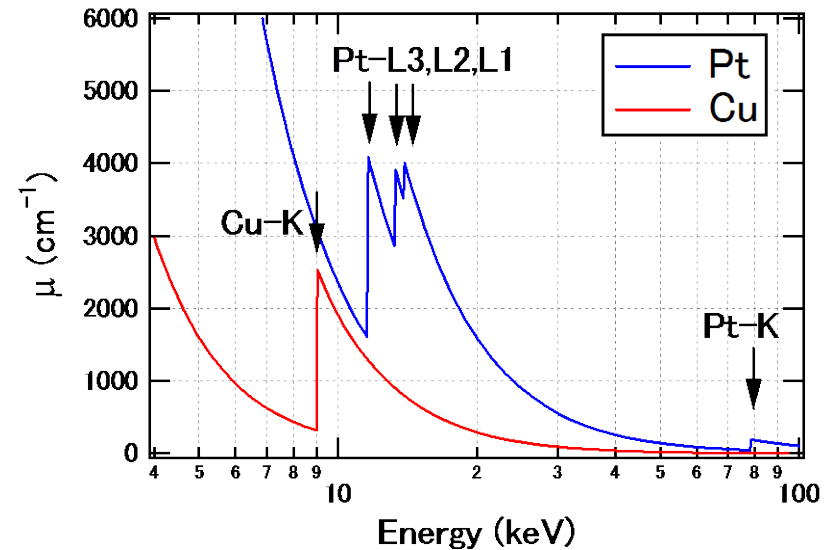
- X線のエネルギー領域: 1~100 keV
 - ~ 内殻電子の束縛エネルギー

- X線による内殻電子の励起
 - 吸収端 ~ 束縛エネルギー
 - 元素種により異なる



内殻電子の励起

CuとPtの吸収端



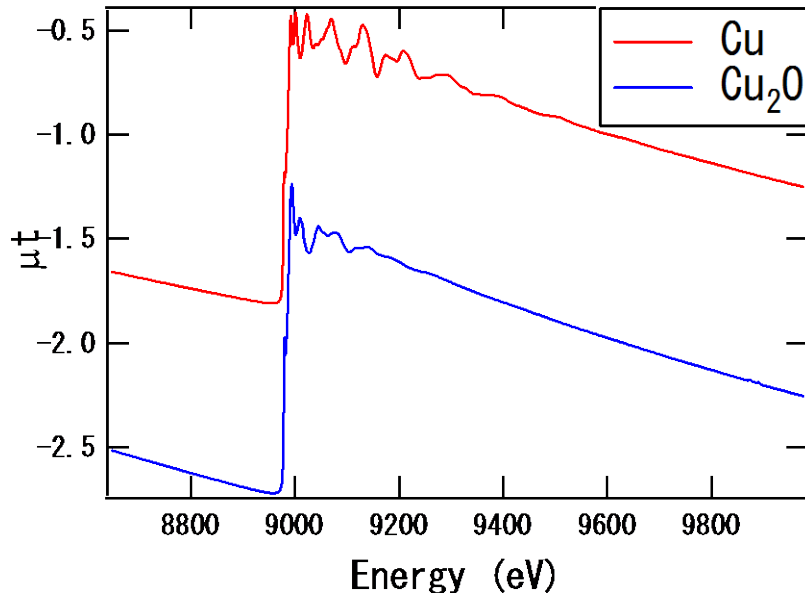
元素選択的!

X線吸収スペクトル

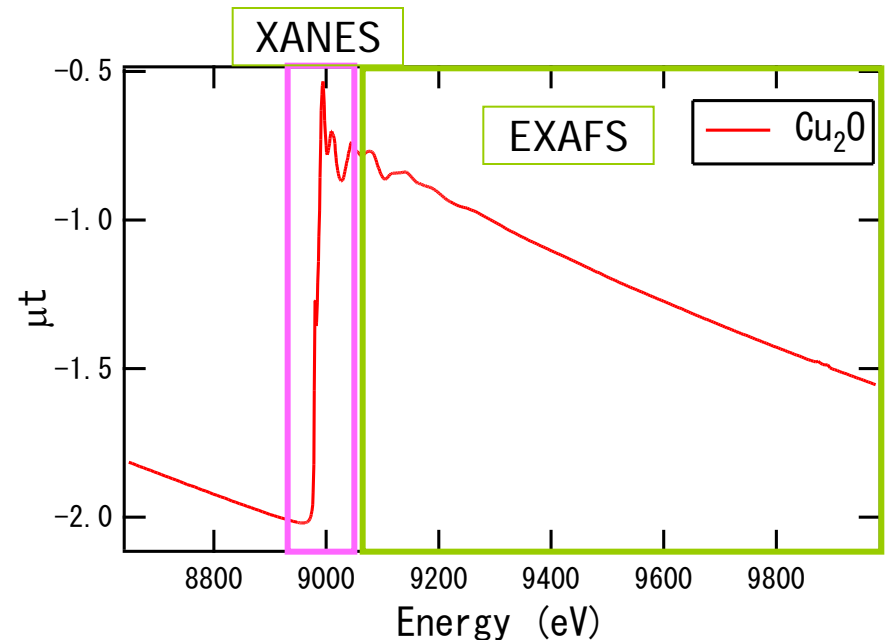
- 吸収端の近傍を精密に測定
 - 微細な波打ち構造
 - X線吸収微細構造 XAFS
 - 同じ元素でも化合物により相違

- XANES
 - 吸収端近傍 (-50 ~ +50 eV)

- EXAFS
 - 離れたところ (+50 ~ 1500 eV)



CuとCu₂OのXAFSスペクトル

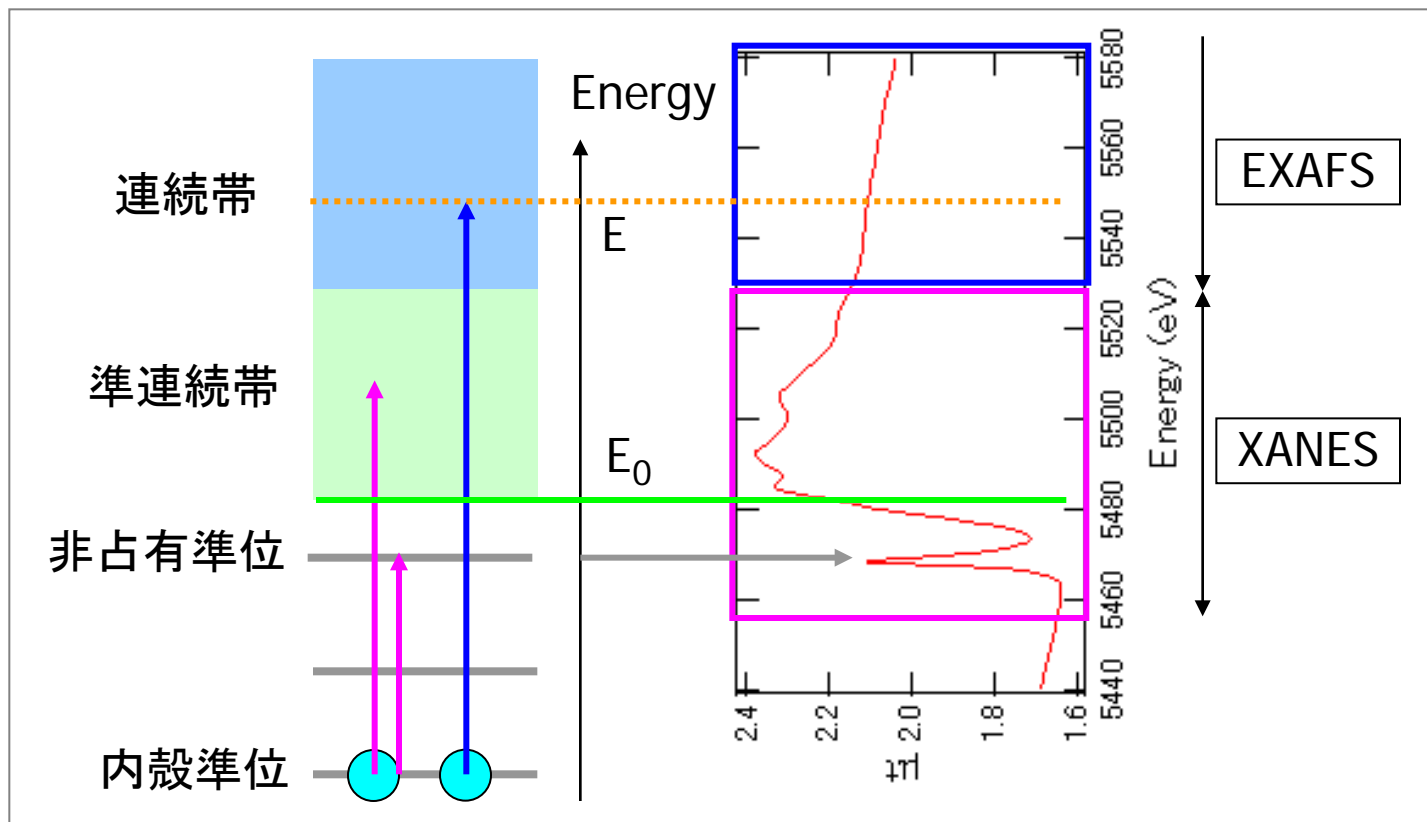


XANESとEXAFS

XANESの解析

■ 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

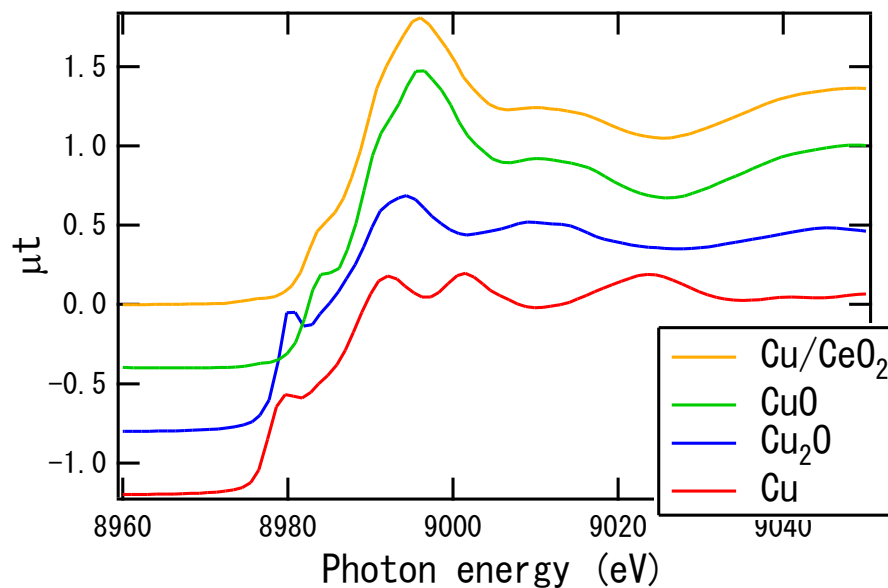
- 励起前後の準位の微細構造を反映した位置にピークや肩
→ 混成軌道など
⇒ 対称性に敏感
- カチオン： 原子価数が高い程、高エネルギー側に吸収端

■ XANESから得られる情報

- 原子の化学状態(電子状態)
- 配位の対称性
- 混合物の場合： 混合比

■ XANESの解析コード

- 散乱計算
Feff(ver. 8.0以降)など
- 第一原理計算
DV-X α , Wien2Kなど



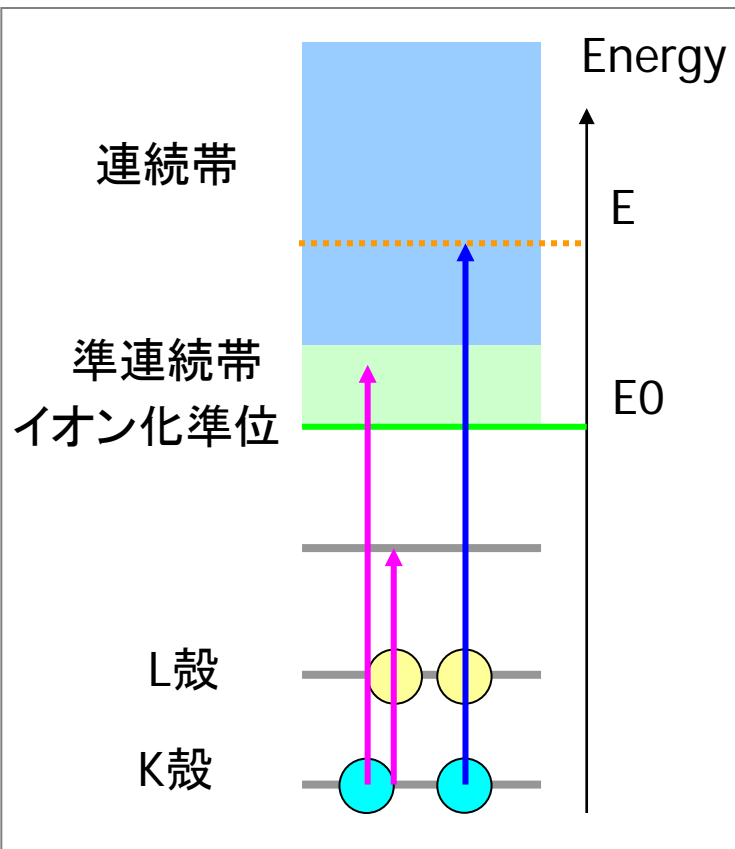
Cu化合物のXANESスペクトル

EXAFSの解析

EXAFS振動の起源

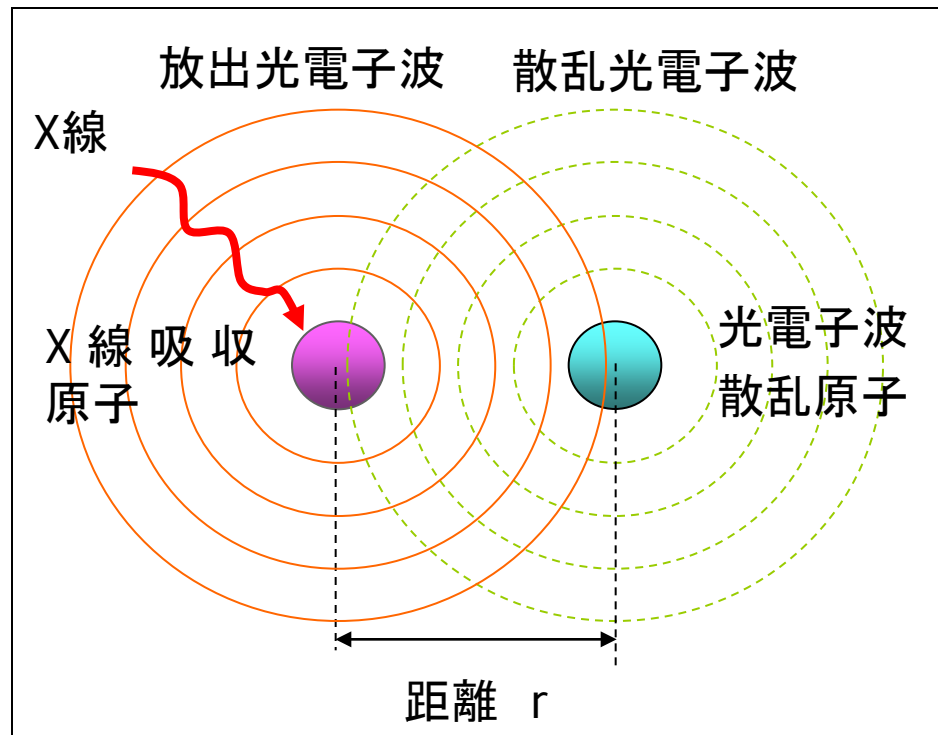
■ 励起先

- 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

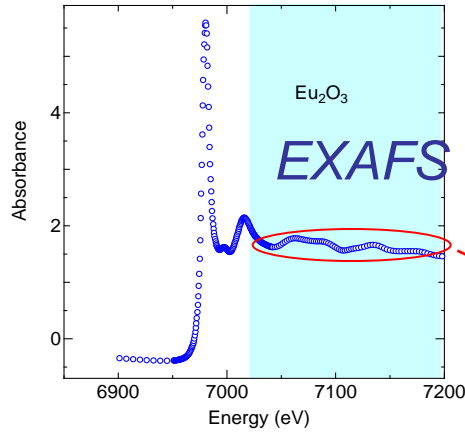
- 一部がX線吸収電子に戻る
- 放出光電子波と散乱光電子波が干渉





EXAFSの解析

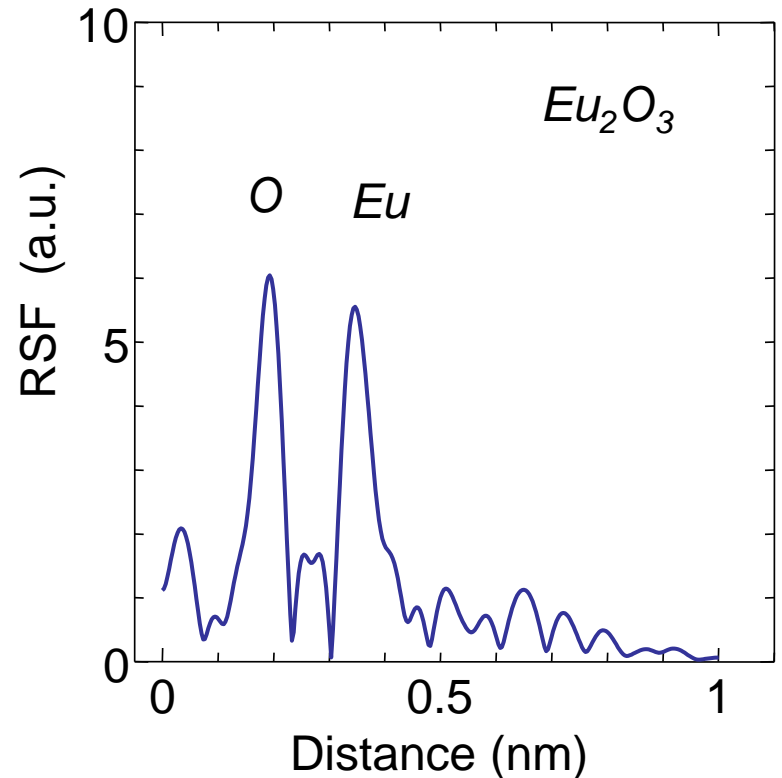
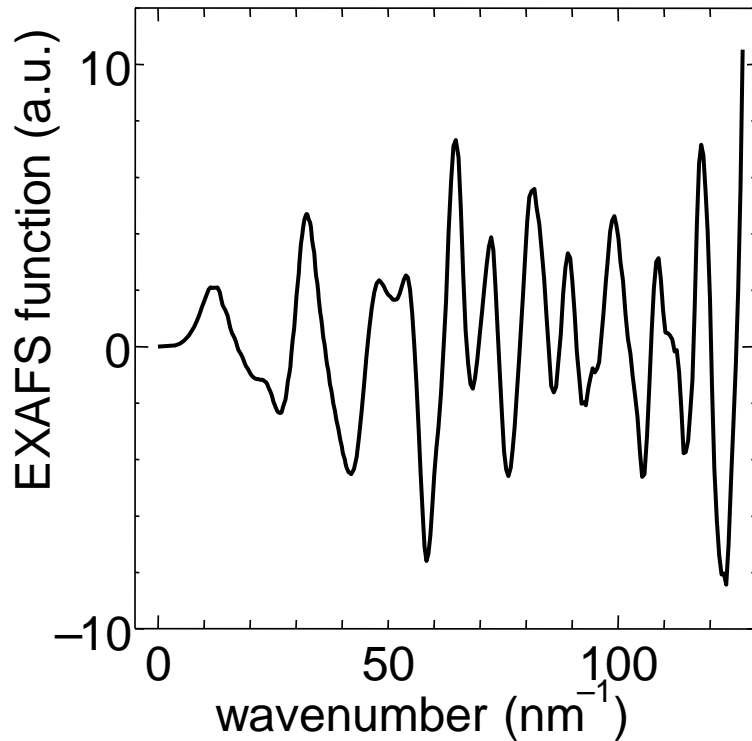
EXAFS : 吸収元素の配位構造を反映



$$\chi(k) =$$

$$N \cdot f(k) \exp[-2(\sigma^2 \cdot k^2 + R/\lambda)] \times \sin(2kR + \delta(k)) / kR^2$$

R: 原子間距離 N: 配位数 f: 後方散乱振幅 δ : 位相 (ak+bで近似可能)



XAFS分析の対象は？

- 非結晶物質およびナノ粒子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
 - 工業触媒、排ガス処理触媒、光触媒、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

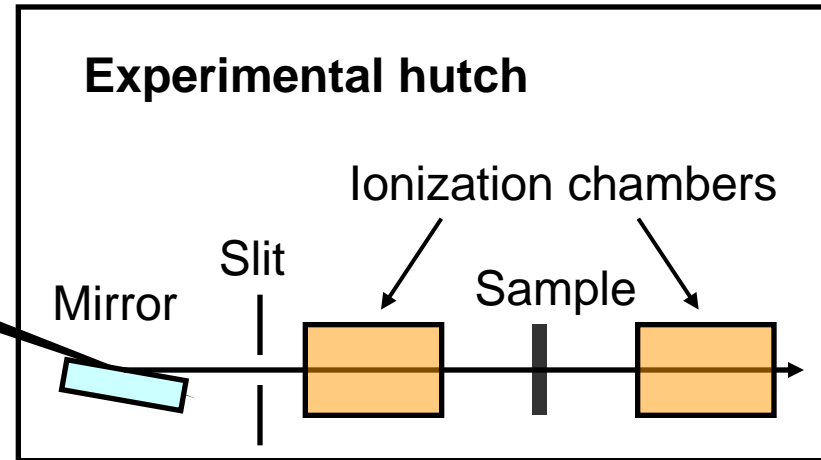
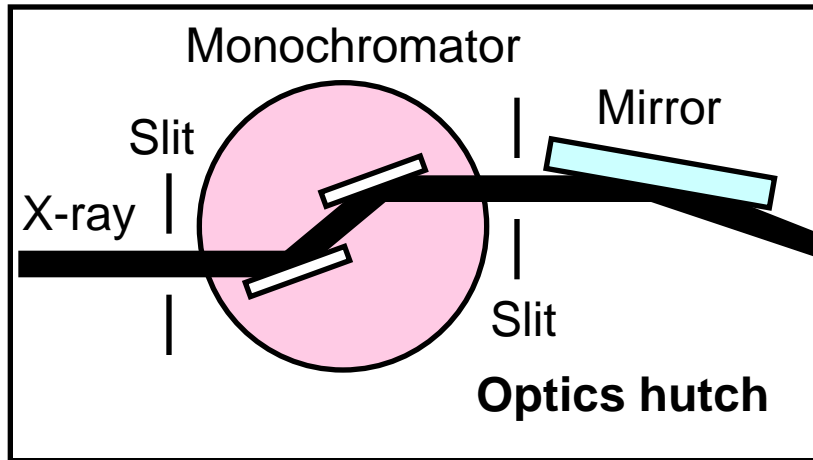
■ 反応下の状態のin-situ計測

- 触媒、二次電池、燃料電池、焼却炉燃焼
- 反応速度論

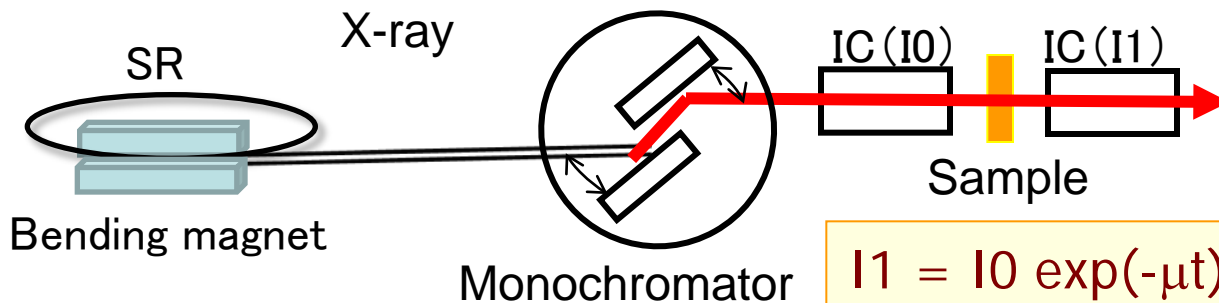
BL14B2におけるXAFS測定

BL14B2におけるXAFS測定

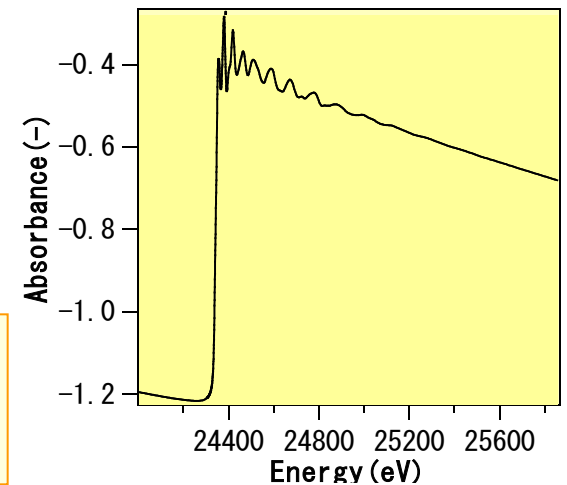
光学機器とXAFS測定装置



Quick XAFS (QXAFS) 透過法の場合



$$I1 = I0 \exp(-\mu t)$$
$$\mu t = -\ln(I1/I0)$$



QXAFSの特徴

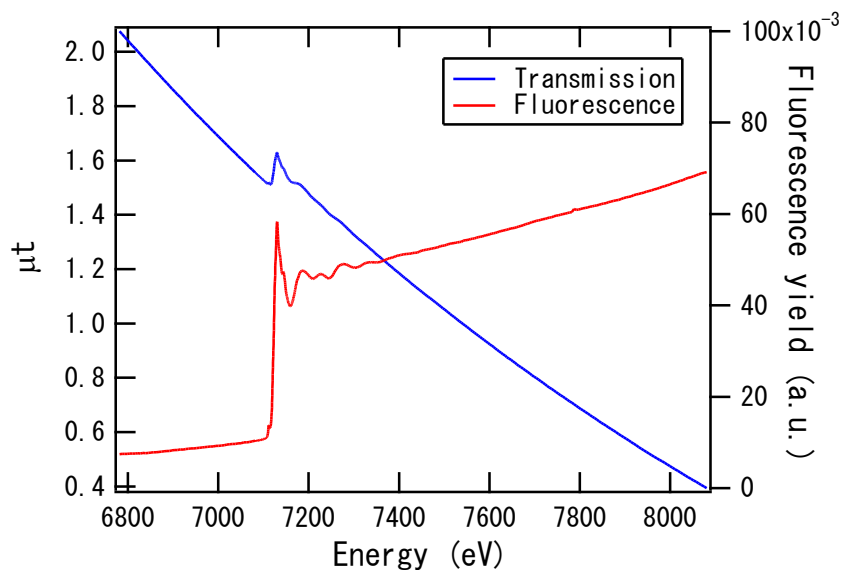
○従来のステップスキャンと同様に透過法、蛍光法、
転換電子収量法に適応可能

数十秒～数分程度での時間分解測定が可能

反応ガス雰囲気下における処理温度依存性などのin-situ XAFS測定に
有効な手法

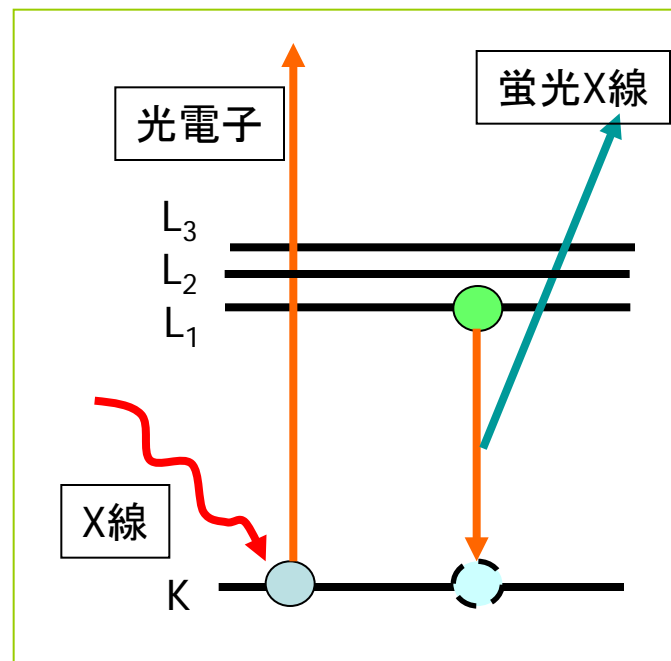
◇反応速度が速い現象の中間状態の測定が出来ない

- 透過法で測定できない系
⇒ 薄膜試料、希薄試料



1wt% Fe₃O₄ / polycarbon

注目する元素の蛍光X線量の
入射X線波長依存性を測定



蛍光検出器

半導体検出器

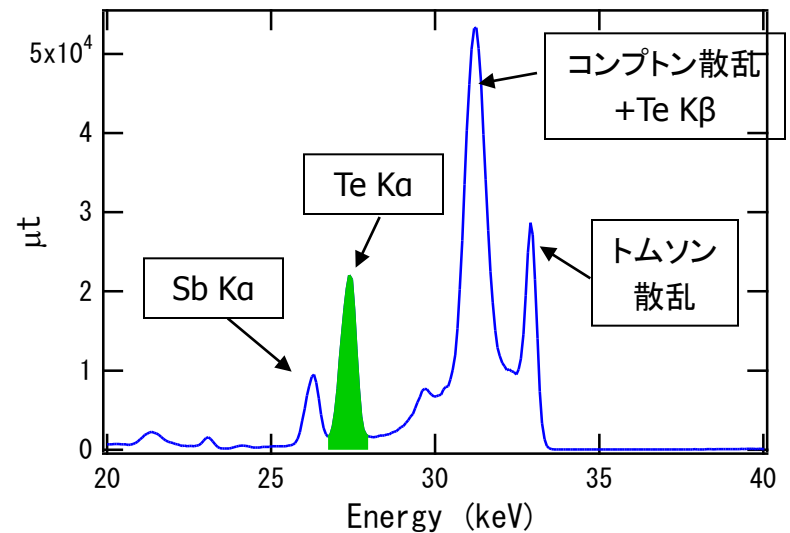
Lytle検出器

■ 特徴

- エネルギー分解能をもつ
- フォトンカウンティング
→ より蛍光強度の微弱な系に適用

■ 極低濃度、極薄膜

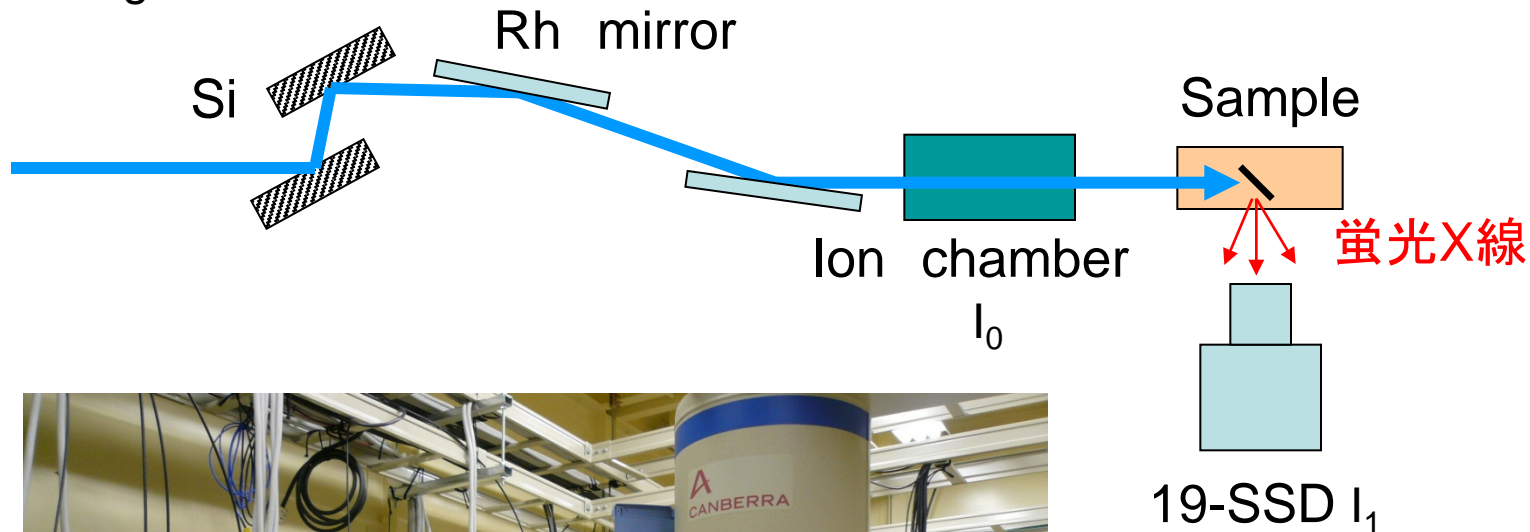
- 19素子Ge半導体検出器
- 検出限界
濃度: 100 ppb ~ 1 ppm
膜厚: ~ 1 Å



■ SbTe薄膜からのX線

蛍光法によるXAFS測定

SPring-8 BL14B2



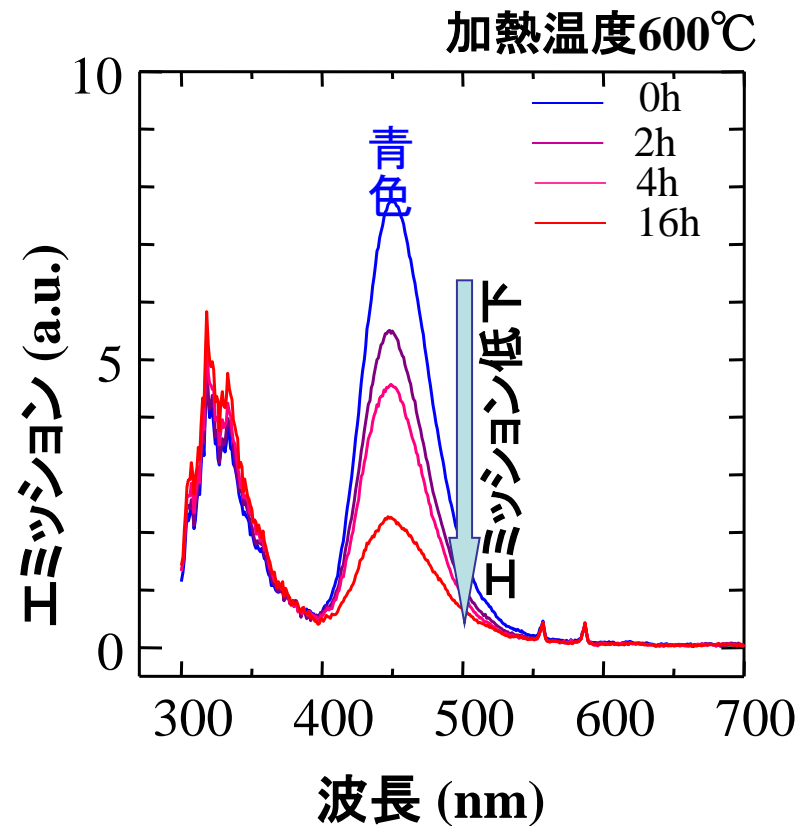
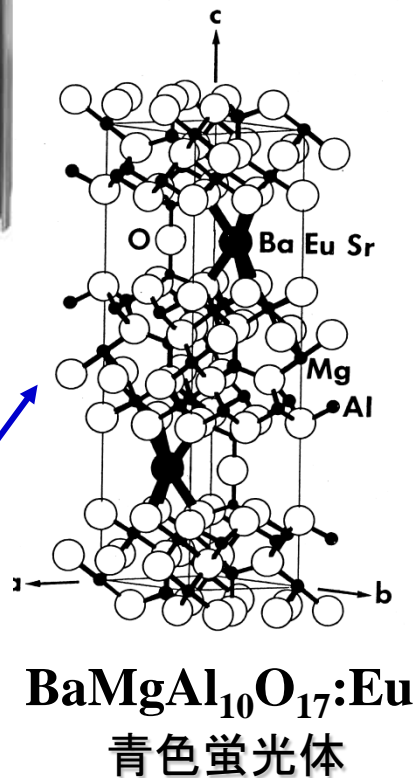
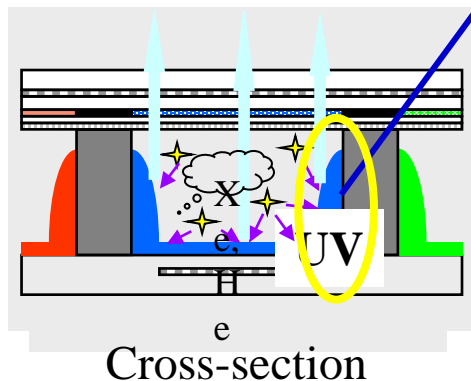
$$\mu \propto I_1 / I_0$$

Outline

- XAFS分析の概要
 - XAFS分析
 - XANESの解析
 - EXAFSの解析
 - BL14B2におけるXAFS測定
- 放射光XAFS分析の産業利用
 - PDP用青色蛍光体の劣化解析
 - 機能性分子合成用Pd触媒の構造解析

PDP用青色蛍光体の劣化解析

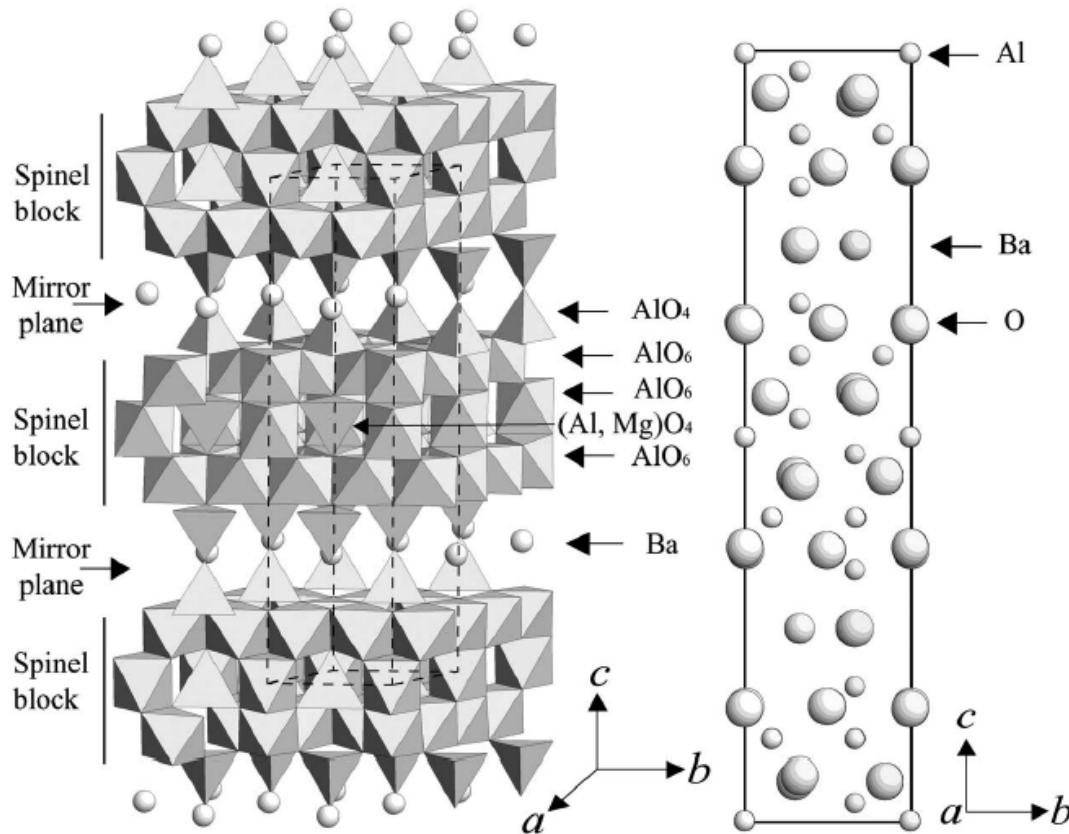
プラズマディスプレイパネル(PDP)製造熱工程・点灯中に起こる青色蛍光体の劣化解析



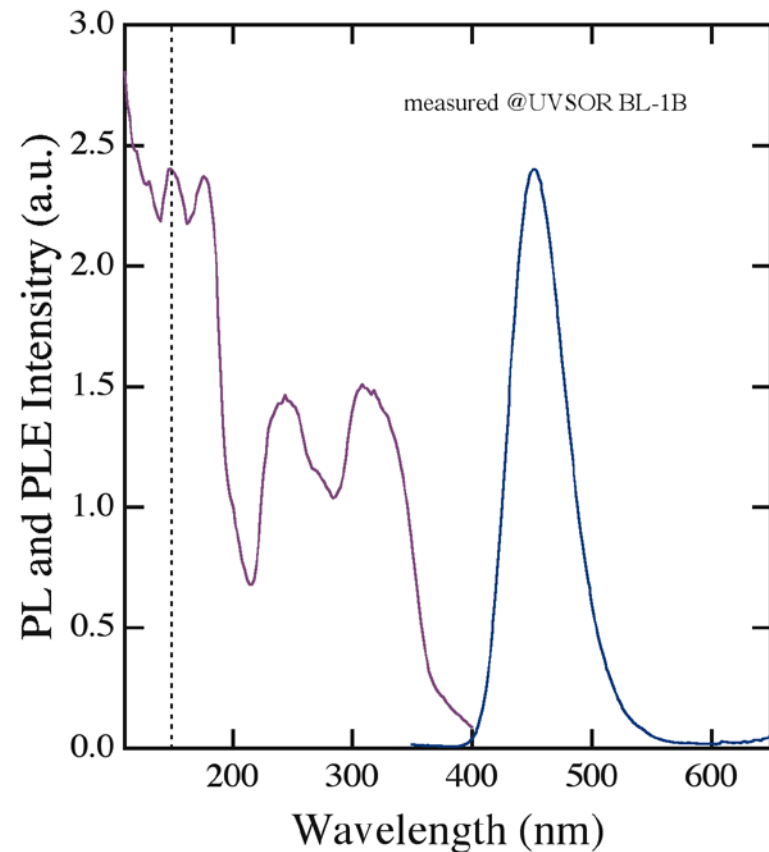
加熱中の発光強度の変化

BAMの結晶構造とPLスペクトル

β -alumina structure

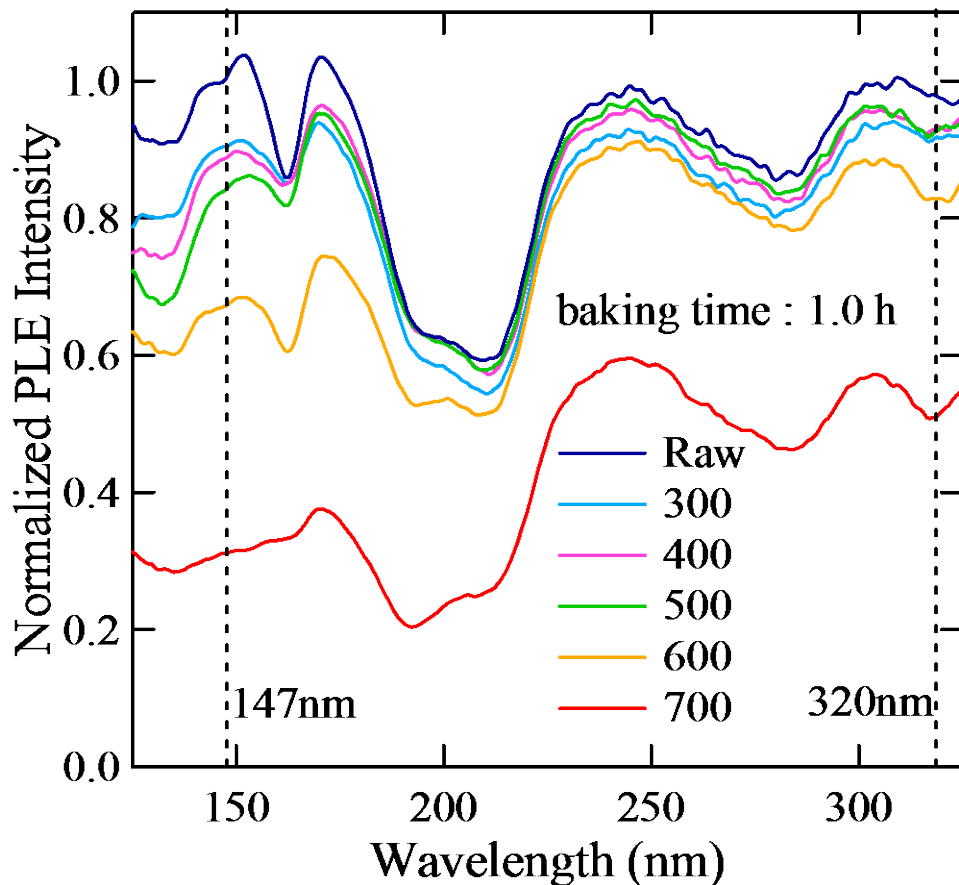


Blue emission due to f-d transition in Eu^{2+} under VUV and UV excitation



PLEスペクトルの加熱温度依存性

母体吸収(VUV: <200nm)においてPLE強度が顕著な減少傾向を示す



一方で、 Eu^{2+} の直接励起と関連したUV(bulk, >200nm)におけるPLE強度の変化は、 600°C 以下ではVUV領域より小さい

PL(UV) and XAFS of Phosphor for PDP

PL

Luminescence

UV

bulk

X-ray

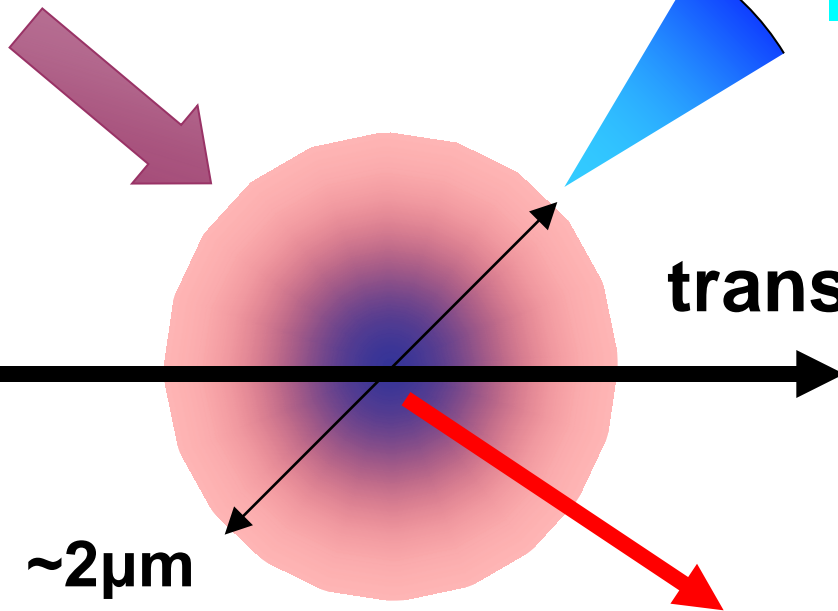
XAFS

$\sim 2\mu\text{m}$

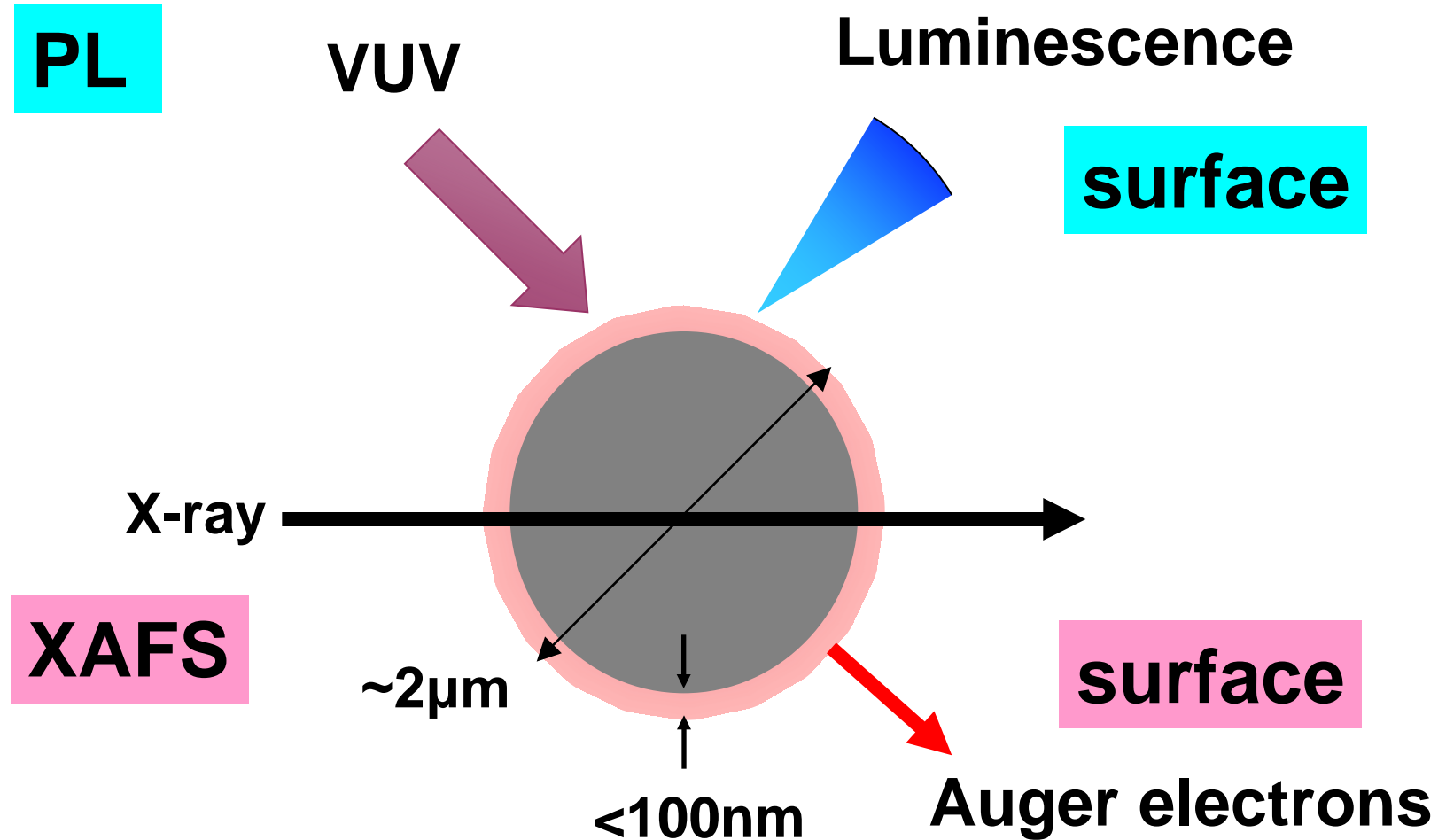
transmitted X-ray

bulk

fluorescent X-ray



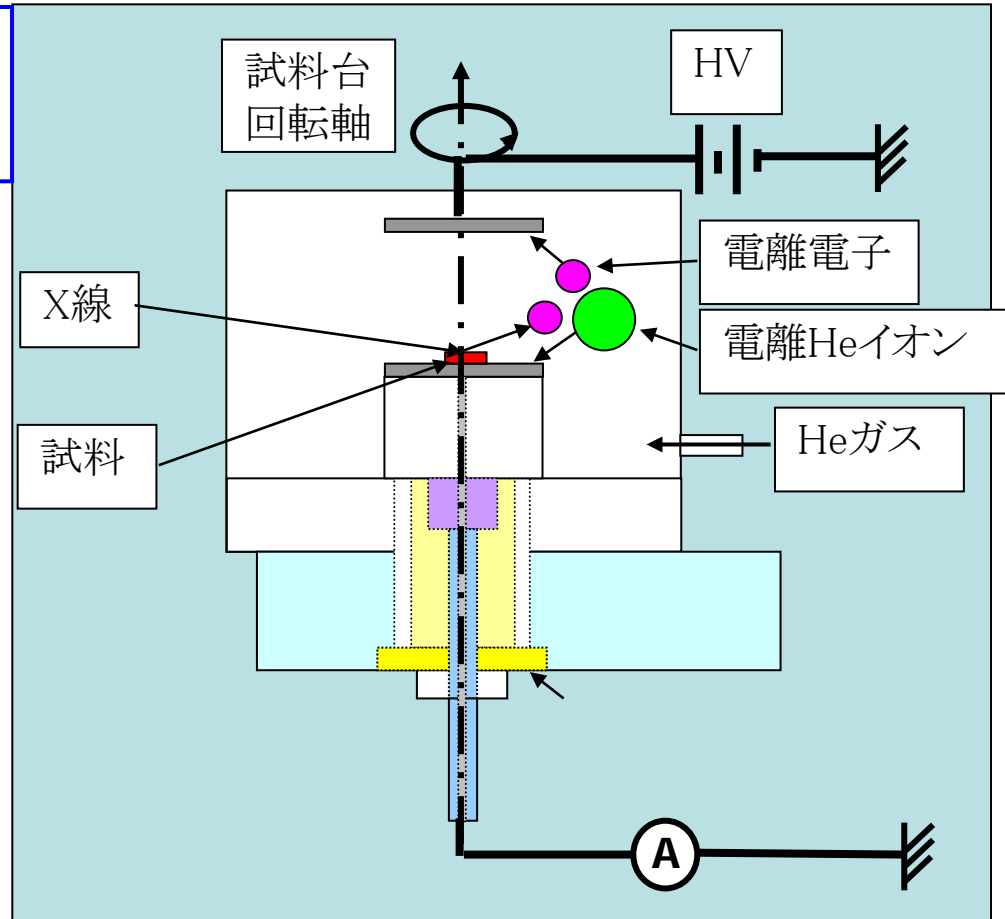
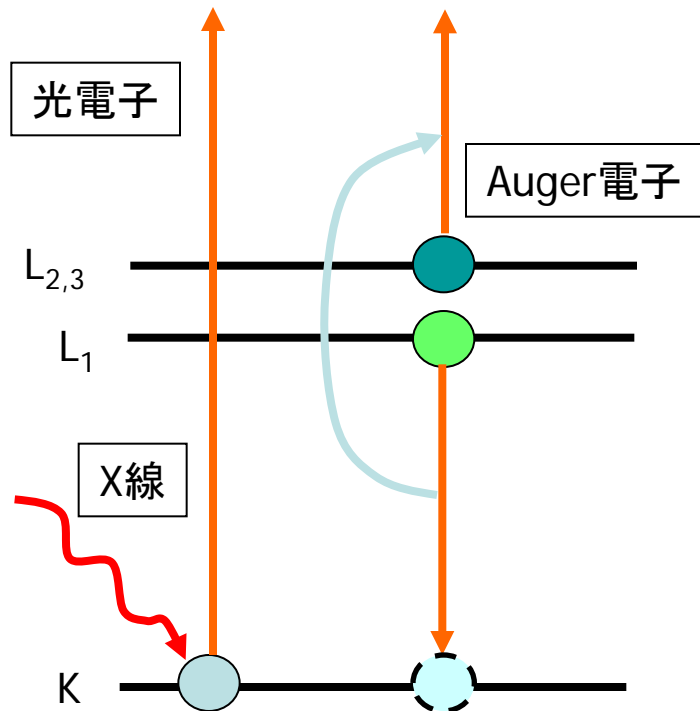
PL(VUV) and XAFS of Phosphor for PDP



表面敏感XAFS測定法

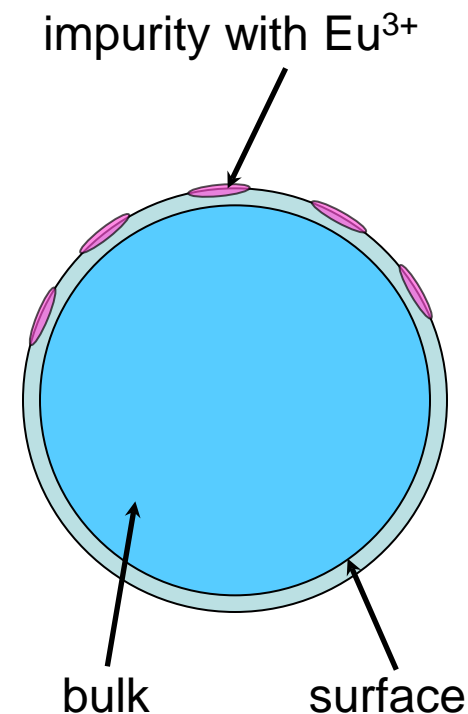
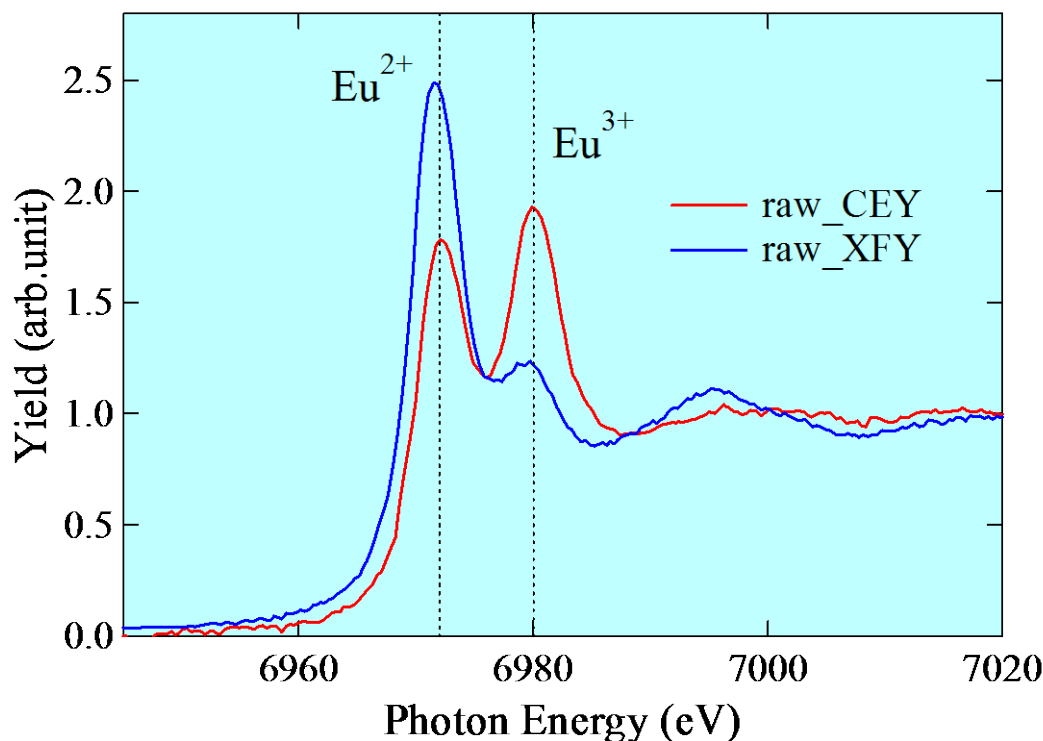
- 転換電子収量法 (Conversion Electron Yield : CEY)
 - 内殻励起した原子からのAuger電子量とX線吸収量は比例

10keV以下でオージェ電子の
脱出深度は数十nm程度



BAMにおける発光中心Euの価数

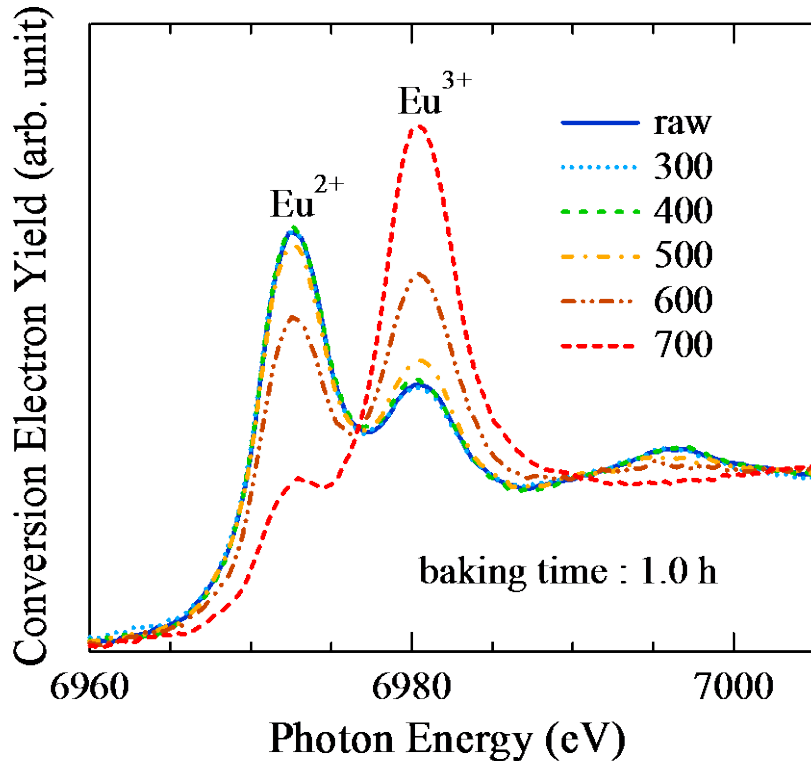
Eu L₃-edge X-ray absorption near edge structure spectra (XANES)



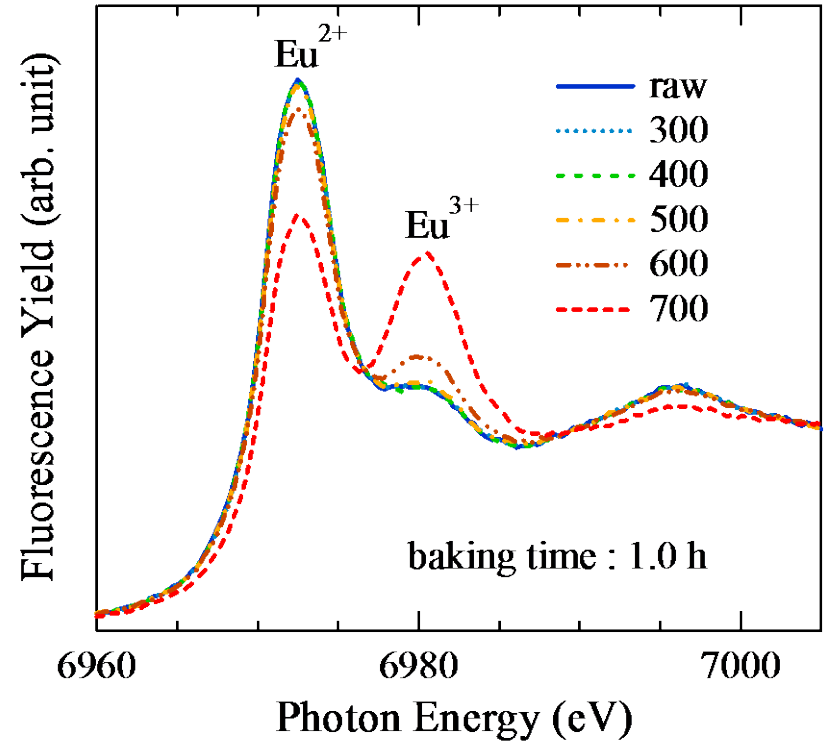
蛍光体粒子表面近傍には多くの Eu³⁺ が存在

Eu L₃-edge XANESの加熱温度依存性

CEY (surface)



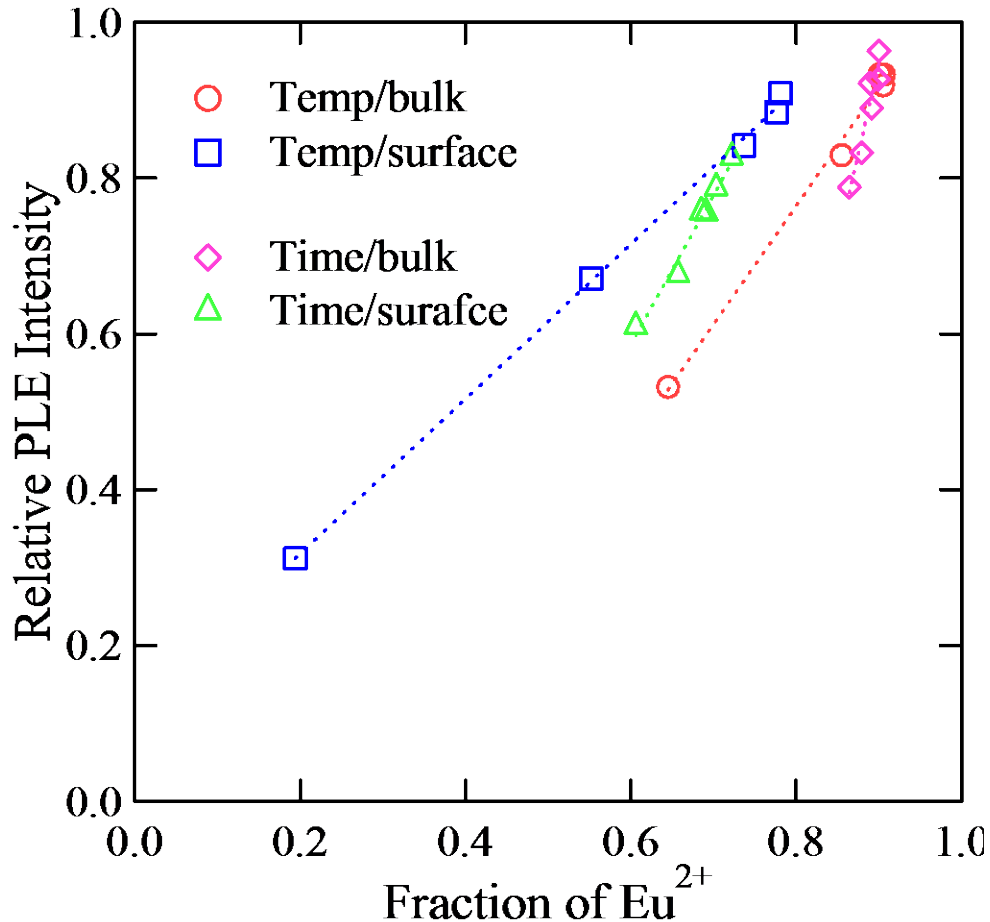
XFY (bulk)



蛍光体粒子表面近傍の発光中心Euイオンの価数は、バルクと比べて急激に変化する

PLEとEu²⁺の相関

PLE強度はEu²⁺の割合と強い相関がある



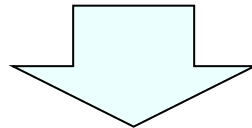
ただし、PLE強度はEu²⁺の割合に単純に比例しない



エネルギー移動や格子欠陥などのトラップによる影響

放射光XAFS分析の特徴

ナノ粒子、微量添加元素など実用材料の特性と相関のある元素の化学状態、局所構造に関する情報が得られる



触媒、発光材料、蓄電池材料など
環境・エネルギー分野などの産業
において必須の分析ツール