

# Laboratory XAFSでの電子材料および薄膜の分析

西 萩 一 夫

株式会社テクノス 〆573-01 大阪府枚方市長尾谷町1丁目32-1

(1996年10月31日受理)

## Analysis of Electronic Materials and Thin Films by Laboratory XAFS

Kazuo NISHIHAGI

Technos Co., Ltd.

1-32-1 Nagao-Tanimachi, Hirakata, Osaka 573-01

(Received October 31, 1996)

Laboratory XAFS 装置も改良が進み、通常のXAFS測定ではSRと比肩できるデータが出てきている。Laboratory XAFS装置はフォトン数や分解能あるいは不純線が存在等の固有の問題点を抱えていた。フォトン数については、X線源として回転対陰極の採用や集中光学系の採用により、当初より3桁も改善された。分解能については、EXAFS測定はSi, Geなどの完全結晶の使用、XANES測定には高次線の使用により実用レベルに達した。不純線については、カソードに従来のWフィラメントからLaB<sub>6</sub>に変更することにより、ほぼ解決された。また、蛍光XAFS手法の確立で、基板付き薄膜や希薄な系あるいは溶液試料が容易に測定できるようになった。軽元素分析についても、パスを真空にすることによりAl以上の元素の分析が可能になった。In-situセルや低温セルの採用により、試料環境を自由に設定できるようにもなった。また、ICSDやCRYSTMETのようなデータベースの採用により、標準試料無しでの解析も可能となってきた。Laboratory XAFSの応用例として、非晶質シリコン、Fe薄膜、Cuスパッタ膜、強磁性体 (Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>2</sub>)、a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、超電導材料、キャパシタ絶縁膜 (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、およびリチウム2次電池材料を取り上げた。

### 1. はじめに

EXAFS (最近ではEを除いてXAFSと呼ぶことの方が多く、以下XAFSと呼ぶ) については、その現象自体は古くから知られていたが、1970年代にSternらがフーリエ変換による解析方法を提唱し、ほぼそれと同時期にスタンフォード大学のシンクロトロン軌道放射光施設 (SSRL, Stanford Synchrotron Radiation Laboratory) が稼動を始めて、実験データが出始めて以来、今日ではほとんどすべての報告、論文がSR (Synchrotron Radiation) 光を利用したものと言っても過言ではない。

更に西播磨のSPring-8の稼動も近くなるなどの事情もあり、高フォトン数を要するリアルタイムXAFS、磁気XAFS、偏光XAFS等のデータが期待される。しかしながら、SR光の利用はマシンタイムや地理的な制約があり、民間の研究者にとって、必ずしも使いやすい環境にあるとは言い難い。民間の研究者が手軽に利用できてし

かも信頼できる実験データが入手できるLaboratory XAFSへの要望は根強い。しかし、Laboratory XAFSの歴史は長い、当初X線回折装置を一部改造して使用することが多かったため、フォトン数、分解能、不純線の問題等もあり、実用上の不安については以前から指摘されてきた。

今回Laboratory XAFSの簡単な紹介、市販のXAFS装置のハードウェア、ソフトウェアの紹介および応用例について述べてみたい。最大の応用例としての触媒については、従来までも何回となく触れられてきているので<sup>1-3)</sup>、今回は電子材料および薄膜分析について述べることにしたい。

### 2. Laboratory XAFS

Laboratory XAFSは前述のように当初、X線回折装置の一部を改造して (例えば、試料位置へモノクロメータを搭載) 用いていたが、本格的にXAFS用として試作を始

めたのは、G.S. Knapp達である。彼らは1978年にX線源として回転対陰極を用い<sup>4)</sup>、1980年には、集中光学系を用いた本格的なLaboratory XAFS装置<sup>5)</sup>を試作した。この報告の中で、既に管球のターゲット材やカソード材(Wフィラメント)の不純線に対するフィードバックループの採用による影響の軽減や高次線除去方法について言及している。日本においても、Laboratory XAFS装置の製作が初期から発表されており、特に宇田川らは不純線、高次線、検出器の数え落としなどLaboratory XAFS固有の問題点の解決に尽力した<sup>6-7)</sup>。また、通常のXAFS装置の他に、2次元検出器を用いたリアルタイムXAFS<sup>8-9)</sup>、軽元素XAFS<sup>10-12)</sup>、2結晶XAFS<sup>13)</sup>、高温融体用XAFS<sup>14)</sup>、高出力回転対陰極XAFS<sup>15)</sup>などが試作されてきた。なお最近では、市販のLaboratory XAFS装置が利用できるようになっている。

### 3. 市販のLaboratory XAFS装置

市販されているLaboratory XAFS装置(以下Labo装置と称す)において、XAFS固有の問題点をいかにクリアにしてきたかおよびその到達点を中心に述べてみる。Labo装置の基本構成を図1に示す。

#### 1) X線強度

Labo装置がSRのXAFS装置と比べて顕著な差があるのは、フォトン数であるとされてきた。しかしX線源が

封入管から回転対陰極に変わり、分光法が平行光学系から集中光学系に変わることにより、X線強度は3桁程度もアップした。それでもPFでのフォトン数がエネルギーや分光器によって異なるものの、概略 $10^9 \sim 10^{10}$  photon $\cdot$ s $^{-1}$ に対して、Labo装置では $10^6 \sim 10^7$  photon $\cdot$ s $^{-1}$ と3桁程度の差がある。PFでは、高計数率のため、電離箱による電流出力(アナログ)を使用している。このため、検出器の暗電流や計測回路のノイズも拾い、フォトン数ほどLabo装置との差はないと思われる。ここではLabo装置での統計変動による誤差の評価と実際の測定時間について検討してみる。フォトン数の多寡により統計変動量が変化する。

S/Nは一般に

$$S/N = 0.56 \times \frac{\alpha \Delta \mu_a}{\mu_a} \times I^{1/2}$$

で表される。

ここで

S/N : シグナルノイズ比。シグナル量はEXAFS振動量を指し、ノイズは統計変動量を指す。

$\mu_a$  : 試料の全吸収係数

$\alpha$  : ジャンプ量に対するEXAFS振動の割合

$\Delta \mu_a$  : 吸収係数のジャンプ量

$I$  : 入射X線量

通常バルク分析では $\alpha = 0.1$ 、 $\Delta \mu_a / \mu_a = 1$ とおけるの

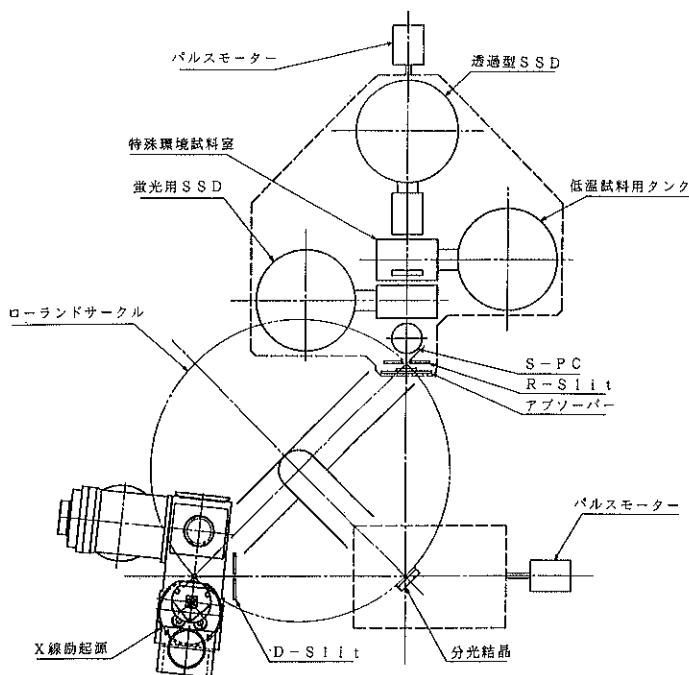


図1 Laboratory XAFS装置の基本構成

で、 $I = 3.2 \times 10^6$  とすると  $S/N = 100$  となり、充分解析に耐えることとなる。ここで入射 X 線の計数率を  $3 \times 10^6 \text{ cps}$  とすると 1 ポイント 1 秒となる。一方 1 データ 300 ポイントとすると 5 分で測定が完了することとなる。実用的な系（目的元素が 1% 程度の希薄な試料）では、 $\alpha\Delta\mu/\mu$  は 1/100 程度なので  $S/N$  を 100 に維持しても、約 8 時間で測定が終了する。このことから、通常のパルク分析では、既に SR 並みのスループットが、実用的な系でも充分実用的なレベル（測定時間）に達していると思われる。

## 2) 分解能

SR では一般に 2 結晶平行光学系を使用しており、かなりの高分解能 (0.5~2 eV) が実現している。一方 Labo 装置では湾曲結晶を用いた集中光学系のため、分解能は劣る。しかしながら、通常の XAFS 測定においては、振動の周期は原子間距離が  $R$  の時、 $\pi/2R \text{ \AA}^{-1}$  となり比較的ゆるやかに変化するため、5~10 eV 程度の分解能で充分である。湾曲結晶を用いた集中法光学系を採用している系において、分解能は下記の式で表される<sup>3)</sup>。

$$\Delta E = \frac{E^3(2d)^2}{8rC^2} \left[ (W_a + W_s)^2 + \left( \frac{C \ln 2 E^2}{kd} \right)^2 + \left( \frac{h^2}{8r} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

ここで

$E$  : X 線のエネルギー (eV)

$W_a$  : 見かけの焦点サイズ (幅方向, cm)

$d$  : 分光結晶の面間隔 (Å)

$W_s$  : 受光スリット幅 (cm)

$r$  : ローランド半径 (cm)

$K$  : 定数 ( $\mu \equiv K/E^3$   $\mu$ : 吸収係数)

$C$  : 定数  $12396 \text{ eV} \cdot \text{\AA}$

$h$  : 受光スリットの縦幅 (cm)

この式を基に、Ge (111), Ge (400), Ge (840) の各エネルギーにおける分解能 ( $\Delta E$ ) をグラフにしたのが図 2 である。一般に、XAFS 測定での実用分解能は 5~10 eV とされている。通常の XAFS のエネルギー範囲である、5~25 keV については、上記 3 結晶を使用すれば実用分解能が得られる。XANES 測定のような高分解能測定が必要な場合は、2 次線などの高次線を使うことなどにより、容易に高分解能が得られる。その一例を図 3 に示す。

## 3) 不純線

SR でもモノクロメータでの回折線の効果により、グリッチが出るように、Labo 装置でも不純線の問題に長らく悩んできた。不純線はカソードに使用する W フィラメントが蒸発してターゲット材に付着することにより発

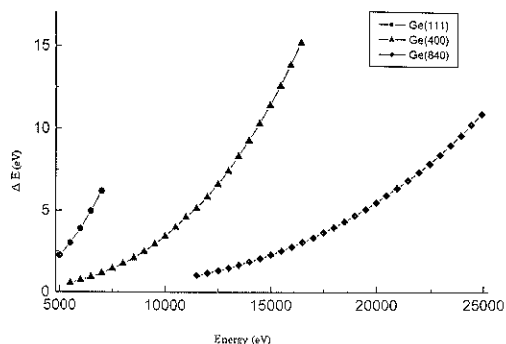


図 2 分光結晶の分解能のエネルギー依存性 ( $n=1$ )。  
分光結晶 Ge (111), Ge (400), Ge (840)

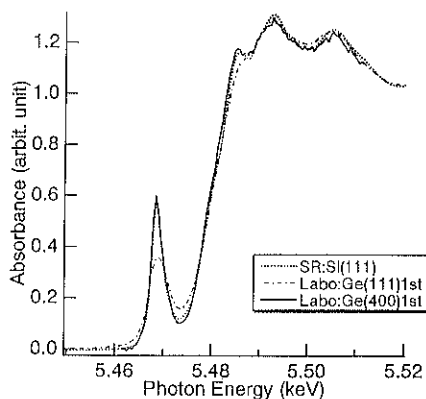


図 3 Labo 装置と SR での XANES スペクトルの比較：試料  $\text{V}_2\text{O}_5$

生する。

不純線の影響を軽減するため、ターゲット材を磨くとか管電流コントロールする方法について検討されたが  $W$  の蒸発速度が速いことや、検出器のリニアリティの問題等で充分解決されてこなかった。 $W$  の L 線は重要な分析元素である Fe, Co, Ni, Cu, Zn 等の遷移金属のエネルギーレンジに重なり重大な影響を及ぼす。我々は、カソード材に、 $\text{LaB}_6$  (ホウ化ランタン) を採用することで解決した。 $\text{LaB}_6$  の蒸発スピードは  $W$  に比べて 1/250 と小さい上に、 $\text{La}$  の L 線が軽元素側にあるため、ほとんど影響しない。

## 4) 高次線・検出器

モノクロメータに分光結晶を用いる以上高次線の問題は避けられない。高次線が混入すると、EXAFS 振動を歪め、特に振幅を低下させる方向に働く。SR では、detune したり、全反射ミラーを用いるなどして、高次線の混入を避けるようにしているが完全とはいえない。SR では計数率の関係から検出器に電離箱を採用しているため、まったく、エネルギー弁別機能はない。Labo 装

置でも分光結晶を用いており、事情は同じであるが、検出器にエネルギー弁別機能を有するものを採用している。具体的には、比例計数管や、SSD（半導体検出器）である。これらの採用により、分析線以外の低次および高次の回折線は除去できる。また、アンプなどの計数回路の改善が進み $10^5 \sim 10^6$  cpsまでリニアリティのある検出器が使用可能となった。

#### 5) 蛍光XAFS

基板付き薄膜や希薄な系あるいは溶液試料は通常の透過法では充分分析できない。

これらの試料には、蛍光法が最適である。しかしながら、蛍光法では、いかに立体角を稼ぐかと、散乱線をいかに除去するかが問題となる。当初立体角を稼ぐため大口径シンチレーションカウンタの採用やシンチレーションカウンタを並べるなどの方法が採られたが<sup>17)</sup>、シンチレーションカウンタでは分解能が充分でないため散乱線の影響を避けられなかった。そこでフィルターを用いるなどの方法が取られたが<sup>17)</sup>、希薄な系では、それでも困難であった。我々は、両者を解決するため、多素子のSSDを用いた。多素子のSSDを用いることにより、立体角10%以上を実現し、SSDの持つ高分解能（2~5%）でほぼ完全に散乱線を除去した。

蛍光XAFSでCuSO<sub>4</sub>の10 mMを測定した例を図4に示す。

#### 6) 軽元素XAFS

通常のLabo装置ではTi以上の中・重元素しか測定できない。パスを真空にしたり、分光結晶にBerylやQuartzなどを用いることによりAl以上の軽元素の測定が可能となった。分析例として、後述のアプリケーション例の5) a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の分析を参照いただきたい。

#### 7) In-situ, 低温試料セル

SRでは、運搬や時間などの問題により自由に試料環境を選ぶことはできないが、Labo装置では、高温、低温あるいは、In-situ雰囲気での測定が自由に選択できる。また、試料を極低温（液体窒素温度、液体He温度）にすることにより、温度因子を最小にし、高い質のデータ採取が可能となる。その一例を図5に示す。

#### 8) ソフトウェア

解析ソフトウェアはワークステーション上で動くので、測定を行いながら解析ができるのはもちろん、高速プロセッサを搭載しているので、フーリエ変換（DFT）やカーブフィッティングを瞬時に行う。理論パラメータ算出には、ab-initio計算を行っているRehrらのFEFFを標準装備している。結晶構造データベース（ICSD, CRYSTMET）を搭載しているので、FEFF計算のための入力情報だけでなく、理論パラメータや標準試料のEXAFS振

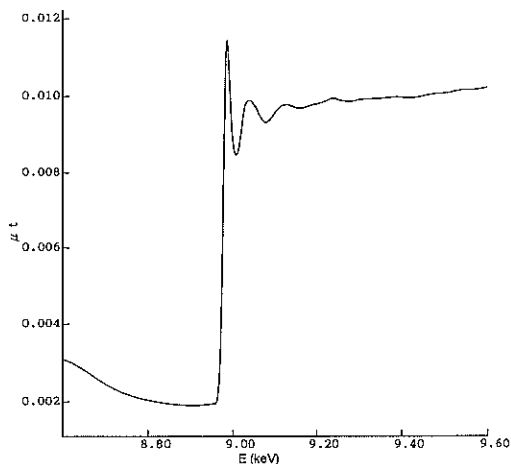


図4 Labo装置の蛍光XAFS法での測定データ：試料CuSO<sub>4</sub> 10 mM

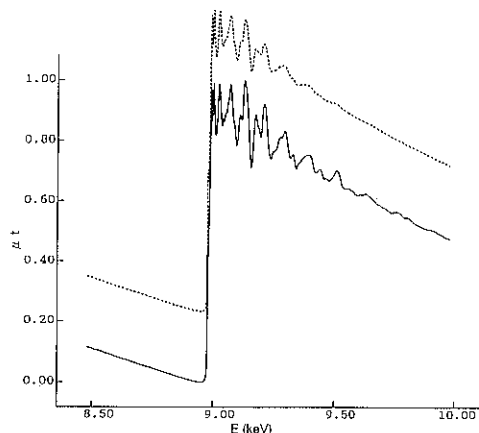


図5 試料冷却の有無による測定データの比較：試料Cu箔、実線10 K、点線室温

動が容易に得られる。

### 4. Labo装置の応用例

XAFSのアプリケーションとしては、国内では触媒が多い。海外では例えば第8回X線吸収端微細構造国際会議では468報告の内バルク結晶42、不規則系41、界面17、表面・吸着45、材料科学86、触媒45、生体物質29、磁気XAFS24となっており、触媒以外のアプリケーションも多い。

今回は、SRでの発表でも大変多くなってきている電子材料あるいはその薄膜の分析を中心に述べる。ただし、Labo装置としては発表の数が非常に限られているため、後述のリチウム2次電池のアプリケーションには、SRを使用した発表も使わせて頂いた。Labo装置の発表では先

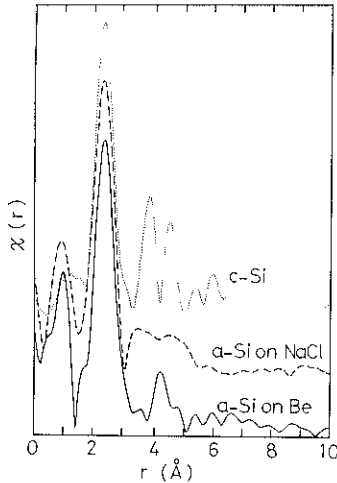


図6 a-Siとc-Siのフーリエ変換結果

駆的な仕事をされた方は多いが、アプリケーションを電子材料と薄膜に限ったため、多くを割愛したことを前もってお断りする。

#### 1) 非晶質シリコンの分析

本報告は、藪本<sup>10)</sup>のものでLabo装置の報告と同時にに行われている。1983年と黎明期の発表であるが、平行光学系を使用しているもののSi-K edgeのような軟X線のXAFS測定を行っており、かなり先駆的な仕事といえよう。非晶質シリコンは、太陽電池や光センサーなどに広く用いられている。その構造に関して、X線、電子線、中性子線回折によって動径分布関数が得られているが決定的な手段とはいえずXAFS解析を行った。試料はBe上とNaCl上にスパッタ法で作製している(a-Si)。比較として単結晶Si(C-Si)も測定している。

フーリエ変換結果を図6に示す。a-Siの最近接原子間距離は2.37ÅでC-Siの値に比べて約1%伸びている。この値はGraczykやCRNモデルの値と良い一致を示している。

#### 2) Fe薄膜

本報告は田路、宇田川<sup>11)</sup>のもので、ガラス基板上の酸化鉄薄膜の分析として報告されている。本報告はLabo装置で蛍光XAFS測定を本格的に行ったものである。検出器にシンチレーションカウンターを用い、散乱線除去のために、フィルターを用いている。酸化鉄薄膜はFe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>のゲル溶液をガラス基板上に落とし、スピコーティング法で作成した。薄膜の厚みは350, 1000, 3300, 5000 Åの四種類用意している。EXAFS振動を図7に示す。

5000 Åの薄膜のEXAFS振動はγ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末の測定結果

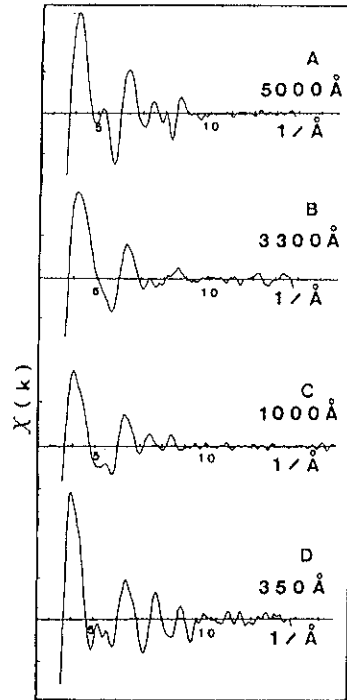


図7 Fe薄膜のEXAFS振動

と完全に一致する。このことから5000 Åの薄膜を構成する酸化物の鉄原子の局所構造はγ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と同じである。また3300 Åの薄膜のXAFS振動は5000 Åの薄膜に比べるとすべてのK空間で弱くなっている。このことは鉄原子の周りの配位数の減少を示している。しかしながら1000 Å, 350 Åと膜厚が減少するに従い観測されるXAFS振動はまた強くなる。一方350 ÅのXAFS振動をα-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末からの測定結果と比較したところ良い一致を示した。このように膜厚を変えることにより構成する酸化膜の構造が変化することが判明した。更に3500~1000 Åの中間膜厚において乱れの多い構造をとっていることが推測される。

#### 3) Cuスパッタ膜

本報告は岡本<sup>12)</sup>が、Labo装置の蛍光XAFSのアプリケーション例として報告したものである。Cuスパッタ膜はDCマグネトロンスパッタリング装置を用い、シリカガラス表面に成膜させている。スパッタ膜の厚さは200, 470, 3050 Åである。フーリエ変換結果を図8に示す。約3000 Åの厚さを有するCuスパッタ膜は、比較のために透過法で測定したCu箔のスペクトルときわめてよく一致している。200 Åのスパッタ膜はスペクトルは透過法と類似しているが、そのフーリエ変換は最近接原子間距離に相当するピーク ( $r=2.2$  Å) と  $3 < r < 5$  Åの範囲

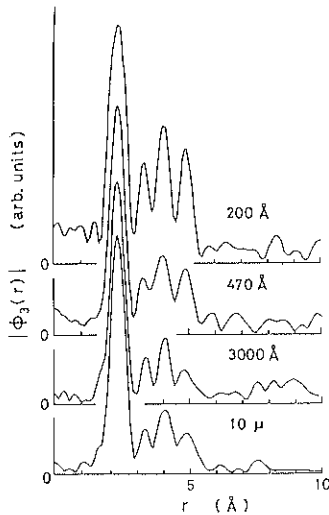


図8 Cuスパッタ薄膜のフーリエ変換結果

にある第2～第4近接原子距離に対応する3本のピークとの相対強度が他のスパッタ膜での結果と異なっている。この原因としては、スパッタ中の膜に取り込まれる窒素、酸素など軽元素による局所構造の違いおよび試料表面の吸着諸質による影響などが考えられる。

#### 4) $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ の分析

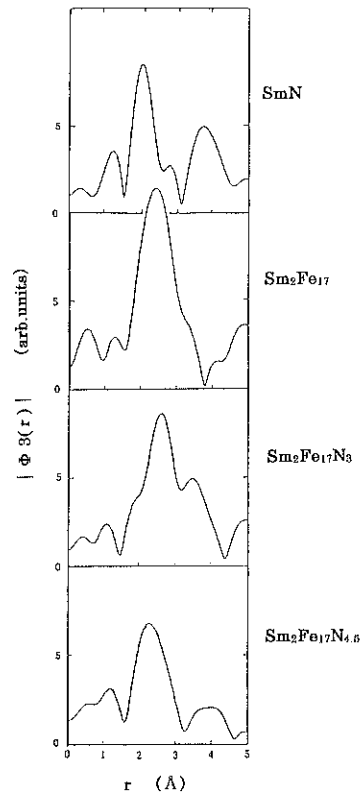
本報告は山下ら<sup>19)</sup>が第7回 XAFS 国際会議で報告したものである。本報告は電子材料とは言えないが、近いアプリケーションなので、取りあげた。

本研究は  $\text{NH}_3\text{-H}_2$  混合ガス雰囲気中で生成された強磁性体  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_2$  の Sm の局所構造解析である。試料は標準試料として SmN と  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  を使い、窒素化した試料として  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  と  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{4.5}$  を用いている。フーリエ変換結果およびフィッティング結果を図9、表1に示す。

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  および  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{4.5}$  では Sm に N が 3～4 配位している。また、 $\text{N}_{4.5}$  の方が  $\text{N}_3$  と比べて Sm 周辺の局所構造に至みをもたらしている。

#### 5) a- $\text{Si}_3\text{N}_4$ の分析

本報告は1993年に梅咲ら<sup>20)</sup>により発表されたものである。a- $\text{Si}_3\text{N}_4$  は MNOS メモリデバイスのパッシバータや薄膜トランジスタのインシュレータとして良く用いられるが、研究実績が少なく、現在までに X 線・電子線および中性子回折から求められた動径分布関数から a- $\text{Si}_3\text{N}_4$  の構造が議論されているに過ぎない。a- $\text{Si}_3\text{N}_4$  は常圧 Cold Wall 方式 CVD により作成している。他に標準試料として  $\alpha/\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  結晶などを用いている。 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  が  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  に比べて構造の対称性が低いことが XANES スペクトルにおいて比較的にブロードなスペクトルが得られる。a- $\text{Si}_3\text{N}_4$  が  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  よりさらにブロードなスペクトル形状になってい

図9  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  のフーリエ変換結果表1  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  のフィッティング結果

| Sample                                    | Sm-N |     |            | Sm-Fe |     |            |
|-------------------------------------------|------|-----|------------|-------|-----|------------|
|                                           | $r$  | $N$ | $\sigma^2$ | $r$   | $N$ | $\sigma^2$ |
| SmN                                       | 2.52 | 6.0 | 0.001      |       |     |            |
| $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$               |      |     |            | 2.91  | 6.0 | 0.001      |
| $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$     | 2.48 | 2.8 | 0.001      | 2.97  | 6.0 | 0.001      |
| $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{4.5}$ | 2.58 | 4.1 | 0.008      | 2.97  | 6.0 | 0.008      |

$r$  : 原子間距離,  $N$  : 配位数,  $\sigma^2$  : 温度因子

るのは、構造の規則性や対称性がさらに低下してかなりルーズな構造になっているためである。一方 EXAFS の解析結果から完全結晶の最近接 Si-Si 対の配位数は 8 となるが a- $\text{Si}_3\text{N}_4$  の結果は 7.5 となっている。これは CVD a- $\text{Si}_3\text{N}_4$  にダングリングボンドや格子欠陥が存在することを示している。Si-N, Si-Si の原子間距離から推定した N-Si-N の結合角は  $114.7^\circ$  となり結晶相の  $120^\circ$  より小さい。このことは CVD a- $\text{Si}_3\text{N}_4$  中の  $\text{SiN}_4$  面体ユニット自身も歪んでいることを示している。共有結合性が強い  $\text{SiN}_4$  面体の歪みは、CVD プロセス中に生じるダングリングボンドや格子欠陥によって緩和されるものと考えられる。

## 6) 超電導材料中のCuの分析

本報告は1990年に上原ら<sup>21)</sup>により発表されたものである。超電導物質(BSCCO)中のCuの局所構造解析を行っている。BSCCOには高Tc(110K)の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (以下(2223)と呼ぶ)と低Tc(80K)の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_y$ (以下(2212)と呼ぶ)があり、それらの構造の違いを明らかにするのが本研究の目的である。試料作成上の問題から、Pbを添加したBSCCOで(2223)と(2212)で代用している。試料1は(2223)と(2212)を等量ずつ、試料2は(2223)を80%含有した系と等価である。フーリエ変換結果を図10、表2に示す。実験は室温と77Kで行ったが、Cu-Oの配位数は試料1, 2共ほぼ同じであったがDebye-Waller Factorは、試料1の方が2より小さいことがわかった。

7) キャパシタ絶縁膜( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )の分析

本報告はPFで木村<sup>22)</sup>やShinriki<sup>23)</sup>が既に明らかにしているが、Labo装置でも同様の測定を行ったので報告する。大容量DRAM用のキャパシタ絶縁膜として注目されている $\text{Ta}_2\text{O}_5$ は薄膜化するとリーク電流が大きくなる問題があった。不純物によるリーク電流の増加はクリーン化などで成果を上げたが、0空孔欠陥に対しては対策がなかった。試料は石英基板上に、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ を成膜させた直後のものとアニール処理を行ったものを用いた。フーリエ変換結果は図11の通り。成膜直後のTa-Oの配位数は6.8ではあるがアニール後は7.5に増加しており、酸素

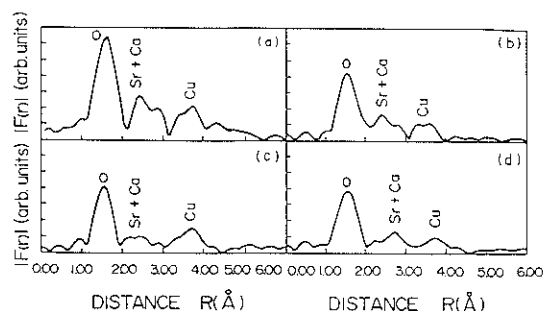


図10 BSCCOのフーリエ変換結果: a)  $\text{Bi}_{1.9}\text{Pb}_{0.1}\text{SrCaCu}_{1.8}\text{O}_y$ の298 K, b) 同上 77 K, c)  $\text{BiPb}_2\text{SrCaCu}_2\text{O}_y$ の295 K, d) 同上 77 K

表2 BSCCOのフィッティング結果

| Sample                                                        | T(K) | N1  | $R_1(\text{\AA})$ | $\sigma_1(\text{\AA})$ | $N_2$ | $R_2(\text{\AA})$ | $\sigma_2(\text{\AA})$ |
|---------------------------------------------------------------|------|-----|-------------------|------------------------|-------|-------------------|------------------------|
| $\text{Bi}_{1.9}\text{Pb}_{0.1}\text{SrCaCu}_{1.8}\text{O}_y$ | 295  | 4.0 | 1.93              | 0.06                   | 1.5   | 2.35              | 0.04                   |
|                                                               | 77   | 4.0 | 1.92              | 0.04                   | 1.5   | 2.34              | 0.00                   |
| $\text{BiPb}_2\text{SrCaCu}_2\text{O}_y$                      | 295  | 3.9 | 1.94              | 0.02                   | 1.7   | 2.38              | 0.05                   |
|                                                               | 77   | 3.9 | 1.96              | 0.00                   | 1.7   | 2.39              | 0.00                   |

N: 配位数, R (Å): 原子間距離,  $\sigma$  (Å): Debye-Waller パラメータ

補給の効果が認められる。アニール品はリーク電流特性も改善されている。

## 8) リチウム2次電池材料の分析

リチウム2次電池材料などの電池材料についての分析は最近多いが、Labo装置を使つての体系的なものが無いので、PFでの中井ら<sup>24)</sup>の研究を紹介する。 $\text{LiCoO}_2$ は携帯電話等で充電可能なリチウムイオン2次電池の正極材料として実用化され、また同構造の $\text{LiNiO}_2$ はその代替材料として期待されている。中井らは、充電時におけるCo, Niの電子状態と局所構造変化をin situ XAFS法より初めて明らかにした。これらの物質では、充電によりLiイオンが負極ヘデインターカレートするため、Co, Niの電子状態が変化し、充放電過程での相転移が粉末回析法により報告され、XAFS法による局所構造からの解析が期待されていた。

Co, Ni系物質のLiデインターカレーションに伴う動径構造関数(RSF)の変化を図12に示す。RSFの(Co, Ni)・酸素にもとづく第1ピークは、Liのデインターカレ

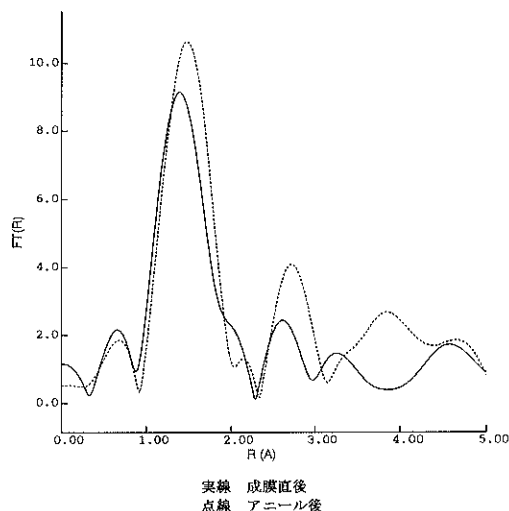


図11  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ の成膜直後とアニール後のフーリエ変換結果

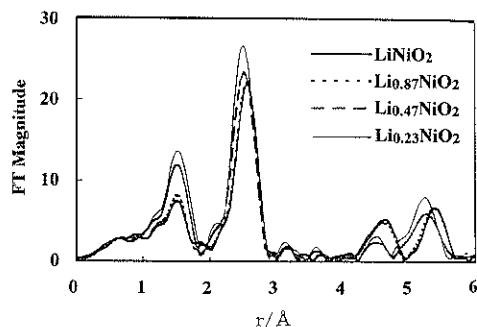


図12  $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ のフーリエ変換結果

ーションによりCo系ではピーク強度はほとんど変化しなかったが、Ni系では端成分の $\text{LiNiO}_2$ では異常に低く、それがデインタレーションに伴い回復した。この解釈として、 $\text{Ni}^{3+}$ は $d^7$ のJahn-Tellerイオンであるため、配位多面体が正八面体から $4+2$ に局所的にひずみ、それがデインタレーションにより非Jahn-Tellerイオンの $\text{Ni}^{4+}$ となってひずみがなくなり、ピークの高さが回復すると考えられ、FEFFによるシミュレーションもそれを支持する結果が報告された。このようなひずみは回折法では検知できないひずみである。

## 5. ま と め

Laboratory XAFS について簡単な歴史、市販装置の紹介およびアプリケーション例を述べてきた。SR と比べるとまだ至らない点もいくつかあるが、手元において自由に使用できる等のメリットもあり、今後使い易さやデータベースの構築などにより更に普及していくことが期待される。

## 謝 辞

本原稿の完成は、Labo 装置（一部にPF）でのアプリケーション例の発表を快諾して頂いた各論者のお蔭です。また、本稿作成時に色々な示唆を与えていただいた大工研の蔭山氏や日本電気の木村氏を始めとする多くの方々にこの場を借りて謝意を表したい。

## 文 献

- 1) 泉 康雄, 倉片 洋, 秋鹿研一: 表面科学 **17**, 242 (1996).
- 2) 岡本康昭: 表面科学 **17**, 262 (1996).
- 3) 山下弘巳, 安保正一: 表面科学 **17**, 270 (1996).
- 4) G.S. Knapp, H. Chen and T.E. Klippert: Rev. Sci. Instrum. **49**, 1658 (1978).
- 5) P. Georgopoulos and G.S. Knapp: Appl. Cryst. **14**, 3 (1981).
- 6) K. Tohji, Y. Udagawa, T. Kawasaki and K. Masuda: Rev. Sci. Instrum. **54**, 1482 (1988).
- 7) K. Tohji, Y. Udagawa, T. Kawasaki and K. Mieno: Rev. Sci. Instrum. **59**, 1127 (1988).
- 8) H. Maeda, H. Terauchi, K. Tanabe, N. Kamijo, M. Hida and H. Kawamura: Jpn. J. Appl. Phys. **21**, 1342 (1982).
- 9) K. Taniguchi, N. Yamaki and S. Ikeda: Jpn. J. Appl. Phys. **23**, 909 (1984).
- 10) 前山 智, 藪本周邦: X線分析の進歩 **14**, 119 (1983).
- 11) 谷口一雄, 中尾善紀: X線分析の進歩 **17**, 215 (1986).
- 12) S. Yamashita, K. Taniguchi, S. Nomoto, T. Yamaguchi and H. Wakita: X-Ray Spec. **21**, 91 (1992).
- 13) 田路和幸, 水嶋生智, 宇田川康夫: X線分析の進歩 **21**, 29 (1990).
- 14) 表 和彦, 早稲田嘉夫: 応用物理 **63**, 717 (1994).
- 15) 桜井 仁, 伊沢 一, 森田明宏, 桜井健次: まてりあ **33**, 817 (1994).
- 16) 藪本周邦, 前山 智: X線分析の進歩 **15**, 163 (1984).
- 17) 田路和幸, 宇田川康夫: X線分析の進歩 **23**, 79 (1992).
- 18) 岡本篤彦: X線分析の進歩 **18**, 47 (1987).
- 19) S. Yamashita, T. Konishi and K. Kobayashi: Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 761 (1993).
- 20) 梅咲則正, 上條長生, 田中 功, 新原皓一, 八田厚子, 谷口一雄: X線分析の進歩 **25**, 121 (1994).
- 21) Y. Uehara, N. Kamijo, H. Kageyama and M. Wakata: Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 1419 (1990).
- 22) 木村英和: NEC技報 **47** (1994).
- 23) H. Shinriki, M. Hiratani, A. Nakao and S. Tachi: Extended Abstracts of the 1991 International Conference on Solid State Devices and Materials (1991) p. 198.
- 24) I. Nakai, K. Takahashi, Y. Shiraishi and T. Nakagome: Proceedings of the 9th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS IX), Grenoble, France August (1996).