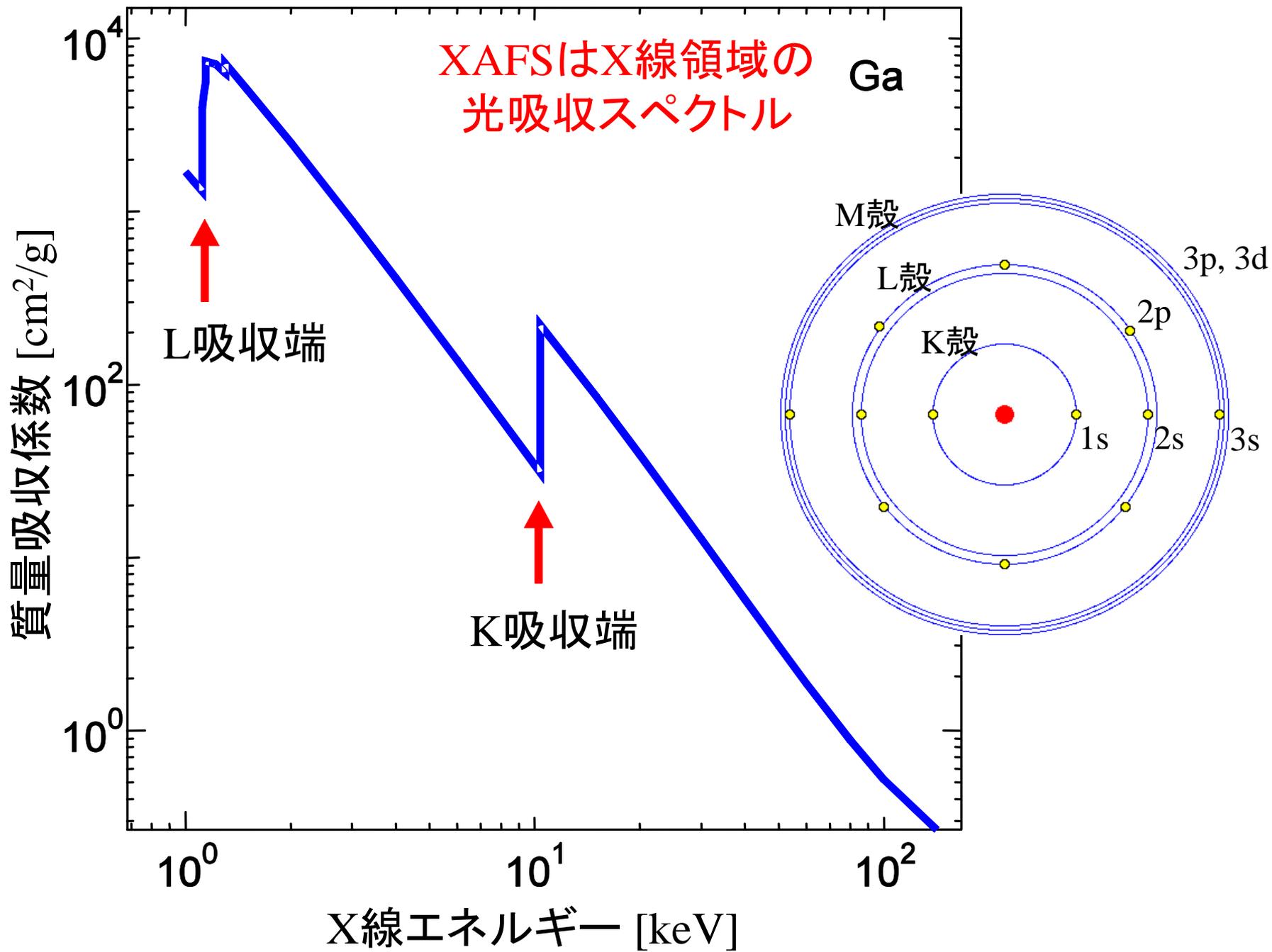
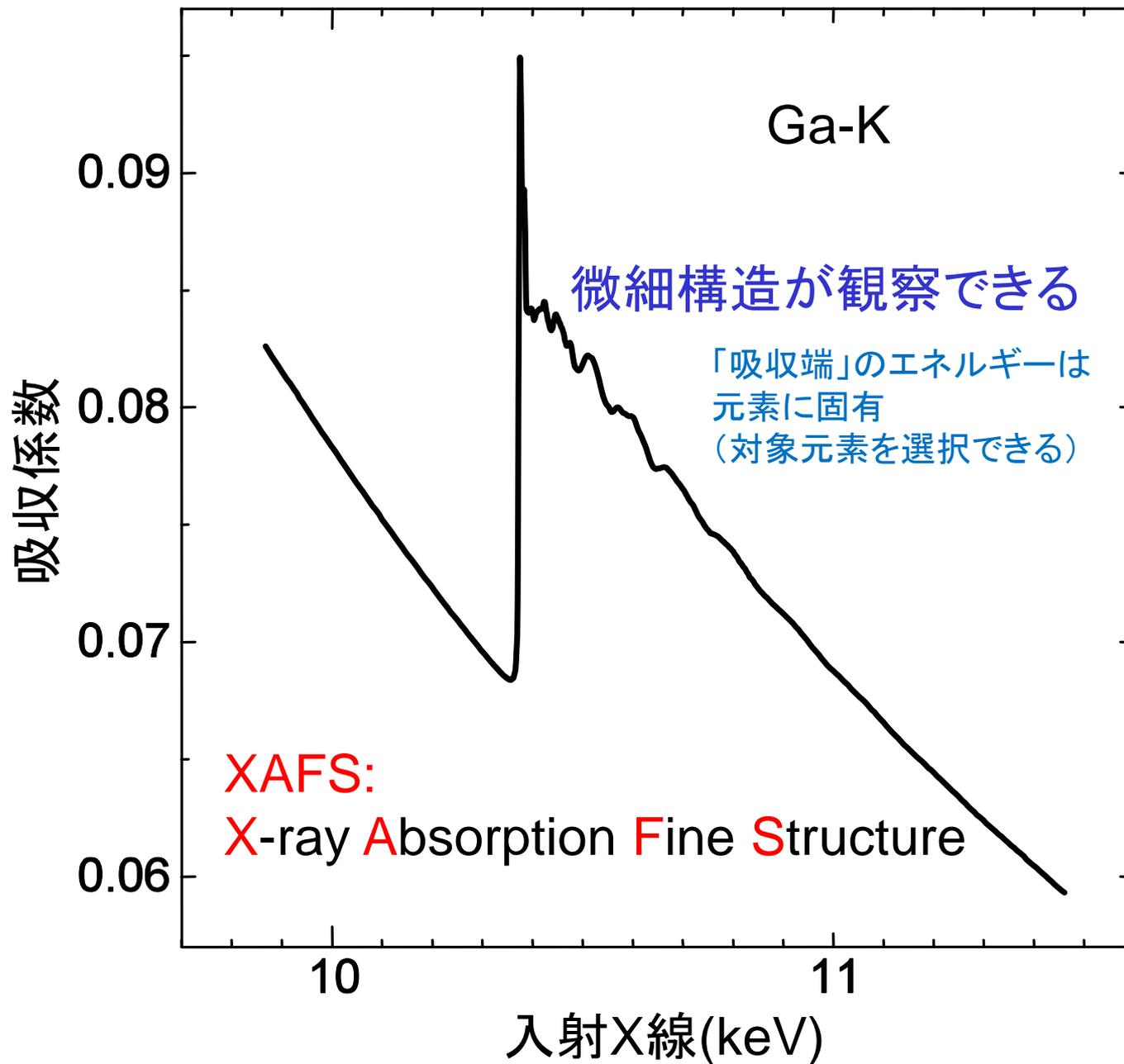


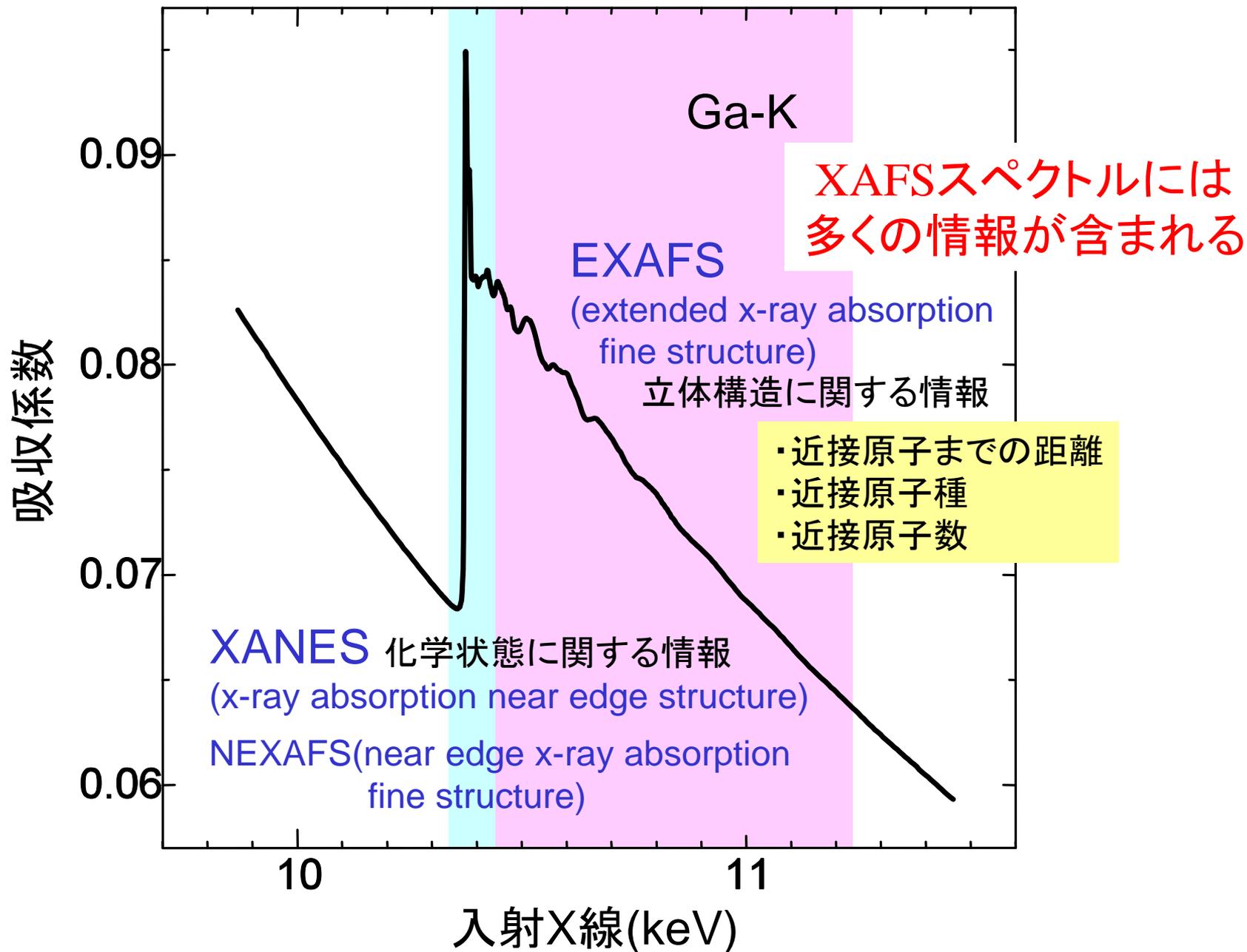
平成30年12月10日(月)  
シンクロトロン光利用者研究会

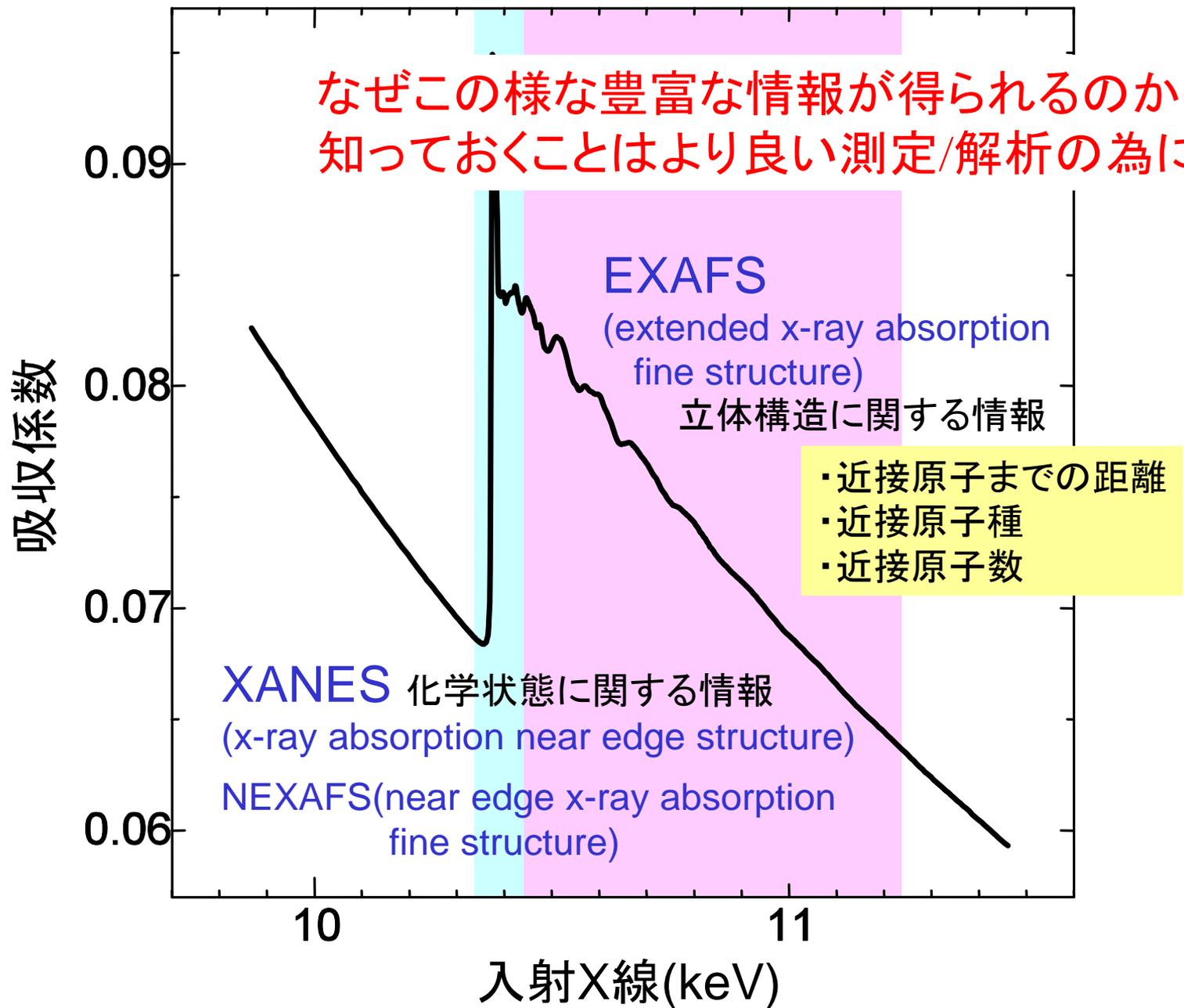
# EXAFS入門

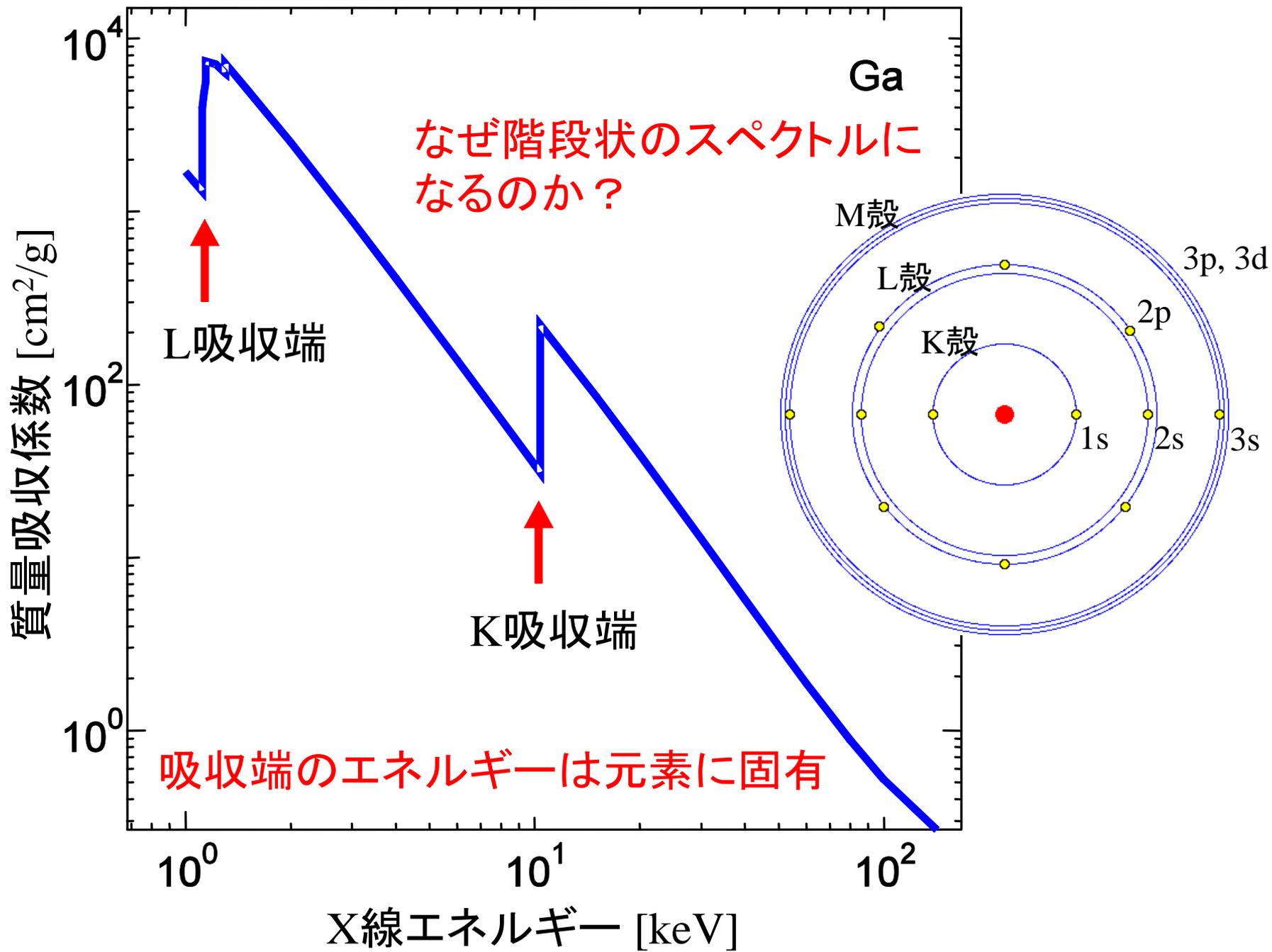
名古屋大学 シンクロトロン光研究センター  
田淵雅夫

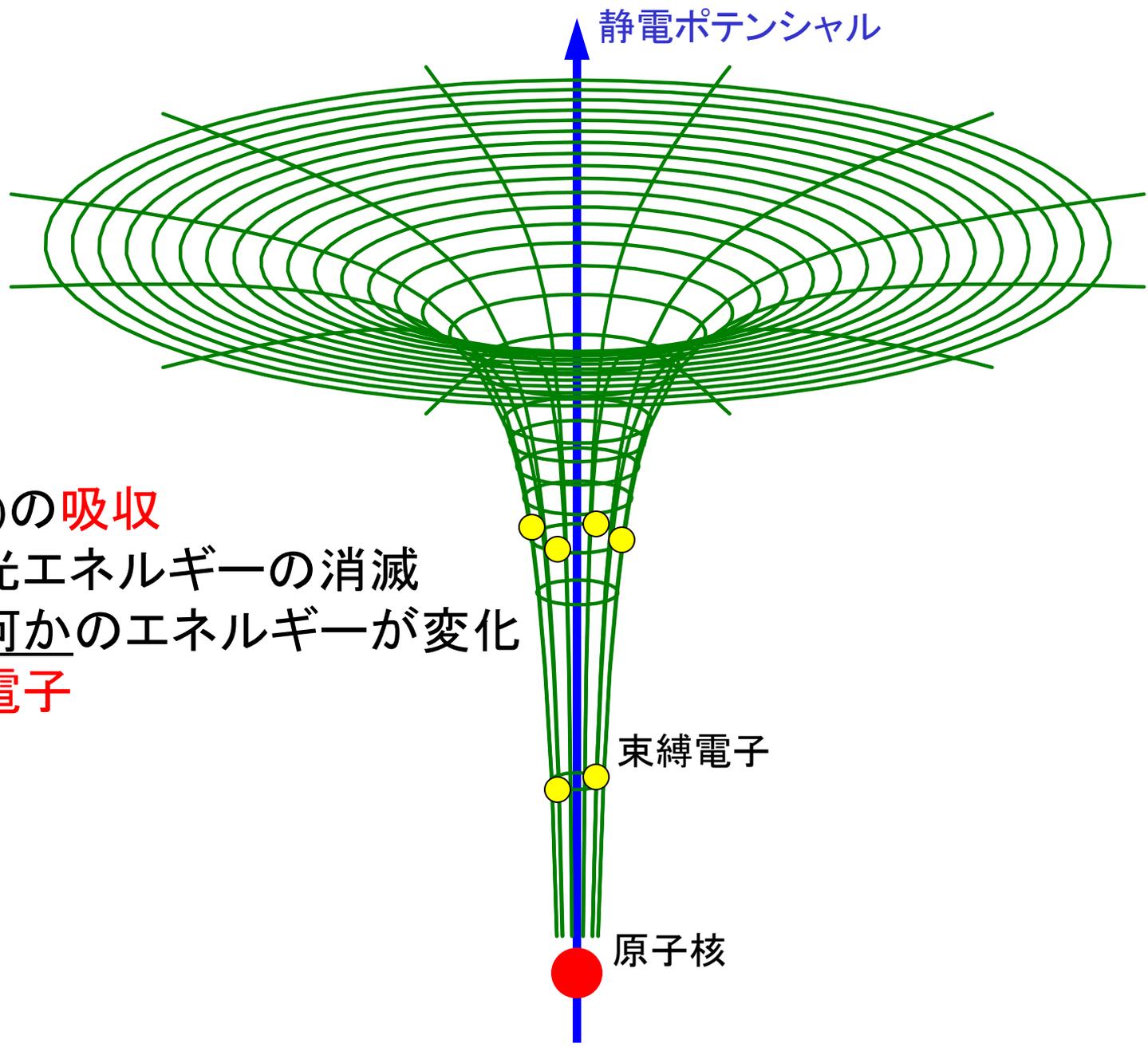












X線(光)の**吸収**

:= 光エネルギーの消滅

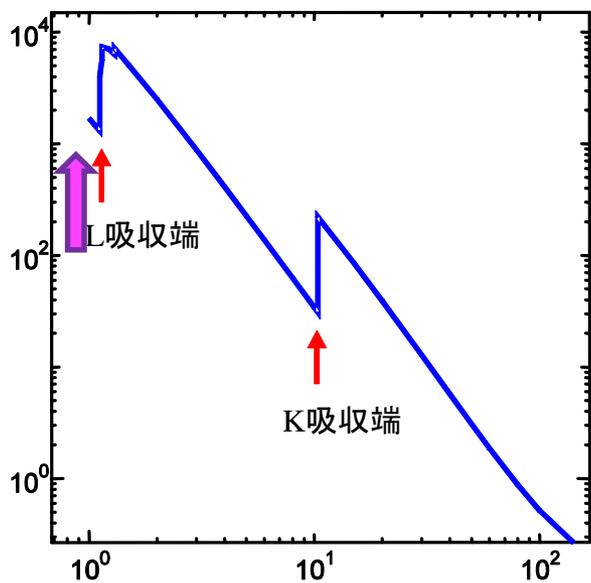
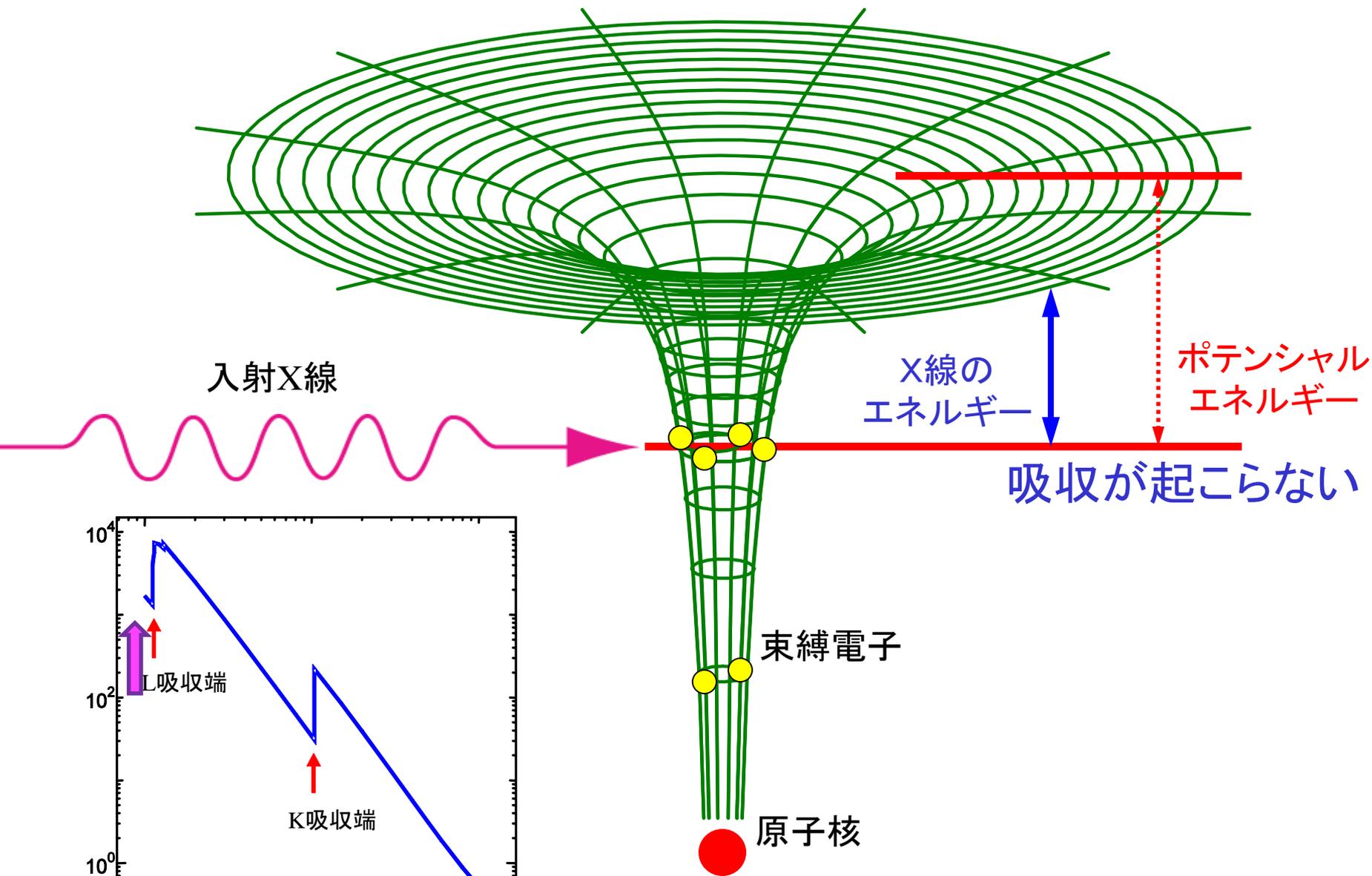


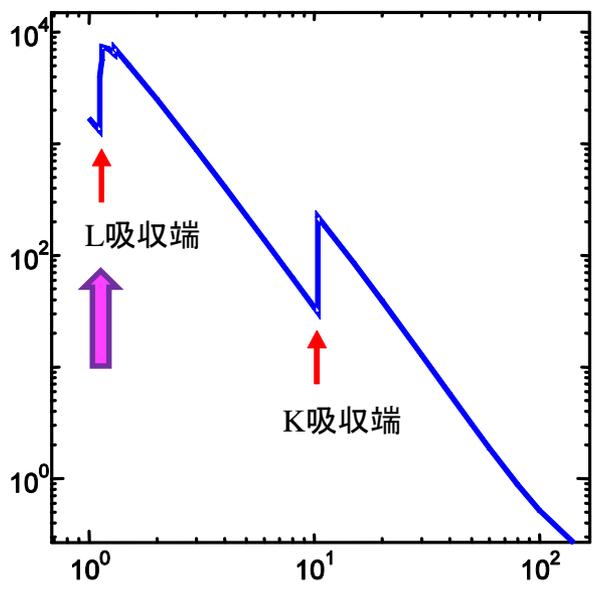
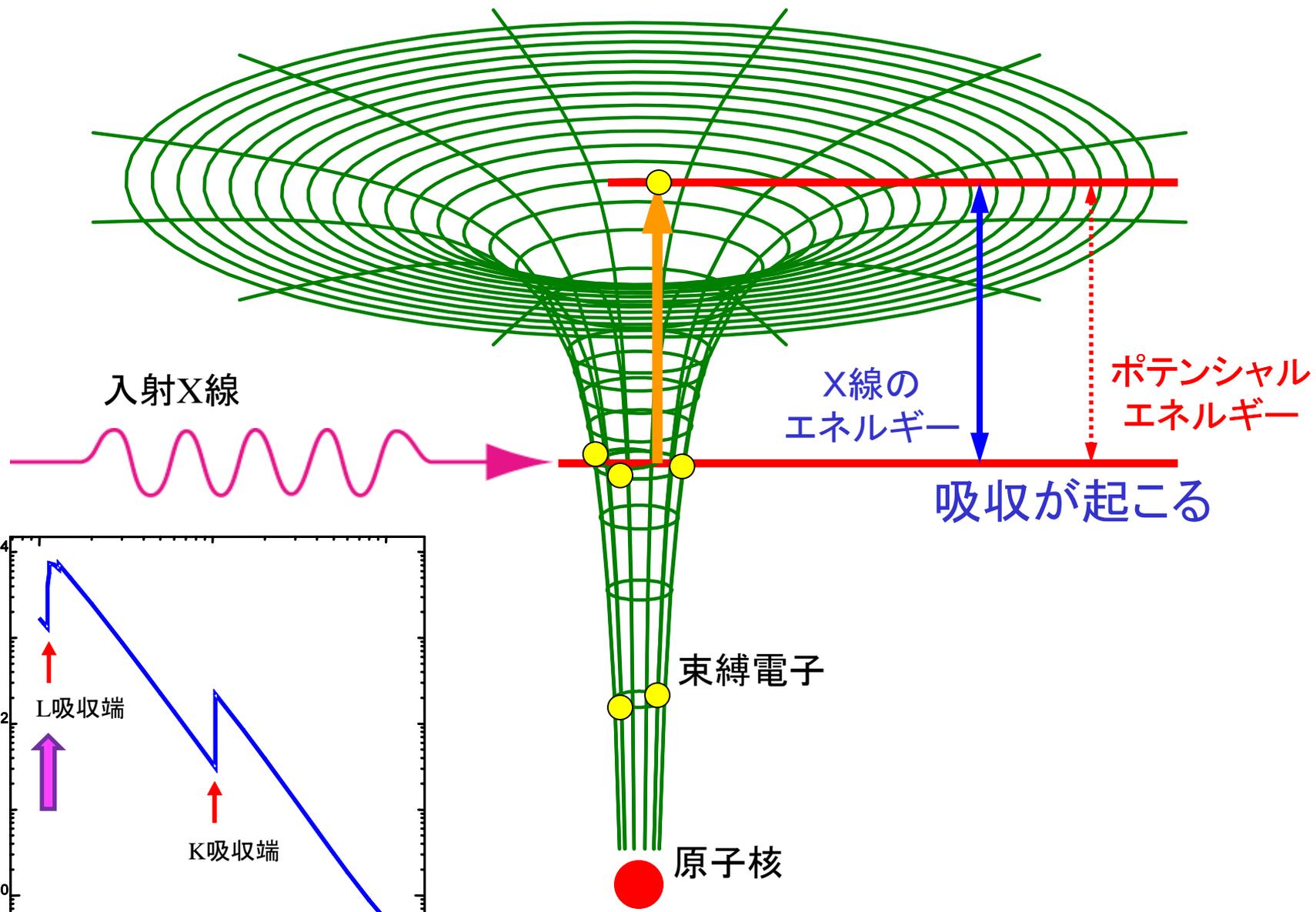
何かのエネルギーが変化

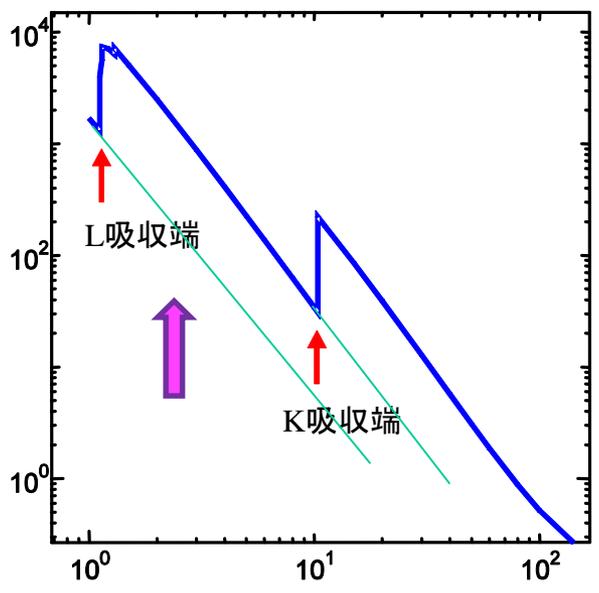
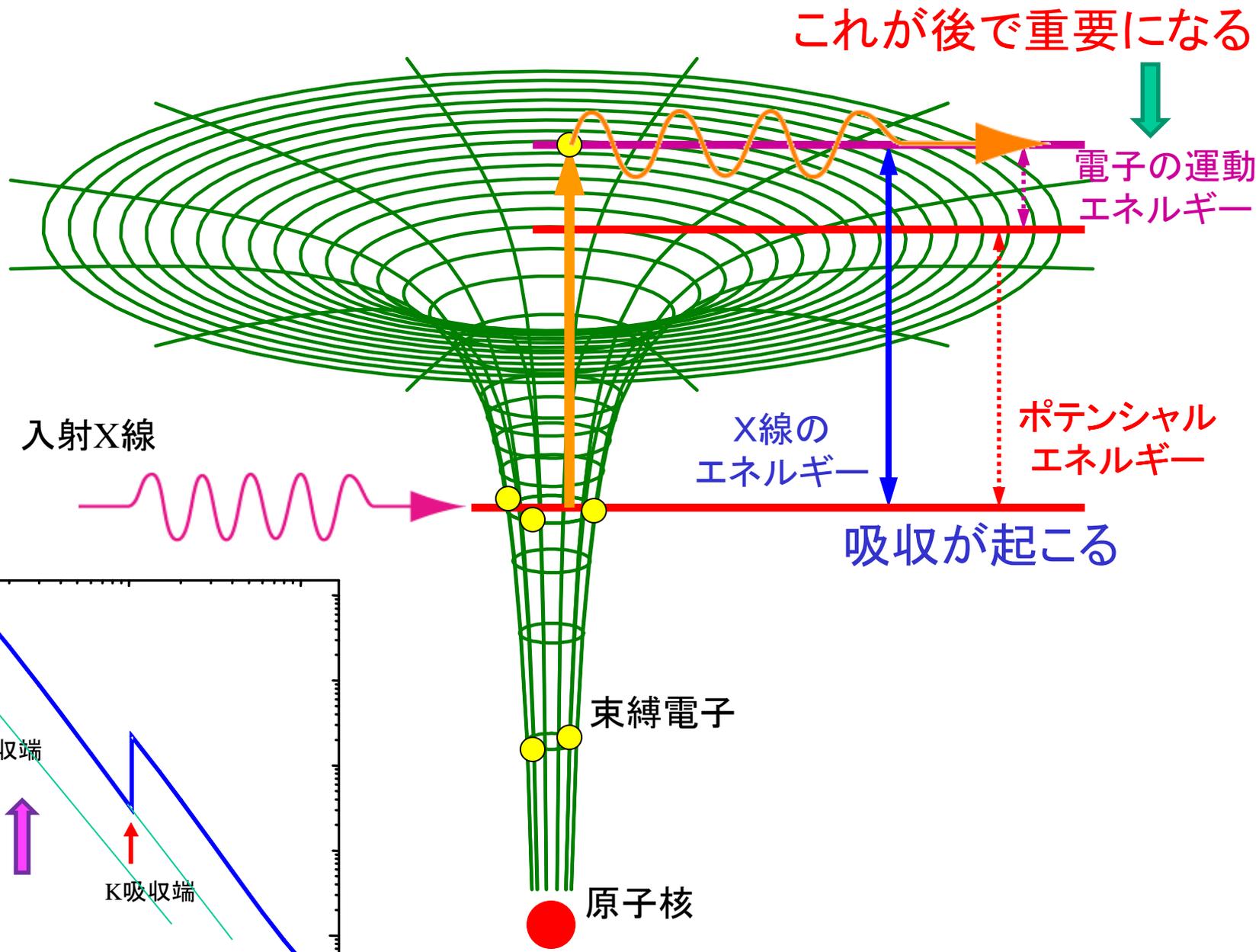
**電子**

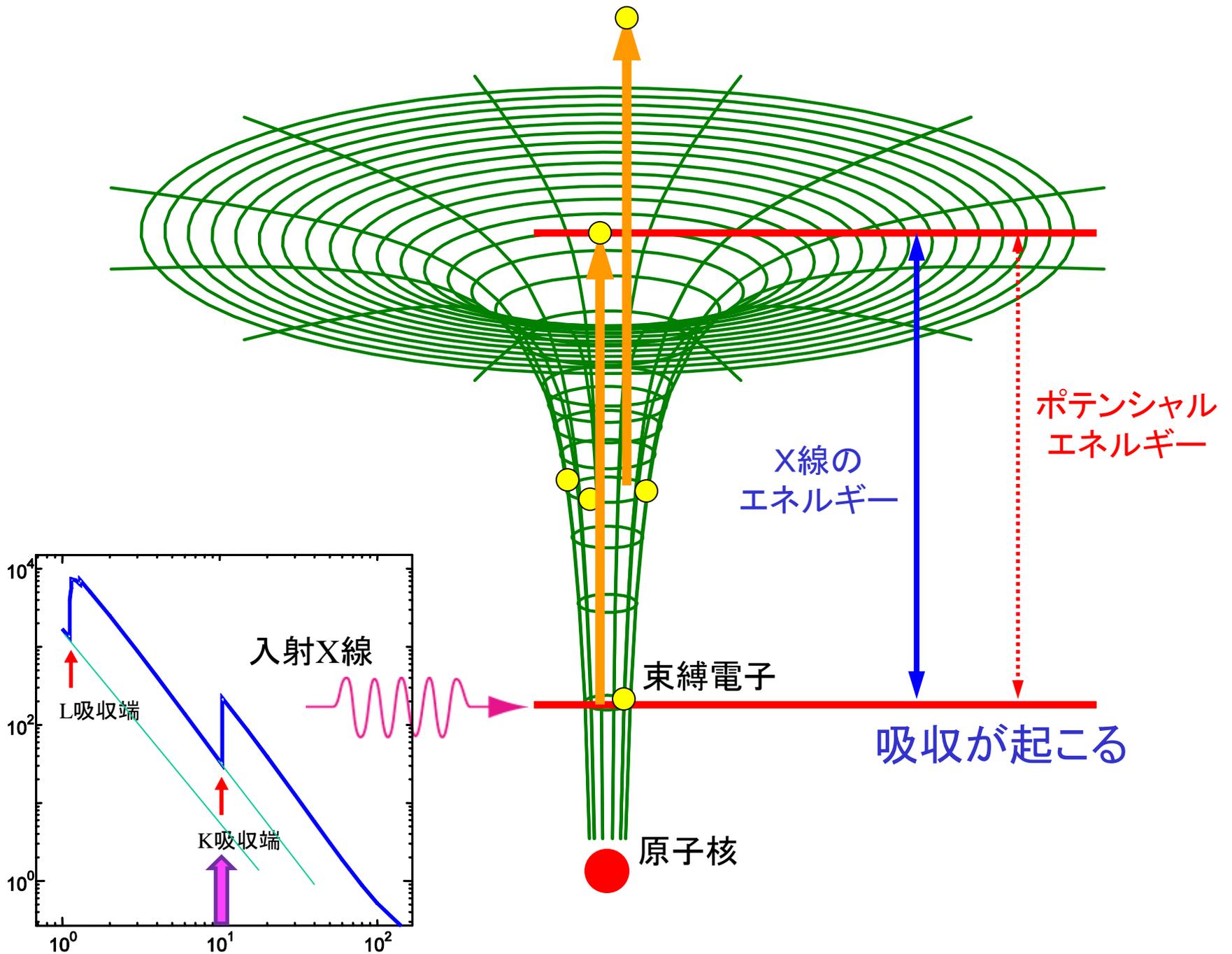
束縛電子

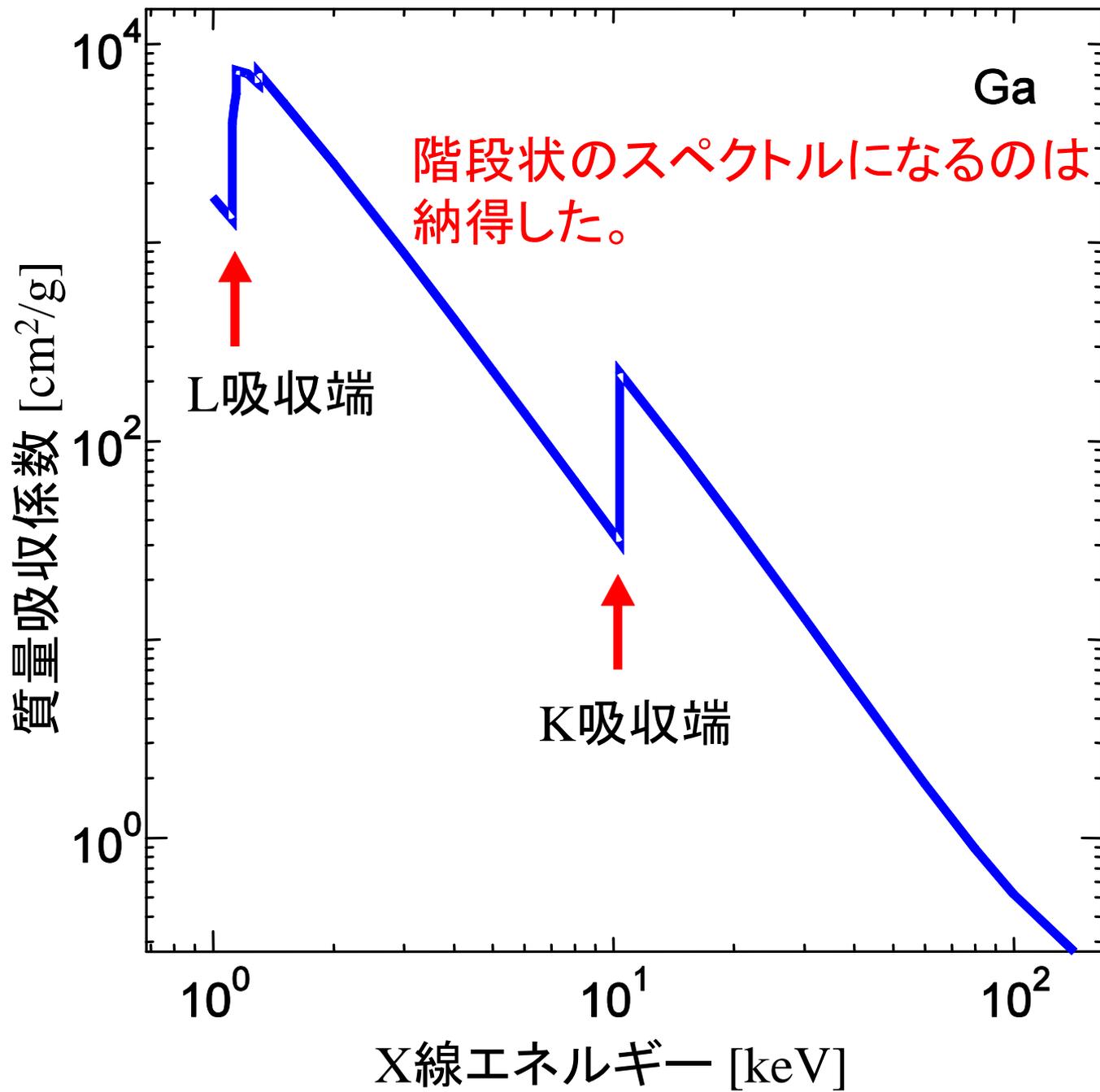
原子核

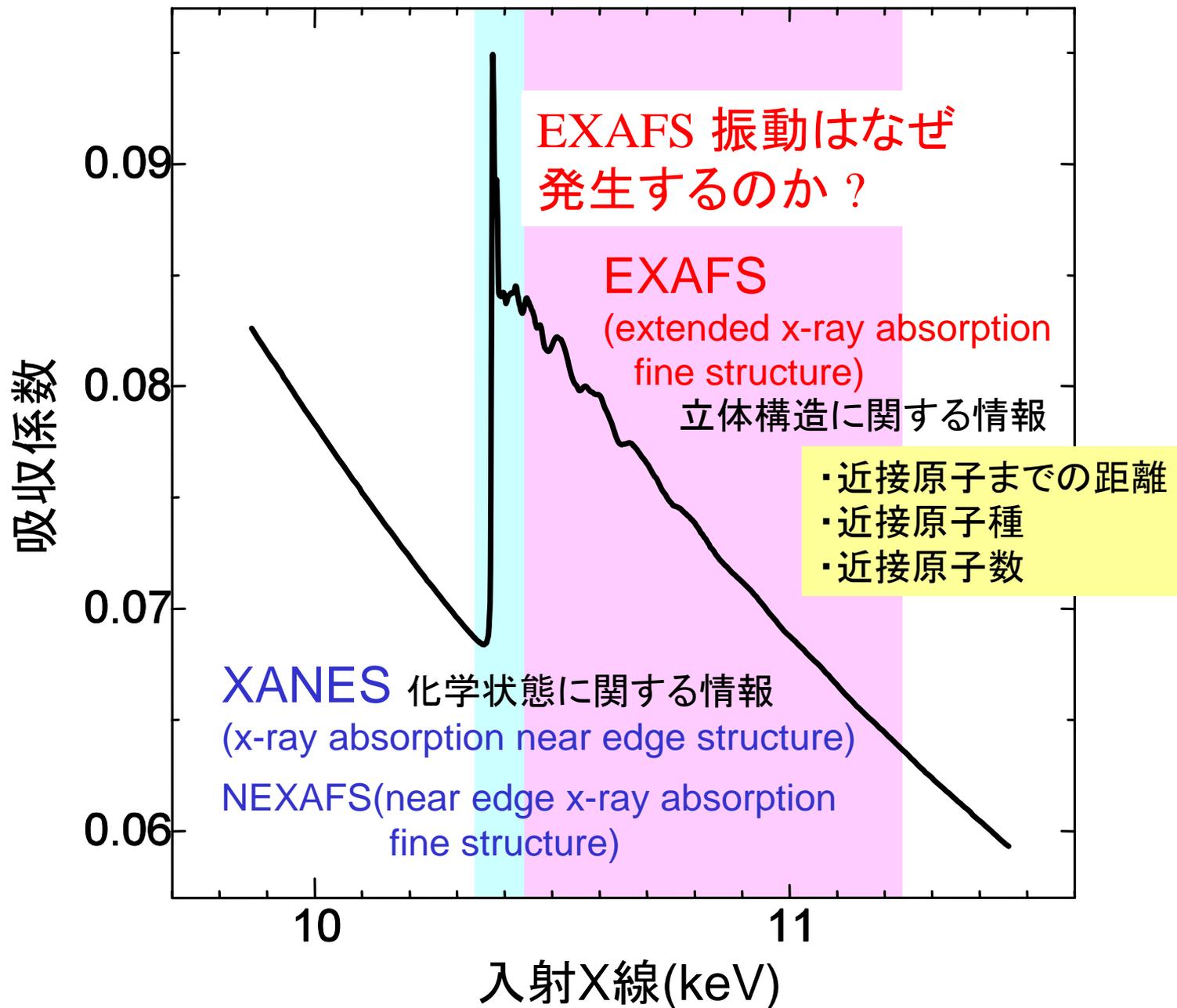




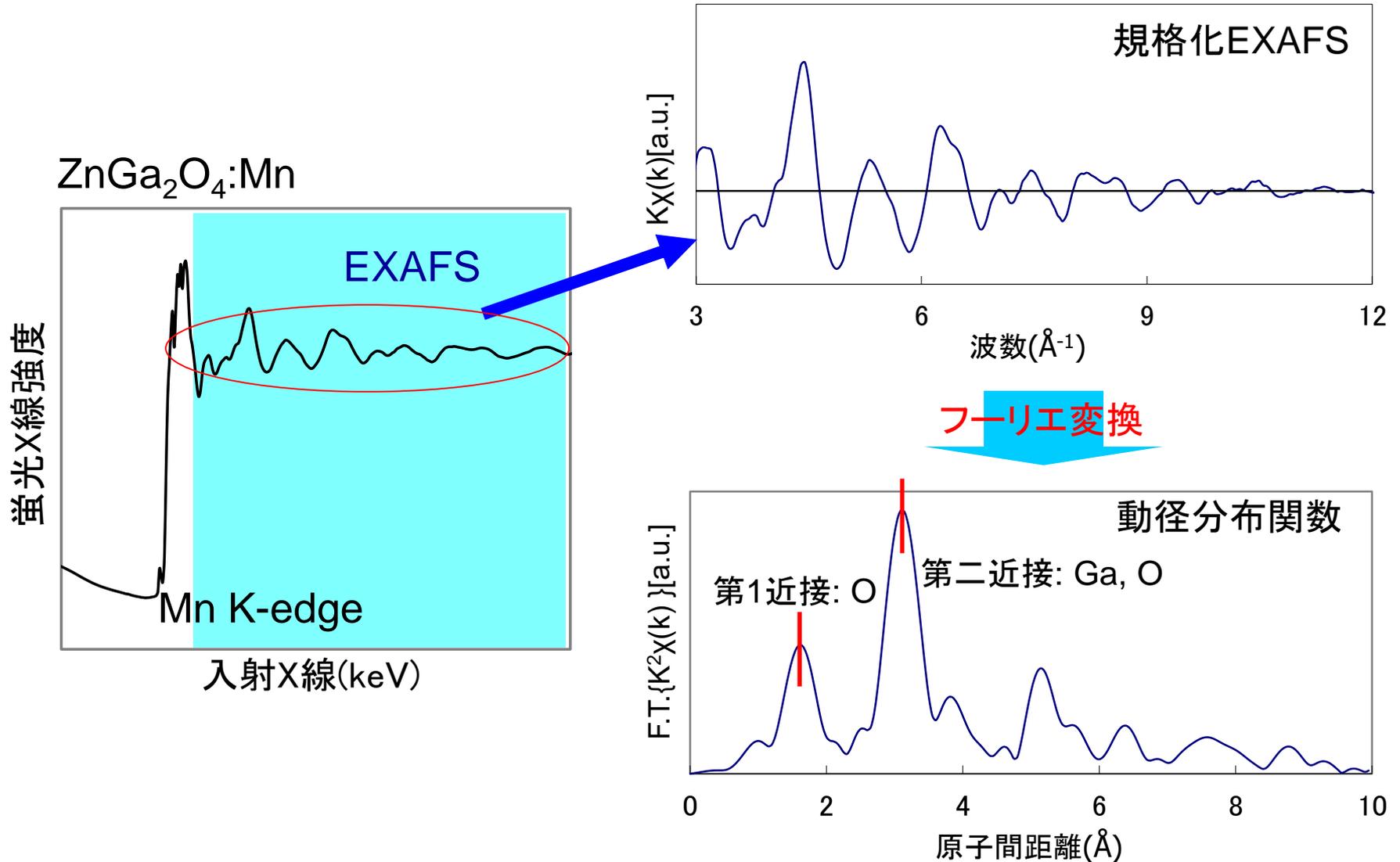








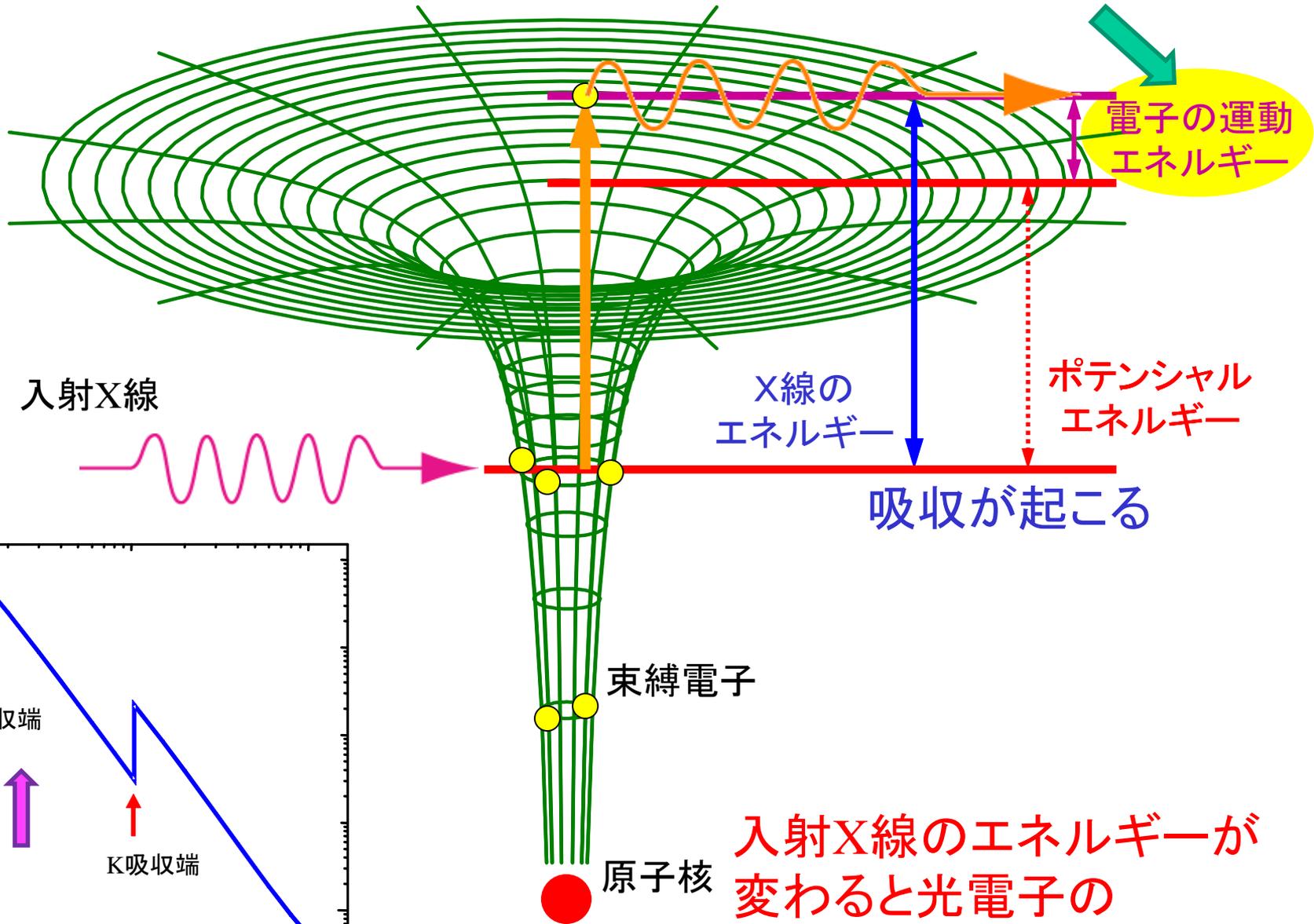
# EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)



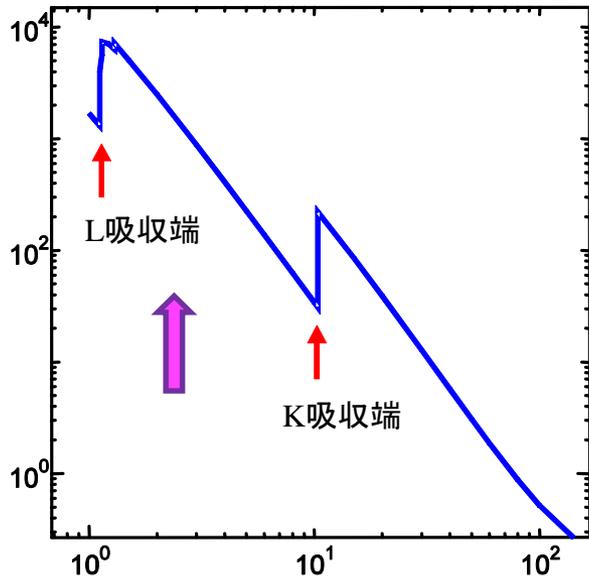
特定原子種の局所構造(配位子の種類、数、距離)がわかる。

➡ なぜこんな解析の仕方で良いのか？

これが大事!



入射X線



入射X線のエネルギーが変わると光電子の運動エネルギーが変わる

# 電子は波でもある

	粒子	波
運動量 : $p$	$mv$	$\hbar k$
運動エネルギー : $E$	$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$	$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$

$$\text{波数: } k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

**運動エネルギー** : 入射X線のエネルギー  $E_X$  からポテンシャル  $V$  を引いた**残り**( $\Delta E$ )

$$\Delta E = E_X - V = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \Rightarrow \quad k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \Delta E} \quad \Rightarrow \quad \lambda = 2\pi \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m\Delta E}}$$

エネルギー( $\Delta E$ )が大きいほど、波長( $\lambda$ )が短い「波」になる！

**入射X線のエネルギーが変わると、  
電子波の波長が変わる**

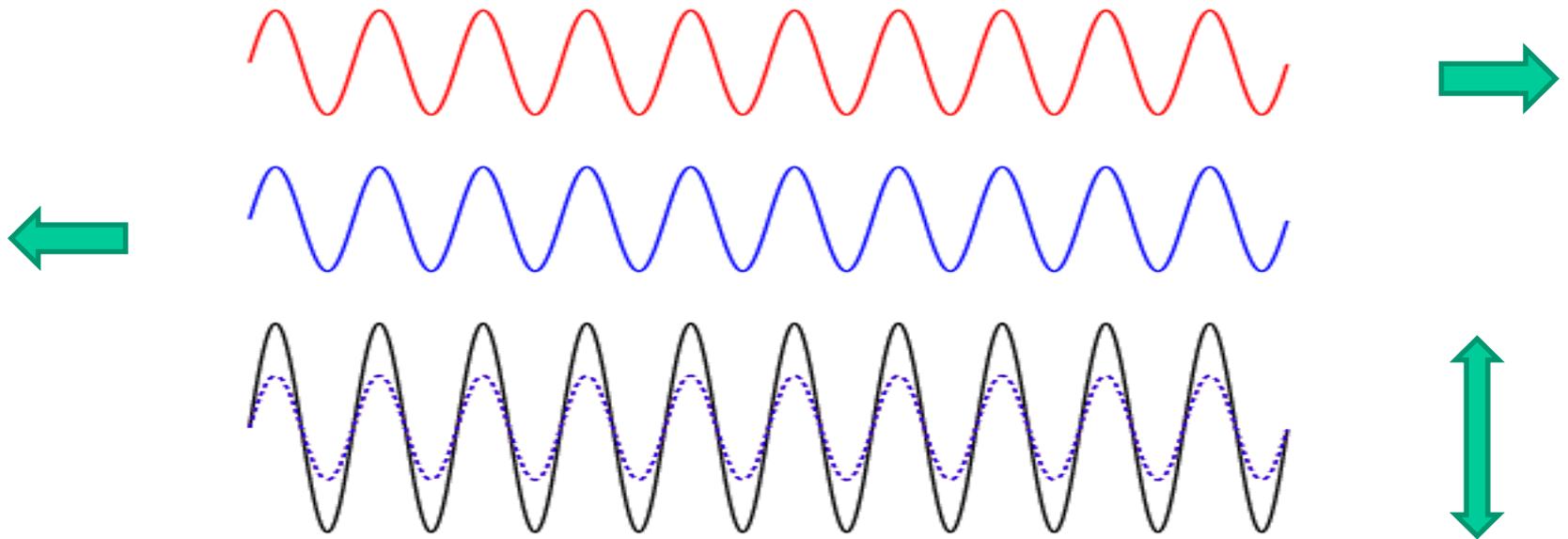
- 電子は波でもある
- 電子波の発生源(原子)を中心に周りに広がる(進行する)
- 周辺の原子によって散乱される

近傍の原子が  
電子波を散乱する

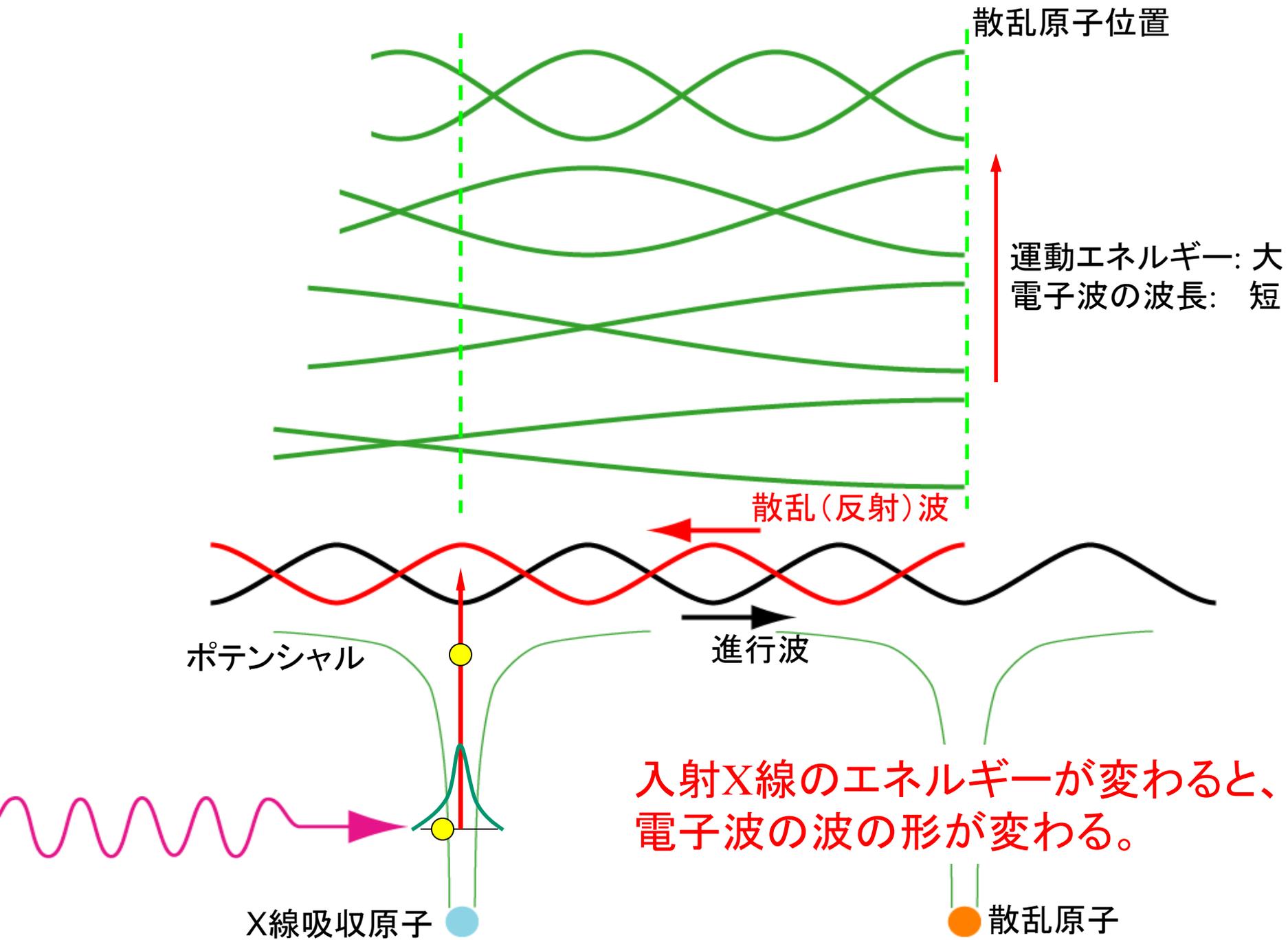


X線を吸収した原子  
(電子波の発生源)

- 電子は波でもある
- 電子波の発生源(原子)を中心に周りに広がる(進行する)
- 周辺の原子によって散乱される
- 散乱されて、元の原子の場所に戻ってくる波(後退波)は進行波と干渉して、「定在波」を作る



進行波と後退波が干渉すると、動かずに振幅が変動する波になる。



# 電子波の(終状態の)波の形が変わると何が起こるか？

$$E_f - E_i - \hbar\omega = 0$$

$$\rightarrow E_f = E_i + \hbar\omega$$

エネルギー保存

電子の遷移確率(遷移頻度)

$$|\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

フェルミの黄金律

遷移前の状態  
(始状態)

これは変化しない

遷移の原因になる外乱  $V : A \cdot p$

A: 電磁波を表すベクトルポテンシャル  
p: 電子の運動量演算子

遷移後の状態  
(終状態)

入射X線のエネルギーが  
変わると変化する

双極子遷移  
X線が原因の電子遷移  
= X線吸収

# 電子波の(終状態の)波の形が変わると何が起こるか？

電子の遷移確率(遷移頻度)

$$|\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

フェルミの黄金律



遷移の原因になる外乱  $V : \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$

$$V : \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \propto \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r}$$

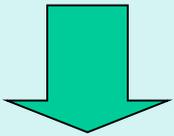
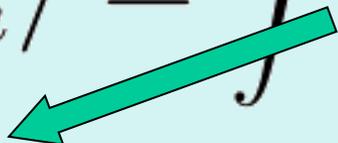
例えば  $\hat{\mathbf{e}} = (1, 0, 0)$  なら

$$V : \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \propto \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} = x$$

光の偏光方向の単位ベクトル。

## 双極子近似による吸収係数

$$\mu \propto \sum_f |\langle \psi_f | \hat{e} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$


$$\langle \psi_f | x | \psi_i \rangle = \int \psi_f^* x \psi_i dx$$


「終」状態の波動関数

「始」状態の波動関数

「始」状態が原子に束縛された状態なら、

1) その波動関数は小さな範囲でだけ値を持つので、

終状態の波動関数の吸収原子の位置での大きさが重要

「始」状態が S 軌道、外乱部分が x (直線偏向の光) なら、

2) 「終」状態の平面波は x 方向に進行する。

3) 「終」状態が、x 方向の奇関数の時、吸収が大きくなる  
偶関数の時、小さくなる。

吸収原子位置

散乱原子位置

定在波の節や腹が  
交互に通過する



電子が励起される確率  
(遷移頻度)が変化する



吸収係数が振動  
= EXAFS 振動!

運動エネルギー: 大  
電子波の波長: 短

散乱(反射)波

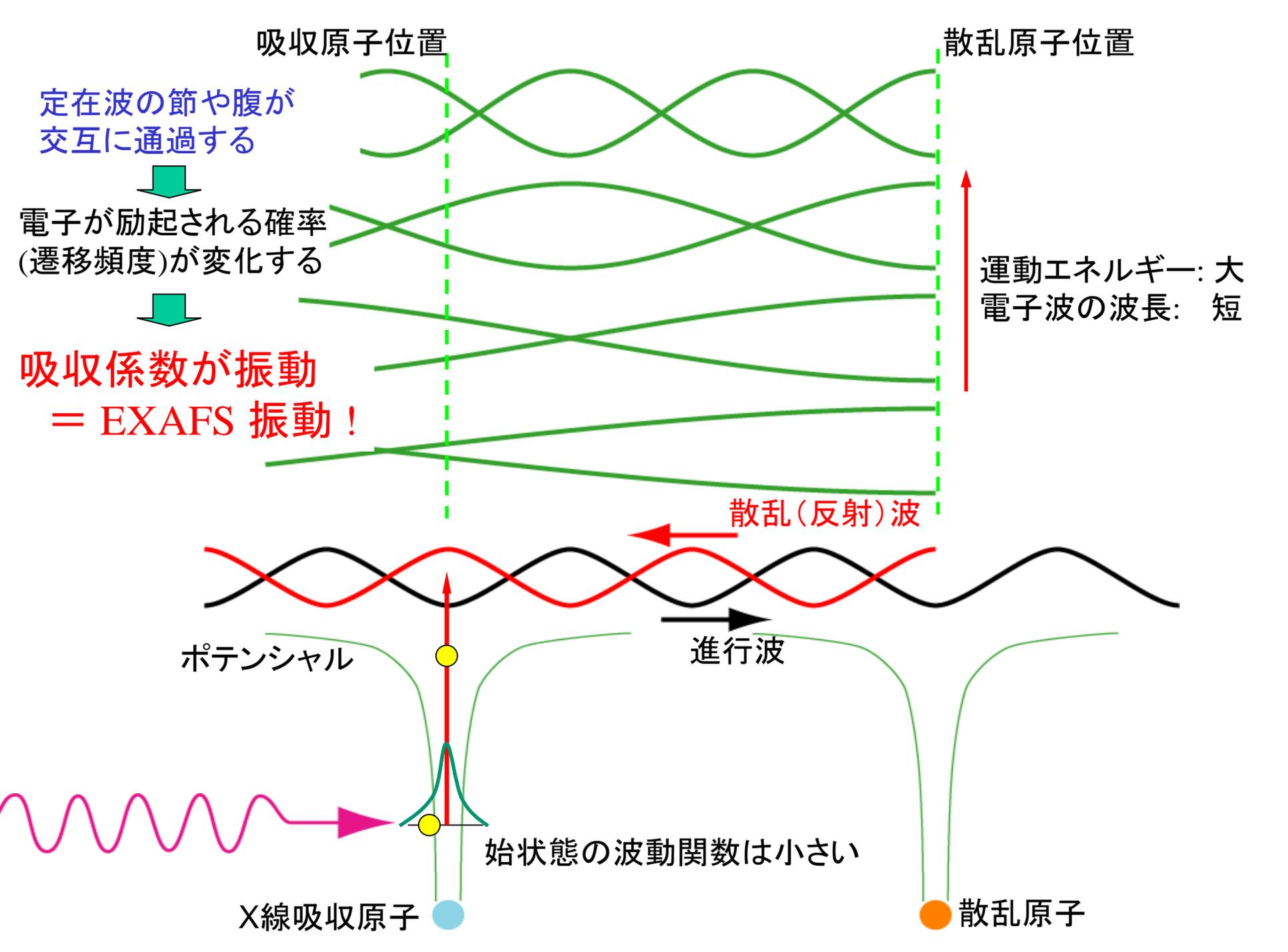
ポテンシャル

進行波

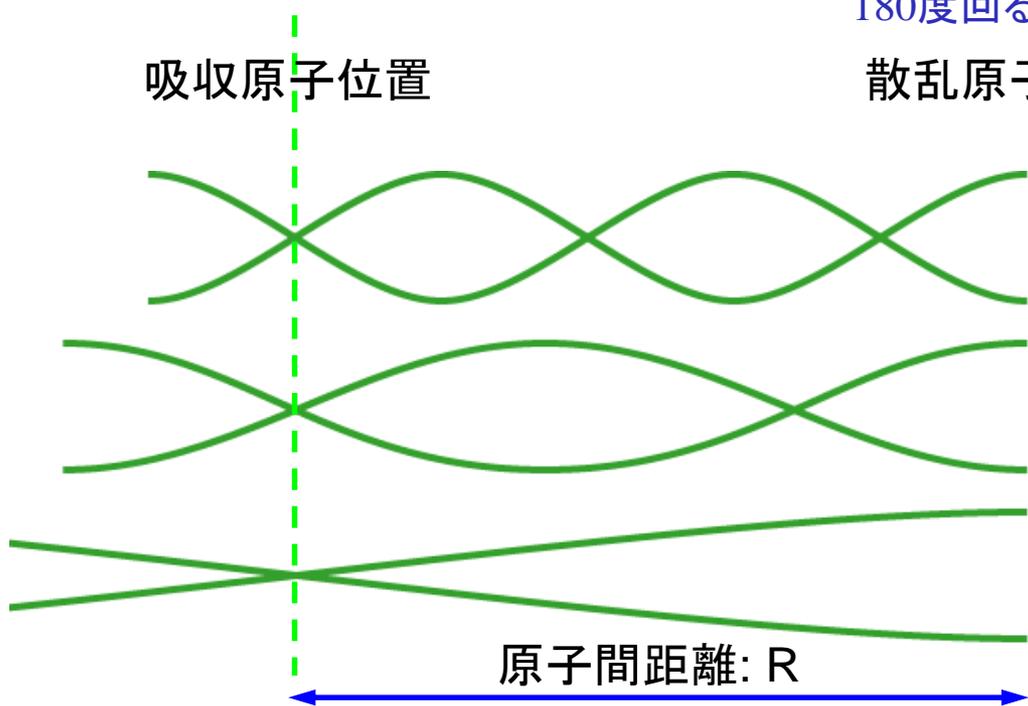
始状態の波動関数は小さい

X線吸収原子

散乱原子



# 振動の様子をもう少し 定量的に見てみる



反射で位相が  
180度回ると仮定

差は全て  $\Delta k = 2 \frac{\pi}{2R}$



$$k = 5 \frac{\pi}{2R}$$

$$k = 3 \frac{\pi}{2R}$$

$$\frac{2\pi}{\lambda} = k = 1 \frac{\pi}{2R}$$

$$5 \frac{\lambda}{2} = 2R$$

$$3 \frac{\lambda}{2} = 2R$$

$$1 \frac{\lambda}{2} = 2R$$

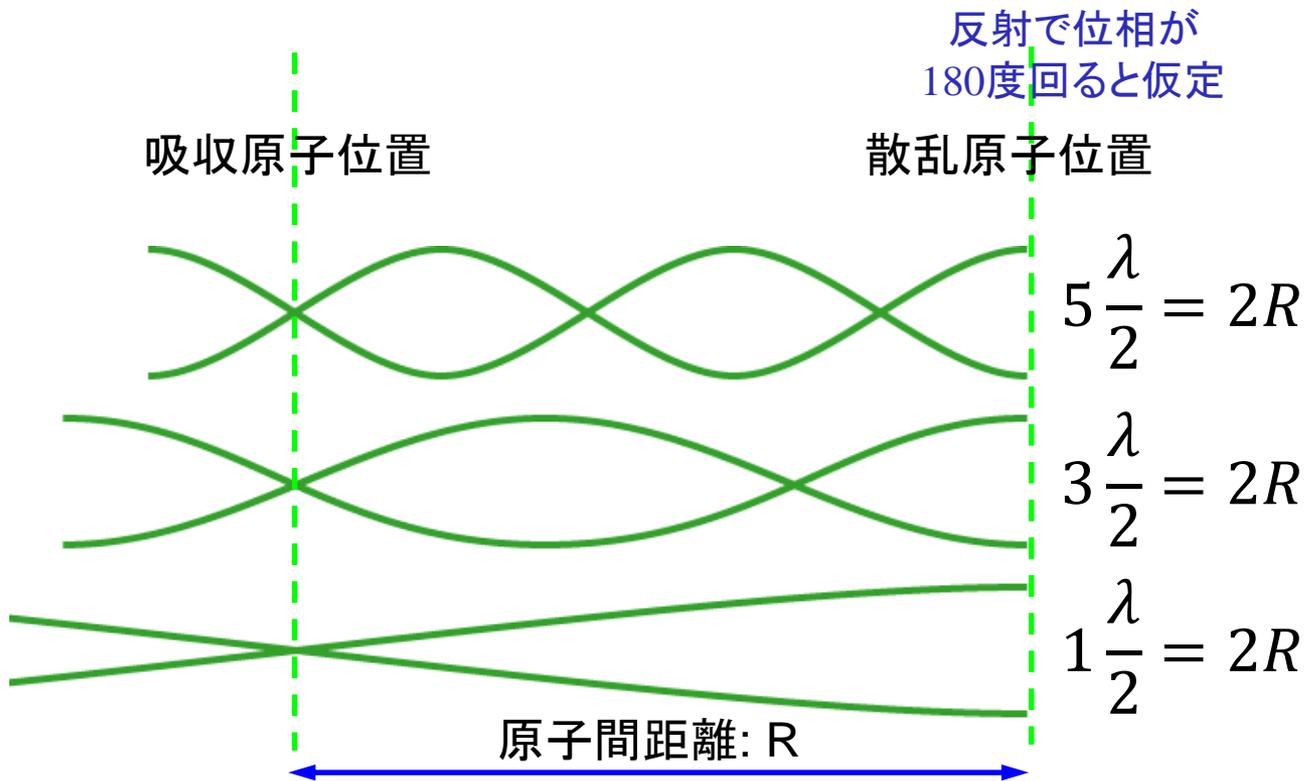
$$\lambda = \frac{4}{5} R$$

$$\lambda = \frac{4}{3} R$$

$$\lambda = \frac{4}{1} R$$

$$\Delta R = 4/3 - 4/5 = 0.5333$$

$$\Delta R = 4 - 4/3 = 2.666$$

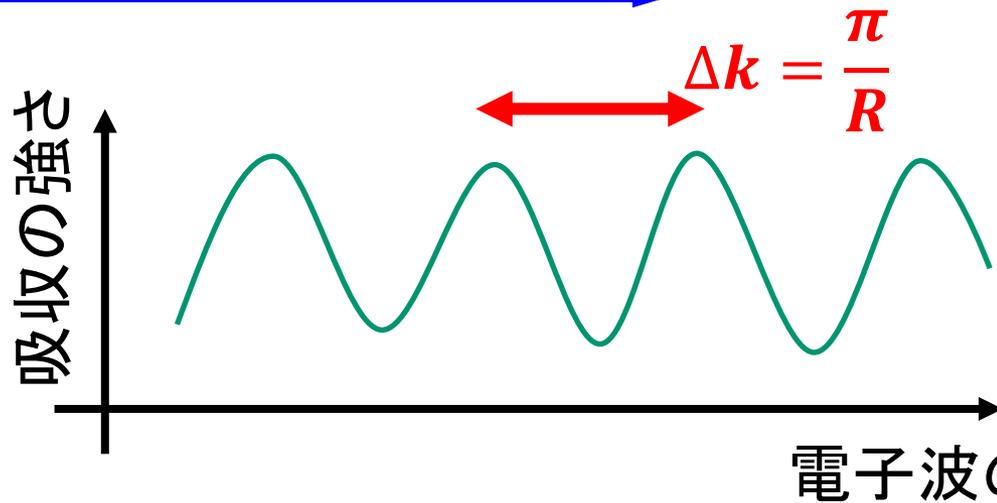


全て  $\Delta k = \frac{\pi}{R}$

$k = 5 \frac{\pi}{2R}$

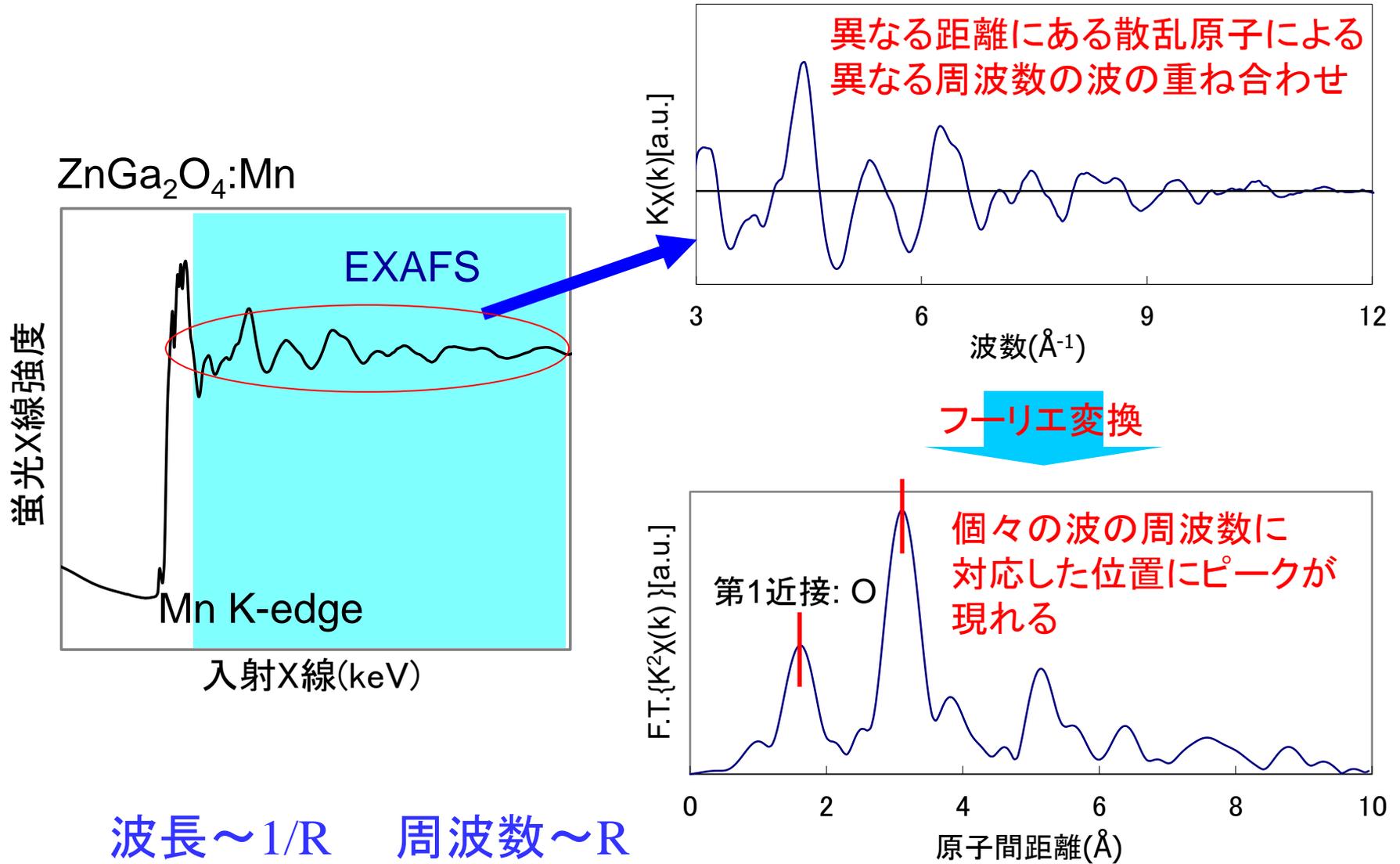
$k = 3 \frac{\pi}{2R}$

$\frac{2\pi}{\lambda} = k = 1 \frac{\pi}{2R}$



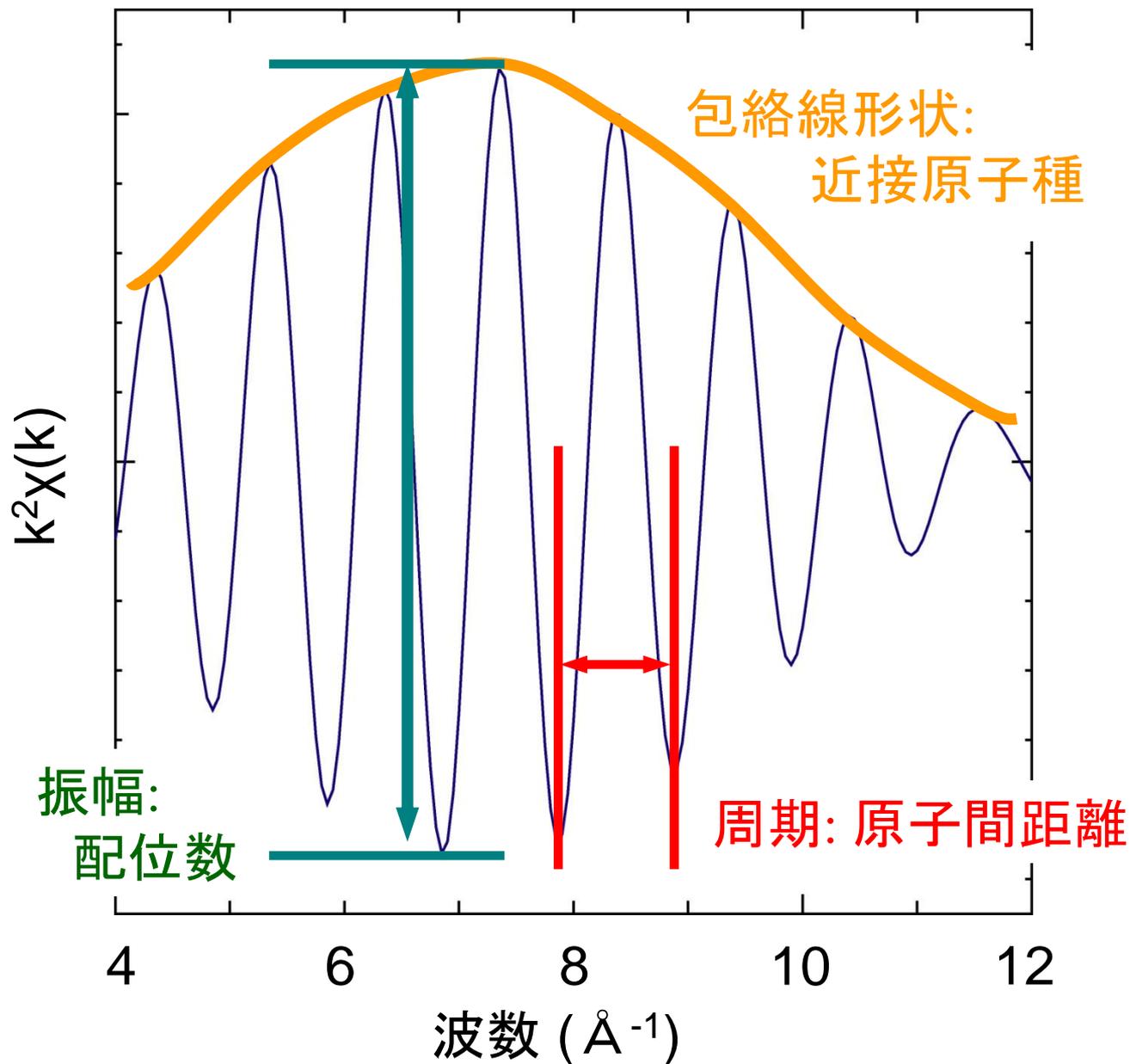
一定周期で  
振動する波

# EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)



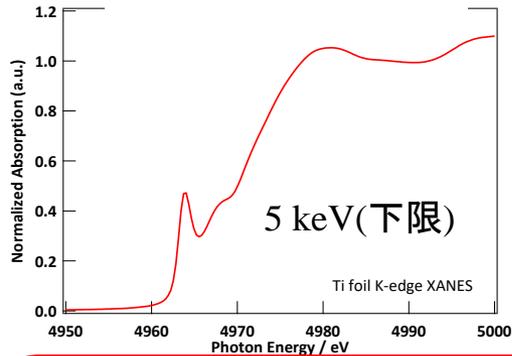
特定原子種の局所構造(配位子の種類、数、距離)がわかる。

# EXAFSスペクトルに含まれる情報

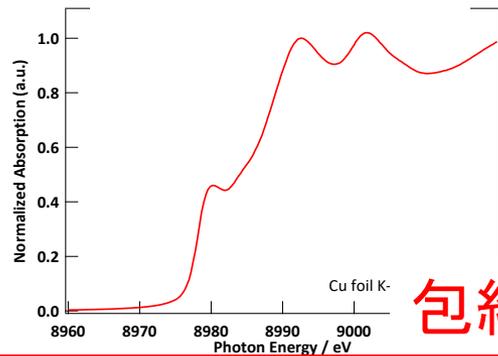


# 典型的な金属箔のスペクトル

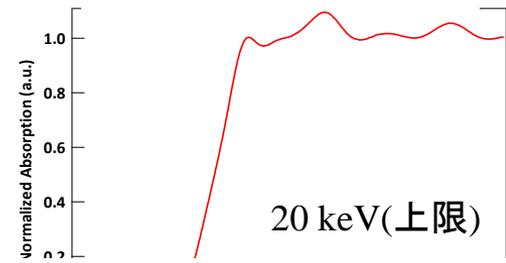
*Ti K-edge XAFS*



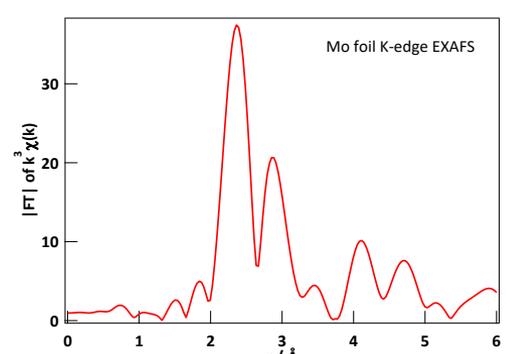
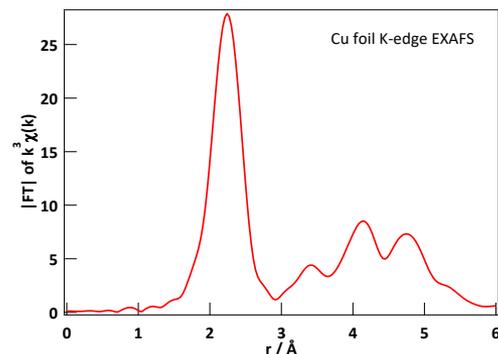
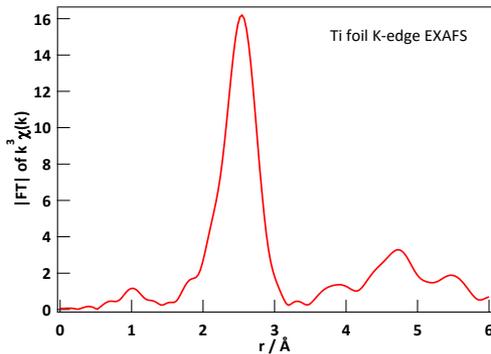
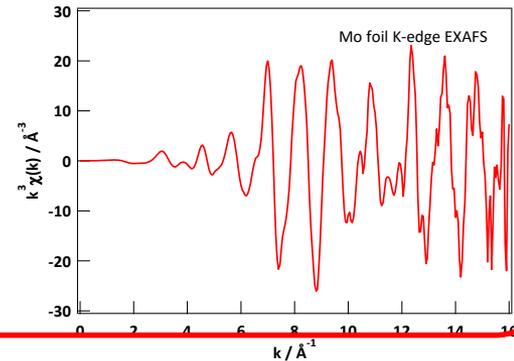
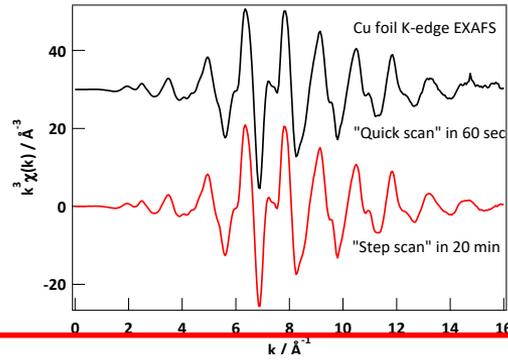
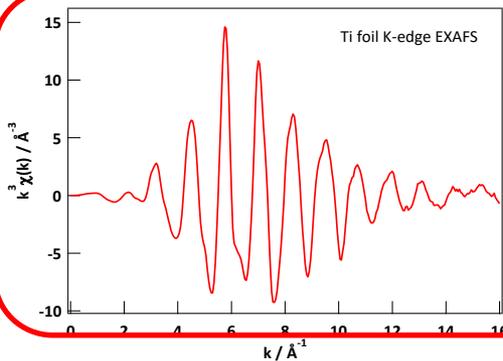
*Cu K-edge XAFS*



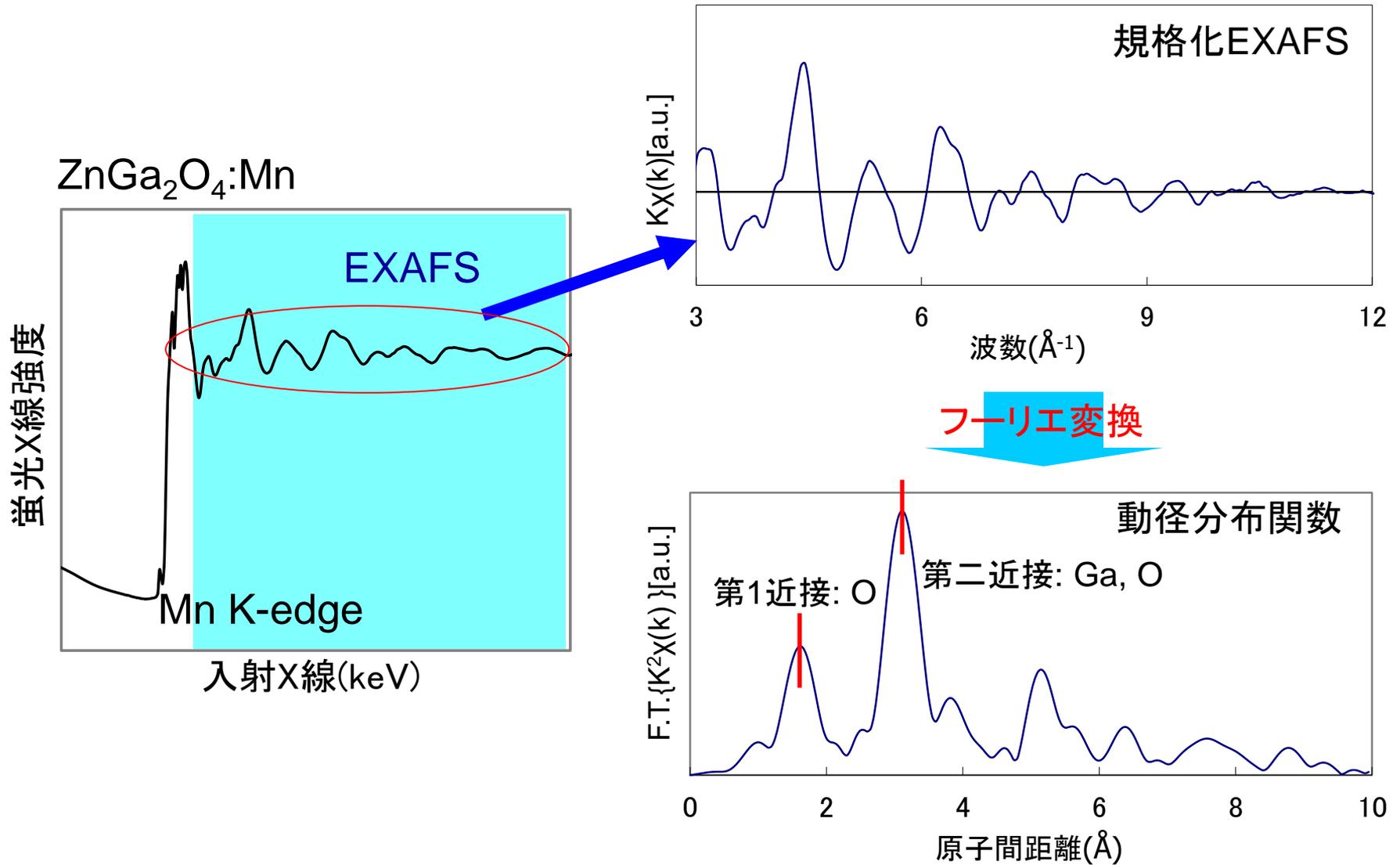
*Mo K-edge XAFS*



包絡線の形状変化に注目!

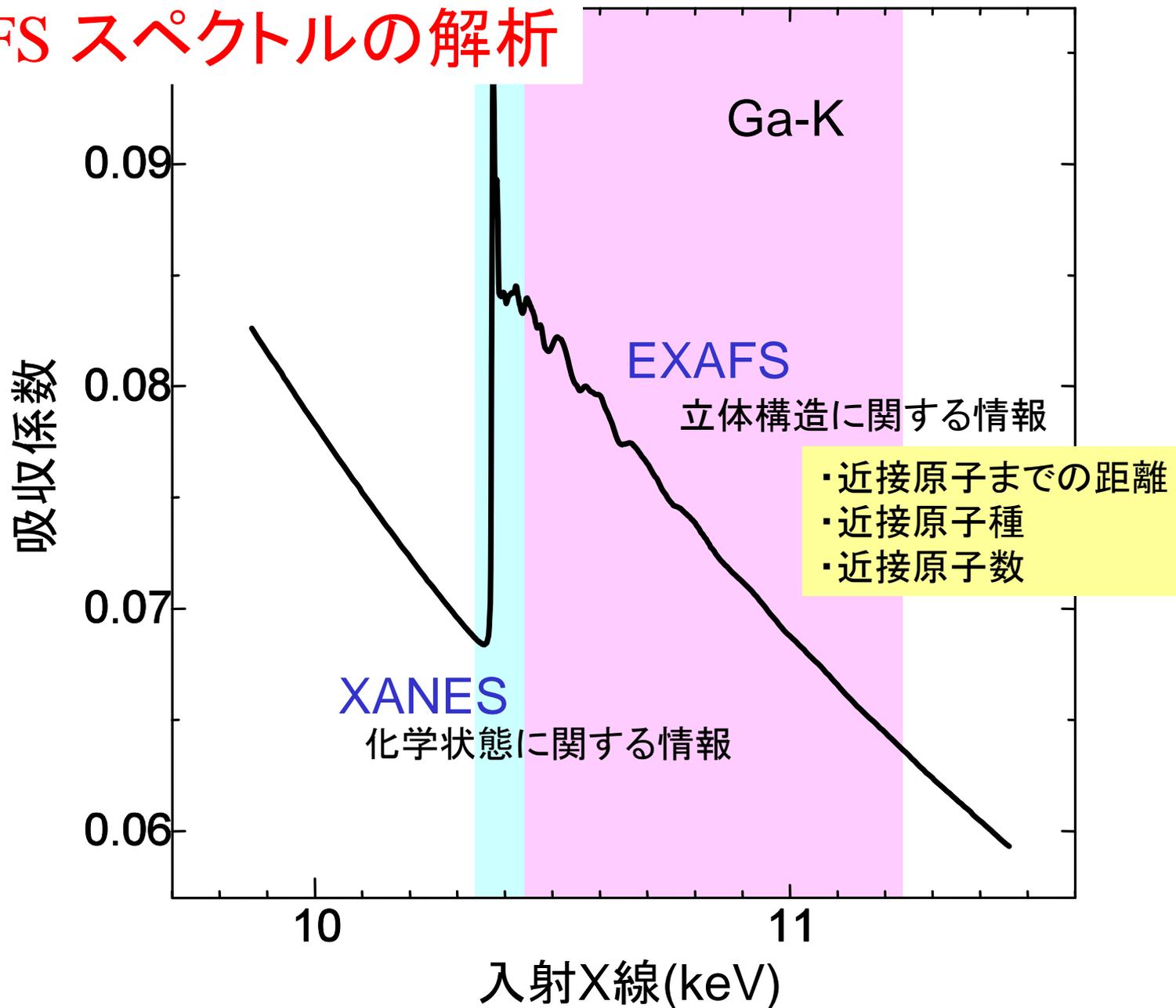


# EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)



特定原子種の局所構造(配位子の種類、数、距離)がわかる。

# XAFS スペクトルの解析



# XAFSスペクトルの解析

## EXAFSスペクトル

原子の「状態」の影響はほぼない。

「状態」= 価数、軌道、スピン...

原子の「環境」によって変化する。

「環境」= 原子間距離、配位数、配位種、立体配置

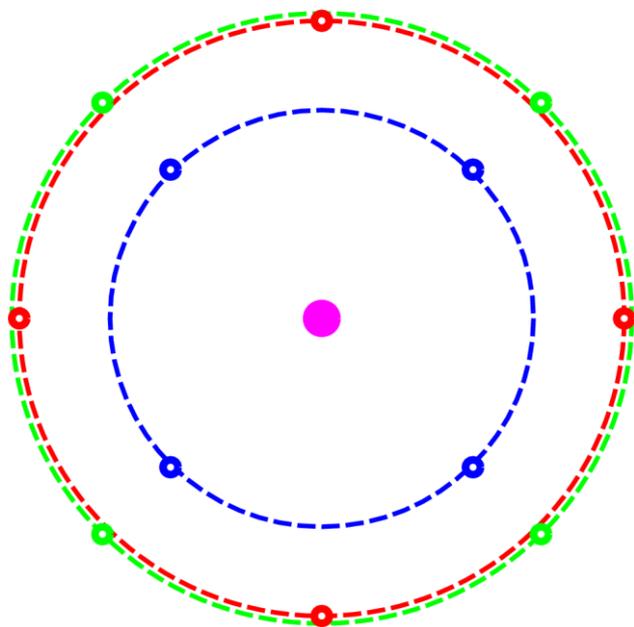
解析を行うには、「原子間距離」、「配位数」などのパラメータを取り込んだ「理論式」を立ててパラメータフィッティングを行う必要がある。

Athena/Artemis を使うなら、**Artemis** の出番。

# シェル (Shell, 殻)

XAFSスペクトルは周辺原子までの  
「距離」には依存するが、「方向」には依存しない。

同一種、等距離の原子の集合 = シェル



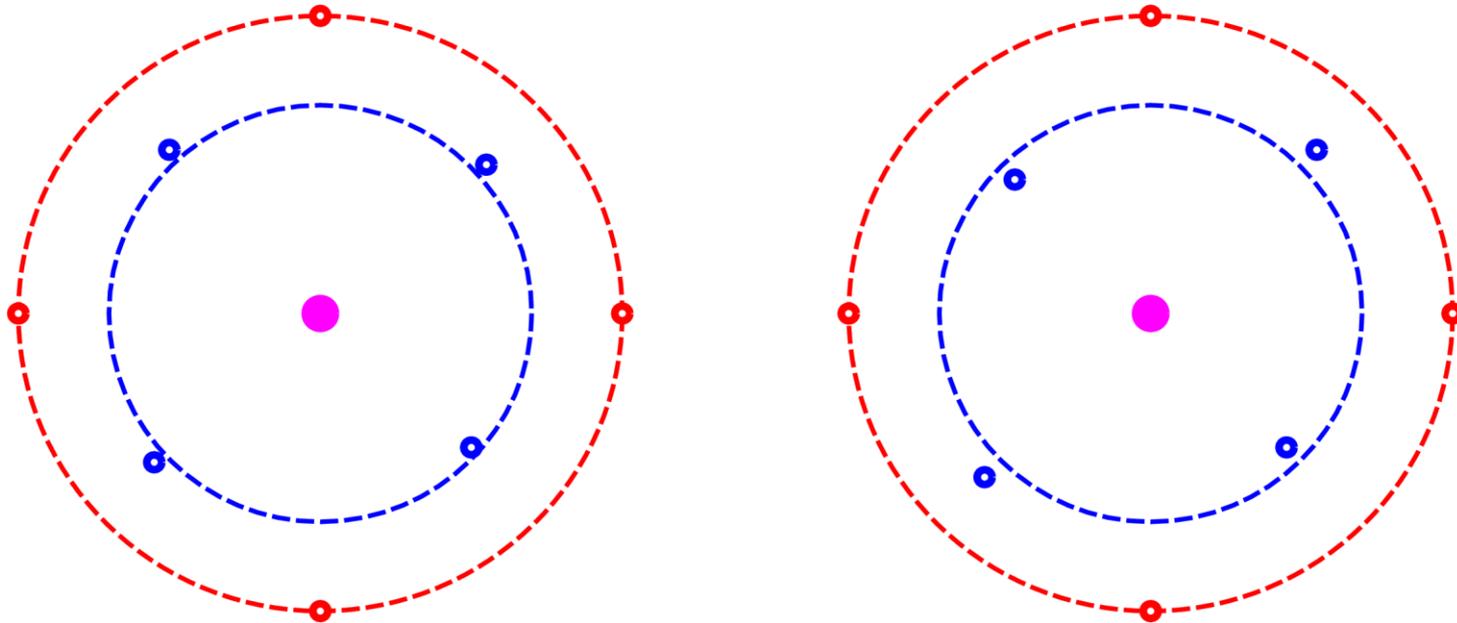
青原子4個が乗る青い丸はシェル  
「第1シェル」「最近接シェル」...

赤原子4個が乗る赤い丸もシェル  
「第2シェル」「第二近接シェル」...

緑原子は、種類が違うので第2シェル  
には入れられない。独立のシェルを  
作る。

EXAFS解析を行う際の一つのユニット。

# シェル (Shell, 殻) 補足



- ・一つのシェルに属する原子までの距離が多少異なっても「構造の乱れ」とらえて、一つのシェルだとみなす。
- ・左の例は、原子位置が「ランダム」にズれているので「乱れ」と捉えるしかない
- ・右の例は、規則的に配置がズれているので、二つのシェルに分けて考えることも可能。
  - 1) 解析の目的としてこの距離の差を区別して情報を得たいか
  - 2) そのためにはパラメータの数が増えてしまう(解析の精度が下がる) デメリットを受け入れられるか

# 一つのシェルに対する EXAFS の理論式 (解析のスタート地点)

振幅: 配位数

包絡線形状:  
近接原子種

周期: 原子間距離

$$\chi(k) = \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N}{R^2} |f(k, \pi)| \sin(2kR + \phi(k)) \exp(-2\sigma^2 k^2 - 2\frac{R}{\lambda})$$

励起効率の様な因子  
1以下で、1に近い数字

位相因子

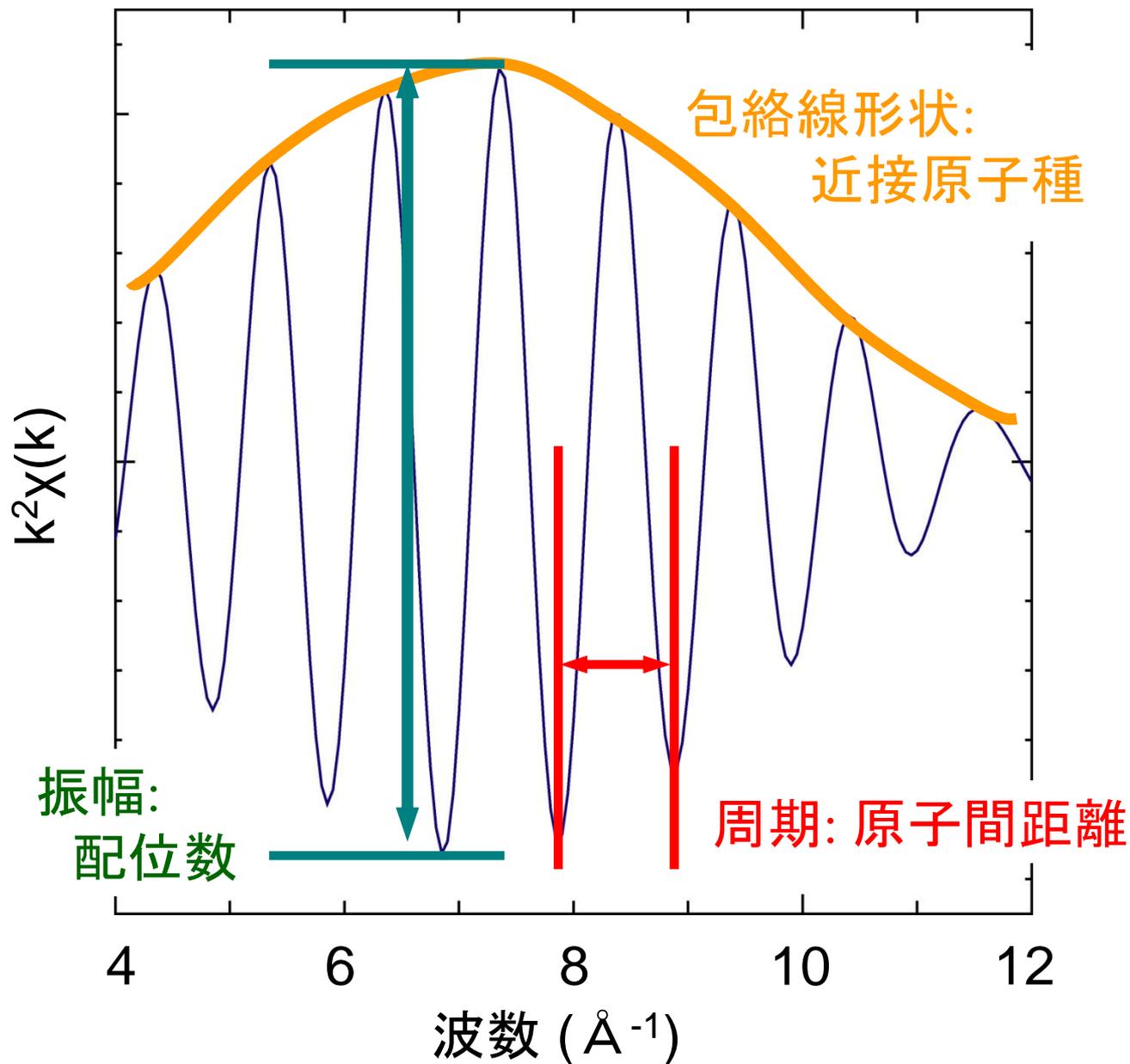
デバイワラ因子: 動的(熱的)、  
静的な構造の乱れによる減衰

距離の異なる原子を  
一つのシェルに押し込んだ

平均自由行程: 電子の到達  
可能範囲に対応  
多くの場合無視する  
(無限大と考える)

各シェルに対してこの式が書ける

# EXAFSスペクトルに含まれる情報



# EXAFSスペクトルに含まれる情報

---

注意:  $\chi(R)$  のピーク位置は  
原子間距離  $R$  そのものではない。 !!

$\phi(k) = C_0 + C_1k + C_2k^2 \dots$  の様に  $k$  の1次の項が  
 $\phi(k)$  に含まれると、 $\sin$  の中身は、  
 $\sin\{2k(R + C_1) + C_0 + C_1k + C_2k^2 \dots\}$  となる。

$$\chi(k) = \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N}{R^2} |f(k, \pi)| \sin(2kR + \phi(k)) \exp(-2\sigma^2 k^2 - 2\frac{R}{\lambda})$$

振動の周波数が  $R + C_1$  に変わったことになるので  
フーリエ変換したときのピーク位置も  $R + C_1$  の位置にズれる。

## 一つのシェルに対する EXAFS の理論式 (解析のスタート地点)

---

$$\chi(k) = \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N}{R^2} |f(k, \pi)| \sin(2kR + \phi(k)) \exp(-2\sigma^2 k^2 - 2\frac{R}{\lambda})$$

各シェルに対してこの式が書ける

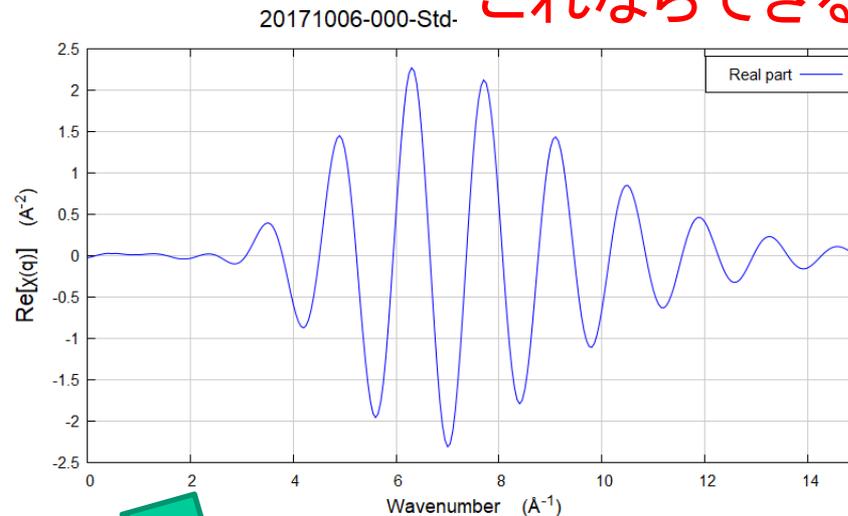
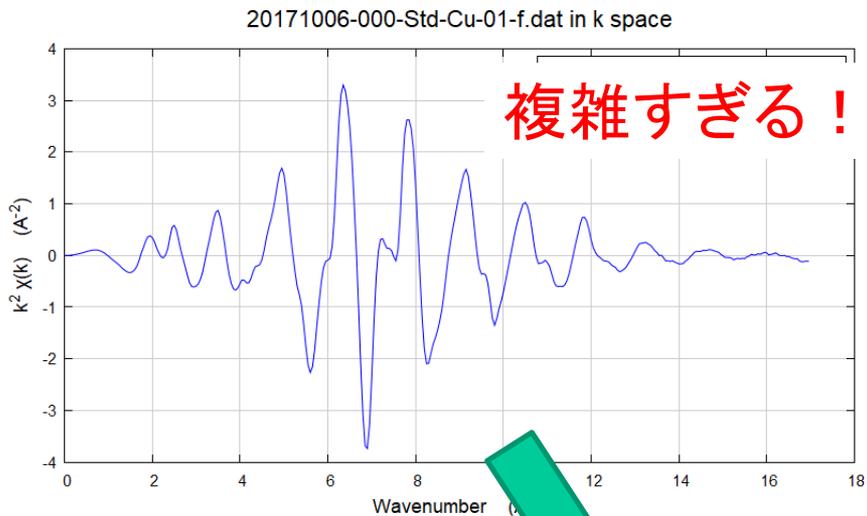
従って全体としては、

$$\chi(k) = \sum_{R, Element} \chi_{R, Element}(k)$$

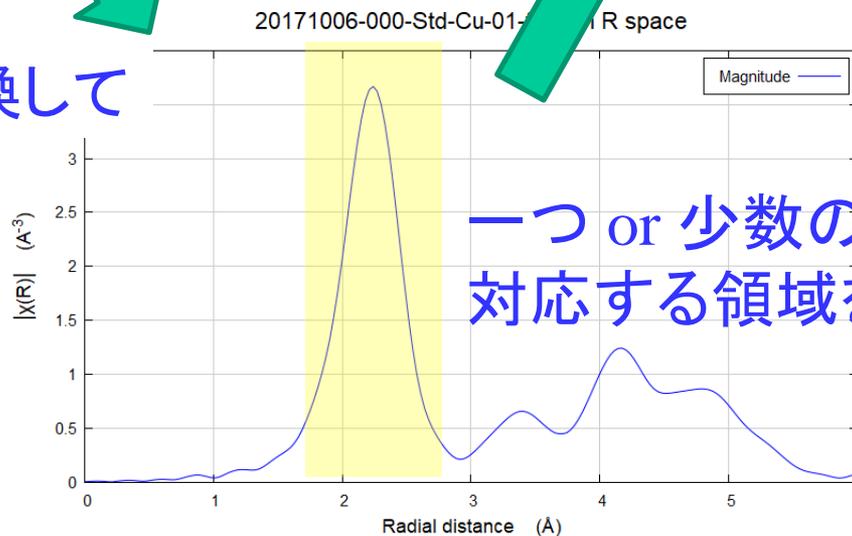
多くの場合、複雑になりすぎる！

# フーリエフィルタリング (2重フーリエ変換)

これならできる！



フーリエ変換して



逆変換(再変換)

一つ or 少数のシェルに  
対応する領域を選び

## 一つのシェルに対する EXAFS の理論式 (解析のスタート地点)

---

$$\chi(k) = \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N}{R^2} |f(k, \pi)| \sin(2kR + \phi(k)) \exp(-2\sigma^2 k^2 - 2\frac{R}{\lambda})$$

たった一つのシェルに着目しただけで  
こんなに多数のパラメータがある式を使って  
どうやって解析を行うのか？

# EXAFSスペクトルに含まれる情報

## 「ポータブル」なパラメータ

包絡線形状:  
近接原子種

$$\chi(k) = \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N}{R^2} |f(k, \pi)| \sin(2kR + \phi(k)) \exp(-2\sigma^2 k^2 - 2\frac{R}{\lambda})$$

位相因子

ポータブルなパラメータは

「中心原子」、「中心原子と散乱原子のペア」の種類だけに依存する。

「中心原子」、「原子ペア」が同じなら他の系でも  
同じ値を持つと考えて良い。

# 最も基本的な未知試料解析

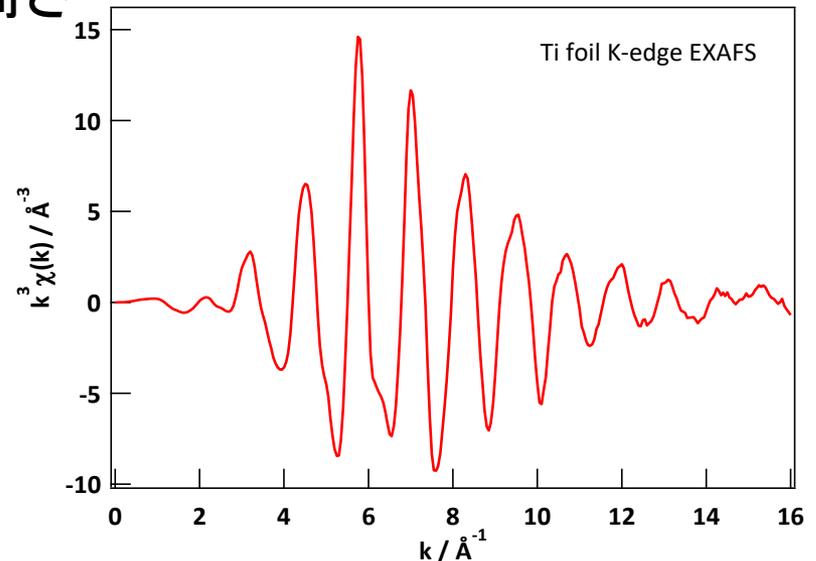
$$\chi(k) = \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N}{R^2} |f(k, \pi)| \sin(2kR + \phi(k)) \exp(-2\sigma^2 k^2 - 2\frac{R}{\lambda})$$

XAFSの式に含まれる未知量

$S_0$ 、 $N$ 、 $f$ 、 $R$ 、 $\Phi$ 、 $\sigma$ 、 $\lambda$

1回の測定であらわにわかる独立の量は3つ。

- 振幅
- 振動のピークの位置
- 振動の個々のピークの高さ  
(包絡線の形状)



# 最も基本的な未知試料解析

---

$$\chi(k) = \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N}{R^2} |f(k, \pi)| \sin(2kR + \phi(k)) \exp(-2\sigma^2 k^2 - 2\frac{R}{\lambda})$$

XAFSの式に含まれる未知量

$$S_0, N, f, R, \Phi, \sigma, \lambda$$

1回の測定であらわにわかる独立の量は3つ。

a) 振幅

$$S_0, N, (R)$$

b) 振動のピーク的位置

$$R, \Phi$$

c) 振動の個々のピークの高さ

$$f, \sigma, \lambda, (R)$$

# 最も基本的な未知試料解析

---

$$\chi(k) = \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N}{R^2} |f(k, \pi)| \sin(2kR + \phi(k)) \exp(-2\sigma^2 k^2 - 2\frac{R}{\lambda})$$

XAFSの式に含まれる未知量

$S_0$ 、 $N$ 、 $f$ 、 $R$ 、 $\Phi$ 、 $\sigma$ 、 $\lambda$

「標準」試料( $N$ 、 $R$ : 既知、 $\sigma$ 、 $\lambda$ : 適当に仮定)を測定。

a) 振幅

$S_0$ 、 $N$ 、( $R$ )

b) 振動のピークの位置

$R$ 、 $\Phi$

c) 振動の個々のピークの高さ

$f$ 、 $\sigma$ 、 $\lambda$ 、( $R$ )

→  $S_0$ 、 $\Phi$ 、 $f$ が決まる。(ポータブルな量が決まった!)

# 最も基本的な未知試料解析

$$\chi(k) = \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N}{R^2} |f(k, \pi)| \sin(2kR + \phi(k)) \exp(-2\sigma^2 k^2 - 2\frac{R}{\lambda})$$

XAFSの式に含まれる未知量

$S_0$ 、 $N$ 、 $f$ 、 $R$ 、 $\Phi$ 、 $\sigma$ 、 $\lambda$

「未知」試料( $N$ 、 $R$ : 未知、 $\sigma$ 、 $\lambda$ : 適当に仮定)を測定。  
( $S_0$ 、 $\Phi$ 、 $f$ は「標準」試料で決定済み)

a) 振幅

$S_0$ 、 $N$ 、( $R$ )

b) 振動のピークの位置

$R$ 、 $\Phi$

c) 振動の個々のピークの高さ

$f$ 、 $\sigma$ 、 $\lambda$ 、( $R$ )

→  $N$ 、 $R$ 、 $f$ (原子種、組成)が決まる。

# 最も基本的な未知試料解析

## 本当の EXAFS スペクトル解析は 2ステップ

### 第1ステップ

「標準」試料( $N$ 、 $R$ : 既知、 $\sigma$ 、 $\lambda$ : 適当に仮定)を測定。

- a) 振幅  $S_0$ 、 $N$ 、( $R$ )
  - b) 振動のピーク的位置  $R$ 、 $\Phi$
  - c) 振動の個々のピークの高さ  $f$ 、 $\sigma$ 、 $\lambda$ 、( $R$ )
- $S_0$ 、 $\Phi$ 、 $f$ が決まる。

### 第2ステップ

「未知」試料( $N$ 、 $R$ : 未知、 $\sigma$ 、 $\lambda$ : 適当に仮定)を測定。

- a) 振幅  $S_0$ 、 $N$ 、( $R$ )
  - b) 振動のピーク的位置  $R$ 、 $\Phi$
  - c) 振動の個々のピークの高さ  $f$ 、 $\sigma$ 、 $\lambda$ 、( $R$ )
- $N$ 、 $R$ 、 $f$  (原子種、組成)が決まる。

Artemis を使うと、第1ステップをシミュレーション(FEFF)で済ますことができるので一見、第2ステップしかないように見える。

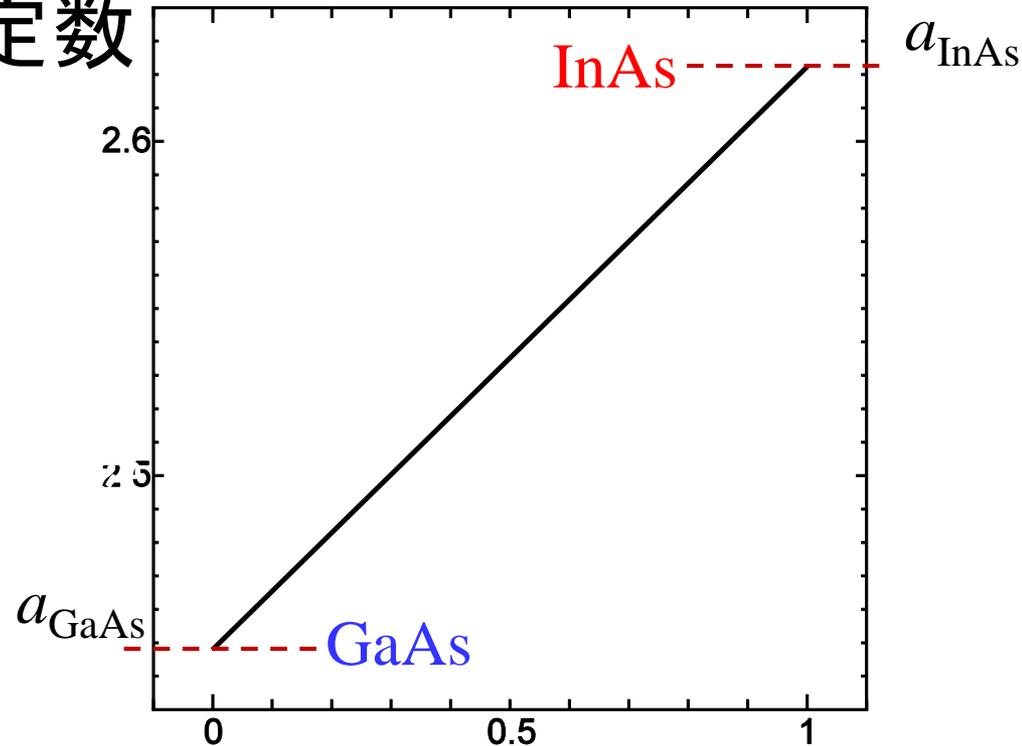
# ベガードの法則

混晶半導体の格子定数

↔ 組成比に比例

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  の  
格子定数/結合長

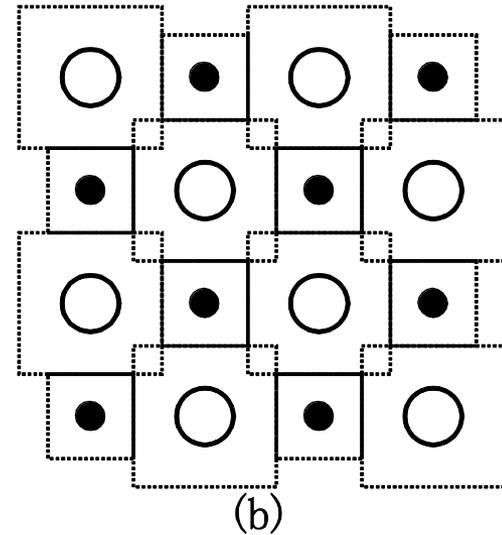
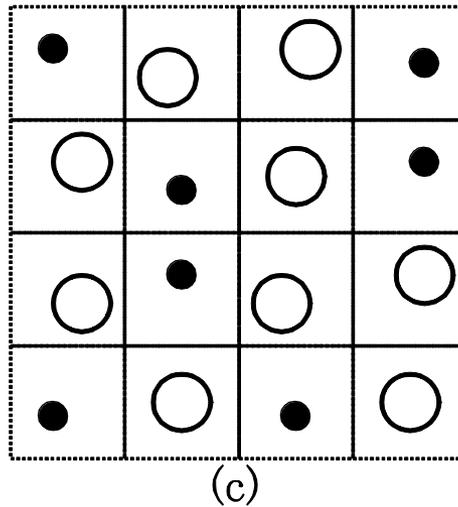
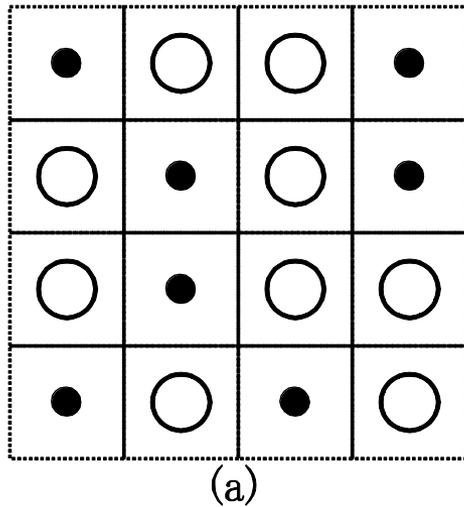
$$x a_{\text{InAs}} + (1-x) a_{\text{GaAs}}$$



# 例 : InGaAs のEXAFS解析

内部では何が？

- 平均格子定数の格子位置に整列？
- ランダムな結合長の平均？
- 特殊な規則構造？



# 例 : InGaAs のEXAFS解析

## XAFSで見てもみよう

1) 測定可能なのは As-K, Ga-K

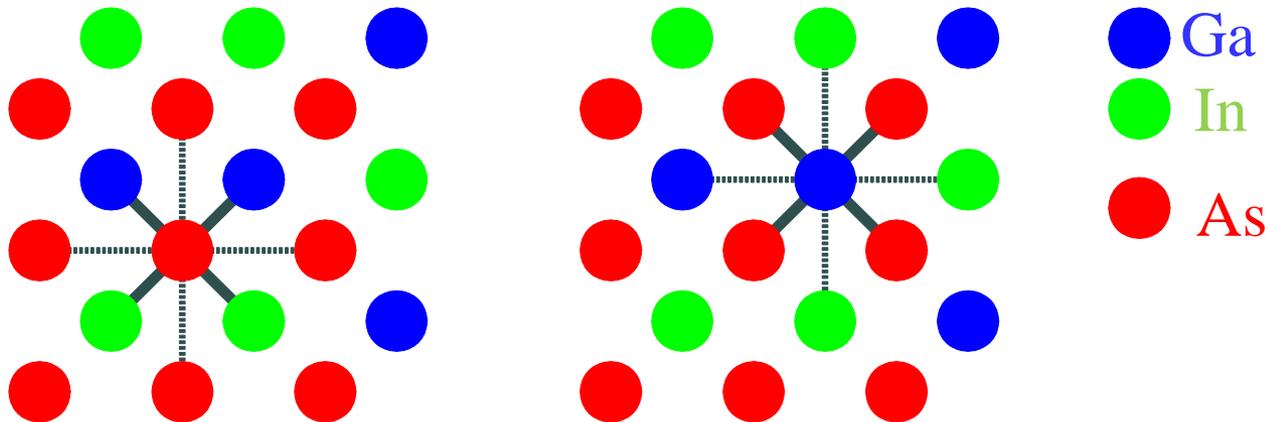
2) 標準試料として準備可能なのは GaAs, InAs

GaAs より Ga→As, As→Ga      InAs より As→In

3) 未知試料は

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} : (\text{InAs})_x(\text{GaAs})_{1-x}$

- As→Ga, As→In 配位数比: 平均組成
- As→Ga, As→In 結合長: 局所構造
- Ga→As 結合長: 局所構造(As からの観察と矛盾しないか)



## 例 : InGaAs のEXAFS解析

$$\chi(k) = \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N}{R^2} |f(k, \pi)| \sin(2kR + \phi(k)) \exp(-2\sigma^2 k^2 - 2\frac{R}{\lambda})$$

(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)As のAs 周りの構造を知りたい。

1) 標準試料として GaAs, InAs を準備し、測定する。

2)  $N(=4)$ ,  $R(\text{As-Ga}=2.45, \text{As-In}=2.62)$  は既知。

$\sigma(=0.05)$  は仮定。 $\lambda(=0)$  は無視。

→ 未知だった  $S_0, f_{\text{As-In}}, f_{\text{As-Ga}}, \Phi_{\text{As-In}}, \Phi_{\text{As-Ga}}$  が決まる。

3) 構造未知の InGaAs を測定する。

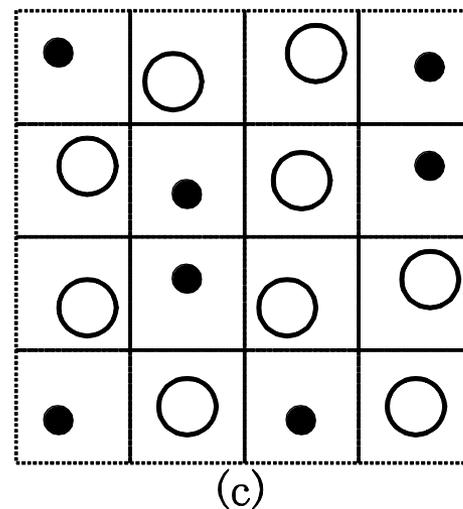
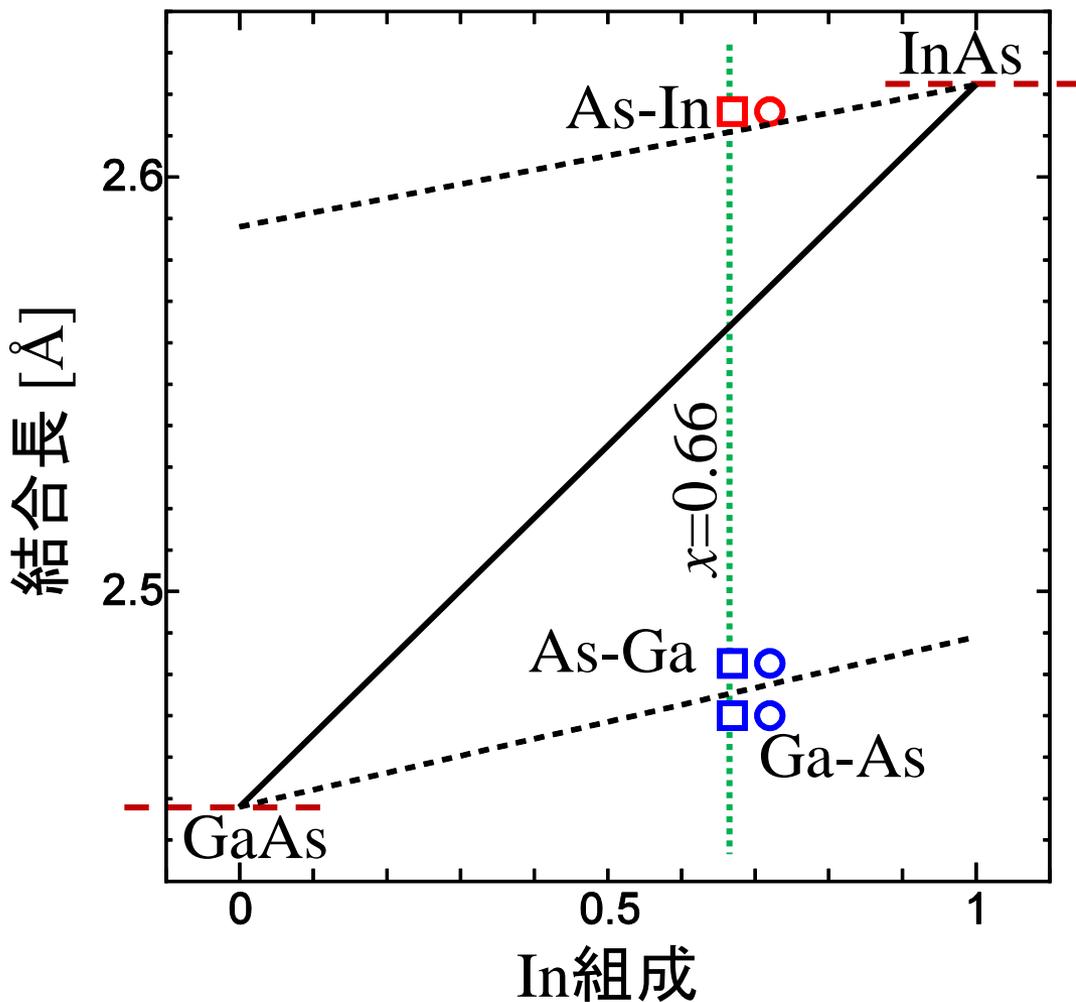
$S_0, f_{\text{As-In}}, f_{\text{As-Ga}}, \Phi_{\text{As-In}}, \Phi_{\text{As-Ga}}$  が分かっているので、

$\chi(k) = x \chi_{\text{As-In}}(k) + (1-x) \chi_{\text{As-Ga}}(k)$  と考えてフィッティングすると

→  $N_{\text{In}} = xN, N_{\text{Ga}} = (1-x)N, R_{\text{As-In}}, R_{\text{As-Ga}}$  が決まる。

# 例：InGaAs のEXAFS解析

## 結果



各原子は、平均格子の中に  
本来の結合長を最大限主張  
しながら押し合っている

# 例 : InGaAs のEXAFS解析

## 歴史的経緯

Atomic scale structure of random solid solution: EXAFS study of GaInAs  
J.C. Mikkelsen, Jr., and J.B. Boyce, Phys. Rev. Lett., 49 (1982), pp. 1412-1415.

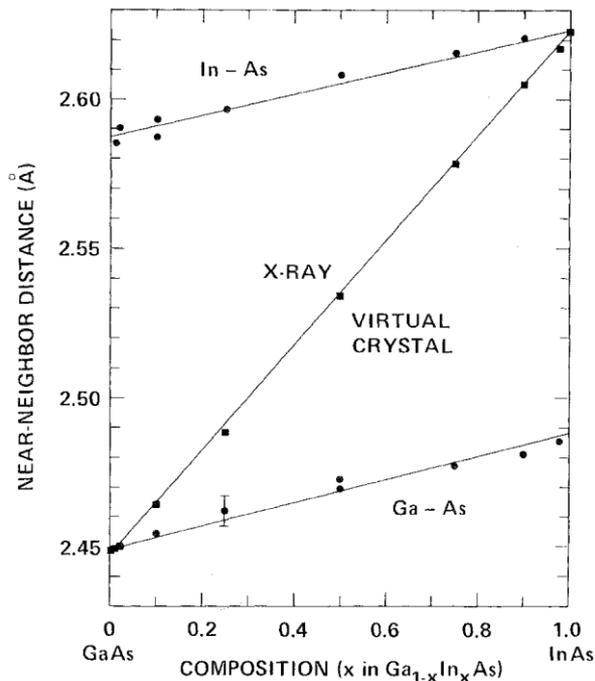
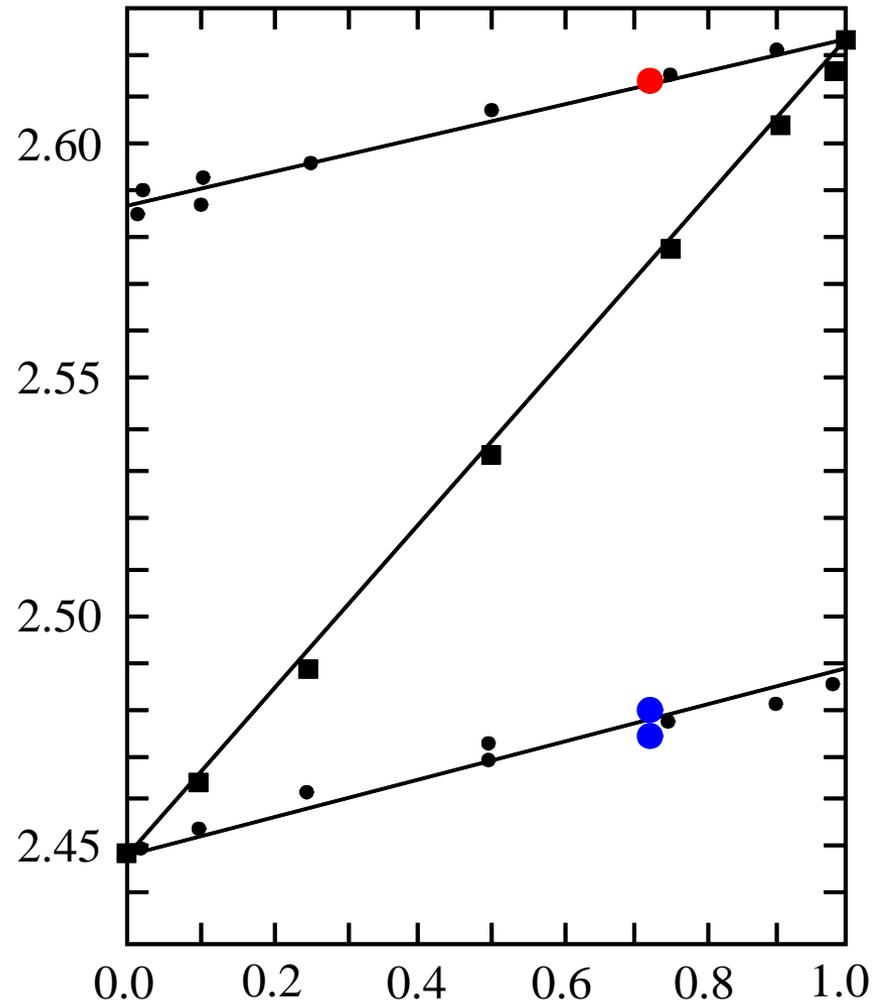


FIG. 2. Near-neighbor distances, Ga-As (lower curve) and In-As (upper curve), vs mole fraction InAs in the alloy  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ . The average cation-anion spacing calculated from the measured lattice constant, namely,  $3^{1/2}a_0/4$  (middle curve), is seen to accurately follow Vegard's Law.



## EXAFS解析できるパラメータ(未知数)の数

---

$$\chi(k) = \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N}{R^2} |f(k, \pi)| \sin(2kR + \phi(k)) \exp(-2\sigma^2 k^2 - 2\frac{R}{\lambda})$$

一つのシェルを解析するだけでも、  
N, R,  $\sigma$ , E0 という4つのパラメータが出てくる。

例えばもし、  
「第一近接に一種類の原子、第二配圏に二種類の原子を  
考えてフィッティングしよう」と思うと、12個ものパラメータが  
出てきてしまう。いいのか？

# EXAFS解析できるパラメータ(未知数)の数

$$\chi(k) = \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N}{R^2} |f(k, \pi)| \sin(2kR + \phi(k)) \exp(-2\sigma^2 k^2 - 2\frac{R}{\lambda})$$

解析に使える

パラメータの数は**最大**

$$\frac{2\Delta R \Delta K}{\pi} + 0,1,2 \text{ 個まで !! (重要!!!)}$$

$\Delta K$  : フーリエ変換した、 $k$ 空間の範囲

$\Delta R$  : 解析対象にする  $r$ 空間の範囲

例えばもし、 $\Delta K = 15 - 3 = 12$ ,  $\Delta R = 3 - 2 = 1$  だったら

$$(2 \times 12 \times 1) / 3.14 = 7.64 \dots$$

パラメータ8個がギリギリ、12個は無理。

$\frac{2\Delta R \Delta K}{\pi} + 0,1,2$  個まで使えることを保証されてるわけではない。

これを越えてはダメ、という限界。

# Artemis に関する注意点

Artemis で標準試料のパラメータを FEFF を使って計算する場合、プログラムの流れに従うと

1. Atoms に構造の情報(cifファイル等)を渡して  
FEFF の入力ファイルを作る
2. FEFF で計算を行い、Artemis で使う  
後方散乱振幅、位相因子を得る

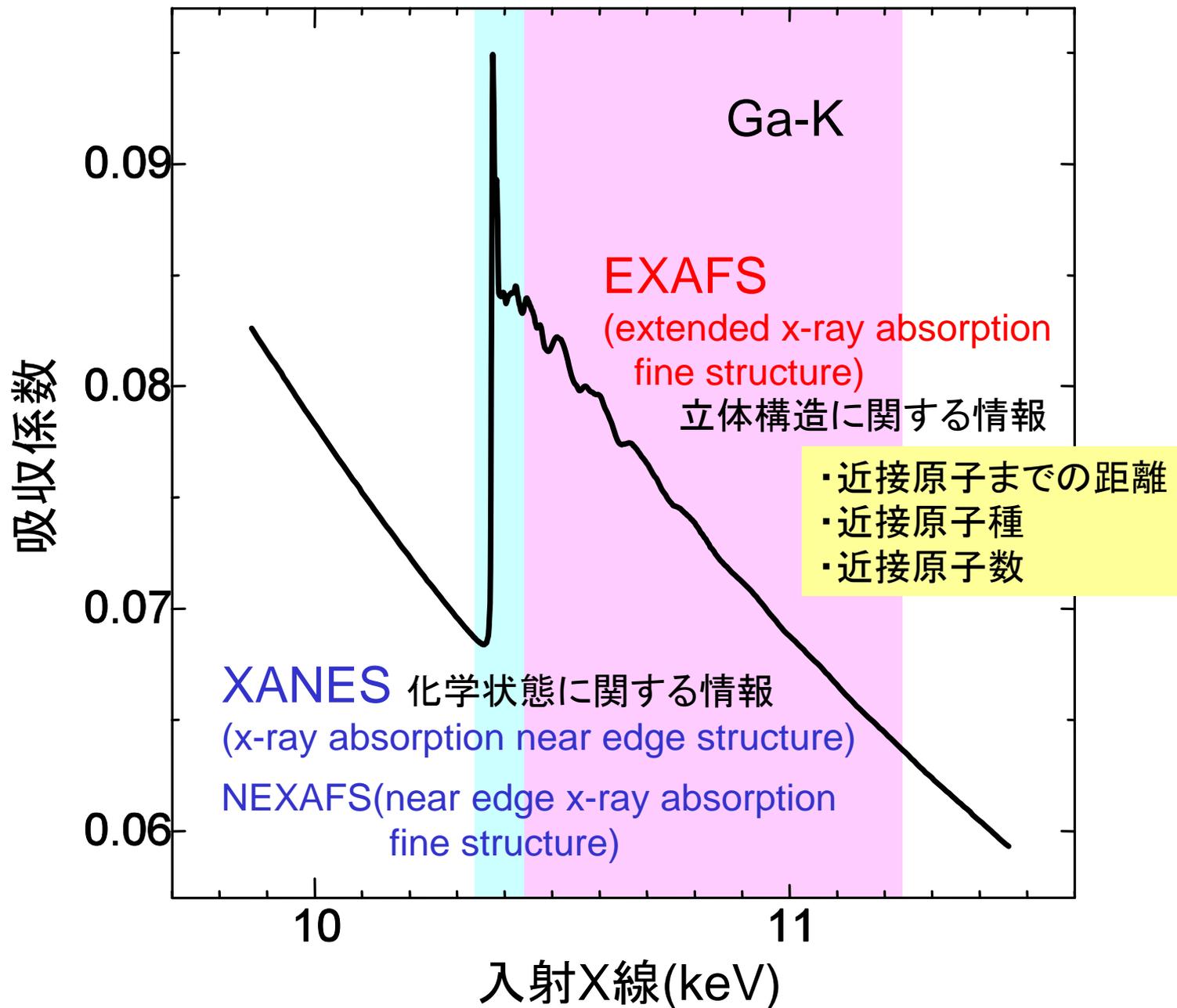
という手順になる。このため、XAFS解析のためにはあらかじめ「構造情報」を得る必要があるように思われがち。

**ほんとうは、Atoms の使用は必須では無い !!!!!**

(EXAFSの理論式には距離は出てくるが立体配置は含まれない)

「吸収原子種」、「散乱原子種」、「2原子間距離(仮の数値)」  
だけを書いた FEFF の入力ファイルを準備すれば十分 !!!!

Atoms + FEFF は、むしろ Athena を使ってスペクトルを  
絵として眺めるときに使いましょう。



# $\chi(k)$ と $X(R)$ に関する小話

## 1. 位相因子

$X(R)$  のピーク位置は原子間距離 ?

## 2. $X(R)$ のピーク形状

ピークが分裂したら、距離は複数ある ?

## 3. 最大パラメータ数

何に由来する ? ちょっとぐらい超えても良い ?

## 4. 最大パラメータ数

納得できる ?

## 5. $\chi(k)$ の形と $X(R)$ の形の関係

いじってみよう。

a) 後方散乱振幅、b) 位相因子の 0 次

c) 窓関数、d) デバイワラ因子

d)  $k^n$  因子の次数

# EXAFSスペクトルに含まれる情報

注意:  $\chi(R)$  のピーク位置は  
原子間距離  $R$  そのものではない。 !!

振幅: 配位数      包絡線形状: 近接原子種      周期: 原子間距離

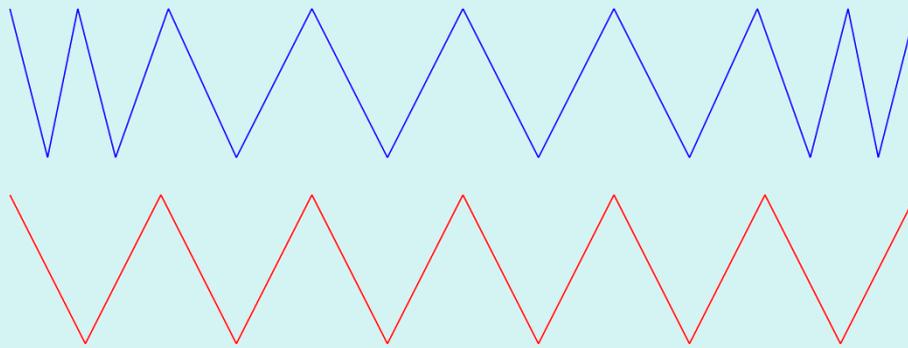
$$\chi(k) = \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N}{R^2} |f(k, \pi)| \sin(2kR + \phi(k)) \exp(-2\sigma^2 k^2 - 2\frac{R}{\lambda})$$

位相因子

デバイワラ因子: 動的(熱的)、  
静的な構造の乱れによる減衰

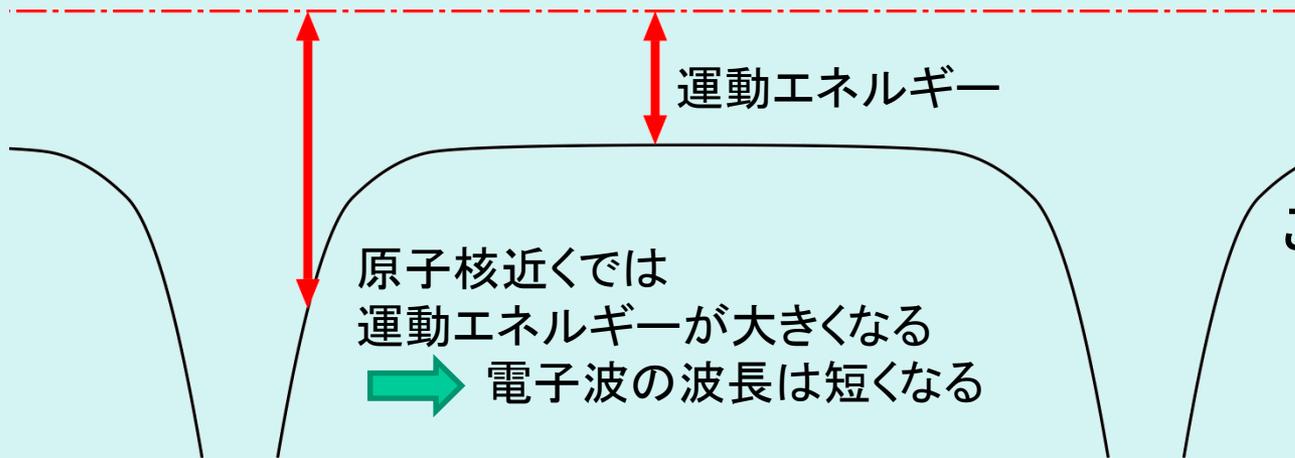
平均自由行程: 電子の到達  
可能範囲に対応

# 位相因子？



波長が変化するので  
8周期になった

一定波長なら  
6周期分だったはず



運動エネルギー

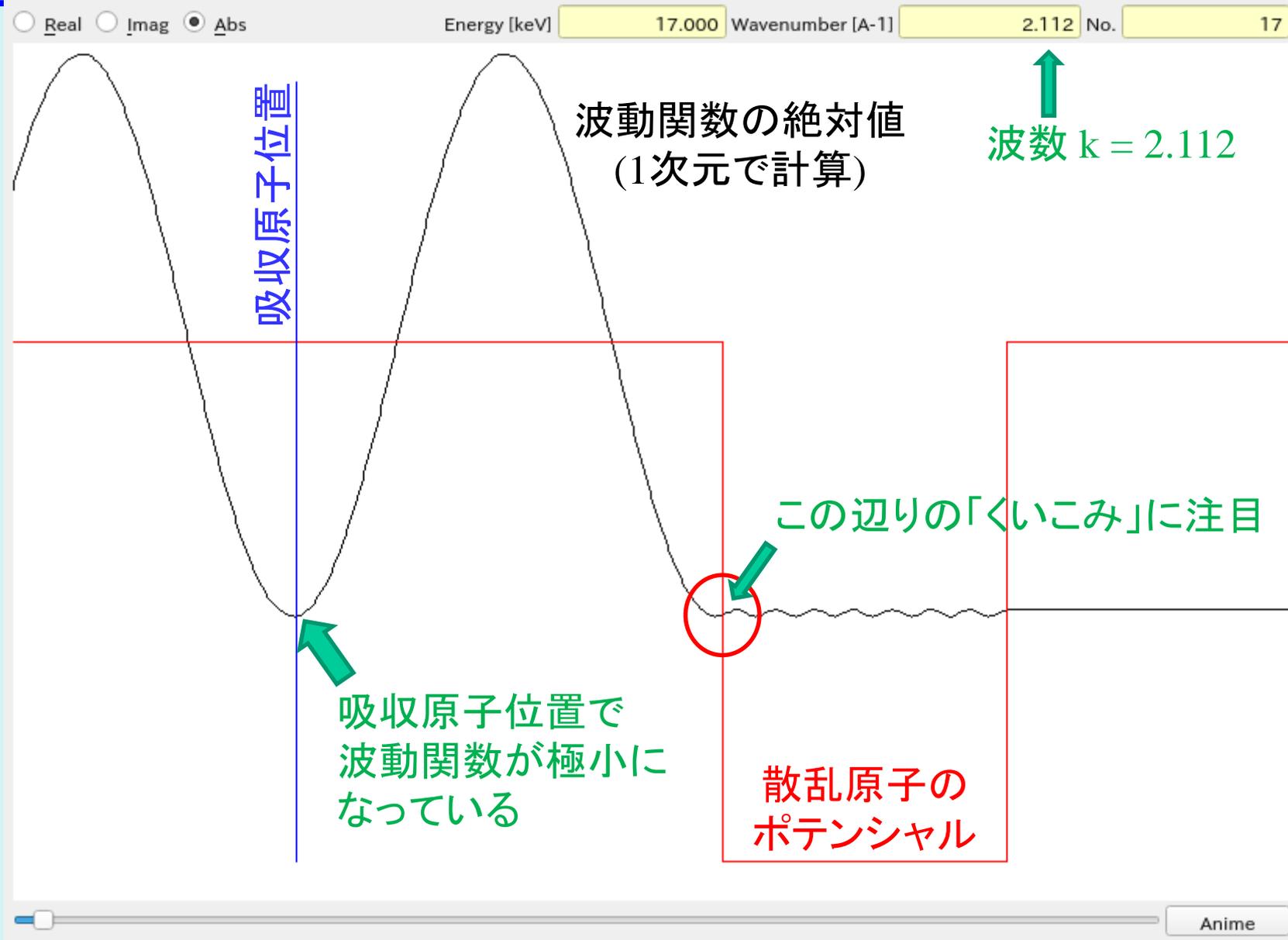
原子核近くでは  
運動エネルギーが大きくなる  
→ 電子波の波長は短くなる

この差が「位相因子」  
(の一つの原因)

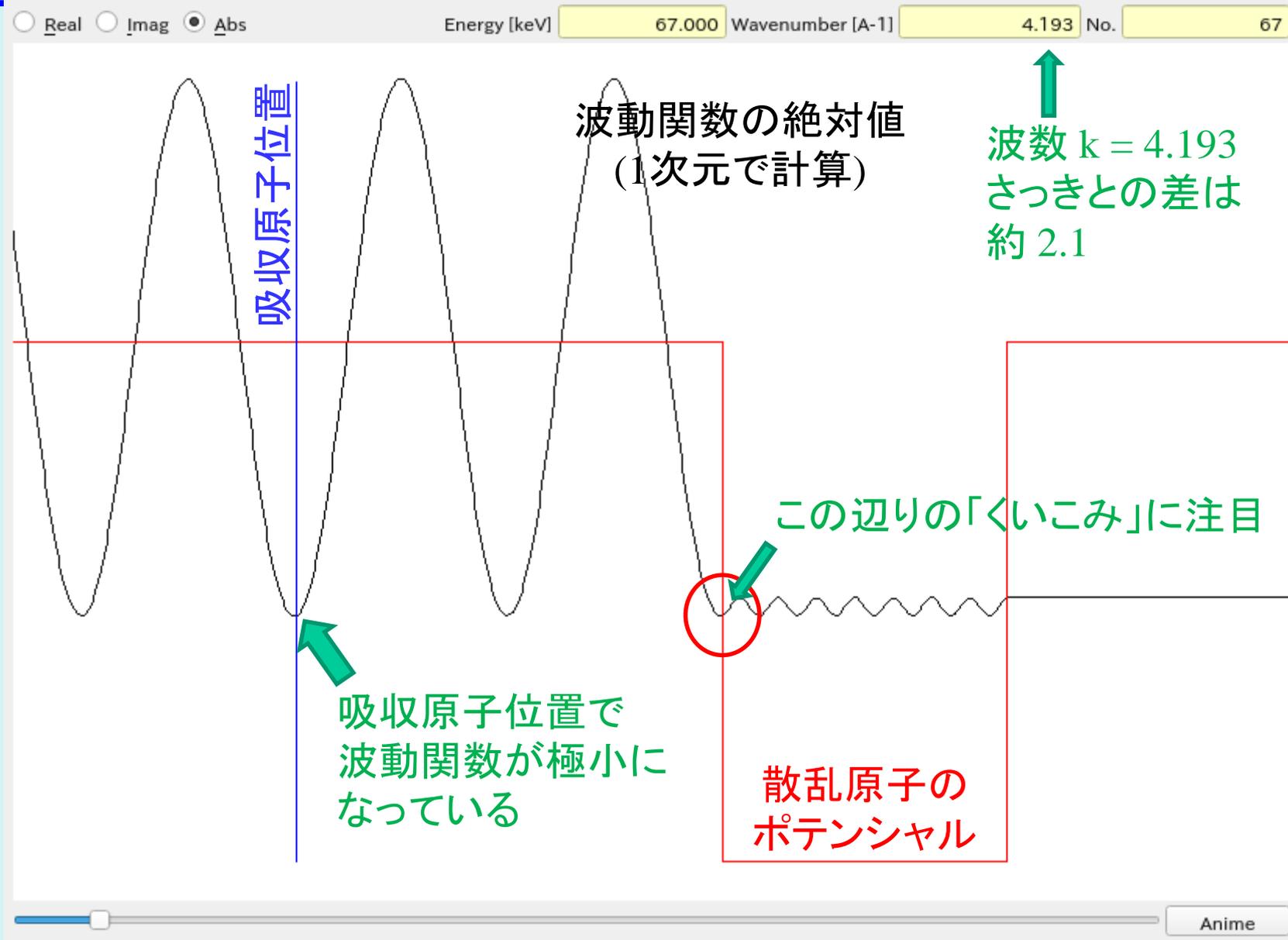
重要!!

中心原子と散乱原子で決まる。  
(原子間距離や配置に依存しない)  
反射することそのものによる位相変化もある。  
これも原子が決まると決まる。

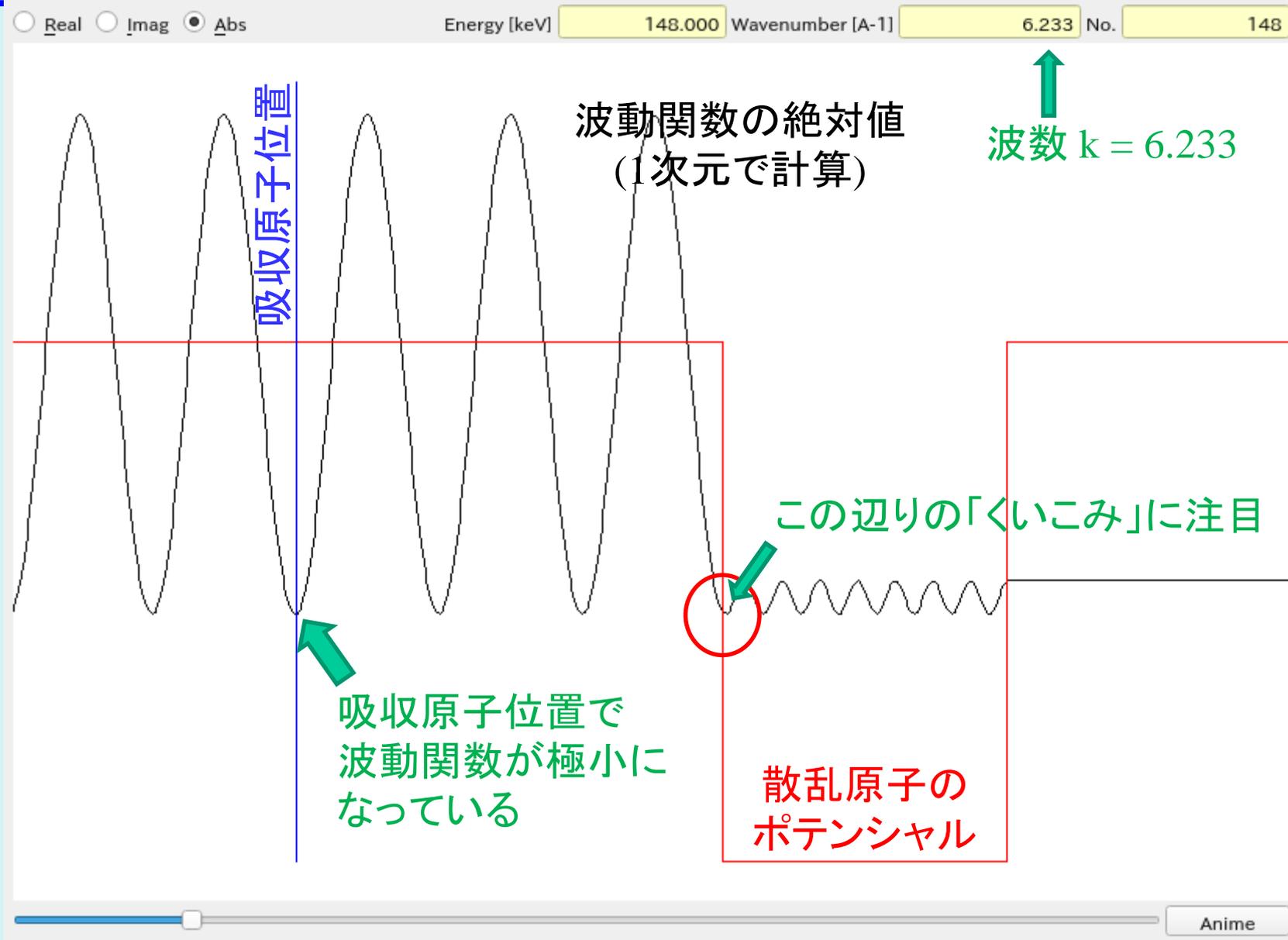
# 位相因子？



# 位相因子？

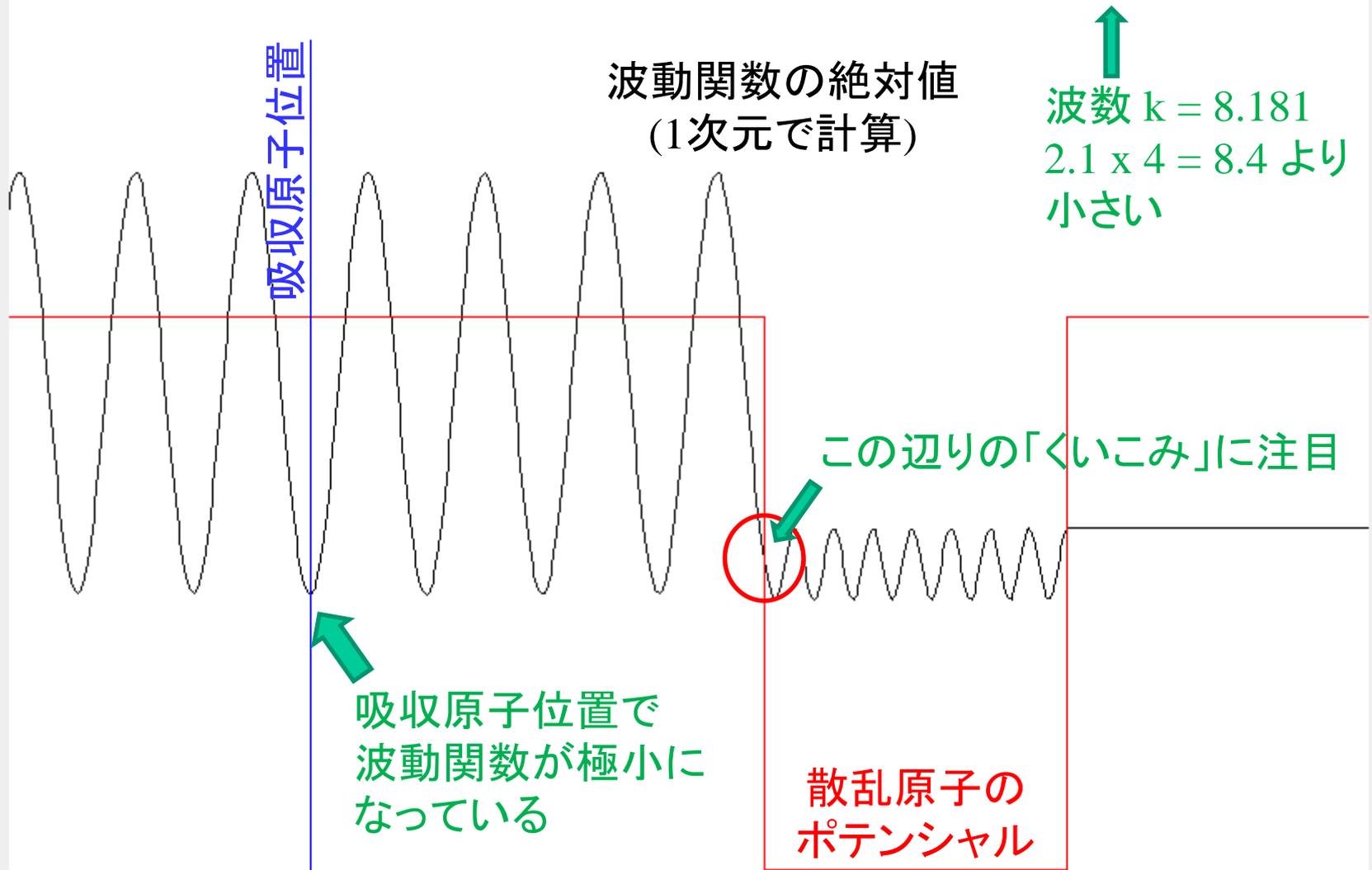


# 位相因子？



# 位相因子？

Real  Imag  Abs Energy [keV] 255.000 Wavenumber [A-1] 8.181 No. 255



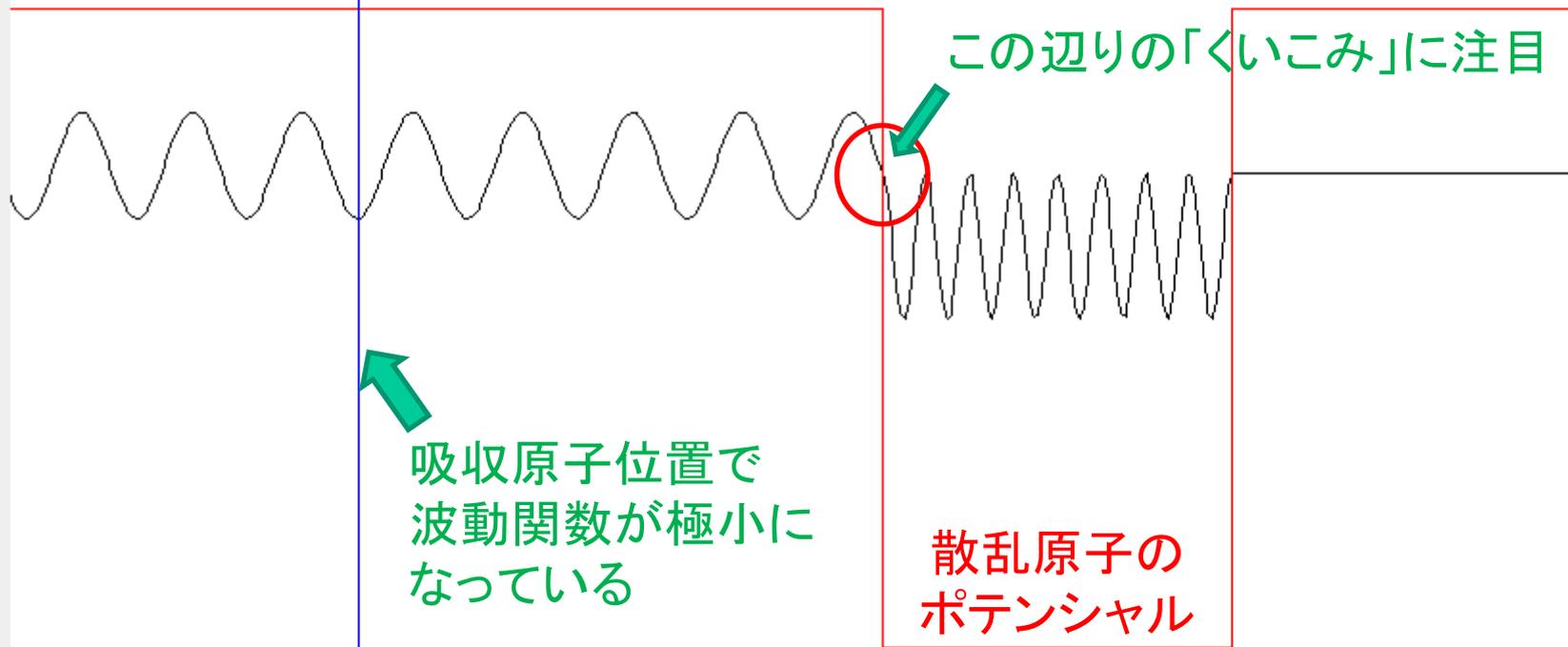
# 位相因子？

Real  Imag  Abs Energy [keV] 379.000 Wavenumber [A-1] 9.974 No. 379

吸収原子位置

波動関数の絶対値  
(1次元で計算)

↑  
波数  $k = 9.974$   
( $2.1 \times 5 = 10.5$ )



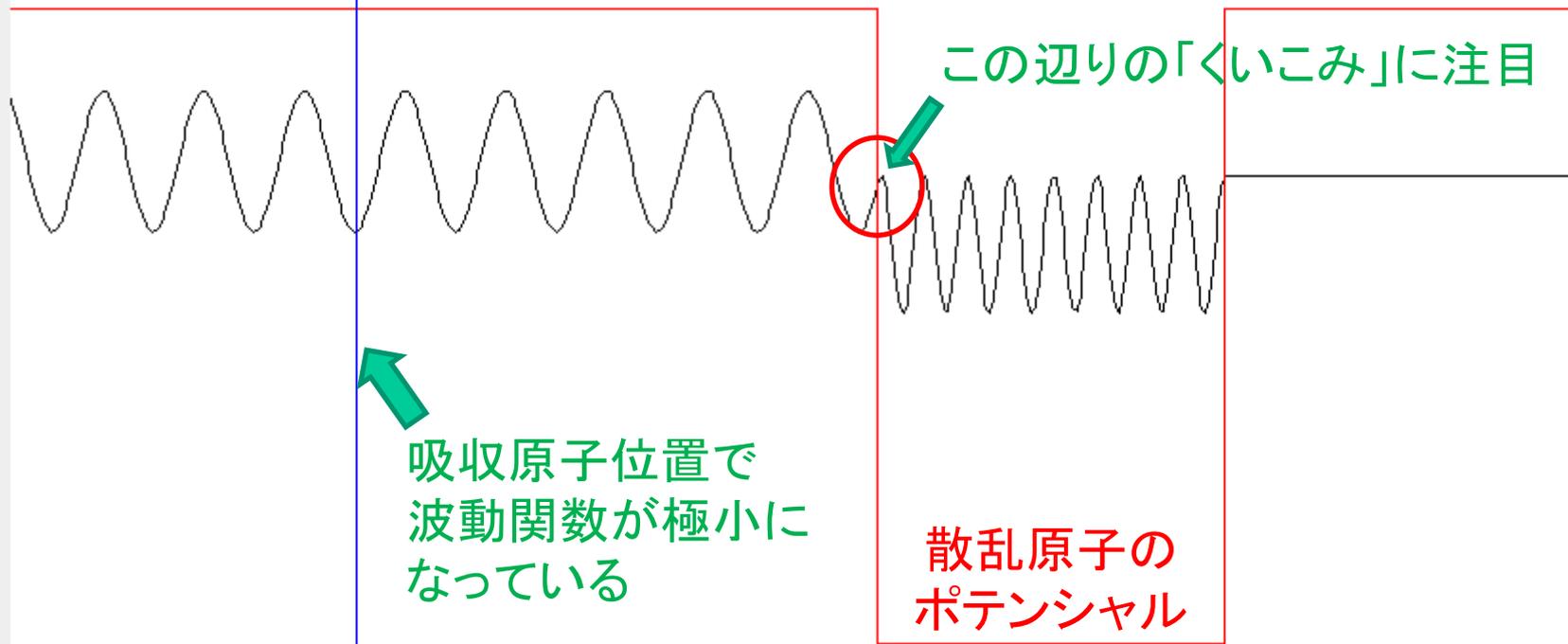
# 位相因子？

Real  Imag  Abs Energy [keV] 448.000 Wavenumber [A-1] 10.844 No. 448

吸収原子位置

波動関数の絶対値  
(1次元で計算)

↑  
波数  $k = 10.844$



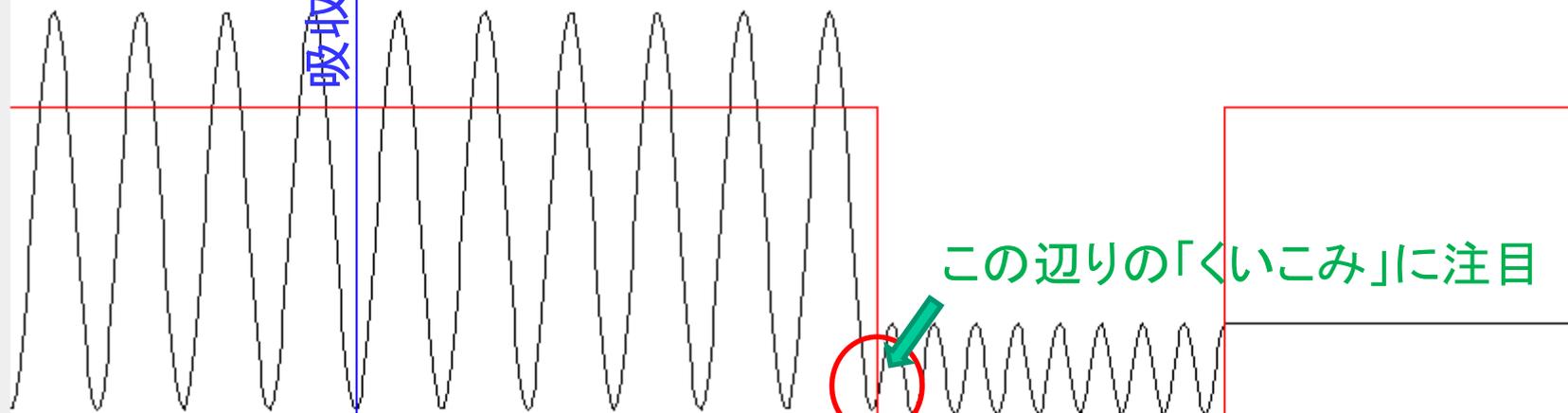
# 位相因子？

Real  Imag  Abs Energy [keV] 612.000 Wavenumber [A-1] 12.674 No. 612

波動関数の絶対値  
(1次元で計算)

↑  
波数  $k = 12.674$

吸収原子位置



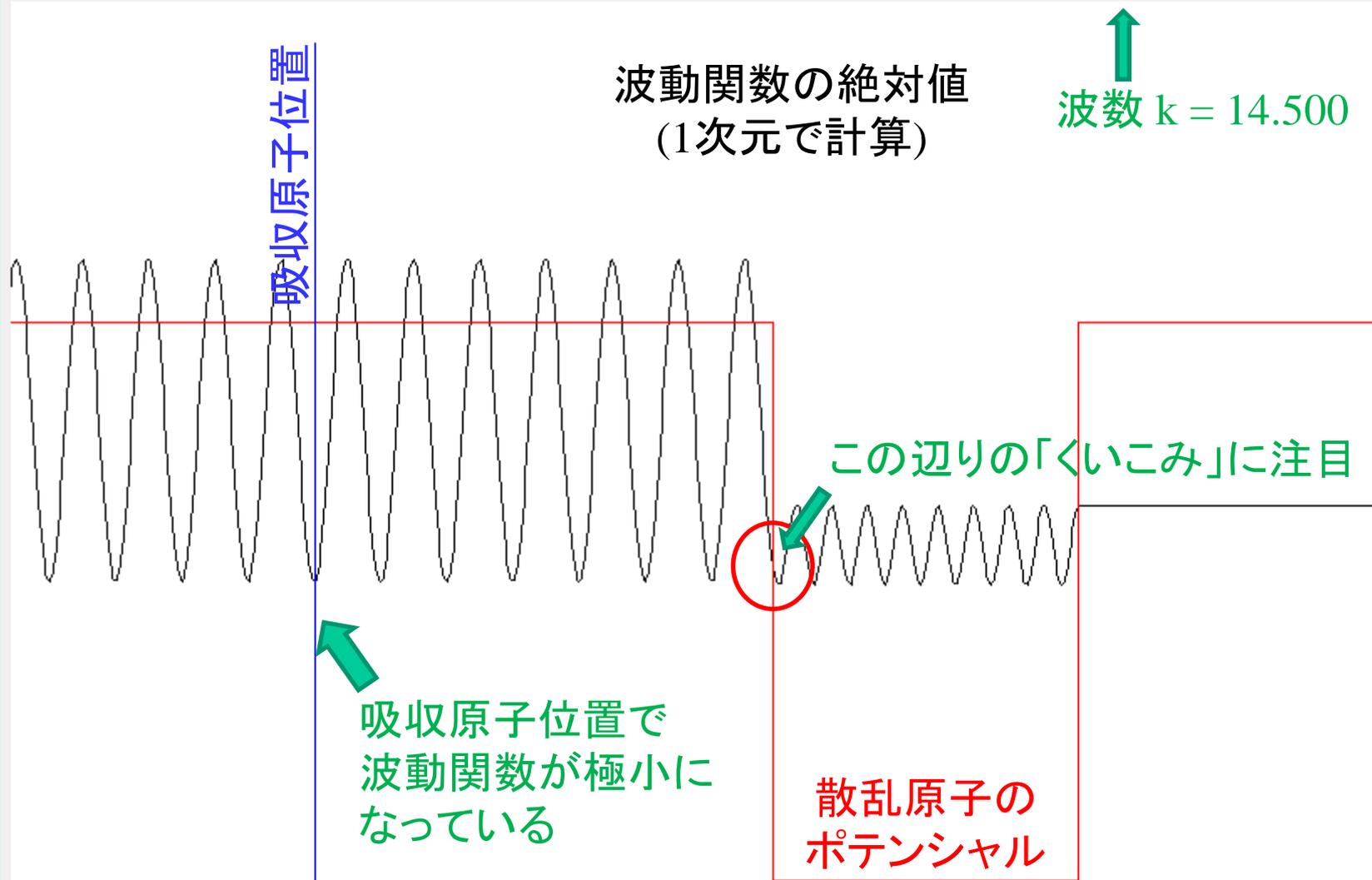
この辺りの「くいこみ」に注目

吸収原子位置で  
波動関数が極小に  
なっている

散乱原子の  
ポテンシャル

# 位相因子？

Real  Imag  Abs Energy [keV] 801.000 Wavenumber [A-1] 14.500 No. 801



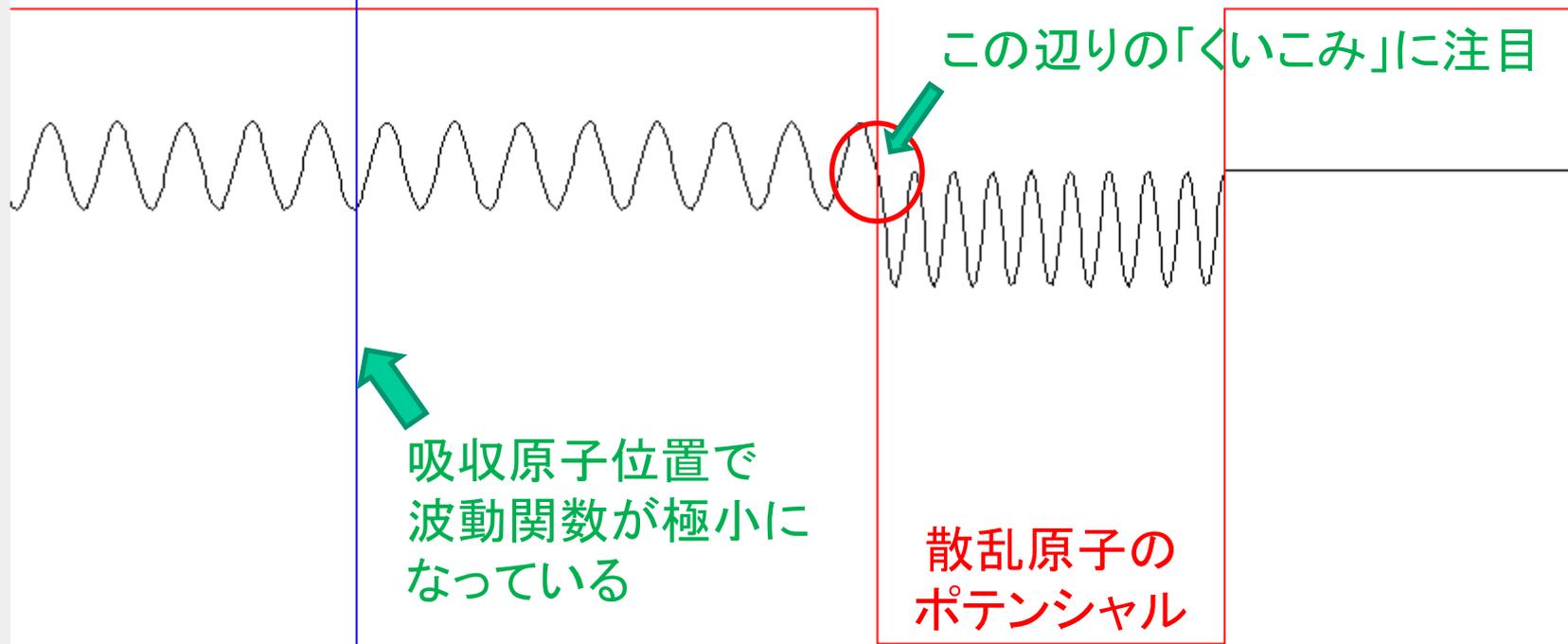
# 位相因子？

Real  Imag  Abs Energy [keV] 999.000 Wavenumber [A-1] 16.193 No. 999

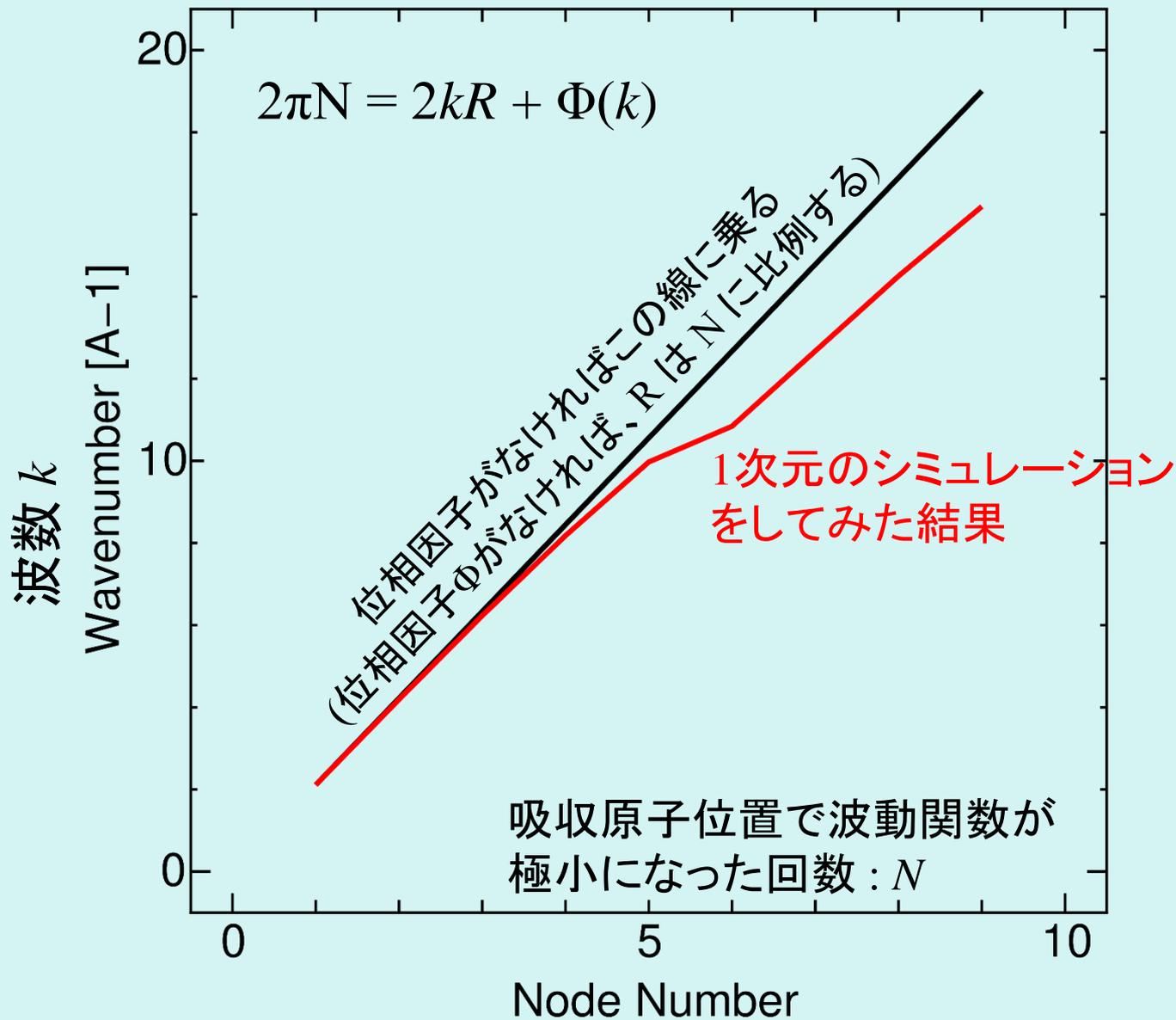
吸収原子位置

波動関数の絶対値  
(1次元で計算)

↑  
波数  $k = 16.193$



# 位相因子？



# EXAFSスペクトルに含まれる情報

---

注意:  $\chi(R)$  のピーク位置は  
原子間距離 $R$ そのものではない。 !!

$\phi(k) = C_0 + C_1k + C_2k^2 \dots$  の様に  $k$  の1次の項が  
 $\phi(k)$  に含まれると、 $\sin$  の中身は、  
 $\sin\{2k(R + C_1) + C_0 + C_1k + C_2k^2 \dots\}$  となる。

$$\chi(k) = \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N}{R^2} |f(k, \pi)| \sin(2kR + \phi(k)) \exp(-2\sigma^2 k^2 - 2\frac{R}{\lambda})$$

振動の周波数が  $R + C_1$  に変わったことになるので  
フーリエ変換したときのピーク位置も  $R + C_1$  の位置にズれる。

# $\chi(k)$ と $X(R)$ に関する小話

## 1. 位相因子

$X(R)$  のピーク位置は原子間距離 ?

## 2. $X(R)$ のピーク形状

ピークが分裂したら、距離は複数ある ?

## 3. 最大パラメータ数

何に由来する ? ちょっとぐらい超えても良い ?

## 4. 最大パラメータ数

納得できる ?

## 5. $\chi(k)$ の形と $X(R)$ の形の関係

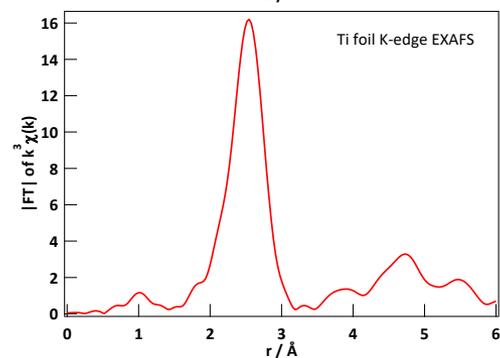
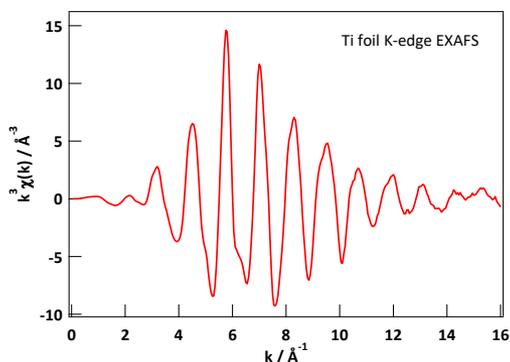
いじってみよう。

- a) 後方散乱振幅、b) 位相因子の 0 次、c) 窓関数、
- d) デバイワラ因子、d)  $k^n$  因子の次数

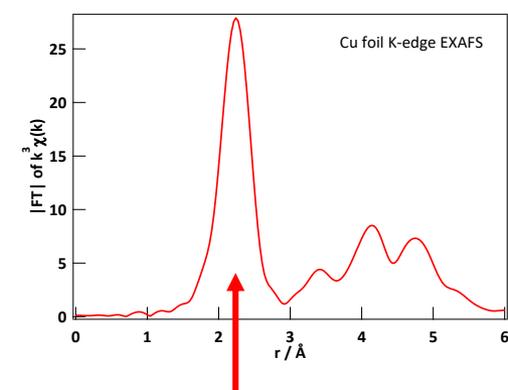
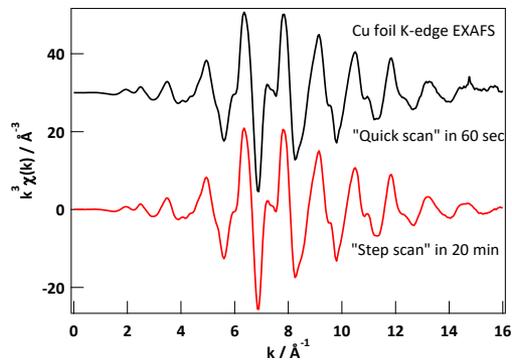
## 6. 測定範囲(エネルギー)と $k$ の範囲

# $\chi(R)$ に現れるピークの形状

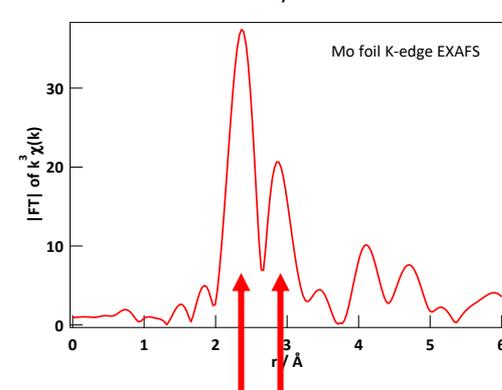
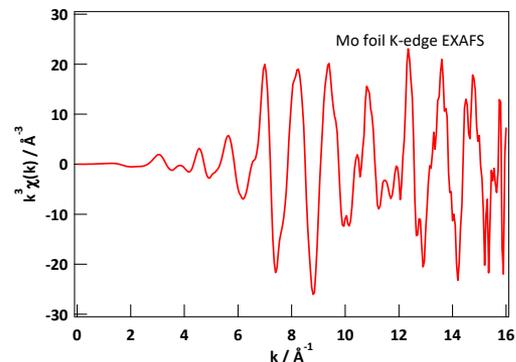
## Ti K-edge XAFS



## Cu K-edge XAFS



## Mo K-edge XAFS



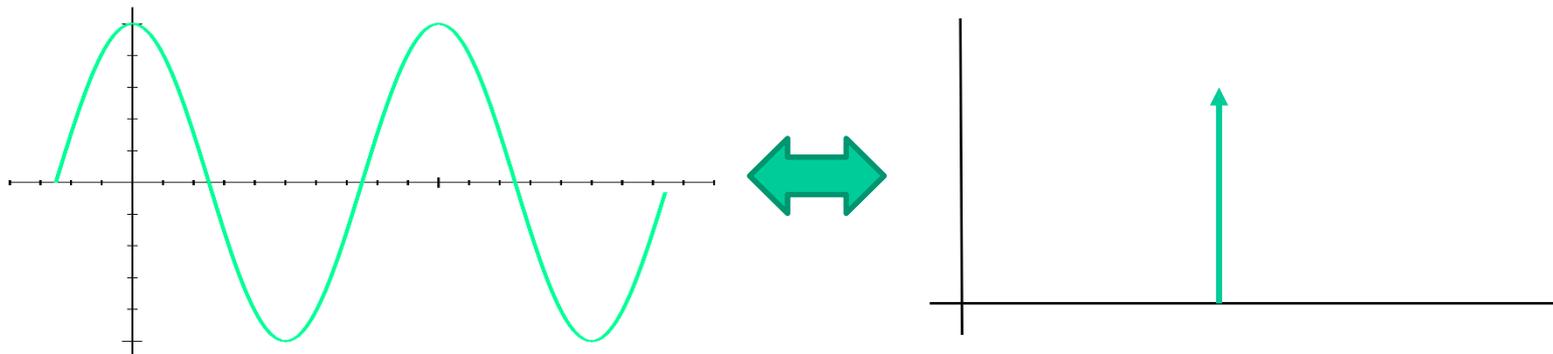
ピークがある位置の数字をそのまま原子間距離と思っはいけない

ピークが二つあったとき距離の違う原子があると思っいい？

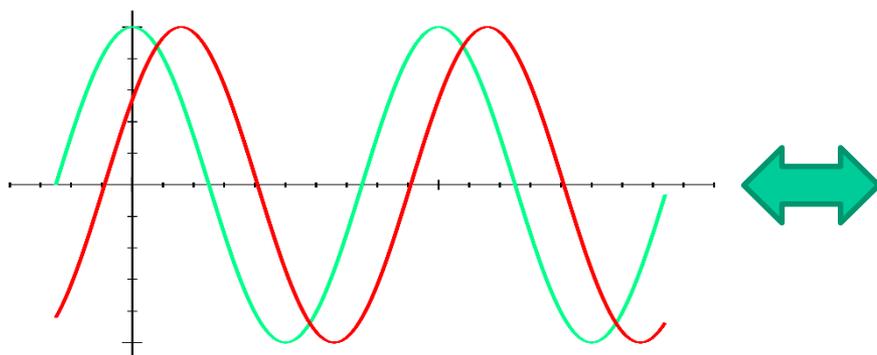
# $\chi(k)$ , $X(R)$ を観賞する為に覚えておきたいフーリエ変換の性質

## 1. **sin, cos** をフーリエ変換すると、**デルタ関数**になる。

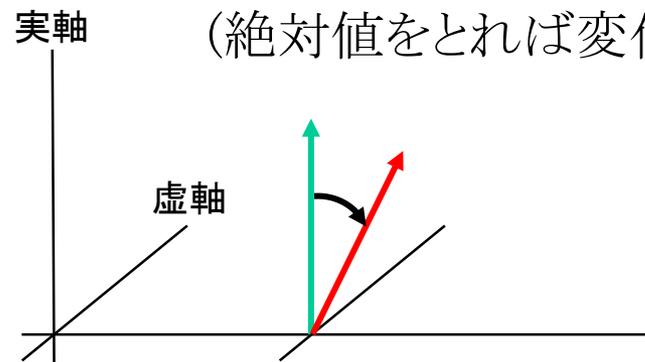
フーリエ変換では「どんな周波数成分があるか？」を求めるので sin, cos 等、単一の周波数の関数は、変換後1点だけで値を持つ



周波数が同じで、位相が違くと？



複素数としての向きが変わる  
(絶対値をとれば変化なし)



# $\chi(k)$ , $X(R)$ を観賞する為に覚えておきたいフーリエ変換の性質

2. 関数の掛け算をフーリエ変換すると、畳み込み積分になる。

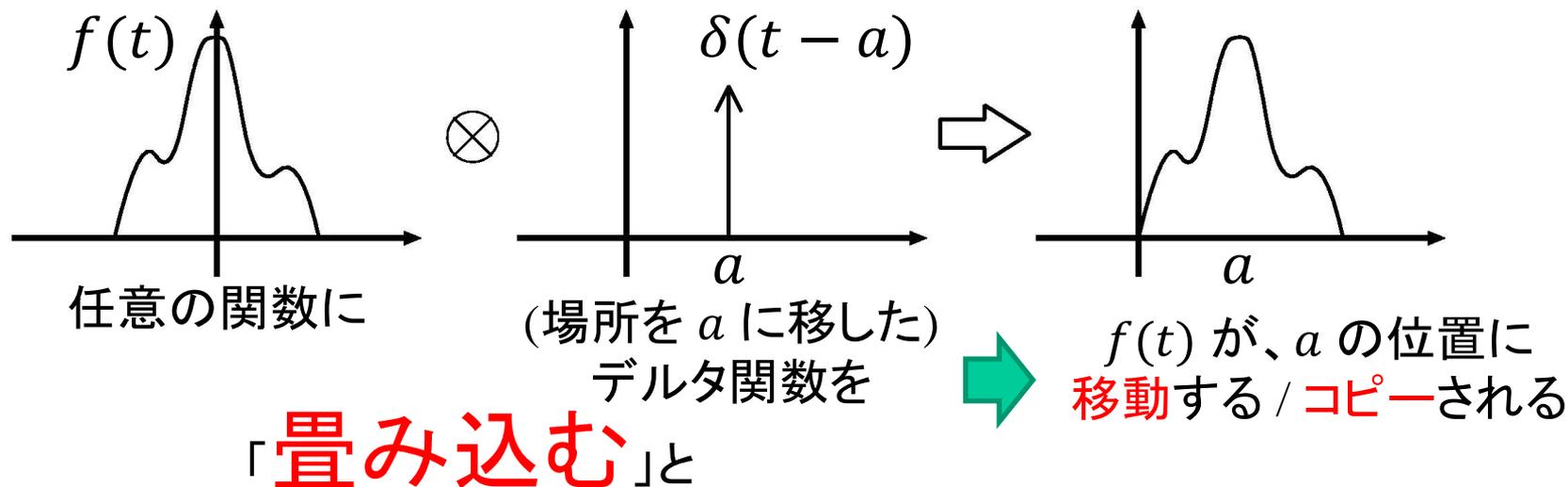
??? そもそも、「畳み込み積分」とは ???

定義  $f(t) \overset{\text{記号}}{\otimes} g(t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t - \tau)g(\tau)d\tau$

---

特別な例 ( $g(t)$  がデルタ関数:  $\delta$  の場合)

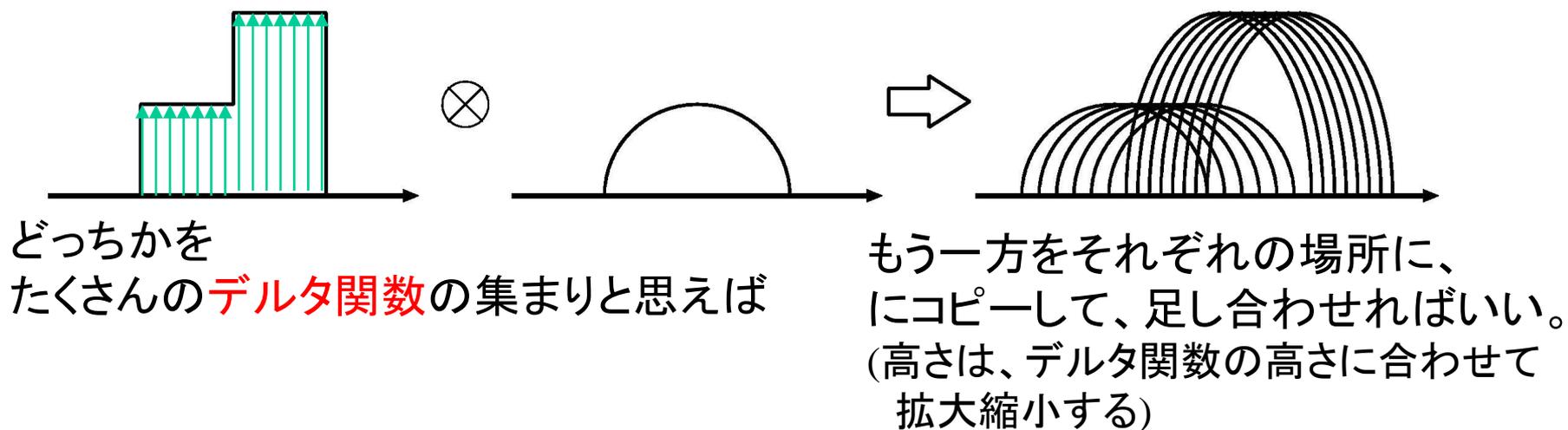
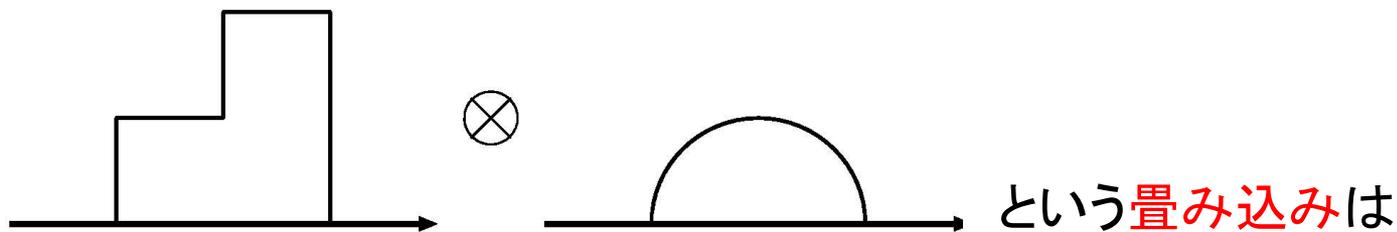
$$f(t) \otimes \delta(t - a) = \int f(t - \tau)\delta(\tau - a) d\tau = f(t - a)$$



# $\chi(k)$ , $X(R)$ を観賞する為に覚えておきたいフーリエ変換の性質

デルタ関数を畳み込むと、位置を移動したコピーができると知っていると、一般の場合に何が起こるかを感覚的に理解するのは簡単。

$$f(t) \otimes g(t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t - \tau)g(\tau)d\tau$$



# $\chi(k)$ , $X(R)$ を観賞する為に覚えておきたいフーリエ変換の性質

2. 関数の掛け算をフーリエ変換すると、畳み込み積分になる。

関数  $f$  のフーリエ変換を  $\mathcal{F}\{f\}$  と表すなら ( $\mathcal{F}\{f(k)\} = F(r)$ )

$$\mathcal{F}\{f \times g\} = \mathcal{F}\{f\} \otimes \mathcal{F}\{g\}$$

掛け算                      畳み込み

XAFSに応用してみよう!

$\chi(k)$  は、乱暴に言うと  $A(k) \times \sin(2kR)$  だと考えると、

$$X(R) = \mathcal{F}\{A \times \sin(2kR)\}$$

↓ 掛け算は畳み込みになる

$$= \mathcal{F}\{A\} \otimes \mathcal{F}\{\sin(2kR)\} = \mathcal{F}\{A\} \otimes \delta(r - 2R)$$

↓ デルタ関数の畳み込みはコピー/移動

$$= \mathcal{F}\{A\} \text{ の原点を } 2R \text{ に移動したもの}$$

# $\chi(k)$ , $X(R)$ を観賞する為に覚えておきたいフーリエ変換の性質

XAFSに応用してみよう!

$\chi(k)$  は、乱暴に言うと  $A(k) \times \sin(2kR)$  だと考えると、

$$X(R) = \mathcal{F}\{A \times \sin(2kR)\}$$



掛け算は畳み込みになる

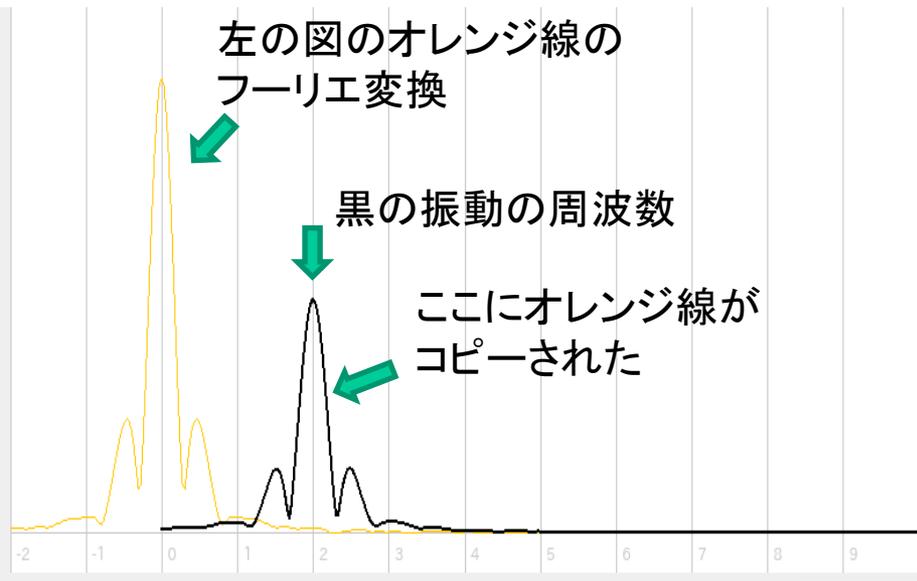
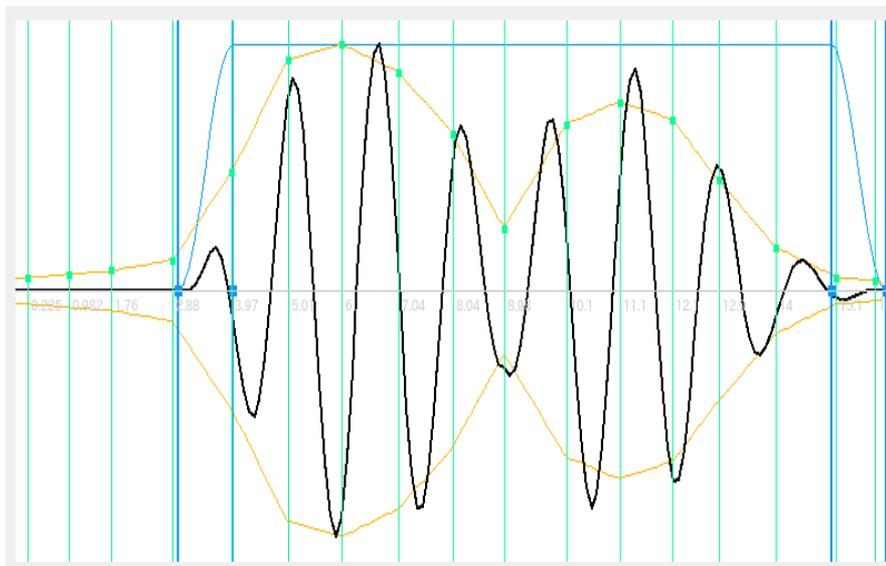
$$= \mathcal{F}\{A\} \otimes \mathcal{F}\{\sin(2kR)\} = \mathcal{F}\{A\} \otimes \delta(r - 2R)$$



デルタ関数の畳み込みはコピー/移動

$$= \mathcal{F}\{A\} \text{ の原点を } 2R \text{ に移動したもの}$$

このままだと、例えば  $R = 2\text{\AA}$  のとき、 $4\text{\AA}$  の位置にピークが立つ、それではわかりにくいので、通常は  $r/2$  を横軸にとる。



# $\chi(k)$ と $X(R)$ に関する小話

## 1. 位相因子

$X(R)$  のピーク位置は原子間距離 ?

## 2. $X(R)$ のピーク形状

ピークが分裂したら、距離は複数ある ?

## 3. 最大パラメータ数

何に由来する ? ちょっとぐらい超えても良い ?

## 4. 最大パラメータ数

納得できる ?

## 5. $\chi(k)$ の形と $X(R)$ の形の関係

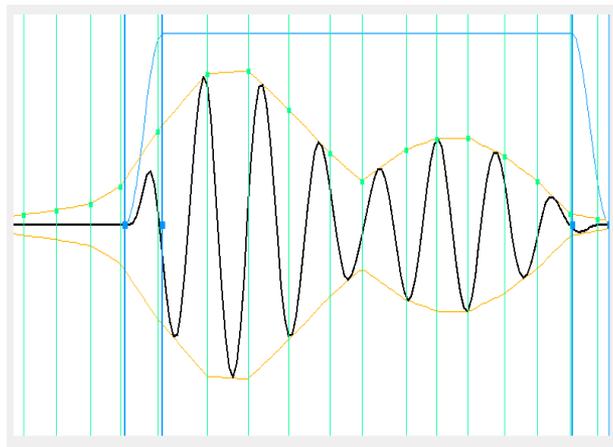
いじってみよう。

- a) 後方散乱振幅、b) 位相因子の 0 次、c) 窓関数、
- d) デバイワラ因子、d)  $k^n$  因子の次数

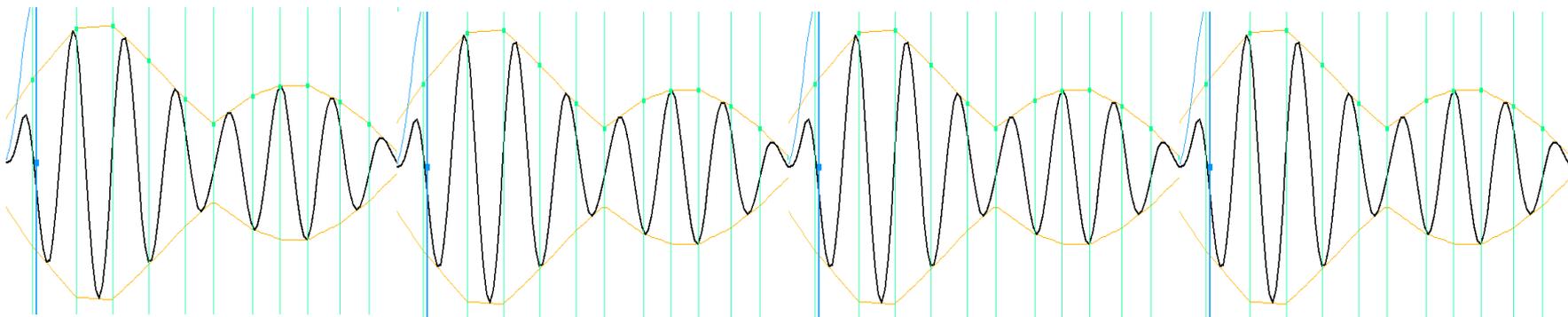
## 6. 測定範囲(エネルギー)と $k$ の範囲

# 最大パラメータ数はどこから来る？

測定された有限区間( $k = 3 \sim 16$ とか)の XAFS スペクトルを変換するとき、その外には、同じ波形が繰り返しているとして変換している(数学の都合)。



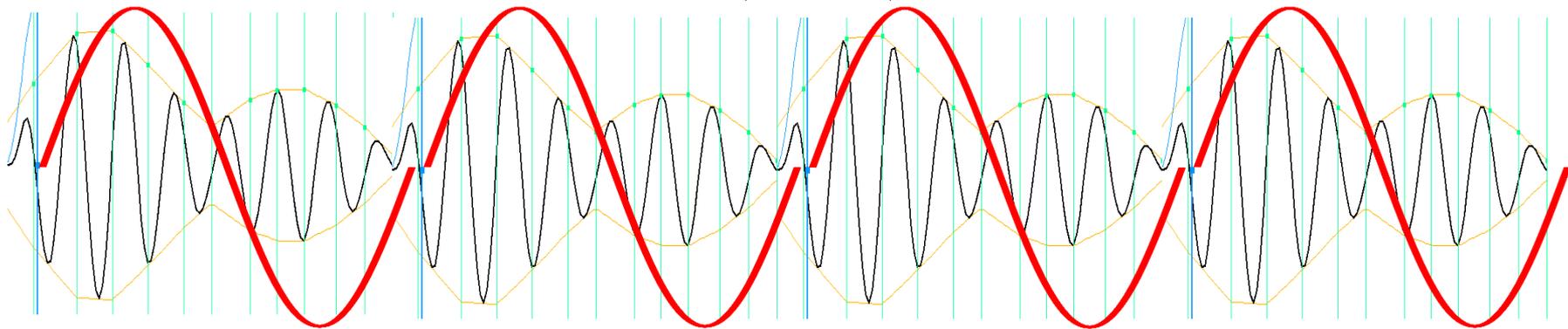
これを変換するときには



こんな波だと思って変換している。

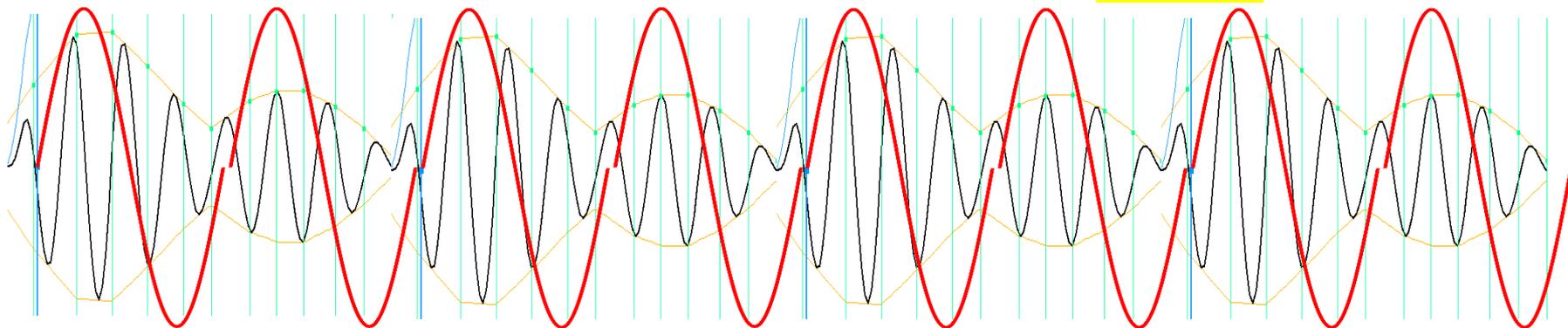
# 最大パラメータ数はどこから来る？

ここに存在できる一番波長が長い波(正弦波)は、



1区間の長さ( $\Delta K$ と書く)に等しい周期をもった波

その周波数( $r$ 空間でデルタ関数が立つ位置)は  $2\pi/\Delta K$



2番目はその半分 : 周波数は2倍  $2 \times$

3番目は  $1/3$  : 周波数は3倍  $3 \times$

4番目は  $1/4$  : 周波数は4倍  $4 \times$

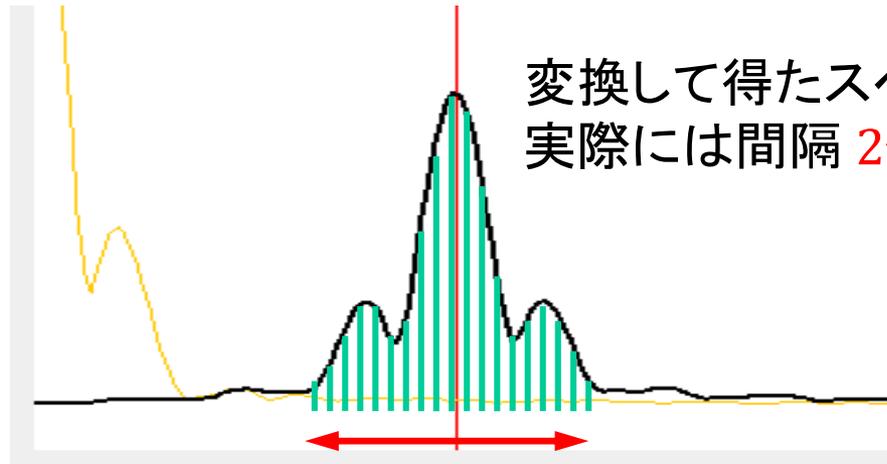
$n$ 番目は  $1/n$  : 周波数は  $n$ 倍  $n \times$

$2\pi/\Delta K$

# 最大パラメータ数はどこから来る？

2番目はその半分	:	周波数は2倍	2 ×
3番目は1/3	:	周波数は3倍	3 ×
4番目は1/4	:	周波数は4倍	4 ×
n番目は1/n	:	周波数はn倍	n ×

$$2\pi/\Delta K$$



変換して得たスペクトルは滑らかに見えているが、  
実際には間隔  $2\pi/\Delta K$  の折れ線。(もしくは棒グラフ)

幅  $\Delta R$  の区間をとって解析の対象にするなら、  
そこに含まれる、点の数は (Rの横軸は1/2に圧縮されてる!!)

$$2\Delta R/(2\pi/\Delta K) = \Delta R\Delta K/\pi \quad \text{ある。}$$

各点は実際には複素数で、実数2つ分の情報を持っているので  
この区間に含まれる独立な情報の量は  $2\Delta R\Delta K/\pi$ 。(区間の端を考慮すると +1?, +2 ??...)

解析に使える

パラメータの数は最大  $\frac{2\Delta R\Delta K}{\pi} + 0, 1, 2$  個まで (越えられない!!)

# $\chi(k)$ と $X(R)$ に関する小話

## 1. 位相因子

$X(R)$  のピーク位置は原子間距離 ?

## 2. $X(R)$ のピーク形状

ピークが分裂したら、距離は複数ある ?

## 3. 最大パラメータ数

何に由来する ? ちょっとぐらい超えても良い ?

## 4. 最大パラメータ数

納得できる ?

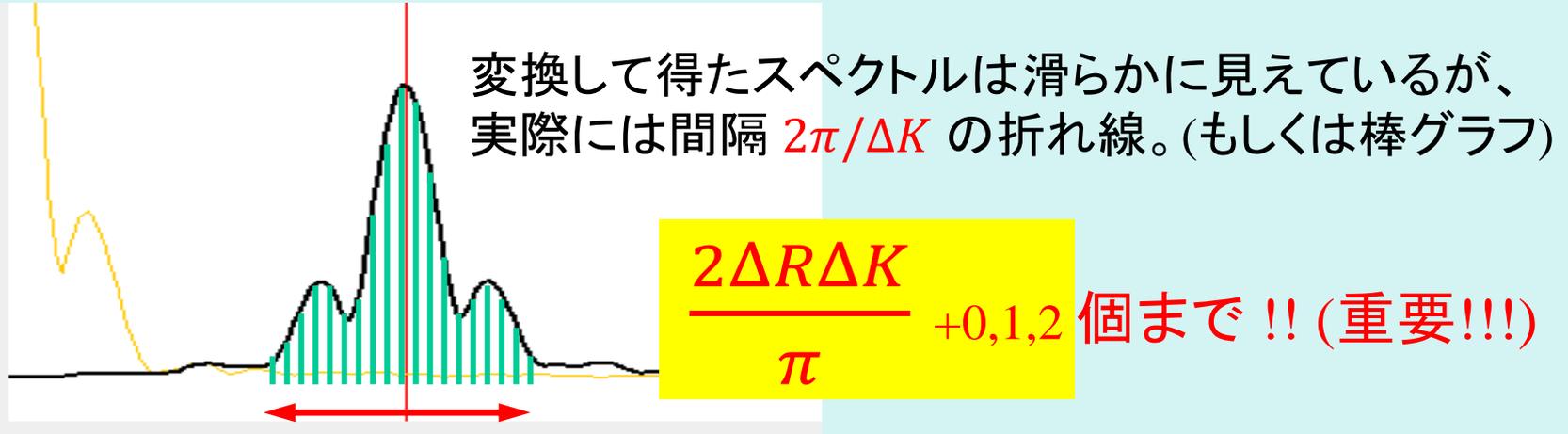
## 5. $\chi(k)$ の形と $X(R)$ の形の関係

いじってみよう。

- a) 後方散乱振幅、b) 位相因子の 0 次、c) 窓関数、
- d) デバイワラ因子、d)  $k^n$  因子の次数

## 6. 測定範囲(エネルギー)と $k$ の範囲

# 最大パラメータ数はどこから来る？ (蛇足編)

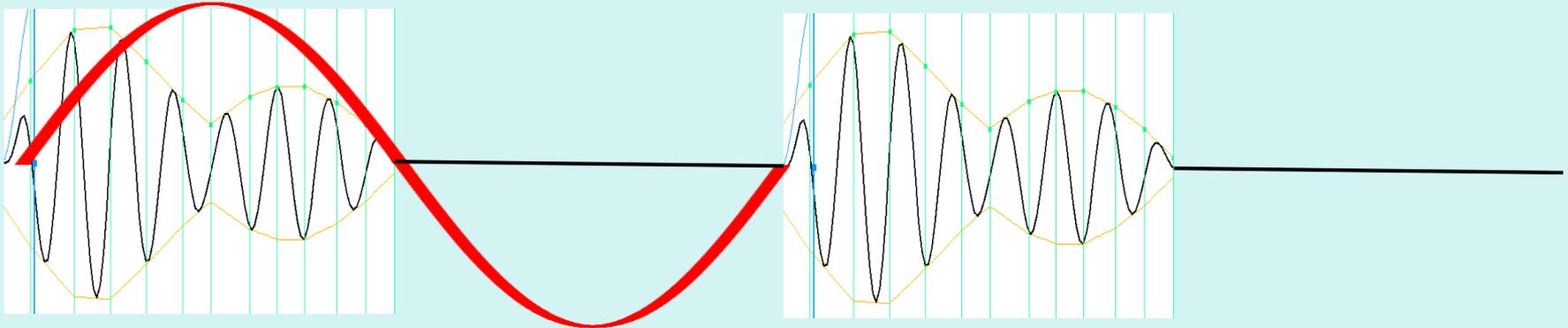


本当か？

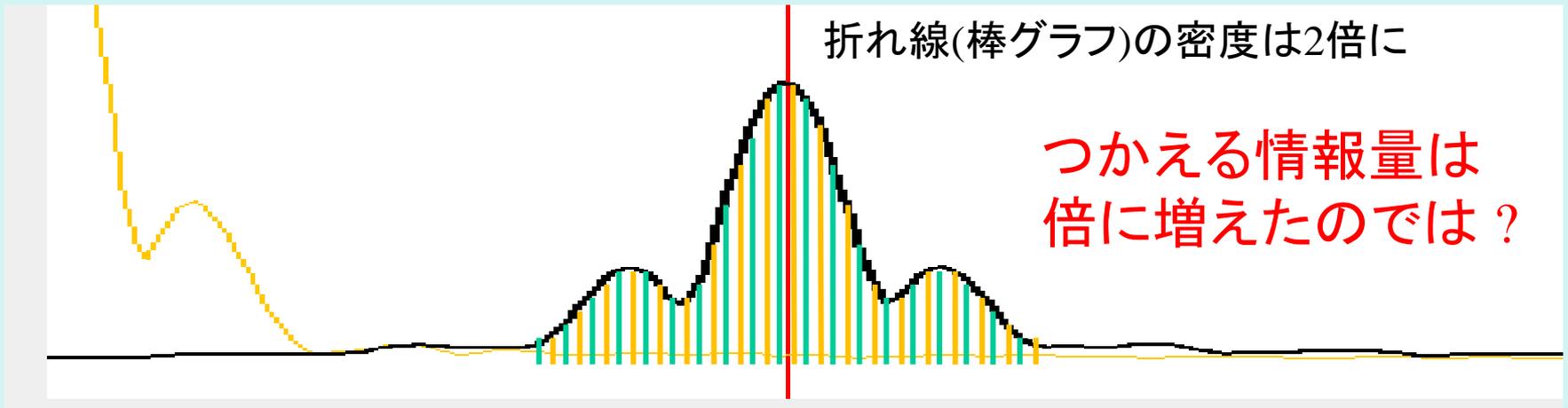
自分は、  
変換区間外は同じ形が繰り返していると思っているのではなく  
窓関数をかけて完全に0にしていると、思っている。  
(なので、区間内の積分と、 $\pm\infty$  の積分は一致する)  
そうだとしたら、**R空間での情報の密度はもっと高い(無限に至る)**  
のではないか ???

# 最大パラメータ数はどこから来る？ (蛇足編)

試しに、繰り返しているスペクトルを間引いて  
周期(積分区間の幅)を倍にしてみる



区間の長さが倍になったので、表現できる最低周波数は1/2に。

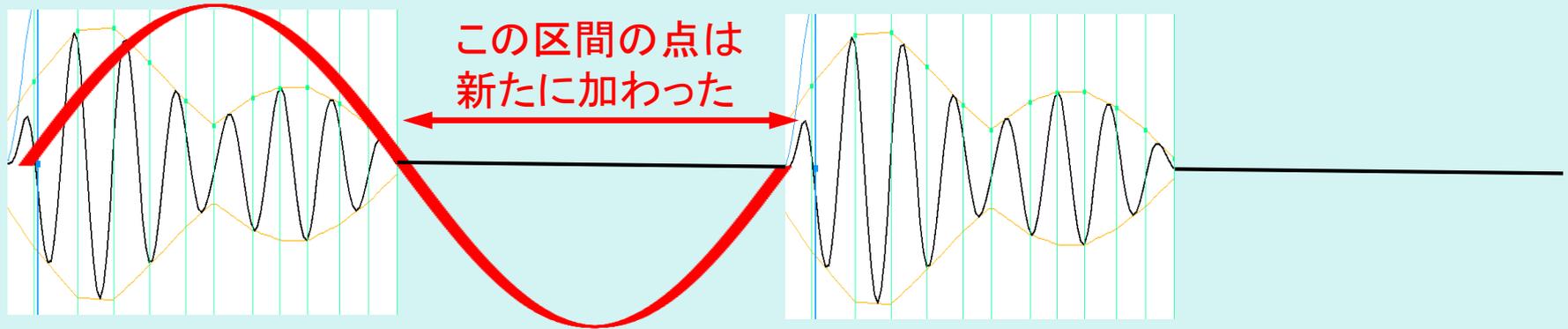


折れ線(棒グラフ)の密度は2倍に

つかえる情報量は  
倍に増えたのでは?

# 最大パラメータ数はどこから来る？ (蛇足編)

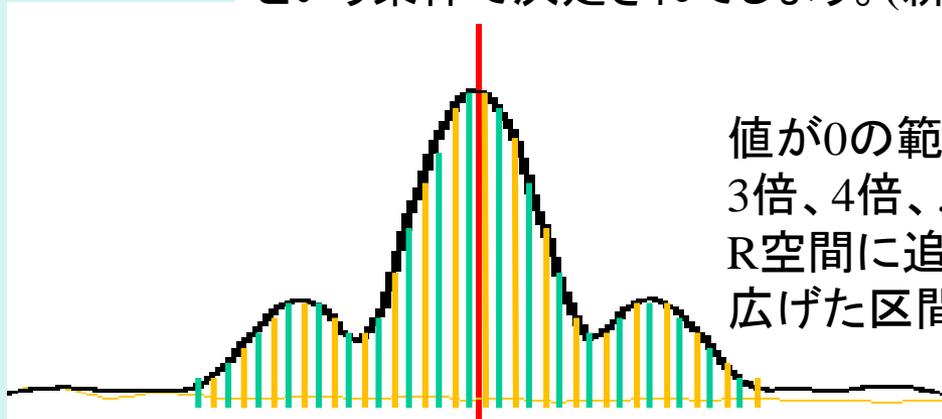
残念!



実際には、 $k$ 空間の中での点の数も倍に増えている。



R空間で、倍に増えた分の点の値は、「 $k$ 空間で広げた区間の点の値はすべて0」である、という条件で決定されてしまう。(新しい情報を含まない)



値が0の範囲を広げて、 $k$ 空間での区間幅を3倍、4倍、...  $\infty$ 倍に広げても、R空間に追加される、3倍、4倍、...  $\infty$ 倍の点の値は広げた区間の値が0だという条件で決まってしまう。

**有益な情報は増えなかった!**

# $\chi(k)$ と $X(R)$ に関する小話

## 1. 位相因子

$X(R)$  のピーク位置は原子間距離 ?

## 2. $X(R)$ のピーク形状

ピークが分裂したら、距離は複数ある ?

## 3. 最大パラメータ数

何に由来する ? ちょっとぐらい超えても良い ?

## 4. 最大パラメータ数

納得できる ?

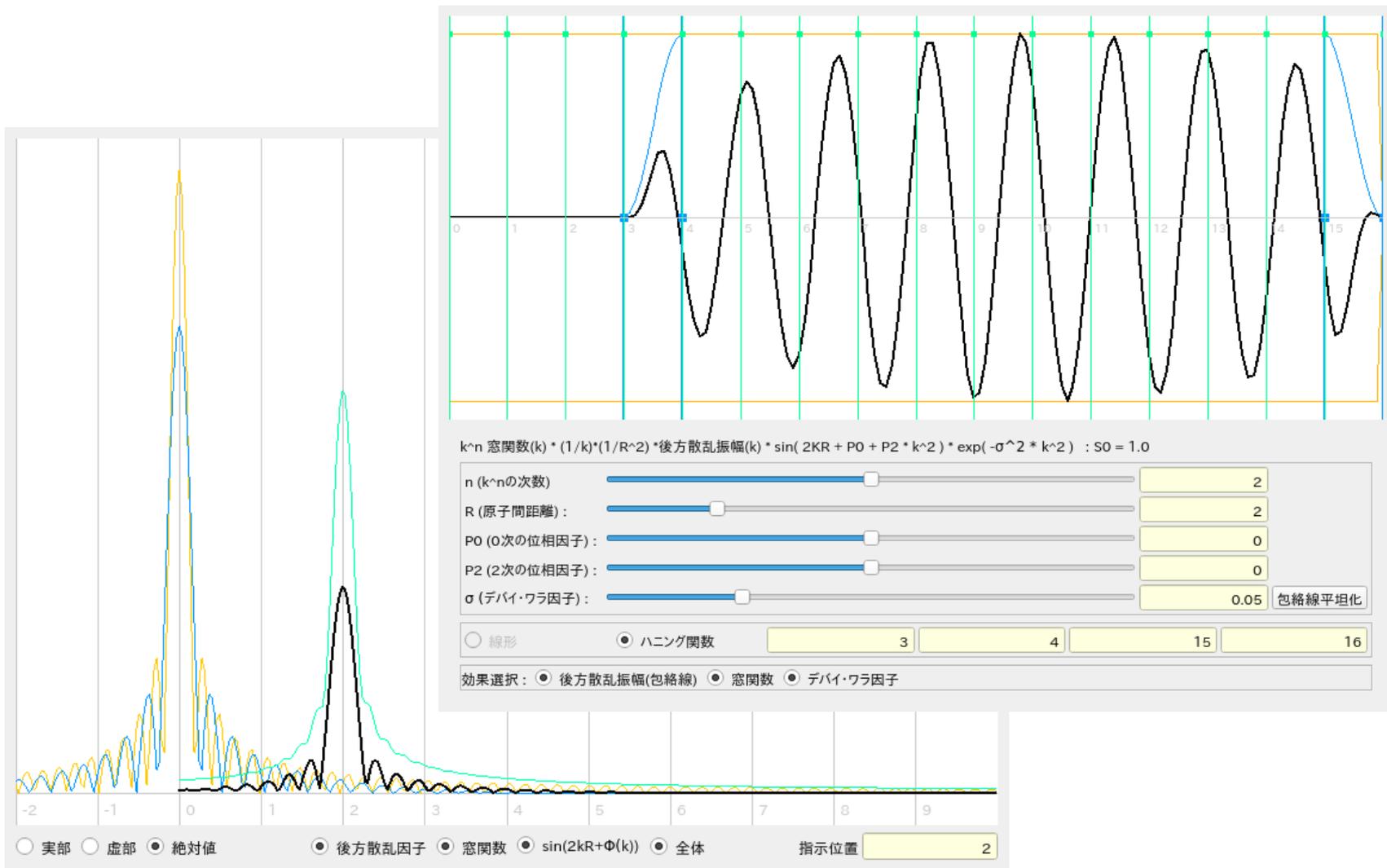
## 5. $\chi(k)$ の形と $X(R)$ の形の関係

いじってみよう。

- a) 後方散乱振幅、b) 位相因子の 0 次、c) 窓関数、
- d) デバイワラ因子、d)  $k^n$  因子の次数

## 6. 測定範囲(エネルギー)と $k$ の範囲

# $\chi(k)$ の形と X(R) の形の関係



<http://titan.nusr.nagoya-u.ac.jp/Tabuchi/BL5S1/doku.php?id=chikr>

# $\chi(k)$ と $X(R)$ に関する小話

## 1. 位相因子

$X(R)$  のピーク位置は原子間距離 ?

## 2. $X(R)$ のピーク形状

ピークが分裂したら、距離は複数ある ?

## 3. 最大パラメータ数

何に由来する ? ちょっとぐらい超えても良い ?

## 4. 最大パラメータ数

納得できる ?

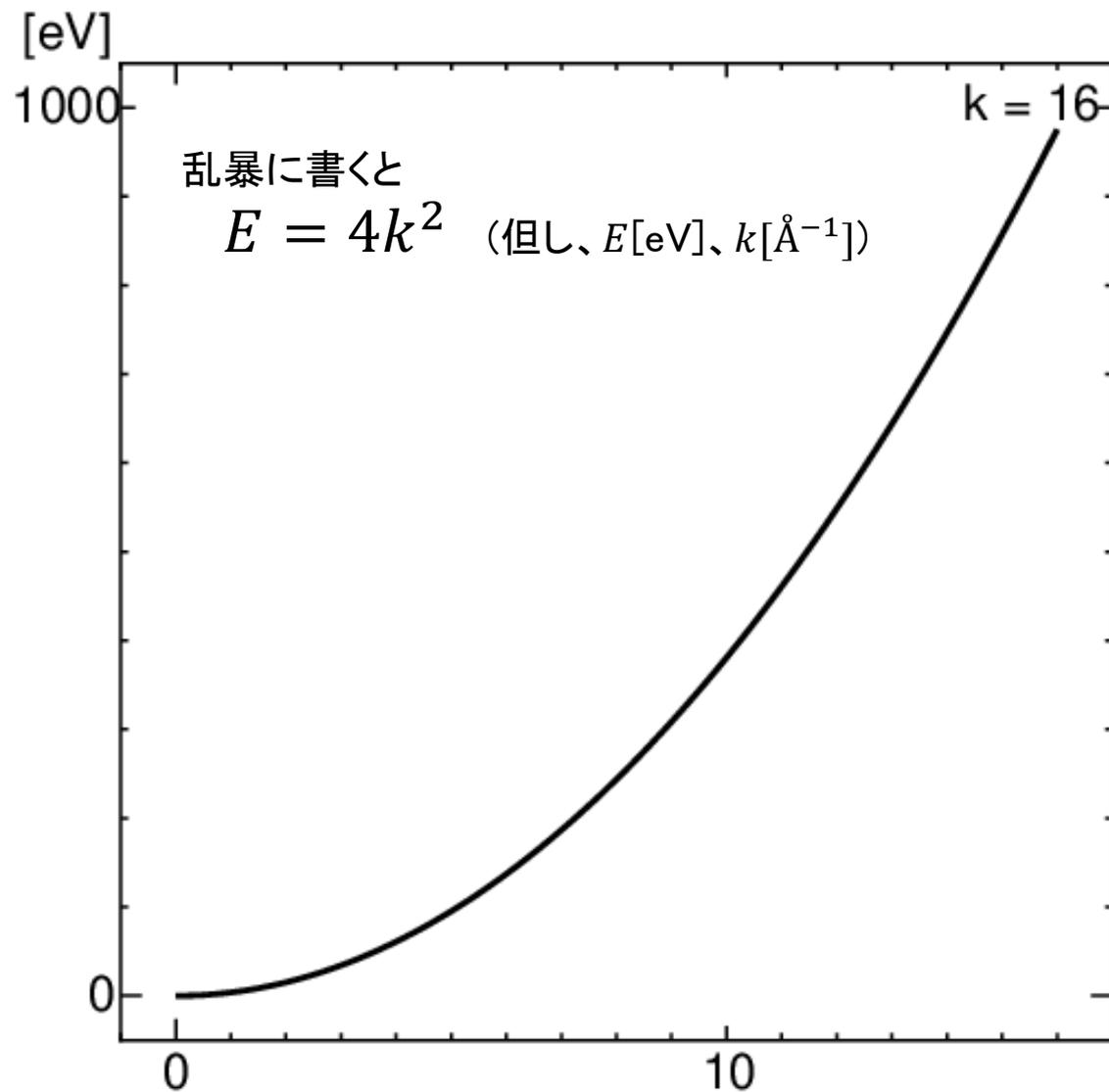
## 5. $\chi(k)$ の形と $X(R)$ の形の関係

いじってみよう。

- a) 後方散乱振幅、b) 位相因子の 0 次、c) 窓関数、
- d) デバイワラ因子、d)  $k^n$  因子の次数

## 6. 測定範囲(エネルギー)と $k$ の範囲

# E-k の対応



$k [\text{Å}^{-1}]$	$E [\text{eV}]$
1	3.8
2	15
3	34
4	61
5	95
6	140
7	190
8	240
9	310
10	380
11	460
12	550
13	640
14	750
15	860
16	980

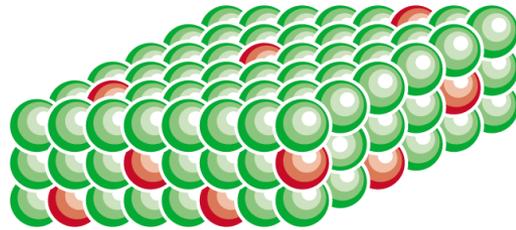
END 1

## 6. 半導体/固体材料

- Er添加InPのXAFS測定
- Er,O同時添加GaAsのXAFS測定
- Mn添加ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

# III-V 族化合物半導体へのEr添加

## 均一添加



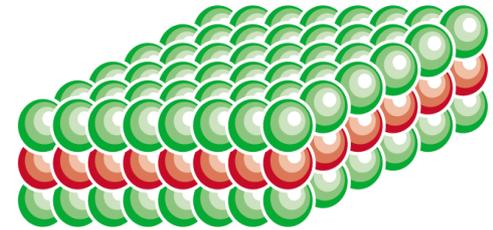
- ・内殻遷移に起因した  
*Er*固有の発光

➡ 1.5 $\mu$ m帯:  
長距離光通信  
波長超安定

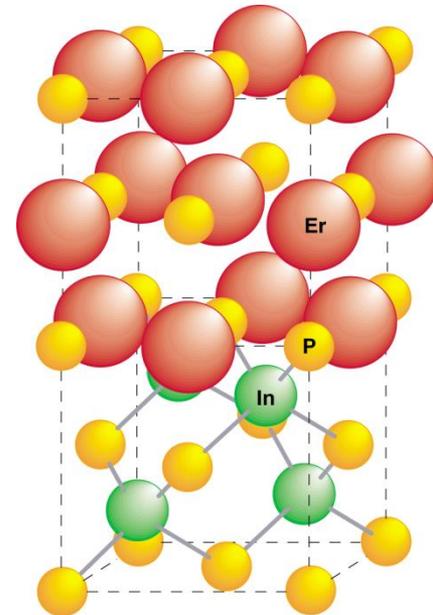
- ・原子位置を制御した  
ドーピングの必要性
- ・スーパードーピングの可能性

➡ 0.8%

## $\delta$ -添加



## *\*ErP/InP heteroepitaxy*



# Semimetal/semiconductor heterostructures

## *Semimetal:*

*(RE)As, (RE)P: NaCl-type*

ErP ( $a = 0.5606\text{nm}$ ,  $\rho = 150\mu\Omega\text{cm}$ )

ErAs ( $a = 0.5732\text{nm}$ ,  $\rho = 150\mu\Omega\text{cm}$ )

## *Semiconductor:*

*III-V semiconductors: zincblende-type*

InP ( $a = 0.5869\text{nm}$ )

GaAs ( $a = 0.5653\text{nm}$ )

## *Mismatch:*

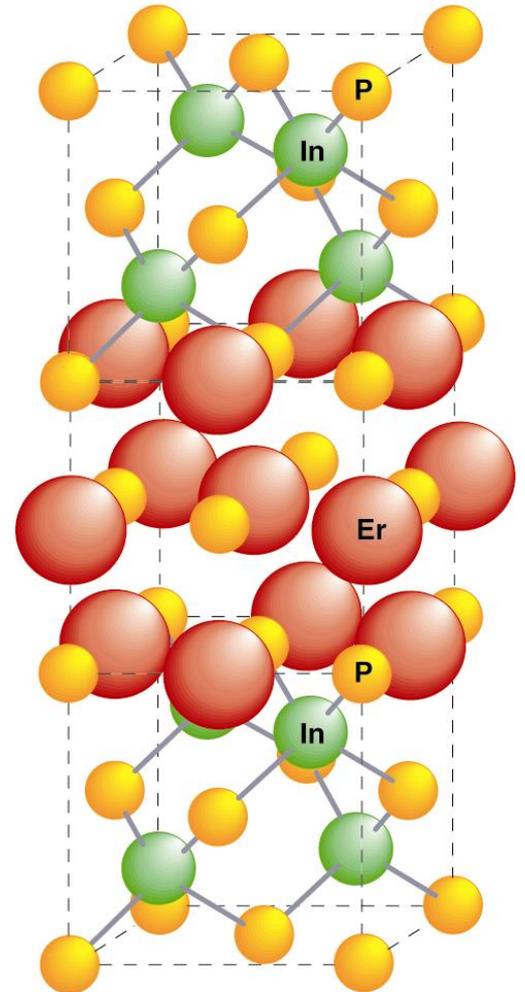
$\Delta a/a = -4.5\%$  for ErP/InP  
 $+1.4\%$  for ErAs/GaAs

## *Applications:*

*Metal-base transistor*

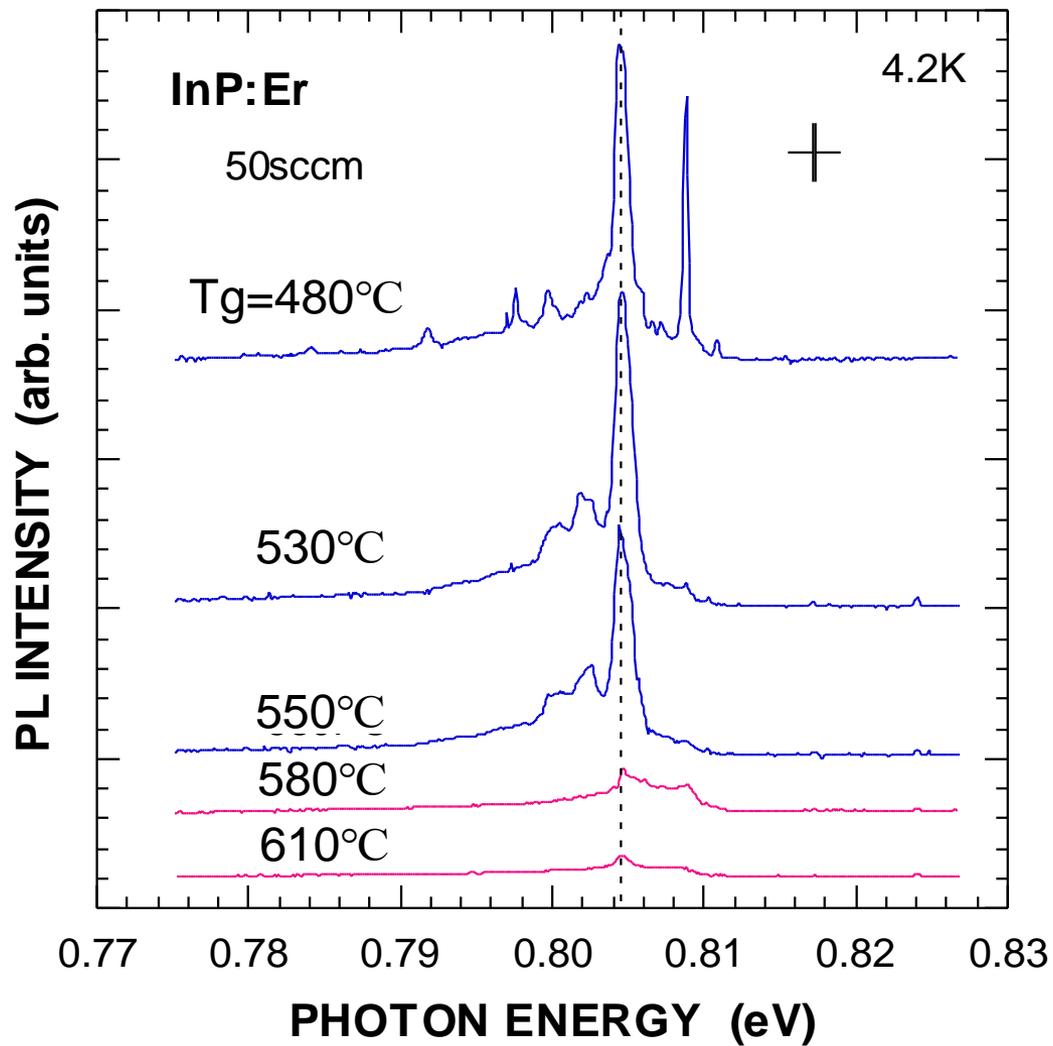
*Hot-electron transistor*

*Resonant-tunneling transistor etc.*



*InP/ErP/InP heterostructure*

# PLスペクトルの成長温度依存性

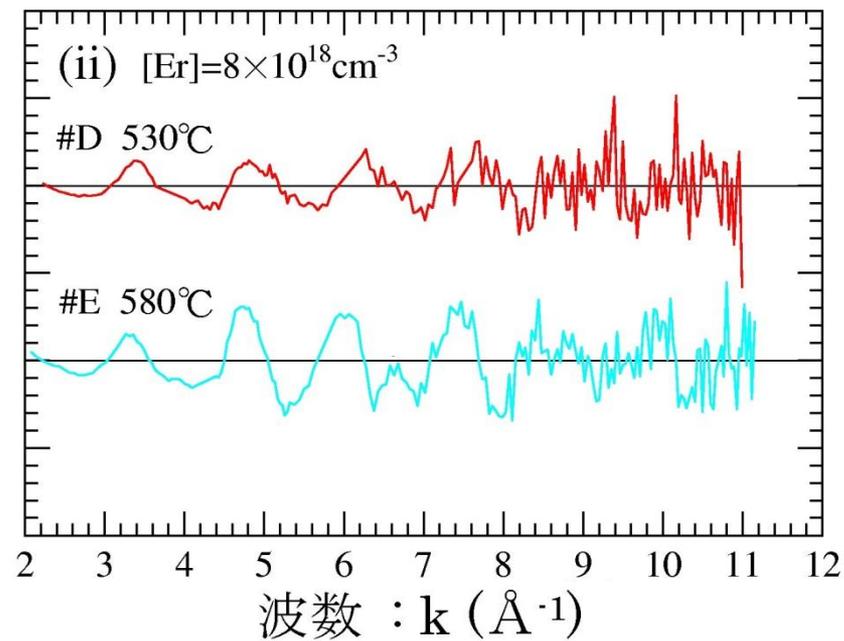
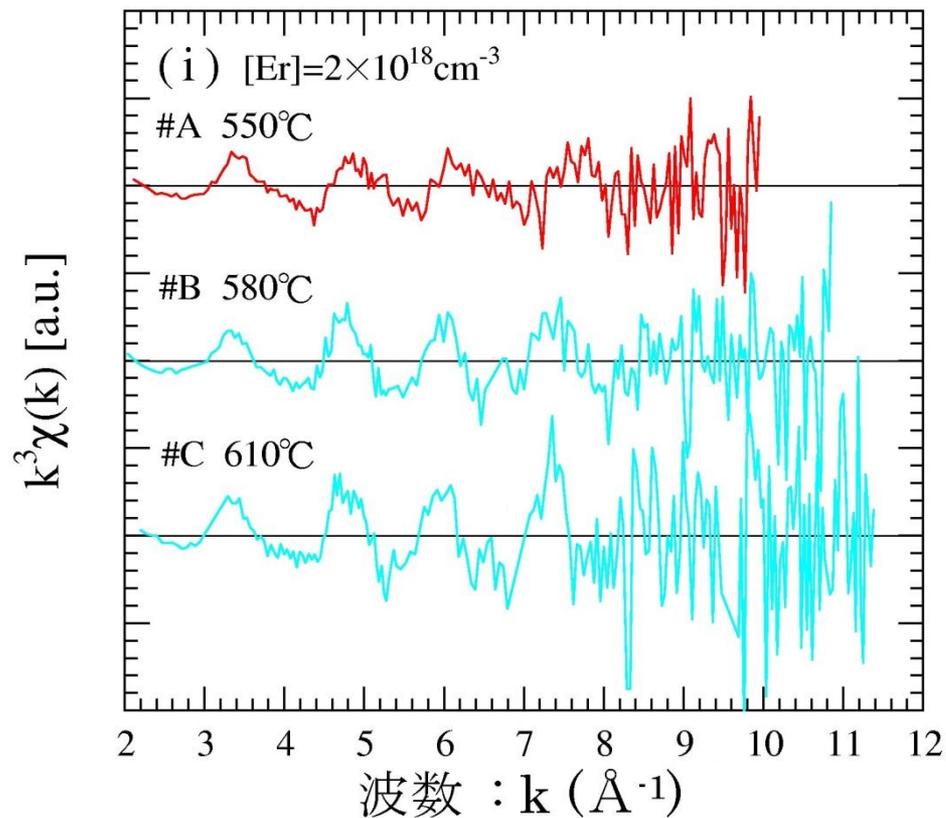


- ◇ 成長方法：減圧有機金属気相成長(OMVPE)法
- ◇ In 原料：TMIIn (trimethylindium)
- ◇ P 原料：TBP (tertiarybutylphosphine)
- ◇ Er 原料：Er(MeCp)<sub>3</sub> (trimethylcyclopentadienylerbium)

試料	成長温度 T <sub>g</sub> [°C]	Er 原料供給 水素流量[sccm]	Er 濃度 [Er] [cm <sup>-3</sup> ]
#A	550	50	2 × 10 <sup>18</sup>
#B	580		
#C	610		
#D	530	125	8 × 10 <sup>18</sup>
#E	580		

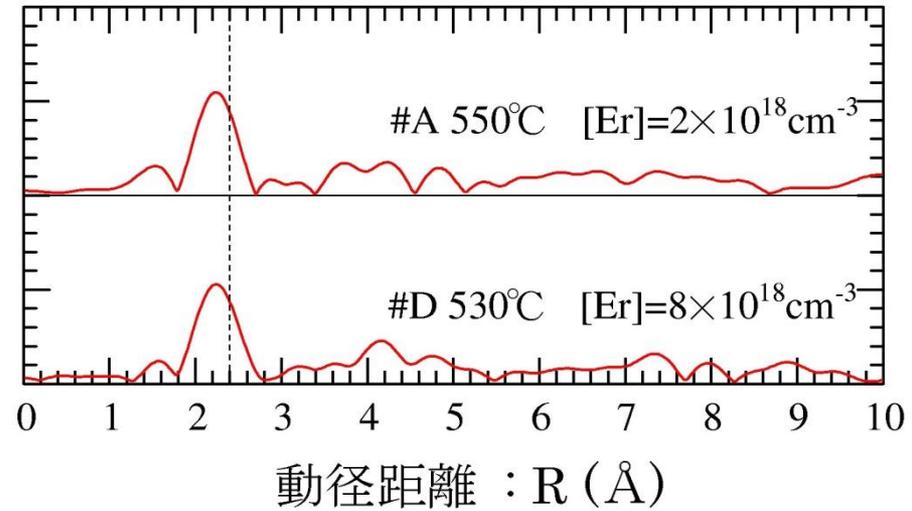
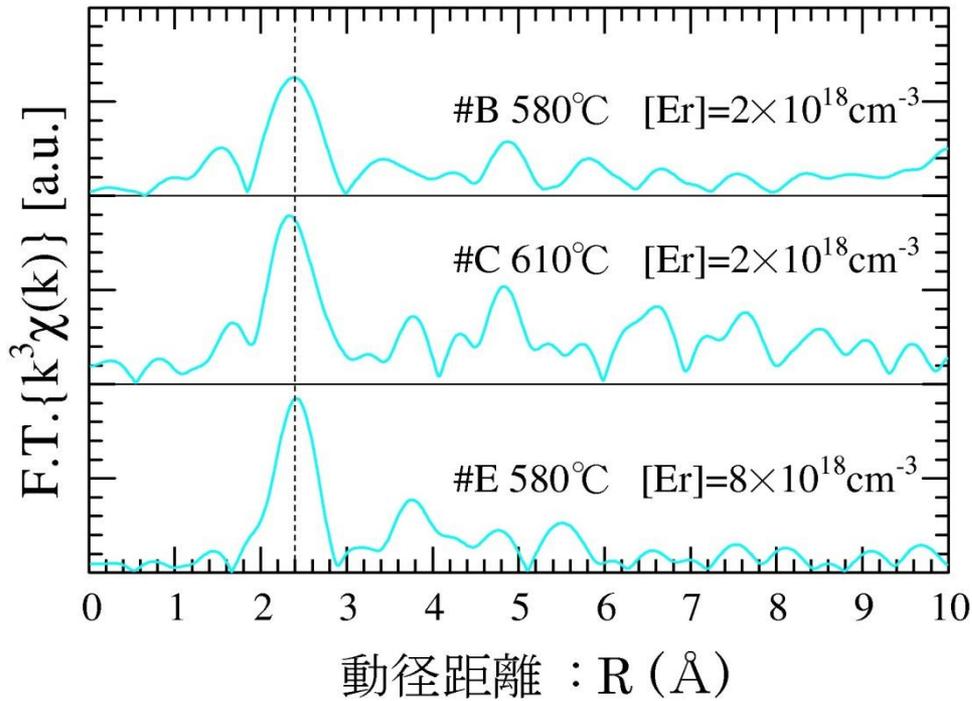
(Er 濃度は二次イオン質量分析(SIMS)法により測定)

# 測定されたXAFSスペクトル

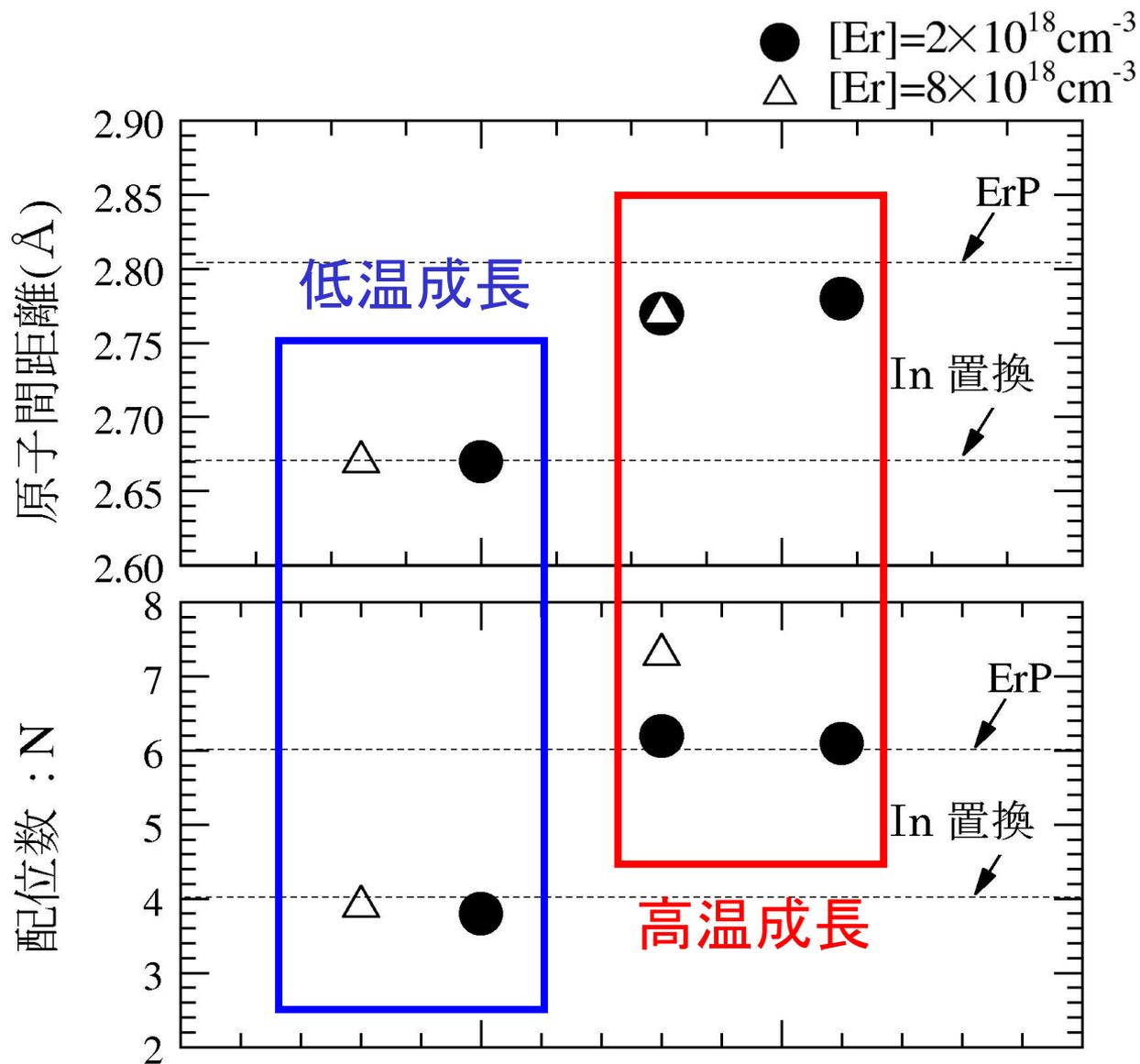


高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所  
放射光研究施設 BL12C

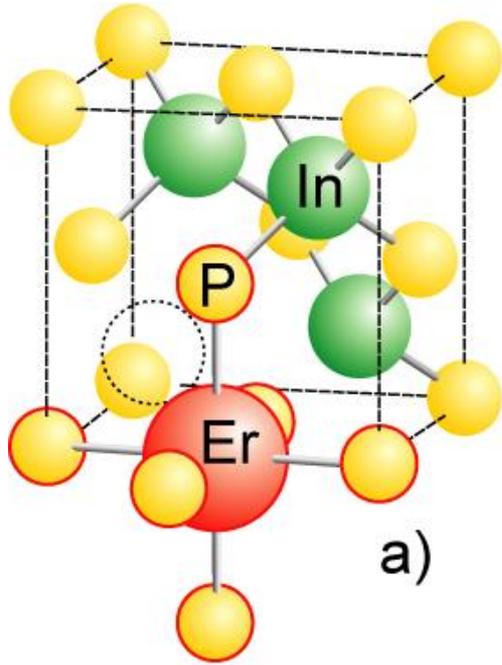
# 測定から得た動径分布関数



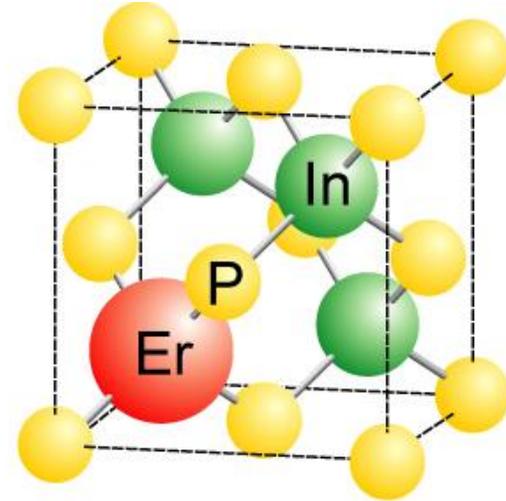
# フィッティングによって得られた原子間距離と配位数



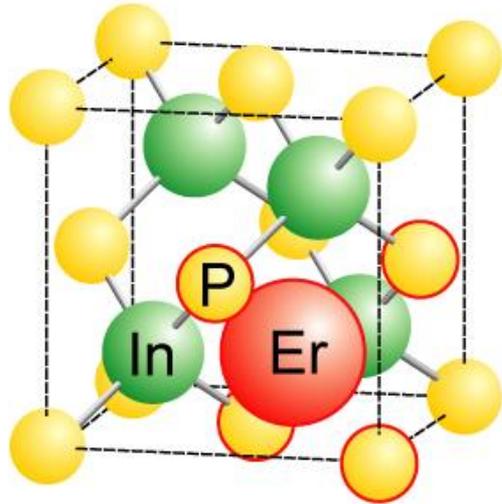
# Er 原子位置のモデル



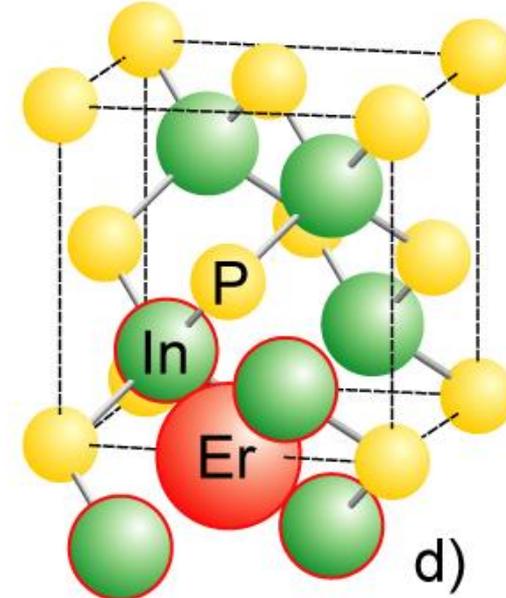
a)



b)



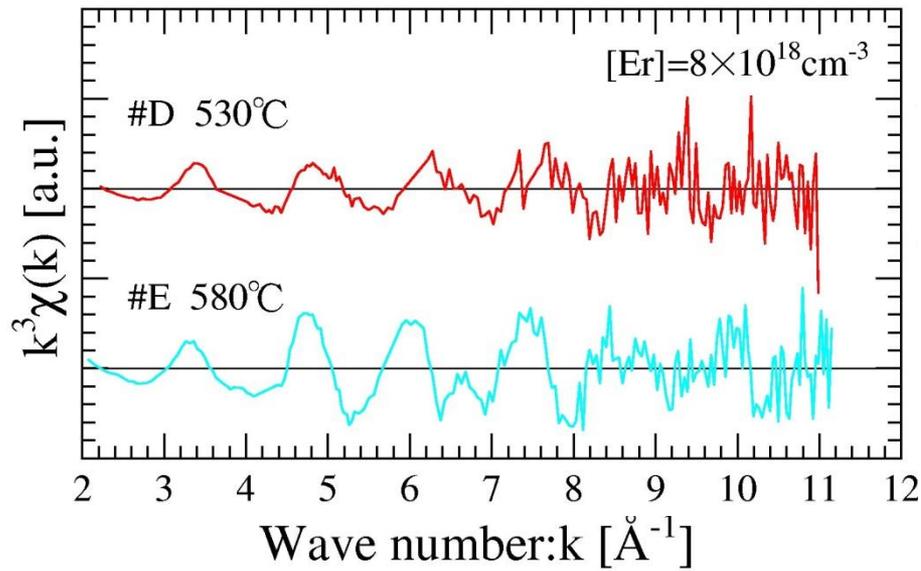
c)



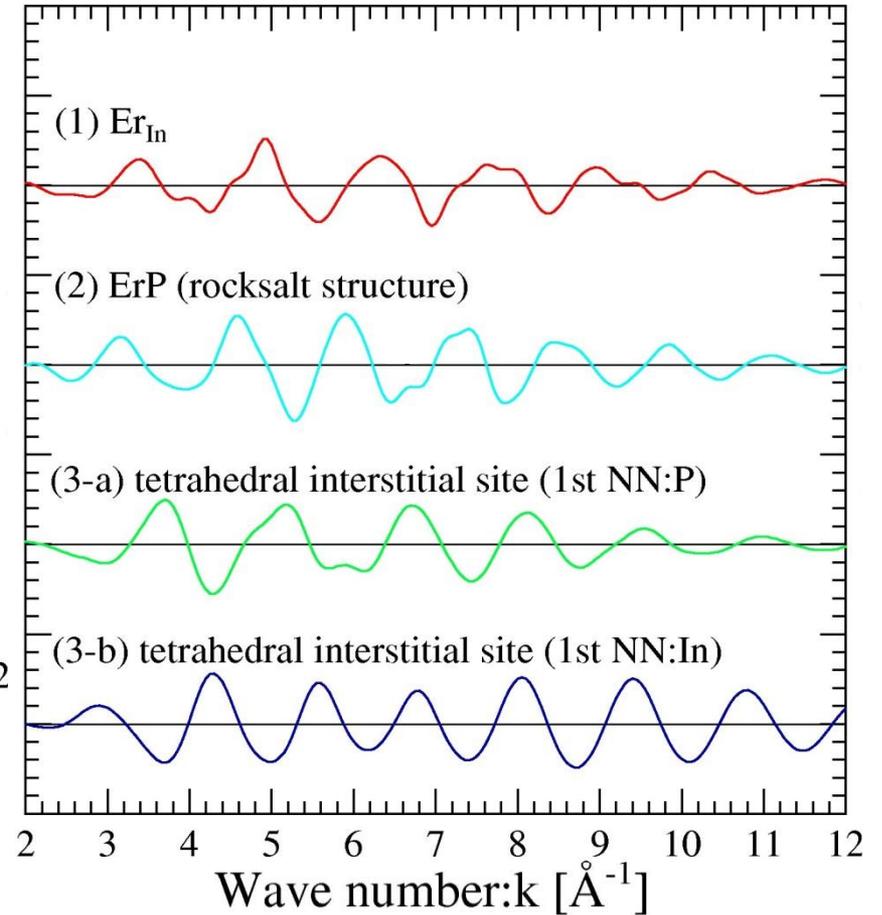
d)

# 理論計算との比較

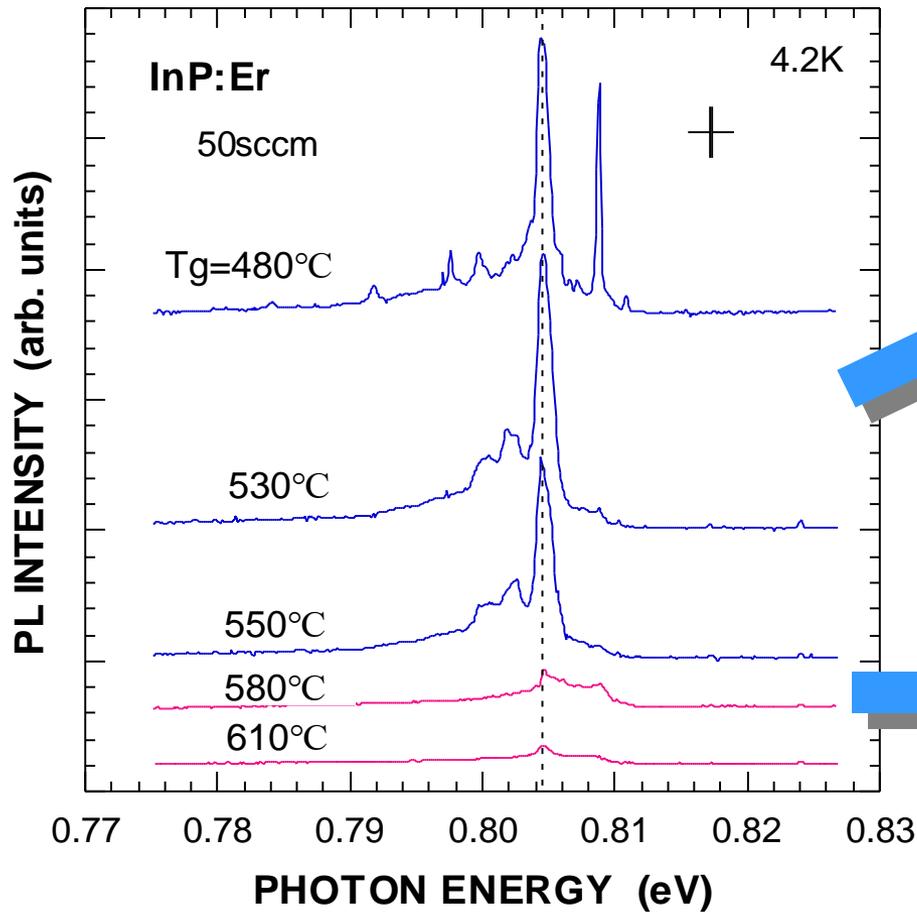
## Experimental Results



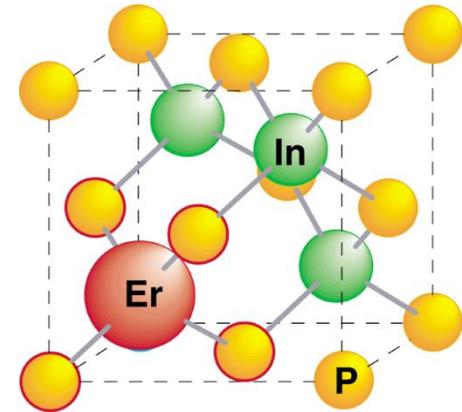
## Theoretical Calculations



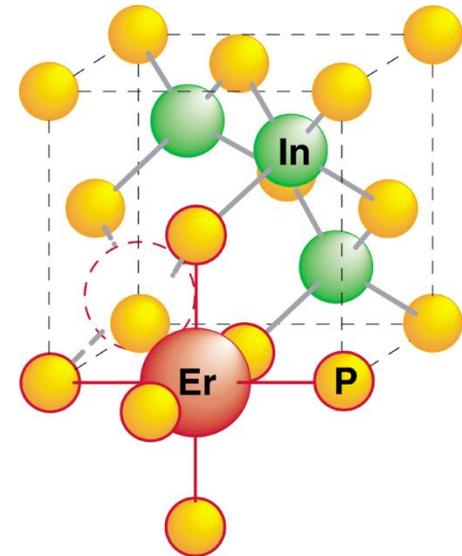
# PLスペクトルの成長温度依存性とEr原子位置の関係



*Substitutional Er in In site*



*Interstitial Er with In vacancy*



END 2