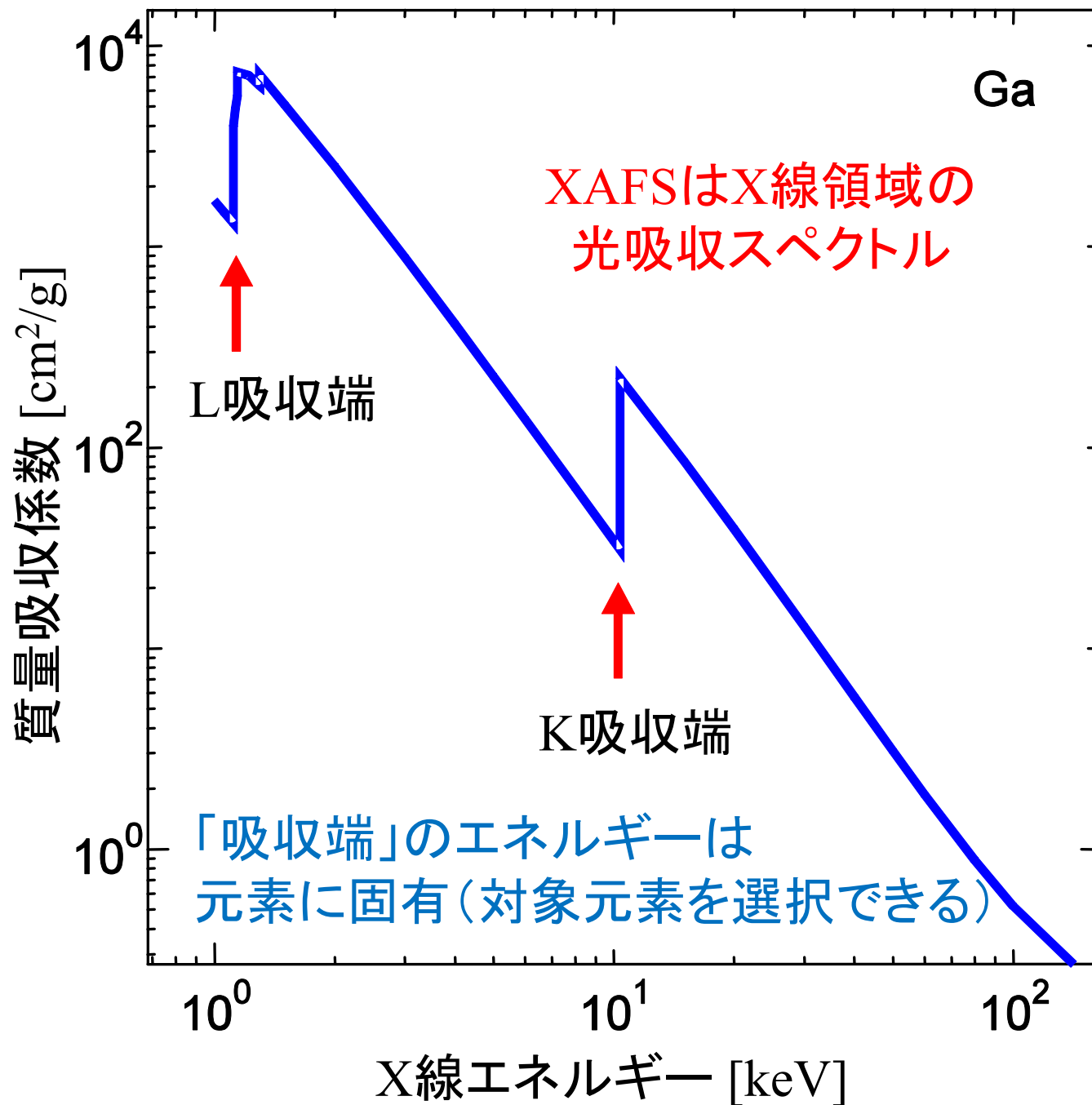


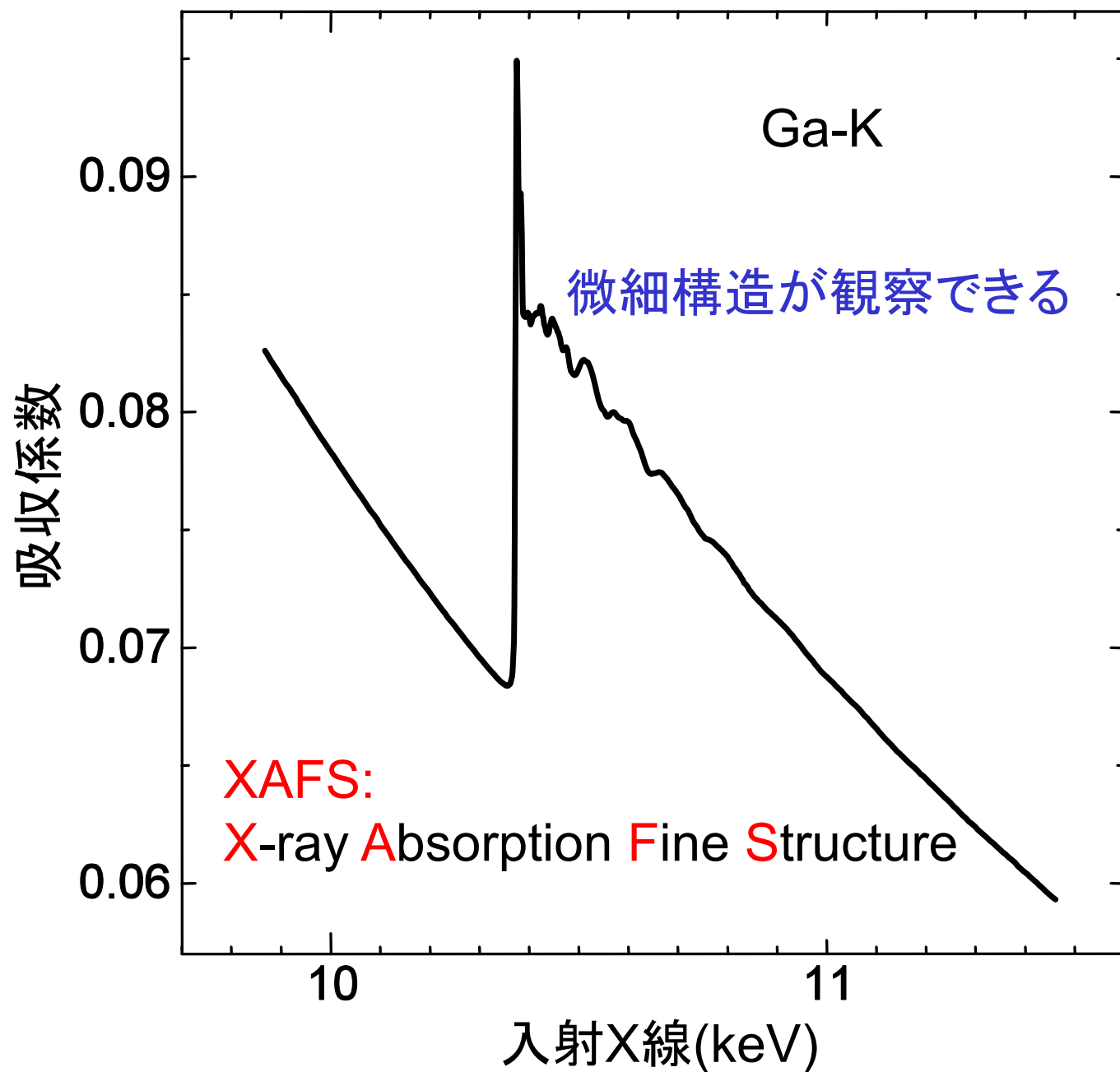
平成29年11月24日(金)

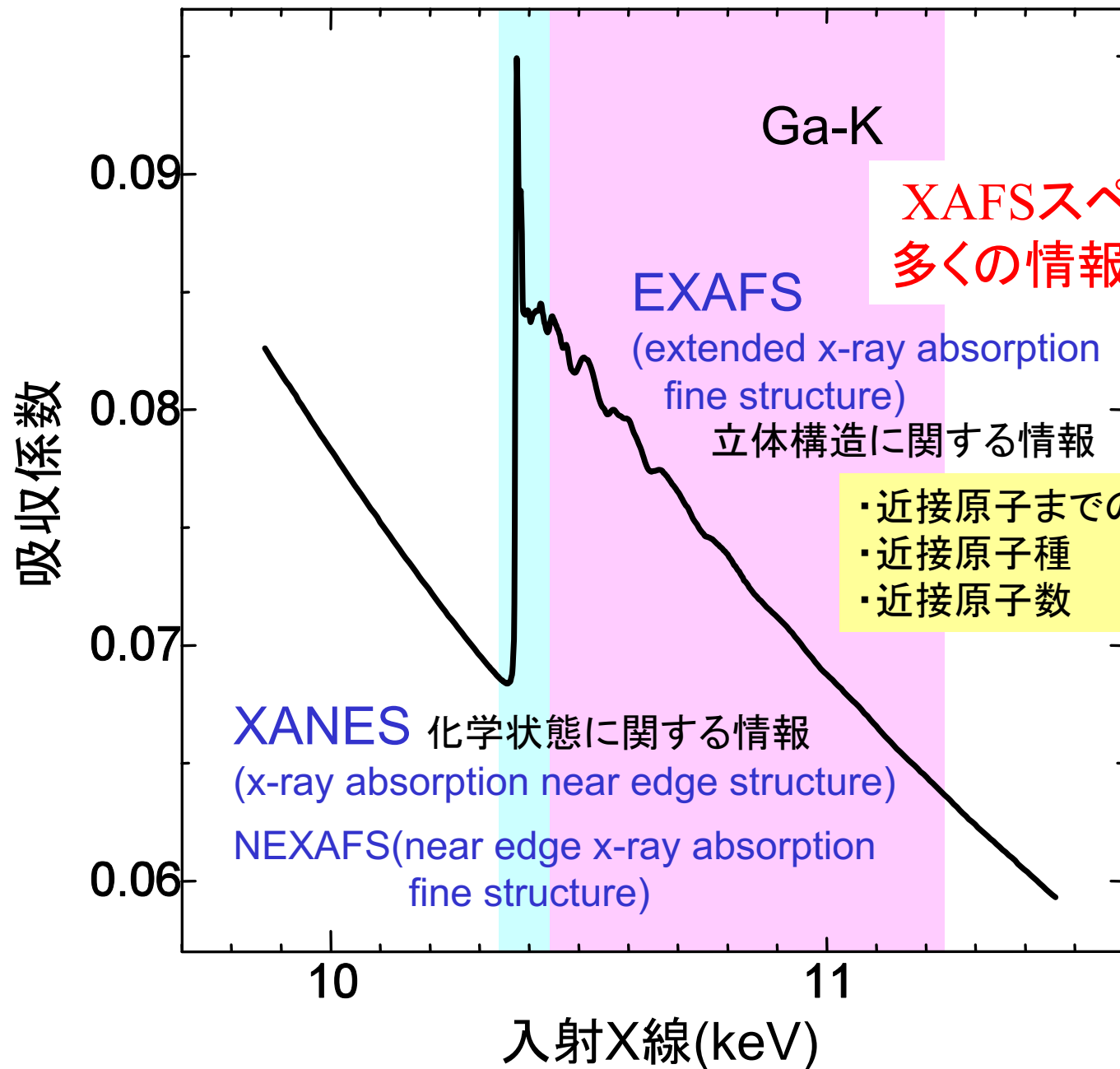
シンクロtron光利用者研究会 XAFS解析講習会

XAFS測定入門

名古屋大学 シンクロtron光研究センター
田渕雅夫



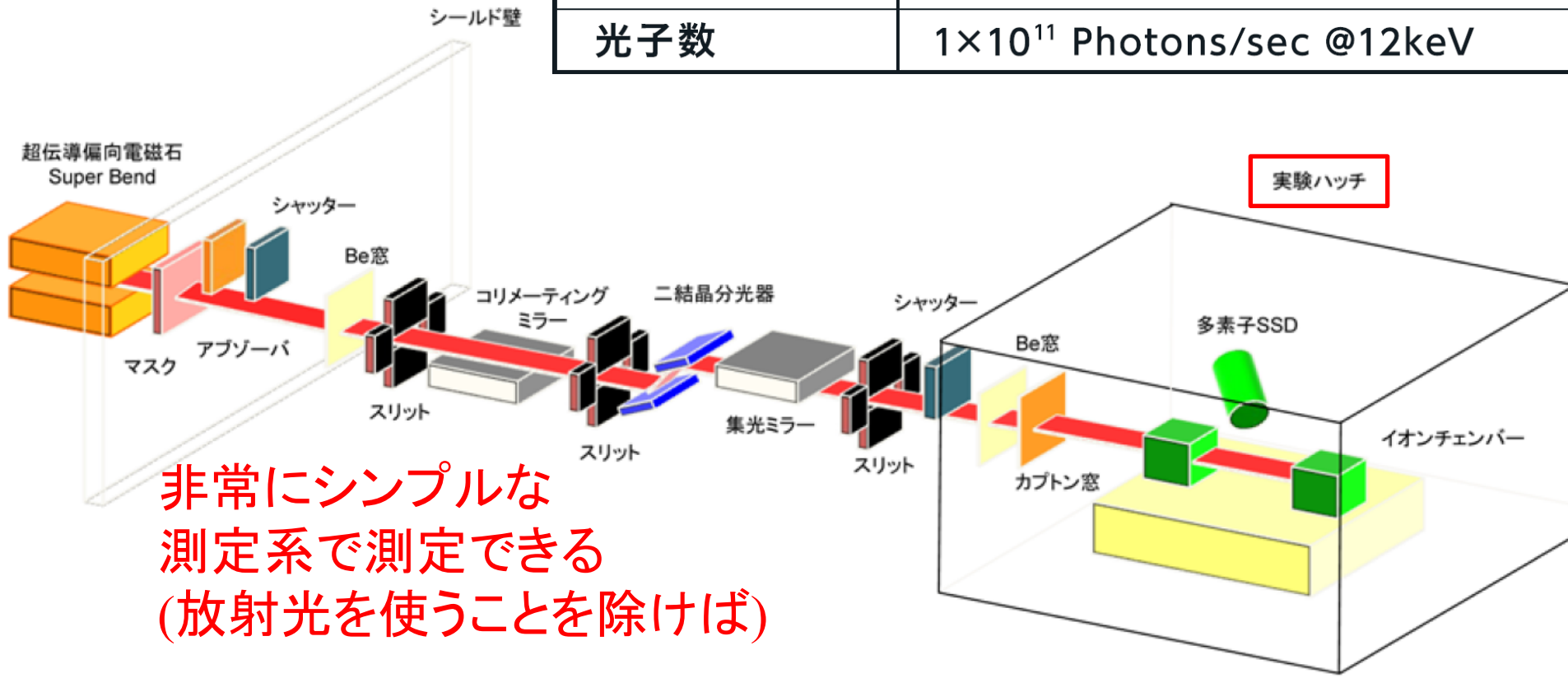




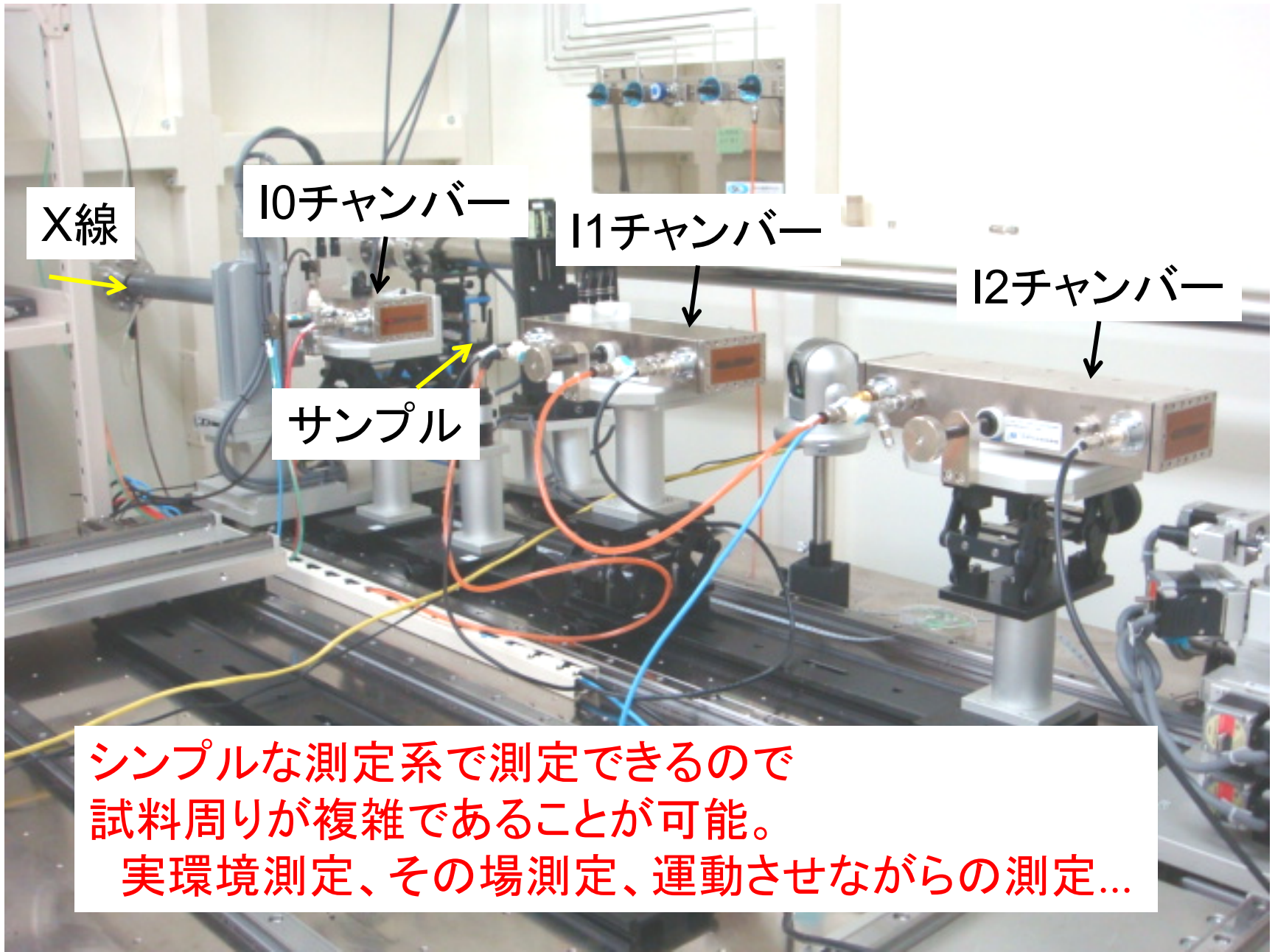
ビームライン概略図

1 BL5S1: 硬X線XAFS・蛍光X線

光エネルギー	5~20keV (0.25~0.06nm)
ビームサイズ[H×V]	0.5mm×0.3mm
分解能[E/ΔE]	7000 @12keV
光子数	1×10^{11} Photons/sec @12keV

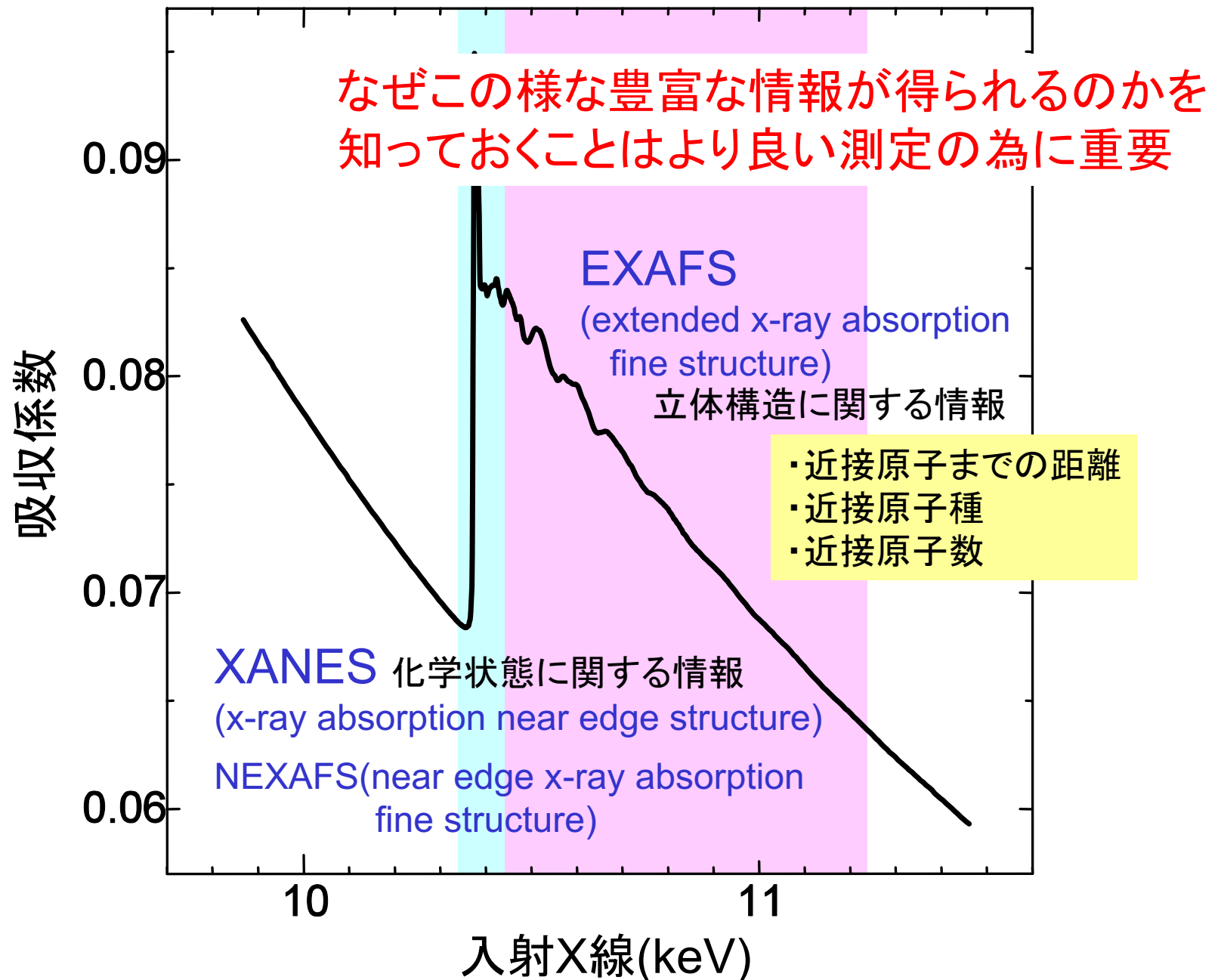


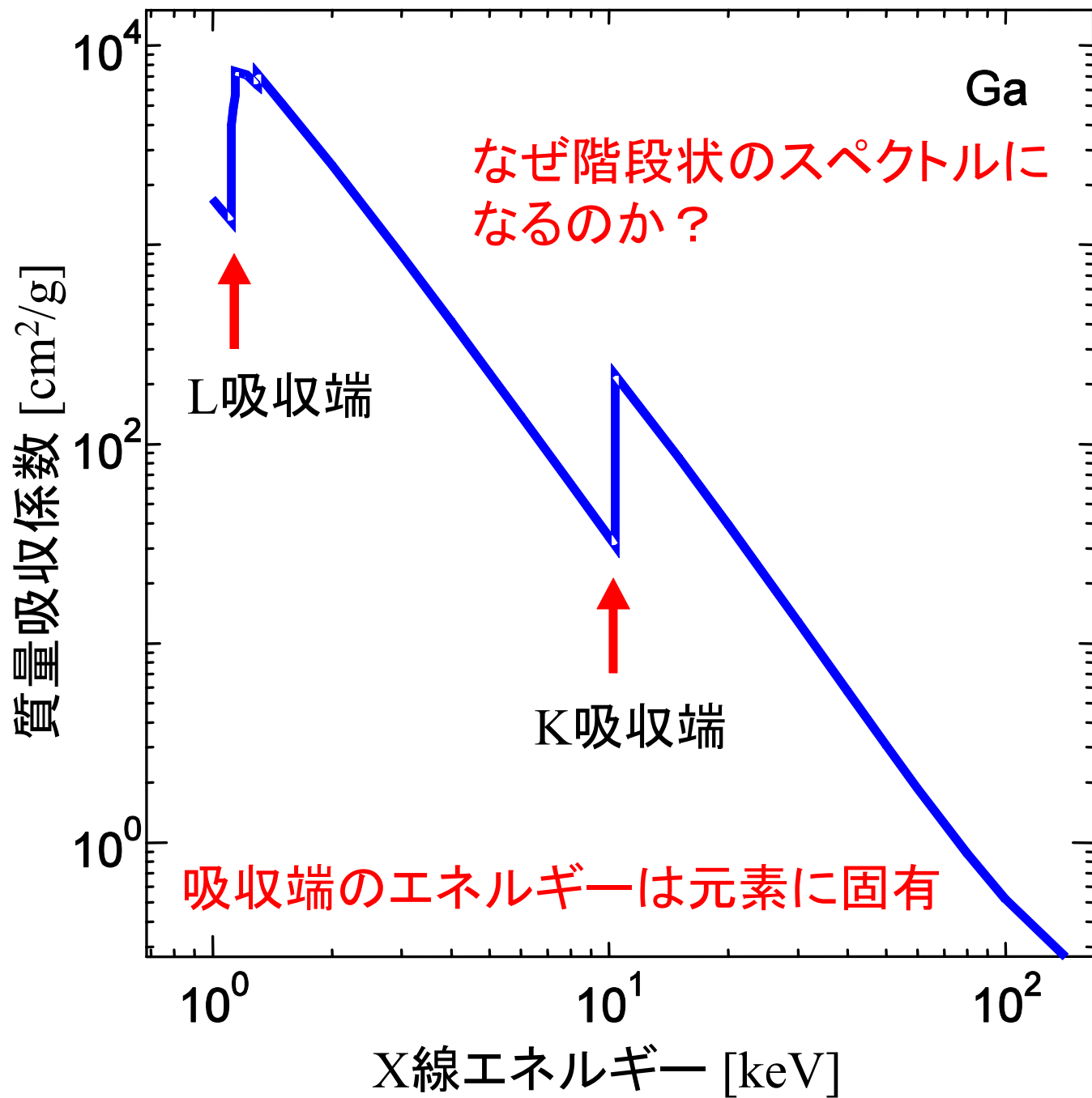
実験ハッチ内の様子

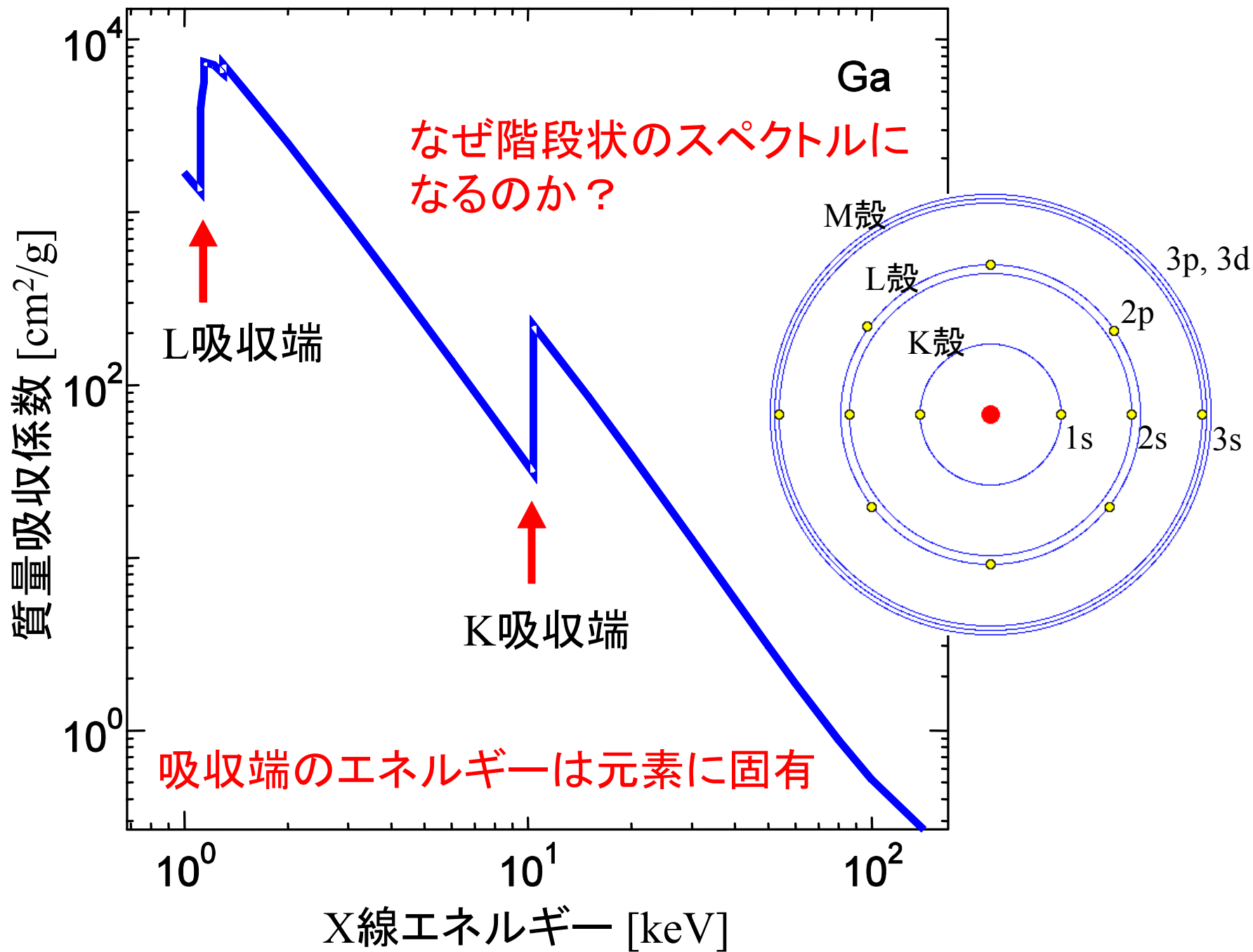


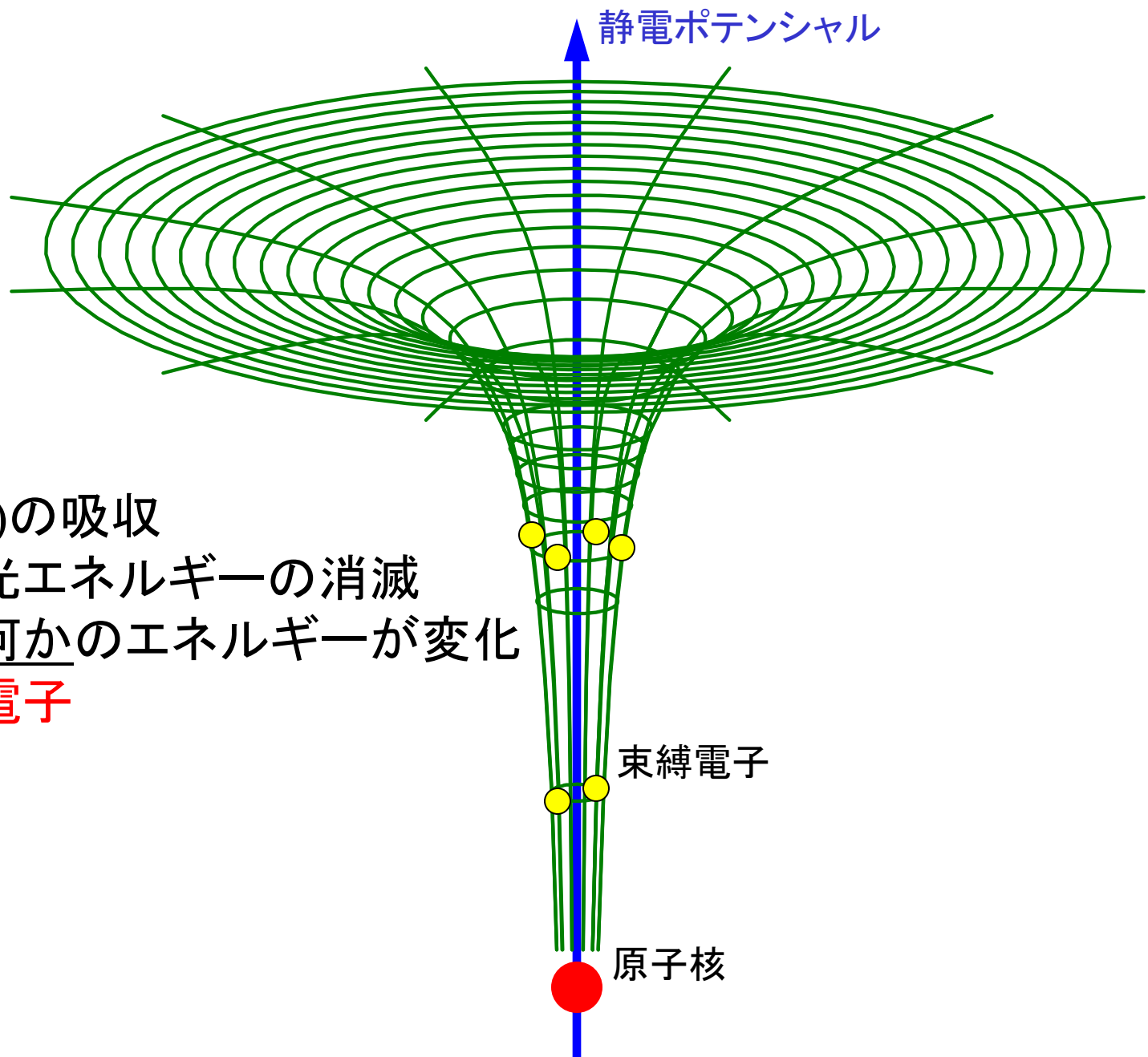
シンプルな測定系で測定できるので
試料周りが複雑であることが可能。

実環境測定、その場測定、運動させながらの測定...





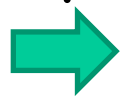




静電ポテンシャル

X線(光)の吸収

:= 光エネルギーの消滅

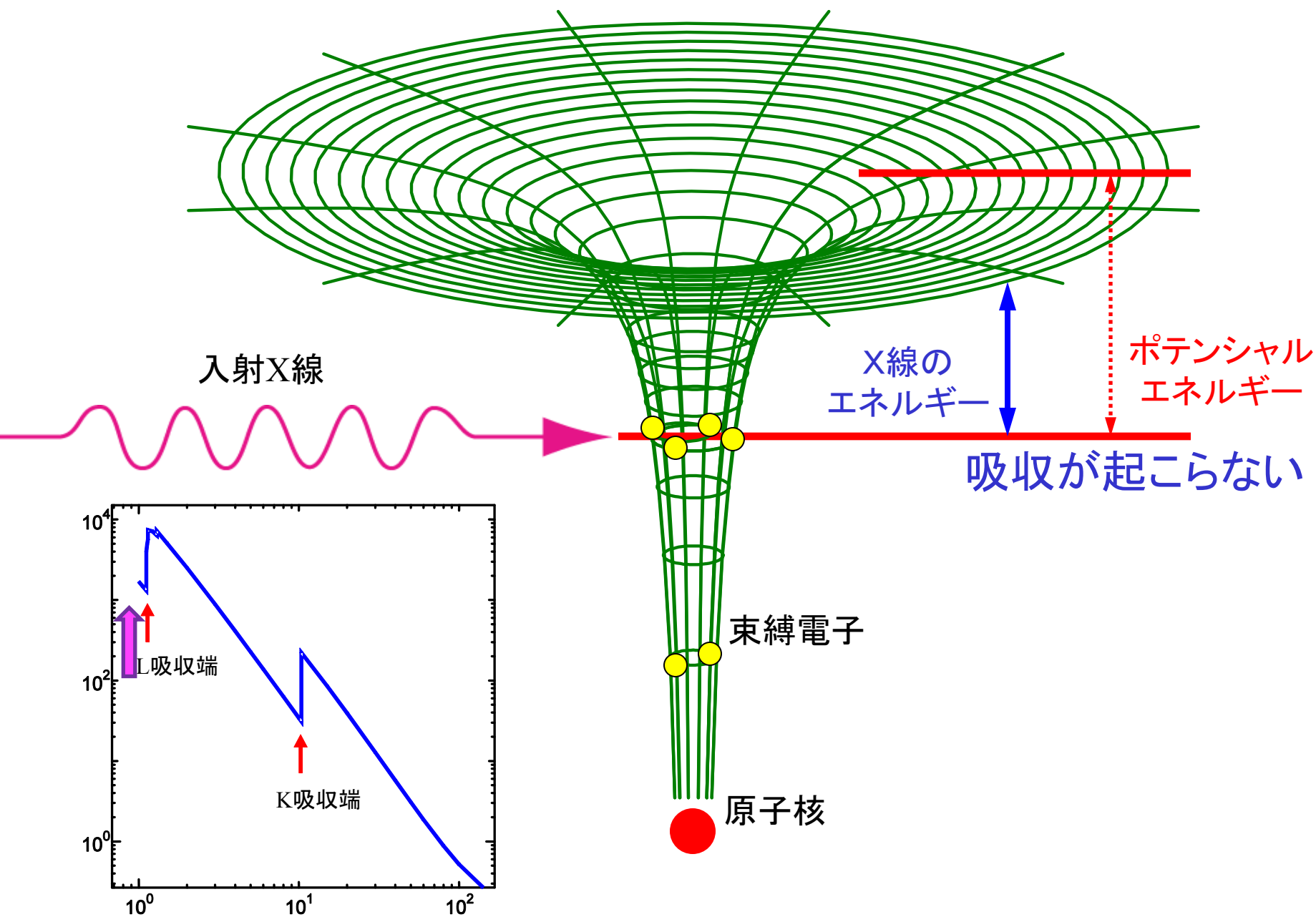


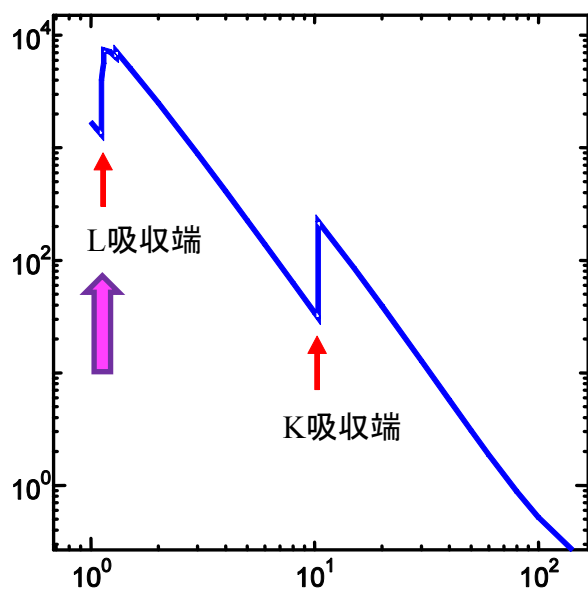
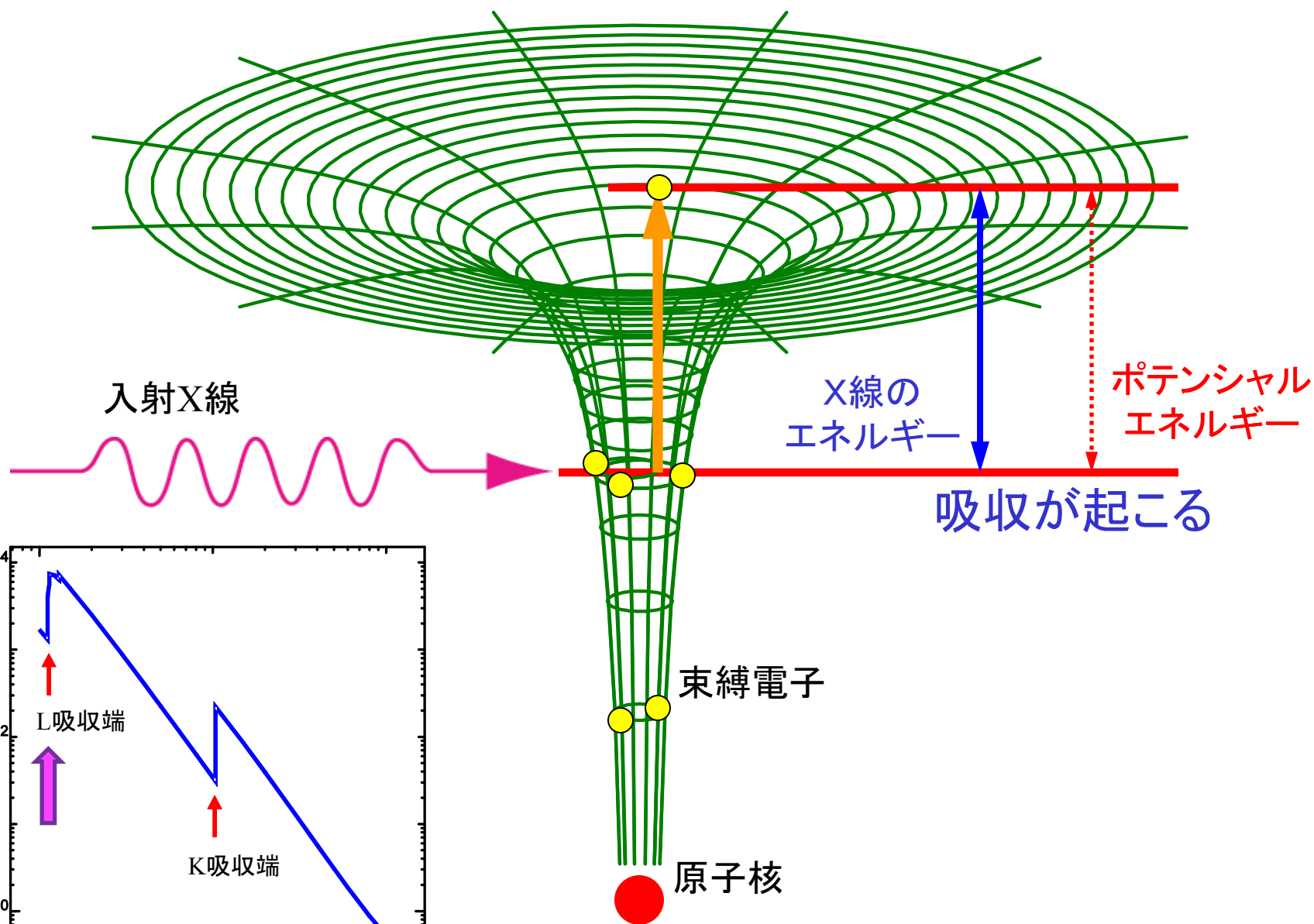
何かのエネルギーが変化

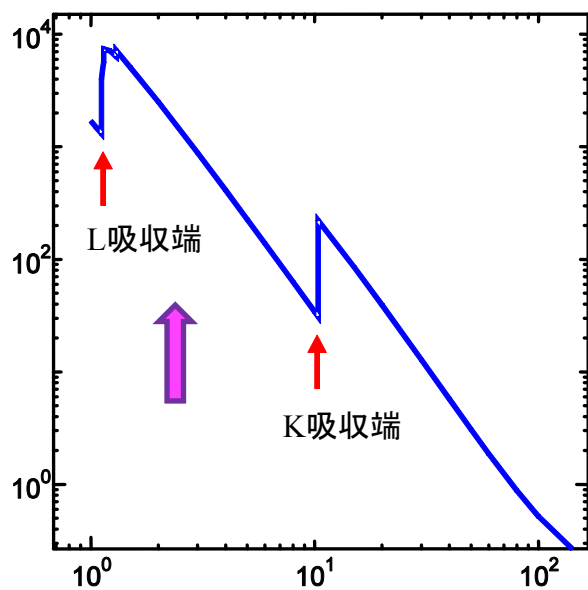
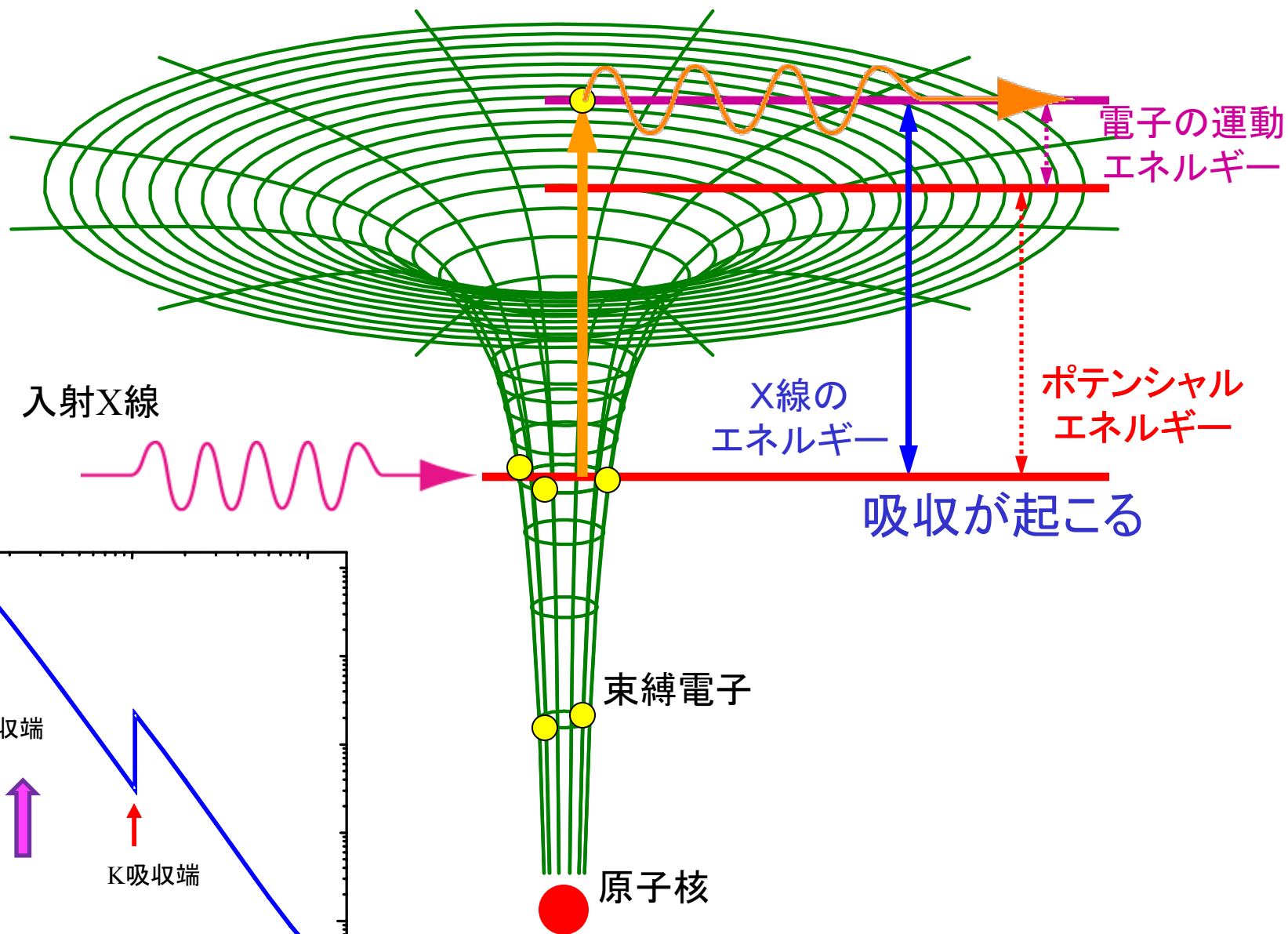
電子

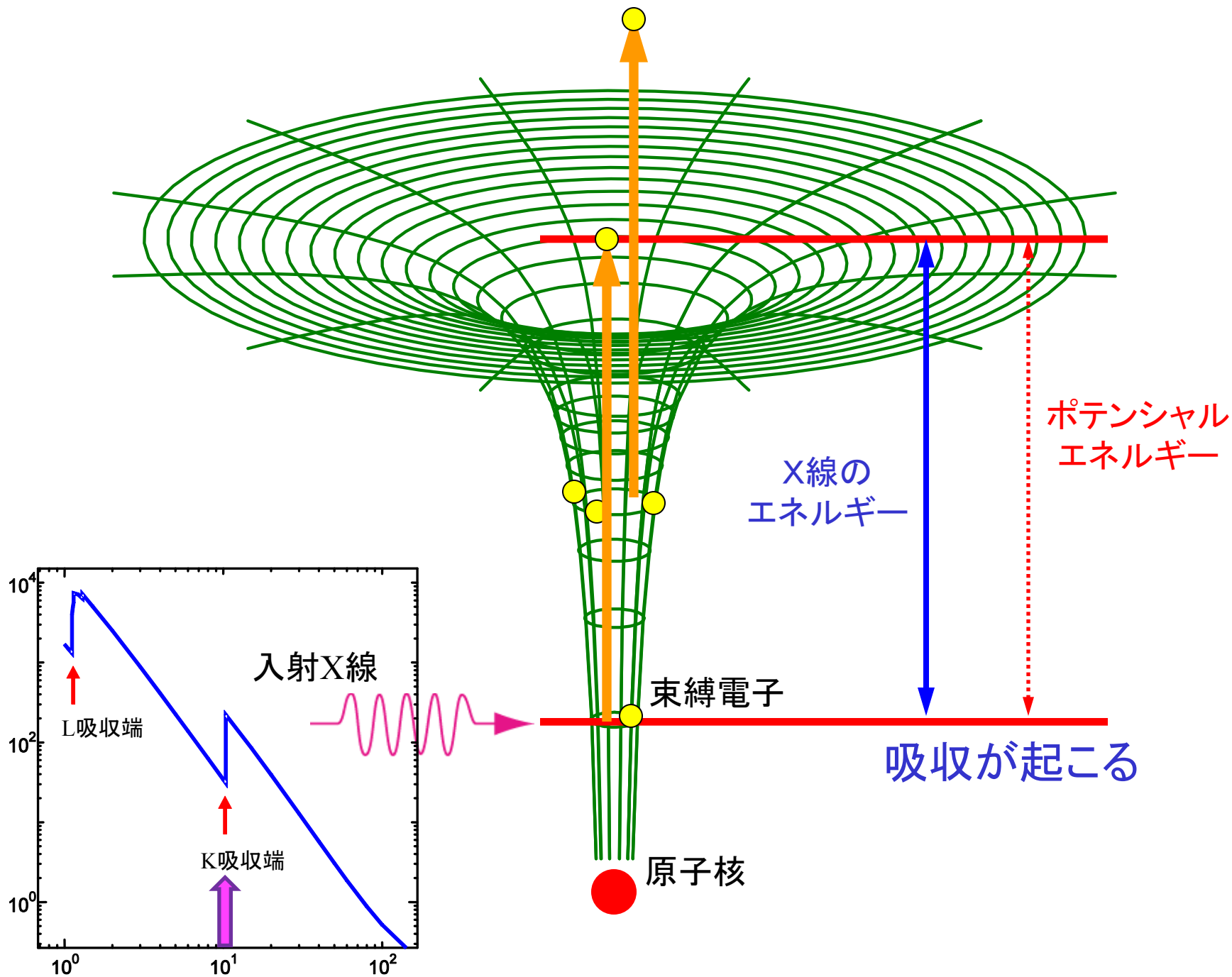
束縛電子

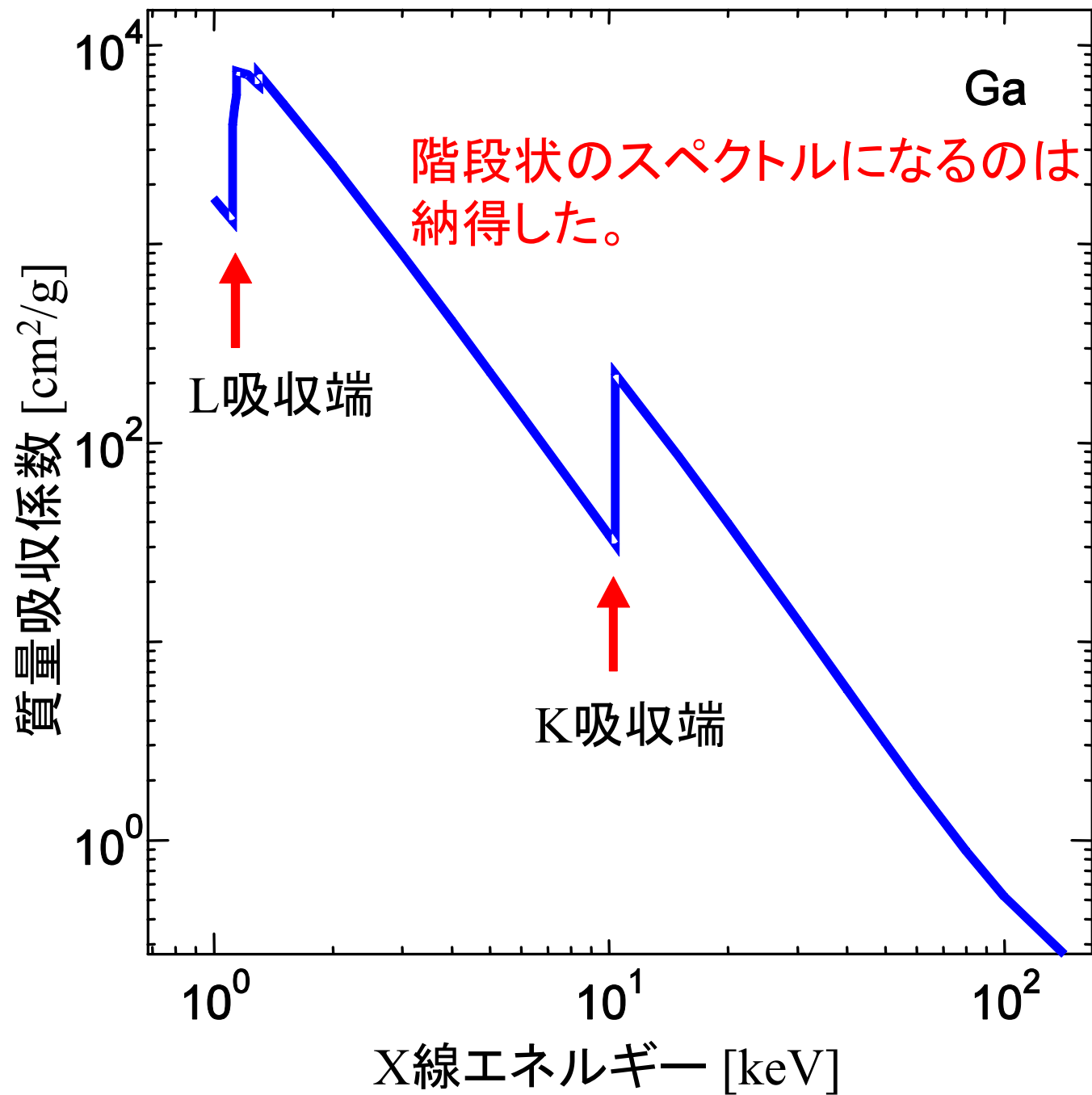
原子核

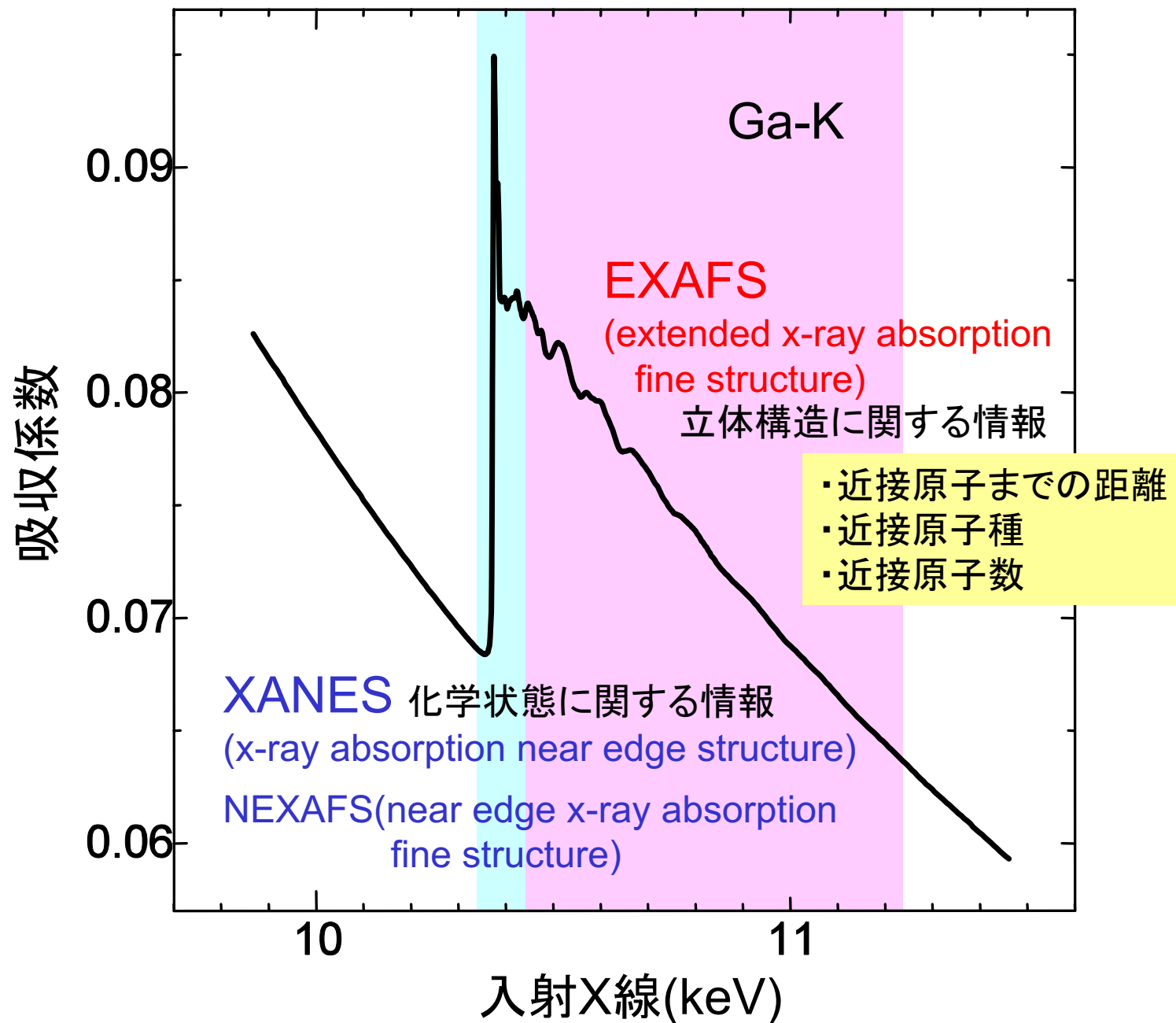




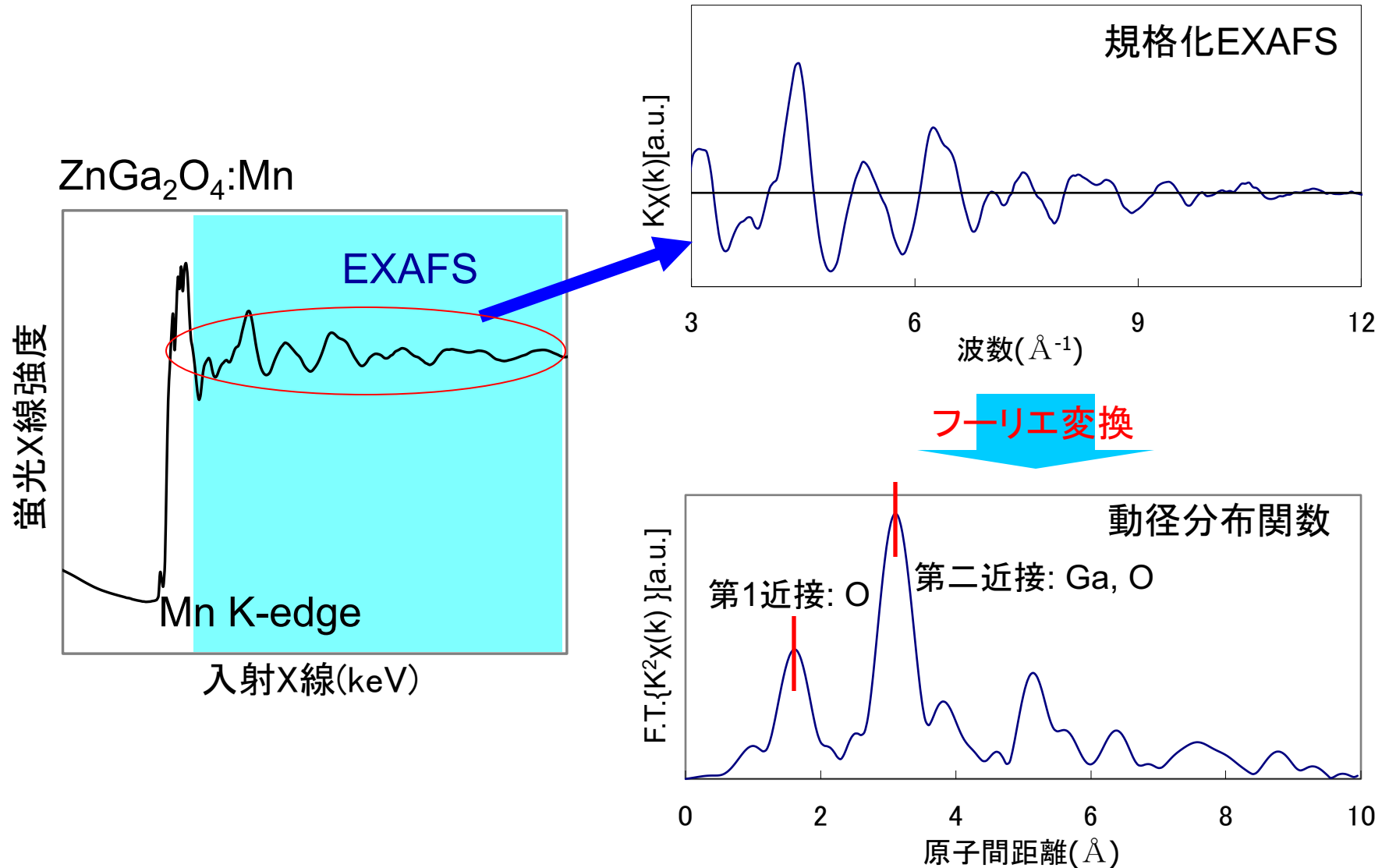








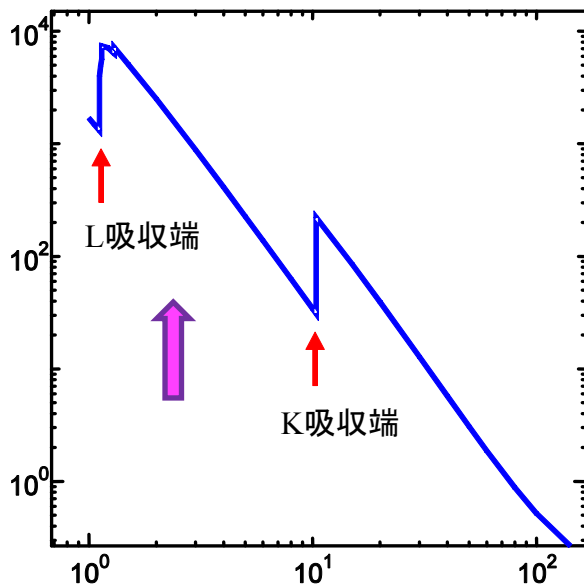
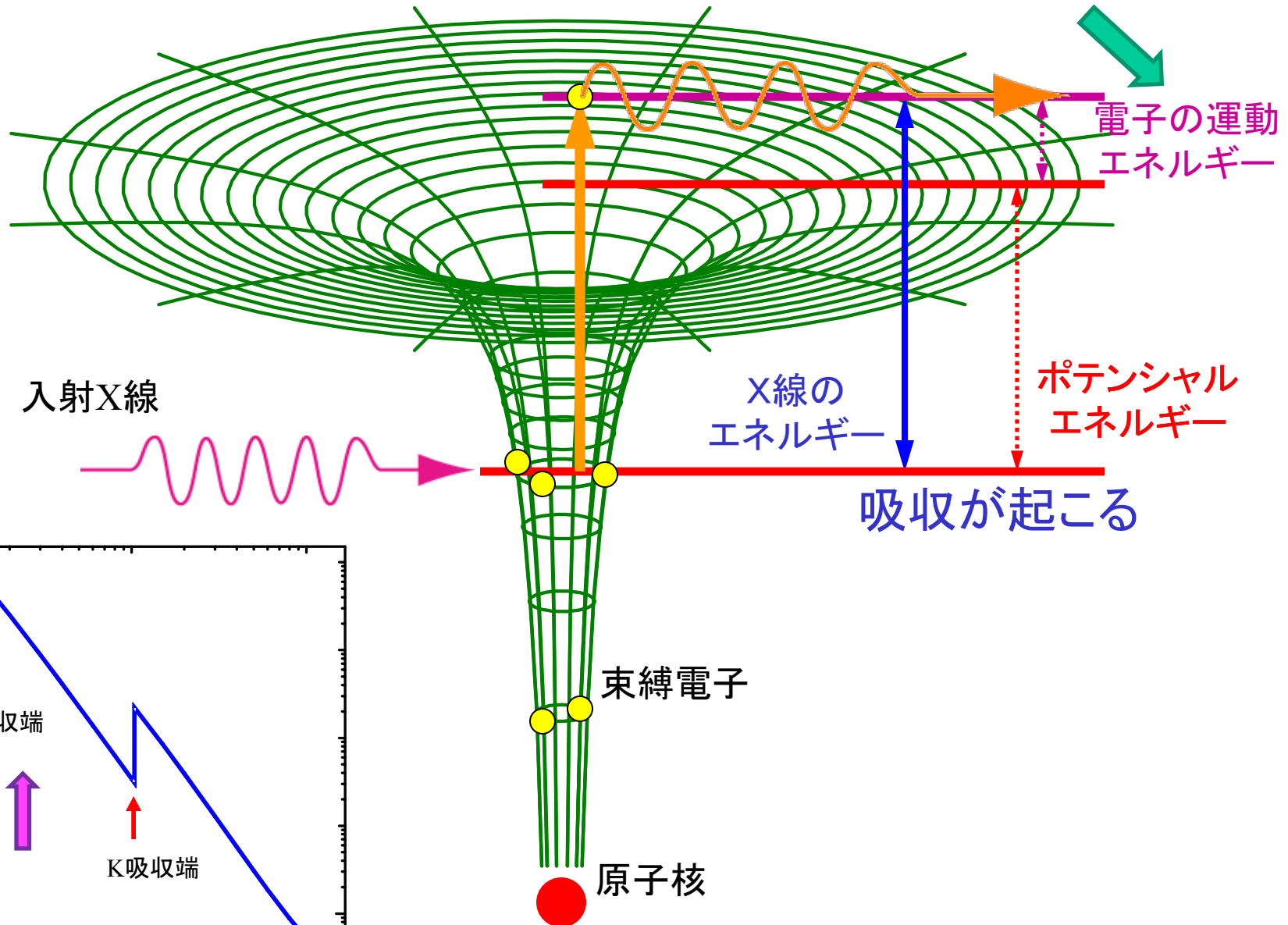
EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)



特定原子種の局所構造(配位子の種類、数、距離)がわかる。

➡ これはなぜかを納得したい！

これが大事!



電子は波でもある

運動量 $p = \hbar k$: k は波としての電子の波数 ($k = \frac{2\pi}{\lambda}$)

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

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 (ΔE) が、運動エネルギーになるので、

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

電子は、
エネルギー (ΔE) が大きいほど、波長 (λ) 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

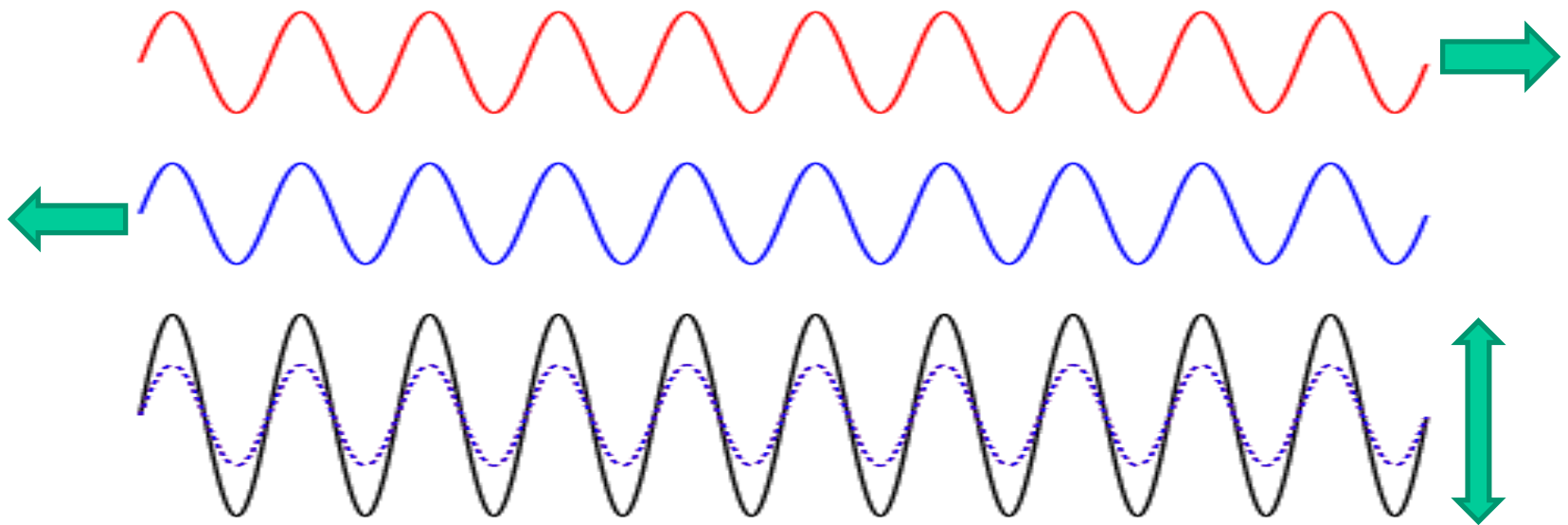
近傍の原子が
電子波を散乱する



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。

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

運動エネルギー: 大
電子波の波長: 短

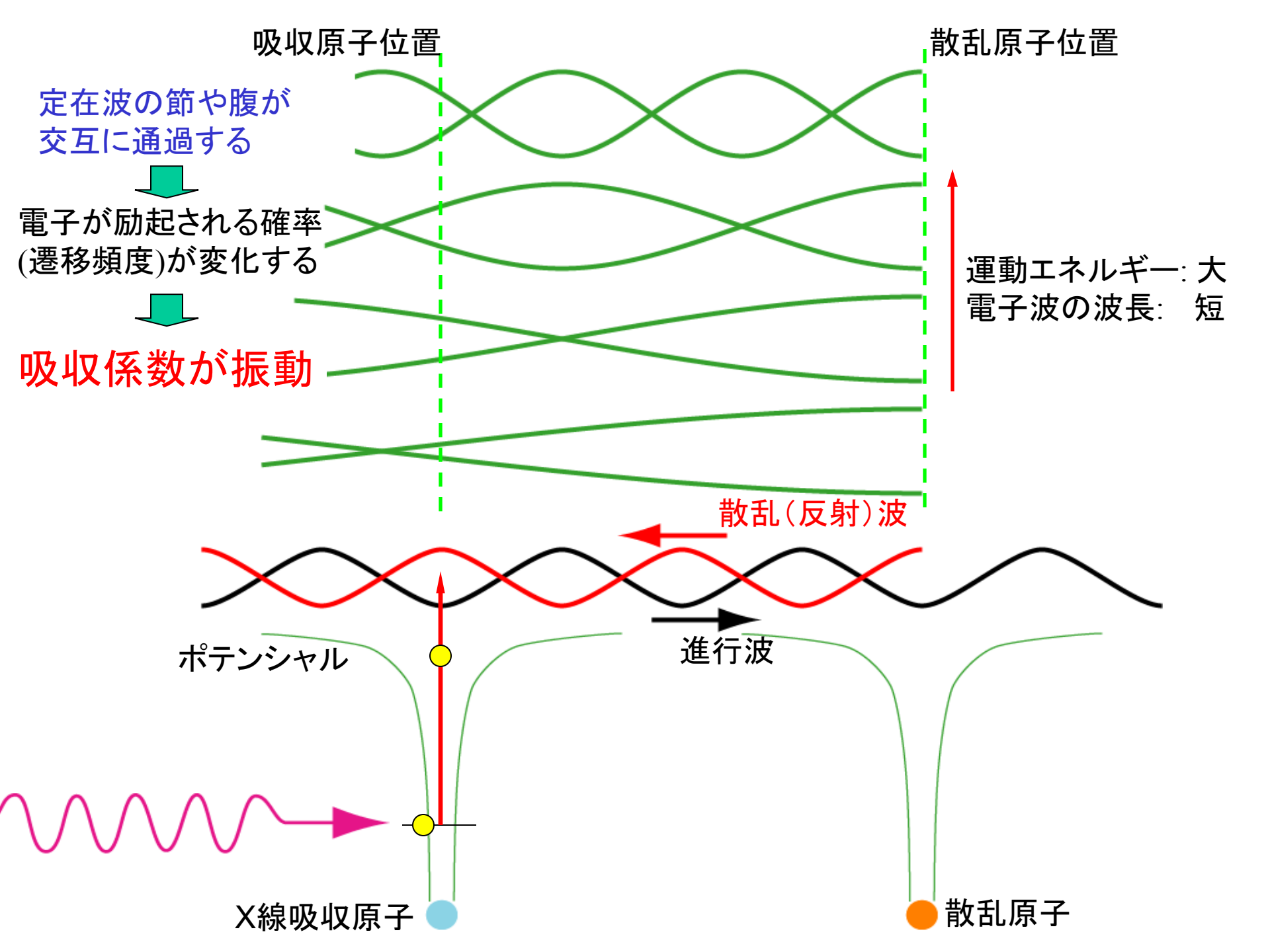
散乱(反射)波

ポテンシャル

進行波

X線吸収原子

散乱原子



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)

エネルギー保存

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

フェルミの黄金律

変化する

↑
遷移後の状態
(終状態)

↑
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 $V : \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$

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)

エネルギー保存

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

フェルミの黄金律

変化する

↑
遷移後の状態
(終状態)

↑
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 $V : \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$

X線が原因の電子遷移
= X線吸収

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

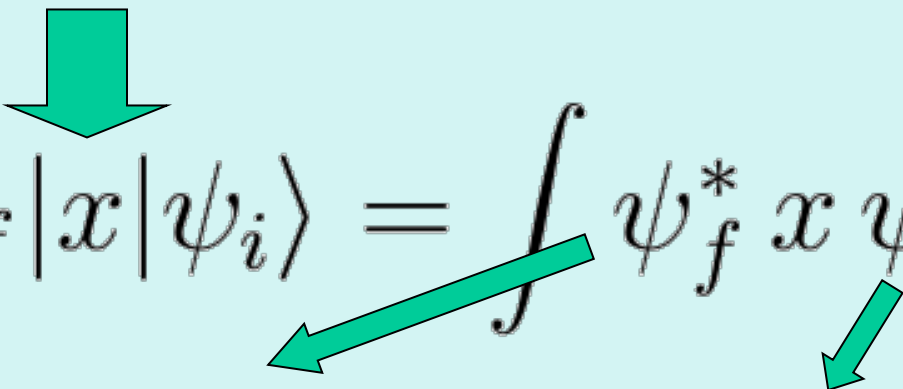
例えば $\hat{\mathbf{e}} = (1, 0, 0)$ なら

↑
光の偏光方向の単位ベクトル。

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

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

運動エネルギー: 大
電子波の波長: 短

散乱(反射)波

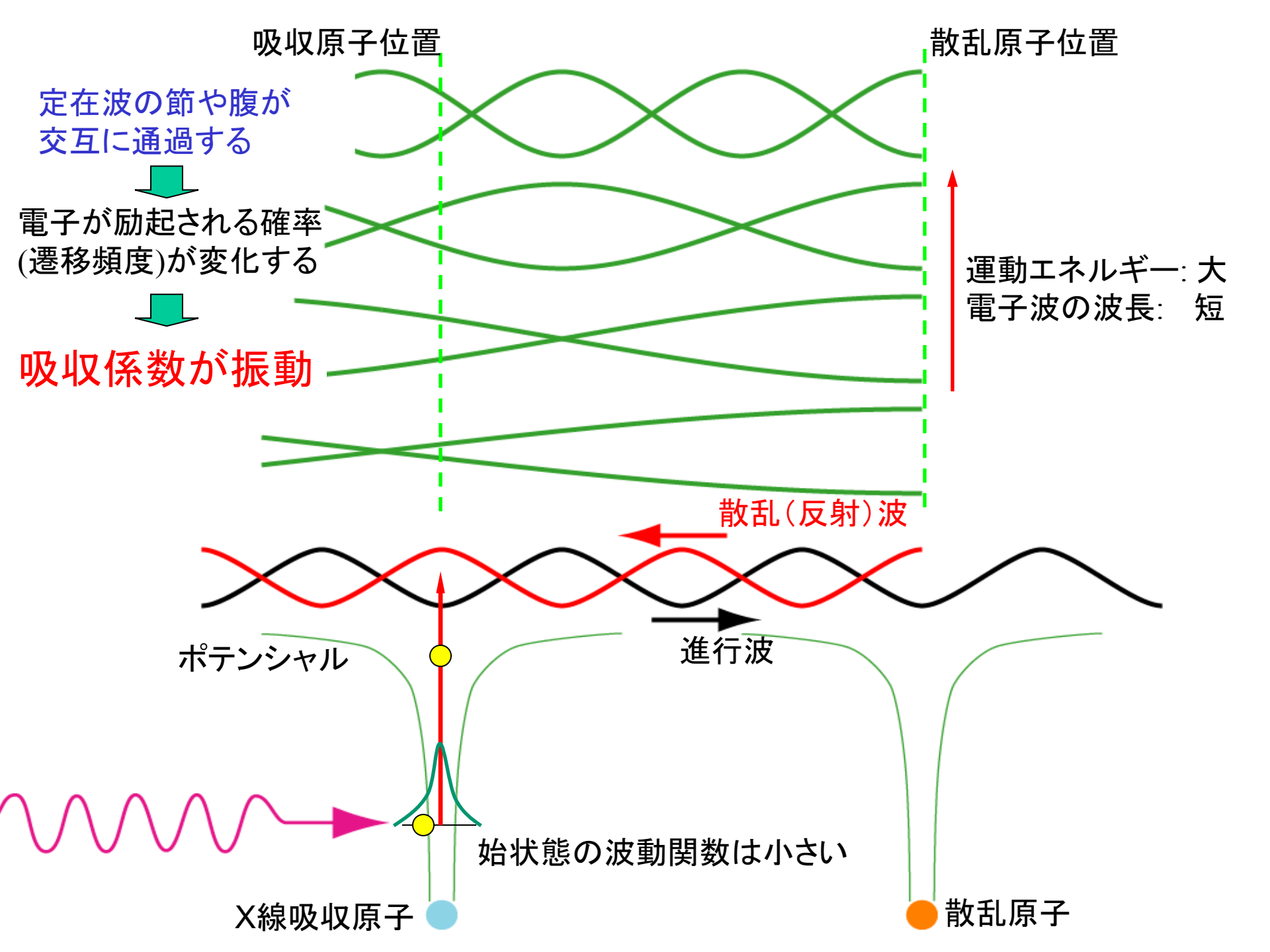
進行波

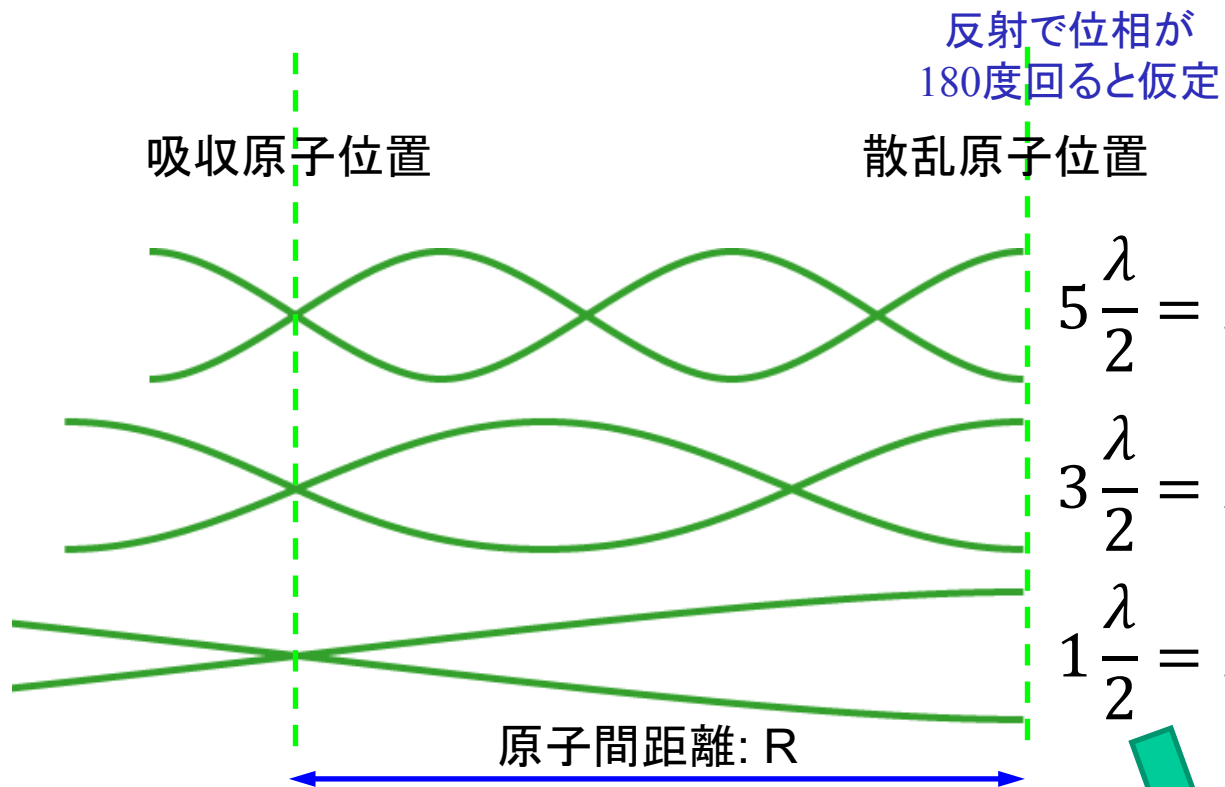
ポテンシャル

始状態の波動関数は小さい

X線吸収原子

散乱原子





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

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

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

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

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

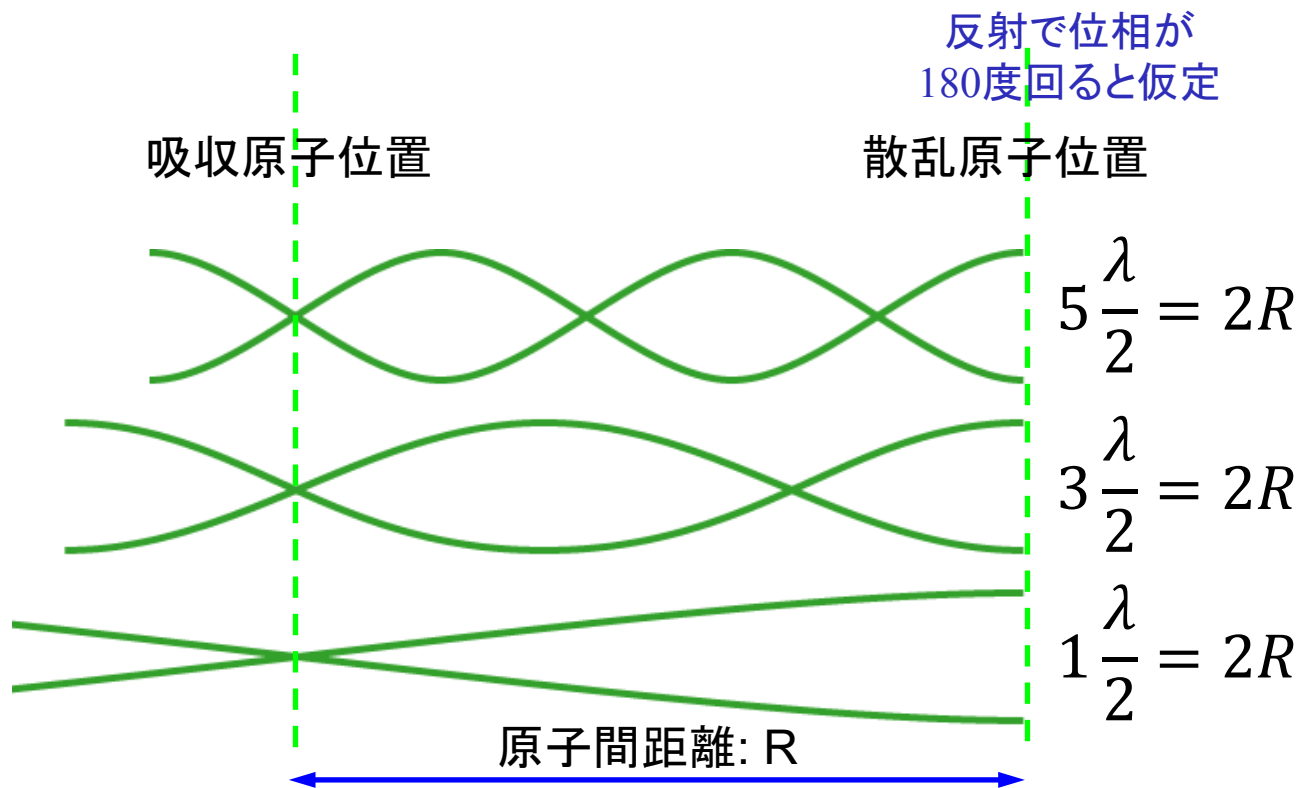
$$\lambda = \frac{4}{1}R$$

$$\text{全て } \Delta k = \frac{\pi}{R}$$

$$k = 5 \frac{2\pi}{4R}$$

$$k = 3 \frac{2\pi}{4R}$$

$$\frac{2\pi}{\lambda} = k = 1 \frac{2\pi}{4R}$$

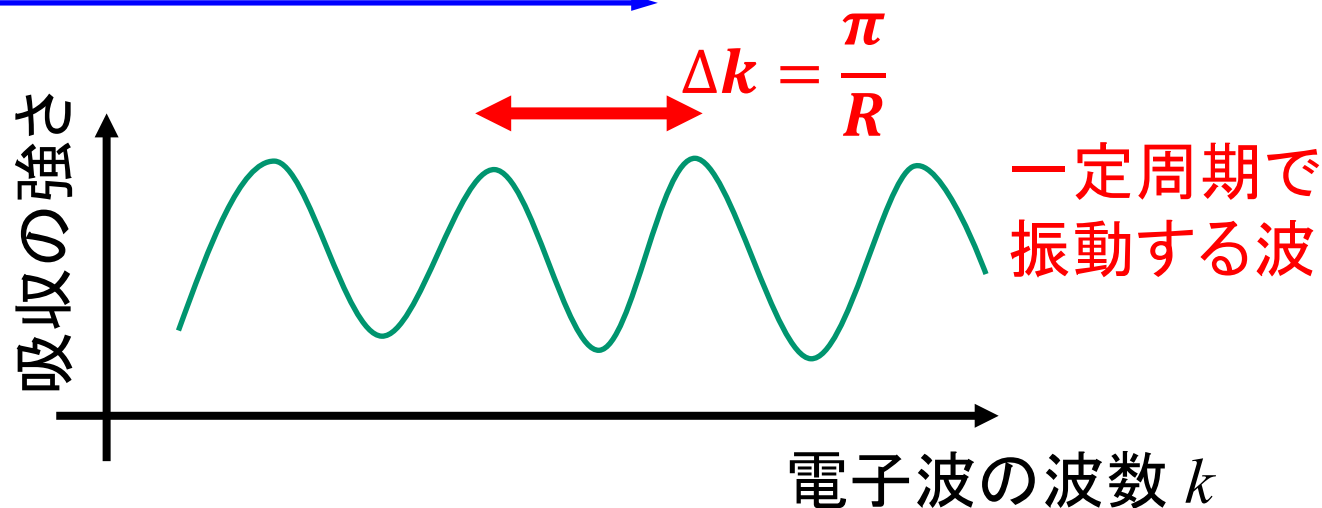


全て $\Delta k = \frac{\pi}{R}$

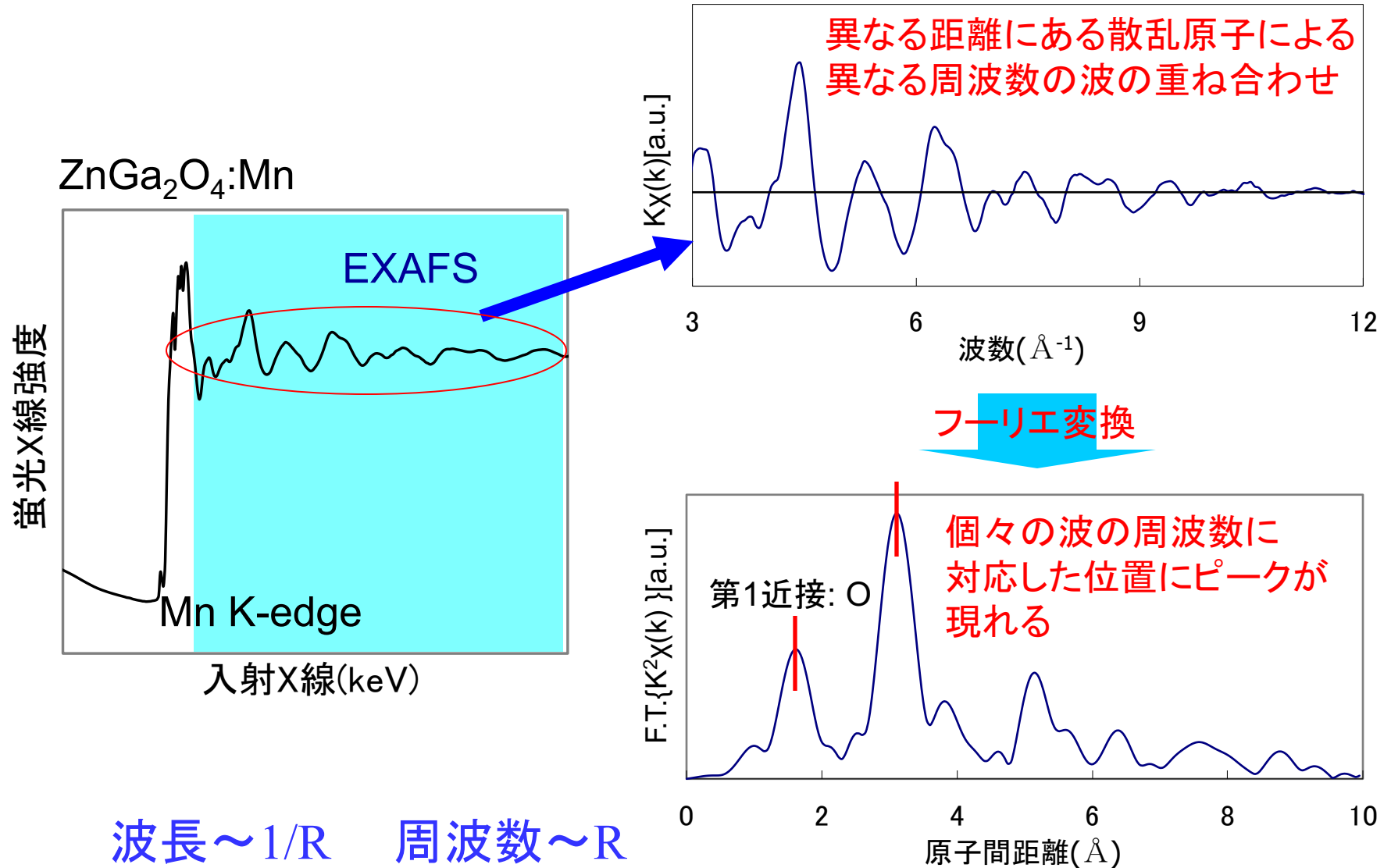
$k = 5 \frac{\pi}{2R}$

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

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

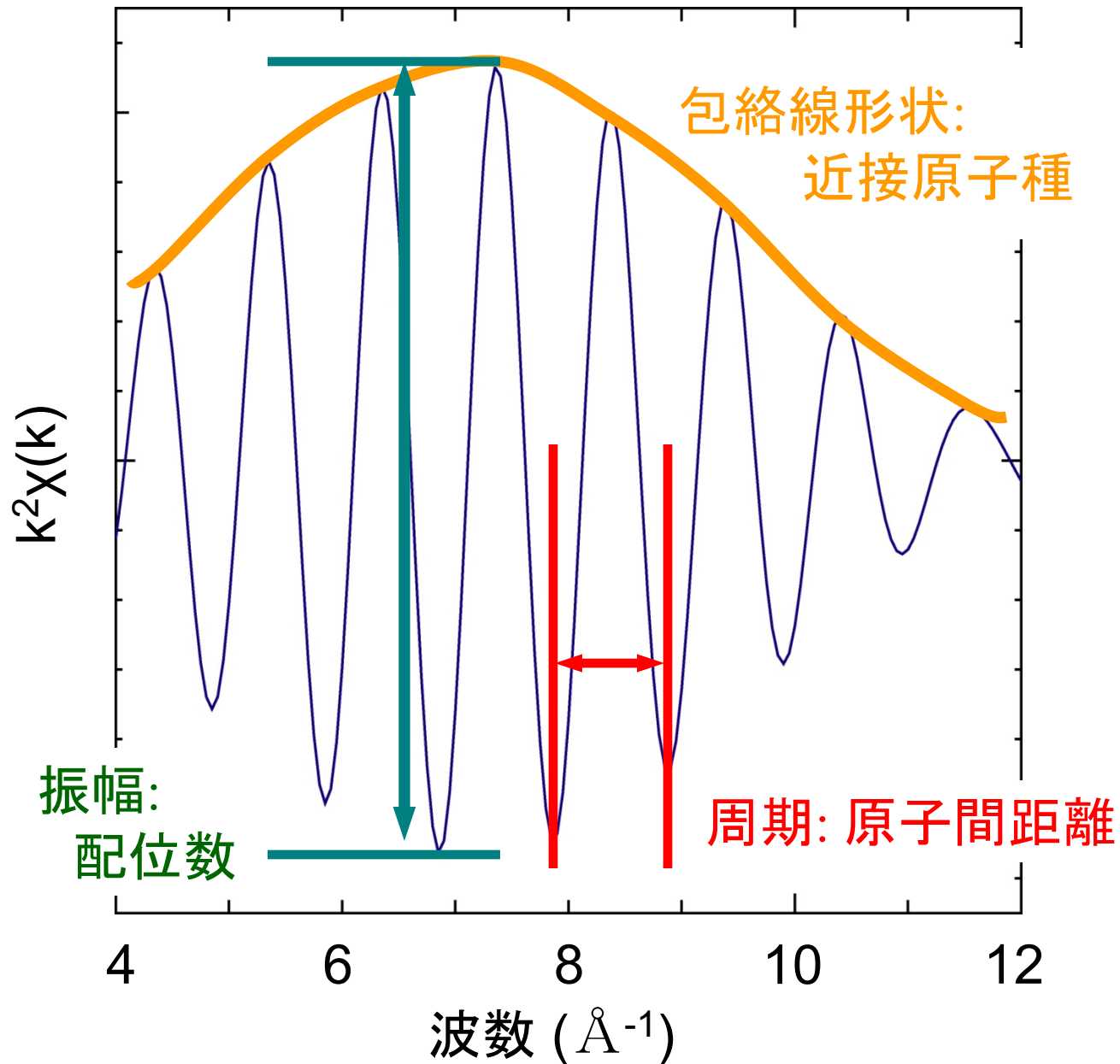


EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)



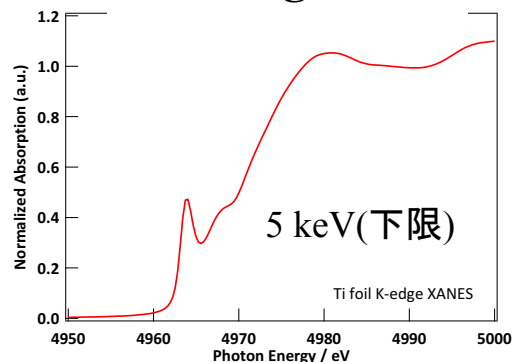
特定原子種の局所構造(配位子の種類、数、距離)がわかる。

EXAFSスペクトルに含まれる情報

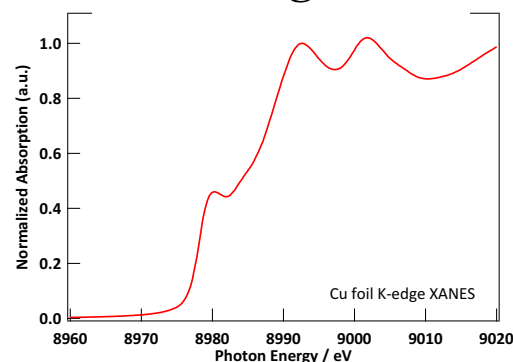


典型的な金属箔のスペクトル

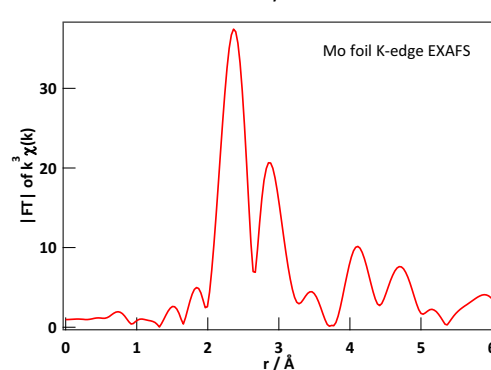
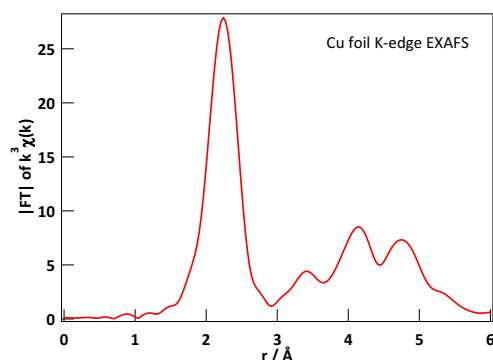
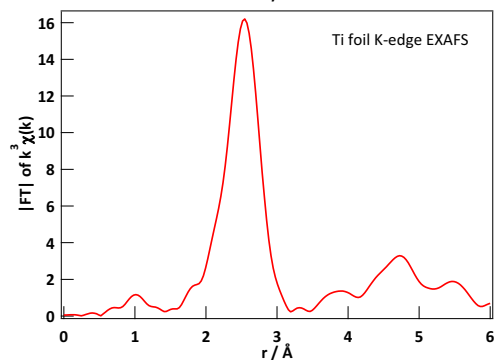
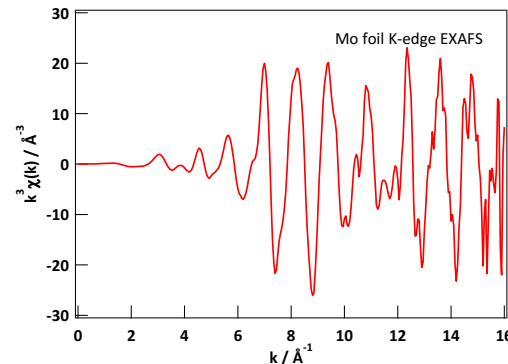
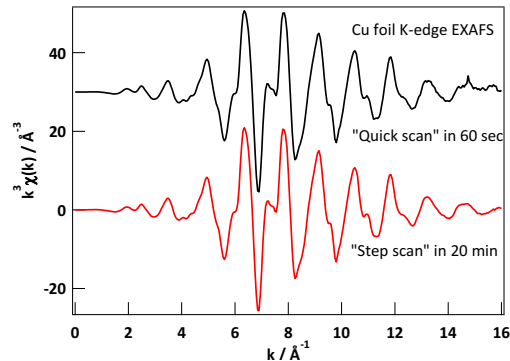
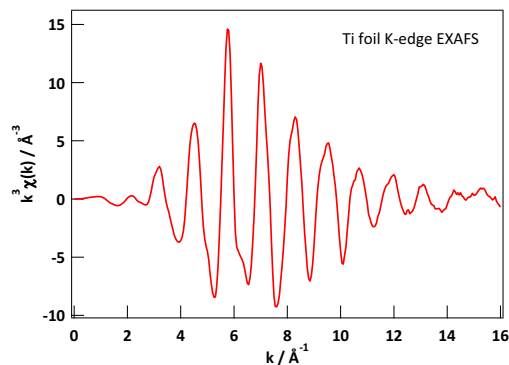
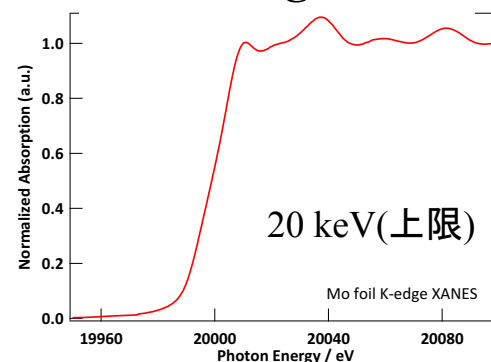
Ti K-edge XAFS



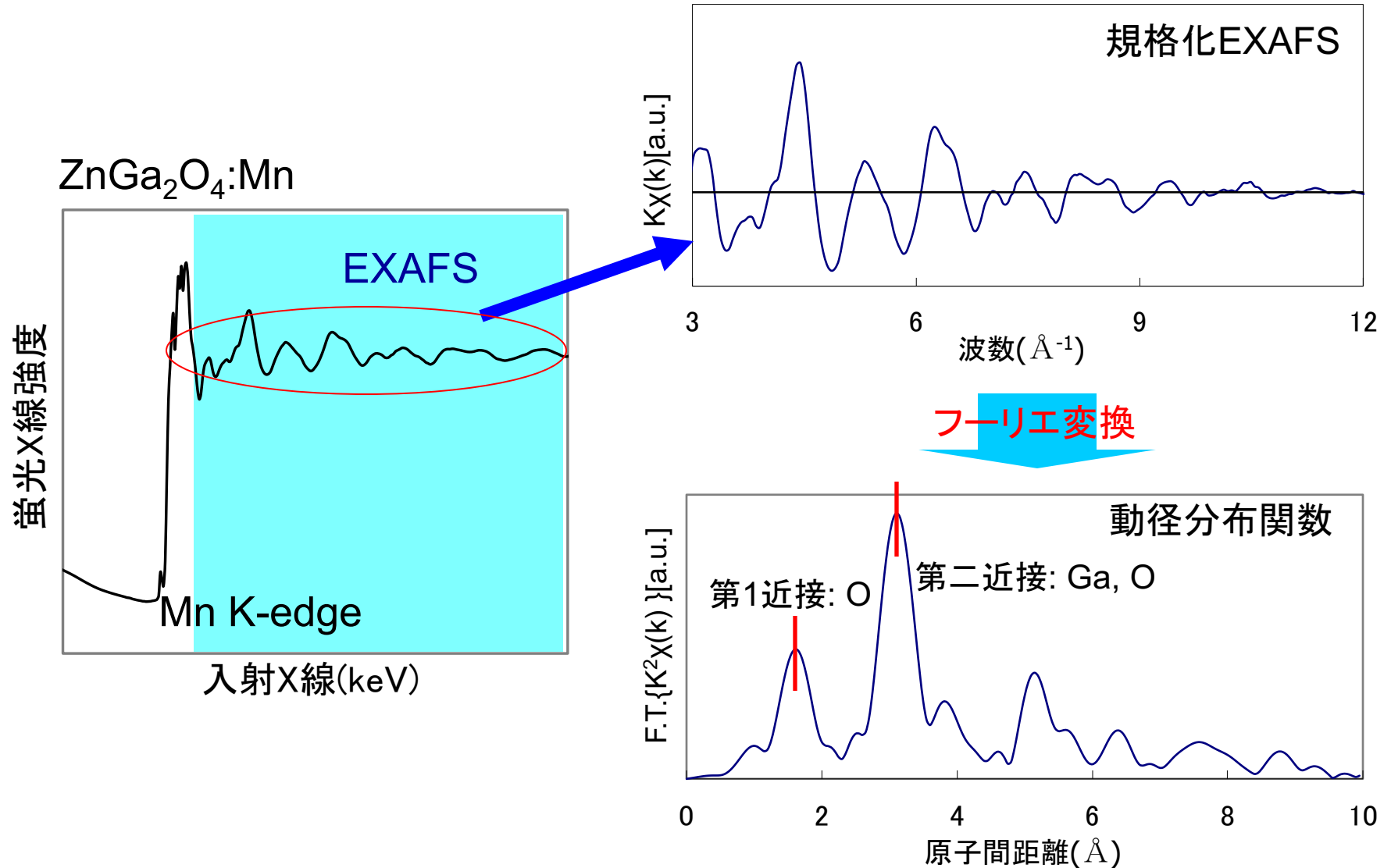
Cu K-edge XAFS



Mo K-edge XAFS

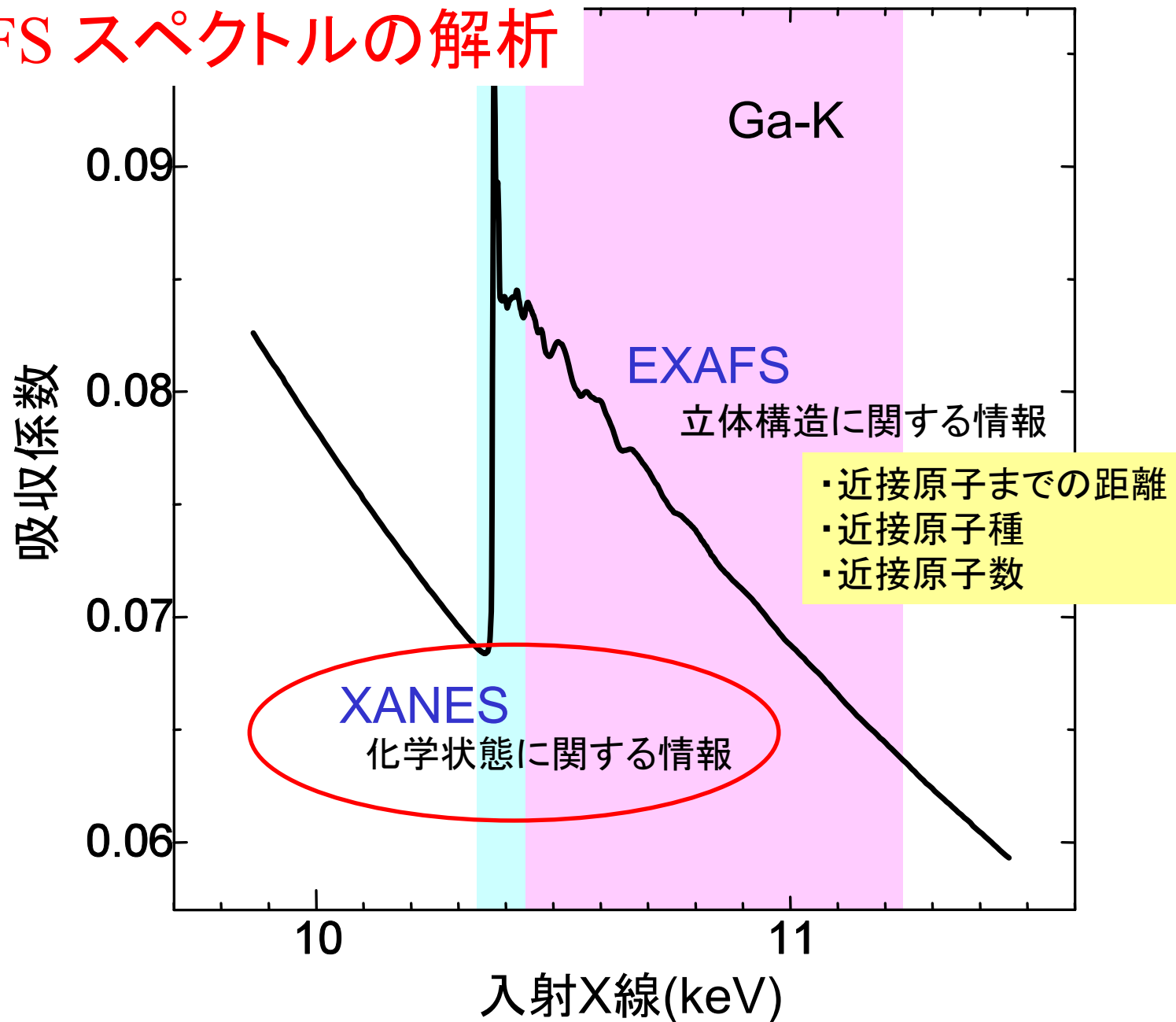


EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)

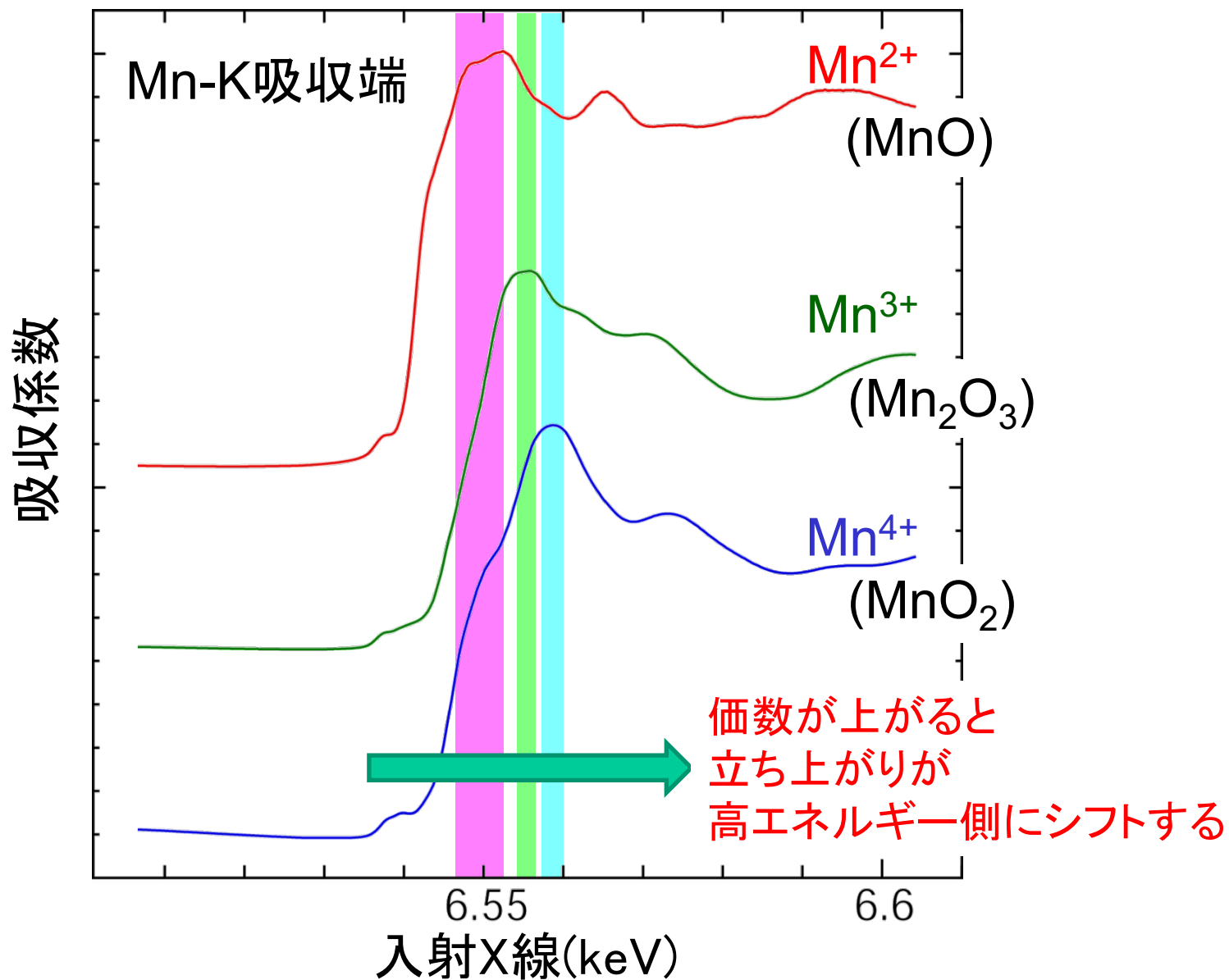


特定原子種の局所構造(配位子の種類、数、距離)がわかる。

XAFS スペクトルの解析



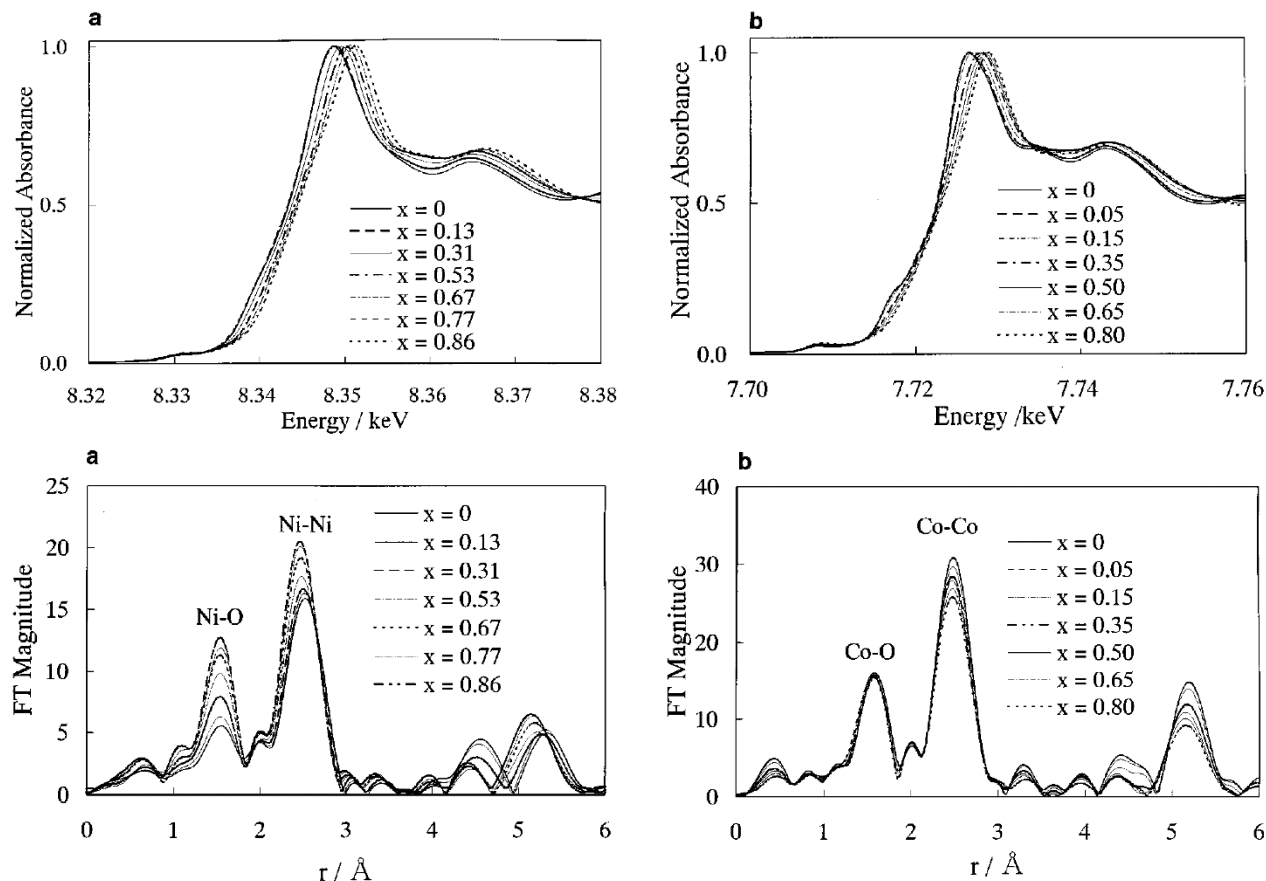
XANES に見られる変化 (1) : 価数



Study of the Jahn–Teller Distortion in LiNiO_2 , a Cathode Material in a Rechargeable Lithium Battery, by *in Situ* X-Ray Absorption Fine Structure Analysis

Izumi Nakai,¹ Kouta Takahashi, Youhei Shiraishi, Tatsuji Nakagome, and Fumishige Nishikawa*

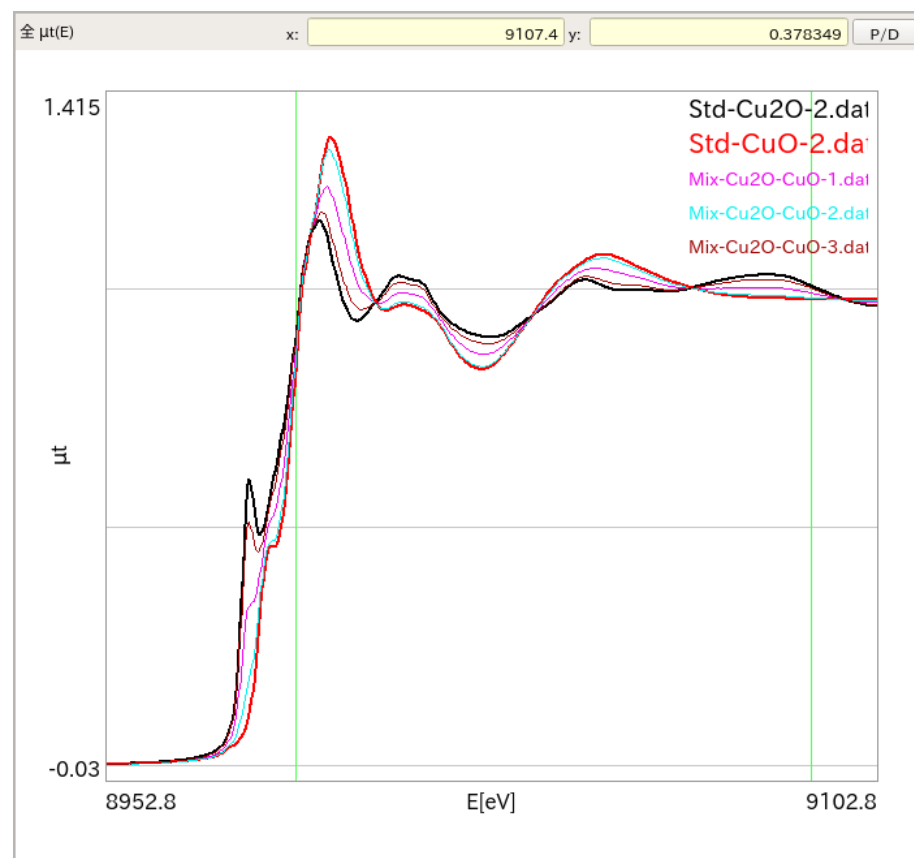
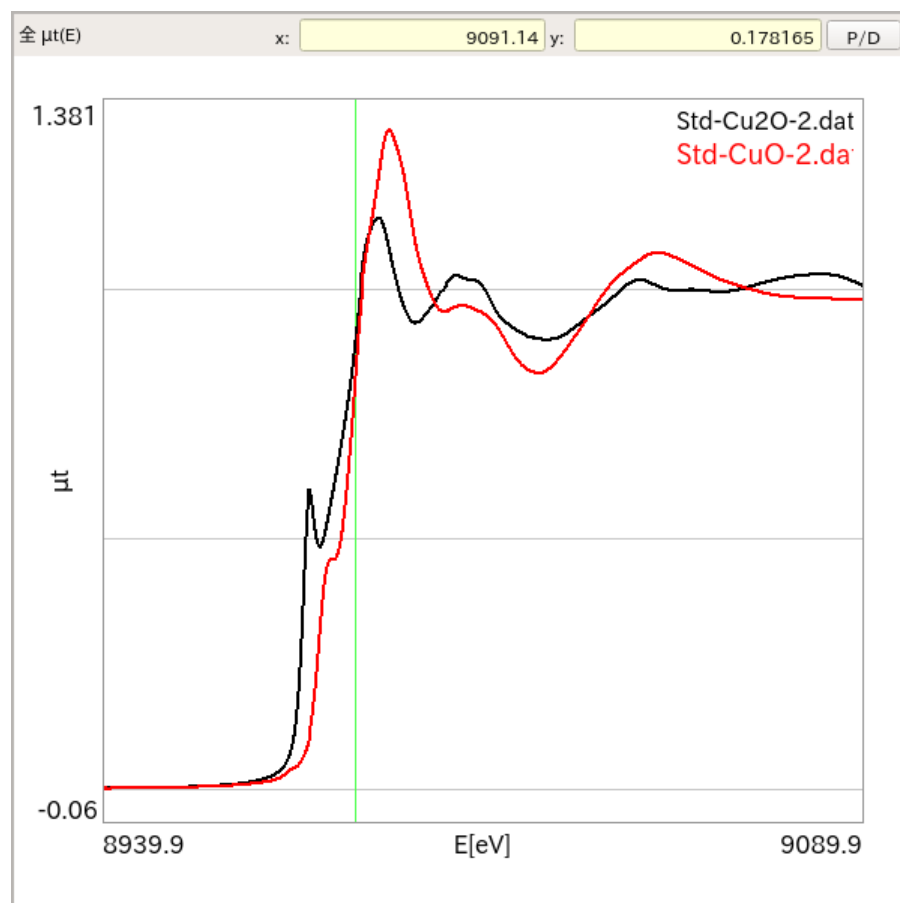
Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, Science University of Tokyo, Kagurazaka, Shinjuku, Tokyo 162, Japan; and *Battery Development Laboratory, Asahi Chemical Industry, Ltd., Yako, Kawasaki, Kanagawa 210, Japan



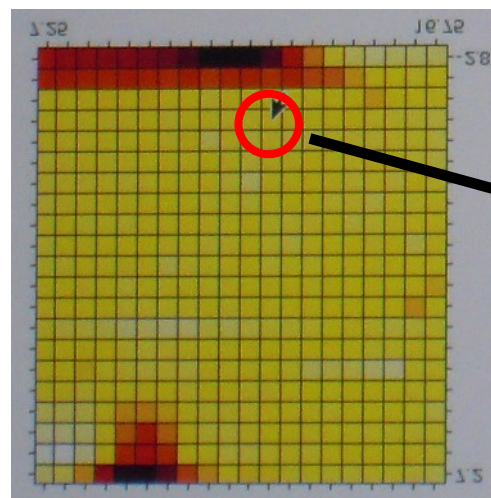
XANESでは充電に伴うピークシフトが明瞭。

EXAFSスペクトルはNiイオンは初期状態で4+2に歪んだ6配位と考えると説明できる。

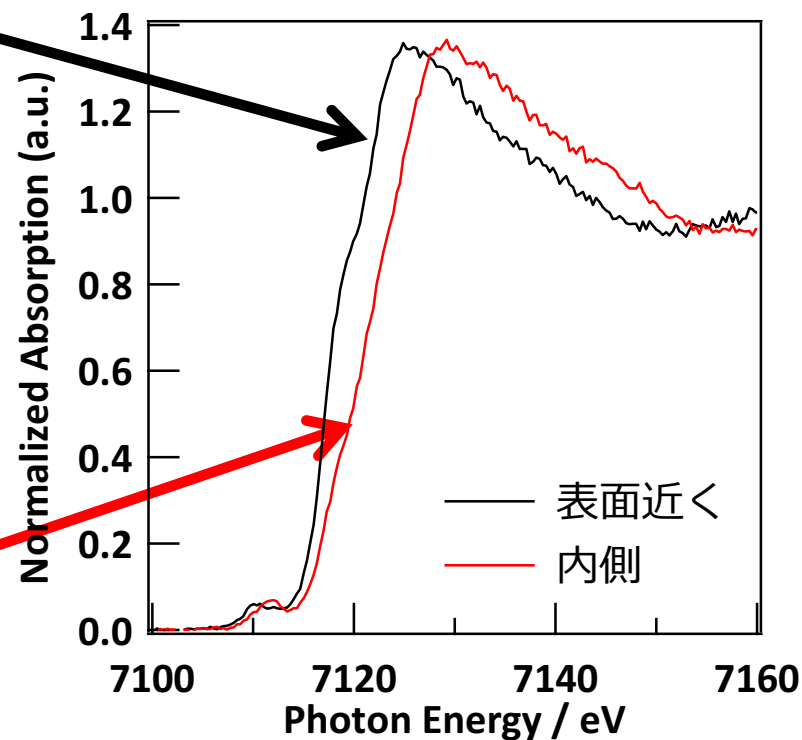
FIG. 2. The Fourier transforms of the Ni K-edge and Co K-edge EXAFS spectra of (a) $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ and (b) $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ as a function of x . The Fourier transforms are not corrected for the phase shifts.



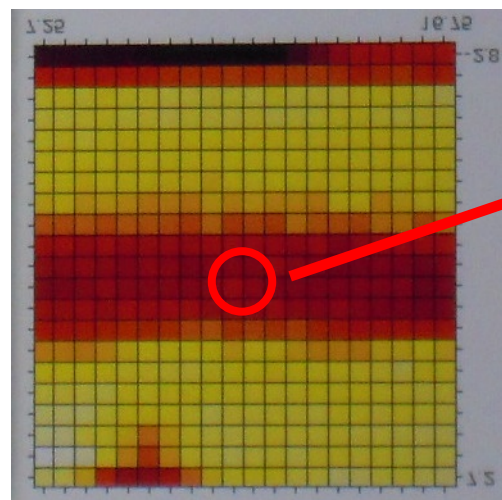
陶磁器に含まれる鉄 価数選別二次元マッピング



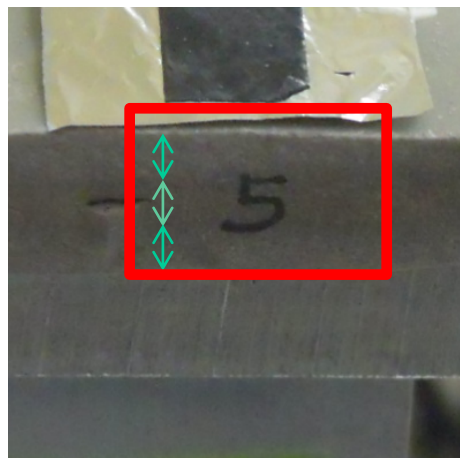
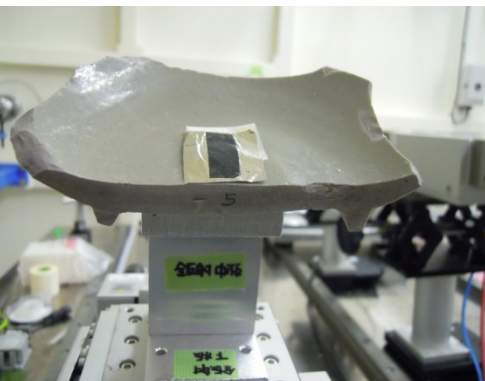
全Fe(8keV励起)



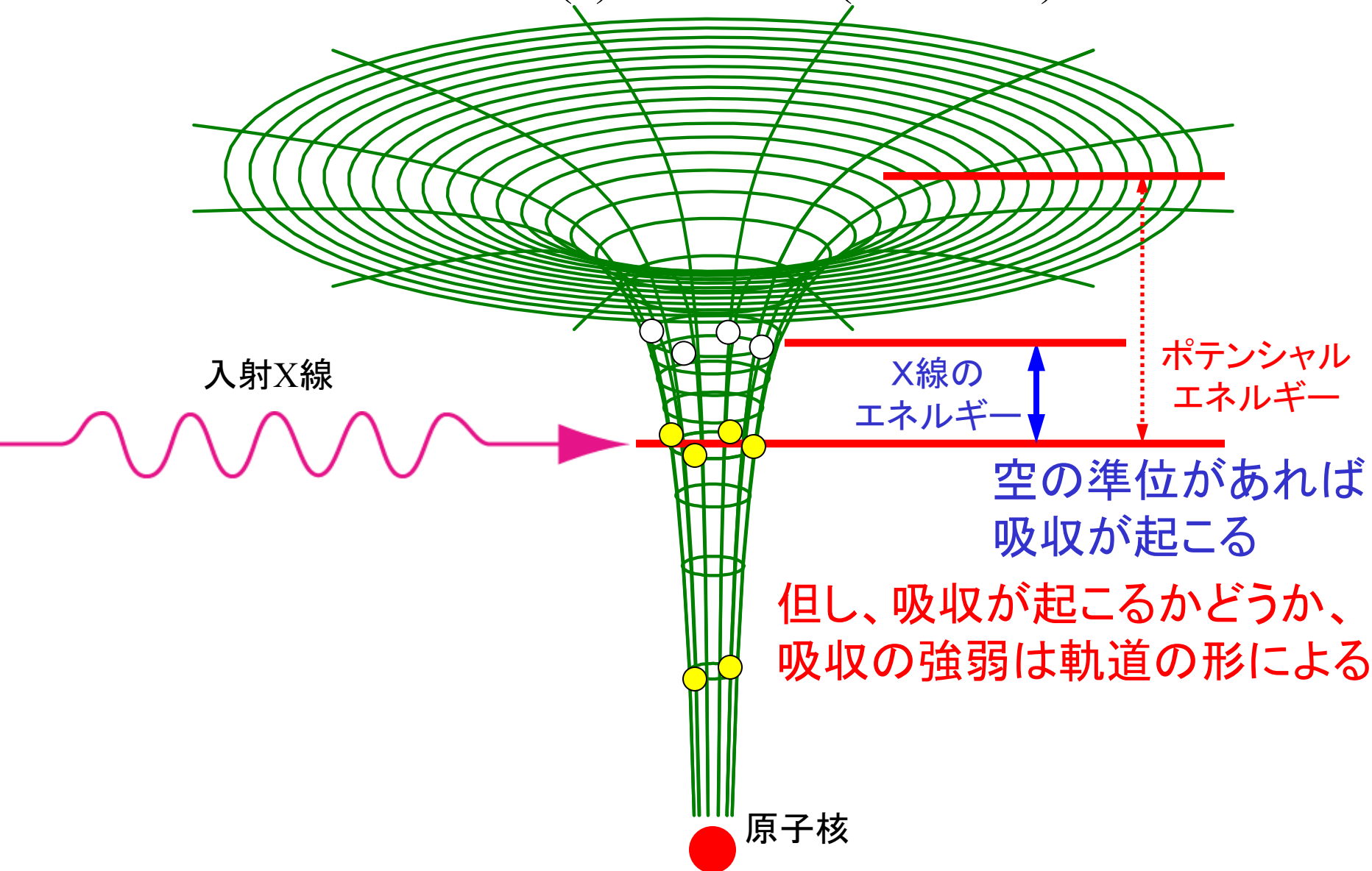
表面から Fe の還元が進行



主にFe²⁺(7.12keV励起)

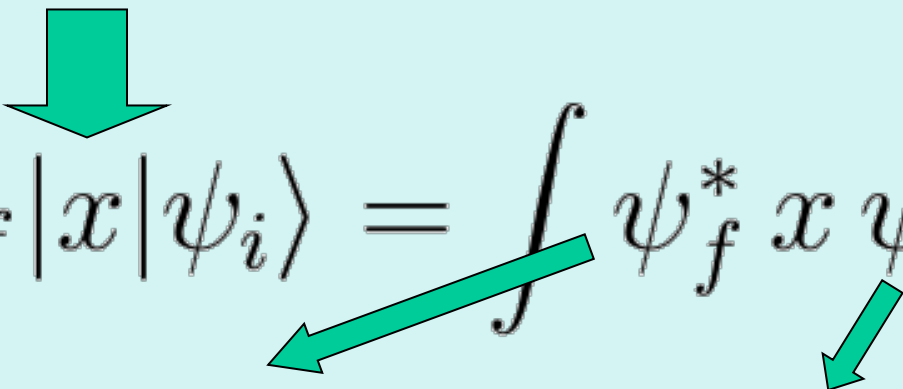


XANES に見られる変化 (2) : 軌道形状(結合状態)



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。

XAFS Study of Ti-Silicalite: Structure of Framework Ti(IV) in the Presence and Absence of Reactive Molecules (H₂O, NH₃) and Comparison with Ultraviolet-Visible and IR Results

S. Bordiga, S. Coluccia, C. Lamberti,[†] L. Marchese, and A. Zecchina^{*}

*Dipartimento di Chimica Inorganica, Chimica, Fisica e Chimica dei Materiali,
Via P. Giuria 7, I-10125 Torino, Italy*

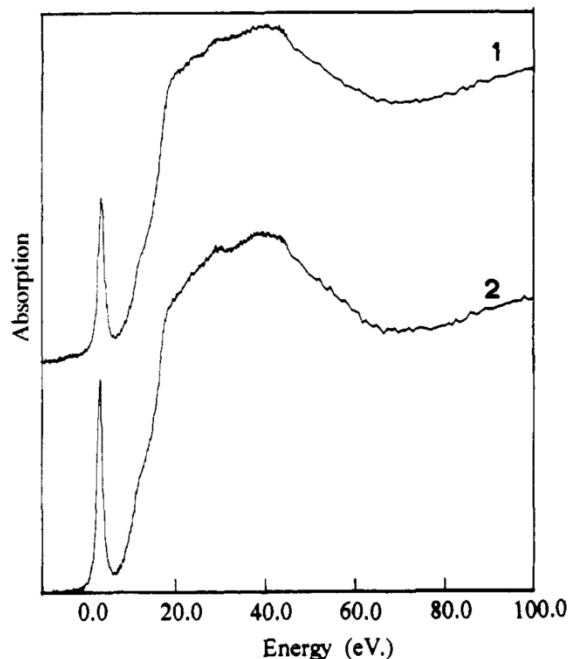


Figure 1. XANES spectra of Ti-silicalite: (1) [TSa] outgassed at 300 K; (2) [TSa] outgassed at 400 K. (The zero of the energy scale was taken at 4964.2 eV, which corresponds to the maximum of the first peak of a titanium foil K edge.)

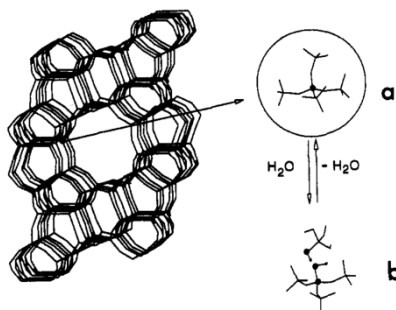


Figure 2. Silicalite framework where [TiO₄] is substituting for a [SiO₄] building unit. Inset a: [TiO₄] unit surrounded by four [SiO₄] units (the Ti(IV) center is represented by a black ball). Inset b: after water hydrolysis of a Ti-O-Si bridge shown in a inset a (black balls indicate Ti(IV) and hydroxyl groups).

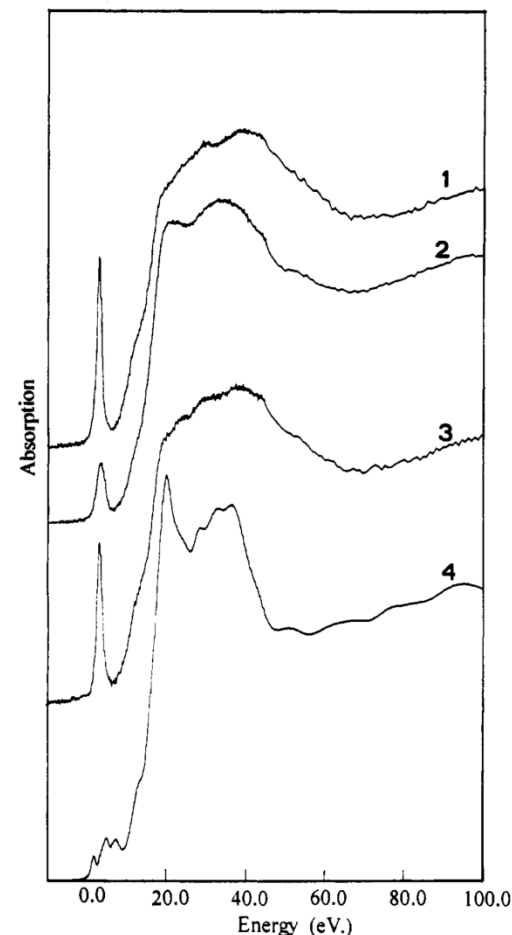


Figure 4. XANES spectra of [TSa] outgassed at 400 K, the effect of NH₃ adsorption and desorption: (1) [TSa] in vacuo; (2) after dosage of NH₃ (equilibrium pressure of 10⁴ Pa); (3) effect of pumping at room temperature for 10 min (energy scale as in Figure 1); (4) TiO₂ (anatase).

Tiはシリケートの骨格に入り4配位となる。
その構造は吸湿・脱水で可逆的に変化する。
アンモニアとの反応で可逆的にアナターゼに近い構造を作る。

EXAFS測定可能な元素

	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIA	0		
1s	H															He		
2s	Li	Be									B	C	N	O	F	Ne		
3s	Na	Mg									Al	Si	P	S	Cl	Ar		
4s	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
	Cs	Ba	L	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	Fr	Ra	A															

Diagram illustrating the periodic table with highlighted elements and orbitals:

- 1s:** H, He
- 2s:** Li, Be
- 2p:** B, C, N, O, F, Ne
- 3s:** Na, Mg
- 3d:** Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn
- 3p:** Al, Si, P, S, Cl, Ar
- 4s:** K, Ca
- 4p:** Ga, Ge, As, Se, Br, Kr

A red arrow points to the 3d orbital, indicating the K absorption edge.

L	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
A	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr



K吸収端



L吸収端

XAFS Study of Ti-Silicalite: Structure of Framework Ti(IV) in the Presence and Absence of Reactive Molecules (H₂O, NH₃) and Comparison with Ultraviolet-Visible and IR Results

S. Bordiga, S. Coluccia, C. Lamberti,[†] L. Marchese, and A. Zecchina*

Dipartimento di Chimica Inorganica, Chimica, Fisica e Chimica dei Materiali,
Via P. Giuria 7, I-10125 Torino, Italy

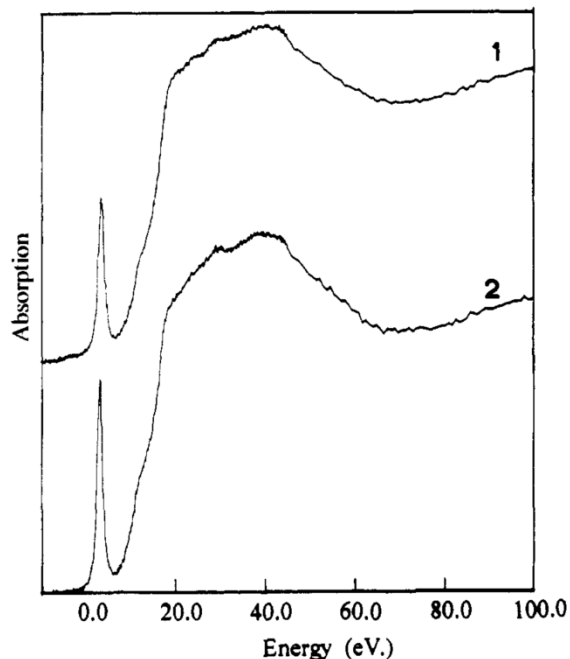


Figure 1. XANES spectra of Ti-silicalite: (1) [TSa] outgassed at 300 K; (2) [TSa] outgassed at 400 K. (The zero of the energy scale was taken at 4964.2 eV, which corresponds to the maximum of the first peak of a titanium foil K edge.)

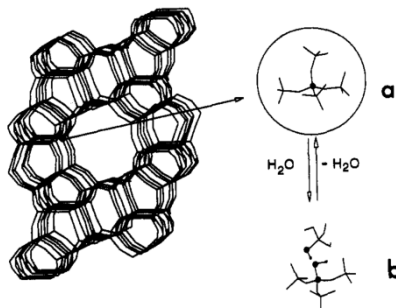


Figure 2. Silicalite framework where [TiO₄] is substituting for a [SiO₄] building unit. Inset a: [TiO₄] unit surrounded by four [SiO₄] units (the Ti(IV) center is represented by a black ball). Inset b: after water hydrolysis of a Ti-O-Si bridge shown in a inset a (black balls indicate Ti(IV) and hydroxyl groups).

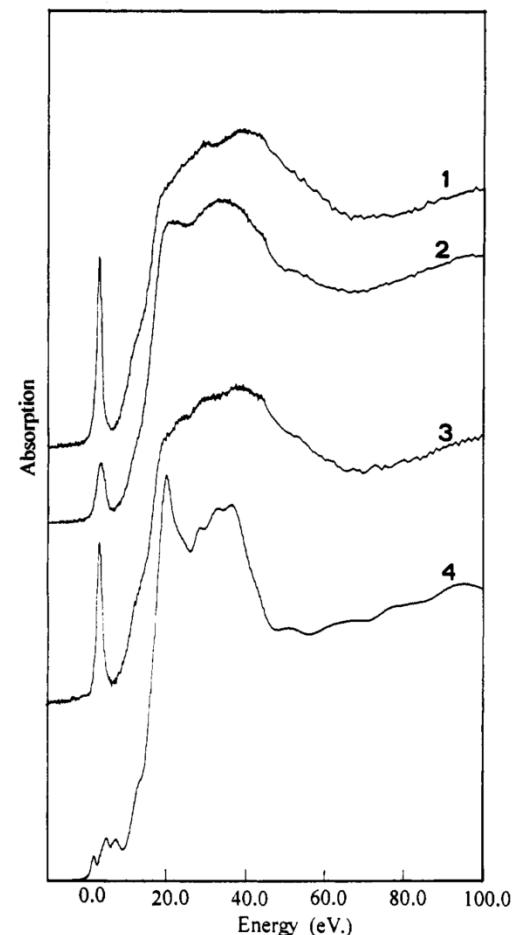


Figure 4. XANES spectra of [TSa] outgassed at 400 K, the effect of NH₃ adsorption and desorption: (1) [TSa] in vacuo; (2) after dosage of NH₃ (equilibrium pressure of 10⁴ Pa); (3) effect of pumping at room temperature for 10 min (energy scale as in Figure 1); (4) TiO₂ (anatase).

物質中の Ti の 3d 軌道の「形」は、
「理想的な 3d 軌道」の「形」とは異なる。
＝ 他の軌道の「形」が混ざる。

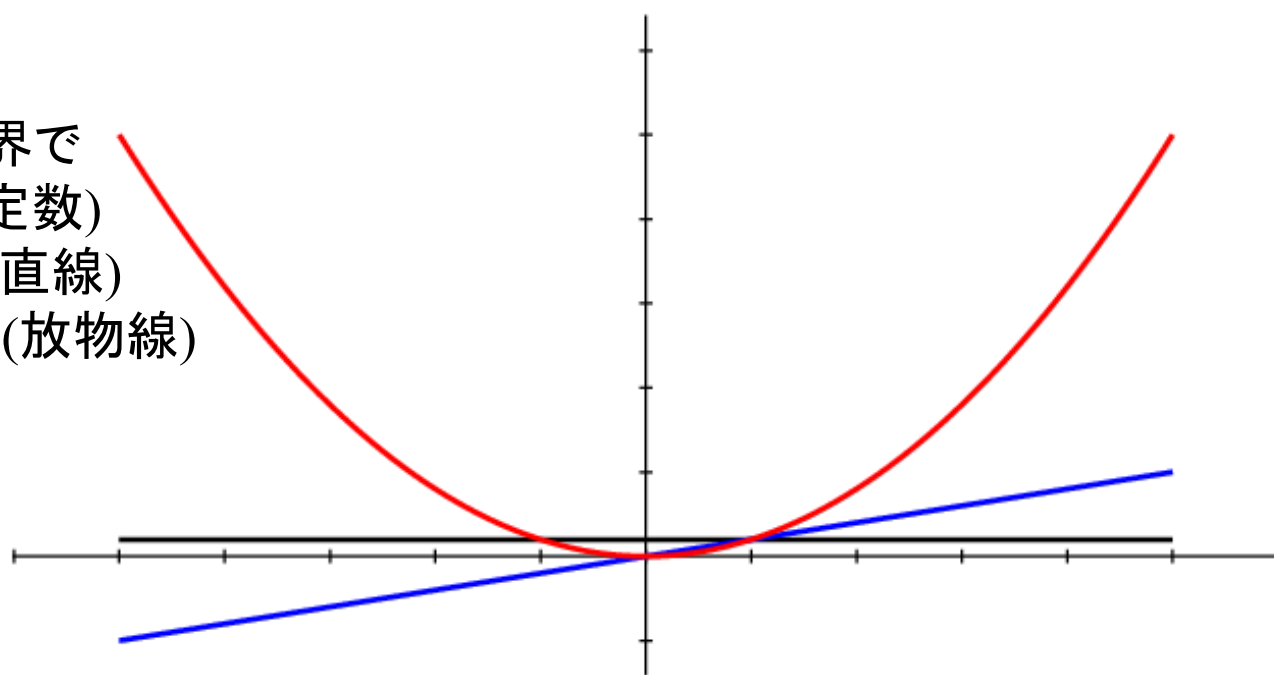
仮想の1次元世界で

s軌道： $y = a$ (定数)

p軌道： $y = bx$ (直線)

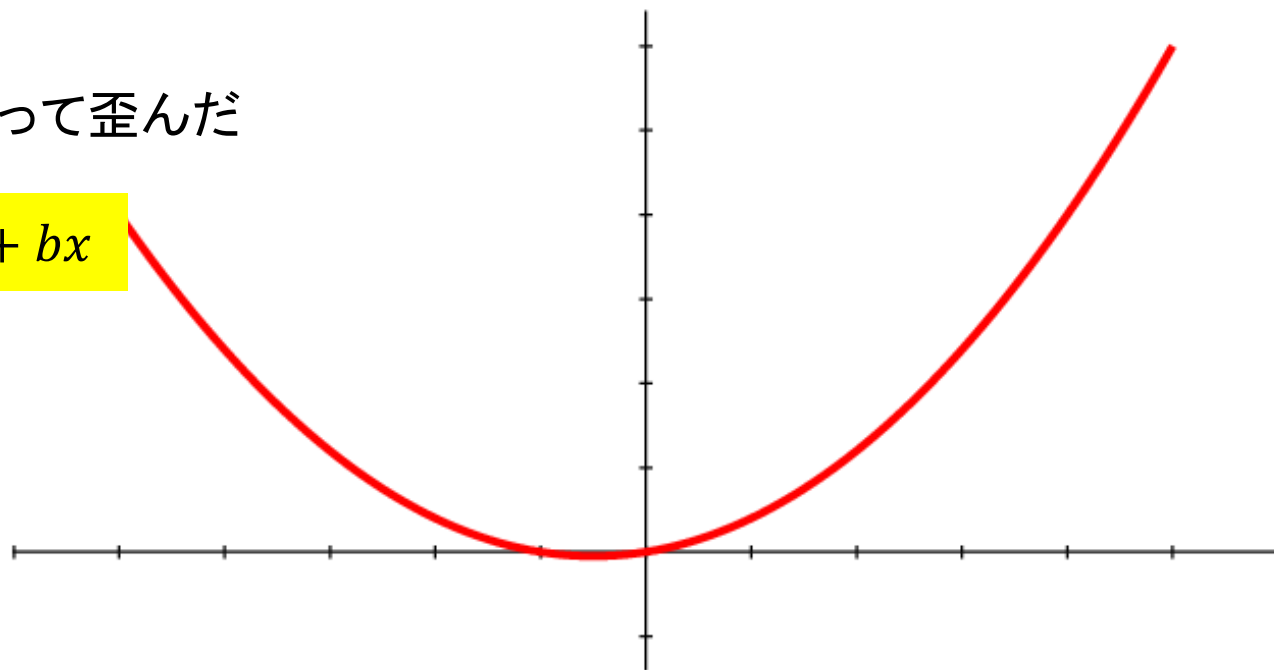
d軌道： $y = cx^2$ (放物線)

だったとする。

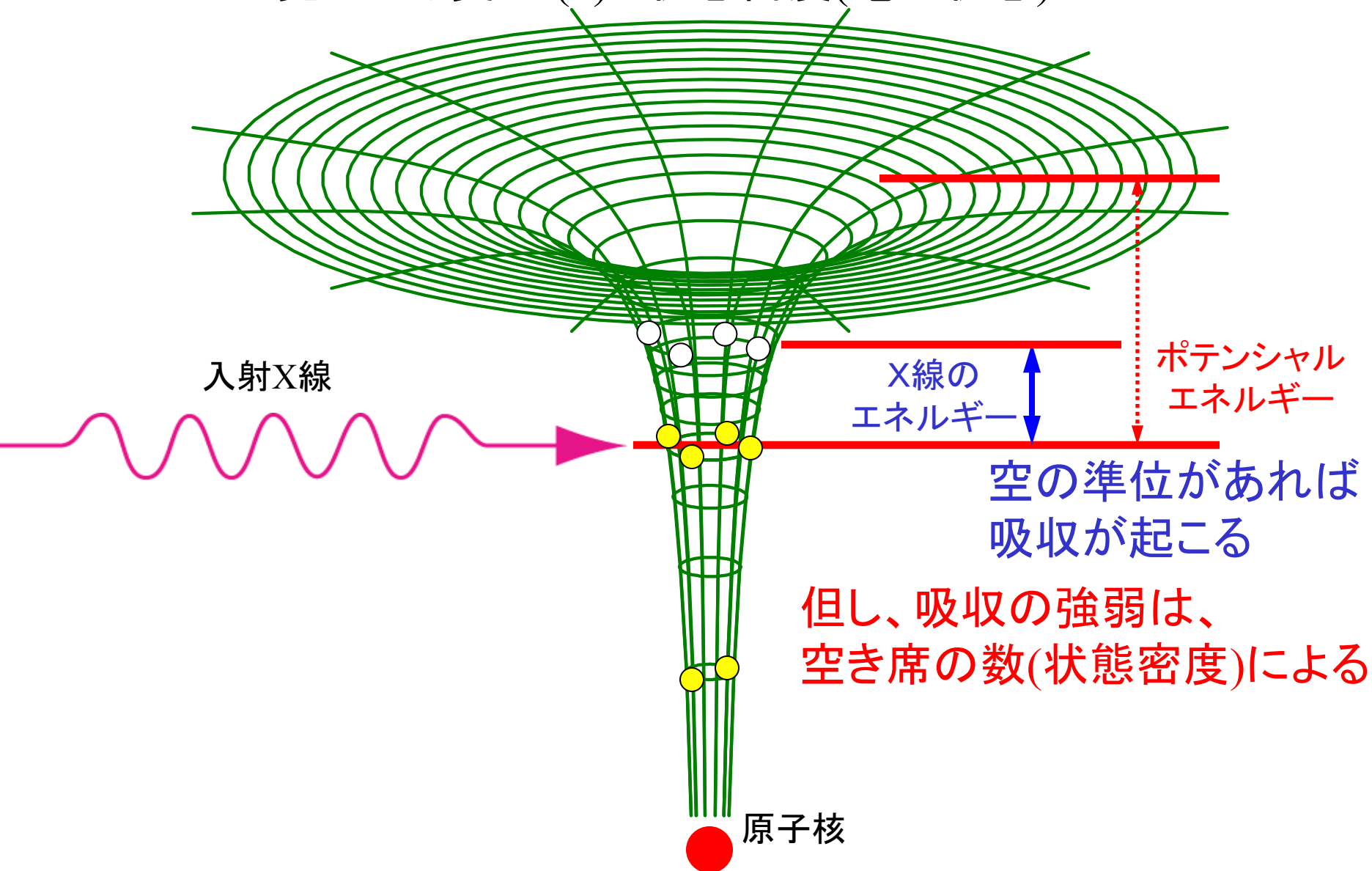


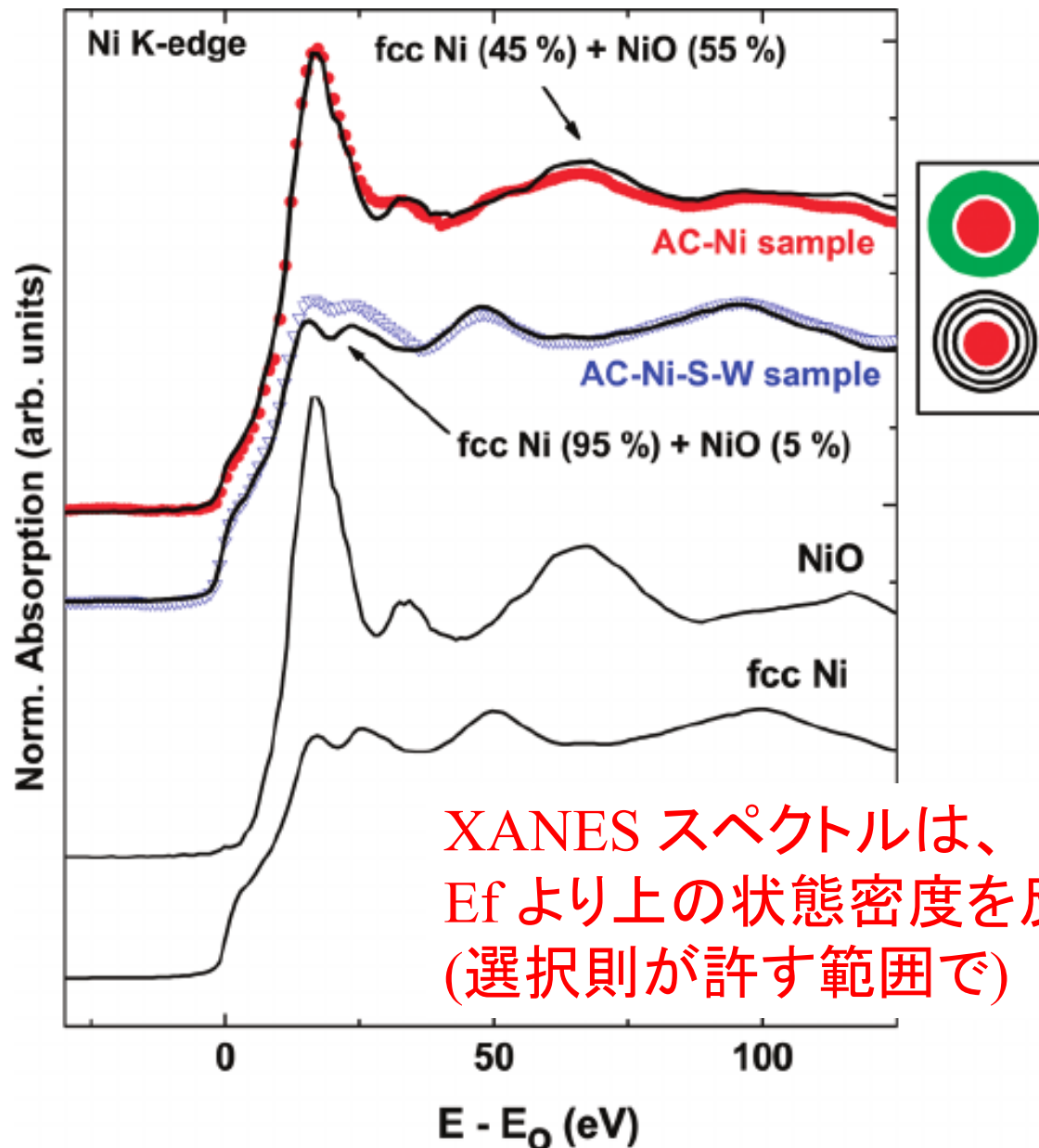
周囲の環境によって歪んだ
d軌道。

$$y = cx^2 + bx$$



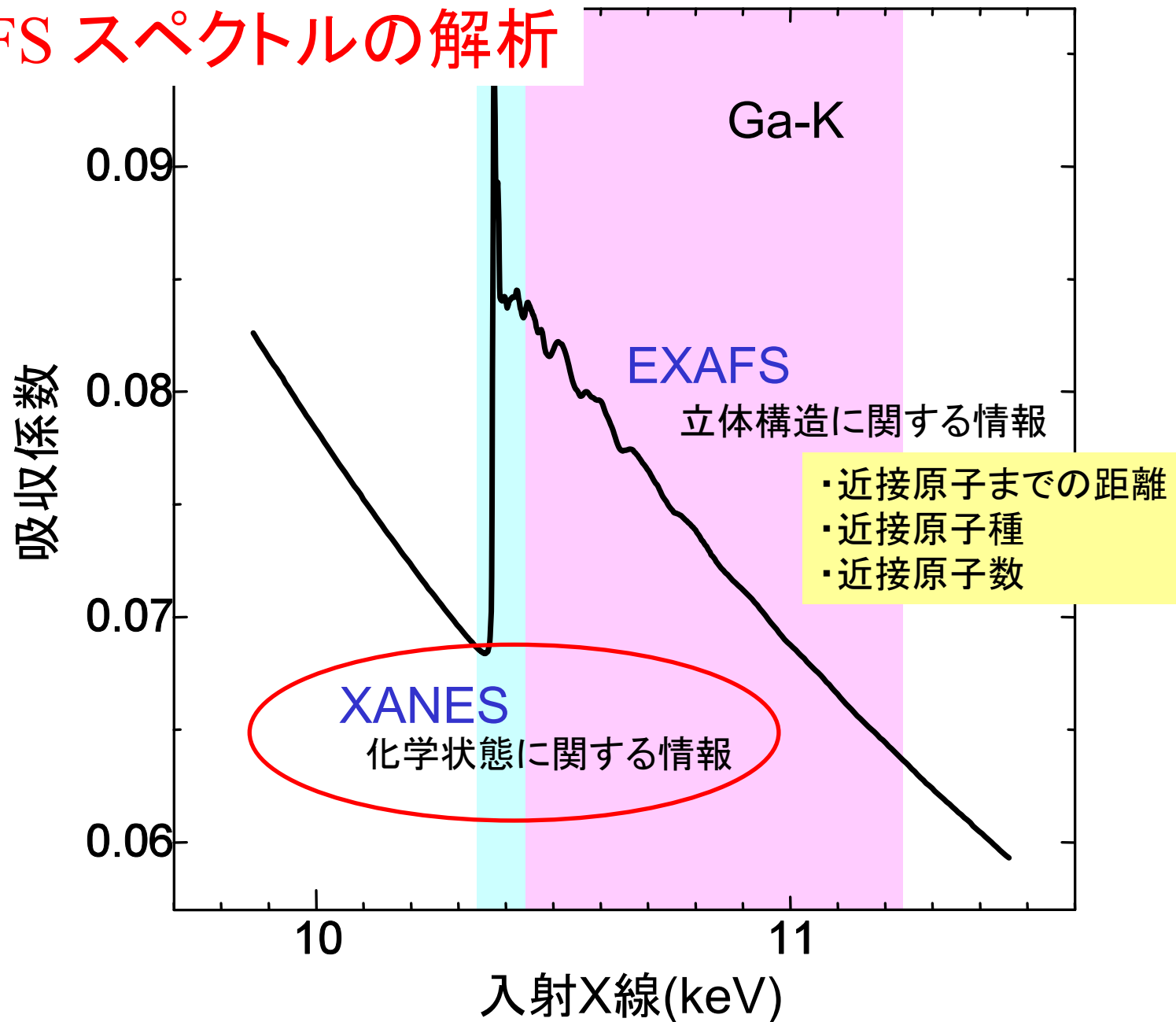
XANESに見られる変化(3): 状態密度(電子状態)





Enhanced protection of carbon-encapsulated magnetic nickel nanoparticles through a source-based synthetic strategy, M.P. Fernandez-Garcia, P. Gorria, M. Sevilla, J.A. Blanco, J. Physical Chemistry C, 2013.

XAFS スペクトルの解析



XAFSスペクトルの解析

XANESスペクトル

原子の「状態」によって変わる。

「状態」= 価数、軌道、スピン...

原子の「環境」には直接は依存しない。

「環境」= 原子間距離、配位数、配位種、立体配置

間接的には依存する

ex. 「原子間距離が変わると価数が変わる」

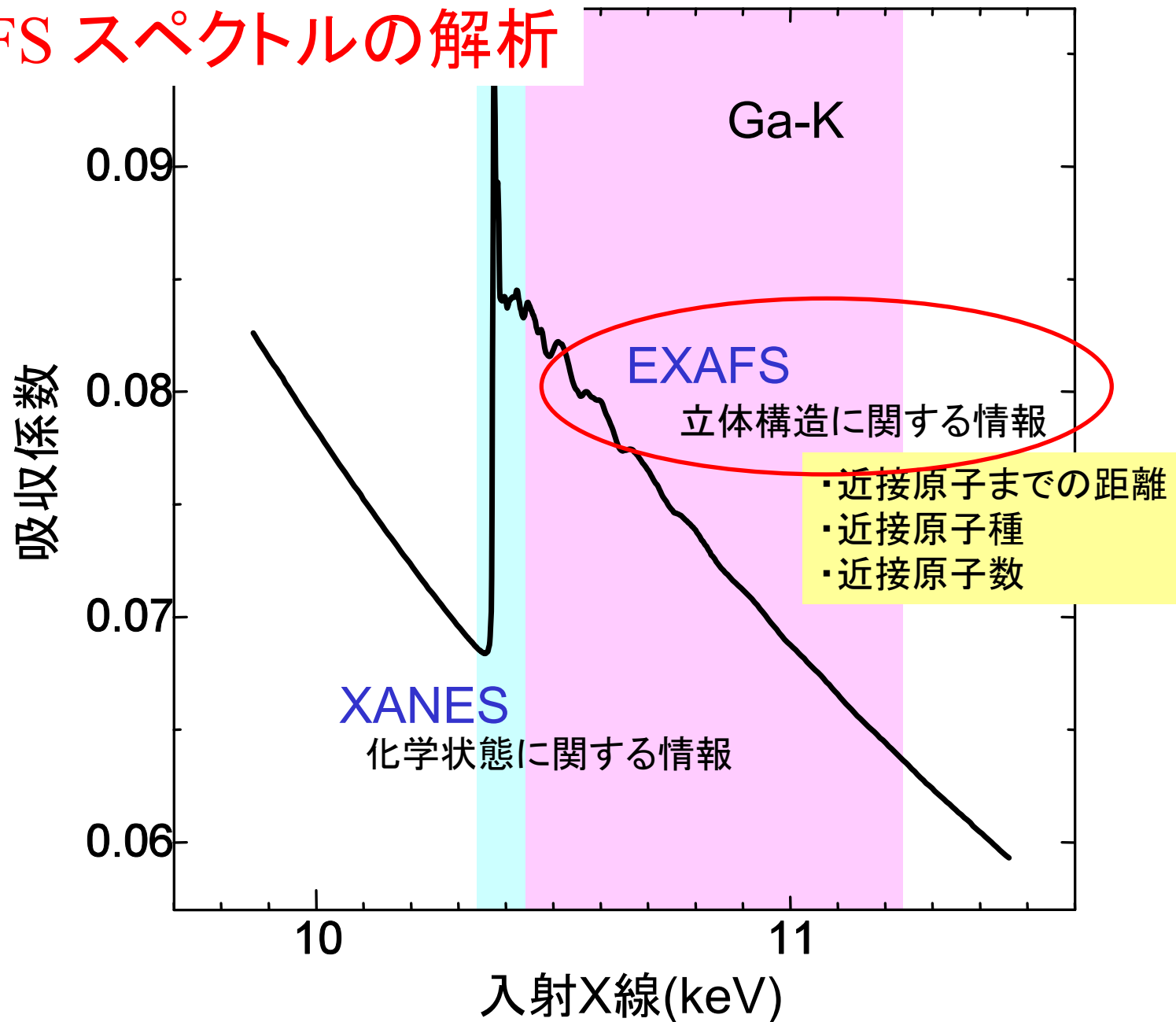
「配位数が変わると軌道の形が変わる」

ニワトリと卵

従って、パターン認識的に(絵として見て)解析できることが多い。

Athena/Artemis を使うなら、**Athena** の守備範囲。

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

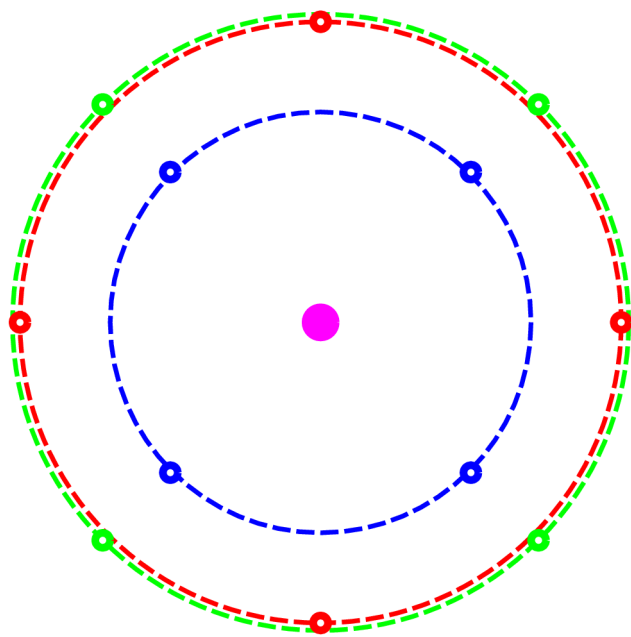
解析を行うには、「原子間距離」、「配位数」などのパラメータを取り込んだ「理論式」を立ててパラメータフィッティングを行う必要がある。

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



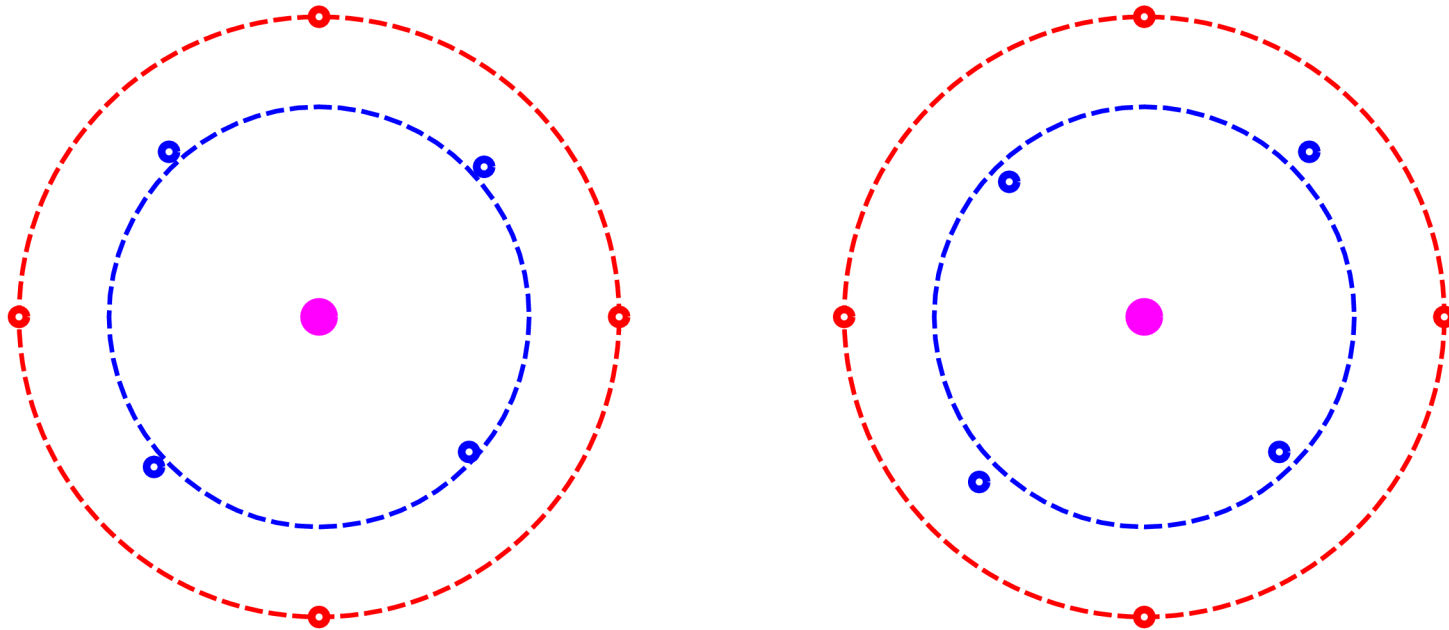
青原子4個が乗る青い丸はシェル
「第1シェル」「最近接シェル」...

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)



- ・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

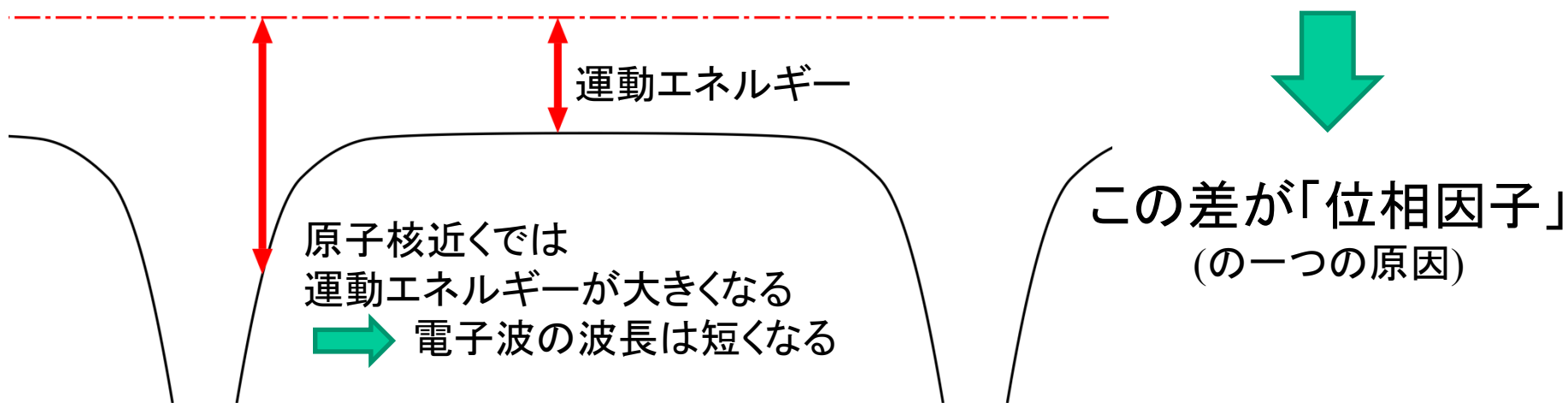
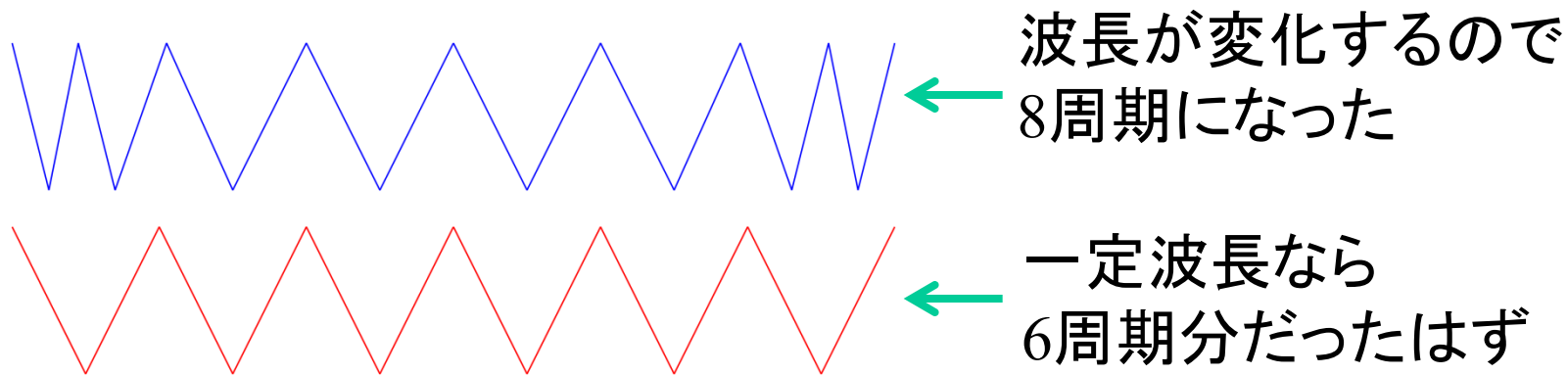
デバイワラ因子: 動的(熱的)、
静的な構造の乱れによる減衰

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

位相因子？



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。

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

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。 !!

$\phi(k) = C_0 + C_1 k + C_2 k^2 \dots$ の様に k の1次の項が
 $\phi(k)$ に含まれると、 \sin の中身は、
 $\sin\{2k(R + C_1) + C_0 + C_1 k + C_2 k^2 \dots\}$ 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 $R + C_1$ の位置にズレる。

一つのシェルに対する EXAFS の理論式 (解析のスタート地点)

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

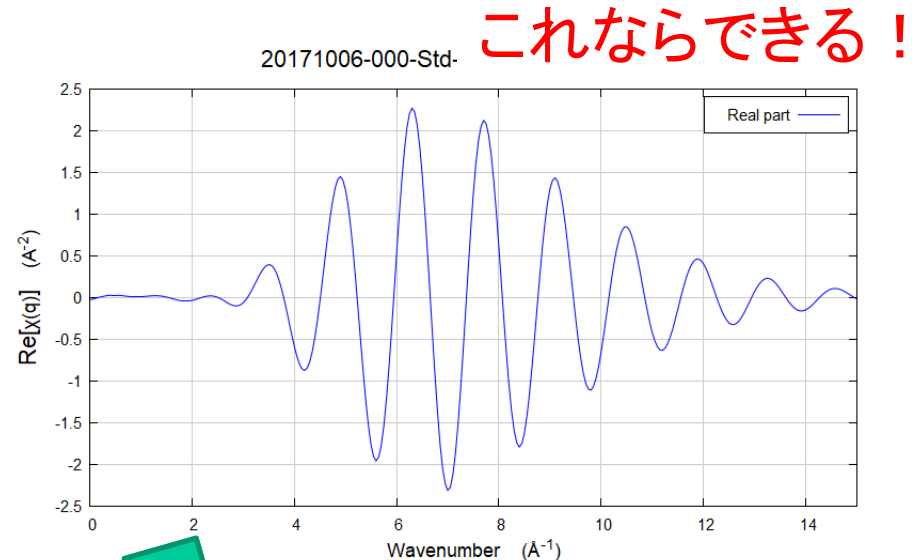
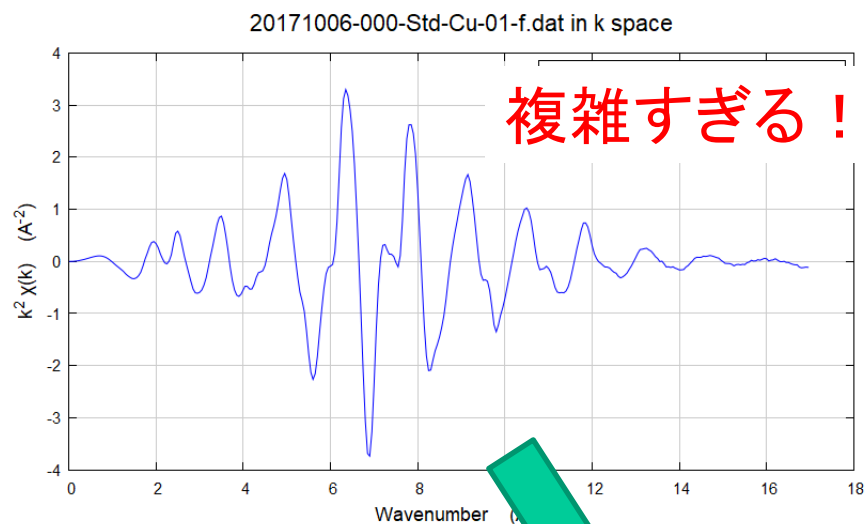
各シェルに対してこの式が書ける

従って全体としては、

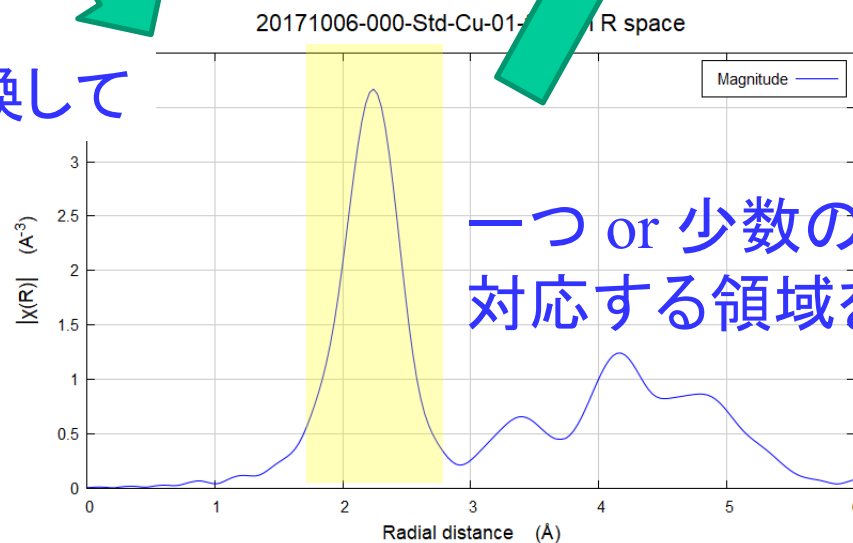
$$\chi(k) = \sum_{R, Element} \chi_{R, Element}(k)$$

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)



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

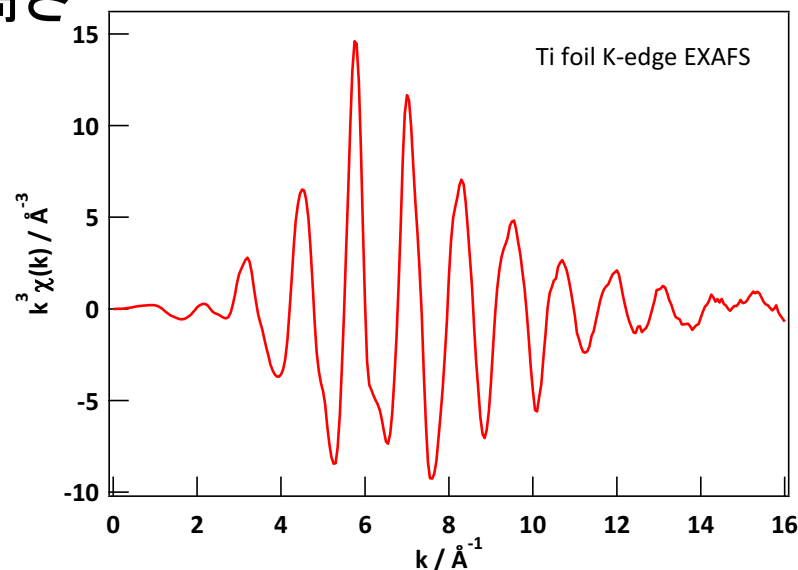
$$\chi(k) = \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N}{R^2} |f(k, \pi)| \sin(2kR + \phi(k)) \exp(-2\sigma^2 k^2 - 2\frac{R}{\lambda})$$

XAFSの式に含まれる未知量

S_0 、 N 、 f 、 R 、 Φ 、 σ 、 λ

1回の測定であらわにわかる独立の量は3つ。

- a) 振幅
- b) 振動のピークの位置
- c) 振動の個々のピークの高さ



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 、 Φ 、 σ 、 λ

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 、 Φ

c) 振動の個々のピークの高さ

f 、 σ 、 λ 、 (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 、 Φ 、 σ 、 λ

「標準」試料(N 、 R : 既知、 σ 、 λ : 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 、 Φ

c) 振動の個々のピークの高さ

f 、 σ 、 λ 、(R)

→ S_0 、 Φ 、 f が決まる。

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 、 Φ 、 σ 、 λ

「未知」試料(N 、 R : 未知、 σ 、 λ : 適当に仮定)を測定。
(S_0 、 Φ 、 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 、 Φ

c) 振動の個々のピークの高さ

f 、 σ 、 λ 、(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、 σ 、 λ : 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 、 Φ
 - c) 振動の個々のピークの高さ f 、 σ 、 λ 、(R)
- S_0 、 Φ 、 f が決まる。

第2ステップ

「未知」試料(N 、 R : 未知、 σ 、 λ : 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 、 Φ
 - c) 振動の個々のピークの高さ f 、 σ 、 λ 、(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。

ここで使った記号と Artemis で使う記号の対応

「XAFSの式に含まれる未知量 S_0 、 N 、 f 、 R 、 Φ 、 σ 、 λ 」

ここで の記号	Artemis の記号	各シェルに対して Athena で割振る 変数名(この講習会)	
S_0^2	S_0^2	AMP, AMP1,...	
N	N	1	理想的な配位数
R	ΔR	delr, delr1,...	標準の距離を R_0 とした時 $\Delta R = R - R_0$
σ^2	σ^2	ss, ss1,...	
	ΔE_0		エネルギーの原点変更

Artemis に関するもう一つの注意点

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

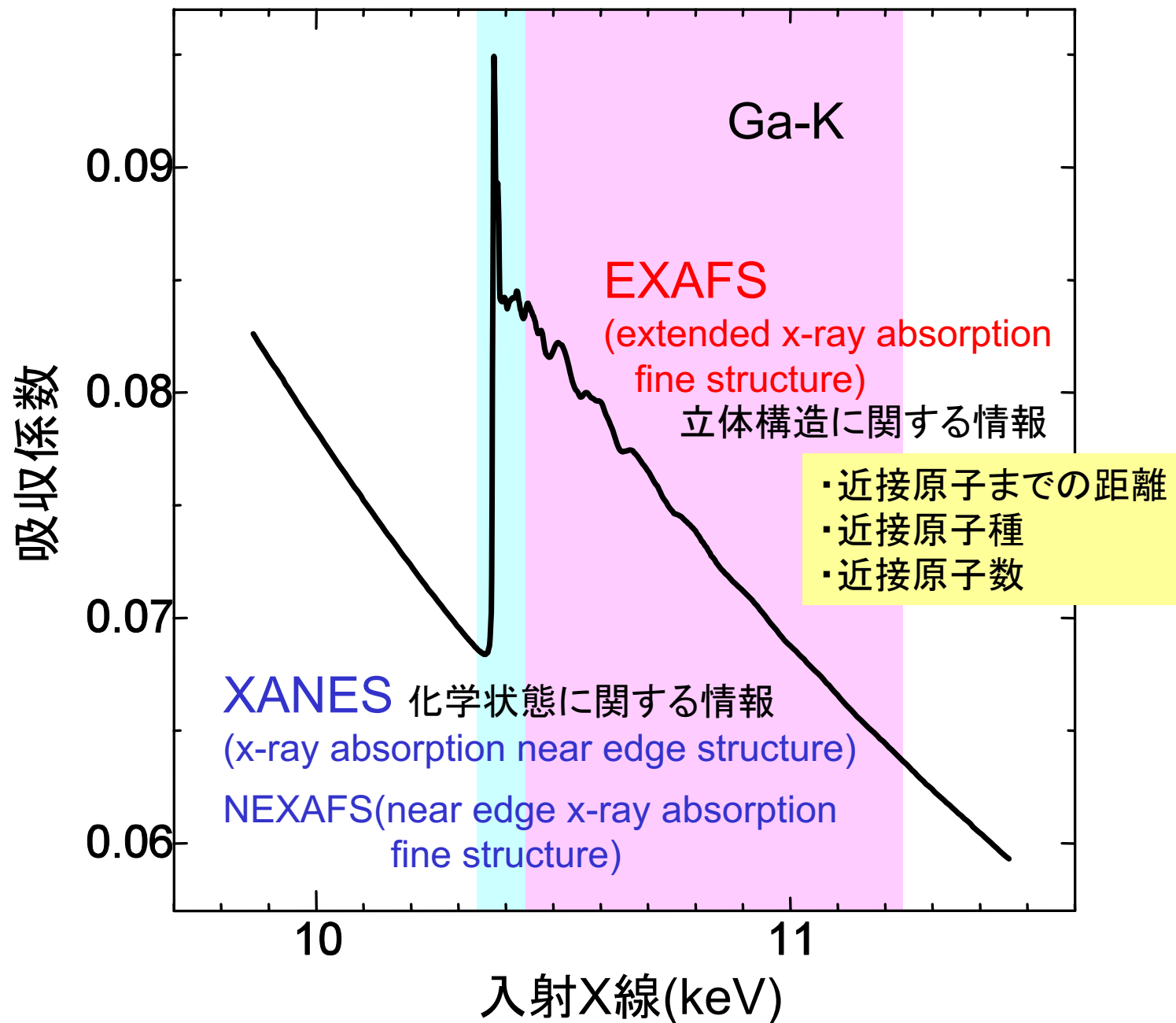
という手順になる。このため、XAFS解析のためにはあらかじめ「構造情報」を得る必要があるように思われがち。

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。



最も基本的な未知試料解析

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

(In_xGa_{1-x})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

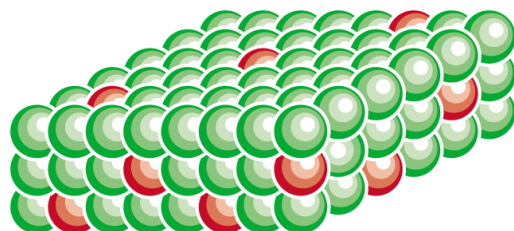
→ $x, N_{\text{In}}, N_{\text{Ga}}, R_{\text{As-In}}, R_{\text{As-Ga}}$ が決まる。

6. 半導体/固体材料

- ・Er添加InPのXAFS測定

III-V 族化合物半導体へのEr添加

均一添加



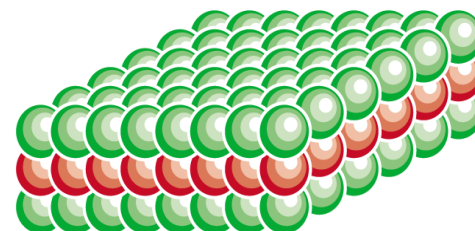
- ・ 内殻遷移に起因した
*Er*固有の発光

➡ 1.5 μ m帯:
長距離光通信
波長超安定

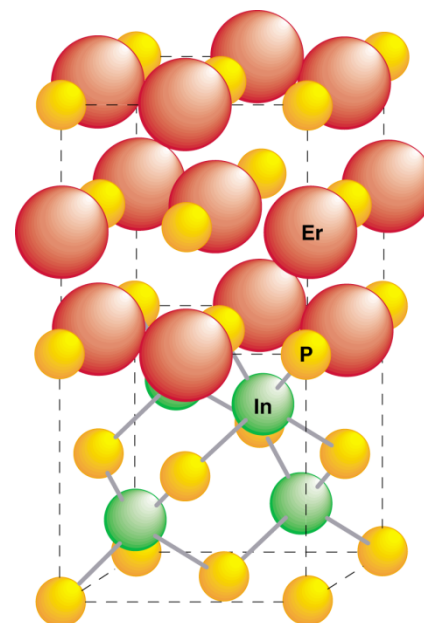
- ・ 原子位置を制御した
ドーピングの必要性
- ・ スーパードーピングの可能性

➡ 0.8%

δ -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:

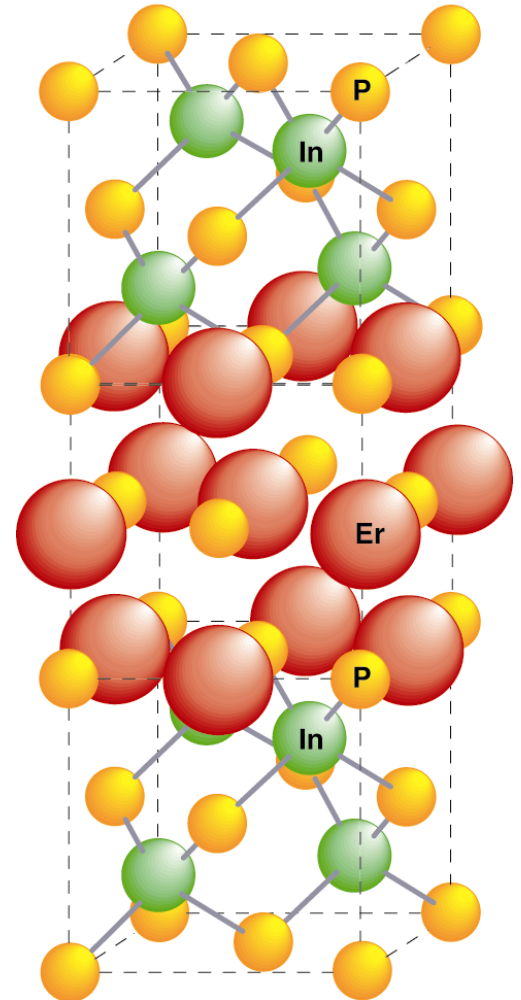
$\Delta a/a = -4.5\%$ for ErP/InP
 $+1.4\%$ for ErAs/GaAs

Applications:

Metal-base transistor

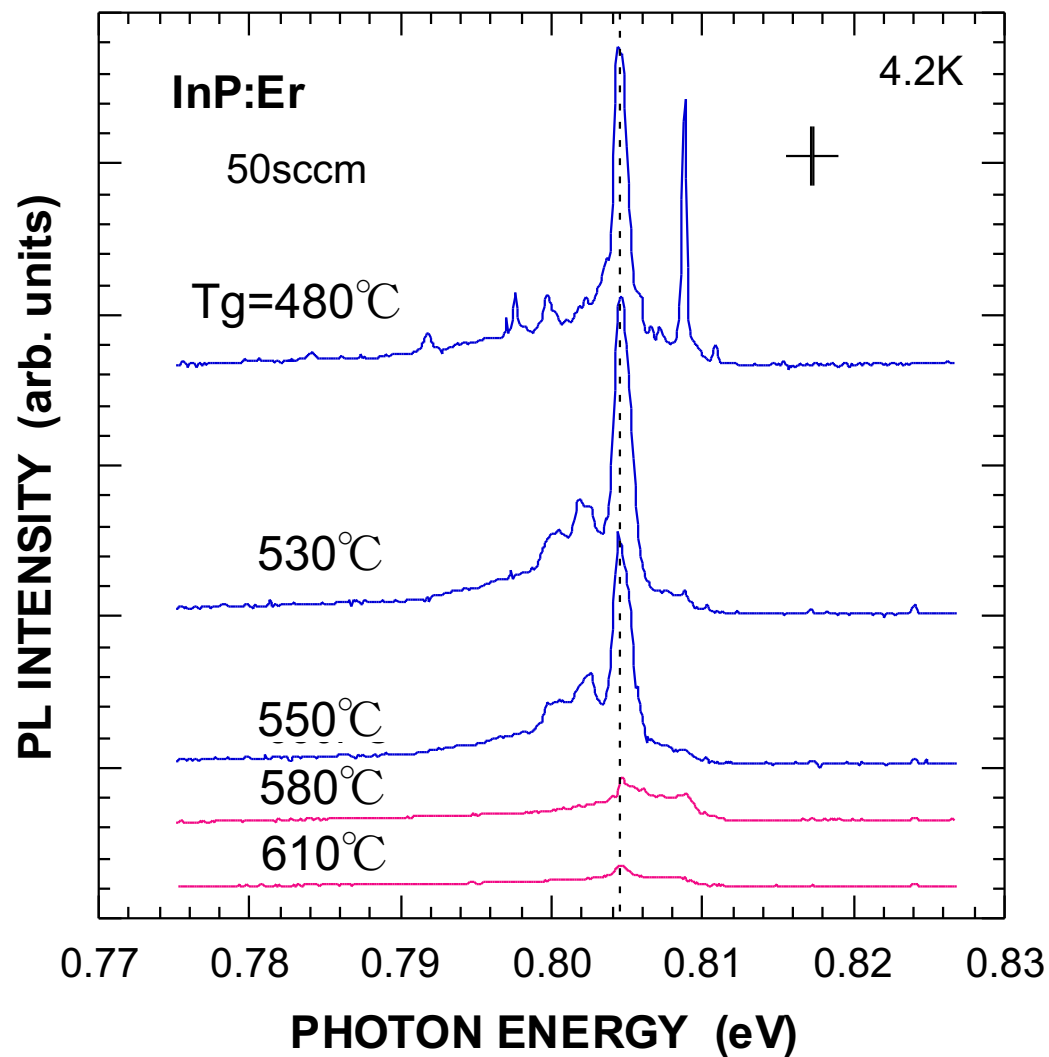
Hot-electron transistor

Resonant-tunneling transistor etc.



InP/ErP/InP heterostructure

PLスペクトルの成長温度依存性

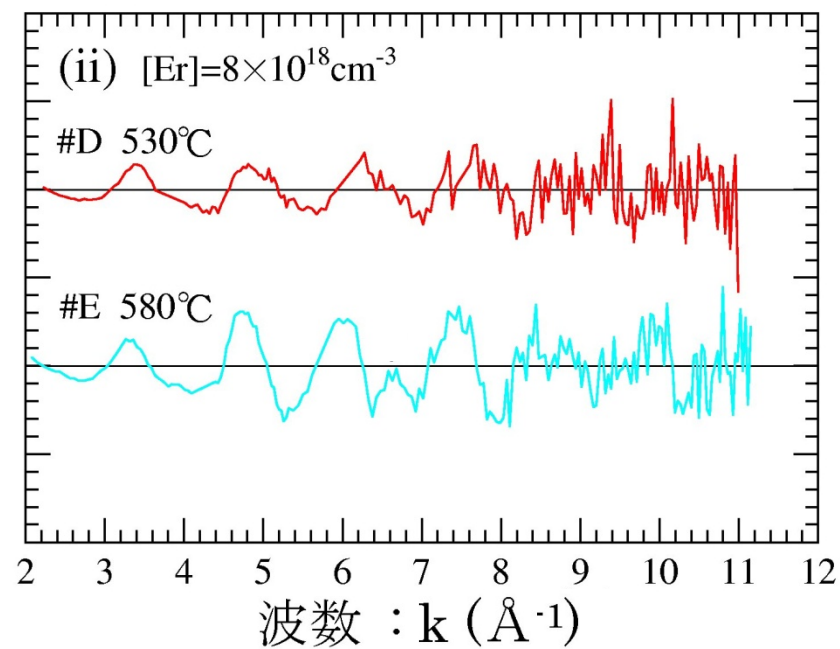
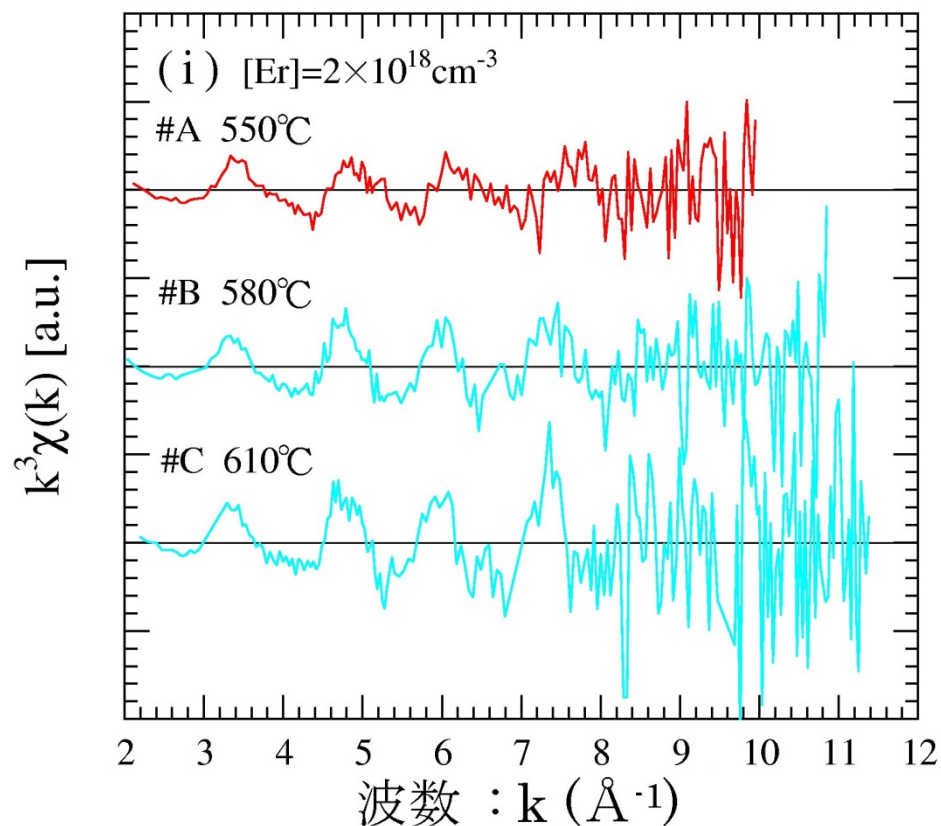


- ◇ 成長方法：減圧有機金属気相成長(OMVPE)法
- ◇ In 原料：TMIn (trimethylindium)
- ◇ P 原料：TBP (tertiarybutylphosphine)
- ◇ Er 原料：Er(MeCp)₃ (trimethylcyclopentadienylerbium)

試料	成長温度 T _g [°C]	Er 原料供給 水素流量[sccm]	Er 濃度 [Er] [cm ⁻³]
#A	550	50	2×10^{18}
#B	580		
#C	610		
#D	530	125	8×10^{18}
#E	580		

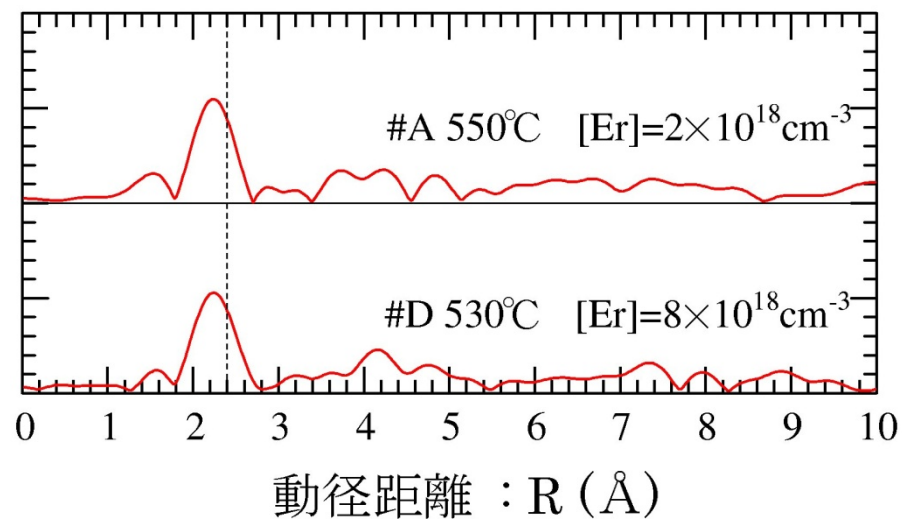
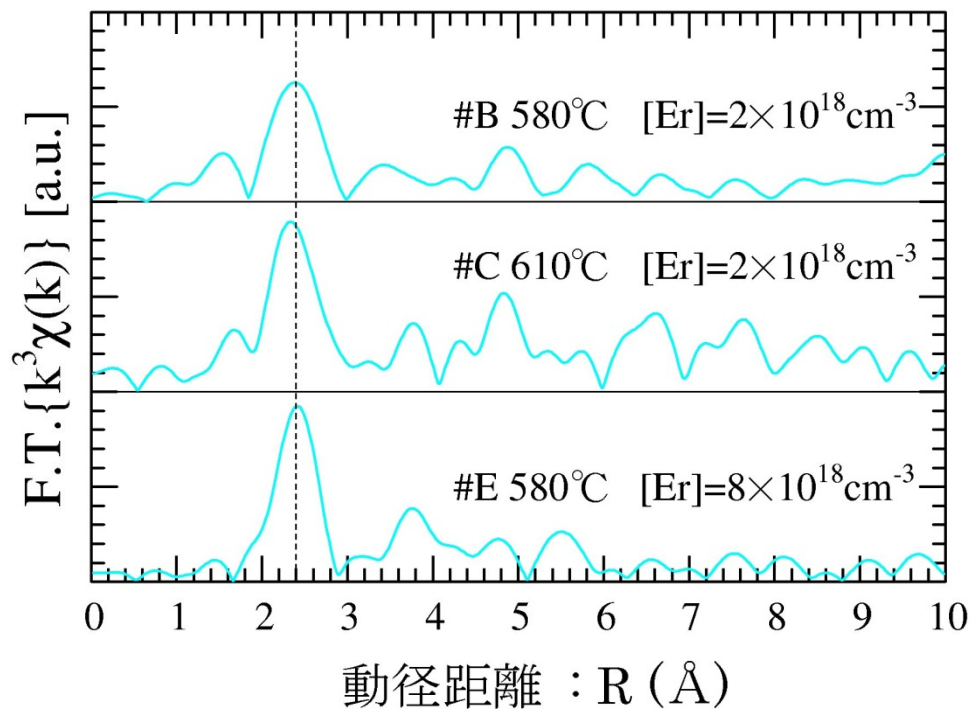
(Er 濃度は二次イオン質量分析(SIMS)法により測定)

測定されたXAFSスペクトル

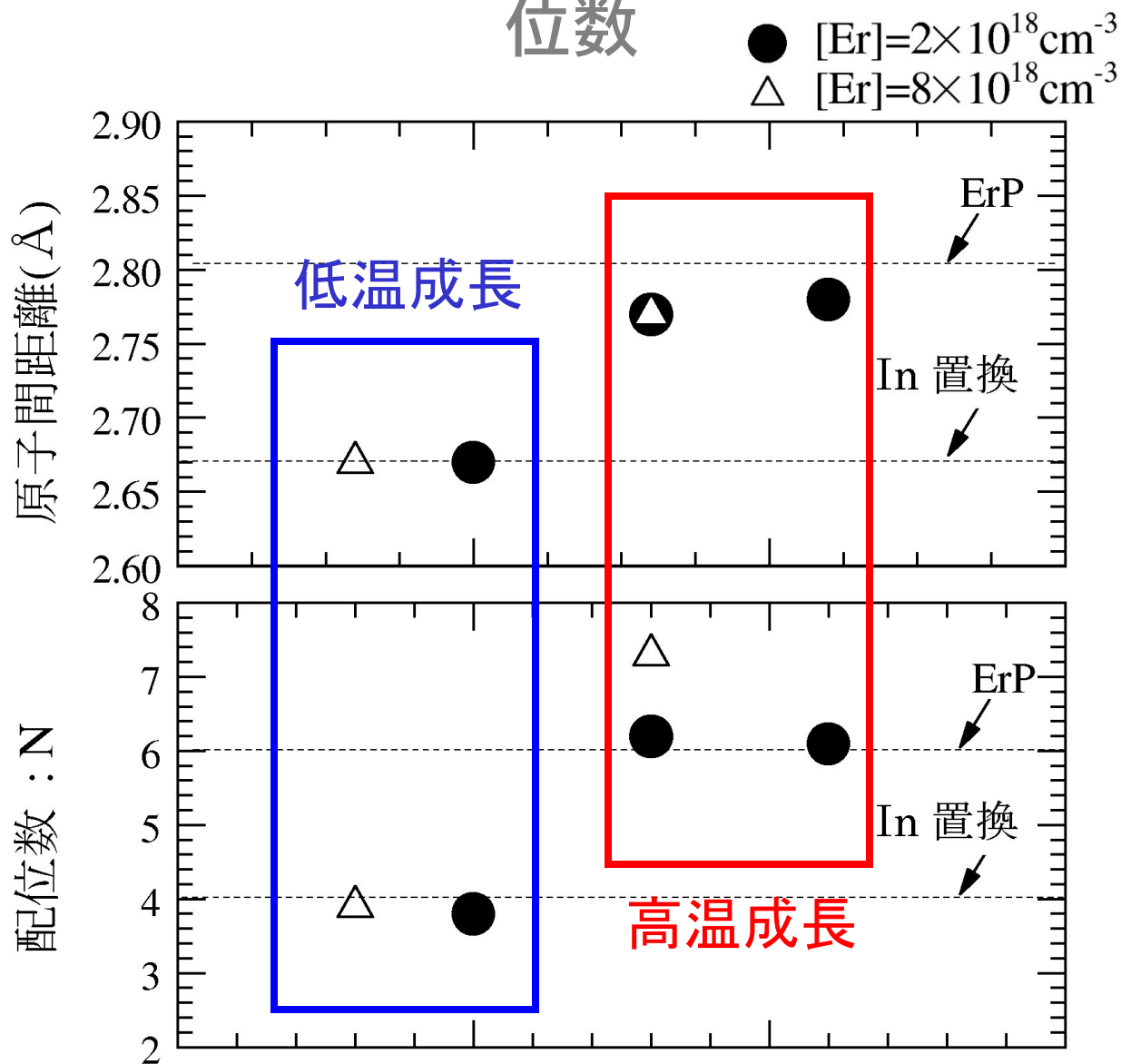


高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所
放射光研究施設 BL12C

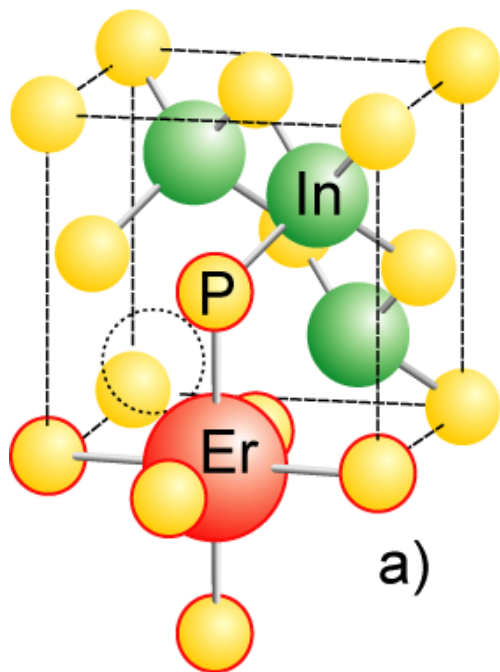
測定から得た動径分布関数



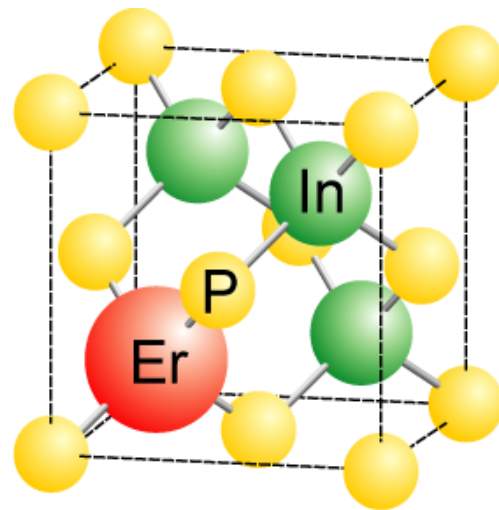
フィッティングによって得られた原子間距離と配位数



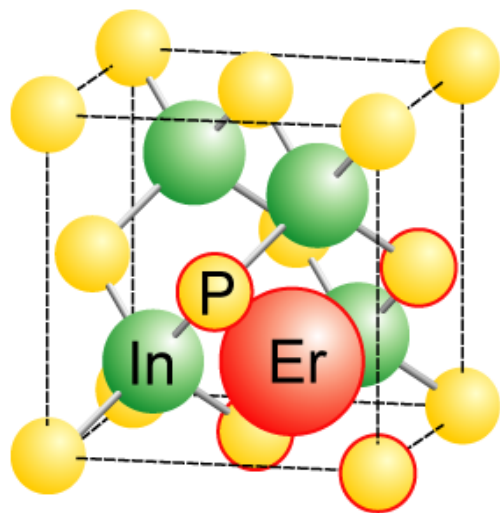
Er 原子位置のモデル



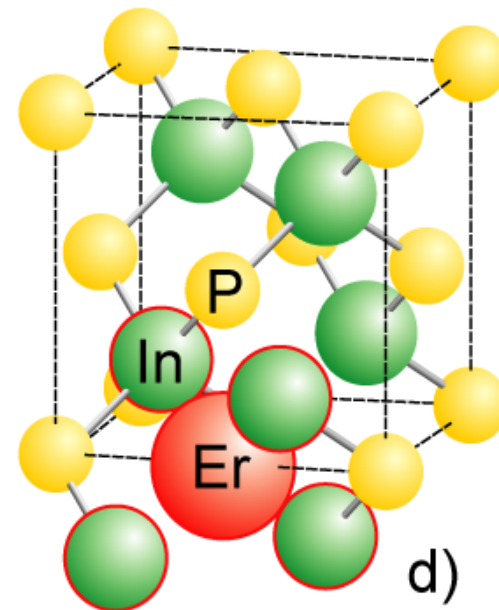
a)



b)



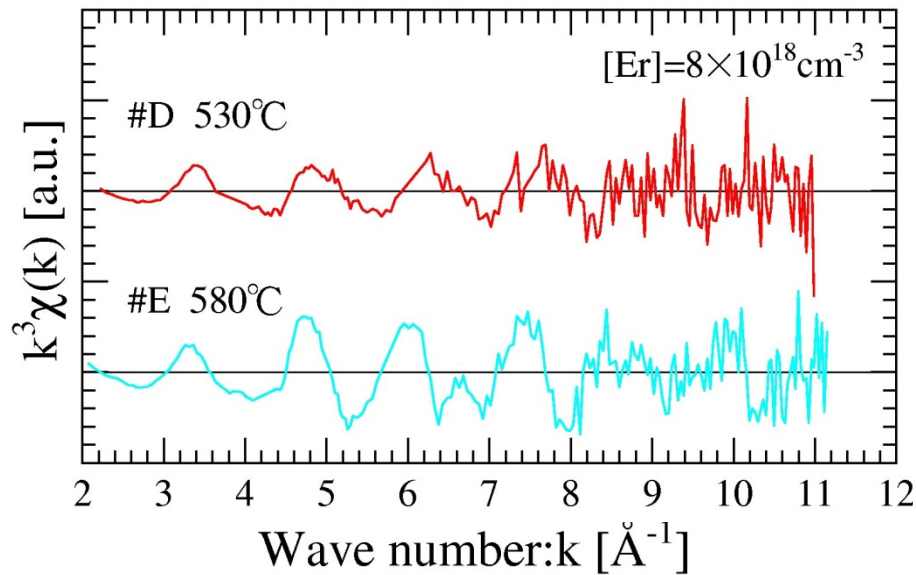
c)



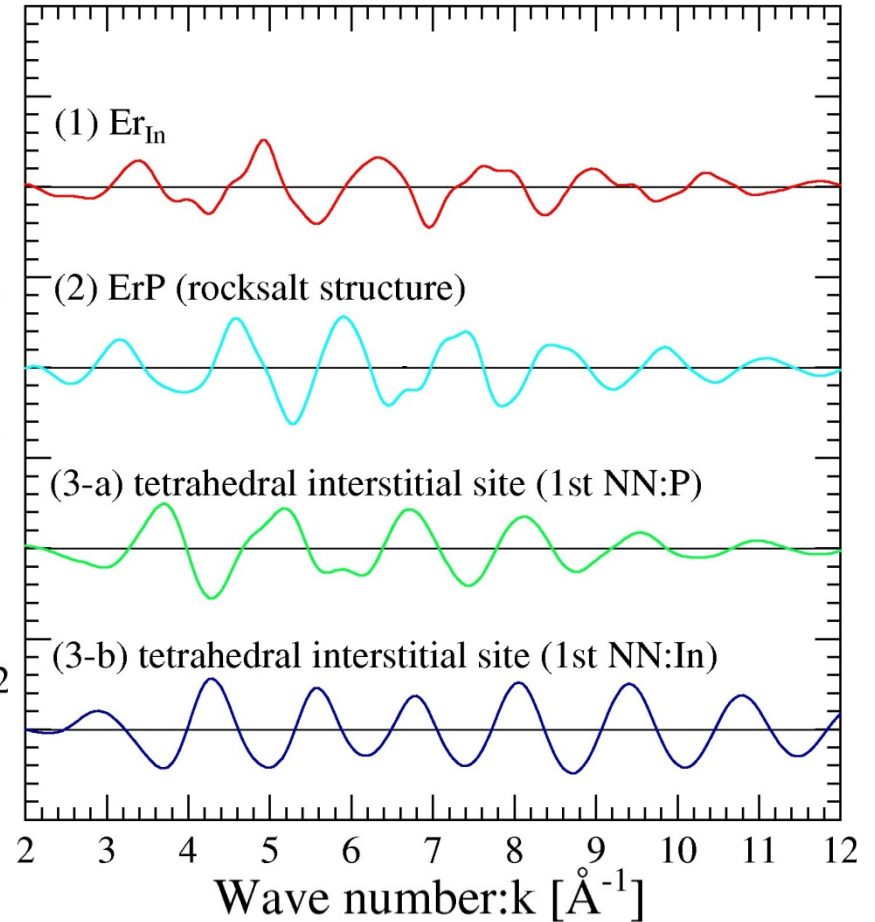
d)

理論計算との比較

Experimental Results

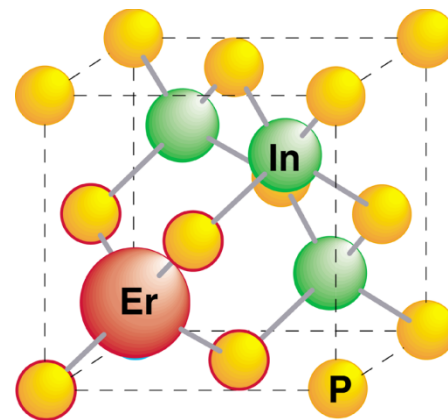
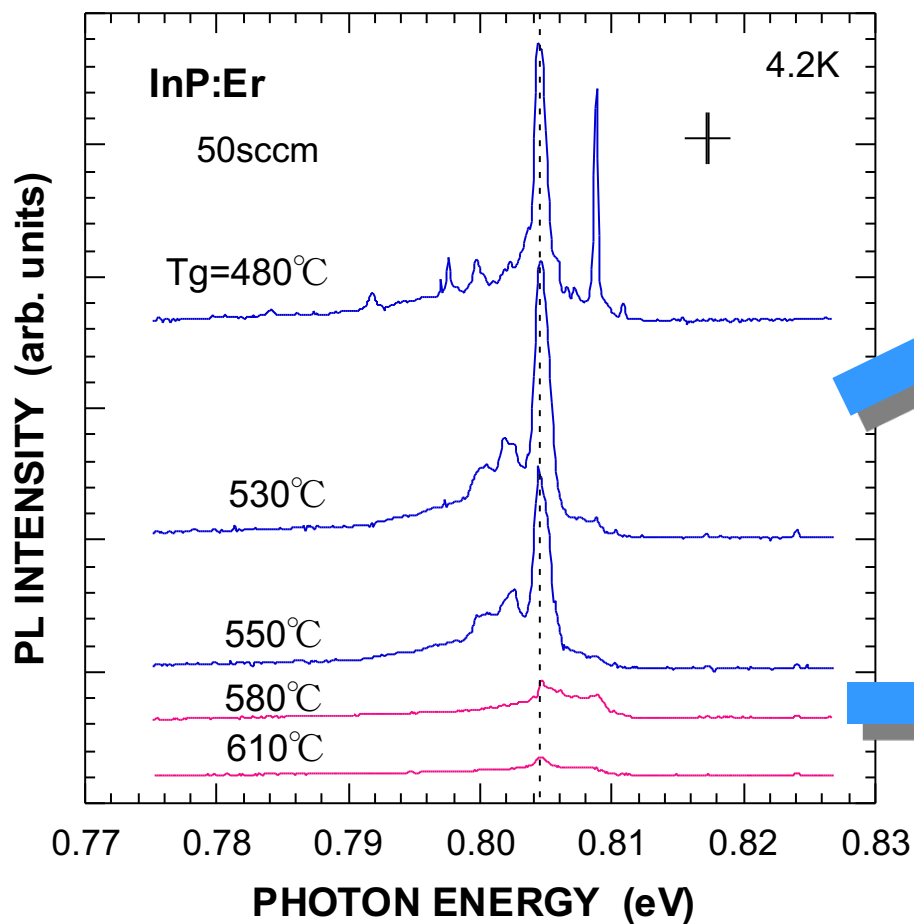


Theoretical Calculations



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

