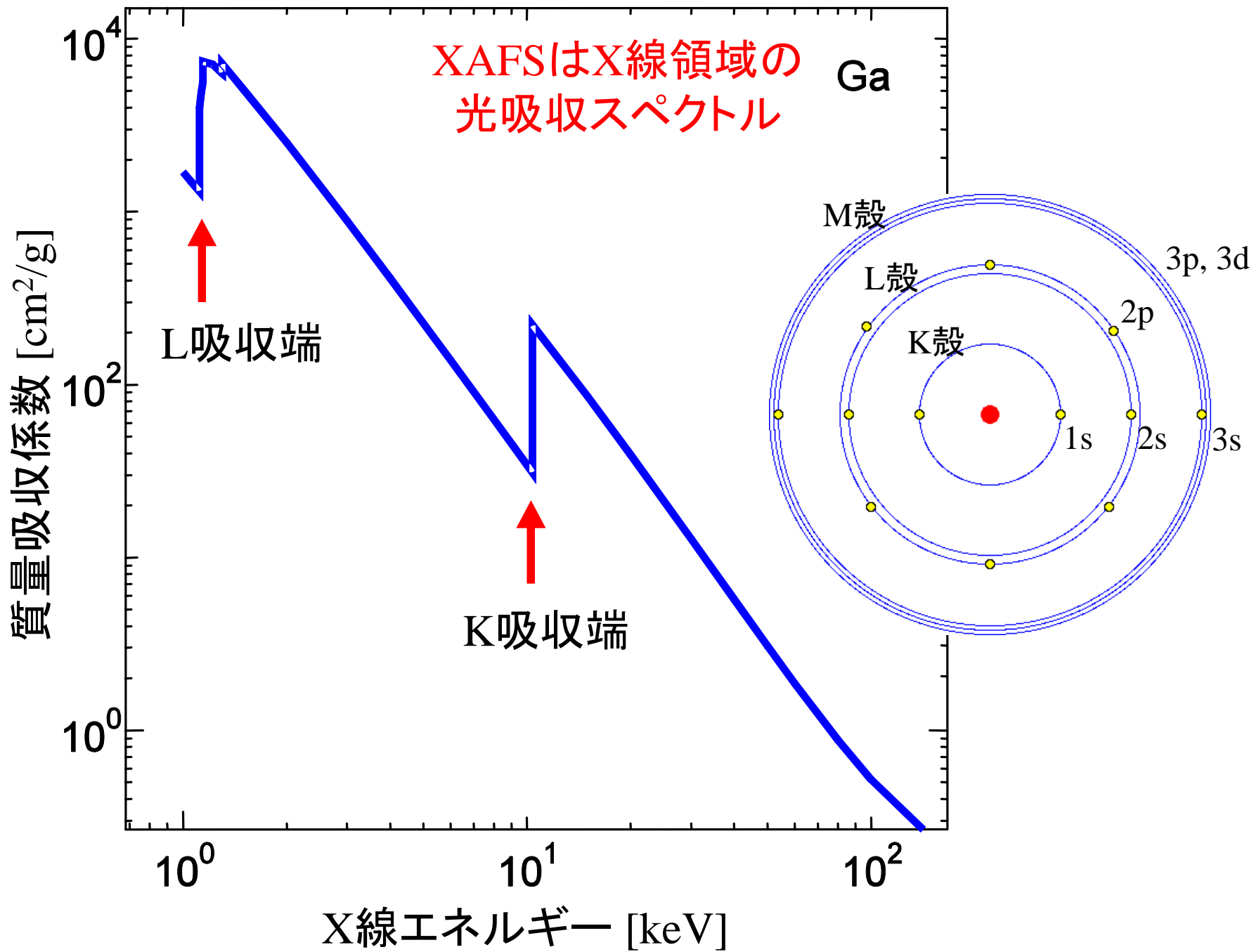
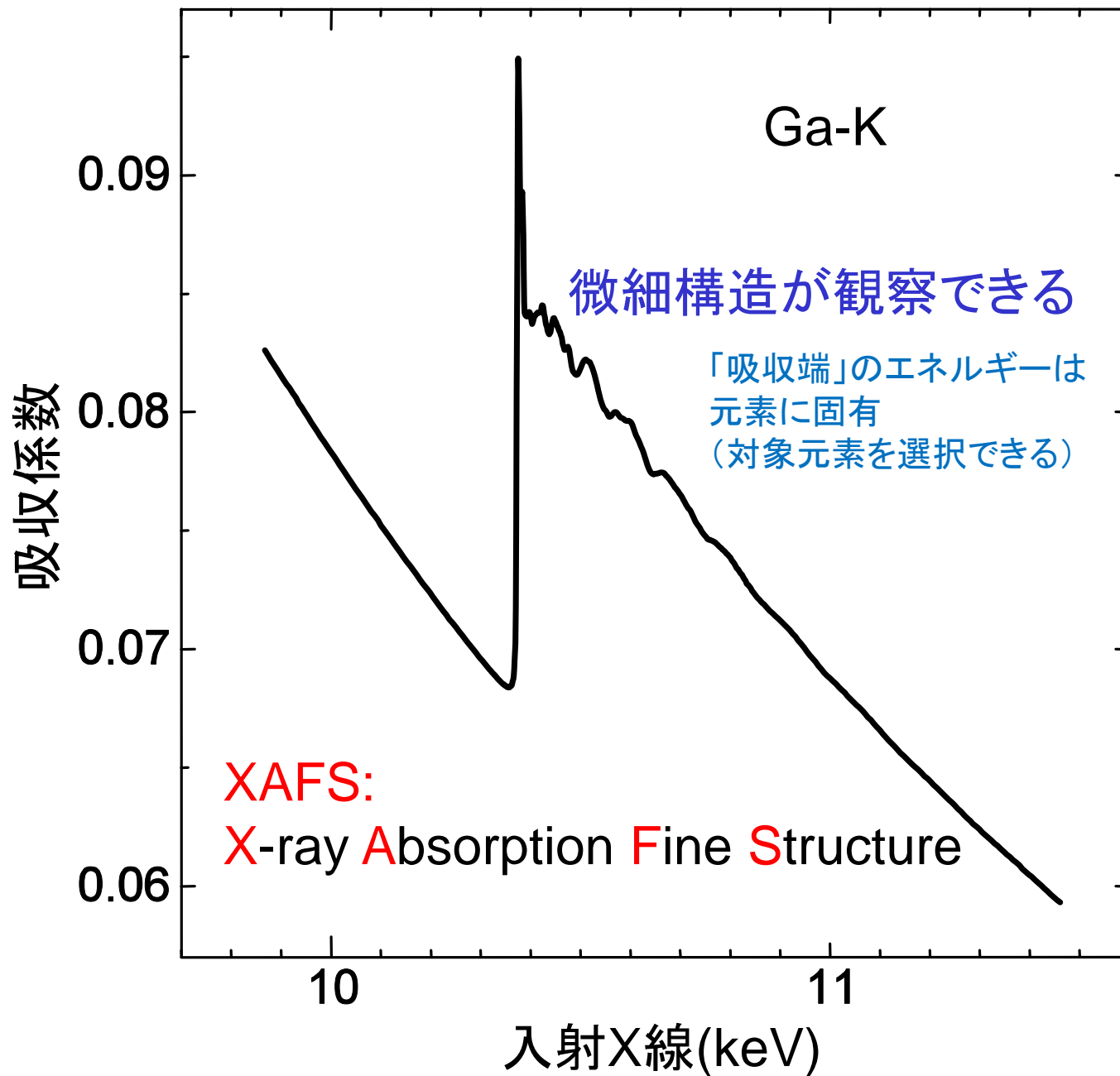


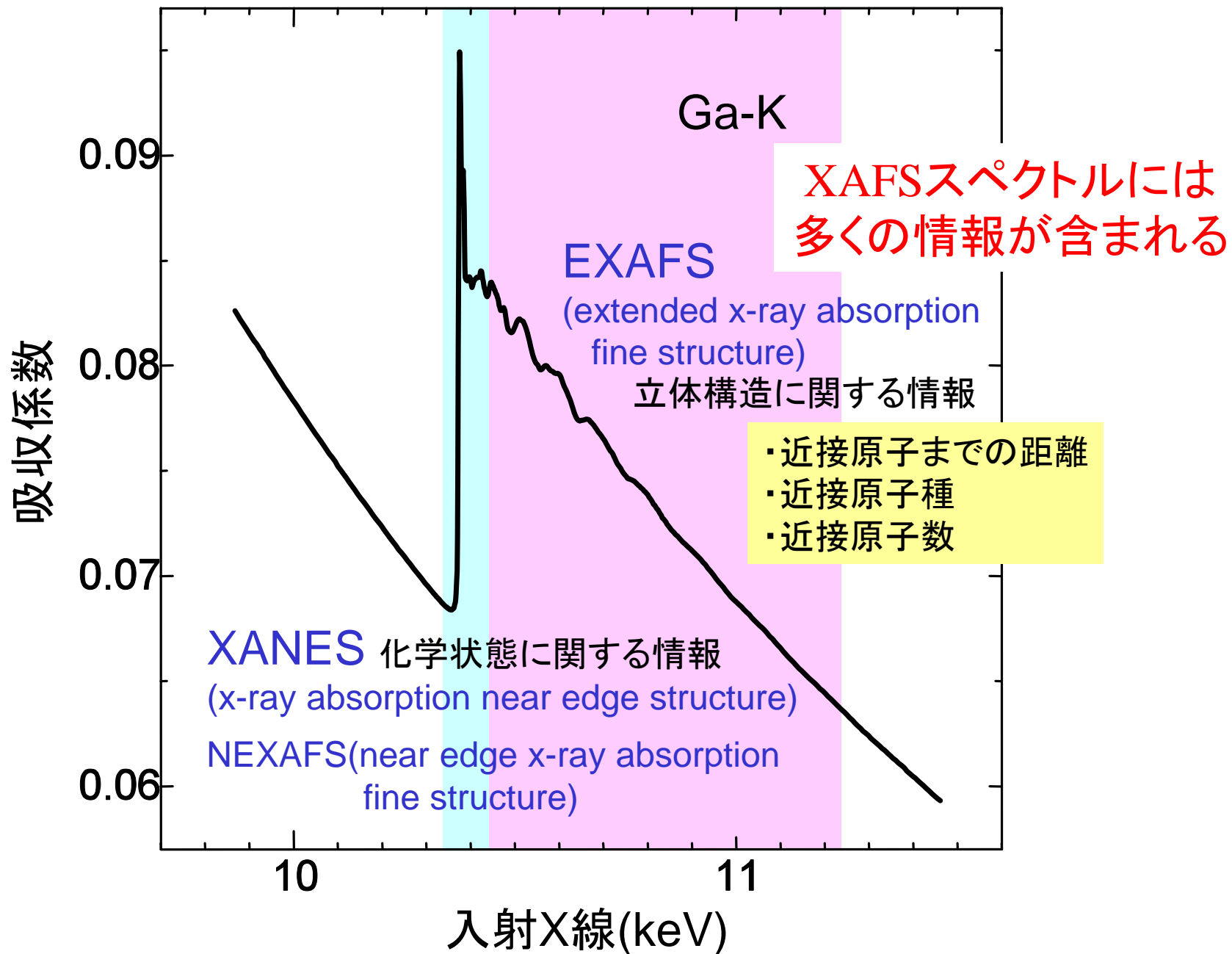
平成30年12月10日(月)
シンクロトロン光利用者研究会

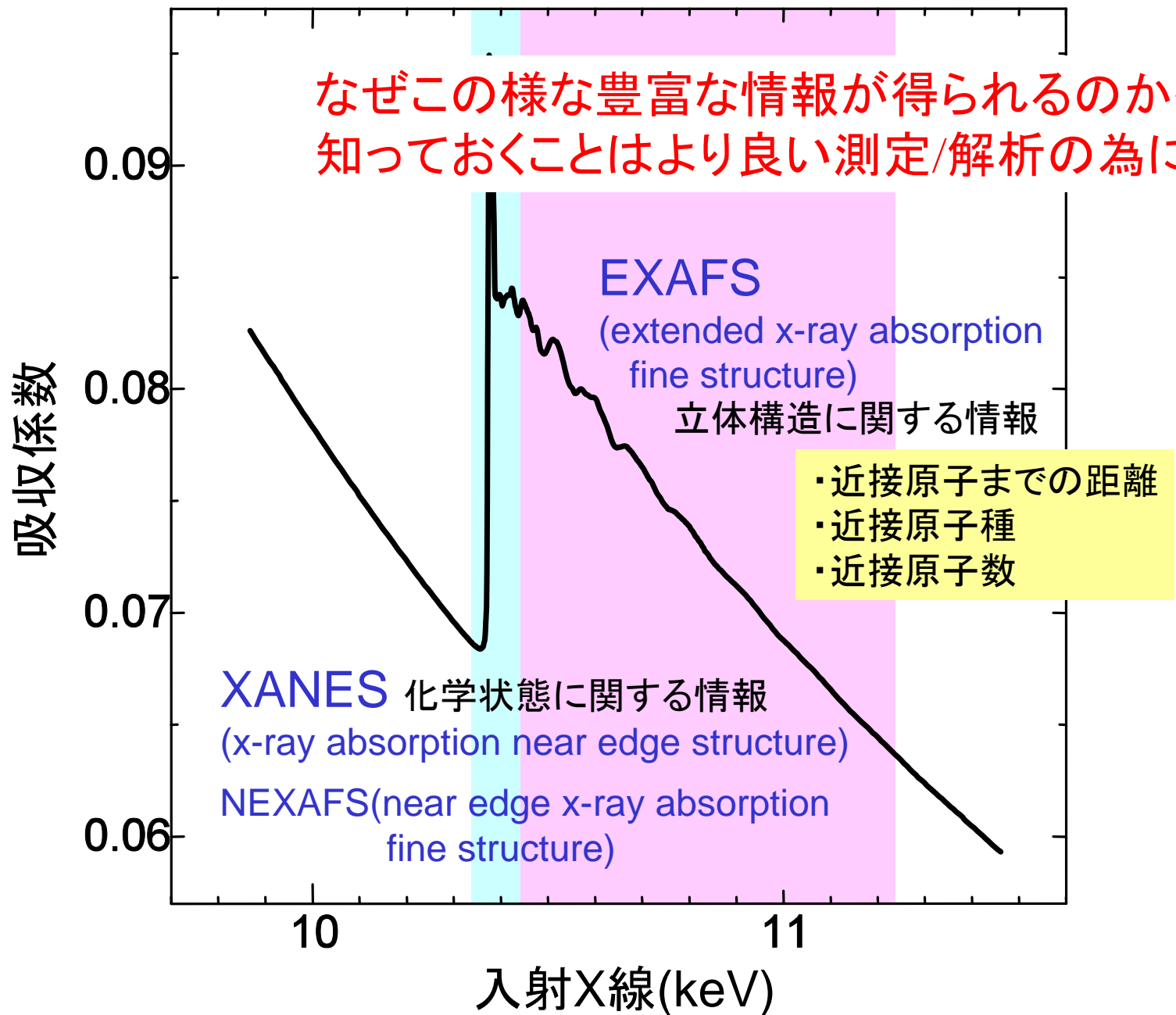
EXAFS入門

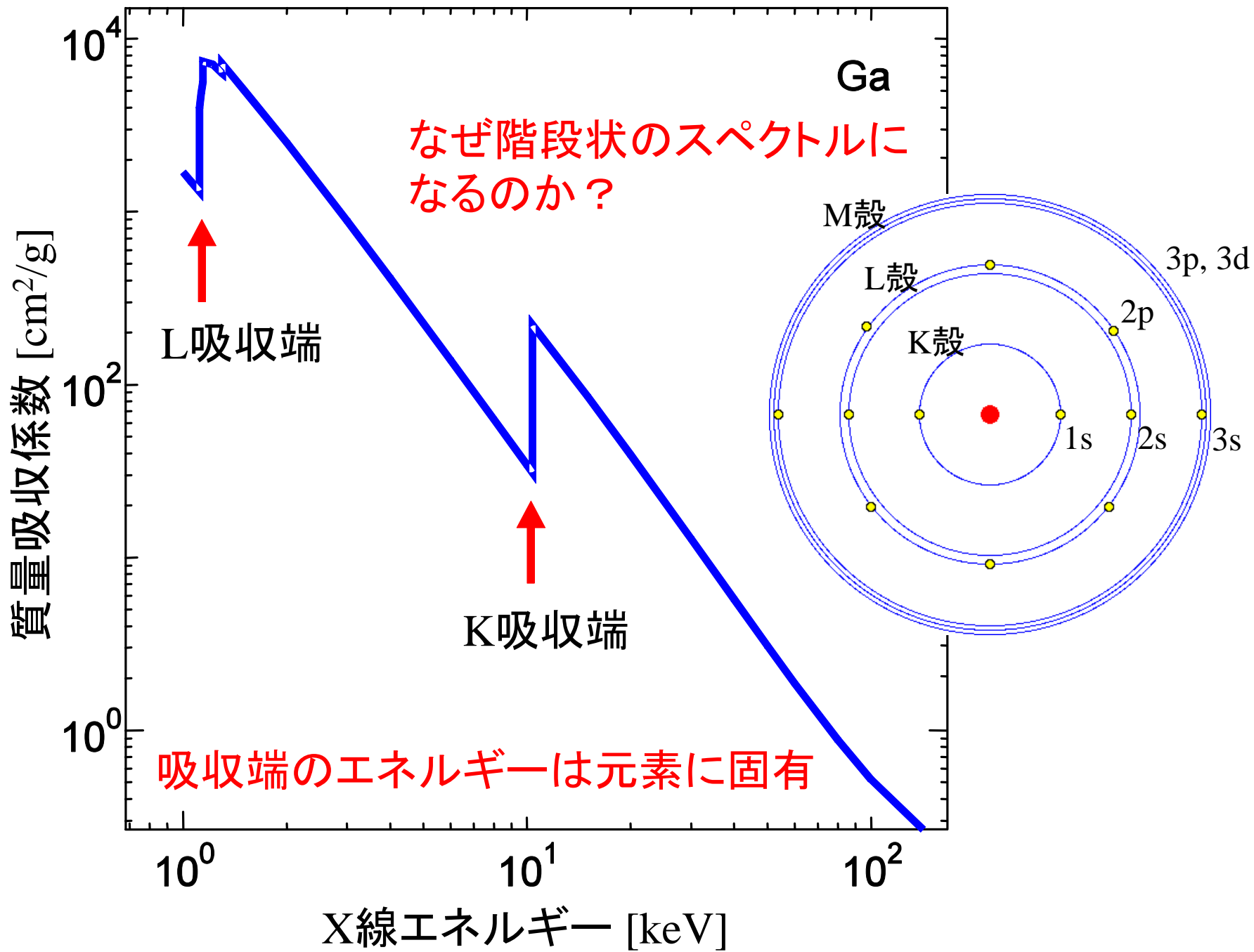
名古屋大学 シンクロトロン光研究センター
田淵雅夫

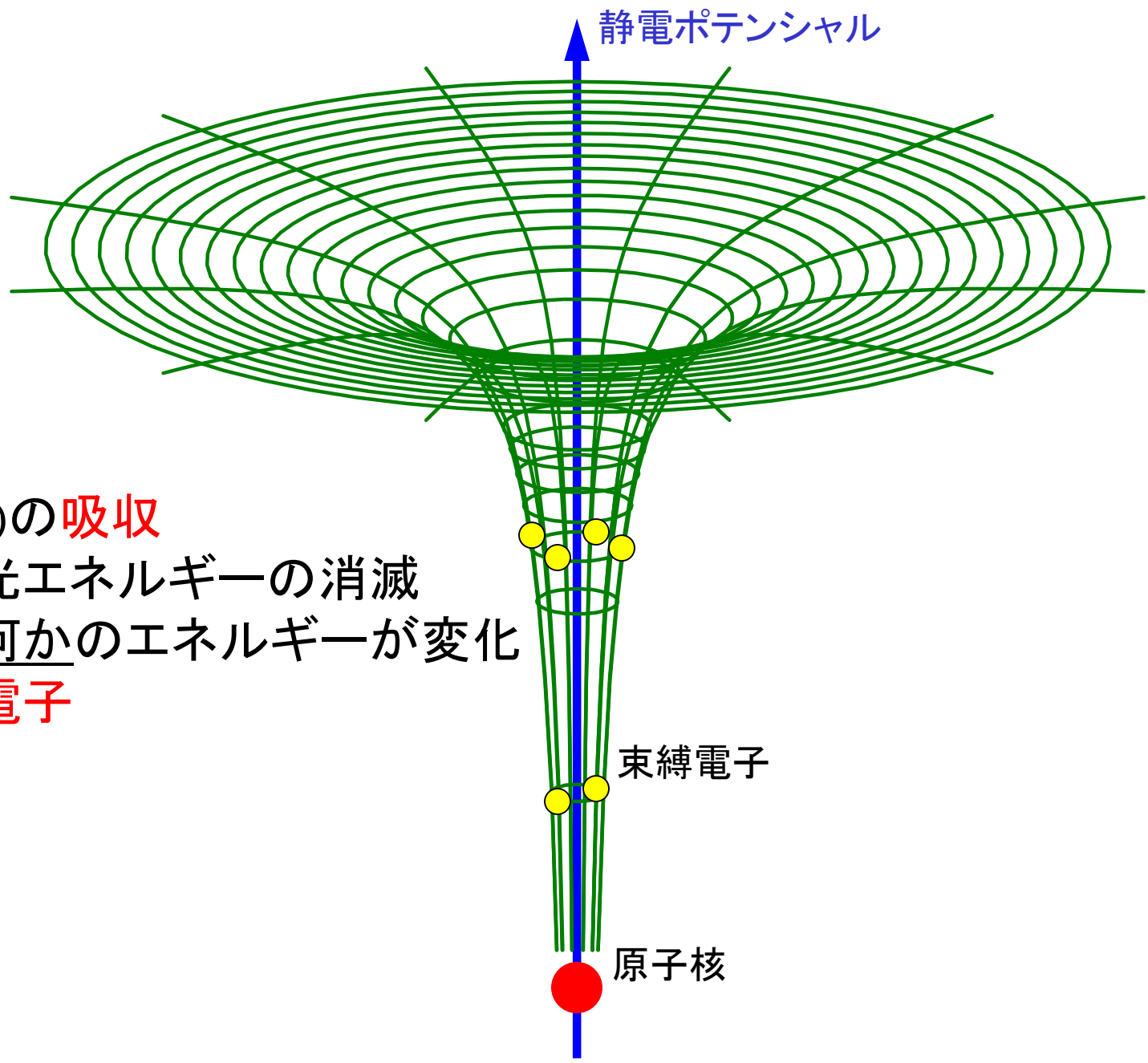












X線(光)の吸収

:= 光エネルギーの消滅



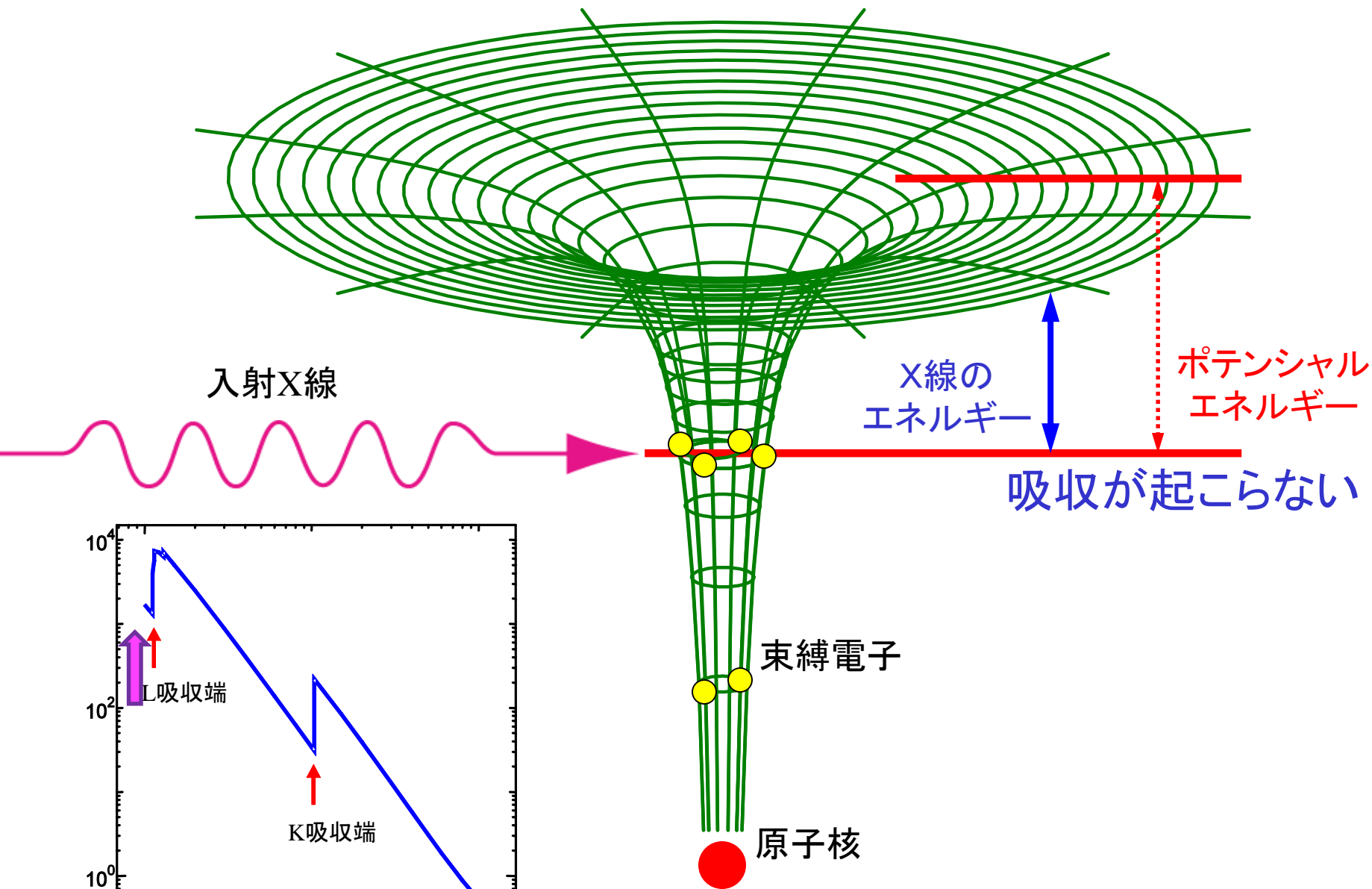
何かのエネルギーが変化

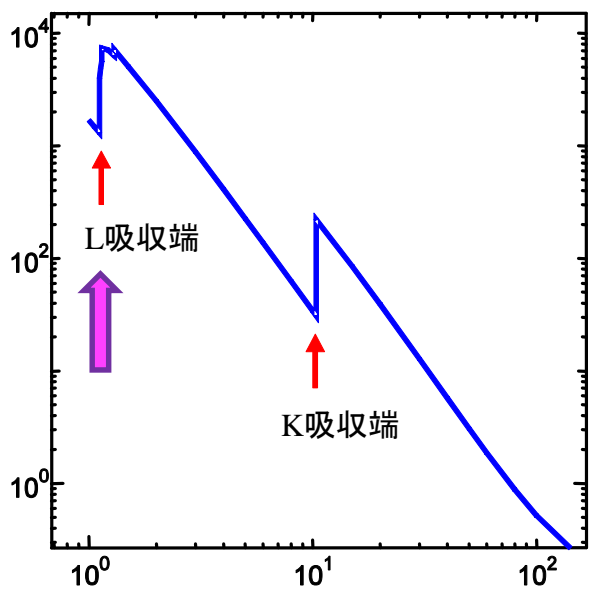
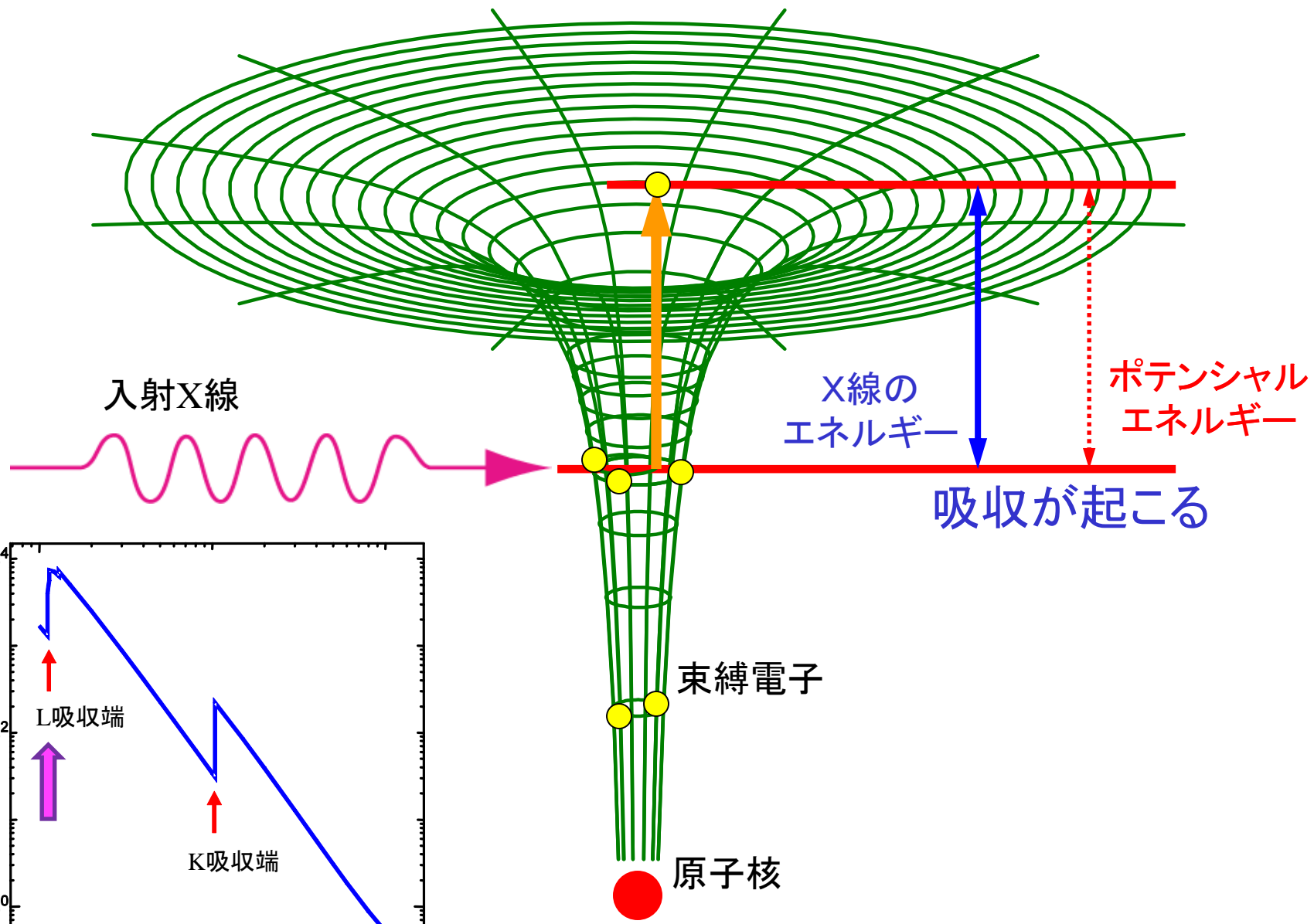
電子

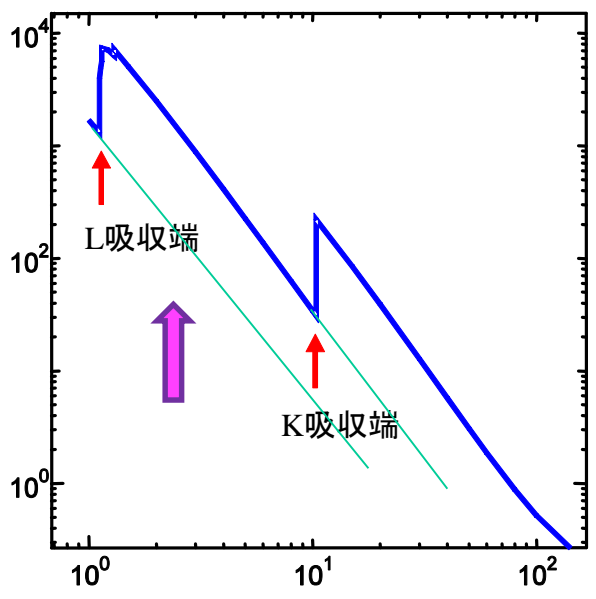
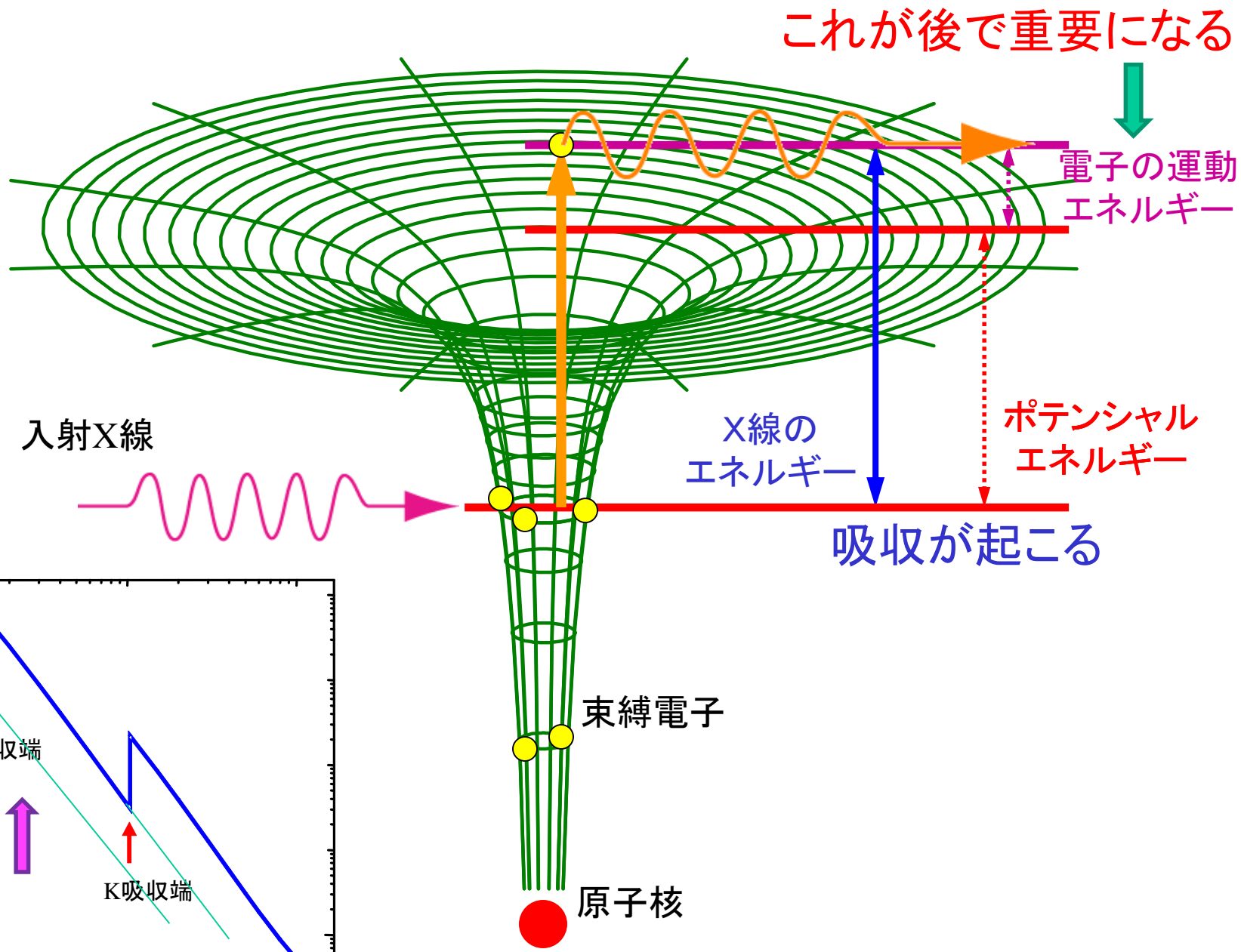
静電ポテンシャル

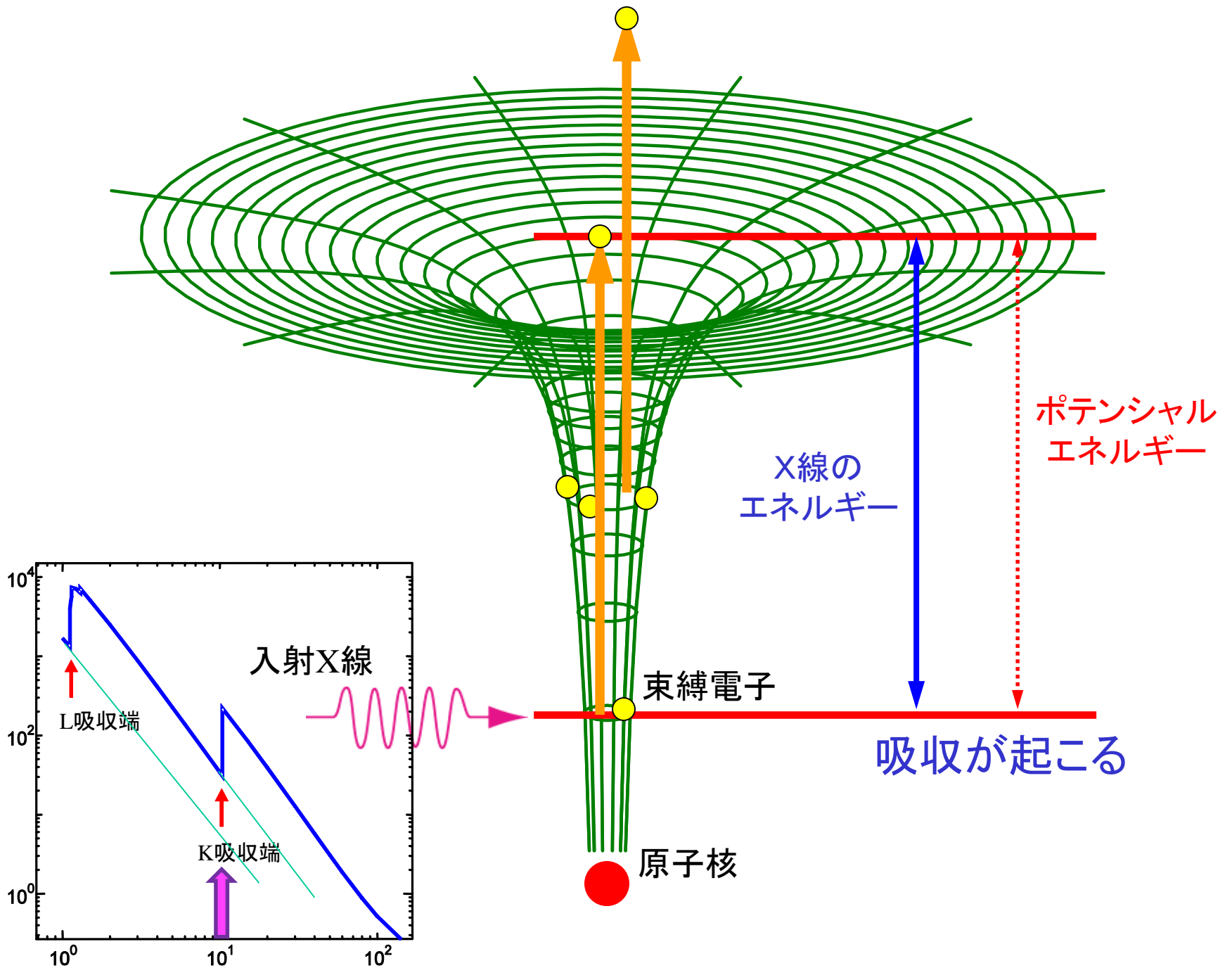
束縛電子

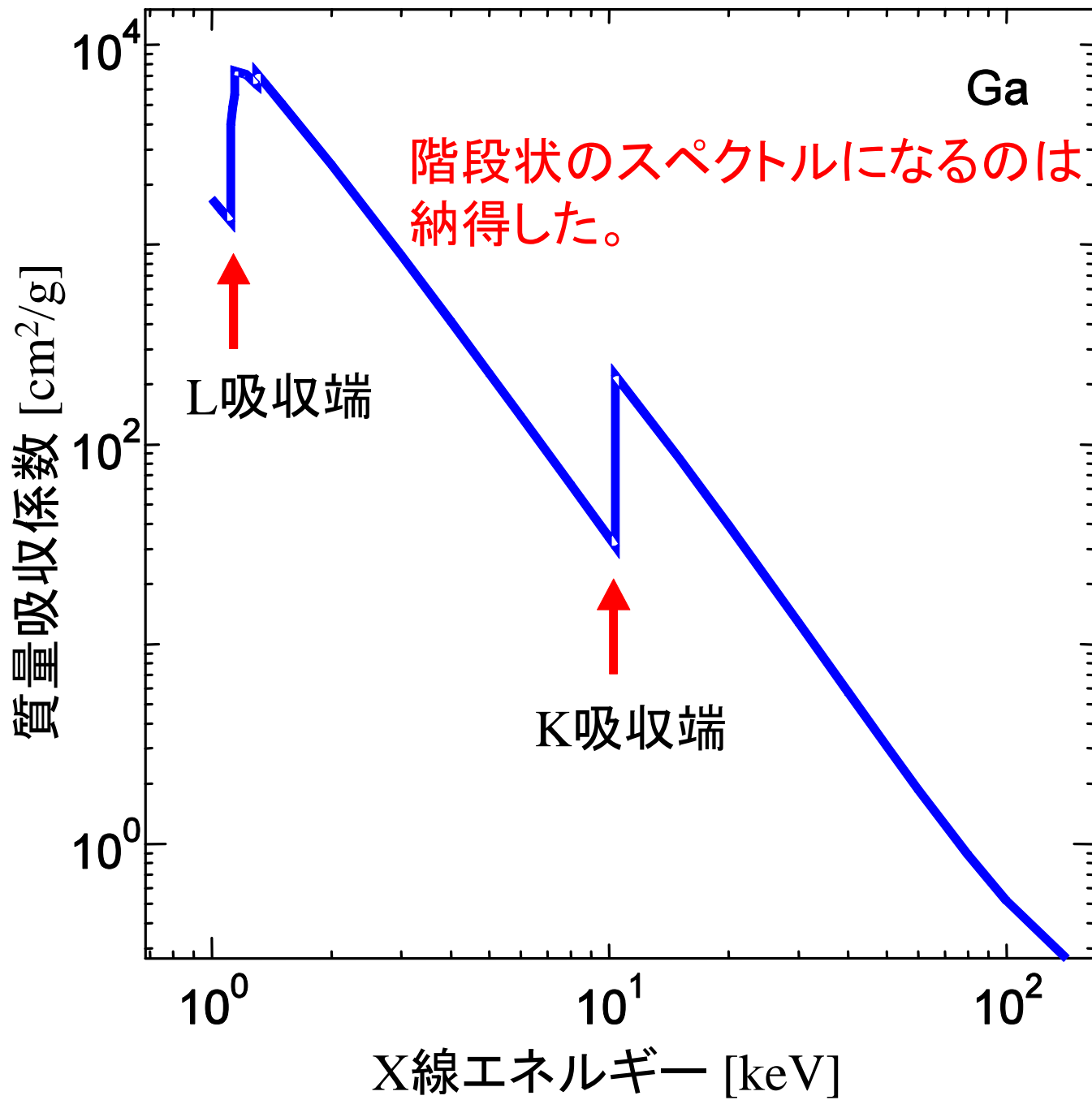
原子核

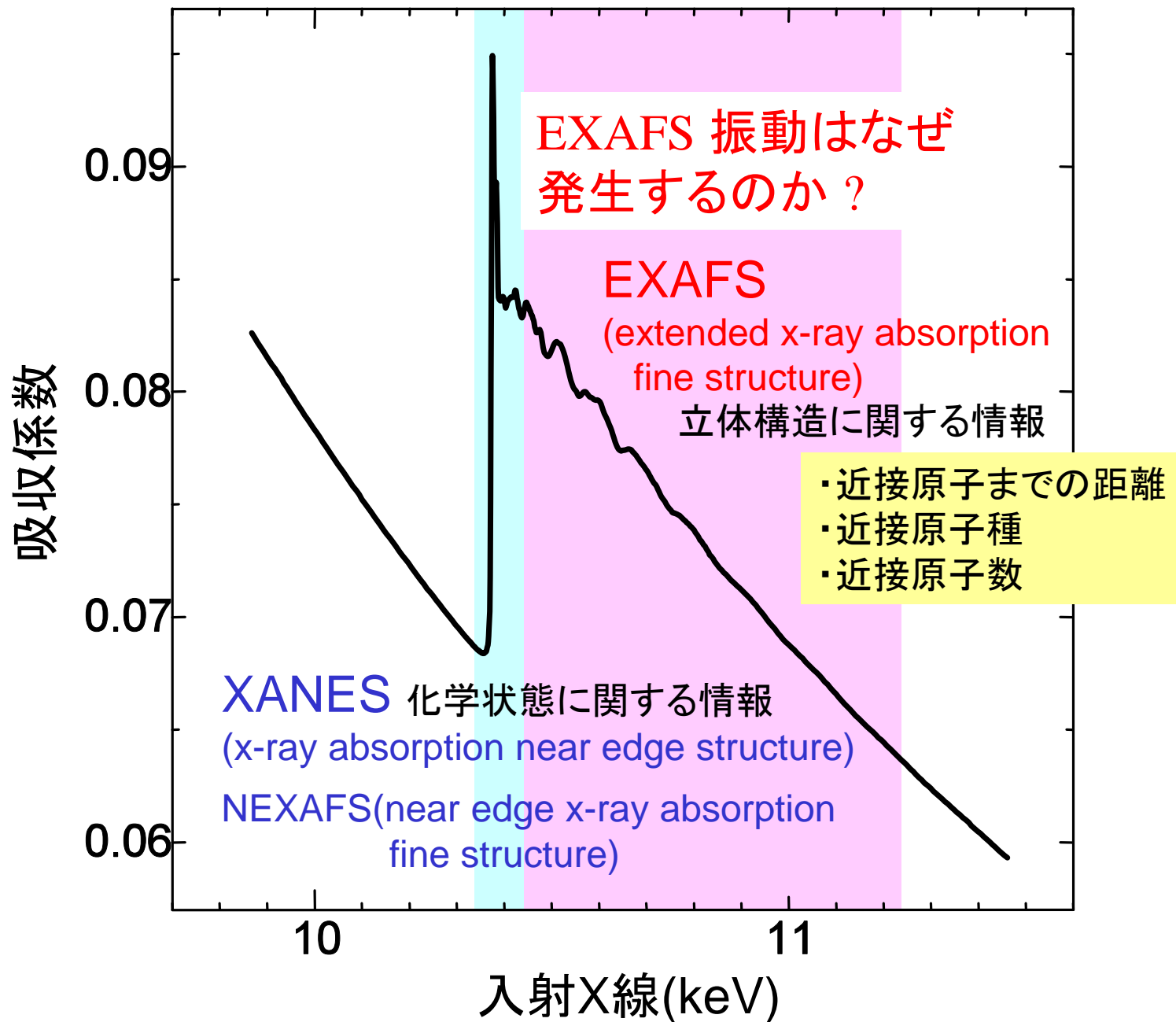




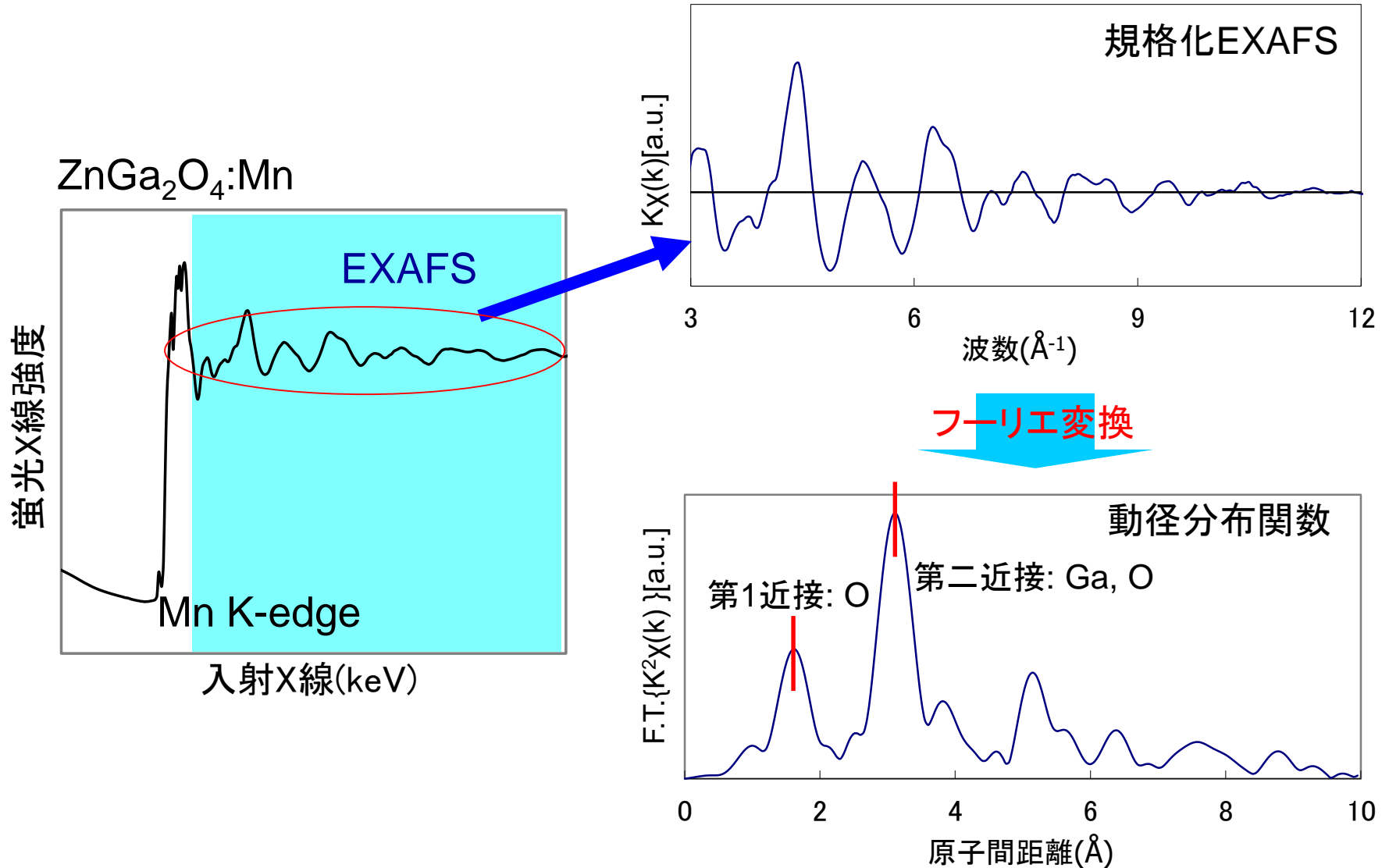








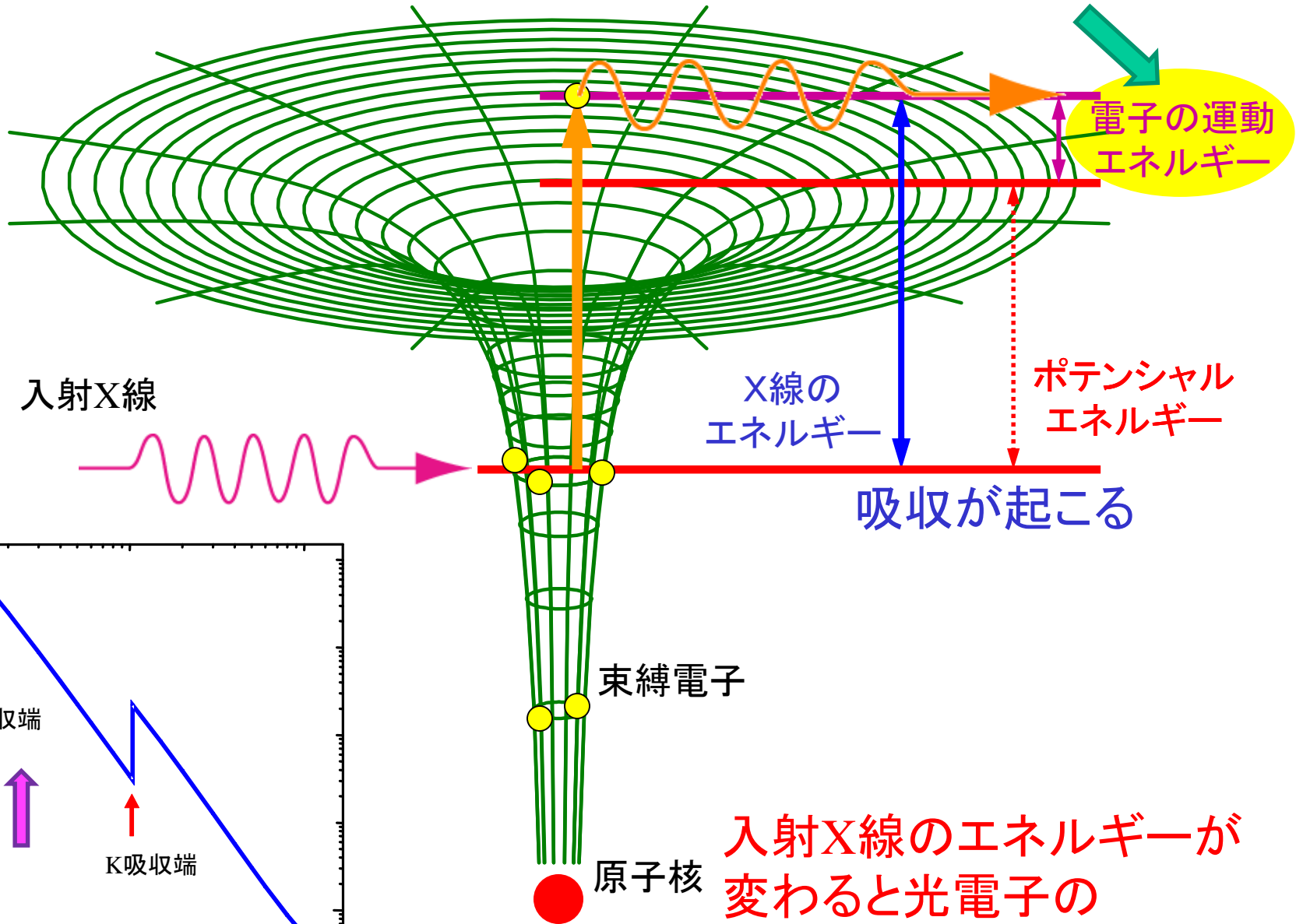
EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)



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!



電子の運動
エネルギー

入射X線

X線の
エネルギー

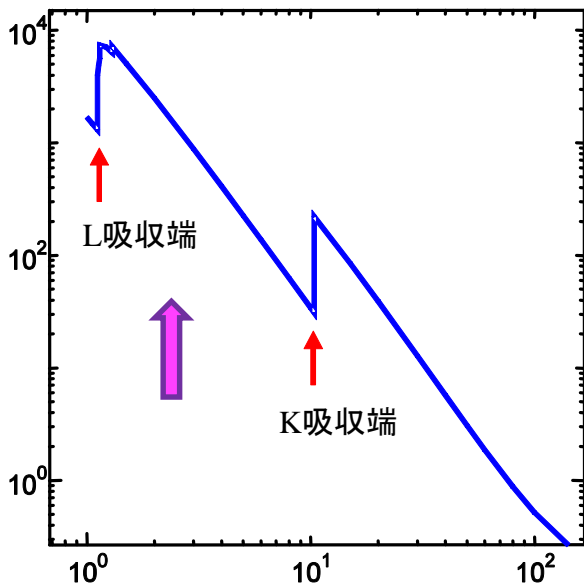
ポテンシャル
エネルギー

吸収が起こる

束縛電子

原子核

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**(ΔE)



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

エネルギー(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**

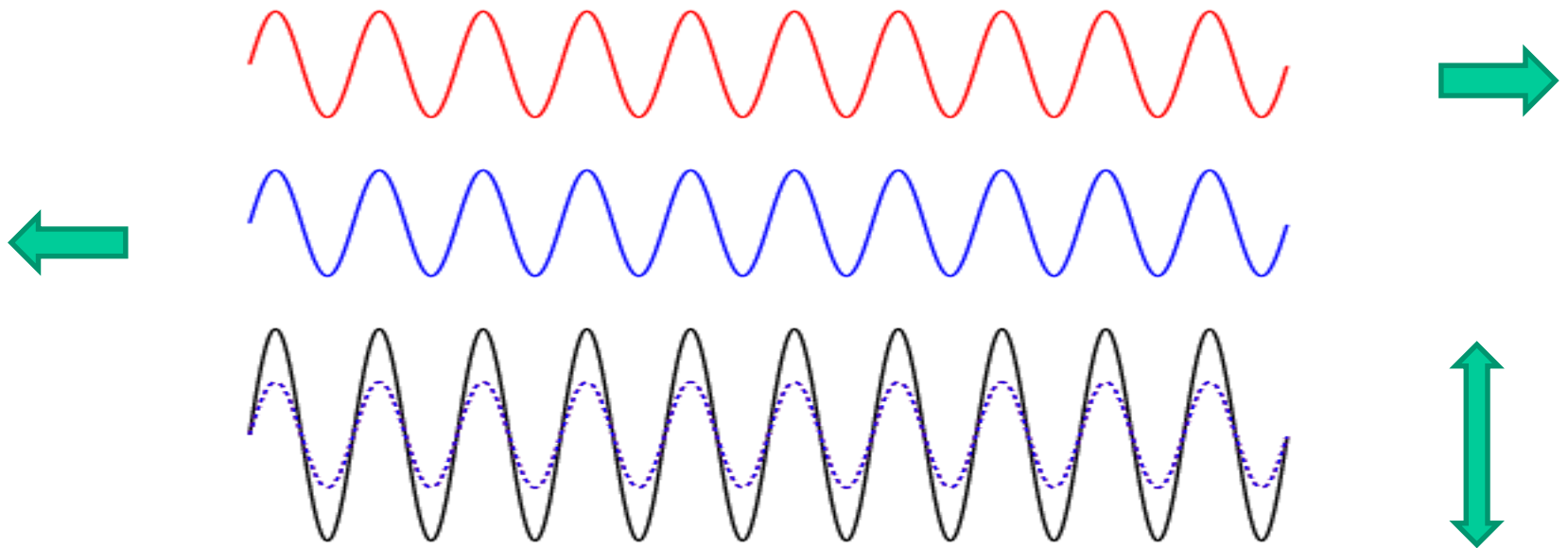
- 電子は波でもある
- 電子波の発生源(原子)を中心に周りに広がる(進行する)
- 周辺の原子によって散乱される

近傍の原子が
電子波を散乱する

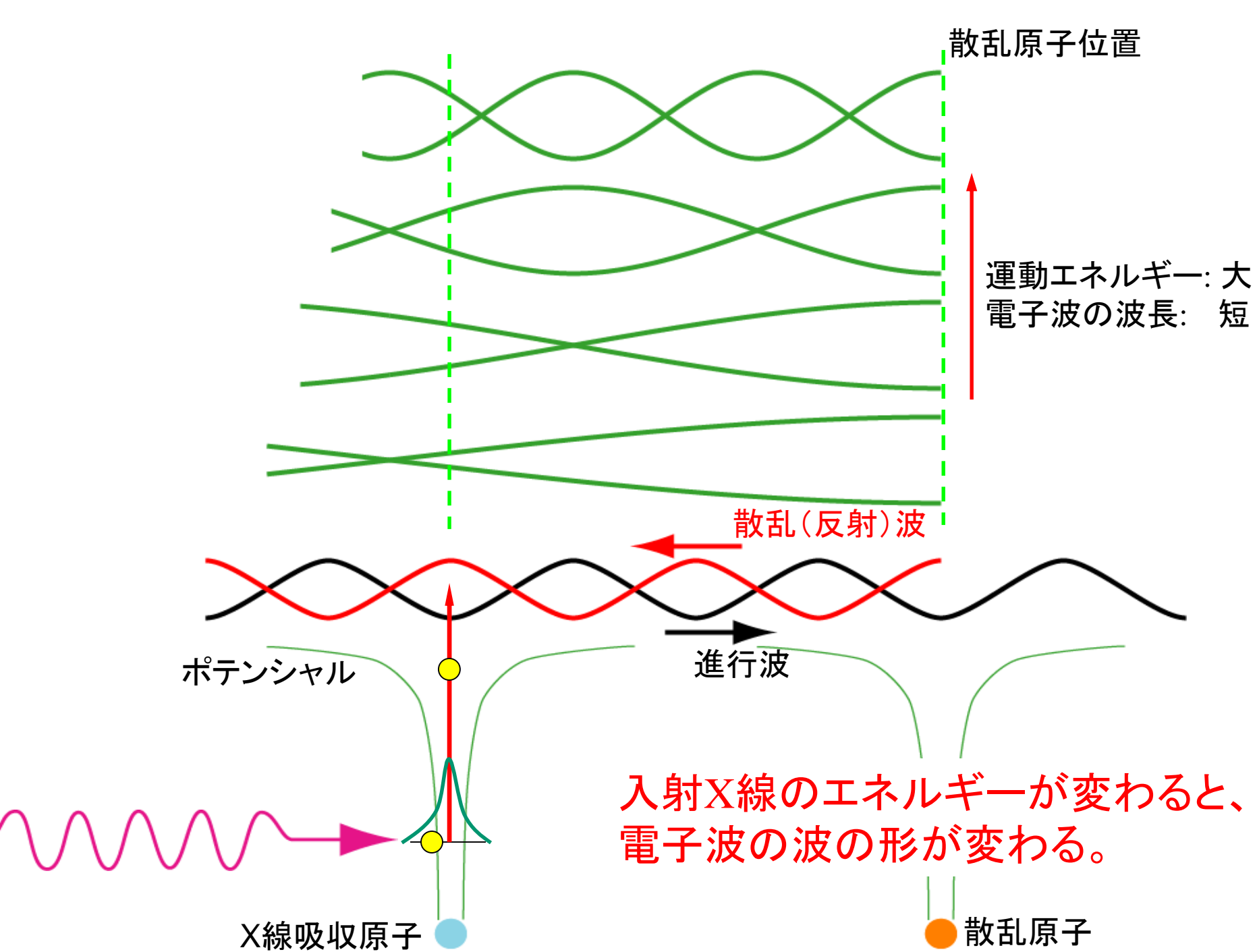


X線を吸収した原子
(電子波の発生源)

- 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。



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 $V : \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$

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

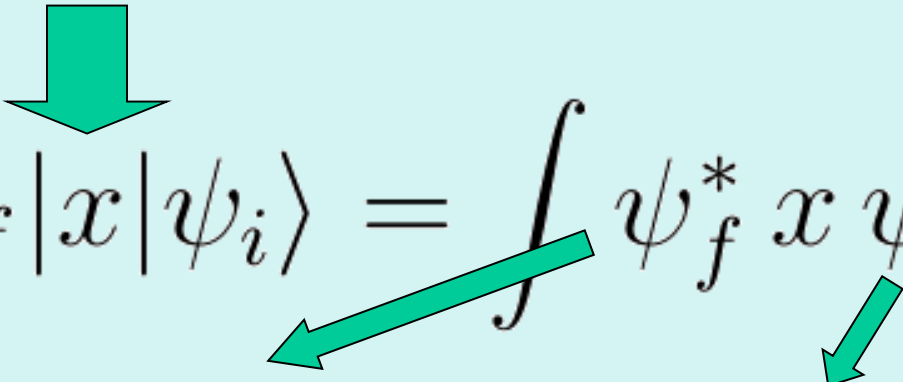
例えば $\hat{\mathbf{e}} = (1, 0, 0)$ なら

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

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



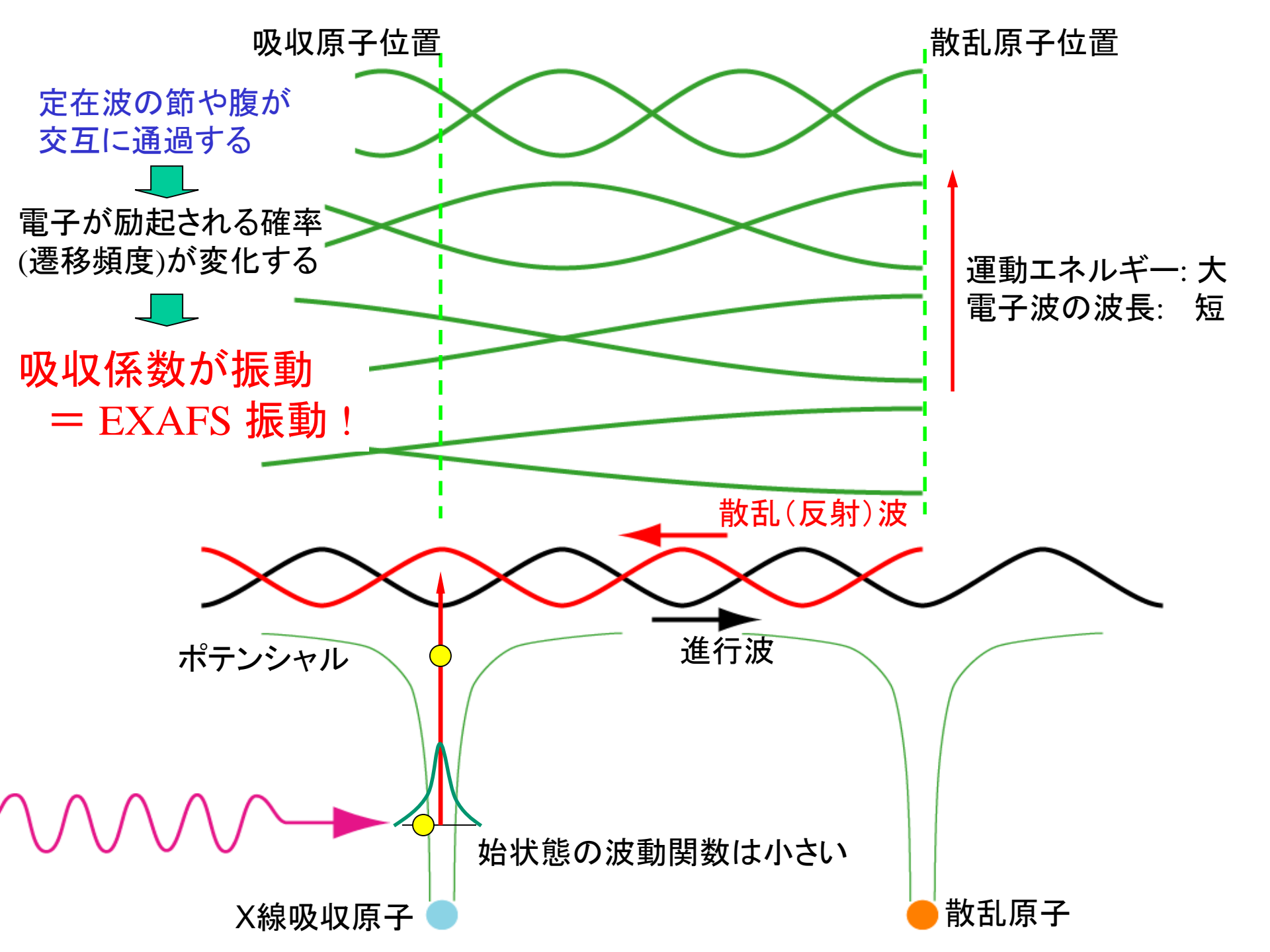
ポテンシャル

進行波

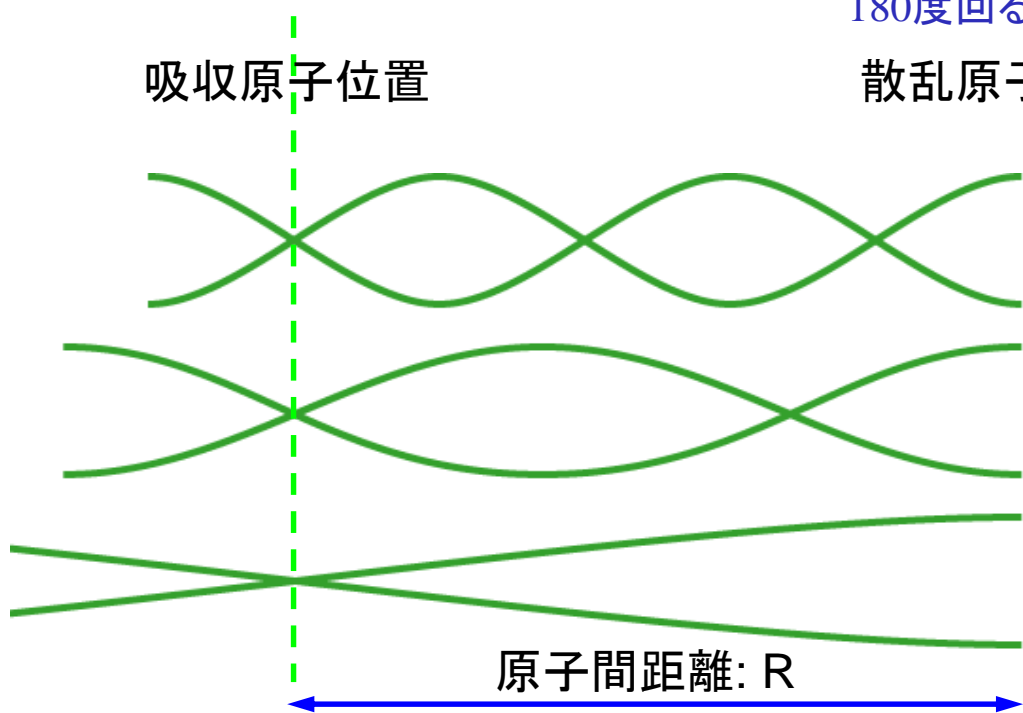
始状態の波動関数は小さい

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



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

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

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

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

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

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

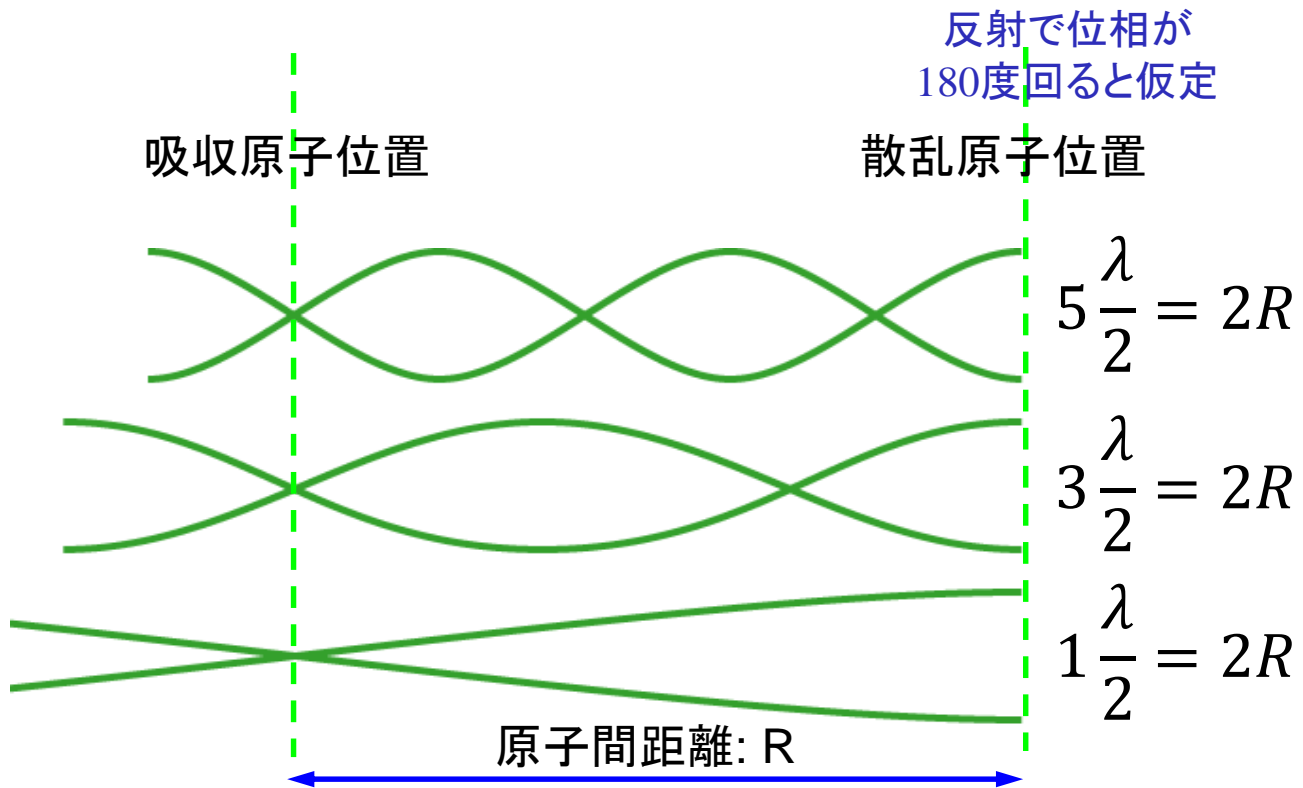
$$\lambda = \frac{4}{5} R$$

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

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

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

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

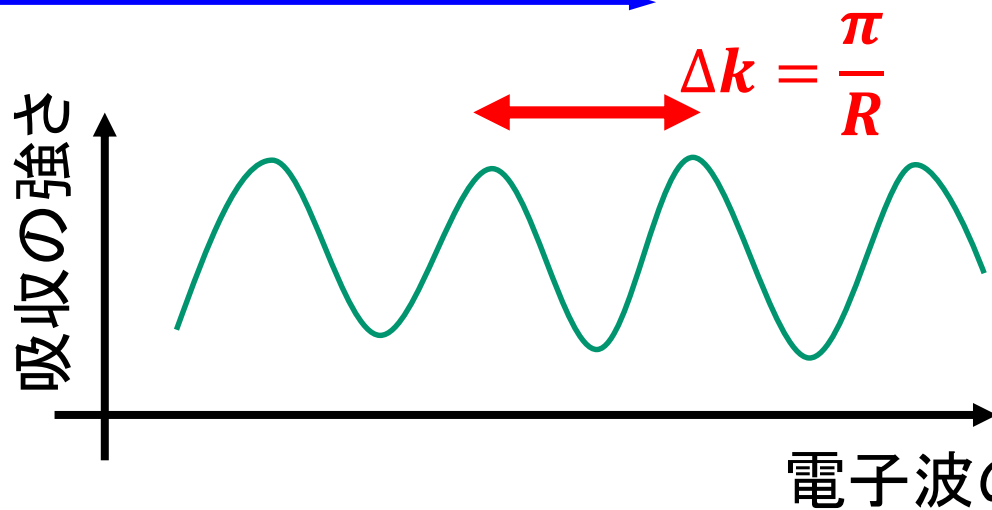


全て $\Delta k = \frac{\pi}{R}$

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

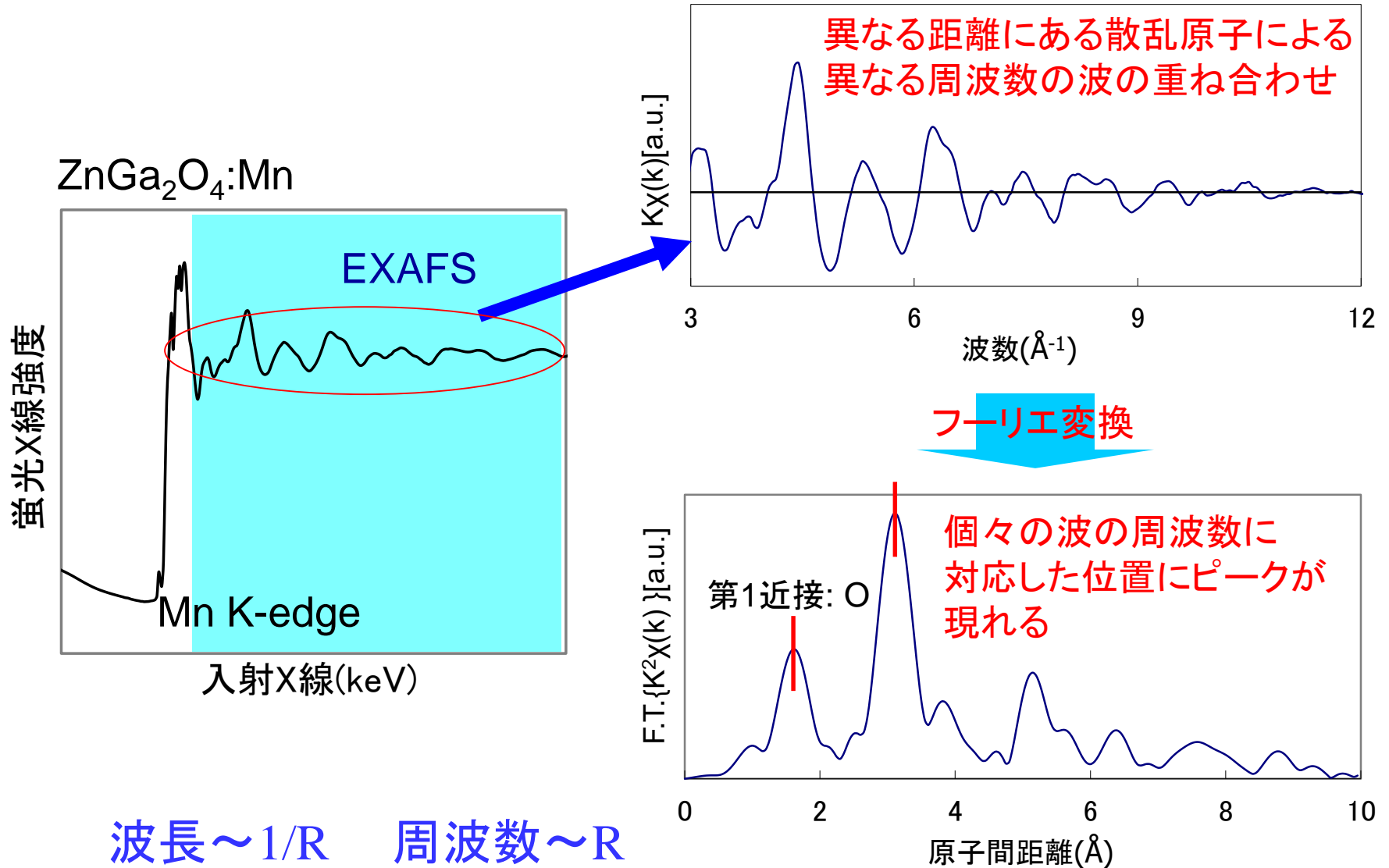
$k = 3 \frac{\pi}{2R}$

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



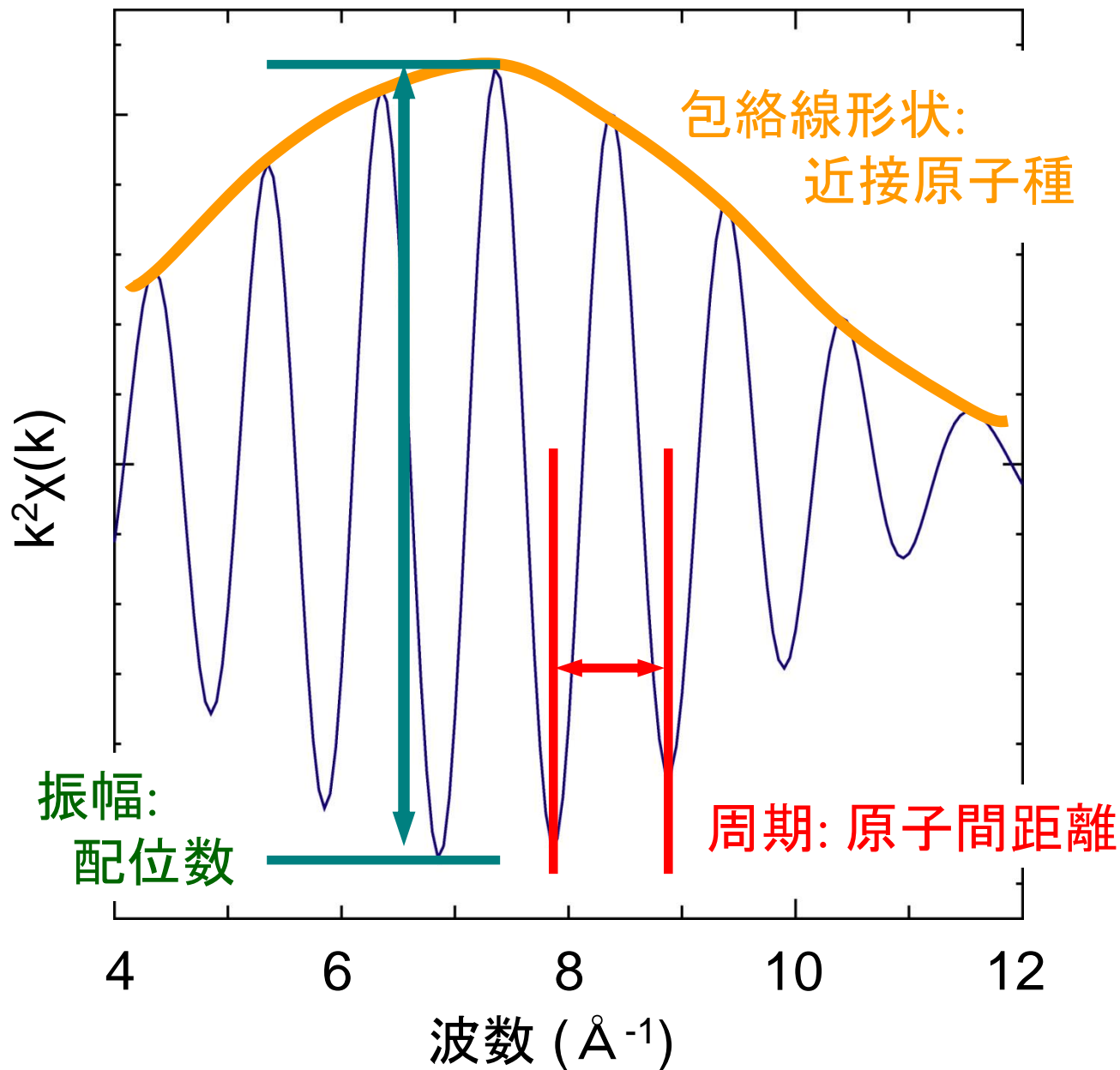
一定周期で
振動する波

EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)



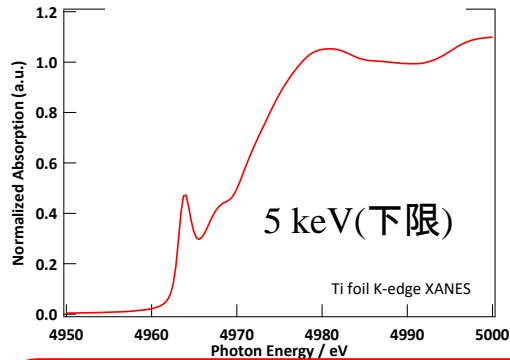
特定原子種の局所構造(配位子の種類、数、距離)がわかる。

EXAFSスペクトルに含まれる情報

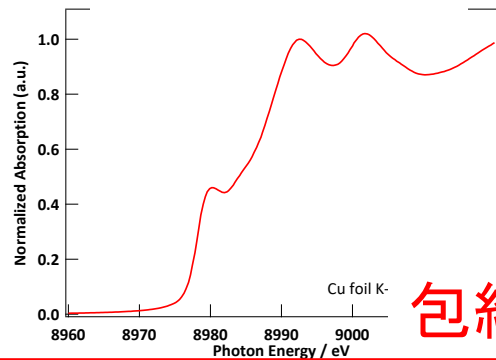


典型的な金属箔のスペクトル

Ti K-edge XAFS



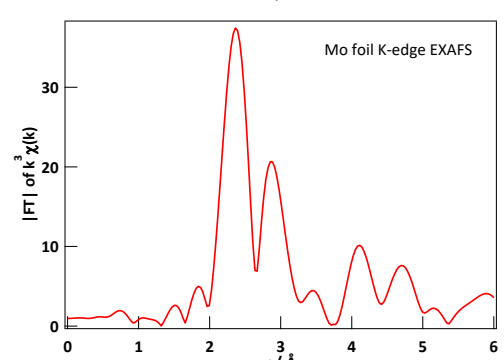
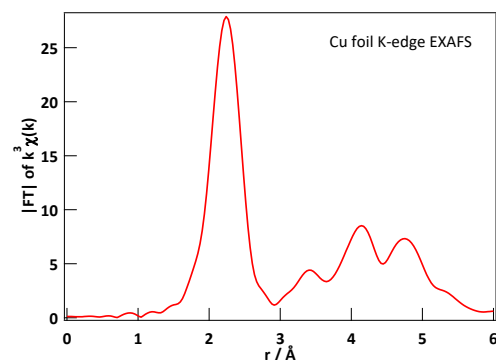
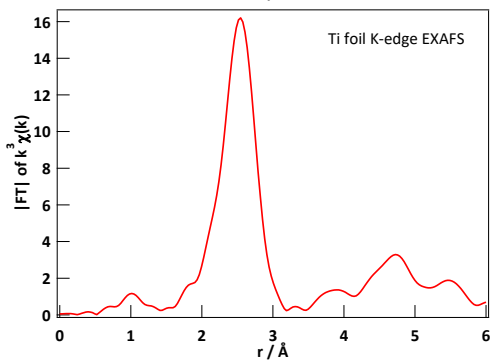
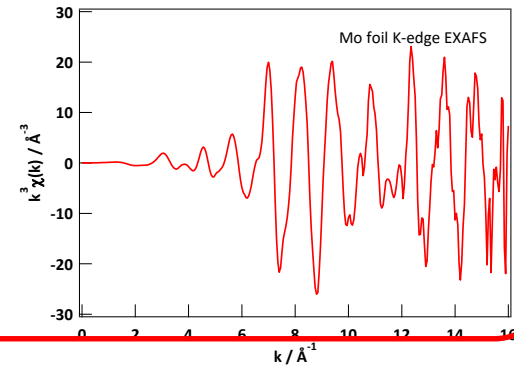
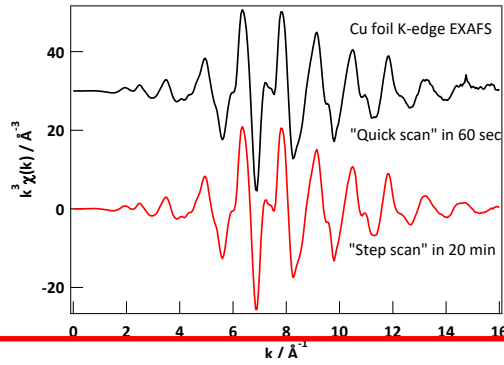
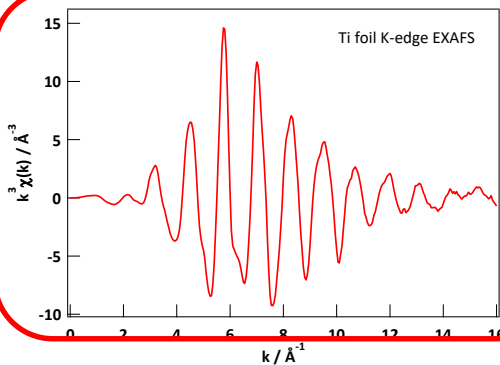
Cu K-edge XAFS



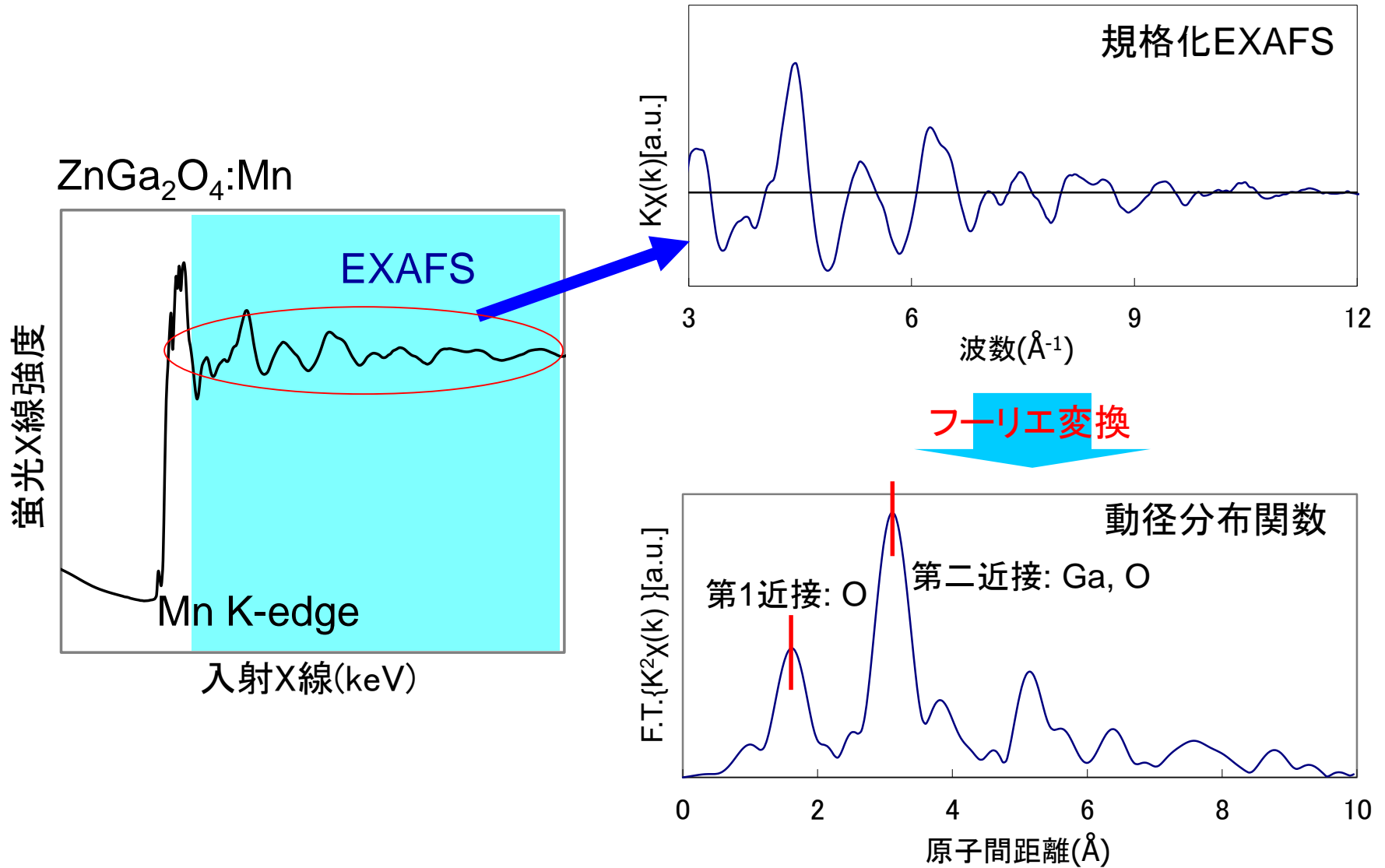
Mo K-edge XAFS



包絡線の形状変化に注目!

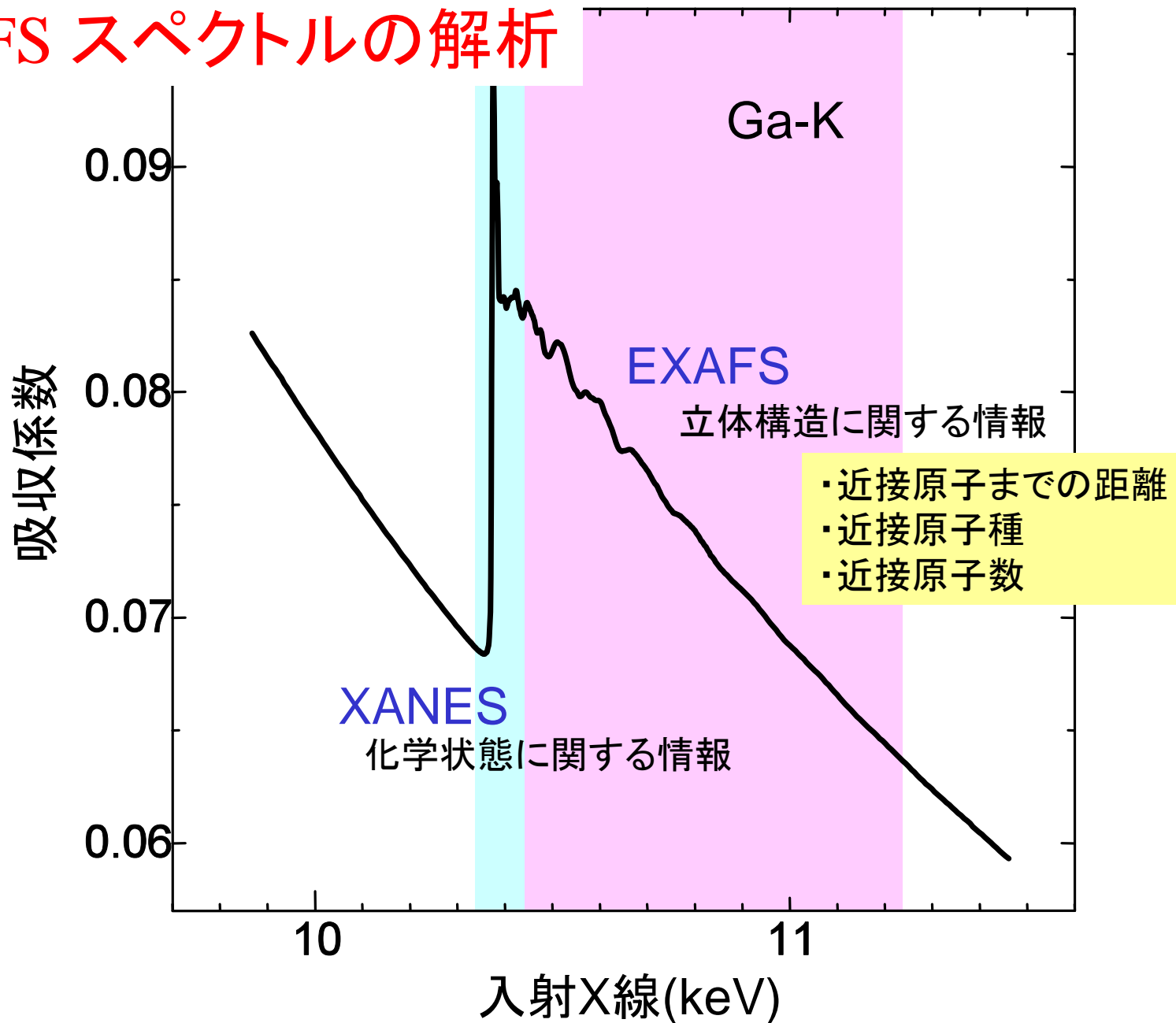


EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)



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

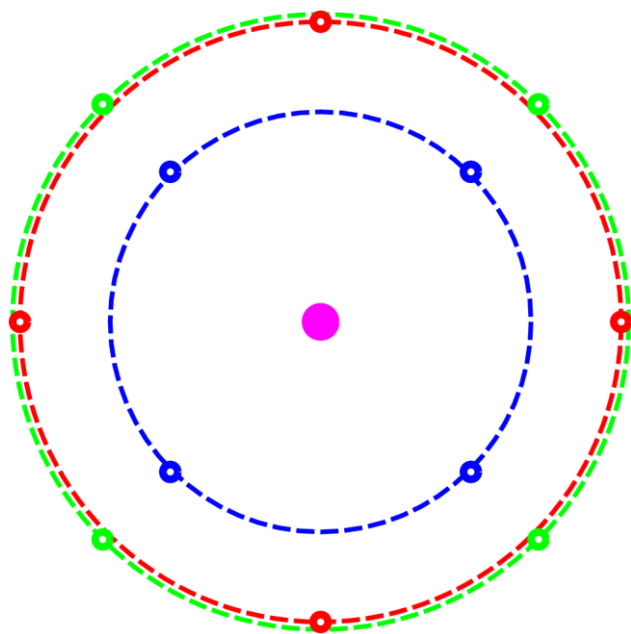
解析を行うには、「原子間距離」、「配位数」などのパラメータを取り込んだ「理論式」を立ててパラメータフィッティングを行う必要がある。

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



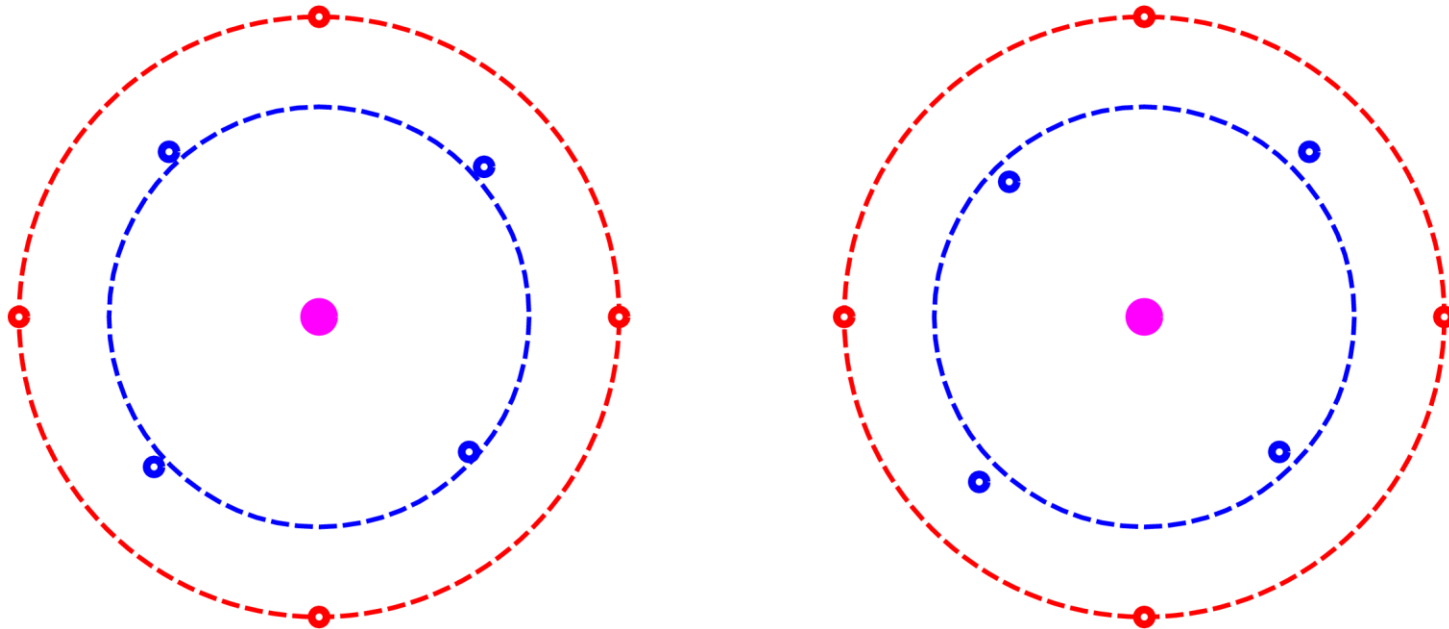
青原子4個が乗る青い丸はシェル
「第1シェル」「最近接シェル」...

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

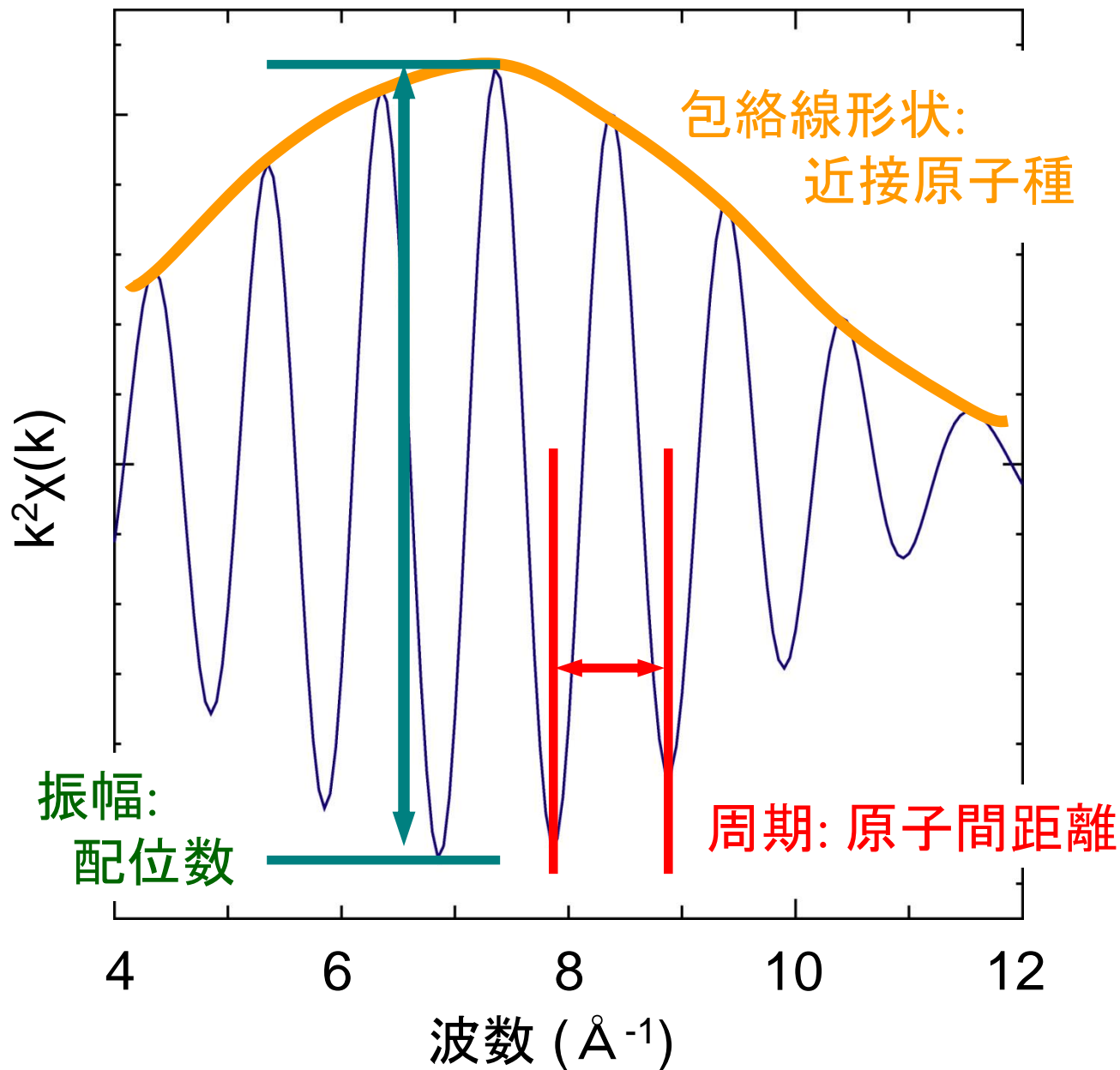
デバイワラ因子: 動的(熱的)、
静的な構造の乱れによる減衰

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

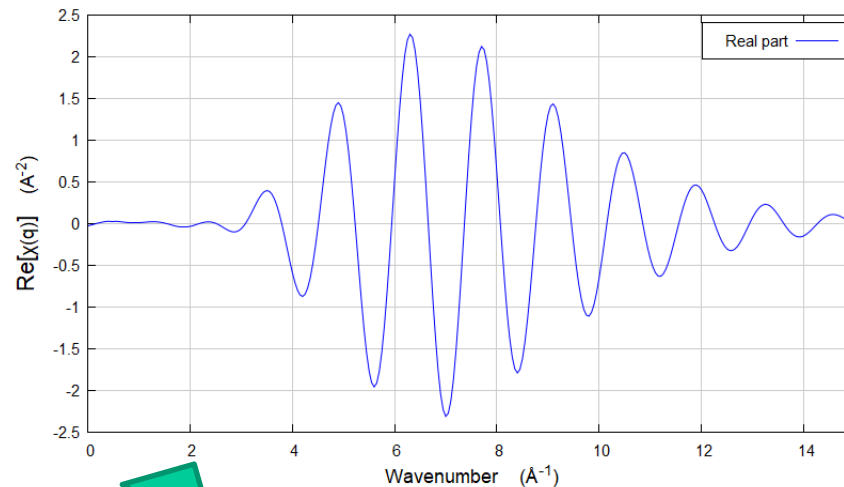
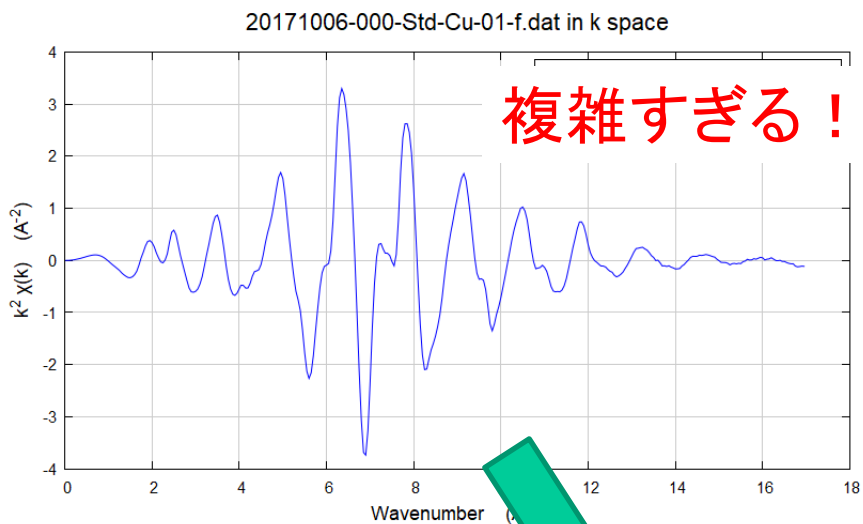
従って全体としては、

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

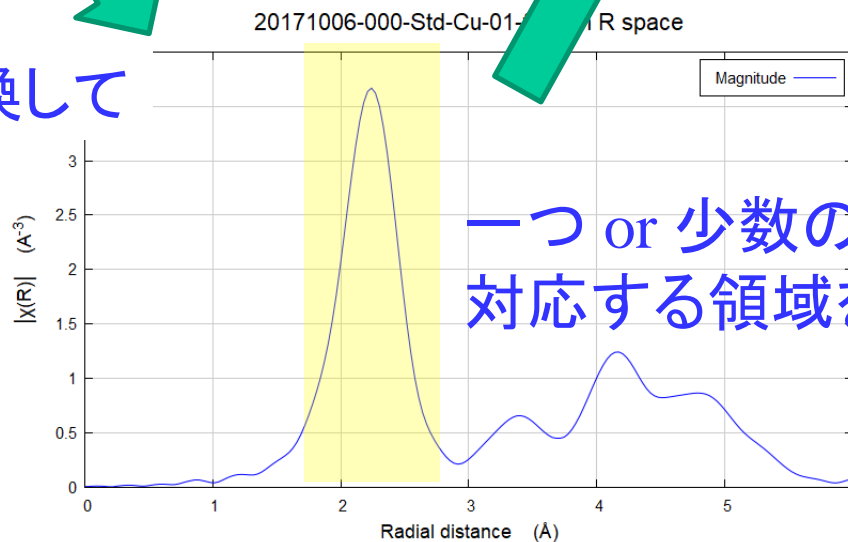
多くの場合、複雑になりすぎる！

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



一つ or 少数のシェルに
対応する領域を選び

逆変換(再変換)

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

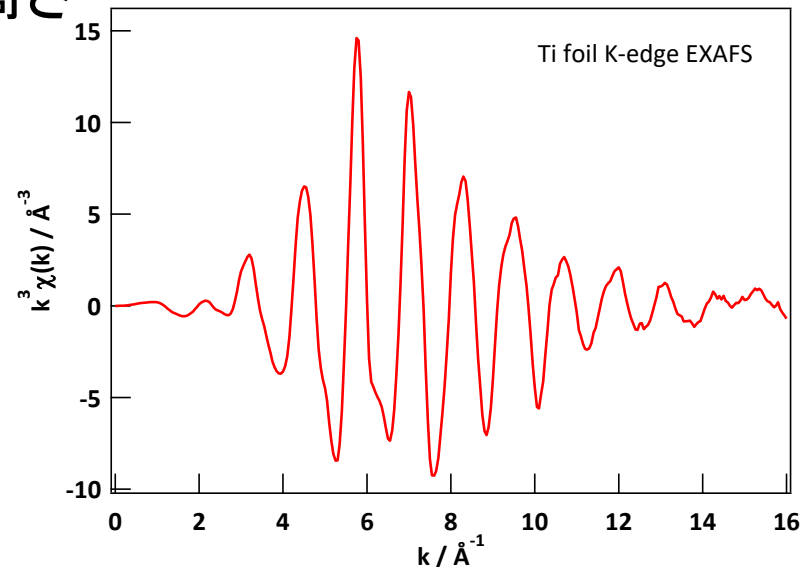
$$\chi(k) = \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N}{R^2} |f(k, \pi)| \sin(2kR + \phi(k)) \exp(-2\sigma^2 k^2 - 2\frac{R}{\lambda})$$

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。

- 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 、 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。

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。

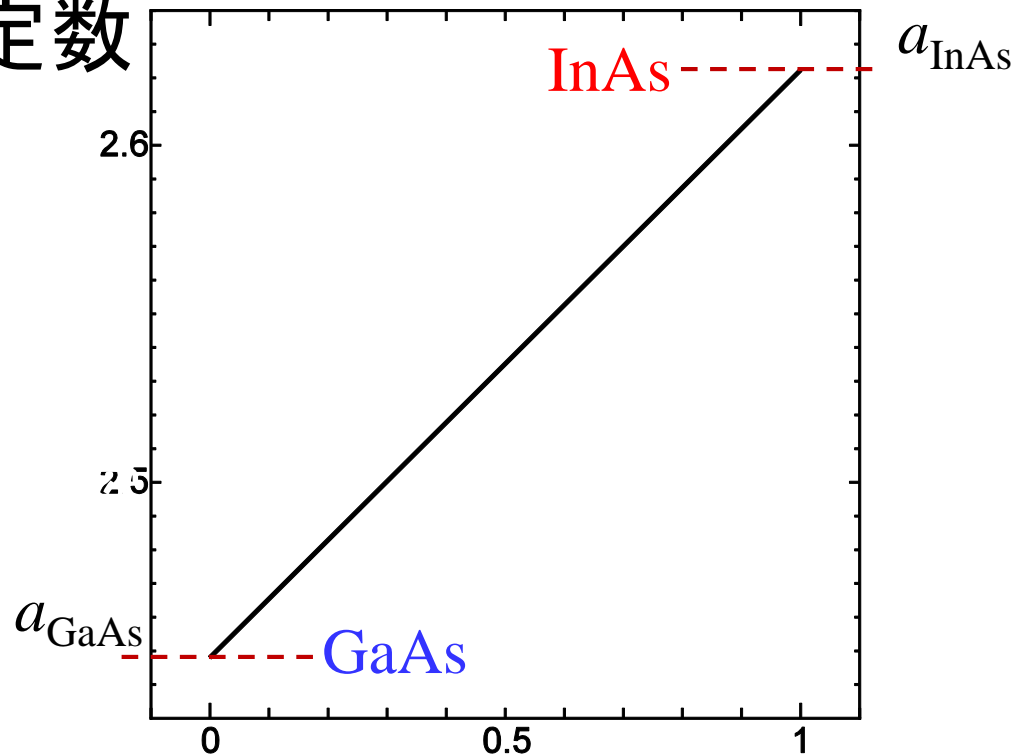
ベガードの法則

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

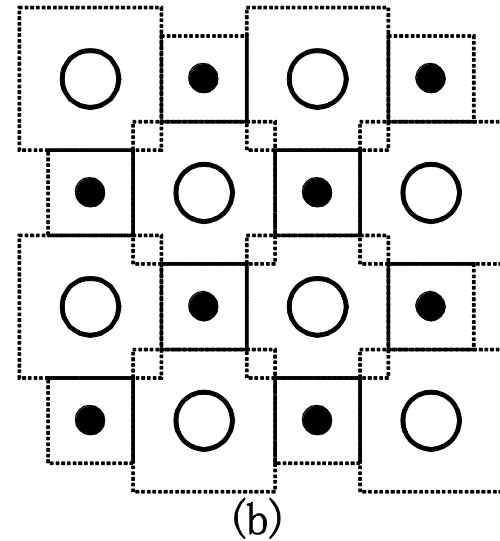
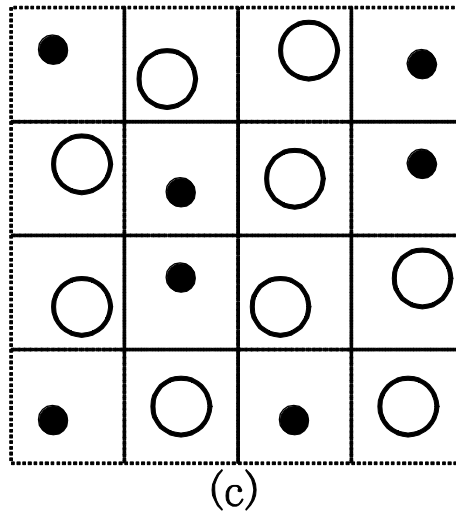
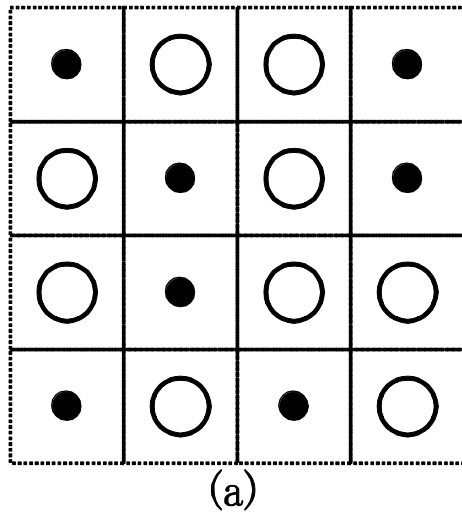
$$x a_{\text{InAs}} + (1-x) a_{\text{GaAs}}$$



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

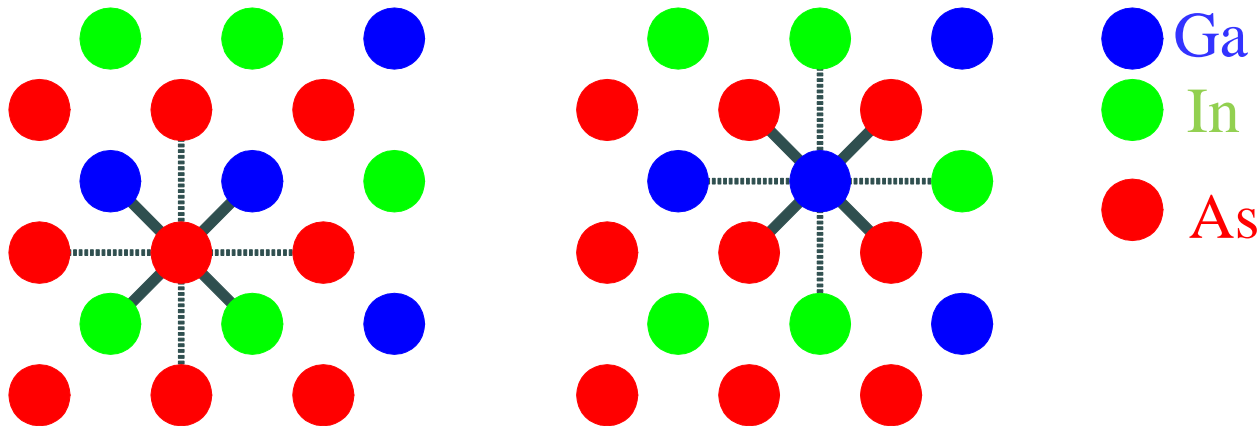
2) 標準試料として準備可能なのは GaAs, InAs

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_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。

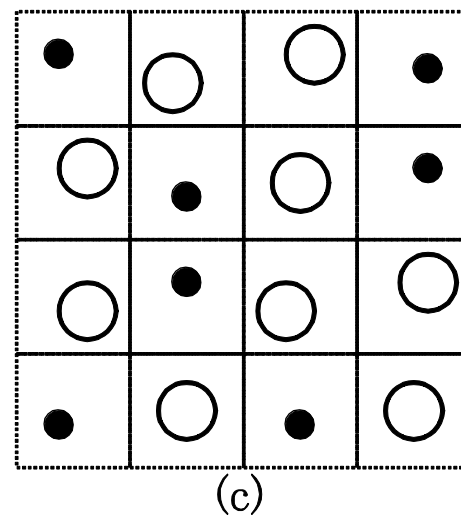
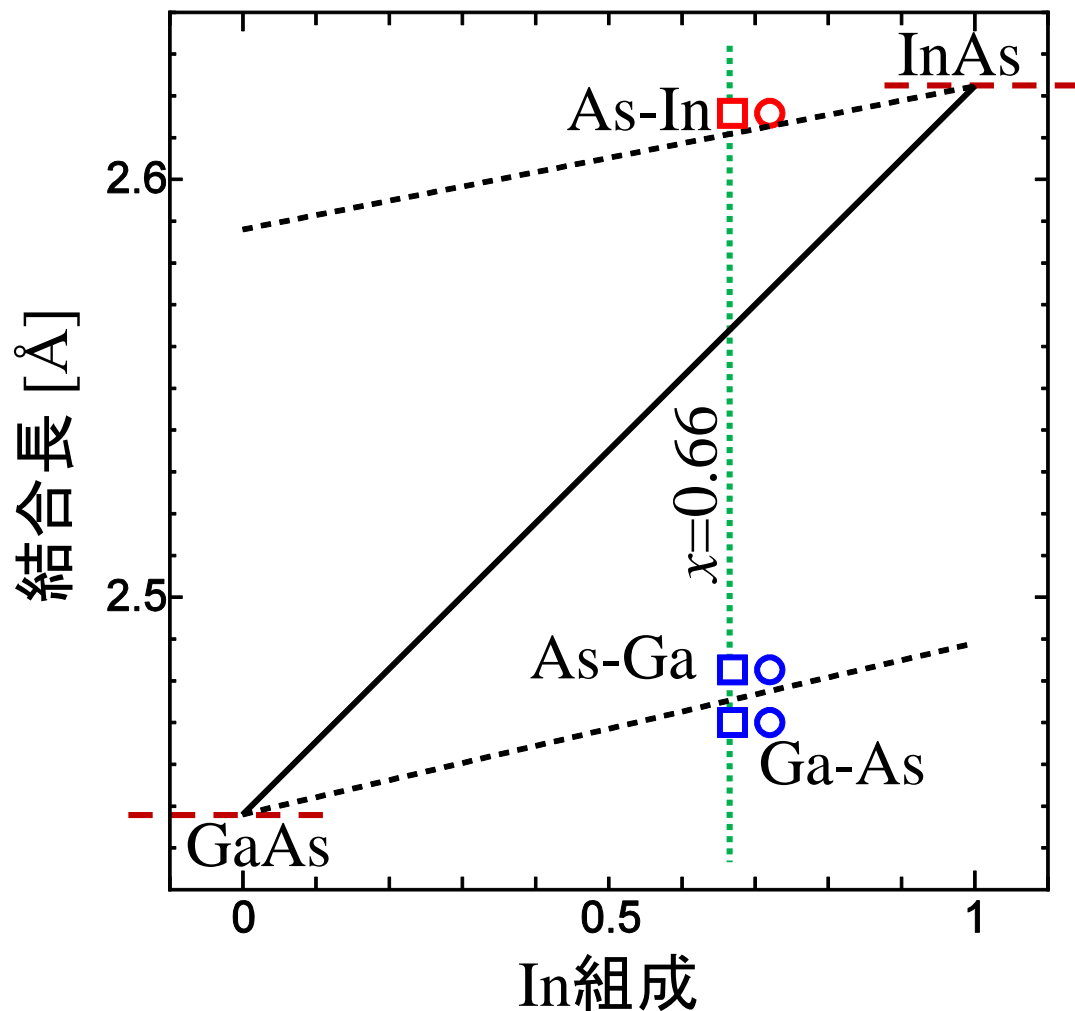
$S_0, f_{\text{As-In}}, f_{\text{As-Ga}}, \Phi_{\text{As-In}}, \Phi_{\text{As-Ga}}$ が分かっているので、

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

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

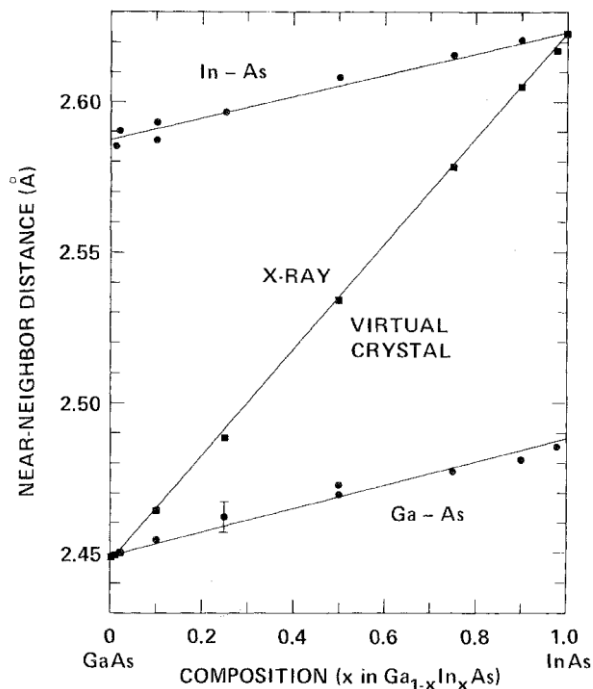
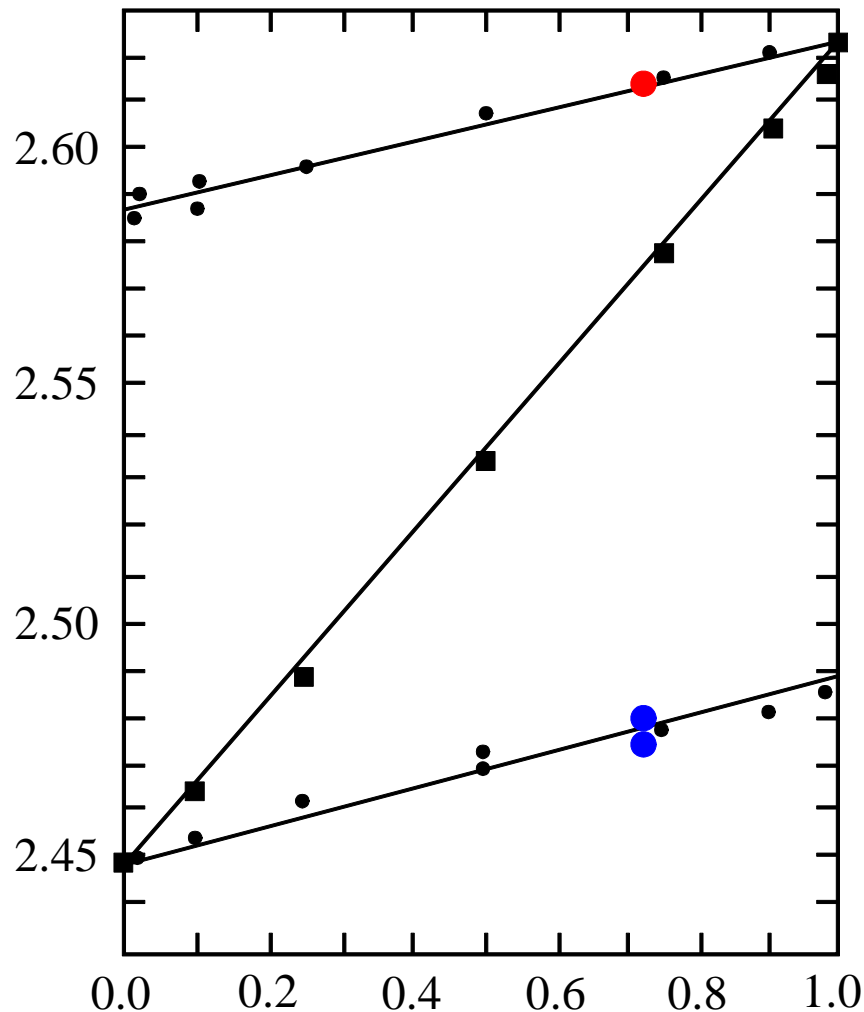


FIG. 2. Near-neighbor distances, Ga-As (lower curve) and In-As (upper curve), vs mole fraction InAs in the alloy $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$. The average cation-anion spacing calculated from the measured lattice constant, namely, $3^{1/2}a_0/4$ (middle curve), is seen to accurately follow Vegard's 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, σ , E_0 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**

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

ΔK : フーリエ変換した、 k 空間の範囲

ΔR : 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

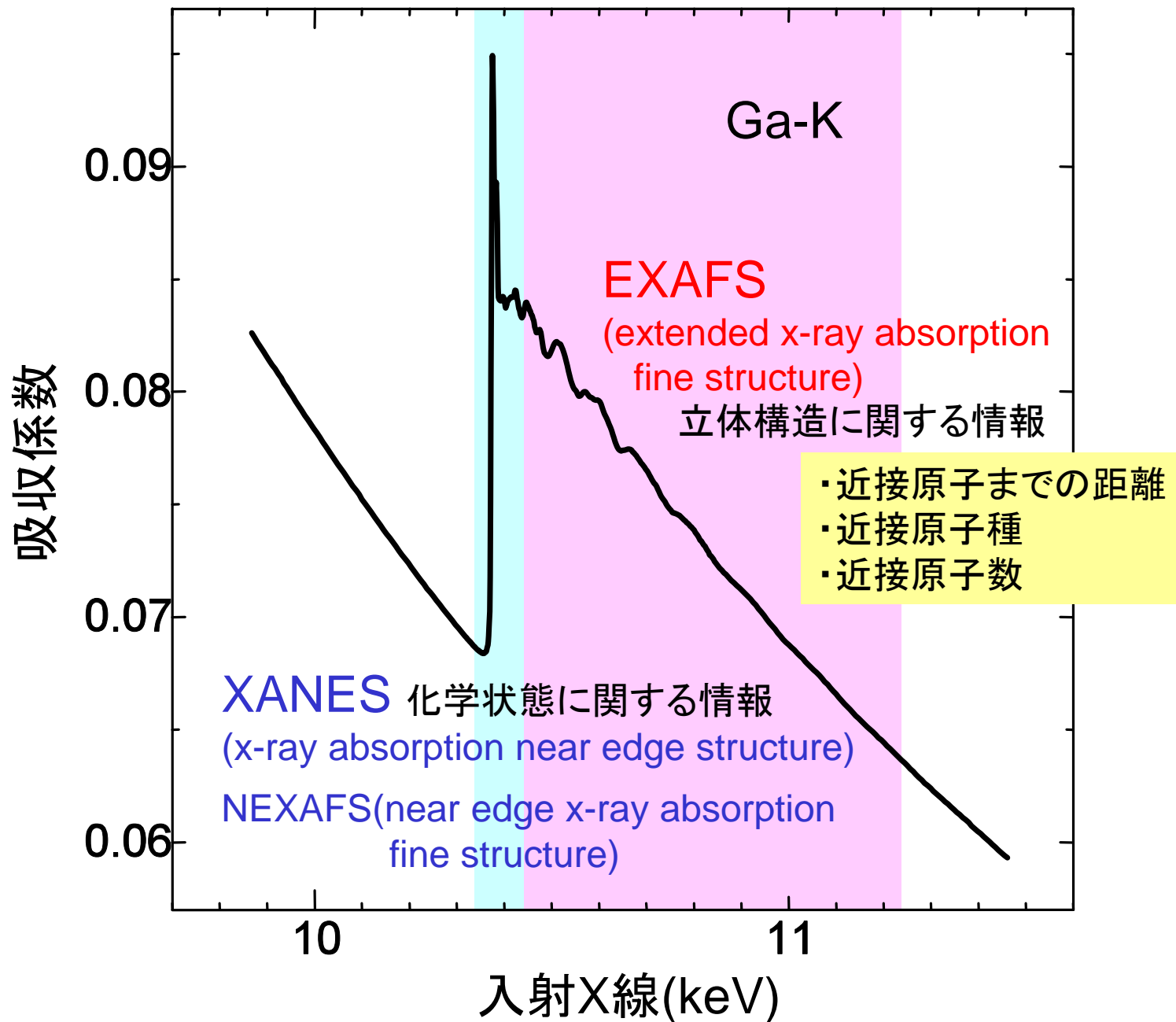
という手順になる。このため、XAFS解析のためにはあらかじめ「構造情報」を得る必要があるように思われがち。

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

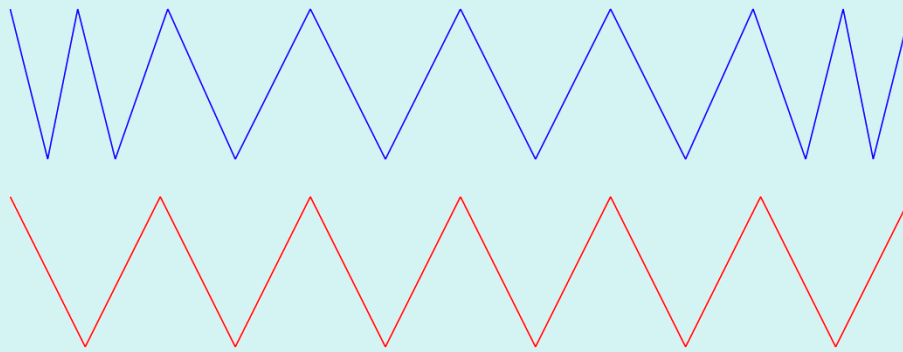
$$\chi(k) = \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N}{R^2} |f(k, \pi)| \sin(2kR + \phi(k)) \exp(-2\sigma^2 k^2 - 2\frac{R}{\lambda})$$

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

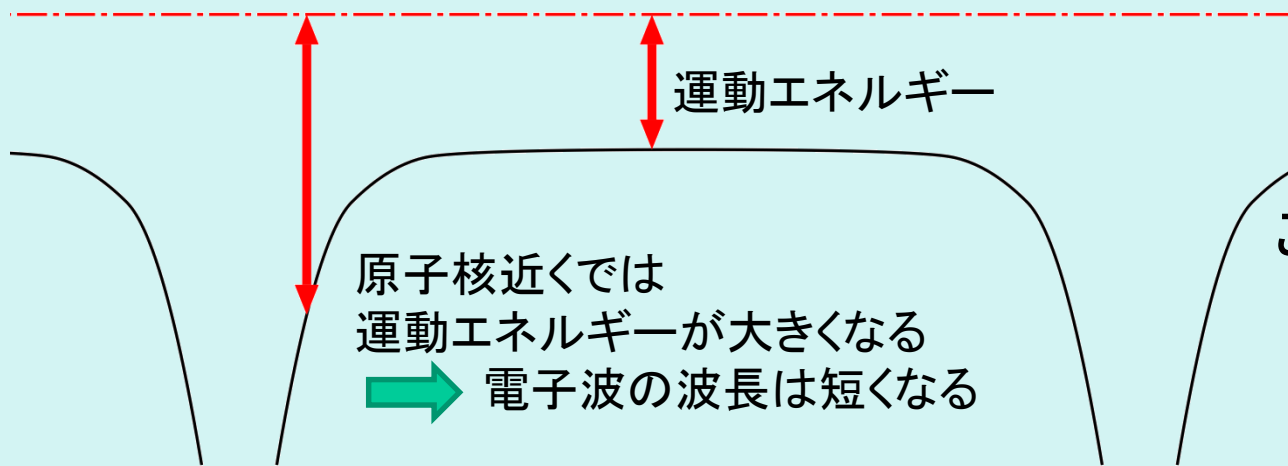
平均自由行程: 電子の到達
可能範囲に対応

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



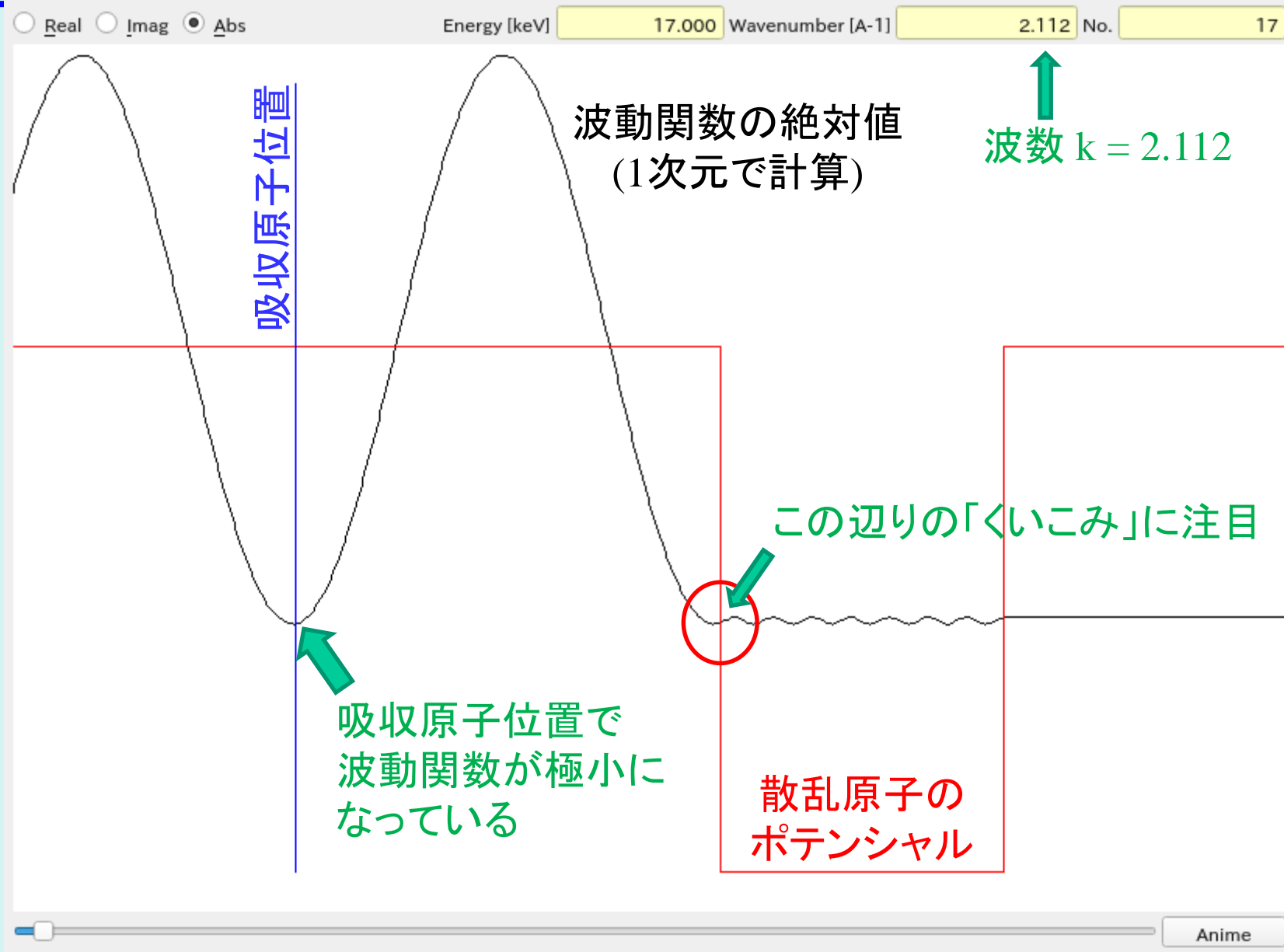
この差が「位相因子」
(の一つの原因)

重要!!

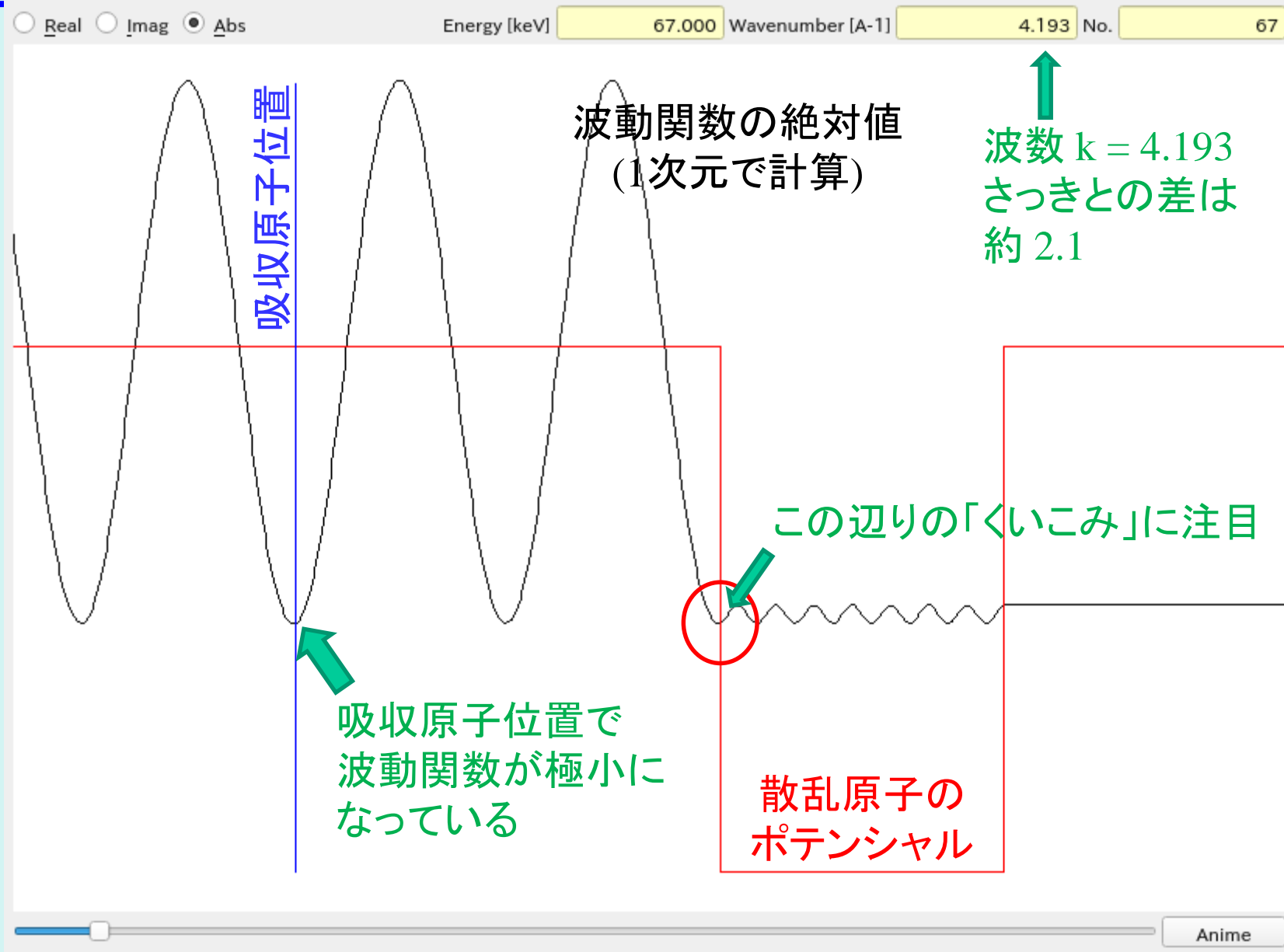
中心原子と散乱原子で決まる。
(原子間距離や配置に依存しない)

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。

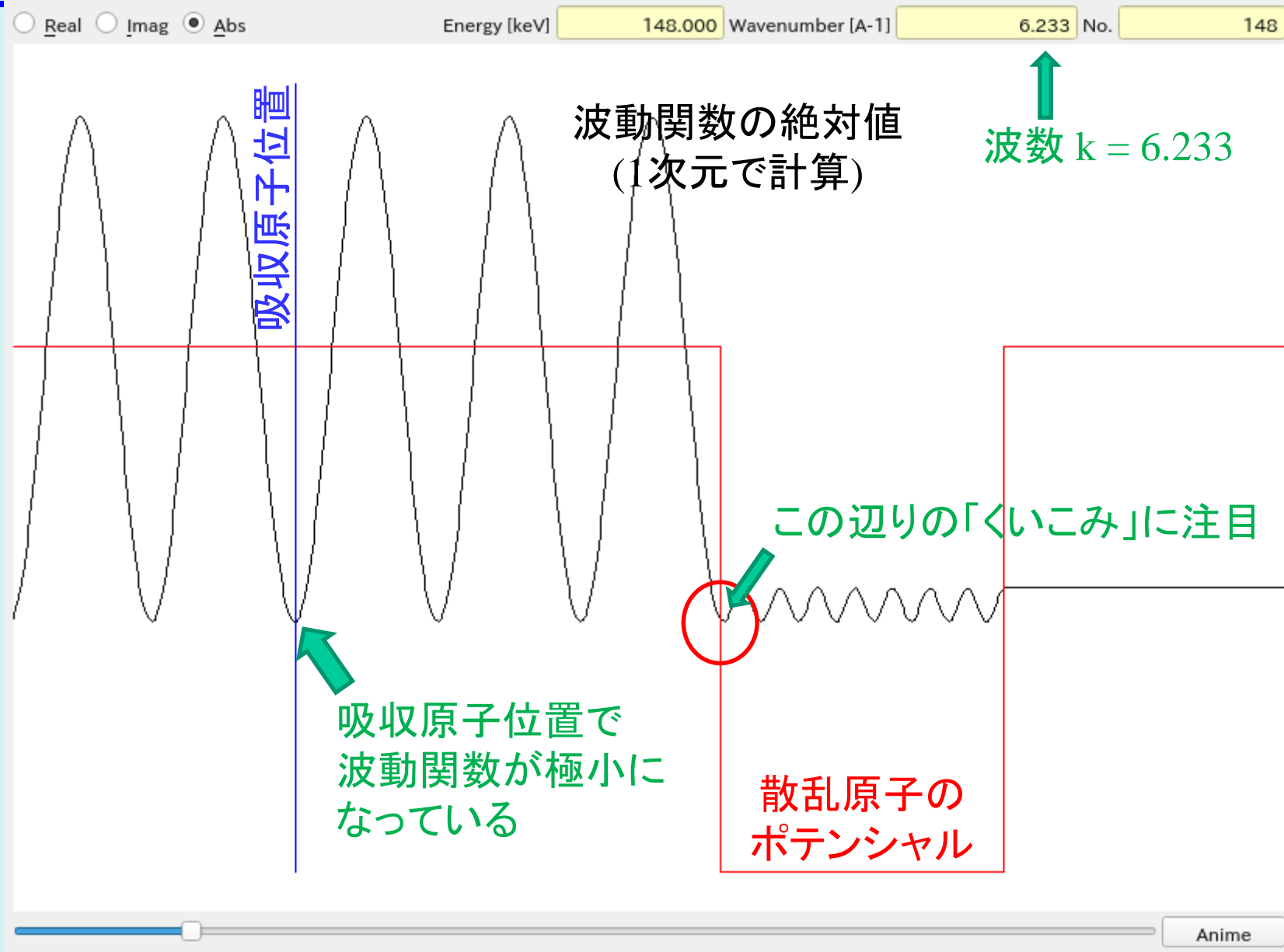
位相因子？



位相因子？

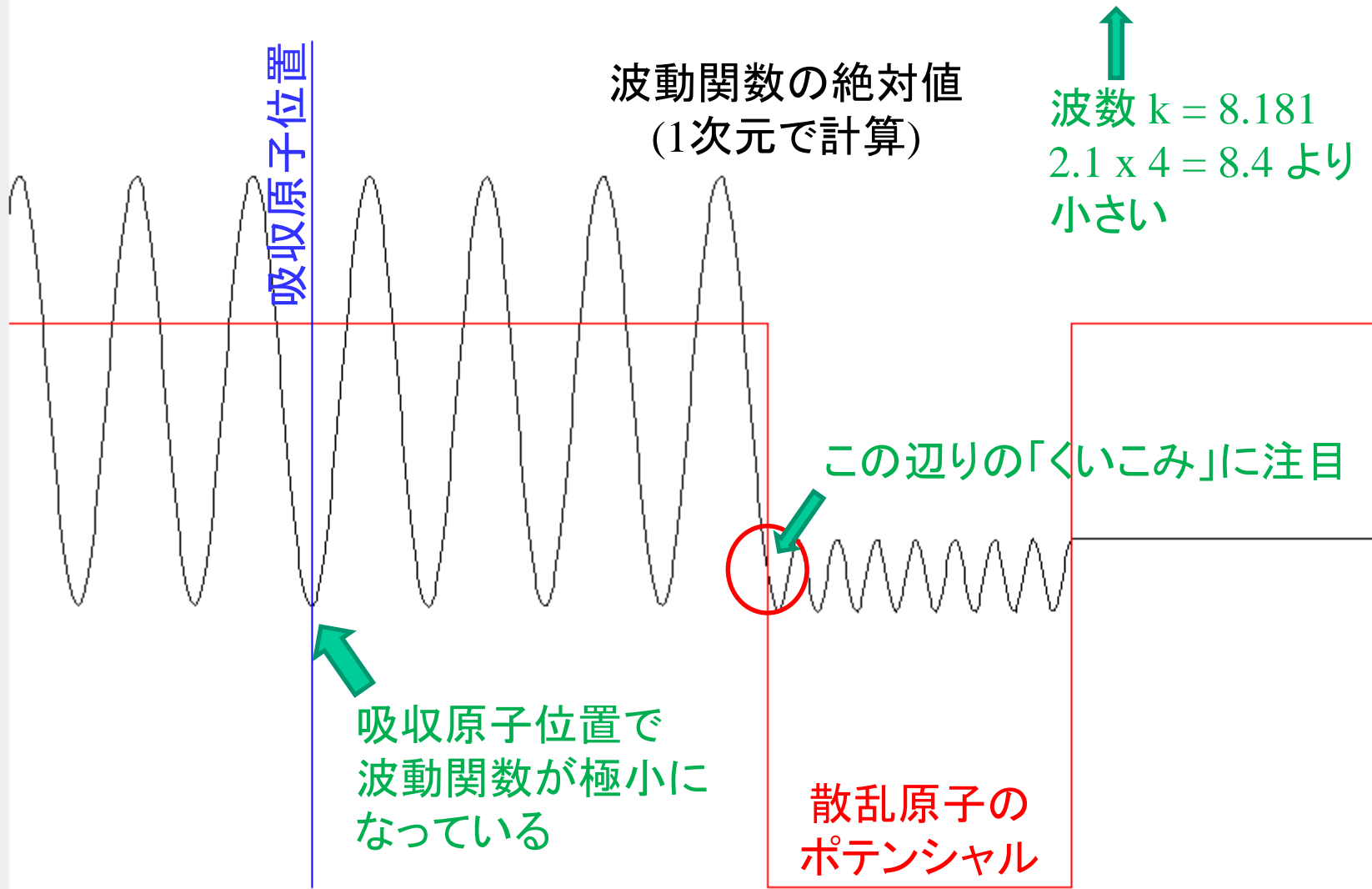


位相因子？



位相因子？

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



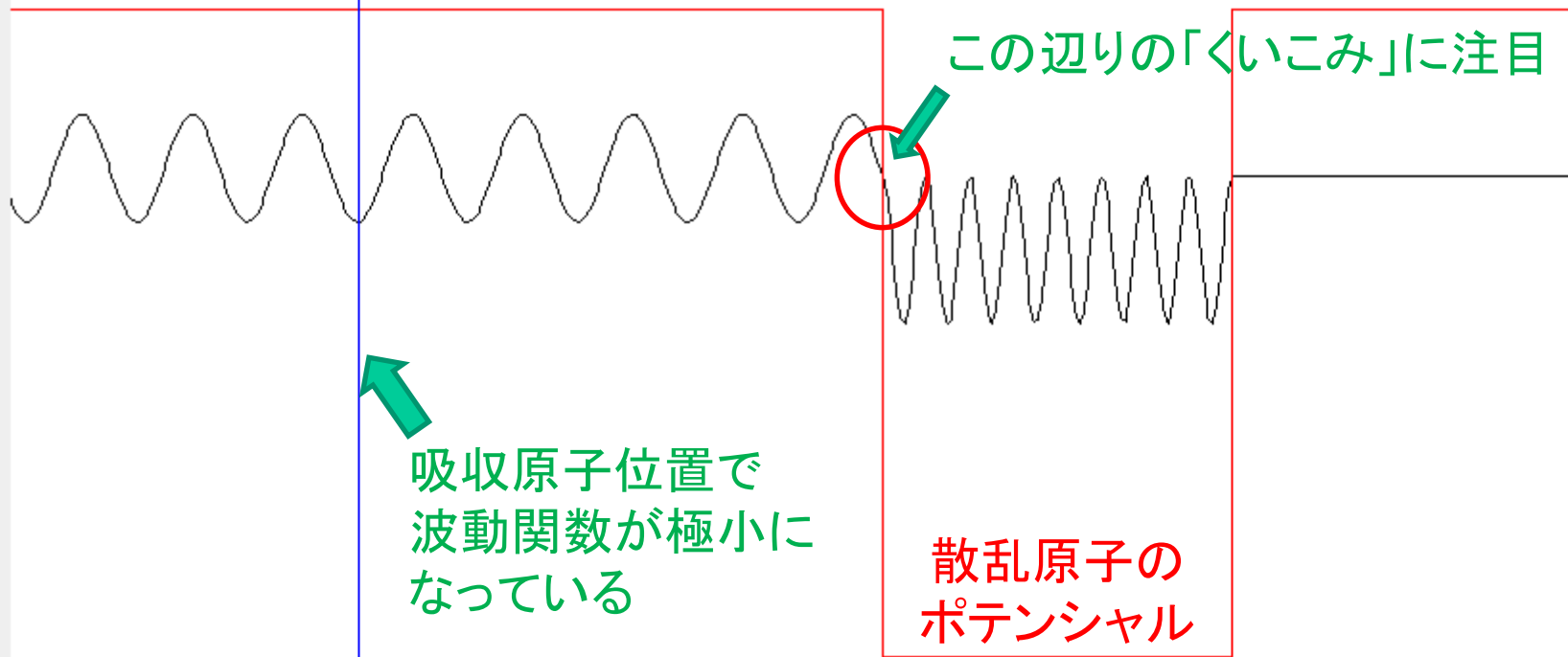
位相因子？

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



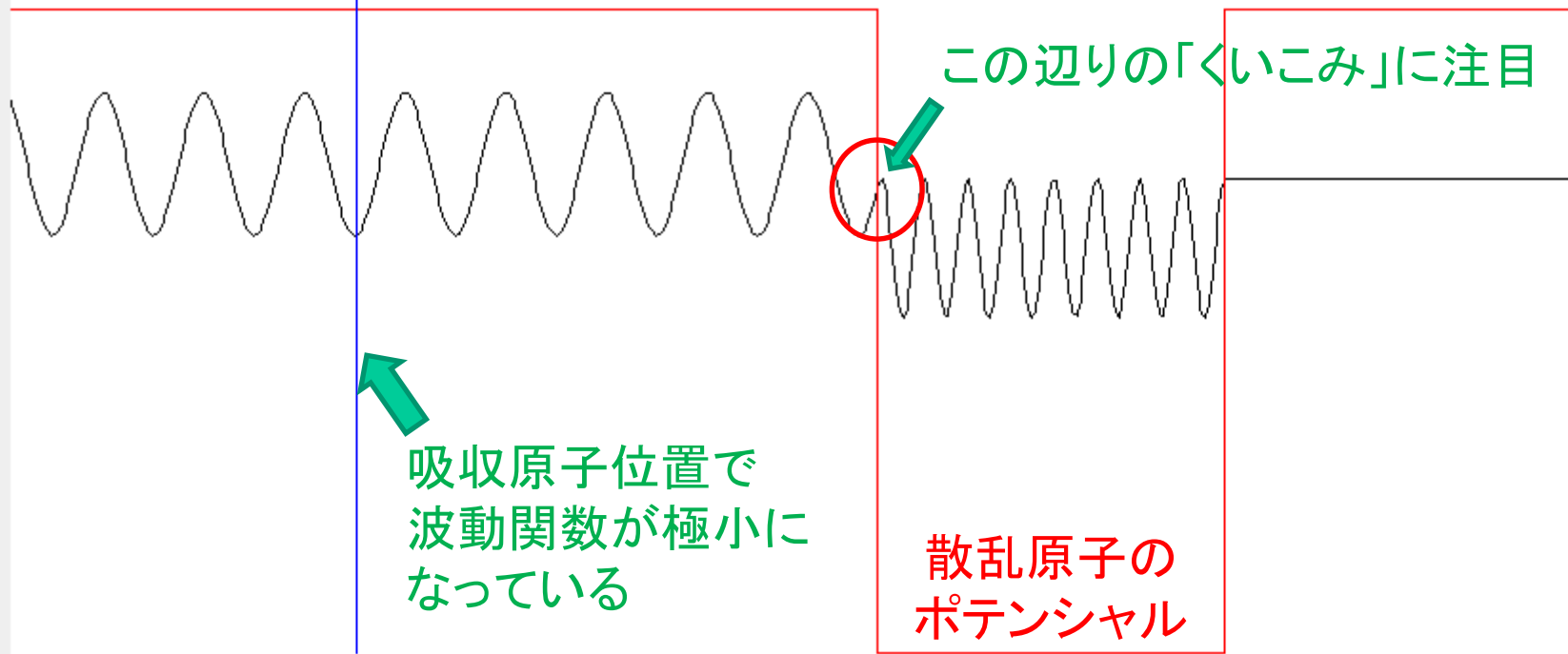
位相因子？

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 $k = 10.844$



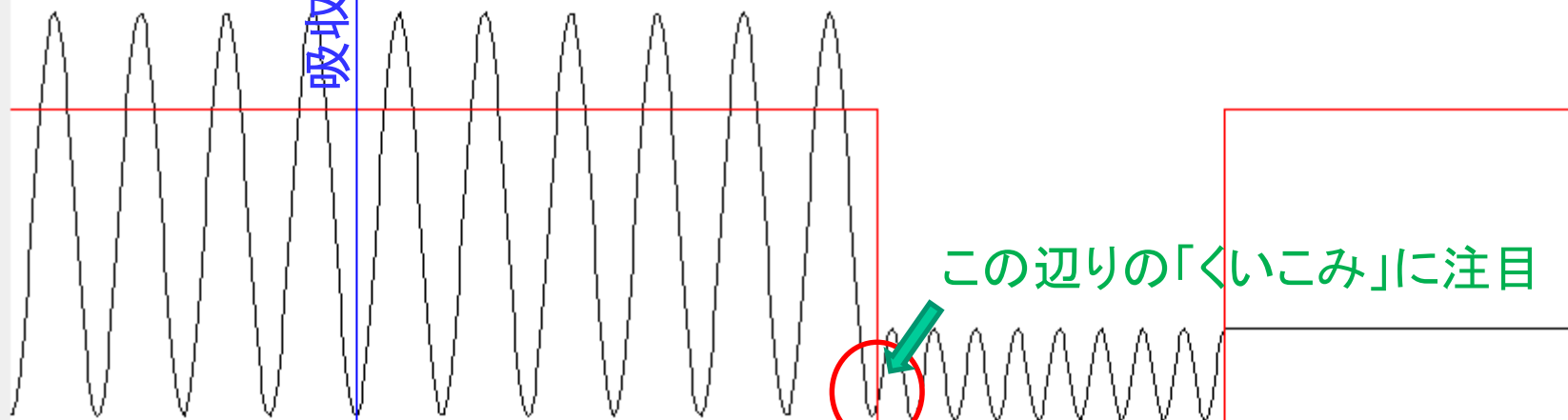
位相因子？

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



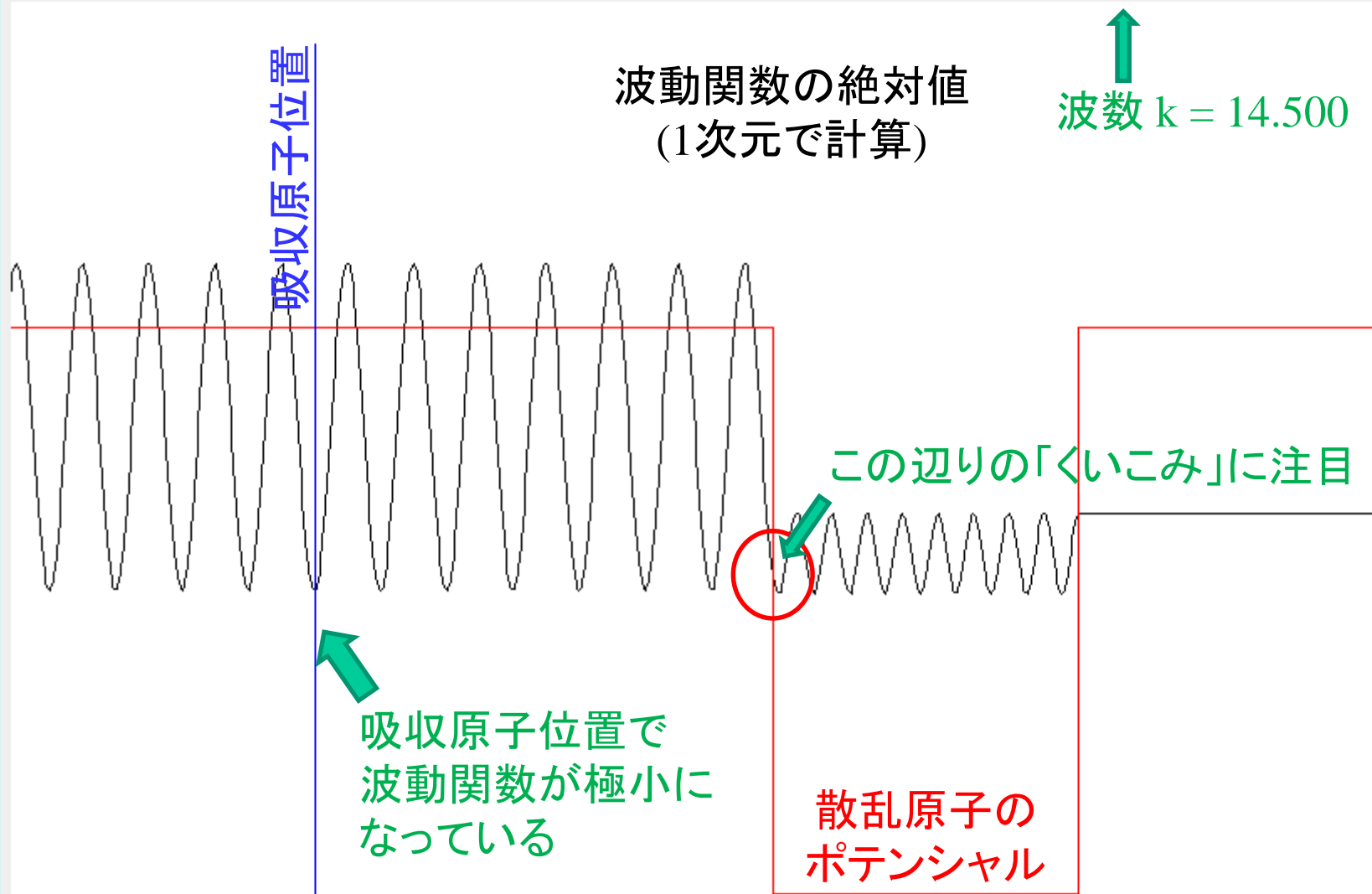
この辺りの「くいこみ」に注目

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



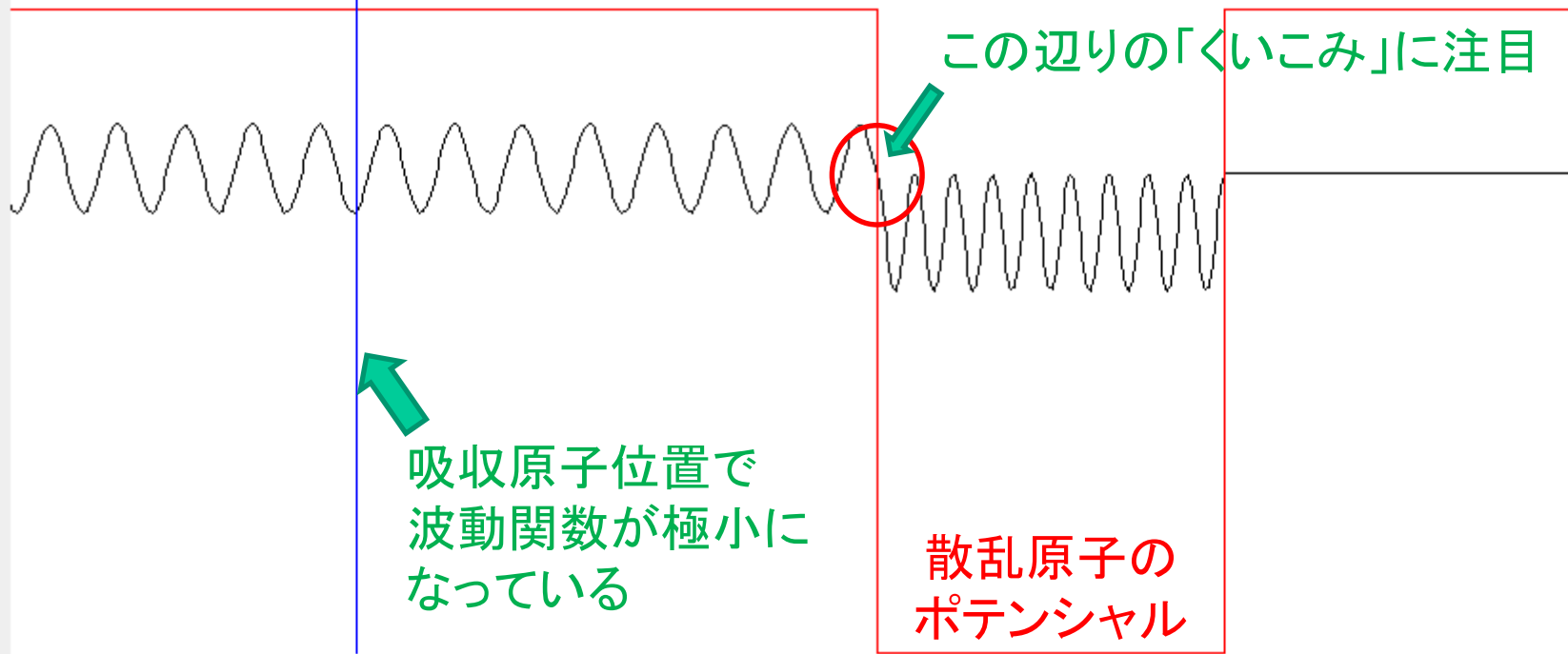
位相因子？

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 $k = 16.193$

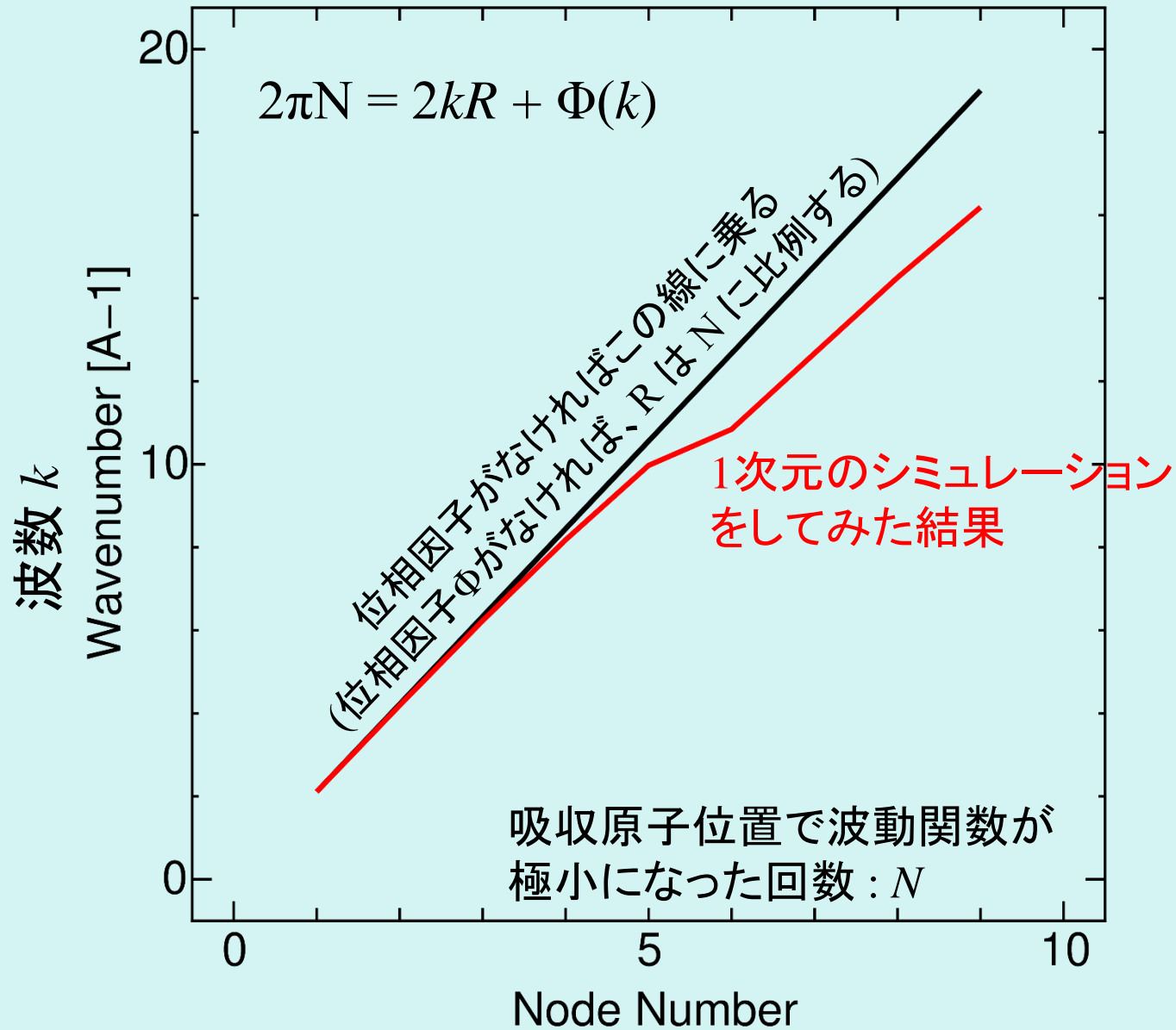


この辺りの「くいこみ」に注目

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？



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

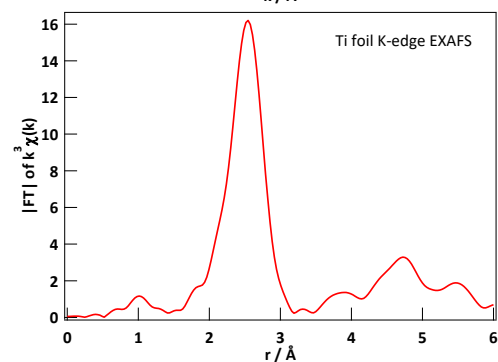
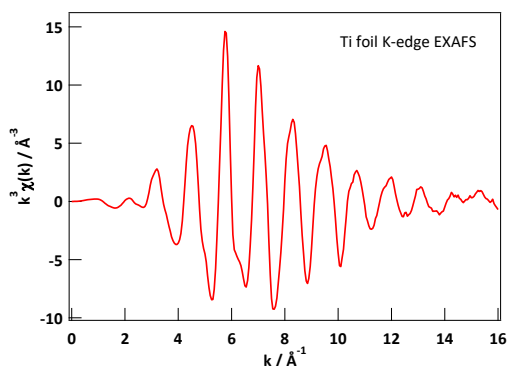
いじってみよう。

- 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

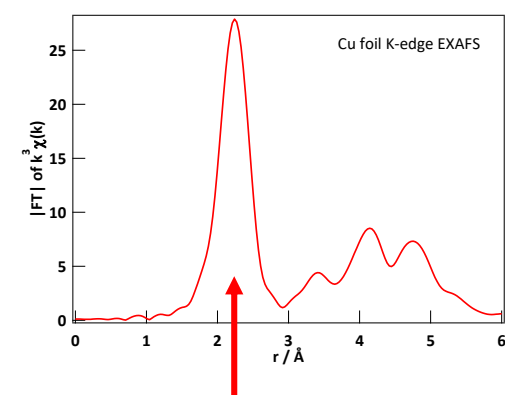
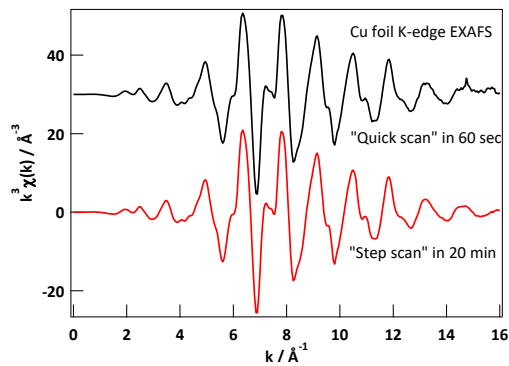
6. 測定範囲(エネルギー)と k の範囲

$\chi(R)$ に現れるピークの形状

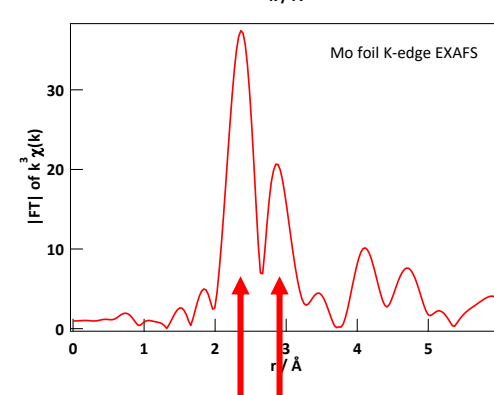
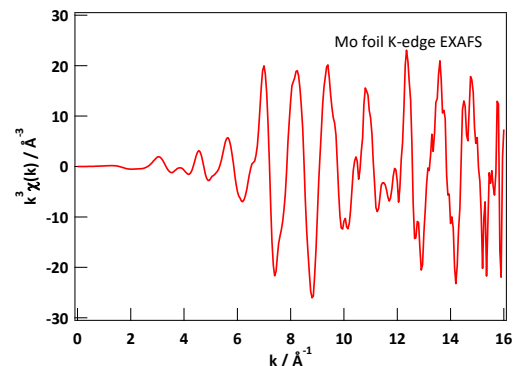
Ti K-edge XAFS



Cu K-edge XAFS



Mo K-edge XAFS



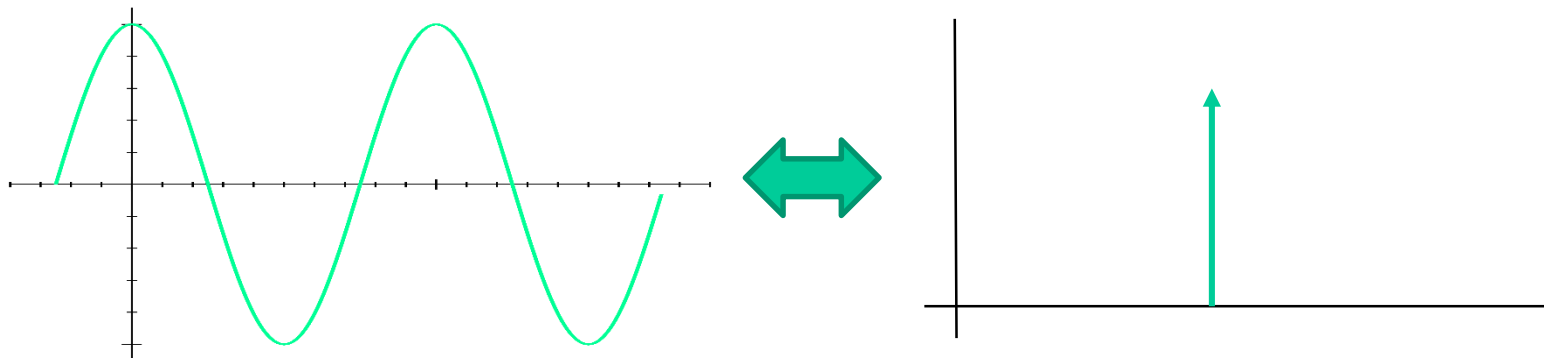
ピークがある位置の数字をそのまま原子間距離と思っははいけない

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？

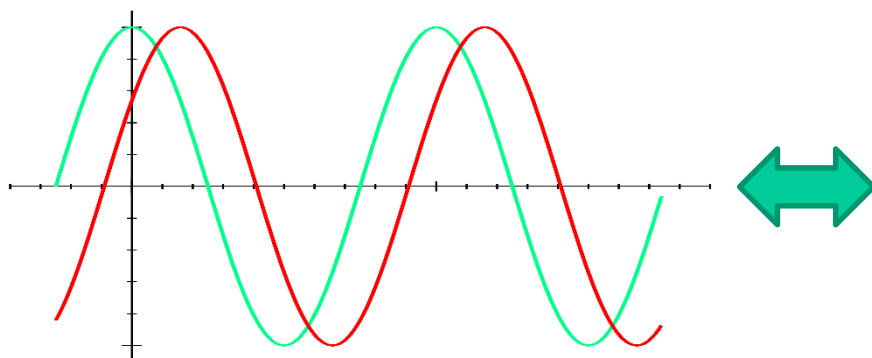
$\chi(k)$, $X(R)$ を観賞する為に覚えておきたいフーリエ変換の性質

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

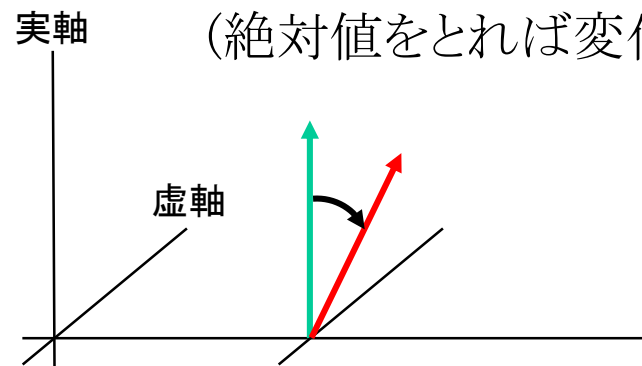
フーリエ変換では「どんな周波数成分があるか？」を求めるので sin, cos 等、単一の周波数の関数は、変換後1点だけで値を持つ



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

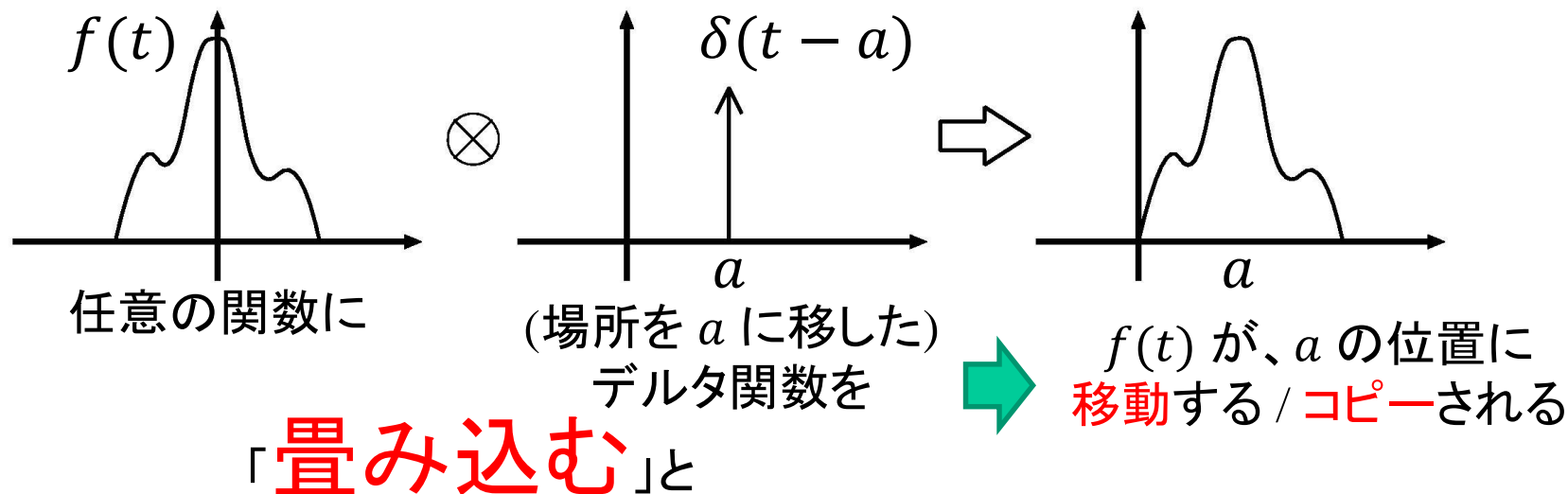
2. 関数の掛け算をフーリエ変換すると、畳み込み積分になる。

??? 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: δ の場合)

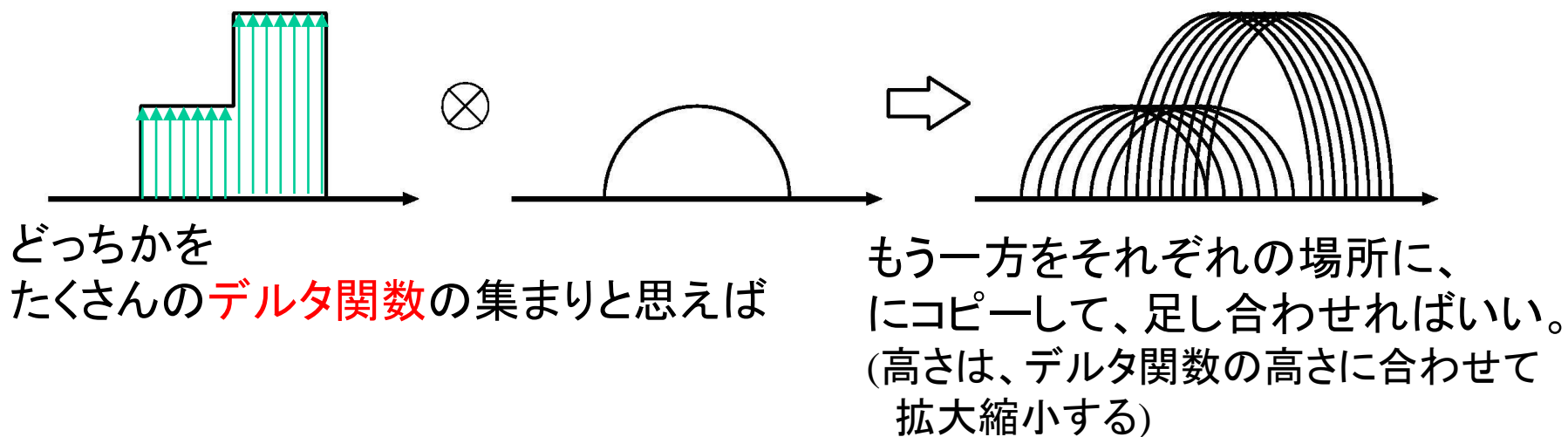
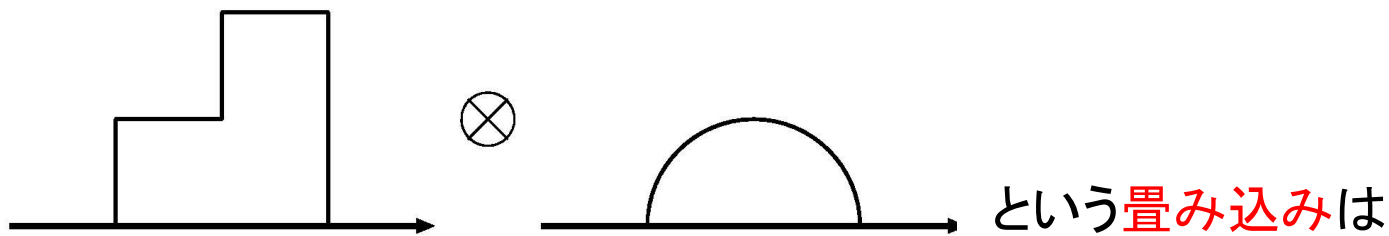
$$f(t) \otimes \delta(t - a) = \int f(t - \tau)\delta(\tau - a) d\tau = f(t - a)$$



$\chi(k)$, $X(R)$ 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、

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

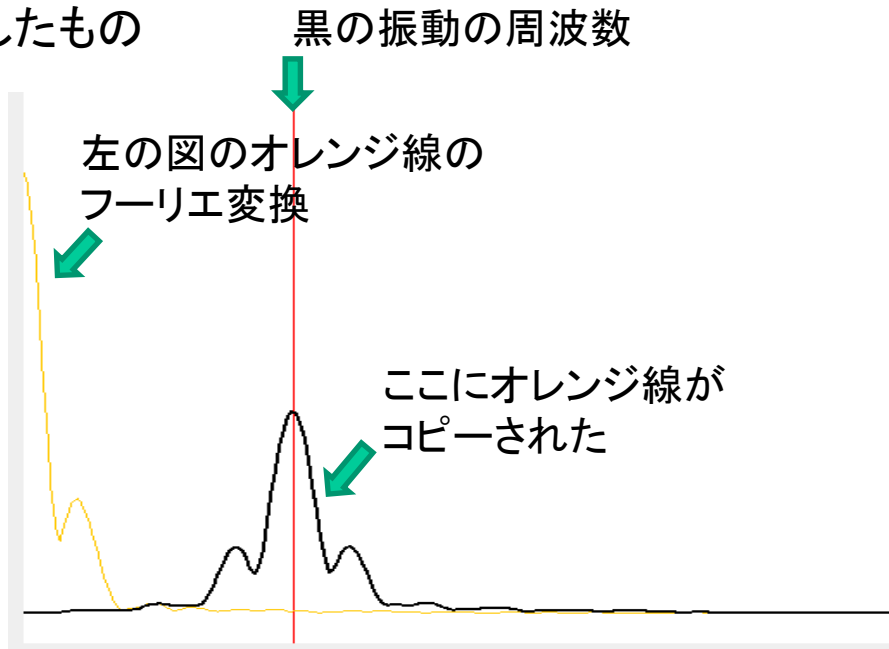
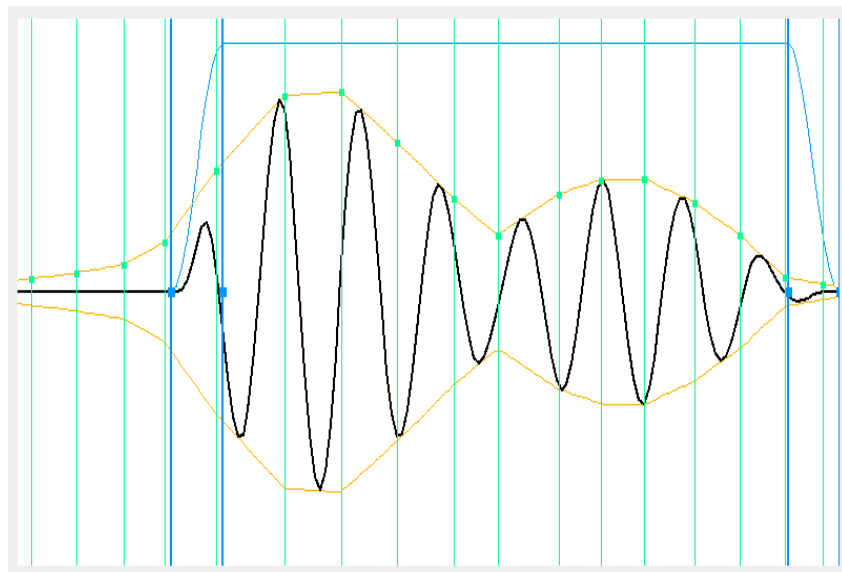
↓ 掛け算は畳み込みになる

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

↓ 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\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

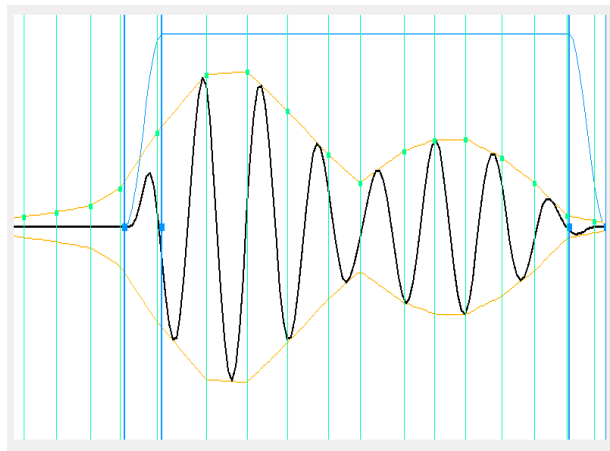
いじってみよう。

- 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

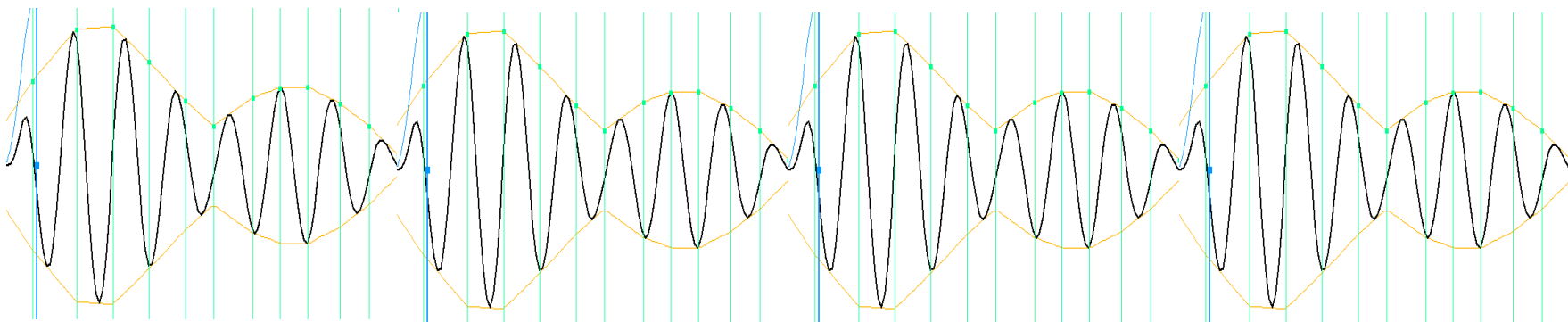
6. 測定範囲(エネルギー)と k の範囲

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)。



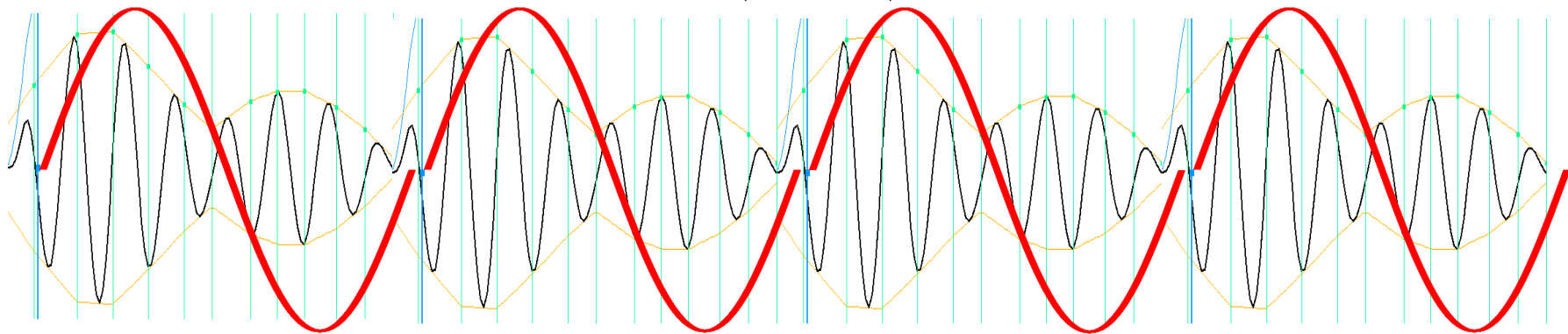
これを変換するときには



こんな波だと思って変換している。

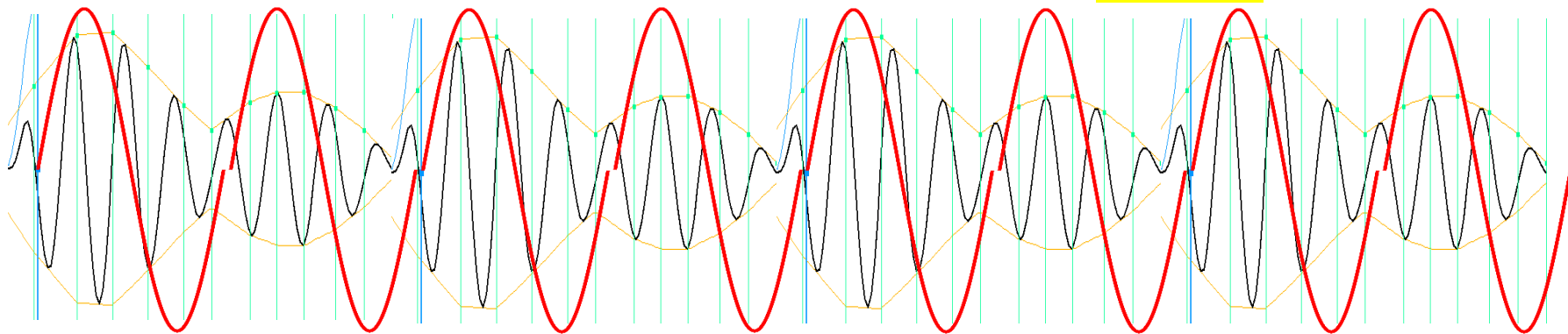
最大パラメータ数はどこから来る？

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(ΔK 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 $4 \times$

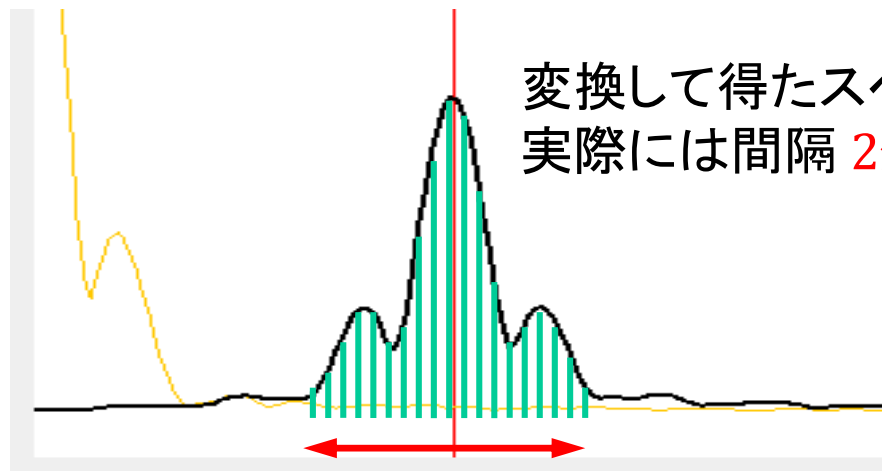
n 番目は $1/n$: 周波数は n 倍 $n \times$

$2\pi/\Delta K$

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 ΔR 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!! (重要!!!)

$\chi(k)$ 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 ?

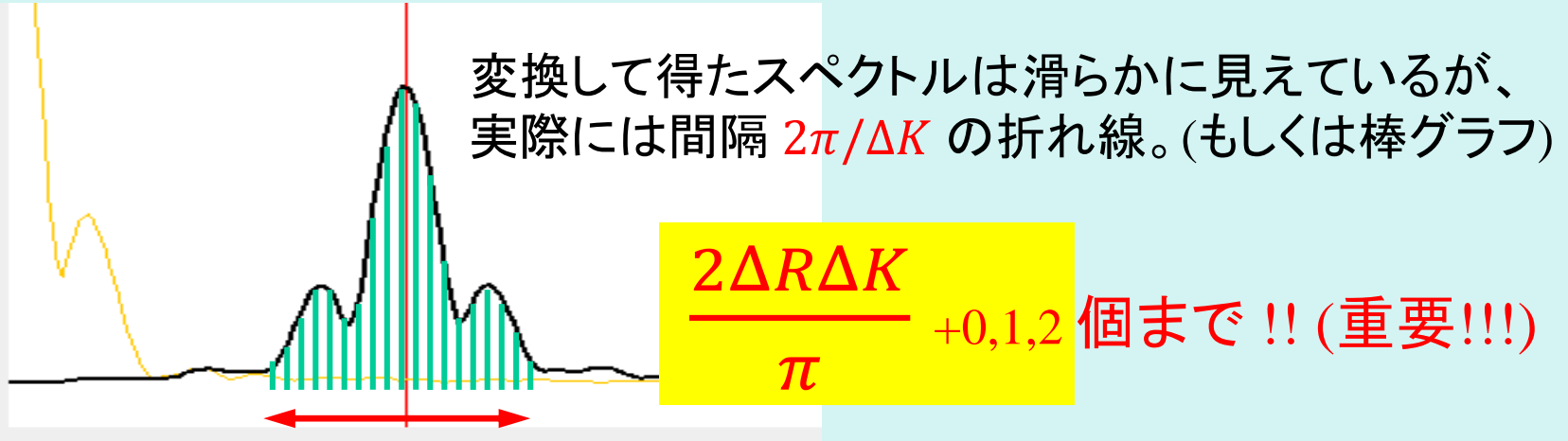
5. $\chi(k)$ の形と $X(R)$ の形の関係

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)

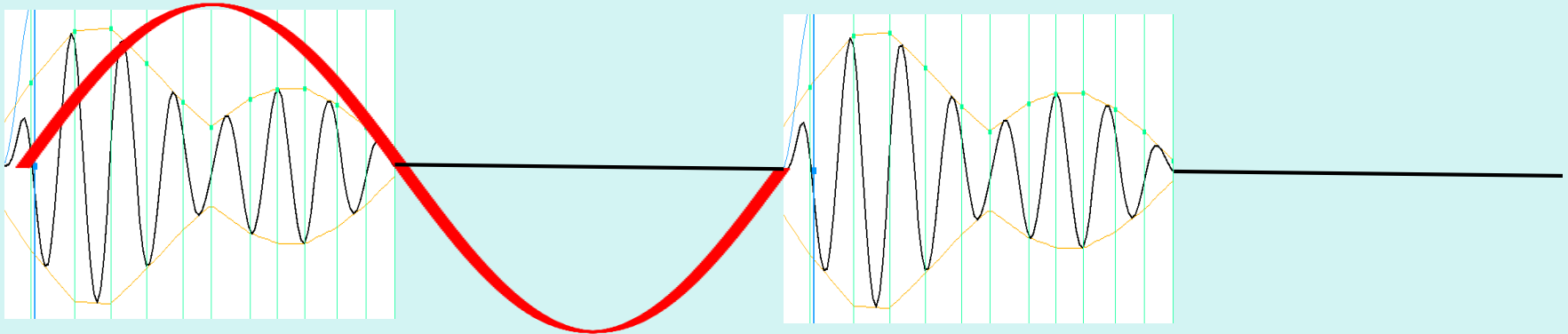


本当か？

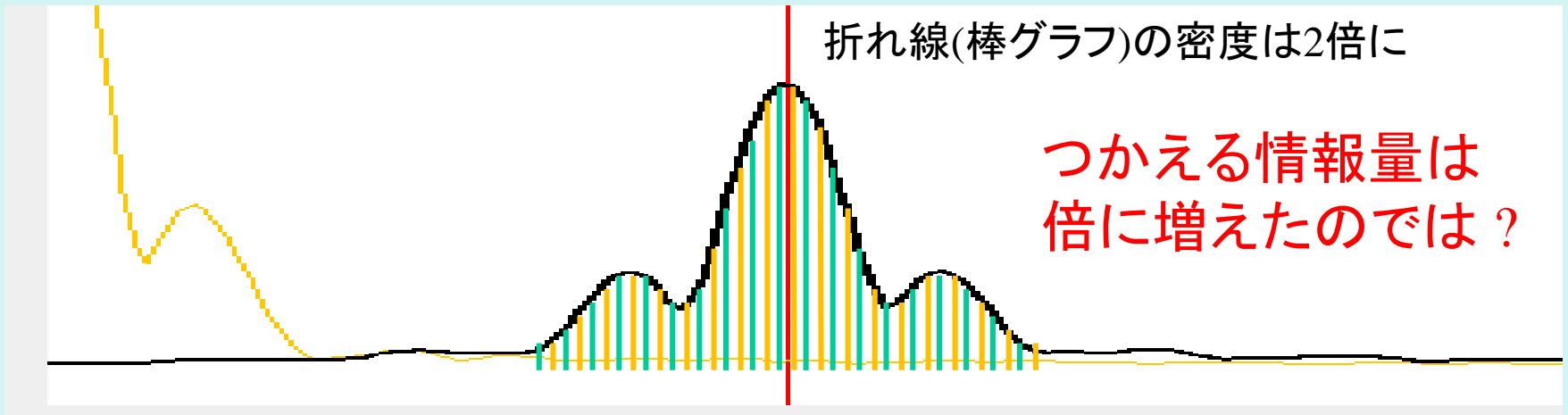
自分は、
変換区間外は同じ形が繰り返していると思っているのではなく
窓関数をかけて完全に0にしていると、思っている。
(なので、区間内の積分と、 $\pm\infty$ の積分は一致する)
そうだとしたら、**R空間での情報の密度はもっと高い(無限に至る)**
のではないか ???

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。

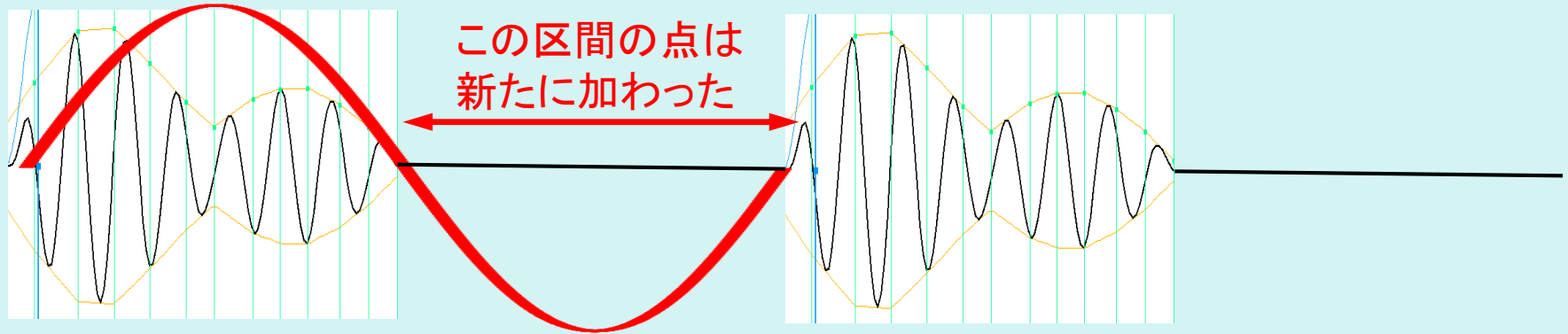


折れ線(棒グラフ)の密度は2倍に

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)

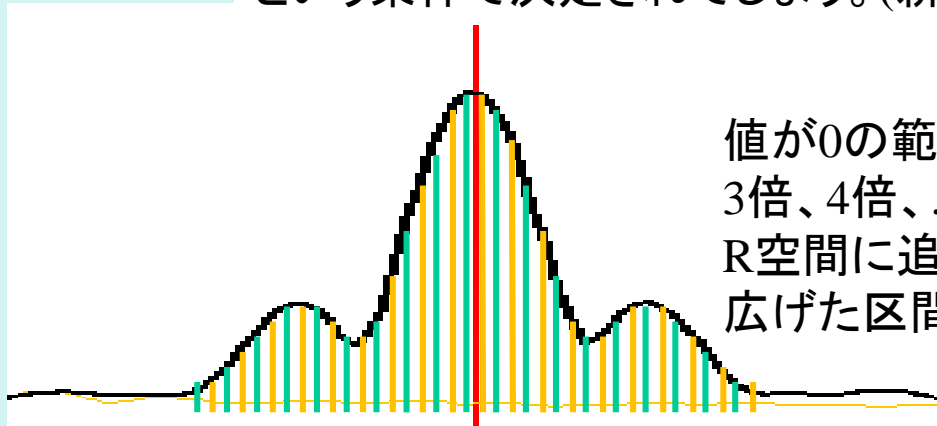
残念!



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、... ∞ 倍に広げても、R空間に追加される、3倍、4倍、... ∞ 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 ?

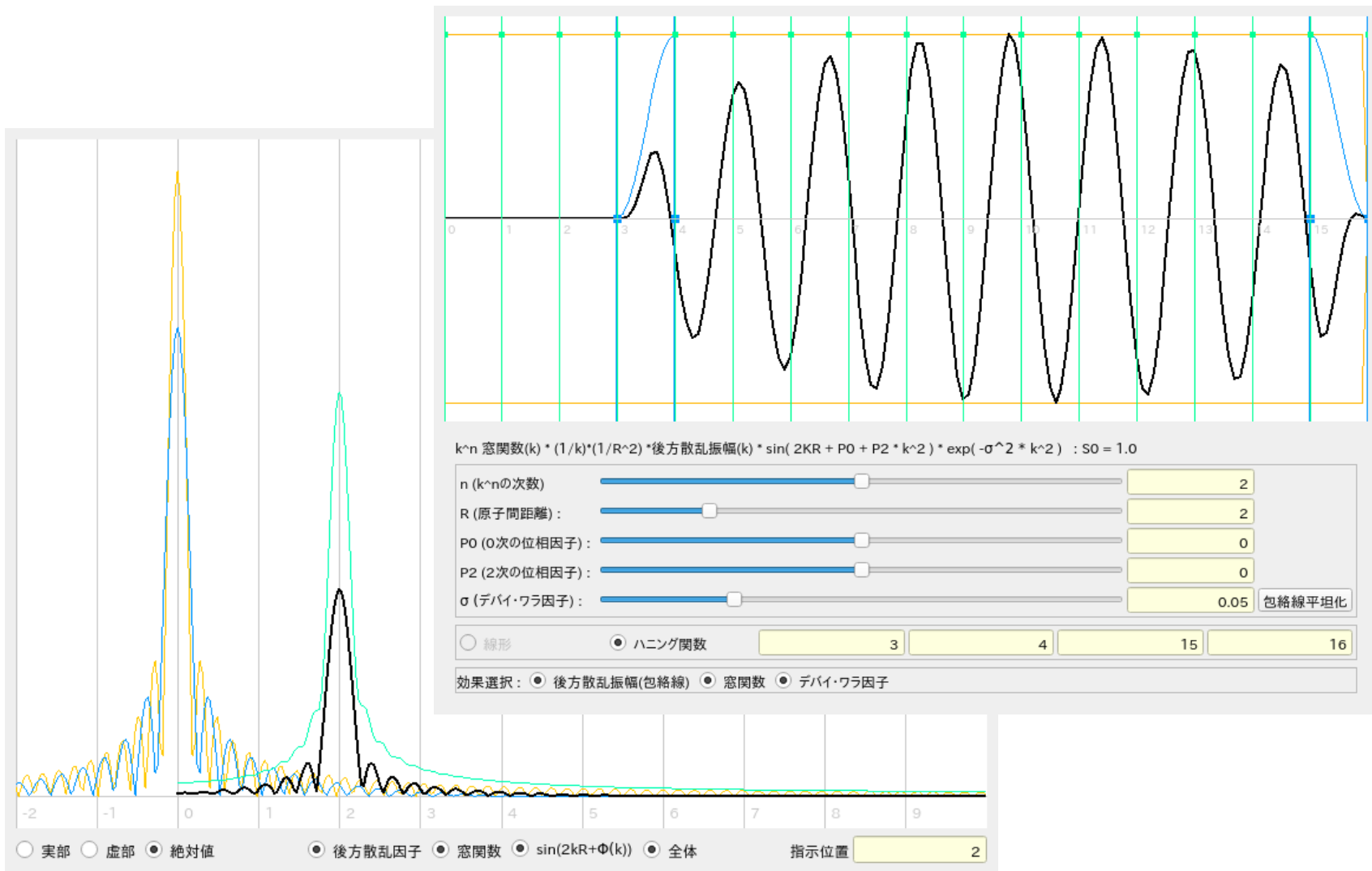
5. $\chi(k)$ の形と $X(R)$ の形の関係

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 ?

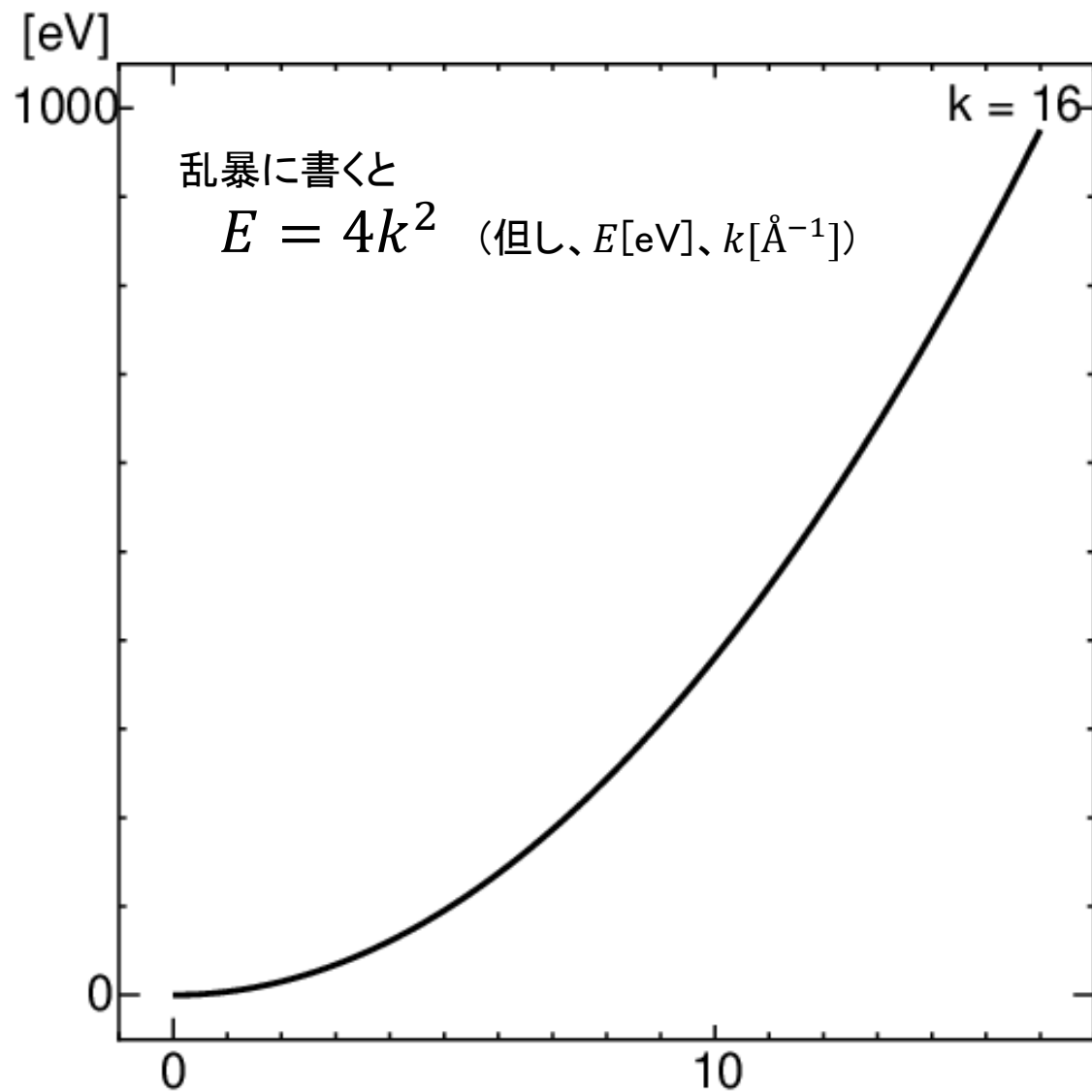
5. $\chi(k)$ の形と $X(R)$ の形の関係

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

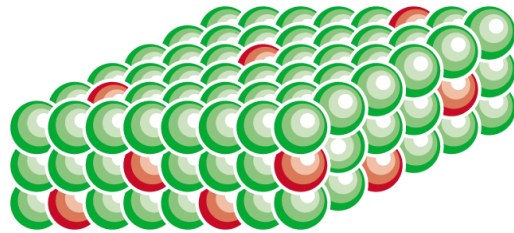
END 1

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ZnGa₂O₄

III-V 族化合物半導体へのEr添加

均一添加



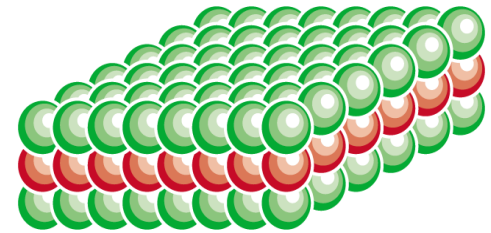
- ・内殻遷移に起因した
*Er*固有の発光

➡ 1.5 μ m帯:
長距離光通信
波長超安定

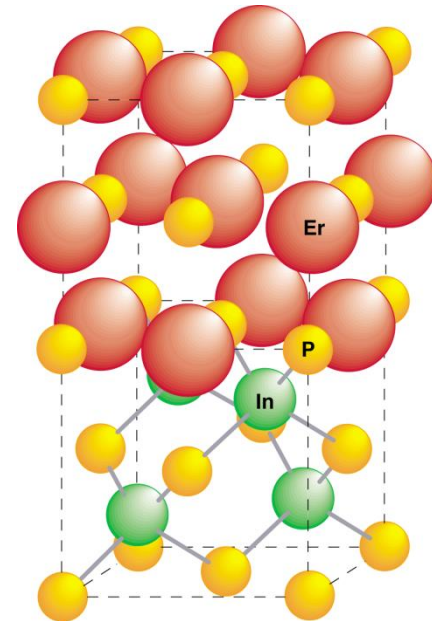
- ・原子位置を制御した
ドーピングの必要性
- ・スーパードーピングの可能性

➡ 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:

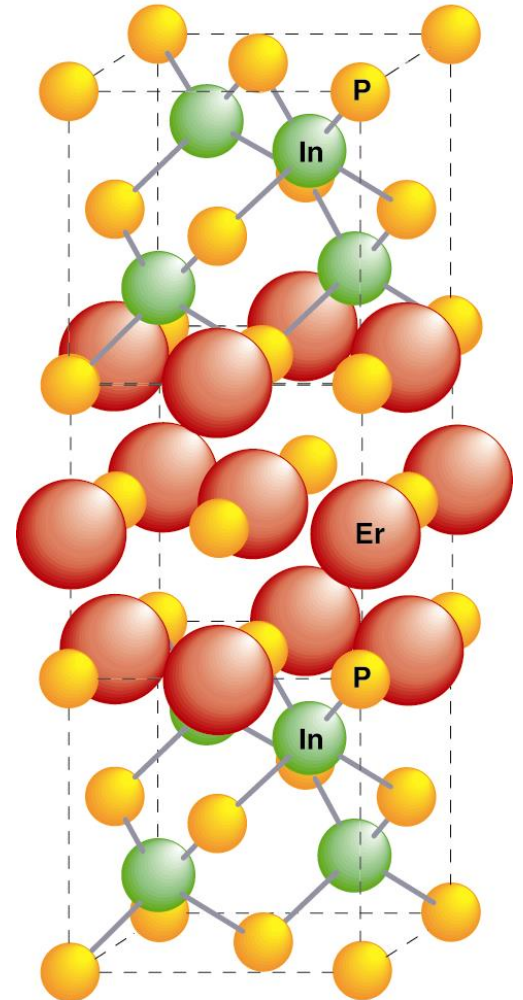
$\Delta a/a = -4.5\%$ for ErP/InP
 $+1.4\%$ for ErAs/GaAs

Applications:

Metal-base transistor

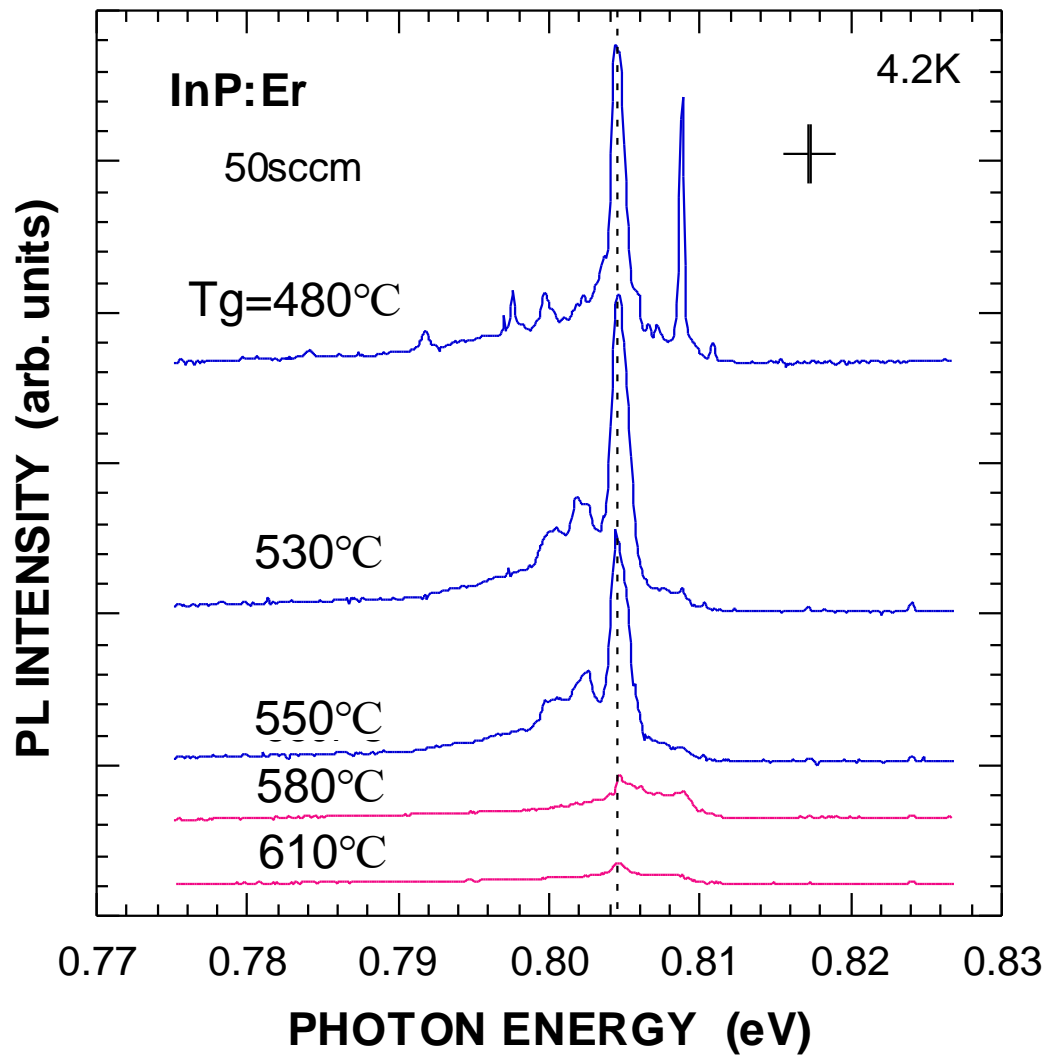
Hot-electron transistor

Resonant-tunneling transistor etc.



InP/ErP/InP heterostructure

PLスペクトルの成長温度依存性

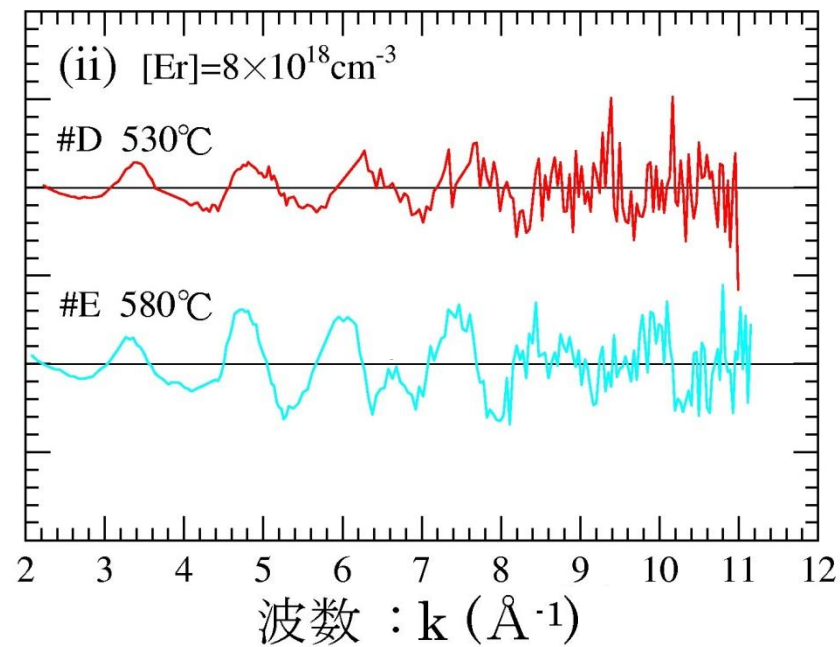
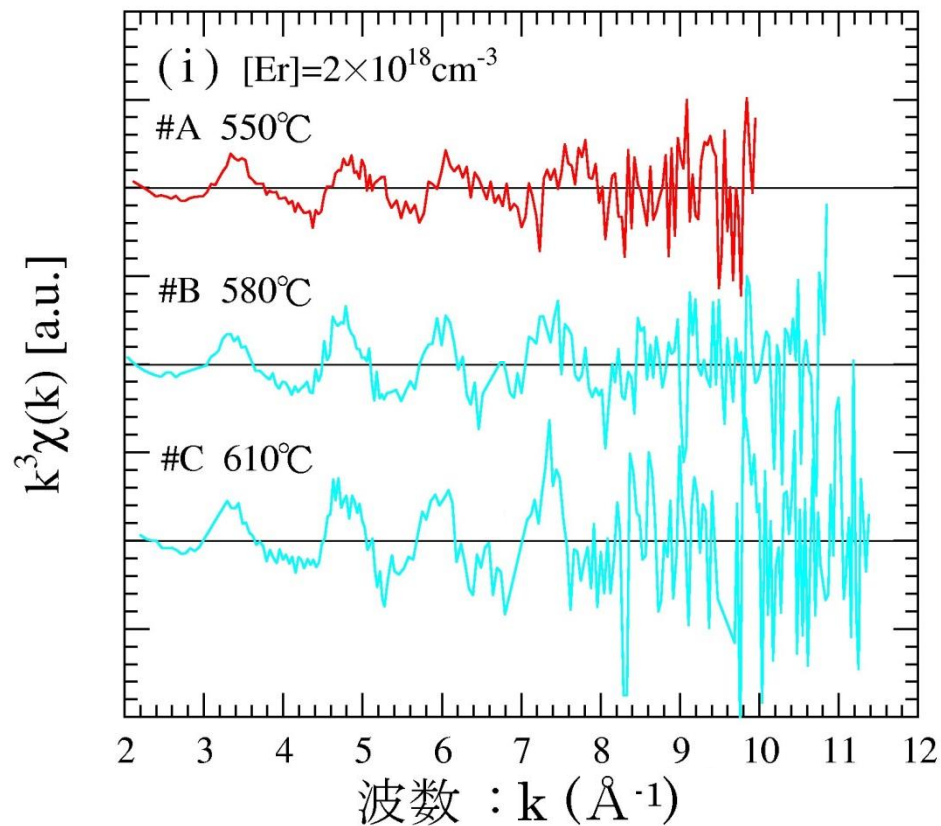


- ◇ 成長方法：減圧有機金属気相成長(OMVPE)法
- ◇ In 原料：TMIIn (trimethylindium)
- ◇ P 原料：TBP (tertiarybutylphosphine)
- ◇ Er 原料：Er(MeCp)₃ (trimethylcyclopentadienylerbium)

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		

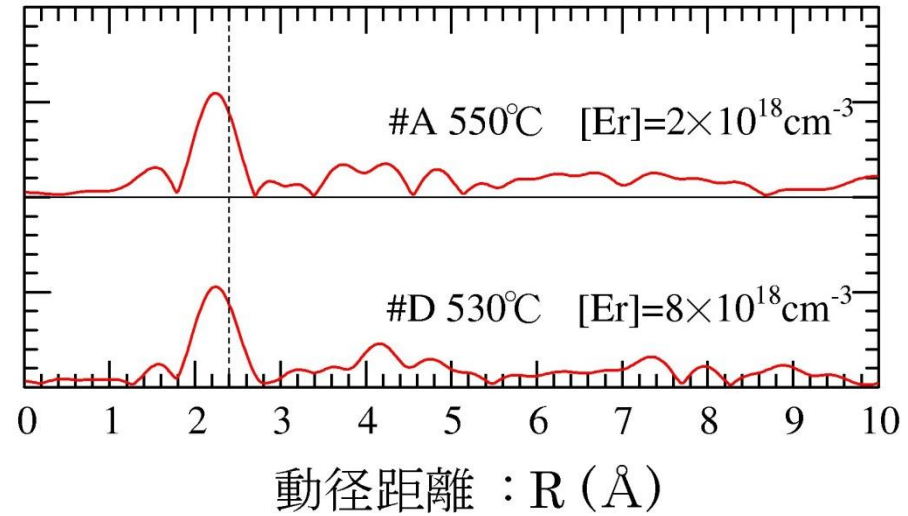
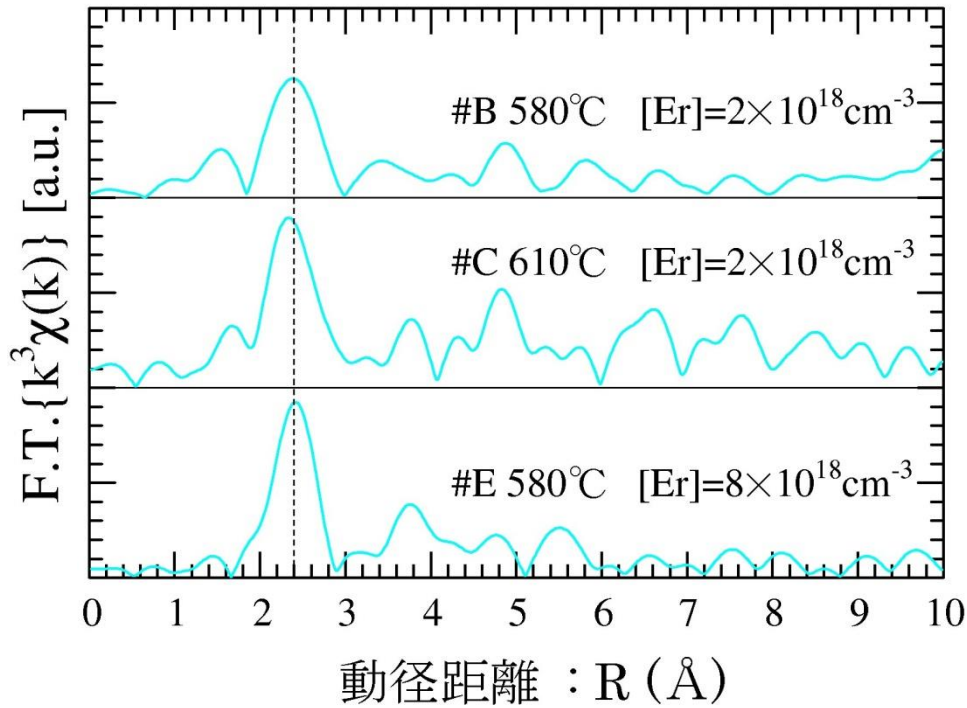
(Er 濃度は二次イオン質量分析(SIMS)法により測定)

測定されたXAFSスペクトル

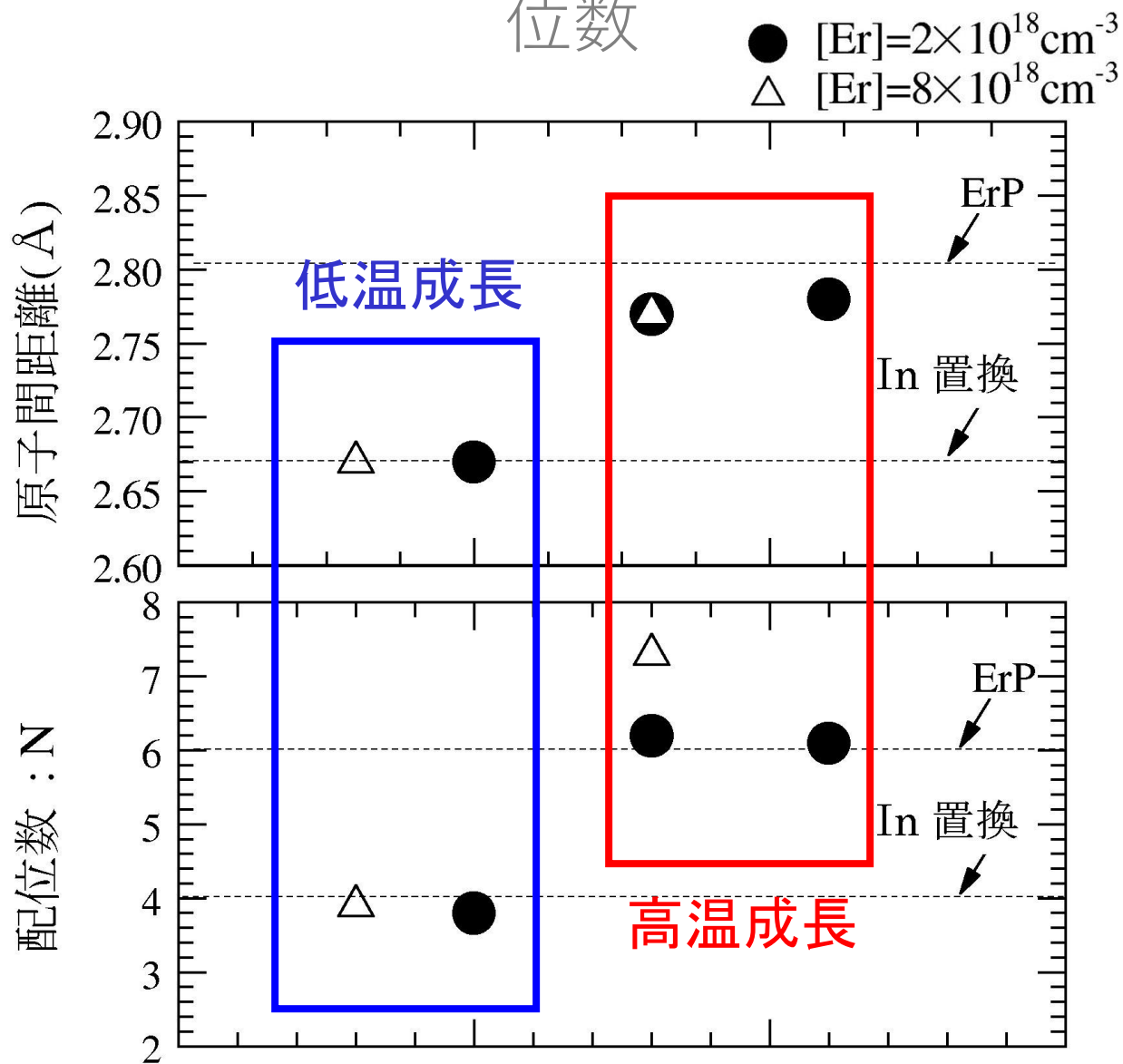


高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所
放射光研究施設 BL12C

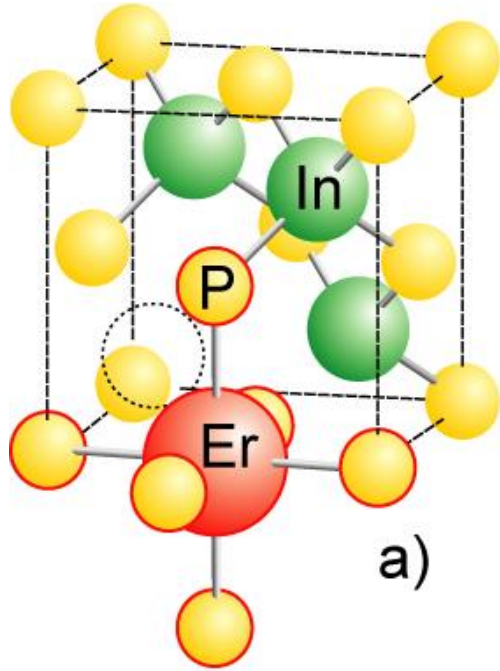
測定から得た動径分布関数



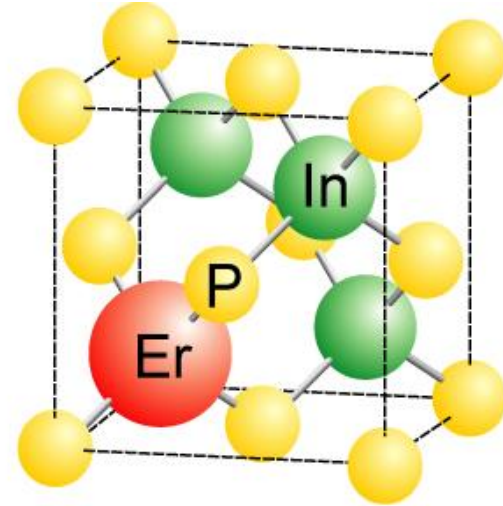
フィッティングによって得られた原子間距離と配位数



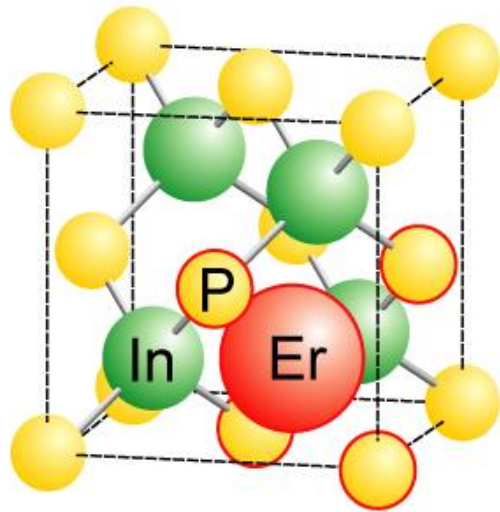
Er 原子位置のモデル



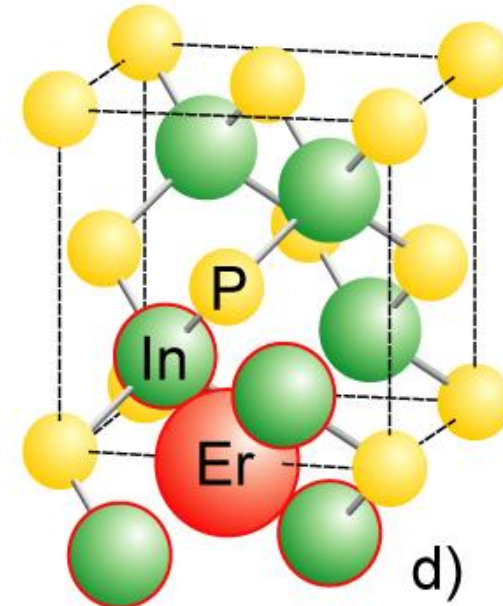
a)



b)



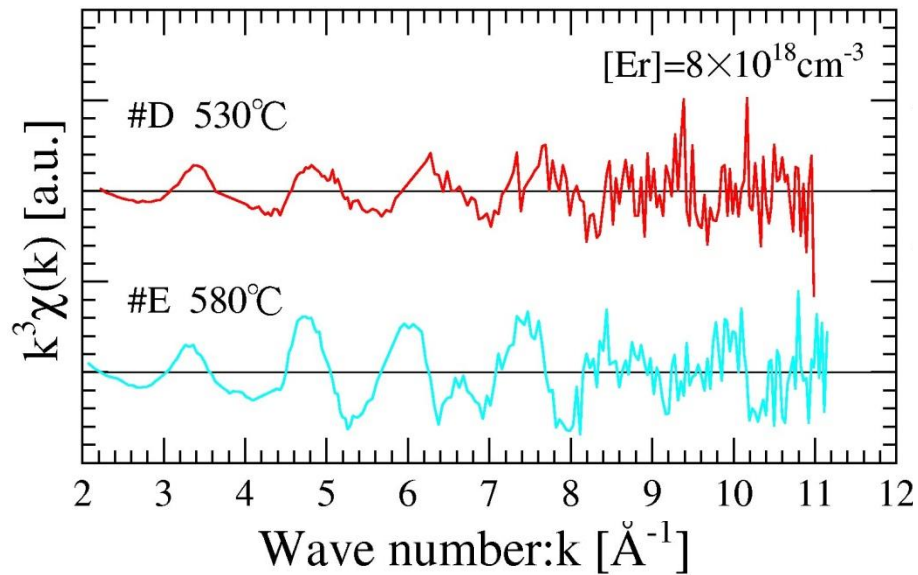
c)



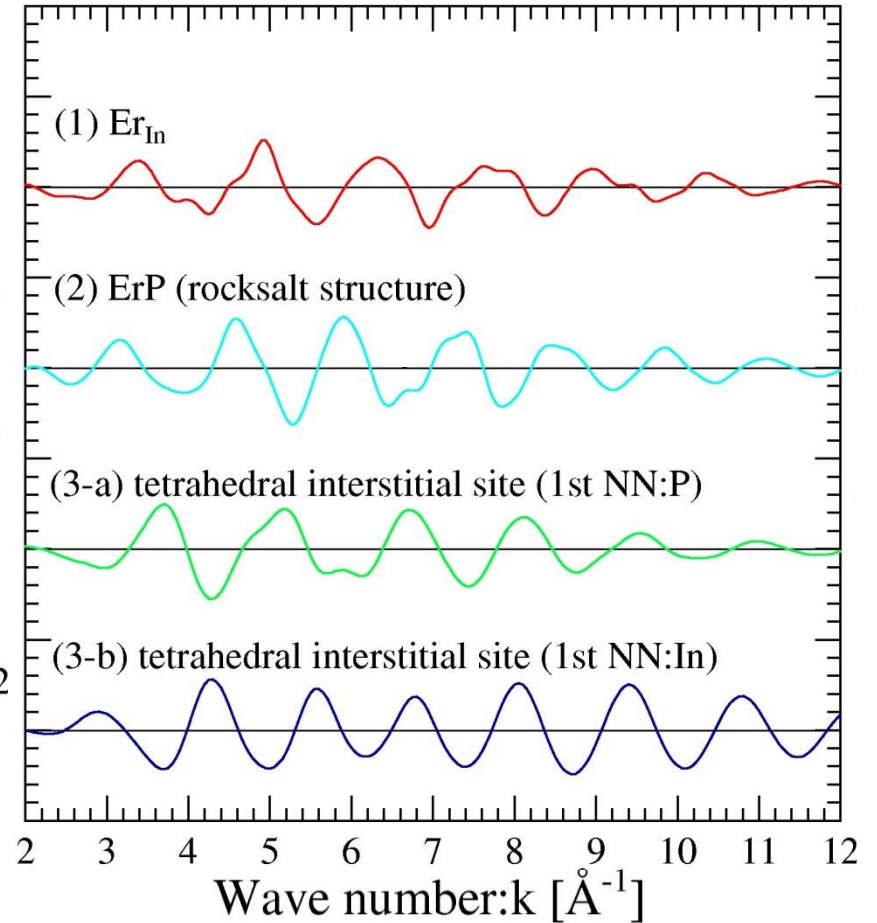
d)

理論計算との比較

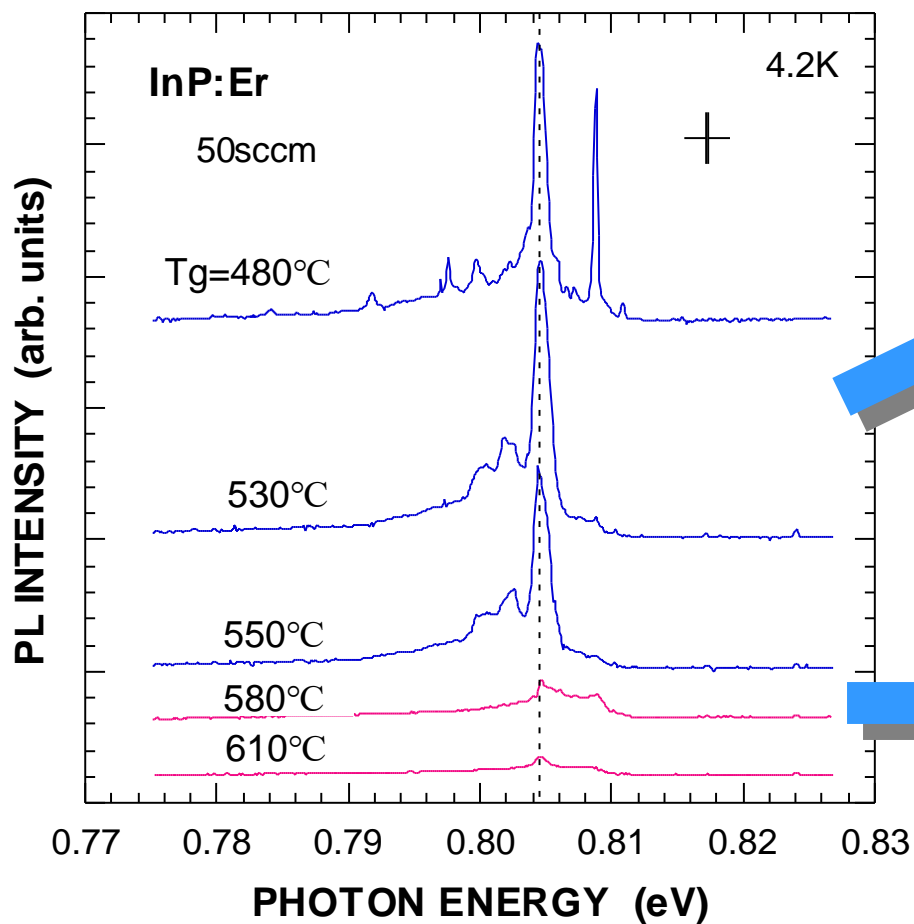
Experimental Results



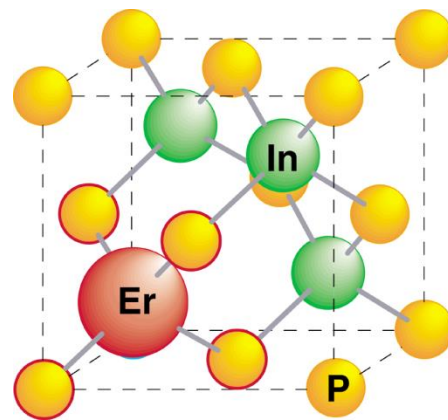
Theoretical Calculations



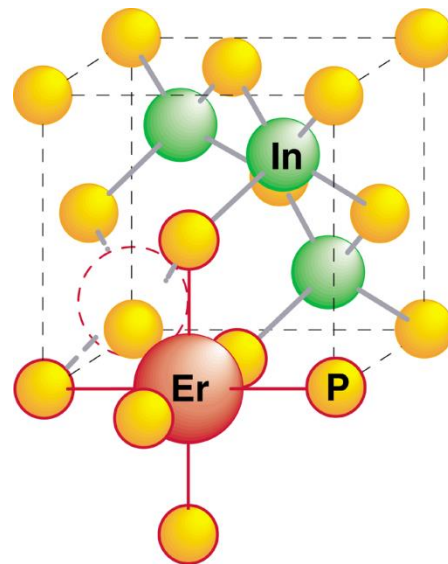
PLスペクトルの成長温度依存性とEr原子位置の関係



Substitutional Er in In site



Interstitial Er with In vacancy



END 2