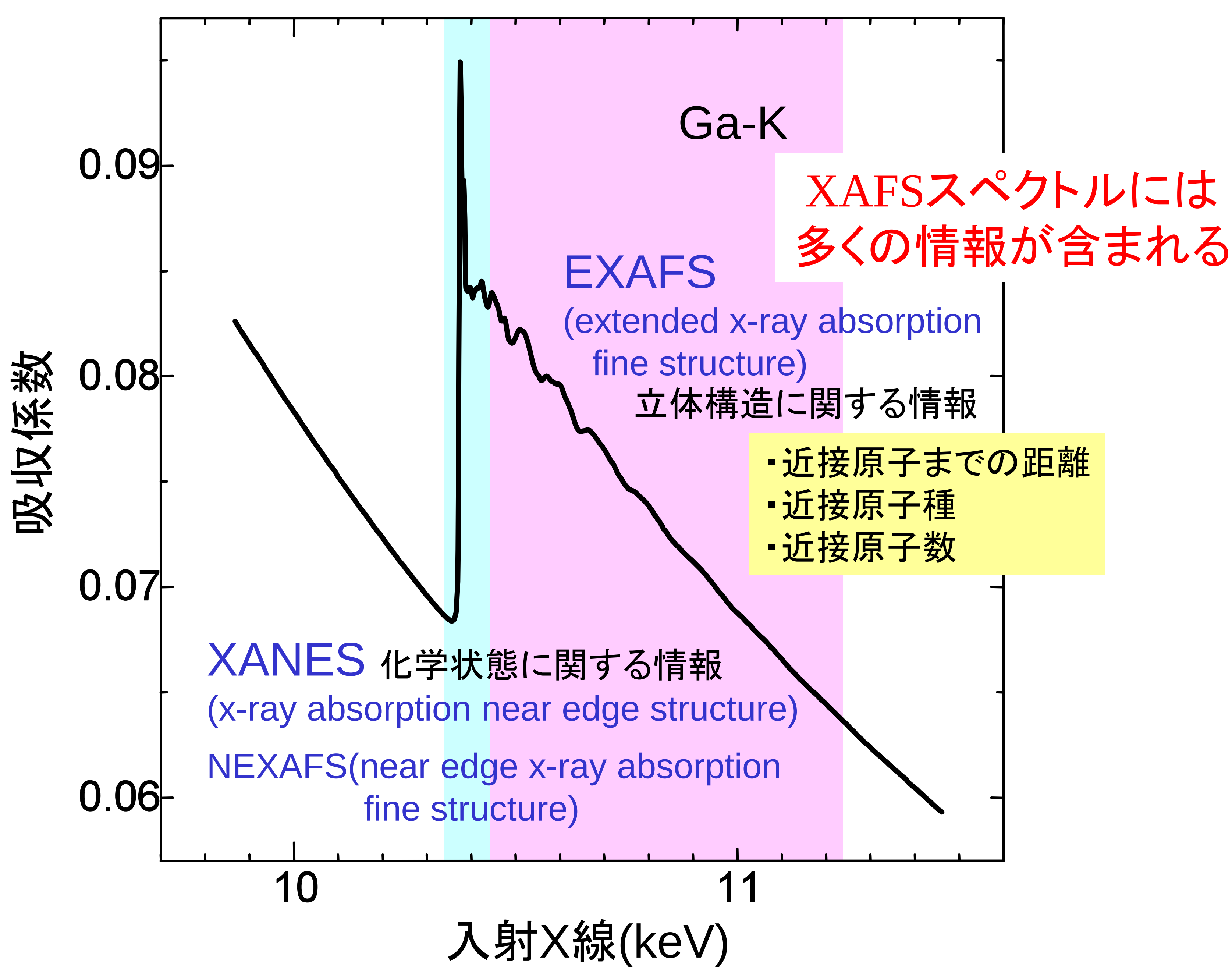
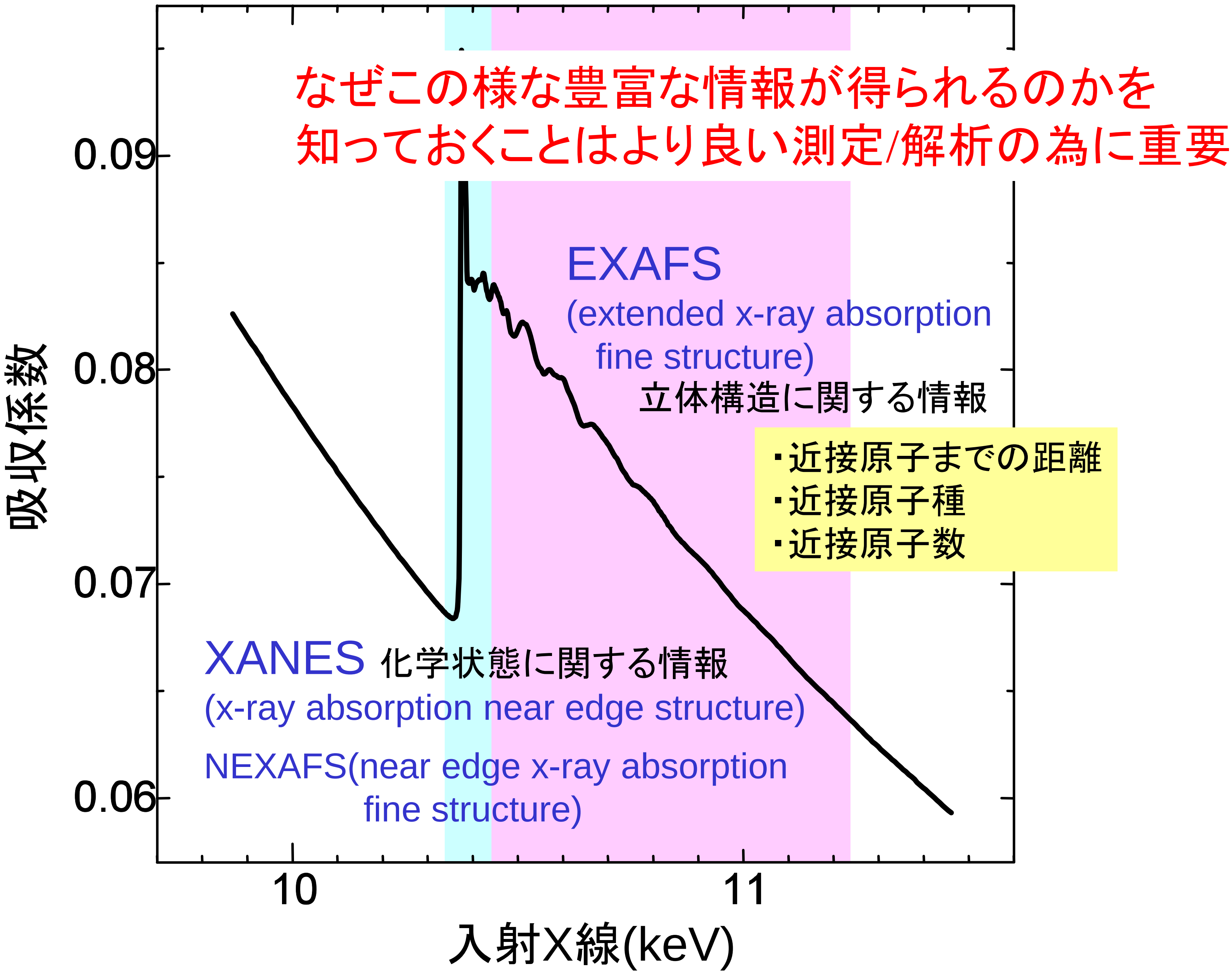
2021年9月9日(木) 10:00～12:00
日本XAFS研究会 XAFS夏の学校

EXAFS解析の考え方

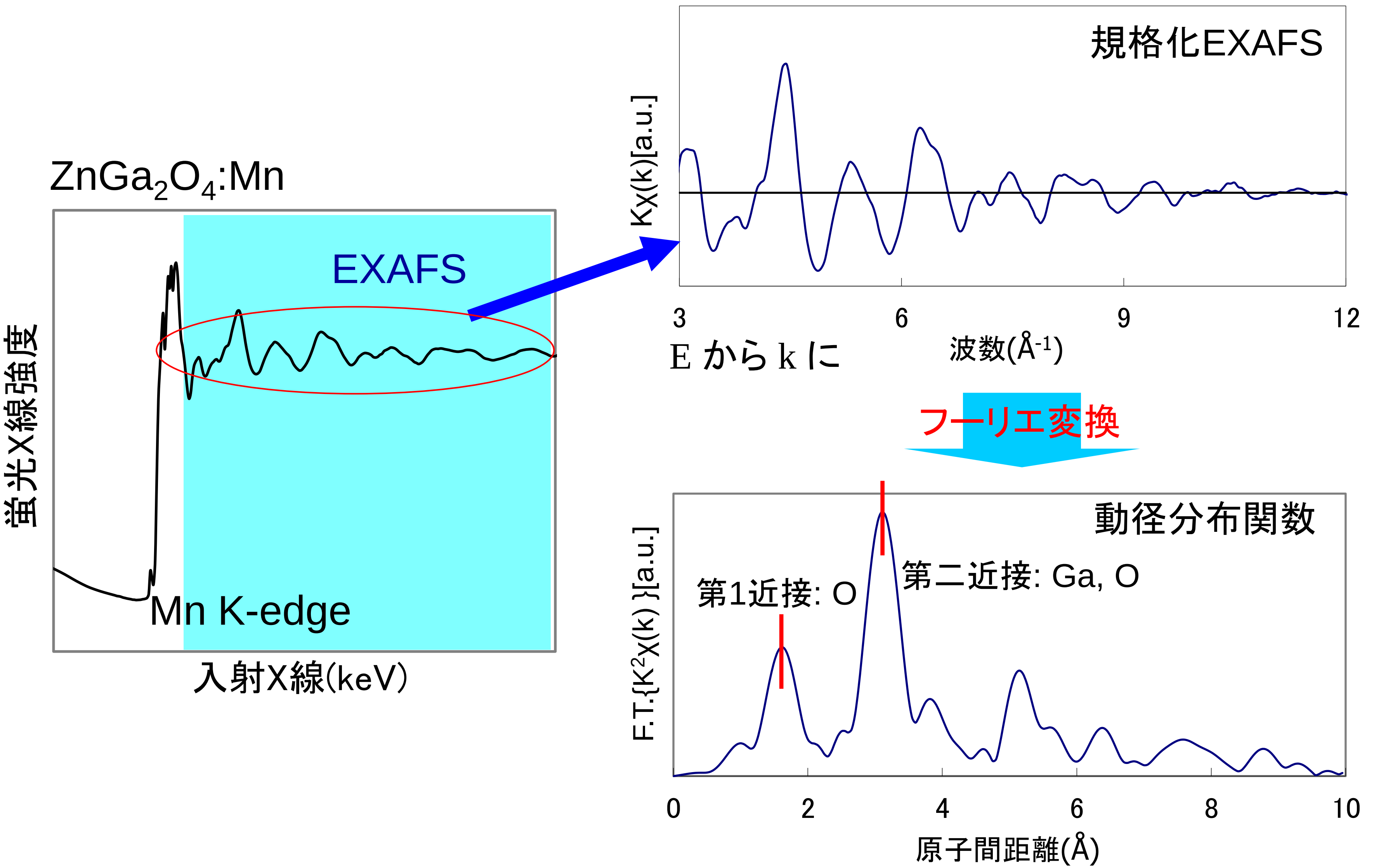
名古屋大学 シンクロトロン光研究センター
田渕雅夫



Ga-K
XAFSスペクトルには
多くの情報が含まれる
EXAFS
(extended x-ray absorption
fine structure)
立体構造に関する情報
・近接原子までの距離
・近接原子種
・近接原子数
XANES 化学状態に関する情報
(x-ray absorption near edge structure)
NEXAFS(near edge x-ray absorption
fine structure)
0.09
0.08
0.07
0.06
吸収係数
10
11
入射X線(keV)


なぜこの様な豊富な情報が得られるのかを
知っておくことはより良い測定/解析の為に重要
吸収係数
0.09
0.08
0.07
0.06
10
11
入射X線(keV)
EXAFS
(extended x-ray absorption
fine structure)
立体構造に関する情報
・近接原子までの距離
・近接原子種
・近接原子数
XANES 化学状態に関する情報
(x-ray absorption near edge structure)
NEXAFS(near edge x-ray absorption
fine structure)

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。

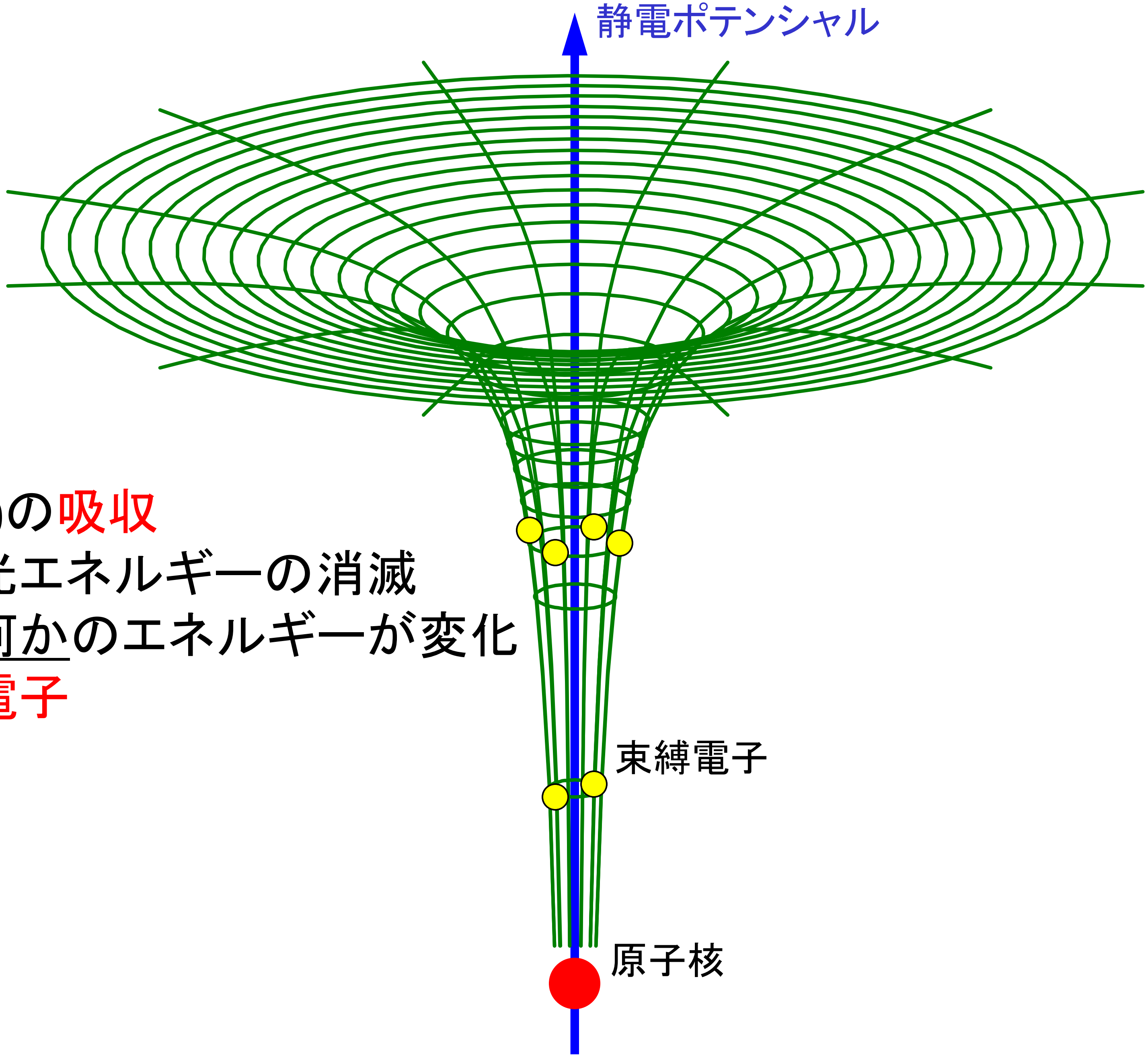
なぜこんな解析の仕方で良いのか？

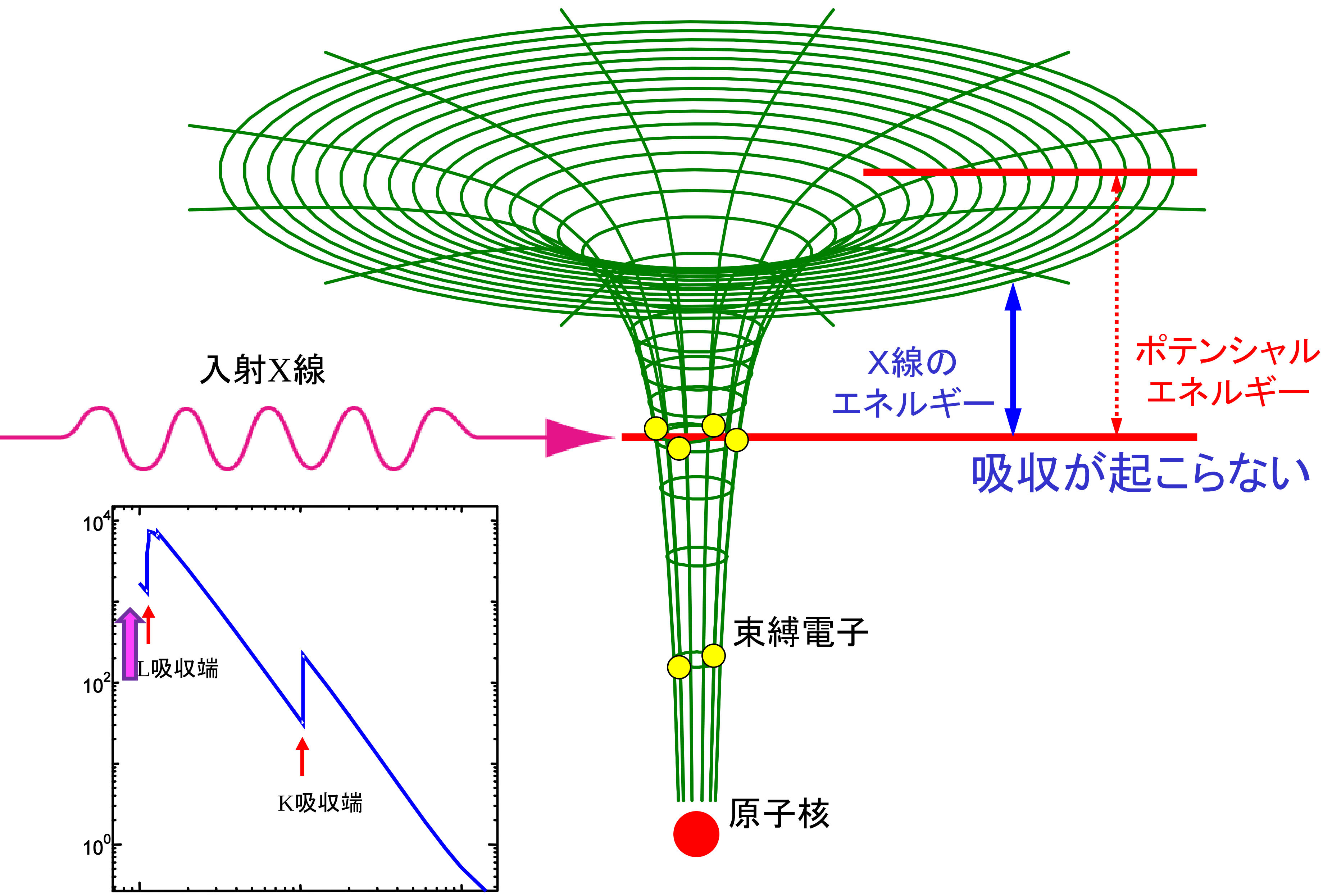
X線(光)の吸収

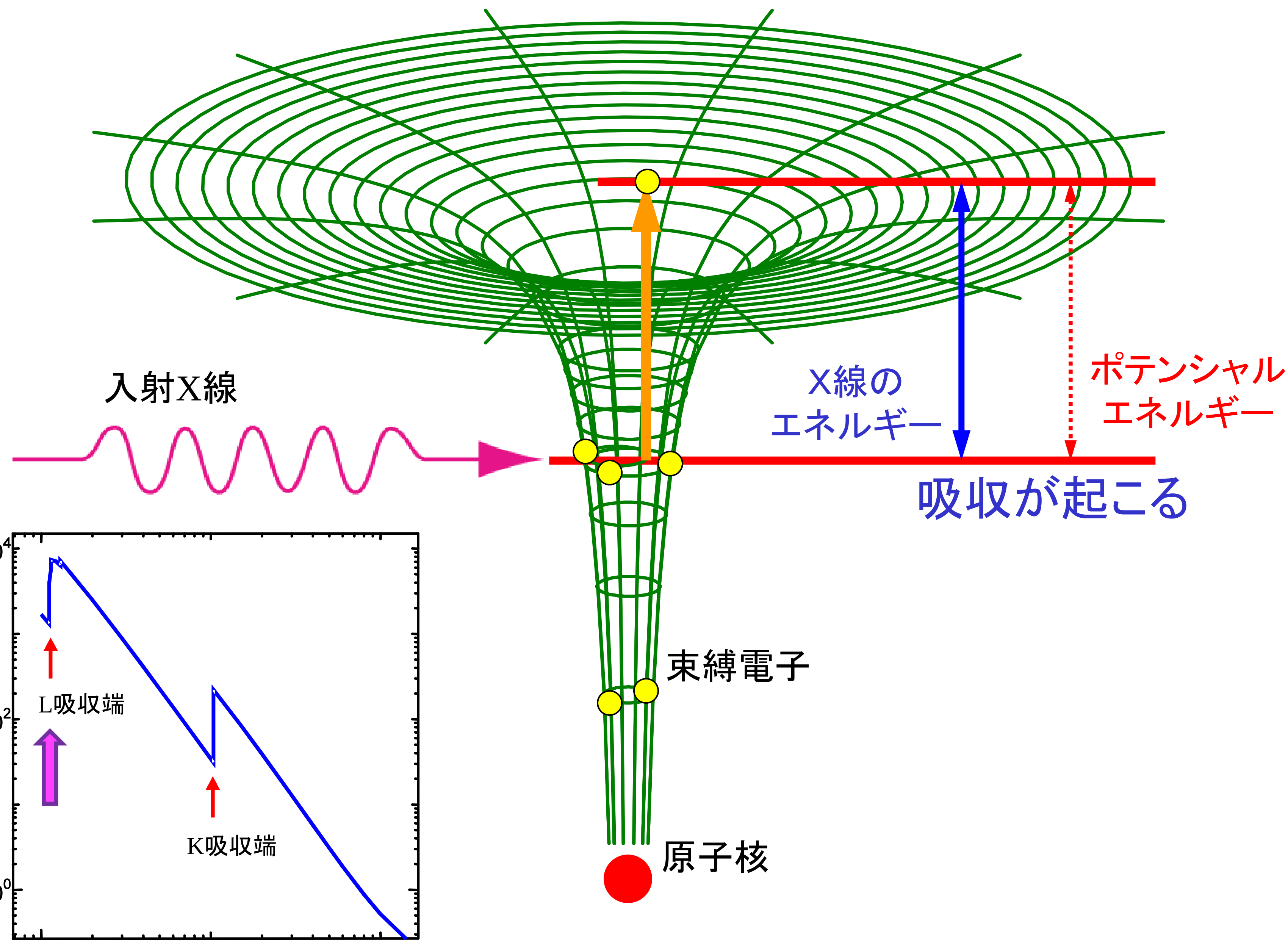
:= 光エネルギーの消滅

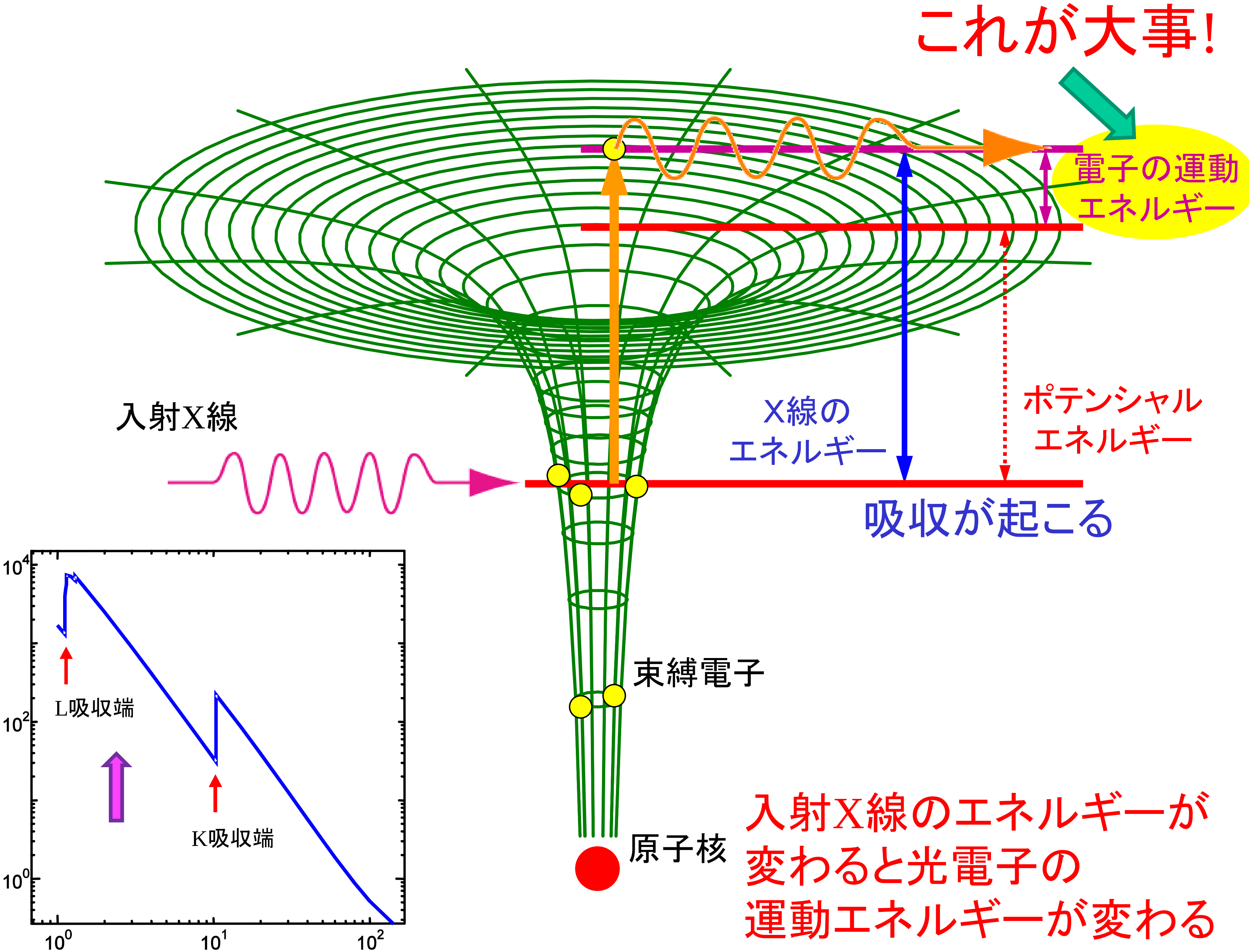
何かのエネルギーが変化

電子




入射X線
X線の
エネルギー
ポテンシャル
エネルギー
吸収が起こらない
束縛電子
原子核
L吸収端
K吸収端
10^4
10^2
10^0
10^0
10^1
10^2


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
10^4
10^2
10^0
L吸収端
K吸収端
10^0
10^1
10^2


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
L吸収端
K吸収端
10^4
10^2
10^0
10^0
10^1
10^2
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	$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$	$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$

波数: $k = \frac{2\pi}{\lambda}$

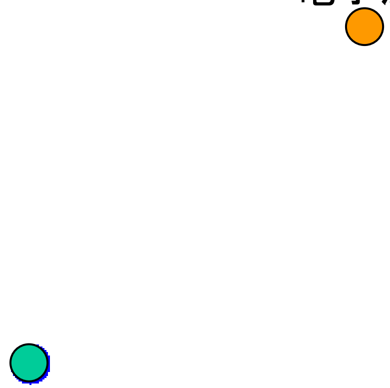
運動エネルギー : 入射X線のエネルギー E_X からポテンシャル V を引いた残り(ΔE)

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

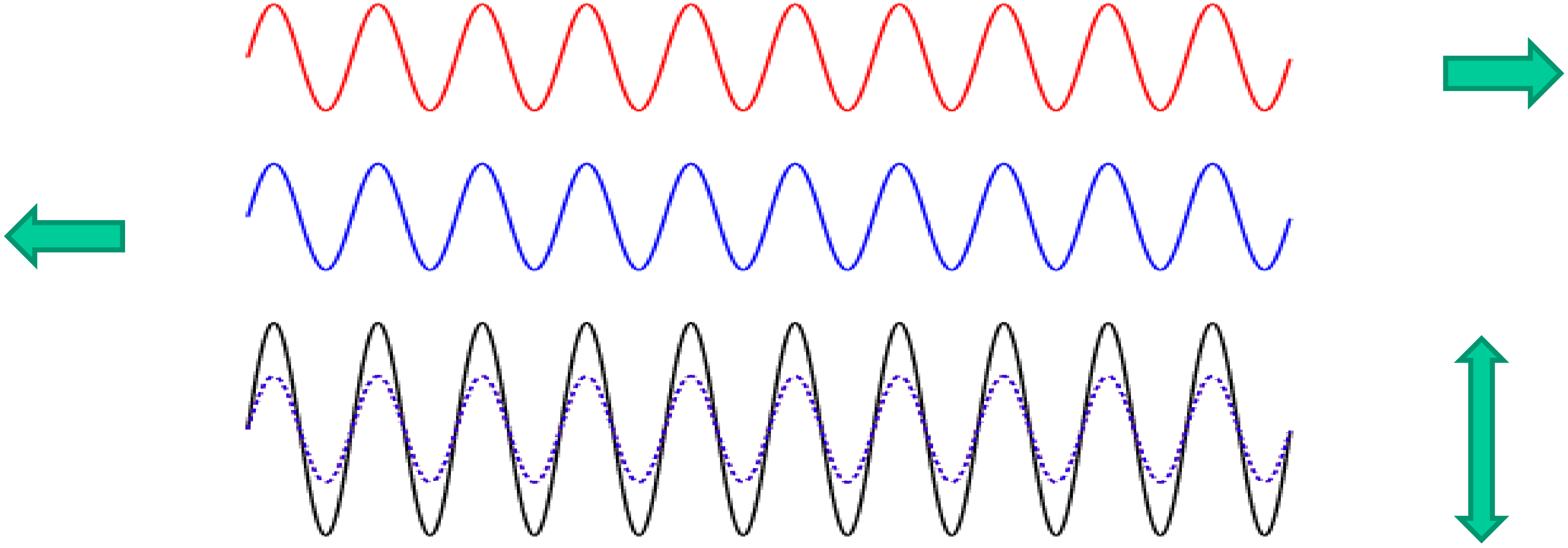
エネルギー(ΔE)が大きいほど、波長(λ)が短い「波」になる！

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

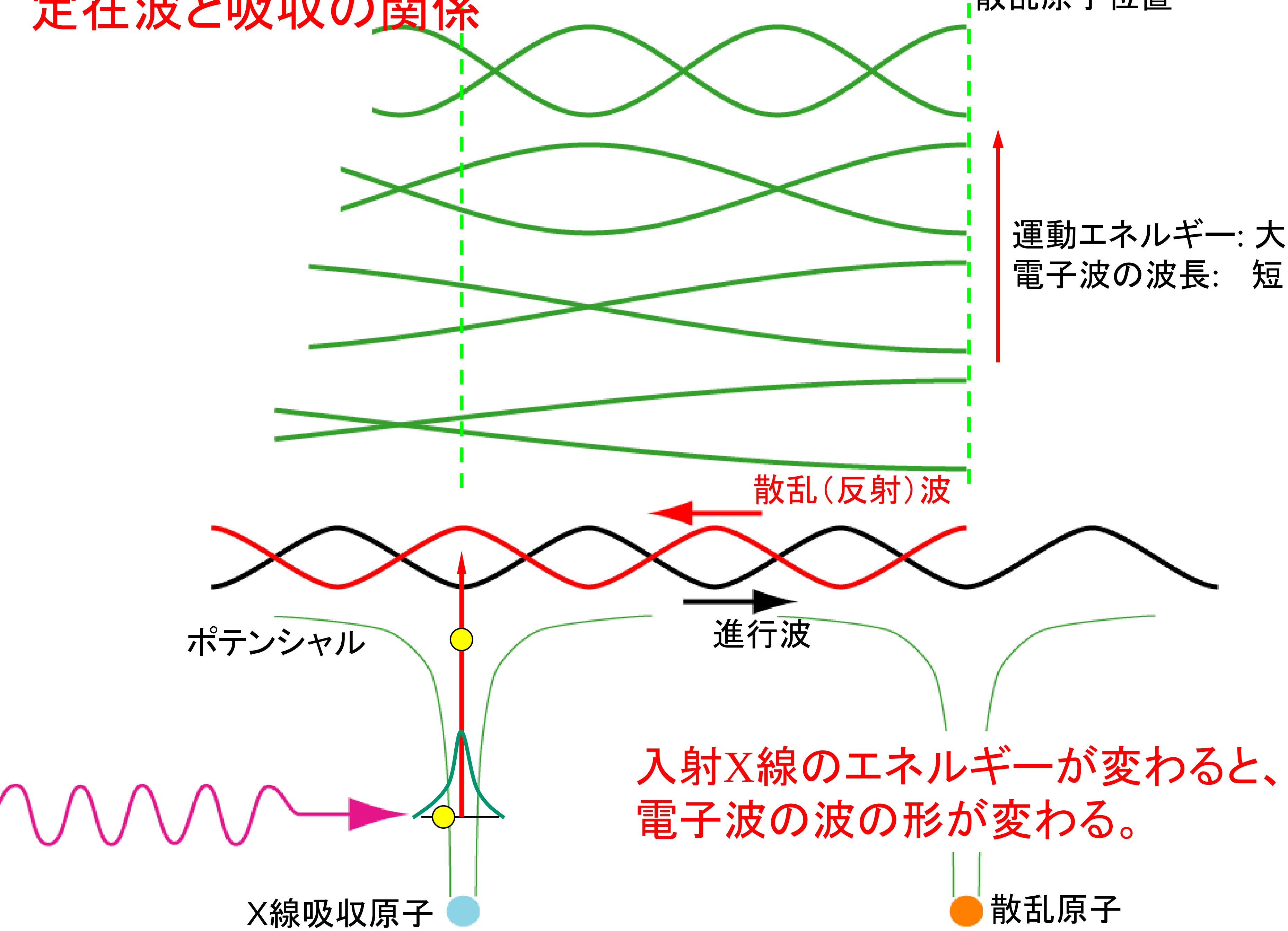


- 電子は波でもある
- 電子波の発生源(原子)を中心に周りに広がる(進行する)
- 周辺の原子によって散乱される
- 散乱されて、元の原子の場所に戻ってくる波(後退波)は進行波と干渉して、「定在波」を作る



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。

定在波と吸収の関係


散乱原子位置
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
入射X線のエネルギーが変わると、
電子波の波の形が変わる。
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？

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

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

フェルミの黄金律

電子の遷移確率（遷移頻度）

エネルギー保存

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

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

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

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

光の偏光方向の単位ベクトル。

例えば $\hat{e} = (1, 0, 0)$ なら

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

双極子近似による吸収係数

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

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

「終」状態の波動関数　　「始」状態の波動関数

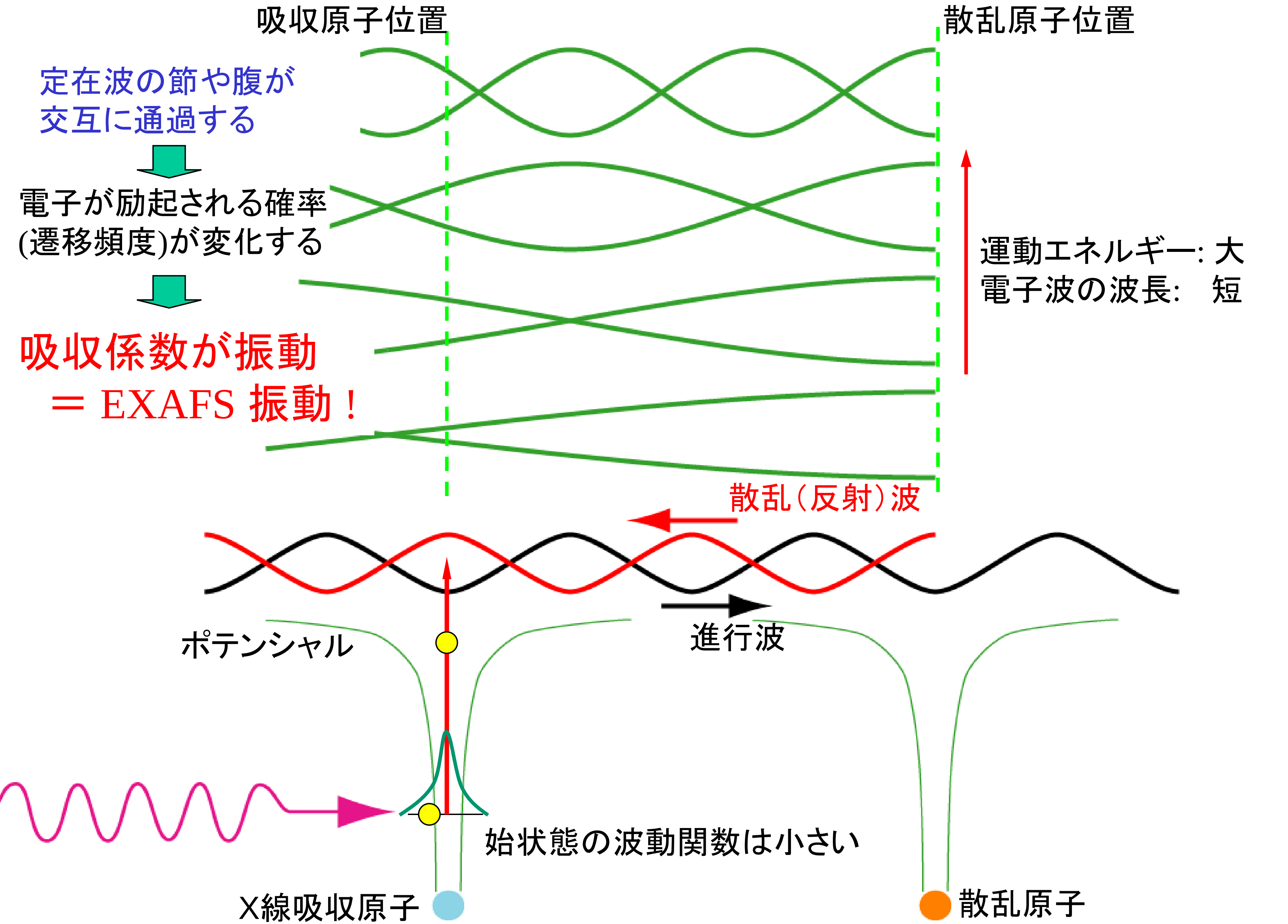
「始」状態が原子に束縛された状態なら、

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、

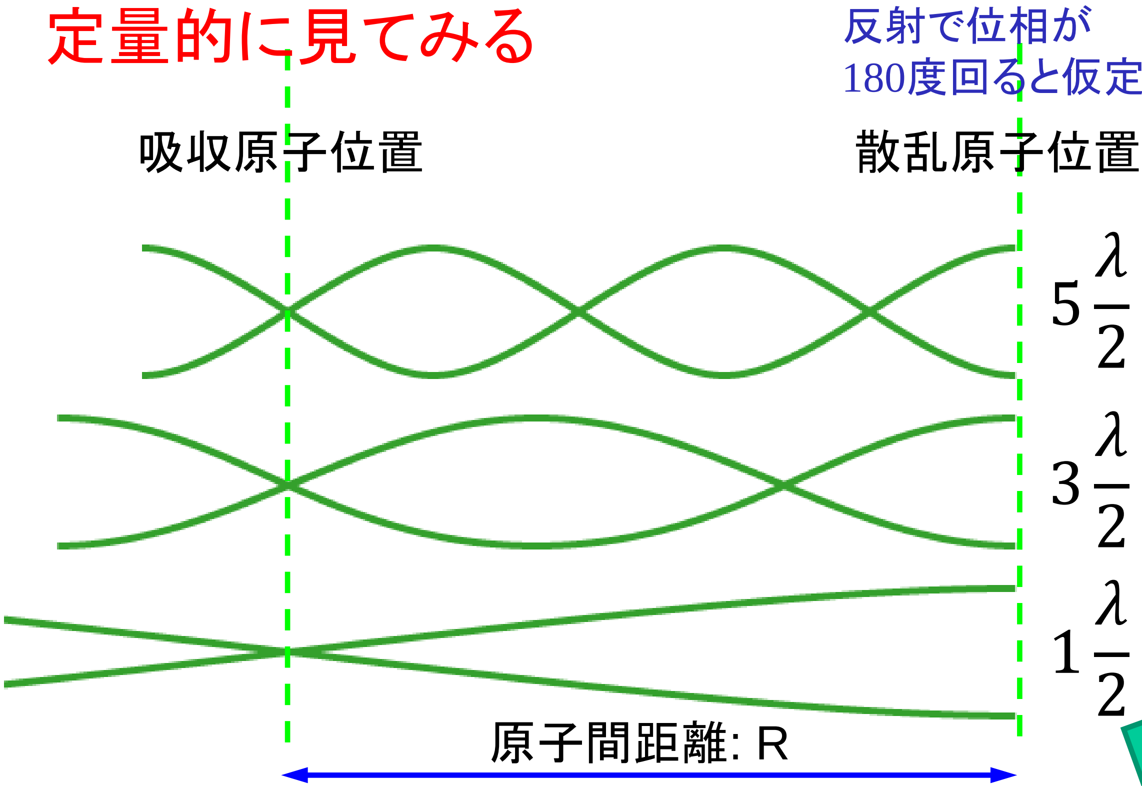
2) 「終」状態の平面波はx方向に進行する。

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

差は全て $\Delta k = 2\frac{\pi}{2R}$



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

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

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

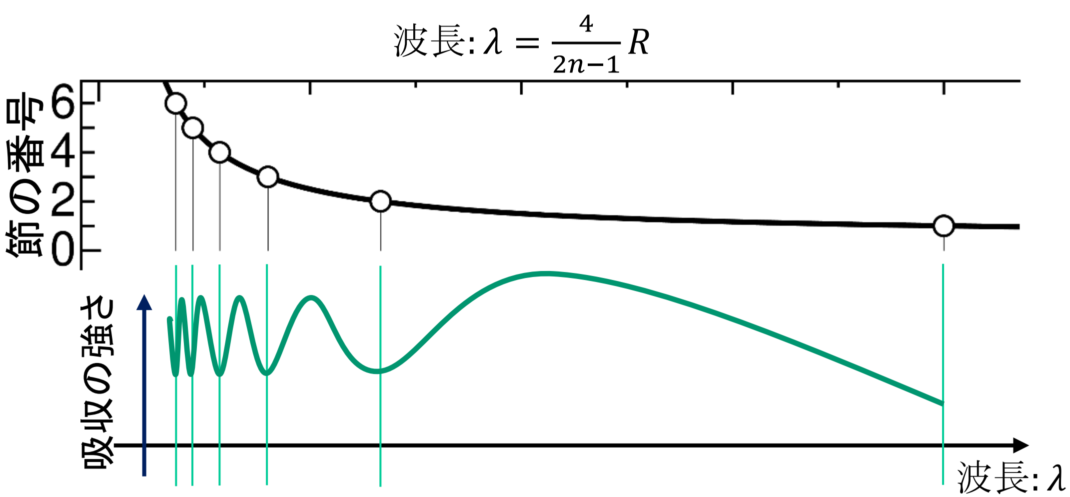
$$\lambda = \frac{4}{5}R$$

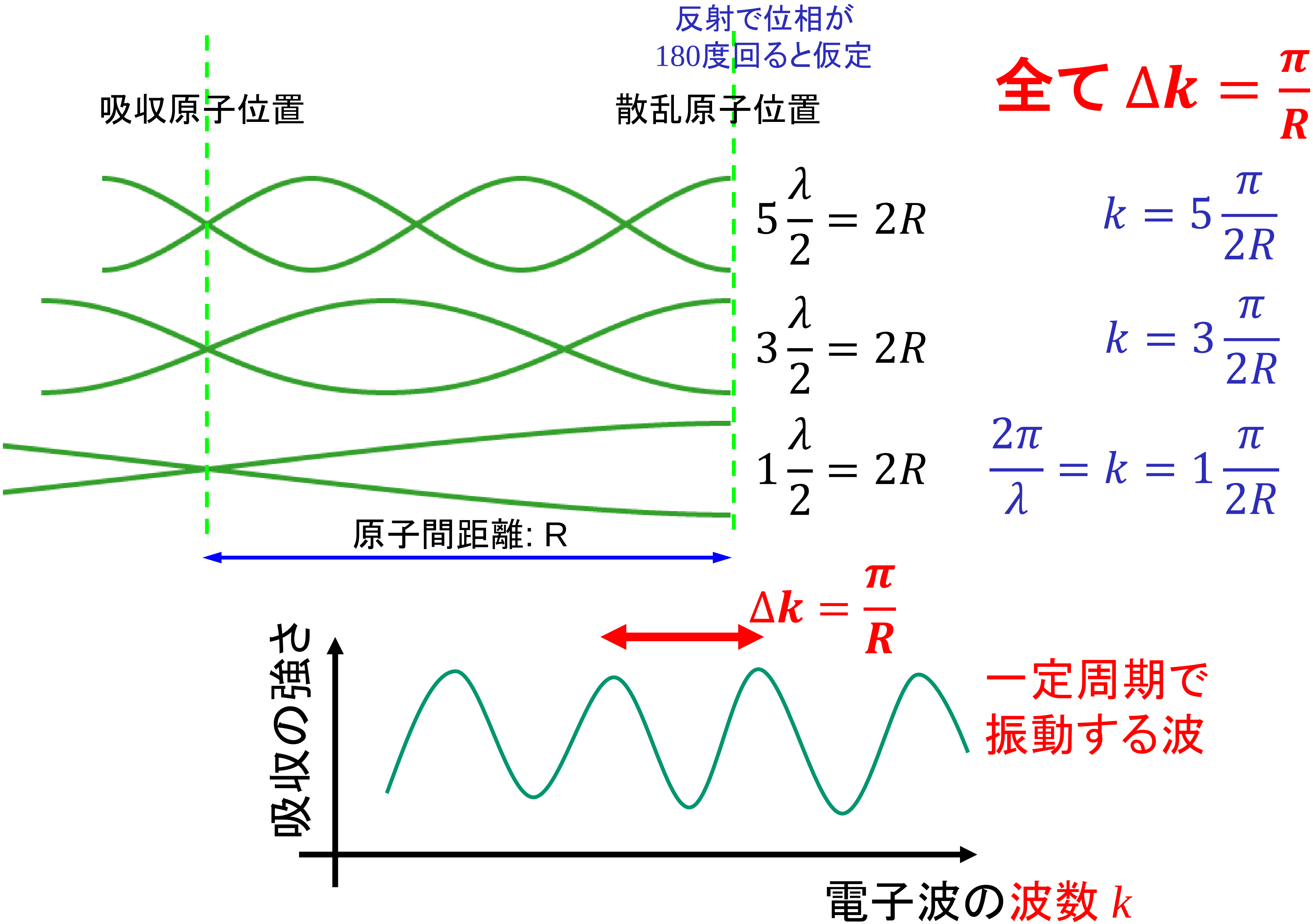
$$\lambda = \frac{4}{3}R$$

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

ΔR = 4/3 - 4/5 = 0.5333

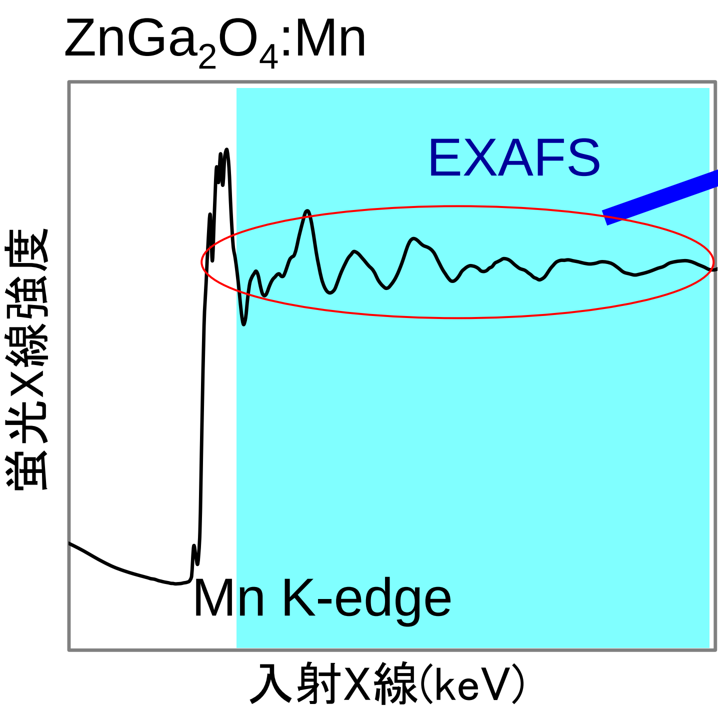
ΔR = 4 - 4/3 = 2.666

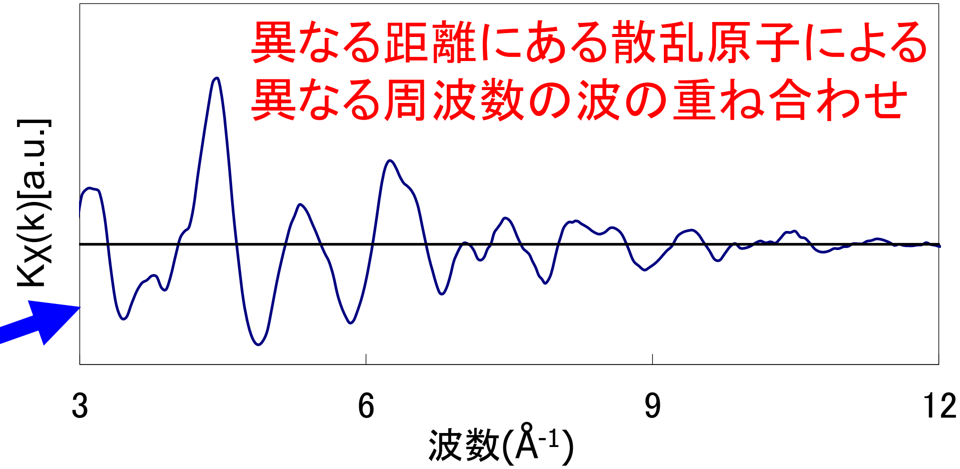


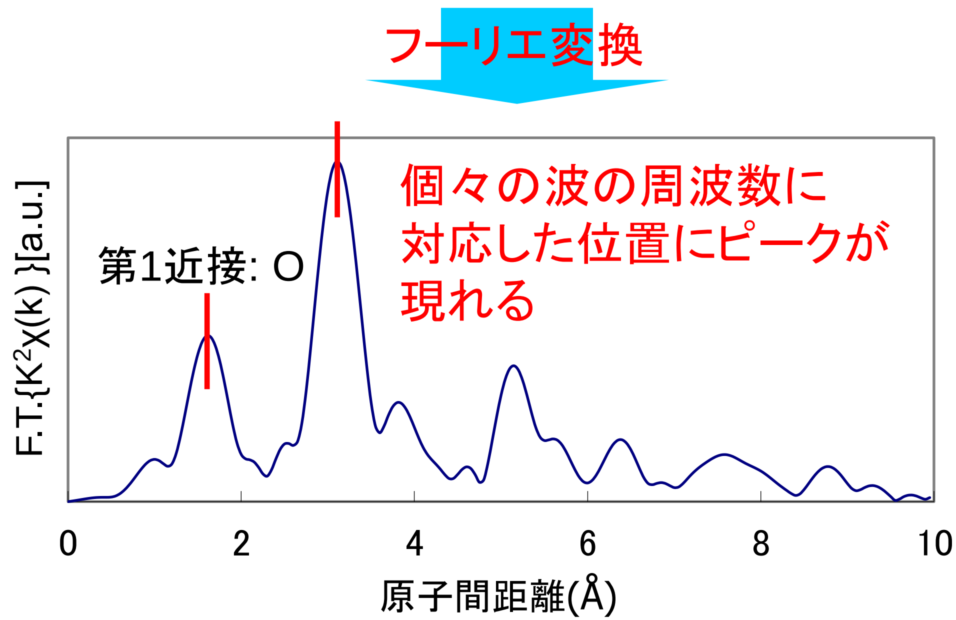


反射で位相が
180度回ると仮定
全て $\Delta k = \frac{\pi}{R}$
吸収原子位置
散乱原子位置
$5\frac{\lambda}{2} = 2R$
$k = 5\frac{\pi}{2R}$
$3\frac{\lambda}{2} = 2R$
$k = 3\frac{\pi}{2R}$
$1\frac{\lambda}{2} = 2R$
$\frac{2\pi}{\lambda} = k = 1\frac{\pi}{2R}$
原子間距離: R
$\Delta k = \frac{\pi}{R}$
吸収の強さ
一定周期で
振動する波
電子波の波数 k

EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)



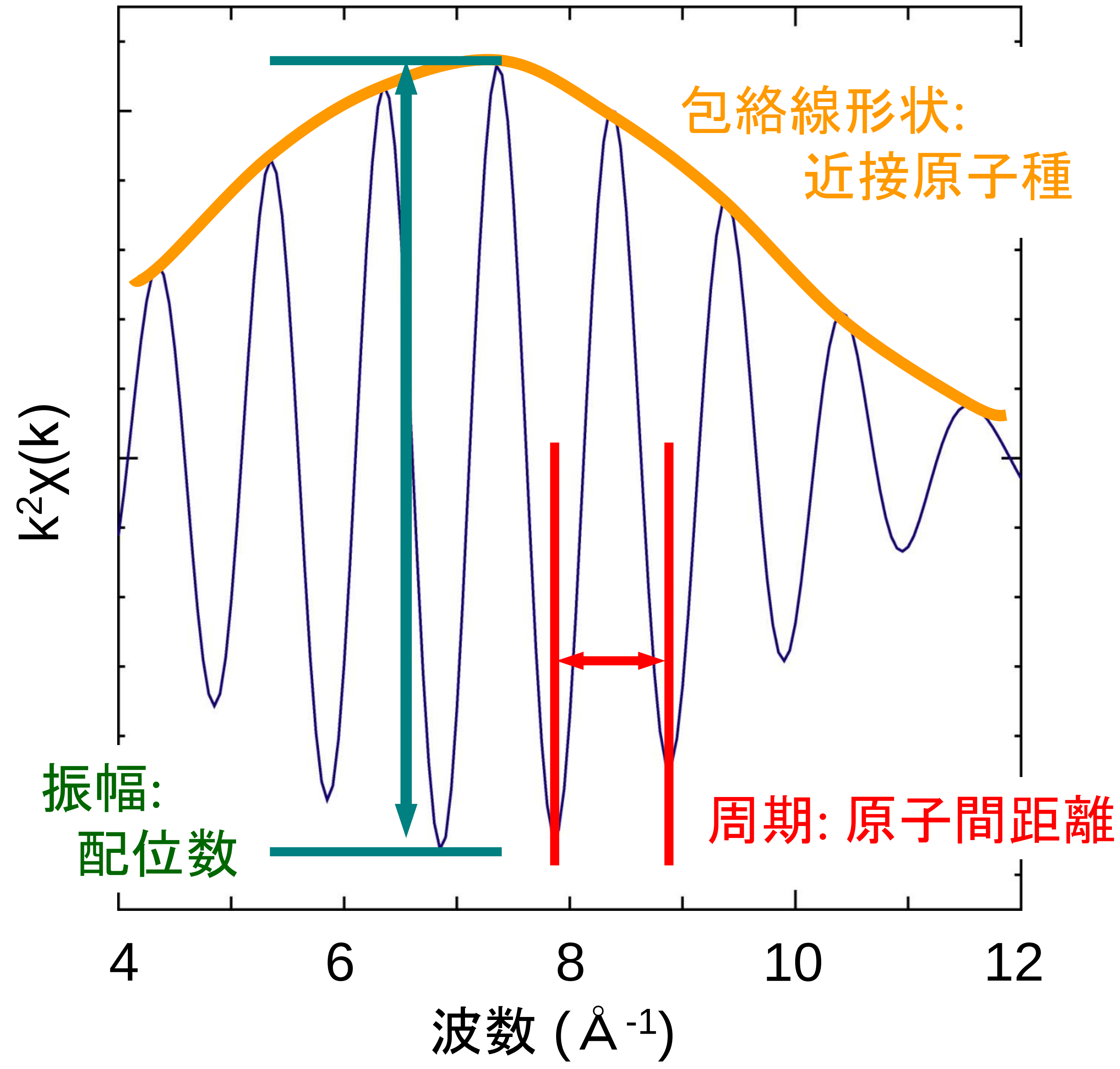




波長～1/R　周波数～R

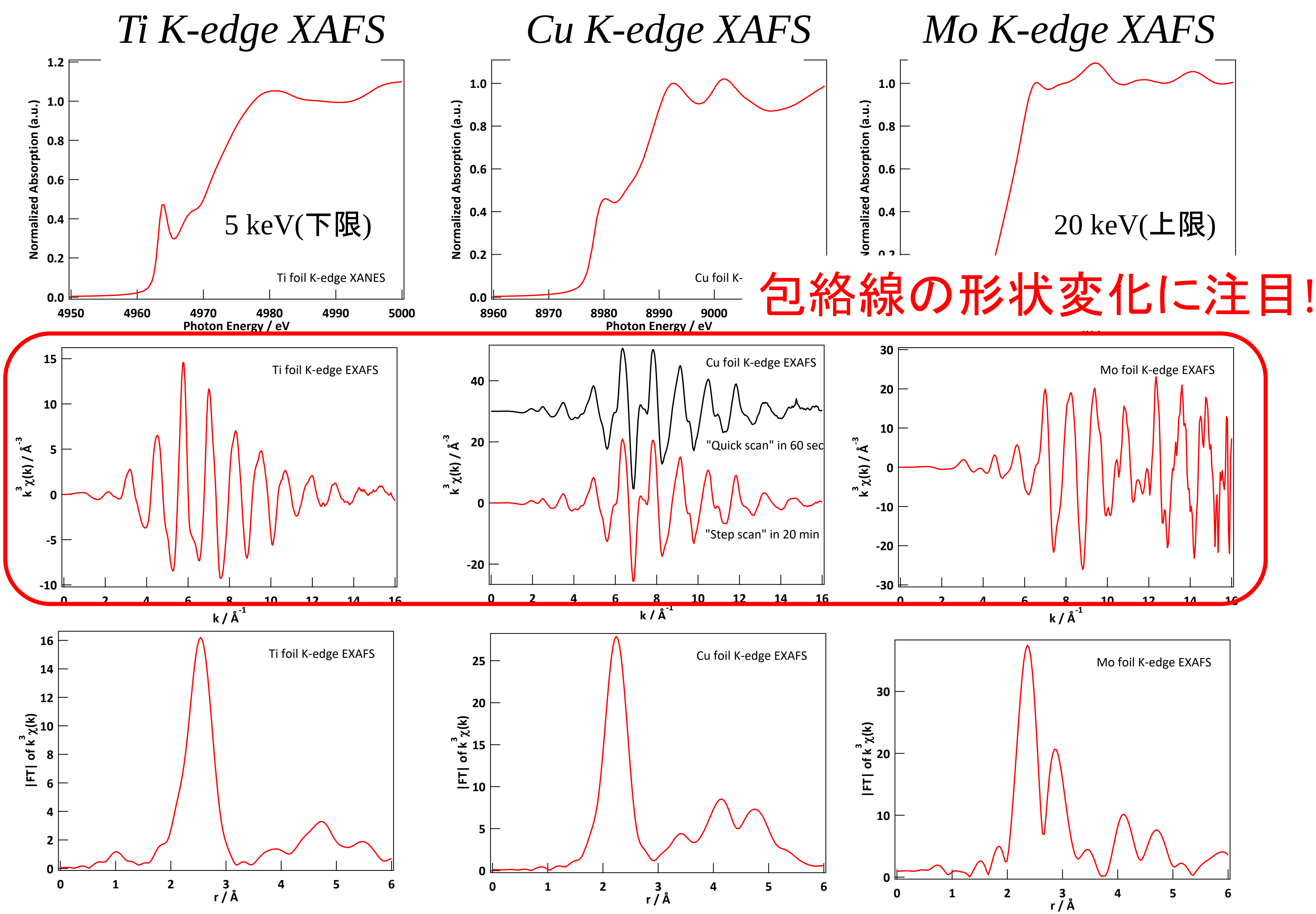
特定原子種の局所構造(配位子の種類、数、距離)がわかる。

EXAFSスペクトルに含まれる情報

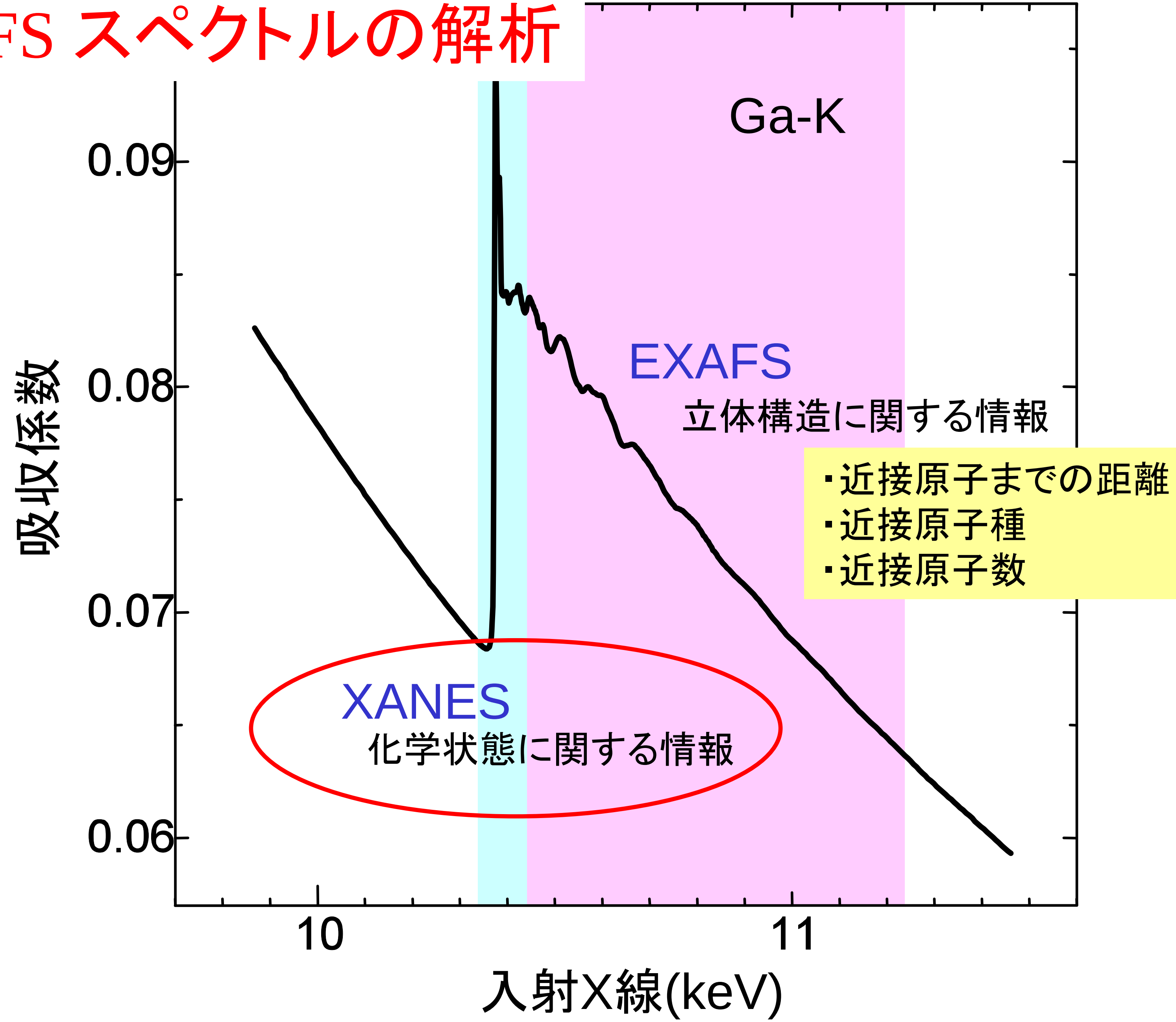


典型的な金属箔のスペクトル

(純金属なので、近接原子種は中心原子と同じ)



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」

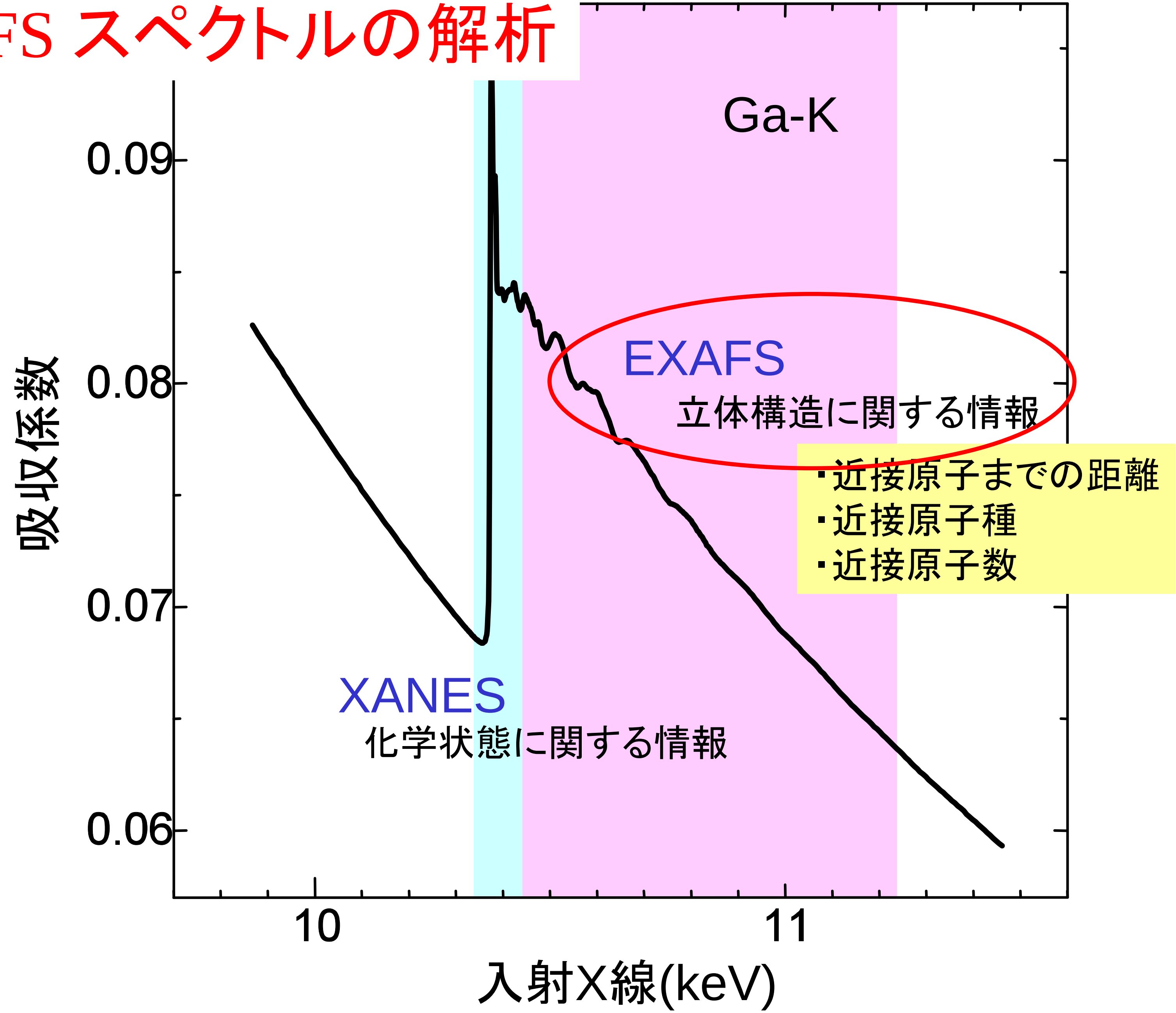
「配位数が変わると軌道の形が変わる」

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。(XANESの守備範囲)
「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

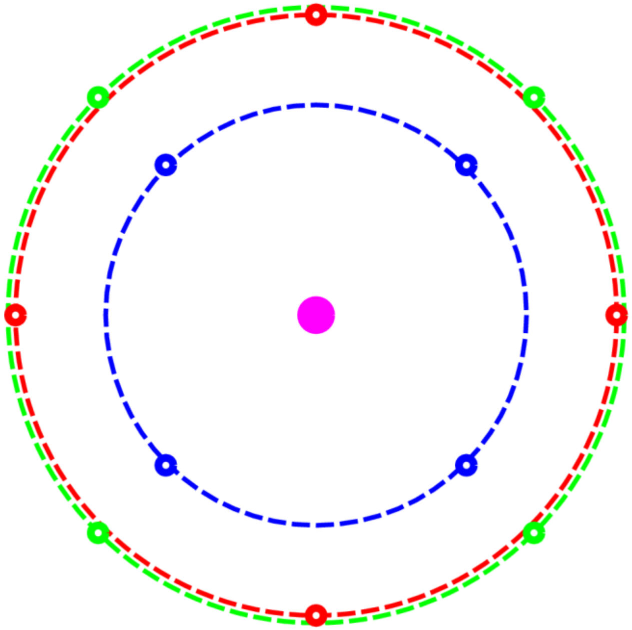
解析を行うには、「原子間距離」、「配位数」などのパラメータを取り込んだ「理論式」を立ててパラメータフィッティングを行う必要がある。

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」...

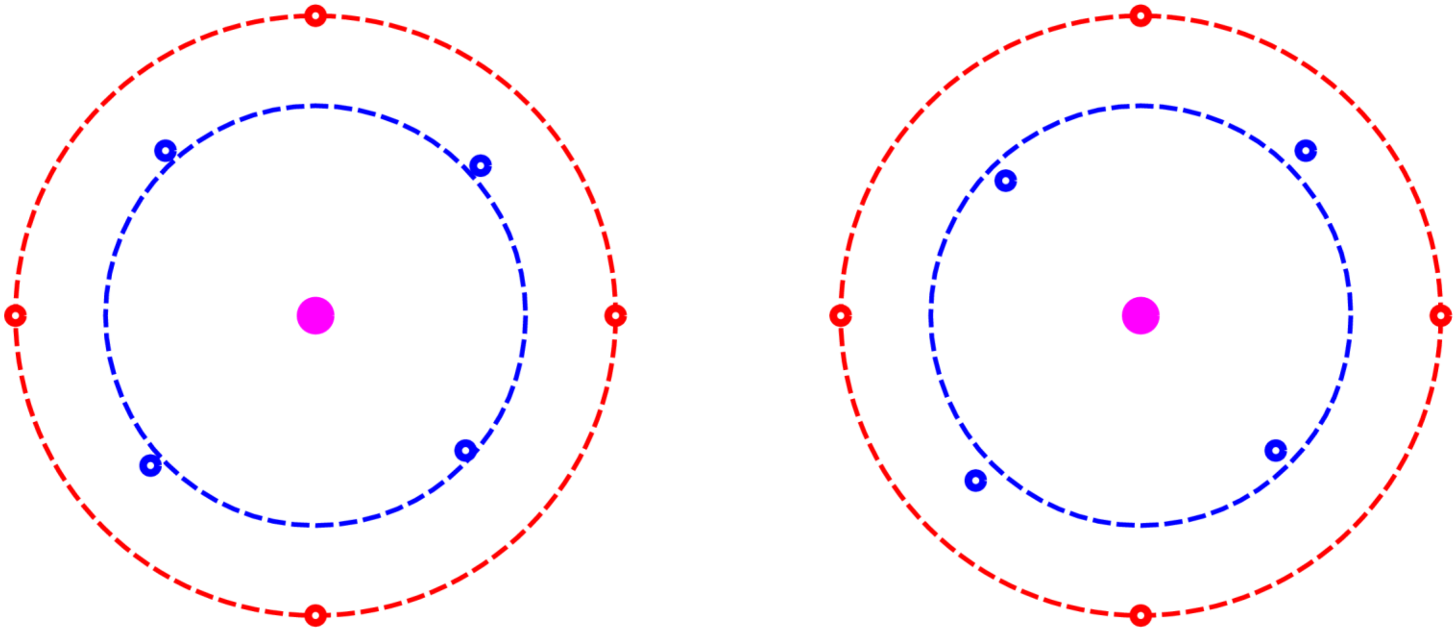
赤原子4個が乗る赤い丸もシェル
「第2シェル」「第二近接シェル」...

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。

...でも一緒にする時もある

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いても
　「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」にズレているので
　「乱れ」と捉えるしかない
・右の例は、規則的に配置がズレているので、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)

包絡線形状:
近接原子種

振幅: 配位数

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

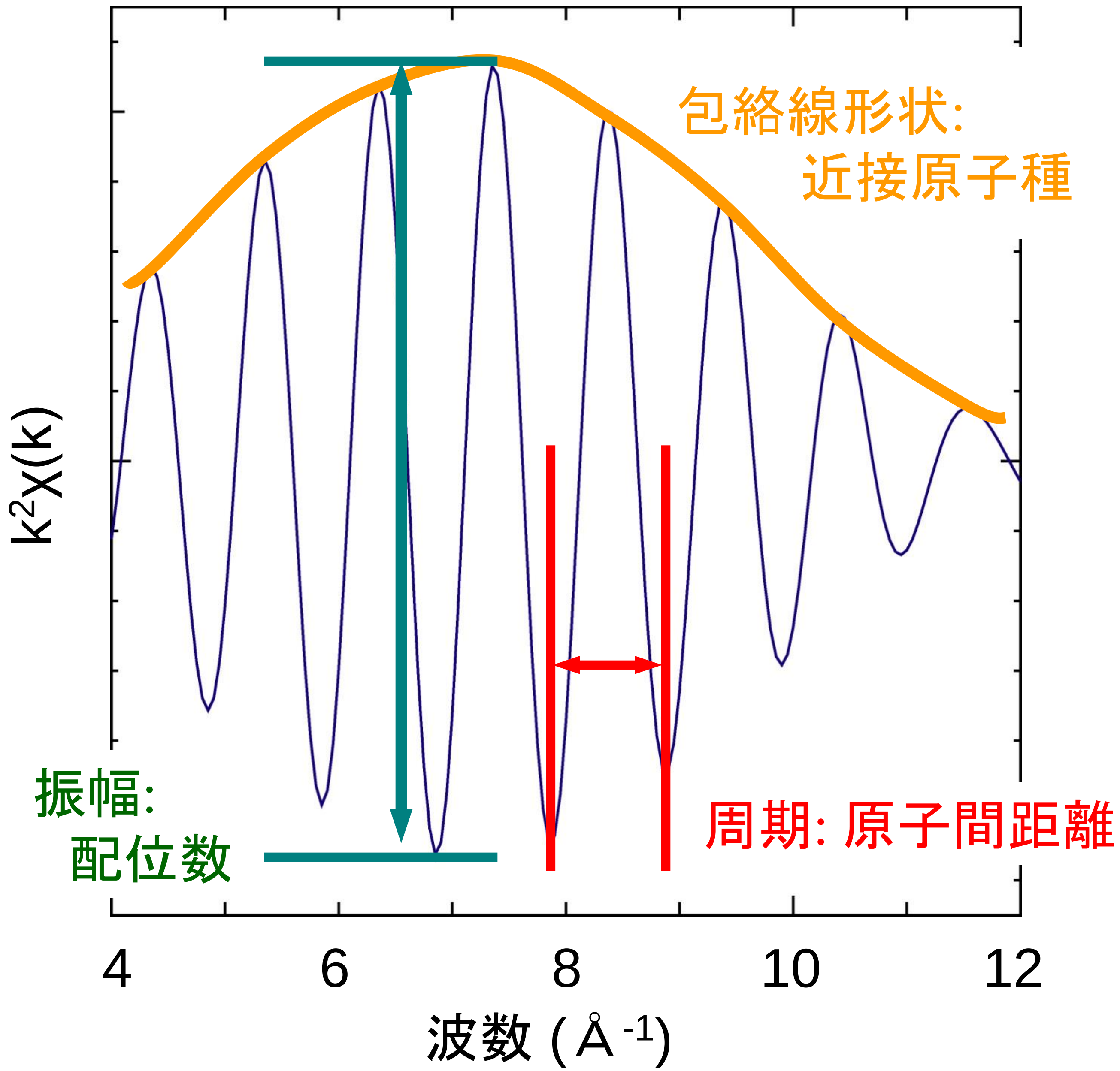
デバイワラ因子: 動的(熱的)、
静的な構造の乱れによる減衰

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: χ(R) のピーク位置は
原子間距離*R*そのものではない。!!

$\phi(k) = C_0 + C_1 k + C_2 k^2 ...$ の様に k の1次の項が
$\phi(k)$ に含まれると、sin の中身は、
$\sin\{2k(R + C_1) + C_0 + C_1 k + C_2 k^2 ...\}$ 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)

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

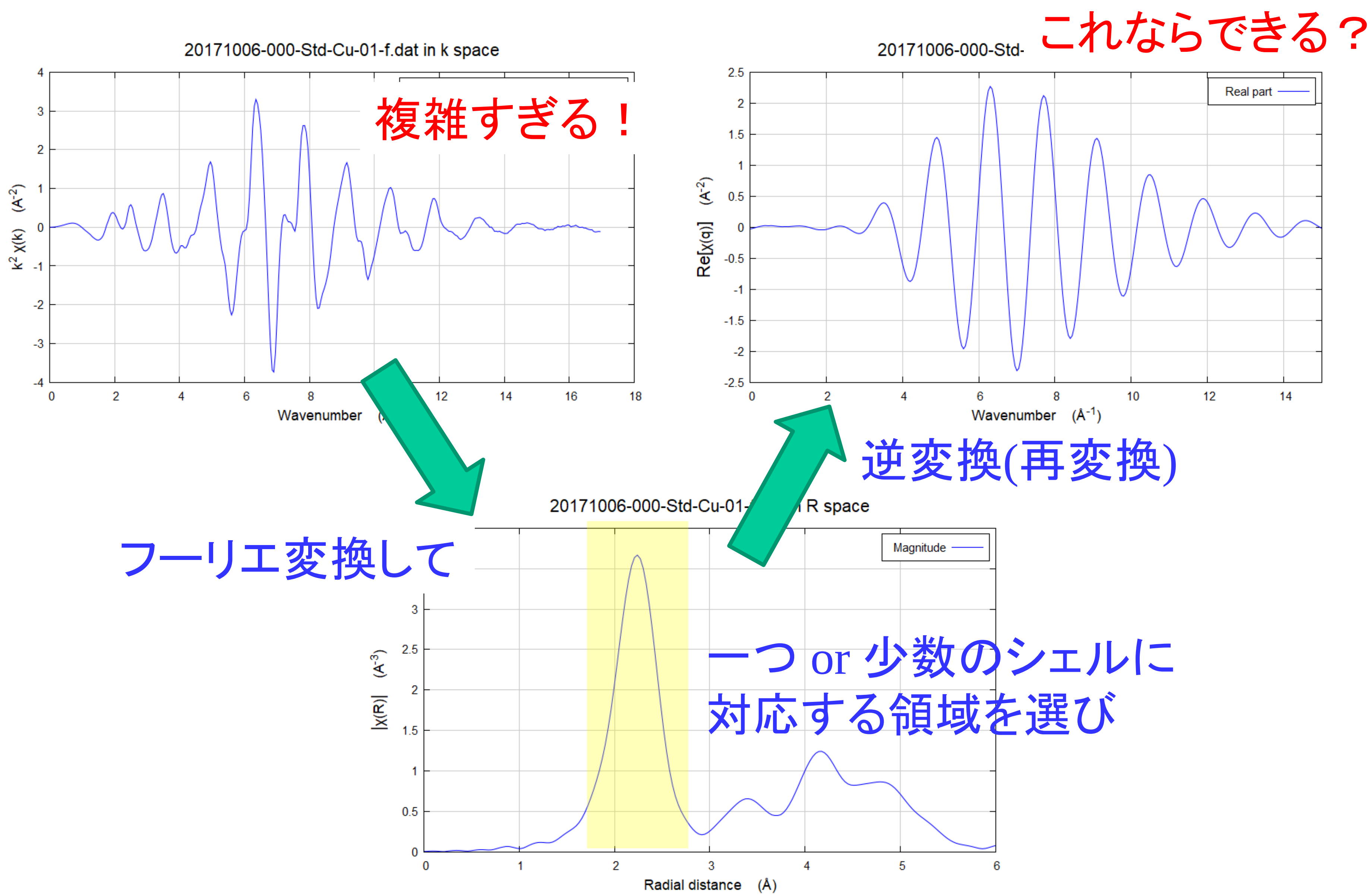
各シェルに対してこの式が書ける

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)



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

散乱原子依存

包絡線形状:
近接原子種

中心原子依存

ポータブル :「持ち運びできる」
別の測定で出た値を
他の測定の解析に使っていい

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

位相因子

ペア依存

ポータブルなパラメータは
「中心原子」、「散乱原子」、「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

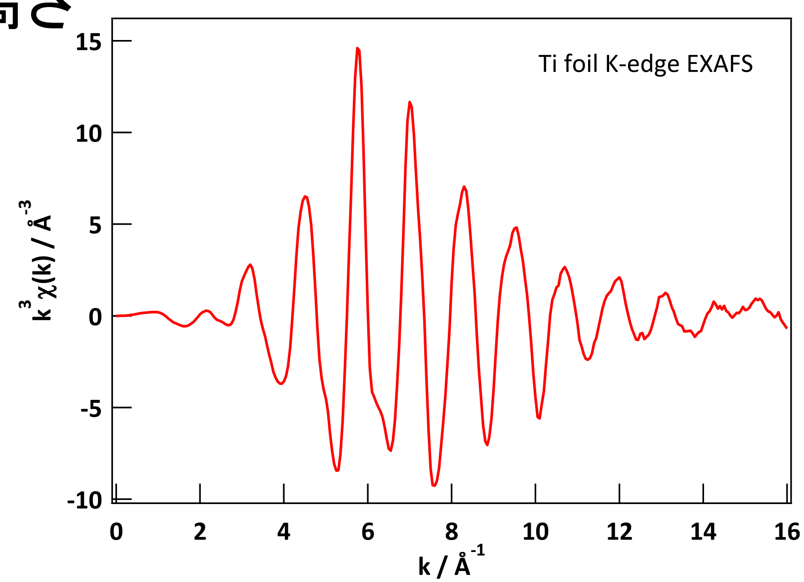
1回の測定であらわにわかる独立の量は3つ。

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

(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、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) 振動のピークの位置

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。(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、Φ、σ、λ

「未知」試料(N、R、σ: 未知、　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、σ、f (組成、距離、乱れ、原子種)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、σ、f (組成、距離、乱れ、原子種)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

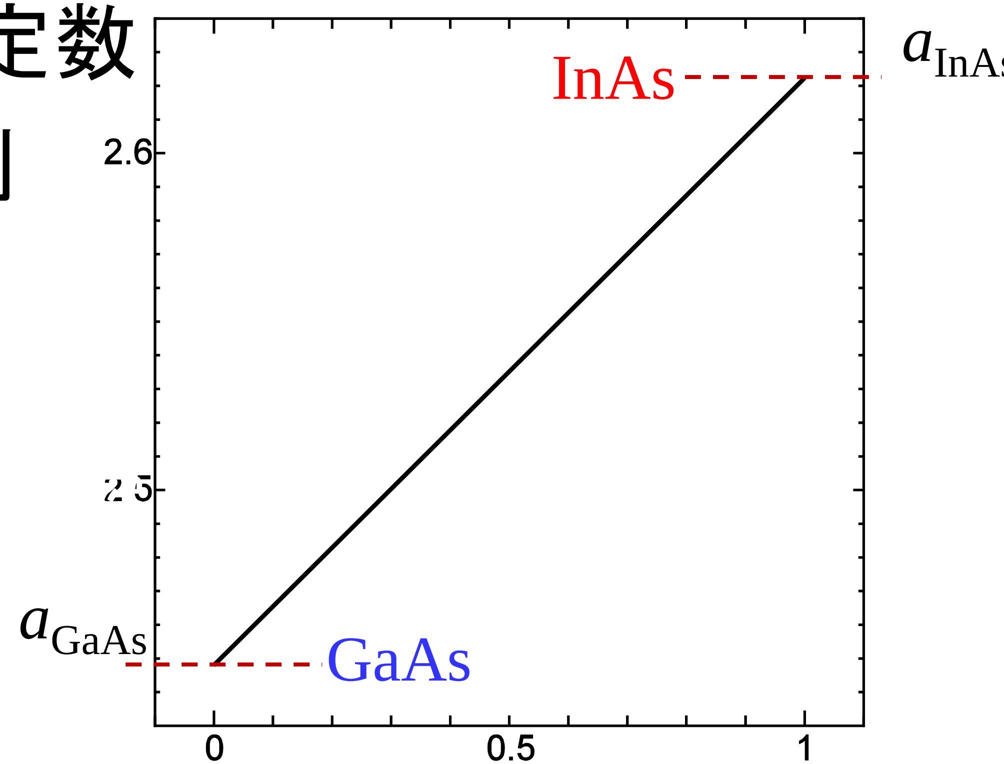
混晶半導体の格子定数

⟺ 組成比に比例

$In_xGa_{1-x}As$ の

格子定数/結合長

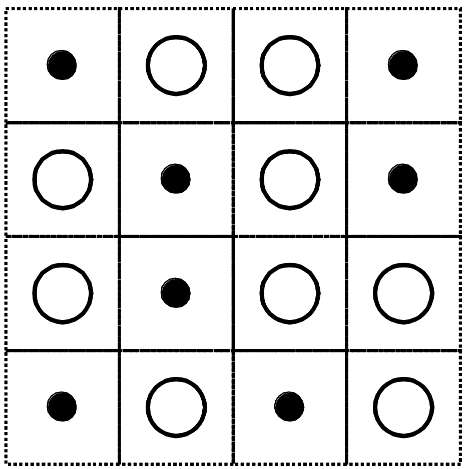
$$x\, a_{\mathrm{InAs}} + (1\text{-}x)\, a_{\mathrm{GaAs}}$$



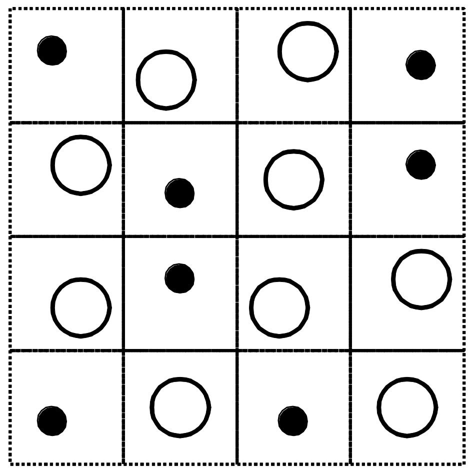
例：InGaAs のEXAFS解析

内部では何が？

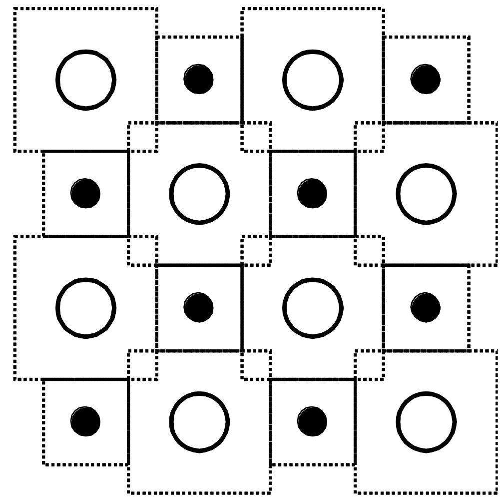
- 平均格子定数の格子位置に整列？
- ランダムな結合長の平均？
- 特殊な規則構造？



(a)



(c)



(b)

例：InGaAs のEXAFS解析

XAFSで見てみよう

1) 測定可能なのは As-K, Ga-K

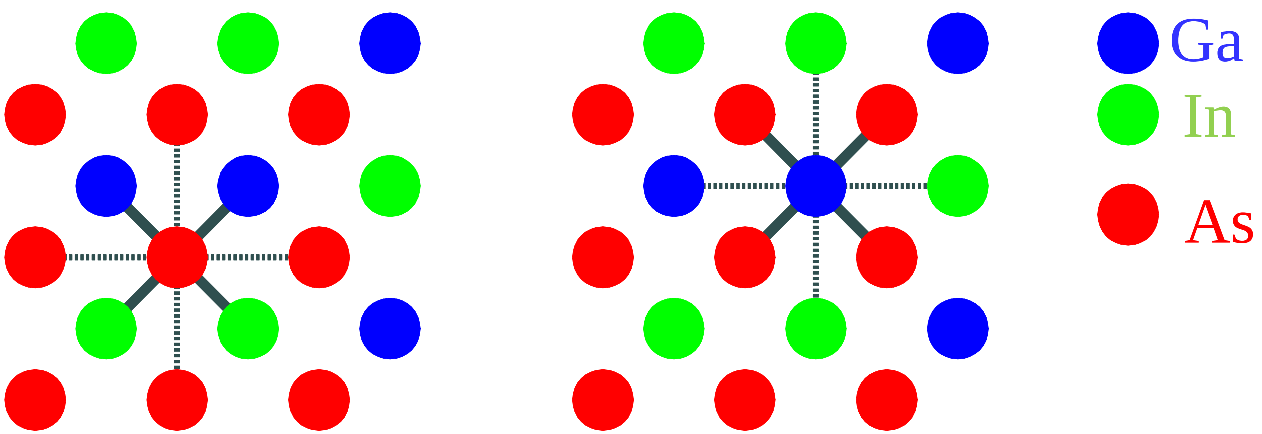
2) 標準試料として準備可能なのは GaAs, InAs

GaAs より Ga->As, As->Ga　　InAs より As->In

3) 未知試料は

$In_xGa_{1-x}As : (InAs)_x(GaAs)_{1-x}$

- 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(As-Ga=2.45、As-In=2.62) は既知。

σ(=0.05)は仮定。λ は無視(∞扱い)。

→ 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、

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

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

例：InGaAs のEXAFS解析

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

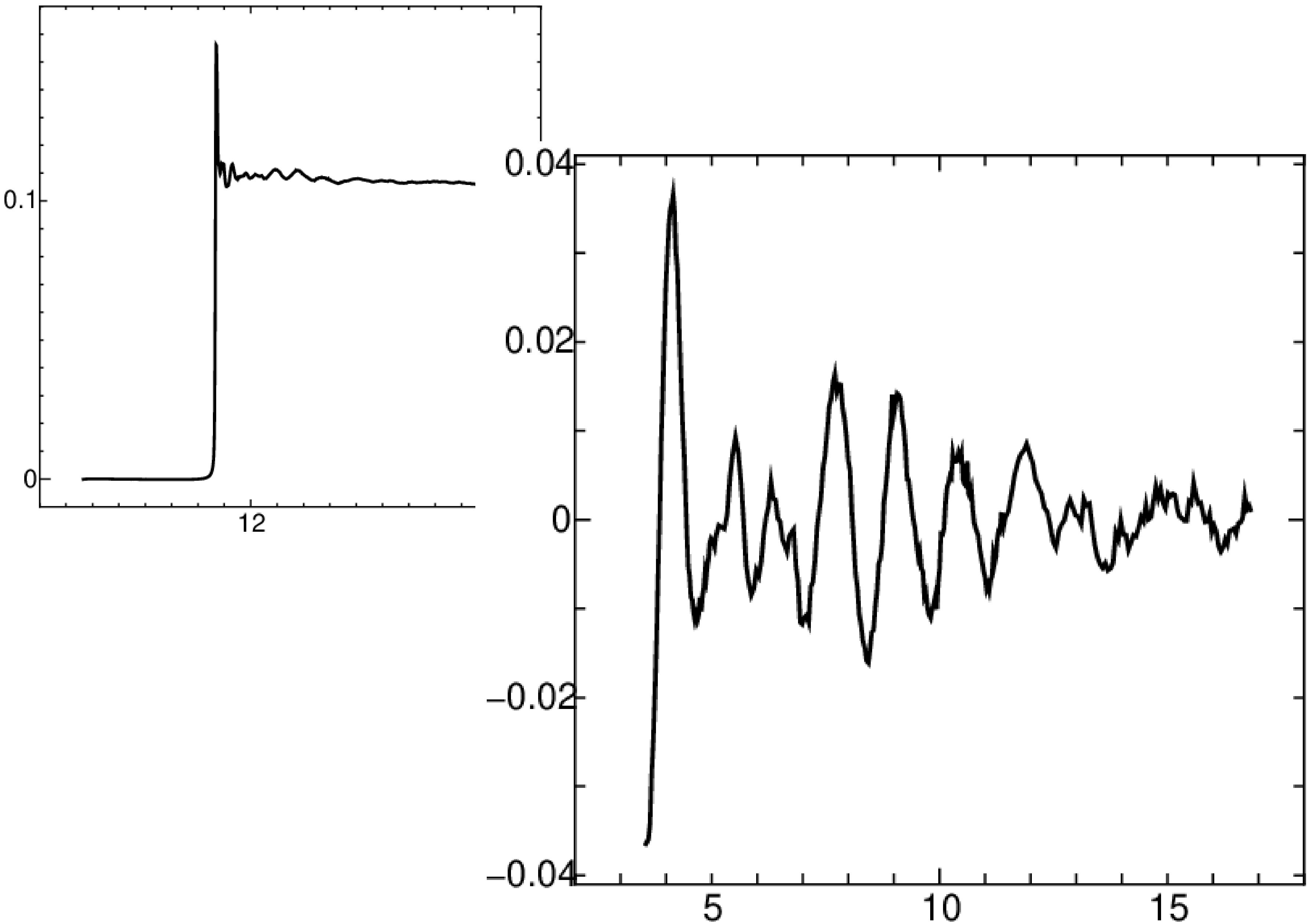
3) 構造未知の InGaAs を測定する。

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、

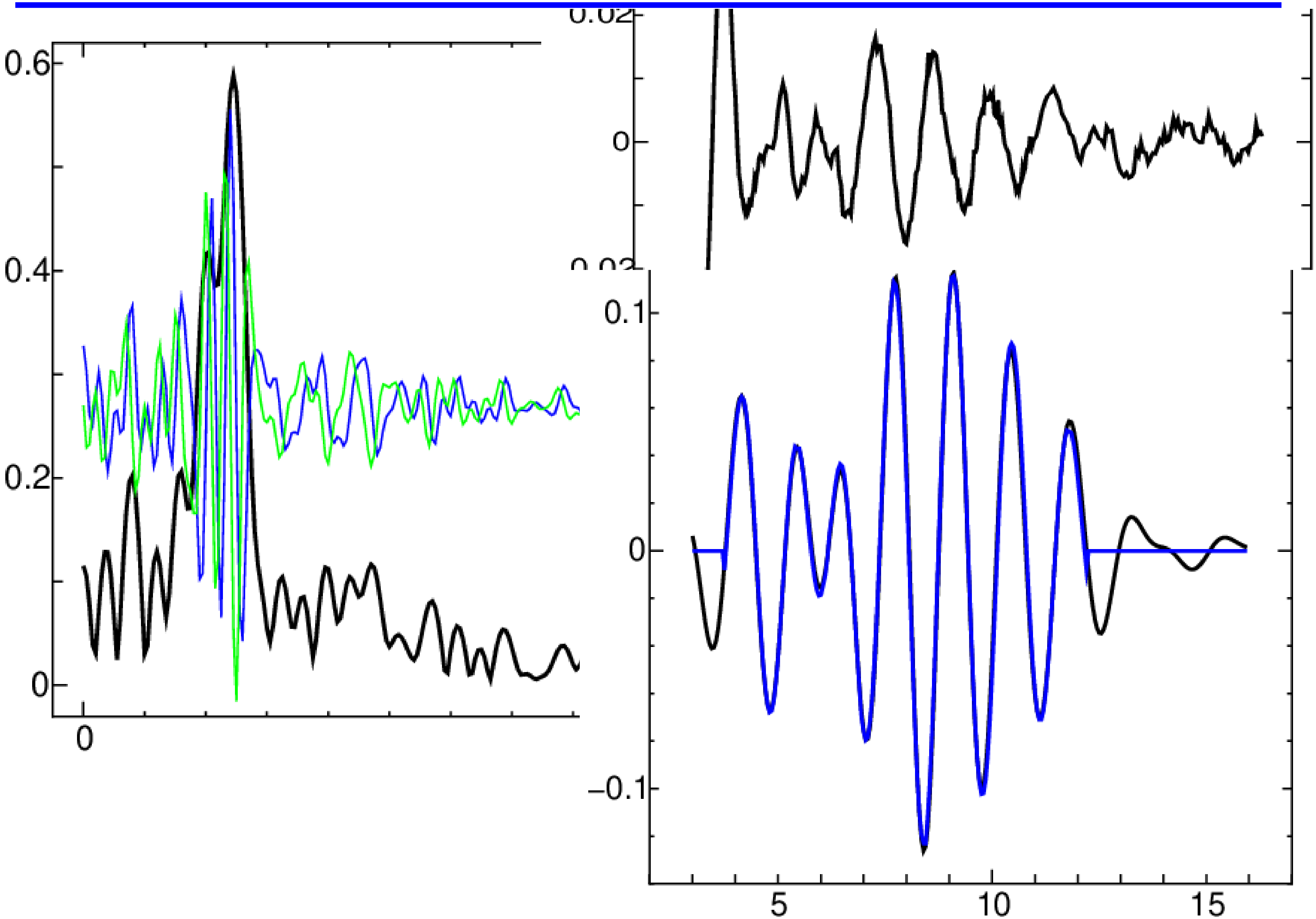
$$\begin{aligned}
\chi(k) &= \chi_{\text{AsIn}}(k) + \chi_{\text{AsGa}}(k) \\
&= \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N_{\text{In}}}{R_{\text{AsIn}}^2} f_{\text{AsIn}} \sin(2kR_{\text{AsIn}} + \phi_{\text{AsIn}}) \exp\left(-2\sigma_{\text{AsIn}}^2 k^2\right) \\
&\quad + \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N_{\text{Ga}}}{R_{\text{AsGa}}^2} f_{\text{AsGa}} \sin(2kR_{\text{AsGa}} + \phi_{\text{AsGa}}) \exp\left(-2\sigma_{\text{AsGa}}^2 k^2\right)
\end{aligned}$$

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

例：InGaAs のEXAFS解析

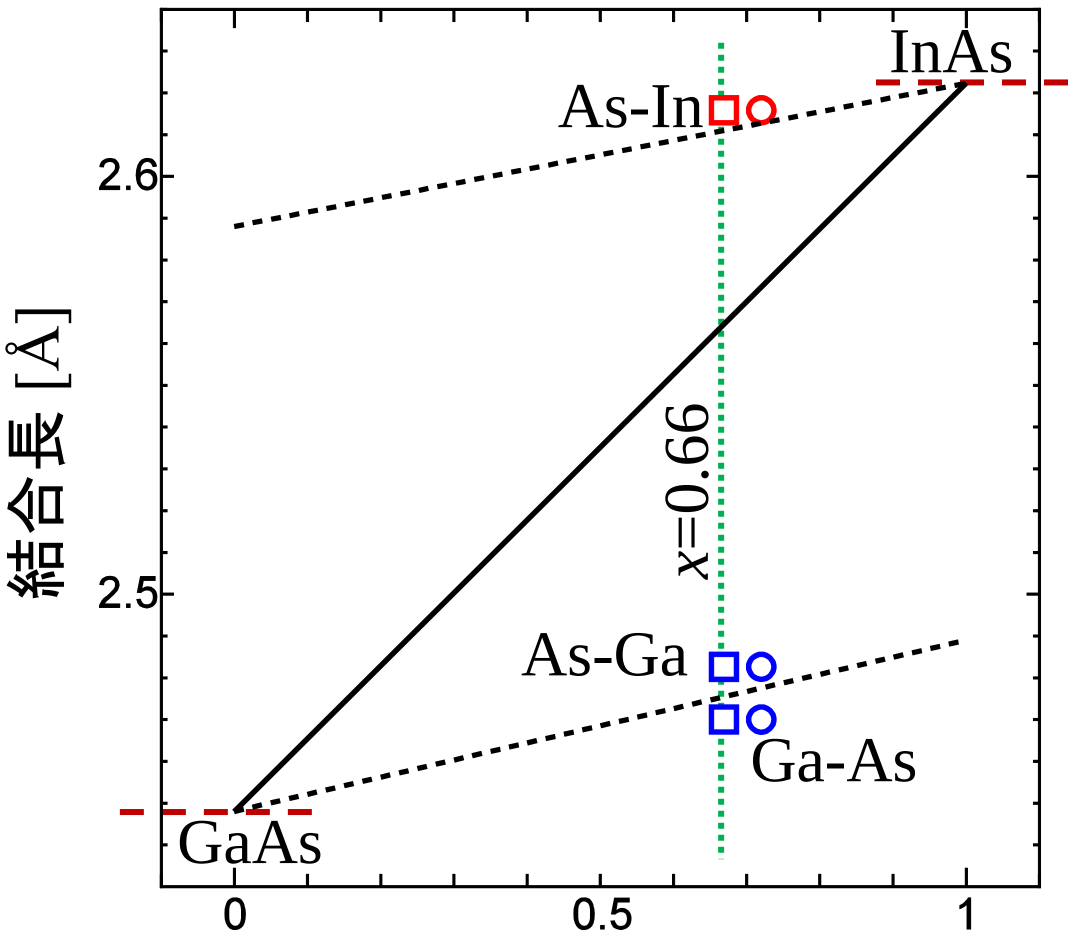


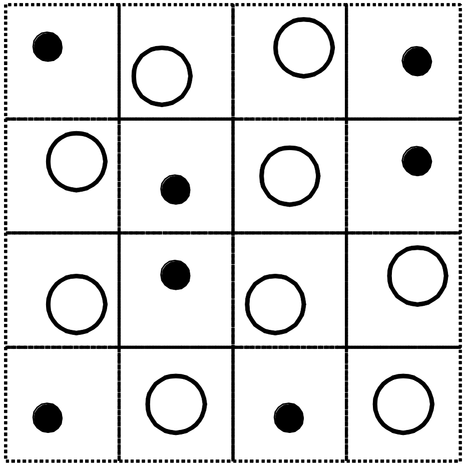
例：InGaAs のEXAFS解析



例 : InGaAs のEXAFS解析

結果





(c)

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.

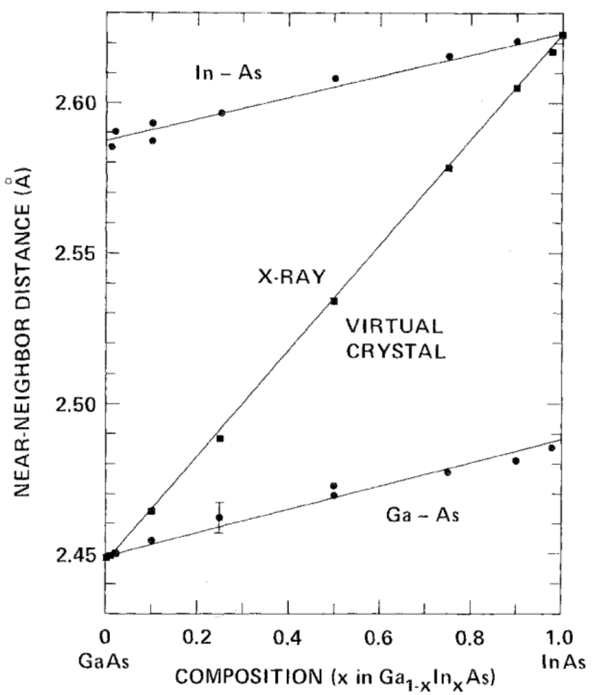
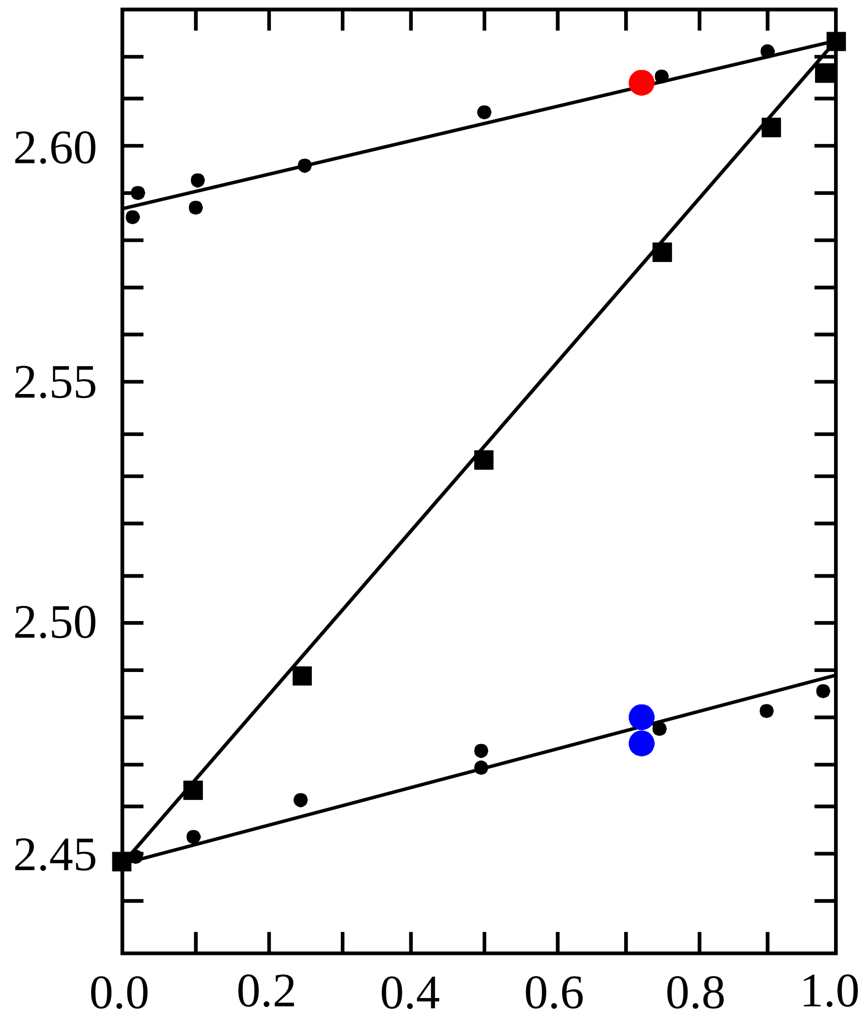
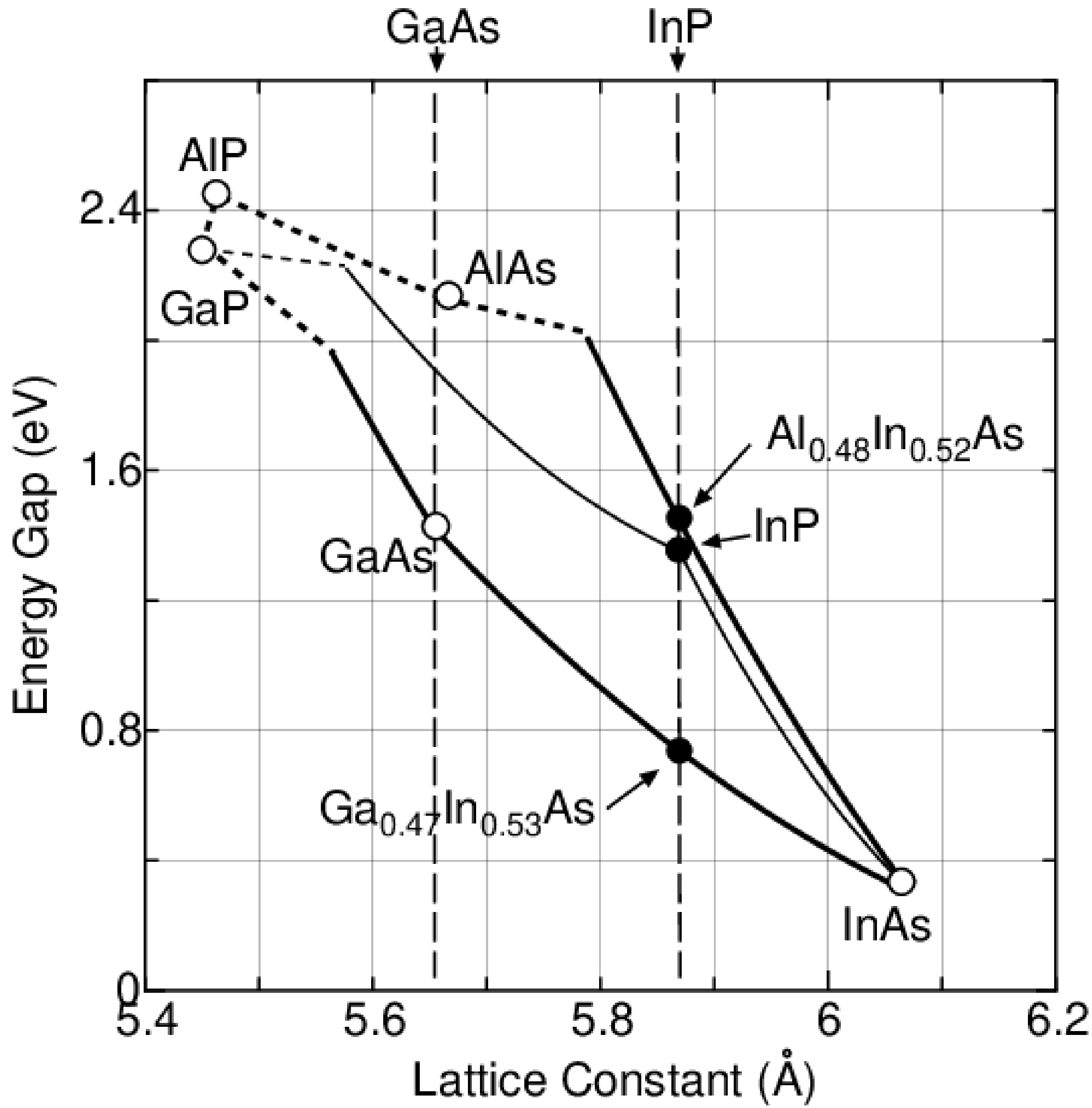


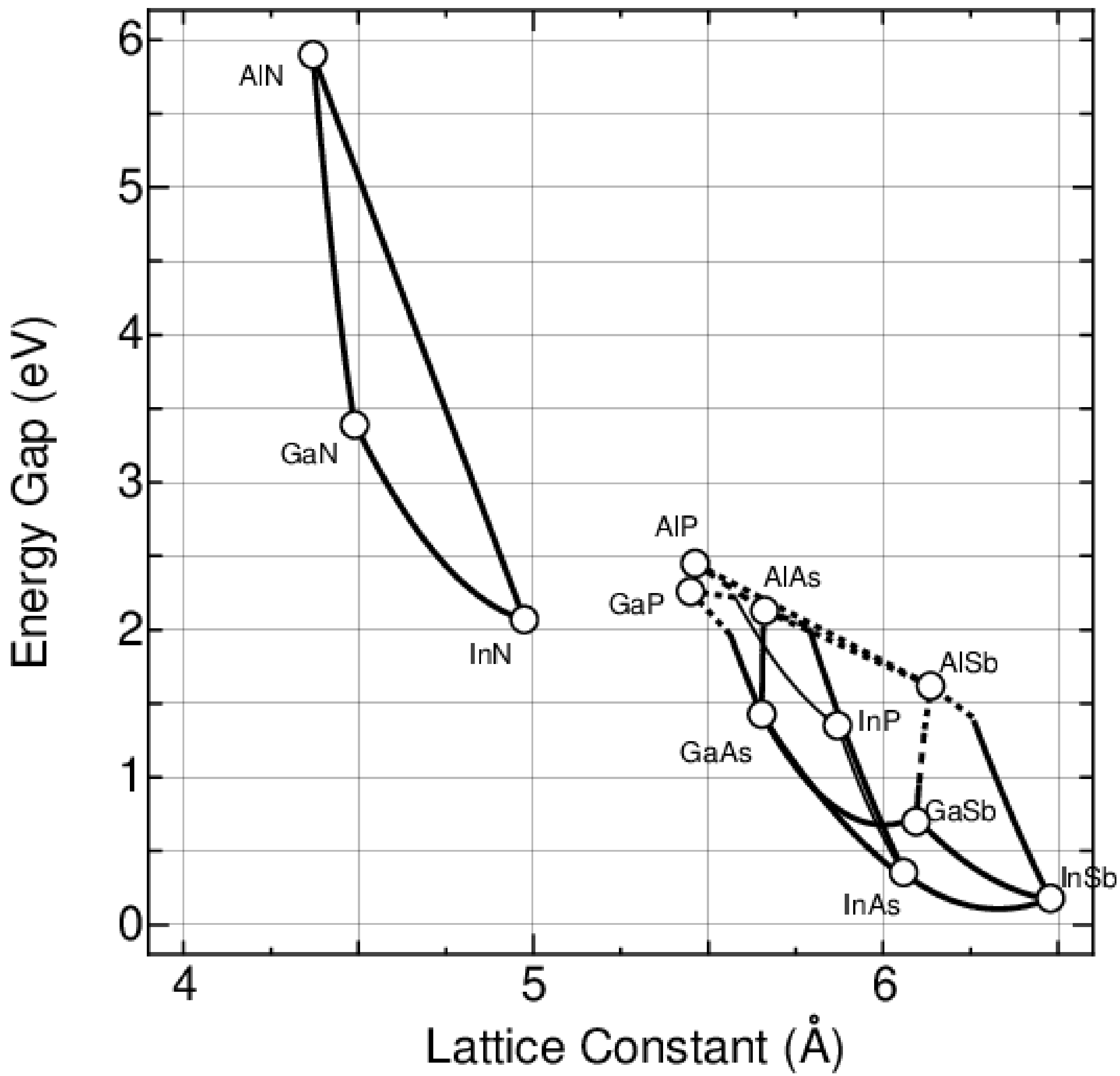
FIG. 2. Near-neighbor distances, Ga-As (lower curve) and In-As (upper curve), vs mole fraction InAs in the alloy $Ga_{1-x}In_xAs$. The average cation-anion spacing calculated from the measured lattice constant, namely, $3^{1/2}a_0/4$ (middle curve), is seen to accurately follow Vegard's Law.



例：InGaAs：化合物半導体



例：InGaAs：化合物半導体



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, 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 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

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

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

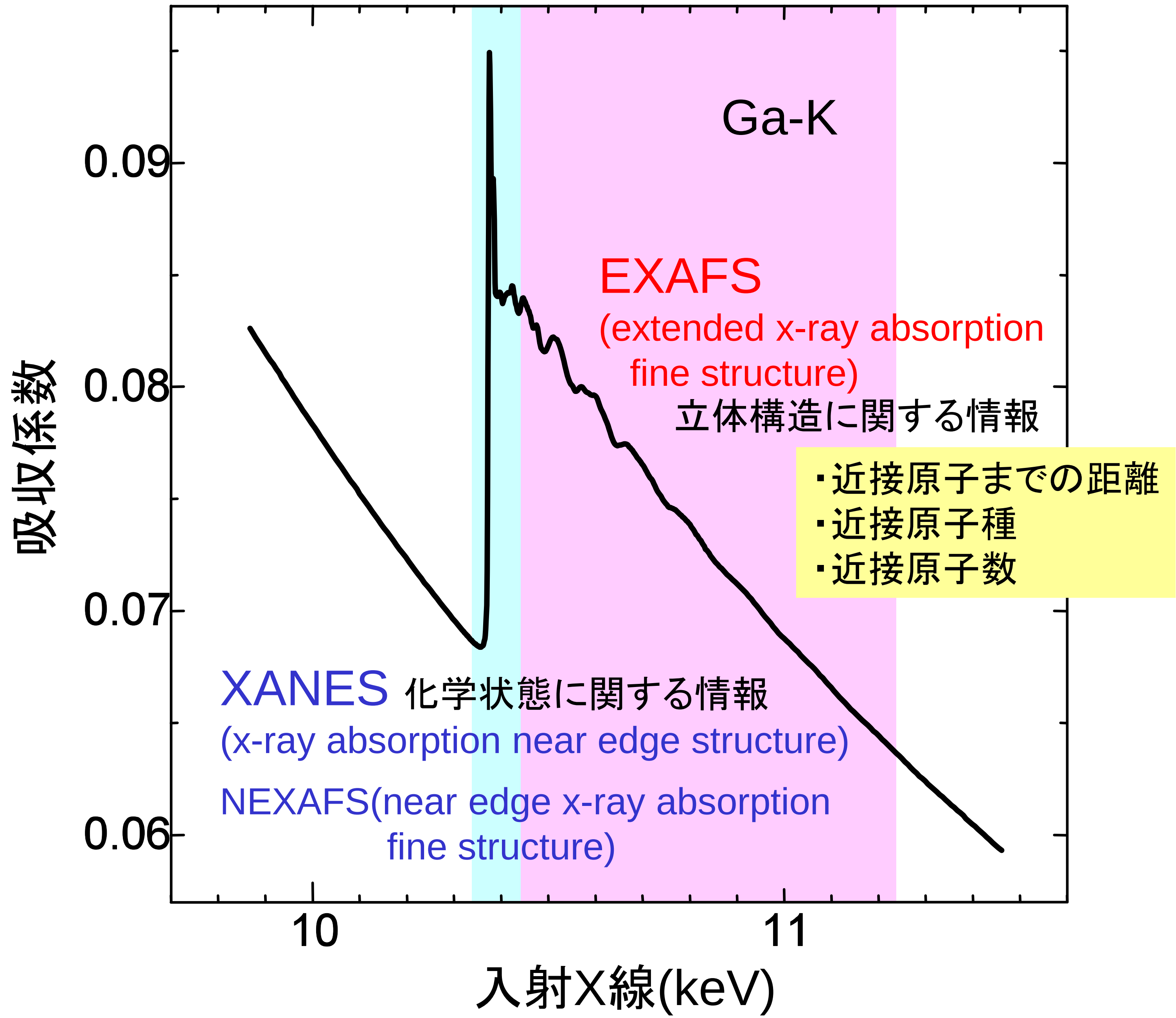
という手順になる。このため、XAFS解析のためには
あらかじめ「構造情報」を得る必要があるように思われがち。

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。



Ga-K
0.09
0.08
0.07
0.06
吸収係数
10
11
入射X線(keV)
EXAFS
(extended x-ray absorption
fine structure)
立体構造に関する情報
・近接原子までの距離
・近接原子種
・近接原子数
XANES 化学状態に関する情報
(x-ray absorption near edge structure)
NEXAFS(near edge x-ray absorption
fine structure)

$\chi(k)$ と $\mathrm{X}(R)$ に関する小話

1. 位相因子
   $\mathrm{X}(R)$ のピーク位置は原子間距離 ？

2. $\mathrm{X}(R)$のピーク形状
   ピークが分裂してたら、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 $\mathrm{X}(R)$ 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: χ(R) のピーク位置は
原子間距離Rそのものではない。!!

包絡線形状:
近接原子種

振幅: 配位数

周期: 原子間距離

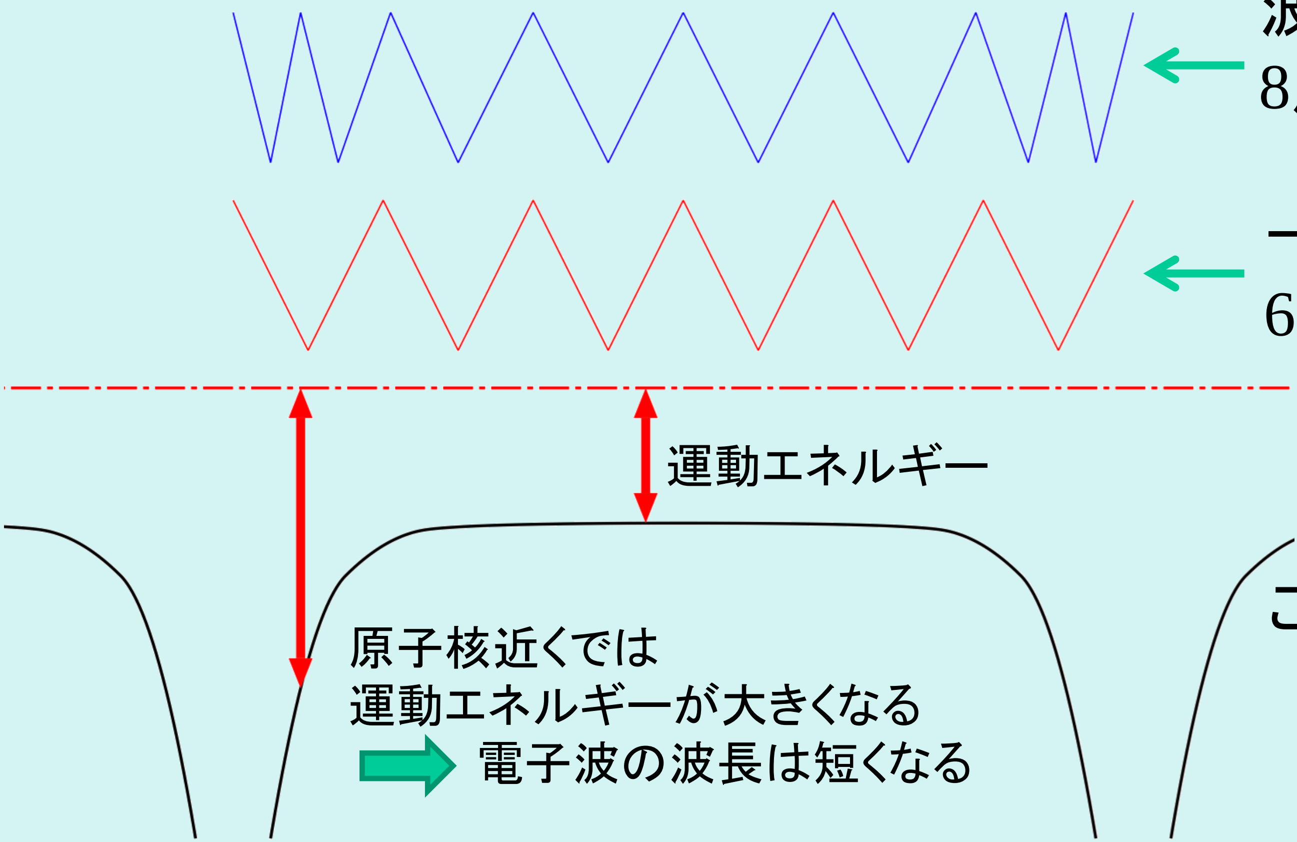
$$\chi(k) = \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N}{R^2} |f(k,\pi)| \sin(2kR + \phi(k)) \exp(-2\sigma^2 k^2 - 2\frac{R}{\lambda})$$

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

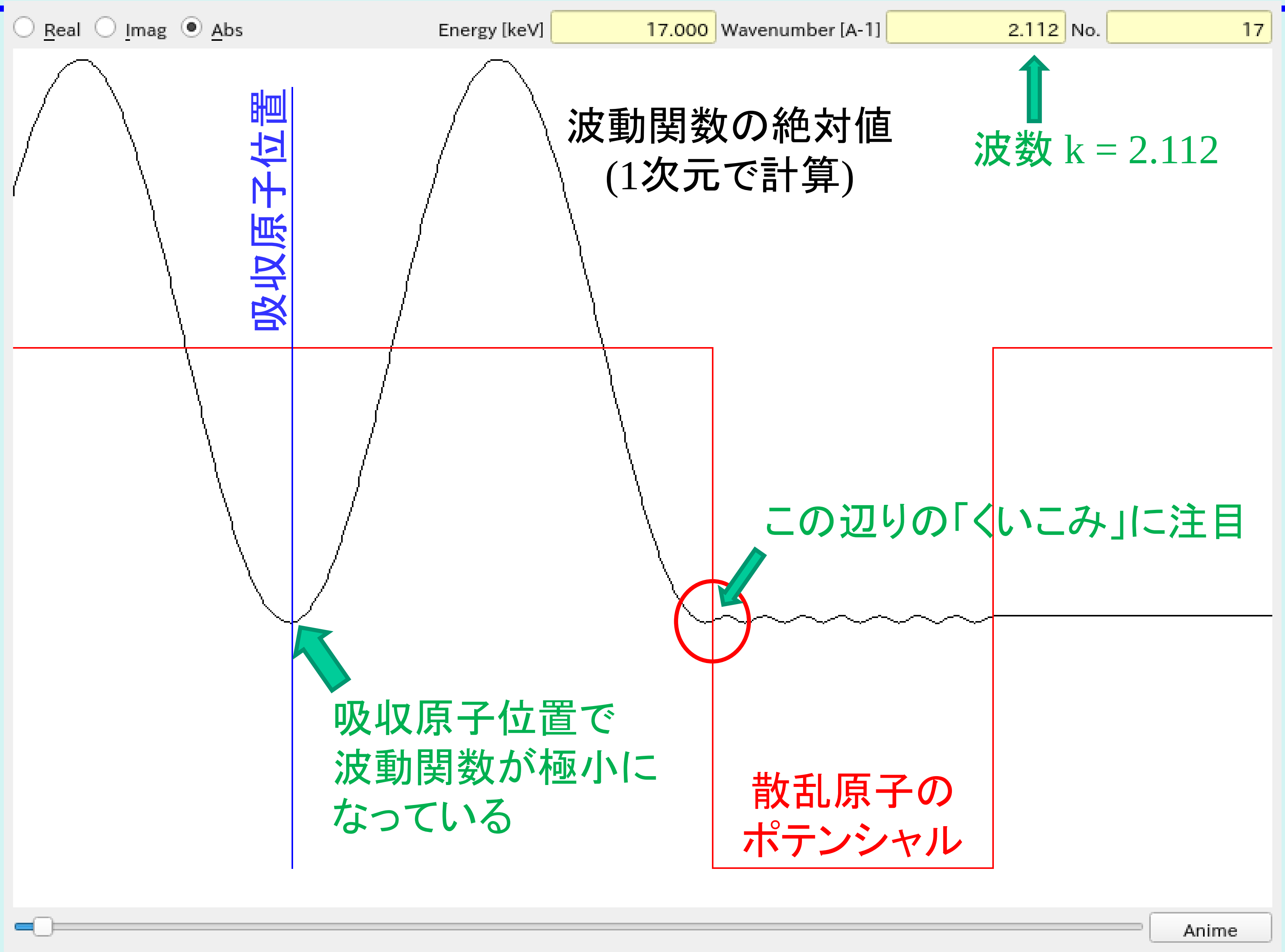
一定波長なら
6周期分だったはず

この差が「位相因子」
(の一つの原因)

中心原子と散乱原子で決まる。
重要!!
(原子間距離や配置に依存しない)

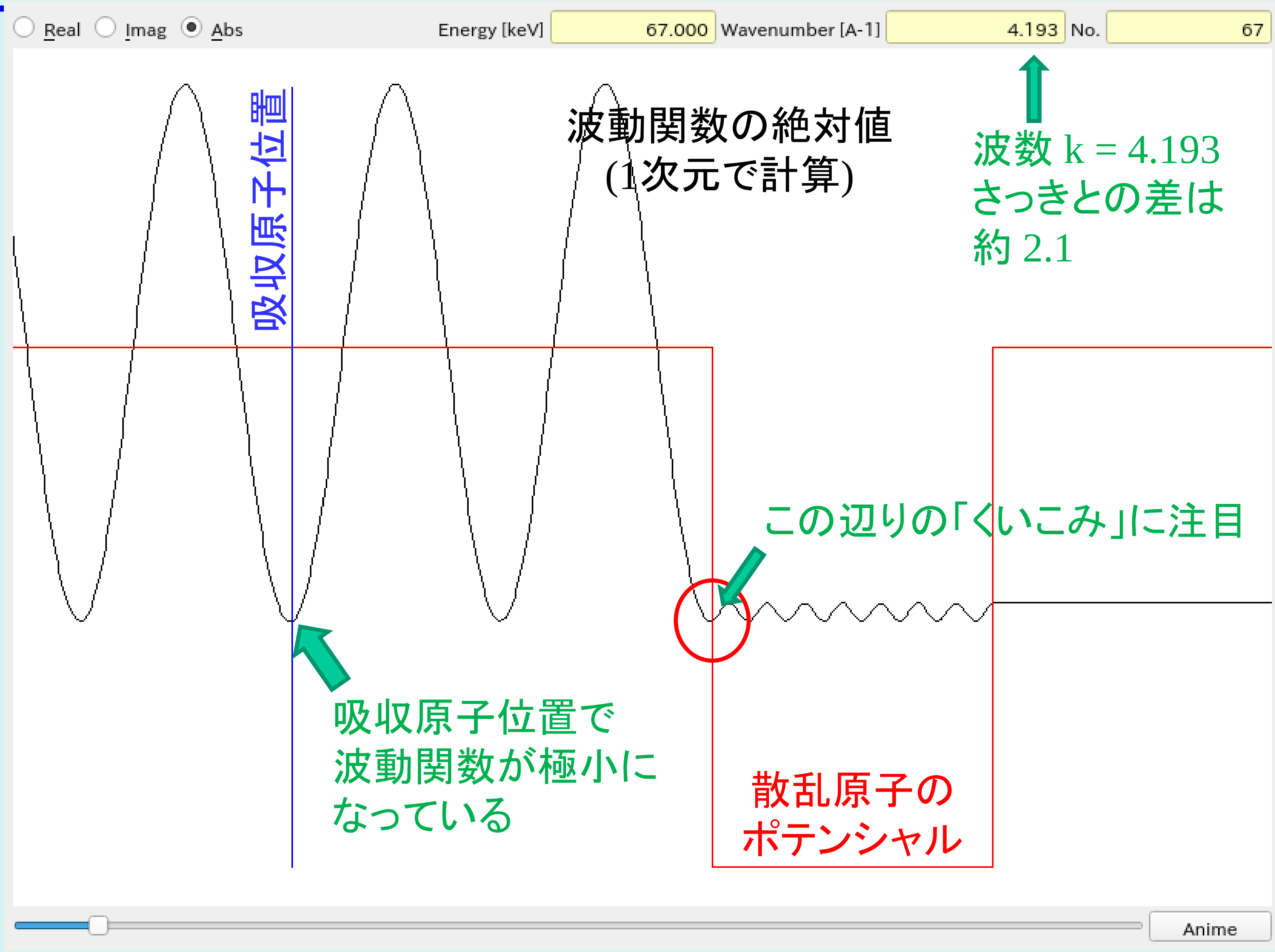
反射することそのものによる位相変化もある。
これも原子が決まると決まる。

位相因子？

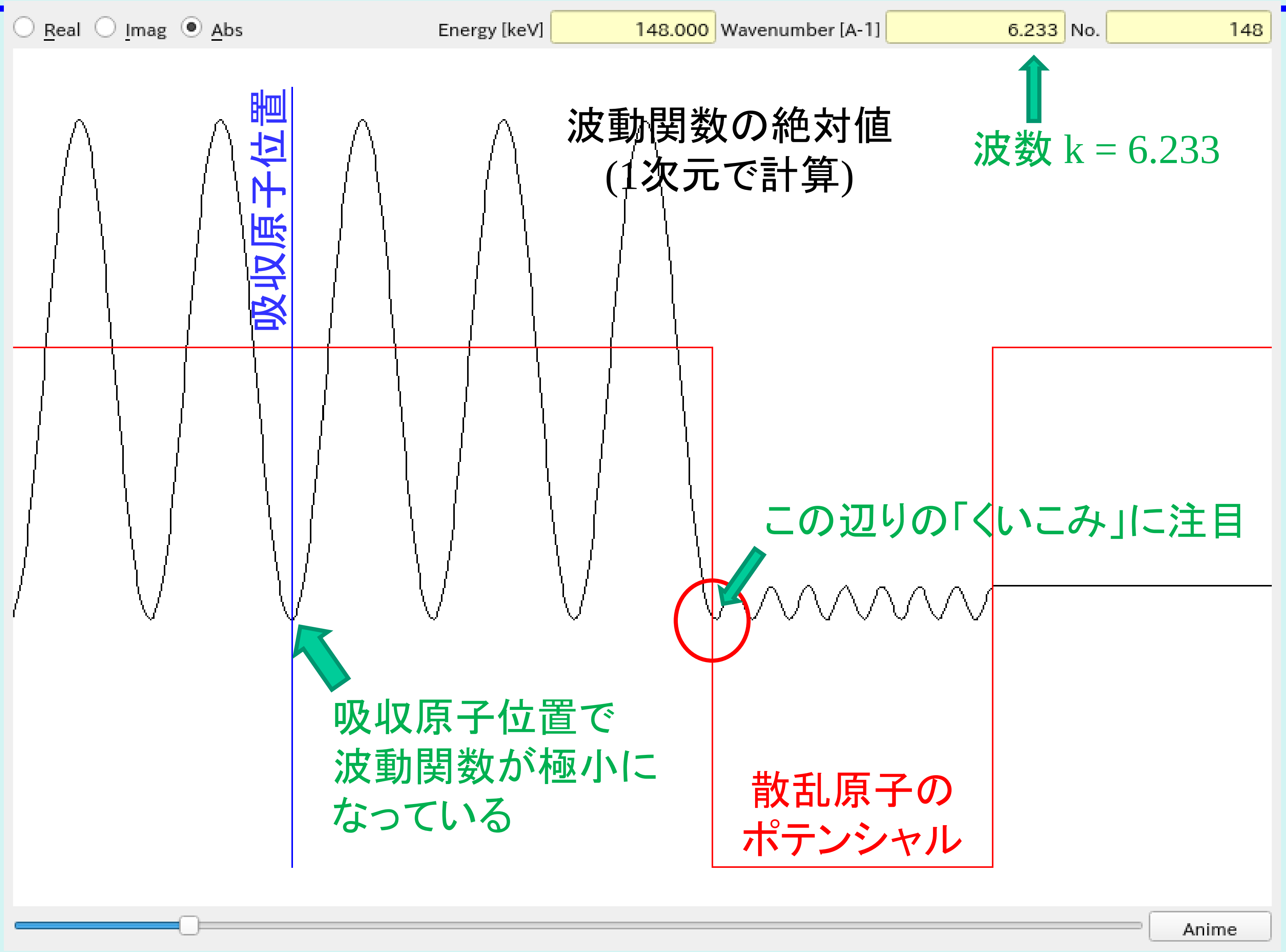


Real
Imag
Abs
Energy [keV]
17.000
Wavenumber [A-1]
2.112
No.
17
吸収原子位置
波動関数の絶対値
(1次元で計算)
波数 k = 2.112
この辺りの「くいこみ」に注目
吸収原子位置で
波動関数が極小に
なっている
散乱原子の
ポテンシャル
Anime

位相因子？

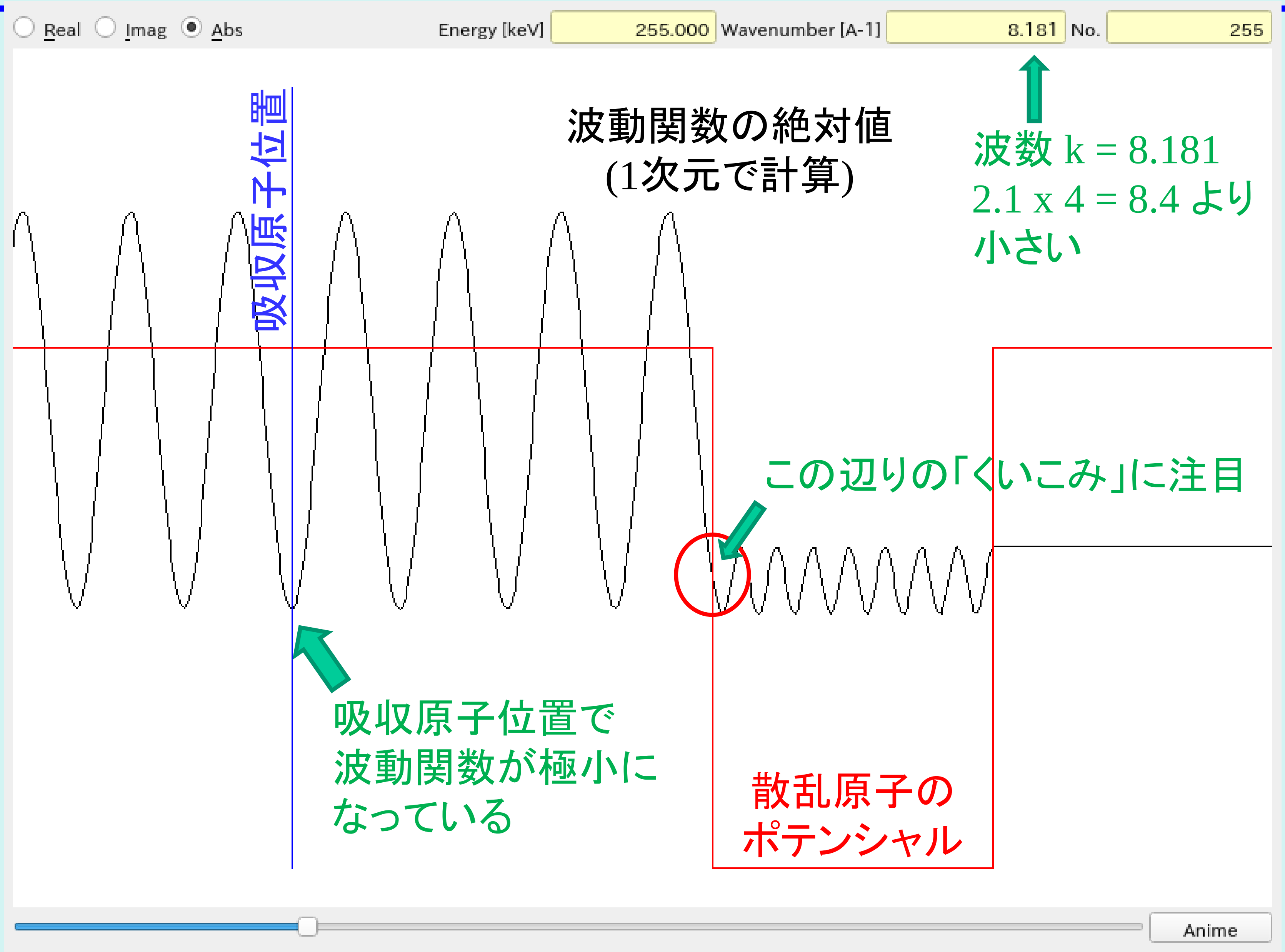

Real
Imag
Abs
Energy [keV]
67.000
Wavenumber [A-1]
4.193
No.
67
吸収原子位置
波動関数の絶対値
(1次元で計算)
波数 k = 4.193
さっきとの差は
約 2.1
この辺りの「くいこみ」に注目
吸収原子位置で
波動関数が極小に
なっている
散乱原子の
ポテンシャル
Anime

位相因子？



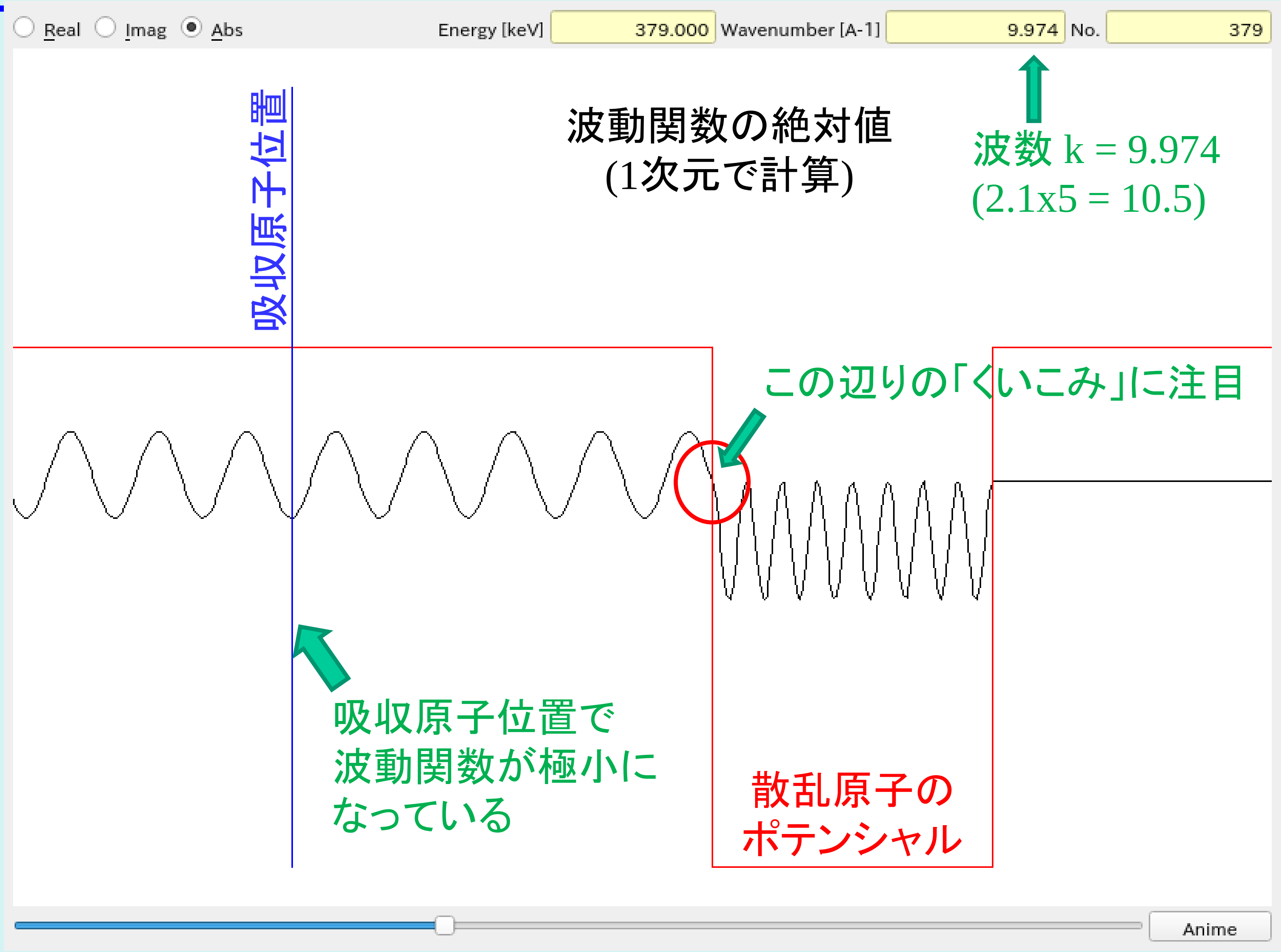
Real
Imag
Abs
Energy [keV]
148.000
Wavenumber [A-1]
6.233
No.
148
波動関数の絶対値
(1次元で計算)
波数 k = 6.233
吸収原子位置
この辺りの「くいこみ」に注目
吸収原子位置で
波動関数が極小に
なっている
散乱原子の
ポテンシャル
Anime

位相因子？



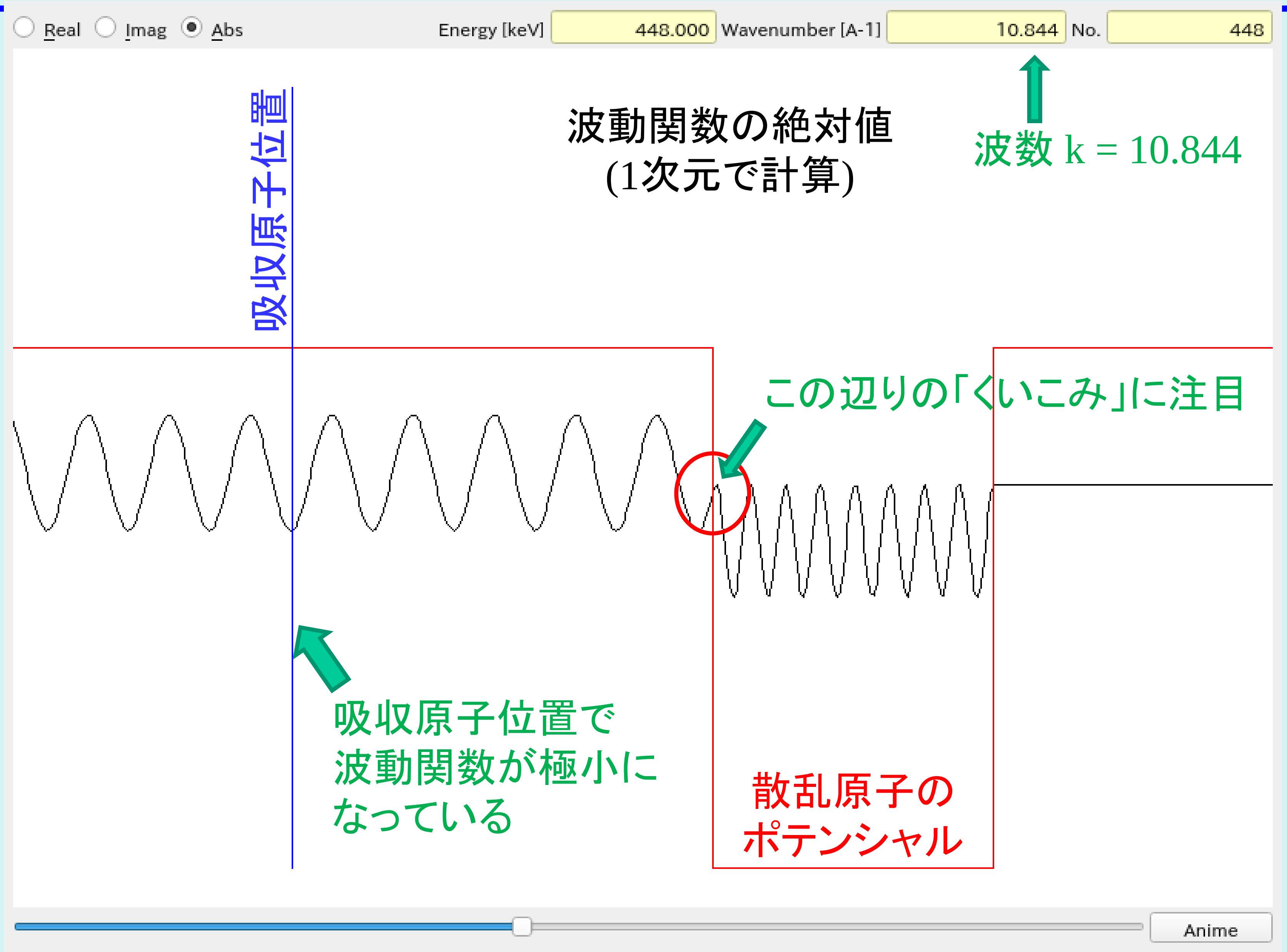
Real
Imag
Abs
Energy [keV]
255.000
Wavenumber [A-1]
8.181
No.
255
吸収原子位置
波動関数の絶対値
(1次元で計算)
波数 k = 8.181
2.1 x 4 = 8.4 より
小さい
この辺りの「くいこみ」に注目
吸収原子位置で
波動関数が極小に
なっている
散乱原子の
ポテンシャル
Anime

位相因子？



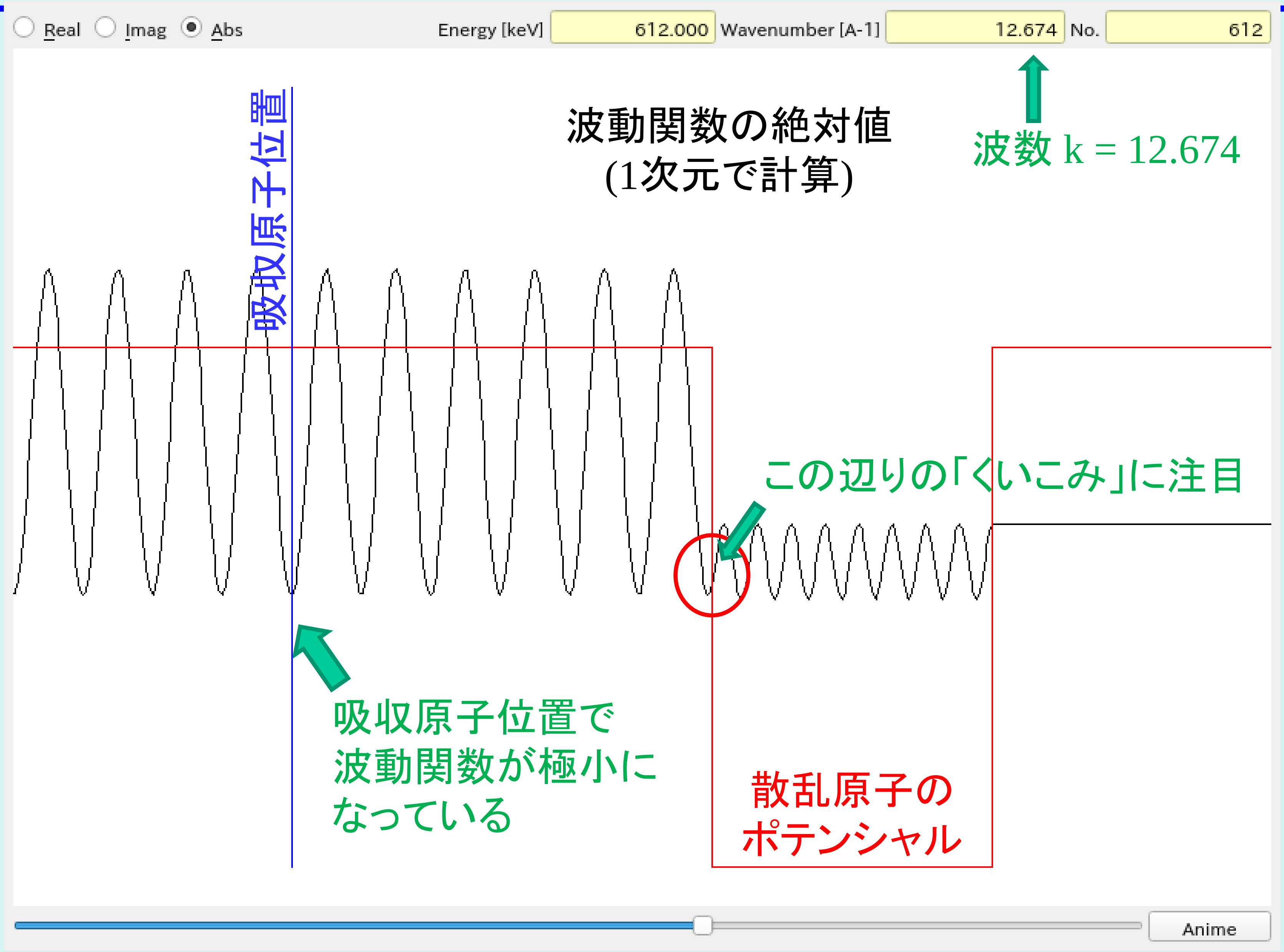
Real
Imag
Abs
Energy [keV]
379.000
Wavenumber [A-1]
9.974
No.
379
吸収原子位置
波動関数の絶対値
(1次元で計算)
波数 k = 9.974
(2.1x5 = 10.5)
この辺りの「くいこみ」に注目
吸収原子位置で
波動関数が極小に
なっている
散乱原子の
ポテンシャル
Anime

位相因子？



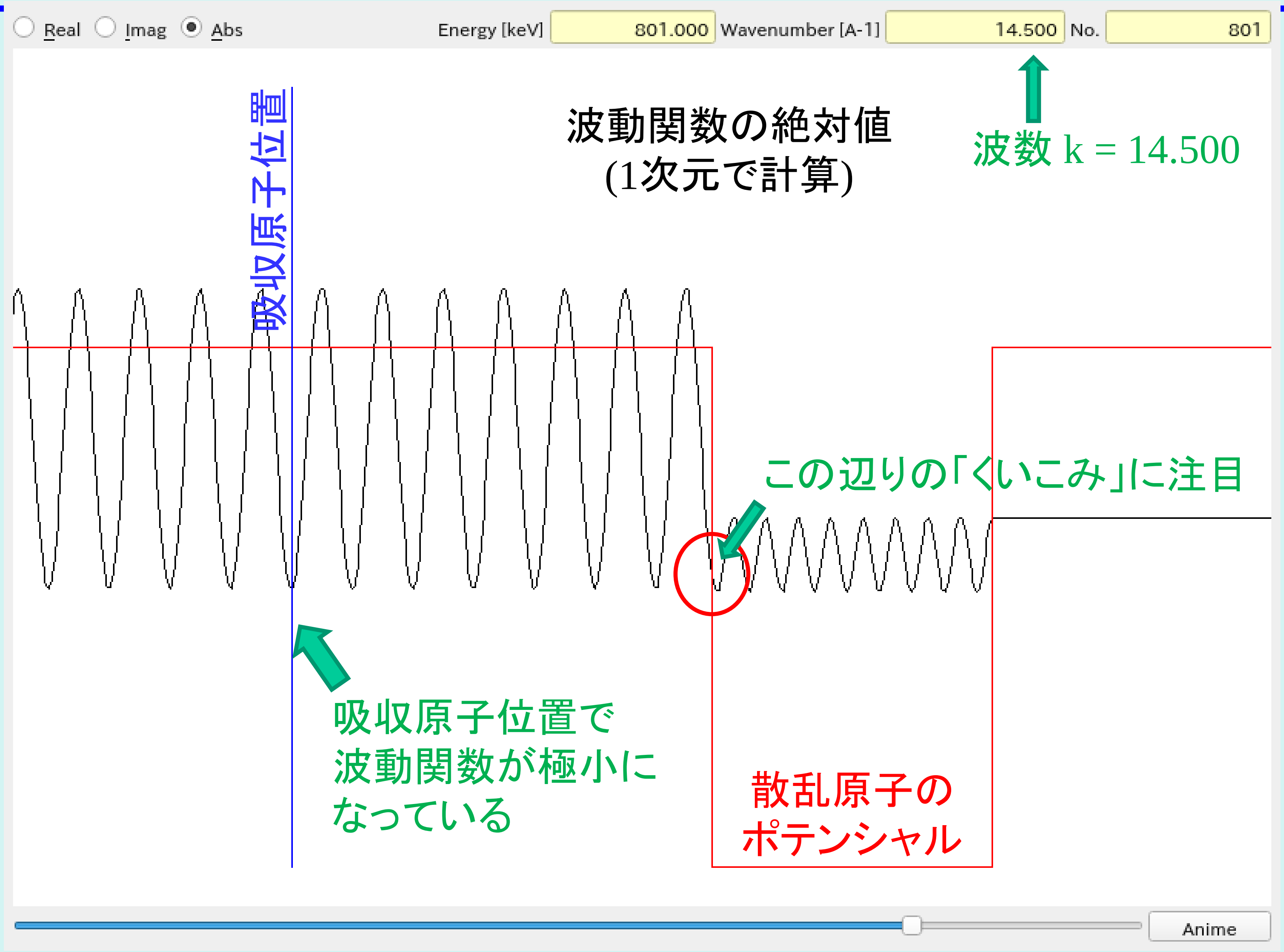
Real
Imag
Abs
Energy [keV]
448.000
Wavenumber [A-1]
10.844
No.
448
吸収原子位置
波動関数の絶対値
(1次元で計算)
波数 k = 10.844
この辺りの「くいこみ」に注目
吸収原子位置で
波動関数が極小に
なっている
散乱原子の
ポテンシャル
Anime

位相因子？

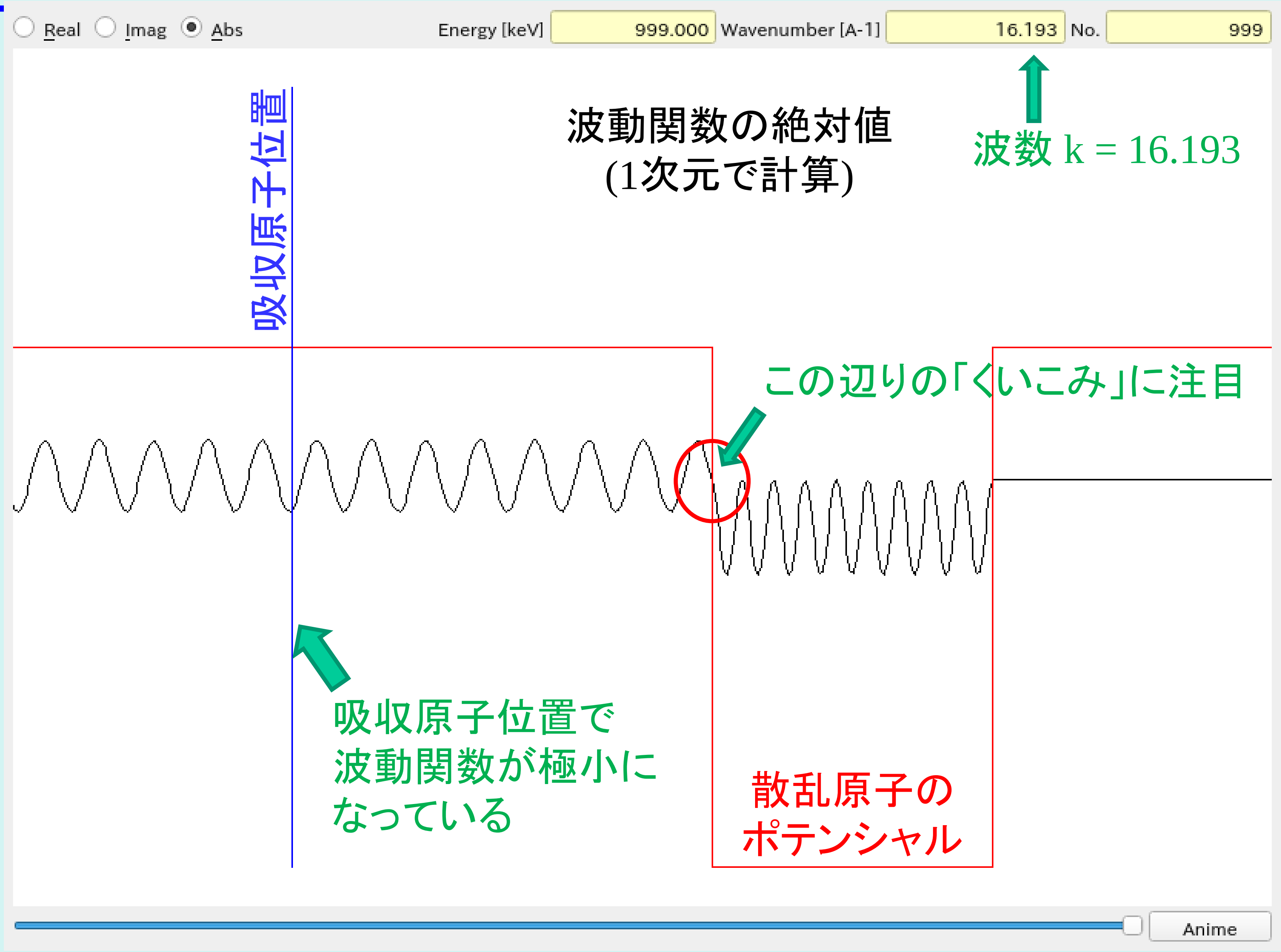


Real
Imag
Abs
Energy [keV]
612.000
Wavenumber [A-1]
12.674
No.
612
吸収原子位置
波動関数の絶対値
(1次元で計算)
波数 k = 12.674
この辺りの「くいこみ」に注目
吸収原子位置で
波動関数が極小に
なっている
散乱原子の
ポテンシャル
Anime

位相因子？

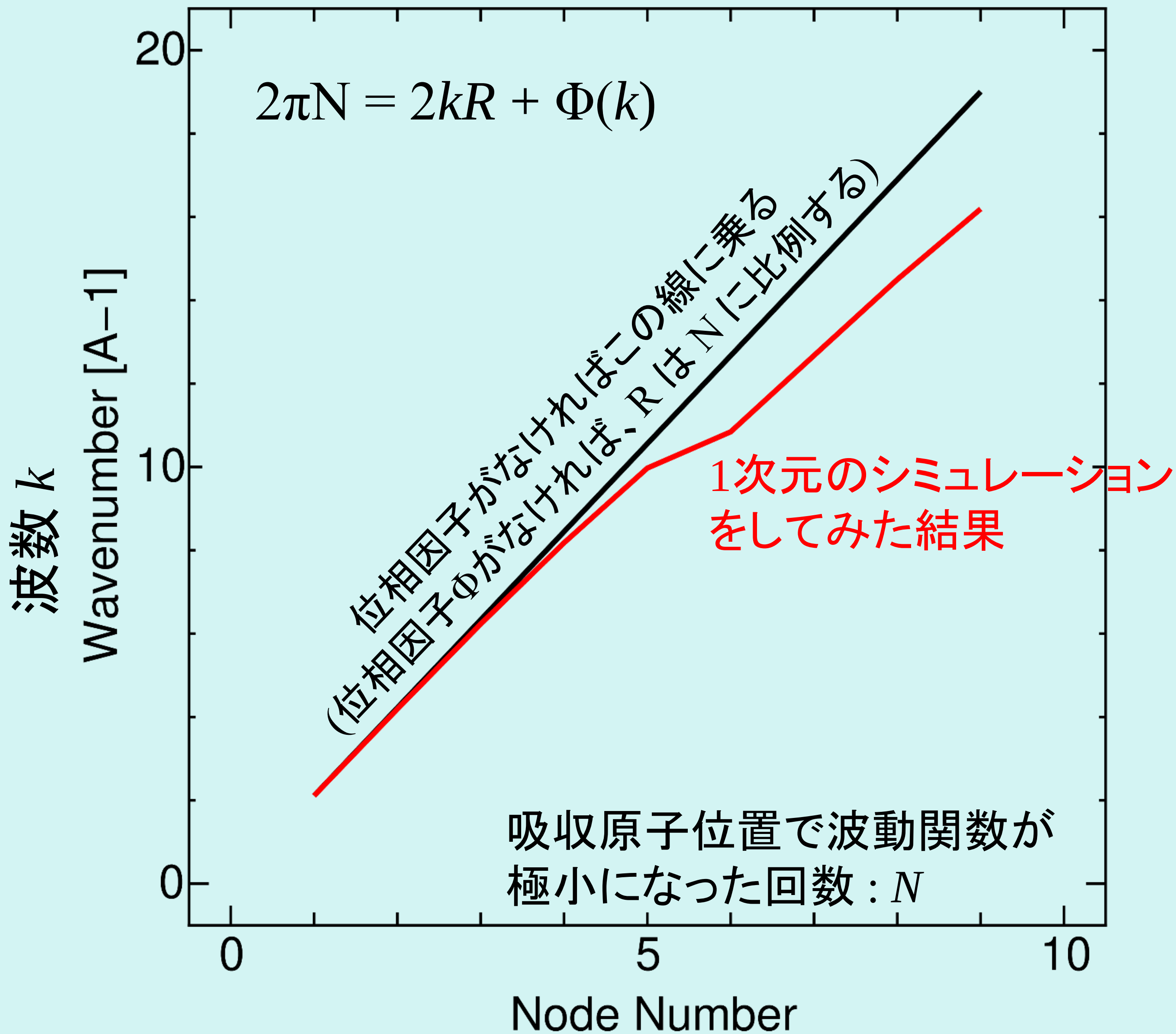

Real
Imag
Abs
Energy [keV]
801.000
Wavenumber [A-1]
14.500
No.
801
波動関数の絶対値
(1次元で計算)
波数 k = 14.500
吸収原子位置
この辺りの「くいこみ」に注目
吸収原子位置で
波動関数が極小に
なっている
散乱原子の
ポテンシャル
Anime

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
Anime

位相因子？



$2\pi N = 2kR + \Phi(k)$
位相因子がなければこの線に乗る
(位相因子Φがなければ、R は N に比例する)
1次元のシミュレーション
をしてみた結果
吸収原子位置で波動関数が
極小になった回数 : N
波数 k
Wavenumber [A−1]
Node Number
0
5
10
0
10
20

EXAFSスペクトルに含まれる情報

注意: χ(R) のピーク位置は
原子間距離Rそのものではない。!!

$\emptyset(k) = C_0 + C_1 k + C_2 k^2 \ldots$ の様に k の1次の項が
$\emptyset(k)$ に含まれると、sin の中身は、
$\sin\{2k(R + C_1) + C_0 + C_1 k + C_2 k^2 \ldots\}$ となる。

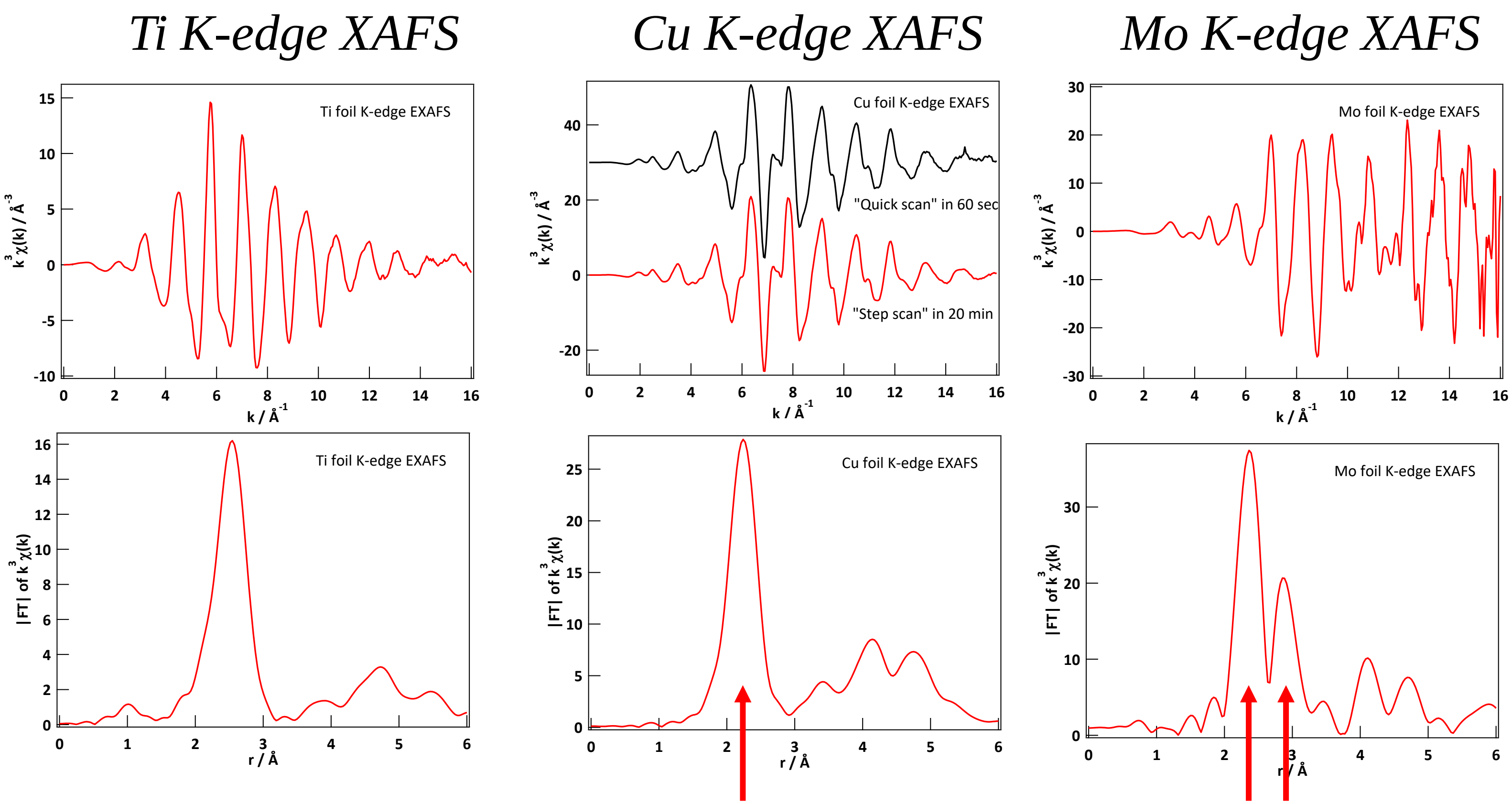
$$\chi(k) = \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N}{R^2} |f(k,\pi)| \sin(2kR + \phi(k)) \exp(-2\sigma^2 k^2 - 2\frac{R}{\lambda})$$

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 $R + C_1$ の位置にズレレる。

$\chi(k)$ と $\mathrm{X}(R)$ に関する小話

1. 位相因子
   $\mathrm{X}(R)$ のピーク位置は原子間距離 ？
2. $\mathrm{X}(R)$のピーク形状
   ピークが分裂してたら、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 $\mathrm{X}(R)$ 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

χ(R) に現れるピークの形状



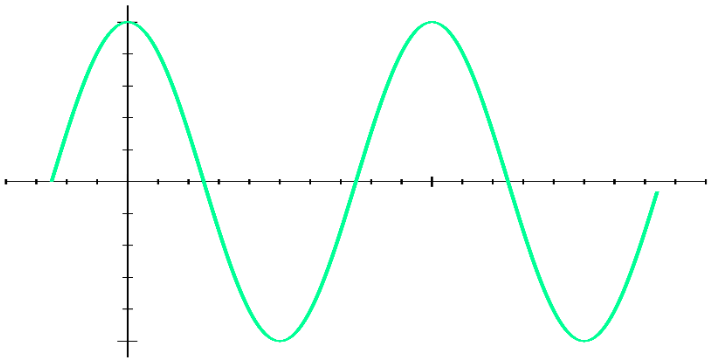
ピークがある位置の数字を
そのまま原子間距離と思ってはいけない

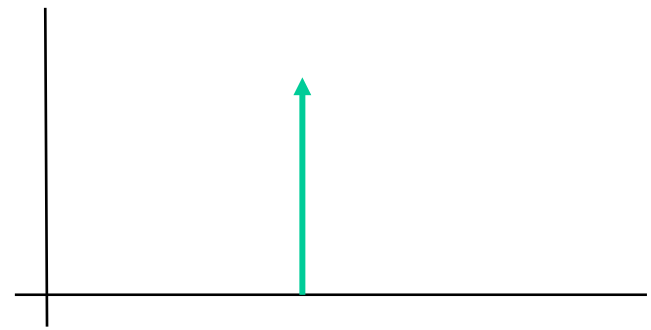
ピークが二つあったとき
距離の違う原子があると
思っていい？

$\chi(k)$, $X(R)$ 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。

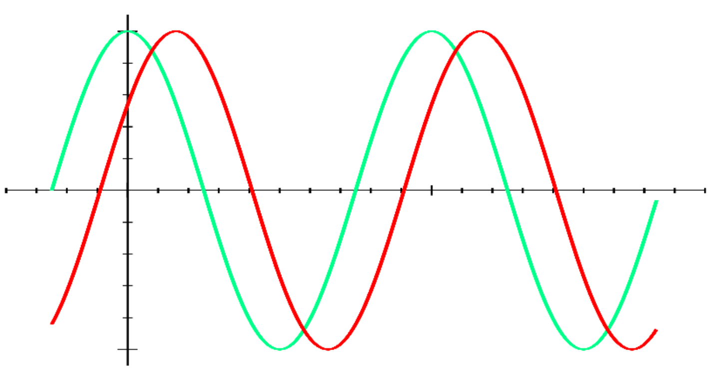
フーリエ変換では「どんな周波数成分があるか？」を求めるので
sin, cos 等、単一の周波数の関数は、変換後1点だけで値を持つ

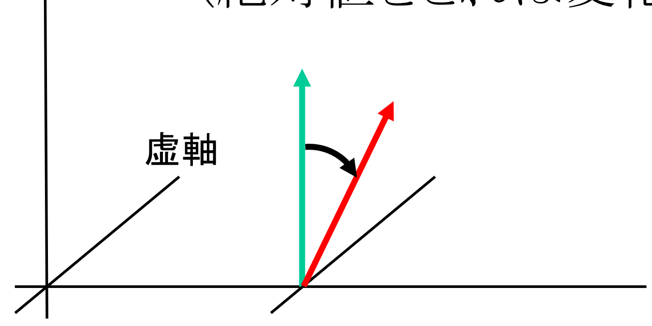




周波数が同じで、位相が違うと？

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

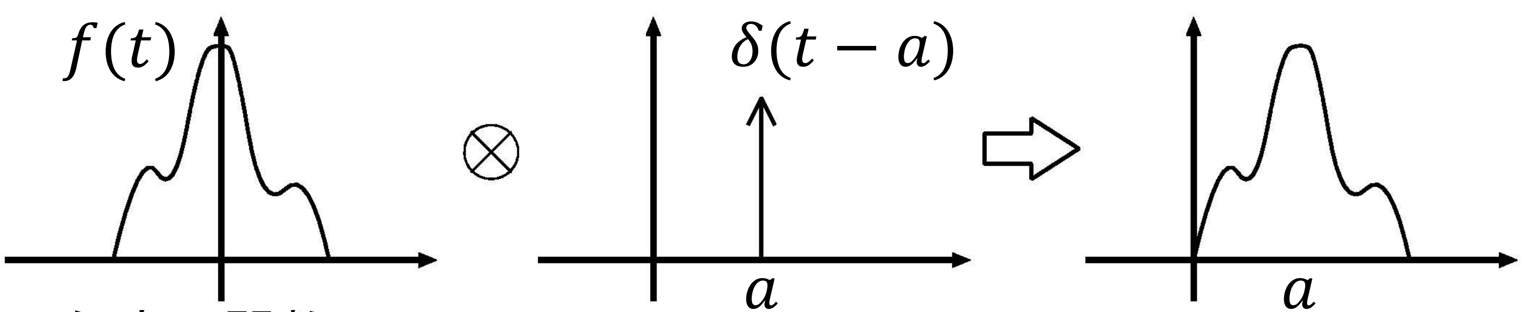
2. 関数の**掛け算**をフーリエ変換すると、**畳み込み**積分になる。

??? 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)

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



任意の関数に

(場所を a に移した)
デルタ関数を

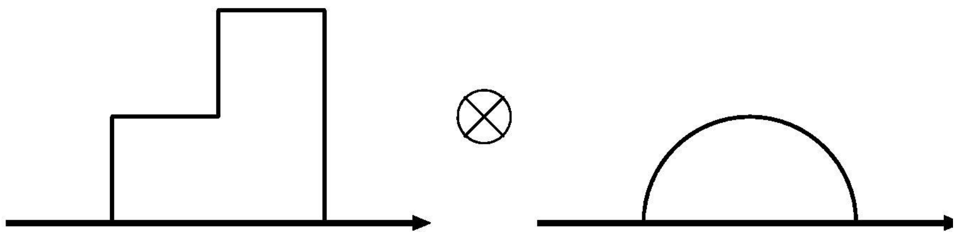
$f(t)$ が、a の位置に
移動する / **コピー**される

「**畳み込む**」と

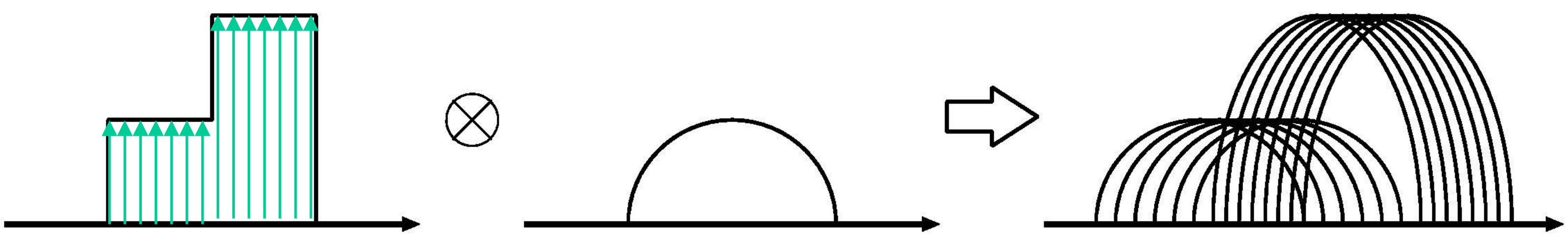
$\chi(k)$, $\mathrm{X}(R)$ を観賞する為に覚えておきたいフーリエ変換の性質

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。

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



という畳み込みは



どっちかを
たくさんのデルタ関数の集まりと思えば

もう一方をそれぞれの場所に、
にコピーして、足し合わせればいい。
(高さは、デルタ関数の高さに合わせて
拡大縮小する)

$\chi(k)$, $\mathrm{X}(R)$ 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 ($\mathcal{F}\{f(k)\} = F(r)$)

$$\underbrace{\mathcal{F}\{\, f \times g \,\}}_{\text{掛け算}} = \underbrace{\mathcal{F}\{f\} \otimes \mathcal{F}\{g\}}_{\text{畳み込み}}$$

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、

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

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

$= \mathcal{F}\{A\}$ の原点を 2R に移動したもの

$\chi(k)$, $\mathrm{X}(R)$ 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、

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

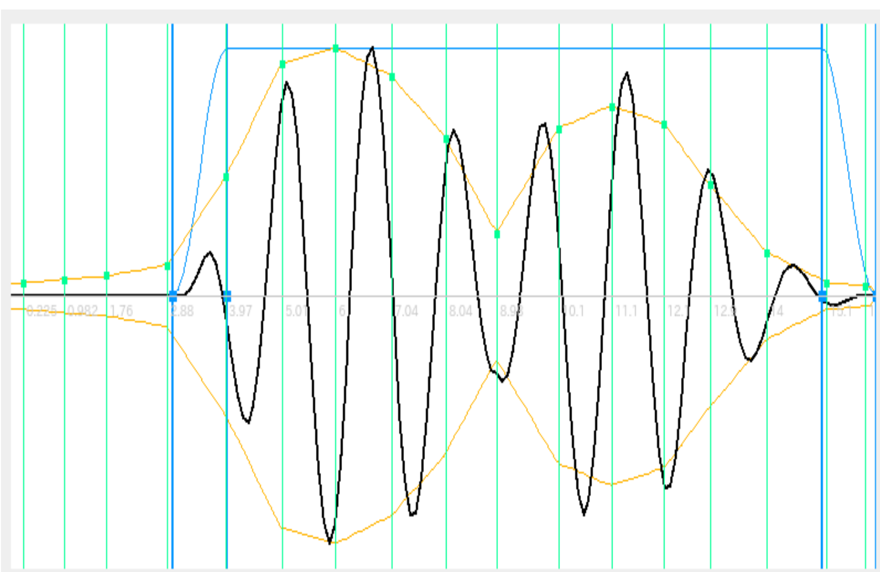
このままだと、例えば R = 2Å のとき、
4Åの位置にピークが立つ、それでは
わかりにくいので、通常は r/2 を横軸にとる。

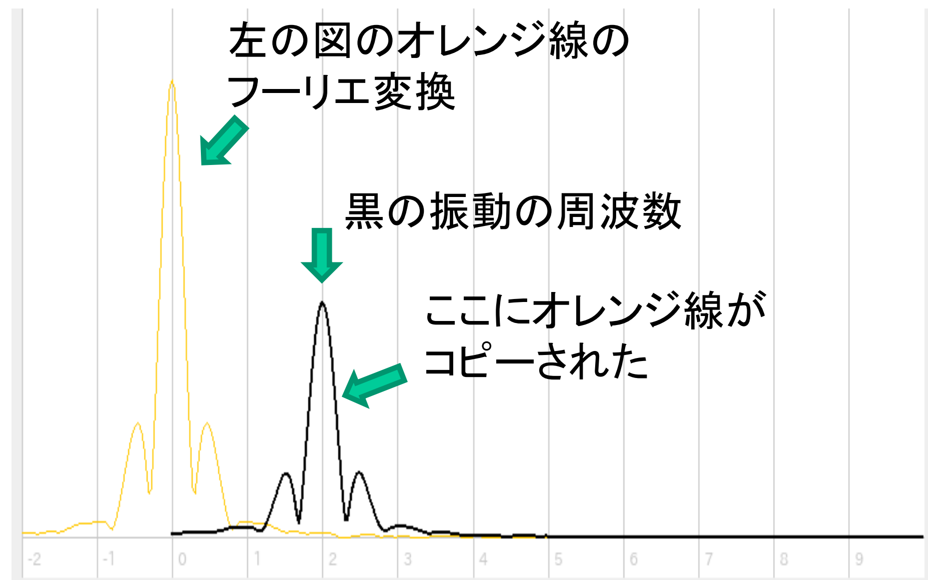
掛け算は畳み込みになる

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

デルタ関数の畳み込みはコピー/移動

$= \mathcal{F}\{A\}$ の原点を 2R に移動したもの



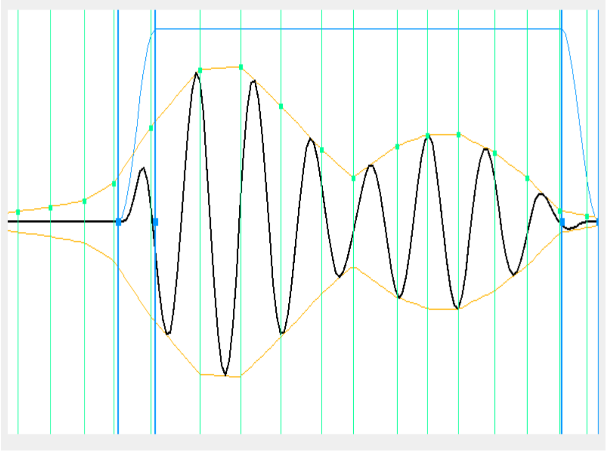


$\chi(k)$ と $\mathrm{X}(R)$ に関する小話

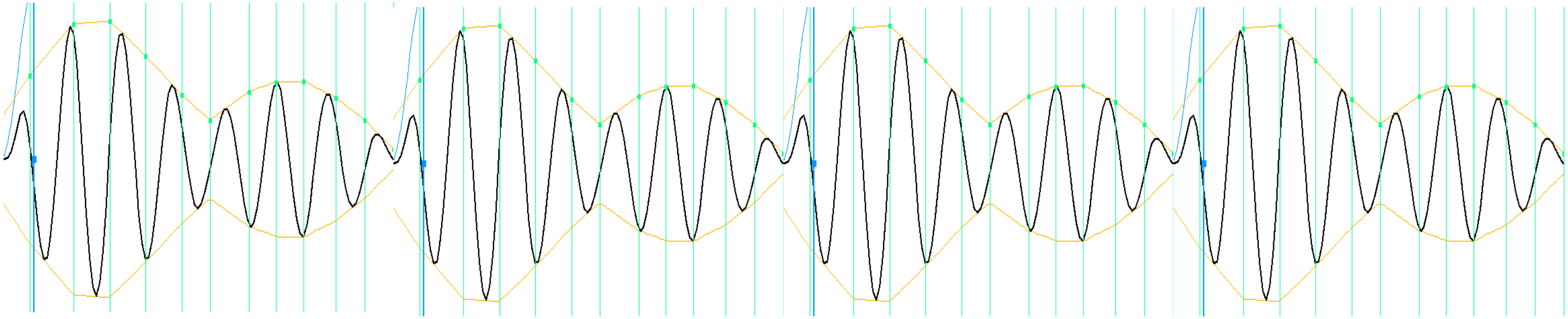
1. 位相因子
   $\mathrm{X}(R)$ のピーク位置は原子間距離 ？
2. $\mathrm{X}(R)$のピーク形状
   ピークが分裂してたら、距離は複数ある ？
3. 最大パラメータ数
   何に由来する ？ ちょっとぐらい超えても良い ？
4. 最大パラメータ数
   納得できる ？
5. $\chi(k)$ の形と $\mathrm{X}(R)$ の形の関係
   いじってみよう。
   a) 後方散乱振幅、b) 位相因子の 0 次、c) 窓関数、
   d) デバイワラ因子、d) k^n 因子の次数
6. 測定範囲(エネルギー)と k の範囲

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 = 3〜16 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)。



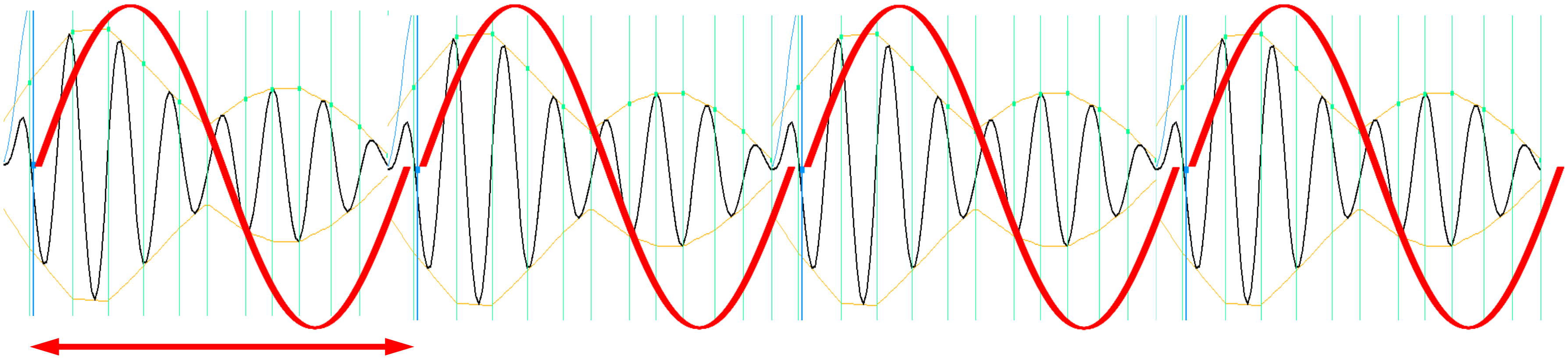
これを変換するときは



こんな波だと思って変換している。

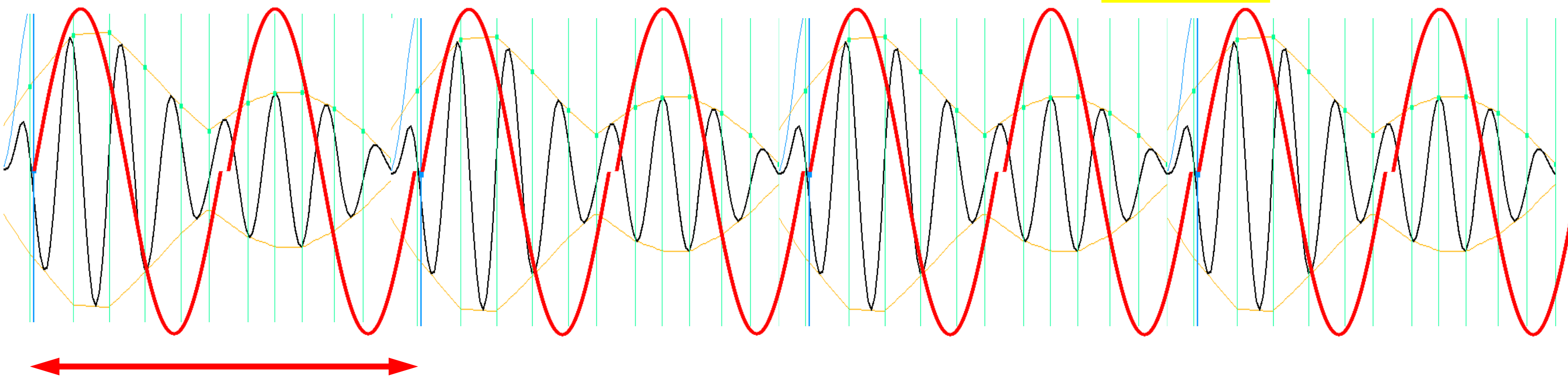
最大パラメータ数はどこから来る？

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

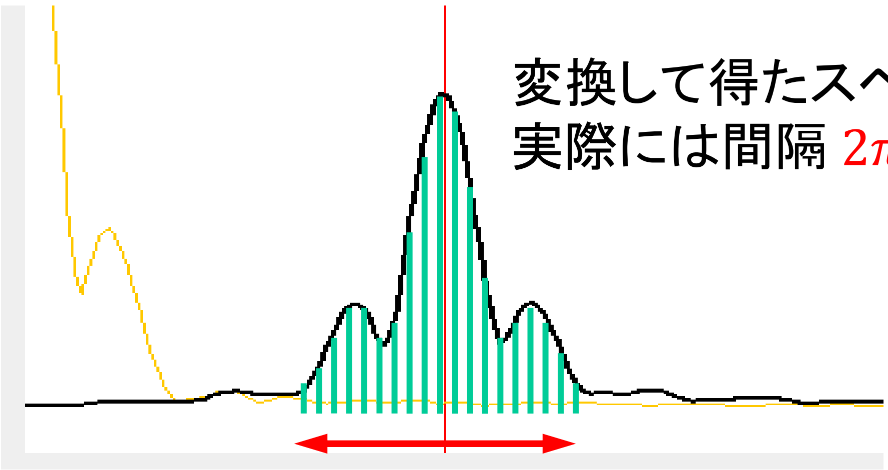
その周波数(r空間でデルタ関数が立つ位置)は $2\pi/\Delta K$



2番目はその半分	:	周波数は 2倍	2 ×	
3番目は 1/3	:	周波数は 3倍	3 ×	$2\pi/\Delta K$
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 ×	

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 ×	$2\pi/\Delta K$
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 ×	



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!!)

$2\Delta R/(2\pi/\Delta K) = \Delta R\Delta K/\pi$ ある。

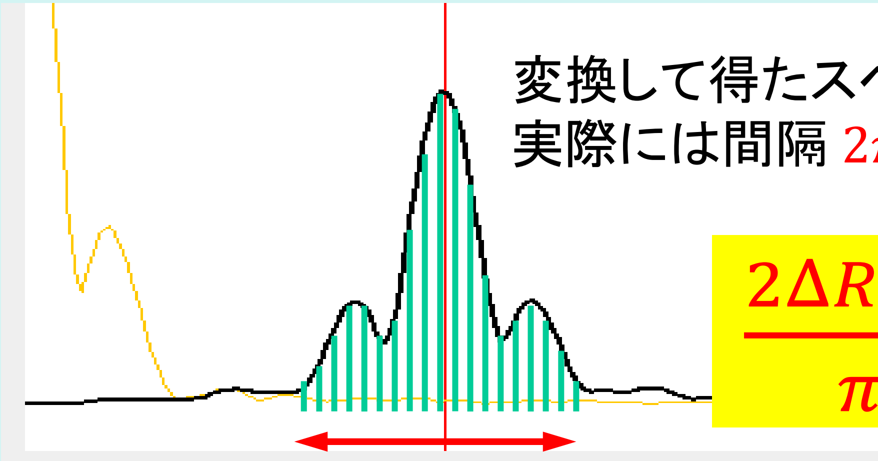
各点は実際には複素数で、実数 2つ分の情報を持っているので
この区間に含まれる独立な情報の量は $2\Delta R\Delta K/\pi$ 。(区間の端を考慮すると +1 ?、+2 ??...)

解析に使える
パラメータの数は最大 $\dfrac{2\Delta R\Delta K}{\pi}$ +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
   ピークが分裂してたら、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)



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)

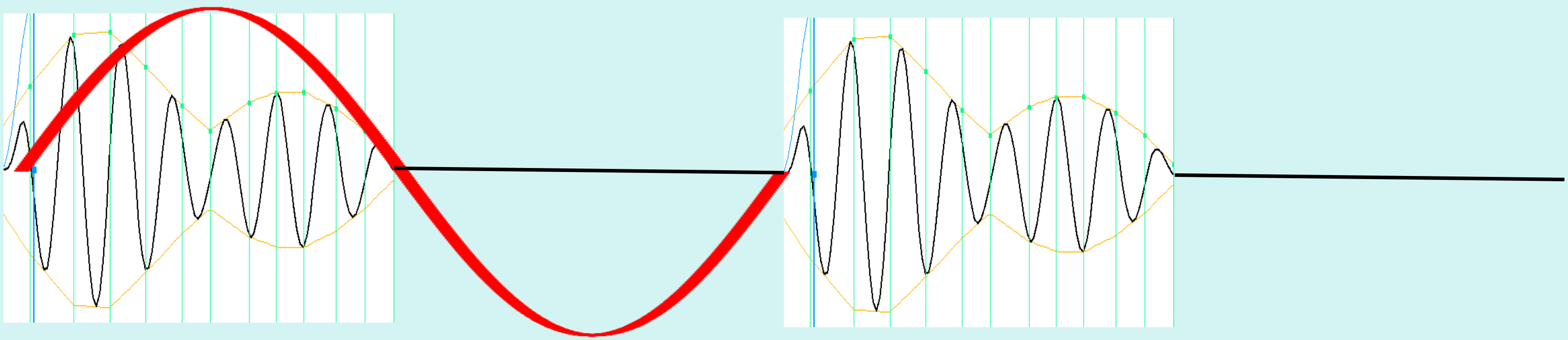
$$\frac{2\Delta R\Delta K}{\pi}{}_{+0,1,2}$$ 個まで !! (重要!!!)

本当か？

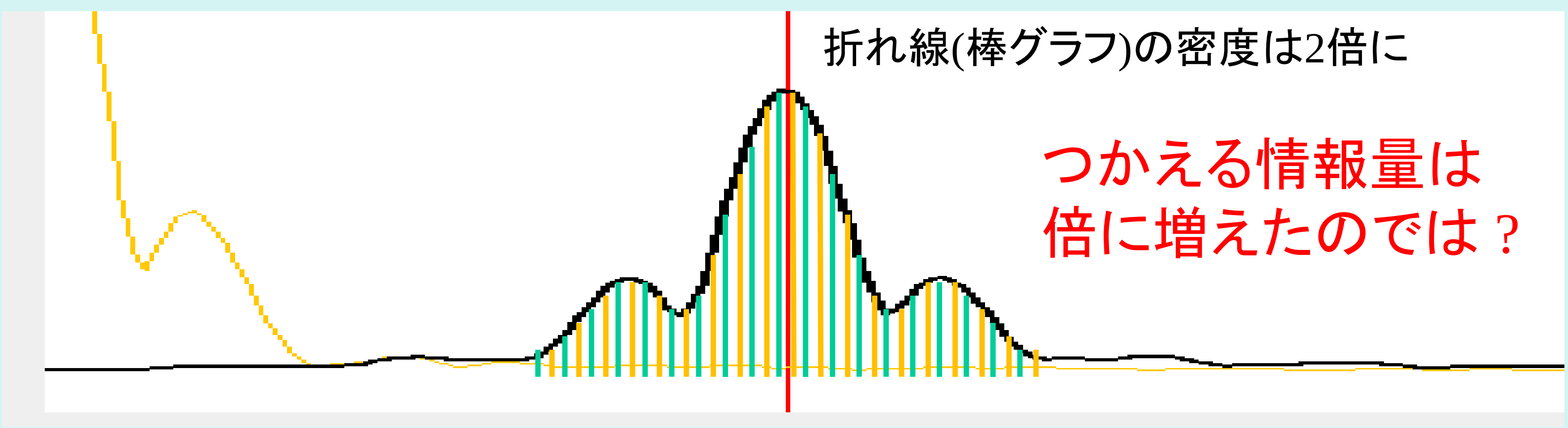
自分は、
変換区間外は同じ形が繰り返していると思っているのではなく
窓関数をかけて完全に 0 にしていると、思っている。
(なので、区間内の積分と、±∞ の積分は一致する)
そうだとしたら、R空間での情報の密度はもっと高い(無限に至る)
のではないか ???

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

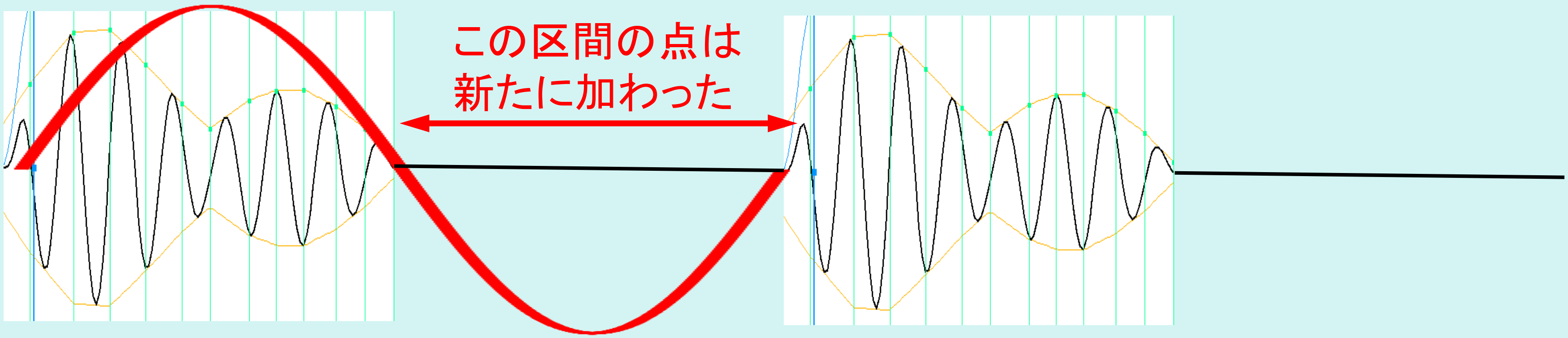


区間の長さが倍になったので、表現できる最低周波数は1/2に。



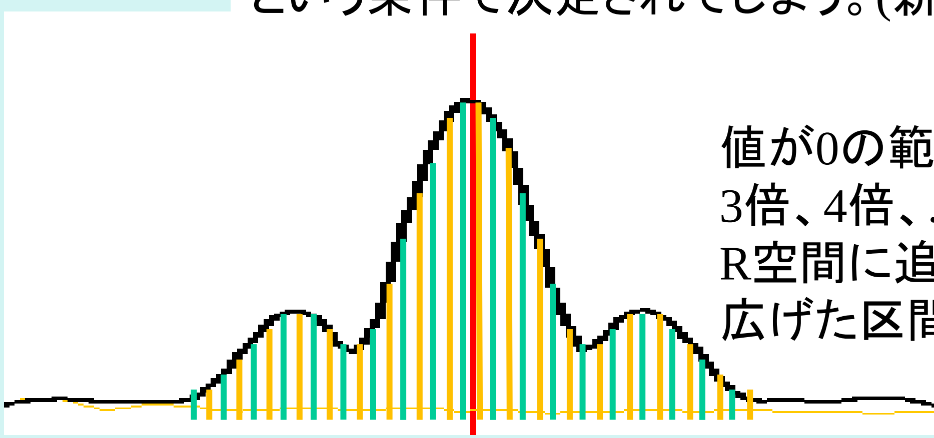
最大パラメータ数はどこから来る？ (蛇足編)

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

   ピークが分裂してたら、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 ？

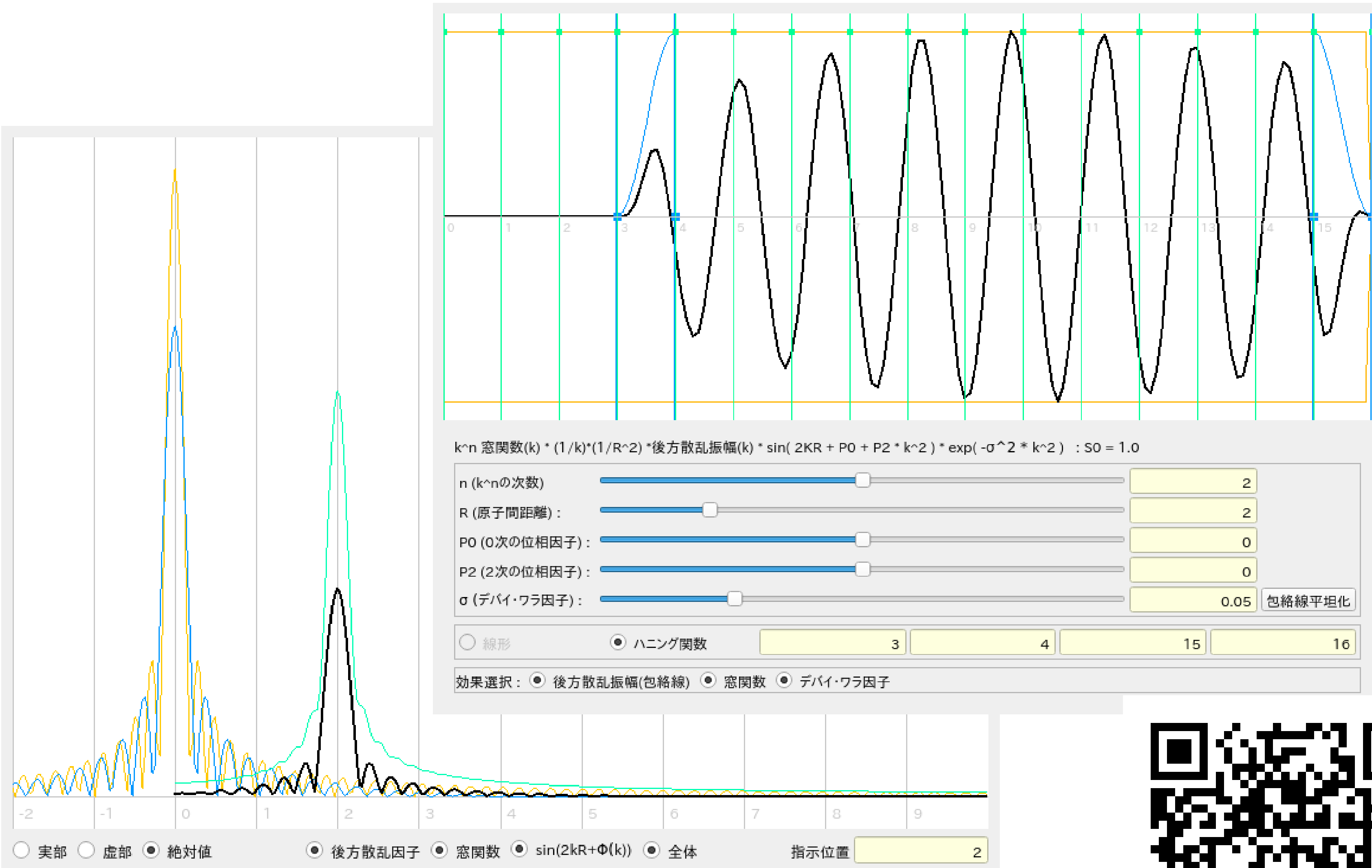
5. $\chi(k)$ の形と X(R) の形の関係

   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

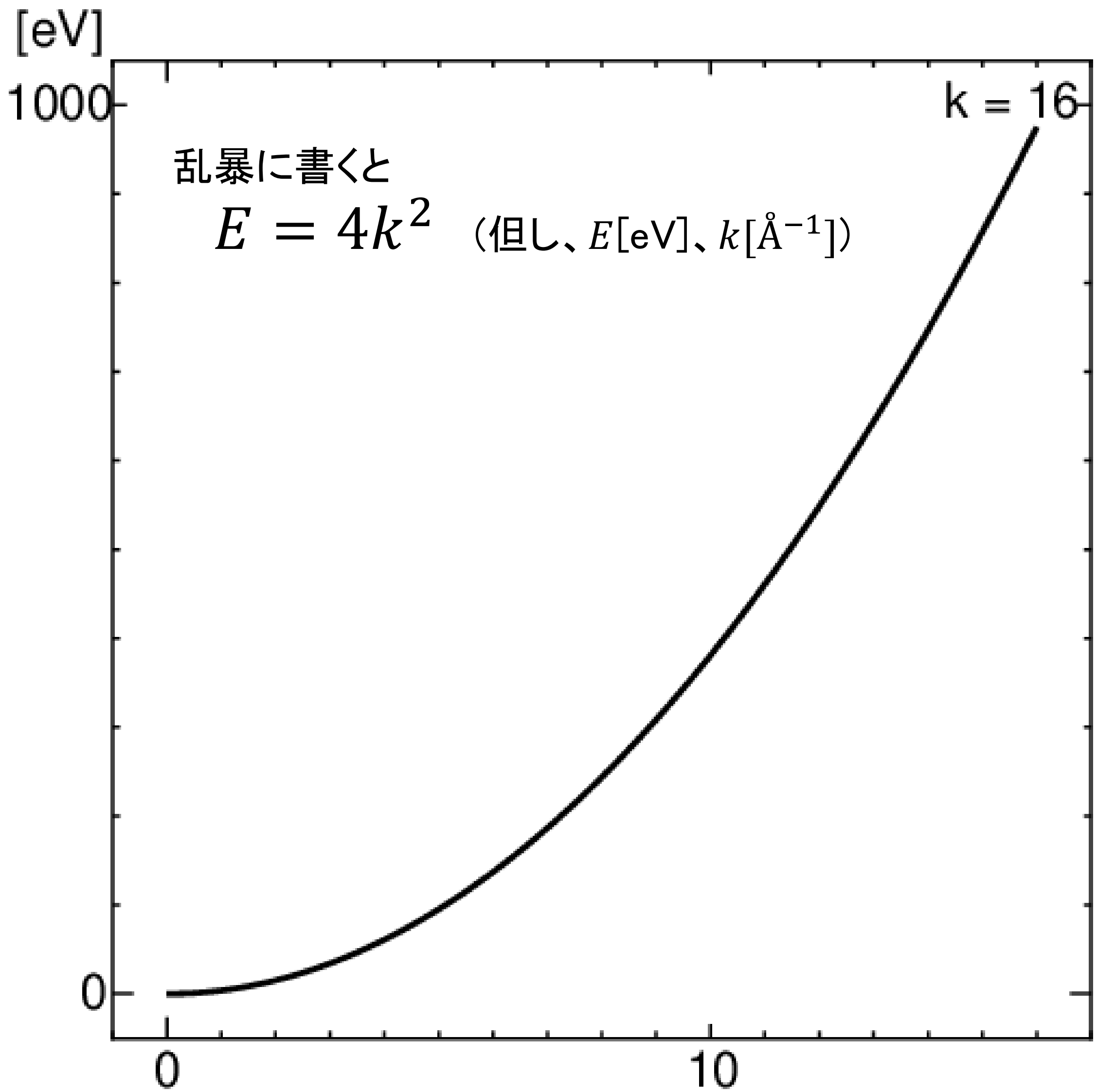


http://titan.nusr.nagoya-u.ac.jp/Tabuchi/BL5S1/doku.php?id=tabuchi:chikr

$\chi(k)$ と $\mathrm{X}(R)$ に関する小話

1. 位相因子
   $\mathrm{X}(R)$ のピーク位置は原子間距離 ？
2. $\mathrm{X}(R)$のピーク形状
   ピークが分裂してたら、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 $\mathrm{X}(R)$ 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 [Å^{-1}]	E [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

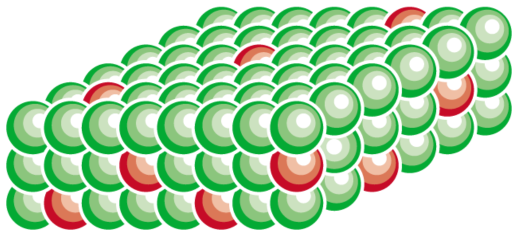
XAFS測定の実際

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$ZnGa_2O_4$

III-V 族化合物半導体へのEr添加

均一添加



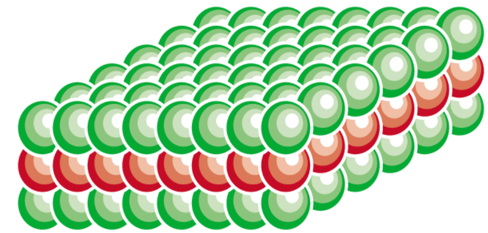
・*内殻遷移に起因した*
Er固有の発光

1.5μm帯:
長距離光通信
波長超安定

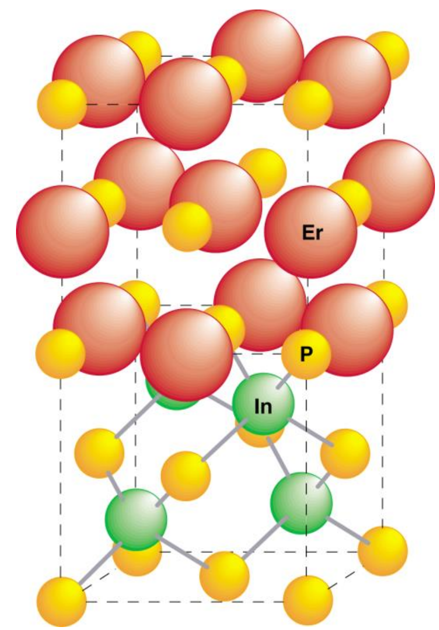
・*原子位置を制御した*
ドーピングの必要性
・*スーパードーピングの可能性*

0.8%

δ–添加



ErP/InP heteroepitaxy



Semimetal/semiconductor heterostructures

Semimetal:

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

ErP (a = 0.5606nm, ρ = 150μΩcm)

ErAs (a = 0.5732nm, ρ = 150μΩcm)

Semiconductor:

III-V semiconductors: zincblende-type

InP (a = 0.5869nm)

GaAs (a = 0.5653nm)

Mismatch:

Δa/a = - 4.5% for ErP/InP

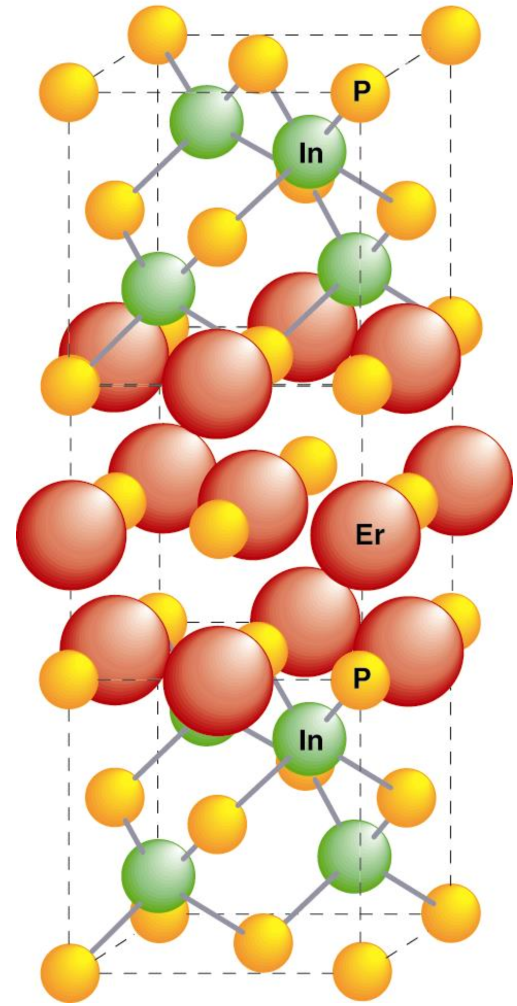
+1.4% for ErAs/GaAs

Applications:

Metal-base transistor

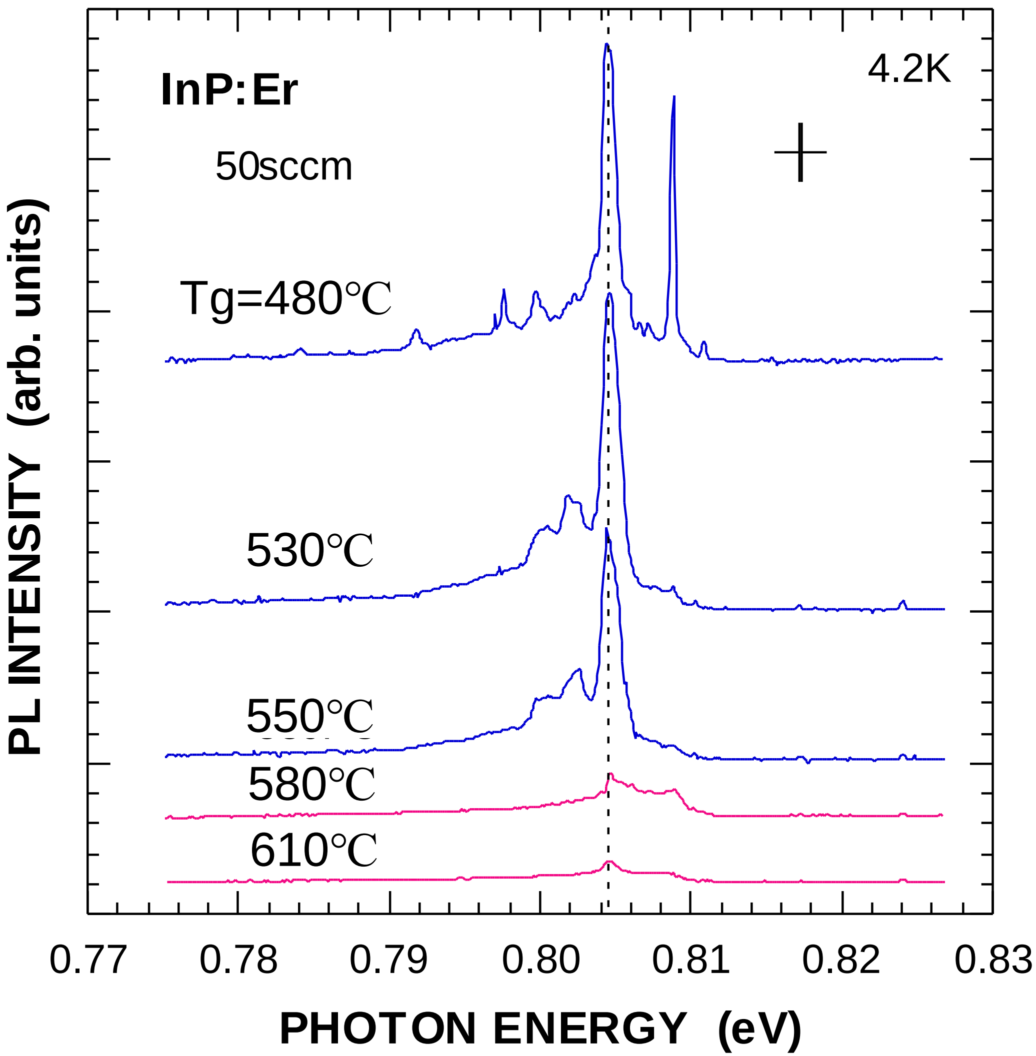
Hot-electron transistor

Resonant-tunneling transistor etc.



InP/ErP/InP heterostructure

PLスペクトルの成長温度依存性

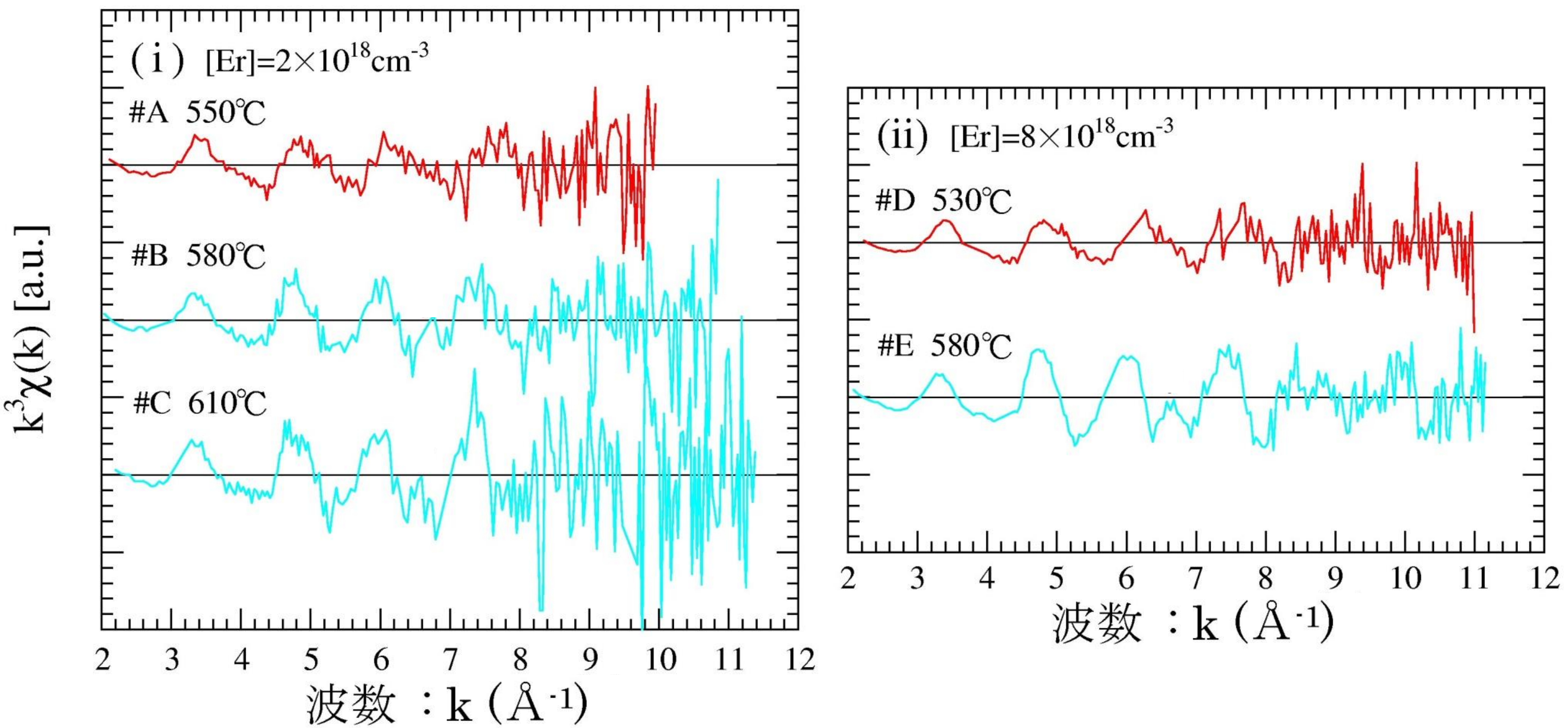


✧ 成長方法：減圧有機金属気相成長(OMVPE)法
✧ In 原料：TMIn (trimethylindium)
✧ P 原料：TBP (tertiarybutylphosphine)
✧ Er 原料：$Er(MeCp)_3$ (trimethylcyclopentadienylerbium)

試料	成長温度 T_g [℃]	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		

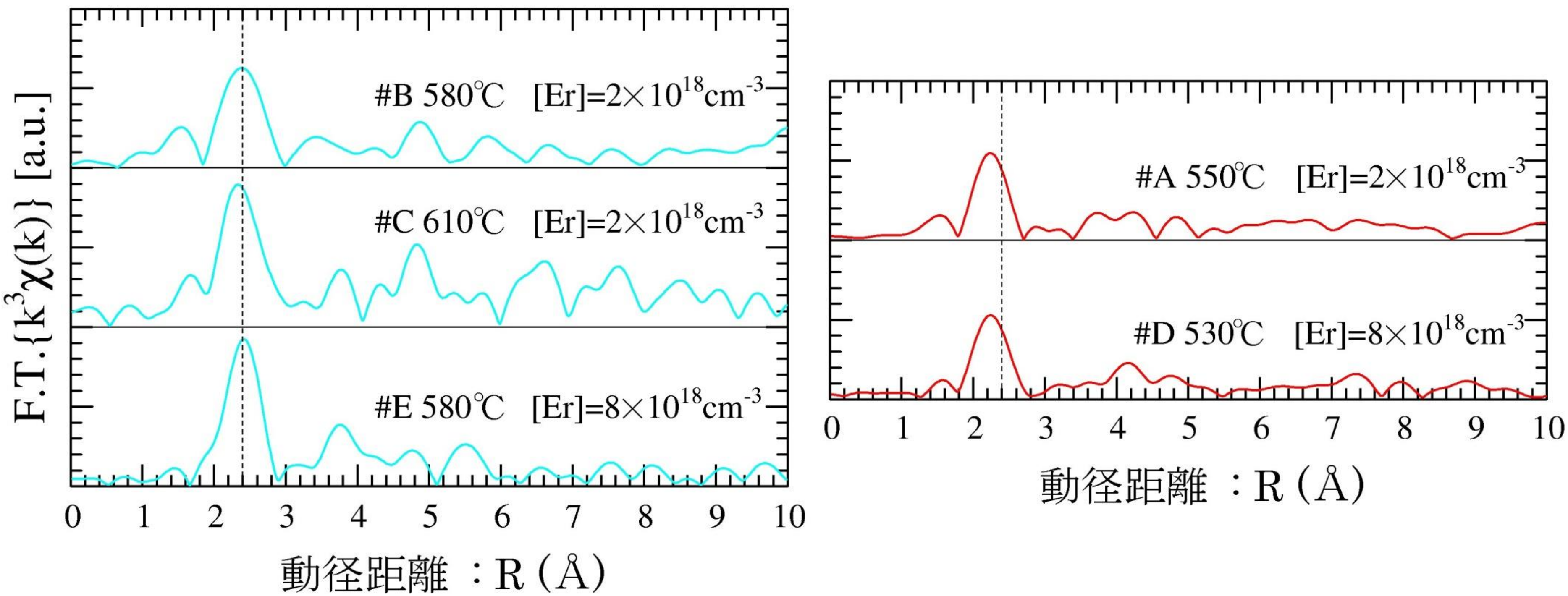
(Er 濃度は二次イオン質量分析(SIMS)法により測定)

測定されたXAFSスペクトル

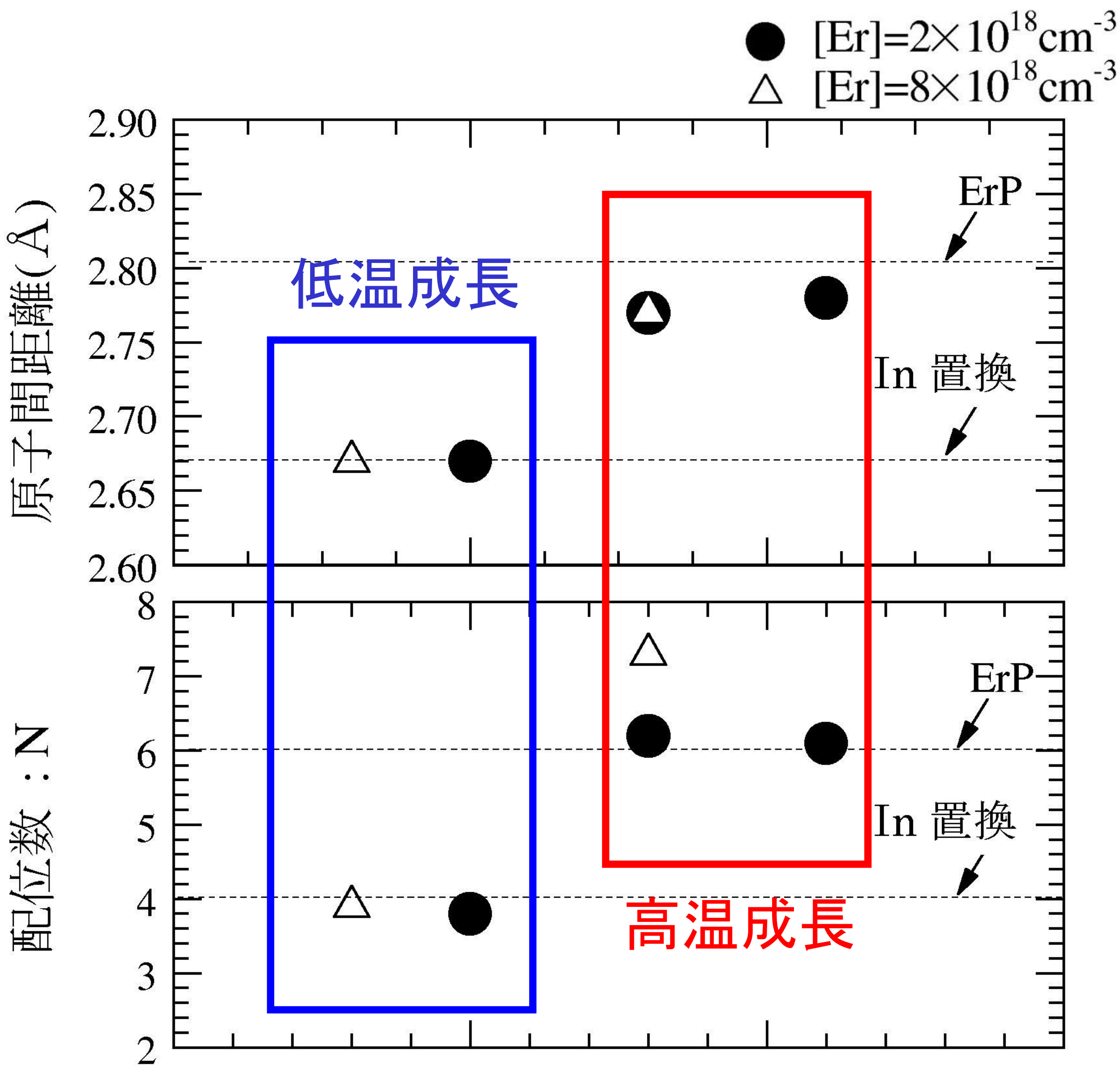


高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所
放射光研究施設 BL12C

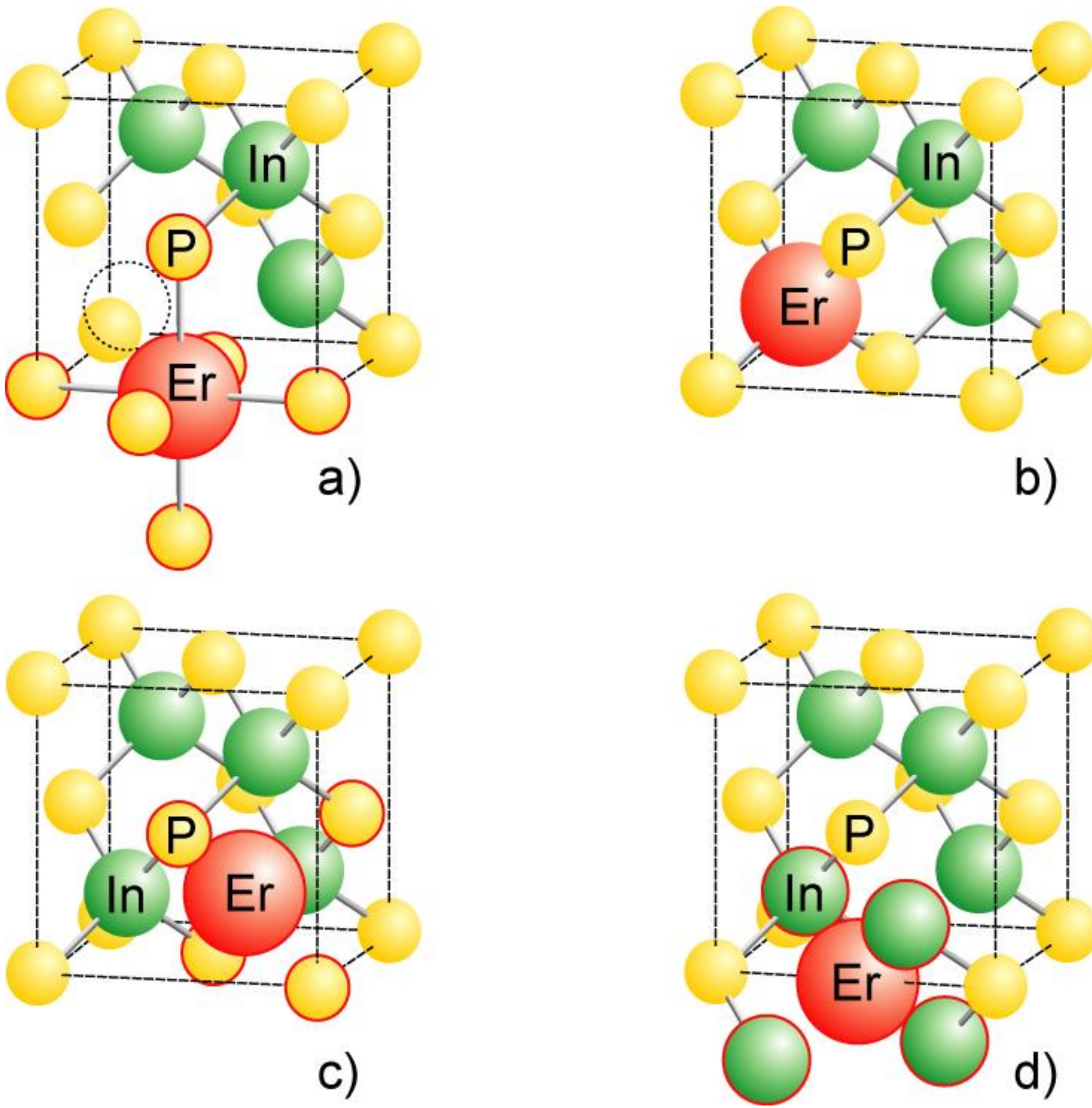
測定から得た動径分布関数



フィッティングによって得られた原子間距離と配位数

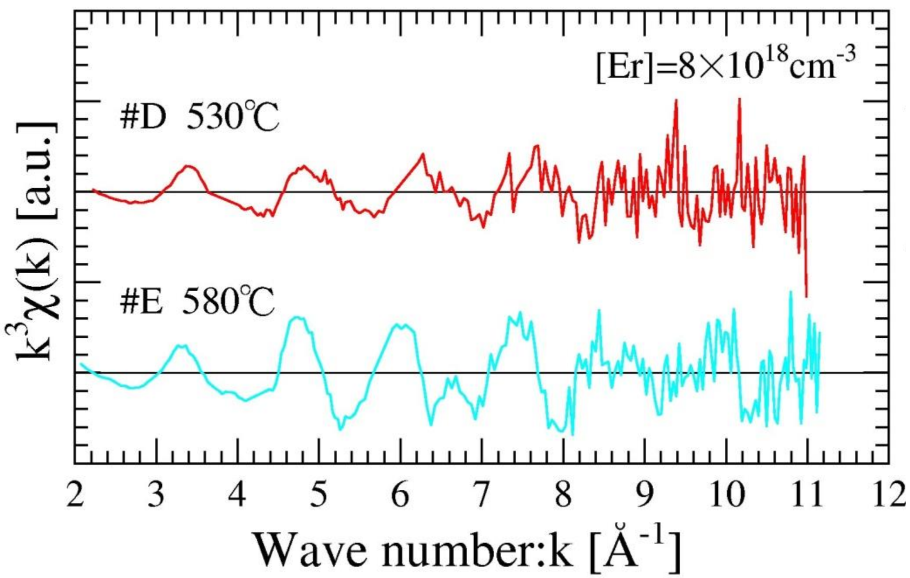


Er 原子位置のモデル

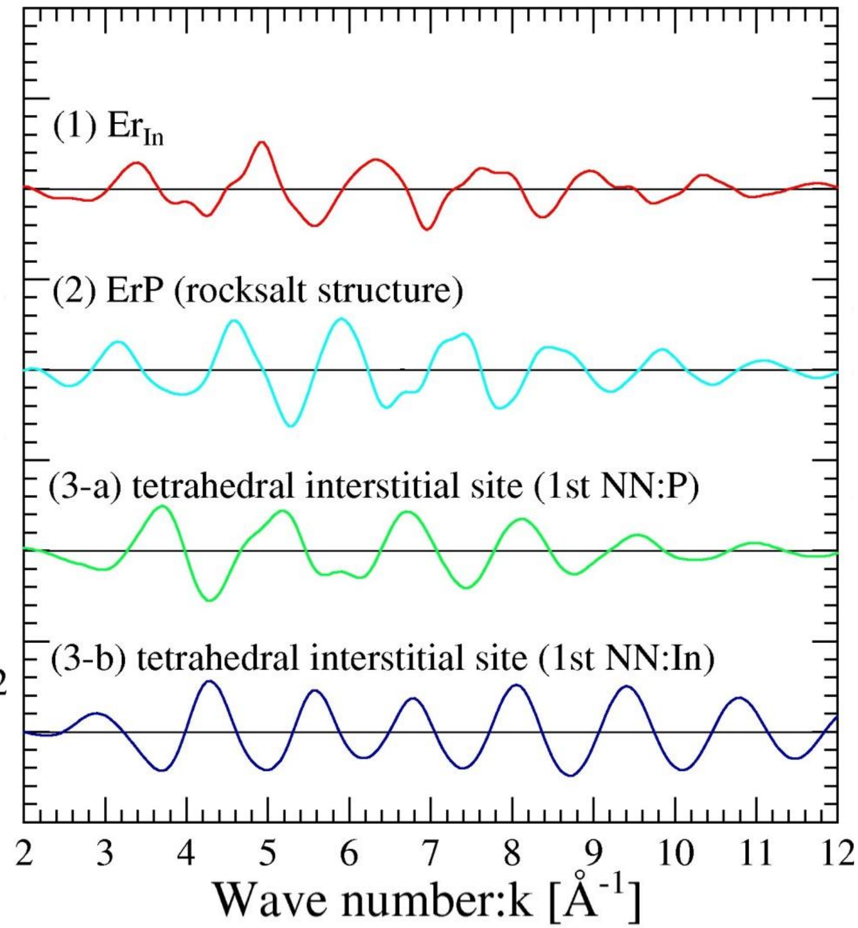


理論計算との比較

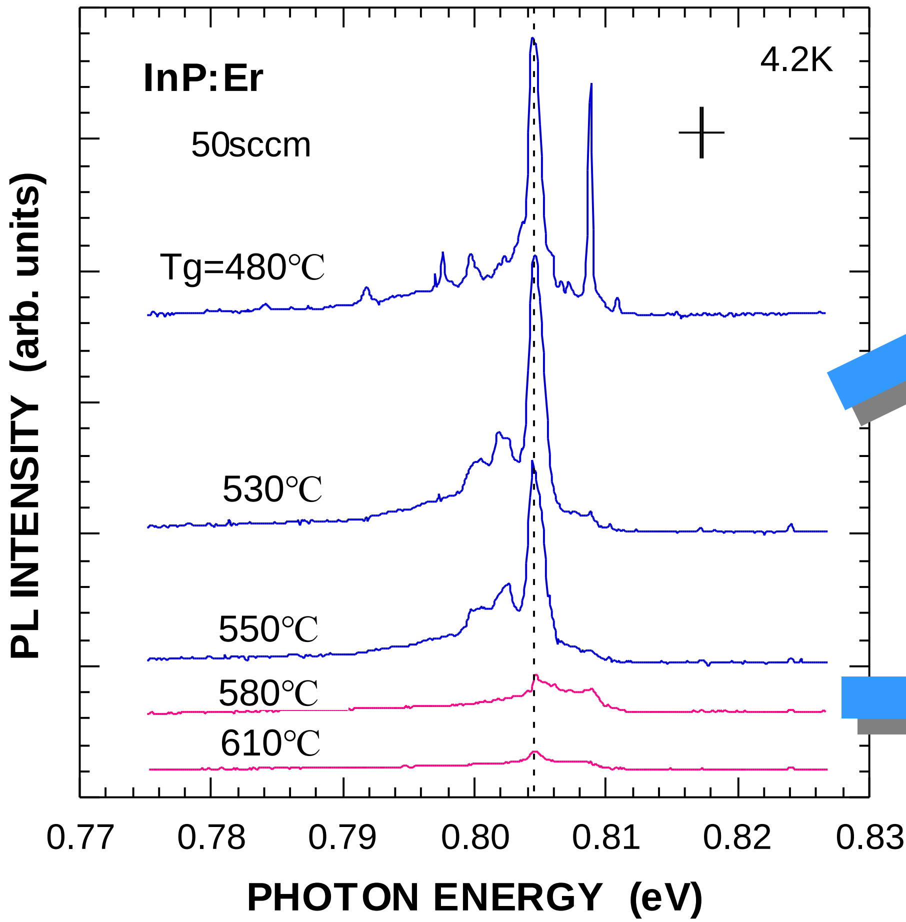
Experimental Results



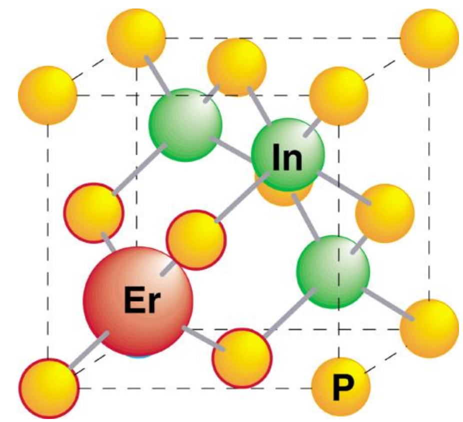
Theoretical Calculations



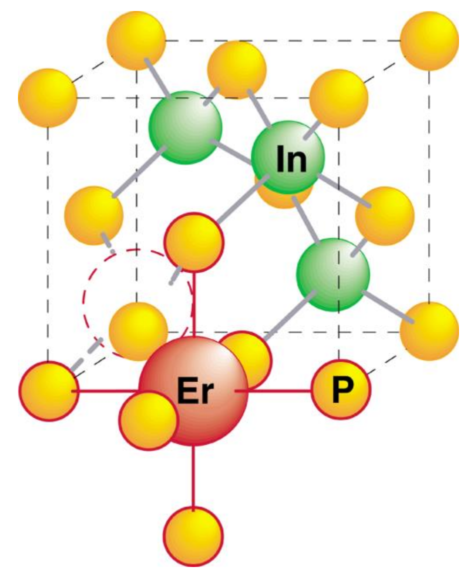
PLスペクトルの成長温度依存性とEr原子位置の関係



Substitutional Er in In site

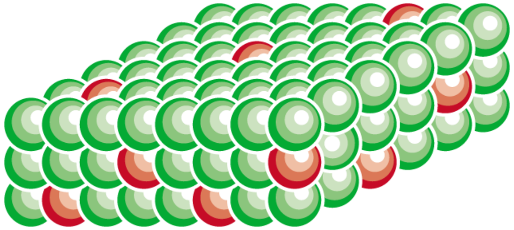


Interstitial Er with In vacancy



III-V 族化合物半導体へのEr添加

均一添加



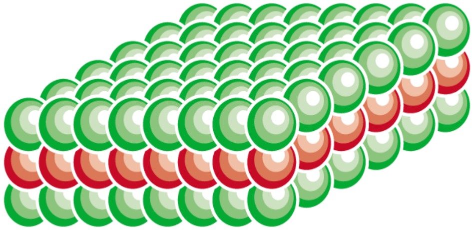
・*内殻遷移に起因した Er固有の発光*

→ **1.5μm帯:**
長距離光通信
波長超安定

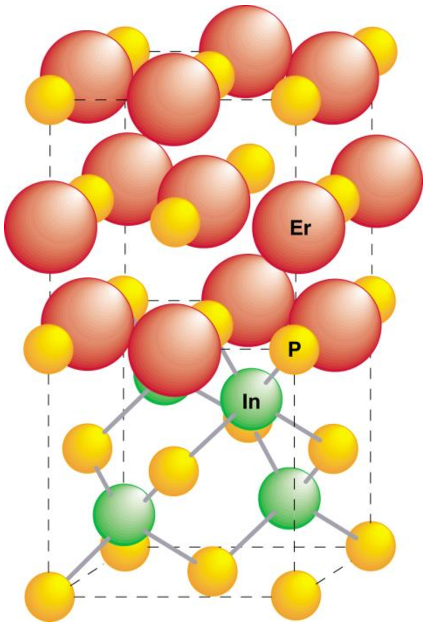
・*原子位置を制御した ドーピングの必要性*
・*スーパードーピングの可能性*

→ *0.8%*

δ–添加



ErP/InP heteroepitaxy



X線ＣＴＲ散乱測定

Crystal Truncation Rod (CTR)

The rod-like distribution of scattered x-ray around a Bragg diffraction peak due to the abrupt termination of crystal periodicity at surface.

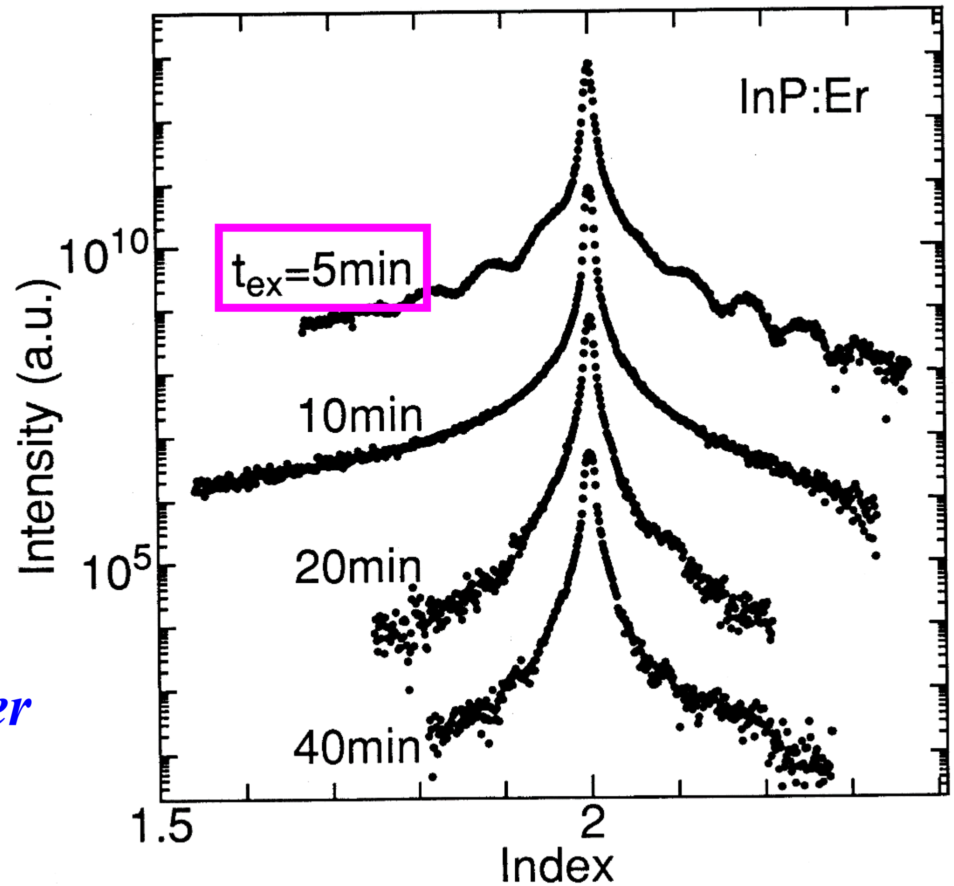
What can we obtain?

**) Damping rate:*
Surface roughness

**) Oscillation period:*
Thickness of each layer

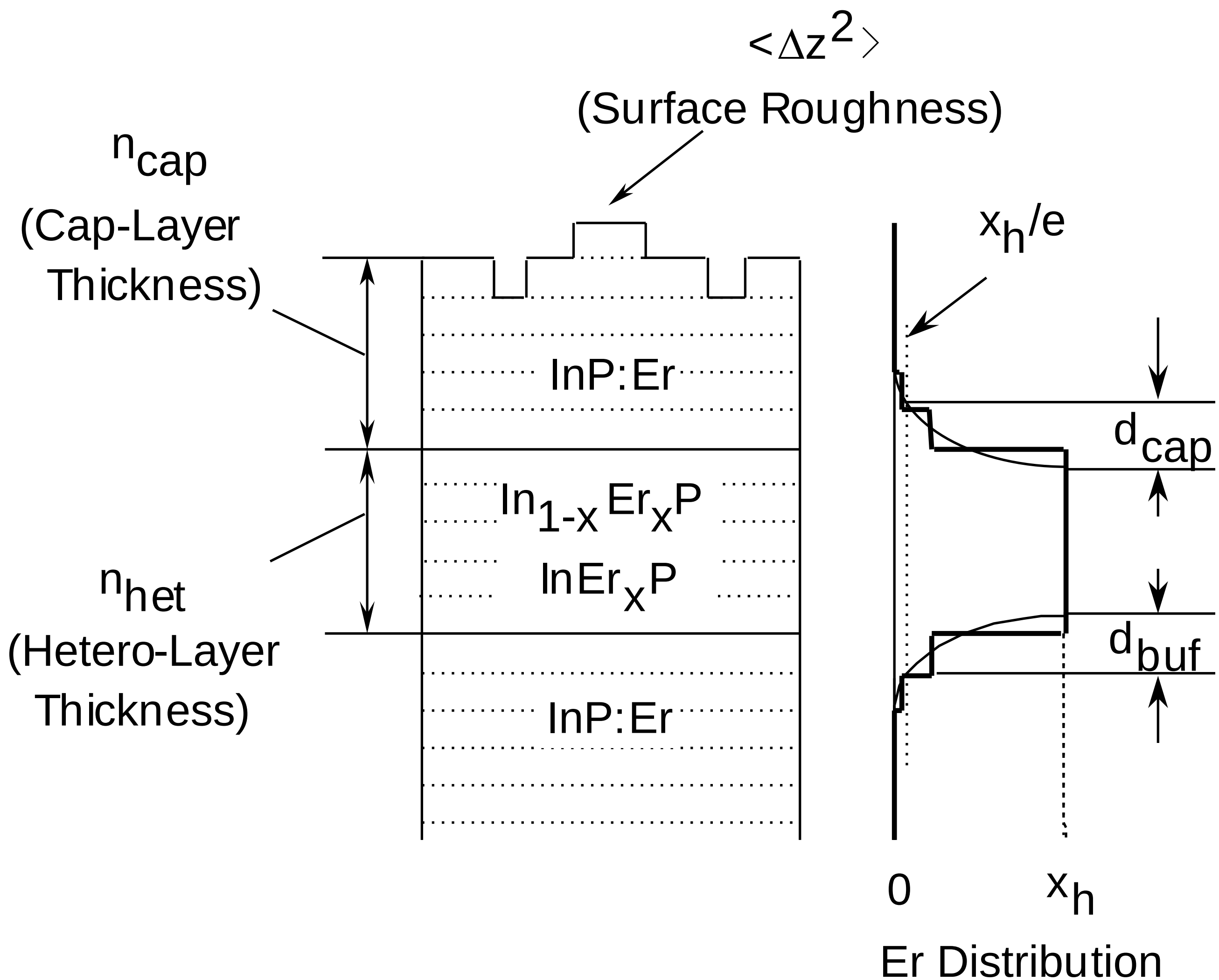
**) Oscillation amplitude:*
Interface abruptness

**) Oscillation phase shift:*
Difference of lattice constants



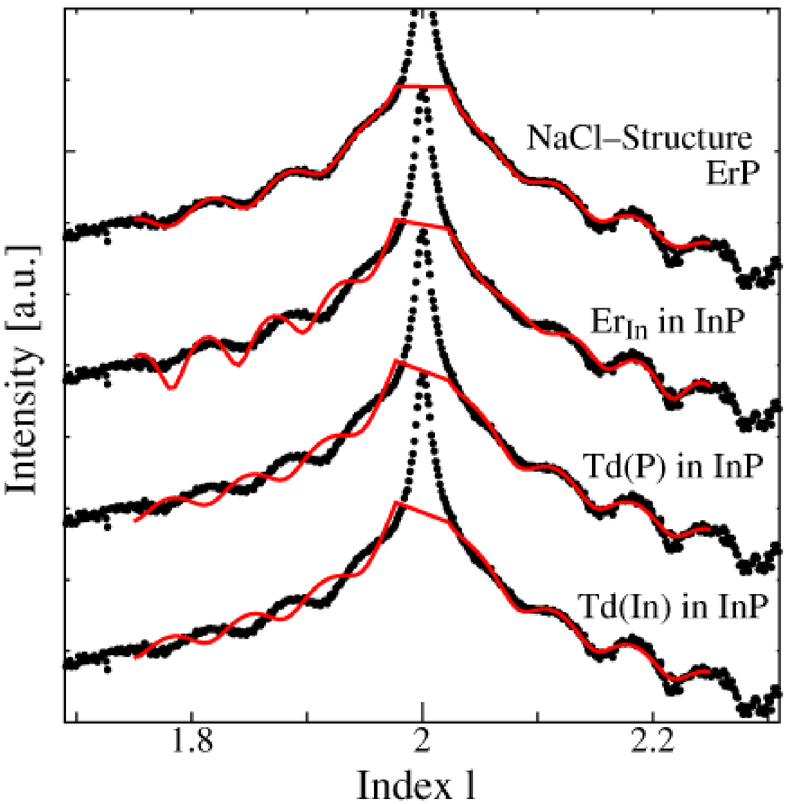
Y. Takeda et al.: Appl. Phys. Lett. 82 (1997) 635.

解析のために仮定した層構造のモデル



Y. Takeda et al.: Appl. Phys. Lett. 82 (1997) 635.

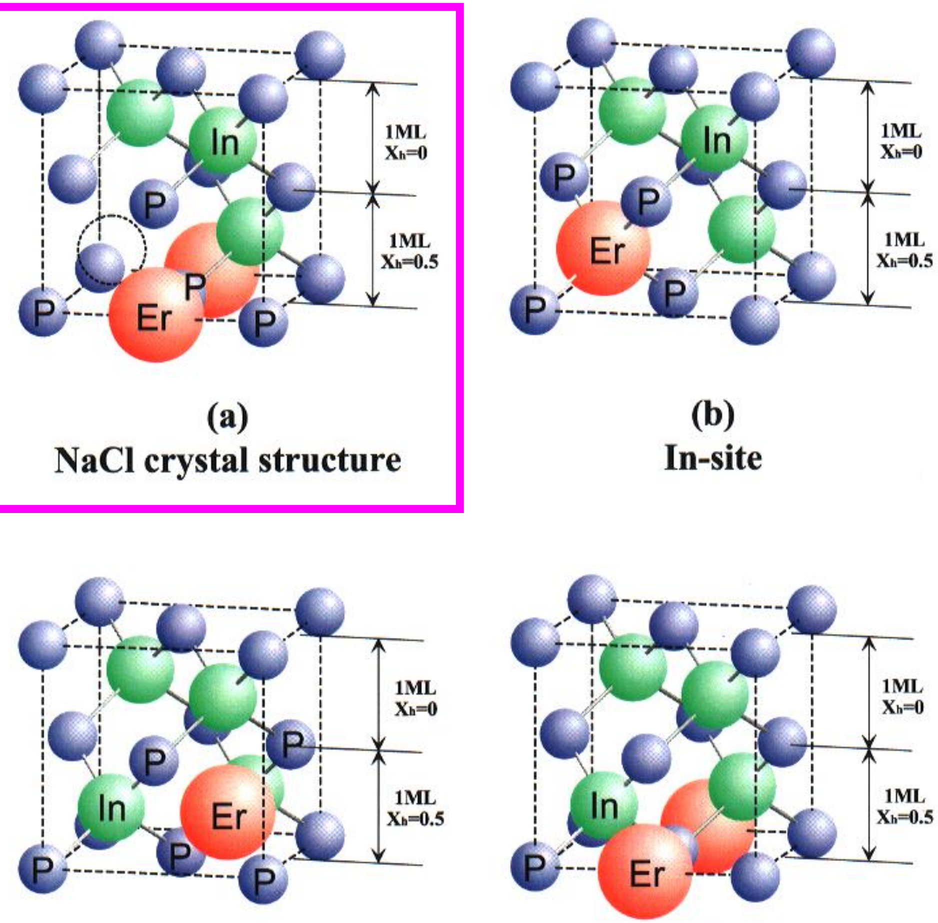
各種のEr原子位置を仮定した解析の結果



Er atoms are incorporated with NaCl crystal structure.

Y. Takeda et al.: Appl. Phys. Lett. 82 (1997) 635.

Various atom configurations



(a)
NaCl crystal structure

(b)
In-site

(c)
Td(tetrahedral)-site with four P nearest neighbor

(d)
Td(tetrahedral)-site with four In nearest neighbor

END 2

XAFS測定の実際

6. 半導体/固体材料

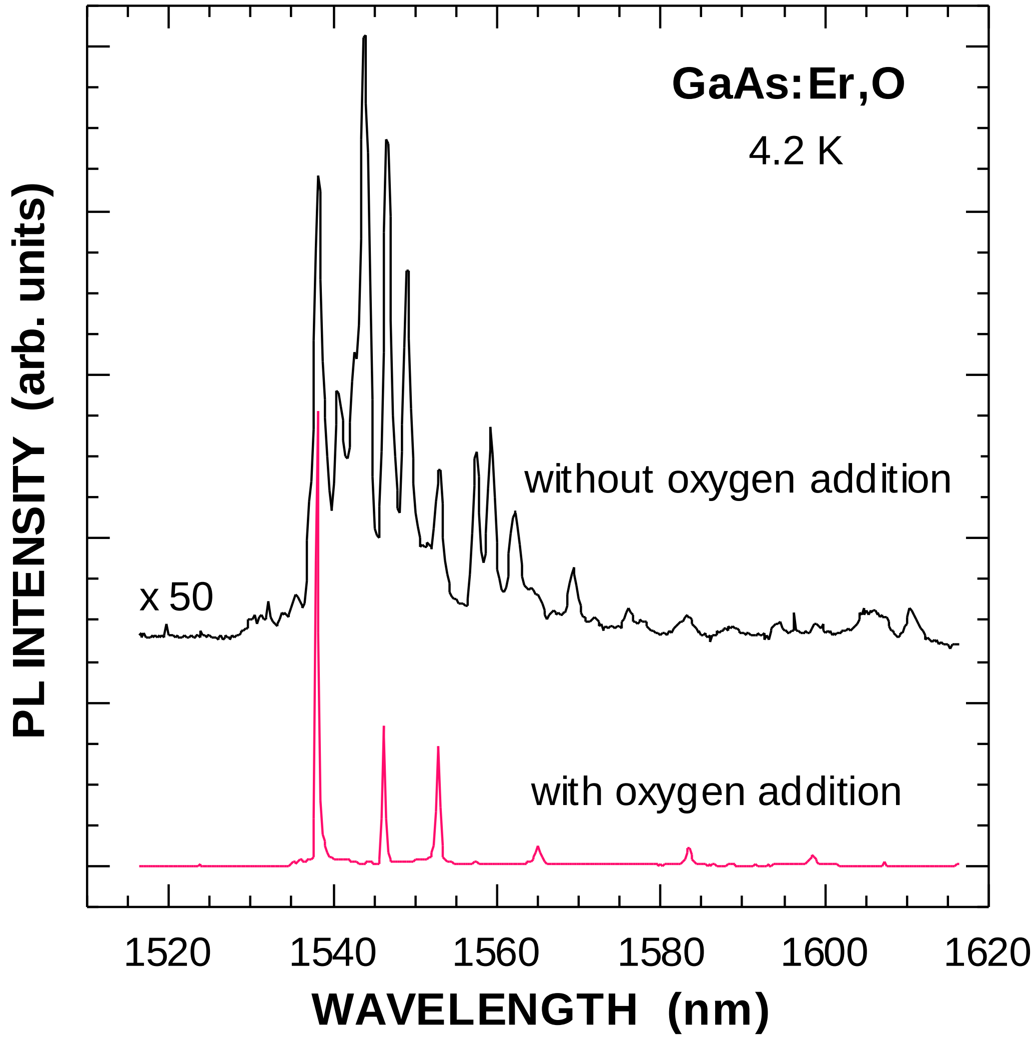
・Er添加InPのXAFS測定

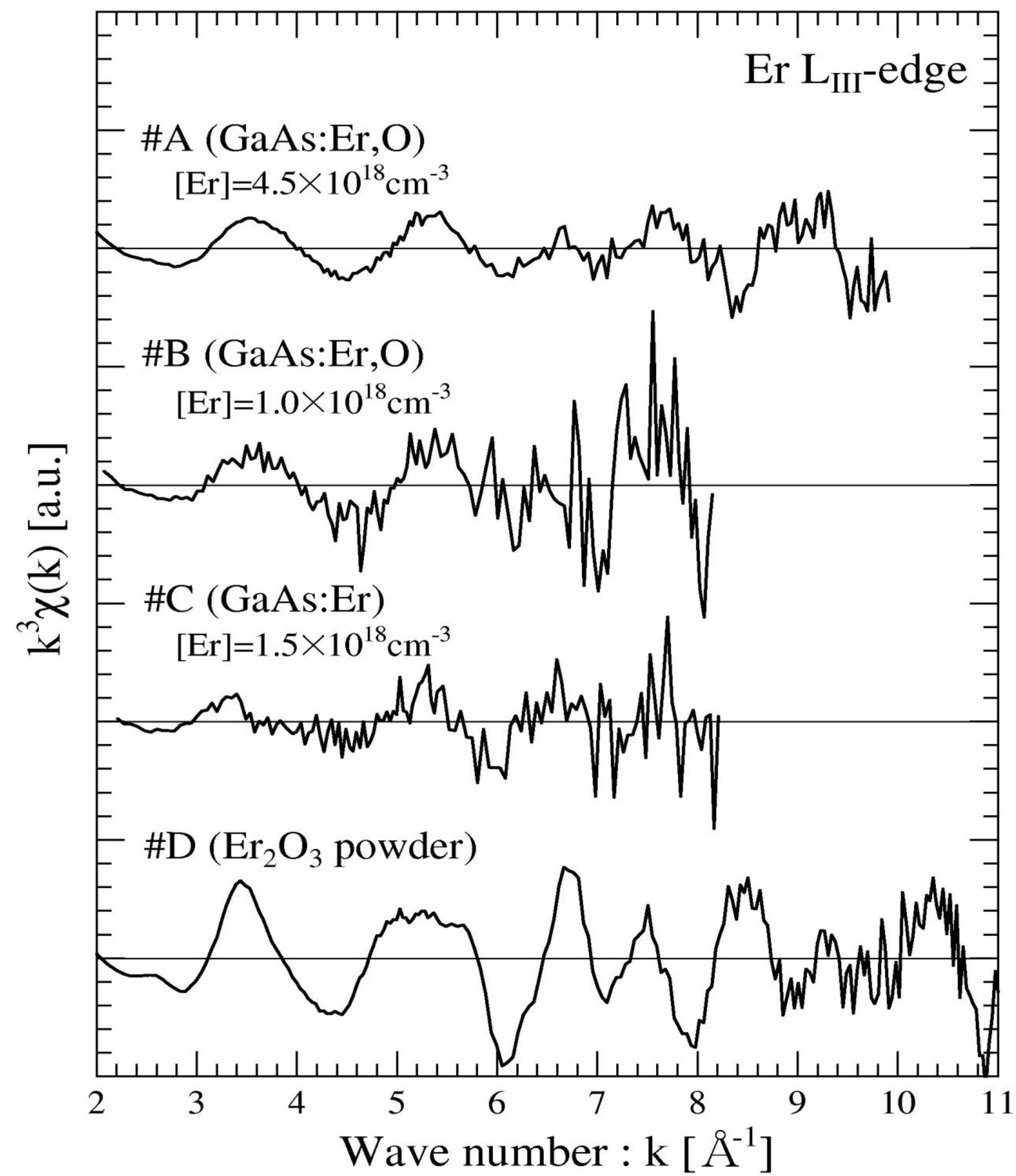
・Er,O同時添加GaAsのXAFS測定

・Mn添加$ZnGa_2O_4$

Er、酸素共添加GaAsのPL発光スペクトル

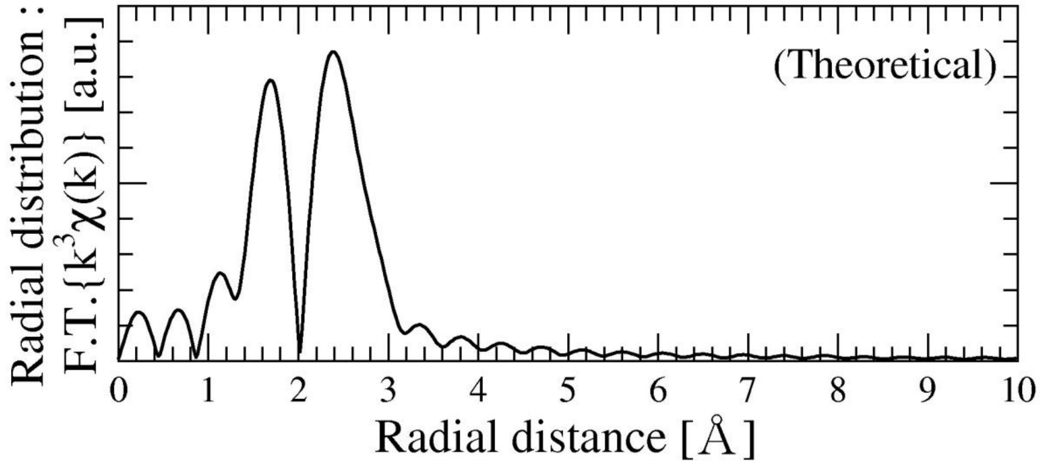
With an additional O_2 flow

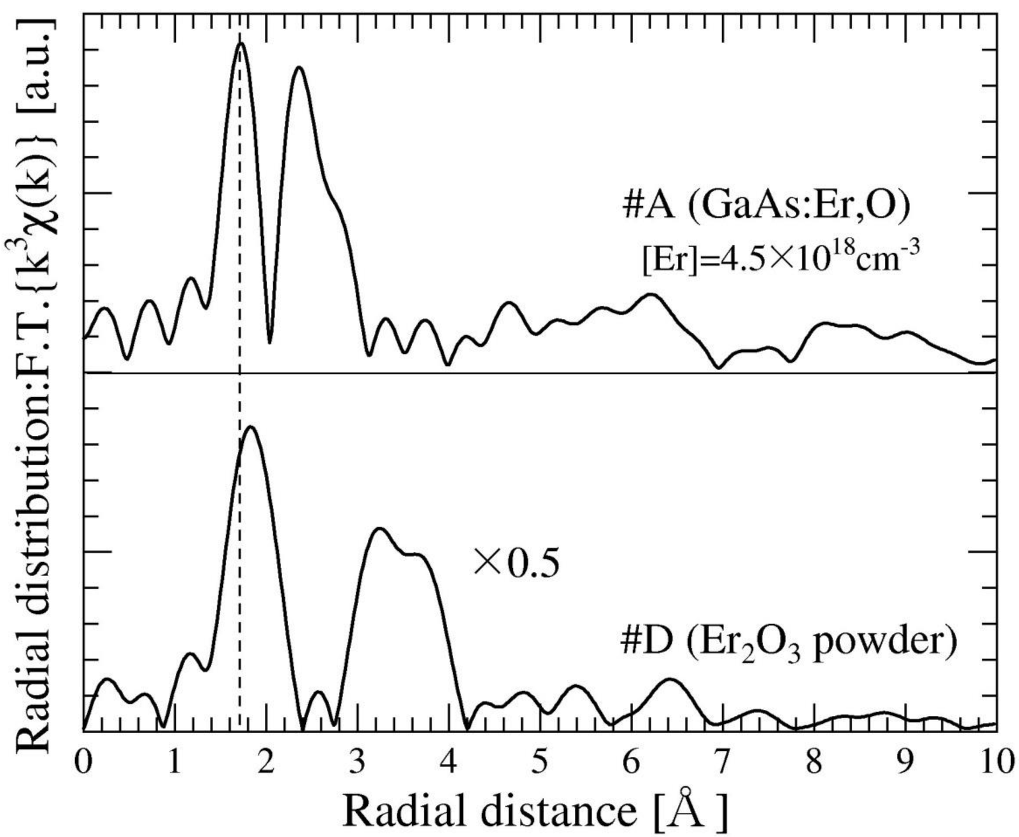




Er L_{III}-edge
#A (GaAs:Er,O)
$[Er]=4.5\times10^{18}cm^{-3}$
#B (GaAs:Er,O)
$[Er]=1.0\times10^{18}cm^{-3}$
#C (GaAs:Er)
$[Er]=1.5\times10^{18}cm^{-3}$
#D (Er_2O_3 powder)
$k^3\chi(k)$ [a.u.]
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
Wave number : k [$Å^{-1}$]

◆ Er の周囲に O と As が 2 個づつ存在する構造を仮定

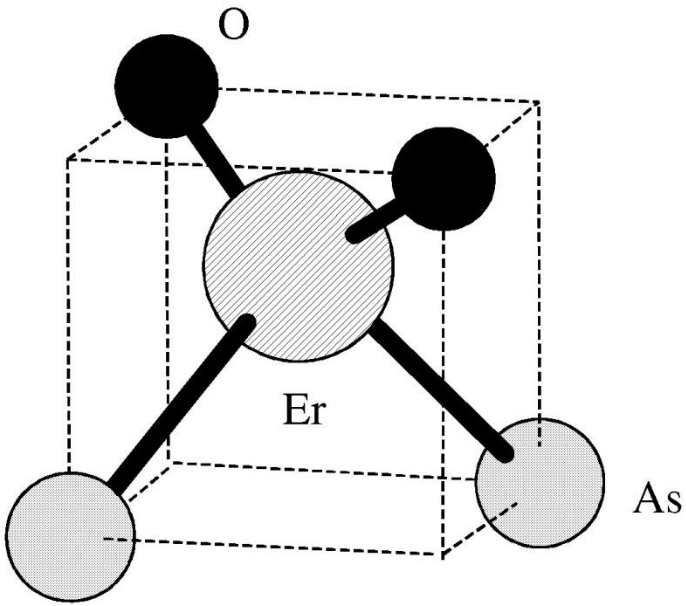




XAFS解析の結果とその解釈

Sample	Bond	r [Å]	N	σ [Å]
#A	Er-O	2.14	2.1	0.079
	Er-As	2.79	1.7	0.087

(2shell によるカーブ・フィッティング)
(解析誤差 … Δr=0.02Å ： ΔN、$\Delta\sigma$=20～30%)



$r_{Er\text{-}As}$=2.79Åに固定

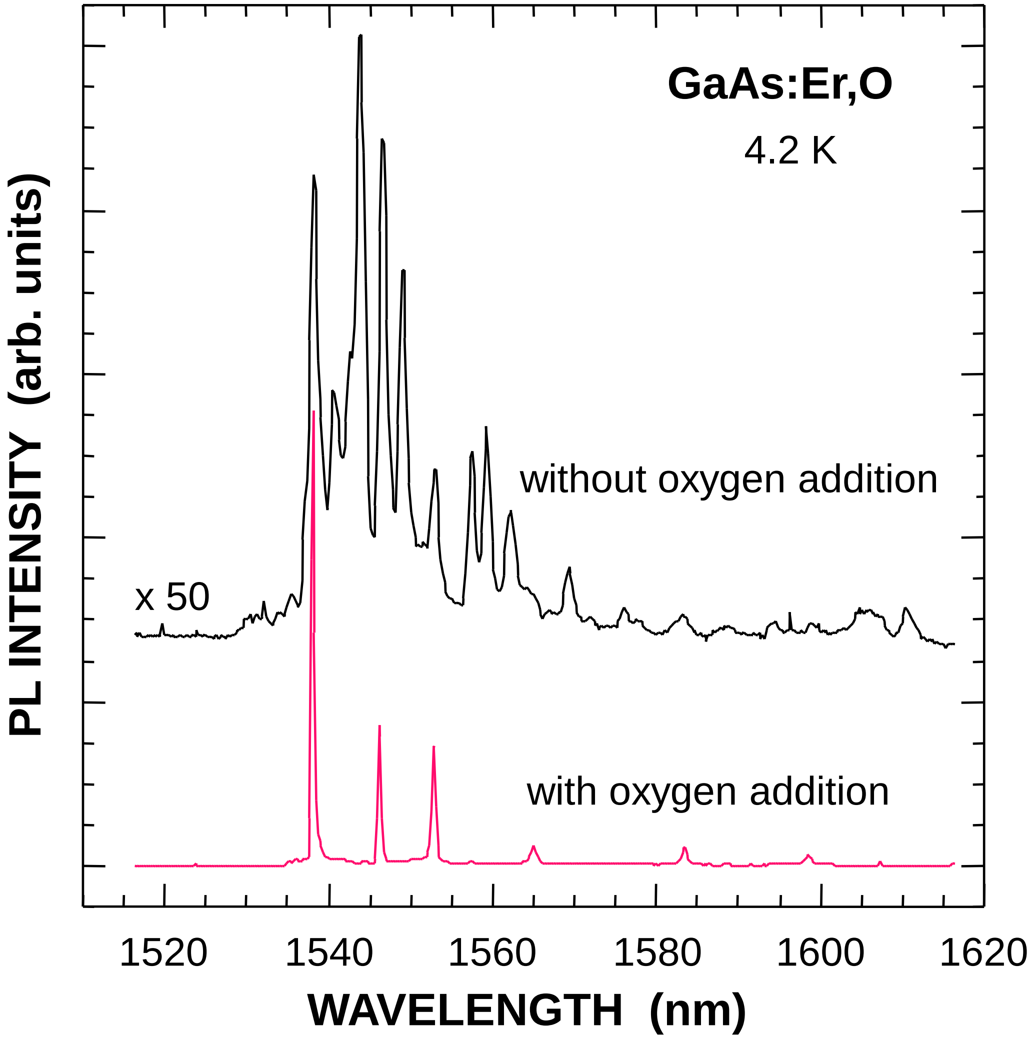
↓

$r_{Er\text{-}O}$=2.17Å

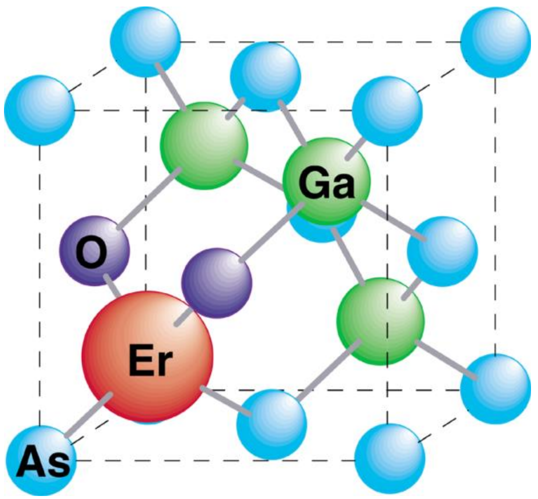
(O と As は格子位置に固定)

Er,酸素共添加GaAsのPLスペクトルとEr原子位置

With an additional O_2 flow



****Selective formation of an Er-2O center***



****Drastic increase in PL intensity***

XAFS測定の実際

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$ZnGa_2O_4$

測定試料

標準的な$ZnGa_2O_4$:Mn試料と、発光強度を変化させるために、
高温空気中でアニールした試料を作製した。

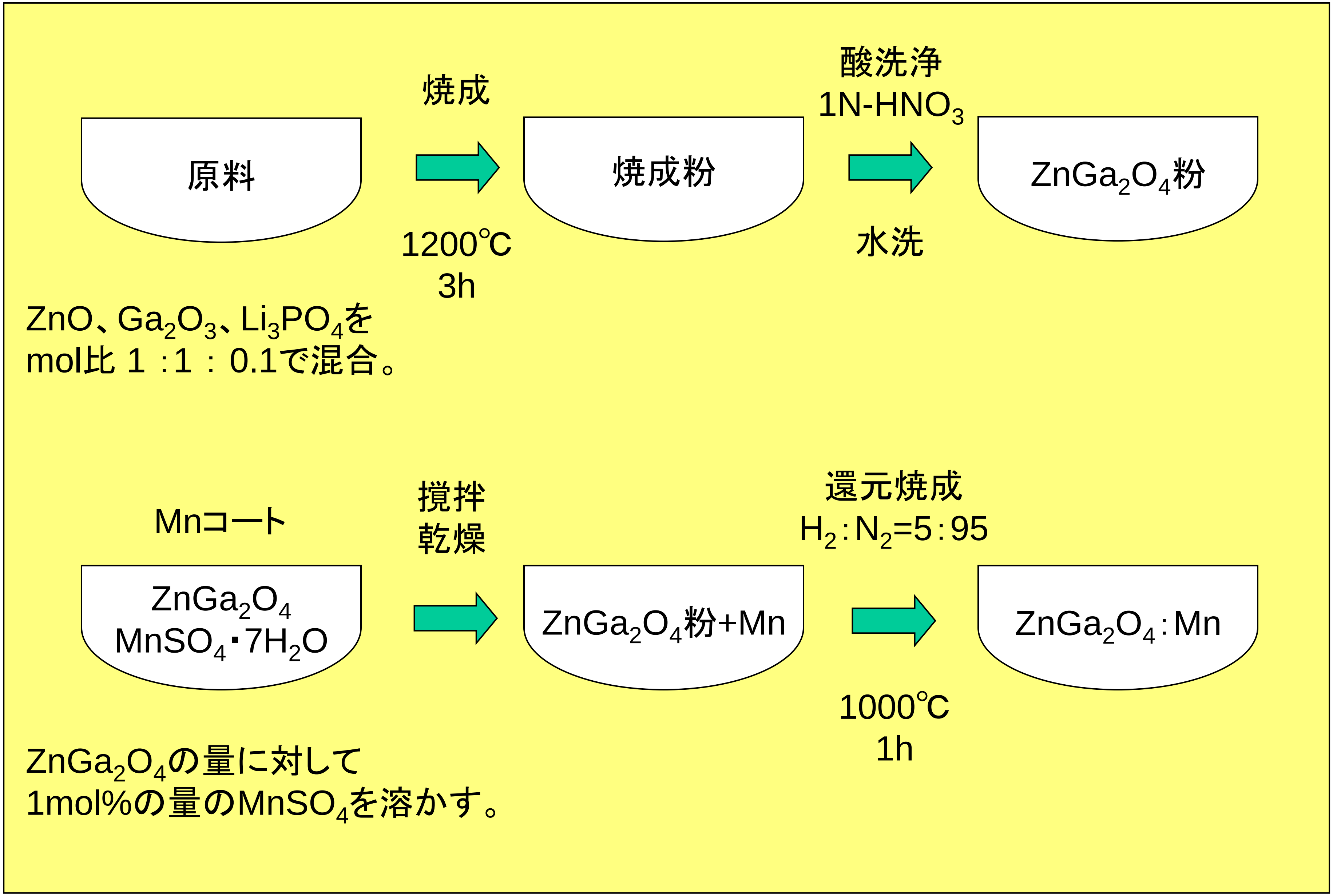
測定試料条件

（１）試料A：標準的な$ZnGa_2O_4$:Mn試料
Mn 1mol%

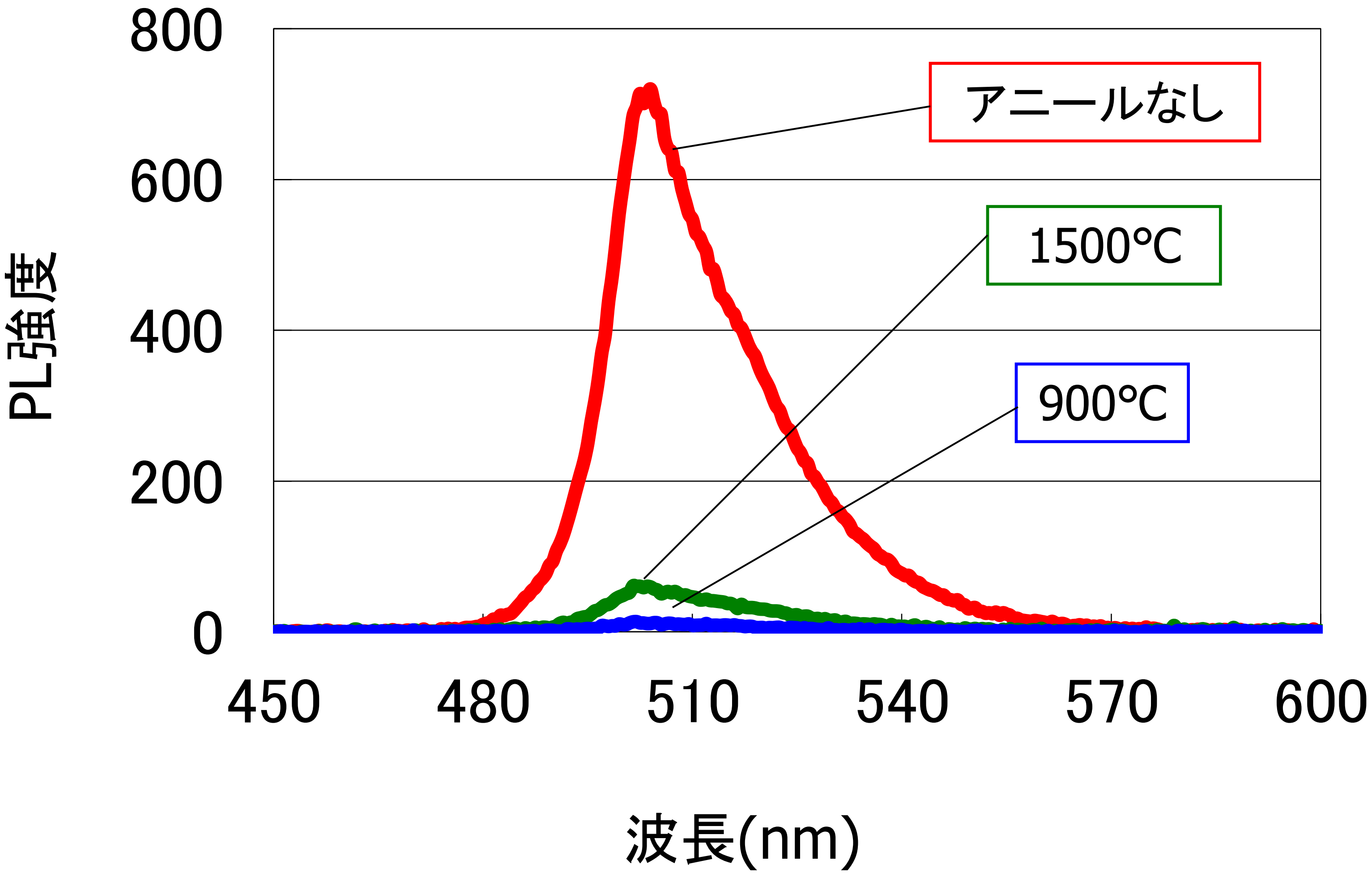
（２）試料B：試料Aをさらに空気中でアニール
1500℃×3h

（３）試料C：試料Aをさらに空気中でアニール
900℃×3h

$ZnGa_2O_4$:Mn合成方法

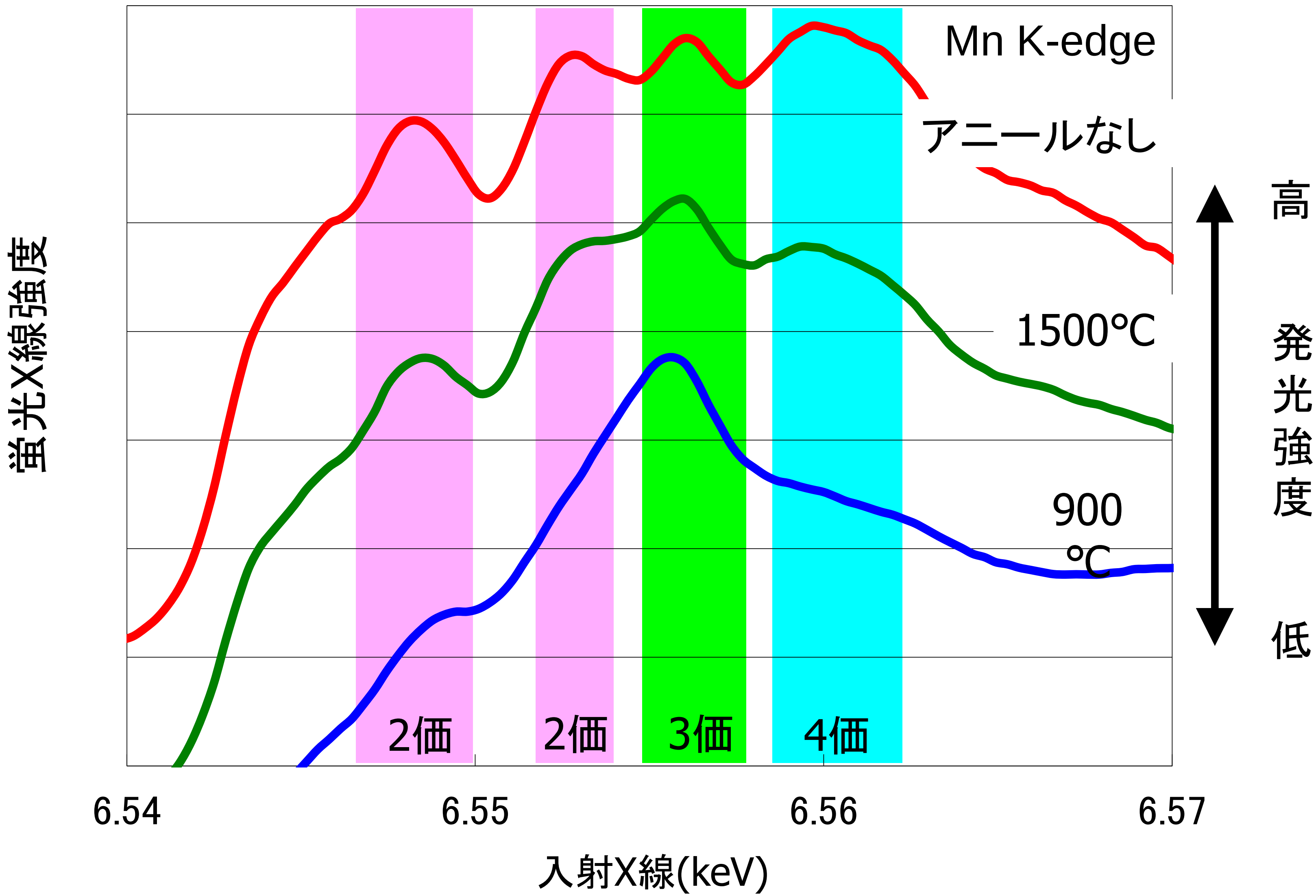


$ZnGa_2O_4$:MnのPL発光スペクトル



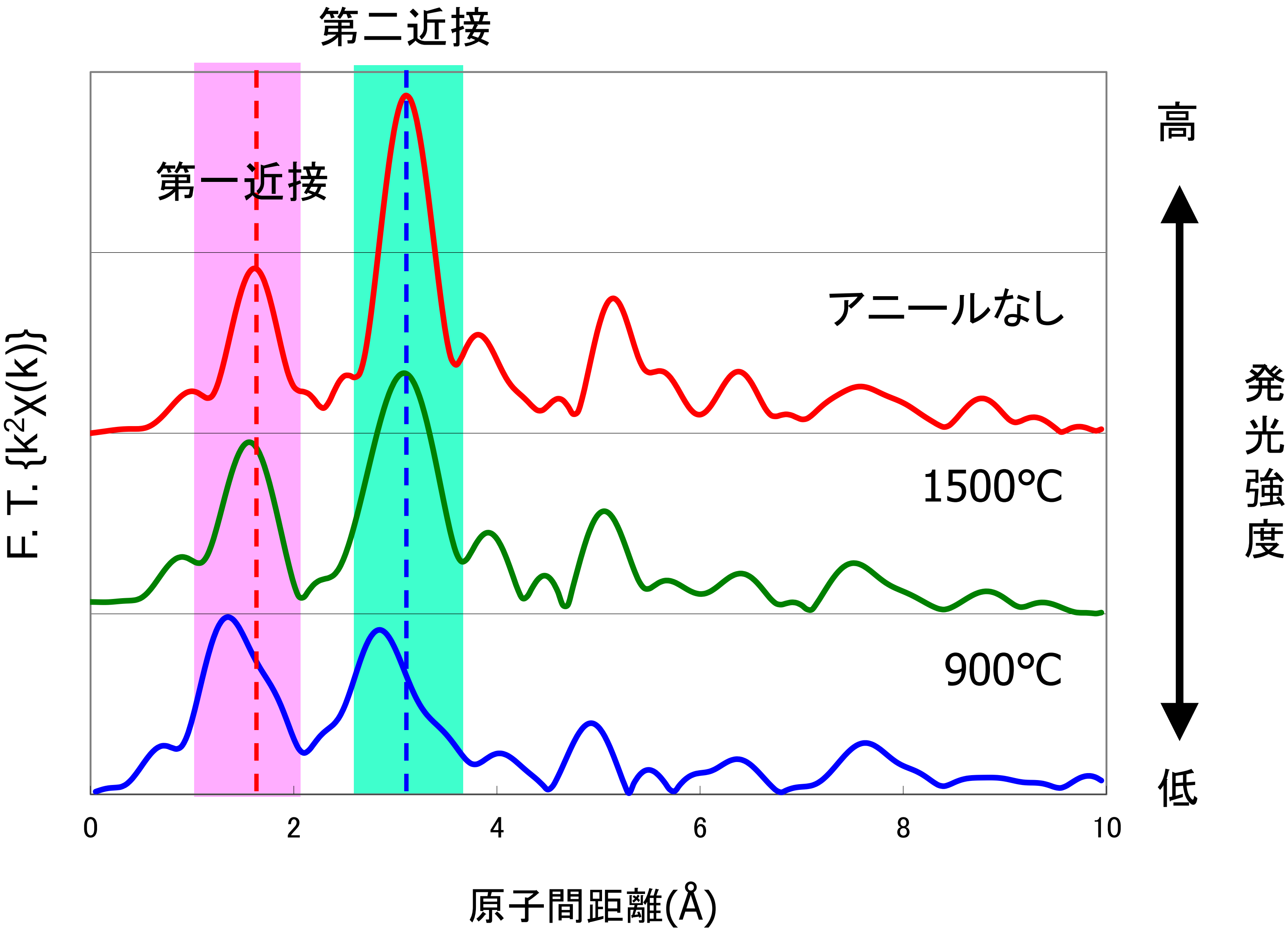
空気中でアニールすると発光強度が大きく減少する。

アニールによるXANESの変化

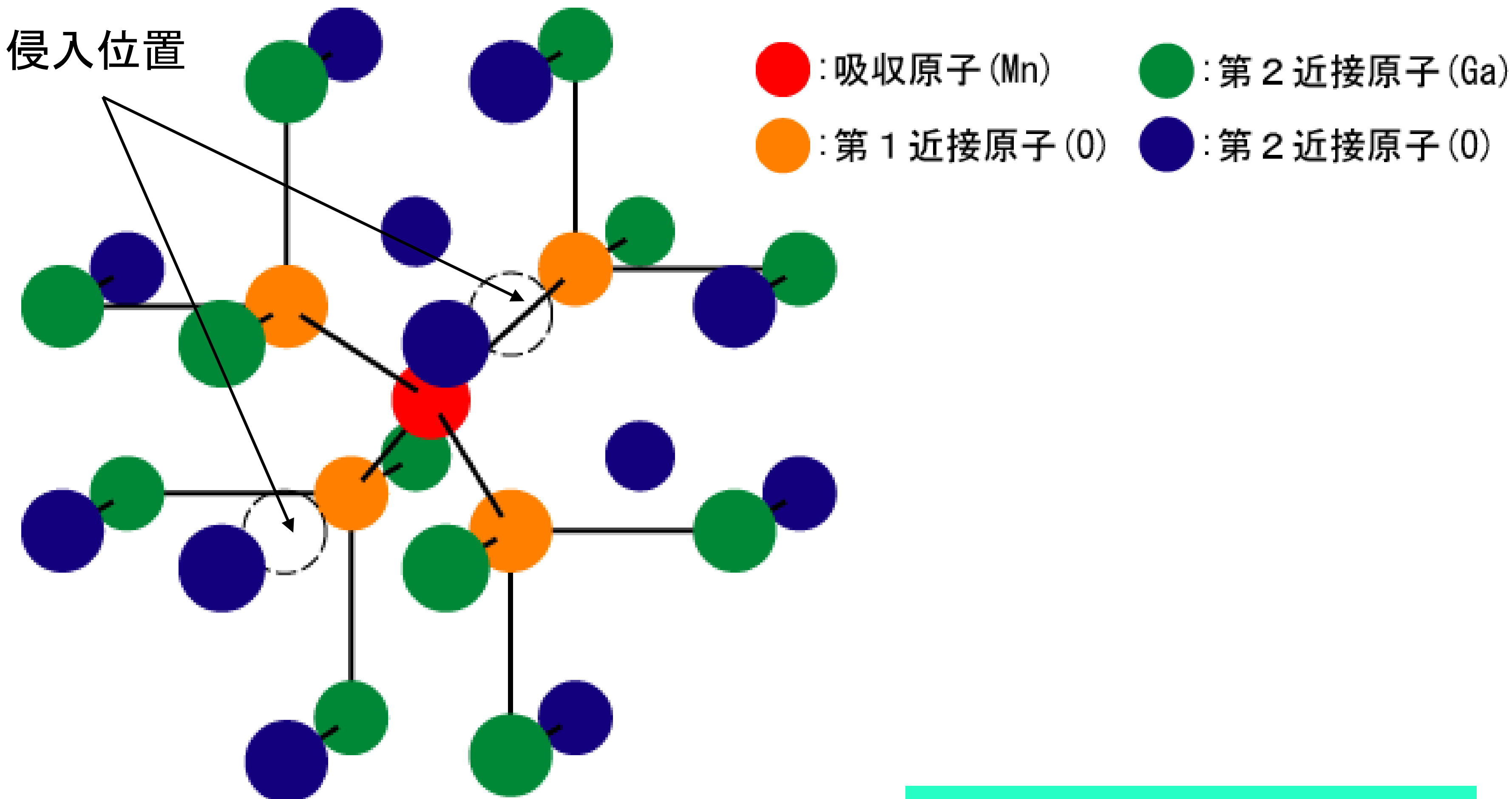


発光強度の変化に対応して、
徐々に2, 4価のピークが減少し、3価の状態が増えている。

動径分布



解析に用いた結晶構造モデル



MnはZnを置換していると仮定。

Mn周辺にOが侵入していると仮定。

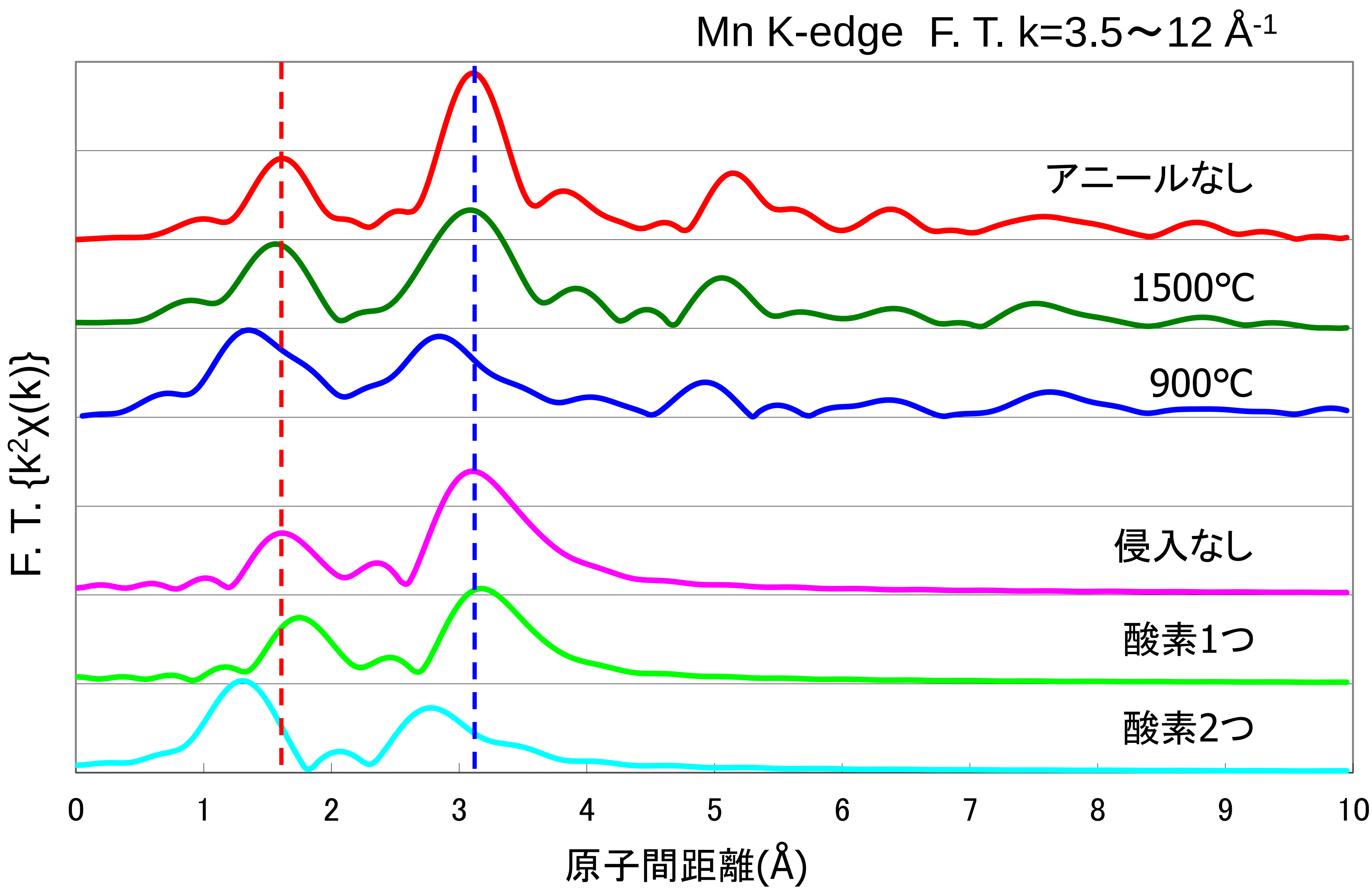
モデル

Model 1：侵入なし

Model 2：侵入型(O1つ)

Model 3：侵入型(O2つ)

測定データとの比較

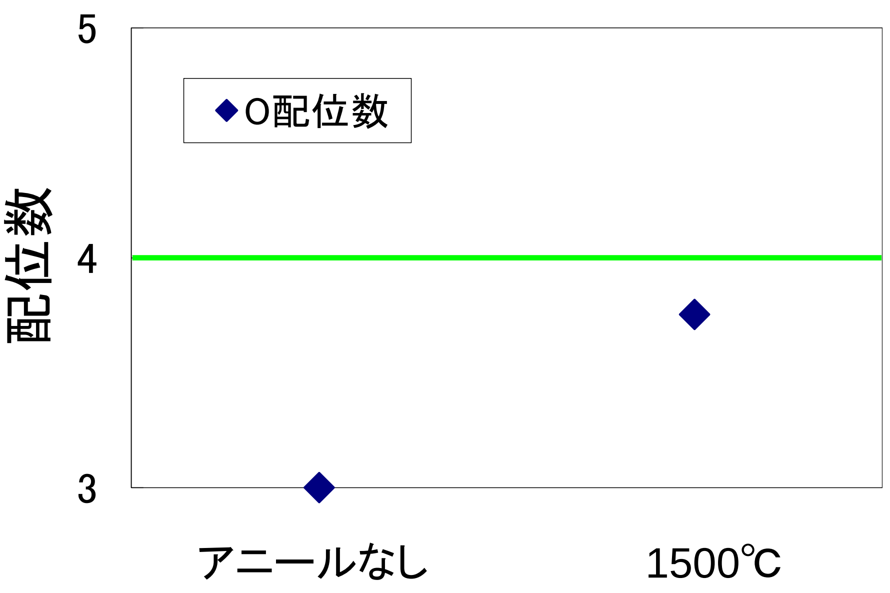


理論計算による動径分布の第1, 2近接のピーク位置と高さ比の変化は測定データの変化をよく再現した。

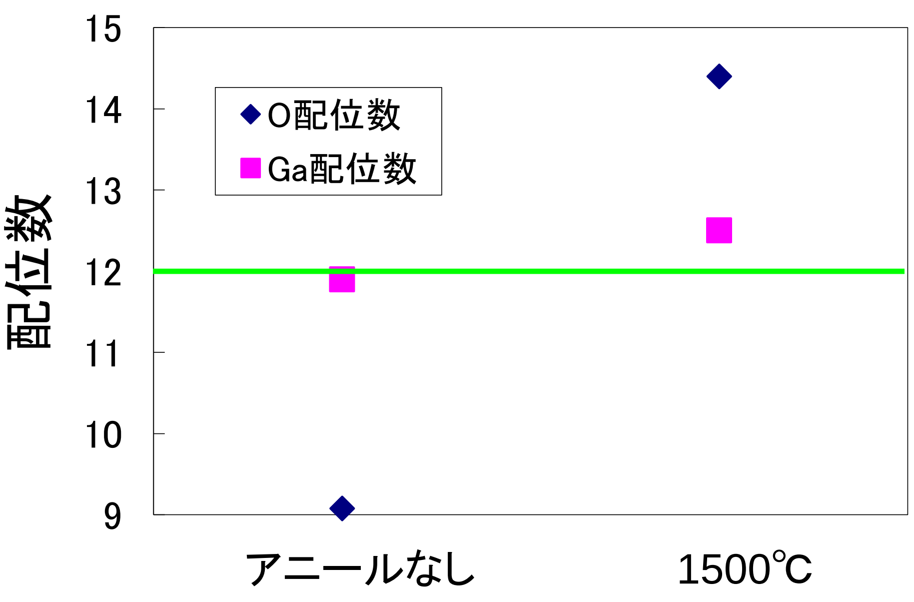
解析結果

理論計算スペクトルとのフィッティングを行い、
第1近接のO原子、第2近接のO原子とGa原子の配位数を決定した。

第1近接配位数



第2近接配位数



アニールによってO原子がMn周辺に侵入している。

考察

XANESより

発光強度が低い試料になると3価のMnが増加。

↓

3価のMnはあまり発光に寄与しない。

EXAFSより

Znサイトを置換したMn周辺にO原子が侵入している。

↓

O原子が侵入することでMnの価数が変化する。

空気中でアニールするとMn周辺にOが侵入し、
あまり発光に寄与しない3価のMnが増加するために
発光強度が変化した。