

# XAFS入門

名古屋大学シンクロトロン光研究センター  
田渕雅夫

名古屋大学SR研究センター、あいちSR、あいち産科技センター 主催/共催  
2023年度XAFS入門講習会

2023年7月31日(月) 10:00～17:30 (10:05～12:00)  
Web開催(Zoom)

# 講義内容の概略

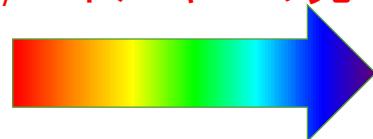
## XAFS(X線吸収微細構造)測定

1. 「測定」として見ると何を測るどんな測定か
2. 吸収スペクトル XAS/XAFS から得られる情報と  
その情報が得られる理由
  - EXAFS
  - XANES
3. 解析の考え方と実例

# 光/X線を使った計測/評価

## 1. 分光測定

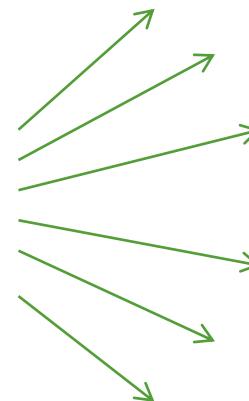
様々な色/波長/エネルギーの光



反応を見る  
透過/吸収  
蛍光  
二次電子....

## 2. 回折、散乱測定

選択した波長の光



どんな方向に  
どんな強さで  
回折・散乱されるか

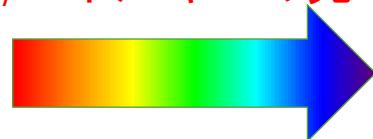
## 3. イメージング

透過力が強い、波長が短い光を使った結像・描画

# 光/X線を使った計測/評価

## 1. 分光測定

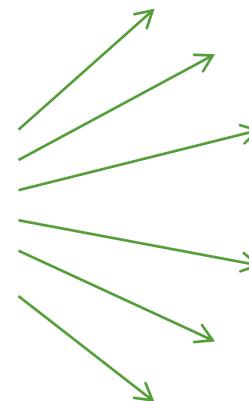
様々な色/波長/エネルギーの光



反応を見る  
透過/吸収  
蛍光  
二次電子....

## 2. 回折、散乱測定

選択した波長の光



どんな方向に  
どんな強さで  
回折・散乱されるか

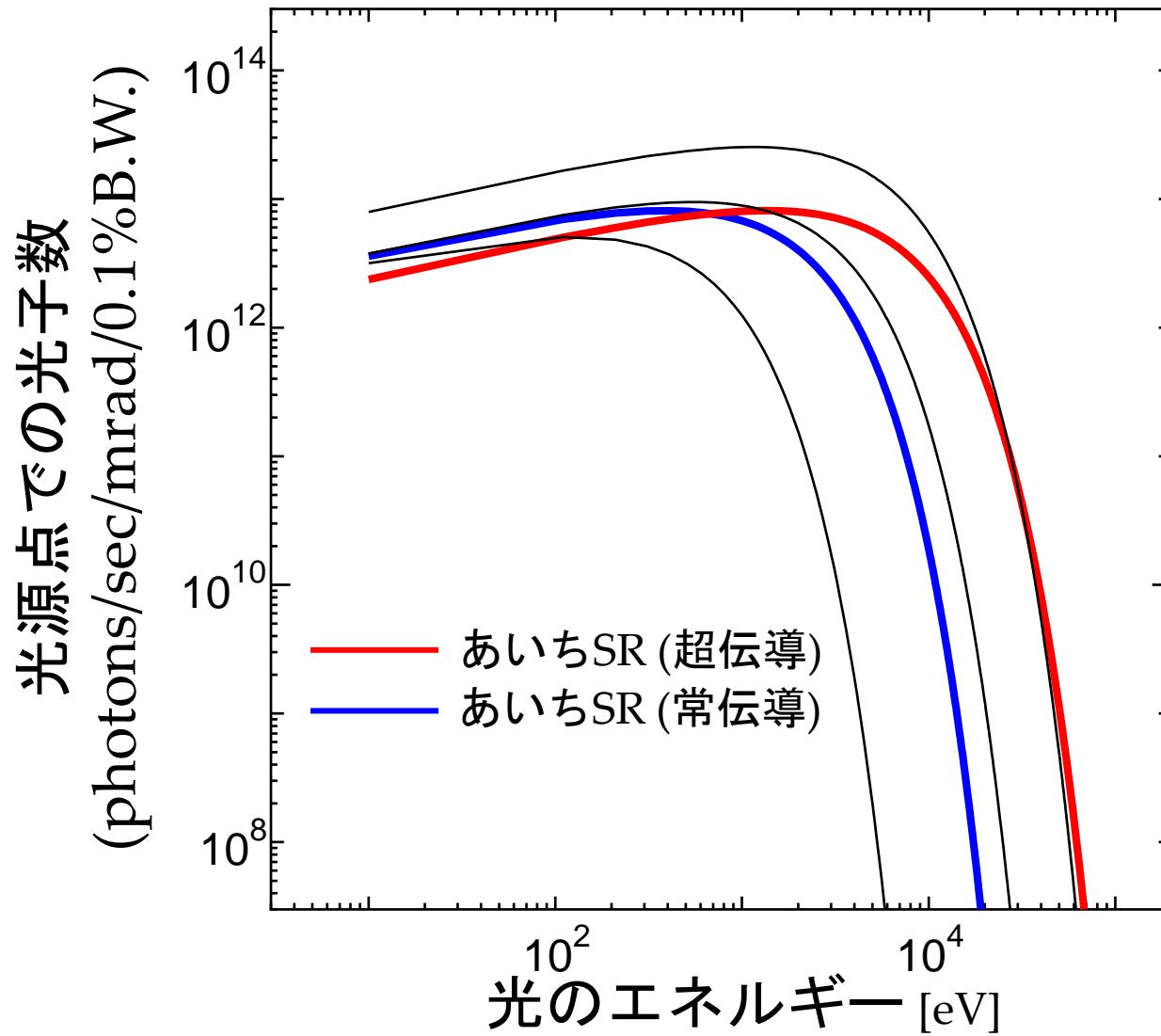
## 3. イメージング

透過力が強い、波長が短い光を使った結像・描画

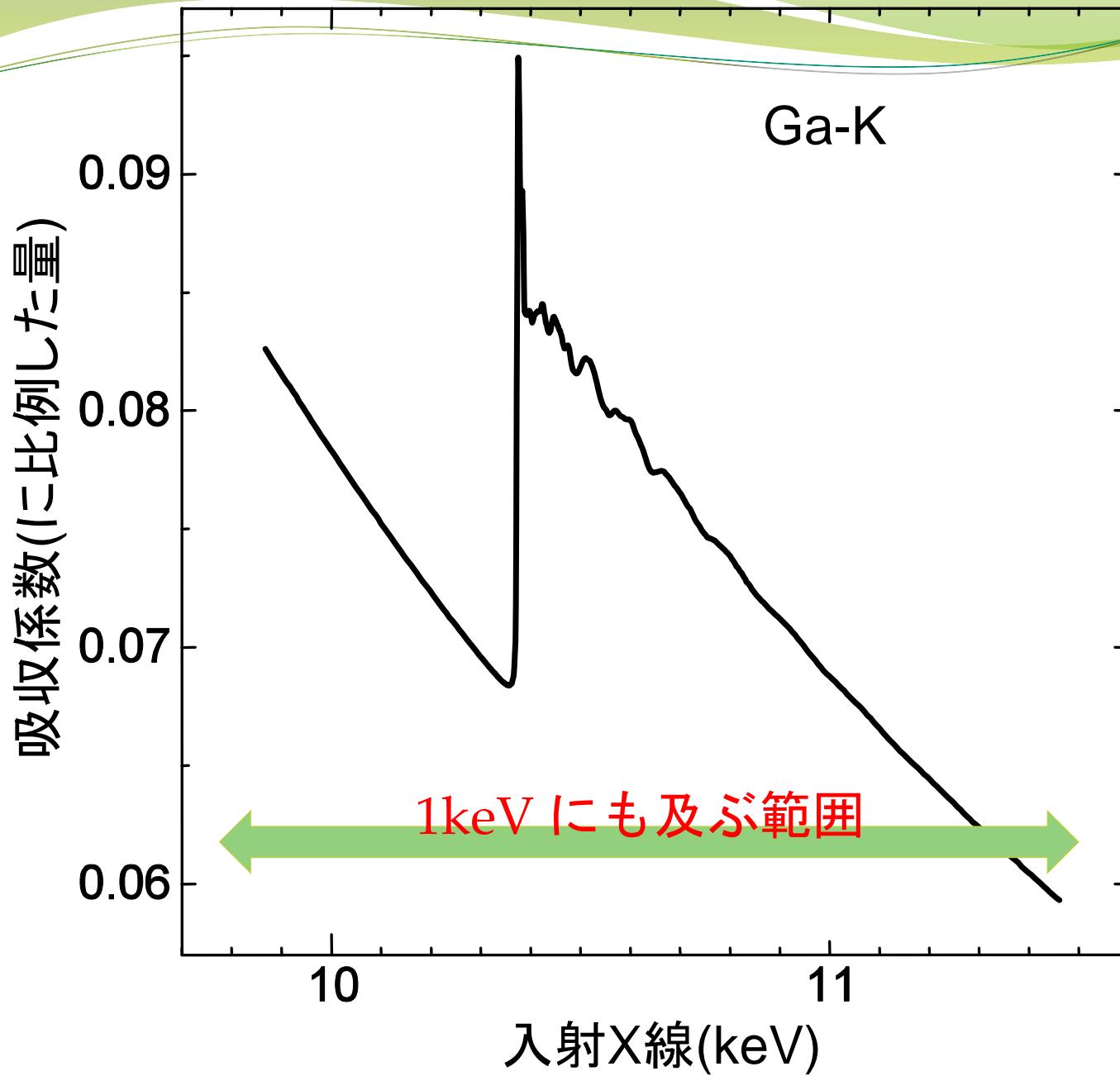
# 放射光の特徴

- ・ 非常に広いエネルギー範囲に渡る光
- ・ 非常に強い光
- ・ 指向性の強い光
- ・ 強く偏光(直線偏光)した光
- ・ パルス光

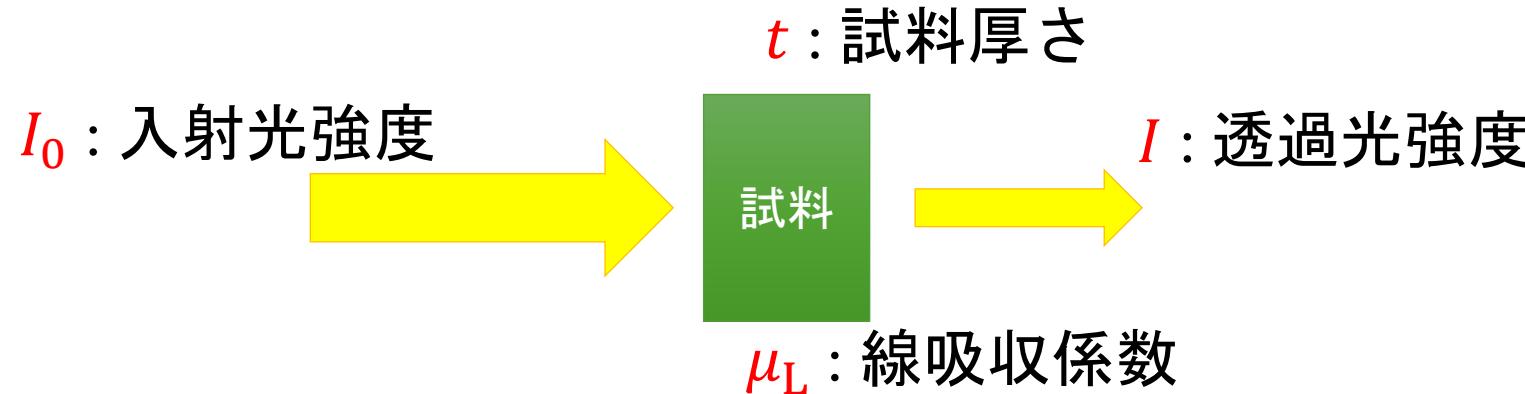
# 放射光のスペクトル



光のエネルギー  
光の波長  
光の周波数  
光の色  
どの表現でも  
換算すれば同じ



# 吸収係数: $\mu$ , 吸光度: $\mu t$



$$I = I_0 \exp -\mu_L t$$

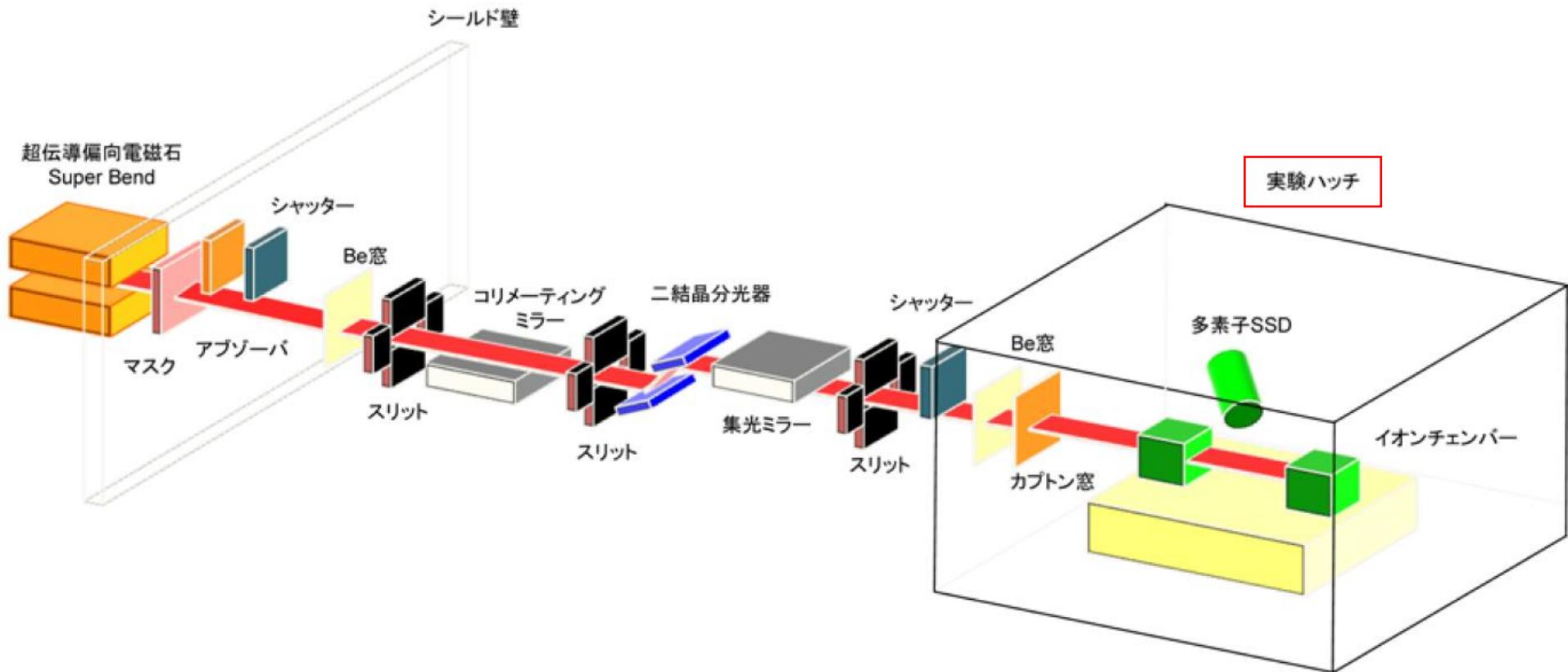
$I_0$ 、 $I$  を測定して、吸光度

$$\mu_L t = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

を議論するのが吸収分光の基本。(  $t$  が未知でも通常はOK)

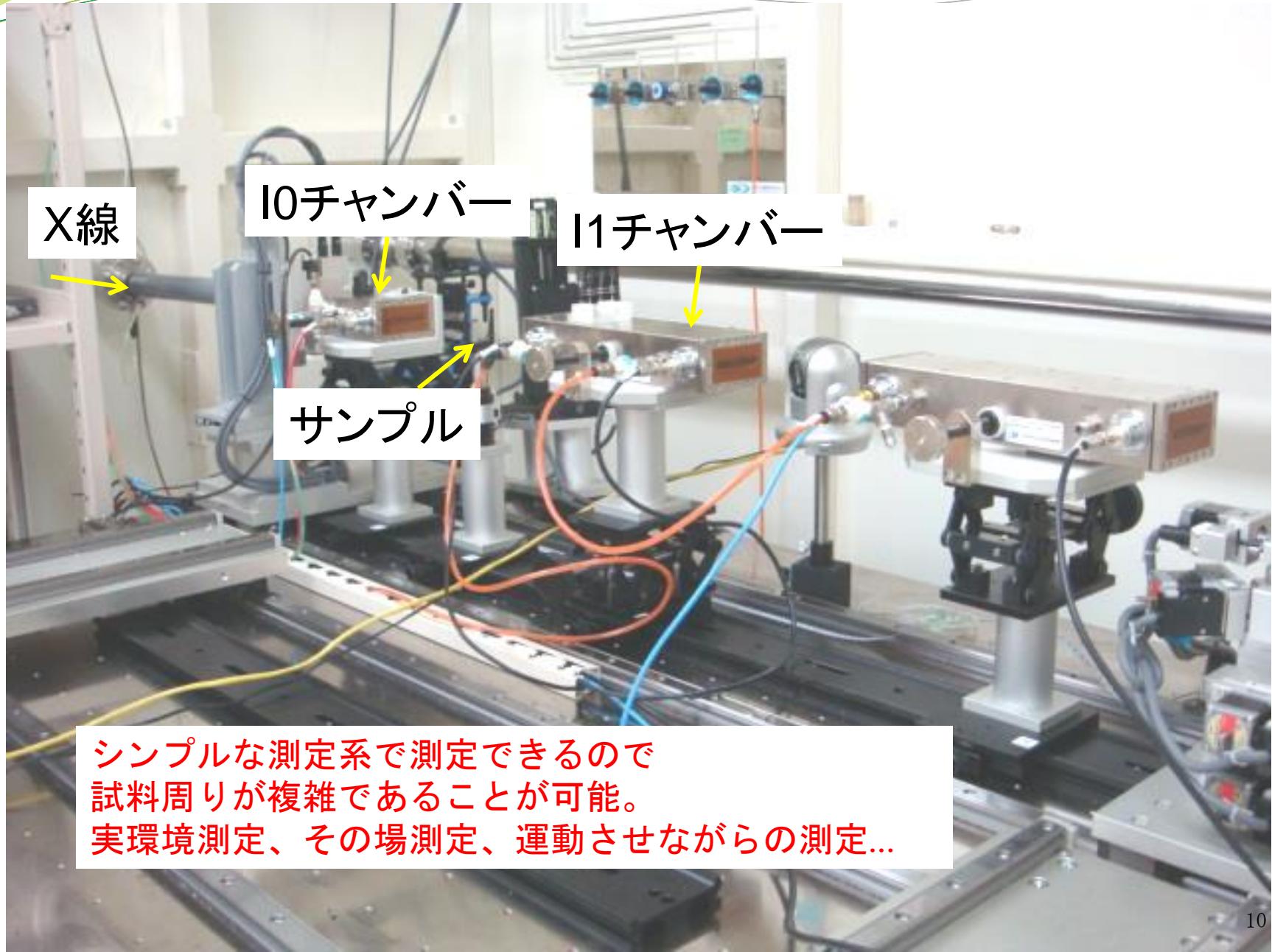
# ビームライン概略図

分光測定、特に吸収分光測定の大事な特徴は  
 $I_0$ と $I$ が測定できれば十分なので  
極めてシンプルな測定系で測定できること。



# 実験ハッチ内の様子

測定の基本



# 講義内容の概略

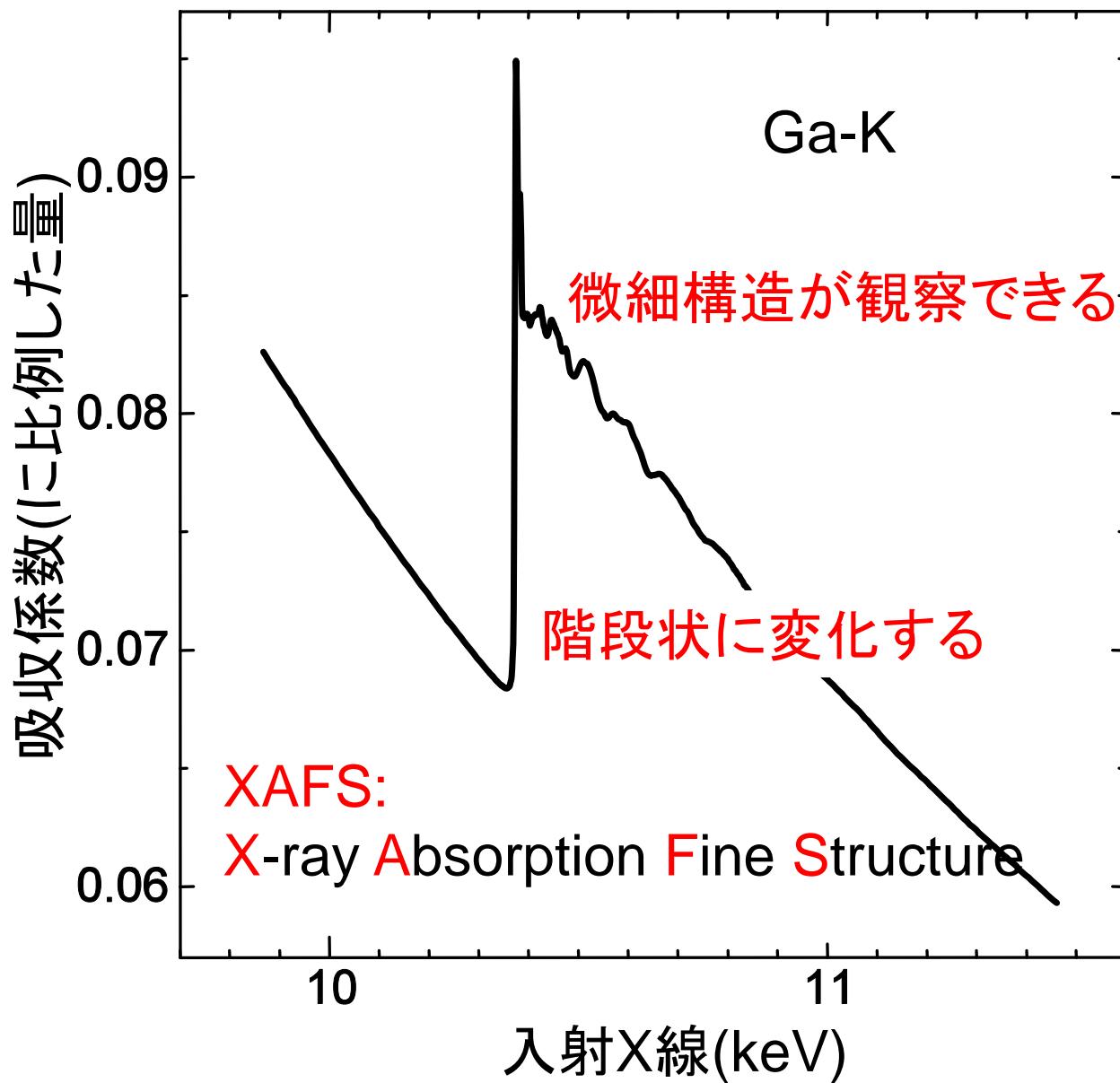
## XAFS(X線吸収微細構造)測定

1. 「測定」として見ると何を測るどんな測定か
2. 吸収スペクトル XAS/XAFS から得られる情報とその情報が得られる理由
  - EXAFS
  - XANES
3. 解析の考え方と実例

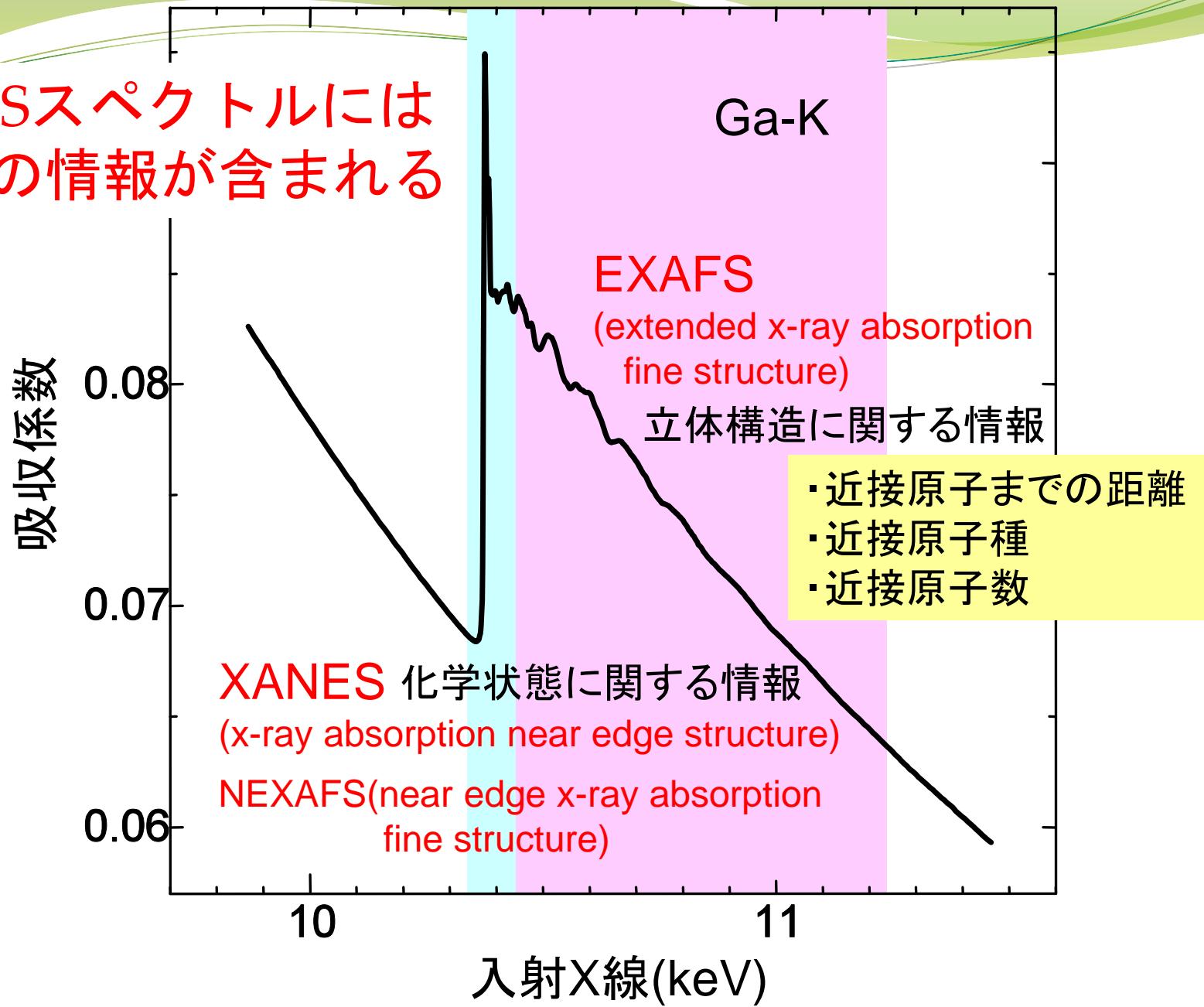
何がわかる?  
どうやってわかる?



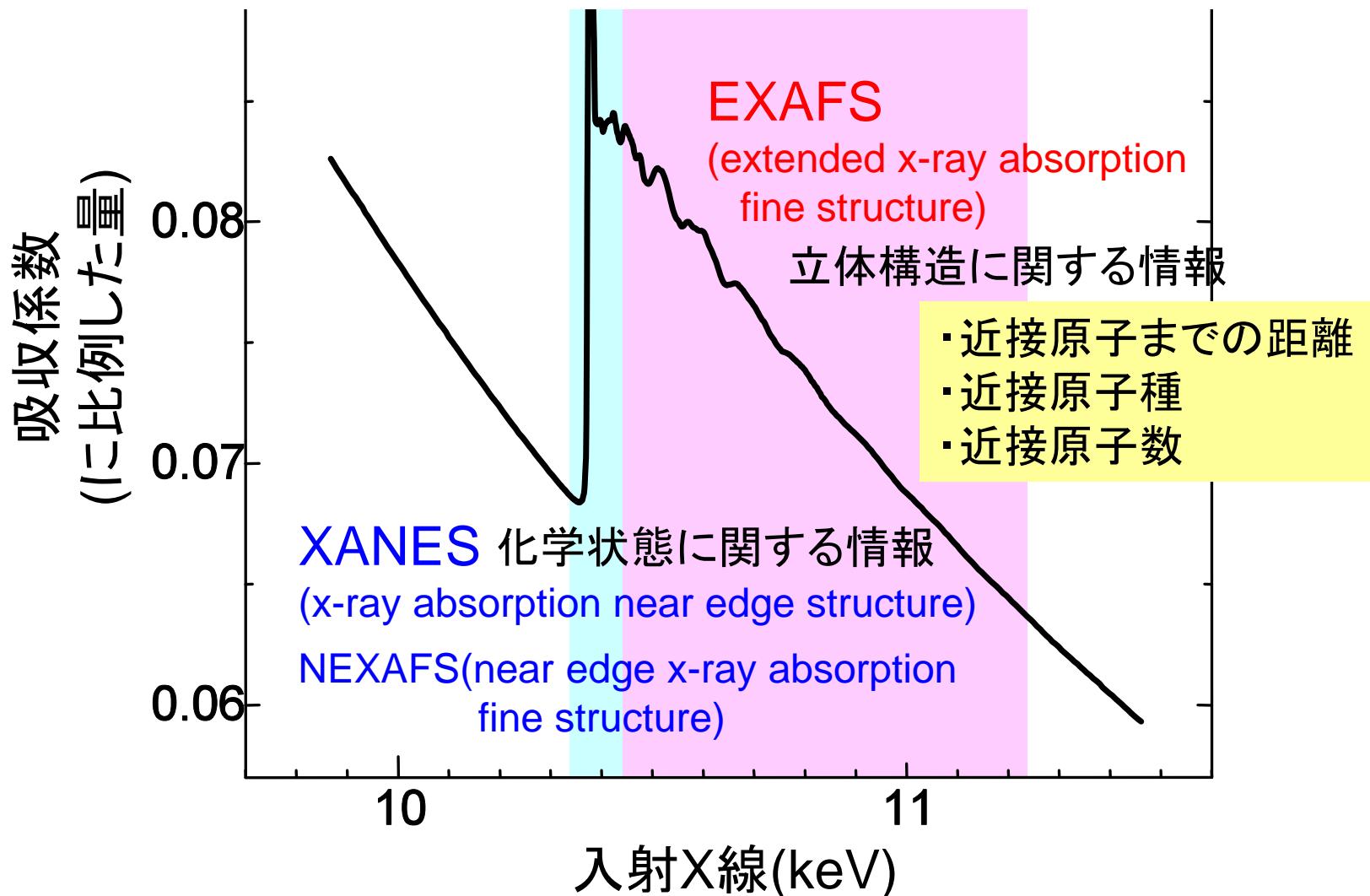
# XAFSペクトル

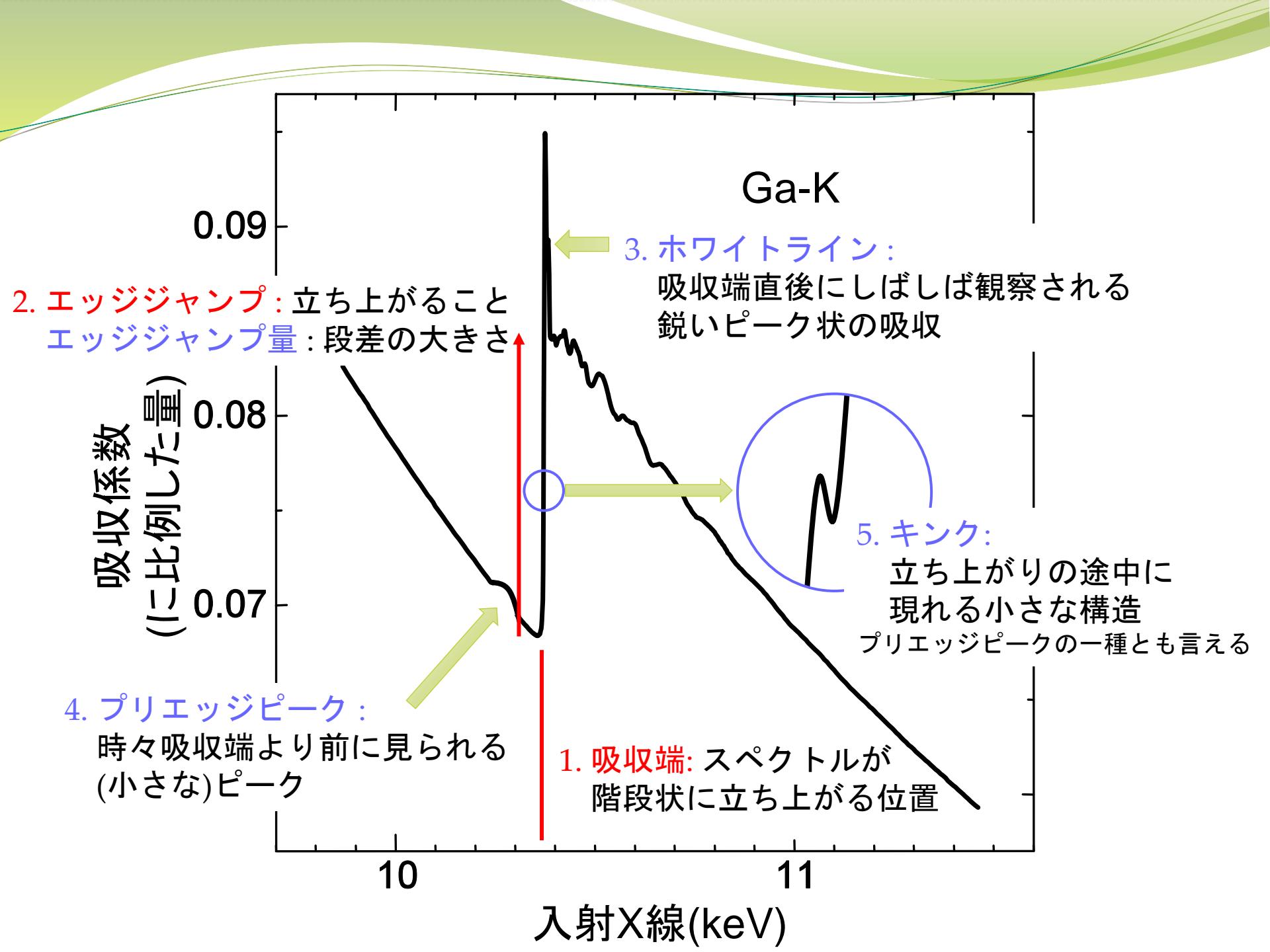


XAFSスペクトルには  
多くの情報が含まれる



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や結果の理解の為に重要

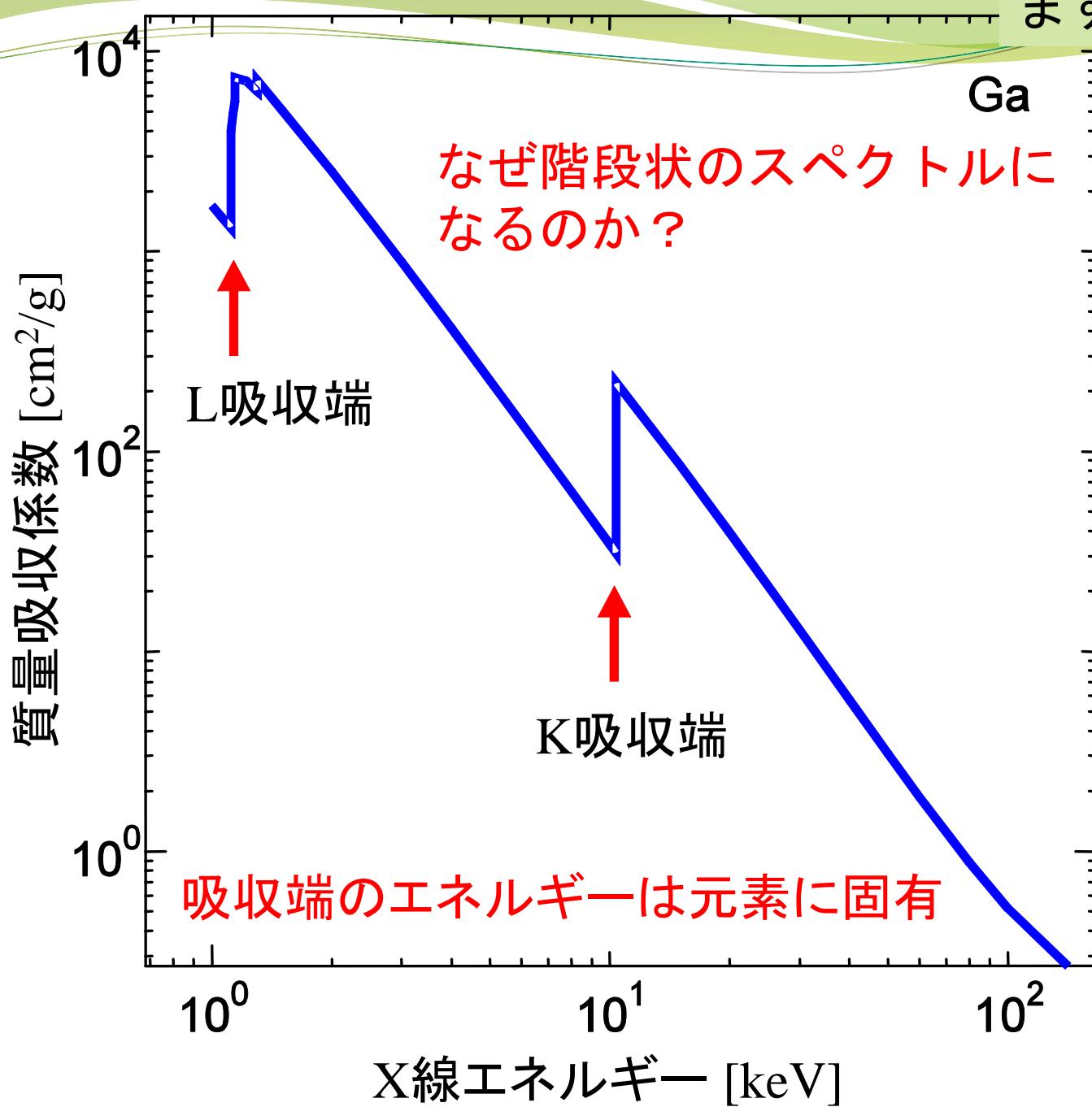


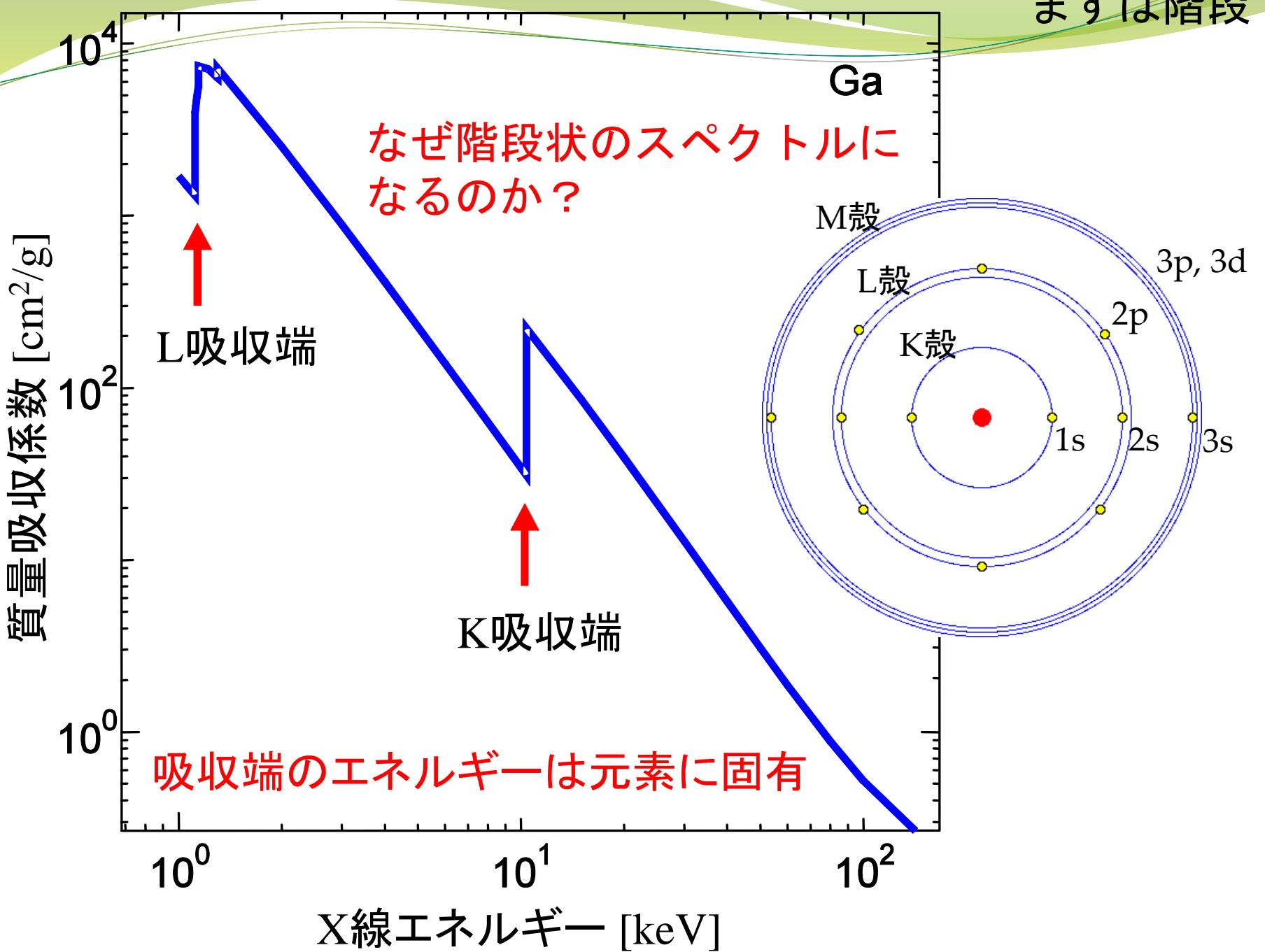


まずは階段

Ga

なぜ階段状のスペクトルになるのか？



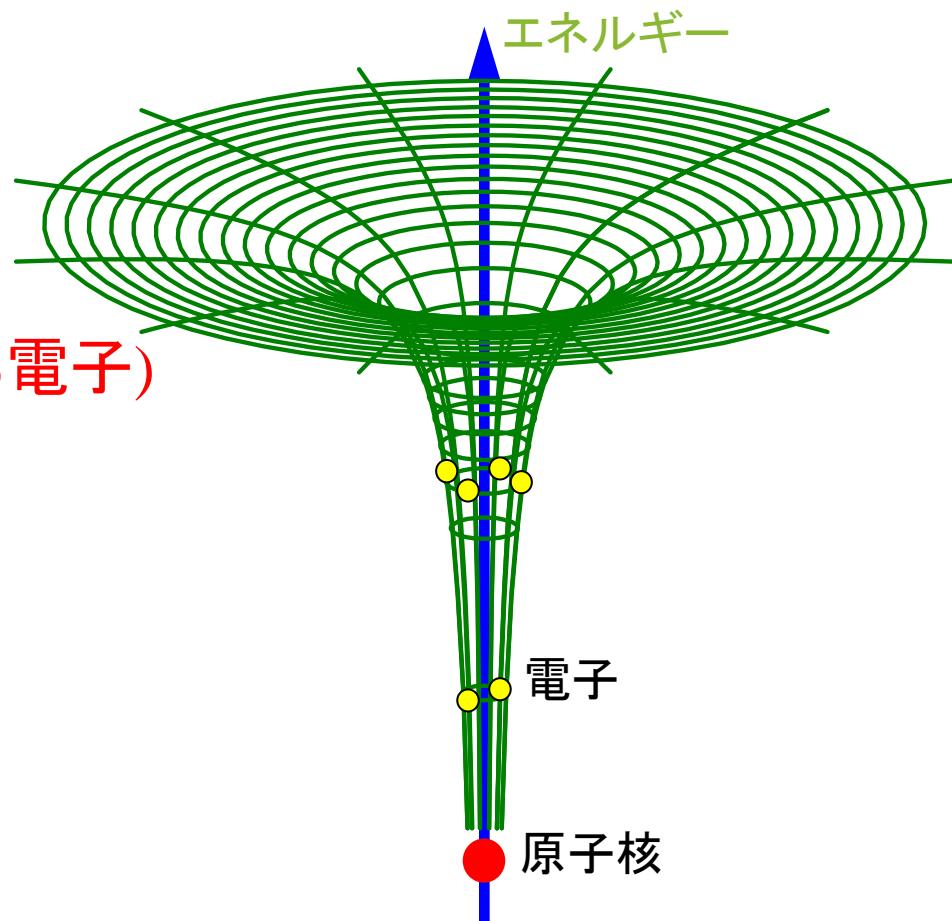


# 「吸収」で起こっていること

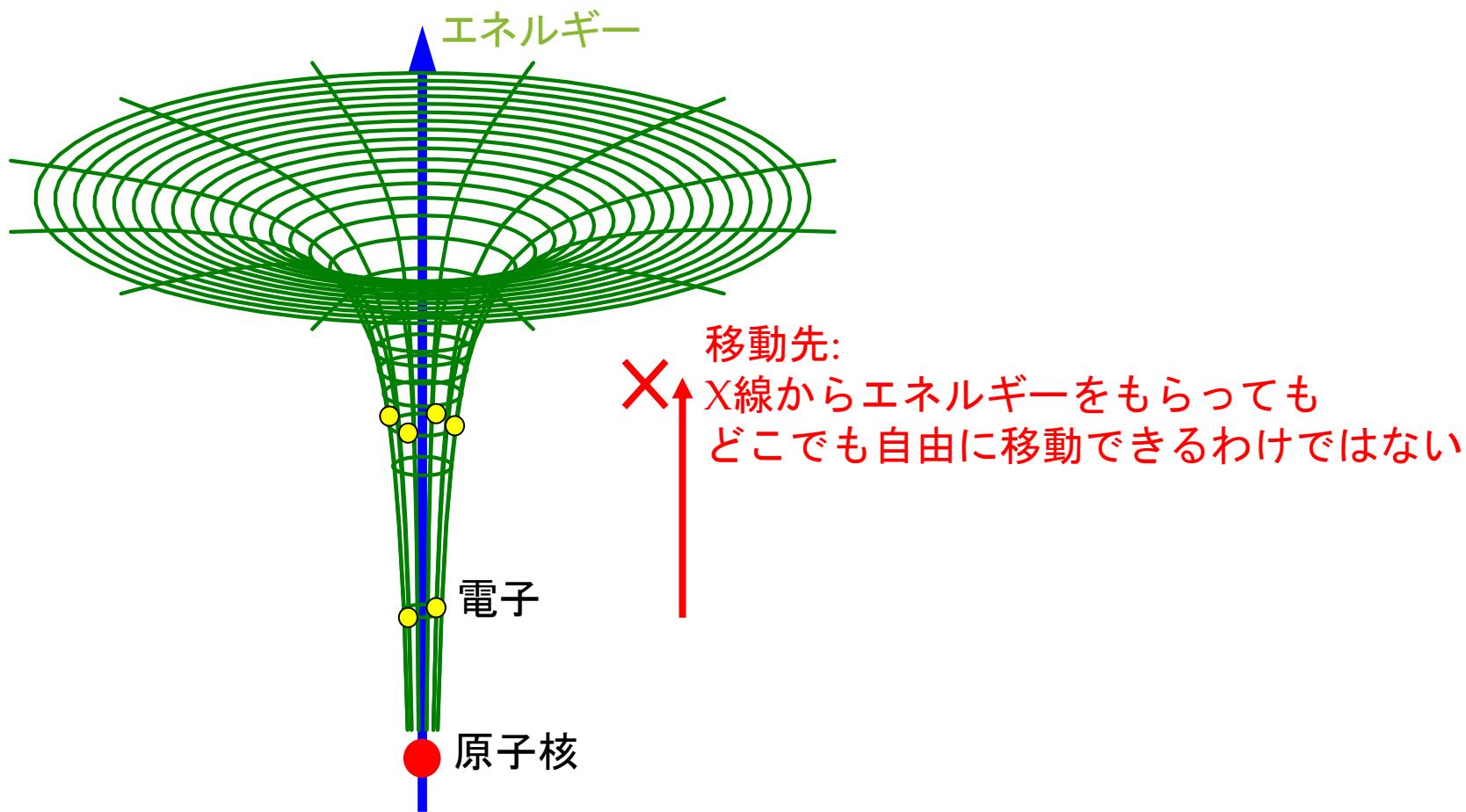


X線(光)の吸収

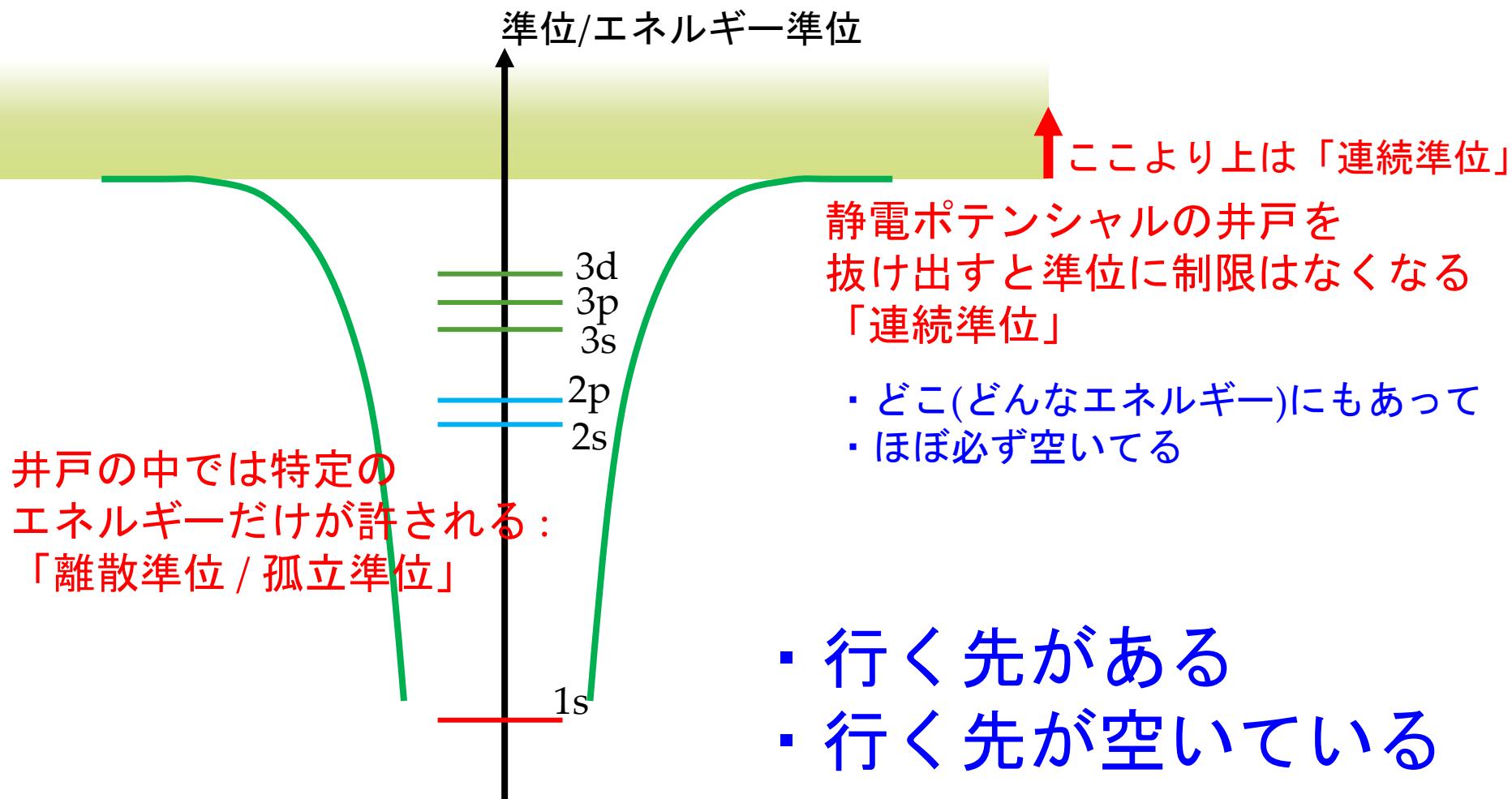
- 光エネルギーの消滅
- 何かのエネルギーが変化
- 電子(物質・原子を構成する電子)



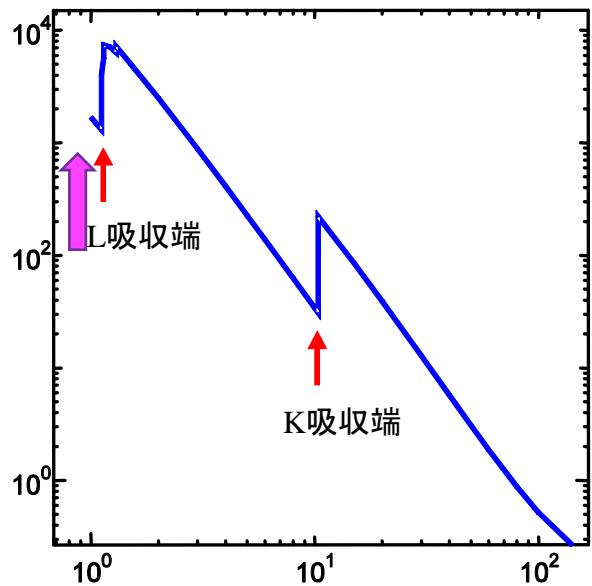
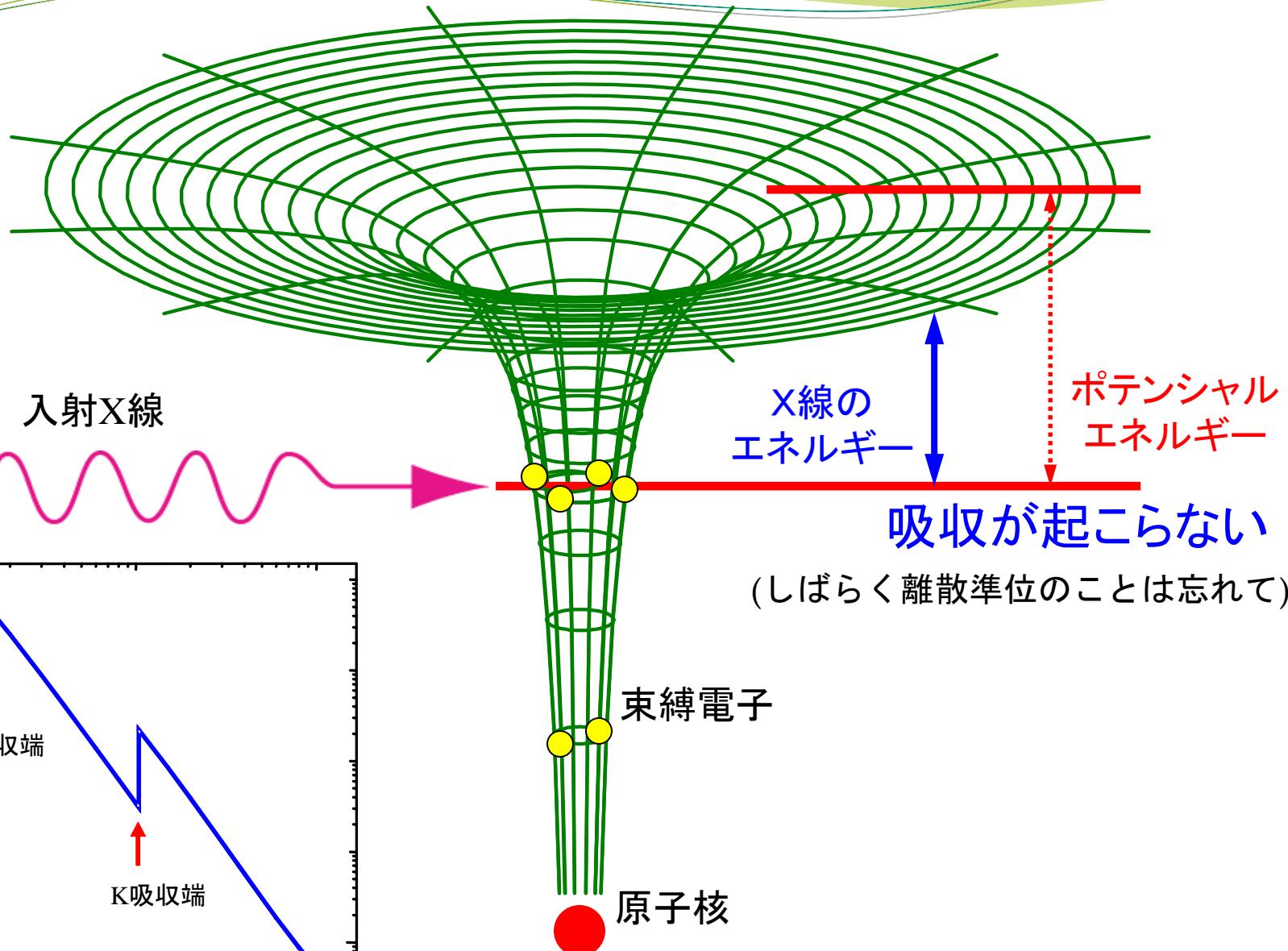
# 電子のエネルギーに対する制限



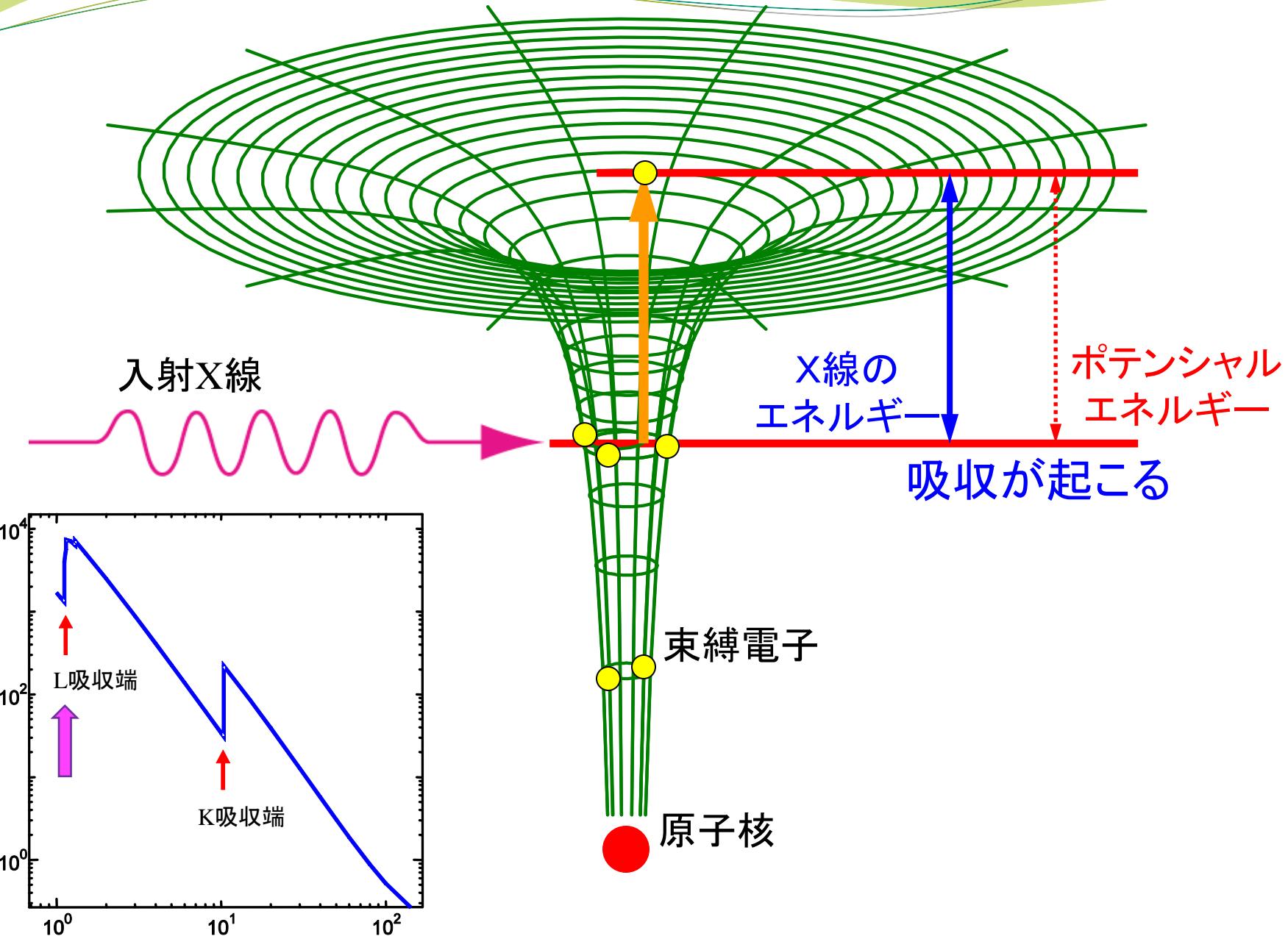
# どんな状態に制限される？



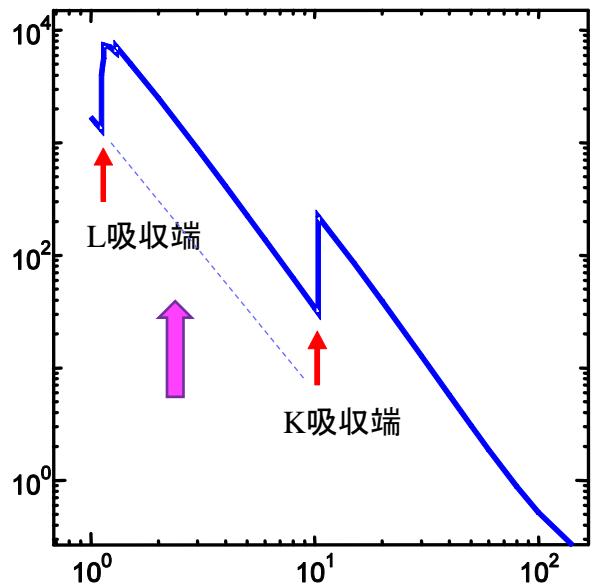
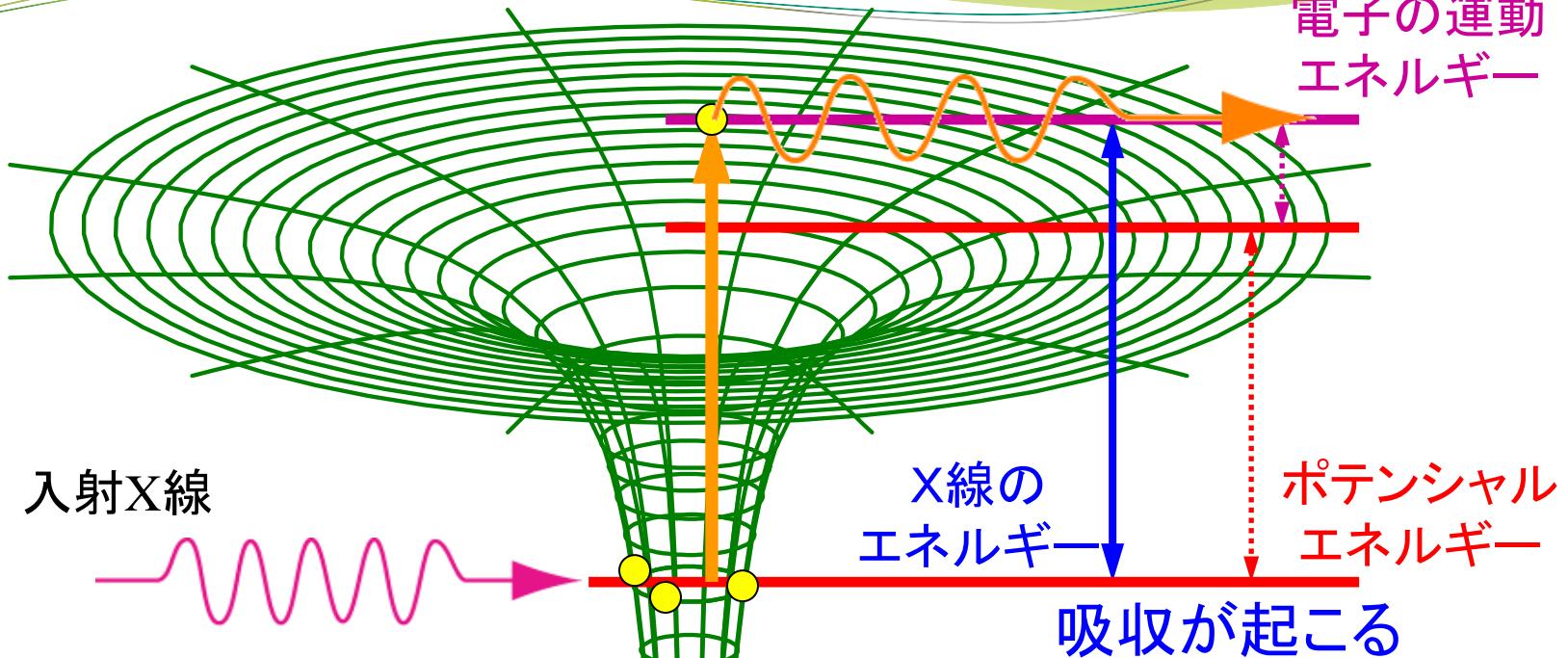
まずは階段



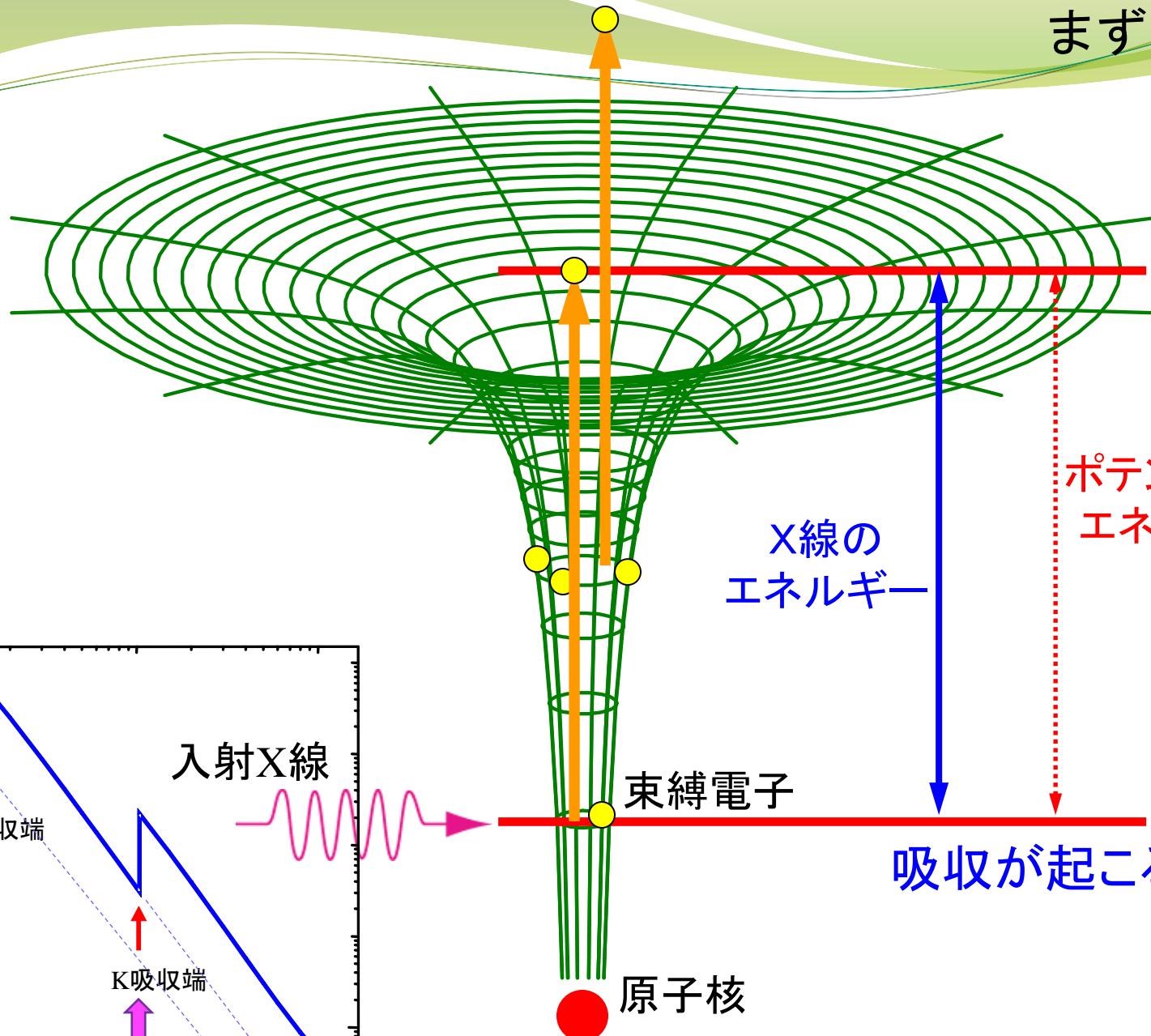
まずは階段

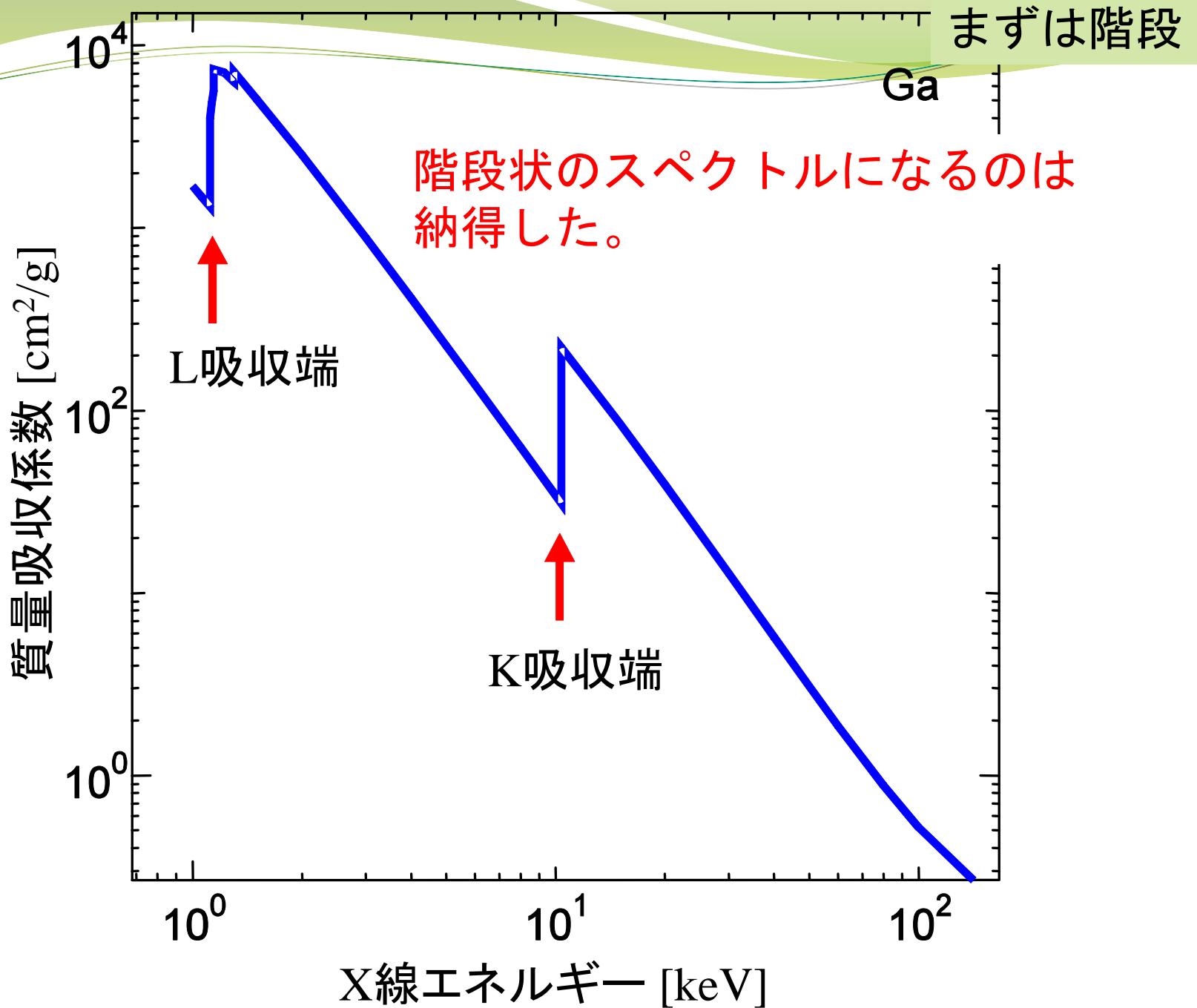


まずは階段  
電子の運動  
エネルギー

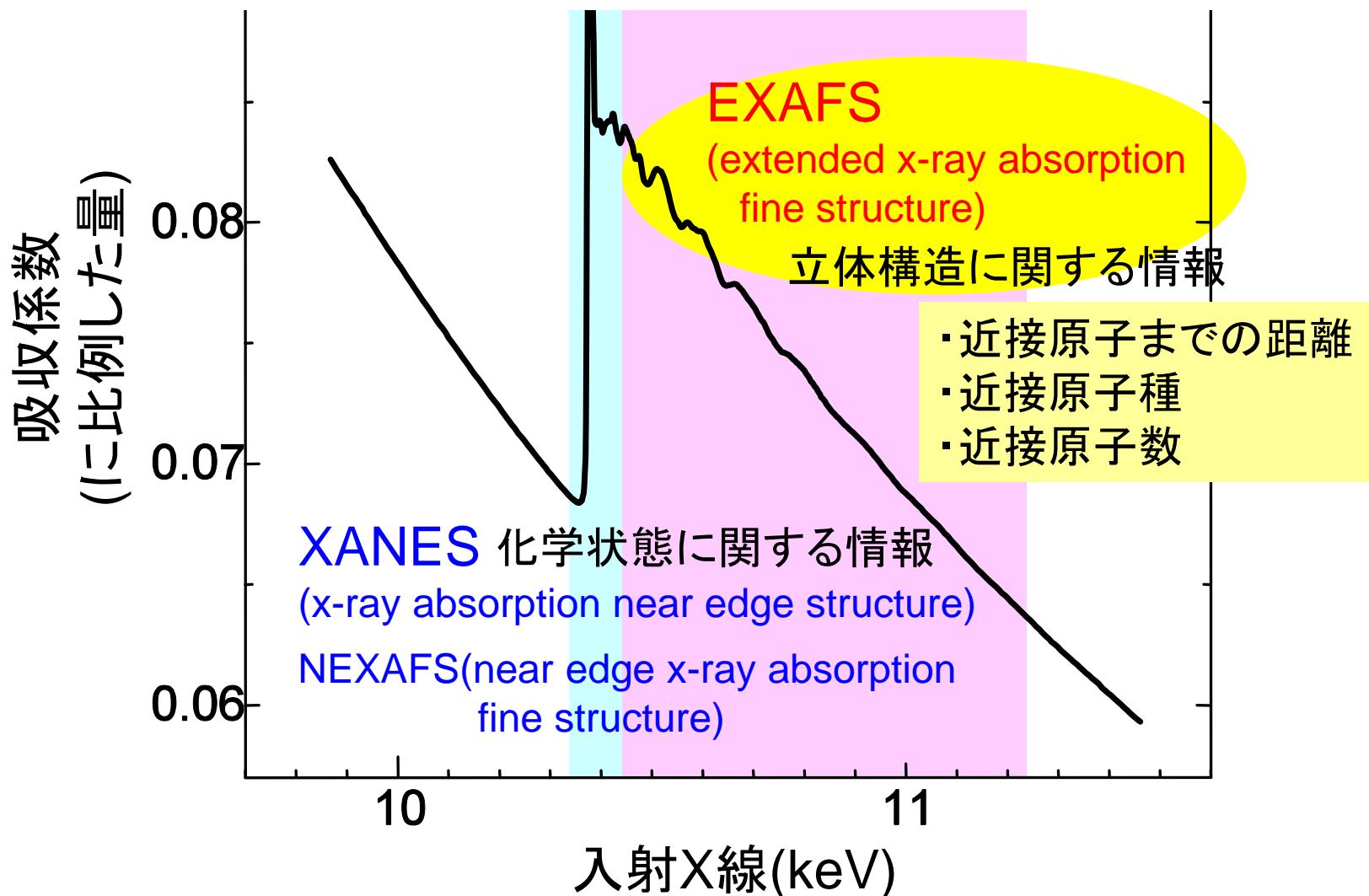


まずは階段



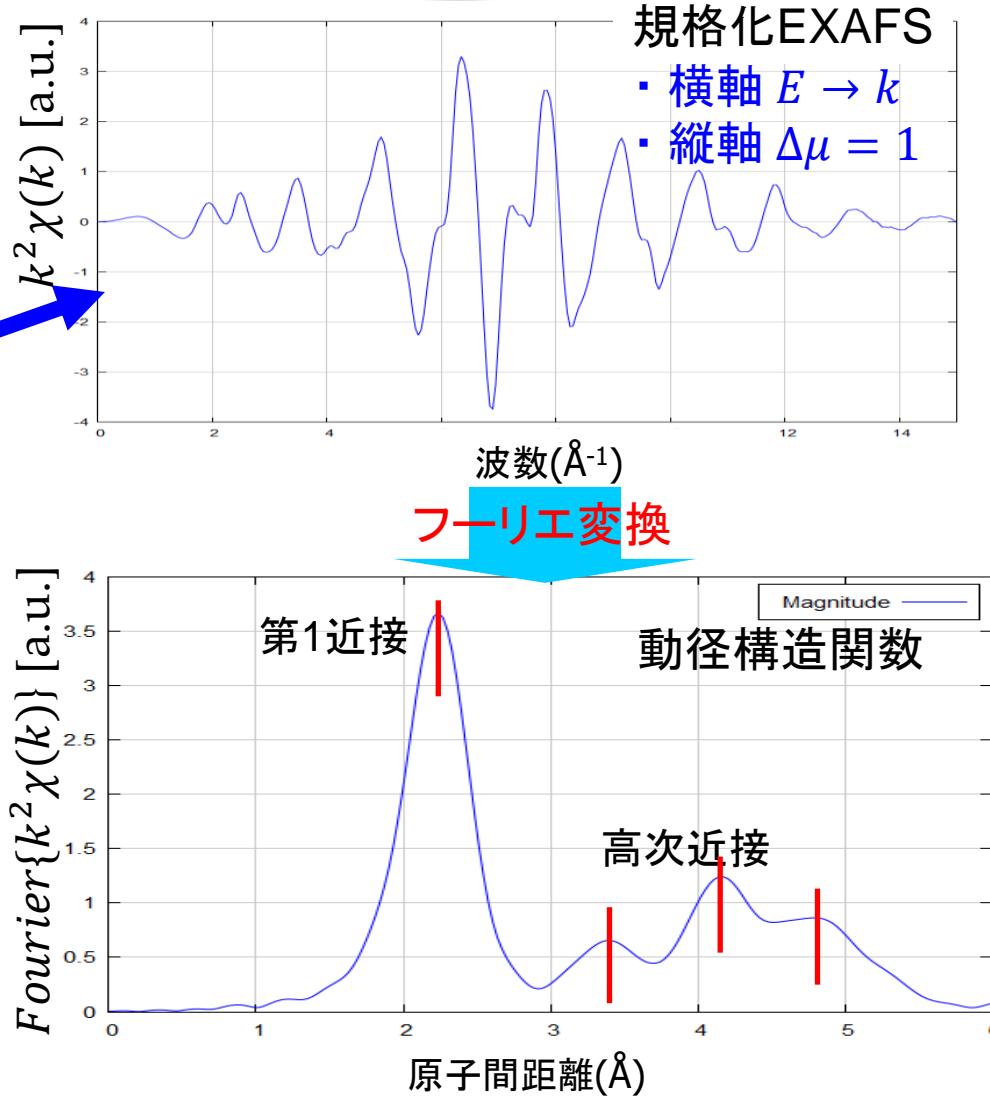
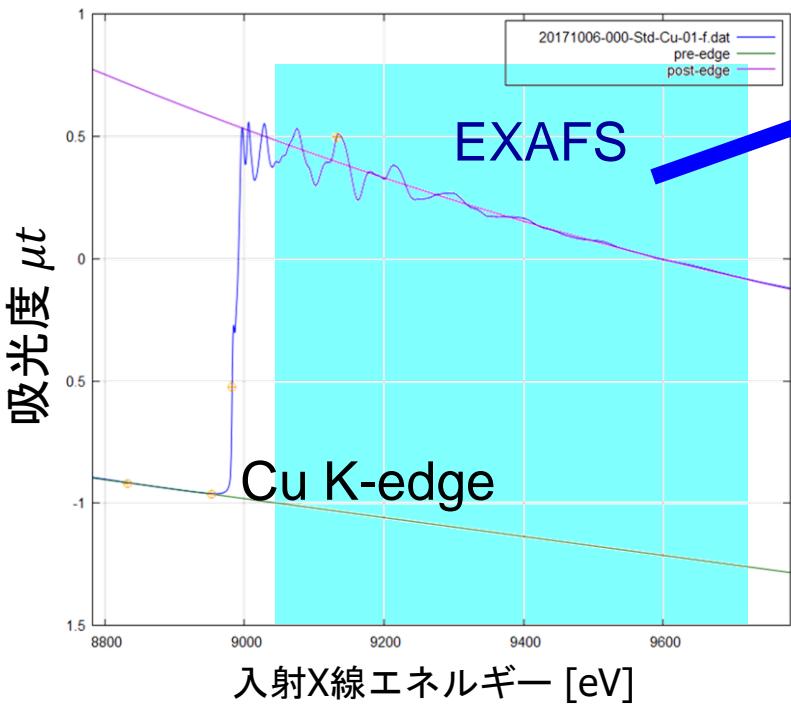


なぜこの様な豊富な情報が得られるのかを  
知っておくことはより良い測定や結果の理解の為に重要



# EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)

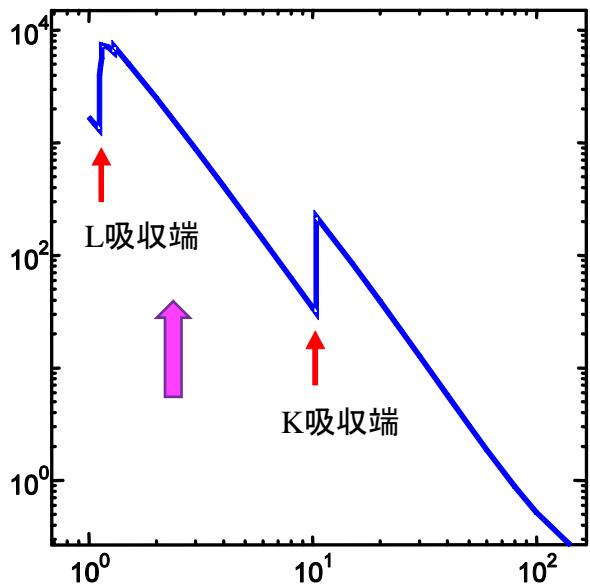
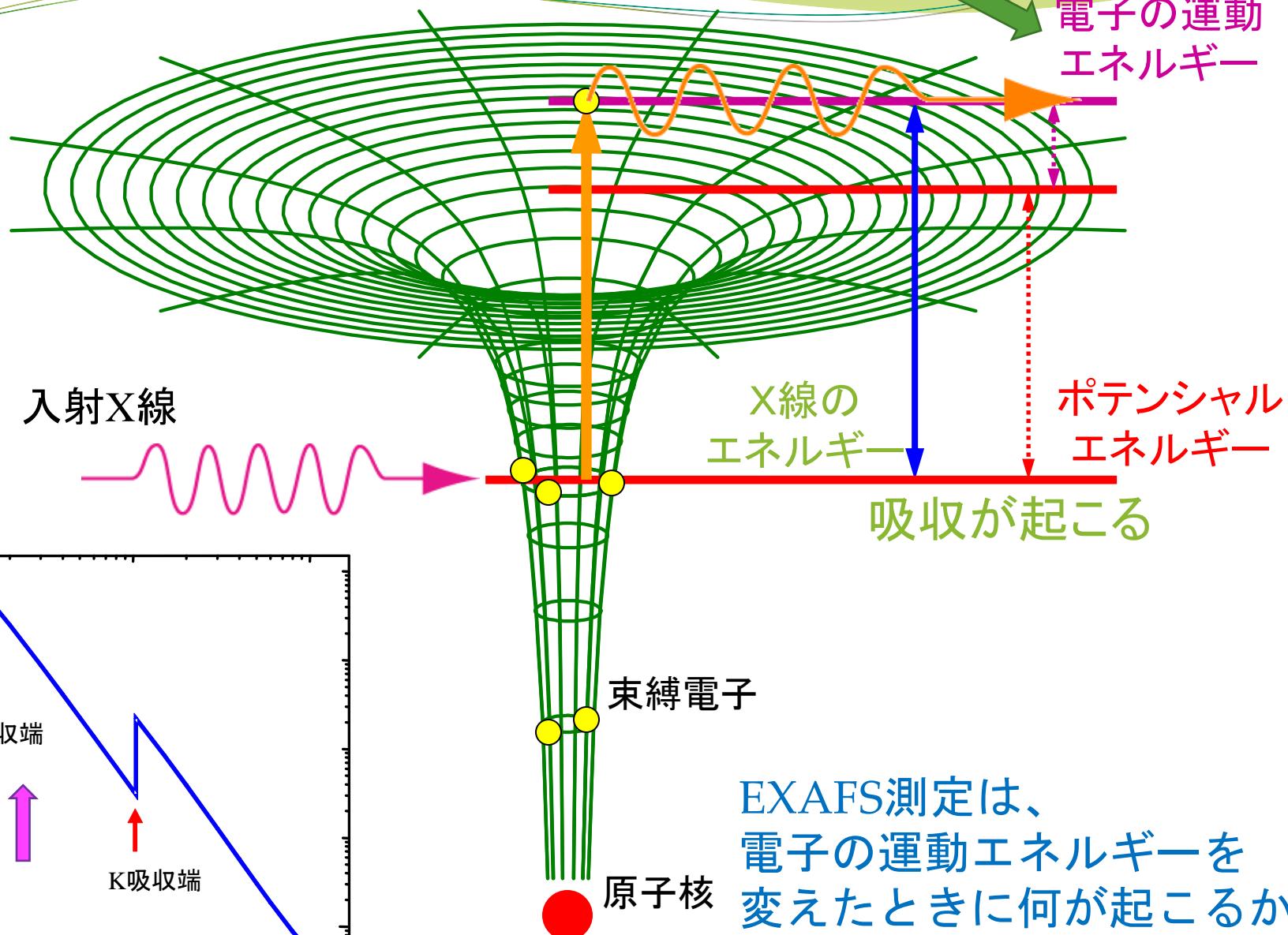
銅箔



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！

EXAFS

これが大事!



# 電子は粒子であると同時に波動でもある!!

(光も同じ !!)

## 粒子性 :

- 電荷、質量、運動量、エネルギー等を  
電子1個分、2個分と数えられる。
- 「測定」してしまうと電子1個をつまみ出せる。

## 波動性 :

- 「どこにあるか」は普段はわからない。
- 「測定」すると波の振幅に対応する確率に従って  
どこかで発見される。
- 「干渉」に起因した現象が起こる。

電子は粒子であると同時に波動でもある!!

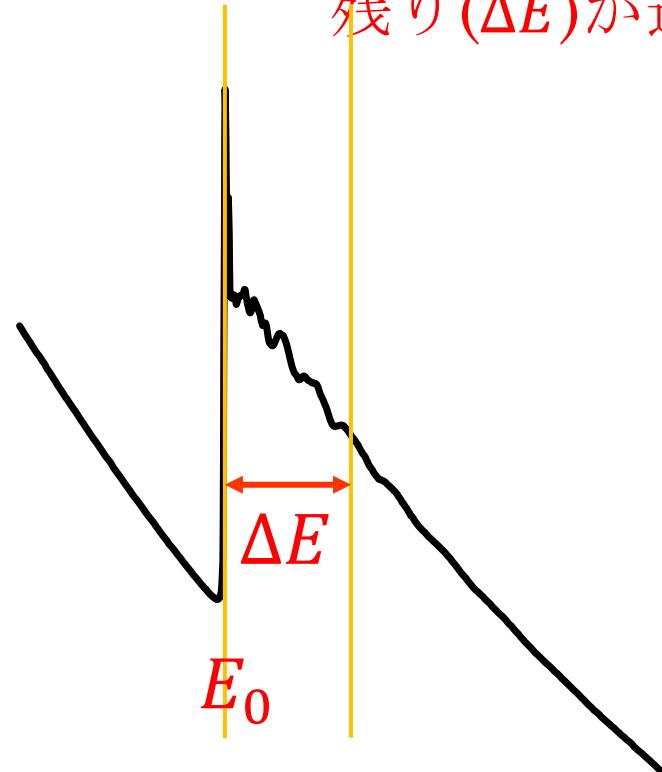
電子の状態、特徴に 波長:  $\lambda$ 、 波数:  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$   
 (周期:  $T$ 、 角周波数:  $\omega$ )が加わる

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

エネルギーと波長/波数は一対一の関係にある  
 (本来は運動量  $p$  と  $k$  が対応)

# 電子 粒子/波動

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



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

$$k = \sqrt{2m\Delta E / \hbar^2}$$

$$\lambda = 2\pi / \sqrt{2m\Delta E / \hbar^2}$$

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

EXAFS測定は、  
電子波の波長を変えて何が起こるかを見る測定

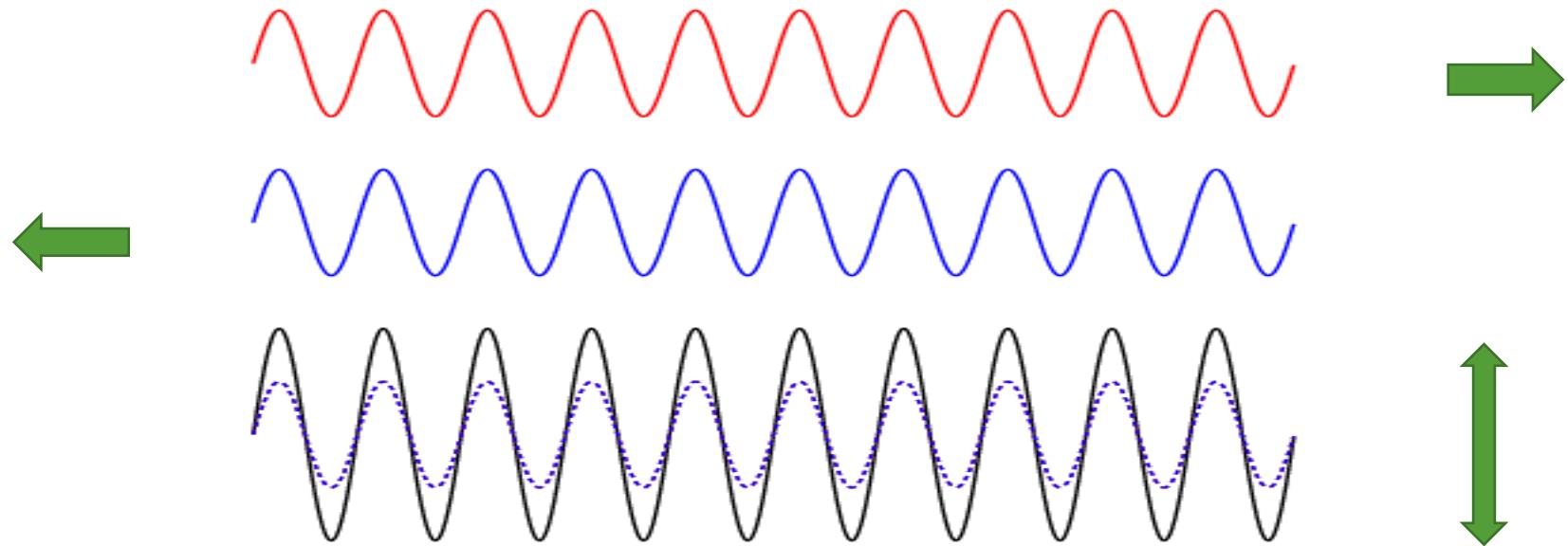
- 電子は波でもある
- 電子波の発生源(原子)を中心に周りに広がる(進行する)
- 周辺の原子によって散乱される
- 散乱されて、元の原子の場所に戻ってくる波(後退波)は進行波と干渉して、「定在波」を作る

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



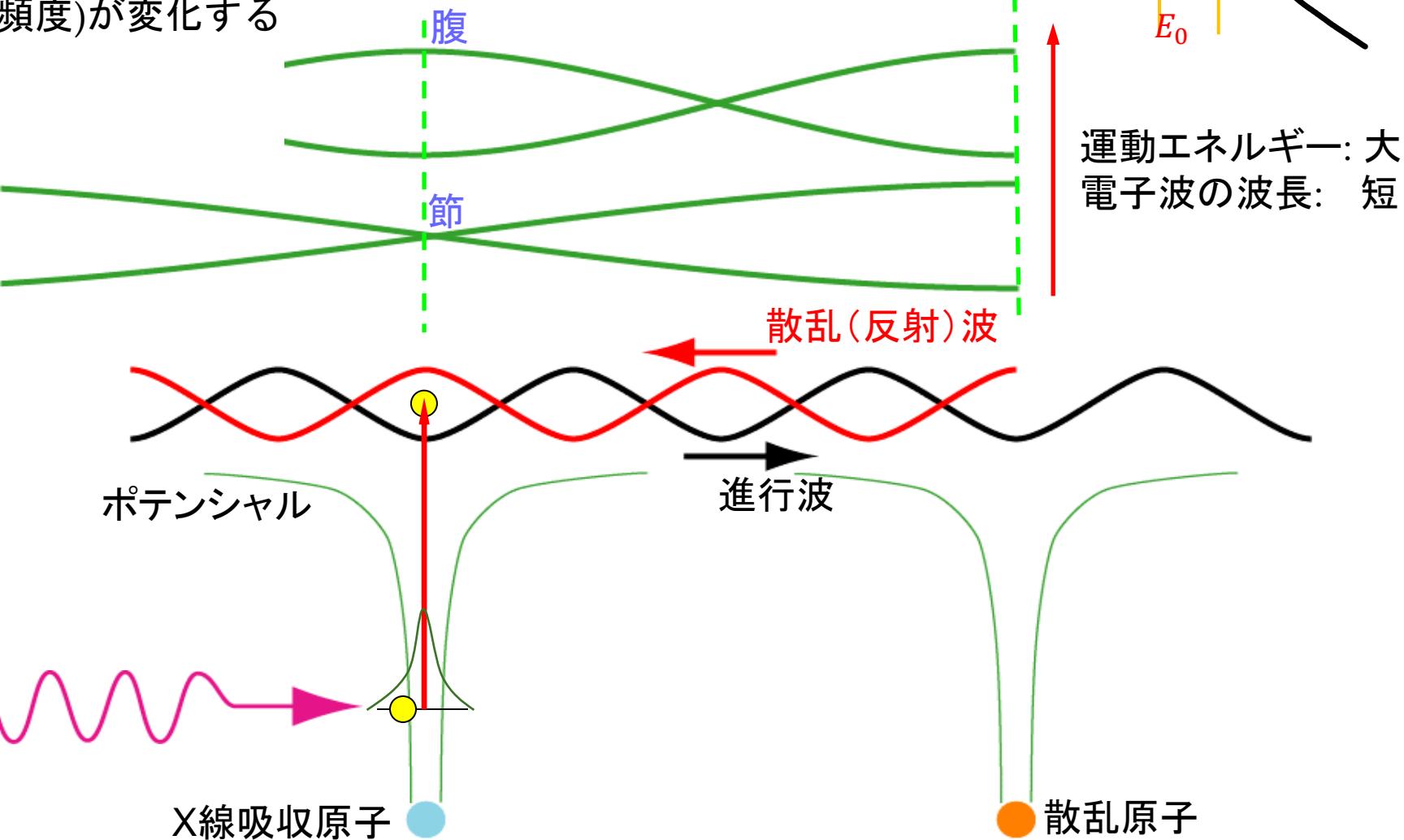
進行波と後退波が干渉すると、動かずして振幅が変動する波になる = 定在波

EXAFS測定は、  
原子間の電子波の山谷の形を変えて何が起こるかを見る

定在波の節や腹が  
交互に通過する = 波の形が変わる

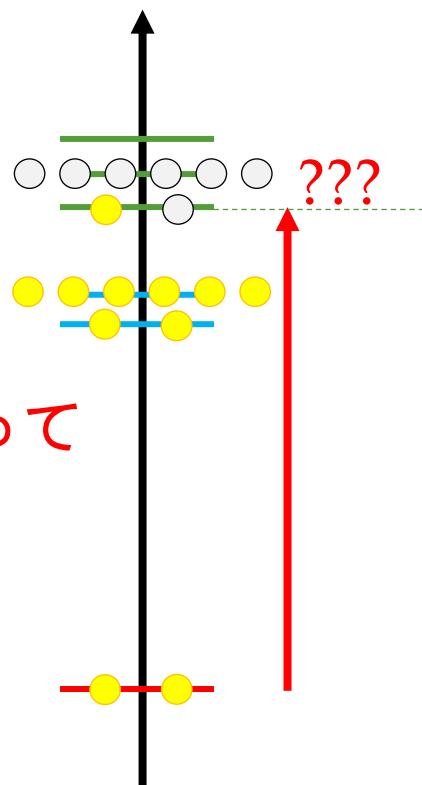


電子が励起される確率  
(遷移頻度)が変化する



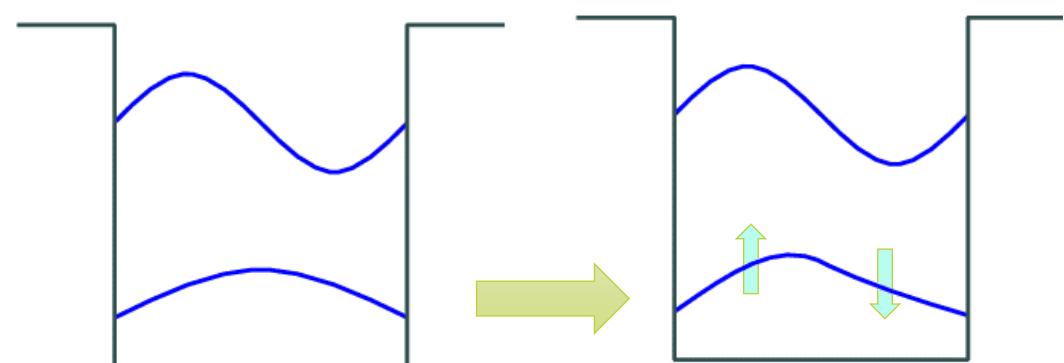
# 吸収の変化はどこから？

- ・行き先が無いと遷移できない
- ・行き先が空いてないと遷移できない
- ・**行先の波の形で  
遷移しやすさは変わる**



考え方：

- 1) 励起の元になる外乱がある  
(例えば電磁波)
- 2) 外乱が励起前の電子を揺さぶる
- 3) 揺さぶられて**波の形**が少し変わる
- 4) その形が、行先の形と  
「似て」いたら  
移動できるかも



# 吸収の変化はどこから？

[遷移頻度]を式で書くと… (フェルミの黄金律)

行先の波  
↓  
外乱  
元々の波

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

$f$  : final = 終状態/行き先  
 $i$  : initial = 始状態/元々

エネルギーは保存すると書いてるだけ

# 吸収の変化はどこから？

[遷移頻度]を式で書くと… (フェルミの黄金律)

行先の波      外乱      元々の波

$\downarrow \quad \quad \quad \swarrow \quad \quad \quad \searrow$

$$\frac{|\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)}{\text{エネルギーは保存すると書いてるだけ}}$$

$f : \text{final} = \text{終状態/行き先}$   
 $i : \text{initial} = \text{始状態/元々}$

$\downarrow$

$\delta(x) \neq 0$  なのは  $x = 0$  の時だけ。

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

→  $E_f - E_i = \hbar\omega$

電子のエネルギー変化 ( $E_f - E_i$ ) は、  
光のエネルギー ( $\hbar\omega$ ) に等しい

# 吸収の変化はどこから？

[遷移頻度]を式で書くと... (フェルミの黄金律)

$$\frac{|\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)}{\text{二つの波の類似度}}$$

↓

外乱

元々の波

$f$  : final = 終状態/行き先  
 $i$  : initial = 始状態/元々

↓

搖さぶられて変化した波

二つの波の類似度

$A$ : 電磁場のベクトルポテンシャル  
 $p$ : 電子の運動量(演算子)

「外乱」を電磁波(双極子遷移)に限れば...  $V = A \cdot p \sim x$

$$\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle \rightarrow \langle \psi_f | x | \psi_i \rangle$$

位置の演算子 $x$ と、運動量演算子 $p$ の交換関係

$$[x, p] = xp - px = i\hbar \quad \rightarrow \quad xp = px + i\hbar$$

無摂動のハミルトニアン $H = \frac{p^2}{2m} + V$ を考えると  
(少し計算すると $xp^2 = p^2x + 2i\hbar p$ だとすぐわかるので)

$$xH = x \left( \frac{p^2}{2m} + V \right) = \left( \frac{p^2}{2m} + V \right)x + \frac{i\hbar}{m}p = Hx + \frac{i\hbar}{m}p$$

$$\rightarrow \frac{i\hbar}{m}p = xH - Hx \quad \rightarrow \quad p = -\frac{im}{\hbar}(xH - Hx)$$

この関係を $\langle \varphi_f | A \cdot p | \varphi_i \rangle$ に使うと

$$\begin{aligned} \langle \varphi_f | A \cdot p | \varphi_i \rangle &= -\frac{im}{\hbar} A \cdot \langle \varphi_f | xH - Hx | \varphi_i \rangle \\ &= -\frac{im}{\hbar} A \cdot (E_i \langle \varphi_f | x | \varphi_i \rangle - E_f \langle \varphi_f | x | \varphi_i \rangle) \\ &= \frac{im}{\hbar} (E_f - E_i) \langle \varphi_f | A \cdot x | \varphi_i \rangle \end{aligned}$$

# 吸収の変化はどこから？

「外乱」を電磁波に限れば...

$$\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle \rightarrow \langle \psi_f | x | \psi_i \rangle$$

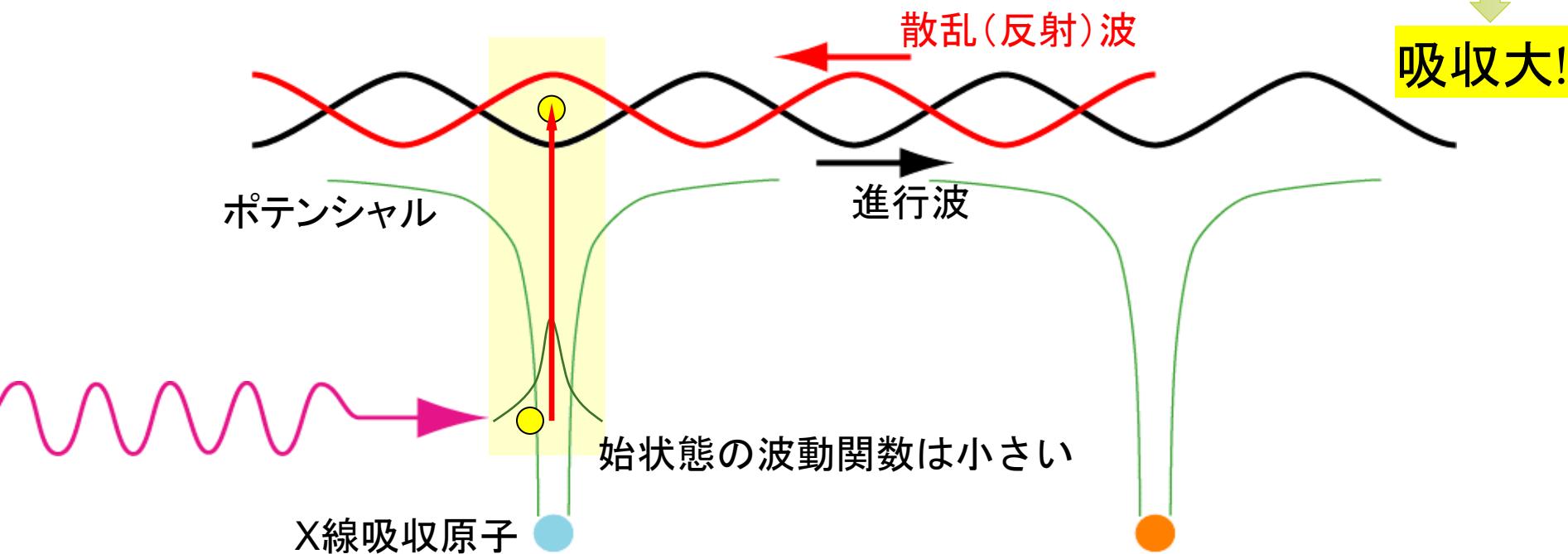
例えば  $\psi_i$  が  $1s$  なら、  
 $\psi_i$  は偶、 $x$  は奇。

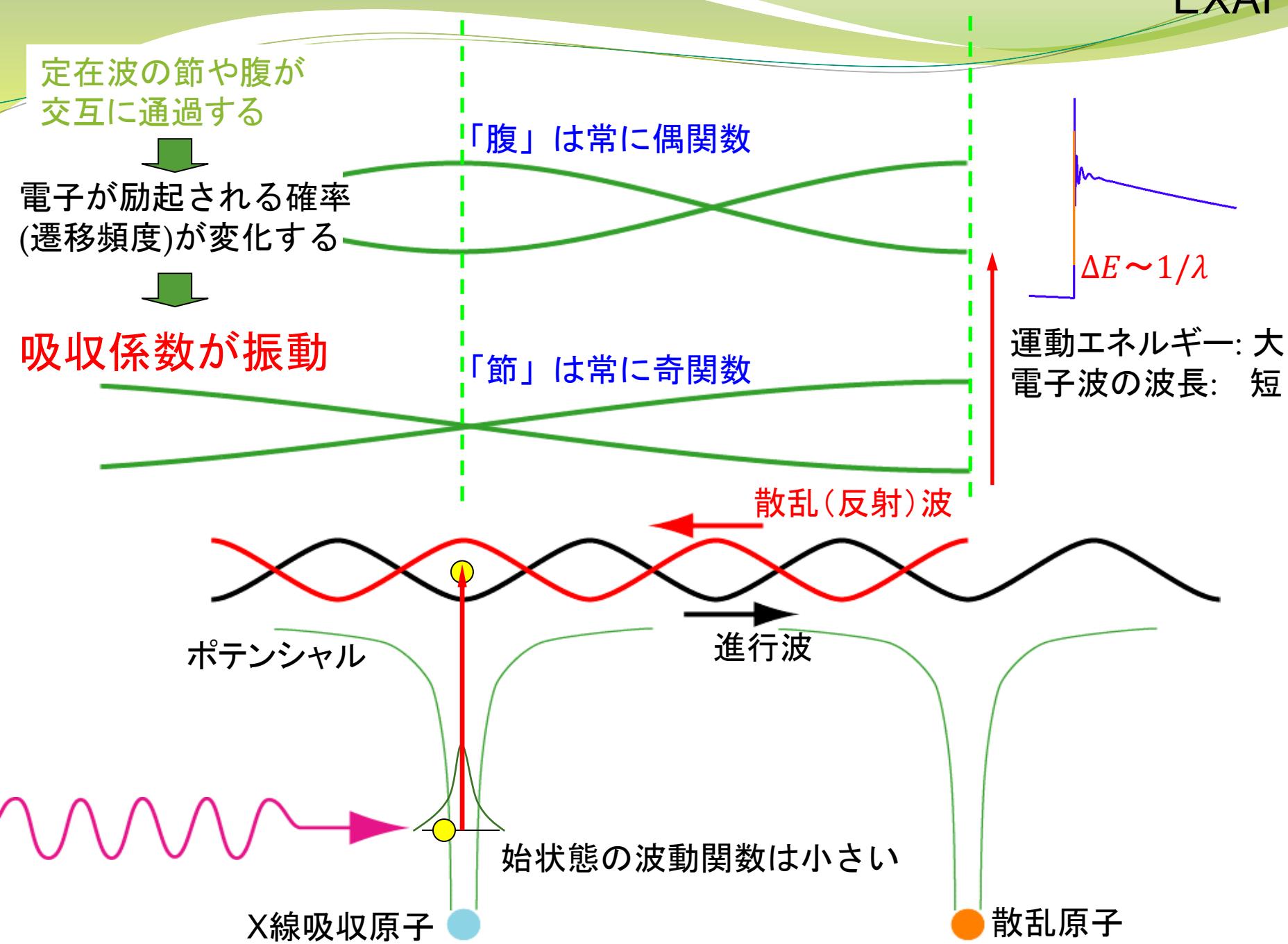
$\psi_f$  が偶 :  $\langle \psi_f | x | \psi_i \rangle$  は奇  
 $\psi_f$  が奇 :  $\langle \psi_f | x | \psi_i \rangle$  は偶

吸収小!



吸収大!





吸收原子位置

散乱原子位置

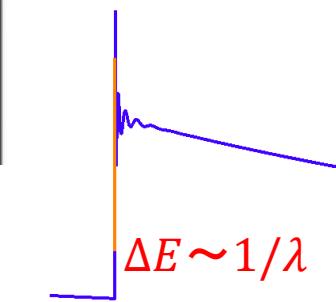
定在波の節や腹が  
交互に通過する



電子が励起される確率  
(遷移頻度)が変化する

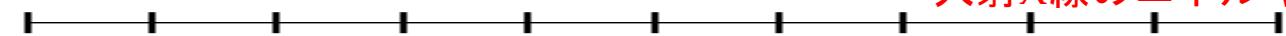


遷移頻度(吸収の大きさ)の変化



吸収係数が振動

電子の運動エネルギー  
～入射X線のエネルギー



散乱(反射)波

進行波

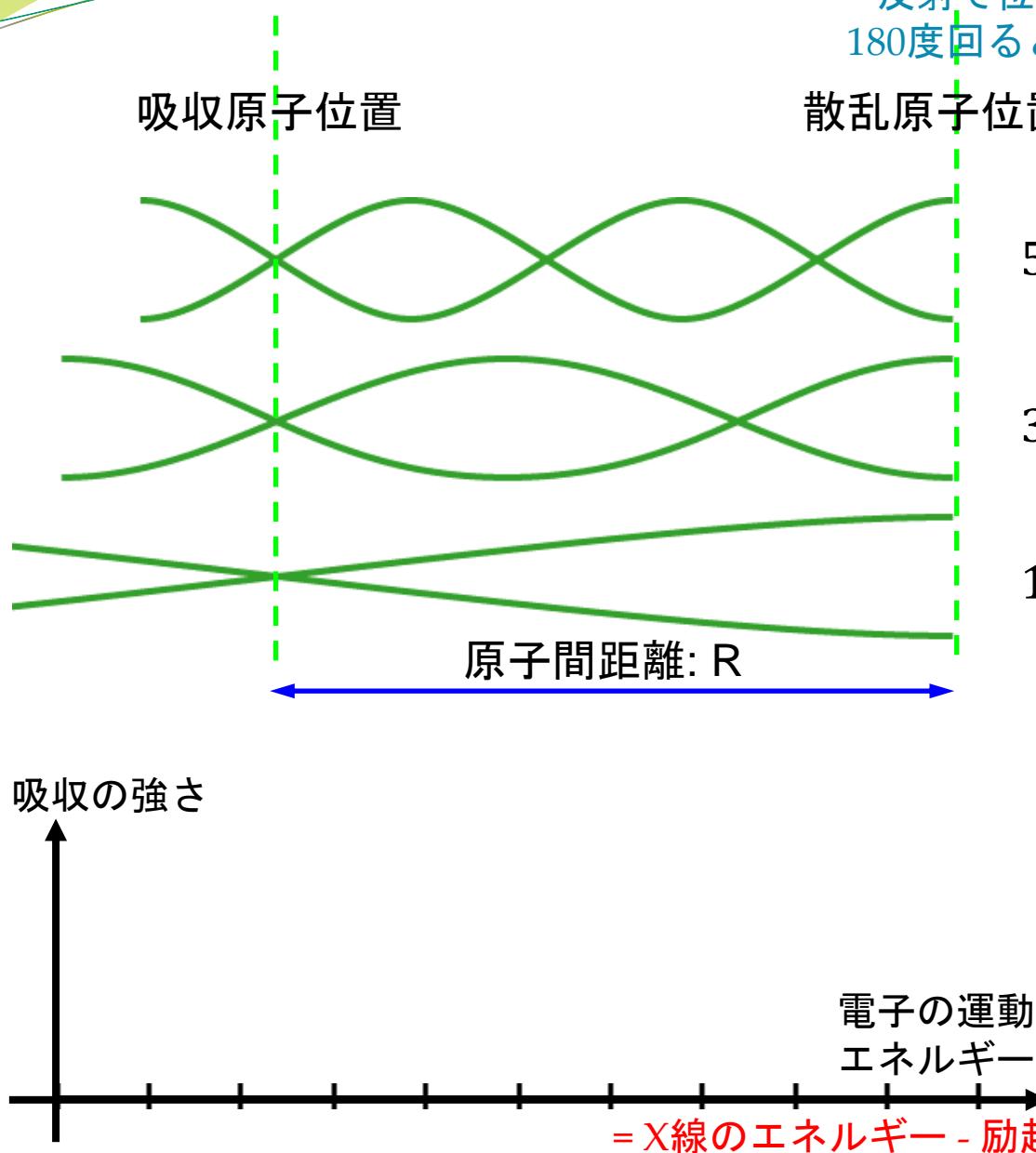
ポテンシャル



X線吸収原子

始状態の波動関数は小さい

散乱原子



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

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

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

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

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

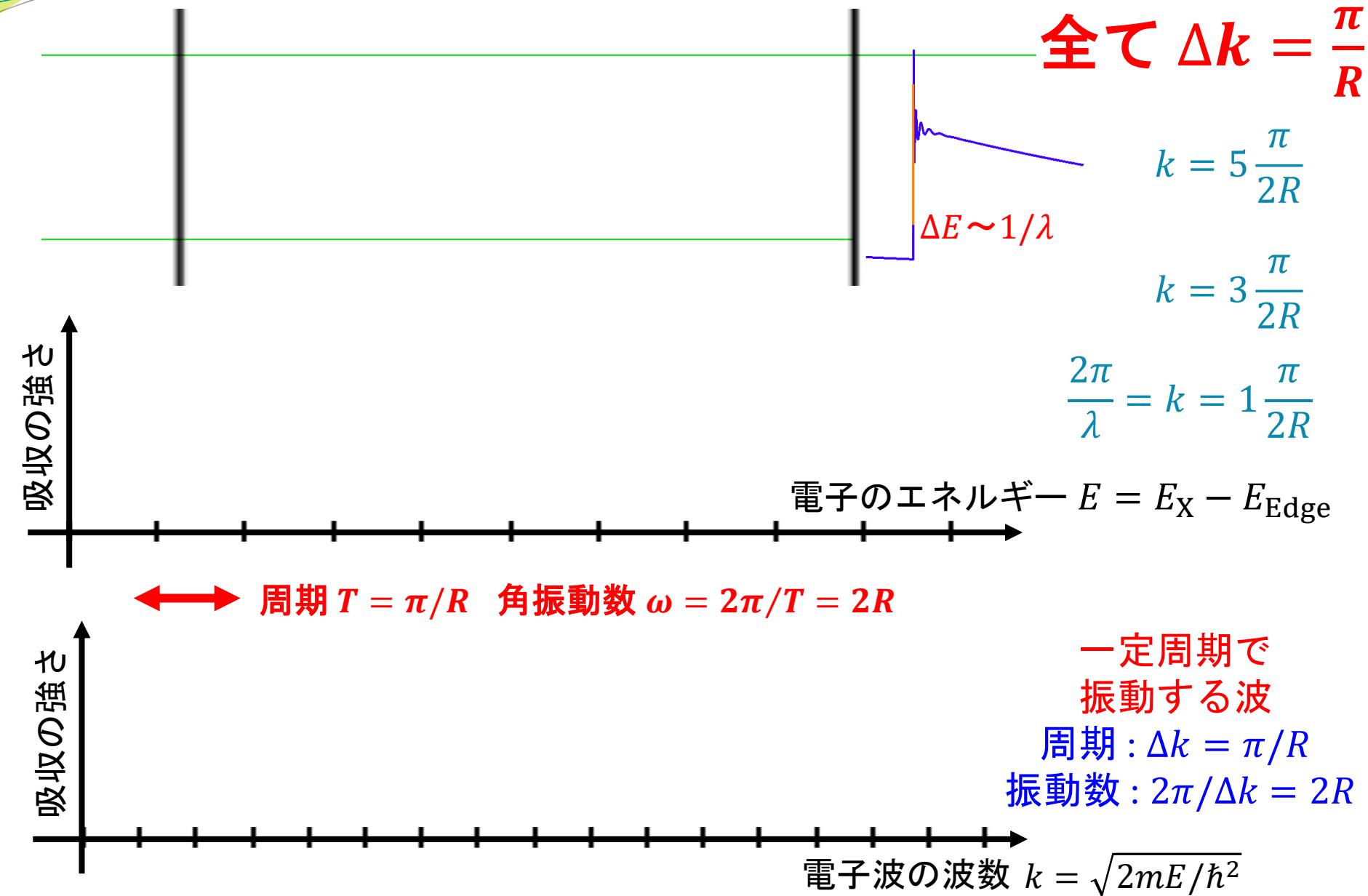
$$1 \frac{\lambda}{2} = 2R$$

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

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

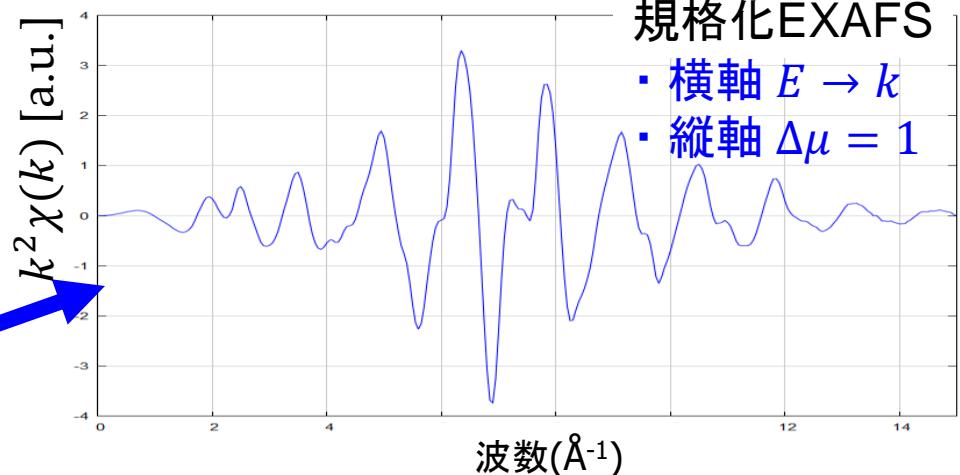
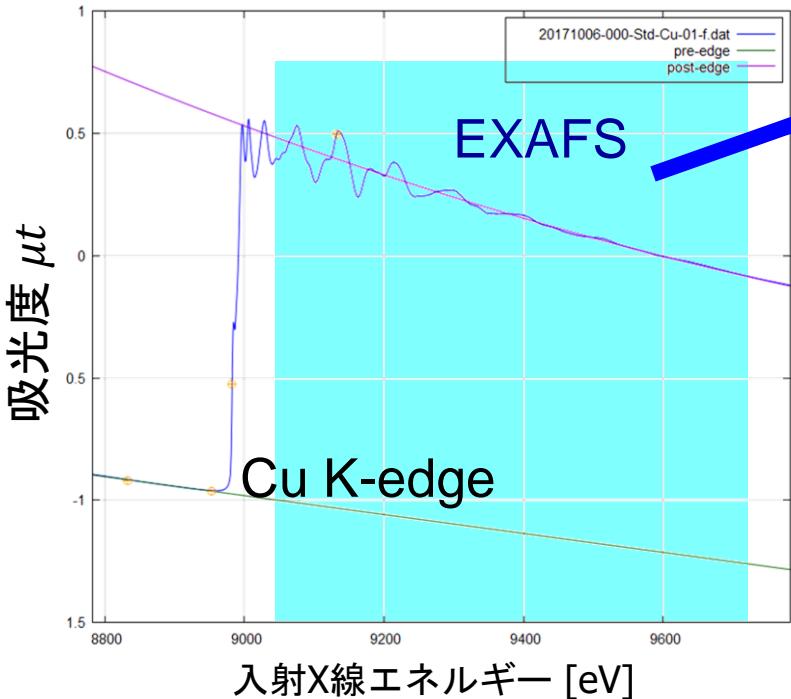
$$\lambda = \frac{4}{3}R$$

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



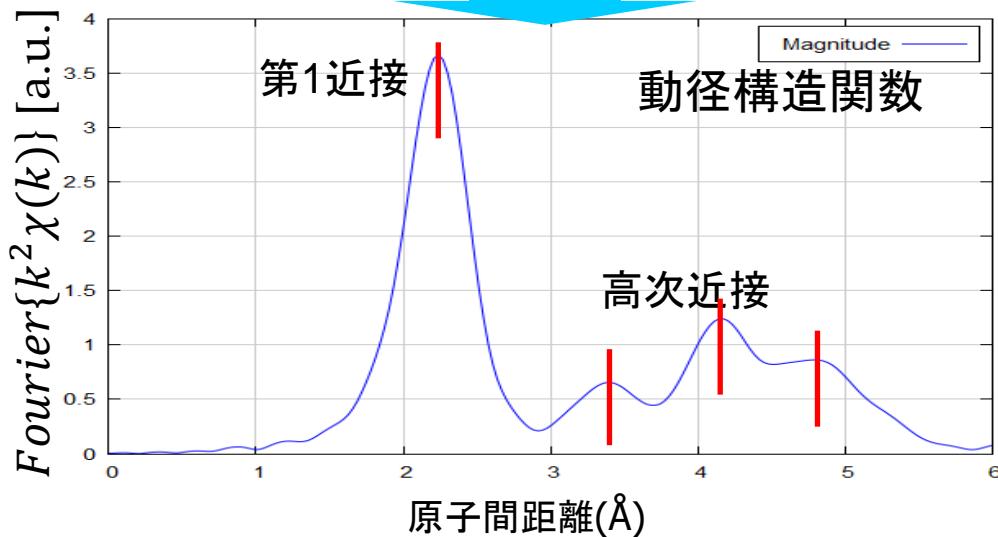
# EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)

銅箔



規格化EXAFS  
・横軸  $E \rightarrow k$   
・縦軸  $\Delta\mu = 1$

フーリエ変換

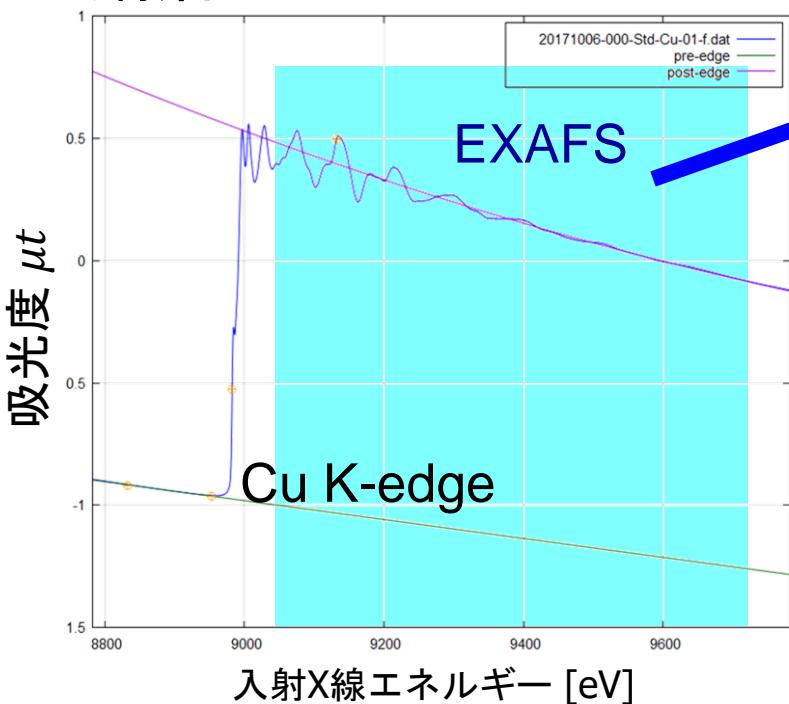


特定原子種の局所構造(配位子の種類、数、距離)がわかる。

→ これはなぜかを納得したい！

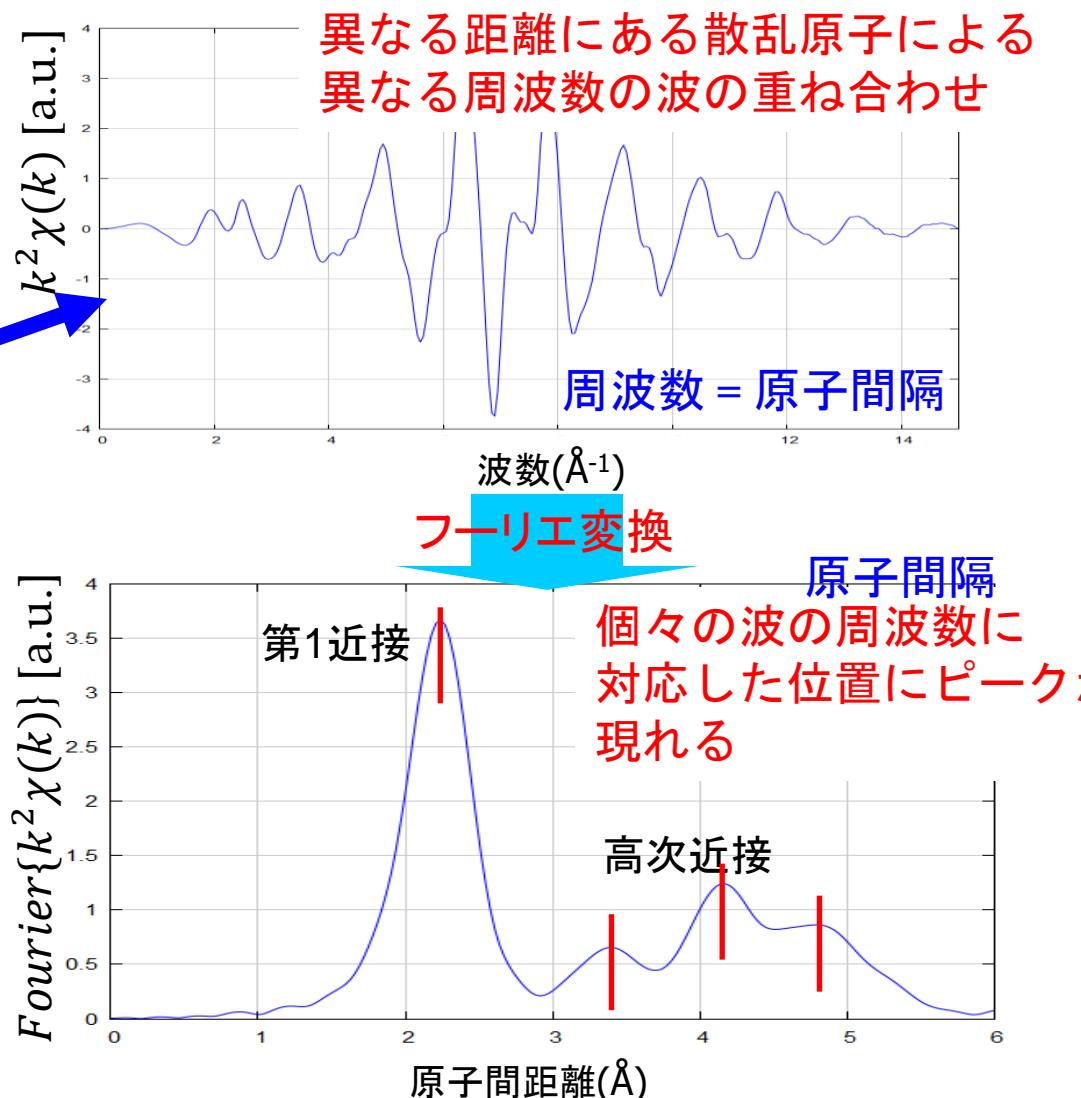
# EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)

銅箔

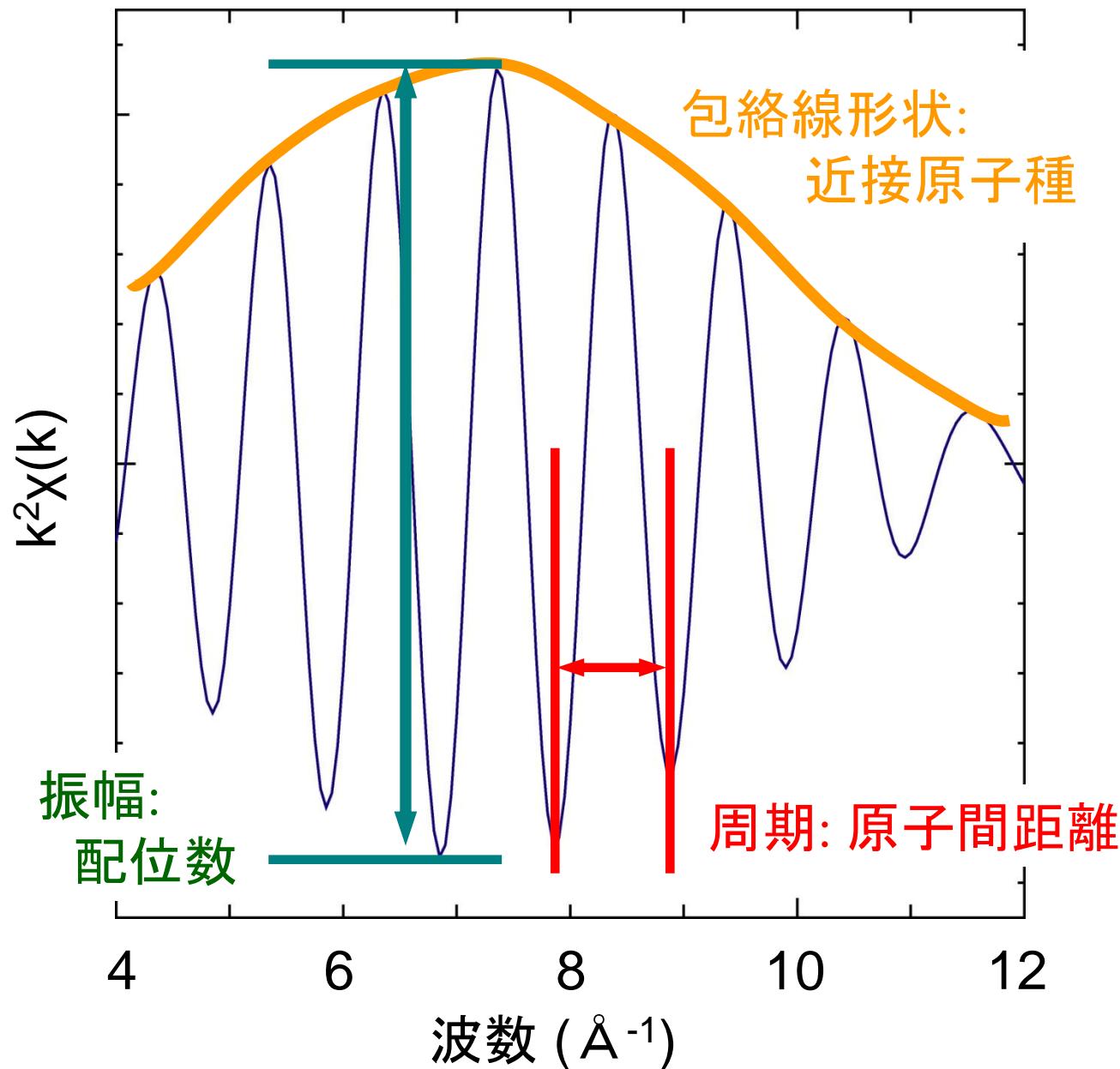


波長～ $1/R$  周波数～ $R$

特定原子種の局所構造(配位子の種類、数、距離)がわかる。

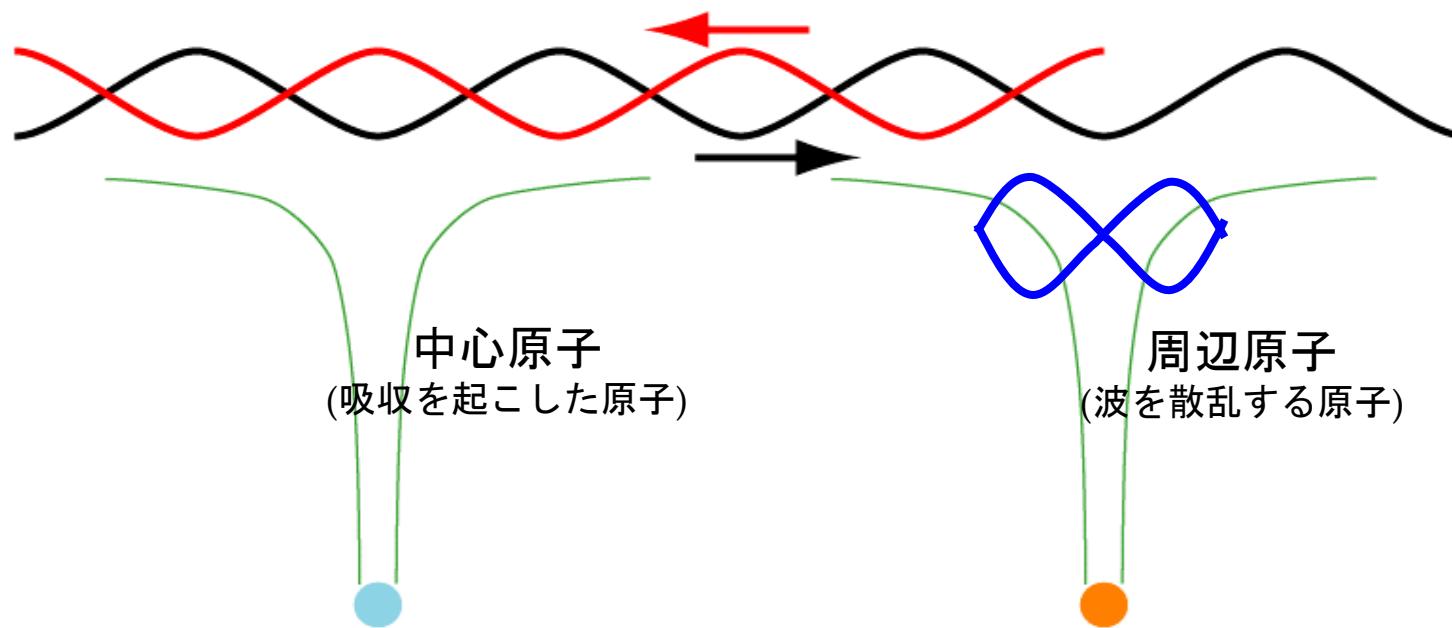


# EXAFSスペクトルに含まれる情報



# EXAFSスペクトルに含まれる情報

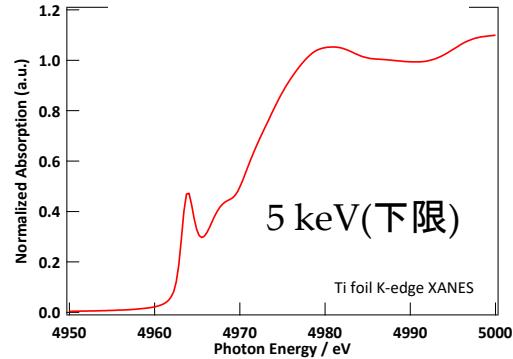
## - 包絡線の形状 -



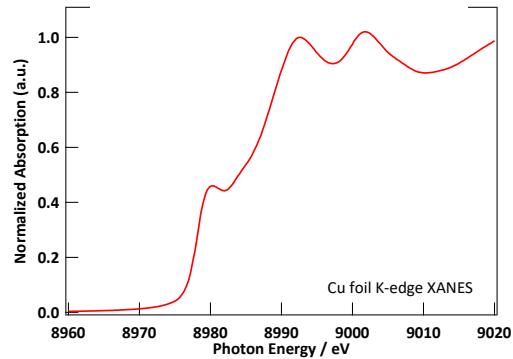
散乱が強くなるのは  
ここで「共鳴」が起こったとき  
= 波の波長とポテンシャルの  
形がマッチした時

# 典型的な金属箔のスペクトル

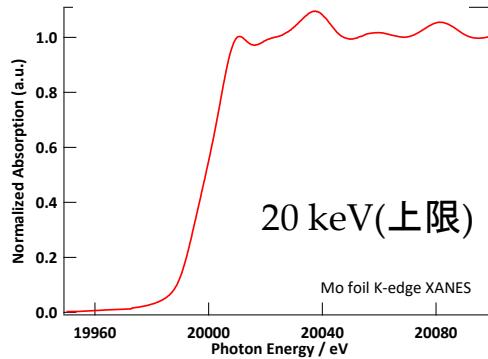
*Ti K-edge XAFS*



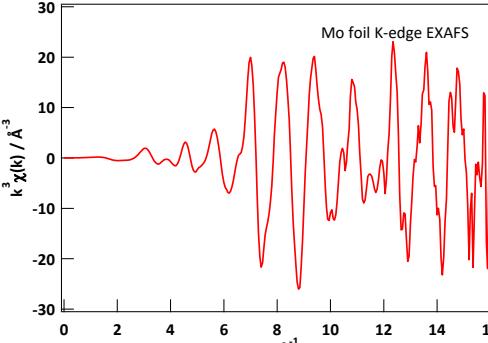
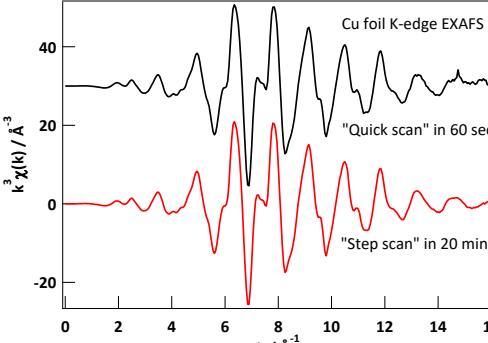
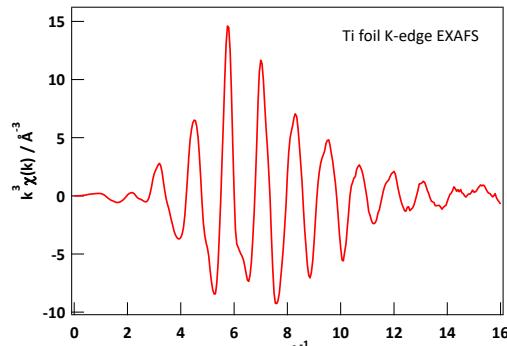
*Cu K-edge XAFS*



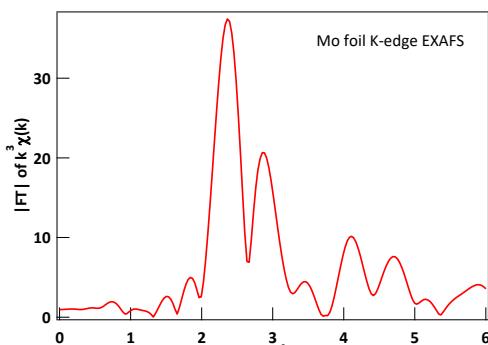
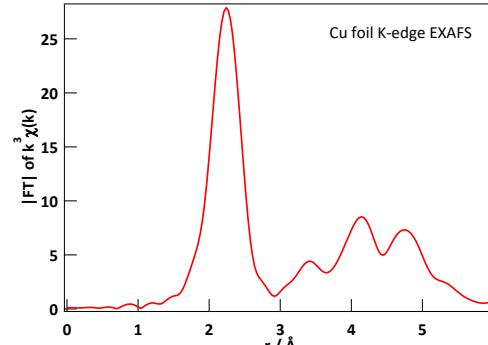
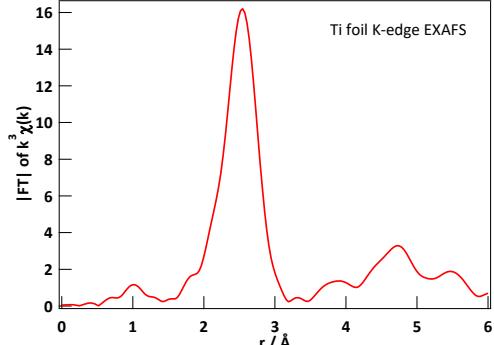
*Mo K-edge XAFS*



Ti foil K-edge EXAFS



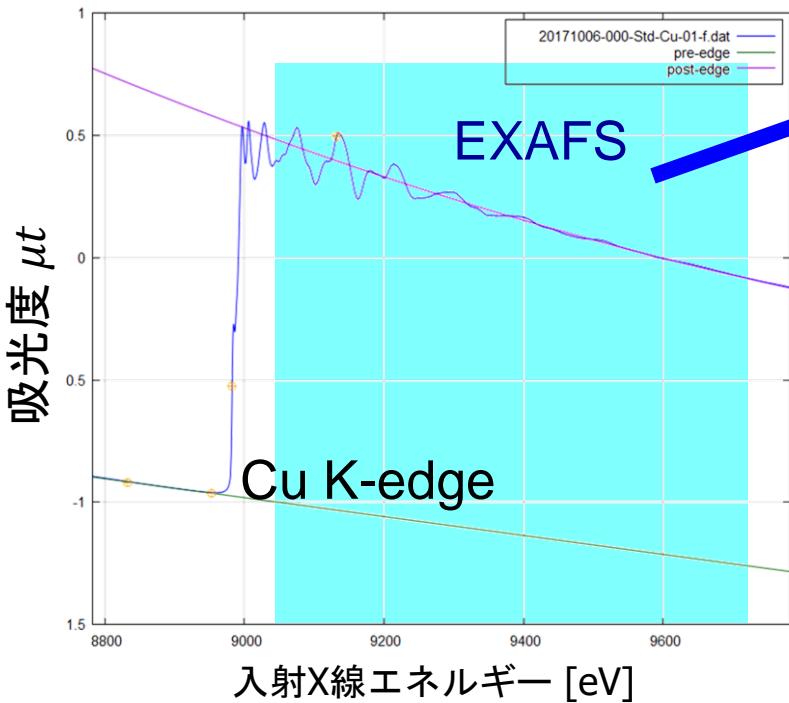
Ti foil K-edge EXAFS



注：純金属なので吸収原子と散乱原子は同じ

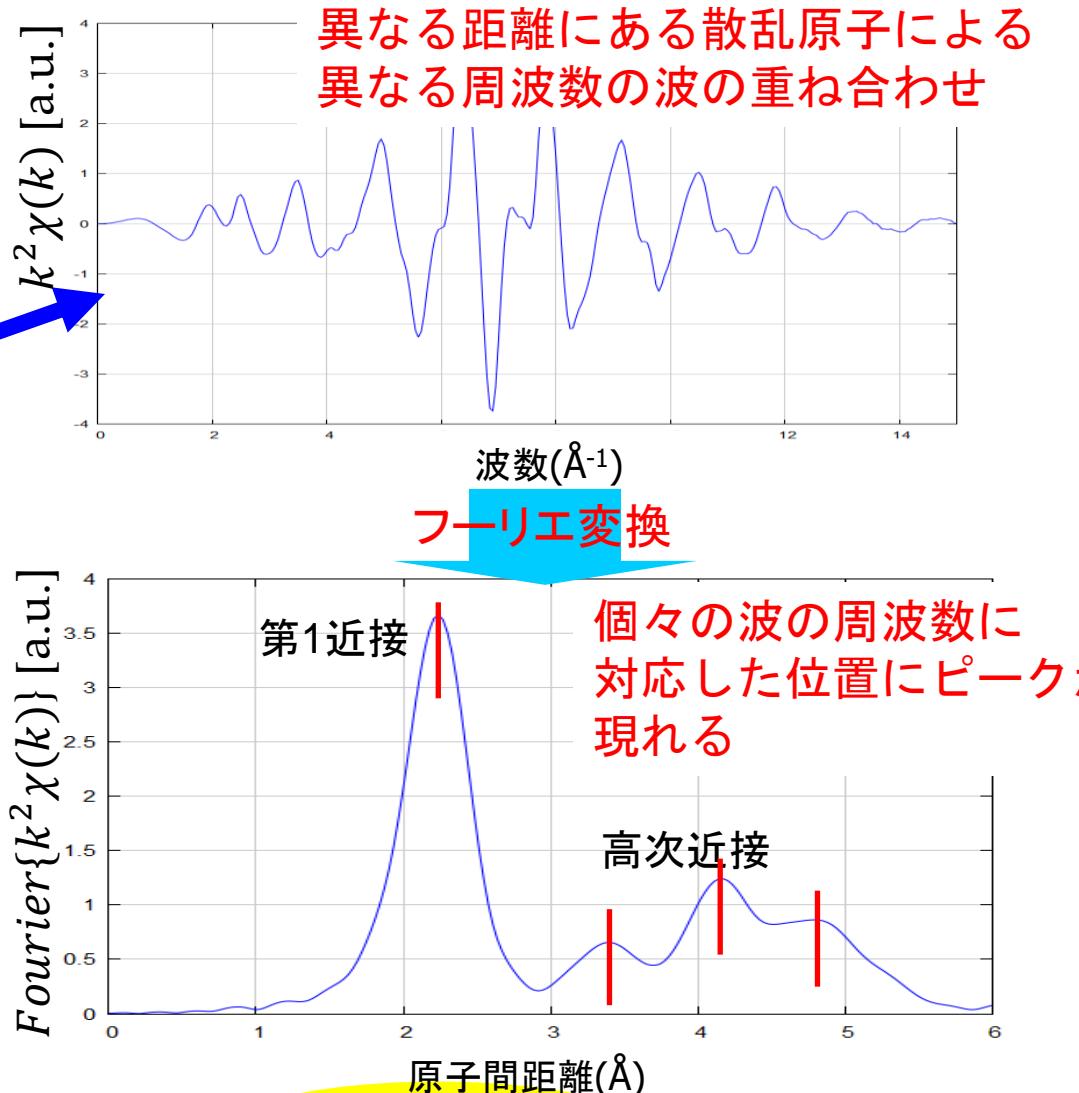
# EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)

銅箔



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測定に当たって注意すべきこと

- 波の形(周期や、振幅や、振幅の変化)から情報を得るのでなるべく広い区間(=高い  $k$  = 高いエネルギー)の測定を行うのが望ましい。

$k = 16$  程度まで測定できるとかなりいい。~1000eV

$k = 14$  程度ならまあいい。 ~750eV

$k = 12$  程度だと詳しい議論は難しい ~550eV

$k = 10$  程度だと傾向が見えたらラッキー

- 高エネルギー側では振動の減衰が激しい。

=> 測定時間を長くとる

(XANES領域の5~10倍程度測ることも)

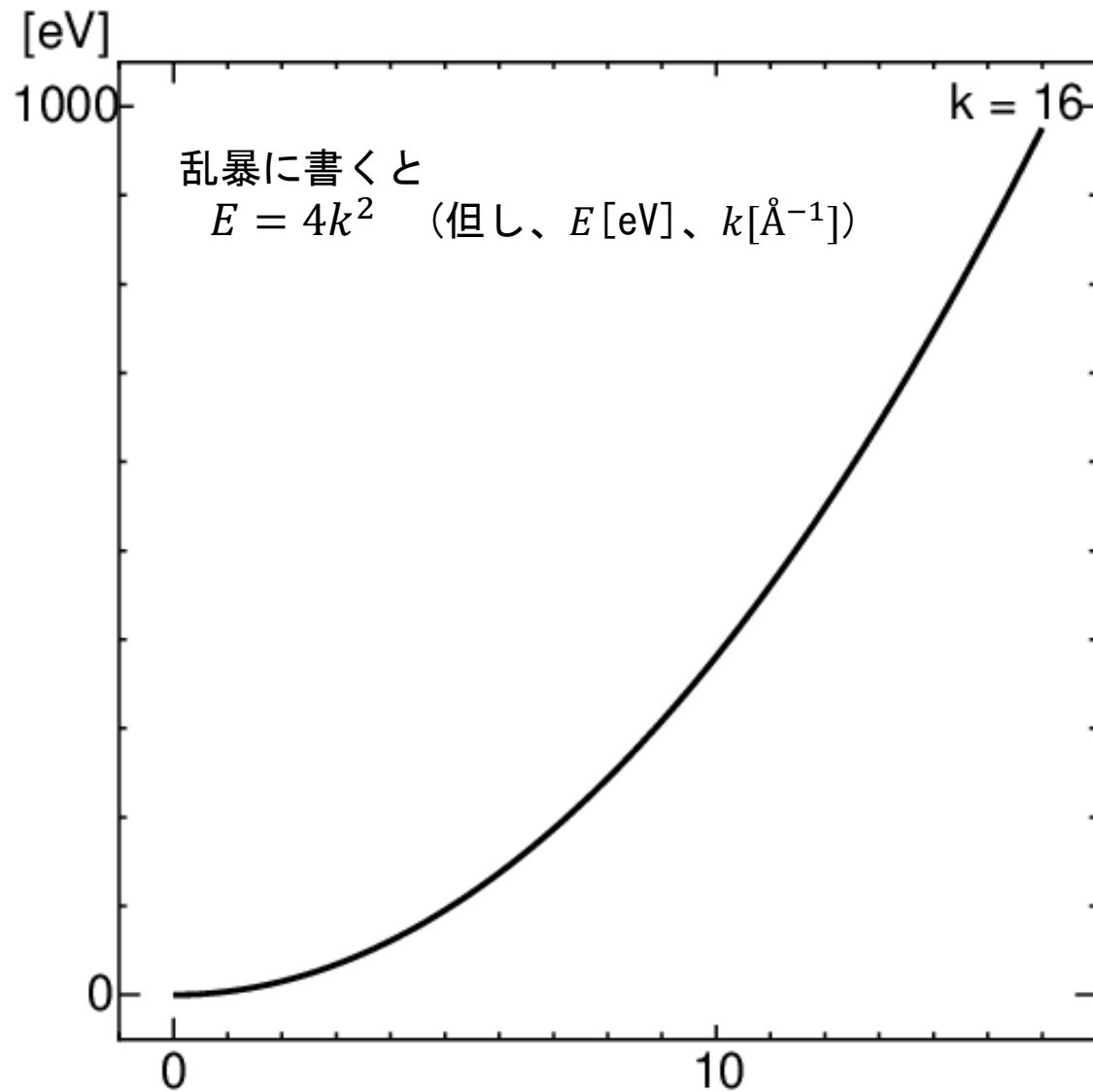
- 高エネルギー側での測定点の密度は高くなくても良い。  
( $k$  で見て 0.1~0.05程度の間隔で十分)

- 他の吸収端が重なってくるとEXAFS解析は難しい。

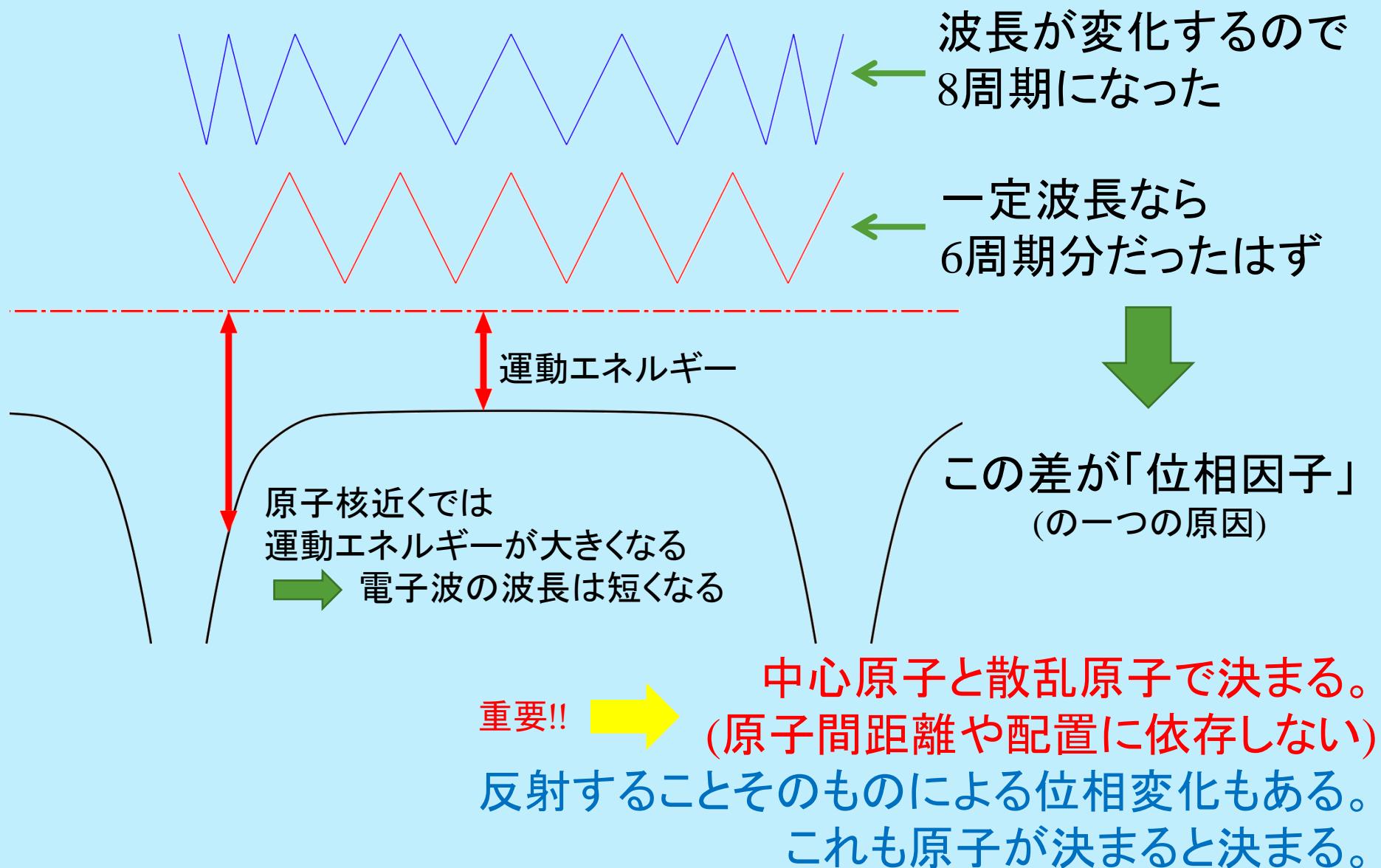
• エネルギーの原点はあまり気にしない。

(フィッティングパラメータにしても良い)

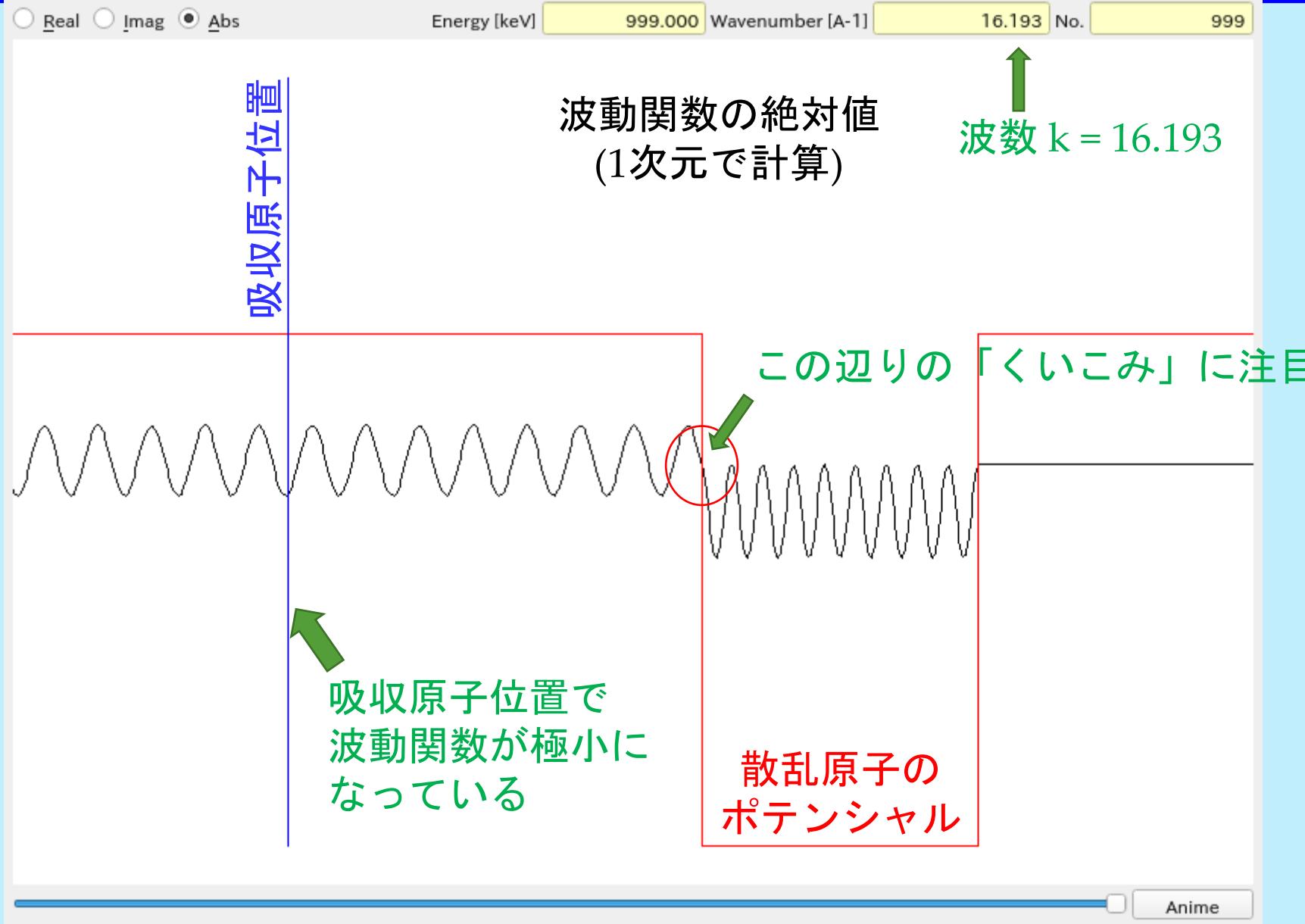
# E-k の対応



# 位相因子？

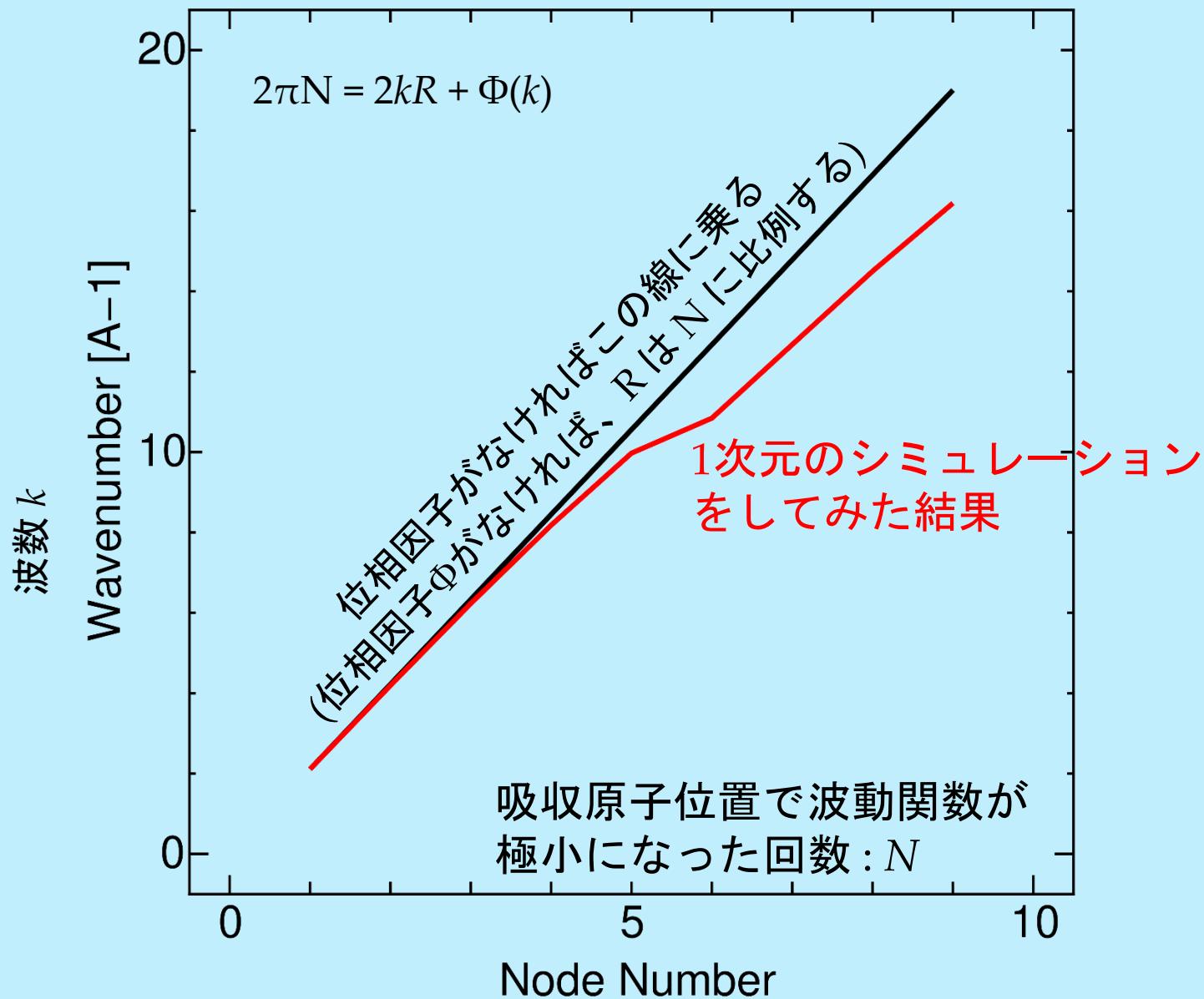


# 位相因子？



Anime

# 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。 !!

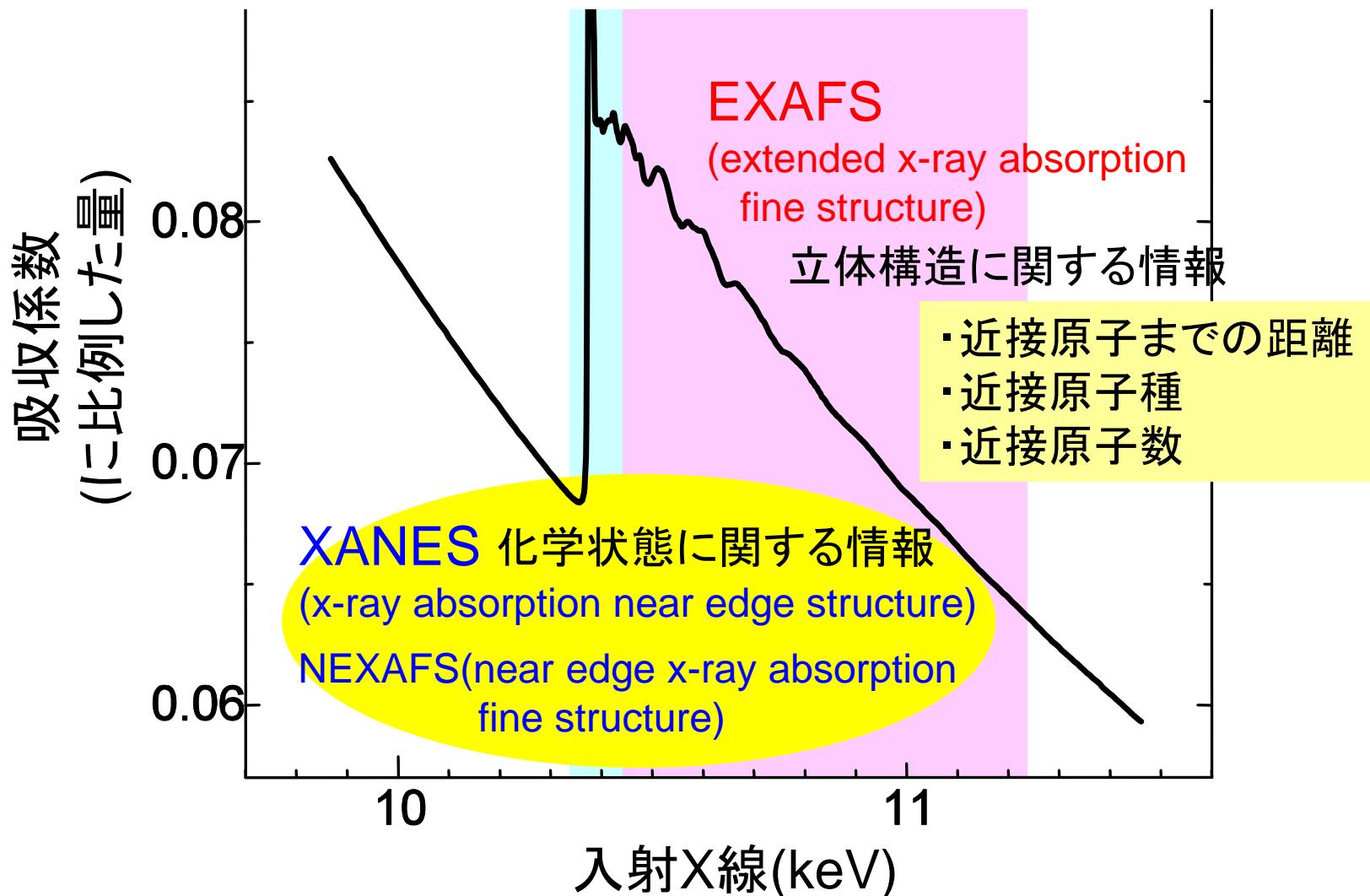
$\phi(k) = C_0 + C_1 k + C_2 k^2 \dots$  の様に  $k$  の1次の項が  
 $\phi(k)$  に含まれると、  $\sin$  の中身は、  
 $\sin\{2k(R + C_1) + C_0 + C_1 k + C_2 k^2 \dots\}$  となる。

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

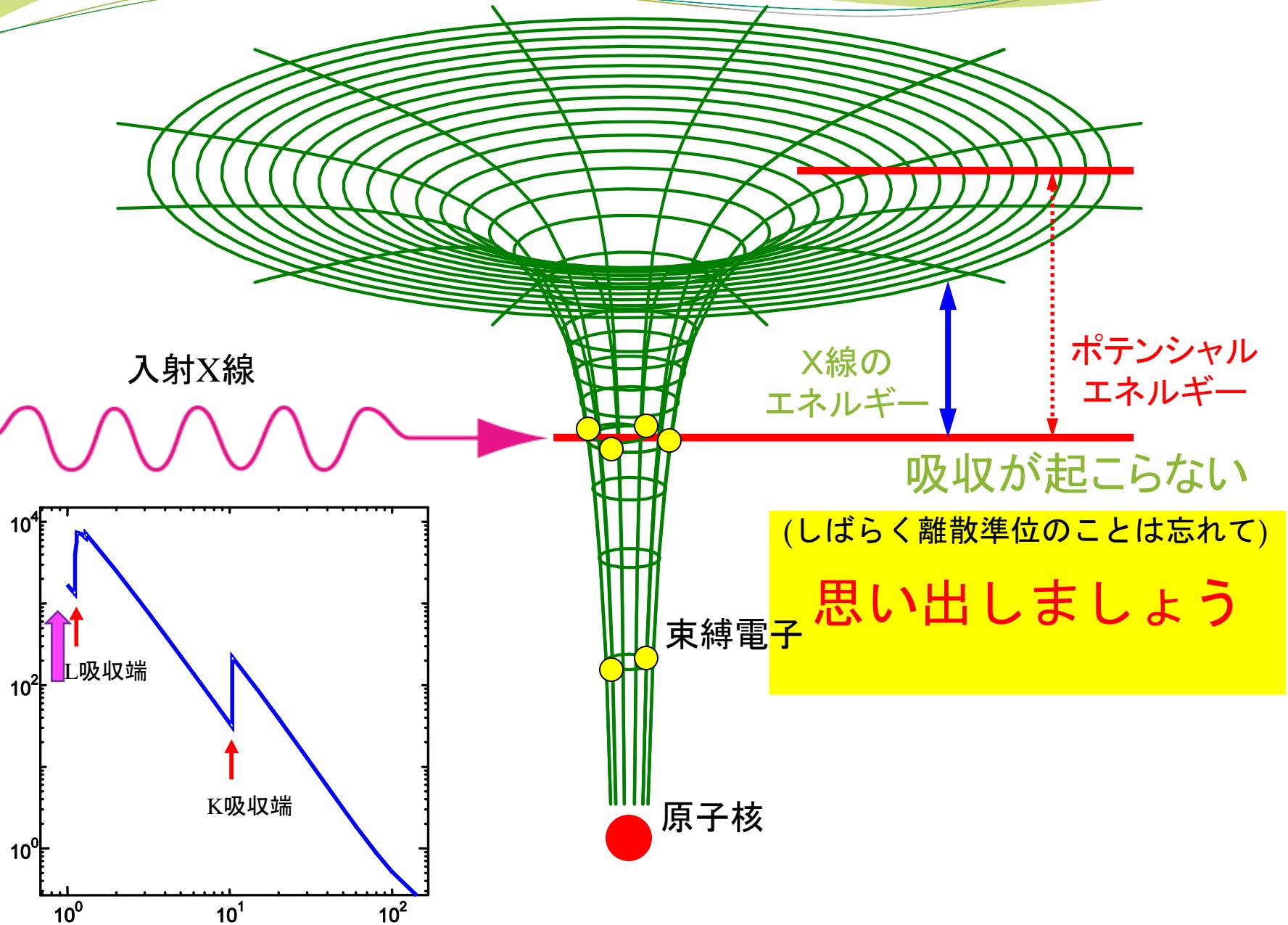
振動の周波数が  $R + C_1$  に変わったことになるので  
フーリエ変換したときのピーク位置も  $R + C_1$  の位置にズレる。

心配無用!!  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。

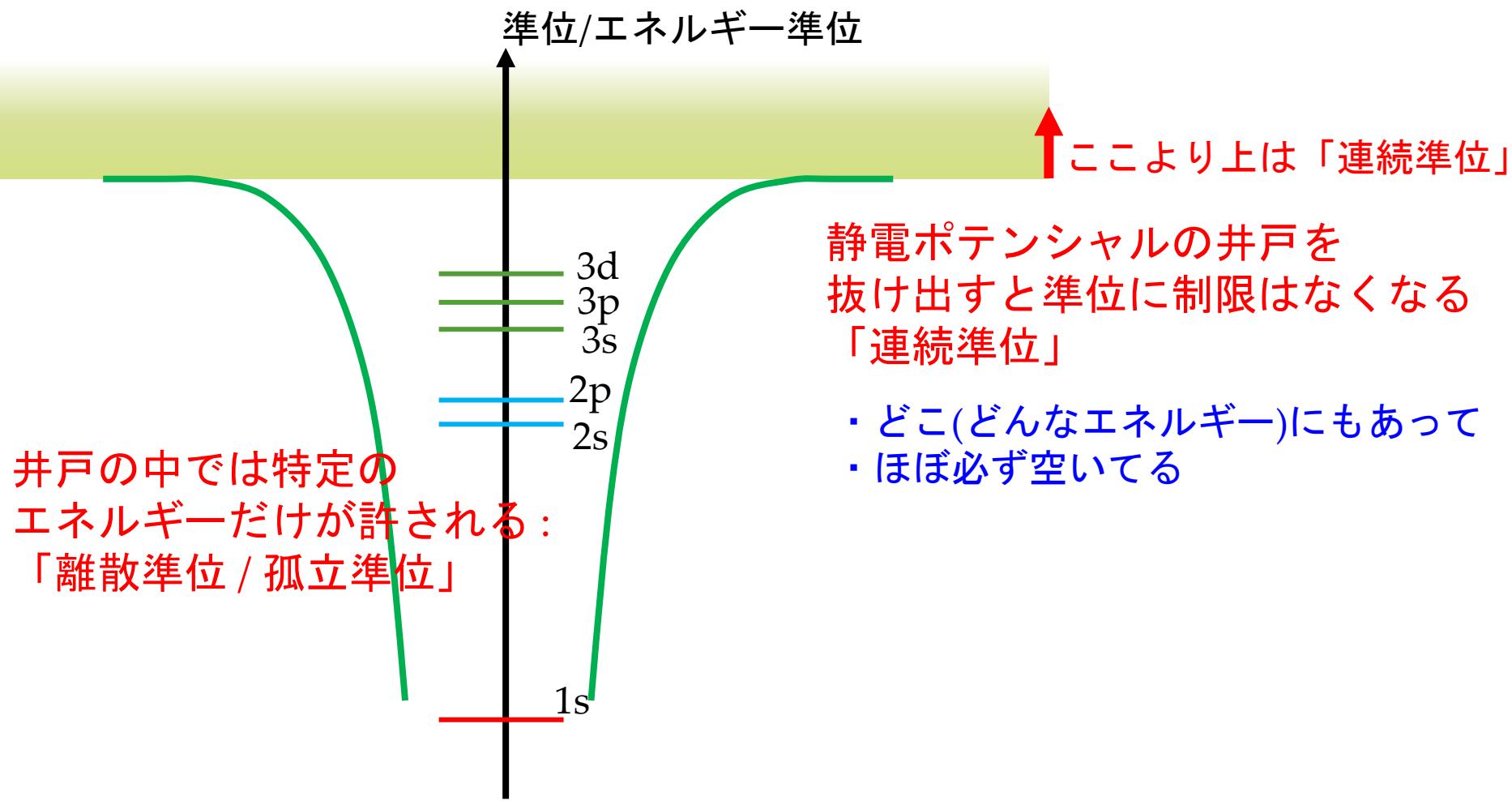
なぜこの様な豊富な情報が得られるのかを  
知っておくことはより良い測定や結果の理解の為に重要



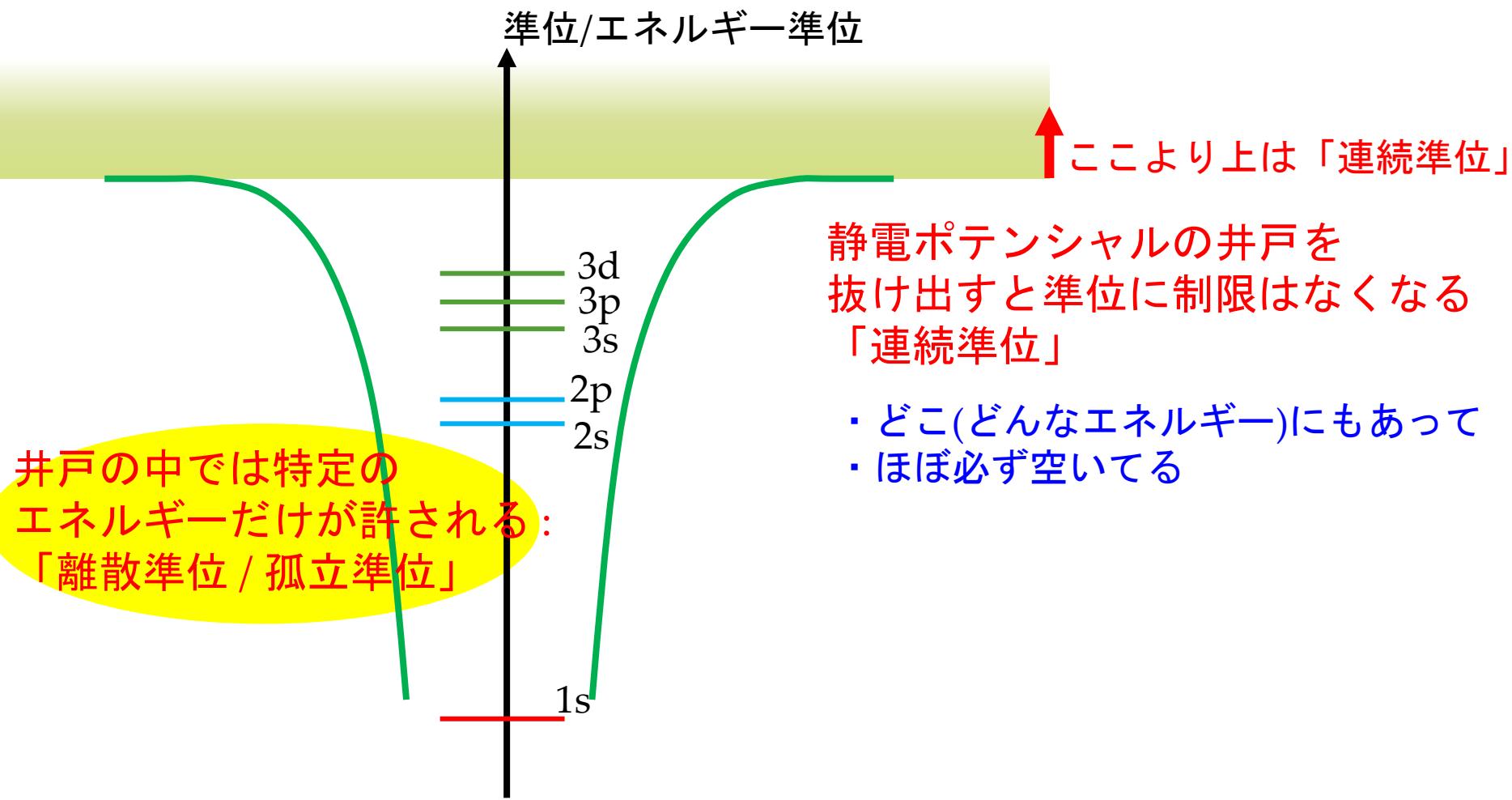
# XANESスペクトルの起源



# XANESスペクトルの起源

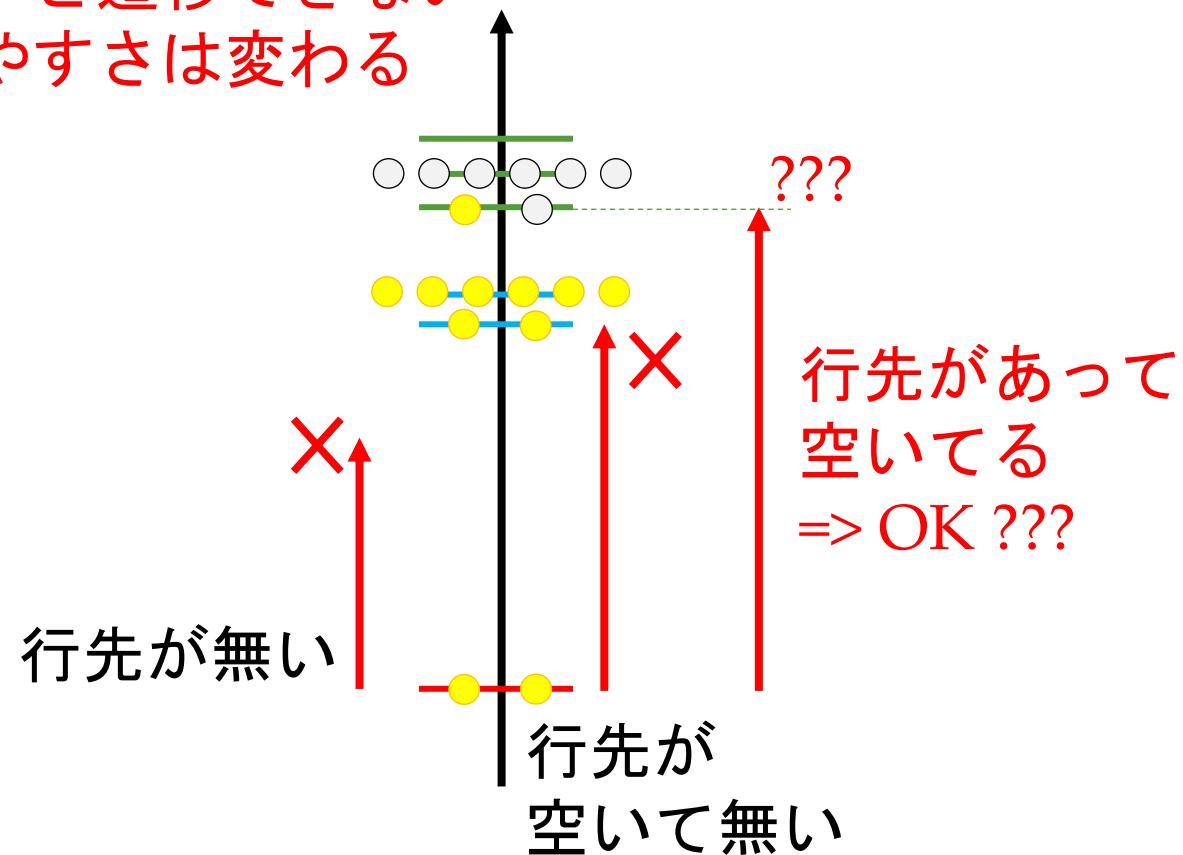


# XANESスペクトルの起源

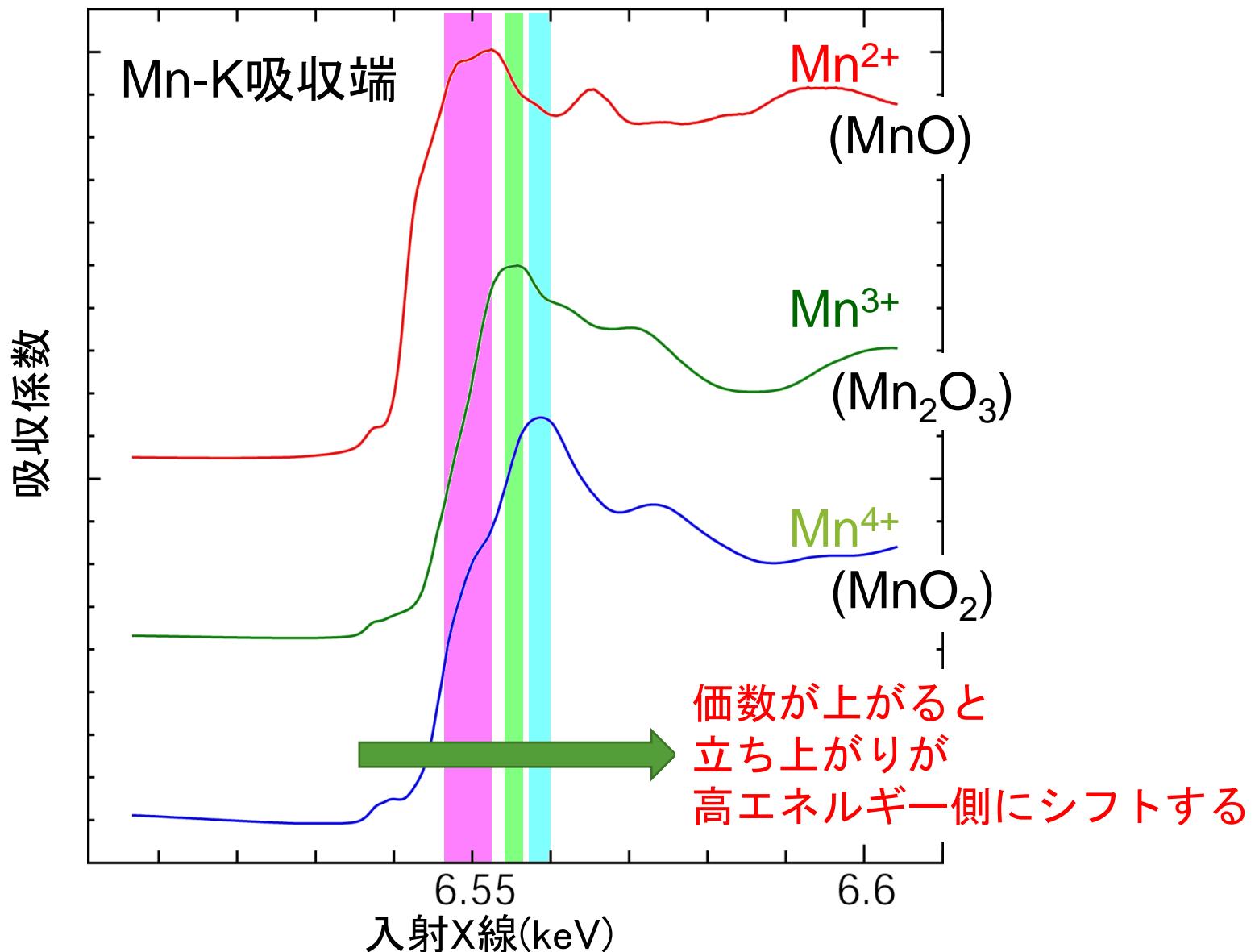


# XANESスペクトルの起源

- ・行先が無いと遷移できない
- ・行先が空いてないと遷移できない
- ・行先の波で遷移しやすさは変わる

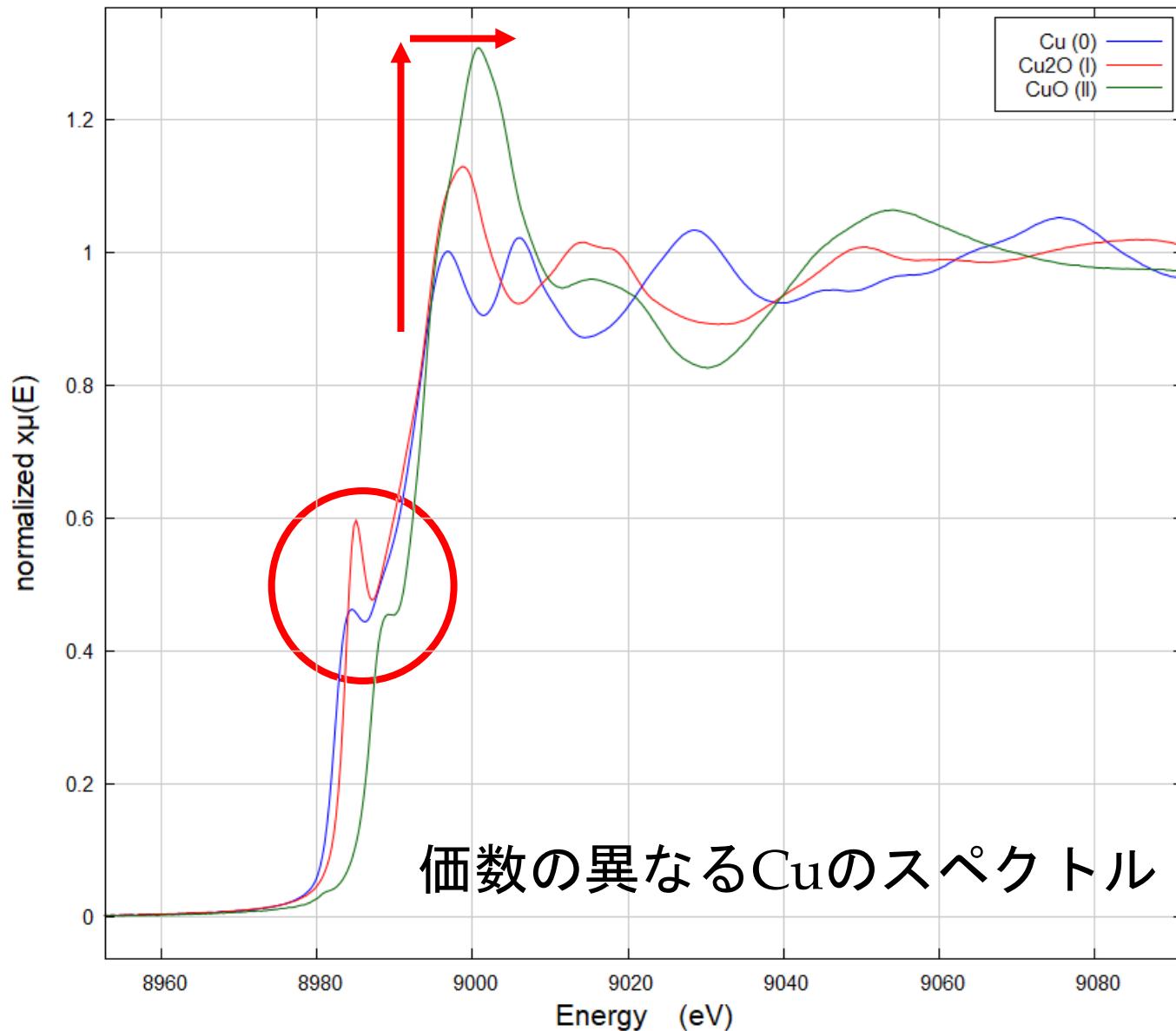


# XANESに見られる変化(1)：価数



# XANESに見られる変化(1): 値数

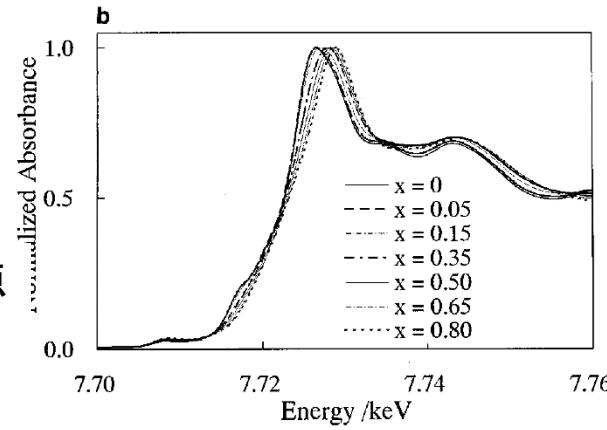
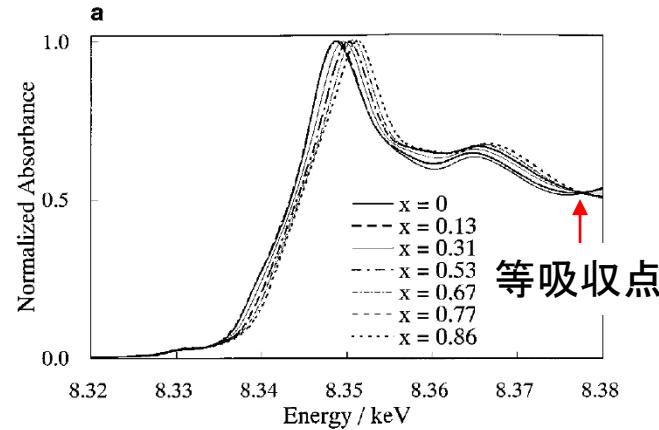
marked groups



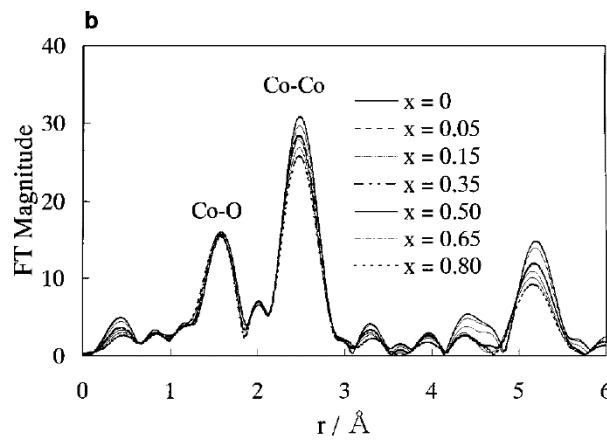
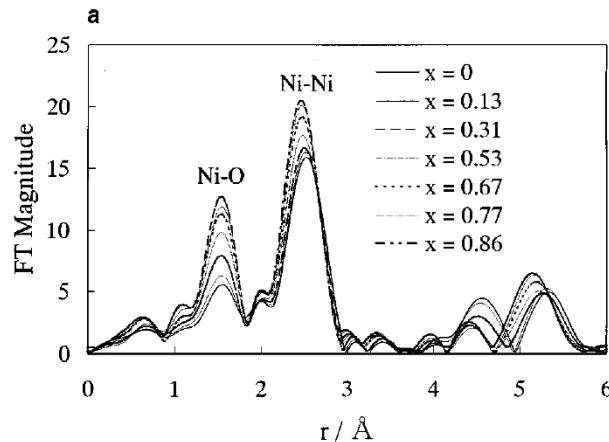
# Study of the Jahn–Teller Distortion in $\text{LiNiO}_2$ , a Cathode Material in a Rechargeable Lithium Battery, by *in Situ* X-Ray Absorption Fine Structure Analysis

Izumi Nakai,<sup>1</sup> 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., Yoko, Kawasaki, Kanagawa 210, Japan



XANESでは充電に伴うピークシフトが明瞭。

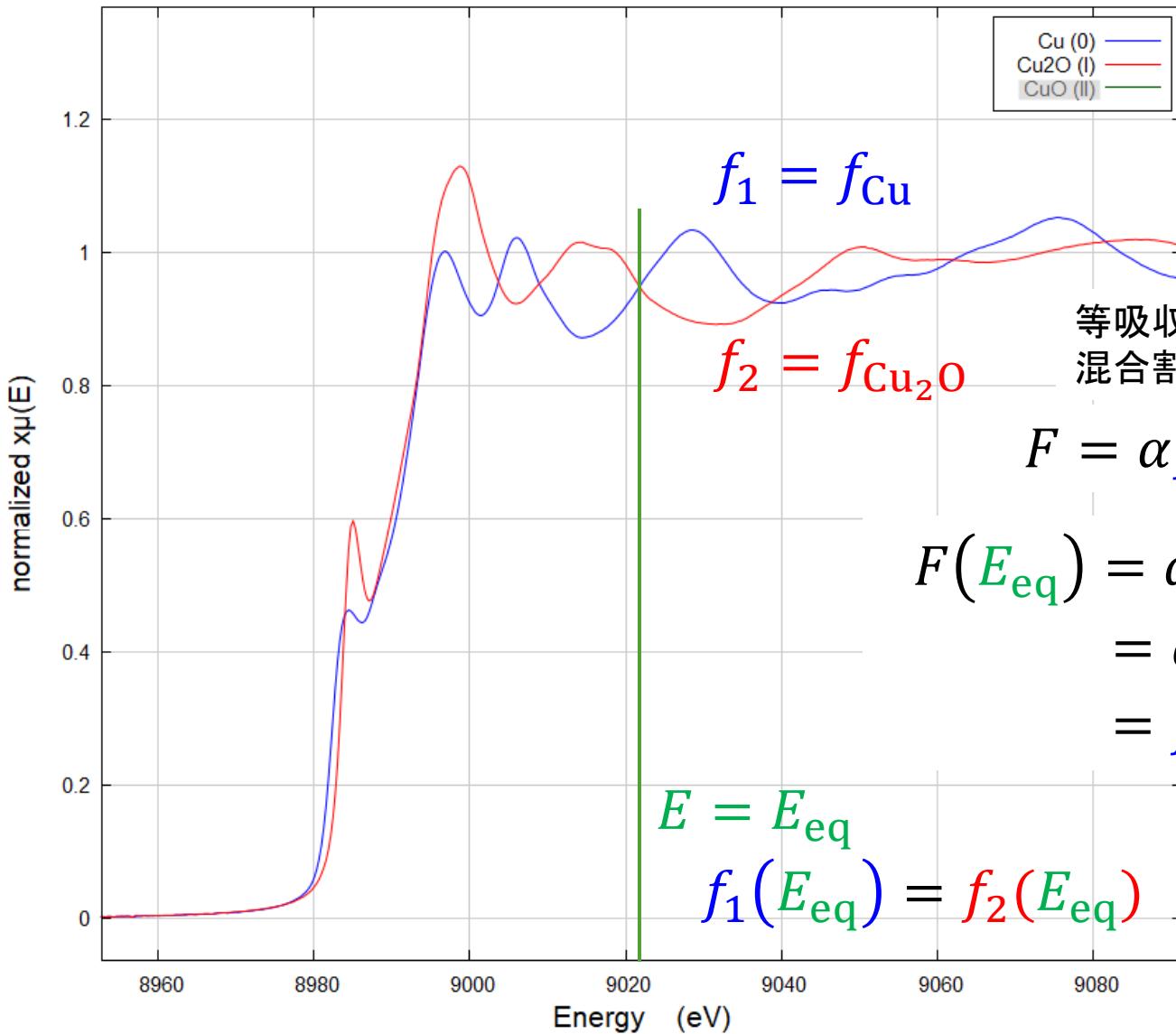


EXAFSスペクトルはNiイオンは初期状態で4+2に歪んだ6配位と考えると説明できる。

**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.

# 等吸収点

marked groups

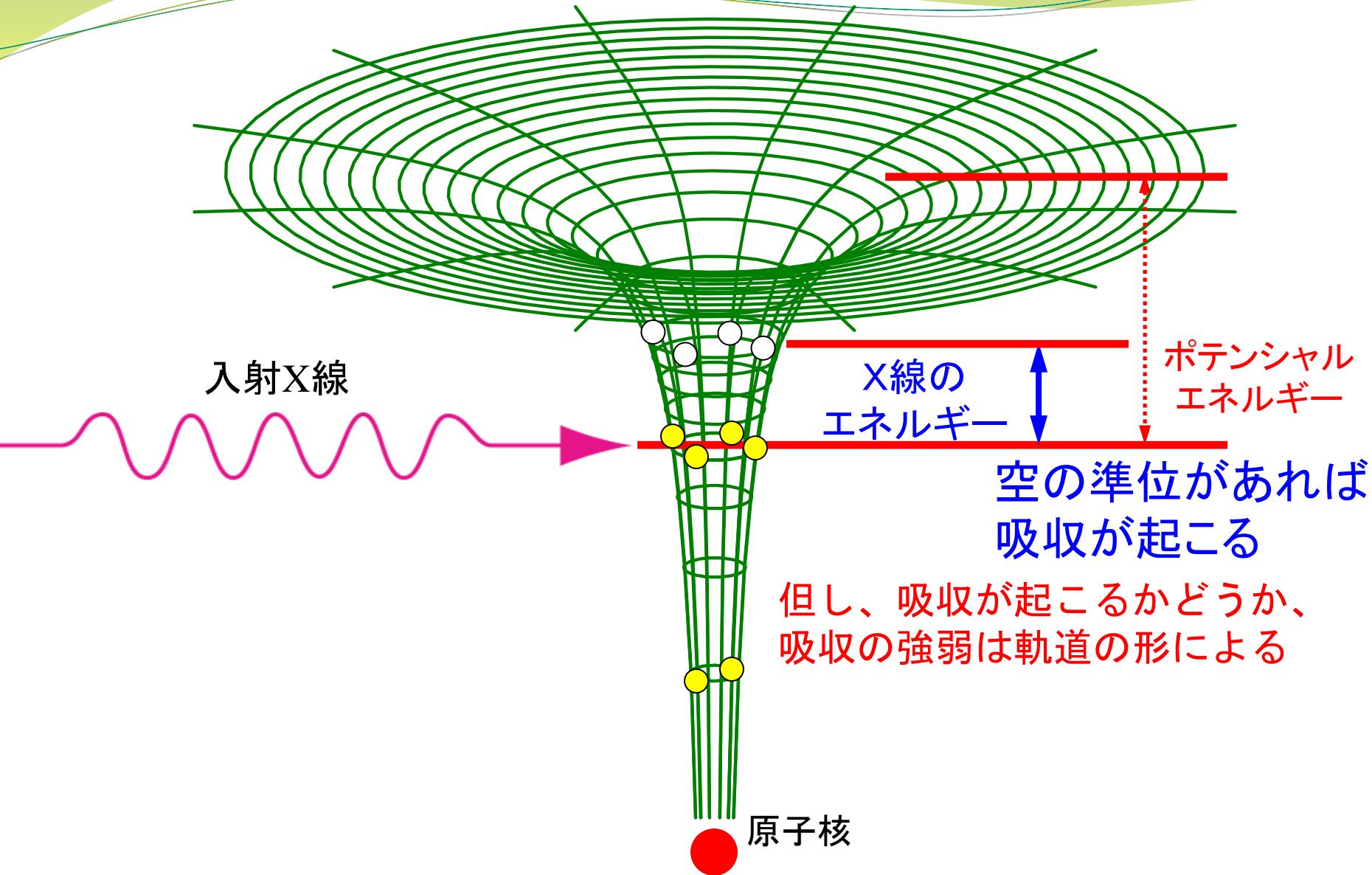


等吸収点では2つのスペクトルの  
混合割合が変わっても、値は一定

$$F = \alpha f_1 + (1 - \alpha) f_2$$

$$\begin{aligned} F(E_{\text{eq}}) &= \alpha f_1^{\text{eq}} + (1 - \alpha) f_2^{\text{eq}} \\ &= \alpha f_1^{\text{eq}} + (1 - \alpha) f_1^{\text{eq}} \\ &= f_1^{\text{eq}} = f_2^{\text{eq}} \end{aligned}$$

## 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、

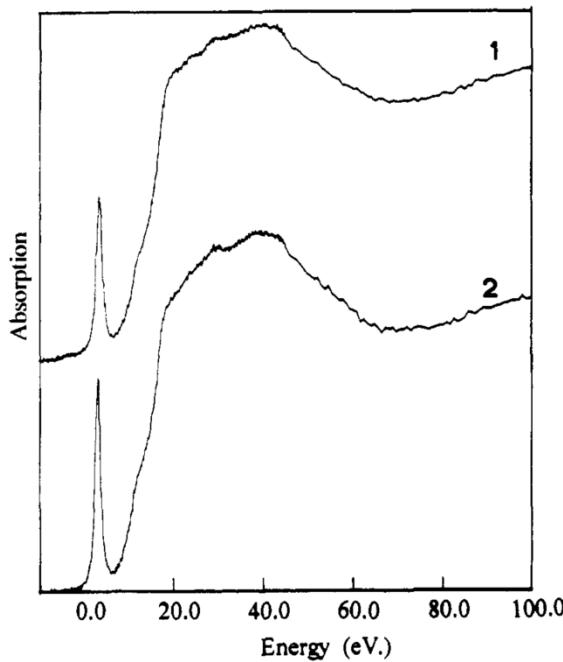
2) 「終」状態の平面波は x 方向に進行する。

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。

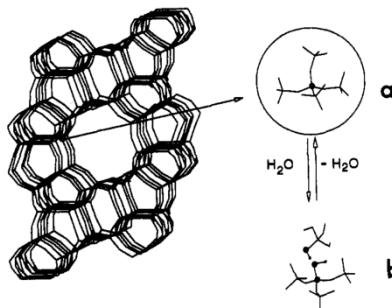
# XAFS Study of Ti-Silicalite: Structure of Framework Ti(IV) in the Presence and Absence of Reactive Molecules ( $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{NH}_3$ ) and Comparison with Ultraviolet–Visible and IR Results

S. Bordiga, S. Coluccia, C. Lamberti,<sup>†</sup> L. Marchese, and A. Zecchina\*

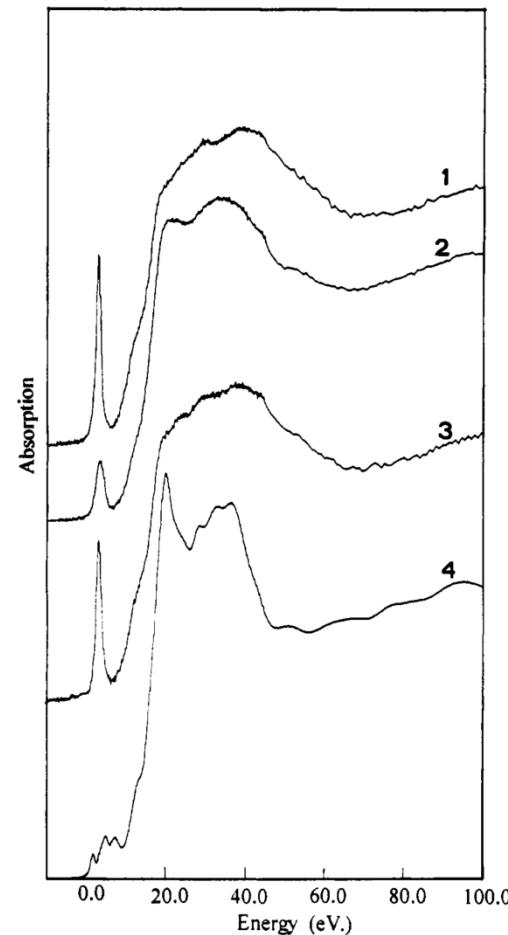
Dipartimento di Chimica Inorganica, Chimica, Fisica e Chimica dei Materiali,  
Via P. Giuria 7, I-10125 Torino, Italy



**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  $[\text{TiO}_4]$  is substituting for a  $[\text{SiO}_4]$  building unit. Inset a:  $[\text{TiO}_4]$  unit surrounded by four  $[\text{SiO}_4]$  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  $\text{NH}_3$  adsorption and desorption: (1) [TSa] in vacuo; (2) after dosage of  $\text{NH}_3$  (equilibrium pressure of  $10^4$  Pa); (3) effect of pumping at room temperature for 10 min (energy scale as in Figure 1); (4)  $\text{TiO}_2$  (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。

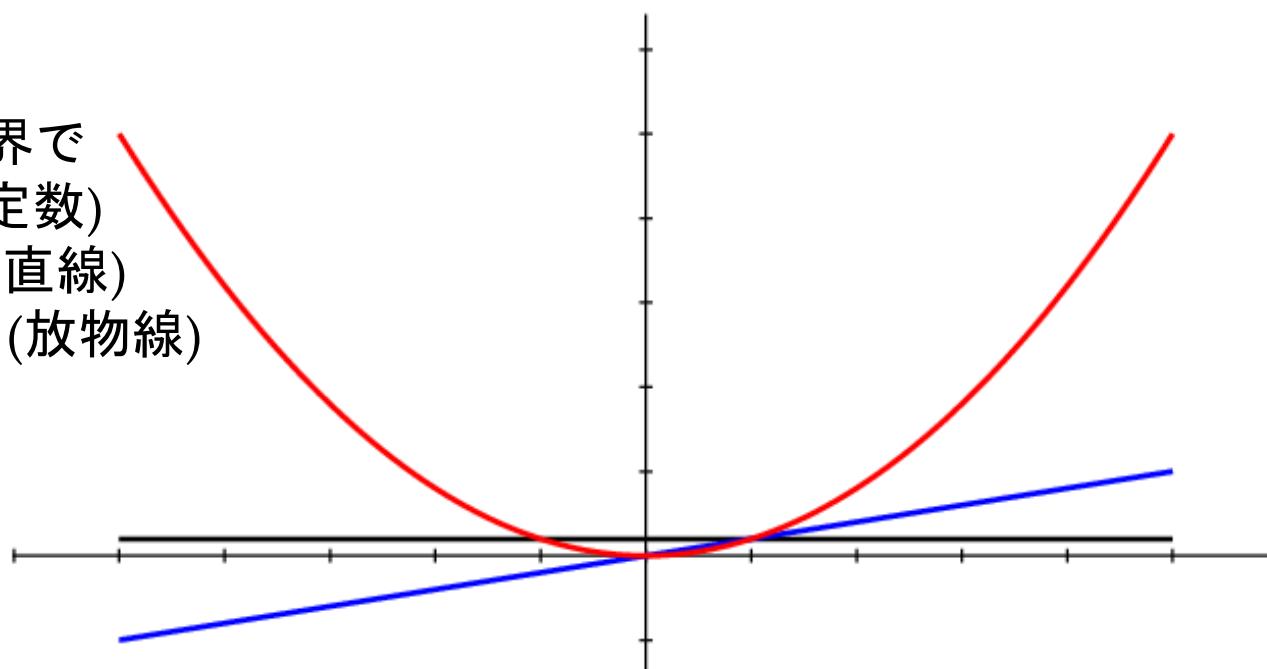
仮想の1次元世界で

s軌道 :  $y = a$  (定数)

p軌道 :  $y = bx$  (直線)

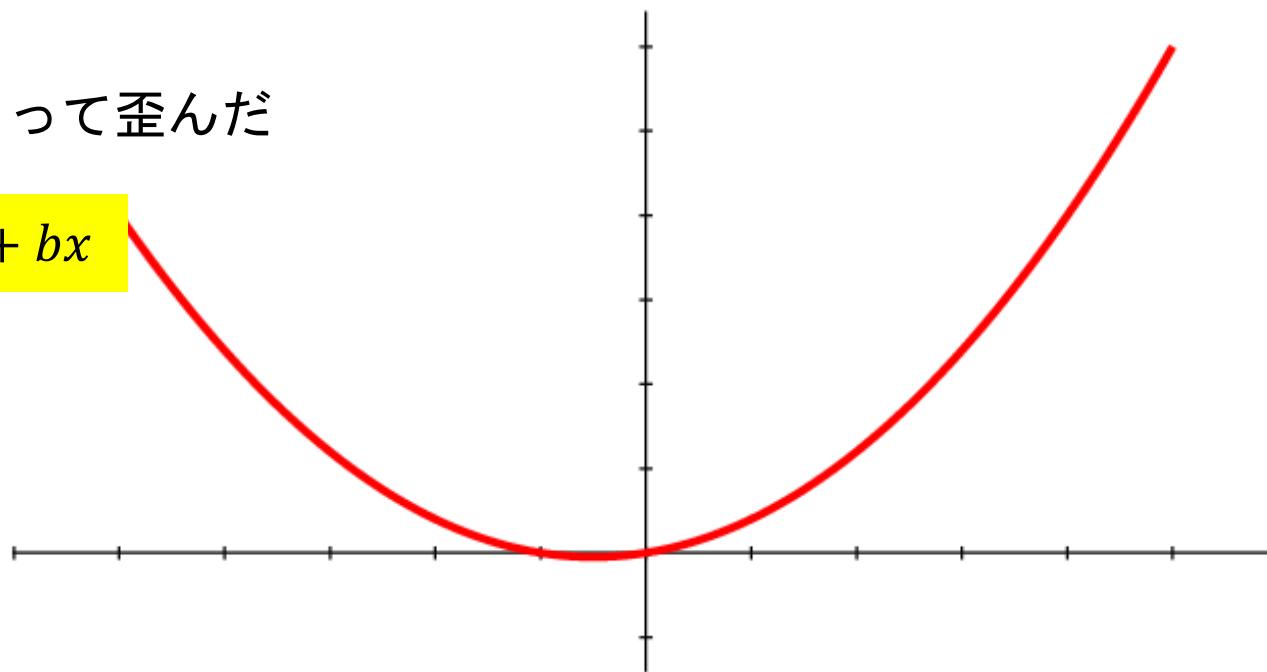
d軌道 :  $y = cx^2$  (放物線)

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測定に当たって注意すべきこと

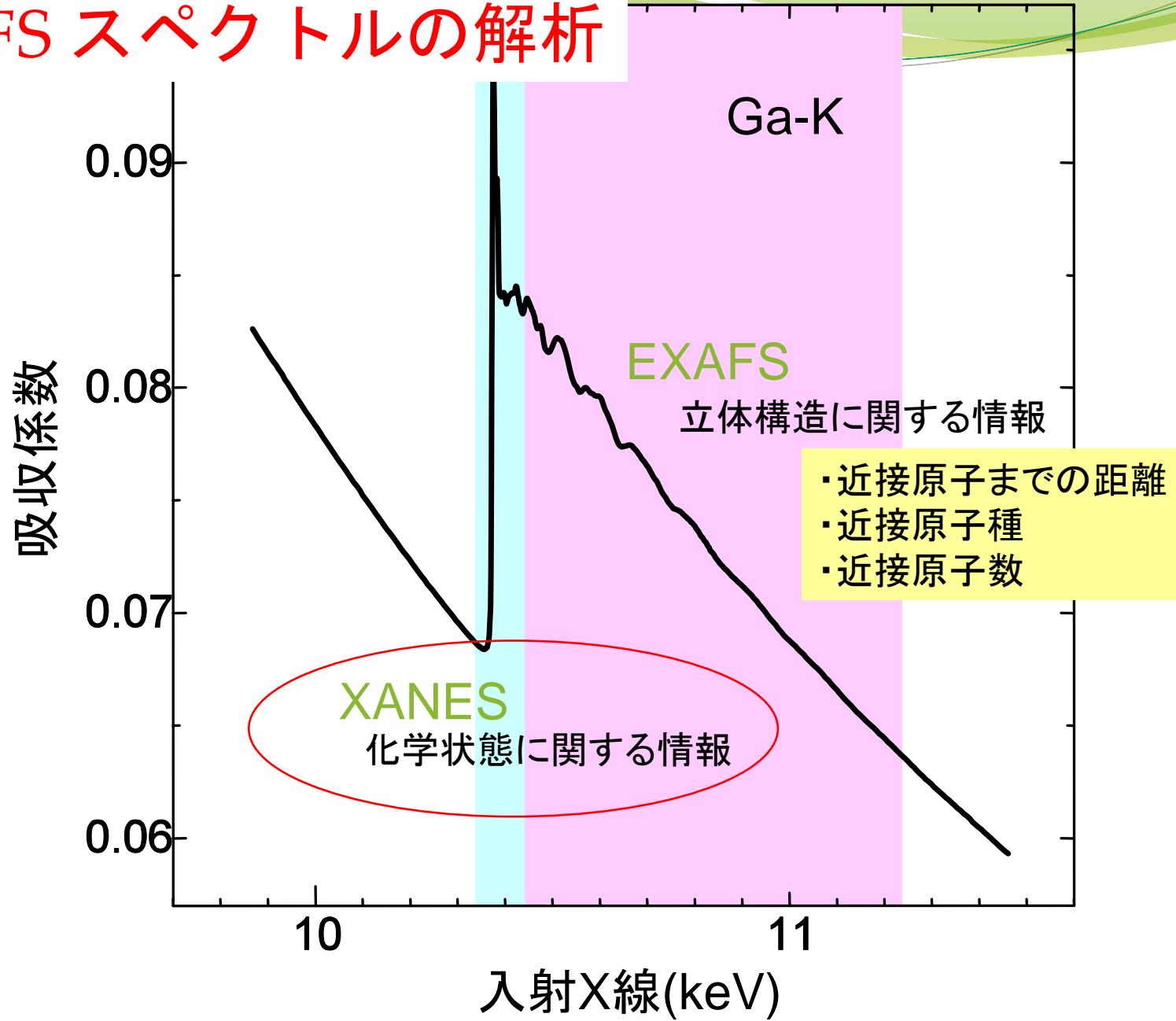
- スペクトルの形そのもので議論するのでなるべく精密に形を見たい。  
例えば、価数変化をどこまで精密に議論したいか、等に依存するが、多くの場合 0.数eV の刻みで測定する(吸収端前後で 200～300点程度取ることが多い)
- 信号が十分強くスペクトル変化も大きい領域なので、1点あたりの測定時間は短くても大丈夫  
(ex. 1秒, ex. Quick で全体を 60秒 でも OK)
- エネルギーの原点は非常に大事!
  - 測定前に分光器のエネルギー較正をしっかり行う
  - リファレンス試料を測定する
  - 毎回測定する試料を一つ持つておく

# 講義内容の概略

## XAFS(X線吸収微細構造)測定

1. 「測定」として見ると何を測るどんな測定か
2. 吸収スペクトル XAS/XAFS から得られる情報と  
その情報が得られる理由
  - EXAFS
  - XANES
3. 解析の考え方と実例

# 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」

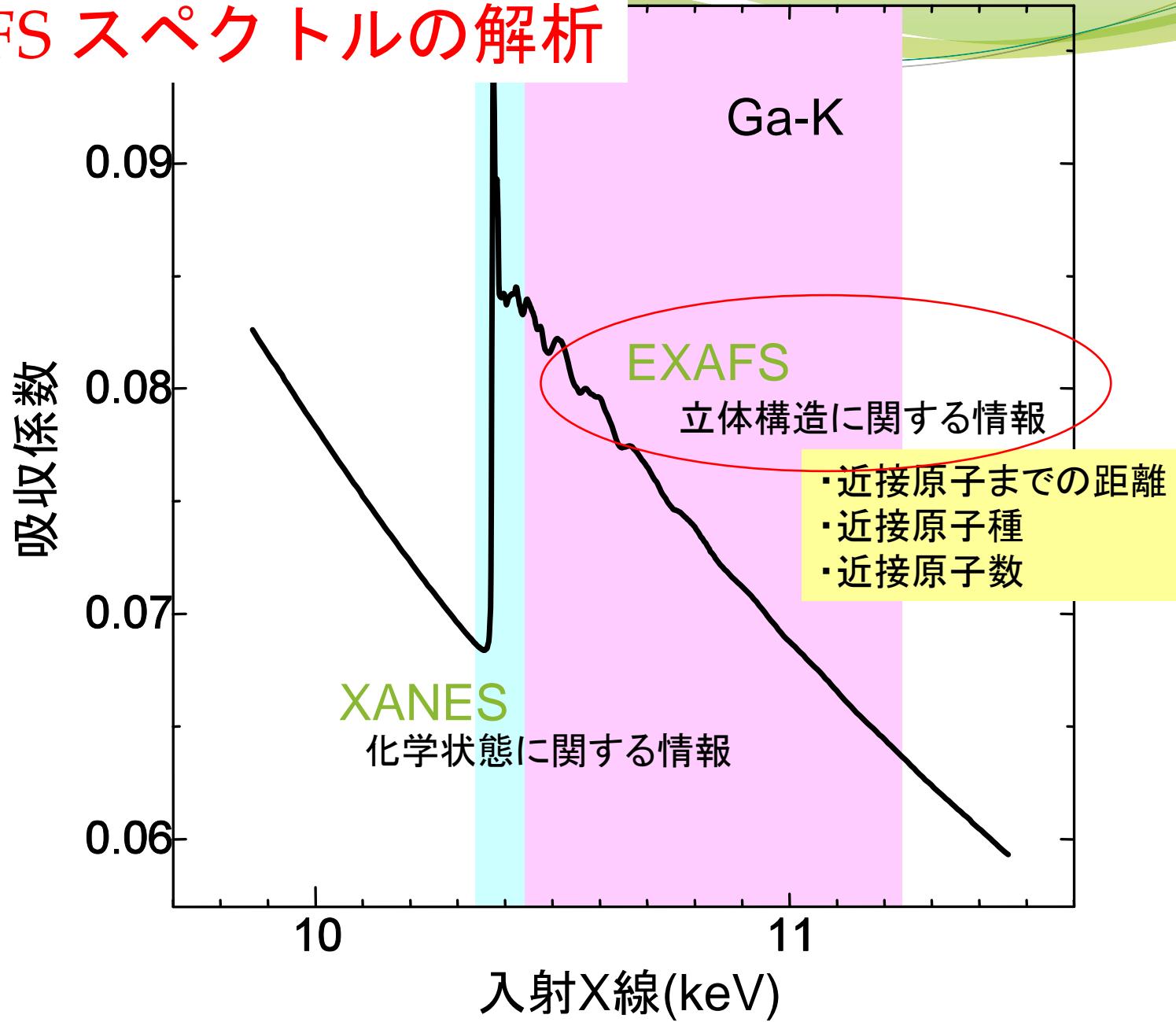
「配位数が変わると軌道の形が変わる」

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。

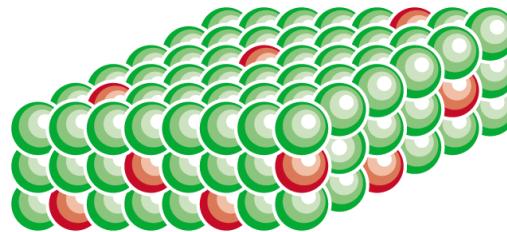
Athena/Artemis を使うなら、Artemis の出番。

# XAFS解析の実際

- Er添加InPのXAFS測定
- Mn添加ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
- 化合物半導体の原子間距離

# III-V 族化合物半導体へのEr添加

均一添加



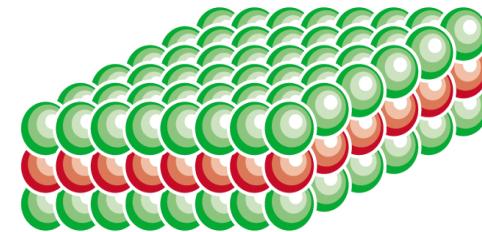
- ・内殻遷移に起因した  
Er固有の発光

→ 1.5μm帯:  
長距離光通信  
波長超安定

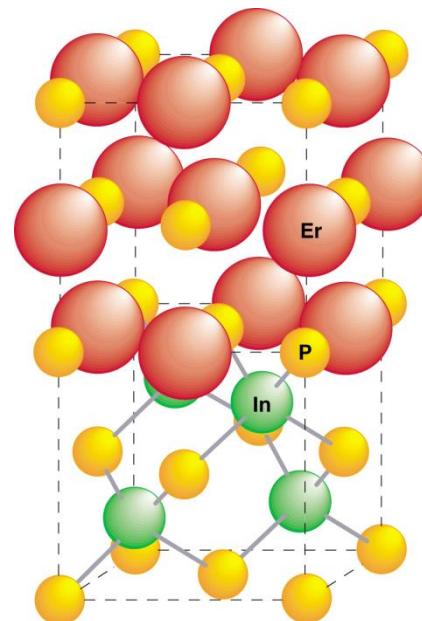
- ・原子位置を制御した  
ドーピングの必要性
- ・スーパードーピングの可能性

→ 0.8%

δ-添加



\**ErP/InP heteroepitaxy*



# Semimetal/semiconductor heterostructures

## Semimetal:

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

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

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

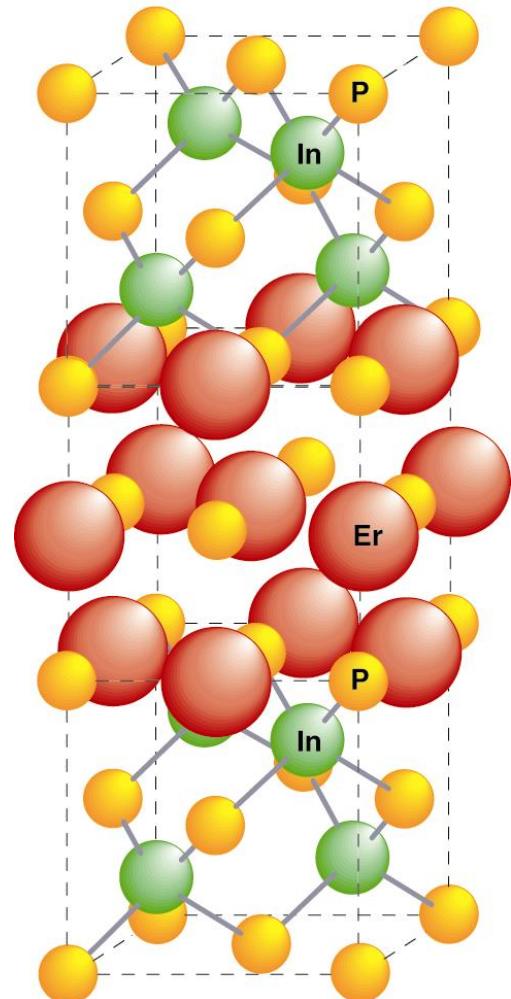
$+1.4\%$  for ErAs/GaAs

## Applications:

*Metal-base transistor*

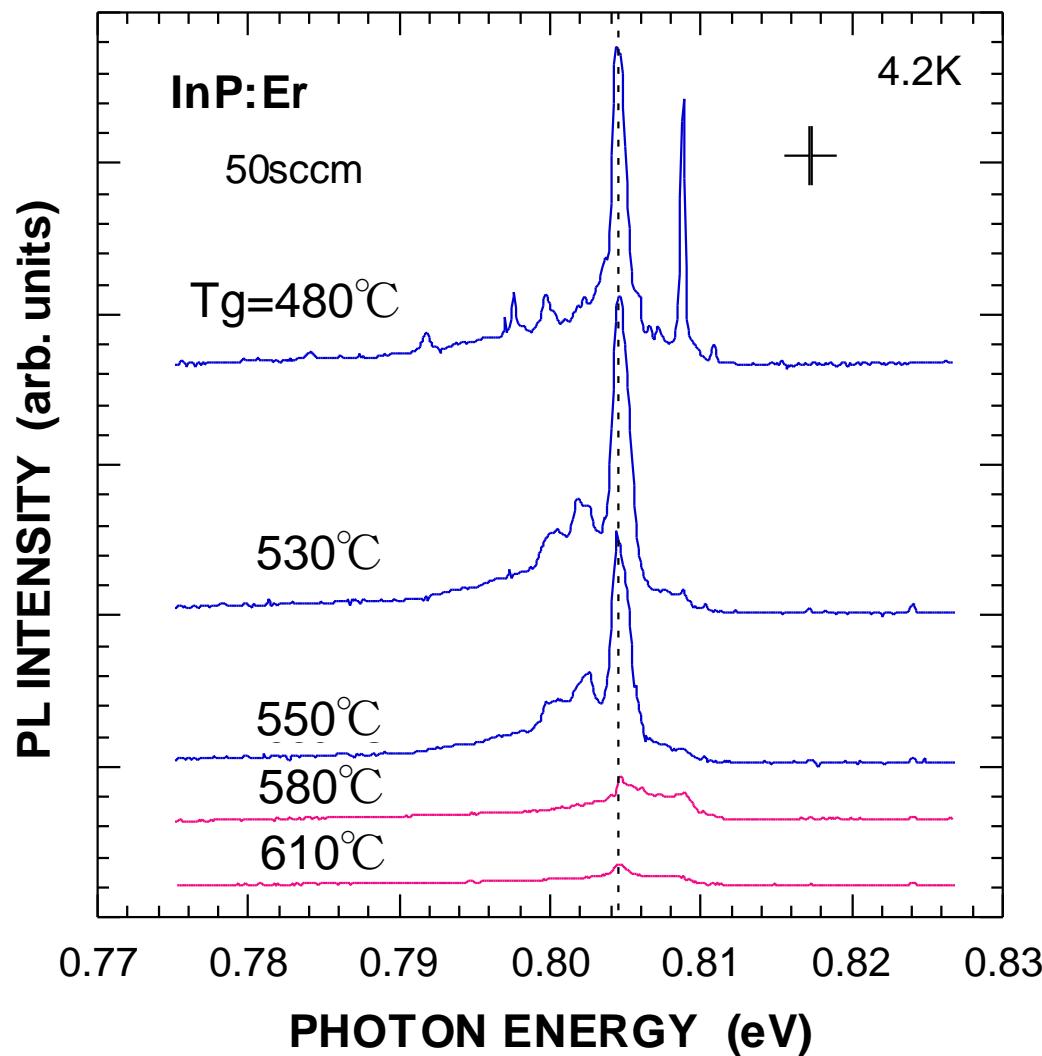
*Hot-electron transistor*

*Resonant-tunneling transistor etc.*



InP/ErP/InP heterostructure

# PLスペクトルの成長温度依存性

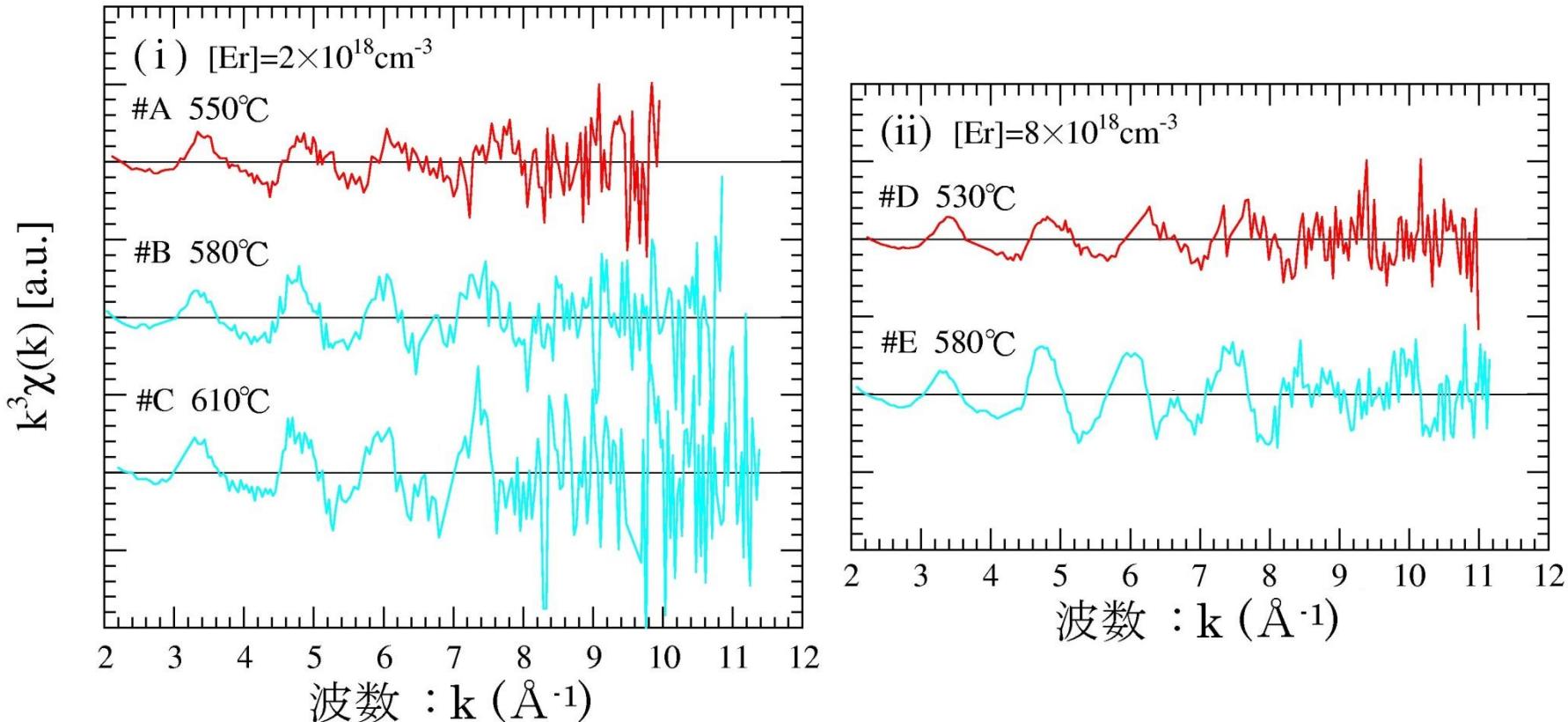


- ✧ 成長方法：減圧有機金属気相成長(OMVPE)法
- ✧ In 原料： TMIn (trimethylindium)
- ✧ P 原料： TBP (tertiarybutylphosphine)
- ✧ Er 原料： Er(MeCp)<sub>3</sub> (trimethylcyclopentadienylerbium)

試料	成長温度 $T_g$ [°C]	Er 原料供給 水素流量 [sccm]	Er 濃度 [Er] [cm <sup>-3</sup> ]
#A	550	50	$2 \times 10^{18}$
#B	580		
#C	610		
#D	530	125	$8 \times 10^{18}$
#E	580		

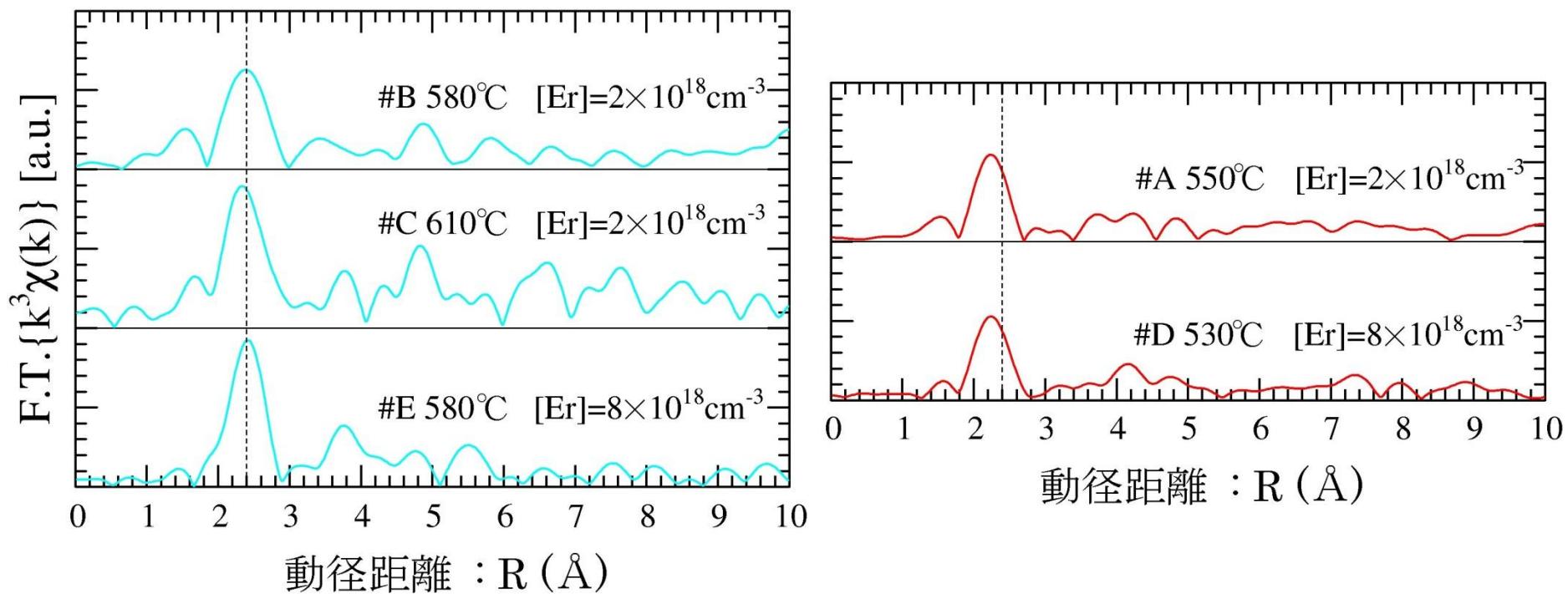
(Er 濃度は二次イオン質量分析(SIMS)法により測定)

# 測定されたXAFSスペクトル

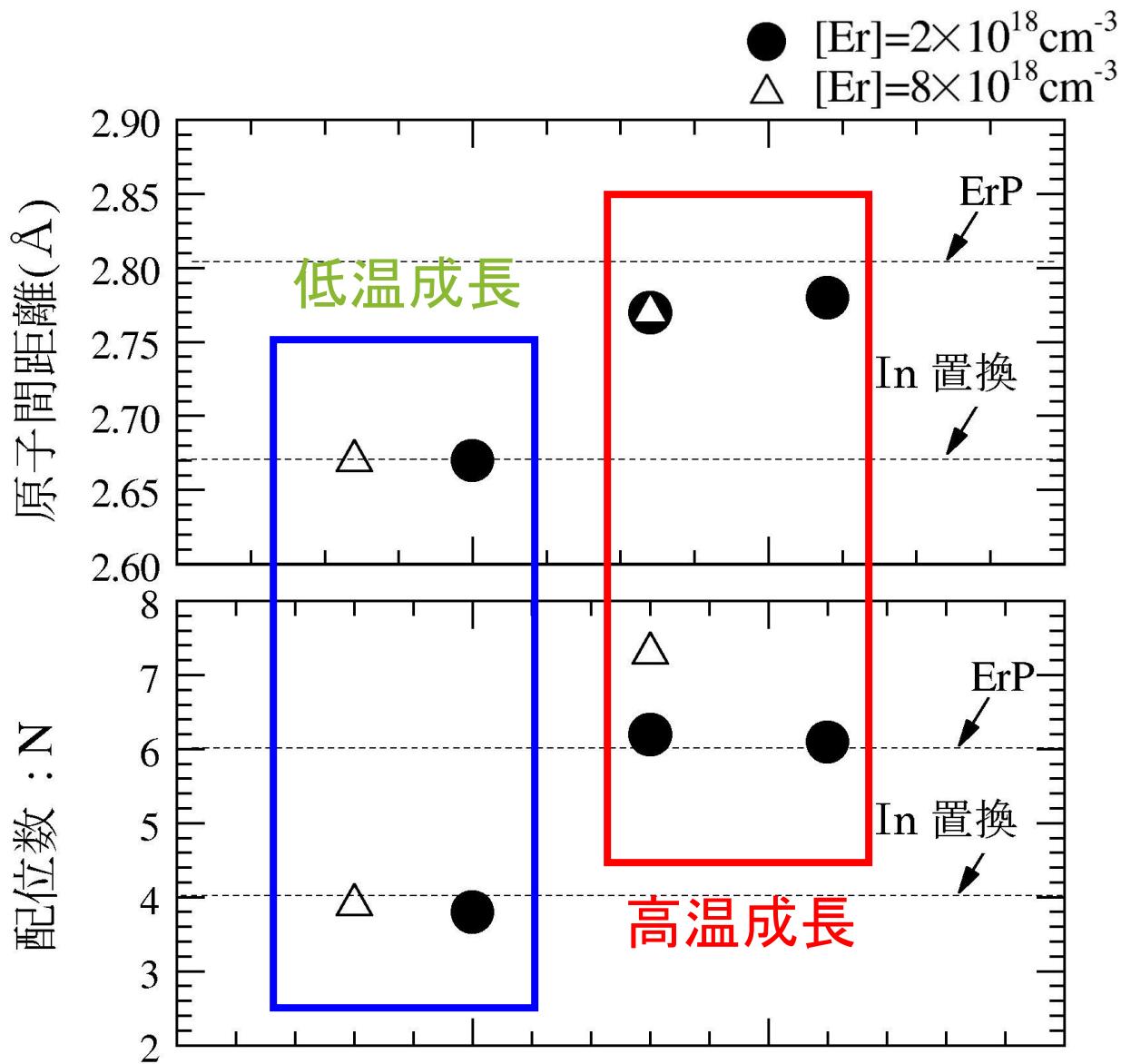


高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所  
放射光研究施設 BL12C

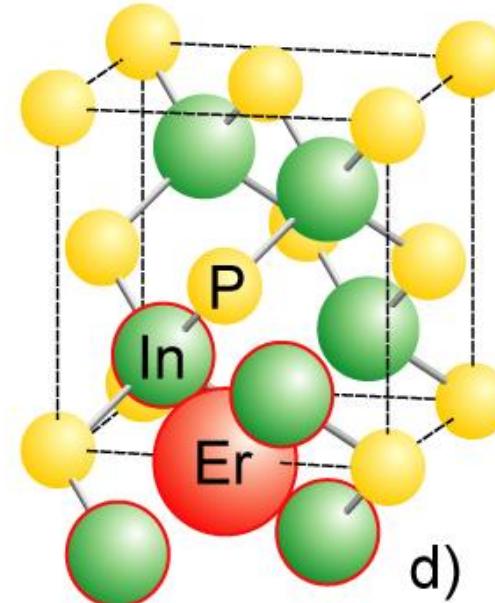
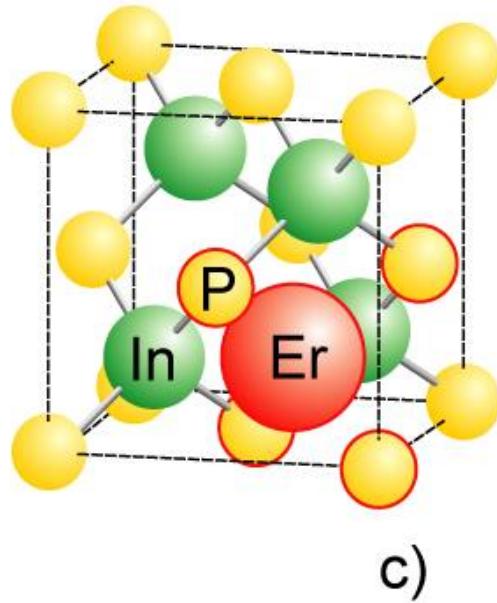
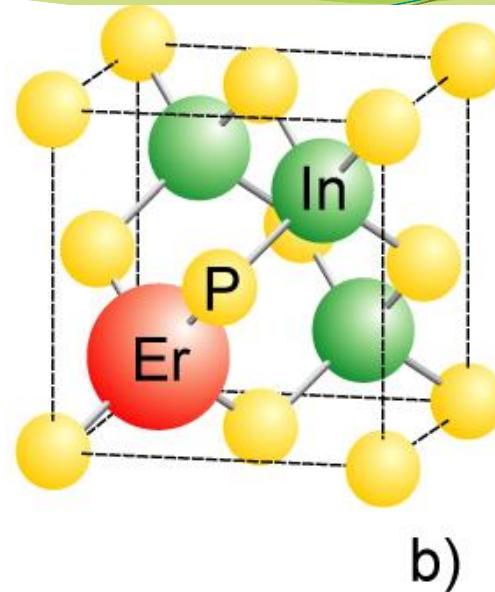
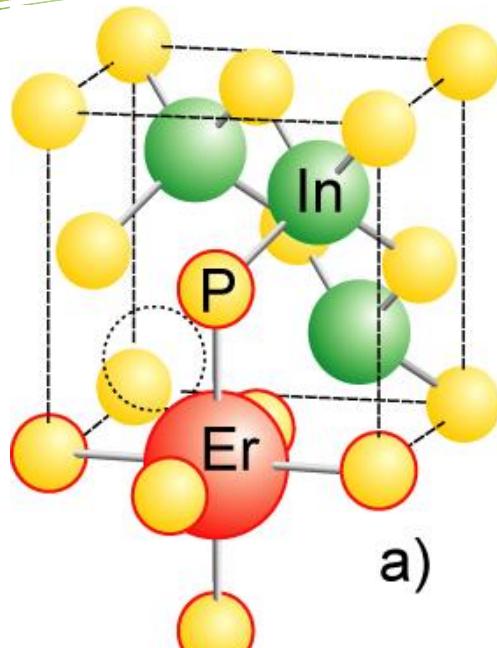
# 測定から得た動径分布関数



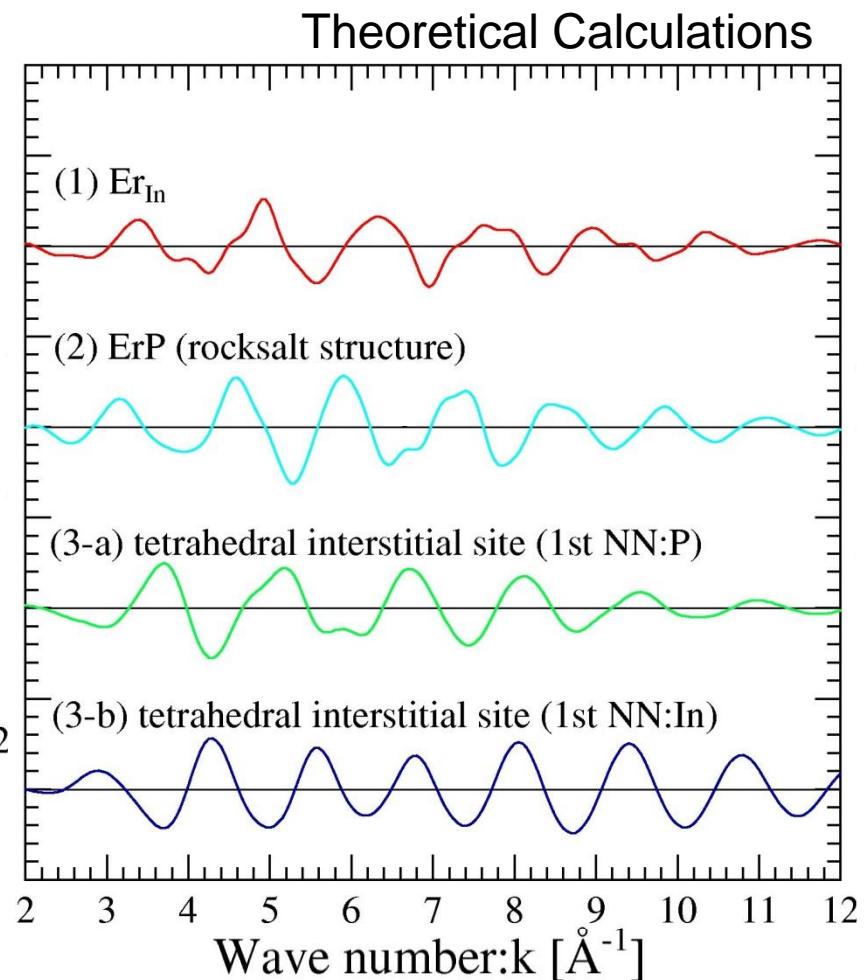
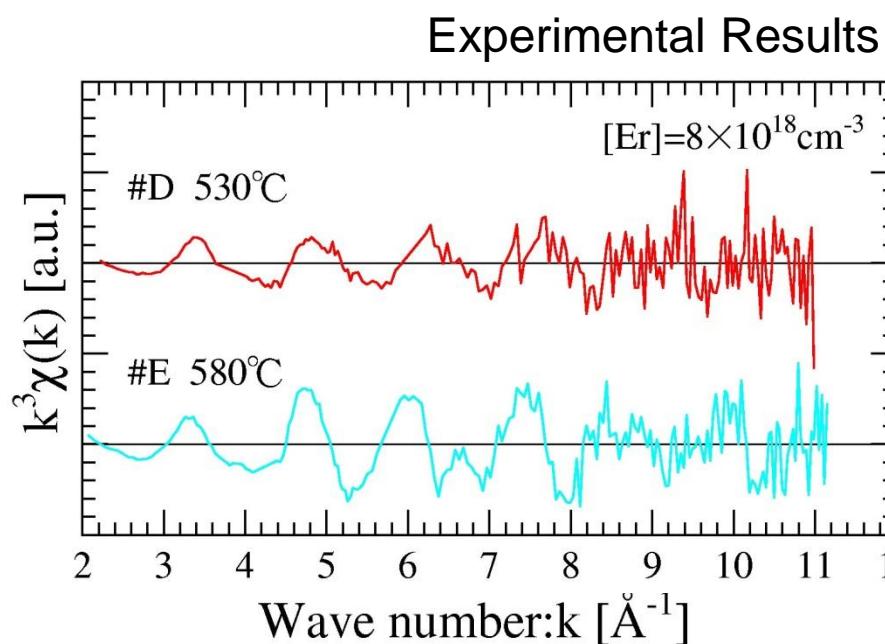
# フィッティングによって得られた原子間距離と配位数



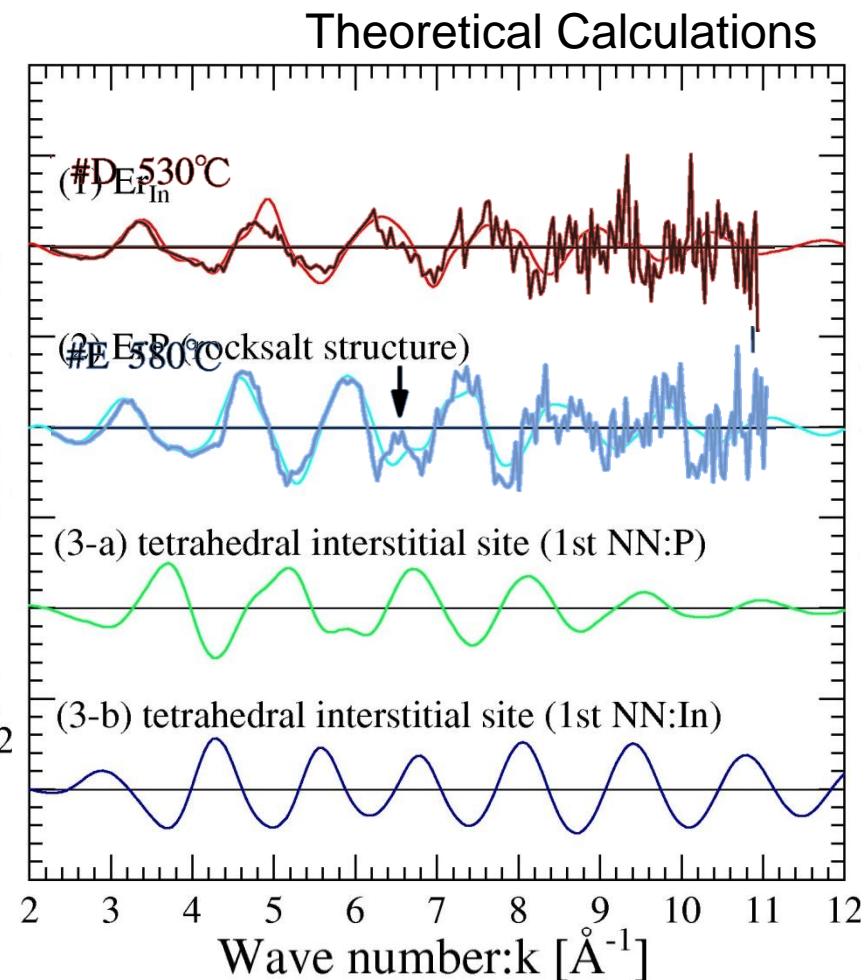
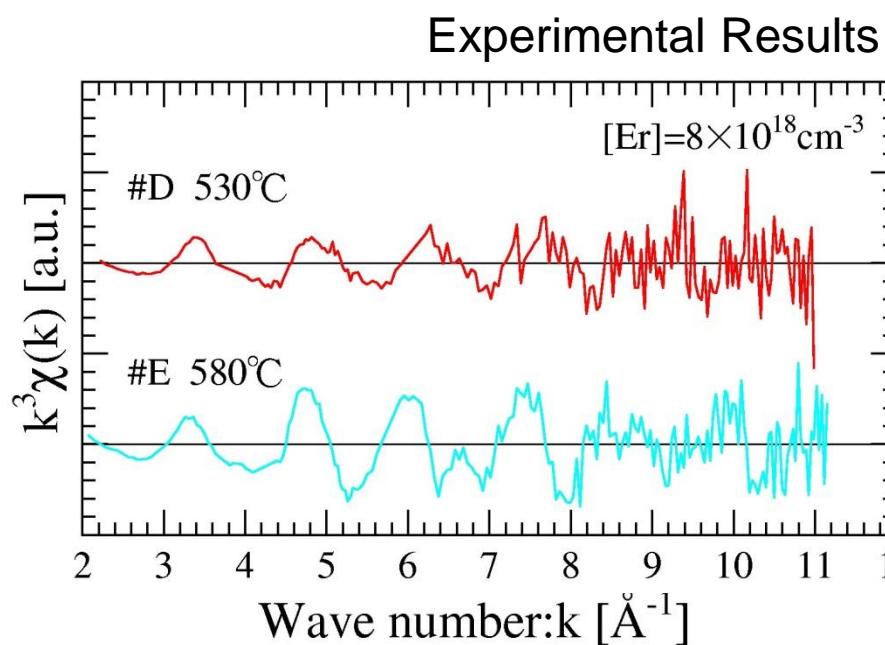
# Er 原子位置のモデル



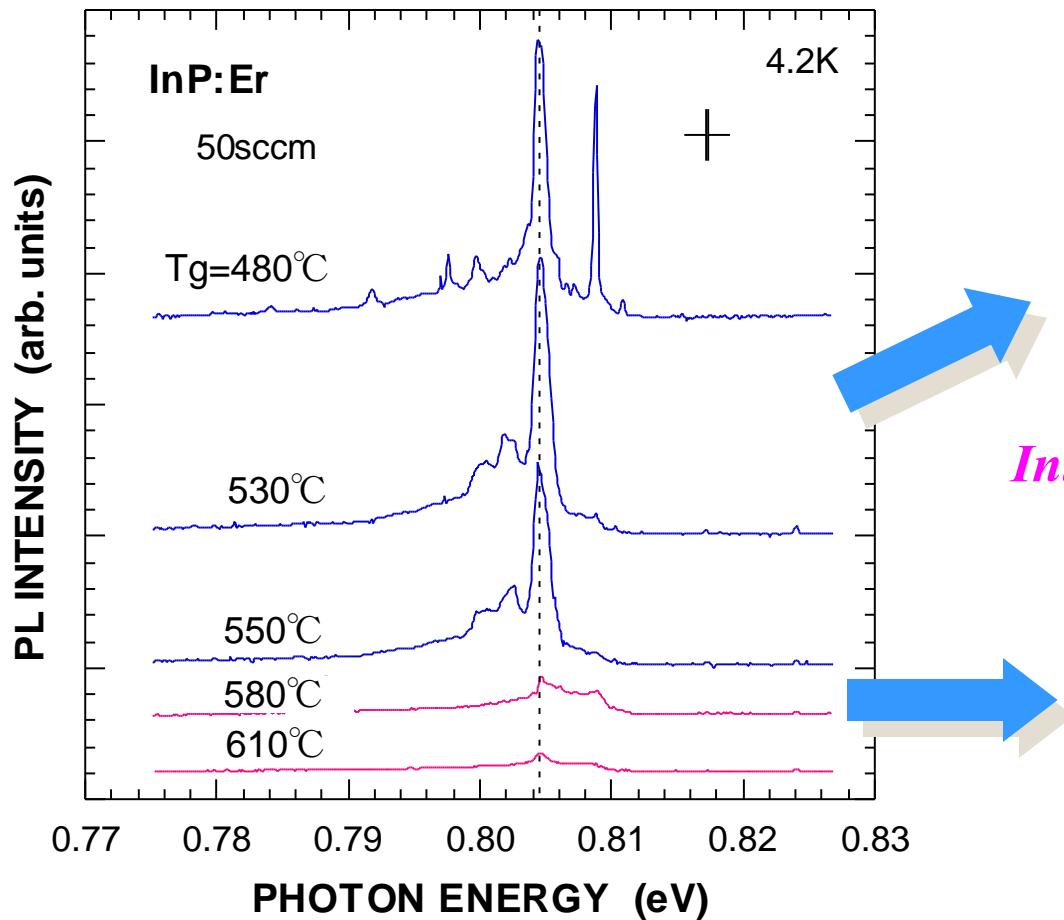
# 理論計算との比較



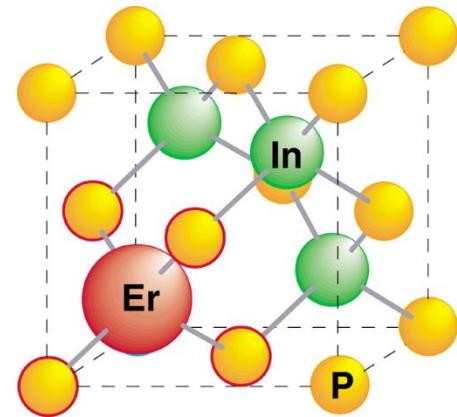
# 理論計算との比較



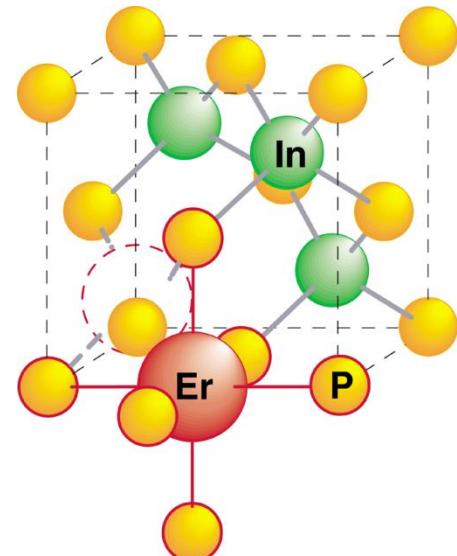
# PLスペクトルの成長温度依存性とEr原子位置の関係



*Substitutional Er in In site*



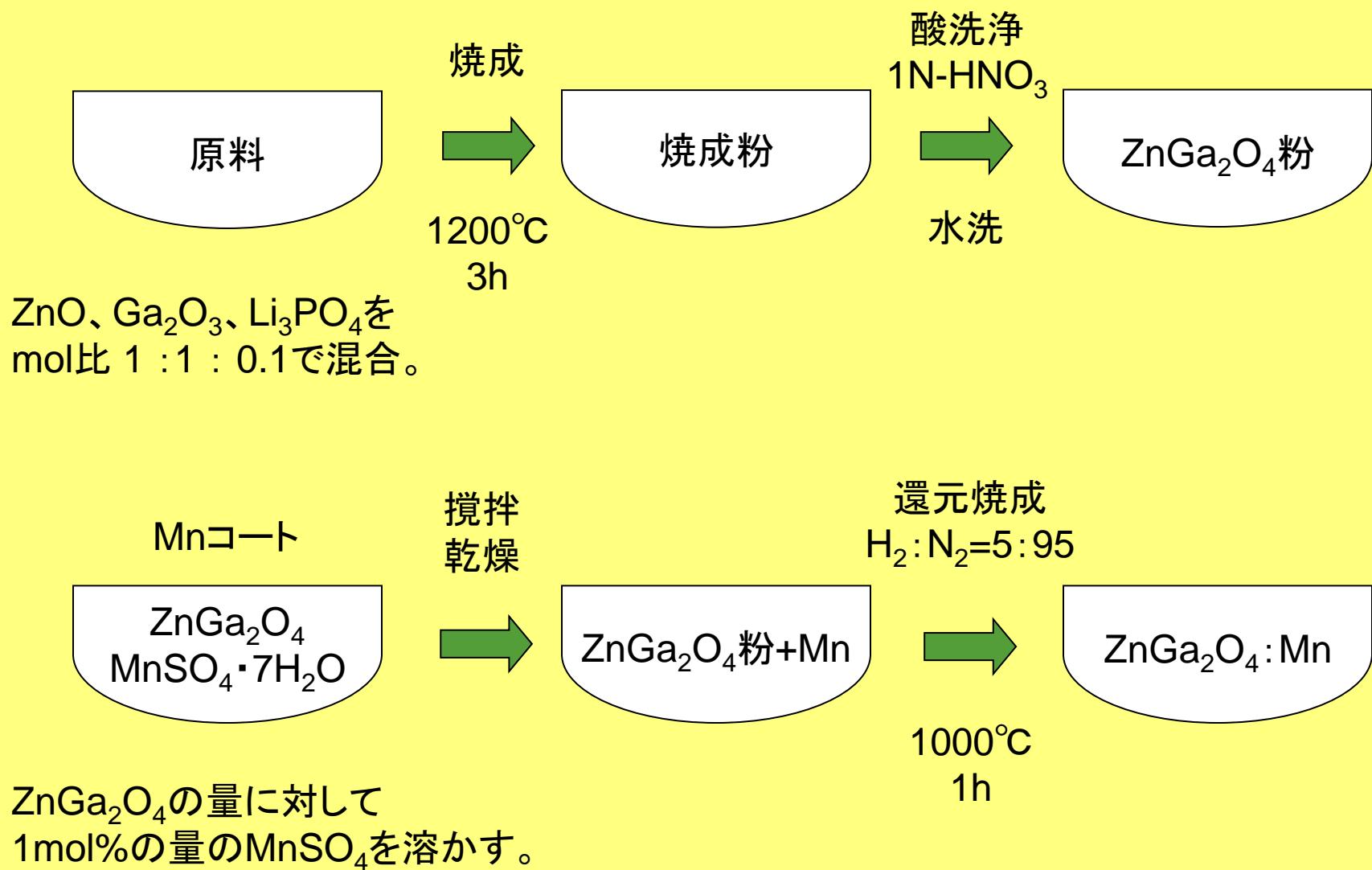
*Interstitial Er with In vacancy*



# XAFS測定の実際

- Er添加InPのXAFS測定
- Mn添加ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
- 化合物半導体の原子間距離

# ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn合成方法



# 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。

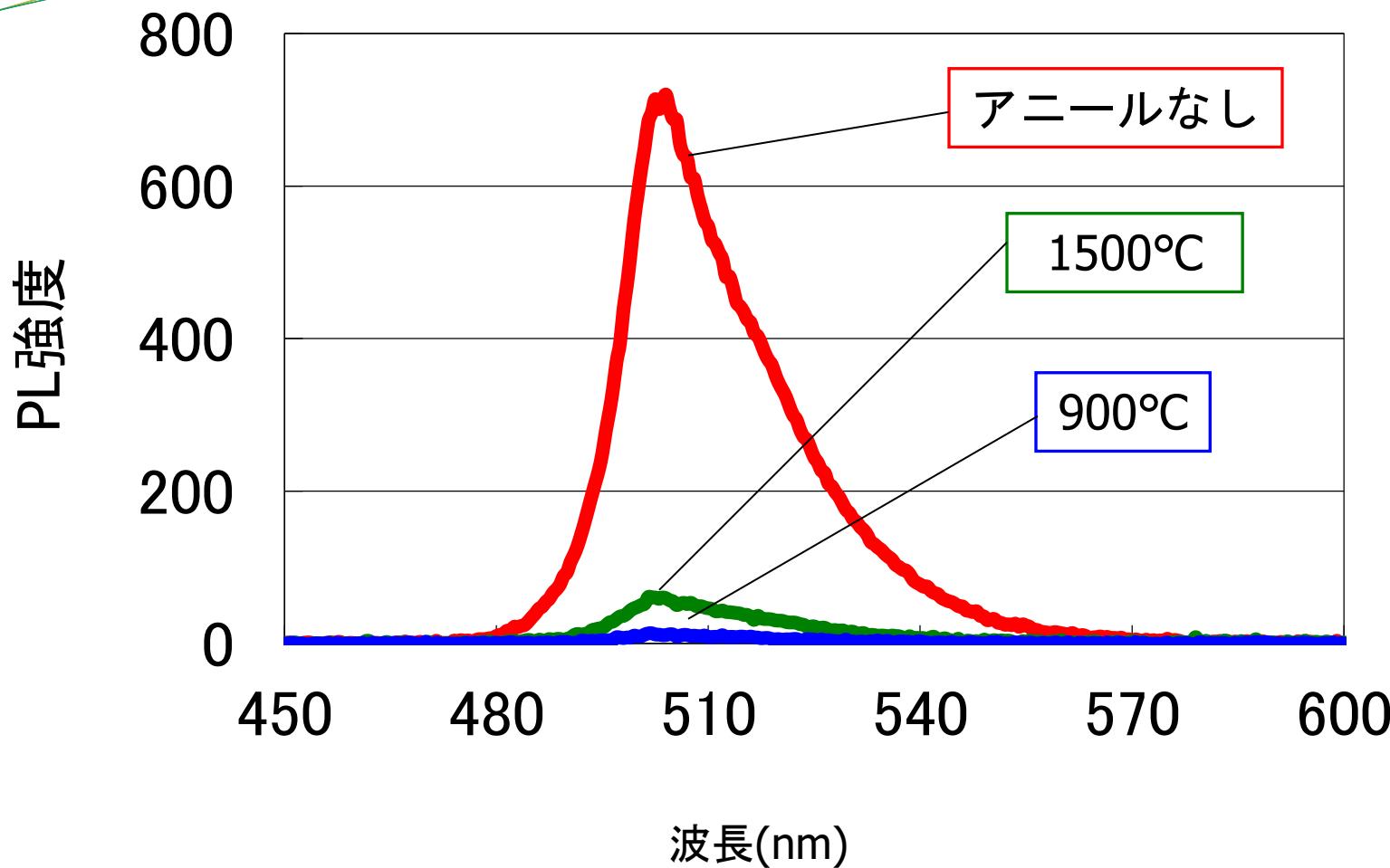
## 測定試料条件

(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  
 $1500^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$

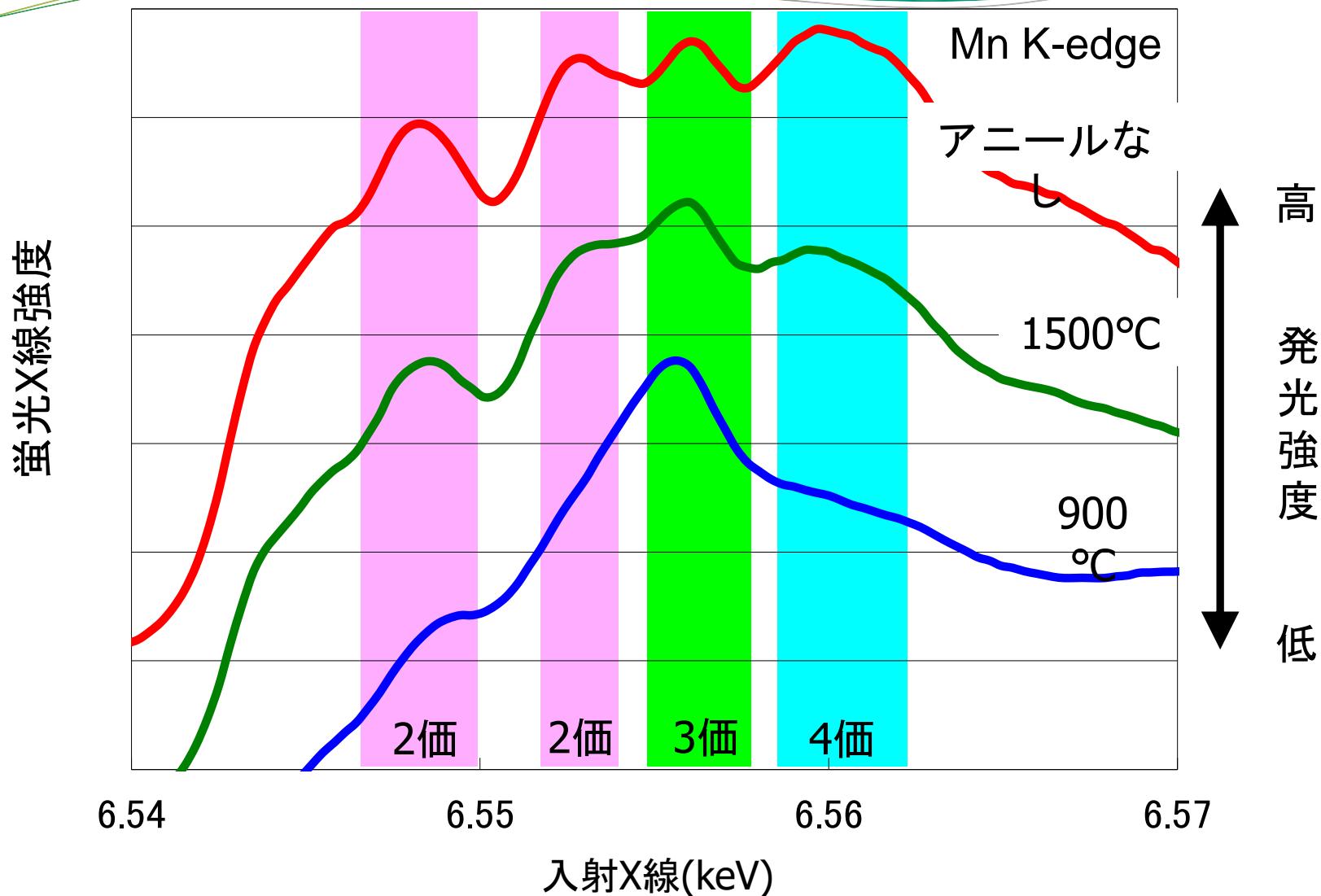
(3) 試料C: 試料Aをさらに空気中でアニール  
 $900^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$

# ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:MnのPL発光スペクトル

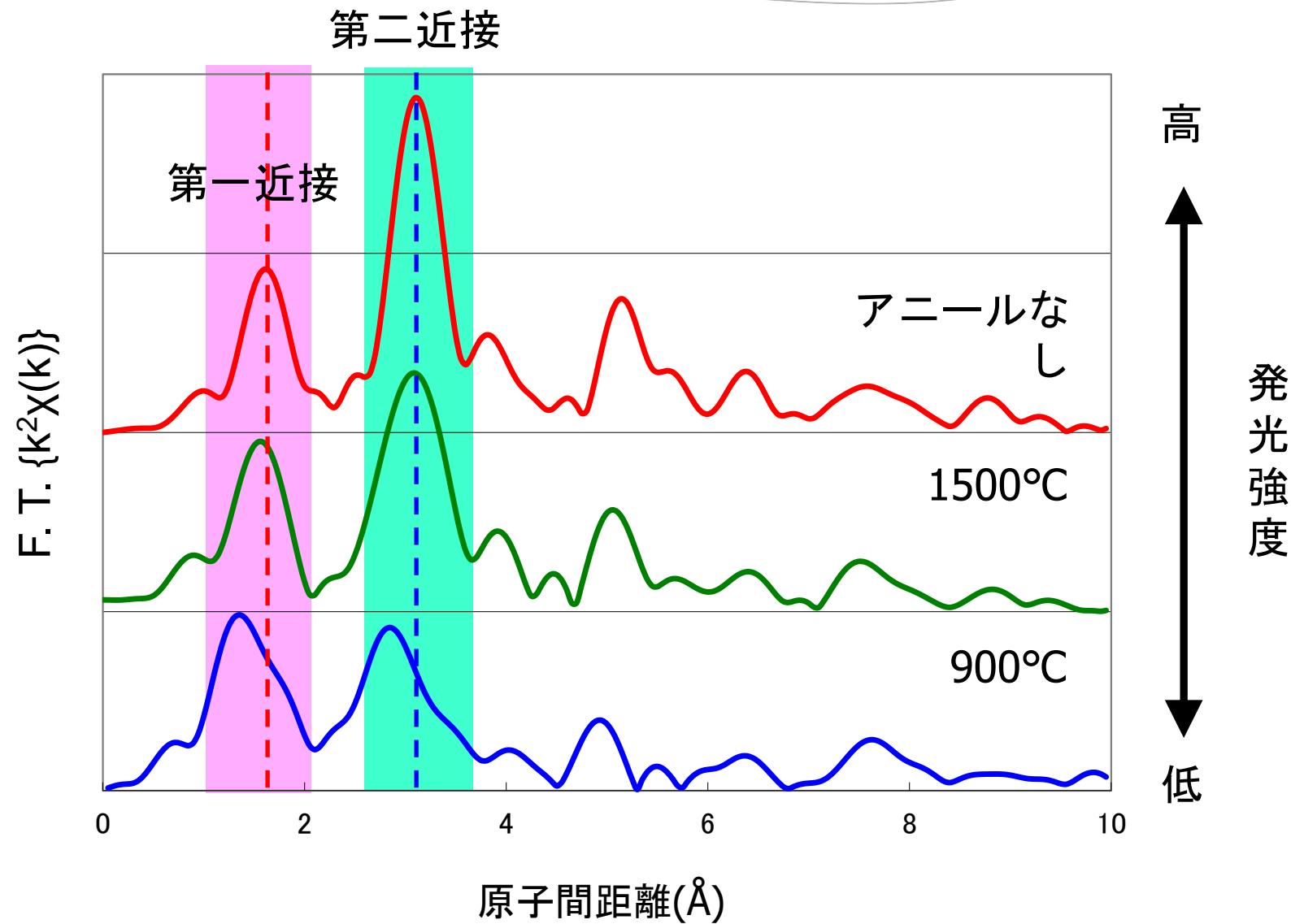


空気中でアニールすると発光強度が大きく減少する。

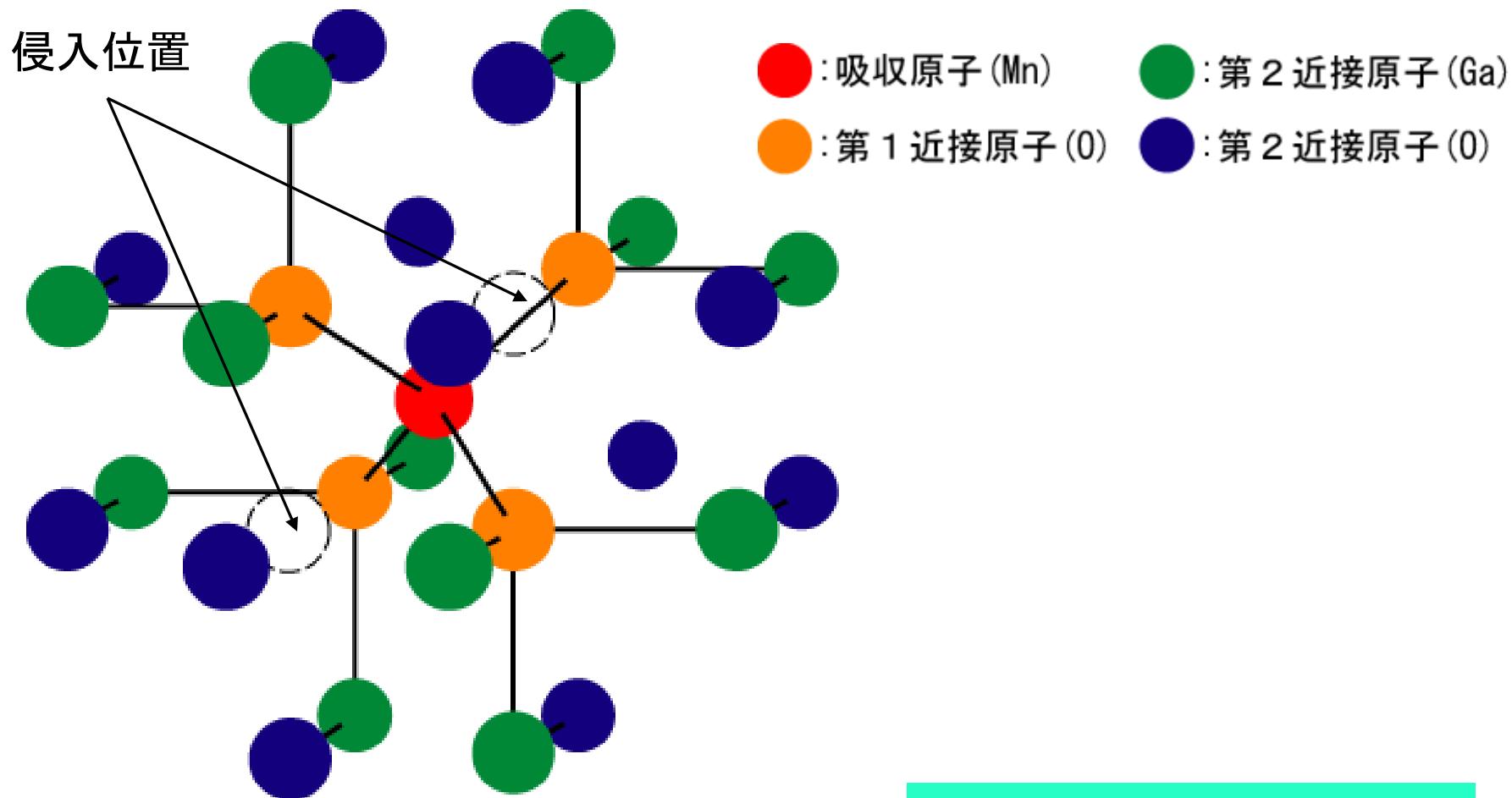
# アニールによるXANESの変化



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



# 解析に用いた結晶構造モデル

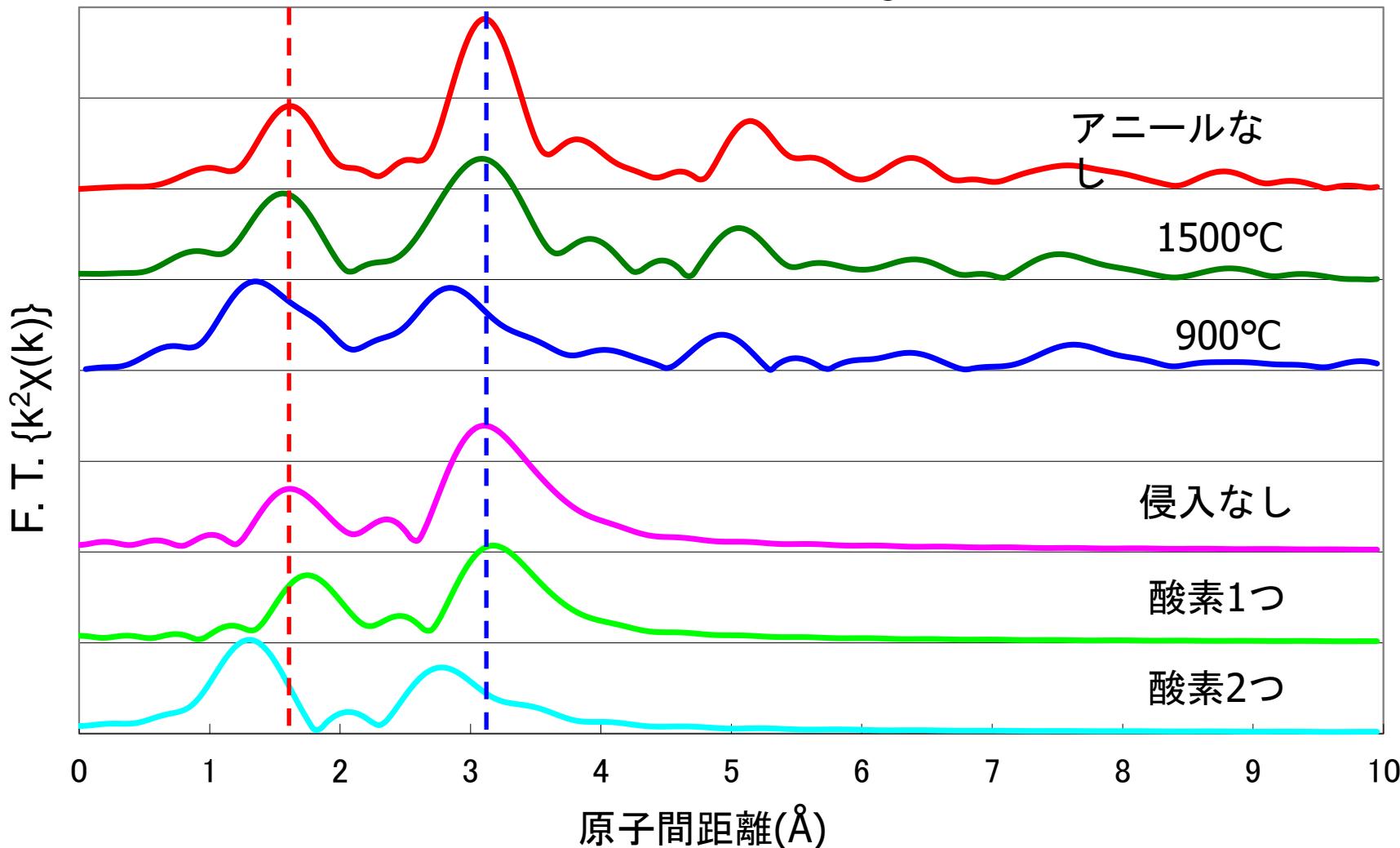


MnはZnを置換していると仮定。  
Mn周辺にOが侵入していると仮定。

モデル  
Model 1 : 侵入なし  
Model 2 : 侵入型(O1  
つ)  
Model 3 : 侵入型(O2)

# 測定データとの比較

Mn K-edge F.T.  $k=3.5 \sim 12 \text{ \AA}^{-1}$



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。

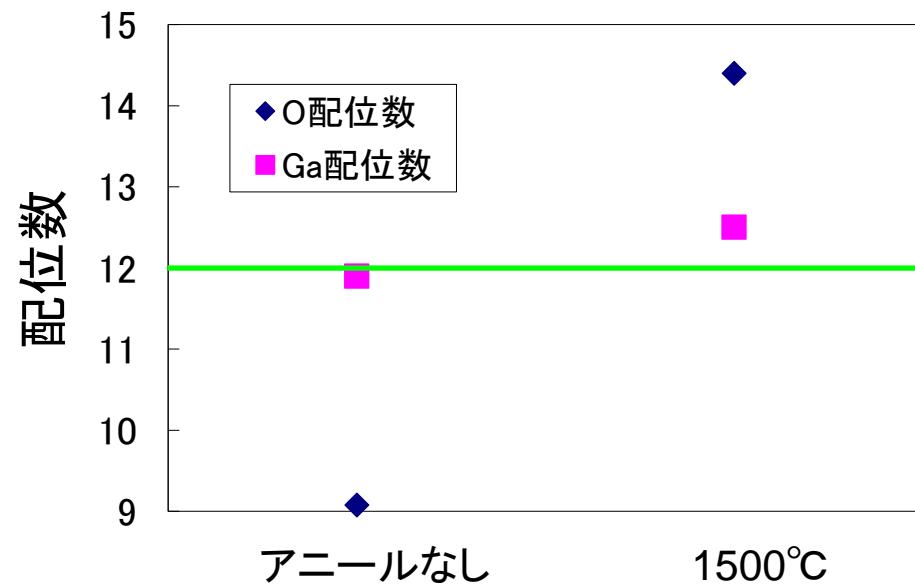
# 解析結果

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。

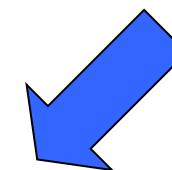
EXAFSより

Znサイトを置換したMn周辺に  
O原子が侵入している。



3価のMnはあまり発光に  
寄与しない。

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。

# XAFS測定の実際

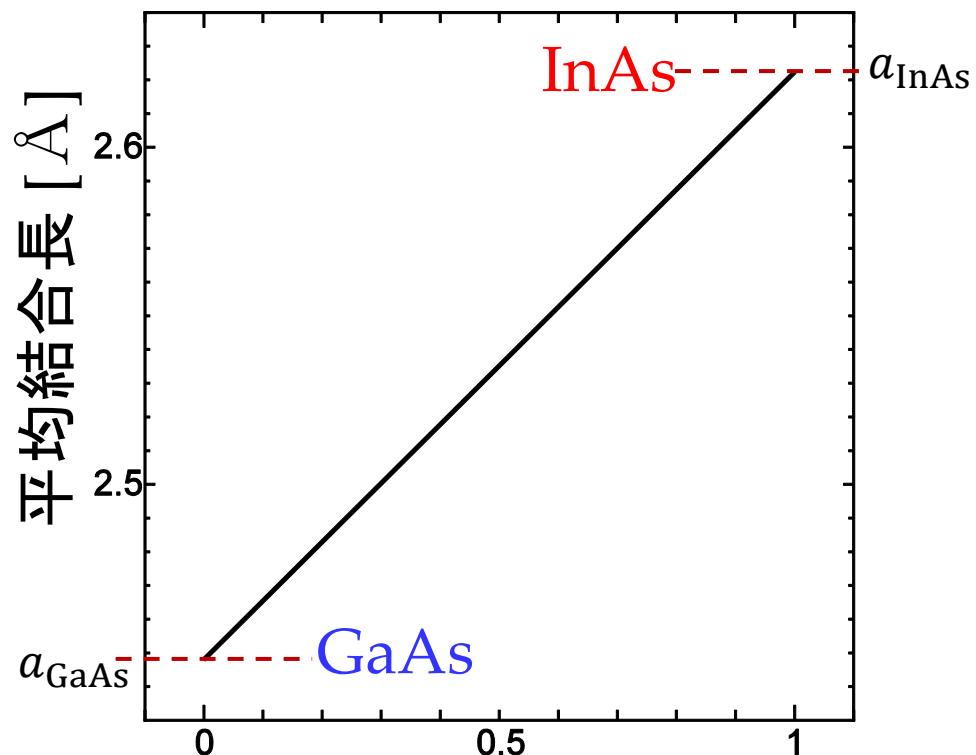
- Er添加InPのXAFS測定
- Mn添加ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
- 化合物半導体の原子間距離

## ベガードの法則

混晶半導体の格子定数

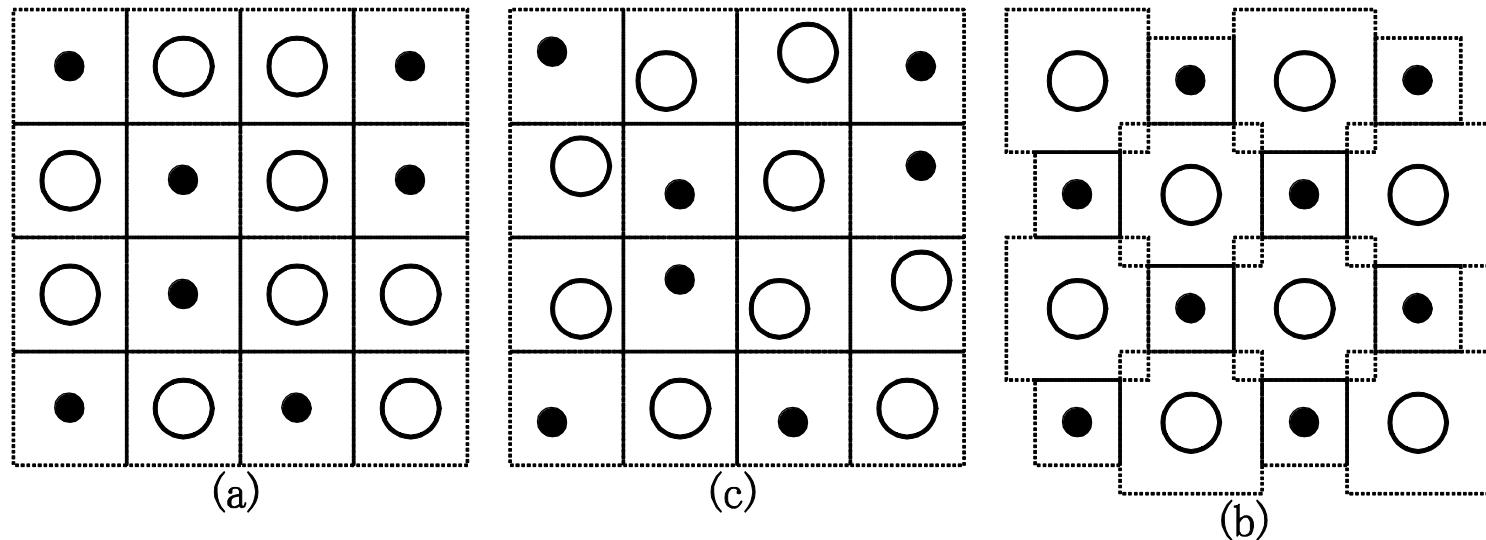
↔ 組成比に比例

$In_xGa_{1-x}As$  の  
格子定数/結合長  
 $xa_{InAs} + (1 - x)a_{GaAs}$



## 内部では何が？

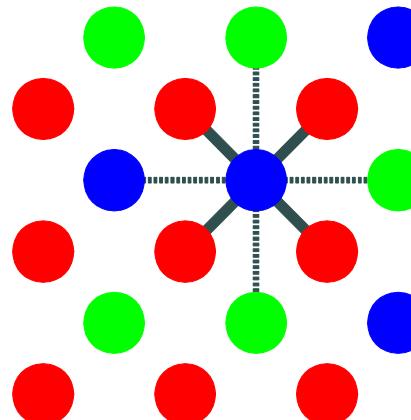
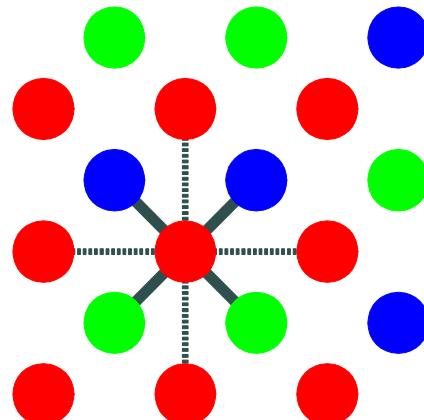
- 平均格子定数の格子位置に整列？
- ランダムな結合長の平均？
- 特殊な規則構造？



# 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)



Ga  
In  
As

# 最も基本的な未知試料解析

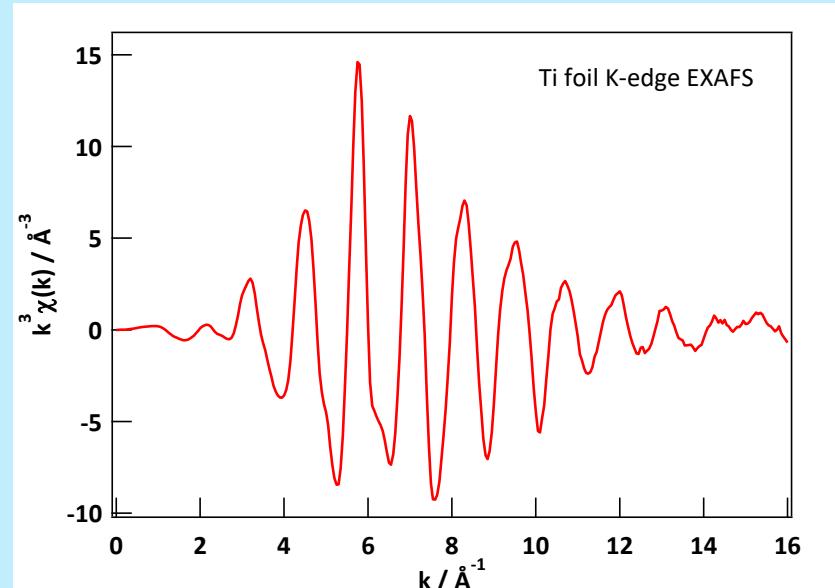
$$\chi(k) = \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N}{R} |f(k, \pi)| \sin\{2kR + \phi(k)\} \exp(-2\sigma^2 k^2 - 2 \frac{R}{\lambda})$$

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
- 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

---

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

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) 振動のピークの位置

$$R, \phi$$

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

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

XAFSの式に含まれる未知量

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

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

a) 振幅

$S_0$ 、 $N$ 、 $(R)$

b) 振動のピークの位置

$R$ 、 $\Phi$

c) 振動の個々のピークの高さ

$f$ 、 $\sigma$ 、 $\lambda$ 、 $(R)$

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

# 最も基本的な未知試料解析

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

XAFSの式に含まれる未知量

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

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

a) 振幅

$S_0$ 、 $N$ 、 $f$  ( $R$ )

b) 振動のピークの位置

$R$ 、 $\Phi$

c) 振動の個々のピークの高さ

$f$ 、 $\sigma$ 、 $\lambda$ 、( $R$ )

→  $N$ 、 $R$ 、 $\sigma$ 、 $f$ (組成、距離、乱れ、原子種)が決まる。

# 例：InGaAs のEXAFS解析

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

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

- 1) 標準試料として GaAs, InAs を準備し、測定する。
- 2)  $N$ (=4),  $R$ (As-Ga=2.45、 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、  
 $\chi(k) = \chi_{\text{As-In}}(k) + \chi_{\text{As-Ga}}(k)$  と考えてフィッティングすると  
→  $N_{\text{In}}$ ,  $N_{\text{Ga}}$ ,  $R_{\text{As-In}}$ ,  $R_{\text{As-Ga}}$  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、

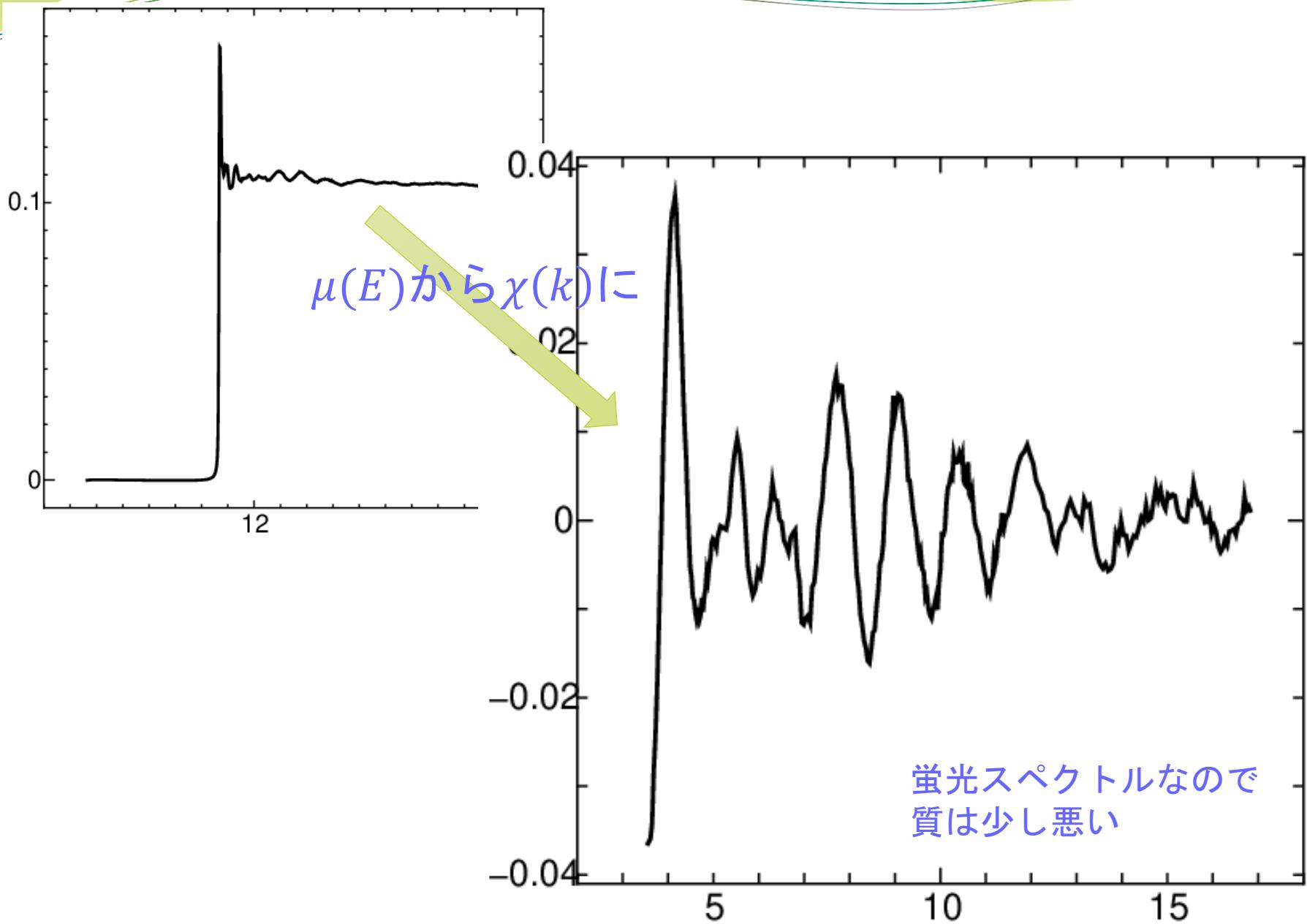
$$\chi(k) = \chi_{\text{As-In}}(k) + \chi_{\text{As-Ga}}(k)$$

$$= \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N_{\text{In}}}{R_{\text{As-In}}} f_{\text{As-In}} \sin(2kR_{\text{As-In}} + \phi_{\text{As-In}}) \exp(-2\sigma_{\text{As-In}}^2 k^2)$$

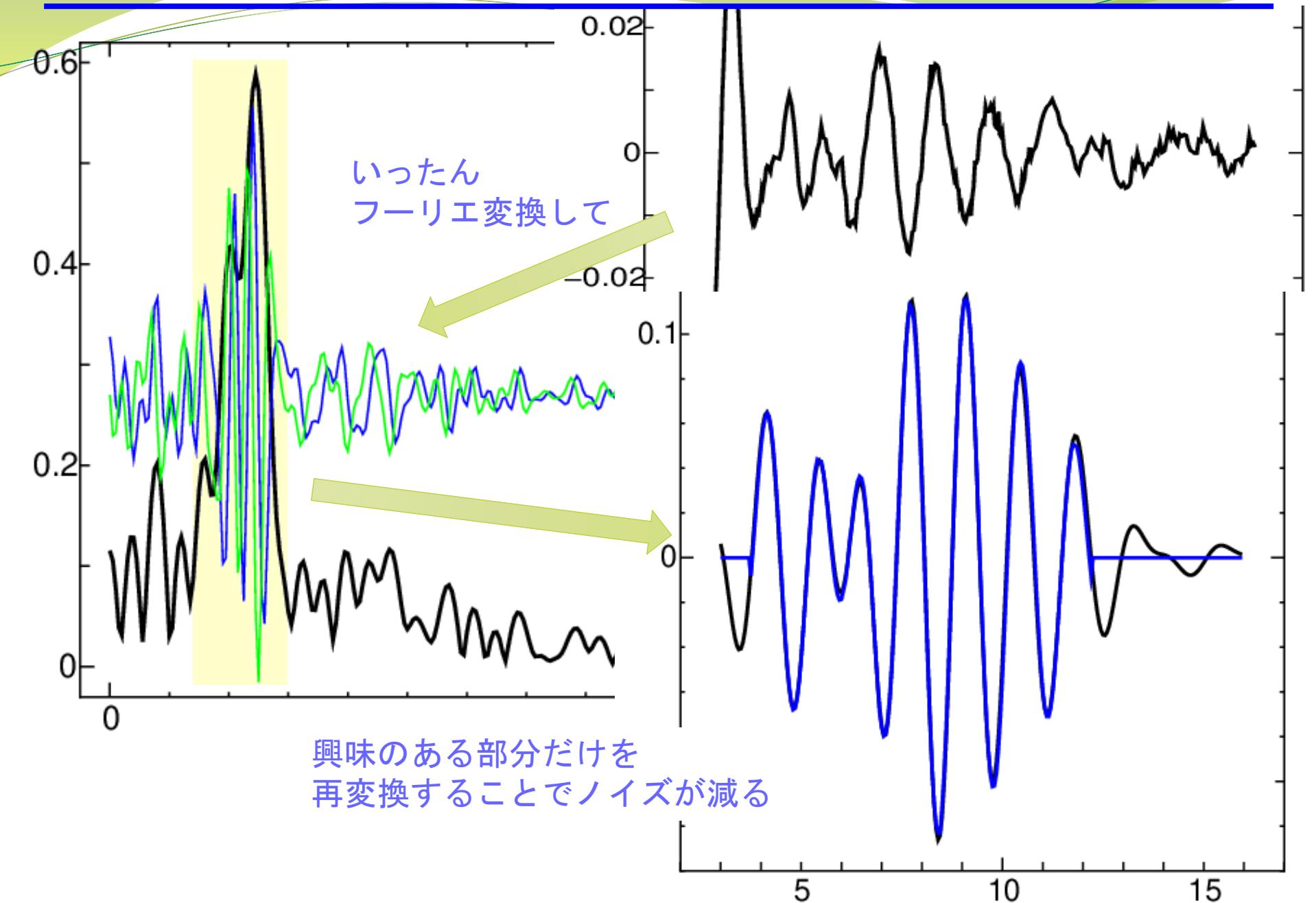
$$+ \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N_{\text{Ga}}}{R_{\text{As-Ga}}} f_{\text{As-Ga}} \sin(2kR_{\text{As-Ga}} + \phi_{\text{As-Ga}}) \exp(-2\sigma_{\text{As-In}}^2 k^2)$$

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

# 例：InGaAs のEXAFS解析

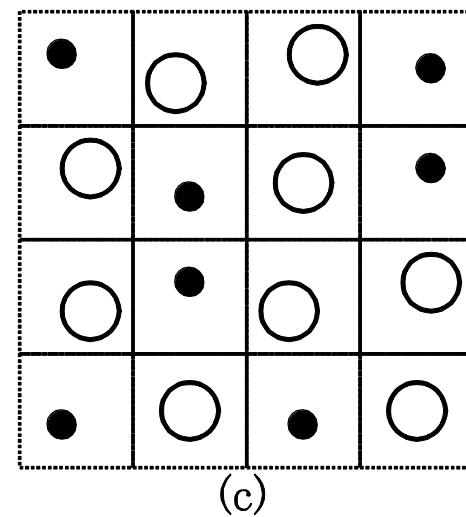
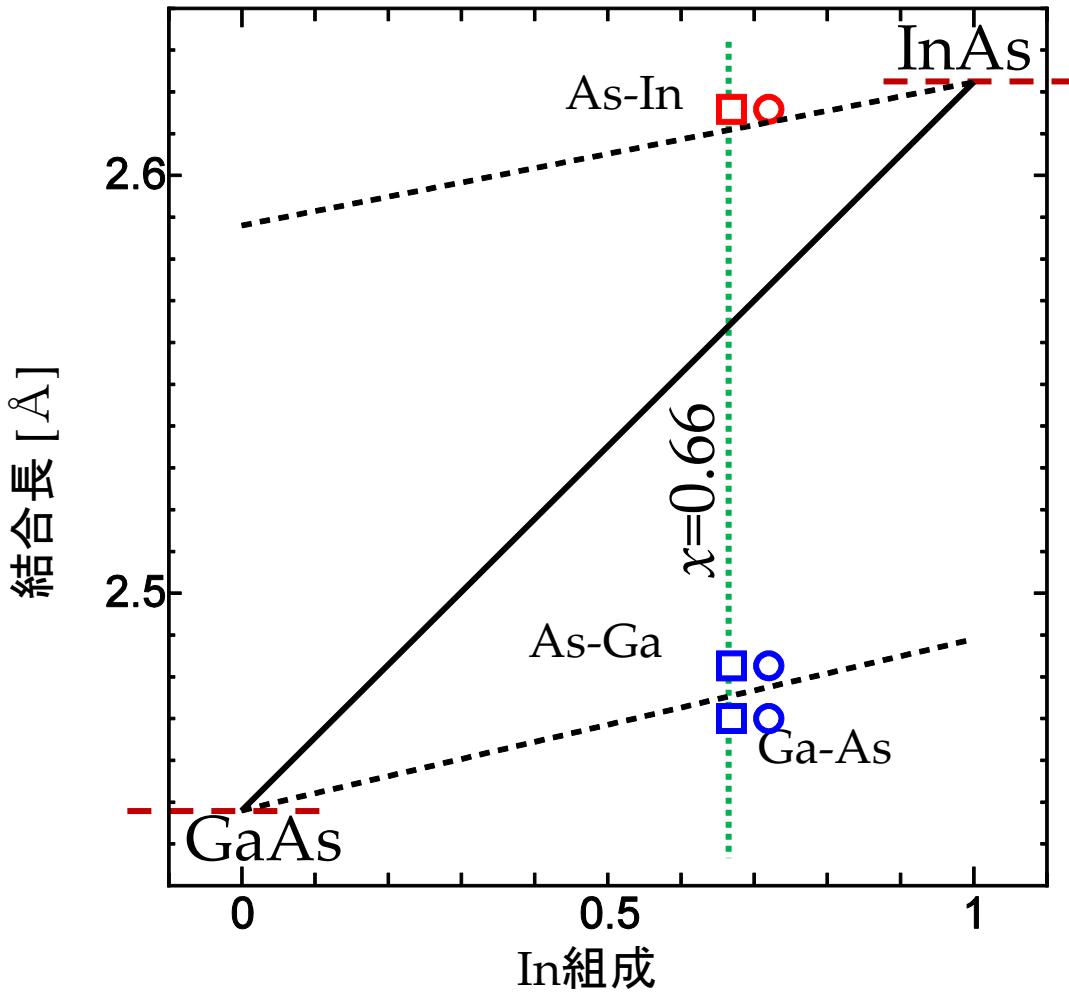


# 例：InGaAs のEXAFS解析



# 例：InGaAs のEXAFS解析

## 結果



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.

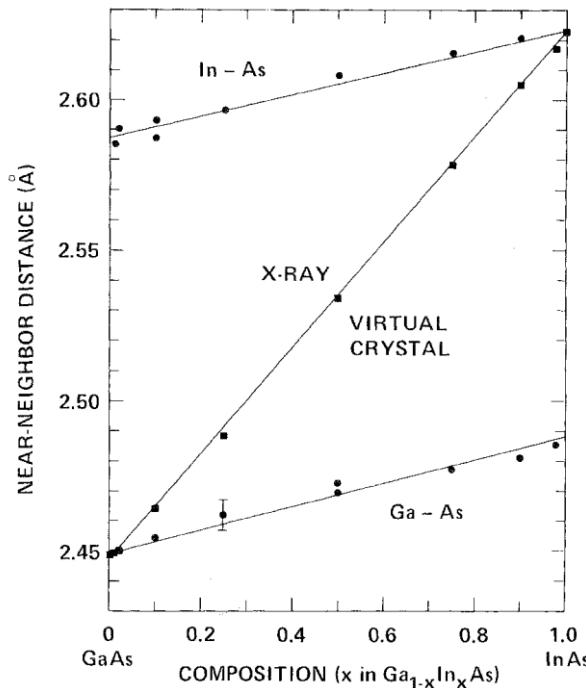
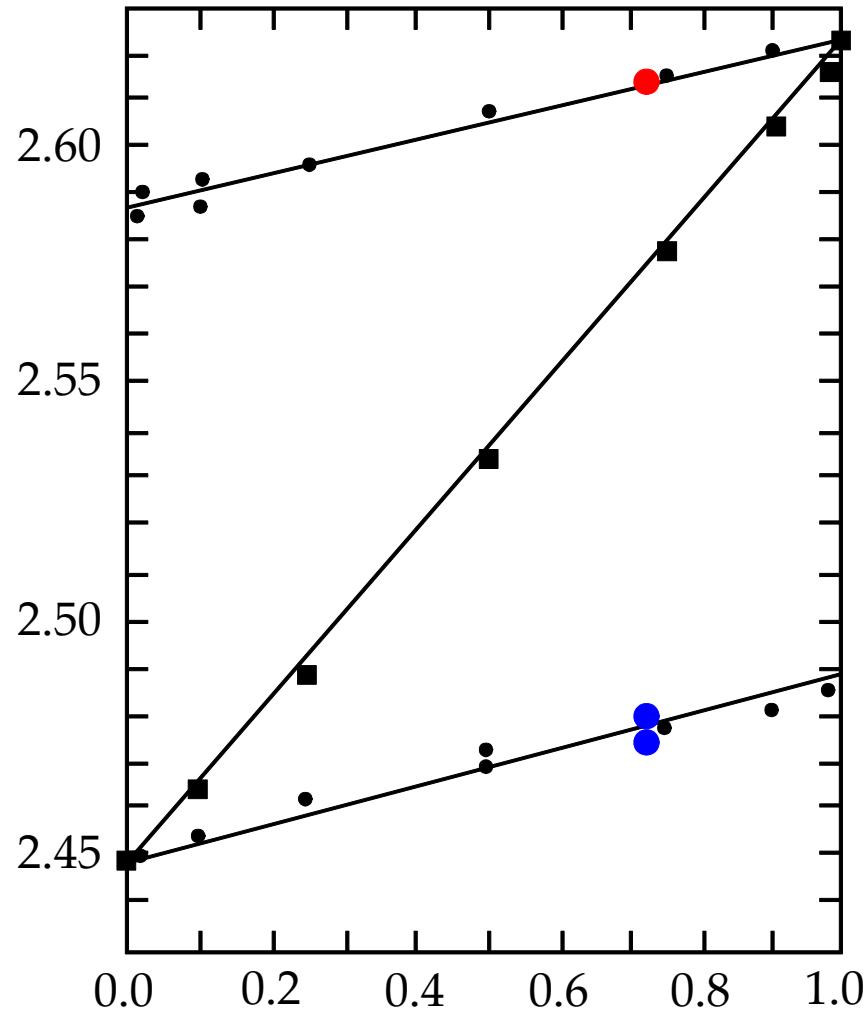
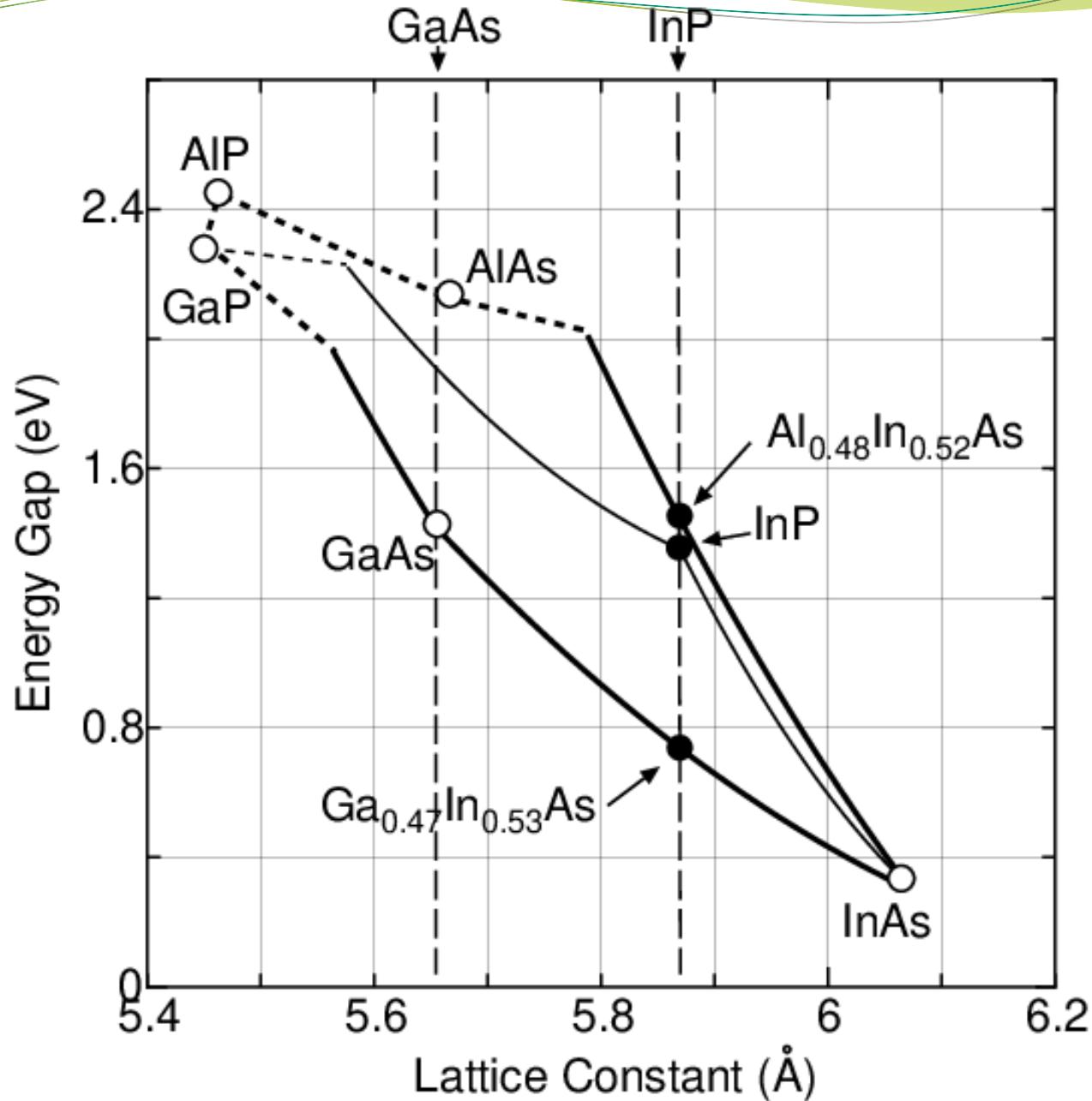


FIG. 2. Near-neighbor distances, Ga-As (lower curve) and In-As (upper curve), vs mole fraction InAs in the alloy  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ . The average cation-anion spacing calculated from the measured lattice constant, namely,  $3^{1/2}a_0/4$  (middle curve), is seen to accurately follow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



# 例：InGaAs：化合物半導體



## 例：InGaAs：化合物半導體

