

産業利用に役立つXAFSによる先端材料の局所状態解析2024

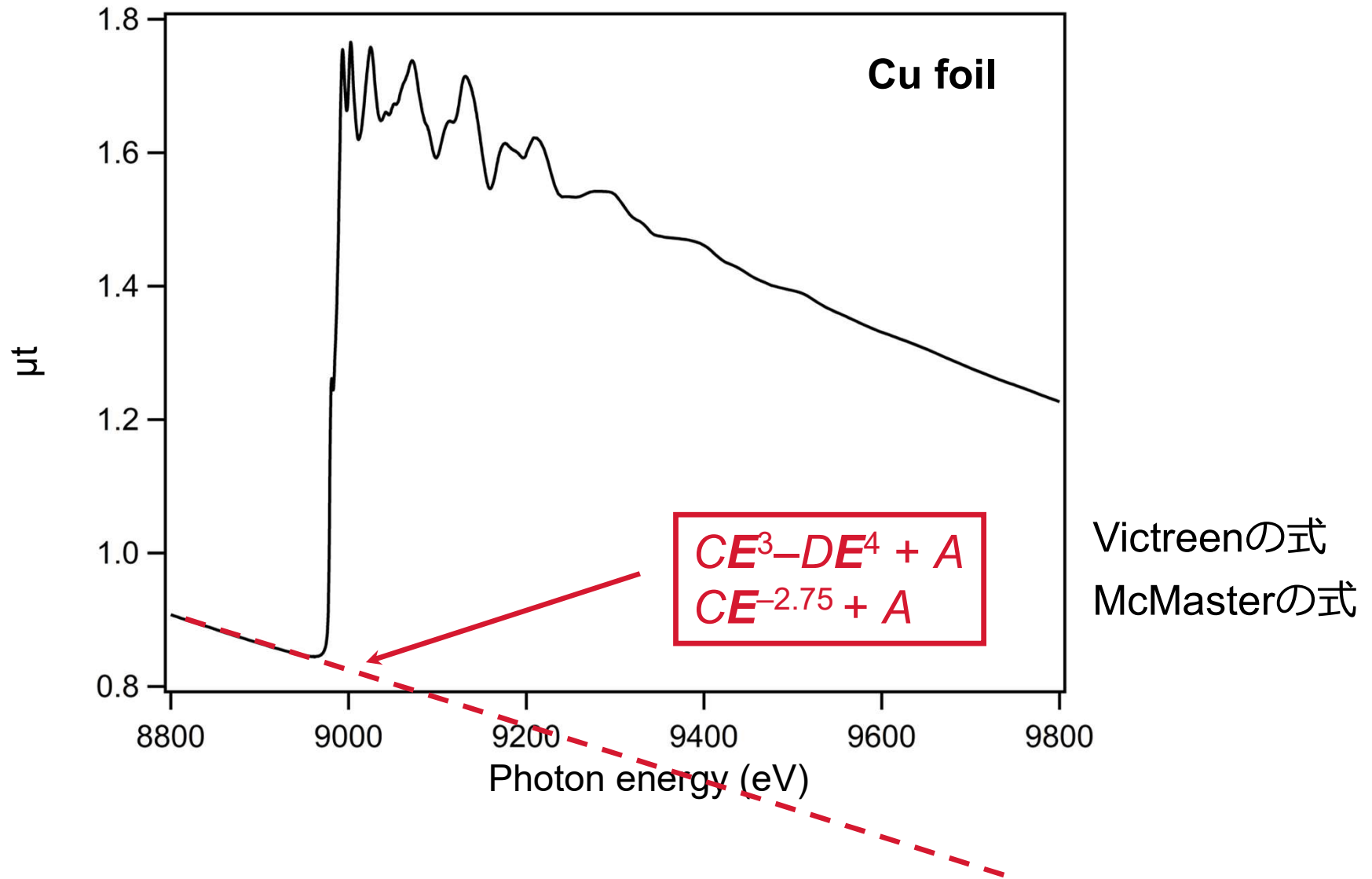
xTunesを用いた解析

東京都立大学 別府 孝介

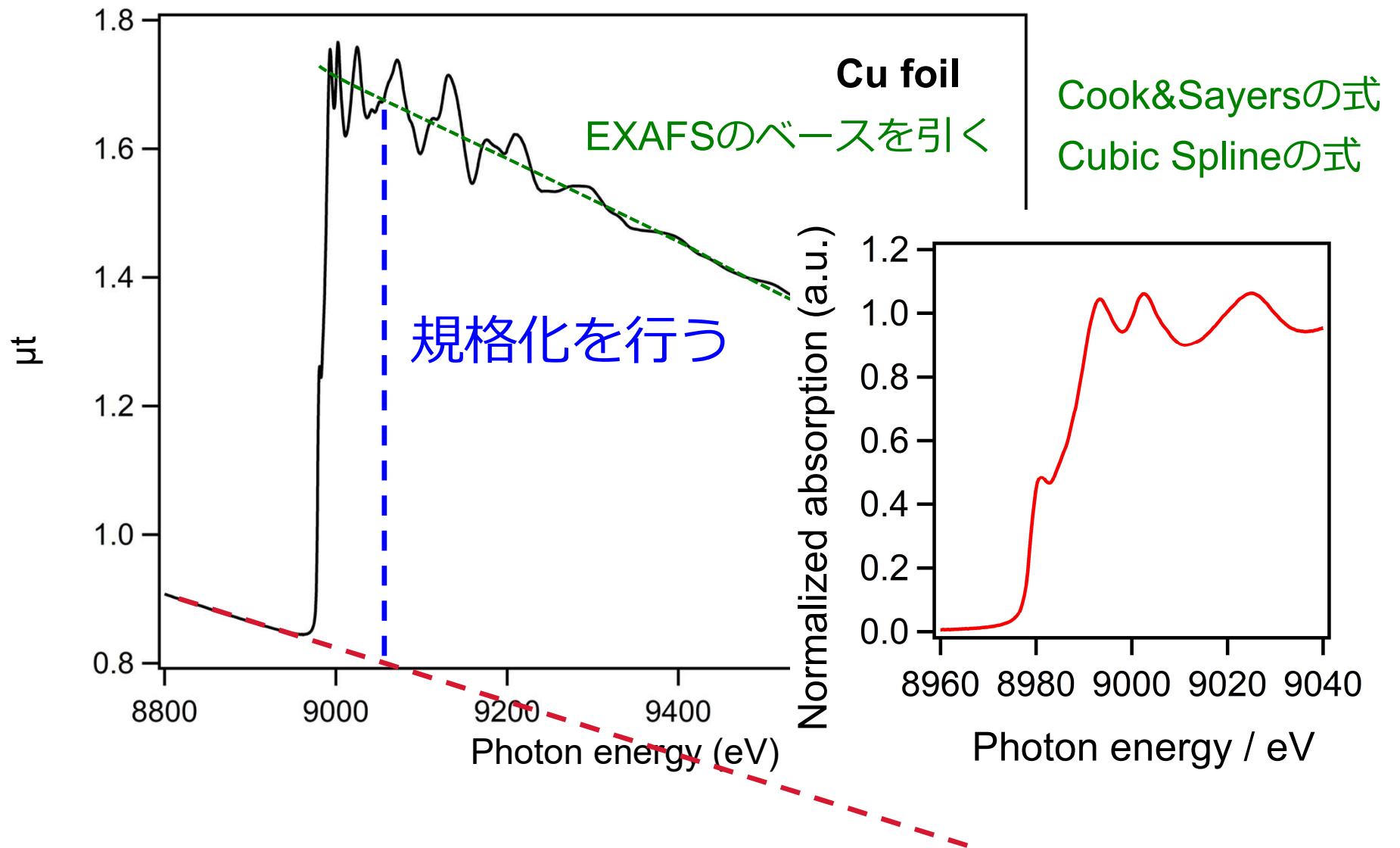
本日の内容

- XAFS解析の流れ
- xTunesを用いたXAFSスペクトルの解析
 - データの取り込み
 - EXAFS解析
 - ATOMS, FEFFを用いた解析パラメータの算出
 - XANESのピークフィット
 - XANESのパターンフィット (LCF)

XANES・EXAFSの解析

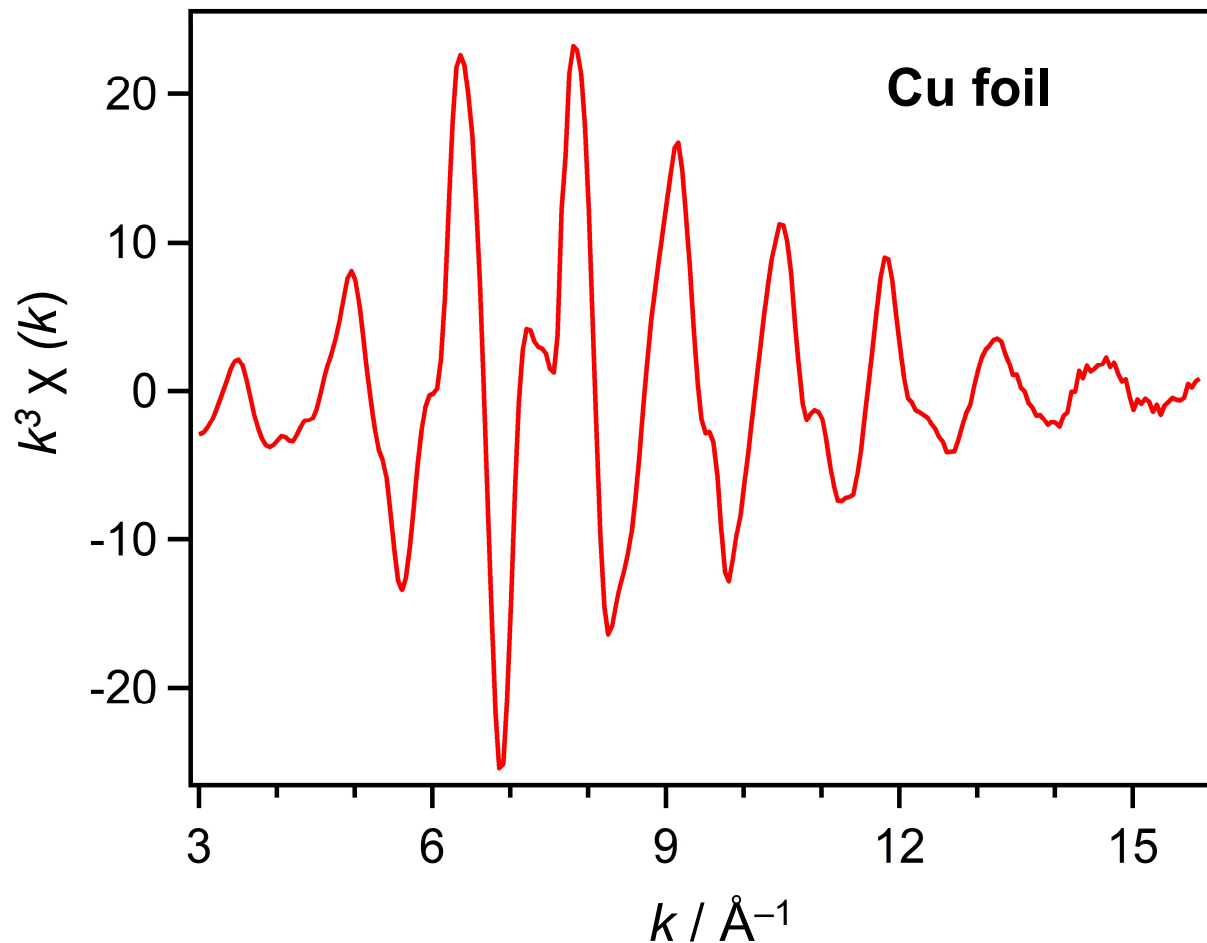


XANES・EXAFSの解析



EXAFSの解析

$$\chi(k) = S_0^2 \sum \frac{CN}{kr^2} f(k; \pi) \exp(-2\sigma^2 k^2) \sin(2kr + \delta(k))$$



S_0^2 : 多体効果

CN : 配位数

$f(k; \pi)$: 後方散乱因子

σ^2 : デバイワラー因子

k : 光電子のエネルギー

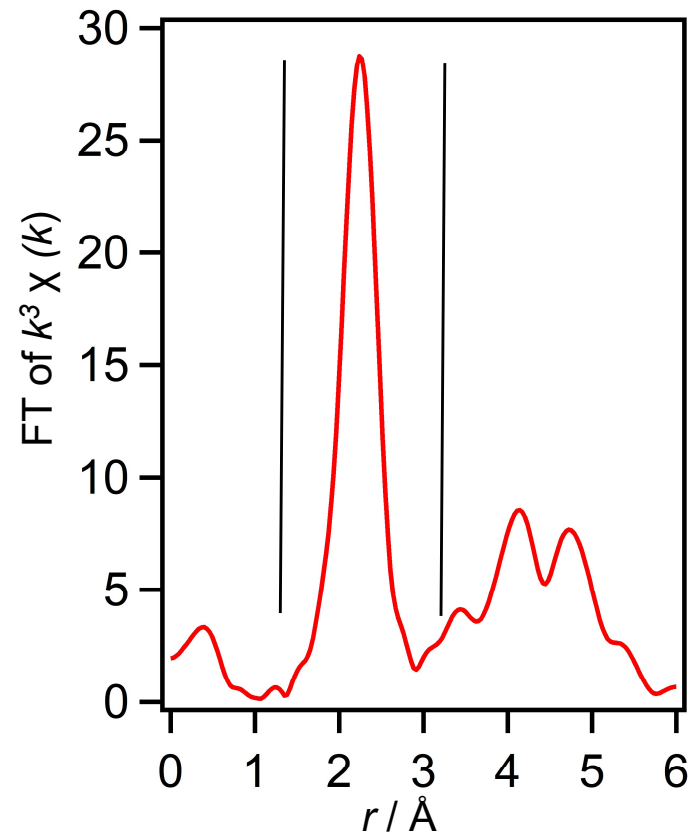
r : 結合長(\AA)

$\delta(k)$: 位相因子

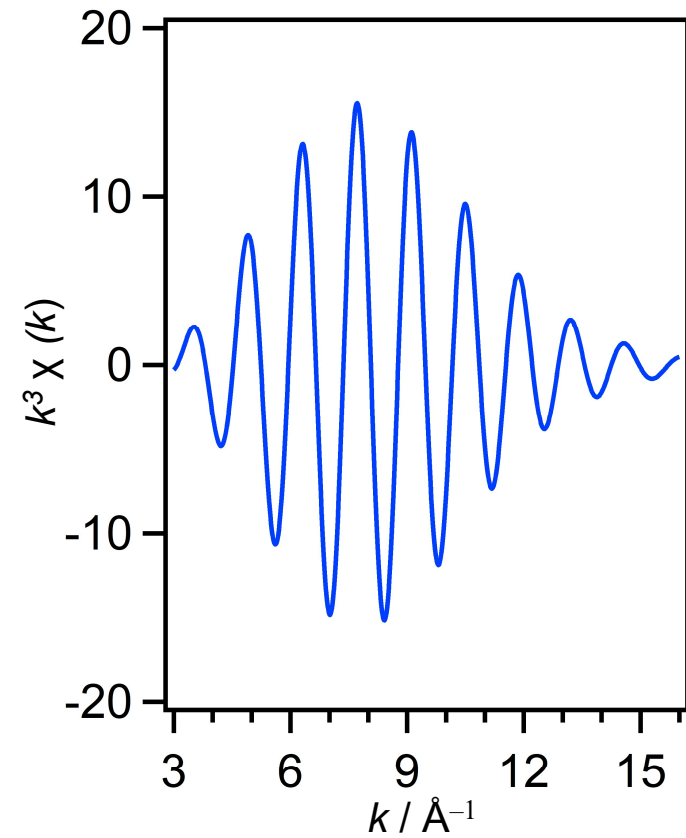
EXAFSの解析

Cu foil

Cu-Cu

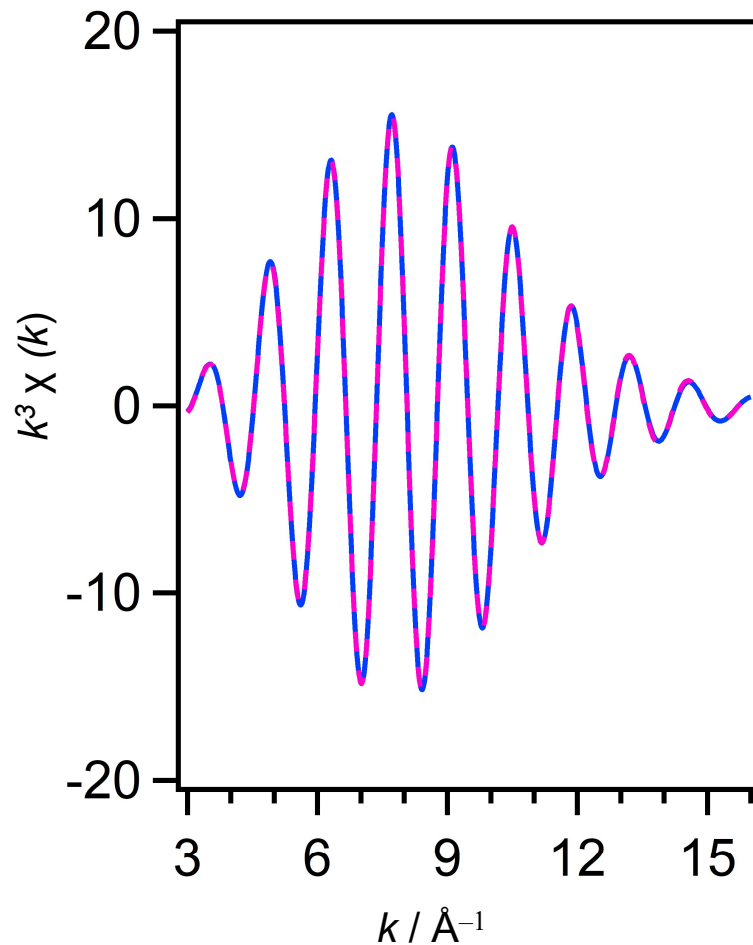


Inverse FT



EXAFSの解析

$$\chi(k) = S_0^2 \sum \frac{CN}{kr^2} f(k; \pi) \exp(-2\sigma^2 k^2) \sin(2kr + \delta(k))$$



平均配位数CN: 10.8 ± 0.2 12(cry)

原子間距離 r : $2.53 \pm 0.02 \text{ \AA}$ 2.556(cry)

デバ イラー-因子: $0.008 \pm 0.001 \text{ \AA}$

Rファクター: 1.0%

$$R\text{-factor} = \sqrt{\frac{\sum_k k^3 (\chi_{\text{exp}}(k) - \chi_{\text{sim}}(k))^2}{\sum_k k^3 (\chi_{\text{exp}}(k))^2}}$$

FEFFによる解析パラメータの算出

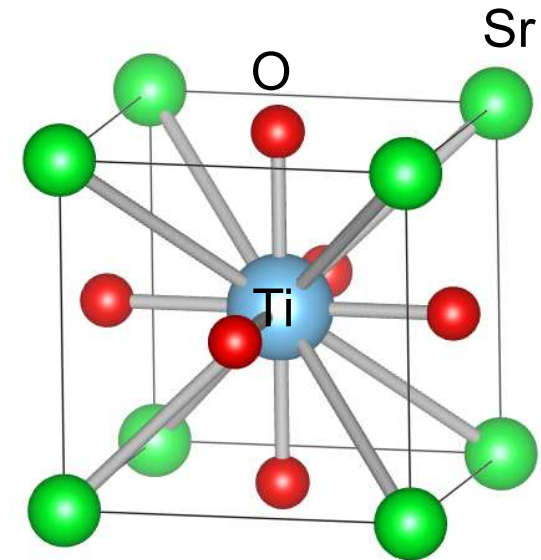
- FEFF9もしくはFEFF8の利用

<http://leonardo.phys.washington.edu/feffproject-feff.html>



- cifファイルを使って幾何構造を指定
空間群, 格子定数, 原子座標等の指定

- 注目原子に隣接する原子からの後方散乱関数と位相シフトを多重散乱理論を用いて計算



例 Ti-OとTi-Srの計算

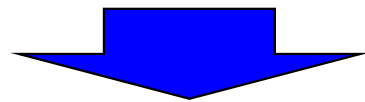
$$\chi(k) = S_0^2 \sum \frac{CN}{kr^2} f(k; \pi) \exp(-2\sigma^2 k^2) \sin(2kr + \delta(k))$$

化合物太陽電池材料CuInSe₂ (CISE)

- ・ 吸光係数はシリコン (Si) に比べ2桁以上大きい
- ・ CISEと同様のカルコパイライト型構造を有するCuGaSe₂, CuInS₂などを固溶させることで禁制帯幅の制御が可能

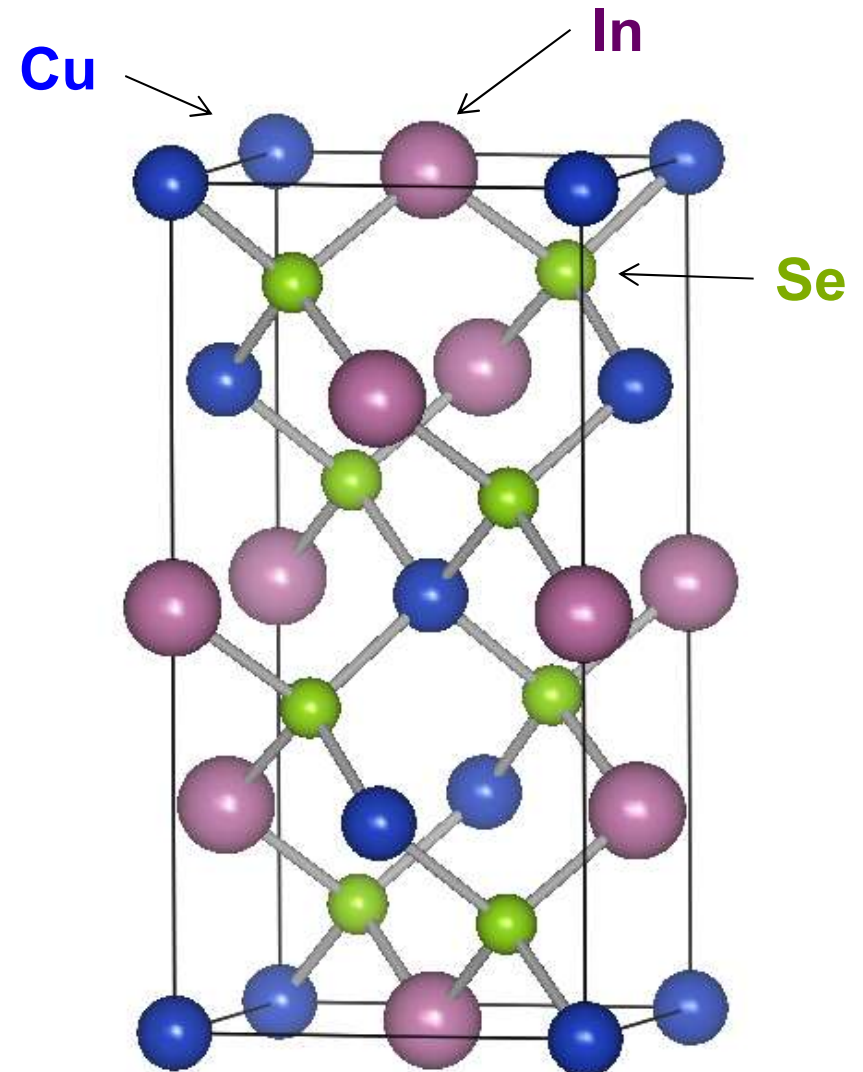
CISE系化合物の禁制帯幅

CuInSe ₂	1.00 eV	CuInS ₂	1.54 eV
CuGaSe ₂	1.68 eV	CuGaS ₂	2.43 eV
AgInSe ₂	1.24 eV	AgInS ₂	1.96 eV



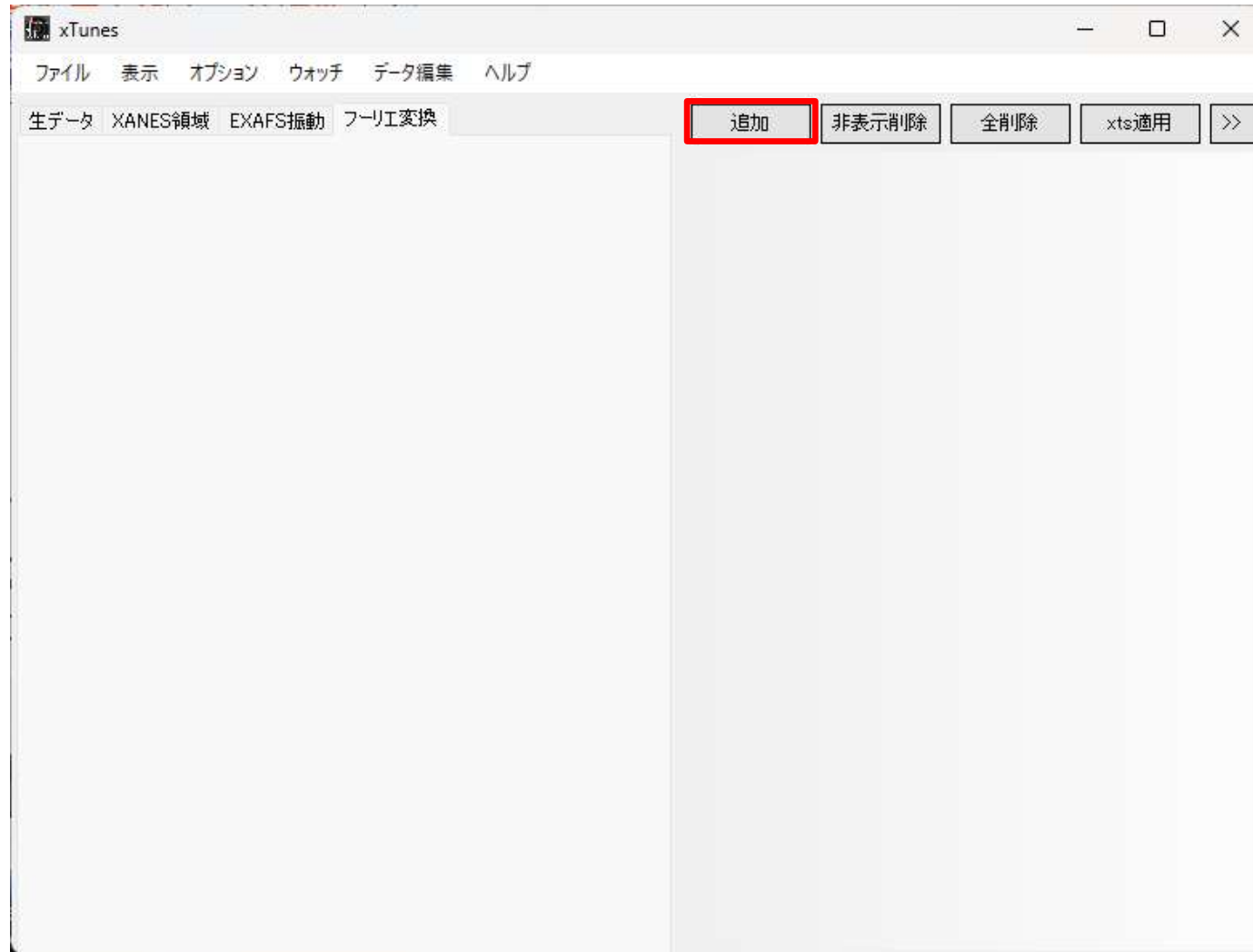
ソーラーフロンティア（現 出光興産）がCu(In,Ga)(S,Se)₂太陽電池を用いてCISE系太陽電池における世界最高変換効率（23.35%）を達成。

CuInSe₂の結晶構造



データの取り込み

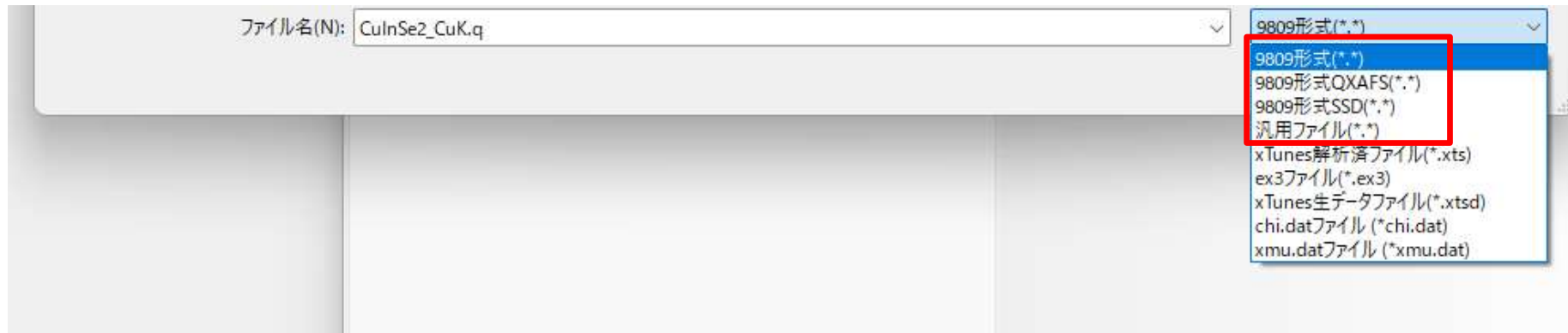
解析初期画面



データの読み込み

データの取り込み

データ形式の選択



- 9809形式 (ステップスキャンXAFS)
- 9809形式QXAFS (QXAFS)
- 9809形式SSD (SSD) (蛍光法)
- 汎用ファイル (その他)

データの取り込み

ステップスキャンXAFS

読込むカラムを選択してください

Angle(c)
 Angle(o)
 time/s
 I0
 I1-透過
 その他

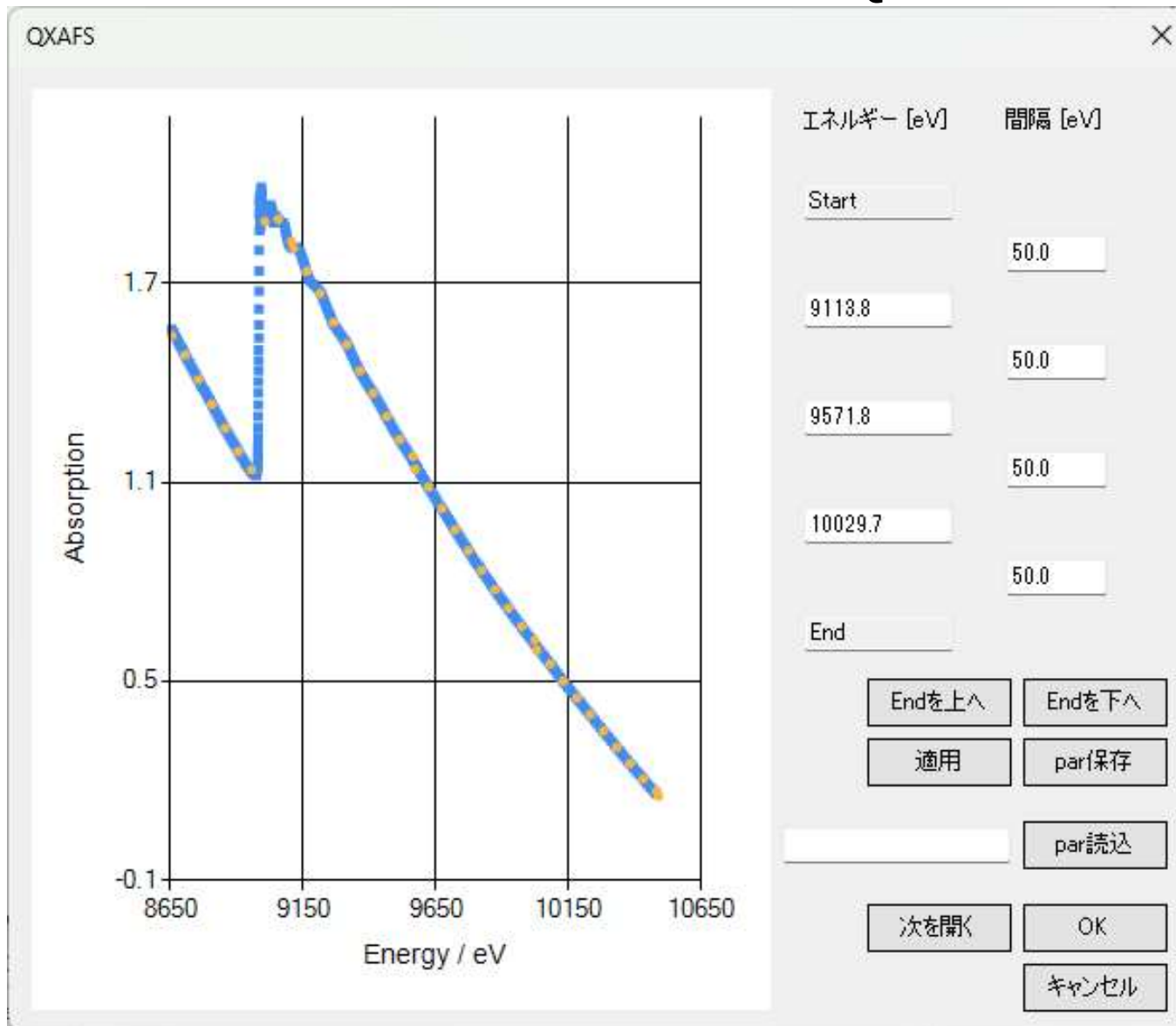
Angle(o)、I0、I1を1つずつ選択します。

読み込むデータ列を選択する

選択を系列追加 キャンセル

データの取り込み

QXAFS

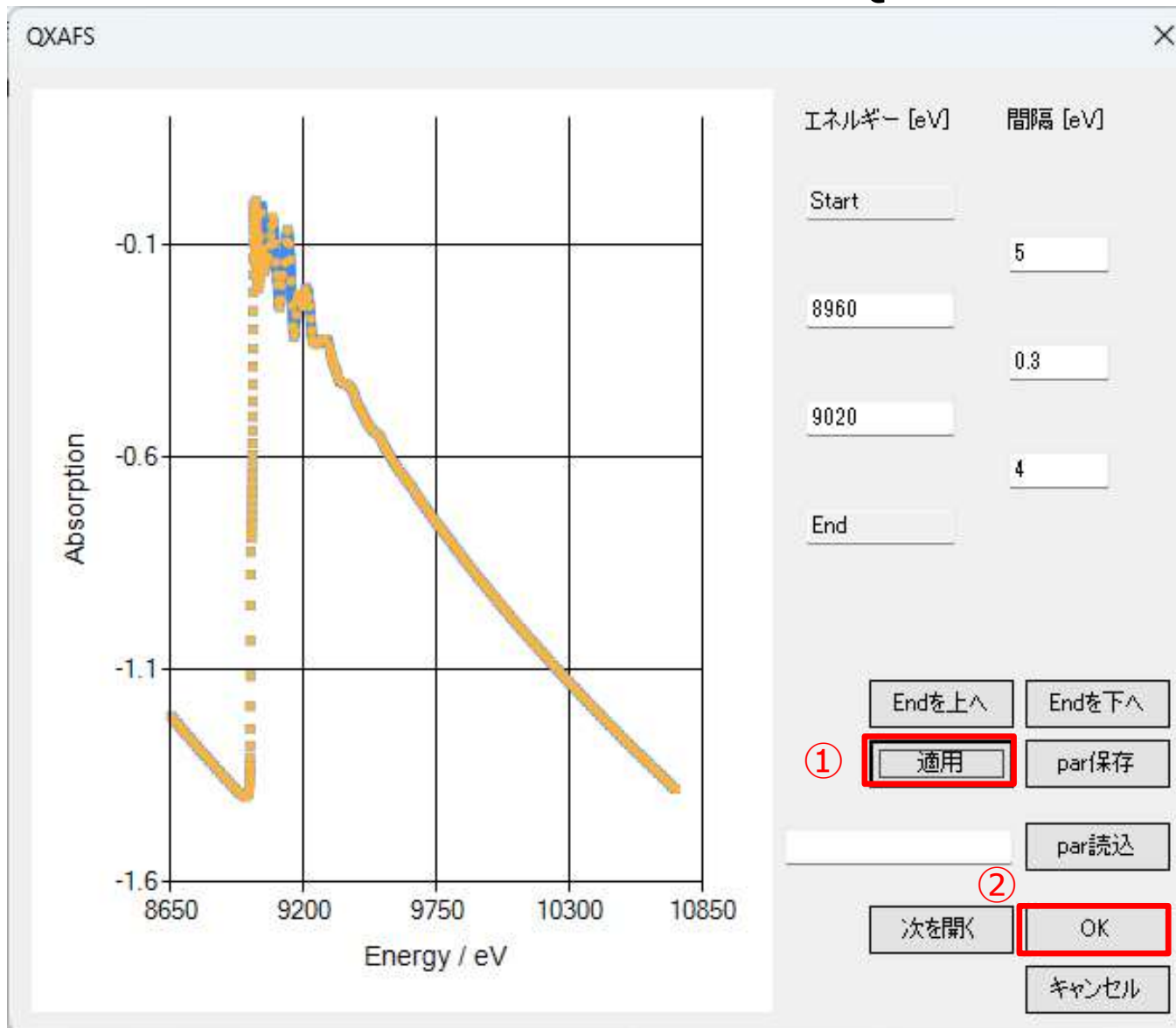


パラメータファイルの設定
を行う

パラメータファイル：
各エネルギー領域のステップ幅
(エネルギー間隔) を記載した
ファイル

データの取り込み

QXAFS



パラメータファイルの設定
を行う

パラメータファイル：
各エネルギー領域のステップ幅
(エネルギー間隔) を記載した
ファイル

XANES領域が細かいステップとなる
ように作成する。

作成したパラメータファイルは
保存しておくとな後々便利。

パラメータファイルを設定後
→①適用

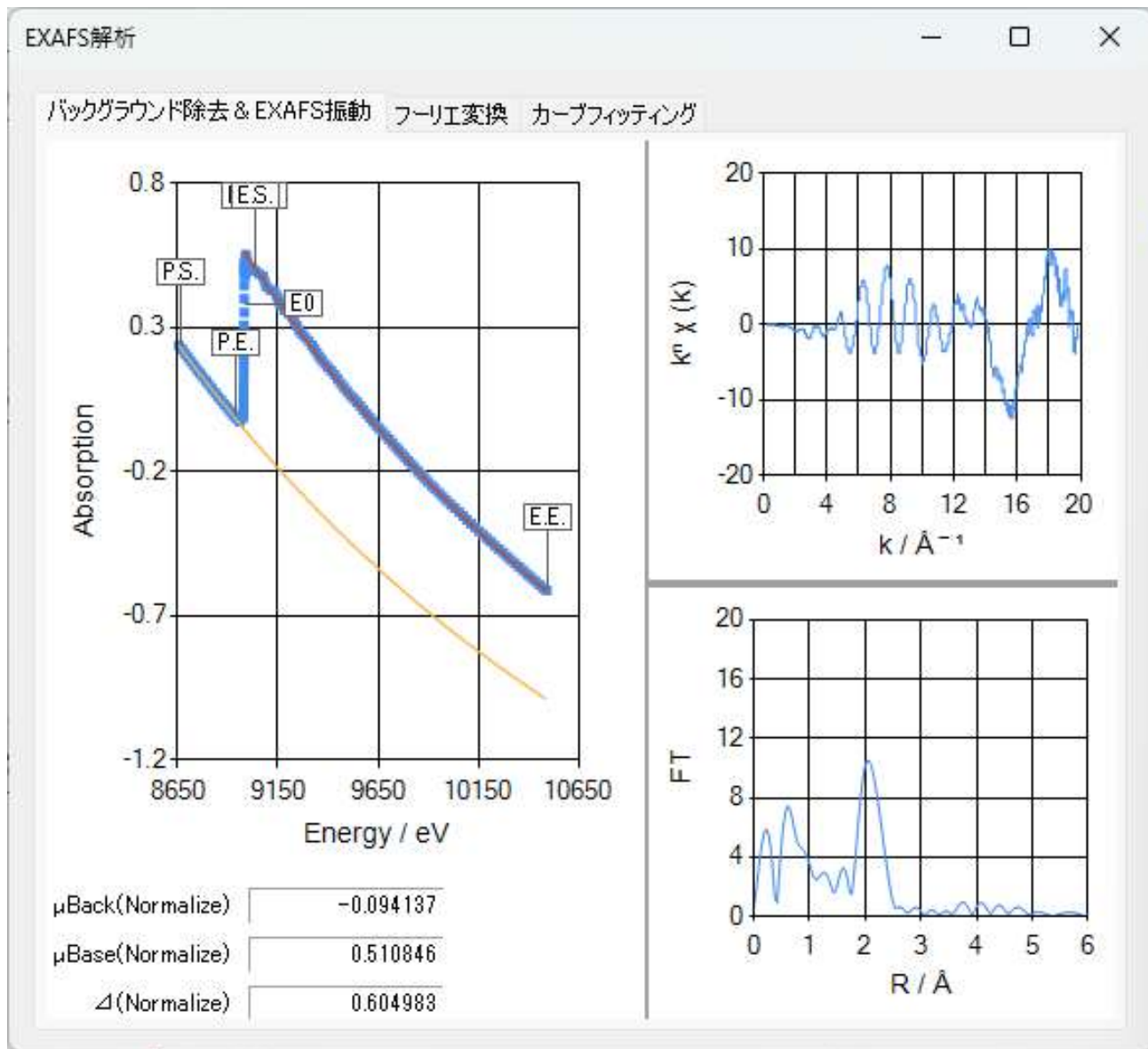
→②OK

データの取り込み完了！

EXAFS解析



EXAFS解析 (吸収端の位置の決定)



バックグラウンド処理 **変曲点タブを開く**

PreEdgeBG **吸収端** EXAFS BG 規格化 kの重み 一覧

プレッジバックグラウンド

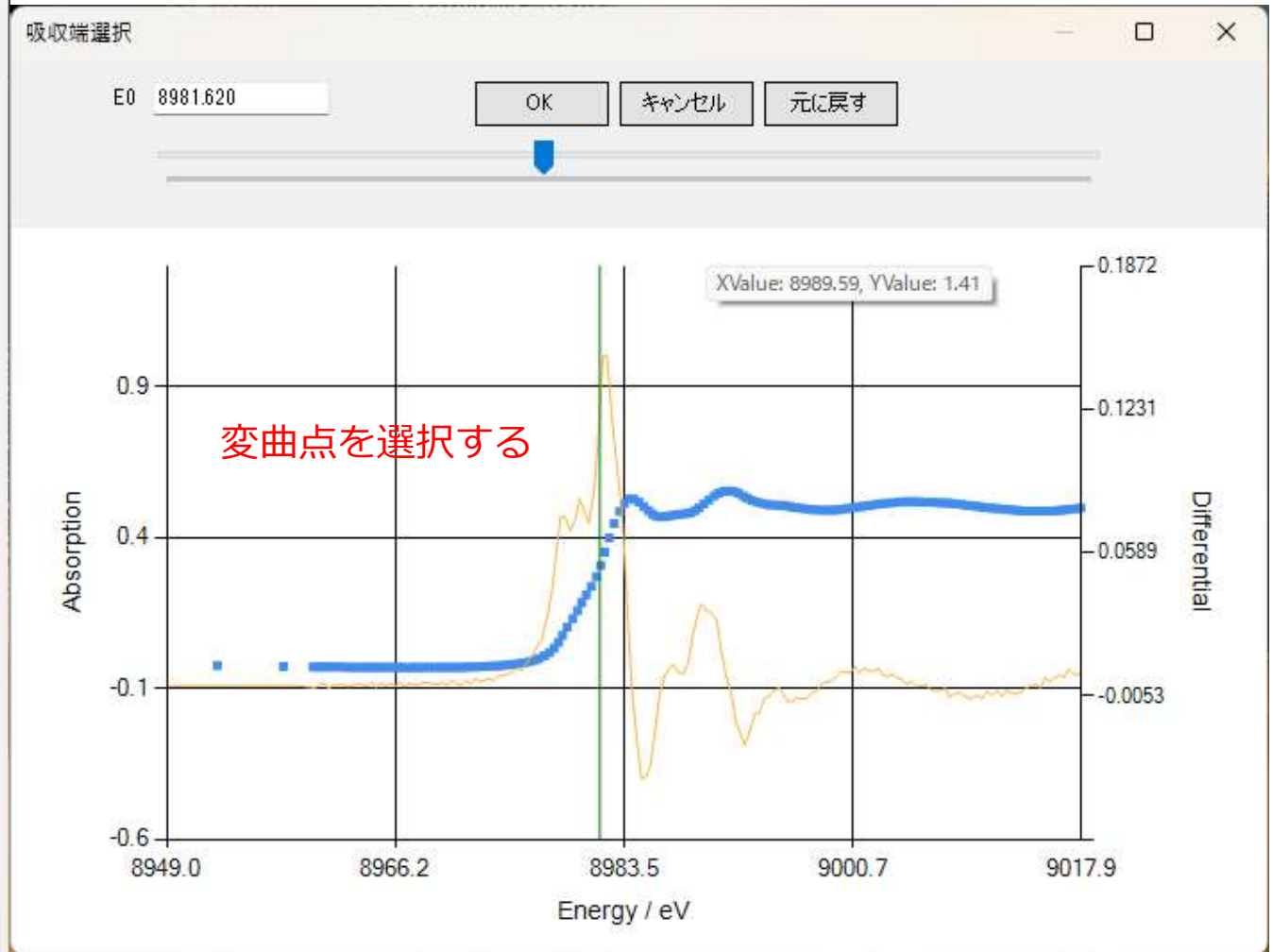
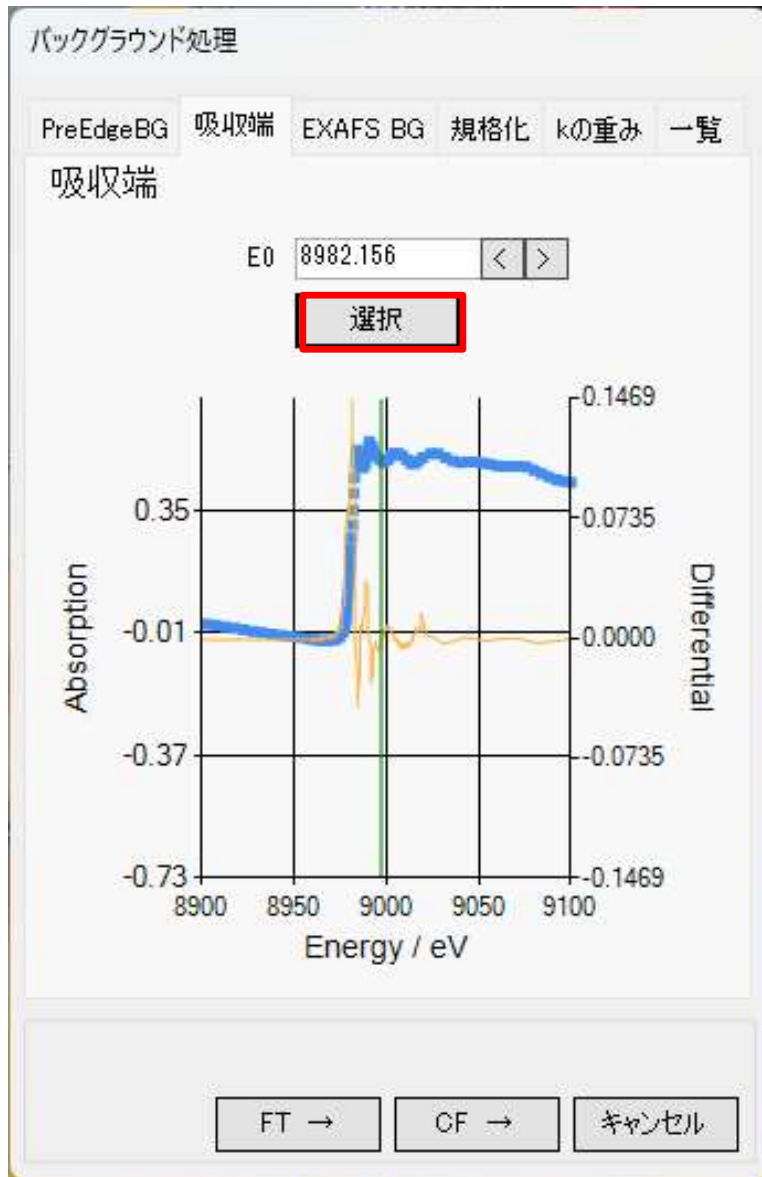
B.G. Method McMaster ▾

Ebackstart 8657.790 < > グラフ

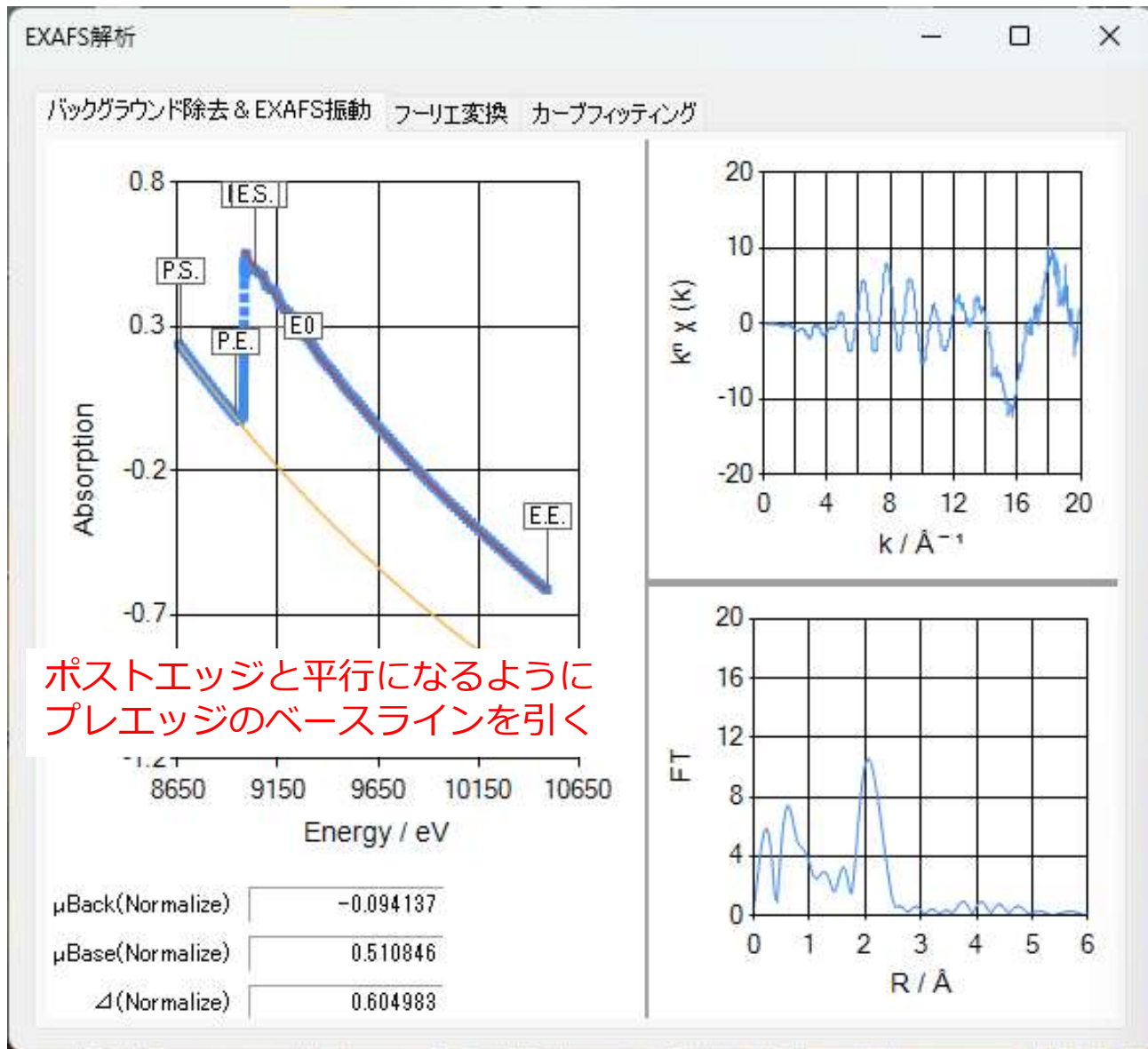
Ebackend 8932.156 < > グラフ

FT → CF → キャンセル

EXAFS解析 (吸収端の位置の決定)



EXAFS解析 (プレエッジのベース)



バックグラウンド処理

PreEdgeBG 吸収端 EXAFS BG 規格化 kの重み 一覧

プレエッジバックグラウンド **McMasterに変更**

B.G. Method McMaster ▾

Ebackstart 8657.790 < > グラフ

Ebackend 8932.156 < > グラフ

FT → CF → キャンセル

EXAFS解析 (EXAFSのベースを引く)

EXAFS解析

バックグラウンド除去 & EXAFS振動 フーリエ変換 カーブフィッティング

EXAFS振動, FT-EXAFSを確認しながらパラメータを動かす

Absorption

Energy / eV

$k^2 X(k)$

FT

R / Å

μBack(Normalize) -0.094137
μBase(Normalize) 0.496564
Δ(Normalize) 0.590701

できるだけ振動の中心を通るようにベースラインを引く

バックグラウンド処理

PreEdgeBG 吸収端 EXAFS BG 規格化 kの重み 一覧

EXAFSバックグラウンド

μ0 Method CubicSpline

Ebasestart 9017.156 < > グラフ

Ebaseend 10128.305 < > グラフ

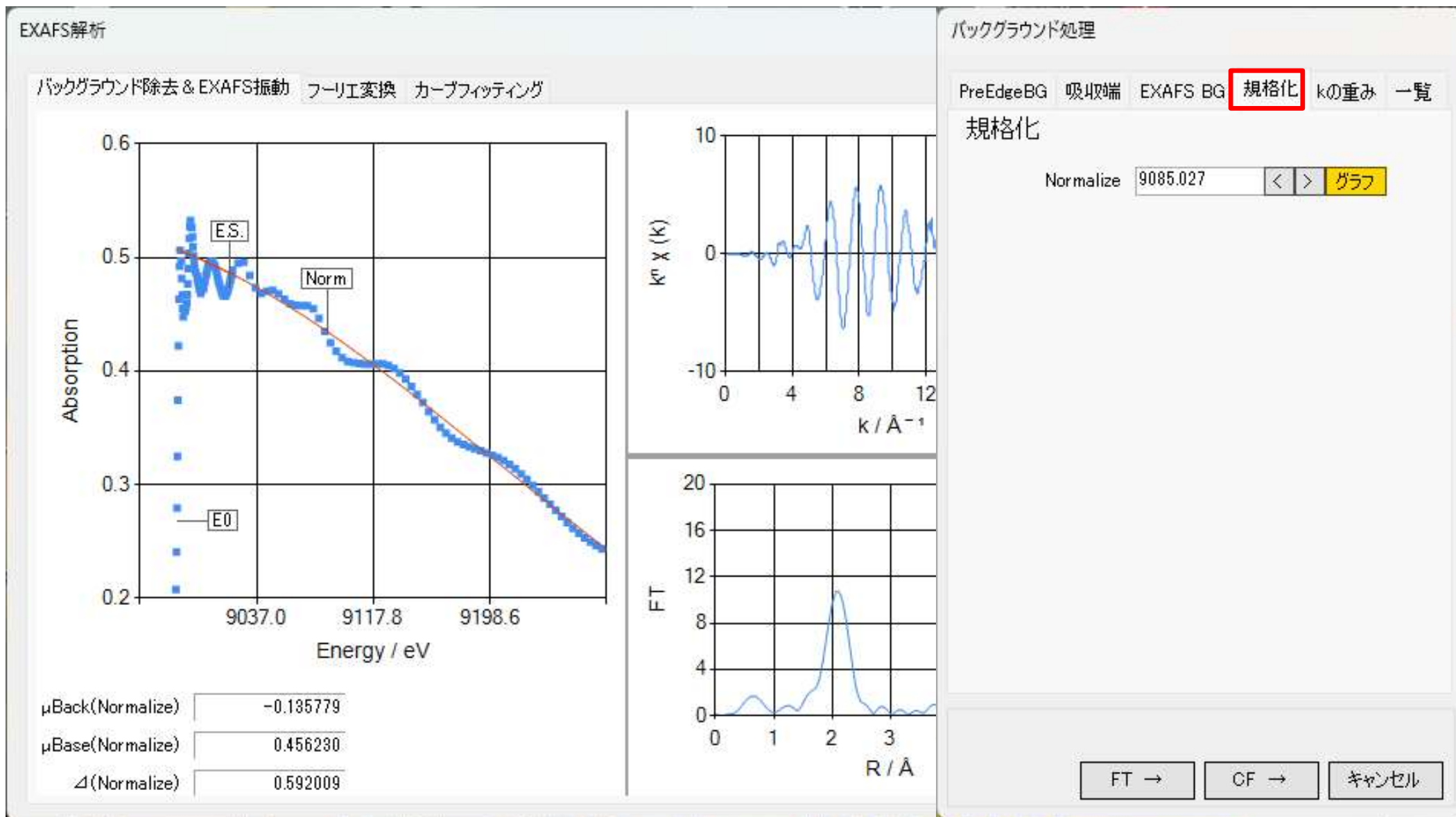
Spline Termination 1 0.001

Spline Termination 2 0.01

Spline Range 5

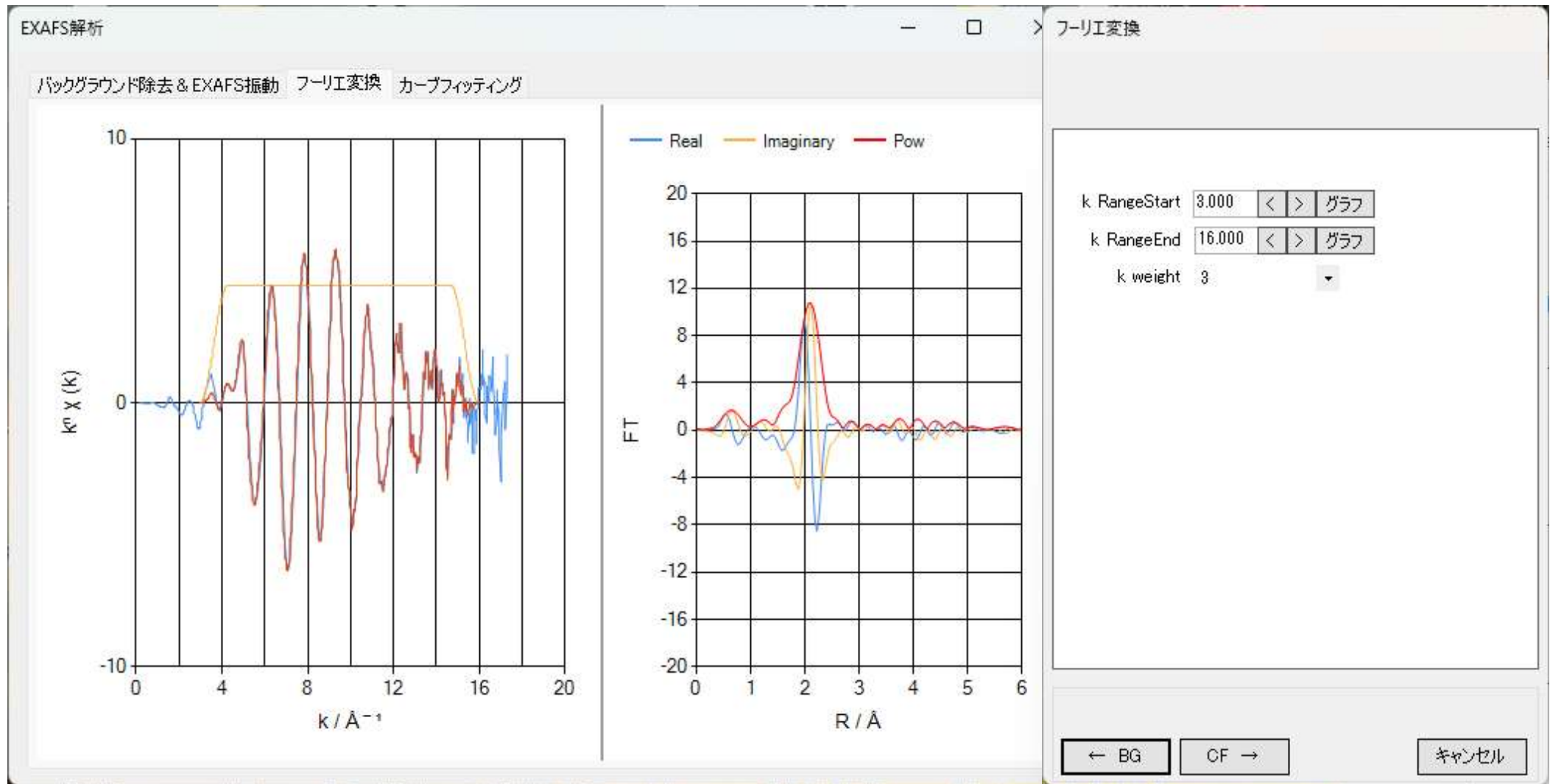
FT → CF → キャンセル

EXAFS解析 (スペクトルの規格化)



目安：吸収端のエネルギーから50-100 eV離れた点で
EXAFSのベースとスペクトルの交点を規格化のポイントとする。

EXAFS解析 (フーリエ変換の範囲の指定)



目安：意味のある振動が見えるところまで使用する。
スペクトル間を比較するときは解析範囲を統一する。

EXAFS解析 (解析データの保存)

The screenshot displays the EXAFS analysis software interface. The main window is titled "EXAFS解析" and contains a plot of FT (Fourier Transform) versus R/Å (Radial Distance in Angstroms). The plot shows a red curve for "Pow" (Power), a yellow curve for "Window", and a blue curve for "Fit". The x-axis ranges from 0 to 6 Å, and the y-axis ranges from 0 to 20. A prominent peak is visible at approximately 2.1 Å.

Overlaid on the plot is a "カーブフィッティング" (Curve Fitting) control panel. This panel includes input fields for "R Range" (1.700 to 2.700) and "BackK Range" (3.000 to 16.000), each with "グラフ" (Graph) buttons. It also features buttons for "追加" (Add), "非表示削除" (Remove), and "全削除" (Delete All). Below these are columns for "File Type", "File Name", "S.Atom", "N", "R", "dE", and "DW". The first row shows "1" in the "File Type" column, "FEFF" in the "File Name" column, and numerical values for "N" (6.000), "R" (2.500), "dE" (0.000), and "DW" (0.060). A "詳細" (Details) link is present next to the "DW" value.

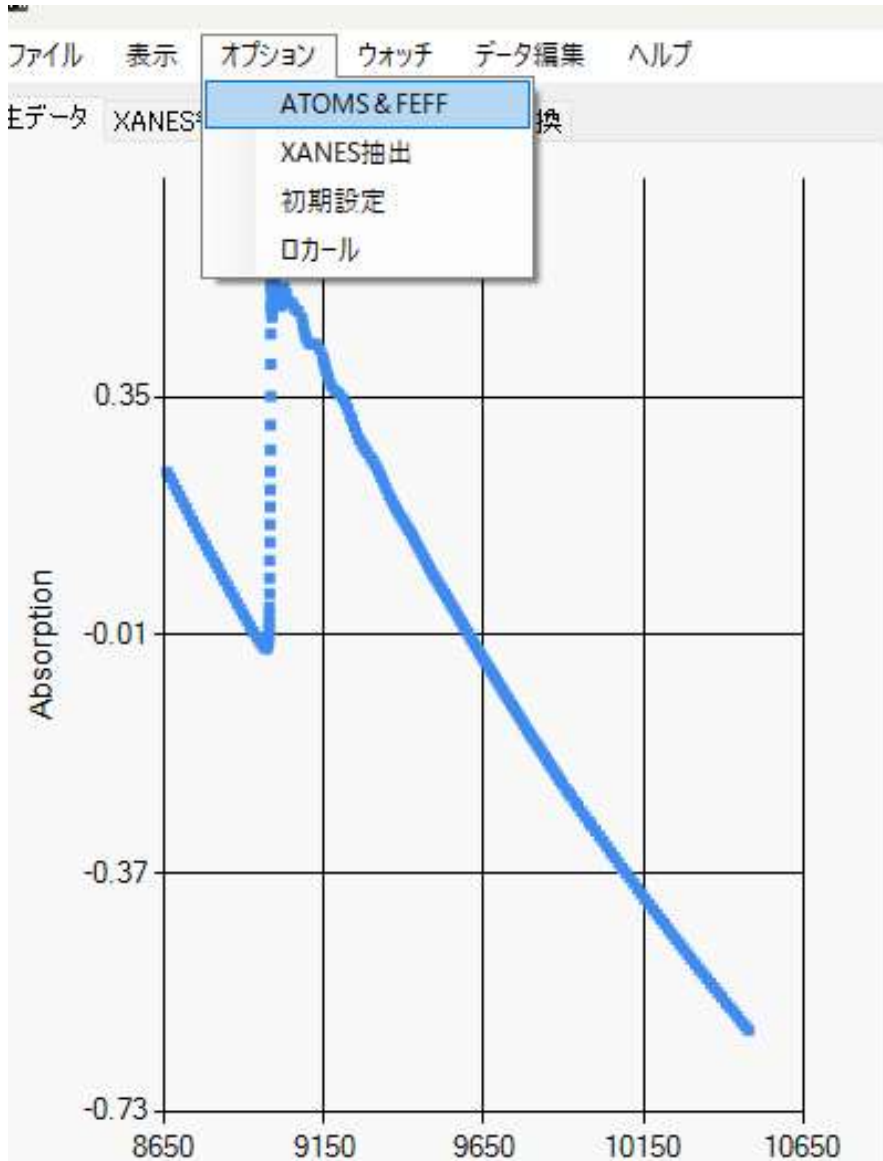
At the bottom of the control panel, there are buttons for "Fit", "Undo", "Redo", "BA・PS抽出", "← BG", "← FT", "保存" (Save), and "キャンセル" (Cancel). The "保存" button is highlighted with a red box.

フォルダ、ファイル名を指定して解析したファイルを保存する。 22

ATOMS, FEFFを用いた解析パラメータの算出

ATOMS : 結晶構造データからFEFFの入力ファイルを作成
FEFF:後方散乱因子, 位相因子を得る

ATOMSの起動



ATOMS & FEFF

ATOMS

inpファイル inpファイルが見つかりませんでした。 参照 **新規作成**

実行ファイル C:\%xTunes%atoms.exe 参照 実行

RPATH cardを無効

EXAFS cardを追加

SIG2 cardを追加

保存先を指定する
ファイル名は変えない

FEFF

inpファイル inpファイルが見つかりませんでした。 参照

実行ファイル C:\%xTunes%feff85L.exe 参照 実行

ログ 自動スクロール

ATOMS, FEFFを用いた解析パラメータの算出

ATOMSの入力ファイルの作成

Settings

Title cifファイル

空間群 (122) I-4 2 D

格子

a= b= c=

α = β = γ =

	Core	At Type	x	y	z	tag
▶	<input checked="" type="checkbox"/>	(29) Cu	0.000000	0.000000	0.000000	Cu1
	<input type="checkbox"/>	(49) In	0.000000	0.000000	0.500000	In1
	<input type="checkbox"/>	(34) Se	0.285000	0.250000	0.125000	Se1

吸収元素にチェックを入れるのを忘れずに！

Edge K

ATOMS.inp 直接編集

```
title CuInSe2
space I-4 2 D
!lattice constant
a = 5.78200 b = 5.78200 c = 11.62000
alpha = 90 beta = 90 gamma = 90

rmax = 6

core Cu1
```

結晶構造情報を入力する

標準偏差 () が入ったままだと
うまく動かないので注意。

構造情報を入力後、
ATOMSを実行させる

ATOMS, FEFFを用いた解析パラメータの算出

FEFFの入力ファイルの作成

ATOMS

inpファイル

実行ファイル

RPATH cardを無効
 EXAFS cardを追加
 SIG2 cardを追加

FEFF

inpファイル ファイル名は変えない

実行ファイル

ログ 自動スクロール

```
=====
ATOMS 2.50                                by Bruce Ravel
=====
title > Au
Output written to feff.inp
=====
```

ATOMS, FEFFを用いた解析パラメータの算出

FEFFの入カファイルの作成

The screenshot shows the ATOMS software interface for creating a FEFF input file. The 'CARD' section at the top has several options: 'effective', 'POT', 'XSPH', 'FMS', 'PATHS', 'GENFMT', and 'FF2CHI'. Below these are checkboxes for 'CONTROL' and 'PRINT', and spinners for each parameter. The 'FF2CHI' spinner is highlighted with a red box and has the value '3' displayed. To the right of this spinner, the text '3に変更' (Change to 3) is written in red. Below the 'CARD' section is a text area for the 'FEFF.inp' file, which contains the following text:

```
FEFF.inp  直接編集

* This feff.inp file generated by ATOMS, version 2.50
* ATOMS written by and copyright (c) Bruce Ravel, 1992-1999

* -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- *
*   total mu =   818.3 cm-1, delta mu =   267.7 cm-1
*   specific gravity = 5.750, cluster contains 35 atoms.
* -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- *
*   mcmaster corrections: 0.00052 ang2 and 0.514E-06 ang4
* -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- *

TITLE CuInSe2

EDGE   K
S02    1.0

*   pot  xsph fms  paths genfmt ff2chi
CONTROL 1 1 1 1 1 1
PRINT 1 0 0 0 0 3

*   r_scf [l_scf n_scf ca]
SCF     5.40926 0 15 0.1

*   ixc [Vr Vi]
EXCHANGE 0 0 0

EXAFS 25
*RPATH 10.81853

*   kmax [delta_k delta_e]
*XANES 4.0 0.07 0.5
```

At the bottom right of the window, there are two buttons: 'OK' and 'キャンセル' (Cancel). The 'OK' button is highlighted with a red box.

元の画面に戻り、FEFFを実行させる

ATOMS, FEFFを用いた解析パラメータの算出

atoms.dat	✓	2024/02/24 3:39	DAT ファイル	2 KB
atoms.inp	✓	2024/02/24 3:35	INP ファイル	1 KB
chi.dat	✓	2024/02/24 3:39	DAT ファイル	30 KB
ClSe.cif	✓	2019/10/26 9:25	CIF ファイル	2 KB
feff.bin	✓	2024/02/24 3:39	BIN ファイル	29 KB
feff.inp	✓	2024/02/24 3:39	INP ファイル	4 KB
feff0001.dat	✓	2024/02/24 3:39	DAT ファイル	6 KB
feff0002.dat	✓	2024/02/24 3:39	DAT ファイル	6 KB
feff0003.dat	✓	2024/02/24 3:39	DAT ファイル	6 KB
feff0004.dat	✓	2024/02/24 3:39	DAT ファイル	6 KB
feff0005.dat	✓	2024/02/24 3:39	DAT ファイル	6 KB
feff0006.dat	✓	2024/02/24 3:39	DAT ファイル	6 KB
feff0007.dat	✓	2024/02/24 3:39	DAT ファイル	6 KB
feff0008.dat	✓	2024/02/24 3:39	DAT ファイル	6 KB

FEFFの実行後、保存先のフォルダには計算した散乱パス毎の位相シフト等のパラメータが保存されたファイルが作成される。

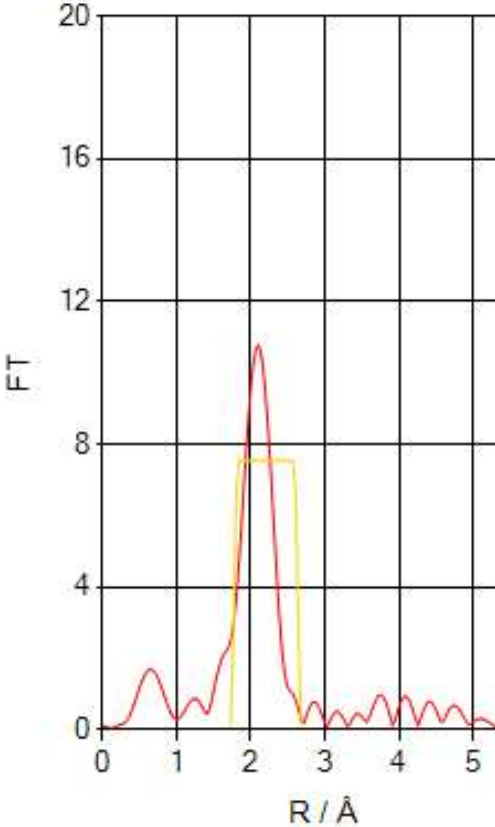
吸収原子と散乱原子との距離に近い順に0001, 0002, …とナンバリングされる。

EXAFS解析 (カーブフィッティング)

EXAFS解析

バックグラウンド除去 & EXAFS振動 フーリエ変換 **カーブフィッティング**

— Pow — Window — Fit — Data — Fit



カーブフィッティング

カーブフィッティング

R Range 1.700 < > グラフ ~ 2.700 < > グラフ

BackK Range 3.000 < > グラフ ~ 16.000 < > グラフ

追加 非表示削除 全削除

	File Type	File Name	S.Atom	N	R	dE	DW	
1	<input type="checkbox"/> FEFF	<input type="text"/>	<input type="checkbox"/>	6.000	2.500	0.000	0.060	詳細

FEFFで作成した散乱パスを入力

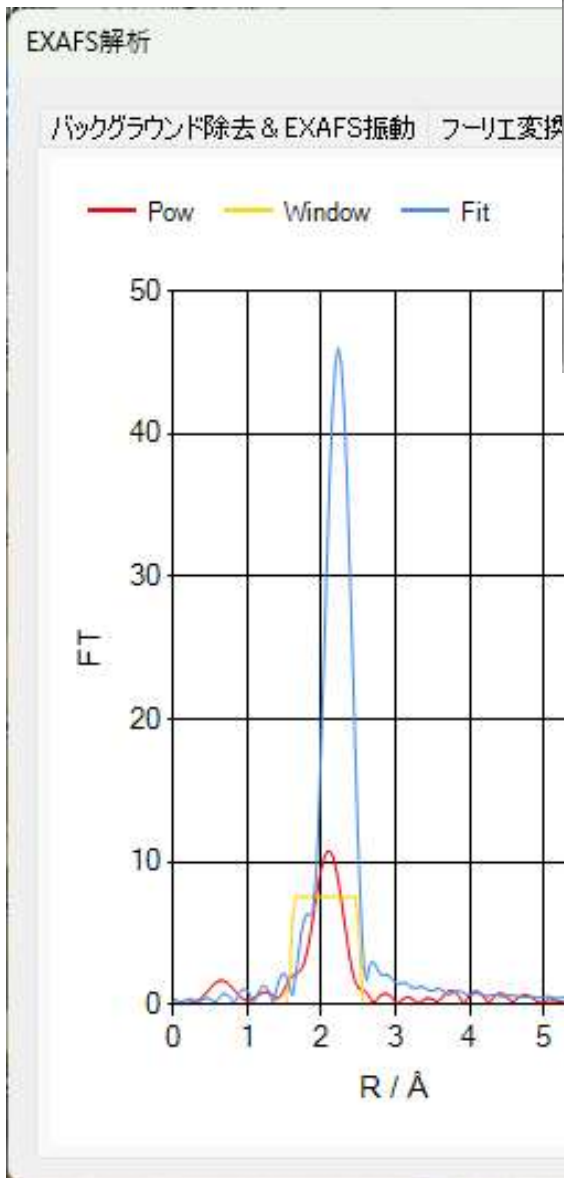
R(%) 100.0 iter

Fit.Method Back k-space 束縛条件 e.s.d

Fit Undo Redo BA・PS抽出

← BG ← FT 保存 キャンセル

EXAFS解析 (カーブフィッティング)



カーブフィッティング

カーブフィッティング **フィッティングしたいピークが入るように範囲を調節**

R Range 1.500 < > グラフ ~ 2.600 < > グラフ

BackK Range 3.000 < > グラフ ~ 16.000 < > グラフ

追加 非表示削除 全削除

File Type	File Name	S.Atom	N	R	dE	DW
1 <input checked="" type="checkbox"/> FEFF	Cu-(2.459)-Se	± Se	<input type="checkbox"/> 6.000 <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> 2.500 <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> 0.000 <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> 0.060 <input type="checkbox"/> 詳細

初期値を適当な値に動かしてFit !

Fit Undo Redo BA・PS抽出

← BG ← FT 保存 キャンセル

目安 : EXAFS振動を見ながらDataとFitの節の位置が重なるように初期値を設定

EXAFS解析 (カーブフィッティング)

カーブフィッティング

カーブフィッティング

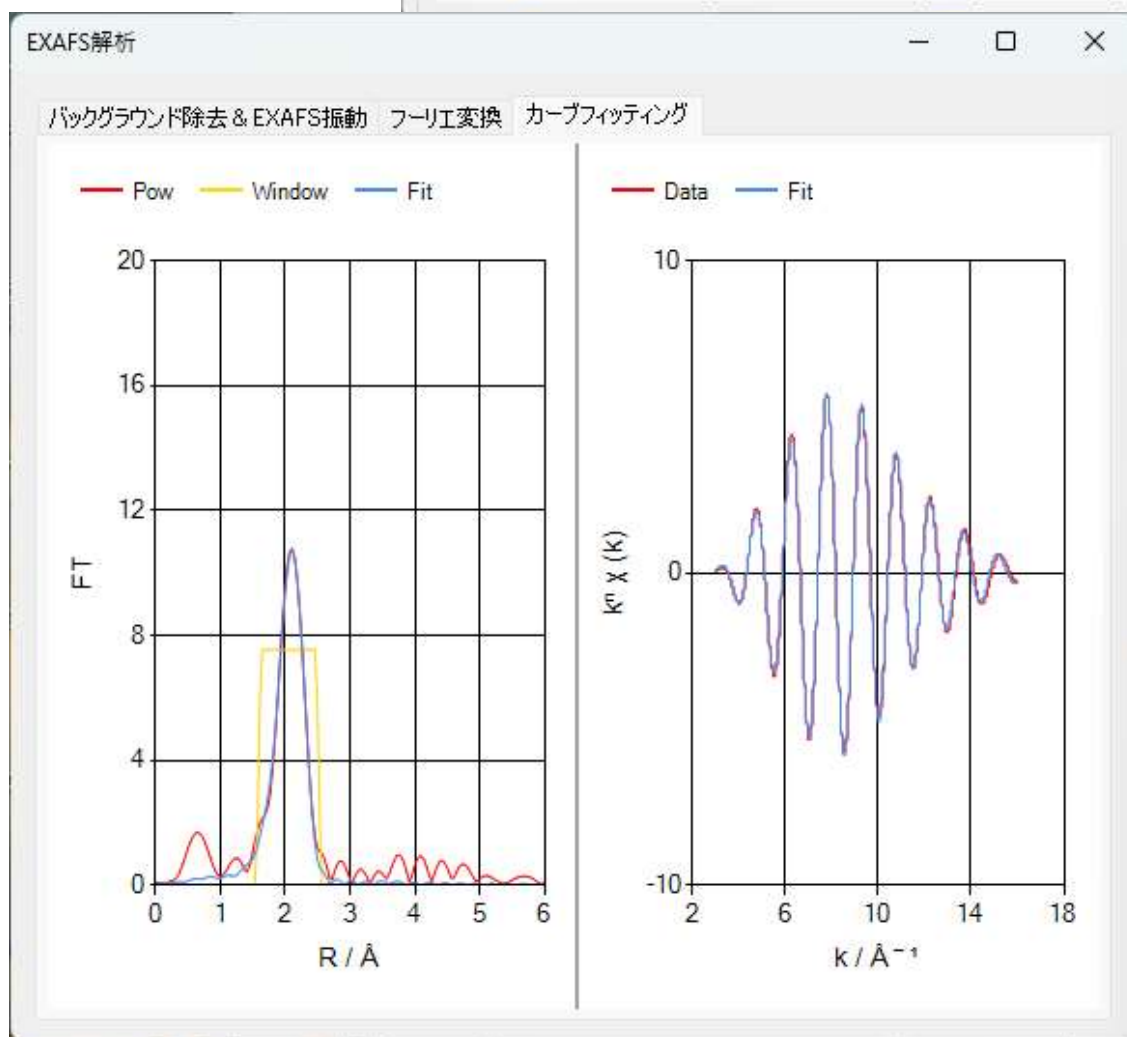
R Range 1.500 < > グラフ ~ 2.600 < > グラフ

BackK Range 3.000 < > グラフ ~ 16.000 < > グラフ

追加 非表示削除 全削除

File Type	File Name	S.Atom	N	R	dE	DW	
1 <input checked="" type="checkbox"/> FEFF	Cu-(2.459)-Se	± Se	<input type="checkbox"/> 3.055	<input type="checkbox"/> 2.400	<input type="checkbox"/> -2.482	<input type="checkbox"/> 0.089	詳細

Fit.Method Back k-space 束縛条件 es.d



EXAFS解析 (カーブフィッティング)

カーブフィッティング

カーブフィッティング

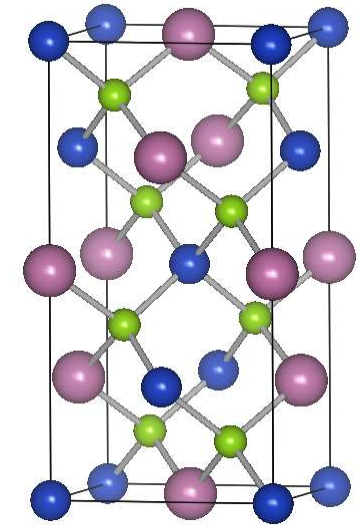
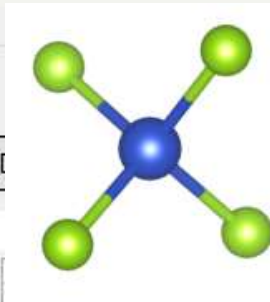
R Range 1.500 < > グラフ ~ 2.600 < > グラフ

BackK Range 3.000 < > グラフ ~ 16.000 < > グラフ

追加 全削除

File Type	File Name	S.Atom	N	R
1 <input checked="" type="checkbox"/> FEFF	Cu-(2.459)-Se	Se	3.055	2.400

理想的には4配位のはず. . .



$$\chi(k) = S_0^2 \sum \frac{CN}{kr^2} f(k; \pi) \exp(-2\sigma^2 k^2) \sin(2kr + \delta(k))$$

xTunesでは多体効果による減衰因子を1として計算している。
配位数を正確に出したい時には補正が必要。(S₀²は0.8~1程度の数値)

S₀²は標準試料のフィッティングから求めることができる。

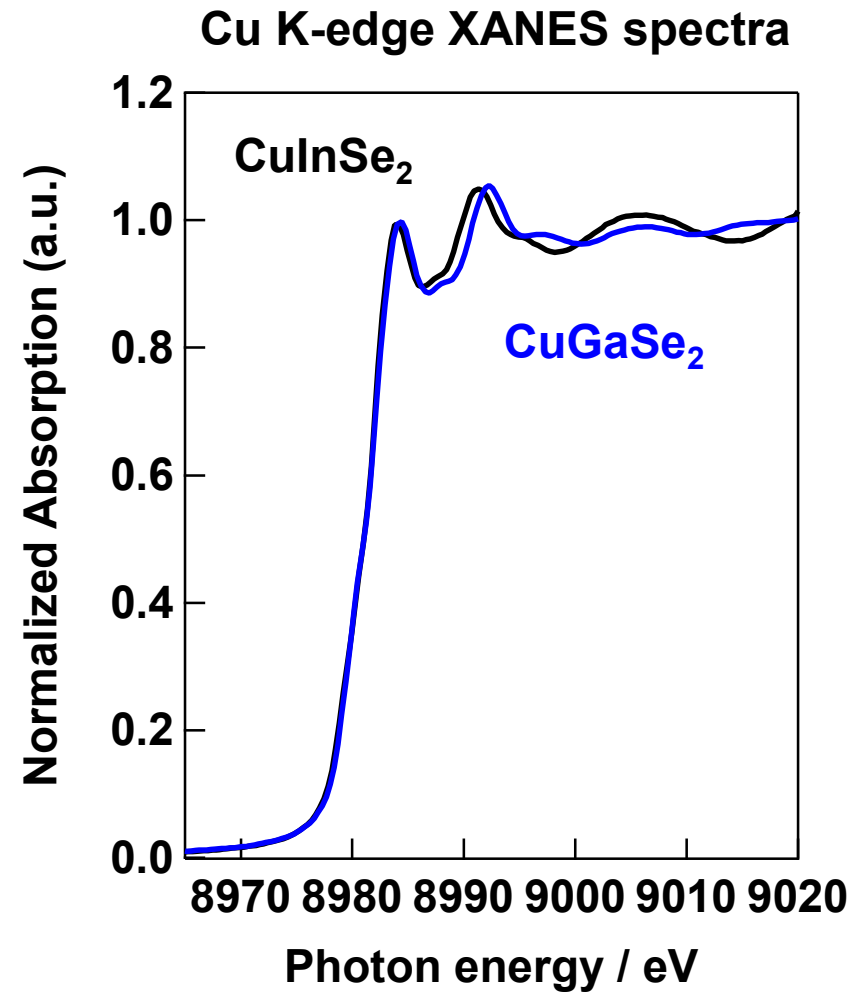
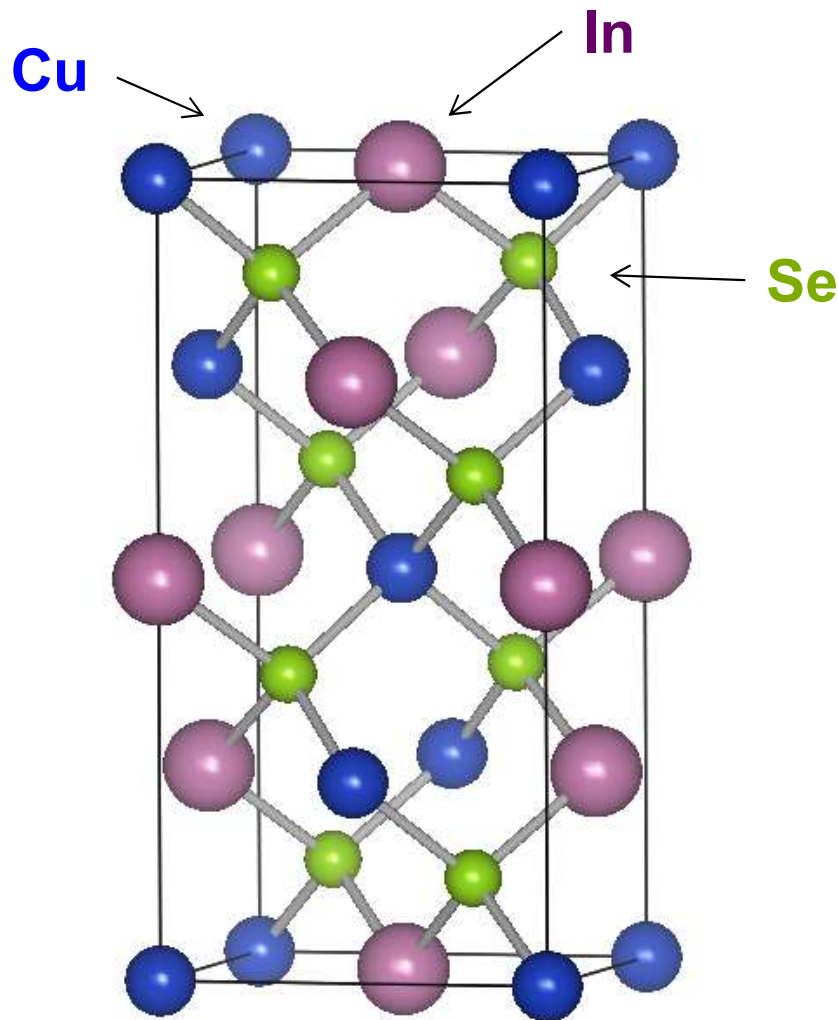
Cu-foil (配布データに入っています。) のフィッティングからS₀²を求めると . . .
S₀² = 0.79

S₀²をもちいて補正をかけて . . .

N = 3.87

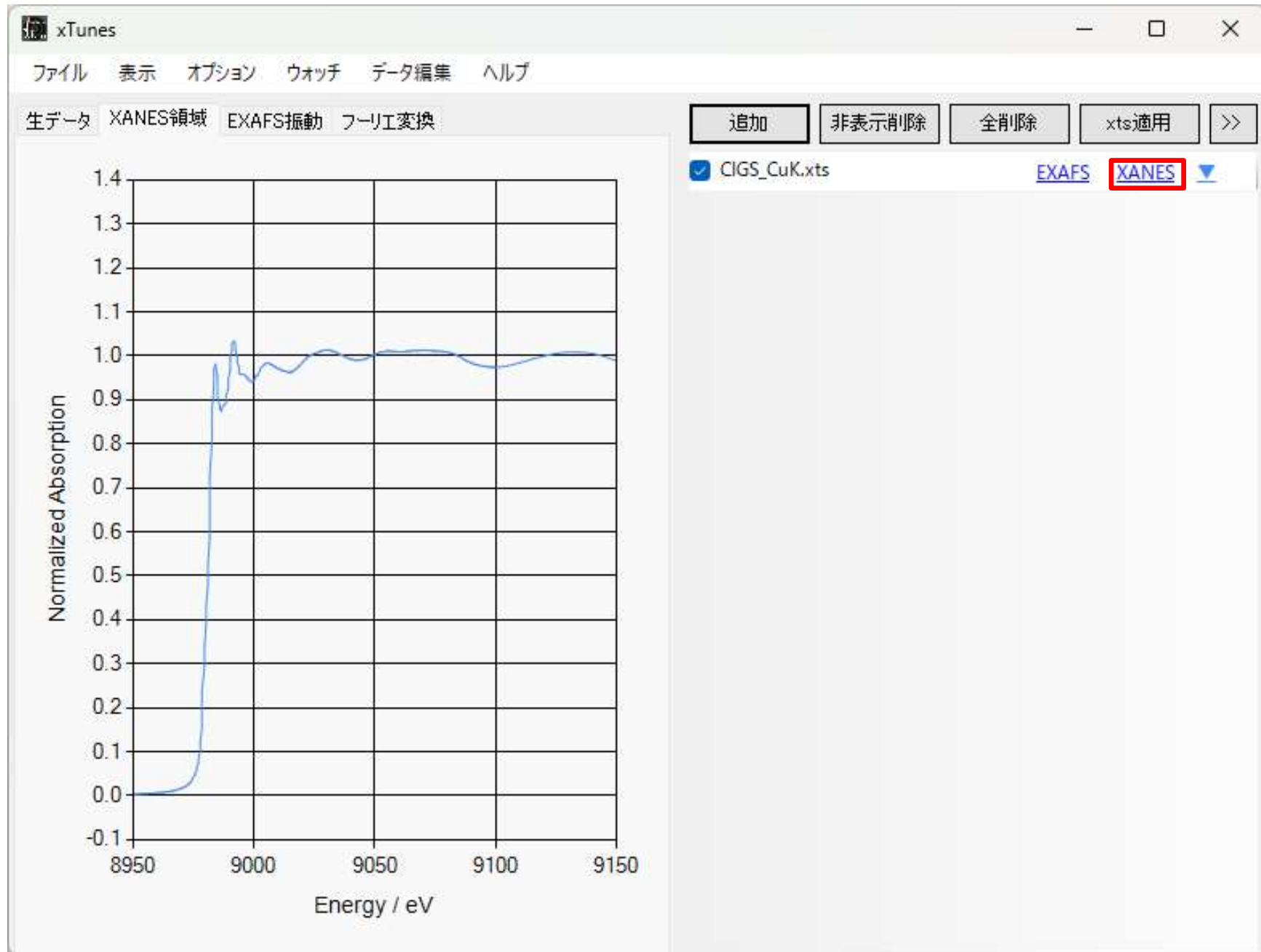
XANESのパターンフィット (LCF)

CuInSe₂の結晶構造

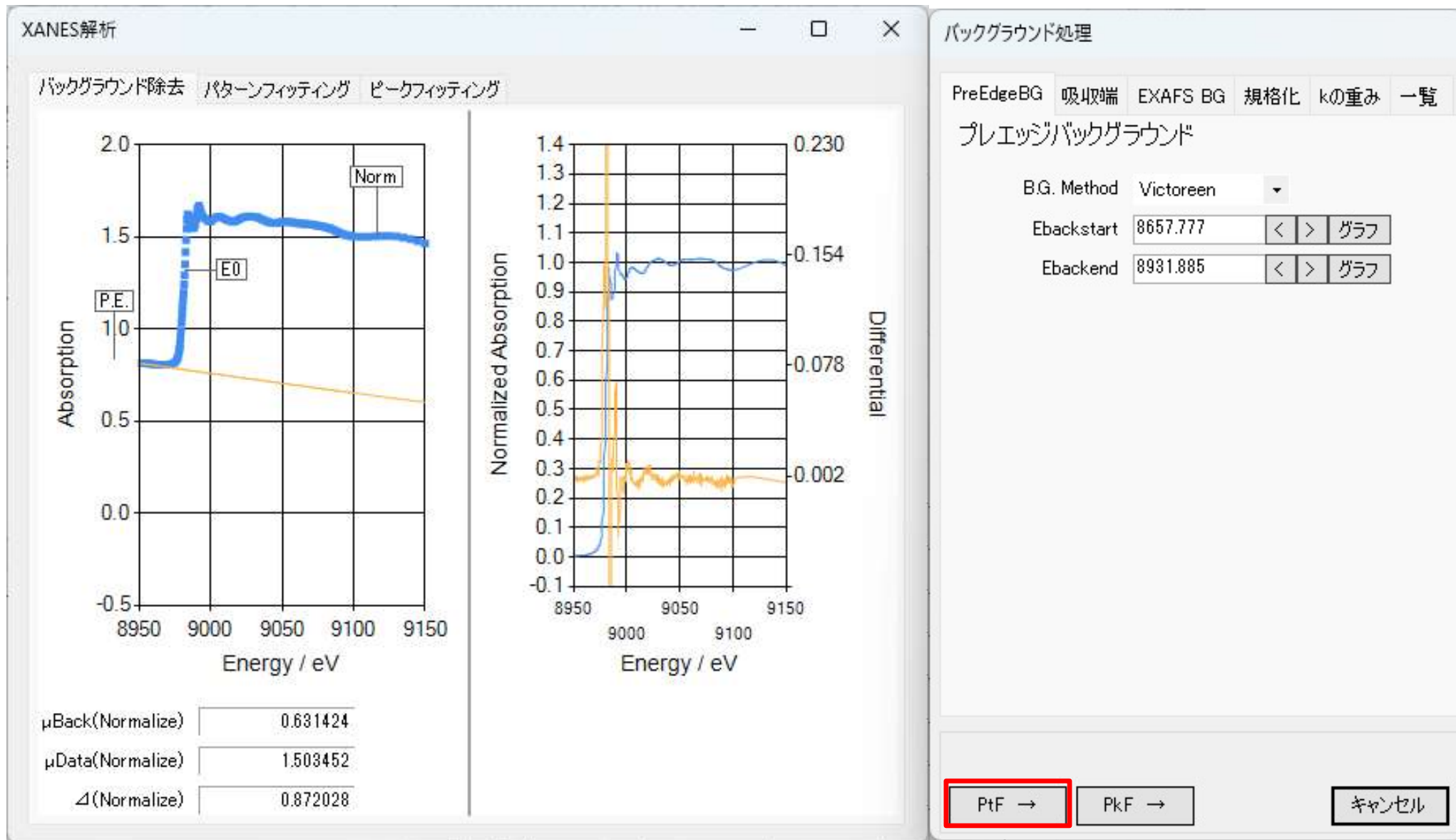


CuInSe₂はCuGaSe₂と全率固溶型の固溶体を形成できる。
XANESスペクトルから組成を予測する。

XANESのパターンフィット (LCF)



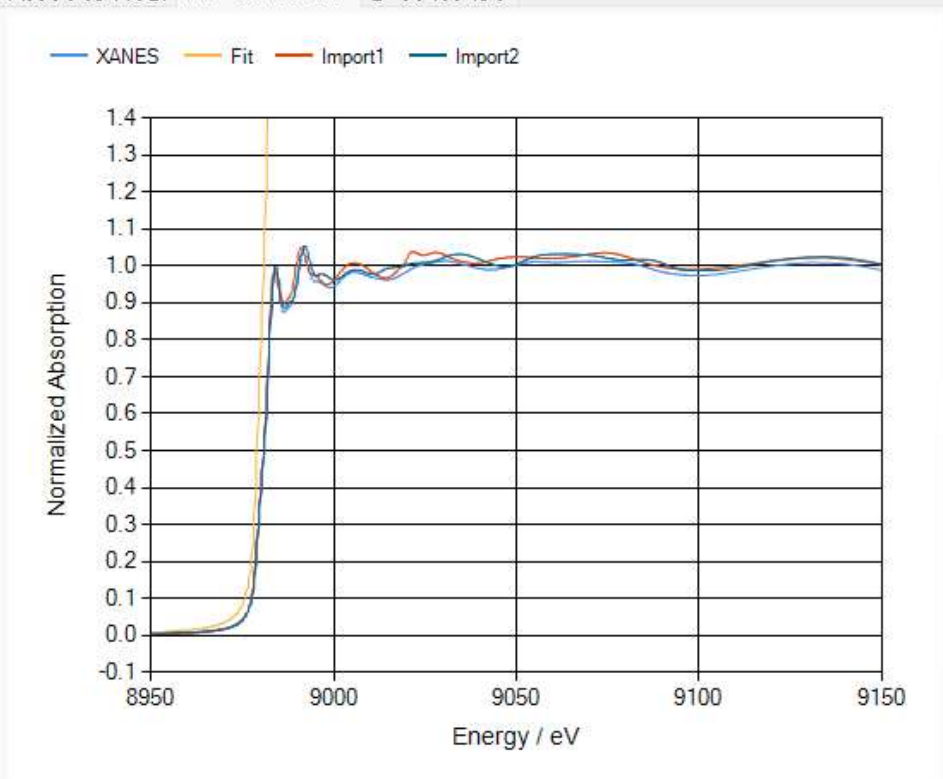
XANESのパターンフィット (LCF)



XANESのパターンフィット (LCF)

XANES解析

バックグラウンド除去 パターンフィッティング ピークフィッティング



Normalized Absorption

Energy / eV

— XANES — Fit — Import1 — Import2

8950 9000 9050 9100 9150

線形結合フィッティング

Fitting Range 8951.880 < > ~ 9011.880 < > 追加 非表示削除 全削除

	File Name	Shift	Factor	%
1	<input checked="" type="checkbox"/> C:\Users\beppu\C	<input checked="" type="checkbox"/> 0.000	1.000	50.0
2	<input checked="" type="checkbox"/> C:\Users\beppu\C	<input checked="" type="checkbox"/> 0.000	1.000	50.0

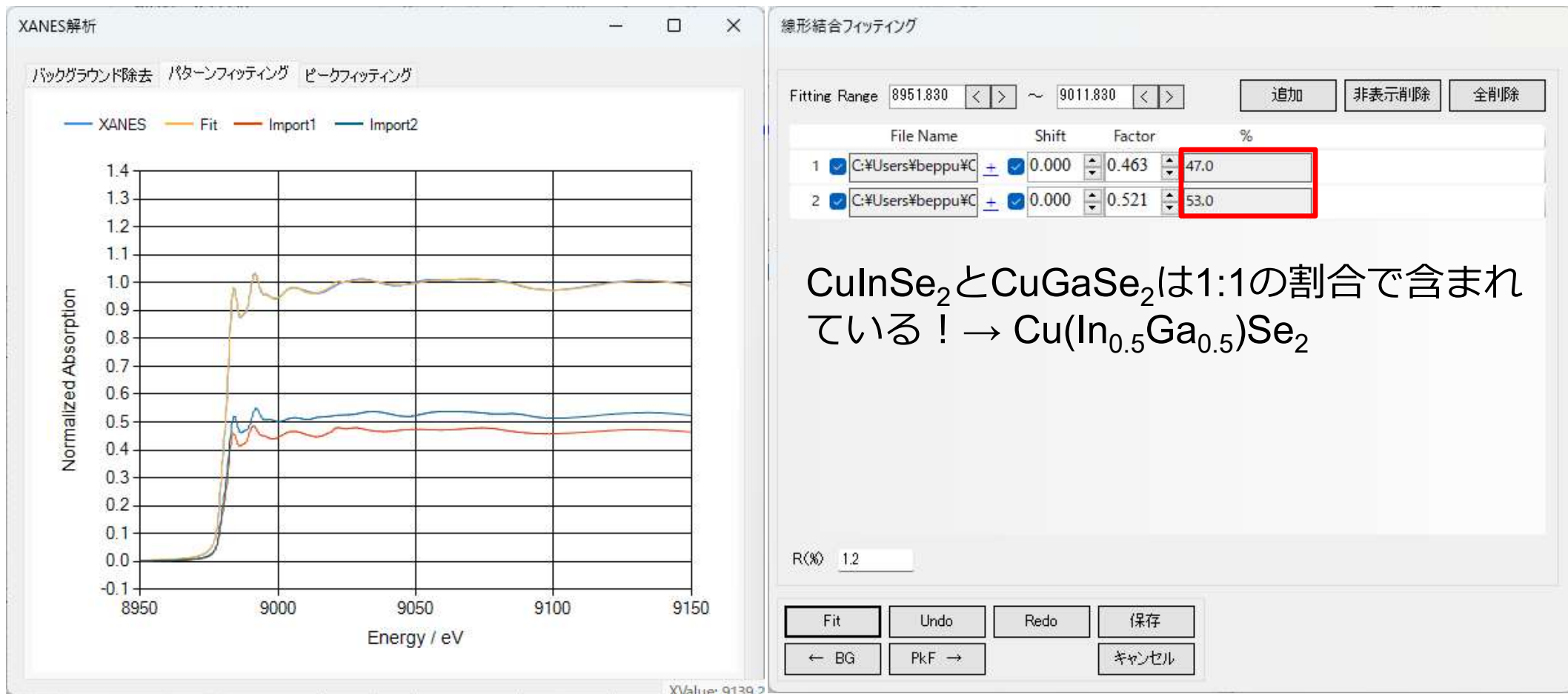
含まれると予想される成分のスペクトルを選択する

R(%) 102.0

Fit Undo Redo 保存

← BG PkF → キャンセル

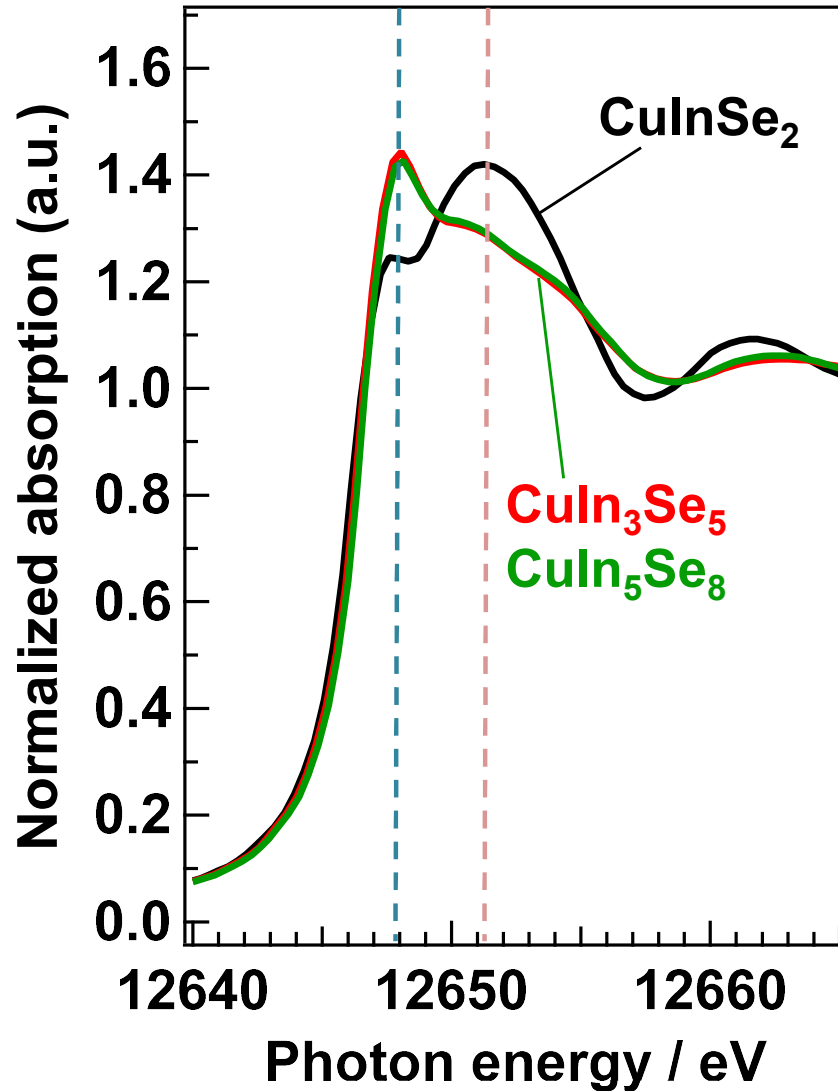
XANESのパターンフィット (LCF)



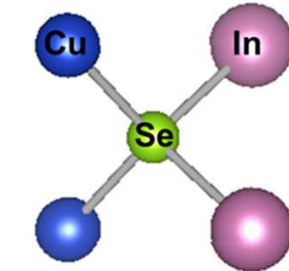
XANESのピークフィット

Cu-In-Se系化合物のSe K-edge XANESスペクトル

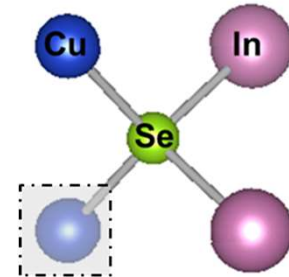
Se 4p + In 5s, 5p Se 4p + Cu 4s + In 5p



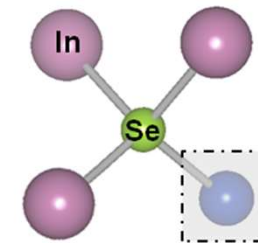
CuInSe_2



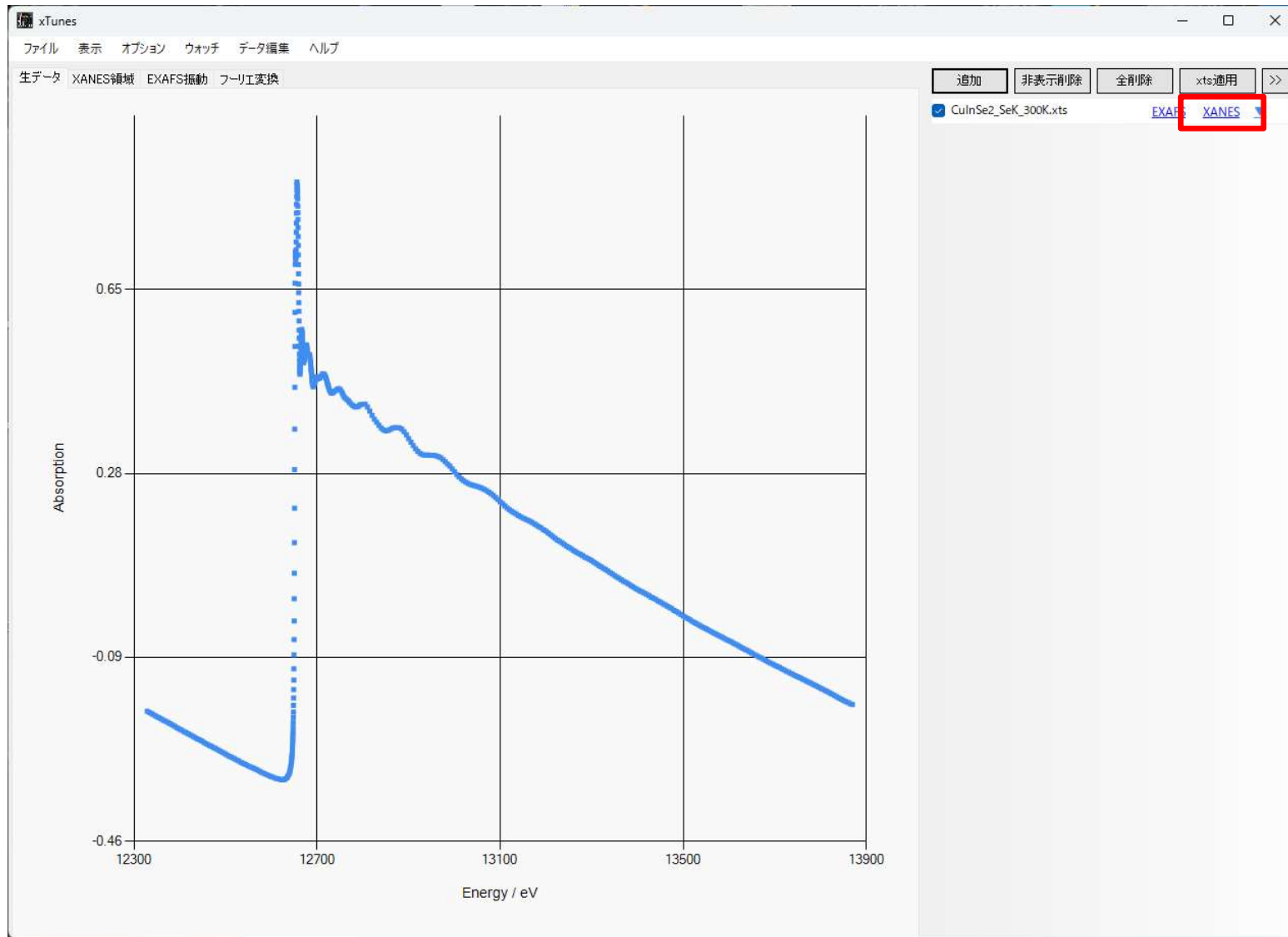
CuIn_3Se_5



CuIn_5Se_8



XANESのピークフィット



XANESのピークフィット

XANES解析

バックグラウンド除去 パターンフィッティング ピークフィッティング

The interface displays two plots and a control panel. The left plot shows Absorption vs Energy / eV, with a blue curve and a yellow background line. The right plot shows Normalized Absorption vs Energy / eV, with a blue curve and an orange differential curve. The control panel on the right includes tabs for PreEdgeBG, 吸収端, EXAFS BG, 規格化, kの重み, and 一覧. The 吸収端 tab is active, showing 'プレエッジバックグラウンド' settings. The B.G. Method is set to Victoreen. Ebackstart is 12329.018 and Ebackend is 12601.075. The PtF and PkF buttons are at the bottom, with PkF highlighted in red.

Absorption

Energy / eV

Normalized Absorption

Energy / eV

Differential

バックグラウンド処理

PreEdgeBG 吸収端 EXAFS BG 規格化 kの重み 一覧

プレエッジバックグラウンド

B.G. Method Victoreen

Ebackstart 12329.018 < > グラフ

Ebackend 12601.075 < > グラフ

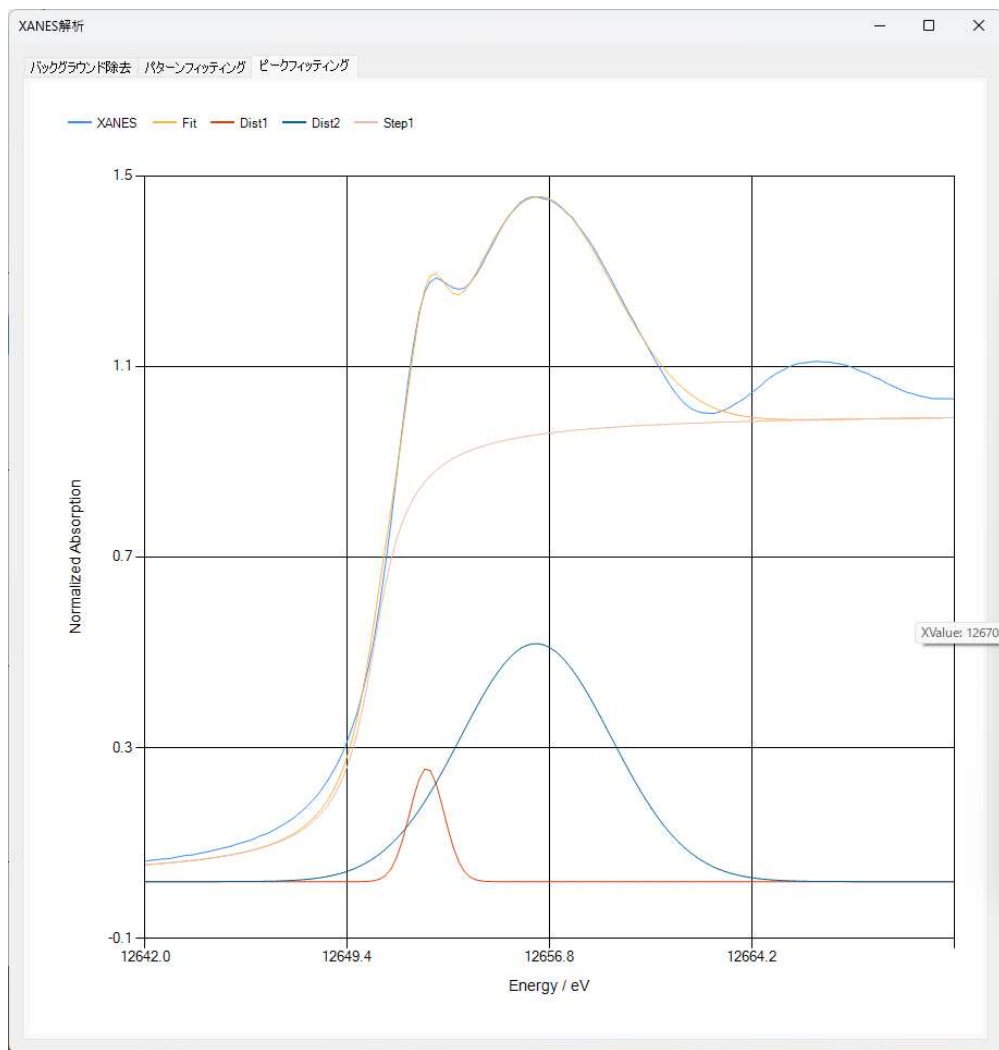
$\mu_{\text{Back}}(\text{Normalize})$ -0.385262

$\mu_{\text{Data}}(\text{Normalize})$ 0.457186

$\Delta(\text{Normalize})$ 0.842448

PtF → **PkF →** キャンセル

XANESのピークフィット



含まれると予想される成分を追加する

ピークフィッティング

Fitting Range: 12641.060 ~ 12662.060

Distribution	Energy	Height	Width	Eta
<input checked="" type="checkbox"/> Gaussian	12652.0	0.241	1.252	0.000
<input checked="" type="checkbox"/> Gaussian	12656.0	0.506	5.504	0.000

追加 非表示削除 全削除

StepFunction	Energy	Height	Width	Dependence
<input checked="" type="checkbox"/> Arctangent	12650.0	1.000	0.946	Independent

追加 非表示削除 全削除

R(%) 10.7

Fit Undo Redo 保存
← BG ← PtF キャンセル

XANESのピークフィット

● 三段階法によるCu(In,Ga)Se₂薄膜の製膜

