

# ガラス・セラミックス研究における XANESの応用

九州シンクロトロン光研究センター  
九州大学シンクロトロン光利用研究センター

岡島 敏浩

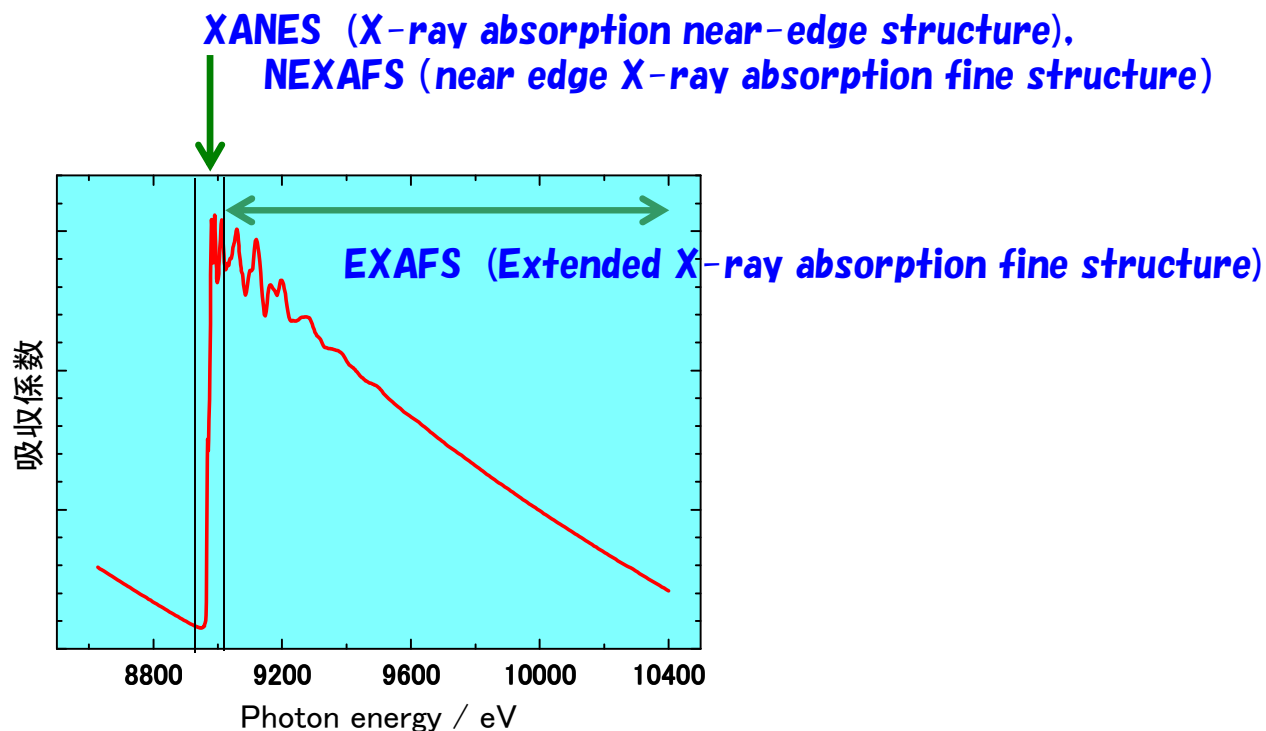
# 内容

- **XANESスペクトルについて**
  - ✓ 特徴
  - ✓ 利用例
- **XANESと第一原理計算**
  - ✓ 第一原理計算によるXANESの解析
  - ✓ BaTiO<sub>3</sub>中に添加したCaの局所構造
- **XANESを利用した解析の今後の展開**

# XAFSによる局所構造解析

## ● XAFSスペクトル

- EXAFS : 原子間距離, 配位数
- XANES : 電子状態, 価数, 立体構造, ...



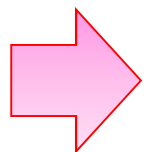
# XANESスペクトル

## ● メリット

- 広範囲に渡ったスペクトルの測定が不要
- 測定時間が短い
- 試料形態, 測定法を問わない

## ● デメリット

- 情報量が少ない → 指紋照合的解析
- エネルギー分解能が不足する場合がある



**XANESスペクトル測定と第一原理計算を併用した  
局所構造解析技術の確立と展開**

# XANESスペクトルの特徴

## —(電気双極子遷移)—

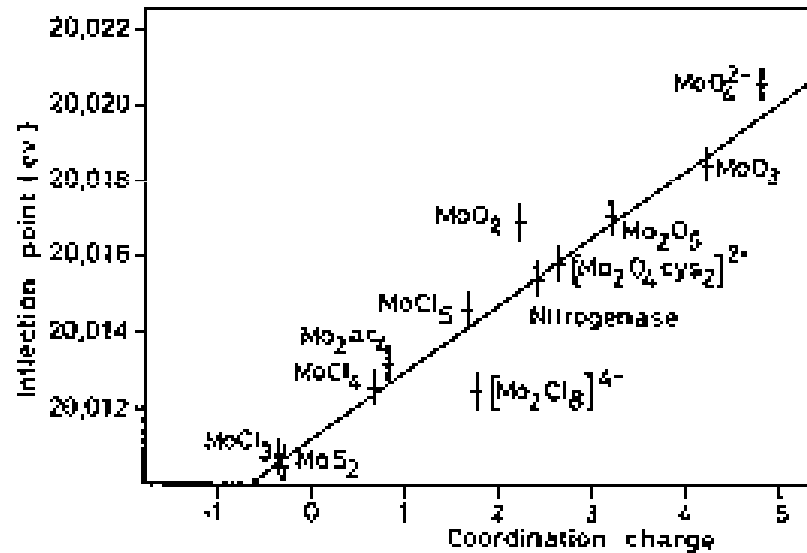
- **X線吸収強度**  $I \propto \mu^2$ ,  $\mu = \langle \Psi_f | e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E} | \Psi_i \rangle$
- **角運動量に関する選択則** (始状態が1s軌道の場合)
  - ✓  $s \rightarrow p$  : 許容
  - ✓  $s \rightarrow s, s \rightarrow d$  : 禁制
- **空準位の電子構造を反映** (第0近似として)  
(ただし, 空準位がp軌道で主に構成される場合)

# XANESスペクトルの利用例

- 化学結合状態の解析
- 配向解析
- 酸化状態の解析
- 酸化・還元状態の解析
  - ✓ 燃料電池用電極触媒の局所状態解析
    - ・ Pt触媒の表面状態
      - 表面吸着(表面酸化過程, 簡素還元反応, …)
      - d軌道空孔数と酸素還元触媒能SPring-8講習会, 産業利用に役立つXAFSによる先端区所状態解析2008より)

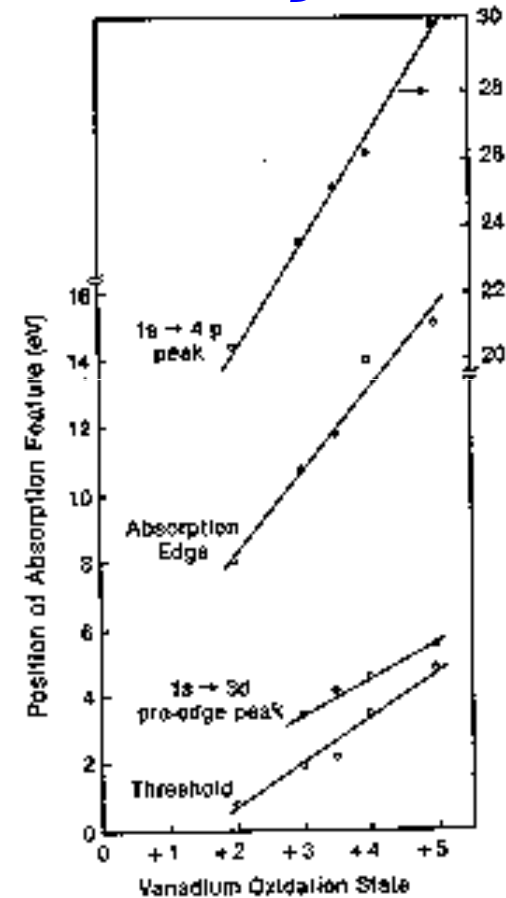
# XANESによる酸化状態の解析

## Mo K-edge



Cramer et al., JACS, 98 (1976) 1287.

## V K-edge



Wong et al., Phys Rev. B 30 (1984) 5596.

# XANESスペクトルの特徴と構造の関係

- ・ **3d遷移金属のX線吸収スペクトルのフレイッシュピークについて**
  - **山本孝**
  - **SPring-8講習会, 産業利用に役立つXAFSによる先端区所状態解析2008**



# 配位数によるフレイッシュピークの強度変化 (Ti K-edge)

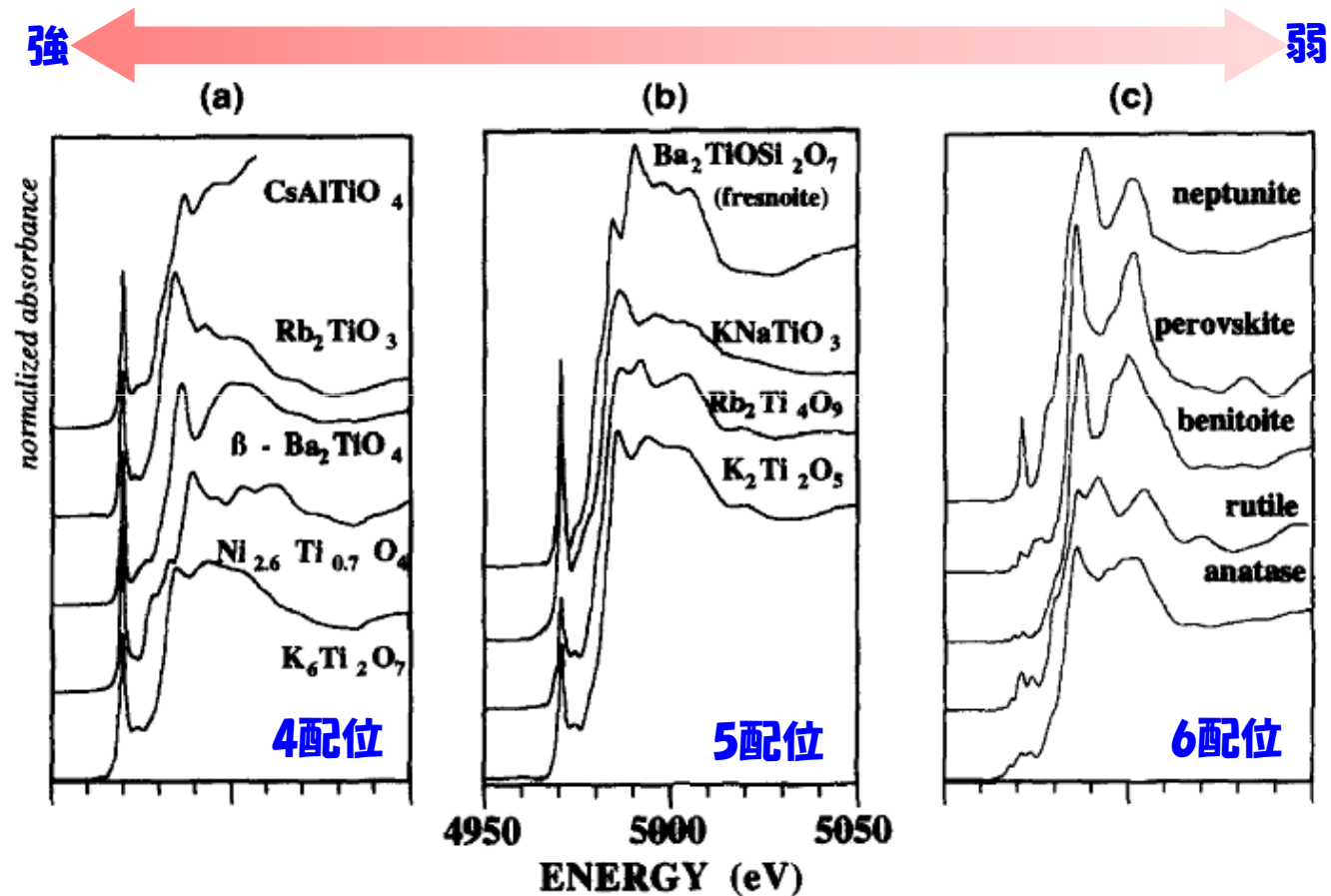


FIG. 3. Ti K-edge XANES spectra for selected Ti-model compounds containing 4-coordinated (a), 5-coordinated (b), and 6-coordinated Ti (c).

# Mn<sup>2+</sup> 化合物のXANESスペクトルの特徴

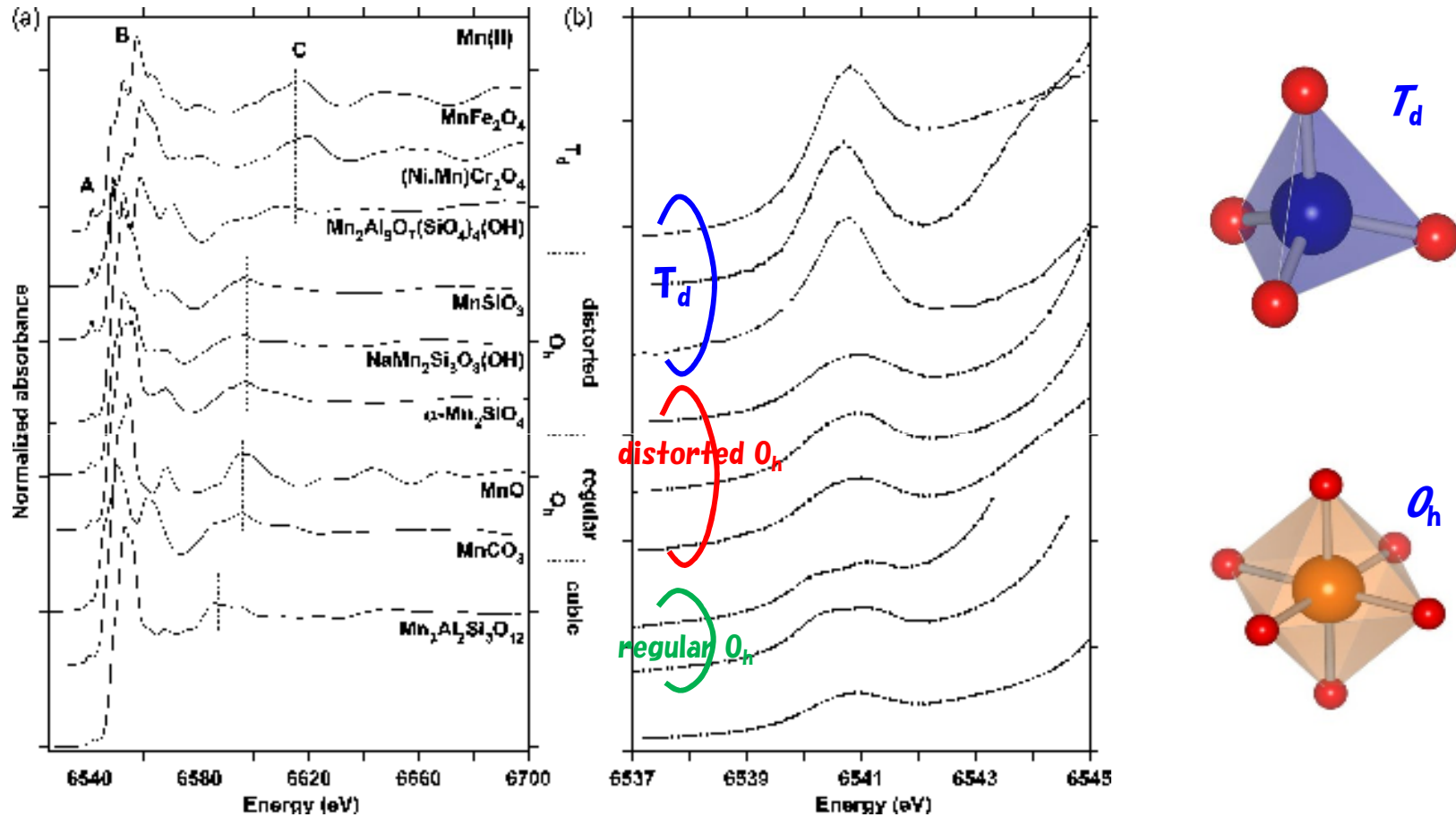


FIG. 2. Mn K edge normalized XANES spectra for the Mn(II)-bearing model compounds investigated in this study containing Mn(II) in tetrahedral, octahedral (centrosymmetric and distorted), and cubic sites: (a) main XANES spectra: (b) detail of the pre-edge region.

# XANESスペクトルと第一原理計算を併用した解析

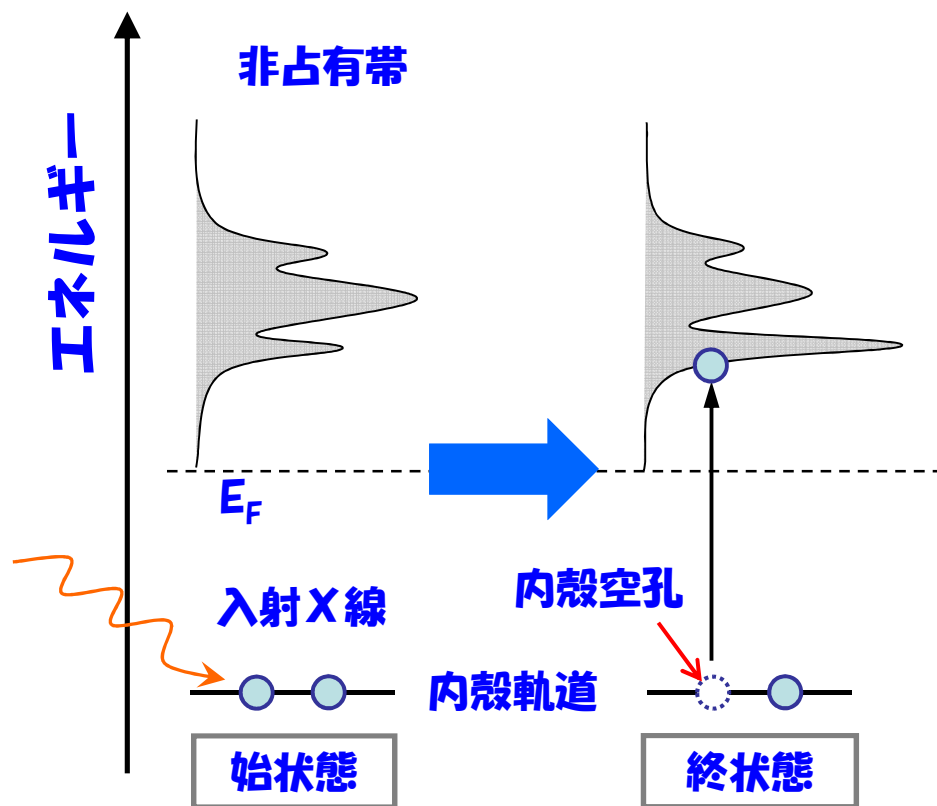
- 第一原理計算によるXANESの解析

- BaTiO<sub>3</sub>中に添加したCaの局所構造

T. Okajima, et. al., J. Elect. Spec. Relat. Phenom., 180 (2010) 53-57.

- ✓ ドーパントの位置を予測(理論スペクトルとの比較)
- ✓ 双極子遷移のみを考慮
- ✓ 欠陥生成エネルギーの比較

# 第一原理計算によるXANESの解析



内殻吸収の原理

電気双極子遷移

$$\Delta l = \pm 1$$

遷移エネルギー

= (始状態と終状態との全電子系エネルギーの差)

XANESスペクトルの形状の算出

= (終状態の状態密度) × (遷移確率)

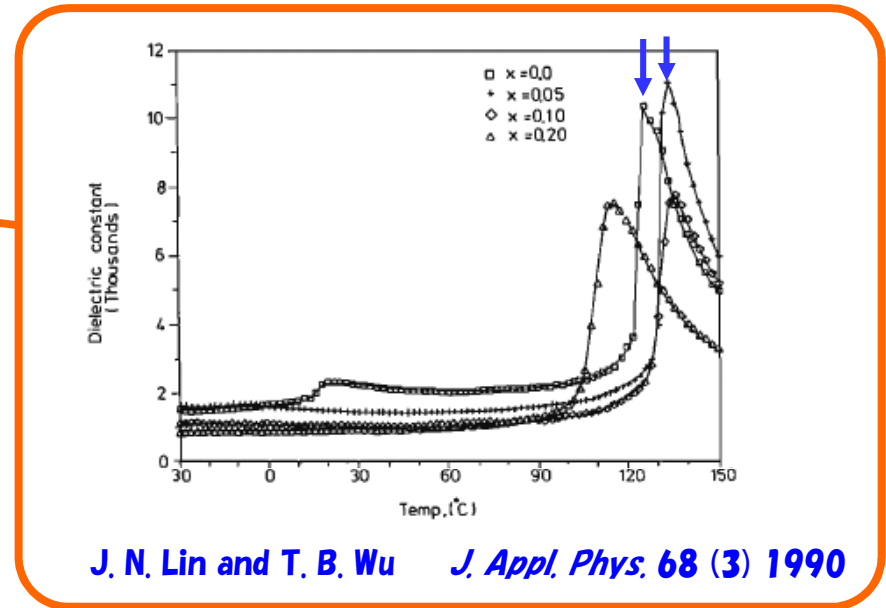
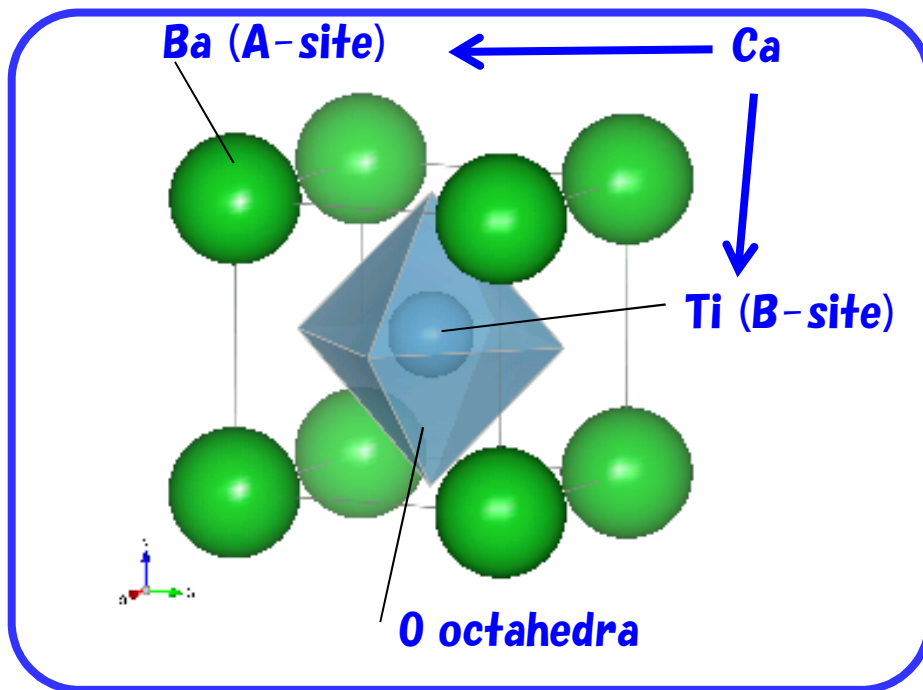
■ core hole を導入した計算 (WIEN2k ※)  
※ <http://www.wien2k.at>

# BaTiO<sub>3</sub>中に添加したCaの局所構造

## 誘電特性

- キュリー温度(T<sub>c</sub>)の高温シフト

### ペロフスカイト型酸化物の構造モデル



## 積層セラミックコンデンサ Multi-Layered Ceramic Capacitor

### Caのドーピング効果

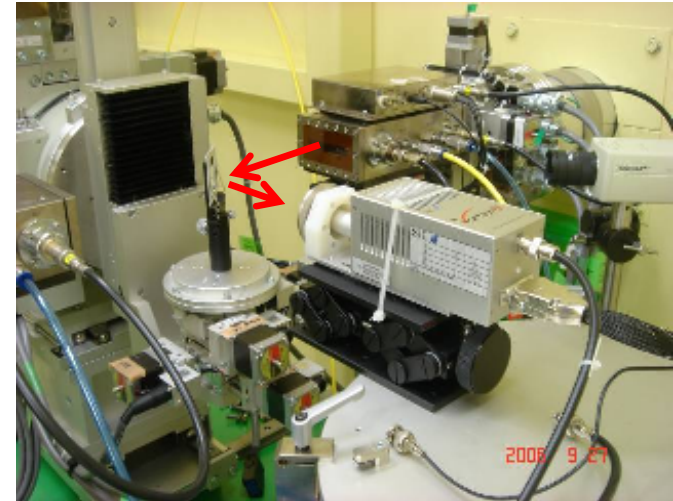
分極 → 大  
信頼性 → 向上

# XAFS実験

ビームライン : SAGA-LS/BL15  
単色器 : 2結晶分光器  
分光結晶 : Si(111)

測定吸収端  
: Ca K-edge

測定法 : 蛍光法  
I<sub>0</sub> : ion chamber  
I : SDD



## 各元素の吸収端のエネルギー

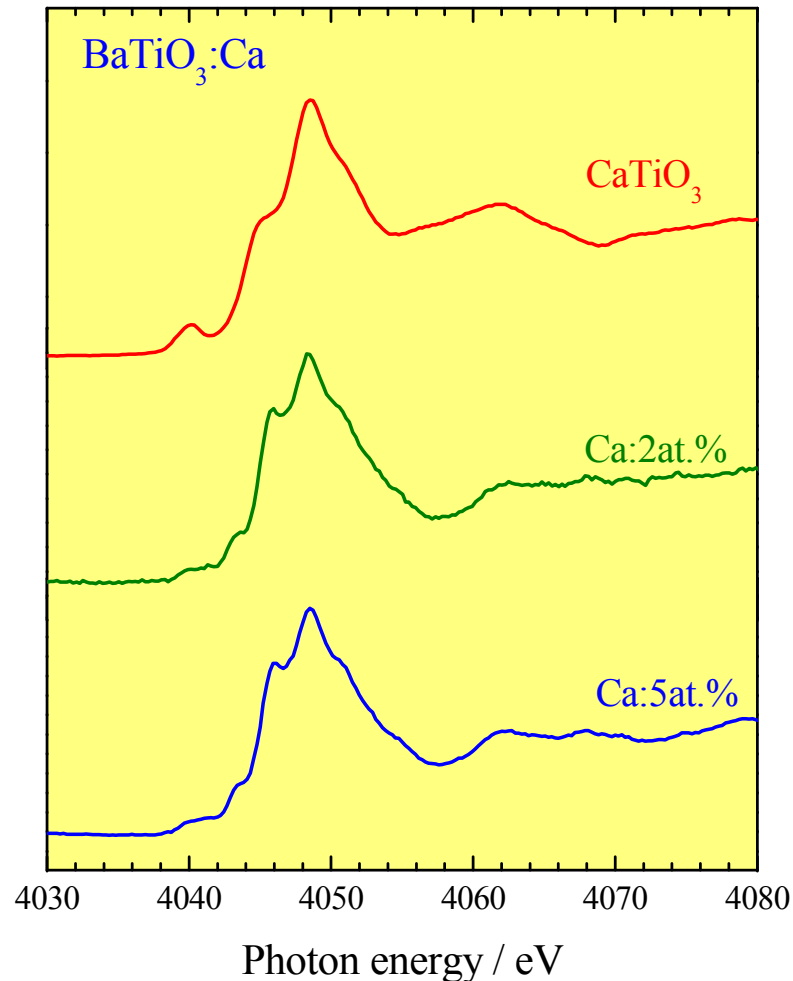
- Ca K-edge : 4.04keV
- Ti K-edge : 4.96keV
- Ba L<sub>3</sub>-edge : 5.25keV

重元素のBaの量に比べCaの濃度が極端に少ない

 XANES

# Ca K-edge XANESスペクトル(実験)

**BaTiO<sub>3</sub> : Ca**



CaTiO<sub>3</sub>とBaTiO<sub>3</sub> : Caとの間で、メインピークの低エネルギー側のスペクトルの形状に特に違いが見られる。

BaTiO<sub>3</sub>にドーピングしたCa原子の局所構造は、CaTiO<sub>3</sub>のものと若干違っている。

# Simulation (1)

● 欠陥構造の最適化 . . . VASP

● 欠陥モデル ( $2 \times 2 \times 2$  super cell)

✓ Baサイトモデル :  $\text{Ca}_{\text{Ba}}(0)$

✓ Tiサイトモデル

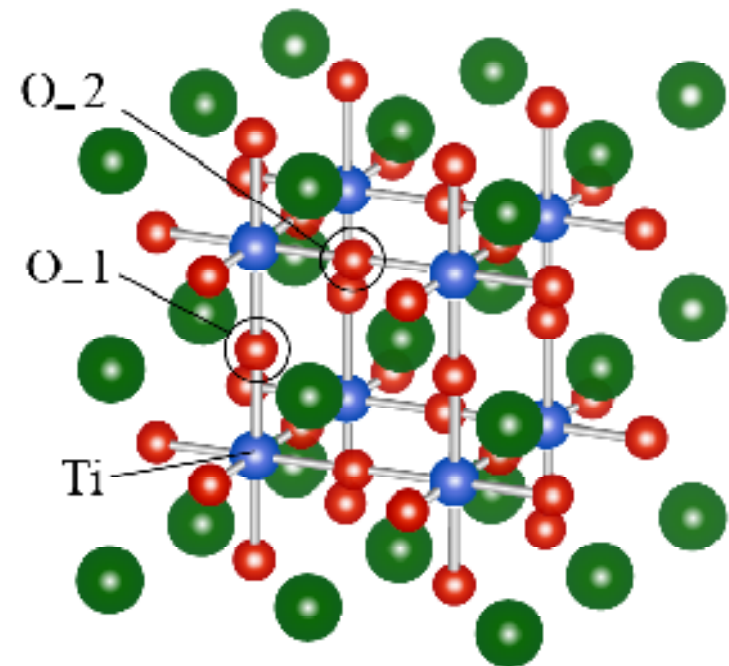
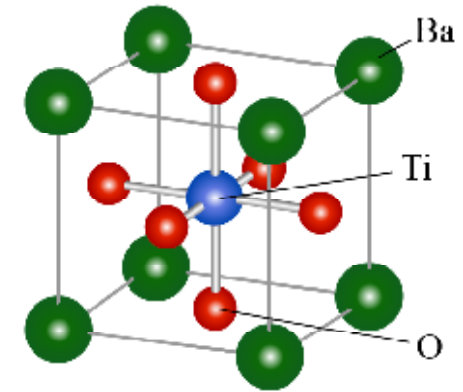


・ モデル1 : 0\_1

・ モデル2 : 0\_2

●  $\text{CaTiO}_3$  (参照試料)

( $2 \times 2 \times 1$  supercell (80原子))

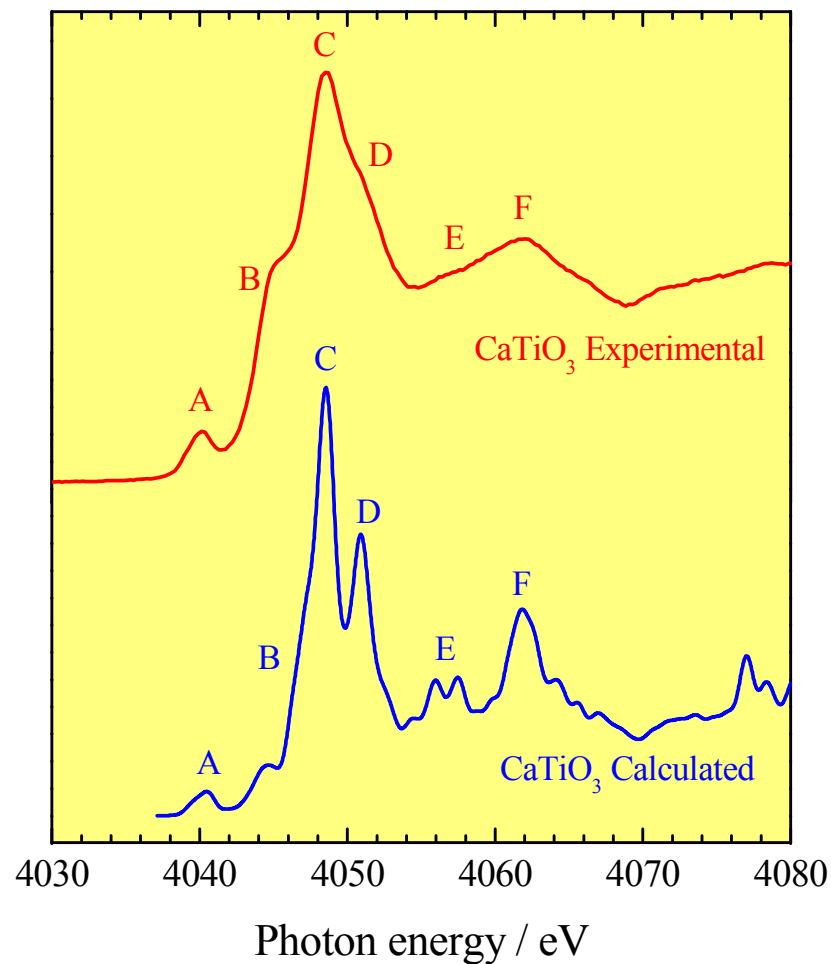




# Simulation (2)

- **XANESスペクトル計算 ... WIEN2K**
  - ✓ **構造最適化後の構造を利用**
  - ✓ **Core holeを考慮した計算**
  - ✓ **遷移エネルギー: 励起状態と基底状態とのエネルギー差で評価**
  - ✓ **ピーク半値幅 FWHM = 1 eV**

# 実験と計算の比較 – $\text{CaTiO}_3$ –

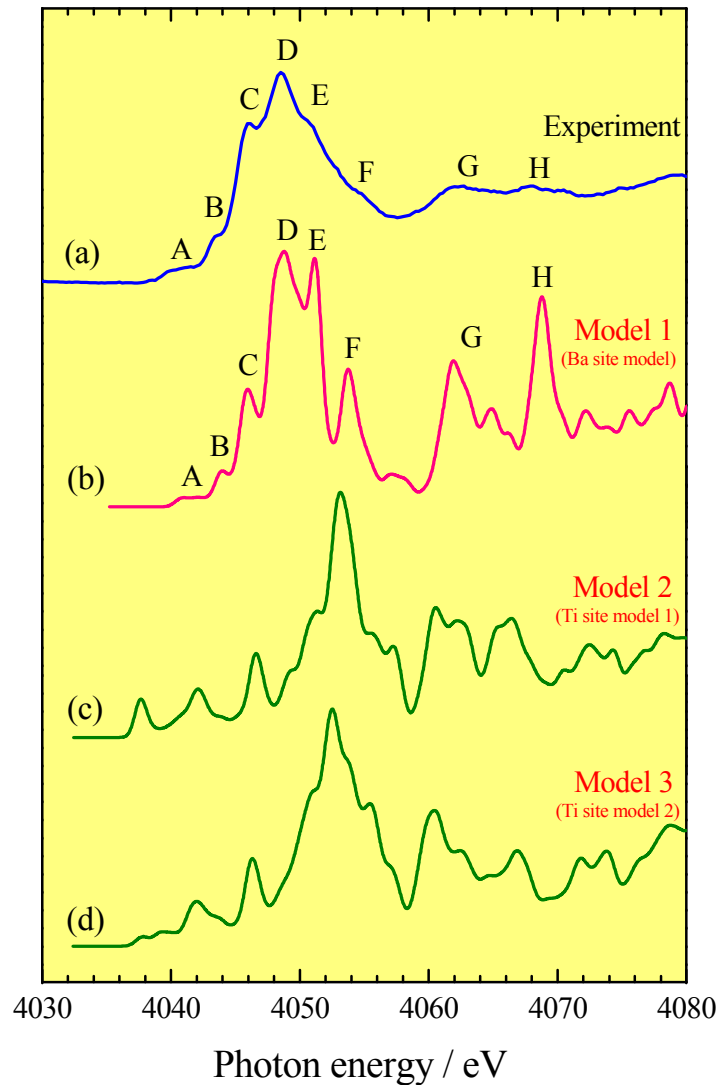


実験と計算との間で良い一致が見られる

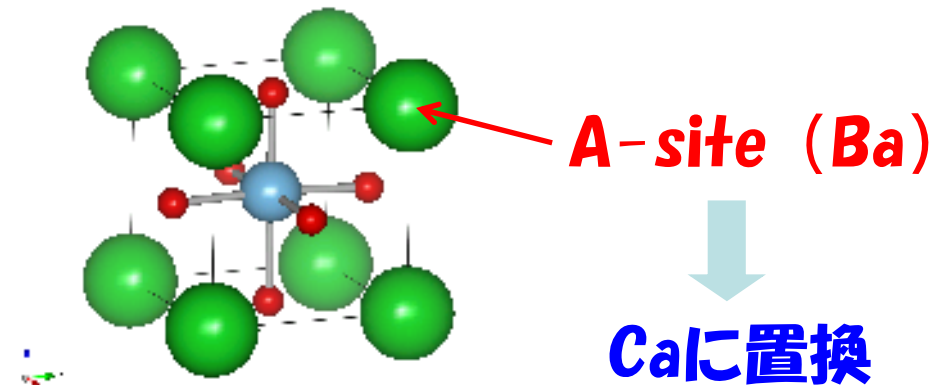
計算の妥当性

$$\Delta E = -15.8\text{eV} \quad (\Delta E/E = 0.39\%)$$

# 実験と計算の比較 – BaTiO<sub>3</sub>:Ca –



CaがA-siteのBaを置換するモデルで計算したスペクトルは実験スペクトルを良く再現している



$$\Delta E = -15.8 \text{ eV} \quad (\Delta E/E = 0.39\%)$$

# 欠陥生成エネルギー

モデル	欠陥生成エネルギー / eV
Ba site model	1.30
Ti site model 1	3.43
Ti site model 2	3.76

## Ba site model

$$E^F = E_t[\text{Ba}_7\text{CaTi}_8\text{O}_{24}] - E_t[\text{Ba}_8\text{Ti}_8\text{O}_{24}] - E_t[\text{CaO}] + E_t[\text{BaO}]$$

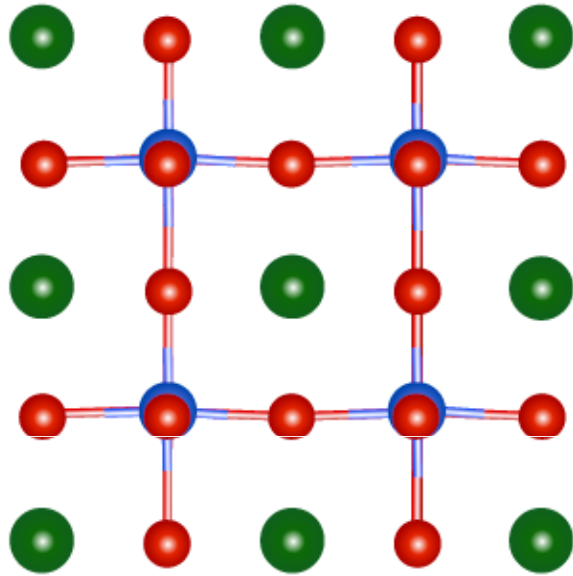
## Ti site model

$$E^F = E_t[\text{Ba}_8\text{Ti}_7\text{CaO}_{23}] - E_t[\text{Ba}_8\text{Ti}_8\text{O}_{24}] - E_t[\text{CaO}] + E_t[\text{TiO}_2]$$

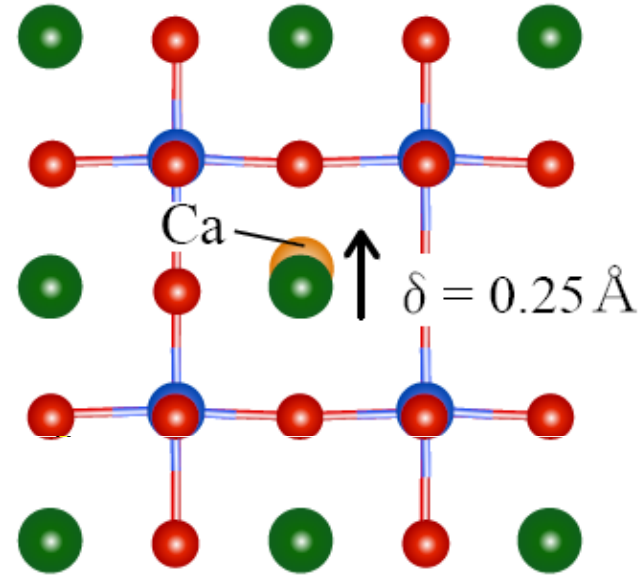
$E^F$  : 欠陥生成エネルギー

$E_t$  : 全エネルギー

# Caの局所構造



Ca添加前



Ca添加後

原子間距離(Å)		配位数
Ba-O	2.814	4
	2.829	4
	2.891	4

原子間距離(Å)		配位数
Ca-O	2.564	4
	2.780	4
	3.055	4

# まとめ / BT0:Ca

- SAGA-LS/BL15を利用した蛍光XAFS測定により  $\text{BaTiO}_3:\text{Ca}(x=0.02, 0.05)$  のXANESスペクトルを得ることができた.
- CaがA-site(Ba-site)を置換するモデルを用いて 第一原理計算により得られたXANESスペクトルは実験スペクトルをよく再現した.
- 構造最適化したCaがA-siteを置換するモデルから, Ca原子はc軸方向に変位している.
- XANESスペクトルと第一原理計算とを併用することで, EXAFS解析と同様に詳細な局所構造を明らかにすることが可能である.

# XANES (*pre-edge*領域) を利用した 解析の今後の展開 (高度化)

- 第一原理計算による *pre-edge peak* の解釈
- 高分解能測定
- スペクトルの計算精度の向上
  - ✓ 電気四重極子遷移の考慮

電場ベクトル

$$\mathbf{E}(r, t) = \mathbf{E} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$$

多極子展開

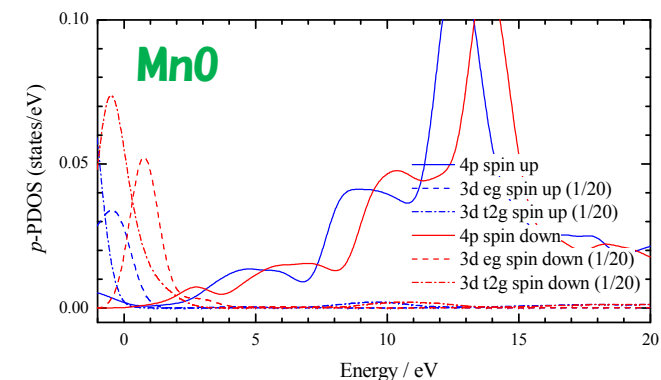
$$\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = 1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} +$$



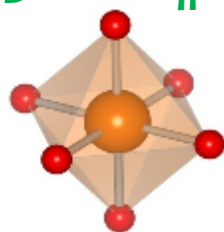
電気双極子

電気四重極子

# 第一原理計算によるpre-edge peakの解釈



regular  $O_h$

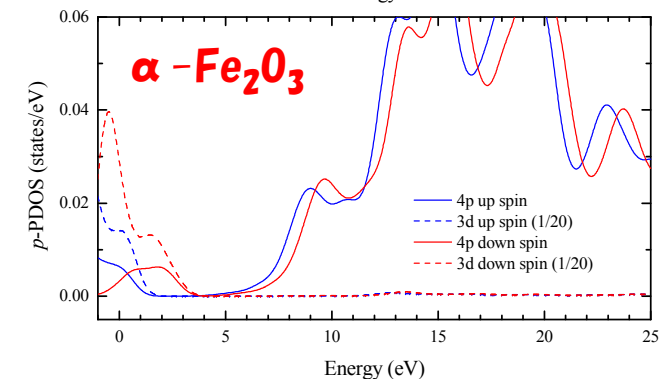


$p$ -d混成

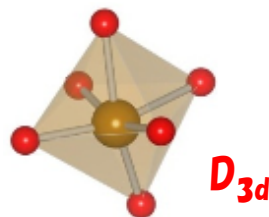
peak強度

小

弱

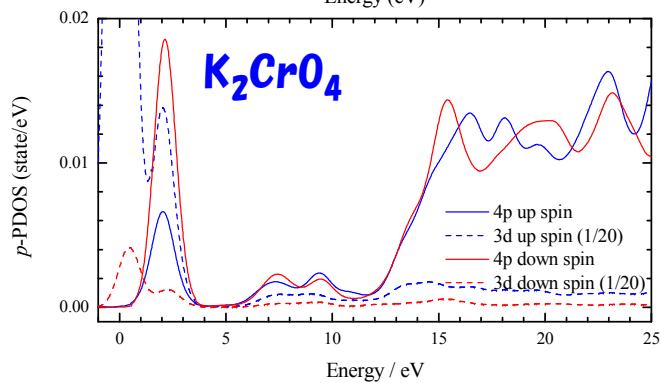


distorted  $O_h$

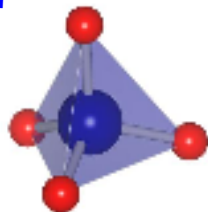


大

強



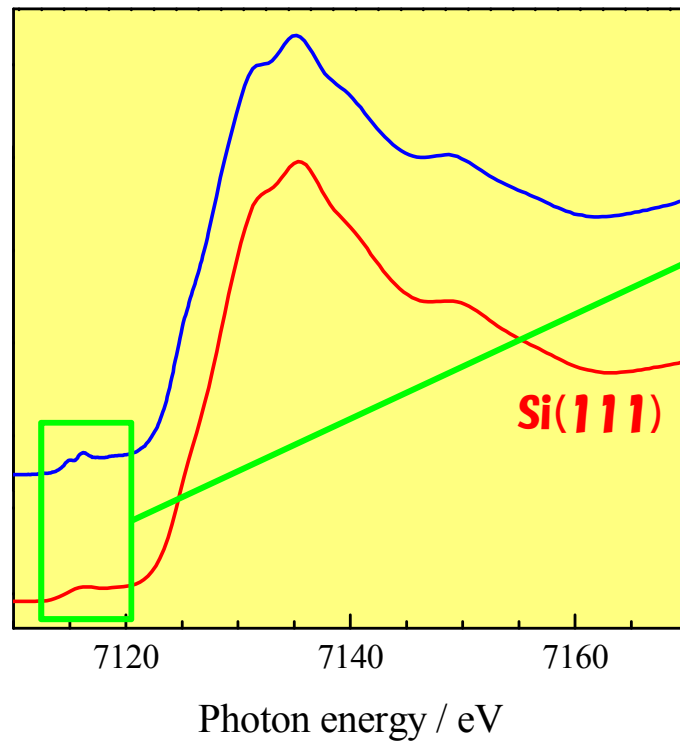
$T_d$



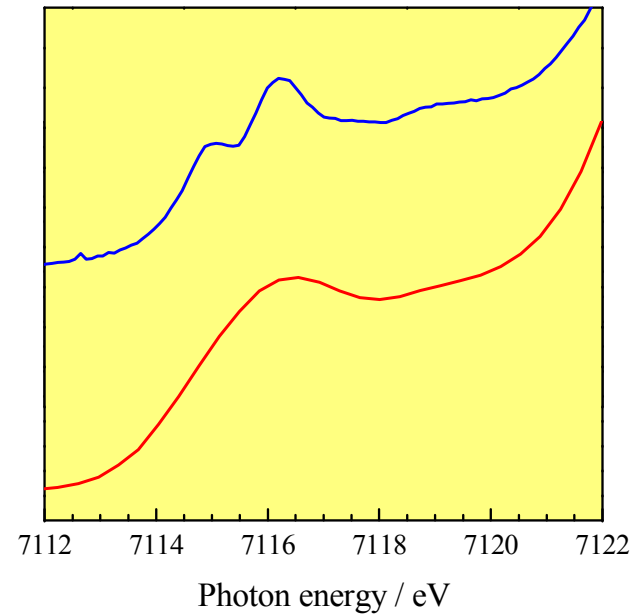


# 高分解能測定

Fe K-edge XANES Spectra  
of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$



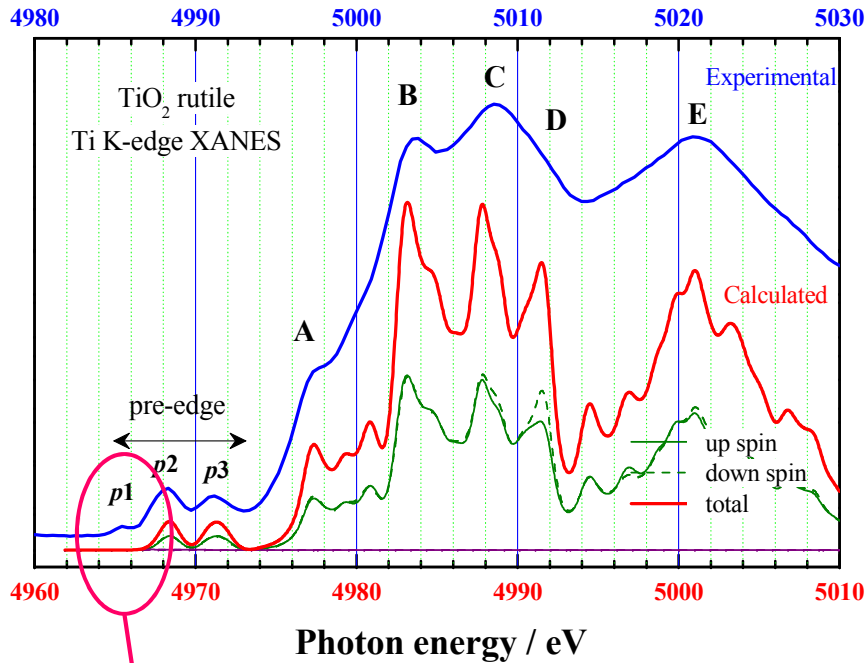
pre-edge領域の拡大図



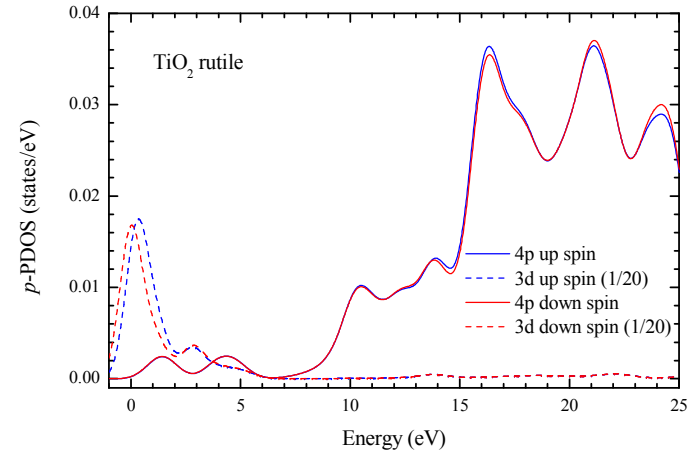
局所構造を議論するためには  
分解能が不足

# スペクトルの計算精度の向上

## 実験と計算の比較



電気双極子遷移では合わない



電気四重極子遷移を  
考慮する必要がある

# まとめ

- **XANESスペクトルと第一原理計算とを併用することにより, 立体構造を含む局所構造解析の可能性を示した.**
- **Pre-edge peakの解釈には双極子遷移だけでなく, 四重極子遷移まで考慮する必要がある.**





SAGA-LS

***Thank you for your attention !***