軟 X 線及び硬 X 線ラマン散乱による $CaCu_3Ti_4O_{12}$ の電子構造研究

Electronic Structure Study of CCTO by means of Soft and Hard X-ray Raman Scattering

手塚泰久 [A]、西山賢司郎 [A]、任皓駿 [A]、渡辺孝夫 [A]、
野沢俊介 [B]、中島伸夫 [C]、岩住俊明 [D]
弘前大院理工 [A]、物構研 PF[B]、広島大院理 [C]、大阪府大院工 [D]

A サイト秩序ペロブスカイト $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO)は、100~600K の広い温度範囲で ε~10^4 以上の非常に高い誘電率を示し、約 90K 以下でその誘電率が急激に減少する[1]。その際に構造相転移を伴わないため、電子構造の研究が重要である。これまでに、多結晶及び単結晶における Ti *K* および Cu *K* 共鳴X線ラマン散乱（XRS）とそれらの温度依存性の結果を報告してきた[2-4]。今回は、軟 X 線における Ti 2*p*, Cu 2*p*, O 1*s* 共鳴 XRS の測定を報告する。測定は KEK･PF の BL-16 で行い、試料は(100)単結晶を用いた。

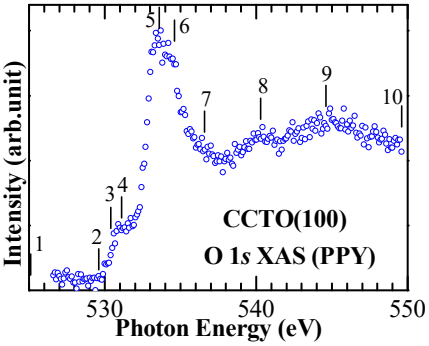


図 1　O 1*s* XAS スペクトル

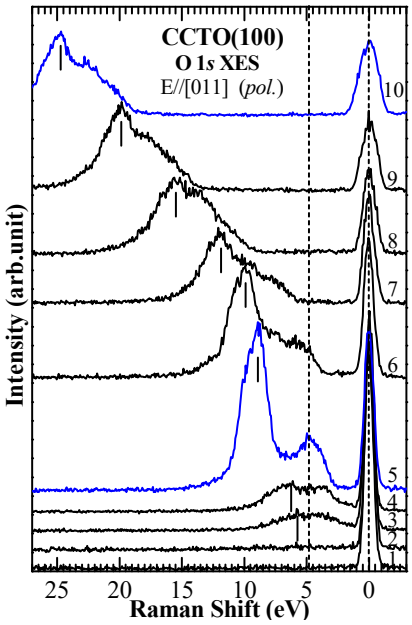


図 2 O 1*s* 共鳴 XRS スペクトル

図１は、部分発光収量法（PPY）によるO 1*s* XASスペクトルである。縦の棒線及び番号は発光測定における励起エネルギーを示している。

図２は、O *K*吸収端付近で励起したO *K*共鳴XRSスペクトルである。Cu-O結合方向である[011]軸方向の偏光励起で、偏光保存配置で測定した発光スペクトルを、エネルギー損失（ラマンシフト）に対して表示してある。励起エネルギーとともに移動している縦の棒線はO $K\alpha_{1,2}$ 蛍光を示している。O *K*吸収ピークで励起したスペクトル（5）では、明らかなラマンピークが観測されているが、これはCu-O間の強い電子相関を示していると考えられる。また、O $K\alpha_{1,2}$蛍光スペクトル(10)も単一ピークではなく、複雑な電子状態を示唆している。講演ではCuやTiの電子構造の測定結果と合わせて、誘電異常との相関を議論する予定である。

[1] A.P. Ramirez, *et al.*, Solid State Commun., **115**, 217 (2000).
[2] 手塚他、第4回物構研サイエンスフェスタ 025(2017), 186 (2016)
[3] Y. Tezuka, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 014707 (2014)
[4] Y. Tezuka, *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **220**, 114-117 (2017)

蛍光 X 線ホログラフィーによる Bi_2Te_3:Mn トポロジカル絶縁体の不純物位置の同定

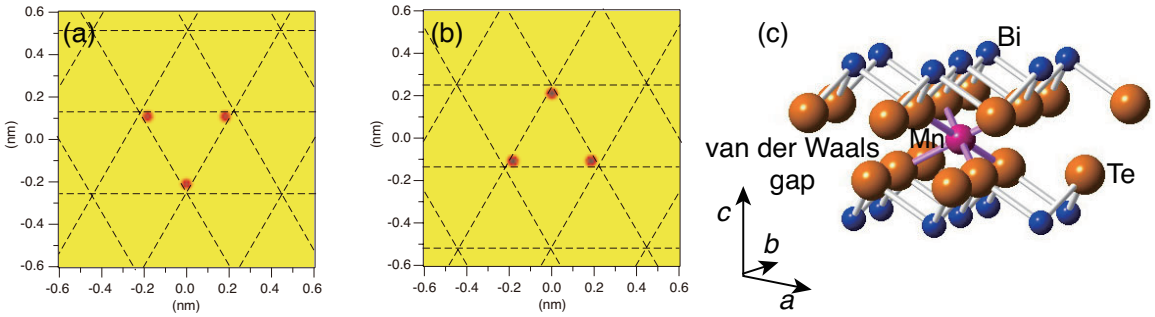
An x-ray fluorescence holographic study for the determination of the Impurity site in Mn-doped Bi_2Te_3

細川伸也、Jens R. Stellhorn・熊本大院先端、松下智裕・JASRI、
八方直久・広島市大院情報、林好一・名工大院工、佐々木実・山形大理

Bi_2Te_3 は *p* 型縮退半導体で、熱電材料としてよく用いられてきたが、遷移金属を添加することにより、安定にトポロジカル絶縁体として振舞うことが知られるようになった[1]。層状構造を持つ Bi_2Te_3 に添加される元素の位置を実験的に求めるために、これまで主として XAFS 法や理論計算による研究が行われてきたが、あまり決定的な結果は得られていなかった。われわれは、$Bi_2Te_3Mn_{0.1}$ について Mn *Kα* 蛍光 X 線ホログラフィー（XFH）実験を行った。通常のフーリエ変換による解析では、得られた弱い原子イメージはノイズと区別が非常に困難であったが、スパースモデリングである L1 正則法を取り入れた結果、Mn 不純物の位置が次第にはっきりと再構築された[2]。

下図はその一例である。(a)、(b)はそれぞれ Mn 原子から z = ±0.13 nm の(001)面に現れた原子イメージを示す。明瞭な正三角形が、Mn 原子の上下で向きを変えて観測できた。この実験結果は、(c)に示すように Mn 原子が Bi_2Te_3 の層間にある正八面体ポケットに収まっていることを明瞭に示している。また、z = 0 nm の(001)面には、Mn 原子が Te サイトを置換することを示す六角形のイメージが観測された。別途に測定を行った Mn *K* XAFS の結果より、層間ポケットと置換がおよそ 3:2 の割合で、Mn 不純物が Bi_2Te_3 内に位置することがわかった。

この研究は JSPS 科研費基盤（B）（17H02814）、新学術領域研究「3D 活性サイト科学」（26105006、26105013）および「疎性モデリング」（16H01553）の支援を受けた。



[1] H.-J. Kim et al., Phys. Rev. Lett. 110, 136601 (2013).
[2] S. Hosokawa et al., Phys. Rev. B 96, 214207 (2017).

共鳴X線発光分光による光触媒 Au/TiO_2の電子状態の研究
Resonant X-ray emission spectroscopy of Au/TiO_2 photocatalyst

中島伸夫[A]、大城佳祐[A]、手塚泰久[B]、足立純一[C]、野澤俊介[C]

[A]広島大院理、[B]弘前大院理工、[C]KEK−PF

光触媒の代表物質であるTiO_2にAu微粒子を担持したAu/TiO_2ナノ粒子は可視光活性を示すため、人工光合成物質への応用が期待されている。Au 微粒子の表面プラズモン共鳴が触媒作用の鍵であるが、これが母体 TiO_2の電子状態とどう結びついて可視光活性が現れるのかは未解明である。そこで、蛍光線検出による高エネルギー分解能 X 線吸収分光法（HERFD-XAFS）を用いてこれを解明することを目的として実験を行った。

作製した Au/TiO_2ナノ粒子に対し、入射 X 線エネルギーを連続的に変えながら測定した Ti K 吸収端の共鳴 X 線発光スペクトルの二次元強度図の一例を図に示す。強度図を *x* 軸に射影して得られる全蛍光収量スペクトル（TFY-XAS）を上に示す。TFY-XAS では Ti 3d 電子状態を反映した4つのピークが重なって測定されるのに対し[1]、強度図ではそれらが分離して観測されている。特に、3d 局在準位（白枠）に対応する弱い構造は、触媒活性と関係があると報告されている[2]。Au 担持の有無にかかわらず、この 3d 局在準位（localized）は通常の Ti K$\beta_{1,3}$発光を担う非局在準位（delocalized）よりも1.5 eV程度高束縛エネルギー側にシフトしていることが分かった。さらに、Au/TiO_2ではTiO_2に比べて紫外線照射によるこの局在準位の強度変化が小さいことも分かった。これは、Au 微粒子の表面プラズモン共鳴により、紫外線の有無にかかわらず Ti 3d 局在準位に電子を供給しているためと解釈することができる。これが、可視光に対する Au/TiO_2の触媒活性の高さに繋がっていると理解することができる。

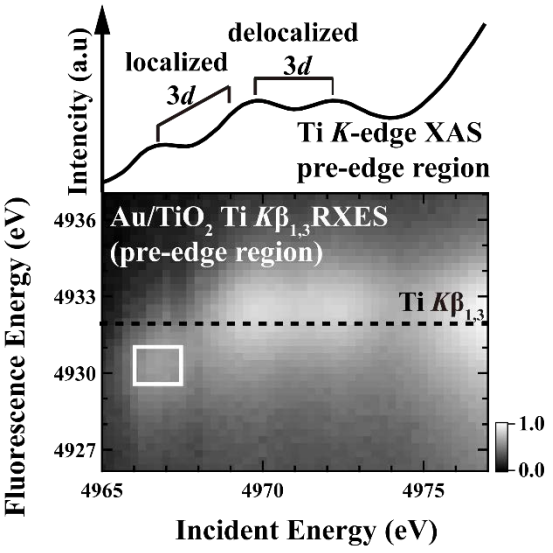


図. Au/TiO_2ナノ粒子の Ti pre-*K* 吸収端領域の共鳴 X 線発光分光の二次元強度図

[1] T. Uozumi *et al*., Euro. Phys. Lett. **18**, 85 (1992).
[2] L. Amidani et al., Angew. Chem. Int. Ed. **54**, 5413 (2015).

エレクトライド物質 LaScSi における格子間水素の電子状態
Electronic structure of interstitial hydrogen in electride material LaScSi

平石 雅俊 [1], 小嶋 健児 [1,2], 岡部 博孝 [1,2], 竹下 聡史 [1], 幸田 章宏 [1,2],
門野 良典 [1,2], Wu Jiazhen[3], 飯村 壮史 [3], 細野 秀雄 [3,4]
[1]KEK 物構研, [2]総研大, [3]東工大フロンティア研, [4]東工大元素センター（MCES）

エレクトライドは、電子がアニオンとして振る舞う物質の総称であり、高い電子移動度や低い仕事関数を示すことから注目を集めている。その候補物質である LaScSi は空間群 *I*4/*mmm* で表され [1]、La_4の 4 面体とLa_2Sc_4の 8 面体が作る空隙（V, V'）に対し、元素あたり最大で 1.5 個の水素を収納できることが昇温脱離ガス分析（TDS）により明らかになっている [2]。この水素吸蔵プロセスに関して近年の DFT 計算などから、水素がまず V サイト、続いて V' サイトへと収納される段階的なプロセスが提案されている。また、2 つの空隙において、水素の濃度に依存して電子が局在した領域が存在していることも DFT 計算によって明らかになっており、さらに、水や空気への耐性を示すことから [2]、 安定なエレクトライド物質として、その特性や応用に関して注目を集めている。特に、表面に Ru を担持することで高効率のアンモニア合成触媒として機能することが見出され、水素を空隙に出し入れする反応により Ru の水素被毒を防ぐメカニズムが提案されていることから [2]、水素の電子状態に関しても注目を集めている。

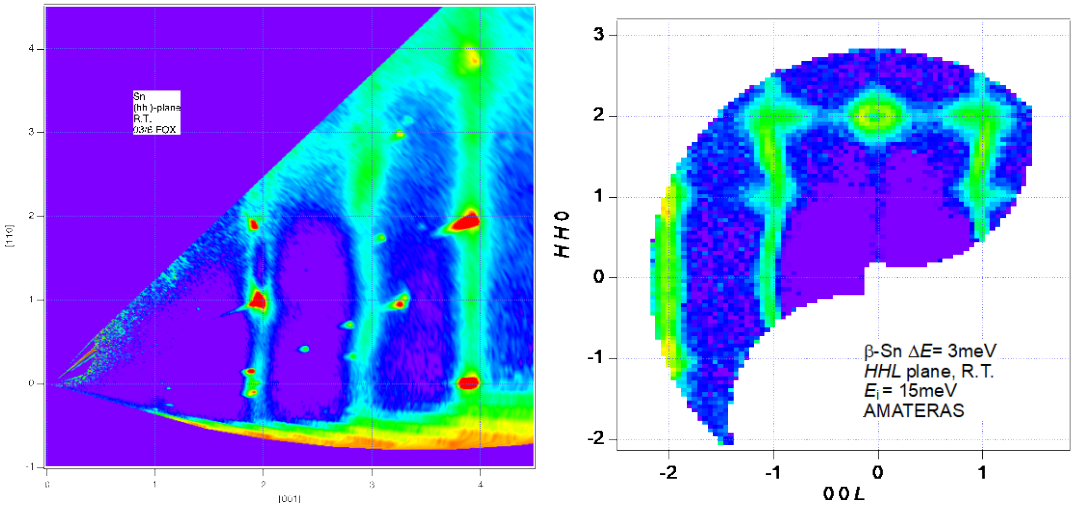
我々は、LaScSi における水素の電子状態（格子間位置、荷電状態）を調べる目的でミュオンスピン回転実験（μSR）を J-PARC MLF 実験施設の S1 ビームラインに設置された ARTEMIS 分光器にて行なった。試料に打ち込まれたミュオンは、局所的な電子状態を反映して Mu^+、Mu^0、Mu^-の荷電状態（それぞれ H^+、H^0、H^-に相当）を取りうるが、実験の結果、LaScSi では 4 K から 315 K において、Mu^0は存在せず、Mu^-もしくは Mu^+の状態であることが明らかになった。また、構成元素の核磁気モーメントが作り出す微小な内部磁場分布に関して、実験値とシミュレーションとの比較を行い、ミュオンが V と V' の両方に存在していることを見出した。講演では、実験結果の詳細について報告し、LaScSi 中における希薄水素の電子状態について議論する予定である。

[1] B. Chevalier, *et al.*, Chem. Mater. 22, 5013 (2010)
[2] Jiazhen Wu, *et al.*, Adv. Mater. 29, 1700924 (2017)

β−Sn のフォノンと熱散漫散乱
Phonon dynamics and diffuse scattering in □-Sn

高橋美和子 [1]・河村聖子 [2]・中島健次 [2]・小林伸彦 [1]
筑波大数理物質 [1]、原研 J-PARC [2]

β−Sn で観測される異方的な散漫散乱の起源、及びこれとα□β構造相転移との関係を調べるために、β−Sn 単結晶の非弾性散乱測定を J−PARC MLF の BL14 に設置された冷中性子ディスクチョッパー型分光器 AMATERAS を用いて行った。HHL 面上で観測される筋状の散漫散乱と、今回測定した非弾性散乱強度分布を下図に示す。[110]方向に伸びた強度分布がどちらにもほぼ同様の強度分布で観測されており、異方的な散漫散乱がフォノンに起因する熱的なものであることを示している。発表では得られたフォノン分散と計算との比較や構造相転移による変化についても議論する予定である。



図：HHL 面上の中性子散乱強度分布。2 軸モード（左）とΔE=3meV の非弾性散乱モード（右）の結果。

ペロブスカイト型有機・無機複合化合物における有機部の構造とゆらぎ

Structure and Fluctuations of Organic molecules in Organometal Halide Perovskites

高橋美和子 [1]、Kayesh Md Emrul[1]、 森田敦 [1]、川崎卓郎 [2]、大原高志 [2]、宗像孝司 [3]、野田幸男 [2,4]
筑波大数理物質 [1]、原研 J-PARC [2]、総合科学研究機構 [3]、東北大多元研 [4]

ペロブスカイト型 有 機 無 機 複 合 化 合 物 ・・.・・.・AX. ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ は特出した光起電力効果を示し、高効率の太陽電池材料として注目を集めている物質群である。一連の物質は構造不安定性から温度、圧力の外場下で逐次的な構造相転移を起こす。無機部の八面体の歪み、有機部の回転配向の乱れと無機–有機間の水素結合が相転移機構に大きな影響を与えていると考えられるが、重原子の存在のために有機部分の詳細な構造は X 線回折のみで決定することは難しく、各相の構造についての報告は様々である（図１）。本研究では、鉛フリーペロブスカイト化合物・・.・・.・・・・.・・・・・・・・・・・・・について中性子線・X 線を相補利用した構造解析測定を行い、有機部分の詳細な構造とその相転移における変化を調べている。今回は X=I, Br についての室温における測定結果について報告する。中性子回折測定は J-PARC MLF の BL18 に設置された特殊環境微小単結晶中性子解析装置 SENJU を用いて行った。X=I についての最近の報告によると、有機部は室温相において[001]に配向するとされているが[3]、今回の解析結果には有機部に明確な配向性はみられず、従来の報告の通り方向に関してはランダムに近いことが示された（図２）。

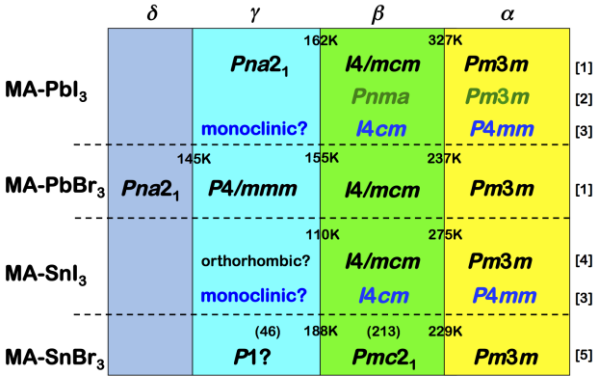


図 1：・・.・・.・AX. の逐次構造相転移における各相の結晶構造.

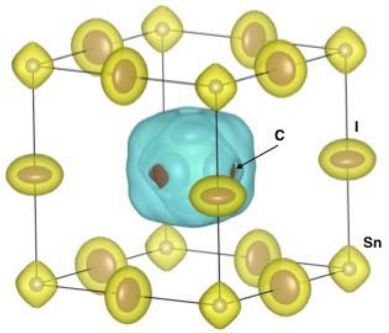


図2：・・.・・.・SnI.の核密度(中性子散乱長密度)の等価面。無機原子の非等方性温度因子の楕円も示す。青色部分が水素原子による負の核密度.

[1] A. Poglitsch and D. Weber: J. Chern. Phys. 87 (1987) 6373.
[2] T. Oku : "Solar Cells – New Approaches and Reviews", Chapter 3, ed. L. A. Kosyachenko, INTEC (2015).
[3] C. C. Stoumpos, et al. : Inorg. Chem. 52 (2013) 9019.

[4] Y. Takahashi et al. : Dalton Trans. 40 (2011) 5563.
[5] I. Swainson et al. Acta Cryst. B66 (2010) 422.

大気非曝露搬送系を用いた *ex situ* 蛍光収量軟 X 線吸収分光による二次電池電極材料の電子状態解析

Electronic-Structure Analyses for Rechargeable-Battery Electrode Materials by *Ex situ* Fluorescence-Yield Mode Soft X-ray Absorption Using a Transfer System without Air Exposure

朝倉大輔、須田山貴亮、松田弘文、細野英司
産業技術総合研究所

近年、車載用リチウムイオン電池のさらなる高性能化（高出力、高容量、高安定性、低コスト）が強く求められている。中でも既存電極材料（特に正極材料）の性能改善や新規電極材料の開発が急務となっている。そのためには、これまでの化学・材料科学的な知見や構造物性的な知見に加え、電子物性的な観点に基づいたマテリアルデザインを行うことが必要である。正極材料における充放電反応において、最も重要な役割を担っているのは、正極活物質に含まれる遷移金属の 3*d* 軌道と酸素等の配位子 2*p* 軌道である。これらの軌道の情報を明らかにするために、軟 X 線吸収分光（XAS）等による遷移金属元素の 3*d* 軌道の直接観測から、価数のみならず、結晶場分裂やスピン状態、電荷移動などの情報を抽出することによって、充放電に伴う電子状態変化・酸化還元反応を明らかにすることが急務となっている。

酸化還元反応を正しく観測するためには軟 X 線分光においてもオペランド測定が望ましく、我々を含む複数のグループが二次電池のオペランド測定系の構築に取り組んでいるところであるが[1,2]、まだ一般的ではない。したがって、依然として *Ex situ* 測定の重要性も高く、多くの電極材料の *Ex situ* XAS 測定が盛んに行われている。*Ex situ* XAS においても電極材料の酸化還元反応をできるだけ正しく観測する上で、試料である充放電後の電極を一切大気に曝さない搬送系の使用は必須であり[3,4]、我々のグループでも同手法による様々な試料の XAS 測定に取り組んでいる。今回は、これまでに PF BL-7A で実施した $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 正極等の蛍光収量法による XAS 測定の結果について報告する[3-5]。

[1] D. Asakura *et al.*, Electrochem. Commun. **50**, 93 (2015).
[2] K. Nakanishi *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **85**, 084103 (2014).
[3] D. Asakura *et al.*, ChemPhysChem **17**, 4110 (2016).
[4] D. Asakura *et al.*, AIP Adv. **6**, 035105 (2016).
[5] Y. Ogasawara *et al.*, J. Power Sources **287**, 220 (2015).