

トリアルユース課題実施報告書

実施課題番号：2003B0485-NI-np

実施課題名：クロマイト系機能性セラミックスにおける超微量ドーパントの XAFS

実験責任者所属機関及び氏名：松下電子部品（株） 森分 博紀

使用ビームライン：BL01B1

実験結果：

【Introduction】 クロマイト系セラミックスは、工業的に多彩な応用分野を持つ。マグネシウムとの複合酸化物は、自動車用触媒の温度センサー用として商品化されている。ランタンとの複合酸化物は、高温用の抵抗発熱体として商品化されているとともに、広範囲の酸素分圧下で安定に高い p 型伝導を示し、酸素イオン伝導度は極めて小さいことから、酸化物燃料電池のセパレータ材料として応用開発研究が各方面で進められている。このように重要なクロマイト系材料であるが、従来までの研究は、数%オーダーの添加元素を導入して、その存在形態をせいぜい粉末X線回折法のリートベルト解析を行なう程度であり、試行錯誤的に材料開発が行われてきたにすぎない。我々は、数年に亘り、クロマイト系セラミックスにおいて系統的な第一原理計算を行い、多くのドーパントについての基礎データを積み上げてきた[1-3].

本研究のねらいは、これまでの微量ドーパントの局所環境についての理論計算結果を XAFS 法により実験的に検証することである。これまでに理論計算により、従来の『常識』を覆す結果を得ており、この結果が確認できれば、新しい材料のフロンティアを開拓できる可能性がある。産業的な波及効果も大きいことが期待できる。XANES 領域の実験結果と、京都大学及び東京大学の共同研究者による第一原理バンド計算結果を照らし合わせることで、局所環境や電荷状態を定量的に把握することを目指す。また、EXAFS 領域での実験も行い、結合距離の高精度データを得る。

【Methodology】 ドーパント近傍の局所環境を精緻に解析するために、ドーパント間の相互作用が無視できるぐらいの超微量ドーパント系を取り扱う必要がある。本実験では主にランタンクロマイトを母相として、Zn, Ga, 及び Y をドーパした系を研究対象としている。京都大学の共同研究者による研究の結果、19 素子 SSD と Si(311)分光結晶を併用することで、ppm オーダーの超微量でも十分な S/N 比とエネルギー分解能を両立できることが分かっている [4]. このような測定が可能なのは SPring-8 だけである。本研究においても、SPring-8 BL01B1 での 19 素子 SSD を用いた蛍光収量法で測定を行なった。

XANES 領域の解釈は、第一原理バンド計算法の一つである OLCAO 法を用いて行った。[5-7] 計算には 100 原子程度のスーパーセルを用い、電子が遷移した際に生じる内殻空孔効果を取り入れた。基底状態と終状態の計算を別々に行い、両状態の全エネルギー差を理論的な遷移エネルギーとして用いた。

【Results and Discussion】 下図に標準物質として測定された、ZnO, β -Ga₂O₃, Y₂O₃からの Zn-K, Ga-K, Y-K XANES を理論スペクトルとあわせて示す。ZnO はウルツ鉱型構造を有しており Zn は 4 配位である。一方で β -Ga₂O₃では 4 配位 Ga と 6 配位 Ga が一対一で共存しており、Y₂O₃ 中では二つの Y サイトが 6 配位である。理論スペクトルにおいては、それぞれ 108, 120, 80 原子からなるスーパーセルを用いた。二種類のカチオンサイトを有する β -Ga₂O₃, Y₂O₃ においては、各サイトからのスペクトルを別々に計算し、足し合わせたものを理論スペクトルとして用いている。配位数が異なる各化合物に関して、理論スペクトルが系統的に実験スペクトルを再現していることが分かる。理論的に求められた遷移エネルギーに関しても、各吸収端において実験遷移エネルギー値の 1%未満の誤差で、再現していることが分かる。以上のことから、異なる環境にある異種のドーパントについて、第一原理バンド計算を組み合わせることで、精緻な解析を系統的に出来ることがわかった。

超微量ドーパ系 XANES スペクトルに関しても同様の手法を用いて解析中である。本実験により、クロマイト系セラミックス中のドーパント近傍の局所構造の解明が期待される。

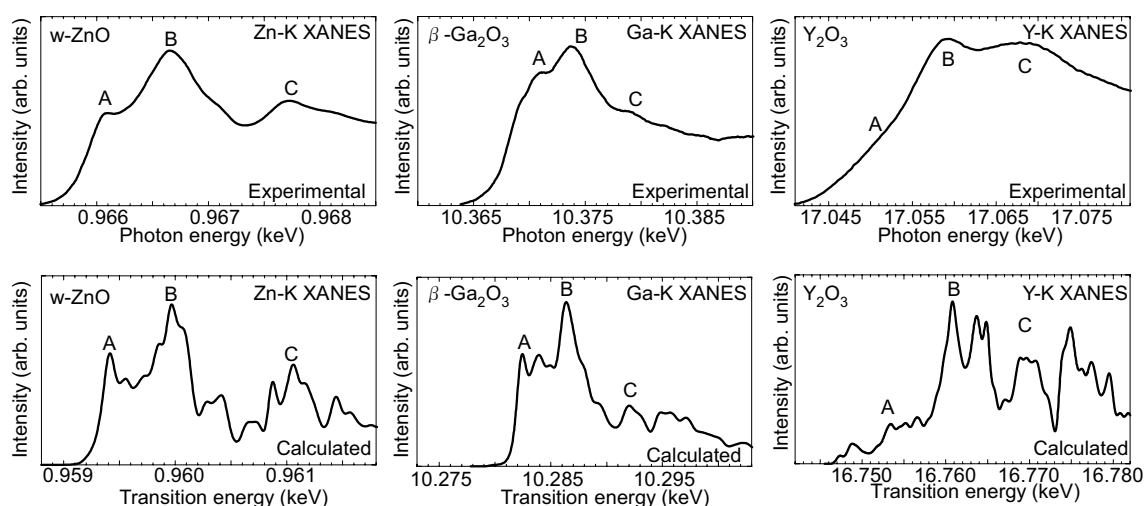


Fig. Experimental and theoretical XANES of w-ZnO, β -Ga₂O₃, and Y₂O₃.

【References】

- 1) H. Moriwake, I. Tanaka, F. Oba, Y. Koyama and H. Adachi, Phys. Rev. B 65, 153103 (2002).
- 2) H. Moriwake, I. Tanaka, K. Tatsumi, Y. Koyama, H. Adachi, H. Yakabe, and I. Yasuda, Mater. Trans 43, 1456 (2002).
- 3) H. Moriwake, I. Tanaka, F. Oba, Y. Koyama and H. Adachi, Int. J. Quant. Chem. 91, 208 (2003).
- 4) I. Tanaka, T. Mizoguchi, M. Matsui, S. Yoshioka, H. Adachi, T. Yamamoto, T. Okajima, M. Umesaki, W. Y. Ching, Y. Inoue, M. Mizuno, H. Araki, and Y. Shirai, Nature Materials 2, 541 (2003).
- 5) W. Y. Ching, J. Am. Ceram. Soc. 73, 3135 (1990).
- 6) S. D. Mo and W. Y. Ching, Phys. Rev. B 62, 7901 (2000).
- 7) T. Mizoguchi, I. Tanaka, S. Yoshioka, M. Kunisu, T. Yamamoto, and W. Y. Ching, Phys. Rev. B submitted.