

# 材料解析における ELNES/XANES の 第一原理計算

溝口照康\* 栃木栄太<sup>1)</sup>\* 柴田直哉<sup>2)</sup>\*  
幾原雄一<sup>3)</sup>\* 松永克志<sup>\*\*\*</sup>

## 1. はじめに

電子線エネルギー損失スペクトル(EELS)は主に透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて測定され、最新の球面収差補正装置を備えた走査 TEM(STEM)を用いることにより原子分解能でスペクトルを取得することができる<sup>(1)-(3)</sup>。また、シンクロトロン放射光を用いて測定される X 線吸収スペクトル(XAFS)は高輝度光源と高感度検出器を組み合わせることにより高い検出感度と時間分解能でスペクトルを取得することができる<sup>(4)(5)</sup>。EELS および XAFS スペクトルにあらわれる吸収端近傍微細構造はそれぞれ ELNES および XANES と称され、内殻電子が伝導帯に遷移する際の吸収スペクトルに対応している。ELNES と XANES における電子遷移が電気双極子遷移の選択則に従うため、ELNES/XANES のスペクトル形状は伝導帯の部分状態密度を反映する。つまり、ELNES/XANES は注目する元素の配位環境や化学結合に関する情報を有している。

一方で、ELNES/XANES スペクトルから原子配列・電子構造に関する情報を抽出するためには ELNES/XANES の理論計算が不可欠である。ELNES/XANES スペクトルの第一原理計算は近年盛んに行われており、一電子近似に基づく計算だけではなく、二粒子や多粒子理論に基づく計算も行われている<sup>(6)-(8)</sup>。また、材料科学の分野では ELNES/XANES が粒界や表面といった格子欠陥の解析に用いられている。格子欠陥から取得される実験スペクトルを解析するためには、格子欠陥の複雑な原子配列を考慮した負荷の高い理論計算が要求される。最近ではそのような負荷の高い計算を高精度かつ高速に行うことのできる計算法も開発されている<sup>(9)-(12)</sup>。本稿では主に格子欠陥の ELNES/XANES を計算するのに有効な高精度・高速 ELNES/XANES 計算の基礎と応用について紹介する。また最後に ELNES/XANES 理論計算に関する最近の話題に触れる。

## 2. 高精度・高速 ELNES/XANES 理論計算法の基礎

ELNES/XANES スペクトルの理論計算において内殻電子が励起した際に生じる内殻空孔の効果を考慮することが重要である。図 1 (a) (b)には酸化マグネシウム(MgO)の Mg-K 端の実験スペクトルと計算スペクトルを示す。内殻空孔を含

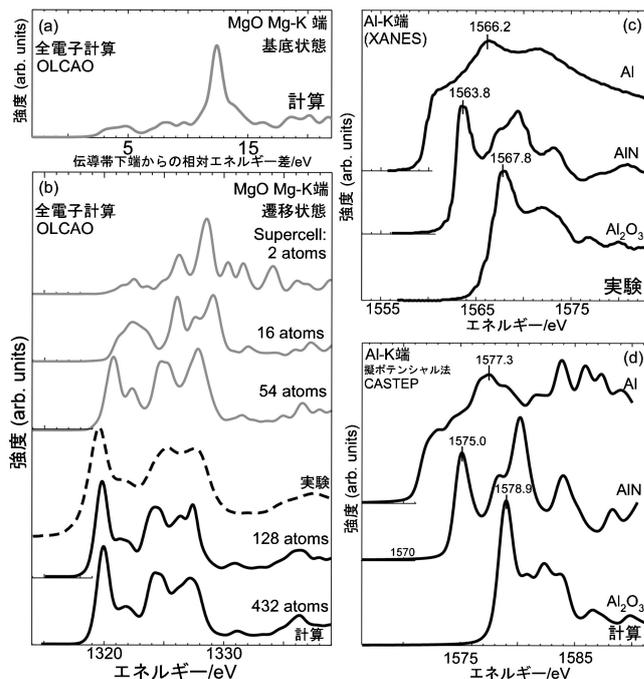


図 1 (a), (b) MgO MgK 端計算スペクトルのスーパーセルサイズ依存性と実験スペクトルとの比較。計算は第一原理 LCAO 法の OLCAO コードを用いた。(c), (d) Al, AlN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の Al-K 端の計算スペクトルと実験スペクトルとの比較。計算には第一原理擬ポテンシャル法の CASTEP コードを用いた。

\* 東京大学生産技術研究所; 准教授(〒153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1)

\*\* 東京大学総合研究機構; 1) 助教, 2) 准教授, 3) 教授

\*\*\* 名古屋大学工学研究科; 教授

First Principles Calculation of ELNES/XANES for Materials Science; Teruyasu Mizoguchi\*, Eita Tochigi\*\*, Naoya Shibata\*\*, Yuichi Ikuhara\*\* and Katsuyuki Matsunaga\*\*\* (\*Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Tokyo. \*\*Inst. Eng. Inn., University of Tokyo. \*\*\*Nagoya University, Nagoya)

Keywords: first principles calculation, ELNES, XANES, core-loss spectroscopy, atomic and electronic structure

2014年 6月19日受理[doi:10.2320/materia.53.414]

まない基底状態の計算においては実験スペクトルを再現することはできない。一方で、内殻空孔を考慮しても、小さなスーパーセルでは内殻空孔を導入した原子間の相互作用が大きく実験スペクトルを再現できない。内殻空孔間の相互作用を小さくするために大きなスーパーセルを用いる必要がある。図1(b)から54原子のスーパーセルではスペクトルの再現性が改善しており、一方で128原子以上ではスペクトル形状がほぼ変化しないことが分かる。つまりMgOのMg-K端を正確に計算するためには、54~128原子程度の大きさのスーパーセルを用いなければならない。

このようなELNES/XANESの理論計算では内殻空孔を考慮するために、内殻軌道を計算する全電子計算が用いられてきた。一方で、内殻軌道は計算負荷がかかる割に化学結合にあまり関与しないため、価電子帯が主に関係する材料物性を計算する際には擬ポテンシャル法のような内殻軌道をあらかんに計算しない手法が用いられてきた。つまり、擬ポテンシャル法を用いたELNES/XANES理論計算が可能になれば計算速度が向上し、大規模なELNES/XANES計算が可能になる。

近年擬ポテンシャルを用いたELNES/XANESの第一原理計算が開発されており、スペクトル形状だけでなく、スペクトルのChemical shiftも高精度に計算できるようになってきている<sup>(9)-(12)</sup>。内殻軌道を計算しない擬ポテンシャル法では、内殻空孔効果を厳密には取り入れることができない。そこで内殻空孔を含んだ擬ポテンシャル(励起擬ポテンシャル)を作製し、それを励起原子に用いることで内殻空孔効果を計算にとり入れた。また従来行われてきた全電子計算法では基底状態と遷移状態の全エネルギー差から遷移エネルギーを求めてきたが、擬ポテンシャル法では内殻軌道を含んでおらず全エネルギー差だけから遷移エネルギーを算出することはできない。この問題を解決するために遷移エネルギーに対する内殻軌道の寄与を孤立単原子の計算によって取り入れた<sup>(10)(12)</sup>。図1(c)(d)にAl, AlN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のAl-K端の実験スペクトルと計算スペクトルの比較を示す。計算には第一原理擬ポテンシャル法のCASTEPコードを用いた<sup>(9)</sup>。Al, AlN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のAl-K端にはそれぞれ約2.4 eV, 約4.0 eVのChemical shiftが観察されるが、上述の手法を用いることで擬ポテンシャルでもそのChemical Shiftを再現できることが分かる。この擬ポテンシャル法の最大の利点は計算速度である。実際に全電子計算法のWIEN2kコードとSCF計算の速度を比較すると、擬ポテンシャル法のCASTEPコードは約3倍近く高速である。つまり同手法は格子欠陥から取得されたELNES/XANESを計算する場合に非常に有効である。次に、本手法を界面等の格子不整合領域に利用した例を紹介する。

### 3. ELNES/XANES 理論計算を用いた材料研究

#### (1) 金属/酸化物異相界面のELNES

まず金属/酸化物異相界面のELNESについて示す<sup>(13)(14)</sup>。金属とセラミックスの複合材料は先端材料分野に

において重要な役割を果たしている。その物性は金属/セラミックス異相界面の性質に依存しており、界面近傍の原子・電子構造の理解は不可欠である。特に金属と酸化物の格子ミスフィットが大きい場合は非整合界面が形成される。ここでは約31%と非常に大きな格子ミスフィットを有するNi(111)/cubic-ZrO<sub>2</sub>(111)非整合異相界面のO-K ELNESについて紹介する。この場合Niとcubic-ZrO<sub>2</sub>をそれぞれ2および3倍したスーパーセルを作製し格子ミスフィットを補償した<sup>(13)</sup>。計算には酸素終端モデルの99原子からなるスーパーセルを用い、スピン分極も考慮した。計算には第一原理擬ポテンシャル法のCASTEPコードを用いた。界面近傍の原子構造を図2(a)(b)に示す。同界面にはNiのOn-top位置にある酸素(O<sub>ontop</sub>)とBridge位置にある酸素(O<sub>bridge</sub>)が存在しており、両サイトのO-K端をそれぞれ計算した。計算スペクトルと実験スペクトルとの比較を図2(c)に示す。バルクの計算スペクトルは9.6 mol% Y安定化cubic-ZrO<sub>2</sub>(YSZ)から得られた実験スペクトルをよく再現している。Ni/ZrO<sub>2</sub>界面における実験スペクトルは約1.5 nmの電子プローブをもちいて測定した。界面から取得された実験スペクトルでは、全体的なスペクトル形状はバルクのものとは大きく変わらないが、ピークCの強度が上昇しピークDが不明瞭になっていることが分かる。そのような実験スペクトルで得られた変化は計算スペクトルでもあらわれている。電子構造を解析した結果、観察されたスペクトルの変化はNiとOとの結合に起因していることが分かった<sup>(14)</sup>。つまりNi/ZrO<sub>2</sub>の酸素のK端ではピークCおよびD付近に界面化学結合に関する情報が含まれていることを示している。

#### (2) 触媒関連物質のELNES/XANES

次に触媒関連物質への応用を示す<sup>(15)</sup>。ELNES/XANES

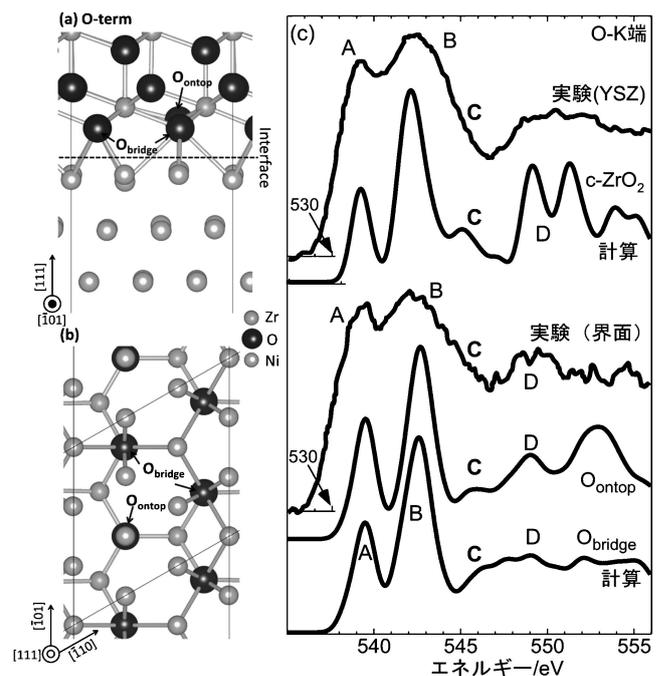


図2 (a),(b)Ni(111)/cubic-ZrO<sub>2</sub>(111)異相界面モデル。(c)酸素K端スペクトルの実験と計算の比較。

は触媒化学の分野でも広く用いられており、スペクトルから貴金属/酸化物界面の原子・電子構造が解析されている。ここでは貴金属(Au, Ag, Cu, Pt)とルチル型  $\text{TiO}_2$ (110)界面における酸素 K 端スペクトルの第一原理計算の結果を示す。計算には CASTEP コードを用いた。 $\text{TiO}_2$ (110)表面の Ti 同士を架橋している Bridge-O が欠損している還元表面を仮定した。同表面において貴金属元素の最安定吸着サイトを調べ、Bridge-O が元々占有していたサイト(Bridge site)がすべての貴金属で安定なことが分かった。同サイトに吸着した単 Au 原子は実際に観察されている<sup>(15)</sup>。貴金属に最近接の酸素サイト(O\*)からの O-K 端の計算結果を図 3 に示す。バルク  $\text{TiO}_2$  の O-K 端は実験スペクトルをよく再現している。またバルク  $\text{TiO}_2$  の O-K 端と比較して貴金属が Bridge site に吸着すると図中矢印で示した部分にスペクトルの変化があらわれる。貴金属間のスペクトルの違いをみると Au, Ag, Cu ではほとんどスペクトルに変化があらわれない。つまり貴金属種によらず酸素は類似の電子構造を有していることがわかる。一方で Pt においては矢印で示したピークが大きく低下していることが分かる。各元素の化学結合を調べた結果を図 4 に示す。Pt は他の貴金属と比較して吸着エネルギーが大きい。Pt と Ti との Bond overlap population (BOP) が大きいことから、Pt の強い吸着は Pt と Ti との強い共有結合に起因しており、そのような特異な電子構造が O-K 端に影響を与えていることが分かった。

### (3) 酸化物積層欠陥の ELNES

次に同手法をアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )積層欠陥に適用した研究を紹介する<sup>(14)</sup>。図 4 にアルミナ(110)面積層欠陥の構造を示す。同積層欠陥は I2 構造と V 構造が実験的に確認されており、それぞれ 0.46, 0.41 J/m<sup>2</sup> の形成エネルギーを有している<sup>(16)</sup>。アルミナは複雑なコランダム型構造を有し、積層欠陥の ELNES 計算においては 160~200 原子のスーパーセル

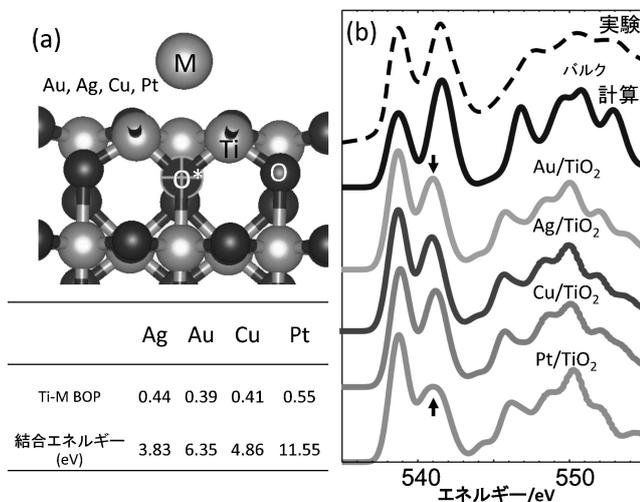


図 3 (a)  $\text{TiO}_2$ (111)表面上貴金属(Au, Ag, Cu, Pt)モデル, 共有結合密度(BOP), 結合エネルギー. (b) 貴金属近傍酸素(図 3(a)中 O\*)における酸素 K 端計算スペクトル.

を用いる必要がある。積層欠陥近傍の I2-O1, O2, O3 および V-O1, O2, O3 サイトの O-K 端を系統的に CASTEP コードにより計算した。各サイトの配位環境は異なっており、ピラミッド状(I2-O2)や平面状(I2-O1, V-O1)サイトが存在している。各サイトからのスペクトルを図 5 に示す。バルク  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の O-K 端は計算で再現できている。また I2-O3, V-O2, O3 サイトはバルク  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中に近い配位環境のためにその O-K 端形状はバルクのものに類似している。一方で、I2-O2 サイトはピラミッドの頂点に存在しているため波動関数が局在し、545 eV 付近のピークが強くあらわれている。平面状配位の I2-O1, V-O1 サイトでは全体的にブロードになることに加え低エネルギーにシフトしている。これは酸素の Net Charge が大きい(電子が多い)ことに起因している。

### 4. ELNES/XANES 理論計算に関する最近の話題

最後に、ELNES/XANES 理論計算に関する最近の話題を

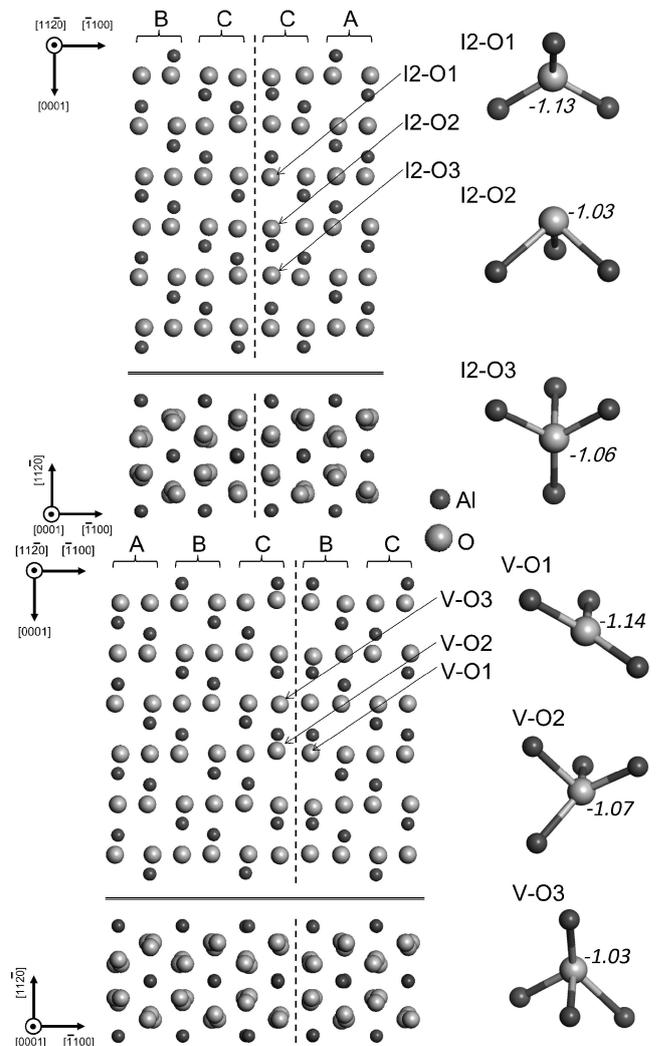


図 4 アルミナ(110)面積層欠陥原子構造 I2 モデルと V モデル. 積層欠陥近傍の原子サイトの拡大図. 点線が積層欠陥位置を示し, 各原子サイト拡大図に酸素の Net Charge の値を示す.

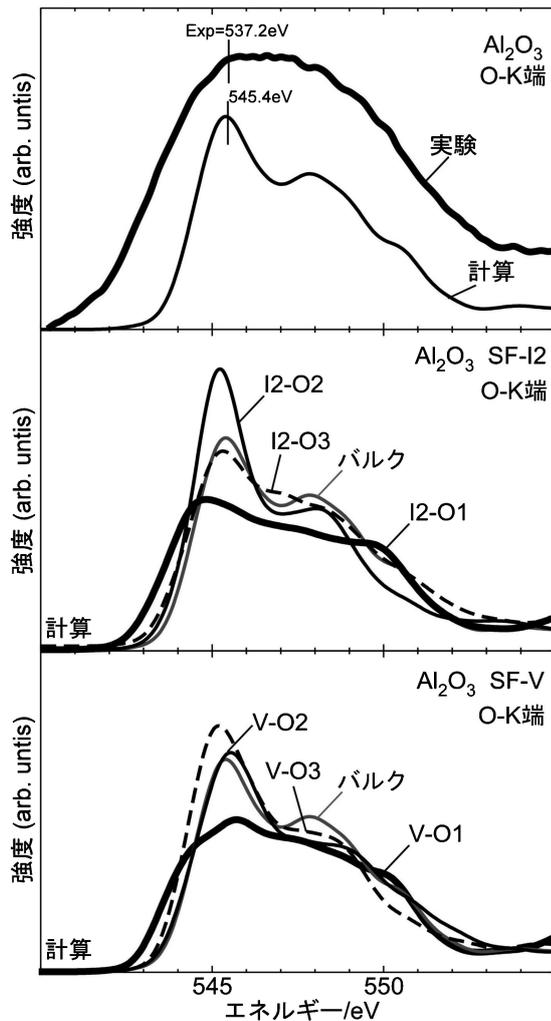


図5 アルミナバルクおよびアルミナ積層欠陥(SF)からの酸素 K 端スペクトル。

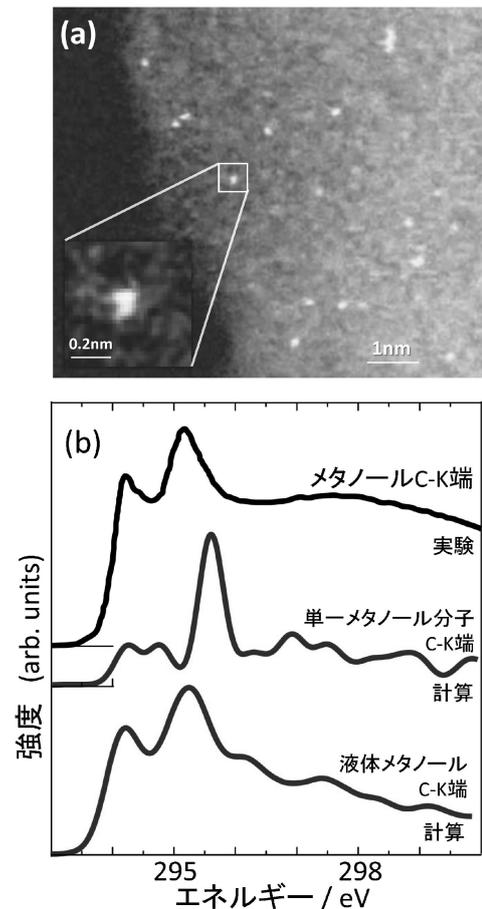


図6 (a)Er 添加ガラスファイバー(EDFA)の高分解能 HAADF-STEM 像. Er の原子サイトが明瞭に観察されている. (b)液体メタノールの C-K 端の実験と計算の比較. 実験スペクトルは文献より引用<sup>(28)(29)</sup>.

紹介する. 本稿で紹介した研究例では, 一様電子ガスモデルをもとにして Kohn-Sham 方程式から導かれた密度汎関数理論(DFT)の局所密度近似(LDA)や一般化勾配近似(GGA)が用いられている. 本稿で紹介したように DFT-LDA/GGA に基づく第一原理擬ポテンシャル法(CASTEP コードなど)を用いることにより, 複雑な構造の ELNES/XANES を高精度かつ高速に計算することができる. また最新の球面収差補正 STEM を用いることで, 図 6 (a)に示すように非晶質ガラス中の重元素ドーパント(エルビウム)を原子分解能で観察することが可能になっており<sup>(17)</sup>, 非晶質材料の ELNES 理論計算にも本稿で紹介した高速計算法は非常に有効である. 実際に約100原子の非晶質モデルの中の約30原子サイトからのスペクトルを計算したところ, 16並列計算機を用いて1日で計算が終了している. さらに固体だけではなく, 液体の ELNES/XANES 理論計算も近年実現している. 図 6 (b)にはメタノールの C-K 端の実験と計算スペクトルを示す. 単純にメタノール単一分子では液体の実験スペクトルを再現できないが, 分子-分子間相互作用を考慮した計算を行うことで実験スペクトルをよく再現できる<sup>(18)</sup>. さらに, 液体から取得される ELNES には液体を構成する分子の静的な

情報だけではなく, 分子振動などの動的な情報も含まれていることが明らかになっている<sup>(18)</sup>. また入射電子の単色化装置(モノクロメーター)を用いることで EELS のエネルギー分解能が数十ミリ eV にまで向上し, 赤外領域の振動スペクトルを STEM で測定することも最近可能になっており, 適切な手法を用いることでそのような赤外領域の振動 EELS スペクトルの第一原理計算も可能である<sup>(19)</sup>.

一方で, DFT-LDA/GGA に基づく第一原理計算では, 軽元素(Li, Be 等)の K 端, 軽金属元素(Na, Mg, Al 等)の  $L_{2,3}$  端およびホワイトライン(遷移金属の  $L_{2,3}$  端, ランタノイドの  $M_{4,5}$  端等)を計算できない. 軽元素の K 端と軽金属元素の  $L_{2,3}$  端では内殻空孔と遷移電子間のエネルギー差が小さく, 電子-ホール(エキシトン)の二粒子間の相互作用を正確に取り入れる必要がある. そのためには二粒子ハミルトニアンで構成される Bethe-Salpeter 方程式(BSE)を解く必要がある<sup>(6)(7)(20)-(22)</sup>. さらにホワイトラインの計算においては電子-ホール相互作用に加えて部分的に占有された 3d 軌道や 4f 軌道に存在する電子との相互作用も考える必要がある. そのような多粒子の計算にはスレーター行列式の線形結合を多電子波動関数の基底関数とした Configuration Inter-

action(CI)計算が必要になる<sup>(6)(8)(23)</sup>. 二粒子計算や多粒子計算は近年盛んに行われており, リチウムイオン電池やキャパシタ材料中の格子欠陥の解析に用いられつつある<sup>(24)–(27)</sup>.

## 5. ま と め

本稿では ELNES/XANES 理論計算の中で, 主に材料の格子欠陥における ELNES/XANES スペクトルを計算するのに有効な高速計算手法を紹介した. 球面収差補正 STEM を用いて単一原子カラムから ELNES スペクトルを取得することや, 高輝度放射光を用いて高い検出感度と時間分解能で XANES スペクトルを取得することが最近可能になりつつある. しかしながら材料研究者の目的はスペクトルの取得ではなく, スペクトルから材料に関する知見を得ることである. ELNES/XANES スペクトルを解釈してそのような知見を得るためには, ELNES/XANES スペクトルの第一原理計算が不可欠である. 本稿で紹介したように ELNES/XANES 理論計算も近年進展があり, 数百原子の複雑な計算を高精度かつ高速に行うことや, 一電子の枠組みを超えた多粒子理論に基づく計算も可能になりつつある. ユーザーインターフェスを備えた第一原理計算コードも開発され, 実験を主とする研究者が日常的に第一原理計算を使うことが当たり前になりつつある. そのような材料研究者が ELNES/XANES の第一原理計算を行うことはそれほど難しいことではない. 本稿が ELNES/XANES 理論計算を実践するための一助になれば幸いである.

本稿で紹介した研究は新学術領域研究「ナノ構造情報のフロンティア開拓」をはじめとした科学研究費補助金(Nos. 25106002, 25106003, 26249092, 26630302), および生産技術研究所選定研究(No. 5504850103)のサポートを受けて行われた. また ELNES/XANES 理論計算は, 大阪府立大学池野豪一先生, Linköping University の W. Olovsson 先生, 京都大学 田中 功先生との共同で行われた. OLCAO コードを用いた計算は University of Missouri-Kansas City の P. Rulis 先生と W. Y. Ching 先生との共同で行われた. CASTEP コードについて University College London の C. J. Pickard 先生と Accelrys (BIOVIA) 社の A. Chatterjee 博士から貴重なご助言をいただいた. ここに謝意を表する.

## 文 献

- (1) セラミックス特集: 電子顕微鏡技術と理論計算の新展開, 2009年9月号.
- (2) K. Kimoto, T. Aasaka, T. Nagai, M. Saito, Y. Matsui and K. Ishizuka: *Nature*, **450**(2007), 702–704.
- (3) R. F. Egerton: *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscopy*, Plenum Press, New York., (2010).
- (4) J. Stöhr: *NEXAFS Spectroscopy*, Springer, Berlin, (1992).
- (5) 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: *Nat. Mater.*, **2**(2003), 541–545.

- (6) T. Mizoguchi, W. Olovsson, H. Ikeno and I. Tanaka: *Micron.*, **41** (2010), 695–709.
- (7) W. Olovsson, I. Tanaka, T. Mizoguchi, P. Puschnig and C. Ambrosch-Draxl: *Phys. Rev. B*, **79**(2009), 041102(R).
- (8) H. Ikeno, T. Mizoguchi and I. Tanaka, *Phys. Rev. B*, **83** (2011), 155107.
- (9) SP. Gao, CJ. Pickard, MC. Payne, J. Zhu and J. Yuan: *Phys. Rev. B*, **77**(2008), 115122.
- (10) T. Mizoguchi, I. Tanaka, S. Gao and CJ. Pickard: *J. Phys.: Cond. Matter*, **21**(2009), 104204.
- (11) SP. Gao, CJ. Pickard, A. Perlov and V. Milman: *J. Phys.: Cond. Matter*, **21**(2009), 104203.
- (12) DR. Hamann and DA. Muller: *Phys. Rev. Lett.*, **89**(2002), 126404.
- (13) K. Matsunaga, T. Sasaki, N. Shibata, T. Mizoguchi, T. Yamamoto and Y. Ikuhara: *Phys. Rev. B*, **74**(2006), 125423.
- (14) T. Mizoguchi, K. Matsunaga, E. Tochigi and Y. Ikuhara: *Micron.*, **43**(2012), 37–42.
- (15) N. Shibata, A. Goto, K. Matsunaga, T. Mizoguchi, T. Yamamoto and Y. Ikuhara: *Phys. Rev. Lett.*, **102**(2009), 136105.
- (16) E. Tochigi, N. Shibata, A. Nakamura, T. Mizoguchi, T. Yamamoto and Y. Ikuhara: *Act Mater.*, **58**(2010), 208–215.
- (17) T. Mizoguchi, S. D. Findlay, A. Masuno, Y. Saito, K. Yamaguchi, Y. Ikuhara and H. Inoue: *ACS Nano*, **7**(2013), 5058–5063.
- (18) Y. Matsui, K. Seki, H. Hibara and T. Mizoguchi: *Scientific Reports*, **3**(2013), 3503.
- (19) T. Miyata, M. Fukuyama, A. Hibara, E. Okunishi, M. Mukai and T. Mizoguchi: *Microscopy*, (2014), in press. doi:10.1093/jmicro/dfu023
- (20) G. Onida, L. Reining and A. Rubio: *Rev. Mod. Phys.*, **74** (2002), 601–658.
- (21) W. Olovsson, I. Tanaka, T. Mizoguchi, G. Radtke, P. Puschnig and C. Ambrosch-Draxl: *Phys. Rev. B*, **83**(2011), 195206.
- (22) W. Olovsson, I. Tanaka, P. Puschnig and C. Ambrosch-Draxl: *J. Phys.: Cond.*, **21**(2009), 104205.
- (23) H. Ikeno, FMF. de Groot, E. Stavitski and I. Tanaka: *J. Phys.: Cond. Matter*, **21**(2009), 104208.
- (24) S. Ootsuki, H. Ikeno, Y. Umeda, H. Moriwake, A. Kuwabara, O. Kido, S. Ueda, I. Tanaka, Y. Fujikawa and T. Mizoguchi: *Microscopy*, **3**(2014), 249–253.
- (25) K. Kubobuchi, H. Ikeno, M. Mogi, I. Tanaka, H. Imai and T. Mizoguchi: *Appl. Phys. Lett.*, **104**(2014), 053906.
- (26) S. Ootsuki, H. Ikeno, Y. Umeda, H. Moriwake, A. Kuwabara, O. Kido, S. Ueda, I. Tanaka, Y. Fujikawa and T. Mizoguchi: *Appl. Phys. Lett.*, **99**(2011), 233109.
- (27) H. Ikeno, T. Mizoguchi, Y. Koyama and I. Tanaka: *J. Phys. Chem. C*, **115**(2011), 11871–11879.
- (28) M. Nagasaka, T. Hatsui, T. Horigome, Y. Hamamura and N. Kosugi: *J. Ele. Spect.*, **177**(2010), 130–134.
- (29) N. Kosugi, H. Yamane, M. Nagasaka and J. Nakane: *Inst. Molec. Sci. Ann. Rev.*, (2011), 32–33.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

溝口照康  
 2002年 京都大学・材料工学専攻・博士課程修了  
 2002年～2005年 京都大学, 東京大学, 米国ローレンスバークレー国立研究所にて日本学術振興会特別研究員  
 2005年10月～2009年11月  
 東京大学・総合研究機構・助手, 助教  
 2009年12月～(現在) 東京大学・生産技術研究所・准教授  
 専門分野: ナノ物質設計工学  
 ◎第一原理計算とSTEM-EELSを用いた原子分解能物質計測に関する研究に従事.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



溝口照康 栃木栄太 柴田直哉 幾原雄一 松永克志