



希土類複合酸化物 HERFD-XANES の測定と解析

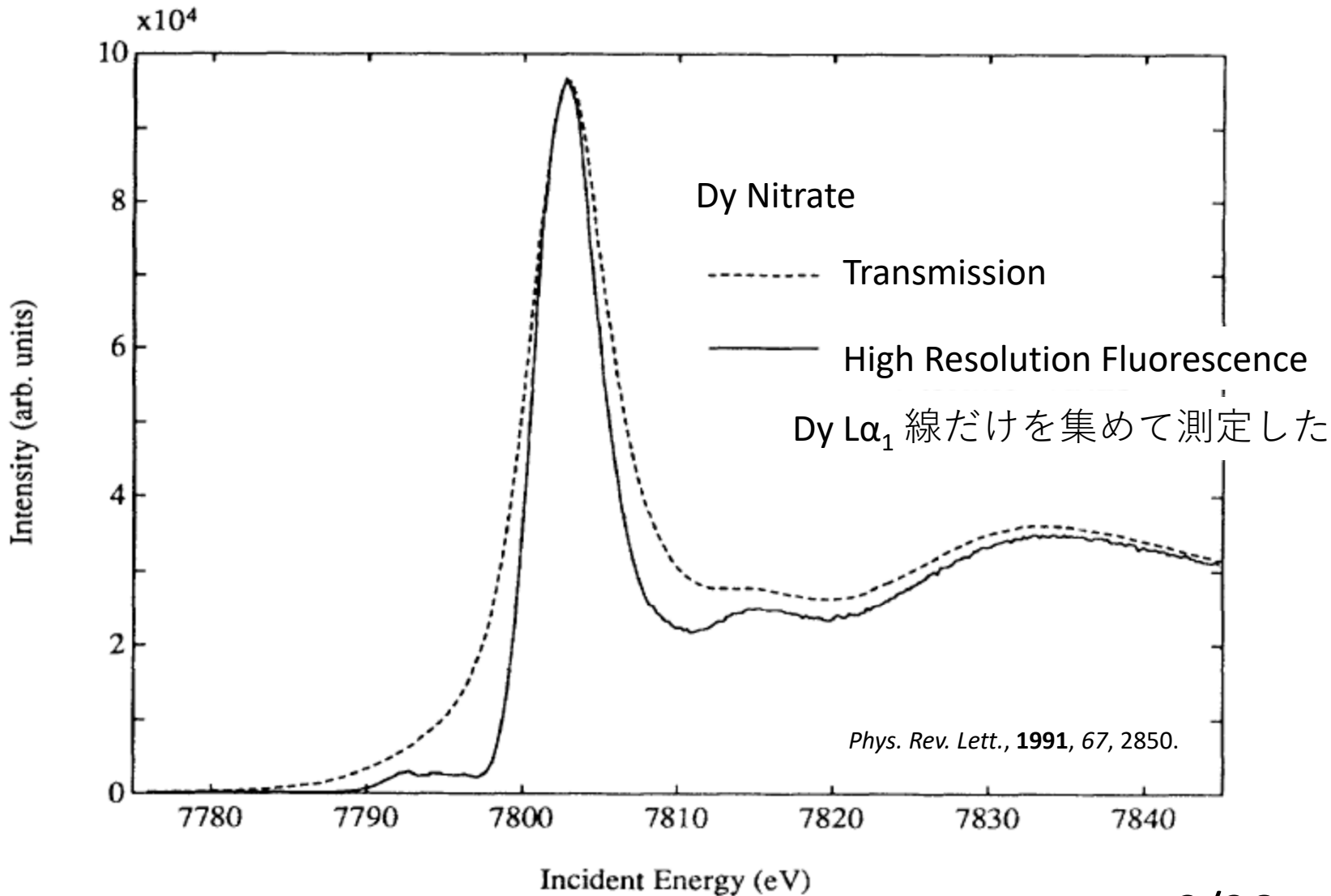
近畿大学工学部応用化学科

朝倉博行

asakura@apch.kindai.ac.jp



Dy L₃-edge 高エネルギー分解能 XANES

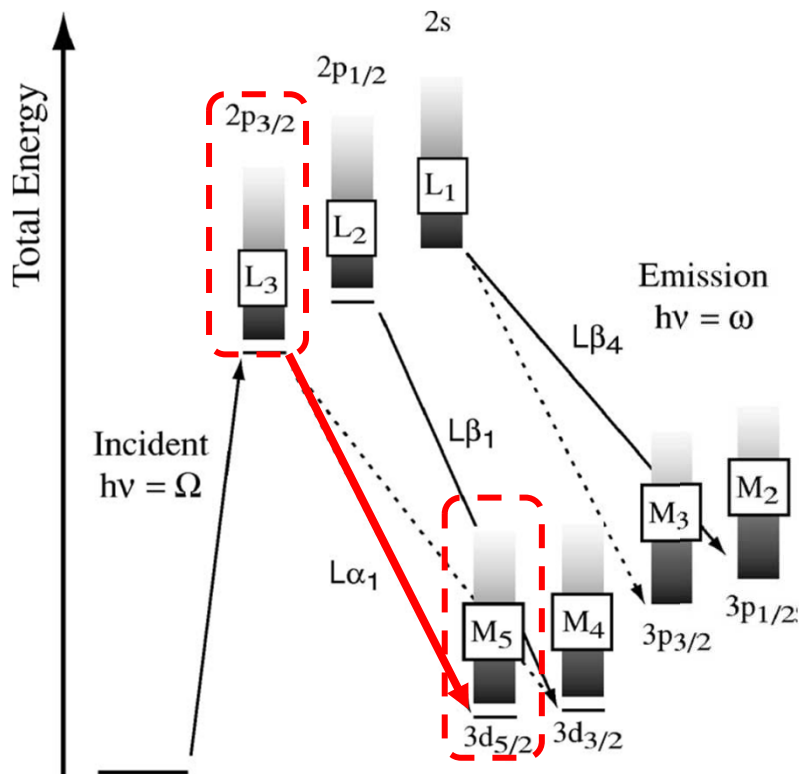




- HERFD-XANES
- 自己吸収効果
- LaAlO_3 La L_1 -edge 高エネルギー分解能XANES
- LSAT La L_1 -edge 直線偏光 HR-XANES
 - LSAT = $(\text{La,Sr})(\text{Al,Ta})\text{O}_3$
- 補遺



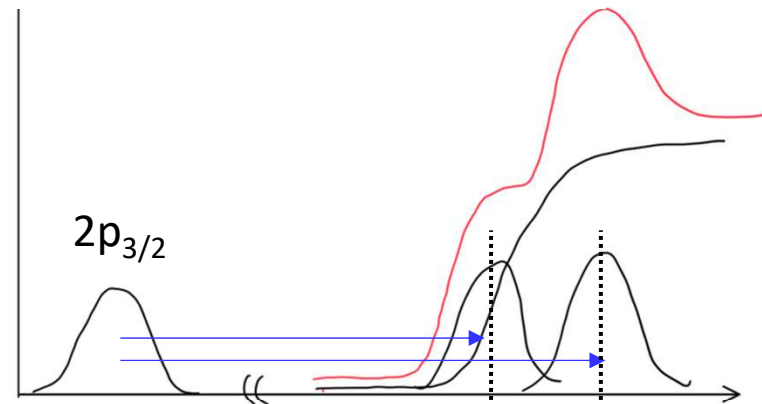
Dy L₃ level: 4 eV



Dy M₅ level: 1.1 eV

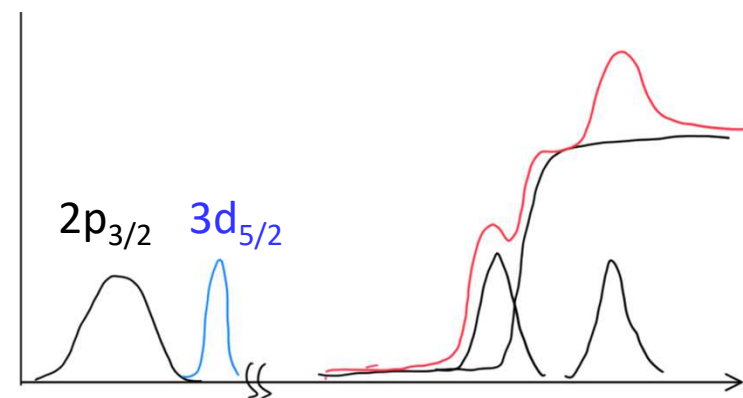
通常の L₃-edge XANES

入射 X 線のエネルギー幅などを無視すると、
XAFS には X 線吸収の準位の自然幅が反映される



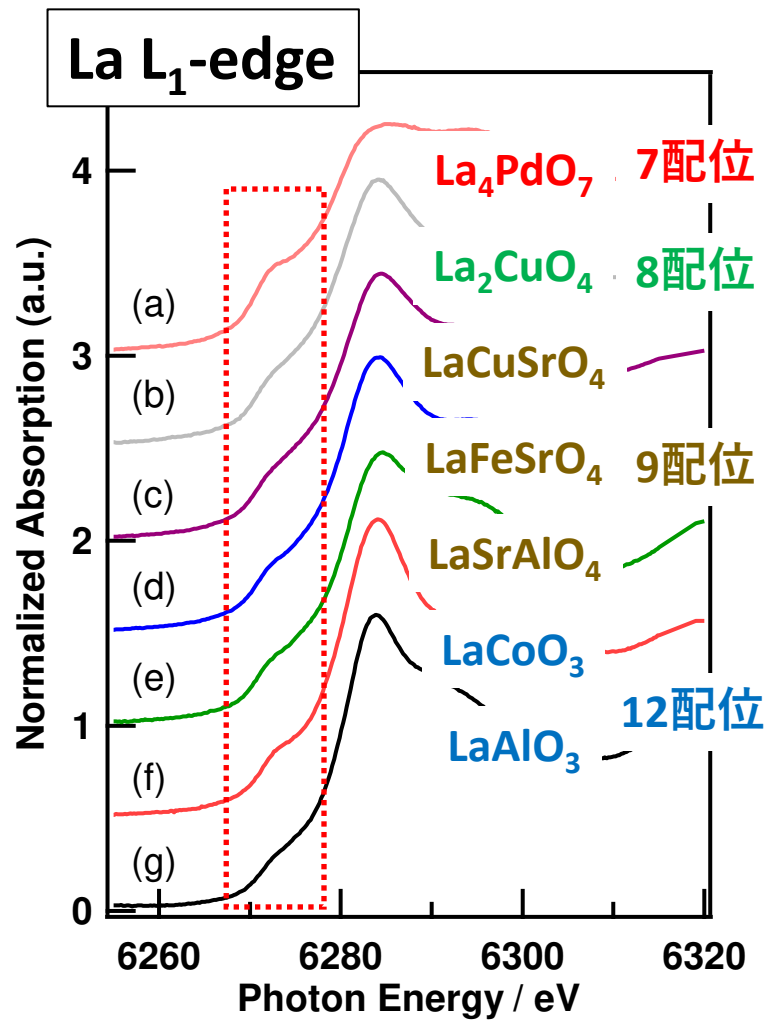
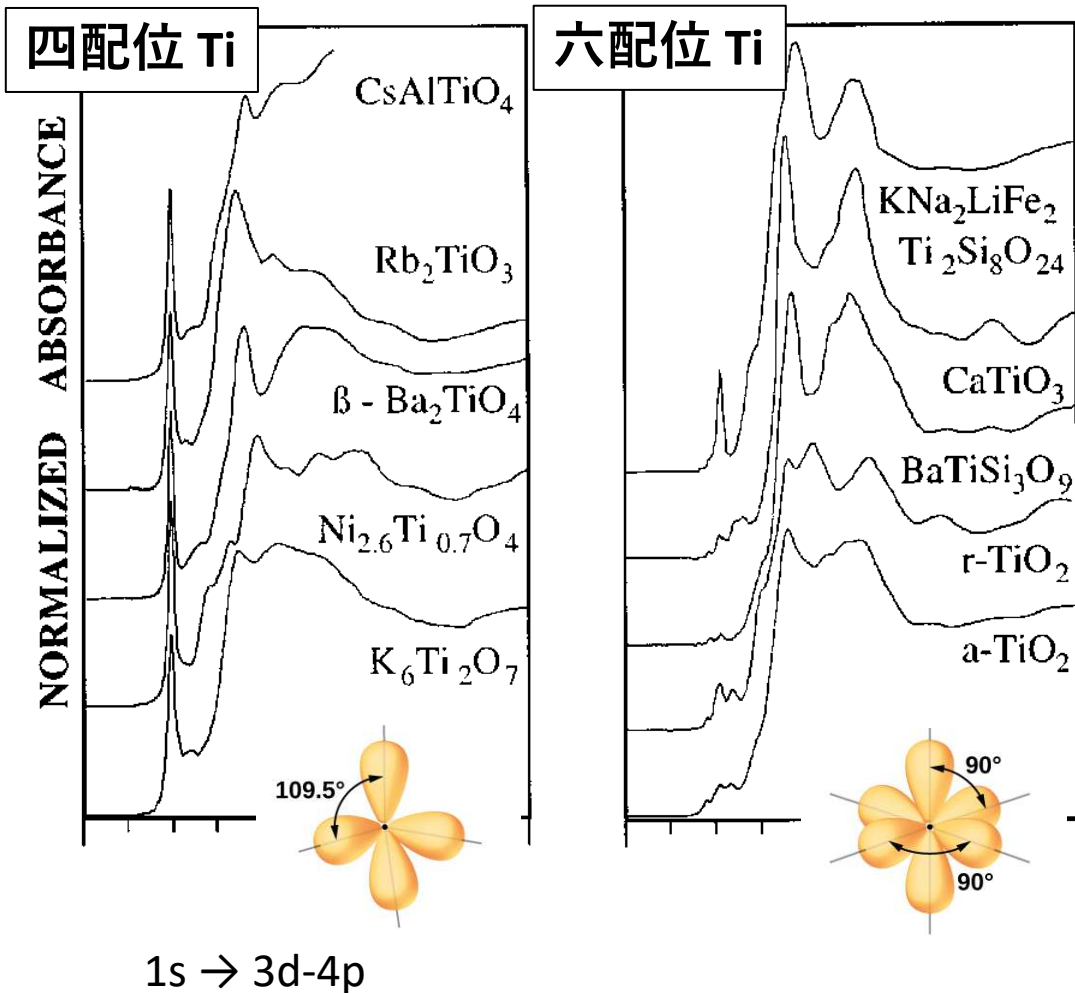
L₃-edge HERFD-XANES at Lα₁

HERFD-XANES では脱励起仮定の準位の自然幅が反映される





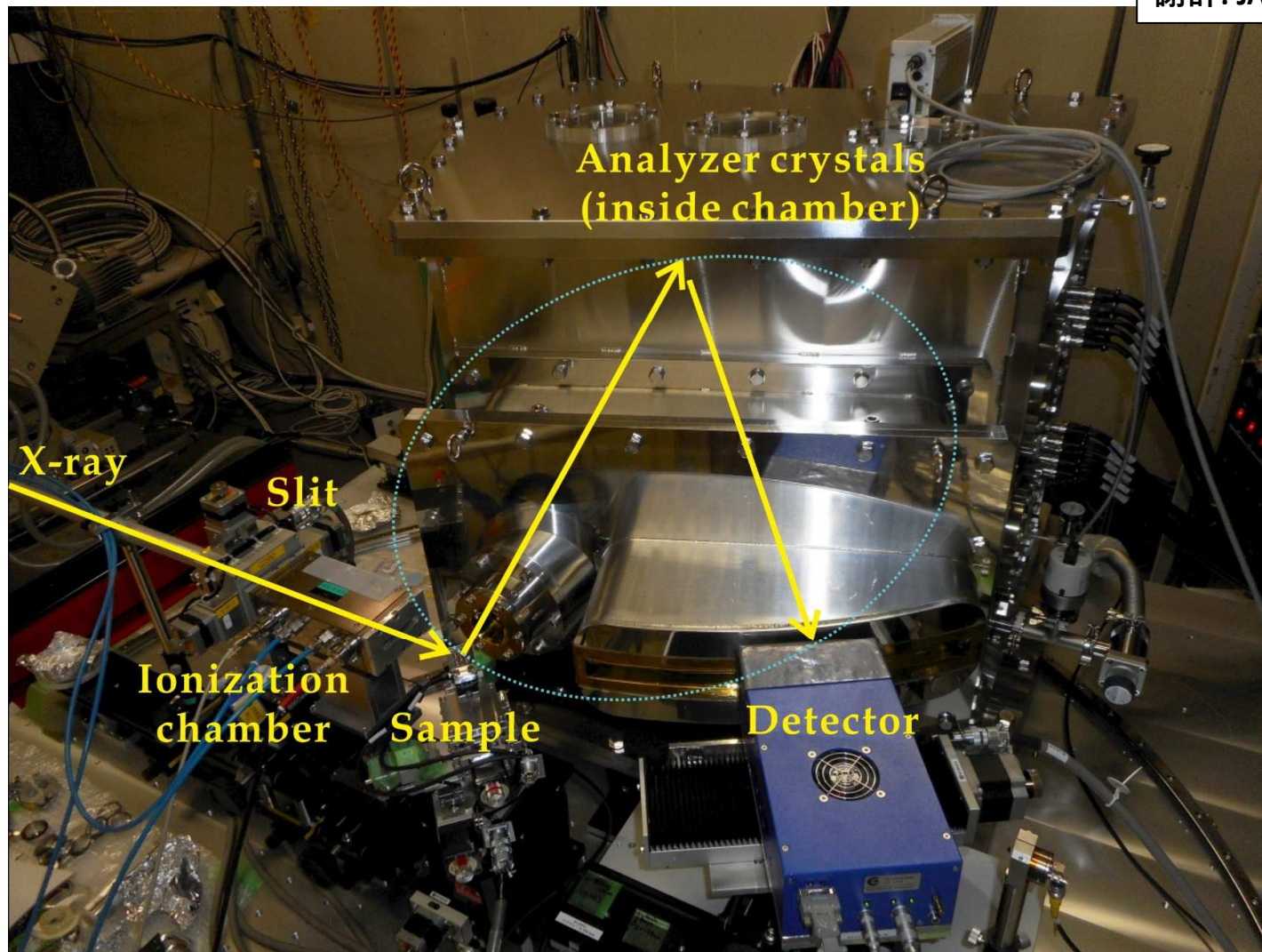
Ti K-edge XANES と La L₁-edge XANES



La L₁-edge XANES も局所構造の変化を反映するが変化は小さい 5/26



謝辞: JASRI 河村様

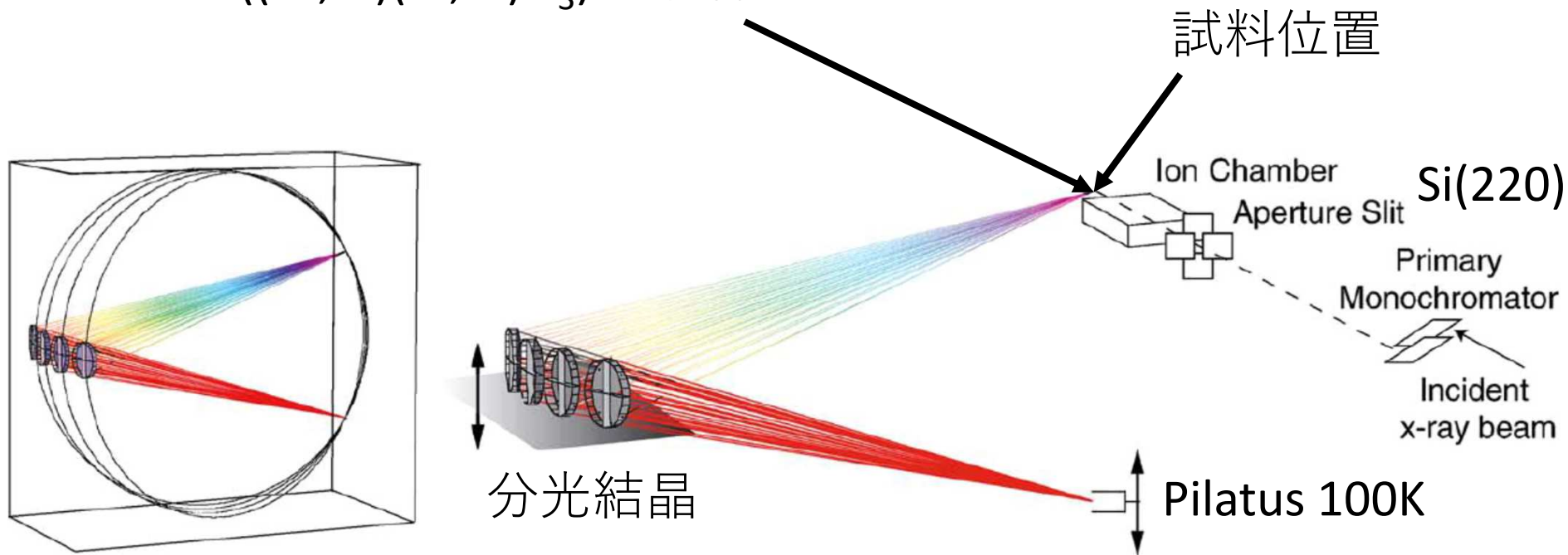




図は P. Glatzel et al., *Coord. Chem. Rev.*, 2005, 249, 65.

試料

- LaAlO_3 多結晶粉末のペレット
- GdAlO_3 多結晶粉末のペレット
- LSAT ((La,Sr)(Al,Ta) O_3) 単結晶



- InSb(444) for La $L\beta_3$ (5138 eV)
- Si(333) for La $L\gamma_3$ (6070 eV) or Gd $L\alpha_1$ (6053 eV) 7/26



Hephaestus

Absorption: periodic table of edge and line energies

Element data

Property	Value
Name	Lanthanum
Number	57
Weight	138.92 amu
Density	6.15 g/cm ³

Absorption edges

Edge	Energy	$\gamma(\text{ch})$
K	38925	17.27
L1	6266	0.26
L2	5891	3.94
L3	5483	3.27
M1	1362	11.25
M2	1209	6.77
M3	1128	8.26
M4	853	0.83
M5	836	0.83
N1	274.7	4.71
N2	205.8	-2.40
N3	196	-2.40
N4	105.3	0.14
N5	102.5	0.14
N6		
N7		
O1	34.3	0.10
O2	19.3	0.10
O3	16.8	0.10
O4		
O5		
P1		
P2		
P3		

Fluorescence lines

Line	Transition	Energy	Strength
Ka1	K-L3	33442	0.5265
Ka2	K-L2	33034	0.2866
Ka3	K-L1	32659	0.0005
Kb1	K-M3	37797	0.0962
Kb2	K-N2,3	38719.2	0.0384
Kb3	K-M2	37716	0.0498
Kb4	K-N4,5	38819.7	0.0004
Kb5	K-M4,5	38072	0.0014
La1	L3-M5	4647	0.7520
La2	L3-M4	4630	0.0837
Lb1	L2-M4	5038	0.8501
Lb2	L3-N4,5	5377.7	0.1554
Lb3	L1-M3	5138	0.4959
Lb4	L1-M2	5057	0.2939
Lb5	L3-O4,5		
Lb6	L3-N1	5208.3	0.0059
Lg1	L2-N4	5785.7	0.1271
Lg2	L1-N2	6060.2	0.0900
Lg3	L1-N3	6070	0.1202
Lg6	L2-O4		
Li	L3-M1	4121	0.0030
Ln	L2-M1	4529	0.0228
Ma	M5-N6,7	836	1.0000
Mb	M4-N6	853	0.9971
Mg	M3-N5	1025.5	1.0000
Mz	M4,5-N2,3	647.2	0.0029

Filter: Ti

Plot filter

La N3 edge: 196.0 eV = 63.25727 Angstrom core-hole lifetime: -2.40 eV ~ -2.62 fs



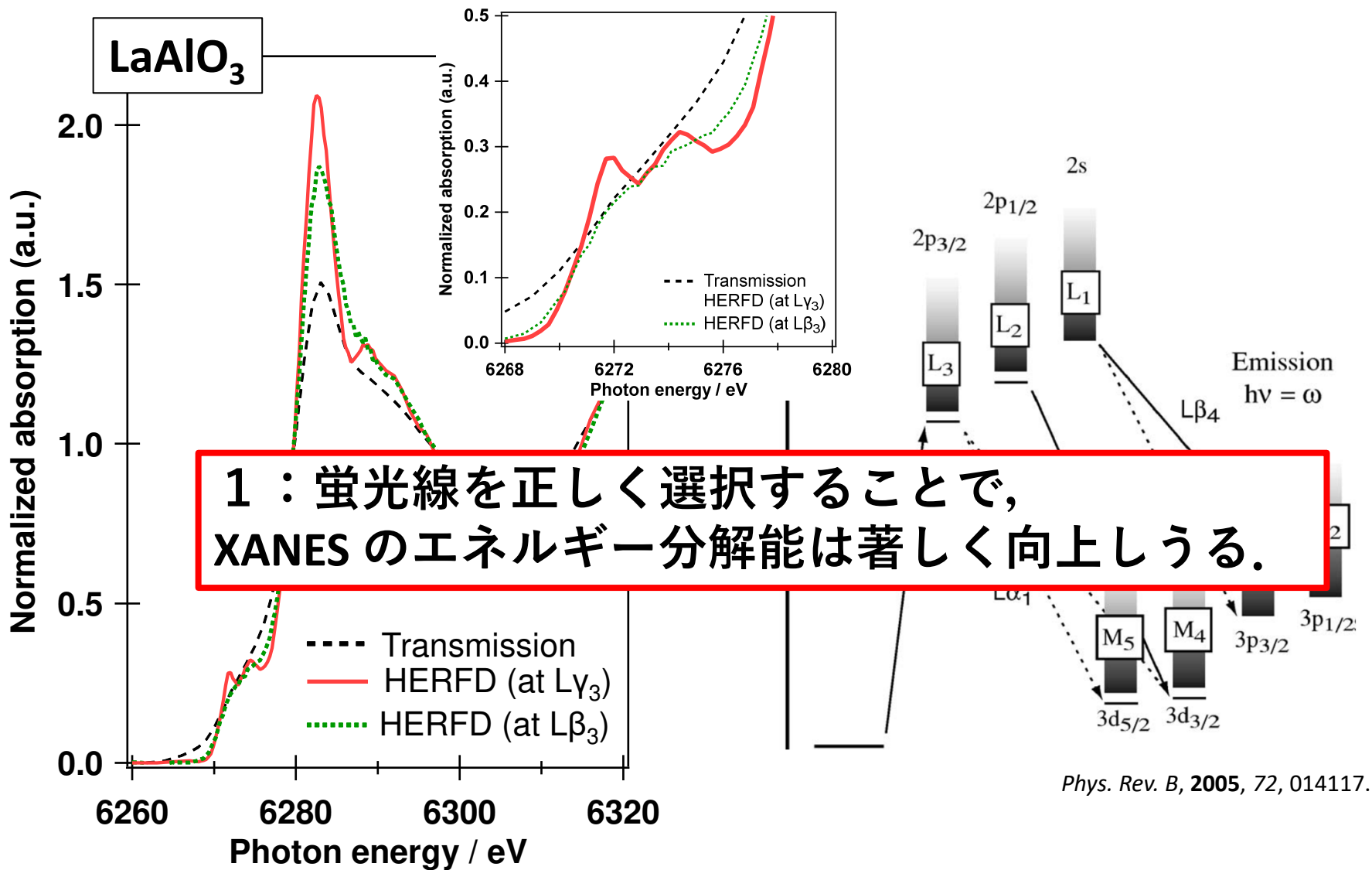
M5	836	0.83	La1	L3-M5	4647	0.7520
N1	274.7	4.71	La2	L3-M4	4630	0.0837
N2	205.8	-2.40	Lb1	L2-M4	5038	0.8501
N3	196	-2.40	Lb2	L3-N4,5	5377.7	0.1554
N4	105.3	0.14	Lb3	L1-M3	5138	0.4959
N5	102.5	0.14	Lb4	L1-M2	5057	0.2939
N6			Lb5	L3-O4,5		
N7			Lb6	L3-N1	5208.3	0.0059
O1	34.3	0.10	Lg1	L2-N4	5785.7	0.1271
O2	19.3	0.10	Lg2	L1-N2	6060.2	0.0900
O3	16.8	0.10	Lg3	L1-N3	6070	0.1202
O4			Lg6	L2-O4		
O5			Ll	L3-M1	4121	0.0030
P1			Ln	L2-M1	4529	0.0228
P2			Ma	M5-N6,7	836	1.0000
P3			Mb	M4-N6	853	0.9971
			Mg	M3-N5	1025.5	1.0000
			Mh	M4-N5	517.2	0.0029

?

La N3 edge: 196.0 eV = 63.25727 Angstrom core-hole lifetime: -2.40 eV ~ -2.62 fs



La L₁-edge 高分解能 XANES (LaAlO₃)



明瞭な2つ (3つ) のプレッジピークの観測に成功した。 10/26

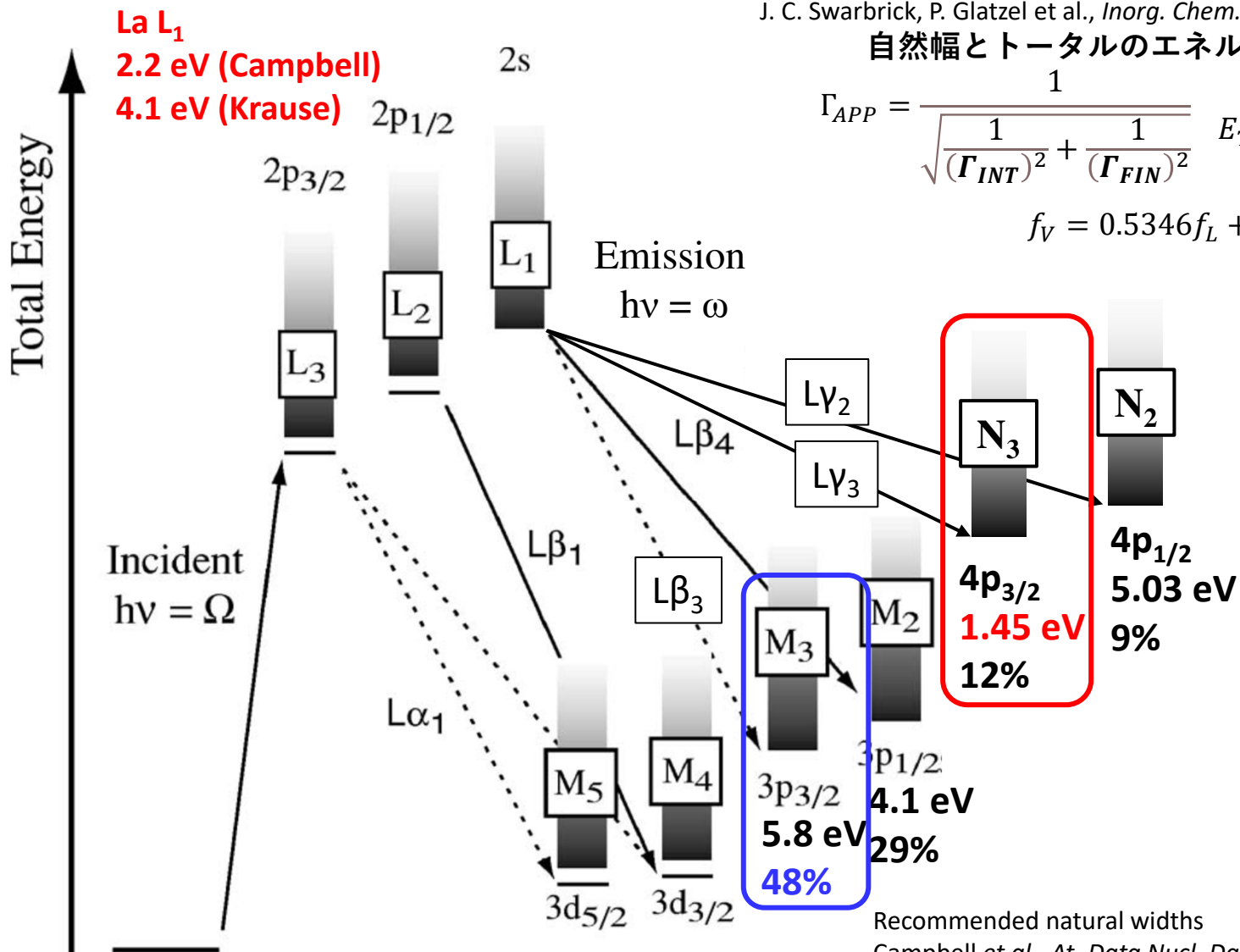


J. C. Swarbrick, P. Glatzel et al., *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10748–10756.

自然幅とトータルのエネルギー分解能の関係

$$\Gamma_{APP} = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{(\Gamma_{INT})^2} + \frac{1}{(\Gamma_{FIN})^2}}} \quad E_{TOT} = \sqrt{E_{INC}^2 + E_{EMI}^2}$$

$$f_V = 0.5346f_L + \sqrt{0.2169f_L^2 + f_G^2}$$

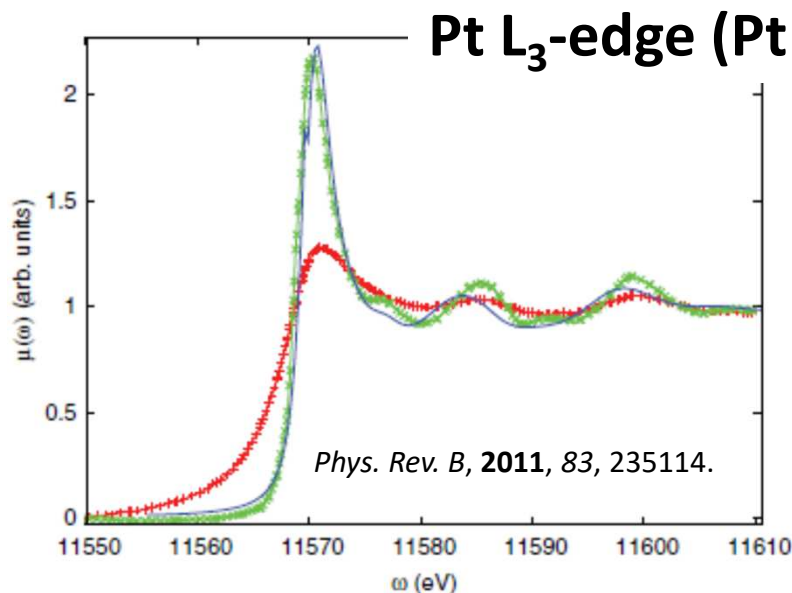


P. Glatzel et al., *Phys. Rev. B*, **2005**, *72*, 014117.

Recommended natural widths
Campbell et al., *At. Data Nucl. Data Tables.*, **2001**, *77*, 1–56.
Strength came from “Elam’s table”.



- HERFD も蛍光 XAS 測定の種類
- いわゆる自己吸収効果 (Self-absorption effect) で、スペクトルがひずむ
 - 今回見えたピークは本当に正しいのだろうか？
- 例えば簡便な方法として、蛍光 X 線の出射角 (検出器が見込む角度) をコントロールする。



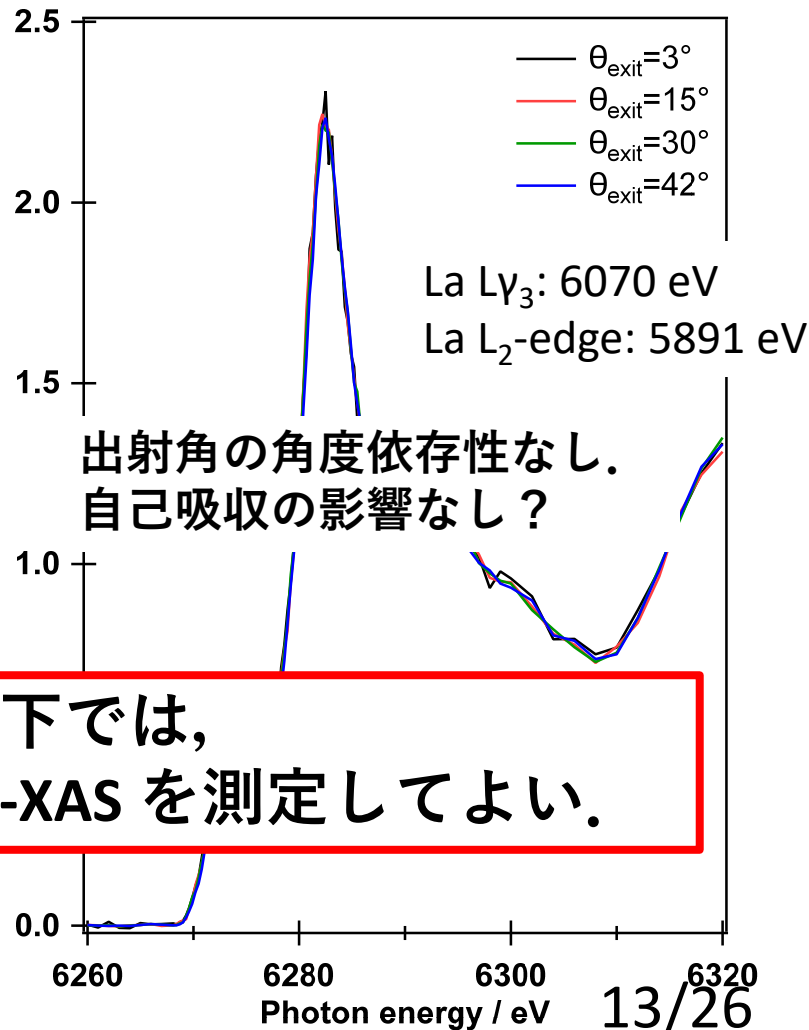
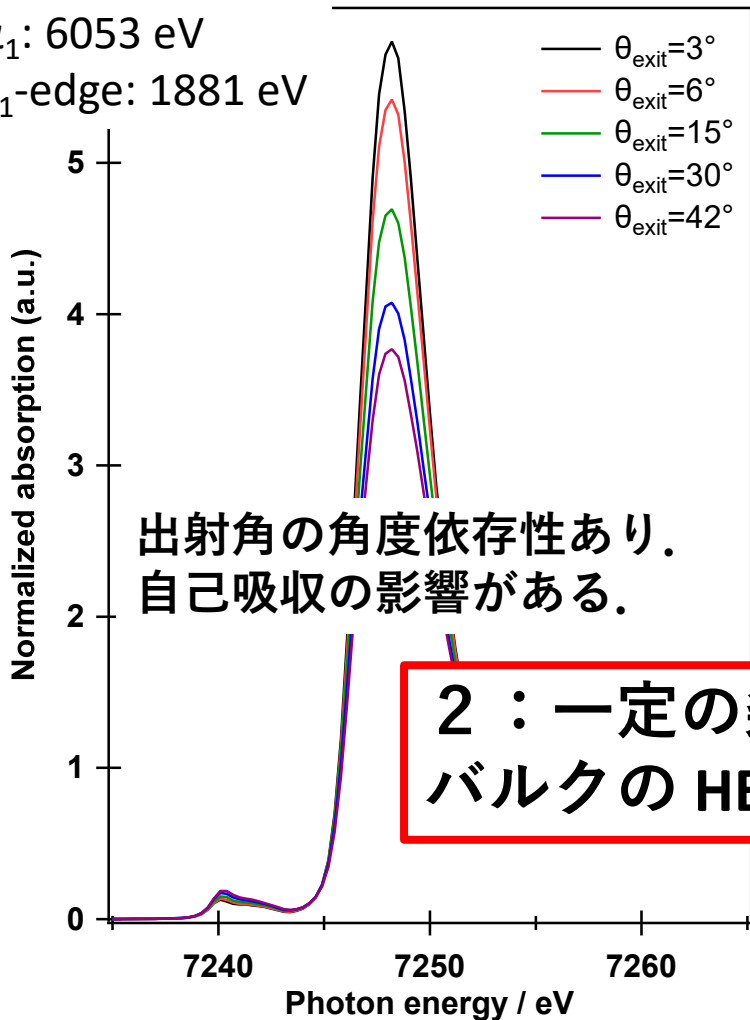


Gd L₃-edge XANES (GdAlO₃, Gd La_α₁ (L₃-M₅))

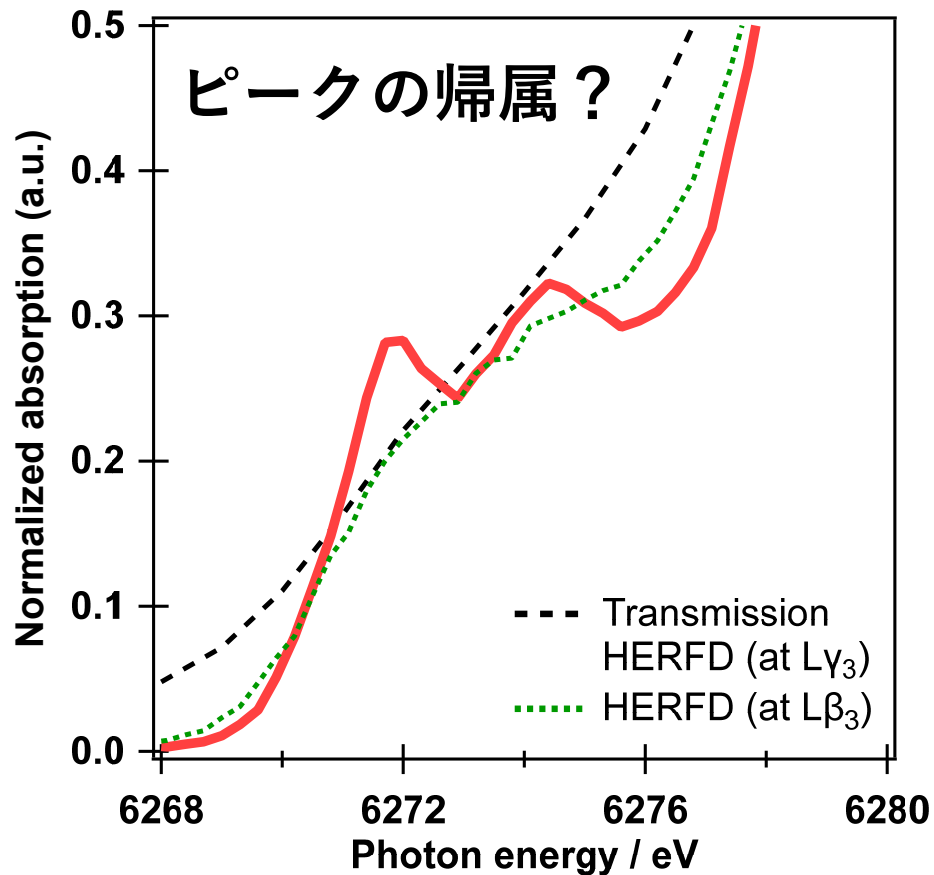
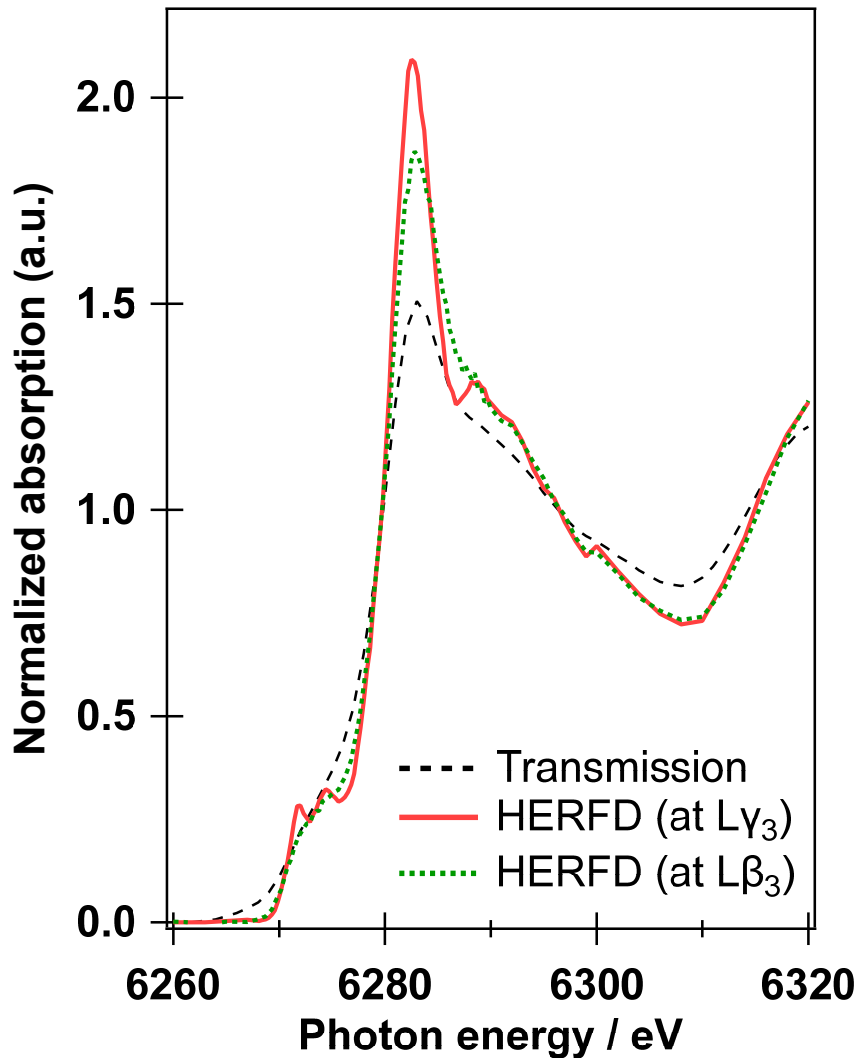
粉末試料

La L₁-edge XANES (LaAlO₃, La Ly₃ (L₁-N₃))

Gd La_α₁: 6053 eV
Gd M₁-edge: 1881 eV



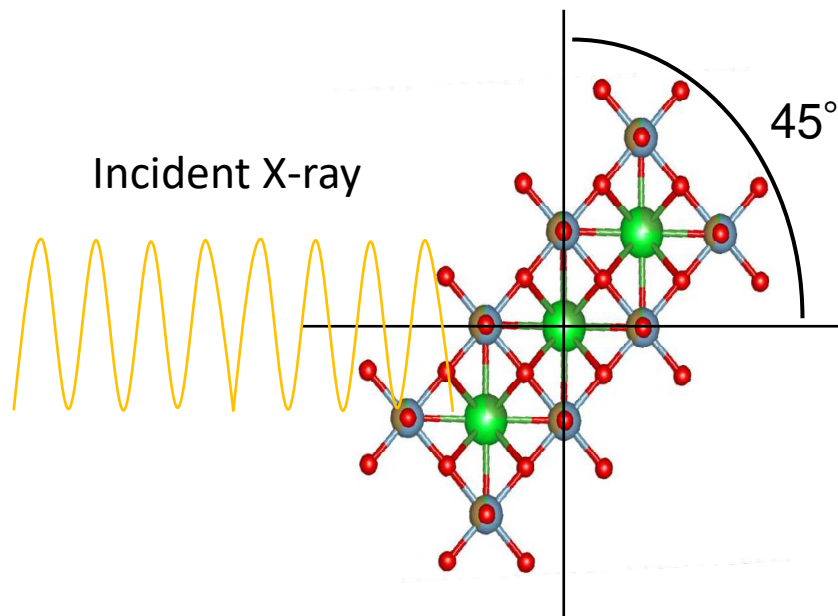
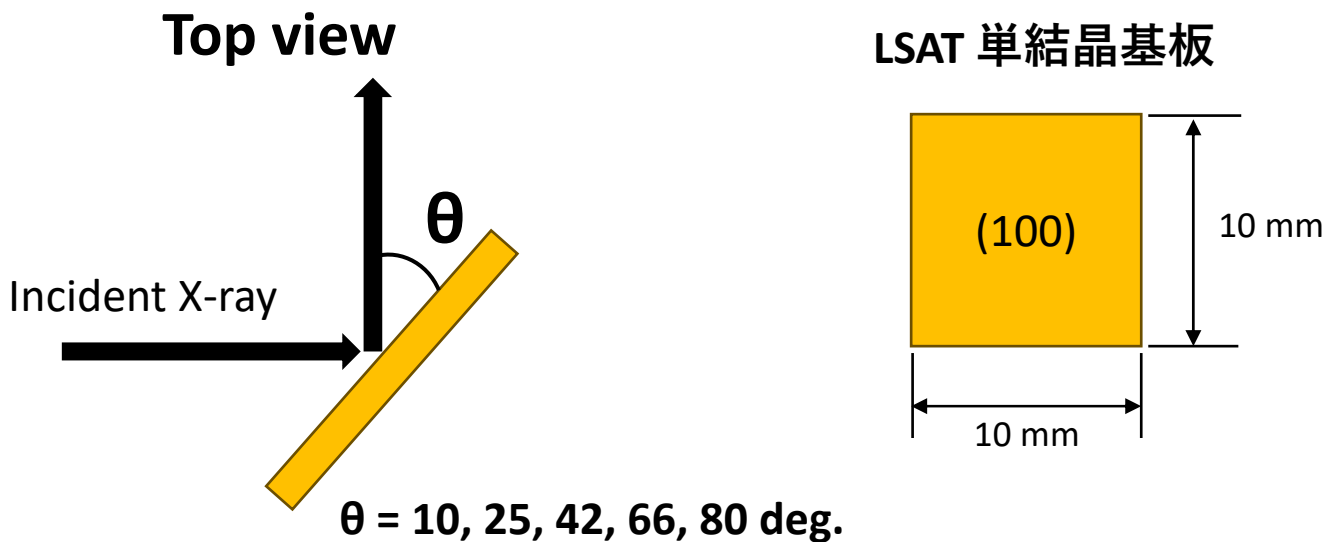
2 : 一定の条件下では,
バルクの HERFD-XAS を測定してよい。

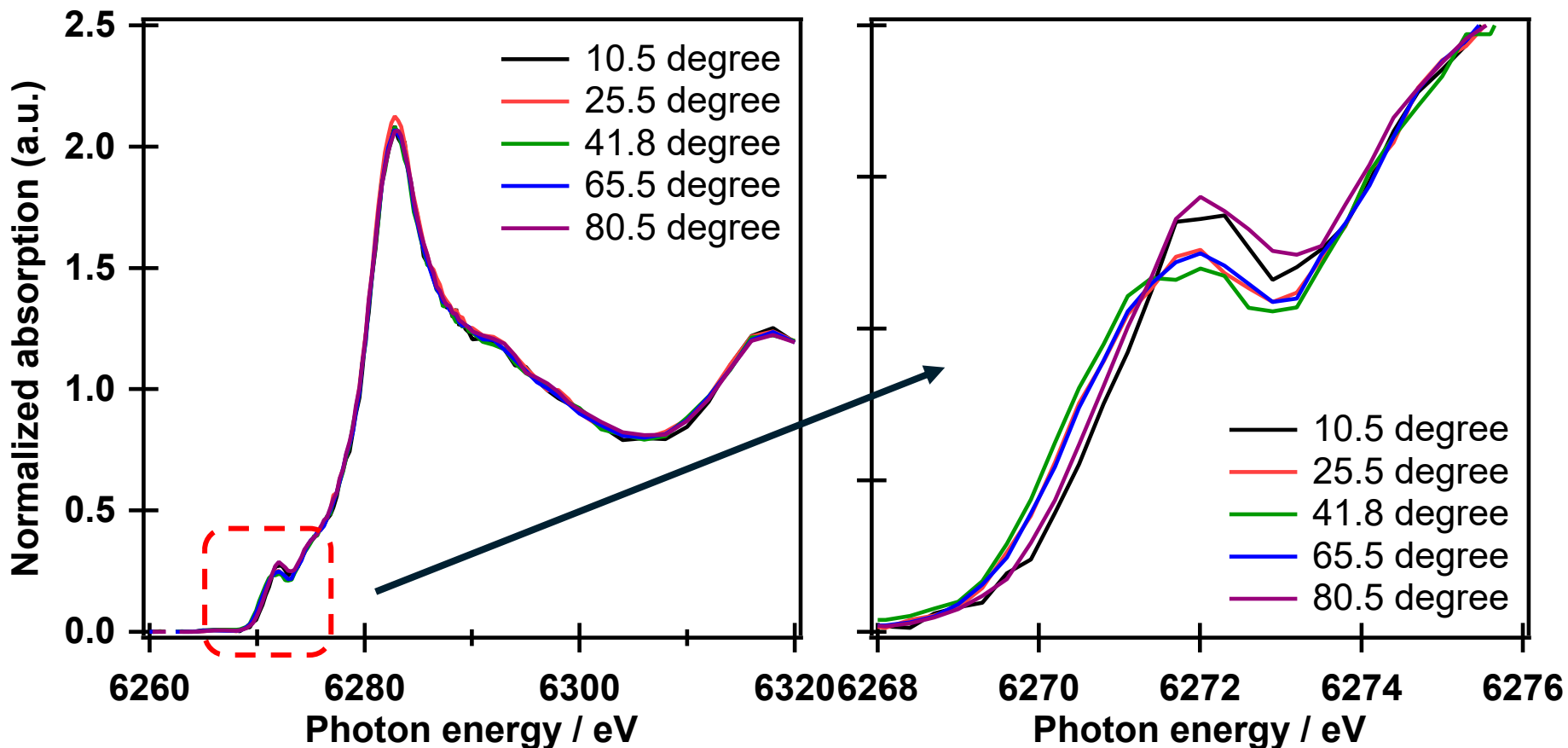


明瞭な2つ (3つ) のプレッジピークの観測に成功した。 14/26

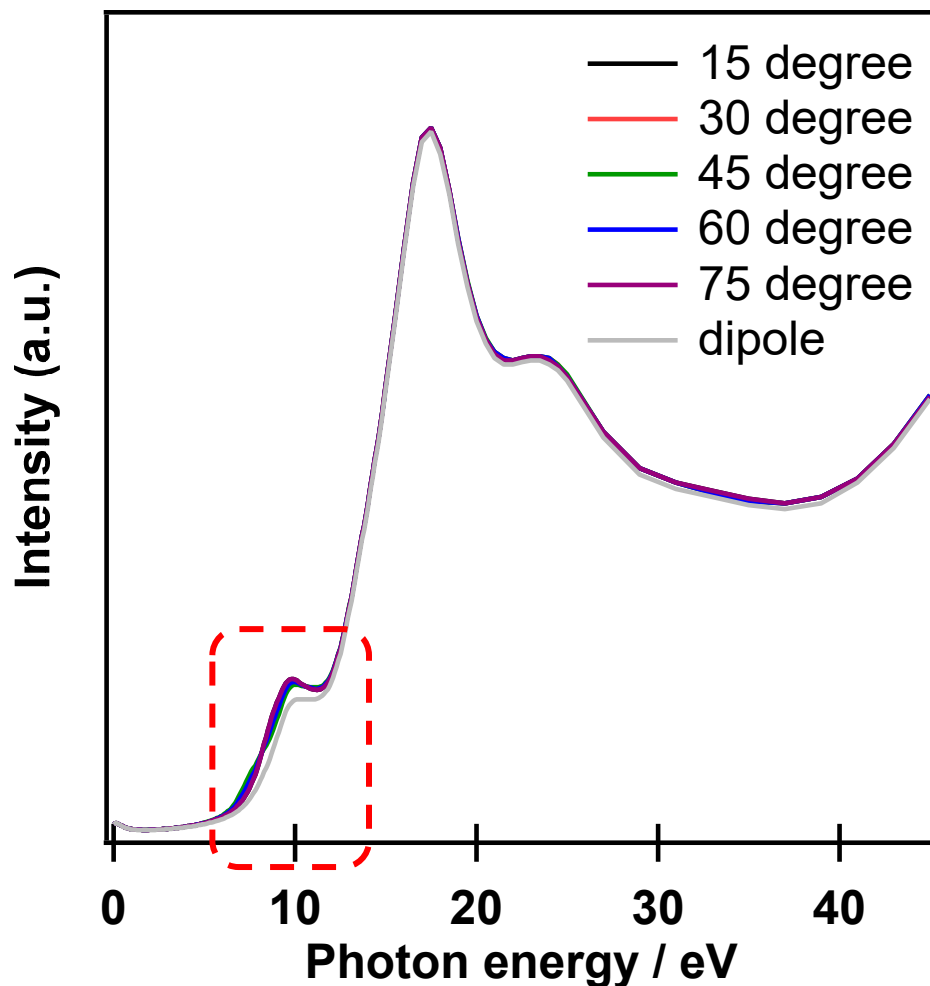


LSAT, (La,Sr)(Al,Ta)O₃ 基板の HERFD-XAS





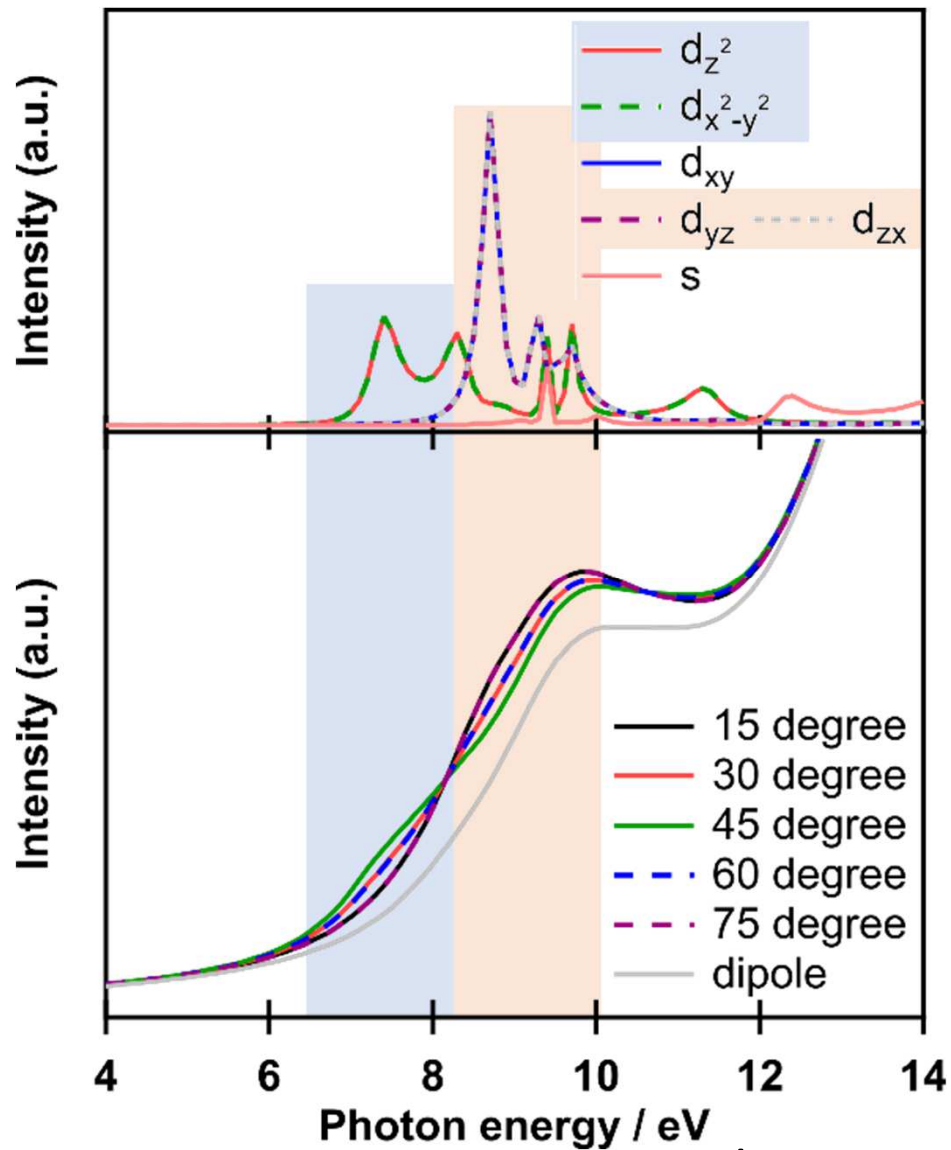
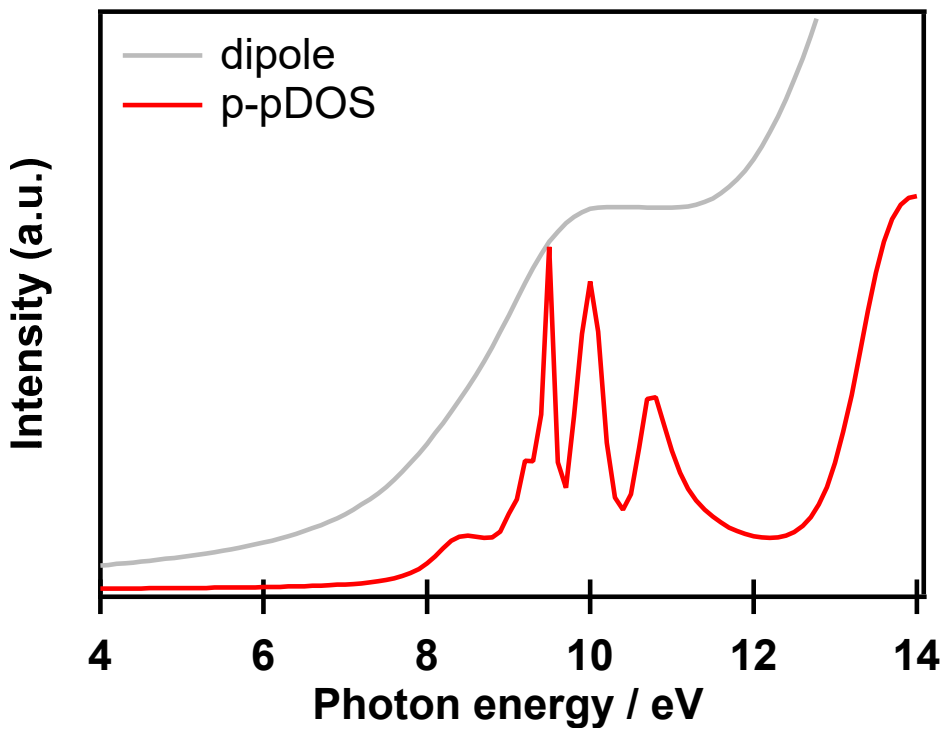
- 水平方向回転に対して直線偏光依存性が観測された
- 90度で元に戻るように見える



- 主に双極子遷移で再現できる
- プレエッジに四重極子遷移の水平偏光依存性



基本的には $2s \rightarrow 6p$ への双極子遷移



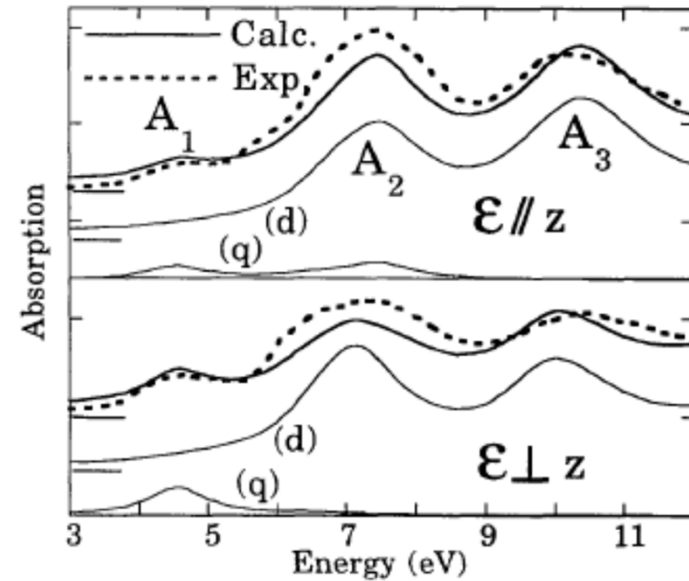
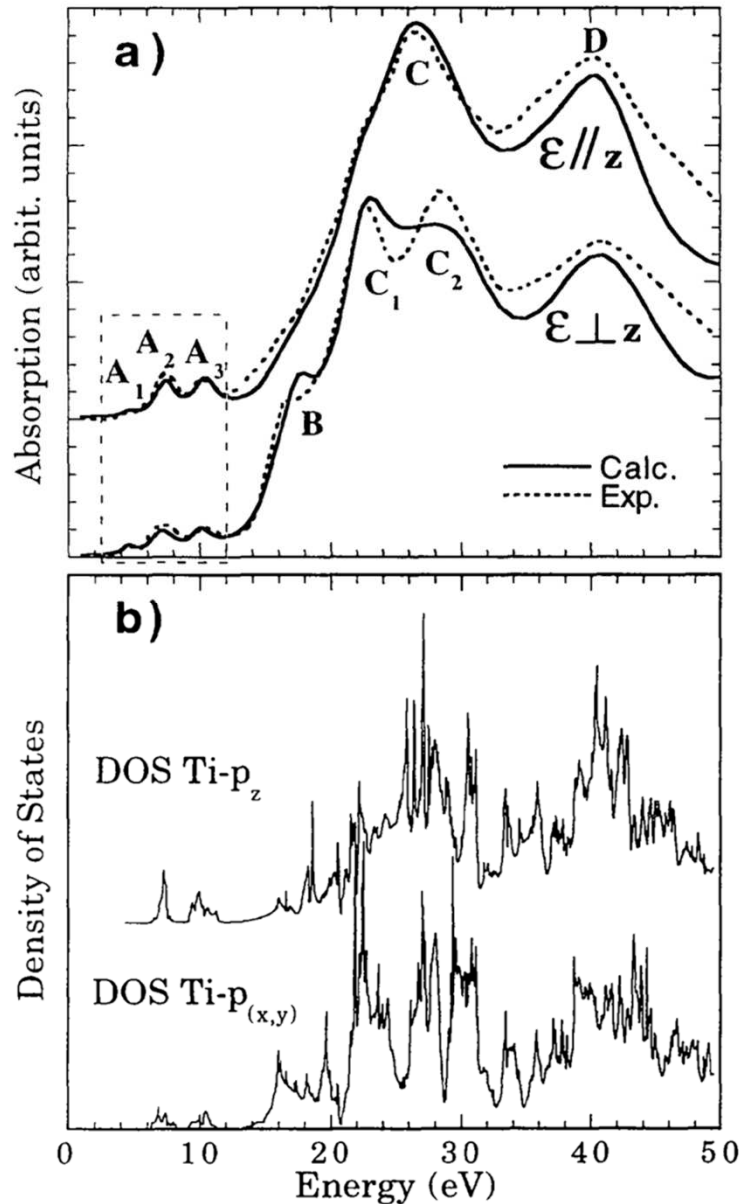


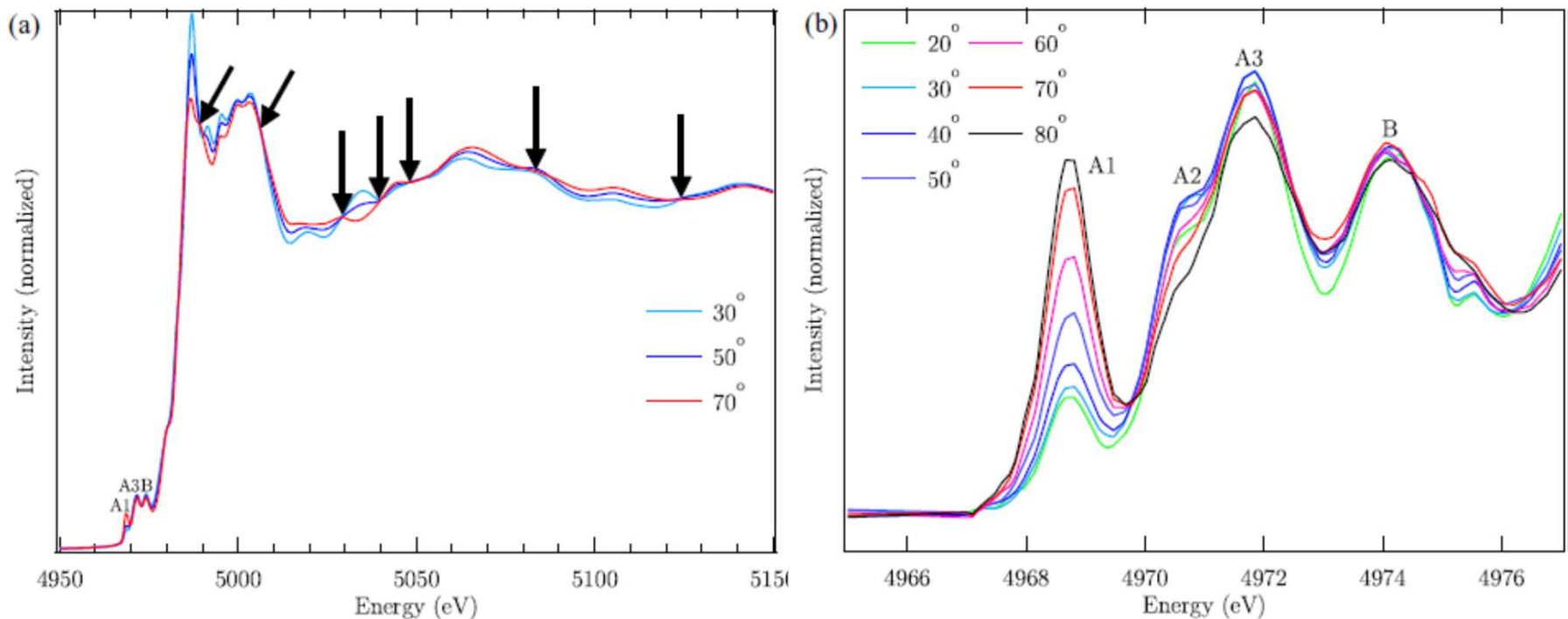
Figure 2

View of the pre-edge region of Fig 1(a). Quadrupolar (q) and dipolar (d) components are also plotted under the experimental (dotted) and calculated (full) overlaid curves.

D. Cabaret, Y. Joly, H. Renevier, C. R. Natoli, *J. Synchrotron Rad.*, **1999**, 6, 258-260.



X-ray absorption linear dichroism at the Ti K edge of anatase TiO₂ single crystals



Reference	A1	A2	A3	B
[10]	$3d_{x^2-y^2}(b_1),$ $4p_x, 4p_y, 3d_{xz}, 3d_{yz}(e)$	$4p_z, 3d_{xy}(b_2),$ $4p_x, 4p_y, 3d_{xz}, 3d_{yz}(e)$	$4p_z, 3d_{xy}(b_2), 3d_{z^2}(a_1)$	$4p, 4s$
[17]	E1: $p(t_{2g}),$ E2: $3d(t_{2g})$		E1: $p(e_g), p - 3d(t_{2g}),$ E2: $3d(e_g)$	E1: $p_z, 3d(e_g)$
[15]	E1: $4p - 3d(t_{2g}),$ E2: $3d(t_{2g})$		E1: $4p, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}(t_{2g})$	E1: $4p, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}(e_g)$
This work	E1: $4p_{x,y} - 3d_{xz}, 3d_{yz},$ E2: $d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}$	E1: $4p_z - 3d_{xy},$ E2: $3d_{xy}, 3d_{z^2}$	E1: $4p_x, 4p_y, 4p_z - 3d_{xy}, 3d_{z^2}$	E1: $4p_x, 4p_y, 4p_z$

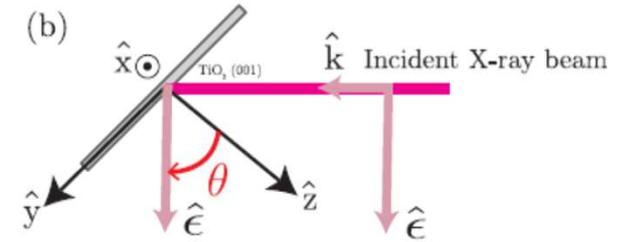
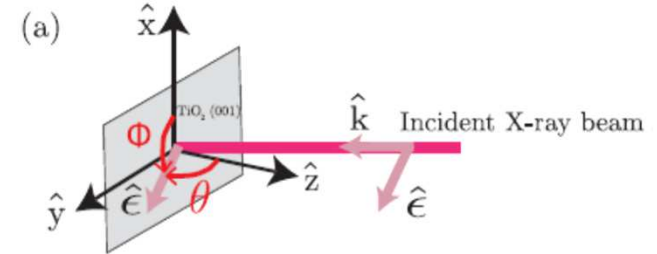


双極子遷移の吸収断面積

$$\sigma^D(\hat{\epsilon}) = \sigma^D(0,0) - \frac{1}{\sqrt{2}} (3 \cos^2 \theta - 1) \sigma^D(2,0)$$

四重極子遷移の吸収断面積

$$\begin{aligned} \sigma^Q(\hat{\epsilon}, \hat{k}) &= \sigma^Q(0,0) + \sqrt{\frac{5}{14}} (3 \sin^2 \theta \sin^2 \phi - 1) \sigma^Q(2,0) \\ &+ \frac{1}{\sqrt{14}} [35 \sin^2 \theta \cos^2 \theta \cos^2 \phi + 5 \sin^2 \theta \sin^2 \phi - 4] \sigma^Q(4,0) \\ &+ \sqrt{5} \sin \theta [(\cos^2 \theta \cos^2 \phi - \sin^2 \phi) \cos 4\phi - 2 \cos \theta \sin \phi \cos \phi \sin 4\phi] \sigma^{Qr}(4,4) \end{aligned}$$



Anatase 型の TiO₂ の Ti の対称性に基づく

Final state	θ Dependence $\sigma^D(\hat{\epsilon})$ or $\sigma^Q(\hat{\epsilon}, \hat{k})$	ϕ Dependence $\sigma^D(\hat{\epsilon})$ or $\sigma^Q(\hat{\epsilon}, \hat{k})$
p_x, p_y	$-\cos^2 \theta$	No dependence
p_z	$\cos^2 \theta$	No dependence
d_{z^2}	$\sin^2 \theta \cos^2 \theta$	No dependence
$d_{x^2-y^2}$	$\sin^2 \theta \cos^2 \theta$	$-\cos 4\phi$
d_{xy}	$\sin^2 \theta \cos^2 \theta$	$\cos 4\phi$
d_{yz}, d_{zx}	$-\sin^2 \theta \cos^2 \theta$	No dependence



双極子遷移の吸収断面積

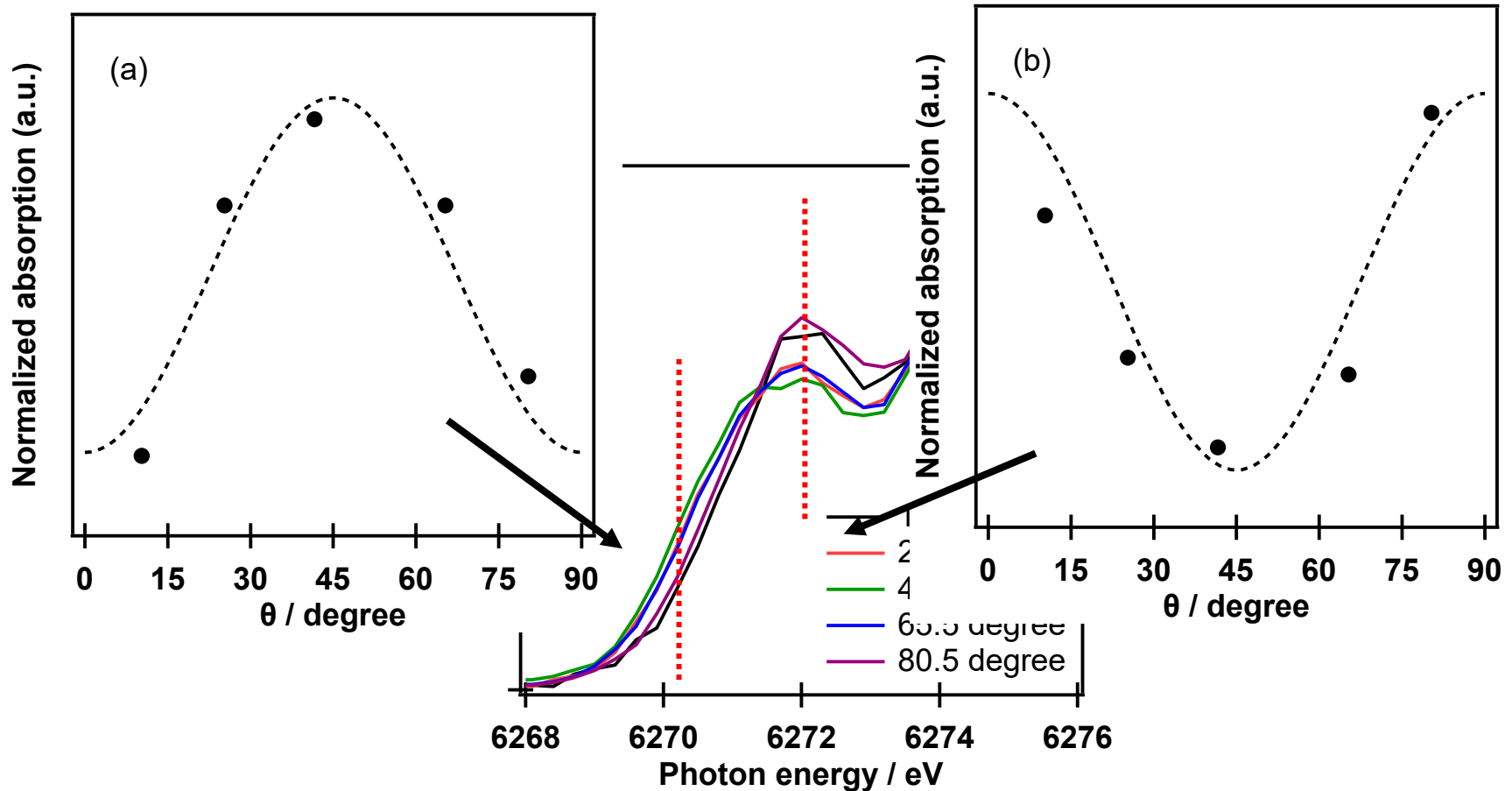
$$\sigma^D(\hat{\epsilon}) = \sigma^D(0,0) \quad m3m \text{ の対称性を持つので角度依存性はない}$$

ずらっと並んでいる式を改行して示しています

$$\sigma^Q(\hat{\epsilon}, \hat{k}) = \sigma^Q(0,0) + \left(\frac{1}{\sqrt{14}} \right) \left(\begin{array}{c} 35 \sin^2 \theta \cos^2 \theta \cos^2 \psi \\ +5 \sin^2 \theta \sin^2 \psi - 4 \\ +5 \sin^2 \theta \left(\begin{array}{c} \cos^2 \theta \cos^2 \psi \cos 4\phi \\ - \sin^2 \psi \cos 4\phi \\ -2 \cos \theta \sin \psi \cos \psi \sin 4\phi \end{array} \right) \end{array} \right) \sigma^Q(4,0)$$

四重極子遷移の吸収断面積

Final state	θ Dependence $\sigma^D(\hat{\epsilon})$ or $\sigma^Q(\hat{\epsilon}, \hat{k})$	ϕ Dependence $\sigma^D(\hat{\epsilon})$ or $\sigma^Q(\hat{\epsilon}, \hat{k})$
p_x, p_y	No dependence	No dependence
p_z	No dependence	No dependence
d_{z^2}	$\sin^2 \theta \cos^2 \theta$	No dependence
$d_{x^2-y^2}$	$\sin^2 \theta \cos^2 \theta$	$-\cos 4\phi$
d_{xy}	$\sin^2 \theta \cos^2 \theta$	$\cos 4\phi$
d_{yz}, d_{zx}	$-\sin^2 \theta \cos^2 \theta$	No dependence



- 解析的な吸収断面積の角度依存性でよく説明できる
- La L₁-edge HERFD-XANES のプレッジピークは低エネルギー側から d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ と d_{yz} , d_{zx} に帰属できる。



Gd L_1 -edge HERFD-XAS of $Gd_3Ga_5O_{12}$ X-ray Natural Linear Dichroism (XNLD)

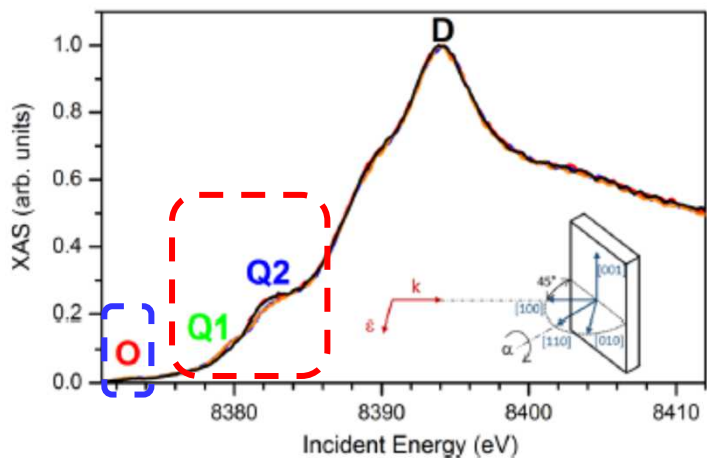
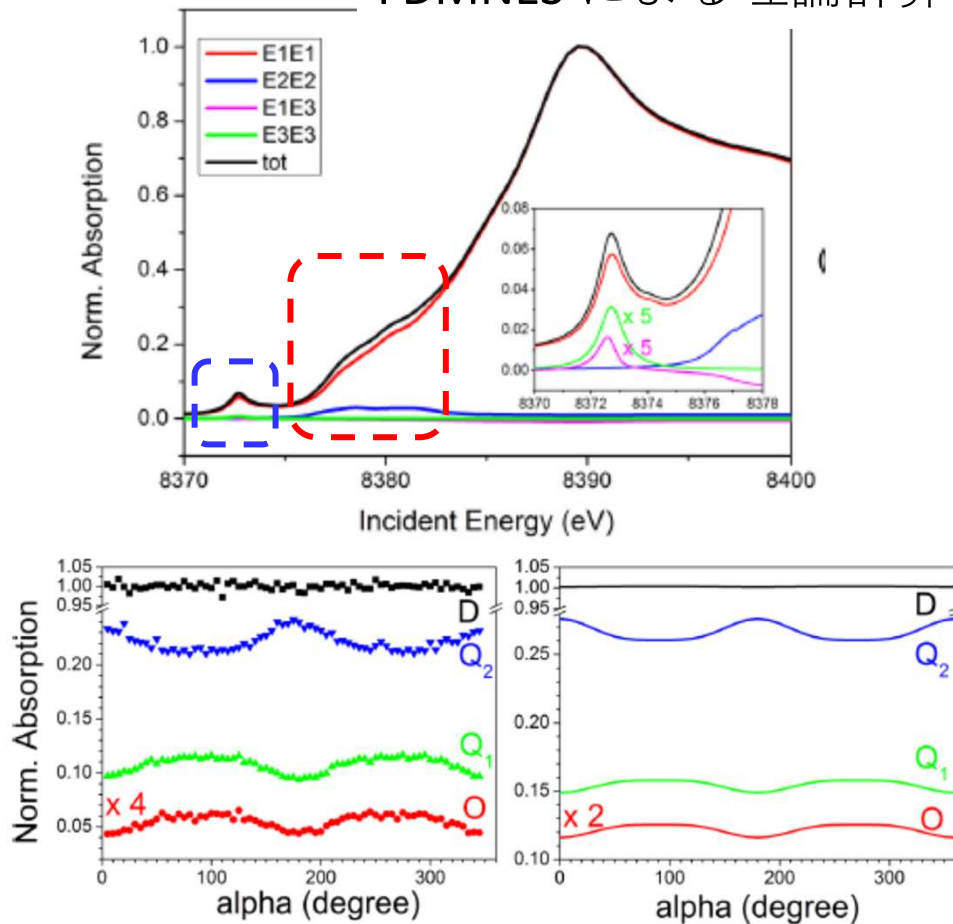


FIG. 1. Gd L_1 edge HERFD-XAS spectra measured in GGG using the $5p \rightarrow 2s$ x-ray emission channel for different rotation angles: $\alpha = 0^\circ$ (orange), 90° (black), 180° (blue), and 270° (red). Inset: configuration for $\alpha = 90^\circ$.

FDMNES による理論計算



A. Juhin, S. P. Collins, Y. Joly, M. Diaz-Lopez, K. Kvashnina, P. Glatzel, C. Brouder, F. de Groot, *Phys. Rev. Mater.*, **2019**, 3, 120801.

- ランタノイド元素の L_1 -edge HERFD-XAS の初めての例



- まとめ

- 蛍光線を適切に選択すると HERFD-XANES のエネルギー分解能は著しく向上することがある。
- 条件によりバルクで HERFD-XAS 測定してもよい。
- ふつうの XAFS と同様にシミュレーションと理論を組み合わせてピークの帰属が可能
- La L_1 -edge HERFD-XANES のプレエッジピークは低エネルギー側から d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ と d_{yz} , d_{zx} に帰属できる。

- 展望

- 顕微分光との組み合わせ
 - 不均一な蛍光ガラスや触媒の局所構造マッピング？
- 系統的な測定で HERFD-XAS をふつうのツールに。



- JASRI 河村直己博士 (BL39XU, SPring-8)
- QST 石井賢二博士 (BL11XU, SPring-8)