

ペロブスカイト型酸化物固溶体の EXAFS 解析

EXAFS Analysis of Solid Solution of Perovskite Oxides

赤間翔太¹、○小林 航^{1,2,3}、丹羽秀治^{1,2,3}、守友 浩^{1,2,3}

(1. 筑波大数理物質科学研究科、2. 筑波大数理物質系、3. 筑波大数理物質融合科学セ)

°Shota Akama¹, Wataru Kobayashi^{1,2,3}, Hideharu Niwa^{1,2,3}, Yutaka Moritomo^{1,2,3}

(1. Grad. Sch. Pure and Appl. Sci., Univ. Tsukuba, 2. Fac. Pure and Appl. Sci., Univ. Tsukuba,
3. CiRfSE, Univ. Tsukuba)

E-mail: kobayashi.wataru.gf@u.tsukuba.ac.jp

ペロブスカイト型遷移金属酸化物は巨大磁気抵抗、スピン状態遷移、マルチフェロイック効果等の多彩な物性を示す。遷移金属(M)サイトの固溶効果によりこれらの物性が変化する一方で、固溶された元素周りの構造や価数状態の研究例は少ない。そこで本研究ではペロブスカイト型 LaMO_3 (M=Mn, Fe, Co) の M サイトに遷移金属(M')を部分固溶した試料を作成し、XAFS (X-ray Absorption Fine Structure)測定により M'周りの局所構造と価数状態を調べた。

$\text{LaM}_{0.9}\text{M}'_{0.1}\text{O}_3$ (M, M'=Mn, Fe, Co)の粉末試料を固相反応法によって作成した。原料として La_2O_3 、 Mn_2O_3 、 Co_3O_4 、 Fe_2O_3 を用い、モル比で $\text{La}:(\text{M}+\text{M}')=1:1$ になるように混合した。その後、空气中 $1100\text{--}1300^\circ\text{C}$ で 24 時間 2-3 回焼成し、不純物のない試料を得た。なお、原料の La_2O_3 は空气中 1000°C で 24 時間あらかじめ加熱したものを用いた。X 線回折(XRD)測定には Rigaku MultiFlex ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$)を用いた。Mn, Fe, Co-K 端の透過法および蛍光法 XAFS 測定は SPring-8 BL14B2 にて行った。EXAFS 解析は、Athena および Artemis を用いた。XRD で決定した格子定数および原子座標の文献値から求められる平均構造を初期値として、減衰因子、エネルギーシフト、配位距離、デバイワラー因子を最適化した。

図 1 に EXAFS 解析により求めた $\text{LaM}_{0.9}\text{M}'_{0.1}\text{O}_3$ (M, M'=Mn, Fe, Co) の M'-O 結合長($d_{\text{M'-O}}$)と母相である LaMO_3 (M=M')の M-O 結合長($d_{\text{M-O}}^0$)の相関図を示す。なおヤーン・テラー歪による結合長の差は平均化している。M'=Fe に着目すると $\text{LaMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ 中の $d_{\text{Fe-O}}$ は母相である LaFeO_3 中の $d_{\text{Fe-O}}^0$ にほぼ等しい。一方で $\text{LaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ 中の $d_{\text{Fe-O}}$ は LaFeO_3 中の $d_{\text{Fe-O}}^0$ より顕著に短い。当方は $d_{\text{M'-O}}$ (M'=Mn, Fe, Co)の母相の $d_{\text{M-O}}^0$ からの変化を価数状態及び歪エネルギー緩和の観点から統一的に議論する。さらに、これらの特徴を層状酸化物固溶体の局所構造・価数状態と比較することで議論を深める。

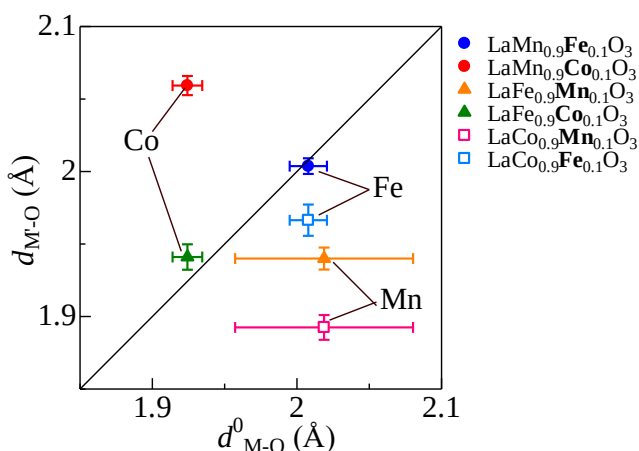


Fig.1 M'-O distance ($d_{\text{M'-O}}$) in $\text{LaM}_{0.9}\text{M}'_{0.1}\text{O}_3$ (M, M'=Mn, Fe, Co) against M-O distance ($d_{\text{M-O}}^0$) in LaMO_3 (M=Mn, Fe, Co).