



# (La, Sr)CoO<sub>3-δ</sub>の異常分散を用いた結晶構造解析と 酸素 K 吸収端の XANES

Crystal structure analysis by using anomalous dispersion  
and XANES of O K-edge for (La, Sr)CoO<sub>3-δ</sub>

伊藤 孝憲  
Takanori Itoh

AGC セイミケミカル株式会社  
AGC Seimichemical Co., LTD.

## 1. 測定実施日

2014年2月20日 10時 - 18時30分 (2シフト) : BL5S2  
2014年2月21日 10時 - 14時 (1シフト) : BL7U  
2014年3月4日 10時 - 22時30分 (3シフト) : BL5S2  
2014年3月5日 10時 - 22時30分 (3シフト) : BL5S2  
2014年3月6日 10時 - 22時30分 (3シフト) : BL7U

## 2. 概要

触媒材料、磁性材料として期待される(La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)CoO<sub>3-δ</sub> (LSC)の詳細な電子構造を議論するために、Coの吸収端前後で波長を変化させたX線回折、酸素K-吸収端でのX線吸収測定を行った。回折データをリートベルト解析、最大エントロピー法(MEM)解析することで、Co-Oが共有結合性が高いことが分かった。また、低エネルギーのX線回折データのMEM解析から低いエネルギーの電子が観測できることが示唆された。酸素K吸収端の測定からは、Sr置換によって酸素の電子状態も変化していることが推測された。

## 3. 背景と研究目的

LSCは触媒材料、磁性材料として期待されているペロブスカイト酸化物である(Fig. 1)。LSCに関してはX線回折(XRD)、X線吸収(XAFS)など様々な検討がなされている[1, 2]。しかし、放射光X線回折を用いてリートベルト

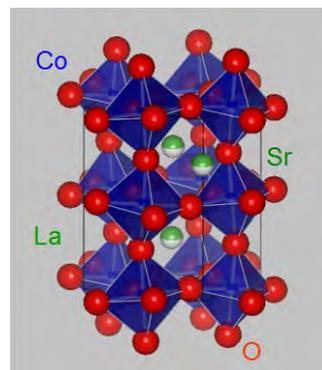


Fig. 1 Structure of LSC

/MEM 解析による詳細な結晶構造解析や酸素 K 吸収端の XAFS 測定で Sr 置換による酸素の電子構造の変化を定性的に議論している報告はほとんどない。

本課題では、複数の波長の X 線を用いた XRD 測定をおこない、リートベルト/MEM 解析により電子密度の変化を捉え、加えて酸素 K 吸収端での XAFS 測定を行い電子構造の詳細を議論する。

#### 4. 実験内容

固相法により  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x=0.00, 0.25, 0.50$ ) の 3 試料を合成した。XRD に関しては、直径 0.3mm のリンデマンガラスキャピラリーに詰め、BL5S2 のデバイシェラーカメラにて透過法で測定した。測定波長は、1.00、1.50、1.55、1.60、1.65、1.70Å の 6 波長を用いた。リートベルト解析には RIETAN-FP [3]、MEM 解析には Dynomia [4] を用い、電子密度は VESTA [5] にて可視化した。

酸素 K 吸収端は BL7U にて電子収量法で 525~535eV、0.2eV 毎に測定を行った。また、定性的議論するために WIEN2k を用いた第一原理計算によって酸素 K 吸収端スペクトルをシミュレーションした。

#### 5. 結果および考察

Fig. 2 に 1Å の波長で測定した  $x=0.00$  の XRD データをリートベルト/MEM 解析より求めた La-O 面、Co-O 面の電子密度を示す。

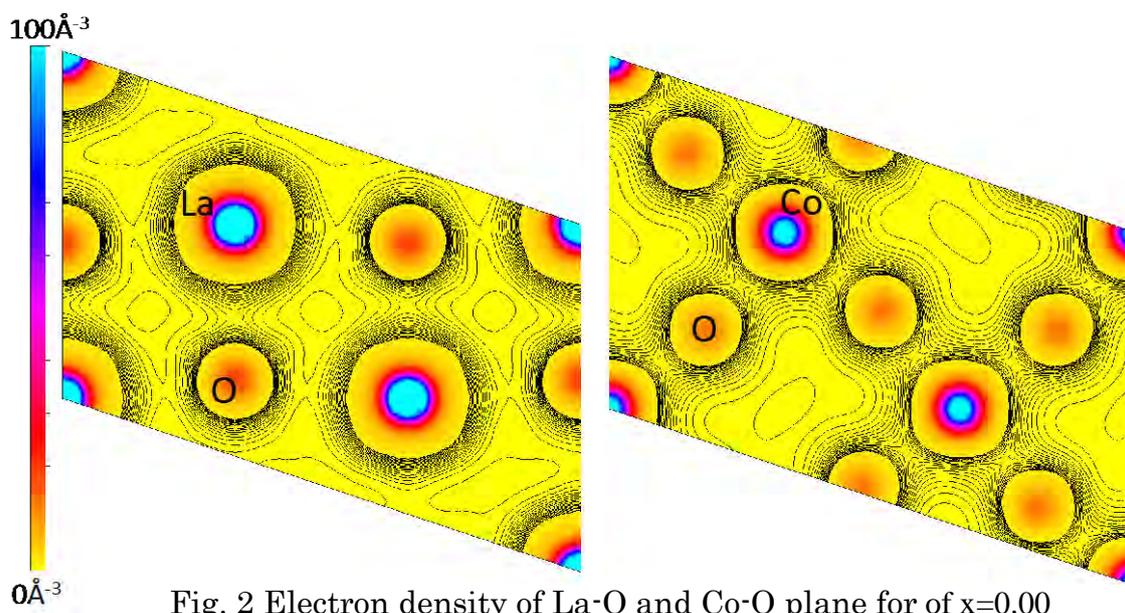


Fig. 2 Electron density of La-O and Co-O plane for of  $x=0.00$

Fig. 2 より、La-O 面より Co-O 面の方が酸素との結合が強く、Co-O の共有結合性が高いことが示唆される。電気伝導性は Co-O 面が支配的であることが推測される。次に波長によって観測できる電子の違いについて考察する。

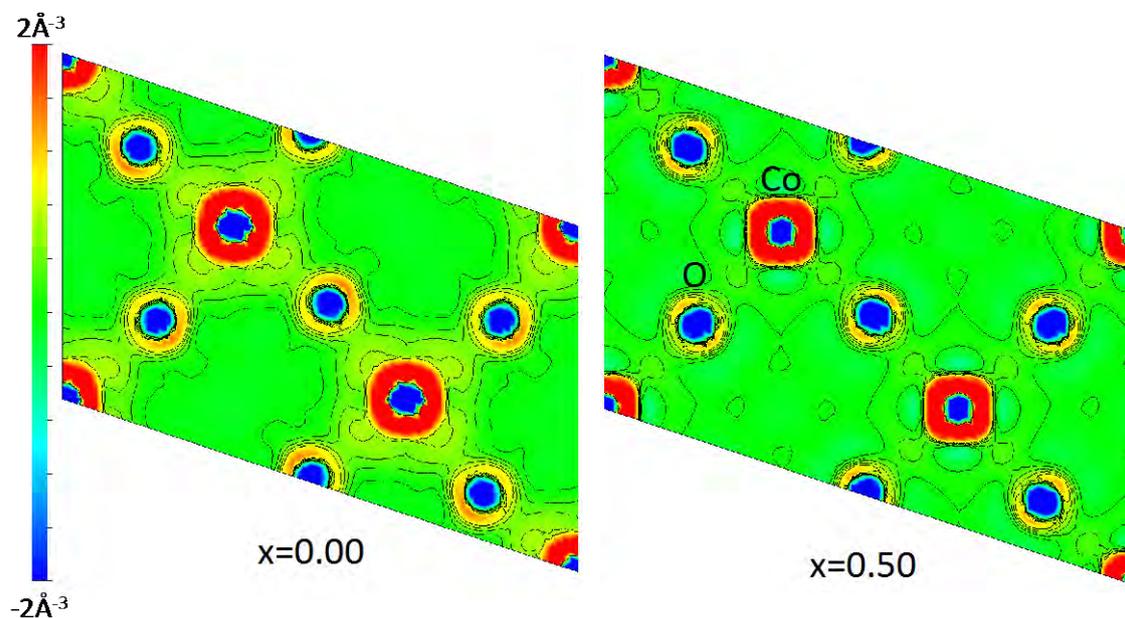


Fig. 3 Differential electron density from estimated by 0.35 Å to 1 Å of Co-O plane for of LSC

Fig. 3 に  $x=0.00$ 、 $0.50$  の Co-O 面での、波長  $1.00\text{\AA}$  で評価した電子密度から波長  $0.35\text{\AA}$  (SPring-8, BL19B2) で評価した電子密度の差を示す。赤い部分が  $1\text{\AA}$  で電子が増加した部分で、青い部分が低下した部分になる。 $x=0.00$ 、 $x=0.50$  のどちらも Co、O サイトの中心から電子が広がるのが分かる。これは  $0.35\text{\AA}$  より  $1\text{\AA}$  の方がエネルギーが低く、エネルギーが低い電子が観測できていると考えられる。 $x=0.00$  では結合間の電子増加が確認できるが、 $x=0.50$  では確認できなかった。 $x=0.50$  は  $0.35\text{\AA}$  でも強い共有結合が確認されており、 $1\text{\AA}$  でも Co-O 間の電子密度が変わらないと考えられる。

次に酸素 K 吸収端について考察する。Fig. 4 に  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x=0.00$ 、 $0.25$ 、 $0.50$ ) の X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルを示す。XANES は Sr 置換によって大きく変化し、Co のみでなく酸素の電子状態も変化しており、酸素の価数も変化していることが示唆された。WINEN2k を用い XANES スペクトルをシミュレーションすると A ピークは  $x=0.50$  の  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$  で確認され、Sr を置換することで B ピークが成長することが分かった。更に、立方晶

に近づくことで B ピークが小さくなることが確認された。

## 6. 今後の課題

異常分散を用いたリートベルト/MEM 解析に関しては、 $1.50\text{\AA}$  以上の波長でのリートベルト解析が適切に行えていない。理由としては波長が長いいため十分な強度が得られていない、バックグラウンドがフィッティングしにくい、吸収が適切に補正されていないなどが考えられる。今後はこれらを改善しリートベルト解析を行う予定である。

酸素 K 吸収端の XANES に関しては更に詳細な第一原理計算を WIEN2k で行い、ピークを定量化し、酸素の電子構造を議論する。

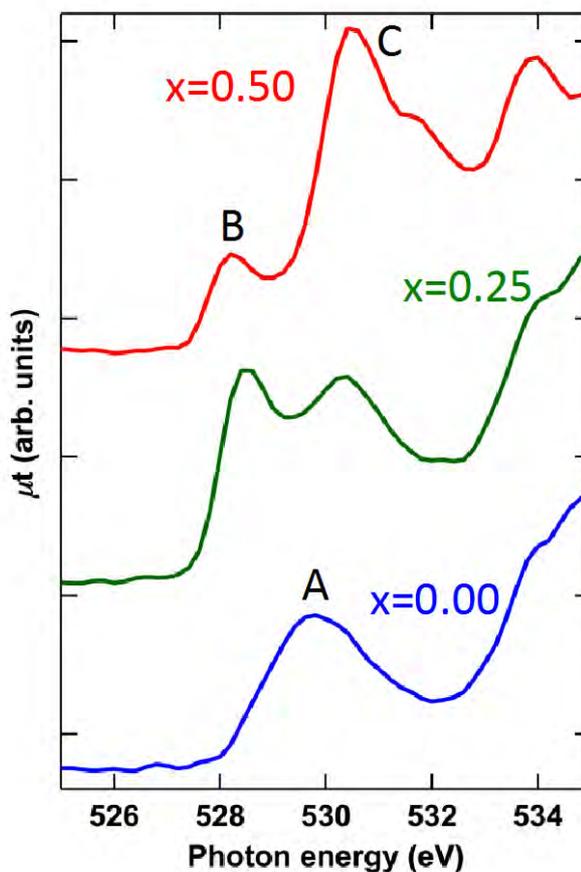


Fig. 4 XANES spectra of O K-edge for of LSC

## 7. 参考文献

- [1] J. Mastin, E. M-A, and T. Grande, Chem. Mater. 18, 6047 (2006).
- [2] Y. Jiang, F. Bridges, N. Sundaram, D. P. Belanger, I. E. Anderson, J. F. Mitchell, and H. Zheng, Phys. Rev. B 80, 144423 (2009).
- [3] F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom. 130, 15 (2007).
- [4] F. Izumi and K. Momma, Mater. Sci. Eng. 18, 022001 (2011).
- [5] K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. 44, 1272 (2011).