



Co 化合物の高分解能 XAFS 測定

岡島敏浩¹、瀬戸山寛之²

1 あいちシンクロトロン光センター、2 九州シンクロトロン光研究センター

キーワード：Co K-edge、XANES スペクトル、pre-edge

1. 背景と研究目的

XAFS 測定は注目する元素周りの局所構造を調べる方法として大変有効である。特に、吸収端近傍に現れる XANES スペクトルは価数などの化学結合状態を調べるために広く用いられている。3d 遷移金属 (TM) 酸化物における XANES スペクトルのプリエッジの構造は、TM 3d 軌道とリガンドの O 2p 軌道との混成の程度を反映している。しかし、一般的な Si(111)面を使った X 線の単色化ではエネルギー分解能が十分でない。このため、スペクトル形状のわずかな変化をとらえられなかったり、また、エネルギー差の小さなピーク同士を分離することができなかつたりする。高エネルギー分解能の XANES スペクトルを取得する方法として、近年 HERFD-XANES スペクトルの測定が注目されている[1]。この測定法では、試料から放出される蛍光 X 線を波長分離するための結晶単色器が別に必要になるなど、大掛かりな設備が必要である。今回、Si(111)の分光結晶を使って容易に利用することができる Si(333)面の反射を使って、高エネルギー分解能の XANES スペクトルの取得を目指した。

2. 実験内容

測定試料に Co 箔、および CoO、CoO(OH)、Co₃O₄、CoFe₂O₄、CoTiO₃、LiCoO₂、LiCoVO₄ の粉末試料を用いた。粉末試料は BN 粉末と混合し、適切な濃度に調整した。Co K 端 XANES スペクトルの測定は BL11S2 を用いて透過法で行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 は、実験で得られた LiCoO₂ 粉末の Co K 端で測定した XANES スペクトルである。Si(111)面、Si(333)面のいずれの反射を用いた場合でも、ほぼ同じ形状のスペクトルが得られている。また、これらのスペクトルは以前に報告された層状岩塩型構造をした LiCoO₂ のスペクトル形状とほぼ同じ

である[2]。7710eV 付近に現れる pre-edge 領域を拡大したスペクトルを挿入図で示す。明らかに Si(333)面の反射を利用して測定したスペクトルのほうがエネルギー分解能良く、7712eV 付近にも明瞭なピークのあることが分かる。HERFD-XANES スペクトルのエネルギー分解能には及ばないまでも [3]、第一原理計算で得られた電子状態との比較は可能である。

4. 参考文献

1. P. Glatzel and U. Bergmann, *Cood. Chem. Rev.*, **249** (2005) 65-95.、2. Y. Koyama, *et. al.*, *Phys. Rev. B* **85** (2012) 075129.、3. F. de Groot, *et. al.*, *J. Phys.: Condens. Matter*, **21** (2009) 104207.

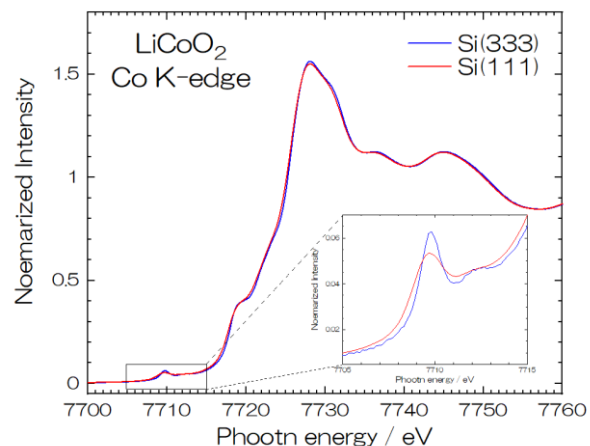


Fig.1 LiCoO₂粉末から得た Co K-edge XANES スペクトル。赤線：Si(111)面の反射を利用して測定。青実線：Si(333)面の反射を利用して測定。