



ランタノイド M-edge XANES と局所構造 2

朝倉 博行
近畿大学

キーワード：ランタノイド，局所構造，軟 X 線 XAFS

1. 背景と研究目的

光学材料，触媒などに微量添加されたランタノイド元素が特性の発現や向上に大きな影響を与える場合がある．軟 X 線 XAFS は電子状態のわずかな変化をとらえることができるため，これらの微量添加元素の状態分析に有効であると思われるものの，論文などでの系統的な報告例はほとんどない．そこでネオジム（Nd）を含む構造既知の複合酸化物を合成し，Nd M₄, M₅-edge XANES スペクトルに違いが表れるか検討した．

2. 実験内容

サンプルプレートにカーボンテープによりインジウム箔に貼りつけ，NdAlO₃, Nd₂CuO₄, NdFeO₃, Nd₂O₃, Nd₂CoO₄, NdCoO₃ の粉末を埋め込んだ．あいち SR BL1N2 において全電子収量法による Nd 複合酸化物の M₄, M₅-edge XANES スペクトル測定を行った．

3. 結果および考察

低エネルギー側及び高エネルギー側の両方からスキャンを行った Nd M₅-edge, M₄-edge XANES スペクトルについて，Nd₂CuO₄, NdFeO₃, Nd₂O₃ はほぼ一致しているのに対して，NdAlO₃ は有意な違いがみられた．NdAlO₃ においてはサンプリング次第でチャージアップの影響が無視できない可能性がある．報告者の知る限り，軟 X 線 XAFS スペクトルの規格化については必ずしも統一された方法があるわけではない．今回は Nd M₅-edge のプレエッジ領域について

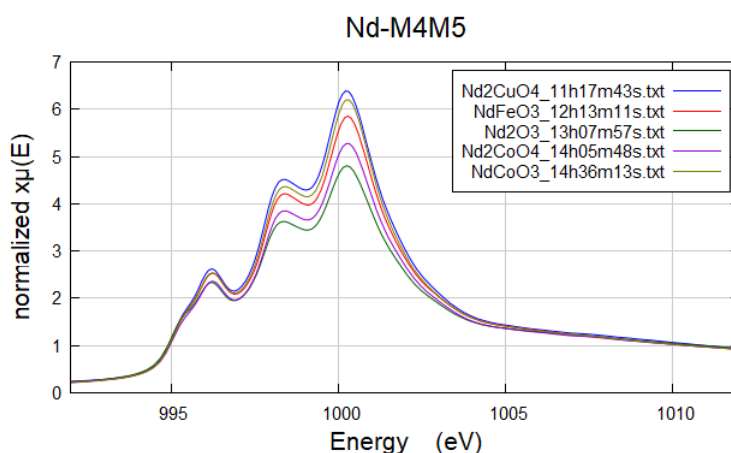


Figure 1. Nd₂CuO₄, NdFeO₃, Nd₂O₃, Nd₂CoO₄, NdCoO₃ の Nd M₄-edge XANES スペクトル

て直線近似でバックグラウンドの吸収を引き去り，M₄-edge より高エネルギー側の吸収量で規格化を行った．Figure 1.に Nd₂CuO₄, NdFeO₃, Nd₂O₃, Nd₂CoO₄, NdCoO₃ の Nd M₄-edge XANES スペクトルを示す．吸収量の上昇が起こるエネルギーはほとんど変わらず，酸化数はいずれも同じ Nd³⁺と考えられる．M₄-edge XANES スペクトルは主に 4f 軌道への遷移に由来しており，4f 軌道は強く局在化されているので一般に化学結合の影響はあまり受けないと考えられている．実際，995.3（ショルダーピーク），996.2, 998.3, 1000.2 eV とほぼ同じ位置にピークがみられる．しかし，その相対強度は異なっていた．例えば，Nd₂CoO₄ と NdCoO₃ の低エネルギー側のピーク強度は一致するが，998.3, 1000.2 eV のピークは Nd₂CoO₄ のほうが有意に高い．ランタノイド元素の配位環境は複雑であるが，例えば Nd から 3.5 Å 以内の隣接酸素原子の数を配位数とみなすと，Nd₂CoO₄ は 8 配位であるのに対して，NdCoO₃ は 12 配位とみなすことができる．よって，XANES スペクトルの違いは局所構造の違いに起因している可能性がある．今後は XANES スペクトルのシミュレーションを行うことで，この際について検討を進める．