

Ce-Ln 二元系酸化物の K 端 EXAFS 解析

小薄孝裕^{1*}、中川貴¹、山之内雅也¹、加納正孝¹、山本孝夫¹、江村修一²

¹大阪大学大学院工学研究科、²大阪大学産業科学研究所

tosuki@nucl.eng.osaka-u.ac.jp

はじめに 我々の研究チームは、新たな機能物性が潜むと見られる二元系希土類酸化物・窒化物の組成・結晶構造・電子状態の相関を調査し、未整備であるこの物質系の物性データベースの構築を目指している。Ce、Pr などの希土類元素は価数揺動を起こすため、希土類元素の周りの軽元素の配置を調査することは重要である。しかし、類似性の高い希土類元素が二種類含まれると、個々の希土類元素の周囲の環境を調査することは困難である。本研究では、このような物質系の構造調査に K 端 EXAFS 法を採用した。今回は特に価数揺動を示す代表的な希土類元素である Ce をベースとした Ce-Gd 及び Ce-Sm 二元系酸化物を作成し、各々の希土類 K 端 EXAFS 解析を行ったのでその結果を報告する。

実験 CeO₂ と Gd₂O₃ 粉末試料及び CeO₂ と Sm₂O₃ 粉末試料(いずれも純度は 99.99%)を所定比で混合し、前者は大気中・1450 で 12 時間加熱保持した。後者は再粉碎してこの熱処理を三回繰り返した。X 線回折と K 端 XAFS 測定を行い、X 線回折から長距離秩序を、K 端 XAFS からは短距離秩序の情報を得た。XAFS 測定用試料は、吸収端でのエッジジャンプが 1 程度になるように、直径 7mm のペレットに成型した。測定する元素の濃度が高く、ペレットに成型することが困難な試料に対してはアルミナを適量加えて、バインダーとしてポリビニルアルコールを加えてペレットに成型した。各希土類成分の K 端吸収スペクトル測定は SPring-8 の BL01B1 を用いて室温透過型で測定した。X 線は Si(311)面で単色化し、高調波はミラーで除去した。I₀、I の測定には電離箱を使用し、検出器に使用するガスは I₀用として(Kr25%、Ar75%)、I 用として(Xe100%)を使用した。EXAFS データの解析ソフトは、ATOMS, FEFF(7.02), AUTOBK, FEFFIT プログラムを使用した。今回測定した CeK、SmK、GdK 吸収端のエネルギーはそれぞれ 40450eV、46835eV、50235eV である。

結果 Ce-Sm 二元系酸化物の X 線回折の結果は、 $x \geq 0.6$ で蛍石型固溶体をとることを示した。ここで x は Ce 比(=Ce/(Ce+Sm):atomic ratio)を表している。今回はこの領域の EXAFS 解析を行い、最近接酸素原子までの距離の決定を試みた。解析に用いた理論モデルは、各混合比 x について X 線回折から決定された格子定数をもつ蛍石型構造の CeO₂、SmO₂ を用いた。図 1 に $x=0.9$ の CeK 端 EXAFS 関数 $k^3\chi(k)$ を示す。この図から、良好な S/N 比をもつ EXAFS 振動が得られていることがわかる。

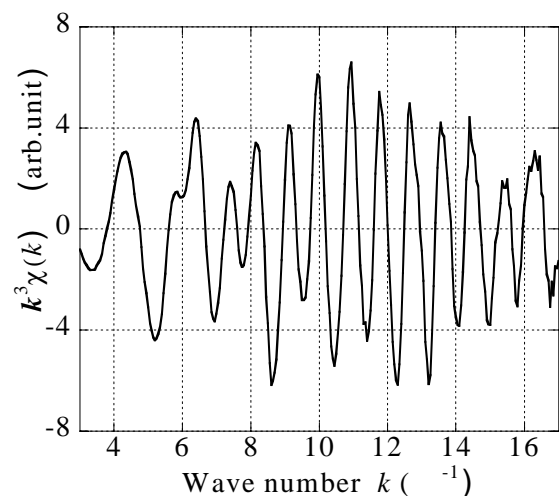


図 1 $x=0.9$ の CeK 端の EXAFS 関数

表 1 Ce-Sm 二元系酸化物の蛍石型固溶領域の Ce 及び SmK 端 EXAFS に対する最適パラメータとフーリエ変換範囲

		ΔE_0 (eV)	σ^2 (\AA^2)	R (\AA)	R -factor	k_{\min} (\AA^{-1})	k_{\max} (\AA^{-1})
CeK fit	$x=1.0$	-4.84	0.0050	2.3436	0.026	2.8	11.6
	$x=0.9$	-5.59	0.0042	2.3406	0.027	2.8	11.7
	$x=0.8$	-4.73	0.0049	2.3375	0.024	2.8	11.6
	$x=0.7$	-4.66	0.0056	2.3350	0.029	2.8	11.7
	$x=0.6$	-3.98	0.0067	2.3331	0.026	2.9	11.7
SmK fit	$x=0.8$	0.08	0.0076	2.4068	0.018	4.8	11.9
	$x=0.7$	-0.07	0.0088	2.4033	0.024	4.9	12.0
	$x=0.6$	-0.06	0.0085	2.3962	0.025	4.9	12.0

フーリエ変換プロセスは酸素原子の散乱によるピークを強調するために k_{\max} を比較的小さくとり、重み k^n も $n=1$ にした。フーリエ変換範囲 k_{\min} と k_{\max} は $\chi(k)$ がほぼゼロになるように選択し、Hanning 窓関数を掛ける範囲は 0.5 \AA^{-1} に固定した。また逆フーリエ変換プロセスでの R の範囲は、R.D.F.の最近接ピークが含まれるように選択し(CeK 端 EXAFS 解析(以下 CeK fit)の場合 $R_{\min}=0.8 \text{ \AA}$ と $R_{\max}=2.3 \text{ \AA}$ 、SmK 端 EXAFS 解析(以下 SmK fit)では $R_{\min}=0.7 \text{ \AA}$ 、 $R_{\max}=2.8 \text{ \AA}$ に固定)、窓関数を掛ける範囲はいずれも 0.05 \AA に固定した。フィッティングに用いたパラメータは ΔE_0 、 ΔR 、 σ^2 、 S_0^2 であった。フィッティングの精度を表す R -factor は CeK fit、SmK fit いずれの場合でも 3% 以下であった。また、それぞれの初期値をいろいろ変えて最小二乗フィットを行い、ほぼ同じ値への収束を確認した。 S_0^2 はほぼ一定であった(CeK fit、SmK fit いずれも 0.9 前後)。表 1 にフィッティングにより得られた最適パラメータの値と、フーリエ変換範囲を示している。この表より、 σ^2 と ΔE_0 の値は Ce と Sm いずれの場合も x の依存性をあまり示さず、妥当な値と考えられる。

図 2 には、このような手順により得られた最近接酸素原子との距離 $R_{\text{Ce-O}}$ と $R_{\text{Sm-O}}$ が Ce 比 x に対してプロットされている。X 線回折で決めた格子定数から算出した平均希土類 - 酸素原子間距離(以後 R_{XRD} と呼ぶ)も併せてプロットしている。この図から、 R_{XRD} は Ce 比 x が増加するにつれて減少傾向を示しているが、 $R_{\text{Ce-O}}$ と $R_{\text{Sm-O}}$ は逆に増加傾向を示す。また $R_{\text{Ce-O}}$ と $R_{\text{Sm-O}}$ を線形結合することにより計算される平均希土類 - 酸素原子間距離 $xR_{\text{Ce-O}}+(1-x)R_{\text{Sm-O}}$ (以後 R_{EXAFS} と呼ぶ)も図中にプロットしている。 R_{XRD} と R_{EXAFS} の値が良く一致している。また $R_{\text{Sm-O}}$ の方が $R_{\text{Ce-O}}$ より大きいことがわかる。同様の解析を Ce-Gd 二元系酸化物に対して試みた。

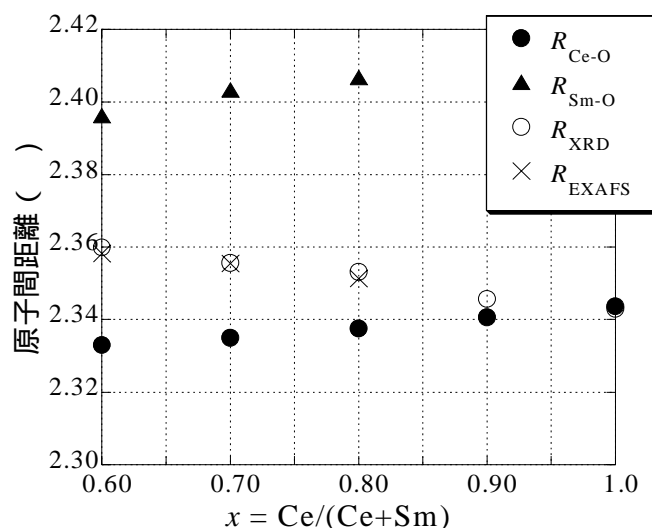


図 2 X 線回折と EXAFS より求めた最近接希土類-酸素原子間距離の比較