

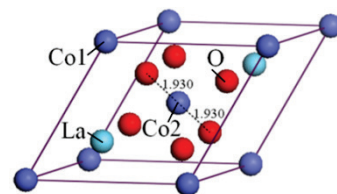
LaCoO₃ のスピン状態に関する理論解析○伊藤諭美¹、石元孝佳^{1,2}、古山通久^{1,2,3}¹九州大学稲盛フロンティア研究センター(〒819-0395 福岡市西区元岡 744)²JST-CREST(〒102-0076 東京都千代田区五番町 7 K's 五番町)³九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所
(〒819-0395 福岡市西区元岡 744)

【緒言】

一般的に固体酸化燃料電池におけるカソード材料としてドーブ型 LaCoO₃ 系酸化物が用いられる。Co のスピン状態遷移のメカニズムを説明するために多くの実験解析[1]があるが、熱的スピン遷移の性質はまだ議論の余地があり、従来の実験データは酸素分圧および酸素不定比性の不適切な定義として不確定要素を含む可能性がある。このような状況では、報告された理論的な解析は、実際の条件下での物質の電子状態の説明には十分ではない。したがって関連するパラメータとスペクトルの特性との関係を理解するために理論的に推定された X 線吸収スペクトルを再検討することが重要である。本研究では、X 線吸収スペクトルのパラメータの影響を理解するために密度汎関数理論(DFT)を用いて U パラメータおよび幾何学的パラメータを変化させることにより LaCoO₃ の Co 2p 軌道の X 線吸収スペクトルを解析した。

【方法】

本研究では、実験的に計測される軟 X 線吸収スペクトルに対応した内殻スペクトルの計算に、DFT 法に基づく CASTEP プログラムを用いた。平面波 cutoff を 400 eV、k-point を 6×6×6 とし、擬ポテンシャルとして on the fly を使用した。一般化密度勾配近似のもと PBE 交換相関汎関数を使用した。電子相関の補正として+U 法を使用した。また、LaCoO₃ の結晶構造は、Fig. 1 に示すような菱面体構造を基本モデルとして使用した。

Fig. 1 LaCoO₃ の菱面体結晶構造

【結果】

まず、300K に対応した構造モデルに対して DFT 計算を行い、Co 2p 軌道の HS(High-spin)、IS(Intermediate-spin)状態に対応する内殻励起スペクトルを解析した。Fig. 2(a)は対称性を保った基本モデル、(b)は構造最適化後の基本モデルを使用した結果である。結晶の対称性が崩れることで、Fig. 2(b)ではそれぞれの Co に対応したスペクトルが確認できた。現在、温度効果を考慮した計算結果と実験によって得られたスペクトル[2]との関連性について解析中である。結果の詳細については当日報告する。

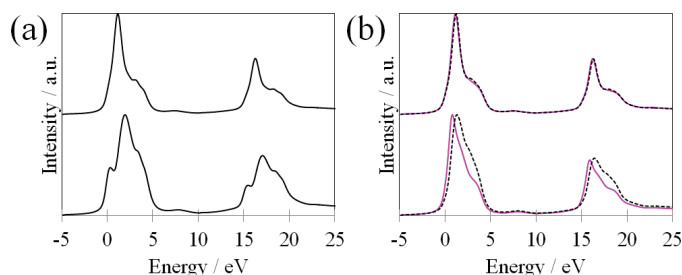


Fig. 2 U=4.5 eV で得られた Co 2p 軌道の内殻励起スペクトル

【謝辞】

九州大学稲盛フロンティア研究センターの研究活動は京セラ(株)の支援により行われた。関係各位に感謝する。

【参考文献】

- [1] M. Abbate, J. C. Fuggle, A. Fujimori, L. H. Tjeng, C. T. Chen, R. Potze, G. A. Sawatzky, H. Eisaki, S. Uchida, *Phys. Rev. B*, **47**, 7 (1993).
- [2] K. Amezawa, R. Oike, Y. Tamenori, K. Yashiro, T. Nakamura, T. Kawata, SSI-19, Mon-E-084 (2013).