

PDF 解析法を用いたスピネル化合物 LiMn_2O_4 における局所構造歪みの観測

Local lattice distortion in spinel compound LiMn_2O_4 observed by PDF analysis

樹神克明¹、井川直樹¹、社本真一¹、池田一貴²、大下英敏²、金子直勝²、大友季哉²、鈴谷賢太郎¹、星川晃範³、石垣徹³

1 JAEA, 2 KEK, 3 茨城大

スピネル構造を持つ LiMn_2O_4 は約 260K で立方晶から斜方晶へ構造相転移を示す。高温立方晶ではすべての Mn サイトは結晶学的に等価でその価数は +3.5 であるが、低温斜方晶では複数の非等価な +3 価と +4 価のサイトが存在する。このことからこの構造相転移は Mn 価電子の電荷秩序に伴うものと考えられるが、電気伝導は構造相転移の上下でとも非金属的である。そこで高温立方晶における非金属的な電気伝導の起源を知る目的で、J-PARC に設置されている高強度汎用全散乱装置 NOVA を用いて LiMn_2O_4 の粉末回折実験を行い、得られたデータを原子対相関関数 (PDF) に変換して局所構造解析を行った。図 1 に室温で得られた PDF とそれを高温立方晶構造および低温斜方晶構造でフィットした結果を示す。実験から得られた PDF は高温立方晶構造ではあまりよく再現できず、低温斜方晶構造でよく再現できることがわかる。この結果は平均構造が立方晶である室温においても局所的には低温斜方晶と同様な構造歪みが短距離相関を持ちながら存在し、+3 価と +4 価の Mn サイトが存在すること、すなわち電荷が短距離秩序を持っており、それが非金属的な電気伝導の原因であることを示唆している[1]。

また NOVA および茨城県材料構造解析装置 iMATERIA で得られた様々な温度での粉末回折データを用いて PDF の温度依存性を調べた。その結果、低温斜方晶を含む 200K から 450K までの広い温度範囲において局所構造歪みおよび Mn-O 距離が温度変化しないことがわかった。

[1] Kodama et al. J. Phys. Soc. Jpn. 82 (2013) 094601.

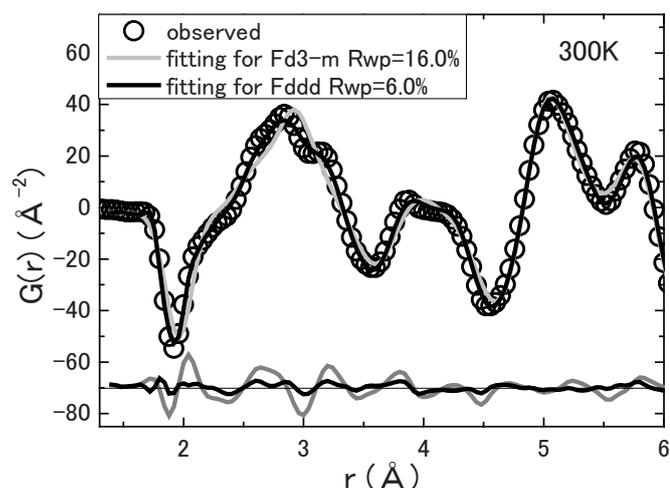


図 1 300K で得られた PDF (○) と高温立方晶 (黒線) と低温斜方晶構造 (灰色線) を用いてフィットした結果