



## 新規遷移金属酸化物における酸化数の決定

渡邊悠香<sup>1</sup>、土井貴弘<sup>2</sup>、分島亮<sup>2</sup>、日夏幸雄<sup>2</sup>

1 北大院総化、2 北大院理

キーワード：ペロブスカイト型酸化物，マンガン酸化物，酸化数，ダイマー

### 1. 背景と研究目的

ペロブスカイト酸化物  $ABO_3$  では、B サイトイオンが重要な役割を果たすことが知られる。A サイトに Ba, B サイトに希土類元素 Ln と遷移金属 M を含むペロブスカイト型酸化物は、Ln と M の比を変化させると様々な構造をとるが、そのうち 6L-ペロブスカイトでは、二つの  $MO_6$  八面体が面共有したダイマー構造を形成し、これと  $LnO_6$  八面体が頂点共有した構造をとっている。このとき、M イオン同士が近接することによる強い磁気相互作用に加えて、Ln イオンの 4f 電子との相互作用による得意な磁氣的挙動が期待される。これまでに遷移金属として Ru や Ir を用いた化合物に関する研究がされているが<sup>1)</sup>、3d 遷移金属を用いた化合物に関しては  $Ba_3ErMn_2O_9$  の合成報告があるだけで<sup>2)</sup>、その物性は知られていない。そこで、本研究では新規合成した Mn 含有ペロブスカイト酸化物の電子物性を解明するため、XAFS 測定によって Mn の酸化状態を明らかにすることを目的とした。

### 2. 実験内容

空気雰囲気および種々の温度、保持時間条件を検討することにより、希土類を含む新規 Mn ペロブスカイト型酸化物の合成に成功した。合成に成功した試料および標準試料として MnO,  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$  を BN で希釈したペレットを作成し、透過法によって Mn K 吸収端 XAFS の測定を行い、Mn の価数を検討した。

### 3. 結果および考察

Fig.1 は希土類として Y および Er を含んだ 6L-ペロブスカイト型 Mn 酸化物の Mn K 吸収端近傍の XANES スペクトルである。標準試料として用いた 2 価の MnO および 3 価の  $Mn_2O_3$  の吸収端と比較すると高エネルギー側にシフトしていることが分かる。これらのスペクトルからそれぞれの  $E_0$  の値を求めたところ 4 価の  $MnO_2$  に一致することが分かった。

これらの試料については他の物性測定も行っており、それらの結果もあわせて検討すると、今回試みた合成条件下では Mn は 4 価の酸化状態が安定であることが明らかとなった。

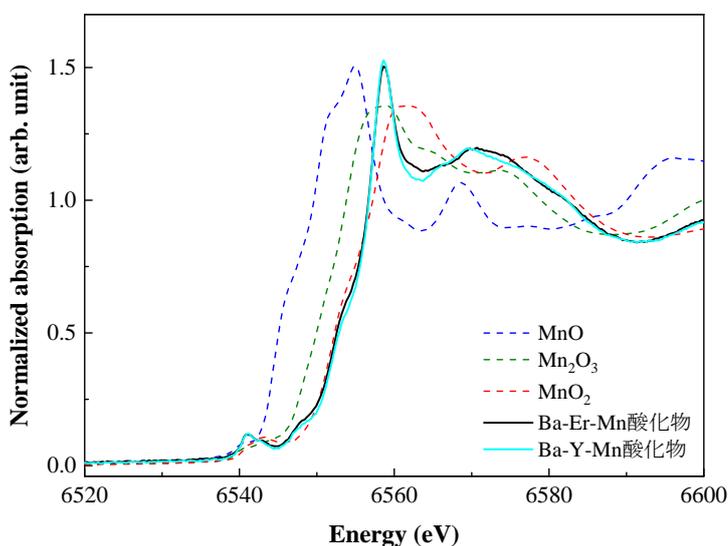


Fig.1 Mn 含有ペロブスカイト酸化物に対する Mn K 吸収端 XANES スペクトル

### 4. 参考文献

1. Y.Doï, Y.Hinatsu, *J. Solid State Chem.*, **2004**, *177*, 3239-3244.
2. Ch.Rabbow, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch B*, **1994**, *49*, 1277-1281.