



新規遷移金属酸化物における酸化数の決定

渡邊悠香¹、土井貴弘²、分島亮²、日夏幸雄²

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¹⁾、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²⁾、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。

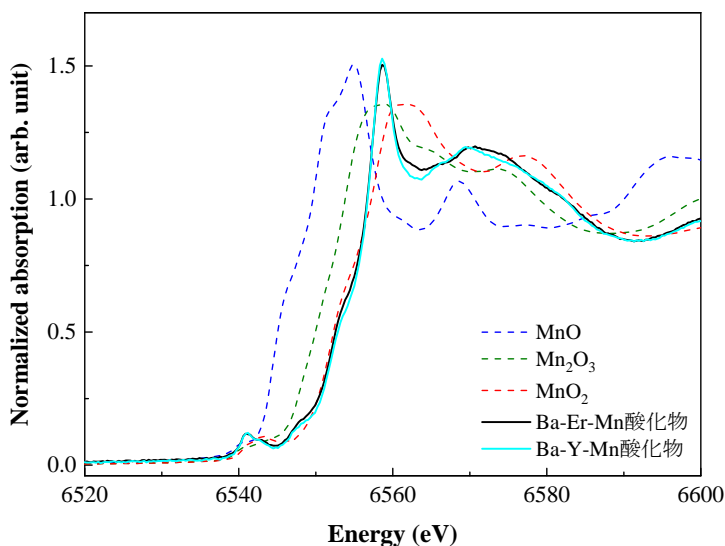


Fig.1 Mn 含有ペロブスカイト酸化物に対する Mn K 吸収端 XANES スペクトル

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.