



新規遷移金属酸化物の価数決定

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, マンガン, 酸化数

1. 背景と研究目的

ペロブスカイト型酸化物は一般式 ABO_3 で表され、結晶化学的には AO_3 最密充填層の積層とその八面体間隙に入る B イオンとして理解される。通常のペロブスカイトは立方最密充填 ($abc\dots$) により BO_6 八面体が頂点共有するが、構成イオンの組み合わせによっては六方最密充填 ($ab\dots$) で積層し BO_6 八面体が面共有で繋がった $2L-ABO_3$ も知られている。さらに、この 2 つの積層様式を組み合わせさせた様々な配列を持つ多形構造が存在する。

B サイトに希土類 (Ln) と遷移金属 (M) を有するペロブスカイト $Ba_3LnM_2O_9$ の中には、複合型の多形構造である 6 層型 (6L) のペロブスカイト構造をとる場合がある。その積層の仕方 ($abacbc\dots$) によって、2 個の MO_6 八面体が面共有して繋がり M_2O_9 ダイマーとなる。このダイマーと LnO_6 八面体が頂点共有によって繋がり、結晶構造の骨格が形成される。この構造は磁気化学的な観点からも興味深く、近接した M イオン間の強い磁氣的相互作用による特徴的なクラスター磁性や、希土類の 4f 電子との磁氣的相互作用によって低温で複雑な磁気秩序状態を取る¹⁻⁴⁾。今回は、合成に成功した $M = Mn$ 化合物に関して、その構造と磁性の詳細を明らかにするために必要な Mn の酸化状態の決定を目的とした XAFS 実験を行った。

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、 $Ba_3LnMn_2O_9$ の合成に成功した。合成に成功した試料および標準試料 (MnO 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 等) 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 6L ペロブスカイト $Ba_3LnMn_2O_9$ 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 Mn 化合物との比較から、吸収ピークの立ち上がりはほぼ MnO_2 に重なっていることが分かり、Mn の酸化状態は 4 価に近いことが明らかになった。

また、試料を酸化条件で熱処理すると、吸収ピークが僅かに高エネルギー側にシフトしており、より高酸化数側へ変化していることが分かった。この結果は、酸化に伴う磁氣的挙動の変化や酸素不定比性の存在と対応している。

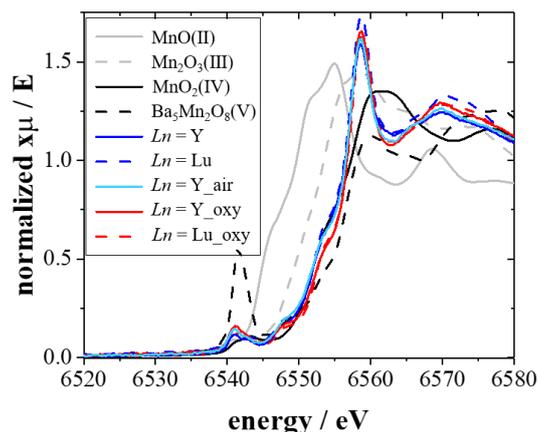


Fig.1 $Ba_3LnMn_2O_9$ 化合物に対する Mn K 吸収端 XANES スペクトル

4. 参考文献

1. Y. Doi, Y. Hinatsu, Y. Shimojo, and Y. Ishii, *J. Solid State Chem.*, **2001**, *161*, 113-120.
2. Y. Doi, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, et al., *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, 3135-3140.
3. Y. Doi, K. Matsuhira and Y. Hinatsu, *J. Solid State Chem.*, **2002**, *165*, 317-323.
4. Y. Doi and Y. Hinatsu, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2004**, *16*, 2849-2860.