

新規銀酸化物ペロブスカイトにおける X 線吸収分光による Ag 価数決定

Valence of Silver in Novel Ag-based Perovskite Oxides by means of X-ray Absorption Spectroscopy

山田幾也¹⁾城健太郎²⁾水牧仁一朗³⁾稲見俊哉⁴⁾

Ikuya Yamada

Kentaro SHIRO

Masaichiro MIZUMAKI

Toshiya INAMI

¹⁾大阪府立大学 ²⁾愛媛大学 ³⁾JASRI ⁴⁾JAEA

超高压合成法を用いて合成された新しい銀酸化物ペロブスカイトSrAg₃Ti₄O₁₂、AgMn₇O₁₂のAg価数を決定するため、SPring-8 BL22XUビームラインにおいて、Ag L₃吸収端のX線吸収分光測定を行った。いずれの化合物においてもAg価数は+1に近い状態であることが分かった。

キーワード : 銀酸化物、Aサイト秩序型ペロブスカイト、超高压合成

1. 目的 申請者らは、最近Agを含む新規ペロブスカイト酸化物SrAg₃Ti₄O₁₂、AgMn₇O₁₂を、10～15GPa、1000℃以上という超高压高温条件を用いて合成することに成功した。それぞれの化合物において、Agイオンは酸素が4・12配位した結晶学的サイトに位置すると推定された。形式的な化学式から期待されるAg価数は前者においては+2、後者においては+1であるが、分光学的に直接観察を行われていなかった。そこで申請者らは、上記の新奇銀酸化物におけるAg価数決定を行うため、BL22XUにおいてAg L₃吸収端のX線吸収分光測定を行った。

2. 方法 合成にはKawai型高压合成装置を用いた。化学量論通りの仕込み組成の金属酸化物の混合物を10～15GPa、1000℃以上という超高压高温条件を用いて処理し、目的物を得た。BL22XUビームラインにおいて、3.33～3.37 keVのエネルギー範囲におけるAg L₃端のX線吸収スペクトルを室温条件下で収集した。参照試料として、AgO、Ag₂O、AgTaO₃を測定した。

3. 結果及び考察 Ag L₃端は～3.35 keVにあり、2p_{3/2} → 4dの遷移に対応するため、Ag 4d軌道の占有状態によって強度が敏感に変化する。Ag形式価数+1(4d¹⁰)のAg₂O、AgTaO₃においては、4d_{z²}-5s混成に由来する4d軌道の空きによる強度の弱い吸収が確認された。一方、Ag形式価数+1(4d¹⁰)と+3(4d⁸)の混合原子価状態にあるAgOでは、強度の大きい吸収が観測された。SrAg₃Ti₄O₁₂、AgMn₇O₁₂において、Ag L₃吸収スペクトル強度は、AgOやAgTaO₃に相当する程度の大きしか見られなかったため、これらの物質におけるAg価数は+1に近いと判断した。AgMn₇O₁₂の室温におけるイオンモデルはAg⁺(Mn³⁺)₃(Mn^{3.5+})₄O₁₂であり、NaMn₇O₁₂の室温イオンモデルにほぼ等しいと推測される。Ag⁺を含有するSrAg₃Ti₄O₁₂の適切なイオンモデルを決定することは非常に困難であるが、今後、結晶構造解析の結果等と合わせて解釈を行う予定である。