

S18020

## XANES で明らかにする新規ユウロピウム酸水素化物の価数状態

### Valance state of a new-mixed-anion compound revealed by XANES

高津 浩<sup>a</sup>, 難波 杜人<sup>a</sup>, 陰山 洋<sup>a</sup>, 片山 真祥<sup>b</sup>  
Hiroshi Takatsu<sup>a</sup>, Namba Morito<sup>a</sup>, Hiroshi Kageyama<sup>a</sup>, Misaki Katayama<sup>b</sup>

<sup>a</sup>京都大学工学部, <sup>b</sup>立命館大学 SR センター

<sup>a</sup>Dept. of Energy & Hydrocarbon Chemistry, Dep. of Physics, Graduate School of Science, Kyoto University,

<sup>b</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: takatu@scl.kyoto-u.ac.jp

新規酸水素化物  $\text{EuVO}_2\text{H}$  の価数状態を調べるために、Eu の  $L_3$  吸収端近傍および V の K 吸収端近傍の XANES 測定を行った。純良単結晶薄膜を使った実験から、Eu は  $\text{Eu}^{2+}$  と  $\text{Eu}^{3+}$ 、V は  $\text{V}^{2+}$  と  $\text{V}^{3+}$  の混合価数状態となっていることが明らかとなった。 $\text{EuVO}_2\text{H}$  はモット絶縁体に電子ドーブした興味深い物質である可能性が浮き彫りとなった。

We have studied the valance state of a new mixed-anion compound  $\text{EuVO}_2\text{H}$  by means of x-ray absorption near-edge structure (XANES) measurements on a single-crystalline thin film. Eu  $L_3$ -edge and V K-edge XANES spectra reveal that Eu is in a mixed valence state with coexisting  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$ , and V is also in a mixed valance state with coexisting  $\text{V}^{2+}$  and  $\text{V}^{3+}$ . These results suggest that  $\text{EuVO}_2\text{H}$  is a novel mixed valance system in an electron doped Mott insulator.

**Keywords:** mixed anion compound, Eu  $L_3$ -XANES, V K-XANES

#### 背景と研究目的

複数のアニオン種からなる複合アニオン化合物は、酸化物に代わる新しい機能性物質群のひとつとして注目を集めている[1]。我々はその中でも酸水素化物に注目して研究しており、特に、秩序型アニオン構造を持つ物質を新しく開発できると面白いと考えて研究している[2]。

今回、我々は、ユウロピウムとバナジウムを含む新しい酸水素化物  $\text{EuVO}_2\text{H}$  の合成に成功し、また薄膜化することで不純物の析出を抑えた純良試料を作成できることを見出した。本物質は、これまでの酸水素化物とは異なり、その反応過程において希土類イオンの価数が変化する大変珍しい物質である可能性がある。

そこで、本研究では、Eu と V の価数状態を明らかにすることを目的に、 $\text{EuVO}_2\text{H}$  の純良薄膜を用いて X 線吸収スペクトルの吸収端近傍の微細構造(XANES)の測定を行った。

#### 実験

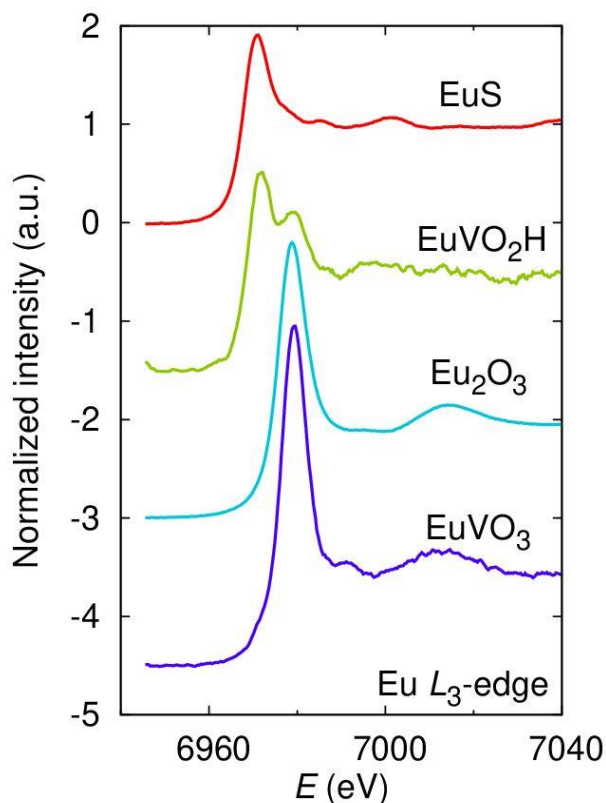
実験に用いた試料は、パルスレーザー堆積法で合成した薄膜を金属水素化物で還元することで得た。XANESの実験は、立命館大学SRセンター-BL-3にてEuの $L_3$ 吸収端近傍(6950-7050 eV)およびVのK吸収端近傍(5450-5550 eV)において蛍光収量法で行った。

#### 結果、および、考察：

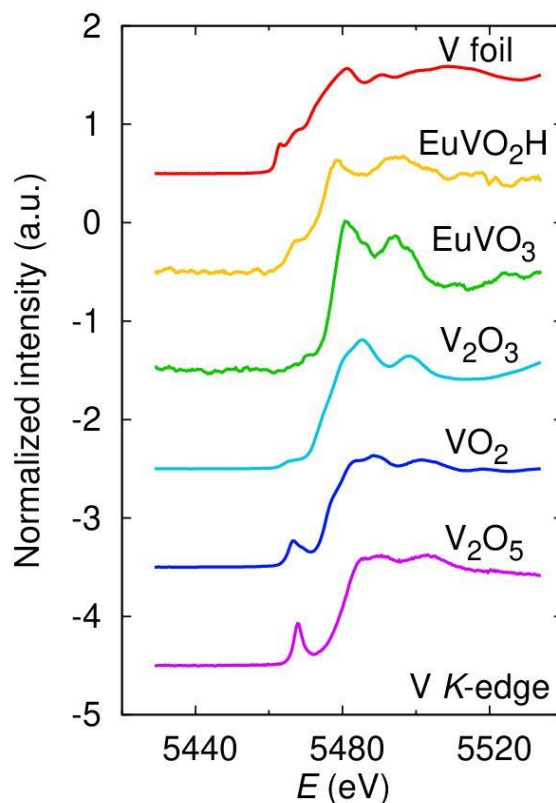
図1に、室温におけるEuの $L_3$ 吸収端近傍のXANES測定の結果を示す。 $\text{Eu}^{2+}$ に帰属される6975 eV付近と $\text{Eu}^{3+}$ に帰属される6983 eV付近に明確なピークが観測された。このことは、実験に用いた試料がEuの混合価数状態となっていることを意味している。電荷中性条件を考えると、Vの価数も混合価数となっていると考えられる。実際、VのK吸収端近傍のXANES測定を測定した結果、X

線吸収の立ち上がり位置が  $V^{3+}$  の電子状態を持つ  $\text{EuVO}_3$  や  $\text{V}_2\text{O}_3$  よりも低エネルギー側にシフトしていることが分かった。つまり、 $V$  は  $V^{2+}$  と  $V^{3+}$  の混合価数状態であることが分かった。

当初、 $\text{EuVO}_2\text{H}$  の  $\text{Eu}$  は全て 2 価、 $V$  は全て 3 価の電子状態になっているものと考えていたが、その予測とは異なる実験結果を得た。一方、この結果は、 $\text{EuVO}_2\text{H}$  がモット絶縁体に電子ドーピングした物質である可能性を示唆しており、興味深い。今後、磁化や電気抵抗測定から、その興味深い物性を明らかにすることは重要な研究課題である。



**Fig. 1.** Eu  $L_3$ -edge normalized XANES spectra of  $\text{EuVO}_2\text{H}$  and reference compounds.



**Fig. 2.** V  $K$ -edge normalized XANES spectra of  $\text{EuVO}_2\text{H}$  and reference compounds.

### 参考文献

- [1] H. Kageyama et al., Nat. Commun. **9**, 772 (2018).  
 [2] 高津浩他、日本物理学会 2018 年秋季大会 10aPS-7

### 研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本成果は、新学術領域「複合アニオン」JAIST 会議にてポスター発表を行った。また、日本物理学会 2019 年秋季大会にて発表予定である。