Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2021

# 2 次イオン質量分析による $BaTiO_3$ 中の添加 Mn の価数計測

○吉田 茂樹，薮田 久人

キヤノン株式会社 R&D 本部 製品技術第一開発センター

# Measurements of Mn valence in $BaTiO_3$ by using Secondary Ion Mass Spectrometry

○Shigeki Yoshida and Hisato Yabuta

Products Technology Development center1, R&D Headquarters, Canon Inc.

## 1. はじめに

価数計測の汎用的手法には、X 線光電子分光(XPS:X-ray Photoelectron Spectroscopy)、蛍光 X 線分析(XRF:X-ray Fluorescence analysis)、X線吸収微細構造(XAFS:X-ray Absorption Fine Structure)などがある。

しかし、元素によってはこれらの方法では価数の識別が困難であったり、また、注目元素が低濃度である場合は検出そのものが容易でないなど、信頼性高く計測できない場合がある。

例えば、Mn の酸化物の価数は XPS では判別が難しく、XRF では特殊な二結晶型装置を用いることで価数評価した報告 [1]がある。XAFS では価数の相対変化の報告 [2]が散見される程度である。さらに、本報告のような注目元素が添加成分である場合は、さらに価数の評価が困難になることは想像に難くない。

本報告では 2 次イオン質量分析を用い、$BaTiO_3$ の B サイトに 1 atomic%以下の濃度で一部置換した Mn の価数を計測した結果を報告する。

## 2. 実験

標準試料として、Mn 価数既知の $LaMn^{3+}O_3$、$SrMn^{4+}O_3$ を用い、2 次イオン質量分析によって Mn に係る複数の MnOx 質量スペクトル情報を取得し、価数の違いと質量スペクトルの対応付けを行った。それに基づき、$BaTiO_3$ に添加された Mn（1atomic%以下）の価数を算出した。分析装置はダイナミック 2 次イオン質量分析装置（Adept1010、ULVAC PHI）で、1 次イオン $O_2^+$を用いた。

## 3. 実験結果

標準試料における MnOx 質量スペクトルの中で Mn 価数の違いを大きく反映する分子イオンを複数選択し、これを中心にパターン化した（Fig.1）。$BaTiO_3$ 中の Mn

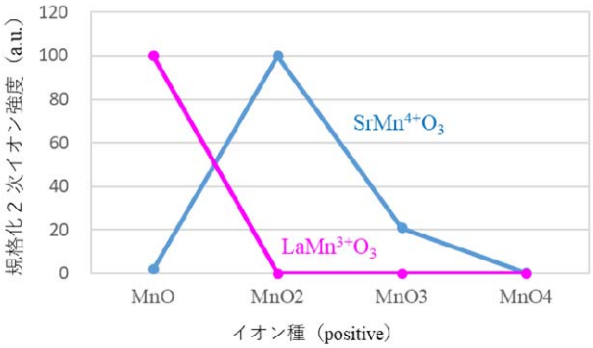


**Fig. 1. $LaMn^{3+}O_3$ と $SrMn^{4+}O_3$ の MnOx 強度パターン**

においても同様な分子イオンの情報を取得し、同様な要領でパターン化した。これを標準試料の 2 つのパターンで合成し、その比を 3 価と 4 価に割り振り、$BaTiO_3$ 中の Mn 価数とした。得られた値は SQUID を用いて計測した $BaTiO_3$ 中の Mn 価数 [3] と良い一致を示した。

## 4. まとめ

$BaTiO_3$ 中の 1 atomic%以下の Mn の価数を、2 つの標準試料 $LaMn^{3+}O_3$、$SrMn^{4+}O_3$ を用い、2 次イオン質量分析によって得た複数の MnOx 質量スペクトルから成るパターンから計測できた。

## 文　献

1)小西徳三、西川文茂、野口英行、TODOROV Y、芳尾真幸、二結晶型高分解能蛍光 X 線分析装置(HRXRF)による 5V 級 Mn 正極活物質の価数評価、電池討論会講演要旨集, 39th, 277-278(1998)

2)http://www.saga-ls.jp/site_files/file/Publication/Experiment%20Report/H22/T/100541GT_matsuo.pdf
（最終アクセス　2021 年 6 月 8 日）

3) Yabuta et al., Scientific Reports7, 45842(2017)

*E-mail:　yoshida.shigeki@mail.canon

©公益社団法人 日本表面真空学会