

軟 X 線発光分光法による遷移金属の価数変化の観測 Change in valency of transition metal studied by soft x-ray emission spectroscopy

田口幸広¹, 高須純太¹, 森本理², 三村功次郎¹
Yukihiro Taguchi^{1*}, Junta Takasu¹, Osamu Morimoto², Kojiro Mimura¹.

¹Osaka Prefecture University, Gakuen-cho 1-1, Naka-ku, Sakai 599-8531, Japan.

²HiSOR, Hiroshima University, Kagamiyama 2-313, Higashi-Hiroshima 739-0046, Japan.

*e-mail: taguchi@ms.osakafu-u.jp

超巨大磁気抵抗で注目を集めているペロブスカイト型 Mn 酸化物のうち特定の組成を持つものなど遷移金属化合物の中には、室温程度かそれ以下の温度で、遷移金属イオンが単一の価数状態から 2 種類の価数状態へ分離して秩序配列する電荷整列転移を示すものがある[1]。Yb などの希土類化合物の価数転移の場合には、X 線吸収(XAS)や光電子分光(PES) スペクトルなどで異なる価数状態に対する信号が明瞭に分離して観測される[2]が、遷移金属化合物の電荷整列転移の場合には、転移前後で XAS や PES スペクトルに顕著な変化が観測されないことが多い。

遷移金属 2p-3d-2p 共鳴 X 線発光分光(XES)スペクトルは、遷移金属の d 電子数によってその振る舞いが大きく異なる[3]。そこで我々は約 240 K で電荷整列転移を示す $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (Mn の形式価数 3.5) の Mn 2p-3d-2p XES スペクトルを測定してみたが、温度変化は観測されるものの、各価数状態を分離して議論することはできなかった。最終的には電荷不均化が起きている状態で各価数状態に関する情報を個別に得たいのではあるが、まずは Mn イオンの価数不均化を分光学的に調べるために、Mn 3s-2p XES スペクトルを測定した。

遷移金属 3s 内殻準位 PES スペクトルは、3s-3d 交換相互作用によってピーク分裂を生じることが良く知られており、ペロブスカイト型 Mn 酸化物でも Mn 形式価数と 3s 交換分裂幅にはきれいな相関があることが報告されている[4]。我々も Mn 3s PES から $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ の電荷整列転移における Mn 価数状態を定量的に推定できることを示した[5]。Mn 3s-2p XES スペクトルの終状態は Mn 3s 正孔を持つので、3s PES と同様交換分裂が期待される。Mn 酸化物の PES スペクトルは試料依存性、おそらく試料の表面状態に対する依存性、が大きく、しばしば再現性に問題を生じるが、よりバルク敏感な XES なら表面状態の影響が少なく、また絶縁性試料の帯電効果の心配もない。

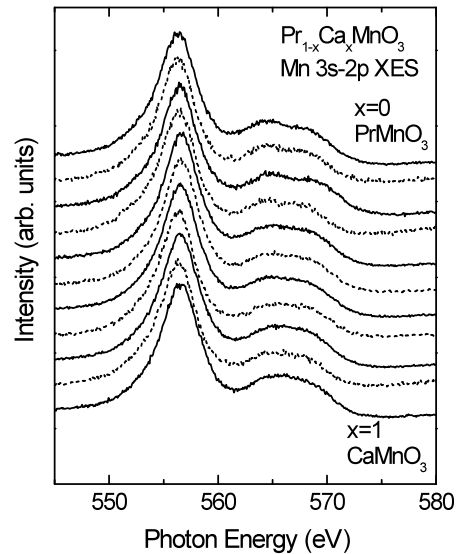


図 1. $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の Mn 3s-2p XES スペクトルの x 依存性。x は 0.1 刻みで上から x=0 から x=1 まで。測定温度は室温。Mn 2p_{1/2} 吸収ピークのエネルギーで励起。

図 1 に、Mn 2p_{1/2} 吸収ピーク位置で励起した $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (x=0~1) の Mn 3s-2p XES スペクトルを示す。約 561~573 eV の構造は、3s-2p_{1/2} 遷移に伴う発光で、3s-3d 交換分裂によると考えられる 2 ピーク構造を示している。約 556.5 eV 付近のピークは 3s-2p_{3/2} 遷移によるもので、分裂の他方の構造は約 552 eV のすそ構造の中に埋もれてしまっている。3s-2p_{1/2} 遷移の 2 ピーク構造に注目すると、Mn 3s PES と同様に、Mn 形式価数が増えるにつれて、ピーク分裂幅が減少している。La_{1-x}Sr_xMnO₃ (x=0~1) でも、Mn 形式価数が同じものは、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ とほぼ同じ分裂幅を示すことを観測しており、3s-2p_{1/2} 遷移の 2 ピークの分裂幅とペロブスカイト型 Mn 酸化物の Mn 価数との間には相関関係があると考えられる。

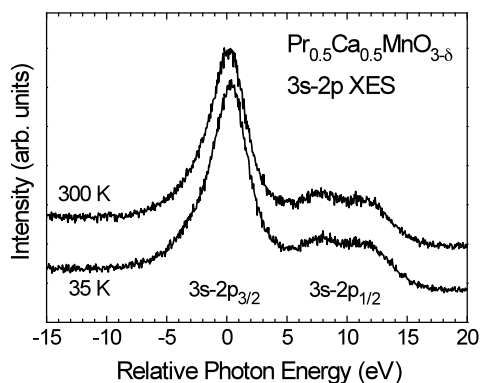


図 2. 300 K と 35 K における $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ ($\delta \sim 0.05$) の Mn 3s-2p XES スペクトル。Mn $2p_{1/2}$ 吸収ピーク位置で励起。電荷整列転移温度は約 240 K。

図 2 に、 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ ($\delta \sim 0.05$) の Mn 3s-2p XES スペクトルの温度変化を示す。Mn イオンが単一価数状態にある室温から価数不均化の起きている 35 K へと冷却すると、Mn $3s-2p_{1/2}$ 遷移構造の 2 ピーク分裂幅が見かけ上減少しているのが見られる。 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ の Mn 3s PES スペクトルでも見かけの分裂幅が減少することが観測されており、 Mn^{3+} と Mn^{4+} のスペクトルの重ね合わせとして解釈されている[5]。残念ながら現状の信号強度では信頼性をもって Mn $3s-2p_{1/2}$ 遷移構造を 2 つの価数ごとのスペクトルへ分解することは難しいが、Mn 3s-2p XES でも Mn 酸化物の価数状態の変化を調べることができると期待される。ただし、Mn $3s-2p_{1/2}$ 遷移に伴う XES 信号は、Mn $2p_{1/2}$ 吸収ピーク位置で励起した場合にのみ明瞭に現れ、他の励起光エネルギーでは $3s-2p_{3/2}$ 発光に比べてかなり弱い。また、Mn 3s PES と比較すると 2 つのピーク分離が明瞭でなく、分裂幅も小さい。

参考文献

- [1] Y. Tomioka *et al.*: *J. Alloys Compounds*. **326**, 27-35 (2001).
- [2] H. Sato *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **93**, 246404 (2004).
- [3] M. Matsubara *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 347-356 (2002).
- [4] V. R. Galakhov *et al.*: *Phys. Rev. B*. **65**, 113102 (2002).
- [5] K. Kitamoto *et al.*: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **137-140**, 747-750 (2004).