

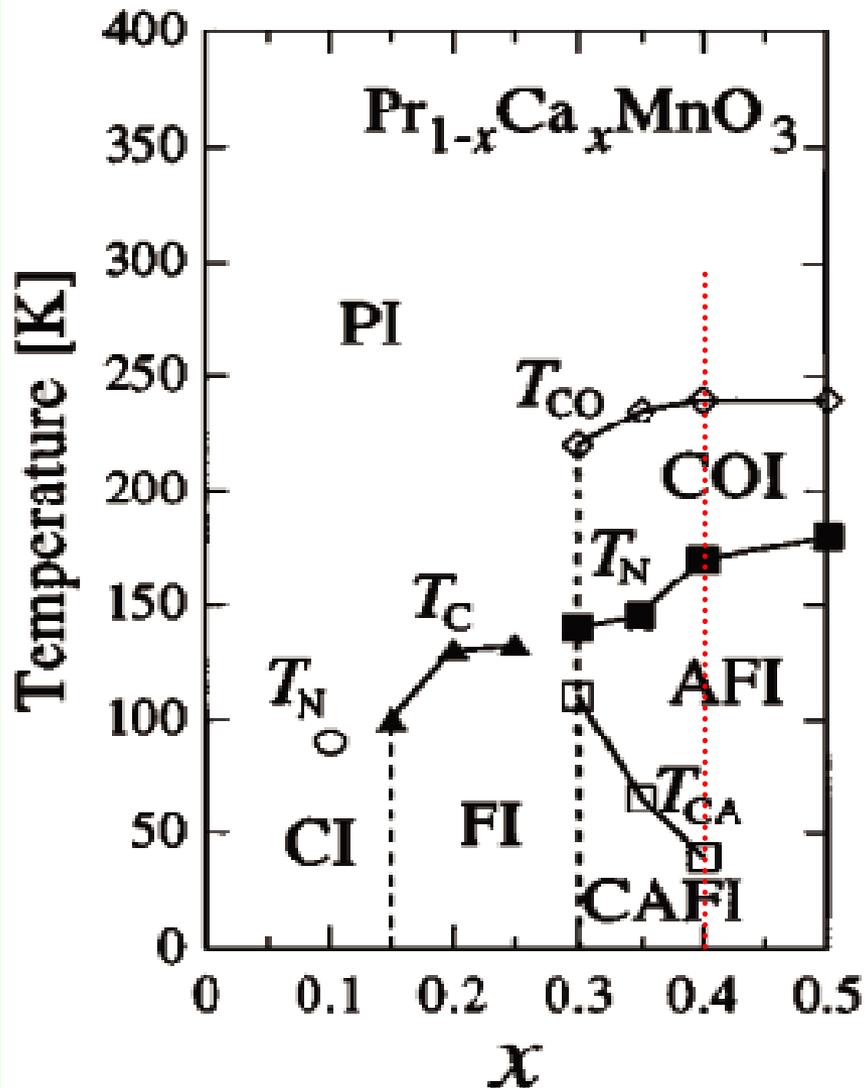
軟X線発光分光法による 遷移金属の価数変化の観測

田口幸広, 高須純太, 森本理^A, 三村功次郎

大阪府立大院工, ^AHiSOR

電荷整列(CO)転移などによる化合物中の遷移金属の
異なる **d 電子数(価数状態)**を 軟X線発光分光法 で観測

Pr_{1-x}Ca_xMnO₃ 相図



- PI 常磁性絶縁相
- COI 電荷整列 //**
- AFI 反強磁性 //
- CAFI 傾いた反強磁性 //
- CI 傾いた //

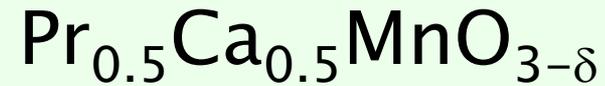
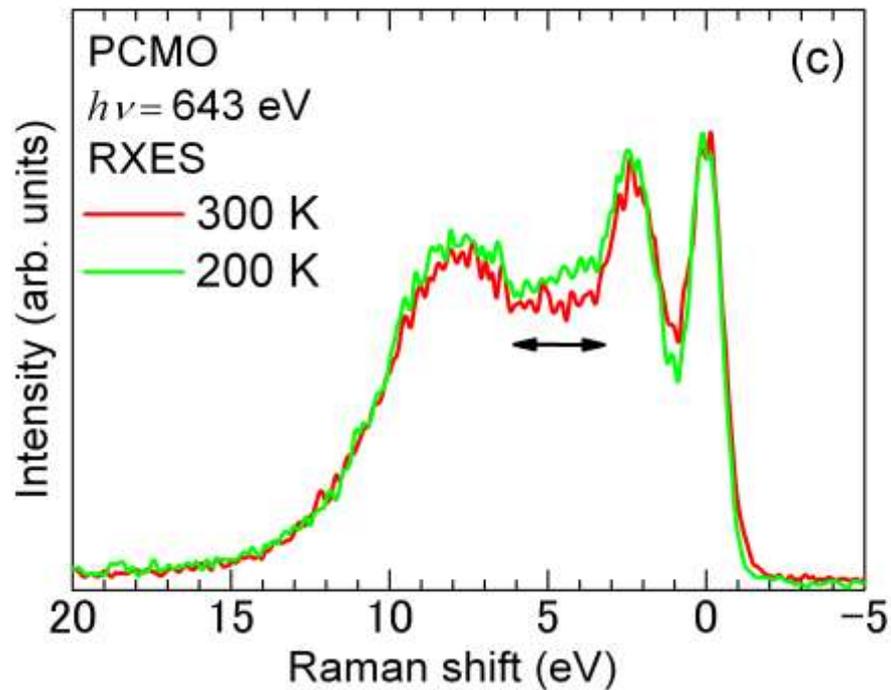
Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_{3-δ} (PCMO)

酸素欠損 $\delta \sim 0.05$

Pr_{0.6}Ca_{0.4}MnO₃, $x=0.4$

と同じホール濃度 (ESR)

$T_{CO}=240$ K で 電荷整列転移
(構造相転移を伴う)

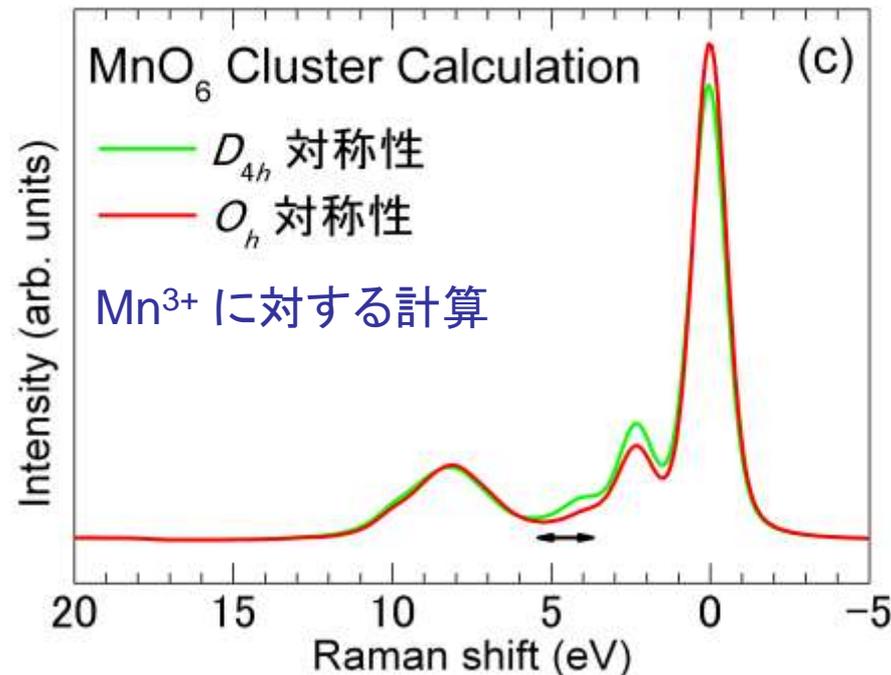


Mn 2p-3d RXES

CO転移による変化

(@Mn 2p_{3/2} 吸収ピーク)

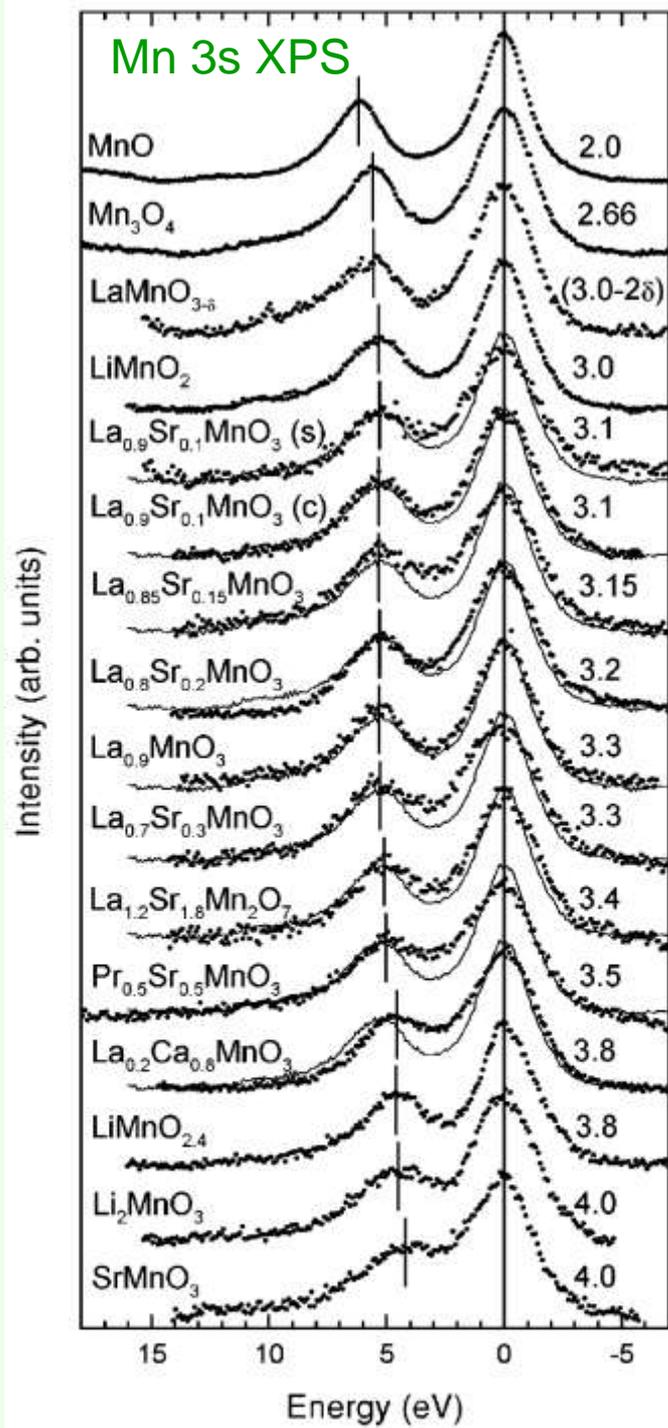
~5eV, d-d励起



COによる価数不均化

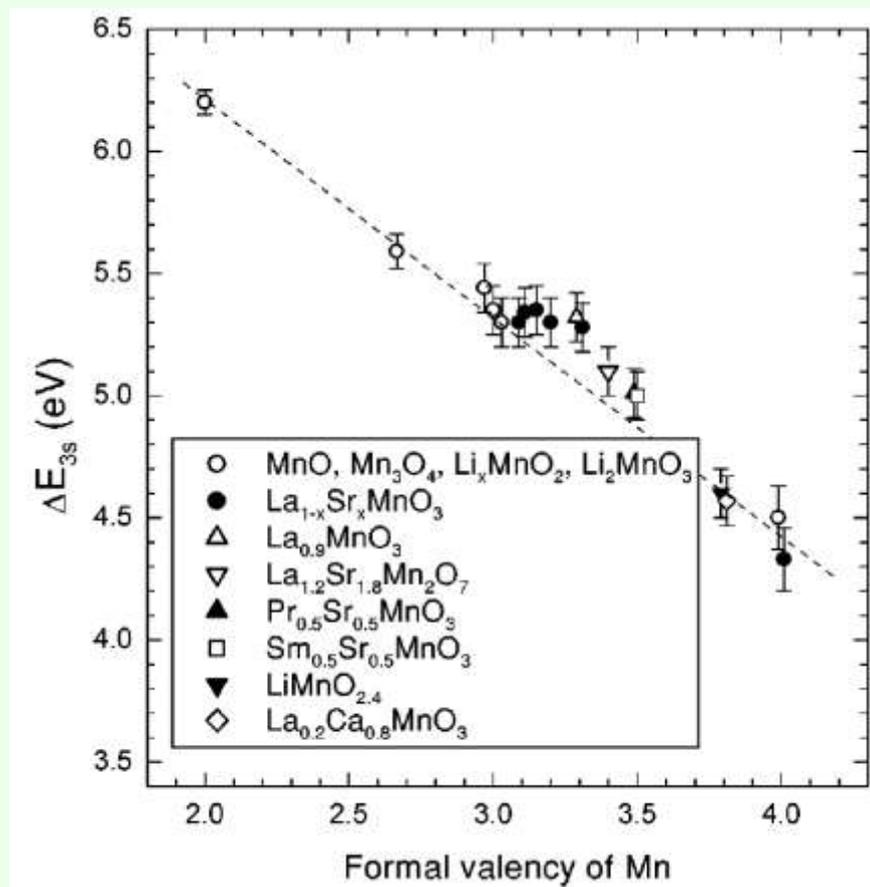
3d電子の局在化

ヤーンテラー歪みによる
 対称性の低下



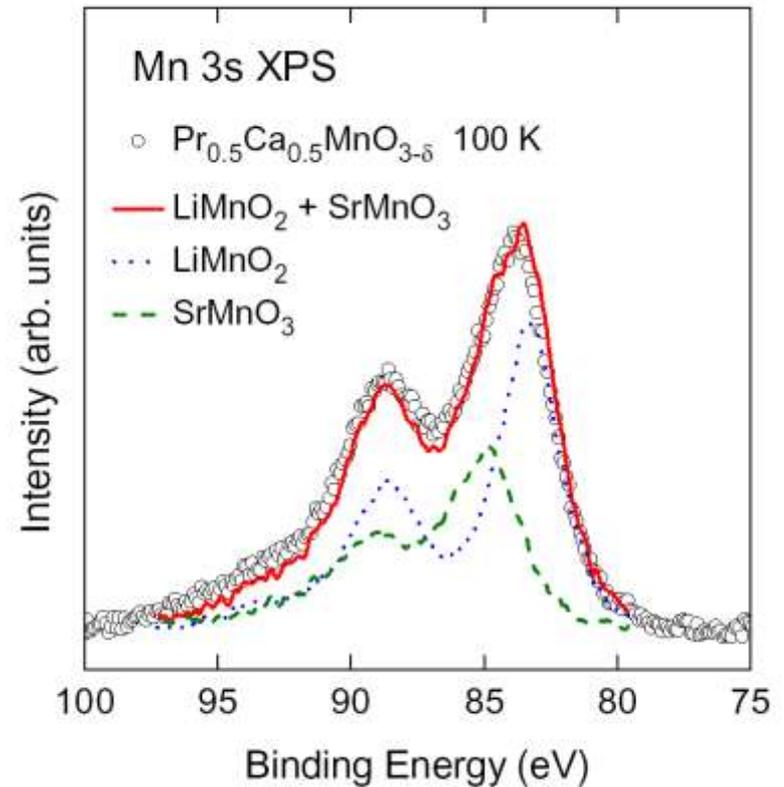
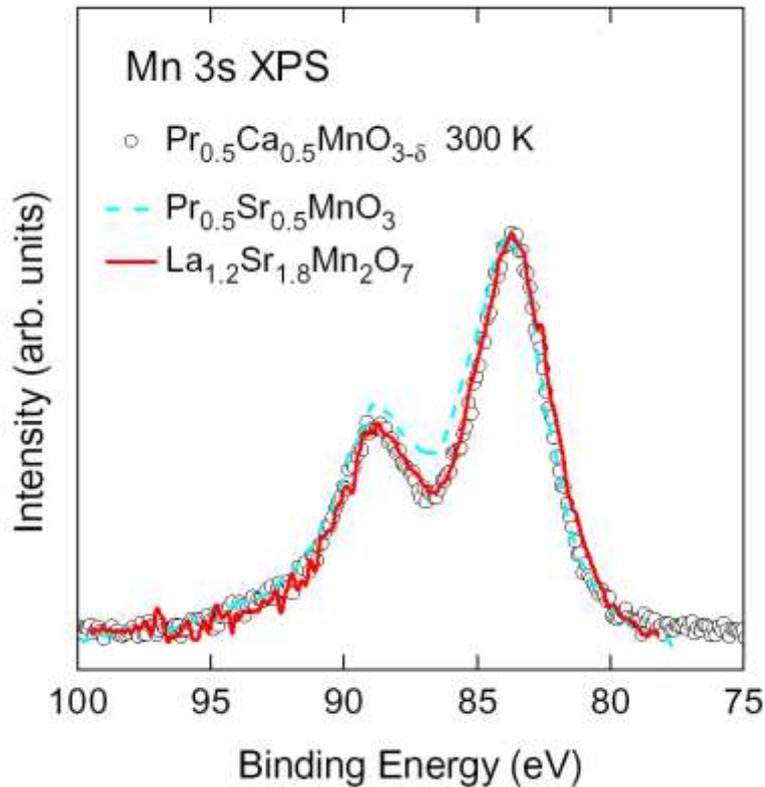
Mn 酸化物の Mn 形式価数と Mn 3s 光電子スペクトルの交換分裂

交換分裂幅



形式価数

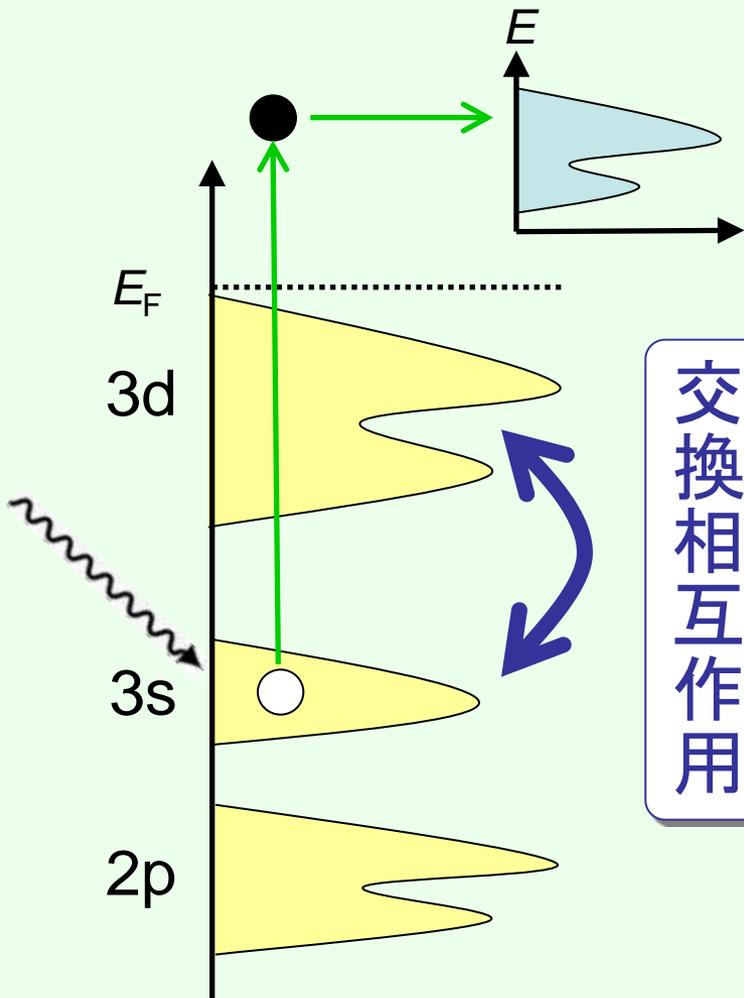
Mn 3s光電子スペクトルによる価数の同定と定量



300 K not $\text{Mn}^{+3.5}$
but $\text{Mn}^{+3.4}$

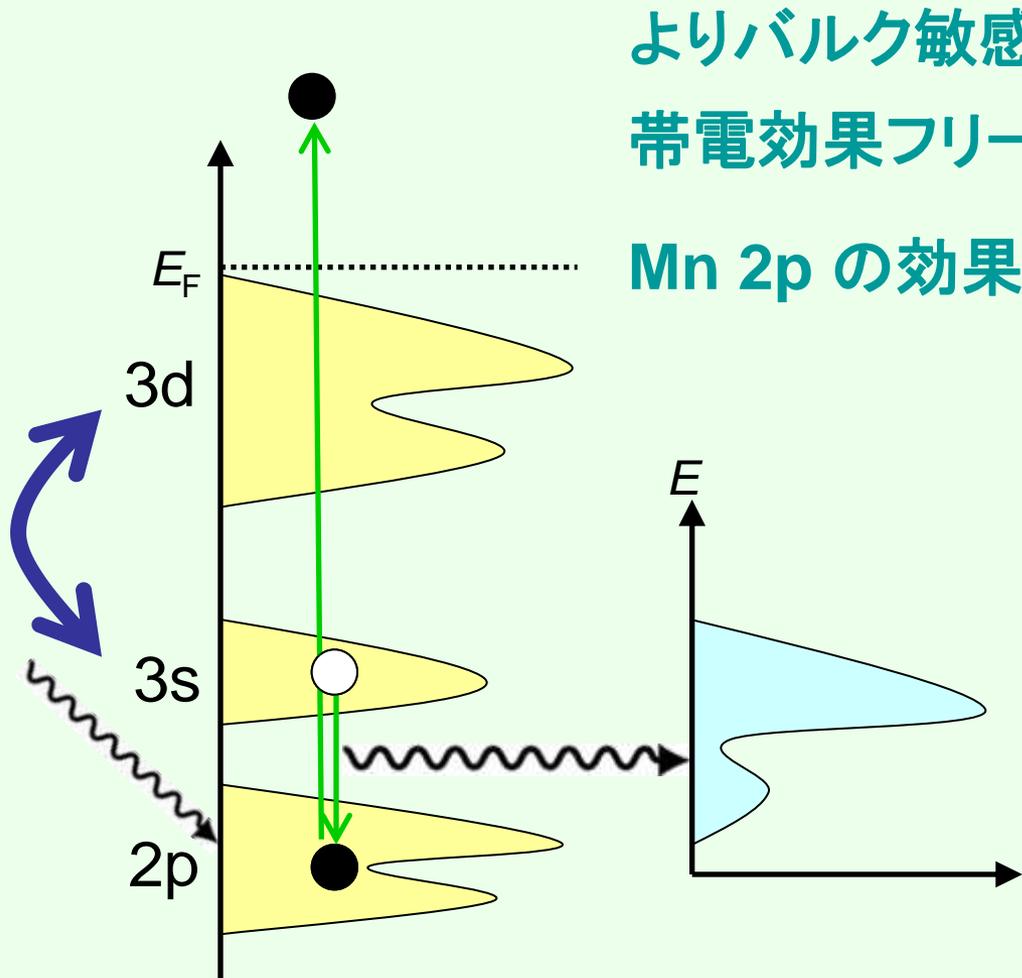
40 K Mn^{3+} 60%
 Mn^{4+} 40%

Mn 3s PES



交換相互作用

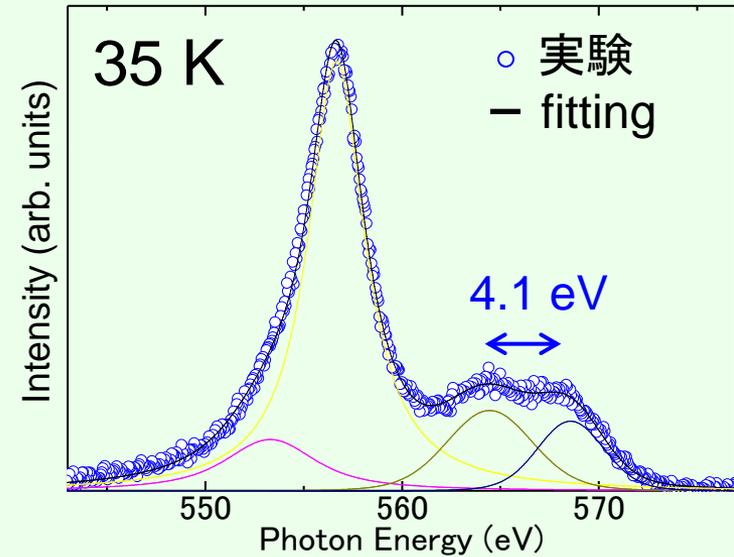
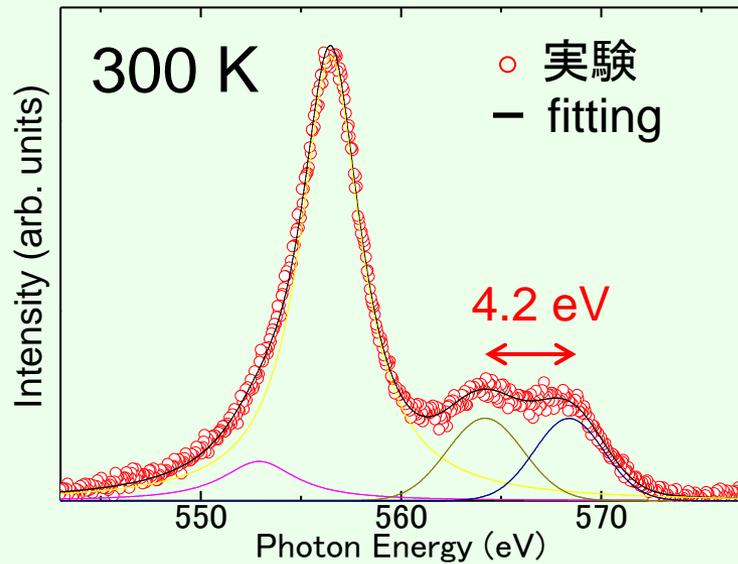
Mn 3s-2p XES



よりバルク敏感
帯電効果フリー
Mn 2p の効果

どちらも 3s 終状態を持つ

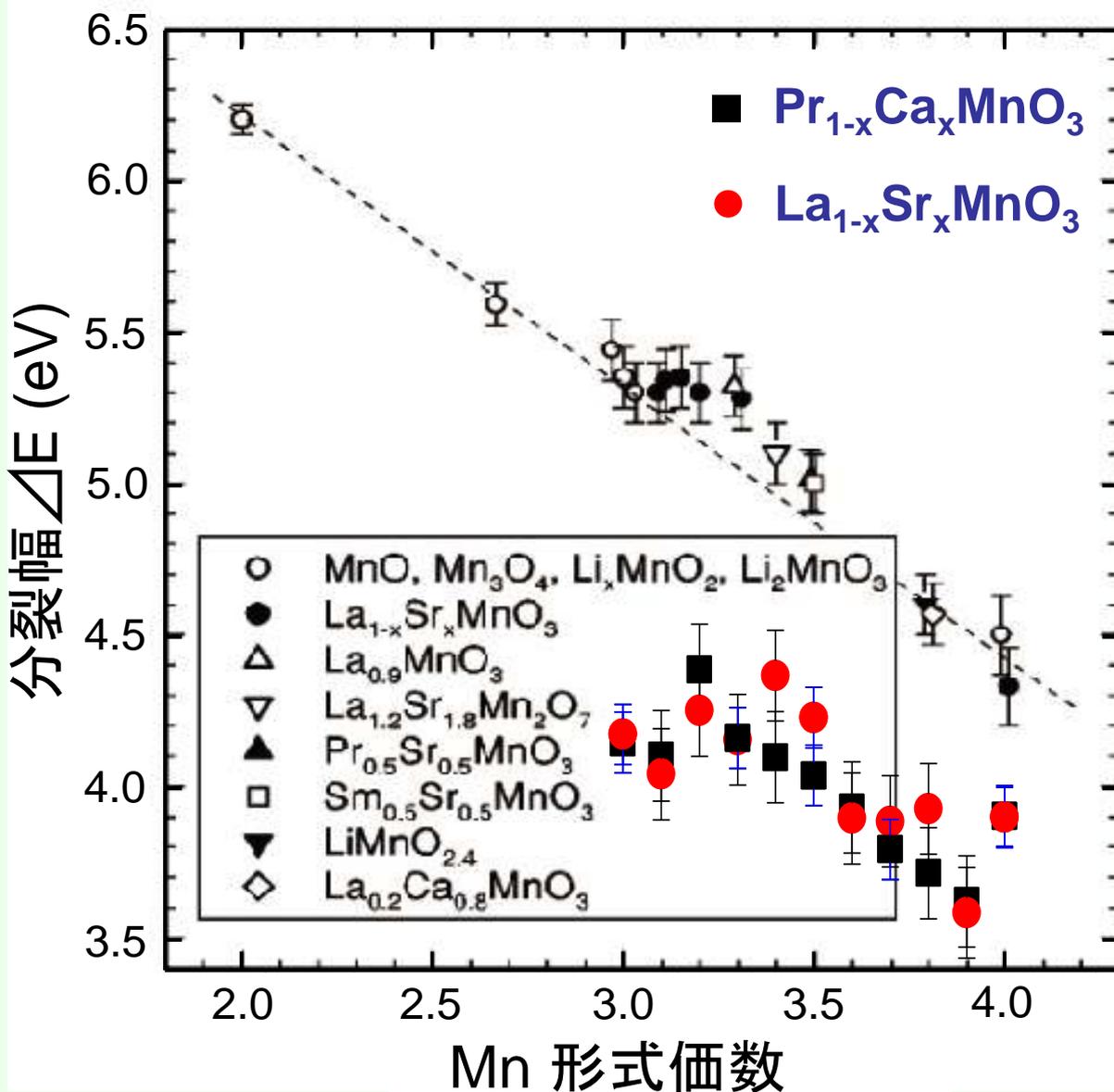
交換分裂幅の温度変化



	Mn 3s PES	3s-2p _{3/2} XES	3s-2p _{1/2} XES
PCMO 300 K	5.2	3.6	4.2
PCMO 35 K	4.7	3.4	4.1
LaMnO ₃ *	5.6	3.8	3.9
MnO *	6.2	3.5	3.9

* Jimenéz-Mier *et al.*, PRB **65** (2002) 113102.

Mn形式価数と交換分裂幅の相関



3s-2p_{1/2} XESの分裂幅にもMn価数との相関がある

3s-2p_{1/2} XESの分裂幅は3s PESの約80%

始状態における Mn 2p 正孔の存在

CuIr_2S_4

スピネル構造

約226 K

構造相転移

立方晶 → 三斜晶

Ishibashi *et al.*,

J. Magn. Magn. Mater.

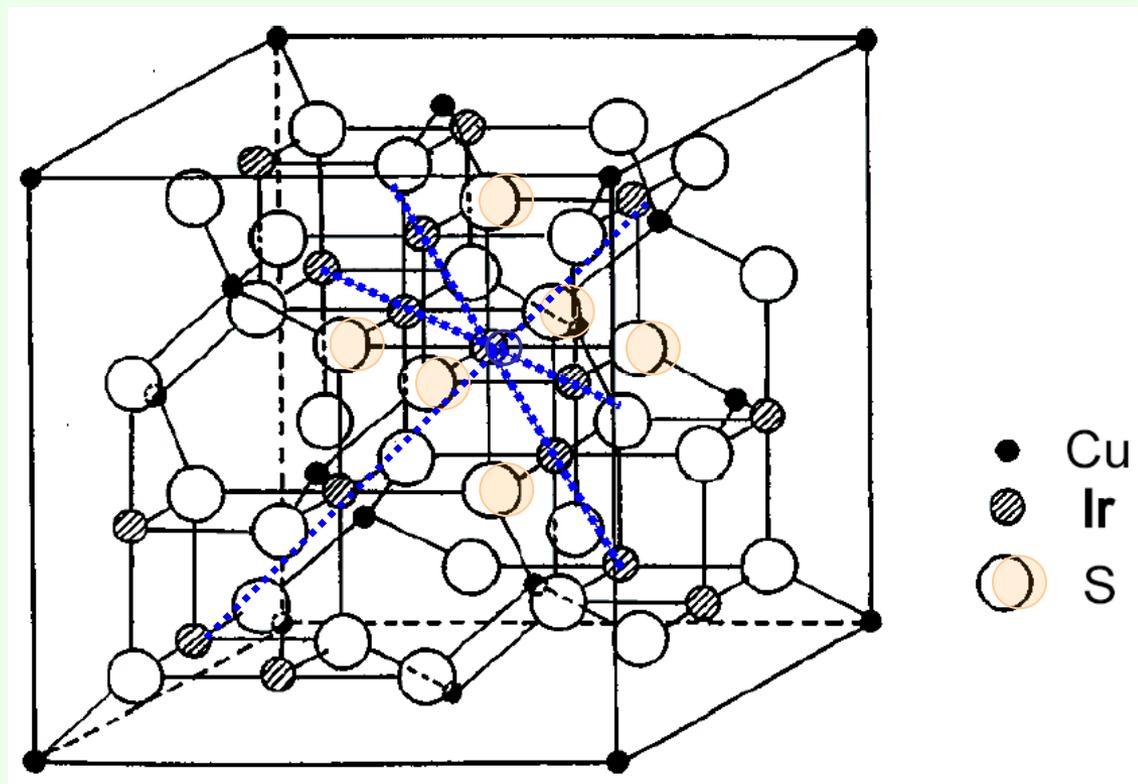
226-230 (2001) 233.

同時に

金属・絶縁体転移

常磁性・反磁性転移

を示す

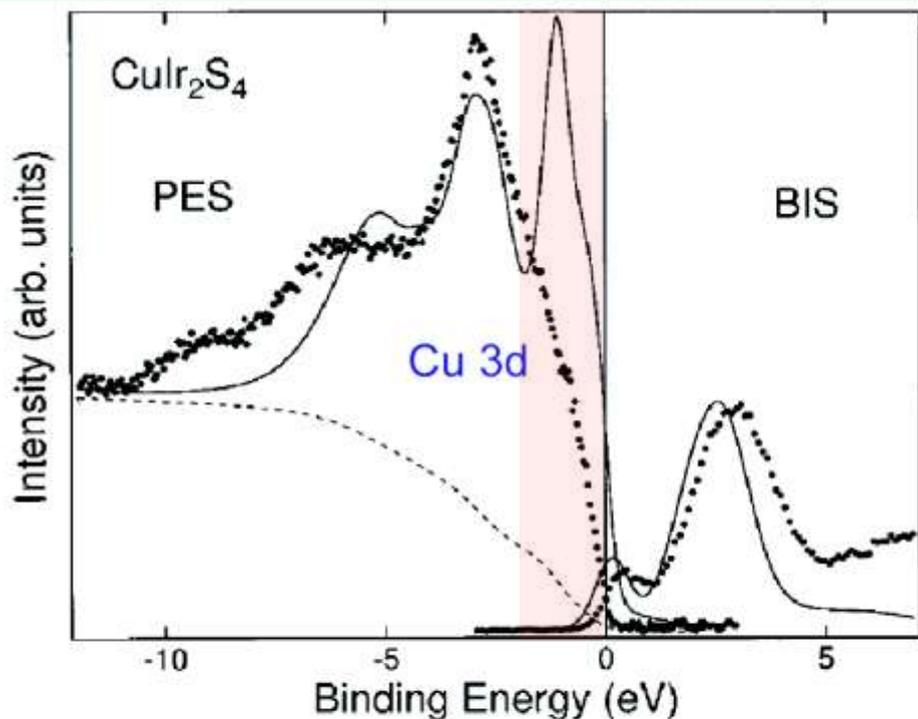


Ir 8面体サイト

Cu 4面体サイト

青破線 Ir chain

Ir 5d



Ir 5d 電子構造

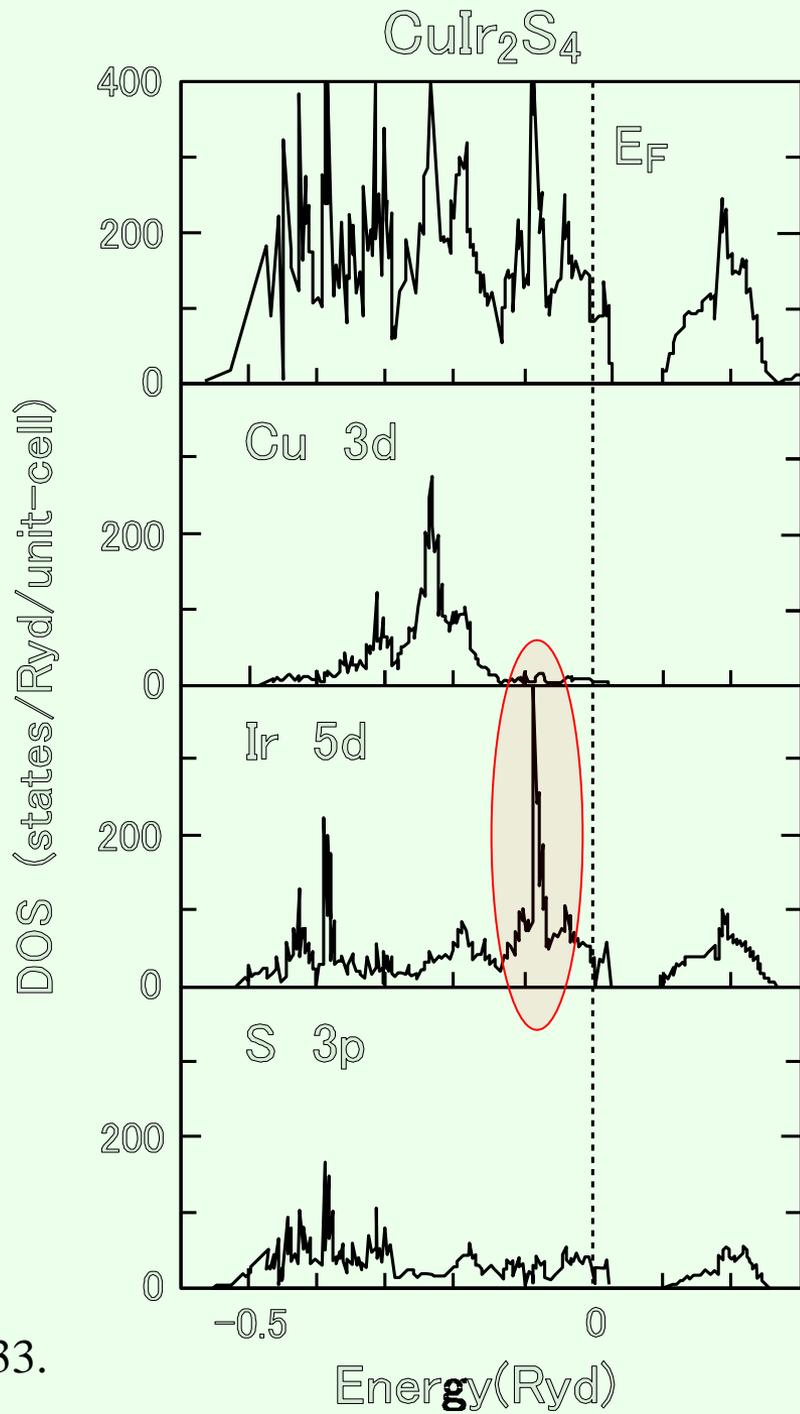
VB PES とバンド計算との不一致

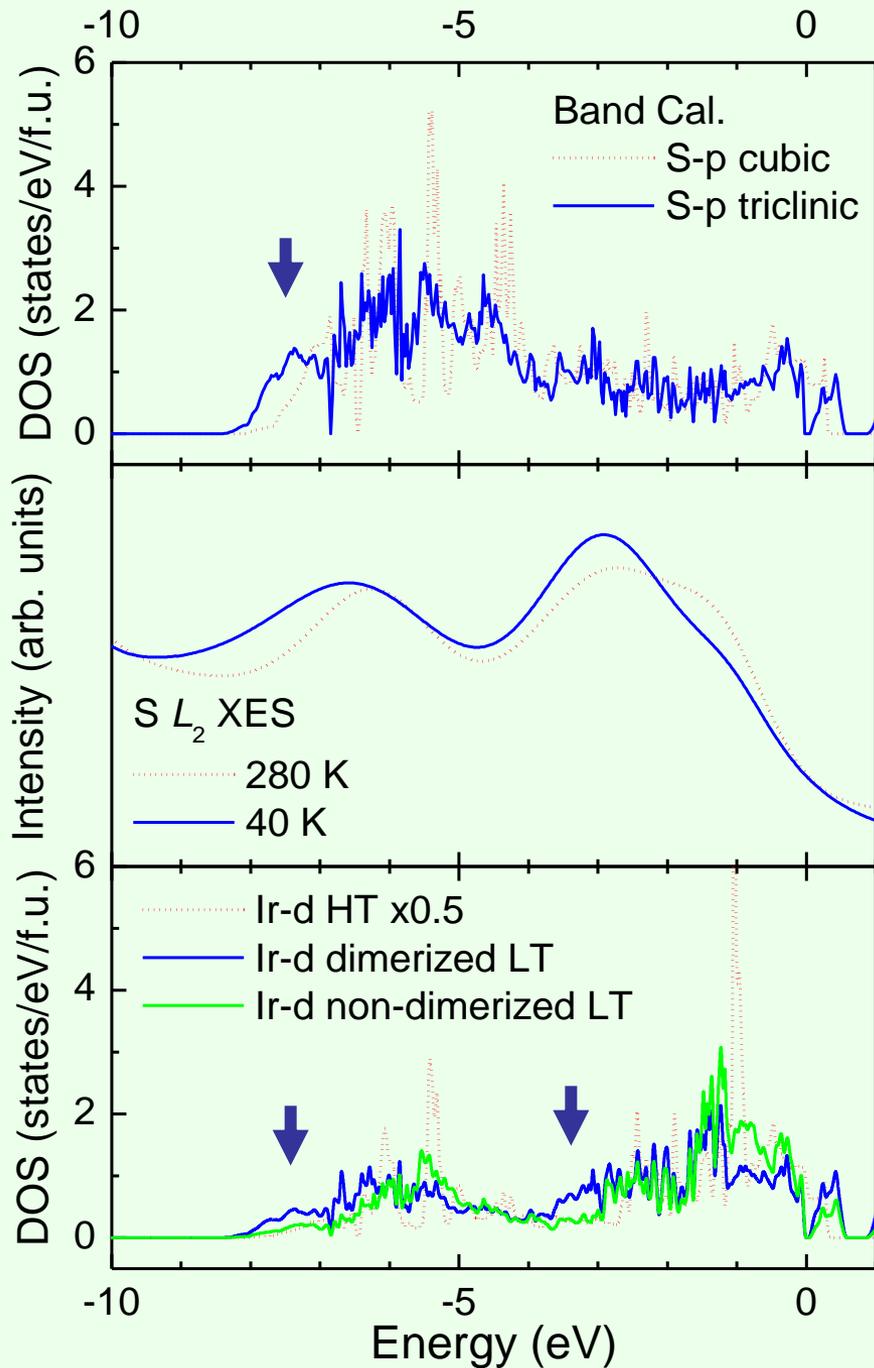
Ir 5d 電子相関

Ir 5d スピン軌道相互作用 ~ 0.56 eV

左: Matsuno *et al.*, Phys. Rev. B **55** (1997) R15979.

右: Oda *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **7** (1995) 4433.





L_2 XES 低温絶縁体相
3, ~8 eVの相対強度の増加

2量体化した Ir (Ir^{4+}) の d状態と
混成した S 3p 状態

cf. Sasaki et al., JPSJ 73 (2004) 1875.

SUMMARY

1. 約240 Kで電荷整列転移を示す $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ の Mn 2p-3d-2p XESスペクトルは転移温度前後で変化したがる、個々の価数状態を識別することは現状では困難.
- 1.' 113系のペロブスカイト型Mn酸化物 LSMO, PCMOの Mn 3s-2p_{1/2} XESスペクトルのピーク幅は、Mn 3s PESの交換分裂と同様、Mn価数と相関をもつ。ただし分裂幅はPESの約80%、また励起エネルギーを選ぶ.
2. 約230 Kで構造 / 金属-絶縁体 / 常磁性-反磁性 転移を示す CuIr_2S_4 の価電子帯→S 2p XESスペクトルは、Ir 5d 状態の転移に伴う変化を反映している.