

A サイト秩序型ペロブスカイトの軟 X 線分光

水牧 仁一朗

高輝度光科学研究センター

mizumaki@spring8.or.jp

A サイト規則化ペロブスカイト酸化物($AA_3B_4O_{12}$)は、A' サイトと B サイトの両方に 3d 遷移金属(TM)を入れることができ、それぞれの TM は、平面四配位と八面体配位をとること、O 平面四配位の A' サイトでは Cu^{2+} や Mn^{3+} などの Jahn-Teller 活性化イオンが占有しやすいことが知られている。この $AA_3B_4O_{12}$ は、通常のペロブスカイト酸化物 ABO_3 でみられる B サイトの遷移金属の d 軌道と酸素(O)の $2p$ 軌道との強い混成や電子相関だけでなく、O の $2p$ 軌道の通した A' サイト-B サイト間のそれらも、物性に大きな影響を与えていると考えられる。A'=Cu の場合、巨大誘電率を示す $CaCu_3Ti_4O_{12}$ [1]、温度誘起異種元素間電荷移動を起こす $LaCu_3Fe_4O_{12}$ [2]、重い電子的な振る舞いを示す $CaCu_3Ru_4O_{12}$ [3]あるいは巨大磁気抵抗を示す $CaCu_3Mn_4O_{12}$ [4]など、興味深い物性を示す物質群となっている。A'=Mn の場合、 $LaMn_3B(B=Ti,V,Cr)_4O_{12}$ が合成に成功しており、すべて反強磁性絶縁体である。A' サイトの Mn の形式価数は、B サイトが 4 価(3 価)の場合、1.66 価(3 価)であり、Mn の価数は広範囲にわたり、Jahn-Teller 活性化イオンでなくとも A' サイトを占有できる可能性がある[5]。しかしながら、実際の Mn 価数は明らかになっていない。そこで、我々は各サイトの価数を決定するために、X 線吸収(XAS)測定を行った。またさらに詳細な電子状態を調べるために、発光分光(XES)測定を行った。本講演では、他の Mn 酸化物と比較しながら $LaMn_3Cr_4O_{12}$ について報告する。またクラスターモデルを用いた理論計算の結果を示し、 $LaMn_3Cr_4O_{12}$ の特異な電子状態について述べる。

[1]: M. A. Subramanian et al., J. Solid State Chem. **151**, 323 (2000).

[2]: W. Kobayashi et al., J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 2373 (2004).

[3]: Y. W. Long et al., Nature **458**, 60 (2009).

[4]: Z. Zeng et al., Phys. Rev. Lett. **82**, 3164 (1999).

[5]: Y. W. Long et al., J. Am. Chem. Soc. **131**, 3164 19244(2009).