

La_{1-x}Bi_xMnO₃ の Mn 3s-2p 共鳴軟 X 線発光における交換分裂 Exchange Splitting in Mn 3s-2p Resonant Soft X-ray Emission of La_{1-x}Bi_xMnO₃

田口幸広^{1,*}, 小路啓太¹, 三村功次郎¹, 手塚泰久²

¹大阪公立大学大学院, 工学研究科, 〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1

²弘前大学大学院, 理工学研究科, 〒036-8561 青森県弘前市文京町 3

Yukihiro TAGUCHI^{1,*}, Keita SHOJI¹, Kojiro MIMURA¹, and Yasuhisa TEZUKA²,

¹Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University, Sakai 599-8531, Japan

²Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University, Hirosaki 036-8561, Japan

1 はじめに

ペロブスカイト型 Mn 酸化物 $R\text{MnO}_3$ の 3 価の希土類 R を 2 価のアルカリ土類などで置換することで超巨大磁気抵抗 (colossal magnetoresistance: CMR) 効果が現れることはよく知られているが、通常 3 価をとると考えられる Bi で La を置換した $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ も大きな MR 効果を示す [1]。その MR 効果の起源として、2 価の Bi によるホールドープに伴う $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$ の 2 重交換相互作用 [1] や Mn^{3+} のままでの超交換相互作用 [2] が、どちらも XPS の実験結果を元にして提案されている。

我々は以前、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ を Mn $2p_{1/2}$ 吸収ピーク位置で励起した Mn 3s から $2p_{1/2}$ への遷移に伴う共鳴軟 X 線発光分光 (resonant X-ray emission spectroscopy: RXES) スペクトルが Mn 3s-3d 交換相互作用によって分裂し、その分裂幅が Mn 価数と良い相関を示すことを観測した [3]。Mn 酸化物中の X 線の減衰長から、この分光法の検出深さは約 100 nm で、XPS よりもバルク敏感となっている。そこで今回我々は、Mn 3s- $2p_{1/2}$ RXES の交換分裂幅から、Bi 置換に伴う $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ における Mn 価数の変化を調べた。

2 実験

RXES 測定は、KEK-PF BL-13A に設置された軟 X 線分光器を用いて室温で行った。垂直偏光した入射光を試料に照射し、水平面内へ散乱角 90° で放出された発光を検出した (偏光保存配置)。励起光エネルギーは、全電子収量法を用いた Mn 2p XAS の Mn $2p_{1/2}$ ピーク位置に設定した。測定に用いた $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ 試料は Bi 置換量 $x=0, 0.2, 0.4$ の多結晶焼結体で、 $x=0$ の LaMnO_3 は市販のターゲット材、 $x=0.2, 0.4$ は固相反応法で作製した。各試料の純良性は X 線回折と帯磁率測定で確認した。文献 1 によれば、 $0.1 \leq x \leq 0.9$ の範囲で最も MR 効果が大きいのが $x=0.2$ 、最も小さいのが $x=0.4$ となっている。

3 結果および考察

$\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ の Mn 2p XAS スペクトルは、Bi 置換量 $x=0\sim 0.4$ の違いによってわずかに変化したが、 Mn^{4+} の存在を示す明瞭な特徴は見られなかった。

$\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ の Mn 3s-2p RXES スペクトルを図 1

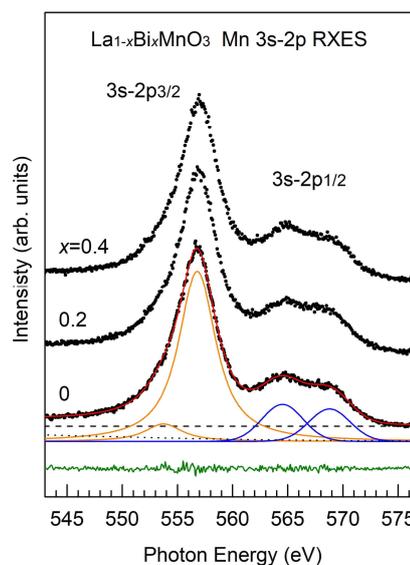


図 1 : $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ の Mn 3s-2p RXES スペクトル。

に示す (黒丸)。RXES スペクトルでも顕著な変化は見られないが、560~573 eV の $3s\text{-}2p_{1/2}$ 発光のピーク分裂幅が $x=0.2$ で少し狭くなっているように見える。そこで文献 3 と同様にピーク分解を行った。図 1 では LaMnO_3 の分解結果を示した。Mn $3s\text{-}2p_{1/2}$ 発光 (青)、 $3s\text{-}2p_{3/2}$ 発光 (橙色)、O $2p\text{-}1s$ 発光 (点線) にそれぞれ異なる Voigt 関数を用いた。破線はベースライン、緑線は実験との差である。得られた $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ の Mn $3s\text{-}2p_{1/2}$ RXES の分裂幅は、Bi 置換量 $x=0, 0.2, 0.4$ に対して、4.26、4.12、4.21 eV となった。 $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ でも Mn 価数と交換分裂幅に良い相関があると仮定すれば、 $x=0.2$ でホールドープ量が最大となる。より置換量の多い $x=0.4$ で分裂幅が小さくなることから、ホールドープは Bi^{2+} によるのではなく、A サイト欠損や過剰酸素によるものと考えられる。

参考文献

- [1] T. Ogawa *et al.*, JJP 45, 8666 (2006).
- [2] H. G. Zhang *et al.*, J. Phys.: Conf. Ser. **430**, 012072 (2013).
- [3] Y. Taguchi *et al.*, Trans. Mat. Res. Soc. Japan **41**, 341 (2016).

* y.taguchi@omu.ac.jp