

## ペロブスカイト型 Mn 酸化物の Mn 3s-2p 共鳴軟 X 線発光スペクトルにおける Mn 3s 交換分裂

田口幸広, 高須純太, 溝呂木輝彦, 森本理<sup>A</sup>, 三村功次郎  
 阪府大工, <sup>A</sup>HiSOR

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]。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[2]。我々も Mn 3s PES から Pr<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> 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[3]。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 と同様に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。

本研究では、ペロブスカイト型 Mn 酸化物 Pr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (PCMO) および La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (LSMO) (x=0~1) に対して Mn 3s-2p XES スペクトルを測定し、Mn 形式価数と Mn 3s 交換分裂幅との関係を調べた。実験は KEK-PF BL-2C および BL-19B で行い、励起光エネルギーを Mn 2p<sub>1/2</sub> 吸収ピーク位置に設定し、室温で測定した。発光エネルギーが 561~573 eV 付近の 3s-2p<sub>1/2</sub> 遷移に伴う構造に、3s-3d 交換分裂による 2 ピーク構造が観測された。この構造を 2 個の Voigt 関数でフィッティングして分裂幅を評価し、Mn 形式価数との関係をまとめたのが図 1 である。▼が Mn 酸化物に対する 3s XPS による結果[2]で、■および●が今回の 3s-2p XES の結果である。以前の研究では、少数の Mn 化合物の Mn 3s-2p<sub>1/2</sub> XES スペクトルから、Mn 価数と分裂幅には相関がないと報告されていた[4]が、少なくとも今回測定したペロブスカイト型 Mn 酸化物 PCMO および LSMO の形式価数との間には明瞭な相関があることがわかった。

Mn 3s-2p XES における分裂幅は、Mn 3s XPS での分裂幅の約 0.8 倍となっており、1/0.8 倍するとほぼ Mn 3s XPS での分裂幅の値に等しくなる(図 1 の◇および◇)。XES で分裂幅が小さくなるのは、発光の始状態に存在する Mn 2p 正孔の影響と考えられる。また、今回の測定では S/N 比を上げるために励起光エネルギーを Mn 2p<sub>1/2</sub> 吸収位置に設定したが、この吸収により励起された電子が 3d 殻に加わることで価数を実質的に減少させ交換分裂幅に影響を及ぼしている。Mn 2p 吸収端より十分高いエネルギーで励起した LaMnO<sub>3</sub> の Mn 3s-2p<sub>1/2</sub> XES では分裂幅 3.9 eV と報告されている[4]のに対し、今回の測定では同じ LaMnO<sub>3</sub> に対する分裂幅は 4.15 eV であった。

励起光エネルギーを Mn 2p<sub>1/2</sub> 吸収位置に設定しても Mn 3s-2p XES スペクトルの強度は小さく、今回の実験では、Pr<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> の電荷整列転移に伴う Mn 価数の変化を定量的に分析できるだけのデータを得ることはできなかった。

### 参考文献

- [1] Y. Tomioka *et al.*: *J. Alloys Compounds*. **326**, 27-35 (2001).
- [2] V. R. Galakhov *et al.*: *Phys. Rev. B*. **65**, 113102 (2002).
- [3] K. Kitamoto *et al.*: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **137-140**, 747-750 (2004).
- [4] J. Jiménez-Mier *et al.*: *Phys. Rev. B*. **70**, 035216 (2004).

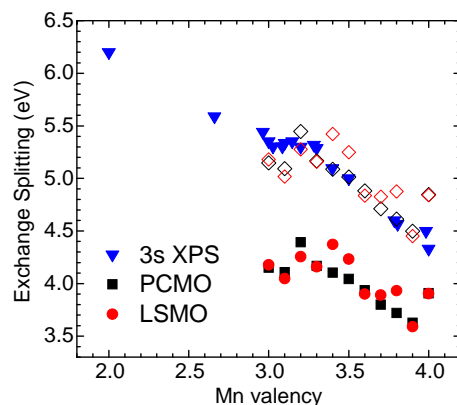


図 1. PCMO (■) および LSMO (●) の Mn 3s-2p<sub>1/2</sub> XES スペクトルにおける交換分裂幅と Mn 酸化物の Mn 3s XPS における交換分裂幅 (▼, ref. 2) の比較。