Bi 添加 LaMnO₃ の XPS 分析と磁性[†]

小川 卓・進藤春雄・竹内宏昌・小泉義晴

東海大学大学院工学研究科 ☎ 259-1292 神奈川県平塚市北金目 1117

(2006 年 2 月 22 日受付；2006 年 5 月 9 日掲載決定)

X-ray Photoemission Spectroscopy and Magnetic Properties of Bi Doped LaMnO₃

Takashi OGAWA, Haruo SHINDO, Hiromasa TAKEUCHI and Yoshiharu KOIZUMI

Graduate School of Engineering, Tokai University
1117 Kita-kaname, Hiratsuka, Kanagawa 259-1292

(Received February 22, 2006 ; Accepted May 9, 2006)

Perovskite-type La_{1-x}Bi_xMnO₃ (LBMO), which are prepared by doping the Bismuth (Bi) ion in LaMnO₃, were shown to exhibit the colossal magnetoresistance (CMR) effect. Samples were produced using a sintering process in an air atmosphere as a function of the Bi composition ratio x . X-ray diffraction measurements showed that the LBMO crystal structure varied among an orthorhombic (or rhombohedral) type with $0.0 < x < 0.3$, to a cubic type with $0.3 < x < 0.5$, and to a monoclinic type with for $0.5 < x$. The CMR effect of LBMO for $x = 0.2$ was approximately 400 % at 140 K. In addition, the magnetoresistance of the LBMO system was found to be proportional to the square of the magnetization. It was interpreted that, from XPS analysis, the valence states of manganese and bismuth atoms in LBMO contain [Mn³⁺, Mn⁴⁺] and [Bi³⁺, Bi²⁺ (or pseudo-divalent Bismuth)] ionic states.

1. は じ め に

LaMnO₃ を母材として、2 価のアルカリ土類金属イオン E (=Ca, Sr など) を添加したペロブスカイト型 Mn 酸化物 La_{1-x}E_xMnO₃ (LCMO, LSMO と略記する) は反強磁性絶縁体相から強磁性金属相への転移点 ($x \sim 0.1$) 近傍で超巨大磁気抵抗効果 (CMR) が顕著に出現する^{1, 2)}。これは Mn イオンが強いフント結合に基づいて大きなスピン分極を有することに起因する^{3, 4)}。すなわち母材の La³⁺ イオンの一部を Sr²⁺ イオンで置換し、Mn の e_g 軌道にホールを導入することで Mn⁴⁺ が生成され、組成の価数構成の平衡要件を満たし、Mn³⁺ (t_{2g}³e_g¹)-Mn⁴⁺ (t_{2g}³e_g⁰) の有する磁気モーメントの強磁性規則配列を形成することによって考えられる⁵⁾。このことは Jahn-Teller (J-T) イオン中心 Mn³⁺ (t_{2g}³e_g¹) 準位が縮退して Mn⁴⁺ (t_{2g}³e_g⁰) 状態に移行することを意味している。

ペロブスカイト型 Mn 酸化物の基本的な電氣的・磁気

的性質は Mn イオンの局在スピンと伝導電子スピンとの間に働く強い相互作用で特徴づけられ、特に電気伝導性および磁気抵抗効果は結晶構造の対称性に伴う Jahn-Teller (J-T) 歪みの緩和とともに⁶⁾、Mn³⁺-Mn⁴⁺ 二重交換相互作用で説明される⁷⁾。以上のことからペロブスカイト型 Mn 酸化物の電氣的磁気的特性は Mn イオンにより与えられ、その誘発要素は母材 LaMnO₃ の La 原子の一部を置換する物質が担っていると考えられる。

LaMnO₃ は反強磁性絶縁体⁸⁾、BiMnO₃ は強誘電性および T < 103 K で強磁性を示す“multiferroics”として注目されている^{9, 10)}、これら両者間の La と Bi 組成比による構造と電氣的磁気的特性の関係については明らかでない。

ペロブスカイト型 Mn 酸化物強磁性の発現機構には、Mn³⁺-Mn⁴⁺ 対を基本に、価電子の平衡状態を満たす組成構成が必要である。そのためには、(i) 上述のように LaMnO₃ の La³⁺ イオンの一部を、2 価のアルカリ土類金属イオン等で置換した La_{1-x}E_xMnO₃ 構成をとる、(ii) La³⁺ イオンの一部をメタロイド金属イオン (Z) 等で置換した La_{1-x}Z_xMnO₃ 構成をとる方法が考えられる。(ii)

[†] 第 25 回表面科学講演大会 (2005 年 11 月 17 日～11 月 19 日) にて発表

E-mail: 4aasdoool@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

の場合、 Mn^{3+} - Mn^{4+} 対を形成し、かつ価数の平衡状態を満たすには、Zは Z^{3+} イオンおよび Z^{2+} イオン（もしくは擬似的な Z^{2+} イオン；本論文では基イオン Z^{3+} の一部が電荷の捕獲などにより Z^{2+} に変化し、基イオン Z^{3+} と Z^{2+} が共存している場合、後者を擬似的イオンと呼ぶ）の存在が必要である。

$\text{Bi}(6s^26p^3)$ は3価と5価以外に2価の安定したイオン化合物をつくることが知られており^{11~13)}、 LaMnO_3 を母材としLaイオンの一部をBiイオンで置換することで新規な磁性材料が期待できる。 LaMnO_3 を母材にBi添加して、Laイオンの一部をBiイオン原子で置換した $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ (LBMO)の場合¹⁴⁾、Biイオン半径(1.70 Å)はLaイオン(1.88 Å)やSrイオン(2.15 Å)と比べて小さいため¹⁵⁾、イオン半径の不均衡による格子変形とともに電荷揺らぎを生じるものと予測される¹⁶⁾。これらのことから LaMnO_3 格子系のMnイオンの価電子および電子状態はBiを添加することで強い影響を受けるものと考えられる。そのためLBMOは Mn^{3+} - Mn^{4+} イオン状態における電荷移動と二重交換相互作用を基本とする絶縁体相(反強磁性相)–金属相(強磁性相)の転移が期待される。

これまでの報告によると、 BiMnO_3 には高加圧成型が必要であり¹⁰⁾、LBMOにおいても大きな磁気抵抗の発現には高加圧成型工程が重要であり¹⁷⁾、実際、加圧成型を行ったBi添加 LaMnO_3 系での電気伝導特性および磁気抵抗について実験的に検証がなされている¹⁴⁾。

このような背景のもとでBi添加した LaMnO_3 のLBMO系結晶状態および各イオンの価電子状態を調べることは、LBMO系の電氣的・磁気的特性、すなわち電気抵抗率、磁化特性および磁気抵抗効果の発現機構を明らかにする上で重要である。

そこで本研究ではLBMO系の各成分元素のイオン状態をXPSスペクトルの観点から検討を行った。その結果、LBMO系における結晶構造は、Bi組成比 x に対して構造転移を起こす。加えてLBMO系の磁気抵抗は磁化の自乗に比例することから、二重交換相互作用に従うこと、そしてMnおよびBi原子の原子価状態は、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} および Bi^{3+} 、 Bi^{2+} イオン（もしくは擬似的な Bi^{2+} イオン）状態であることが確認された。

2. 実験方法

本実験に用いた $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ (LBMO)試料は以下の方法で作製した焼結体である。出発原料は純度99.9%の粉末状の La_2O_3 、 Bi_2O_3 および Mn_2O_3 であり、それらをそれぞれ所望の比率になるように秤量して混合して均一によく混成した後、SiC発熱体電気炉を用いて大気中800℃で4時間仮焼成した。仮焼成した試料は自然冷却

後、試料を取り出して粉碎した。これを直径8.5 mm厚さ1.5 mmの円板状に圧力1,000 kg/cm²で加圧成型加工して、大気中1,000℃で10時間本焼成を行った。ただし、昇温勾配は0.1℃/s、降温勾配は0.01℃/sとした。作製した試料は、結晶構造をX線回折法(XRD; X線 $\text{CuK}\alpha_1$; 波長1.542 Å)、各イオンの結合状態および組成比をX線光電子分光法(XPS)、電気伝導および磁気抵抗測定には直流四端子法、磁気特性を振動試料型磁力計(VSM)等で測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ 構造のBi組成比依存性

LaMnO_3 ペロブスカイト型結晶は室温以下で立方晶から菱面体もしくは斜方晶へJ-T歪みを起こしている²⁾。これは結晶中の6個の酸素イオンによって囲まれた八面体中心位置の Mn^{3+} イオン(J-T Mn^{3+} イオン)が、 e_g 軌道に1個の電子をもち、J-T歪みによってその軌道の縮退を解くことに由来する。一方、ゴールドシュミット規則 $R_0 + R_A = t\sqrt{2}(R_0 + R_B)$ によると¹⁸⁾、理想的な ABO_3 ペロブスカイト型立方格子の構造変形はその変形傾向を表すパラメータ t で与えられる。ただし、各イオンの半径につき酸素イオン $R_0 = 1.40$ Å、Aサイト R_A (La^{3+} イオン $R_{\text{La}} = 1.88$ Å)、Bサイト R_B (Mn^{3+} イオン $R_{\text{Mn}} = 0.65$ Å)とする。本実験ではAサイトのLaイオンの一部をBiイオン(Bi^{3+} イオン半径 $R_{\text{Bi}} = 1.70$ Å)で置換するため、Aサイトのイオン半径 R_A をBi組成比 x の関数とし、ゴールドシュミット形式にしたがい $R_x = xR_{\text{La}} + (1-x)R_{\text{Bi}}$ とした。ゴールドシュミットの関係式によれば、理想状態でのペロブスカイト構造は $0.9 < t$ のとき立方晶、 $0.8 < t < 0.9$ のときAサイト(4配位)イオンの格子点を全て占めることなく斜方晶もしくは菱面体晶へと変形する。このように格子変形はゴールドシュミットの規則によると格子を構成するイオンサイズの関数で与えられる。

そこで、系のLaイオンの一部をイオン半径の異なるBiイオンで置換することによる構造変形およびJ-T歪みに及ぼす影響を調べるためXRD測定を行った。Fig. 1はLBMO系のBi組成比 x をパラメータとする室温でのXRD広域プロファイルを示したものである。作製した試料の一部に Bi_2O_3 からの回折線(図中矢印)が認められるが、これは試料の作製過程で試料の混成に不均一があったためと考えられる。また $x = 0.9$ では多くの回折線が現れているが、これは、 BiMnO_3 結晶の作製には高加圧成型が必要であることを考慮すると¹⁷⁾、良質の結晶成長に必要な加圧が足りなかったものと考えられる。よって本実験方法によるBi組成比 x の適応範囲は $0.1 < x$

Fig. 1. XRD profiles of LBMO as a function of Bi composition ratio x (the arrows indicate Bi_2O_3 peaks in figure).

Fig. 2. Lattice parameter γ as a function of Bi composition ratio x .

<0.8 とした。Fig. 1のLBMO回折線に着目すると、系のBi組成比が $0.0 \leq x \leq 0.3$ のとき、LBMO(112)面からの回折線に顕著なダブルットが認められる。これは理想的な立方晶から斜方晶（もしくは菱面体晶）に変形したものであり、J-T歪効果に起因していると考えられる。このことはゴールドシュミット規則のパラメータが $t < 0.9$ と等価な状態にあることを意味している。しかし、 $x=0.4$ では(112)ダブルット回折線は消えており、J-T歪みが緩和され結晶の対称性が向上したためと考えられる。この場合、イオン半径比が0.9であることから、格子点間隔は x の増加とともに縮小傾向にあると推察される。また、構造的な変形と組成比 x との関係について、ゴールドシュミット形式によりパラメータ t の値に基づいて考察すると、理想的なペロブスカイト立方晶が $t > 0.9$ であることから、これと等価な条件を作り出すのに必要な x 値は0.47と見積もられる。しかし、室温における回折線測定から x 値を算出すると0.3であり、この

Fig. 3. Curie temperature as a function of Bi composition ratio x .

相違は理想的な構造と実験的な差異によるものと考えられる。ここでLBMO系の結晶構造とBi組成比 x の関係を明確にするため格子パラメータ $\gamma (=c/a)$ と x の関係について調べた。Fig. 2はLBMOの格子パラメータ γ のBi組成比 x への依存性を表したものである。 γ は、 $x \leq 0.3$ （領域 [I]）でほぼ1.02であり、 $x=0.4$ （領域 [II]）では極小値1.005をとる。これは上述の斜方晶から立方晶へ転移していることを示唆している。このことは γ が $0.4 < x$ （領域 [III]）で増大傾向をとり、 BiMnO_3 単斜晶（ $a=3.935 \text{ \AA}$, $c=3.989 \text{ \AA}$ ）へ近づいていくことからわかる^{9, 10}。

3.2 $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ の磁気特性

3.2.1 LBMO系の磁気変態点

LBMO系の結晶構造と磁性相の関係を調べるため、Bi組成比 x をパラメータとする磁気変態点について、VSMの磁気変態点測定プログラムにより測定を行った。 BiMnO_3 の磁気変態点は103 Kであることから^{9, 10}、LBMO系の磁気変態点も低温であると予測される。Fig. 3はLBMO系キュリー温度 T_c の x への依存性を測定したものである。 $x=0$ での LaMnO_3 は反強磁性であるので対象外とした。 x が0.1のとき強磁性相が出現し、このときの T_c は153 Kである。 T_c は x の増加とともに減少傾向を示し、 $x=0.4$ のとき最低点の115 Kに達した。その後、 x の増加とともに増大傾向をとり、 $x=0.6$ から0.8の間でほぼ120 K一定となり、 x がそれ以上で再び減少傾向を示す。このことは先のXRD測定における $x=0.4$ での構造転移とこの磁気変態とが相関関係にあることを示唆している。 LaMnO_3 に対してBi添加量の少ない段階での T_c の急激な増大は、LBMOのLaイオンの一部をイオン半径の小さいBiイオンで置換されることで、J-T歪みが緩和され $\text{Mn}^{3+}(3d-e_g)$ 軌道縮退を起こして、 $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$ イオンの磁気モーメントの強磁性配列を生じ、反強磁性（絶縁体）相から強磁性（金属）相

へ転移するためと考えられる。

3.2.2 LBMO系の磁化特性

LaMnO₃のBi添加効果はJ-T歪みおよび構造転移を生じ、電気抵抗率や磁気転移温度特性に強く影響を及ぼすことがわかった。そこで、J-T効果と磁化特性の関係を調べる目的で、LBMO系の磁化特性のBi組成比への依存性をVSMにより測定した。ただし、測定温度は、Fig. 3に示したLBMO系のBi組成比*x*に対するキュリー温度の測定結果を考慮して、 $T \equiv T_c$ (ただし $T < T_c$) を標準とした。Fig. 4は磁化*M*と作用磁場*H*による*M-H*曲線から求めた飽和磁化、および分子式当たりの磁気モーメントをボーア磁子数で示したものである。XRD測定において*x*が0.1および0.2の近傍でJ-T歪みの緩和が認められ、飽和磁化の極大点(約66 emu/g)が認められることから、磁気モーメントの規則配列が実現しているものと考えられる。*x*が0.3のとき磁化が極小となるのは、この組成比近傍での格子変形により磁気モーメントの乱れのためと考えられる。ただし、磁化の極小は構造の転移組成の値とは必ずしも追従しない。磁化は*x*が0.5以上ではほぼ一定であり、*x*による顕著な影響は認められない。これは多量のBi添加がなされても格子点の置換は進まず、Bi酸化物の析出を余儀なくしているものと考えられる。実際、BiMnO₃の磁気モーメントの公表値は77 Kで2.3 μ_B であり^{9, 10)}、本実験では88 Kで0.25 μ_B であった。この差異は試料作製方法が異なっていること¹⁷⁾、および*x*が0.8以上ではLBMO化合物以外のBi₂O₃やXRD測定に現れていない非磁性酸化物の生成により、Mn磁気モーメントが薄められていることを意味している。

3.3 La_{1-x}Bi_xMnO₃の磁気抵抗効果

LSMO系の磁気抵抗(MR)効果は単結晶よりも多結晶の方が大きく現れることは既に知られている。特に絶縁相-金属伝導相転移近傍で超巨大磁気抵抗(CMR)効

果が発現する。

磁気抵抗比は、 $[\rho(H) - \rho(0)] / \rho(0)$ の関係で与えられ、 $\rho(H)$ は強さ*H* [Oe]を印加したときの抵抗率、 $\rho(0)$ は磁場の強さゼロのときの抵抗率である。

本実験で作製したLBMO系結晶のMR効果のBi組成比*x*への依存性をFig. 5に示す。測定には直流四端子法を用い、測定条件はBi組成比ごとのキュリー温度を考慮して $T \equiv T_c$ とし、印加磁場±3 kOe、試料への供給電流5 mAを標準とした。測定の結果、*x*=0.2で極大(約400%)を示し、*x*=0.4で極小(約50%)となり、*x*=0.5以上ではほぼ一定であり顕著な変化は認められなかった。ここでLBMO系の磁気抵抗効果について考察する。二重交換相互作用を起源とする磁気抵抗効果は低磁場域において $\rho(M) / \rho(0) = 1 - C(M/M_s)^2$ の関係で与えられる³⁾。ここで*M*は磁化、*M_s*は飽和磁化および $\rho(M)$ 、 $\rho(0)$ は磁化が0と*M*のときの抵抗率、*C*は磁気抵抗の特性定数である。この関係式での磁化*M*の範囲としては磁化の立ち上がり、すなわち初期磁化曲線を用いるので $M \leq 0.3 M_s$ 程度の範囲で設定される。測定温度は磁化の測定と同じ $T \equiv T_c$ である。この関係式に実験から求めた各値を代入して定数*C*が得られる。実際に定数*C*をBi組成比*x* (0.2, 0.4および0.6)について算出したものをFig. 6に示す。図は結晶構造の変化する*x*=0.2, 0.4および0.6のときの*C*の値を表している。この図から各々の*x*に対して直線を描き、上述の関係式を満たしていることが確認できる。したがってこの直線から傾き*C*を求めると*x*=0.2のとき*C*=3.81となる。同様にして*x*=0.4と*x*=0.6は*C*=1.23, *C*=1.33である。このことからLBMO系における磁気抵抗効果は、磁化*M*の自乗に比例していることから二重交換相互作用によるものと解釈される。さらにBi組成比*x*に対する定数*C*との関係についてFig. 7に示す。磁気抵抗の特性定数*C*は、Bi

Fig. 4. Saturation magnetization and Coercive force as a function of Bi composition ratio *x*.

Fig. 5. Magnetoresistance ratio as a function of Bi composition ratio *x*.

Fig. 6. The relationship between $-\rho/\rho(0)$ and $(M/M_s)^2$ (M is area of $M \leq 0.3 M_s$).

Fig. 7. Constant C as a function of Bi composition ratio x .

組成比 x が $0.1 \leq x \leq 0.8$ において、磁気抵抗の実験結果と同様の傾向を示していることから、LBMO 系の磁気抵抗効果の発現は二重交換相互作用に起因していると判断される。しかし $x=0.9$ の場合、上述の関係式を用いて C を算出すると磁化 M の自乗には比例しない。これは $x=0.9$ の組成は弱強磁性 BiMnO_3 に極めて近いことから、CMR の発現は得られないものと考えられる。このことから LBMO 系において超巨大磁気抵抗効果の発現のための、本実験の範囲内において Bi 組成比 x の適用範囲は $0.1 \sim 0.8$ である。

3.4 $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ の XPS 測定

XPS において、放出される電子は、 $KE = h\nu - BE - \phi_s$ で与えられる運動エネルギーを持つ。ここで $h\nu$ は光子エネルギー、 BE は電子が生じる原子軌道の結合エネルギーおよび ϕ_s は仕事関数である。エネルギー原点は、フェルミ準位で結合エネルギーがゼロとなる。

作製した試料の組成比の同定および各イオンの価数を調べる目的で XPS 測定を行った。測定条件として、使用装置は Quantum 2006 (アルバックファイ社製)、線源には $\text{Al}(1260 \text{ eV})$ を用い、試料表面から深さ方向の組

Fig. 8. XPS spectrum profiles of LBMO ($x=0.2$) for a sample with an untreated surface and samples etched for 30 h and 60 h.

成濃度分布および単一イオン状態を調べるため、表面から深さ方向を Ar イオンエッチングにより表面、30 h および 60 h 測定を行った。Fig. 8 はその一例として LBMO ($x=0.2$) における XPS 広域プロファイルを示したものである。測定は、試料表面および Ar イオンエッチングを 30 h と 60 h 行ったものである。それぞれの条件における相対積分強度から算出した組成比のずれは認められないことから、化学量論的組成を満足していると考えられる。また、試料組成に対するエッチングによる損傷は測定誤差の範囲内である。同様に他の試料の組成比についても測定して確認している。したがって、本実験に用いた LBMO 系試料の組成比は $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ の形式で成り立っていると判断される。

ペロブスカイト型 Mn 酸化物系の電氣的磁氣的特性は、 Mn^{3+} と Mn^{4+} イオンとの二重交換相互作用に基づく電荷移動に由来するものであり、添加物の原子価状態で Mn イオン価数状態が与えられる。伝導性酸化物において、電荷の供与体から受容体への移動による原子価状態を調べるのに、XPS 測定は有効な方法である。そこで母材 LaMnO_3 に Bi 添加した LBMO 系における Bi および Mn の原子価状態を調べる目的で、 $\text{Bi}(4f_{5/2} 163 \text{ eV}; 4f_{7/2} 156 \text{ eV})$, $\text{Mn}(2p_{1/2} 652 \text{ eV}; 2p_{3/2} 641 \text{ eV})$, $\text{La}(3d_{3/2} 851.7 \text{ eV}; 3d_{5/2} 834.9 \text{ eV})$ および $\text{O}(1s 530 \text{ eV})$ のスペクトルに着目して、結合エネルギーの化学シフトを測定した。Fig. 9 (a) は LBMO ($x=0.2$) の $\text{Mn}(2p)$ の XPS による結合状態および比較のため MnO_2 , Mn_2O_3 焼結体試料の Mn スペクトルである。LBMO の $\text{Mn}(2p_{3/2})$ と $\text{Mn}(2p_{1/2})$ の各スペクトルは幅広いプロファイルを示している。この原因として 2 通りの見方ができる。1 つは Mn^{3+} と Mn^{4+} の間であることから $\text{Mn}^{3.33+}$ 状態、もう 1 つは Mn^{3+} と Mn^{4+} の複合スペクトル状態が考えられる。前者の場合、単結合遷移金属の磁性理論では起こりうる

Fig. 9. XPS spectrum profiles of each element in LBM0 (x=0.2).

が¹⁹⁾, イオン結合ではこれまで報告は見られない。一方, 3.3 で LBM0 系の磁気抵抗が磁化の自乗に比例していること, および J-T イオン中心 Mn³⁺ のエネルギー準位の縮退と Mn⁴⁺ イオン生成し, これらのイオンによる二重交換相互作用を基本としていることから, 後者の Mn [2 p_{3/2}; Mn³⁺ (658 eV), Mn⁴⁺ (656 eV)] および Mn [2 p_{1/2}; Mn³⁺ (654.5 eV), Mn⁴⁺ (652.5 eV)] の複合スペクトルをなしているものと考えられる。Fig. 9 (b) は LBM0 (x=0.2) の Bi (4f) の XPS スペクトルを示したものである。図は比較のため Bi (金属) と焼結法を用いて作製した Bi₂O₃ も一緒に示してある。LBM0 の Bi スペクトルは Bi₂O₃ のスペクトルと比べ約 1.5 倍の広がりがある。これは, 母材である LaMnO₃ の La イオンサイトの一部を Bi イオンで置換すると, 両イオンのイオン半径の差異による格子変形および電荷揺らぎから, J-T イオン中心 Mn³⁺ の縮退 (J-T 歪み緩和) と Mn⁴⁺ イオン生成に伴い, Bi 電子軌道の電子受容がなされ, Bi²⁺ イオン (もしくは擬似的な Bi²⁺ イオン) 状態の生成が考えられる。そのため Bi (4f_{7/2}) と Bi (4f_{5/2}) の各スペクトルの広

がり, Bi [4f_{7/2}; Bi³⁺ (156 eV), Bi²⁺ (158 eV)] および Bi [4f_{5/2}; Bi³⁺ (161.5 eV), Bi²⁺ (163.5 eV)] 結合エネルギー状態を形成し, それぞれの状態での複合スペクトルをなしているためと推察される。したがって本実験で作製した LBM0 系酸化物結晶では Bi³⁺ と Bi²⁺ (もしくは擬似的な Bi²⁺ イオン) 状態を生成しており, Mn³⁺, Mn⁴⁺ イオン状態と相関関係をもっていると考えられる。La (3d) スペクトル, O (1s) スペクトルは Fig. 9 (c), Fig. 9 (d) に示すように, それぞれ単一イオン状態 (La³⁺, O²⁻) を生成しているため鋭いスペクトルが観測されており, 混合時に所望した原子価状態を保持している。この XPS 測定 の 範 囲 内 で, Bi 添 加 LaMnO₃ (La_{1-x}Bi_xMnO₃) は La 原子の一部を Bi 原子で置換し, Bi³⁺ イオンおよび Bi²⁺ イオンの存在の可能性を示唆している。また Mn イオンは電荷のつり合いから Mn³⁺ イオンおよび Mn⁴⁺ イオンを生成し, LBM0 全体として La³⁺ (Bi³⁺; Bi²⁺) (Mn³⁺; Mn⁴⁺) O²⁻ 価数構成をなしていると推察される。以上のことから LBM0 系における特異な電氣的磁氣的特性は, Mn³⁺-Mn⁴⁺ におけるスピンを

伴う電荷移動と強い磁気相関に起因しているものと考えられる。

4. ま と め

本研究は LaMnO_3 を母材に Bi 組成比 x をパラメータとして添加し、ペロブスカイト型 Mn 酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ (LBMO; $0.1 \leq x \leq 0.9$) の焼結結晶を作製した。作製した LBMO の結晶構造、組成原子の原子価状態、および電氣的磁氣的特性などについて測定した結果、以下のことがわかった。

- (1) LaMnO_3 母体結晶の La イオンの一部を Bi イオンで置換することにより、ゴールドシュミット規則に基づき J-T 歪みの緩和が確認された。XRD 測定結果から Bi 組成比 x が $0.0 \leq x \leq 0.3$ では斜方晶 (もしくは菱面体晶)、 $0.3 < x < 0.5$ で立方晶、 $0.5 < x$ では単斜晶を形成している。また本実験方法による LBMO 結晶の化学量論的組成比の適用できる範囲は $0.1 \leq x \leq 0.8$ である。
- (2) LBMO 系の超巨大磁気抵抗効果は、Bi 組成比 x が $0.1 \leq x \leq 0.8$ の範囲にあって $T=140\text{ K}$ のとき、 $x=0.2$ で最大約 400 % を得た。この磁気抵抗の変化は LBMO 系の磁化の自乗に比例 (比例定数 $C=3.81$) することがわかった。このことから LBMO 系の磁気抵抗効果は、LCMO, LSMO などと同様に $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$ による二重交換相互作用に起因しているものと考えられる。
- (3) XPS スペクトルから、作製した LBMO 結晶の組成成分は化学量論的条件を満たしていることがわかった。また、Mn および Bi の XPS スペクトルは大きな広がりを示した。これらスペクトルの広がり、J-T イオン $\text{Mn}^{3+}\text{-e}_g$ 軌道の縮退に伴い生成される Mn^{4+} イオンと Mn^{3+} イオンとの共存によるものである。また Mn^{4+} イオンの生成過程で一部 Bi^{3+} イオンへの電子供与がなされ、 Bi^{2+} イオン (あるいは擬似的な Bi^{2+} イオン) を生成し

Bi^{3+} イオンとの共存によるものと推察される。ことから ($\text{Bi}^{3+}; \text{Bi}^{2+}$), ($\text{Mn}^{3+}; \text{Mn}^{4+}$) の複合スペクトルをなしていると解釈される。その結果、LBMO の価数構成は $\text{La}^{3+}(\text{Bi}^{3+}; \text{Bi}^{2+})(\text{Mn}^{3+}; \text{Mn}^{4+})\text{O}^{2-}$ を示唆している。

文 献

- 1) G.H. Jonker and J.H. Van Santen: *Physics* **16**, 337 (1950), **22** (1956).
- 2) C.M. Varma: *Phy. Mod. Phys.* **48**, 209 (1976).
- 3) Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomi, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido and N. Furukawa: *J. Phys. Soc. Jpn* **63**, 3931 (1994).
- 4) 古川信夫: *固体物理* **32**, 284 (1997).
- 5) N.F. Mott: "Metal-Insulator Transitions" (Taylor & Francis LTD, London, 1974).
- 6) H.A. Jahn and E. Teller: *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 161**, 220 (1937).
- 7) P.W. Anderson and H. Hasegawa: *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955).
- 8) T. Hotta, S. Yunoki, M. Mayr and E. Dagotto: *Phy. Rev. B* **60**, R 15009 (1999).
- 9) F. Sugawara, S. Iida, Y. Syono and S. Akimoto: *J. Phys. Soc. Jpn.* **25**, 1553 (1968).
- 10) T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano and Y. Tokura: *Phy. Rev. B* **67**, 180401(R) (2003).
- 11) 井口洋夫: "元素と周期律表" (裳華房, 1980).
- 12) K. Musiol and M. Stanek: *Spectrochem. Acta, Part B* **38**, 1067 (1983).
- 13) N. Shimomura and K. Ichikawa: *Electrochemistry* **67**, 649 (1999).
- 14) T. Ogawa, A. Sandhu, M. Chiba, H. Takeuchi and Y. Koizumi: *J. Magn. Magn. Mater.* **290/291**, 933 (2005).
- 15) R.D. Shannon: *Acta Crystallogr.* **32**, 751 (1976).
- 16) C.M. Varma: *Rev. Mod. Phys.* **48**, 219 (1976).
- 17) K. Gajek, M. Bibes, M. Varela and J. Fontcuberta: *J. Appl. Phys.* **97**, 103909 (2005).
- 18) V.M. Goldshmidt: *Ber. Deut. Chem. Ges.* **60**, 1270 (1927).
- 19) L. Pauling: *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 542 (1947).