

技術報告

X線光電子分光法による ペロブスカイト型酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の導電性評価

菱田 智子^{1,*}, 大林 和重¹, 齋藤 智彦²

¹ 日本特殊陶業株式会社 技術開発本部
〒 485-8510 愛知県小牧市大字岩崎 2808

² 東京理科大学 理学部 応用物理学科
〒 125-8585 東京都葛飾区新宿 6-3-1

*t-hishida@mg.ngkntk.co.jp

(2016年5月26日受理; 2017年2月9日掲載決定)

本研究では X 線光電子分光法 (XPS) を用いて $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の電子構造解析よりその導電性を評価した。まず、硬 X 線光電子分光法でのみ観測可能であると報告されていた Mn $2p_{3/2}$ スペクトルにおける低束縛エネルギー側の肩構造 (Mn³⁺の遮蔽された終状態) が、実験室 XPS でも観測されたことを報告する。次に、Mn³⁺, Mn⁴⁺, 及びこの肩構造を多ピークフィッティングにより分離し、Sr 置換量 x で決まる Mn³⁺/Mn⁴⁺比を考慮した結果、上記以外の強度が存在することがわかった。このピークは Mn⁴⁺の遮蔽された終状態に由来すると考えられ、Mn³⁺及び Mn⁴⁺の遮蔽された終状態のピーク強度の総和を x に対してプロットすると、LSMO の導電性の x 依存性を定性的に再現することを見出した。

Evaluation of electrical conductivity of a perovskite-type oxide $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ by x-ray photoemission spectroscopy

Tomoko Hishida^{1,*}, Kazushige Ohbayashi¹, and Tomohiko Saitoh²

NGK Spark Plug, Engineering R & D Group,
2808 Iwasaki, Komaki, Aichi 485-8510, Japan

Department of Applied Physics, Faculty of Science, Tokyo University of Science,
6-3-1 Nijuku, Katsushika, Tokyo 125-8585, Japan

*t-hishida@mg.ngkntk.co.jp

(Received: May 26, 2016; Accepted: February 9, 2017)

This paper describes the core-level electronic structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ by laboratory x-ray photoelectron spectroscopy (Lab-XPS). For the first time, by Lab-XPS, we have succeeded in observing the shoulder structure in the lower binding energy side of Mn $2p_{3/2}$ core-level spectra which has been observed only in the hard x-ray photoelectron spectroscopy (HX-PES). Then Mn³⁺, Mn⁴⁺, and the shoulder structure on the Mn $2p_{3/2}$ are separated by a multi-peak analysis. The result of considering Mn³⁺ / Mn⁴⁺ ratio determined by the Sr fraction (x), it was found that a presence of intensity on Mn $2p_{3/2}$ spectra other than the above. The peak was identified as the well-screened peak from the Mn⁴⁺ sites, consequently the sum of the well-screened weight of the Mn³⁺ sites and Mn⁴⁺ sites was related to the electrical conductivity with x .

1. はじめに

ペロブスカイト型 $3d$ 遷移金属酸化物 $R_{1-x}AE_xMO_3$
(R : 希土類金属, AE : アルカリ土類金属, M : 遷

移金属) とその関連酸化物は、不完全殻の M $3d$ 軌道が O $2p$ 軌道と混成して狭いバンドを形成し、金属絶縁体転移・強磁性/反強磁性転移といった多様

な物性を示す豊かな応用可能性を持つ物質群である [1]. 特に導電性は, MO のような 2 元系における元素置換によるキャリアドーブと異なり, $R\text{-AE}$ の元素置換でキャリアドーブできるので, 伝導パスを壊すことなく微細な制御をすることが可能である. 本稿で扱う $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (以下 LSMO) は導電性と強磁性が強く結合する系として古くから知られていたが [2,3], 20 年ほど前に超巨大磁気抵抗 (Colossal Magnetoresistance, CMR) を示すことが発見され, 一躍注目を集めることとなった [4-6]. その後, 精力的な研究がつづけられ, 様々な興味深い報告がなされてきた. この CMR のようなマクロな物性をミクロスコピックに理解するには電子構造の理解が不可欠である.

電子構造を直接的に解析する方法に X 線光電子分光法 (XPS) がある [7-9]. 特に内殻の XPS スペクトルは, その内殻を含む原子とその周囲の局所的な電子状態を反映しており, その原子の結合状態, 電荷分布や酸化状態などの情報を得ることが可能である. XPS は表面敏感な測定手法であるため, 表面分析に威力を発揮する一方で, バルク物性の解析に用いる際には注意を要することは良く知られているところである. 特に本件で扱うセラミック焼結体では, 焼成時に生成する表面酸化の影響が著しく, バルク物性評価の妨げとなる. また実験室 XPS (Lab-XPS) には Ar イオンスパッタ銃が装備されているが, この Ar イオンを試料に照射すると試料の損傷が大きく現れる可能性があり, 試料表面の電子構造解析を行うのは困難を極める. 一方, 近年では高入射光エネルギーかつ高エネルギー分解能の分析が行える放射光源を利用したバルク感性の高い硬 X 線光電子分光法 (HX-PES) により [10-13], 様々な発見がなさ

れている. 特に遷移金属酸化物に代表される強相関電子系の研究における功績は大きく, 磁性分野等で様々な研究がなされている. その中でも LSMO 薄膜の Mn 2p XPS スペクトルにおいてこれまで全く観測されなかった肩構造が発見され, これがバルク電子構造に由来すること, 導電性を反映すること等が明らかにされたのは非常に画期的な事であった [10].

しかし一般企業にとって放射光施設での HX-PES 実験は, 技術, コスト, 利便性, 迅速性といった点で敷居が高い, あるいは利用しづらいという問題があり, これが HX-PES がこれまで学術的利用が主流となり, 産業界では必ずしも有効に利用されてこなかった原因の一つである. 実際, 学術的利用においても利用機会が充分ではないため, 手つかずとなっている重要な課題も多く残されている. これに対して Lab-XPS は上記のような問題はない一方, バルク感性が十分高くないという弱点を持つ. 本報告はバルク感性を向上させた Lab-XPS を用いて高品質の LSMO 焼結体を真空破断した試料の Mn 2p 内殻 XPS スペクトルを Sr 置換量 x の全範囲について測定・解析し, XPS スペクトルと導電性の関係について新たな知見が得られた結果 [14] をもとに Lab-XPS の電子構造解析の有用性について紹介する.

2. 実験

2.1 試料

99.9% $\text{La}(\text{OH})_3$, 99.8% SrCO_3 , 99.9% Mn_2O_3 を混合, 粉碎後, 1100°C にて 2 時間, 大気仮焼成を行い, この仮焼成粉をさらに粉碎, プレス成形したものを, Pt 板上にて 1600°C で 1 時間, 大気焼成して $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.33, 0.4, 0.5, 0.55, 0.67, 0.8, 0.9, 1.0$) の焼結体を作成した. 室温下, 直流 4

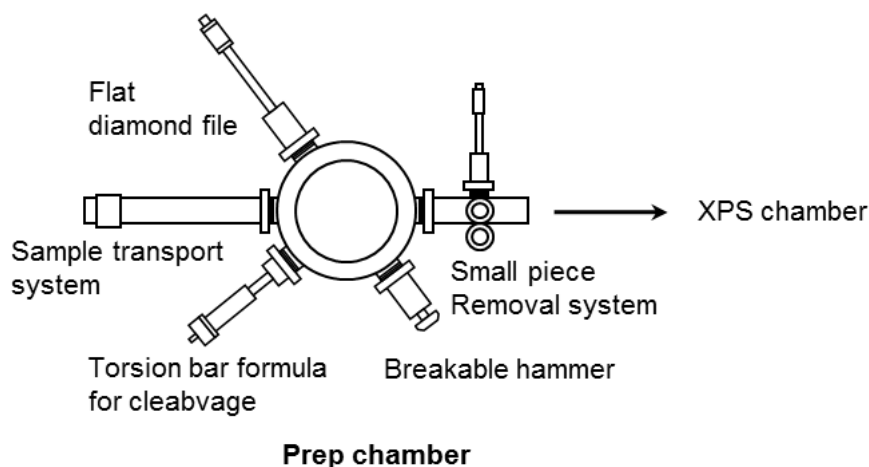


Fig.1. Schematic diagram of the fracturing chamber.

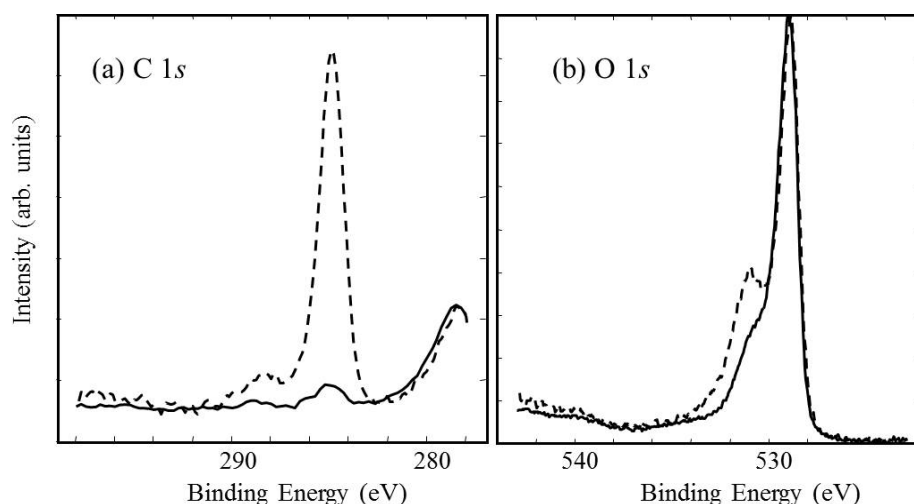


Fig.2. (a) C 1s and (b) O 1s core-level Lab-XPS spectra of LSMO $x = 0.4$. The solid and dashed lines denote the fractured surface in vacuum and in air, respectively.

端子法にて、測定した本試料の導電率は $x = 0$ 及び 1.0 で絶縁性を示し、 $0 < x \leq 0.4$ で導電性が上昇し、 $x = 0.4$ で最大の導電率を示す。 $0.4 < x \leq 0.5$ で少し低下し、 $0.5 \leq x \leq 0.8$ でほぼ一定の導電性を示すものの、 $0.8 < x \leq 1.0$ で急激に低下する。なお、測定には電圧電流発生器/モニタ 6242 型 (アドバンテスト) を用いた。

2.2 真空破断用加工チャンパー概略と測定条件

Lab-XPS は Al K α [$h\nu = 1486.6$ eV, FWHM (Ag 3d $_{5/2}$) 0.64 eV] 単色化 X 線源をもつ PHI Quantera SXM を使用した。本装置は概略を図 1 に示すとおり、被測定物を真空中で破断し、大気に触れることなく測定できるよう真空破断加工用チャンパーが測定チャンパーに接続されている。真空破断加工用チャンパーは、試料搬送システム、破断用ハンマー、劈開用ねじ込み式棒、切削用やすりから成り、試料の状態や形状に合わせて破断法を選択できる。加工チャンパー内圧は 3×10^{-7} torr 以下とし、室温で破断できない金属試料に対応するための冷却機構も付属している。測定試料は $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$ (H) の四角柱形状とし、試料ホルダーにセットする。この試料を真空破断チャンパー内にて破断用ハンマーを利用して破断し、この破断した面を測定した。本実験には SEM 観察で粒内破壊を示すことを確認済みの高品質な LSMO 焼結体を使用した。

真空破断による効果を図 2 に示す LSMO $x = 0.4$ の C 1s 及び O 1s のスペクトルから検証した。C 1s スペクトル強度は真空破断によりほぼなくなり、O 1s スペクトルでは吸着種と推定される 532 eV のピ

ークが減少した。これらの結果より表面の吸着物の寄与が抑制され、バルク本来の電子状態に近い情報が得られると判断できる。

本実験は、チャンパー内圧が 1×10^{-8} torr 以下、室温にて測定を行った。束縛エネルギーは Au 4f $_{7/2}$ ピーク位置が 84.0 eV となるように校正した。HX-PES は SPring-8 の BL47XU アンジュレータービームラインで実施した。励起エネルギーは 7939.9 eV、エネルギー分解能は半値全幅 0.29 eV であった。束縛エネルギーは Au 4f $_{7/2}$ のピーク位置及びフェルミ準位 (E_F) の位置を用いて校正した。

3. 結果と考察

図 3 に Mn 2p 内殻 Lab-XPS/HX-PES スペクトルを示す。Mn 2p 内殻スペクトルは、スピン-軌道相互作用による 2p $_{3/2}$ (~ 641 eV) と 2p $_{1/2}$ (~ 653 eV) の 2 つのピーク、及び 2p $_{1/2}$ ピークの電荷移動によるサテライトピーク (665–666 eV) からなる [15,16]。さらに、Mn 2p $_{3/2}$ 内殻スペクトルの低束縛エネルギー側 639–640 eV に肩構造が見られる (図 3 (b), (d) 点線部)。この肩構造は、バルク敏感性に優れる HX-PES スペクトルで顕著に観察されるが、Lab-XPS スペクトルでも Sr 置換量 $x = 0, 0.4$ については明確に確認できる。Horiba らは、Mn 2p 内殻スペクトルの温度変化と Mn $^{3+}$ サイトのクラスターモデル計算からこの肩構造がフェルミ準位 (E_F) 付近に存在する電子状態による遮蔽効果であることを明らかにし、その強度と導電性との相関を指摘している [10]。しかし x の大きな領域について未測定、未解明であった。

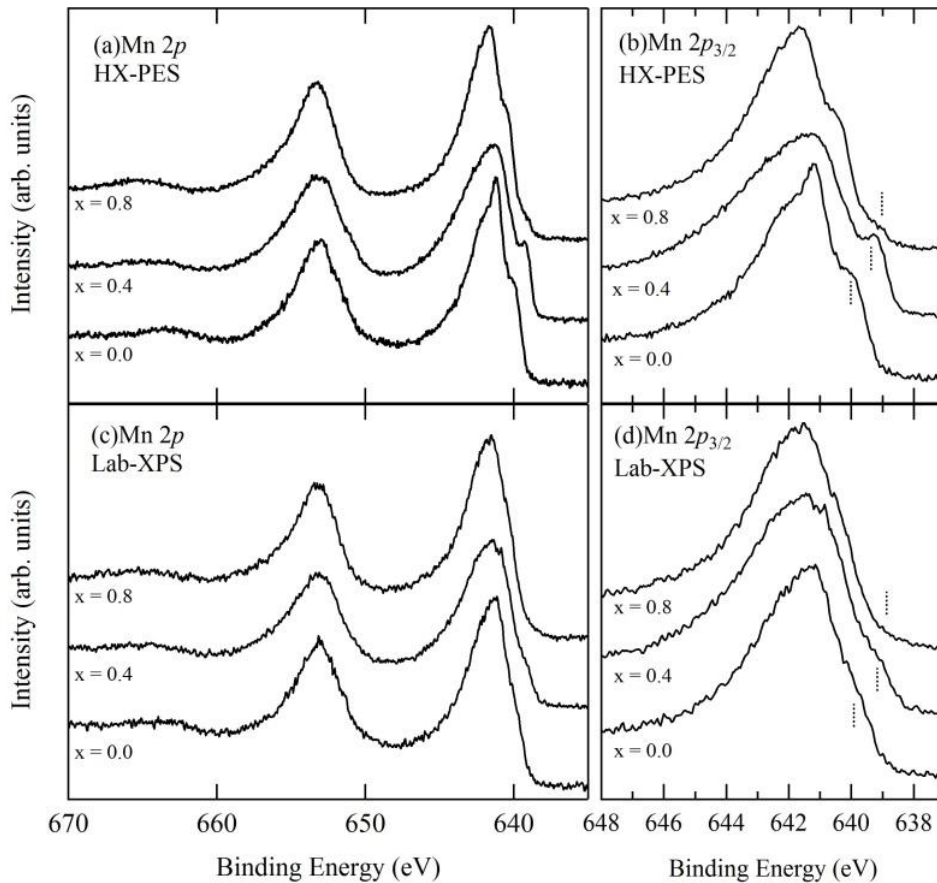


Fig.3. Mn 2p core-level HX-PES and Lab-XPS spectra of LSMO for $x = 0.0, 0.4,$ and $0.8.$

Sr 置換 ($0 \leq x \leq 1$) に伴うこの肩構造のスペクトル強度の変化及び Mn の価数変化について検証する為、Mn $2p_{3/2}$ 内殻 Lab-XPS スペクトルの多ピークフィッティングを行った。これまで LSMO における Mn $2p_{3/2}$ 内殻スペクトルのピークフィッティングは、 Mn^{3+} 、及び Mn^{4+} をそれぞれ単一の非対称ガウシアンピークと仮定し、中間組成ではその重ね合わせであるとしてピークフィッティングが行われてきた[17-19]。しかし、図 4 の実線からわかるように、

$x = 0$ (以下 LMO) 及び $x = 1$ (以下 SMO) の Mn $2p_{3/2}$ 内殻スペクトルの形状はそれほど単純ではなく、単に非対称性を考慮したガウシアン・ローレンツ関数を用いてピーク分離を行い価数評価することは不適切である。こうした背景から、 x の両端 ($x = 0$ 及び $x = 1$) の標準スペクトル形状を決定するために、LMO の Mn は Mn^{3+} のみ、SMO の Mn は Mn^{4+} のみで存在すると仮定して、 Mn_2O_3 (orthorhombic) 粉体[20]、 MnO_2 (tetragonal-rutile) 粉体[21]の Mn $2p_{3/2}$ 内殻スペ

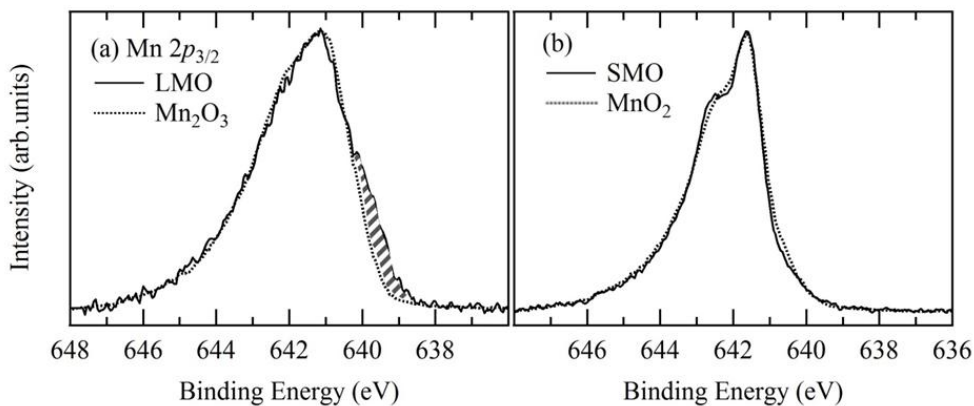


Fig. 4. Mn $2p_{3/2}$ core-level Lab-XPS spectra of (a) LMO compared with Mn_2O_3 and (b) SMO compared with $\text{MnO}_2.$

クトルをそれぞれ Mn^{3+} , Mn^{4+} の標準スペクトルとみなし, LMO と Mn_2O_3 , 及び SMO と MnO_2 でのスペクトル比較を行った (図 4). その結果, LMO の $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 内殻スペクトルは Mn_2O_3 の $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 内殻スペクトルを低結合エネルギー側に 0.1eV シフト補正させ, 先に述べた 639eV 付近の肩構造 (図 4 斜線部) を除くと, ほぼスペクトル形状が一致する. また, SMO の $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 内殻スペクトルは MnO_2 の $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 内殻スペクトルを低結合エネルギー側に 0.05eV シフト補正したスペクトルと形状が一致する. これらの比較から, LMO の $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 内殻スペクトルは通常の Mn^{3+} のスペクトルと肩構造の和で, SMO の $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 内殻スペクトルは通常の Mn^{4+} のスペクトルのみで形成されていることがわかる. そこで, シャーリー法によるバックグラウンド補正後の LSMO の $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 内殻スペクトルを, Mn_2O_3 の $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 内殻スペクトル, MnO_2 の $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 内殻スペクトル, 及び肩構造を模すピーク (以下, LEP: Low-energy peak) を用いてピーク分離を行った. なお, $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 内殻スペクトルの高結合エネルギー側 ($643\text{--}644.0\text{eV}$ 付近) には Mn^{3+} と Mn^{4+} のサテライト強度があるため, これらを模すためのピークを加えた 5 本のピークでフィッティングを行った. この時, Mn^{4+} と Mn^{3+} のピーク形状は固定し, LEP, サテライトピークはそれぞれガウシアン・ローレンツ関数の対称ピークであると仮定した. これらのピークの結合エネルギーはそれぞれの Sr 置換量に対する結晶構造の歪みを考慮して自由にシフトできるものとした.

フィッティング結果の一例 ((a) $x = 0.33$ と (b) $x =$

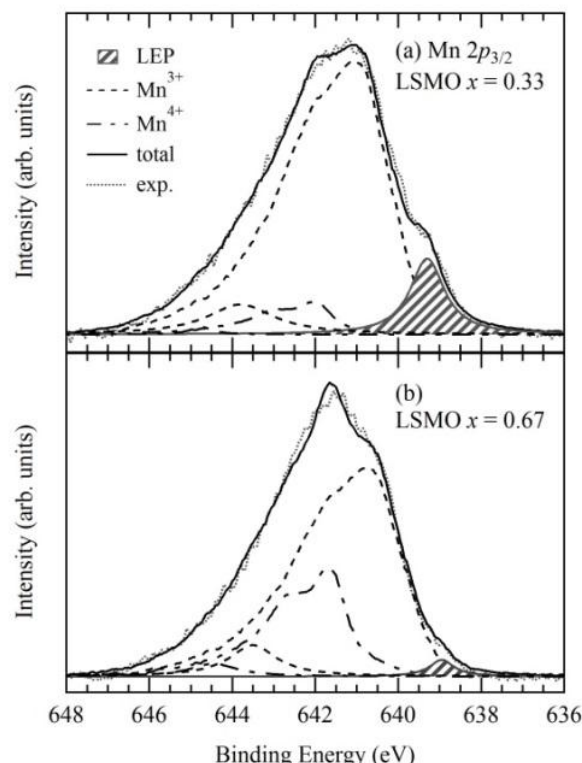


Fig. 5. Multiple-peak fitting result for $\text{Mn } 2p_{3/2}$ core-level Lab-XPS spectrum of (a) $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ and (b) $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{MnO}_3$.

0.67) を図 5 に示す. $0 \leq x \leq 0.8$ で LEP を確認でき, ピーク分離により低結合エネルギー側の肩構造のピーク強度を主ピーク強度から精度よく分離することができる. ピーク分離によって得られた Sr 置換に伴うピークの強度変化を図 6 に示す. Sr 置換量 x に伴う Mn^{3+} スペクトル強度は直線的に減少せず,

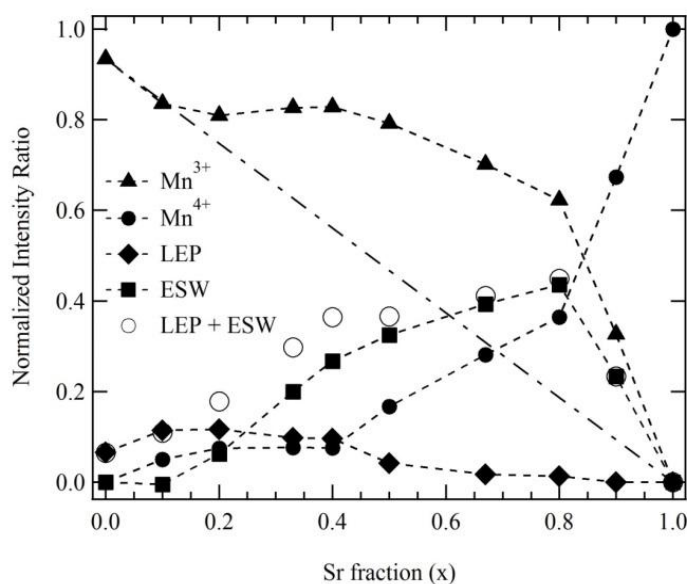


Fig. 6. Relative spectral weight of the decomposed peaks deduced from the multiple-peak analysis.

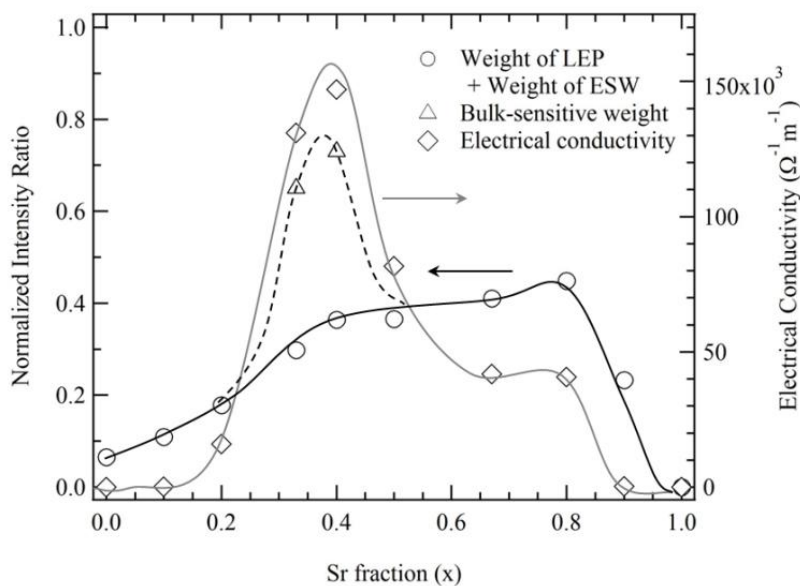


Fig. 7. Comparison of the electrical conductivity of LSMO at room temperature (diamonds) and the sum of weight of LEP + weight of ESW (circles). The sum of the weight of LEP + ESW is roughly proportional to conductivity.

$\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$ の置換から想定される変化より Mn^{3+} のスペクトル強度が高くなっている。同様に Mn^{4+} スペクトル強度も Sr 置換量 x に伴い直線的に増加していない。LEPのピーク強度は $x=0$ から $x=0.2$ で増加し、 $x=0.4$ までわずかに減少し、その後は $x=1.0$ に向かって速やかに減少する。この変化は薄膜試料を使った HX-PES スペクトルで報告されている結果 ($0 \leq x \leq 0.55$)と同じであり、従ってこの LEP は、 Mn^{3+} の遮蔽された終状態を表したピークである[10]。しかし図7に示すように、導電率は $x=0.4$ で最大値を示し、LEPは導電性を表す指標とはなっていない。ここで、ピークフィッティングにより同定した Mn^{3+} スペクトル強度は、 $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$ の置換により想定されるものより高いことに注目したい。これは、 Mn^{3+} スペクトルに他のスペクトル強度が重なっている事を示唆している。そこで、ピークフィッティングで得られた Mn^{3+} スペクトル強度から、 $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$ の置換より想定される Mn^{3+} スペクトル強度を差し引いた強度 (図6の ESW: Extra spectral weight) を算出した。図7に、導電率と、LEPと ESWの総和の、Sr置換量に対する振る舞いの比較を示す。これより LEP+ESWのスペクトル強度がおおむね導電率に比例していることがわかる[14]。ここで疑問となるのは新たに算出した ESWの由来であるが、ESWの位置が Mn^{3+} スペクトルに重なる位置、即ちちょうど Mn^{4+} のスペクトル強度の最も低い束縛エネルギーにあたること、さらに LEP+ESWが導電率を反映していることの2点から、ESWは Mn^{3+} サ

イトにおける遮蔽効果によって生じる LEPと同様に、 Mn^{4+} サイトにおける遮蔽された終状態を反映したピーク強度であると考えられる。

4. まとめ

XPSによる LSMO焼結体の内殻準位の電子構造について解析を行った。HX-PESより解析されてきた $\text{Mn } 2p_{3/2}$ スペクトルの低結合エネルギー側に見られる Mn^{3+} の遮蔽効果によるピークを Lab-XPS で初めて観測し、 $\text{Mn } 2p_{3/2}$ スペクトルをピーク分離することで、 $0 \leq x \leq 0.8$ の領域での Mn^{3+} の遮蔽効果の挙動を明らかにした。その結果、肩構造のみで導電性を表現することは難しい。一方で、 Mn^{3+} の強度が、 x から想定される $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 比に対し大きすぎる。このずれを Mn^{4+} サイトに対する遮蔽効果によるスペクトル強度であると解釈し、 Mn^{3+} と Mn^{4+} の遮蔽効果を示す強度の総和を求めると、その x 依存性が導電率の x 依存性を定性的に表記できる。この結果は Lab-XPS スペクトルが HX-PES スペクトルに準ずる電子構造解析が可能であることを示している。

5. 謝辞

HX-PES 分析を実施いただいた (独) 日本原子力研究開発機構 小島雅明氏、(材) JASRI 池永英司氏、九州大学 杉山武晴氏に感謝いたします。また、この研究に有用なご助力をくださった (独) 日本原子力研究開発機構 小林啓介客員教授にこの場をお借りして御礼申し上げます。

6. 参考文献

- [1] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
- [2] G. H. Jonker and J. H. van Santen, *Physica* **16**, 337 (1950).
- [3] J. H. van Santen and G. H. Jonker, *Physica* **16**, 599 (1950).
- [4] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
- [5] Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and N. Furukawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 3931 (1994).
- [6] A. P. Ramirez, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 8171 (1997).
- [7] A. Chainani, M. Mathew, and D. D. Sarma, *Phys. Rev. B* **47**, 15397 (1993).
- [8] N. Mannella, A. Rosenhahn, A. Nambu, B. C. Sell, B. S. Mun, S.-H. Yang, S. Marchesini, M. Watanabe, K. Ibrahim, S. B. Ritchey, Y. Tomioka, and C. S. Fadley, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **153**, 37 (2006).
- [9] J. Matsuno, A. Fujimori, Y. Takeda, and M. Takano, *Europhys. Lett.* **59**, 252 (2002).
- [10] K. Horiba, M. Taguchi, A. Chainani, Y. Takata, E. Ikenaga, D. Miwa, Y. Nishino, K. Tamasaku, M. Awaji, A. Takeuchi, M. Yabashi, H. Namatame, M. Taniguchi, H. Kumigashira, M. Oshima, M. Lippmaa, M. Kawasaki, H. Koinuma, K. Kobayashi, T. Ishikawa, and S. Shin, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 236401 (2004).
- [11] H. Tanaka, Y. Takata, K. Horiba, M. Taguchi, A. Chainani, S. Shin, D. Miwa, K. Tamasaku, Y. Nishino, T. Ishikawa, E. Ikenaga, M. Awaji, A. Takeuchi, T. Kawai, and K. Kobayashi, *Phys. Rev. B* **73**, 094403 (2006).
- [12] F. Offi, N. Mannella, T. Pardini, G. Panaccione, A. Fondacaro, P. Torelli, M. W. West, J. F. Mitchell, and C. S. Fadley, *Phys. Rev. B* **77**, 174422 (2008).
- [13] S. Ueda, H. Tanaka, E. Ikenaga, J. J. Kim, T. Ishikawa, T. Kawai, and K. Kobayashi, *Phys. Rev. B* **80**, 092402 (2009).
- [14] T. Hishida, K. Ohbayashi, and T. Saitoh, *J. Appl. Phys.* **113**, 043710 (2013).
- [15] T. Saitoh, A. E. Bocquet, T. Mizokawa, H. Namatame, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda, and M. Takano, *Phys. Rev. B* **51**, 13942 (1995).
- [16] G. Zampieri, M. Abbate, F. Prado, and A. Caneiro, *Solid State Commun.* **123**, 81 (2002).
- [17] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995).
- [18] J. A. M. van Roosmalen, P. van Vlaanderen, E. H. P. Cordfunke, W. L. IJdo, and D. J. W. IJdo, *J. Solid State Chem.* **114**, 516 (1995).
- [19] C. Ritter, M. R. Ibarra, J. M. De Teresa, P. A. Algarabel, C. Marquina, J. Blasco, J. Garcia, S. Oseroff, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. B* **56**, 8902 (1997).
- [20] M. A. Stranick, *Surf. Sci. Spectra* **6**, 39 (1999).
- [21] M. A. Stranick, *Surf. Sci. Spectra* **6**, 31 (1999).

査読コメント, 質疑応答

査読者 1. 匿名 査読内容非公開

(編集部注: 査読内容は非公開ですが、著者による回答は、論文の中で用いられている「遮蔽」という言葉を補足するもので、読者の理解に有用と考えられましたので、著者による回答のみを掲載します)

[著者]

遮蔽ピーク/非遮蔽ピークは、通常メインピークと電荷移動サテライトと呼ばれるものであり、非金属でも見られるエネルギースケールの大きな現象です。(なお、ご指摘の通り Mn^{3+} の酸化物はモットハバード型と電荷移動型の中間に近いですが、電荷移動型側であり、メインピークは遮蔽ピークです

(Saitoh et al., *Phys. Rev. B* **51**, 13942 (1995).) .)

一方、本報告で議論している「遮蔽効果」とは、 $\text{Mn } 2p$ のメインピークの低束縛エネルギー側に現れるピーク、あるいは肩構造であり、そのエネルギースケールは電荷移動よりも小さく、2つの原因があると我々は考えています。

1つ目は、Horiba らが *Phys. Rev. Lett.* **93**, 236401 (2004). で論じた、フェルミ準位上の電子状態と $\text{Mn } 3d$ 準位との混成 V^* の電子状態の遮蔽効果です。

Horiba らは、新たに見出されたこのピークをクラスターモデルの範囲内で説明するために、金属状態の系における伝導電子による遮蔽効果を V^* で表現し、スペクトルを再現することに成功しました。

2つ目は、van Veenendaal らが *Phys. Rev. B* **74**, 085118 (2006). で論じた、nonlocal screening 効果を反映したものです。nonlocal screening は隣接する MnO_6 クラスタからの電荷移動であり、絶縁体でも見られますが、遠くからの遮蔽効果なのでエネルギースケールは小さくなります。van Veenendaal らは金属ではない LaMnO_3 にもこのピーク構造がみられることに着目し、nonlocal screening で説明できることをマルチクラスターモデルの計算により示しました。

これらの先行研究を踏まえ、系が金属になると、「遠く」からの遮蔽効果と伝導電子の遮蔽効果は実質的には区別できなくなることを念頭において、我々はこれら二つの遮蔽効果両方が、低束縛エネルギーのピークに含まれている、と解釈しました。

そこで、先生ご指摘の傾向[+]が見られるか否か、についてですが、第1の遮蔽効果は、金属性を表しており、遷移金属を変えた時 ($3d$ 空孔数や T が変わ

るとき) の傾向は表していません。例えば、本系では $\text{Mn } 3+$ から $4+$ の間で絶縁体金属転移が生じますが、その際には、価数の違い (= $3d$ 空孔数の違い) や T の違いが殆ど無くても、導電率が異なるため、ピーク強度も異なります。

一方、第2の nonlocal screening は $3d$ 空孔数や T の関数となり得ますが、本研究では $\text{Mn } 3+$ から $4+$ の間のみ扱っていて変化が小さく、さらに上記の第1の遮蔽効果のほうが大きく現れるので、この効果が先生ご指摘の傾向を示しているかどうか見ることは難しいと考えています。

なお、酸素欠損についても考察しております。ESW の強度分だけ酸素欠損を起こした場合、たとえば、 $x=0.8$ の時の Mn の平均価数は 3.36 となります。平均価数が同じ材料で酸素欠損がない LSMO $x=0.36$ はもっとも金属的な領域であるのに対し、 $x=0.8$ は低い導電率しか示しません(し、 E_F 近傍の強度も全くことなります)。さらに、ケミカルシフトは系統的に変化しています。以上のことから、我々の試料では、問題になるような酸素欠損は生じていない、と解釈しています。このことから逆に、ESW が “ Mn^{4+} の遮蔽された終状態” ではないか、と結論づけました。

[+]編集部注記: 「Ti-Mn の酸化物は、遮蔽ピークが弱い傾向があり、 Mn-Cu は遮蔽ピークの方が強くなる傾向があり、 Mn 酸化物は電荷移動絶縁体とモットハバード絶縁体の境界である」という査読者の指摘。

査読者 2. 眞田則明 (アルバック・ファイ)

表面汚染や変質があることが予想される $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ セラミックスのバルクの電子状態を、 $\text{Al K}\alpha$ 励起の実験室 XPS (Lab-XPS) で測定し、高エネルギー光で測定した HX-PES の結果と比較検討しており、実験室 XPS 装置を用いている多くのユーザーの興味を得られる技術報告であると考えます。

一方で、さまざまなセラミックス材料の分析をおこなっている JSA 誌の読者の参考になるような点があるのではないか、と思われる点もあります。次の点についてご検討いただき、さらに価値が高くなるチャンスがあれば改善いただきたいと思いますので、ご検討いただけますと幸いです。

[査読者 2-1]

【2.1 試料】破断した試料は粒界割れすることがあるため、作製した試料が粒界などのない均一な試料となっていることを確認の方がよいと思います。X線回折、破断面のSEM観察、EPMAやAES、TOF-SIMSによる破断面の化学分析などのデータがもしありましたら言及してください。

[著者]

本実験では高品質なLSMO焼結体を使用しており、SEM観察による粒内破壊を確認しております。2.2に記述を追記しました。

[査読者 2-2]

無機セラミックスのバルク電子状態をXPSで評価する手法として、HX-PESの利用により情報深さを深くすること、真空中試料破断のほかに、

- ・GCIBによるクリーニング
- ・ヤスリがけ
- ・装置内での酸素雰囲気加熱
- ・グローブボックス内で処理してトランスファーベッセルなどの手段による真空装置への搬送

が提案されていると思います。

図1によれば著者が使用した装置にはヤスリがけのデバイスが装備されていますので、この試料についての結果がありましたら記していただけますでしょうか。

また、この試料の場合や著者のご経験の範囲に限定した場合、一般的なXPS装置ユーザーの測定環境を考えた場合の、それぞれの手法の長所と短所について知見があれば教えていただけますでしょうか。

[著者]

XPSにおける電子構造解析を行う前処理として、イオン銃によるクリーニング、やすり掛け、装置内での酸素雰囲気加熱、グローブボックス内で処理してトランスファーベッセルを利用するなどご提案いただきましたが、Arイオン銃によるクリーニングややすり掛けにおいて、価電子帯及び内殻準位部のスペクトルは変化します。これより配向や Ar^+ 注入により試料表面の状態が変化していることが考えられます。また、装置内での加熱は表面酸化を招く恐れがあります。グローブボックス内で物理的に破壊し

た試料を追加せず測定することができれば真空破断と同等の結果が得られる可能性はあると思います。本試料は必ずしも劈開する材料ではなく、試料厚みや傾斜を補正処理する必要があります。従いまして、今回の実験ではこれらの前処理手法は不適切であると判断いたしました。

無機材料のバルク内電子状態解析の需要は現在増加傾向にあります。近年XPSの他にXAFSを利用した解析実施例も多くみられるようになりました。XAFSはHX-PESよりも利用しやすく、普及が進んでいるように感じますが、HX-PESも含めこれらの分析手法は実験室XPSほどのデータベースが整っていないのが現状です。その観点からも実験室XPSにてバルクに近い情報を得られる真空破断機構を用いることは有用であると考えます。