

La_{1-x}Bi_xMnO₃系磁性と超巨大磁気抵抗効果

小川 卓*¹・竹内 宏昌*²・岡本 毅*³・小泉 義晴*⁴

Magnetization and Colossal Magnetoresistance Effect of La_{1-x}Bi_xMnO₃ Systems

by

Takashi Ogawa*¹, Hiromasa Takeuchi*², Tsuyoshi Okamoto*³ and Yoshiharu Koizumi*⁴

(Received on Mar. 31, 2004 & accepted on Jun. 29, 2004)

Abstract

Perovskite-type La_{1-x}Bi_xMnO₃ (LBMO) crystals, which are prepared by the substitution of Bi atom with La atom from a performed LaMnO₃ crystal, have been clarified to have the colossal magnetoresistance (CMR) effect. These samples were produced using a sintering process in an atmosphere as a function of Bi composition ratio x. It was found that the Jahn-Teller distortion exists on LBMO crystal structures of orthorhombic (or rhombohedral) type with lattice parameter $\gamma (=c/a)=1.02$ in $0 < x < 0.3$, pseudo cubic type with $\gamma = 1.005$ in $0.3 < x < 0.5$, and tetragonal type with $\gamma = 1.014$ in a ratio more than $0.5 < x$, from X-ray diffraction measurements. The CMR effect of LBMO for $x=0.2$ was approximately 400% at 88K. On the basis of result, it was defined that the occurrence mechanics of CMR for LBMO significantly contribute Mn³⁺-Mn⁴⁺ double exchange interaction which is closely associated with the cooperative phenomena in Jahn-Teller distortion.

Keywords: Perovskite type, Jahn-Teller effect, Colossal magnetoresistance (CMR), Mn magnetic moment, XPS

1. はじめに

ペロブスカイト型酸化物 La_{1-x}A_xMnO₃ (LAMO 系; A=Sr, Ca 等 2 価アルカリ土類金属イオン)の超巨大磁気抵抗効果(CMR; 磁気抵抗比 $\Delta R/R=400\%$)は, 反強磁性絶縁体相から強磁性金属相への転移点($x \sim 0.1$)近傍で顕著に現れ, 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している¹⁾. ペロブスカイト型 Mn 酸化物の基本的な電氣的・磁氣的性質には Mn イオンの局在スピンと伝導電子との間に働く強いフント結合で特徴づけられ, 特に電気伝導性は伝導電子が結晶構造の対称性に伴う Jahn-Teller (以後 J-T と記す) 歪みによりどこの軌道に入るかによって決まる²⁾. これはペロブスカイト型格子の格子端にある原子がキャリアドープの生成および格子歪みの制御を通して, 電子の伝導機構に影響を及ぼしている. LSMO 電気抵抗率は Sr 組成比 x の増加とともに飛躍的に減少し, $x=0.5$ 近傍で再び増大し絶縁体となる³⁾. この絶縁体-金属伝導の転移過程は局在電子状態から遍歴電子状態への転移を示唆している Mott 転移で説明される⁴⁾. また, 磁化および電気抵抗の温度依存性においては磁気変態点で抵抗率の転移現象が現れ, 熱的に励起されたホッピング伝導を示唆するアンダーソン転移で説明されている⁵⁾. この LAMO 系の電気伝導および磁化機構は, La 原子の一部を Sr 原子で置換すると, Mn³⁺イオンの一部

が Sr²⁺イオンへ電荷を供与し [Mn³⁺→Mn⁴⁺; Sr²⁺→Sr¹⁺] となることで, 局在スピンと伝導電子スピンとの s-d 相関に基づくと考えられており⁶⁾, 2 価の Sr²⁺イオンが主要な要素である. この場合, Mn³⁺-Mn³⁺は距離秩序により強磁性, Mn⁴⁺-Mn⁴⁺はイオン間相互作用により反強磁性を示す⁷⁾. ここでペロブスカイト型酸化物 LAMO の原子 A に Bi 原子を与えた La_{1-x}Bi_xMnO₃ (LBMO) 系を考える. Bi(6s²6p³)は 3 価と 5 価のイオン状態以外に, クラスタイオン⁸⁾や Bi 層状酸化物超伝導体⁹⁾において Bi²⁺イオン状態をとる. また, Bi 原子のイオン半径 (Bi³⁺; 0.102nm) は Sr (Sr²⁺; 0.116nm), Ca (Ca²⁺; 0.10nm) および La (La³⁺; 0.106nm) のイオン半径とほぼ等しいことから, 格子歪みの制御が期待できる. それゆえ, LBMO 系においても LAMO 系と同様, 一部の Mn³⁺イオンから Bi³⁺イオンへの電荷供与 [Mn³⁺→Mn⁴⁺; Bi³⁺→Bi²⁺], および J-T 歪みを通して二重交換相互作用¹⁰⁾による特異な電氣的磁氣的特性の発現が予測される.

そこで本研究は La_{1-x}Bi_xMnO₃ (LBMO) 系の構造, 電気伝導, 磁化特性および磁気抵抗効果とその発現機構を明らかにすることを目的とする.

2. 理論的検討

2.1 LBMO 系 Jahn-Teller 効果

理想的なペロブスカイト型構造を条件に, Fig.1 に示す六配位中心の Mn イオンの格子点に着目し, Fig.2 に示す格子点の集合座標系 Q_jを用いて J-T エネルギーについて検討する.

六配位中心の Mn 原子の基準振動のモード成分のうち, 座標

* 1 東海大学大学院工学研究科応用理学専攻院生
* 2 東海大学工学部材料科学科教授
* 3 東海大学工学部応用理学科教授
* 4 東海大学電子情報学部エレクトロニクス学科教授

系の変位を Q₂ (x, y 軸方向の伸縮) と Q₃ (x, y 軸方向の縮と z 軸方向の伸), 各運動量演算子を P₂, P₃, および陰イオンの有

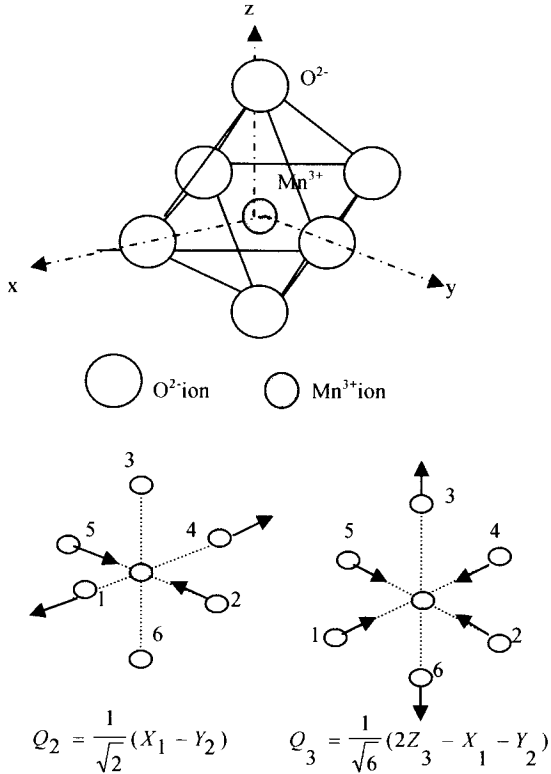


Fig.1 Schematic of sixth ligand field and fundamental vibration mode (Q₂, Q₃) of LBMO with Mn³⁺ Jahn-Teller ion. (X_i, Y_i, Z_i) is configuration of anions.

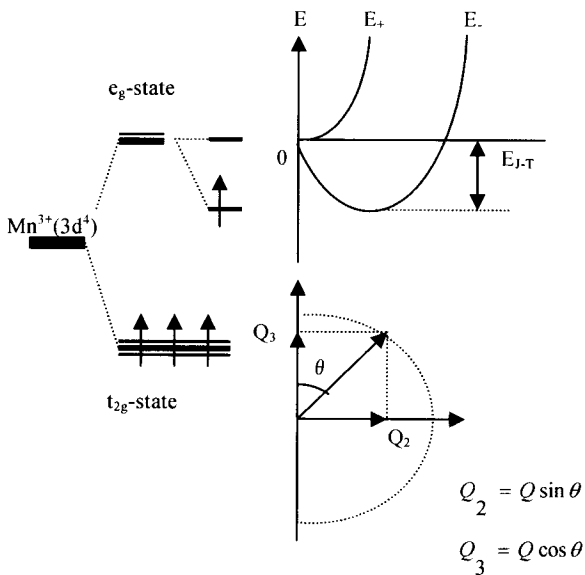


Fig.2 Schematic of Jahn-Teller distortion and energy states of Mn³⁺ ion

効質量を m とすると, 配位子場ポテンシャルを表すハミルトニアン H は次式で表せる²⁾.

$$H = H_0 + H_{J-T} \quad (1)$$

ここで, 第 1 項は運動エネルギー演算子, 第 2 項は J-T 相互作用ハミルトニアンであり, 次式で与えられる.

$$H_0 = \frac{1}{2m}(p_2^2 + p_3^2)$$

$$H_{J-T} = -K(\Lambda_x Q_2 + \Lambda_z Q_3) + \frac{1}{2}m\omega^2(Q_2^2 + Q_3^2) \quad (2)$$

ただし, K は格子間の結合定数, Λ_x, Λ_z はパウリのスピン行列式, ω は基準振動の角周波数である. ここで, J-T 相互作用に着目して, Fig.2 に示すように変位 Q₂, Q₃ について平面極座標 (Q₂=Qsin θ , Q₃=Qcos θ) を導入すると, H_{J-T} は次のように書ける.

$$H_{J-T} = -KQ(\Lambda_x \sin \theta + \Lambda_z \cos \theta) + \frac{1}{2}m\omega^2 Q^2 \quad (3)$$

e_g 状態のポテンシャルエネルギー E_±(Q, θ) は z 軸と θ をなす方向に対して

$$E_{\pm} = \mp KQ + \frac{1}{2}m\omega^2 Q^2 \quad (4)$$

で与えられる. これより最小歪み条件に対応するポテンシャルエネルギー E_{min} は

$$E_{\min} = -\frac{K^2}{2m\omega^2} \quad (5)$$

である. したがって LBMO について, 格子定数 a の測定値 a=5.558 Å, および Mn³⁺ イオン半径 r=0.065nm を用いて, E_{min}=0.235eV と得た. ただし, 計算には K=0.233a<r²>¹¹⁾, 振動の周波数 ω は Orbach のスピン共鳴実験値 $\hbar\omega/2\pi=0.12\text{eV}^{12)$ を用いた. ただし, \hbar はプランク定数である. 算出した E_{min} 値は通常の J-T エネルギー E_{J-T}=0.3~0.4eV¹³⁾ を示唆している. また, この値はフェルミエネルギーに近接した e_g 準位の J-T 効果によるスペクトル分裂を与えるものと考えられる.

2.2 LBMO 系の電子状態

LBMO の伝導特性および磁気特性は, フェルミエネルギー近傍の電子状態によって支配されると考えられる. 特に, 系の組成成分比により, 絶縁相と伝導相との相転移が現れる. そこで, この相転移した金属伝導相のバンド構造を第一原理計算に基づいて計算し, LBMO の伝導特性の検討を行なう. バンド計算には DV-X α 法を用い, ペロブスカイト格子の原点は八面体中心の Mn 原子とした. 計算の結果を Fig.3 に示す. 図より La と Mn の各軌道電子は局在しており, バンドに擬ギャップを形成していることがわかる. そのため, 電気伝導および磁気モーメントの発現は主としてフェルミ準位近傍の Mn 価電子状態によって支配されると考えられる.

3. 実験・測定方法

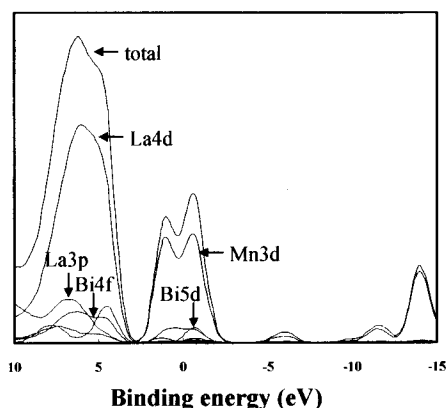


Fig.3 Schematic of electron density state of LBMO

本実験に用いた $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ 結晶の作製は以下の通りである。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た後、電気炉を用いて大気中 800°C 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 8.5mm 厚さ 1.5mm の円板状に圧力 $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ で加圧成型加工して、大気中 1000°C で 10 時間本焼成を行った。ただし、昇温勾配は $0.1^\circ\text{C}/\text{sec}$ 、降温勾配は $0.01^\circ\text{C}/\text{sec}$ とした。作製した試料の評価は、試料の結晶構造を X 線回折法(XRD; X 線 $\text{CuK}\alpha_1$; 波長 1.542\AA)、電気特性および磁気抵抗測定には直流四端子法、磁気特性は振動試料型磁力計(VSM)をそれぞれ用いて測定を行った。また光電子分光法(XPS)により作製した試料の組成比は化学量論的組成比であった。

4. 測定結果および考察

4.1 $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ 構造の Bi 組成比依存性

LaMnO_3 は室温以下で立方晶ペロブスカイト型から菱面体もしくは斜方晶へ J-T 歪みを起こしている⁷⁾。これは 6 個の酸素イオンが Mn イオンを囲む八面体構造をとり、Mn イオンの 2 重縮退した e_g 軌道に 1 個の電子をもつため J-T 歪みを生じていることに由来している。ゴールドシュミット規則¹⁴⁾

$$R_0 + R_A = t\sqrt{2}(R_0 + R_B) \quad (6)$$

によると、ペロブスカイト構造 ABO_3 は、変形傾向を表すパラメータ t で与えられる。ただし、 R_0 , R_A および R_B は格子点の酸素イオン(面心点)、A サイト(格子端)および B サイト(体心点)の各イオン半径である。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。ここで LBMO 系に Eq(6)を適用して、 $0.8 < t < 0.9$ に対応する A サイトのイオン半径 R_A を見積もってみる。ただし、各イオンの半径は、 O^{2-} イオン $R_0 (=0.14\text{nm})$, A サイト $R_A(\text{La}^{3+}$ イオン $R_{\text{La}}=0.106\text{nm})$, B サイト $R_B(\text{Mn}^{3+}$ イオン $R_{\text{Mn}}=0.065\text{nm})$ とする。本実験では A サイトの La イオンの一部を Bi イオンで置換するので、 $0.8 < t < 0.9$ に対応する R_A は平均値として $0.092 < R_A < 0.119\text{nm}$ を得る。これは $R_{\text{Bi}}(0.102\text{nm}) < R_A < R_{\text{La}}(0.106\text{nm})$ を包含

しているので、ゴールドシュミットの規則にしたがってペロブスカイト構造をとり、J-T 歪みの発生を示唆している。

そこで、系の La 原子の一部を Bi 原子で置換することによる構造変形と J-T 歪みに及ぼす影響を調べるため XRD 測定を行った。Fig.4 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。 $x=0$ では顕著なダブルット回折線が認められ、これは J-T 歪みにより理想的な立方晶から斜方晶(もしくは菱面体晶)に変形したものと考えられる。しかし、 $x=0.2$ 以上では J-T 歪みによる回折線パターンは明瞭に観察できない。これは、La 原子の一部を Bi 原子で置換したことによる格子歪みの緩和、および測定が室温で行っているため、結晶の格子振動による X 線回折の分解能の損失によるものと考えられる。 $0.4 < x$ 以上では、J-T 効果により立方晶から正方晶へ転移し、特に、 $x=0.8$ のとき J-T 歪みの回折線パターンが顕著に現れている。

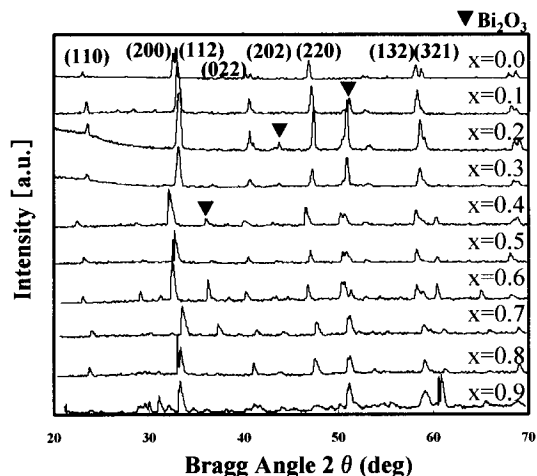


Fig.4 XRD profiles of LBMO as a function of Bi composition ratio x

ここで LBMO 系構造は、Bi 組成比 x の増加とともに、菱面体晶もしくは斜方晶から正方晶へ転移することから、その構造変化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.5 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。図中領域 [I] $0.0 \leq x < 0.3$ で γ はほぼ 1.02 であり、斜方晶(もしくは菱面体晶)を形成してい

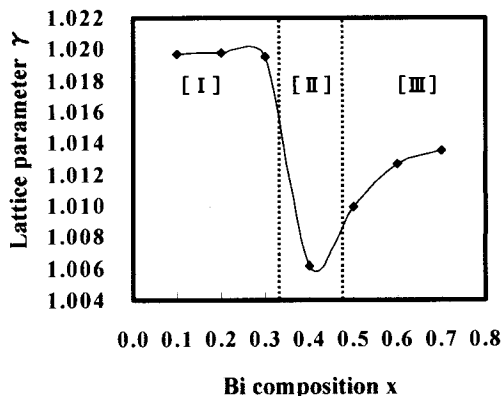


Fig.5 Lattice parameter γ as a function of Bi composition ratio x

る。領域[II]の $x=0.4$ で γ は 1.005 となることから、[I]の斜方晶から立方晶へ転移していると考えられる。しかし、領域[III]の $0.5 < x$ で γ は増大傾向をとり、BiMnO₃($a=0.3935\text{nm}$, $c=0.3989\text{nm}$; $\gamma=1.014$)へ近づいていくことがわかる。

そこでLBMOの x をパラメータとするJ-T歪みと格子系のイオン半径との関係および格子振動の影響を調べるため、X線回折プロファイルの温度依存性の測定を行なった。Fig.6は112面からの回折線に着目してJ-T歪みによる回折線パターンの温度依存性を示したものである。 $x=0.1$ の場合、J-T歪みによる回折線の分裂は室温においてもみることができるが、低温ではより顕著に現れている。 $x=0.2$ のとき、J-T歪みによる回折線の分裂は室温では不明瞭だが、低温域では明確に現れていることから、これは格子振動の影響によるものと考えられる。なお、この状態は $x=0.3$ まで確認できるがそれ以上では消失することがわかった。これはBiイオンの組成比の増加により構造転移を起こしたためと推察される。このことから、上述の構造転移を生じる x の値はゴールドシュミットの関係式Eq(6)満たし、Fig.5の領

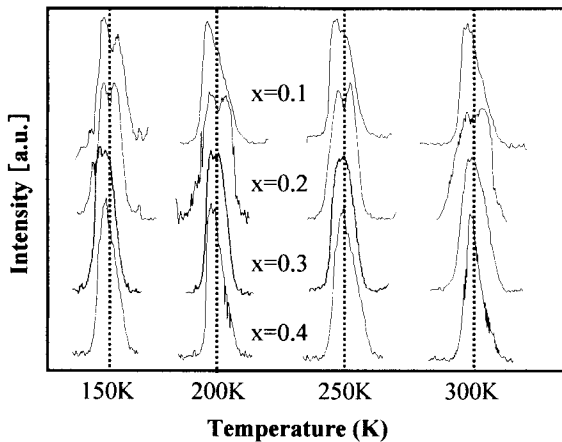


Fig.6 Shift of (112) diffraction patterns in variable temperature as a function of Bi composition ratio x

域[I]において、ペロブスカイト構造はJ-T効果により理想的な立方格子型から斜方晶へ格子を歪みさせていることがわかる。また、 $x=0.4$ のとき、低温においてもJ-T歪みによるダブルット

回折線は消滅しており、LaMnO₃母体結晶のJ-T歪みはLa原子の一部をイオン半径の異なるBi原子で置換することで制御されることがわかる。このことから、LBMO系での格子歪みは、J-T効果の協力現象によるものであると解釈される。

4.2 La_{1-x}Bi_xMnO₃のXPS測定

母体物質LaMnO₃のLa原子の一部をBi原子で置換したLa_{1-x}Bi_xMnO₃の組成比および原子価状態を調べるため、XPS測定を行った。Fig.7は $x=0.2$ におけるXPS広域結合エネルギープロファイルである。相対積分強度から求めた成分組成は化学量論的組成比になっている。また、電荷移動によるLBMO系の原子価状態を調べるため、[La3d_{3/2}, La3d_{5/2}], [Mn2p_{3/2}, Mn2p_{1/2}]および[Bi4f_{5/2}, Bi4f_{7/2}]に着目して測定したXPSスペクトルをFig.8に示す。Fig.8(a)のLa(3d)スペクトルは3価の原子価結合エネルギー状態を維持している。Fig.8(b)のMn(2p)スペクトルはMn(2p_{3/2}; Mn³⁺156eV, Mn⁴⁺158eV)およびMn(2p_{1/2}; Mn³⁺652.5eV, Mn⁴⁺654.5eV)に、それぞれ二つの結合エネルギーをもつ複合スペクトルになっている。Fig.8(c)のBi(4f)スペクトルにおいても、Bi(4f_{7/2}; Bi³⁺156eV, Bi²⁺158eV)およびBi(4f_{5/2}; Bi³⁺161.5eV, Bi²⁺163.5eV)はそれぞれ複合スペクトルを形成している。また、Mn³⁺とMn⁴⁺およびBi³⁺とBi²⁺の各スペクトル強度比はほぼ2:1である。したがって、Mn³⁺からBi³⁺への電荷移動が表現しているものと推測できる。

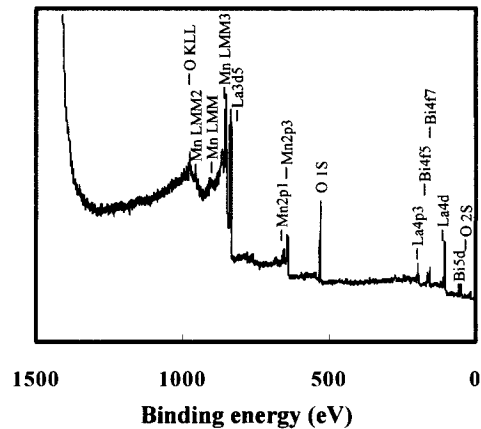
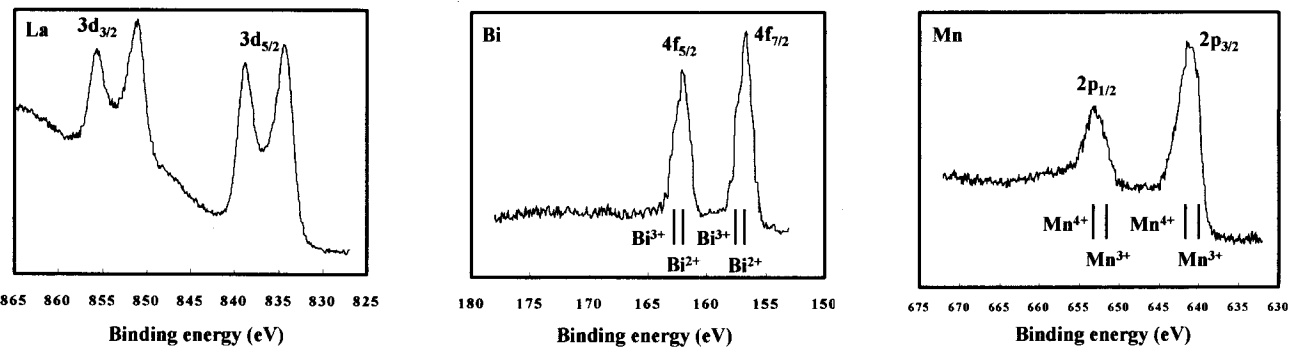


Fig.7 XPS spectrum profile of binding energy of LBMO for $x=0.2$



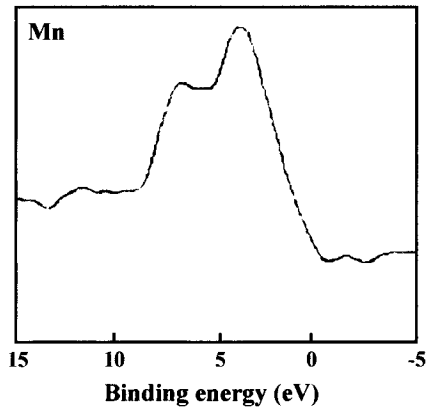
(a) [La3d_{3/2}, La3d_{5/2}]

(b) [Bi4f_{5/2}, Bi4f_{7/2}]

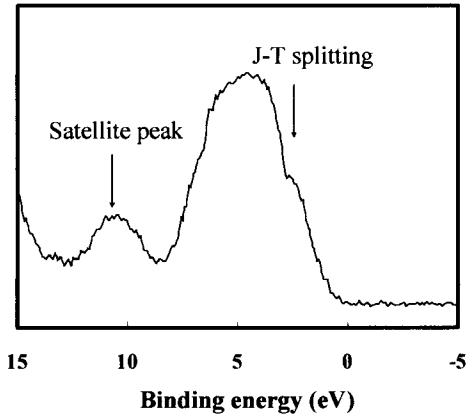
(c) [Mn2p_{1/2}, Mn2p_{3/2}]

Fig.8 XPS spectrum profiles of (a) [La3d_{3/2}, La3d_{5/2}], (b) [Bi4f_{5/2}, Bi4f_{7/2}], (c) [Mn2p_{1/2}, Mn2p_{3/2}] of La_{0.8}Bi_{0.2}MnO₃

ここで、先述の LBMO 価電子帯の電子密度分布を検証するため、フェルミエネルギー近傍の XPS スペクトル測定を行った。Fig.9 は $x=0.2$ の LBMO 価電子帯の XPS スペクトルである。電



(a) pure Mn-valence electron state.



(b) valence electron state of $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{MnO}_3$

Fig.9 XPS spectrum profiles of valence electron states of (a) pure Mn, (b) LBMO at $x=0.2$

子密度分布はエネルギー表面で約 8eV の広がりを持ち、11.5eV に強磁性特有のサテライトピークが現われている。また、エネルギー最表面（図中矢印部）に J-T 効果によるスペクトル分布が認められる。これは先述の J-T 歪みで検討したように、J-T イオン $\text{Mn}^{3+}3d$ 軌道の e_g 準位が J-T 効果によって縮退を解いて分裂していることを示唆している。計算では J-T エネルギー E_{J-T} は 0.235eV であるが、測定では装置の分解能の範囲内において、ほぼ 0.3eV である。

4.3 $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ の電気伝導特性

LBMO 系の電気伝導特性を調べるため、直流四端子法により電気抵抗率の測定を行った。Fig.10 は LBMO 系における電気抵抗率の Bi 組成比 x の依存性を示したものである。測定の結果、この系の電気伝導性は x が 0 と 1.0 で絶縁体の状態であった。電気抵抗率は、 $x=0.1$ 近傍で急激な減少を示し、 LaMnO_3 絶縁相から金属的伝導相へ転移している。これは先述の Mott 転移に

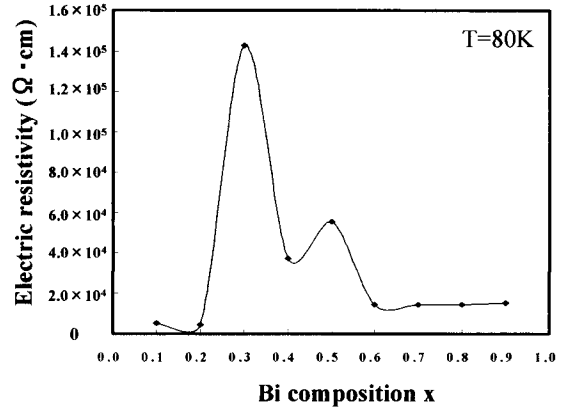


Fig.10 Electrical resistivity of LBMO as a function of Bi composition ratio x

よって支持される。すなわち、 LaMnO_3 の $\text{Mn}-e_g$ 伝導バンドは J-T 効果によって分裂し、かつ、基底状態において最低準位を充滿し絶縁状態を形成する。しかし、La 原子の一部をイオン半径の小さな Bi 原子で置換すると格子点間隔を狭めバンド幅が広がる。その結果、基底準位の電子は、一部を伝導準位へと押し上げ、J-T 歪みの緩和とともに遍歴電子が生成されて伝導性を示すと考えられる。このことは先述の XRD 測定での格子転移によって示唆される。電気抵抗率は $0.1 \leq x \leq 0.2$ の範囲で極小をとり、 $x=0.3$ で極大となり、その後 x の増加とともに減少傾向を示し、 $0.6 \leq x \leq 0.9$ ではほぼ一定となる。電気抵抗率の極大・極小現象は、XRD 測定で明らかのように、結晶の格子変態を起こす Bi 組成比の付近で出現している。このことは LBMO の伝導機構は Mott 機構に基づいており、さらに電気伝導度と J-T 効果との相関関係があることを示唆している。

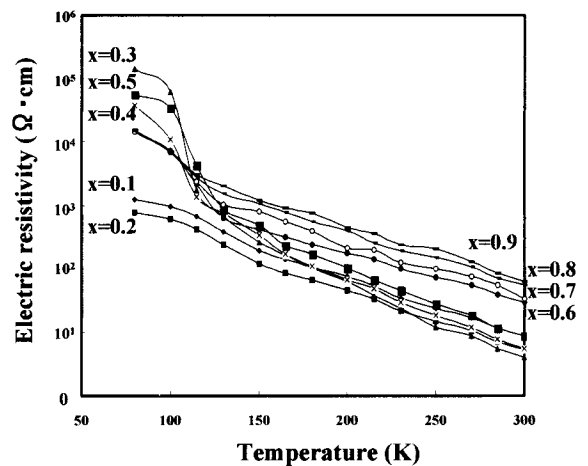


Fig.11 Temperature dependence of electric resistivity of LBMO as a function of Bi composition ratio x

そこで、LBMO 系の電気伝導機構について検討するため、系の Bi 組成比をパラメータとして、抵抗率の温度依存性の測定を

行った。Fig.11 は LBMO 系の電気抵抗率の温度特性について Bi 組成比 x をパラメータとして測定したものである。 x が 0.1 と 0.2 は 150K 近傍で抵抗率の緩やかな転移を示している。 $x > 0.3$ では、抵抗率は一転して増大し、110K 近傍で転移点が出現している。転移点以上での抵抗率は温度の増加とともに減少傾向を示す。これは格子系において La 原子を Bi 原子で置換することにより Fig.5 で明らかなように格子間隔が狭まり、かつ、格子振動が抑制され $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$ 、 $Bi^{3+} \rightarrow Bi^{2+}$ の形式で与えられる電荷移動がエンハンスされたためと考えられる。また、抵抗率の転移温度は次に述べる磁気転移点の結果とよく対応していることがわかる。

4.4. La_{1-x}Bi_xMnO₃ の磁気特性

4.4.1 磁気モーメントの Bi 組成比依存性

LBMO 系の La 原子の一部をイオン半径の小さな Bi 原子で置換することにより J-T 歪みおよび構造転移を生じ、電気伝導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、系の磁化特性の Bi 組成比への依存性を測定した。Fig.12 は LBMO 系の Bi 組成比 x をパラメータとする M-H カーブを測定したものであり、Fig.13 はこの M-H カーブから求めた飽和磁化、および図中括弧内の値は分子式当たりの平均磁気モーメント ($n_B \mu_B$) を示したものである。ただし、測定温度は、BiMnO₃ のキュリー温度が 103K であること⁷⁾、および次の Fig.14 に示す 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、88K で行った。

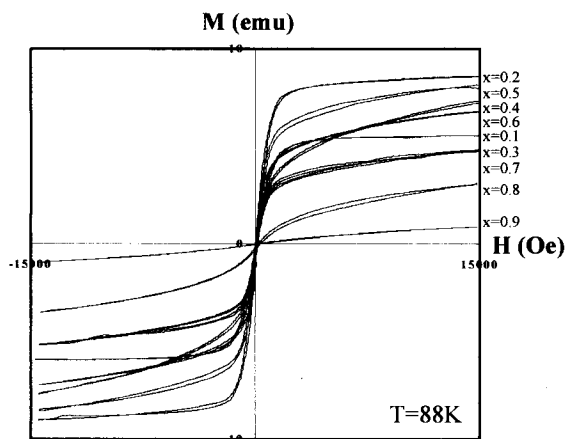


Fig.12 M-H curves of LBMO as a function of Bi composition ratio x

飽和磁化は $x=0.2$ のとき極大値(66emu/g)を示している。これは XRD 測定において $0.1 \leq x \leq 0.3$ で顕著な J-T 歪みが認められ、軌道縮退が解けた状態にあると考えられ、強いフント則を反映していると解釈される。また上述の電気抵抗率の測定において極大点が認められることから、強い局在磁気モーメントの規則配列が実現していることが推察される。しかし、 $x=0.3$ のとき、磁化が極小となるのは、結晶構造的には顕著な J-T 効果が認められているが、磁気構造の観点からはこの組成比近傍で Mn 磁気モーメントの乱れが起きているものと考えられる。磁化は x が 0.4 以上でほぼ一定であり、 x による顕著な影響は認められ

ず、これは La 原子と Bi 原子との置換が進んでも Mn 磁気モーメントに影響を及ぼすほどの電子状態を乱さないものと考えられる。ただし、 $0.7 < x$ 以上では磁気モーメントは急激に減少傾向を示している。これは XRD 測定に見られるように、LBMO 化合物以外の非磁性生成物により、全体として Mn 磁気モーメントが薄められるためと考えられる。

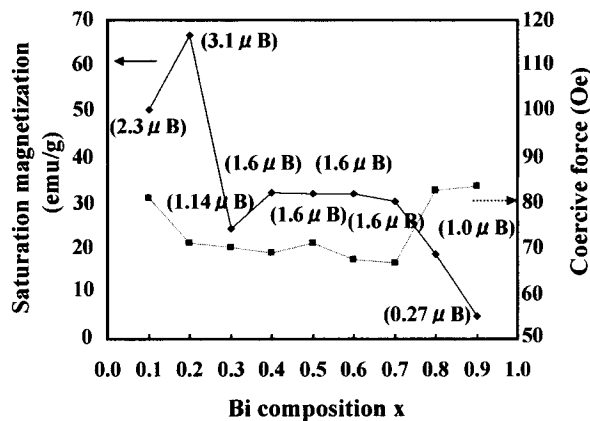


Fig.13 Saturation magnetization and Bohr magneton per a molecular formula of LBMO as a function of Bi composition ratio x

4.4.2 LBMO 系磁気変態点

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の測定を行った。Fig.14 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 LaMnO₃ 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 120K であり BiMnO₃ の 103K よりも高温である。 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 115K 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 120K 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。ここで、LaMnO₃ の La 原

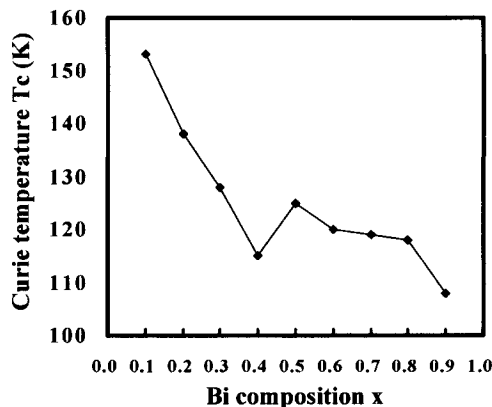


Fig.14 Curie temperature of LBMO as a function of Bi composition ratio x

子の一部を Bi 原子で置換した初期段階で、 T_c が急進な増大を示したことは以下のように考察される。LBMO の La 原子を Bi 原子で部分置換することで、構造転移と J-T 歪み制御により絶縁相から金属伝導相へ転移する。それゆえ Mn イオンの電子は局在を解き、Mn 磁気モーメントの強磁性配列が実現したためと考えられる。

4.4.3 $La_{1-x}Bi_xMnO_3$ の磁気抵抗効果

マグネタイト酸化物の磁気抵抗 (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¹⁵⁾。これは結晶粒界を障壁とするスピントンネリングに起因するものである。しかし、ペロブスカイト型強磁性酸化物の MR 効果は、Mott 転移に基づく絶縁相-金属伝導相転移近傍で巨大磁気抵抗 (CMR) 効果を発現する¹⁾。これは $Mn^{3+}-Mn^{4+}$ 間のスピン二重交換相互作用に起因している¹⁰⁾。したがって通常の MR 効果と CMR 効果は別のメカニズムとして扱われる。LBMO 系は顕著な J-T 効果を示し、LAMO と同様、電荷移動を有することから CMR の発現が期待される。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.15 に示す。

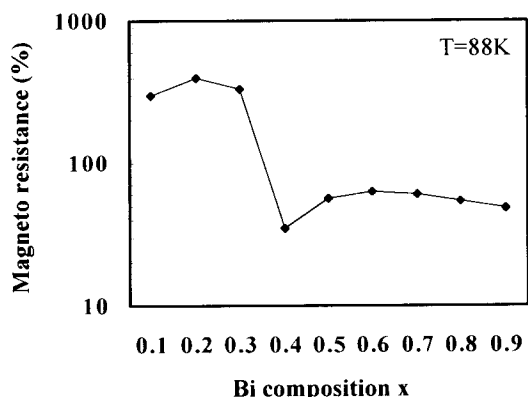


Fig.15 Magnetoresistance of LBMO as a function of Bi composition ratio x

測定条件は温度を 88K 一定とし、印加磁場±3kOe、試料への供給電流 5mA 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%)、 $x=0.5$ 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かった。この巨大な MR 効果の組成比 x への依存性はこれまでの XRD での結晶構造転移測定、電気抵抗測定および磁化測定の結果とよく対応している。以上のことから本実験の範囲内において LBMO 系の磁気抵抗効果の発現には、La 原子の一部を Bi 原子で置換した場合、電荷の不釣り合いを生じ、 $Mn^{3+}-Mn^{4+}$ での二重交換相互作用が支配的であると解釈される。

5. まとめ

本実験で作製したペロブスカイト型酸化物($La_{1-x}Bi_xMnO_3$: $0.1 \leq x \leq 0.9$)の結晶構造状態、伝導特性、磁化特性および磁気抵抗効果について調べた。その結果、以下のことがわかった。

(1) $LaMnO_3$ 母体結晶の La 原子の一部を Bi 原子で置換すること

により、ゴールドシュミット規則に基づき J-T 歪みの制御および協力現象が確認された。Bi 組成比 x が $x \leq 0.3$ では斜方晶(もしくは菱面体晶)であり、 $0.3 < x < 0.5$ で擬立方晶をとり、それ以上の組成比では正方晶を形成している。

(2) LBMO の XPS 測定により、($Mn^{3+} : Mn^{4+}$)、($Bi^{2+} : Bi^{3+}$)のイオン状態ならびに価電子帯における J-T 効果を確認した。理論計算からこの J-T エネルギー分裂は約 0.235(eV)であり、実験値は 0.3(eV)と見積もられる。

(3) LBMO 系の電気伝導特性において、 $x=0.1$ のとき母体結晶の絶縁体相から金属伝導体相への Mott 転移を起こしていることが分かった。また電気伝導度の温度依存性により、 $0.3 < x < 0.5$ の範囲で 110(K)近傍に顕著なアンダーソン転移を見出した。

(4) LBMO 系磁気モーメントは、J-T 歪みに敏感に受け、フント則により強いスピン相関関係を反映していることが分かった。この傾向は磁気変態に対しても同様の効果が発現していることがわかった。

(5) LBMO 磁気抵抗効果は、 $x=0.2$ のとき最大値(約 400%)を得た。これは絶縁体相-金属伝導体相の Mott 転移域にあることから、LCMO や LSMO などと同じ CMR 発現機構に基づいていると考えられる。

文 献

- 1) Y.Tokura, A.urushibara, Y.Moritomi, T.Arima, A.Asamitsu, G.Kido and N.Furukawa : J.Phys.Soc.Jpn, 63(1994)3931.
- 2) 竹本舜一, 宅見 理, 竹内宏昌, 小泉義晴 : 粉体および粉体冶金, 48 (2001) 1107.
- 3) L.E.Gontchar, A.E.Nikiforov, and S.E.Popov:J.Magn. Magn.Mat., 223 (2001) 175.
- 4) N.F.Mott : "Metal-Insulator Transitions" p.143 Taylor & Francis LTD (1974).
- 5) P.W.Anderson : Phys. Rev., 109 (1958) 1492.
- 6) G.H.Jonker and J.H.van Santen : Physica, 16 (1950) 337. 22 (1956) 707.
- 7) 川西健次,近角聰信,櫻井良文編 磁気工学ハンドブック(朝倉書店,1998) P.684
- 8) 井口洋夫著 :「元素と周期律」 p 188, 裳華房 (1980).
- 9) F.Sugawara and S.Iiida:Phys.Soc.Jpn.,25 (1968) 1553
- 10) P.W.Anderson and H.Hasegawa : Phys. Rev., 100(1955)675.
- 11) 芳田 圭 著 :「磁性 I」 p47, 朝倉書店, (1972).
- 12) R.Orbach : Proc. Roy. Soc. A264(1961)458.
- 13) F.Seitz, D.Turnbull and H.Ehrenreich Edited "Solid State Physics" Vol.20 Chap.III,by M.D.Sturge, p119, Academic Press, New York and London, (1967).
- 14) A.Herpin 著 宮平将平, 野呂純子訳 磁性の理論III(講談社,1982)chp.17
- 15)Y.Koizumi, K.Morio, M.Chiba and H.Okimura:Ferrites Proceedings of the ICF 8. 256(2000).
安達和正, 沖村浩史, 小泉義晴 : 日本応用磁気学会誌, 2 (1999) 1204.