La–Co–Mn 系酸化物の磁気抵抗と原子価状態

星 和志・永瀬 大・渡邊興一

群馬大学工学部材料工学科, 376–8515 群馬県桐生市天神町 1–5–1

Magnetoresistance and the States of Atomic Valence of La–Co–Mn System Oxides

Kazushi HOSHI, Dai NAGASE and Koichi WATANABE

Department of Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Gunma University, 1–5–1, Tenjin-cho, Kiryu-shi, Gunma 376–8515

Magnetic and electric properties of $\text{LaCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0$) compounds were measured by applying the Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) in the magnetic fields of 0 and 5 tesla at low temperatures. Respective atomic valences and the fraction of Co and Mn ions were also examined by an X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) method at room temperature. Discrepancies in the electric resistivity (Magnetoresistance) of the compounds under the conditions with and without an applied magnetic field decreased with an increase of Co ion, and the maximum point of each magnetoresistance vs. temp. curve corresponded with the Curie temperature of transition from paramagnetic to ferromagnetic. Judging from the values of the effective magnetic moment obtained from Curie constant and as a result of deconvolution of the XPS spectrum, it was found that Co and Mn ions in the compounds coexisted respectively at the mixed valence states. The electron configuration of the former ion was low spin states of $\text{Co}^{\text{II}+}$ ($t_{2g}^6e_g^1$) and $\text{Co}^{\text{III}+}$ ($t_{2g}^6e_g^0$), whereas, that of the latter ion was high spin states of Mn^{3+} ($t_{2g}^3e_g^1$) and Mn^{4+} ($t_{2g}^3e_g^0$). It is probable that, in the present system compounds, the ferromagnetic double exchange interaction between Mn^{3+} and Mn^{4+} ions dominates over that between $\text{Co}^{\text{II}+}$ and $\text{Co}^{\text{III}+}$ ions.

[Received October 15, 2001; Accepted January 22, 2002]

Key-words: $\text{LaCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$, Perovskite, Magnetoresistance, Electric resistivity, SQUID, XPS, Electron configuration, Atomic valence

1. 緒 言

ペロブスカイト型構造 (ABO_3) をもつ Ln (La や Pr などの希土類元素)–AE (Ca や Sr などのアルカリ土類元素)–Mn 系酸化物は、印加磁場中とゼロ磁場中とはその電気抵抗の値に著しい差(巨大磁気抵抗効果)が生じることが知られている。この系の巨大磁気抵抗効果は、A サイトを占有している+3 価の希土類イオンの一部を+2 価のアルカリ土類イオンで置換することによって B サイトを占有している Mn イオンの一部を+3 価の状態から+4 価に酸化して酸素を介して二重交換相互作用を生じさせ、温度変化により磁気モーメントの配向が乱雑な常磁性状態からそれが一方向にきちんと配向した強磁性状態への磁気転移を誘起し、絶縁体から金属状態へ移行させることにより、電気抵抗を減少させる現象である。この際の外部からの磁場の印加はより磁気モーメントを整え、電子の流れをスムーズにし、電気抵抗の減少を促進しているものと考えられている^{1)–4)}。

前報では La–Co–Mn 系酸化物について、室温より 78 K の温度範囲で主に試料の化学組成に依存する磁気的及び電気的性質について報告したが、この際、試料中に含まれる Co 及び Mn イオンは+3 価であるとの前提で議論した⁵⁾。しかし、Co 及び Mn イオンは共に 3d 軌道電子をもった遷移元素であり、それぞれが異なる原子価をもった多くの化合物の存在が報告されている。したがって試料の化学成分や焼成条件、特に焼成雰囲気の違いによってそれぞれの原子の価数が変化することも十分に考えられ、詳細な検討を行うには試料中に含まれる遷移元素の価数の変化やその生成量を知る必要がある。

本報では X 線光電子分光分析法を用いて得られた価数の変化及びその生成量と、超伝導量子干渉素子計を用いて 298 K より 10 K までの温度領域で得られた磁気的及び電気的な測定結果とを対比しながら検討を行ったので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料の調整

出発原料として La_2O_3 , Co_3O_4 , Mn_2O_3 のそれぞれ純度 99.9% の試薬を用いた。試料の調合組成式は $\text{LaCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ であり、Mn イオンに対する Co イオンの置換量 x は 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0 である。所定の組成比になるように各試薬を秤量、混合後、真空脱気しながら 6.86×10^8 Pa の圧力で直径 20 mm, 厚さ 2.0 mm, 重さ 2.0 g のペレット状に成形した。ペレットは 1100–1200°C の温度範囲で 50 h の仮焼成を行い、粉碎・成形後、同一条件下で再度 50 h 焼成した。焼成雰囲気は空气中及び酸素気流中(流量: 100 cm³/min)であり、焼成温度は両雰囲気中とも同一である。詳細な実験方法については前報を参考にさせていただきたい⁵⁾。

2.2 試料の評価

試料中の遷移元素である Co 及び Mn イオンの原子価状態及びその生成量の測定は、X 線光電子分光分析法 (XPS; Perkin Elmer 製, 5600 型) を用いて行った。X 線源には単色化した Mg K α 線を用い、出力は 400 W, survey scan のパスエネルギーは 187.85 eV とし、narrow scan のそれは 58.70 eV である。各イオンの原子価状態及びその生成量を知るためには narrow scan で得られたスペクトルの deconvolution (波形分離)を行う必要がある。そのために正確なエネルギー値とその形状を決定しなければならない。そこで narrow scan の走査は 5 h とした。測定には試料の破断面を用い、束縛エネルギー値の補正は炭素の 1s 電子のエネルギー (245.8 eV) を用いた。低温での電気抵抗及び磁化の測定には超伝導量子干渉素子計 (SQUID; カンタムデザイン製, MPMS-5SW) を利用した。抵抗の測定は $2 \times 5 \times 15$ mm³ 長方体試料を用い、四端子法により 0.01 μ A の電流で行った。リード線には直径 0.2 mm の銅線を用い、試

料との接着には銀製ハンダを用いた。印加磁場は 0 テスラ (T) 及び 5 T である。磁化測定は 0.010 g の粉末試料をカプセルに詰め、0.1 T の磁場中で行った。測定温度範囲は電気抵抗及び磁化測定とも 298~10 K であり、試料の昇降温速度は 1 K/min である。

3. 結果と考察

3.1 Co 及び Mn イオンの原子価状態

エンドメンバーの LaMnO_3 ($x=0.0$) 化合物での Mn イオンは +3 価の状態であり、一方の LaCoO_3 ($x=1.0$) での Co イオンもまた +3 価の状態が存在していると考えられる^{6)~10)}。しかしながら Co 及び Mn イオンが同一化合物中に混在するような場合、すなわち LaMnO_3 化合物中の Mn イオンの一部を Co イオンで置換した場合、Co イオンは +2 価の状態に還元され、一方、Mn イオンは電氣的に中性を保つため、+4 価に酸化されることが知られている¹¹⁾。したがって、本実験での $\text{LaCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0.1\sim0.9$) 試料中に含まれる各遷移元素は、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} の価数での存在が予測され、これらの各イオンがペロブスカイト型結晶格子 (ABO_3) の B サイトを占有しているものと考えられる。一つの試料中に上記の各イオンが混在する場合、湿式化学分析法が使えない。XPS 法の場合、機器分析のため精度の高い定量分析は望めないが、比較的操作が簡単なことと短時間での測定が可能のため固体試料には最近広く利用されている。

本実験系に含まれる Co 及び Mn は遷移元素であり、それを取り巻く化学的環境条件によって多種類の価数が現れることが知られている¹²⁾。そこで本実験では Co 及び Mn イオンに着目し X 線光電子分光分析 (XPS) を行った。本実験試料で得られた XPS スペクトルの $\text{Co}2p_{3/2}$ XPS ピークは 780 eV 付近に、 $\text{Mn}2p_{3/2}$ のそれは 641 eV 付近に現れているのが認められ、Co の置換量とともにそれらはわずかながら変化するのが観察された。焼成雰囲気の違い及び Co 置換量による各イオンのピークトップの束縛エネルギー値を表 1 に示す。 $x=0.1$ の置換試料を空气中で焼成した場合、 $\text{Co}2p_{3/2}$ のピークは 780.08 eV に現れ、酸素中で焼成試料はそれが 779.76 eV に、 $x=0.5$ の置換試料ではそれが 779.52 eV 及び 779.35 eV にシフトし、 $x=0.5$ までの置換では Co の置換量が増加するにしたがって $\text{Co}2p_{3/2}$ のピーク位置は低エネルギー側にシフトし、 $x=0.5$ 以上では逆

に高エネルギー側にシフトするのが認められる。 $\text{Mn}2p_{3/2}$ についても $\text{Co}2p_{3/2}$ の場合と同様な結果が得られた。このことは、Co の置換量が $x=0.5$ を境にして、 $\text{Co}2p_{3/2}$ -O1s 間及び $\text{Mn}2p_{3/2}$ -O1s 間のそれぞれの化学結合が Co の置換量と共にイオン結合性からより共有結合性へと移行しているのと同様と推察されるが^{8)~10)}、現時点では詳細な議論は差し控えたい。

酸化物中の $\text{Co}2p_{3/2}$ のピークは、+3 価では 780.0 eV 付近に現れ、+2 価の場合には +3 価よりも低エネルギー側に、一方の $\text{Mn}2p_{3/2}$ のピークは、+3 価では 641.5 eV 付近に、+4 価では +3 価よりも高エネルギー側に現れ、それぞれのイオンは価数によってシフトすることが知られている¹³⁾。本系では前にも述べたように酸素中で焼成した各エンドメンバー試料の LaCoO_3 及び LaMnO_3 中に存在する Co 及び Mn イオンは +3 価の状態が存在することが十分に考えられる。そこで LaCoO_3 及び LaMnO_3 中の Co 及び Mn イオンは +3 価状態で存在すると仮定し、これを束縛エネルギー値の基準にし、得られた XPS スペクトルの波形分離を行った。図 1 に酸素中で焼成した試料中に含まれる Co イオンの波形分離した結果を、図 2 に空气中で焼成した試料の Mn イオンのそれを示す。

$\text{Co}2p_{3/2}$ ピークの全面積は Co の置換量にほぼ比例して直線的に増加し、一方の $\text{Mn}2p_{3/2}$ のピークの全面積は Co の置換量が増加するのに従って Co イオンの場合と同様にほぼ直線的に減少する。したがって半定量分析が可能であると考えられる。そこで空气中及び酸素中で焼成した試料の XPS スペクトルを波形分離し、得られた各イオンの面積を波形分離前の全面積 (Co と Mn イオンの総面積) で割ることにより各イオンの生成量 (%) を求めた。空气中で焼成した試料の結果を図 3 に、酸素中で焼成試料の結果を図 4 に示す。図 3 に見られるように面積比より求めた Co^{2+} イオン及び Co^{3+} イオンの生成量は試料中の Co の置換量が増加するに従って $x=0.5$ までは増加し、 $x=0.5$ の試料でそれらの生成割合はほぼ同程度となり、これ以上の置換量では Co^{2+} イオンの生成量は減少し、逆に Co^{3+} イオンのそれは増加する傾向が認められた。 $x=0.5$ までの置換量では Co^{3+} イオンの生成量と比較し、 Co^{2+} イオンのそれがわずかに多いが、 $x=0.5$ 以上の試料では Co^{2+} と Co^{3+} イオン間の生成割合は逆転し、 Co^{3+} イオンの生成量の方が Co^{2+} イオンのそれよりもわずかに多くなる傾向にあった。 Mn^{3+} イオンの生成量は試料中の Co の置換量が増加するの

Table 1. Relations between Chemical Composition and Oxygen Deficiency, Curie Temp., Curie Const. and Binding Energy Depending on the Substitution Amount of Co Ion

Chemical composition		Curie temp. /K		Curie const.		Binding Energy /eV			
Sintering atmosphere						Co		Mn	
in air	in O ₂					in air	in O ₂	in air	in O ₂
$\text{LaMnO}_{3-\delta}$	$\text{LaMnO}_{3.0}$	154	144	0.0170	0.0172	-----	-----	641.76	641.52
$\text{LaCo}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{LaCo}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_{3.0}$	182	174	0.0159	0.0160	780.08	779.76	641.72	641.5
$\text{LaCo}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_{2.986}$	$\text{LaCo}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_{3.0}$	234	244	0.0111	0.0113	779.76	779.5	641.52	641.35
$\text{LaCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{2.982}$	$\text{LaCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3.0}$	228	234	0.00914	0.00922	779.52	779.35	641.35	641.13
$\text{LaCo}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_{2.988}$	$\text{LaCo}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_{3.0}$	142	128	0.00462	0.00586	779.63	779.58	641.45	641.21
$\text{LaCo}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2.985}$	$\text{LaCo}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{3.0}$	non	non	non	non	779.79	779.77	641.52	641.3
$\text{LaCoO}_{2.978}$	$\text{LaCoO}_{3.0}$	non	non	non	non	780.25	780	-----	-----

Fig. 1. Deconvolution of $\text{Co}2p_{3/2}$ spectrum in $\text{LaCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ compounds (sintered in O_2).

Fig. 2. Deconvolution of $\text{Mn}2p_{3/2}$ spectrum in $\text{LaCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ compounds (sintered in air).

Fig. 3. Fraction of Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{3+} and Mn^{4+} ions with the substitution amount of Co ions (sintered in air).

Fig. 4. Fraction of Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{3+} and Mn^{4+} ions with the substitution amount of Co ions (sintered in O_2).

従って減少し、一方 Mn^{4+} イオンのそれは $x=0.1$ の試料で最高となり、これ以上の置換では逆に緩やかに減少する傾向にあった。 Mn^{4+} イオンの生成量は $x=0.5$ の試料までは Mn^{3+} イオンのそれと比較して少ないが、 $x=0.5$ の試料で生成割合はほぼ同程度となり、 $x=0.5$ 以上の試料では Co イオンの場合と同様に逆転し、 Mn^{4+} イオンの生成量は Mn^{3+} イオンのそれより多くなる。酸素中での焼成試料においても空気中での場合と同様に各イオンの生成割合はほぼ同じような傾向が認められ、 Co^{2+} と Co^{3+} イオン及び Mn^{3+} と Mn^{4+} の各イオン間の生成割合の関係は $x=0.5$ の置換量で逆転する (図 4)。これら各イオンの生成割合から判断して、試料の電気的中性を保つために Co^{2+} イオンが生成することによって Mn^{4+} イオンが生成するのではなく、Co イオンが +3 価の状態であっても酸素雰囲気により一部の Mn イオンは +3 価から +4 価に酸化されることを示唆している。試料中では Co^{3+} は Co^{2+} に還元され、一方の Mn^{3+} は Mn^{4+} に酸化される。この酸化還元反応は競争反応のためどちらが先に起こっているのかは明確には決定できないが、 $x=0.5$ までは Co^{2+} が増加するのにしたがって Mn^{4+} はわずかであるが減少する関係にあり、両者の間には何らかの電気化学的な相互作用が起こっていることが十分に予想される。

Co の置換量が $x=0.5$ 以下の試料では Co イオンの存在量と比較して Mn イオンの存在量の方が多く、このうち Mn^{4+} の生成割合に比べ Mn^{3+} の生成割合が大きい。同様に Co の置換量が $x=0.5$ 以上の試料では Mn イオンより Co イオンの存在量が多く、このうち Co^{2+} イオンの生成割合に比べ Co^{3+} イオンの生成割合が大きい。このことは Co の置換量が $x=0.5$ 以下の試料では Mn^{3+} と Mn^{4+} 間での二重交換相互作用が優位に働き、一方、置換量が $x=0.5$ 以上の試料では Co^{2+} と Co^{3+} 間での二重交換相互作用が優位に働くことを示唆している。

3.2 磁気的な性質

図 5 (空气中) 及び図 6 (酸素中) に SQUID を用いて得られた各試料の磁化の温度変化を示す。磁化は空气中及び酸素中で焼成した両試料とも Co の置換量の増加とともに減少する傾向が認められる。磁化が急激に立ち上がる温度は Co の置換量が $x=0.5$ までは置換量とともに高温側にシフトしたが、 $x=0.5$ 以上では逆に低温側にシフトした。図 7 は空气中で焼成した試料の磁化率の逆数を温度に対してプロットした例である。これらの曲線より磁化率が急激に変化する温度、すなわち、常磁性から強磁性への転移温度 (Curie 温度; T_C) を求めた。明確な Curie 温度が得られたのは $x=0.7$ 以下の試料においてであり、 $x=0.9$ 以上の試料では Curie 温度は認められなかった。これらの傾向は酸素中で焼成した試料においても同様である。表 1

Fig. 5. Magnetization of $LaCo_xMn_{1-x}O_3$ compounds (sintered in air).

Fig. 6. Magnetization of $LaCo_xMn_{1-x}O_3$ compounds (sintered in O_2).

に各試料で得られた Curie 温度と Curie 定数を示す。

$x=0.0\sim0.7$ 組成の試料では、Curie-Weiss 則が適用でき、常磁性を示す温度領域の直線の傾きから Curie-Weiss 式 ((1) 式) より Curie 定数 C を求め、これより (2) 式を使って有効磁気モーメント p_{eff} を求めた。

$$\chi = C / (T - \theta_C) \quad (1)$$

$$C = N \cdot p_{\text{eff}}^2 / 3k \quad (2)$$

ここで、 χ は質量磁化率、 C は Curie 定数、 θ_C は漸近 Curie 点、 N は単位質量中の原子数、 p_{eff} は有効磁気モーメント、 k は Boltzmann 定数 (1.38×10^{-23} J/K) である。図 8 及び図 9 に Co の置換量に依存する空气中及び酸素中で焼成した試料の有効磁気モーメントの値を示す。有効磁気モーメントは、Co の置換量が増えるにつれて緩やかな減少を示した。空气中での焼成試料よりも酸素中で焼成した試料の方がわずかに大きい有効磁気モーメント値を示したが、これは試料中の酸素欠損に起因するのかもしれない。

ペロブスカイト型構造を持つ酸化物中での遷移元素は、結晶

Fig. 7. Curie-Weiss plot of $LaCo_xMn_{1-x}O_3$ compounds (sintered in air).

Fig. 8. Variation of the effective magnetic moment depending on the substitution amount of Co ion.

● Experimental caves (sintered in Air). △ Co and Mn ions, high spin state. ◇ Co and Mn ions, low spin state. ○ Co, high spin state, Mn, low spin state. □ Co, low spin state, Mn, high spin state.

Fig. 9. Effective magnetic moment depending on the spin state of Co ion. ● Experimental values (sintered in O_2). △ Co^{3+} ions, high spin state. □ Co^{3+} ions, high spin state (50%) and low spin state (50%). ◇ Co^{3+} ions, low spin state.

場分裂によって強磁性的に振る舞う高スピン状態と反強磁性的に振る舞う低スピン状態とに分裂することが知られている。通常は結晶場分裂によるエネルギーよりもスピン対生成エネルギーが有利である低スピン状態にあると考えられる。

本実験での試料中に含まれる Mn 及び Co イオンのそれぞれの価数は、前にも述べたように電的に中性を保つために、+3 価と+4 価及び+2 価と+3 価が考えられる。これら各イオンの電子配置は、その置かれている環境や温度によって異なり、 Mn^{3+} の場合には Hund 則により四つの $3d$ 軌道電子 (d^4) のすべてが t_{2g} 軌道を占有する低スピン状態 ($t_{2g}^4 e_g^0$) と、 d^4 電子のうち三つが t_{2g} 軌道を占有した半閉殻構造をとり、残りの一つが e_g 軌道に分裂した型の高スピン状態 ($t_{2g}^3 e_g^1$) となる場合が知られている。 Mn^{4+} イオンの場合には $3d$ 軌道電子が三つあり、低スピン及び高スピン状態とも同一な電子配置 ($t_{2g}^3 e_g^0$) である。 Co^{2+} イオンの場合には七つの $3d$ 軌道電子中、六つが t_{2g} 軌道を占有した閉殻構造をとり、残りの一つが e_g 軌道を占有する低スピン状態 ($t_{2g}^6 e_g^1$) と、五つが t_{2g} 軌道を占め、残りの二つが e_g 軌道を占める高スピン状態 ($t_{2g}^5 e_g^2$) を、また、 Co^{3+} イオンの場合には、 $3d$ 軌道電子の六つが t_{2g} 軌道を占有した閉殻構造をとる低スピン状態 ($t_{2g}^6 e_g^0$) と、四つが t_{2g} 軌道を占め、残りの二つが e_g 軌道を占める高スピン状態 ($t_{2g}^4 e_g^2$) がそれぞれ考えられる。試料の有効磁気モーメントを理論的に求める場合、試料中に含まれている各イオンのスピン状態とその生成量によって得られる値は異なる。そこで著者らは本実験の試料中に含まれるそれぞれ各イオンの低スピン及び高スピン状態の磁気モーメント、 μ 、を求め ($\mu = 2\{S(S+1)\}^{1/2}$, S : スピン量子数)、3.1 節で述べた XPS より得られた試料中に含まれる各イオンの生成量 (図 3 及び図 4) を用い、次の仮定 (1~4) に基づき、有効磁気モーメントを算出した。

- (1) すべてのイオンが高スピン状態、 Mn^{3+} , Mn^{4+} , Co^{2+} , Co^{3+} の場合。
- (2) すべてのイオンが低スピン状態、 Mn^{III+} , Mn^{IV+} , Co^{II+} , Co^{III+} の場合。
- (3) Co イオンが高スピン状態、 Co^{2+} , Co^{3+} で Mn イオンが低スピン状態、 Mn^{III+} , Mn^{IV+} の場合。
- (4) Co が低スピン状態、 Co^{II+} , Co^{III+} で Mn イオンが高ス

ピン状態、 Mn^{3+} , Mn^{4+} の場合。

空气中で焼成した試料について、各仮定 (1)~(4) の下で得られた結果を図 8 に示す。図 8 に見られるように、仮定 (1)、仮定 (2) 及び仮定 (3) のすべてのイオンが低スピン状態、全てのイオンが高スピン状態及び Co の各イオンが高スピン状態で Mn の各イオンが低スピン状態とした場合には、実験値の Curie 定数を使って得られた曲線とは大きなずれを示し、仮定 (1)、(2) 及び (3) が妥当でないことを示している。仮定 (4) の Co イオンが低スピン状態で Mn イオンが高スピン状態の場合には、Co の置換量とともに一緒に減少する曲線が得られ、実験値とはほぼ比例関係にあることが認められる。したがって、本実験では仮定 (4) が実験結果に合致していると思われる。Mahendiran らは 100 K から 350 K までの温度範囲では Co^{3+} イオンは低スピン状態と高スピン状態の割合が 50 : 50 で存在すると報告した³⁾。そこでより詳細な検討を行うため、+3 価の Co イオンについて、低スピン状態の割合を 50% とした場合と、高スピン状態の割合を 50% とした場合について、それぞれ +2 価の Co イオンの低スピン状態と高スピン状態の存在割合を変化させ、有効磁気モーメントを求めた。+3 価の Co イオンを高スピン状態とした場合には実験結果と一致せず、一方、それを低スピン状態とした場合には実験結果と良好な一致を見た (図 9)。このことから本実験系の試料では、+3 価及び +4 価の Mn イオンはそれぞれが高スピン状態で存在し、一方、+2 価及び +3 価の Co イオンはそれぞれが低スピン状態で存在すると推定される。なお、実験値と計算値との間に一定の違いが生じているが、これは Co や Mn 等の遷移元素イオンを含む化合物の場合、強い二重交換相互作用の働きにより Co^{3+} イオンあるいは Mn^{4+} イオンの周りに Co^{2+} イオンあるいは Mn^{3+} イオンの局所的なクラスターが形成され、磁気モーメントを高めていると考えられる¹⁰⁾。このことにより、スピン成分のみを考慮して計算した値よりも実験値の方が高い値になったのであろう。

単一の遷移元素で異なる原子価を有した場合には、酸素を介して二重交換相互作用を誘起し、強磁性相互作用を生じるが、一方、単一の遷移元素で同一の原子価を有した場合には、超交換相互作用を誘起し、反強磁性作用を生じることが知られている^{14)~15)}。前者の二重交換相互作用が後者の超交換相互作用よりも優位であるときには、試料中では全体的に強磁性相互作用が強く働き、結果として強磁性的な挙動を示し、一方、後者の方が前者より有利に働く時には反強磁性的な挙動を示すことが知られている。本実験の場合、有効磁気モーメントの値から推測された各イオンのスピン状態は、Mn の場合は高スピン状態のみ、一方、Co イオンの場合は低スピン状態のみであった。このことから、Mn イオンの場合には、高スピン状態の Mn^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^1$) と Mn^{4+} ($t_{2g}^3 e_g^0$) との間に酸素を介して二重交換相互作用が働き、温度の低下 (Curie 温度以下) と共に強磁性として作用し、Co イオンの場合には低スピン状態の Co^{II+} ($t_{2g}^6 e_g^1$) と Co^{III+} ($t_{2g}^6 e_g^0$) との間に同様な二重交換相互作用が働いて強磁性として作用していると考えられる。 Mn^{3+} イオンの有効磁気モーメントは $4.9 \mu_B$ であり、一方の Co^{2+} イオンのそれは $1.7 \mu_B$ である。Mn イオン間での二重交換相互作用による強磁性的な働きは、Co イオン間での相互作用による働きよりも磁気モーメントの値にして約 2.9 倍大きいと推測される。したがって本実験系では Co の置換量が増加するにつれ、試料の飽和磁化⁵⁾や有効磁気モーメント (図 8) が減少したのであろう。

3.3 電気的な性質

図10及び図11に空气中で焼成した試料と酸素中で焼成した試料の電気抵抗の温度依存性を示す。両雰囲気中での焼成試料のすべてが温度の低下とともにその電気抵抗の値は金属的な低抵抗の領域から高抵抗の絶縁体領域まで指数関数的に増加する。Coの置換量が $x=0.1\sim 0.5$ の範囲内の試料では、電気抵抗の値はCoの置換量の増加と共に増加する傾向を示し、 $x=0.5\sim 0.9$ の範囲内では逆にCoの置換量が増加するのに従って減少する傾向を示した。このことはCoの置換量が $x=0.1\sim 0.5$ の範囲内の試料中で、電気伝導に寄与する元素は主にMnイオンであり、一方、 $x=0.5\sim 0.9$ の範囲内では電気伝導に寄与するのはCoイオンであることを示唆している。

緒言で紹介したようにある種のLn（希土類元素）-AE（アルカリ土類元素）-Mn系酸化物では印加磁場中とゼロ磁場中での電気抵抗値（磁気抵抗比）に著しい差が現れることが知られている。この現象を示す化合物には遷移元素を含むことが必要である。そこで遷移元素のCoを含む本実験でも得られた電気抵抗値が印加磁場中とゼロ磁場中ではどのように変化するかを知るため磁気抵抗比を算出した。磁気抵抗（MR）比は次式より算出した。

$$MR = \Delta\rho/\rho_0 = (\rho_0 - \rho_H)/\rho_0 \quad (3)$$

Fig. 10. Electric resistivity of $\text{LaCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ compounds (sintered in air).

Fig. 11. Electric resistivity of $\text{LaCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ compounds (sintered in O_2).

ここで、 ρ_0 は磁場を印加しない場合（ゼロ磁場）の電気抵抗値であり、 ρ_H は5 Tの磁場を印加したときの値である。

図12に空气中で焼成した試料の磁気抵抗曲線（MR比）を、図13に酸素中で焼成した試料のそれを示す。空気中の場合、 $x=0.1$ と $x=0.3$ の試料で磁気抵抗比は大きな温度変化を示しており、その最大磁気抵抗比は $x=0.1$ の試料で32.2%（約172 K付近）、 $x=0.3$ で12.7%（約224 K付近）であった。 $x=0.5$ 以上では、そのほとんどが5%以下の変化であり、磁気抵抗比の温度依存性によるピークは認められない。 $x=0.1, 0.3, 0.5$ の試料において最大磁気抵抗比を示した温度は磁化の温度依存性から得られたCurie温度とはほぼ一致する。一方、酸素中での焼成試料では $x=0.1\sim 0.5$ の範囲内での試料において大きな磁気抵抗比が得られた。それぞれの極大ピーク値とそれを示す温度は $x=0.1$ の試料で38.2%（176 K）、 $x=0.3$ で19.5%（226 K）、 $x=0.5$ で8.1%（218 K）であり、空気中の場合と同様に極大ピーク値の温度は表1に示したCurie温度とはほぼ一致する。Coの置換量が $x=0.1$ 及び $x=0.3$ の試料は高い有効磁気モーメントが得られた組成物である（図8）。したがって本実験系での磁気抵抗はMnイオンによる常磁性状態から強磁性状態への磁気転移に伴う磁気モーメントの再配列によって強く引き起こされていると考えられる。図12及び図13に見られるように、焼成雰囲気にかかわらずCoの置換量が増加するにつれ試料の磁

Fig. 12. Magnetoresistance of $\text{LaCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ compounds (sintered in air). $\circ$ $x=0.1$, $\triangle$ $x=0.3$, $\square$ $x=0.5$, $\diamond$ $x=0.7$, ∇ $x=0.9$.

Fig. 13. Magnetoresistance of $\text{LaCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ compounds (sintered in O_2). $\circ$ $x=0.1$, $\triangle$ $x=0.3$, $\square$ $x=0.5$, $\diamond$ $x=0.7$, ∇ $x=0.9$.

気抵抗比は減少する。このことは、Co イオンの強磁性的な挙動は印加磁場中でも小さく、磁気抵抗効果には大きな働きをしていないと考えられる。換言すれば、磁場印加中での電気抵抗とゼロ磁場中でのそれとは大きな差が生じず、すなわち、構造中に含まれている Co イオンは常磁性から強磁性へ転移する際の磁気モーメントの再配列が容易であり、このため伝導電子はゼロ磁場中でも印加磁場中でも比較的容易に移動でき、このイオンによる磁気転移は電気伝導には大きな影響を与えていないと思われる。またこれら酸素中で焼成した試料の磁気抵抗比は空気中で焼成した試料のそれと比較してわずかながら大きい値を示したが、この原因として試料の酸素欠損が予想される。表 1 及び図 3, 4 に見られるように、本実験系では空気中で焼成した試料には酸素欠損が生じ、これは Mn^{4+} イオンの生成を阻害していると考えられる。したがって、 Mn^{4+} イオンの生成量の減少は、試料中の Mn^{3+} - Mn^{4+} 間の二重交換相互作用によって生じる試料全体の強磁性相互作用の働きを減少させ、印加磁場中とゼロ磁場中での電気抵抗値の差を減少させる働きをする。一方、酸素中で焼成した試料には酸素欠損が見られず、 Mn^{4+} の生成が十分に生じていると考えられる。すなわち、酸素中での焼成試料の Mn^{3+} - Mn^{4+} 間の二重交換相互作用の働きは空気中での焼成試料での作用より全体的に大きく、印加磁場中とゼロ磁場中での電気抵抗値の差が増加し、この結果が酸素中での焼成試料の磁気抵抗比の増加に関係しているものと推察される。

本実験系では Co の置換量の増加に伴って飽和磁化は減少し、磁気抵抗比も減少する。このことは Co イオンの置換は試料の磁性にはあまり寄与していないことを意味する。したがって、本実験系で二重交換相互作用による強磁性的な働きをし、磁気抵抗比に大きな影響を及ぼす因子は、 Co^{II+} - Co^{III+} 関係よりも Mn^{3+} - Mn^{4+} 関係による方が遙かに大きいと考えられる。

4. 結 論

空気中及び酸素中で焼結した $LaCo_xMn_{1-x}$ 系酸化物 ($x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0$) の磁氣的及び電氣的な性質について、298 K より 10 K まで超伝導量子干渉素子計を用いて調べた。また、X 線光電子分光分析法を用い、試料中に含まれる Co イオン及び Mn イオンの原子価数及びその生成量についての検討を行い、次の結論を得た。

(1) 本実験系での常磁性から強磁性へ転移する温度、Curie 温度、は Co の置換量が $x = 0.3$ (244 K) までは置換量の増加とともに上昇し、これ以上の置換量では逆に低下する。

(2) 本系では Co の置換量が $x = 0.9$ 以上の試料では磁気転移は認められない。すなわち、常磁性から強磁性への転移は生じていない。

(3) Co 及び Mn イオンの束縛エネルギーは Co の置換量が $x = 0.5$ のとき最小となり、これ以上の置換量では逆に大きくなる。

(4) 試料中のそれぞれのイオンは Co^{II+} , Co^{III+} , Mn^{3+} ,

Mn^{4+} の混合原子価状態で共存する。

(5) 本実験系の化合物中での Co イオンは、低スピン状態の $Co^{II+} (t_{2g}^6 e_g^1)$ と $Co^{III+} (t_{2g}^6 e_g^0)$ で存在し、一方の Mn イオンは、高スピン状態の $Mn^{3+} (t_{2g}^3 e_g^1)$ と $Mn^{4+} (t_{2g}^3 e_g^0)$ とで存在する。

(6) 試料中に含まれる各イオン、 Co^{II+} , Co^{III+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} の生成量は、Mn に対する Co の置換量が $x = 0.5$ のときほぼすべてのイオンが同一割合となる。

(7) Mn^{4+} イオンの生成量は Co の置換量が $x = 0.1$ のとき最も多く、これ以上の置換量では徐々に減少する傾向が認められる。

(8) 磁気抵抗比 (ゼロ磁場中と印加磁場中での電気抵抗の差) は $x = 0.1$ の試料で最高となり、これ以上の置換量では磁気抵抗比は逆に減少する。

(9) 本系の磁氣的及び電氣的性質に影響を及ぼす因子は Mn^{3+} - Mn^{4+} による二重交換相互作用によって生じる強磁性的な働きが支配的である。また、 Co^{II+} と Co^{III+} 間に生じている二重交換相互作用による強磁性的な働きは、Mn イオンの場合のそれと比べて遙かに少ないと推測される。

謝 辞 SQUID の測定には群馬大学工学部電気電子工学科・桜井 浩先生に大変お世話になりました。厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) Tokura, Y., *Kagaku to Kogyo*, **51**, 908-11 (1998) [in Japanese].
- 2) Mahendiran, R., Tiwary, S. K., Raychaudhuri, A. K., Ramakrishnan, T. V., Mahesh, R., Rangavittal, N. and Rao, C. N. R., *Phys. Rev. B*, **53**, 3348-58 (1996).
- 3) Mahendiran, R. and Raychandhuri, A. K., *Phys. Rev. B*, **54**, 16044-52 (1996).
- 4) Raveau, B., Maignan, A., Martin, C. and Hervieu, M., *Chem. Mater.*, **10**, 2641-52 (1998).
- 5) Hoshi, K., Kurihara, T. and Watanabe, K., *J. Ceram. Soc. Japan*, **109**, 686-92 (2001) [in Japanese].
- 6) Chainani, A., Mathew, M. and Sarma, D. D., *Phys. Rev. B*, **46**, 9976-83 (1992).
- 7) Chainani, A., Mathew, M. and Sarma, D. D., *Phys. Rev. B*, **47**, 15397-403 (1993).
- 8) Abbate, M., Fuggle, J. C., Fujimori, A., Tjeng, L. H., Chen, C. T., Potze, R., Sawatzky, G. A. and Eisaki, H., *Phys. Rev. B*, **47**, 16124-130 (1993).
- 9) Saitoh, T., Bocquet, A., Mizokawa, T., Namatame, H., Fujimori, A., Abbate, M., Takeda, Y. and Takano, M., *Phys. Rev. B*, **51**, 13942-951 (1995).
- 10) Tabata, K. and Kohiki, S., *J. Mater. Sci.*, **23**, 343-46 (1988).
- 11) Gayathri, N., Raychaudhuri, A. K., Tiwary, S. K., Gundakaram, R., Arulraj, A. and Rao, C. N. R., *Phys. Rev. B*, **56**, 1345-53 (1997).
- 12) Onishi, K., Horiike, Y. and Yoshihara, K., "Kotai Hyomen Bunseki, I," Kodansha Scientific (1995) [in Japanese] pp. 20-140.
- 13) Chastain, J., Monlder, J., Stickle, W. F., Sobol, P. E. and Bomben, K. D., "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy," PerkinElmer, Minnesota (MN) (1992) pp. 78-83.
- 14) Zener, C., *Phys. Rev.*, **82**, 403-05 (1951).
- 15) Anderson, P. W., *Phys. Rev.* **79**, 350-56 (1950).