研 究

スピネル型 Mn 酸化物の合成とその電気・磁氣的性質

内田 和成^{☆1}, 千葉 郁華^{☆2}, 亀川 厚則^{☆3}, 高村 仁^{☆3}, 岡田 益男^{☆3}^{☆1} 東北大学大学院, 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉. ^{☆2} 東北大学, 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉.^{☆3} 東北大学大学院工学研究科, 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉.

Electric and Magnetic Properties of Newly Synthesized Spinel Manganites

Kazumasa Uchida^{☆1}, Ikuka Chiba^{☆2}, Atsunori Kamegawa^{☆3}, Hitoshi Takamura^{☆3} and Masuo Okada^{☆3}^{☆1} Graduate School, Tohoku University, Aoba Aramaki Aoba-ku, Sendai 980-8579. ^{☆2} Tohoku University, Aoba Aramaki Aoba-ku, Sendai 980-8579. ^{☆3} Graduate School of Engineering, Tohoku University, Aoba Aramaki Aoba-ku, Sendai 980-8579.

Received March 4, 1998

SYNOPSIS

The crystal structure and electric and magnetic properties of newly synthesized spinel manganites were investigated. $\text{CuNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ had cubic spinel structure, and magnetoresistance effect like CMR in perovskite manganites was observed in this system for the first time. Judging from the calculation of effective-valency according to the result of Rietveld analysis, it was estimated that both of Mn^{3+} and Mn^{4+} are in octahedral site. This fact may be related with the reason why magnetoresistance effect appeared in this system.

KEY WORDS

spinel structure, magnetoresistance, magnetic oxide, $\text{CuNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

1 緒 言

スピネル型酸化物は磁気ヘッドやトランス磁心などの各種磁性材料として、また温度センサーや2次電池電極などの電子材料として幅広く利用されている。このスピネル型化合物は比較的安定な構造を有するという利点に加えて、酸素4つに囲まれた四面体位置と6つの酸素に囲まれた八面体位置にFe, Mn, Niなどの数多くの陽イオンが分布できるため電氣的、磁氣的あるいはその2つが関与し合った多種多様の物性を示す。

このような電気と磁気が密接に絡み合った現象の一例として磁気抵抗効果が挙げられる。磁気抵抗効果とは強磁性を示す導電性物質に外部磁場を印加したとき、その電気抵抗が変化する現象のことで、人工格子膜¹⁾やMn化合物²⁾においてみられる。そのなかで近年磁気抵抗セラミックスとして注目を浴びているものにペロブスカイト型Mn酸化物がある。この化合物において巨大な磁気抵抗効果が発現するのは3価と4価のMnイオン間の二重交換相互作用³⁾による強磁性出現と電気伝導との強い結びつきが原因と考えられている。スピネル型Mn酸化物においても、Mnイオンは八面体サイトに位置する事が可能であり、このイオンが磁性に関与している。またG.T.Bhandageら⁴⁾の報告によればこのサイト上のホッピング伝導が起こっており、これがこの系の電気伝導において支配的であるとされている。

従って陽イオンの組み合わせによりこのような電気と磁気が密接に絡み合った現象が見られる可能性も考えられる。ところが現在までに数々のスピネル型Mn酸化物についてその電氣的、磁氣的性質が研究・報告されてきているものの、磁気抵抗効果に関する報告は為されていない。

磁気抵抗効果に限らず以上のような電氣的・磁氣的に興味深い物性がスピネル型Mn酸化物において観察される可能性がある。本研究では導電性、強磁性を有するスピネル型酸化物の合成を試み、現在までに調べられていない電氣的・磁氣的性質を調査すること目的とする。

2 実験方法

試料はセラミックスの一般的な作製方法である固相反応法により作製した。試料の組成は $\text{A}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (A=Fe, Ni, Cu, B=Ni, Co, Cu, Cr) および $\text{CuTM}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (TM=Ni, Fe, Co, Cr) とし、原料の酸化物を目的の組成比で配合し、仮焼・粉碎の後に本焼成を行った。混合および微粉碎の際にはめのう製造星型ボールミルを用いた。仮焼は1273K・10時間、本焼成は1273~1473K・5時間いずれも大気中で行った。試料の構造解析には粉末X線回折法(X線源Fe-K α)を用いた。Rietveld解析^{5,6)}にはモノクロメーターを用いた粉末X線回折法(X線源Cu-K α)により測定

された X 線プロファイルを用い、解析プログラム FAT-RIETAN^{7,8)}により解析した。磁化曲線および熱磁曲線の測定に VSM、磁気天秤を用いた。電気抵抗の測定には 4 端子法を用い、VSM の電磁石を用い磁気抵抗効果の測定を行った。ここで最大印加磁場を $1200 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ とし、磁気抵抗比 (MR 比) は無磁場での比抵抗を ρ_0 、磁場印加中の比抵抗を ρ_H とすると、 $\text{MR}(\%) = (\rho_0 - \rho_H) / \rho_0 \times 100$ で表わされる式を用いて算出した。また組織観察および組成分析は SEM-EDX により行った。

3 実験結果および考察

3.1 $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の磁氣的性質

$\text{A}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($\text{A}=\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$, $\text{B}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Cr}$) について合成と磁気測定を行ったが、Fe-Cu-Mn-O 系の試料においてスピネル相が合成され、比較的高い保磁力を示すというこれまでに報告のない興味深い磁氣的性質が観察された。本節では $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の組成試料について述べる。まず Fig.1 に 1273K、5 時間、大気中で焼成された $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x=0.2-0.8$) の X 線回折図を示す。すべての組成においてスピネル相の合成が確認された。ただしこの場合スピネル構造として典型的な立方晶ではなく、この構造から歪んだ正方晶 (I_4/amd) である事が確認された。これは Jahn-Teller 効果を引き起こす Cu や Mn イオンを多量に含んでいる事が原因と考えられる。Fig.2 には 1273 ~ 1473K で焼成された $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ の X 線回折図を示す。この場合においてもすべての焼成温度に対して正方晶のスピネル相が合成されているものと考えられる。この $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ について、各焼成温度試料の SEM による組織観察写真を Fig.3

に示すが、焼成温度が低いものほど結晶粒が微細であることが分かる。とくに 1273K で焼成したものは細かい粒の 1 つ 1 つが識別できる。これは焼成温度が低いため焼結が十分進行しなかったためであると考えられる。また同時に行った SEM-EDX による組成分析の結果、目的組成の化合物が合成された事が確認された。

Fig.2 X-ray diffraction patterns of $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ fired at T K for 5h ($T=1273, 1373, 1473$).

Fig.1 X-ray diffraction patterns of $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ fired at 1473K for 5h ($x=0.2-0.8$).

Fig.3 SEM images of $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ fired at (a) 1473K, (b) 1373K, (c) 1273K.

以上の組成試料について室温における磁化測定を行ったところ、1273Kで焼成された $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ において、 $618\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ という大きな保磁力が観察された。この組成試料についての磁化曲線をFig.4に示す。この組成においてこのような大きな保磁力が観察されたのは本研究が初めてである。また以上の組成試料について室温における保磁力 H_c および印加磁界 $1200\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ の時の磁化 M_s のCu置換量 x による変化をFig.5に示す。 M_s はCu量の増加に伴い直線的に減少し、 $x=0.8$ の組成においては磁化はほとんど現れなかった。一方 H_c は x の増加とともに上昇している。これはJahn-TellerイオンであるCuイオンの増加により結晶の歪みが大きくなり、このため結晶磁気異方性が高まったものであると考えられる。またFig.6について焼成温度による M_s 、 H_c の変化を示す。 M_s の値は焼成温度の変化に対してほぼ一定の値を示しているが、 H_c は焼成温度が上昇に伴う低下が見られる。これはFig.3に示したように結晶粒径の増大によるものと考えられるが、焼結が十分進行した1473Kでの焼成試料においても約 $300\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ の比較的大

Fig.4 Magnetization curve of $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ fired at 1273K for 5h.

Fig.5 Cu content dependence of magnetization and coercivity of $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ fired at 1473K for 5h ($x=0.2-0.8$).

きな保磁力を示す事から、この起源が組織によるものではなく結晶磁気異方性によるものであると推測される。

3.2 $\text{CuTM}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の電気・磁氣的性質

本節では、現在までに報告されているスピネル型Mn酸化物で、比較的キュリー温度が高いとされている $\text{CuNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を基本組成とし、Niを他の遷移元素で置換した場合の組成 $\text{CuTM}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ($\text{TM}=\text{Ni}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$) についての結果を述べる。Fig.7に $\text{CuTM}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ($\text{TM}=\text{Ni}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$) の1273K、5時間、大気中で焼成した試料のX線回折図を示す。すべての組成において立方晶スピネル($\text{Fd}\bar{3}\text{m}$)の合成が確認された。なかでもスピネルの単相であると考えられるのは $\text{TM}=\text{Ni}, \text{Cr}$ のときで、

Fig.6 Fired temperature dependence of magnetization and coercivity of $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$.

Fig.7 X-ray diffraction patterns of $\text{CuTM}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ fired at 1273K for 5h ($\text{TM}=\text{Ni}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$).

TM=Fe, Co の場合は原料である Fe_2O_3 や CoO と考えられる異相の回折ピークが観察された。

スピネル単相で得られたもののうち TM=Cr の場合は 77K 以上の温度範囲では常磁性となっており磁気抵抗効果は観察されなかった。一方 TM=Ni の場合は Fig.8(a) に示すように 150K のキュリー温度を示したが、G.Blasse による $\text{CuNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ のキュリー温度の報告値⁹⁾と一致しており、このことから目的組成の化合物が合成されたと考えられる。Fig.8(b) に比抵抗および MR 比の温度依存性を示すが、比抵抗は 77~300K の温度範囲では、温度上昇に対して単調減少となった。一方 MR 比

Fig.8 Temperature dependence of (a)magnetization, (b)resistivity and MR-ratio of $\text{CuNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

の温度依存性においては、キュリー温度付近で MR 比が約 -3% の極大値を示す磁気抵抗効果が観察された。この現象はペロブスカイト型 Mn 酸化物においてみられる磁気抵抗効果に類似しており、本系でこのような現象が観察されたのはこれが初めてである。

この組成について Rietveld 法により構造パラメーターの精密化を行い、その結果を用いてイオンの有効電荷の計算を行った。Fig.9 および Table 1 にこの解析結果を示す。Rietveld 解析においては初期値としてある程度のイオン分布が必要であるが、現在までの報告や陽イオンの 8 面体サイト優先性を考慮し計算を行ったが、最も収束したのが Table 1 に示すようなイオン配置であった。この時の精密化後の R 因子は $R_{wp}=5.55\%$, $R_p=4.33\%$ と十分低い値に収束した。 R_{wp} , R_p はそれぞれ重み付き R 因子、パターン R 因子と呼ばれ次の式で定義される。

$$R_{wp} = [\sum_i w_i (y_i - f_i(x))^2 / \sum_i w_i y_i^2]^{1/2}$$

$$R_p = (\sum_i |y_i - f_i(x)|) / \sum_i y_i$$

Table 1 Refined site occupation factor: g, fractional coordination: x and isotropic thermal parameter: B in $\text{CuNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

atom	site	g	x	B $\times 10^2 \text{nm}^2$
Cu^{2+}	8a	1.0	0	1.296
Ni^{2+}	16d	0.25	0.625	0.524
Mn^{3+}	16d	0.5	0.625	0.524
Mn^{4+}	16d	0.25	0.625	0.524
O^{2-}	32e	1.0	0.387	1.366

Fig.9 Plot of Rietveld profile analysis of $\text{CuNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

Table 2 Metal-oxygen interatomic distance, bond strength and effective valencies in $\text{CuNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

	Interatomic distance(nm)	Bond strength	effective valence
Cu	0.1960	4×0.469	1.81
Mn-Ni	0.1968	6×0.531	3.19

ここで y_i は i 番目のステップの観測強度, $w_i(1/y_i)$ は重み, $f_i(x)$ は i 番目のステップでの計算強度である. 以上の結果を用いて Brown の方法により各位置の有効電荷を求めた¹⁰⁾. これは精密化された構造パラメーターから陽イオン-陰イオン間の原子間距離を算出し, その値から陽イオン-陰イオン間の結合強度 S_{ij} を求め, その結合強度を配位している酸素イオン全てに対し合計した値を有効電荷とする方法である. 結合強度 S_{ij} は経験的に次式で与えられる.

$$S_{ij} = \exp [(R - d_{ij}) / B]$$

$$R(\text{Cu}^{2+}) = 0.1679 \text{ nm} \quad R(\text{Ni}^{2+}) = 0.1654 \text{ nm}$$

$$R(\text{Mn}^{3+}) = 0.1760 \text{ nm} \quad R(\text{Mn}^{4+}) = 0.1753 \text{ nm}$$

ここでは i 原子- j 原子間の距離, R は経験的に求められている定数であり, B はイオンの組み合わせによらない一定値 ($B=0.37$) である. 以上の式を用いて算出した酸素-金属原子間距離, 結合強度, 有効電荷を Table 2 に示す. 八面体サイト上の Mn-Ni イオンの有効電荷は 3.19 と計算された. Ni^{2+} の存在を考慮に入れても Mn イオンの価数が全て 3 価の場合, このサイト上のイオンの電荷は 2.75, Mn イオンが全て 4 価の場合は 3.5 となる. 計算値がこの間にある事より, 八面体サイト上の Mn イオンが 3 価と 4 価の混合状態となっている事が示唆さ

れる. ペロブスカイト型 Mn 酸化物の磁気抵抗効果に類似した現象が観察された事もあわせて考えると, このことが本系における磁気抵抗効果に関係しているものと類推される.

4 ま と め

本研究ではスピネル型構造を有する Mn 酸化物を合成し, 電気・磁氣的性質および磁気抵抗効果について検討を行ったところ以下のような知見を得た.

- (1) 1273~1473K, 5時間, 大気中で焼成された $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ において正方晶スピネル相の合成が確認された. またこれらは比較的高い保磁力を示し, 1273K で焼成された $x=0.5$ の組成試料において $618\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ の最高値を示した.
- (2) 1273K, 5時間, 大気中で焼成された $\text{CuNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ において立方晶のスピネル型 Mn 酸化物の合成が確認された. この組成試料においてキュリー温度 150K 付近で極大値を示す, ペロブスカイト型 Mn 酸化物に似た磁気抵抗効果が観察された.

文 献

- 1) M.N.Baibich, J.M.Broto, A.Fert, F.Nguyen Van Daw and F.Petroff: Phys. Rev. Lett., 61(1988)2472.
- 2) K.Chahara, T.Ohno, M.Kasai and Y.Kozono: Appl. Phys. Lett., 63(1993)1990.
- 3) C.Zener: Phys. Rev., 82(1951)403.
- 4) G.T.Bhandage and H.V.Keer: J. Phys. C, 9(1976)1325.
- 5) H.M.Rietveld: J. Appl. Cryst., 2(1969)65.
- 6) R.A.Young and D.B.Wiles: J. Appl. Cryst., 15(1982)430.
- 7) 泉富士夫: 日本結晶学会誌, 27(1985)23.
- 8) 泉富士夫: 鉱物学会誌, 17(1985)37.
- 9) G.Blasse: J. Phys. Chem. Solids, 27(1966)383.
- 10) I.D.Brown and D.Altermatt: Acta Cryst., B41(1985)244.