

## 非化学量論比 Mn ペロブスカイト $\text{LaMn}_x\text{O}_3$ の磁性と伝導

### Magnetic and Conducting Properties of off-stoichiometric Mn-Perovskite $\text{LaMn}_x\text{O}_3$

西川崇、小竹健一、田中寿郎

Takashi Nishikawa, Ken-ichi Kotake and Toehiro Tanaka

**Abstract:** Off-stoichiometric manganites  $\text{LaMn}_x\text{O}_3$  were prepared by the solid-state reaction. Due to the charge compensation, hole carriers will be introduced into the system. Single-phase samples were obtained for the  $x$ -region with  $0.95 \leq x \leq 1.20$ . The magnetic and conducting studies revealed that the hole carriers were introduced into the system by introducing of metal-site vacancies. However the carrier numbers showed saturation tendency. The carrier number saturation will be due to the carrier-localization, caused by the lattice imperfection.

**Key words:** Mn-perovskite, off-stoichiometry, hole doping, vacancy, localization

#### 1. 緒言

Mnペロブスカイト $\text{LaMnO}_3$ は化学量論比組成においては全てのMnが3価( $3d^4$ )となりMottの反強磁性絶縁体となる。この系において、金属置換や過剰酸素の導入等を行うと系に正孔が注入され、二重交換相互作用により金属的伝導と強磁性転移とを同時に示すようになる。その強磁性転移温度近傍において超巨大磁気抵抗(CMR)が発見されて以来、この系は学術・応用の両面から広く研究されている<sup>[1][2]</sup>。

系への正孔注入の手段としては、通常用いられる金属サイト置換や酸素量変化のほかに、非化学量論比組成による金属サイトへの空孔の導入が考えられる。金属サイトに空孔が生じることにより、それに伴う電荷補償のため系に正孔が導入される<sup>[3]-[5]</sup>。この方法による正孔濃度の調整では、格子空孔の引き起こす結晶変形により結晶場等が変化し電子状態への変化することも期待される。

本研究では、金属サイトに意図的に空孔を導入した非化学量論比組成Mnペロブスカイト  $\text{LaMn}_x\text{O}_3$  を作成し、化学量論比からのズレが系の構造・磁性・伝導に及ぼす影響を明らかにするため、粉末X線構造回折、磁化測定、Seebeck効果測定、電気抵抗測定などを行った。

#### 2. 実験

$\text{LaMn}_x\text{O}_3$ の構造式において $0.90 \leq x \leq 1.25$ の組成比となるように、高純度の酸化ランタン( $\text{La}_2\text{O}_3$ )と酸化マンガン( $\text{MnO}_2$ )を秤量し、試薬をエタノールとともに遊星ボールミルにて30分間湿式混合した。エタノールを乾燥させた後、混合粉末を油圧プレスにより $\phi 12\text{mm}$ のDisc状に成形し、 $1000^\circ\text{C} \times 10\text{h}$ 仮焼を行った。再度の粉碎・再混合・成形の後、大気中で $1300^\circ\text{C} \times 5\text{hours}$ の条件で焼成を行った。また、一部の試料は酸素量調整の為に窒素雰囲気下での焼成を行った。

\*愛媛大学大学院理工学研究科物質生命工学専攻

Materials Science and Biotechnology, Graduate School of Science and Engineering, Ehime University

試料表面の観察には走査型電子顕微鏡(HIACHI S-3200H)を用いた。結晶構造の解析の為、RIGAKU GeigerFlexにより粉末X線回折測定を行った。測定プロファイルをRietanにより解析を行い、結晶構造の解析を行った。磁性測定は試料振動型磁束計(VSM)を用いて行った。磁化過程の測定は最大8000Oeの磁場の下で室温および液体窒素温度(77K)について行い、磁化の温度依存性は液体窒素温度から室温以上まで磁場を変化させながら測定した。強磁性転移温度の決定には、低磁場(50Oe)の測定データを用い、kink pointの消滅点より決定した。電気抵抗の測定には直流4端子法を用い、熱起電力の影響を排除するため印加電流の極性を反転させながら測定した。Seebeck効果の測定は通常のヒートパルス法を用いて行った。

### 3.結果

図1に大気中で焼成した各組成試料のX線回折プロファイルを示す。試料は全領域において菱面体構造を示した。作成した試料のうち、 $0.975 \leq x \leq 1.20$ において単相のペロブスカイト構造に対応する回折プロファイルが得られた。

$x = 0.975, 1.25$ の試料においては不純物相に起因するX線ピークが観測され、単相の試料が得られなかった。よって、以後は $0.975 \leq x \leq 1.20$ の試料についてのみ議論していく。窒素ガス雰囲気中で焼成した試料についても同様の組成域で単相試料が得られた。図2に回折プロファイルより求めた格子定数の組成依存性を示す。組成変化に伴う格子定数の顕著な変化は観測されなかった。

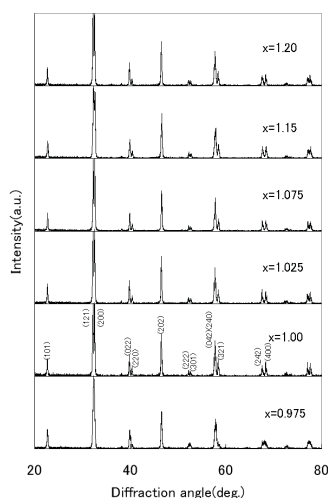


Fig.1 X-ray profiles of prepared samples.

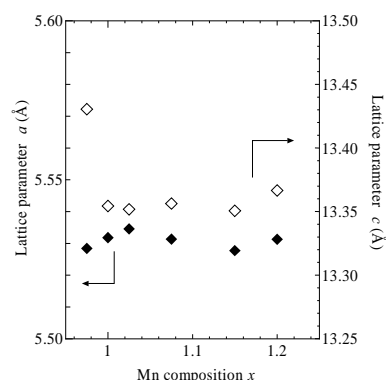


Fig.2 Lattice constants,  $a$  and  $c$ , of samples.

図3に大気中で焼成した系の磁化の温度依存性を示す。Mn量が化学量論比組成である $x = 1.0$ からずれるのに伴い、強磁性転移温度 $T_C$ 、飽和磁化 $M_s$ とも増加していることがわかる。転移温度 $T_C$ 以下の窒素温度域での磁化過程の測定によれば、組成の変化に伴う保持力( $H_C$ )の変化は観測されなかった。

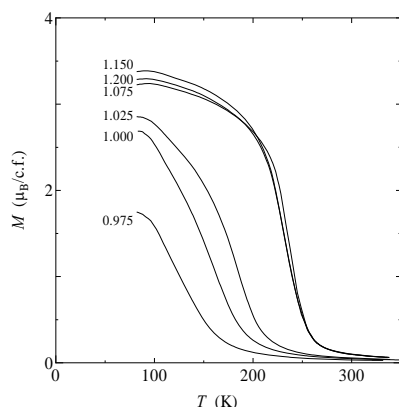


Fig.3 Temperature dependence of the resistivity of L

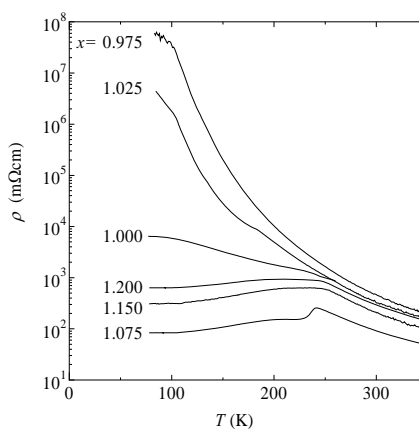


Fig.4 Temperature dependence of the resistivity of L

これに対し、窒素ガス雰囲気中で焼成した試料は全組成域に渡って低温で反強磁性秩序を示した。

図4に大気中で焼成した系の電気抵抗率の温度依存性を示す。Mn量  $x$  が増すにしたがい、系の電気抵抗は減少しconductiveになり、 $x \geq 1.075$  以上では  $T_c$  以下で金属的伝導を示すようになった。一方、窒素ガス雰囲気中で焼成した試料は全組成域に渡って半導体的挙動を示した。

図5に室温で測定した大気中焼成試料のSeebeck係数  $S$  の組成依存性を示す。 $x < 1.075$  では  $x$  とともに  $S$  が増加するのに対し、 $x > 1.075$  では逆に  $x$  とともに  $S$  が減少する振る舞いが観測された。

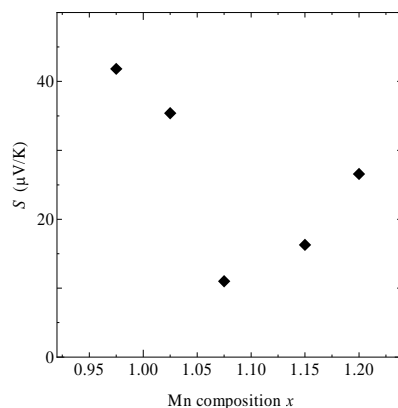


Fig.5 Seebeck Coefficient of  $\text{LaMn}_x\text{O}_3$ .

### 3.考察

非化学量論比組成のペロブスカイトを作成した場合、金属・酸素イオンともにinterstitialに位置することは考えづらいため、結果として金属サイトに空孔が導入されることとなる。 $\text{LaMnO}_3$ の場合、 $x < 1.0$  ではMnサイトに空孔が導入されるが、 $x > 1.0$  では実際には $\text{La}_{1-\delta}\text{MnO}_3$ となりLaサイトに空孔が導入されるものと考えられる。したがって、磁性・伝導に寄与するMnサイトに空孔を導入した場合と、主としてhole数制御に寄与するLaサイトに空孔を導入した場合では物性等に大きな変化が生ずることが期待される。また、空孔の導入によって格子が変形し、それにとまなうMn-O-Mnのボンド角の変化によっても物性の変化が期待される。

X線回折実験の結果からは、結晶構造の大きな変化は観測されなかった。このことより非化学量論比組成としても構造に大きな変化は見られず、ボンド角等の物性に影響を及ぼす結晶構造的な要因はそれほど変化の無いものと思われる。また、単相の得られる組成域が $0.975 \leq x \leq 1.20$ と $x = 1.0$ を境として非対称であったことより、空孔はLaサイトにより導入されやすいものと考えられる。

Mnペロブスカイトでは、系に正孔を導入するとその正孔による二重交換相互作用により、系は低温で強磁性転移にとまなう金属的伝導を示すようになる。今回の系に対する磁化測定および電気抵抗率の測定より、金属サイトを非化学量論比組成とすることによる強磁性の発現および金属的伝導が観測された。このことは、非化学量論比組成による金属サイトへの空孔導入により電荷補償のため $\text{Mn}^{3+}$ の一部が $\text{Mn}^{4+}$ となり系に正孔が導入されたことを示している。それに対して、 $x < 1.0$ の領域では磁性・伝導の双方に正孔濃度の増加を示す振る舞いは観測されなかった。

$x > 1.0$ では非化学量論比組成とした場合、 $\text{LaMn}_x\text{O}_3 \rightarrow \text{La}_{1-\delta}\text{MnO}_3(\text{La}_{1-\delta}^{3+}\text{Mn}_{1-3\delta}^{3+}\text{Mn}_{3\delta}^{4+}\text{O}_3)$ となり、Laサイトの欠損量 $\delta(=1/x)$ に対して名目上 $3\delta$ の正孔が導入されることとなる。この仮定に基づけば、化学量論比からのズレが大きくなるにしたがって系に注入される正孔濃度は増加する筈であるが、実際の測定結果では、転移温度、磁化の大きさともある値以上には増加しておらず、キャリア数の飽和傾向が見られる。この傾向をclearなものとするため、キャリア数制御の手段として一般的に

行われる元素置換系  $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{MnO}_3$  と非化学量論比系  $\text{LaMn}_x\text{O}_3$  との同一の名目正孔濃度での比較を行った。

横軸に名目hole数を縦軸にキャリア数の目安として強磁性転移温度  $T_C$  をとった比較の結果を図6に示す。元素置換系である  $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{MnO}_3$  ではBa置換量  $y$  の増加とともに  $T_C$  が一様に増加してキャリア数の増大が観測されるのに対し、非化学量論比系  $\text{LaMn}_x\text{O}_3$  では名目hole数が増加しても  $T_C$  に飽和傾向が見られ、実質的なキャリア数が飽和していると考えられる。この傾向はSeebeck効果の測定結果にも見ることが出来る。一般にSeebeck係数  $S$  はキャリア数の逆数に比例するが、今回の系では  $x = 1.075$  で  $S$  が最小値をとり、それ以降では再び増加するという振る舞いが観測された。これは  $x \geq 1.075$  でキャリア数が飽和ないし減少していることを示している。また、 $x = 0.975$  では  $x = 1.0$  よりも大きな値を示していることより、有効キャリア数はむしろ減少していると考えられる。

このキャリア数の飽和傾向は金属サイトへの空孔導入で作られた正孔がキャリアとして機能せず、多くが局在してしまっていることを示していると考えられる。すなわち、空格子による格子の周期性の乱れがランダムポテンシャルの原因となり、正孔をtrapしてしまっているものと思われる。このtrappingにより注入された正孔が局在化してしまっており有効キャリアとして機能せず、キャリア数の増加およびそれに起因する二重交換相互作用の強化に繋がらなかったものと考えられる。 $x < 1.0$  と  $x > 1.0$  で物性が非対称であったことについても同様に理解できる。伝導・磁性に直接寄与しないLaサイトに空孔を形成する  $x > 1.0$  ではある程度までキャリアが注入されたのに対し、直接寄与するMnサイトに空孔を形成した場合はMn電子にもたらされるランダムポテンシャルがより強く作用し、結果として全ての正孔が局在化してしまったものと考えられる。

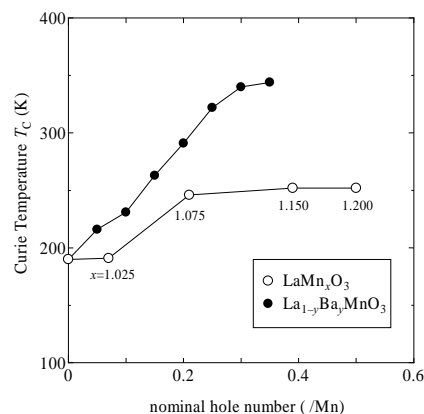


Fig.6 Curie temperature  $T_C$  of  $\text{LaMn}_x\text{O}_3$  and  $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{MnO}_3$  was plotted against the nominal hole number.

## 5. まとめ

非化学量論比組成Mnペロブスカイトを作成し、金属サイトに導入された空孔が系にもたらす影響について研究を行った。組成を非化学量論比とすることにより、金属サイトに空孔が形成され、系に正孔が注入されると予想される。固相反応法により  $0.975 \leq x \leq 1.20$  の組成域で単相の試料を得ることが出来た。系の磁性及び伝導の測定の結果、正孔濃度の増加に伴う二重交換相互作用の強化が観測された。しかしながら、転移温度やSeebeck効果等から見積もったキャリア数は組成から期待される程には達しておらず、格子欠陥に起因するランダムポテンシャルに正孔が捕獲され、キャリアとならず局在化してしまったものと思われる。

## 6. 引用文献

- [1] A.Urushibara, Y.Morimoto, T.Arima, A.Asamitsu, G.Kido and T.Tokura : Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , Phys. Rev. B 51 14103-14109 (1995).
- [2] P.Schiffer, A.P.Ramirez, W.Bao and S.-W.Cheong : Low Temperature Magnetoresistance and the Magnetic Phase Diagram of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , Phys. Rev. Lett. 75, 3336-3339 (1995)
- [3] A.Arulraj, R.Mahesh, G.N.Subbanna, R.Mahendiran, A.K.Raychaudhri and C.N.Rao : Insulator-Metal Transitions, Giant Magnetoresistance and Related Aspects of the Cation-Deficient  $\text{LaMnO}_3$  Compositions  $\text{La}_{1-\delta}\text{MnO}_3$  and  $\text{LaMn}_{1-\delta}\text{O}_3$ , J. Solid State Chem. 127, 87-91 (1996)

- [4] P.S.I.P.N.de Silva, F.M.Richards, F.Cohen, J.A.Alonso, M.J.Matinez-Lope, M.T.Casais, K.A.Thomas and J.L.Macmanus-Driscoll : Effects of high vacancy concentrations on the magnetic properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$ , J. Appl. Phys. 83 394-399 (1997)
- [5] I.O.Troyanchuk, H.Szymczak, N.V.Kasper and A.Nabialek : Magnetic Study of Orthomanganites  $\text{A}_{1-x}\text{MnO}_{3+y}$  (A=La, Eu) with the Perovskite Structure, J. Solid State Chem. 130 171-175 (1997)