

Pr_{0.65}Ca_{0.35}MnO₃における Mn サイトの遷移金属置換効果

電子材料学講座 池部研究室 山崎 哉

背景

現在、巨大磁気抵抗(CMR)効果を示す AMnO₃ の研究は盛んに行われている。これまでの検討から、La_{1-x}Sr_xMnO₃ のように「大きい A-site イオンの場合には強磁性転移温度 T_C は高くなり、T_C 以下で金属的になる。」という事が明らかになっている。これとは対照的に Pr_{1-x}Ca_xMnO₃ のように小さい A-site イオンをもつ Mn 酸化物は絶縁体であり、磁場を加えない低温では電荷整列(CO)を伴う。Pr_{1-x}Ca_xMnO₃ に 7 T の磁場を加えると 0.3<X<0.4 の場合に低温で AFMI(antiferromagnetic insulating)から FMM(ferromagnetic metallic)への相転移がある事が報告されている。また Mn サイトを Cr,Co,Ni,Fe などの金属で置換することで、低温の CO 相が磁場を加えた場合と同様に崩壊することが報告されている。

目的

池部研究室では昨年度、Pr_{1-x}Ca_xMnO₃ の磁気的な相図について、検討を行ったが、本研究ではそのうち CE-type と呼ばれる磁気構造を有する Pr_{0.65}Ca_{0.35}MnO₃ の Mn サイトを Co,Cr,Ni,Fe などの遷移金属で置換した Mn 酸化物を作製し、電気抵抗率と磁化を測定して、CO 相の崩壊に対する効果を調べた。

方法

試料は Pr₆O₁₁,CaCO₃,Mn₃O₄ と Co₃O₄,Cr₂O₃,NiO,Fe₂O₃ を秤量して混合させ、Pr_{0.65}Ca_{0.35}MnO₃ の Mn-site を Cr,Fe,Ni(2%~6%)および Co(1~10%)により置換した試料を固相反応法により作成した。電気抵抗率の測定は 4 端子法で、磁化の測定は SQUID 磁束測定装置を用いて 0.5T の磁界中で測定した。

結果

図 1 に、Mn サイトを Co で置換した試料の、磁化 M と温度 T の関係を示す。Co1%置換での M(T) は T_{CO}=210K 付近でピークがみられたが、Co 濃度が増す(X>0.01)と、その電荷整列相は消失し、低温にて磁化の急激な上昇(強磁性転位相)があり、Co4%置換を境に磁化の上昇は緩やかになる。図 2 に Co 置換での電気抵抗率 ρ と温度 T の関係を示す。まず、低温から 300K までの ρ (T)を測定し、

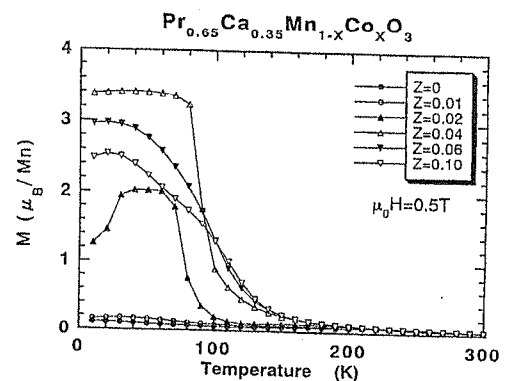


図 1

続けて 300K から低温までの $\rho(T)$ を測定した結果、ヒステリシス曲線が得られた。Co1%置換では電荷整列相 ($T_{co}=210K$) が存在し、さらに低温にて金属的な振舞いに変わった。しかし、2%以上の Co を置換すると、その電荷整列相は見えなくなり Co1%置換と同様、金属的な振舞いをみせた。Co の濃度が増すと、その電荷整列相は融解したままで、 $\rho(T)$ の最大値はより小さく、かつ、 T_c はより高温側に移る。そして濃度が Co10% になると金属的なふるまいをみせる事はなく、半導体的なふるまいを見せた。

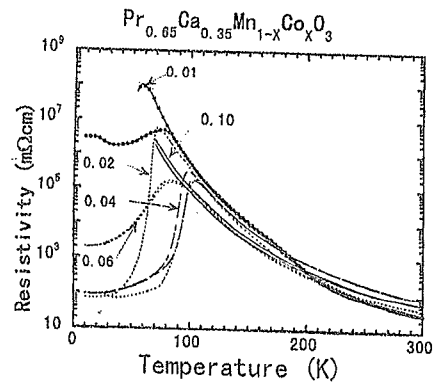


図 2

図 3、図 4 に遷移金属(Co,Cr,Ni,Fe)4%置換での $M(T)$ 特性、 $\rho(T)$ 特性を示す。低温で Co,Cr,Ni は強磁性的かつ金属的な振舞いが現れ、 $M(T)$ の勾配、 $\rho(T)$ の極大値が共に最も高いのは、Co 置換であった。Fe 置換では、磁化は緩やかに上昇し、電気抵抗率には金属的な振舞いは現れなかった。

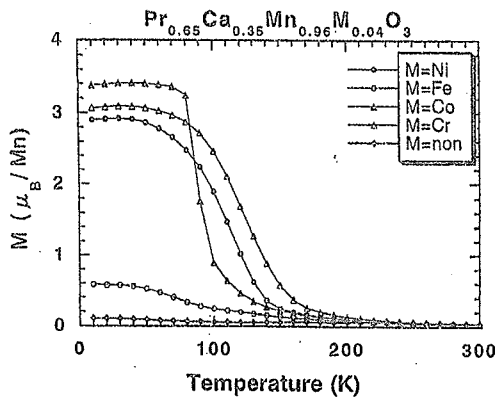


図 3

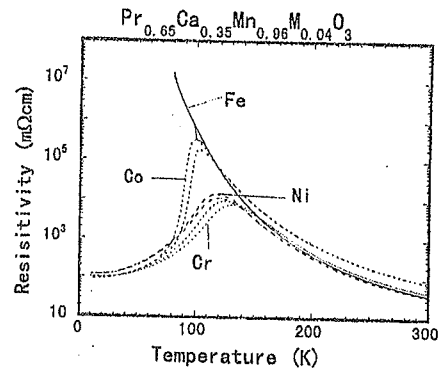


図 4

考察

$Pr_{0.65}Ca_{0.35}MnO_3$ でみられた電荷整列相は、Mn サイトに遷移金属(Co,Cr,Ni,Fe)を置換 ($X>1\%$) すると融解することがわかった。これは $\rho-T$ 曲線のヒステリシスが得られたことにより、構造相転移を伴う 1 次の相転位があると考えた。

他の報告例(Co,Cr 置換の「 $Pr_{0.5}Ca_{0.5}Mn_{1-x}M_xO_3$ の $\rho(T), M(T)$ 特性」) と比べると、 $M(T)$ と $\rho(T)$ の振舞いは、報告例と明らかに異なるデータではなかった。しかし、それとは別で報告されている Fe 置換の「 $Pr_{0.6}Ca_{0.4}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ の $\rho(T), M(T)$ 特性」では、 $X \geq 2\%$ になると CO 相は破壊し、 $1\% < X < 4\%$ の範囲で金属的なふるまいを伴う強磁性転移相が現れるが、今回測定した $Pr_{0.65}Ca_{0.35}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ ($X=2\%, 4\%, 6\%$) では、Fe2% を置換しても電荷整列の異常は確認でき、2%, 4%, 6% 置換では、磁化の緩やかな上昇はみられたものの、金属的なふるまいは現れなかった。