

RE_{1-x}AE_xMnO₃(X~0.9)のキャント磁性と輸送特性

材料物性工学専攻 池部研究室 王子田修一

・序論

ペロブスカイト型Mn酸化物(RE_{1-x}AE_x)MnO₃ (REは希土類イオン、AEはアルカリ土類イオン) は電子、スピン、格子間の相互作用により、強磁性転移、電荷整列相転移などが見られ、さらには巨大磁気抵抗効果といった現象も見られる。一方、Bi_{1-x}Ca_xMnO₃、Sm_{1-x}Ca_xMnO₃のようにRE元素の種類によらず、X=0.9近傍(すなわち電子ドープ領域)でキャント強磁性と負の磁気抵抗(MR)効果を示すことが報告されているが、REイオンをLaにしたLa_{1-x}Ca_xMnO₃など、他のREイオンで置換した場合の報告例やAEイオンをSrにした場合の報告例は存在しない。電子ドープ領域でのキャント磁性が何により決まっているか、X=0.9という組成に特別な意味があるのかなど、明らかにされていない問題が多く存在する。

・目的

本研究ではLa_{1-x}Ca_xMnO₃(0.7≤X≤1.0)焼結試料を作製し、磁化及び電気抵抗率の測定、磁場中の電気抵抗率の測定からキャント反強磁性(CAF)相及びMR効果の観測を行った。また、RE=La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy、AE=Sr, (Ca_{1-z}Sr_z), Caを用いた試料を作製してLCMO系と同様の実験を行い、イオン半径の違いがキャント磁性にどのように影響するのか調べた。試料は空气中で1500℃、8時間焼結した後、1500℃、24時間酸素アニールを行った。

・結果及び考察

図1はLa_{1-x}Ca_xMnO₃の磁化の温度依存性である。電荷整列相転移温度T_{CO}はCa量が増えるにつれて低温側へシフトし、X=0.90から電荷整列(CO)相が消失している。X≥0.85では110K~130K程度にキャントした反強磁性転移温度T_{CAF}を示し、10Kにおける飽和磁化M_SはX=0.90で最大値をとった。理論上、X=0.90ならば飽和磁化M_Sが3.1μ_B/Mn(=(1-X)×4μ_B+X×3μ_B)となるが、10KのM_Sでも0.8μ_B/Mnと小さい値であるため、他ではキャント強磁性と言っているが、我々はキャントした反強磁性(CAF)と定義した。また、大きな負のMR効果をX=0.875, 0.90のT_{CAF}以下で示すことが確認された。

図2は、X=0.90に固定してCaをSrで置換したLa_{0.10}(Ca_{1-z}Sr_z)_{0.90}MnO₃の磁化の温度依存性である。Caよりイオン半径が大きいSrを加えていくことで磁化の絶対値は減少し、わずか5%置換するだけでT_{CO}が出現する。さらにSrをドープ

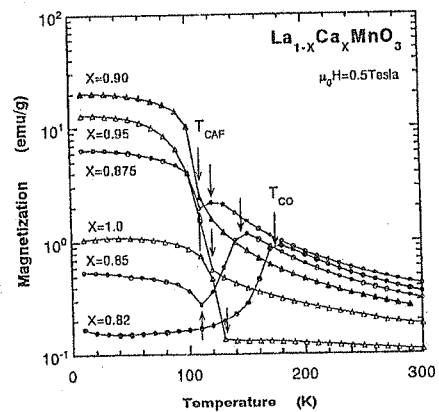


図 1

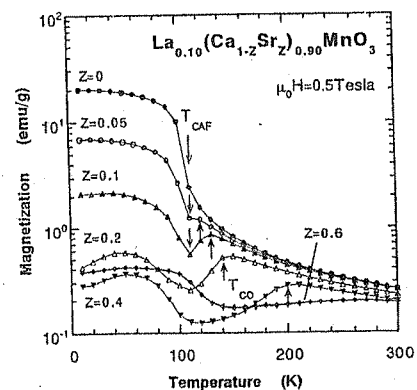


図 2

していくと、 T_{CO} が高温側へシフトしながらはつきりと示されてくるのに対して、LCMO系でも見られる110K程度の T_{CAF} はSrをドープしていくにつれて消失していく。

LCMO系、PCMO系及び $La_{1-x}(Ca_{0.8}Sr_{0.2})_xMnO_3$ の10Kにおける M_S のホール濃度依存性を図3に示す。CAF相が出現する範囲はLCMO系とPCMO系共に $0.875 \leq X \leq 0.95$ となった。 M_S は共に $X=0.90$ で最大となり、ペロブスカイト構造のAサイト(= $RE_{1-x}AE_x$)の平均イオン半径がわずかに小さいPCMO系の方が、 $0.4(\mu_B/Mn)$ 程度大きい値をとることがわかった。しかし $La_{1-x}(Ca_{0.8}Sr_{0.2})_xMnO_3$ の M_S は $X=0.95$ で最大値をとることから、 $X=0.9$ という組成に特別な意味を持たないと考えられる。

図4はLCMO系とPCMO系の磁場中で測定(FC)した ρ の結果から10Kにおける電気導電率の増加 $\Delta\sigma(=\sigma(5T)-\sigma(0T))$ を求め、Ca濃度依存性で示したグラフである。LCMO系、PCMO系共に M_S が最大になる $X=0.90$ で $\Delta\sigma$ も最大となり、LCMO系の方が磁場の影響を大きく受けていることがわかる。LCMO系は $X=0.90, 0.95$ 、PCMO系は $0.875 \leq X \leq 0.95$ で電気導電率の増加を示すため、Aサイトの平均イオン半径が小さいPCMO系は $X=0.875$ からCAF相が出現していることがこの測定からもわかった。

様々な磁化の測定結果から、ホール濃度のAサイトの平均イオン半径依存性を図5に示す。CAF相を黒丸、CO相を白丸で示した。CAF相は、Aサイトの平均イオン半径を小さくすると少ないホールドープで出現することがわかり、 $X=0.9$ という割合には本質的な意味をもたないことがわかった。

・まとめ

磁化の測定から、 $RE_{1-x}AE_xMnO_3(X \sim 0.9)$ のAサイトの平均イオン半径が $1.17 \sim 1.23 \text{ \AA}$ の範囲内でキャントした反強磁性相が出現し、MR効果も観測された。さらにAサイトの平均イオン半径の変化が、キャント反強磁性相と電荷整列相の相境界を変化させることもわかった。

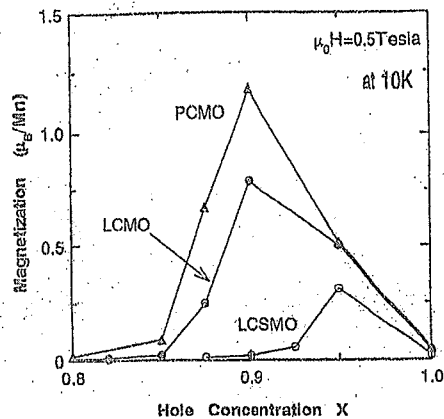


図 3

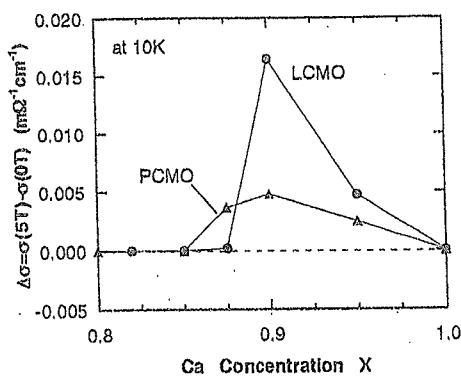


図 4

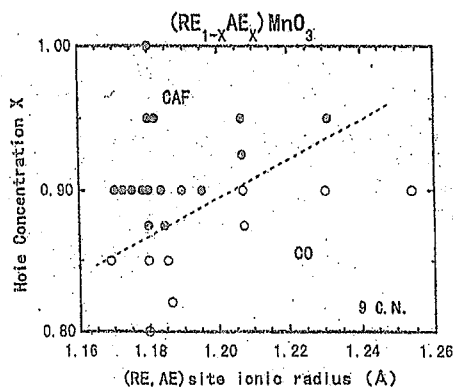


図 5