

1. はじめに

ペロブスカイト型 Mn 酸化物 RE_{1-x}AE_xMnO₃ (RE : La³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺などの 3 価の希土類イオン、AE : Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺などの 2 価のアルカリ土類イオン) において、(RE,AE)サイトの比較的小さいイオン半径を有する Pr_{1-x}Ca_xMnO₃(以下 PCMO 系)は X の広い領域で、Mn³⁺と Mn⁴⁺が空間的に整列した電荷整列(Charge Ordering, CO)相及び軌道整列(Orbital Order, OO)相が安定に存在する。そのため、競合する強磁性金属(Ferromagnetic-Metal, FM-M)相の出現が妨げられているが、磁場印加、もしくは Mn サイトへの遷移金属置換によって CO/OO 相が融解し FM-M 相が出現する。これまでに本研究室でも PCMO 系についての磁場中も含めた電気抵抗率や熱伝導率などの輸送特性を検討し、電子状態および磁性に関する相図を提案してきた。

Mn サイトへの置換効果を含む PCMO 系については数多く報告されているが、Ca 濃度 X と Co 濃度 Z を広範囲変化させた報告例は少なく、また熱伝導率の観点から、磁場印加または Mn サイトへの置換によって出現する FM-M 相転移の違いについて検討されていない。

そこで本研究では Ca 濃度 X の広範囲(0.25 ≤ X ≤ 0.70)における PCMO 系の Mn サイトへの Co(2% ≤ Z ≤ 10%)置換した焼結体試料を作製し、電気抵抗率 ρ (T)測定、磁化 M(T)測定より電子状態および磁性に関する相図を完成させることを目的とする。また、CMR(Colossal Magneto Resistance)発現の原因としてスピンと電荷の結合以外に、それらと結晶格子との結合に着目している。熱膨張 dL/L と熱伝導率 κ (T)を測定し、格子歪みとフォノン散乱の異常について考察する。

2. 実験結果と考察

Fig.1 に Mn サイトへ Co を置換した PCMO(X=0.35)における冷却過程での電気抵抗率と温度の関係を示す。Co を置換しない Z=0 の場合、T_{CO}=220K 付近にて CO 相出現による電気抵抗率の異常が急激な上昇となって現れるが、Co を 2%~10%置換するとその異常はなくなり、Co10%置換を除いて Co2%,4%,6%置換では Co を置換すると、低温で金属的振舞いになった。また、Fig.1 の Inset には磁化と温度の関係を示す。置換しない(Z=0)場合、300K 側から見ていくと電荷整列による磁化の減少(T_{CO}=220K)とスピンの整列に伴う矢印で示す磁化の減少(T_N=160K)が存在し、低温磁化は 0.1[μ_B/Mn]程度である。しかし、Co を Z ≥ 2%置換すると図中の白矢印で示す T_{CO}は消失し、100K 前後において常磁性-強磁性転移が確認できた。その低温磁化は最大で Co4%置換した場合の 3.4[μ_B/Mn]に達した。このように PCMO(X=0.35)に Co を 2%~6%置換すると FM-M 相が出現することがわかった。

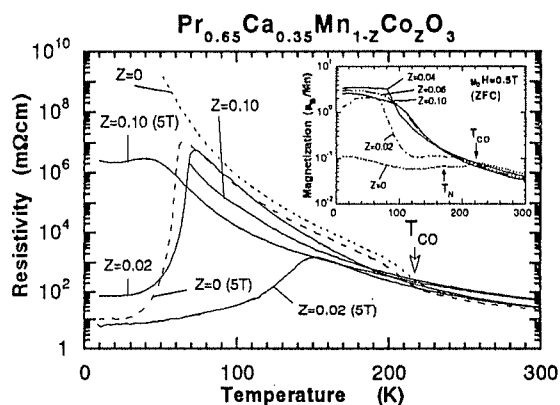


Fig.1 Co置換したPCMO(X=0.35)における電気抵抗率(磁化と温度の関係)

Fig.2 に Co を置換した PCMO(X=0.35)における熱膨張 dL/L と温度の関係を示す。Z=0(0&5T)の場合、温度を下げていくと T_{CO} 近傍で dL/L の収縮が妨げられている。もし CO の影響がなければ図中の接線に似た、もしくはそれよりも緩やかで単調な dL/L の収縮になるはずである。この Z=0 に 5T の磁場を印加すると黒矢印で示す FM-M 相への転移温度(以下 T_c)以下で dL/L の急激な減少が起こる。一方、Co を置換した試料では高温側で収縮が妨げられる事はなく dL/L は単調に収縮し、T_c 以下で急激に収縮した。

Fig.3 に冷却過程での Co を置換した PCMO($X=0.35$) における熱伝導率 κ と温度の関係を示す。ゼロ磁場において $Z=0$ の場合、 $T_{co}=220\text{K}$ 付近で非常にわずかな異常があるだけで熱伝導率 $\kappa(T)$ は温度の低下と共に単調に減少するだけであった。しかし $Z=0.02, 0.04$ の場合は共に、 $M(T), \rho(T)$ 測定から得られた T_c 以下で $\kappa(T)$ は劇的に変化し、磁場印加(5T)すると $\kappa(T)$ の変化は高温側で起こり、さらに顕著に増大する。このような $\kappa(T)$ の振舞いは、FM-M 相転移が存在する他の Mn 酸化物と類似している。この $\kappa(T)$ の増大はフォノン成分 $\kappa_{ph}(T)$ が原因であり、CE-type の CO 相から FM-M 相へ転移で起こる格子の異常と関連して考える。また、 $\kappa(T)$ の増大はキャリアの伝導性の増大による Jahn-Teller 歪みの緩和とも関連しているのだろう。しかし、 $\rho(T)$ 測定と $M(T)$ 測定から FM-M 相が出現したようにみえた Co6%置換試料での dL/L と $\kappa(T)$ の測定結果は Co2%, 4%置換試料と比べ大きく異なり、Co6%置換の場合、 dL/L の急激な収縮は弱まり、 $\kappa(T)$ の増大は消失した。この試料の場合、試料全体が FM-M 相にはなっていないと考えられる。

Fig.4 に Co を置換した試料 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_3$ の相図を示す。Co を置換しない PCMO での CO 相出現による $\rho(T), M(T)$ の異常が確認された範囲は $X \geq 0.35$ であったのに対し、Co($2\% \leq Z \leq 6\%$) を置換するとその範囲は狭くなり $X \geq 0.50$ である。また、PCMO 系に Co を置換すると FM-M 相が $0.35 \leq X \leq 0.45$ の範囲で出現し、置換する Co 濃度が増すと FM-M 相転移温度と CO 相転移温度は低くなる傾向がある。一方、Co10%置換試料の場合は X の全領域において $\rho(T)$ 曲線が金属的に振舞う事はなかった。

3. まとめ

T.Katsufuji 等によって報告された Cr 置換試料は $0.35 \leq X \leq 0.55$ の範囲で FM-M 相の出現するのに対し置換試料では FM-M 相が $0.35 \leq X \leq 0.45$ の範囲で出現した。つまり、Cr 置換と比べ Co 置換試料は X の狭い範囲で I-M 転移が起こる。Kimura 等の報告によると、 $\text{Nd}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ の Mn サイトに Cr を置換すると CO 相と FM-M 相が共存した 2 相共存状態になっているとされている事から、PCMO 系に Co を置換した場合にも $Z=0.06$ で見られる dL/L と $\kappa(T)$ の測定結果からその可能性が十分にあり、Cr よりも Co 置換のほうが X の狭い範囲で CO を消失させていると考えることができる。

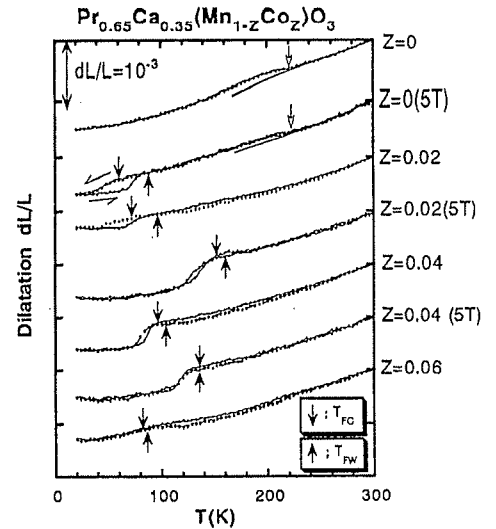


Fig.2 Co置換したPCMO($X=0.35$)における熱膨張と温度の関係

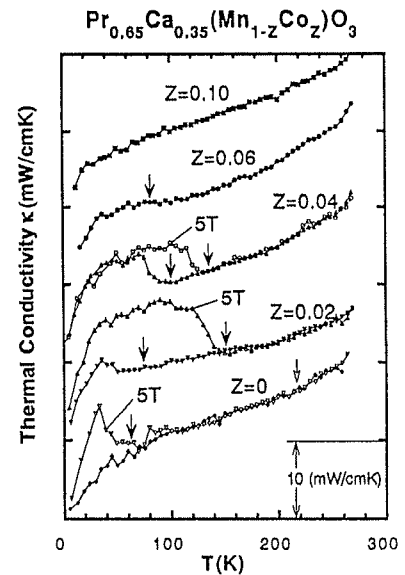


Fig.3 Co置換したPCMO($X=0.35$)における熱伝導率と温度の関係

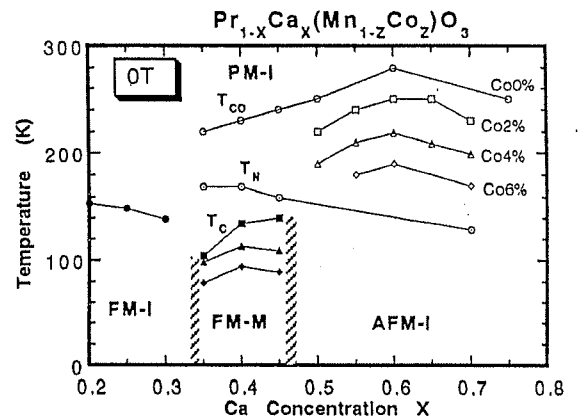


Fig.4 Co置換したPCMO系における相図