

Pr_{0.65}Ca_{0.35}MnO₃における Mn サイトへの置換効果

材料物性工学科 池部研究室 藤原 篤

1. 目的

現在、巨大磁気抵抗(CMR)効果を示すペロブスカイト型酸化物 AMnO₃ の研究は基礎物性、応用の両面から盛んに行われている。その中で、A サイトのイオン半径が小さい Pr_{1-x}Ca_xMnO₃系 0.3 ≤ x ≤ 0.65 では高温で常磁性絶縁体であり、磁場を加えない低温では電荷整列(CO)相転移を示す絶縁体であるが強磁場下では強磁性金属状態へ転移する。池部研究室ではこれまでに、Pr_{0.65}Ca_{0.35}MnO₃における Mn サイトへの Co や Cr などの遷移金属置換効果の研究を盛んに行ってきたが、電子配置が閉殻である元素の置換効果は研究されていなかった。そこで本研究では、3d⁰ 及び 3d¹⁰ 軌道の電子配置をとる Ti⁴⁺ (3d⁰), Ga³⁺(3d¹⁰), Zn²⁺(3d¹⁰)に注目し、これらの元素を置換して、3d 電子の数と金属-絶縁体転移の関係を検討した。

2. 実験

Pr_{0.65}Ca_{0.35}Mn_{1-y}M_yO₃(y=0,0.02,0.04,0.06,0.08,0.1; M=Ti, Ga, Zn)多結晶は標準的な固体反応法で作製した。Pr₆O₁₁, CaCO₃, Mn₃O₄, TiO₂, Ga₂O₃, ZnO を秤量して混合させて、900°Cで24時間仮焼きしたのち、粉碎して、ペレット状に押し固めた。その後、1450°Cで8時間空气中で本焼きした。電気抵抗率は直流4端子法で、磁化測定は超伝導量子干渉素子(SQUID)磁束計を用いて、0.5Tの外部磁場で測定した。磁場中の電気抵抗率は、液体 He フリーな 5T 超伝導マグネットを用いて測定した。

3. 結果

図 1(a)は Pr_{0.65}Ca_{0.35}Mn_yTi_{1-y}O₃ 多結晶のゼロ磁場中及び 5T の磁場中抵抗率の温度依存性を示して、図 1(b)は磁化の温度依存性を示している。T_{CO}(=220K)は電荷整列転移温度、T_N(=165K)は反強磁性転移温度、T_{CA}(=125K)はスピンキャント温度である。図 1(a)によると、Pr_{0.65}Ca_{0.35}MnO₃ は T=220K 付近で電荷整列相転移が見られる。ゼロ磁場中、この試料は、抵抗率は金属-絶縁体(I-M)転移を示さず、低温まで半導体的な振る舞いをした。y=0.02 では、T=220K 付近で抵抗率の急激な増加が残り、電荷整列相の崩壊は見られなかった。しかし、磁化から見ると、T=220K 付近で磁化の減少が見られない

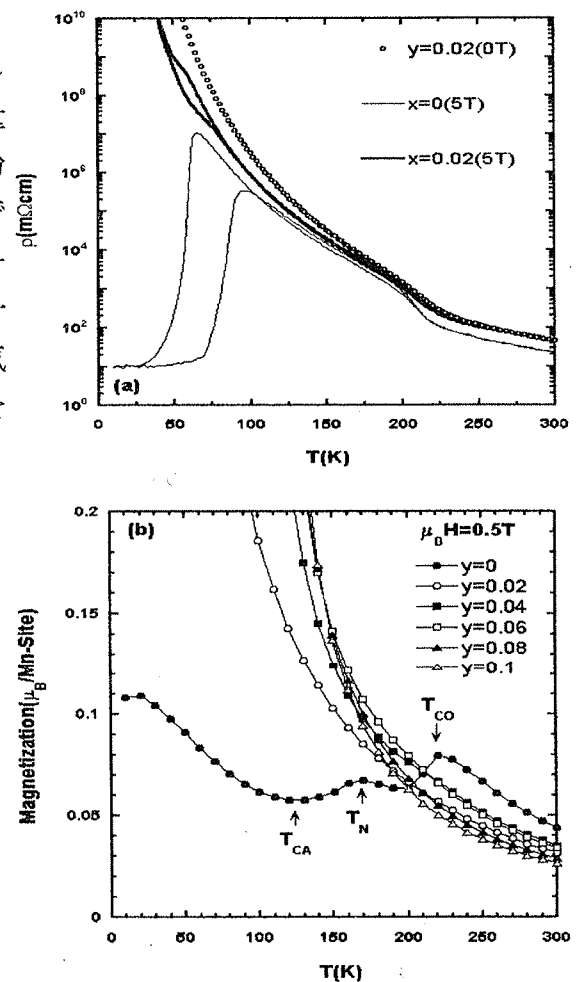


図 1:(a)Pr_{0.65}Ca_{0.35}Mn_yTi_{1-y}O₃ の 0T 及び 5T 中の磁場中抵抗率の温度依存性 (b)磁化の温度依存性

ため、電荷整列相はある程度崩壊していると考えられる。 $y \geq 0.04$ になると明らかな電荷整列相の崩壊が見られた。また、低温で急激な磁化の上昇が見られ強磁性が出現した。5T の磁場中では、 $y=0.02$ のとき、 $T=90\text{K}$ 付近に小さなヒステリシスが見られた。 $y \geq 0.04$ ではゼロ磁場中に比べて抵抗率が減少すること以外は、何の変化も見られなかった。図 2(a) は $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Mn}_y\text{Ga}_{1-y}\text{O}_3$ 多結晶体のゼロ磁場中及び 5T の磁場中抵抗率の温度依存性を示している、図 2(b) は磁化の温度依存性を示している。図 2(a) によると、ゼロ磁場中で、金属-絶縁体転移をしないで、低温まで半導体的な振る舞いをした。 $y \geq 0.02$ すでに電荷整列相は確認出来ない。しかし、磁化から見ると、 $y=0.02$ では、電荷整列相が残っていた。 $y \geq 0.04$ では、電荷整列相は崩壊がみられた。これもまた、低温で急激な磁化の上昇が見られた。5T の磁場中では、 $0.02 \leq y \leq 0.06$ で、金属-絶縁体転移が見られた。その転移温度は Ga を添加するにつれて、低下していった。また、 $y=0.02$ で見られる大きなヒステリシスも、徐々に小さくなった。 $y \geq 0.08$ になると、Ti の場合と同じく、抵抗率の減少以外は何も変化がなかった。図 3 は $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Mn}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}_3$ 多結晶体のゼロ磁場中及び 5T の磁場中抵抗率の温度依存性を示す。ゼロ磁場中では、 $y \geq 0.02$ で電荷整列相の崩壊が見られた。5T の磁場中では、 $0.02 \leq y \leq 0.04$ の範囲で、金属-絶縁体転移が見られた。ヒステリシスは添加していくにつれて小さくなった。 $y \geq 0.06$ では、Ti や Ga のように抵抗率の減少以外、変化がなかった。

4. まとめ

Ti、Ga、Zn を置換した試料は、ゼロ磁場中抵抗率は全て半導体的な振る舞いをして、金属転移は見られなかった。これらの試料に 5T の磁場を印加した場合、抵抗率は減少した。3d¹⁰ 軌道の Ga³⁺、Zn²⁺ を置換した場合、金属-絶縁体転移が見られた。しかし、3d⁰ 軌道の Ti⁴⁺ を置換した場合、ゼロ磁場中抵抗率と磁化の結果は Ga、Zn とほとんど相違なかったが、低温で Ti⁴⁺ の強磁性的寄与にも関わらず、5T の磁場中では金属-絶縁体転移が見られなかった。

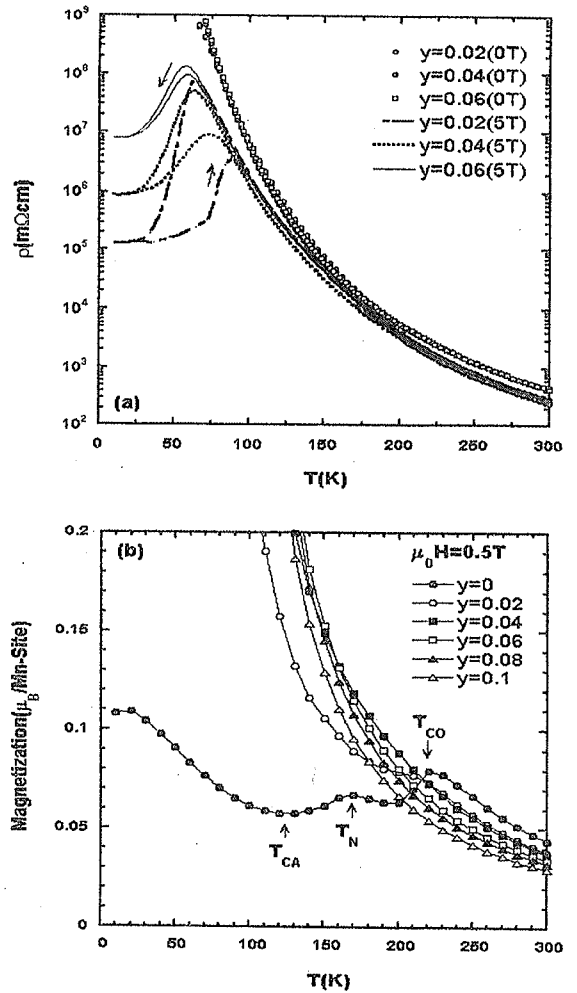


図 2: (a) $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Mn}_y\text{Ga}_{1-y}\text{O}_3$ の 0T 及び 5T 中の磁場中抵抗率の温度依存性 (b) 磁化の温度依存性

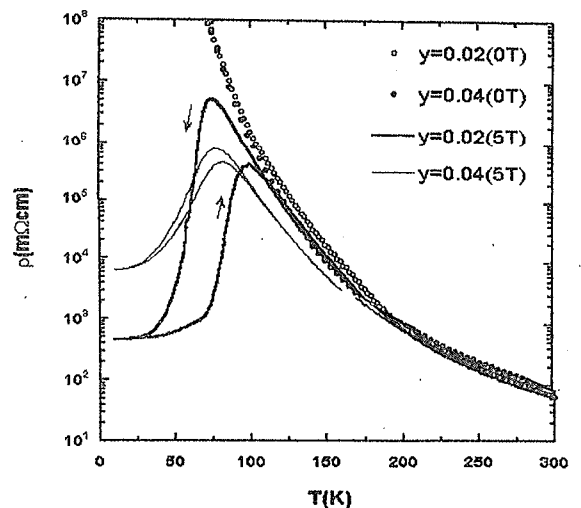


図 3: $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Mn}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}_3$ の 0T 及び 5T 中の磁場中抵抗率の温度依存性