

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

---置換元素の 3d 電子数と金属絶縁体転移の関係---

材料物性工学専攻 池部研究室 熊谷 達也

1. 序論

Pr_{0.65}Ca_{0.35}MnO₃ は電荷整列(charge order; CO)/軌道秩序(obital order; OO)状態や磁場誘起金属絶縁体(I-M)転移などの多彩な物性を示すペロブスカイト型 Mn 酸化物である。この物質の本質的な性質は擬 CE 型 CO と呼ばれる磁気構造の形成による反強磁性絶縁体である。しかし、Mn サイト(B サイト)に少量の不純物元素 A=Mg, Al, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Mo, Ru, In, Sn をドーピングすることにより磁氣的、電氣的輸送特性が劇的に変化する。本研究は Pr_{0.65}Ca_{0.35}MnO₃ において Mn サイトの置換によって引き起こされる低温の相転移が置換元素の d 電子数の違いによって分類できる可能性があり、これを実験的に明らかにすることを目的とする。

2. 実験

Pr_{0.65}Ca_{0.35}Mn_{0.96}A_{0.04}O₃ は化学量論的組成で原料粉を混合した後、仮焼きし約 1500°C で焼結した。これらの試料の X 線回折パターン、磁化 M と電気抵抗率 ρ の温度依存性を測定した。また結晶構造及び格子定数は Rietveld 法により精密化した。

3. 実験結果と考察

図.1 に Pr_{0.65}Ca_{0.35}Mn_{0.96}A_{0.04}O₃ (A=Co³⁺, Cr³⁺, Ni³⁺, Ru⁴⁺) の ρ (上図) と M (下図) の温度依存性を示す。置換元素イオンの価数は格子定数と単位格子の体積の置換濃度依存性を調べることにより決定した。ノドープの Pr_{0.65}Ca_{0.35}MnO₃ は転移温度 T_{CO} = 220K 以下で CO 状態を形成する。CO 相では Mn³⁺ と Mn⁴⁺ が特定の格子サイト上に秩序化し、低温で反発的なクーロン相互作用によって伝導電子がお互いに避けあうように局在する。そのため上図に示すように ρ が飛躍的に増大し、その振る舞いは絶縁体的である。磁氣的性質はネール温度 T_N = 160K で常磁性から反強磁性に転移する。しかし、Mn サイトに不純物元素が置換されると ρ 曲線上から CO によるキックは消失し、さらに 100K-140K の間で I-M 転移が生じる。また同じ温度で磁化が急激に立ち上がり始める。Co³⁺ を 4% ドープしたサンプルは磁化が予想される Mn の自発磁化 (3.65 μ_B) に近い 3.4 μ_B に飽和し、ほぼ完璧な強磁性磁気秩序をもっている。この強磁性と金属伝導性の関係は二重交換と呼ばれる伝導電子を介した局在スピン間の強磁性相互作用によって説明される。Co³⁺, Cr³⁺, Ni³⁺ そして Ru⁴⁺ はそれぞれ t_{2g}⁶e_g⁰, t_{2g}³e_g⁰ (=Mn⁴⁺), t_{2g}⁶e_g¹, t_{2g}³e_g¹ (HS) (=Mn³⁺) または t_{2g}⁴e_g⁰ (LS) の d 電子配置である。すべてが空の e_g 軌道を持ち、さらに Cr³⁺ と Ru⁴⁺ はそれぞれ Mn⁴⁺ と Mn³⁺ と同じ電子配置をしており Mn³⁺ との交換結合を容易にする。この実験結果は 3 個から 7 個の d 電子を持つ不純物イオンが強磁性 I-M 転移を引き起こすのに有利であること示している。

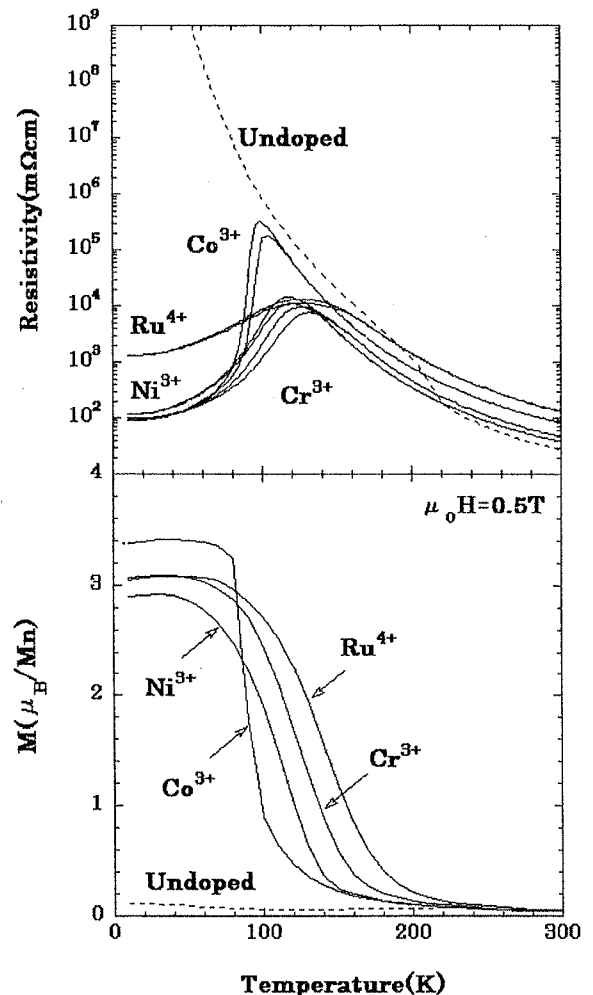


図.1 Pr_{0.65}Ca_{0.35}Mn_{0.96}A_{0.04}O₃ (A=Co³⁺, Cr³⁺, Ni³⁺, Ru⁴⁺) の電気抵抗率(上図)と磁化(下図)の温度依存性

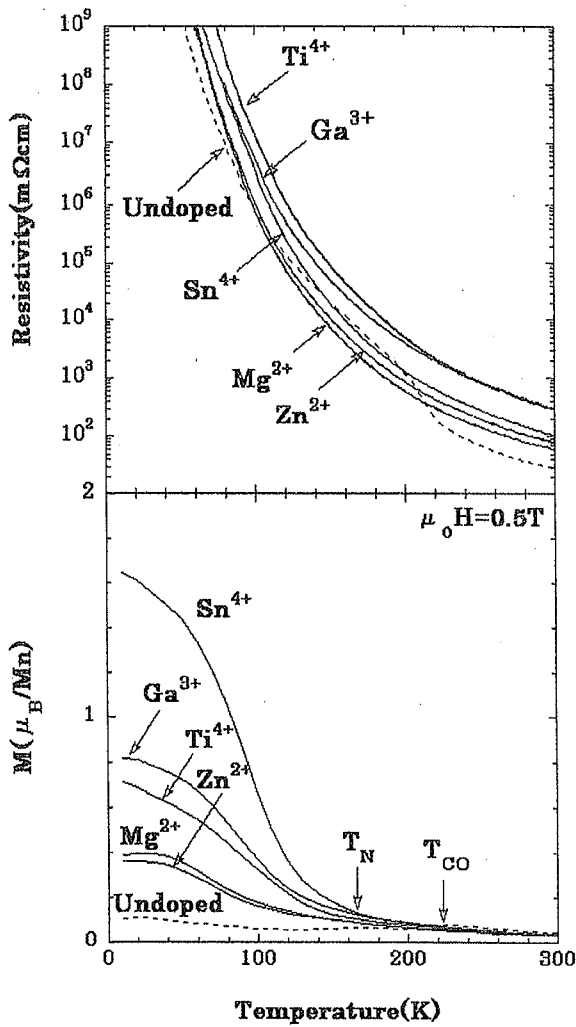


図2 $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Mn}_{0.96}\text{A}_{0.04}\text{O}_3$ ($\text{A}=\text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Sn}^{4+}$) の電気抵抗率(上図)と磁化(下図)の温度依存性

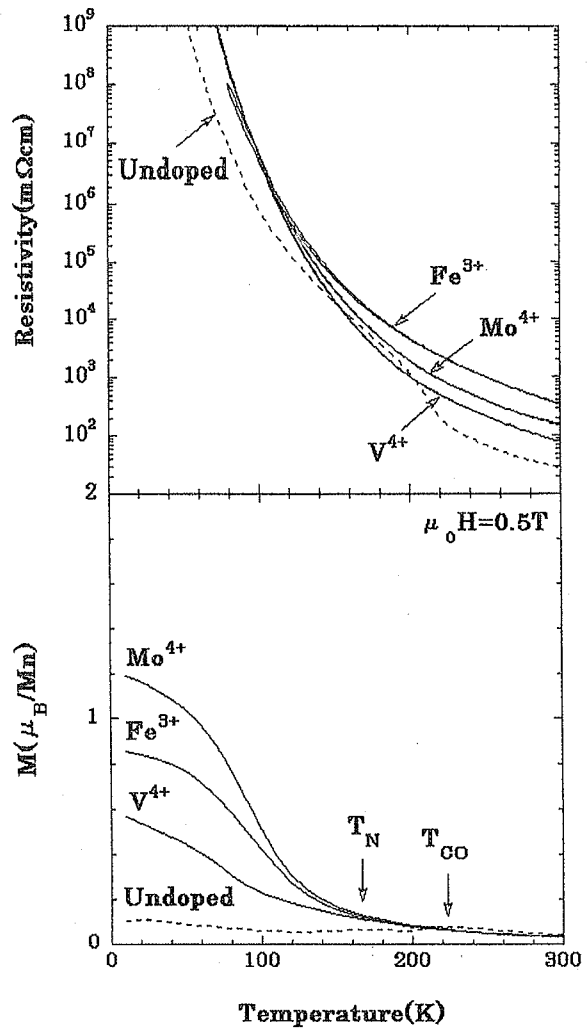


図3 $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Mn}_{0.96}\text{A}_{0.04}\text{O}_3$ ($\text{A}=\text{Fe}^{3+}, \text{V}^{4+}, \text{Mo}^{4+}$) の電気抵抗率(上図)と磁化(下図)の温度依存性

図2に $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Mn}_{0.96}\text{A}_{0.04}\text{O}_3$ ($\text{A}=\text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Sn}^{4+}$) の ρ (上図) と M (下図) の温度依存性を示す。d軌道に電子が存在しない元素 d^0 ($\text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{4+}$)、d軌道に10個の電子をもつ元素 d^{10} ($\text{Zn}^{2+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$) をドーブすると CO 状態が崩壊し $T_{\text{CO}} = 220\text{K}$ 付近のキンは消える。だが、 $\text{Co}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ni}^{3+}$ そして Ru^{4+} を置換したものは対照的に低温の I-M 転移は生じない。また、これらの試料は全体的に常磁性相からおよそ $T_c = 160\text{K}$ で磁化が上昇し始めるが比較的小さな値に収束する。 T_c 以下の相は通常の強磁性相ではなくある種の秩序相(例えばスピングラス絶縁体)であると考えられる。

図3に $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Mn}_{0.96}\text{A}_{0.04}\text{O}_3$ ($\text{A}=\text{Fe}^{3+}, \text{V}^{4+}, \text{Mo}^{4+}$) の ρ (上図) と M (下図) の温度依存性を示す。d電子をそれぞれ1個または2個持っている $\text{V}^{4+}(d^1)$ と $\text{Mo}^{4+}(d^2)$ そして $t_{2g}^3 e_g^2$ の安定なスピンをもつ Fe^{3+} (high-spin) を置換した場合、 ρ および M の振る舞いは d^0 と d^{10} の電子配置を持つ元素をドーブしたものと酷似している。

ゼロ磁場で I-M 転移を起こさない試料については 5T の磁場中で ρ を測定した。磁場中で I-M 転移を生じたのは $\text{Zn}^{2+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ そして Mg^{2+} を置換したもので、3桁以下の ρ の減少を示した。しかし、 $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ は 5T の磁場で6桁以上の負の磁気抵抗変化を示し、 $\text{Co}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ni}^{3+}$ そして Ru^{4+} 以外の元素置換は CO 相だけでなく磁場誘起強磁性金属相も破壊していることが分かった。

4. 結論

$\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ は Mn サイトの元素置換により強磁性金属相またはスピングラス絶縁体相の2つの相を低温で形成する。どちらの相になるかは置換元素の d 軌道の電子数によって決まる。 d^0, d^1, d^2 そして d^{10} の電子配置を持つ元素はスピングラス絶縁体を、3個から7個の d 電子を持つ元素は強磁性と金属伝導性を誘起する。さらに Fe^{3+} の実験結果から低温で I-M 転移を引き起こすには空の e_g 軌道を持つことが必要条件であると考えられる。