

Pr_{1-x}Ca_xMnO₃ における Mn サイトの Ru 置換効果

平成12年度入学 35番 池部研究室 長坂 佑一

1. 研究の背景及び目的

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 の研究が基礎物性、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) は高温で常磁性絶縁体であり、低温側で電荷整列 (CO) 相転移を示す絶縁体となるが、強磁場下では電荷整列相が崩壊され強磁性金属状態へ転移する。これまで研究室では Pr_{1-x}Ca_xMnO₃ 系における Mn サイトへの様々な遷移金属置換効果を行ってきたが、その中でも 4d⁴ 及び 4d⁵ 軌道の電子配置をとる Ru^{4+/5+} 置換は最も電荷整列相を崩壊させる効果が大いことが明らかになっている。そこで本研究では Ca サイトの dope 量 (X) を 0.65 と 0.8 に対し Ru 置換を詳細に検討した。また、Ru 置換に関してこれまでの研究室での実験結果をまとめ、電荷整列相の崩壊ならびに強磁性金属相の出現について検討する。

2. 実験方法

Pr_{1-x}Ca_xMn_{1-y}Ru_yO₃ (X=0.65, 0.8 ; Y=0.00, 0.04, 0.08, 0.12) 多結晶は固相反応法で作製した。Pr₆O₁₁, CaCO₃, Mn₃O₄, RuO₂ を秤量して混合し、1000°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。

3. 結果と考察

図 1. a) は Ca 濃度 X=0.65 の種々の Ru 置換試料のゼロ磁場中抵抗率の温度依存性を示し、図 1. b) は磁化の温度依存性を示す。図 1. a) より Ru 置換なしの試料は T_{CO}=280K 付近で電荷整列相転移に特徴的な抵抗の増大が見られる。またゼロ磁場中で低温まで半導体的な振る舞いを示した。Y=0.04 では抵抗率の急激な増加は緩和されたが低温まで半導体的な振る舞いをし、電荷整列相の崩壊はみられなかった。Y=0.08, 0.12 では抵抗率の急激な増加はなくなり、金属 - 絶縁体 (I-M) 転移が見られて電荷整列相は崩壊したと考えられる。図 1. b) において、Y=0.04 では 230K 付近に電荷整列相が確認できる。また、抵抗率からはわからなかったが低温で弱い強磁性が出現した。Y=0.08, 0.12 では T_C で立ち上がり急な強磁性金属相を示した。明らかに電荷整列相の崩壊が見られた。図 1. a) b) から X=0.65 のとき Ru の dope 量が増えるに従って電荷整列相は崩壊され易く強磁性金属相を出現させることがわかった。

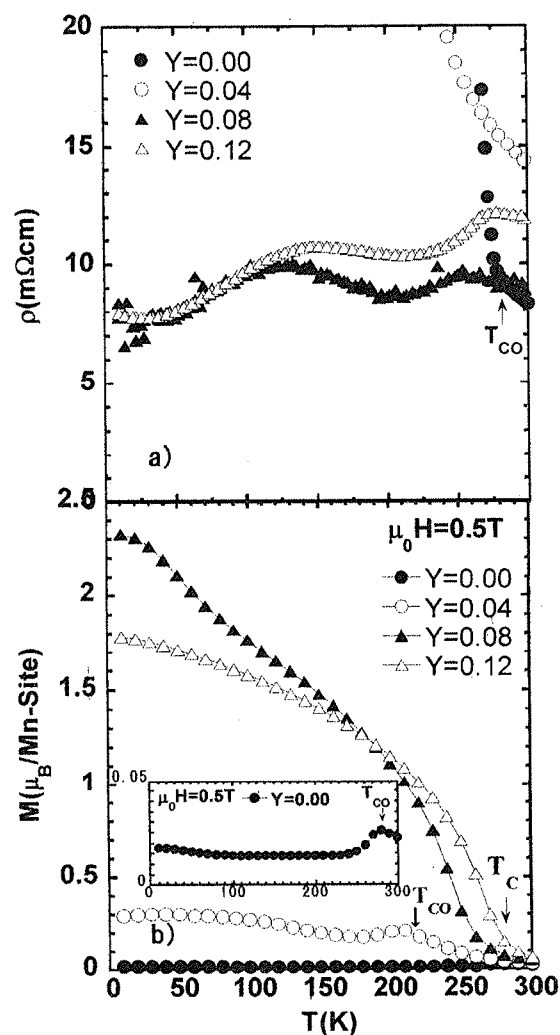


図 1: Pr_{0.35}Ca_{0.65}Mn_{1-y}Ru_yO₃ の
a) 0T 中の抵抗率及び
b) 磁化の温度依存性

図 2.a)は Ca 濃度 $X=0.8$ の種々の Ru 置換試料のゼロ磁場中抵抗率の温度依存性を示し、図 2.b)は磁化の温度依存性を示す。図 2.a)より Ru 置換なしの試料は $T_{CO}=170K$ 付近に電荷整列相転移がみられる。またゼロ磁場中抵抗率では低温まで半導体的な振る舞いを示した。 $Y=0.04$ では低温まで半導体的な振る舞いをした。電荷整列相は崩壊されなかった。 $Y=0.08$ では $150K$ 付近から抵抗率が増加しはじめたが最終的には半導体的な振る舞いにはなれず、電荷整列相は完全には崩壊されなかったと考えられる。 $Y=0.12$ では抵抗率の急激な増加はなくなり、ほぼ金属的な温度変化を示し、電荷整列相は崩壊したと考えられる。図 2.b)によると $Y=0.04$ では $150K$ 付近に電荷整列相が確認できた。 $Y=0.08$ では強磁性相を示し電荷整列相は崩壊されていた。 $Y=0.12$ では強磁性金属相を示し、明らかに電荷整列相は崩壊された。図 2:a)b)から同様に Ru の dope 量が多くなるにつれて電荷整列相は崩壊し易く、強磁性金属相が出現し易い。また Ca の dope 量 $X=0.8$ より $X=0.65$ のほうが Ru を dope したとき電荷整列相を崩壊し易いことがわかる。

図 3:a)は Ru なしの試料、b)は Ru4%置換した試料の PCMO 系の相図を示す。 T_C , T_{IM} , T_{CO} はそれぞれ強磁性、金属-絶縁体、電荷整列の各転移温度である。図 3:a)より ($0.35 \leq X \leq 0.8$) では ($170K < T_{CO} < 280K$) で電荷整列相が見える。図 3:b)では ($0.35 \leq X \leq 0.5$) のとき ($170K < T_C < 250K$) で電荷整列相は崩壊され強磁性相が出現し、($0.35 \leq X \leq 0.8$) では ($126K < T_{IM} < 240K$) で金属-絶縁体転移を示した。($0.65 \leq X \leq 0.8$) では電荷整列相は崩壊しなかった。

4. まとめ

$X=0.65, 0.80$ とともに Ru 置換量 $Y=0.04$ のときゼロ磁場中抵抗率は半導体的振る舞いで電荷整列相は崩壊されなかった。 $Y=0.08, 0.12$ では金属-絶縁体転移を示し電荷整列相は崩壊され、強磁性相がみられた。また、これまでの実験結果から ($0.35 \leq X \leq 0.5$) では電荷整列相は崩壊され易く強磁性相転移がみられた。($0.65 \leq X \leq 0.8$) では電荷整列相は崩壊しにくいことがわかった。

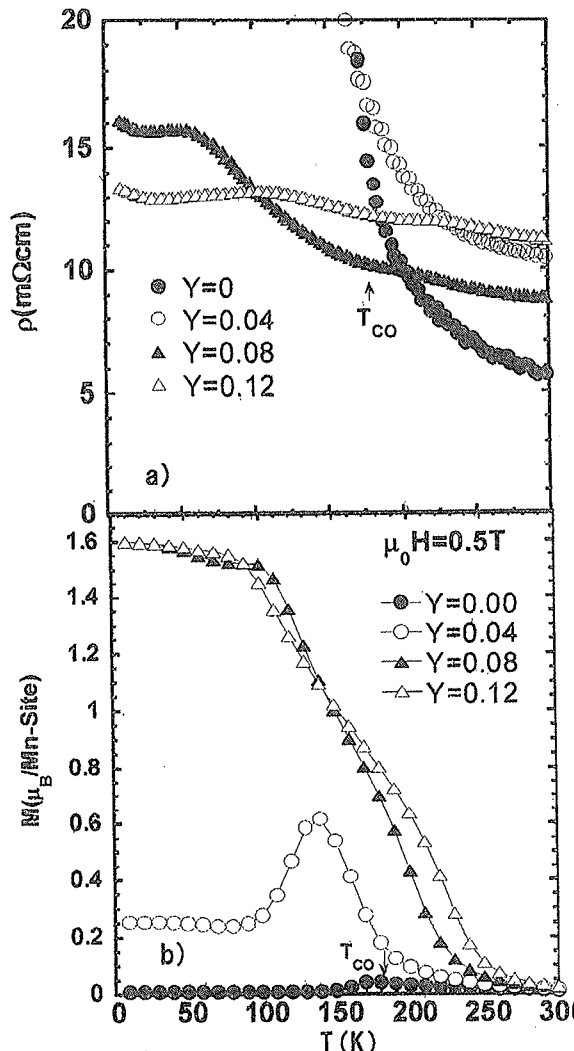


図 2 : $Pr_{0.2}Ca_{0.8}Mn_{1-Y}Ru_YO_3$ の
a) 0T 中の抵抗率 及び
b) 磁化の温度依存性

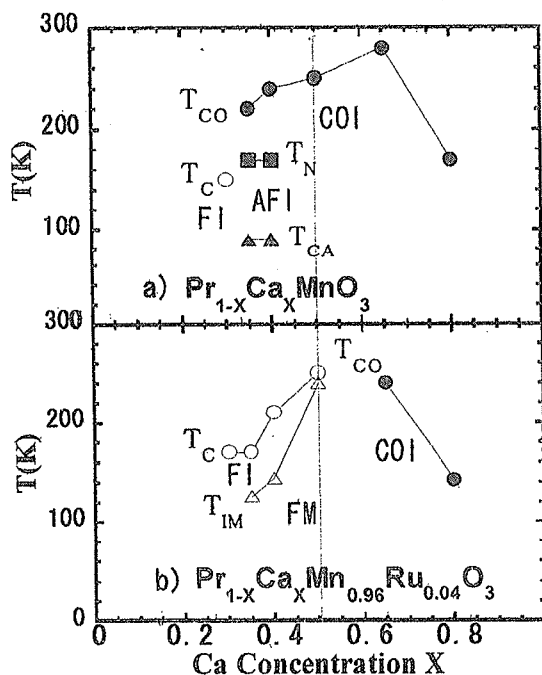


図 3: a) $Pr_{1-X}Ca_XMnO_3$ の相図

b) $Pr_{1-X}Ca_XMn_{0.96}Ru_{0.04}O_3$ の相図