La_{0.7}Pb_{0.3}(Mn,Zn)O₃ における金属-絶縁体転移と Zn による磁気希釈 Metal-Insulator Transition in Magnetic Diluted Manganite La_{0.7}Pb_{0.3}(Mn,Zn)O₃

加納忠彦・神原陽一・的場正憲

慶應義塾大学理工学部物理情報工学科 〒 223-8522 横浜市港北区日吉 3-14-1

T. Kanoh, Y. Kamihara, and M. Matoba

Department of Applied Physics and Physico-Informatics, Keio University,
3-14-1 Hiyoshi, Yokohama 223-8522, Japan

We studied the electronic properties of Zn doping on the Mn site in the colossal magnetoresistance (CMR) material La_{0.7}Pb_{0.3}MnO₃ ($x \leq 0.3$). Small nonmagnetic Zn²⁺ (d^{10}) doping or magnetic dilution tends to separate the system into ferromagnetic clusters, weakening the long-range ferromagnetic order and reducing the Curie temperature. The spin polarizability of the $x = 0-0.3$ samples is estimated to be 0.97-1.00, indicating that the $x = 0-0.3$ samples are spin-polarized materials in which the conductivity is dominated by single-spin charge carriers. Small doping ($x \geq 0.1$) induces the metal-insulator transition and destroys spin-polarized metallic state with long-range ferromagnetic order.

Key words: perovskite manganites, magnetic dilution, CMR, spin-polarized material, metal-insulator transition

1. はじめに

ペロブスカイト型構造を持つ La_{1-x}A_xMnO₃ (A=Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Pb²⁺ など) において巨大な負の磁気抵抗 (colossal magnetoresistance: CMR) が発見されて以来, CMR 効果とそれにまつわる 2 重交換相互作用, 超交換相互作用などの各種相互作用に対して集中的な研究が行われてきた^{1)~3)}. これらの系で磁性や電気輸送を支配している Mn³⁺-O²⁻-Mn⁴⁺ (MOM) 間に働く相互作用を理解する上で Mn サイトに他の原子を置換することが重要な方法の一つとなってくる. これまで磁性原子である Fe や Co などの置換効果に対する研究がなされてきたが, ここにきて非磁性原子である Ti や Al などを置換した La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{1-x}Ti_xO₃⁴⁾, La_{1-y}Sr_yMn_{1-x}Al_xO₃^{5),6)} に対する研究がなされていて, La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{1-x}Ti_xO₃ では $x \geq 0.1$ で, La_{0.825}Sr_{0.175}Mn_{1-x}Al_xO₃ では $x \geq 0.03$ でそれぞれ金属-絶縁体転移を起こすと報告されている. そこで我々は未だなされていない, Ti⁴⁺, Al³⁺ と同じ非磁性原子の Zn²⁺ による置換効果に着目し, 母物質に La_{0.7}Pb_{0.3}MnO₃ を用いて, Zn による磁気希釈と共にホールドーピングという観点から研究を行った.

ここで, La_{0.7}Pb_{0.3}MnO₃ の電子構造について簡単に触れておこう. 母物質である LaMnO₃ は Mn³⁺ ($t_{2g}^3 e_g^1$; $S = 2$) を含む反強磁性のモット絶縁体である. フント結合した 3 つの t_{2g} 電子はバンド幅が狭いため局在したスピン ($S = 3/2$) 状態を取る. 一方, 酸素の 2p 軌道と

Fig. 1 Crystal structure of La_{0.7}Pb_{0.3}Mn_{1-x}Zn_xO₃ (octahedra indicate MnO clusters and symbols indicate La ions.)

強く結びついた e_g 軌道の一つの電子はその強い電子相関のため局在している. そこに 3 価の La を 2 価の陽イオンで置換することでホールをドーピングしてやると, Mn³⁺ ($t_{2g}^3 e_g^1$; $S = 2$) と Mn⁴⁺ ($t_{2g}^3 e_g^0$; $S = 3/2$) が混在することになる. 結果的に MOM 間を e_g 電子がホッピングすることによって強磁性カップリングが起こり, CMR 現象が発生する.

今回は非磁性 Zn 置換を行った La_{0.7}Pb_{0.3}Mn_{1-x}Zn_xO₃ の磁氣的, 電氣的性質を報告し, MOM 間に対する磁気希釈効果について議論する.

2. 実験方法

La_{0.7}Pb_{0.3}Mn_{1-x}Zn_xO₃ は適量の La₂O₃, PbO, Mn₂O₃, ZnO から固相反応法によって合成し, 結晶構造は Cu-K α 線による粉末 X 線回折 (XRD) により同定

Fig. 2 Observed and calculated XRD patterns for $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$.

した。その後それぞれのサンプルに対して四端子法による電気抵抗率測定、SQUID 磁束計による磁化測定を行った。

3. 実験結果と考察

3.1 リートベルト解析による構造解析

作製した試料の XRD パターンとリートベルト解析プログラム Rietan によるシミュレーション結果を Fig.2 に示す。ピーク位置と相対強度から目的の物質が作成できたと判断できる。また Zn 置換物質においても結晶構造、格子定数などの数値において高い一致が得られたことを確認した。

3.2 磁化測定

Fig.3 に $H = 10$ mT をかけた $x = 0 \sim 0.2$ のゼロ磁場冷却 (ZFC)、磁場中冷却 (FC) における磁場の温度依存性測定結果を示した。 $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ は強磁性から常磁性に転移する。ZFC 曲線を微分することによって求めたキュリー温度を Fig.3 に挿入した。Mn を Zn で置換することによってキュリー温度が $T_C = 325$ K ($x = 0$) から 155 K ($x = 0.2$) まで低下している。これは非磁性の Zn^{2+} を置換することで長距離強磁性秩序が弱められたことを意味している。

Fig.4 に $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_3$ の磁化の温度依存性と磁場依存性測定結果を示す。 $x = 0.3$ のサンプルには他と違う性質が表れていて、 $T = 10$ K で $H = 0 \sim 5$ T の領域において磁化が飽和せず、ZFC 曲線で 50 K 付近にカスプが見られる。実際このような現象は $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ ⁸⁾ のような Co 酸化物にもみられ、クラスターガラスによるものだと考えられている。 $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ は $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ の混合原子価状態に由来する強磁性的な二重交換相互作用によって支配されて

Fig. 3 Temperature dependence of Zero-field-cooled (ZFC) and field-cooled (FC) magnetization (M) for Zn-doped $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$, measured at $H = 10$ mT. Here, open and closed symbols indicate M_{ZFC} and M_{FC} , respectively. The x -dependence of the Curie temperature (T_C) is shown in the inset.

Fig. 4 Temperature dependence of M_{ZFC} and M_{FC} for $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_3$, measured at $H = 10$ mT. The magnetic field dependence of magnetization per Mn ion (M/N) measured at $T = 10$ K is shown in the inset.

いる。Zn を置換した $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ はその置換量が増加するに従って、二重交換相互作用に対して重要な役割を果たす Mn^{3+} が減少し、反強磁性的な $t_{2g}^3\text{-O-}t_{2g}^3$ 相互作用が二重交換相互作用よりも優位になってくる。非磁性原子の Zn で置換した $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ のキュリー温度の減少率は磁性原子の Fe で置換したもののそれとほとんど同じになっている⁷⁾。Fe 置換は Mn イオンと Fe イオンの反強磁性的なカップリングを導き、強磁性と反強磁性の共存状態を発生させるが、Zn 置換は強磁性クラスター同士のカップリングを弱くするという特徴

Fig. 5 Magnetic field dependence of the magnetization per Mn ion (M/N) for $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$, measured at $T = 10$ K. The x -dependence of the magnetization at 10 K is shown in the inset.

Fig. 6 Temperature dependence of the electrical resistivity for Zn-doped $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$. Here, the electrical resistivities have been normalized to their 350 K values to facilitate comparison of the behavior. The x -dependence of the spin polarizability at 10 K is shown in the inset.

がある。

Fig.5に $T = 10$ Kにおける $x = 0 \sim 0.2$ の磁化の磁場依存性の測定結果を示した。磁化はMn原子一つ当りの磁化をボーア磁子単位で表した。飽和磁化から計算したスピン分極率(P)をFig.6の挿図に示した。 $x = 0 \sim 0.2$ のサンプルにおいて P は0.97 ~ 1.00であり、非常に高い数値と言え、10 Kにおいて、ほとんど全てのスピンの方向に揃っていることが分かった。よって $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ は電気伝導が単一スピン電子によって支配された、スピン分極物質⁹⁾であると言える。

3.3 電気抵抗率測定

Fig.6に $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ の電気抵抗率の測定結果を示した。各抵抗率は $T = 350$ Kのそれぞれの値で割った比抵抗率で表している。 $x = 0$ と0.05のサンプルは転移温度以上で半導体的、以下では金属的という二重交換系の物質に代表的な特徴を示している。一方、 $x = 0.1 \sim 0.3$ のサンプルで絶縁体的な性質を示しているため、 $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ においてZn置換は10%以上で金属-絶縁体転移を引き起こすと言える。二重交換系である $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ では x の増加と共に $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ の割合が $(0.7 - 2x)/(0.3 + x)$ の式に従って減少する。言ってみれば、MOM間をホッピングして電荷キャリアとなる e_g 電子は $x = 0.35$ でゼロとなり完全に絶縁体となると予想できる。しかしながら、予想に反して、 $x > 0.1$ でキャリアは局在化し、絶縁体となってしまった。そして、 $x = 0.1 \sim 0.3$ のサンプルでは長距離強磁性秩序の破壊が徐々に進み、非磁性イオンZnのランダムな導入により、スピンのフラストレーションを起こしてしまうと考えられる。つまりこの系における金属-絶縁体転移^{10)~12)}は、無秩序なゆらぎからくる量子的な局在化効果^{10),11)}であり、アンダーソンの局在化による量子的な相転移である可能性がある。

3.4 磁気抵抗測定

Fig.7に $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_3$ の $H = 1$ Tの磁場をかけたときの電気抵抗率の測定結果と磁気抵抗比を示した。 $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_3$ のキュリー温度は $T_C = 265$ Kであるが、その温度付近で負の磁気抵抗が確認された。 $(\rho_0 - \rho_H)/\rho_H$ (%) (ρ_0 , ρ_H はそれぞれ磁

Fig. 7 Temperature dependence of the magnetoresistance for $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_3$. Here, closed and open symbols indicate the resistivities measured at $H = 0$ T and $H = 1$ T, respectively.

場をかけないとき, $H = 1$ T の磁場をかけたときの電気抵抗率を表わす) で表わされる磁気抵抗比を計算すると, その最大値は $T = 272$ K の 13% となった. 前述した通り二重交換系の物質の電気抵抗率は転移温度付近で最大となり, 低温領域に向かって急激に低下するが, 一般的に磁気抵抗比も転移温度付近で最大値を示す. 今回もその特徴通りの測定結果が得られた. これも非磁性の Zn 置換による磁気希釈が強磁性秩序を破壊した結果として起こった事であると考えられる.

4. まとめ

CMR 物質である $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ の磁氣的, 電子的性質に対する Zn 置換効果を研究した. 少量の非磁性 Zn^{2+} 置換は長距離強磁性秩序を弱め, スピン配列を強磁性クラスターに分割する. また, それに伴ってキュリー温度の低下が起こり, 負の磁気抵抗も確認された. $x = 0.3$ のサンプルではクラスターガラス的な挙動を示し, それは $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ のような混合原子価状態にある Co 酸化物にもみられる現象と同様であった. $x = 0 \sim 0.3$ のサンプルのスピン分極率は $0.97 \sim 1.00$ と計算され, これらのサンプルは電気伝導が単一スピン電子によって支配されたスピン分極物質である事が分かった. さらに $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ はリジッドバンドモデルの予想 ($x > 0.35$) に反して $x = 0.1$ 以上で金属から非金属に転移するが, これは磁気希釈によって強磁性秩序が破壊されスピンがフラストレーションを起し, 伝導電子が局在化したためであると考えられる. このような金属-絶縁体転移の解明には光反射分光⁶⁾や光電子分光¹³⁾の高エネルギー分光実験が必要である.

謝 辞 研究を進める上でさまざまな助言を頂いた慶應義塾大学理工学部の佐藤徹哉教授, 太田英二教授に感謝いたします. 本研究は慶應義塾大学理工学部物理情報工学研究所助成金の援助を受けました. ここに深く感謝いたします.

参考文献

- 1) R. Von Helmolt, J. Wocker, B. Holzapfel, M. Schultz, and K. Samwer: *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
- 2) K. Chahara, T. Ohono, M. Kasai, and Y. Kosono: *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1990 (1993).
- 3) S. Jin, T. H. Teifel, M. McCormack, R. A. fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen: *Science* **264**, 413 (1994).
- 4) X. Liu, X. Xu, and Y. Zhang: *Phys. Rev. B* **62**, 15112 (2000).
- 5) Y. Sawaki, K. Takenaka, A. Osuka, R. Shiozaki, and S. Sugai: *Phys. Rev. B* **61**, 11588 (2000).
- 6) K. Takenaka, Y. Sawaki, and S. Sugai: *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 1896 (2001).
- 7) J. Guierrez, A. Pena, J. M. Barandiaran, J. L. Pizarro, T. Hernandez, L. Lezame, M. Insausti, and T. Rojo: *Phys. Rev. B* **61**, 9028 (2000).
- 8) X. G. Li, X. J. Fan, G. Ji, W. B. Wu, K. H. Wong, C. L. Choy, and H. C. Ku: *J. Appl. Phys.* **85**, 1663 (1999).
- 9) J. H. Park, E. Vescovo, H. J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, T. Venkatesan: *Nature* **392**, 794 (1998).
- 10) C. M. Varma: *Phys. Rev. B* **54**, 7328 (1996).
- 11) E. Muller-Hartmann, and E. Dagotto: *Phys. Rev. B* **54**, R6819 (1996).
- 12) A. J. Mills, P. B. Littlewood, and B. I. Shraiman: *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5144 (1995).
- 13) I. H. Inoue, I. Hase, Y. Aiura, A. Fujimori, Y. Haruyama, T. Maruyama, and Y. Nishihara: *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2539 (1995).

2001 年 10 月 5 日受理, 2001 年 1 月 17 日採録