

Mn 酸化物 $R_{1-x}Sr_xMnO_3$ における R サイトのイオン半径と相転移

電子材料学講座 池部研究室 小澤 英行

(1) 序論

これまでに、池部研究室で作製されたペロブスカイト型 Mn 酸化物 (Sm_yNd_{1-y}) $_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ 焼結体 ($0 \leq Y \leq 1$) では、常磁性から強磁性への相転移が見られた。特に $0.75 \leq Y \leq 1$ では電気抵抗率、熱伝導率測定で、強磁性転移温度 T_c において、ヒステリシスが見られ、これは一次相転移である事が分かっている。

本研究では Sr 濃度 X を 0.45 に固定し R サイトの平均イオン半径をさらに変化させた $R_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($R=Gd, Sm, Nd$) 焼結体を作製し T_c における一次相転移と R サイトの平均イオン半径の関係について検討を行った。

(2) 実験方法

< 作製方法 >

各原料粉を 30 分間混合し 1000°C で 24 時間、仮焼きする。その仮焼粉を再度混合し、ペレット状にして、1500°C で 8 時間、本焼きを行って試料を作製した。

$(Gd_{1-y}Sm_y)_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ ($0 \leq Y \leq 1$) の範囲で Y を 0.25 ずつ変化させた試料と、 $Sm_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ の R サイト (Sm) と平均イオン半径 ($r_R=0.682 \text{ \AA}$ トレランスファクター $f=0.9551$) がほぼ等しくなる $(Gd_{0.5}Nd_{0.5})_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ を作製した。(イオン半径は 12 配位で計算し、 $Gd^{3+}:1.21 \text{ \AA}$ 、 $Sm^{3+}:1.24 \text{ \AA}$ 、 $Nd^{3+}:1.27 \text{ \AA}$ で、作製した試料の R サイトの平均イオン半径は $r_R=0.6655 \sim 0.682 \text{ \AA}$ $f=0.9494 \sim 0.9551$ の領域である)

< 測定方法 >

電気抵抗率は直流四端子法で測定し、 $Sm_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ 試料は磁場中測定も行った。熱伝導率は定常熱流法で測定し、磁化は SQUID で $H=5000 \text{ G}(=0.5 \text{ T})$ を印加し測定した。

(3) 結果、考察

$(Gd_{1-y}Sm_y)_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ ($0 \leq Y \leq 1$) の磁化の温度依存性を図 1 に示す。 $Y=0, 0.25$ では、変化が見られず、 $Y \geq 0.5$ で常磁性から強磁性への相転移が観測された。

これらの試料の電気抵抗率の温度依存性を図 2 に示す。 $Y \leq 0.25$ では、低温まで半導体的に振る舞い、 $0.5 \leq Y \leq 1$ では電気抵抗率は、 T_c 付近で急激な減少が見られ、強磁性転移が起きている。Sm 濃度 Y が少なくなるにつれ、すなわち平均イオン半径が小さくなるにつれて T_c が低温側へ移動しているのがわかる。また T_c 付近においてヒステリシスが見られ、強磁性転移が構造相転移を伴った、一次相転移である事がわかった。

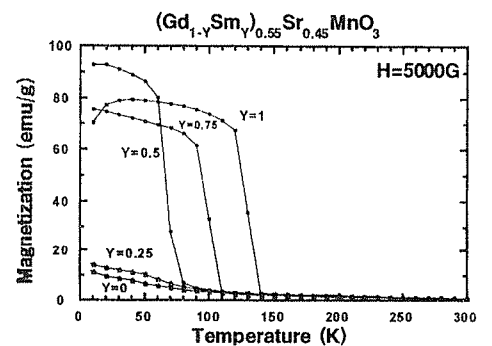


図 1 磁化の温度依存性

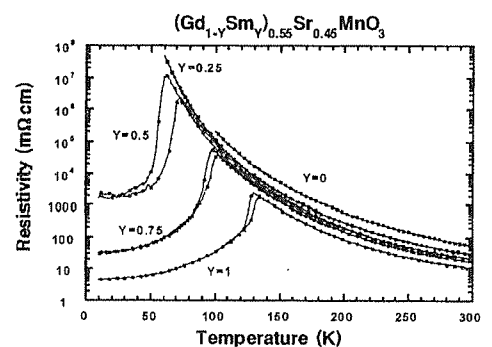


図 2 電気抵抗率の温度依存性

これらの試料の熱伝導率の温度依存性を図3に示す。Y \geq 0.5 では、T_c 以下で構造相転移を伴った、一次相転移的な熱伝導率の急激な増大がみられた。

図4に、Sm_{0.45}Sr_{0.55}MnO₃ と (Gd_{0.5}Nd_{0.5})_{0.55}Sr_{0.45}MnO₃ の電気抵抗率の温度依存性を示す。T_c はほぼ同温であり、ヒステリシスも観測され、一次的な振る舞いをしていることがわかった。この他にも磁化測定、熱伝導測定なども行った結果、2つの試料は、ほぼ同様な振る舞いをしていることがわかった。

図5に、R_{1-x}Sr_xMnO₃ (R=Gd, Sm, Nd) X= 0.45 のRサイトのイオン半径と T_c の関係を示す。図中の■はこれまでに観測された一次相転移の T_c で○はヒステリシスが観測されなかった二次の相転移の T_c を示す。●は今回の測定から得られた、電気抵抗率でヒステリシスが観測された一次相転移の T_c である。図中の、▲は (Gd_{0.5}Nd_{0.5})_{0.55}Sr_{0.45}MnO₃ の T_c である。そして、△は T_c が見られなかった (Gd_{1-y}Sm_y) の Y=0, 0.25 である。T_c とイオン半径は直線的な相関関係を示し R=Gd, Sm, Nd (r_R=0.6738~0.6862 Å) で見られる一次相転移は、Rサイトの平均イオン半径により説明できる事がわかった。

図6に Sm_{0.55}Sr_{0.45}MnO₃ の磁場中(5T まで)の電気抵抗率測定の結果を示す。磁場が大きくなるにつれ T_c は、高温側へシフトし、電気抵抗率の減少が観測された。

(4) 結論

(Gd_{0.5}Sm_{0.5})_{0.55}Sr_{0.45}MnO₃ ~ (Sm_{0.75}Nd_{0.25})_{0.55}Sr_{0.45}MnO₃ の領域 (r_R = 0.6738~0.68619 Å f=0.9523~0.9566) で T_c 付近において構造相転移を伴った、一次相転移が見られた。そして、Sm と平均イオン半径がほぼ等しい (Gd_{0.5}Nd_{0.5}) では、T_c がほぼ等しく、ヒステリシスが見られ一次相転移であった。したがって、X=0.45 においての一次相転移はRサイトの平均イオン半径すなわち、MnO₆ 八面体の歪みにより説明がつくことがわかった。

また、Sm_{0.55}Sr_{0.45}MnO₃ の磁場中での電気抵抗率より磁場中で一次転移温度は高温側にシフトし、2桁の負の磁気抵抗効果が見られた。

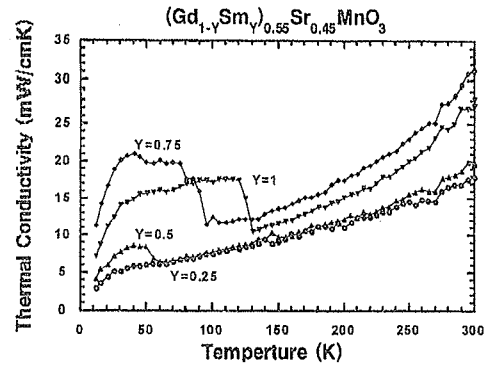


図3 熱伝導率の温度依存性

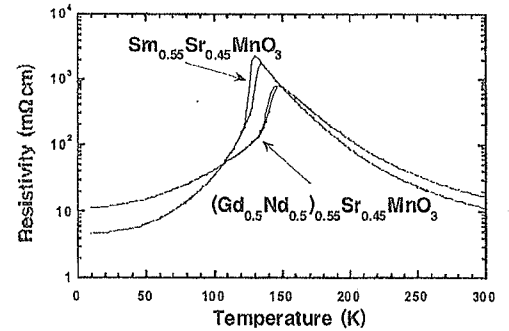


図4 Sm_{0.55} と (Gd_{0.5}Nd_{0.5}) の電気抵抗率の比較

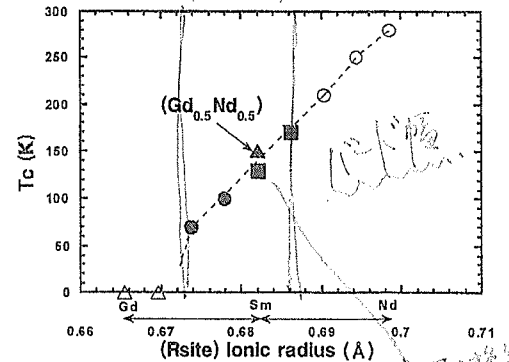


図5 T_c と R サイトの平均イオン半径の関係

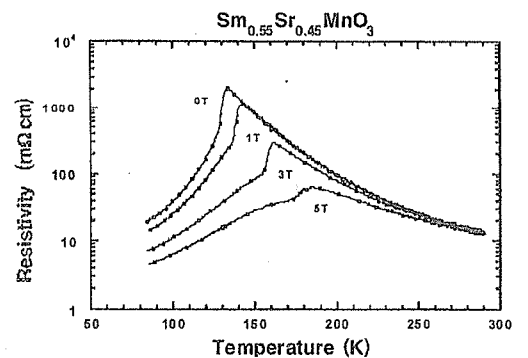


図6 磁場中における電気抵抗率の温度依存性