

La_{1-x}Ca_xMnO₃の磁気相転移と熱輸送特性

電子材料学講座 池部研究室 菊池 勉

背景

ペロブスカイト型Mn酸化物R_{1-x}A_xMnO₃(R:3価の希土類イオン A:2価のアルカリ土類イオン)は、電子系、スピン系、格子系が相互に関係した構造相転移、強磁性(FM)相転移、電荷整列相転移など多彩な物性を示すことが知られている。

La_{1-x}Ca_xMnO₃(LCMO)は母物質LaMnO₃のLaサイトをCaで置換しキャリアドープしたもので、全組成領域で斜方晶であること、0 ≤ X < 0.5の範囲で強磁性転移、0.5 < X ≤ 1の範囲では反強磁性(AFM)転移、さらにはX=0.5で電荷整列を起こすことなどが今までに報告されている。

従来の研究では電気的、磁氣的、結晶学的な報告がほとんどであったが、我々の研究室では、La_{1-x}Sr_xMnO₃(LSMO)系において強磁性転移やX=1/8を中心としたポーラロン整列に関連すると考えられる音速の異常、さらには熱物性の測定より強磁性転移温度近傍の非常に大きなフォノン散乱を発見した。

目的

本研究ではLCMO系について、音速の測定、熱物性の測定を行ない、LSMO系とLCMO系の違い、または類似点の比較、検討を行う。

実験方法

LCMO試料はLa₂O₃、CaCO₃、Mn₃O₄原料粉を化学量論的に秤量し、固相反応法を用いて作製した試料を用いた。また、酸素量の最適化のために、X=0.2以上の試料に対しては、酸素中、1500℃、24時間の熱処理を行った。磁化MはSQUIDを用いて測定を行った。電気抵抗率ρは直流4端子法で行った。また熱伝導率、熱拡散率はそれぞれ、定常熱流法、非定常熱流法を用いて、同一セッティングで測定を行った。音速の測定はパルス重畳法を用いて測定を行った。

実験結果と考察

作製した試料は充填率が80%以上で、X線回折の結果斜方晶の単相結晶である事がわかった。fig.1に電気抵抗率の温度依存性を示す。電気抵抗率はCaをドープするにつれ絶対値が次第に減少していった。また、この系では強磁性転移に伴い電気抵抗率は急激な減少を示すことが知られており、本研究において強磁性転移温度T_cは電気抵抗率の急激な減少の開始点、もしくは変曲点と定義したが、この強磁性転移温度T_cはCaのドープと共に高温側にずれることがわかった。これらのT_cは他で報告されている温度とほぼ同じであった。X=0.1では全温度領域において半導体的振る舞いとなっていたが、X=0.165~0.18を境にT_c以下での振る舞いが半導体的から金属的振る舞いへと変わっている。X ≥ 0.18では強磁性転移に伴って、金属-絶縁体転移が起こっている。

fig.2にX=0.1の音速と電気抵抗率の温度依存性を示す。音速はT_c近傍では異常が見られずに、T_c

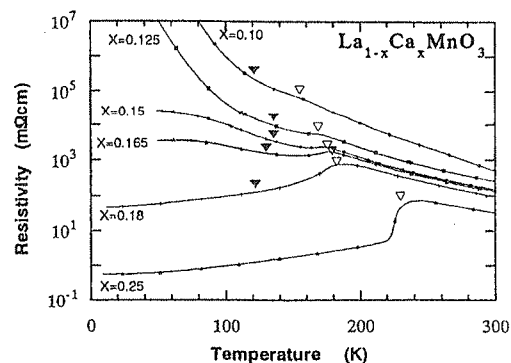


fig.1 電気抵抗率の温度依存性
▽はT_c、△はT*を示す。

以下で急激な増加を示した。この T_c 以下での音速の急激な増加温度を T^* と定義した。fig.1の▼はこの T^* を示している。また、音速において300K付近に極小が見られる。この異常が何であるかはわからないが、 $X=0.08$ でも同様に300K近傍で見られている。この以上の温度を T'' と定義した。

fig.3に $X=0.15$ の音速と電気抵抗率の温度依存性を示す。音速では $X=0.1$ で見られなかった、 T_c 近傍での異常が見られ、 $X=0.1$ と同様に T_c 以下での音速の急激な増加が見られた。この $X=0.15$ の T^* はソフトニングを伴ったもので、 T_c と T^* の2箇所極小があるように見える。この T_c 以下での音速の異常は $0.08 \leq X \leq 0.2$ の範囲で見られた。これらの異常の温度をもとにfig.4に $0.08 \leq X \leq 0.3$ の範囲の相図を示す。音速の異常 T^* はLSMO系と同様に、 $X=1/8$ 近傍で最高温度を持つことがわかった。この T^* はLSMO系と同様に T_c 以下の異常であること、 $X=1/8$ 近傍を中心としていることなどは類似している。LSMO系ではこの T^* の異常と電気抵抗率の増加開始点はよく一致していたのに対し、LCMO系では $X=0.18$ の様に低温まで電気抵抗率が金属的振る舞いをする組成に対しても T_c 以下の異常 T^* が見られるという相違点もあるが、この音速の異常 T^* は、やはり電荷整列による異常であると考えられる。

fig.5に $X=0.25$ の熱伝導率と音速の温度依存性を示す。熱伝導率は T_c 近傍で飛びのように見られる急激な増加を示した。この増加は、約45%程度であった。また、音速も T_c 近傍で急激な増加を示した。この増加は約5%であった。このことから、

$$\kappa = \frac{1}{3} c v_s L$$

c :比熱 v_s :音速 L :平均自由行程

で考えたとき、熱伝導率 κ の異常は音速の異常だけでは説明が付かず、格子系の異常があるものと考えられる。

結論

LCMO系において電気抵抗率、熱伝導率、音速を測定した。音速の測定より、LSMO系と同様に $X=1/8$ を中心とした新しい異常 T^* を発見した。この異常 T^* はLSMO系と同様にポーラロン整列とは限らないが、電荷整列による異常であると考えられることができる。また、強磁性転移温度 T_c 近傍において、非常に大きな格子系(フォノン)の異常があることがわかった。

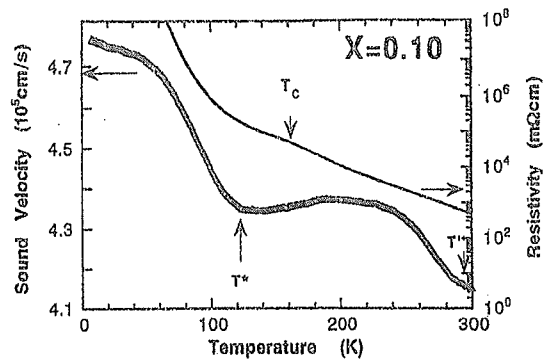


fig.2 X=0.1の音速と電気抵抗率の温度依存性

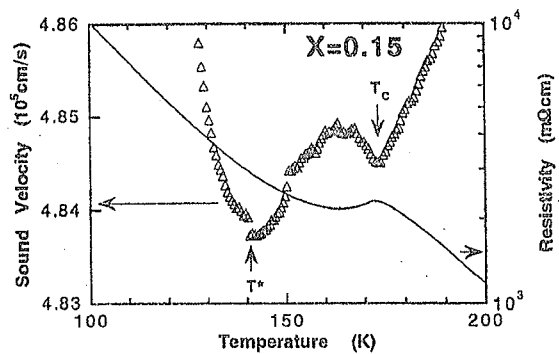


fig.3 X=0.15の音速と電気抵抗率の温度依存性

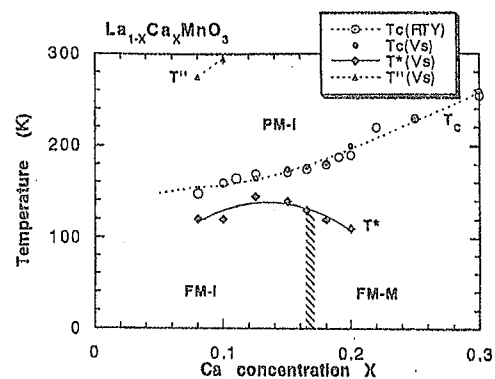


fig.4 相図

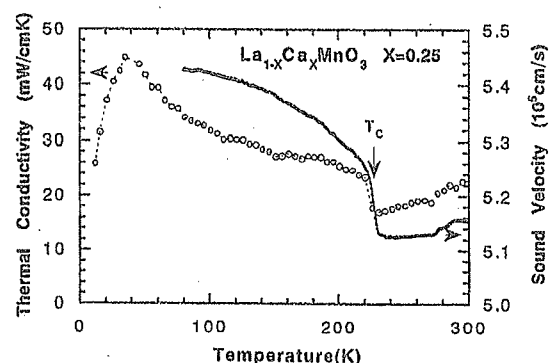


fig.5 X=0.25の熱伝導率と音速の温度依存性