

題目 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (0.48 < x < 0.82) の電荷整列現象とフォノン散乱機構
 電子材料学講座 池部研究室 三上 徹也

1 序論

ペロブスカイト型Mn酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO) は、LaサイトをSrで置換し、キャリアドーピングすることにより、強磁性転移を伴った金属-絶縁体転移や構造相転移を示す。X=1/2までドーピングすると、電荷整列に関係すると思われる強磁性・反強磁性転移が出現し、音速Vsや熱膨張dL/Lなどの格子系にも異常が確認されている。さらに高濃度のSr添加により、別のタイプの電荷整列相の存在も示唆されている。

2 本研究の目的

強磁性・反強磁性転移温度 T_N において、音速Vsや、電気抵抗率 ρ (T) が変化を示すことがわかったが、熱伝導率 κ などの熱輸送に関する報告はなく、 T_N 近傍で熱輸送はどのようになっているか大変興味深い。そこで、本研究ではLSMOのSr濃度が0.48 < x < 0.82の焼結試料で、熱伝導率 κ 、熱拡散率 α を10K~300Kの温度範囲で測定し、 T_N でのこれらの熱物性量ふるまいを調べることを目的とする。また得られた結果から緩和時間近似を用いてフォノン散乱のメカニズムについて検討する。

3 実験方法

熱伝導率 κ 、熱拡散率 α の測定は、4KGM冷凍機で同一セッティングで行った。試料周囲の概略図をfig.1に示す。 κ は定常熱流法で測定した。抵抗ヒーターに一定電流を流し、 P_1, P_2 間の温度差 ΔT と、加えた熱量Q、試料断面積Sそして P_1 と P_2 の距離Lから次の式で求めた。

$$\kappa = \frac{\dot{Q}}{\Delta T} \cdot \frac{L}{S}$$

α は任意加熱法と呼ばれるパルス状加熱による非定常熱流法で測定した。試料に3秒間電流パルスを加え、その後 P_1, P_2 の温度変化 T_1, T_2 を記録する。この値を一次元の熱拡散方程式

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2}$$

で計算した解析値と比較することで α を決定した。

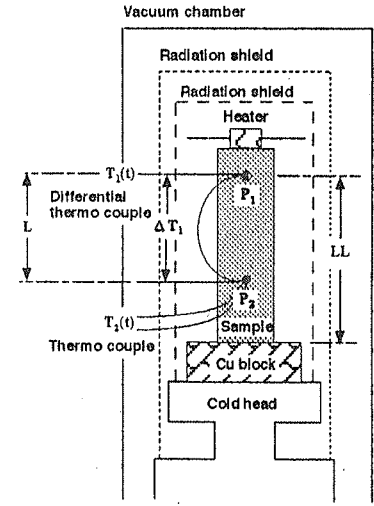


fig.1 測定装置

4 熱伝導率、熱拡散率の測定結果

fig.2にX=0.48, 0.50の試料の熱伝導率 κ の測定結果を示す。極低温まで強磁性であるX=0.48に比べてX=0.50の κ は T_N (約160K) で急激に減少することが分かった。その他のXの範囲でも T_N で κ が減少するという結果が得られた。fig.3にX=0.48, 0.50の熱拡散率 α の測定結果を示す。X=0.48は、温度を下げていくと緩やかに上昇していき、低温側でさらに大きくなる。X=0.50では、 T_N で減少することが分かった。

この結果から、 T_N 以下で熱キャリアが急激に散乱されていると考えられる。

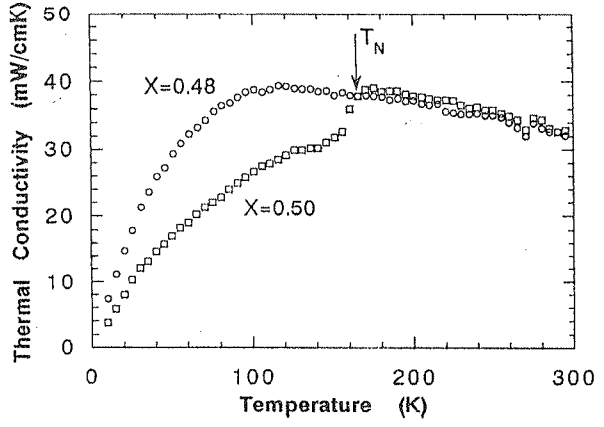


fig.2 熱伝導率の温度依存性。X=0.50が T_N で急激に減少している。

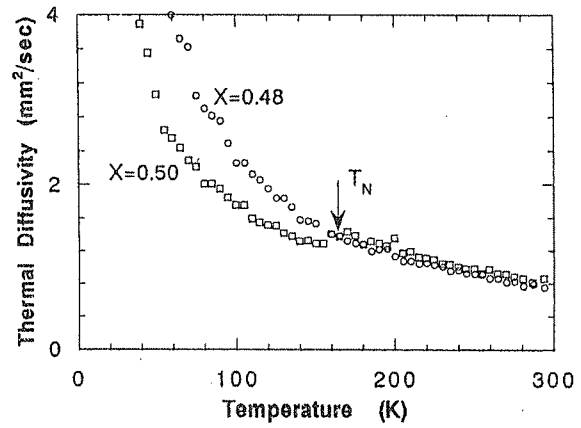


fig.3 熱拡散率の温度依存性。熱伝導率と同様、X=0.50が T_N で減少している。

5. 熱伝導率の解析

一般に金属の熱輸送は、電子とフォノンの寄与からなり、熱伝導率は電子熱伝導率 κ_e とフォノン熱伝導率 κ_{ph} の和として

$$\kappa = \kappa_{ph} + \kappa_e$$

と表される。電子の寄与 κ_e は、測定した電気抵抗率 ρ と次式のWiedemann-Franz(WF)則を用いて見積もる方法があるが、 κ_e は無視できるほど小さく、主な熱輸送はフォノンが担っていると考えた。フォノン熱伝導率 κ_{ph} は、ボルツマンの輸送方程式を緩和時間近似を用いて解くことによって次式のようになる。

$$\kappa_{ph} = \frac{3d_e n R T^3}{M \Theta_D^3} v_s^2 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \tau_{ph} dx$$

ここで、 d は密度、 n 粒子数、 R 気体定数、 v_s 音速、 M 分子量、 T 温度、 Θ_D デバイ温度、 $x (= \hbar \omega / k_B T)$ は周波数 ω の関数である。フォノンの散乱過程として本研究では、境界、他のフォノン、層状欠陥、点欠陥そして、周波数の1次に比例するパラメーターを加えて散乱過程を考えると、フォノン緩和時間 τ_{ph} は次式のようになる。

$$\tau^{-1} = \tau_b^{-1} + \tau_u^{-1} + \tau_{sh}^{-1} + \tau_p^{-1} + \tau_k^{-1}$$

$$= \tau_b^{-1} + Ux \exp\left(-\Theta_D / aT\right) + ST^2 x^2 + PT^4 x^4 + KTx$$

ここで、 τ_b は境界散乱によるフォノンの緩和時間を表す。 U, S, P, K は他のフォノン、層状欠陥、点欠陥そして酸素の不安定性が原因の tunneling によるフォノン散乱の強さを表すパラメータである。fig.4 に $X=0.48, 0.50$ のフィッティングの様子を示す。どちらも実験値を再現することができた。fig.5 と fig.6 に散乱割合を示す。 $X=0.48$ では、層状欠陥のパラメーターが最も大きく次に点欠陥、他のフォノンという結果になり、 $X=0.50$ では、層状欠陥、点欠陥、他のフォノンと更に tunneling による散乱が出現し、大きな割合を占めるという結果になった。

6. 結論

LSMOの焼結試料について、熱伝導率 κ 、熱拡散率 α を測定し、強磁性・反強磁性転移温度 T_N 以下で κ 、 α が減少することが分かった。フォノン散乱メカニズムの解析から、 T_N 以下で、周波数の1次に比例した tunneling like な散乱が出現し、低温で優勢な散乱メカニズムであることがわかった。この原因は T_N で構造相転移が起こることによって、隣り合った MnO6 八面体の二つの準安定な位置が存在する tunneling 状態が存在し、エネルギー的に不安定な状態になると考え、酸化物超伝導体 LSCO と同様に、酸素位置の不安定性による two-level-like な tunneling がフォノン散乱を支配していると考えられる。

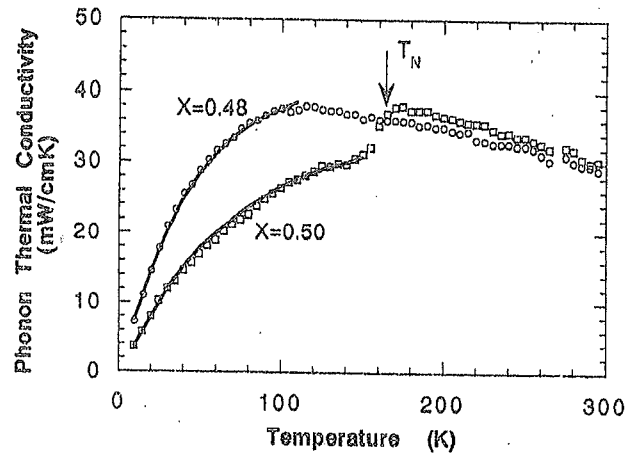


fig.4 実験値(プロット)と緩和時間近似式で求めた計算値(ライン)のフィッティング

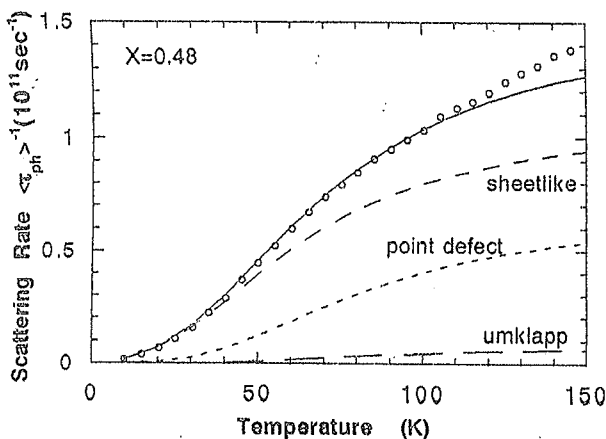


fig.5 X=0.48の散乱割合。

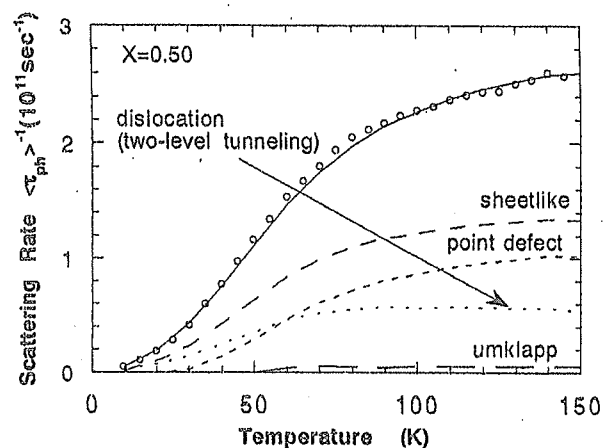


fig.6 X=0.50の散乱割合。