

FZ法で作製した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \sim 0.5$) の磁化特性

電子材料学講座 池部研究室 滝口 勝

1. はじめに

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 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.5$) 焼結体では、強磁性転移温度 T_c ($=320\text{K}$) 以下の $T_N=160\text{K}$ で、強磁性から反強磁性に転移し、電荷整列相が存在することを報告している。一方 FZ (Floating Zone) 法で作製した結晶では、反強磁性転移が $x=0.54$ で起こることが守友グループにより報告されている。そこで本研究では、この違いを明らかにするため $x=0.5$ 近傍の結晶を FZ 法で作製し、電気抵抗率や磁化の測定、組成や酸素の分析などによって検討を行った。

2. 試料作製

試料は仕込組成で $x=0.51 \sim 0.55$ を作製し、原料の La_2O_3 , SrCO_3 , Mn_2O_3 を所定の比率で混合し、電気炉により約 1000°C で 24 時間空気中の仮焼きを行う。その後冷間静水圧加圧装置 (CIP) を用いて約 $1.5\text{t}/\text{cm}^3$ で直径約 6.0mm の棒状に圧縮成型した。そしてそれをシリコニット炉により約 1500°C で 8 時間空気中の本焼きを行い、 $x=0.51, 0.52$ は空気中で $x=0.53 \sim 0.55$ は酸素中で、FZ 法により $10\text{mm}/\text{hour}$ の速度で結晶育成させて試料を作製した。さらに $x=0.51$ では、ケラマックス炉で 1650°C , 24 時間で O_2 anneal した。

3. 測定方法

- ◆電気抵抗率 ρ は、試料にインジウム半田で四端子につけ直流四端子法により測定した。
- ◆磁化率 M は、SQUID (超伝導量子干渉計) により $H=5000\text{G}$ ($=0.5\text{T}$) の磁場中で測定した。
- ◆組成は、EDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) を使って分析した。
- ◆Mn 価数及び酸素量は、ヨウ素滴定法で分析した。

4. 測定結果

Fig.1 は、磁化 M の測定結果である。 $x=0.51 \sim 0.53, 0.55$ では 370K 付近で強磁性転移温度 T_c が見られる。 $x=0.54$ では、それよりも低い 330K 付近で T_c が見られ、さらに 200K 付近で極大を取り 100K 付近まで磁化が減少してその後は一定に保ったのが見られる。

Fig.2 は、電気抵抗率 ρ の測定結果である。 $x=0.51 \sim 0.55$ では磁化の測定から求めた T_c で ρ の値が急激に低くなり、 x が増加するにつれて T_c が低温側にずれているよう

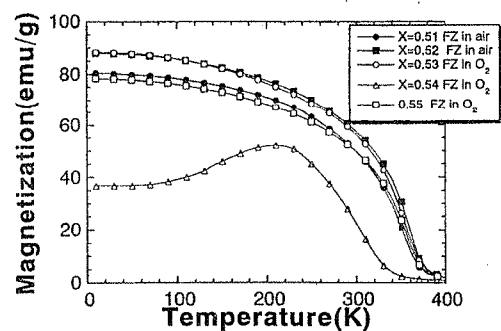


Fig.1 磁化率の温度依存性

に見える。そして低温ではXの値が大きいほどρの値も大きくなるのが見られた。さらにX=0.51ではO₂ annealedの方がρの値が小さくなった。また低温側で焼結体と比べると、ρの値が低いということが確認された。またX=0.55では、200~150Kでρの値に変曲点が存在し、反強磁性転移の可能性も考えられる。

Fig.3は組成分析の結果である。このグラフは、横軸が最初の仕込量X、縦軸がMn量を50%と仮定したときのLaとSrの比から得られるXの値である。このグラフから、FZ法で作製した試料は焼結体と比べてSr量の割合が3~6%減るため、Xの値が0.1~0.15程度小さくなっていることがわかった。また、FZの試料は、焼結体と比べて組成が場所により不均一であることもわかった。

Fig.4はヨウ素滴定法で求めた試料中のMn価数の結果である。Mn価数は、FZの試料の方が焼結体と比べて約0.15減少するのが見られた。これを酸素量に換算すると、空气中FZでは酸素量が理論値と比べ約0.01~0.02、焼結体と比べ約0.06~0.07減っているのがわかった。

5.まとめ

ペロブスカイト型Mn酸化物La_{1-x}Sr_xMnO₃をFZ法により作製した試料は、電気抵抗率ρ、磁化率Mの測定した結果、X=0.5付近ではT_cが370K前後にあり、Xが増加するにつれてT_cが低温側にずれいずれの試料も低温で金属的振舞いを示した。しかし焼結体で見られたような反強磁性転移は仕込量X=0.55までは確認できなかった。その原因はFZにおいて、組成分析からSr量の減少と組成の場所よりの不均一性、酸素量分析の結果からは酸素欠損の問題が生じているという焼結体との大きな違いのためと考えられる。

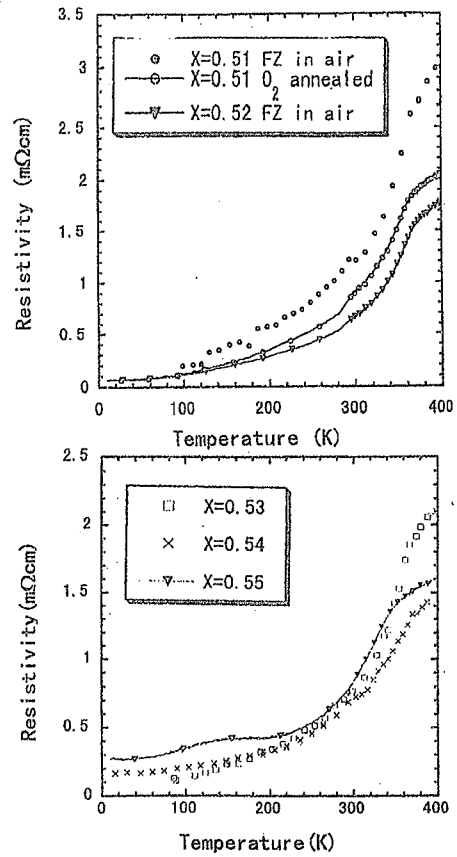


Fig.2 電気抵抗率の温度依存性

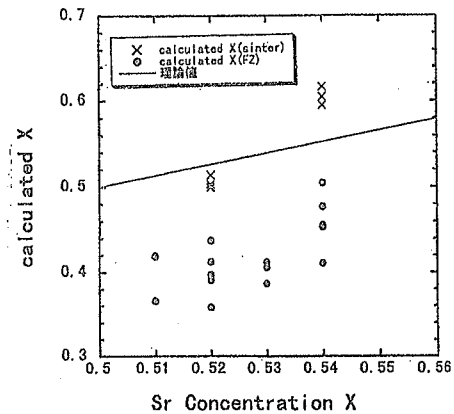


Fig.3 組成分析

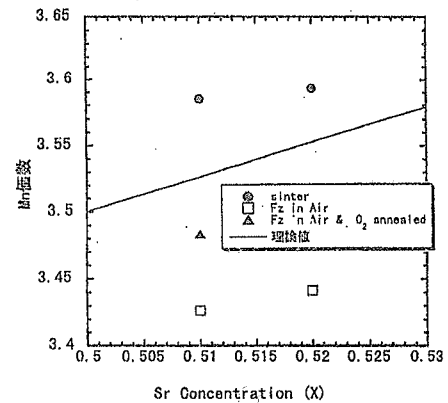


Fig.4 酸素量分析