

La_{1-x}Ba_xMnO₃の輸送特性と相図の決定

電子材料学講座 池部研究室 照井明彦

序論

Mn 酸化物ペロブスカイト 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、系の電気抵抗率が強磁性転移と共に急激に減少して低温で強磁性金属(FM)相が出現する、いわゆる遍歴強磁性体である。さらに強磁性転移温度 T_c 近傍で大きな負の磁気抵抗効果を示すことも確認されていた。今回の研究では、本研究室で以前に研究された La_{1-x}Ca_xMnO₃ や La_{1-x}Sr_xMnO₃ の Ca や Sr に比べてイオン半径の大きい Ba を La サイトに置換した La_{1-x}Ba_xMnO₃ の磁化、電気抵抗率、熱伝導率、熱拡散率、X 線回折を測定し、最終的に今まで報告のない相図を作製することを目的とした。

試料作製方法

試料は固相反応法(0.06 ≤ X ≤ 0.90)で作製した。La₂O₃、BaCO₃、Mn₂O₄ の原料粉をそれぞれの組成において秤量し、約三十分間混合後、空气中で 24 時間 1000°C で仮焼きをした。その後さらに約三十分間混合し、ペレット状に圧縮成形して、空气中で 8 時間 1500°C で焼結し、これを本焼きとした。X=0.45 についてはケラマックス炉で 8 時間 1700°C 空气中で焼結し、本焼きとした。

測定方法

磁化測定は、SQUID(Superconducting Quantum Interference Device:超伝導量子干渉計)磁束測定装置を用いて、ゼロ磁場冷却(ZFC)後 100G 又は 5000G の磁場を印加し昇温しながら測定した。電気抵抗率 ρ は 4KGM 冷凍機を用いて直流四端子法で行った。熱伝導率 κ は 4KGM 冷凍機を用いて定常熱流法で測定した。熱拡散率 α は熱伝導率と同一の試料セッティングにおいて任意加熱法で測定した。

測定結果

(1) 磁化測定について

Fig.1 に 5000G の磁場中での磁化の温度依存性を示す。測定結果から、La_{1-x}Ba_xMnO₃ は 0.06 ≤ X ≤ 0.45 で強磁性転移温度 T_c が観測された。また強磁性転移温度 T_c は X=0.06 から X の増加に伴って上昇して行き、X=0.30 になると約 350K に達し、X=0.35 で T_c は下がりはじめた。X ≥ 0.5 でも強磁性を示すが X 線回折の測定の結果、不純物相が存在することが明らかになった。

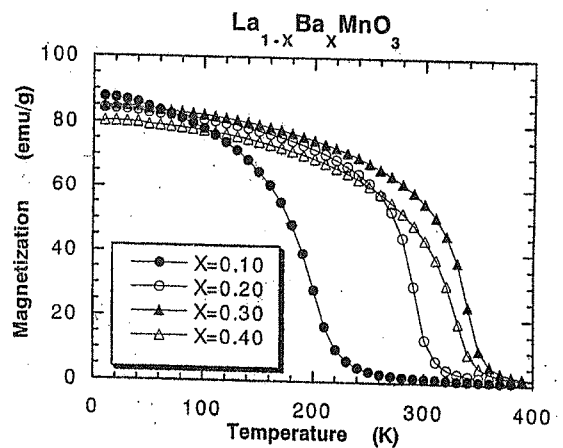


Fig.1 磁場中における磁化率の温度依存性

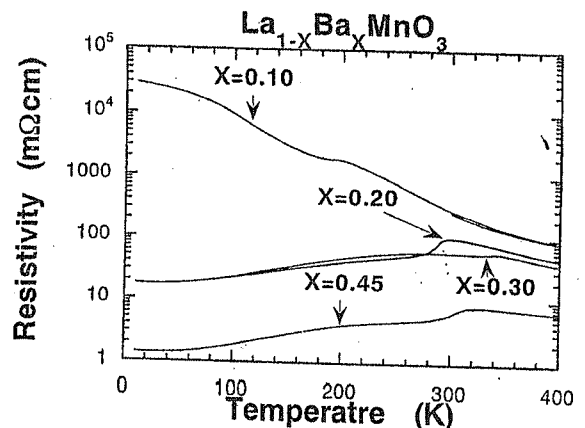


Fig.2 電気抵抗率の温度依存性

(2) 電気抵抗率について

Fig.2 に Ba 濃度 X を変化させた電気抵抗率 ρ の温度依存性を示す。 X の増加に伴い電気抵抗率 ρ は減少して行く。また強磁性転移温度 T_c は X の増加に伴い上昇して行き、 $X=0.35$ で約 340K に達し、 $X=0.40$ で強磁性転移温度 T_c は下がった。すべての組成において、強磁性転移温度 T_c 以上で半導体的振る舞いを示した。0.06 $\leq X \leq 0.14$ での T_c 以下では半導体的振る舞いで、0.15 $\leq X \leq 0.18$ での T_c 以下で金属的振る舞いを示し、低温で半導体的振る舞いを示した。0.20 $\leq X \leq 0.45$ での T_c 以下では金属的振る舞いを示した。また 0.14 $\leq X \leq 0.18$ ではヒステリシスが見られ、構造相転移があると考えられる。

(3) 熱伝導率について

Fig.3 に $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ ($X=0.12, 0.15$) の熱伝導率 κ の温度依存性を示した。測定したすべての組成において、温度を下げて行くと徐々に減少して行く振る舞いとなった。 $X=0.15$ では T_c 近傍で極小を示すのが観測された。 $X=0.12$ では T_c 近傍でわずかに異常が観測された。また $X=0.15$ 付近を見ると、Ca 系では T_c 近傍で目立った異常は観測されなかったが、Sr 系や Ba 系では T_c 近傍で極小をとるのが観測された。

(4) 熱拡散率について

Fig.4 に $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ ($X=0.12, 0.15$) の熱拡散率の温度依存性を示す。熱伝導率同様、 $X=0.12$ では T_c 近傍わずかに異常が見られ、 $X=0.15$ でも T_c 近傍で異常が観測された。

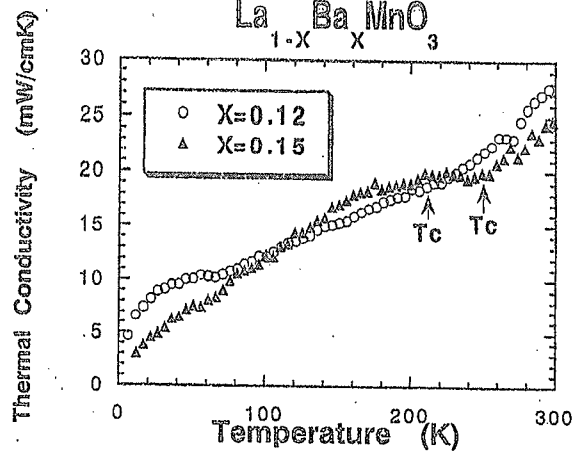


Fig.3 熱伝導率の温度依存性

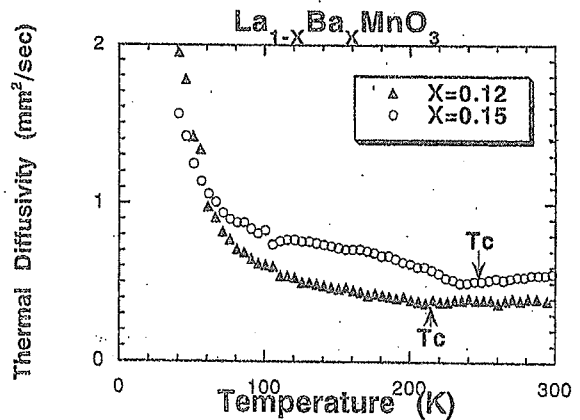


Fig.4 熱拡散率の温度依存性

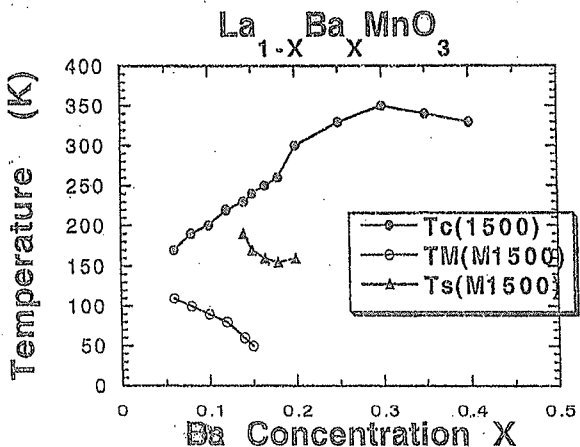


Fig.5 $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ の相図

まとめ

今回の研究では、Ca や Sr よりもイオン半径の大きい Ba を La サイトに置換したマンガン酸化物 $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ の磁化、電気抵抗率、熱伝導率、熱拡散率を測定し、相図を作製した。Fig.5 に磁化の測定結果からプロットした $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ の相図を示す。図中の T_M は磁化の異常、 T_s は構造相転移を示す。強磁性転移温度 T_c は Ca 系や Sr 系と同様に X の増加に伴って上昇し $X=0.35$ になって下がり始めることが分かった。また電気抵抗率では Sr 系や Ca 系同様に強磁性転移温度 T_c は X の増加に伴い上昇し $X=0.35$ で最大となり強磁性転移温度 T_c は $X=0.40$ になって下がった。Ba 系の強磁性転移温度 T_c を Ca 系、Sr 系の同じ組成 X で比較してみると Ba 系は Ca 系より高く、Sr 系と同じくらいであることが分かった。