

# La<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>MnO<sub>3+δ</sub> の輸送特性と相図の決定

電子材料学講座

池部研究室

小林大悟

## 【序論】

本研究室では Mn イオンを含むペロブスカイト型酸化物 R<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3+δ</sub> の物性研究を行っている。この化合物は R に La<sup>3+</sup> などの 3 価の希土類イオン、A に Ca<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup> などの 2 価のアルカリ土類イオンを含んだ物質である。これらの物質は、系の電気抵抗率が強磁性転移とともに急激に減少して低温で強磁性金属(FM・M)相が出現するいわゆる遍歴強磁性体であり、強磁性転移温度 T<sub>c</sub> 近傍で大きな負の磁気抵抗(Magnetoresistance)効果を示すことも研究で確認されている。

本研究では、報告例の少ない La<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>MnO<sub>3+δ</sub> (0.10 ≤ x ≤ 0.60, Pb<sup>2+</sup>(1.35 Å)) の組成分析、磁化、X 線回折、電気抵抗率、熱伝導率の測定を行い、以前本研究室で研究された La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3+δ</sub> (A : Ca<sup>2+</sup>(1.18 Å)、Sr<sup>2+</sup>(1.31 Å)、Ba<sup>2+</sup>(1.47 Å)) と比較することで、A イオンのイオン半径と強磁性転移温度 T<sub>c</sub> の関係について検討した。

## 【実験方法】

試料作製は固相反応法で行い、組成分析は EDX、磁化は SQUID 磁束計、X 線回折は粉末 X 線回折法、電気抵抗率は He 冷凍機を用いた直流 4 端子法、熱伝導率は定常熱流法で測定を行った。

## 【実験結果】

Fig.1 に EDX による Pb 組成 x の測定結果を示す。理論的には仕込み量と試料中の Pb 組成 x は一致するはずだが、x=0.30 から徐々に Pb の量が減少し始め x=0.50 では約半分に、x=0.60 ではほとんど存在しないことがわかった。これは Pb の融点(327.5°C)が低く、Pb 又は PbO が蒸発したためと考えられる。

Fig.2 に各組成の磁化の測定結果を示す。各組成とも強磁性転移温度 T<sub>c</sub> 近傍で常磁性から強磁性への転移が確認された。また Fig.1 の結果から x=0.60 で Pb 量が非常に少ないにもかかわらず、強磁性を示しているのは、La<sub>1-x</sub>(Mn<sup>3+1-x</sup>Mn<sup>4+x</sup>)O<sub>3+δ</sub> が生成し、Mn<sup>4+</sup>が増加することが原因であると考えられる。

Fig.3 に 0.40 ≤ x ≤ 0.60 の X 線回折の測定結果を示す。各組成とも 2θ = 32° 近傍の回折面(2 2 0)で強いピークを示した。また x ≥ 0.15 でピークに割れが生じた。これは orthorhombic から rhombohedral への構造相転移によるものだと考

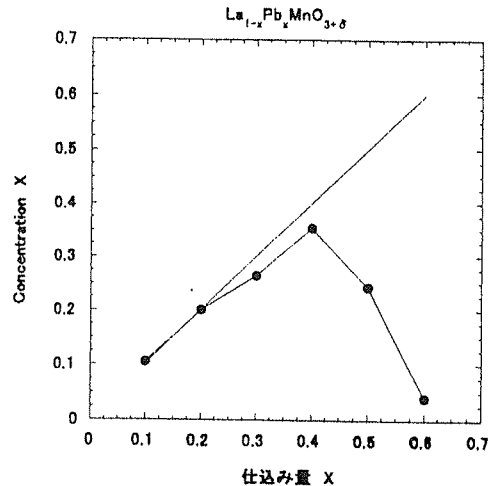


Fig.1 仕込み量に対するPb組成の理論値と実測値

直線は理論値を示す  
● は実測値を示す

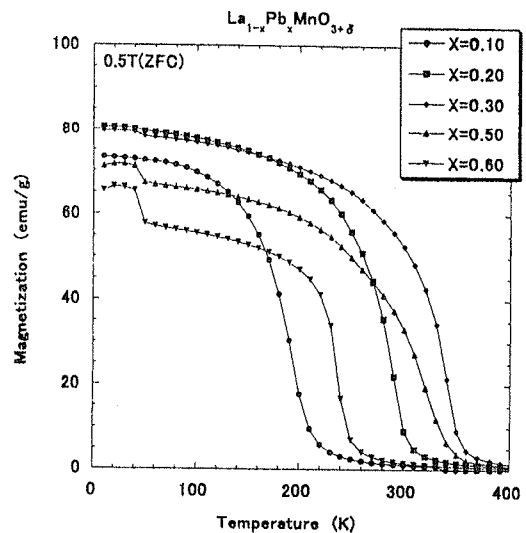


Fig.2 各組成の磁化

えられる。また、 $x=0.50, 0.60$  の  $2\theta=28^\circ, 36^\circ$ 、他多数に  $0.10 \leq x \leq 0.40$  では見られなかったピークが確認された。この原因は、 $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  の Pb が蒸発して  $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3+\delta}$  が生成し、余っている Mn の化合物  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  が不純物相として現れたことによるものである。Fig.3 から  $\text{La}_{0.40}\text{Pb}_{0.60}\text{MnO}_{3+\delta}$  と不純物相  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  のピークが一致していることがわかる。

Fig.4 に各組成の電気抵抗率の測定結果を示す。組成が大きくなるにつれ強磁性転移温度  $T_c$  が高温側へシフトしていくのが確認された。 $x=0.10, 0.125$  では  $T_c$  以下で強磁性半導体(FM-I)相が見られ、 $x=0.15$  では、100K 近傍で構造相転移によるものと考えられるヒステリシスが確認された。 $x \geq 0.20$  では強磁性転移温度  $T_c$  以下で強磁性金属(FM-M)相が見られた。また電気抵抗率は組成  $x$  が大きくなるにつれて低くなった。また Fig.3 の結果から、 $x=0.50$  には多くの不純物相が存在するにもかかわらず低い電気抵抗率を示した原因は、現在のところ明らかになっていない。

Fig.5 に  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  (A: Ca, Sr, Pb, Ba,  $0.060 \leq x \leq 0.50$ ) の強磁性転移温度  $T_c$  の比較を示す。イオン半径の大きさは、 $\text{Ca} < \text{Sr} < \text{Pb} < \text{Ba}$  で Pb は Sr に近い値を示す。イオン半径が大きくなるにつれ結晶構造の歪みが小さくなり、バンド幅が大きくなり、強磁性転移温度  $T_c$  が高くなる。このことから  $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  は  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  と  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  の間の値を示すと予想されたが、 $x \leq 0.20$  では  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  に似た値を示し、 $x \geq 0.30$  では  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  に似た値を示した。

#### 【結論】

Pb は融点が低いいため含有量が増すと、焼結したときに Pb が蒸発してしまい単相試料ができないことがわかった。 $x=0.60$  で磁化が強磁性を示す原因は  $\text{La}_x\text{Mn}_y\text{O}_3$  によるものと考えられ、X 線パターンに見られる不純物相は  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  であることがわかった。また  $x=0.15$  で構造相転移があることもわかった。また、強磁性転移温度  $T_c$  の変化はイオン半径の大きさだけが原因ではないと考える。

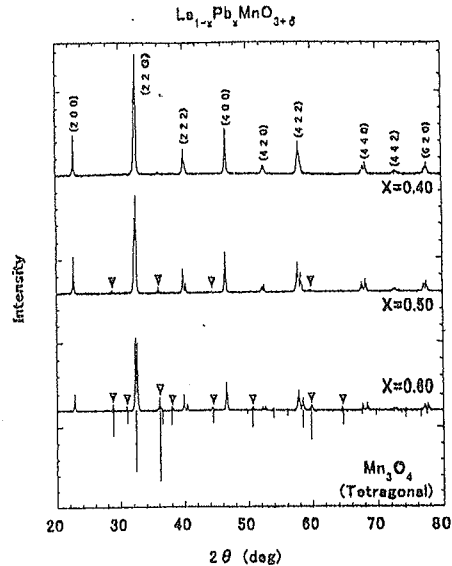


Fig.3 各組成のX線回折と  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  のピーク  
▽ は不純物相のピークを示す

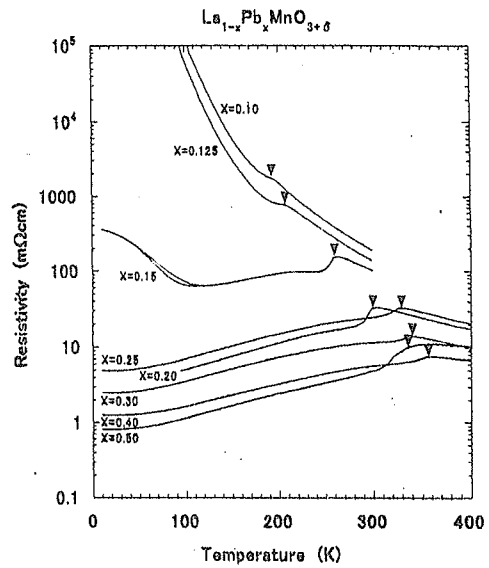


Fig.4 各組成の電気抵抗率  
▽ は強磁性転移温度  $T_c$  を示す

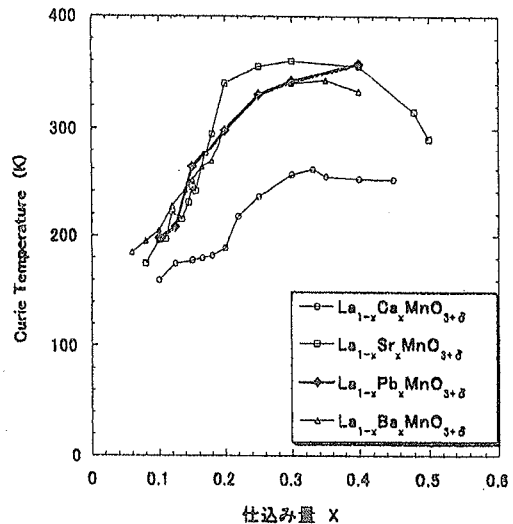


Fig.5  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  (A: Ca, Sr, Pb, Ba) の強磁性転移温度  $T_c$