

# La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>, Pr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>の磁場中輸送特性

## 材料物性工学専攻 池部研究室 加納伸吾

### <序論>

ペロブスカイト型Mn酸化物(La<sub>1-x</sub>AE<sub>x</sub>)MnO<sub>3</sub> (AE: 2価のアルカリ土類イオン)は電子、スピン、格子間の相互作用により強磁性(FM)転移や電荷整列(CO)相転移、構造相転移などが見られ、さらには磁気抵抗(MR)効果といった現象も見られる。LaサイトをCaやSrで置換したLa<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>(LCMO)系やLa<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>(LSMO)系に対しては多くの研究が行われており、本研究室でも結晶構造、電子状態、磁性に関する相図を提案している。しかし、CaやSrよりもイオン半径が大きなBaを置換したLa<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>(LBMO)系に対しては輸送特性や相図に関する系統的な報告例は少ない。

### <目的>

本研究ではLa<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>(0<X<1)の焼結試料を作製し、電気的、磁氣的、熱的測定からこの系の相図を作製することを目的とした。また、LCMO系やLSMO系との比較を行い、イオン半径の大きさと各種物性や相図との関連性についても議論する。試料は固相反応法を用いて空气中で8時間、1500℃もしくは1700℃で焼結した。作製した試料の結晶性を評価するためにX線回折測定を行った結果、X≥0.50では不純物相(BaMnO<sub>3</sub>)が確認された。

### <測定結果及び考察>

Fig.1に印加磁場0.5Tにおける磁化Mの温度依存性を示す。各組成とも強磁性転移が確認された。強磁性転移温度T<sub>c</sub>はX(Ba)の増加とともに上昇し、X=0.30~0.40で最大温度をとり、その後緩やかに低下していった。また、不純物相が見られるX≥0.50ではXの増加による飽和磁化の減少が見られた。

Fig.2に印加磁場10mTにおける磁化Mの温度依存性を示す。T<sub>c</sub>以下で磁化の減少を伴った異常が確認された。この異常は2つの温度領域で起こっており、異常が見られる温度をそれぞれT<sub>S</sub>(高温領域)、T<sub>M</sub>(低温領域)とした。

Fig.3に電気抵抗率ρの温度依存性を示す。X(ホール)の増加に伴って電気抵抗率ρの絶対値は減少し、X=0.45で最小をとった。そして、不純物相が見られるX=0.50では電気抵抗率ρの絶対値の増加が見られた。各組成ともT<sub>c</sub>付近で電気抵抗率ρの異常が確認された。T<sub>c</sub>以上では各組成とも半導体的振る舞いを示すが、T<sub>c</sub>以下では組成によって振る舞いが異なった。0.06≤X≤0.12では半導体的に発散し、0.14≤X≤0.18では金属的になるが低温で半導体的振る舞いとなった。そして、X≥0.20ではT<sub>c</sub>以下の全温度領域で金属的振る舞いを示した。また、0.14≤X≤0.18では磁化の異常T<sub>S</sub>(Fig.2参照)付近でヒステリシスが確認された。LSMO系の報告例など

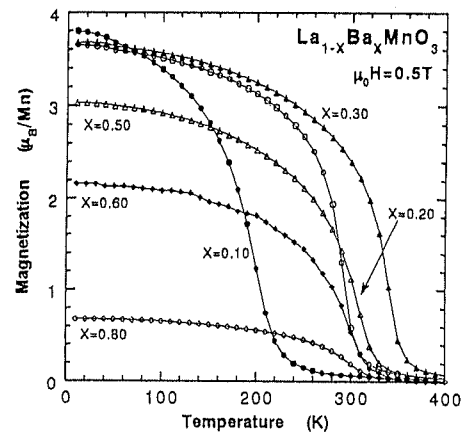


Fig.1 印加磁場0.5TにおけるLa<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>の磁化Mの温度依存性

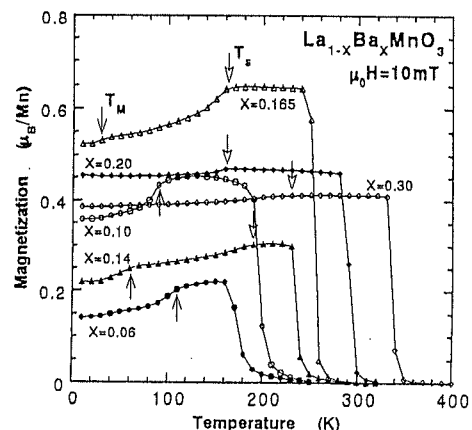


Fig.2 印加磁場10mTにおけるLa<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>の磁化Mの温度依存性

から、このヒステリシスは高温菱面体晶(R相)から低温斜方晶(O相)への構造相転移によるものと考えられる。

Fig.4に熱伝導率 $\kappa$ の温度依存性を示す。Xの増加とともに熱伝導率 $\kappa$ の絶対値は大きくなり、 $X=0.35$ で最大値をとり、その後減少していった。また、 $T_c$ 以下の電子状態によって熱伝導率 $\kappa$ の振る舞いに大きな違いが見られた。 $T_c$ 以下で強磁性絶縁(FM-I)状態となる $X=0.10$ では、 $T_c$ 以下で熱伝導率 $\kappa$ の大きな変化は見られない。しかし、強磁性金属(FM-M)状態をとる $X \geq 0.15$ では、 $T_c$ 以下で熱伝導率 $\kappa$ の急激な増大が見られた。この結果はLCMO系やLSMO系の強磁性金属相に見られる振る舞いとほぼ同様なものとなった。

Fig.5に熱膨張 $dL/L$ の温度依存性を示す。強磁性絶縁状態の $X=0.08$ では $T_c$ 付近での熱膨張 $dL/L$ に大きな変化は見られないが、強磁性金属状態の $X \geq 0.15$ では $T_c$ 以下で格子の急激な収縮を示した。また、 $0.08 \leq X \leq 0.25$ では構造相転移に伴ったヒステリシスが観測された。

Fig.6に上述した種々の測定結果より作製した相図を示す。 $T_c$ 以上では全組成域で常磁性絶縁相(PM-I)となり、 $T_c$ 以下では $X < 0.14$ で強磁性絶縁体相、 $0.14 \leq X \leq 0.45$ では強磁性金属相となった。不純物相が確認された $X \geq 0.50$ では報告例や測定結果から強磁性金属相と絶縁相( $\text{BaMnO}_3$ )が共存した相が存在していると思われる。磁化の異常 $T_s$ は構造相転移によるものと考えられ、 $T_M$ はLCMO系やLSMO系の $X \sim 1/8$ 付近を中心とした磁化異常の分布とは様子が異なった。また、結晶構造はXの増加とともに斜方晶 $\rightarrow$ 菱面体晶 $\rightarrow$ 立方晶と相転移していった。そして、測定結果や報告例から $X \geq 0.50$ では立方晶と六方晶( $\text{BaMnO}_3$ )が共存した相が、 $X=0.30$ 付近の低温領域では空間群が $Imma$ の斜方晶がそれぞれ存在すると考えられる。

### <まとめ>

$\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  ( $0 < X < 1$ ) の電子及び構造相図を作製することができた。LCMO系やLSMO系の $X \sim 1/2$ 付近で見られる電荷整列現象はこの系では観測されなかった。また、強磁性金属相における $T_c$ 以下の熱伝導率 $\kappa$ の増大は伝導キャリアがJahn-Teller歪みを緩和し、phonon散乱が減少したために起こると考えられる。

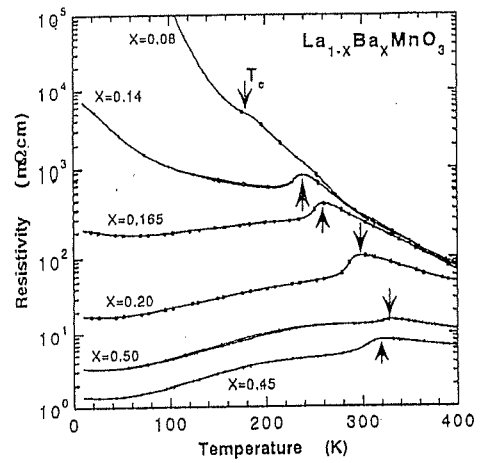


Fig.3  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  の電気抵抗率 $\rho$ の温度依存性

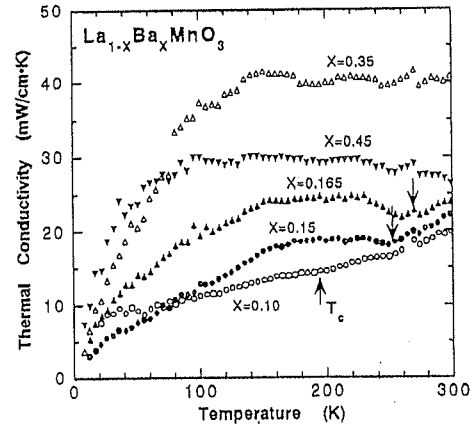


Fig.4  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  の熱伝導率 $\kappa$ の温度依存性

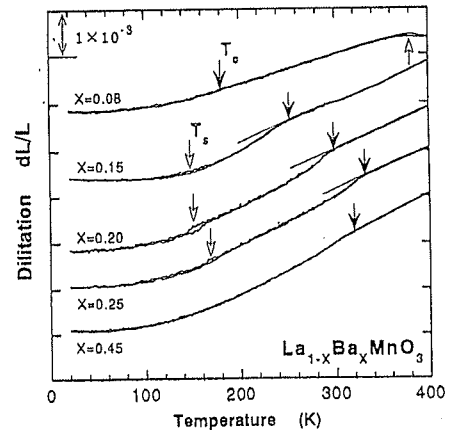


Fig.5  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  の熱膨張 $dL/L$ の温度依存性

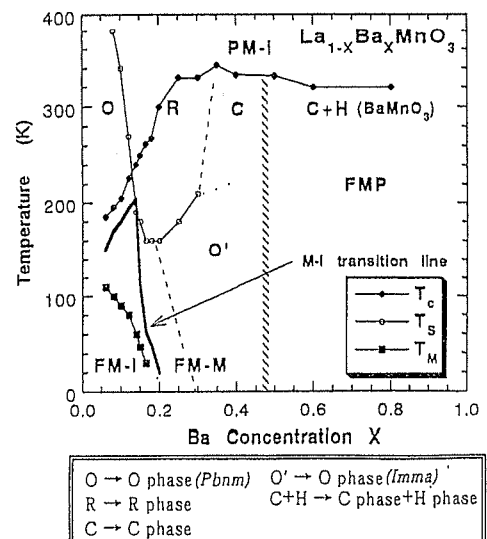


Fig.6  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  ( $0 < X < 1$ ) の相図