

La_{1-x}Ca_xMnO_{3+δ}の相転移に及ぼす酸素含有量の影響

材料物性工学専攻 池部研究室 沼野 誠

1. 序論

巨大磁気抵抗効果を示すMn酸化物La_{1-x}Ca_xMnO_{3+δ}は強磁性転移温度T_cで常磁性(PM)から強磁性(FM)へ2次の相転移を示すが、Ca濃度X=0.25近傍ではヒステリシスを伴わない1次的な常磁性絶縁(PM-I)から強磁性金属(FM-M)への相転移が観測される。それに伴い熱伝導率κの急激な増大が観測されている。この熱伝導率の増大は熱伝導率の電子熱伝導率成分κ_eでは説明が出来ず、格子熱伝導率成分κ_{ph}が関係していると考えられる。また、La_{1-x}Ca_xMnO_{3+δ}系で試料の酸素量(3+δ)をさせることで磁化Mや電気抵抗率ρの振る舞いに変化が起こる事についての報告例があるが、酸素量と熱伝導率や熱膨張dL/Lとの関係についての報告例はほとんどない。

2. 目的

本研究ではLa_{1-x}Ca_xMnO_{3+δ}のCa濃度をX=0.25に固定し、La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_{3+δ}の酸素量(3+δ)を系統的に変化させた試料を作製し、磁化、電気抵抗率、熱伝導率、熱膨張の測定を行った。そして酸素量(3+δ)の変化によって起こる強磁性金属転移の変化と、それに伴う熱伝導率と熱膨張の振る舞いの変化から、強磁性転移温度T_c以下で見られる熱伝導率の急激な増大の起源について考察する。試料は空气中で1500℃8時間焼結を行った焼結体(as-sinter試料)である。また、酸素量を変化させるためas-sinter試料に対して酸素ガス中1500℃24時間または(Ar:H₂=10:1)ガス中450、500、550℃それぞれ24時間の熱処理を行った。各試料の酸素量の定量はヨウ素滴定法により行った。

3. 結果と考察

図1にLa_{0.75}Ca_{0.25}MnO_{3+δ}の酸素量(3+δ)と(Ar:H₂=10:1)ガス中24時間熱処理温度との関係を示す。図の実線はヨウ素滴定法で求めた酸素量、点線は試料の熱処理前後の重量変化から計算によって求めた酸素量である。図から酸素量の減少量は熱処理温度に依存していることがわかる。試料のX線回折を行った結果、熱処理温度600℃以上では酸素減少によると思われる不純物相の析出が見られた。また、同一試料に対して2回から3回のヨウ素滴定を行った結果、実験精度は測定値±0.01程度である。

図2にLa_{0.75}Ca_{0.25}MnO_{3+δ}の磁化の温度依存性を示す。常磁性-強磁性転移は酸素量(3+δ)の減少と共に急激な1次的転移からなだらかな2次転移へ変化していき、同時に強磁性転移温度T_cは低温側へシフトし、磁化の絶対値が減少していく。

図3にLa_{0.75}Ca_{0.25}MnO_{3+δ}の電気抵抗率の温度

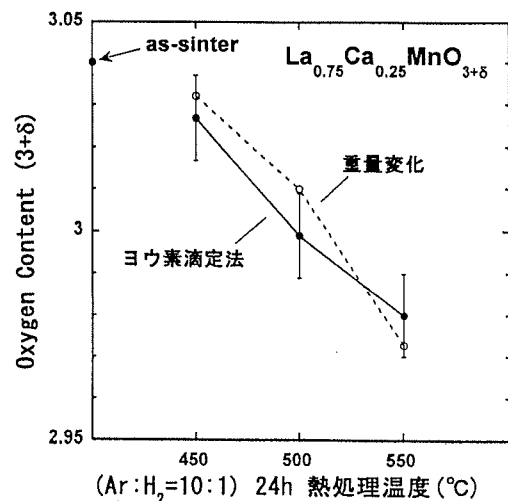


図 1

依存性を示す。磁化で見られた振る舞いと同様に T_c 付近での絶縁体-金属転移は酸素量($3+\delta$)の減少と共に急激な1次的転移からなだらかな2次転移へ変化していき、同時に電気抵抗率の絶対値が増加していき、同時に電気抵抗率の絶対値が増加していき。また、 $3+\delta = 2.980$ の試料では金属転移後の金属的振る舞いを強く示さなかった。

図4に $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_{3+\delta}$ の熱伝導率の温度依存性を示す。 T_c 以下での増大は酸素量($3+\delta$)の減少と共に急激に消失していき、同時に熱伝導率の絶対値が減少していき。また、電気抵抗率において T_c 以下での金属的振る舞いを強く示さなかった $3+\delta = 2.980$ の試料では、熱伝導率において T_c 付近での増大をほとんど示さずに単調に減少していきただけである。このことから熱伝導率の T_c 以下での増大は、強磁性金属状態の存在と密接な関係があると考えられる。

図5に $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_{3+\delta}$ の熱膨張の温度依存性を示す。全ての試料で温度が低下するにしたがい収縮していく振る舞いであるが、熱伝導率において T_c 以下での増大が見られる試料では、熱膨張において T_c 付近での変化の大きい収縮や、 T_c 以上に比べ T_c 以下での温度低下に伴う収縮の変化量が大きくなることと顕著に見られる。このことから格子歪み、つまり Mn^{3+} に起因するJahn-Teller歪みの緩和も同時に T_c 以下での熱伝導率の増大と関係していると考えられる。

4.まとめ

$\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_{3+\delta}$ が示す1次的強磁性金属転移について酸素量($3+\delta$)の影響を調べた。強磁性金属転移は酸素量に強く影響を受け、熱伝導率、熱膨張が示す T_c 付近での異常は強磁性金属状態の存在と密接に関係している。

T_c 以上ではJahn-Teller歪みが大きくフォノン散乱が大きいため熱伝導率は抑えられているが、 T_c 以下では強磁性金属状態におけるキャリアの金属的伝導によるJahn-Teller歪みの解消によりフォノン散乱が減少し、急激な増大を見せると考えられる。Jahn-Teller歪みの解消は格子の熱収縮にも強く反映されている。

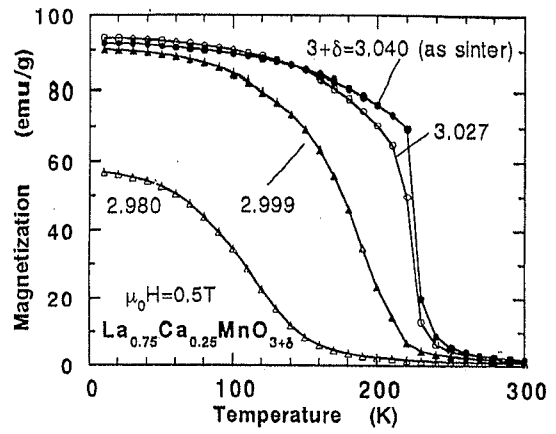


図 2

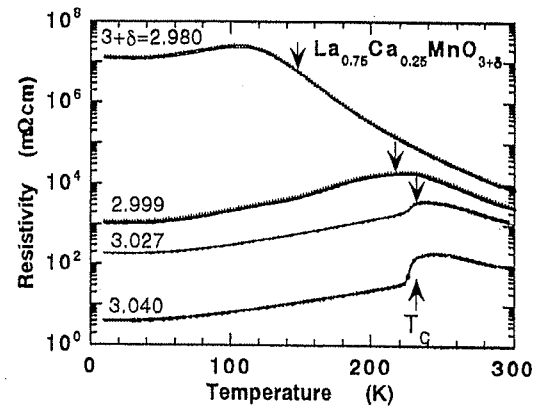


図 3

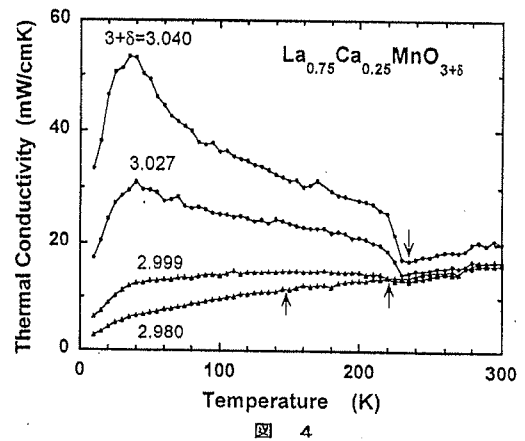


図 4

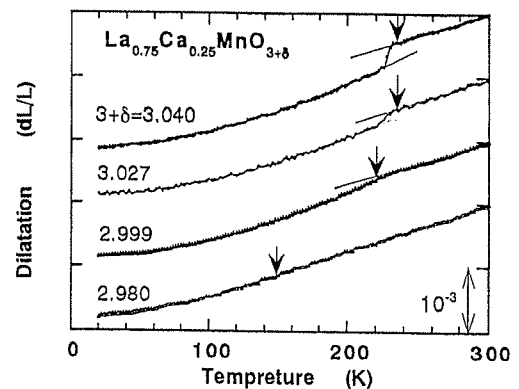


図 5