

$R_{1-x}A_xMnO_3$ (R=La,Pr,Nd : A=Ca,Sr,Pb)における 格子歪みと相転移

材料物性工学専攻 池部研究室 小澤英行

序論

ペロブスカイト型Mn酸化物 $AMnO_3$ のうち $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ は $0.20 \leq X \leq 0.45$ の範囲で強磁性転移に伴う絶縁体-金属転移を示すが、特に $X=0.25$ では、強磁性転移温度 $T_c=230K$ 付近でヒステリシスを伴わない異常な一次相転移的振る舞いを示す。

本研究では、この異常な強磁性転移がペロブスカイト構造のAサイトの平均イオン半径によりどのように変化するかを調べるために、ホール濃度 X を 0.25 に固定し、LaサイトをPrで置換またはCaサイトをSrで置換した $(La_{1-y}Pr_y)_{0.75}(Ca_{1-z}Sr_z)_{0.25}MnO_3$ 試料を作製し、磁化 M 、電気抵抗率 ρ 、熱伝導率 κ 、熱膨張 dL/L を測定した。また、これらの相転移とAサイトイオン半径の平均二乗偏差 σ^2 ($\sigma^2 = \sum y_i r_i^2 - \langle r_A \rangle^2$)の関係についても検討した。

実験方法

試料は、固相反応法により焼結温度 $1500^\circ C$ で作製し、さらに $1500^\circ C$ で24h酸素中で熱処理を行った。磁化測定はSQUID磁束計で $0.5T$ の磁場を印加し測定した。電気抵抗率は直流四端子法、熱伝導率、熱拡散率測定は定常熱流法、熱膨張測定はストレイン・ゲージ法を用いた。

試料は、 $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ の La^{3+} よりイオン半径の小さい Pr^{3+} を置換した $(La_{1-y}Pr_y)_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ 試料($0 \leq Y \leq 1$)と Ca^{2+} よりイオン半径の大きい Sr^{2+} を置換した $La_{0.75}(Ca_{1-z}Sr_z)_{0.25}MnO_3$ 試料($0 \leq Z \leq 1$)を作製した。(各イオン半径は、9配位 $La^{3+}=1.216 \text{ \AA}$, $Pr^{3+}=1.179 \text{ \AA}$, $Sr^{2+}=1.31 \text{ \AA}$, $Ca^{2+}=1.18 \text{ \AA}$ で計算した。)

結果

fig.1に $(Pr,Ca) \Leftrightarrow (La,Ca) \Leftrightarrow (La,Sr)$ と平均イオン半径 $\langle r_A \rangle$ を大きくした、 $(La_{1-y}Pr_y)_{0.75}(Ca_{1-z}Sr_z)_{0.25}MnO_3$ 試料の $Y=0 \sim 1$, $Z=0 \sim 1$ における磁化の温度依存性を示す。すべての領域で強磁性転移が見られた。 La^{3+} よりイオン半径が小さい Pr^{3+} を置換していくと T_c は低温側へシフトしていき、 Ca^{2+} よりイオン半径が大きい Sr^{2+} を置換することで T_c は高温側へとシフトした。そして、 $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ と $Y=0.20, Z=0$, $Y=0.40, Z=0$ において一次的な強磁性転移による鋭い磁化の上昇が観測された。

fig.2に電気抵抗率の温度依存性を示す。 $Pr_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ は半導体的であったが、他はすべて強磁性転移による電気抵抗率の急激な減少が観測された。また、磁化と同様、Aサイトの平均イオン半径 r_A が大きくなるにつれ T_c は上昇していった。そして、 $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ と $Y=0.20, Z=0$, $Y=0.40, Z=0$ において一次転移的な電気抵抗率の急激な減少が観測された。絶対値は、 r_A が大きくなるにつれ小さくなった。これは r_A の増加にともないバンド幅が大きくなり伝導電子の移動度が増大したためと思われる。

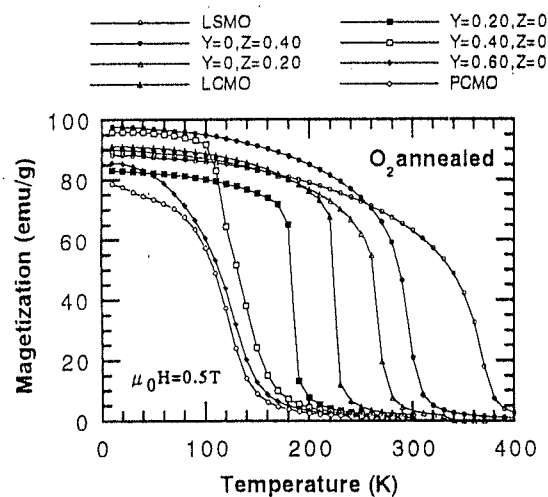


fig.1 $(La_{1-y}Pr_y)_{0.75}(Ca_{1-z}Sr_z)_{0.25}MnO_3$ の磁化の温度依存性

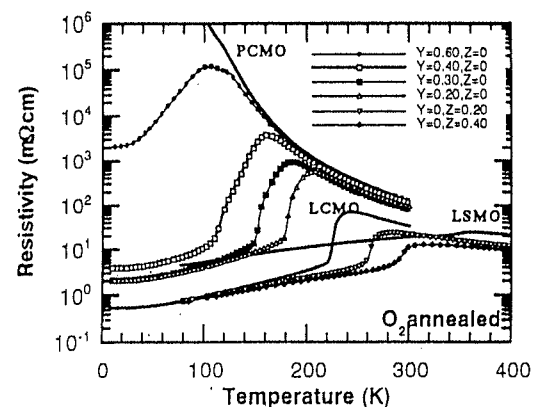


fig.2 $(La_{1-y}Pr_y)_{0.75}(Ca_{1-z}Sr_z)_{0.25}MnO_3$ の電気抵抗率の温度依存性

fig.3に熱膨張の温度依存性を示す。磁化、電気抵抗率、熱伝導率で一次的な振る舞いであった $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ と $Y=0.2, Z=0$ 、 $Y=0.40, Z=0$ において T_c 以下での大きな試料の収縮が観測された。 $Y=0, Z=0.40$ 、 $Y=0, Z=0.20$ でも T_c 以下で収縮が見られた。 $Y \geq 0.60$ となると試料の変化は観測されなかった。

fig.4に磁化の測定から決定した強磁性転移温度 T_c とAサイトの平均イオン半径 r_A の関係を示す。●が各測定において一次的な振る舞いであった T_c である。△, □は二次転移であった T_c を示す。一次的な強磁性転移は $1.193 \text{ \AA} \leq r_A \leq 1.207 \text{ \AA}$ の範囲で起こり、これより大きいまたは小さい場合、二次転移であることが明らかとなった。

Aサイトの平均二乗偏差 σ^2 によって強磁性転移にどのような変化が見られるかを検討するために、平均イオン半径を $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ ($r_A=1.207 \text{ \AA}$)に対応する値で固定し試料を作り比較した。

fig.5に $\langle r_A \rangle$ 固定での磁化の温度依存性を示す。 $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ より σ^2 の値が大きくなると T_c は低温側へとシフトし、シャープな一次的転移からブロードな二次転移へと変化した。

fig.6に磁化より決定した T_c と σ^2 の関係を示す。 σ^2 の増加により T_c が低温側へシフトすることがわかる。これらのことから、強磁性転移はAサイトイオン半径の平均二乗偏差 σ^2 にも密接に関係し、 σ^2 の増大で T_c は減少して一次的強磁性転移が消滅することが明らかとなった。

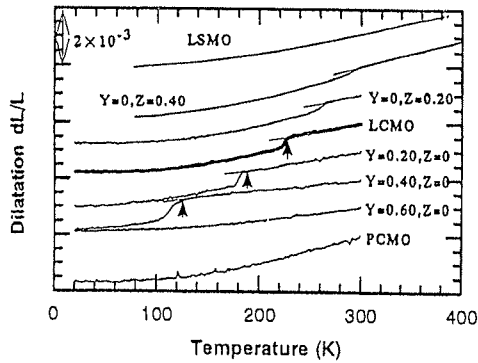


fig.3 $(\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y)_{0.75}(\text{Ca}_{1-z}\text{Sr}_z)_{0.25}\text{MnO}_3$ の熱膨張の温度依存性
図中の↑は一次的な強磁性転移を示す。

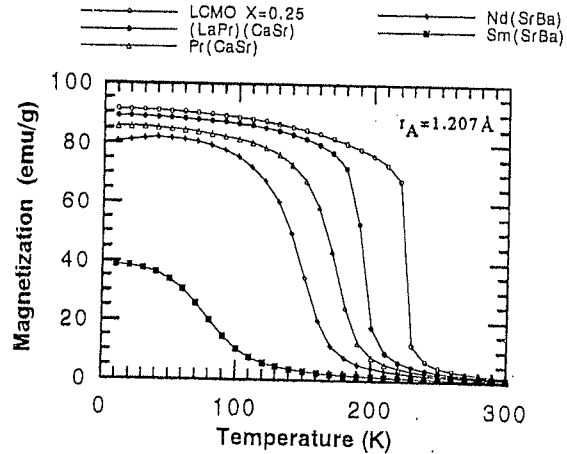


fig.5 $r_A=1.207 \text{ \AA}$ 固定での磁化の温度依存性

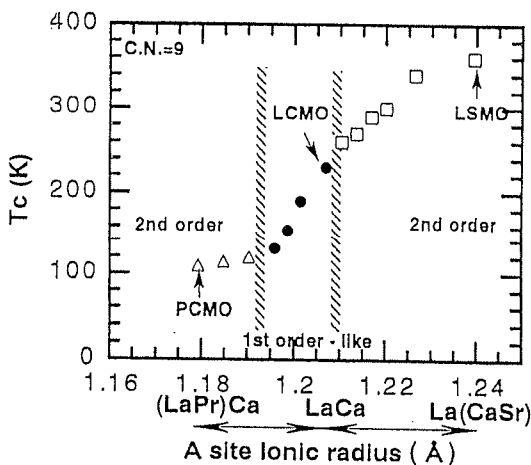


fig.4 Aサイトの平均イオン半径と T_c の関係

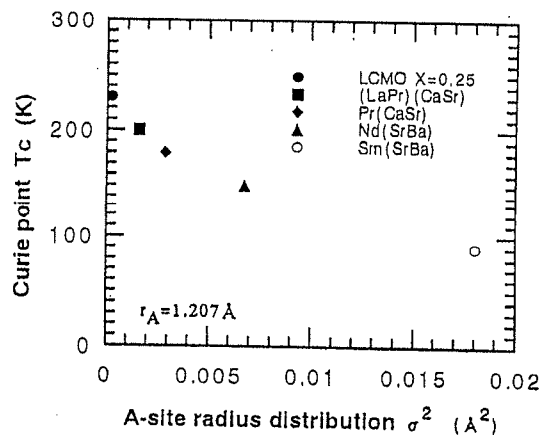


fig.6 $r_A=1.207 \text{ \AA}$ 固定での T_c と σ^2 の関係

結論

$\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ における一次的な強磁性転移は、 $Y=0.4, Z=0 \sim \text{LCMO}$ の範囲 ($1.193 \leq r_A \leq 1.207$) で起こることが明らかとなった。強磁性転移が一次的に見えるか二次的に見えるかは、ホールキャリアによる T_c におけるJahn-Teller歪みの解消の度合いによって決定されているようである。また、Aサイトイオンの平均二乗偏差 σ^2 によっても、強磁性転移は大きく影響をされることが明らかとなった。