

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Mn}_{1-z}\text{Co}_z)\text{O}_3$ の磁性と伝導

電子材料学講座 池部研究室 鈴木 和義

1. 序論

ペロブスカイト型酸化物 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSMO)、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ (LSCoO) は共に強磁性転移温度 T_c 以下で強磁性 - 金属 (FM-M) 相に転移し、巨大磁気抵抗効果 (CMR) を示すが、そのメカニズムは異なっていると様々な研究で報告されている。 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_3$ においては $X=0.1$ という少ない Co 置換で、金属的な振舞いから絶縁体的な振舞いに変化するということが N.Gayathri 等によって報告されており、Mn と Co を連続的に変化させた化合物の磁性と伝導は興味深い。

そこで、本研究では $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Mn}_{1-z}\text{Co}_z)\text{O}_3$ (以下 LSMCoO ; $0 \leq z \leq 1.0$) において Mn に Co を置換していくと、磁性と電気伝導がどのように変化していくのかを調べた。

2. 実験方法

(1) 試料作製

La_2O_3 、 SrCO_3 、 Co_3O_4 、 Mn_3O_4 の原料粉をそれぞれの組成比で混合し、空气中で 1000°C 、24 時間の仮焼きを行った。その後、仮焼き粉を再度混合し、ペレット状にして 8 時間、空气中で本焼きし、 900°C で 24 時間酸素アニールを行い試料作製した。本焼きの温度は組成 Z によって 1450°C ($0 \leq Z \leq 0.4$)、もしくは 1400°C ($0.5 \leq Z \leq 1.0$) とした。その結果、理論密度に対する充填率約 90% の試料を作製することができた。

(2) 測定方法

X 線回折は XRD (X 線回折装置) を用いて粉末法で測定した。電気抵抗率の測定は直流 4 端子法で行ない、He 冷凍機を用いて 10K から 300K までの温度範囲で 0T と 5T の磁場中で測定した。また、磁化は SQUID (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 0.5T の磁場を印加して 10K から 300K の範囲で測定した。

3. 測定結果

(1) X 線回折について

X 線回折測定の結果、この系は Z の全範囲で菱面体晶 ($R\bar{3}C$) の単相であることを確認した。Fig.1 に格子定数 a と角度 α の Co 組成依存性を示す。 a と α は粉末 X 線リートベルト解析によって求めた。 a は Mn を Co で置換していくにつれて、小さくなっている。これは、Mn よりも Co のイオン半径が小さいため、単位格子が小さくなっていることを示す。また、 α が 60.55° 付近であることがわかった。

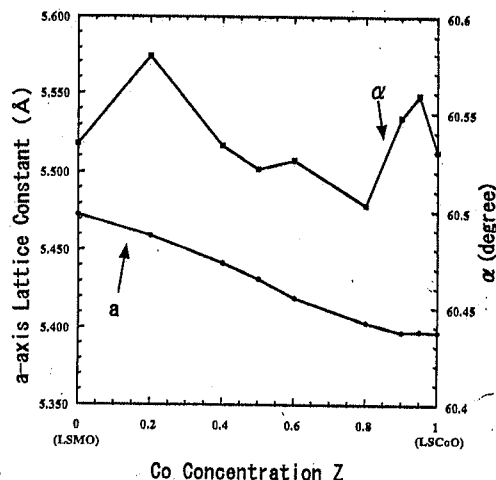


Fig.1 格子定数 a と角度 α の Co 組成依存性

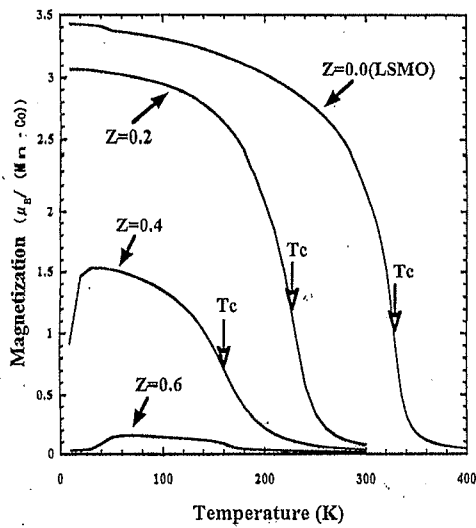


Fig. 2 磁化の温度依存性
Z=0.0 (LSMO) ~ Z=0.6

(2) 磁化について

Fig.2、3 に磁化の温度依存性を示す。磁化の結果から T_c を決定した。 T_c は磁化-温度 (M-T) 曲線において、常磁性から強磁性に変化する際の勾配が最大となる場所の中間の温度とした。

Z=0.0 (LSMO) から Co を置換していくと磁化は減少していき、 T_c は低温側に移っていった (Fig.2)。また、Z=1.0 (LSCoO) から Mn を置換していても、磁化は減少していき、 T_c は低温側に移っていった (Fig.3)。

(3) 電気抵抗率について

Fig.4、5 に電気抵抗率の温度依存性を示す。Z=0.0 (LSMO)、0.2 では T_c 以下で金属的な振舞いを示すが、Z=0.4 から Z=0.95 近傍までは全温度領域で絶縁体的な振舞いを示す。Z=0.99 では、 T_c 以下で再び金属的な振舞いを示すが、低温領域では絶縁体的な振舞いとなる。Z=1.0 (LSCoO) は T_c 以上でも T_c 以下でも金属的な振舞いを示した。また、300K での電気抵抗率の絶対値は Z=0.0 (LSMO) から Co を置換していくにつれ高くなり、Z=0.4 で最大をとりそれ以降は徐々に低くなる。

4. 結論

LSMO から Mn サイトに Co を置換していくと、Co が 20% (Z=0.2) を超すと絶縁体相が出現する。逆に、LSCoO から Co サイトに Mn を置換していくと、Mn をわずか 2% (Z=0.98) 置換しただけで、金属相が壊れてしまうという対照的な結果を得た。LSMCoO の $0.5 < Z < 0.9$ の磁性がどのような状態であるかは、本研究からだけでは明らかにならなかったのが今後の課題である。

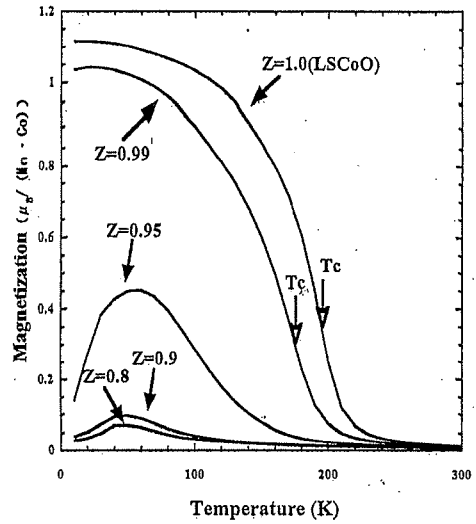


Fig. 3 磁化の温度依存性
Z=0.8 ~ Z=1.0 (LSCoO)

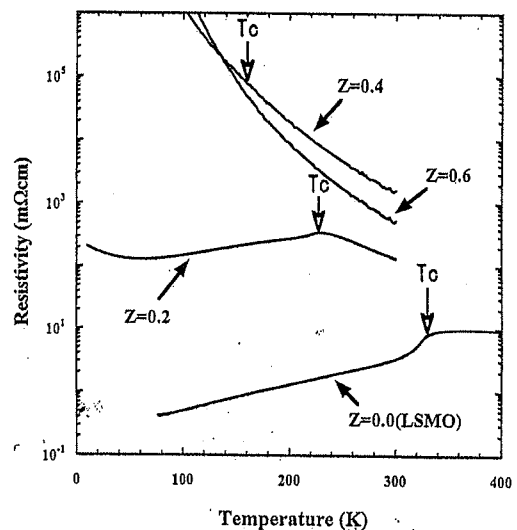


Fig. 4 電気抵抗率の温度依存性
Z=0.0 (LSMO) ~ Z=0.6

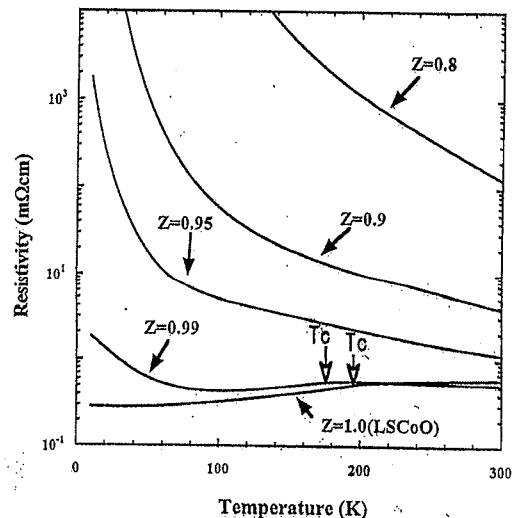


Fig. 5 電気抵抗率の温度依存性
Z=0.8 ~ Z=1.0 (LSCoO)