

La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 結晶の磁気相転移と熱伝導率

電子材料学講座

池部研究室

河西 孝

《 序論 》

銅酸化物高温超伝導体の発見を契機として、3d遷移金属を含むペロブスカイト型酸化物及びその関連物質が見せる多彩な物性が、現代的な物性科学の視点から改めて見直されており、現在盛んに研究が行われている。本研究では、Mnイオンを含むペロブスカイト型酸化物 La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> を焼結及び FZ (Floating Zone) 法を用いて試料を作製し、電気抵抗率 ρ、熱伝導率 κ、熱拡散率 α を測定し、試料の電氣的、磁氣的、熱的特性の Ca 濃度 X 依存性を調べた。

《 試料作製 》

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を組成比になるように秤量し、乳鉢で均一になるように30分以上混合する。そして粉末のまま焼結用皿に入れふたをして、空气中 1000°C で24時間焼結した。次に、この仮焼を行った粉末を約30分混合し、焼結体の場合は、粉末を約4.5gとり約3tonの圧力でペレット状に成形した。そしてそのペレット状の試料を空气中 1500°C で8時間焼結した。

また、FZ法に用いる試料の場合は、仮焼粉末を風船に詰めて円柱状(約6mm×約80mm)にし、空気を抜いて固めた。それを静水圧加圧装置(CIP)を用いて約1.5ton/cm<sup>2</sup>で圧縮成形し、その棒状の試料を空气中 1500°C で8時間焼結し原料棒を作製した。その原料棒を、FZ炉を用いて結晶成長を行った。

《 試料の評価及び考察 》

(1) 充填率の測定

試料の評価をする場合、充填率が熱伝導率 κ や電気抵抗率 ρ 等の物性値に大きく影響する。焼結体試料の充填率は、密度を測定し、密度/理論密度で求めた。充填率は約80~93%の値となった。Xの値が0.10~0.50まで増加すると、X=0.20を除いて充填率は上昇していくという結果が得られた。またFZ成長させた試料の充填率は、体積をアルキメデス法で測定し、焼結体試料と同様の方法で求めた。充填率は約90~95%の値をとり、焼結体試料よりもFZ成長させた試料の方が、充填率は高いということが明らかになった。

(2) 電気抵抗率の測定

電気抵抗率 ρ(t) の測定は、直流四端子法で測定した。図1に、1500°Cで焼結した試料の電気抵抗率の温度依存性を示す。電気抵抗率は、組成Xが大きくなればLa<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>中のCaの比率が大きくなるので金属的になり、小さくなると考えられる。X ≤ 0.25では、Xの増加とともに電気抵抗率が減少し、転移温度 T<sub>c</sub> で電気抵抗率の急激な減少が見られた。X=0.40, 0.50では、全温度領域で半導体的な振る舞いとなった。転移温度については、X=0.50を除いて報告されている値と同様の値が得られた。図2は、La<sub>0.80</sub>Ca<sub>0.20</sub>MnO<sub>3</sub>の電気抵抗率を焼結体とFZ成長を行った試

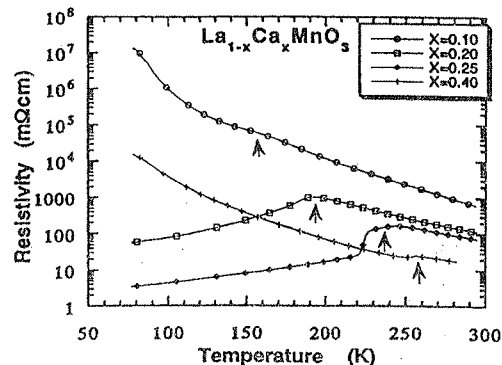


図1. 電気抵抗率のX依存性 (↑はT<sub>c</sub>を示す。)

料で比較したものであるが、FZ 成長させた試料の電気抵抗率の方が、かなり大きいという結果が得られた。また、FZ 成長時に  $O_2$  ガスを流し続けると空气中で FZ 成長させた試料よりも電気抵抗率が小さくなり、振る舞いも大幅に異なることから、酸素欠損が大きく影響していることがわかった。転移温度は、三者とも同様な値であった。

### (3) 熱伝導率 $\kappa$ と熱拡散率 $\alpha$ の測定

熱伝導率  $\kappa$  の測定は、定常熱流法で測定した。図 3 と図 4 に、それぞれ焼結及び FZ を用いた  $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$  の熱伝導率の測定結果を示す。FZ 成長させた試料は、充填率が上昇するので、熱伝導率が焼結体よりも大きくなると思われるが結果は焼結体と大差がなかった。双方とも転移温度 240 K 付近で熱伝導率の極小が見られた。熱拡散率  $\alpha$  は、任意加熱法で測定した。図 5 に焼結  $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$  の熱拡散率の測定結果を示す。熱拡散率についても転移温度  $T_c$  付近で熱伝導率と同様に極小が見られた。温度が 300 K から 0 K に下がっていくほど、熱拡散率は大きくなるという結果が得られた。

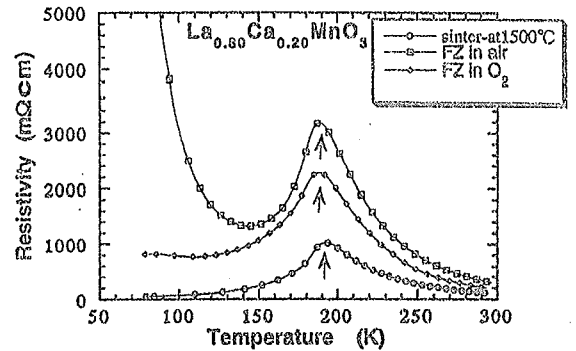


図2. 電気抵抗率の作製条件依存 (↑は  $T_c$  を示す。)

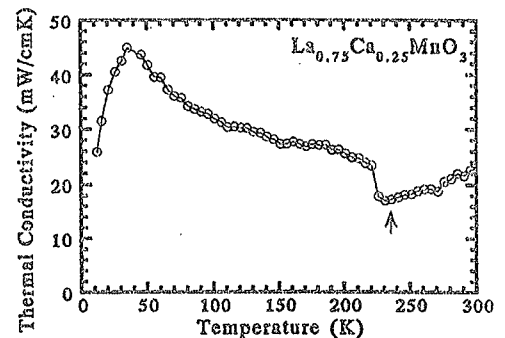


図3. 熱伝導率の温度特性 (sinter-at 1500°C) (↑は  $T_c$  を示す。)

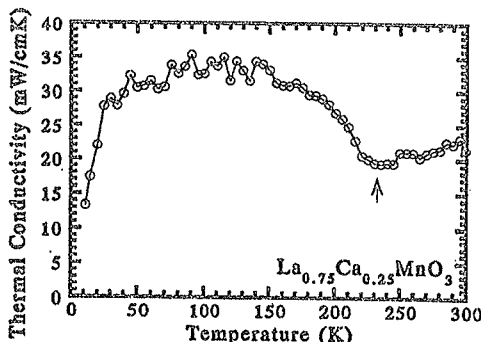


図4. 熱伝導の温度特性 (FZ 成長) (↑は  $T_c$  を示す。)

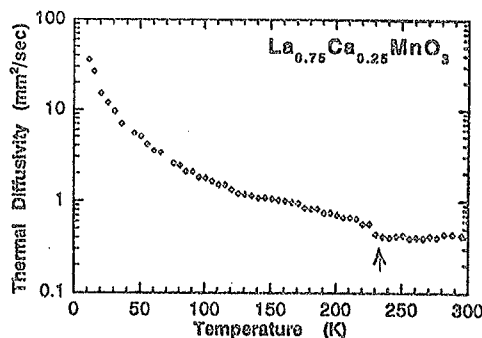


図5. 熱拡散率の温度依存 (sinter-at 1500°C) (↑は  $T_c$  を示す。)

## 《 まとめ 》

$La_{1-x}Ca_xMnO_3$  試料の密度が上昇すると電気抵抗率が下がるはずであるが、FZ 成長を行った充填率の高い試料の方が焼結体試料よりも、電気抵抗率が高くなってしまった。考えられる理由としては、焼結と FZ では温度が異なるために酸素量が異なるのではないか、または蒸気圧が一番高い Ca の比率が変化しているのではないか。そして試料に FZ 成長を行っているものの、はたして本当に試料の結晶が均一な単結晶になっているのかなどが挙げられる。しかし、X 線回折や EDX で組成分析しても試料に不純物相が見られなかった。本研究で、 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  試料を作製し様々な特性を調べたところ、試料の酸素含有量が多大な影響を及ぼすということがわかった。また転移温度  $T_c$  付近で熱伝導率  $\kappa$  及び熱拡散率  $\alpha$  の極小が観測され、これは池部研究室で行っている  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  試料と同様であり、 $T_c$  近傍でのフォノン・スピン散乱が増大するためと考えられる。