

La_{1-x}Sr_xMnO₃の磁気相転移と熱輸送

電子材料学講座 池部研究室 昆野吉幸

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およ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。これらの物質の多くは、電子相関効果に起因する絶縁体 (Mott絶縁体) であるが、“キャリアドーピング”を施すと絶縁体-金属絶縁転移 (I-M転移) を起こし、金属的な状態が出現する。その中でもペロブスカイト型Mn酸化物は、電気低抗率の変化が何桁にも及ぶ超巨大磁気抵抗 (CMR) 効果、およびMR効果の究極ともいえる磁場誘起絶縁体-金属転移 (Field-induced insulator-to-metal transition) が発見され注目されている。

ペロブスカイト型Mn酸化物La_{1-x}Sr_xMnO₃は、LaサイトをSrで置換しキャリアドーピングをすると、磁気転移をともなったI-M転移を示す。又、この系には構造相転移も存在し、磁性、電子輸送、格子と複雑に相関した系であるため、電子-フォノンやスピン-フォノン相互作用と強く関係していることが予想される。

本研究の目的は、絶縁体-金属転移におけるフォノンの役割を解明するために、La_{1-x}Sr_xMnO₃焼結体(0.08 ≤ X ≤ 0.60)を作製し、10Kから300Kの温度範囲で電気低抗率 ρ(T)、熱伝導率 κ(T)、熱拡散率 α(T)、音速 v_s(T)について測定し検討する。

実験方法

(1)試料作製

La₂O₃、SrCO₃、Mn₃O₄原料粉を混合し、空气中、1000℃で24時間仮焼きをする。ペレット状に成形後、空气中、1500℃で8時間焼結する。

(2)電気抵抗率 ρ(T)の測定

直流4端子法で、液体窒素あるいは、GMヘリウム冷凍機を用いて冷却し10K~400Kの温度範囲で測定した。

(3)熱伝導率 κ(T)及び熱拡散率 α(T)の測定

熱伝導率 κ(T)、熱拡散率 α(T)はそれぞれ定常熱流法、任意加熱法を用いて測定した。定常熱流法は、試料に熱流 Q を加え温度勾配を与え、2点間の温度差 ΔT を測定することで次式より算出される。

$$k = \frac{Q}{\Delta T} \cdot \frac{L}{S} \quad (S: \text{断面積}, L: \text{端子間距離})$$

一次元の熱拡散率方程式は次式で表される。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (x: \text{距離}, T: \text{距離} x, \text{時間} t \text{での温度})$$

試料に熱パルスを加え、時間に対する温度の変化を測定することにより熱拡散率 α は算出できる。

(4)音速 v_s(T)の測定

パルス重畳法を用いて測定した。試料表面に高周波パルスを入射し対面に反射し戻ってくるまでの時間 τ を測定することで v_s = 2L / τ (L: 厚さ) より算出される。測定は東北大金研で行った。

測定結果及び考察

作製した試料の充填率は85%程度である。図1に $X=0.155$ の $\rho(T)$ 、 $\kappa(T)$ 、図2に $\kappa(T)$ 、 $v_s(T)$ 、図3に $\alpha(T)$ の温度依存性をそれぞれ示す。図1に於いて、 $\rho(T)$ は強磁性転移温度 T_c (≈ 240 K)で急激に減少し、 $\kappa(T)$ は T_c 近傍で極小を示しているのが分かる。Wiedemann-Franz則より、電子熱伝導率 κ_e は $\rho(T)$ の絶対値から非常に小さいので、この系の熱輸送はほぼフォノンによるものであると考えることができる。フォノン熱伝導率は、

$$\kappa = \frac{1}{3} C v_s^2 \tau_{ph}$$

(C :フォノン比熱、 τ_{ph} :フォノン散乱時間)

で表される。図2より T_c での v_s の減少分は約3%であるのに対し、 κ は約20%減少しているのが分かる。 T_c 近傍で C の変化は小さいものであり τ_{ph} を一定と仮定して、上式の v_s が3%変化したならば κ は6%変化することになり、実験値と大きく異なる。従って、この κ の20%もの減少は v_s の変化だけでは説明することはできず、 τ_{ph} の変化を考慮する必要がある。図4から α にも同様に T_c 付近での極小($\Delta\alpha \approx 20\%$)が見られる。熱拡散率 α は

$$\alpha = \frac{1}{3} v_s^2 \tau_{ph}$$

で表されるので、こちらからも約14%の変化は τ_{ph} の変化によるものと考えることができる。このような T_c 近傍での κ や α の減少は、何らかのフォノン散乱の増加が原因であると考えられる。 T_c 以下で電子はフォノンをより散乱することが予想されるが、 κ の極小は T_c の上下の広い範囲で起こっており、電子散乱だけでは説明できない。非常に大きなスピン-フォノン散乱が κ の振る舞いを支配していると考えられる。また、 v_s の140K付近での極小は、 $X=1/8$ を中心とした電荷整列によるものと考えられる。そのほか、 $X=1/2$ にも電荷整列が関係していると考えられる v_s 及び磁化の異常が観察されている。

まとめ

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 焼結試料($X=0.08\sim 0.60$)を作製し、電気抵抗率、熱伝導率、熱拡散率、音速を測定し、金属-絶縁体転移におけるフォノンの役割について検討した。転移温度付近で熱伝導率、熱拡散率、音速は極小を示したことから、巨大なスピン-フォノン散乱の存在が考えられる。

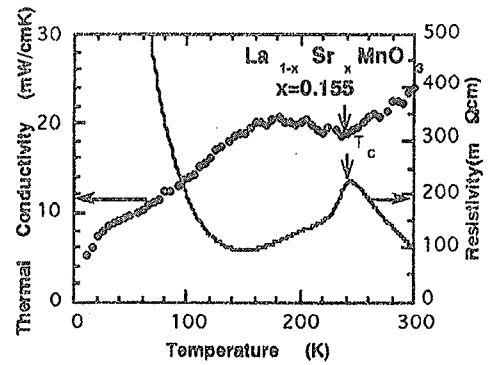


図1 電気抵抗率、熱伝導率の温度依存性

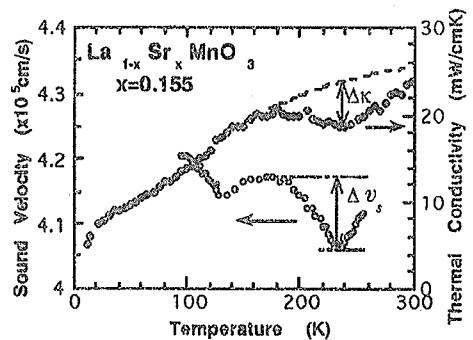


図2 熱伝導率、音速の温度依存性

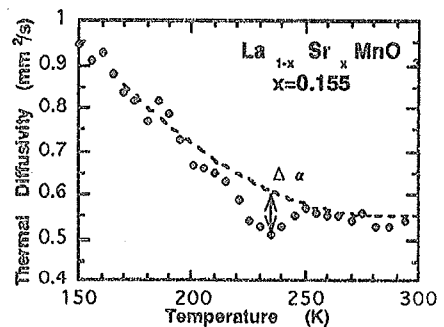


図3 熱拡散率の温度依存性