

Pr_{1-x}Ca_xMnO₃ (0<X<1)の作製と熱伝達特性

電子材料学講座 池部研究室 藤原直将

1. 序論

ペロブスカイト型Mn酸化物Pr_{1-x}Ca_xMnO₃はバンド幅が比較的小さいため、Xの広い領域で電荷整列相がみられる。電荷整列転移温度T_{c0}では電気抵抗率の異常があり、その電荷整列相は磁場をかけることにより融解する。それと対応して電気抵抗率は急激に減少することがわかっている。

本研究では、Pr_{1-x}Ca_xMnO₃(0<X<1)焼結体を作製し、SQUIDによる磁化測定から相図を作製した。さらに電気伝導率ρや熱伝導率κを測定して、電荷整列と熱伝達特性、さらには磁場印加での電荷整列の融解による影響を調べた。

2. 方法

Pr_{1-x}Ca_xMnO₃(0<X<1)の各原料粉を混合後1000℃で仮焼きをした。その後さらに混合し1500℃で焼結した。電気抵抗率ρは、直流四端子法により測定した(0.25≤X≤1.0)。熱伝導率κは、定常熱流法により測定した(0.2≤X≤0.5)。磁化は、SQUIDで10Kまでゼロ磁場で冷却(FCC)後、100Gまたは5000Gの磁場中で測定した(0<X<1)。X=0.35については、磁場中で電気抵抗率ρと熱伝導率κの測定を行った。

3. 結果

Fig.1はゼロ磁場におけるPr_{1-x}Ca_xMnO₃(X=0.35, 0.6, 0.8)の電気抵抗率ρの温度依存性を示している。0.35≤X≤0.8の範囲でρが急激に増加している部分(矢印部分)があった。これは電荷整列転移温度T_{c0}に対応している。図によるとT_{c0}は、Xの増加にともないX=0.6でピークの約270Kになり、X=0.8に近づくにつれて約170Kまで減少する。

0.35≤X≤0.8以外の範囲では、T_{c0}によるρの急激な増加は観測できず、このことによりρの温度依性からは、電荷整列相は0.35≤X≤0.8の領域でみられると言える。

Fig.2はゼロ磁場におけるPr_{1-x}Ca_xMnO₃(X=0.2, 0.3, 0.4, 0.5)の熱伝導率κの温度依存性を示している。X=0.4, 0.5において、約230K付近の矢印部分で傾きが緩やかになる部分が観測されたが、X=0.2, 0.3においては特に目立ったことはなかったため、この異常は電荷整列相転移温度T_{c0}に対応しているものと考えた。

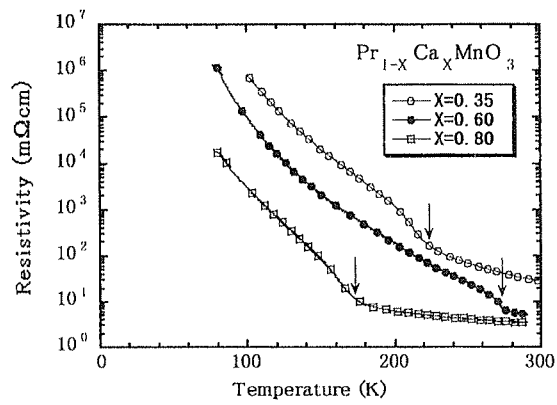


Fig.1 抵抗率の温度依存性

Fig. 3は100Gにおける $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 1$)の磁化の温度依存性から相図を作製したものである。図中、PI, FIはそれぞれ常磁性絶縁相, 強磁性絶縁相, COI, AFI, CAFIは電荷整列絶縁相, 反強磁性絶縁相, canting反強磁性絶縁相を表す。さらに T_C, T_N, T_{CO}, T_{CA} は、強磁性, 反強磁性, 電荷整列, canting反強磁性の転移温度である。相図によると電荷整列が起きる範囲は、 $0.35 \leq x \leq 0.8$ となり電気伝導率 ρ の結果と一致する。また電気伝導率 ρ や熱伝導率 κ の異常部分においても、磁化が降り始める部分とほぼ一致する。そのため κ での異常は、やはり T_{CO} に対応しているものと考えることができる。

Fig. 4は $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.35$)の印加磁場 $\mu_0 H=5\text{T}$ における電気抵抗率 ρ の温度依存性を示したものである。冷却過程(FC)では70K付近で、 ρ が急激に6桁程度低下している。これは電荷整列相の融解によるものである。また加熱過程(FW)では電荷整列相に戻るのが遅れ、大きくヒステリシスが存在する。

Fig. 5は $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.35$)の磁場 $\mu_0 H=0\text{T}, 5\text{T}$ における、熱伝導率 κ の温度依存性を示したものである。Fig. 5においてもヒステリシスは存在し、冷却過程では40K付近で、加熱過程では80K付近で急激に増加、減少している。この部分は ρ が急激に6桁程度低下した温度に対応している。

4. 結論

ペロブスカイト型Mn酸化物 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 1$)の焼結体を作製し、電気抵抗率 ρ 、熱伝導率 κ 、磁化を測定し相図を作製した。電荷整列による異常は、基本的に電気抵抗率 ρ が増加、熱伝導率 κ が減少といった形で現れた。電荷整列相の融解では、その逆の形で現れた。磁場中測定は $x=0.35$ のみであるから、他の組成による検証が今後の課題として残ると考えられる。

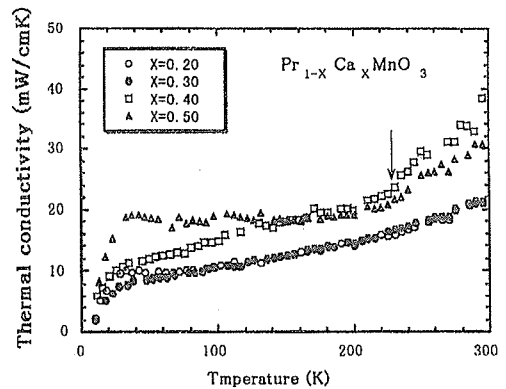


Fig.2 熱伝導率の温度依存性

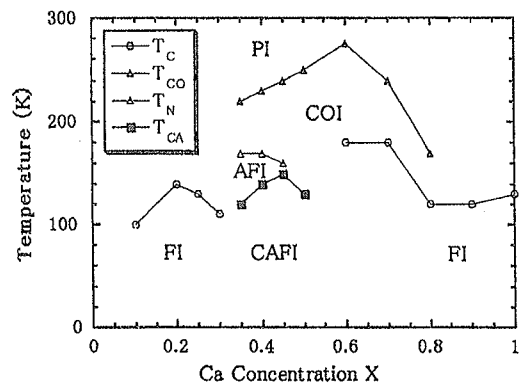


Fig.3 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の相図

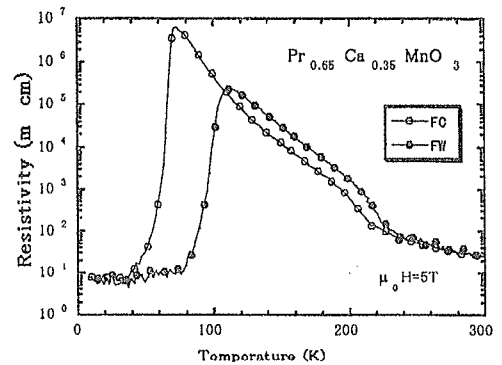


Fig.4 磁場中における $x=0.35$ の電気伝導率の温度依存性

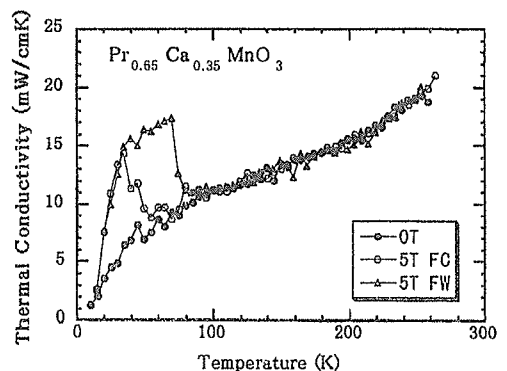


Fig.5 磁場中における $x=0.35$ の熱伝導率の温度依存性