

R_{1-x}Sr_xMnO₃ (R=Nd, Pr, Sm, Gd)の相転移と熱伝達特性

電子材料学講座 池部研究室 菅原 至朗

1. 序論

ペロブスカイト型Mn酸化物R_{1-x}Sr_xMnO₃ (R=Nd, Pr)のX=1/2付近で強磁性-金属(FM-M)相から反強磁性-絶縁体(AFM-I)相への相転移が見られる。これはMn³⁺とMn⁴⁺の周期配列に伴う電荷整列現象によるものであり、また電荷整列相は磁場印加によってFM-M相へ転移させることができ、数桁に及ぶ負の巨大磁気抵抗効果が存在し興味を集めている。例えばNd_{1-x}Sr_xMnO₃のX=1/2においては7T (テスラ)磁場印加することで電荷整列によるAFM-I相からFM-M相へ転移する。電荷整列相転移温度T_{co}では、金属-絶縁体 (M-I) 転移、強磁性-反強磁性 (FM-AFM) 転移、構造相転移を同時に起こすことで知られている。

2. 目的

本研究室ではLa_{1-x}Sr_xMnO₃において強磁性転移温度T_c近傍で熱伝導率は極小を示し、反強磁性転移温度T_N以下において熱伝導率は減少することをすでに報告し、それらの磁気相転移点T_c、T_N以下においてフォノン散乱が増大することが明らかになった。そこで本研究ではNd_{1-x}Sr_xMnO₃のX=1/2近傍をFZ法で作製し、磁化、電気抵抗率、熱伝導率、熱拡散率を10K~300Kの温度範囲で測定し、フォノン散乱について検討した。

3. 実験

使用したFZ炉は熱源に4個のハロゲンランプを備えたもので、空气中で結晶成長させ、成長させた試料を1700℃で24時間、酸素ガス中で熱処理した。試料は3mm程度の結晶粒の集合体で、5×5×10mm³程度にカットし測定した。またNd_{0.50}Sr_{0.50}MnO₃において成長方向についてX線回折で検討したところ、ほぼc軸方向に成長していることがわかった。fig.1にNd_{1-x}Sr_xMnO₃X=0.50の磁化と電気

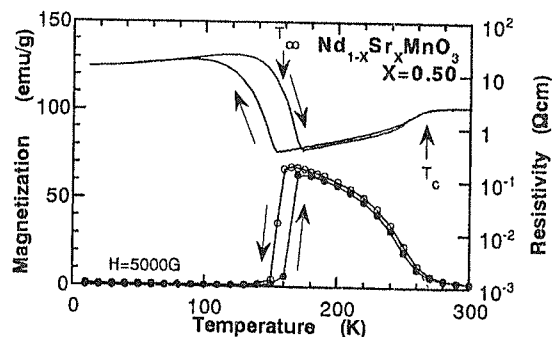


fig.1 電気抵抗率と磁化の温度依存性

抵抗率の温度依存性を示す。270K付近でFM-M相へ転移し、160K付近で電荷整列現象に伴う、AFM-I相への転移が見られた。また電荷整列相転移温度T_{co}近傍でヒステリシスが観察された。fig.2に熱伝導率の温度依存性を示す。La_{1-x}Sr_xMnO₃同様、強磁性転移温度T_c近傍において熱伝導率が極小を示した。またT_{co}以下では熱伝導率の急激な減少が見られ、磁化、電気抵抗率同様、T_{co}付近でヒステリシスが観察された。fig.3に熱拡散率の温度依存性を示す。T_c、T_{co}以下において熱伝導率同様、熱拡散率の減少が見られた。この結果からT_c近傍および、T_{co}以下で熱キャリアに対する散乱の増加が考えられる。

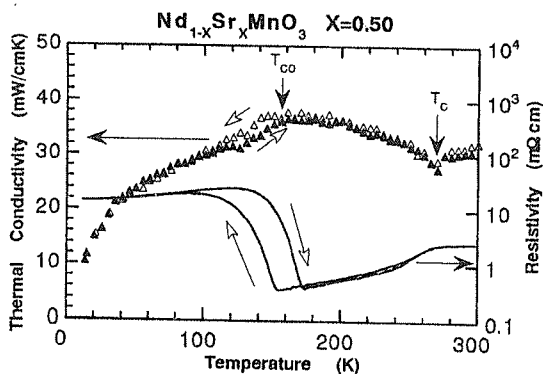


fig.2 熱伝導率と電気抵抗率の温度依存性

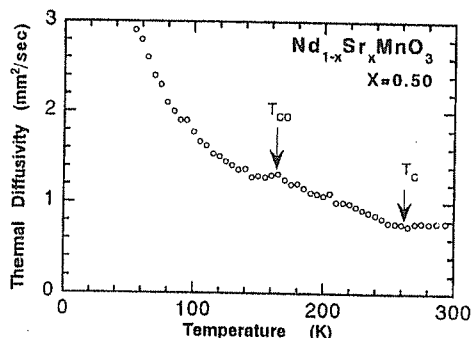


fig.3 熱拡散率の温度依存性

4. 考察

熱伝導率は一般に電子熱伝導率 K_e とフォノン熱伝導率 K_{ph} の和として

$$K = K_e + K_{ph}$$

と表せ、電子熱伝導率 K_e は測定した電気抵抗率からWiedemann-Franz(WF)則を用いて見積もることができる。X=0.50について、この関係式が成り立つと仮定し、 K_e を算出したものと全熱伝導率 K と K_e の差となる K_{ph} をfig.4に示す。La_{1-x}Sr_xMnO₃系において K_e は無視できるほど非常に小さく、熱輸送はほぼフォノンによるものと考えられているが、この系において T_c 付近で電子成分 K_e/K は約8%程度、 T_{co} 付近においては約30%と大きなものであった。 T_{co} 以下では K_e の急激に減少し、熱キャリアはフォノンが優勢であり、フォノン散乱の増大が T_{co} 以下において見られた。

ここで、熱拡散率 α に対するフォノンの寄与、フォノン熱拡散率 α_{ph} を κ に対するフォノンの寄与の割合として、 α 、 κ および単位体積あたりの比熱 C には次の関係式が成り立つ。

$$\alpha = \frac{\kappa}{C} \quad (1)$$

またフォノンの寄与のみについて考えた場合は、

$$\alpha_{ph} = \frac{K_{ph}}{C_{ph}} \approx \frac{K_{ph}}{C} \quad (2)$$

と表すことができる。ここで、 C_{ph} は単位体積あたりのフォノン比熱である。上式において $C = C_{ph} + C_e \approx C_{ph}$ (C_e : 電子比熱)と近似した。この場合一般に電子比熱は極低温領域を除いて C_{ph} に比べて無視できるほど小さいことに基づいている。ここで(1)式と(2)式の両辺の比をとれば、 α へのフォノン寄与が求められる。

$$\alpha_{ph} = \alpha \frac{K_{ph}}{K} \quad (3)$$

また

$$\alpha = \frac{1}{3} v l \quad (4)$$

という関係式から、フォノンの平均自由行程 l_{ph} も次式から求められる。

$$\alpha_{ph} = \frac{1}{3} v l_{ph} \quad (5)$$

以上の式を用いて、Nd_{1-x}Sr_xMnO₃のX=0.50について、 α_{ph} 、 l_{ph} を求めた結果をfig.5に示す。なお、音速 v はNd_{1-x}Sr_xMnO₃X=0.20の実測した音速測定から平均の音速 $v=4.5 \times 10^5$ cm/secで算出した。 T_{co} 近傍において伝導電子の減少に伴い α_{ph} 、 l_{ph} の階段状の急激な増加が見られ、 T_{co} 以下においては α_{ph} 、 l_{ph} が減少し、フォノン散乱の増大が見られた。

5. 結論

FZ法で作成したNd_{1-x}Sr_xMnO₃(X=0.50)について磁化、電気抵抗率、熱伝導率、熱拡散率を測定しフォノン散乱について検討した。 T_{co} 以下においてフォノンの平均自由行程 l_{ph} が減少し、フォノン散乱の増大が明らかになった。

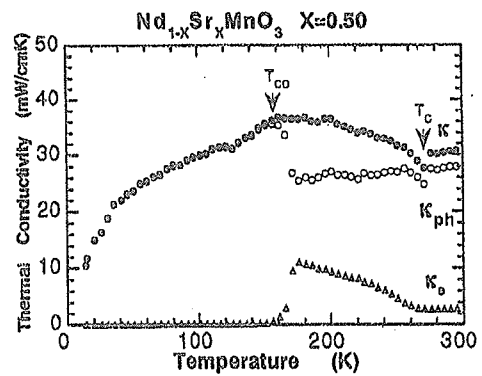


fig.4 WF則より見積もった K_e と K_{ph} と実験値 K の温度依存性

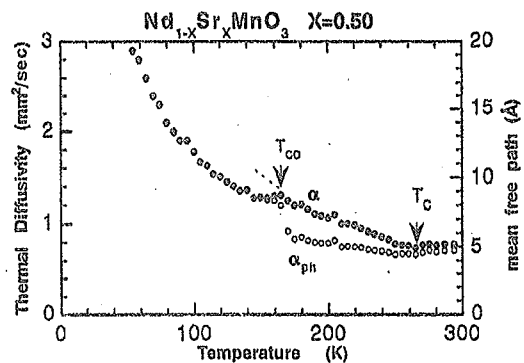


fig.5 フォノン熱拡散率とフォノンの平均自由行程の温度依存性