

V₂O₃における金属・絶縁体転移と熱伝導率に関する研究

池部研究室 菅原 至朗

1. 要旨

現在、本研究室では金属絶縁体転移の発現メカニズムを理解する一つとして、熱伝導率の測定を行っている。La_{1-x}Sr_xMnO₃において、電気的、磁気的な相転移が生じる近傍での熱伝導率の異常が見られるという結果を得ている。

V₂O₃は低温にしていくに従って、単結晶試料で150K付近において金属から絶縁体に急激に転移し、そこでは7桁の電気抵抗率の変化があるという報告がある。

そこで本研究では、V₂O₃焼結試料を作製し、この系における相転移と熱伝導率の関係について検討を行った。

2. 実験

(1) 試料作製

V₂O₃の原料粉をペレット状に成形する。このペレットを1000℃～1600℃の温度で8時間、Ar中で焼結を行った。出来上がった試料の焼結温度、密度、充填率の関係を示したのが、図1である。充填率については、理論密度4.87g/cm³で計算した。図1から焼結温度の上昇とともに密度が増加していることが分かる。

しかし、X線回折(XRD)で観測してみると、すべての試料にわずかながら不純物相のピークが見られた。そこで図2は、V₂O₃(104)のピーク強度に対する、考えられる不純物相(2θ=27.0°)のピーク強度の比を表したものである。図2から焼結温度の上昇とともに不純物の割合が増していることがわかる。また1500℃以上で焼結した試料の電気抵抗率を測定してみたところ300Kでの電気抵抗率が数Ωcmと非常に高く、不純物相の影響が大きいと判断した。

このようなことから、1250℃、1300℃焼結の試料が密度は低い但不純物相の少ない試料と判断し、電気抵抗率、Seebeck係数、磁化率の測定を行った。

(2) 電気抵抗率の測定

測定は、直流四端子法で行った。図3に電気抵抗率の温度変化を示す。150K付近から緩やかな電気抵抗率の上昇が見られる。しかし、一般に報告されている電気抵抗率の例と比較してみると150K付近における急激な転

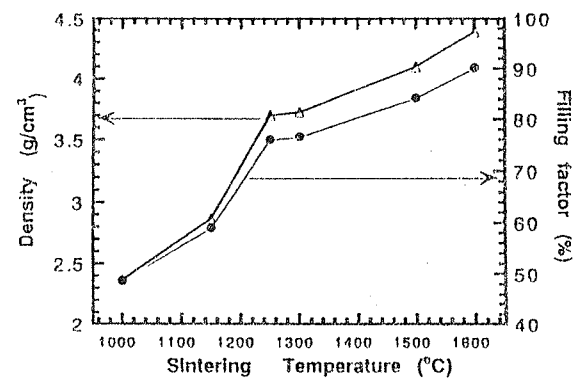


図1 焼結温度と密度、充填率の関係

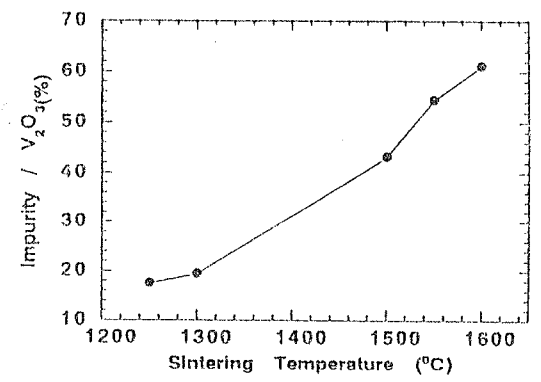


図2 焼結温度とV₂O₃に対する不純物の割合の関係

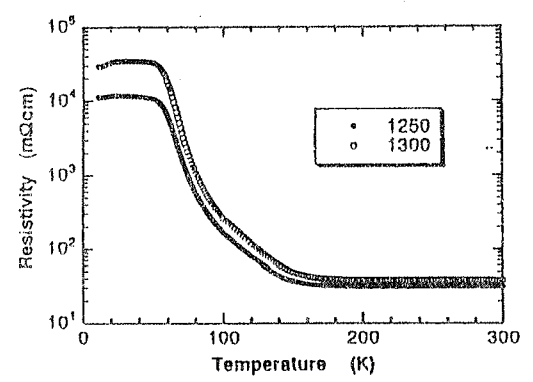


図3. 電気抵抗率と温度の関係

移が見られなかった。

(3) Seebeck 係数の測定

電気抵抗率の測定より、1250℃焼結の試料よりも1300℃焼結の試料の方が電気抵抗率の変化が大きかったため、1300℃焼結の試料でSeebeck係数、また以下に述べる磁化率、熱伝導率の測定を行った。図4に電気抵抗率とSeebeck係数の関係を示す。図4から、電気抵抗率の転移とSeebeck係数の変化はある程度相関しているようだ。

ただし、多くの V_2O_3 に関するSeebeck係数の報告はあるのだが、相互が一致するデータというものがない。

(4) 磁化率の測定

図5にSQUIDにより磁化率の測定結果を示す。一般に温度を下げていくと150K付近で反強磁性への転移が見られるが、我々の試料では、120K付近に変化がわずかに見られた。

(5) 熱伝導率の測定

測定は、定常熱流法で行った。図6に熱伝導率の測定結果を示す。電気抵抗で変化が存在する、150K付近、70K付近、また帯磁率で変化する120K付近での熱的な異常というものは得られなかった。

3. 結論

単相で、高密度の V_2O_3 焼結体の作製は、現状では満足のゆく結果は得られず、そのため熱伝導率の変化も認められなかったのではないかと考える。

報告例では、ベルヌーイ法、スカルメルティング法などで単結晶試料を作製しており、このような試料における測定が必要と考える。

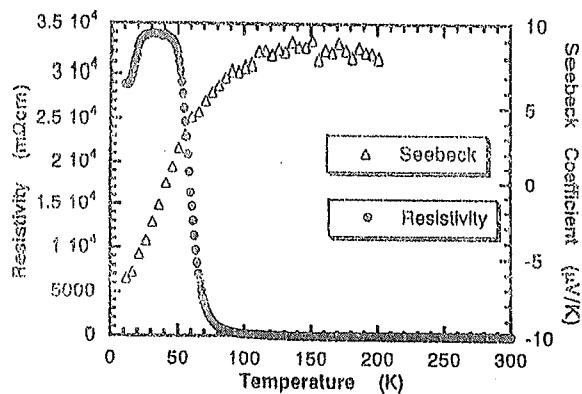


図4 Seebeck係数と温度の関係

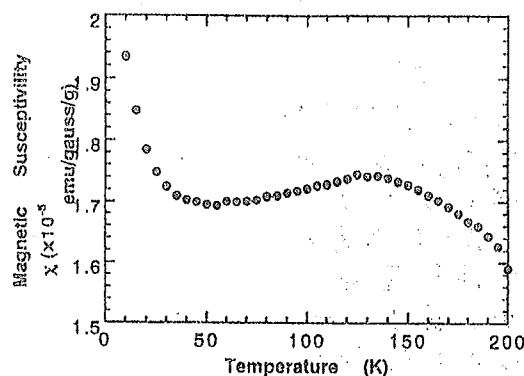


図5.温度と磁化率の関係

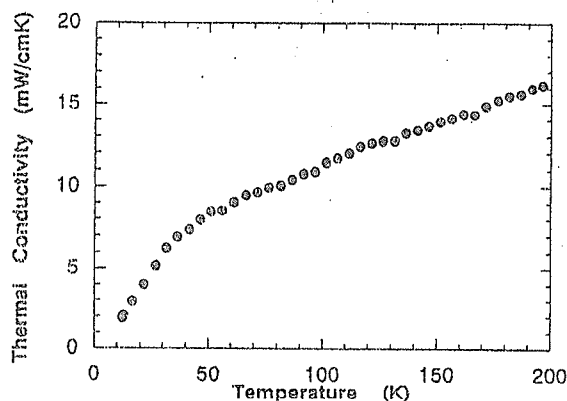


図6 熱伝導率と温度の関係