

FZ法で作製したNd_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃結晶における 電荷整列相転移と熱伝導

電子材料学講座 池部研究室 根城 智哲

1.はじめに

ペロブスカイト型Mn酸化物Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃結晶の結晶構造は、酸素イオンの作る八面体の中心にMn³⁺イオンが配置され、MnO₆八面体ユニットが各コーナー酸素を共有して3次元的なネットワークを作っている。この結晶は、ユニークな現象を持っていて、そのひとつは系の電気抵抗率が強磁性転移とともに急激に減少して低温で強磁性金属相が出現する。さらに、温度の減少によりMn³⁺、Mn⁴⁺が1:1の比率で交互に整列し、反強磁性構造をとり反強磁性絶縁相が現れる。これは電荷整列相転移と呼ばれる。本研究では、Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃の焼結体及び、FZ結晶を作製し、これらの相転移近傍における熱伝導の変化について調べた。

2.試料作製

・焼結体の作製法

Nd₂O₃, SrCO₃, Mn₃O₄の原料粉を計算した割合で秤量して混合し、その粉を電気炉で約1000℃で24時間仮焼きする。その仮焼きした粉を粉々にし、約6mm φ × 約50mmの棒状にする。それを静水圧加圧装置 (CIP)を用いて約1.5t/cm²で圧縮成形して、KERAMAX炉を用いて約1700℃で8時間焼結させた。

・FZ試料の作製法

焼結体と同様の手順で作製していき、焼結体ができたくらで、赤外線集光加熱式浮遊帯熔融法(Floating Zone method)単結晶育成装置を用いて、上の棒と下の棒を正反対に回転させ (15.0rpm)、成長速度10.0mm/hで空気中と酸素中で結晶成長させ、試料を作製した。

3.実験方法

電気抵抗率ρ(T)は直流四端子法、熱伝導率κは定常熱流法、磁化率M(T)はSQUIDで、それぞれGMヘリウム冷凍機で測定した。

4.実験結果

焼結体のNd_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃結晶の電気抵抗率ρのヒステリシスの振る舞いを図1-1に、FZ法で作製した結晶のそれを図1-2にそれぞれ示した。図を見てわかるように約250K(Tc)付近で強磁性相転移、約150K(Tco)付近で電荷整列相転移が現れ

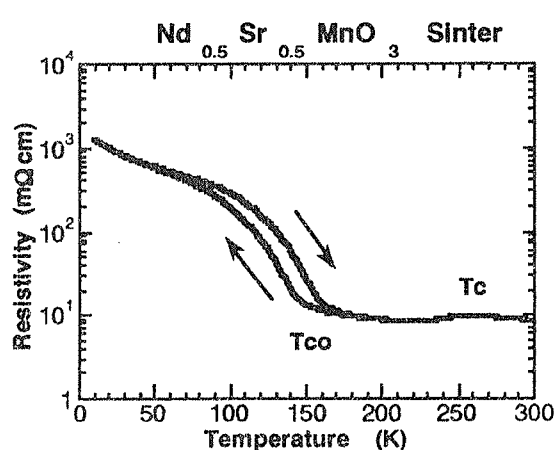


図1-1.焼結体結晶の電気抵抗率の温度依存性

た。焼結体結晶では電荷整列相転移が起きた時、抵抗率が2桁以上増加したのに対し、FZ結晶では4桁以上増加した。この電気抵抗率から焼結体結晶よりFZ結晶のほうが良質の結晶と言える。

また、 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 結晶の磁化を測定した結果 T_c 付近で急激に上昇して理想的な結晶では T_{co} 付近で消失するが、この結晶では10(emu/g)まで減少して完全には消失はしなかった。このことから T_{co} ですべてが反強磁性絶縁体相になっていないことが分かる。

次に、 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 結晶の電気抵抗と熱伝導の関係を考えてみる。焼結体結晶の電気抵抗率と熱伝導率の温度依存性を図2に示した。 T_c 近傍での振る舞いは乱れていて T_{co} 近傍で図のような減少が見られた。

次に、図3にFZ-air結晶の電気抵抗率と熱伝導率の温度依存性を示す。熱伝導率は図を見てわかるように T_c 近傍で極小をとり、 T_{co} では変化が見られなかった。

5.まとめ

電気抵抗率からFZ結晶のほうが4桁以上の増加が見られ、焼結体よりも良質の結晶であることが分かった。

磁化率の測定から T_{co} で5/6が反強磁性絶縁体相、1/6が強磁性金属相となり、理想的な結晶に近づくため試料作製に力を入れたい。

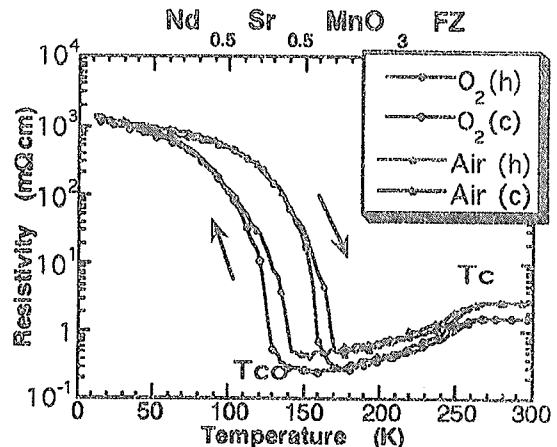


図1-2.FZ結晶の電気抵抗率の温度ヒステリシス

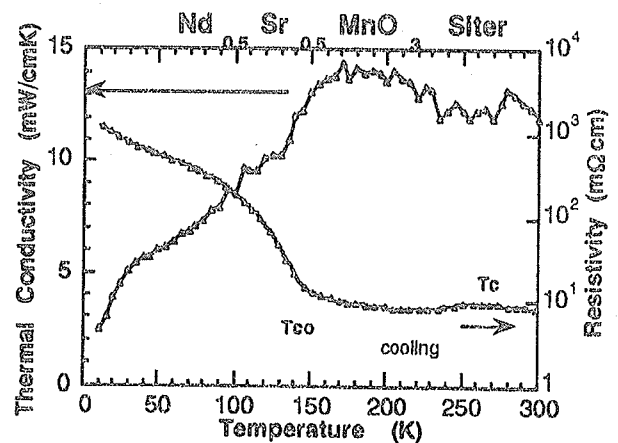


図2.焼結体の電気抵抗率と熱伝導率の温度依存性

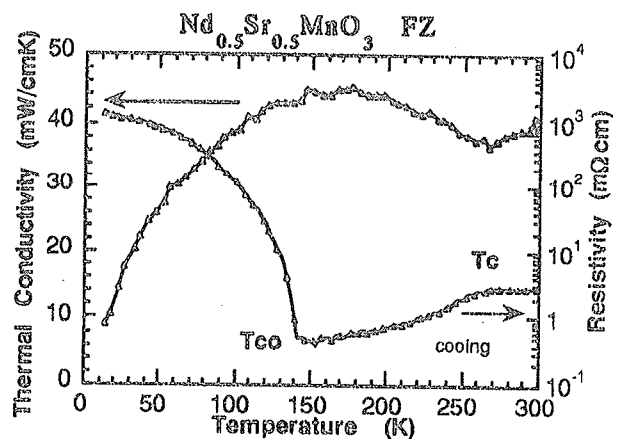


図3.FZ結晶の電気抵抗率と熱伝導率の温度依存性