

FZ法で作製した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の熱伝導率と熱拡散率

電子材料学講座

池部研究室

王子田 修一

1. はじめに

これまでに池部研究室で作製されたペロブスカイト型 Mn 酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.14-0.16$) 焼結体では、電気抵抗率の測定により絶縁体-金属 (I-M) 転移が見られ、同時に強磁性転移が観測されている。この強磁性転移温度 (T_c) 付近で熱伝導率、熱拡散率、音速などにも異常がみられている。そこで本研究では、焼結体で作製されたものに比べて密度が高く、良質結晶が作製可能な FZ (Floating Zone) 法で試料を作製し、電気抵抗率 ρ 、熱伝導率 κ 、熱拡散率 α などを測定し、焼結体との比較を行なった。

2. 試料作成

焼結体及び FZ 法で作製した試料 ($x=0.14, 0.15, 0.16$) は、それぞれ以下の様な手順で作製した。

・焼結体の作製手順

原料の La_2O_3 , SrCO_3 , Mn_2O_3 を所定の比率で混合し、電気炉で約 1000°C で 12 時間の空气中仮焼きを 2 回行ない、その粉に約 3 t の圧力を加えてペレット状に成形し、約 1500°C で 12 時間空气中で焼結した。

・FZ 試料の作製手順

焼結体と同様に原料を所定の比率で混合し、電気炉で約 1000°C で 12 時間の空气中仮焼きを 2 回行なった後に、静水圧加圧装置 (CIP) を用いて約 1.5 t/cm^2 で圧縮成形した。そしてそれをシリコニット炉により約 1400°C で 12 時間空气中で焼結し、FZ 法により結晶成長させた。ここで、 10.0 mm/h の結晶速度で結晶成長を行なった。

3. 測定方法

電気抵抗率 ρ の測定では、試料にインジウム半田で四端子につけ直流四端子法により測定した。また熱伝導率 κ の測定では、インジウム半田で試料を銅ブロック上に垂直に立てて定常熱流法で測定し、熱拡散率 α は二端子法による任意加熱法で測定を行なった。

4. 測定結果

アルキメデス法を用いて測定を行なった結果、 $x=0.15$ の密度は $6.2931 \text{ [g/cm}^3\text{]}$ であり充填率は 96.44% となった。また焼結体については、密度 $5.4868 \text{ [g/cm}^3\text{]}$ で充填率は 84.08% であり、FZ 法で作製した方が充填率が約 10% 程度増加されたことが分かった。

電気抵抗率 ρ (Fig.1) については、FZ 作製及び焼結体共に、270K 付近で見られる強磁性転移温度 T_c で強磁性金属相 (FMM 相) が出現して、最低温度まで金属的挙動が続いた。また FZ 法で作製した試料の方が、 ρ の値が低いということも確認された。

熱伝導率 κ (Fig.2) については、270K 付近で極小を示しており、これは電気抵抗率 ρ で見られた強磁性転移温度 T_c 付近で示されていることが分かる。また、焼結体より FZ 法で作製した試料の方が、熱伝導率が高いということも分かった。

熱拡散率 α (Fig.3) についても、同様に強磁性転移温度 T_c 付近で極小が見られている。低温になるにつれて熱の拡散が速くなっていくことが、その後の α の値が徐々に上昇していくことから見られる。

組成 $x=0.14$ の電気抵抗率 ρ は、240K 付近で強磁性転移温度 T_c がみられ、低温で再び ρ が発散的に増大する強磁性絶縁体相 (FMI 相) を示し、焼結体より高い値をとっている。ただし、130K 付近から FZ 法による試料の方が低い値をとっている。熱伝導率 κ では、焼結体に比べ高い値をとった。また $x=0.15$ と同様に、それぞれの T_c 付近で極小を示している。

5. まとめ

ペロブスカイト型 Mn 酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.14-0.16$) 結晶を FZ 法により作製し、電気抵抗率、熱伝導率、熱拡散率の測定を行なった。充填率は約 95% 前後で、焼結体に対し 10% 程度増加していることがわかった。

焼結体と比較すると、電気抵抗率は焼結体より低くなり、低温ではかなり低い値になった。また熱伝導率、熱拡散率共については高い値を示し、焼結体と同様に T_c 付近で極小が観測された。このことから基本的には焼結体と同じ結果が得られているが、焼結体より良い結果が示された。

ただし FZ 法により作製する結晶には、組成の不均一性、酸素欠損等の問題があるために、測定結果に不安定さが出てくると思われる。また FZ 成長の最適化はまだ十分ではなく、今後の課題が残ると考えられる。

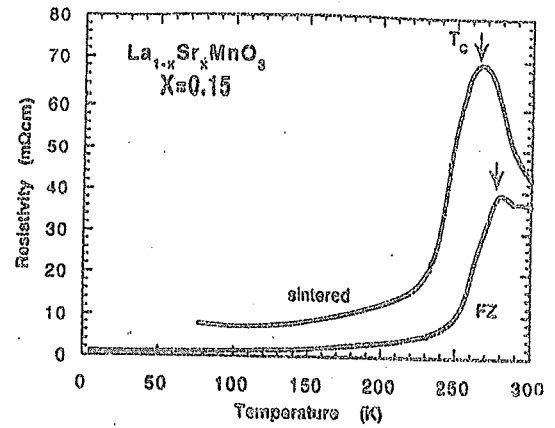


Fig.1 電気抵抗率の温度依存性

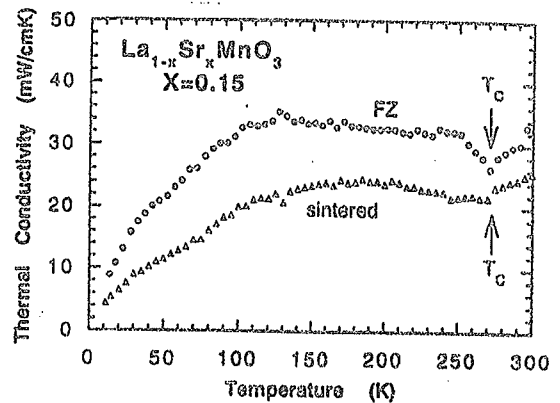


Fig.2 熱伝導率の温度依存性

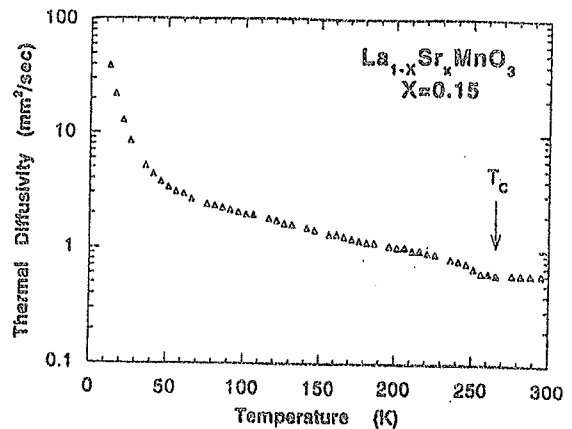


Fig.3 熱拡散率の温度依存性