

## Pr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>における2つの電荷秩序状態の可能性 Possible existence of two charge-ordered phases in Pr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>

寺崎一郎<sup>1\*</sup>, Partha S. Mondal<sup>1</sup>, 浅井晋一郎<sup>1</sup>, 五十嵐太一<sup>1</sup>, 岡崎竜二<sup>1</sup>,  
谷口博基<sup>1</sup>, 安井幸夫<sup>2</sup>, 小林賢介<sup>3</sup>, 熊井玲児<sup>3</sup>, 中尾裕則<sup>3</sup>, 村上洋一<sup>3</sup>

<sup>1</sup>名古屋大学理学研究科物理学教室, 〒464-8602 名古屋市千種区不老町

<sup>2</sup>明治大学理工学部, 〒214-8571 川崎市多摩区東三田 1-1-1

<sup>3</sup>高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

### 1 はじめに

ペロブスカイト型マンガン酸化物は巨大磁気抵抗物質として、またマルチフェロイック物質として世界中で研究されている。最近 Khomskii グループによって、Pr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>の周辺で電子強誘電体が作成できる可能性が示唆された。これは伝導電子が自発的に局在して電気双極子の強制的秩序を生み出すものであり、大きな分極と高速応答が期待されている。

我々は、Ca 置換量を 0.4 から 0.5 の限られた範囲で細かく変化させた一連の試料を作成し、その電子輸送、磁性、構造などを総合的に調べた。その結果、電子強誘電を捉えることはできなかったが 0.425 付近を境界として熱力学的に異なる電荷秩序が存在するかも知れないという実験結果を得た。

### 2 実験

Pr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 焼結体試料を用いて BL8 の軌道放射 X 線回折により、格子定数の温度変化を調べた。名古屋大学で同じ試料のゼーベック係数を測定した。

### 3 結果および考察

次式で与えられる格子の立方晶からのズレ

$$d = (1/3)\Sigma(a_i - \langle a \rangle) / \langle a \rangle$$

の温度依存性を図 1 に示す。ここで  $a_1=a$ ,  $a_2=b/\sqrt{2}$ ,  $a_3=c$ ,  $\langle a \rangle = (a_1 a_2 a_3)^{1/3}$  である。すべての試料で、室温付近でのズレ  $d$  は小さく、250 K 付近で生じる電荷秩序転移のあとは低温で階段状に増大している。注目すべきことは  $x=0.40$  とそれ以外の試料で  $d$  の増大の大きさが顕著に異なることである。これは2つの組成で電荷秩序に伴う格子変形が定量的に異なっていることを示唆する。

図 2 にゼーベック係数の温度変化を示す。Ca 量  $x=0.418$  と  $0.425$  のわずかな違いでゼーベック係数の絶対値・温度依存性が 250 K 以下で不連続に変化していることがわかる。よく知られているように、ゼーベック係数は伝導キャリアあたりのエントロピーに等しい。 $x=0.418$  と  $0.425$  の間のキャリア濃度の変化はわずかであるから、この結果は電荷秩序そのものに由来するエントロピーが、わずかな組成の間で大きく異なることを意味する。

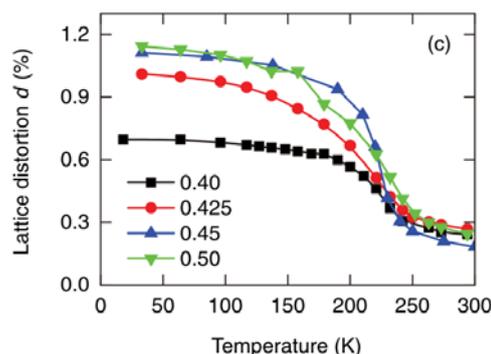


図 1 立方晶からのズレ

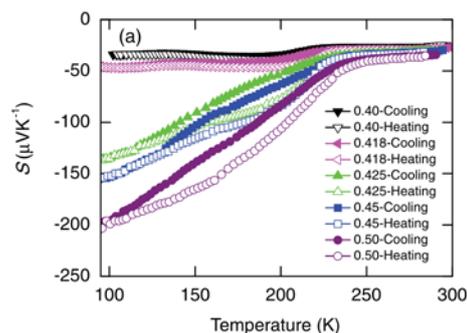


図 2 ゼーベック係数の温度依存性

### 4 まとめ

電荷秩序絶縁体として知られる Pr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> において、Ca 量  $x=0.425$  付近で格子の立方晶からのズレとゼーベック係数が不連続に変化することを見出した。この2つの量は系の熱力学量である体積と比熱に関係しており、電荷秩序が  $x=0.425$  付近で不連続に変化していることを示している。具体的な構造の解明は今後の課題である。

### 参考文献

- [1] P. S. Mondal *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 064709 (2014)

\* terra@cc.nagoya-u.ac.jp