

# CMR 効果を示す $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ の作製と

## 電氣的、磁氣的性質

電子材料学講座 池部研究室 西 利勝

### <序論>

ペロブスカイト型系 Co 酸化物  $La_{1-x}Sr_xCoO_3$  (LSCoO) は、Mn 系酸化物と同様に強磁性転移温度 ( $T_c$ ) 付近で巨大磁気抵抗効果 (CMR) が起こる物質である。池部研究室では、これまでに Mn 酸化物の  $T_c$  付近での熱伝導率の異常について報告してきたが、これまでの検討から  $Mn^{3+}$  のヤーンテラー歪の緩和が支配していると考えてきた。これを明らかにするには、ヤーンテラーイオンを含まない CMR 物質の検討が重要である。そこで本研究では、菱面体晶であるペロブスカイト型  $La_{1-x}Sr_xCoO_3$  の  $X=0\sim 0.5$  の試料を作製し電気抵抗率、焼結温度による酸素量の変化、X 線回折、磁化測定を測定した。この Co 系では酸素の欠陥による電氣的、磁氣的変化が大きいことが解っている。

### <試料の作製方法>

試料は固相反応法において作製した。原料粉 ( $La_2O_3$ ,  $SrCO_3$ ,  $Co_3O_4$ ) を秤量し混合させ、仮焼き ( $1000^\circ C$ 、24 時間、空気中) 後、ペレット状にして本焼き ( $X=0\sim 0.3:1400^\circ C$ 、 $X=0.4, 0.5:1300^\circ C$ 、8 時間、空気中) をした。そして酸素中で  $900^\circ C$ 、24 時間の熱処理 (アニール) をした (詳しくは実験結果 (1) 参照)。

### <測定方法>

X 線回折は粉末 X 線回折法で行った。電気抵抗率 ( $\rho$ ) の測定は 4 端子法を用い、He 冷凍機を用いて  $10K\sim 300K$  ( $0T, 5T$  の磁場中) での温度範囲で測定した。磁化は SQUID (超伝導量子渉計) 磁束測定装置を用いて測定した。酸素量の測定は重量変化とヨードメトリー法で行った。

### <実験結果>

#### (1) 試料の作製条件の決定 ( $X=0.2$ )

図 1 は LSCoO ( $X=0.2$ ) の  $1200^\circ C\sim 1400^\circ C$  で焼結した試料の電気抵抗率の温度依存性を示す。  $1200^\circ C$  の試料は金属的な振る舞いをしていすが、  $1300^\circ C$ 、  $1400^\circ C$  では振る舞いが変化した。これは焼結温度を上げたため酸素の減少によるものと考え、充填率の最も高い  $1400^\circ C$  の試料に酸素アニールした。

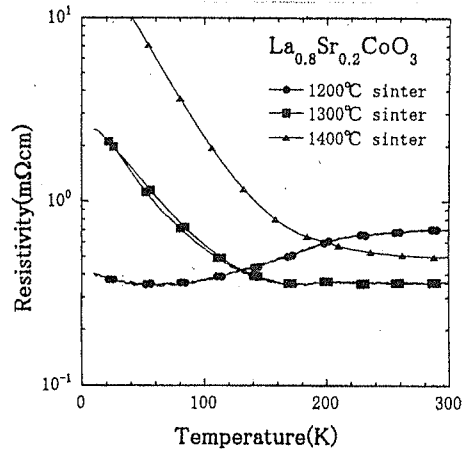


図1:  $X=0.2$  における焼結温度変化における電気抵抗率の温度依存性

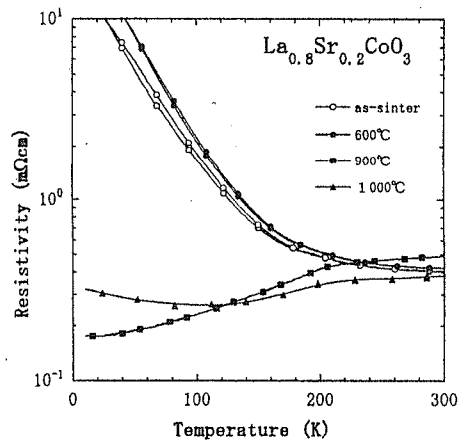


図2: 酸素アニール温度を変化させたときの電気抵抗率の温度依存性

そこで、図2にLSCoOのX=0.2の試料を酸素アニール(温度:600°C~1000°C)した電気抵抗率の温度依存性を示す。900°Cでの酸素アニールした試料が最も電気抵抗率が低く金属的な振る舞いをしており、図3で示した重量変化から見ても最も重量が増加していたので、900°Cでのアニールが最適であると考えた。よって試料の作製条件は1400°C焼結後に900°Cで酸素アニールを行うとした。

## (2) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (X=0~0.5) の測定結果

図4にLSCoO (X=0~0.5)の磁化の温度依存性を示す。図中の矢印は強磁性転移温度( $T_c$ )を示し、シンボルの白印は右軸、黒印は左軸をとる。この図から、X=0は常磁性と考えられ、X=0.1はわずかな磁化を示した。X=0.2~0.5ではSr濃度の増加とともに $T_c$ の値が序々に高温側にシフトしていることが解った。また、磁化の絶対値もSr濃度の増加とともに大きくなっている。

図5にLSCoO (X=0~0.5)の電気抵抗率の温度依存性を示す。図中の矢印は磁化より求めた $T_c$ である。X=0と0.1は絶縁体の振る舞いをしており、X=0.2~0.5は金属的振る舞いを示した。

図6に磁場中(0Tと5T)での電気抵抗率の温度依存性を示す。X=0.2~0.5では、 $T_c$ 付近において負の磁気抵抗(MR)効果が見られ、X=0.2が最大(6.3%)を示した。

## <結論>

今回の研究では、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  (X=0~0.5)の電気抵抗率、X線回折、磁化測定を行った。X=0.2において作製条件を決めるにあたって1400°C焼結し900°Cで酸素アニールすると、 $1\text{m}\Omega\text{cm}$ 以下という非常に低い電気抵抗率で充填率も約90%を超える試料を作製することができた。磁化測定では、Sr濃度の増加とともに $T_c$ が高温側にシフトしていることが解った。電気抵抗率の結果では、Sr濃度の増加に伴い絶対値は減少した。MR効果はX=0.2で最も大きくなったが $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 程は大きくならなかった。

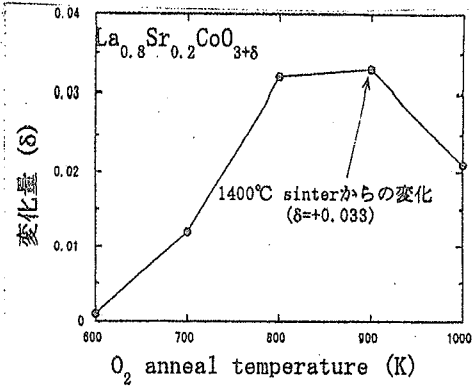


図3: 重量変化から求めた酸素含有量の変化

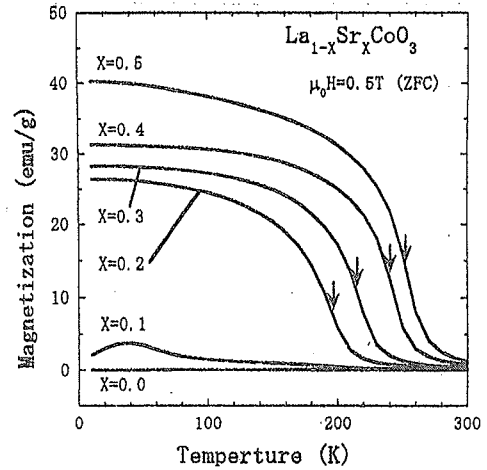


図4: 磁化の温度依存性

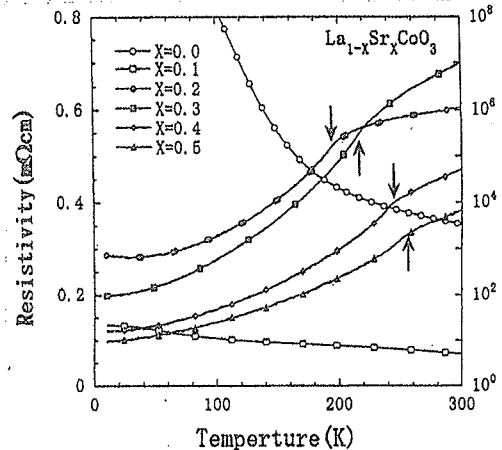


図5: 電気抵抗率の温度依存性

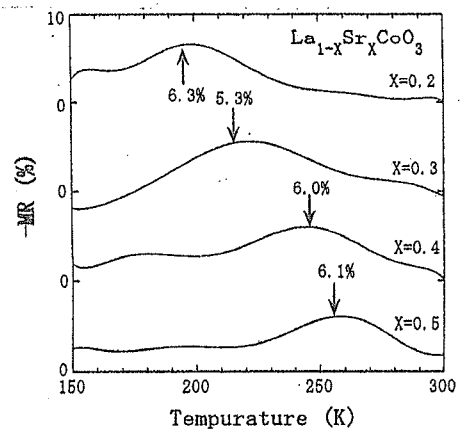


図6: 磁気抵抗効果の温度依存性

$$-MR = \{ \rho(0T) - \rho(5T) \} / \rho(0T)$$