

# Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3-d</sub>の磁性と伝導に関する研究

平成 10 年度入学 電子材料学講座 池部研究室 三田泰久

## 背景・目的

これまで本研究室では CaMnO<sub>3-d</sub> と La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3-d</sub> (0.98 ≤ x ≤ 1.0) の磁氣的、熱的特性を研究してきた。La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3-d</sub> (x=1.00) の熱伝導率 κ は反強磁性転移温度 T<sub>N</sub>=130K 以下で特有の増大をみせる。この κ の増大は、La<sup>3+</sup> のわずかなドーピングによる Mn<sup>3+</sup> のスピンの導入又は酸素欠損 d の導入により急激に抑制されることを明らかにしてきた。しかし、CaMnO<sub>3-d</sub> の T<sub>N</sub> 以下での κ の増大のメカニズムを明らかにするためには、さらなる関連物質の研究が必要である。Ca サイトに同じ 2 価の原子を置換することによって、Mn イオンのスピン状態を変えずに、格子の歪み又は乱れだけ導くことが可能である。

よって本研究では、CaMnO<sub>3-d</sub> の Ca サイトに Ca よりイオン半径の大きい Sr を置換した Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3-d</sub> (0 ≤ x ≤ 0.5) の磁氣的、熱的特性を評価し、母物質である CaMnO<sub>3-d</sub> の T<sub>N</sub> 以下での熱伝導率の異常な振る舞いを考察する。

## 実験方法

### [試料作製]

CaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の原料粉をそれぞれの組成比で混合し、空気中での仮焼き (24 時間, 1000°C) を行った。その後、仮焼き粉を再度混合し、ペレット状にしての本焼き (8 時間, 1450°C) をし、酸素中でアニール (24 時間, 1100°C) を行った。

### [測定方法]

熱伝導率は、定常熱流法により 10~300K の温度範囲で大学院生の藤根さんに測定してもらった。熱膨張はストレインゲージ法により 20~300K の温度範囲で測定した。電気抵抗率は直流四端子法により 10~300K の温度範囲で測定した。磁化は SQUID (超伝導量子干渉素子) 磁束測定装置を使用し 0.5T の磁場のもと 10~300K の温度範囲で測定した。

## 結果と考察

Fig.1 に磁化の温度依存性を示す。x=0.00 で T<sub>N</sub> は 130K だが、Sr の増加とともに T<sub>N</sub> が高温側にシフトし、x=0.6 では T<sub>N</sub> が 180K となるのがわかる。また、磁化は Sr の増加とともに減少しているのがわかる。

Fig.2 に電気抵抗率 ρ の温度依存性を示す。電気抵抗率はすべての組成で絶縁体的な振る舞いを示し、x が増加するとともに電気抵

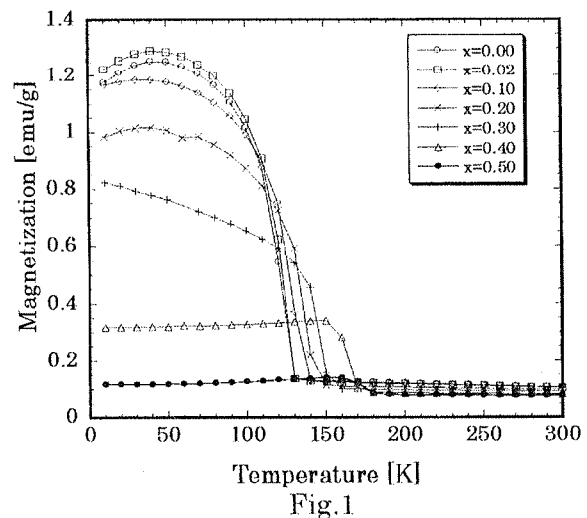


Fig.1

抗率は増大する。300K で  $x=0.00$  は  $10^8 \text{m}\Omega \text{cm}$  であるのに対して、 $x=0.50$  になると電気抵抗率は  $10^6 \text{m}\Omega \text{cm}$  のオーダーとなり、かなりの  $\rho$  の増大がみられた。

Fig.3 に熱膨張の温度依存性を示す。 $x=0.00$  においては  $T_N$  付近で縮みがみられるが、 $x$  が増加するとともに  $T_N$  付近で縮みが増大することがわかる。

Fig.4 に熱伝導率の温度依存性を示す。 $x=0.00\sim 0.40$  では  $T_N$  付近から熱伝導率は増加し、30K 付近でピークをとる。 $x=0.00$  では熱伝導率は  $T_N$  以下でシャープな増大を見せるが、 $x$  が増加するとともに  $\kappa$  の増加率は減少し、絶対値も減少しているのがわかる。

### まとめ

$\text{CaMnO}_{3-d}$  の系での熱伝導は電子成分ではなくほとんどがフォノン成分によるものだとこれまでの研究で明らかになっている。 $\text{CaMnO}_{3-d}$  に Sr をドーピングすることにより結晶が歪みフォノン散乱が増大し  $T_N$  以下で  $\kappa$  が減少すると考えられる。また、 $x$  が増大するとともに電気抵抗率や  $T_N$  が上昇することがわかった。

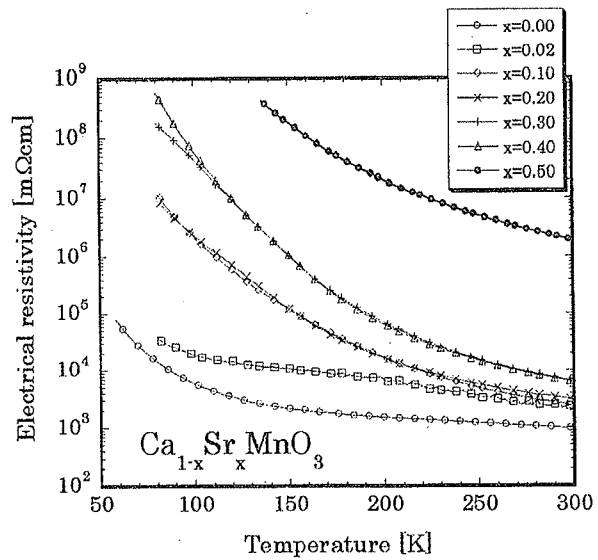


Fig.2

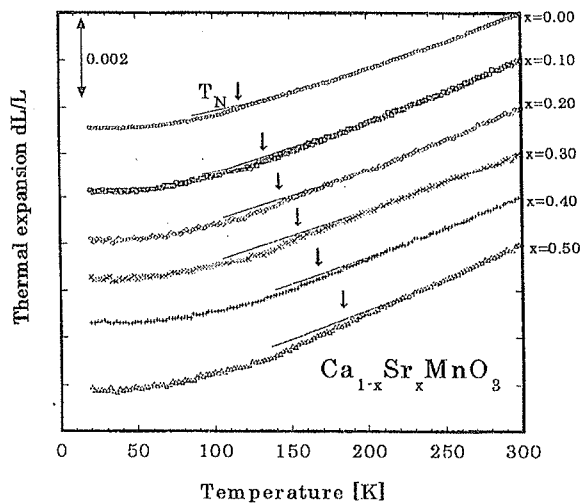


Fig.3

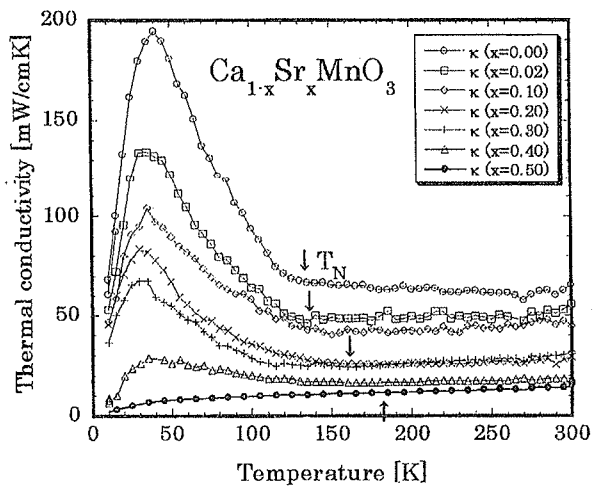


Fig.4