

# La<sub>1-x</sub>AE<sub>x</sub>CoO<sub>3+δ</sub> (AE=Sr, Ba, Ca)の磁性と熱輸送特性

材料物性工学専攻 池部研究室 柏田 陽平

## 1. 序論・目的

La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3+δ</sub>はLa<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3+δ</sub>などのペロブスカイト型 Mn 酸化物と同様に低温で強磁性金属 (FM-M) 転移や巨大磁気抵抗 (GMR) 効果が見られる系であるが、Mn 系とは異なり FM-M 相の出現に格子の歪みが重要ではない系と考えられている。低温で FM-M 転移する Mn 系の試料において、転移温度 T<sub>c</sub> 以下で熱伝導率 κ は急激に増大することを確認しており、この増大はヤーンテラー歪みの解消によるフォノン熱伝導率の増大であると説明してきた。しかし、強磁性-絶縁体 (FM-I) に転移する試料では T<sub>c</sub> 以下で κ の増大を示さない。Co 系における熱伝導率の振る舞いは Mn 系の熱伝導率の振る舞いを明らかにする上で興味深い。そこで本研究ではペロブスカイト型 Co 酸化物である La<sub>1-x</sub>AE<sub>x</sub>CoO<sub>3+δ</sub> (AE=Sr, Ba, Ca) を作製し熱物性を評価することを目的とする。

## 2. 実験方法

試料は固相反応法により作製し、焼結後に酸素量を調節するために酸素アニールを行った。粉末 X 線回折を行いそのデータからリートベルト解析を行った結果、これらの試料は単相であり、解析から得られた理論密度と測定密度より充填率が 80% 以上であることがわかった。また、Sr 系の試料において酸素含有量の測定を行った。測定方法は熱重量測定法 (X ≤ 0.3) 及びヨードメトリー (0.3 ≤ X) から求めた。Sr (X) = 0.0 では 3 + δ = 3.02 ± 0.02 程度であるが、Sr の置換量の増加に伴い酸素量は減少し Sr (X) = 0.5 では 3 + δ = 2.970 ± 0.003 程度となった。置換量の増加に伴う酸素量の減少は Ba, Ca 系でも同様の現象が起これらと思われる。

磁化は QUANTUM-DESIGN 社の SQUID 磁束計を用い、電気抵抗率は直流四端子法、熱膨張はストレインゲージ法、熱伝導率は定常熱流法により、10K ~ 300K までの温度範囲で測定を行った。

## 3. 実験結果

Fig. 1 に La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3+δ</sub> (0.0 ≤ X ≤ 0.5) の磁化 M の温度依存性を示す。Sr (X) = 0.0 では全温度範囲で常磁性を示しているが、Sr (X) = 0.1 になると低温において強磁性を示すようになる。そして、Sr 濃度の増加によって飽和磁化が大きくなり、T<sub>c</sub> は高温側へシフトしていく。また、Sr (X) = 0.5 の飽和磁化は M (T = 10K) = 1.54 μ<sub>B</sub> であり Co<sup>3+</sup> が中間スピン状態、Co<sup>4+</sup> が低スピン状態であるときを仮定した場合とほぼ一致するが、Co のスピン状態については現在もなお議論されており詳細については本研究においても断定できなかった。

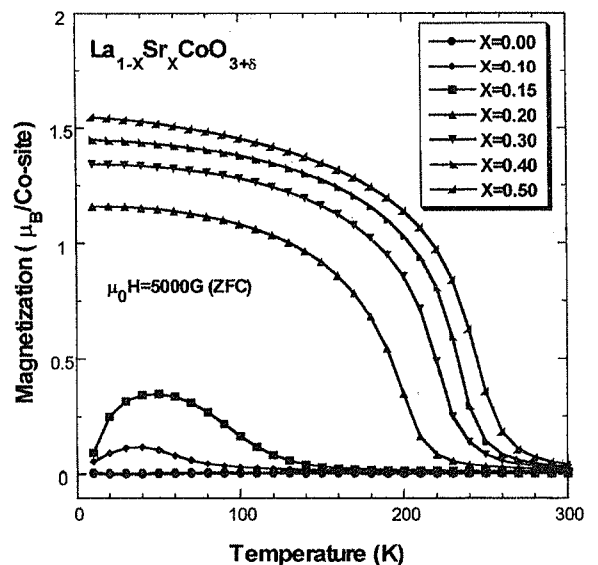


Fig. 1

Fig. 2 に  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3+\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.3$ ) の熱伝導率  $\kappa$  の温度依存性を示す。Sr ( $x=0.0$ ) では 300K から温度を下げていってもほぼ一定の値をとったが、100K 以下では急激な増大が見られた。しかし、わずか 5% の Sr の置換により低温での  $\kappa$  のピークは急激に消失し、高温側での絶対値は増加していった。Sr ( $x=0.20$  以上) において  $T_c$  以下で  $\kappa$  のわずかな増大が見られた。

電気抵抗率  $\rho$  の測定から Sr ( $x=0.20$  以上) では 300K 以下で金属的で  $\rho$  の絶対値も非常に小さい ( $1\text{m}\Omega\text{cm}$  以下) ことがわかった。ここで、Sr ( $x=0.30$ ) において Wiedemann-Franz 則を用いて熱伝導率の電子成分  $\kappa_e$  を算出したものを Fig. 3 に示す (併せて熱膨張  $dL(T)/L$  の結果も示す)。これより  $T_c$  以下での  $\kappa$  の増大は  $\kappa_e$  が寄与していることは明らかであり、熱伝導率のフォノン成分  $\kappa_{ph} = \kappa - \kappa_e$  では異常が見られなかった。このことは熱膨張の測定において  $T_c$  以下で異常がない事と一致している。

Fig. 4 にホール濃度  $AE(x)=0.3$  の場合における熱伝導率  $\kappa$  の比較を示す。Ba では Sr と同様に  $T_c$  以下で  $\kappa$  の増大が見られたが、Ca は格子歪みの影響によりがそれらに比べて  $\rho$  が高く  $\kappa_e$  が比較的小さいので、 $\kappa$  には異常が生じないことがわかった。また、 $AE(x)=0.1 \sim 0.15$  の試料は熱電材料として有望であることを明らかにした。

#### 4. まとめ

$\text{La}_{1-x}\text{AE}_x\text{CoO}_{3+\delta}$  ( $\text{AE}=\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$ ) を固相反応法により作製し、磁性と熱物性について評価した。LaCoO<sub>3+δ</sub> にホールドープすることによって、熱伝導率  $\kappa$  の低温におけるピークは Co<sup>4+</sup> のスピンによって散乱され、消失することがわかった。また、FM-M 転移温度付近の  $\kappa$  の異常は熱伝導率の電子成分  $\kappa_e$  の増大によるものである。

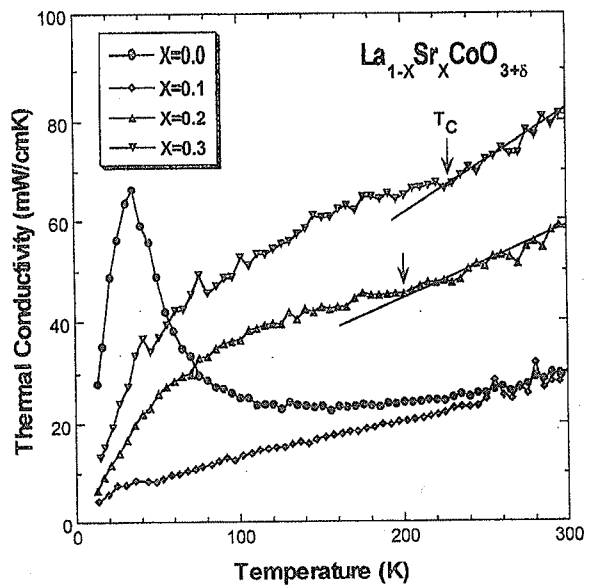


Fig. 2

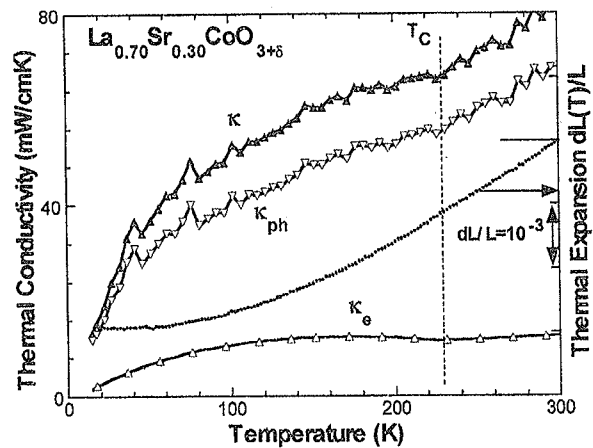


Fig. 3

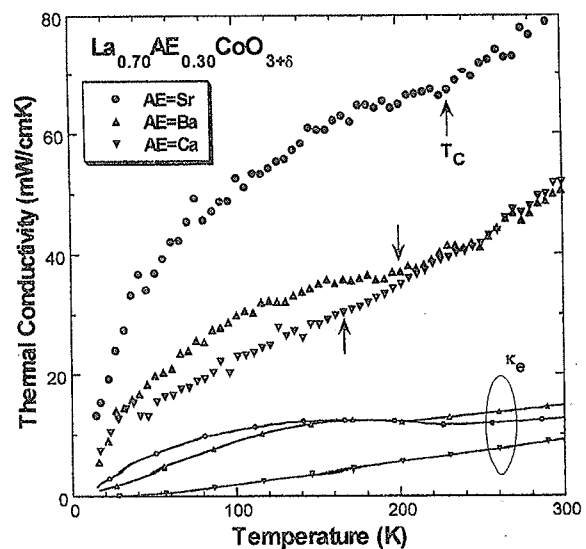


Fig. 4