

1、 序論

CaMnO₃は反強磁性温度 $T_N \approx 130\text{ K}$ 以下で熱伝導率の大きな増大が見られる。我々の研究室でのこれまでの研究により、CaMnO₃のCaサイトにLaイオンを置換する(電子ドーピング)と、この熱伝導率の増大がわずか2%のLa置換により減少、完全に消失するということが報告されている。本研究では熱伝導率の増大の起源を検討するため、Mnサイトに種々のイオンを置換し、種々の物性を評価した。

2、 実験方法

Ca(Mn_{1-x}M_x)O₃において、MはMg, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Snであり、xは0.02~0.15の範囲で置換した。すべての試料はCaCO₃, Mn₂O₄及び置換金属酸化物の固相反応によって作製した。原料粉を正確に秤量、30分混合し、空气中1000℃で24時間仮焼きを行ない、再び30分混合、ペレット状に一軸プレスし、MgOと反応しないように白金板に載せて空气中1450℃で8時間本焼きを行った。その後1100℃で24時間酸素アニールすることにより酸素量を調整した。電気抵抗率ρは直流四端子法、ゼーベック係数と熱伝導度は定常熱流法で測定した。なお、置換元素の価数は、X線リートベルト法により求めた単位格子の体積Vをもとに決定した。

3、 実験結果及び考察

表1は各置換元素に対して、価数、スピン状態(HSは高スピン、LSは低スピン)、リートベルト解析によって求められた5%置換したCa(Mn_{0.95}M_{0.05})O₃の単位格子の体積を示す。MgとSnはそれぞれ2価と4価であると考えられ、実験結果も置換による体積の増加が認められた。Coはもし4価であれば、置換していない試料と比べ単位体積は変化しないはずであるが、実験結果より体積は増加しており、3価の可能性が高いと考えられる。Ruは体積変化より、3、4、5価の可能性はあるが、以下に述べる電気抵抗率の結果より5価と推定した。

図1にCaMnO₃のMnサイトに各イオンを5%置換した試料に対する電気抵抗率の温度依存性を示す。すべての試料は温度が低下するにつれ電気抵抗率が大きく増大し、半導体的な振る舞いを示した。ここで注目すべきはRu置換であり、ρが置換されていない試料よりも約2桁小さくなった。これは、

Ion	Valence	Spin	Ionic (Å)	V(Å)
Mn	3	HS	0.645	207.1194
	4		0.53	
Mg	2		0.72	207.4702
Co	2	LS	0.65	207.6286
	2	HS	0.745	
	3	LS	0.545	
	3	HS	0.61	
Sn	4		0.69	209.0992
Ru	3		0.68	208.7448
	4		0.62	
	5		0.565	

表1 リートベルト解析結果(5%置換試料)

Mn⁴⁺に Ru⁵⁺が置換されることによる電子ドーピングのためと考えられる。

図2に熱伝導率の温度依存性を示す。すべての置換した試料で、熱伝導率の大きさは置換されていない試料よりも小さくなり、特にCo置換に関しては完全にピークが消失し、温度減少に伴い単調減少となった。CaサイトのLa置換の場合と同様に、基本的には50K付近のピークは置換していない試料よりも小さくなる。

図3に磁化の温度依存性を示す。Mg、Sn置換試料は置換されていない試料と同様に $T_N = 130\text{ K}$ で反強磁性転移を示すが、Co置換はこれらの試料よりは小さいが同様に反強磁性の振る舞いであった。Ru置換試料においては、他の試料の転移温度付近で多少変化が見られるが、特異な振る舞いを示した。

4、まとめ

反強磁性となる温度領域と熱伝導度の増大が見られる温度領域が同じことから、熱伝導度は磁化との関係が深いと考えられる。置換により κ が低下するのは結晶性の低下によるものであり、130K以下での熱伝導度の増大の起源は置換試料の価数に依存するのではないかと考えられる。5価のRuを置換することによりヤーンテラーMn³⁺が生成され、フォノン散乱により κ は減少する。同様にCo³⁺もヤーンテラーイオンであるために κ は減少する。またMg置換はイオン半径は大きい置換していないものと比べ、体積がほとんど変化していないため置換できていない可能性がある。

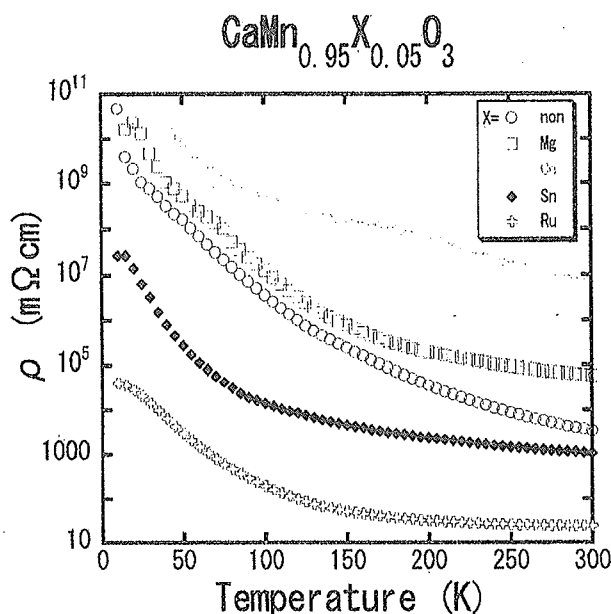


図1 電気抵抗率の温度依存性

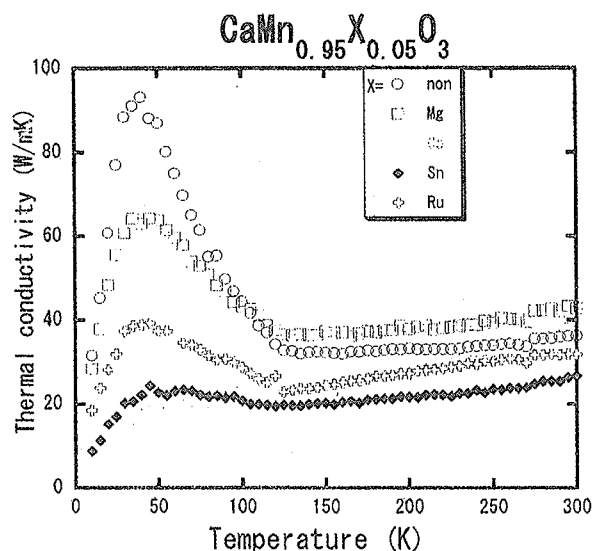


図2 熱伝導度の温度依存性

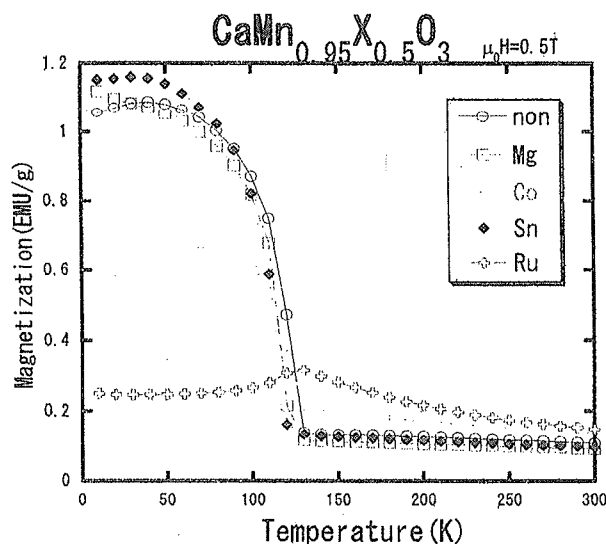


図3 磁化の温度依存性