

# La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.35</sub>MnO<sub>3+δ</sub> の低抵抗化に関する研究

電子材料学講座 池部研究室 柏田 陽平

## (1) 序論

本研究室ではこれまでにペロブスカイト型Mn酸化物La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>の輸送特性について検討を行ってきた。その中で、Ca濃度Xの値が0から増加しホールをドープするに従い電気抵抗率ρの絶対値は減少するが、X=0.25付近を境にρの絶対値が増加し、X=0.40付近から再び減少するといった現象がみられた。

本研究では、このX=1/3近傍での電気抵抗率ρの増大の原因を明らかにするために、Ca濃度X=0.35について様々な条件で試料を作製し、酸素量測定、磁化測定、熱伝導率測定など種々の測定の結果から電気抵抗率が増大する要因を検討した。

## (2) 試料の作製方法

混合した原料粉を空气中で仮焼き(1000℃:24時間)をした後に次のような操作を行い、条件の異なる試料を作製した。

- ①仮焼きの回数を変化させて(仮焼き2、3回目は、1200℃で8時間の仮焼き)、その後空气中で1500℃、8時間の本焼きをした。
- ②本焼きの焼結温度を変化させて空气中で8時間焼結した。
- ③空气中で1500℃、8時間の本焼きをした後、酸素アニールの温度を900℃~1500℃まで変化させて24時間の熱処理をした。

## (3) 測定方法

電気抵抗率の測定はHe冷凍機を用いて直流4端子法で行った。また、酸素量測定にはヨードメトリー法、磁化の測定にはSQUID磁束計を用いた。

## (4) 測定結果

### (a) 電気抵抗率について

Fig.1にLa<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.35</sub>MnO<sub>3+δ</sub>の仮焼きの回数を変えた試料の電気抵抗率ρを示す。仮焼き1回の試料に対して仮焼き2回の試料はρの絶対値が約1/15となり、強磁性転移温度T<sub>c</sub>付近のρの金属的变化も顕著に見られるようになった。しかし、仮焼き3回の試料は仮焼き1回よりもρが高くなり、これ以上の回数の仮焼きによる好結果は得られないと判断した。

Fig.2にLa<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.35</sub>MnO<sub>3+δ</sub>の本焼きの温度を変えた試料のρを示す。1200℃焼結の試料は充填率が低かったが最もρが低かった。それ以外は充填率が85%を超えていて、その中で1500℃の焼結が最もρが低かった。

Fig.3にLa<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.35</sub>MnO<sub>3+δ</sub>の酸素アニールの温度を変化させた試料のρを示す。この中で1100℃での酸素アニールが最もρを低下させ、T<sub>c</sub>付近のρの金属的变化も顕著に見られるようになった。また、T<sub>c</sub>もわずかながら高温側にずれた。逆に1400℃以上で

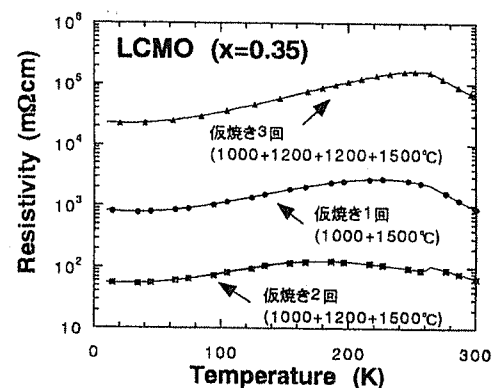


Fig.1 仮焼き回数を変化させたときの電気抵抗率の温度依存性

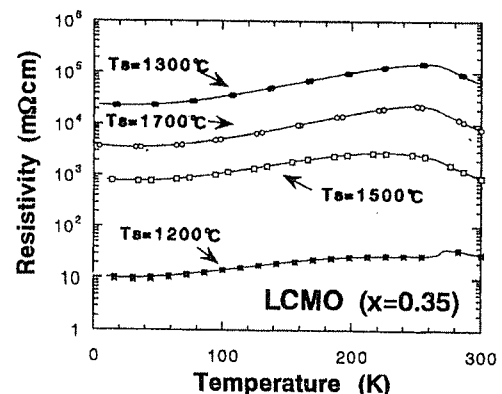


Fig.2 焼結温度Tsを変化させたときの電気抵抗率の温度依存性

は熱処理前(as-sinter)よりも $\rho$ が上昇した。また、Fig.3の結果から最も $\rho$ を低下させた熱処理の温度(1100°C)で仮焼き2、3回の試料及び1700°C焼結の試料に酸素アニールを施し、Fig.4にその結果を示す。これから、仮焼きの回数や本焼きの焼結温度が変わっても、試料に最適の温度で熱処理を行うと $\rho$ の値がほぼ同様になることがわかった。

### (b) 酸素量について

Fig.5(a)に $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_{3+\delta}$ の仮焼きの回数を変化させた試料の酸素量の結果を示す。仮焼きの回数が増え、酸素量はほとんど変化しなかった。Fig.5(b)には $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_{3+\delta}$ の酸素アニールの温度を変化させた試料の酸素量測定の結果を示すが、アニールの温度が上昇するにつれて $\delta$ が大きくなっていくことがわかった。ここで $\rho$ と酸素量の関わりを見ると、Fig.5(a)では酸素量がほぼ一定であるのにFig.1では $\rho$ が大きく変化している。これから、酸素量が $\rho$ を大きく変化させる要因ではないと考えられる。

### (c) 磁化について

$\rho$ を変化させる要因が酸素量以外にあるかを考えるために $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_{3+\delta}$ の磁化の測定を行い、Fig.6に示した。試料は $\rho$ の値がそれぞれ全く異なる1300°C、1500°C焼結の試料及び1100°Cで酸素アニールをした試料を用いた。作製条件が変わっても磁化には大きな変化が見られず、バルク的には均一な強磁性相が生成していると考えられる。

### (5) 結論

$\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_{3+\delta}$ は、X線回折、磁化、熱伝導率の測定から仮焼きの回数を増やす、焼結温度を変化させる、酸素中で熱処理をすればといったどんな作製条件下においてもバルク内は強磁性金属相が生成されていると考えられる。これにより、電気抵抗率 $\rho$ を数桁上昇させている原因は、作製条件によっては結晶粒表面に高抵抗相が形成されるのではないかと考えている。

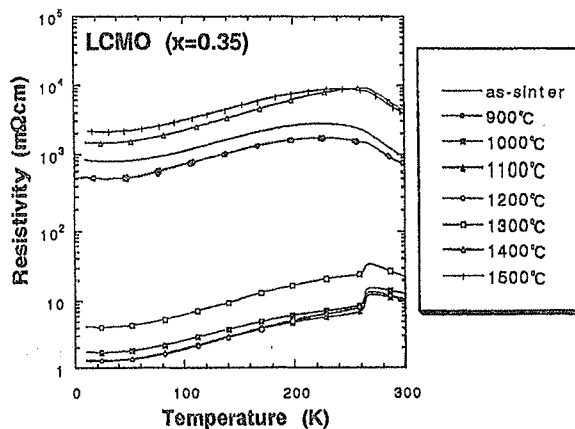


Fig.3 酸素アニール温度を変化させたときの電気抵抗率の温度依存性

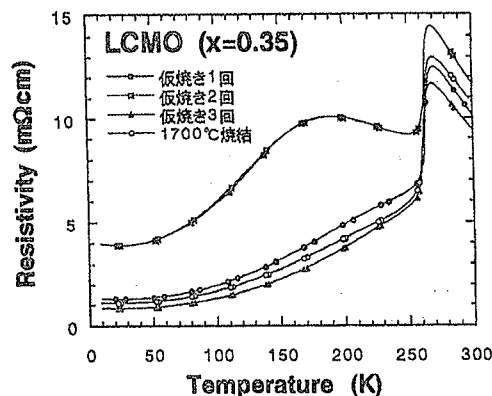


Fig.4 1100°Cで酸素アニールしたときの電気抵抗率の温度依存性

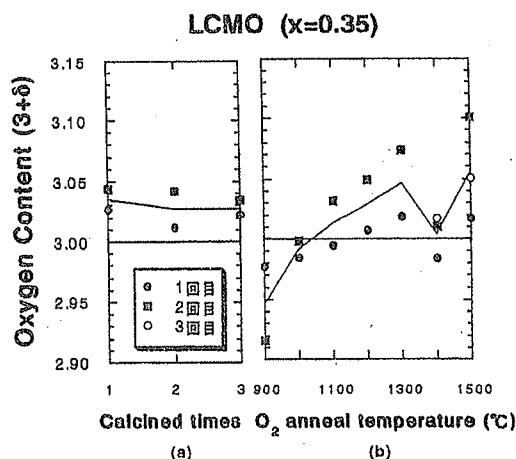


Fig.5 ヨードメトリー法による酸素量測定の結果 (a) 仮焼き回数別、(b) 酸素アニール別

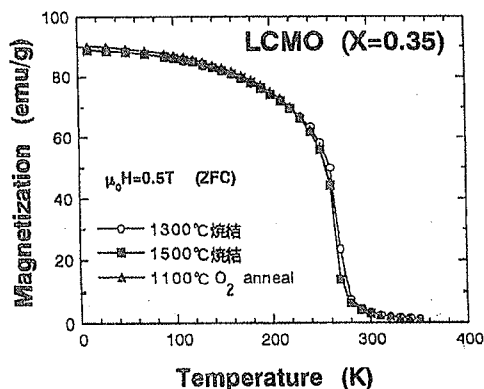


Fig.6  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_{3+\delta}$ の磁化の温度依存性