

FZ 法による $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ 単結晶の育成と評価

電子材料学講座 池部研究室 佐藤 一晶

1、序論

本研究室では Mn イオンを含むペロフスカイト型酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (LCMO) の物性研究を主に焼結体を用いて行ってきた。LCMO の単結晶はその組成 X が大きくなるにつれて分配係数が 1 よりも小さくなるため組成のずれが大きくなり、単結晶作製が難しいとされている。しかし、Ar 雰囲気中で成長させると空气中よりも分配係数が 1 に近くなるため成長しやすいという報告がされている。本研究では、Floating Zone (FZ) 法を用いて LCMO $X=0.20$ 、 0.25 の試料を作製し、FZ 試料と焼結体を比較してその違いを明らかにすることを目的に実験を行った。

2、試料作製

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($X=0.20$ 、 0.25) の焼結棒を作製するため、 La_2O_3 、 CaCO_3 、 Mn_3O_4 を所定の比率で混合し、空气中で 1000°C 、24 時間の仮焼きを行った。その後、冷間静水圧加圧装置 (CIP) で棒状に圧縮成型した。空气中で 1500°C 、8 時間の本焼きを行った後、FZ 法により 8 mm/hour の速さで結晶成長させた。 $X=0.20$ については、空气中でのみ、 $X=0.25$ については空气中と Ar 中で成長を行った。成長させた試料はすべて 1200°C で 72 時間の酸素アニールを行った。

3、試料評価

成長試料は、電気抵抗率については直流四端子法により測定し、組成は EDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) により分析を行った。

4、結果と考察

図 1、図 2 にそれぞれ $X=0.20$ 、 $X=0.25$ の組成分析の結果を示す。育成させた試料は成長開始を 0 mm として 3 mm 間隔で切断し、その切断面を 3 回ずつ分析し、その平均をプロットした。その時、 $0\sim 3\text{ mm}$ の試料を No. 1、その次の試料を No. 2 と名付けた。空气中で成長させた試料において、成長開始付近では分析した組成 X は仕込み量よりも小さい値をとるが、成長するにしたがってだんだんと安定するようになった。一方、Ar 中で成長させた試料は成長

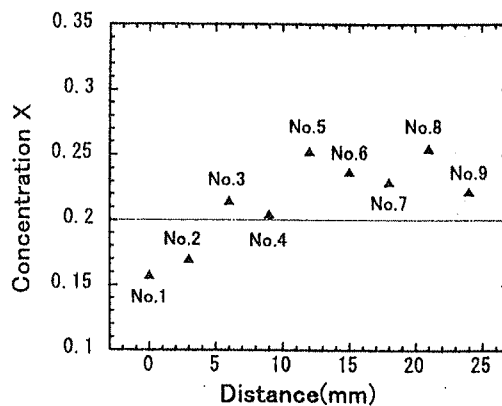


図 1 LCMO $X=0.20$ の組成分析の結果

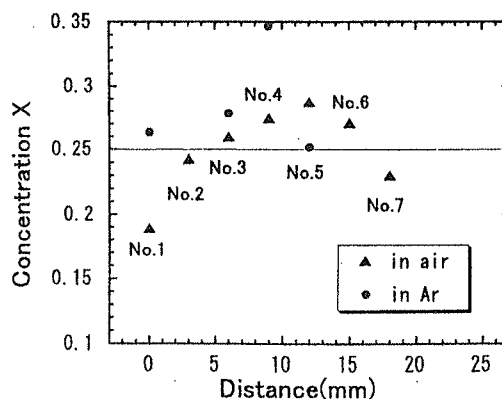


図 2 LCMO $X=0.25$ の組成分析の結果

開始付近からすでに仕込み量よりも大きな値をとった。これは、前述した分配係数が空気中よりも1に近いとと考えられる。図3、図4、図5にそれぞれ $X=0.20$ のNo.6、 $X=0.25$ (in air)のNo.4、 $X=0.25$ (in Ar)のNo.3の電気抵抗率 $\rho(T)$ の温度依存性を示した。また、同じ組成の焼結体の結果も比較のため示した。図3より、as grown-FZ 試料は酸素欠損と成長ひずみのため焼結体よりも抵抗率が高いことがわかる。それらの試料を適切な条件(1200℃、72時間)で酸素アニールすると、同じ条件で酸素アニールした焼結体よりも抵抗率が下がることが分かった。また、強磁性転移温度 T_c は、酸素アニール前後を比べるとFZ試料、焼結体とも高くなった。図4の $X=0.25$ (in air)においても、 $X=0.20$ と同じく、FZ試料を適切な条件で酸素アニールすることで抵抗率は低くなり、 T_c も高くなった。一方、Ar中で成長させた試料(図5)は、空気中で成長させた試料よりもかなり酸素が抜けているため抵抗率もかなり高くなった。これも酸素アニールすることで、同じような効果が得られた。つまり、抵抗率測定における多少の誤差を考えてみても、FZ試料を適切な条件で酸素アニールすることによって、焼結体よりも抵抗率の低い試料が作製できることが分かった。図6に $X=0.20$ のNo.6と粉末法のX線回折パターンを示す。FZ試料を作製することでグレインの大きなある程度配向した試料を作製することができた。

5、まとめ

FZ試料に適切な熱処理をすることで焼結体と同様に低温で金属的振る舞いが見られ、場合によっては焼結体よりも抵抗率の低い試料が作製できた。また、FZ試料を作製することによって、比較的結晶粒界の大きなある程度配向した試料が育成された。

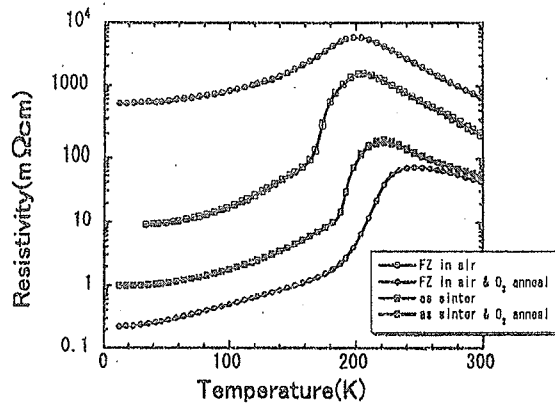


図3 LCMO $X=0.20$ (in air) No.6の電気抵抗率 $\rho(T)$ の温度依存性

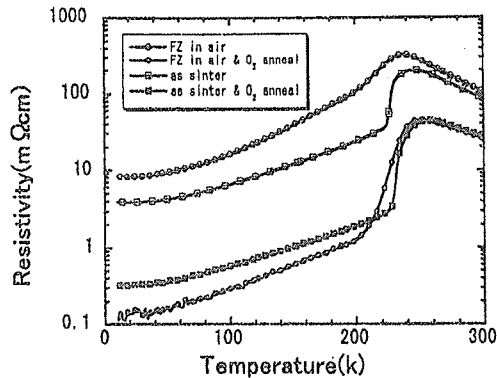


図4 LCMO $X=0.25$ (in air) No.4の電気抵抗率 $\rho(T)$ の温度依存性

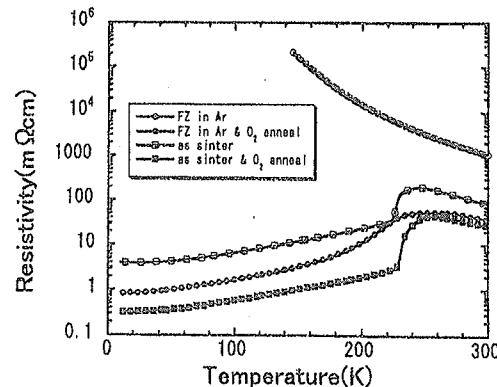


図5 LCMO $X=0.25$ (in Ar) No.3の電気抵抗率 $\rho(T)$ の温度依存性

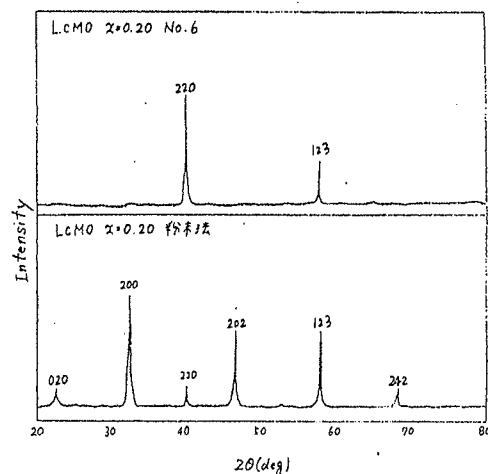


図6 LCMO $X=0.20$ No.6とLCMO $X=0.20$ 粉末法のX線回折パターン