

# $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の作製条件による電気抵抗率の変化について

電子材料学講座 池部研究室 清水輝幸

## (1) 序論

これまで我々の研究室では、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 等のペロブスカイト型マンガン酸化物における、ドーピング量 $X$ を変化させた焼結体の様々な物性研究を行ってきた。本研究では、今までとは違い $X$ 値を固定し焼結温度と $\text{O}_2$ 熱処理温度を変えることにより、電気抵抗率、密度、酸素量にどのような変化が見られるかの検討を行った。

本研究内ではLCMOの組成の中でも、 $X=0.25$ に着目し検討を行った。その理由としてこれまでの研究室で得られたデータ (Fig. 1) に見られるように、電気抵抗率が小さく金属-絶縁体転移がシャープに現れているからである。

$\text{O}_2$ -annealを施した後の電気抵抗率測定も行った。これは、焼結温度を固定しアニール温度を変化させたものである。さらに、焼結時間による電気抵抗率変化の検討も行った。これは従来の8時間空気中本焼き試料と長時間(35時間)空気中本焼き試料を比較したものである。

## (2) 実験方法

### <作製方法>

$\text{CaCO}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ の各原料粉を30分間混合し $1000^\circ\text{C}$ で24時間、空気中仮焼きする。その仮焼粉を再度混合し、ペレット状にして8時間、空気中本焼きを行って試料作製した。本焼きの温度は $1200^\circ\text{C}$ で焼結させたものから $100^\circ\text{C}$ 刻みに $1700^\circ\text{C}$ での焼結体まで、計6個作製した。電気抵抗率の熱処理時間依存性を検討するため、焼結温度 $1500^\circ\text{C}$ で空気中本焼きを長時間(35時間)行った試料も作製した。

$\text{O}_2$ アニールの効果を調べるため、焼結温度 $1500^\circ\text{C}$ で作製した試料を用い、アニール温度は $1000^\circ\text{C}$ から $1400^\circ\text{C}$ まで $100^\circ\text{C}$ 刻みに24時間酸素をアニールした。

### <測定方法>

電気抵抗率は直流四端子法で測定、密度はペレット状試料の質量とサイズから計算、酸素量はヨードメトリー法用い3回の測定結果の平均を測定値とした。

## (3) 測定結果

### i) 焼結温度に対する物性の変化について

#### <電気抵抗率>

Fig. 2 に $1200^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C}$ での焼結温度で作製した $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ の電気抵抗率 $\rho$ を示す。作製時の焼結温度が高くなるにつれ $\rho$ の絶対値は低くなっていることが、低温付近特に $10\text{K}$ で見られる。また、強磁性転移温度 $T_c$ 付近で見られる急激な $\rho$ の減少は高温焼結に多く見られ、低温焼結ではなだらかに減少してゆくのわかる。

#### <密度>

Fig. 3 に密度と作製時の焼結温度の関係を示す。焼結温度が高くなるに連れて理論密

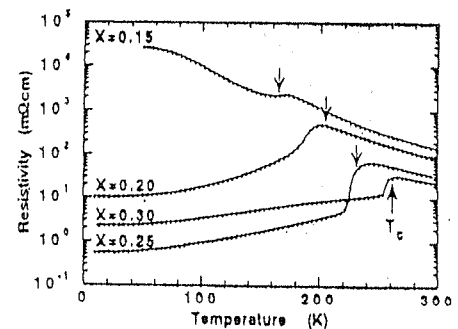


Fig. 1 ドーピング量別電気抵抗率の温度依存性

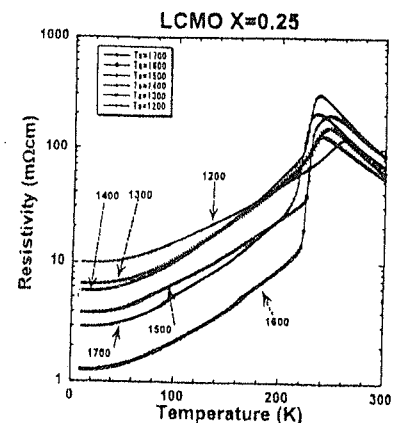


Fig. 2 焼結温度別電気抵抗率の温度依存性

度である  $6.201(\text{g}/\text{cm}^3)$  に近づいてゆくのがわかる。1400°Cまでは大きく密度に変化をもたらすが、それ以降の密度値は焼結温度に依存していない。

<酸素量>

Fig.4には、焼結温度を変化させた場合の酸素含有量  $3+\delta$  の変化を示す。焼結温度が高くなると酸素量が減少していく傾向が確認できる。

ii) 電気抵抗率の  $\text{O}_2$ -anneal 温度依存性について

Fig.5 に酸素アニール温度別電気抵抗率と温度の関係を示す。酸素アニールすると電気抵抗率が As-sinter 時に比べ著しく低下するのがわかる。グラフを拡大すると、アニール温度 1200°C で最も低抵抗を示しているのがわかる。

iii) 電気抵抗率の焼結時間依存性について

Fig.6 に空气中本焼き 8 時間と 35 時間の電気抵抗率比較を示した。焼結時間が長いと、 $\rho$  が非常に高くなってしまふのがわかる。

(4) 結論

$\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  の作製時における焼結温度の違いは、その物性に非常に顕著な変化をもたらすことが確認された。その要因として焼結温度の上昇に伴う低抵抗化、密度の上昇、酸素量の減少が挙げられる。電気抵抗率に関して 1600°C 焼結で最も低い  $\rho$  を示し、1700°C で  $\rho$  が上昇するという振舞いからそれ以降の高温焼結は低抵抗化が望めない。また密度に関して、1400°C 焼結以下で試料作製を行うと密な試料がつかれないことが示された。

これらからわかるように、LCMO 焼結体の物性研究を進めていく上で、その作製時の最も良い焼結温度は 1400°C ~ 1600°C であることが本研究で説明できる。さらには焼結を長時間行うと電気抵抗率が非常に高くなり、望ましい結果が得られないことがわかった。

また、 $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  における  $\text{O}_2$ -anneal により試料を低抵抗化させるのに適したアニール温度は、約 1200°C であった。

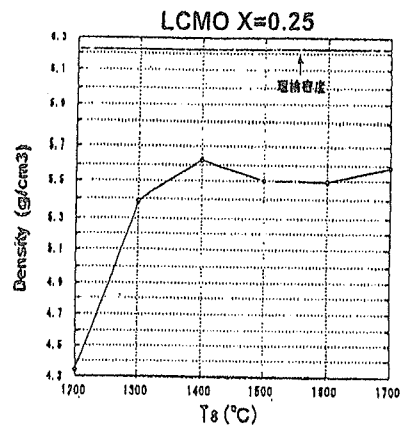


Fig.3 密度の焼結温度依存性

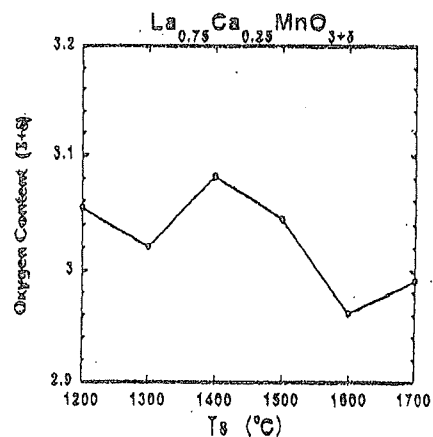


Fig.4 酸素含有量の焼結温度依存性

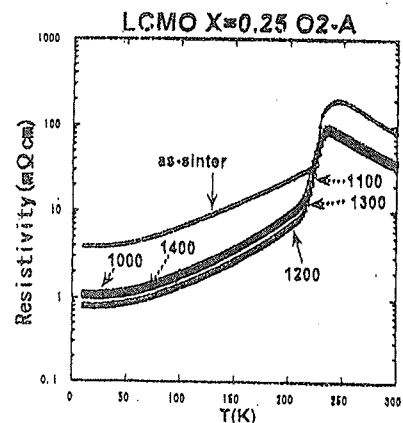


Fig.5 1500°C 焼結体  $\text{O}_2$ -anneal 電気抵抗率比較

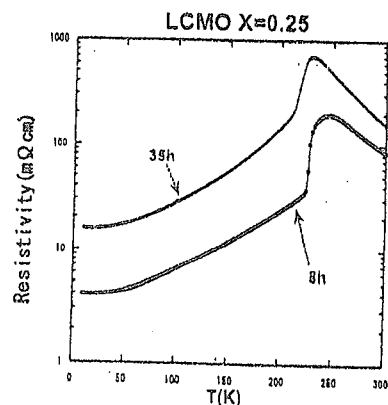


Fig.6 焼結時間別電気抵抗率の温度依存性