

CaMnO_{3+δ}の酸素含有量と諸物性について

電子材料学講座 池部研究室 伊藤 健一

(1) 目的

本研究室ではこれまでにペロブスカイト型 Mn 酸化物 La_{1-x}Ca_xMnO₃において、様々な X の値での物性を調べてきた。その中で X=1.0 つまり CaMnO₃では、T_N=130K 以下でキャントした反強磁性がみられ、熱伝導率は T_N 以下で異常な増大がみられている。この熱伝導率の異常な振舞いを明らかにするには、酸素量を精密に制御した試料を作製し、評価する必要がある。

そこで本研究では CaMnO_{3+δ}について様々な条件で試料を作製し、酸素量(3+δ)、電気抵抗率、磁化、格子定数などの測定を行ない、酸素量と諸物性の関係を調べた。

(2) 試料作製及び測定方法

原料粉(CaCO₃, Mn₂O₄)を秤量後、仮焼き(1000°C, 24 時間, 空気中)を行い、空気中, 1450°C, 8 時間で本焼きを行なった。この試料を as-sinter 試料とする。更に以下の熱処理を行なった。

- ① 酸素量を増加させる目的で、as-sinter 試料を 900~1700°C まで変化させて 24 時間、酸素流中(30cc/min)で熱処理を行なった。
- ② 酸素量を減少させる目的で as-sinter 試料を Ar : H₂=10 : 1 中で、350~500°C まで温度を変化させて 24 時間、還元熱処理を行なった。

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。酸素量測定はヨードメトリー法及び重量変化、磁化測定は SQUID 磁束計を用いた。

(3) 実験結果

(A) 酸素量について

ヨードメトリー法による分析精度を確認するため、MnO₂ 標準試料を用いて予備実験を行なった。約 20 回測定した結果、酸素量(3+δ)の分析誤差は±0.02 以内であるという結果が得られた。

図 1 に CaMnO_{3+δ} の O₂ アニール温度を変えた試料の酸素量(3+δ)、また図 2 に H₂ 還元温度を変えた試料の酸素量を示す。図 2 ではヨードメトリー法の実測値と重量変化から求めた値も示す。

O₂ アニール試料の酸素量は 900°C アニールで最大となり、その後温度が上がると共に減少している。変化した酸素量は非常に小さく、900°C でわずかに 0.03 しか増えていないので誤差も大きいですが、明らかに酸素アニールによる変化が存在する。

H₂ 還元試料の酸素量は、還元温度の上昇と共に減少していることが明らかになった。500°C では as-sinter に比べ 0.07 減少している。

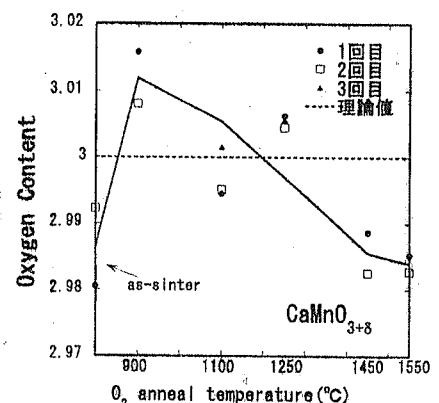


図 1 O₂ アニール試料の酸素量の温度依存性

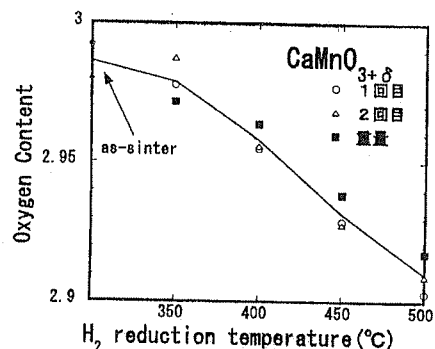


図 2 H₂ 還元試料の酸素量の温度依存性

実測値と重量変化から求めた酸素量は、ほぼ等しくヨードメトリー法の分析の正しさを示している。

(B) 電気抵抗率について

図3にO₂アニールの温度を変えた試料の電気抵抗率 ρ を示す。CaMnO₃ は非常に ρ が高く、温度を下げていくとさらに ρ が上がり、絶縁体の性質を持っている。

as-sinter と比べ 900°C O₂ アニールでは、 ρ の値が約1桁高くなっている。1250~1550°C の ρ は as-sinter を下回り、アニール温度の上昇と共に減少している。

図4にH₂還元温度を変えた試料の ρ を示す。350, 400°C還元は、as-sinter とほぼ同じ ρ を示したのに対し、450°C還元では4倍、500°C還元では10倍の ρ を示した。これは酸素の点欠陥の増加と考えられるが、XRDの結果から斜方晶であり、不純物相は見られなかった。

(C) 磁化について

図5にO₂アニール試料、図6にH₂還元試料の磁化の温度依存性を示す。

O₂アニール試料は $T_N=130K$ 付近で常磁性からキャント反強磁性に転移している。磁化の大きさはアニール温度が上がると共に上昇することがわかった。H₂還元試料でも同じく、130K 付近で常磁性からキャント反磁性に転移しているのがわかる。350, 400°C還元は as-sinter とほぼ同じ磁化を示し、450, 500°C還元では as-sinter より磁化の強さが減少していることがわかった。

(4) まとめ

O₂アニール試料では、O₂アニール温度の上昇と共に電気抵抗率は下がり、磁化は増加する。これより O₂アニール温度を上げることにより CaMnO_{3+ δ} の酸素量 $3+\delta$ が化学量論的組成(3.0)に近づき、結晶性が良くなっているものと思われる。このことは $3+\delta$ を化学量論的組成(3.0)から減少させた還元試料において、電気抵抗は上がり、磁化は減少するという結果からも正しいと考えられ、 T_N 以下の熱伝導率の増加は、酸素量わずかな変化で大きく変化することが明らかになった。

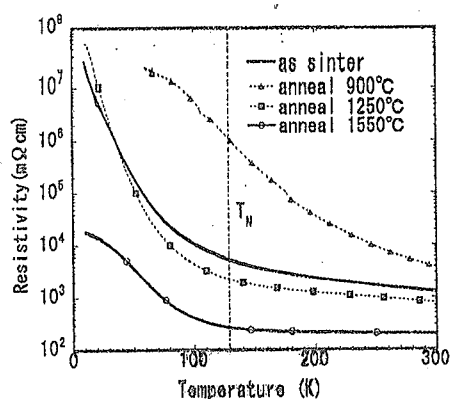


図3 O₂アニール試料の電気抵抗の温度依存性

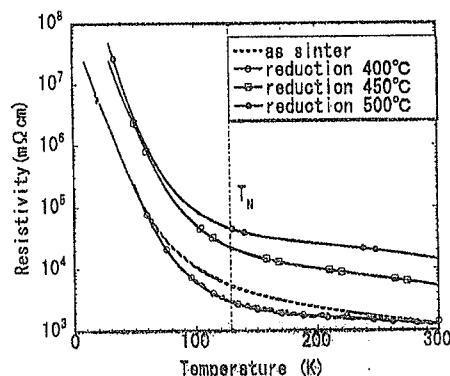


図4 H₂還元試料の電気抵抗の温度依存性

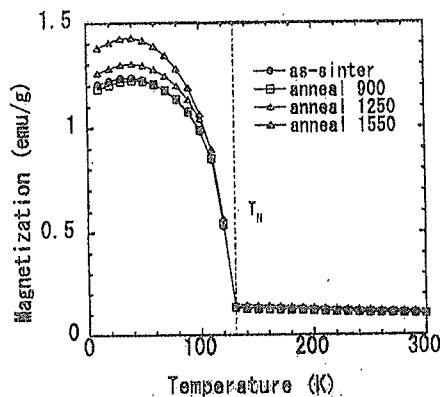


図5 O₂アニール試料の磁化率の温度依存性

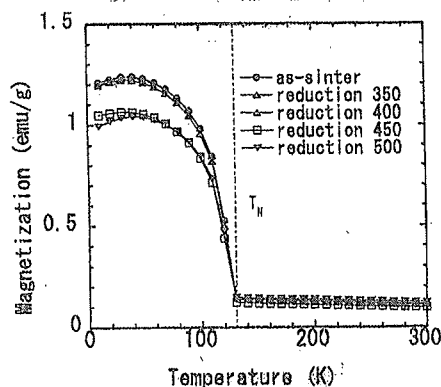


図6 H₂還元試料の磁化率の温度依存性