

La_{1-x}Ca_xMnO₃ の単結晶育成に関する研究

平成 10 年度入学 58 番 池部研究室 村上 強

1. 背景・目的

ペロブスカイト型 Mn 酸化物は、超巨大磁気抵抗(CMR)効果や低温で強磁性金属相が現れるなどのユニークな現象を示し、本研究室でも電気的性質、熱的性質などについて研究を行ってきた。

代表的な物質である La_{1-x}Ca_xMnO₃(LCMO) は、全組成で斜方晶構造をとる。LaMnO₃(T_N=141) と CaMnO₃(T_N=123K) は共に反強磁性絶縁体であるが、X=0.2~0.48 では強磁性金属となる。LCMO 系は組成 X が大きくなるにつれて、分配係数が 1 より小さくなるために単結晶育成が難しくなるといわれている。本研究室では、昨年 X=0.20 などの試料を Floating Zone(FZ)法で作成したが、結晶粒は大きい、試料全体は単結晶ではないという結果を得た。

そこで、本研究では、T_c≈約 265K、低温で強磁性金属となる LCMO(X=0.35)を FZ 法で作製し、

- 成長の進行とともに、物性はどうか変わるのか知る
- 電気抵抗率、組成分析(EDX)、X 線回折などを測定し、焼結試料と比較すること

を目的として研究を行った。

2. 実験方法

(1) FZ 試料作製手順について

- ① 秤量した原料粉を乳鉢で混合し、混合した粉末を 1000°C、24 時間電気炉で仮焼きする。
- ② 粉末をゴム風船につめ圧縮し、1500°C、8 時間本焼きして焼結棒を作る。
- ③ FZ 炉を用いてもう一度本焼きする。
- ④ 結晶成長をする。成長した試料は 3mm 間隔で切断し、成長順に No.1, No.2... とする。

条件：原料棒の供給速度 18.70~75 mm/h 種結晶の成長速度 8.0mm/h

回転数 原料棒...53 rpm 種結晶...18 rpm

- ⑤ 各種測定をして、1200°C、72 時間の酸素アニールをする。

(2) 測定方法について

電気抵抗率の測定は直流 4 端子法で He 冷凍機を用いて、10~300K の範囲で測定した。また、組成分析は Energy Dispersive X-ray Spectrometer(EDX)を用いて、La, Ca, Mn の割合を測定し決定した。密度は、FZ 試料はアルキメデス法で、円柱状の焼結試料は体積と質量を測定し算出した。そして、試料の成長方向に垂直な面の X 線の回折ピークを測定し配向性を調べた。

また、焼結試料 X=0.35 のデータは、以前に研究室で報告されたデータを用いた。

3. 結果・考察

(1) 組成分析について

Fig.1 に La_{0.65}Ca_{0.35}MnO₃ の組成分析の結果を示す。参考として La_{0.50}Ca_{0.50}MnO₃ のデータも載せた。二つの組成に共通して言えることは、X は成長開始である No.1 が他の試料より低い値を示し、成長が進むにつれて、X が大きくなり安定するということである。そのために平均値が右上がりの傾向を示している。これは固相中の溶質濃度 C_s と液相中の溶質濃度 C_m の比として定義されている分配係数 $K=C_s/C_m$ がこれらの組成では 1 より小さいために起こる。

Ca 量 X の値は X=0.50 の場合のように初め仕込んだ値より

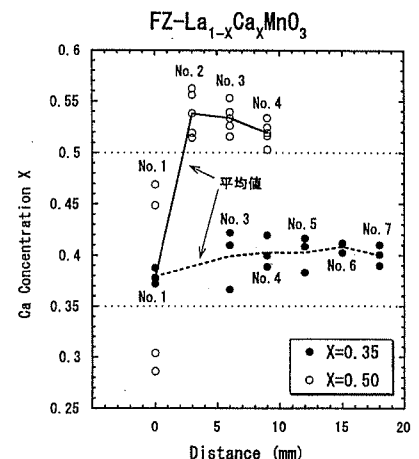


Fig.1 La_{0.65}Ca_{0.35}MnO₃ と La_{0.50}Ca_{0.50}MnO₃ の組成分析の結果とそれぞれの平均値

小さく、成長と共に大きくなって最終的に仕込みの量でほぼ一定となる場合が多いのだが、 $X=0.35$ は EDX 分析の測定誤差もあるが、初めから少し大きい値を示した。また、成長が進むにつれて X がほぼ一定となることから、試料内での組成のばらつきも少なくなるという特徴を示した。

(2) 密度について

LCMOX=0.35 の FZ 作製試料と焼結試料の密度を比較すると、FZ 試料の方が高く、充填率も高かった。約 94%の焼結試料に対し FZ 法によってほぼ 100%の高密度の試料が得られたといえる。

(3) X 線回折について

FZ 作製試料と焼結試料の X 線回折実験の結果を Fig.2 に示す。FZ 試料は、No.2 から (200) 面での配向傾向が強かった。このことと試料が斜方晶構造をとることは、[100]方向への成長傾向があることを示している。No.1 が他と違った配向をしているのは、成長開始段階であるために焼結試料が混じった可能性があり、加えて EDX の結果のように組成が多少違うからと考えられる。また、(200)面での配向傾向が強いものの、その面以外の配向に強度は試料によってばらばらであった。

焼結試料と比べてみると、FZ 試料のほうがばらつきはあるものの全体的に(200)面以外のピークが少なく、強度も小さいので、ある程度配向している。

(4) 電気抵抗率 ρ について

Fig.3 に ρ の温度依存性を示す。FZ 作製試料については、他と配向や組成がずれている No.1 を除けば、だいたい成長が進むにつれて抵抗が小さくなっている。本研究室で以前に報告された焼結試料の抵抗率のデータから、 $X=0.30$ の組成に近い振る舞いをし、焼結試料 $X=0.35$ と比較すると、10K での絶対値が 2 桁以上も小さかった。

そして、アニールした後の ρ のグラフを Fig.4 に示した。FZ 作製試料 No.による大きな違いはなかった。組成のばらつきが少なかった No.6 の結果を示した。10K での値が 1 桁ほど小さくなり、 T_c が高くなった。 T_c 質量の変化から酸素分子量の増加(+0.0044)が確認された。アニールによって、成長ひずみが軽減され、結晶性がよくなり抵抗が低くなることがわかった。

一方、焼結試料の ρ もかなり小さくなり、転移幅を比較すると焼結試料のほうがシャープであった。よって、組成は焼結試料のほうが均一であった。

4. 結論

組成分析や X 線回折の結果から、FZ 作製試料は成長開始直後は他の試料と多少違った組成をしており、成長が進むにつれて安定するという傾向を示した。また、酸素アニールをすると、酸素量が増え、成長ひずみが軽減されること、結晶性がよくなることによって抵抗率は低くなる事がわかった。

焼結試料と比較すると、電気抵抗率はかなり小さく金属としてよいものであった。しかし、FZ 作製試料の組成は焼結試料より不均一であった。

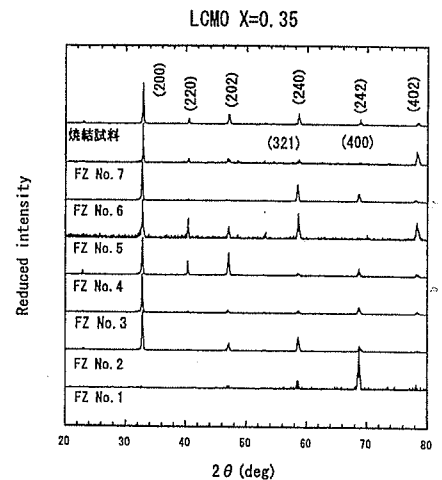


Fig. 2 FZ 作製試料と焼結試料の X 線回折パターン

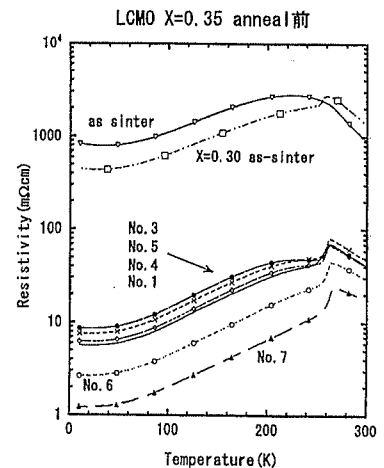


Fig. 3 電気抵抗率の温度依存性

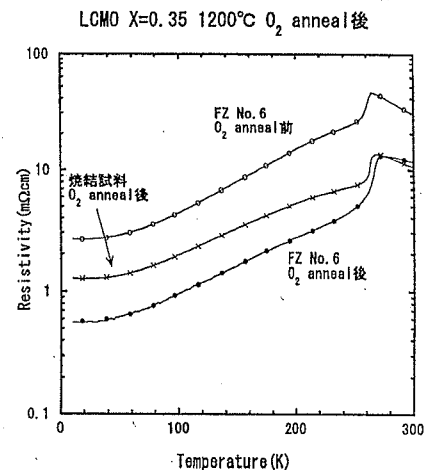


Fig. 4 アニールした後の電気抵抗率の温度依存性