

1. はじめに

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  (LCMO 系) は  $X$  の全組成領域で斜方晶構造を示し、 $X=0.08\sim 0.19$  で強磁性絶縁体、 $X=0.19\sim 0.48$  で強磁性金属、 $X>0.48$  で電荷整列を示す興味ある物質である。本研究室では LCMO の物性研究を主に固相反応法により作製した焼結体を用いて行ってきた。単結晶を用いた物性測定が望まれているが FZ (Floating Zone method) 法による LCMO の試料作製では、組成  $X$  が大きくなるにつれて分配係数  $K$  が 1 より小さくなり組成  $X$  が不安定になるため、単結晶作成は  $X>0.33$  では実現されていない。そこで本研究では、FZ 法で LCMO 系  $X=0.20\sim 0.50$  の単結晶成長を行ない、組成  $X$  を変化させた場合の結晶性、電氣的、磁氣的特性を評価し、FZ 試料と焼結試料の比較を行なった。

2. 試料作製

次の①～⑤のプロセスで結晶成長を行なった。①  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  を秤量、混合 ②  $1000^\circ\text{C}$ , 24 時間の仮焼き ③ 混合してから冷間静水圧加圧装置 (CIP) で直径 7mm の棒状に圧縮成形 ④  $1500^\circ\text{C}$ , 8 時間の本焼き ( $X=0.35, 0.50$  では FZ 成長させる前に FZ 炉で再焼結) ⑤ 空气中, 8mm/h で FZ 成長を行なった ( $X=0.25$  では Ar 中での FZ 成長も行なった)。結晶成長させた試料を評価するために、成長開始を 0mm として 3mm 間隔で切断し、成長順に No. 1, No. 2, ... と名付けた。さらに、 $1200^\circ\text{C}$ , 72 時間の酸素アニールを行なった。

3. 試料評価

X 線回折, 組成分析 (EDX), 電気抵抗率  $\rho$  (T) 測定, 磁化  $M$  (T) 測定, 組織観察 (光学顕微鏡) により結晶成長させた試料の評価を行った。

4. 結果と考察

図 1 に空气中 FZ 試料  $X=0.20\sim 0.50$  (上),  $X=0.25$  の空气中 FZ 試料と Ar 中 FZ 試料 (下) の組成分析の結果を示す。これらは切断面を 3 回づつ分析し、その平均をプロットした。空气中 FZ 作製では、成長開始付近では  $X=0.35$  を除いて組成  $X$  は仕込み組成より小さい値を示す。そしてそれは  $X$  が大きくなるにつれて仕込み組成との差が大きくなるが、成長するにつれて組成  $X$  は安定してくる。一方、Ar 中 FZ 作製では成長開始付近から組成  $X$  は仕込み組成に近い値をとった。これは Ar 中で FZ 成長させると空气中よりも分配係数  $K$  が 1 に近くなるためと考えられる。

図 2 に  $X=0.20, 0.35, 0.50$  (組成分析の結果、組成  $X$  が安定している試料) の X 線回折パターンを示す。FZ 試料  $X=0.20$  では焼結試料の回折ピークから選択的にピークが現れるが、 $X$  が大きくなるとピークの数が増えてくる。 $X=0.50$  では焼結試料のような無配向なピークが見られる。このことから組成  $X$  の小さい方が回折結晶面が少ない、ある程度配向した試料が出来ていると考えられる。

図 3 に  $X=0.20$  No. 2, 3, 6 の磁化  $M$  (T) の温度依存性を示す。組成分析の結果から組成  $X$  のばらつきがあった No. 2, No. 6

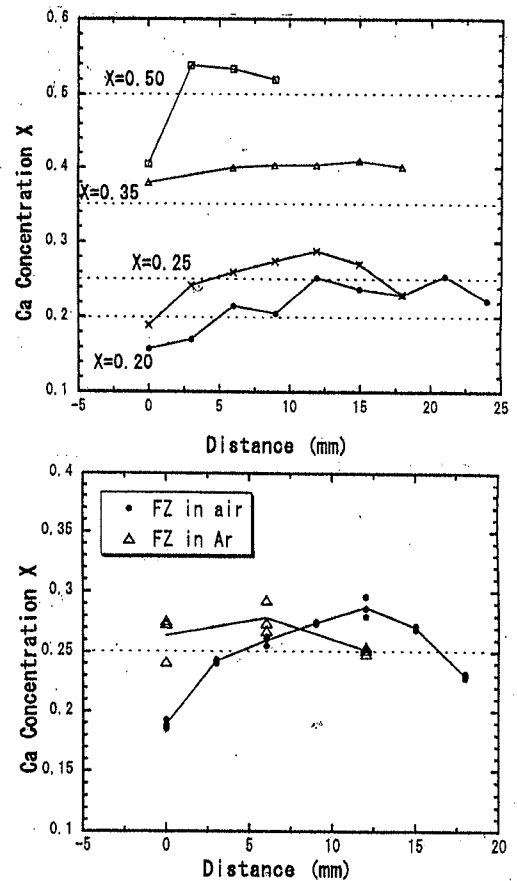


図 1. 空气中 FZ 試料  $X=0.20\sim 0.50$  (上)  $X=0.25$  の空气中 FZ と Ar 中 FZ (下) の組成分析の結果

は No. 3 や焼結試料に比べて強磁性転移温度幅がブロードであった。この原因は FZ 試料では組成 X が成長方向に対して連続的に変動しているためと考えられる。

図 4 に X=0.35 の電気抵抗率  $\rho$  (T) の温度依存性を示す。FZ 試料は  $T_c=264\text{K}$  であり、 $T_c$  以下で金属的振舞いを示した。これを酸素アニールすると  $T_c=274\text{K}$  を示した。また、低温での電気抵抗率の値は酸素アニールした焼結試料の値より低くなった。図 5 に X=0.25 の電気抵抗率  $\rho$  (T) の温度依存性を示す。空气中 FZ 試料は金属的振舞いを示すのに対して、Ar 中 FZ 試料は半導体的振舞いを示した。これらを酸素アニールすると両試料共に電気抵抗率は低くなり、さらに Ar 中 FZ 試料は金属的振舞いに変化した。低温での電気抵抗率の値は酸素アニールした焼結試料に比べ、空气中 FZ 試料は低くなるが Ar 中 FZ 試料は低くならなかった。このことより Ar 中 FZ は必ずしも良質の結晶を育てる方法ではないことがわかった。

### 5. まとめ

FZ 法で作製した試料は単結晶にはならず組成の変動が見られた。しかし、組成 X が小さいほど焼結試料に比べて結晶粒が大きい、そして回折結晶面がある程度配向した試料を作製することが出来た。成長開始では組成 X が大きくなるにつれて仕込み組成との差が大きいが、成長するにつれて組成 X は安定してくる。空气中 FZ 試料は酸素アニールすることで低温で金属的振舞いが観測され、焼結試料よりも電気抵抗率の値が低くなった。Ar 中 FZ 試料は成長開始から組成は安定したが、電気抵抗率は半導体的振舞いを示し、酸素アニールをしても転移幅は広く、焼結試料に比べて電気抵抗率は低くならなかった。低温での電気抵抗率の値の違いは、空气中 FZ 試料に比べて Ar 中 FZ 試料の方が密度が低いことも影響していると考えられる。

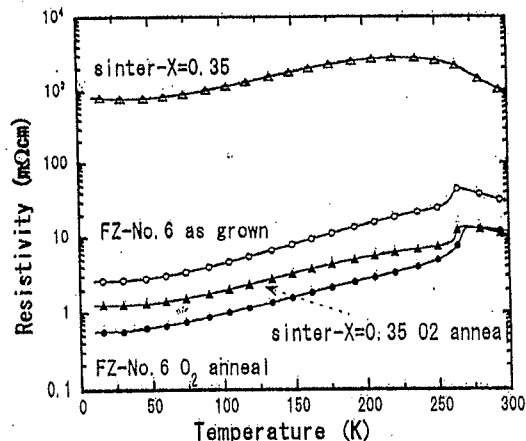


図 4. 空气中 FZ 試料 X=0.35 の電気抵抗率  $\rho$  (T) の温度依存性

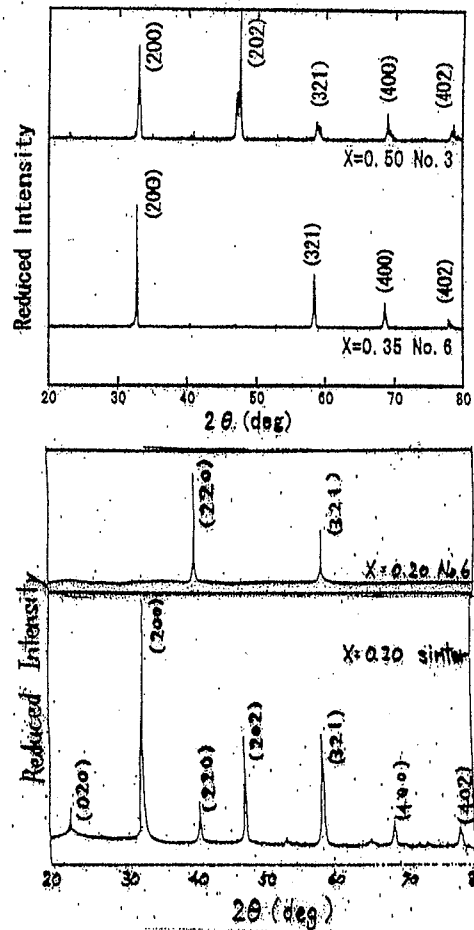


図 2. X=0.20 の空气中 FZ と焼結試料(上)と空气中 FZ 試料 X=0.35, 0.50(下)の X 線回折パターン

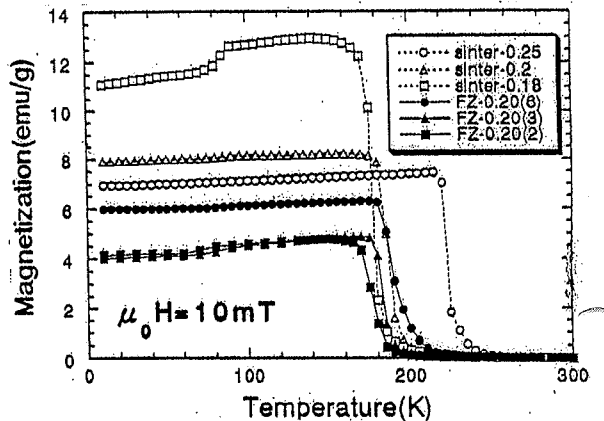


図 3. 空气中 FZ 試料 X=0.20 の磁化 M(T) の温度依存性

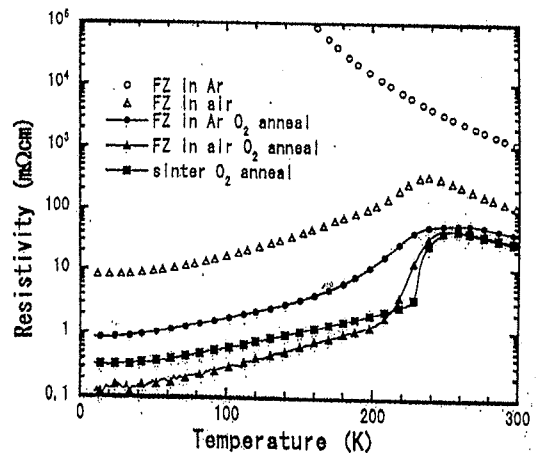


図 5. X=0.25 の空气中 FZ と Ar 中 FZ の電気抵抗率  $\rho$  (T) の温度依存性