

# FZ法による $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3+\delta}$ の単結晶作製に関する研究

電子材料学講座 池部研究室 内藤博史

## 1 背景

ペロブスカイト型 Co 酸化物である  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3+\delta}$  は低温で巨大磁気抵抗(GMR)効果が見られる系である。Sr 組成  $X=0.2$  以上では低温で強磁性相が出現し、強磁性転移温度  $T_c$  以下で電気抵抗率が金属的な振る舞いを示す。また、 $X=0$  の  $\text{LaCoO}_3$  における 3 価の Co イオンの spin 状態は温度によって変化することが知られている。すなわち  $0\text{K}\sim 35\text{K}$  で  $\text{Co}^{3+}$  がすべて low-spin の状態で存在し、 $35\text{K}\sim 110\text{K}$  では、 $\text{Co}^{3+}$  の high-spin が温度の上昇と共に増大する。 $10\text{K}$  付近からは、high-spin と low-spin が 50:50 の割合で存在していると報告されている。また昨年池部研究室の測定結果から  $\text{LaCoO}_{3+\delta}$  焼結体の熱伝導率は  $300\sim 100\text{K}$  まではほぼ一定で、低温において熱伝導率の大きなピークを持つが、Sr を 10% 置換するとそのピークは消失し、高温側の絶対値が大きくなることがわかった。このような熱伝導率の変化を明らかにするには、良質の単結晶による測定が不可欠である。そこで、本研究では  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3(X=0,0.2)$  結晶を Floating zone (FZ)法により作製し焼結体との比較を行った。

## 2 試料作製

$\text{La}_2\text{O}_3, \text{Co}_3\text{O}_4, \text{SrCO}_3$  の原料粉を秤量、混合し、電気炉により空気中約  $1000^\circ\text{C}$  で 24 時間の仮焼を行った。その後、ゴムチューブに仮焼き粉を詰め、冷間静水圧加圧装置 (CIP) により棒状に成型し空気中  $1400^\circ\text{C}$  で

作製条件	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3+\delta}$					
	X=0.0			X=0.2		
試料名	N1	N2	N3	N4	N5	N6
作製雰囲気	酸素中	空気中	空気中	酸素中	空気中	空気中
流量(l/min)	2	10	10	1	10	10
育成速度(mm/h)	2	1.5	1.2	0.8	1.4	1.5
上シャフト回転速度(rpm)	30~40	30~37	30~37	30	30~40	45
下シャフト回転速度(rpm)	10	10	10	10	10	15
育成時間(min)	790	1860	1980	1030	3030	2030
結晶成長(mm)	19.8	49.8	50	15.1	70.7	52.6

表 1

8 時間本焼きを行った。その原料棒を四楕円鏡型浮遊帯域溶解装置を用いて成長させた。表 1 は本研究で作製した結晶と、その作製条件である。

## 3 測定方法

X線回折は粉末法、ラウエ写真は背面反射法、酸素含有量は熱重量測定(TG法)、磁化  $M$  は SQUID 磁束測定装置(磁場の強さは  $0.5\text{T}$ )、電気抵抗率  $\rho$  は直流四端子法、熱伝導率  $\kappa$  は定常熱流法、組成分析はエネルギー分散型 X 線分析装置(EDX)で測定した。

## 4 測定結果

作製した結晶は、ラウエ法により写真を撮影し観察を行ったが、現在のところ単一粒の単結晶を取り出すことはできていない。よって、作製順に  $\text{LaCoO}_{3+\delta}$  は N1, N2, N3, N4 として  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3+\delta}$  は N5, N6 とし、結晶粒の大きな多結晶として切り出し測定した。また、

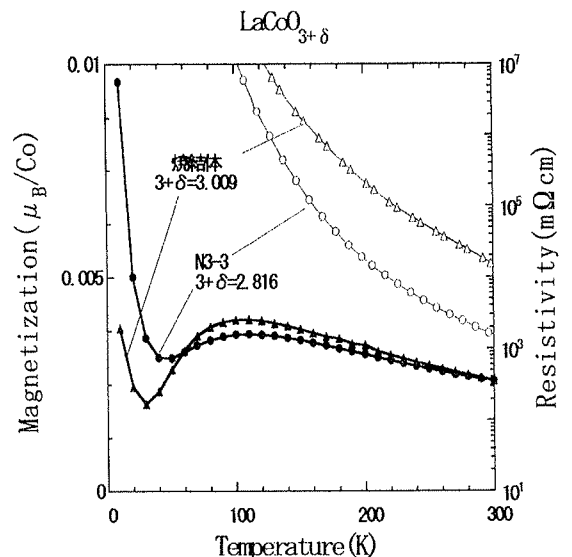


Fig. 1

N6はN5の溶融部を3、4mm切り出したものを用いて、Traveling Solvent Floating Zone(TSFZ)法で成長させた。

Fig. 1は $\text{LaCoO}_{3+\delta}$ の磁化 $M$ と電気抵抗率 $\rho$ の温度依存性の測定結果である。また、N3-3は測定可能な試料の中で最も結晶成長した試料であり、TG法によって酸素量を測定した結果は $3+\delta=2.861$ で、焼結体は $3+\delta=3.009$ だった。つまりFZ試料は、酸素が不足した結晶であると考えられる。N3-3の磁化は100K付近で極大をとり、40K付近で極小をとっている。さらに低温の10K以下では、磁化の増大を示している。酸素量が少ないと $\text{Co}^{2+}$ ができるとの報告があり、N3-3が焼結体よりも10K以下で磁化の出方が顕著なことが説明できる。電気抵抗率 $\rho$ は、絶縁体的であり、また、300Kにおける $\rho$ の絶対値は焼結体と比べると一桁小さな値になっている。

Fig. 2は $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3+\delta}$ の磁化 $M$ と電気抵抗率 $\rho$ の温度依存性の測定結果である。焼結体の $\rho$ は絶縁体的振る舞いを示すのに対し、N5は180°C付近で金属絶縁体転移がみられた。N6は170°C付近で金属絶縁体転移が見られ、 $\rho$ の絶対値はN5よりも小さな値をとった。磁化を見ると、N5は180°C付近、N6は170°C付近に強磁性転移温度( $T_c$ )が見られ、それぞれ電気抵抗率の変曲点に対応している。またEDXの結果から、Sr組成 $X$ の値は、N5が0.12~0.18、N6が0.21~0.26と測定値がばらついていた。

Fig. 3は $\text{LaCoO}_{3+\delta}$ の熱伝導率 $\kappa$ の温度依存性で挿入図は $\kappa$ を300Kで規格化したものである。N3-3は、焼結体のものより低温でのピークの変化がなだらかであり、高温側にいくにしたがって緩やかに減少している。規格化した $\kappa$ をみると、焼結体よりN3-3の磁化が大きくなっている70K以下で、熱伝導率の増加率が焼結体より小さい。これは磁気モーメントの増大によりフォノンが散乱され熱伝導率が小さくなっているためと考えている。

## 5 結論

焼結体とFZ法により作製した結晶を比較すると、 $\text{LaCoO}_{3+\delta}$ ではN3-3以外のFZ試料は焼結体より電気抵抗率 $\rho$ は約一桁低くなっている。これにより、結晶が成長し結晶粒が大きくなっているためと予想される。また、空气中1 atmの雰囲気中の成長では酸素が多く抜けてしまい、目的の組成のものを作製するのは困難であることがわかった。 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3+\delta}$ では同じ $X=0.2$ の仕込み組成で作製したにもかかわらず、組成が $X$ の小さい方にずれ、焼結体とFZ試料の特性は大きく振る舞いが変わった。

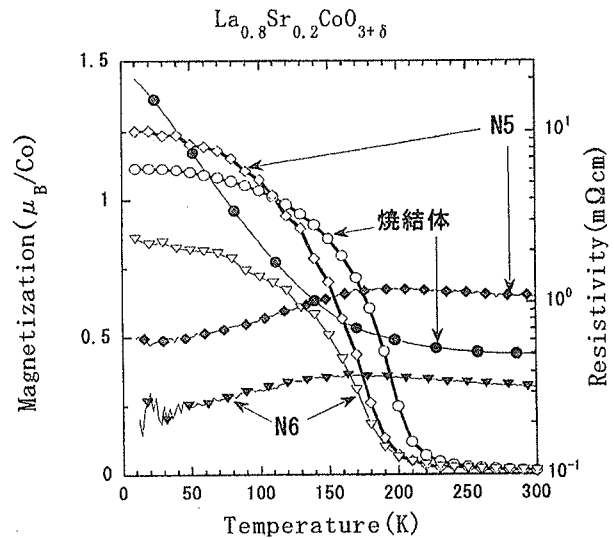


Fig. 2

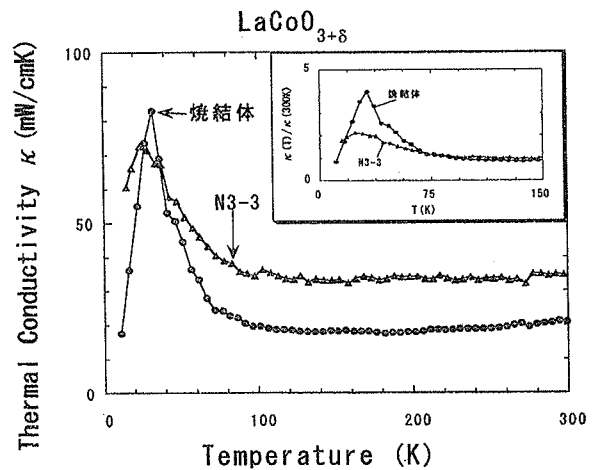


Fig. 3