

# La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> (0.0 ≤ x ≤ 0.1) の作製と物性評価

材料物性工学科 池部研究室 澤田健二

## <序論 目的>

LaCoO<sub>3</sub>はペロブスカイト構造を持ち、La サイトへ Sr をドーピングすると X=0.1 近傍において低温で強磁性となり、さらに置換することによって電気伝導度が高くなり、X ≥ 0.2 で絶縁体的から金属的振る舞いへ変化をする。本研究では、昨年より La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3+δ</sub> の作製および評価を行っている。その中でも、LaCoO<sub>3+δ</sub> (X=0.0) の熱伝導率 κ の測定において、300K から温度を下げていくと κ の絶対値は一定であるが、100K 以下で κ の急激な増大が見られて 40K 付近で κ のピークをもつことが観測された。しかし、Sr を 10%置換するとそのピークは消失することがわかった。本研究では、La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3+δ</sub> (0.0 ≤ X ≤ 0.1) の試料および LaCoO<sub>3</sub> の作製条件を変えることによって熱伝導率の振る舞いがどのように変化するかを研究することを目的とする。

## <実験方法>

試料は、固相反応法で作製した。焼結は空气中で 1400°C、8 時間で行った。そして、酸素量を調節するために、900°C で酸素中熱処理(酸素アニール)を行った。磁化測定は SQUID 磁束計で、零磁場冷却(ZFC)し、10K から 300K での昇温で 10mT の磁場を印加して行った。熱伝導率測定は定常熱流法で行った。酸素量の測定は TG(熱重量分析)法で行い、数回の測定により決定した。

## <実験結果>

図 1 は、La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3+δ</sub> (0.0 ≤ X ≤ 0.1) における磁化の温度依存性である。X=0.0 (LaCoO<sub>3</sub>) は、磁化が低温(50K から 100K 付近)で減少し、Sr ドーピング量が増加するにつれて磁化が増大した。これは、4 価の Co イオンが生成され、磁気モーメントが増加したためである。

図 2 は、La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3+δ</sub> (0.0 ≤ X ≤ 0.1) における熱伝導率 κ の温度依存性である。X=0.0 (LaCoO<sub>3</sub>) における熱伝導率 κ のピークは、Sr の 0.5%置換でその約半分となり、Sr を 2%置換することで、ピークは完全に消失した。また、これらの試料の TG 法による酸素量測定の結果は、表 1 に示すが X=0.05 で極小値を示すことがわかった。

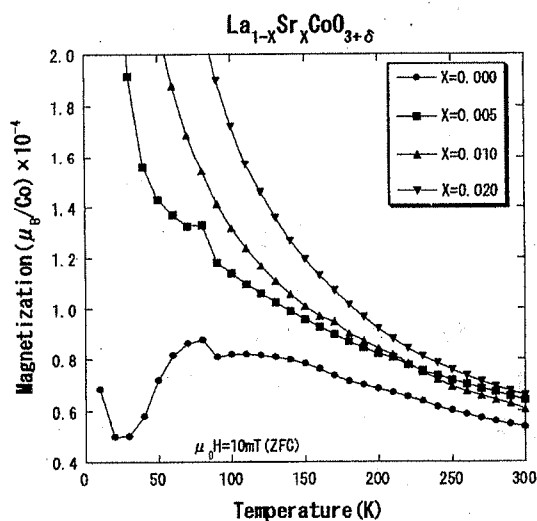


図 1

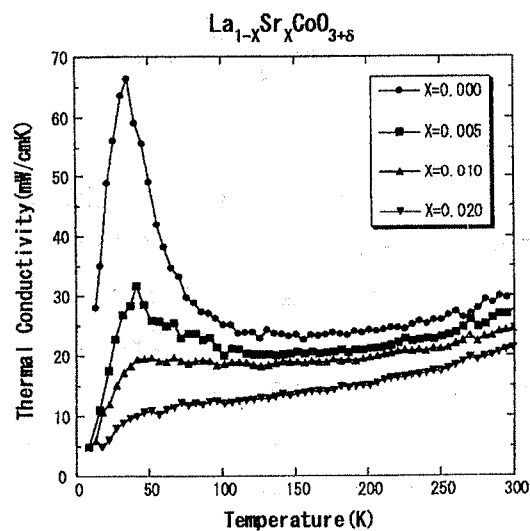


図 2

Sr 組成量(X)	0	0.02	0.05	0.08	0.1
酸素量(3+ $\delta$ )	3.015	2.975	2.94	2.992	2.998

表 1

図 3 は、 $\text{LaCoO}_3$  の作製条件の違いによる熱伝導率  $\kappa$  の温度依存性である。測定した試料は、 $1400^\circ\text{C}$  焼結 +  $900^\circ\text{C}$  酸素アニール、 $1400^\circ\text{C}$  焼結 +  $600^\circ\text{C}$  水素還元 ( $\text{H}_2:\text{Ar}=5:45$ )、 $1400^\circ\text{C}$ -24 時間焼結を行った試料の 3 種類である。どの試料も低温で大きなピークを示したが、水素還元した試料と 24 時間焼結した試料は少し減少した。TG 法による酸素量 ( $3+\delta$ ) の測定結果と熱伝導率の変化から、酸素量の減少が熱伝導率のピークの減少にある程度影響を与えたことがわかる。

図 4 は、単位格子の大きさを変化させる目的で、La よりイオン半径の小さい元素 (Pr, Nd) を置換した時の熱伝導率の温度依存性である。測定した試料は、図 3 の  $1400^\circ\text{C}$  焼結 +  $900^\circ\text{C}$  酸素アニールした試料、La サイトに Pr 2% 置換をして  $1400^\circ\text{C}$  焼結 +  $900^\circ\text{C}$  酸素アニールした試料、La サイトに Nd 2% 置換をして  $1400^\circ\text{C}$  焼結 +  $900^\circ\text{C}$  酸素アニールした試料の 3 種類である。図 3 と同様に Pr 置換した試料も、Nd 置換した試料も低温で大きなピークが現れ、ピークが減少しなかった。

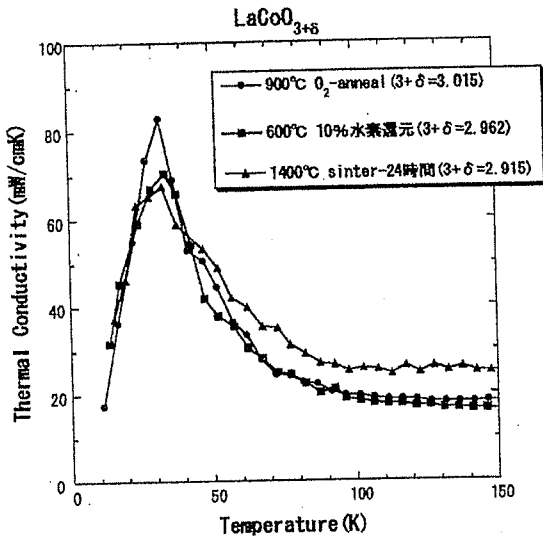


図 3

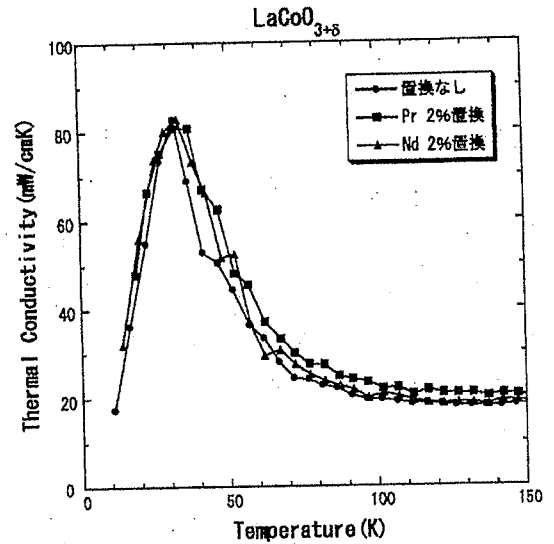


図 4

<考察>

図 3 のように焼結時間の変化と水素還元による酸素量の減少で単位格子に変化をもたらし、低温での熱伝導率のピークの減少にある程度効果はあった。また、Pr、Nd 置換では磁化の変化は見られず、Pr、Nd は La よりイオン半径が小さいという単位格子の大きさのみの変化であるため、熱伝導率に影響を与えることはなかった。しかし、Sr 置換した時、Sr は La よりイオン半径が大きいため、単位格子の大きさが変化し格子定数が大きくなることに加え、4 価の Co イオンが生成され、磁気モーメントが増加したため、磁化が増大したことにより熱伝導率に大きな影響を与えたといえる。したがって、Sr をドーピングすることで、4 価の Co イオンが生成され、スピンによるフォノン散乱でピークが減少し、熱伝導率が減少する効果がある。