

# La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3+δ</sub> の酸素欠損量の低減と物性評価

電子物性学講座 池部研究室 内藤博史

## 1 はじめに

ABO<sub>3</sub> の構造を持つペロブスカイト型 Co 酸化物 (RE<sub>1-x</sub>AE<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>; RE は希土類元素、AE アルカリ土類元素) は、同一の結晶構造を保ちながら電子数、電子相関の強さを変えられ、低温で強磁性金属相に転移するなどの特徴がある。またこれまでの研究室における検討から、La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3+δ</sub> の X=0.15 において、Co 系酸化物の中で NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> に次ぐ高い熱電変換の性能指数を持つことが明らかにされた。しかし、La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3+δ</sub> の Ca 置換量 X≥0.3 において、通常の大気中焼結では酸素欠損が増加し始め、X≥0.5 では特に大きな酸素欠損が生じることも分かっている。そのため Co 平均価数が化学式で定義される値よりも減少してしまい、正確な物性評価ができないという問題が生じていた。本研究では、作製方法の改善を行い酸素欠損を減少させることで、X=0.4 以上の化学量論的組成を持つ試料の作製と物性評価を行なった。

## 2 試料作製方法

La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3+δ</sub> (0≤X≤0.8) 試料は固相反応法で作製し、焼結温度 (1200~1300°C)、焼結雰囲気 (酸素中 1atm、酸素中 10atm、空气中 1atm)、酸素アニール条件 (700~900°C) を変化させて、酸素量 3+δ を調節した。酸素中 10atm 焼結試料は棒状に成型した原料棒を浮遊帯域溶融装置に吊るし、酸素ガス 100ml/min、10atm 中で 2.50mm/h の速度で引き上げながら焼結した。試料が溶け始めたところからランプの出力を少し下げて焼結したため、焼結温度は約 1200~1300°C と推定され、密度は 1atm 焼結試料とほぼ同じであった。

## 3 測定方法

酸素含有量 3+δ はヨードメトリー法、組成分析はプラズマ発光分析 (ICP)、磁化 M は SQUID 磁束測定装置、電気抵抗率 ρ は直流 4 端子法、熱伝導率 κ・熱起電力 S は定常熱流法によって測定した。

## 4 実験結果

Fig. 1 に X=0.5 試料の電気抵抗率 ρ の温度依存性を示す。作製条件によって酸素量が増え、それに対応して電気抵抗率も変化する。酸素量の少ない試料では絶縁体的に振舞うのに対して、酸素量の多い酸素中 10atm 焼結の試料では、電気抵抗率は全温

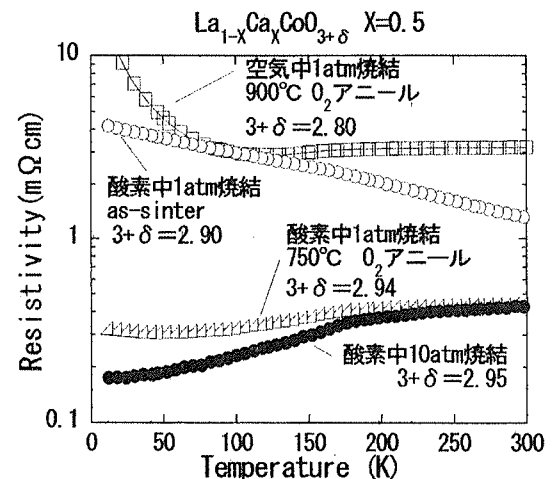


Fig.1 電気抵抗率 ρ の温度依存

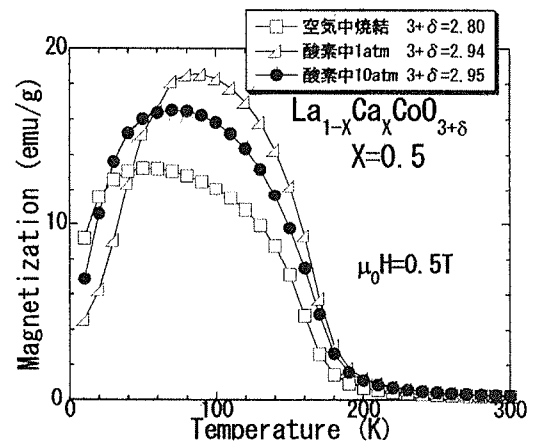


Fig.2 磁化 M の温度依存性

度範囲で金属的であり、強磁性転移温度において明確なキックを観察できる。これは酸素欠損の低減により実効的なキャリア数が増加したことを示している。

Fig. 2に  $X=0.5$  試料の磁化  $M$  の温度依存性を示す。酸素中焼結試料に比べて空气中焼結試料では、Co の価数が小さいために  $T_c$  が低温側にシフトしており、低温でのピークも小さくなっている。

Fig. 3に  $X=0.5$  試料の熱伝導率  $\kappa$ 、電子成分  $\kappa_e$  の温度依存性を示す。空气中焼結試料に比べて酸素中焼結試料では、 $\kappa$  は室温付近で大きい値を示した。これは電気抵抗率の結果から算出された、電子成分の増大によるものと考えられる。

Fig. 4に  $X=0.5$  試料の熱起電力  $S$  の温度依存性を示す。酸素量が増大すると絶対値は小さくなり、最も酸素量の大きい酸素中 10atm 焼結試料は、低温で負の値をとった。これは、同じく 2 価の Sr で置換した  $La_{1-x}Sr_xCoO_{3+\delta}$  の  $X=0.3$  以上でも見られ、ホールがドープされた結果だと考えられる。

Fig. 5(a)に酸素量の、(b)に Co 価数の Ca 濃度  $X$  依存性を示す。空气中 1atm 焼結では  $X=0.3$  から酸素欠損が増え始め、 $X=0.4, 0.5$  では約  $3+\delta=2.80$  と酸素欠損が大きくなり、Co 価数も小さくなっているのが分かる。 $X=0.4, 0.5$  の酸素中 10atm 焼結、 $X=0.5$  の酸素中 1atm 焼結では酸素欠損が抑制され Co 価数は増加したが、 $X=0.7, 0.8$  では酸素中 1atm、10atm 焼結共に酸素欠損が急激に大きくなり、Co 価数は小さくなった。

## 5. 結論

本研究では作製条件を変えることによって酸素欠損が低減され、 $X \leq 0.5$  の試料において、Co 形式価数が化学量論的組成と一致する試料を作製することが可能になった。また、酸素量の違いによって種々の物性に違いが確認された。これらの結果から、本研究では  $La_{1-x}Ca_xCoO_{3+\delta}$  の  $X \leq 0.5$  において、より本質的な物性評価を行なうことが可能になった。

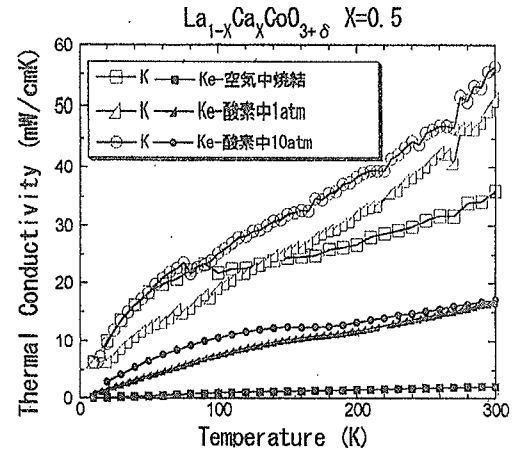


Fig. 3 熱伝導率  $\kappa$ 、電子成分  $\kappa_e$  の温度依存性

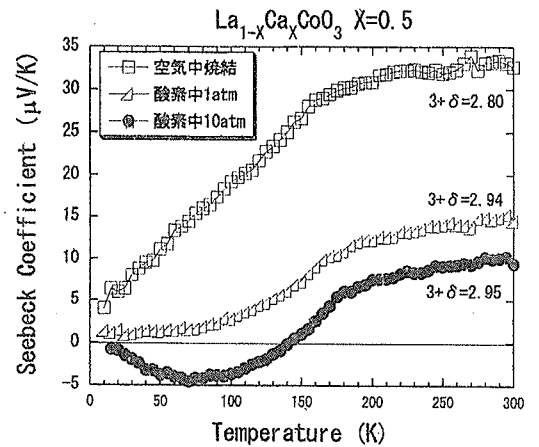


Fig. 4 熱起電力  $S$  の温度依存

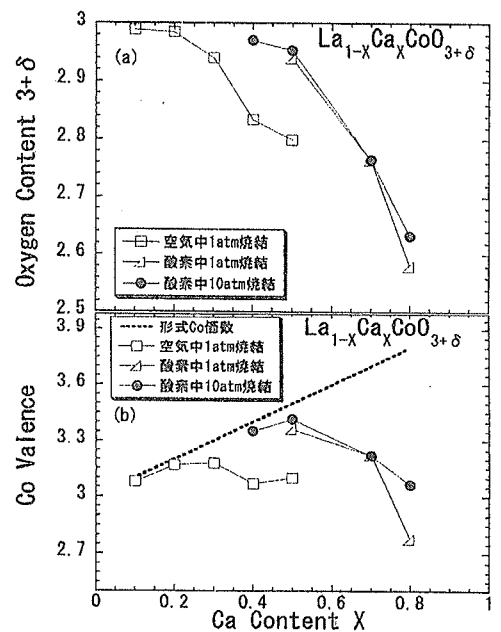


Fig. 5 (a)酸素量,(b)Co 価数の Ca 濃度依存性