

1. 序論

RE_{1-x}Ca_xCoO₃(RE=Rare Earth)は3価のCoイオンのスピン状態が温度と共に変化することが知られている。低温では低スピン状態で非磁性のCo³⁺(t_{2g}⁶e_g⁰)イオン(S=0)が大半を占め、そのため高い電気抵抗率を示すが、温度の上昇と共に中間スピン状態Co³⁺(t_{2g}⁵e_g¹)イオン(S=1)または高スピン状態Co³⁺(t_{2g}⁴e_g²)イオン(S=2)が増加し、電気抵抗率は減少する。これまで研究室では種々のREイオンを用いたRECoO₃の物性について研究し、スピン状態転移が熱伝導現象へどのように影響するかを報告してきたが、REイオンを変化させた時の結晶構造については検討していなかった。そこで本研究では、RE_{1-x}Ca_xCoO₃の結晶構造に及ぼすトレランス因子の影響を調べることを目的として、イオン半径の異なるREイオンを用いたRE_{1-x}Ca_xCoO₃を種々のREイオン(RE=Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Yb)に対して作製して物性を評価した。

2. 試料の作製方法

試料は固相反応法で作製した。目的とする試料の組成となるように原料粉を秤量し、乳鉢で30分間よく混合した後、空气中1000°Cで24時間仮焼きをした。仮焼きした原料粉を乳鉢で30分間よく混合し、ペレット状にプレスして、各試料それぞれ空气中1200°Cから1400°Cで8時間焼結を行い、試料を作製した。

3. 実験方法

粉末X線回折法により構造の評価は行った。電気抵抗率の測定はヘリウム冷凍機を用い、10Kから300Kまでの範囲で直流四端子法を用いた。ペロブスカイト構造(ABO₃)のAサイトの平均イオン半径はshannon tableを用いて算出した。

ペロブスカイト型結晶構造が、理想的な立方晶からどれだけ歪んでいるかを表した式であるトレランス因子は、次の式で与えられる。

$$\Gamma = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

r_A: Aサイトのイオン半径

r_B: Bサイトのイオン半径

r_O: 酸素イオンの半径

Γが1に近いほど、歪みが少なく理想的な立方晶に近いことになる。

また、ペロブスカイト構造のAサイトイオンのRE³⁺とAE²⁺の大きさが異なることによる不規則性を表す因子である平均二乗偏差σ²は、次の式で与えられる。(r_A:平均イオン半径、r_i:iイオンのイオン半径、y_i:組成)

$$\sigma^2 = \sum y_i r_i^2 - \langle r_A \rangle^2 \quad (\sum y_i = 1)$$

その他に、SEM(Scanning Electron Microscope)による焼結体の表面観察も行った。

4. 実験結果及び考察

4-1. X線回折

RECoO₃にCaをX=0, 0.05, 0.1置換した、RE_{1.0}Ca₀CoO₃(RE=Nd, Sm, Gd, Dy, Ho)、RE_{0.95}Ca_{0.05}CoO₃(RE=Pr, Nd, Sm, Gd)及びRE_{0.9}Ca_{0.1}CoO₃(RE=Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Yb)試料のX線回折を行った。RE_{1.0}=Nd, Sm, Hoは本研究室で過去に作製された試料を用いた。

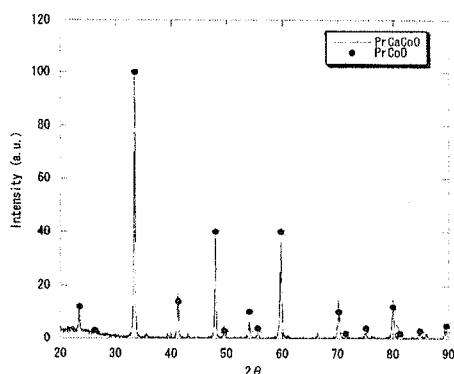


図 1-1 Pr_{0.9}Ca_{0.1}CoO₃のX線回折パターン

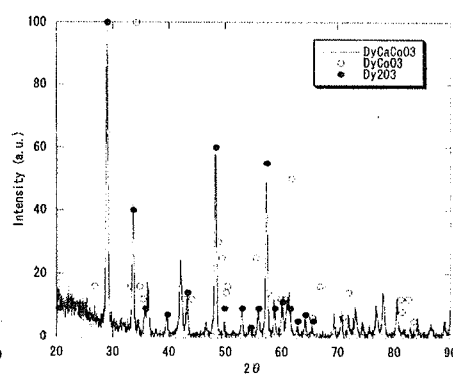


図 1-2 Dy_{0.1}Ca_{0.9}CoO₃のX線回折のパターン

card finderのデータを引用して、これら11種類の試料のピークとcard finderのデータのピークを重ね合わせると、ペロブスカイト構造が実現しないものが見つかった。その例を図1に示す。図1-1のRE=Prはペロブスカイト構造が実現しているが、図1-2のRE=Dyは実現しておらず、原料粉が未反応のまま残っていることが

わかる。このように、同様の作製方法でも異なる結晶構造を形成するのはなぜなのか追求するため、トレランス因子を用いて、作製した試料のうちでペロブスカイト構造を実現するものを●実現しないものを○で表したグラフが図2である。 $\Gamma = 0.882$ ($Gd X=0$)以上でペロブスカイト構造が実現し、 $\Gamma = 0.880$ ($Dy X=0.1$)以下で実現しないという境界線が引けそうだということがわかる。

この境界線をより明確にするため、 $Dy_{1-x}Ba_xCoO_3$ に $X=0.05, 0.1, 0.2, 0.4$ 置換した試料を作製し、X線回折測定を行った。これらの結果を図2と同様にプロットしたグラフが図3である。 $X=0$ はペロブスカイト構造が実現しておらず、Ba置換により Γ が大きくなり、ペロブスカイト構造が実現することを予想したが、 $Dy_{1-x}Ba_xCoO_3$ は $\Gamma = 0.943$ ($X=0.4$)以上でもペロブスカイト構造が実現しないということがわかった。この結果から、作製した試料がトレランス因子だけではなく、他の因子にも依存するとも考えられる。

不規則性を表す因子である平均二乗偏差 σ^2 を用いて、作製した $RE_{1-x}Ca_xCoO_3$ の試料のうちで理想の結晶構造が実現しているものを●、実現していないものを○で表したグラフが図4である。このようにプロットしてみると、 $\sigma^2 = 4.7961 \times 10^{-4}$ ($Gd X=0.1$)以上、 $\sigma^2 = 8.4681 \times 10^{-4}$ ($Dy X=0.1$)以下でペロブスカイト構造の結晶構造が実現していないものと実現しているものの境界線が引けそうだということがわかる。同様に、 $Dy_{1-x}Ba_xCoO_3$ の場合もプロットしたグラフが図5である。グラフからわかるように、 $Dy_{1-x}Ba_xCoO_3$ では σ^2 が大きく、結晶構造が実現しないということがわかった。

4-2. 電気抵抗率測定

$RE_{1-x}Ca_xCoO_3$ に $X=0.1$ 置換した、 $RE_{0.9}Ca_{0.1}CoO_3$ ($RE=La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Yb$)の電気抵抗率を測定した結果を図6に示す。 $RE=La$ は本研究室の過去のデータを用いた。結晶構造が出来ているものは、150Kから300KではAサイトのイオン半径 R_A が小さいもの程抵抗が大きくなるということがわかった。同じ試料の、300KでのAサイトのイオン半径 R_A と電気抵抗率の関係を表したグラフが図7である。結晶構造が出来ているものは、Aサイトのイオン半径 R_A が大きくなるにつれて電気抵抗率が小さくなる関係にあると言える。

5. まとめ

$RE_{1-x}Ca_xCoO_3$ が、同様の作製方法でもピークの出方がペロブスカイト構造のデータとは異なり、ペロブスカイト構造の結晶構造が出来ないのはなぜかを検討した。ペロブスカイト構造の実現のためには、トレランス因子 Γ だけではなく平均二乗偏差 σ^2 も関係し、 $RE_{1-x}Ca_xCoO_3$ がトレランス因子 $\Gamma = 0.882$ 以上、且つ平均二乗偏差 $\sigma^2 = 8.4681 \times 10^{-4}$ 以下を満たすことが必要条件であるということがわかった。

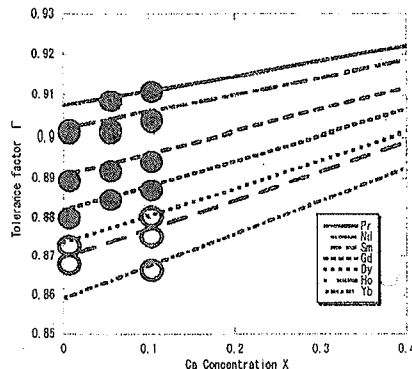


図2 $RE_{1-x}Ca_xCoO_3$ に $X=0, 0.05, 0.1$ 置換

した試料とトレランス因子との関係

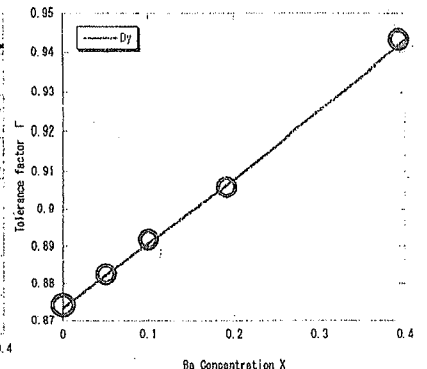


図3 $RE_{1-x}Ba_xCoO_3$ に $X=0.05, 0.1, 0.2, 0.4$

置換した試料とトレランス因子との関係

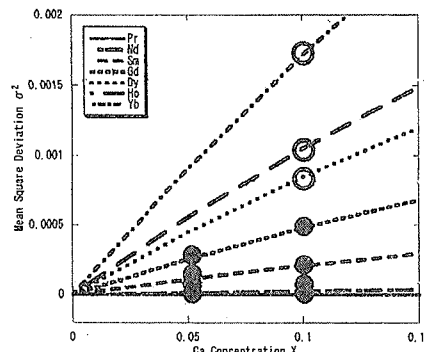


図4 $RE_{1-x}Ca_xCoO_3$ に $X=0.05, 0.1$

置換した試料と平均二乗偏差との関係

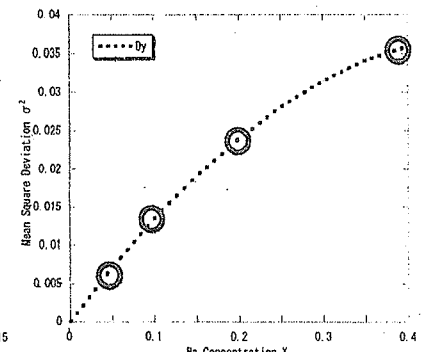


図5 $Dy_{1-x}Ba_xCoO_3$ に $X=0.05, 0.1, 0.2, 0.4$

置換した試料と平均二乗偏差との関係

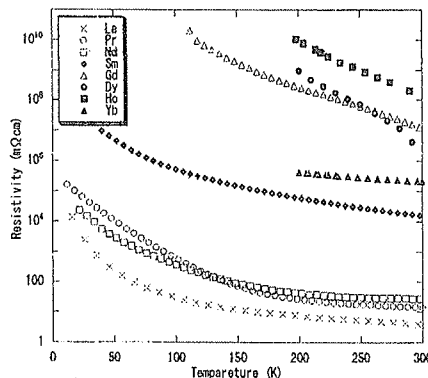


図6 $RE_{0.9}Ca_{0.1}CoO_3$ ($RE=Pr, Nd, Sm,$

Gd, Dy, Ho, Yb) の電気抵抗率

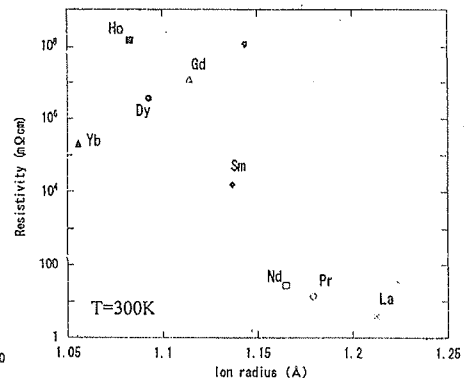


図7 300K での $RE_{0.9}Ca_{0.1}CoO_3$ ($RE=Pr, Nd, Sm,$

Gd, Dy, Ho, Yb) の 300K での電気抵抗率