

FZ 法による RECoO₃ 系材料の作製と物性評価

平成 14 年度入学 52 番 池部研究室 八重樫晃一

I、はじめに

RECoO₃ (RE=希土類) は RE イオンの違いにより 3 価の Co イオンのスピン状態の温度変化が異なり、様々な研究がなされている。低温では低スピン状態の Co³⁺ ($t_{2g}^6 e_g^0$) イオンが大半を占め、そのため高い電気抵抗を示すが、温度の上昇とともに中間スピン状態 ($t_{2g}^5 e_g^1$) または高スピン状態の Co³⁺ ($t_{2g}^4 e_g^2$) イオンが増加し良導体となる。さらに変化に富んだ帯磁率の温度変化も示す。これまで本研究室では多結晶試料において物性の研究を行ってきたが、単結晶は本来の物性を評価できるため、単結晶試料は物性の基礎研究において重要である。

II、目的

本研究では四楕円鏡型浮遊帯域熔融装置による浮遊帯熔融 (Floating Zone:FZ) 法によって RECoO₃(RE=La,Pr)単結晶の作製と評価を行い、これまでの焼結法の結果と比較する。これまで本研究室では LaCoO₃ 単結晶作製は行っていたが、今回は更に結晶性の向上を目指し、また La よりもイオン半径の小さい Pr を用いた PrCoO₃ 単結晶作製にも挑戦し物性を評価する。

III、実験

1、 FloatingZone 法について

FZ 法は高融点材料の単結晶成長に対して有効な成長法である。装置の概略を Fig1.に示す。

2、 試料作製方法

FZ 試料はそれぞれ LaCoO₃、PrCoO₃ の組成になるように原料粉を秤量し自動乳鉢で 2 時間混合後、空气中 1000℃、24 時間の仮焼き①、自動乳鉢 2 時間、ペレット状に成型し空气中 1200℃・24 時間の仮焼き②、ペレット粉碎し自動乳鉢 2 時間、棒状に成型し真空ポンプにより 30 分真空引き、冷間静水圧加圧装置 (CIP) により 30 分加圧、空气中 1000℃・8 時間の焼結、炉内に吊るし 1200 度・8 時間の本焼きを行う。FZ 成長前の試料棒は長さ約 60mm、直径約 5mm である。FZ 成長条件は、O₂ 雰囲気 3・8atm の 2 つの条件の下で O₂ 流量 0.1[l/min]、育成速度は試料棒の系・太さ・熔融の様子により 0.4~2.0[mm/h] で行った。同様の理由でランプ出力も約 57~67[%]で行った。

比較のための焼結体の試料は、FZ 試料と同様にペレット状に成型まで行い、空气中 1300℃・8 時間の焼結を行ったものを用いる。

2、測定

電気抵抗率 ρ は直流四端子法、ゼーベック係数 S と熱伝導率 κ は定常熱流法、磁化 M は SQUID 磁束計 (ZFC: 磁場 0.5T)、酸素量測定はヨードメトリーで計測した。 $\rho \cdot S \cdot \kappa$ はヘリウム冷凍機を用い 10K~300K の範囲で測定した。

IV、実験結果と考察

① PrCoO₃ について

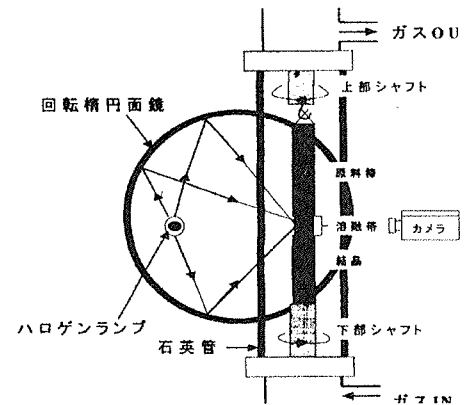


Fig1.FZ 装置概略図

PrCoO₃ の成長では、低い出力で長時間加熱することによって溶融域を狭めることができるので非常に安定して成長が進んだ。成長に最適な条件は O₂ 雰囲気 8atm・ランプ出力は 51.8~52.2 であった。Fig 2.は成長長さ約 40mm の結晶である。Fig3.で FZ 試料と焼結体試料のラウエパターンを示す。焼結体試料では同心円状に霧のようなものがみられるのみだが、FZ 試料ではスポット（黒い点）がはっきり見られる。また同じ FZ 試料で場所を変えて撮影した写真を見ると、同じ場所にピークが見られる。このことから、作製した FZ 試料は単結晶であると考えられる。Fig4.に FZ 試料と焼結体試料の電気抵抗率 ρ の温度依存性を示す。この図から、どちらの試料も ρ が絶縁体的振る舞いを示しているのが分かる。また焼結体と比べて FZ 試料は半桁近く高い値になっている。Fig4.に熱伝導率 κ の温度依存性を示す。 κ は 180K 付近に Co³⁺（低スピン状態）から Co³⁺（中間スピン状態）への転移と関係するわずかな異常が見られ、50K 以下で急激な上昇が見られる。焼結体試料と比較すると 50K 以下でグラフが重なったが 10K 前後では焼結体試料より高い値を示した。このことから FZ 試料の方が結晶性が良いと考える。酸素量の違いは現在測定中である。

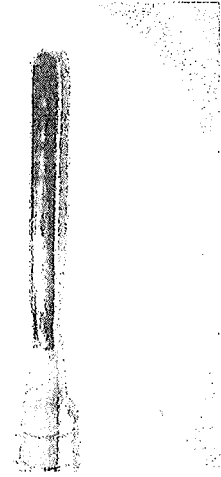


Fig2.PrCoO₃FZ 成長結晶

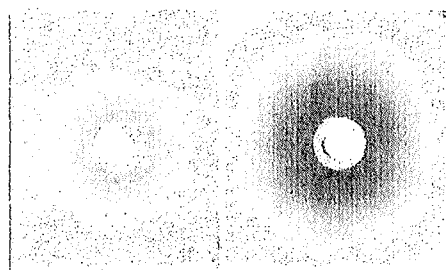


Fig 3. PrCoO₃ ラウエパターン
(左:FZ 試料 右:焼結体試料)

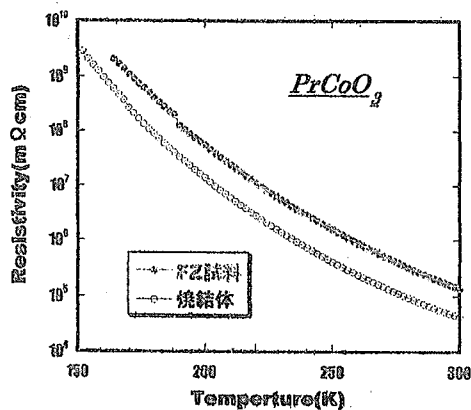


Fig 4.電気抵抗の温度依存性

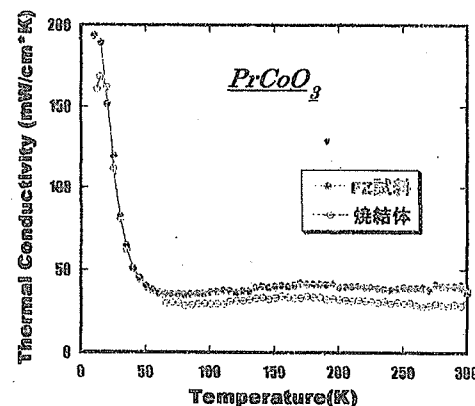


Fig 5.熱伝導率の温度依存性

②LaCoO₃ について

この系では、溶融部周辺が広い範囲で溶けてしまうため成長に最適なランプの出力・成長速度の模索が困難であり、成長長さは最高で 10 mm 程度であった。Fig6.に磁化 M の温度依存性を示す。M は 30~35K 付近で Co³⁺ のスピン状態転移を示す LaCoO₃ 特有の振る舞いを示した。

V. まとめ

本研究では LaCoO₃ と PrCoO₃ の試料を FZ 法で作製した。ラウエパターンから両系ともスポットがみられた。本研究室で PrCoO₃ の単結晶育成は初めての試みだったが、安定した成長条件を確立した。PrCoO₃ の単結晶を焼結体と比較すると、 ρ は大きい値をとり κ もピークが大きくなった。このことから、FZ 成長した結晶のほうが結晶性がよく不純物の混入も少ないと考える。

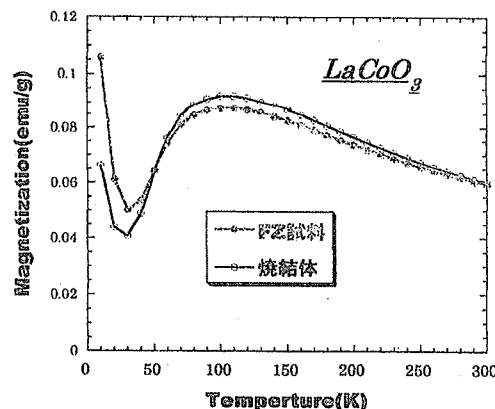


Fig6.磁化の温度依存性