

## 1. 序論

Co 系酸化物 REBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+d</sub> において、その結晶構造(この系の結晶構造は斜方晶ペロブスカイトで、CoO<sub>2</sub> 平面が層状に並ぶ構造である)や物性(熱起電力や電気抵抗率などが、酸素量(5+d)の変化に伴い、大きく変化することが知られている。まず、酸素量と Co イオンの価数の関係は次のようになる。酸素量(5+d)が 5.5 では、Co イオンの価数は全て+3 である。しかし、酸素量(5+d)が 5.5 より減少すると、Co イオンは+3 と+4 の混合状態となり、一方、酸素量(5+d)が 5.5 より増加すると、Co イオンは+3 と+2 の混合状態となる。更に、Co イオンはその価数によりスピン状態が異なる。Co<sup>2+</sup>イオンは高スピン状態、Co<sup>4+</sup>イオンは低スピン状態、Co<sup>3+</sup>イオンは低スピン状態と中間スピン状態をとるとされている。このような Co イオンのスピン状態の違いが、この系の物性を大きく変化させると考えられている。次に、酸素量と結晶構造の関係は以下のようになる。酸素量(5+d)=5.5 の結晶構造は CoO<sub>6</sub> 八面体と CoO<sub>5</sub> ピラミッドの数が等しく交互に並んでいる(図 1 に示す)。酸素量(5+d)が 5.0 に近づくにつれて、CoO<sub>6</sub> 八面体の数が減り、酸素量(5+d)=5.0 では全て CoO<sub>5</sub> ピラミッドで構成された結晶構造となる。逆に酸素量(5+d)=6.0 ではすべて CoO<sub>6</sub> 八面体で構成された結晶構造となる。しかし、これまでの報告例から、酸素量(5+d)=6.0 という結晶構造はとらないということが知られている。Co 系酸化物 REBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+d</sub> において、酸素量(5+d)の違いは上述したように大きくその物性に影響するため、試料中の酸素量(5+d)を知ることは重要である。したがって、本研究では、RE=Gd の試料を用いて、酸素量(5+d)と結晶構造及び物性(熱起電力)の関連を調べることを目的とした。

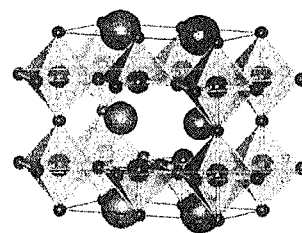


図 1 REBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+d</sub> において (5+d)=5.5 の結晶構造

## 2. 試料の作製方法

GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+d</sub> 試料は固相反応法を用いて作製した。目的の組成となるように原料粉を秤量し、乳鉢で 30 分間混合した後、空气中 1000°C で 24 時間仮焼きを行った。仮焼き粉を粉碎し、乳鉢でよく混合した後、ペレット状に整形したものを Ar ガス雰囲気中 1100°C で 24 時間焼結を行い、出発試料とした。

## 3. 実験方法

本研究では、上記出発試料の酸素量(5+d)が、(5+d)=5.0 になるのではないかと仮定のもとに、Ar ガス雰囲気中 1100°C 焼結体を酸素中で 250°C~1000°C の各温度でアニールし、その後、液体窒素で急冷することで酸素量(5+d)の調整を行った。酸素アニール温度が低いほうが試料中の酸素量(5+d)は多くなる。温度を下げていく過程で酸素がより多く試料中に入ってしまうので、液体窒素による急冷は重要である。構造パラメータの評価には、粉末 X 線回折法を用いた。

酸素アニールした各試料の酸素量(5+d)は、Ar ガス雰囲気中 1100°C 焼結体からの質量増加から算出した。基準となる Ar ガス雰囲気中 1100°C 焼結体の酸素量(5+d)は、水素還元による熱重量測定法(TG 法)を用いて決定した。

熱起電力(ゼーベック係数)は、ヘリウム冷凍機を用い、10K~300K の範囲で測定した。ゼーベック係数は約 1K の温度勾配下で測定し、銅線の絶対値からの寄与は差し引いた。

## 4. 実験結果及び考察

## 4-1. 酸素量(5+d)の調整と X 線回折

上記出発試料の酸素量(5+d)を 5.0 とし、酸素アニールを行った試料に対して酸素量の算出を行い、酸素含有量 d と酸素アニール温度の関係を図 2 に示す。図 2 より、酸素アニール温度が高くなるにつれて、試料中の酸素量(5+d)は少なくなるということが分かる。このようにして算出した酸素量と格子定数の関係を調べるために、粉末 X 線回折を行った。その結果を図 3 に示す。この回折パターンから酸素アニール 250°C~600°C の試料では、46.5° 付近にダブルピークが観測され、これらは(040)と

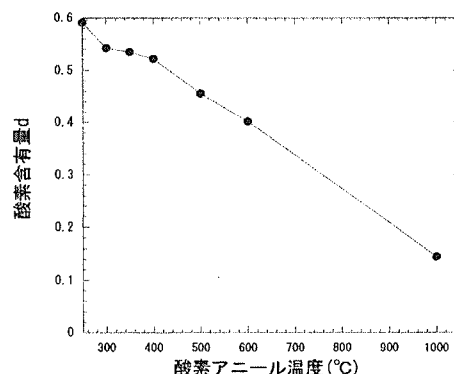


図 2 酸素アニール温度と酸素含有量 d の関係

(020)のピークと同定した。酸素含有量  $d$  とピーク位置と面指数から見積もった格子定数の関係を図 4 に示す。これから酸素量の増加により、 $c$  軸方向が伸び、 $a, b$  軸はある酸素量までは単に減少することが分かるが、酸素量  $(5+d) > 5.4$  では  $a$  軸と  $b$  軸に大きな違いが現れることが分かる。

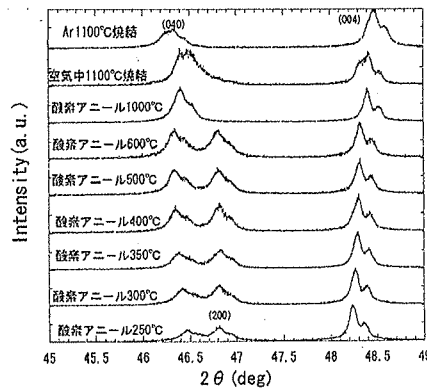


図 3 GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+d</sub> の X 線回折パターン

#### 4-2. 水素還元による熱重量測定法

GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+d</sub> の Ar 雰囲気中 1100°C で焼結した試料に対して、熱重量測定法(TG 法)による酸素量の測定を行った。TG 測定は、粉末試料(重量:80~100mg)を用いて行った。条件はガス流量を水素 6ccm、窒素 24ccm(H<sub>2</sub>:20%, N<sub>2</sub>:80%)、Heating rate を 5°C/min で行った。その結果を図 5 に示す。質量減少量から Ar 雰囲気中 1100°C 焼結体の酸素量  $(5+d)$  を決定した。現在使用している TG 装置にはデータプロットとモニターに 0.4mg ほどの誤差が生じるので、その誤差を考慮しつつ酸素量の決定を行った。その結果、GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+d</sub> の Ar 雰囲気中 1100°C 焼結体の酸素量  $(5+d)$  は 5.074~5.161 である。

#### 4-3 熱起電力(ゼーベック係数)の測定

250°C、500°C、1000°C で酸素アニールした各 GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+d</sub> 試料の熱起電力(ゼーベック係数)と温度の関係を 100K~300K の範囲で図 6 に示す。他の報告例では、GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+d</sub> のゼーベック係数は酸素量  $(5+d) > 5.5$  では正の値を取り、 $(5+d) < 5.5$  では負の値を取ることが報告されている。図 6 に示したゼーベック係数の測定値からすると、酸素アニール 250°C、500°C の試料中の酸素量  $(5+d)$  は  $(5+d) > 5.5$  で、酸素アニール 1000°C の試料中の酸素量  $(5+d)$  は  $(5+d) < 5.5$  であることが分かる。このように、酸素量  $(5+d)$  は Co 系酸化物 REBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+d</sub> の物性(熱起電力)に大きく影響することが分かる。

### 5. まとめ

Ar 雰囲気中 1100°C で焼結した GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+d</sub> の酸素量  $(5+d)$  は  $5.074 < (5+d) < 5.16$  と明確には決定は出来なかったが、酸素量  $(5+d)$  は Co 系酸化物 REBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+d</sub> において、格子定数、熱起電力(ゼーベック係数)に大きな影響を与えることは確認できた。酸素量  $(5+d)$  の増加により、格子定数においては、 $c$  軸は増加し、 $a, b$  軸においては酸素量  $(5+d)$  が 5.5 に

近づくと  $a$  軸は極端に減少し、 $b$  軸は極端に増加するということが分かった。熱起電力(ゼーベック係数)は、酸素量  $(5+d)$  が  $(5+d) > 5.5$  では正の値をとり、 $(5+d) < 5.5$  では負の値をとることが分かった。また、酸素量  $(5+d) > 5.5$  である酸素アニール 250°C、500°C の試料における熱起電力の測定結果からは、酸素量  $(5+d)$  が  $(5+d) > 5.5$  の領域から 5.5 に近づくとつれて、熱起電力(ゼーベック係数)は、大きくなるということが確認できた。この系において酸素量  $(5+d)$  の決定は必要不可欠である。よって水素還元による熱重量測定法の精密化が必要であると考えられる。水素還元法には測定における短所がある。それはガス流量が少なすぎても、多すぎても、的確な測定が出来ないことである。このことが、測定値がばらついた原因であるという可能性がある。よって水素還元による熱重量測定においては、ガス流量の条件をさらに検討していく必要があると考えられる。また、酸素アニールした試料についても熱重量測定法を適用し、より精密な酸素量の決定が出来るか検討し、測定における誤差も考えられるので、再現性の検討とそこからの考察をより深めていくということが必要であると考えられる。

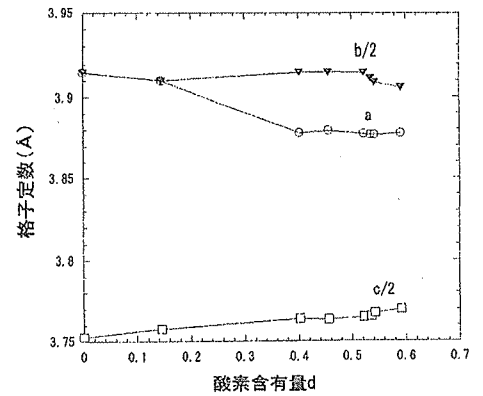


図 4 GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+d</sub> の酸素含有量  $d$  と格子定数の関係

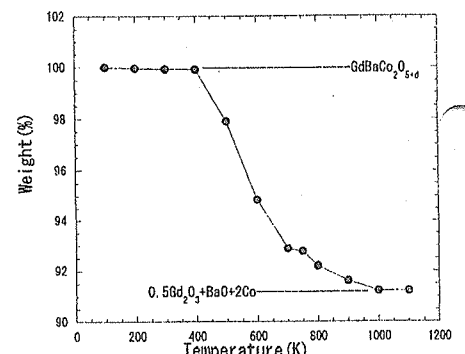


図 5 GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+d</sub> の水素還元による温度と質量変化の関係

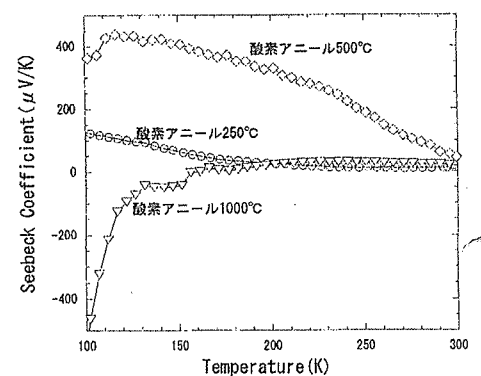


図 6 GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+d</sub> のゼーベック係数と温度の関係