

1. 序論

Co 酸化物 RE<sub>1-x</sub>AE<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> (RE=Rare Earth, AE=Alkaline Earth、(113)構造、A-site=RE,AE) は x により Co イオン価数が変化し Co<sup>3+</sup>、Co<sup>4+</sup>のスピンの状態 (低スピン LS、中間スピン IS、高スピン HS) が温度により変化することが知られている。REAECo<sub>2</sub>O<sub>5.5</sub>は x=0.5、AE=Ba の場合、A サイト(RE、AE)が周期的に配列した層状ペロブスカイト構造 ((112)構造、空間群 Pmmm) を示す。(112)構造は、酸素量 δ により Co イオンの価数・スピン状態・熱起電力が変化するなど、Co 系酸化物の熱電材料としての可能性を調べる上で興味深い物性を持つ。しかし、(112)構造の実現しない元素では x=0.5 で A サイトは無秩序に配列し、規則的な層状構造を作ることは無い。RE の違いによる構造の違いや、なぜ AE=Ba のみで(112)構造が実現するかなど(112)構造実現の条件が明らかになっていない。本研究では、この RE<sub>1-x</sub>AE<sub>x</sub>CoO<sub>3-d</sub> の A サイトイオン半径を RE イオン、AE イオンの種類及び含有量によって制御し(112)構造の実現する条件を明らかにすることを目的とした。(113)構造と(112)構造の結晶構造を図 1 に示す。

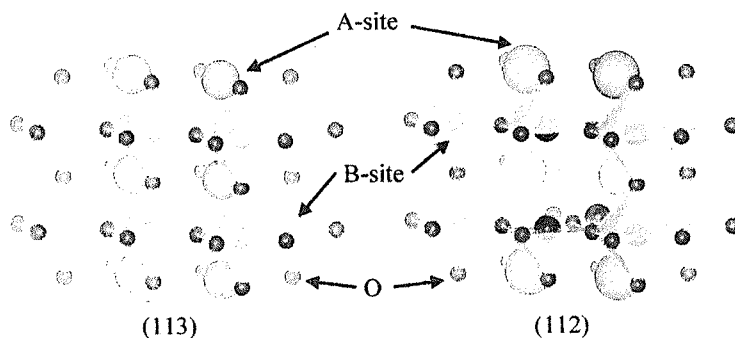


図 1 (113)構造と(112)構造の結晶構造

2. 試料の作製方法

試料は固相反応法により、RE<sub>1-x</sub>AE<sub>x</sub>CoO<sub>3-d</sub> (RE=La(1.216 Å),Pr(1.179 Å),Nd(1.163 Å),Sm(1.132 Å),Gd(1.107 Å)、AE=Ba(1.47 Å),Sr(1.31 Å)、x=0~0.5) を作製した。原料粉を組成比で秤量し、自動乳鉢で 30 分間よく混合した後、空气中 1000℃で 24 時間仮焼きをした。続いて仮焼きした原料粉を粉砕し、自動乳鉢で 30 分間よく混合したものを 20mm φ のダイスに入れ、一軸プレス機で圧縮しペレット状にした後、空气中 1100℃で 24 時間焼結を行い、試料を作製した。Aサイトのイオン半径は、構成イオンが仕込み組成と同じ比率で存在していると仮定して shannon table を用いて算出した。

3. 結果および考察

結晶構造は、X線回折のピークを本研究室の過去のデータや文献のデータと重ね合わせて決定した。また、リートベルト解析で、格子定数も決定した。リートベルト解析は、X線データによる構造パラメータ・格子定数の精密化を行うもので、解析にはリートベルト解析プログラム RIETAN-2000 を使用した。

3-1. RE と AE の置換

RECoO<sub>3</sub>(RE=Nd)の RE を Ba で置換し、構造の変化を調べた。Nd<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>の x=0~0.6 の試料に対し回折パターンの最大ピーク付近を比較した結果を図 2 に示す。Nd を Ba で置換すると x<0.05 では(113)の単相が現れ、0.1<x≤0.4 では(112)と(113)の 2 つの相が混在した。(112)の単相が得られたのは x=0.5 の場合のみだった。同様の結果は RE=Pr,Sm,Gd でも確認できた。x=0.6 では(112)と BaCoO<sub>3</sub>の混合物であることを確認した。この結果をペロブスカイト構造の歪みの指標として用いられるトレランス因子  $\Gamma = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$  ただし(r<sub>A</sub>, r<sub>B</sub>, r<sub>O</sub>はそれぞれ A サイト、B サイト、酸素のイオン半径)と A サイトイオンの RE

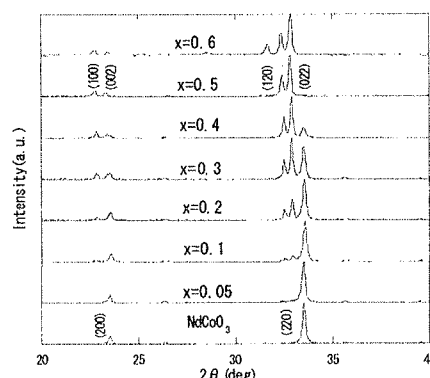


図 2 Nd<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>の x による構造の変化

イオンと AE イオンの大きさが異なることによる不規則性の因子・平均二乗偏差  $\sigma^2 = \sum y_i r_i^2 - \langle r_A \rangle^2$  ただし

( $\sum y_i = 1$ ,  $y_i$ は各 A サイトイオンの割合、 $r_i$ は各イオン半径、 $r_A$ は A サイトの平均イオン半径)とを比較した

が構造の変化との関連は見られず結晶構造に影響を及ぼす因子ではないと思われる。

### 3-2. RE の置換

REBaCo<sub>2</sub>O<sub>5.5</sub> では RE=Pr,Nd,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho の場合に(112)構造を実現することが今までも知られていた。そこで、PrBaCo<sub>2</sub>O<sub>5.5</sub> の RE サイトを(112)構造の実現しない RE=La で置換し、構造の変化を調べた。RE 置換量が 0%~50%の試料の最大ピーク付近を拡大(2θ=20~40°)した結果を図3に示す。RE を Ba で置換した場合とは異なり、置換量 35%(y=0.65)付近で(112)構造と(113)構造の境界が現れた。

### 3-3. AE の置換

RE<sub>1-x</sub>AE<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> では AE=Ba(1.47Å)でのみ(112)構造が実現することがわかってきた。そこで、Nd<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> の AE=Ba を Sr(1.31Å)で置換することで構造の変化を調べた。

試料は 2 相が混在した x=0.2、0.3 と(112)単相の x=0.5 のものを作製した。図4に x=0.5 での Sr 置換 (Nd<sub>0.5</sub>(Ba<sub>1-y</sub>Sr<sub>y</sub>)<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>) の結果を示す。いずれの場合でも Sr 置換量が増えることで(112)構造は実現しなくなり、最終的にはすべて(113)構造になった。RE=Pr, Sm

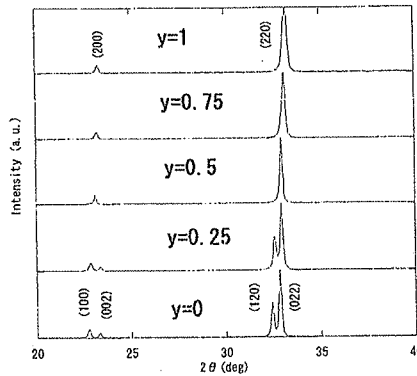


図4 Nd<sub>0.5</sub>(Ba<sub>1-y</sub>Sr<sub>y</sub>)<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> の XRD パター

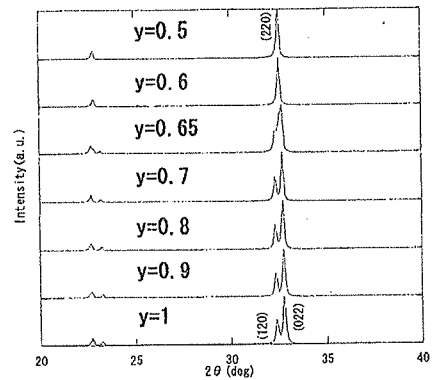


図3 (La<sub>1-y</sub>Pr<sub>y</sub>)BaCo<sub>2</sub>O<sub>5.5</sub> の XRD パター

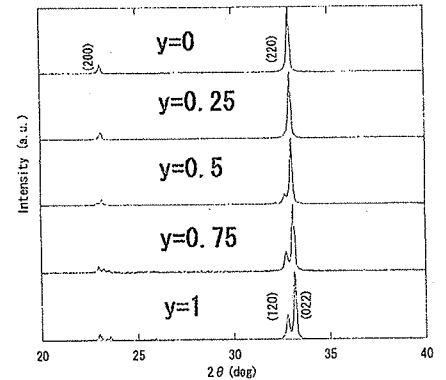


図5 (Nd<sub>1-y</sub>Sm<sub>y</sub>)(Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)Co<sub>2</sub>O<sub>5.5</sub> の XRD パター

の x=0.5 についても Sr 置換を行った。AE 置換量 50%の試料において

RE=Nd では(113)が RE=Sm では(112)が現れ、構造が(113)に変化する AE 置換量は RE のイオン半径で異なり RE のイオン半径が小さいほど(112)構造が生成しやすいことがわかった。そこで Sm(Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)Co<sub>2</sub>O<sub>5.5</sub> の RE を Nd に置換して構造の変化を観察すると、置換量が 50%付近を境に(112)から(113)へ結晶構造の変化が見られた。図5に回折パターンを示す。

## 4. まとめ

これまで得られた結果で用いて RE<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> の相図を図6に示す。作製した試料のデータから結晶構造を決定する条件について検討したが、トレランス因子と平均二乗偏差では、(113)構造と(112)構造の生成する条件について説明することはできなかった。RE=Pr,Nd,SmGd の(112)についてリートベルト解析を行い、RE のイオン半径が小さくなるにつれ格子定数・格子体積が小さくなることは確認できたが(112)は酸素量 δ により構造が変化するため十分に信頼できるデータを求められたとはいえず、より正確な解析を行うには酸素量 δ を決定する必要がある。RE の置換の結果から、REAECo<sub>2</sub>O<sub>5.5</sub> では RE のイオン半径が小さい方が(112)構造の生成しやすい傾向があることがわかった。

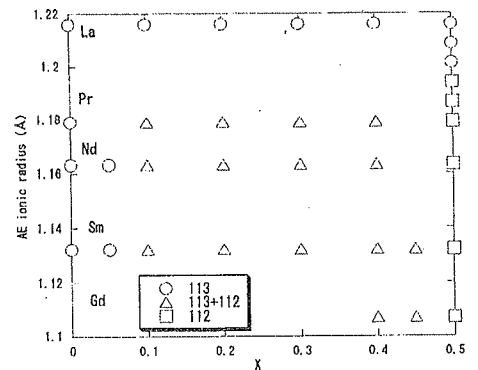


図6 RE<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> の相図