

La_{2-x}Sr_xCoO₄系酸化物の作製と物性評価に関する研究

平成 17 年度入学 45 番 藤代研究室 平井 尚子

1. 序論

ペロブスカイト型 RECoO₃(RE=希土類元素)は、3 価の Co イオンが低スピン(LS)状態、中間スピン(IS)状態そして高スピン(HS)状態の三スピン状態をとることから興味深い現象を示し、多くの研究がある。本研究で合成する La_{2-x}Sr_xCoO₄ は $0.5 \leq x \leq 1.4$ で正方晶の K₂NiF₄ 型構造を持つことが知られている。この構造はペロブスカイト型相 ABO₃(A=La, Sr B=Co) と岩塩型構造 AO が交互に積み重なった AO (ABO₃)_n 系構造の n=1 に相当し、岩塩型構造 AO がペロブスカイト型相 ABO₃ の三次元的性質を妨げるため、二次元的性質を特徴とする。また、La_{2-x}Sr_xCoO₄ は x により Co イオン価数が形式的に +2 から +4 まで変化することから興味を持たれている。しかしながら、La_{2-x}Sr_xCoO₄(x ≥ 1.0) は合成が難しいこと、K₂NiF₄ 構造における Co³⁺, Co⁴⁺ の形式上の状態に保つことが困難なことから La_{1-x}Sr_xCoO₃(n=∞) に比べて物性の報告が少なく、特に熱輸送特性に関する報告はほとんどない。本研究では、多結晶体の試料 La_{2-x}Sr_xCoO₄ を作製し、密接に関連した三次元的性質を示す La_{1-x}Sr_xCoO₃(n=∞) と比較しながら物性を評価する。図 1 に La_{2-x}Sr_xCoO₄ の結晶構造を示す。

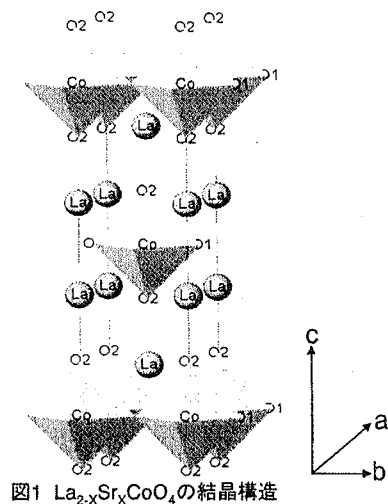


図1 La_{2-x}Sr_xCoO₄の結晶構造

2. 試料作製方法

本実験に用いる試料 La_{2-x}Sr_xCoO₄ ($0.5 \leq x \leq 1.4$) は固相反応法により作製し、x=1.0 については FZ (floating-zone) 法でも作製した。まず、固相反応法では目的の組成となるよう原料粉 (La₂O₃, SrCO₃, Co₃O₄) を秤量し、自動乳鉢で 30 分間混合した後、空气中 1000℃ で 24 時間仮焼きをした。仮焼きした粉をすり潰し、自動乳鉢で 30 分間混合したものを 20mm φ のダイスに入れ、一軸プレス機でペレット状に加圧・成型した後、空气中 1400℃ で 24 時間焼結し、試料を作製した。FZ 法では空气中 1000℃ で三回仮焼きした後、直径 7mm 長さ 90mm の棒状に成形し、空气中 1300℃ で 48 時間本焼きをし、成長速度 5mm/h (空气中) で結晶成長を行った。

3. 実験方法

粉末 X 線回折法を用いて、試料が単相になっているか、また仕込み組成通りに置換されているかどうかを調べた。電気抵抗率の測定は 10K から 300K までの範囲で直流四端子法により測定した。熱伝導率と熱起電力は定常熱流法で同時に測定した。また、SQUID 磁束測定装置を用いて印加磁場 0.1T で磁化を測定した。

4. 結果と考察

La_{2-x}Sr_xCoO₄ ($0.5 \leq x \leq 1.4$) の XRD パターンを図 2 に示す。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た結果、作製した試料全てに不純物は含まれず、正方晶の K₂NiF₄ 型構造の単相であることがわかった。

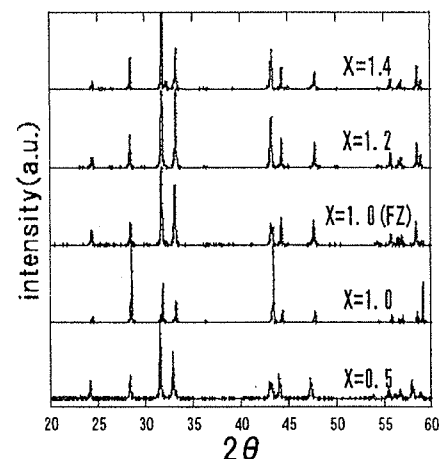


図2 La_{2-x}Sr_xCoO₄ ($0.5 \leq x \leq 1.4$) の XRD パターン

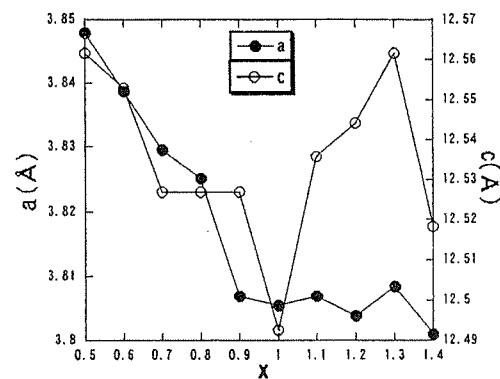


図3 La_{2-x}Sr_xCoO₄ ($0.5 \leq x \leq 1.4$) の格子定数

図3に室温における $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ ($0.5 \leq x \leq 1.4$) の格子定数 a, c の x 依存性を示す。 x の増加とともに、 Co-O-Co 結合距離に一致する格子定数 a は $x=0.9$ までは単調に減少し、 $x \geq 0.9$ ではほぼ一定になった。一方で、格子定数 c は $x=1.0$ までは減少し、 $x \geq 1.0$ では、増加している。 La サイトに、 La^{3+} ($r=1.216 \text{ \AA}$) より大きなイオン半径をもつ Sr^{2+} ($r=1.31 \text{ \AA}$) を置換しているにも関わらず、 x の増加とともに格子定数 a が減少しているのは Co^{2+} よりもより小さなイオン半径をもつ Co^{3+} , Co^{4+} の割合が増えるためと考えられる。

図4に $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ 焼結体の実測密度, 理論密度, 充填率を示す。 $x=0.8$ までは充填率が96%以上になった。 $x \geq 0.9$ では充填率90%以下になり、 $x=1.2$ で充填率78%と急激に減少した。

図5に $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ の組成 x ($0.5 \leq x \leq 1.2$) を変化させたときの電気抵抗率 ρ の温度依存性を示し、図6に300Kにおける電気抵抗率 $\rho_{300\text{K}}$ の組成 x 依存性を示す。 FZ法で作製した試料 $x=1.0$ は脆い試料であったため、評価できなかった。全ての組成 ($0.5 \leq x \leq 1.2$) の電気抵抗率は半導体的振る舞いを示し、熱活性化型である。室温での電気抵抗率の絶対値は x の増加とともに減少した。これは、 La^{3+} サイトに Sr^{2+} を置換することにより Co の平均価数が2.5 ($x=0.5$) から3.2 ($x=1.2$) まで形式的には変化し、ホールがドープされたためと考えられる。また、 ab 面上の O-Co-O 結合距離が、 x の増加とともに減少していることも関係していると考えられる。

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の $x=0.3-0.5$ の室温における電気抵抗率 $\rho_{300\text{K}} \leq 1 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ と、測定した試料 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ のなかで一番低い $x=1.2$ の $\rho_{300\text{K}} = 0.88 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ を比較すると同程度となった。

図7に組成 x ($0.5 \leq x \leq 1.0$) を変化させたときの熱伝導率 κ の温度依存性を示す。 $0.7 \leq x \leq 1.0$ で x の増加とともに熱伝導率の絶対値は小さくなった。全組成で電気抵抗率の絶対値が大きいため熱伝導率のキャリア成分 κ_c はほとんど無視できるほど小さい。

5. 結論

本研究では、多結晶体の試料 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ を作製し、密接に関連した三次元的性質を示す $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ と比較しながら物性を評価することを目的とした。層状ペロブスカイト $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ ($0.5 \leq x \leq 1.4$) の試料を固相反応法で作製し、 $x=1.0$ においてはFZ法でも作製した。 $x=1.3, 1.4$ は粉状に戻ってしまい、FZ法で作製した $x=1.0$ の試料は脆かったため、物性評価は $0.5 \leq x \leq 1.2$ で行った。全ての試料 ($0.5 \leq x \leq 1.2$) は熱活性化型の電気抵抗率を示し、電気抵抗率の絶対値は x の増加とともに減少した。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の $x=0.3-0.5$ の $\rho_{300\text{K}} \leq 1 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ と、測定した試料 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ のなかで一番低い $\rho_{300\text{K}} = 0.88 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ ($x=1.2$) を比べると、ほぼ同程度となった。熱伝導率の絶対値は $0.7 \leq x \leq 1.0$ で x の増加とともに小さくなった。

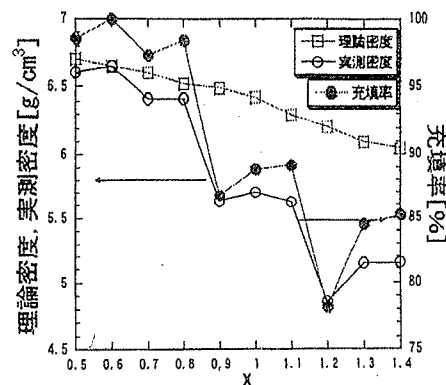


図4 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ の実測密度, 理論密度, 充填率

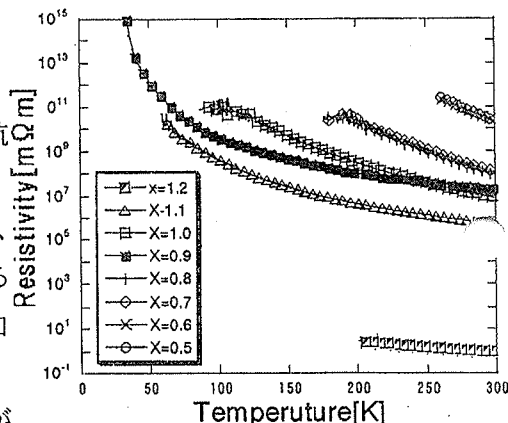


図5 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ ($0.5 \leq x \leq 1.2$) の電気抵抗率

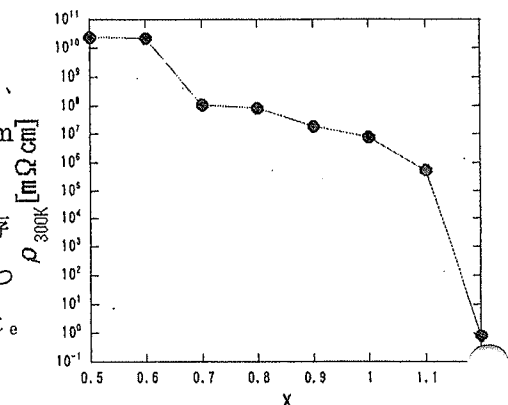


図6 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ ($0.5 \leq x \leq 1.2$) の $\rho_{300\text{K}}$ と x

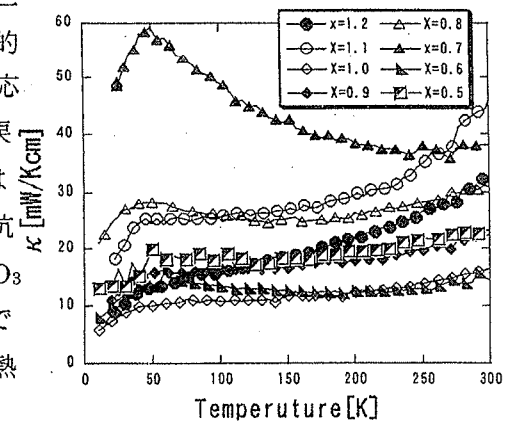


図7 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ ($0.5 \leq x \leq 1.2$) の熱伝導率