

La_{2-x}AE_xCoO₄ (AE=Ba, Ca) の作製と物性評価に関する研究

平成 18 年度入学 27 番 袖平 智樹

1. 序論

Co イオンのスピン状態の変化は Co 系酸化物 RECoO₃ (RE=希土類元素又は Y) の興味深い特徴の一つであり、多くの研究がなされている。一般に Co³⁺イオンは温度上昇と共に低スピン(LS)状態から中間スピン(IS)または高スピン(HS)状態に変化し、それに伴い電気的、磁氣的、構造的性質も変化する。図 1 に La_{2-x}Sr_xCoO₄ の結晶構造を示す。La_{2-x}Sr_xCoO₄ は 0.5 ≤ x ≤ 1.4 で正方晶の K₂NiF₄ 型構造を持つ。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構造を持ち、岩塩型構造 AO がペロブスカイト型相の三次元的性質を妨げるため、二次元的性質と三次元的性質の中間の性質を特徴とする。また、La_{2-x}Sr_xCoO₄ は x により Co イオンの価数がひとつの系で +2 から +4 まで連続的に変化するから、興味を持たれている。しかし、試料の合成が難しく、K₂NiF₄ 型構造における Co³⁺, Co⁴⁺ の形式上の状態に保つことが困難なことから物性の報告は少ない。これまで研究室では La_{2-x}Sr_xCoO₄ に関する研究が行われてきた。

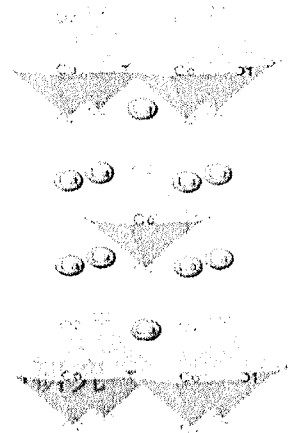
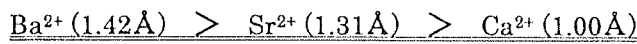


図 1 La_{2-x}Sr_xCoO₄ の結晶構造

本研究では La サイトを Sr と同じアルカリ土類金属で、イオン半径の異なる AE (Ba, Ca) で置換した La_{2-x}AE_xCoO₄ 焼結体の作製とその物性評価を行い、La_{2-x}Sr_xCoO₄ の測定結果と比較をすることで、イオン半径の違いが La_{2-x}AE_xCoO₄ の諸特性にどのような影響を与えているかを明らかにすることを目的に実験を行った。La_{2-x}AE_xCoO₄ (AE=Ba, Ca) は La_{2-x}Sr_xCoO₄ 系と同様、その物性の報告例はほとんどない。以下に Sr²⁺, Ba²⁺, Ca²⁺ のイオン半径の大小を示す。



2. 試料作製方法

本実験で用いる試料 (La_{2-x}Ba_xCoO₄ と La_{2-x}Ca_xCoO₄) は固相反応法により作製した。目的の組成になるように原料粉を秤量し、自動乳鉢で 30 分混合し、そのあと種々の条件で仮焼き、本焼きを行った。

3. 実験方法

構造解析には粉末 X 線回折法を用いて試料が単相であるかどうか調べた。

気抵抗率の測定は 10K から 300K まで直流 4 端子法を用いて測定した。熱伝導率、熱起電力、熱拡散率は定常熱流法で同時に測定した。

4. 結果と考察

4.1. 試料作製と X 線回折の結果

表 1, 2 は本研究の試料作製の過程とその結果をまとめたものである。本研究で用いた試料は La_{2-x}Sr_xCoO₄ に比べて作製が難しく、焼結温度、焼結雰囲気、仮焼き回数を変えて様々なパターンで作製を行った。その結果、空气中 1000℃ で 2 回仮焼きしたのち、N₂ 雰囲気中 1100℃ で本焼きする条件で La_{2-x}Ba_xCoO₄ の x=0.5 と 0.6 の単相の試料が得られた。N₂ 雰囲気中で焼結を行う方法は、La_{2-x}AE_xCoO₄ (AE=Ba, Ca) に関する Horigane らの文献¹⁾を参考に行った。

表中の結果欄に × が記載されている条件で作製した試料は不純物ピークが見られ、単相にはならなかった。La_{2-x}Ba_xCoO₄ の x=0.8~1.0 では XRD パターンの 2θ=30° 付近に比較的大きな不純物ピークが

表 1 La_{2-x}Ba_xCoO₄ の試料作製のパターンと結果

| 置換量 | 仮焼温度 (°C) | 雰囲気 | 回数 | 本焼温度 (°C) | 雰囲気 | 結果 | | | | |
|-------|-----------|-----|----|-----------|----------------|----------------|---|------|----------------|---|
| 0.4 ① | 1000 | air | 2 | 1200 | N ₂ | △ | | | | |
| | | | | 1300 | N ₂ | × | | | | |
| 0.5 ① | 1200 | air | 3 | / | | × | | | | |
| | | | | ② | 1000 | air | 2 | 1100 | N ₂ | ○ |
| 0.6 ① | 1200 | air | 3 | / | | × | | | | |
| | | | | ② | 1000 | air | 2 | 1100 | N ₂ | ○ |
| 0.7 ① | 1200 | air | 3 | / | | × | | | | |
| | | | | ② | 1000 | air | 2 | 1200 | N ₂ | × |
| | | | | ③ | 1000 | air | 1 | 1200 | air | △ |
| | | | | | | | | 1300 | air | × |
| ④ | 1000 | air | 1 | 1300 | air | × | | | | |
| 0.8 ① | 1000 | air | 1 | 1200 | air | × | | | | |
| | | | | ② | 1000 | air | 2 | 1200 | N ₂ | × |
| 0.9 ① | 1000 | air | 3 | 1100 | N ₂ | × | | | | |
| | | | | ① | 1000 | air | 3 | / | | × |
| 1.0 ① | 1000 | air | 3 | / | | × | | | | |
| | | | | ① | 1100 | N ₂ | 1 | / | | × |

表 2 La_{2-x}Ca_xCoO₄ の試料作製のパターンと結果

| 置換量 | 仮焼温度 (°C) | 雰囲気 | 回数 | 本焼温度 (°C) | 雰囲気 | 結果 |
|-------|-----------|-----|----|-----------|----------------|-----|
| 0.5 ① | 1000 | air | 2 | / | | △ |
| | | | | 1100 | air | |
| ② | 1000 | air | 2 | / | | △ |
| | | | | 1100 | air | |
| ③ | 1100 | air | 1 | 1300 | N ₂ | △ |
| | | | | 1400 | N ₂ | △ |
| 0.6 ① | 1100 | air | 1 | 1300 | air | △ |
| | | | | ② | 1100 | air |
| 0.7 ① | 1000 | air | 1 | / | | △ |
| | | | | ② | 1100 | |
| ② | 1000 | air | 1 | / | | △ |
| | | | | 1100 | air | |

見られた(図2)。不純物が何であるかは、現在はまだ特定できていない。また、 $x=0.5\sim 0.7$ では、空气中 1200°C で3回仮焼きを行った際に、3回目で試料と仮焼皿が反応し、試料が仮焼皿に付着した。

結果欄に Δ が記載されている条件で作製した試料はXRDパターンに不純物ピークは見られなかったが、試料が脆くクラックがあったために電気的、熱的評価ができな

かった。このような結果は $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_4$ の試料に多く見られた。ペレットの表面は焼きしまっていて、切り出してみると内部は脆く不均一であった。それを改善しようと温度を上げたり、ペレットの厚さを半分にするなど様々な試みをしたが、現在までの検討で電気的、熱的評価が可能な試料は作製できなかった。

表3に $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_4$ と $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ の格子定数と充填率を示す。格子定数はSrよりもイオン半径が大きなBaを置換した方が大きくなった。また、充填率はSr系の試料の方が大きかった。

4.2. 電気抵抗率測定の結果

図3に $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_4$ ($x=0.5, 0.6$)の電気抵抗率 ρ の温度依存性を $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ と比較して示す。 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_4$ ($x=0.5, 0.6$)は半導体的なふるまいを示し、Srよりもイオン半径が大きなBaを置換すると ρ は減少した。また置換量 x が大きいが ρ は低かった。これは La^{3+} サイトに Ba^{2+} を置換したことにより、ホールがドーブされたためと考えられる。

4.3. 熱伝導率測定の結果

図4に $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_4$ ($x=0.5, 0.6$)の熱伝導率 κ の温度依存性を示す。通常、 κ はフォノン成分 κ_{ph} と電子成分である κ_e の和によって $\kappa=\kappa_{\text{ph}}+\kappa_e$ と表される。本研究において、電気抵抗率 ρ の絶対値は大きかったため、 κ_e はほとんど無視できるほど小さく、測定された κ はほぼフォノン成分 κ_{ph} の寄与に由来する。

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ では置換量 x の増加とともに熱伝導率の絶対値は大きくなったが、 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_4$ では置換量 x の増加とともに熱伝導率の絶対値は小さくなった。充填率に着目すると、充填率が低いBa系よりも、充填率が高いSr系の試料の方が熱伝導率の絶対値が大きいことが分かる。よって、熱伝導率のふるまいは試料の充填率に依存していることが考えられる。

表3 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_4$ と $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ の格子定数と充填率

| | 置換量 x | $a(\text{\AA})$ | $c(\text{\AA})$ | 充填率(%) |
|----|---------|-----------------|-----------------|--------|
| Ba | 0.5 | 3.8632 | 12.7987 | 91.86 |
| | 0.6 | 3.8623 | 12.8258 | 93.49 |
| Sr | 0.5 | 3.8391 | 12.5171 | 98.58 |
| | 0.6 | 3.8329 | 12.5171 | 99.98 |

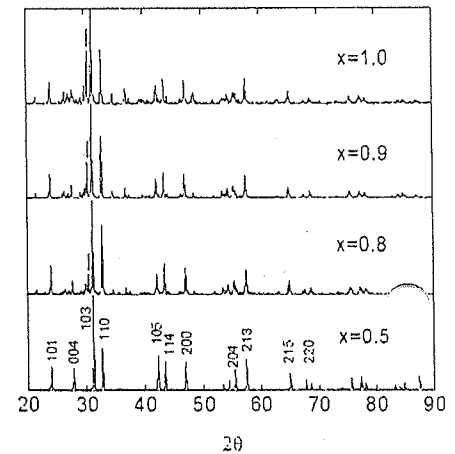


図2 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_4$ のXRDパターン

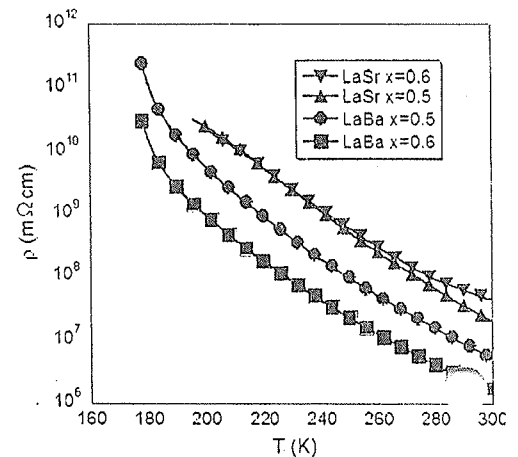


図3 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_4$ と $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ の電気抵抗率 ρ の温度依存性

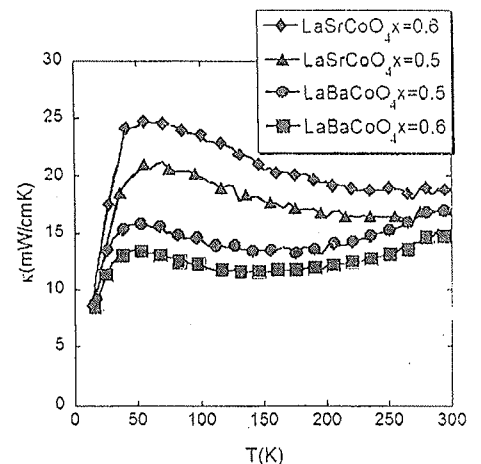


図4 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_4$ と $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ の熱伝導率 κ の温度依存性

5. 結論

本研究では $\text{La}_{2-x}\text{AE}_x\text{CoO}_4$ ($\text{AE}=\text{Ba}, \text{Ca}$)の試料を作製し、報告例のある $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ と比較し、物性評価をすることを目的に実験を行った。これら2つの試料作製は困難であったが、仮焼きを空气中 1000°C で行ったあと、本焼きを N_2 雰囲気中 1100°C の条件で行った結果、 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_4$ の $x=0.5$ と 0.6 の2つの単相の試料が得られた。 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_4$ は電気的、熱的特性が評価可能な試料が作製できなかった。 ρ は、イオン半径の小さいSr系よりもイオン半径の大きいBa系の試料の方が小さかった。また、置換量 x が増加すると、 ρ は減少した。 κ の測定では、置換量 x の増加とともに κ が変化した、そのふるまいは $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ と $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_4$ で異なった。

参考文献

- ・) Horigane et al. PHYSICAL REVIEW B 78, 144108 (2008)