

RE_{1-x}Ca_xCoO₃ (X ≥ 0.5)の単相合成に関する研究

平成 19 年入学度 藤代研究室 21207011 煤原 久美子

1. 序論

ペロブスカイト型 Co 酸化物 RECoO₃ (RE: 希土類元素) Co イオンのスピン状態の温度変化により、電氣的・磁氣的性質が変化するため興味を持たれている。RECoO₃の RE³⁺サイトに AE²⁺イオン (AE: アルカリ土類金属) を一部固溶させた RE_{1-x}AE_xCoO₃では、Co⁴⁺イオンが形式的に置換量 x だけ形成されキャリアを導入することができる。AE イオンの元素置換は、キャリアドーピングを可能にするだけでなく、結晶格子の歪みの制御を通して伝導電子の動き易さにも影響を与える。ペロブスカイト型構造の歪みの度合い、つまりどのくらい理想的な立方晶構造からずれているかを見る指標としてトレランス因子 Γ がある。ABO₃ 構造の A サイトイオンの半径を r_A、B サイトイオンの半径 r_B、酸素イオンの半径 r_O とすると、トレランス因子 Γ は次式で求められ、用いた RE のイオン半径は La: 1.216 [Å], Pr: 1.179 [Å], Nd: 1.163 [Å], Sm: 1.132 [Å]、Ca のイオン半径は 1.18 [Å] である。

$$\Gamma = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

トレランス因子が 1 に近い程、理想的な立方晶構造に近い。図 1 に RE_{1-x}Ca_xCoO₃ 系において、トレランス因子の Ca 濃度依存性をまとめた相図を示す。図中の●は単相試料、□は多少の不純物が含まれた単相に近い試料、■はペロブスカイト構造が実現しない試料を示し、これまで研究室で調べた結果である。この相図から、RE イオン半径が小さくなる、または Ca 濃度が高くなると固相反応法では単相試料が作製しにくくなるのがわかる。本研究室ではこれまで 0 ≤ x ≤ 0.5 の範囲の相図を作成してきた。本研究では今までに作製していなかった 0.6 ≤ x ≤ 1.0 の範囲の単相合成について報告する。

2. 実験

RE_{1-x}Ca_xCoO₃ (0.6 ≤ x ≤ 1.0, RE=La, Pr, Nd, Sm)の試料は固相反応法によって作製した。それぞれの試料は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、24 時間、1000°C で仮焼きした。仮焼きした粉をすり潰し、さらに自動乳鉢で 30 分混合したものをダイスに入れペレット状にした後、本焼結した。Pr_{1-x}Ca_xCoO₃は酸素中、48 時間、1200~1250°C、その他の試料は空气中、24 時間、1200~1250°C という条件で本焼結した。構造評価は粉末 X 線回折法を用い、結晶構造が斜方晶であることを確認し、指数付けを行った。

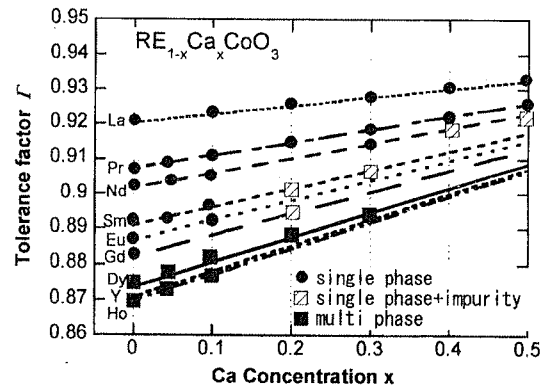


図 1 トレランス因子の Ca 濃度依存性 (0 ≤ x ≤ 0.5)

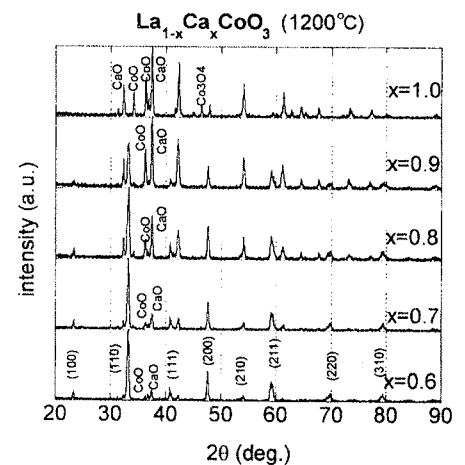


図 2 La_{1-x}Ca_xCoO₃ (0.6 ≤ x ≤ 1.0)の XRD パターン

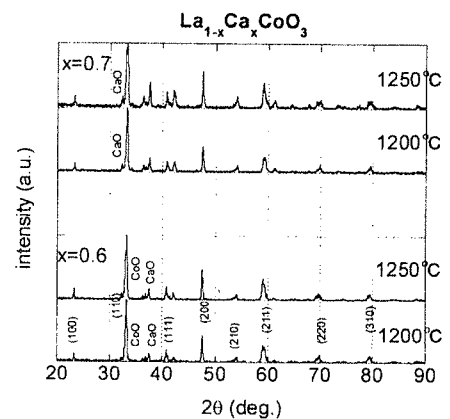


図 3 La_{1-x}Ca_xCoO₃ (x=0.6, 0.7)の XRD パターンの焼結温度比較

3. 結果と考察

(1) $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($0.6 \leq x \leq 1.0$) の X 線回折 (XRD) の結果

図 2 は $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($0.6 \leq x \leq 1.0$) の XRD パターンを示す。x=0.6 と 0.7 では多少の不純物ピークが見られたものの、単相に近い試料が得られた。0.8 \leq x \leq 1.0 では CaO, CoO などの不純物ピークが見られ、ペロブスカイト構造は実現しなかった。そこで不純物の少ない試料である x=0.6 と 0.7 の焼結温度を 50°C 上げて 1250°C とし、再度作製した。図 3 は焼結温度 1200°C と 1250°C の XRD パターンを比較したものである。しかし焼結温度を上げてても不純物ピークは減少しなかった。

(2) $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($0.6 \leq x \leq 0.9$) の X 線回折の結果

図 4 は $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($0.6 \leq x \leq 0.9$) の XRD パターンを示す。本研究室の過去のデータである x=0.5 と比較すると、x=0.6 と 0.7 では多少の不純物ピークが見られたものの、単相に近い試料が得られた。x=0.8 と 0.9 では CoO, CaO, Co_3O_4 などの不純物ピークが見られ、ペロブスカイト構造は実現しなかった。そこで La 試料と同様に不純物の少ない試料である x=0.6 と 0.7 の焼結温度を 50°C 上げて 1250°C とし、再度試料を作製した。図 5 は 1200°C と 1250°C の XRD パターンを比較したものである。焼結温度を 1250°C とした結果、不純物ピークが若干抑えられたものの、単相試料は得られなかった。

(3) $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$, $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($0.6 \leq x \leq 0.9$) の X 線回折の結果

本研究室の過去のデータである $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($0.4 \leq x \leq 0.5$)、 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$) において、焼結条件 24 時間、1200°C で単相試料は作製できていない。本研究の $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$, $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($0.6 \leq x \leq 0.9$) は同様の焼結条件で行った。しかし目的としていた $\text{RE}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ のピークではなく $\text{RE}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_4$ のピークの外に CaO, CoO などの不純物ピークが含まれ単相試料は作製できなかった。

4. まとめ

本研究では $\text{RE}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($0.6 \leq x \leq 1.0$, RE=La, Pr, Nd, Sm) の単相試料合成を目的として実験を行った。Nd_{1-x}Ca_xCoO₃、Sm_{1-x}Ca_xCoO₃ の試料は 0.6 \leq x \leq 0.9 の範囲での単相合成は実現しなかった。

La_{1-x}Ca_xCoO₃、Pr_{1-x}Ca_xCoO₃ では 0.8 \leq x \leq 1.0 の試料

は不純物が多く含まれ作製できなかったが、x=0.6 と 0.7 の試料は少量の不純物は含まれるものの、ほぼ単相の試料が得られた。また Pr_{1-x}Ca_xCoO₃ では焼結温度を 1250°C にした結果、不純物ピークが若干抑えられた。この結果から作製したトレランス因子の Ca 濃度依存性を図 6 に示す。これより RE のイオン半径が小さくなるほど、また Ca 濃度が高くなるほど作製が困難になることが確認できた。

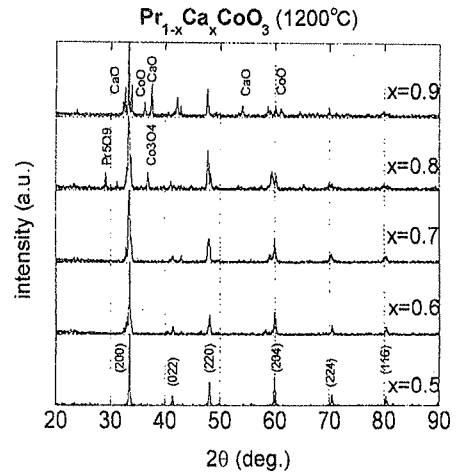


図 4 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($0.6 \leq x \leq 0.9$) の XRD パターン

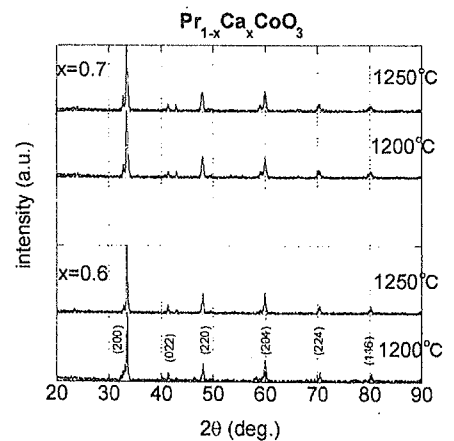


図 5 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ (x=0.6, 0.7) の XRD パターンの焼結温度比較

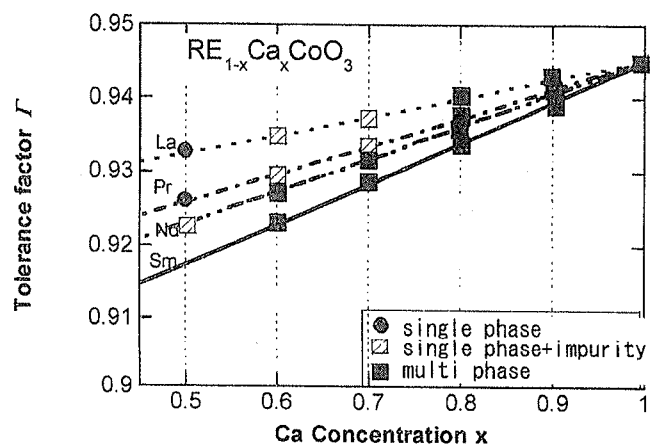


図 6 トレランス因子の Ca 濃度依存性 ($0.5 \leq x \leq 1.0$)