

KOH フラックス法による $(\text{Pr}_{1-y}\text{RE}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 膜の組成制御
Composition control of $(\text{Pr}_{1-y}\text{RE}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ films by KOH flux method

島根大¹, 中部大², 名古屋大³, 愛工大⁴, [○](B)山本 樹輝¹, 鶴鶴 瑛介¹,

松木 修平¹ 山田 容士¹, 田橋 正浩², 吉田 隆³, 一野 祐亮⁴

Shimane Univ.¹, Chubu Univ.², Nagoya Univ.³, Aichi Inst. of Technol.⁴, [○]Itsuki Yamamoto¹, Eisuke

Sasaki¹, Shuhei Funaki¹, Yasuji Yamamda¹, Masahiro Tahashi², Yutaka Yoshida³, Yusuke Ichino⁴,

E-mail: s191067@matsu.shimane-u.ac.jp

【背景】 $(\text{Pr}_{1-y}\text{RE}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ (RE : Rare Earth) は温度によって急激な抵抗率の変化を示す金属-絶縁体(M-I)転移材料であり、その組成比により転移の有無や転移温度が変化する^[1]。 $(\text{Pr}_{1-y}\text{RE}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ をフレキシブルな膜状に形成することにより応用の幅が広がることが期待されるが、PLD 法により作製された薄膜では基板からの応力の影響により M-I 転移が消失すると報告されている^[2]。

これまで我々は、KOH フラックス法により $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 超伝導体のエピタキシャル厚膜の作製が可能であることを明らかにした^[3]。これを受け、 $(\text{Pr}_{1-y}\text{RE}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ でも KOH フラックス法を用いて厚膜を作製することで、基板からの応力が低減でき M-I 転移が発現すると期待したが、本手法で作製した膜は M-I 転移が見られなかった。SEM-EDS により膜の組成分析を行うと、M-I 転移を示す組成より RE 及び Ca の比率が少なかった。そこで本研究では、KOH フラックス法を用いて作製した $(\text{Pr}_{1-y}\text{RE}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 膜組成の RE 及び Ca の比率増加を目的として、出発原料組成、合成温度と膜組成の関係を調査した。

【実験方法】出発原料に Pr_6O_{11} 、 RE_2O_3 (RE : Sm, Gd, Dy, Ho)、 CaCO_3 、 Co_3O_4 を用いて、金属モル比が $\text{Pr} : \text{RE} : \text{Ca} : \text{Co} = (1-y)(1-x) : y(1-x) : x : 1$ で $x = 0 \sim 0.6$, $y = 0 \sim 0.2$ になるように原料を秤量、混合した。原料混合粉 2.5 g 及び LaAlO_3

(100)基板、原料粉に対して 400 wt%の顆粒 KOH をアルミナ製坩堝に入れ、熱処理として大気中での 12 h 加熱を $500 \sim 800^\circ\text{C}$ で行った。炉冷後取り出した試料を水で洗浄し、膜試料を得た。回収した試料の結晶相を XRD 測定により、電気抵抗率を 4 端子法により、表面形態及び組成分析を SEM-EDS により評価した。

【実験結果】 $\text{Pr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{CoO}_3$ の原料組成では、 700°C で加熱をした膜の Ca 比率が最も高くなった。また、表 1 に $\text{Pr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{CoO}_3$ と $\text{Pr}_{0.32}\text{RE}_{0.08}\text{Ca}_{0.6}\text{CoO}_3$ の原料組成で、 700°C の加熱で作製した膜の Co に対する Pr, RE, Ca の原子数比を示す。RE を含む組成では、RE を含まない組成の場合と同程度 Ca が膜に固溶していた。また、膜の RE 比率は、RE のイオン半径が Pr のイオン半径に近づくほど増加する傾向にあり、Sm で最も高くなった。

Table 1 Composition ratios of Pr, RE, Ca, Co elements for $(\text{Pr}_{1-y}\text{RE}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ films prepared from starting material ratios $\text{Pr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{CoO}_3$ and $\text{Pr}_{0.32}\text{RE}_{0.08}\text{Ca}_{0.6}\text{CoO}_3$

RE material	Pr	RE	Ca	Co
None	0.824	None	0.191	1.000
Sm	0.677	0.191	0.195	1.000
Gd	0.718	0.142	0.180	1.000
Dy	0.772	0.088	0.153	1.000
Ho	0.749	0.095	0.181	1.000

【参考文献】

- [1] S. Tsubouchi et al. PHYSICAL REVIEW B 69, 144406 (2004)
- [2] H. Fujishiro et al. Journal of Applied Physics 121, 115104 (2017)
- [3] S. Funaki et al., Phys. Proc. 27 284 (2012)