La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} の熱容量測定

森下政夫 山本宏明

兵庫県立大学大学院工学研究科物質系工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 73, No. 7 (2009), pp. 509-517
© 2009 The Japan Institute of Metals

Heat Capacity of La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ}

Masao Morishita and Hiroaki Yamamoto

Department of Materials Science and Chemistry, Graduate School of Engineering, University of Hyogo, Himeji 671-2201

Isobaric heat capacities, C_p , of La_{0.207}Co_{0.207}O_{0.586}, La_{0.179}Sr_{0.032}Co_{0.210}O_{0.579} and La_{0.109}Sr_{0.109}Co_{0.218}O_{0.564} from near absolute zero Kelvin (2 K) to high temperature (1340 K) were measured by a relaxation method and differential scanning calorimetry. In the C_p values for La_{0.207}Co_{0.207}O_{0.586}, two peaks at 628 K and 788 K were observed, consistent with the phase transition of from semi-conductor to metal and the phase transition at which magnetic moment increased as a function of temperature, respectively. Also, in the C_p values for La_{0.179}Sr_{0.032}Co_{0.210}O_{0.579}, such two-kinds of the phase transitions, that is the phase transition of semi-conductor to metal and the phase transition increasing the magnetic moment, were observed in the lower temperature ranges than in La_{0.207}Co_{0.207}O_{0.586}. The phase transition from ferromagnetic- to paramagnetic-metal was caused at 239 K in La_{0.109}Sr_{0.109}Co_{0.218}O_{0.564}, while such two kinds of phase transitions observed in La_{0.207}Co_{0.207}O_{0.586} and La_{0.179}Sr_{0.032}Co_{0.210}O_{0.579} were disappeared. The Debye temperature, Θ_D , of La_{0.207}Co_{0.207}O_{0.586} was determined from the measured C_p values below 10 K. Its isochoric heat capacity, C_V , was calculated by inserting Θ_D into the Debye function, and the isochoric entropies of vibration, $\Delta_f^T S_V^{\text{vib}}$, was determined, followed by calculating the entropy of vibration of oxygen vacancy, $\Delta_f S_V^{\text{vib}}(\text{Vö})$, by differentiation of $\Delta_f^T S_V^{\text{vib}}$ with the Vö content. The $\Delta_f S_V^{\text{vib}}(\text{Vö})$ obtained at 298 K and 800 K were 42.86 J·K⁻¹·mol⁻¹ and 44.00 J·K⁻¹·mol⁻¹, respectively. Such a large $\Delta_f S_V^{\text{vib}}(\text{Vö})$ appears to be one of important reason for forming Vö.

(Received January 29, 2009; Accepted April 6, 2009)

Keywords: La_xSr_{1-x}CoO_{3-δ}, isobaric heat capacity, Debye temperature, isochoric heat capacity, entropy of vibration of oxygen vacancy

1. 緒 言

近年、化石燃料の有効利用と炭酸ガス発生の低減化のために、エネルギー変換効率を高めた発電システムの開発が急務となっており、酸化物型燃料電池(SOFC)が有効となっている。ペロブスカイト型酸化物 LaCoO_{3-δ} および Sr_LLa をドーブした La_xSr_{1-x}CoO_{3-δ} は、化学的に安定であり、酸素分子分解の触媒活性が高く、酸素イオン伝導性も兼ね備えた物質であることから、現在、SOFC の空気極材料として注目され、様々な研究がなされている¹⁻⁷⁾。

LaCoO_{3-δ} に関して、Thornton¹⁾ は、高温の 450–600 K で常磁性半導体^{2,3)} から金属に移行し、電気伝導性が増加することを明らかにした。Heikes⁴⁾ は、磁化率, κ , を測定し、650–1200 K では磁気モーメントが増加することを見出した。Horinouchi⁵⁾ は、レーザーフラッシュ法によって 100–1000 K の熱容量, C_p , の測定を行い、400–750 K および 750–1000 K の温度範囲において 2 つのピークを見出した。Stölen⁶⁾ は、断熱法によって 13–1000 K の C_p の測定を行い、530 K 付近において、磁気転移を見出した。また、La_xCoO_{3-δ} に Sr_L をドーブした La_xSr_{1-x}CoO_{3-δ} に関して、Tsubouchi ら⁷⁾ は、2–300 K における C_p を磁場中測定し、次のようなことを明らかにした：(1) $X < 0.18$ のとき、常磁性

相である。但し、極低温ではこの常磁性相中に短範囲の強磁性相が混在し、その量は Sr_L の添加に伴い増加する；(2) $X > 0.18$ のとき、金属となる；(3) $X > 0.3$ のとき、200 K 付近において長範囲の強磁性金属相から常磁性金属相に推移する。また、極低温では、この長範囲の強磁性金属相中にスピングラス相が混在する。しかしながら、この物質の相転移は極めて複雑であるため、いまだ不明な点が多い。

前報^{8,9)} において著者らは、本報の関連物質の LaFeO₃ および La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ} の熱容量, C_p , を、最近開発された緩和法¹⁰⁻¹³⁾ と熱流束を安定にした DSC^{8,9,13,14)} により、絶対零度付近から高温まで測定した。3 価のランタンイオン (La_L) を 2 価のストロンチウムイオン (Sr_L) によって置換した La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ} 中には、電荷補償のため酸素イオン空孔 (Vö) が導入される。 C_p の測定結果から、ドーバントの Sr_L の電荷補償によって生成した Vö は、LaFeO₃ にみられる磁気転移 (748 K) や構造相転移 (1273 K) を低温側へ移行させ、かつ、それらの相転移の温度範囲を広くさせることが分かった^{8,9)}。また、極低温の C_p の測定結果からデバイ温度を決定し、デバイ関数から定容熱容量, C_V , と振動のエントロピー, $\Delta_f^T S_V^{8,9)}$, 求めた。さらに、酸素イオン空孔濃度に伴う振動のエントロピー変化と酸素イオン空孔濃度との差分から酸素イオン空孔生成のエントロピー, $\Delta_f S_V^{\text{vib}}(\text{Vö})^{8,9)}$, を決定した。その結果、 $\Delta_f S_V^{\text{vib}}(\text{Vö})$ の値は大きく、この大

きなエントロピーが $V\ddot{o}$ を生成させる一因であることを明らかにした^{8,9)}。

前報^{8,9)}で行った、絶対零度付近から高温までの C_p 測定を $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ および $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ にも適用すると、複雑な相転移をよりよく理解できると考える。そこで本報では、緩和法¹⁰⁻¹³⁾と熱流束安定型 DSC^{8,9,13,14)}を併用し、 $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ および $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ の C_p を 2–1473 K まで測定し、 Sr'_{La} や $V\ddot{o}$ が相転移に及ぼす影響を検討した。また、 $\Delta_f S_p^{\text{Vb}}(V\ddot{o})$ の導出も試みた。

なお、著者らは前報^{8,9,13-21)}において、酸化物^{8,9,13)}や金属間化合物¹⁴⁻²¹⁾の C_p を、低温 2–400 K の温度範囲では緩和法¹⁰⁻¹³⁾によって、また、高温の 400–1450 K の温度範囲では DSC^{8,9,13,14)}によって測定した。その結果、緩和法および DSC の誤差は、それぞれ 1% 以内^{13,16)}および 3% 以内^{9,14)}であり、高い精度の測定が可能であることを明らかにした。したがって、本研究での $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ の C_p 測定も高い精度で実施できると期待される。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

安定なコバルト酸化物の Co_3O_4 の $\text{Co}\ddot{o}$ の価数は +2.667 価である。この Co_3O_4 と La_2O_3 からなるランタンコバルト複合酸化物は、電荷補償効果により、 $\text{LaCoO}_{2.833}$ と記述できる。また、この $\text{LaCoO}_{2.833}$ 中の La_{La} サイトを 0.15 および 0.5 の Sr'_{La} で置換したランタンストロンチウムコバルト複合酸化物試料は、 Sr'_{La} を 2 個ドーブすると電荷補償によって $V\ddot{o}$ がさらに 1 個増加することから、 $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CoO}_{2.758}$ および $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{2.583}$ と記述できる。これらの $\text{LaCoO}_{2.833}$ 、 $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CoO}_{2.758}$ および $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{2.583}$ を原子の総数を 1 モルとして表記すると、 $\text{La}_{0.207}\text{Co}_{0.207}\text{O}_{0.586}$ 、 $\text{La}_{0.179}\text{Sr}_{0.032}\text{Co}_{0.210}\text{O}_{0.579}$ および $\text{La}_{0.109}\text{Sr}_{0.109}\text{Co}_{0.218}\text{O}_{0.564}$ と書き直すことができる。熱力学諸量を比較するためには、原子の総数を 1 モルとする方が便利であるため、以下ではこの表記を用いた。

出発原料として、市販の La_2O_3 粉末 (99.99%, 高純度化学工業(株)製)、 Co_3O_4 粉末 (99.99%, 同) および SrCO_3 粉末 (99.99%, 同) を用いた。これらの粉末を所定の組成になるよう配合し、乳鉢を用いて混合した。混合粉末を工具鋼製の金型に充填し、1.2 MPa の圧力で $\phi 10 \times 5$ mm に圧縮成型した。圧縮成型体を、大気中、 $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ で 1273 K まで昇温、24 h 保持して SrCO_3 を熱分解させると同時に CO_2 を脱ガスした。次に、 $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ で 1623 K まで昇温、50 h 保持して焼結体を作製した。さらに、この焼結体を粉碎混合、圧縮成型した後、1623 K で 50 h の再焼結を 2 回繰り返した。X 線回折を行い、 $\text{La}_{0.179}\text{Sr}_{0.032}\text{Co}_{0.210}\text{O}_{0.579}$ および $\text{La}_{0.109}\text{Sr}_{0.109}\text{Co}_{0.218}\text{O}_{0.564}$ の結晶構造は、 $\text{La}_{0.207}\text{Co}_{0.207}\text{O}_{0.586}$ と同一の斜方晶²²⁾を示し、単相の固溶体となっていることを確認した。また、試料を EPMA 観察した。SEM 像では第 2 相の存在は認められず均質であったため、組成の定量分析を行った。ストロンチウムは EPMA 分析用の標準試料として適用する物質選定が難しい。そのため、本報では、La と Co の

み定量分析を行い、試料組成を評価した。 $\text{La}_{0.207}\text{Co}_{0.207}\text{O}_{0.586}$ 、 $\text{La}_{0.179}\text{Sr}_{0.032}\text{Co}_{0.210}\text{O}_{0.579}$ および $\text{La}_{0.109}\text{Sr}_{0.109}\text{Co}_{0.218}\text{O}_{0.564}$ の各試料について、La : Co 比に着目すると、それぞれ、0.500 : 0.500, 0.459 : 0.541 および 0.333 : 0.667 である。そこで、この La : Co 比を EPMA による定量分析によって求めた。各試料においてそれぞれ 4 点ずつ定量分析を行い、La : Co 比の平均値を求めた。その結果、 $\text{La}_{0.207}\text{Co}_{0.207}\text{O}_{0.586}$ 、 $\text{La}_{0.179}\text{Sr}_{0.032}\text{Co}_{0.210}\text{O}_{0.579}$ および $\text{La}_{0.109}\text{Sr}_{0.109}\text{Co}_{0.218}\text{O}_{0.564}$ の各試料において、La : Co 比は、0.504 : 0.496, 0.445 : 0.555 および 0.337 : 0.663 であった。EPMA の検出限界が $\pm 1 \sim 2\%$ であることから判断して、試料の成分は均一であると結論した。

2.2 低温 C_p 測定

緩和法の装置⁹⁻¹²⁾(Quantum Design 製 PPMS)を用い、2–400 K において、 $\text{La}_{0.207}\text{Co}_{0.207}\text{O}_{0.586}$ 、 $\text{La}_{0.179}\text{Sr}_{0.032}\text{Co}_{0.210}\text{O}_{0.579}$ および $\text{La}_{0.109}\text{Sr}_{0.109}\text{Co}_{0.218}\text{O}_{0.564}$ の C_p を測定した。測定原理と方法は前報^{8,9,13,14,16)}に述べたので省略する。

測定試料の量は、各試料共に 20–30 mg ($\cong 2.5 \times 2.5 \times 1$ mm)とし、それぞれ 6 回ずつ C_p 測定を行い、その平均値を測定結果とした。純金属の銅、マグネシウム、亜鉛および酸化物 NiO などを用いて検定した結果、本装置による測定結果と、それらの推奨値との誤差は 1% 以内であり^{13,16)}、本測定結果の誤差も 1% 以内であると判断してよい。なお、試料のプラットフォームは定期的にカリブレーションする必要がある。本研究の直前にもカリブレーションし、高純度銅 (99.9999%) で検定した結果、NIST の推奨値²³⁾との誤差は 1% 以内であった。

2.3 高温 C_p 測定

熱流束安定型 DSC 装置 (Netzch 社製, DSC404) を用いて測定した。測定原理と方法は前報^{8,9,13,14)}に述べたので省略する。

$\text{La}_{0.207}\text{Co}_{0.207}\text{O}_{0.586}$ 、 $\text{La}_{0.179}\text{Sr}_{0.032}\text{Co}_{0.210}\text{O}_{0.579}$ および $\text{La}_{0.109}\text{Sr}_{0.109}\text{Co}_{0.218}\text{O}_{0.564}$ の各試料について、400–1450 K において、市販の Ar (99.99%, $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) 雰囲気中、5 回ずつ測定を行い、その平均を C_p の絶対値として採択した。なお、この Ar には、試料中各成分の平衡酸素分圧以上の酸素が含まれているため、過剰に $V\ddot{o}$ が生成されることはない。用いた試料の質量と形状はおおよそ 280 mg ($\phi 5.5 \text{ mm} \times 1$ mm)とした。なお、試料の測温も Pt/Pt-13%Rh 熱電対を用いて行った。

2.4 測定結果の解析方法

2.4.1 熱力学関数

定圧状態での絶対零度から所定の温度までのエントロピーの温度変化、 $\Delta_0^T S_p$ を求めた。

$$\Delta_0^T S_p = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (1)$$

ここで、2 K 以下の C_p は、無視できるほど小さいため、近似的に 2 K からの積分でよい。

また、定圧状態での 298 K から、所定の温度までのエンタ

ルビーの温度変化, $H_T - H_{298}$, を求めた.

$$H_T - H_{298} = \int_{298}^T C_p dT \quad (2)$$

なお, これらの積分を実行するために, C_p を式(3)および(4)に示した級数式を用いて評価した.

$$C_p / \text{J}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = \sum_{n=1}^n a_n T^n \quad (3)$$

$$C_p / \text{J}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = a + b \times T + c \times T^2 + d \times T^{-0.5} + e \times T^{-2} \quad (4)$$

C_p 曲線の曲率が小さいときは式(3), 大きいときは式(4)が適しているため, 両者を曲率に応じて使い分けた.

なお, La_{0.207}Co_{0.207}O_{0.586}, La_{0.179}Sr_{0.032}Co_{0.210}O_{0.579} および La_{0.109}Sr_{0.109}Co_{0.218}O_{0.564} には, 磁気相転移や多形転移があり, C_p にも複雑なピークが現れる. そのため, そのピークに応じて温度区間を分割し, 実験値を精度よく再現できるようフィッティング関数を作成した.

2.4.2 デバイ関数に基づく C_V

熱容量に寄与する相転移と格子振動の項を分離するため, デバイの理論に基づき C_V を導出した. C_V はデバイ関数によって式(5)で与えられる²⁴⁻²⁶⁾.

$$C_V = 9R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (5)$$

ここで Θ_D はデバイ温度である. 固溶結晶中の原子は振動数の分布を持つ. 平均の振動数を ν とすると, $h\nu$ が結晶の振動エネルギーである. $h\nu = k\Theta_D$ において, 振動のエネルギーを熱エネルギーに変換し, Θ_D で表した値がデバイ温度と定義される. h はプランク定数, k は, Boltzmann 定数である.

極低温では, 熱容量に対する格子振動の寄与は小さくなり, 電子の熱励起による寄与が優勢となる. 電子の熱励起による熱容量は, 温度, T , に対して比例する. 一方で, 格子振動による熱容量は T^3 に比例する. したがって, 定容熱容量, C_V は電子と格子振動からの寄与の和として, 式(6)で表される.

$$C_V = \gamma T + AT^3 \quad (6)$$

ここで, $\gamma (\text{J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1})$ は電子熱容量の係数であり, フェルミ準位の状態密度を反映している²⁷⁾. また, $A (\text{J} \cdot \text{K}^{-4} \cdot \text{mol}^{-1})$ は格子振動による熱容量の係数である. 低温では, C_V と C_p の差は小さく, C_V の代わりに C_p を用いることができる^{28,29)}. 式(6)の両辺を T で割ると式(7)となる.

$$\frac{C_p}{T} = \gamma + AT^2 \quad (7)$$

絶対零度での切片から γ , および傾きから A を求めた.

デバイ温度, Θ_D , は式(8)によって与えられる³⁰⁾.

$$\Theta_D = \left\{ \left(\frac{12}{5} \right)^3 \frac{\pi^4 R}{A \times 10^{-3}} \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (8)$$

式(8)に A を代入して Θ_D を決定した. また, Θ_D を式(5)に代入して, デバイ関数より C_V を求めた. この C_V は, 格子振動の基本的特徴を表す熱力学量である.

得られた C_V を式(9)に代入して, 絶対零度から所定の温度までの定容エントロピーの温度変化, $\Delta_0^T S_V$, を決定した.

$$\Delta_0^T S_V = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT = \int_0^T \frac{9R}{\Theta_D^3} T^2 \left(\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \right) dT \quad (9)$$

なお, 本研究の直前に, 試料のプラットホームをカリブレーションし直し, γ と A に関しても高純度銅(99.9999%)を用いて検定した結果, 文献値²⁶⁾と誤差3%以内で一致した.

3. 結果および考察

3.1 C_p

Fig. 1 に, La_{0.207}Co_{0.207}O_{0.586} の C_p の測定結果を示した. 緩和法による 2–400 K までの C_p の測定結果と, DSC による 400 K 以上の C_p の測定結果とは, 滑らかにつながることが分かった. 550–650 K において, 相転移のピーク(P₁)が認められた. そのピーク温度は 628 K であった. また, 700–800 K において, 相転移のピーク(P₂)が認められた. そのピーク温度は 788 K であった. さらに, 1250 K から開始する相転移のピーク(P₃)が認められ, 本報の測定温度範囲では, この相転移が終了する温度を決定することができなかった. これらの相転移の機構を La_{0.207}Co_{0.207}O_{0.586} の物性測定に関する報告¹⁻⁶⁾に基づいて考察する. Thornton¹⁾ は, 450–600 K で半導体から金属に推移し, 電気的な伝導性が増加すると見出した. Heikes⁴⁾ は, 磁化率, κ , を測定し, この常磁性相の磁気モーメントが 150–400 K では 3.1 μ_B であり, 650–1200 K では 4.0 μ_B に増加しながらキュリーワイス則に従うことを見出した. Mineshige³¹⁾ は, 高温では斜方晶から立方晶へと多形変態することを報告している. Thornton¹⁾ の報告に基づく, ピーク(P₁)は半導体から金属への相転移に対応する. また, Heikes⁴⁾ の報告に基づく, ピーク(P₂)は磁気モーメントが増加する相転移に対応する. Mineshige³¹⁾ の報告に基づく, ピーク(P₃)は多形転移に対応する. なお, La_{0.207}Co_{0.207}O_{0.586} 中の V_ö は, バンドギャップ中にアクセプター準位を形成する. 高温になると, このアクセプター準位に電子が熱励起され, 半導体から金属に相転移すると推測する. また, スピン多重度は, 形式的に

Fig. 1 Measured heat capacity, C_p , of La_{0.207}Co_{0.207}O_{0.586} from 2 to 1450 K. Solid curve is calculated from the fitting functions expressed as in Table 3 and 6.

3 価のコバルトイオン(Co^{3+})では $S=0$ であり, 金属コバルトでは $S=2$ である. したがって, この酸化物中 Co_{Co} は, 基本的に $S=0$ に近いと考えられる. しかしながら, 高温になると電子は熱励起されて Co^{3+} 軌道に収容され易くなり, $S=2$ に近づくと推測できる. その結果, $\text{La}_{0.207}\text{Co}_{0.207}\text{O}_{0.586}$ においてスピン分極が増加する相転移(P_2)が高温で起きると推測する.

$\text{La}_{0.207}\text{Co}_{0.207}\text{O}_{0.586}$ の高温 C_p 測定結果として, 本研究以外に, Horinouchi⁵⁾ のレーザーフラッシュ法による研究と Stölen⁶⁾ らの断熱法による研究がある. Horinouchi⁵⁾ は, 本研究に一致して, 半導体から金属への相転移および磁気モーメントが増加する相転移に対応する 2 つのピークを報告している. 一方, Stölen⁶⁾ らは, 2 種類の相転移に対応せず, ただ 1 つのピークのみ報告しており, その理由は不明である. なお, Mocala³²⁾ は, $\text{La}_{0.207}\text{Co}_{0.207}\text{O}_{0.586}$ に Co_3O_4 が残留していると, 1180 K に, Co_3O_4 の分解のピークが現れると述べている. 本研究の測定結果には, そのピークが見られなかったことから, Co_3O_4 は残留していないと判断する.

Fig. 2 に, $\text{La}_{0.179}\text{Sr}_{0.032}\text{Co}_{0.210}\text{O}_{0.579}$ の C_p の測定結果を示した. 緩和法による 2–400 K までの C_p の測定結果と, DSC による 400 K 以上の C_p の測定結果とは, 滑らかにつながる事が分かった. 500–550 K において, 相転移のピーク(P_1)が認められた. そのピーク温度は 533 K であった. また, 650–750 K において, 相転移のピーク(P_2)が認められた. そのピーク温度は 708 K であった. この $\text{La}_{0.179}\text{Sr}_{0.032}\text{Co}_{0.210}\text{O}_{0.579}$ のピーク P_1 および P_2 は, $\text{La}_{0.207}\text{Co}_{0.207}\text{O}_{0.586}$ の P_1 および P_2 が低温側に移行し, かつ, ブロードとなった結果であると推測する. さらに, $\text{La}_{0.207}\text{Co}_{0.207}\text{O}_{0.586}$ の P_3 と同様にして, 1250 K 付近から開始する相転移が認められ, 本報の測定温度範囲では, この相転移が終了する温度を決定することはできなかった. Sr'_{La} をドーピングすると, 相転移 P_1 および P_2 が低温側にシフトし, かつ, ブロードになる原因について考察する. まず, 半導体から金属に変わる相転移(P_1)について考察する. Sr'_{La} は, バンドギャップ中にドナー準位を形

成する. また, その電荷補償効果によってさらに導入された V_o は, バンドギャップ中のアクセプター準位を増加させる. すなわち, Sr'_{La} のドーピングは電子の熱励起を容易にする. その結果, 半導体から金属への相転移(P_1)温度が低温側に移行すると考えられる. 次に, スピン分極が増加する相転移(P_2)が低温側に移行する理由について考察する. 電子の熱励起が容易となると, Co^{3+} 軌道に収容され易くなり, $S=2$ に近づくと推測できる. その結果, $\text{La}_{0.207}\text{Co}_{0.207}\text{O}_{0.586}$ においてスピン分極が増加する相転移(P_2)が高温で起きると推測する. また, Sr'_{La} や V_o がイオン配置に応じて様々に Co_{Co} と相互作用するので, 電子の熱励起やスピン分極の大きさが不均一になると推測する. その結果, P_1 および P_2 の相転移のピークがブロードとなると推測する.

Fig. 3 に, $\text{La}_{0.109}\text{Sr}_{0.109}\text{Co}_{0.218}\text{O}_{0.564}$ の C_p の測定結果を示した. 緩和法による 2–400 K までの C_p の測定結果と, DSC による 400 K 以上の C_p の測定結果とは, 滑らかにつながる事が分かった. 200–300 K において, $\text{La}_{0.207}\text{Co}_{0.207}\text{O}_{0.586}$ および $\text{La}_{0.179}\text{Sr}_{0.032}\text{Co}_{0.210}\text{O}_{0.579}$ にはみられなかった相転移のピーク(P_4)が認められた. そのピーク温度は 239 K であった. Tsubouchi ら⁷⁾ は磁化率測定を行い, Sr'_{La} 量が増加すると 200 K 以上で, 長範囲強磁性から常磁性への相転移が起きることを明らかにした. したがって, この相転移ピーク(P_4)は, 長範囲強磁性相から常磁性相への磁気相転移であると判断してよい. $\text{La}_{0.109}\text{Sr}_{0.109}\text{Co}_{0.218}\text{O}_{0.564}$ の電子の熱容量への寄与は後述のように大きく, その値から判断すると金属的であった. Sr'_{La} が増加すると, バンドギャップ中の Sr'_{La} 準位や V_o 準位が多数形成されるためである. すなわち, 低温において, 電子はスピン分極が大きくなるように Co^{3+} 軌道に熱励起されるため, 強磁性相となると考えられる. その結果, ピーク(P_4)の温度範囲において, 強磁性から常磁性に相転移すると考えられる. また, 低温において, 強磁性かつ金属的であるため, $\text{La}_{0.207}\text{Co}_{0.207}\text{O}_{0.586}$ および $\text{La}_{0.179}\text{Sr}_{0.032}\text{Co}_{0.210}\text{O}_{0.579}$ に認められた P_1 および P_2 の 2 つの相転移は消失すると考えられる. なお, $\text{La}_{0.207}\text{Co}_{0.207}\text{O}_{0.586}$

Fig. 2 Measured heat capacity, C_p , of $\text{La}_{0.179}\text{Sr}_{0.032}\text{Co}_{0.210}\text{O}_{0.579}$ from 2 to 1450 K. Solid curve is calculated from the fitting functions expressed as in Table 4 and 6.

Fig. 3 Measured heat capacity, C_p , of $\text{La}_{0.109}\text{Sr}_{0.109}\text{Co}_{0.218}\text{O}_{0.564}$ from 2 to 1450 K. Solid curve is calculated from the fitting functions expressed as in Table 5 and 6.

および La_{0.179}Sr_{0.032}Co_{0.210}O_{0.579} の P₃ と同様にして、その相転移が終了する温度を決定することはできなかったものの、1180 K 付近から開始する構造相転移が認められた。

Table 1 に緩和法による低温の所定の温度における La_{0.207}Co_{0.207}O_{0.586}, La_{0.179}Sr_{0.032}Co_{0.210}O_{0.579} および La_{0.109}Sr_{0.109}Co_{0.218}O_{0.564} の 6 回測定 of 各 C_p の結果、その平均値、標準偏差および誤差をそれぞれ示した。Table 2 に高温の所定の温度における La_{0.207}Co_{0.207}O_{0.586}, La_{0.179}Sr_{0.032}Co_{0.210}O_{0.579} および La_{0.109}Sr_{0.109}Co_{0.218}O_{0.564} の 5 回測定 of 各 C_p の結果、その平均値、標準偏差および誤差をそれぞれ示した。誤差は、La_{0.207}Co_{0.207}O_{0.586}, La_{0.179}Sr_{0.032}Co_{0.210}O_{0.579} および La_{0.109}Sr_{0.109}Co_{0.218}O_{0.564} のそれぞれで 3% 以内であったことから、十分な精度をもつと判断してよい。ただし、構造相転移 (P₃) が起きる 1300 K 以上での誤差は大きく、 C_p の定量性は低いと判断する。なお、Fig. 1~3 に示した C_p は、これら低温の 6 回測定の平均値および高温の 5 回測定の平均値である。

Table 3~5 に、それぞれの試料の所定の温度範囲の C_p の平均値を式 (3) の関数でフィッティングした係数を示した。測定データを充分再現するために、それぞれの試料を温度域に分割してフィッティングした。また、Fig. 1~3 に作成したフィッティング関数を実線で示した。作成した関数は実験値を精度よく再現していることがわかった。また、Table 6 に、それぞれの試料の所定の温度範囲の C_p の平均値を式 (4) の Haas-fisher 形式の多項式でフィッティングした係数

を示した。それぞれ Fig. 1-3 の実線で示したように、精度よく実験値を再現することがわかった。

3.2 熱力学関数

Table 7 に、Table 3~6 の係数の多項式から求めた、La_{0.207}Co_{0.207}O_{0.586}, La_{0.179}Sr_{0.032}Co_{0.210}O_{0.579} および La_{0.109}Sr_{0.109}Co_{0.218}O_{0.564} の 298 K および 800 K における C_p , $\Delta_0^T S_p$ および $H_T - H_{298}$ を示した。

固溶体の La_{0.207}Co_{0.207}O_{0.586}, La_{0.179}Sr_{0.032}Co_{0.210}O_{0.579} および La_{0.109}Sr_{0.109}Co_{0.218}O_{0.564} において、Sr_{La} および V_ö の配置の自由度は、絶対零度において残留エントロピーとして残留する。V_ö の導入に伴い、 $\Delta_0^T S_p$ が増大することが分かった。ただし、これらの $\Delta_0^T S_p$ には、半導体から金属への相転移や磁気転移による項も含まれている。そこで、格子振動の項のみを分離するため、3.4 節においてデバイ関数を用いて C_V を導出した。

3.3 γ および A

Fig. 4 に、 T^2 に対して、 C_p/T をプロットした結果を示した。La_{0.207}Co_{0.207}O_{0.586} では、0~72.5 K ($T = 8.5$ K) の範囲で、直線関係がみられた。この直線関係から求めた γ および A を Table 8 に示した。前報^{8,9)} で検討した La_{0.200}Fe_{0.200}O_{0.600} では、電荷補償によって V_ö が形成されないために、バンドギャップが大きく、 γ が無視できる程度に小さかった。しかしながら、La_{0.207}Co_{0.207}O_{0.586} では、 γ が大

Table 1 The measured low temperature heat capacities, C_p , and their average values, standard deviations, σ , and errors at each temperatures for, La_{0.207}Co_{0.207}O_{0.586}, La_{0.179}Sr_{0.032}Co_{0.210}O_{0.579} and La_{0.109}Sr_{0.109}Co_{0.218}O_{0.564}.

Substances	T (K)	C_p (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)						Average C_p (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	σ (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	Error (pct)
La _{0.207} Co _{0.207} O _{0.586}	48.30	3.40	3.37	3.35	3.42	3.39	3.40	3.40	0.04	1.08
	99.91	9.11	9.13	9.22	9.21	9.27	9.21	9.21	0.08	0.91
	198.63	16.97	17.04	17.13	17.16	17.22	17.18	17.12	0.10	0.57
	297.31	21.77	20.70	20.93	20.81	21.00	20.90	21.02	0.38	1.82
	297.31	21.77	20.70	20.93	20.81	21.00	20.90	21.02	0.38	1.82
La _{0.179} Sr _{0.032} Co _{0.210} O _{0.579}	48.53	3.32	3.32	3.30	3.41	3.36	3.35	3.34	0.04	1.10
	100.15	9.26	9.29	9.32	9.30	9.38	9.34	9.31	0.04	0.44
	198.90	17.22	17.23	17.25	17.34	17.28	17.30	17.27	0.05	0.27
	297.60	21.04	21.43	21.32	21.64	21.43	21.32	21.36	0.20	0.92
	297.60	21.04	21.43	21.32	21.64	21.43	21.32	21.36	0.20	0.92
La _{0.109} Sr _{0.109} Co _{0.218} O _{0.564}	48.22	3.41	3.48	3.46	3.59	3.52	3.53	3.50	0.06	1.75
	99.81	9.84	9.85	9.90	10.12	10.13	10.12	9.99	0.14	1.43
	198.54	18.66	18.86	18.91	19.34	19.15	19.22	19.02	0.26	1.35
	297.25	21.24	23.02	22.38	22.85	22.95	22.93	22.56	0.69	3.04
	297.25	21.24	23.02	22.38	22.85	22.95	22.93	22.56	0.69	3.04

Table 2 The measured high temperature heat capacities, C_p , and their average values, standard deviations, σ , and errors at each temperatures for La_{0.207}Co_{0.207}O_{0.586}, La_{0.179}Sr_{0.032}Co_{0.210}O_{0.579} and La_{0.109}Sr_{0.109}Co_{0.218}O_{0.564}.

Substances	T (K)	C_p (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)						Average C_p (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	σ (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	Error (pct)
La _{0.207} Co _{0.207} O _{0.586}	403	24.00	23.76	23.81	23.36	24.11	23.81	23.81	0.29	1.22
	703	28.23	28.49	27.06	29.18	28.76	28.34	28.34	0.80	2.81
	1003	28.54	26.77	25.76	26.91	26.10	26.81	26.81	1.07	4.00
	1303	32.84	26.79	27.16	29.56	31.57	29.58	29.58	2.66	8.98
La _{0.179} Sr _{0.032} Co _{0.210} O _{0.579}	403	24.46	24.05	24.68	24.28	24.51	24.40	24.40	0.24	0.98
	703	28.30	28.25	28.68	29.38	28.92	28.71	28.71	0.47	1.63
	1003	28.81	27.13	27.74	28.42	27.75	27.97	27.97	0.66	2.34
	1303	34.24	27.26	27.43	28.39	27.71	29.01	29.01	2.96	10.20
La _{0.109} Sr _{0.109} Co _{0.218} O _{0.564}	403	25.52	25.53	25.18	25.22	25.48	25.39	25.39	0.17	0.67
	703	27.92	27.95	27.78	27.81	28.16	27.93	27.93	0.15	0.54
	1003	27.92	27.33	27.22	27.18	27.65	27.46	27.46	0.32	1.16
	1303	33.34	31.99	31.31	31.01	32.46	32.02	32.02	0.93	2.90

きく、バンドギャップ中に Vö 準位が形成され、電子の熱励起が起きていることが分かった。

La_{0.179}Sr_{0.032}Co_{0.210}O_{0.579} および La_{0.109}Sr_{0.109}Co_{0.218}O_{0.564} では、 $T^2=0\text{ K}^2$ の切片の値から電子の熱励起が活発に起きていることが理解できる。しかしながら、蛇行して直線関係は成立しなかったため、 γ および A を決定することができなかった。La_{0.207}Co_{0.207}O_{0.586} に Sr_{La} をドーピングすると、極低温におい

て常磁性相中に短範囲強磁性相が混在することが磁化率測定から見出されている⁷⁾。すなわち、La_{0.179}Sr_{0.032}Co_{0.210}O_{0.579} 中では、伝導電子は常磁性と強磁性との双方の領域から磁気的に相互作用を受け、その結果、温度に対する熱容量の電子項が変化し、直線関係が成り立たないと推測する。また、Sr_{La} 量をさらに増加させた範囲の強磁性金属相では、極低温において短範囲のスピングラスの領域が存在することが磁

Table 3 The coefficients of the fitting function for La_{0.207}Co_{0.207}O_{0.586}.
 $C_p=a+b\times T+c\times T^2+d\times T^3+e\times T^4+f\times T^5+g\times T^6$.

Temperature (K)	<i>a</i>	<i>b</i> × 10 ²	<i>c</i> × 10 ⁴	<i>d</i> × 10 ⁶	<i>e</i> × 10 ¹⁰	<i>f</i> × 10 ¹¹	<i>g</i> × 10 ¹⁴
2–10	0.00157	−0.04866	4.99395	−48.2959	24916.5	18372.3	−827222
10–50	0.01859	0.56408	−15.2478	112.972	2347.88	−5067.14	46786.8
50–300	−2.18137	10.9474	1.21360	0.14573	−157.281	7.08032	−9.48441
300–400	0.75703	8.37654	0.22878	−0.15779	−8.44829	0.18162	−0.01838
400–550	33.1835	−4.05250	−0.40046	0.06309	5.93433	−0.03174	−0.07065
550–628	203.908	−55.1488	4.36698	0.09192	−9.81292	0.13856	—
628–668	351.014	4.41181	0.61249	−1.71110	−41.7462	0.72265	—
668–788	−108.257	31.6890	−1.23477	0.16330	−1.92056	−0.08070	0.08575
788–850	47.2730	36.9350	−3.51610	−0.61857	2.96470	0.03259	—
1150–1300	25.4133	−0.03947	0.18018	−0.00711	−0.25057	0.00165	—
1300–1450	51.1477	0.88344	−0.19431	−0.01793	−0.09484	0.00178	—

Table 4 The coefficients of the Fitting function for La_{0.179}Sr_{0.032}Co_{0.210}O_{0.579}.
 $C_p=a+b\times T+c\times T^2+d\times T^3+e\times T^4+f\times T^5+g\times T^6$.

Temperature (K)	<i>a</i>	<i>b</i> × 10 ²	<i>c</i> × 10 ⁴	<i>d</i> × 10 ⁶	<i>e</i> × 10 ¹⁰	<i>f</i> × 10 ¹¹	<i>g</i> × 10 ¹⁴
2–10	0.00015	0.06701	1.37839	67.1144	−7794.45	−43652.5	2585832
10–50	0.26036	−5.18685	33.8905	−22.7178	2631.47	−731.618	5455.69
50–150	−1.94159	9.01814	5.75990	−4.49931	116.446	−3.01646	8.45824
150–300	−5.46052	17.2916	−1.19170	−2.27138	93.1039	−1.19949	0.09512
300–400	12.0855	5.31758	−0.66262	−0.34269	6.34944	0.34218	−0.67415
400–530	30.8311	−2.52318	−0.25733	−0.00649	−0.52236	0.21320	−0.30187
530–700	12.8958	29.4642	−10.9994	1.20800	3.52611	−0.11756	0.04000
700–930	96.3391	−27.2072	3.50363	−0.07681	−1.47950	0.00790	−0.00016
930–1450	75.7272	0.11368	−0.63769	0.01678	−0.03185	0.00085	—

Table 5 The coefficients of the fitting function for La_{0.109}Sr_{0.109}Co_{0.218}O_{0.564}.
 $C_p=a+b\times T+c\times T^2+d\times T^3+e\times T^4+f\times T^5+g\times T^6$.

Temperature (K)	<i>a</i>	<i>b</i> × 10 ²	<i>c</i> × 10 ⁴	<i>d</i> × 10 ⁶	<i>e</i> × 10 ¹⁰	<i>f</i> × 10 ¹¹	<i>g</i> × 10 ¹⁴
2–10	−0.00096	1.14108	−1.9187	−0.09864	1302.29	30286.7	−1081007
10–50	0.23911	−3.68011	22.5069	26.0501	−9195.05	795.401	−2263.87
50–300	−4.04423	17.6902	−3.56924	−1.01286	172.120	−7.12743	9.22333
300–400	19.8405	3.10156	−0.44899	−0.47075	9.59179	0.32243	−0.66927
1133–1250	69.6559	−0.45455	−0.08075	−0.06224	0.08198	0.00325	−0.00051
1250–1450	−18.1273	−0.41194	0.31421	0.01617	−0.03475	−0.00063	—

Table 6 Coefficients of the Haas–Fisher polynomials for La_{0.207}Co_{0.207}O_{0.586}, La_{0.179}Sr_{0.032}Co_{0.210}O_{0.579} and La_{0.109}Sr_{0.109}Co_{0.218}O_{0.564}.
 $C_p=a+b\times T+c\times T^2+d\times T^{-0.5}+e\times T^{-2}$.

Substances	Temperature (K)	<i>a</i>	<i>b</i> × 10	<i>c</i> × 10 ⁵	<i>d</i> × 10 ^{−3}	<i>e</i> × 10 ^{−6}
La _{0.207} Co _{0.207} O _{0.586}	850–1150	4679.45	−25.4002	67.5241	−92.5778	140.011
La _{0.179} Co _{0.032} Co _{0.210} O _{0.579}	930–1243	16355.5	−67.9401	142.594	−378.889	1022.02
La _{0.109} Sr _{0.109} Co _{0.218} O _{0.564}	400–1133	154.733	−0.71662	1.75926	−2.39737	2.61458

Table 7 Thermodynamic functions of La_{0.207}Co_{0.207}O_{0.586}, La_{0.179}Sr_{0.032}Co_{0.210}O_{0.579} and La_{0.109}Sr_{0.109}Co_{0.218}O_{0.564}.

Substances	Temperature (K)	C_p (J · K ^{−1} · mol ^{−1})	$A_0^T S_p$ (J · K ^{−1} · mol ^{−1})	$H_T - H_{298}$ (kJ · mol ^{−1})
La _{0.207} Co _{0.207} O _{0.586}	298	21.01	22.52	0.00
	800	29.24	46.94	12.56
La _{0.179} Sr _{0.032} Co _{0.210} O _{0.579}	298	21.28	22.77	0.00
	800	28.43	48.13	13.19
La _{0.109} Sr _{0.109} Co _{0.218} O _{0.564}	298	23.00	25.31	0.00
	800	27.99	51.10	13.32

Fig. 4 C_p/T vs. T^2 for $\text{La}_{0.207}\text{Co}_{0.207}\text{O}_{0.586}$, $\text{La}_{0.179}\text{Sr}_{0.032}\text{Co}_{0.210}\text{O}_{0.579}$ and $\text{La}_{0.109}\text{Sr}_{0.109}\text{Co}_{0.218}\text{O}_{0.564}$. For $\text{La}_{0.207}\text{Co}_{0.207}\text{O}_{0.586}$, symbol of $T_{\text{upper limit}}$ shows the upper limit satisfying the linear relationship between C_p/T and T^2 .

Table 8 Coefficients, γ , of the electronic contribution and coefficients, A , of the vibrational contribution, and Debye temperature, Θ_D , of $\text{La}_{0.207}\text{Co}_{0.207}\text{O}_{0.586}$ and $\text{La}_{0.200}\text{Fe}_{0.200}\text{O}_{0.600}$.

Substances	γ ($\text{mJ}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1}$)	A ($\text{J}\cdot\text{K}^{-4}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Θ_D (K)
$\text{La}_{0.207}\text{Co}_{0.207}\text{O}_{0.586}$	0.976	0.022	445.36
$\text{La}_{0.200}\text{Fe}_{0.200}\text{O}_{0.600}$	—	0.017	479.38

化率測定により明らかにされている⁷⁾. すなわち, $\text{La}_{0.109}\text{Sr}_{0.109}\text{Co}_{0.218}\text{O}_{0.564}$ 中では, 伝導電子は強磁性の領域とスピングラスの領域の双方から磁気的に相互作用を受け, その結果, 温度に対する熱容量の電子項が複雑に変化すると考えられる.

3.4 デバイ関数に基づく C_V

C_p/T と T^2 の直線関係が成立する $\text{La}_{0.207}\text{Co}_{0.207}\text{O}_{0.586}$ について, 求めた A を式(8)に代入して Θ_D を計算し, その結果を Table 8 に示した. 比較のため, 前報^{8,9)}で述べた $\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{0.6}$ の Θ_D も示した. $\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{0.6}$ は化学量論組成の化合物であり電荷補償のための Vö は生成しない. Vö を含む $\text{La}_{0.207}\text{Co}_{0.207}\text{O}_{0.586}$ の方が Θ_D が低いことが分かった.

$\text{La}_{0.207}\text{Co}_{0.207}\text{O}_{0.586}$ の Θ_D を式(5)に代入して, 0–800 K での C_V を計算し, その結果を Fig. 5 に示した. 比較のため, 前報^{8,9)}で検討した $\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{0.6}$ の C_V も示した. Vö を含む $\text{La}_{0.207}\text{Co}_{0.207}\text{O}_{0.586}$ の方が C_V が増加することが分かった. 形式電荷によるポーリングのイオン半径では, Fe^{3+} は $0.067 \text{ nm}^{33)}$ であり, Co^{3+} は $0.065 \text{ nm}^{33)}$ である. すなわち, FeFe も CoCo も空間充填率の変化はほとんどないと推測する. したがって, FeFe 周囲の格子振動の振幅は, CoCo の周囲に類似しており, C_V の増加には寄与しないと考えられる. 一方, Vö は空孔であるため, 周囲の La_{La} や Co_{Co} の格子振動の振幅が, この Vö の位置に広がり易いと考えられる. すなわち, Vö の生成が, 格子振動の振幅を広げて熱量の吸収をもたら

Fig. 5 Temperature dependence of isochoric heat capacity, C_V , for $\text{La}_{0.207}\text{Co}_{0.207}\text{O}_{0.586}$ and $\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{0.6}$.

Table 9 Vibration terms of isochoric entropy change, $\Delta_0^T S_V$, with respect to temperature, T , for $\text{La}_{0.207}\text{Co}_{0.207}\text{O}_{0.586}$ and $\text{La}_{0.200}\text{Fe}_{0.200}\text{O}_{0.600}$.

Substances	T (K)	$\Delta_0^T S_V$ ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
$\text{La}_{0.207}\text{Co}_{0.207}\text{O}_{0.586}$	298	24.36
	800	47.74
$\text{La}_{0.200}\text{Fe}_{0.200}\text{O}_{0.600}$	298	22.86
	800	46.20

し, C_V が増加すると考察する.

次に, $\text{La}_{0.207}\text{Co}_{0.207}\text{O}_{0.586}$ の C_V を式(9)に基づいて積分し, 定容状態での 0–298 K ($\Delta_0^{298} S_V$) および 0–800 K ($\Delta_0^{800} S_V$) のエントロピーの温度変化を求め, その結果を Table 9 に示した. 比較のため, 前報^{8,9)}で検討した $\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{0.6}$ の $\Delta_0^{298} S_V$ および $\Delta_0^{800} S_V$ を示した. 前述のように CoCo を 6.006 個ドーピングすると, Vö が 1 個生成する電荷保証効果により, $\text{La}_{0.207}\text{Co}_{0.207}\text{O}_{0.586}$ では, Vö が 0.035 モル生成する. 一方, $\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{0.6}$ では Vö が 0 モルである. $\text{La}_{0.207}\text{Co}_{0.207}\text{O}_{0.586}$ および $\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{0.6}$ の $\Delta_0^T S_V$ の差分とそれらの Vö のモル数の差分との比は, 式(10)に示したように, Vö を 1 モル生成するための振動のエントロピー変化, $\Delta_f S_V^{\text{vib}}(\text{Vö})$, である.

$$\Delta_f S_V^{\text{vib}}(\text{Vö}) = \frac{\partial \Delta_0^T S_V}{\partial \Delta \text{Vö}} \quad (10)$$

この式(10)から $\Delta_f S_{298V}^{\text{vib}}(\text{Vö})$ および $\Delta_f S_{800V}^{\text{vib}}(\text{Vö})$ を推算した.

Table 10 に, 推算した $\Delta_f S_{298V}^{\text{vib}}(\text{Vö})$ および $\Delta_f S_{800V}^{\text{vib}}(\text{Vö})$ を示した. これらは, 非常に大きな値を示した. すなわち, Vö 生成に伴い, 格子振動の規則性が乱れて自由度が増加することが分かった. 前報^{8,9)}では, $\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{0.6}$, $\text{La}_{0.144}\text{Sr}_{0.062}\text{Fe}_{0.206}\text{O}_{0.588}$ および $\text{La}_{0.105}\text{Sr}_{0.105}\text{Fe}_{0.211}\text{O}_{0.579}$ について, デバイ関数より C_V を求め, Vö 濃度の差分によって, $\Delta_f S_{298V}^{\text{vib}}(\text{Vö})$ および $\Delta_f S_{800V}^{\text{vib}}(\text{Vö})$ を推算した結果, それぞれ, $58.65 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (298 K) および $64.59 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (800 K) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であった. 本研究の $\Delta_f S_{298V}^{\text{vib}}(\text{Vö})$ および $\Delta_f S_{800V}^{\text{vib}}(\text{Vö})$ の値と, 前報の $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ の値とを比較

Table 10 Vibration terms of entropy of formation of oxygen vacancy, $\Delta_f S_{T,V}^{\text{vib}}$ (Vö).

T (K)	$\Delta_f S_{T,V}^{\text{vib}}$ (Vö) (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
298	42.86
800	44.00

すると相互に近いことが分かった。

この自由度の増加を、ヘルムホルツエネルギーの減少量として評価すると、298 K および 800 K において、それぞれ、 $-12.77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} (-298 \times \Delta_f S_{298,V}^{\text{vib}}(\text{Vö}))$ および $-35.20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} (-800 \times \Delta_f S_{800,V}^{\text{vib}}(\text{Vö}))$ となった。Cheng と Navrotsky³⁴⁾ は、Vö 濃度を変化させた $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$) のモリブデン酸ナトリウム ($3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$) 溶融塩中への溶解熱カロリメトリーにより、Vö 生成エンタルピー、 $\Delta_f H_{298}(\text{Vö})$ ，を検討し、その結果、 $\text{LaGa}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ ， $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ および $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ のそれぞれにおいて、 55 ± 7 ， 33 ± 4 および $28 \pm 12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であることを明らかにした。すなわち、Vö 生成に伴い構造歪みが増加するため、 $\Delta_f H_{298}(\text{Vö})$ が正となることを解明した。この $\Delta_f H_{298}(\text{Vö})$ ³⁴⁾ と本報の $\Delta_f S_{T,V}^{\text{vib}}(\text{Vö})$ を比較して考察した。Vö 生成に伴う格子振動の自由度の増加によるギブズエネルギーの減少量を評価するためには、 C_V を C_p に換算^{28,29)} して、定圧状態での Vö 生成振動のエントロピー変化、 $\Delta_f S_{T,V}^{\text{vib}}(\text{Vö})$ ，を求めることが必要である。しかしながら、現在、換算^{28,29)} のための熱膨張率と圧縮率のデータがないため、本報で求めた $\Delta_f S_{T,V}^{\text{vib}}(\text{Vö})$ によるヘルムホルツエネルギーの減少量を用いて考察した。Vö 生成によるヘルムホルツエネルギーの減少量 ($-12.77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (298 K) および $-35.20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (800 K) $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) は、 $\Delta_f H_{298}(\text{Vö})$ を相殺する数値を示した。また、この $\Delta_f S_{T,V}^{\text{vib}}(\text{Vö})$ 以外に Vö の配置の自由度によるエントロピーもギブズエネルギーの減少に寄与するはずである。したがって、エントロピーの寄与が Vö を生成する原因になっていると結論する。Vö の配置の自由度を明らかにするためには、Vö の短範囲規則性の X 線構造学的検討とその結果に配置のエントロピーの理論³⁵⁾ を組み合わせ、さらに検討する必要がある。なお、本研究の $\Delta_f S_{T,V}^{\text{vib}}(\text{Vö})$ の検討では、 $\text{La}_{0.207}\text{Co}_{0.207}\text{O}_{0.586}$ の Co_{Co} の価数が Co_3O_4 と同様に、 $+2.667$ 価であるとの仮定に基づき検討を進めた。 Co_{Co} の価数が変化すると、電荷補償のための Vö 量も変化すると予測される。したがって、その場合には、 $\Delta_f S_{T,V}^{\text{vib}}(\text{Vö})$ の見積の修正も必要であると考えられる。しかしながら、本報の $\Delta_f S_{T,V}^{\text{vib}}(\text{Vö})$ は、前報の $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ 系の値とが相互に近いこと、また、 $\Delta_f S_{T,V}^{\text{vib}}(\text{Vö})$ によるヘルムホルツエネルギーの減少量が類似物質の $\Delta_f H_{298}(\text{Vö})$ と釣り合う結果が得られたこと、などを考慮すると、概ね本報で得られた数値でよいと判断した。 Co_{Co} の価数の問題についてはさらに検討が必要である。

4. 結 言

$\text{La}_{0.207}\text{Co}_{0.207}\text{O}_{0.586}$ ， $\text{La}_{0.179}\text{Sr}_{0.032}\text{Co}_{0.210}\text{O}_{0.579}$ および

$\text{La}_{0.109}\text{Sr}_{0.109}\text{Co}_{0.218}\text{O}_{0.564}$ の C_p を、緩和法と DSC により、絶対零度付近 (2 K) から高温 (1450 K) まで測定した。 $\text{La}_{0.207}\text{Co}_{0.207}\text{O}_{0.586}$ の C_p には、628 K および 788 K に 2 つのピークがみられた。これらは、それぞれ、半導体から金属への相転移と磁気モーメントが増加する相転移に対応するピークである。また、 $\text{La}_{0.179}\text{Sr}_{0.032}\text{Co}_{0.210}\text{O}_{0.579}$ では、これらの半導体から金属への相転移および磁気モーメントが増加する転移が低温側に移行することが分かった。さらに、 $\text{La}_{0.109}\text{Sr}_{0.109}\text{Co}_{0.218}\text{O}_{0.564}$ では、これらの 2 つの相転移は消失し、239 K において強磁性金属相から常磁性金属相へ転移することが分かった。なお、 $\text{La}_{0.207}\text{Co}_{0.207}\text{O}_{0.586}$ に対して、10 K 以下の C_p の測定値からデバイ温度 (Θ_D) を求め、得られた Θ_D をデバイ関数に代入して C_V を導出した。さらに、 C_V を積分して $\Delta_f^T S_V$ を計算した。 $\Delta_f^T S_V$ を Vö 濃度で差分して見積もった Vö 生成の振動のエントロピー、 $\Delta_f S_{T,V}^{\text{vib}}(\text{Vö})$ ，は、298 K では $42.86 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，800 K では $44.00 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ であることが分かった。このように大きな $\Delta_f S_{T,V}^{\text{vib}}(\text{Vö})$ が、Vö を生成させる重要な理由であると結論する。

文 献

- 1) G. Thornton, B. C. Tofield and D. E. Williams: Solid State Commun. **44** (1982) 1213–1216.
- 2) K. Asai, P. Gehring, H. Chou and G. Shirane: Phys. Rev., B **40** (1989) 10982–10985.
- 3) K. Asai, O. Yokokura, N. Nishimori, H. Chou, J. Tranquada, G. Shirane, S. Higuchi, Y. Okijima and K. Kohn: Phys. Rev., B **50** (1994) 3025–3032.
- 4) R. R. Heikes, R. C. Miller and R. Mazelsky: Physica **30** (1964) 1600–1608.
- 5) K. Horinouchi, Y. Takahashi and K. Fueki: Yogyo-Kyokai-Shi. **89** (1981) 54–56.
- 6) S. Stølen, F. Gronvold, H. Brinks, T. Atake and H. Mori: J. Chem. Thermodynamics. **30** (1998) 365–377.
- 7) S. Tsubouchi, T. Kyomen and M. Itoh: Phys. Rev., B **67** (2003) 944371–944375.
- 8) R. R. Morishita and H. Yamamoto: J. Japan Inst. Metals **70** (2006) 756–763.
- 9) M. Morishita and H. Yamamoto: Mater. Trans. **48** (2007) 3109–3117.
- 10) J. S. Hwang, K. J. Lin and C. Tien: Rev. Sci. Instrum. **68** (1997) 94–101.
- 11) J. C. Lashely, M. F. Hundley, A. Migliori, A. J. L. Sarrao, P. G. Pagliuso, T. W. Darling, M. Jaime, J. C. Cooley, W. L. Hults, L. Morales, D. J. Thoma, J. L. Smith, J. B. Goates, B. F. Woodfield, G. R. Stewart, R. A. Fisher and N. E. Phillips: Cryogenics **43** (2003) 369–378.
- 12) S. Lutique, P. Javorsky, R. J. M. Konings, A. C. G. Generen and J. C. Miltenburg: J. Chem. Thermodynamics **35** (2003) 955–965.
- 13) M. Morishita and A. Navrotsky: J. Am. Ceram. Soc. **86** (2003) 1927–1932.
- 14) M. Morishita, H. Yamamoto, S. Shikada, M. Kusumoto and Y. Matsumoto: Acta Mater. **54** (2006) 3151–3159.
- 15) M. Morishita and K. Koyama: Z. Metallk. **94** (2003) 967–971.
- 16) M. Morishita, K. Koyama, S. Shikata and M. Kusumoto: Metall. Mater. Trans. B **35** (2004) 891–895.
- 17) M. Morishita, K. Koyama and K. Tsuboki: Z. Metallk. **95** (2004) 708–712.
- 18) M. Morishita, K. Koyama, S. Shikata and M. Kusumoto: Z. Metallk. **96** (2005) 32–37.
- 19) M. Morishita, H. Yamamoto, K. Tsuboki and Y. Matsumoto: Mater. Trans. **47** (2006) 1555–1559.
- 20) H. Yamamoto, M. Morishita and M. Kusumoto: Mater. Trans. **47** (2006) 2044–2048.
- 21) M. Morishita, H. Yamamoto, K. Tsuboki and T. Horike: Intern. J. Mater. Research (former Z. Metallk.) **98** (2007) 10–15.
- 22) JCPDS X-ray Reference Data No. 37–1493 (2001).

- 23) M. W. Chase: NIST-JANAF Thermochemical Tables, (1998) p. 1006.
- 24) C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics*, (Seventh Edition, Translated to Japanese, Maruzen, Tokyo, 1998) p. 136.
- 25) C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics*, (Seventh Edition, Translated to Japanese, Maruzen, Tokyo, 1998) p. 138.
- 26) C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics*, (Seventh Edition, Translated to Japanese, Maruzen, Tokyo, 1998) p. 173.
- 27) T. H. K. Barron and G. K. White: *Heat Capacity and Thermal Expansion at Low Temperatures*, (Plenum Publishers, New York, 1999) p. 234.
- 28) J. B. Ott and J. B. Goates: *Chemical Thermodynamics: Principles and Applications*, (Academic Press, San Diego, 2000) p. 84.
- 29) J. B. Ott and J. B. Goates: *Chemical Thermodynamics: Principles and Applications*, (Academic Press, San Diego, 2000) p. 129.
- 30) N. E. Phillips: Phys. Rev. **134**(1964) A385-A391.
- 31) A. Mineshige, M. Inaba and T. Yao: J. Solid State Chem. **121**(1996) 423-429.
- 32) K. Mocala, A. Navrotsky and D. M. Sherman: Phys. Chem. Mine. **19**(1992) 88-95.
- 33) G. J. Janz: *Molten Salt Handbook*, (Academic Press, New York, 1967) p. 1.
- 34) J. Cheng and A. Navrotsky: J. Solid State Chem. **177**(2004) 126-133.
- 35) R. Kikuchi: Phys. Rev. **81**(1951) 988-1003.