

序論

RECoO₃(RE=希土類)は3価のCoイオンのスピン状態が温度とともに変化することが知られている。低温での低スピン状態で非磁性のCo³⁺(t_{2g}⁶e_g⁰)イオン(S=0)が大半を占め、そのため高い電気抵抗率を示すが、温度の上昇とともに中間スピン状態Co³⁺(t_{2g}⁵e_g¹)イオン(S=1)または、高スピン状態Co³⁺(t_{2g}⁴e_g²)イオン(S=2)が増加し電気抵抗率は減少する。これまで研究室ではLaCoO₃について研究し、低スピン状態から中間スピン状態へのスピン状態転移が熱伝導率を大きく減少させることを報告した。本研究では、REイオンの違いによりスピン状態転移がどのように異なり熱伝導現象がどのように変化するかを、熱伝導率、熱膨張率、熱拡散率、磁化、電気抵抗率を測定することにより検討したい。

実験

RECoO₃ (RE=La,Pr,Nd,Sm,Eu,Ho,Yおよび、その混晶)の試料は固相反応法によって作製した。原料粉を秤量し約30分間混ぜる。その後、炉で空气中24時間、1000℃で仮焼きする。仮焼きしたものを30分間混合する。そして、ペレット状にして空气中で8時間、1300~1400度で焼結する。試料は棒状に切断し、熱伝導率は10Kから300Kまで定常熱流法で測定し、熱膨張をストレインゲージ法で20Kから300Kまで測定した。電気抵抗率は100Kから1000Kまで4端子法で測定した。熱拡散率は20Kから300Kまでは任意加熱法、300Kから1000Kまでは東北金属材料研究所においてレーザーフラッシュ法で測定した。磁化はSQUID磁束計を用い10Kから300Kまで測定した。

測定結果

図1に(La_{1-x}Pr_x)CoO₃(X=0.1,0.2,0.5,1)とLa_{0.3}Nd_{0.7}CoO₃の熱伝導率の温度依存性を示す。PrCoO₃とLa_{0.3}Nd_{0.7}CoO₃はREサイトが同じイオン半径である。LaCoO₃は30K付近で急激なピークが現れる。そのピークはPrの置換量がX=0.1,0.2では小さくなるがX=0.5ではLaCoO₃よりも大きくなっている。PrCoO₃も同様に20K付近に急激なピークが現れる。さらに、180K付近に小さなピークがみられる。La_{0.3}Nd_{0.7}CoO₃も30K付近に大きく緩やかなピークが現れるが、180K付近にピークは現れない。図2に、(La_{1-x}Pr_x)CoO₃(X=0.1,0.2,0.5,1)とLa_{0.3}Nd_{0.7}CoO₃の熱膨張率の温度依存性を示す。LaCoO₃は50K付近で大きなピークが現れ、200K付近に小さなピークが現れる。大きなピークは、35K付近で磁化が変化していることからCoイオンが低スピン状態から中間スピン状態か高スピン状態へのスピン状態転移に関係した変化であると考えられる。この大きなピークはPrイオンの置換量の増加とともに高温へシフトし、PrCoO₃では消失している。これは、LaCoO₃の35K付近のスピン状態転移温度がLaイオンの減少とともに消失したと考えられる。PrCoO₃とLa_{0.3}Nd_{0.7}CoO₃はほとんど同じ振る舞いをしており、熱伝導率の180K付近の小さなピークのとこ

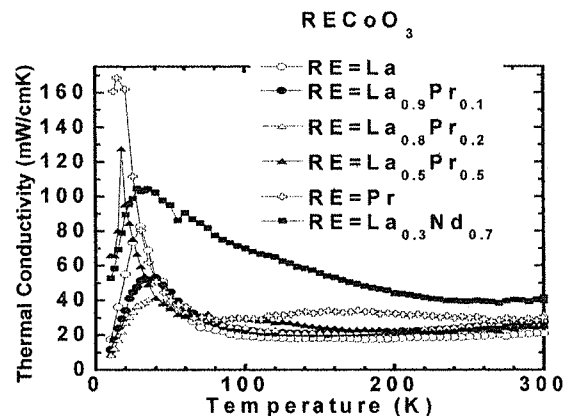


図1 (La_{1-x}Pr_x)CoO₃(X=0.1,0.2,0.5,1)とLa_{0.3}Nd_{0.7}CoO₃の熱伝導率の温度依存性

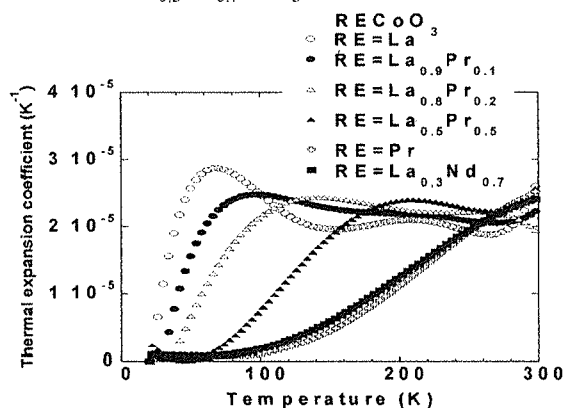


図2 (La_{1-x}Pr_x)CoO₃(X=0.1,0.2,0.5,1)とLa_{0.3}Nd_{0.7}CoO₃の熱膨張率の温度依存性

ろには変化が見られない。同様に 20K 付近の大きなピークにも変化がみられない。このことから、 PrCoO_3 の熱伝導率の大きなピークと小さなピークはイオン半径のみでは説明できない現象であり、Pr イオン特有の振る舞いと考えられる。

図3に RECoO_3 (RE=La,Pr,Nd,Sm,Eu,Ho,Y) の熱伝導率の温度依存性を示す。 LaCoO_3 と PrCoO_3 は低温で急激なピークが現れる。その他のものは、低温で大きなピークをもつが絶対値の増大やピーク温度が高温へシフトし、高温領域では $1/T$ 則にしたがう。そのカーブはイオン半径が小さくなると緩やかになっていく。

図4に、 $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0,0.2,0.5,1$), NdCoO_3 , SmCoO_3 の電気抵抗率の温度依存性を示す。すべて半導体的振る舞いである。電気抵抗率は RE イオンのイオン半径が小さくなると結晶構造が歪むため大きくなると考えられる。 LaCoO_3 は 525K 付近から、 PrCoO_3 は 550K 付近から、 NdCoO_3 は 600K 付近から、 SmCoO_3 は 650K 付近から、電気抵抗率は一定に近づいていく。 LaCoO_3 は 500K 付近で Co イオンが中間スピン状態から高スピン状態へのスピン状態転移が報告されていることから、スピン状態転移による変化だと考えられる。RE イオンが小さくなると低スピン状態から中間スピン状態から高スピン状態へのスピン状態転移温度が高くなっている可能性があると考えられる。

図5に、 $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0,0.2,0.5,1$) と SmCoO_3 の熱拡散率の温度依存性を示す。400K 以上では RE イオンが小さくなると熱拡散率も小さくなっている。400K から 600K に大きな変化がみられる。これは、電気抵抗率と同様に高スピン状態へのスピン状態転移によって変化している可能性がある。この変化から熱伝導率にも Co イオンの中間スピン状態から高スピン状態へのスピン状態転移による変化があると予想できる。

結論

- (1) 熱伝導率は RE イオンの大きな(La, Pr)急激なピークの系と RE イオンの小さい(Nd,Sm,Eu,Ho,Y) phonon-phonon 散乱の系の 2 種類に分類できる。
- (2) LaCoO_3 の熱伝導率は、30K 付近に急激なピークをもち、熱膨張率にも同じような変化がみられる。これは、 $T > 30\text{K}$ でヤーンテラー Co^{3+} 中間スピン状態の生成によるスピン状態転移でフォノン散乱が増大したためである。
- (3) PrCoO_3 の熱伝導率は 20K 付近の急激なピークと 180K 付近の小さなピークを持つ。熱膨張率からはイオン半径によるものではなく Pr イオン特有の現象であると考えられる。
- (4) イオン半径が小さくなると結晶構造が歪み電気抵抗率は大きくなり、Co イオンの低スピン状態又は中間スピン状態から高スピン状態へのスピン状態転移の転移温度は高温にシフトすると考えられる。

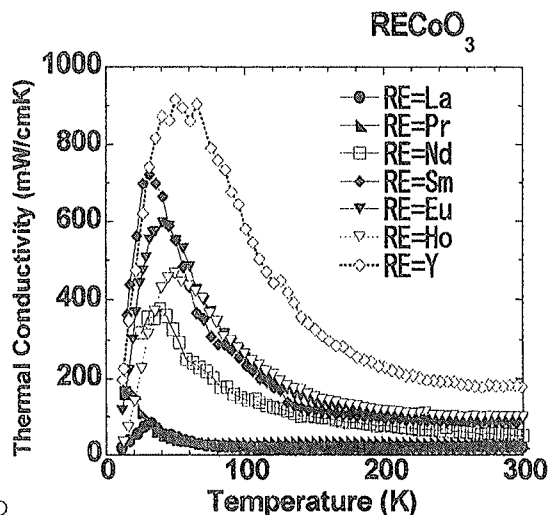


図3 RECoO_3 (RE=La,Pr,Nd,Sm,Eu,Ho,Y) の熱伝導率の温度依存性

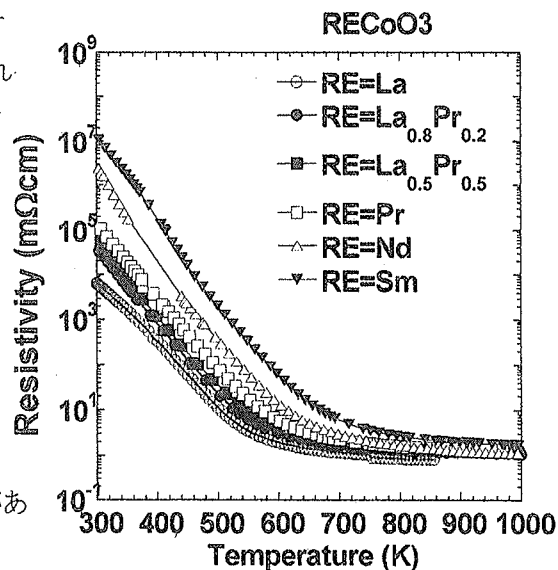


図4 $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0,0.2,0.5$) と NdCoO_3 , SmCoO_3 の電気抵抗率の温度依存性

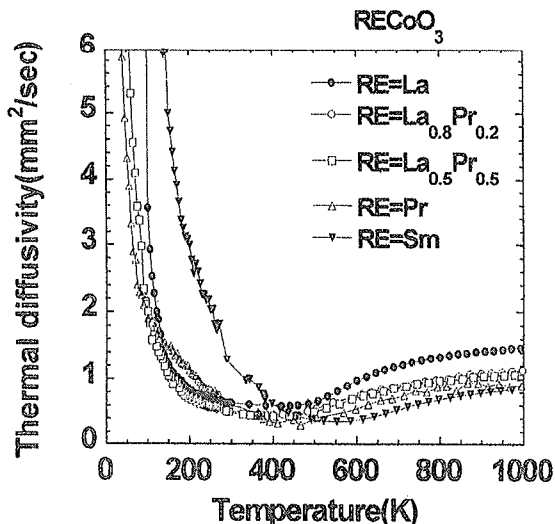


図5 $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0,0.2,0.5,1$) と SmCoO_3 の熱拡散率の温度依存性