

Pr_{1-x}Ca_xCoO₃系酸化物の金属絶縁体転移と格子異常

平成 16 年度入学 25 番 藤代研究室 佐々木寛子

1. 序論

ペロブスカイト型RECoO₃(RE=希土類元素, Y)は、3価のCoイオンのスピン状態変化に伴う興味深い現象を示すことから、多くの研究がある。Co³⁺イオンは温度上昇とともに低スピン(LS)状態から中間スピン(IS)状態、高スピン(HS)状態へのスピン状態転移を示す。これは、状態間の電子エネルギー差 δE が小さいことを意味し、 δE を変化させることによって状態をコントロールすることができる。例えば、RE³⁺のイオン半径の減少とともにスピン状態転移温度が上昇する。また、Pr_{1-x}Ca_xCoO₃系は、温度低下とともにCo³⁺イオンのIS状態からLS状態へのスピン状態転移に関連した、金属絶縁体転移(MI転移)が立方ペロブスカイト型Co酸化物系の中で唯一起こる系であることが知られている。このMI転移が起こるにはPrとCaが必要だと報告されているが、なぜPrとCaが必要なのか、またMI転移の起源が何であるかということは明らかにされていない。そこで本研究では、Pr_{1-x}Ca_xCoO₃系のMI転移温度近傍における格子の変化を明らかにし、MI転移の起源を調べるために、Prサイトを様々な元素(R'=Gd, Y, Nd)で置換した試料(Pr_{1-y}R'_y)_{1-x}Ca_xCoO₃を作製し、物性を評価した。

2. 試料作製方法

本実験に用いる試料(Pr_{1-y}R'_y)_{1-x}Ca_xCoO₃(R'=Gd, Y, Nd)は固相反応法により作製した。目的の組成となるよう原料粉を秤量し、自動乳鉢で30分間混合した後、空气中1000°Cで24時間仮焼きをした。仮焼きした粉を粉碎し、自動乳鉢で30分間混合したものを20mmφのダイスに入れ、一軸プレス機でペレット状に加圧・成型した後、酸素中1200°Cで48時間焼結し、試料を作製した。

3. 実験方法

粉末X線回折法を用いて、試料が単相になっているか、また仕込み通りに置換されているかどうかを調べた。電気抵抗率の測定は10Kから300Kまでの範囲で直流四端子法を用いた。(Pr_{1-y}Gd_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO₃の試料については、熱伝導率と熱起電力は定常熱流法で同時に測定し、熱拡散率は任意加熱法で測定した。また熱収縮はストレインゲージ法で測定した。SQUID磁束測定装置を用いて印加磁場0.1Tで磁化を測定した。

4. 結果と考察

図1に(Pr_{1-y}Gd_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO₃の電気抵抗率 ρ の温度依存性を示す。y=0, 0.1の試料ではMI転移はなく、y=0.125でMI転移が現れた。転移温度はGd置換量yの増加とともに上昇し、同時に転移は不明瞭になる。MI転移を示す試料ではヒステリシスが存在し、coolingよりもheatingの方が転移温度は高い。また、MI転移温度より高温側では ρ の絶対値がcoolingよりもheatingの方が大きくなり、一致しない試料もあった。(Pr_{1-y}Y_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO₃でも同様のMI転移を示したが、(Pr_{1-y}Nd_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO₃では全y範囲においてMI転移を示さなかった。

図2に(Pr_{1-y}Gd_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO₃の磁化Mの温度依存性のMI転移温度近傍の拡大図を示す。MI転移を示す試料は、磁化Mが温度低下とともにMI転移温度近傍で急激に減少する。これは温度低下とともにCo³⁺イオンがIS状態からLS状態へとスピン状態が変化する一次転移を経るということを示す。yの増加とともに転移は不明瞭になり、 ρ の結果とよく一致する。

図3に(Pr_{1-y}Gd_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO₃の熱伝導率 κ の温度依存性を示す。y=0.175, 0.2はそれぞれ零点を5mW/cmKずつずらしてある。温度低下に伴い κ も単調に減少し、MI転移温度近傍で飛びや折れ曲がりを示した後、その後温度低下とともに増大する。これは温度低下に伴い、

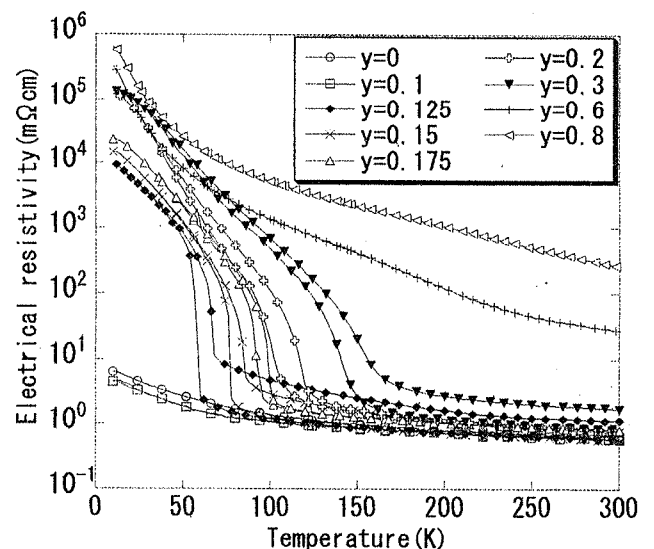


図1 (Pr_{1-y}Gd_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO₃の電気抵抗率

Co³⁺イオンがフォノンを散乱するIS状態(ヤーンテラーイオン)からフォノンを散乱しないLS状態へ転移しκが持ち上げられるためである。同時に測定した熱起電力Sは正の値で、温度低下とともにMI転移温度近傍で突然増大する。また、熱拡散率αはMI転移温度近傍で一旦減少した後、温度低下とともに増大する。

図4に(Pri_{1-y}Gdy)_{0.7}Ca_{0.3}CoO₃の300Kを基準とした熱収縮dL/L(300K)の温度依存性を示す。MI転移温度近傍で急激な収縮があり、yの増加とともに収縮も大きくなる。これは他のペロブスカイト型酸化物で観測される変化量に比べてかなり大きい。

図5に各試料のMI転移温度T_{MI}をトレランス因子に対してプロットした(Pri_{1-y}R'y)_{1-x}Ca_xCoO₃系の相図を示す。この相図ではMI転移があるものはxの値(x=0.2, 0.3, 0.4)ごとに分けると、それぞれ1本のラインのような範囲に存在している。しかし、R'=Ndの場合はMI転移が起こると予想される範囲内の試料でもMI転移がなく、これは例外ではないかと考えられる。MI転移が起こると予想される範囲内の試料ではPrサイトをNdで置換する際にPrの量が他の試料に比べて少ないため、MI転移が起こるにはPrとCaが必要と言われているのとの関係があるのかもしれない。一方、各試料のT_{MI}を平均二乗偏差σ²に対してプロットした相図ではT_{MI}とσ²の間に明確な相関は見られなかった。

5. まとめ

(Pri_{1-y}R'y)_{1-x}Ca_xCoO₃はR'=Gd, x=0.3の場合、y=0.125でMI転移が現れ、置換量yの増加とともに転移が緩やかになり、MI転移温度は高くなる。またR'=Yの場合もMI転移が現れたが、R'=Ndの場合はMI転移を示さなかった。R'=NdではMI転移が観測されなかったことと、置換量yを増やすと転移が穏やかになるのはPrの量が少なくなるためだと考えられる。熱伝導率は温度低下とともにMI転移温度近傍で飛びや折れ曲がりを示し、その後増大する。これは温度低下に伴いCo³⁺イオンがフォノンを散乱するIS状態からフォノンを散乱しないLS状態へと転移し、フォノン散乱が減少するためと考えられる。MI転移温度近傍では急激な収縮が観測され、その後温度低下に伴い転移が見られない試料と同様に穏やかに収縮する。置換量yの増加とともに収縮は大きくなる。電気抵抗率の値がMI転移温度より高温側で一致しないのは、格子の大きさの変化が大きいためクラックが形成するためと考えられる。各試料のMI転移温度をトレランス因子に対してプロットすると、各xに対して1本のライン上に存在しているを見出すことができる。

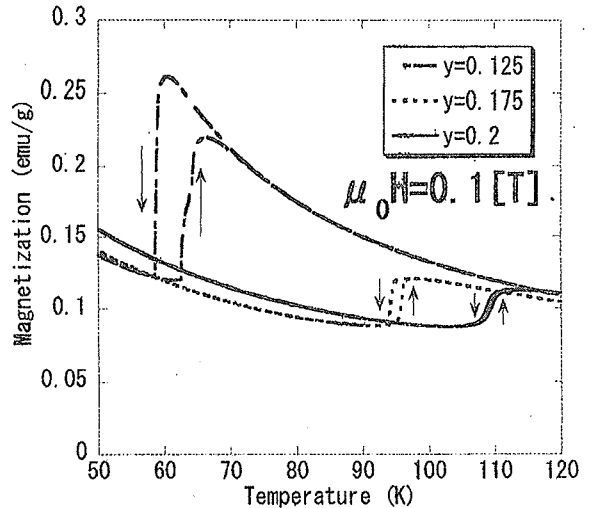


図2 (Pri_{1-y}Gdy)_{0.7}Ca_{0.3}CoO₃の磁化

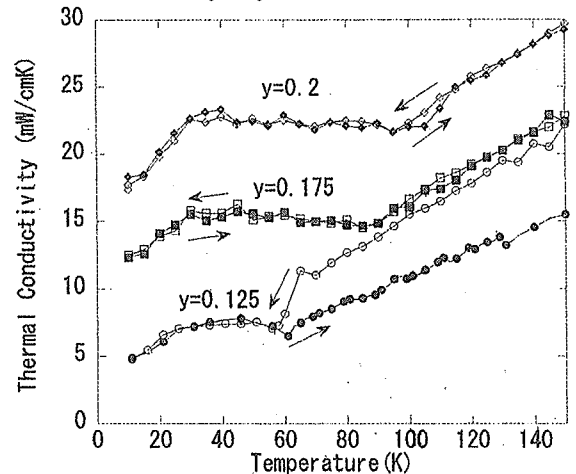


図3 (Pri_{1-y}Gdy)_{0.7}Ca_{0.3}CoO₃の熱伝導率

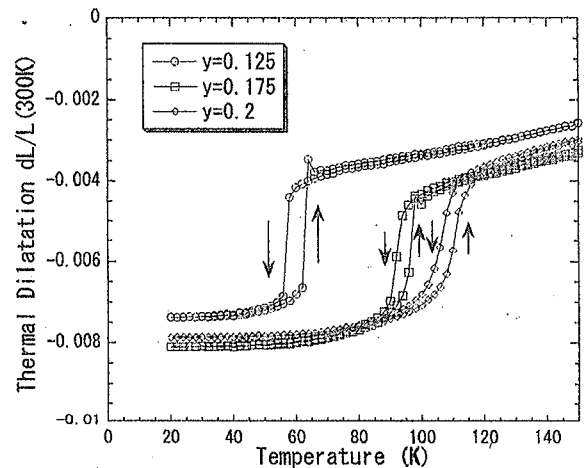


図4 (Pri_{1-y}Gdy)_{0.7}Ca_{0.3}CoO₃の熱収縮

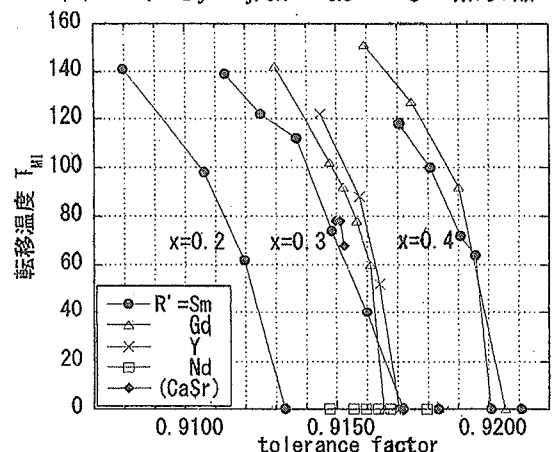


図5 (Pri_{1-y}R'y)_{1-x}Ca_xCoO₃系の相図