

1. はじめに

$RE_{1-x}Ca_xCoO_3$ (RE= Rare Earth) は 3 価の Co イオンのスピン状態が温度と共に変化することが知られている。その中でも $Pr_{1-x}Ca_xCoO_3$ や $(Pr_{1-x}Sm_x)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ においては、温度低下に伴って Co^{3+} イオンの中間スピン状態 (IS) から低スピン状態 (LS) への転移による金属絶縁体 (MI) 転移が観測されている。これまでこれらの系における MI 転移近傍の磁化、電気抵抗、熱起電力などは報告されているが、格子系の異常に関する報告は少ない。また、MI 転移には構成元素として Pr と Ca が必要不可欠であると報告されているが、限られた範囲でのみしか検討がされていなかった。そこで本研究では $(Pr_{1-y}R'_y)_{1-x}Ca_xCoO_3$ (R' = Rare Earth, Y) の R' の種類や R', Ca の置換量 X, Y を様々に変化させた焼結体を作製し、物性を系統的に測定することで MI 転移近傍における格子の変化について検討し、MI 転移の起源を調べるために、トランスファクター t や平均二乗偏差 σ^2 との関係について考察した。

2. 実験方法

試料は一般的な固相反応法で作製した。目的とする試料の組成となるように原料粉を秤量し、乳鉢で 30 分間よく混合した後、空气中 $1000^\circ C$ で 24 時間仮焼きをした。仮焼きした原料粉を乳鉢で 30 分間よく混合し、ペレット状にプレスして、酸素中 $1200^\circ C$ で 48 時間焼結を行い試料を作製した。作製した試料は X 線回折を用いて単相を確認した後、電気抵抗率 ρ は直流四端子法、磁化 M は SQUID 磁束測定装置を用いて、印加磁場 $H=0.1, 0.5 T$ で測定した。熱伝導率 κ は定常熱流法、熱拡散率 α は任意加熱法、熱収縮 $dL/L(300K)$ はストレインゲージ法を用いて測定した。

3. 実験結果

Fig.1 に $(Pr_{1-y}Sm_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ の電気抵抗率の温度依存性を示す。Y=0.0, 0.1 の試料は MI 転移がなく、Y=0.2 で MI 転移が現れた。この MI 転移は置換量 Y が増加するに伴って緩やかになることがわかる。(Ca を Sr で 1%~5% 置換した試料では、置換量増加に伴って転移が緩やかになり、Y=0.1 の振舞いに近づいていった。これは MI 転移には Ca が必要であることを示す。) MI 転移はヒステリシスを示し、転移温度 T_{MI} より高温 ($T > T_{MI}$) では cooling と heating で ρ の値が一致しない試料 (Y=0.2~0.5) もあった。この不一致は転移が鋭い試料ほど大きかった。これらの振舞いは $R'=Gd, Y$ や X=0.2, 0.4 でも観測された。しかし、 $R'=Nd$ を置換した試料では全ての Y の範囲において MI 転移は観測されなかった。

また、MI 転移が観測された試料は測定を繰り返すごとに ρ の絶対値が増大することを観測した。

Fig.2 に $H=0.1 T$ で測定した $(Pr_{1-y}Sm_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ の磁化 M の温度依存性を示す。Y ≥ 0.2 の試料では、M が温度低下に伴い T_{MI} 近傍で突然減少し、その後温度低下に伴って増大する。これは温度低下に伴い Co^{3+} イオンが IS 状態から LS 状態へとスピン状態が変化することを示している。置換量 Y が増加すると転移は緩やかになり、これは ρ の結果と一致している。それとは異なり、MI 転移が観測された試料は、何度測定を繰り返しても M の値が大きくなることはなかった。この点及び ρ の $T > T_{MI}$ では cooling と heating で ρ の値が一致しない点より、 T_{MI} を横切ることにより試料内部にクラックが発生していると考えられる。また、5T の外部磁場を印加した場合

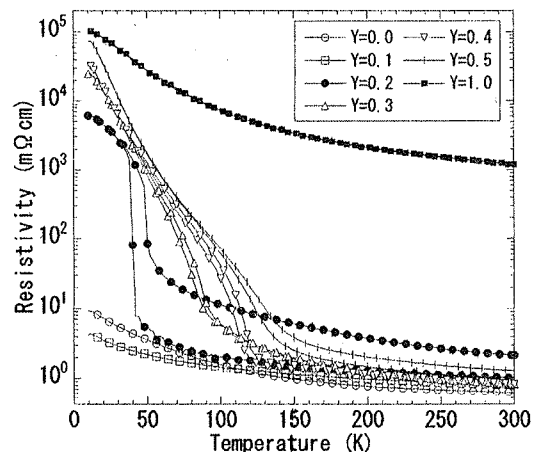


Fig.1 $(Pr_{1-y}Sm_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ の

電気抵抗率の温度依存性

も T_{MI} はほとんど変化しなかった。これらは $R'=Gd$ でも確認している。

Fig.3 に $(Pr_{1-Y}Sm_Y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ ($Y=0.2, 0.3$) の熱伝導率 κ の温度依存性を示す。 T_{MI} (それぞれ 45K, 90K) 近傍で κ は一旦減少後、温度の低下とともに増大傾向を示す。これは、温度低下に伴って Co^{3+} がフォノンを散乱する Jahn-Teller (IS) イオンから non Jahn-Teller (LS) イオンへと転移し、 T_{MI} 以下でフォノン散乱が減少するためと考えられる。また、熱拡散率 α は T_{MI} 近傍で一旦減少し、その後温度低下に伴って増大する。これは $\kappa = C\alpha$ (C : 比熱) の関係と κ の結果より解釈できる。

Fig.4 に $(Pr_{1-Y}Sm_Y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ の 300K を基準にした熱収縮 $dL/L(300K)$ の温度依存性を示す。 T_{MI} 近傍で急激な収縮が観測された。転移温度での熱収縮は他の ABO_3 系酸化物で観測される変化量よりかなり大きく、置換量 Y の増加とともに大きくなる傾向がある。

Fig.5 に本研究室の試料を含め、作製した全ての $(Pr_{1-Y}R'_Y)_{1-X}Ca_XCoO_3$ 試料について、 T_{MI} をトレランスファクター t に対してプロットした相図を示す。プロット点は各 X に対してひとつのライン上にあることがわかる。 $R'=Nd$ では t は MI 転移を示す範囲にあるが、転移を示さなかったことから例外であるといえる。これは、この t の範囲中では、Pr に対する Nd の比率が他の試料よりも多いため MI 転移を示さなかったと考えられる。以上のこと及び Ca を Sr で置換した試料での ρ 振舞いを考えると、MI 転移には Pr と Ca が必要であるということが言える。 T_{MI} を平均二乗偏差に対してプロットした相図では σ^2 が大きくなると T_{MI} も大きくなる振舞いが見られた。

4. まとめ

$(Pr_{1-Y}R'_Y)_{1-X}Ca_XCoO_3$ の $R'=Sm$ では $Y=0.2\sim 0.5$ で MI 転移が観測された。置換量 Y の増加に伴い T_{MI} は上昇し、転移は緩やかになる。 κ は T_{MI} 近傍で一旦急な減少を示し、その後温度低下に伴い増大する。温度低下に伴い Co^{3+} がフォノンに散乱する Jahn-Teller (IS) イオンから non Jahn-Teller (LS) イオンへと転移し、フォノン散乱が減少するためと考えられる。 T_{MI} 近傍で急激な収縮が見られ、その後温度低下に伴い緩やかに収縮する。この急激な収縮のために試料内にクラックが発生し、これが ρ 測定は $T > T_{MI}$ で cooling と heating で ρ の値が一致しない理由である。また、MI 転移には Pr, Ca が必要であり、トレランスファクターを用いることで MI 転移を整理することが出来た。

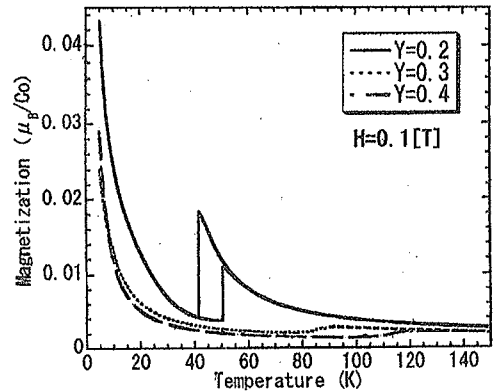


Fig.2 $(Pr_{1-Y}Sm_Y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ の

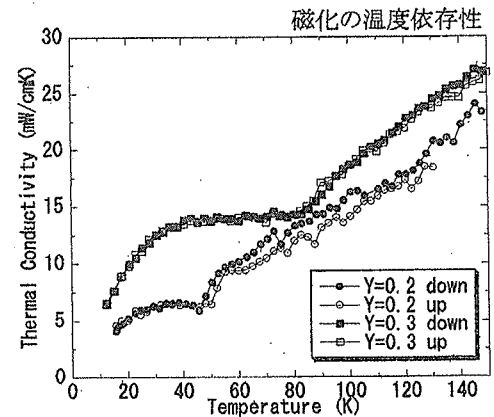


Fig.3 $(Pr_{1-Y}Sm_Y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ (Y=0.2, 0.3) の

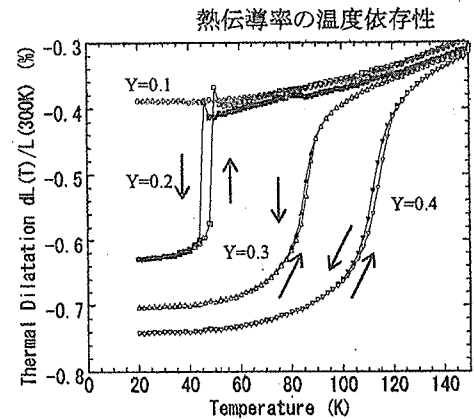


Fig.4 $(Pr_{1-Y}Sm_Y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ (Y=0.2, 0.3) の

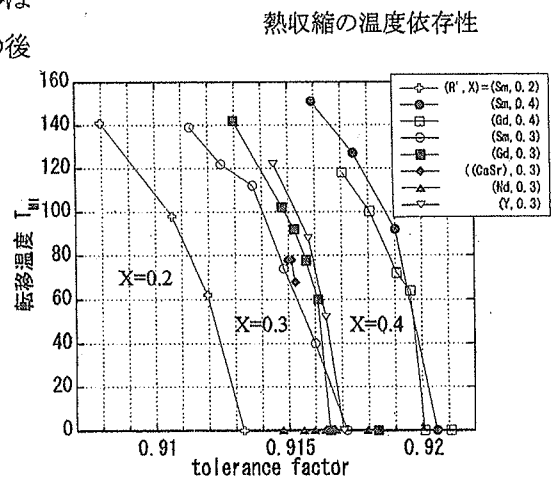


Fig.5 $(Pr_{1-Y}R'_Y)_{1-X}Ca_XCoO_3$ の相図