

(Pr_{1-y}Y_y)_{1-x}Ca_xCoO₃系の金属絶縁体転移とスピン状態転移

No.21206012 藤代研究室 小川 悟

1.序論

ペロブスカイト型 RECoO₃(RE=希土類元素, Y)は、Co³⁺イオンのスピン状態転移に関連した興味深い現象を示すため様々な研究が行われてきた。Co³⁺イオンは温度上昇に伴い低スピン(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、各状態間の電子エネルギー差 δE が小さいことを示し、結晶格子を歪ませ δE を変化させることによってスピン状態を制御することができることを意味する。また、Pr_{1-x}Ca_xCoO₃系はスピン状態転移と同時に金属絶縁体(M-I)転移が立方ペロブスカイト型 RECoO₃の中で唯一起こる系であることが知られている。この系では M-I 転移温度(T_{M-I})以下で大きな体積収縮に伴う Co-O-Co 結合角度の減少が観測されている。そこで、本研究室では Pr_{1-x}Ca_xCoO₃系の Pr サイトを R'(=Gd, Sm, Nd, Y)で置換し格子を歪ませたことによる M-I 転移への影響を調査してきた。しかし、T_{M-I}と置換 R'イオンの半径との関係は、まだ議論の余地があり (Pr_{1-y}R'_y)_{1-x}Ca_xCoO₃系の M-I 転移に対する置換効果を解明するために、様々な R'イオン及び x と y において、より体系的な調査が必要である。また、置換イオンの磁性による M-I 転移への影響を無くすために置換イオンは非磁性の必要がある。そこで本研究では Pr サイトを Y で置換した (Pr_{1-y}Y_y)_{1-x}Ca_xCoO₃ 系の詳細について実験的に明らかにした。

2.試料作製方法

本実験に用いる多結晶試料は、固相反応法で作製した。原料粉を秤量し自動乳鉢で 30 分混合した後、空气中 1000°C で 24 時間仮焼きした。その後、粉碎し自動乳鉢で 30 分混合した仮焼粉を 20mmφ のダイスに入れ、一軸プレス機で加圧、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

構造解析は粉末 X 線回折法で行い、斜方晶の単相であることがわかった。電気抵抗率は一般的な直流四端子法で 10K-300K の範囲で測定した。磁化は SQUID 磁束計を用いて印加磁場 0.1T で測定した。

4.結果と考察

図 1 に (Pr_{1-y}Y_y)_{0.6}Ca_{0.4}CoO₃ の電気抵抗率 ρ の温度依存性を示す。y=0.08~0.12 の試料は、温度低下に伴う電気抵抗率 ρ の急激な上昇が観測されたため M-I 転移があると考えられる。y=0, 0.6 の試料では、このような上昇が観測されないため M-I 転移はないと考えられる。dlog ρ /dT が最大値をとる温度として定義される T_{M-I} は Y 置換量 y の増加に伴い高温側へ移動する。これまでの結果から、Co³⁺のスピン状態は T_{M-I} より高温側では IS 状態、低温側では LS 状態であると考えられる。y=0.08 の試料において T_{M-I} 以上の電気抵抗率 ρ の絶対値が cooling よりも heating の方が一桁ほど大きくなり、一致しなかった。これは、M-I 転移付近で大きな体積変化があり、それによって試料内にクラックが形成されるためであると考えられる。

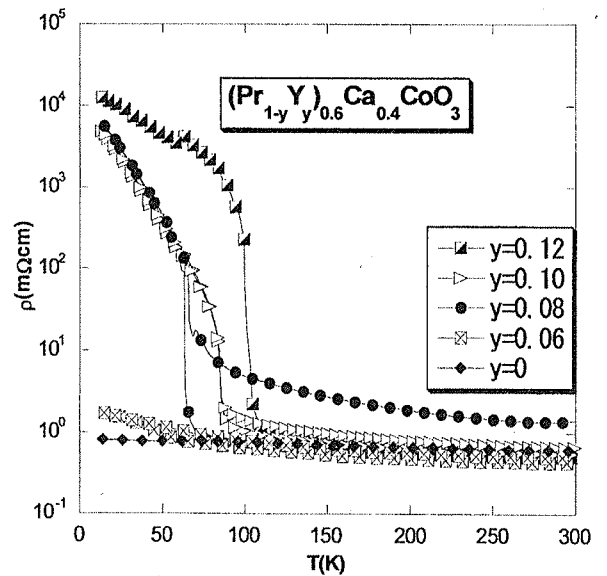


図 1 (Pr_{1-y}Y_y)_{0.6}Ca_{0.4}CoO₃ の電気抵抗率

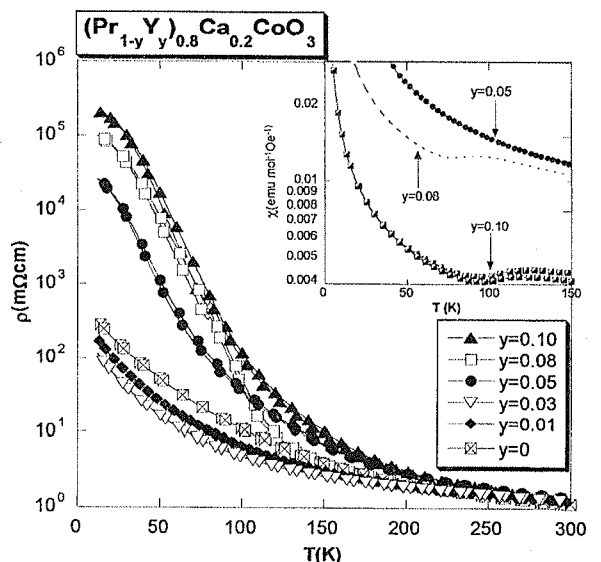


図 2 (Pr_{1-y}Y_y)_{0.8}Ca_{0.2}CoO₃ の電気抵抗率

図2に $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ の電気抵抗率 ρ の温度依存性を示す。この系では温度低下に伴う電気抵抗率 ρ の上昇がブロードであるため M-I 転移の判断が困難である。磁化測定をしたところ $y=0.08$ 以上の試料において T_{MI} 付近で磁化の減少が観測されたため、スピン状態転移が存在すると考えられる。 $y=0\sim 0.05$ の試料においても電気抵抗率 ρ の上昇が見られるが、磁化の減少が観測されないため、スピン状態転移はないと考えられる。また、スピン状態転移を示すものは T_{MI} 付近で小さなヒステリシスが存在し cooling よりも heating の方が電気抵抗率 ρ の絶対値は高かった。

図3に $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$ の電気抵抗率 ρ の温度依存性を示す。 $y=0.04\sim 0.15$ の範囲において M-I 転移が観測された。 T_{MI} は y の増加とともに上昇し、同時に転移は不明瞭になる。この系においても T_{MI} よりも高温側でヒステリシスが観測された。

図4に $y=0.10$ に固定した場合の電気抵抗率 ρ の x 依存性を示す。Ca 置換量 x の増加に伴い電気抵抗率 ρ の絶対値は低下した。これは、Ca 置換量 x の増加によって試料にホールがドーピングされ、電荷キャリアが増加したことにより電気抵抗率 ρ が低下したと考えられる。また、 $x=0.2\sim 0.4$ の試料において Ca 置換量 x の増加に伴い T_{MI} が低下した。

図5に各試料の T_{MI} をトレランス因子 Γ_t に対してプロットした $(\text{Pr}_{1-y}\text{R}'_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 系の相図を示す。各 x に対して Γ_t の増加に伴い T_{MI} は単調に低下した。 $\text{R}'=\text{Nd}$ を除いて Ca 置換量 x の増加に伴い Γ_t のプロットは右へシフトした。

5.まとめ

$(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 系は $x=0.2$ では $y=0.08$ 、 $x=0.4$ では $y=0.08$ 、 $x=0.5$ では $y=0.04$ 以上で M-I 転移が現れる。 $x=0.2$ の試料の M-I 転移は非常に緩やかな転移として現れる。そのため M-I 転移によるヒステリシスが小さい。 $x=0.4$ の試料では $x=0.2$ よりも M-I 転移がシャープに現れるため M-I 転移によるクラックが形成されやすくヒステリシスが大きい。各試料の T_{MI} をトレランス因子 Γ_t に対してプロットすると、他の $(\text{Pr}_{1-y}\text{R}'_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 系 ($\text{R}'=\text{Nd}, \text{Gd}, \text{Sm}$) と同じように各 $x(=0.2, 0.4)$ に対して 1本のライン上に存在していることが分かった。また、 $x=0.5$ の試料においても同様に T_{MI} とトレランス因子 Γ_t の間には相関があり 1本のライン上に存在していると見なすことができる。

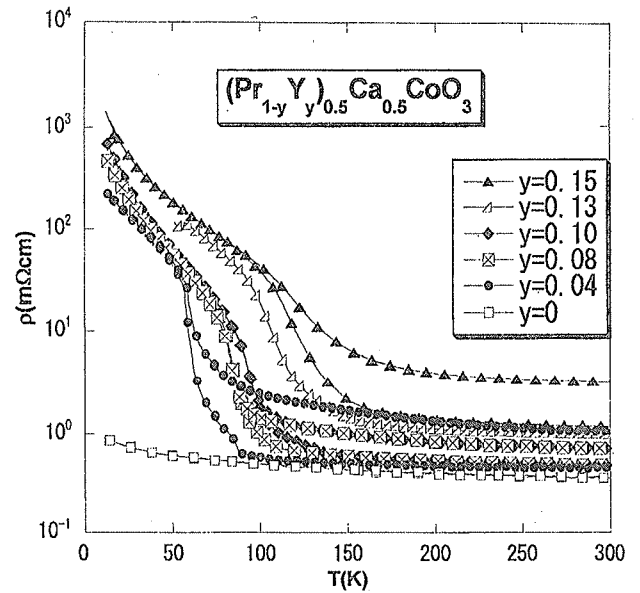


図3 $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$ の電気抵抗率

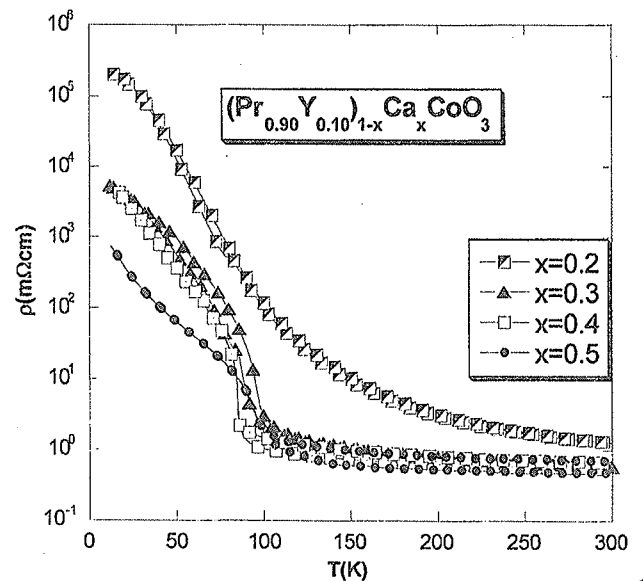


図4 電気抵抗率 ρ の x 依存性

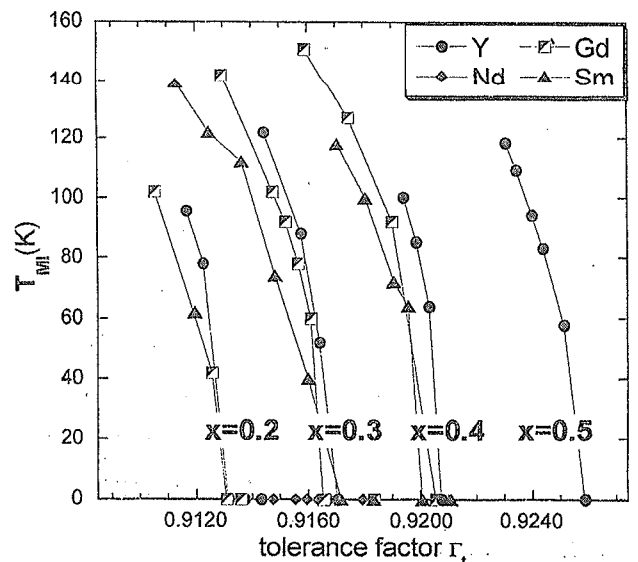


図5 $(\text{Pr}_{1-y}\text{R}'_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 系の相図