

LaCoO₃系酸化物におけるCoイオンのスピン転移とフォノン散乱

平成19年度入学 23207013 藤代研究室 松田 寛之

1. 序論

LaCoO₃の熱伝導率は30K付近に異常なピークを持つ。このピークの起源はCo³⁺イオンが温度の上昇とともに低スピン状態(LS)からJahn-Teller活性型である中間スピン状態(IS)又は高スピン状態(HS)へ転移することによるフォノン散乱が原因と考えられている。La-siteをイオン半径の小さなREイオンで置換すると、LS状態が低温で安定化されることが知られているが、それに対応した熱伝導率の継続的な変化は報告されていない。また、La_{1-x}Sr_xCoO₃においてCo⁴⁺の導入が熱伝導率のピークを急激に低減させることは知られているが、Co²⁺が熱伝導率に及ぼす影響も調べられていない。そこで本研究では以下の2つの項目を主な目的として研究を行った。

(1) LaCoO₃のLa-siteをLa³⁺(1.216Å)よりイオン半径の小さいNd³⁺(1.163Å), Y³⁺(1.075Å), Lu³⁺(1.032Å)で置換し、熱伝導率 κ , 熱膨張dL/L, 非磁性のY³⁺, Lu³⁺についてはスピン転移温度の変化が直接測定できる磁化Mの測定結果から、 κ のピークの起源とCo³⁺のスピン転移の関係を調べる。

(2) LaCoO₃のLa-site, Co-siteへの4価イオン(Sn⁴⁺, Zr⁴⁺, Ce⁴⁺)の置換や酸素欠陥 δ の導入によりCo²⁺(LS)を導入し、フォノン散乱にどのように影響するか調べる。

2. 実験方法

試料は固相反応法を用いて(La_{1-x}M_x)CoO₃ (M=Nd, Y, Lu), La(Co_{1-x}M_x)O₃ (M=Sn, Zr), (La_{1-x}M_x)CoO₃ (M=Ce, Sn)を空气中1400°Cで作製した。酸素欠陥はAr雰囲気中でアニールすることで導入した。相の同定には粉末X線回折, 熱伝導率 κ の測定は定常熱流法, 熱膨張dL/L(20K)の測定はストレインゲージ法を用い, 磁化Mの測定はSQUID磁束計を用いて行った。

3. 結果と考察

3-1. (La_{1-x}M_x)CoO₃ (M=Nd, Y, Lu)

Fig.1に(La_{1-x}Nd_x)CoO₃の熱伝導率の温度依存性を示す。(La_{1-x}Nd_x)CoO₃の熱伝導率の30K付近のピークはxの増加とともに低減し、ピークを示す温度は高温側へとシフトした。ピークの低減は、元素置換による格子の歪みの導入によるフォノン散乱の増大の影響と考えられる。ピークを示す温度が高温側へシフトしたのはLa³⁺(1.216Å)をNd³⁺(1.163Å)で置換したことでLSが安定化したことによる変化と考えられる。報告によるとCo³⁺のイオン半径は0.545Å(LS), 0.56Å(IS), 0.61Å(HS)のようにスピン状態によりイオン半径が異なり、その変化は熱膨張dL/Lにも表れる。(La_{1-x}Nd_x)CoO₃の熱膨張はxの増加とともに傾きの変化する温度が高温側へとシフトする。LSが安定化した影響はこのことから確かめられるが、磁化MにはNd³⁺の磁化の影響も現れるため磁化からは確認できない。そこで、非磁性のY(1.075Å),

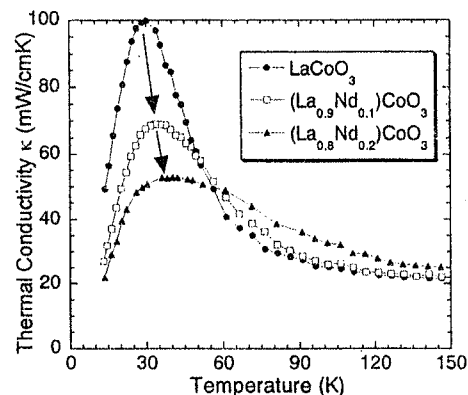


Fig.1 (La_{1-x}Nd_x)CoO₃の熱伝導率の温度依存性

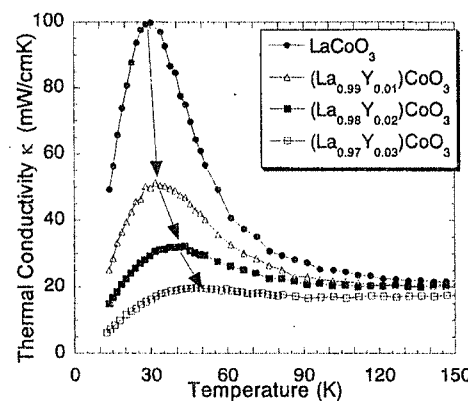


Fig.2 (La_{1-x}Y_x)CoO₃の熱伝導率の温度依存性

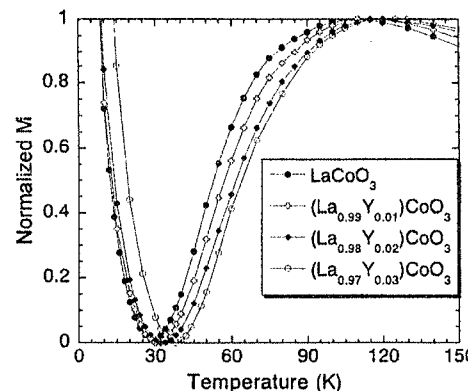


Fig.3 (La_{1-x}Y_x)CoO₃の規格化した磁化の温度依存性

Lu(1.032Å)を La-site に置換することで Nd 置換と同様のスピン転移温度の高温側へのシフトが磁化 M でも確認できるかを調べた。

Fig.2 に $(La_{1-x}Y_x)CoO_3$ の熱伝導率の温度依存性を示す。Y 置換により熱伝導率のピークは低減し、ピークを示す温度は高温側へシフトする。熱膨張についても傾きの変化する温度が高温側へとシフトした。Fig.3 に $(La_{1-x}Y_x)CoO_3$ の規格化した磁化の温度依存性を示す。磁化は Co^{3+} のLSからIS(orHS)へのスピン転移により増大する。Y 置換によって極小値を示す温度、すなわち LS→IS(orHS)のスピン転移の開始温度は高温側へとシフトすることが分かった。Lu 置換試料においても同様の振る舞いが確認できた。このことから $LaCoO_3$ の熱伝導率のピークの起源はLS→IS(orHS)のスピン転移によるものでありLa-siteのイオン半径が小さくなることでLSが安定化することを確かめることができた。

3-2. Co^{2+} の導入

Fig.4 に $La(Co_{1-x}M_x)O_3$ (M=Sn, Zr)の熱伝導率の温度依存性を示す。Co-site への Sn^{4+} , Zr^{4+} の置換による Co^{2+} の導入では、全ての試料で x の増加とともに熱伝導率のピークは低減したが、Fig.5 に示す過去の研究の2価イオン(Sr^{2+} , Ni^{2+})置換による Co^{4+} の導入よりもピークの低減は少なかった。このピークの低減は Jahn-Teller 活性型である Co^{2+} (LS)の導入によるフォノン散乱の影響が考えられる。20K 付近での磁化が x の増加とともに増大しており、これはFig.6 に示すように $La(Co_{0.99}Sn_{0.01})O_3$ と $La(Co_{0.99}Zr_{0.01})O_3$ の磁化で値が Co^{2+} の導入量が同じ試料ではほぼ一致する。これらのことから磁化の増大は Co^{2+} の磁化が Co^{3+} の磁化とともに現れているためと考えられる。

同様に La-site への Ce^{4+} , Sn^{4+} の置換でも Co^{2+} の導入を試みた。Co-site への置換と同様に熱伝導率のピークは置換とともに低減し、磁化は 20K 付近で増大した。計算上 $La(Co_{0.99}Sn_{0.01})O_3$ と $La(Co_{0.99}Zr_{0.01})O_3$ と Co^{2+} の導入量が近い(約2%) $(La_{0.99}Sn_{0.01})CoO_3$ の磁化はFig.6 に示すようにほぼ一致した。

$LaCoO_3$ をArで還元処理し、還元時間(24h, 48h)と冷却(炉冷, 液体窒素)の方法を変えて酸素欠損の導入を試みた。熱伝導率のピークは各試料とも低減が見られた。48h還元処理した試料は還元前後の重量変化から $\delta = 0.01$ 程度の酸素欠陥が導入されたと計算できる。これは計算上La-siteへの $x=0.02$ 置換と同等の Co^{2+} を導入できるはずだが、Fig.6のように磁化の増大は元素置換した試料に比べると僅かだった。

4. 結論

$LaCoO_3$ のLa-siteをイオン半径の小さい元素で置換した全ての試料で熱伝導率のピークは低減し、ピークを示す温度と熱膨張の傾きの変化する温度は置換量の増加とともに高温側へとシフトした。非磁性のY, Luを置換した試料の磁化についても置換にともなうスピン転移温度の上昇が見られたことで、La-siteのイオン半径の減少がLSの安定化することと $LaCoO_3$ の熱伝導率の起源がスピン転移であることが確かめられた。

Co^{2+} の導入では、全ての試料で Co^{4+} ほどではないが Co^{2+} の導入とともに熱伝導率のピークの減少が確認できた。このピークの低減は Co^{2+} によるJahn-Teller歪みがフォノンを散乱したためだと考えられる。

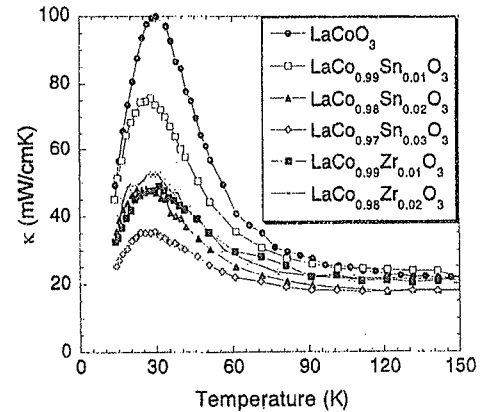


Fig.4 $La(Co_{1-x}M_x)O_3$ (M=Sn, Zr)の熱伝導率の温度依存性

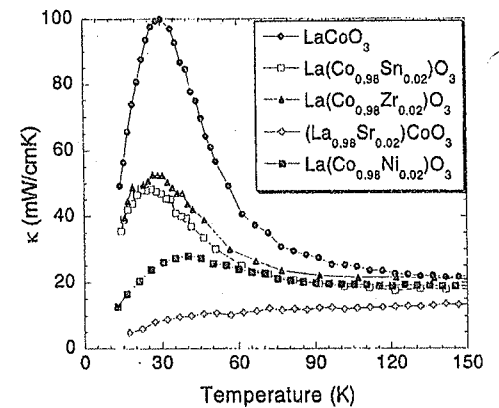


Fig.5 Co^{2+} , Co^{4+} を導入した試料の熱伝導率の温度依存性

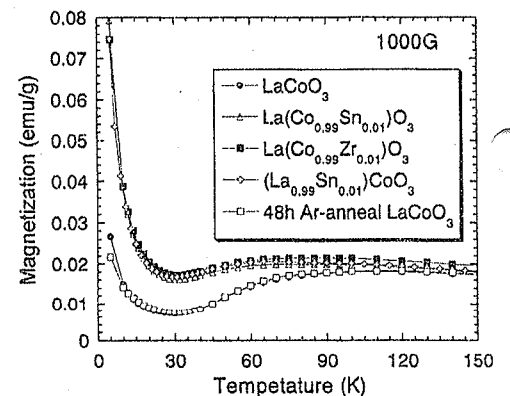


Fig.6 Co^{2+} を導入した試料の磁化