

Pr_{1-x}Ca_xCoO₃系の金属-絶縁体転移とスピン状態転移の共存

23208006 藤代研究室 佐々木寛子

1. 序論

ペロブスカイト型 Pr_{1-x}Ca_xCoO₃系酸化物において、Co³⁺の低スピン状態(LS; $t_{2g}^6 e_g^0, S=0$)から中間スピン状態(IS; $t_{2g}^5 e_g^1, S=1$)または高スピン状態(HS; $t_{2g}^4 e_g^2, S=2$)へのスピン状態(SS)転移と同時に金属-絶縁体(M-I)転移が起こることが知られている。これまで (Pr_{1-y}RE_y)_{1-x}Ca_xCoO₃ (RE=Gd, Sm, Y, Nd) を作製し、M-I 転移温度 T_{M-I} をトレランス因子 T や A サイト平均イオン半径 $\langle r_A \rangle$ 、平均二乗偏差 σ^2 (A サイトランダムネス) のパラメータを用いて整理し、RE=Nd において M-I 転移が観測されない理由や T_{M-I} の変化を調べてきた。 σ^2 の増加に伴い T_{M-I} が上昇することがわかったが、Fujita らは A サイトランダムネスの増加は T_{M-I} を低下させると報告しており、我々の結果と矛盾している。そこで本研究では、A サイトランダムネスが T_{M-I} に対する影響を明らかにする。また (Pr_{1-y}Nd_y)_{1-x}Ca_xCoO₃ において M-I 転移を示さない理由を A サイトランダムネスが小さいためと考え、M-I 転移の発生にはある程度 A サイトランダムネスが大きい必要があると提案した。この確証を得るために、Nd を置換した場合の T_{M-I} に対する影響と σ^2 の関係についてさらに明らかにする。

2. 試料作製方法

(Pr_{1-y}RE_y)_{1-x}Ca_xCoO₃ 焼結体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を確認した。電気抵抗率 ρ の測定は 10-300K の範囲で直流四端子法を用いて測定を行った。磁化測定は SQUID 磁束測定装置を用いて印加磁場 0.1T で行った。

4. 結果及び考察

作製した試料は X 線回折パターンより不純物がなく、全て斜方晶 ($Pbmn$) 単相であることを確認した。

M-I 転移を示す (Pr_{1-y}Gd_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO₃ の A サイトを Nd で置換した試料を作製した。Pr 量を固定した試料 (Pr_{0.8}Gd_{0.2-z}Nd_z)_{0.7}Ca_{0.3}CoO₃ の電気抵抗率 ρ の温度依存性を Fig. 1 に示す。Nd 置換量 z の増加に伴い M-I 転移はシャープになり、 T_{M-I} は低下した。 $z=0.10$ の置換で転移は消えた。これは Nd 置換量 z が増加すると Gd 量が減少するためだと考えられる。 $z=0.09, 0.10$ の磁化 M の温度依存性を Fig. 1 の挿入図に示す。 ρ において M-I 転移が観測されなかった $z=0.10$ では、 M は温度低下に伴いキュリー則に従い単調に増加した。 $z=0.09$ では、 M は T_{M-I} で急激に減少するが、この M の振る舞いは温度低下に伴う Co³⁺ の IS (又は HS) 状態から LS 状態への SS 転移を示しており、M-I 転移と SS 転移は同時に起こることがわかる。Fig. 2 に Gd 量を固定した試料 (Pr_{0.8-z}Gd_{0.2}Nd_z)_{0.7}Ca_{0.3}CoO₃ の電気抵抗率 ρ の温度依存性を示す。 $z=0.05, 0.10$ の場合は T_{M-I} はほぼ変化しないが、 $z=0.20$ 以上では置換量 z の増加に伴い M-I 転移がブロードになっていき、転移は消えた。

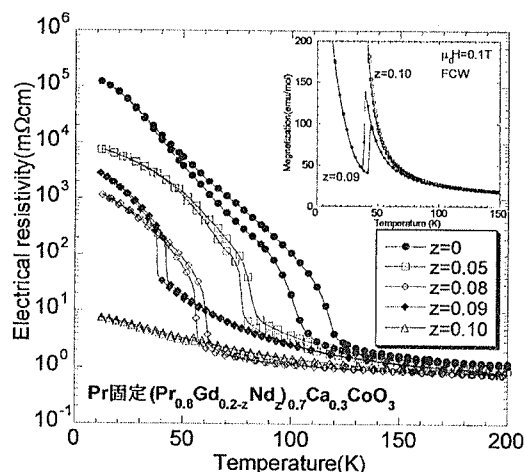


Fig. 1 (Pr_{0.8}Gd_{0.2-z}Nd_z)_{0.7}Ca_{0.3}CoO₃ の電気抵抗率 ρ の温度依存性

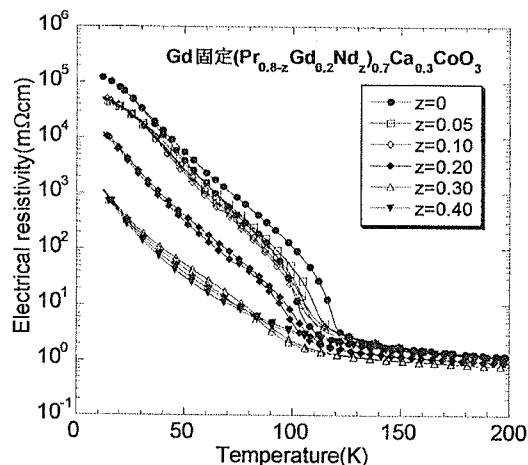


Fig. 2 (Pr_{0.8-z}Gd_{0.2}Nd_z)_{0.7}Ca_{0.3}CoO₃ の電気抵抗率 ρ の温度依存性

これは Nd 置換量 z を増加させると、M-I 転移が起こるのに必要不可欠であると報告されている Pr の量が少なくなるためと考えられる。Fig. 3 に Pr 固定試料と Gd 固定試料の cooling 過程での T_{M-I} と平均二乗偏差 σ^2 (A サイトランダムネス) の関係を示す。Pr 固定試料のプロットは RE=Gd のプロットとほぼ一致している。Nd 置換量 z が増加しても Nd^{3+} は Pr^{3+} とイオン半径が同程度であるため A サイトランダムネスへの影響は小さいが、 z の増加に伴う Gd 量の減少は A サイトランダムネスの値を大きく変化させる。従ってプロットがほぼ一致しているのは、Gd 量の変化によるものである。一方、Gd 固定試料の T_{M-I} はほとんど変化していない。これは Gd 量を固定しているため、 Pr^{3+} とイオン半径が同程度の Nd^{3+} の置換量を変化させても A サイトランダムネスにはあまり変化がないためである。

Fig. 4 に $(Pr_{0.8}Gd_{0.2}La_{0.05}Y_{0.03})_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ の電気抵抗率 ρ の温度依存性を示す。これは $(Pr_{0.8}Gd_{0.12}Nd_{0.08})_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ と A サイト平均イオン半径 $\langle r_A \rangle$ 、トレランス因子 Γ_t は同じにして、A サイトランダムネスのみを増加させた試料である。A サイトランダムネスを増加させると M-I 転移はブロードになり、 T_{M-I} は上昇した。

Fig. 5 に $(Pr_{0.95-z}La_{0.05}Y_z)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ の電気抵抗率 ρ の温度依存性を示す。これは M-I 転移が観測されない $(Pr_{1-y}Nd_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ と $\langle r_A \rangle$ 、 Γ_t をほぼ同じにして、A サイトランダムネスのみを増加させた試料である。A サイトランダムネスを増加させると、 $y=0.10$ 以上で M-I 転移を示し、A サイトランダムネスの増加に伴い T_{M-I} は上昇した。従って、M-I 転移が起こるためには A サイトランダムネスがある程度大きい必要がある。

Pr^{3+} よりイオン半径の大きい La^{3+} を置換した $(Pr_{1-y}La_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ では $y=0.2-0.5$ で温度低下に伴い ρ は穏やかに増加し、M-I 転移は示さなかった。この試料は M-I 転移を示す σ^2 の値と同程度であるにも関わらず、M-I 転移を示さない。この理由は、 Γ_t により定義される格子歪みが小さいことや $\langle r_A \rangle$ が M-I 転移を示すべき値から大きく離れているためと考えられる。

5. 結論

M-I 転移を示す $(Pr_{1-y}Gd_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ の A サイトを Nd 置換した場合、M-I 転移は観測された。従って $(Pr_{1-y}Nd_y)_{1-x}Ca_xCoO_3$ において M-I 転移が観測されないのは Nd イオンの特異性のためではなく、A サイトランダムネスが小さいからである。 Γ_t 、 $\langle r_A \rangle$ の値が同じ場合、A サイトランダムネスを増加させると T_{M-I} は上昇することを明らかにした。これは Fujita らの報告とは逆の結果である。

また M-I 転移を示さない試料と Γ_t 、 $\langle r_A \rangle$ はほぼ同じであっても、A サイトランダムネスを増加させると M-I 転移は観測されたので、M-I 転移が起こるためには A サイトランダムネスがある程度大きい必要があることが明らかとなった。

M-I 転移が観測されると予測される σ^2 の値でも、 Γ_t により定義される格子歪みが小さく、 $\langle r_A \rangle$ が M-I 転移を示すべき値から大きく離れていると M-I 転移は観測されなかった。従って Pr-Ca-Co-O 系の金属絶縁体-スピン状態転移の発生には適切な Γ_t 、 $\langle r_A \rangle$ 、 σ^2 の値が必要であることを明らかにした。

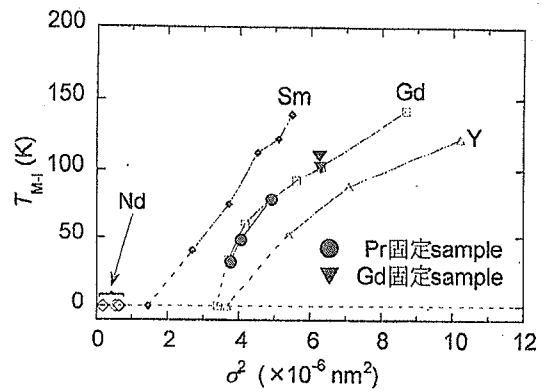


Fig. 3 $(Pr_{1-y}RE_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ の M-I 転移温度 T_{M-I} と平均二乗偏差 σ^2 の関係

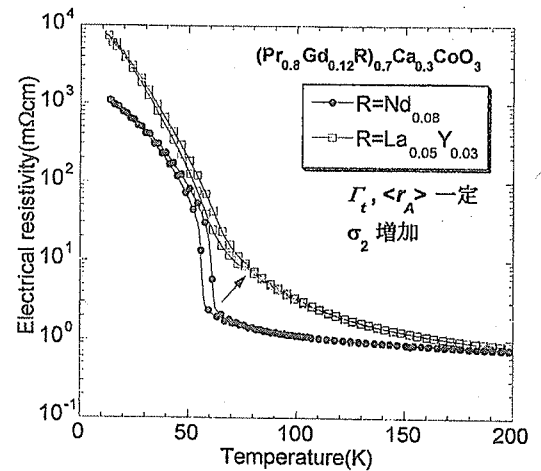


Fig. 4 $(Pr_{0.8}Gd_{0.12}R)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ の電気抵抗率 ρ の温度依存性

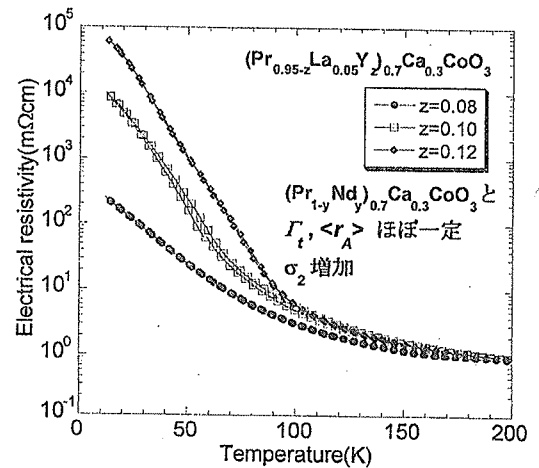


Fig. 5 $(Pr_{0.95-z}La_{0.05}Y_z)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ の電気抵抗率 ρ の温度依存性