

Pr を含まない $RE_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ 系における金属絶縁体転移現象の探索

平成 19 年度入学 21207047 藤代研究室 古森健太

1. 序論

ペロブスカイト型 $RECoO_3$ (RE =希土類元素, Y) は、 Co イオンのスピン状態(SS)転移に関連した興味深い現象を示すため、多くの研究がなされてきた。 $Pr_{1-x}Ca_xCoO_3$ 系は、SS 転移と同時に不連続な金属-絶縁体(MI)転移が起こる系であることが知られている。現時点で MI 転移は格子の歪みとの相関が明らかになっているが、 $(Pr_{1-y}RE_y)_{1-x}Ca_xCoO_3$ における MI 転移発現の決定的な要因は明らかになっていない。最近の電子構造計算の結果から転移温度 T_{MI} 以下で Pr イオンが Pr^{3+} と Pr^{4+} の間で価数シフトしているという提案がされた。室温では Pr^{3+} と Co 混合価 (Co^{3+} , Co^{4+}) の状態であるが、低温で Pr^{3+} から Pr^{4+} への価数シフトが起こり低スピン状態の Co^{3+} の割合が増加することで MI 転移が誘起される。また $(Pr_{1-y}Y_y)_{1-x}Ca_xCoO_3$ における極低温比熱測定の結果より、低温領域における Pr^{4+} の存在が間接的に証明された。このことから、本研究では MI 転移と Pr イオンサイトの価数変化との関わりを調査するために、Pr と同様な価数変化を起こす可能性のある Tb (Tb^{3+} , Tb^{4+}) を Pr の代わりに置換した試料における MI 転移の有無を調査した。特に ABO_3 における A サイトの平均イオン半径 (r_A) を MI 転移の起こった試料と同程度にするために、Tb サイトに La, Y を置換した $(La_{1-y-z}Y_yTb_z)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ 系について報告する。

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 分混合した後仮焼き粉を 20 mm ϕ のダイスに入れ一軸プレス機で加圧、成形した後、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、試料が斜方晶単相であるか確認した。電気抵抗率は一般的な直流四端子法で 10 K-300 K の範囲で測定した。

4. 結果と考察

図 1 に r_A と A サイトを構成する元素の半径の違いによるランダムネスを示す平均二乗偏差 $\sigma^2 (= \sum y_i r_i^2 - \langle r_A \rangle^2)$ 、

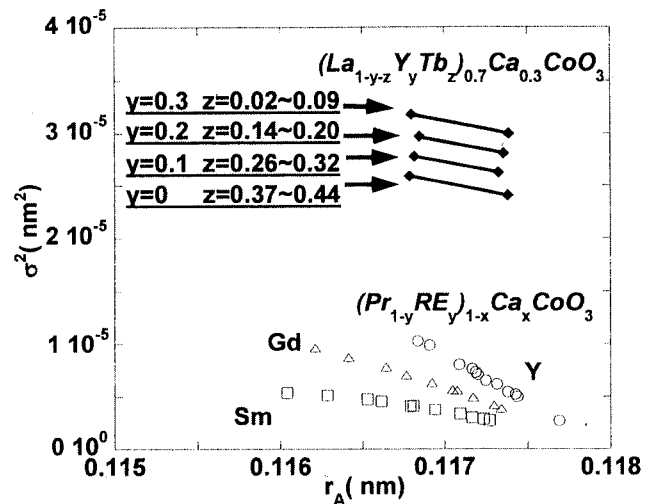


図 1 r_A - σ^2 相図

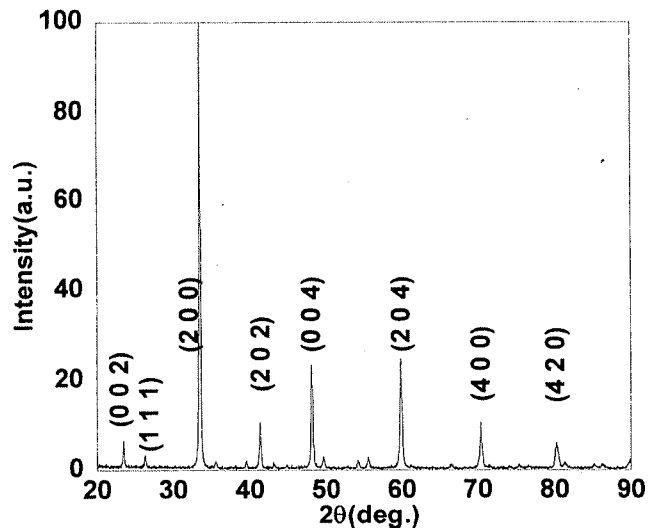


図 2 $(La_{0.58}Y_{0.1}Tb_{0.32})_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ の XRD パターン

y_i : 各 A サイトイオンの割合, r_i : 各イオン半径) の関係を示す。これまでの研究で $(\text{Pr}_{1-y}\text{RE}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 系で転移が現れた点をオープンプロットで示し、本研究で作製した試料をクローズプロットとしている。今回作製した試料の σ^2 はこれまで MI 転移が確認された $(\text{Pr}_{1-y}\text{RE}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 系よりも数倍大きいことが分かる。Tb は Pr イオンと比較して r_A が非常に小さいために r_A の大きな La を入れて r_A を制御している。この結果 Ca に対して r_A の大きな La と、小さな Tb, Y が A サイトを占めるため σ^2 は大きくなっている。

図 2 に $(\text{La}_{1-y-z}\text{Y}_y\text{Tb}_z)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y=0.1, z=0.32$) の試料の XRD パターンを示す。X 線回折のピークを研究室の過去のデータと比較した結果、この試料は単相の斜方晶結晶であることが分かった。他のサンプルも同様に単相が得られた。

図 3 に $r_A=0.116$ (nm) に制御した $(\text{La}_{1-y-z}\text{Y}_y\text{Tb}_z)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ 系における電気抵抗率 ρ の温度依存性を示す。4 つの試料において $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 系に見られるような急激な電気抵抗率の上昇は観測されなかったため、これらの試料において MI 転移はないと考えられる。 $y=0.1$ 以外の試料は全温度範囲で半導体的である。また σ^2 の増加に従い抵抗率の絶対値が高くなっていることが分かる ($y=0$ を除く)。

図 4 に $r_A=0.117$ (nm) に制御した $(\text{La}_{1-y-z}\text{Y}_y\text{Tb}_z)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ 系における電気抵抗率の温度依存性を示す。こちらの 4 つの試料においても急激な電気抵抗率の上昇は観測されなかった。また、 $r_A=0.116$ (nm) に制御した試料と同様に半導体的であり、電気抵抗率の絶対値は σ^2 の増加に従って高くなる。

5.まとめ

本研究では MI 転移と Pr イオンサイトの価数変化との関わりを調査するために Pr と同様な価数変化を起こす可能性のある Tb ($\text{Tb}^{3+}, \text{Tb}^{4+}$) を Pr の代わりに置換した試料における MI 転移の有無を調査した。その結果作製した $(\text{La}_{1-y-z}\text{Y}_y\text{Tb}_z)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ 系全ての試料において MI 転移は観測されなかった。しかし、それぞれの試料の電気抵抗率測定の結果から σ^2 が大きくなるにつれて抵抗率の絶対値も大きくなった。

作製した試料の σ^2 は、La と Ca の r_A の差によるものであるが、これまでに MI 転移が確認されている $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 系では Pr と Ca の r_A は近い値であり、このため σ^2 は小さかった。本研究室における過去の研究では、 σ^2 が小さいと MI 転移が起こらないことが確認されており、 σ^2 はある程度大きい必要があると報告している。MI 転移が発現する σ^2 の範囲が存在し、今回の系はその範囲を超えていた可能性がある。

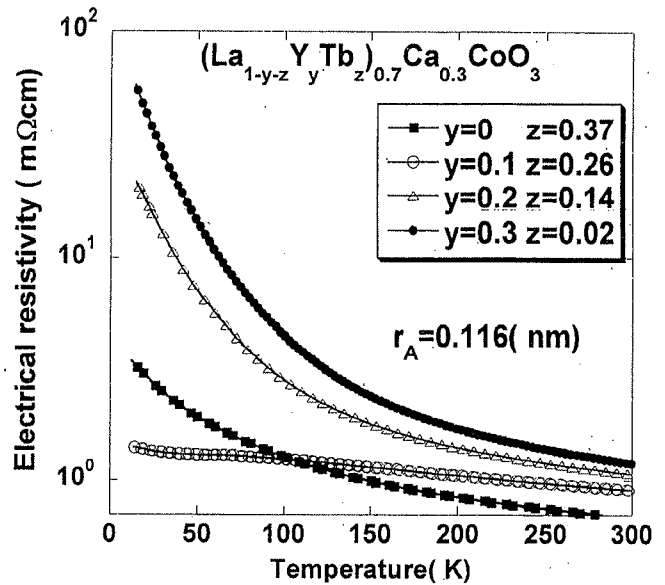


図 3 $(\text{La}_{1-y-z}\text{Y}_y\text{Tb}_z)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ 系の電気抵抗

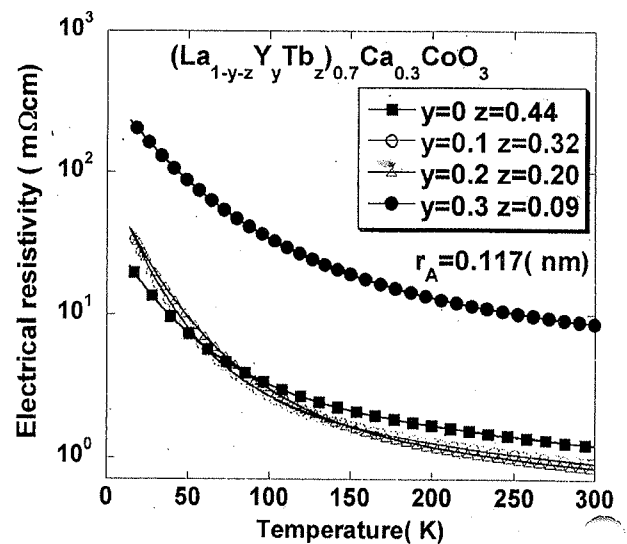


図 4 $(\text{La}_{1-y-z}\text{Y}_y\text{Tb}_z)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ 系の電気抵抗率