

1. Introduction

ペロブスカイト型コバルト酸化物 $R\text{CoO}_3$ 系は温度上昇に伴って、低スピン状態から中間スピンまたは高スピン状態へのスピントロニック転移が起こる。なかでも、 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$ が 90K 付近で金属 - 絶縁体(MI)転移とスピン状態(SS)転移が同時に現れるため、特に関心を集めている。さらに Pr サイトに RE (=rare earth elements)を置換した試料でも $0.2 \leq x \leq 0.5$ で MI-SS 転移がみられることが報告されている。また、松田らによって Pr-Ca 系において常圧では MI 転移が現れなかった試料が、圧力をかけることによって格子間距離に変化が生じ転移が現れ始め、圧力上昇に伴って転移温度が上昇することが報告されている。本研究では第一にこれまで研究されてきた Y, Gd, Sm を置換した Pr-Ca 系との A サイト平均イオン半径 r_A と MI-SS 転移温度の関係を考察するために Tb を置換した試料の物性評価を行った。第二に薄膜化に伴う格子歪みによる疑似的な圧力効果により MI-SS 転移の変化が得られるかを検討するために、マグネトロンスパッタ法による Pr-Ca 系薄膜試料の作製と物性評価を行った。

2. Experiments

Pr_6O_{11} , Tb_4O_7 または Y_2O_3 , CaCO_3 , Co_3O_4 の混合粉を 1000°C で 12h 仮焼きした後、酸素雰囲気中で 1200°C で 48 時間焼結し試料を作製した。 $(\text{Pr}_{0.85}\text{Y}_{0.15})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ 薄膜試料は、焼結体を粉砕して作製した粉末ターゲットを用いてマグネトロンスパッタ法により作製した。基板は MgO 単結晶と SrTiO_3 単結晶を用い、Ar 雰囲気種々の基板温度 (20°C , 220°C) でスパッタ蒸着させた。その後、酸素雰囲気種々の温度で熱処理を行った。作製した試料は、粉末 X 線回折装置を用い結晶性を評価した。 $10 \sim 300\text{K}$ の温度範囲で SQUID 装置を用い磁化率を測定した。また、直流四端子法で $10 \sim 300\text{K}$ の温度範囲で電気抵抗率を測定した。

3. Experimental Results and Discussion

(1) Tb 置換試料の作製と評価

図 1 に $(\text{Pr}_{1-y}\text{Tb}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ の $10\text{K} \sim 300\text{K}$ での電気抵抗率の温度依存性を示す。これまで藤代研究室で研究されてきた Pr-Ca 系の転移温度と r_A の関係から、 $r_A = 1.1137\text{\AA}$ である Tb 置換量 $y=0.05$ の試料で MI 転移が現れ始めることが予想されたが、 $r_A = 1.1014\text{\AA}$ である $y=0.1$ 試料で 68K のときに初めてシャープな MI 転移が確認できた。 $y=0.2, 0.3$ ($r_A = 1.10768\text{\AA}, 1.0522\text{\AA}$) 試料についてもそれぞれ 139K, 173K で転移が確認でき、 r_A の減少とともにブロードな転移となった。

図 2 に $(\text{Pr}_{1-y}\text{Tb}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ の $10\text{K} \sim 200\text{K}$ での磁化

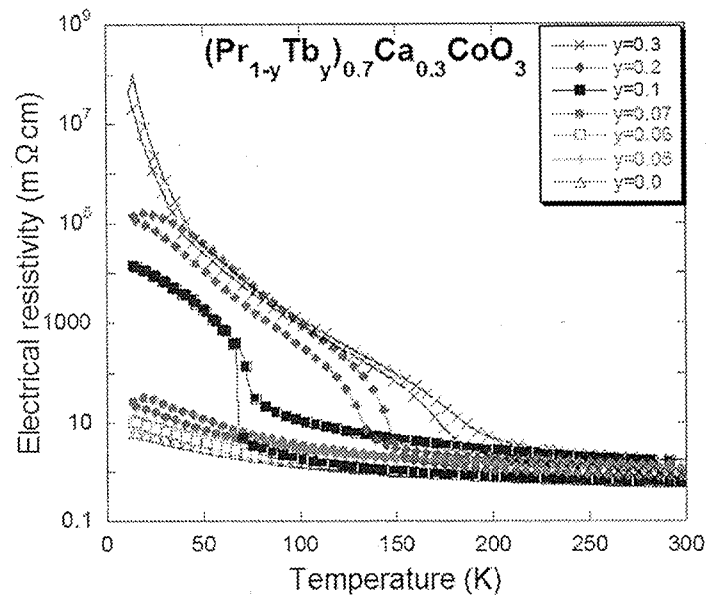


図 1 $(\text{Pr}_{1-y}\text{Tb}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ 系の電気抵抗率の温度依存性

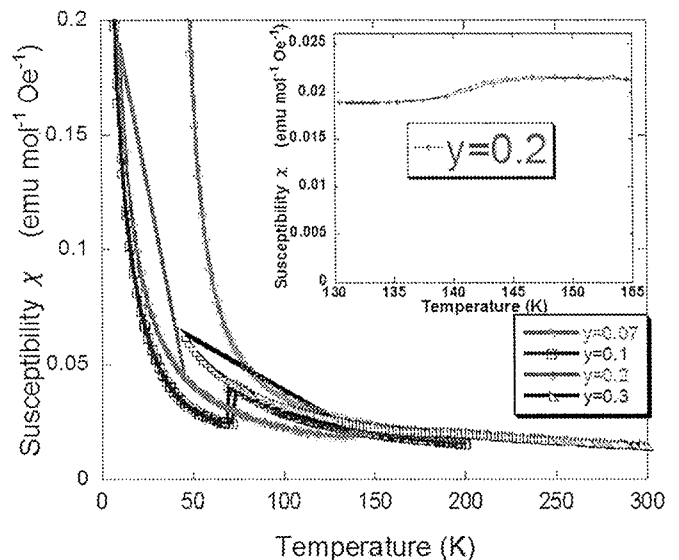


図 2 $(\text{Pr}_{1-y}\text{Tb}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ 系の磁化率の温度依存性

率の温度依存性を示す。挿入図は $y=0.2$ 試料の拡大図である。印加磁場 0.1T (ZFC) で、 $y=0.1, 0.2$ 試料ともに電気抵抗率測定で観察された転移温度で SS 転移が確認できた。電気抵抗率測定では $y=0.3$ 試料は 172K で MI 転移が観察されたが、磁化率測定では SS 転移は観察されなかった。

(2) スパッタ薄膜の作製と評価

図 3 に基板温度 220°C で 2 時間スパッタ蒸着させた $(\text{Pr}_{0.85}\text{Y}_{0.15})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ 薄膜試料の X 線回折の測定結果を示す。 $2\theta \approx 39^\circ, 42^\circ$ のピークは MgO 基板のピークである。熱処理をしない薄膜はアモルファスであったが、酸素雰囲気中 600°C で熱処理したときにはじめて結晶化し多結晶膜であることが確認された。基板温度 20°C で 1 時間スパッタ蒸着させた薄膜は 800°C で初めて結晶化したので、蒸着させるときの基板温度が結晶化温度に影響を与えることが分かった。しかし、1100°C まで熱処理すると $(\text{Pr}_{0.85}\text{Y}_{0.15})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ のピークが消え、 Pr_2O_3 のピークが現れた。これは、熱処理温度を高くしすぎたために結晶化していた膜が熱分解したためと考えられる。熱処理の最適温度は一番強くピークが現れた 700°C とし電気抵抗率測定、磁化率測定用の試料は 700°C で 2 時間熱処理した薄膜を用いた。

図 4 に $(\text{Pr}_{0.85}\text{Y}_{0.15})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ 薄膜試料の電気抵抗率測定の結果を示す。また、焼結体試料に比べ電気抵抗率が 300K で 3~4 桁高く、MgO 基板と SrTiO_3 基板による電気抵抗率の違いも見られた。この組成の焼結体試料は 126K 付近で MI 転移が現れ始めるが、今回薄膜試料の電気抵抗率測定では転移を確認することができなかった。熱処理時間が短いことや、基板温度も低かったことなどが転移を確認できない原因と考えられる。

4. Conclusion

$(\text{Pr}_{1-y}\text{Tb}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ 焼結体試料は $y=0.1$ のときに電気抵抗率測定から、68K でシャープな MI 転移が観察され、置換量 y の増大とともに MI 転移温度が上昇した。磁化率測定から電気抵抗率測定と同じ温度で SS 転移が確認できたが、 $y=0.3$ の試料では SS 転移は確認できなかった。 $(\text{Pr}_{1-y}\text{Tb}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ 試料は Y、Gd、Sm を置換した Pr-Ca 系と比較すると初めて現れる転移温度が高くなった。 $(\text{Pr}_{0.85}\text{Y}_{0.15})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ 薄膜試料は基板温度 20°C でスパッタ蒸着させた場合には酸素雰囲気中 800°C で熱処理して初めて多結晶化が確認され、基板温度 220°C でスパッタ蒸着させたときには 600°C で熱処理して初めて多結晶化が確認された。また、酸素雰囲気中 700°C で二時間熱処理した薄膜試料は電気抵抗率測定の結果から MI 転移は確認できなかった。

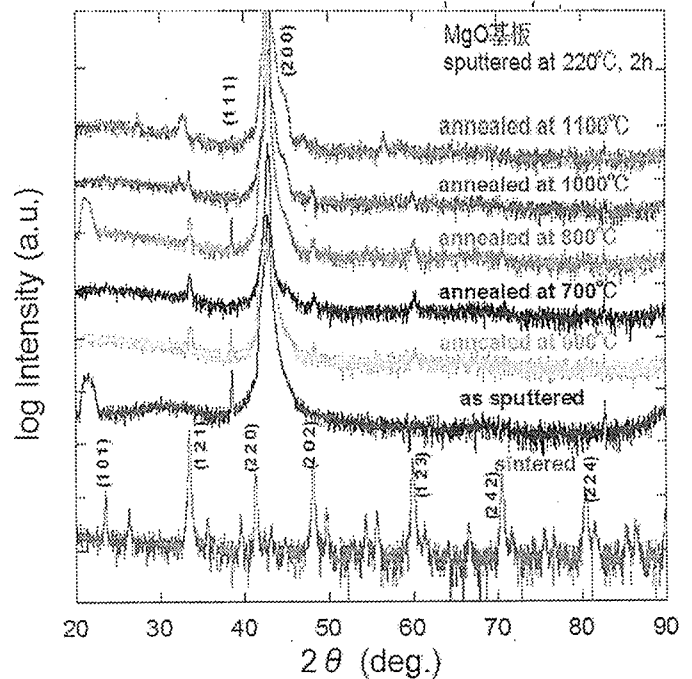


図 3 $(\text{Pr}_{0.85}\text{Y}_{0.15})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ 薄膜の XRD パターン

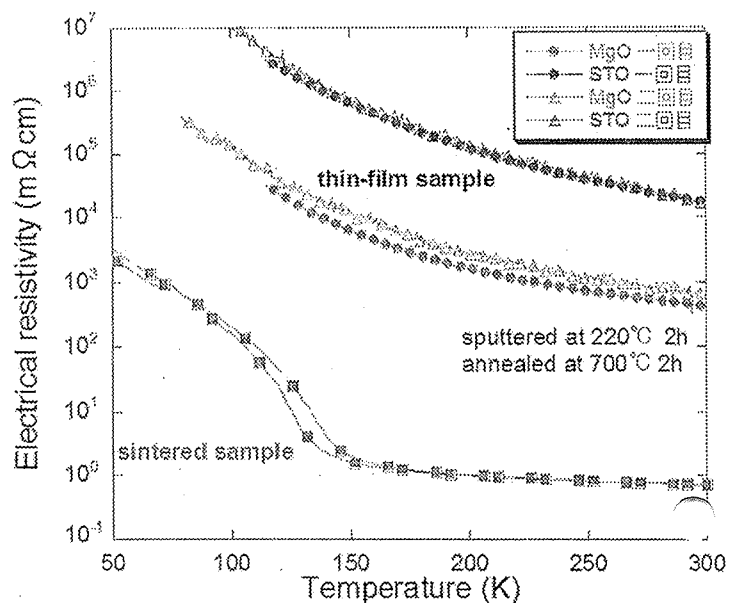


図 4 $(\text{Pr}_{0.85}\text{Y}_{0.15})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ 薄膜の電気抵抗率の温度依存性