

# Pr-Ca-Co-O 系酸化物の金属絶縁体転移における Pr イオンの価数シフト

No.22210006 藤代研究室 小川 悟

## 1. 序論

$\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  系は温度に依存した非常にシャープな金属・絶縁体(M-I)転移を示す [1]。この電気伝導の急激な変化は、 $\text{Co}^{3+}$  イオンが高温域の遍歴中間スピン (IS) [ $t_{2g}^5 e_g^1$ ,  $S=1/2$ ] 状態から、低温域の局在低スピン (LS) [ $t_{2g}^6$ ,  $S=0$ ] 状態に変化する事に起因していると解釈された。最近、 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$  に対する電子状態の理論計算から、Co イオンが転移温度  $T_{MI}$  以下で混合  $\text{Co}^{3.5+}$  状態から  $\text{Co}^{3.0+}$  へ変化し、それと同時に Pr イオンが  $\text{Pr}^{3+}$  から  $\text{Pr}^{4+}$  へ価数変化するという予測がされた [2]。  $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  系における極低温比熱測定より、 $T_{MI}$  以下の低温域におけるクラマースイオンである  $\text{Pr}^{4+}$  イオンの存在がショットキーピークの発現を通して示唆された [3]。

本研究では、M-I 転移に付随した Pr イオンの価数変化を直接確認することを目的とする。上記の極低温比熱測定で用いた  $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$  の M-I 転移前後における X 線吸収スペクトルを測定し、吸収端近傍構造 (XANES) の解析を通して Pr イオンの価数変化の有無を調査した。 Fig. 1. にこの系の電気抵抗率、磁化率の温度依存性を示す。

## 2. 実験方法

本研究で用いた多結晶試料は固相反応法で作製した。Air 中  $1000^\circ\text{C}$ , 24h 仮焼き後、 $\text{O}_2$  気流中  $1200^\circ\text{C}$ , 48h 本焼結した。XAFS 測定に適した試料濃度にするために試料粉末と窒化ホウ素 (BN) 粉末を適量混合し  $\phi 7\text{mm}$ , 厚さ  $0.5\text{mm}$  のペレット状に成形した。

Pr- $L_{III}$  XANES スペクトルは SPring-8 の BL01B1 ビームラインで透過法を用いて測定された。ビームの単色化には Si (111)2 結晶モノクロメーターを用い  $5640\sim 6520\text{eV}$  のエネルギー一域、 $T=8\sim 300\text{K}$  の範囲で測定した。

## 3. 結果と考察

Fig. 2. に  $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$  ( $y=0.075$ ) の Pr- $L_{III}$  XANES スペクトルの温度依存性を示す。Pr- $L_{III}$  edge の2つのピークは Pr イオンの内殻電子が 2p 軌道から 5d 軌道へ励起することに起因し、ピーク A (5966eV) とピーク B1 (5979eV) は各々  $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{4+}$  の存在を示唆する。300K におけるスペクトルはピーク A の寄与が大きく B1 成分が殆ど現れていないため Pr イオンの大半が  $\text{Pr}^{3+}$  状態であるといえる。しかし、温度低下に伴いピーク A

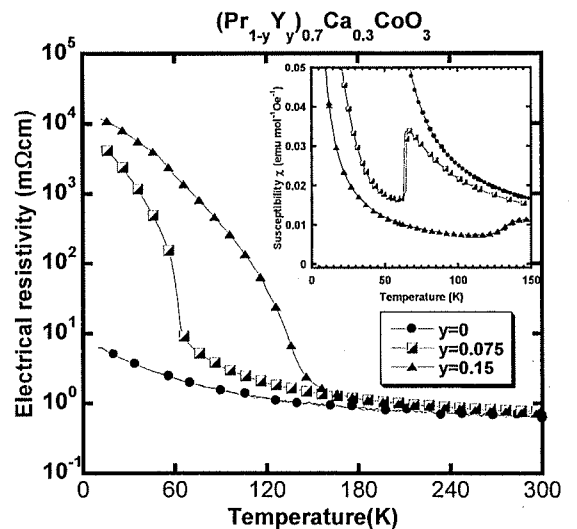


Fig. 1.  $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$  の

電気抵抗率、磁化率の温度依存性

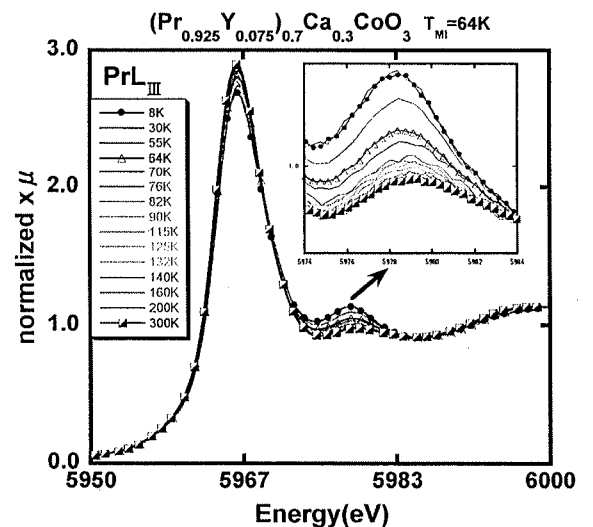


Fig. 2.  $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$  ( $y=0.075$ ) の

Pr- $L_{III}$  XANES スペクトルの温度依存性

の強度は減少していき、転移温度  $T_{MI}=64K$  付近で急激に減少した。これと同時にピーク B1 の強度が増加し、ピーク A の高エネルギー側(5969eV)に新たなピーク B2 成分が生じ始めた。ピーク B1 と B2 は  $Pr^{4+}$  の存在を示唆し、各々  $4f^1$ ,  $4f^2L$  構造をとる(L:配位子軌道上のホール)。

$y=0.15$  についても同様な XANES スペクトルの温度依存性が観測された(Fig.3.)。これらの結果は、転移温度  $T_{MI}$  以下で Pr イオンが +3 状態から +4 状態へ変化していることを示唆する。

Pr 価数変化の定量的な解析をするために XANES スペクトルのフィッティング解析を行った。  $Pr^{3+}$  成分のピーク A ( $4f^2$ ) と  $Pr^{4+}$  成分のピーク B1 ( $4f^1$ ), B2 ( $4f^2L$ ) に対応した3つの Lorentzian 関数と 2p 軌道から連続帯への励起に対応した arctangent 関数を導入し、これらの総和と実験値をフィットさせた。 Fig.4. に

$Pr_6O_{11}$  に於けるフィッティングの結果を示す。  $Pr_6O_{11}(Pr^{3.667+})$  と測定試料の 300K( $Pr^{3.0+}$ )を参照試料とし、ピーク A とピーク B1 の強度比の変化から測定試料の Pr 価数を算出した。 Fig.5. に XANES スペクトルのフィッティングから算出した Pr 価数の温度依存性を示す。 Pr 価数は温度低下に伴い非常に緩やかに増加し  $T_{MI}$  付近で急激に増加した。  $T=8K$  における Pr 価数は  $y=0.075$ ,  $y=0.15$  各々 +3.15, +3.27 となった。この Pr 価数は、極低温比熱に現れる  $Pr^{4+}$  クラマースイオンに起因したショットキーピークのエンタルピー変化から見積もった値 ( $y=0.075$ ,  $y=0.15$  各々 +3.17, +3.29) とほぼ一致した。

#### 4.まとめ

本研究は、M-I 転移に伴った Pr イオンの価数変化を直接確認することを目的として  $(Pr_{1-y}Y_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$  系の X 線吸収スペクトルを測定した。  $T_{MI}$  近傍で  $Pr^{3+}$  に起因するピーク A の減少、  $Pr^{4+}$  に起因するピーク B1 の急激な増加が観測され  $T_{MI}$  以下の領域で Pr 価数が増加することが判明した。フィッティング解析の結果、Pr 価数は 8K で  $y=0.075$ ,  $y=0.15$  各々 +3.15, +3.27 となり、極低温比熱におけるショットキーピークのエンタルピー変化から見積もった値 ( $y=0.075$ ,  $y=0.15$  各々 +3.17, +3.29) とほぼ一致した。

〈参考文献〉

- [1] S. Tsubouchi et al., Phys. Rev. B 66, 052418 (2002)
- [2] K. Knizek et al., Phys. Rev. B 81, 155113 (2010)
- [3] J. Hejtmanek et al., Phys. Rev. B 82, 165107 (2010)

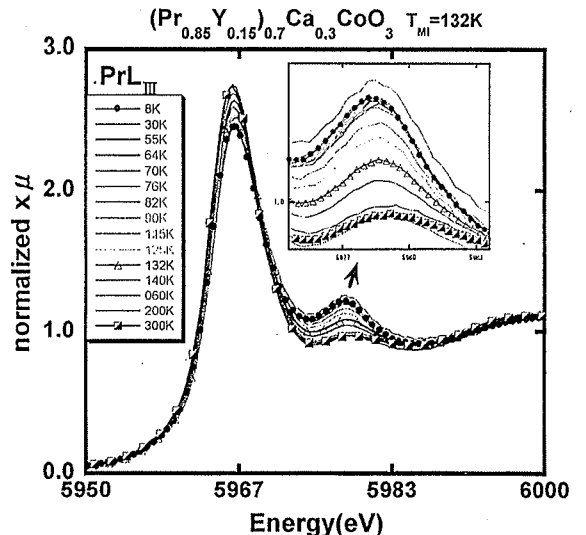


Fig.3.  $(Pr_{1-y}Y_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$  ( $y=0.15$ ) の

Pr-L<sub>III</sub> XANES スペクトルの温度依存性

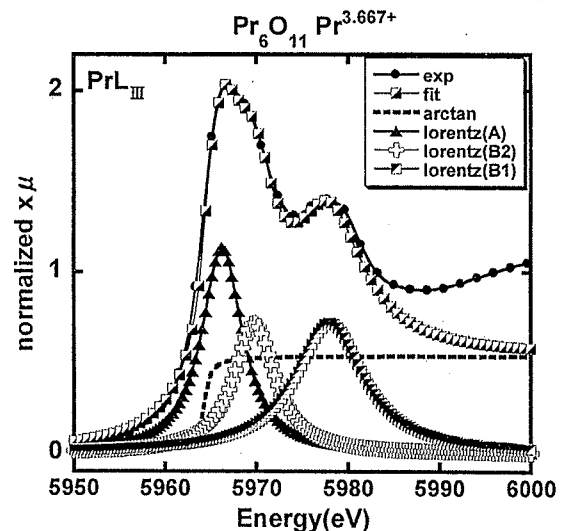


Fig.4.  $Pr_6O_{11}$  におけるスペクトルフィッティングの結果

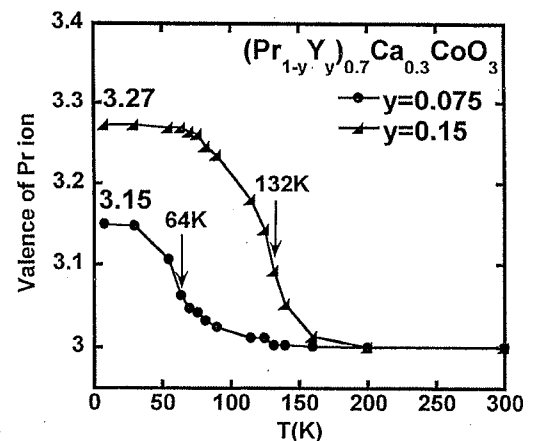


Fig.5. Pr 価数の温度依存性