

# Pr-Ca-Co-O<sub>3</sub>系酸化物のPrサイト置換効果に関する研究

平成22年度入学 藤代・内藤研究室 20210050 野田裕介

## 1. 序論

ペロブスカイト型RECoO<sub>3</sub>(RE=希土類元素, Y)において、Co<sup>3+</sup>イオンのスピントラニッシュ状態は温度と共に変化する。Co<sup>3+</sup>イオンは低温で低スピントラニッシュ(LS)状態(t<sub>2g</sub><sup>6</sup>e<sub>g</sub><sup>0</sup>)であるが、温度上昇に従い中間スピントラニッシュ(IS)状態(t<sub>2g</sub><sup>5</sup>e<sub>g</sub><sup>1</sup>)または高スピントラニッシュ(HS)状態(t<sub>2g</sub><sup>4</sup>e<sub>g</sub><sup>2</sup>)へとスピントラニッシュ状態(SS)転移をする。これは、各スピントラニッシュ状態間のエネルギー差ΔEが小さいことを示し、結晶格子を歪ませΔEを変化させることでスピントラニッシュ状態の制御ができる意味である。また、ペロブスカイト型RECoO<sub>3</sub>の中でPr-Ca-Co-O<sub>3</sub>系はSS転移と同時に金属・絶縁体(M-D)転移が唯一起こる系であることが知られている。本研究室では、これまでPr-Ca-Co-O<sub>3</sub>系のPrサイトにイオン半径の異なるRE(=Nd, Sm, Gd, Tb, Y)で置換し格子を歪ませることによるMI-SS転移を詳細に調べてきた。Prとイオン半径が近いNd置換試料以外ではMI-SS転移が発現し、その転移温度T<sub>MI-SS</sub>はトレランス因子I<sub>t</sub>、Aサイト平均イオン半径<r<sub>A</sub>>、平均二乗偏差σ<sup>2</sup>でほぼ整理できることを明らかにしてきた。しかし、T<sub>MI-SS</sub>と置換REイオンとの関係にはまだ議論の余地があり、(Pr<sub>1-y</sub>RE<sub>y</sub>)<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub>系のMI-SS転移に対する置換効果を解明するために様々なREイオン及びx、yにおいて、より体系的な検討が必要である。そこで本研究ではPrサイトをRE=Lu, Ybで置換した(Pr<sub>1-y</sub>RE<sub>y</sub>)<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub>系のT<sub>MI-SS</sub>を求めることにより、Pr-Ca-Co-O<sub>3</sub>系酸化物のPrサイト置換効果を明らかにすることを目的とする。

## 2. 試料作製方法

本実験で用いるLu及びYb置換試料は、固相反応法で作製した。目的の組成(y=0.00, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10, 0.15)になるように原料粉Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(RE=Lu, Yb)を秤量し、自動乳鉢で30分間混合した後、空気中1000°Cで12時間仮焼きした。その後、仮焼き粉末を粉碎し、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、酸素雰囲気中1200°Cで48時間焼結を行い、試料を作製した。

## 3. 実験方法

構造評価は粉末X線回折法を行った。電気抵抗率ρは直流四端子法で10K-300Kの範囲で測定した。磁化率χはSQUID磁束計を用いて印加磁場0.1Tで測定した。ペロブスカイト構造(ABO<sub>3</sub>)のAサイト平均イオン半径<r<sub>A</sub>>はshannon tableを用いて算出した。

## 4. 実験結果及び考察

### 4-1. 粉末X線回折

Fig. 1に(Pr<sub>1-y</sub>Lu<sub>y</sub>)<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub>、(Pr<sub>1-y</sub>Yb<sub>y</sub>)<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub>の粉末X線回折の結果をそれぞれ示す。図中の●は不純物ピーク(Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の位置を示す。Lu置換試料はy≤0.05で単相

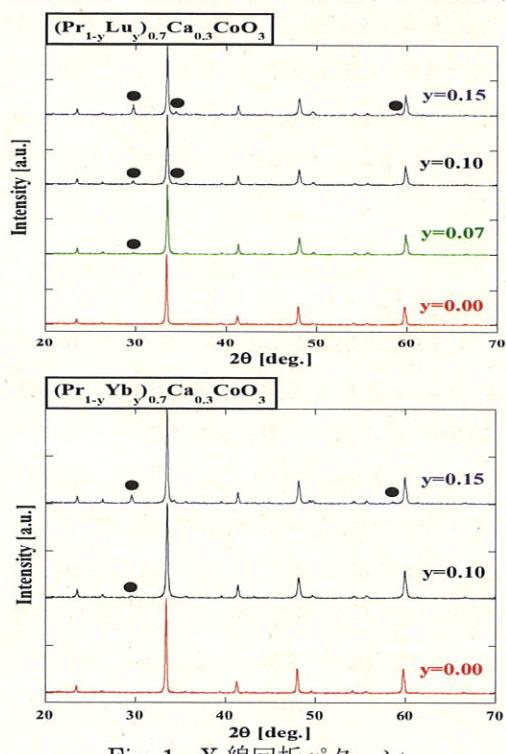


Fig. 1 X線回折パターン

が得られたが、 $y \geq 0.07$  では原料粉の残存した不純物相( $\text{Lu}_2\text{O}_3$ )が見られた。また Yb 置換試料は  $y \leq 0.07$  で単相が、 $y \geq 0.10$  で不純物相( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ )が見られた。これは置換量  $y$  が Lu, Yb の固溶限を超えたためと考えられる。

#### 4-2. 電気抵抗率 $\rho$ 、磁化率 $\chi$

Fig. 2 に  $(\text{Pr}_{1-y}\text{Lu}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ 、Fig. 3 に  $(\text{Pr}_{1-y}\text{Yb}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$  の電気抵抗率  $\rho$  の温度依存性を示す。共に  $y=0.00, 0.03$  試料は温度の低下に伴い  $\rho$  の絶対値が僅かに増加したが異常は見られない。 $y=0.05 \sim 0.15$  試料は温度の低下に伴い  $\rho$  の絶対値が急激に上昇する一次相転移的な M-I 転移を観測した。転移温度  $T_{\text{MI}}$  は冷却過程で抵抗率の温度微分がピークを示す温度と定義した。置換量  $y$  の増加に伴い  $T_{\text{MI}}$  は上昇し、シャープな転移からブロードな転移へと変化する。冷却過程と昇温過程で  $\rho$  の絶対値が異なるのは転移付近で格子が大きく歪み、試料内部にミクロなクラックが形成されるためであると考えられる。各挿入図に示すように、 $y=0.03$  試料の磁化率は温度低下に伴い単調に増加した。M-I 転移を示した  $y=0.05 \sim 0.15$  試料では  $T_{\text{MI}}$  付近で  $\chi$  の急激な減少が観測された。この振る舞いは、 $\text{Co}^{3+}$  のスピン状態が高温域の IS 状態から低温域の LS 状態に SS 転移したことによる。

#### 4-3. A サイト平均イオン半径 $\langle r_A \rangle$

Fig. 4 に  $(\text{Pr}_{1-y}\text{RE}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  系の  $T_{\text{MI-SS}}$  と A サイト平均イオン半径  $\langle r_A \rangle$  の関係を示す。今回測定した Lu 及び Yb 置換試料の単相試料の  $T_{\text{MI-SS}}$  を実線で、不純物相が現れた試料を破線でプロットした。RE の種類、 $x$  及び  $y$  に依存せず  $\langle r_A \rangle$  の減少に伴い  $T_{\text{MI-SS}}$  は上昇した。単相試料において  $T_{\text{MI-SS}}$  が他の系と同様に一つのライン上に存在する。

### 5. まとめ

Lu 置換試料は  $y=0.05 \sim 0.15$  の試料で、Yb 置換試料は  $y=0.05 \sim 0.15$  の試料で MI-SS 転移が現れた。置換量  $y$  が増加するに従い、 $T_{\text{MI-SS}}$  は増加し、シャープな転移からブロードな転移に変化した。また、各試料の  $T_{\text{MI-SS}}$  を A サイト平均イオン半径  $\langle r_A \rangle$  に対してプロットしたところ、単相の試料に関しては、他の  $(\text{Pr}_{1-y}\text{RE}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  系 (RE=Nd, Gd, Sm, Y, Tb) と同様な振る舞いを見せた。 $T_{\text{MI-SS}}$  は RE の種類、 $x$  及び  $y$  に依存せず、 $\langle r_A \rangle$  に強く依存していることが分かった。

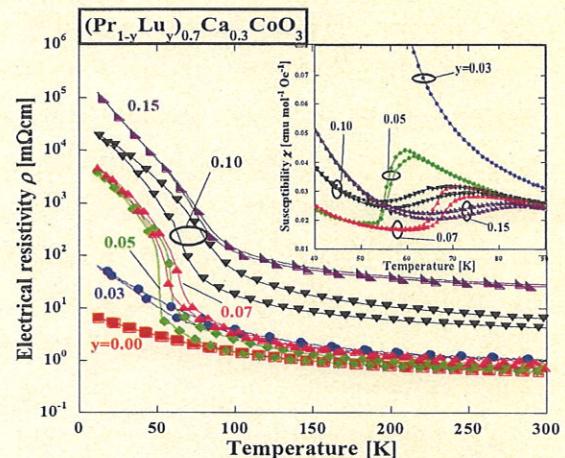


Fig. 2  $(\text{Pr}_{1-y}\text{Lu}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$  の電気抵抗率

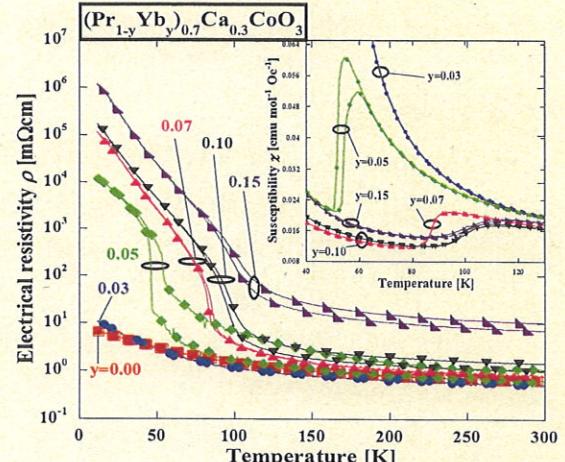


Fig. 3  $(\text{Pr}_{1-y}\text{Yb}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$  の電気抵抗率

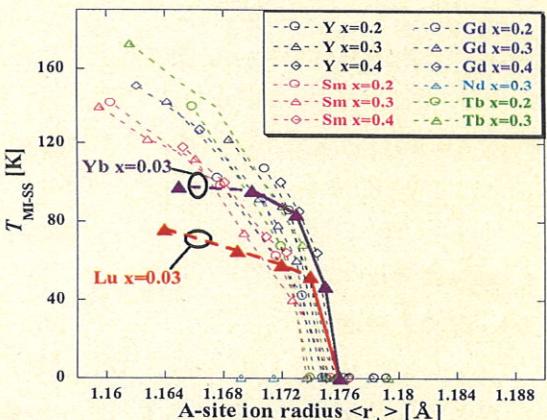


Fig. 4  $(\text{Pr}_{1-y}\text{RE}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  の  $T_{\text{MI-SS}}$  と A サイト平均イオン半径  $\langle r_A \rangle$  の関係

A サイト平均イオン半径  $\langle r_A \rangle$  の関係