

(Pr, RE)-Ca-Co-O 系酸化物における(Pr, RE)イオンの価数シフトに関する研究

フロンティア材料機能工学専攻 学籍番号 22212018 武田大輝

1. Introduction

ペロブスカイト型 Co 酸化物 RCO_3 系は温度上昇に伴って、低スピニ(LS)状態から中間スピニ(IS)または高スピニ(HS)状態へのスピニクロスオーバー転移が起こる。なかでも、 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$ が約 90 K で一次転移的に金属 - 絶縁体(MI)転移とスピニ状態(SS)転移が同時に発現する興味深い物性を示す。また、 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$ 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、同時に Pr イオンの一部が Pr^{3+} から Pr^{4+} へ価数変化するという予測がされた。この予測は、M-I 転移に Pr イオンが必須であることを説明する有力な転移メカニズムの候補である。これに対し本研究室では、 $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 系での X 線吸収分光法(XAS)測定による直接的な価数シフトの観測が行われ、Pr, Co イオンの相関する価数変化が確認された。本研究では、同様の M-I 転移を示す $(\text{Pr}_{1-y}\text{RE}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($\text{RE}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}$ 及び(Sm, Ce 共置換))系試料を用い、SPRING-8 にて M-I 転移前後の XAS 測定を行い、XAS 解析を通して Pr, RE イオンの価数シフトの有無を検討する。また、転移メカニズムにおける Pr イオンの価数変化に対する磁場効果を磁場中 XAS 測定で検討する。

2. Experiments

試料は固相反応法で作製した。 Pr_6O_{11} , CaCO_3 , Co_3O_4 , RE 酸化物を 30 min 混合、空気中 1000 °C で 10 h 仮焼きし、粉碎し 30 min 混合し 20 mmφ のペレットに圧縮成型後、酸素中 48h 本焼結し多結晶試料を得た。Pr 置換元素には RE=Tb, Eu, Sm, Y, (Sm, Ce) を用いた。作製した試料は、粉末 X 線回折パターンより全て単相であることを確認した。XAS 測定は上述の試料と窒化ホウ素(BN)を適切な比率で混合、成型した BN 希釈ペレットを用い、SPRING-8 の BL01B1 ではゼロ磁場中、BL39XU では静磁場中(10 T)で、昇温過程で 8~300 K の範囲で測定した。

3. Experimental Results and Discussion

Fig. 1 に $(\text{Pr}_{0.9}\text{Tb}_{0.1})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ の各温度の Pr L₃-edge の XAS スペクトルを示す。Pr L₃-edge の XAS スペクトルはステップ状の吸収端と、2つのメインピーク(peak A: 5966 eV, peak B1: 5979 eV)によって構成されている。それぞれ peak A, B1 は Pr^{3+} 成分を示唆する $2\text{p}4\text{f}^2\text{5d}$ 構造と、 Pr^{4+} 成分を示唆する $2\text{p}4\text{f}^1\text{5d}$ 構造に起因するピークである。300 K でのスペクトルは peak A の寄与が大きく peak B1 成分がほとんど現れないため Pr イオンの大半が Pr^{3+} 状態であるといえる。また、温度低下に伴い peak A の強度が減少していき、転移温度 T_{MI} 付近で急激にスペクトル波形が変化した。peak B1 の強度が増加すると同時に peak A の強度が減少し、高エネルギー側に peak B2(5969 eV)が新たに現れた。peak B1, B2 は Pr^{4+} の存在を示唆し、それぞれ 4f^1 , $4\text{f}^2\text{L}$ (L: 配位子軌道上のホール)構造である。以上から T_{MI} 以下で Pr イオンが $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{4+}$ 状態に変化することを示唆している。他の RE 置換試料においても各々の T_{MI} 近傍で peak A/B1

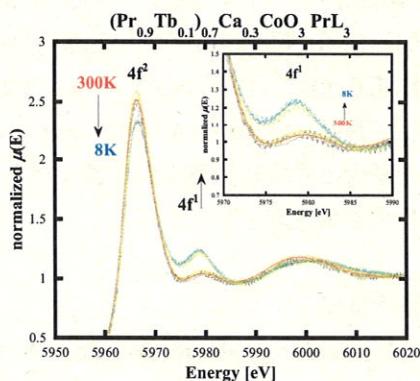


Fig. 1 $(\text{Pr}_{0.9}\text{Tb}_{0.1})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ の Pr L₃-edge の XAS スペクトル

の強度比が変化し、Pr 値数増加が示唆される。

Pr 値数変化の定量的な解析をするために XAS スペクトルのフィッティング解析を行った。Fig. 2 にフィッティング結果の peak A/B1 の強度比から算出した Pr 値数の温度依存性を示す。Pr 値数は各々の T_{MI} より 20 K 程度高温側から緩やかに増加し、 T_{MI} 近傍で急増する。

Fig. 3 に $(Pr_{0.9}Tb_{0.1})_0.7Ca_{0.3}CoO_3$ の各温度の Tb L₃-edge の XAS スペクトルを示す¹⁾。温度低下に伴い Tb³⁺に起因する 4f⁸ ピーク強度が減少し、それと同時に Tb⁴⁺に起因する 4f⁷ ピーク強度が増加する。これは M-I 転移に関連して Tb 値数が 3+から増加することを示唆する。Eu, Sm, Y, Ce の L₃-edge の XAS スペクトルも同様に測定したが、スペクトル波形の温度変化は確認されず、値数変化していないと考えられる。

また、Gd 置換試料に関する研究から M-I 転移は磁場で抑制されることがわかっているが、M-I 転移を抑制する磁場効果に関する Pr 値数変化を確認するため、10 T の静磁場中 XAS 測定を行い、フィッティング解析から Pr 値数の温度依存性を算出した。Fig. 4 に示すように磁場印加により Pr 値数増加量は抑制される。また、増加量が最大となる転移温度が僅かに低温側にシフトしている。これは電気抵抗率、磁化率の磁場印加時の挙動と一致する。Co イオンが高温相である IS or HS 状態で安定化することにより転移が抑制されたことを示唆され、Pr 値数変化は Co 値数変化に誘発されて現れると考えられる。つまり、Co 値数が変化してはじめて Pr 値数は変化する。

4. Summary

$(Pr_{1-y}RE_y)_0.7Ca_{0.3}CoO_3$ 系の Pr, RE L₃-edge の XAS 測定を行い、M-I 転移を示す試料は転移温度のやや高温側から Pr 値数が増加し始め、転移温度近傍で急激な増加が観測された。また、置換元素 RE は Tb のみがスペクトル波形が変化し値数変化が示唆された。磁場中 XAS 測定の結果から、電気抵抗率、磁化率の挙動と同様に転移温度は僅かだが低温側にシフトし、Pr 値数増加量も減少した。

参考文献

- H. Fujishiro, T. Naito, D. Takeda, N. Yoshida, T. Watanabe, K. Nitta, J. Hejtmánek, K. Knížek and Z. Jirák
Phys. Rev. B 87, 155153 (2013)

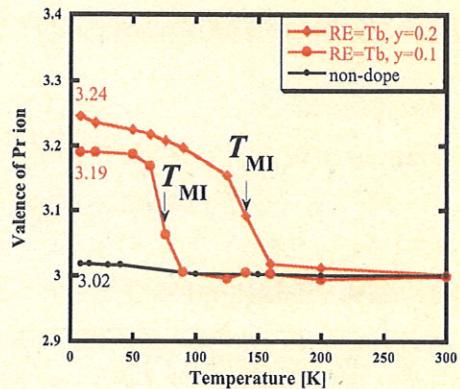


Fig. 2 $(Pr_{1-y}Tb_y)0.7Ca_{0.3}CoO_3$ の Pr 値数の温度依存性

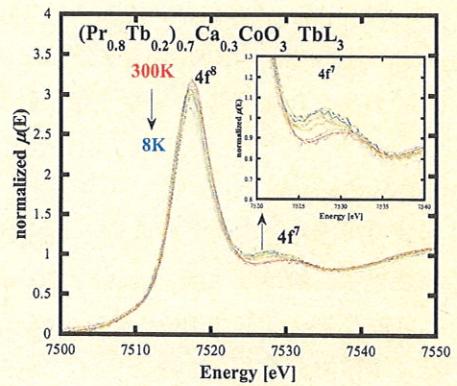


Fig. 3 $(Pr_{0.8}Tb_{0.2})_0.7Ca_{0.3}CoO_3$ の Tb L₃-edge の XAS スペクトル

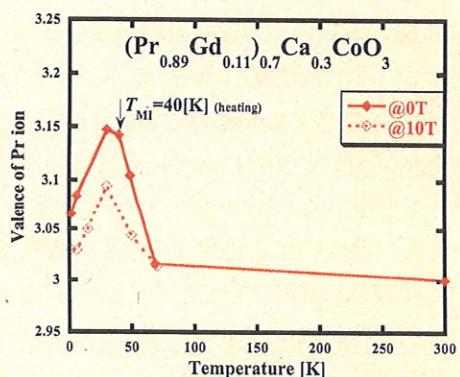


Fig. 4 $(Pr_{0.89}Gd_{0.11})_0.7Ca_{0.3}CoO_3$ の 0, 10 T での Pr 値数の温度依存性