

PrCaCoO₃系試料のCoサイト置換と酸素欠損が 金属絶縁体・スピン状態転移へ及ぼす影響

フロンティア材料機能工学専攻 学籍番号 22216002 阿久澤 慶太

1. Introduction

ペロブスカイト型Co酸化物RECoO₃系(RE: Rare Earth)は、Coイオンの温度変化に伴ったスピン状態転移により興味深い物性が数多く報告されている。その中でも、(Pr_{1-y}RE_y)_{1-x}Ca_xCoO₃系は、Co系酸化物の中で唯一、温度低下に伴いCo³⁺が中間(もしくは高)スピン状態から低スピン状態へ転移すると同時に、金属・絶縁体転移を起こすことが知られている^[1]。これは、温度低下に伴い、Pr³⁺の一部がPr⁴⁺に変化し、それに伴って増加するCo³⁺の割合がある閾値を超えたときに生じると考えられている^[2]。これまでにPrサイトにおいて、RE種や組成x,yなどを変えることで、構造歪みにより転移温度T_Mが制御できることが報告されている。また、酸素欠損やCoサイトを遷移金属(Ni, Fe, Mn, Ga)で置換することにより転移が抑制され、ある欠損量・置換量以上では転移が消滅することが分かっている。特に強磁性金属であるNiやFeの場合は、転移抑制が磁場効果^[3]と類似していることから磁性による可能性が示唆された。しかし、磁性を含め構造歪みなどによるCoサイトの転移抑制の起源に関する考察はほとんど行われていない。

そこで本研究では、(Pr_{0.9}Y_{0.1})_{0.7}Ca_{0.3}CoO₃多結晶体において、強磁性金属(Ni, Mn)に加えて、非磁性金属(Cu, Al)の置換による転移の様子を調べ、XPS(X線光電子分光法)により構成元素の価数を決定し、構造歪み、価数、磁性の観点から影響を考察する。

2. Experimental

試料は固相反応法で作製した。目的とする試料の組成となるように原料粉を秤量・混合した後、1000°C, 24 h, 空气中で仮焼きし、得られた仮焼き粉を粉碎・混合した後、20Φのダイスに詰め一軸加圧(2.5 t)でペレット状に成型後、1200°C, 48 h, 酸素中で焼結し試料を得た。構造評価として、粉末X線回折を行った。電気抵抗率は直流四端子法、磁化はSQUID磁束計で行った。また、XPS測定により構成元素の価数、イオン半径の決定から格子の変化と転移温度の関係を考察した。

3. Results and discussion

3.1. 電気抵抗率・磁化

図1にNi置換試料における電気抵抗率の温度依存性を示す。置換量zの増加に伴い、シャープな転移は失われ、ブロードな転移に変化した。つまり、転移は抑制されたものと考えた。また、T_Mは低下し、z=0.05以上では、磁化測定の結果より、磁化の異常が確認されないことから、転移は完全に消滅したものと考えた。転移の消滅後、電気伝導はすべての温度領域で半導体的な挙動になった。また、Cu置換試料においても同様の振る舞いが確認されたが、転移の消滅する置換量は置換元素の種類によって異なり、Niの方が少ない置換量で転移は消滅した。

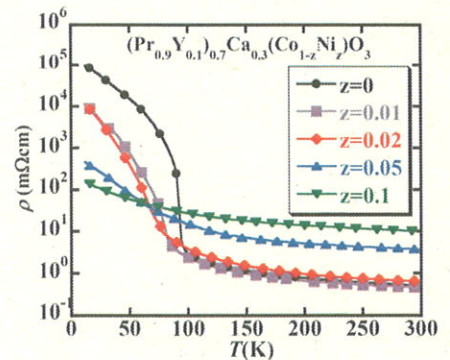


図1 Ni置換試料における
電気抵抗率の温度依存性

図2にAl置換試料における電気抵抗率の温度依存性を示す。置換量の増加に伴い、Ni, Cuと同様、転移は抑制された。しかし T_{MI} は上昇した。 $z=0.1$ 以上では、磁化測定の結果より、磁化の異常が確認されないことから転移は完全に消滅したと考えた。また、転移の消滅後、電気伝導は絶縁体的な挙動に変化した。Mn置換試料においても、同様の振る舞いが確認されたが、Mnの方が少ない置換量で転移は消滅した。

3.2. XPS (Co 価数変化・トレランス因子)

XPSの結果から、NiとCuは+2価、MnとAlは+3価で置換されていることが分かった。また、置換により Co^{3+} と Co^{4+} の割合に変化が見られた。

図3に転移温度のCo価数依存性を示す。また比較として、 $(Pr_{0.9}Y_{0.1})_{1-x}Ca_xCoO_3$ における結果も載せる(x変化)。Ni, Cu置換試料では、置換量の増加に伴い、 Co^{4+} イオンの割合が増加した。これは、+2価の置換元素が一部の Co^{3+} と置換し、電荷中性の維持のため Co^{3+} の一部が Co^{4+} に価数変化したことにより起きていると考えた。一方、Mn, Al置換試料では、 Co^{4+} イオンの割合が減少した。これは、+3価の置換元素が Co^{4+} の一部と置換したことにより起きていると考えた。

図4に転移温度とトレランス因子の関係を示す。また比較として、 $(Pr_{0.9}Y_{0.1})_{1-x}Ca_xCoO_3$ における結果も載せる(x変化)。Ni, Al置換試料では、置換によりトレランス因子の変化はほとんどなく、転移温度の変化にはほとんど寄与していないものと考えた。一方、Cu, Mn置換試料では、置換量の増加に伴い、わずかに減少した。

以上の結果から、Co価数とトレランス因子の変化がもたらす転移温度を上昇・低下させる作用のバランスによって、最終的な転移温度の変化が決まっていると考えた。

4. Conclusion

本研究では、 $(Pr_{0.9}Y_{0.1})_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ において、CoサイトをNi, Cu, Mn, Alで置換し、転移の様子を調べた。置換により転移の抑制が確認されたが、転移温度はNi, Cuでは上昇し、Mn, Alでは低下した。転移温度の変化は、様々なパラメータがもたらす作用のバランスによって決まっていると考えた。また、Coサイトの方がAサイトよりも置換効果が強いという結果となり、これは、Co価数やトレランス因子以外に置換サイトの違いや磁性による影響の可能性があると考えた。

参考文献

- [1] S. Tsubouchi *et al.*, Phys. Rev. B 66 (2002) 052418
- [2] H. Fujishiro *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 81 (2012) 064709
- [3] T. Naito *et al.*, J. Appl. Phys. 115 (2014) 233914

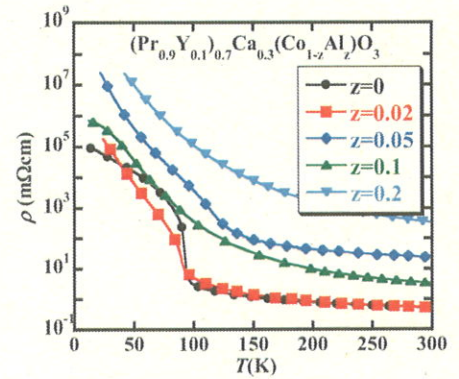


図2 Al置換試料における電気抵抗率の温度依存性

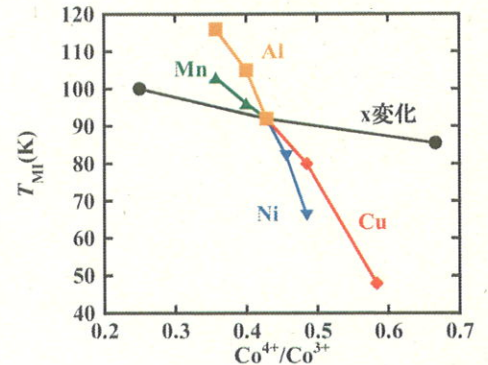


図3 転移温度のCo価数依存性

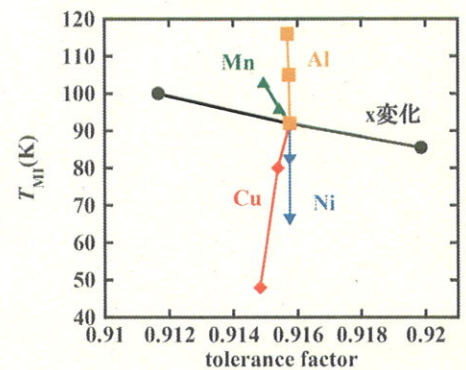


図4 転移温度とトレランス因子の関係