

(Pr, Y)-Ca-Co-O 系の磁場中金属・絶縁体ースピ状態転移

Metal-insulator and spin-state transition in (Pr, Y)-Ca-Co-O system in magnetic fields

内藤智之¹, 藤代博之¹, 西寄照和², 淡路 智²
¹岩手大・工,²東北大・金研

T. Naito¹, H. Fujishiro¹, T. Nishizaki², and S. Awaji²

¹ Faculty of Engineering, Iwate University

² Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

$\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ では 3 価の Co イオンのスピ状態が温度の低下に伴って中間もしくは高スピ状態から低スピ状態に 1 次の相転移で変化し、同時に金属・絶縁体転移を伴うことが知られている[1]。2002 年に Tsubouchi 等が初めて転移を発見したときは $x=0.5$ でのみ転移が起こるとされていた[1]。しかし、その後 Pr サイトに他の希土類元素を置換する化学的圧力や静水圧による物理的圧力を印加することで $x \neq 0.5$ の試料でも転移が出現することが報告された[2,3]。我々は、Pr サイト置換試料において転移温度がトレランス因子や A サイトの平均イオン半径およびランダムネスなどの格子系パラメータで整理できることを示した[2]。この転移は Pr と Ca の両者が含まれた試料でのみ発現する。最近、Pr イオンの価数が転移を跨いで 3 価から 4 価に変化することが転移の引き金になることが理論的に提案され[4]、その後実験的に Pr の価数変化が観測された[5]。しかしながら、その変化は 2 次相転移的であり 1 次相転移の金属・絶縁体ースピ状態転移を説明できない。一方、我々は転移の起源に対する新しい知見を得る目的で、(Pr, RE)-Ca-Co-O (RE=Sm, Gd)の磁場中電気抵抗率および磁化率を測定したが、転移への磁場効果は置換元素によって異なる結果であった[6]。これは置換元素の磁性の影響に起因したと考えて、今回は非磁性の Y を置換した (Pr, Y)-Ca-Co-O 系を用いて磁場中相転移の詳細を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

測定試料 $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ は固相反応法で作製した。混合した原料粉末を先ず 1000°C の空气中で 24 時間仮焼きした。仮焼き粉末を粉砕・混合し、一軸加圧下で直径 20mm、厚さ 5mm のペレットに成型した後、1200°C の酸素気流中で 48 時間焼結を行った。作製した試料は粉末 X 線回折パターンから全て単相試料であることを確認した。電気抵抗率は直流四端子法で最大 17 テスラの磁場中で測定された。

3. 実験結果および考察

Fig.1 に $y=0.0625$ 試料の電気抵抗率の温度依存性を示す(見やすいように縦軸方向はずらしてある)。零磁場の冷却過程では 39.5K、昇温過程では 40.7K でそれぞれ転移が生じた。磁場中の測定は、まず零磁場で 4.2K 付近まで冷却し磁場を印加したのち昇温しながら測定した(ZFC)。引き続き、磁場を印加したまま冷却

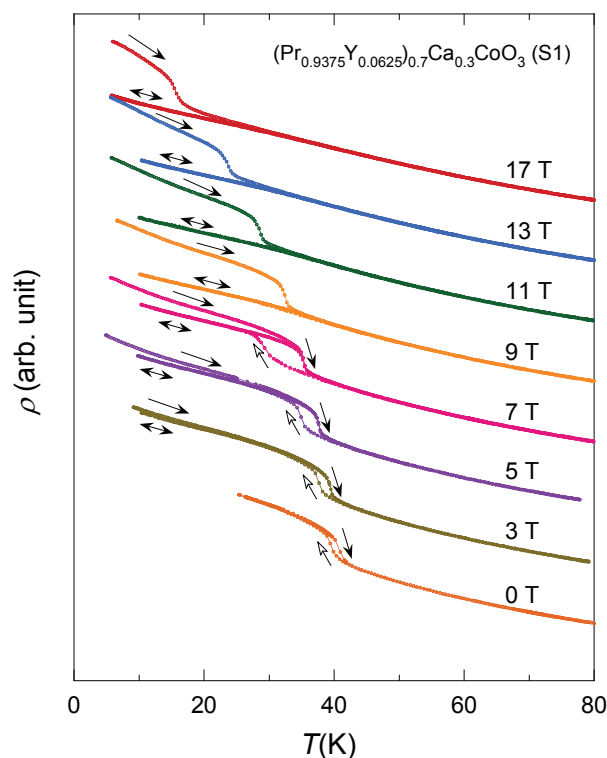


Fig.1: Temperature dependence of the resistivity of $(\text{Pr}_{0.9375}\text{Y}_{0.0625})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ in various magnetic fields.

(FCC)および昇温過程(FCW)を測定した。ZFC モードの場合、最大印加磁場 17T まで転移は起こり、転移温度は磁場の増加とともに減少した。一方、FCC および FCW モードの場合、9T 以上の磁場で転移は消失した。転移温度は ZFC モードの場合と同じく磁場の増加とともに減少した。また、7T 以下の ZFC モードと FCW モードの転移温度はほぼ一致した。

Fig.2 に $y=0.0625$ 試料の電気抵抗率の磁場依存性 (a)は ZFC モード、(b)は FC モード)を示す。ZFC モードの場合、零磁場で目的温度まで冷却した後、昇磁および減磁過程を測定した。零磁場の電気抵抗率は Fig.1 の温度依存性の通り低温ほど大きい値を示した。4.2K では磁場の増加とともに電気抵抗率は緩やかに減少し、17T まで転移は生じなかった。10K になると昇磁

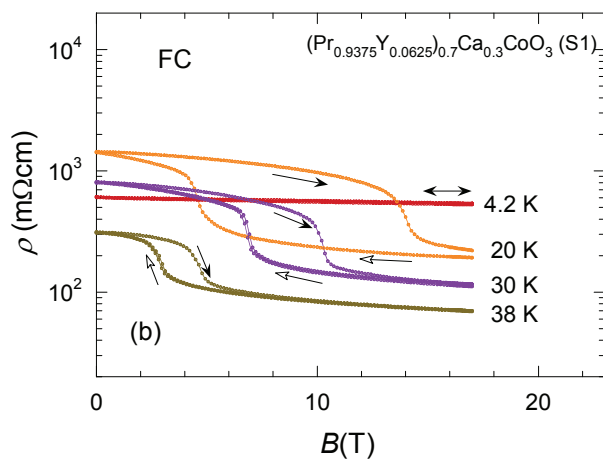
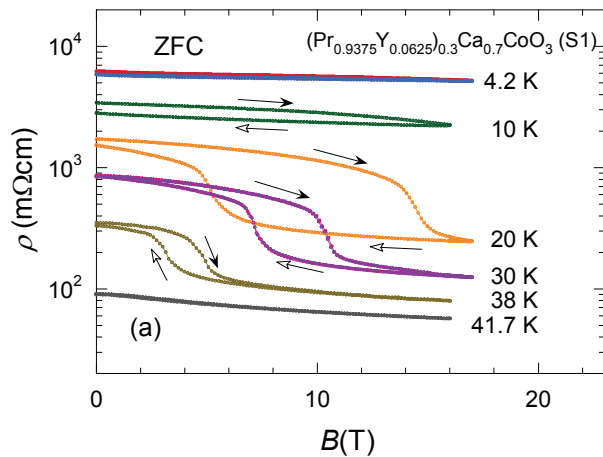


Fig.2: Magnetic-field dependence of the resistivity of $(\text{Pr}_{0.9375}\text{Y}_{0.0625})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ at various temperatures; (a) ZFC mode, (b) FC mode.

過程と減磁過程で小さなヒステリシスが現れ始めた。20Kの場合、昇磁過程は約14.5Tで絶縁体から金属への転移、減磁過程は逆に約5.3Tで金属から絶縁体への転移が生じた。転移磁場の温度依存性は20Kの減磁過程を除けば温度の増加とともに減少した。FCモードの場合、17Tの磁場中で目標温度まで冷却した後、減磁および昇磁過程を測定した。FCモードの振る舞いはZFCモードとほとんど変化しなかったが、転移磁場はわずかに減少した。これはFig.1で見られた冷却過程と転移温度の関係と矛盾しない結果である。20Kではヒステリシスが大きく減磁過程の転移磁場が30Kよりも低い。これは温度と転移抑制磁場の関係から生じたと考えられる。

4. まとめ

$\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ で発現する金属・絶縁体-スピン状態転移への磁場効果を $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ を用いて測定した。零磁場冷却の場合、最大印加磁場17Tまで転移は生じたが、磁場中冷却の場合は9T以上で転移は消

失した。冷却過程の違いによる転移の有無の起源については現時点では明らかになっていない。

参考文献

- [1] S. Tsubouchi *et al.*, PRB **66** (2002) 052418
- [2] T. Fujita *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 1987; *ibid* **74** (2005) 2294.
- [3] T. Naito *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 034710
- [4] K. Knížek *et al.*, Phys. Rev. B **81**(2010) 155113
- [5] J. Hejtmanek *et al.*, Phys. Rev. B **82** (2010) 165107; H. Fujishiro *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **81** (2012) 064709; J. L. Garcia-Munoz *et al.*, Phys. Rev. B **84** (2011) 045104
- [6] 内藤他, 強磁場超伝導材料研究センター平成 22 年度年次報告書 p.92