

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：11201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24540355

研究課題名(和文) Pr-Ca-Co-O系で発現する特異な金属・絶縁体-スピン状態同時転移機構の解明

研究課題名(英文) Mechanism of a simultaneous metal-insulator and spin-state transition in Pr-Ca-Co-O system

研究代表者

内藤 智之(Naito, Tomoyuki)

岩手大学・工学部・准教授

研究者番号：40311683

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：コバルト酸化物Pr-Ca-Co-Oでは3価のCoイオンのスピン状態転移と同時に金属・絶縁体転移が1次相転移で起こる。本研究はこの転移の発現機構の解明を目的として実施した。得られた主な知見を以下に示す。1) SPring-8における放射光X線吸収分光実験からPr価数が転移をまたいで3価と4価の間で変化し、これが転移のトリガーとなること。また、Tbも価数変化を示すことを見出した。2) 強磁場下ではこの転移が完全に抑制されることを初めて見出し、定常およびパルス磁場中における放射光X線吸収分光実験から磁場中においてもPr価数変化が転移と密接に関係していることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：A spin-state (SS) transition of trivalent Co ion occurs simultaneously metal-insulator (MI) transition in Pr-Ca-Co-O system. The motivation of this study is to clarify the mechanism of this MI-SS transition. The obtained important results are listed below. 1) the valence change of Pr ion from 3+ to 4+ on cooling, which was observed by the X-ray absorption spectroscopy at SPring-8, induced the transition. In addition, the valence of Tb ion also changed at the transition. 2) The MI-SS transition was fully suppressed by a strong magnetic field, in which the valence change of Pr ion was induced by the magnetic field.

研究分野：低温物理学

キーワード：コバルト酸化物 金属絶縁体転移 スピン状態転移 磁場効果

1. 研究開始当初の背景

2002年に Tsubouchi 等は  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  ( $x=0.5$ ) において  $\text{Co}^{3+}$  のスピン状態 (Spin State: SS) 転移が一次相転移を通して金属・絶縁体 (Metal-Insulator: MI) 転移と同時に約 90K で起こることを報告した [Phys. Rev. B 66 (2002) 052418]。その後、 $x=0.5$  以外の組成でも高圧条件下や Pr サイトを他の希土類 (RE) 元素で置換した化学的圧力下においてもこの現象が生じることが Fujita 等 [J. Phys. Soc. Jpn. 73 (2004) 1987] や本研究グループ [J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) 034710] によって報告された。この系では 3 価の Pr イオンが 2 価の Ca で置換されていることから、Co イオンに関しては  $\text{Co}^{3+}$  と  $\text{Co}^{4+}$  が共存している。 $\text{Co}^{4+}$  は常に低スピン状態にあることから、この MI-SS 転移は  $\text{Co}^{3+}$  が高温の中間スピン状態から低温の低スピン状態へ転移した現象と解釈されていた。他の研究グループの結果も含めて、MI-SS 転移は Pr と Ca を同時に含む場合にのみ出現するが、その理由は明らかになっていなかった。本研究を開始する 2 年ほど前から、Pr が転移発現に重要な役割を担うことが明らかになりつつあった。2010 年に Knizek 等は  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$  の電子構造計算から、室温では  $\text{Pr}^{3+}$  と  $\text{Co}^{3.5+}$  ( $\text{Co}^{3+} : \text{Co}^{4+}=1:1$ ) の状態であるが、低温で  $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{4+}$  が起こり  $\text{Co}^{3+}$  の割合が増加することで MI-SS 転移が誘起されると指摘した [Phys. Rev. B 81 (2010) 155113]。我々は、その直後の 2011 年に本研究を開始する契機となる以下の実験事実を見出した。SPRING-8 における放射光 X 線吸収分光実験から一部の 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 [J. Phys. Soc. Jpn. 81 (2012) 064709]。 ( $\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y$ ) $_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  においてショットキー比熱を観測し、その起源がクラマースイオンである  $\text{Pr}^{4+}$  の基底 2 重項に由来する [Phys. Rev. B 82 (2010) 165107]。これら 2 つの結果は Pr イオン価数変化の重要性をまさに示していると考えた。さらに注目すべき点は Pr イオンの価数変化が転移温度より 60K 程度も高温から始まっており、しかもクロスオーバー的な点であった。これは MI-SS 転移の一次相転移とは相容れない。このように転移の起源がようやく明らかになり始めていた。

2. 研究の目的

これまでの研究から「Pr イオンの価数変化」と「格子系の異常な振る舞い」が MI-SS 転移に重要であることが分かってきた。転移の本質に迫るためには、両者を含んだ複数の要因がどのように絡み合って転移を引き起こしているか明らかにすることや転移に対する外場 (他では行われていない磁場や電場) 効果を検討し転移の起源を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

測定試料 ( $\text{Pr}_{1-y}\text{RE}_y$ ) $_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$  は固相反応法で作製した。混合した原料粉末を先ず 1000 の

空気中で 24 時間仮焼きした。仮焼き粉末を粉碎・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 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。磁化は市販の超伝導量子干渉素子 (SQUID) 磁束計で測定した。SPRING-8 における放射光 X 線吸収分光測定から各種イオンの価数変化を得た。

4. 研究成果

(1) Pr イオンの価数変化を様々な RE 置換試料 (RE = Y, Sm, Eu, Tb) について調べた。SPRING-8 の放射光 X 線を用いて X 線吸収分光実験 (ビームライン BL01B1) を実施した。全ての試料で温度を下げていくと転移を跨いで Pr イオンの一部が 3 価から 4 価に変化した (図 1(a) に RE=Tb, Y の結果を示す)。Pr イオンの価数変化は置換した RE 種に依らず転移温度よりも高温から始まることが分かった。また、Pr イオンの平均価数の変化量は転移温度の増加とともに大きくなる傾向を示したがこの原因については明らかになっていない。この転移は Pr と Ca を含む場合にのみ現れることから、Pr イオンの必要性を明らかにするために置換した RE イオンの価数変化の有無を調べた。その結果、Y, Sm, Eu は価数変化しなかったが、Tb イオンのみ一部が 3 価から 4 価へ変化していることを見出した (図 1(b))。ただし変化量は Pr に比べて非常に小さかったことから、Pr を含まない ( $\text{Tb}_{1-y}\text{RE}_y$ ) $_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$  を作製して同時転移の観測を試みたが、転移は生じ

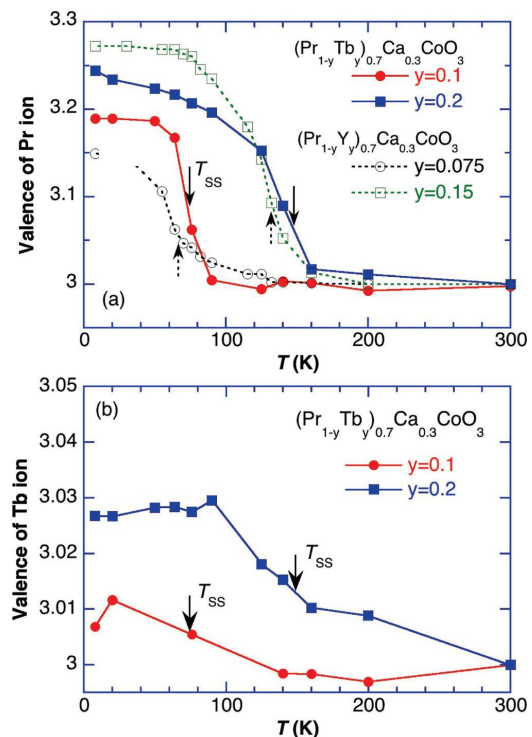


図 1: (a) Pr イオンおよび (b) Tb イオン価数の温度依存性

なかった。また、転移が無い試料においては Pr イオンの価数変化が生じないことを確認した。従って、やはりこの転移には Pr イオンの存在とその価数変化が不可欠であると結論出来た。

(2) この MI-SS 転移への外場効果を明らかにする目的で、 $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$  を用いて磁場効果を調べた。図 2 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 (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、

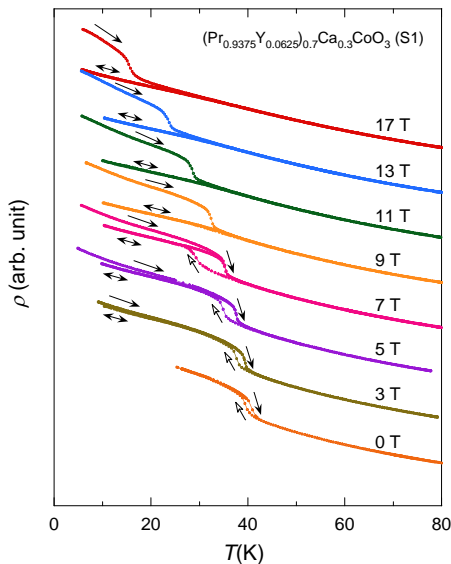


図 2:  $(\text{Pr}_{0.9375}\text{Y}_{0.0625})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$  の最大印加磁場 17T 中での電気抵抗率の温度依存性。

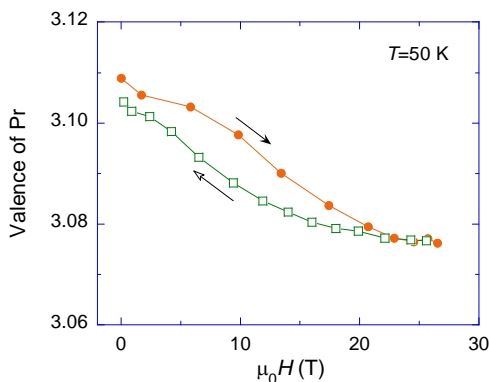


図 3:  $(\text{Pr}_{0.9375}\text{Y}_{0.0625})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$  の 50K における Pr 価数の磁場依存性。

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。このように冷却過程の違いによって転移の様子が大きく変化することを見出すことは出来たが、その起源を明らかにするには至らなかった。しかし、磁場中相転移と Pr 価数の関係は明らかに出来ると考えて、SPRING-8 のビームライン BL22XU でパルス磁場 (最大印加磁場 40 テスラ) 中、BL39XU で定常磁場 (最大 10 テスラ) 中における放射光 X 線吸収分光測定をそれぞれ実施した。その結果、どちらの実験においても磁場誘起の Pr 価数変化を観測することに成功した (図 3 にパルス磁場中の測定結果を示す)。つまり、この転移に対する磁場効果においても Pr 価数の変化が重要な役割を担っていることが明らかとなった。定常磁場の実験で Pr 価数が一旦増加した後再び減少するという異常な振る舞いが観測されたが現時点では原因不明である。この現象が本質的であるか否かを含めてその起源を明らかにする必要がある。

(3) Co サイトへ他の遷移金属元素を置換し、転移への影響と Co イオンの価数について調べた。その結果、図 4 に示すように、4 価の Mn イオンを置換した場合は転移温度が上昇したが、3 価の Fe または Ni イオン、2 価の Cu イオンを置換した場合、転移温度は減少した。特に Fe もしくは Ni を置換した場合、それぞれ 5% および 2% の置換量で転移が完全に消失した。今回得られた元素置換効果の結果はキャリアドープの観点からほぼ説明できる。また、Fe または Ni 置換の結果は強磁性金属が内部にあることから磁場効果の転移抑制と類似の機構で説明できると考えられる。

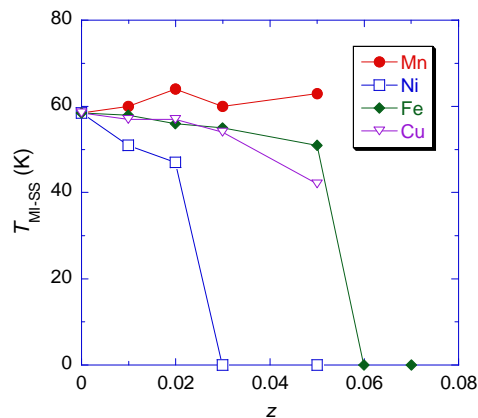


図 4:  $(\text{Pr}_{0.875}\text{Gd}_{0.125})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}(\text{Co}_{1-z}\text{TM}_z)\text{O}_3$  (TM=Mn, Ni, Fe, Cu) の MI-SS 転移温度の置換量依存性。

(4) 格子系と転移の相関をより詳細に明らかにすべく、Pr-Ca-Co-O 単結晶薄膜を作製しその物性を評価した。薄膜は基板の格子定数を適切に選択することで格子を伸縮させることが可能であり、物理的圧力では不可能な

格子膨張時の知見が得られると考えた。単結晶薄膜はパルスレーザー堆積法を用いて各種基板 (SrTiO<sub>3</sub>: STO、(La,Sr)AlO<sub>3</sub> (LaAlO<sub>3</sub>)<sub>0.3</sub>(Sr<sub>2</sub>AlTaO<sub>6</sub>)<sub>0.7</sub>: LSAT, LaAlO<sub>3</sub>: LAO、SrLaAlO<sub>4</sub>: SLAO) 上に作製した。図 5 に各種薄膜の電気抵抗率の温度依存性を示す。凡例の AG は as-grown、HT は heat treatment を意味する。Pr-Ca-Co-O より格子定数が小さい基板 (SLAO) の場合、図 5 に示すように、電気抵抗率に金属・絶縁体 - スピン状態転移の兆候を示す傾きの変化が現れたが、格子定数が大きい基板 (STO、LSAT、LAO) の場合は全ての薄膜試料で転移の兆候は観測されなかった。この結果は、上述の置換 RE 元素のイオン半径と転移の関係と矛盾しない振る舞いであり、この転移には格子収縮が不可欠であることが明らかとなった。

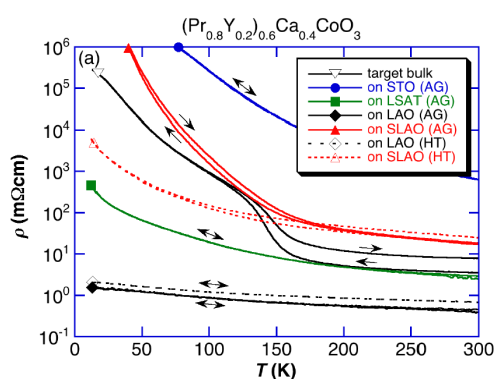


図 5: 各種基板上に作製された (Pr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>)<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>CoO<sub>3</sub> 単結晶薄膜の電気抵抗率の依存性。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 6 件)

T. Naito, H. Fujishiro, T. Nishizaki, N. Kobayashi, J. Hejtmanek, K. Knizek, Z. Jirak, "Suppression of the metal-insulator transition by magnetic field in (Pr<sub>1-y</sub>Y<sub>y</sub>)<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub> (y = 0.0625)", Journal of Applied Physics, Vol. 115, 2014, 233914 (5pages), 査読有  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4884435>

H. Fujishiro, T. Naito, D. Takeda, N. Yoshida, T. Watanabe, K. Nitta, J. Hejtmanek, K. Knizek, Z. Jirak, "Simultaneous valence shift of Pr and Tb ions at the spin-state transition in (Pr<sub>1-y</sub>Tb<sub>y</sub>)<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub>", Physical Review B, Vol. 87, 2013, 155153 (7pages)  
DOI: 10.1103/PhysRevB.87.155153

H. Fujishiro, T. Naito, S. Ogawa, N. Yoshida, K. Nitta, J. Hejtmanek, K. Knizek, Z. Jirak, "Valence shift of Pr ion from 3+ to 4+ in (Pr<sub>1-y</sub>Y<sub>y</sub>)<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub> estimated by X-ray absorption spectroscopy", Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 81, 2012, 064709

(5pages), 査読有

DOI: 10.1143/JPSJ.81.064709

〔学会発表〕(計 15 件)

野田裕介, 内藤智之, 藤代博之, 伊藤暁彦, 後藤孝, 「金属絶縁体 - スピン状態同時転移を生じる (Pr<sub>1-y</sub>Y<sub>y</sub>)<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> 系物質の単結晶薄膜化と物性評価」、日本物理学会第 70 回年次大会、早稲田大学早稲田キャンパス(東京都・新宿区)、2015 年 3 月 24 日

T. Naito, D. Takeda, T. Watanabe, H. Fujishiro, N. Kawamura, M. Mizumaki, J. Hejtmanek, K. Knizek, Z. Jirak, "Magnetic-field driven Pr-valence change at simultaneous metal-insulator and spin-state transition in (Pr<sub>1-y</sub>RE<sub>y</sub>)<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> (RE=rare earth elements)", 59th Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Honolulu(USA), 2014 年 11 月 6 日

T. Naito, H. Fujishiro, T. Nishizaki, N. Kobayashi, J. Hejtmanek, K. Knizek, and Z. Jirak, "Metal-insulator and spin-state transition in polycrystalline (Pr<sub>1-y</sub>RE<sub>y</sub>)<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> (RE: rare earth elements) in magnetic fields", The 58th Annual Magnetism and Magnetic Materials (MMM) Conference, Denver (USA), 2013 年 11 月 7 日

内藤智之, 武田大輝, 渡辺卓真, 藤代博之, 新田清文, 「(Pr<sub>1-y</sub>RE<sub>y</sub>)<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> (RE: 希土類元素) の金属・絶縁体 - スピン状態転移に対する Co サイト置換効果」、日本物理学会 2013 年秋季大会、徳島大学常三島キャンパス(徳島県・徳島市)、2013 年 9 月 25 日

内藤智之, 藤代博之, 西寄照和, 徳永将史, 「(Pr<sub>1-y</sub>Y<sub>y</sub>)<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> の磁場中金属・絶縁体 - スピン状態転移 II」、日本物理学会 2012 年秋季大会、横浜国立大学常盤台キャンパス(神奈川県・横浜市)、2012 年 9 月 21 日

〔その他〕

ホームページ等

<http://ikebehp.mat.iwate-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

内藤 智之 (NAITO TOMOYUKI)

岩手大学・工学部・准教授

研究者番号：4 0 3 1 1 6 8 3

### (2) 連携研究者

藤代 博之 (FUJISHIRO HIROYUKI)

岩手大学・工学部・教授

研究者番号：9 0 1 9 9 3 1 5