

Y_{1-x}Ce_xCoO₃の磁性と伝導

電気通信大学 小池毅、小林義彦、浅井吉蔵

Magnetic properties and electrical conduction in Y_{1-x}Ce_xCoO₃
University of Electro-Communications : T.Koike, Y.Kobayashi, K.Asai

ペロブスカイト型Co酸化物RECoO₃(RE=希土類元素)はCo³⁺がスピン転移を起こすことで興味もたれている物質群である。この系に hole を dope し、スピン状態への影響を調べるといふ試みは数多く報告されているが、electron dope のスピン状態への影響を研究した例はない。我々は electron dope の可能性のある Y_{1-x}Ce_xCoO₃ を作製し、磁性及び電子輸送現象を調べている。母物質 YCoO₃ は斜方晶に歪んだペロブスカイト型結晶構造(Pbnm)を持ち、磁化は温度上昇と共におよそ 500K から増加する。これは 500K 付近で Co³⁺イオンが S=0 の低スピン(LS)状態から S=2 の高スピン(HS)状態にスピン転移(t_{2g}⁶e_g⁰→t_{2g}⁴e_g²)する為であると考えられている。同時に金属絶縁体転移を起こすことが報告されている[1]。

本研究では sol-gel 法[2]により 0 ≤ x ≤ 0.1 の範囲で単相の多結晶試料を得た。x の増加により、低温での磁化が増大し(図1)、x ≥ 0.05 の試料では 2K で強磁性を示唆する磁化曲線が得られた(図2)。また、電気抵抗率 ρ は活性化型の温度依存性を示し、x が増加すると絶対値、活性化エネルギーが共に減少した[0.33eV(x=0.0)、0.25eV(x=0.1)]。今後、Ce 置換により導入された carrier の符号を定める実験を行う。

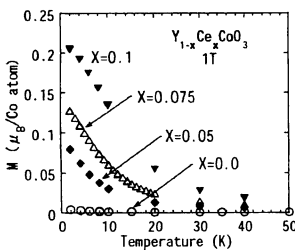


図1 磁化の温度依存

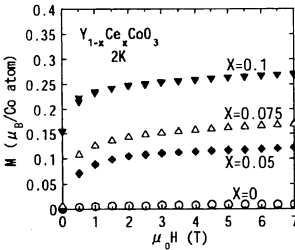


図2 磁化の磁場依存性

- [1] S. Bouarab et al. J.Phys.:Condens.Matter 9 (1997) 6267-6277
- A.Mehta et al. Journal of Solid State Chemistry 130 (1997) 192-198
- [2] O.S.Buassi-Monroy et al. Materials Letters 58 (2004) 716-718

YbFe₂O₄型構造を持つコバルト酸化物の構造および磁気特性

東大院工^A、物材機構超伝導セ^B 田中学^{A,B}、磯部雅朗^B、室町英治^{A,B}
Structure and magnetic properties of cobalates with YbFe₂O₄ type structure
School of Engineering, The University of Tokyo
National Institute for Material Science, Superconducting Materials Center
G.Tanaka, M.Isobe, and E.Takayama-Muromachi

Cu 酸化物のみならず、最近 Co 酸化物 Na_xCoO₂·yH₂O (x~0.35, y~1.3) で超伝導発現が確認された[1]。この系は Co 三角格子を有する層状構造物質であり、Cu 酸化物による超伝導体の正方格子と異なることが非常に興味深い。本研究では、平面状三角格子を有する YbFe₂O₄型構造を持つ Co 酸化物の構造と磁性について調べた。

実験として、InGaCoO₄, LuFeCoO₄, LuGaCoO₄, YbFeCoO₄ を作製し、リートベルト法を用いた構造パラメータの精密化、および SQUID による磁気測定を行った。Fig.1, 2 に InGaCoO₄, LuFeCoO₄ について 0.1T の磁場で測定した磁化率の温度依存性を示す。いずれの試料も低温において ZFC 測定した磁化率の減少が観測された。これはスピンガラス転移によるものと考えられる。転移温度以上でキュリーワイス則から求められたワイス温度 θ_w は、InGaCoO₄ について 174K であり、反強磁性な相関があることを示している。また、キュリー定数から求められた Co イオンのスピン状態は共に S=3/2 のハイスピン状態であった。

発表では、構造と磁気特性の相関に対する考察を交えて、さらなる詳細を報告する。

[1] K. Takada et al., NATURE 422 (2003) 53.

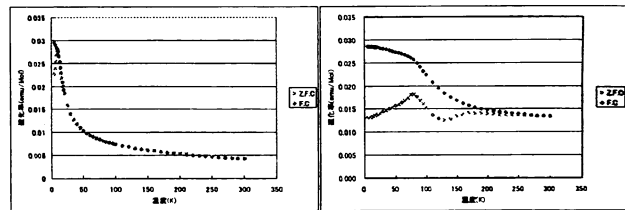


Fig.1 InGaCoO4 磁化率(0.1T)

Fig.2 LuFeCoO4 磁化率(0.1T)

Pb 添加された [Ca_{1-x}Pb_xCoO₂]_{0.62}CoO₂ 結晶構造と熱電特性

横浜国大 〇五味奈津子、田中紀杜、中津川博

Crystal structure and thermoelectric properties in Pb doped [Ca_{1-x}Pb_xCoO₂]_{0.62}CoO₂
Yokohama National Univ. : ON. Gomi, K. Tanaka, and H. Nakatsugawa

p 型熱電変換材料として期待されている [Ca_{1-x}Pb_xCoO₂]_{0.62}CoO₂ は、異なる b 軸の長さを持つ伝導層 CoO₂ 層と絶縁層である RS 層: [Ca_{1-x}Pb_xCoO₂]_{0.62} 層からなる複合結晶である。RS 層は、中心が Co-O 層、外側 2 層が Ca-O 層の計 3 層からなる歪んだ岩塩型構造を形成している。更に、CoO₂ 層の対称性 C_{2/m} と、[Ca_{1-x}Pb_xCoO₂]_{0.62} 層の対称性 C_{2/m} の違いにより、両者の間には大きな変調構造が観測される[1]。本研究では、RS 層中の Ca-O 層に Pb 添加した多結晶試料 [(Ca_{1-x}Pb_x)_{0.62}CoO₂]_{0.62} (0 ≤ x ≤ 0.1) を調製し、その結晶構造と熱電特性、及び磁性を測定した。試料調製は、原料粉末 CaCO₃ (99.9%)、Co₂O₃ (99.9%)、PbO (99.9%) より、一般的な固相反応法を用いて、空気中 920℃ で焼成、酸素雰囲気中 700℃ でアニール後、クエンチすることによって目的試料を得た。調製試料は、室温における X 線回折測定をすることにより単層であることを確認した。また、全試料について、80 K ~ 380 K における抵抗率及び熱起電力の測定を行い、5 K ~ 150 K において SQUID を用いた磁化率の測定を行った。

Fig.1 に、x=0.04 の結晶構造を示す。Rietveld 解析に超空間群: C_{2/m}(1p)0 [1] を用いて精密化を進めた所 a=4.8252 Å, b₁=2.8237 Å, c=10.8669 Å, β=98.116 deg, b₁/b₂=0.618 を得た。Fig.2 に、x=0.03, 0.04, 0.06 の抵抗率 ρ の温度依存性を示す。そして、Fig.3 には、x=0.04, 0.06 の熱起電力 S の温度依存性を示す。例えば、x=0.04 の室温における熱電特性の値は ρ=28.5mΩcm, S=124 μV/K と高い値を示している。また、Fig.2 より x の増加に伴い抵抗率 ρ が増加しているのが見られるが、これは CoO₂ 層の層位変調の増加に起因すると考えられる。講演では、詳細報告に加え、中性子回折測定、及び、磁化測定の結果も合わせて報告する予定である。

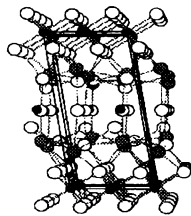


Fig.1 [(Ca_{1-x}Pb_x)_{0.62}CoO₂]_{0.62}CoO₂ の結晶構造

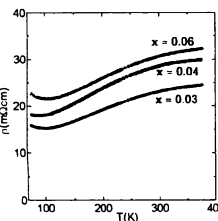


Fig.2 [(Ca_{1-x}Pb_x)_{0.62}CoO₂]_{0.62}CoO₂ の抵抗率 ρ の温度依存性

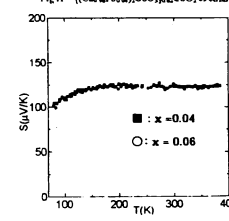


Fig.3 [(Ca_{1-x}Pb_x)_{0.62}CoO₂]_{0.62}CoO₂ の熱起電力 S の温度依存性

- [1] Y. Miyazaki et al., Jpn.J.Appl.Phys. 43, pp.6252-6258 (2004).

Na_xCoO₂ 系の構造、伝導、磁性 IV

筑波大物理、物材機構^A 池田知廣、小野田雅重、内田吉茂^A
Crystal Structures and Electronic Properties of Na_xCoO₂ System IV
Inst. of Phys., Univ. of Tsukuba, NIMS^A T. Ikeda, M. Onoda, Y. Uchida^A

三角格子系で初の超伝導物質である Na_xCoO₂·yH₂O の物性に関しては未だに共通の理解が得られていない。水分子を含まない母物質 Na_xCoO₂ についても同様である。これまでの講演に引き続き、Na_xCoO₂ 系の構造・伝導・磁性の Na 濃度およびアニール温度依存性等を報告する [1-3]。

- (1) 輸送特性の Na 濃度およびアニール温度依存性が顕著である(図1)。r の減少は不対電子数の増加を導くので、図1の結果は定性的に理解できるが、化学組成を厳密に決定する必要がある。
- (2) 輸送特性はアニール条件によって温度履歴を伴う場合がある。既に報告したように、Na_{0.65}CoO₂ の単結晶構造解析は、二種類の Na 席のうち特に Na₂ 席の温度因子が大きいことを示しており(図2)、温度履歴効果と Na の乱雑性の関係が注目される。
- (3) 磁気特性も Na 濃度・アニール条件に依存するが、クエンチ合成試料に対しては輸送特性ほど顕著でない。帯磁率の高温領域の温度依存性はキュリーワイスのであり、現在局在電子モデル適用の是非を検討中である。
- (4) これまでに報告されたマイスナー体積分率の最大値に匹敵する超伝導試料が得られたので、その常伝導相における物性を考察している。

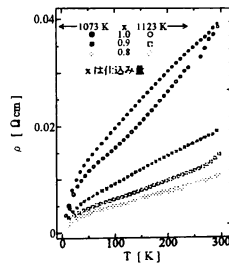


図1: Na_{0.65}CoO₂ 多結晶試料の電気抵抗率 (1073 K, 1123 K でアニール)

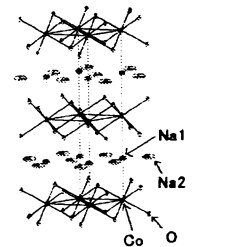


図2: Na_{0.65}CoO₂ (フラックス法) の結晶構造 各元素の形状は温度因子の異方性を示す

- [1] 池田, 小野田, 内田, 日本物理学会第 59 回年次大会 28aPS-111
- [2] 池田, 磯部, 小野田, 内田, 日本物理学会第 59 回秋大会 13aPS-87
- [3] 池田, 磯部, 小野田, 内田, 日本物理学会第 60 回年次大会 25pPSA-55