

解説

ペロブスカイト型コバルト酸化物のスピン状態と スピントロニクスオーバー現象

壺内信吾, 京免 徹, 伊藤 満

(受取日: 2003年4月7日, 受理日: 2003年6月20日)

Spin State and Spin Crossover Phenomena of Perovskite-type Cobalt Oxides

Shingo Tsubouchi, Tôru Kyômen, Mitsuru Itoh

(Received April 7, 2003; Accepted June 20, 2003)

It has been reported that the intermediate spin state becomes the ground state of Co ions in perovskite-type cobalt oxides and that peculiar spin-crossover phenomena occur in the oxides. The experimental facts and their interpretation on the spin state and the spin crossover phenomena of LaCoO_3 and $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$ are introduced in comparison with those in spin-crossover complexes. The spin crossover phenomena of the perovskite-type cobalt oxides are correlated with the change in electrical resistivity. It has been considered that the correlation originates from the strong Co $3d e_g$ -O $2p$ hybridization connecting with the intermediate spin state. In addition, many facts imply that the roles of vibrational and magnetic energies to the spin-crossover phenomena are different between perovskite-type cobalt oxides and spin-crossover complexes.

1. はじめに

正八面体的な結晶場に位置する遷移金属イオンの d 軌道は t_{2g} 軌道と e_g 軌道に分裂する (Fig. 1)。電子の数が 4, 5, 6, 7 の場合, スピンを平行にそろえようとするフント結合とエネルギーの低い t_{2g} 軌道を占有しようとする (その結果スピンを反平行にそろえようとする) 結晶場エネルギーとの競合により, 高スピン状態か低スピン状態のいずれかが基底状態になることはよく知られている (Table 1)。¹⁾ いくつかの遷移金属錯体では基底状態が温度の上昇とともに低スピン状態から高スピン状態へ変化する「スピントロニクスオーバー現象」が起こり, その錯体はスピントロニクスオーバー錯体と呼ばれている。²⁾ 最近, d 電子の数が 5, 6 である 4

価, 3 価のコバルトイオンを含むペロブスカイト型酸化物では, Table 1 に示す中間スピン状態が基底状態になる可能性が提案されている。³⁾ ペロブスカイト型コバルト酸化物でもスピントロニクスオーバー現象は古くから知られているが, 中間スピン状態の提案以来, スピントロニクスオーバー現象のメカニズムについて再検討が行われている。本稿では, ペロブスカイト型コバルト酸化物におけるスピントロニクスオーバー現象の実験事実とその解釈について, スピントロニクスオーバー錯体との類似点や相違点に重点をおいて, 紹介する。

2. 中間スピン状態とは

d 電子はパウリの排他律にしたがって五つの d 軌道を占有し, その電子配置により異なるエネルギーを持つ。それぞ

ペロブスカイト型コバルト酸化物のスピンの状態とスピンのクロスオーバー現象

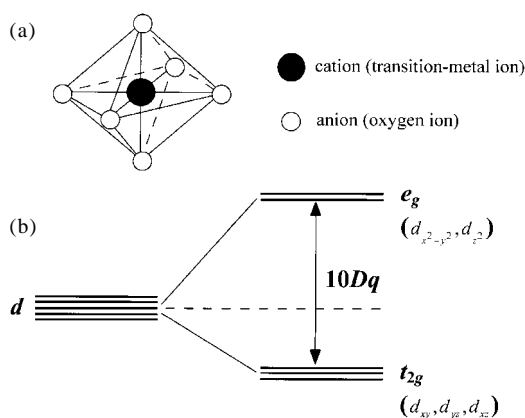


Fig.1 (a) Transition-metal ion octahedrally coordinated by six anions. (b) Energy level splitting of *d* orbitals of a transition-metal cation in the crystal field of (a).

Table 1 Possible ground spin states of *d*⁴, *d*⁵, *d*⁶, and *d*⁷ electronic configurations.

	low spin		intermediate spin	high spin	
	<i>e_g</i>	<i>t_{2g}</i>		<i>e_g</i>	<i>t_{2g}</i>
<i>d</i> ⁴	<i>e_g</i>		/		↑
	<i>t_{2g}</i>	↑ ↑ ↑ ↓			↑ ↑ ↑
	<i>S</i>	1			2
<i>d</i> ⁵	<i>e_g</i>		/	↑	↑ ↑
	<i>t_{2g}</i>	↑ ↑ ↑ ↓ ↓		↑ ↑ ↑ ↓	↑ ↑ ↑
	<i>S</i>	1/2		3/2	5/2
<i>d</i> ⁶	<i>e_g</i>		/	↑	↑ ↑
	<i>t_{2g}</i>	↑ ↑ ↑ ↓ ↓ ↓		↑ ↑ ↑ ↓ ↓	↑ ↑ ↑ ↓
	<i>S</i>	0		1	2
<i>d</i> ⁷	<i>e_g</i>	↑	/		↑ ↑
	<i>t_{2g}</i>	↑ ↑ ↑ ↓ ↓ ↓			↑ ↑ ↑ ↓ ↓
	<i>S</i>	1/2			3/2

この電子配置のエネルギーは、*e_g* 軌道と *t_{2g}* 軌道のエネルギー差である結晶場エネルギー、 $10Dq$ 、と10個のクーロン積分、交換積分等のパラメーターで決定される。*t_{2g}* 軌道と *e_g* 軌道が純粋な原子の *d* 軌道である場合、10個のクーロン積分、交換積分等のパラメーターは三つのラカーパラメーター *A*, *B*, *C* で記述できる。ラカーパラメーター *A* はすべての電子配置に一定のエネルギーを与えるだけであり、*B* と *C* との間には経験的な比例関係がある。したがって、それぞれの電子配置エネルギーの相対的な関係は結晶場エネルギーとラカーパラメーター *B* の比で決定される。以上の考えに基づいて計算されたエネルギー準位図が田辺・菅野ダイヤグラムである。*d*⁵, *d*⁶ 配置の田辺・菅野ダイヤグラムをそれぞれ Fig.2(a), Fig.2(b) に示す。¹⁾ $10Dq/B$ が小さい領域では高スピン状態が基底状態になり、 $10Dq/B$ が大

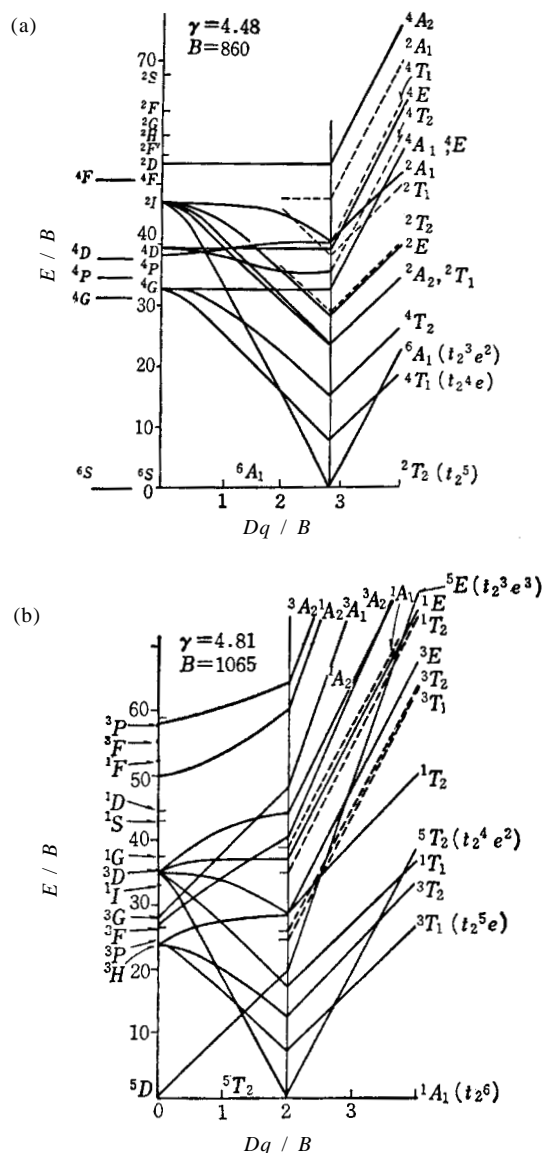


Fig.2 Tanabe-Sugano diagrams of (a) *d*⁵ and (b) *d*⁶ electronic configurations. Unit of *B* is cm^{-1} .¹⁾

きい領域では低スピン状態が基底状態になることがわかる。田辺・菅野ダイヤグラムはスピンのクロスオーバー錯体中の Fe^{2+} や Al_2O_3 中の Cr^{3+} (ルビー) 等のエネルギー準位構造を定量的に説明する。

1995年に Potze らは、 SrCoO_3 や LaCoO_3 における4価 (*d*⁵) または3価 (*d*⁶) のコバルトイオンでは、*t_{2g}⁴e_g¹* または *t_{2g}⁵e_g¹* 配置の電子状態が基底状態になる可能性を指摘した。³⁾ この電子配置は中間スピン状態と呼ばれ、*d* 電子の数が5, 6の場合だけに現れる。Fig.2(a), Fig.2(b)の田辺・

菅野ダイアグラムでは、この状態は d^5 配置では 4T_1 項、 d^6 配置では 3T_1 項に対応するが、この状態が基底状態になることはない。Potzeらの主張は、田辺・菅野ダイアグラムの仮定「 $3d$ 電子の波動関数は原子の $3d$ 軌道に近い」が SrCoO_3 や LaCoO_3 では成り立たないことにある。実際、 SrCoO_3 は全温度領域で、 LaCoO_3 は600 K以上で金属的な電気伝導性を示すことを考えると、その可能性は十分ありうる。原子の $3d$ 軌道から大きくずれている原因は、コバルトの3価や4価が高い酸化状態であることに起因すると考えられている。すなわち、コバルトの $3d$ 軌道のエネルギー準位が深く、酸素の $2p$ 軌道のエネルギー準位に近くなるため、 $\text{Co}3d\text{-O}2p$ 混成が強くなり、原子の $3d$ 軌道からのずれが大きくなる。このPotzeらの論文は、3価、4価のコバルトイオンを含む酸化物の電子・スピン状態、電磁気物性、およびスピントロニクス現象の解釈に大きな影響を与えている。

3. LaCoO_3 のスピントロニクス現象と電磁気物性

錯体とペロブスカイト型酸化物の構造上の大きな違いは、錯体では遷移金属イオンが有機分子によって架橋されているのに対して、ペロブスカイト型酸化物では酸素八面体が頂点共有し、その中心にある遷移金属イオンがただ一つの酸素原子を介して隣り合っており、 Co-O-Co の結合角度が 180° に近いことである（ペロブスカイト型酸化物の構造については本誌に詳しい解説記事⁴⁾がある）。この構造上の違いから期待されることは、第一に、遷移金属イオン間の交換相互作用が錯体では非常に小さいのに対してペロブスカイト型酸化物では大きいことである。第二に、錯体のスピントロニクス現象では有機分子内の振動モードの自由度が大きな役割を果たしている（このことは相転移のエントロピーがスピン自由度の寄与の数倍も大きいことから明らかである）が²⁾ペロブスカイト型酸化物にはそのような分子は存在しないため、振動の役割が異なる可能性があることである。第三に、ペロブスカイト型酸化物では、遷移金属イオン間での電荷の移動、すなわち電荷の自由度が重要になることである。以上の点から、ペロブスカイト型コバルト酸化物のスピントロニクス現象では、錯体ではあまり重要ではない交換相互作用と電荷の自由度がそれぞれのスピン状態の安定性に関係してくることが予想される。

ペロブスカイト型コバルト酸化物におけるスピントロニクス現象は、3価のコバルトイオンから成る LnCoO_3 (Ln : 希土類元素) で起こることが古くから知られている。 $\text{Ln} = \text{La}$ では、100 K付近と600 K付近で二段階のスピントロニクスオーバー現象が起こるのに対して、 $\text{Ln} = \text{La}$ 以外の希土類元素では600 K付近のみで起こることが報告されている。

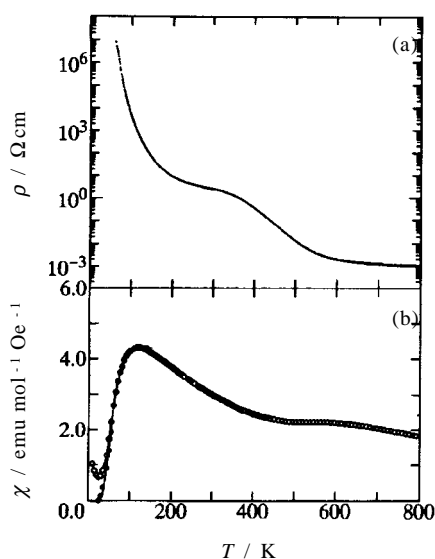


Fig.3 Temperature dependences of (a) resistivity and (b) magnetic susceptibility of LaCoO_3 .⁵⁾

ここでは研究報告の多い LaCoO_3 のスピントロニクスオーバー現象について実験事実とその解釈について紹介する。 LaCoO_3 の電気抵抗率をFig.3(a)⁵⁾ 磁化率をFig.3(b)⁵⁾ 体積をFig.4⁶⁾ 熱容量をFig.5⁷⁾にそれぞれ示す。磁化率は100 K付近で極大を示し、100 K以下で温度の低下とともに減少する。それに伴い、電気抵抗率は急激に増大する。格子体積は100 K付近から緩やかではあるが大きく減少する。スピントロニクスオーバーに伴う格子体積の大きな変化は錯体でも観測されており、低スピン状態と高スピン状態にあるイオン半径の違いに起因するものと理解されている。また、50 K付近ではショットキー的な熱容量異常を示すが、そのエントロピーはせいぜい $R \ln 2$ 程度であり、格子振動のエントロピーへの寄与は小さいものと考えられる。このことから、0 Kでの基底状態が $S = 0$ の低スピン状態であり、100 K付近のスピントロニクスオーバー現象は単なる熱励起であり相転移ではないことは明らかである。しかしながら、励起状態が高スピン状態であると仮定して計算した磁化率、有効磁気モーメント、エントロピーは実測値よりも大きく、100 K付近のスピントロニクスオーバー現象が単に低スピン状態から高スピン状態への熱励起とみなすことには無理がある。以上の点に関して異論を唱える研究者はいないが、励起状態については研究者間で一致した見解は得られていない。100 K付近のスピントロニクスオーバーに関する初期の研究に大きな影響を及ぼしたものはGoodenoughのモデルである。⁸⁾ Goodenoughは、一つのコバルトイオンが高スピン状態に熱励起すると、そのコバルトイオンに配位している

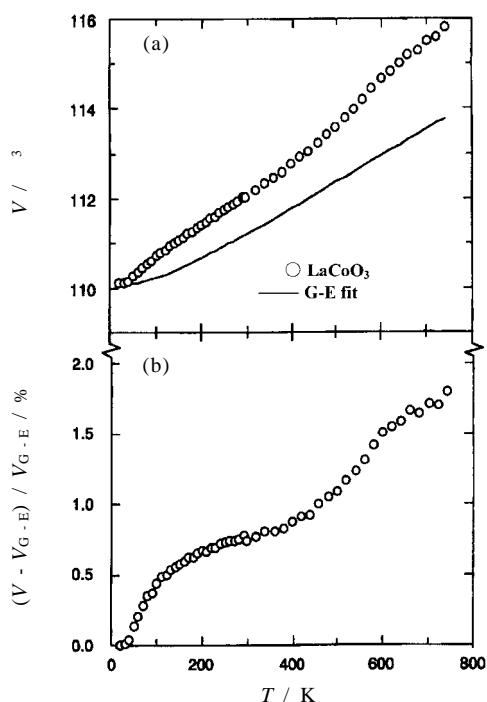


Fig.4 Temperature dependences of (a) unit cell volume and difference between the unit cell volume and Gruneisen-Einstein fit curve for LaCoO_3 .⁶⁾

六つの酸素イオンはその隣のコバルトイオンの方へ押しやられその低スピン状態を安定化し、その結果高スピン状態が高濃度に励起すると、高スピン状態と低スピン状態のコバルトイオンが塩化ナトリウム型に秩序配列すると考えた。この場合、磁性に關与するコバルトイオンは半分であるため、有効磁気モーメントの計算値は実測値をよく再現する。通常、合金等における原子配列は高温で無秩序化、低温で秩序化するが、Goodenoughのモデルは高温側で秩序化するという、非常に特異なメカニズムであるため、その後多くの研究が行われた。しかしながら、Thorntonらによる中性子回折実験により1300 K付近まで少なくともそのような長距離秩序は存在しないことが示された。⁹⁾ この結果を踏まえて、Goodenoughらは静的な長距離秩序ではなく動的な短距離秩序のみが存在することを主張している。¹⁰⁾ 一方、前節で述べたようにPotzeらによる中間スピン状態の提案³⁾ も LaCoO_3 のスピントロニクスの解釈に大きな影響を及ぼしている。中間スピン状態は $S = 1$ であり、磁化率の計算値は $S = 2$ の高スピン状態の値よりも減少するため、確かに実験結果をよく再現する。また、Stolenらは50 K付近のショットキー異常に対応するエントロピーが $R \ln 2$ 程度であることから、 $S = 1$ のtriplet状態がスピン軌道相互作用に

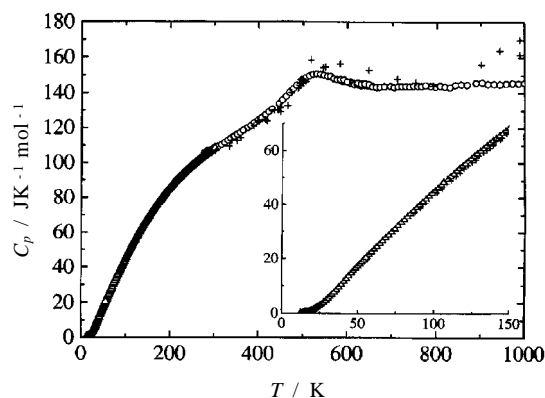


Fig.5 Temperature dependences of heat capacity of LaCoO_3 .⁷⁾

よりsingletとdoubletに分裂し、低スピン状態と分裂したsinglet間の熱励起であると推察した。⁷⁾ 最近の野口らによるESR実験では、励起状態は確かにtriplet状態でありsingletとdoubletに分裂しているが、その分裂幅は7 K程度と低スピン状態とのエネルギー差 ~ 100 Kと比べると非常に小さいことを報告している。¹¹⁾ またその g 因子は3.35と非常に大きくMgO中の高スピン状態の Fe^{2+} の値に近いことから、中間スピン状態ではなく高スピン状態がスピン軌道相互作用によって分裂したものであることを示唆している。しかしながら、野口らはこの励起状態を仮定すると磁化率の計算値は実測値の3倍程度になることを指摘している。磁化率の値は励起したスピン間に反強磁性相互作用を仮定することで小さくなるが^{5,12)} 中性子回折実験の結果によると、コバルトイオン間には弱い強磁性相関しか観測されていない。¹³⁾ また、励起エネルギーが温度とともに増大することを仮定すれば磁化率や熱容量の値が小さいことは説明できる。実際にNaimanらは、このことを早くから指摘している。¹⁴⁾ 最近筆者らはNaimanとGoodenoughの考えを取り入れ、励起したコバルトイオンが最隣接だけでなくすべてのサイトのコバルトイオンの低スピン状態を安定化するという負の協同効果を取り入れることで磁化率、熱容量ともに定量的に説明できることを報告している。¹⁵⁾

LaCoO_3 における600 K付近のスピントロニクス現象では、Fig.3, Fig.4に示すように磁化率の異常と大きな熱容量異常が観測されている。しかしながらその異常は、非常にブロードであり、また結晶構造の対称性の変化も観測されていないため⁹⁾ 相転移であるかどうかの判断は難しい。また600 K付近のスピントロニクス現象は、電気抵抗率が $10^{-3} \Omega \text{cm}$ 程度まで低下するため、スピントロニクスを伴った絶縁体金属転移と考えられている。以上

の実験事実は、600 K 付近のスピントロニクスオーバー現象が電荷の自由度や格子振動の自由度と大きく関連していることを示唆している。そのメカニズムは明らかにはなっていないが、Goodenoughらは低スピンコバルトと高スピンコバルトの短距離秩序が消失し、均一な中間スピン状態への転移であると考えている。¹⁰⁾ また、浅井らは100 K 付近で中間スピン状態、600 K 付近で高スピン状態への二段階励起が起こるメカニズムを提案している。⁶⁾

さらに積極的に電荷の自由度を導入した系として、3 価の希土類イオンを2 価のアルカリ土類金属イオンに置換しコバルトを混合原子価にした物質がある。3, 4 価のコバルトイオンを含む $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0.18 < x < 1.0$) は、全温度領域で金属であり、¹⁶⁻¹⁹⁾ 200 ~ 280 K 付近で強磁性相転移による熱容量異常を示す。¹⁹⁾ しかしながら、その有効磁気モーメントと飽和磁気モーメントは整合しないことや、NMR で Co の内部磁場に大きな分布が存在することなどから、クラスターグラスという報告もある。¹⁷⁾ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ のLa をPr, Nd, Sm, またSr をCa で置換した物質 (CaCoO₃ というペロブスカイト型酸化物は合成されていない) は基本的に $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ と同じ挙動を示すが、 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$ ではスピントロニクスオーバーを伴った金属絶縁体相転移が起こる。²⁰⁾ LnCoO_3 におけるスピントロニクスオーバー現象ははっきりとした相転移ではないことがその理解を困難にしている原因の一つであるが、 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$ の相転移は酸素欠損のないペロブスカイト型コバルト酸化物で唯一相転移として起こるスピントロニクスオーバーであるため、その電子・スピン状態を明確にできる可能性がある。また明らかに電荷の自由度が関与していることから、錯体におけるスピントロニクスオーバーのメカニズムとは異なる可能性があり大変興味深い。そこで次節では、この相転移について詳しく解説する。

4. $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$ の金属絶縁体 - スピントロニクスオーバー相転移²⁰⁾

4.1 実験結果

Fig.6(a)は降温過程と昇温過程における抵抗率の温度依存性を示す。測定は350 K から5 K へ冷却し、続いて、5 K から350 K へ加熱して行なった。降温過程における100 K 以上の抵抗率は、ペロブスカイト型酸化物において金属伝導性を示すとされる最大抵抗率 $2 \text{ m}\Omega\text{cm}$ ¹⁶⁾よりも低い値となり、金属挙動であると判断することができる。また、抵抗率は80 K 以下で急激に2桁近く増加する。この急激な変化は、昇温過程でも観察され、降温過程よりも高い90 K 近傍で起こる。この温度ヒステリシスは一次相転移の特徴であり、磁化および熱容量測定でも観測されている。一方、降温過程と昇温過程の結果を比較すると50 K 付近以上で昇

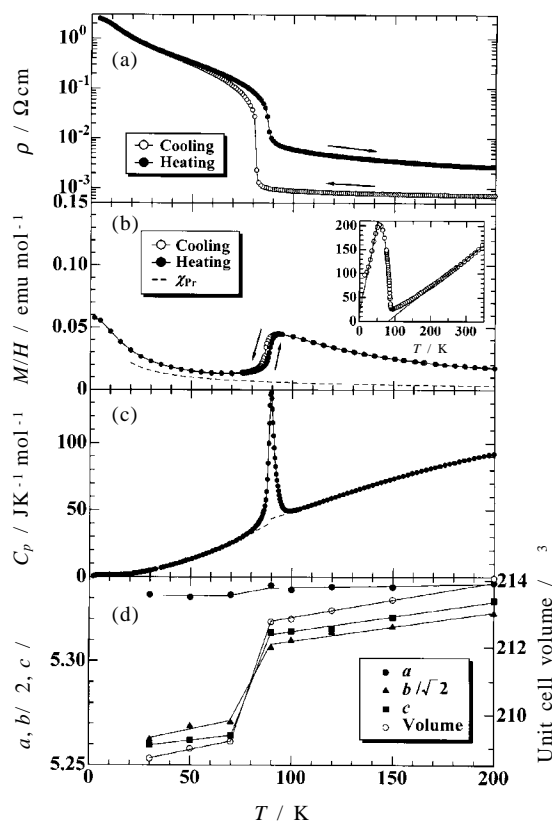


Fig.6 Temperature dependences of (a) resistivity, (b) dc magnetization, (c) heat capacity, and (d) lattice constants and unit cell volume of $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$. The inset of (b) shows the inverse of contribution to magnetic susceptibility from Co atoms obtained by subtracting Pr contributions (dashed line in (b)). The solid lines in the inset indicate the results of fitting according to Curie-Weiss law.

温過程の方が抵抗率の値が大きくなっている。この原因は、以下に示すようにこの相転移点で格子体積が著しく変化することから、試料にクラックが入ったためと考えられる。

Fig.6(b)は5 T の磁場下で測定した直流磁化を印加磁場で割った値の温度依存性を示す。降温 (昇温) 過程では、90 K 付近で磁化が急激に減少 (増加) する。Pr³⁺ からの寄与を文献²¹⁾ のデータ (図中の破線) を用いて差し引いた値の逆数を内挿図に示す。200 K 付近以上でほぼ直線となり、Curie-Weiss 則に従い、それから見積もられたCurie 定数は $1.69 \text{ emu mol}^{-1}$ となる。これは金属強磁性を示す $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ の 1.8 emu mol^{-1} ¹⁸⁾ とほぼ一致する。また、Weiss 温度は80 K となり、この常磁性相におけるコバルトイオン間には強磁性相互作用が働いていることがわかる。

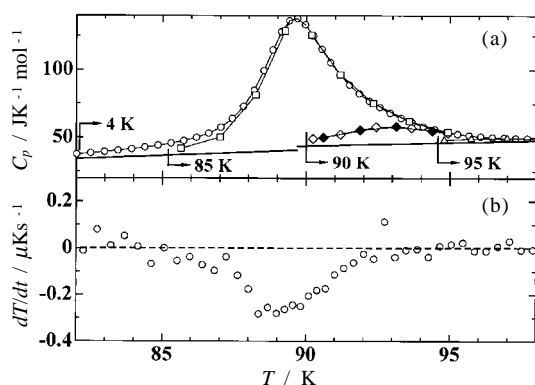


Fig.7 (a) Heat capacities of $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$. Temperatures in the figure indicate the lowest limit of precooling for respective runs. Two thick solid lines represent the base lines for estimating the transition enthalpy and entropy. (b) Spontaneous temperature-drift rates observed in the heat capacity measurements.

さらに、90 K以下の温度領域（低温相）でも直線となり、Curie-Weiss 則に従うことがわかる。そこで見積もられた Curie 定数は $0.27 \text{ emu mol}^{-1}$ 、Weiss 温度はほぼ 0 K である。高温相、低温相ともに Curie-Weiss 則に従うことから、90 K の相転移では磁気秩序は伴わないことが示唆される。また、その低温相の Curie 定数は高温相に比べ大きく減少しており、コバルトのスピン状態が変化していることが示唆される。

Fig.6(c)は、断熱法により、零磁場下、昇温過程で測定した熱容量を示す。相転移に対応した熱容量異常が90 K付近に観測されている。Fig.7(a)にはその拡大図を示し、 C_p は200 Kからそれぞれ4, 85, 90, 95 Kの温度まで冷却した後、昇温方向で測定した結果を示す。これから、熱容量は最低冷却温度に依存した曲線を示すことがわかる。また、 C_p は200 Kから90 Kへ冷却し、そこで12.5時間保持した後、昇温方向で測定したものである。しかしながら、 C_p はと同じ曲線を示し、保持時間には無関係であることがわかる。以上の結果は高温相、低温相間の界面エネルギーや弾性エネルギーが相転移の進行に重要な役割をしていることを示唆する。Fig.7(b)は試料の自発的温度ドリフト速度を示し、90 K付近で吸熱現象を示すことがわかる。Fig.6(c)の破線、Fig.7(a)の実線はこの相転移の転移エンタルピー ΔH 、転移エントロピー ΔS を見積もるためのベースラインを示している。そのベースラインは低温相の40 ~ 70 Kの領域、高温相の110 ~ 130 Kの領域の熱容量をそれぞれ二次関数でフィッティングし、90 Kまで外挿したものである。それによって得られた ΔH 、 ΔS はそれぞれ 417 J mol^{-1} 、 $4.66 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となる。また5 K付近にも別の熱容量異常

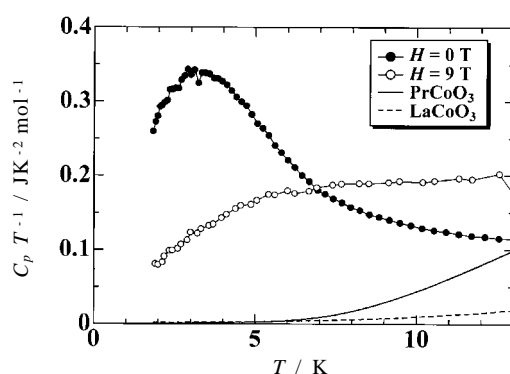


Fig.8 $C_p T^{-1}$ vs. T plot of $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$ in the temperature range of 1.8 ~ 13 K. The solid and dashed lines indicate the data of PrCoO_3 and LaCoO_3 , respectively.

Table 2 Bond lengths and bond angles of $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$ determined by Rietveld refinements of neutron diffraction data.

	10 K	297 K
Co-O(1) /	1.9131(3)	1.9194(3)
Co-O(1) /	1.9228(7)	1.921(1)
	1.9279(7)	1.927(1)
<Co-O> /	1.9213(6)	1.922(1)
O(2)-Co-O(2) / °	90.70(1)	90.99(1)
O(1)-Co-O(2) / °	90.07(5)	90.12(7)
	90.10(4)	90.22(6)
< O-Co-O> / °	90.29(3)	90.44(5)
Co-O(1)-Co / °	154.10(7)	158.3(1)
Co-O(2)-Co / °	152.97(4)	157.73(6)
< Co-O-Co> / °	153.54(6)	158.0(1)

を示す。緩和法によって測定した零磁場と9 T磁場下における熱容量をFig.8に示す。その熱容量異常は磁場印加によってつぶれている。また、2 KでのM-H曲線とp-H曲線がヒステリシスを示すことから、この熱容量異常がブラセオジムではなく、電気伝導に關するコバルトの強磁性秩序化と考えられる。

粉末X線回折パターンは高温相、低温相ともに斜方晶（空間群Pnma）で帰属できる。Fig.6(d)は30 ~ 200 Kの範囲での格子定数、格子体積の温度依存性を示す。90 Kの相転移を境にa軸の変化は僅かであるが、b, c軸が著しく変化し、また、格子体積はその相転移で2%ほど変化する。他の金属絶縁体転移を示すペロブスカイト型酸化物では相転

移での体積変化はせいぜい0.5%であること²²⁾から、この体積変化は著しく大きいことがわかる。粉末中性子回折パターンを用いたRietveld解析では、297、10 Kともに空間群*Pnma*として精度良く精密化できる。したがって磁気秩序は297、10 Kの両温度において存在しないことは明らかである。その精密化により得られた構造パラメータから計算したCo-O距離とO-Co-O、Co-O-Co角度をTable 2に示す。ここでCo-O平均距離は297 Kで1.922 Å、10 Kで1.921 Åとなり、ほとんど変化が見られない。またO-Co-Oも297 Kと10 Kでほとんど変化が見られない。一方、Co-O-Coの平均角度は297 Kで158.0°、10 Kで153.5°となり、約4°の大きな変化が見られる。このことはこの相転移ではCoO₆八面体が大きく歪むことなく回転することを示している。

4.2 金属絶縁体転移におけるスピנקロスオーバー現象

Fig.6(b)で示したように、90 Kの相転移で、Curie定数が低温相で減少するという結果と中性子回折から磁気秩序を伴わないことを考慮すると、この相転移ではコバルトのスピンの状態が変化すると考えるのが妥当である。以下に低温相、高温相におけるコバルトのスピンの状態について筆者らの考察を述べる。

Fig.8に示すように、低温相では5 K付近で強磁性磁気秩序による熱容量異常を示す。Fig.8の実線および破線はそれぞれPrCoO₃、LaCoO₃の熱容量を示す。この温度領域におけるLaCoO₃の熱容量はほぼ格子の寄与だけであるが、PrCoO₃にはPr³⁺の4*f*準位が結晶場分裂することにより、その準位間の励起が存在し、6 K付近以上で熱容量が大きくなっている。PrCoO₃、LaCoO₃ともPr_{0.5}Ca_{0.5}CoO₃の値よりかなり小さく、Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO₃における格子およびPr³⁺の寄与は小さいことがわかる。Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO₃の零磁場における実測の熱容量から1.8~13 Kの温度範囲のエントロピーを算出すると2.26 JK⁻¹mol⁻¹となる。ここでコバルトイオンはともに低スピン状態Co³⁺(*t*_{2g}⁶:*S* = 0)、Co⁴⁺(*t*_{2g}⁵:*S* = 1/2) (*S*はスピン量子数)と仮定すると、その強磁性秩序化のエントロピーは2.88 JK⁻¹mol⁻¹(= 0.5*R* ln 1 + 0.5*R* ln 2)となる。実測値2.26 JK⁻¹mol⁻¹はそれより幾分か小さいが、1.8 K以下と13 K以上の裾を考慮するとほぼ一致すると考えられる。したがって、低温相のコバルトのスピンの状態は3価、4価とも低スピン状態であると思われる。また、この結果は2 Kでの飽和磁気モーメントが約0.5 μ_Bとなる結果とも矛盾しない。

次に、高温相のスピンの状態についての考察を述べる。低温相では3価、4価ともに低スピン状態であり、高温相では3価の中間スピン状態Co³⁺(*t*_{2g}⁵*e*_g¹:*S* = 1)、4価の低スピン状態Co⁴⁺(*t*_{2g}⁵:*S* = 1/2)であると仮定すると、Δ*S* = 4.56

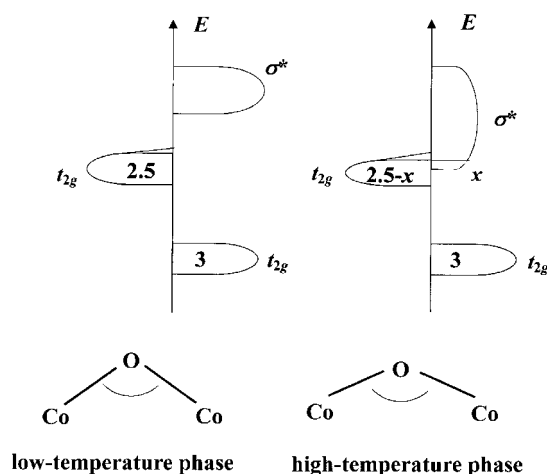


Fig. 9 Proposed electronic structures of Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO₃ for the low- and high-temperature phases.

JK⁻¹mol⁻¹(= 0.5*R* (ln 3 + ln 2) - 0.5*R* (ln 1 + ln 2))となり、実測値Δ*S* = 4.66 JK⁻¹mol⁻¹と良く一致する。また、この高温相のモデルは金属的な伝導挙動となる結果も上手く説明する。それは3価、4価のコバルトイオンともに*t*_{2g}⁵で均一となり、余分な散乱因子が無くなり、*e*_g電子の遍歴性をエネルギー的に安定化と思われるからである。もちろん、転移エントロピーへの格子や荷電の寄与も存在するはずであり、転移エントロピーの解釈に関してはさらなる調査が必要であるが、錯体のように大きなエントロピー変化がないことは明らかであり、錯体のような振動エネルギーの大きな寄与は存在しないものと想像される。

4.3 スピנקロスオーバーに伴う結合長・結合角の変化

10、297 Kでの中性子回折のRietveld解析の結果は、Co-Oの距離が高温相と低温相であまり差がないことを示している。この結果は錯体におけるスピנקロスオーバー相転移とは対照的である。例えば、スピנקロスオーバー錯体Fe(phen)₂(NCS)₂ではFe²⁺の低スピンから高スピンへの相転移でFe-N平均距離が~0.16 Åも変化することが知られている。²⁾ この違いは、高温相のスピンの状態が錯体とPr_{0.5}Ca_{0.5}CoO₃とは異なることを示唆している。Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO₃の高温相では、強い共有結合性(混成)によってCo-O距離がイオン結合から期待される値よりも短くなっていると考えれば、相転移によるCo-O距離の小さな変化と高温相が強い共有結合性(混成)によって安定化された中間スピン状態になることは同時に説明可能である。Fig.9に筆者らが考えている高温相と低温相の電子構造を示す。図中のσ*はCo *e*_g軌道とO 2*p*軌道との混成によって形成され

る伝導バンドを意味している。低温相では Co-O-Co が小さいため、バンド幅が小さく、 t_{2g} 軌道と σ^* バンドにギャップが存在し、絶縁性となる。高温相ではその角度が大きくなるため、Co e_g 軌道と O $2p$ 軌道の重なりが増大し、 σ^* バンド幅が広がり、 t_{2g} 軌道とエネルギー準位が重なり、 t_{2g} 軌道から σ^* バンドへ電子が移動し、 σ^* バンド電子の遍歴性が生れる。

4.4 電荷整列の可能性

$\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($0.2 < x < 0.45$) では、 $x = 0.5$ 試料で見られた相転移は消滅し、金属強磁性となる。^{23,24} これらの金属強磁性試料は室温付近から 30 K 付近までの格子体積の収縮が他のペロブスカイト型酸化物より 2 倍程度と大きく、また 30 K 付近でも LaCoO_3 のように収縮し続ける。^{23,24} このことは、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($0.2 < x < 0.45$) ではコバルトのスピンの状態が温度に対して変化していることを示唆しているが、それにもかかわらずスピントロニクスが協同的には起こらないということは、 $x = 0.5$ が何らかの特別な意味を持っていることを示唆している。以上の考察から筆者らは、 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$ の相転移は「 Co^{3+} と Co^{4+} が 1:1 秩序配列する、いわゆる電荷整列が起こり、スピントロニクスを誘起する」というメカニズムを提案している。

5. おわりに

本稿ではペロブスカイト型コバルト酸化物のスピンの状態とスピントロニクス現象の実験事実とその解釈についてスピントロニクス錯体と比較しながら解説した。 LaCoO_3 のスピントロニクス現象は電気伝導性に影響を与え、 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$ のスピントロニクス現象は金属絶縁体転移と同時に相転移として起こることを紹介し、電荷の自由度がペロブスカイト型コバルト酸化物のスピントロニクス現象に大きく関与していることを述べた。この錯体との明らかな違いは、ペロブスカイト型コバルト酸化物の特徴である高い酸化状態と 180° に近い Co-O-Co 結合角に由来する強い Co e_g -O $2p$ 軌道混成とそれによって生じるコバルトの中間スピンの状態が強く関与しているように思われる。 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$ のスピントロニクス相転移では、大きな体積変化が起こることや磁気秩序が関与しないことなどスピントロニクス錯体との共通点があるものの、Co-O 距離があまり変化しない、振動の寄与が小さい、磁気相互作用は 80 K 程度と相転移温度に近いなど相違点も多く、錯体とのメカニズムの違いを示唆している。また LaCoO_3 における二段階のスピントロニクスのメカニズムについては未だ不明な部分が多いが、歴史的に多くの話題を提供しており、その解明は多くの自由度がカッブルした現象の理解をさらに深めることになると思われる。

文 献

- 1) 上村洸, 菅野暁, 田辺行人, 「配位子場理論とその応用」 裳華房 (1993).
- 2) P. Gutlich, A. Hauser, and H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33**, 2024 (1994); 徂徠道夫, 熱測定 **29**, 102 (2002).
- 3) R. H. Potze, G. A. Sawatzky, and M. Abbate, *Phys. Rev.* **B51**, 11501 (1995).
- 4) 伊藤満, 熱測定 **26**, 64 (1999).
- 5) S. Yamaguchi, Y. Okamoto, H. Taniguchi, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B53**, R2926 (1996).
- 6) K. Asai, A. Yoneda, O. Yokokura, J. M. Tranquada, G. Shirane, and K. Kohn, *J. Phys. Soc. Japan* **67**, 290 (1998).
- 7) S. Stolen, F. Gronvold, H. Brinks, T. Atake, and H. Mori, *Phys. Rev.* **B55**, 14103 (1997).
- 8) J. B. Goodenough, *J. Phys. Chem. Solids* **6**, 287 (1958); P. M. Raccach and J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **B155**, 932 (1967).
- 9) G. Thornton, B. C. Tofield, and A. W. Hewat, *J. Solid State Chem.* **61**, 301 (1986).
- 10) M. A. Senaris-Rodriguez and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **116**, 224 (1995).
- 11) S. Noguchi, S. Kawamata, K. Okuda, H. Nojiri, and M. Motokawa, *Phys. Rev.* **B66**, 094404 (2002).
- 12) M. Itoh, M. Sugahara, I. Natori, and K. Motoya, *J. Phys. Soc. Japan* **64**, 3967 (1995).
- 13) K. Asai, O. Yokokura, N. Nishimori, H. Chou, J. M. Tranquada, G. Shirane, S. Higuchi, Y. Okajima, and K. Kohn, *Phys. Rev.* **B50**, 3025 (1994).
- 14) C. S. Naiman, R. Gilmore, B. DiBartolo, A. Linz, and R. Santoro, *J. Appl. Phys.* **36**, 1044 (1965).
- 15) T. Kyomen, Y. Asaka, and M. Itoh, *Phys. Rev.* **B67**, 144424 (2003).
- 16) P. Ganguly, P. S. Anil Kumar, P. N. Santhosh, and I. S. Mulla, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 533 (1994).
- 17) M. Itoh, I. Natori, S. Kubota, and K. Motoya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 1486 (1994); M. Itoh and I. Natori, *J. Phys. Soc. Japan* **64**, 970 (1995).
- 18) M. A. Senaris-Rodriguez and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **118**, 323 (1995).
- 19) S. Tsubouchi, T. Kyomen, and M. Itoh, *Phys. Rev.* **B67**, 094437 (2003).
- 20) S. Tsubouchi, T. Kyomen, M. Itoh, P. Ganguly, M. Oguni, Y. Shimojo, Y. Morii, and Y. Ishii, *Phys. Rev.* **B66**, 052418 (2002).
- 21) K. Sekizawa, M. Kitagawa, and Y. Takano, *J. Magn.*

- Magn. Mater.* **177-181**, 541 (1998).
- 22) H. Kawano, H. Yoshizawa, and Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Japan.* **63**, 2857 (1994); P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio, S-W. Cheong, P. E. Schiffer, and A. P. Ramirez, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4488 (1995); J. L. Garcia-Munoz, J. Rodriguez-Carvajal, P. Lacorre, and J. B. Torrance, *Phys. Rev.* **B46**, 4414 (1992).
- 23) 壺内信吾, 博士論文, 東京工業大学 (2003).
- 24) 壺内信吾, 京免 徹, 伊藤 満, 第58回日本物理学会年次大会講演概要集, 28pWG-2, p.521 (2003).

要 旨

ペロブスカイト型酸化物では, 中間スピン状態という特異なスピン状態が基底状態になること, 錯体とは異なるスピנקロスオーバー現象を示すことが報告されている。本稿では, その代表物質である LaCoO_3 と $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$ のスピン状態とスピנקロスオーバー現象について, 実験事実とその解釈をスピנקロスオーバー錯体と比較しながら解説した。ペロブスカイト型コバルト酸化物のスピנקロスオーバー現象は電気伝導性と密接に関連していることが錯体とは異なる大きな特徴であり, その原因は強い $\text{Co } e_g$ - $\text{O } 2p$ 軌道混成とそれによって生じるコバルトの中間スピン状態に関係していると考えられている。また, スピנקロスオーバー現象への振動エネルギーや磁気エネルギーの役割も錯体とは異なることを示す実験事実についても紹介した。



壺内信吾 Shingo Tsubouchi
東京工業大学応用セラミックス研究所,
Materials and Structures Laboratory,
Tokyo Institute of Technology, TEL.
045-924-5626, FAX. 045-924-5626, e-
mail: stsubo@msl.titech.ac.jp
研究テーマ: 無機固体化学, 固体物理
趣味: ドライブ, レース観戦



京免 徹 Tôru Kyômen
東京工業大学応用セラミックス研究所,
Materials and Structures Laboratory,
Tokyo Institute of Technology, TEL.
045-924-5626, FAX. 045-924-5626, e-
mail: tkyomen@msl.titech.ac.jp
研究テーマ: 固体化学
趣味: 読書



伊藤 満 Mitsuru Itoh
東京工業大学応用セラミックス研究所,
Materials and Structures Laboratory,
Tokyo Institute of Technology, TEL.
045-924-5354, FAX. 045-924-5354, e-
mail: Mitsuru_Itoh@msl.titech.ac.jp
研究テーマ: 無機固体化学
趣味: 長距離の散歩, 乱読