
 解説

## 機能性ペロブスカイト関連酸化物の熱力学的研究

京免 徹

(受取日：2006年11月15日，受理日：2006年12月7日)

## Thermodynamic Studies of Functional Perovskite-Related Oxides

Tôru Kyômen

(Received November 15, 2006; Accepted December 7, 2006)

Thermodynamic studies of spin-state transition and magnetoresistance effects in perovskite-type oxides are introduced. The temperature dependences of magnetic susceptibility and heat capacity due to spin-state transition of  $\text{LaCoO}_3$  are well reproduced by introducing a free energy of mixing of low-spin Co ions in the ground state and high-spin Co ions in the excited state. The present results indicate that the energy of mixing is negative, which suggests that repulsive interaction acts between high-spin Co ions. In addition, it was found in metallic ferromagnets  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ ,  $\text{SrRuO}_3$ , and  $\text{CoPt}_3$  that the magnetoresistance is proportional to the entropy suppression by applying magnetic fields. This proportional relation was observed above, at, and just below their Curie temperatures.

## 1. はじめに

ペロブスカイト型酸化物は $\text{ABO}_3$ の組成式で表され、Aサイトはアルカリ土類や希土類などの大きな陽イオン、Bサイトは遷移金属などの小さな陽イオンが占有する。Fig.1にペロブスカイト構造を示す。基本的な構造は立方晶であり、立方体の頂点をAサイトとするとBサイトは立方体の中心にあり、酸素は面心に位置する。その結果、Bサイトの原子は正八面体結晶場を受ける。 $\text{BO}_6$ 八面体は頂点共有し、3次元ネットワークを形成し、 $180^\circ$ のB-O-B結合が特徴的である。実際の物質では、ほとんどの場合、立方晶から歪んでいる。ペロブスカイト型酸化物の詳細は本誌の解説記事を参照されたい。<sup>1)</sup>

ペロブスカイト構造およびその関連構造を持つ酸化物は、超伝導、強誘電性、巨大磁気抵抗、金属絶縁体転移、スピントロニクス等の特異な物性を示し、機能性材料として利用され、また新材料として期待されている。このよう

な機能の多くは相転移や秩序のゆらぎと関連しているため、熱力学的な研究は機能の発現機構を理解する上で重要な役割を果たす。本稿では、ペロブスカイト型酸化物におけるスピントロニクス現象と磁気抵抗効果に関する熱力学的研究について紹介する。

2.  $\text{LaCoO}_3$ のスピントロニクス現象2.1 既往の研究<sup>2)</sup>

正八面体結晶場にある遷移金属の3d軌道は、Fig.2に示すように、エネルギーの低い $t_{2g}$ 軌道とエネルギーの高い $e_g$ 軌道に分裂する。 $\text{LaCoO}_3$ のCoイオンは3価であり、 $3d^6$ の電子配置をもつ。 $3d^6$ 配置のエネルギー準位図は配位子場理論によって計算され、田辺-菅野ダイヤグラムとして知られている。その結果によれば、 $3d^6$ の基底状態として、Fig.2(a)に示す低スピン状態とFig.2(b)に示す高スピン状態の2通りの可能性がある。 $\text{LaCoO}_3$ の磁化率はFig.3(a)に示すように、100 K付近でピークを示し、温度の低下とと

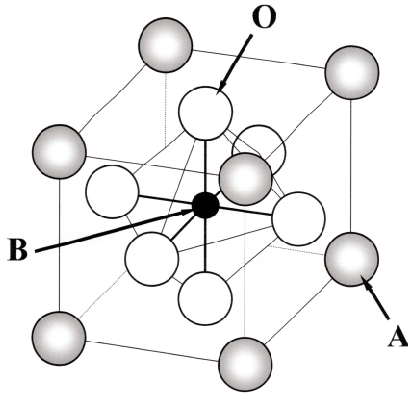
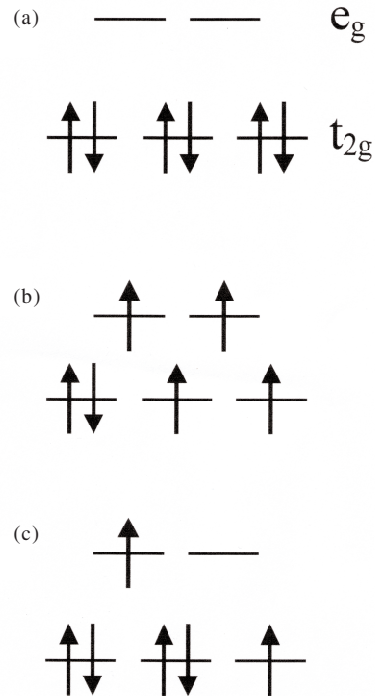


Fig.1 Cubic perovskite structure.

もに減少する。したがって、Coの基底状態は低スピン状態、励起状態は高スピン状態と考えることが自然である。実際に、ESR測定によって励起状態が高スピン状態であることを支持する結果が得られている。ESR測定の結果は励起状態がg因子3.35を持つ3重項であることを示しており、<sup>3)</sup>この大きなg因子はスピン軌道相互作用によって高スピン状態の縮重が解けているとして理解できる。しかし、この励起状態から磁化率や熱容量の温度依存性を説明するには至っていない。<sup>3,4)</sup> Fig.1の結晶構造からわかるように、LaCoO<sub>3</sub>のCoイオンはただ一つの酸素を介して隣り合う。低スピンCoとは電子状態もイオン半径も異なる高スピンCoが低スピンCoのマトリックス中に励起すれば、その周囲のCoの電子状態へ影響を及ぼす、すなわち周囲のCoと相互作用すると考えられる。そこで本研究では、励起した高スピンCo間の相互作用を混合効果として現象論的に取り入れ、LaCoO<sub>3</sub>の磁化率および熱容量を計算し、ESR等の実験結果を矛盾なく説明することに成功した。<sup>5,6)</sup>

一方、LaCoO<sub>3</sub>の励起状態として、Fig.2(c)に示す中間スピン状態を支持するグループも多い。<sup>7,8)</sup> また、LaCoO<sub>3</sub>の電気抵抗率は600 K付近で極小を示し、600 K以上で金属的な温度依存性を示すようになるが、600 K以上で中間スピン状態が基底状態になっていると考えるグループも存在する。<sup>9-11)</sup> 田辺-菅野ダイアグラムによると中間スピン状態が基底状態になることはないが、このダイアグラムを計算する際に行っている「d電子の波動関数が原子軌道(d軌道)に近い」という仮定がd電子が非局在化している金属相で崩れることは十分にあり得る。したがって、田辺-菅野ダイアグラムでは説明できない中間スピン状態が基底状態や励起状態になる可能性は充分にある。実際に、中間スピン状態はCoの3d軌道とOの2p軌道の混成が大きいとき基底状態になると考えられている。<sup>7)</sup> 本稿では、中間スピン状態の可能性についても考察する。

Fig.2 Splitting of 3d orbitals and electronic configurations of a Co<sup>3+</sup> ion at an octahedral site: (a) low-spin, (b) high-spin, and (c) intermediate-spin states.

## 2.2 自由エネルギー計算

低スピンCoと熱励起した高スピンCoが共存した状態は、低スピンCoと高スピンCoの固溶体と考えることができる。したがって、LaCoO<sub>3</sub>のスピンの自由エネルギーを

$$G = E - TS = fG_{\text{HS}} + (1-f)G_{\text{LS}} + E_{\text{mix}} - TS_{\text{mix}} \quad (1)$$

とおく。<sup>12)</sup> ここで、 $G_{\text{HS}}(G_{\text{LS}})$ はすべてのCoが高スピン(低スピン)のときの自由エネルギーであり、 $f$ は高スピンCoのモル分率である。また、 $E_{\text{mix}} - TS_{\text{mix}}$ は高スピンCoと低スピンCoの混合の自由エネルギーである。エネルギーの基準を基底状態の低スピン状態におく。低スピンの縮重度は1であるので、低スピンのエントロピーは0である。したがって、

$$G_{\text{LS}} = E_{\text{LS}} - TS_{\text{LS}} = 0 \quad (2)$$

である。3d<sup>6</sup>電子配置を持つCo<sup>3+</sup>が正八面体結晶場に位置し、スピン軌道相互作用が無視できる場合、高スピン状態は15重(スピン縮重度5、軌道縮重度3)に縮重している。しかし実際には、LaCoO<sub>3</sub>結晶は菱面体晶に歪んでいる。また、ESR実験によってスピン軌道相互作用が大きいことが明らかになっている。<sup>3)</sup> このESR実験の結果を再現するように、RopkaとRadwanskiは高スピン状態のエネルギー準

位 ( $\epsilon_i$ ;  $i = 1 \sim 15$ ) を計算した。<sup>13)</sup>  $G_{HS}$ はこのエネルギー準位を使って

$$G_{HS} = E_{HS} - TS_{HS} \quad (3)$$

$$E_{HS} = E_{HS}^0 + \frac{\sum_{i=1}^{15} \epsilon_i \exp(-\epsilon_i / RT)}{Z} \quad (4)$$

$$S_{HS} = R \ln Z + RT \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \quad (5)$$

と計算できる。ここで、 $Z$ は高スピン状態の分配関数であり、 $E_{HS}^0$ は0 Kでの高スピン状態のエネルギーである。混合エントロピー  $S_{mix}$ は高スピンCoと低スピンCoの配置エントロピーだけを考慮し、

$$S_{mix} = -R \{f \ln f + (1-f) \ln(1-f)\} \quad (6)$$

とおく。熱平衡状態では

$$\frac{\partial G}{\partial f} = 0 \quad (7)$$

が成立するので、

$$f = \frac{\exp(S_{HS} / R)}{\exp(S_{HS} / R) + \exp(\Delta / RT)} \quad (8)$$

となる。ここで $\Delta$ は単位量の低スピンCoを高スピン状態へ励起するために必要なエネルギーであり

$$\Delta = \frac{\partial E}{\partial f} = E_{HS}^0 + \frac{\sum_{i=1}^{15} \epsilon_i \exp(-\epsilon_i / k_B T)}{Z} + \frac{\partial E_{mix}}{\partial f} \quad (9)$$

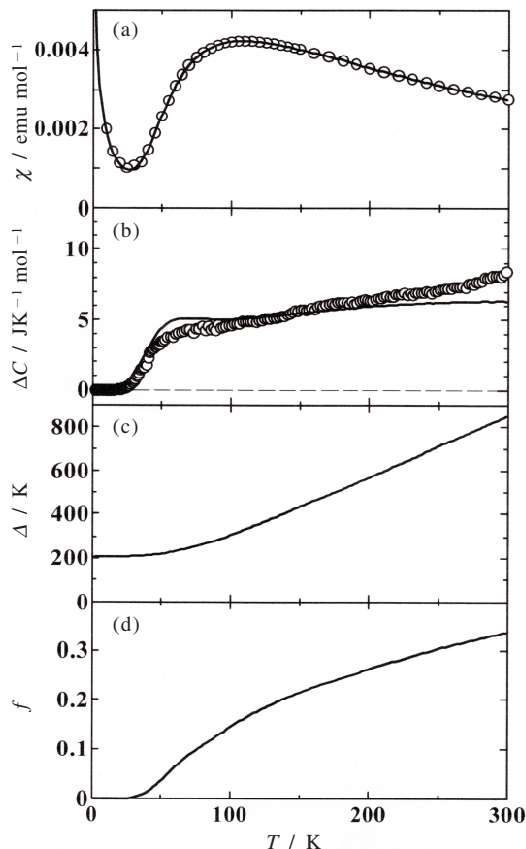
である。ここで(9)式の第1項と第3項の和を

$$E_{HS}^0 + \frac{\partial E_{mix}}{\partial f} = c_0 + c_1 f + c_2 f^2 + c_3 f^3 \dots \quad (10)$$

と $f$ で展開する。高スピンCoと低スピンCoの間に相互作用がない場合、(10)式は $f$ に依存しない。係数  $c_0, c_1, c_2, c_3, \dots$  は磁化率の実験値を使った最小2乗フィッティングにより決定した。フィッティングに使用した磁化率の式は

$$\chi = f \frac{N_A}{H_{ext}} \frac{\sum_{i=1}^{15} m_i \mu_B \exp\{-(\epsilon_i - m_i \mu_B H_{ext}) / k_B T\}}{Z} + \frac{C_{CW}}{T - \theta} \quad (11)$$

である。 $m_i$ はRopkaとRadwanskiによって与えられている。<sup>13)</sup>  $f$ は(8)式からセルフコンシステントに決定する。(11)式の第2項は、常磁性不純物からの寄与であり、 $C_{CW}$ と $\theta$ もフィッティングパラメーターとした。不純物の起源は明ら



**Fig.3** (a) Magnetic susceptibility, (b) heat capacity, (c) excitation energy, and (d) fraction of high-spin Co ions for LaCoO<sub>3</sub>. Circles and lines represent the experimental data and the calculated curves, respectively.

かではないが、酸素不定比によるCo<sup>2+</sup>またはCo<sup>4+</sup>によるものと考えている。熱容量は(1)式から次式を使って計算できる。

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = T \frac{\partial}{\partial T} \{f S_{HS} + S_{mix}\} \quad (12)$$

### 2.3 結果

測定にはFZ法によって育成したLaCoO<sub>3</sub>単結晶を用いた。磁化率および熱容量はQuantum Design社のPPMSを使って測定した。

**Fig.3(a)**の○はAC磁化率の実測値を示し、実線は最小2乗フィッティングによって得られた曲線を示す。計算値は実測値をよく再現していることがわかる。**Fig.3(b)**の○は過剰熱容量、すなわちLaCoO<sub>3</sub>の熱容量から格子熱容量を差し引いた値を示す。格子熱容量 $C_L$ はLaGaO<sub>3</sub>の熱容量 $C_{Ga}$

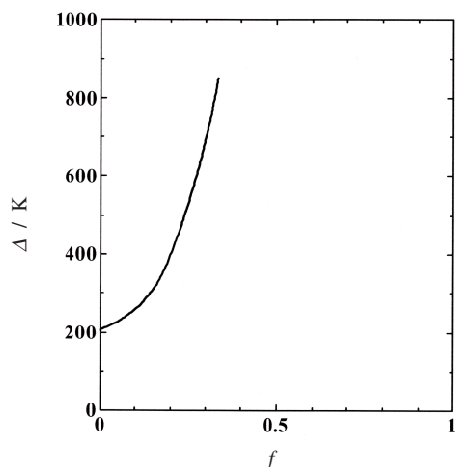


Fig. 4 Excitation energy vs. fraction of high-spin Co ions in  $\text{LaCoO}_3$ .

と  $\text{LaAlO}_3$  の熱容量  $C_{\text{Al}}$  から

$$C_L = 0.67 C_{\text{Ga}} + 0.33 C_{\text{Al}}$$

と見積もった。0.67 という数値は過剰熱容量が 10 K 以下で 0 になるように決定した。Fig. 3(b) の実線は(12)式に従って計算した熱容量を示す。過剰熱容量の実測値は、60 K 付近に肩のような異常を示し、高温側に大きく裾を引いている。計算結果はこの特徴をよく再現している。Fig. 3(c) は(9)式の励起エネルギーを示す。励起エネルギーは温度の上昇とともに増大することを示している。Fig. 3(d) は高スピン Co のモル分率を示し、300 K でも高スピン Co は 1/3 程度しか存在していないことがわかる。

Fig. 4 は励起エネルギーと高スピン分率  $f$  の関係を示す。励起エネルギーは  $f$  の増加とともに大きくなっている。この結果は、励起した高スピン Co が他の Co の励起を抑制していることを意味している。我々はこのことを「負の協同効果」と表現した。<sup>9)</sup> この  $\Delta$  を  $f$  で積分した値、すなわち(1)式における全エネルギー  $E$  と  $f$  の関係を示す曲線が Fig. 5 の実線である。少し分かりづらいが、 $E$ - $f$  曲線は下に凸の形をしている。

## 2.4 スピン励起のメカニズム

Fig. 5 の結果に基づいて、 $\text{LaCoO}_3$  におけるスピン励起のメカニズムについて考察する。Zhuang らは、マルチバンド d-p モデルを用いて、いくつかのスピン状態に対して、 $\text{LaCoO}_3$  の全エネルギーを計算している。<sup>14)</sup> その値を Fig. 5 に示す。○, ●, ■ は低スピン (LS), 高スピン (HS), 中間スピン (IS) のエネルギーである。また、低スピン Co と高スピン Co (中間スピン Co) が 1:1 で存在し、岩塩型の秩序

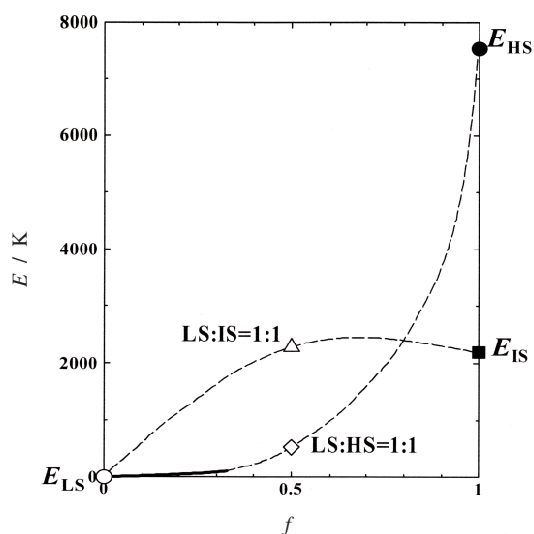
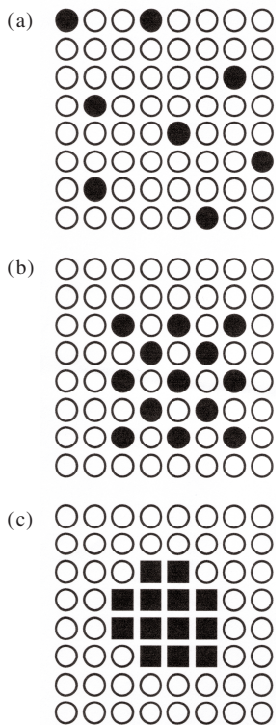


Fig. 5 Total energy vs. fraction of high-spin Co ions in  $\text{LaCoO}_3$ . The solid line is the present result. ○, ●, ■ represent total energies of low-spin, high-spin, and intermediate-spin states calculated by Zhuang *et al.*<sup>14)</sup> ◇ (△) represents a total energy of rock-salt structures composed of high-spin (intermediate-spin) Co and low-spin Co ions calculated by Zhuang *et al.*<sup>14)</sup>

配列をした場合のエネルギーを ◇ (△) で示す。◇ の値は低スピン Co の値 (○) と高スピン Co の値 (●) の平均値よりもずっと小さい。また、実線で示す本研究の結果を  $f=0.5$  まで外挿した値は、◇ の値に近い。我々の結果と Zhuang らの結果を合わせると、 $E$ - $f$  曲線は広い領域で下に凸の形をしていると想像される。このことは、低スピン Co と高スピン Co の混合エネルギーが大きな負の値であることを意味している。混合エネルギーが負であることは、高スピン Co と低スピン Co の間に引力の相互作用が働き、その結果、高スピン Co 間には斥力の相互作用が働くことを意味している。したがって、高スピン状態へ励起した Co は、Fig. 6(a) の ● で示すように互いに離れて存在するものと想像される。

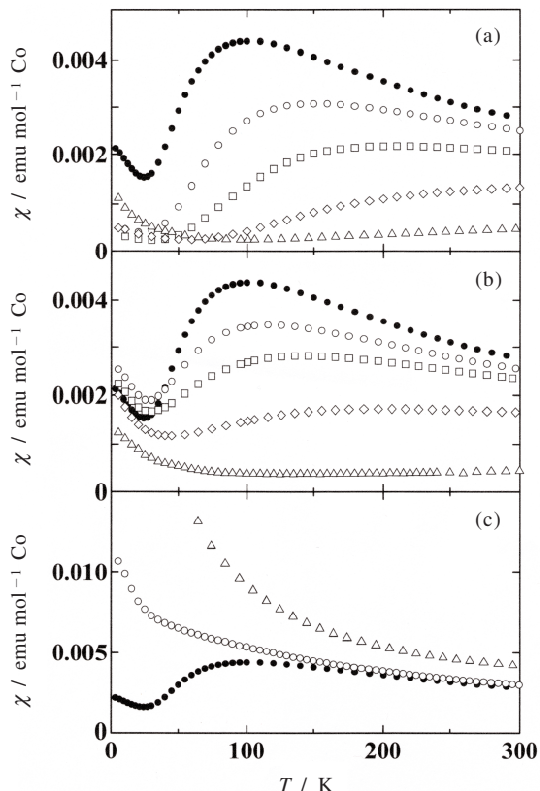
## 2.5 相互作用の起源

それでは、なぜ高スピン Co 間に斥力の相互作用が働くのだろうか。実は、この疑問を解くヒントは Goodenough によって古くから与えられていた。<sup>9-11)</sup> Goodenough は Fig. 6(b) に示すように、 $\text{LaCoO}_3$  では低スピン Co と高スピン Co が岩塩型の短距離秩序配列をしていると考えた。Goodenough は、その原因は酸素との共有結合性が高スピン Co では小さく、低スピン Co では大きいことにあると主張する。そして、ある Co が高スピン状態へ励起すると、励



**Fig.6** Proposed arrangement of excited Co ions in low-spin matrix of  $\text{LaCoO}_3$ :  $\circ$ , low-spin Co ions;  $\bullet$ , high-spin Co ions;  $\blacksquare$ , intermediate-spin Co ions. (a) present model around 100 K, (b) Goodenough model around 100 K, (c) present model around 600 K.

起したCoと酸素との共有結合性が減少し、その減少分が励起したCoの第一隣接サイトにある低スピンCoと酸素との結合に移動し、第一隣接Coの低スピン状態を安定化する。第一隣接Coと酸素との共有結合性が増大するとその隣のCo（始めに励起したCoから見ると第二隣接サイトのCo）と酸素の共有結合性が減少し、高スピン状態が安定化する…という考えである。（本研究では、すべてのサイトで低スピン状態が安定化することを主張する）Goodenoughが主張する秩序配列は少なくとも今まで観測されていない。またこの考えに従うと、高スピン状態へ励起したCoは第二隣接サイトにある低スピンCoの励起を促進し、その結果、熱容量や磁化率の異常はシャープになるはずである。しかし、**Fig.3(a),3(b)**に示すように、磁化率や熱容量の異常はシャープではない。したがって、Goodenoughが主張するような短距離秩序は存在しないと考えるほうが自然である。しかしながら、高スピンCoへの励起が他のCoの低スピン状態を安定化させる原因が、その共有結合性の違いにあると考えるのは興味深い。このことを確かめるために、 $\text{LaCoO}_3$



**Fig.7** Magnetic susceptibility of  $\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ . (a)  $\text{M} = \text{Al}$ , (b)  $\text{M} = \text{Ga}$ , (c)  $\text{M} = \text{Rh}$ :  $\bullet$ ,  $x=0$ ;  $\circ$ ,  $x=0.04$ ;  $\square$ ,  $x=0.08$ ;  $\diamond$ ,  $x=0.19$ ;  $\triangle$ ,  $x=0.50$ .

のCoをCoよりも酸素との共有結合性が小さいと考えられるAlおよびGa、またCoよりも共有結合性が大きいと考えられるRh ( $\text{Rh}^{3+}$ は $4d^6$ 配置の低スピン)で置換した試料を合成し、その磁化率を測定した。<sup>5)</sup> その結果を**Fig.7**に示す。AlやGaの置換では磁化率がピークを示す温度は高温側へシフトし、Rhの置換では磁化率のピークが消失した。このことは、酸素との共有結合性の小さい元素 (Al, Ga, 高スピンCo) による置換は低スピン状態を安定化し、酸素との共有結合性が大きい元素 (Rh) による置換は高スピン状態を安定化するものとして理解できる。これは予想通りの結果である。

以上の結果および考察から、高スピンCoと低スピンCoの間に働く引力相互作用の原因は、高スピン状態への励起によってCo-O結合の共有結合性が結晶内で再分布することにあると考えられる。言い換えると、高スピンCoの分率が変わると、低スピンCo、高スピンCo、酸素の間で電子が再分布し、Coの配位子場エネルギーが変化するということであると私は解釈している。

## 2.6 中間スピンのついて

Fig.5に示すZhuangらの結果によると、低スピンCoと中間スピンCoが1:1で岩塩型の秩序配列をしたときのエネルギー ( $\Delta$ ) は中間スピンのときの値 ( $\blacksquare$ ) よりも大きくなっている。このことから、 $E$ - $f$ 曲線は上に凸の形をしていると想像される。この場合、中間スピンCo間には引力の相互作用が働き、Fig.6(c)の $\blacksquare$ で示すように中間スピンCoのドメインが形成され、通常の協同効果が起こる可能性がある。実際にLaCoO<sub>3</sub>は600 K付近に比較的シャープな熱容量異常を示す。<sup>4)</sup> その際、磁化率にも異常が観測されるため、スピン状態の変化を伴うと考えられている。600 K以上でのスピン状態が何であるか明らかではないが、中間スピン状態であるとする、Zhuangらの結果とつじつまが合う。また、その電気抵抗率は600 K付近で低温の半導体的な挙動から高温の金属的な挙動へと変わる。中間スピンの金属状態で安定化するのであれば、中間スピンCo間に引力の相互作用が働くことは容易に理解できる。なぜなら、金属状態では電子が結晶全体に非局在化することによってエネルギーが低下するので、中間スピンCoが離れて存在するよりも集まって大きな領域をつくったほうが電子は非局在化できる領域が広がり、エネルギーを低下させることができるからである。

## 2.7 まとめ

LaCoO<sub>3</sub>のスピクロスオーバー現象は1950年代から研究が行われているが、現在でもその励起状態やメカニズムは不明のままである。本研究では局在スピンの立場に立ち、磁化率と熱容量の温度依存性を再現することに成功した。最近では我々の計算結果を支持する論文も出てきている。<sup>15)</sup> しかし、600 Kの金属絶縁体転移を理解するためには、局在スピンモデルではなく電子の非局在性を考慮したモデルが必要になると考えられる。

## 3. 金属強磁性体における電気抵抗率とエントロピーとの相関

金属結晶が完全な並進対称性を持つ場合、その電気抵抗率はゼロである。実際には、並進対称性を乱す不純物や、格子欠陥、格子振動などが存在するため、超伝導は別として、電気抵抗率がゼロになることはない。結晶におけるこのような乱れと電気抵抗率の関係を知ることは、物質の電子状態を理解する上で重要であるが、このような乱れを定量化することは容易ではない。しかし、その乱れの大きさが熱平衡で決定される場合、エントロピーはその乱れを定量化するよい物理量になる可能性がある。

## 3.1 強磁性体の電気抵抗率と磁気抵抗

スピンの同じ方向を向いて揃った状態が強磁性である。有限温度ではスピン配列に乱れが生じ、スピン配列の並進対称性を崩すため、電気抵抗が生じる。局在スピンと遍歴電子(伝導電子)からなる系では、温度 $T$ 、磁場 $H$ での電気抵抗率 $\rho(M, T)$ と磁化 $M(T, H)$ の間に

$$\rho(T, H) = AS(S+1) \left( \frac{m^*}{m} \right) \frac{J^2}{\epsilon_F} \left[ 1 - \left( \frac{M(T, H)}{M_{\text{sat}}} \right)^2 \right] \quad (13)$$

の関係があることが理論的に計算されている。<sup>16,17)</sup> ここで、 $A$ は物質に依存しない定数、 $S$ は局在スピンのスピン量子数、 $m$ は電子の質量、 $m^*$ は電子の有効質量、 $J$ は局在スピンと遍歴電子の交換相互作用定数、 $\epsilon_F$ はフェルミエネルギー、 $M_{\text{sat}}$ は飽和磁化である。

磁気抵抗は磁場印可による電気抵抗率の変化

$$\Delta_H \rho(T) = \rho(T, H) - \rho(T, 0) \quad (14)$$

として定義される。(13)式から、常磁性相の磁気抵抗は

$$\Delta_H \rho(T) = -A'M(T, H)^2 \quad (15)$$

と表すことができ(常磁性相では $M(T, 0) = 0$ なので)、磁気抵抗と磁化の2乗が比例するという関係が得られる。磁気抵抗効果の研究ではこの(15)式に基づいて解析されることが多いが、実際に(15)式が厳密に成立することはあまりない。本来、(13)式は平均場近似によって導出されており、スピンの短距離相関が無視されている。その結果、(13)式には長距離秩序変数である磁化しか現れていない。したがって、短距離相関が重要となる強磁性転移温度近傍では(15)式が成立しなくなるものと想像される。

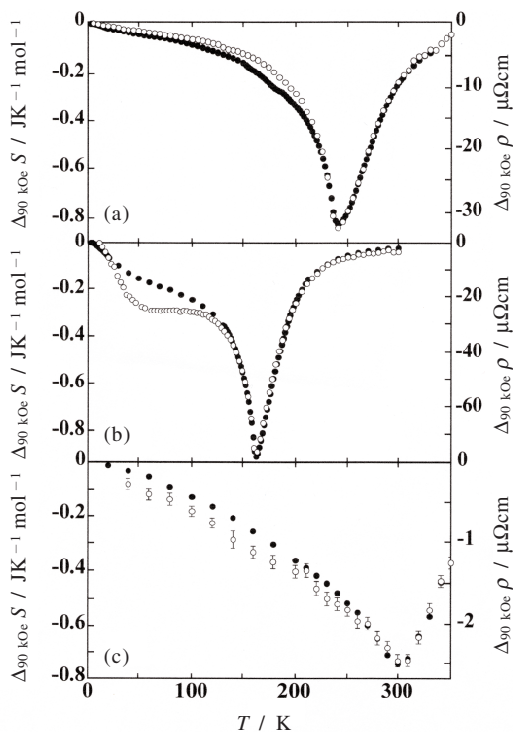
## 3.2 実験

短距離相関を含まない長距離秩序変数である磁化よりも短距離・長距離を問わず無秩序を定量化する変数であるエントロピーのほうがスピン配列の乱れを表す物理量として適当に思える。しかし、エントロピーは格子振動などの様々な寄与を含み(電気抵抗率も同様)、スピンのエントロピーだけを取り出すことは困難である。そこで磁場を印可したときの変化量を考える。特に強磁性体では、磁場に応答する成分のほとんどは磁気的な寄与と考えられる。そこで本研究では、エントロピー差を

$$\Delta_H S(T) = S(T, H) - S(T, 0) \quad (16)$$

で定義し、磁気抵抗とエントロピー差の関係を調査した。

エントロピー差は磁場下の熱容量から



**Fig.8** Temperature dependences of magnetoresistance (○) and entropy suppression due to 90 kOe magnetic field (●). (a)  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ , (b)  $\text{SrRuO}_3$ , (c)  $\text{CoPt}_3$ .

$$\Delta_H S(T) = \int_0^T \frac{C(T, H)}{T} dT - \int_0^T \frac{C(T, 0)}{T} dT \quad (17)$$

に基づいて計算した。また、低磁場下では(17)式からは精度の高いデータが得られなかったため、磁化の温度・磁場依存性を測定し、マクスウェルの関係式

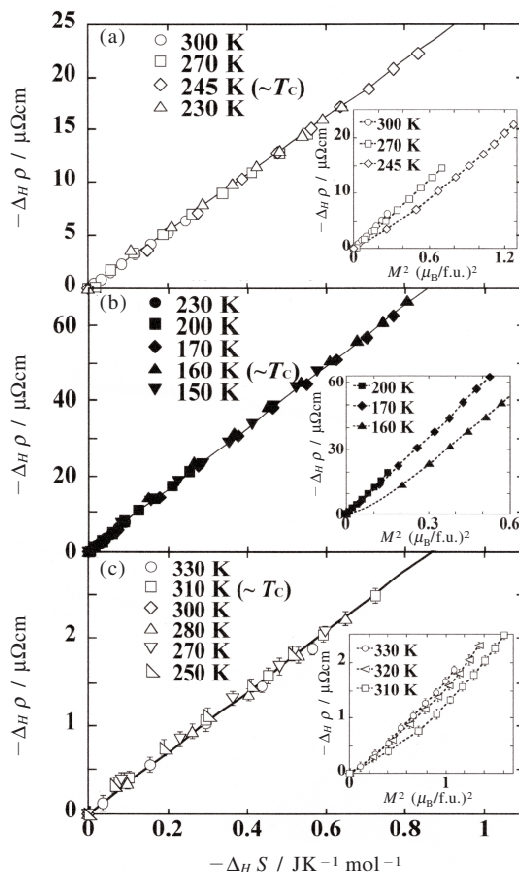
$$\Delta_H S(T) = \int_0^H \left( \frac{\partial M(H, T)}{\partial T} \right)_H dH \quad (18)$$

に基づいてエントロピー差を計算した。

測定した試料はペロブスカイト型酸化物  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ ,  $\text{SrRuO}_3$ ,  $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ , および  $\text{Cu}_3\text{Au}$  型規則合金である  $\text{CoPt}_3$  である。いずれも金属伝導性を示し、室温付近以下で強磁性相転移を示す物質である。磁気抵抗測定は磁場と電流が平行になる配置で行った。磁化、熱容量、電気抵抗率測定には Quantum Design 社の PPMS を使用した。

### 3.3 結果・考察

**Fig.8** の○は  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ ,  $\text{SrRuO}_3$ ,  $\text{CoPt}_3$  の磁気抵抗



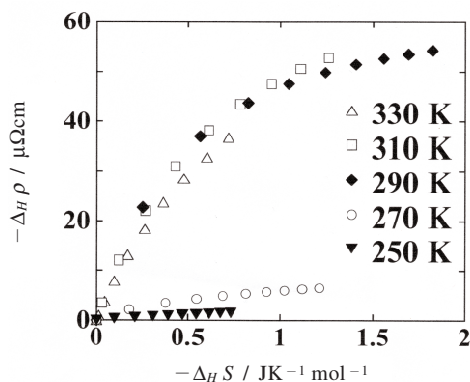
**Fig.9** Magnetoresistance vs. entropy suppression due to magnetic fields at some temperatures for (a)  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ , (b)  $\text{SrRuO}_3$ , (c)  $\text{CoPt}_3$ . Inset shows magnetoresistance vs. squared magnetization.

を示し、●は(17)式から計算したエントロピー差を示す。<sup>18,19)</sup> 印可磁場は90 kOeである。極小を示す温度が強磁性転移温度である。常磁性相および強磁性転移温度直下で、磁気抵抗とエントロピー差がほぼ同じ温度依存性を示すことがわかる。**Fig.9**は(18)式から得たエントロピー差と磁気抵抗の関係を示す。いずれの物質においても

$$\Delta_H \rho(T) = K \Delta_H S(T) \quad (19)$$

の関係が成立し、比例定数  $K$  は温度に依存しないことがわかる。一方、**Fig.9**の挿入図は磁化の2乗と磁気抵抗の関係を示すが、いずれも直線からずれており、(15)式の関係は成立していない。

**Fig.8** からわかるように、強磁性相では(19)式が成立しない温度領域が存在する。詳細は省略するが、これには個々の物質に特有の理由がある。<sup>19)</sup> 磁気抵抗には様々な寄与が



**Fig.10** Magnetoresistance vs. entropy suppression due to magnetic fields at some temperatures for  $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ .

あり、(19)式が成立するのはそのうちスピン秩序の変化に基づく寄与であると考えられる。したがって、その他の磁気抵抗の寄与が重なって現れれば(19)式からずれるのは当然である。強磁性転移温度近傍ではスピン秩序に基づく寄与が最も大きく、他の寄与は無視できるともいえる。このことが顕著に現れた例が $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ である。**Fig.10**は $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ におけるエントロピー差と磁気抵抗の関係を示す。明らかに、(19)式の関係は成立していない。このことは、超巨大磁気抵抗効果がスピン秩序に起因するものではないことを示している。ペロブスカイト型マンガン酸化物の電気抵抗率は、常磁性相では絶縁体的(半導体的)な温度依存性を示し、強磁性相では金属的な温度依存性を示す。すなわち、強磁性相転移に伴って絶縁体金属転移が起こる。<sup>20)</sup> この絶縁体金属転移が磁場によっても進行するため、(19)式が成立しないわけである。

### 3.4 まとめ

本研究の結果は(19)式に集約される。(19)式の関係は定性的には容易に理解できる。しかし、電気抵抗率のような輸送係数が熱力学量であるエントロピーに単純に比例することは興味深いことであり、無秩序変数としてのエントロピーの有用性を示している。(19)式が成立するのはスピンの無秩序配列に起因する電気抵抗率のみであることは、その式から容易に想像される。したがって、 $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ のように、磁場に対して何らかの異常な応答をする場合、(19)式は成立しない。このような異常性を発見する上でも(19)式は有用である。

## 4. おわりに

エネルギーやエントロピーといった熱力学量はマイクロな

モデルとの対応が明確であり、理解しやすい物理量である。しかし、熱測定で得られる熱力学量は格子系や電子系すべての寄与を含んでいる。機能性材料の研究では、スピン系や電子系など、その機能と関連した寄与だけを取り出した。本研究は、磁化率や電気抵抗率といった応答関数からスピン系や電子系に関連した熱力学量を抽出する試みともいえる。それがどの程度成功しているのかは今後の研究で明らかにしていきたい。

## 謝 辞

今回本稿の表題で熱測定学会奨励賞を頂くことになったのは、多くの方々の協力や助言、指導のおかげである。特に、東京工業大学の小國正晴教授、伊藤満教授にお礼を申し上げたい。また、スピントロニクスオーバーの研究では浅香善紀氏の協力によって、磁気抵抗効果に関する実験のほとんどは坂本憲彦氏によって行われたものである。研究に協力いただいたすべての方々に感謝を申し上げる。

## 文 献

- 1) 伊藤 満, 熱測定 **26**, 64 (1999).
- 2) 壺内信吾, 京免 徹, 伊藤 満, 熱測定 **30**, 180 (2003).
- 3) S. Noguchi, S. Kawamata, K. Okuda, H. Nojiri, and M. Motokawa, *Phys. Rev. B* **66**, 94404 (2002).
- 4) S. Stolen, F. Gronvold, H. Brinks, T. Atake, and H. Mori, *Phys. Rev. B* **55**, 14103 (1997).
- 5) T. Kyomen, Y. Asaka, and M. Itoh, *Phys. Rev. B* **67**, 144424 (2003).
- 6) T. Kyomen, Y. Asaka, and M. Itoh, *Phys. Rev. B* **71**, 24418 (2005).
- 7) M. A. Korotin, S. Yu. Ezhov, I. V. Solovyev, V. I. Anisimov, D. I. Khomskii, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **54**, 5309 (1996).
- 8) K. Asai, A. Yoneda, O. Yokokura, J. M. Tranquada, G. Shirane, and K. Kohn, *J. Phys. Soc. Japan* **67**, 290 (1998).
- 9) J. B. Goodenough, *J. Phys. Chem. Solids* **6**, 287 (1958).
- 10) P. M. Raccach and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **155**, 932 (1967).
- 11) M. A. Senaris-Rodriguez and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **116**, 224 (1995).
- 12) D. B. Chestnut, *J. Chem. Phys.* **40**, 405 (1964).
- 13) Z. Ropka and R. J. Radwanski, *Phys. Rev. B* **67**, 172401 (2003).
- 14) M. Zhuang, W. Zhang, and N. Ming, *Phys. Rev. B* **57**, 10705 (1998).
- 15) M. W. Haverkort, Z. Hu, J. C. Cezar, T. Burnus, H. Hartmann, M. Reuther, C. Zobel, T. Lorenz, A.



- Tanaka, N. B. Brookes, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen, and L. H. Tjeng, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 176405 (2006).
- 16) T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.* **16**, 58 (1956).
- 17) P. G. de Gennes and J. Friedel, *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 71 (1958).
- 18) N. Sakamoto, T. Kyomen, S. Tsubouchi, and M. Itoh, *Phys. Rev. B* **69**, 92401 (2004).
- 19) 坂本憲彦, 学位論文, 東京工業大学 (2004).
- 20) J. Burgy, E. Dagotto, and M. Mayr, *Phys. Rev. B* **67**, 14410 (2003).

### 要 旨

LaCoO<sub>3</sub>のCo<sup>3+</sup>は低スピンの基底状態から励起状態へ熱励起する。高スピンCoと低スピンCoの混合の自由エネルギーを現象論的に取り入れることで、LaCoO<sub>3</sub>の磁化率と熱容量の温度依存性を再現することに成功した。この結果から、LaCoO<sub>3</sub>においては、高スピンCoと低スピンCoの

混合熱が大きな負の値であること、励起した高スピンCo間に斥力の相互作用が働くことを提案した。また、磁気抵抗が磁場によるエントロピーの減少量に比例するという関係をペロブスカイト型金属強磁性体La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3</sub>, SrRuO<sub>3</sub>および規則合金CoPt<sub>3</sub>において発見し、その関係が強磁性相転移温度以上から直下の広い温度領域で成立することを観測した。



京免 徹 Tôru Kyômen  
群馬大学工学部材料工学科, Dept. of  
Material Engineering, Faculty of  
Engineering, Gunma University,  
Tel&Fax. 0277-30-1360, e-mail:  
tkyomen@chem.gunma-u.ac.jp  
研究テーマ: 固体化学  
趣味: 読書, ドライブ