

# ペロブスカイト型 Co 酸化物のスピנקロスオーバー現象：その歴史と現状



浅井吉蔵

電気通信大学大学院情報理工学研究所



小林義彦

東京医科大学物理学教室



佐藤桂輔

茨城工業高等専門学校

遷移金属化合物では、温度や圧力などの外部条件により原子（イオン）のspin状態が変化することがある。このspin状態が変化する現象をスピנקロスオーバー、（あるいはspin転移）と云う。ペロブスカイト型、及び関連の結晶構造をもつCo酸化物はこの現象を起す物質群の1つとして注目されてきた。LaCoO<sub>3</sub>はその代表的物質として1950年代より多くの研究が行われているが、spin状態についての議論が変遷し、現時点においても統一的理解にいたっていない。本稿では、LaCoO<sub>3</sub>の物性を概観し、何がこの物質のspin状態及び転移の統一的理解を困難にしているのかを述べたい。

LaCoO<sub>3</sub>では、Co<sup>3+</sup>に6個の酸素がほぼ立方対称に配位したCoO<sub>6</sub>八面体が頂点を共有して3次元的に繋がり、この物質の磁性と伝導を担っている。LaCoO<sub>3</sub>は全温度領域で常磁性であるが、最低温ではほぼ零である磁化率が温度上昇と共に増大し100 K付近で極大を示すという通常の常磁性体では見られない振る舞いを示す。さらに、500 K付近にも電気抵抗の急激な減少を伴った磁化率の異常がある。現在まで、LaCoO<sub>3</sub>における100 K近傍と500 K近傍の磁氣的電氣的異常にCo<sup>3+</sup>のspin転移が関係しているという多くの提案がなされている。

Co<sup>3+</sup>のspin状態の説明をする。球対称ポテンシャルのもとで5重縮退した3d軌道は、酸素のつくる立方対称の結晶場により、2重縮退のe<sub>g</sub>軌道と3重縮退のt<sub>2g</sub>軌道に分裂し、軌道のエネルギーは前者が後者に対して高い。結晶場中のCo<sup>3+</sup>(3d)<sup>6</sup>の電子配置は、結晶場の大きさと原子内交換相互作用との兼ね合いで決まる。前者の利得が優先されると、電子配置が(t<sub>2g</sub>↑)<sup>3</sup>(t<sub>2g</sub>↓)<sup>3</sup>で合成spinがS=0の低spin状態(LS)が、後者の利得が優先されるとHund則を

満たす電子配置(t<sub>2g</sub>↑)<sup>3</sup>(e<sub>g</sub>↑)<sup>2</sup>(t<sub>2g</sub>↓)<sup>1</sup>でS=2の高spin状態(HS)が実現する。更にその中間の(t<sub>2g</sub>↑)<sup>3</sup>(e<sub>g</sub>↑)<sup>1</sup>(t<sub>2g</sub>↓)<sup>2</sup>の電子配置でS=1の中間spin状態(IS)もあり得る。

これまでに知られているCo<sup>3+</sup>、Fe<sup>2+</sup>錯体中の(3d)<sup>6</sup>電子配置では通常ISは出現せず、LS-HS間のスピנקロスオーバーが配位子場理論で説明されてきた。ところが、LaCoO<sub>3</sub>では低温から100 Kに向かって平均のspin状態が非磁性のspin状態(LS)から磁性spin状態に変わるということは共通の理解であるが、その磁性spin状態については論争中である。磁性spin状態が電子格子相互作用の大きいJahn-Teller活性のIS状態であることを支持する実験的研究が数多くある一方で、HSが存在することを強力に支持する実験的研究もある。LaCoO<sub>3</sub>では、個々のCo<sup>3+</sup>のspin状態が結晶場とHund則の競合という1イオン内の事象のみではなく、近接Coイオンのspin状態間の強い相互作用がspin相の決定に重要な役割を果たしていると思われる。本稿ではISとHSが共存する可能性を述べる。

500 Kの磁氣的電氣的異常の本質は、強相関電子系に特徴的な絶縁体-金属転移(Mott転移)であり、それに付随して新たなspin転移が生じていると考えられる。この500 K近傍の転移は全てのRECoO<sub>3</sub>(RE=希土類元素)に共通の現象であるが、LaCoO<sub>3</sub>のみで見られる100 K spin転移との関連を述べる。

ペロブスカイト型、及び関連結晶構造Co酸化物のspin転移はspinの自由度が電荷や軌道の自由度と結合した現象である。この物質群のspin転移が多彩であるのは、この物質群がMott転移近傍に位置し、その電子状態が“柔らかい”ことが理由の1つと思われる。

## —Keywords—

### 配位子場理論：

化合物中の遷移金属のd軌道のエネルギー準位の変化の起源を、金属のd軌道と、その周囲にあるイオンや分子（配位子と呼ばれる）の間にはたらくクーロン相互作用によって説明する理論。遷移金属化合物において、電子状態の議論の出発点となることが多い。

### Jahn-Teller活性：

エネルギー準位に縮退がある状態にいる電子が、周りの結晶格子などのひずみをひき起こすことによりその縮退をとき、よりエネルギー的に安定な状態に変化する現象をJahn-Teller効果と呼ぶ。本Co系のIS状態は、二重に縮退したe<sub>g</sub>軌道に1個のd電子がいるため、Jahn-Teller効果発現の不安定性をもつ。

### Mott転移：

バンド理論では金属となるにもかかわらず、電子間の強いクーロン相互作用によって絶縁体になる現象。遷移金属化合物の多くの興味深い現象は、このMott転移によって引き起こされるものが多い。