

## Sr<sub>3</sub>YCo<sub>4</sub>O<sub>10.5</sub> の Co<sup>3+</sup> 中間スピン状態の軌道秩序

近年の強相関電子系の研究では、電子の持つ自由度である電荷・スピン・軌道の結晶構造の上での多様な振る舞いから巨大磁気抵抗効果や巨大電気磁気効果などの特異な物性が発現することが明らかとなってきた。一方コバルト酸化物では、この電荷・スピン・軌道の自由度に加えて、フント結合と結晶場のエネルギーが拮抗するために新たにスピン状態の自由度が出現する。例えば、Co<sup>3+</sup>(3d<sup>6</sup>) でフント結合と結晶場の効果を考えると、高スピン(HS: t<sub>2g</sub><sup>4</sup>e<sub>g</sub><sup>2</sup>) 状態と低スピン(LS: t<sub>2g</sub><sup>6</sup>) 状態の出現が考えられる。さらに、実験的・理論的に中間スピン(IS: t<sub>2g</sub><sup>5</sup>e<sub>g</sub><sup>1</sup>) 状態の出現も期待され、HS, IS, LS というスピン状態の自由度が出現する。特に中間スピン状態は、t<sub>2g</sub> に比べ遍歴の強い e<sub>g</sub> 軌道に電子を持つこと、さらに軌道自由度が存在することから、軌道状態と伝導が関係する物性の発現が期待されている。実際、電荷・軌道・スピンの自由度に加え、このスピン状態の自由度が物性発現に重要な役割を担っていると期待される物質が、本研究対象である Sr<sub>3</sub>YCo<sub>4</sub>O<sub>10.5</sub> である。

この Sr<sub>3</sub>YCo<sub>4</sub>O<sub>10.5</sub> は、ペロブスカイト型コバルト酸化物で、最も高い強磁性転移温度 (T<sub>c</sub> ≈ 370 K) を持つ物質として最近発見された。しかしながら、T<sub>c</sub> より高温側の帯磁率の測定から負のキュリーワイス温度を持っていることがわかり、単純な強磁性相転移が起きているわけでない事が示唆された。また粉末 X 線回折実験が行われ、図 1 に示すように酸素八面体 CoO<sub>6</sub> 層と酸素が欠損した CoO<sub>4.25</sub> 層が c 軸方向に交互に積層した構造を持つことが明らかとなった。さらに、CoO<sub>6</sub> 層の構造を調べると、軌道秩序構造の存在が期待でき、この軌道秩序が強磁性発現の機構であると考察された。

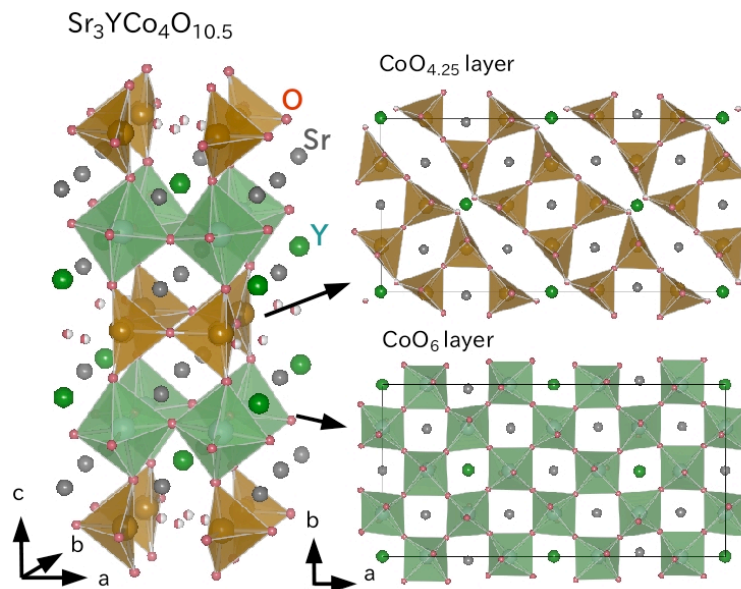


図 1. Sr<sub>3</sub>YCo<sub>4</sub>O<sub>10.5</sub> の結晶構造。

そこで高エネルギー加速器研究機構のメンバーを中心とする研究グループは、Sr<sub>3</sub>YCo<sub>4</sub>O<sub>10.5</sub> の強磁性相の起源と期待されていた Co イオンのスピン状態・軌道秩序を明らかにするために、放射光 X 線の特徴を利用した共鳴 X 線散乱と呼ばれる実験を試みた。その結果 Co K 吸収端近傍でのみで出現する共鳴信号を発見し、Co イオンの e<sub>g</sub> 軌道が反強的に

秩序すること（図2）で強磁性相が発達することを解明した。この結果は、単に強磁性相の発現の起源を明らかにしただけでなく、長年論争となってきた  $\text{Co}^{3+}$  の中間スピン状態の存在をも示唆する重要な証拠となった。さらに、軌道秩序構造を解析することで、単なる  $e_g$  軌道秩序ではなく、スピン状態に変調構造を持つ特異な秩序状態の可能性（図2）を提案した。この成果は、日本物理学会が発行する英文誌 *Journal of the Physical Society of Japan (JPSJ)* の 2011 年 2 月号に掲載された。本研究は、スピン状態の自由度が鍵となり強磁性相が出現することを明らかにしたものであり、今後のスピン状態の自由度が絡んだ物性研究へと発展することが期待されている。

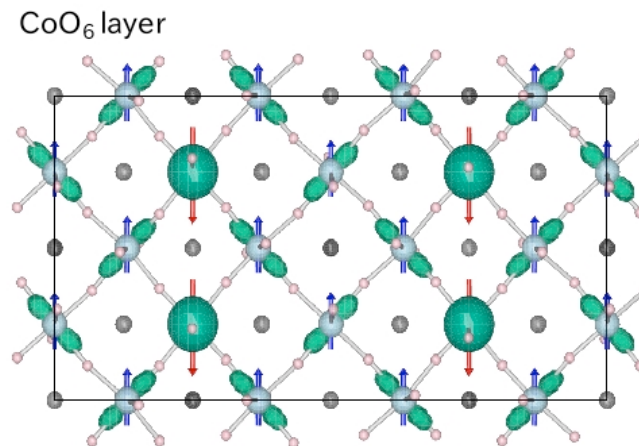


図2. 共鳴 X 線散乱により決定された軌道秩序構造と予想された磁気構造。電子軌道のイメージを青緑で、赤・青矢印でスピン構造構造を示す。

論文掲載誌 *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** (2011) No.2, p.023711

電子版 <http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJ/80/023711> (2月10日公開済)

<情報提供：中尾裕則（高エネルギー加速器研究機構、物質構造科学研究所）  
村上洋一（高エネルギー加速器研究機構、物質構造科学研究所）  
石渡晋太郎（東京大学、工学系研究科）  
寺崎一郎（名古屋大学、理学研究科）>