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



浅井吉蔵

電気通信大学大学院情報 理工学研究科 asai@pc.uec.ac.jp



東京医科大学物理学教室 koba@tokyo-med.ac.jp

小林義彦



# 佐藤桂輔

||||||| 交流 ||||||

茨城工業高等専門学校 skeisuke@ge.ibaraki-ct.ac.jp

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)のスピン状 態が変化することがある.このスピン状態 が変化する現象をスピンクロスオーバー、 (あるいはスピン転移)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.LaCoO3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、スピン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、LaCoO3の物 性を概観し、何がこの物質のスピン状態及 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 100K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、500K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100K近傍と500K近傍 の磁気的電気的異常にCo<sup>3+</sup>のスピン転移 が関係しているという多くの提案がなされ ている.

 $Co^{3+}$ のスピン状態の説明をする. 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 $e_g$ 軌道と3重縮退の $t_{2g}$ 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 $Co^{3+}(3d)^6$ 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 $(t_{2g}\uparrow)^3(t_{2g}\downarrow)^3$ で合成スピンがS=0の低スピン状態 (LS) が、後者の利得が優先されると Hund 則を 満たす電子配置  $(t_{2g}\uparrow)^3 (e_g\uparrow)^2 (t_{2g}\downarrow)^1$ で S=2の高スピン状態 (HS) が実現する.更 にその中間の  $(t_{2g}\uparrow)^3 (e_g\uparrow)^1 (t_{2g}\downarrow)^2$ の電子 配置でS=1の中間スピン状態 (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 間のスピンクロスオーバーが配 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 均のスピン状態が非磁性のスピン状態 (LS)から磁性スピン状態に変わるという ことは共通の理解であるが、その磁性スピ ン状態については論争中である.磁性スピ ン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>のスピン 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 ンのスピン状態間の強い相互作用がスピン 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の磁気的電気的異常の本質は、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 なスピン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 RECoO3 (RE=希土類元素)に共通の現象であるが、 LaCoO3のみで見られる 100 K スピン転移 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酸化物のスピン転移はスピンの自由度 が電荷や軌道の自由度と結合した現象であ る.この物質群のスピン転移が多彩である 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eg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、遷移金属酸 化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.

# 1. はじめに

ペロブスカイト型,及び関連の結晶構造をもつ3d遷移 金属酸化物は,近年銅酸化物高温超伝導体やMn酸化物の 巨大磁気抵抗等で特によく知られるようになったが,それ らの物質が発見される以前から多彩な物性を示す物質群と して注目され,多岐にわたる研究がなされてきた.<sup>1)</sup>その 中でCo酸化物はスピンクロスオーバー,あるいはスピン 転移を起す物質として注目されてきた.LaCoO3はその代 表的物質として1950年代より研究が行われている.<sup>2)</sup>その 後,関連する種々の物質におけるスピンクロスオーバー現 象の発見と発現機構の解明がなされてきたが,最も古くか ら研究されてきた物質の1つであるLaCoO3においては, スピン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,LaCoO3の物性を 概観し,何がこの物質のスピン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.

ペロブスカイト型結晶 REMO<sub>3</sub> (RE=希土類元素; M= 遷移金属元素)の基本構造を図1に示す.Mに6個の酸素 が立方対称に配位した MO<sub>6</sub>八面体が頂点共有をして3次 元的に繋がっており、REはその隙間を埋める.\*1 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、頂点酸素の方向に軌道が伸 びた2重縮退の $e_a$ 軌道  $(3z^2 - r^2, x^2 - y^2)$  と八面体の辺方向 に伸びた3重縮退のt<sub>2g</sub>軌道(xy, yz, zx)に分裂する.軌道 のエネルギーは前者が後者に対して高い(図2). d軌道を 複数の電子が占める場合、電子間の原子内交換相互作用に 起因して、合成スピンが最大となる(なるべく平行スピン となる)電子配置のエネルギーが最も低いというHundの 規則がある.原子(又はイオン)にn個の3d電子が占める 状態 (3d)<sup>n</sup>は、4≤n≤7の場合、立方対称結晶場中でエネ ルギーの低いt2g軌道を優先して占有することによるエネ ルギー利得とHundの規則を満たすことによる利得の大小 によって、基底状態の電子配置とスピン状態(合成スピン) が異なる。複数の状態間のエネルギー差が小さい場合、温 度や圧力等の外的環境,電場や磁場等の外場によって平衡 の電子配置とスピン状態が変わる. この現象をスピン状態 の変化に注目してスピンクロスオーバー、又はスピン転移 という.\*2

本稿で論じる Co<sup>3+</sup> (3*d*)<sup>6</sup>の場合,結晶場の利得が Hund 則を満たす利得を上回る場合の電子配置は  $(t_{2g}\uparrow)^3 (t_{2g}\downarrow)^3$ となり,合成スピン S=0の低スピン状態 (low spin state; 略して LS)が基底状態となる.逆の場合,電子配置は  $(t_{2g}\uparrow)^3 (e_g\uparrow)^2 (t_{2g}\downarrow)^1$ となり,S=2の高スピン状態 (high spin state;略して HS)が基底状態となる.その他に  $(t_{2g}\uparrow)^3 (e_g\uparrow)^1 (t_{2g}\downarrow)^2$ の電子配置をもつS=1の中間スピン



図1 ペロブスカイト型結晶 REMO<sub>3</sub>の基本構造. (a) と (b) はそれぞれ, M 原子と RE 原子を原点にとった.<sup>1)</sup>



状態 (intermediate spin state : 略して IS) も考えられる (図 3). 各スピン状態の特徴を述べる. S=0のLSでは,全て  $0_{t_{2g}}$ 軌道が電子で占有されることから合成軌道角運動量 もL=0となり,磁気モーメントをもたない. S=1の IS は, 電子-格子相互作用の大きい $e_{g}$ 軌道に占有の自由度が残り, Co<sup>3+</sup>は Jahn-Teller イオンとなる.\*<sup>3</sup> S=2の HS 状態は (IS 状態もそうであるが) $t_{2g}$ 軌道が部分占有されることで,軌 道角運動量Lが残る.又, $e_{g}$ 軌道は配位子に向かって伸び た軌道であるので, $e_{g}$ 軌道占有によりイオン半径rは大き くなる、即ち、 $r_{IS} < r_{HS} < r_{HS}$ である.

LaCoO<sub>3</sub>のスピン転移の実験的研究が始まる以前に, TanabeとSuganoは6配位立方対称結晶場中の $(3d)^n$ の電子 配置のエネルギーを結晶場と原子内電子間相互作用の相対 的強度の関数として系統的に計算した.<sup>3)</sup>その結果得られ たTanabe-Sugano diagram によれば, n=6の場合,結晶場

<sup>\*1</sup> 多くの物質では、RE-O、M-Oの結合長を最適化するために八面体が 歪み、結晶の単位胞が大きくなる。

<sup>\*2</sup> 本稿では、スピンの平均が顕著に変わる現象をスピン転移という. 必ずしも相転移ではない.

交流 ペロブスカイト型Co酸化物のスピンクロスオーバー現象

<sup>\*3</sup> 格子変形により電子系の縮退がとれ、系が安定化する現象を Jahn-Teller 効果と呼び、その効果が顕著にあらわれるイオンを Jahn-Teller イオンと云う。



図4 LaCoO<sub>3</sub>の(a)磁化率と(b) 電気抵抗率の温度変化.5)

の相対的強度の増大により基底状態はHSからLSに入れ 替わる.このdiagramでは、ISが基底状態になることはない.

以上の説明では、LaCoO<sub>3</sub>では、3d電子  $(3d)^{6}$ がCo<sup>3+</sup>に 完全に局在しているかのように述べたが、それは厳密では ない.LaMO<sub>3</sub>の物性をMの周期律表上の順番で見よう.<sup>1)</sup> 手前のLaFeO<sub>3</sub>は $T_N$ =740Kの反強磁性絶縁体である. Fe<sup>3+</sup>  $(3d)^5$ はHS状態 (*S*=5/2)の局在した磁気モーメント をもつ、即ち、LaFeO<sub>3</sub>はMott絶縁体である.<sup>\*4</sup>一方、次の LaNiO<sub>3</sub>は金属的電気伝導を示すPauli常磁性体である.<sup>\*5</sup> Ni<sup>3+</sup>  $(3d)^7$ はLS状態で電子配置は  $(t_{2g}\uparrow)^3(t_{2g}\downarrow)^3(e_g)^1$ であ るが、 $e_g$ 電子は局在磁気モーメントをもたない、このよう に、LaCoO<sub>3</sub>はHSのMott絶縁体LaFeO<sub>3</sub>とLSの常磁性金 属LaNiO<sub>3</sub>の間に位置し、その結果、電子状態もスピン状 態も "柔らかい"物質であると考えられる、LaCoO<sub>3</sub>のスピ ン転移では、スピンの自由度が電荷や軌道の自由度と結合 しており、スピン転移に伴って電子輸送現象や格子の弾性 等に大きな変化が起こる.

本稿では、LaCoO<sub>3</sub>の物性を紹介した後、この物質で見 られる2つの磁気的、電気的転移について議論を進め、全 体を纏める.

## 2. LaCoO<sub>3</sub>の物性

LaCoO<sub>3</sub>の広い温度範囲での磁化と電気抵抗の温度変化



図5 LaCoO<sub>3</sub>の(a)格子体積の温度変化と(b)異常部分.<sup>5)</sup>

はHeikes等により最初に報告された.<sup>4)</sup> その後,今日まで 多くの報告があるがデータの本質は変わらない.ここでは, 筆者等の論文<sup>5)</sup>から引用する(図4).LaCoO<sub>3</sub>の磁化率は温 度上昇と共に増大し100K付近で極大を示した後緩やかに 減少するという常磁性として通常ではない振る舞いを示す (最低温部分の磁化は不純物による).又,500K付近には 温度変化がやや平坦になる領域がある(図4(a)).100Kの 磁化の極大が反強磁性的磁気秩序によるものではないこと は中性子散乱により早期に確かめられた.<sup>6)</sup>一方,電気抵 抗は温度上昇と共に減少するが,500K近傍(400~600K) で2~3桁の急激な減少が見られる(図4(b)).即ち, LaCoO<sub>3</sub>は100K近辺と500K近辺に異常な磁気的振る舞 いを示し,後者は電気抵抗の急激な減少を伴う.なお,図 5に示すように2つの領域では共に,格子体積の異常膨張 が見られる.<sup>5)</sup>

ここで中性子の磁気散乱を見よう.<sup>7)</sup> 295 K での磁気散 乱を図6に示す.横軸は散乱ベクトルの波数を1化学式の 擬立方晶を単位胞とした時の逆格子座標で表している.磁 気散乱は逆格子全域に広がっており,磁気散乱が常磁性散 乱であることを示している.又,(1,0,0)付近で散乱強度 が大きいことから,磁気モーメント間には相関距離は極め て短いものの強磁性的相関のあることが分かる.この常磁 性散乱の温度変化を図7に示す.この温度変化は,図4の 磁化率の温度変化と良い対応を示しており,最低温では零 であった常磁性散乱強度が温度上昇と共に増大すること, 即ち,最低温では非磁性であった Co<sup>3+</sup>が温度上昇と共に 磁性状態に転移するという直接的な証拠を与えている.な

<sup>\*&</sup>lt;sup>4</sup> モット絶縁体 (Mott-insulator) とは、電子相関の効果によって実現す る絶縁体

<sup>\*5</sup> Fermi 縮退した自由電子の示す常磁性



図6 LaCoO<sub>3</sub>の295 K での中性子常磁性散乱.<sup>7)</sup> (a) (h, 0, 0), (b) (1, k, k).



図7 LaCoO<sub>3</sub>の(1.07,0,0)での中性子常磁性散乱の温度変化.<sup>7)</sup>

# お、この実験精度では500 K 近傍の磁気異常は見えない。

現在まで、LaCoO<sub>3</sub>における100 K近傍と500 K近傍の磁気的電気的異常にCo<sup>3+</sup>のスピン転移が関係しているという提案が数多くなされている.しかしながら、現時点での共通理解は、低温から100 Kに向かって平均のスピン状態が非磁性のスピン状態(LS)から磁性スピン状態(IS,又はHS)に変わるということのみである.以降、100 K領域でのスピン転移を100 K転移と呼ぶことにする.

# 3. 100 K 転移後の Co<sup>3+</sup>の磁性スピン状態

1966年以降1990年半ばまで,LaCoO<sub>3</sub>の100K近傍の磁 気的異常は,LS基底状態からHS励起状態が熱的に励起さ れる現象であると理解されていた.<sup>8)</sup>この背景には,LSが 基底状態の時に第1励起状態はHSであるとする先行の理 論研究(Tanabe-Sugano diagram)がある.しかしながら,熱 的に励起された磁性状態をHSとすると,1)予想される室 温付近での磁化の値が実測値より若干大きいこと,2) Goodenough-Kanamori則によるとHS Co<sup>3+</sup>間には反強磁性 的超交換相互作用が働くはずであるが中性子常磁性散乱の 結果はそれを支持しない等の問題があった.

1995年に Potze は電子配置が (3*d*)<sup>5</sup>である SrCoO<sub>3</sub>では, Co3*d* 軌道が酸素 2*p* 軌道と強く混成することにより IS 状態 が安定化され基底状態になりうることを指摘した.<sup>9)</sup>続い て1996年KorotinはLDA+Uの手法でLaCoO<sub>3</sub>の電子状態 を計算し,1)基底状態がLS,2)100K程度の励起エネル ギーをもつ第1励起状態がIS,3)HSのエネルギーは両状 態に比べてかなり高いというTanabe-Sugano diagramとは 異なる結果を得た.<sup>10)</sup>前述したようにIS状態Co<sup>3+</sup>は $e_g$ 軌 道に自由度が残るJahn-Tellerイオンである.Korotin等は 同論文で500K以下では軌道秩序が生じている可能性のあ ることを指摘した.同年,MizokawaとFujimoriはバンド計 算の結果から,100K転移にISが関与することを示唆し た.<sup>11)</sup>

これらの理論的研究以降。100K転移が非磁性のLSか ら磁性をもつISへの励起であることを支持する実験的研 究が続出した.以下,年代順に列挙する.室温近辺での光 電子分光 (photoemission spectroscopy) と X 線吸収分光 (Xray absorption spectroscopy)のスペクトルは従来のLSとHS の2状態のみを考えるモデルではLSが主成分と考えられ てきたが、Saitoh等は IS が主成分であるとして磁化測定の 結果と矛盾なく解析できることを示した (1997).<sup>12)</sup> Yamaguchi等は赤外分光により検出された100Kスピン転移に よる光学 phonon の変化を IS 状態 Co<sup>3+</sup>に起因する局所的格 子歪みで説明した (1997).<sup>13)</sup> Maris 等は精密 X 線構造解析 により、100Kスピン転移に伴い Q<sub>2</sub> type の Jahn-Teller 歪み と ea の軌道秩序を観測するという,励起された磁性状態 がISであることを直接的に支持する結果を得た (2003).<sup>14)</sup> Ishikawa等はラマン分光により光学 phonon の温度変化を調 べた結果, 100 K スピン転移に伴い Jahn-Teller モードに結 合した光学 phonon が顕著にソフト化するという IS を支持 する結果を得た (2004).<sup>15)</sup> 低エネルギーの光学 phonon の ソフト化は後に中性子実験でも確認されている (2005).<sup>16)</sup> Thant等はLaCoO<sub>3</sub>の150K以上の温度領域で周波数が 10~100 MHzの超音波の音速に顕著な周波数分散のあるこ とを見いだし、この分散がeg軌道の揺らぎに結合した格 子緩和によるという提案をした (2006).<sup>17)</sup> これらの研究 の多くはeaの軌道秩序とその揺らぎをIS支持の根拠とし ている.

ISを支持する研究が多い中で、100Kスピン転移に関与 するのはHS状態が結晶場とスピン-軌道相互作用により 分裂してできた仮想スピンS=1の3重項であると主張する 理論的研究が出た(1999).<sup>18)</sup> 2002年、Noguchi等は100K スピン転移で励起された磁性スピン状態を電子スピン共鳴 (Electron Spin Resonance)により観測することに成功し た.<sup>19)</sup> 観測結果から得られたエネルギーダイアグラムを図 8に示す.磁性励起状態は、菱面晶系の[111]を主軸とす る1軸性の結晶場により僅かに分裂した仮想スピンS=1 の3重項である.注目すべき事柄は、この3重項が $g_{\parallel}$ =3.35,  $g_{\perp}$ =3.55という大きなg因子をもつことである.Noguchi 等は、この大きなg因子は6配位立方対称場中の(3d)<sup>6</sup>の HS状態からスピン-軌道相互作用で生じる3重項に特徴的

9



図8 ESR から得られた LaCoO<sub>3</sub> 中 Co<sup>3+</sup>励起状態のエネルギー準位.<sup>19)</sup>

なものとして説明した.励起エネルギー (ΔE~140 K) は ESR 信号強度の温度変化から求めている.\*6 この3 重項の エネルギーダイアグラムは中性子による3重項内遷移に よっても観測されている.<sup>20)</sup> この研究は磁性スピン状態の 直接的観測ということで衝撃を与えたが, Noguchi等が指 摘したように、この磁性スピン状態から予想される磁化率 は実測値の3倍にも達する.\*7 この矛盾を解決するために Kyomen 等は 100 K スピン 転移に負の協力効果 (negative cooperative effect) を取り入れた.<sup>22)</sup> このモデルは, 注目す る $Co^{3+}$ の周囲にHSの数が増えると、その $Co^{3+}$ のHSへの 励起エネルギー(LSとのエネルギー差)が増大するという ものである.磁化率と比熱の実験値が再現されるように温 度の関数として励起エネルギーを求めると。HSの励起エ ネルギーはCo<sup>3+</sup>が殆どLSである低温ではΔ=200K程度 であるが、HSが増えた300KではΔ=700Kに達する.こ の考え方は後のXASの温度変化の解析にも用いられてい る.<sup>23)</sup>

ここでパルス磁場を用いた超強磁場中でのLaCoO<sub>3</sub>の磁 化過程を見る(図9).<sup>24)</sup>約60Tに磁化の不連続な増大が 見られる.この転移磁場は、図8に示される3重項励起状 態がZeeman 分裂し、その準位の1つがLS基底状態と交わ る磁場と良い一致をしており、この磁気転移が磁場誘起の 準位交差により生じたと考えるのが自然である.又、ヒス テリシスがあることからこの転移が相転移であること、即 ち、近接するCoのスピン状態間に何らかの相互作用が あってスピン転移が協力的に起こっていることを伺わせる. しかしながら、飛びの大きさは0.32 µB/Coと3重項の磁気 モーメントの大きさ3.35 µBに比べて著しく小さい.言い 換えれば、何らかの事情で全Coイオンに対して1割未満 のCoのみが磁場誘起スピン転移に寄与をするということ である.このスピン転移に寄与をするCo種をCo<sub>1</sub>と呼ぶ



図9 LaCoO<sub>3</sub>の強磁場中磁化 (a) 4 K での磁化過程, (b) 磁化の温度変化.<sup>24)</sup>



図10 超強磁場中LaCoO<sub>3</sub>の磁化過程のモデル.<sup>26)</sup>(a)提案された磁気相図 (赤)と実測値(緑),(b)LS(青)とIS(赤)がつくるスピン状態の格子.

ことにする.次に磁化の温度変化を見る.Co<sub>1</sub>のつくる磁 化 $M_{\rm I}$ は、Co<sub>1</sub>のエネルギー準位と4Kの磁化の飛びから求 めたCo<sub>1</sub>の個数から計算できる.磁性不純物(Co<sup>4+</sup>に依る と思われる)がつくる磁化 $M_{\rm II}$ の温度変化を適当に見積も ることにすると、磁化の実測値Mは磁化 $M_{\rm I}$ と $M_{\rm III}$ の和よ り遥かに大きいことが分かる.この差は、残りのCo種(Co<sub>II</sub> と呼ぶ)がg=2、 $\Delta=200$ Kの磁性励起状態をもつと考える と説明することができる.即ち、4Kでの磁場誘起スピン 転移に関与するのはCoの一部であるが、高温では全ての Co種が磁性を担うということを示唆している.

上記研究の後、500 T までの磁化が測定され、何段階か の磁気転移のあることを示唆する結果が得られた.<sup>25)</sup> 最近、 Altarawneh等はパルス磁場で100 T までの磁化と磁歪を測 定し、63 T と 73 T の 2 段階の磁気転移を観測した.<sup>26)</sup> 著者 は、磁場誘起される磁性スピン状態をg=2, S=1 の IS とし、 最近接と次最近接格子点を占める IS 間に相互作用がある として相図を作製した(図 10). それによると、IS 間の斥 力に起因して LS と IS は格子を組み、磁場の増加により $H_{cl}$ 

<sup>\*6</sup> 励起エネルギーは観測する物理量により異なる. 例えば、<sup>59</sup>Co NMR の緩和時間の温度変化から求めた励起エネルギーは180 K である.<sup>21)</sup>

<sup>\*7</sup> 隣接 Co<sup>3+</sup>(HS) 間に強い反強磁性的相互作用Jを入れて磁化率の計算 値を下げる試みがあるが,実験値を再現するほど大きな|J|を入れる と,励起HSの数が増えた時点で反強磁性秩序が発生する筈で,実験 事実に反する.

では1/4, *H*<sub>c2</sub>では1/2, *H*<sub>c3</sub>では3/4, *H*<sub>c4</sub>では全てのCo種が ISとなる.このモデルでは*H*<sub>c1</sub>と*H*<sub>c2</sub>の間隔を決めている のは次最近接格子間の相互作用である.

以上,実験事実を羅列した感があるが,100Kスピン転 移に関与する磁性スピン状態の問題を整理しよう.

- Jahn-Teller 歪みと eg 軌道の秩序・揺らぎという eg 軌 道が部分占有されていることを示す実験結果がある.
  又,100 K 転移により生じる磁性状態の光電子分光スペクトルは HS では説明が困難である.これらは100 K 転移で生じる磁性励起状態として IS を支持する.
- Δ=140 K, g=3.35 という励起スピン状態が ESR で観 測され、中性子非弾性散乱でも確認された.この状 態は6配位立方対称結晶場中の(3d)<sup>6</sup> HS より生じた 仮想スピンS=1の3重項として説明できる.
- 3. 2. で観測された HS で磁化等の実測値を再現するには, HS の濃度が増えると HS への励起エネルギーが急激 に増加するという負の協力効果を仮定する必要があ る.
- 4. 低温では、2.で提案されたエネルギーダイアグラム からの予想と一致する磁場で磁場誘起の磁気相転移 が起こるが、その転移でHSに誘起されるCoの数は、 全Coの1割程度である。

1. で示した実験結果は eg 軌道に自由度のない HS では説明 ができない.一方,2.より,(少なくとも比較的低温では) 励起エネルギーが 100 K 程度の HS が存在することも動か し難い事柄である.しかしながら,3.及び4.からは全ての Coが同時には HS になり難いこと,即ち,HS 状態間には 近接することを避けようとする強い相互作用のあることが 伺われる.

我々は、スピン転移を考える出発点として、1つのCo<sup>3+</sup> のスピン状態 (LS, IS, HS) のエネルギー準位を考えた. こ のように考えた1イオンのスピン状態間のエネルギー差に 比べて無視のできない、あるいはそれを凌駕する相互作用 が近接するCoのスピン状態間に存在するのであれば、正 に多体の問題である。従って1イオンのスピン状態を考察 の出発点とすることには限界があると思われる. そのよう な強い相互作用のもとでは、スピン状態の格子形成やその 融解。あるいはスピン相分離等の出現が期待されるが、そ れらを扱うには、多数の原子を明示的に取り入れた考察が 必要である. LaCoO<sub>3</sub>では、100K転移後の磁性スピン状 態がHS, ISのどちらであるかという観点を変えてもよい ように思われる.HSの励起がHSの濃度と共に急速に困 難になるのであれば、HSとISの両者が共存することは当 然期待してよい. それが一見矛盾する実験事実を総合的に 説明する可能性の1つであると思われる.

この節の最後に Itoh 等の RECoO<sub>3</sub>の NMR を紹介する.<sup>27)</sup> RE = La の場合, Knight Shift(*K*) は磁化率( $\chi$ )の温度変化 と同様に 100 K 転移に伴い増加している(図 11(a)). 一般 に $\chi$ とKの関係は線形であることが多いが, LaCoO<sub>3</sub>の



図 11 (a) RECoO<sub>3</sub> (RE = La, Nd, Sm, Eu) 中の <sup>59</sup>Co NMR. (b) LaCoO<sub>3</sub> の  $\chi^{-K}$  plot. <sup>27)</sup>

 $\chi$ -K plot (図 11(b))を見ると、100 K 転移の途中で直線から外れ、さらに100 K を超えて $\chi$ とKが減少する時にはそれまでの曲線を戻らずにループを描き、600 K 付近で元の 直線に戻っている.この通常では見られない振る舞いは 100 K 転移には複数の磁性状態が関与し、その割合が温度 により異なる可能性を示唆する.さらに注目すべきことは、 調べられた RECoO<sub>3</sub> のうち、100 K 転移に対応する Knight Shift の変化が見られるのは RE = La のみである.それに対 して次節に述べる 500 K の金属絶縁体転移に伴う Knight Shift の変化は、RE の原子番号が増えると転移温度が多少 上昇するが、全ての RECoO<sub>3</sub> で共通に見られる現象である.

## 4. 500 K 近傍の絶縁体-金属転移

先に述べたように LaCoO<sub>3</sub>では,500 K 近傍で温度上昇と 共に電気抵抗が3 桁減少する (図4(b)). Tokura 等は,光伝 導スペクトルがこの温度領域で数 eV にわたる大きなエネ ルギー領域で変化をして,電荷ギャップが閉じることを明 らかにしている.<sup>28)</sup> この振る舞いは電子相関の強い系の非 金属-金属転移 (以後 IMT) に特有の現象で,500 K 近傍の

11



IMT が熱的に誘起された Mott 転移とみなすことができる ことを示している.<sup>28)</sup> 注目すべき事柄は,この温度領域で 電気抵抗が調べられた全ての RECoO<sub>3</sub> (RE=La~Gd, Ho, Y) において,この IMT が観測されていることである(図 12).<sup>\*8,29)</sup> 又,格子定数が測定された全ての RECoO<sub>3</sub> (RE= La, Gd, Ho, Y) において,この IMT に伴う格子の異常膨張 が観測されている.このことから,500~700 K 温度領域で 格子の異常膨張を伴う IMT が生じることは全ての RECoO<sub>3</sub> に共通する性質と云えよう.

## 5. RECoO3のスピン転移と絶縁体-金属転移

RECoO<sub>3</sub>のRE=Laで見られる100Kスピン転移は、 RE ≠ Laでは 500 K 領域の IMT に融合する.\*9 500 K の IMT とスピン転移の関連を調べる.図13にREが非磁性である RECoO<sub>3</sub>の有効Bohr磁子数peffと格子体積の温度変化を示 す. peff は磁化率からCurie 則を仮定して求めた. 格子体積 は300Kの体積からの差を表している. RE=Laの場合, peffは100K近傍で増大しそれが一旦飽和傾向を示した後, 500 K領域でIMTに伴って再び若干の増加をする.即ち, 2段階の増加をしている.他方, RE=Lu (又はY)の場合, peffは600K程度までは磁性不純物による offset があるのみ で600K近傍以降で急速に増大する.即ち,RE=Lu,Yで は600 K 近傍の IMT に伴って LS からスピン転移が生じて いる. 転移温度が高いために測定温度範囲では完全に飽和 するにはいたらないが、peffの値はRE=Laの場合と同じと ころまで上昇しそうである.次に格子膨張を見よう. RE= Laの場合,500K転移に伴う異常部分は約1%である。一方、 RE=Lu, Yでは約4%である(RE=Gdでも同程度であるこ とが分かっている). 即ち, 500 K 転移に伴う peff の変化も 格子膨張もRE=Laの場合はRE=Lu,Yの場合に比べて小 さい.

筆者等は次のような描像をもっている.全てのRECoO3



図13 RECoO<sub>3</sub> (RE=La, Lu, Y)の有効磁子数と格子体積.<sup>5)</sup>

に共通するのは、1) 最低温で非磁性(LS) 絶縁体であるこ と、2) 500 K 転移より高温で常磁性金属であること、の2 点である. RE=Laの場合、100 K 近傍のスピン転移で絶縁 体のまま磁性状態が出現する. 更に500 K の IMT に伴って 新たな(あるいは残りの)スピン転移を起す. RE=Lu, Y の場合は、RE=Laの場合に観測された100 K スピン転移 は 500 K IMT と融合して、非磁性(LS) 絶縁体のまま 500 K IMT でスピン転移を生じ、RE=Laの場合と同様の常磁 性金属になると考えている. 500 K IMT に転移前のスピン 状態が影響をしないように見えるが、それは 500 K 転移の 本質が IMT でスピン転移はそれに付随する現象であるこ とを反映しているように思われる.

## 6. おわりに

当初の予想を超えてLaCoO<sub>3</sub>の100Kスピン転移は難問 であることが分かった.その原因は,近接Coのスピン状 態間の相互作用が大きいためにスピン転移は collective な 現象で,孤立したCoO<sub>6</sub>八面体中のCo<sup>3+</sup>のスピン状態の考 察のみでは現象を充分に理解できないからであると思われ る.近接Coのスピン状態間の強い相互作用から,スピン 状態の格子形成,スピン相分離など多数のCoが関与する 多彩なスピン相が現れることが予想されているが,それら を実証する実験的根拠は充分ではない.又,スピン相は微 妙なバランスで決まっているので,僅かな擾乱によりスピ ン相が大きく変化することが期待される.僅かなホール導 入で出現するスピンポーラロン (SP)もその1つである. SPは,最初に磁化測定から提案され,中性子散乱や超強 磁場磁化過程で明らかにされた.<sup>31)</sup>

Co系酸化物のスピン転移の解明にはその電子状態を正確に知ることが欠かせない.最近,その一環として放射光 によるコンプトン散乱実験が始まっている.この方法では, 運動量空間での電子密度分布が求まり,d電子占有軌道の 対称性や配位子との共有結合性についての知見が従来の実 験的手法と相補的な形で得られる.さらに,円偏光を用い

12

<sup>\*\*</sup> 転移温度はREの原子番号に伴って上昇しRE=Gdでは650K程度であるが、本稿ではこのIMTを500K転移と呼ぶことにする.

<sup>\*9</sup> 例えば La1-xPrxCoO3を見ると、x=0の100 K 転移の転移温度がxの 増大と共に上昇し、x=1では500 K 転移 (IMT)と重なる.<sup>30)</sup>

た磁気コンプトン散乱を使ってスピンと軌道の磁気モーメ ントの分離が試みられている.磁気円2色性から求められ た結果<sup>23,32)</sup>との比較が興味深い.一方,理論においても, 未だ充分とは云えないもののスピン状態間の相互作用の重 要性を認識した電子状態の計算が現れつつある.<sup>33)</sup> Co系 酸化物のスピン状態と転移についての議論は,50年に及 ぶ紆余曲折を経て,強相関電子系の現象として問題の本質 が明らかになりつつあるのではないかと思われる.さらに 近年,Co系酸化物では光誘起相転移,強誘電転移,高熱 電能等の新たな応用への可能性をもつ現象や機能について の研究にも新しい展開を見せている.<sup>34)</sup>

筆者等のLaCoO<sub>3</sub>の研究は多くの方との共同実験として 行われた.全ての方の名前を挙げる余裕がないが(以下敬 称略),故白根元,J. Tranquada,山田和芳,秋光純(以上, 中性子散乱),安岡弘志,藤原直樹(以上,NMR),金道浩 ー(超強磁場),近桂一郎,鈴木勝(以上,全般)の方々, 及び著者の研究室で研究を共に行った大学院生に感謝申し 上げる.

#### 参考文献

- 1) 例 え ば, J. B. Goodenough and J. M. Longo, Landort-Börnstein, ed. K. H. Hellwege and A. M. Hellwege (Springer, 1970) Vol. 4a, Chap. 3, p. 126.
- 2) J. B. Goodenough: J. Phys. Chem. Solids 6 (1958) 287.
- 3) Y. Tanabe and S. Sugano: J. Phys. Soc. Jpn. 9 (1954) 766.
- 4) R. R. Heikes, R. C. Miller and R. Mazelsky: Physica 30 (1964) 1600.
- K. Asai, A. Yoneda, O. Yokokura, J. M. Tranquada, G. Shirane and K. Kohn: J. Phys. Soc. Jpn. 67 (1998) 290.
- 6) W. C. Koeler and E. O. Wollan: J. Phys. Chem. Solids 2 (1957) 100.
- K. Asai, O. Yokokura, N. Nishimori, H. Chou, J. M. Tranquada, G. Shirane, S. Higuchi, Y. Okajima and K. Kohn: Phys. Rev. B 50 (1994) 3025.
- 8) 100 K スピン転移を論じた最も初期の論文は G. H. Jonker: J. Appl. Phys. 37 (1966) 1424.
- 9) R. H. Potze, G. A. Sawatzky and M. Abbate: Phys. Rev. B 51 (1995) 11501.
- M. A. Korotin, S. Y. Ezhov, I. V. Solovyev, V. I. Anisimov, D. I. Khomskii and G. A. Sawatzky: Phys. Rev. B 54 (1996) 5309.
- 11) T. Mizokawa and A. Fujimori: Phys. Rev. B 54 (1996) 5368.
- T. Saitoh, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda and M. Takano: Phys. Rev. B 55 (1997) 4257.
- 13) S. Yamaguchi, Y. Okimoto and Y. Tokura: Phys. Rev. B 55 (1997) R8666.
- 14) G. Maris, Y. Ren, V. Volotchaev, C. Zobel, T. Lorentz and T. T. M. Palstra: Phys. Rev. B 67 (2003) 224423.
- 15) A. Ishikawa, J. Nohara and S. Sugai: Phys. Rev. Lett. 93 (2004) 136401.
- 16) Y. Kobayashi, T. S. Naing, M. Suzuki, M. Akimitsu, K. Asai, K. Yamada, J. Akimitsu, P. Manuel, J. M. Tranquada and G. Shirane: Phys. Rev. B 72 (2005) 174405.
- 17) T. S. Naing, T. Kobayashi, Y. Kobayashi, M. Suzuki and K. Asai: J. Phys. Soc. Jpn. 75 (2006) 084601.
- 18) R. J. Radwanski and Z. Ropka: Solid State Commun. 112 (1999) 621.
- S. Noguchi, S. Kawamata, K. Okuda, H. Nojiri and M. Motokawa: Phys. Rev. B 66 (2002) 094404.
- 20) D. Phelan, D. Louca, S. Rozenkranz, S.-H. Lee, Y. Qiu, P. J. Chupas, R. Osborn, H. Zeng, J. F. Mitchell, J. R. D. Copley, J. L. Sarrao and Y. Moritomo: Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 027201; A. Podlesnyak, S. Streule, J. Mesot, M. Medarde, E. Pomjakushina, K. Conder, A. Tanaka, M. W. Haverkort and D. I. Khomskii: *ibid.* **97** (2006) 247208.
- Y. Kobayashi, N. Fujiwara, S. Murata, K. Asai and H. Yasuoka: Phys. Rev. B 62 (2000) 410.

- 22) T. Kyomen, Y. Asaka and M. Itoh: Phys. Rev. B 71 (2005) 024418.
- 23) M. W. Haverkort, Z. Hu, J. C. Cezar, T. Burnus, H. Hartmann, M. Reuther, C. Zobel, T. Lorentz, A. Tanaka, N. B. Brookes, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen and L. H. Tjeng: Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 176405.
- 24) K. Sato, A. Matsuo, K. Kindo, Y. Kobayashi and K. Asai: J. Phys. Soc. Jpn. 78 (2009) 093702.
- 25) V. V. Platonov, Yu. B. Kudasov, M. P. Monakhov and P. M. Tatsenko: Phys. Solid State 54 (2012) 279.
- 26) M. M. Altarawneh, G.-W. Chern, N. Harrison, C. D. Batista, A. Uchida, M. Jaime, D. G. Rickel, S. A. Crooker, C. H. Mielke, J. B. Betts, J. F. Mitchell and M. J. R. Hoch: Phys. Rev. Lett. **109** (2012) 037201.
- 27) M. Itoh, J. Hashimoto, S. Yamaguchi and Y. Tokura: Physica 281/282 (2000) 510.
- 28) Y. Tokura, Y. Okimoto, S. Yamaguchi, H. Taniguchi, T. Kimura and H. Takagi: Phys. Rev. B 58 (1998) R1699.
- 29) S. Yamaguchi, Y. Okimoto and Y. Tokura: Phys. Rev. B 54 (1996) R11022.
- 30) Y. Kobayashi, T. Mogi and K. Asai: J. Phys. Soc. Jpn. 75 (2006) 104703.
- 31) S. Yamaguchi, Y. Okimoto, H. Taniguchi and Y. Tokura: Phys. Rev. B 53 (1996-II) R2926; A. Podlesnyak, G. Ehlers, M. Frontzek, A. S. Sefat, A. Furrer, Th. Strassle, E. Pomjakushina, K. Conder, F. Demmel and D. I. Khomskii: Phys. Rev. B 83 (2011) 134430; K. Sato, A. Matsuo, K. Kindo, Y. Kobayashi and K. Asai: J. Phys. Soc. Jpn. 80 (2011) 104702.
- 32) J. Okamoto, H. Miyauchi, T. Sekine, T. Shidara, T. Koide, K. Amemiya, A. Fujimori, T. Saitoh, A. Tanaka, Y. Takeda and M. Takano: Phys. Rev. B 62 (2000) 4455.
- 33) 例えば, K. Knížek, Z. Jirák, J. Hejtmánek, P. Novák and W. Ku: Phys. Rev. B 79 (2009) 014430.
- 34) 日本物理学会2014年秋季大会シンポジウム「コバルト酸化物のスピン クロスオーバー現象の新展開」(2014年9月:中部大学).

#### 著者紹介

浅井吉蔵氏: 専門は遷移金属化合物の磁性.実験手法の面では安定及び 不安定原子核をプローブとした物性研究に興味がある.

小林義彦氏: 専門は希土類・遷移金属酸化物の磁性及び電子輸送現象. 最近は、それらの化合物の放射光を用いた分光的手法による電子軌道状態の解明にも興味をもっている.

佐藤桂輔氏: 専門は遷移金属酸化物の磁性と弾性現象.実験手法の面では、強磁場中での物性研究に興味がある.

(2014年5月27日原稿受付)

# Spin-Crossover Phenomena in Perovskite Cobaltites; Their History and Current Status

### Kichizo Asai, Yoshihiko Kobayashi and Keisuke Sato

abstract: The perovskite cobaltites have been arousing widespread interest of researchers owing to the various spin states of  $\operatorname{Co}^{3+}(3d)^6$ ions and crossover among them. It has been known since 1966 that LaCoO<sub>3</sub> shows a spin crossover, or a spin-state transition, around 100 K from the low spin (LS) nonmagnetic ground state with S=0 to a magnetic state. The relevant magnetic spin state of  $\operatorname{Co}^{3+}$  still remains controversial. Although there have been many experimental results supporting the Jahn-Teller active intermediate spin (IS) state with S=1 as the magnetic state, there is instead a spectroscopic evidence for the high spin (HS) state with S=2. We argue a possibility that IS and HS states both excited in the 100 K transition coexist above the transition temperature. The inhomogeneous spin phase may be caused by strong interactions among  $\operatorname{Co}^{3+}$  ions in the magnetic spin states. We also review the magnetic and electronic anomaly around 500 K which is commonly observed in RECoO<sub>3</sub> (RE = rare earth elements).