

LaCoO₃ のスピン転移

電気通信大学 量子・物質工学科 浅井吉蔵

1. はじめに

近年、遷移金属酸化物において、スピントロニクスオーバー、又はスピン転移とよばれる現象が盛んに研究されている。その理由の1つは、スピン転移とよばれる現象が、単にスピン量子数が変わるというスピンの自由度のみが関与する現象ではなく、スピンの自由度が、電荷の自由度（電子の局在-非局在、軌道状態等）、格子の自由度（弾性、歪み等）といった他の自由度と結合し、その結果として多彩な物性と機能の出現が期待されるからである。スピン転移を起こす（もしくはその周辺）物質群は、遷移金属特有のスピンと軌道の多重度が生き残り、スピン状態を含めて「電子・格子の状態が軟らかい」ゆえに面白い物質群であると言えよう。

LaCoO₃ は 100 K 近傍と 500 K 近傍で磁性と伝導に異常を示す。(図1) これらの異常は古くから知られ、スピン転移と関連付けて議論されてきた。ある時期の論点は、この物質のスピン転移が 100 K 近傍、500 K 近傍のいずれの温度領域で起こるかというものであった。論争の背景には、Sugano-Tanabe diagram に示されるように、イオン性結晶中八面体位置の Co³⁺(3d⁶) は結晶場の強さに依存して、低スピン状態 ($d_{e_g}^3(d_{t_2g})^3$ ($S=0$, 以後LS)、又は高スピン状態 ($d_{e_g}^3(d_{t_2g})^2(d_{e_g})^1$ ($S=2$, 以後HS) のいずれかが基底状態となるが、それ以外のスピン状態 [例えば中間スピン状態 ($S=1$, 以後IS)] は如何なる場合にも両者に比べてエネルギーが高く容易に実現されないという認識があった。現在では 100 K での転移が、LS → IS のスピン転移であるという主張が講演者を含めて (講演者が最初ではない) 多くの研究者によって唱えられている。

ところで、IS 状態 ($d_{e_g}^3(d_{t_2g})^1(d_{e_g})^2$) は $d_{y^2-x^2}$ 軌道に 1 個の電子をもつので Jahn-Teller イオンと考えられるが、その軌道状態等については分かっていない。

又、LaCoO₃ で特異的に IS 状態が安定に広い温度範囲で存在する理由も分かっていない。[RECoO₃ (RE = Rare Earth) family で IS 状態が実現しているのは (100 K スピン転移が存在するのは) RE = La の場合のみである。]

最近、講演者等は LaCoO₃ で IS 状態が安定に存在する要因を調べるためにこの物質の La³⁺ を Ca²⁺ で置換した系の電子物性を調べた^{1/}。他方、IS の軌道状態についての知見を得るために、IS 状態に伴う格子の弾性異常を超音波実験で観測し、又、中性子で phonon を見ることを計画している。IS の軌道状態についての知見を得ることは、100 K スピン転移後の磁性スピン状態が IS 状態であるということの直接的な証拠にもなる。講演では、講演者等が提案している「2段階スピン転移のモデル」^{2/}を説明した後、これらの研究の現状を紹介する。

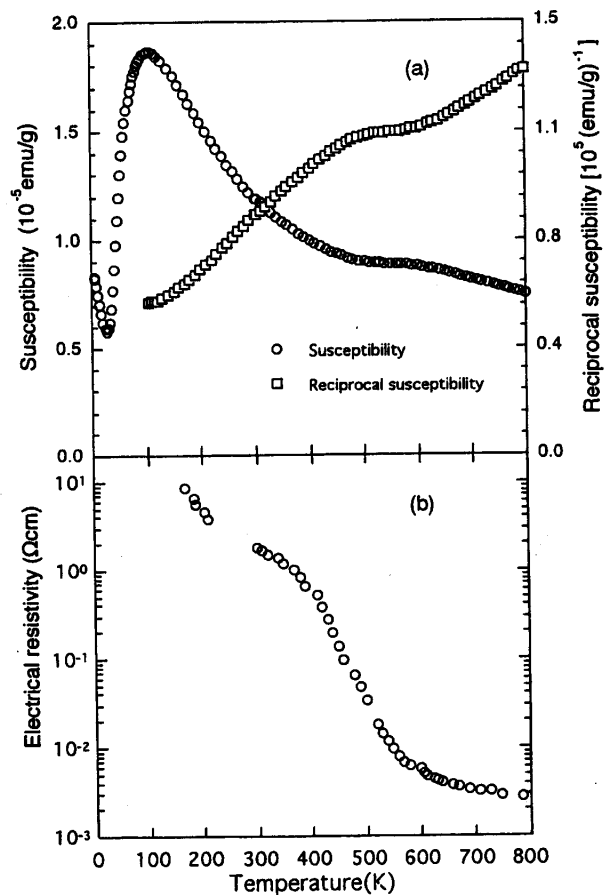


Fig. 1. Temperature dependences of (a) the susceptibility and its reciprocal, and (b) the electrical resistivity.

2. LaCoO₃ の2段階スピン転移のモデル/2/

LaCoO₃では(1) Co原子の基底状態は非磁性であること、(2) 100 Kを特性温度として常磁性状態が励起されることが中性子の常磁性散乱/3/、NMRの緩和時間の研究/4/から解っている。特に、中性子の常磁性散乱からは、この磁性状態 Co原子間には強磁性的相関があるが、磁氣的相互作用が非常に小さい(100 Kの温度スケールに対して)こと明らかになっている。そこで、Curie則を仮定して、温度の関数として磁気モーメントの大きさを見積もると、100 K近傍と500 K近傍の両方で増大が見られる。又、磁気モーメントが増大する両温度領域では格子体積に異常膨張が見られる。これら両物理量の温度変化は、Co原子のLS, IS, HSの3つのスピン状態のそれぞれに optimum な格子体積を仮定すると、熱力学的モデルで定量的に説明できる。解析で得られた各スピン状態が占有される割合とエネルギーの温度変化を図2に示す。特徴的なことは、

- 1) 100 K近傍ではLSからISへのスピン転移が起こる。このスピン転移は相互作用のない独立な熱励起のように見える。
- 2) 500 K近傍ではISからISとHSの混合状態へ第2のスピン転移が起こる。この転移は「協力的」な現象で、転移の進行につれ、IS, HS間のエネルギーギャップが著しく減少する。第2のスピン転移を協力的たらしめる主たる相互作用は、格子膨張を媒介としたものではない。

2) は500 K転移が一様膨張ではないモードの格子変形、若しくは電子の非局在化が関与した転移であることを示唆している。

3. La_{1-x}Ca_xCoO₃の電子物性/1/ - La_{1-x}Sr_xCoO₃との比較

La_{1-x}Sr_xCoO₃は既に多数の研究がある/5/。それらによるとSr導入に伴い、(1) Co原子は最低温まで(IS状態と考えられる)磁性状態にある、(2) 強磁性相関が発達し、低温でスピングラス相をつくること(濃度が濃い場合はクラスターガラス、又は強磁性相)、(3) 電気伝導が増大すること、が知られている。これらは、Sr導入によりIS状態が安定化され、且つ hole の mobility により、強磁性的相互作用(double exchange)が生じると考えられる。

Sr導入によるIS状態の安定化の理由として(A) Sr²⁺のイオン半径(1.44Å)がLa³⁺のそれ(1.32Å)より大きく格子体積が増大する、(B) Sr²⁺置換により hole が導入される、の2つの要因が考えられる。この2つを個別に評価することを目指して、形式価数が同じ2価でありながら、イオン半径(1.35Å)がLa³⁺と殆ど等しいCa²⁺で置換した系の電子物性を調べた。以下の結果が得られた。

- 1) Ca²⁺を置換した系の格子体積は予想どおり、置換前と殆ど変化しない。(むしろ減少する)(図3)
- 2) 実験を行った最低置換量(x=0.05)でも最低温までIS状態が保たれ、強磁性(低濃度ではスピングラス的)が発生する。(図4)

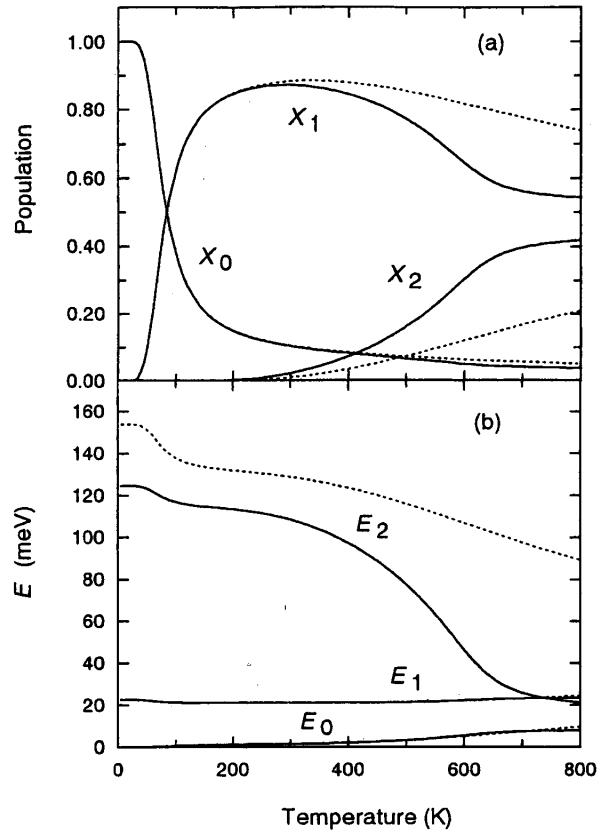


Fig. 2 (a) Populations x_s and (b) energies E_s of LS($s=0$), IS($s=1$) and HS($s=2$) states. The dotted and solid lines are based on models 1 and 2, respectively. See the models for the definitions. The relevant parameters are listed in Table I.

3) Ca^{2+} 置換により電気伝導が増大する。

4) Sr^{2+} 置換の場合と定量的な比較をすると、同濃度の置換量では、 Ca^{2+} 置換の方が、電気伝導が低く、かつ磁氣的転移温度 T_c が低い。

即ち、IS 状態の安定化に関しては Sr^{2+} 置換と Ca^{2+} 置換の両方で差はない。故に、IS 安定化の最も大きな要因は格子体積ではなく、hole 導入であるということが明らかになった。但し、諸物性を定量的に見た場合、hole の mobility は両系で差があり、 Sr^{2+} 置換の場合の方が大きい。

異常ホール効果等の電子輸送現象については時間が許せば紹介する。注目すべきは、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} いずれの置換においても、置換量が増大すると、ある濃度から電子比熱が急激に増大し、濃置換領域では Fermi 面が形成されていることが解る。(図5)

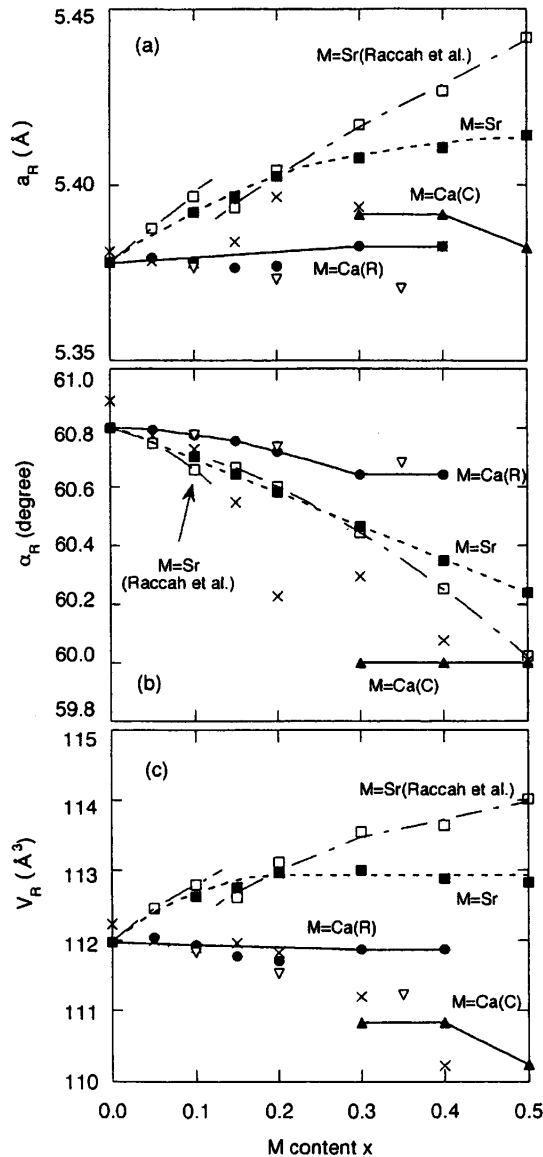


Fig. 3 Composition dependences of the (a) lattice constant, (b) angle and (c) volume for two chemical formula units of $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ with $\text{M} = \text{Ca}$ and Sr . Solid symbols denote the present results for $\text{M} = \text{Ca(R)}$, Ca(C) and Sr ; \times $\text{M} = \text{Ca}$,¹⁸⁾ ∇ $\text{M} = \text{Ca}$,²¹⁾ \square $\text{M} = \text{Sr}$.²³⁾

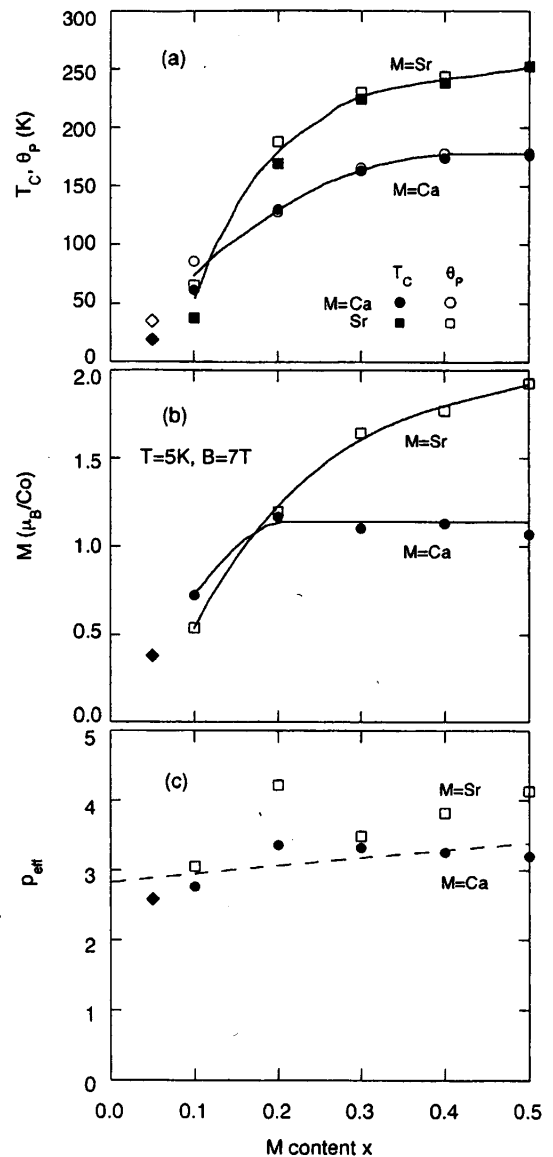


Fig. 4 Composition dependences of (a) the Curie- (T_C) and paramagnetic Curie- (θ_p) temperatures, (b) the magnetization at $T = 5$ K in a magnetic field of $\mu_0H = 7$ T and (c) the effective Bohr magneton number for $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}$ and Sr). The plots with $\text{M} = \text{Ca}$ and $x = 0.05$ are for a single-, and the others are for poly-crystals.

4. Single domain の単結晶を用いた超音波実験

超音波実験では、音波の進行方向と偏波方向を変えることにより、IS の軌道状態と結合した特定の格子歪みやその揺らぎの特性時間を知ることができる。ところで、 LaCoO_3 は立方晶から僅かに歪んだ菱面晶の格子をもち、酸素の変位を考えると unit cell が化学式の2倍になる。通常、赤外線加熱の熔融域浮遊帯法で単結晶を作製すると、室温まで冷却した後には得られる結晶は擬立方晶のいずれかの $\langle 111 \rangle$ が縮んだ4つの domain が混ざっている。以前にこの擬立方晶 multi domain 試料をもちいた超音波測定で、スピン転移に伴う弾性異常が前記「2段階スピン転移のモデル」で定量的に説明できることを示した/6/。今回の研究の目的は IS 状態の軌道の秩序や揺らぎに関する知見を得ることにあるので、立方晶より低次の対称性の弾性異常を明らかにする必要がある。

最近、 LaCoO_3 が立方晶から菱面晶に転移する温度 (1610 K) /7/ より高温から stress annealing を行って single domain の単結晶を得ることに成功した。菱面晶の $[111]$ (擬立方晶の $\langle 111 \rangle$ の1つと同じ) 方向に伝播する 10 MHz の縦波の測定結果を図 6 に示す。multi domain の試料の結果と明らかに異なることから、スピン転移に伴う弾性異常が実際に菱面晶の対称性をもつことがわかる。他方向の測定、周波数を変えた測定を進めている。

5. 中性子散乱による phonon の研究

LaCoO_3 のスピン転移の課題の1つは、IS 状態の軌道の空間的秩序とその揺らぎを明らかにすることである。同時に、LS→IS スピン転移の動的振舞いも明らかにする必要がある。この物質でのスピン転移 (特に 100 K 転移) は非常にゆるやかに進行し、広い温度領域で LS と IS の両存する。この時、LS と IS 両状態の空間的相関とその揺らぎはどのようなものであろうか? 云い変えれば、LS 基底状態の中に生じた IS 励起状態は、如何に伝播、乃至は拡散していくのであろうか? 以上に述べた、IS 状態の軌道やスピン状態の空間的な分布や揺らぎを調べるには、その揺らぎと結合しているにちがいない phonon を調べるのが有効と考える。4. で述べた超音波実験、また赤外分光/8/、ラマン分光/9/もこのようなねらいを秘めているが、残念ながらこれらの実験手法では Brillouin zone の原点ごく近傍の情報しか得られない。中性子散乱による phonon 観測からスピン転移の動的振る舞いと IS 状態の軌道の揺らぎを調べようというのが提案/10/である。

6. 終わりに

これまでの研究により、 LaCoO_3 中 Co^{3+} の平均のスピン状態は理解されたのではないかと考える。しかし、その理解の key となる IS 状態の実体は不明である。この IS 状態を知ること、LS→IS 転移の動的性質を知ることが残された基本的課題である。この解明は、 LaCoO_3 の 500 K の半

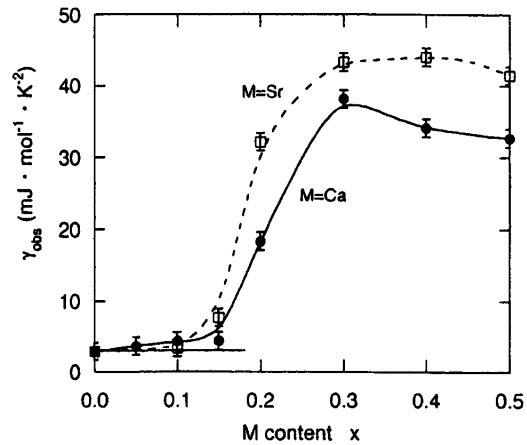


Fig. 5 Composition dependence of the linear coefficient γ_{obs} of the electronic specific heat for $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ with $\text{M} = \text{Ca}$ and Sr .

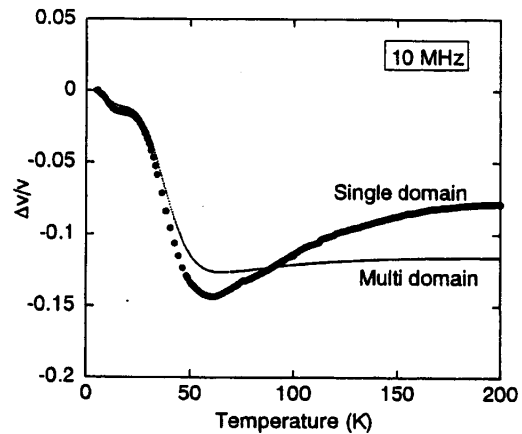


Fig. 6 Temperature dependence of the longitudinal sound velocity along $[111]$.

導体-金属転移を理解するうえでも重要であり、又、 Co^{3+} IS 状態と同じく d_y 軌道に1個の電子をもつ Jahn-Teller イオン Mn^{3+} , Fe^{1+} を含む酸化物の電子物性の理解にも貢献すると考えられる。

本研究は講演者等の電通大グループが国内外の多くの方々と共同で行ったものである。共同研究者が多数に及ぶので、名前を列挙することは省くがこれらの方々に感謝すると共に、今後ともよい共同研究が続くことを願っている。

- /1/ K. Muta, Y. Kobayashi, and K. Asai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** (2002) 2784.
- /2/ K. Asai, A. Yoneda, O. Yokokura, J. M. Tranquada, G. Shirane, and K. Kohn, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 290.
- /3/ 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.
- /4/ Y. Kobayashi, N. Fujiwara, S. Murata, K. Asai, and H. Yasuoka, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 410.
- /5/ For example, M. Itoh, I. Natori, S. Kubota, and K. Motoya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** (1994) 1486.
- /6/ S. Murata, S. Isida, M. Suzuki, Y. Kobayashi, K. Asai, and K. Kohn, *Physica B* **263-264** (1999) 647.
- /7/ Y. Kobayashi, T. Mitsunaga, G. Fujiwara, T. Arii, M. Suetake, K. Asai, and J. Harada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69** (2000) 3468.
- /8/ S. Yamaguchi, Y. Okimoto, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **55** (1997) R8666.
- /9/ S. Sugai, A. Kikuchi, S. Kawase, A. Ishikawa, and M. Sato, *News Letter (Novel Quantum Phenomena in Transition Metal Oxides)* **4** (2003) 56.
- /10/ 秋光正子等により、1994年にBNLで LaCoO_3 の phonon が観測されている。(private commun.)