

## Pr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>の金属絶縁体 スピנקロスオーバー相転移

東京工業大学応用セラミックス研究所 壺内 信吾

スピנקロスオーバー現象は錯体の世界では広く知られており、特に鉄(Fe<sup>2+</sup>: d<sup>6</sup>)錯体の低スピン(t<sub>2g</sub><sup>6</sup>) 高スピン(t<sub>2g</sub><sup>4</sup>e<sub>g</sub><sup>2</sup>)相転移は光誘起現象(LIESST)を起こすことから、多くの研究者の注目を浴びている<sup>[1]</sup>。一方、遷移金属酸化物でもペロブスカイト型コバルト酸化物 LaCoO<sub>3</sub>(Co<sup>3+</sup>: d<sup>6</sup>)においてスピנקロスオーバー現象が起こることが知られている。これは鉄錯体と同様に配位子場エネルギーとフント結合エネルギーが拮抗しているため、スピン状態が温度上昇とともに変化するとされている。しかしながら、LaCoO<sub>3</sub>ではそのスピנקロスオーバー現象は相転移としては起こらず<sup>[2]</sup>、さらにスピン状態として低スピン(t<sub>2g</sub><sup>6</sup>)、高スピン(t<sub>2g</sub><sup>4</sup>e<sub>g</sub><sup>2</sup>)に加えて、中間スピン状態(t<sub>2g</sub><sup>5</sup>e<sub>g</sub><sup>1</sup>)の存在が示唆され<sup>[3,4]</sup>、錯体とは異なるスピנקロスオーバー現象を示すことが期待され、多くの研究が行なわれている。

LaCoO<sub>3</sub>に Sr<sup>2+</sup>を置換した La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>では格子が大きくなり、配位子場エネルギーが弱まるため、低スピン状態とならず、中間スピン状態となり、スピנקロスオーバー現象が消失すると考えられている<sup>[5]</sup>。しかし、Sr<sup>2+</sup>置換によってホールドープされ、金属的な伝導挙動を誘起することになるため、実際にはそう単純ではない。また一方で、ペロブスカイト型コバルト酸化物において、配位子場とそのスピン状態が強く関係付けられるとすれば、格子サイズを減少させることでその中間スピン状態は抑えられ、低スピン状態になる可能性がある。そこで我々は Ln<sub>1-x</sub>Ae<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>(Ln : La, Pr, Nd, Sm, Ae : Sr, Ca)を合成し、スピנקロスオーバー現象の有無と格子サイズによるスピン状態への影響を調べた。その結果、Pr<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> で以下に示すような非常に興味深い相転移を見出した。

図 1 に Pr<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> の抵抗率、磁化、熱容量、格子定数の温度依存性の結果<sup>[6]</sup>を示す。Pr<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> は~90 K で金属絶縁体転移をし、磁化、格子定数、そして熱容量にも異常を伴う。相転移温度での磁化の減少は Ln<sub>0.5</sub>Ae<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> で知られる電荷整列に伴う反強磁性磁気秩序化を想像させるが<sup>[7,8]</sup>、Pr<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> の中性子回折実験ではこの相転移の低温相は磁気秩序を伴わないことが明らかとなった。この転移点以上(高温相)、以下(低温相)の両領域ともに磁化率は Curie-Weiss 則に従うが、その Curie 定数は大きく異なることから、この転移での磁化の減少はスピン状態が変化する、スピנקロスオーバー相転移によるものであると考えられる。このことは、この転移での格子体積変化が Mn 系の電荷整列相転移( 0.5 %)に比べ、非常に大きい(~2 %)こととも矛盾しない。各相のスピン状態は、磁気モーメント、エントロピー値から、低温相では Co<sup>3+</sup>, Co<sup>4+</sup>ともに低スピン状態、高温相では Co<sup>3+</sup>が中間スピンとなることを提案している。

Pr<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> のスピנקロスオーバーは LaCoO<sub>3</sub> と異なり、鉄錯体のように相転移として起こることは大変興味深い。この原因を調べるため、Pr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>(0 < x < 0.55)を合成し、相図を作成した(図 2)。その結果、x = 0.45 試料では直ちにその相転移は消滅し、強磁性秩序(T<sub>C</sub> ~ 70 K)をもつ金属伝導体となる。この結果は、x = 0.5 試料で見られる金属絶縁体 スピנקロスオーバー相転

移は電荷整列現象によって誘起されることを示唆している。

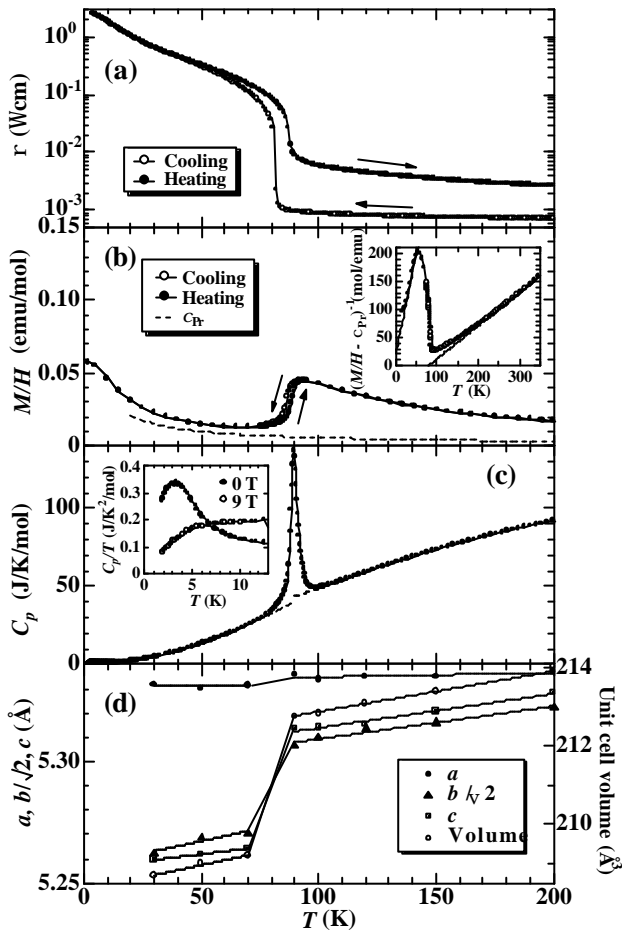


図1  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$  の(a)抵抗率(b)磁化(c)熱容量  
(d)格子定数の温度依存性[6]

[参考文献]

[1] S. Decurtins, P. Gutlich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, and H. Spiering, *Inorg. Chem.* **24**, 2174 (1985).  
 [2] S. Stolen, F. Gronvold, H. Brinks, T. Atake, and H. Mori, *Phys. Rev. B* **55**, 14103 (1997).  
 [3] M. A. Senaris-Rodriguez and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **116**, 224 (1995).  
 [4] K. Asai, A. Yoneda, O. Yokokura, J. M. Tranquada, G. Shirane, and K. Kohn, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 290 (1998).  
 [5] P. Ganguly, P. S. Anil Kumar, P. N. Santhosh, and I. S. Mulla, *J. Phys.:Condens. Matter* **6**, 533 (1994).  
 [6] S. Tsubouchi, T. Kyomen, M. Itoh, P. Ganguly, M. Oguni, Y. Shimojo, Y. Morii, and Y. Ishii, *Phys. Rev. B* **66**, 052418 (2002).  
 [7] H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, and Y. Tokura, *Science* **270**, 961 (1995).  
 [8] C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, and B. Raveau, *Phys. Rev. B* **60**, 12191 (1999).

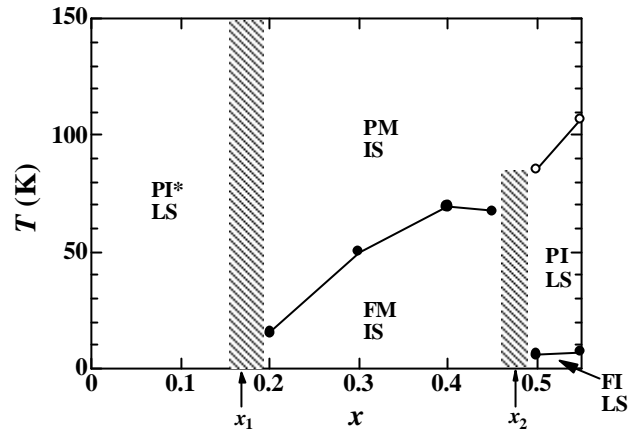


図2  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  の相図

強磁性転移温度, 金属絶縁体転移温度  
 PM:常磁性金属, PI:常磁性絶縁体,  
 FI:強磁性絶縁体, FM:強磁性金属  
 LS:低スピン(基底)状態, IS:中間スピン(基底)状態  
 \*:Co による磁性ではなく Pr による磁性