

LaCoO₃におけるCo³⁺スピン状態の強磁場物性による研究
—磁場誘起スピン転移と元素置換効果—

佐藤桂輔

博士（理学）の学位申請論文

電気通信大学 大学院 情報理工学研究科

先進理工学専攻

博士（理学）の学位申請論文

2015年3月

電気通信大学 大学院 情報理工学研究科

先進理工学専攻

博士（理学）の学位申請論文

審査委員会

主査 浅井 吉蔵 教授

委員 石田 尚行 教授

委員 中村 淳 教授

委員 大淵 泰司 准教授

委員 中村 仁 准教授

著作権所有者

佐藤桂輔

2015年3月12日

A study of Co^{3+} spin state properties in LaCoO_3 by strong magnetic field —Field induced spin-state transition and element substitution effect—

Keisuke Sato

Abstract

The magnetic and electrical properties of lanthanum cobalt oxide, LaCoO_3 , have been widely studied over the past 50 years in connection with the spin-state transition of Co^{3+} ions. The ground state of Co^{3+} ions in LaCoO_3 are in the nonmagnetic low-spin ($S = 0$) state. However, the character of the thermally excited magnetic state remains yet controversial. In the present study, we found a magnetic transition at around 60 T in high-field magnetization measurements at 4.2 K of LaCoO_3 . This field coincides with that at which one of the magnetic sublevels of the triplet crosses the low-spin ground state in the magnetic phase diagram deduced from the electron spin resonance measurements. However, the increment of the magnetization at the transition is about $0.55 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$, which means that the only 15% of the total number of Co ions changes to the magnetic state. We also found that the rest of the Co ions also contribute to the magnetization, which is a maximum at around 100 K. We propose the coexistence of high-spin ($S = 2$) and intermediate-spin ($S = 1$) states in LaCoO_3 . Our picture of the spin-state transition in LaCoO_3 is as follows. At the lowest temperature, all the Co^{3+} ions are in the low-spin ground state. As the temperature increases, some of the Co^{3+} ions are thermally excited to the high-spin state. Due to the strong repulsive interaction among the high-spin Co^{3+} ions, they remain at a distance from each other, and as a result the number of Co^{3+} ions excited from the low-spin to high-spin states is limited. With a further increase of the temperature, Co^{3+} ions remaining in the low-spin state are thermally excited to the intermediate spin state. In study of impurity-induced spin-state response, we found that the exciting energy of the high-spin state depends on the lattice volume and hole-doping induces a formation of spin-polaron. Furthermore, our spin-state transition model, in which high-spin and intermediate-spin states coexist, reproduces the observed volume magnetostriction. Finally, we found a possibility of engineering domain control by the magnetic field through the magnetostriction.

LaCoO₃におけるCo³⁺スピン状態の強磁場物性による研究 —磁場誘起スピン転移と元素置換効果—

佐藤桂輔

概要

LaCoO₃では、低温で非磁性状態にあるCo³⁺イオンが、温度上昇と共に磁性スピン状態に励起されることが知られているが、その磁性スピン状態が不明である。本研究では、強磁場により低温における磁場誘起のスピン転移を明らかにし、その結果からLaCoO₃のスピン転移について、以下の描像を得た。最低温度ですべて非磁性($S=0$)であるCo³⁺イオンは、温度上昇と共に30 K近傍で約15%のCoイオンが高スピン状態($S=2$)由来の3重項に転移をし、さらに100 K近傍で残りのCoイオンが中間スピン状態($S=1$)へ転移をする。高温における非一様なスピン状態は高スピン状態間の強い反発力に起因する。さらにLaCoO₃の元素置換効果により、磁性スピン状態の励起エネルギーを決める要因、及び、ホール導入によるスピンプォラロン形成を明らかにした。一方で、本研究ではLaCoO₃の強磁場中磁歪を明らかにし、強磁性を示すLa_{1-x}Sr_xCoO₃では、磁歪を通して磁場による双晶制御が可能であるという工学的展開の可能性を示した。

目次

第1章 序	4
1.1 研究目的と概要	4
1.2 LaCoO ₃ の結晶構造と電子配置	7
1.2.1 結晶構造	7
1.2.2 3d 軌道の電子配置	11
1.3 LaCoO ₃ および関連物質の研究の歴史	13
第2章 実験方法	29
2.1 試料作製	29
2.2 磁場発生	31
2.3 磁化測定	33
2.4 磁歪測定	35
第3章 LaCoO ₃ における磁場誘起スピン転移	39
3.1 序	39
3.2 実験結果	40
3.3 解析と考察	43
3.4 結論	48
第4章 La _{1-x} Sr _x CoO ₃ ($x \leq 0.05$) における磁場誘起スピン転移 –ホールを導入したときの効果–	49
4.1 序	49
4.2 実験結果	52
4.3 解析	56

4.4	考察	63
4.5	結論	65
第5章 LaCo_{1-x}M_xO₃ (M = Al, Ga, Rh, と Ir) における磁場誘起スピン転移		
	—Co ³⁺ を M ³⁺ で置換したときの効果—	66
5.1	序	66
5.2	実験結果	69
5.2.1	格子定数	69
5.2.2	強磁場中における磁化	69
5.3	解析	75
5.3.1	4.2 K における LaCo _{1-x} M _x O ₃ の強磁場磁化	75
5.3.2	LaCo _{1-x} M _x O ₃ の磁化の温度依存	83
5.4	考察	88
5.4.1	Δ_I と Δ_{II} の格子体積依存	88
5.4.2	Co _{III} の磁性状態	88
5.5	結論	92
第6章 LaCoO₃ のスピン状態の共存に関する考察		
6.1	局所クラスターの可能性	93
6.2	高スピン状態と中間スピン状態の共存	94
第7章 LaCoO₃ における磁歪		
7.1	序	97
7.2	実験結果	100
7.3	解析と考察	103
7.3.1	1種類のCoイオンによる磁歪の解析	103
7.3.2	Co _I と Co _{II} による磁歪の解析	107
7.4	結論	111

第 8 章 まとめ	112
付 録 A LaCoO ₃ における Co _I 間の強磁性相互作用の見積もり	116
付 録 B LaCoO ₃ における磁化の粒径依存	118
B.1 序	118
B.2 実験方法	119
B.3 実験結果	120
B.4 解析	123
B.5 考察と結論	128
付 録 C 磁場によるドメインの制御	130
C.1 序	130
C.1.1 付録の目的と概要	130
C.1.2 歪み特性と磁気形状記憶効果	130
C.2 実験結果と考察	135
C.2.1 磁化と磁歪	135
C.2.2 表面観察	144
C.3 結論	148
付 録 D 主軸の異なる結晶ドメインが (111) _c 面でなす角度	149

第1章 序

1.1 研究目的と概要

原子のスピン状態が、温度や圧力、磁場などの外部条件により変化する現象をスピン転移（またはスピントロニクスオーバー）という。ランタンコバルト酸化物 LaCoO_3 は、 Co^{3+} のスピン転移という観点から 1950 年代から研究が行われている。しかし、スピン転移の詳細については、いまだに共通の見解は得られていない。

LaCoO_3 は低温において、非磁性の絶縁体である [1, 2]。帯磁率は 30–60 K の温度領域で温度上昇と共に急激に上昇し 100 K 付近で最大となる。この温度範囲で、電気伝導は半導体的な振る舞いを示す。100 K 以上で帯磁率は、ほぼキュリーワイス則に従って減少するが、500 K 付近で電気抵抗の急激な減少を伴うもう一つの異常を示す [3, 4]。これらの 100 K と 500 K の磁気と電気伝導の異常は、 Co^{3+} のスピン転移によって生じるという提案が多くなされている [3–20]。

LaCoO_3 の磁性と電気伝導に重要な役割を果たす Co^{3+} は、6 個の酸素がほぼ立方対称に配置した八面体の中心に位置する。これらの酸素が作る結晶場により、5 重縮退した $3d$ 軌道は、2 重縮退の e_g 軌道と 3 重縮退の t_{2g} 軌道に分裂する。この結晶場におかれた Co^{3+} の 6 個の電子 ($3d^6$) によるスピン状態は、結晶場と原子内交換相互作用の兼ね合いで決まる。結晶場が原子内交換相互作用よりも十分に大きければ、6 個の電子がすべて t_{2g} 軌道に入り、 $S = 0$ の低スピン状態 ($t_{2g}^6 e_g^0$) が実現する。一方、結晶場が弱く原子内交換相互作用が大きい場合には、フントの規則によりできるだけスピンを揃えるように電子が配置し、 $S = 2$ の高スピン状態 ($t_{2g}^4 e_g^2$) が実現する。さらにその中間の $S = 1$ の中間スピン状態 ($t_{2g}^5 e_g^1$) もある。 LaCoO_3 の Co^{3+} は、30 K 以下の低温において低スピン状態にあるという一致した見解が得られている。しかし、100 K 付近で実現している磁性スピン状態に

ついて共通した見解は得られていない。LaCoO₃の磁性スピン状態は、格子物性の実験からヤンテラー活性な中間スピン状態であるとする報告 [4–15] が多数ある一方で、分光測定からは高スピン状態であるという報告 [16–20] がある。両者の実験結果を矛盾なく説明することが、LaCoO₃の物性を理解するうえで重要だと思われる。

LaCoO₃のLa³⁺またはCo³⁺を他の元素で置換すると、Co³⁺のスピン状態が変化する。La³⁺をSr²⁺で置換したLa_{1-x}Sr_xCoO₃では、100 K付近のスピン転移は消失し、Co³⁺は低温で磁性を示すスピン状態にある [21, 22]。また、Co³⁺をAl³⁺やGa³⁺, Rh³⁺で置換すると、スピン状態の安定性が変化する [23, 24]。LaCoO₃のスピン転移の理解を深めるために、スピン状態の安定性に対する元素置換による環境効果を調べることは有用である。

本研究では、LaCoO₃のスピン転移の機構を、強磁場中における磁化と磁歪、およびそれらに対する元素置換による環境効果から研究する。即ち、磁場によりスピン転移を誘起し、どのようなスピン状態が実現しているかを明らかにする。本研究の結果、以下の事が明らかになった [25–28]。

1. 低温において、約 60 T の磁場で全体の約 15% の Co イオンが低スピン状態から高スピン状態に転移する [25]。全体の約 15% しか転移しないのは、高スピン状態間の強い反発力を反映しているためだと考えられる。一方、磁化の温度依存性の解析から、残りの Co イオンは 100 K 付近で低スピン状態から中間スピン状態に転移することが判明した。即ち、LaCoO₃では、高スピン状態と中間スピン状態が共存していると考えられる。
2. 不純物としてホールを導入した La_{1-x}Sr_xCoO₃では、磁性状態を基底とするスピン状態が出現し、Sr が 1 個に対して約 30 個の Co が磁性状態となり、スピンプーラロンを形成する [26]。スピンプーラロンに含まれない Co は、ホールを導入してもあまり影響を受けない。スピンプーラロンはクラスター内の強い相互作用により強磁性的短距離相関をもつ磁化を示す。スピンプーラロン間には弱い磁氣的相互作用があり、 $x \geq 0.03$ になると試料全体が低温でスピングラスとなる。
3. 3 価の元素で Co を置換した LaCo_{1-x}M_xO₃ (M = Al, Ga, Rh と Ir) [27] において、60 T における磁気転移は M = Al では強磁場側にシフトし、M = Ga では変化しな

い．一方，Rh と Ir で置換すると，60 T における磁気転移は大きく低磁場側へシフトし，さらにブロードになる． $M = \text{Rh}$ と Ir において安定化されるスピン状態間の相互作用は，強磁性的な $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ と異なり反強磁性的である．

4. 高スピン状態への励起エネルギーは，格子体積と強い相関があり，格子体積の増加とともに小さくなり，一方，中間スピン状態への励起エネルギーは格子体積にあまり依存しないことが判明した．

5. LaCoO_3 の強磁場中の磁歪 [28] は，磁場により体積が増加する．1 種類の Co の磁性状態では，磁化と磁歪を同時に説明できない．しかし，1. と同様に高スピン状態と中間スピン状態の共存を仮定した 2 種類の Co の磁性状態では，磁化と磁歪を同時に説明できる．したがって，磁歪は高スピン状態と中間スピン状態の共存を支持している．一方で，22 T の縦磁歪は，磁場に対して遅れた応答やヒステリシスを示す．これは， $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の磁歪の研究から，双晶変形による強弾性を示しているためであることが判明した．

LaCoO_3 のスピン転移は，ある物性に限ればうまく説明できるが別の物性についての説明はできないといったことが多く，長らく共通の見解が得られなかった．本研究により， LaCoO_3 のスピン転移を一つのモデルを用いて統一的に理解できるようになった．また，磁歪を通して磁場による双晶制御という Co 酸化物の工学的展開の可能性を明らかにした．

本論文の構成は次の通りである．第 1 章では，本研究の目的と概要，および LaCoO_3 の先行研究について述べる．第 2 章では，本研究に用いた試料の作製方法，および実験装置について述べる．第 3 章から第 5 章までは，それぞれ， LaCoO_3 ， $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x \leq 0.05$)， $\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Rh}$ と Ir) の強磁場中における磁化とその解析結果について述べる．第 6 章では，第 3 章から第 5 章の結果，および最近報告されている他の研究も含めて， LaCoO_3 のスピン状態について考察を行う．第 7 章では， LaCoO_3 の強磁場中における磁歪とその解析結果について述べる．第 8 章では，本論文のまとめを述べる．

1.2 LaCoO₃ の結晶構造と電子配置

1.2.1 結晶構造

LaCoO₃ の結晶構造であるペロブスカイト型構造について述べる．ペロブスカイト型構造の化学式は， ABX_3 で表される．A は希土類金属やアルカリ土類金属，アルカリ金属，X としては酸素やフッ素，塩素であることが多い．B には遷移金属が典型的である．立方晶の場合の原子配置を図 1.1(a) に示す．B イオンを中心とした BX_6 八面体が頂点を共有して繋がり，そのすき間に A イオンが入る．したがって，A イオンには 12 個の X イオンが配位する．別の見方をすると，イオン半径の大きい A イオンと，それと同程度のサイズの X イオンが最密充填構造である面心立方に配列する．そのすき間にイオン半径の小さな B イオンが入る（図 1.1(b)）．したがって，B イオンには 6 個の X イオンが配位する．室温で立方晶となる物質はあまり多くはなく，たいていの場合，対称性の低い正方晶，斜方晶，三方晶などの結晶構造をとる．

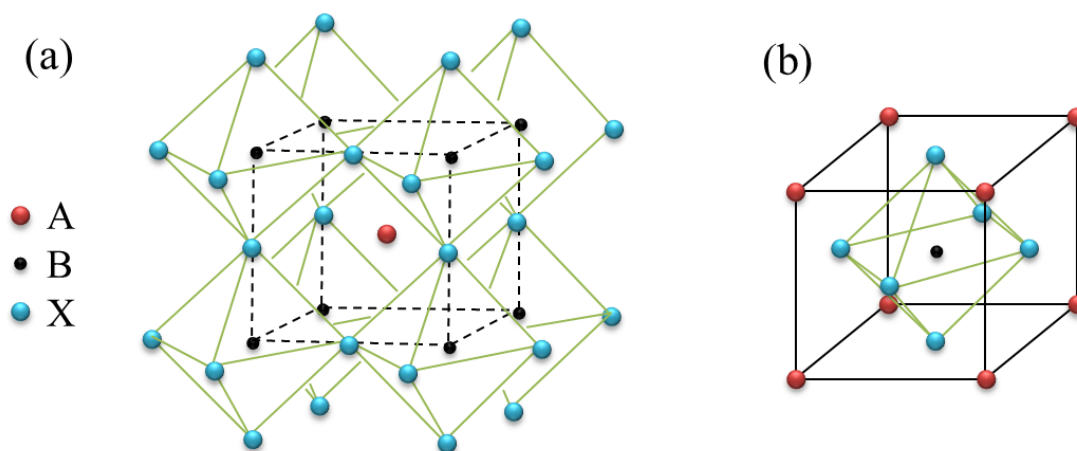


図 1.1: Structure of a perovskite.

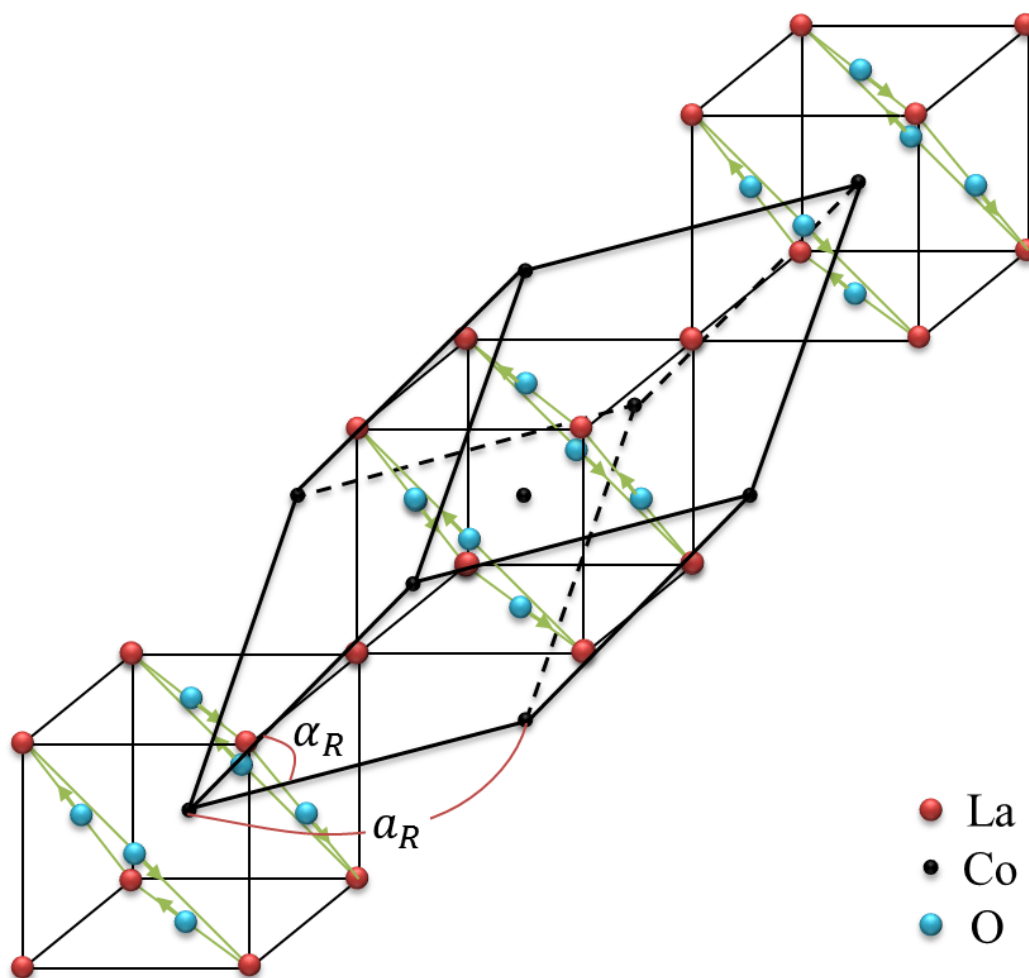


図 1.2: A schematic diagram of the rhombohedral unit cell, showing a rotation of the oxygen octahedron. a_R and α_R show the lattice constant of rhombohedral crystal structure.

本研究で扱う LaCoO_3 の結晶構造は，立方晶から僅かに $\langle 111 \rangle$ 軸方向に縮んだ菱面体 ($R\bar{3}c$) である．この結晶構造では，図 1.2 に示すように，各 CoO_6 八面体は $\langle 111 \rangle$ 軸のまわりに回転するが，その回転方向は $\langle 111 \rangle$ 軸方向に隣り合う CoO_6 八面体では逆向きである．したがって，単位格子は化学式 LaCoO_3 を二つ含むことになる．

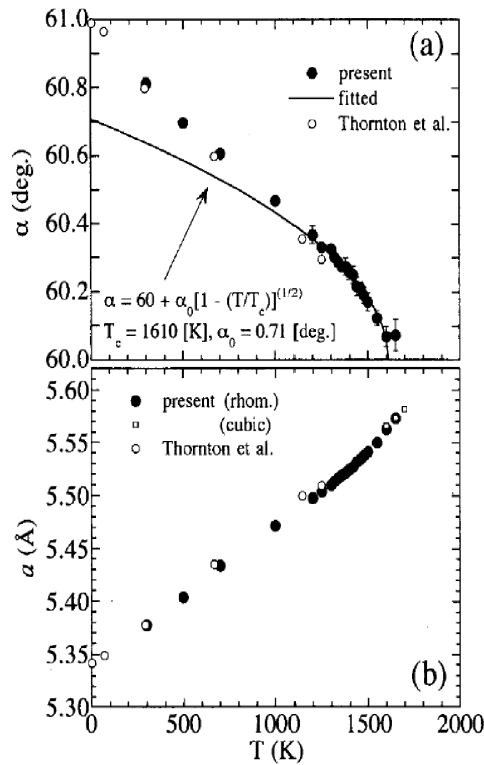


図 1.3: Temperature dependence of the lattice parameters of LaCoO_3 [31].

LaCoO_3 の結晶構造の先行研究について述べる．P. M. Raccach と J. B. Goodenough は，X 線構造解析から 500 K と 900 K での構造相転移を報告した [29]．その後，Thornton による中性子回折の構造解析から 900 K の構造相転移は存在せず，650 K 付近に構造相転移があると報告された [30]．一貫した結果が報告されなかったが，これは試料の質に原因があると考えられる．Kobayashi らは，単結晶を用いた X 線回折測定（図 1.3）を行い， LaCoO_3 では $R\bar{3}c$ の対称性を保って温度上昇とともに単調に立方晶へと近づき，1610 K で立方晶へ構造相転移を起こすことを示した [31]．

LaCoO_3 の関連物質の結晶構造について述べる． La^{3+} を Sr^{2+} で置換した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ では，図 1.4 に示すように置換量と共に結晶構造は立方晶へと近づいていく [32]．このとき格子体積は増加する．一方， Co^{3+} を Al^{3+} ， Ga^{3+} ， Rh^{3+} で置換した $\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ では，図 1.5 に示すように $\text{M} = \text{Al}$ では体積が減少し， $\text{M} = \text{Ga}$ では僅かに増加， $\text{M} = \text{Rh}$ では大きく増加する．上記の格子体積の変化は，表 1.1 に示す置換元素のイオン半径により説明ができる．

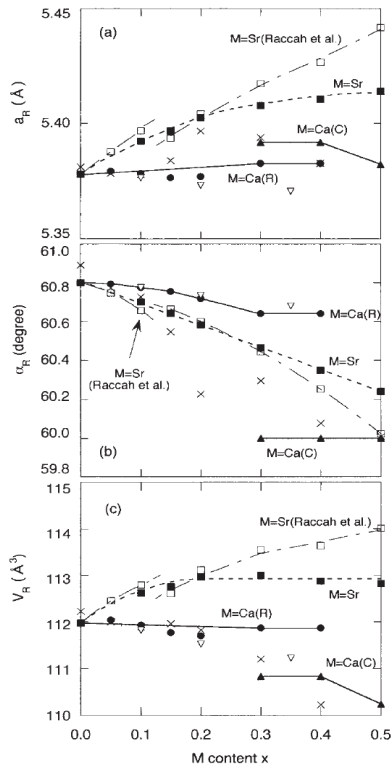


図 1.4: Composition dependences of the (a) lattice constant, (b) angle, and (c) volume for two chemical formula units of $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ with $M = \text{Ca}$ and Sr [32].

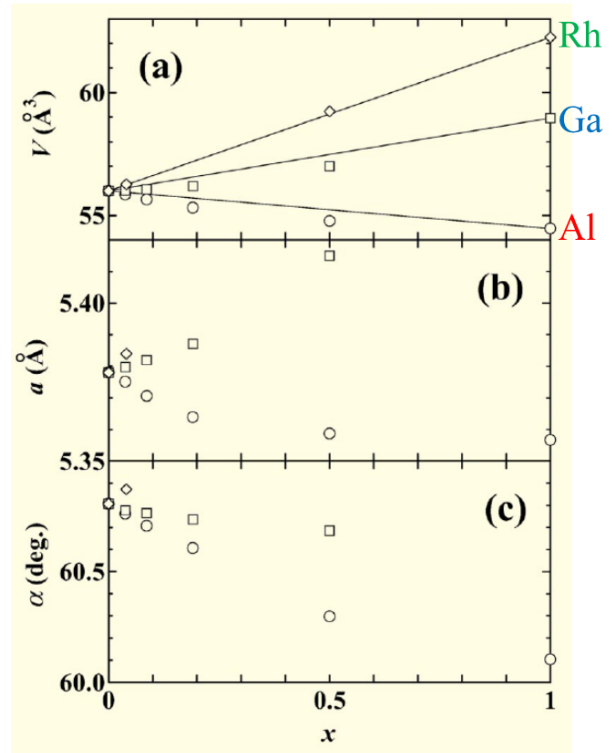


図 1.5: Lattice constants of $\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$: , $M = \text{Al}$; , $M = \text{Ga}$; , $M = \text{Rh}$ [23].

表 1.1: Ionic radius [33].

イオン	イオン半径 (Å)	イオン	イオン半径 (Å)
La^{3+}	1.36	Co^{3+} 高スピン	0.61
Ca^{2+}	1.34	Co^{3+} 低スピン	0.55
Sr^{2+}	1.44	Al^{3+}	0.54
Ba^{2+}	1.61	Ga^{3+}	0.62
		Rh^{3+}	0.67
		Ir^{3+}	0.68

1.2.2 3d軌道の電子配置

自由イオンの状態で3d軌道は、5重縮退している。3d軌道をもつ遷移金属イオンMが、図1.6に示すような立方対称の位置にある6個の配位子Oに囲まれた場合、配位子からの電場（結晶場）を受けて、5重縮退は2重縮退の e_g 軌道と3重縮退の t_{2g} 軌道に分裂する（図1.7）。 e_g 軌道は、図1.8に示すように軌道が配位子Oの存在する方向に伸びているため、クーロン力を受けてエネルギーが高くなる。一方、 t_{2g} 軌道は、配位子Oを避けるように伸びているため、エネルギーは低くなる。この軌道に複数の電子が占める場合には、フントの規則よりスピンの向きが平行になるように、まず、 t_{2g} 軌道に優先的に占める。ただし、4個目の電子からは、事情が複雑になる。結晶場を受けて e_g 軌道はエネルギーが高い状態にあるため、電子のスピンの向きを揃えて e_g 軌道に入るエネルギーの損を補うか、スピンの向きを揃えるのを諦めて t_{2g} 軌道に入るかの二通りの場合がある。どちらが実現するかは、物質の構成元素や配位子との共有結合性、温度や磁場などの外的な環境によっても変わる。スピンの入り方によって、様々なスピン状態が実現する。例えば、d軌道に6個の電子が入る Co^{3+} イオンでは、図1.9に示すような、低スピン状態、中間スピン状態、高スピン状態の3通りの可能性がある。

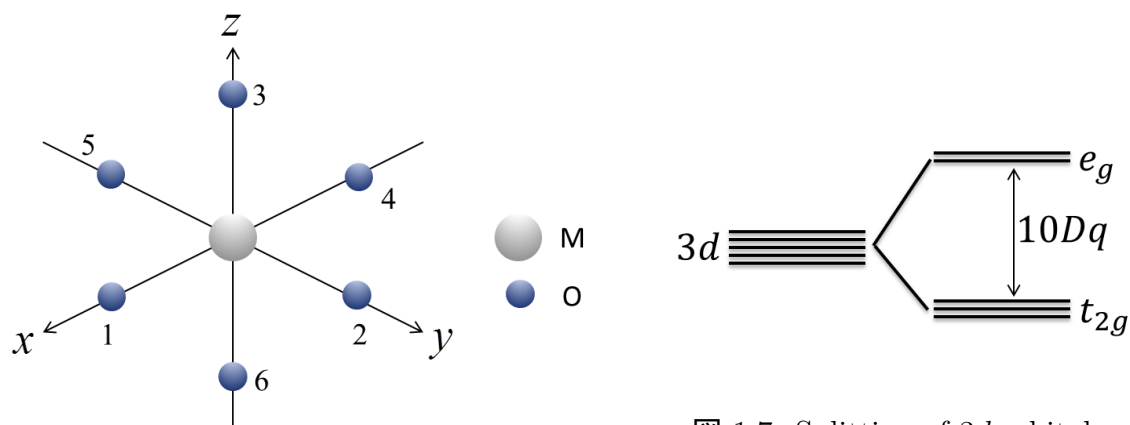


図 1.7: Splitting of 3d orbitals.

図 1.6: M ion in the cubic crystalline field by ligands O.

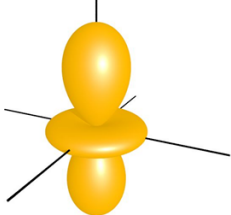
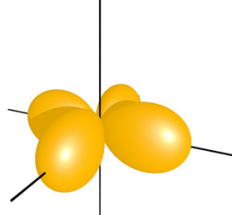
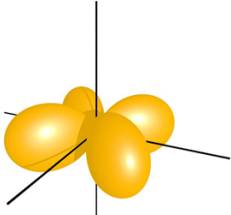
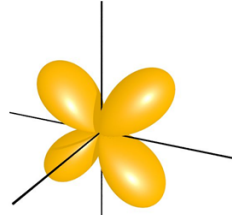
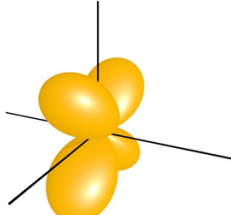
e_g 軌道	 $3z^2 - r^2$	 $x^2 - y^2$	
t_{2g} 軌道	 xy	 yz	 zx

図 1.8: Schematic representation of e_g and t_{2g} orbitals.

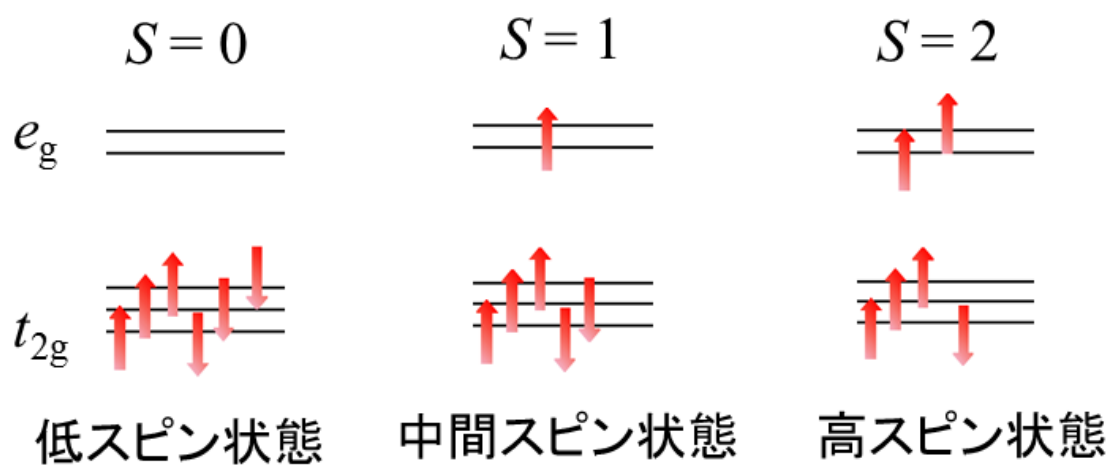


図 1.9: Spin state of $3d^6$.

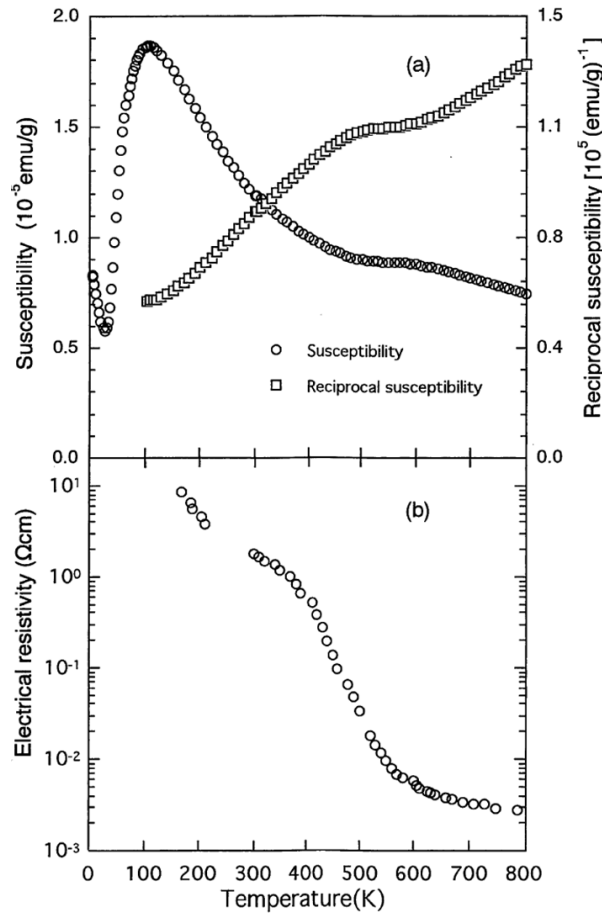


図 1.10: Temperature dependence of the magnetic susceptibility and electrical resistivity of LaCoO_3 [4].

1.3 LaCoO_3 および関連物質の研究の歴史

ランタンコバルト酸化物 LaCoO_3 は、 Co^{3+} のスピン転移という興味で 1950 年代から研究が行われている。 LaCoO_3 の特徴として、図 1.10 に示すような 100 K と 500 K 付近に電気抵抗と帯磁率の異常を示すことがあげられる。低温では非磁性の絶縁体であり [1, 2]、 Co^{3+} は低スピン状態 ($S = 0, t_{2g}^6 e_g^0$) にある。帯磁率は 30–100 K の温度範囲で急激に上昇し、100 K 付近で最大となる。100 K 以上ではほぼキュリーワイス則に従って減少し、500 K 付近でもう一つの異常を示す [3, 4]。これらの振る舞いは Co^{3+} のスピン状態が、低スピン状態からより高いスピン状態へ励起されるスピン転移のためであるという提案が多数ある。しかし、いまだにそのスピン状態については諸説がある。

田辺・菅野ダイアグラム [34] によると、 $(3d)^6$ の電子配置では、中間スピン状態が基底

状態になることはない。したがって、低スピン状態と高スピン状態の間のみにおいてスピン転移を生じる。そのため、初期の研究において、 Co^{3+} は低スピン状態から高スピン状態 ($S = 2, t_{2g}^4 e_g^2$) へと転移すると考えられていた。しかし、そのスピン転移が 100 K 付近で起こるのか、500 K 付近で起こるのかについて論争があった。幾つかのグループ [35–37] では帯磁率が 100 K 付近で急激に上昇することから、100 K で低スピン状態から高スピン状態への転移が起きると主張した。一方、Racah と Goodenough [29] は X 線回折で調べた結晶構造が 500 K 付近で $R\bar{3}c$ から $R\bar{3}$ に変化することから、500 K 付近で低スピン状態から高スピン状態への転移が生じると主張した。しかし、そのような結晶構造の変化は、後の中性子構造回折で否定され [30, 38]、さらに、図 1.11 に示すように中性子を使った常磁性散乱の実験から磁気散乱が 100 K 付近で変化することが報告された [39]。だが一方で、80–630 K の温度範囲の軟 X 線吸収分光 (XAS) と X 線光電子分光 (XPS) では、100 K 付近ではスペクトルの変化が小さく、スピン転移は 400–650 K の範囲で起こると報告された [40]。400–650 K におけるスピン転移は、後のバンド計算とクラスター計算から支持された [41]。また、磁性状態についての疑問もあった。LaCoO₃ において、高スピン状態間の超交換相互作用は、金森-Goodenough 則から反強磁性的になる。しかし、中性子回折は非常に弱い強磁性的相関が報告されている [39] (Phelan らによると ~ 3.6 [42])。このように、LaCoO₃ では 100 K 付近と 500 K 付近に異常があり、スピン転移がどちらの温度で生じているのか、および、どのようなスピン状態が実現しているかについての論争があった。

以上の問題は、低スピン状態と高スピン状態に加えて中間スピン状態 ($S = 1, t_{2g}^5 e_g^1$) を考慮に入れると解消できる [4–6, 8–11]。Potze ら [5] は、キュリー温度が 220 K の強磁性を示す SrCoO₃ の研究から、O 2*p* 軌道と Co 3*d* 軌道の混成により中間スピン状態が安定化することを指摘した。Korotin ら [6] は、local density approximation (LDA)+U により LaCoO₃ の電子構造を計算した。彼らの計算によると、*t*_{2*g*} 軌道は狭いバンド構造を持って局在し、*e*_g 軌道は O 2*p* 軌道との混成により広いバンド構造を持つ。彼らは最低温度において、低スピン状態が基底状態であり、それよりわずかに高いエネルギーに中間スピン状態、さらに高いエネルギーに高スピン状態があることを示した (図 1.12(a))。また、100 K

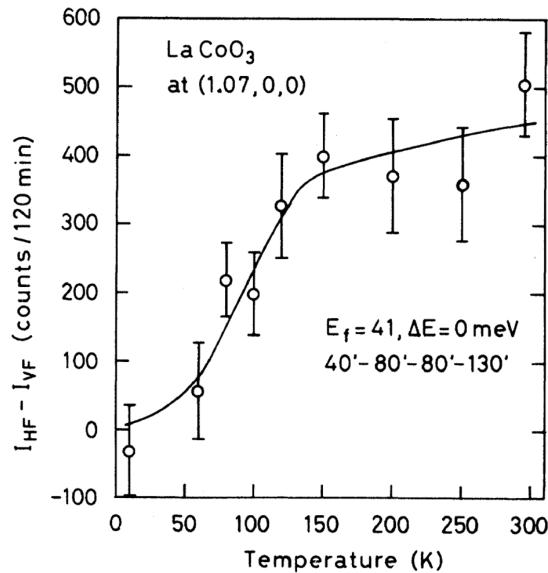


図 1.11: Temperature dependence of the paramagnetic scattering intensity at (1.07,0,0) [39].

付近で低スピン状態と中間スピン状態のエネルギーが入れ替わり，中間スピン状態が基底状態になることを示した．また，中間スピン状態では，図 1.12(b) に示すようなヤ - ンテラー歪みによる e_g 軌道の秩序が起こりうることも指摘した．Mizokawa と Fujimori も非制限ハートリーフォック法による理論計算で中間スピン状態が安定化することを示した [7]．Saitoh ら [8] は，低スピン状態，中間スピン状態と高スピン状態の 3 つのスピン状態で光電子分光と X 線吸収曲線の解析を行った．低スピン状態と中間スピン状態によるモデル計算を行うと，X 線吸収曲線の温度依存性をよく再現できることを示した (図 1.13)．また，図 1.14 に示すように，帯磁率の解析から，100 K 付近では低スピン状態から中間スピン状態への転移が生じ，500K 付近ではさらに高スピン状態が励起されると報告した．Asai ら [4] は中性子回折により LaCoO_3 と $\text{La}_{0.92}\text{Sr}_{0.08}\text{CoO}_3$ の格子体積の温度依存性を測定し， LaCoO_3 の 100 K と 500 K の異常熱膨張を報告した (図 1.15)．Asai らは，この異常熱膨張を各スピン状態が異なる大きさの体積を持つとしたスピン転移モデルで解析し，100 K の異常は低スピン状態から中間スピン状態，500 K の異常は中間スピン状態から中間スピン状態と高スピン状態が混ざった状態へ転移することを提案した．その他に，帯磁率，帯磁率の圧力依存 [9]，熱膨張率 [10]，弾性率 [11]，電子エネルギー損失分光法による酸素

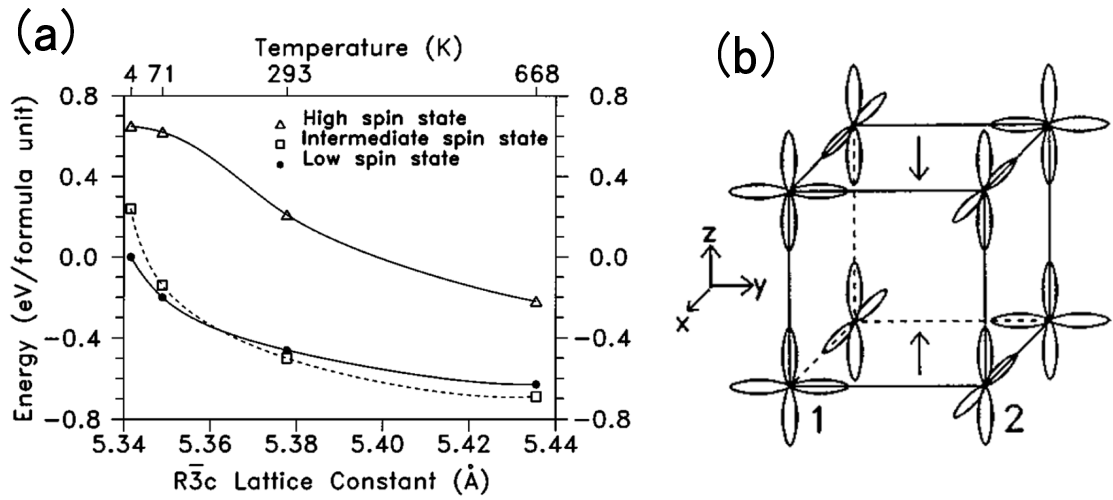
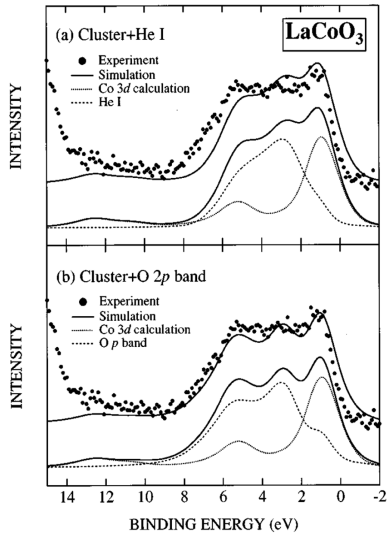
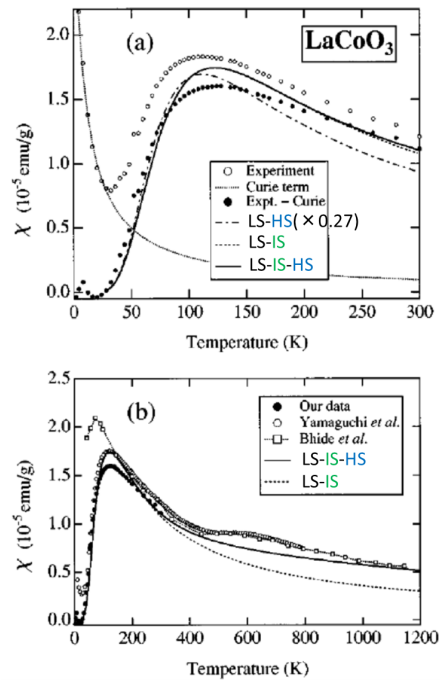


図 1.12: (a) The total energies for various spin state of LaCoO_3 relative to the LS state. (b) Spin and orbital ordering in an orbital-ordered intermediate spin state [6].

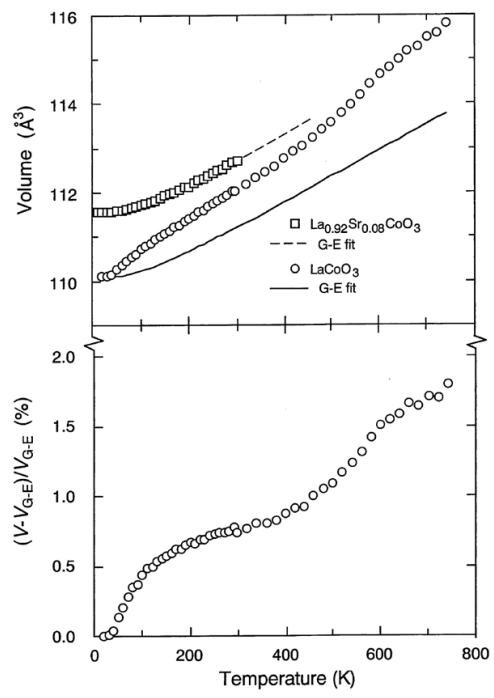
K 端の吸収スペクトル [12], 光電子分光のスペクトル [13] についても, 中間スピン状態を含むモデルで理解できることが示された.



1.13: The valence band X-ray photoemission spectra of LaCoO_3 [8]. The calculated valence-band spectra (solid lines) are compared with the experimental spectra (dots). Dotted lines are the calculated Co $3d$ and dashed lines are simulation of the O $2p$ partial density of states (DOS) taken from the He I spectrum of LaCoO_3 (a) or the calculated O $2p$ partial DOS (b).



1.14: Temperature dependence of the magnetic susceptibility [8].



⊗ 1.15: Temperature dependence of the lattice volume [4].

ここで，Korotin ら [6] の中間スピン状態のモデルについて述べる． t_{2g} と e_g のエネルギー差を Δ ，原子内交換相互作用によりスピンの平行になったときに生じるエネルギーを $-J$ ($J > 0$) とする (図 1.16)．低スピン状態をエネルギーの基準に考える．中間スピン状態のエネルギーは，まず電子が 1 個 e_g 軌道にあるため Δ エネルギーが上昇する．一方，上向きと下向きでペアとなっていないスピン (不対電子) が 2 つ生じる．この 2 つの電子の原子内交換相互作用より $-J$ を生じる．これらを合わせて，中間スピン状態のエネルギーは $E_{\text{IS}} = \Delta - J$ となる．続いて，高スピン状態のエネルギーについて考える．まず，電子が 2 個 e_g 軌道にあるため 2Δ エネルギーが上昇する．不対電子が 4 つあるので，4 個から 2 個を選ぶ組み合わせ ${}^4C_2 = 6$ を考えて， $-6J$ を生じる．これより，高スピン状態のエネルギーは $E_{\text{HS}} = 2\Delta - 6J$ となる (図 1.17)． E_{IS} と E_{HS} の Δ 依存の模式図を描くと図 1.18 のようになる．図から分かるように， $\Delta < 3J$ のときは高スピン状態のエネルギーが最も低く， $\Delta > 3J$ のときは低スピン状態のエネルギーが最も低い．したがって，このモデルでは高スピン状態または低スピン状態が基底状態になる場合があり，中間スピン状態が基底状態になることはない．中間スピン状態を安定化するために，Korotin らは O $2p$ 軌道から，Co e_g 軌道への電子のホッピングを考慮した．電子のホッピングにより生じるエネルギーを $-\sigma$ ($\sigma > 0$) とする (図 1.19)．ここで，酸素から電子がホッピングしたスピン状態は，*を付けて表す．低スピン状態*のエネルギー E_{LS}^* は， $E_{\text{LS}}^* = -\sigma$ となる．中間スピン状態*のエネルギーは，中間スピン状態に電子がホッピングしてきて $-\sigma$ が加わり，さらに不対電子が 3 つになるので，交換エネルギーは $-3J$ となる．よって， $E_{\text{IS}}^* = \Delta - 3J - \sigma$ となる．高スピン状態*のエネルギーは，同じくホッピングにより $-\sigma$ が加わるが， e_g 軌道に入る電子は下向きである．その結果， $E_{\text{HS}}^* = 2\Delta - 3J - \sigma$ となる (図 1.20)．以上，6 つのスピン状態のエネルギーについて，高スピン状態が安定な $\Delta = J$ の場合のホッピングエネルギー依存の模式図を示す (図 1.21)．図から分かるように，O $2p$ から電子がホッピングしてきた中間スピン状態*は， $\sigma \geq 2J$ のときに最もエネルギーが低くなる．このようにして，Korotin らは中間スピン状態が安定化すると考えた．

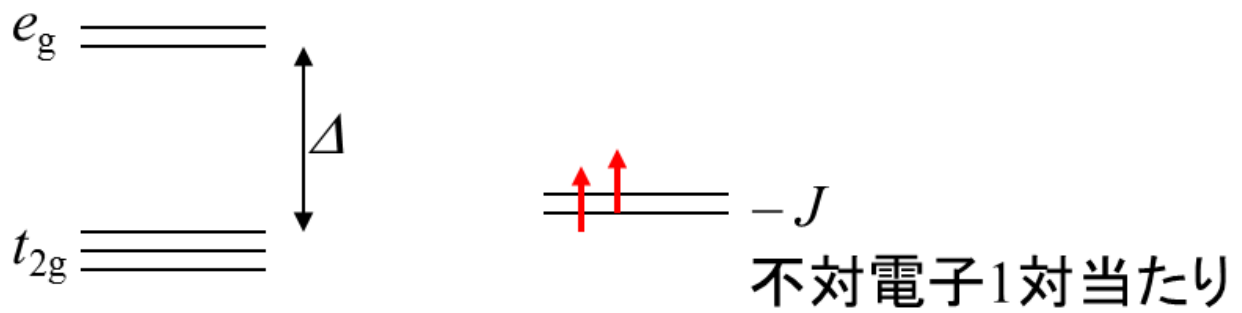


図 1.16: Schematic representation of Δ and J .

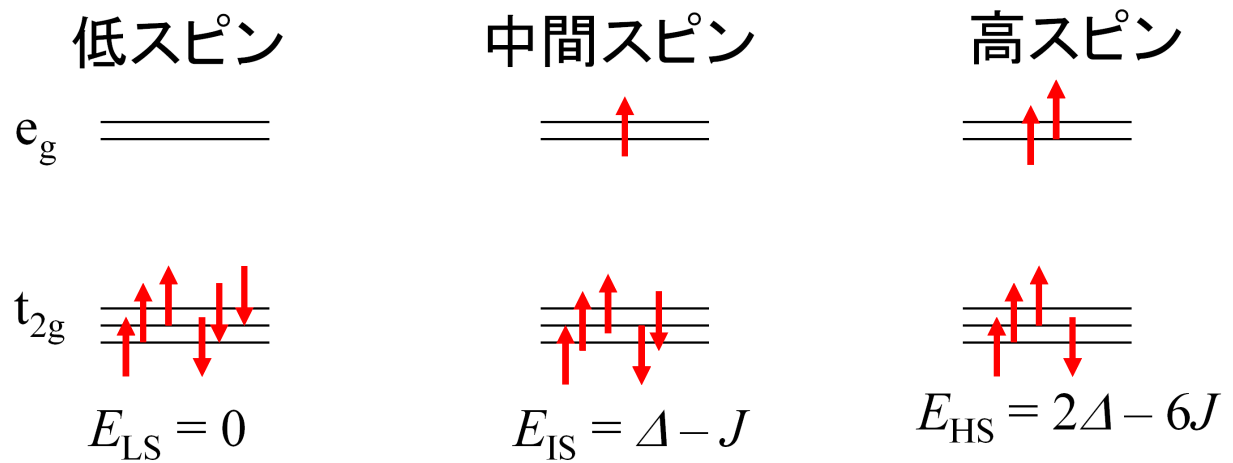
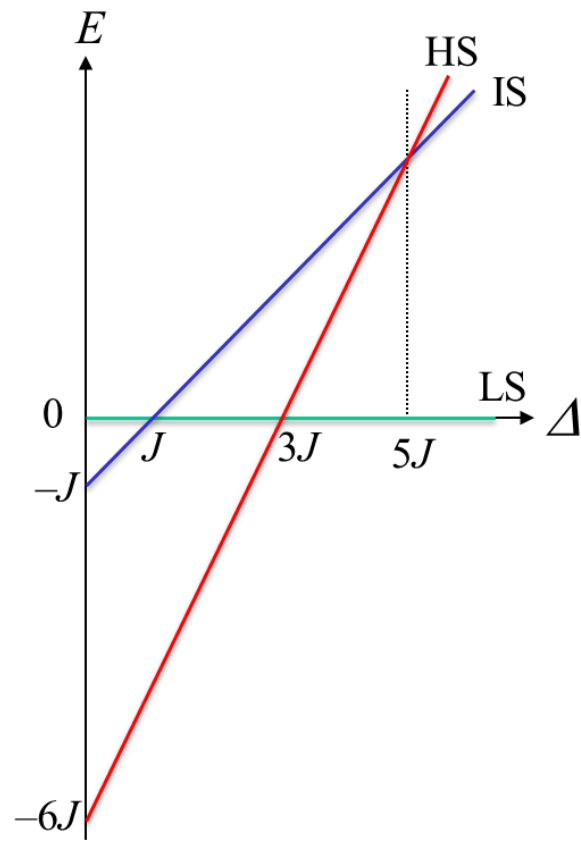
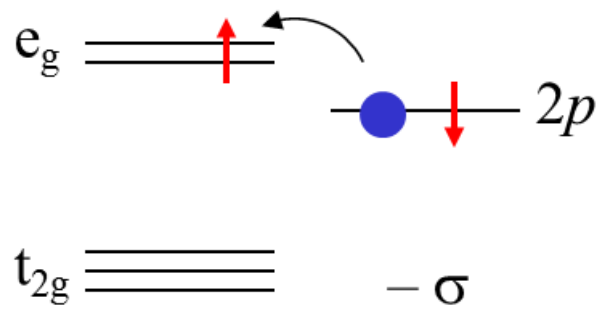


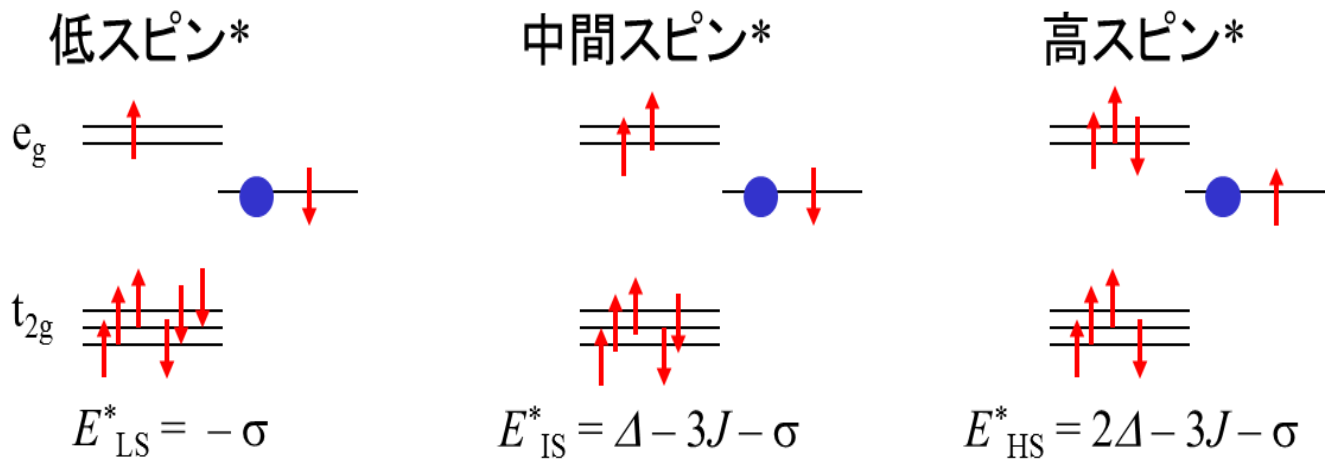
図 1.17: Schematic representation of various Co^{3+} configurations in low, intermediate, and high-spin states.



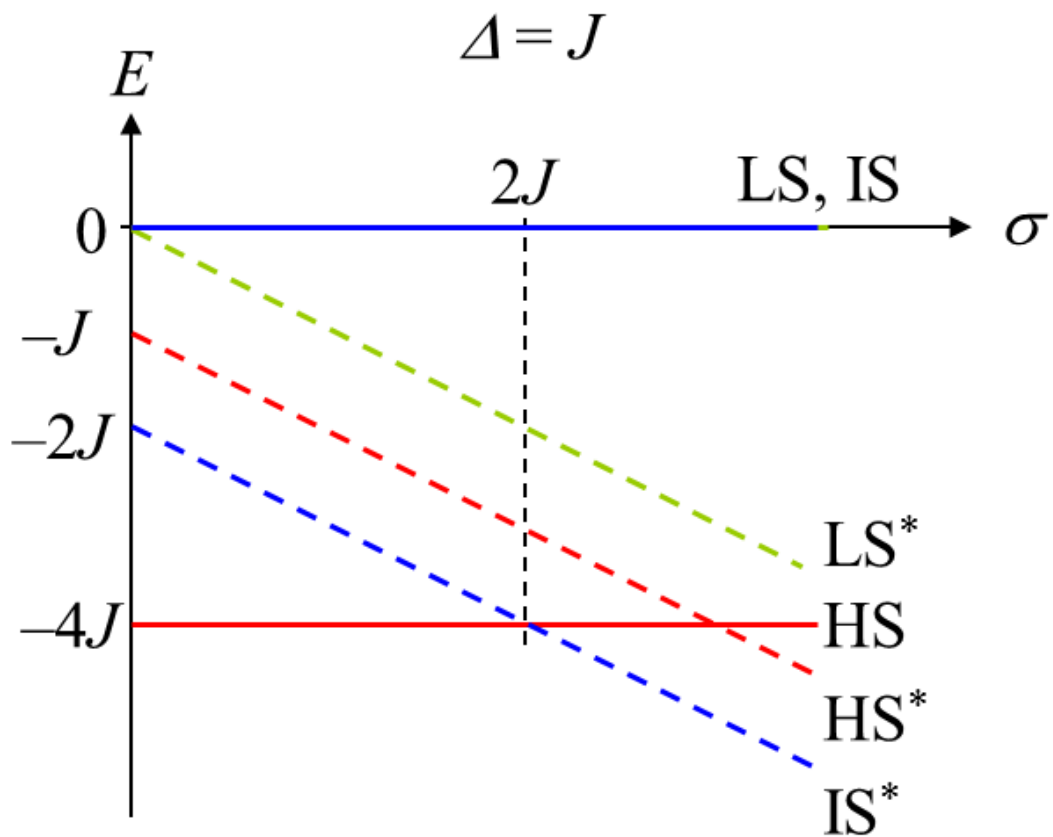
⊗ 1.18: Δ dependence of the energies for the various Co^{3+} configurations.



⊗ 1.19: Schematic representation of σ . Blue circle represents a hole.



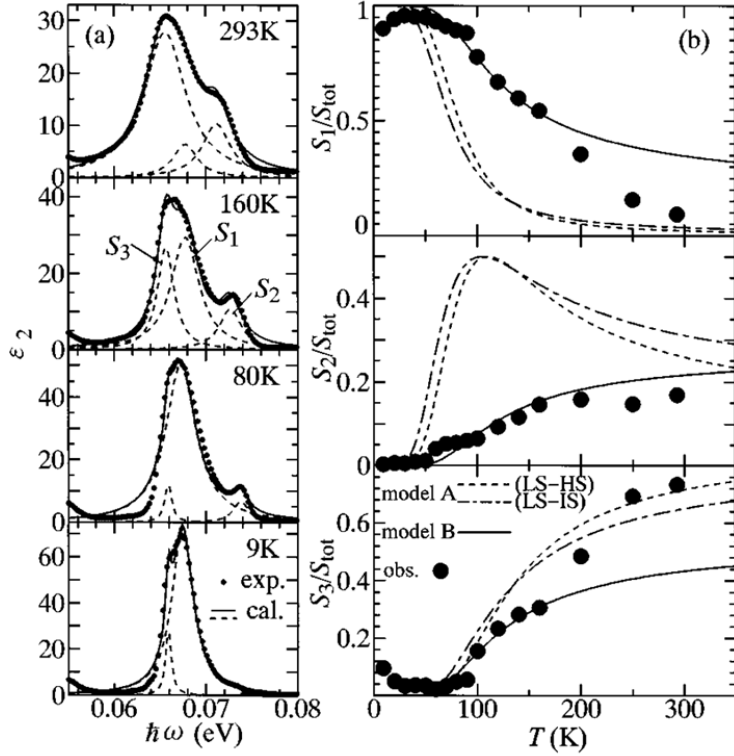
☒ 1.20: Schematic representation of various Co^{3+} $3d$ and O^{2-} $2p$ configurations in low, intermediate, and high-spin states.



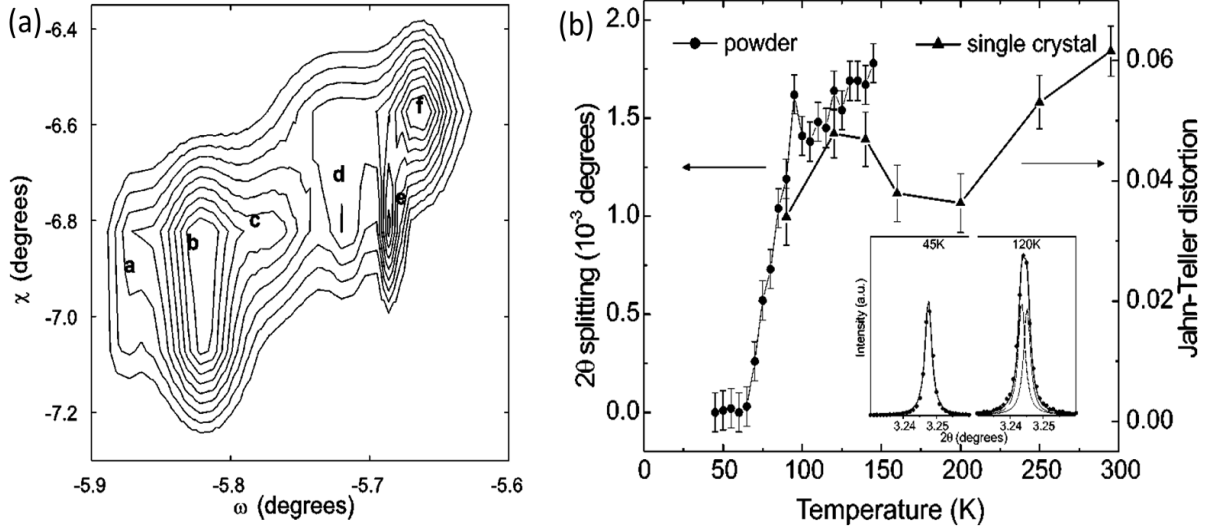
☒ 1.21: Hopping energy σ dependence of the energies for the various spin states.

中間スピン状態の e_g 軌道には電子が一つしか存在しないため、ヤ-ンテラー歪みを生じることが期待される。幾つかの実験から、ヤ-ンテラー歪みによる軌道秩序が報告された [10, 14, 15, 43–45]。Yamaguchi ら [43] は、赤外分光の研究を行いフォノンモードのスペクトルが温度上昇とともに分裂することを報告した (図 1.22)。彼らは、そのスペクトル分裂を中間スピン状態の局所的なヤ-ンテラー歪みにより説明した。Maris ら [14] は放射光 X 線回折の構造解析から、20-300 K の温度範囲で Co-O の長さは 3 種類存在することを示し、結晶構造が $R\bar{3}c$ から $I2/a$ になっていることを報告した (図 1.23)。また、一辺が 2 倍の立方晶をユニットセルとみたときの 400 反射が、温度と共に分裂することを示した。さらに、Co-O の長さの差より求めたヤ-ンテラー歪みが、温度と共に増加することを示した。このことから、中間スピン状態の e_g 軌道が軌道秩序していることを提案した。Ishikawa ら [15] は、ラマン散乱の温度依存性を測定し、温度上昇と共にヤ-ンテラー歪みと結合した振動モードがソフトニングを起こすことを明らかにし、さらに 50 K 以上においてヤ-ンテラー歪みをした中間スピン状態に特有の振動モードを観測した (図 1.24)。その他にも、軌道縮退を考慮に入れた帯磁率と熱膨張の解析 [10]、非弾性中性子散乱を用いたフォノンの研究 [45] によりヤ-ンテラー歪みの存在が報告されている。

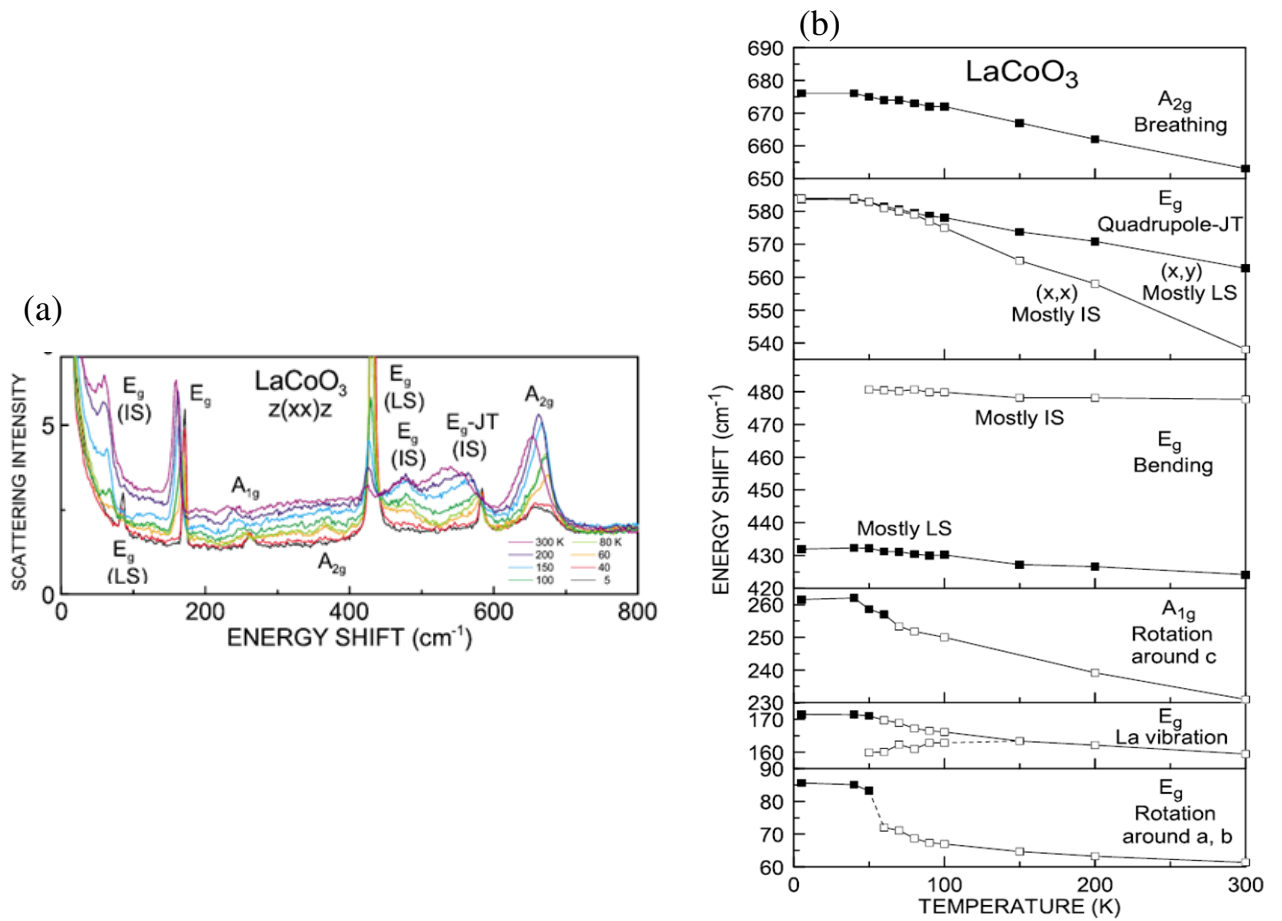
このように、 LaCoO_3 の物性は 100 K 付近で低スピン状態から中間スピン状態へ転移し、500 K 付近で高スピン状態が混ざるスピン転移モデルで理解されるようになった。しかし、2002 年ころから再び 100 K 付近の転移は低スピン状態から中間スピン状態ではなく、低スピン状態から高スピン状態ではないか、という論争が始まった。Noguchi ら [16] は電子スピン共鳴 (ESR) を測定した。その結果、図 1.25 に示すように最低温度で信号は現れないが、30 K 以上になると信号が現れることを報告した。解析より、第 1 励起状態は低スピン状態よりもエネルギーが 140 K 高い 3 重項であり、ゼロ磁場で $\delta E \sim 60$ meV の分裂をしており、 g 因子は 3.4 であることを示した (図 1.26)。Podlesnyak ら [17] は図 1.28 に示すように中性子非弾性散乱の測定において、最低温度で非弾性散乱は無かったが、50 K 以上で $\delta E \sim 60$ meV の散乱が現れることを報告した。これは、ESR で報告されたゼロ磁場での 3 重項の分裂 $\delta E \sim 60$ meV を観ていると報告された。また、彼らはこの散乱の磁場依存性を測定し、ゼーマン分裂の大きさから g 因子は同じく ~ 3 であること



⊠ 1.22: Temperature dependence of the optical phonon spectra [43].



⊠ 1.23: (a) The profile of a 10 2 8 reflection at 60 K. The Miller indices refer to the double cubic unit cell. The two rhombohedral fractions split further into three peaks representing the monoclinic twins and are labeled as a, b, c and d, e, f, respectively. (b) Temperature dependence of the splitting of 400 reflection [14].

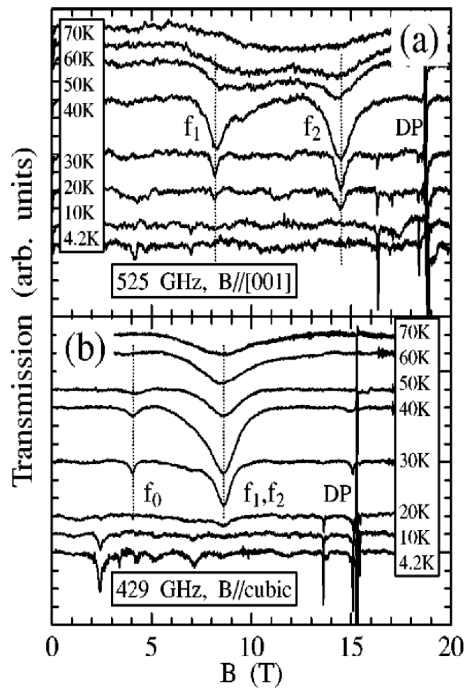


☒ 1.24: (a) Temperature dependence of the Raman spectra of LaCoO_3 . (b) Temperature dependence of the phonon energies [15].

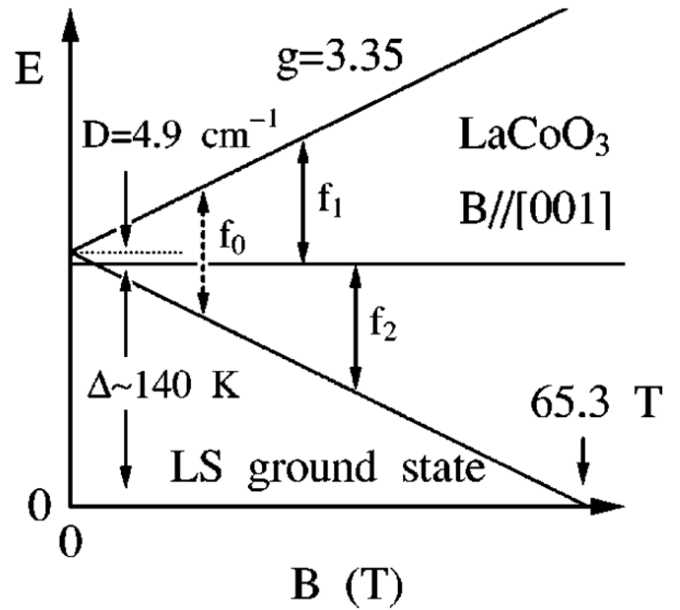
を示した (図 1.29) . ただし , 同時期に Phelan ら [42] も $\delta E \sim 60$ meV の散乱を観測し , Podlesnyak らによる高スピン状態のモデル [17] と反して中間スピン状態をもとにしたモデルで解釈した . Noguchi らは , Low らによる理論研究 [46, 47] を元に 25 重縮退した高スピン状態が結晶場とスピン軌道相互作用により分裂し , 3 重項で $g \sim 3.4$ の値を示すと提案した . 後に , Ropka and Radwanski [18] による理論研究から , 上記の考察は支持された . 6 個の電子が $3d$ 軌道にフント則を満たして入る場合 , 全軌道角運動量量子数 L と全スピン角運動量量子数 S は , それぞれ $L = 2$ と $S = 2$ となり , 5D と表される . 5D は , 酸素八面体の結晶場を受けて , ${}^5T_{2g} [(t_{2g} \uparrow)^3(e_g \uparrow)^2(t_{2g} \downarrow)^1]$ と ${}^5E_g [(t_{2g} \uparrow)^3(e_g \uparrow)^2(e_g \downarrow)^1]$ に分裂し , ${}^5T_{2g}$ のエネルギーが低い . さらにスピン軌道相互作用を考慮すると , ${}^5T_{2g}$ は $L = 1$, $S = 2$ であるので , 合成される仮想スピン状態 S' は , $S' = 3, 2, 1$ を生じる . この $S' = 1$ の 3 重項状態が大きな g 因子をもち , 最低エネルギーの状態となる (図 1.27) . しかし , Noguchi らも指摘しているように , 3 重項 , $g = 3.4$ のスピン状態を仮定して帯磁率を計算すると , 計算値は実験値の 2~3 倍の値になってしまう . この問題を解決するために , 幾つかのグループがモデルを提案している . Kyomen ら [19] は励起エネルギーに , 図 1.30(c) に示すような温度依存性 $\Delta(T)$ を導入した . 彼らはこのモデルにより帯磁率 (図 1.30(a)) と比熱 (図 1.30(b)) を説明した . 励起エネルギーが温度上昇と共に急激に増加する機構として , 彼らは高スピン状態間の反発力を提案した . この反発力の結果 , 高スピン状態は図 1.31 に示すように離れた場所に励起される . Haverkort ら [20] は $\text{Co-}L_{2,3}$ の XAS スペクトルを解析し , 同様に温度依存する励起エネルギーで説明できることを示した .

以上述べたように LaCoO_3 の Co^{3+} の物性は , どのようなスピン状態で理解すべきか決着がついていない . LaCoO_3 の磁性スピン状態は , 格子物性の実験からヤンテラー活性な中間スピン状態であるとする報告が多数ある一方で , 分光測定からは $g \sim 3$ の高スピン状態であるという報告がある . 両者の実験結果を矛盾なく説明することが , LaCoO_3 の物性を理解するうえで重要だと思われる .

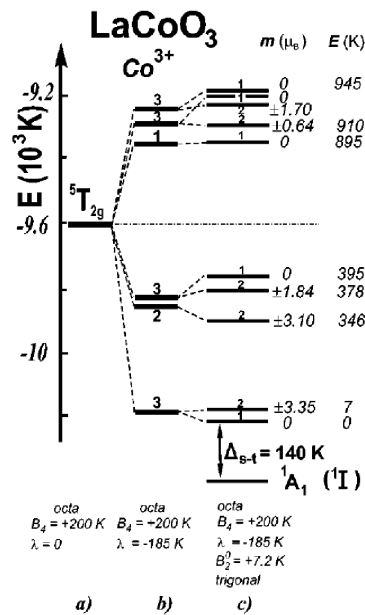
元素置換を行ったときの先行研究については第 4 章と第 5 章の最初に述べる . また , 磁歪の先行研究については第 7 章で述べる .



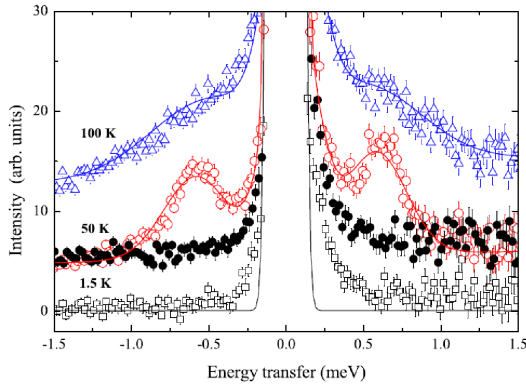
☒ 1.25: ESR spectra of LaCoO_3 at various temperatures [16].



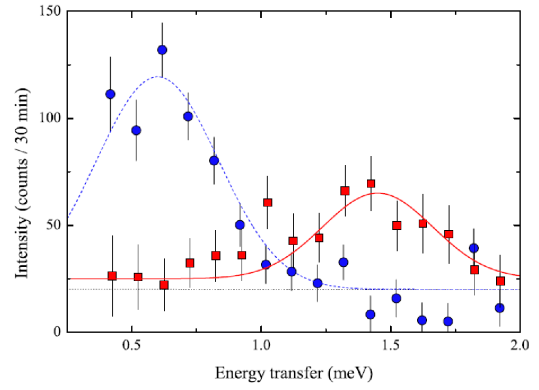
☒ 1.26: Energy level scheme of LaCoO_3 [16].



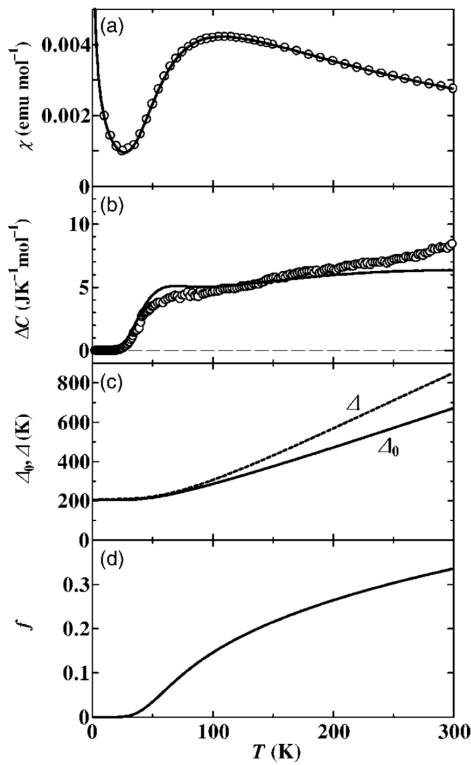
☒ 1.27: Calculated low-energy electronic structure of the Co^{3+} ion in LaCoO_3 originating from the $^5T_{2g}$ cubic subterms with the 1A_1 ground term. Such the structure is produced by the dominant octahedral crystal field and the (b) intra-atomic spin-orbit coupling. (c) shows the splitting produced by the trigonal distortion. The states are labeled by the degeneracy, the magnetic moment, and the energy with respect to the lowest state of the 5D term [18].



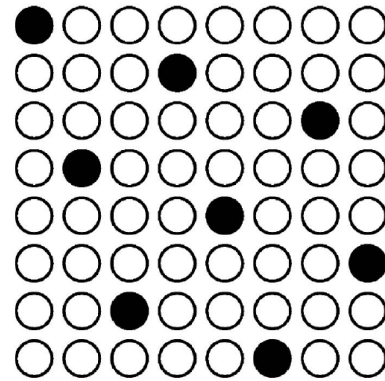
☒ 1.28: Temperature evolution of the inelastic neutron scattering profiles measured in LaCoO_3 [17].



☒ 1.29: The magnetic inelastic scattering at 50 K in 0 T (circles) and 6 T (squares) applied field [17].



☒ 1.30: (a) Magnetic susceptibility, (b) heat capacity, (c) net excitation energy, and (d) fraction of Co ions in the high-spin excited state [19].



☒ 1.31: Proposed arrangement of excited Co ions in the low-spin matrix. High-spin Co ions are located as far apart as possible [19].

第2章 実験方法

2.1 試料作製

多結晶の試料は La_2O_3 (99.9 %), CoO (99.9 %), SrCO_3 (99.9 %), Al_2O_3 (99.99 %), Ga_2O_3 (99.99 %), Rh_2O_3 (99.9 %) と $\text{IrO}_{2.1}$ (84.86 %) を出発原料として、固相反応法で作製した。焼成は 1300 °C 大気中で行った。結晶の育成方法は、小林ら [31] の方法に従った。作製した試料はそれぞれ X 線回折で単相であることを確認した。

単結晶の試料は、赤外線集中加熱炉を用いて Floating Zone 法で作製した。(図 2.1)。赤外線集中加熱炉は 4 つの楕円面鏡で光源 (ハロゲンランプ) から照射する光を一点に集中させ高温領域を作る。そして、その焦点に試料を置き溶かす。試料を溶かした熔融部分を表面張力で保ち、その部分を移動させることにより単結晶を育成する。この方法は、熔融部分を空中に浮かしているため不純物が混入しにくいという特徴がある。

単結晶を作製するためには、まず多結晶の試料を固相反応法で作製し、それを丸棒に焼結した。その後、赤外線集中加熱炉で単結晶を育成させた。育成速度は 3mm/hour 程度で、酸素雰囲気中にて単結晶を成長させた。図 2.2 に $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ の (100)_c, (110)_c と (111)_c 面のラウエ写真を示す。明瞭なラウエ斑点が現れており、良質な結晶ができていることが判る。指数は、擬立方晶における指数を示してある。

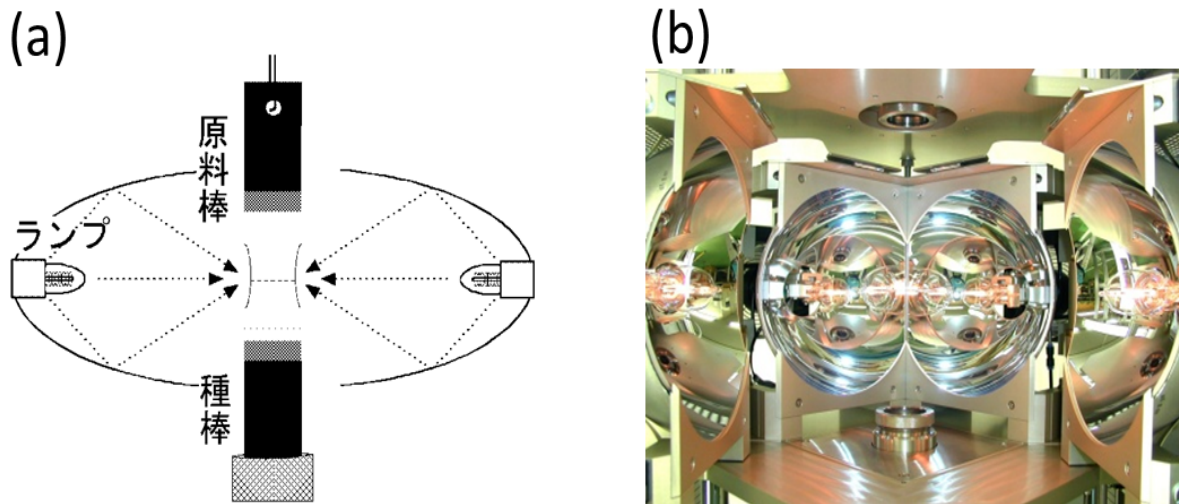


図 2.1: (a) Conceptual diagram of single crystal growth by a floating zone method. (b) Picture of infrared-concentrated oven.

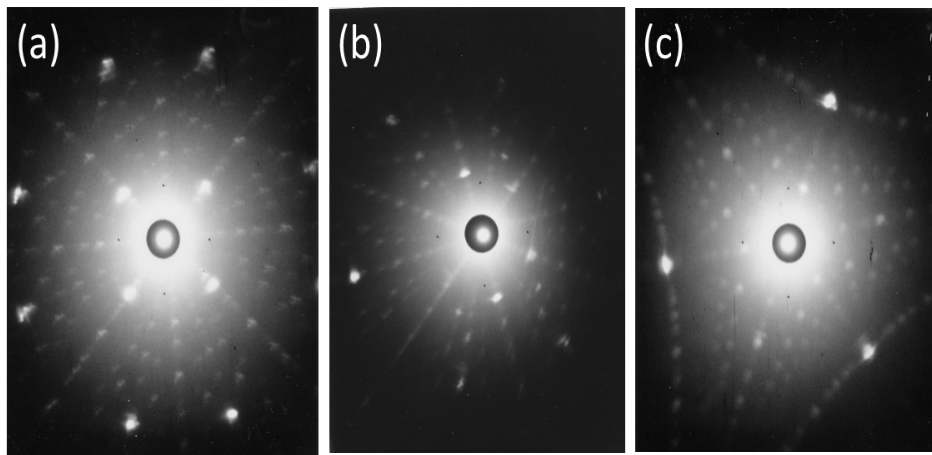


図 2.2: Laue photograph of (a) (100)c, (b) (110)c, and (c) (111)c of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$.

2.2 磁場発生

本研究で使用した定常磁場とパルス磁場の発生方法について述べる．最大 7 T の定常磁場の発生には超伝導マグネットを用いた．パルス磁場の発生には非破壊型の巻き線型マグネットを使用した (図 2.3(a))．これによりパルス幅 ~ 6 ms , 最大磁場 67 T のパルス磁場を発生することができる (図 2.3(b))．磁場が発生している時間すべてにおいて，磁化と磁歪を測定することができる．マグネットの線材には Cu と NbTi 合金の複合線材を使用し，これを強い張力をかけながらコイル枠に 10 \sim 14 層程度巻きつける．コイル枠の直径は用途により選ぶ (14 \sim 24mm)．線材の表面は絶縁されているが，さらにアルミナ粉末入りのエポキシを垂らしながら巻いていく．これにより，強度を稼ぎ，なおかつ層間の絶縁破壊を防ぐことができる．作製したマグネットと，電極に配線した後のマグネットを図 2.4 に示す．このマグネットを液体窒素に浸し，コンデンサーバンクに充電した電荷を瞬間的に流す．コンデンサーバンクの最大充電エネルギーは，200 kJ と 900 kJ のものがあり用途に分け使用する．磁場の検出にはピックアップコイルを用いた．コイルの巻き数を n , 断面積を S とすると，生じる起電力 V は $V = -nSdB/dt$ となる．この電圧をトランジェントレコーダーにより取り込み，数値積分することによって磁場を求める．

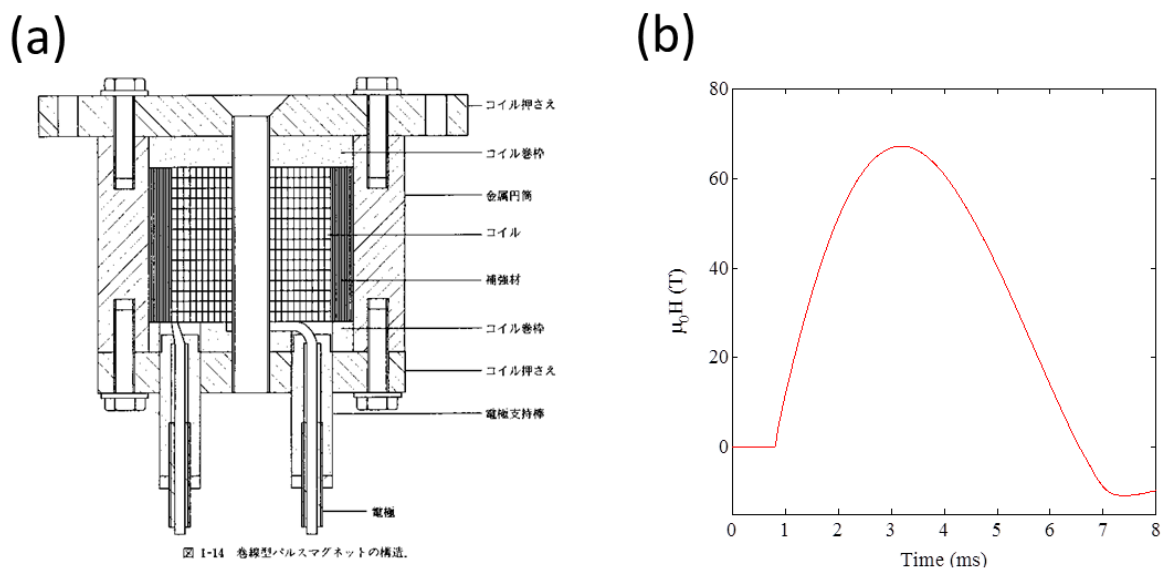


図 2.3: (a) Winding magnet. (b) Time evolutions of magnetic field.

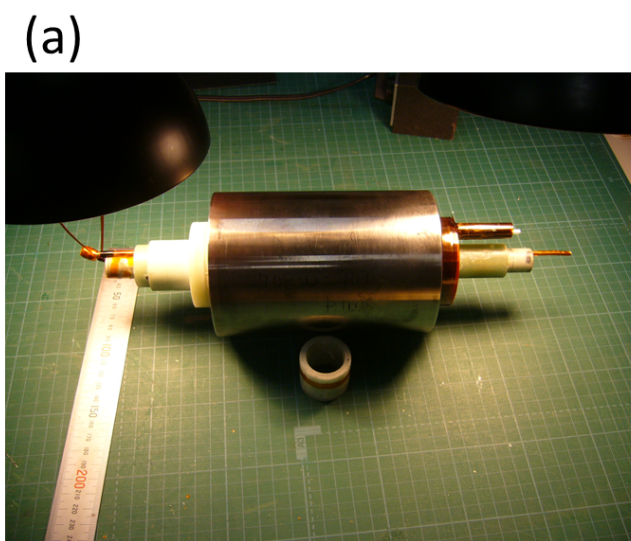


図 2.4: (a) Picture of winding magnet. (b) Magnet after wired electrodes.

2.3 磁化測定

磁化の測定には同軸型の検出コイルを用いた(図 2.5)．作製した検出コイルを図 2.6 に示す．コイル A とコイル B の長さは同じで，断面積はそれぞれ S_A , S_B , 巻き数は N_A , N_B とする．試料の断面積 S_S は一様であると仮定する．パルス磁場の強さを B_{ext} , 単位体積あたりの試料の磁化を M とする．試料内部の磁束密度は

$$B_i = B_{\text{ext}} + \mu_0 M$$

となる．したがってコイル A とコイル B 内部の磁束 Φ_A Φ_B は

$$\Phi_A = S_A B_{\text{ext}} + \mu_0 S_S M$$

$$\Phi_B = S_B B_{\text{ext}} + \mu_0 S_S M$$

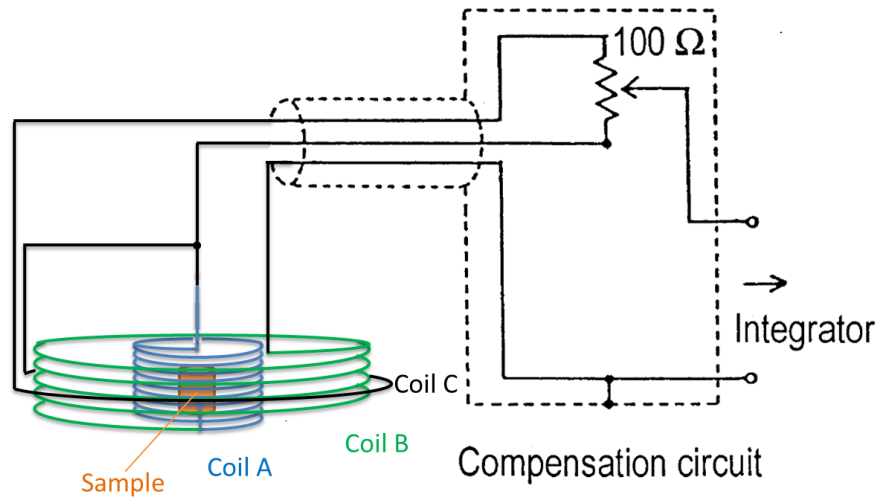
となる．コイル A とコイル B は逆向きに接続されているので，

$$V = -\frac{d(N_A \Phi_A - N_B \Phi_B)}{dt}$$

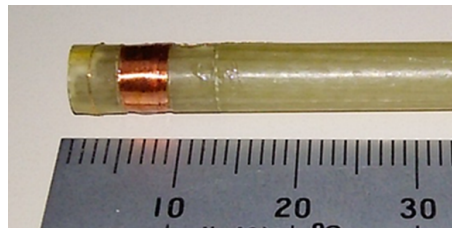
の起電力が発生する． $N_A S_A = N_B S_B$ となるようにコイルを作製すると

$$V = -\mu_0 (N_A - N_B) S_S \frac{dM}{dt}$$

となり， dM/dt に比例した電圧が得られる．この電圧をアナログの積分器によって積分し，磁化 M に比例した信号をパソコンに取り込む． dM/dt に比例した電圧をそのまま数値積分して磁化 M を求めるときもある．



☒ 2.5: System of the magnetization measurement.



☒ 2.6: Picture of the pick-up coil.

2.4 磁歪測定

キャパシタンスブリッジによるパルス強磁場下の磁歪測定

2枚の平行板からなるコンデンサーの容量は平行板の面積 S に比例し、平行板間の距離 d に反比例する ($C \propto S/d$)。この原理を用いて試料の磁歪、すなわち長さの変化をコンデンサーの容量変化として測定する。まず試料に平板を一つ取り付けて、もう一方の平板とコンデンサーを作る。試料が伸びるとキャパシタンスは増加し、縮むとキャパシタンスは減少する。試料セルは非磁性の材質である繊維強化プラスチックで作製した。図 2.7(a) に縦磁歪と横磁歪の試料セルの模式図を、図 2.7(b) にはキャパシタンスブリッジの回路図、(c) には磁歪測定のプロック図を示す。また、試料セルの写真を図 2.8 に示す。パルス磁場中でのキャパシタンス変化は、キャパシタンスブリッジによって交流電圧に変換される。キャパシタンスブリッジからの信号はフィルター、検波器を通り、20 kHz のローパスフィルターに入力される。この出力電圧をデジタル波形記録装置によって記録し、コンピュータで取り込み、試料の磁場による長さの変化、磁歪へ変換する。コンデンサーを構成する平板はガラス円版にアルミニウムを蒸着して作った。電極間距離は 50 ~ 100 μm 程度に作製する。また、測定周波数はパルス磁場の周期に比べ十分高い 200 kHz を用いた。キャパシタンスセルを使用するため、試料空間は磁化測定のとくに比べて広い必要がある。そのため、磁歪測定の最大磁場は約 37 T となっている。

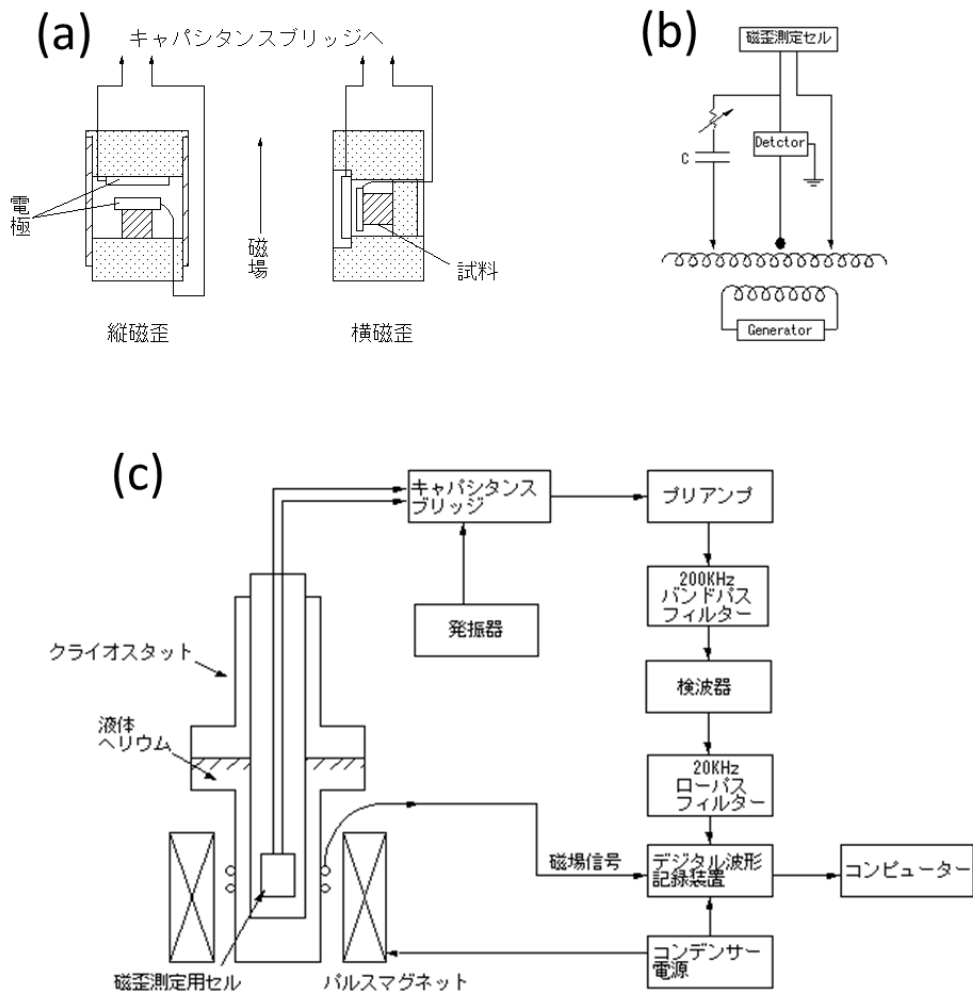


図 2.7: (a) Sample holder, (b) circuit for a capacitance bridge and (c) conceptual diagram of the magnetostriction measurement.

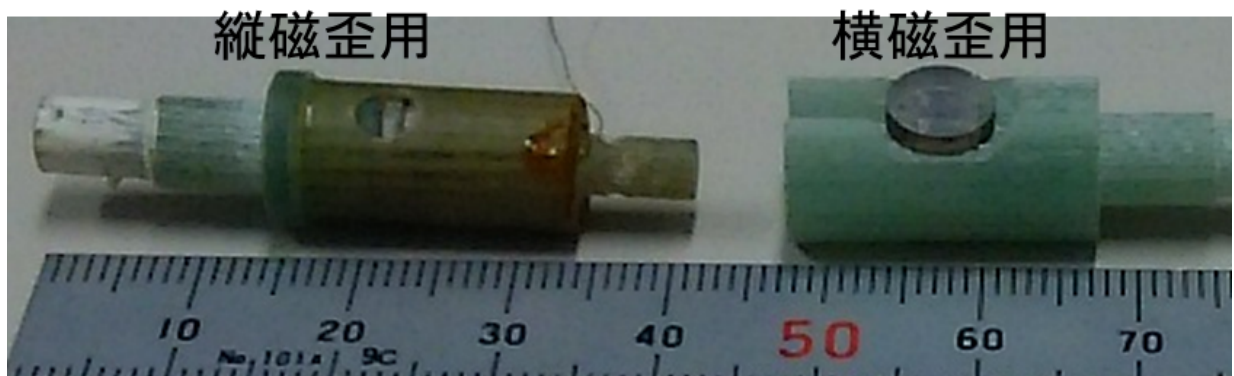


図 2.8: Picture of sample holders for the magnetostriction measurements.

出力電圧の磁歪への変換

2枚の平行平板コンデンサーの容量は

$$C = \epsilon_0 \frac{S}{d} \quad (2.1)$$

である．ここで ϵ_0 は真空の誘電率， d は平行平板間の間隔である．ゼロ磁場での試料の長さ L_0 と平行平板間の間隔をそれぞれ L_0, d_0 ，磁場中では $L(H), d(H)$ とする． $L_0 + d_0 = L(H) + d(H)$ より，試料の長さ変化 ΔL は， $\Delta L = L(H) - L_0 = d_0 - d(H)$ となる．ゼロ磁場でのキャパシタンス容量を C_0 ，磁場中でのキャパシタンス容量を C_H ，キャパシタンス容量の変化量を $\Delta C = C_H - C_0$ とおくと， ΔL は

$$\Delta L = d_0 - d(H) \quad (2.2a)$$

$$= \frac{S\epsilon_0}{C_0} - \frac{S\epsilon_0}{C_H} \quad (2.2b)$$

$$= \frac{S\epsilon_0\Delta C}{C_0(C_0 + \Delta C)} \quad (2.2c)$$

と書ける．あらかじめキャパシタンスブリッジのキャパシタンス容量の変化量 ΔC と出力電圧の変化量 ΔV の関係を測定し，両者が比例関係にある領域で測定を行う．このときの比例定数を k とすると， $\Delta C = k\Delta V$ となる．これより，磁歪 $\frac{\Delta L}{L}$ は，

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{S\epsilon_0\Delta C}{LC_0(C_0 + \Delta C)} \quad (2.3a)$$

$$= \frac{\pi R^2\epsilon_0 k\Delta V}{LC_0(C_0 + k\Delta V)} \quad (2.3b)$$

となる．印加磁場と平行方向の $\frac{\Delta l}{L}$ を縦磁歪 $\lambda_{//}$ ，印加磁場と垂直方向の $\frac{\Delta l}{L}$ を横磁歪 λ_{\perp} とし測定し，以下の式により体積磁歪 ω を求める．

$$\omega = \lambda_{//} + 2\lambda_{\perp}$$

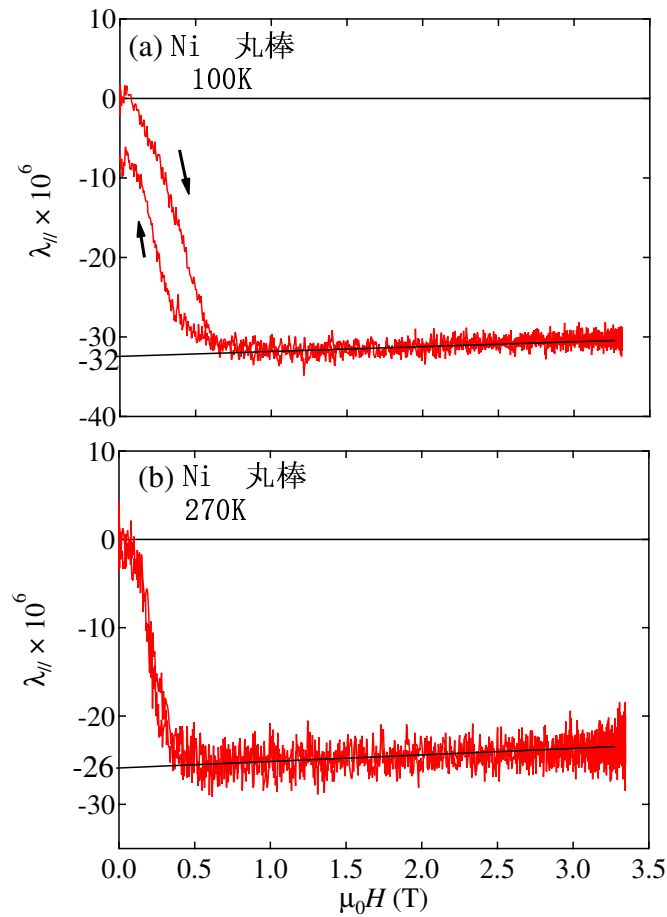


図 2.9: Longitudinal magnetostriction of polycrystalline Ni at (a) 100 K and (b) 270 K.

多結晶 Ni の縦磁歪を測定し、磁歪測定システムの検証をした。その結果を図 2.9 に示す。Ni の磁歪の変化は非常に小さいにもかかわらず、パルス磁場中の測定 (100 K; -32×10^{-6} , 270 K; -26×10^{-6}) において、文献値 [48] と同じオーダーの値が得られた¹。

¹立方晶の結晶構造を持つ多結晶の磁歪は、[100] 方向と [111] 方向の単結晶の磁歪定数 λ_{100} と λ_{111} を用いて、 $\lambda_{poly} = \frac{2}{5}\lambda_{100} + \frac{3}{5}\lambda_{111}$ と表せる [48]。また、室温における Ni 単結晶の磁歪定数 $\lambda_{100} = -46 \times 10^{-6}$, $\lambda_{111} = -24 \times 10^{-6}$ [48] を用いて、多結晶の縦磁歪を計算すると $\lambda_{poly} = -33 \times 10^{-6}$ となる。

第3章 LaCoO_3 における磁場誘起スピン 転移

3.1 序

Noguchi ら [16] の ESR の研究によって示されたエネルギー図 ($\Delta = 140$ K と $g = 3.35$) によると, 仮想スピン $S = 1$ の 3 重項の励起状態のうち, 磁気量子数 $m = 1$ の状態は約 65 T の磁場で非磁性基底状態のエネルギーと交差する. よって, 65 T 以上の磁場を用いた研究を行うと, 励起状態についての知見を得ることが期待できる. 図 3.1 は, 4.2 K における磁化のシミュレーション結果を示す. Noguchi ら [16] のよって提案された高スピン状態 ($\Delta = 140$ K と $g = 3.35$) を用いると, 磁気転移は 65 T 付近で生じ, 転移後の磁化は $3.4\mu_{\text{B}}/\text{Co}$ となる. 一方, Saitoh ら [8] によって磁化を再現した中間スピン状態 ($\Delta = 267$ K と $g = 2$) を用いると, 磁気転移は 190 T 付近で生じ, 転移後の磁化は $2.0\mu_{\text{B}}/\text{Co}$ となる. 転移磁場と転移後の磁化の値から, LaCoO_3 の第一励起状態がどのようなスピン状態か知ることができる.

この章では最大 67 T の磁場中における LaCoO_3 の磁化を測定した. その結果, 以下の事がわかった. 磁化測定より, 約 60 T において磁気転移を示すことを観測した. しかし, 転移後の磁化の大きさは試料依存性があり, さらに, 磁化の値は最大で約 $0.55\mu_{\text{B}}/\text{Co}$ であった. この値は, ESR より求められた $g = 3.35$ の結果から期待される磁化の値と比べて約 15% であった. これは, 全体のうち約 15% の Co イオンのみが磁気転移に寄与していることを意味する. さらに磁化の温度依存を解析した結果, 残りの Co イオンは 60 T の磁気転移に寄与しないが, 磁化の温度依存でみられる 100 K 付近のピークに寄与していることがわかった. LaCoO_3 の Co^{3+} イオンは, 磁気励起状態の異なる 2 種類の Co イオンからなることを示唆している.

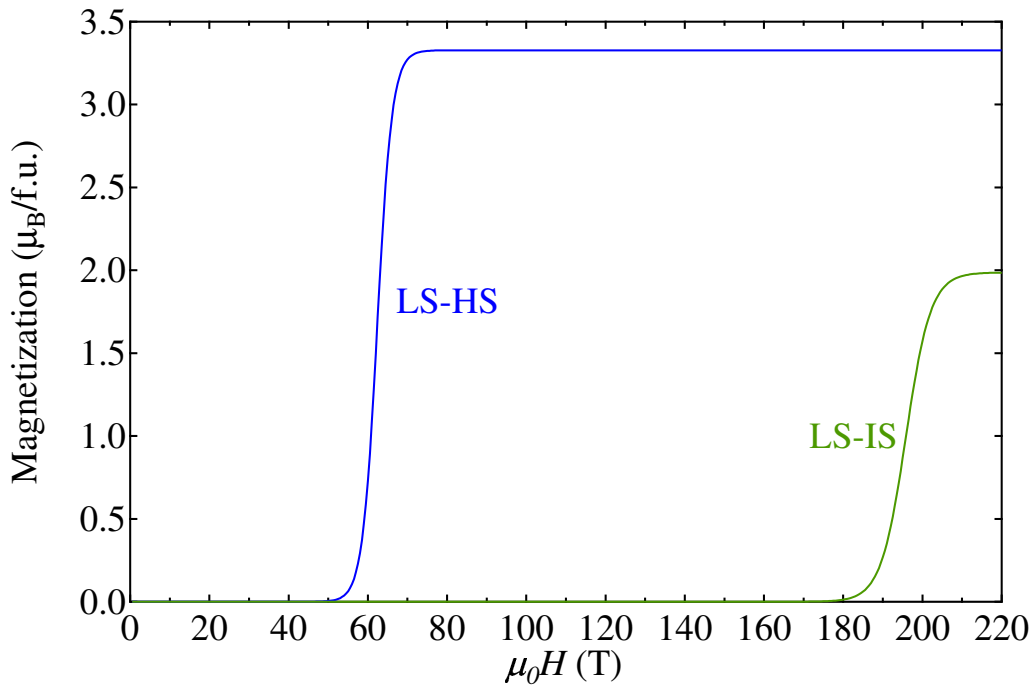
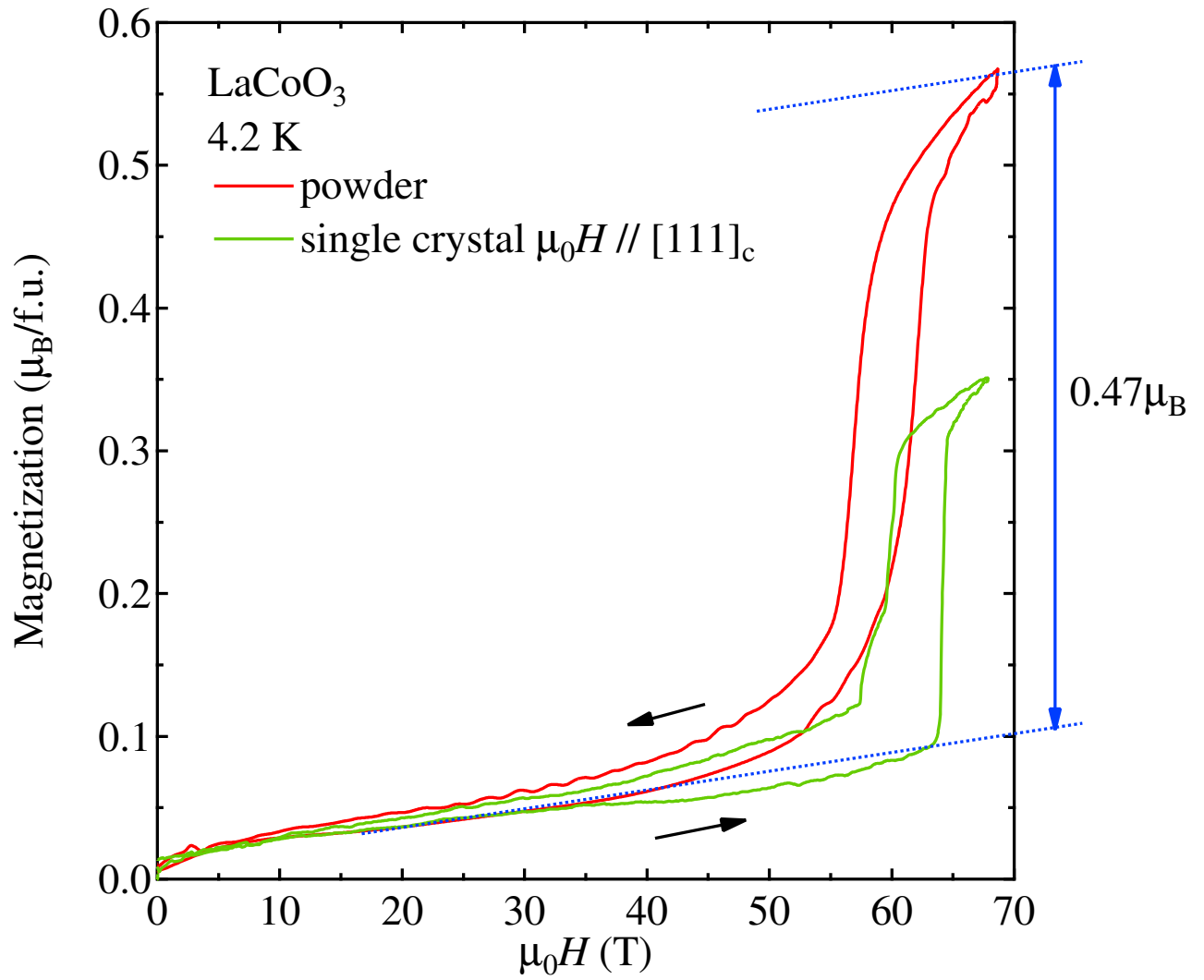


図 3.1: Calculated magnetization curve of LaCoO_3 at 4.2 K assuming low-spin to high-spin states transition (LS-HS) and low-spin to intermediate-spin states transition (LS-IS).

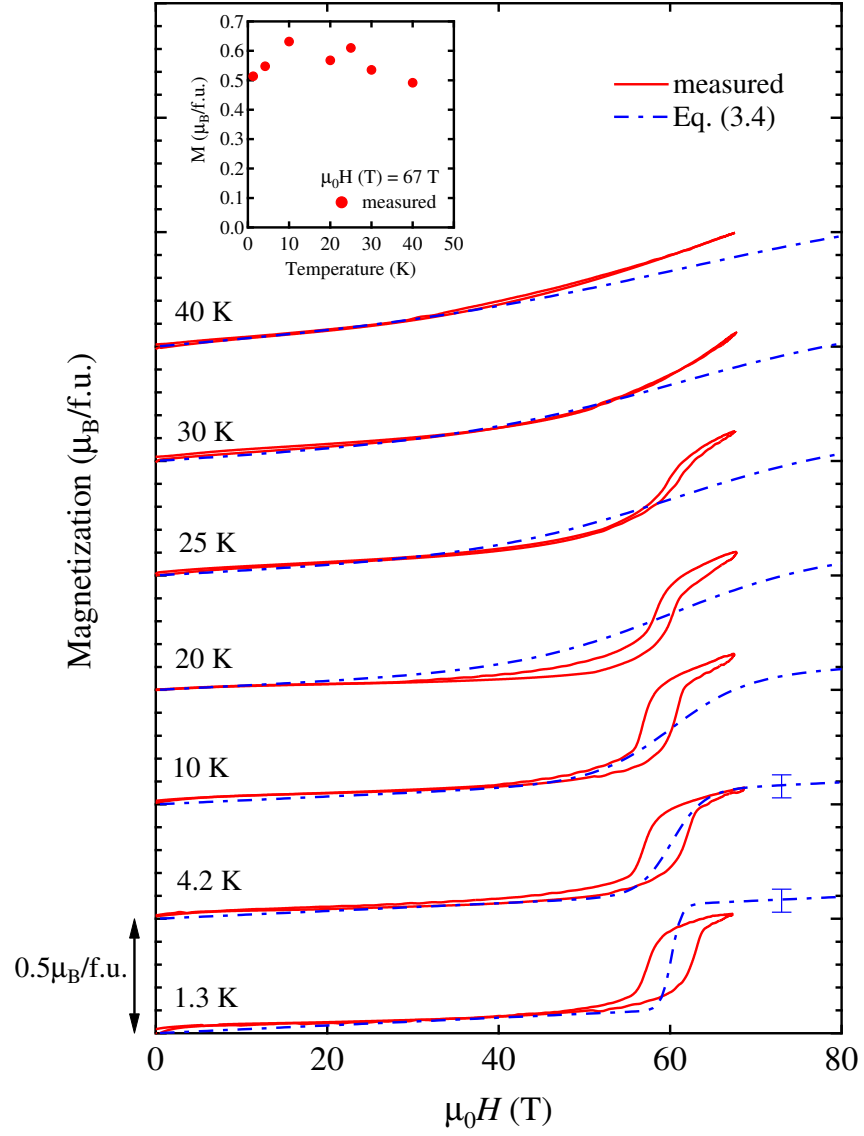
3.2 実験結果

図 3.2 は 4.2 K における単結晶と、単結晶を砕いて粉末にした試料の LaCoO_3 一化学式あたりの磁化を示す。粉末にした試料は、テフロンチューブに詰めて測定した。単結晶の磁化は、磁場を擬立方晶 $[111]_c$ ($[111]_c$ は、擬立方晶における $[111]$ を表している。) に印加したときの結果を示す。どちらの試料においても、磁化は $\mu_0 H = 45$ T まで直線的に増加し、60 T 付近でヒステリシス幅が約 6 T の磁気転移を示した。転移磁場 $\mu_0 H_c$ は、以前 Katori ら [49] により報告された値と一致する。単結晶と粉末とで転移磁場はほぼ一致したが、転移後の磁化の大きさは両者で差が見られた。転移における Co 原子あたりの磁化の増分は、粉末は $0.47 \mu_B$ 、 $[111]_c$ 方向は $0.26 \mu_B$ となった。

図 3.3 は 40 K までの粉末の磁化曲線を示す。転移磁場 $\mu_0 H_c$ は、ほとんど温度に依存しなかった。しかし、温度が高くなると転移は緩やかになり、ヒステリシスは減少した。そして 30 K 以上になるとヒステリシスは消失した。図 3.3 の挿入図は、67 T における磁化の温度依存を示す。磁化は温度にあまり依存せず、 $0.5 \sim 0.65 \mu_B / \text{Co}$ の値を示した。



3.2: High field magnetization of a single and powdered crystals of LaCoO₃ at 4.2 K.



⊠ 3.3: Magnetization curves of the powdered crystal at different temperatures. Dot dashed lines represent the calculated magnetizations according to eq. (3.4) superimposed on $\mu_0\chi_p H$. Inset: Temperature dependence of the magnetization at 67 T.

3.3 解析と考察

1.3 K と 4.2 K における磁化を，Co イオンのスピン状態 $S=0$ の基底状態と $S=1$ の励起状態をもとに解析する．転移後の磁化の値は，ESR の研究 [16] から期待された磁化の値に比べて 15% 程度しかない．そこで，一部の Co イオンだけが転移に寄与しているとして，その割合 p を導入した．その Co イオンを Co_I と名付ける．ゼーマン項を含むエネルギー E_s と，磁気励起状態の割合 x_{1m} は以下で表す．

$$E_0 = 0, \quad (3.1)$$

$$E_{1m} = \Delta_1 - g\mu_B mH, \quad (3.2)$$

$$x_{1m} = p \frac{\eta \exp(-E_{1m}/k_B T)}{Z}, \quad (3.3)$$

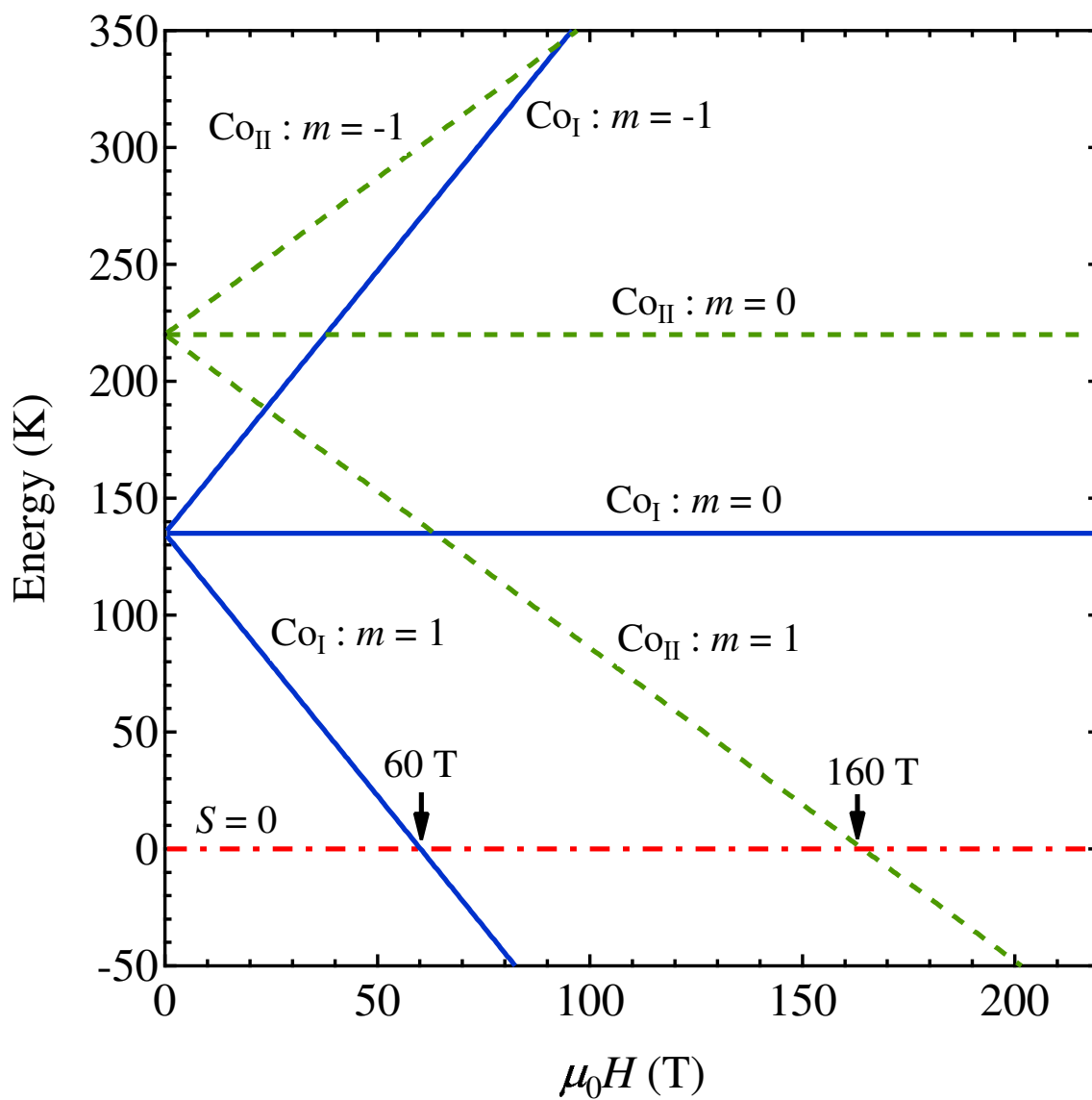
ここで， Δ_1 はゼロ磁場での励起状態のエネルギー， Z は分配関数 $\exp(-E_0/k_B T) + \eta \sum_{m=-S}^{m=S} \exp(-E_{1m}/k_B T)$ ， η は励起状態の軌道縮重度とした．以上の式から磁化 M_I は，

$$M_I = g\mu_B \sum_{m=-S}^{m=S} m x_{1m}. \quad (3.4)$$

となる．解析は M_I に不純物磁化¹ $\mu_0 \chi_p H$ を加えて行った．粉末の 4.2 K における磁化曲線を，ESR の結果 [16] に従い $g = 3.35$ と $\eta = 1$ と仮定して解析した．その結果， $\Delta_1 = 135 \text{ K} \pm 5 \text{ K}$ ， $p = 0.14 \pm 0.01$ と求まった．このときの E_0 と E_{1m} のエネルギーダイアグラムを図 3.4 に示す．磁気転移は $\mu_0 H_c \cong 60 \text{ T}$ において，基底状態と磁気モーメントが磁場と平行な磁気励起状態の level-crossing により生じる．このエネルギーダイアグラムは，Noguchi ら [16] が ESR で報告した図 1.26 とほぼ一致する．ただし，図 3.4 はゼロ磁場におけるエネルギー分裂 D を無視している．図 3.2 に示すように，単結晶と粉末の転移磁場 $\mu_0 H_c$ は，3 T 程度の差がある．これは，磁気異方性により生じていると考えられる．

転移における磁化の増分が小さい理由は，転移後に反強磁性秩序が生じたためである可能性も考えられる．しかし，もし Co_I がスピン転移すると同時に反強磁性秩序を生じるとしたら， Co_I 間の反強磁性相互作用は分子磁場に換算して約 60 T (または 140 K) と非常に

¹van Vleck 常磁性を含む．



☒ 3.4: Energy level scheme of Co_I and Co_{II} in LaCoO_3 .

強い値が必要となる．仮にそれだけ強い反強磁性相互作用が存在するとしたら， Co_I が熱励起されたときに反強磁性的相関が観測されるはずである．しかし，100 K 以上で観測された磁気相関は，非常に弱い強磁性的相関である [21, 42, 45]．また， ^{59}Co の核磁気共鳴緩和から， Co イオン間の相互作用は，非常に弱い (~ 2 K) ことが報告されている [50]．以上より，転移後に反強磁性秩序が実現している可能性は除外した．

図 3.3 には，先ほど解析から得られた結果 ($g = 3.35$, $p = 0.14$ と $\Delta_1 = 135$ K) としたときの各温度における磁化曲線の計算結果も示してある．1.3 と 4.2 K の磁化は，よく再現しているが，10 K 以上では磁気転移を再現しているとは言い難い．磁化は 10 K 以上でも鋭い磁気転移を示しているが，計算結果は緩やかな転移を示しており，うまく再現できていない．これは Co_I イオンの磁気励起状態のあいだに，相互作用が存在することを示している．その相互作用により， Co_I イオンの磁気励起状態が協力的に安定化し，磁気転移はヒステリシスの伴う 1 次転移へととなる．相互作用の起源としては，スピンと結びついた格子歪みや [4, 51]，強磁性相互作用が考えられる (付録 A)．

次に 7 T における磁化の温度依存を解析する．磁化は図 3.5 に示すように，不純物による磁化 $M_p(T)$ (キュリーワイス則に従うとした) [22] を差し引いて考える．図に示すように，単結晶と粉末どちらの場合にも Co_I による寄与だけでは磁化を再現できなかった．40 K 以下では磁化の値を再現しているが，それ以上の温度になると，小さく見積もってしまう．これは， Co_I 以外の Co イオンも，100 K 付近でピークを示す磁化に寄与していることを示している．以降， Co_I 以外の Co イオンを Co_{II} とする． Co_{II} イオンに対しても同様に， $S=0$ の基底状態と $S=1$ の励起状態を仮定して解析を行う．ただし，励起状態は Co_I と異なるとする． Co_{II} イオンのエネルギー E'_s ，割合 x'_{1m} ，磁化 M_{II} は，以下のように表す．

$$E'_{1m} = \Delta'_1 - g'\mu_B mH, \quad (3.5)$$

$$x'_{1m} = (1-p) \frac{\eta' \exp(-E'_{1m}/k_B T)}{Z}, \quad (3.6)$$

$$M_{II} = g'\mu_B \sum_{m=-S}^{m=S} m x'_{1m}. \quad (3.7)$$

以上から， LaCoO_3 の磁化は，

$$M = M_{\text{I}} + M_{\text{II}} \quad (3.8)$$

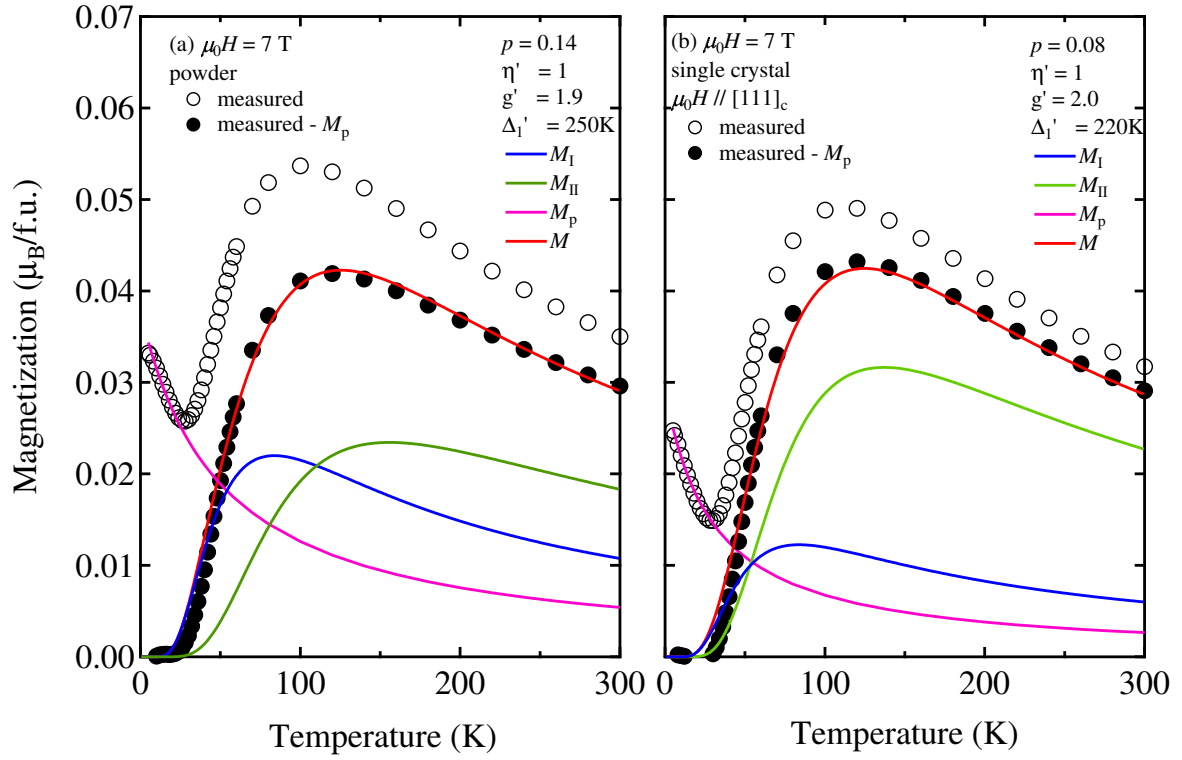
となる．可変パラメータは g' , Δ'_1 と η' である． η' は，以前の報告 [8, 10] にあるように 1 と 3 の場合が考えられている． $\eta' = 3$ の場合には， $g' = 1.6$, $\Delta'_1 = 320$ K の場合に磁化を再現することができた．しかし， g 因子が， Co の 2.18 [52] よりも小さすぎる．一方， $\eta' = 1$ の場合には，図 3.5 (a) に示すように， $g' = 1.9$ と $\Delta'_1 = 250$ K で磁化をよく再現する． g 因子も比較的良好い値になっており， $\eta' = 1$ の場合の方が良いと考えられる．適切な値の g 因子で磁化を再現するためには， $\eta' = 3$ ではなく， $\eta' = 1$ の方がよいことがわかる．これより， Co_{II} の磁性スピン状態も， Co_{I} と同じように縮退が解けた状態になっていると考えられる．ただし， $M_{\text{p}}(T)$ は 30 K 以下の磁化を参考に，300 K までキュリーワイス則に従うとして求めたため，高温における $M_{\text{p}}(T)$ は誤差を大きく含む．よって，パラメータ g' と Δ'_1 には不確定性がある．単結晶の $[111]_{\text{c}}$ に磁場を印加したときの磁化の解析結果を図 3.5 (b) に示す．最適なパラメータは， $p = 0.08$, $g' = 2.0$ と $\Delta'_1 = 220$ K であった．

解析の結果，得られたパラメータを以前の報告値 [8, 10, 16, 19] と共に表 3.1 に示す．ESR により報告された値 [16] ($\Delta = 140$ K と $g = 3.35$) は， Co_{I} だけの信号を捕らえていると考えられる． Co_{II} の信号を ESR で捕らえるためには，さらに強磁場での測定が必要である．一方，以前の報告 [8, 10, 19] にある磁化の解析は Co_{I} と Co_{II} の両者を一つと見なし行われているため，両者の平均を示していると推測できる．

表 3.1: Parameters for the excited magnetic spin state. Δ : energy, η : orbital degeneracy, g : g -factor, and p : fraction.

		Δ (K)	η	g	p	note ¹
present	Co_{I}	135	1	3.35	0.08-0.14	M
	Co_{II}	220-250	1	1.9-2.0	0.86-0.92	M
ref. [16]		140	1	3.35		ESR
ref. [8]		267	3	2		M
ref. [10]		180	1	2.1		M
ref. [19]		200 ~ 900	1	3.35		M, SH

¹ M: Magnetization, SH: Specific heat



☒ 3.5: Temperature dependence of the magnetization in $\mu_0 H = 7$ T of (a) powder and (b) single crystal. The parameters of the calculated magnetizations are shown in Table I.

最後に， Co_I の量について考察する．図 3.2 に示すように，単結晶よりも，単結晶を粉末にしたときの方が，転移における磁化の増分は大きかった．また，図 3.5 に示すように，30 K 以下に見られる磁化 $M_p(T)$ は，同じく単結晶よりも，単結晶を粉末にしたときの方が大きい．Harada ら [53] は，30 K 以下の立ち上がりは，表面の領域が増加すると大きくなることを報告した．表面と $M_p(T)$ ，および Co_I との関連は興味がある．しかしながら，粒径サイズの異なる LaCoO_3 により Co_I と表面との関係を調べた結果， Co_I と表面は関連がないという結論に至った（付録 B「 LaCoO_3 における磁化の粒径依存」）．

3.4 結論

LaCoO_3 の Co イオンは，異なる磁気励起状態を持つ Co_I ($\Delta = 140$ K, $g = 3.35$) と Co_{II} ($\Delta = 220\text{--}250$ K と $g = 1.9\text{--}2.0$) からなることがわかった．ESR [16] は， Co_I だけを観測していると考えられる．一方，磁化は Co_I と Co_{II} の両者のスピン転移により 100 K 付近に最大値を示すことがわかった．この結果は，高スピン状態と中間スピン状態が共存することを示唆している． Co_I の存在する数は，試料に依存する． Co_I と Co_{II} が共存する機構については第 6 章で考察する．

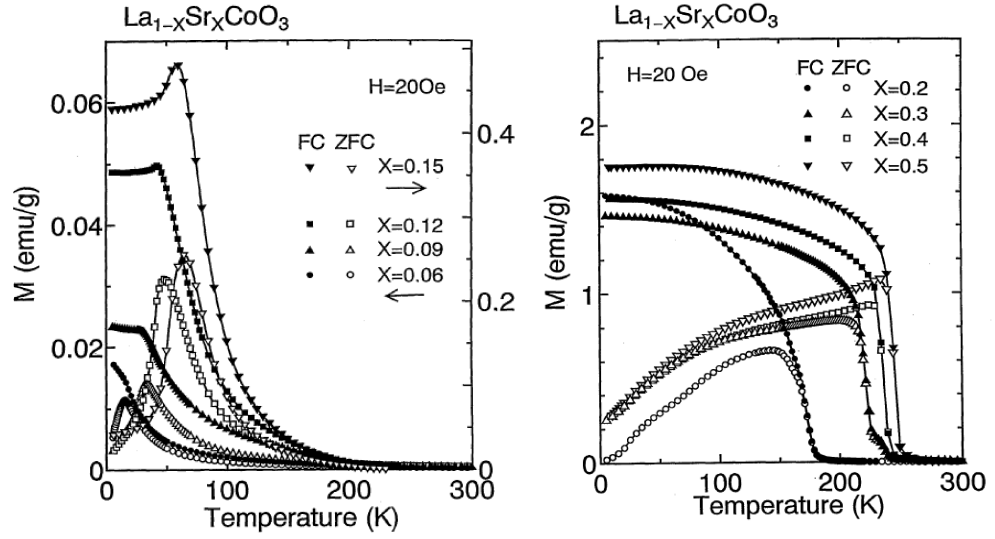
第4章 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x \leq 0.05$) における磁場誘起スピン転移

—ホールを導入したときの効果—

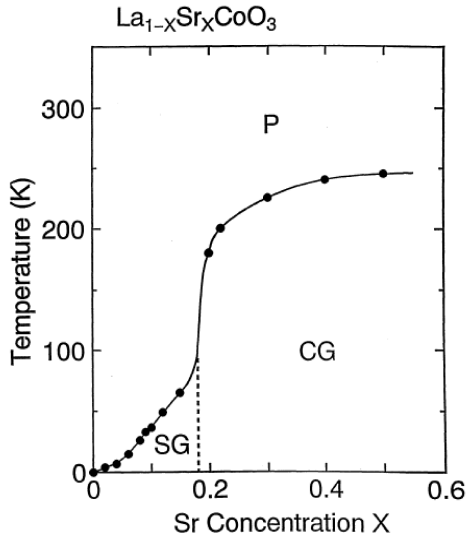
4.1 序

LaCoO_3 の La^{3+} を Sr^{2+} で置換した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ では 100 K 付近のスピン転移が消失し、低温で磁性を示すことが知られている。図 4.1 は磁化の温度依存性を示す [22]。Sr 置換量とともに磁化の値は増加する。Sr 置換量の少ない $x \leq 0.06$ の領域では、ゼロ磁場中冷却後の磁化の温度変化がカスプを示し、かつ、その温度以下で磁場中冷却とゼロ磁場中冷却で磁化の温度依存性が変わるスピングラスに特徴的な振る舞いを示す。Sr 置換量が多くなると、 $x = 0.2$ のようにクラスターガラス的な振る舞いを示す。図 4.2 は Sr 置換量に対する磁気相図を示す。 $x \sim 0.18$ 以上になると、強磁性的相関が発展し、低温において自発磁化を示すようになる。一方、電気抵抗は、図 4.3 に示すように Sr 置換と共に低下し $x \sim 0.2$ を境に金属的になる。

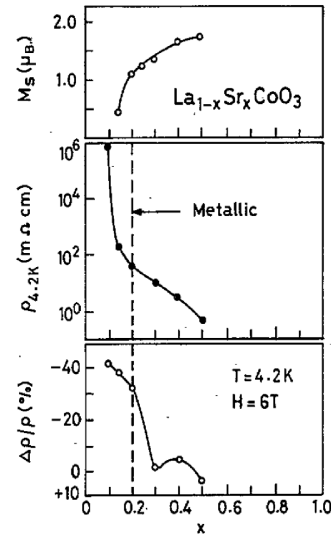
中性子常磁性散乱からは、短距離の強磁性的相関が示されている [21]。短距離の強磁性的相関は、図 4.4 に示すように Sr 量が増えるとともに長くなり [42]、 $x > 0.2$ で長距離秩序を示すようになることが報告されている [32, 54, 55]。強磁性発現のメカニズムは、Sr ドープにより形成された Co^{4+} (低スピン状態) と Co^{3+} (中間スピン状態) の間の二重交換相互作用によると考えられている [22, 42, 44, 56–58]。また、Phelan らは [42]、 Co^{4+} とその周囲の Co^{3+} により構成されている強磁性クラスター (droplet model) を提案した。非磁性で絶縁体の低スピン状態にある Co^{3+} の領域の中に、低スピン状態の Co^{4+} と中間スピン状態の Co^{3+} が e_g 軌道の電子を共有して強磁性金属クラスターを形成すると提案した。



⊠ 4.1: Temperature dependence of the magnetization at 20 Oe of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$. Open and solid symbols represent zero-field cooled (ZFC) and field cooled (FC) magnetizations, respectively [22].



⊠ 4.2: Magnetic phase diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$). SG, CG and P represent spin-glass, cluster-glass and paramagnetic phases, respectively [22].



⊠ 4.3: Composition x dependence of the saturation magnetization M_s , resistivity at 4.2 K and magnetic resistance [55].

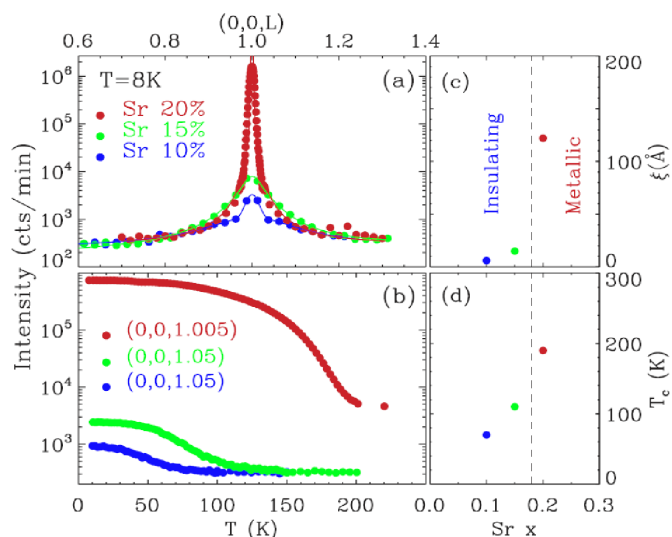


図 4.4: (a) Elastic scan along $0\ 0\ L$ performed on single crystals of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ at 8 K. (b) The temperature dependence of the elastic neutron scattering intensity. The composition x dependence of (c) the ferromagnetic correlation length and (d) the spin freezing temperature [42].

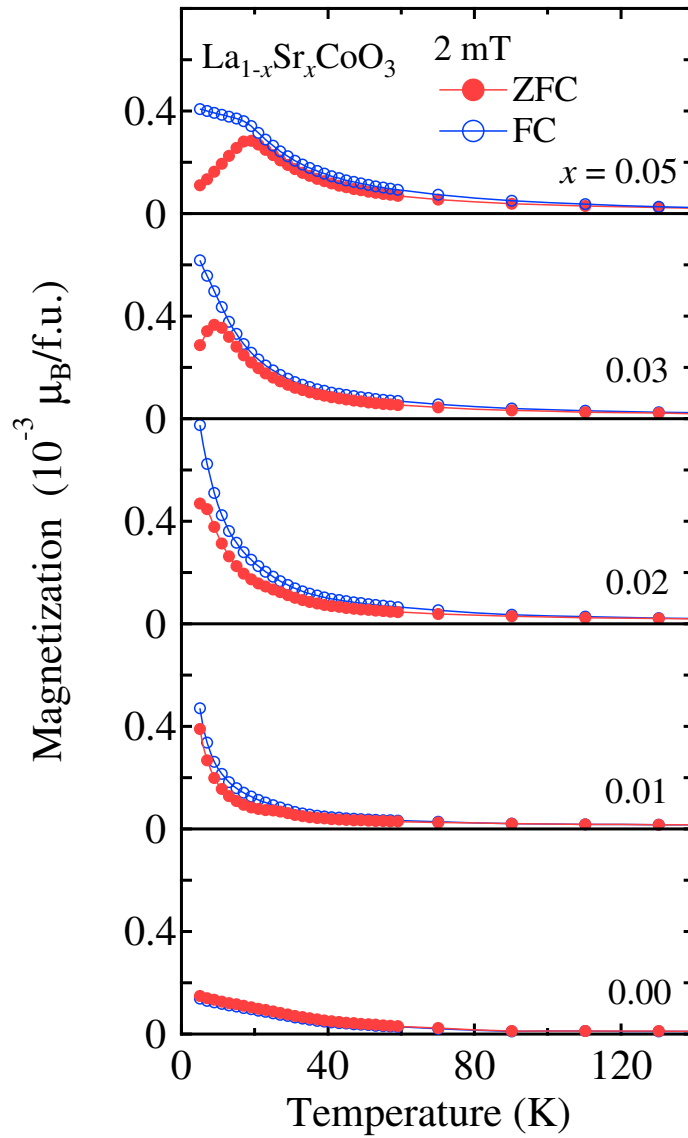
Sr の置換量がごく少ない領域でも研究が行われている。Yamaguchi ら [3] は, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の $x < 0.01$ においてホールを中心とした $S = 10 \sim 16$ の “magnetic polaron” を形成すると報告した。Podlesnyak ら [59] は, $x \sim 0.002$ の試料の非弾性中性子散乱, ESR と NMR の研究を行った。彼らは LaCoO_3 で観測された 0.60 meV の散乱に加えて, g が $10 \sim 18$ の 0.75 meV の磁気散乱を観測した。彼らは 7 個の Co イオンが “spin-state polarons” を形成していると報告した。このように, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ では非磁性の Co イオンと磁性をもつ Co イオンが共存し相分離をする。

LaCoO_3 において Co イオンは, 非磁性の基底状態と異なる励起状態をもつ Co_I と Co_{II} が共存した。この章では LaCoO_3 で観測した高スピン状態と中間スピン状態の共存と, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ で報告されている相分離がどのような関係にあるのか明らかにするために, $x \leq 0.05$ の磁化の解析を行う。本研究では, 以下の事柄を明らかにする。1 つの La イオンを 1 つの Sr イオンに置換すると, 約 30 個の Co イオン (Co_I と Co_{II}) が磁性状態を基底状態とする Co イオン (Co_{III}) へと変化し, スピンポーラロンを形成する。スピンポーラロンに含まれない残りの Co イオンである Co_I と Co_{II} は, Sr 置換によりわずかにその特性を変化させる。 $x = 0.05$ にてすべての Co イオンは Co_{III} へと変化する。

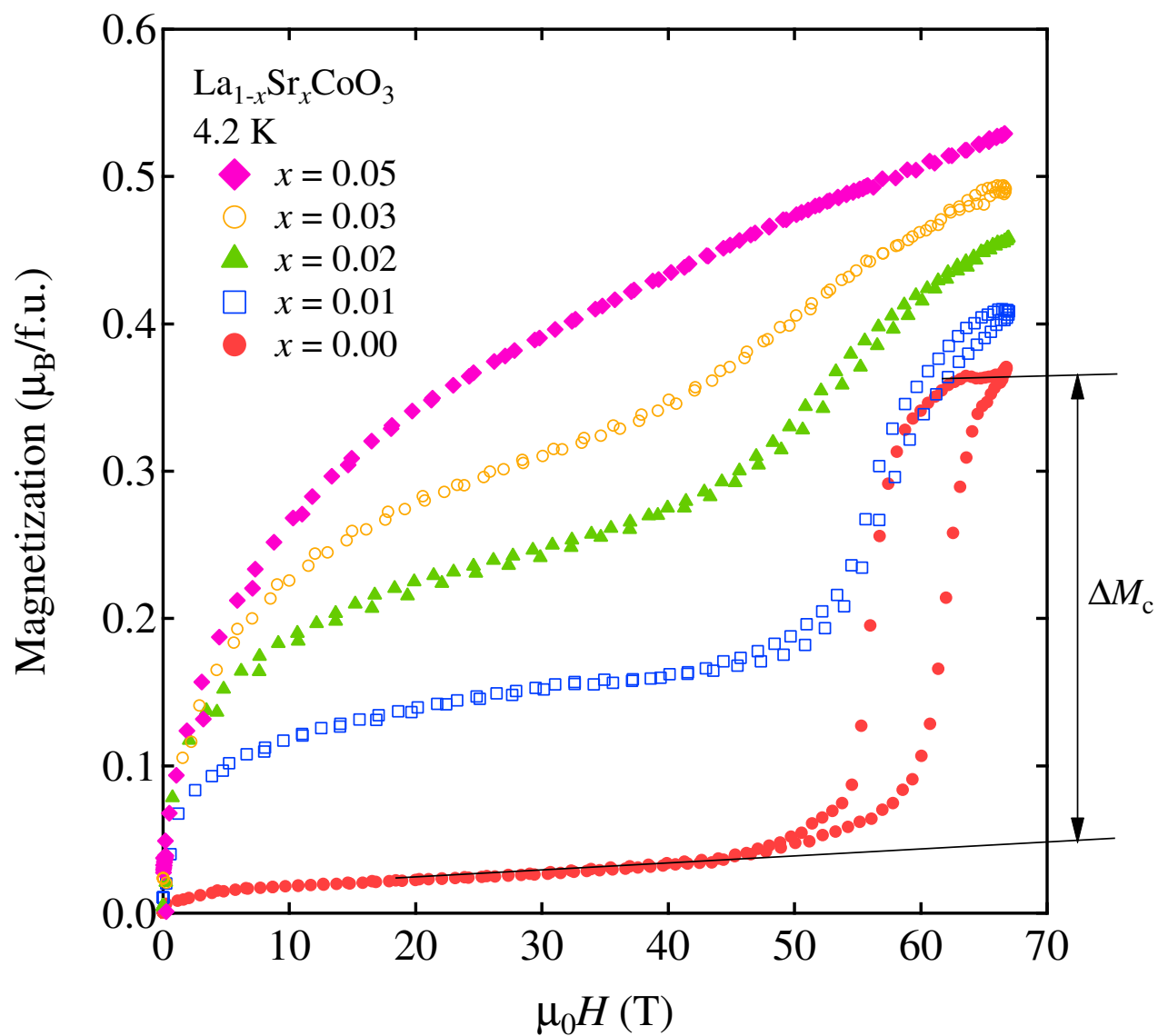
4.2 実験結果

図 4.5 は, 2 mT における磁化の温度依存性を示す. 磁化は磁場中冷却 (FC) またはゼロ磁場中冷却 (ZFC) を行い, 昇温過程で測定した. ZFC の測定において, Sr 置換の量 $x = 0.03$ と 0.05 で, 鋭いカスプを観測した. これは, スピングラスの特徴の一つである. スピングラス温度 T_g は, $x = 0.03$ と 0.05 でそれぞれ 10 と 18 K となった. これは, 以前の報告 $x = 0.05$, $T_g = 15$ K とほぼ一致する [54]. $x = 0.02$ 以下では, 測定温度の範囲においてカスプを観測しなかった.

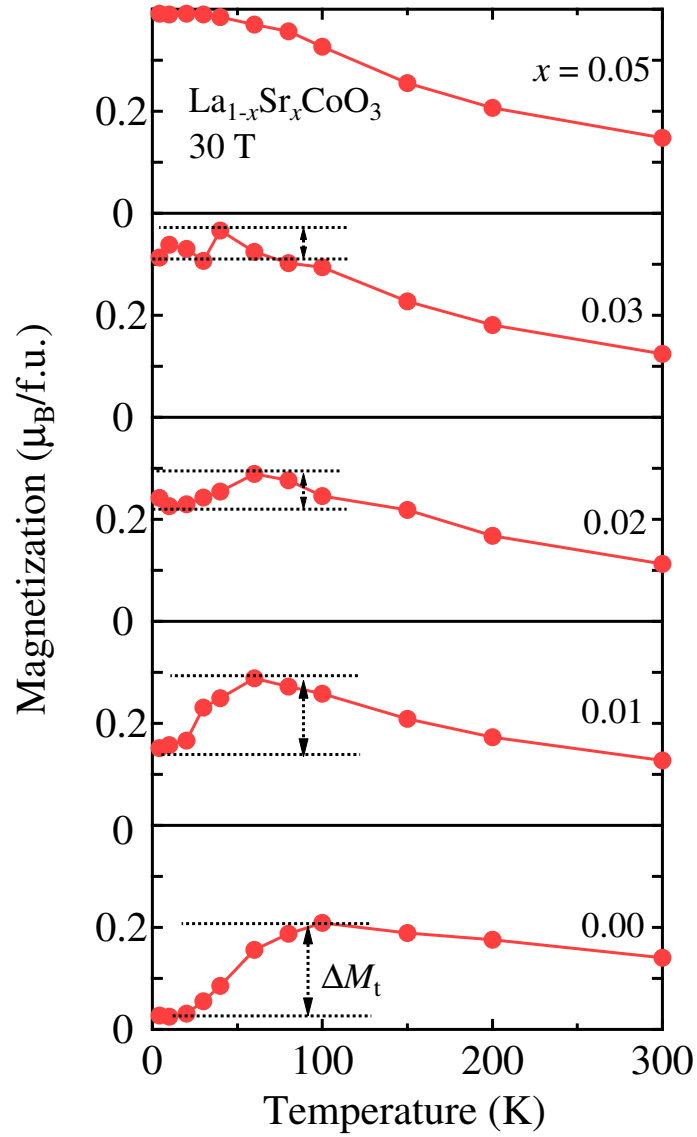
図 4.6 は, 4.2 K における 70 T までの $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の磁化を示す. $x = 0.00$ の磁化は第 3 章で報告したように [25], 磁場 $H_c \cong 60$ T で約 6 T のヒステリシス幅を持つ磁気転移を示した. Sr 置換の量 x が増加すると, 転移磁場以下の磁化は急激に増加し, 転移における磁化の跳び (ΔM_c) は小さくなり $x = 0.05$ で消失した. 転移磁場以上における磁化の値も x とともに増加した. また, 転移磁場は x とともにわずかに低磁場へシフトした. 図 4.7 は, 30 T における磁化の温度依存性を示す. Sr 置換量 x が増加すると, 最低温度 4.2 K における磁化が増加した. 4.2 K と磁化の最大を示す 100 K 付近までの磁化の間における増加 (ΔM_t) は, x とともに減少し, $x = 0.05$ で消失した.



⊠ 4.5: Temperature dependence of the magnetization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ in a magnetic field of 2 mT for zero-field cooled (ZFC) and field cooled (FC) specimens.



4.6: High field magnetization curves of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ at 4.2 K.



⊗ 4.7: Temperature dependence of the magnetization at $\mu_0 H = 30$ T.

4.3 解析

磁化の詳細な解析を行う前に、解析方法の概略を述べる。第3章で示したように、 LaCoO_3 では2種類のCoイオン、 Co_I と Co_II が存在した [25]。両者は非磁性の基底状態とそれぞれ異なる励起状態をもつ。Sr量が増えると ΔM_c は減少し、かつ、 H_c 以下の磁化が増加することから、 Co_I の数は減少し、磁性状態を基底にもつCoイオンに変化していると考えられる。また、 H_c 以上の磁化が増加していることから、 Co_I だけではなく Co_II の数も減少し、低温で磁性を示す新しいCoイオンに変化していると考えられる。ここで、この新しいCoイオンを Co_III と名付ける。Sr量が $0.01 \leq x \leq 0.03$ の範囲では、3種類のCoイオンが共存している。 $x = 0.05$ では、 ΔM_c と ΔM_t がほぼ無くなる。 ΔM_c は Co_I の磁性状態への励起を表しているため、 ΔM_c が無いということは Co_I が存在しないことを示している。また、 ΔM_t は、 Co_I と Co_II の磁性状態への励起を表している。したがって、 $x = 0.05$ の試料ではすべてのCoイオンが Co_III へと変化していると考えられる。以下で $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の磁化を3種類のCoイオン Co_I 、 Co_II 、と Co_III を仮定して詳細な解析を行う。

Co_I と Co_II のスピン状態は非磁性の基底状態と、それぞれ異なる磁性励起状態をもつとする [25]。励起状態の間の相互作用は無視できるほど小さいので [9, 21]、今回の解析では考えない。基底状態と励起状態のエネルギーは、

$$E_i^{(\text{g})} = 0, \quad (4.1)$$

$$E_i^{(\text{e})}(x, m) = \Delta_i(x) - g_i \mu_B m H, \quad (4.2)$$

ここで $i = \text{I}$ と II はそれぞれ Co_I と Co_II 、 Δ_i は励起状態のエネルギー、 g_i は g 因子、 m は磁気量子数である。また、 Co_I と Co_II の励起状態のスピン S は1と仮定する。 Co_i の励起状態の割合は、

$$X_i^{(\text{e})}(x, m) = p_i(x) \eta_i \exp\{-E_i^{(\text{e})}(x, m)/k_B T\} / Z_i, \quad (4.3)$$

ここで Z_i は分配関数、 η_i は励起状態の軌道縮退、 $p_i(x)$ は i 番のCoイオンの割合である。

磁化 $M_i(x)$ は,

$$M_i(x) = g_i \mu_B \sum_{m=-S}^{m=S} m X_i^{(e)}(x, m). \quad (4.4)$$

となる．解析では $g_I = 3.35$, $g_{II} = 2$, and $\eta_I = \eta_{II} = 1$ と仮定した．

図 4.6 に示すように Sr 量 $0.01 \leq x \leq 0.03$ の試料の磁化は, $x = 0.00$ の磁化に, $x = 0.05$ の磁化を重み付きで足し合わせて表現できるように見える．そこで, 基底状態がすでに磁性を持つ状態となっている Co イオンを, 新たに Co_{III} とし, その磁化を $x = 0.05$ の磁化に比例するとして導入する．

$$M_{\text{III}}(x) = p_{\text{III}}(x) \times M_{\text{III}}(0.05), \quad (4.5)$$

ここで, $p_{\text{III}}(x)$ はすべての Co に対する Co_{III} の割合, $p_{\text{III}}(0.05)=1$ とした． $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の磁化 $M(x)$ は, 以下の式で表す．

$$M(x) = \sum_{i=\text{I}, \text{II}, \text{III}} M_i(x). \quad (4.6)$$

可変パラメータは Δ_i ($i = \text{I}$ と II) と $p_i(x)$ ($i = \text{I}, \text{II}$ と III) である．さらに $p_I(x) + p_{II}(x) + p_{III}(x) = 1$ の制約を課した．第 3 章で示したように LaCoO_3 には不純物による磁化が存在する．同様に $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ にも不純物による磁化は存在すると考えられる．ここでは, 不純物による磁化はすべて Co_{III} の磁化 M_{III} に含める．また, 解析の統一性のために, LaCoO_3 の不純物による磁化も Co_{III} の磁化 M_{III} として表す．

最初に, 4.2 K における磁化の解析を Co_I と Co_{III} にて行う．ここで, Co_{II} は 70 T の磁場中でも非磁性の基底状態にあるので考えない．可変パラメータは $\Delta_I(x)$, $p_I(x)$, と $p_{\text{III}}(x)$ である．図 4.8 に示すように, すべての Sr 量において 10 T 以上の磁化をよく再現できた．今回の解析では Co_I の励起状態間の相互作用を考えていないため, $x = 0.00$ におけるヒステリシスは再現していない． $x = 0.02$ と 0.03 の磁化の実験結果は, 計算よりも滑らかになっていることがわかる．これは Δ_I に分布があることを示唆している．次に, Co_{II} のパラメータを決めるために 30 T の磁化の温度依存を解析する．可変パラメータは $\Delta_{\text{II}}(x)$

表 4.1: Parameters for the excited magnetic spin state. Δ : energy; p : fraction. The number in parenthesis represents the uncertainty in the last digits.

x	Co _I		Co _{II}		Co _{III}
	Δ_I (K)	p_I	Δ_{II} (K)	p_{II}	p_{III}
0.00	132(7)	0.097	200(20)	0.83(2)	0.07(2)
0.01	128(2)	0.059	170(35)	0.56(7)	0.38(7)
0.02	120(2)	0.036	190(35)	0.36(14)	0.60(14)
0.03	115(2)	0.020	150(40)	0.17(15)	0.81(15)

のみである．図 4.9 に示すように，計算結果は，磁化の最大値を示す温度や ΔM_t をよく再現した．4.2, 100, および 200 K における磁化の計算結果を図 4.10 に示す．各温度における磁化曲線の特徴を再現できている．エラーバーは，励起エネルギーの不確定性による磁化の計算値のおおよその範囲を示している．

パラメータの Sr 量依存を図 4.11 に，そのリストを表 4.1 に示す．Sr 量とともに $p_I(x)$ と $p_{II}(x)$ は減少し， $p_{III}(x)$ は増加した． $p_{III}(x)$ が $x = 0$ でゼロになっていないのは，LaCoO₃ の不純物による磁化を Co_{III} の磁化として表したためである． $p_{III}(x)$ の x 依存は $x = 0$ 近傍で図 4.10(a) の破線で示したように線形であった．その直線の傾きから， $x = 0$ 近傍で 1 個の Sr に対して約 30 個の Co_{III} が形成されることがわかる． $\Delta_I(x)$ と $\Delta_{II}(x)$ は x とともにわずかに減少した． $\Delta_I(x)$ と $\Delta_{II}(x)$ を x 軸に交差するまで外挿すると， $x = 0.2$ で交差することがわかる (図 4.7 (b) の inset)． $x = 0.2$ は常磁性絶縁体から強磁性金属へと転移する Sr 量として報告されている [32, 54, 55] ．

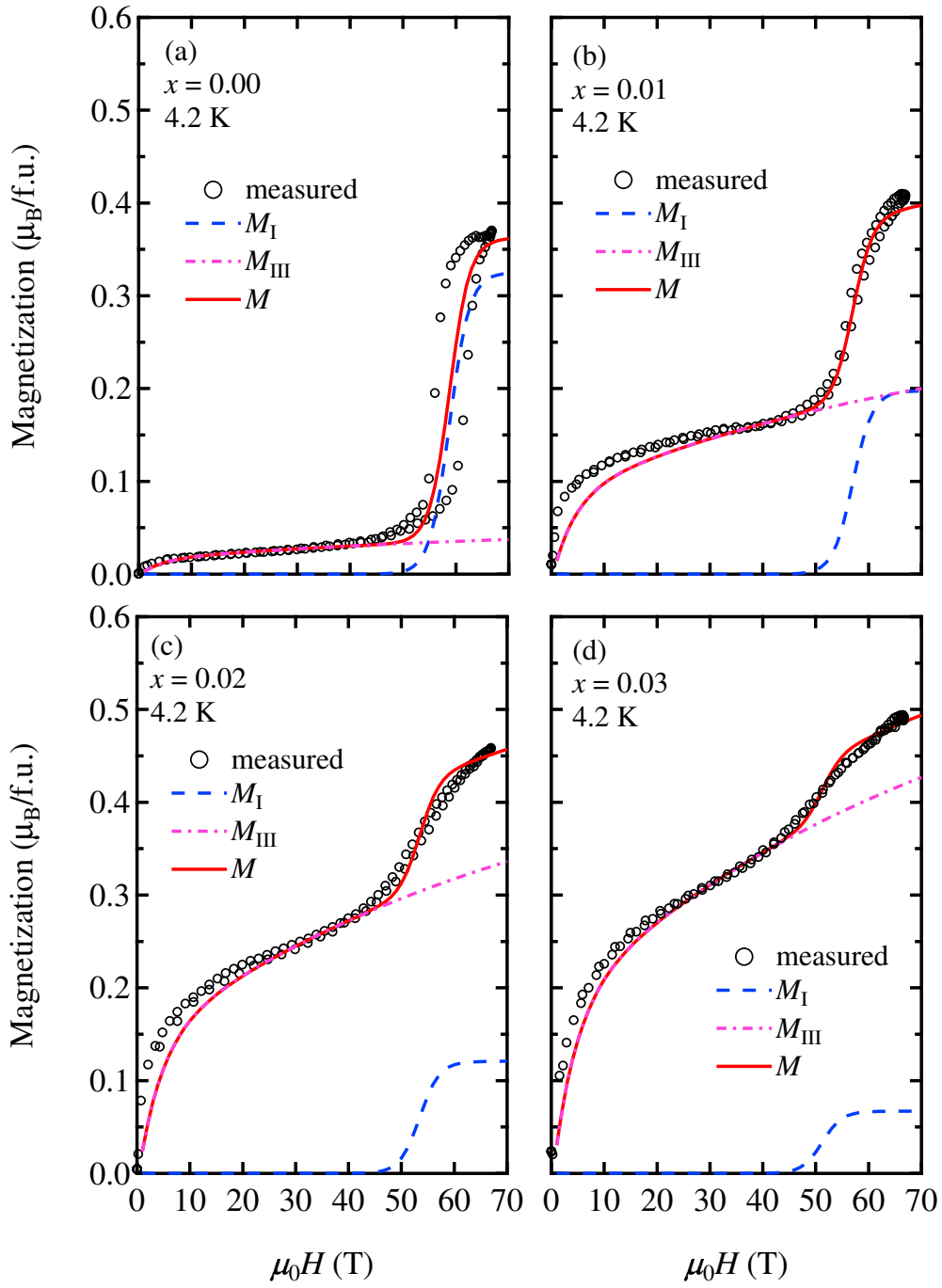
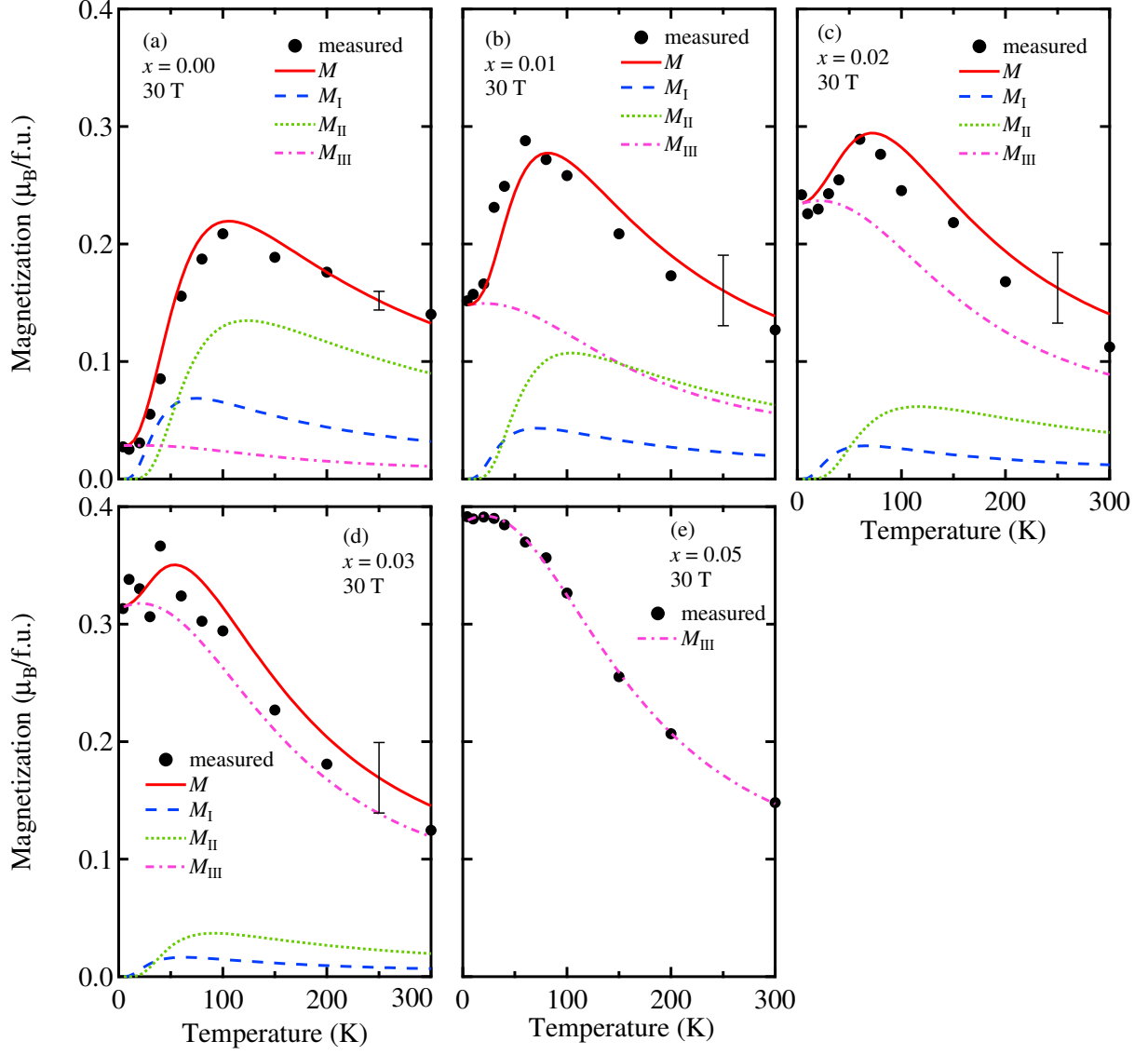
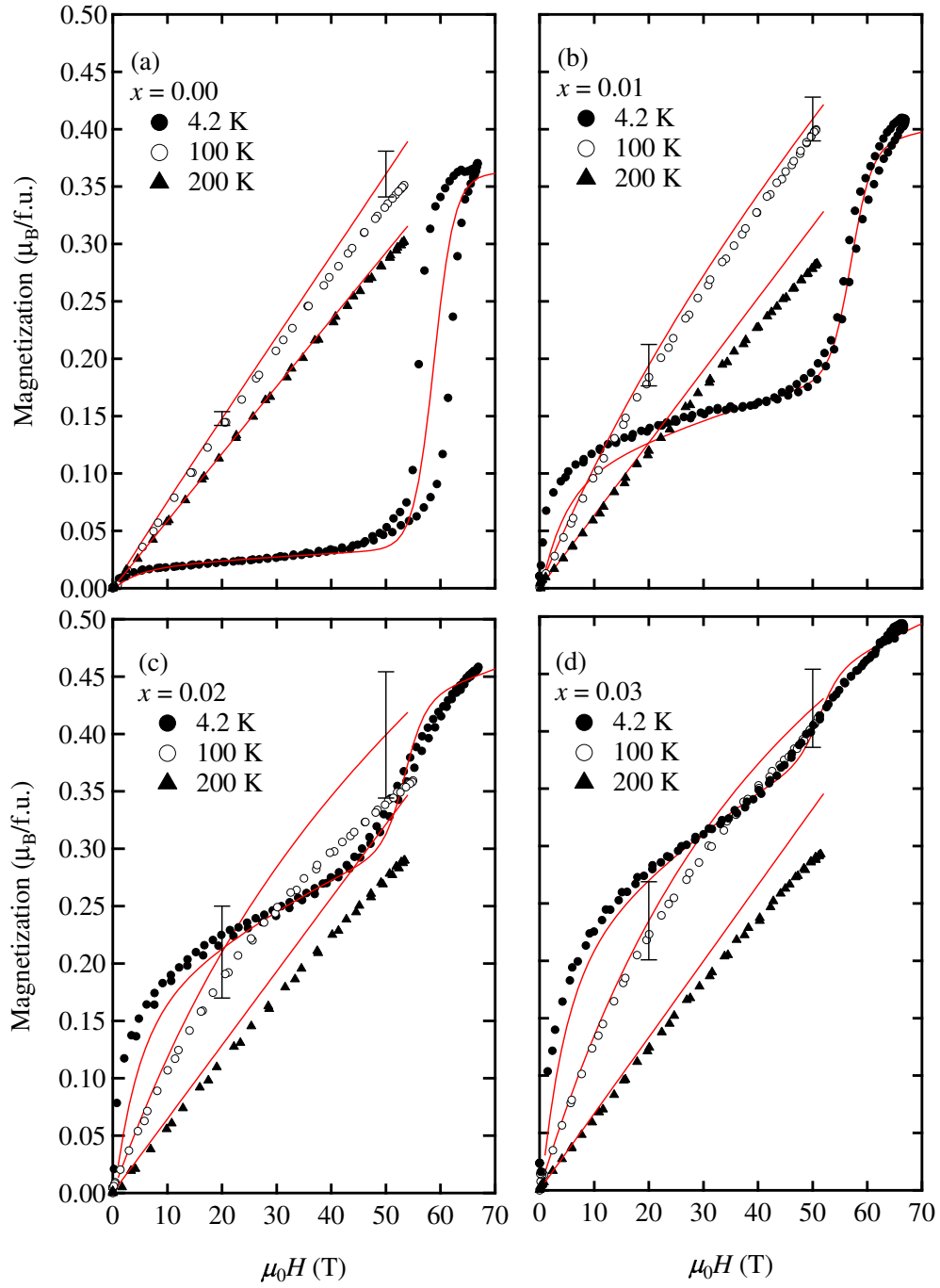


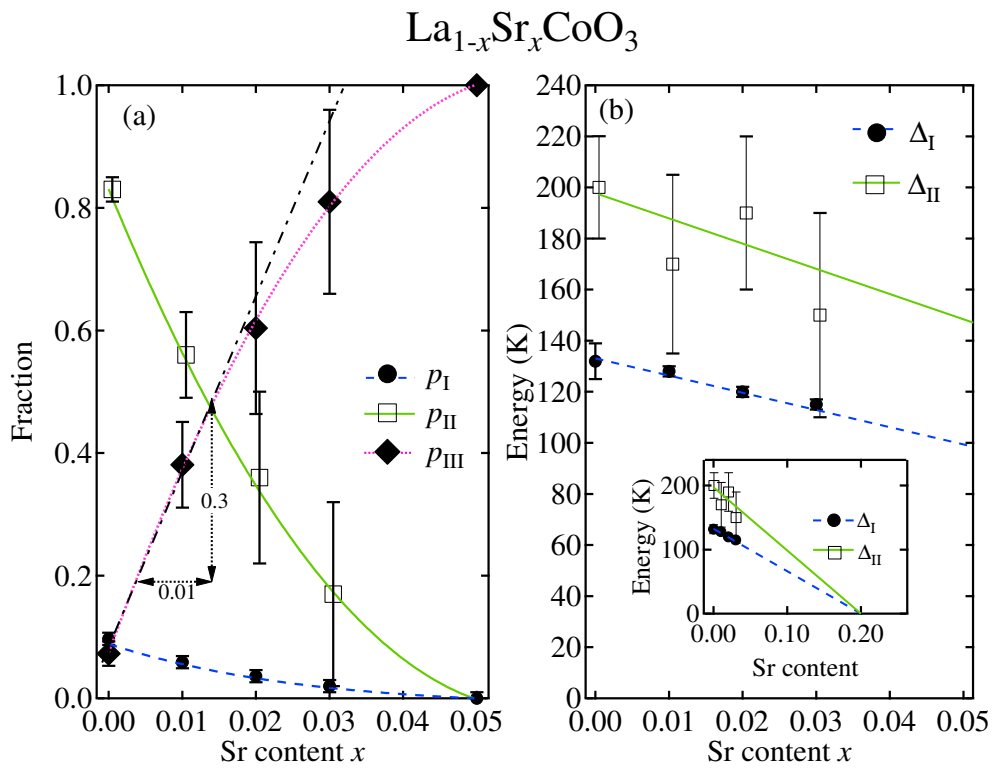
Figure 4.8: The magnetization curves at 4.2 K. Solid lines represent the magnetization calculated with eq. (4.6). The broken and dash-dotted lines represent the magnetizations of Co_I and Co_{III} (M_I and M_{III}), respectively. The parameters for the calculated magnetizations are shown in Table 4.1.



⊠ 4.9: Analysis of the magnetization at 30 T. Solid lines represent the magnetization calculated with eq. (4.6). The broken, dotted, and dash-dotted lines represent the magnetization of Co_I , Co_{II} , and Co_{III} , respectively. The parameters for the calculated magnetizations are shown in Table 4.1.



⊠ 4.10: Magnetization curves of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ at 4.2, 100, and 200 K. Solid lines represent the calculated magnetizations according to eq. (4.6).

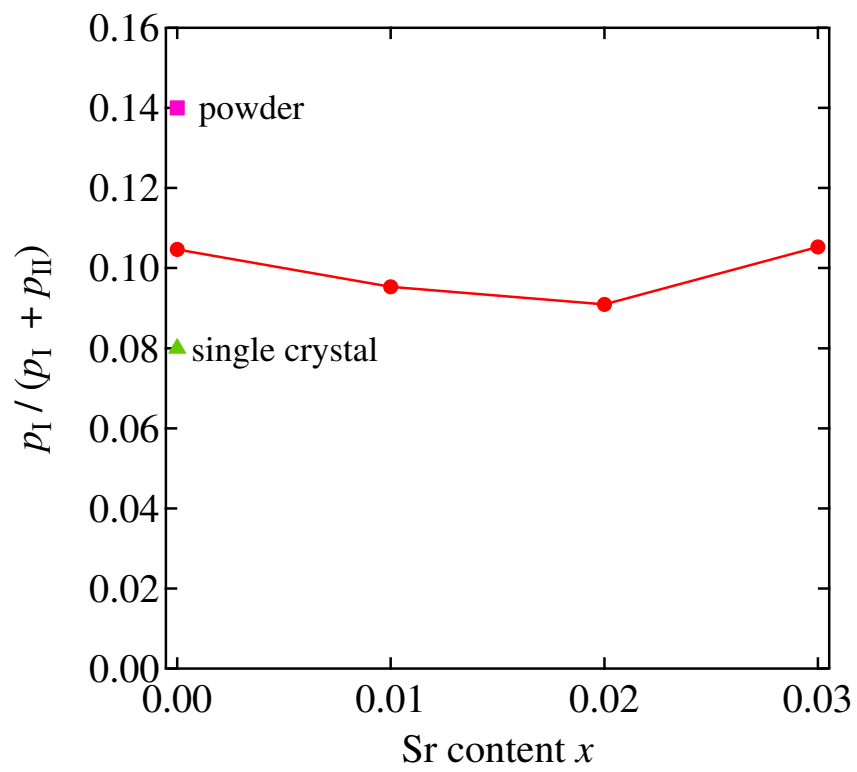


⊠ 4.11: x dependence of (a) the fraction and (b) the excitation energy for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$. The inset shows the extrapolation of x dependence of Δ_I and Δ_{II} .

4.4 考察

第3章で述べたように、 LaCoO_3 では2種類のCoイオン、 Co_I と Co_II があり、非磁性の基底状態とそれぞれ異なる磁性励起状態をもつ [25]。この章における $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の研究から、LaイオンをSrイオンで1個置換すると、約30個の Co_I と Co_II が、磁性状態を基底状態とするCoイオン Co_III へと変化することがわかった。残りの Co_I と Co_II は、Srドープしても LaCoO_3 のときの特性と大きく変わらない。特に、図4.12に示すように、スピンプォーロンに含まれていないCoイオン中 (Co_I と Co_II) での Co_I の割合は、Srにほぼ依存せず一定となった。これらの結果は、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ において、 LaCoO_3 のスピン状態と新しいスピン状態 Co_III が共存していることを示している。30個の Co_III は、幾つか報告例があるように [3, 59]、スピンプォーロンを形成していると考えられる。Yamaguchiらは $x < 0.01$ の組成において、磁化 $S = 10 \sim 15$ の局所的な “spin polarons” が実現していることを報告した [3]。Podlesnyakらは $x = 0.002$ の組成において $gS \sim 15 \mu_B/\text{hole}$ であり、7個のCoイオンから形成される “spin-state polarons” を提案した [59]。もし、30個のCoイオンからなる Co_III クラスタ内の磁気モーメントがすべてそろっているとしたら、Podlesnyakらが提案した “spin-state polarons” の S はもっと大きい値になるはずである。このことから、 Co_III スピンプォーロンは、すべての磁気モーメントがそろっているわけではないと考えられる。これは、 $x = 0.08$ でも依然として強磁性磁気相関が短距離であることと一致する。

強磁場 (30 T 程度) における Co_III の磁化は、 x に依存せず、温度と磁場に対して共通の関数で表現できた。これは、スピンプォーロン内の Co_III の磁性が全試料で共通であることを示している。一方で、低磁場 2 mT におけるの低温の磁化は x に依存し、 $x \geq 0.03$ でスピングラス転移を示した。スピングラス転移温度は低い ($x = 0.03$ で 10 K 程度) ことから、スピンプォーロン間の相互作用は弱いと考えられる。スピングラス転移温度 T_g が x とともに増加することは、スピンプォーロン内の相互作用が発展したためではなく、スピンプォーロンの密度が増えてその間の相互作用が増大したと解釈できる。強磁場においては、このスピンプォーロン間の相互作用は磁場に比べて十分に弱いため、無視できる。



⊗ 4.12: Sr content dependence of the fraction $p_I / (p_I + p_{II})$.

4.5 結論

この章の研究により， $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ では3種のCoイオンからなるスピン状態の共存が実現していることがわかった．Srをドーブすると， LaCoO_3 で観測した Co_I と Co_II に加えて，新たに磁性状態を基底状態とする Co_III が追加される．1個のSrあたり約30個のCoイオン（ Co_I と Co_II ）が Co_III へと変化し，スピンプーラロンを形成する．しかし，残りの Co_I と Co_II の特性は大きく変わらない．スピンプーラロンはクラスター内の強い相互作用により強磁性的短距離相関をもつ磁化を示す．スピンプーラロン間には弱い磁氣的相互作用があり， $x \geq 0.03$ になると試料全体が低温でスピングラスとなる．

第5章 $\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Rh}, \text{と Ir}$) における磁場誘起スピン転移 — Co^{3+} を M^{3+} で置換したときの効果—

5.1 序

LaCoO_3 の Co を他の元素で置換した $\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ でも、 Co^{3+} のスピン転移の挙動が変化することが先行研究により知られている [23, 24, 60] . 図 5.1 は、 $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Rh}$ の場合の磁化の温度依存性を示す [23] . $\text{M} = \text{Al}$ の場合には、100 K 付近のスピン転移が高温側へシフトし、低スピン状態が安定化する . $\text{M} = \text{Ga}$ の場合には、スピン転移の温度はほぼ変わらないが、磁化が減少していくため、低スピン状態が安定化すると考えられている . 一方で、 $\text{M} = \text{Rh}$ の場合には、100 K 付近のスピン転移が低温へシフトし、置換量が増えると低温で磁性状態が安定化する . 最近、Asai らは LaRhO_3 が非磁性であるにもかかわらず、 $\text{LaCo}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ では図 5.2 に示すように $x = 0.2$ 付近で弱い強磁性が発現することを報告した [24] . また、Asai らは中性子回折とシンクロトロン X 線回折の実験から、弱い強磁性の起源は高スピン状態にあると推測している [60] . 現在までに、 $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ と Rh において、スピンプォーラロンが形成されているという報告はない . これらの元素置換を行ったときに、 Co_I と Co_II がどのように変化するか、特に、 $\text{M} = \text{Rh}$ の時に生じる磁性スピン状態と、 Co_I と Co_II の励起状態の関係は興味を持たれる .

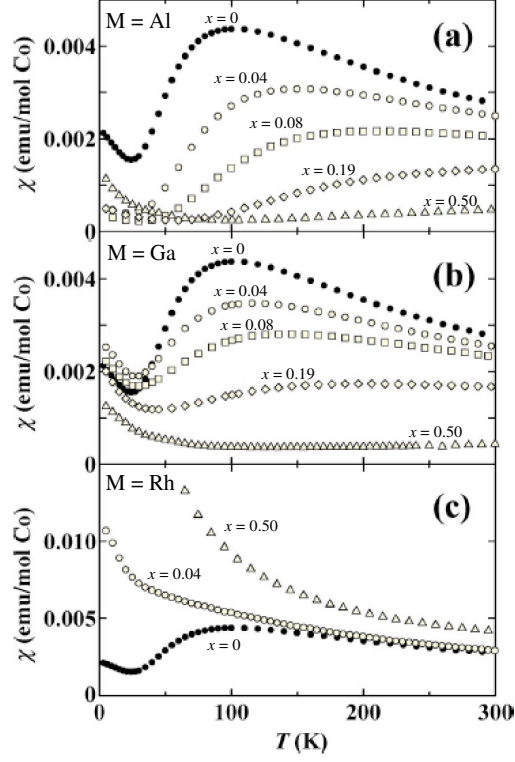


Figure 5.1: Temperature dependence of the magnetic susceptibility of $\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$. (a) $M = \text{Al}$, (b) $M = \text{Ga}$, (c) $M = \text{Rh}$: \circ , $x = 0$; \square , $x = 0.04$; \diamond , $x = 0.08$; \triangle , $x = 0.19$; \triangle , $x = 0.50$;

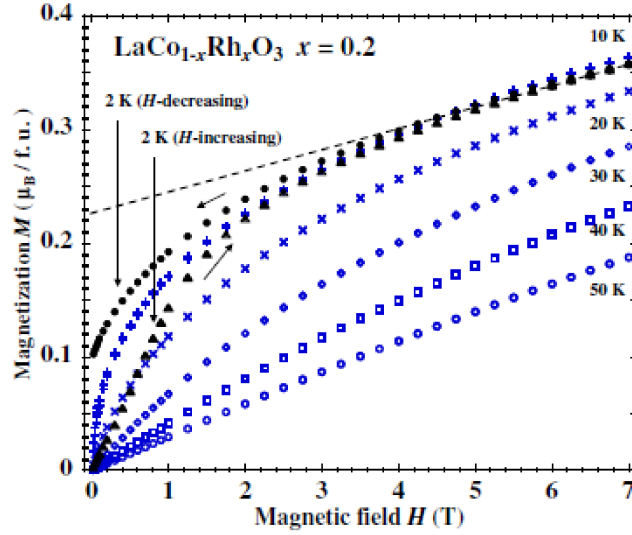


Figure 5.2: Magnetization curve of $\text{LaCo}_{0.8}\text{Rh}_{0.2}\text{O}_3$. The dotted line represents the linear fit of the observed data above 6 T.

本研究では、 LaCoO_3 の Co を Al, Ga, Rh, Ir で置換した $\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Al, Ga, Rh,}$ と Ir) の磁化の研究を行い、以下の事柄を明らかにする。Al で置換すると、60 T における磁気転移は強磁場側にシフトする。Ga で置換したときは、磁気転移のシフトは見られない。これらの磁化は、 LaCoO_3 の磁化の解析に用いた Co_I と Co_II のモデルで解析できた。一方、Rh と Ir で置換すると、60 T における磁気転移が大きく低磁場側へシフトし、さらに転移がブロードになる。置換量が増えると、すべての Co イオンは磁性状態が基底状態となった。これらの結果から、格子体積と Co_I と Co_II の励起エネルギーの関係を明らかにした。また、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ と $\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Rh}$ と Ir) で現れた磁性状態の磁氣的振る舞いの違いを明らかにした。

5.2 実験結果

5.2.1 格子定数

作製したすべての試料において、X線回折曲線は菱面体 $R\bar{3}c$ (A167) を仮定して解析することができた。図 5.3(a)–5.3(c) は、 $\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Rh}$ と Ir) の格子定数 a と α 、格子体積 V の組成依存性をそれぞれ示す。すべての組成について、格子定数と格子体積は置換量 x に対して線形に変化した。

5.2.2 強磁場中における磁化

4.2 K における 67 T までの磁化曲線と磁場微分 $dM/d(\mu_0 H)$ を図 5.4, 5.5, 5.6, 5.7 に示す。第 3 章で述べたように、 LaCoO_3 は $\mu_0 H_c = 60$ T 付近において、ヒステリシス幅 ~ 6 T の磁気転移を示す [25]。M = Al の場合、 $\mu_0 H_c$ は x とともに増加し、 $x \geq 0.01$ では 67 T 以下の磁場では磁気転移を観測できなくなった。一方、M = Ga の場合、 $\mu_0 H_c$ はほぼ変化しなかった。しかし、転移は x とともにブロードになりヒステリシス幅は減少した。転移磁場以下の磁化の大きさと、転移における磁化の増分 (ΔM_c) は、M = Al と Ga 場合のどちらもあまり変化しなかった。対照的に、M = Rh と Ir の場合、 x とともに $\mu_0 H_c$ は顕著に減少し、磁気転移は非常にブロードになった。転移磁場の上と下の両方において磁化は増加し、転移は不明瞭になった。

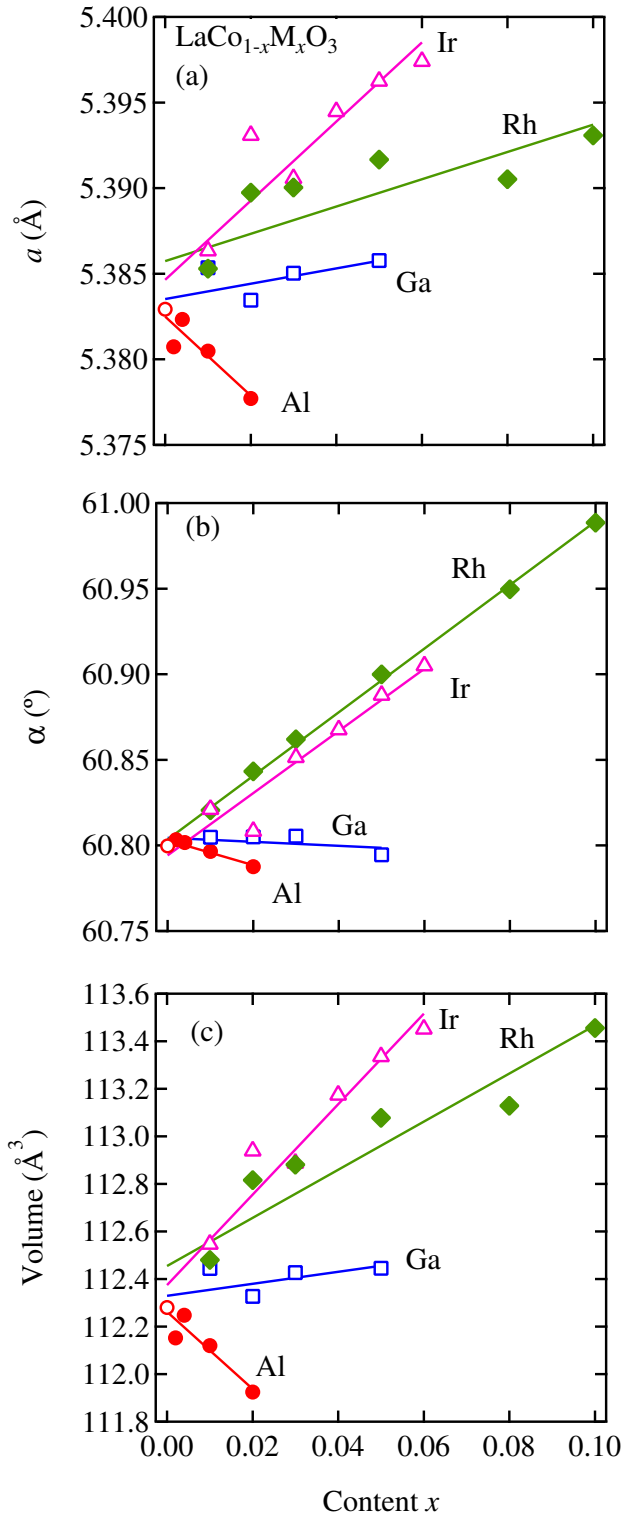


Fig. 5.3: (Color online) Composition dependences of (a) the lattice constant a , (b) the rhombohedral angle α , and (c) the volume V for the $R\bar{3}c$ unit cell of $\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($M = \text{Al, Ga, Rh, and Ir}$).

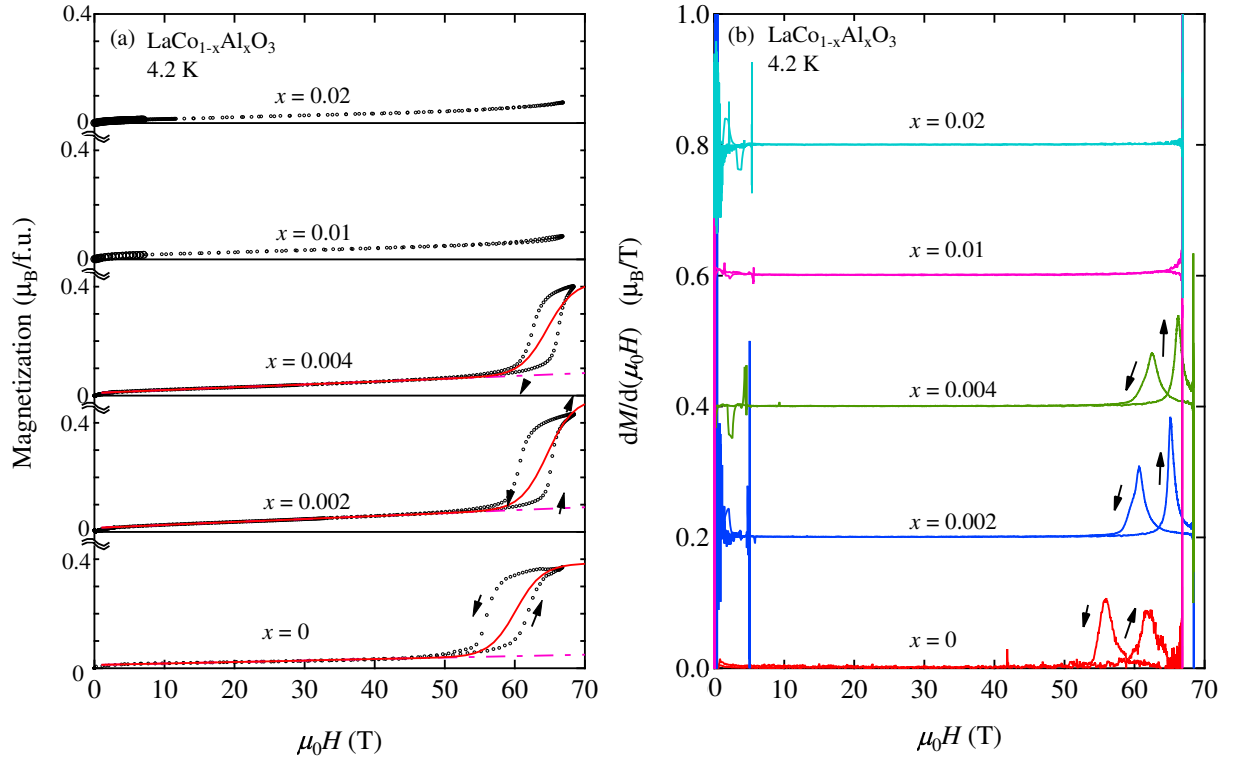


Figure 5.4: (a) Field dependence of the magnetization per chemical formula unit of $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ at 4.2 K and (b) the derivative $dM/d(\mu_0 H)$. The solid lines in (a) represent the fitted magnetization (see text).

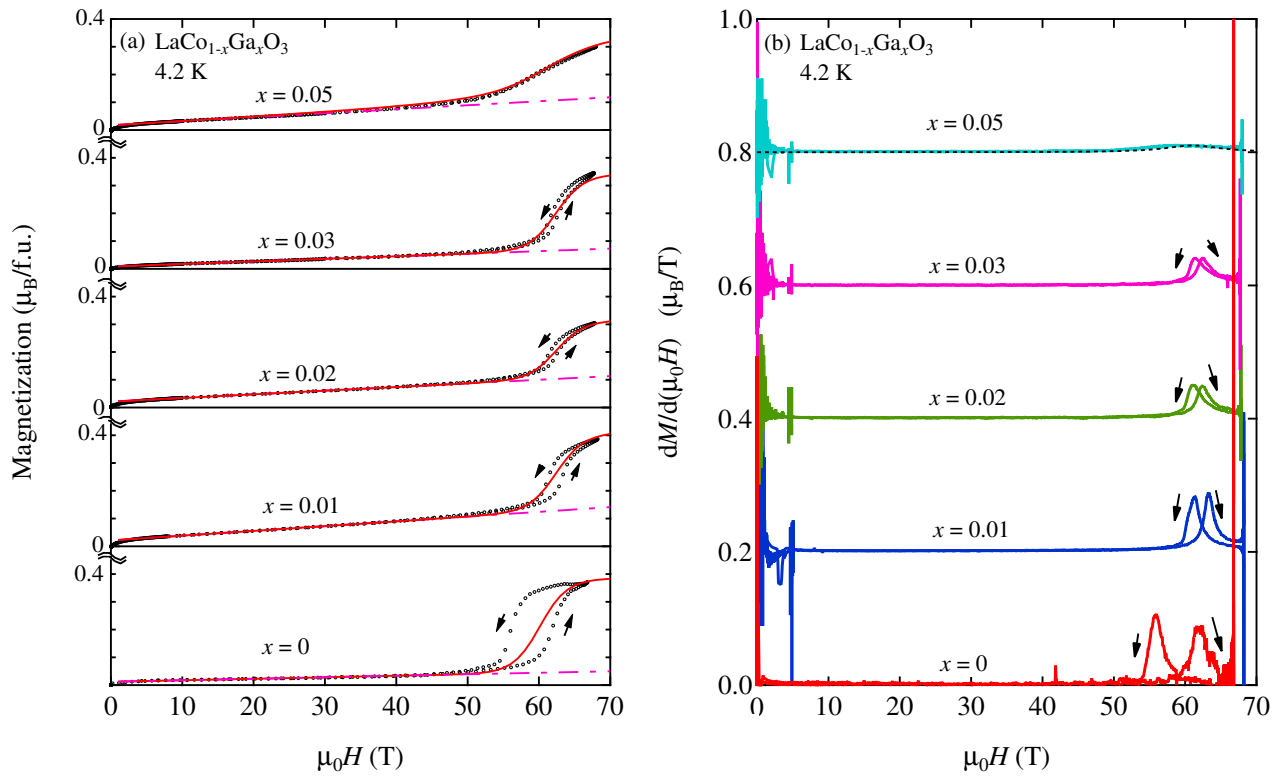


Fig 5.5: (a) Field dependence of the magnetization per chemical formula unit of $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ at 4.2 K and (b) the derivative $dM/d(\mu_0 H)$. The solid lines in (a) represent the fitted magnetization (see text).

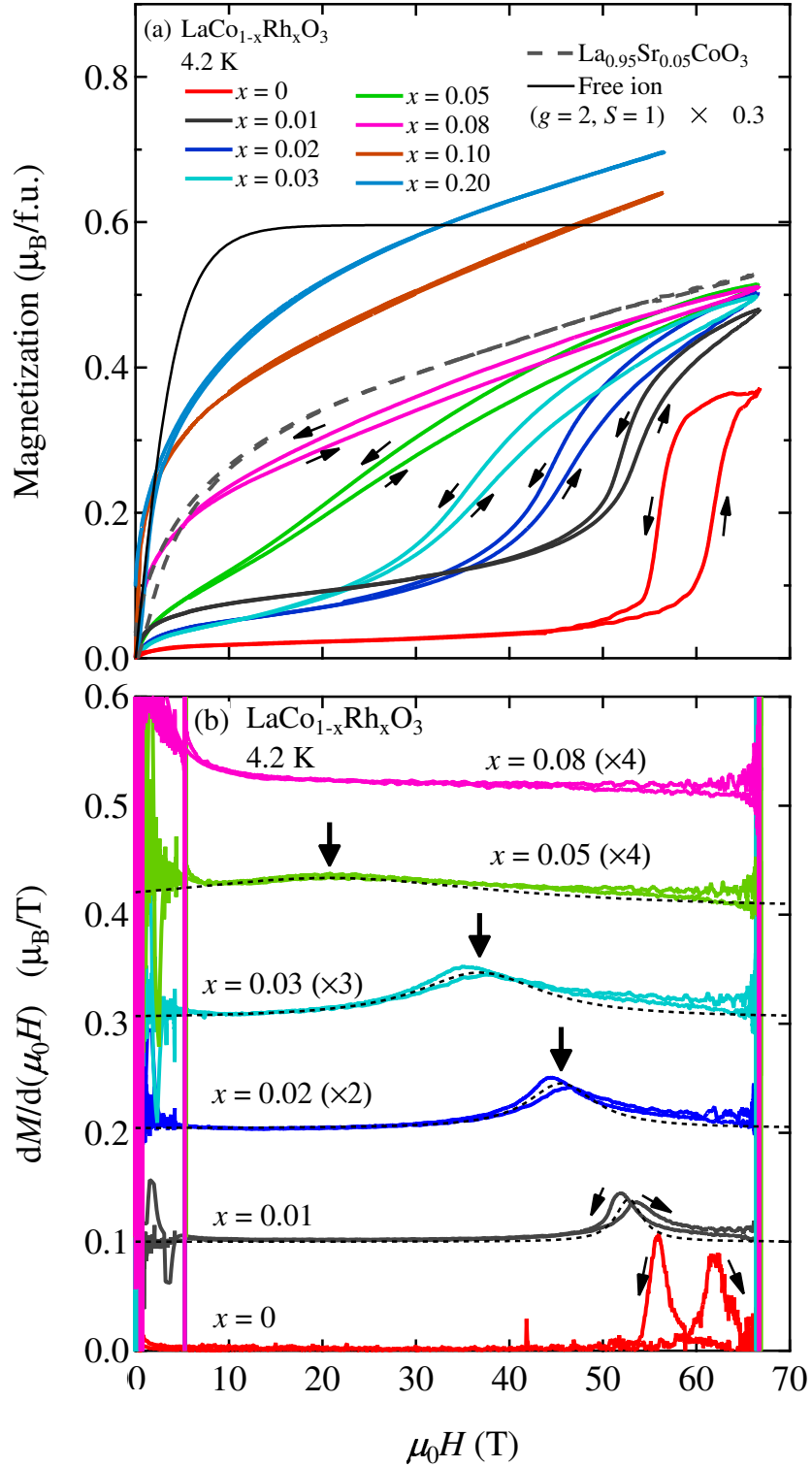
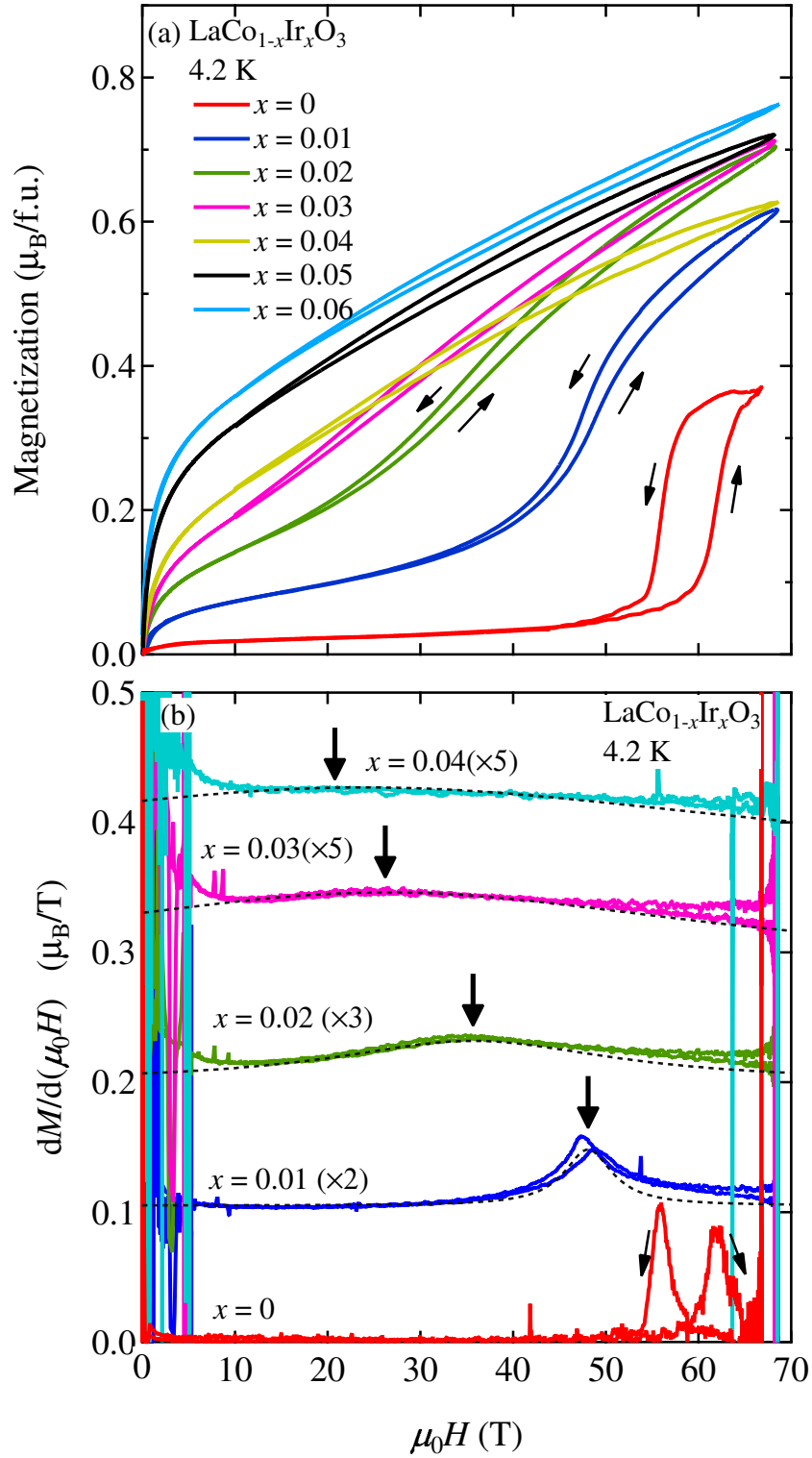


Figure 5.6: (a) Field dependence of the magnetization per chemical formula unit of $\text{LaCo}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ at 4.2 K and (b) the derivative $dM/d(\mu_0H)$. The magnetization of $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CoO}_3$ is shown for comparison [26]. The dotted-lines in (b) represent fitted Lorentzian curves for $dM/d(\mu_0H)$ (see text).



⊠ 5.7: (a) Field dependence of the magnetization per chemical formula unit of $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_3$ at 4.2 K and (b) the derivative $dM/d(\mu_0H)$. The dotted-lines in (b) represent fitted Lorentzian curves for $dM/d(\mu_0H)$ (see text).

5.3 解析

詳細な解析を進める前に， LaCoO_3 と $\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($M = \text{Al, Ga, Rh, Ir}$) の磁化の解析の概要を述べる． LaCoO_3 では，二種類の Co 種， Co_I と Co_II がある．どちらも基底状態は非磁性で， Co_I は $g_\text{I} = 3.35$ ， $\Delta_\text{I} \sim 140$ K， Co_II は $g_\text{II} = 2.0$ ， $\Delta_\text{II} \sim 220$ K である [25]．ここで， g と Δ は g 因子と励起エネルギーである．第 3 章の図 3.4 に示すように Co_I は， $S = 1$ がゼーマン分裂し， $m = 1$ の励起状態が基底状態の $S = 0$ の状態と $\mu_0 H = 60$ T でクロスオーバーを起こす．その結果，磁気転移を生じる． Co_II の励起エネルギーは十分に大きいため，今回の測定磁場では磁気転移を生じない．従って，4.2 K の磁化に寄与しているのは， Co_I だけである． $M = \text{Al}$ と Ga の磁気転移は LaCoO_3 と同様に， Co_I の磁化で説明することができそうである．一方， $M = \text{Rh}$ と Ir の磁化は，転移磁場以下においても置換とともに増加したため， $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ と同じように， Co_I でも Co_III でもない基底状態が磁性状態である Co_III が形成されていると考えられる [26]．しかし， $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ のときに Co_III と呼んだものと同じ特性を示すとは限らないので，それについては後で議論する．

5.3.1 4.2 K における $\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ の強磁場磁化

$M = \text{Al}$ と Ga

Co_I の磁場 H 中の磁気量子数 m におけるエネルギーは以下の式であらわされる．

$$E_\text{I}(x, m) = \Delta_\text{I}(x) - g_\text{I}\mu_\text{B}mH, \quad (5.1)$$

ここで， $\Delta_\text{I}(x)$ は $H = 0$ における励起エネルギーである．また，励起状態間の相互作用は取り入れていない．磁気量子数 m で指定される状態の割合は，

$$X_\text{I}(x, m) = p_\text{I}(x)\eta_\text{I} \exp\{-E_\text{I}(x, m)/k_\text{B}T\}/Z_\text{I}, \quad (5.2)$$

$$Z_\text{I} = 1 + \eta_\text{I} \sum_{m=-S_\text{I}}^{S_\text{I}} \exp\{-E_\text{I}(x, m)/k_\text{B}T\}, \quad (5.3)$$

となる．ここで， $p_I(x)$ は Co 全体からみた Co_I の割合である．また， η_I は励起状態の軌道縮退である．これより， Co_I の磁化 $M_I(x)$ は，

$$M_I(x) = g_I \mu_B \sum_{m=-S_I}^{S_I} m X_I(x, m). \quad (5.4)$$

となる．ここで， $S_I = 1$, $g_I = 3.35$, $\eta_I = 1$ と仮定した．

磁化は不純物による磁化 $M_{\text{imp}} = \mu_0 \chi_{\text{imp}} H$ が重畳しているとして解析する．可変パラメータは $\Delta_I(x)$, $p_I(x)$, と χ_{imp} である． $\Delta_{II}(x)$ も可変パラメータであるが，5.3.2 に示すように磁化の温度依存の解析のときに決定する．図 5.4 と 5.5 に示すように Al と Ga で置換した試料の磁化曲線は，実験結果をよく再現している．ただし，磁化の立ち上がりの鋭さやヒステリシスは， Co_I の励起状態間の相互作用を取り入れていないため再現できていない．計算結果の磁気転移の幅は，温度の効果による．Ga 置換試料の $x = 0.05$ では，磁気転移が温度の幅よりブロードになっていたため， Δ_I に 10 K 程度の幅を仮定した． Δ_I の幅については，M = Rh と Ir の解析の時に詳しく述べる．解析の結果得られたパラメータ $\Delta_I(x)$ と $p_I(x)$ を図 5.8(a) と 5.8(b) に示す． Δ_I は，M = Al のときに x とともに増加した．しかし，M = Ga ではほとんど変化しなかった．割合 $p_I(x)$ は x に対してあまり影響を受けなかった．

M = Rh と Ir

まず， Co_I で磁化を解析する．図 5.6 と 5.7 に示したように，磁気転移は x とともにブロードになった．これは， $\Delta_I(x)$ が分布していることを示している．この分布を以下に示す $\Delta_I > 0$ の範囲でのローレンツ関数で近似した．

$$f(x, \Delta_I) = a(x) \left[\frac{2}{\pi} \frac{w^2(x)}{[\Delta_I - \Delta_I^0(x)]^2 + w^2(x)} \right], \quad (5.5)$$

これより， Co_I の割合は，

$$p_I(x) = \int_0^\infty f(x, \Delta_I) d\Delta_I. \quad (5.6)$$

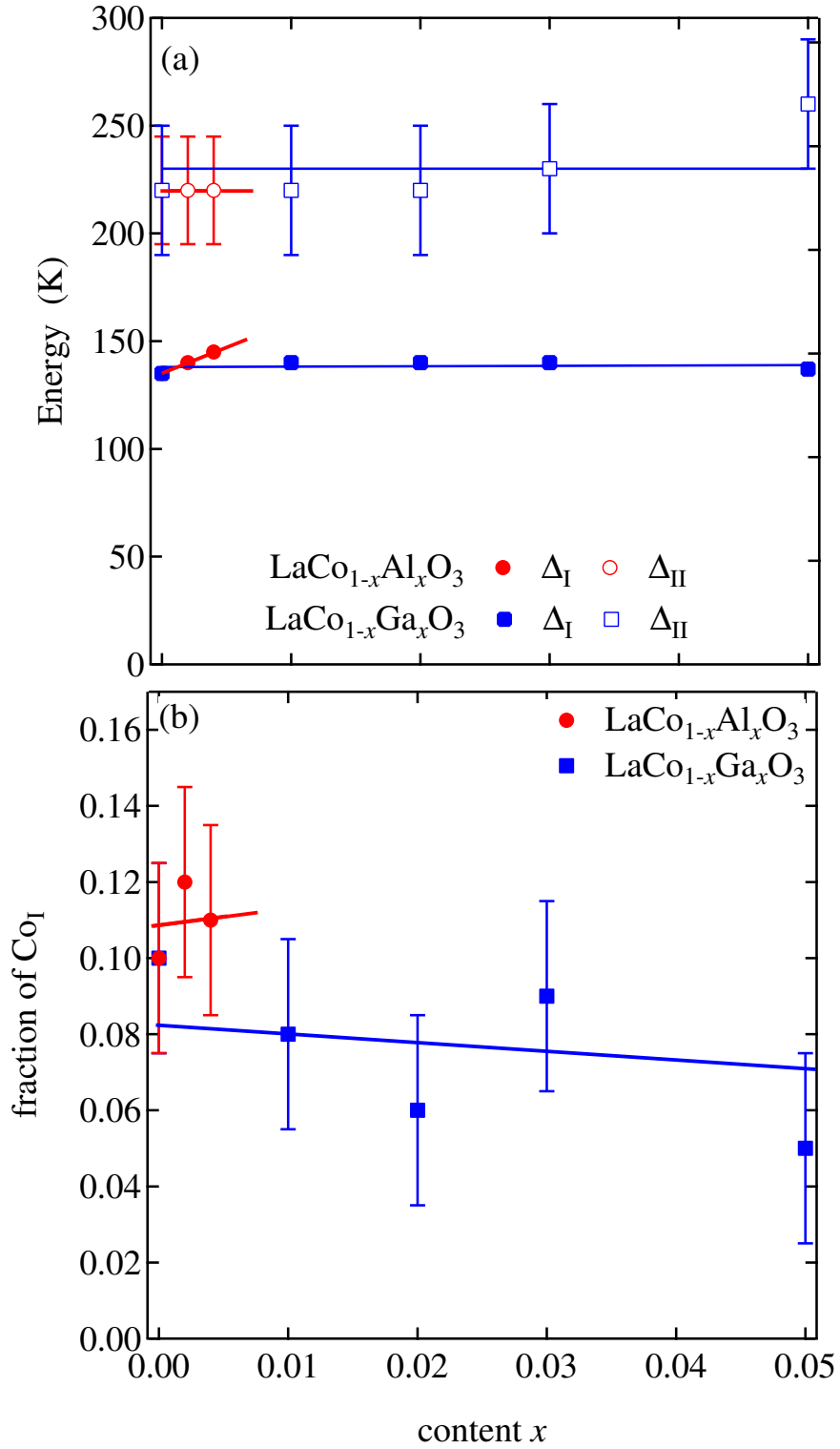


Figure 5.8: x dependences of (a) the energies Δ_{I} and Δ_{II} , and (b) the fraction p_{I} for $\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Al}$ and Ga).

となる． $\Delta_I^0(x)$ と $w(x)$ は，図 5.6(b) と 5.7(b) の $dM/d(\mu_0 H)$ から得た．磁気転移においてヒステリシスがみられる組成では，磁場上昇時と下降時の平均を再現するパラメータとした． $\Delta_I^0(x)$ と $w(x)$ の x 依存を図 5.9 に示す． $\Delta_I^0(x)$ は x の増加とともに減少し， $w(x)$ は増加した．

磁気転移は， $\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ の $\text{M} = \text{Rh}$ ($x \geq 0.1$) と $\text{M} = \text{Ir}$ ($x \geq 0.06$) において観測されなくなる．よって， Co_I は，これらの組成において存在しない．一方で，4.2 K における磁化は大きくなっている．磁性状態を基底とする Co が現れたと考えられる．これを Co_{III} とする．ここで， $\text{LaCo}_{0.9}\text{Rh}_{0.1}\text{O}_3$ とフリーイオン ($g = 2, S = 1$) の磁化の比較を図 5.6(a) に示す．図の中では，フリーイオンの磁化は 0.3 倍してある． $\text{LaCo}_{0.9}\text{Rh}_{0.1}\text{O}_3$ の磁化は，フリーイオンのそれよりもかなり小さい．また，磁化の磁場依存性は両者で大きく異なり， $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CoO}_3$ のように，スピングラス的な振る舞いを示す．一般に， Co_{III} の磁化は置換元素 M やその組成 x に依存する．しかし，図 5.6(a) と 5.7(a) をみると，転移磁場以下の磁化は， M や x によらず $\text{LaCo}_{0.9}\text{Rh}_{0.1}\text{O}_3$ の磁化曲線の定数倍として表すことができそうである．従って， $\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Rh}$ と Ir) 中の Co_{III} の磁化は， $\text{LaCo}_{0.9}\text{Rh}_{0.1}\text{O}_3$ の磁化の定数倍で表すこととする．即ち， Co_{III} の磁化は， M と x に依存しないと仮定し，式で表すと以下のようなになる．

$$M_{\text{III}}(x, T) = p_{\text{III}}(x) \times M_{\text{III}}^0(T), \quad (5.7)$$

ここで， $M_{\text{III}}^0(T)$ は $\text{M} = \text{Rh}$, $x = 0.1$ のときの磁化を表す． Co_{III} の割合である $p_{\text{III}}(x)$ は， $\text{M} = \text{Rh}$ において $p_{\text{III}}(0.1) = 1$ である．これより，4.2 K における磁化は，

$$M(x, T) = M_I(x, T) + M_{\text{III}}(x, T). \quad (5.8)$$

となる．図 5.10 と 5.11 に示すように，4.2 K における Rh と Ir 置換の試料の磁化は，上記の仮定でよく再現していることがわかる．解析より得られた割合 $p_I(x)$ と $p_{\text{III}}(x)$ は図 5.12 に示してある．残りの割合である $p_{\text{II}}(x)$ は， $p_{\text{II}}(x) = 1 - p_I(x) - p_{\text{III}}(x)$ の関係より求めた．

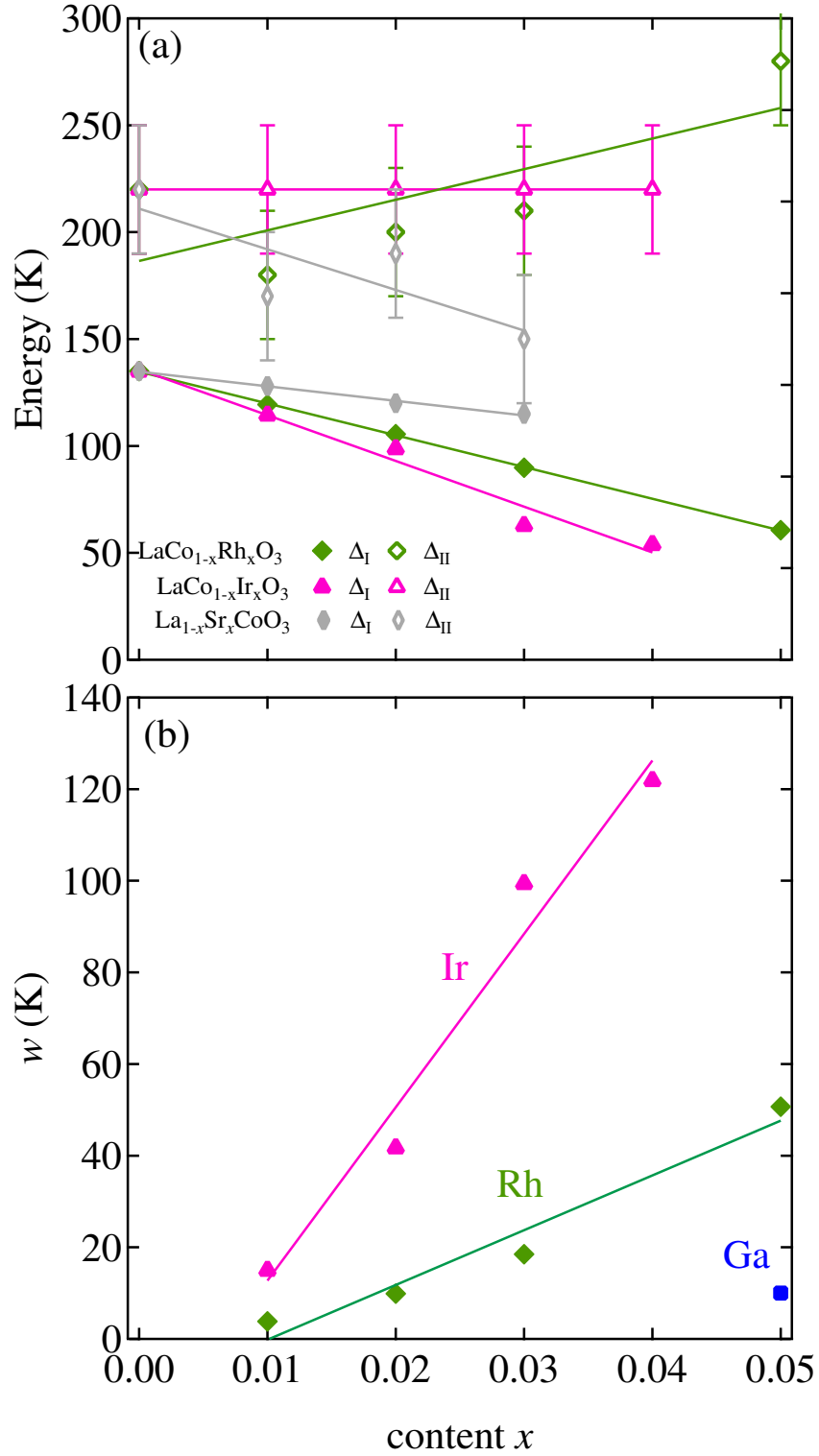


Figure 5.9: x dependences of (a) the energies Δ_I^0 and Δ_{II} , and (b) the width w for $\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($M = \text{Rh}$ and Ir). The energies for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ are shown in (a) for comparison [26].

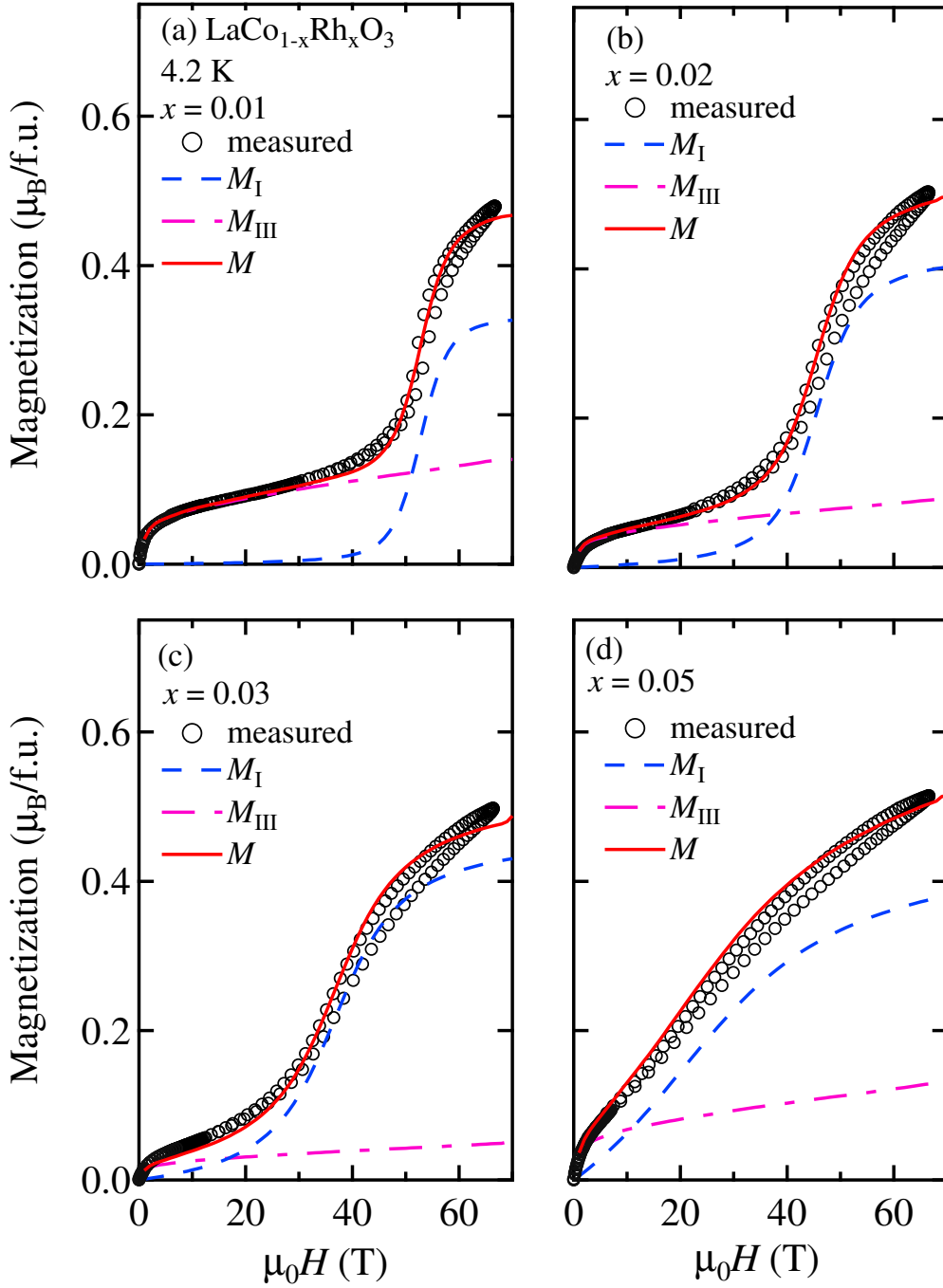
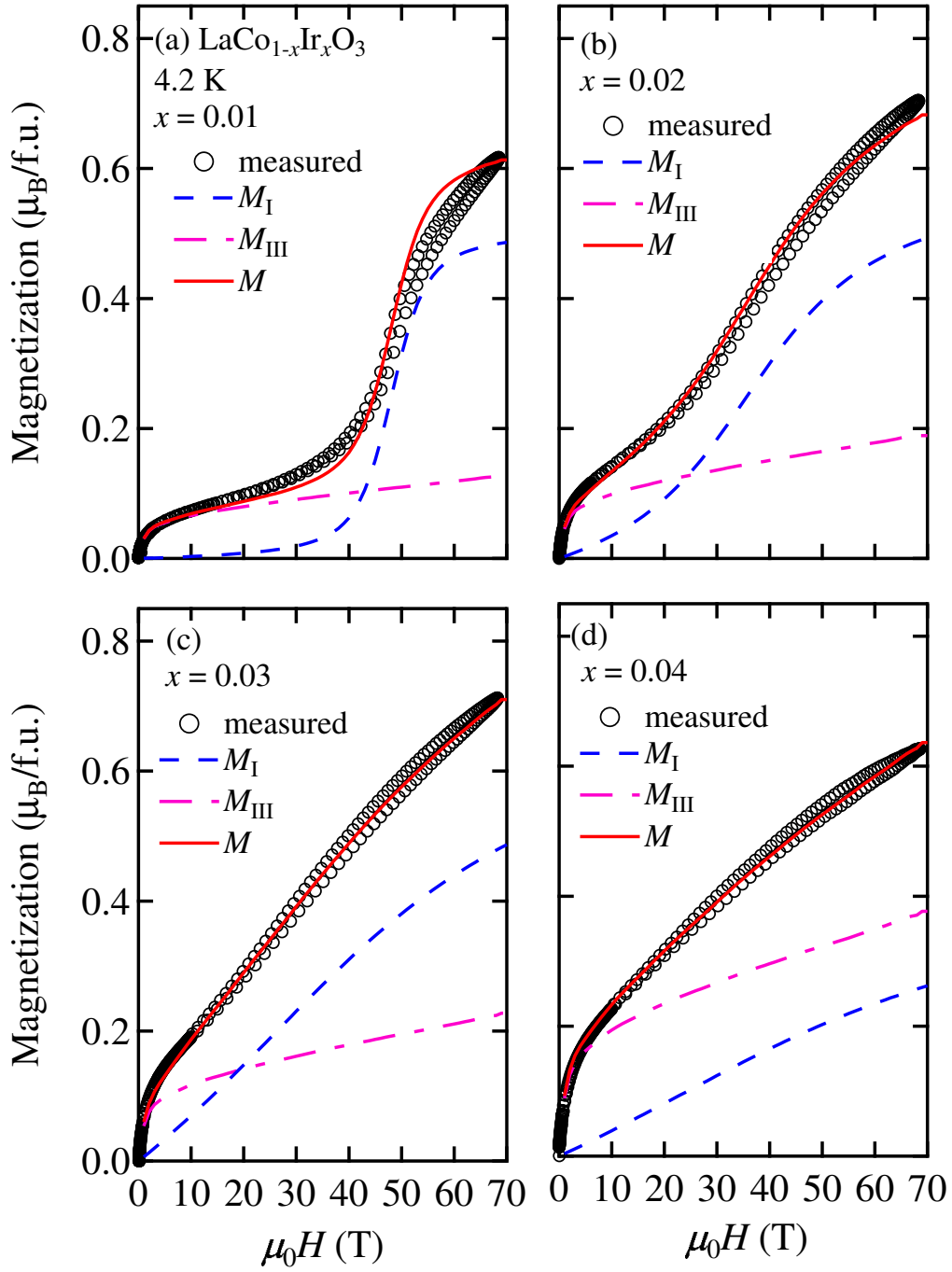
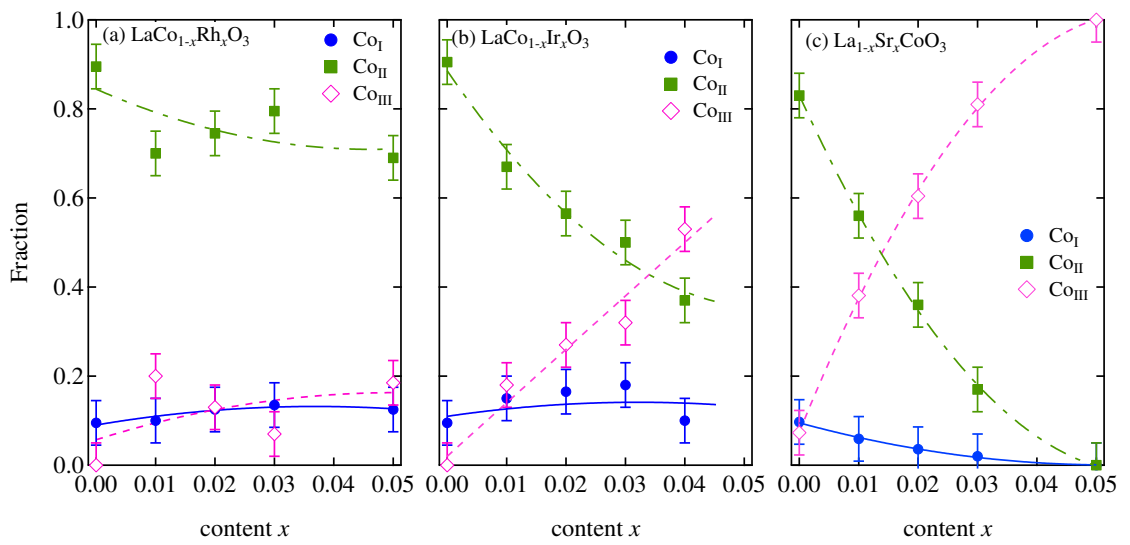


Fig. 5.10: Field dependences of the magnetization at 4.2 K for $\text{LaCo}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ with (a) $x = 0.01$, (b) $x = 0.02$, (c) $x = 0.03$, and (d) $x = 0.05$. The solid lines represent the calculated total magnetization. The broken and dash-dotted lines represent the magnetizations of Co_I and Co_{III} , respectively.



⊠ 5.11: Field dependences of the magnetization at 4.2 K for $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_3$ with (a) $x = 0.01$, (b) $x = 0.02$, (c) $x = 0.03$, and (d) $x = 0.04$. The solid lines represent the calculated total magnetization. The broken and dash-dotted lines represent the magnetizations of Co_I and Co_{III} , respectively.



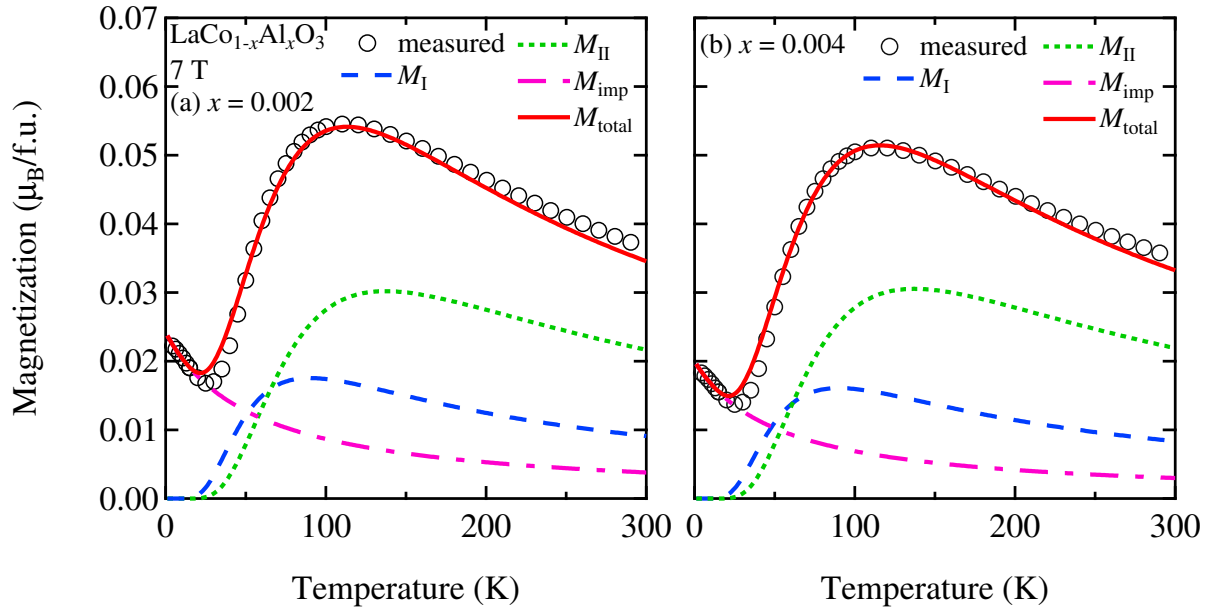
⊠ 5.12: x dependence of the fractions p_I , p_{II} , and p_{III} for LaCo_{1-x}M_xO₃: (a) M = Rh and (b) M = Ir. The fractions for La_{1-x}Sr_xCoO₃ are shown in (c) for comparison [26].

5.3.2 $\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ の磁化の温度依存

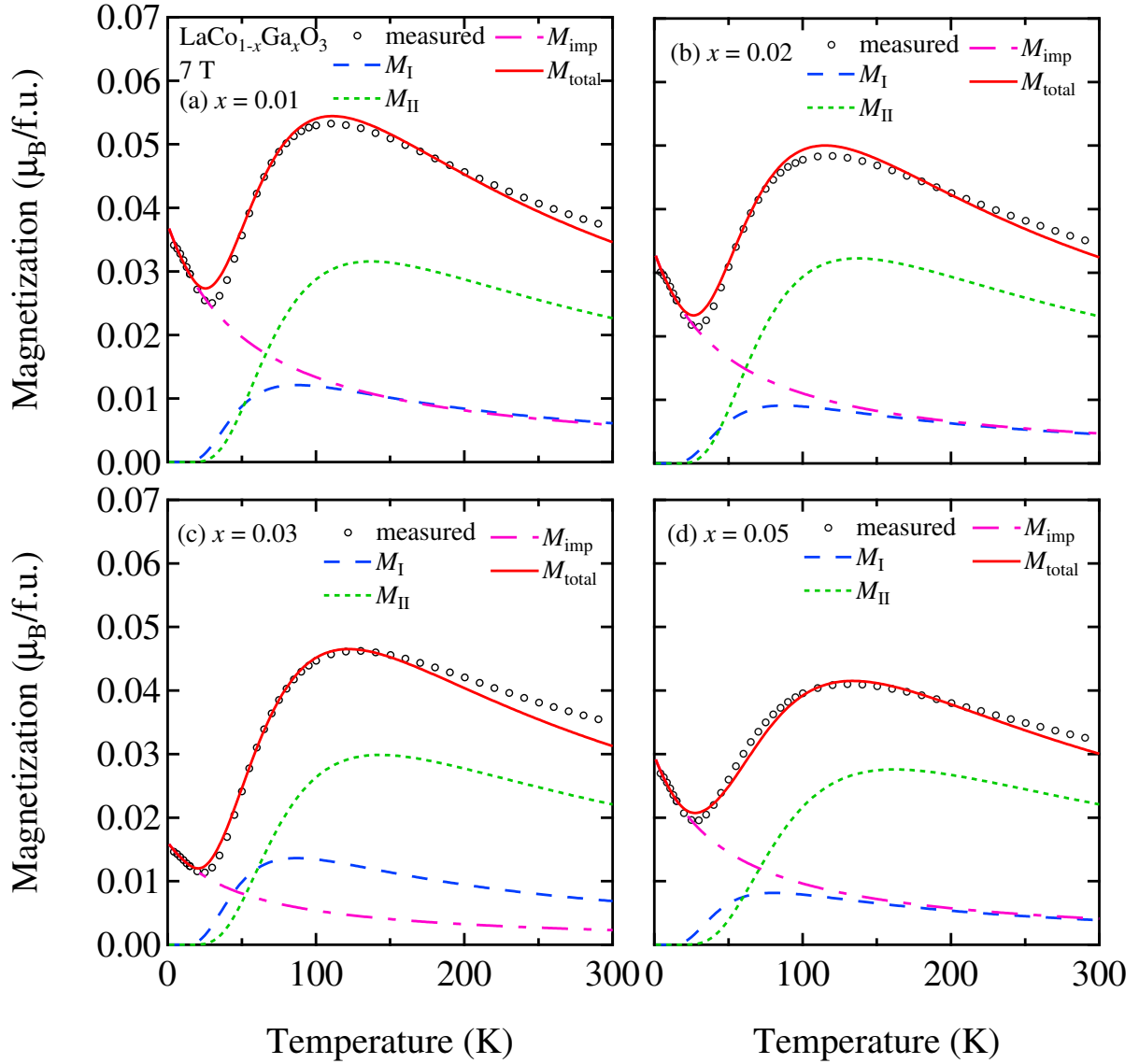
続いて磁化の温度依存の解析を行う。Co_Iの磁化の温度依存 $M_I(x, T)$ は、式(5.1)–(5.6)より計算する。ただし、 $p_I(x)$ と $\Delta_I(x)$ は4.2 Kの磁化曲線の解析結果より得られた値をそのまま使用する。Co_{II}の磁化の温度依存 $M_{II}(x, T)$ も同様に計算する。パラメータは、 $S_{II} = 1$, $g_{II} = 2$, $\eta_{II} = 1$ [25] と固定し、 $\Delta_{II}(x)$ のみを可変パラメータとした。

AlとGa置換の試料では、 M_I と M_{II} に加えて、不純物による磁化 $M_{\text{imp}}(T)$ をキュリーワイスに従うとして仮定して [22] 重畳した。図5.13と5.14に示すように、 $\Delta_{II}(x)$ を適切に調整することによって磁化の温度依存はよく再現することができた。図5.8(a)に $\Delta_{II}(x)$ を示す。図からわかるように、 $\Delta_{II}(x)$ はあまり x に依存しなかった。

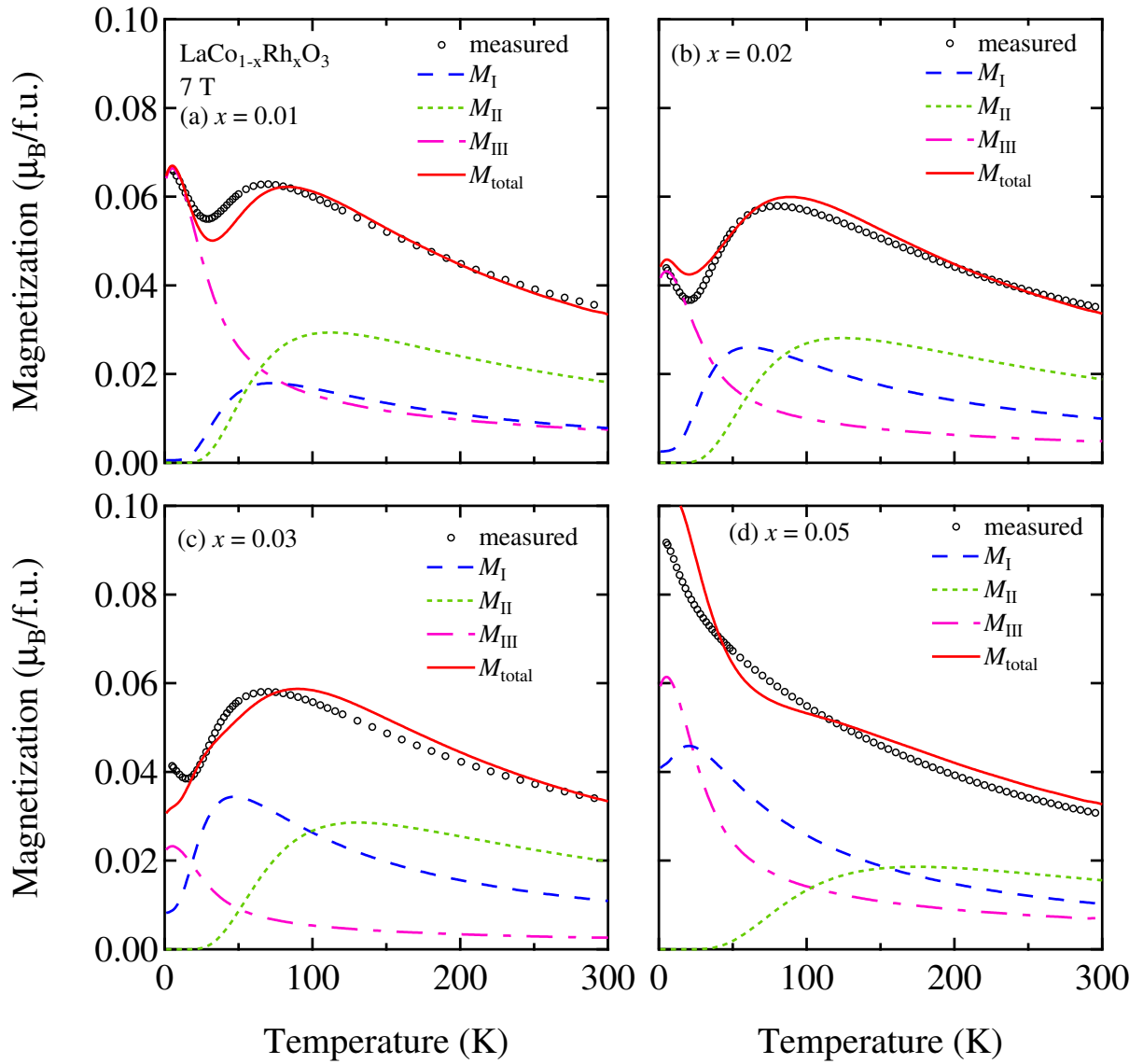
RhとIr置換の試料の磁化の温度依存を $M_I(x, T)$, $M_{II}(x, T)$, $M_{III}(x, T)$ により計算する。 $p_I(x)$, $p_{II}(x)$, $p_{III}(x)$ は、4.2 Kにおける磁化曲線の解析で求めた値を用いた。 $M_I(x, T)$ と $M_{II}(x, T)$ は $M = \text{Al}$ と Ga と同様に計算する。 $M_{III}(x, T)$ は、式(5.7)の仮定に従った。計算結果は、図5.15と5.16に示すように磁化の温度依存の傾向を再現することができた。 $\Delta_{II}(x)$ は、図5.9(a)に示すようにほとんど x に依存しなかった。



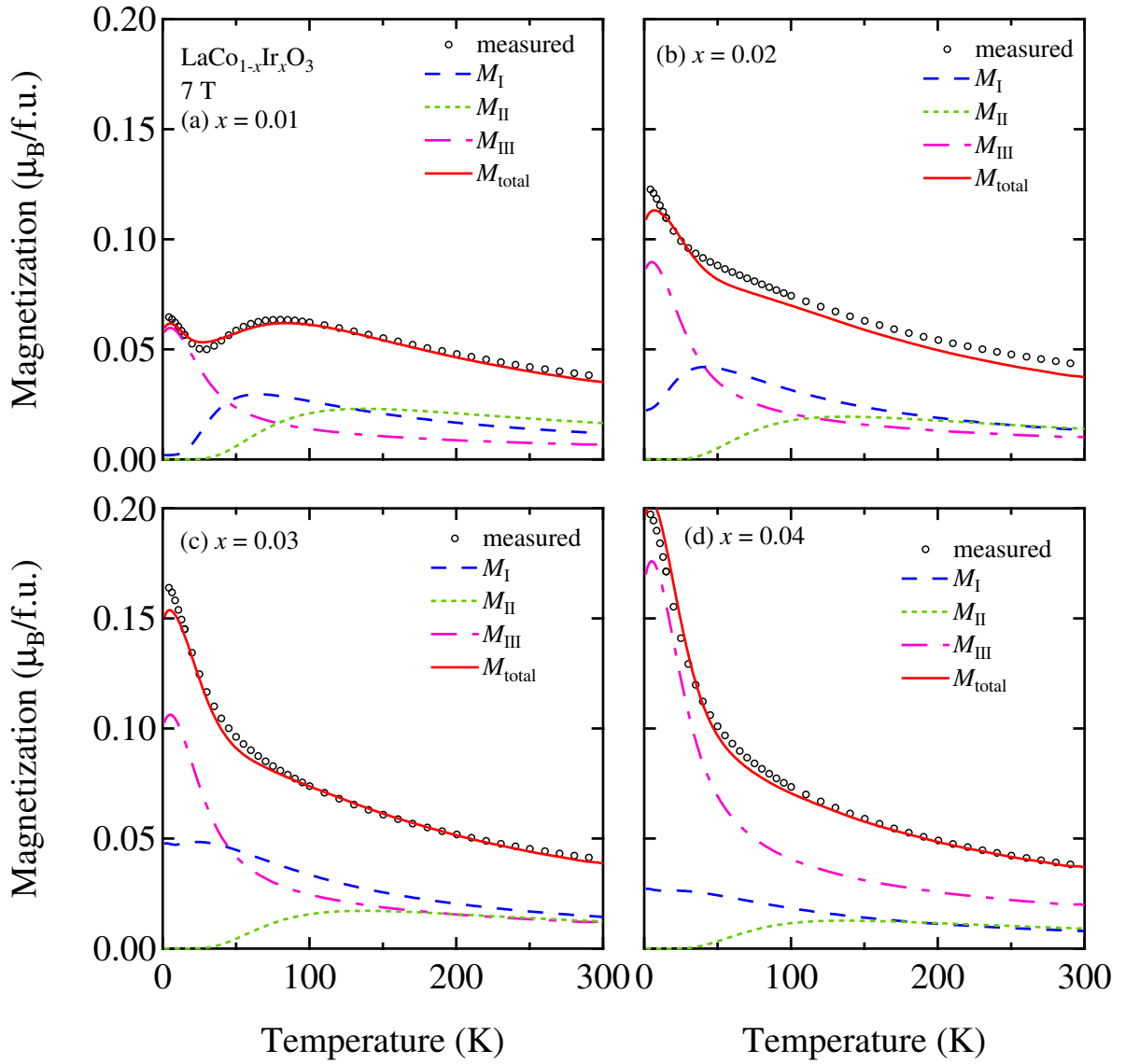
⊠ 5.13: Temperature dependences of the magnetization at 7 T for $\text{LaCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ with (a) $x = 0.002$ and (b) $x = 0.004$. Solid lines represent the calculated total magnetization with the fitted parameter $\Delta_{\text{II}}(x)$. The broken, dotted, and dash-dotted lines represent the magnetizations of Co_{I} , Co_{II} , and M_{imp} , respectively.



⊠ 5.14: Temperature dependences of the magnetization at 7 T for $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ with (a) $x = 0.01$, (b) $x = 0.02$, (c) $x = 0.03$, and (d) $x = 0.05$. Solid lines represent the calculated total magnetization with the fitted parameter $\Delta_{II}(x)$. The broken, dotted, and dash-dotted lines represent the magnetizations of Co_I , Co_{II} , and M_{imp} , respectively.



5.15: (Color online) Temperature dependences of the magnetization at 7 T for $\text{LaCo}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ with (a) $x = 0.01$, (b) $x = 0.02$, (c) $x = 0.03$, and (d) $x = 0.05$. Solid lines represent the calculated total magnetization with the fitted parameter $\Delta_{\text{II}}(x)$. The broken, dotted, and dash-dotted lines represent the magnetizations of Co_I , Co_{II} , and Co_{III} , respectively.



5.16: (Color online) Temperature dependences of the magnetization at 7 T for $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_3$ with (a) $x = 0.01$, (b) $x = 0.02$, (c) $x = 0.03$, and (d) $x = 0.04$. Solid lines represent the calculated total magnetization with the fitted parameter $\Delta_{\text{II}}(x)$. The broken, dotted, and dash-dotted lines represent the magnetizations of Co_{I} , Co_{II} , and Co_{III} , respectively.

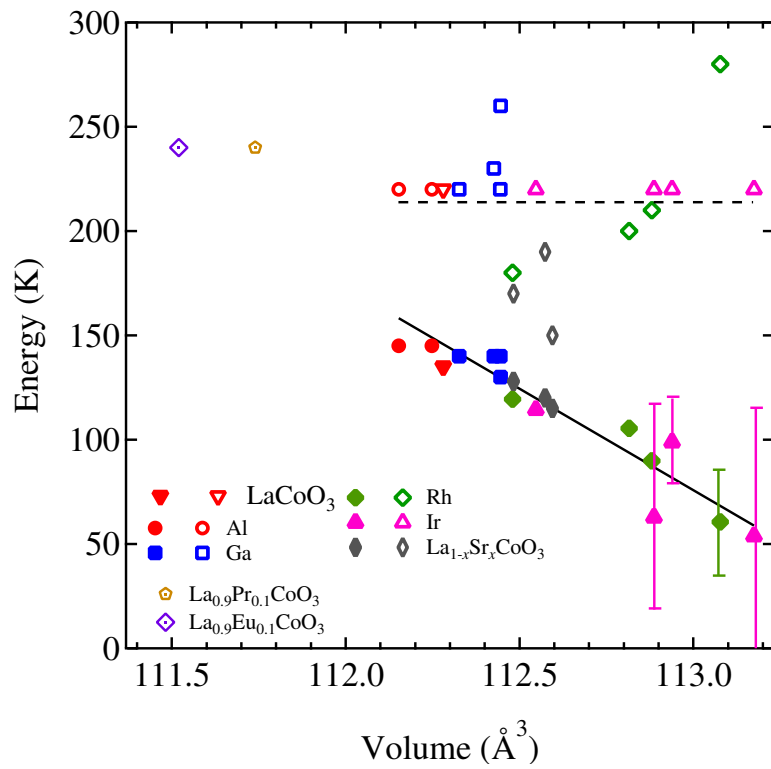
5.4 考察

5.4.1 Δ_I と Δ_{II} の格子体積依存

Co を置換した $\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Rh}, \text{Ir}$) では, Δ_I が $M = \text{Al}$ で僅かに増加し, $M = \text{Ga}$ はほぼ変化せず, $M = \text{Rh}$ と Ir では大きく減少する結果が得られた. 格子体積と Δ_I と Δ_{II} の関係を図 5.17 に示す. 図には, 第 4 章の $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の結果も示す. 図の $M = \text{Rh}$ と Ir にある縦線は, 磁気転移の幅を示している. また, Kobayashi らによる $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$ の研究 [61] と, Baier らによる $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ の研究 [62] の結果も示す. 彼らは, 磁化を 1 種類の Co イオンを基に解析して励起エネルギーを得ている. 図から明らかのように, Δ_I は格子体積が増加すると減少した. これは, Co_I の磁気励起状態が格子膨張により安定化することを示している. 格子膨張により結晶場が弱まり, 高スピン状態が相対的に安定化したためと考えることができる. 他の原因として, 以下の提案がある. Kyômen らは, $\text{LaCo}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ において磁性状態の Co^{3+} が安定するのは, Rh-O の強い共有結合が, その隣の Co-O の共有結合を弱め, 高スピン状態を安定にするためと提案した [19]. Knížek らは Rh 置換により, 局所的に弾性エネルギーが増加し, それを緩和するために Rh の隣にある Co イオンは低スピン状態が, さらにその影響で次近接の Co イオンは高スピン状態が安定化されると提案した [63]. これらの提案の置換による効果は局所的であり, $\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($M = \text{Rh}$ と Ir) の磁気転移の幅の起源となっている可能性がある. 一方, Δ_{II} は格子体積にほぼ依存しなかった.

5.4.2 Co_{III} の磁性状態

$\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($M = \text{Rh}$ と Ir) の磁化には, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ と同じように磁性状態を基底とする Co_{III} が現れた. しかし, Co_{III} が形成されるメカニズムと Co_{III} 間の磁氣的相互作用は $\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($M = \text{Rh}$ と Ir) と $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の場合で異なるように思われる. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の場合には, 前章で述べたように La^{3+} を Sr^{2+} で置換すると一つのホールが導入されスピンポーラロンを形成する. 一つのスピンポーラロンには, 約 30 個の Co_{III} が強磁性相互作用で結びついている. スピンポーラロンに含まれない Co イオンは, Co_I と Co_{II}



⊠ 5.17: Lattice volume dependences of the excitation energies Δ_I (full symbols) and Δ_{II} (open symbols).

にとどまる．このとき， Δ_I と Δ_{II} はあまり影響を受けていない．一方で， $\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Rh}$ と Ir)では， Δ_I が大きく減少し，分布を示した．置換量が十分に少ない $x \leq 0.02$ において，割合 p_{III} の増加と Δ_I の減少は，それぞれ独立に求めることができる．この領域での p_{III} の増加は，だいたい2個の $\text{Co}_{III}/\text{Rh}$ ，12個の $\text{Co}_{III}/\text{Ir}$ であった．これは， $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の場合の ~ 30 個の $\text{Co}_{III}/\text{Sr}$ にくらべて小さい．一方，置換量が多い領域では， Δ_I がほぼ0になった Co_I と Co_{III} の区別ができない． $\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Rh}$ と Ir)では， Co_I が励起エネルギー Δ_I を失って Co_{III} へと変化していると思われる．

続いて， Co_{III} 間の相互作用について考察する．以後， $\text{LaCo}_{0.9}\text{Rh}_{0.1}\text{O}_3$ ， $\text{LaCo}_{0.94}\text{Ir}_{0.06}\text{O}_3$ ， $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CoO}_3$ をそれぞれ $\text{Co}(\text{Rh}_{0.1})$ ， $\text{Co}(\text{Ir}_{0.06})$ ， $\text{La}(\text{Sr}_{0.05})$ と記載する．これらの組成でスピン転移は生じない．図5.6に示すように，これらの組成の4.2 Kにおける磁化は，磁化の大きさは異なるが同じような振る舞いをしている． $\text{Co}(\text{Rh}_{0.1})$ と $\text{Co}(\text{Ir}_{0.06})$ の Co_{III} の磁化も， $\text{La}(\text{Sr}_{0.05})$ と同じようにスピングラス状態にあると考えられる．続いて，これらの組成の磁化の温度依存性について考察する．図5.18に $\text{Co}(\text{Rh}_{0.1})$ ， $\text{Co}(\text{Ir}_{0.06})$ ， $\text{La}(\text{Sr}_{0.05})$ の7 Tにおける磁化と逆帯磁率の温度依存性を示す．図には， $g=2$ と $g=3.35$ のフリーイオンの計算結果も示してある．まず，図5.18(a)に示すように， $\text{Co}(\text{Rh}_{0.1})$ と $\text{Co}(\text{Ir}_{0.06})$ はほぼ同じ温度依存性を示した．どちらも，磁化の大きさは違うがフリーイオンのように，温度上昇とともに磁化が急激に減少した．一方， $\text{La}(\text{Sr}_{0.05})$ は， $\text{Co}(\text{Rh}_{0.1})$ と $\text{Co}(\text{Ir}_{0.06})$ と異なり，低温での磁化の変化は小さい．しかし，150 K以上では，どれも磁化の値がほぼ同じになった．100 K以上において，キュリーワイス則 $\chi = C/(T - \theta_p)$ を仮定してフィッティングを行うと，Coあたりの有効ボーア磁子 p_{eff} は， $\text{Co}(\text{Rh}_{0.1})$ で2.99， $\text{Co}(\text{Ir}_{0.06})$ で2.93， $\text{La}(\text{Sr}_{0.05})$ で2.17を得た． $\text{Co}(\text{Rh}_{0.1})$ と $\text{Co}(\text{Ir}_{0.06})$ の p_{eff} は， $g=2$ で $S=1$ のフリーイオンの値2.83と近い値である．キュリー温度 θ_p は， $\text{Co}(\text{Rh}_{0.1})$ で-92 K， $\text{Co}(\text{Ir}_{0.06})$ で-71 K， $\text{La}(\text{Sr}_{0.05})$ で31 Kを得た．これは， Co_{III} 間の平均的な磁気相互作用が， $\text{Co}(\text{Rh}_{0.1})$ と $\text{Co}(\text{Ir}_{0.06})$ では反強磁性的であり， $\text{La}(\text{Sr}_{0.05})$ では強磁性的であることを示している． $\text{Co}(\text{Rh}_{0.1})$ と $\text{Co}(\text{Ir}_{0.06})$ では，スピン間の相互作用は反強磁性的であるが，ランダムネスに起因して，Co全体で観ると僅かに磁気モーメントが残ったと考えられる．それゆえ，Asaiら [24] が報告した $\text{LaCo}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ の $0.23 \mu_B/\text{Co}$ の弱い強磁性 (図5.2) が観測されたと考えられる．

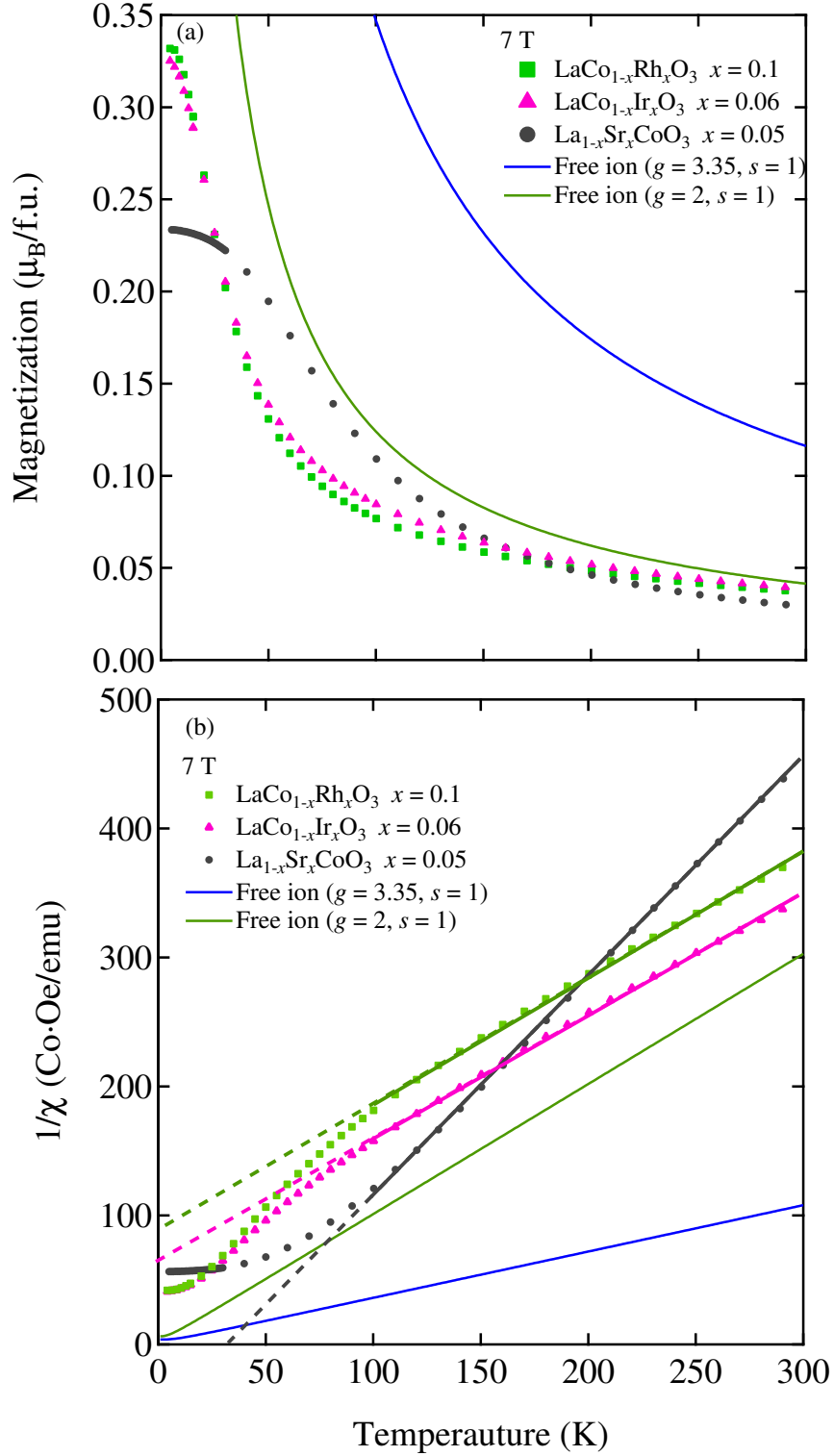


Fig. 5.18: (a) Temperature dependences of the magnetizations at 7 T for $\text{LaCo}_{0.9}\text{Rh}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{LaCo}_{0.94}\text{Ir}_{0.06}\text{O}_3$, and $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CoO}_3$. Solid lines represent the calculated magnetizations of the free ions with $g = 3.35, s = 1$ and $g = 2, s = 1$. (b) Temperature dependences of the inverse susceptibilities ($1/\chi$). The broken lines represent the fitted $1/\chi$ above 100 K.

5.5 結論

$\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ の磁化は, $M = \text{Al}$ と Ga の場合は Co_I と Co_II を, $M = \text{Rh}$ と Ir の場合は上記に加え Co_III を仮定して説明することができた. Co_I と Co_II は非磁性の低スピン状態を基底状態とし, Co_III は磁性状態を基底とする. $M = \text{Rh}$ と Ir の場合には, Δ_I は x とともに大幅に減少し, Co_I は Co_III へと変化していった. 格子体積と Co_I の励起エネルギーとは強い相関があり, 格子体積が増えると励起エネルギーは下がった. 一方, Co_II の励起エネルギーは, あまり格子体積に依存しなかった. Co_III 間の磁氣的相互作用は平均的に反強磁性的であり, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の強磁性的な場合と異なる. $M = \text{Rh}$ と Ir の Co_III の形成メカニズムとスピン状態は, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の場合と異なることを示している.

第6章 LaCoO_3 のスピンの状態の共存に関する考察

第3章の強磁場における磁化の研究から， LaCoO_3 では2種類のCoイオン (Co_I と Co_{II}) が共存していることがわかった [25]．2種類のCoイオンは非磁性の基底状態を持ち，異なる磁性励起状態を持つ．このモデルにより， LaCoO_3 の磁化は現象論的に説明することができた．この章ではなぜ Co_I と Co_{II} が共存するのかの考察を行う．

6.1 局所クラスタの可能性

まず， Co_I の割合が全体の8～15%とそれほど多くないことから，局所的に不均一になっている場所にあるCoイオンが，励起されやすくなっている可能性が考えられる．そのような局所的な場所として，以下の2つの候補がある．

1. 表面
2. 過剰にあるホールまたはエレクトロン周辺

1.2. とともに通常の試料では，8～15%も存在し得ないので，そのような場所を引き金としてクラスタをつくる可能性について検討する．

まず，1.の表面にあるCoイオンについて考察する．第3章に示した実験において，単結晶のインゴットを粉末にすると Co_I の数 p_I は0.08から0.14へと増加した．この原因として表面の割合が大きくなったためという可能性が考えられる．しかし，付録Bの粒径依存の研究から，粒径が小さくなる，つまり表面の割合が増えると， p_I はなだらかに減少した．また， Co_I と Co_{II} の励起エネルギーは粒径に大きく依存しなかった．表面の割合が多くなると， $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の場合と同じように磁性状態を基底とするCoイオンが増加

した．これは，表面に誘起される磁性が， $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ で生じる二重交換相互作用による強磁性と同じであると主張する Harada らの研究 [53] と一致する．単結晶のインゴットと粉末の p_{I} の差は，表面ではなく別の要因であると考えられる．以上の結果から， Co_{I} の磁性励起状態は表面に現れる磁性状態と関連がないと考えられる．

次に，2. の過剰にあるホールまたはエレクトロン周辺の Co イオンについて考察する．第 5 章において示した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の結果は La^{3+} を Sr^{2+} で置換しているため，ホールをドーピングしたことになる．解析結果でも示すように，ホールが導入されたことにより現れる磁性状態は， Co_{I} と Co_{II} とは独立に出現した．よって，ホール周辺の Co イオンが励起されやすくなり，ホールを中心に Co_{I} のクラスターを形成しているわけではない．一方，エレクトロンドーピングについては，なかなか試料の育成ができていなかったが，小山らによって $\text{LaCo}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}_3$ において実現できることが報告された [64]．その後，市川らによって強磁場磁化の測定がなされ， $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_3$ と同じような組成依存を示している [65]．以上述べたように，これまでのところ局所的に不均一になっている場所に Co_{I} が存在することを支持する積極的な実験結果は出ていない．

6.2 高スピン状態と中間スピン状態の共存

結晶構造としては一種類の Co サイトであるにもかかわらず，何故 LaCoO_3 では Co_{I} と Co_{II} が共存するのかを考察する．ESR で大きな g 因子として報告されている Co_{I} の励起状態は，高スピン状態由来の 3 重項だと考えられる [16, 17, 19]．しかし，以前述べたように， Co^{3+} の高スピン状態を仮定して帯磁率の温度依存性を計算すると，実測値よりかなり大きくなってしまふ．この問題に対して，第 1 章で述べたように，Kyômen らは高スピン状態間の反発力の存在を提案し，励起エネルギーに温度依存性を取り入れて高スピン状態へと励起される割合を抑制し，磁化と比熱を説明した [19]．高スピン状態間の反発力は，Knížek らによる Generalized gradient approximation (GGA) + U を用いた理論計算から，弾性エネルギーを起源として支持されている．第 3 章で示したように，強磁場磁化の測定から約 60 T で磁気転移する Co_{I} は全体の Co イオンの約 15% だけである [25]．これは，隣接する Co イオンにおいて同時に低スピン状態から高スピン状態へ転移すること

を妨げる何かしらの機構が存在することを示唆している．高スピン状態間の強い反発力の結果生じる現象として，1) 高スピン状態と低スピン状態は秩序配列するのか？ 2) 高温ですべての Co イオンは高スピン状態へと励起されるのか？について考察する．

Señarís-Rodríguez と Goodenough は， $110 < T < 350$ K において低スピン状態と高スピン状態の岩塩型構造の秩序を提案した [66]．しかし，そのような秩序の実験的な証拠はまだ見つかっていない．最近の強磁場磁化測定の結果から，Altarawneh らは図 6.1 に示すように $\mu_0 H_{c1} \sim 60$ T の磁気転移に加えて， $\mu_0 H_{c2} \sim 70$ T でも磁気転移を観測し，それを説明するために「spin texture model」を提案した [67]．彼らのモデルによると， H_{c1} と H_{c2} の差は，第二隣接にある磁性 Co イオン間の反発力 J_2 で決まる． J_2 が一定とすると， $\mu_0 H_{c2} = \mu_0 H_{c1} + 10$ T の関係がある．彼らの低スピン状態と高スピン状態が超格子を組むという提案は，魅力的ではある．しかし，第 5 章に示したように $\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Rh}$ と Ir) において，元素置換により $\mu_0 H_{c1}$ が ~ 30 T も下がったにも関わらず，第 2 の転移が観測されなかった． J_2 が Rh 置換により変化しないとすれば，2 つめの転移が観測されるはずである．また，第 3 章で示したように， LaCoO_3 の 67 T までの磁化曲線の温度依存性 (図 3.3) においても，20 \sim 40 K の範囲で，第 2 の転移を示すような磁化の増加は見られなかった．さらに，たくさんの研究がヤナーテラー活性な中間スピン状態が 100 K 付近で実現していると主張している [4, 11, 14, 15]．このような理由から， LaCoO_3 において高温で高スピン状態と中間スピン状態が共存していると考えられる．すなわち， Co_I は全体の約 15% で，高スピン状態へと転移する．残りの Co_{II} も 100 K 付近の磁化に寄与するが，高スピン状態ではなく中間スピン状態に転移すると考える．

LaCoO_3 で実現しているスピン状態は，以下のようにまとめられる．最低温度において， Co^{3+} イオンはすべて低スピン状態にある．温度が上昇すると，いくつかの Co^{3+} が高スピン状態由来の 3 重項へと熱的に励起される．高スピン状態間には強い反発力があるために，高スピン状態は離れた距離にある Co^{3+} イオンにおいて励起される [19, 63]．その結果，低スピン状態から高スピン状態に励起される Co^{3+} イオンの数は限られる．本研究のモデルにおいて，高スピン状態の数は， Co_I のパラメータ p_I がその目安となる．さらに温度が上昇すると，低スピン状態にとどまっていた Co^{3+} イオンが中間スピン状態へと熱的

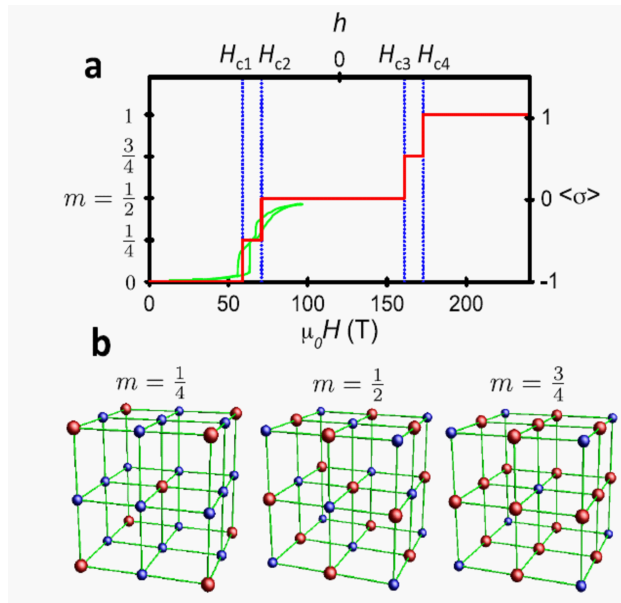


図 6.1: (a) The red curve is the predicted normalized magnetization curve based on the spin texture model. The scaled green curve is the measured. (b) Predicted spin texture structures for each magnetization plateau.

に励起される。

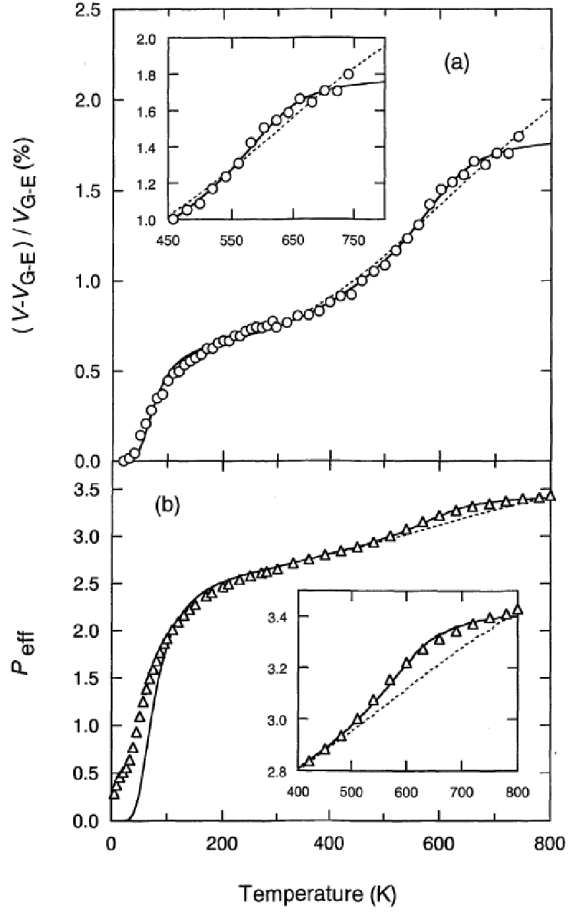
高スピン状態と中間スピン状態が共存している状態で，これらのスピン状態は秩序状態にあるかどうかは興味深い．層状 Co 酸化物 $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) においては，高スピン状態と中間スピン状態のスピン状態秩序が実験的にも理論的にも報告されている [68, 69]．ごく最近，藤岡らは LaCoO_3 薄膜において観測された歪誘起フェリ磁性を説明するために，高スピン状態と中間スピン状態の共存の可能性と，そのスピン状態秩序を提案した [70]．本研究で示したように， LaCoO_3 は約 60 T において，15%程度の Co イオンが高スピン状態へと励起される．実験的には非常に困難を極めるが，磁気転移以上の磁場において，長周期の構造が測定できるような精密な回折実験が望まれる．

第7章 LaCoO_3 における磁歪

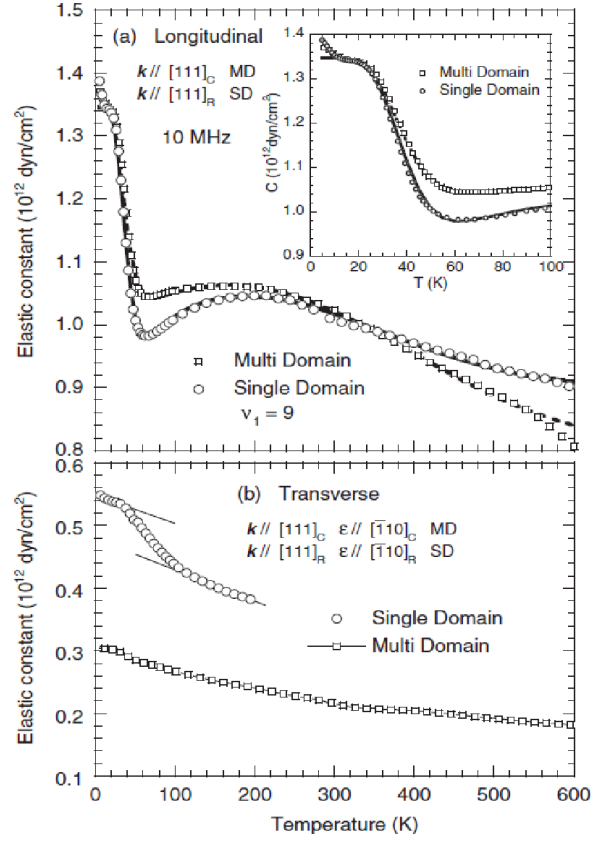
7.1 序

スピン転移を生じると磁化だけでなく、体積も変化する。Asai ら [4] は、 LaCoO_3 の格子体積の温度依存性を測定し、100 K と 500 K 付近で異常熱膨張を報告した。彼らは 100 K 領域では 1 種類の Co イオンのスピン転移を仮定して解析を行い、100 K と 500 K 付近で現れる中間スピン状態と高スピン状態の格子体積は、低スピン状態に比べてそれぞれ 0.77% と 3.2% ほど大きくなるとして異常熱膨張を説明した (図 7.1)。Naing ら [11] は、 LaCoO_3 中を伝わる音速の温度依存性を測定した。Asai らと同様に、100 K と 500 K 付近で現れる中間スピン状態と高スピン状態の格子体積は、低スピン状態に比べてそれぞれ 0.80–0.98% と 4.0–5.0% ほど大きいとして音速の温度依存性を再現した (図 7.2)。このように、スピン転移は格子体積の変化も生じる。Asai らと Naing らは、温度による格子体積の変化について議論したが、磁場を印加したときに生じる体積変化 (体積磁歪) に対しても同様にスピン状態の違いが現れることが期待できる。

Ibarra らは、図 7.3 に示すように多結晶 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の $x=0, 0.08, 0.3, 0.5$ の磁歪をパルス強磁場中 ($\mu_0 H < 14.2$ T) で測定した [71]。 $x=0, 0.08$ の磁歪は解析できないほど小さく、 $x=0.3, 0.5$ における結果についてのみ報告した。磁場を印加した後には、残留磁化やヒステリシスの影響を避けるために毎回 250 K 以上まで一度昇温させてから次の磁場を印加する必要があると報告した。また、得られた結果については、ゼロ磁場から最大磁場 14.2 T までの、磁場の行きに対してだけ採用し、スピン転移との関連については議論がなされていない。



⊠ 7.1: Temperature dependence of (a) the anomalous part of the thermal expansion and (b) the effective Bohr magneton numbers [4].



⊠ 7.2: Temperature dependence of the effective elastic constants for (a) longitudinal and (b) transverse sounds propagating along $[111]_R$ in single domain and $[111]_C$ in multi domain [11].

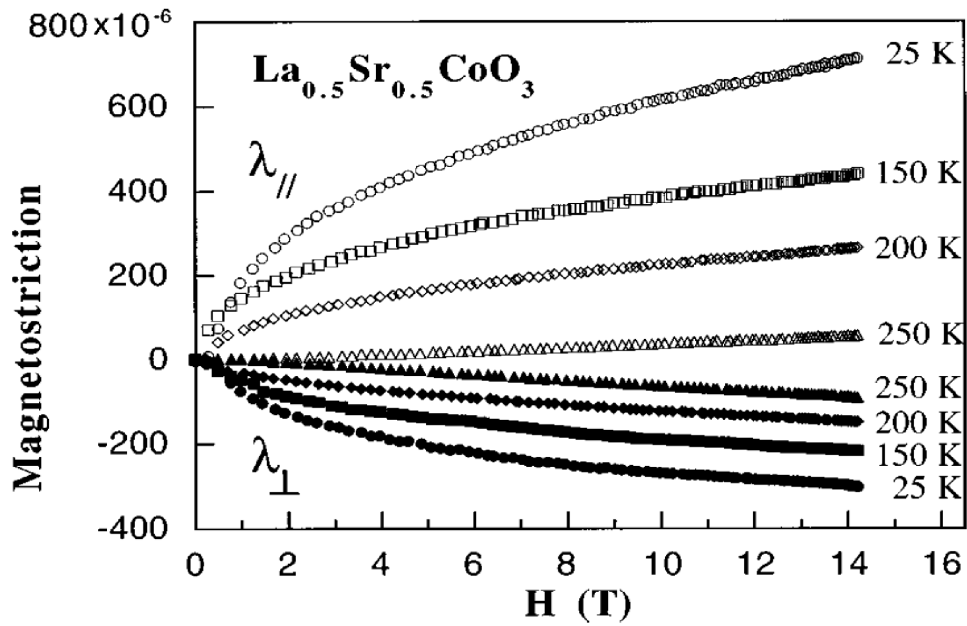


図 7.3: Parallel and perpendicular magnetostriction isotherms of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ at selected temperatures [71].

この章では菱面体の双晶を含む LaCoO_3 擬単結晶を使用して、35 T までの磁場中における磁歪を解析する。得られた結果は、まず 1 種類の Co イオンを仮定して解析し、その後、第 3 章で導入した Co_I と Co_II を用いて解析を行った。解析の結果、1 種類の Co イオンでは磁化と磁歪を同時に説明することができず、 Co_I と Co_II を用いると 22 T の磁化と磁歪を同時に説明できることがわかった。22 T 以上の磁場中では、磁場に対して遅れた応答や残留歪みを示した。 LaCoO_3 の磁歪には、スピン転移による磁歪以外にも、付録 C に示すように双晶変形による磁歪も存在すると考えられる。

7.2 実験結果

図 7.4(a) と図 7.4(b) は、横軸を時間にした縦磁歪と横磁歪の 50 と 100 K における結果を示す。図 7.4(c) には、印加磁場を示す。横磁歪と 50 K の縦磁歪は、図に示すように磁場に追従して変化した。磁場がゼロに戻ったときに磁歪はゼロに戻っており、残留歪みは存在しない。しかし、100 K の縦磁歪は磁場に対して遅れた応答を示し、磁場が消失した後も大きな残留歪みが存在した。さらに、2 回連続で測定したところ、残留歪みは 1 回目の測定よりも小さくなった (図 7.4(b))。ここで、図の 2nd の結果は、1st の残留歪みが残った試料にさらに磁場を印加したときの変化を表している。これらの遅れた応答と残留歪みは、60 K 以上の縦磁歪においてのみ観測された。

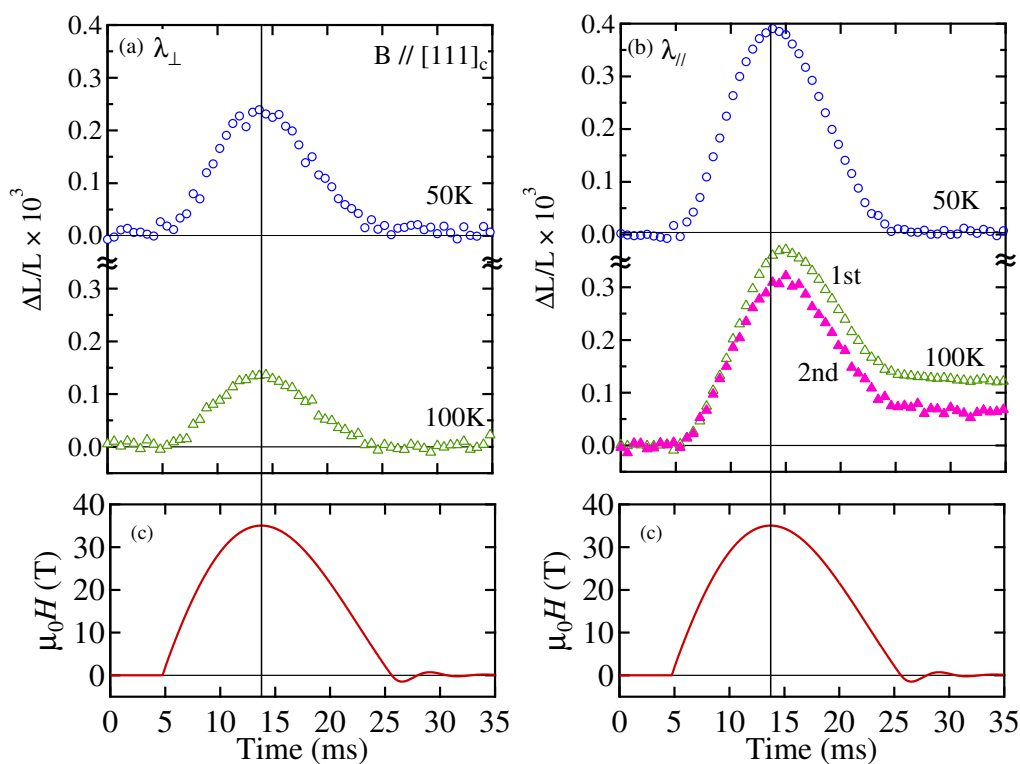


図 7.4: Time evolutions of (a) transverse, λ_{\perp} , and (b) longitudinal, λ_{\parallel} , magnetostrictions at 50 (circle) and 100 (triangle) K, and (c) magnetic field. The vertical bar shows the time at the maximum applied magnetic field.

図 7.5 は、横軸を磁場の 2 乗にした 50 と 100 K における縦磁歪と横磁歪を示す。横磁歪と 50 K の縦磁歪は、わずかにヒステリシスは観られるが、残留歪みを生じず、磁場の 2 乗に比例した。一方、100 K における縦磁歪は $\mu_0 H < \mu_0 H_0 (\sim 25 \text{ T})$ の限られた領域に

において、磁場の2乗に比例した。それ以上の強い磁場において縦磁歪は急激に増加し、ヒステリシスを示した。ヒステリシスは測定回数に依存して小さくなった。縦磁歪の非線形な振る舞いと大きなヒステリシスと残留歪みは、 $T > 60K$ の領域においてのみ観測された。また、これらの領域では磁場に対する遅れも同様に観測された。22 Tにおける体積磁歪 $\omega = \lambda_{\parallel} + 2\lambda_{\perp}$ の温度依存性を図 7.6 に示す。

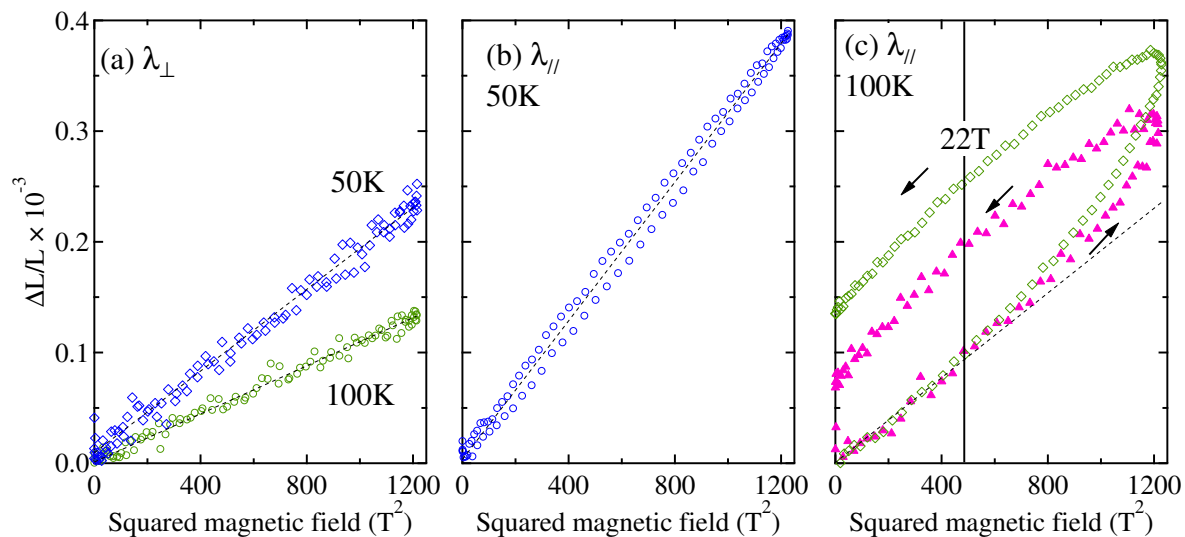


図 7.5: Transverse (a) and longitudinal [(b) and (c)] magnetostrictions versus squared magnetic field. Dotted lines are a guide to the eye. The vertical bar in (c) shows the magnetic field at 22 T.

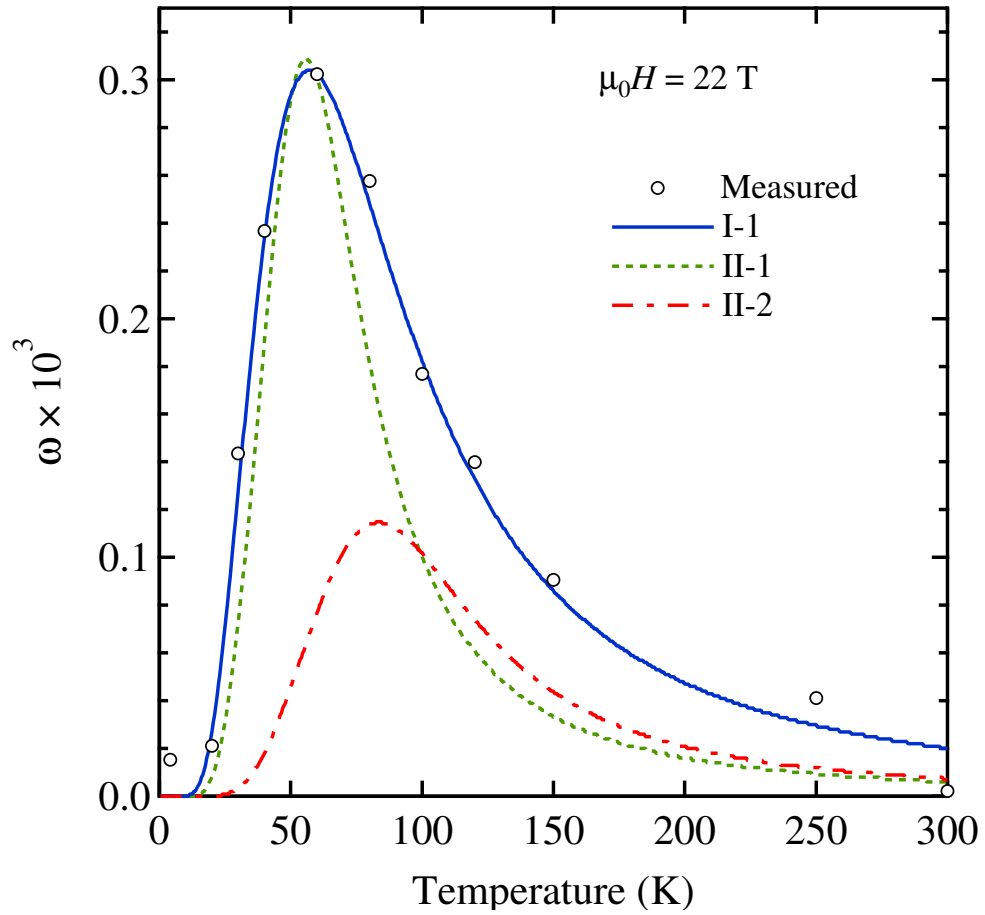


Fig. 7.6: Temperature dependence of the volume magnetostriction ω at 22 T (open circle). Solid, short-dotted, and dot-dashed lines represent the calculated ones in cases I-1, II-1, and II-2, respectively (see Table 7.1).

7.3 解析と考察

22 T における体積磁歪を解析する． Co^{3+} の各スピン状態に対して最適な格子体積 V_s が存在すると仮定して解析する．すなわちスピン状態が変わることによって磁歪が生じるとした． LaCoO_3 の磁歪について記載した本論文の関連論文 [28] では，1 種類の Co イオンを仮定して解析した結果について述べた．まず，その結果を述べる．続いて，第 3 章の結果をもとに，磁化を再現する 2 種類の Co イオン， Co_I と Co_{II} をもとに解析した結果を述べる．

7.3.1 1 種類の Co イオンによる磁歪の解析

スピン状態は $S=0$ の基底状態と $S=1$ の励起状態を考える．それぞれのスピン状態のエネルギー E_s は，弾性エネルギーとゼーマンエネルギーを含めて以下のようになる．

$$E_0 = \frac{1}{2}\xi_0 Q^2 \quad (7.1)$$

$$E_{1m} = \Delta_1 + \frac{1}{2}\xi_1(Q - Q_1)^2 - g\mu_B mH, \quad (7.2)$$

ここで， m は磁気量子数， V は格子体積， ξ_s は弾性率， $Q = (V - V_0)/V_0$ ， $Q_1 = (V_1 - V_0)/V_0$ ， Δ_1 は格子体積 V_1 のときの励起状態のエネルギーとした．弾性エネルギーの大きさは，超音波測定 [11] より求められた弾性率 $\xi_0 = 537 \times 10^3$ K を使うと，体積磁歪 $\sim 0.3 \times 10^{-3}$ のときに ~ 0.02 K である．一方，ゼーマンエネルギーの大きさは， $g = 3.35$ を仮定すると 22 T において ~ 50 K となる．分配関数は軌道縮退を η として，

$$Z = \exp(-E_0/k_B T) + \eta \sum_{m=-S}^{m=S} \exp(-E_{1m}/k_B T), \quad (7.3)$$

となる．格子体積はフリーエネルギー $F(= -k_B T \ln Z)$ を最小にする Q として，以下の式から求める．

$$Q = \frac{\xi_1 x_1}{\xi_0 x_0 + \xi_1 x_1} Q_1 \quad (7.4)$$

ここで，それぞれの割合は以下の式より求める．

$$x_0 = \exp(-E_0/k_B T)/Z \quad (7.5)$$

$$x_{1m} = \eta \exp(-E_{1m}/k_B T)/Z \quad (7.6)$$

$$x_1 = \sum_{m=-S}^{m=S} x_{1m}. \quad (7.7)$$

以上から，磁場 H における磁歪はゼロ磁場における体積を差し引いて，

$$\omega(H) = Q(H) - Q(0). \quad (7.8)$$

となる．このモデルでは励起状態の数 x_1 が増加すると，正の体積磁歪を生じる．ここで，超音波測定 [11] より求められた弾性率 $\xi_0=537 \times 10^3$ K， $\xi_1=418 \times 10^3$ K を使用した．解析は g 因子と η の異なる組み合わせについて行う．一つ目 (Case I) は $g=3.35$, $\eta=1$ の場合で，ESR の実験 [16] から高スピン状態由来の 3 重項状態を仮定して決定された値である．二つ目 (Case II) は $g=2$, $\eta=3$ の場合で，軌道が 3 重縮退した中間スピンの 3 重項状態を仮定して，主に磁化を再現する値である．両者ともに $S_1=1$ とした． Δ_1 と Q_1 を可変パラメータとして，実験結果に合うように最適化した結果を図 7.6 と表 7.1 に示す．Case I の場合は， $\Delta_1=140$ K と $Q_1=0.009$ で実験結果をよく再現できた． Δ_1 は ESR で報告された値と， Q_1 は超音波で報告された値と本質的に一致した．一方，Case II の場合には，どのような値でも全温度範囲で実験結果に合わせることはできなかった．たとえば， $\Delta_1=150$ K と $Q_1=0.0125$ のとき (Case II-1) には，50 K 以下ではよく一致しているが，それ以上の温度では一致しなかった．また， Q_1 は超音波測定で報告された値よりも大きくなった．もう一つの場合，Case II-2 ($\Delta_1=240$ K, $Q_1=0.0125$) についても図に示す．これは磁歪をまったく再現できていないが，磁化の値をよく再現するパラメータの組み合わせである．詳しくは以下で述べる．

22 T における磁化の解析を，磁歪の解析で得られたパラメータをもとにして行う．Co

表 7.1: Parameters for the excited spin-state. Δ_1 : energy, Q_1 : optimum volume, η : orbital degeneracy, and g : g-factor. Δ_1 and Q_1 are fitted parameters with assumed values of η and g .

	Δ_1 (K)	Q_1	η	g
case I	140	0.009	1	3.35
case II-1	150	0.0125	3	2
case II-2	240	0.0125	3	2

イオンあたりの磁化は，以下の式で表せる．

$$M = \frac{g\mu_B \sum_{m=-S}^{m=S} m x_{1m}}{Z}. \quad (7.9)$$

Case I-1, II-1 と II-2 について磁化を計算した (図 7.7) . Case I-1 は , Noguchi ら [16] が指摘するように , 実験結果の 2~3 倍の値を示した . 磁化が大きく計算されるのは , g 因子が 3.35 と大きいためと考えられるが , 一方で , $g = 2$ の Case II-1 (50 K 以下の磁歪をよく再現する) においても , 150 K 以下の温度範囲で磁化の計算値が大きくなった . g の値によらず , 磁歪を再現するモデルは , 磁化を大きく見積もってしまう傾向にあることがわかる . ここで , この矛盾を別の視点から考察をする . 磁化は図 7.7 に示すように , $g=2$, $\Delta_1=240$ K と $Q_1=0.0125$ (Case II-2) で再現することができる . このパラメータをもとに磁歪を計算すると , 図 7.6 に示すように , 小さく見積もってしまう . 1 種類の Co イオンのスピン状態を考えたモデルでは , 磁化と磁歪をそれぞれ独立に再現することはできるが , 同時に再現することはできなかった . 次節で , 2 種類の Co イオン , Co_I と Co_II を仮定したときの解析について述べる .

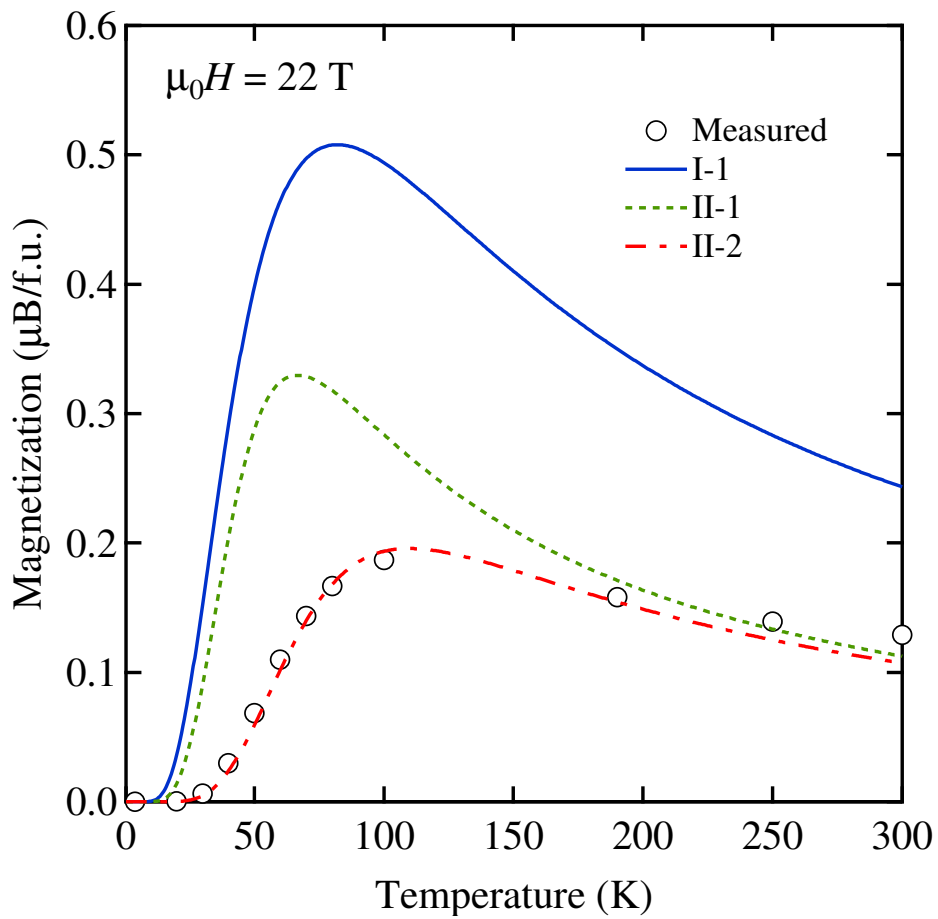


Figure 7.7: Temperature dependence of the magnetization at 22 T (open circle). Solid, dotted, and dot-dashed lines represent ones calculated based on the models (See Table 7.1).

7.3.2 Co_I と Co_{II} による磁歪の解析

第3章で導入した Co_I と Co_{II} を用いて解析を行う。Co_I と Co_{II} を $i = I, II$ を用いて Co _{i} で表す。低スピン状態のエネルギーを E_{LS} , Co _{i} の励起状態のエネルギーを E_{im} とする。Co_I と Co_{II} の励起状態はどちらもスピン $S=1$ とした。磁場 H 中のエネルギーは、弾性エネルギーを含めて以下のそれぞれの式で表される。

$$E_{LS} = \frac{1}{2}\xi_{LS}Q^2 \quad (7.10)$$

$$E_{im} = \Delta_i + \frac{1}{2}\xi_i(Q - Q_i)^2 - g_i\mu_B mH \quad (7.11)$$

ここで、 ξ_i は Co _{i} の弾性率とした。また、Co _{i} の励起状態の格子体積を V_i とし、全体の格子体積の変化率を $Q = (V - V_0)/V_0$, Co _{i} が励起されたことにより生じる体積変化率を $Q_i = (V_i - V_0)/V_0$ とする。 Δ_i は Co _{i} の励起状態へのエネルギーとした。分配関数は、Co _{i} の励起状態の軌道縮重度を η_i とすると、

$$Z_i = \exp(-E_{LS}/k_B T) + \eta_i \sum_{m=-S}^{m=S} \exp(-E_{im}/k_B T) \quad (7.12)$$

となる。格子体積はフリーエネルギー $F(= -k_B T \ln Z)$ を最小にする Q として、以下の式から求める。

$$Q = \frac{Q_i \xi_i x_i}{\xi_{LS} x_{LS} + \xi_i x_i} \quad (7.13)$$

また、それぞれの集合は以下の式より求める。

$$x_{LS} = \exp(-E_{LS}/k_B T) / Z_i \quad (7.14)$$

$$x_i = \sum_{m=-S}^{m=S} \eta_i \exp(-E_{im}/k_B T) / Z_i. \quad (7.15)$$

以上から、磁場 H における磁歪はゼロ磁場における体積を差し引いて、

$$\omega_i(H) = Q(H) - Q(0) \quad (7.16)$$

となる .

ここで , p_I を Co 全体からみた Co_I の割合 , p_{II} を Co_{II} の割合とすると , $LaCoO_3$ の体積磁歪 ω は ,

$$\omega(H) = p_I \omega_I(H) + p_{II} \omega_{II}(H) \quad (7.17)$$

となる . ただし , $p_I + p_{II} = 1$ である . 7.3.1 で述べたように , 弾性エネルギーの大きさはゼーマンエネルギーの大きさに比べて無視できるほど小さい . よって , E_{im} を求める計算では弾性エネルギーを無視した .

磁化も Co_I と Co_{II} を用いて計算する . Co_i の磁化 M_i は ,

$$M_i = p_i g_i \mu_B \sum_{m=-S}^{m=S} m \exp(-E_{im}/k_B T) / Z_i \quad (7.18)$$

となる . これより , 磁化 M を

$$M = M_I + M_{II} \quad (7.19)$$

として求める . 22 T の磁化の計算結果を図 7.8 に示す . パラメーターは , $\Delta_I = 135$ K , $g_I = 3.35$, $p_I = 0.15$, $\Delta_{II} = 220$ K , $g_{II} = 2.1$, $p_{II} = 0.85$, $\eta_I = \eta_{II} = 1$ とした . また , 不純物の磁化は , 温度に依存せず一定として取り入れた . 図に示すように , 計算結果は磁化の温度依存性を概ね再現していることがわかる .

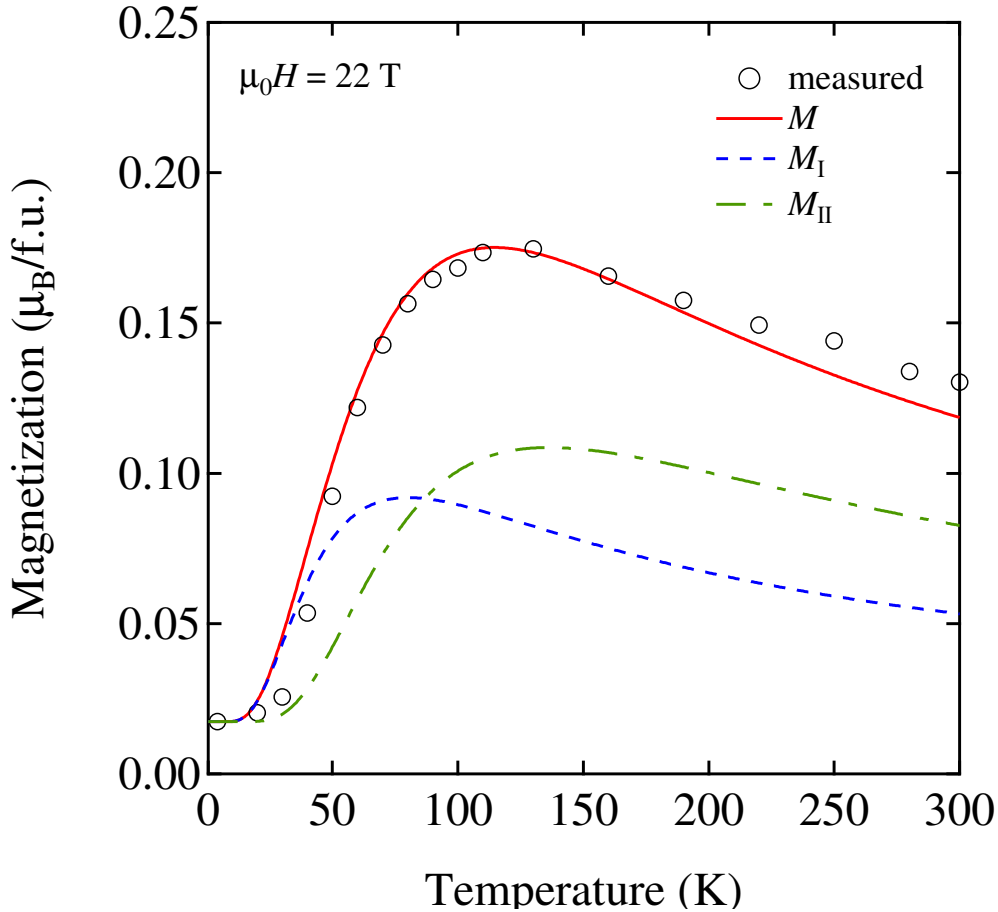


図 7.8: Temperature dependence of the magnetization at 22 T (open circle). Solid lines represent the magnetization calculated with eq. (7.19). Short-dotted and dot-dashed lines represent the magnetization Co_I and Co_{II} , respectively.

続いて磁化の計算で求めた x_I と x_{II} を式 (7.13) に代入し磁歪を計算する．ここで，超音波測定より求められた弾性率 $\xi_0 = 537 \times 10^3 \text{ K}$ ， $\xi_I = \xi_{II} = 420 \times 10^3 \text{ K}$ を使用し [11]， Q_I と Q_{II} を可変パラメータとした． $Q_I = 0.05$ と $Q_{II} = 0.012$ のときの結果を図 7.9 に示す．図には， Co_I と Co_{II} それぞれの磁歪 ω_I と ω_{II} を示してある．図から分かるように，実験結果を良く再現していることが分かる．得られたパラメータを表 7.2 に示す．ここで，Naing ら [11] の超音波の解析結果と比較する．Naing らは，100 K 付近でスピン転移を生じる Co イオンは， $Q_{IS} = 0.008\text{--}0.0098$ の値を示すことを報告した．本研究の体積磁歪より求めた Q_I と Q_{II} を一つの Co イオンから生じているとして計算すると， $Q_I \times 0.15 + Q_{II} \times 0.85 = 0.018$ となる．Naing らの Q_{IS} の値と異なるもののオーダーは一致した．未だ精度は充分ではないが Co_I と Co_{II} を用いて，磁化と磁歪を統一的に理解できることがわかった．

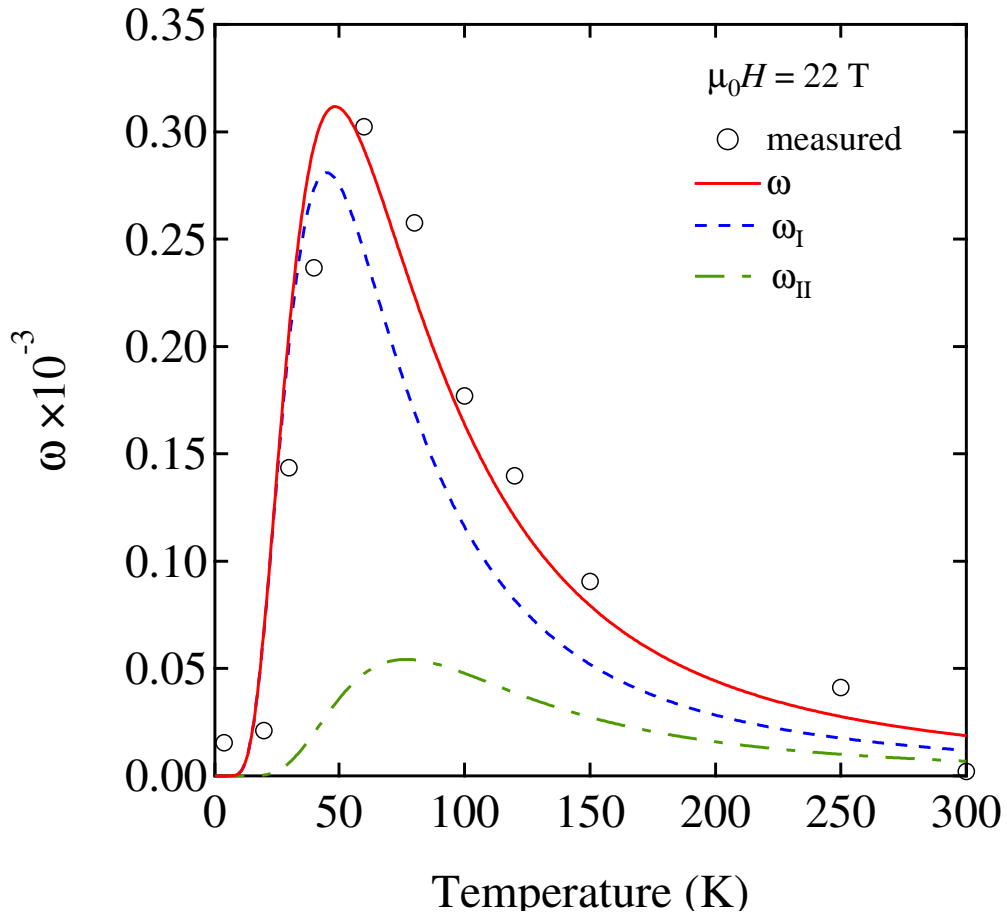


Fig. 7.9: Temperature dependence of the volume magnetostriction at 22 T (open circle). Solid lines represent the volume magnetostriction calculated with eq. (7.17). Short-dotted and dot-dashed lines represent the volume magnetostriction ω_I and ω_{II} , respectively.

表 7.2: Parameters for the excited spin-state. Δ : energy, Q : optimum volume, η : orbital degeneracy, and g : g-factor, ξ : elastic modulus, p : fraction. Q are fitted parameters with assumed values of η and g .

	Δ (K)	Q	η	g	ξ (10^3 K)	p
Co _I	135	0.05	1	3.35	420	0.15
Co _{II}	220	0.012	1	2.1	420	0.85

7.4 結論

LaCoO₃ の体積磁歪を解析した。1 種類の Co イオンでは、磁化と体積磁歪を両方同時に再現することはできなかった。第 3 章で導入した Co_I と Co_{II} の 2 種類の Co を仮定することにより、体積磁歪をよく再現することができた。

第8章 まとめ

本研究では， LaCoO_3 ， $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x \leq 0.05$)， $\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Rh}$ と Ir) の強磁場中における磁化と磁歪を研究した．その結果，以下の事が明らかとなった．

1. 低温において LaCoO_3 は約 60 T の磁場により磁気転移を示し，転移後の磁化の大きさは最大で約 $0.55\mu_{\text{B}}/\text{Co}$ であった．これは，全体のうち 15% 程度の Co イオンのみが磁気転移に寄与していることを示す．この一部の Co (Co_{I}) の励起状態は，高スピン状態由来の 3 重項状態だと思われる．
2. 残りの Co (Co_{II}) も温度により励起され，100 K 近傍の磁化に寄与する． Co_{II} の励起状態は，磁化の解析やヤーン-テラー効果の報告なども合わせて考えると，中間スピン状態だと思われる．従って， LaCoO_3 のスピン状態は，温度により以下のようにスピン転移する．低温では，すべての Co が低スピン状態にある．温度上昇と共に，一部の Co が励起され高スピン状態由来の 3 重項状態になる．さらに温度が上昇すると，残りの Co が中間スピン状態へと励起される．
3. LaCoO_3 では，高スピン状態由来の 3 重項と中間スピン状態が共存している．磁場によっても，温度によっても，高スピン状態由来の 3 重項に一部の Co しか励起されないのは，高スピン状態由来の 3 重項の状態間に強い反発力がはたらいっているためであると思われる．
4. La^{3+} を Sr^{2+} で置換し，ホールを導入した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ では，新たに磁性状態を基底状態とする Co (Co_{III}) が現れる．1 個の Sr あたり約 30 個の Co イオンがスピンポーラロンを形成する．スピンポーラロンに含まれない Co は，ホールを導入してもあまり影響を受けない．スピンポーラロン内の磁性は，強い相互作用により強磁

性的短距離相関をもつ．スピンプーラロン間には弱い磁氣的相互作用があり， $x \geq 0.03$ になると試料全体が低温でスピングラスとなる．

5. $\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($M = \text{Al}$ と Ga) では， $M = \text{Al}$ の場合，60 T における磁気転移は強磁場側にシフトする． $M = \text{Ga}$ では，磁気転移のシフトは見られない．どちらの磁化も， LaCoO_3 の磁化の解析に用いた Co_I と Co_{II} のモデルで説明できる．
6. $\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($M = \text{Rh}$ と Ir) では，置換と共に 60 T における磁気転移が大きく低磁場側へシフトし，さらに転移がブロードになる．置換量が増えると，すべての Co イオンは磁性状態が基底状態となる．これらの磁化は， $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の磁化の解析に用いた Co_I ， Co_{II} と Co_{III} のモデルで説明できる．ただし， $\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($M = \text{Rh}$ と Ir) で現れた Co_{III} の磁性状態間の相互作用は反強磁性的であり，強磁性的な $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の Co_{III} の磁性状態とは異なる．
7. 格子体積と Co_I の励起エネルギーとは強い相関があり，格子体積が増えると励起エネルギーは下がる．一方， Co_{II} の励起エネルギーは，あまり格子体積に依存しない．
8. LaCoO_3 の体積磁歪は，正の体積磁歪を示す．1 種類の Co の磁性状態では，磁化と体積磁歪を同時に説明できない．しかし， Co_I と Co_{II} を用いたモデルにより，磁化と体積磁歪を同時に説明できる．また，22 T 以上の磁場中では，磁場に遅れた応答やヒステリシスといった特異な磁歪を示す．

LaCoO_3 は，100 K 付近において，どのようなスピン転移が実現しているか長い間議論されてきた．電子スピン共鳴などの分光測定だけをみれば高スピン状態だと考えられるが，格子振動や磁化をみると中間スピン状態が適しているというように，一つのモデルで現象を統一的に理解するのが困難であった．本研究から，高スピン状態と中間スピン状態が共存するとすれば，いままでの先行研究および強磁場における磁化と磁歪まで統一的に理解できることが分かった．今後は， Co_I と Co_{II} が共存する直接的な証拠が望まれる．このような共存は， Co^{3+} スピン状態間の相互作用なくして成り立たないと思われる．スピン状態間の相互作用を直接に裏付けるような実験結果はいまのところ報告されていないが，高スピン状態が 15%程度と少ない割合でしか存在しないことも原因の一つだと考え

られる．低温，60 T 以上において磁気転移が生じた状態で，精度の良い磁気散乱などの測定ができるように技術が発展することを期待したい．

LaCoO_3 の La^{3+} のイオン半径は，12 配位する 3 価のイオンの中でも非常に大きい．そのすき間に入る Co^{3+} イオンは周囲に十分な空間的なスペースがある．それゆえに， LaCoO_3 では容易にスピン転移が生じ，かつ，高スピン状態と中間スピン状態との共存が実現するのではないかと思われる．微妙なバランスの上にスピン状態が実現しているため，僅かな元素置換により $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ で示したようにスピンプーラロンが形成されたり， $\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Rh}$ と Ir) のように高スピン状態が安定化されたりすると思われる．付録 C で示した磁場による双晶制御が可能であることも， Co^{3+} 周囲に広いスペースがあることに一因があるように思われる．磁場による双晶制御において Co^{3+} のスピン状態が果たしている役割は，今後の研究課題である．

謝辞

本研究を遂行するにあたり、多くの方々にご指導をいただき深く感謝します。

浅井吉蔵教授には、多大な研究上のご指導とご鞭撻をいただきました。著者の研究を寛容と忍耐を持って見守っていただきました。

中村仁准教授には、研究だけでなくあらゆることに相談にのっていただきました。また、今回の論文をまとめるにあたりご指導を頂きました。

東京医科大学の小林義彦講師には電気通信大学における実験をサポートしていただきました。また、本研究に対して積極的に関わっていただき、有益な討論をしていただきました。

東京大学 物性研究所の金道浩一教授と松尾晶氏には強磁場における実験で非常にお世話になりました。

茨城工業高等専門学校の中岡鑑一郎教授と原嘉昭准教授には、茨城高専での実験や仕事で非常にお世話になりました。

東京大学 物性研究所の徳永将史准教授には、試料形成のための実験装置を快く使わせてくれました。また、就職するにあたり大変お世話になりました。

川口孝志氏、菅健一氏、鳴海康雄准教授、今井忠雄氏には実験方法をはじめ、研究上の助言と励ましをいただきました。

嶽山正二郎教授、松田康弘准教授には議論、実験両面に渡ってご指導いただきました。

後藤恒昭名誉教授、後藤研究室出身の光田暁弘先生、石川文洋先生、三田村裕幸先生、富田崇弘氏には研究生活を送る上でお世話になりました。

長田俊人准教授、内田和人氏には温かく見守っていただきました。

東京理科大の福山秀敏教授、齋藤智彦准教授、東北大の石原純夫准教授、電気通信大学（現大阪大学）の黒木和彦教授には有益な討論をしていただきました。

以上の方々に深く感謝します。

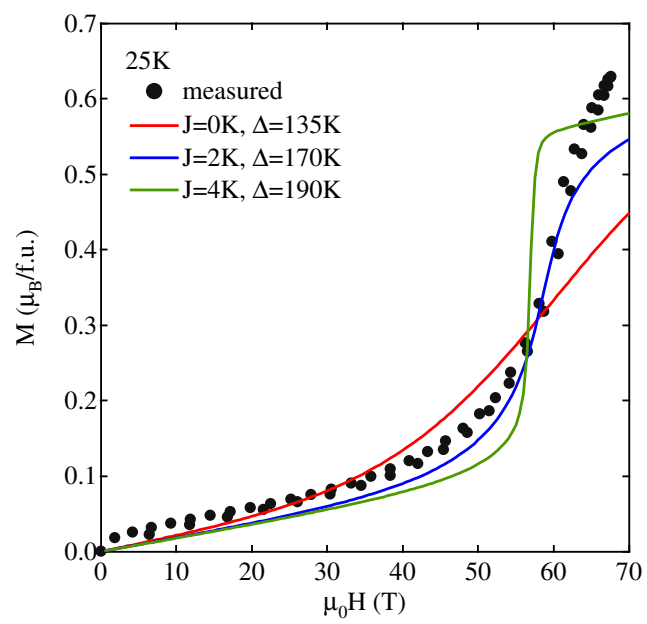
最後に生活面で支えてくれた両親、妻、息子に深く感謝します。

付録 A LaCoO₃ における Co_I 間の強磁性相互作用の見積もり

Co_I 間にはたらいっている相互作用として、格子歪みによる相互作用や強磁性相互作用が考えられる。ここでは、強磁性相互作用 J を取り入れた場合の磁化を計算する。式 (3.2) を以下の式に修正する。

$$E_{1m} = \Delta_1 - g\mu_B m H - 2M_I z J m \quad (\text{A.1})$$

ここで、 z は最隣接の Co の数で 6、 M_I は、式 (3.4) より計算した磁化である。25 K の磁化を解析した結果を図 A.1 に示す。磁化は $J=2$ K のときによく再現できている。これは、Kobayashi ら [50] によって報告された磁気相互作用の大きさ 0.2~1.7 K とほぼ一致する。スピン転移を協力現象とする原因が強磁性的相互作用であると仮定すると、その大きさは約 2 K である。



⊠ A.1: The magnetization curve at 25 K.

付録B LaCoO_3 における磁化の粒径 依存

B.1 序

第3章で LaCoO_3 では異なるスピン状態の Co^{3+} が共存しており、一部の Co イオン (Co_I) だけが 60 T で磁気転移を示すことを述べた。また、 Co_I は表面と関連がありうると考察した。この付録では Co_I と表面との関連を詳しく調べるために、粒径の異なる多結晶 LaCoO_3 を形成し磁気転移の挙動を調べた。

LaCoO_3 の表面の磁性に関する研究は幾つか存在する。Yan ら [72] は単結晶をすりつぶした試料を独自の方法でアニールし、表面/体積の比が異なる試料を形成し磁化を比較した。彼らは表面に存在する Co イオンに起因する $T_c \sim 85$ K の強磁性相が存在すると報告した。Harada ら [53] はゾルゲル法を用いて粒径の異なる試料を形成し磁化を比較した。粒径が小さくなると低温における磁化は増加し、最終的に $T_c \sim 85$ K の強磁性を示すことを報告した。また、X線光電子分光から表面は金属的であり、内部は非金属的であることを示した。強磁性の機構としては、酸素吸着により Co^{4+} が誘起され2重交換相互作用を通して生じると提案した。

ここでは粒径の異なる LaCoO_3 の磁化を解析し、表面の磁性と LaCoO_3 のスピン状態相分離がどのような関係にあるかを研究する。

B.2 実験方法

多結晶の作製は，Harada ら [53] にならって行った．試料は La_2O_3 と CoO を出発原料として，化学溶液法で形成した．出発原料を硝酸でそれぞれ融解し，混ぜ合わせた後に蒸発乾固させた．焼成は $500 \sim 1200$ の範囲で大気中にて 6 時間行った．試料はそれぞれ X 線で単相であることを確認した (図 B.1)．多結晶の粒径サイズは，作製方法が同じである Harada ら [53] の結果から推定した．定常磁場における磁化の測定は，Quantum Design の SQUID 磁束計を用いた．約 5 ms の幅で最大磁場 67 T のパルス磁場を用いて，誘導法により磁化を測定した．

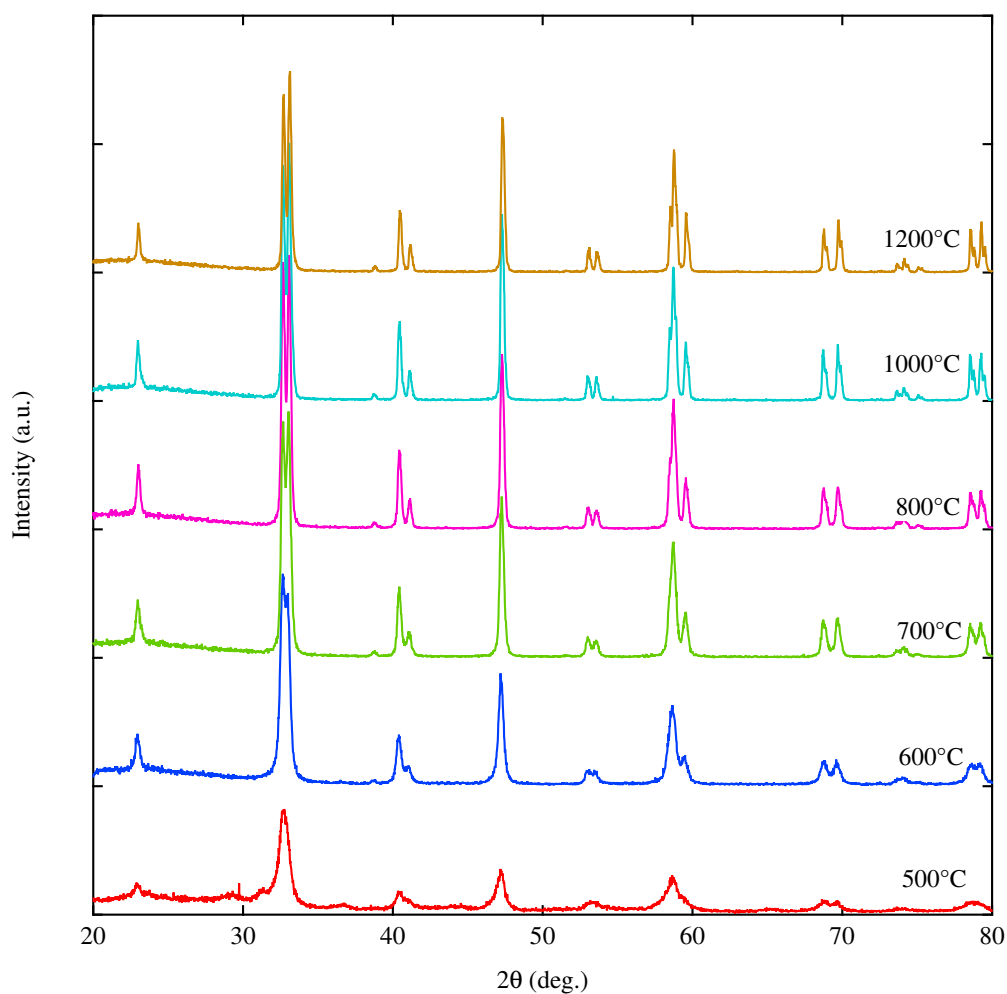


図 B.1: The X-ray powder diffraction profiles for LaCoO_3 with various firing temperatures.

B.3 実験結果

図 B.2 に 7 T までの 4.2 K における磁化曲線を示す．粒径サイズが小さくなるにつれて磁化が大きくなり，80 nm 以下で自発磁化を示した．磁化の値は粒径サイズ 60 nm，5 T において $0.10 \mu_B$ となり，Harada ら [53] の $0.11 \mu_B$ とほぼ一致した．図 B.3 に 7 T における磁化の温度依存を示す．最低温度 4.2 K における磁化は，粒径サイズが小さくなるにつれて大きくなった．スピン転移に伴う 30 K から 100 K 付近までの磁化の増分 (ΔM_t) は，粒径サイズ 140~1600 nm の範囲でほぼ一定であった．それ以下の粒径サイズになると ΔM_t は減少した． ΔM_t は粒径サイズ 60 nm においてほぼ消失しており，これは以前の報告とも一致する [53] ．

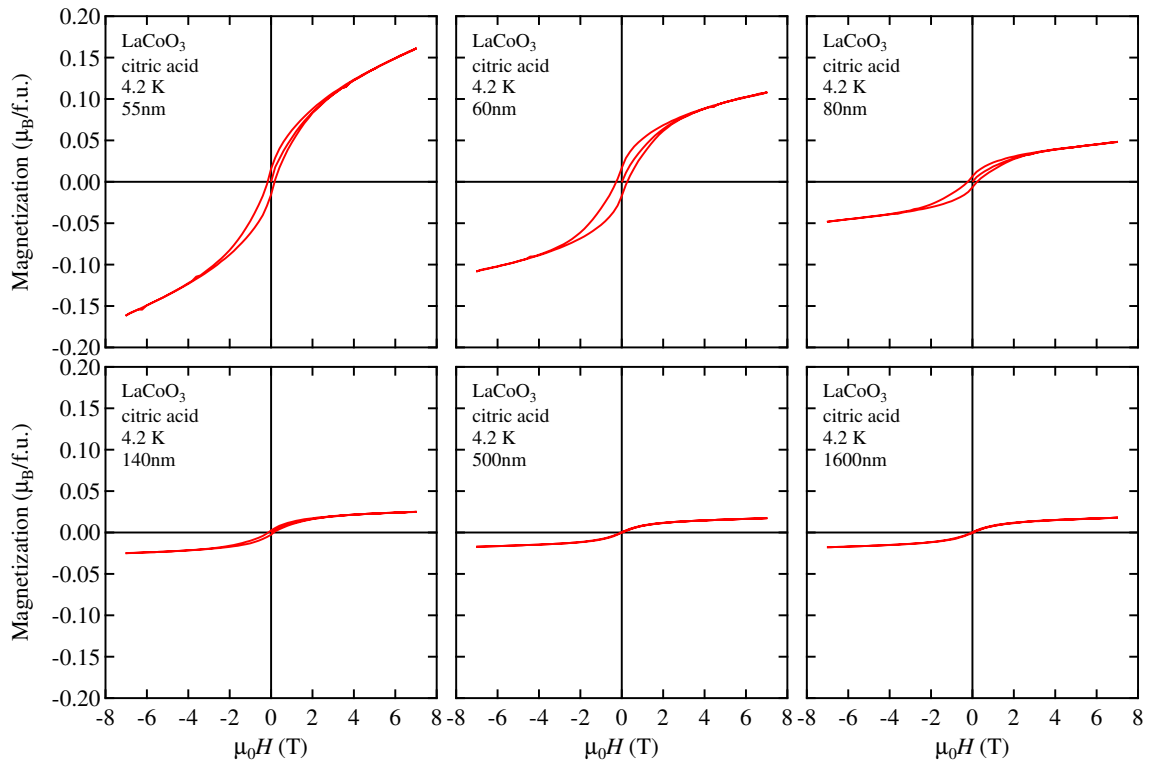
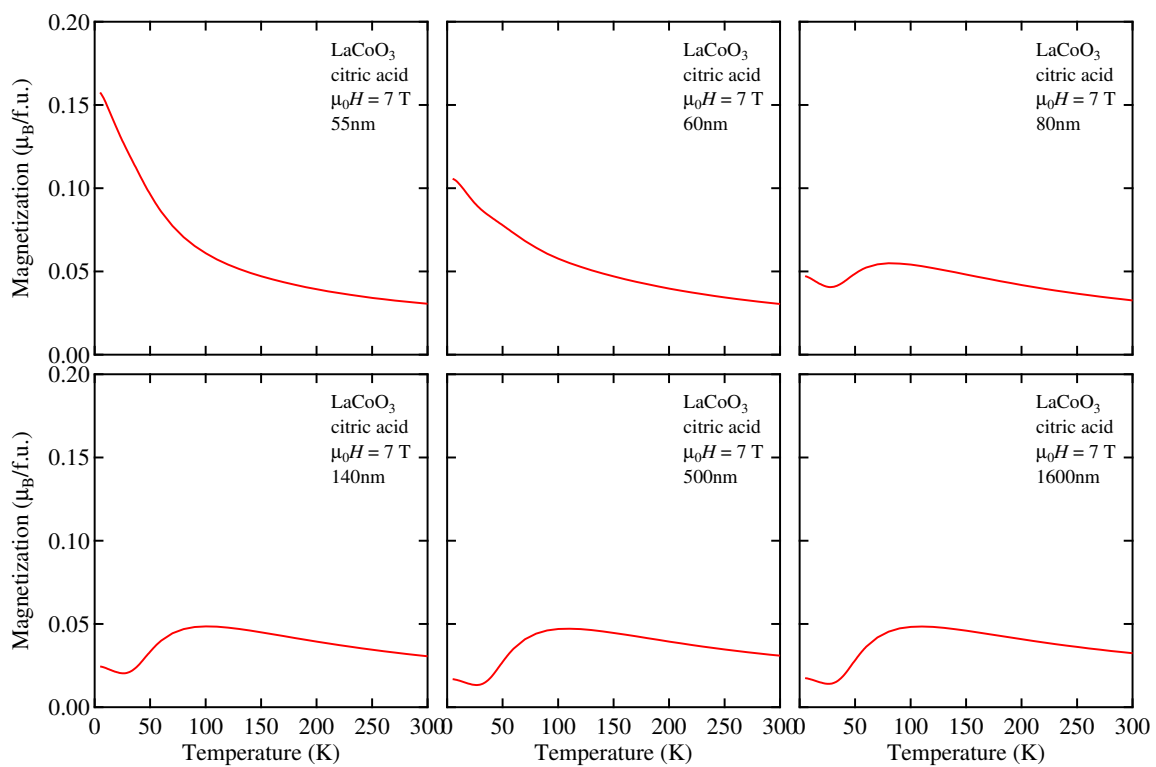


図 B.2: The magnetization curves of LaCoO₃ up to 7 T at 4.2 K.

4.2 K における 67 T までの磁化曲線を図 B.4 に示す．粒径サイズが 60 nm 以上の試料において，約 60 T で磁気転移を観測した．この転移磁場 H_c は以前の報告と一致する [25]．磁気転移における磁化の増分 ΔM_c は 140~1600 nm の範囲でほぼ一定であったが，それ以下になると減少し，55 nm になると消失した．転移磁場 H_c は ΔM_c が減少する粒径サイズにおいて，ごくわずかに減少した． H_c 以下の磁化は，粒径サイズが小さくなるにつれて急激に増加した．



☒ B.3: Temperature dependence of the magnetization of LaCoO₃ in a magnetic field of 7 T.

B.4 解析

ここで、磁化の詳細な解析を行う前に解析の方針を述べる． LaCoO_3 の磁化は、非磁性の基底状態をもつ2種類のCoイオン、 Co_I と Co_II で説明できた [25]．図 B.4 に示すように、粒径サイズが小さくなると ΔM_c は減少し、かつ、 H_c 以下の磁化が増加することから、 Co_I の数は減少し磁性状態を基底にもつCoイオンに変化していると考えられる．また、 H_c 以上の磁化が増加していることから、 Co_I だけでなく Co_II も減少し、新しい磁性Coイオンに変化していると考えられる．粒径サイズが50 nm の試料では ΔM_c と ΔM_t が消失していることから、すべてのCoイオンが磁性状態を基底にもつCoイオンに変化していると考えられる．ここで、その磁性Coイオンを Co_s と名付ける．粒径サイズが60 nm 以上の試料では、 Co_I 、 Co_II と Co_s の3種類のCoイオンが共存していると考えられる．以下で、この3種類のCoイオンを仮定して詳細な解析を行う．

Co_I と Co_II の励起状態間の相互作用は無視できるほど小さいので [9, 21]，今回の解析では考えない．基底状態と励起状態のエネルギーは、

$$E_i^{(g)} = 0, \quad (\text{B.1})$$

$$E_i^{(e)}(G, m) = \Delta_i(G) - g_i \mu_B m H, \quad (\text{B.2})$$

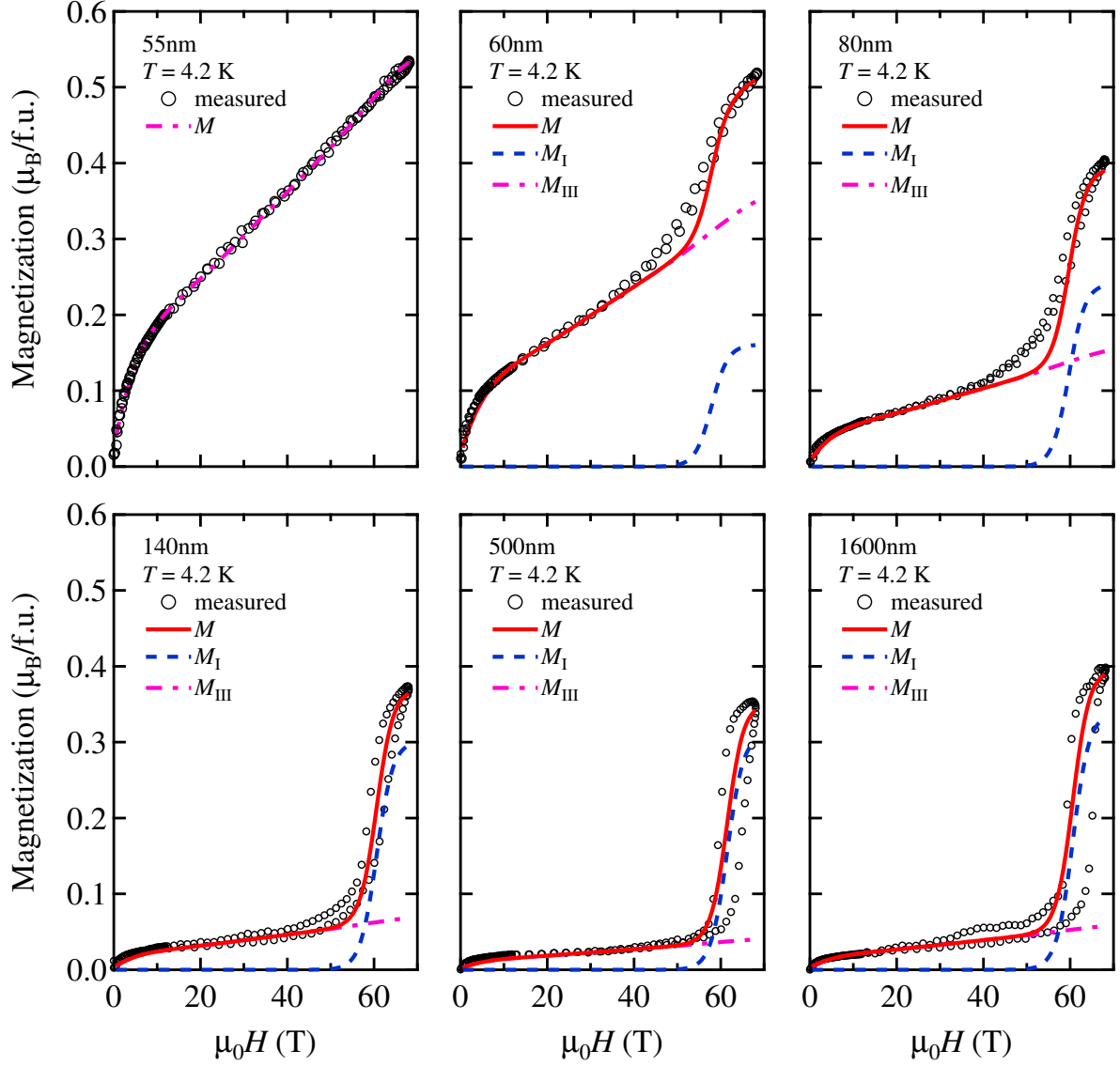
ここで $i = \text{I}$ と II はそれぞれ Co_I と Co_II ， G は粒径サイズ， Δ_i は励起状態のエネルギー， g_i は g 因子， m は磁気量子数である．また， Co_I と Co_II の励起状態のスピン S は1と仮定する． Co_i の励起状態の数は、

$$X_i^{(e)}(G, m) = p_i(G) \eta_i \exp\{-E_i^{(e)}(G, m)/k_B T\} / Z_i, \quad (\text{B.3})$$

ここで Z_i は分配関数， η_i は励起状態の軌道縮退， $p_i(G)$ は i 番のCoイオンの割合である．磁化 $M_i(G)$ は、

$$M_i(G) = g_i \mu_B \sum_{m=-S}^{m=S} m X_i^{(e)}(G, m). \quad (\text{B.4})$$

となる．解析では $g_I = 3.35$, $g_{II} = 2$, and $\eta_I = \eta_{II} = 1$ と仮定した．



⊠ B.4: The magnetization curves of LaCoO₃ up to 67 T at 4.2 K. Solid lines represent the calculated total magnetization. The broken and dash-dotted lines represent the magnetizations of Co_I and Co_S, respectively. The parameters for the calculated magnetizations are shown in Table B.1.

粒径サイズが 60 nm 以上の試料の磁化は, Co_I と Co_{II} の磁化に対して, 粒径サイズ 55 nm の磁化を足し合わせれば表現できるように見える. そこで, Co_s の磁化は粒径サイズ 55 nm の磁化に比例するとした.

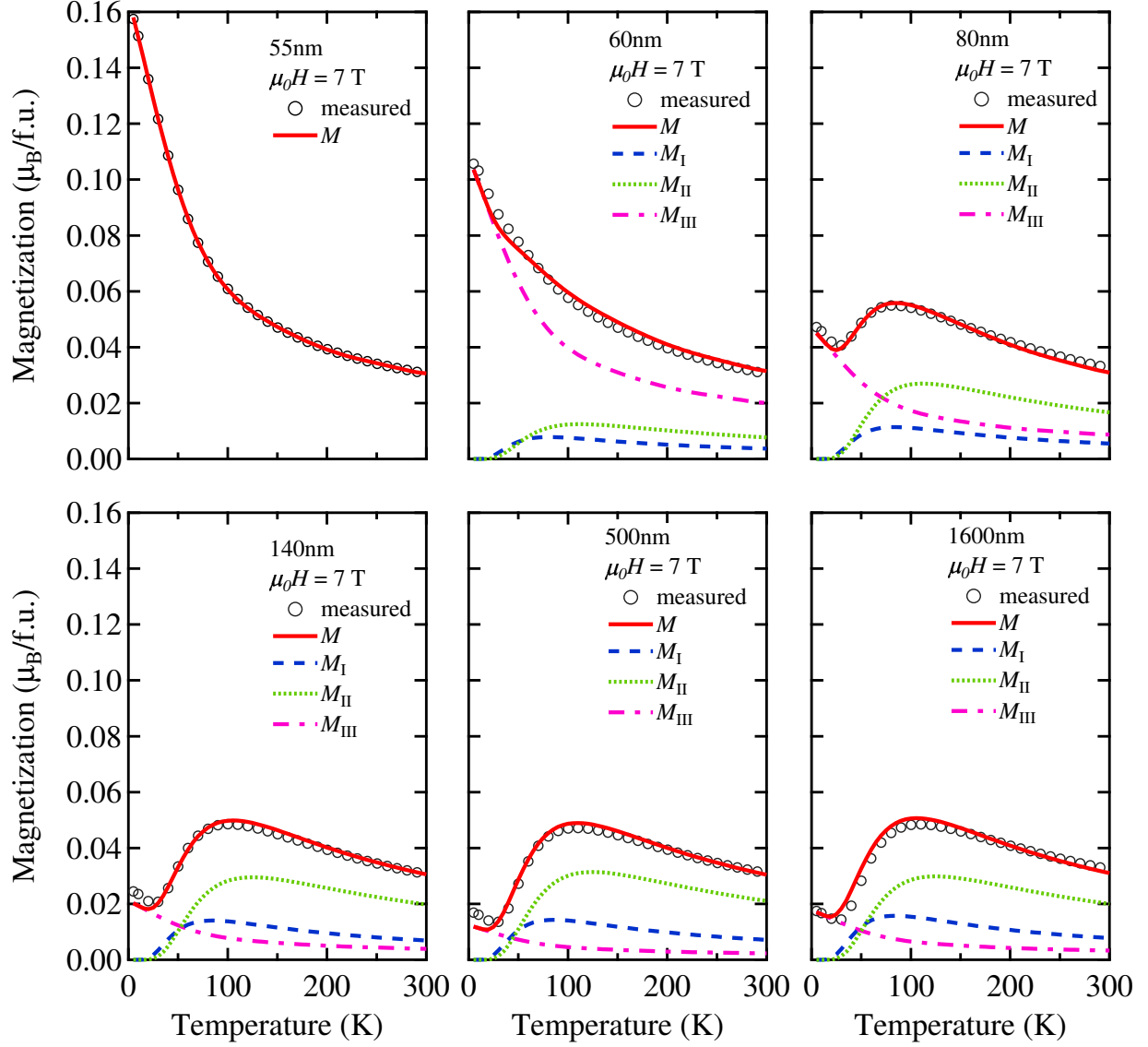
$$M_s(G) = p_s(G) \times M_s(55 \text{ nm}), \quad (\text{B.5})$$

ここで $p_s(G)$ は Co_s の割合である. 割合 $p_s(55 \text{ nm})$ は 1 となる. 磁化の合計 $M(G)$ は,

$$M(G) = \sum_{i=I, II, s} M_i(G). \quad (\text{B.6})$$

となる. 解析におけるパラメータは, Δ_i ($i = I$ と II), $p_i(G)$ ($i = I, II$ と s) である. 解析では $\sum_i p_i(G) = 1$ の制約を設けた.

図 B.6 と表 B.1 は, 解析の結果得られたパラメータを示す. それぞれの Co の割合は, 粒径サイズが 140 nm よりも大きいときはほぼ一定であったが, 140 nm 以下になると, p_I と p_{II} は減少し, p_s は増加した. Δ_I と Δ_{II} は, ほとんど一定の値を示したが, 粒径サイズ 140 nm 以下においてわずかに減少した.



⊠ B.5: Analysis of the magnetization at 7 T. Solid lines represent the calculated total magnetization. The broken, dotted, and dash-dotted lines represent the magnetization of Co_I , Co_{II} , and Co_s , respectively. The parameters for the calculated magnetizations are shown in Table B.1.

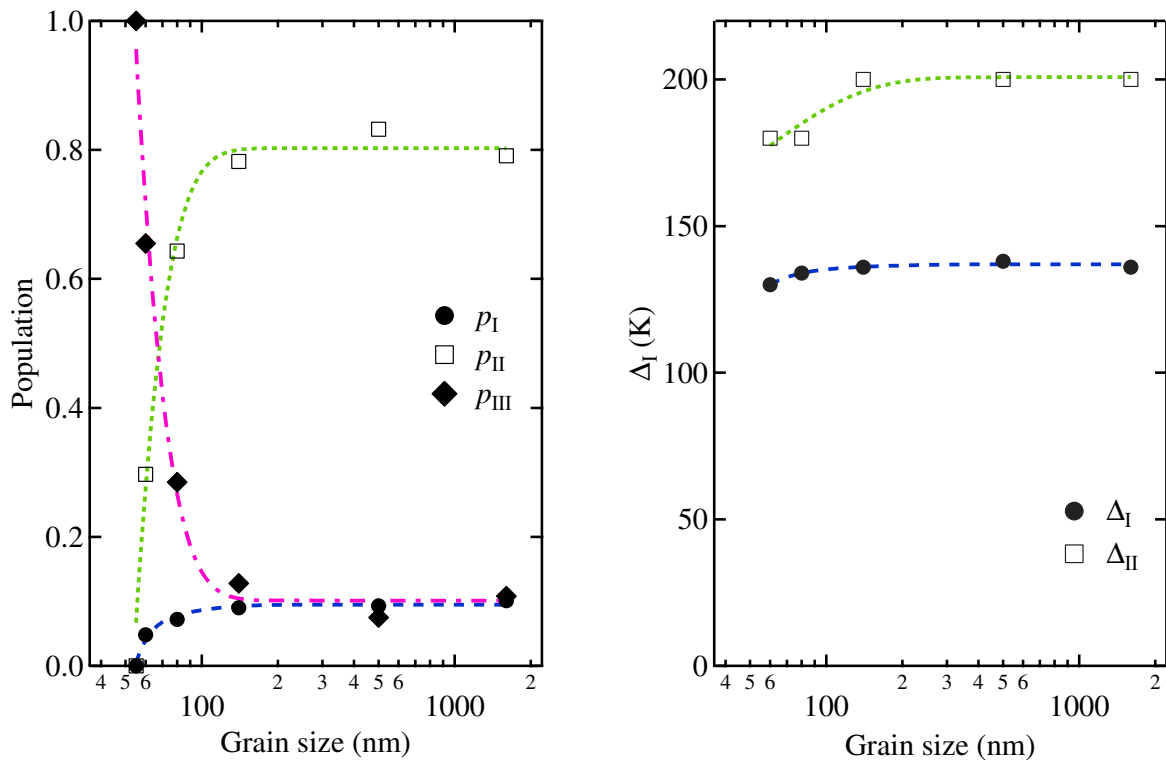


図 B.6: Grain size dependence of (a) the fraction and (b) the exciting energy for LaCoO₃.

B.5 考察と結論

第3章で示したように，LaCoO₃の磁化はCo_IとCo_{II}を用いて説明することができた．単結晶バルクに比べて単結晶粉末の ΔM_c が大きいことから，Co_Iと表面との関連に興味があった．表面近くのCoイオンは隣接するイオンが少なくなるために，結晶場が弱くなり高スピン状態が安定することも考えられる．しかし，この付録の研究により，粒径サイズが小さくなる，つまり，表面の割合が大きくなるとCo_IとCo_{II}は減少し，磁性を示す新しいCoイオンCo_sに変化することが分かった．この結果はCo_Iと表面の関係を否定している．

表 B.1: Parameters for the excited magnetic spin state. Δ : energy; p : fraction.

grain size (nm)	Co _I		Co _{II}		Co _s
	Δ_I (K)	p_I	Δ_{II} (K)	p_{II}	p_s
55	-	-	-	-	1
60	130	180	0.048	0.297	0.655
80	134	180	0.072	0.643	0.285
140	136	200	0.090	0.782	0.128
500	138	200	0.093	0.832	0.075
1600	136	200	0.101	0.791	0.108

付録C 磁場によるドメインの制御

C.1 序

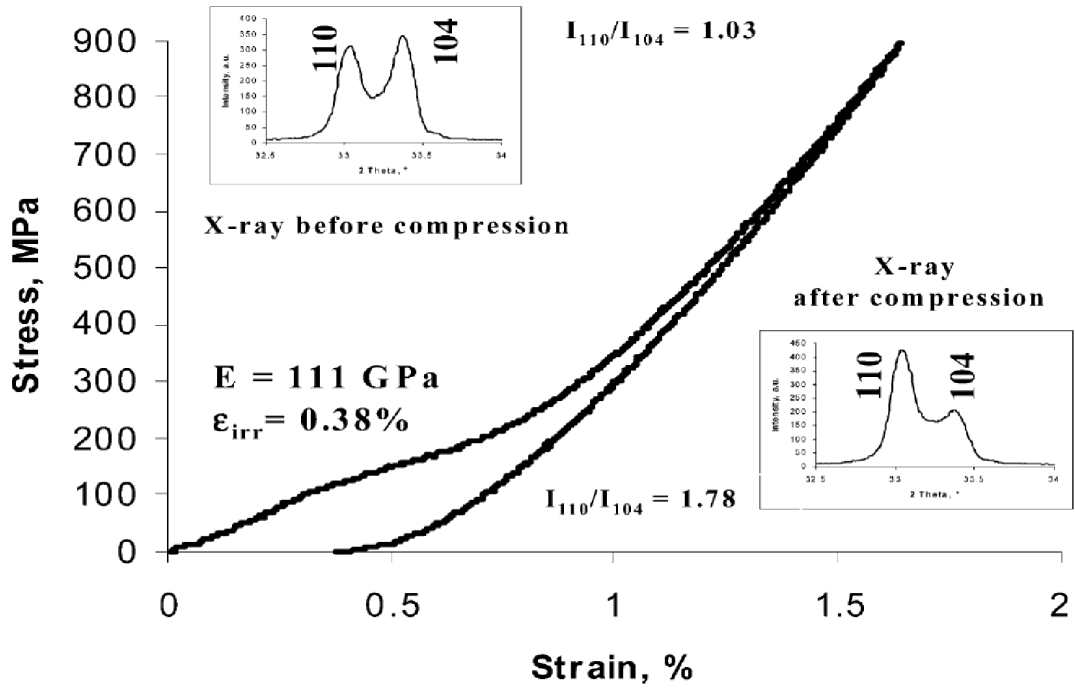
C.1.1 付録の目的と概要

この付録では、第7章において LaCoO_3 の磁歪 [28] で観測したヒステリシスの起源について研究を行う。試料は LaCoO_3 よりもヒステリシスが大きくなることを期待して、低温で強磁性秩序がみられる $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ の単結晶を用いた。この組成でも、結晶構造は立方晶からわずかに菱面体に歪んでおり、室温で双晶を形成している。

本研究の結果、以下の事がわかった。 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ の $[111]_c$ 方向の磁歪は、 LaCoO_3 よりも大きなヒステリシスを示した。一方で、 $[100]_c$ 方向の磁歪は、ヒステリシスを示さなかった。ヒステリシスを除いた縦磁歪の大きさは $[100]_c$ 方向の方が、 $[111]_c$ 方向よりも最大で3倍大きくなった。また、微分干渉顕微鏡を用いた表面の凹凸観察から、磁場を印加した前と後の表面凹凸が大きく変わることを確認した。これは、磁場により結晶ドメインが配向したため生じると考えられる。

C.1.2 歪み特性と磁気形状記憶効果

ここで、 LaCoO_3 と関連物質の歪み特性および、磁気形状記憶効果の先行研究について述べる。高温用の電池として LaCoO_3 関連物質を適用するために、Orlovskaya らは応力 - 歪み特性を研究した [73]。その結果、 LaCoO_3 とその関連物質は、生じた歪みが応力を取り除いた後も残る、強弾性としての性質を有することを発見した。彼らは応力印加前後の X 線回折、および透過電子顕微鏡での結晶ドメインの観察により、強弾性は結晶ドメインが配向する双晶変形により生じていると報告した。



☒ C.1: Stress-strain curve of polycrystalline $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ obtained under compression [73]. The index is expressed with rhombohedral structure.

ここで、磁気形状記憶効果について述べる。一般に、磁場による歪みは磁化の回転による歪みと、体積磁歪の2つで理解されている。しかし、近年、 Ni_2MnGa 、 Fe-Pd [74-78]等の強磁性合金において、磁化の回転時に結晶ドメインの配向も生じる、すなわち双晶変形によって磁歪を生じるという新しいメカニズムが提唱された。この一連の物質は形状記憶効果も示し、2つの性質を合わせて、磁気形状記憶効果という。磁気形状記憶効果は、試料の形状を温度、応力、磁場によりコントロールすることができるため、新しい機能材料として現在精力的な研究がなされている。

形状記憶効果は、結晶構造相転移と密接な関係がある。多くの場合、物質は高温において対称性の高い結晶構造 - 例えば立方晶 - をとっている。それが低温になると構造相転移を生じ、対称性の低い結晶構造、正方晶系・斜方晶系・三方晶系・単斜晶系などになる。高対称の結晶構造から低対称のものへ転移するときに、結晶軸が異なる方向に揃った結晶ドメインが生成される。この状態の試料に応力を加えると、応力の方向に適した一つの結晶ドメインに統一され、試料の形状が変化する。結晶ドメインがそろえられた状態に対して温度を加えると、構造相転移を起こし高対称の結晶構造となり結晶ドメインが消える。そして温度を下げると、対称性の低い結晶構造に再び相転移し、応力を加える前の状態に戻る。この結晶ドメインの配列について、簡単のために仮想的な2次元結晶で2種類の結晶ドメインがある場合を図 C.2 に示す。

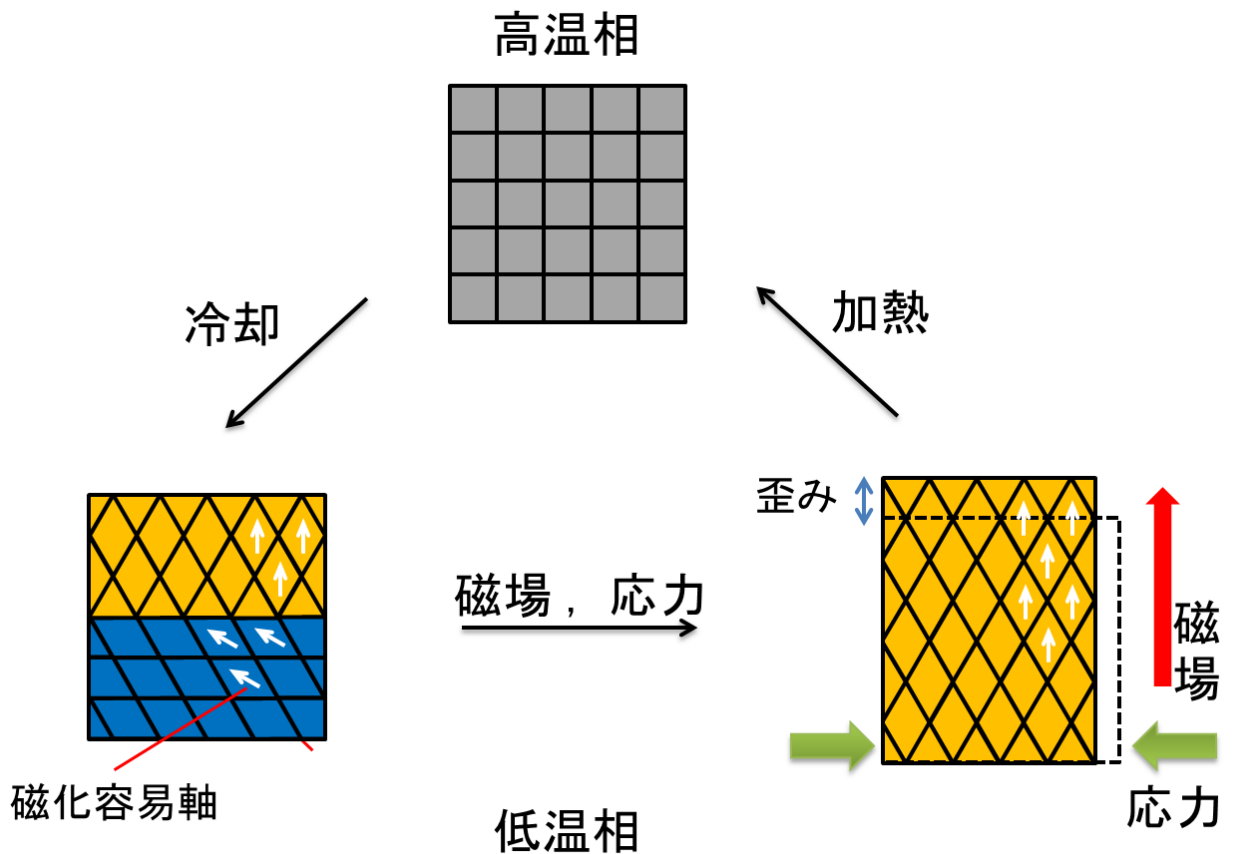
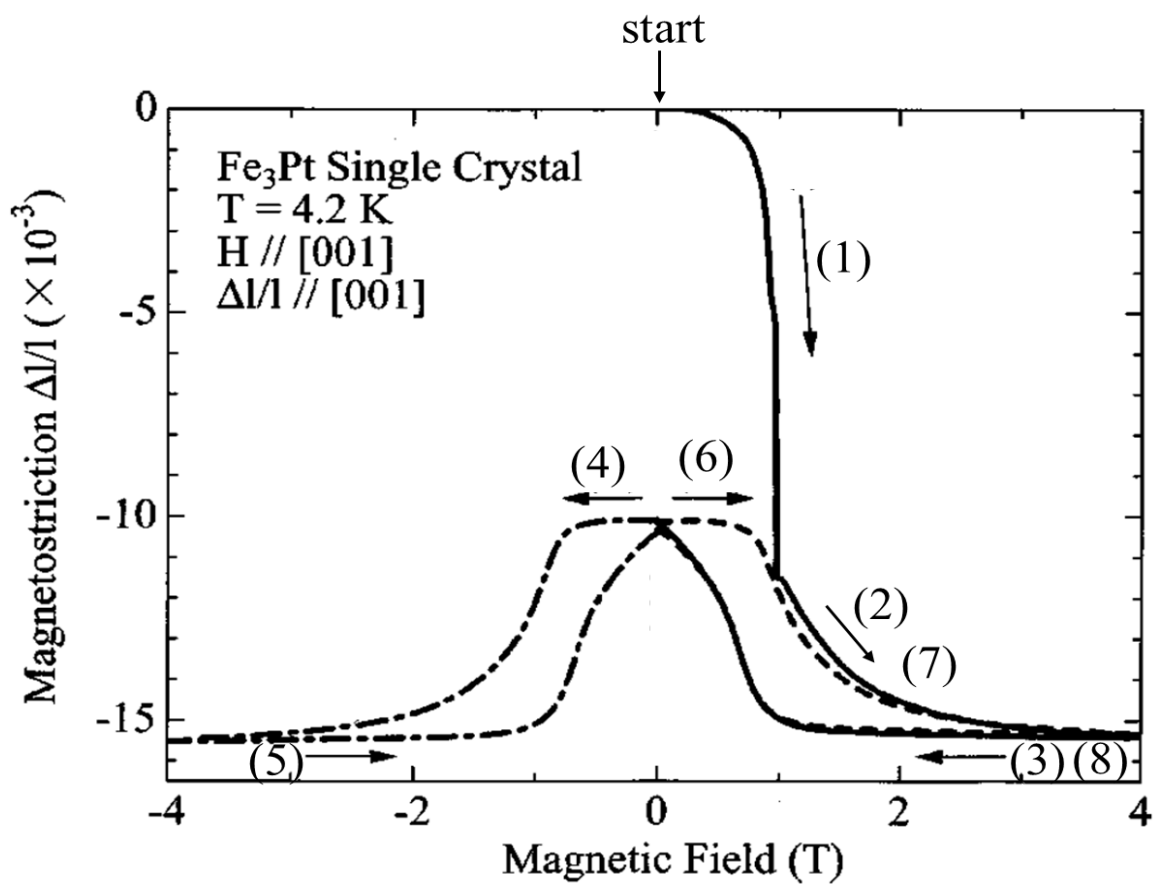


図 C.2: Schematic representation of twin deformation.

磁場による結晶ドメインの配向は、結晶磁気異方性と双晶変形に必要な弾性エネルギーの兼ね合いによって決まる。磁化困難軸に磁場を印加すると、磁化はゼーマンエネルギーで得をするために磁場方向に向こうとする。その結果、弾性エネルギーの障壁を乗り越えて結晶が変形して磁場方向に容易軸が向く場合がある。このとき磁場により結晶ドメインは配向する。この磁気形状記憶効果は、 Ni_2MnGa 、 Fe-Pt [74–78] 等で見出された。例として Fe-Pt 合金の磁歪を図 C.3 に示す。まず、磁場を印加すると (1) 急激に縮む。(2) その後、2 T 付近から飽和し始め、(3) 磁場を消去しても、start には戻らず残留歪みを生じる。また、(4) 磁場を反対方向に印加しても start には戻らず、(2) と同じように変化して飽和する。その後、(5) 磁場を消去すると、start には戻らず、(4) の磁場反転前の状態に戻る。(7)(8) 磁場の向きを戻して再び印加すると、(2)(3) とほぼおなじ磁歪を示し、(4) の磁場印加前の状態に戻る。一度磁場を印加すると、磁場の向きを変えても磁場印加前の start

まで戻らない．start まで戻すには，熱を一定以上加えて温める必要がある．このようにして，磁場による形状記憶効果が生じる．



⊗ C.3: Magnetostriction of an ordered Fe₃Pt [78].

C.2 実験結果と考察

C.2.1 磁化と磁歪

図 C.4(a) は、4.2 K における $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ の $[100]_c$ 方向の磁化を示す。 $[100]_c$ は擬立方晶における $[100]$ 方向を表している。4.2 K の磁化は約 10 T まで急激に上昇し、その後、なだらかに増加した。42 T において、約 $1 \mu_B$ の磁化を示した。40 K 以下の磁化曲線に小さなヒステリシスを観測した。図 C.4(b) は、 $[100]_c$ 方向の 60–250 K における $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ の磁化を示す。この温度領域で、ヒステリシスは観測されなかった。図 C.5 は、20 T における磁化の温度依存性を示す。約 40 K までほぼ一定の値を示し、それ以上の温度ではなだらかに減少した。

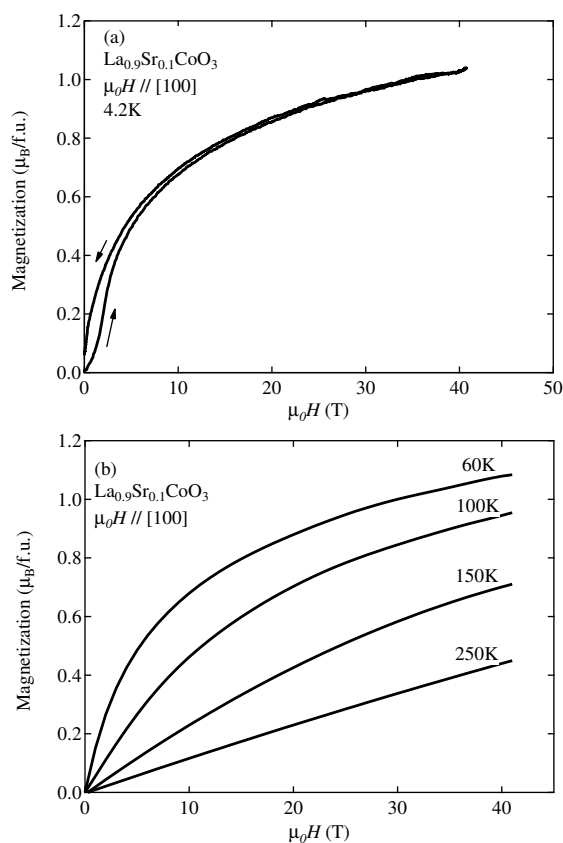
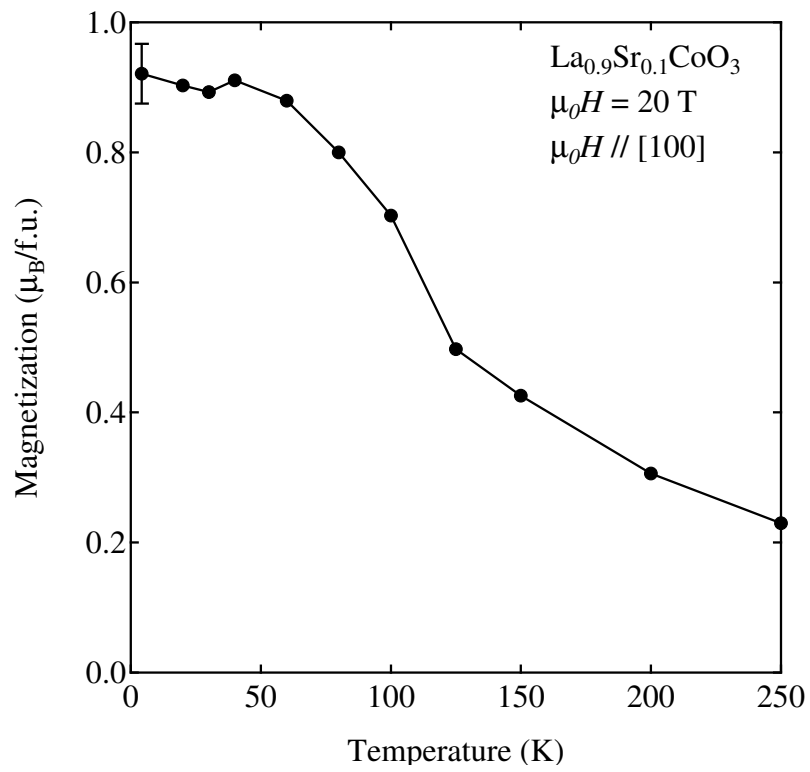


図 C.4: Field dependence of the magnetization at (a) 4.2 K and (b) various temperatures.

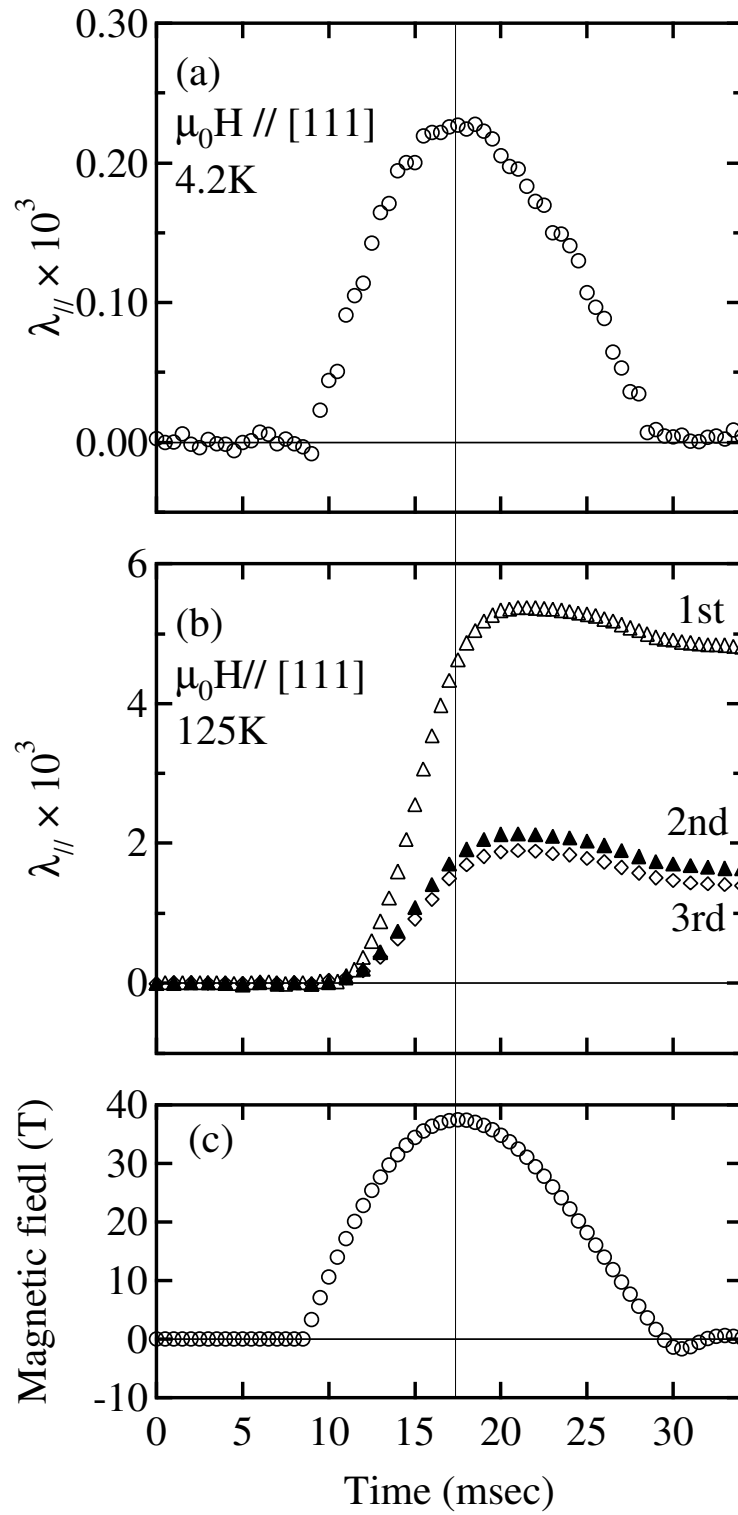


☒ C.5: Temperature dependence of the magnetization at 20 T.

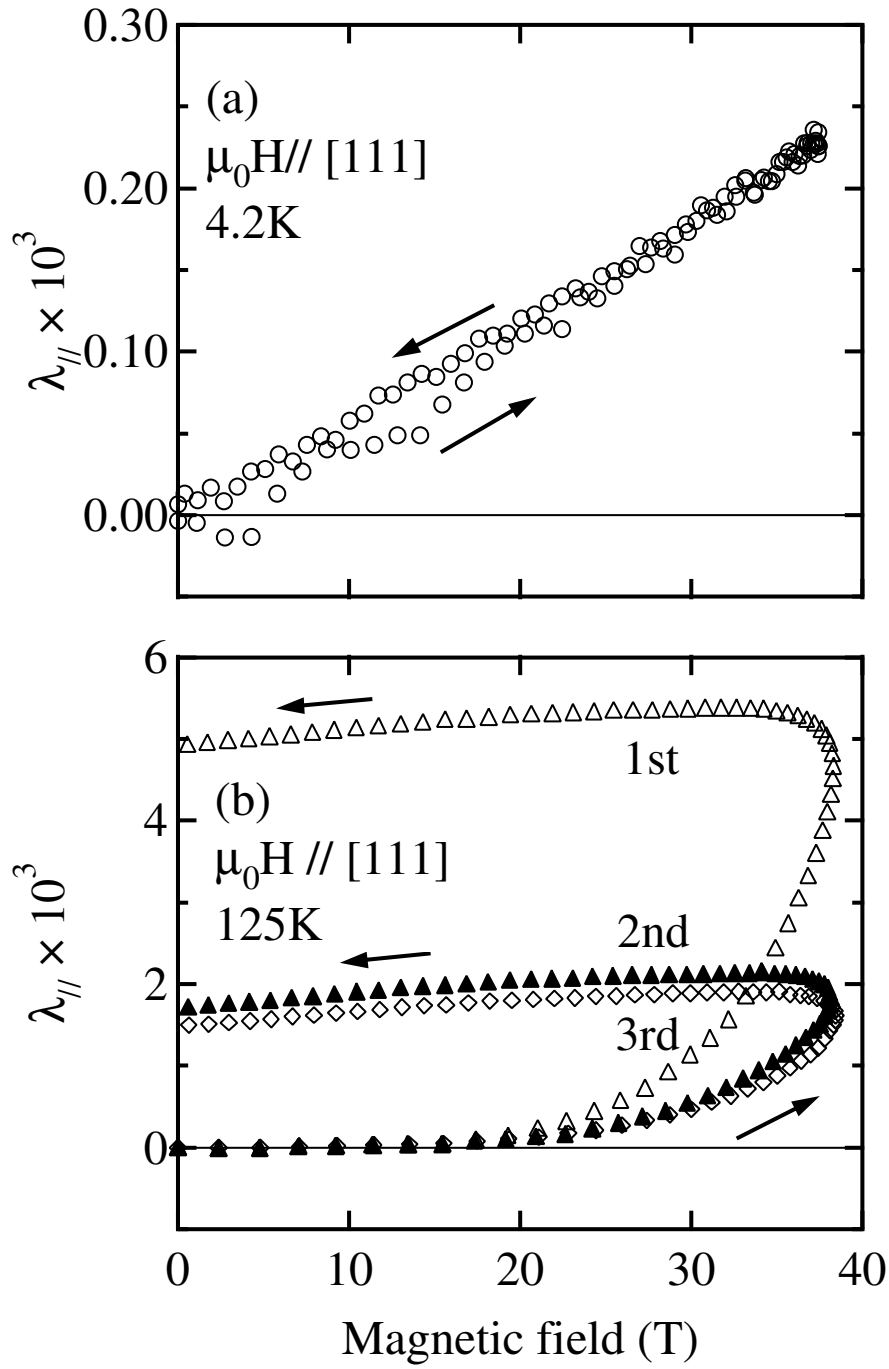
図 C.6(a) と図 C.6(b) は、それぞれ 4.2 と 125 K における $[111]_c$ 方向の縦磁歪の時間変化を示す。図 C.6(c) は、印加磁場を示す。4.2 K における縦磁歪は、図に示すように磁場に追隨して変化した。磁場がゼロに戻ったときに、磁歪はゼロに戻っており、残留歪みは存在しない。しかし、125 K における縦磁歪は磁場に対して遅れた応答を示し、ヒステリシスを示した。また、磁場が消失した後にも形状が元に戻らず、大きな残留歪みを示した。さらに、2 回連続で測定したところ、磁歪は小さくなり、残留歪みも 1 回目の測定よりも小さくなった (図 C.6(b))。このヒステリシスと残留歪みは、60 K 以上の縦磁歪においてのみ観測された。これらの現象は、第 2 章で研究した LaCoO_3 の縦磁歪と同じであった。図 C.7 は、横軸を磁場にした 4.2 と 125 K における $[111]_c$ 方向の縦磁歪を示す。

図 C.8(a) と図 C.8(b) は、それぞれ 4.2 と 125 K における $[100]_c$ 方向の縦磁歪の時間変化を示す。 $[100]_c$ 方向の縦磁歪は、温度によらずほぼ磁場に追隨して変化した。磁場がゼロに戻ったときに磁歪はゼロに戻っており、残留歪みはほぼ存在しない。4.2 K における縦磁歪は $[111]_c$ よりも 3 倍以上の大きさであった。図 C.9 は、横軸を磁場にした 4.2 と 125 K における $[111]_c$ 方向の縦磁歪を示す。

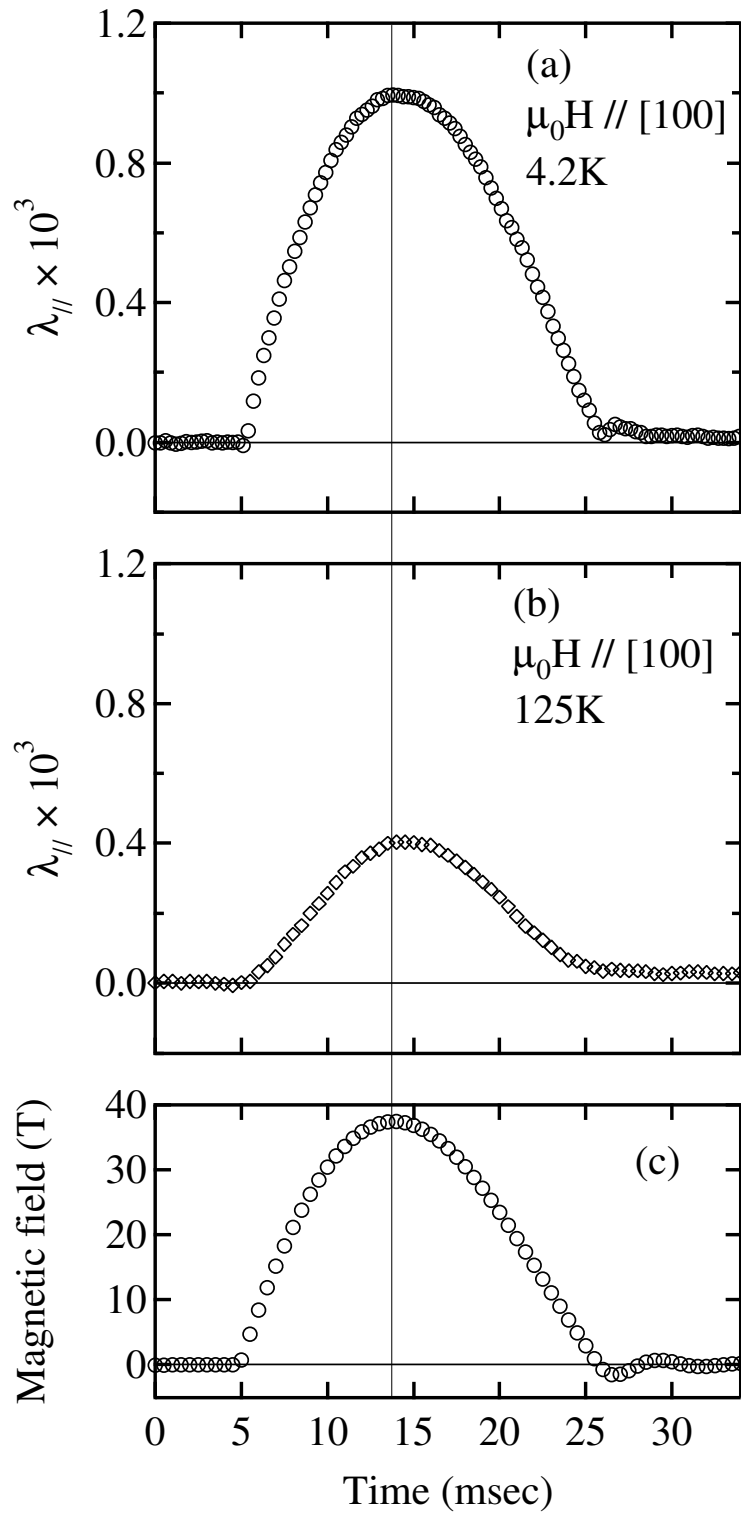
図 C.10 は、35 T における $[111]_c$ と $[100]_c$ 方向の縦磁歪の温度依存性を示す。 $[111]_c$ の縦磁歪は、各温度において何度も磁場を印加し、縦磁歪が磁場の印加回数に依存しなくなった後の磁場増加時の値を示してある。 $[111]_c$ 方向の縦磁歪は温度上昇とともに増加し、100 K 付近で最大になった。それ以上の温度ではなだらかに減少した。一方で、 $[100]_c$ 方向の縦磁歪は 40 K 付近までほぼ一定の値を示し、それ以上の温度ではなだらかに減少した。 $[100]_c$ 方向の縦磁歪の温度依存性は、図 C.5 に示す磁化の温度依存性と同じ傾向を示した。



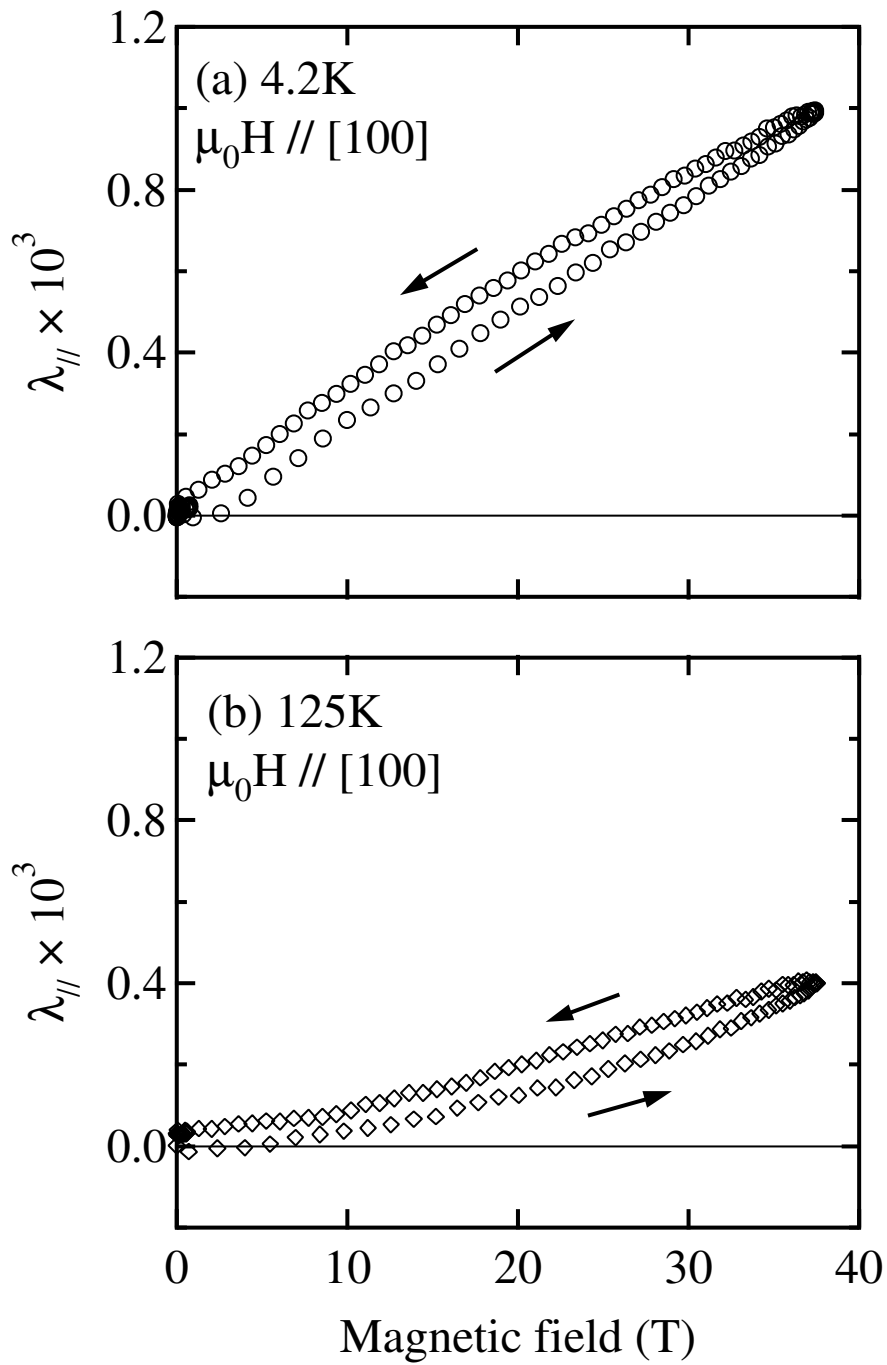
⊠ C.6: Time evolutions of λ_{\parallel} along $[111]_c$ at (a) 4.2 K and (b) 125 K, and (c) the magnetic field. The vertical bar shows the time at the maximum applied magnetic field.



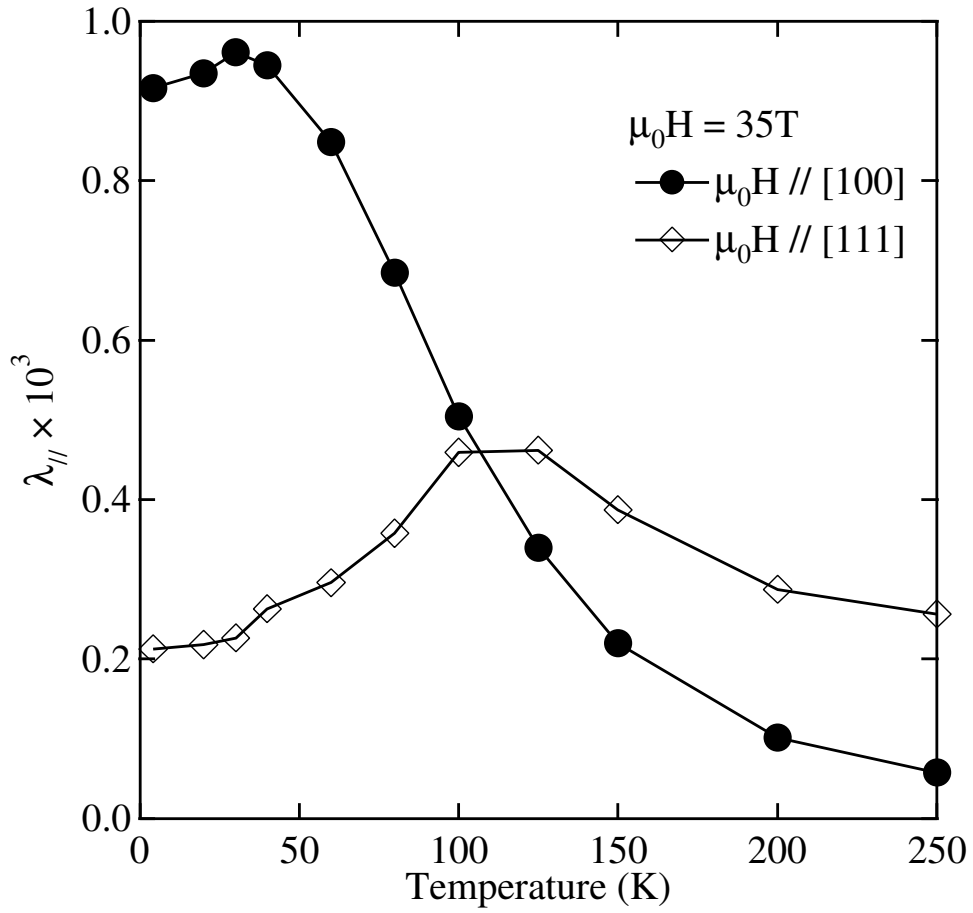
☒ C.7: Magnetic field dependence of the longitudinal magnetostriction along $[111]_c$ at (a) 4.2 K and (b) 125 K.



⊠ C.8: Time evolutions of λ_{\parallel} along $[100]_c$ at (a) 4.2 K and (b) 125 K, and (c) the magnetic field. The vertical bar shows the time at the maximum applied magnetic field.



☒ C.9: Magnetic field dependence of the longitudinal magnetostriction along $[100]_c$ at (a) 4.2 K and (b) 125 K.



⊠ C.10: Temperature dependence of the longitudinal magnetostriction along $[100]_c$ and $[111]_c$ at 35 T.

ここで、磁歪のヒステリシスの結晶方位依存について考察を行う。図 C.7(b) に示したように、 $[111]_c$ 方向の磁歪は、非常に大きなヒステリシスを示した。一方、 $[100]_c$ 方向の磁歪はヒステリシスをまったく示さなかった（図 C.9）。これは幾何学的な結晶ドメインの配置を考えると説明することができる。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の結晶構造は、 $[111]_c$ 方向に縮んだ菱面体である。磁場を印加すると試料は伸びることから、 $[111]_c$ 方向が磁化困難軸であることがわかる。いま双晶構造の $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の $[111]_c$ 方向に磁場を印加すると、 $[111]_c$ に縮んだ結晶ドメインは、 $[\bar{1}11]_c$ 、 $[1\bar{1}1]_c$ 、 $[\bar{1}\bar{1}1]_c$ の結晶ドメインにくらべてエネルギーが高くなる。この異方的なエネルギーのために、 $[111]_c$ の結晶ドメインは弾性障壁のエネルギーを乗り越えて、他のどれか3つの内の1つの結晶ドメインへと変化する。一方、 $[100]_c$ 方向に磁場を印加した場合には、図 C.11 に示すように磁場に対してそれぞれの結晶ドメインの主軸は等価となるため、結晶ドメイン間に違いを生じない。したがって、磁場を印加しても結晶ドメインは変化しない。このようにして、 $[111]_c$ 方向では結晶ドメインが変化して大きなヒステリシスを生じ、 $[100]_c$ 方向ではヒステリシスを生じないと考えることができる。

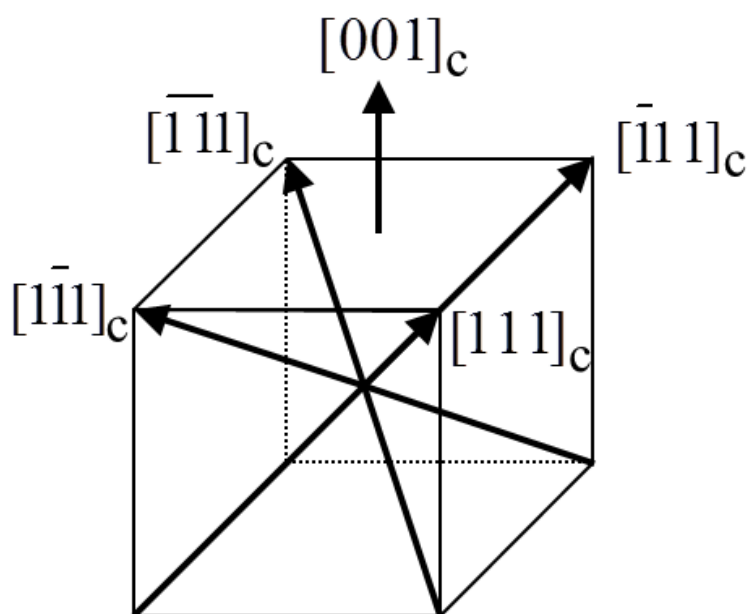


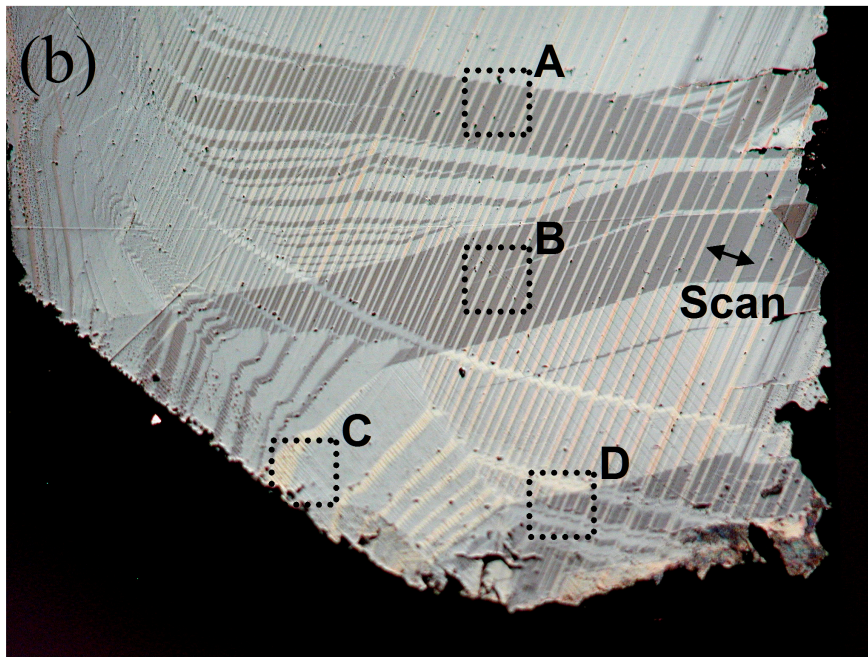
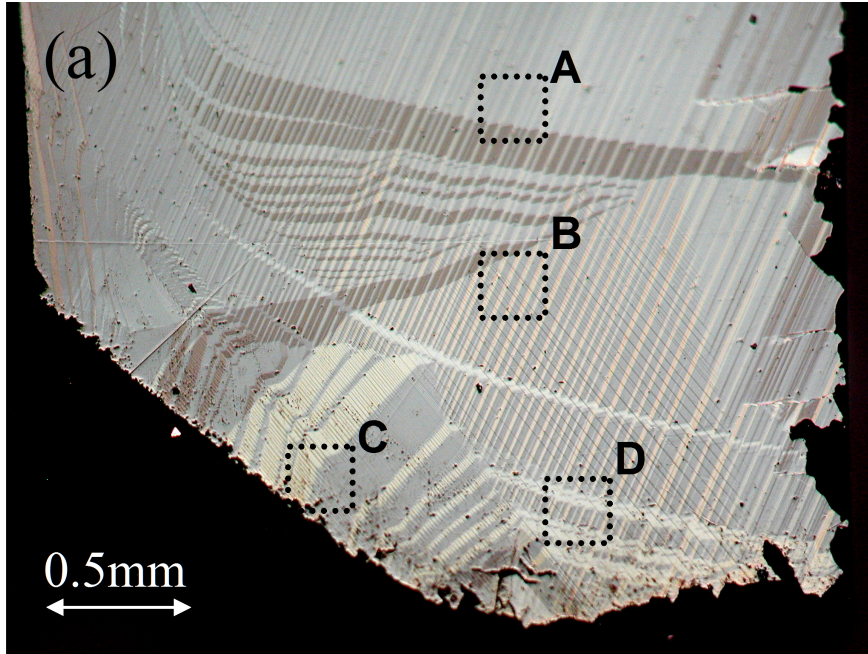
図 C.11: Schematic domain configuration of pseudo cubic crystal.

C.2.2 表面観察

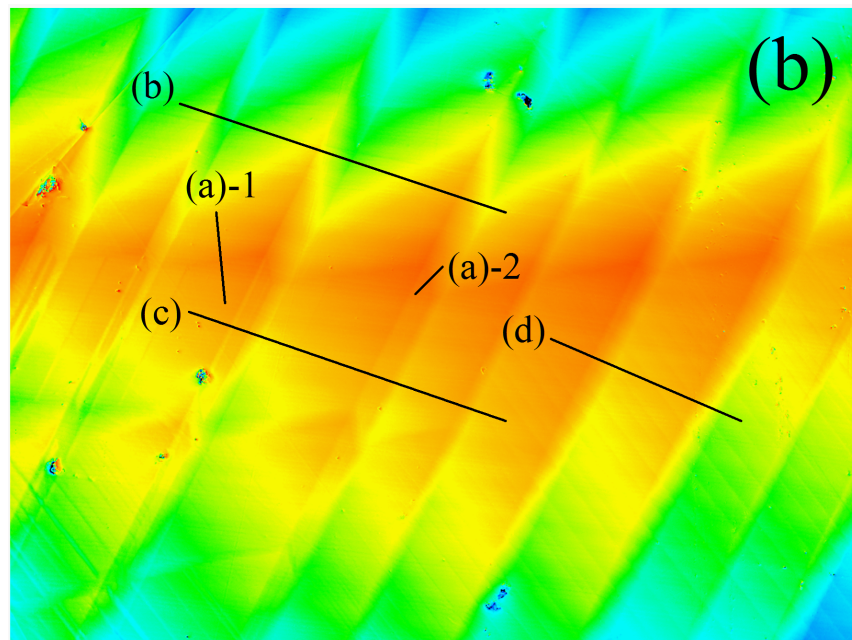
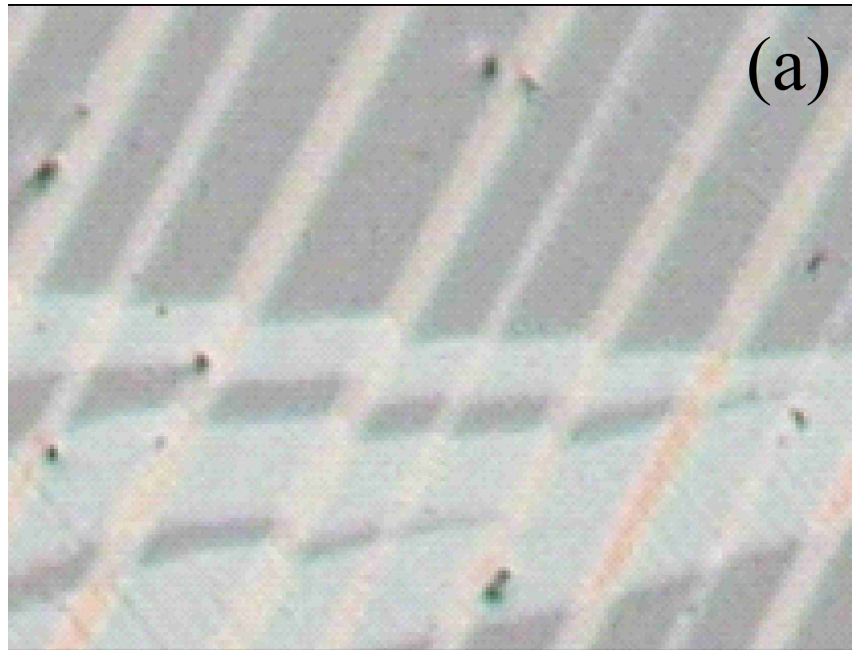
磁歪のヒステリシスは、結晶ドメインが変化しているためであることを実証する。結晶ドメインの変化は微分干渉顕微鏡の表面観察から確認する。試料の表面は、ラッピングフィルム（～粒度 $1 \mu\text{m}$ ）で研磨し鏡面に仕上げる。まず最初に、微分干渉顕微鏡で観察した表面像（明暗）が結晶ドメインに対応していることを確認する。そのために、微分干渉顕微鏡像と 3 次元形状顕微鏡の凹凸測定（3 次元形状顕微鏡，キーエンス，VK-9700），および X 線回折の結果を比較する。その後、磁場を印加する前と後で結晶ドメインがどのように変化するか調べる。

図 C.12(a) は、 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ の $(111)_c$ 面における微分干渉顕微鏡像を示す。明暗の異なる幾つかの領域が存在している。図 C.13 は、図 C.12(a) の一部を拡大し、微分干渉顕微鏡と 3 次元形状顕微鏡像で同じ場所を測定した結果を示す。図 C.14 は、図 C.13(b) に示した線の断面を示す。図から、表面の凹凸の幅と高さは、それぞれ $10 \sim 40 \mu\text{m}$ と $\sim 0.2 \mu\text{m}$ であることがわかる。また、図 C.14(d) に示すように凹凸が細かく入り組んでいる場所があるため、表面には強い応力が残っていると考えられる。図 C.14 から凹凸の平均角度は、(a) 0.86° ，(b) 1.58° ，(c) 1.28° となった。これらの角度は、図 C.15 に示すように、 $(111)_c$ 近傍の X 線回折に現れるピーク位置の測定より求められる角度 ($0.33\text{--}1.40^\circ$) とほぼ一致する。以上から、微分干渉顕微鏡で観測した明暗は、それぞれ方位の異なる結晶ドメインに対応していると考えられる。

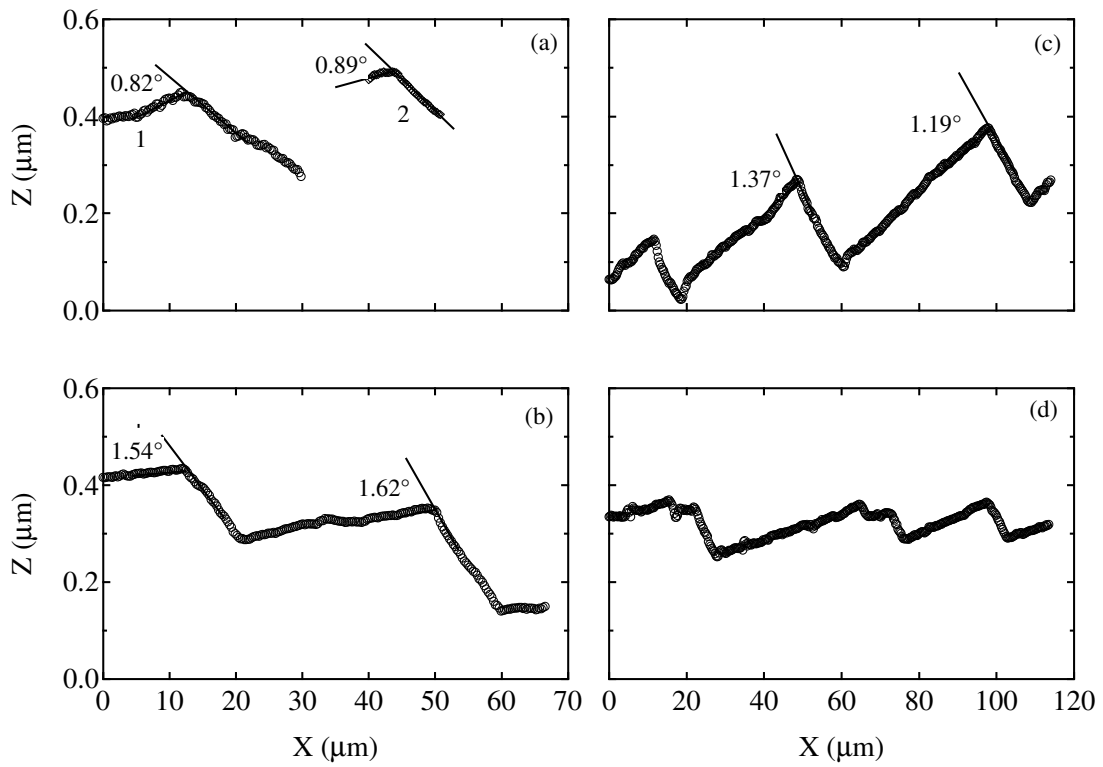
磁場を印加した後の微分干渉顕微鏡像を図 C.12(b) に示す。磁場は 77 K において、60 T の磁場を 10 回印加した。図に示すように、磁場を印加する前後で明暗が大きく変わっていることがわかる。特に、図に示した A,B,C の領域において、黒い領域が増加している。図の明暗は異なる方位の結晶ドメインを表しているため、磁場により結晶ドメインが変化していると考えられる。



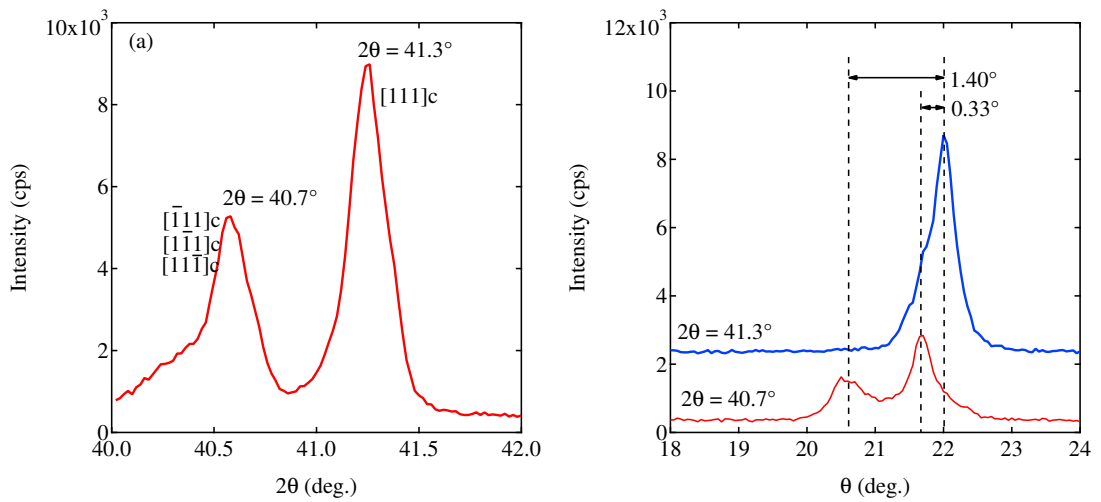
☒ C.12: Pictures of the $(111)_c$ surface by observed differential interference microscope (a) before and (b) after applied magnetic field at room temperature.



☒ C.13: A picture of the $(111)_c$ surface observed by (a) differential interference microscope and (b) laser microscope.



☒ C.14: The ruggedness of the $(111)_c$ surface measured by laser microscope.



☒ C.15: The X-ray diraction of (a) $2\theta - \theta$ scan and (b) θ scan.

C.3 結論

双晶を含む $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ の $[111]_c$ 方向の縦磁歪は、大きなヒステリシスを示した。 $[111]_c$ 方向の磁歪にヒステリシスが見られたのは、結晶ドメインの配向が生じたためと考えられる。一方、 $[100]_c$ 方向でヒステリシスを示さないのは、それぞれの結晶ドメインの主軸が等価になり異方性エネルギーが発生しないためと考えられる。今後、単一ドメインの試料を用いた磁気異方性の測定や、双晶変形に必要な応力の大きさを測定し、結晶ドメインの配向が生じることをエネルギーの観点から考察する必要がある。

付録D 主軸の異なる結晶ドメインが (111)_c面でなす角度

結晶構造が立方晶から菱面体に変化すると、主軸の異なる結晶ドメインが形成され、表面に凹凸が出現する。この付録では、 $\langle 111 \rangle_c$ の1つが主軸である4つの結晶ドメインの(111)_c面のなす角度を計算する。第2章で述べたように、LaCoO₃は、単位格子に2つの化学式を含む菱面体である。しかし、2つのLaCoO₃はCoO₆の回転方向が異なるだけでLaとCoの位置は立方晶で観た場合に同じである。そこで、菱面体ではなく擬立方晶として[111]_c方向に 2δ 縮んだ結晶を考え、それぞれの結晶ドメインに対して(111)_cに垂直な単位ベクトルを求めて角度を計算する。[111]_cを主軸とする結晶ドメインの格子ベクトル $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ と、逆格子ベクトル $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ は以下ようになる。

$$\vec{a}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ -\delta \\ -\delta \end{pmatrix}, \quad \vec{a}_2 = \begin{pmatrix} -\delta \\ 1 \\ -\delta \end{pmatrix}, \quad \vec{a}_3 = \begin{pmatrix} -\delta \\ -\delta \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\vec{b}_1 = \frac{1}{1-\delta-2\delta^2} \begin{pmatrix} 1-\delta \\ \delta \\ \delta \end{pmatrix}, \quad \vec{b}_2 = \frac{1}{1-\delta-2\delta^2} \begin{pmatrix} \delta \\ 1-\delta \\ \delta \end{pmatrix}, \quad \vec{b}_3 = \frac{1}{1-\delta-2\delta^2} \begin{pmatrix} \delta \\ \delta \\ 1-\delta \end{pmatrix}$$

$h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ は(hkl)面に垂直になるので、(111)_cに垂直なベクトルは、 $\vec{b}_1 + \vec{b}_2 + \vec{b}_3$ と表せる。

$$\vec{b}_1 + \vec{b}_2 + \vec{b}_3 = \frac{1}{1 - \delta - 2\delta^2} \begin{pmatrix} 1 + \delta \\ 1 + \delta \\ 1 + \delta \end{pmatrix}$$

これより, $[111]_c$ を主軸とする結晶ドメインの $(111)_c$ に垂直な単位ベクトル \vec{u}_I は,

$$\vec{u}_I = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

となる. 同様に, $[\bar{1}11]_c$ を主軸とする結晶ドメインについて,

$$\vec{a}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ \delta \\ \delta \end{pmatrix}, \quad \vec{a}_2 = \begin{pmatrix} \delta \\ 1 \\ -\delta \end{pmatrix}, \quad \vec{a}_3 = \begin{pmatrix} \delta \\ -\delta \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\vec{b}_1 = \frac{1}{1 - \delta - 2\delta^2} \begin{pmatrix} 1 - \delta \\ -\delta \\ -\delta \end{pmatrix}, \quad \vec{b}_2 = \frac{1}{1 - \delta - 2\delta^2} \begin{pmatrix} -\delta \\ 1 - \delta \\ \delta \end{pmatrix}, \quad \vec{b}_3 = \frac{1}{1 - \delta - 2\delta^2} \begin{pmatrix} -\delta \\ \delta \\ 1 - \delta \end{pmatrix}$$

$$\vec{b}_1 + \vec{b}_2 + \vec{b}_3 = \frac{1}{1 - \delta - 2\delta^2} \begin{pmatrix} 1 - 3\delta \\ 1 - \delta \\ 1 - \delta \end{pmatrix}$$

$[\bar{1}11]_c$ を主軸とする結晶ドメインの $(111)_c$ に垂直な単位ベクトル \vec{u}_{II} は,

$$\vec{u}_{II} = \frac{1}{\sqrt{(1 - 3\delta)^2 + 2(1 - \delta)^2}} \begin{pmatrix} 1 - 3\delta \\ 1 - \delta \\ 1 - \delta \end{pmatrix}$$

となる．続いて， $[1\bar{1}1]_c$ を主軸とする結晶ドメインについて，

$$\vec{a}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ \delta \\ -\delta \end{pmatrix}, \quad \vec{a}_2 = \begin{pmatrix} \delta \\ 1 \\ \delta \end{pmatrix}, \quad \vec{a}_3 = \begin{pmatrix} -\delta \\ \delta \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\vec{b}_1 = \frac{1}{1-\delta-2\delta^2} \begin{pmatrix} 1-\delta \\ -\delta \\ \delta \end{pmatrix}, \quad \vec{b}_2 = \frac{1}{1-\delta-2\delta^2} \begin{pmatrix} -\delta \\ 1-\delta \\ -\delta \end{pmatrix}, \quad \vec{b}_3 = \frac{1}{1-\delta-2\delta^2} \begin{pmatrix} \delta \\ -\delta \\ 1-\delta \end{pmatrix}$$

$$\vec{b}_1 + \vec{b}_2 + \vec{b}_3 = \frac{1}{1-\delta-2\delta^2} \begin{pmatrix} 1-\delta \\ 1-3\delta \\ 1-\delta \end{pmatrix}$$

$[1\bar{1}1]_c$ を主軸とする結晶ドメインの $(111)_c$ に垂直な単位ベクトル u_{III} は，

$$\vec{u}_{\text{III}} = \frac{1}{\sqrt{(1-3\delta)^2 + 2(1-\delta)^2}} \begin{pmatrix} 1-\delta \\ 1-3\delta \\ 1-\delta \end{pmatrix}$$

となる．最後に， $[11\bar{1}]_c$ を主軸とする結晶ドメインについて，

$$\vec{a}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ -\delta \\ \delta \end{pmatrix}, \quad \vec{a}_2 = \begin{pmatrix} -\delta \\ 1 \\ \delta \end{pmatrix}, \quad \vec{a}_3 = \begin{pmatrix} \delta \\ \delta \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\vec{b}_1 = \frac{1}{1-\delta-2\delta^2} \begin{pmatrix} 1-\delta \\ \delta \\ -\delta \end{pmatrix}, \quad \vec{b}_2 = \frac{1}{1-\delta-2\delta^2} \begin{pmatrix} \delta \\ 1-\delta \\ -\delta \end{pmatrix}, \quad \vec{b}_3 = \frac{1}{1-\delta-2\delta^2} \begin{pmatrix} -\delta \\ -\delta \\ 1-\delta \end{pmatrix}$$

$$\vec{b}_1 + \vec{b}_2 + \vec{b}_3 = \frac{1}{1 - \delta - 2\delta^2} \begin{pmatrix} 1 - \delta \\ 1 - \delta \\ 1 - 3\delta \end{pmatrix}$$

$[11\bar{1}]_c$ を主軸とする結晶ドメインの $(111)_c$ に垂直な単位ベクトル u_{IV} は、

$$u_{IV} = \frac{1}{\sqrt{(1 - 3\delta)^2 + 2(1 - \delta)^2}} \begin{pmatrix} 1 - \delta \\ 1 - \delta \\ 1 - 3\delta \end{pmatrix}$$

となる。

それぞれ $[111]_c$ と $[\bar{1}11]_c$ を主軸とする結晶ドメインが $(111)_c$ でなす角は、 u_I と u_{II} の内積から求めることができる。 u_I とそれ以外のベクトルのなす角 θ_1 と、 u_I 以外の2つのベクトルのなす角 θ_2 の2種類の角度が以下の式より求まる。

$$u_I \cdot u_{II} = \frac{1 - \frac{5}{3}\delta}{\sqrt{1 - \frac{10}{3}\delta + \frac{11}{3}\delta^2}}$$

$$u_{II} \cdot u_{III} = \frac{1 - \frac{10}{3}\delta + \frac{7}{3}\delta^2}{1 - \frac{10}{3}\delta + \frac{11}{3}\delta^2}$$

δ は、擬立方晶の軸角 α を用いて、

$$\cos \alpha = \frac{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2}{|\vec{a}_1||\vec{a}_2|} = \frac{-2\delta + \delta^2}{1 + 2\delta^2}$$

から求める。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3(x = 0.1)$ のときの擬立方晶の軸角 $\alpha = 90.41^\circ$ [32] から、 $\delta = 0.0035$ となる¹。これより $\theta_1 = 0.19^\circ$ 、 $\theta_2 = 0.33^\circ$ と求まる。

¹菱面体の軸角 α_R から擬立方晶の軸角 α を求めるには以下の式を使う。 $[110]_c$ と $[101]_c$ の格子ベクトルは、それぞれ $\vec{n} = \vec{a}_1 + \vec{a}_2$ 、 $\vec{o} = \vec{a}_1 + \vec{a}_3$ となる。内積をとると $\vec{n} \cdot \vec{o} = (\vec{a}_1 + \vec{a}_2) \cdot (\vec{a}_1 + \vec{a}_3) = 1 + 3\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2$ 、ただし、 $\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 = \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_3$ となることを使った。一方で、 $\vec{n} \cdot \vec{o} = \sqrt{2}\sqrt{2} \cos \alpha_R$ であるから、 $\alpha = \cos^{-1} \{(2 \cos \alpha_R - 1)/3\}$ として求まる。

関連図書

- [1] N. Menyuk, P. M. Raccach, and K. Dwight. *Phys. Rev.*, Vol. 166, p. 510, 1968.
- [2] W. C. Koehler and E. O. Wollan. *J. Phys. and Chem. of Solids*, Vol. 2, p. 100, 1957.
- [3] S. Yamaguchi, Y. Okimoto, H. Taniguchi, and Y. Tokura. *Phys. Rev. B*, Vol. 53, p. R2926, 1996.
- [4] K. Asai, A. Yoneda, O. Yokokura, J. Tranquada, nbsp, M, G. Shirane, and K. Kohn. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 67, p. 290, 1998.
- [5] R. H. Potze, G. A. Sawatzky, and M. Abbate. *Phys. Rev. B*, Vol. 51, p. 11501, 1995.
- [6] M. A. Korotin, S. Yu Ezhov, I. V. Solovyev, V. I. Anisimov, D. I. Khomskii, and G. A. Sawatzky. *Phys. Rev. B*, Vol. 54, p. 5309, 1996.
- [7] T. Mizokawa and A. Fujimori. *Phys. Rev. B*, Vol. 54, p. 5368, 1996.
- [8] T. Saitoh, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda, and M. Takano. *Phys. Rev. B*, Vol. 55, p. 4257, 1997.
- [9] K. Asai, O. Yokokura, M. Suzuki, T. Naka, T. Matsumoto, H. Takahashi, N. Mori, and K. Kohn. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 66, p. 967, 1997.
- [10] C. Zobel, M. Kriener, D. Bruns, J. Baier, M. Gruninger, T. Lorenz, P. Reutler, and A. Revcolevschi. *Phys. Rev. B*, Vol. 66, p. 020402, 2002.
- [11] T. Naing, T. Kobayashi, Y. Kobayashi, M. Suzuki, and K. Asai. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 75, p. 084601, 2006.
- [12] R. F. Klie, J. C. Zheng, Y. Zhu, M. Varela, J. Wu, and C. Leighton. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 99, p. 047203, 2007.
- [13] S. K. Pandey, Ashwani Kumar, S. Patil, V. R. R. Medicherla, R. S. Singh, K. Maiti, D. Prabhakaran, A. T. Boothroyd, and A. V. Pimpale. *Phys. Rev. B*, Vol. 77, p. 045123, 2008.
- [14] G. Maris, Y. Ren, V. Volotchaev, C. Zobel, T. Lorenz, and T. T. M. Palstra. *Phys. Rev. B*, Vol. 67, p. 224423, 2003.
- [15] A. Ishikawa, J. Nohara, and S. Sugai. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 93, p. 136401, 2004.

- [16] S. Noguchi, S. Kawamata, K. Okuda, H. Nojiri, and M. Motokawa. *Phys. Rev. B*, Vol. 66, p. 094404, 2002.
- [17] A. Podlesnyak, S. Streule, J. Mesot, M. Medarde, E. Pomjakushina, K. Conder, A. Tanaka, M. W. Haverkort, and D. I. Khomskii. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 97, p. 247208, 2006.
- [18] Z. Ropka and R. J. Radwanski. *Phys. Rev. B*, Vol. 67, p. 172401, 2003.
- [19] T. Kyômen, Y. Asaka, and M. Itoh. *Phys. Rev. B*, Vol. 71, No. 2, p. 024418, 2005.
- [20] M. W. Haverkort, Z. Hu, J. C. Cezar, T. Burnus, H. Hartmann, M. Reuther, C. Zobel, T. Lorenz, A. Tanaka, N. B. Brookes, H. H. Hsieh, H. J. Lin, C. T. Chen, and L. H. Tjeng. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 97, p. 176405, 2006.
- [21] K. Asai, O. Yokokura, N. Nishimori, H. Chou, J. M. Tranquada, G. Shirane, S. Higuchi, Y. Okajima, and K. Kohn. *Phys. Rev. B*, Vol. 50, p. 3025, 1994.
- [22] M. Itoh, I. Natori, S. Kubota, and K. Motoya. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 63, p. 1486, 1994.
- [23] T. Kyômen, Y. Asaka, and M. Itoh. *Phys. Rev. B*, Vol. 67, p. 144424, 2003.
- [24] S. Asai, N. Furuta, Y. Yasui, and I. Terasaki. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 80, p. 104705, 2011.
- [25] K. Sato, A. Matsuo, K. Kindo, Y. Kobayashi, and K. Asai. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 78, p. 093702, 2009.
- [26] K. Sato, A. Matsuo, K. Kindo, Y. Kobayashi, and K. Asai. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 80, p. 104702, 2011.
- [27] K. Sato, A. Matsuo, K. Kindo, Y. Hara, K. Nakaoka, Y. Kobayashi, and K. Asai. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 83, p. 114712, 2014.
- [28] K. Sato, M. I. Bartashevich, T. Goto, Y. Kobayashi, M. Suzuki, K. Asai, A. Matsuo, and K. Kindo. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 77, p. 024601, 2007.
- [29] P. M. Raccah and J. B. Goodenough. *J. Appl. Phys.*, Vol. 39, p. 1209, 1968.
- [30] G. Thornton, B. C. Tofield, and A. W. Hewat. *J. Solid State Chem.*, Vol. 61, p. 301, 1986.
- [31] Y. Kobayashi, T. Mitsunaga, G. Fujinawa, T. Aarii, M. Suetake, K. Asai, and J. Harada. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 69, p. 3468, 2000.
- [32] K. Muta, Y. Kobayashi, and K. Asai. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 71, p. 2784, 2002.

- [33] R. D. Shannon. *Acta Cryst. A*, Vol. 32, p. 751, 1976.
- [34] Y. Tanabe and S. Sugano. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 9, p. 753, 1954.
- [35] C. S. Naiman, R. Gilmore, B. DiBartolo, A. Linz, and R. Santoro. *J. Appl. Phys.*, Vol. 36, p. 1044, 1965.
- [36] G. H. Jonker. *J. Appl. Phys.*, Vol. 37, p. 1424, 1966.
- [37] R. Marx. *Phys. Status Solidi B*, Vol. 99, p. 555, 1980.
- [38] G. Thornton, B. C. Tofield, and D. E. Williams. *Solid State Commun.*, Vol. 44, p. 1213, 1982.
- [39] K. Asai, P. Gehring, H. Chou, and G. Shirane. *Phys. Rev. B*, Vol. 40, p. 10982, 1989.
- [40] M. Abbate, J. C. Fuggle, A. Fujimori, L. H. Tjeng, C. T. Chen, R. Potze, G. A. Sawatzky, H. Eisaki, and S. Uchida. *Phys. Rev. B*, Vol. 47, p. 16124, 1993.
- [41] M. Abbate, R. Potze, G. A. Sawatzky, and A. Fujimori. *Phys. Rev. B*, Vol. 49, p. 7210, 1994.
- [42] D. Phelan, Despina Louca, S. Rosenkranz, S. H. Lee, Y. Qiu, P. J. Chupas, R. Osborn, H. Zheng, J. F. Mitchell, J. R. D. Copley, J. L. Sarrao, and Y. Moritomo. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 96, p. 027201, 2006.
- [43] S. Yamaguchi, Y. Okimoto, and Y. Tokura. *Phys. Rev. B*, Vol. 55, p. R8666, 1997.
- [44] D. Louca and J. L. Sarrao. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 91, p. 155501, 2003.
- [45] Y. Kobayashi, Thant Sin Naing, M. Suzuki, M. Akimitsu, K. Asai, K. Yamada, J. Akimitsu, P. Manuel, J. M. Tranquada, and G. Shirane. *Phys. Rev. B*, Vol. 72, p. 174405, 2005.
- [46] W. Low and M. Weger. *Phys. Rev.*, Vol. 118, p. 1119, 1960.
- [47] W. Low and M. Weger. *Phys. Rev.*, Vol. 118, p. 1130, 1960.
- [48] 近角聰信. 強磁性体の物理 上下.
- [49] H. A. Katori, T. Goto, H. Kawano, and H. Yoshizawa. *Meet. Abstr. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 49, p. 4, 1994.
- [50] Y. Kobayashi, N. Fujiwara, S. Murata, K. Asai, and H. Yasuoka. *Phys. Rev. B*, Vol. 62, p. 410, 2000.
- [51] Y. Kobayashi, M. Itoi, N. Kojima, and K. Asai. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 71, p. 3016, 2002.

- [52] A. J. P. Meyer and G. Asch. *J. Appl. Phys.*, Vol. 32, p. S330, 1961.
- [53] A. Harada, T. Taniyama, Y. Takeuchi, T. Sato, T. Kyomen, and M. Itoh. *Phys. Rev. B*, Vol. 75, p. 184426, 2007.
- [54] M. A. Senaris and J. B. Goodenough. *J. Solid State Chem.*, Vol. 118, p. 323, 1995.
- [55] A. Chainani R. Mahendiran, A. K. Raychaudhuri and D. D. Sarma. *J. Phys. Condens. Matter*, Vol. 7, p. L561, 1995.
- [56] T. Saitoh, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda, and M. Takano. *Phys. Rev. B*, Vol. 56, p. 1290, 1997.
- [57] R. Caciuffo, D. Rinaldi, G. Barucca, J. Mira, J. Rivas, M. A. Senaris, P. G. Radaelli, D. Fiorani, and J. B. Goodenough. *Phys. Rev. B*, Vol. 59, p. 1068, 1999.
- [58] D. Louca, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, H. Roder, and G. H. Kwei. *Phys. Rev. B*, Vol. 60, p. 10378, 1999.
- [59] A. Podlesnyak, M. Russina, A. Furrer, A. Alfonsov, E. Vavilova, V. Kataev, B. Buchner, Th Strassle, E. Pomjakushina, K. Conder, and D. I. Khomskii. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 101, p. 247603, 2008.
- [60] S. Asai, R. Okazaki, I. Terasaki, Y. Yasui, W. Kobayashi, A. Nakao, K. Kobayashi, R. Kumai, H. Nakao, Y. Murakami, N. Igawa, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, O. Parkkima, M. Karppinen, and H. Yamauchi. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 82, p. 114606, 2013.
- [61] Y. Kobayashi, T. Mogi, and K. Asai. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 75, p. 104703, 2006.
- [62] J. Baier, S. Jodlauk, M. Kriener, A. Reichl, C. Zobel, H. Kierspel, A. Freimuth, and T. Lorenz. *Phys. Rev. B*, Vol. 71, p. 014443, 2005.
- [63] K. Knížek, J. Hejtmánek, M. Maryško, Z. Jirák, and J. Buršík. *Phys. Rev. B*, Vol. 85, p. 134401, 2012.
- [64] 小山俊一, 綿引正倫, 小野寺貢, 富安啓輔. 日本物理学会講演概要集, Vol. 68, No. 3, p. 659, 2013.
- [65] 市川拓, 佐藤桂輔, 松尾晶, 金道浩一, 原嘉昭, 中岡鑑一郎, 小林義彦, 浅井吉蔵. 日本物理学会講演概要集, Vol. 69, No. 3, p. 411, 2014.
- [66] M. A. Senaris and J. B. Goodenough. *J. Solid State Chem.*, Vol. 116, p. 224, 1995.
- [67] 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.*, Vol. 109, p. 037201, 2012.

- [68] H. Luetkens, M. Stingaciu, Yu. G. Pashkevich, K. Conder, E. Pomjakushina, A. A. Gusev, K. V. Lamonova, P. Lemmens, and H.-H. Klauss. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 101, p. 017601, 2008.
- [69] Karina V. Lamonova, Elena S. Zhitlukhina, Roman Yu. Babkin, Sergei M. Orel, Sergei G. Ovchinnikov, and Yurii G. Pashkevich. *J. Phys. Chem. A.*, Vol. 115, p. 13596, 2011.
- [70] J. Fujioka, Y. Yamasaki, H. Nakao, R. Kumai, Y. Murakami, M. Nakamura, M. Kawasaki, and Y. Tokura. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 111, p. 027206, 2013.
- [71] M. R. Ibarra, R. Mahendiran, C. Marquina, B. Garcia-Landa, and J. Blasco. *Phys. Rev. B*, Vol. 57, p. R3217, 1998.
- [72] J. Q. Yan, J. S. Zhou, and J. B. Goodenough. *Phys. Rev. B*, Vol. 70, p. 014402, 2004.
- [73] N. Orlovskaya, Y. Gogotsi, M. Reece, B. Cheng, and I. Gibson. *Acta Mater.*, Vol. 50, p. 715, 2002.
- [74] R. C. O'handley. *J. Appl. Phys.*, Vol. 83, p. 3263, 1998.
- [75] K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O'andley, and V. V. Kokorin. *Appl. Phys. Letters*, Vol. 69, p. 1966, 1996.
- [76] Qi Pan and R. D. James. *J. Appl. Phys.*, Vol. 87, p. 4702, 2000.
- [77] Harsh Deep Chopra, Chunhai Ji, and V. V. Kokorin. *Phys. Rev. B*, Vol. 61, p. R14913, 2000.
- [78] T. Kakeshita, T. Takeuchi, T. Fukuda, M. Tsujiguchi, T. Saburi, R. Oshima, and S. Muto. *Appl. Phys. Letters*, Vol. 77, p. 1502, 2000.

関連論文の印刷公表の方法及び時期

1. “Field-Induced Spin-State Transition in $\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M = Al, Ga, Rh, and Ir)” K. Sato, A. Matsuo, K. Kindo, Y. Hara, K. Nakaoka, Y. Kobayashi, and K. Asai, *Journal of the Physical Society of Japan* **83** (2014) 114712
2. “Spin State of Co Ions in Lightly Doped Strontium LaCoO_3 : Via Study of High-Field Induced Spin State Transition” K. Sato, A. Matsuo, K. Kindo, Y. Kobayashi, and K. Asai, *Journal of the Physical Society of Japan* **80** (2011) 104702
3. “Field Induced Spin-State Transition in LaCoO_3 ” K. Sato, A. Matsuo, K. Kindo, Y. Kobayashi, and K. Asai, *Journal of the Physical Society of Japan* **78** (2009) 093702
4. “High-Field Magnetostriction of the Spin-State Transition Compound LaCoO_3 ” K. Sato, Mikhail I. Bartashevich, T. Goto, Y. Kobayashi, M. Suzuki, K. Asai, A. Matsuo, and K. Kindo, *Journal of the Physical Society of Japan* **77** (2008) 024601