

## 別紙 4

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 Spin-State Control and Ferromagnetism in  $\text{LaCoO}_3$   
through Non-Magnetic-Ion Substitution Effects

(非磁性イオン置換効果を通して起こる  $\text{LaCoO}_3$  における  
スピン状態制御と強磁性)

氏 名 浅井 晋一郎

## 論 文 内 容 の 要 旨

固体中の電子の間に強いクーロン斥力が働く場合、電子は各々の原子に局在しその電子の状態が固体のもつ性質と強い相関をもつ。遷移金属酸化物では、遷移金属イオンに局在した  $d$  電子は互いに反発して異なる電子軌道を占有しようとするが、この相互作用は周囲に配位した酸素イオンのもつ電子とのクーロン斥力と競合し、前者が強い場合には高スピン状態、後者が強い場合には低スピン状態と呼ばれる状態が実現する。特に、2 つのクーロン斥力が同程度の場合には外部から磁場、圧力、温度変化などの摂動を加えただけで大きく遷移金属イオンの電子状態(スピン状態)が変化する、これはスピン状態クロスオーバーとして知られている。

ペロブスカイト型酸化物  $\text{LaCoO}_3$  は  $\text{Co}^{3+}$  がスピン状態クロスオーバーを示す物質として 50 年近く研究されている。この物質は温度上昇を伴い 100 K 付近のスピン状態クロスオーバーを通して非磁性状態から磁性をもつ励起状態へ大きく変化するが、励起状態の詳しい電子状態については強い熱揺らぎのために実験的に調べるのは難しく、未だに統一解が得られていない。

本研究では  $\text{LaCoO}_3$  における  $\text{Co}^{3+}$  のスピン状態を制御する方法として Co サイトに対する元素置換効果を用い、またその置換効果を通して  $\text{Co}^{3+}$  のスピン状態について議論を行った。今回は置換する元素として非磁性イオン( $\text{Rh}^{3+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$ )を選び、スピン状態の変化に伴って大きく変化することが期待される構造物性と磁性の変化について研究を行った。 $\text{LaCoO}_3$  に Rh を置換した  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$  において、100 K 付近のスピン状態クロスオーバーが抑えられ、低温まで励起状態が安定化されることが格子体積と磁化の温度

変化から分かった。さらに、 $0.1 \leq x \leq 0.4$  では強磁性磁気秩序が実現することを詳細な磁化測定と中性子散乱実験から見出した。また、室温付近で見積もられた有効磁気モーメントは  $x=0.5$  までほとんど変化しなかった。この振る舞いは  $\text{Co}^{3+}$  のスピン状態が非磁性の低スピン状態と磁性をもつ高スピン状態と混ざり合いであること、及び置換された Rh は低スピン状態の  $\text{Co}^{3+}$  を優先的に減少させることを示唆する。このモデルは室温付近における格子体積の Rh 置換による変化と矛盾しない。さらに申請者は詳細な解析によって格子体積と磁化の実験結果から  $\text{Co}^{3+}$  のスピン状態についてより定量的な解析を行った。それぞれ独立に見積もられた  $\text{Co}^{3+}$  のスピン状態の温度変化及び Rh 置換による変化は互いに矛盾せず、 $\text{LaCo}_{0.8}\text{Rh}_{0.2}\text{O}_3$  において室温で約 25% 程度の Co イオンが高スピン状態になっていることを見出した。さらに、 $\text{LaCo}_{0.8}\text{Rh}_{0.2}\text{O}_3$  を母物質として Ga を置換することで Rh 置換効果と Ga 置換効果の比較を行った。Ga 置換は Rh 置換に比べて大きく磁化を減少させるが格子体積をほとんど変化させないことから、Ga は高スピン状態の  $\text{Co}^{3+}$  を優先的に減少させることを見出した。

以上の結果から、Rh 置換と Ga 置換を用いることで  $\text{LaCoO}_3$  における磁性をもつ Co イオンの割合を制御できることを見出した。これらの置換効果は  $\text{LaCoO}_3$  における  $\text{Co}^{3+}$  の励起状態として高スピン状態と低スピン状態の混合状態を支持する結果である。