O-17

ペロブスカイト型 Co 酸化物 $LaCoO_3$ の超音波音速測定

Ultrasound velocity measurements in perovskite-type Co oxide $LaCoO_3$

○岡田竜一[1]，加藤勲也[2]，小林奨汰[2]，渡辺忠孝[3]，富安啓輔[4]
*R.Okada[1], H.Kato[2], S.Kobayasi[2], T.Watanabe[3], K.Tomiyasu[4]

Abstract: Perovskite cobaltite $LaCoO_3$ has attracted much interest due to the possible occurrence of the spin crossover or the spin state transition around 100 K. We performed ultrasound velocity measurements in single crystal of $LaCoO_3$ to study the spin state via the spin-lattice coupling.

1.　はじめに

ペロブスカイト型の結晶構造をもつ 3*d* 遷移金属酸化物 RMO_3 (R = 希土類元素, M = 遷移元素)は，多彩な新奇物性を示す物質群として注目され, 様々な研究がなされてきた．その中に，圧力や温度などの外部条件により磁性原子 (イオン) のスピン状態が変化する現象がある．このスピン状態の変化はスピン転移またはスピンクロスオーバーと呼ばれ，$LaCoO_3$ はこの現象を起こす物質として注目されてきた[1]．RMO_3 の結晶構造においては, M^{3+} に 6 個の O^{2-} が立方対称に配位した MO_6 八面体が頂点共有で 3 次元的ネットワークを形成している(Figure 1)．球対称ポテンシャルの下で 5 重縮退した 3*d* 軌道は, 酸素のつくる立方対称の結晶場によって，頂点にある酸素方向に軌道が伸びた 2 重縮退の e_g 軌道と，八面体の辺方向に伸びた 3 重縮退の t_{2g} 軌道に分裂する．M サイトの d 軌道に複数の電子が存在するとき，Hund の規則により合成スピンが最大となるとき(高スピン状態)のエネルギーの利得と，立方対称結晶場中でエネルギーの低い t_{2g} 軌道を優先して占有するとき(低スピン状態)のエネルギーの利得との大小によって，基底状態の電子配置とスピン状態が異なる(Figure 2)．

$LaCoO_3$ は, 100 K 付近と 500 K 付近で Co^{3+} のスピン転移によると考えられる磁気的電気的異常を示す．500 K 付近の転移は, $RCoO_3$ に共通で起こる金属 - 絶縁体転移であると考えられているが，100 K 付近の異常は $LaCoO_3$ でのみ観測される．過去の研究にから，$LaCoO_3$ においては, 低温から 100 K に向かって平均のスピン状態が非磁性のスピン状態 (低スピン状態) から磁性スピン状態 (中間スピン状態または高スピン状態) へ変化するスピンクロスオーバー現象が起こっているとの指摘がなされている．我々は, $LaCoO_3$ におけるスピンクロスオーバー現象をスピン・格子結合の観点から研究するために, $LaCoO_3$ 単結晶を用いた超音波音速測定を行った．

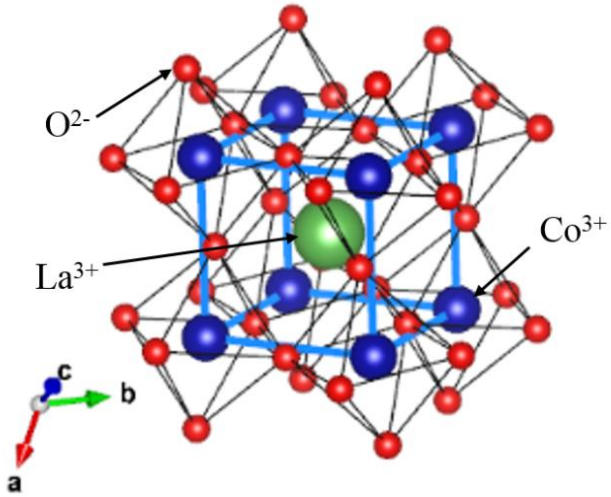

Figure 1. Crystal structure of $LaCoO_3$.

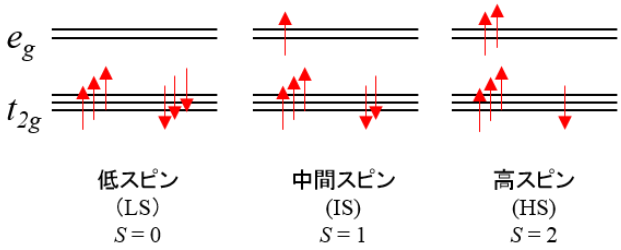

Figure 2. Spin state of $Co^{3+}(3d^6)$ in $LaCoO_3$.

2.　実験方法

超音波音速測定は，フローティングゾーン法で作製された $LaCoO_3$ 単結晶を用いて行った．実験に先立ち，ラウエ法により単結晶の(001)面と(110)面を同定し，この 2 つの面が平坦面になるように $LaCoO_3$ を φ 5.87mm × 6.25mm の半円柱状に成形した．また超音波測定は試料表面のラフネスに非常に敏感であるため，測定に用いる試料の表面には鏡面研磨を施した．音速測定はパルスエコ

1：日大理工・学部・物理　2：日大理工・院（前）・物理　3：日大理工・教員・物理　4：東北大理学物理

一法と位相比較法とよばれる手法を用いて行った．パルスエコー法は，2 枚の $LiNbO_3$ 圧電素子（トランスデューサー）を試料の両面に平行に貼り，高周波パルスの電気信号を片方の圧電素子に入力することにより超音波パルスを発生させ，試料内を伝搬した超音波パルスをもう一方の圧電素子で電気信号に再変換し検出する方法である.位相比較法は，パルスエコー法により検出された超音波パルスから，音速の相対変化を超音波の周波数の相対変化として計測する手法であり，ppm オーダーの非常に高い分解能での音速測定が可能である．測定は超伝導マグネット付きの冷凍機を用いて，40 K ~ 300 K の温度範囲で行った．固体物質の音速 v と弾性率 C_{ij} の間には $C_{ij} = \rho v^2$（ρ は質量密度）の関係が成り立つため，音速測定を行うことで物質の弾性率を測定することができる．ペロブスカイト型構造のような立方対称の物質の場合，独立な弾性率モードは圧縮弾性率 C_{11}，正方せん断弾性率 $(C_{11}-C_{12})/2$，三方せん断弾性率 C_{44} の 3 つである．

今回我々は，これらの 3 つの弾性モードについて超音波音速測定を行った．

3.　実験結果

Figure 3 にゼロ磁場における圧縮弾性率 C_{11} の温度依存性を示す．300 K から ~ 285 K までは降温とともにハード化しているが，~ 285 K 以下ではソフト化を示している．さらに C_{11} では，107 K で不連続な異常を示している．これはスピン転移による弾性異常だと考えられる．~ 90 K 以下では降温とともにハード化を示している．

当日の報告では，ゼロ磁場および磁場中における圧縮弾性率 C_{11}、正方せん断弾性率 $(C_{11}-C_{12})/2$ 及び三方せん断弾性率 C_{44} について実験結果を報告する予定である．

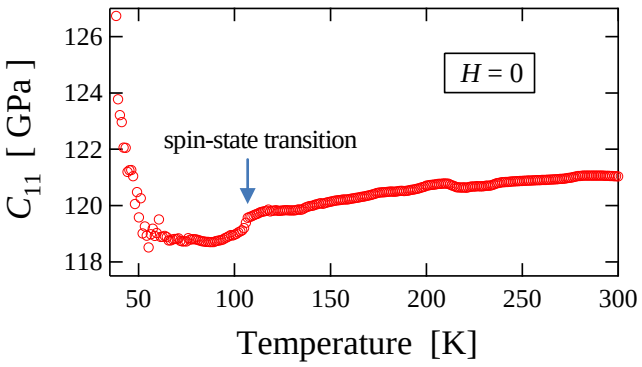

Figure 3. Temperature dependence of the compression modulus C_{11} for the single-crystalline $LaCoO_3$ with $H = 0$.

4.　参考文献

[1]浅井吉蔵 他., 日本物理学会誌,**70 ,** 1 (2015).