

# 新規ペロブスカイト型コバルト酸化物 $\text{CaCoO}_3$ の構造と物性

## Crystal structure and physical properties of new perovskite cobalt oxide $\text{CaCoO}_3$

高橋英史<sup>1,\*</sup>, 小坂雄大<sup>1</sup>, 佐賀山基<sup>2</sup>, 山崎裕一<sup>3,4</sup>, 石渡晋太郎<sup>1,5</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大学院工学系研究科, 〒113-8656 文京区本郷 7-3-1

<sup>2</sup> 放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

<sup>3</sup> 物質・材料研究機構, 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

<sup>4</sup> 理化学研究所 CEMS, 〒351-0198 埼玉県和光市広沢 2-1

<sup>5</sup> 科学技術振興機構, 〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8

Hidefumi Takahashi<sup>1,\*</sup>, Takahiro Osaka<sup>1</sup>, Hajime Sagayama<sup>2</sup>, Yuichi Yamasaki<sup>3</sup>,  
and Shintaro Ishiwata<sup>1,5</sup>

<sup>1</sup>The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo, 113-8656, Japan

<sup>2</sup>Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

<sup>3</sup>National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, 305-0047, Japan

<sup>4</sup>RIKEN Center for Emergent Matter Science (CEMS), Wako 351-0198, Japan

<sup>5</sup>JST-PRESTO, 4-1-8 Kawaguchi, Honcho 332-0012, Japan

### 1 はじめに

$\text{Fe}^{4+}$ や $\text{Co}^{4+}$ などの異常高原子価 3d 遷移金属イオンを含むペロブスカイト酸化物は、遷移金属の d 軌道と酸素の p 軌道の強い混成に起因した、特異な磁気特性や輸送特性を示す。例えば立方晶ペロブスカイト  $\text{SrFeO}_3$  は、金属的な伝導を示し低温で多彩ならせん磁性相を持つ[1]。この  $\text{SrFeO}_3$  の Sr を Ca に置換すると直方晶に歪み、低温で電荷不均化 ( $2\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$ ) に伴う金属絶縁体転移を示すこと[2]、また Sr を Ba に置換すると立方晶のまま強磁性に近いらせん磁性相が安定化することが報告されている[3]。これらのことは、 $\text{Fe}^{4+}$ を含むペロブスカイトの基底状態が、格子の大きさや歪みによって敏感に変化することを示唆している。さらに、室温強磁性を示す立方晶ペロブスカイト  $\text{SrCoO}_3$  では、Sr を Ba に置換することで、立方晶の対称性を保ったまま格子が広がり、基底状態が強磁性かららせん磁性へと変化するという興味深い結果が得られた[4]。

本研究では、Sr サイトを Ca に変えた  $\text{CaCoO}_3$  の合成に成功し、放射光 X 線回折装置による結晶構造の解明と物性評価を行った。

### 2 実験

高压下での固相反応法により多結晶試料  $\text{CaCoO}_3$  の合成を行った。 $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  を用い  $900^\circ\text{C}$  で 12 時間焼成したのち、酸素雰囲気下  $1100^\circ\text{C}$  で 24 時間焼成することで欠損ペロブスカイト酸化物  $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$  を作成した。さらに作製した試料に  $\text{NaClO}_3$  を加え 8GPa、 $480^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱することで  $\text{CaCoO}_3$  の合成を行った。放射光 X 線回折は KEK-PF の BL-8B にて行った。入射光の波長は  $0.68975 \text{ \AA}$

であり、粉末試料を  $\phi 0.01$  のキャピラリーに詰め測定を行った。

### 3 結果および考察

図 1 にリートベルト解析の結果と解析から得られた結晶構造を示す。結晶構造は直方晶 ( $a = 5.2711(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.2954(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.4394(4) \text{ \AA}$ ) の  $\text{GdFeO}_3$  型のペロブスカイト構造であり空間群は  $Pbnm$  (No. 62) である。表 1 に原子座標をまとめた。表 2 にボンド長とボンド角を示す。 $\text{CoO}_6$  八面体はわずかに歪んでおり、 $\text{CoO}_6$  八面体間の角度を表す  $\text{Co-O-Co}$  の角度は

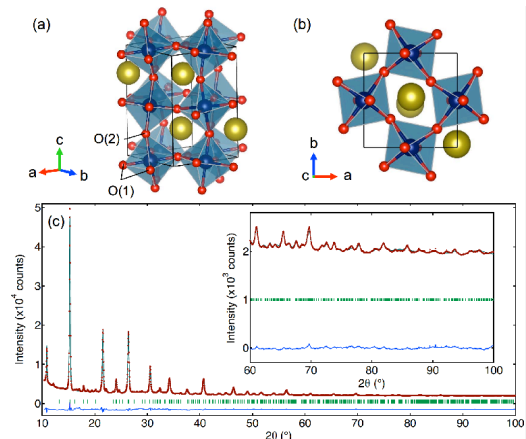


図 1: (a),(b) $\text{CaCoO}_3$  の結晶構造。(c)粉末 x 線回折結果

表 1:原子座標( $R_{wp}=2.40$ ,  $S=1.28$ )

Atoms	Site	x	y	z	$B (\text{\AA}^2)$
Ca	4c	0.494(2)	0.4628(5)	0.25	0.58(4)
Co	4b	0.5	0	0	0.33(2)
O(1)	8d	0.783(2)	0.199(2)	0.034(1)	0.90(8)
O(2)	4c	0.064(3)	0.499(1)	0.25	0.90(8)

155.6°~159.5°と 180°から大きくずれている。この歪みは、CaFeO<sub>3</sub>と同程度であり、CaCoO<sub>3</sub>における小さいトレランスファクターの値( $t \sim 0.923$ )を反映している。得られた Ca-O と Co-O 間のボンド長を用い、Bond-Valence sum から Ca と Co イオンの価数を

表 2:CaCoO<sub>3</sub>のボンド長とボンド角

bond	lengths (Å)	bonds	angles(°)
Co-O(1)	1.84(1) × 2	Co-O(1)-Co	155.6(5)
	1.98(1) × 2	Co-O(2)-Co	159.5(9)
Co-O(2)	1.890(3) × 2	O(1)-Co-O(1)	88.6(2) × 2
Ca-O(1)	2.351(9) × 2		91.4(2) × 2
	2.54(1) × 2	O(1)-Co-O(2)	88.6(5) × 2
	2.61(1) × 2		89.5(7) × 2
Ca-O(2)	2.28(2)		90.5(7) × 2
	2.47(1)		91.4(5) × 2

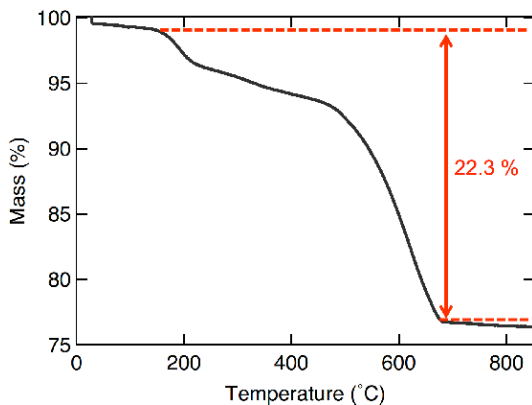


図 2:熱重量測定(TG)結果

見積もると、それぞれ+2.17 と+4.01 と計算される。  
 図 2 に熱重量測定(TG)の結果を示す。重量の減少は結晶から酸素が抜けることに対応している。測定後の試料を x 線により測定したところ CaO と Co の回折が見られ、以下の化学式で分解したことを示している。



実験で得られた、重量の減少は 22.3%であり、この値は以上で示した分解過程で得られる理想値 (21.8 %)と同程度であり、酸素欠損がほとんど生じていないと考えられる。

図 3 に磁化率の温度変化を示す。95K において反強磁性転移が観測された。立方晶ペロブスカイト構造を持つ SrCoO<sub>3</sub> では室温強磁性が観測されていることから、CaCoO<sub>3</sub> では GdFeO<sub>3</sub> 型の結晶構造の歪みに起因し、Co スピン間の相互作用が変化し磁気基底状態として反強磁性が実現したと考えられる。さらに、磁化率をキュリー・ワイス則により解析したところ、磁気モーメントが 3.65 $\mu_B$  と見積もられ、S=3/2 の中間スピン状態が示唆される。

#### 4 まとめ

新規ペロブスカイト酸化物 CaCoO<sub>3</sub> の合成に成功した。粉末 X 線構造解析の結果、直方晶(GdFeO<sub>3</sub>型)の構造であることが明らかになった。Co の価数は+4 であり、磁化率の結果から、95K において反強磁性転移が観測され、また S=3/2 の中間スピン状態であることが示唆される。立方晶ペロブスカイトの

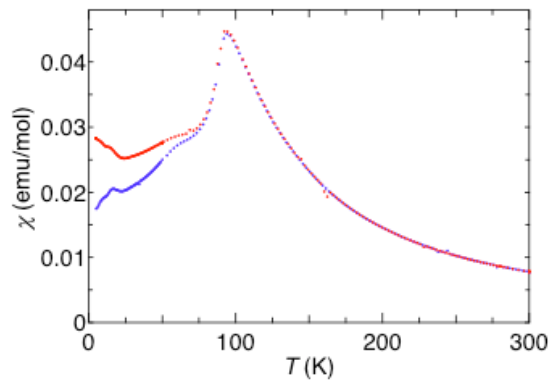


図 3: 磁化率の温度依存性

SrCoO<sub>3</sub> では室温において強磁性が観測されており、CaCoO<sub>3</sub> では GdFeO<sub>3</sub> 型の構造歪みに起因し反強磁性が安定化したことが示唆される。

#### 参考文献

- [1]S. Ishiwata et al., Phys. Rev. B 84, 054427 (2011).
- [2]P. M. Woodward et al., Phys. Rev. B 62, 844 (2000).
- [3]N. Hayashi et al., J. Phys. Soc. Jpn. 82, 113702 (2013).
- [4]横山翔他, 日本物理学会秋季大会(2014).

#### 成果

1. T. Osaka et al., Phys. Rev. B (accepted)

\* takahashi@hp.t.u-tokyo.ac.jp