

LaCo_{1-x}Rh_xO₃ における磁性と構造の相関The structure-magnetism relationship in LaCo_{1-x}Rh_xO₃

浅井晋一郎^{*1}、古田倫靖¹、五十嵐太一¹、岡崎竜二¹、安井幸夫¹、寺崎一郎¹、
小林航²、中尾朗子³、須田山貴亮⁴、小林賢介⁴、熊井玲児⁴、中尾裕則⁴、村上洋一⁴

¹ 名古屋大学理学研究科、〒464-8602 愛知県名古屋市千種区不老町

² 筑波大学数理物理科学研究科、〒305-8571 茨城県つくば市天王台 1-1-1

³ 総合科学研究機構東海事業センター、〒319-1106 茨城県那珂郡東海村白方 162-1

⁴ 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所、〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

1 はじめに

ペロブスカイト酸化物 LaCoO₃ では Co³⁺ のスピン状態が温度によって変化し、温度上昇に伴い、非磁性の基底状態から磁性をもつ励起状態に変化する [1]。Co³⁺ の基底状態は低スピン状態と呼ばれる非磁性状態であることが知られているが、励起状態はまだよく分かっていない。LaCoO₃ では、Co³⁺ を Rh³⁺ (4d⁶:低スピン状態) と置換すると低温で非磁性にならずに磁化が発達する一方で、Ga³⁺ (3d¹⁰) と置換すると低温の非磁性状態が保たれたまま室温付近の磁化が大きく減少することが報告されている [2]。我々はこれまでの研究から、Rh³⁺ を置換すると低温まで磁化をもった励起状態が安定に保たれ、さらに強磁性が誘起されることを見出した [3]。さらに室温付近の磁化と格子体積の解析結果は、Rh³⁺ は低スピン状態の Co³⁺ を、Ga³⁺ は高スピン状態の Co³⁺ を優先的に置き換えるように振る舞うことを示唆する [3, 4]。この実験結果は LaCoO₃ の励起状態が少なくとも 2 種類以上のスピン状態をもつ Co³⁺ が混ざり合った状態であることを支持する。今回、より詳細に Co³⁺ のスピン状態の温度変化に対する Rh³⁺ 置換効果を調べるため、多結晶試料 LaCo_{1-x}Rh_xO₃ (x = 0.1, 0.2) の放射光 X 線回折実験を行ったので、その結果を報告する。

2 実験

多結晶試料 LaCo_{1-x}Rh_xO₃ (x = 0.1, 0.2) は固相反応法で作製した。放射光 X 線回折実験は高エネルギー加速器研究機構のフotonファクトリーのビームライン 8A で行い、30 K から 300 K までの回折パターンのプロファイルの温度変化を測定した。温度変化には He ガスの吹き付けを用いた。得られた回折パターンはリートベルト解析用プログラムの RIETAN-FP [5] を用いて解析した。

3 結果および考察

図 1 に、LaCo_{0.9}Rh_{0.1}O₃ の回折パターンの温度変化を示す。T = 300 K の回折パターンでは 2 本のピークが現れている。これらは LaCoO₃ と同じ空間群 R-3c の結晶構造から期待されるピークである。温度が減少すると、2 本のピークの間新しいピークが発達するが、これは R-3c では説明できない。LaCo_{1-x}Rh_xO₃ の相図 [3] からこのピークが LaRhO₃ と同じ空間群 Pnma の結晶構造から期待されるものであると考え、このピー

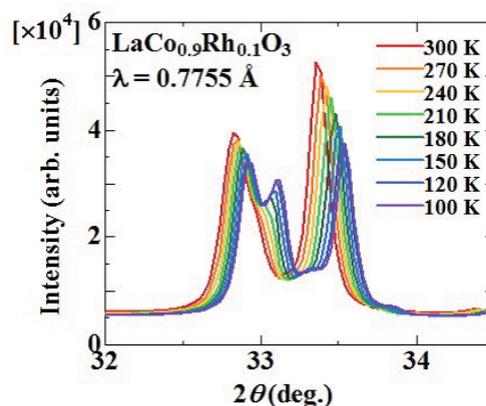


図 1: LaCo_{0.9}Rh_{0.1}O₃ の X 線回折パターンの温度変化

クは説明できる。この時、この回折パターンの温度変化は LaCo_{0.9}Rh_{0.1}O₃ では結晶構造が異なる 2 つの相が混在し、温度変化によってそれらの体積分率が変化していることを明確に示している。そこで我々は、異なる 2 つの相の体積分率が温度変化すると考えて解析を行い、格子体積の温度変化を見積もった。LaCoO₃ では 100 K 付近から急激に格子体積が減少するが、これは Co³⁺ のスピン状態の温度変化によるものであると考えられている [6]。Rh³⁺ を置換した試料では、100 K 付近からの格子体積の急激な減少はどちらの相においても抑えられた。これは Rh³⁺ が置換された試料では Co³⁺ のスピン状態の温度変化が抑えられ、低温まで励起状態が安定になることを示唆する。これは磁化の温度変化に対する Rh³⁺ の置換効果と矛盾しない結果である。

参考文献

- [1] K. Asai *et al.*, Phys. Rev. B **40** (1989) 10982.
- [2] T. Kyomen *et al.*, Phys. Rev. B **67** (2003) 144424.
- [3] S. Asai *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) 104705.
- [4] S. Asai *et al.*, arXiv:1206.4472v1 (2012).
- [5] F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom., **130** (2007) 15.
- [6] P. G. Radaelli and S. -W. Cheong, Phys. Rev. B **66** (2002) 094408.

* asai.shinichiro@h.mbox.nagoya-u.ac.jp