

令和 4 年 5 月 8 日現在

機関番号：92719

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K03503

研究課題名(和文) コバルト酸化物におけるスピン軌道量子臨界点のマルチプローブ研究

研究課題名(英文) Multi-probe study on the spin and orbital quantum critical point in cobaltites

研究代表者

富安 啓輔 (Tomiyasu, Keisuke)

株式会社日産アーク(マテリアル解析部、デバイス機能解析部)・マテリアル解析部、デバイス機能解析部・主任研究員

研究者番号：20350481

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：スピンと軌道の複合型電子自由度である「スピン状態」の臨界領域を実験的に研究した。代表者が開発したLa(Co,Sc)O₃において、非磁性-常磁性転移、磁場印加による体積膨張、輸送係数における電荷ギャップの増大、中性子分光におけるスピンギャップ異常を一斉に伴う特殊状態を発見した。これは、低・高スピン状態の量子力学的な重ね合わせでのみ説明でき、現実の物質例がなかった磁気励起子絶縁または近傍物質であることを示す。PrCoO₃においては放射光コンプトン散乱によりPr 4fとCo 3dの電子混成の証拠を捉えた。LaCoO₃においては単結晶角度分解光電子分光による電子バンドの直接観測に世界で初めて成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

学術的に、超伝導と対を成す磁気励起子絶縁や臨界領域の研究成果は、磁性・強相関電子系の物理学における量子臨界点研究に新たな展開や視点をもたらすだろう。また、スピン状態は、コバルトだけでなく、ユビキタス元素の鉄でも現れる学際概念であるため、本研究成果は、化学や地学(例えば、光誘起スイッチ磁石や下部マントル特性の起源)におけるスピン状態の基本概念に見直しを迫ると期待される。社会的には、スピン状態の研究は日本発の伝統的強みや重厚な技術と文化を持つため、未来に向けて現在起こりつつある量子スピン軌道物理学としての芽へと継承することに大きな意義がある。

研究成果の概要(英文)：We experimentally studied the critical region of the "spin state" (the combined spin and orbital electronic degree of freedom). 1) In the new substitution system La(Co,Sc)O₃ developed by the principal investigator, we discovered the special state, accompanied by a non-magnetic to paramagnetic transition, a small volume expansion by applying a magnetic field, an increase of the charge gap in the transport coefficient, and a spin gap in the neutron spectroscopy. These can be explained only by the quantum mechanical superposition of low-spin and high-spin states, indicating that they are magnetic excitonic insulators or nearly one, for which only theoretical predictions and no real material examples existed. 2) In PrCoO₃, evidence of Pr 4f and Co 3d electron hybridization was captured by synchrotron radiation Compton scattering. 3) In LaCoO₃, we succeeded for the first time in the world in direct observation of electron bands by single-crystal angle-resolved photoemission spectroscopy.

研究分野：中性子・放射光、数情報科学的なデータ解析、フラストレーション、スピנקロスオーバー、磁性材、電池材

キーワード：コバルト酸化物 スピנקロスオーバー 輸送係数測定 中性子散乱 軟X線光電子分光

1. 研究開始当初の背景

スピンと軌道の複合自由度である「スピン状態」が縮退する臨界領域において、磁気励起子絶縁体という特異な量子状態の発現が理論計算により提案された [1,2]。この状態は、新たな量子スピン軌道液体やスピン状態波という独特なスピン軌道励起などを生成し、さらにはキャリアドーピングにより超伝導や巨大熱起電力の機能性をも創出すると期待される。我々はこの理論提案に触発され、図 1 の設計概念図を念頭に、スピン状態の臨界点やその近傍にある期待される物質群にターゲットを絞り、実験的研究によりスピン軌道物性物理学の学理を構築することを目指した。

手法として、中性子・軟 X 線・光電子のマルチプローブ量子ビーム測定と基礎物性測定を併用した。対象物質として、ペロブスカイト型コバルト酸化物 $RCoO_3$ (R : 希土類と Y) とその化学置換物質群に着目した。本物質群は、Co イオンが内包するスピン軌道自由度に起因し、低・高・中間スピン状態のクロスオーバー、秩序配列 (スピン・軌道・格子の複合秩序)、スピン状態型のひずみ誘起磁石薄膜や単分子磁石などの、独特でバリエーション豊かな磁気現象や機能性の源泉を提供する [3]。また、理論的に、低スピンと高スピン状態の量子力学的な線形結合で表される上記の磁気励起子絶縁体が形成され、これは電子ホール系における励起子の形成に対応することが指摘された。このように、本物質群は従来の磁性研究の枠組みを超え、大きな注目を集めて始めていた。

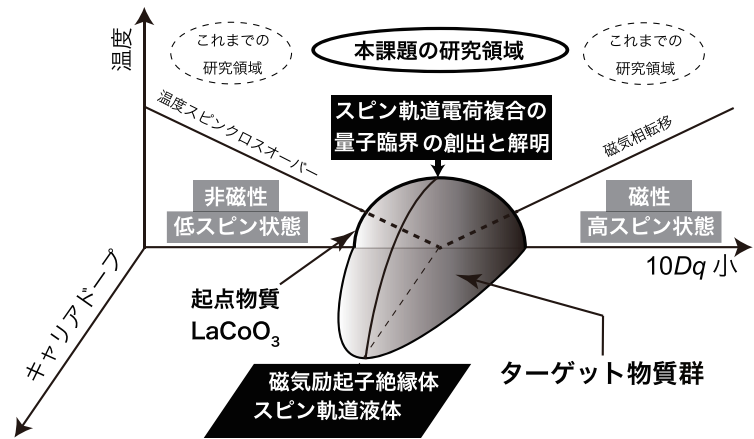


図1 本研究の設計概念図

2. 研究の目的

母相である $RCoO_3$ は、共通に、Co イオンが低温において低スピン状態の非磁性基底状態を示し、昇温とともに、温度 T が約 500 K 以上においては常磁性を示す (温度誘起スピントロニクス)。特に、 $LaCoO_3$ だけは $T \sim 100$ K でもスピントロニクスを発現し (2 段階スピントロニクス)、これは $LaCoO_3$ がスピン状態臨界点近傍にあることを示している [2]。また、元素周期表で La に隣接する Pr を用いた $(Pr,Ca)CoO_3$ が磁気励起子絶縁体であるという理論的予想も発表された [1]。そこで、本研究では、 $LaCoO_3$ と $PrCoO_3$ の周辺物質群の実験研究に集中することとした。

以下、物質ごとに目的と着眼点をまとめる。

- (1) $La(Co,Sc)O_3$: 代表者が開発した $LaCoO_3$ の新置換系。本系は、超強磁場印加や薄膜化などの特殊条件を要さず、熔融帯域法により大型単結晶も準備できるという点で、様々な実験測定を容易にする。そこで、本物質について電子相図の全容を明らかにし、スピン状態の異常状態の出現領域を探索した。
- (2) $La(Co,Te)O_3$: 代表者が開発した、本物質群では珍しい $LaCoO_3$ の電子ドーピング系。本系の輸送現象を観測することにより、スピン状態の可変性を伴うスピン軌道臨界点の近傍において、電子キャリアがどのような特殊な振る舞いを示すのかを調査した。
- (3) $PrCoO_3$: Pr 4f 電子と Co 3d 電子の混成が起きていると期待される系。理論的に、この混成が磁気励起子絶縁体の形成に一役担うと予想された。そこで、電子状態の解明に強力な放射光コンプトン散乱法により、電子混成の存在について微視的な実験証拠を得ることを目的とした。
- (4) $LaCoO_3$: 代表的な無機スピントロニクス系。これまで、種々のマクロ物性測定や中性子・X 線の量子ビーム実験により研究されてきた。しかし、本系の単結晶は劈開性が悪いため、角度分解光電子分光 (ARPES) による電子バンドの直接観測情報というスピン軌道物理における重要データが欠けていた。そこで、 $LaCoO_3$ に関する ARPES 実験の初成功を目指した。

3. 研究の方法

- (1) $\text{La}(\text{Co},\text{Sc})\text{O}_3$: 溶融帯域法により LaCoO_3 とその等価数 (Sc^{3+}) 置換の試料を合成し、 $T=4\text{ K}$ から 300 K において、磁化や歪みの熱力学量の測定、電気抵抗率とゼーベック係数の輸送係数の測定、中性子・X線のマルチプローブ量子ビーム測定を実施した。中性子測定には J-PARC の BL14 を用いた。
- (2) $\text{La}(\text{Co},\text{Te})\text{O}_3$: 固相反応法により試料を合成し、 $T=100\text{ K}$ から 300 K において、電気抵抗率とゼーベック係数を測定した。
- (3) PrCoO_3 : 溶融帯域法により単結晶を育成し、SPring-8 の BL08W を使い、 $T=300\text{ K}$ から 800 K において、コンプトン散乱実験を行った。
- (4) LaCoO_3 : 溶融帯域法により単結晶を育成し、SPring-8 の BL25SU を使い、 $T=300\text{ K}$ において、ARPES 実験を実施した。

4. 研究成果

(1) 等価数置換系 $\text{La}(\text{Co},\text{Sc})\text{O}_3$ の総合研究 [4]

①相図の作成 (富安)

図2は、測定した本物質の磁気膨張率 (7 テスラの磁場により試料が伸びた長さの割合) の分布を示す。Sc 置換の比率の増大と共に Co-O 間距離が縮み (右上の模式図; X線回折により検証)、それが低温の磁場中ではごくわずかに膨張するという新たな特性を獲得することを発見した (図の赤い領域; 非磁性-常磁性相転移を伴う)。この特性は、低スピン状態と高スピン状態の量子力学的な重ね合わせでのみ説明が可能であり、 $\text{La}(\text{Co},\text{Sc})\text{O}_3$ がこれまで具体例のほとんどない励起子絶縁、もしくはそれに極めて近い状態にあることを示す。白丸・白三角・黒四角は測定の温度と Sc 置換量の位置、印加磁場は 7 テスラ (実験室で標準的な大きさ) である。灰色の曲線はスピン状態の領域の境界を表す。また、この量子力学的な重ね合わせとエネルギー縮退は中性子分光によっても観測された。

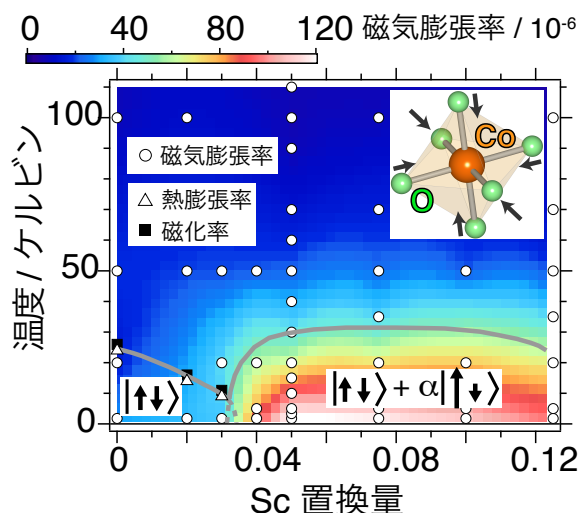


図2 各温度と化学組成に対する磁気膨張率(磁場で物質が膨らむ割合)の分布図 ($\alpha \sim 0.06$)

②熱電効果 (岡崎)

上記で見出された Sc 置換による特徴的な転移で生じる電子構造の変化を探るべく、輸送係数 (電気抵抗率およびゼーベック係数) の測定を進めた。図3(a)と3(b)は、それぞれ、測定された電気抵抗率およびゼーベック係数の逆温度依存性を示す。どの置換量においても絶縁体的な振る舞いを示すが、その傾きが Sc 置換量に応じて変化していることが分かる。図3(c)は、熱活性型の式を用いてフィッティングより得られたエネルギーギャップの Sc 置換量依存性を示す。巨大な磁気膨張が観測された Sc 置換量 0.04 以上の組成において、エネルギーギャップがわずかに増大する振る舞いが見られ、これは励起子絶縁体状態形成に伴う電子構造変化と定性的に合致する。

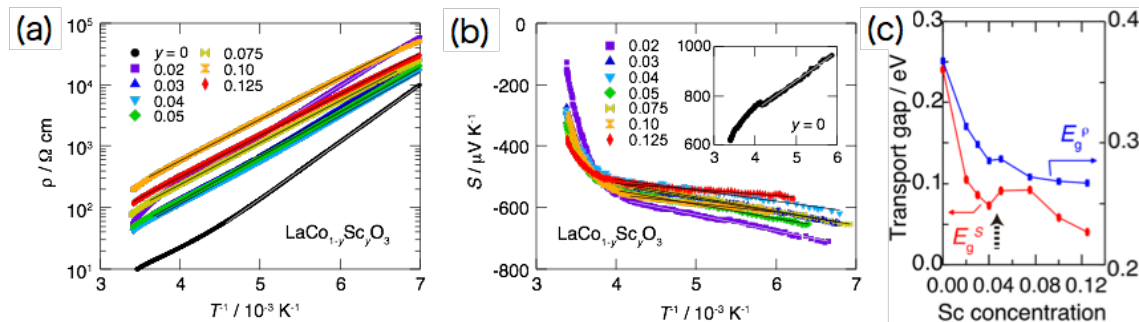


図3 $\text{La}(\text{Co},\text{Sc})\text{O}_3$ における (a) 電気抵抗率の逆温度依存性、(b) ゼーベック係数の逆温度依存性、(c) 熱活性型の式より得られたエネルギーギャップの Sc 置換量依存性

(2) 電子ドープ型 $\text{La}(\text{Co},\text{Te})\text{O}_3$ の輸送現象による研究 [5] (岡崎、富安)

LaCoO_3 は、多彩な磁気現象だけでなく、その特異なスピン軌道状態に密接に関わる特徴的な輸送現象を示す。これまで、ホールドープした系においては遍歴強磁性の基底状態が観測されていたが、電子ドープ型の研究については、主に物質合成の困難さから研究が遅々として進んでいなかった。近年、本研究代表者である富安は、 LaCoO_3 の電子ドープ型にあたる $\text{La}(\text{Co},\text{Te})\text{O}_3$ の試料合成ならびに磁化・分光測定を進め、6 価の Te イオンで Co が置換された電子ドープ型 LaCoO_3 の合成に成功した [6]。本研究では、この電子ドープ型 LaCoO_3 の輸送係数の測定を広範な温度域において行い、十分な電子ドープを行っているのにも関わらず、(a) 電気抵抗率が絶縁体的な振る舞いを示し、(b) ゼーベック係数は比較的大きな正の値を示すことを見出した。

図 4 (a) と 4 (b) は、それぞれ、 $T = 200 \text{ K}$ における電気抵抗率とゼーベック係数の Co 価数依存性を示す。なお、ホールドープ型の結果は先行研究より引用している。ホールドープの結果とは対照的に、電子ドープ型では高抵抗率の絶縁体状態であり、ゼーベック係数は電子ドープ型にも関わらず、比較的大きな正の値を示している。この結果は、電子ドープ型では、電子のホッピング伝導がほぼ起きておらず、わずかに残存するマイノリティホールが伝導に寄与していることを示唆している。この現象は、図 4 (c) と 4 (d) のように、3 価の低スピン Co イオンの中をキャリアがホッピングする場合を考察すると、ホールはホッピング可能なのに対して、電子はホッピング後のスピン状態がエネルギー的に不安定な状態となりホッピングできないという「スピン状態ブロッケード」という特徴的な輸送メカニズムに起因していると考えられる。

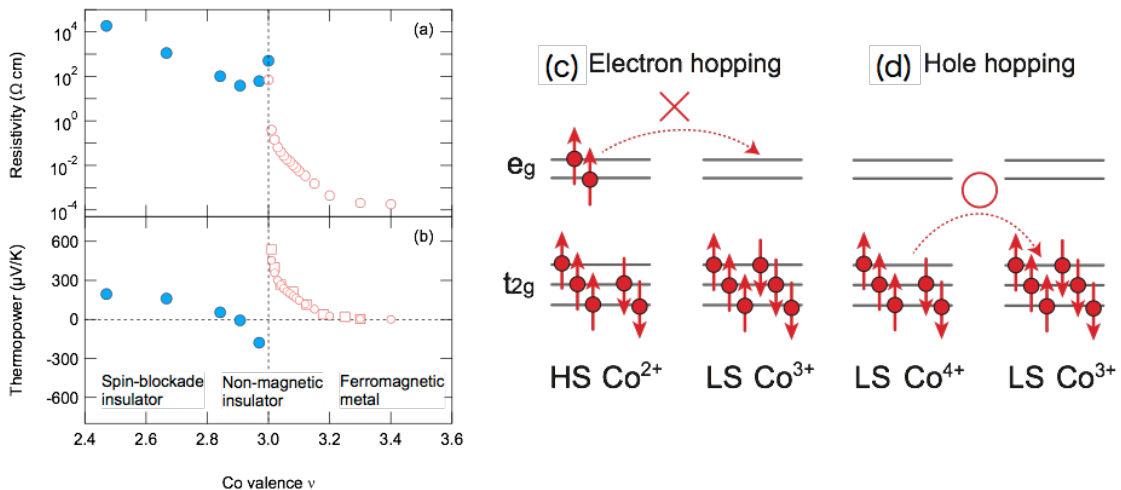


図4 電子ドープ型 $\text{La}(\text{Co},\text{Te})\text{O}_3$ における輸送係数およびホールドープ型との比較

(3) PrCoO_3 の単結晶放射光コンプトン散乱による研究 (小林、齋藤)

室温付近において、 PrCoO_3 は非磁性の低スピン状態に、 LaCoO_3 は何らかの磁気スピン状態にある。一方、 500 K 以上では、両物質ともに共通の磁気スピン状態の励起状態へ移行すると考えられている。そこで、二つの物質間で、室温データから 500 K 以上の高温データを差し引いて得られた差分コンプトンプロファイル $\Delta\mathcal{A}(p_z)$ を比較した。なお、コンプトンプロファイル $\mathcal{A}(p_z)$ とは、3次元運動量空間 $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$ における電子の状態密度 $\rho(\mathbf{p})$ の z 軸 (ここでは擬立方晶 [100] 方向) への射影値を表す。

図 5 はその結果を示す。 PrCoO_3 の $\Delta\mathcal{A}(p_z)$ の形状と振幅は、 t_{2g} 軌道から e_g 軌道への電子移動を反映する LaCoO_3 のそれと大きく異なり、特に、運動量範囲は後者の $p_z \sim 5$ atomic units を大きく超えた 10 以上にまで広がる。運動量空間での $\Delta\mathcal{A}(p_z)$ の広がり、実空間での高い局在性を意味し、よって、 $\text{Co } 3d$ 電子より圧倒的に局在性の高い $\text{Pr } 4f$ 電子状態と $\text{Co } 3d$ 電子の混成を示唆するものである。

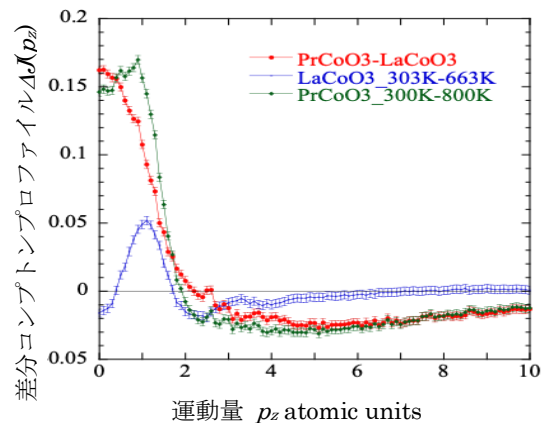


図5 PrCoO_3 と LaCoO_3 で測定された差分コンプトンプロファイル

(4) LaCoO₃の単結晶 ARPES による研究 (齋藤、富安)

本物質の単結晶は劈開性が悪く、ARPES の報告は皆無だったが、電子バンドの直接観測に挑戦した。

開始当初、通常の ARPES 測定で用いる真空紫外 (VUV) 光を用いて、Photon Factory BL-28A で観測を試みたが、何度も行っても成功に至らず、その原因を (a) 劈開するものの平坦面の面積が極めて小さいこと、(b) 表面敏感な入射光エネルギー領域であるため、表面劣化が速い可能性があること、の2つにあると推測した。また、過去文献においても、ペロブスカイト型酸化物の一般に、VUV 光による ARPES は PLD 単結晶薄膜においてすら成功報告例が極めて少ない。

そこで、これらの問題を解決するため、(a) 微小領域の ARPES が可能であり、(b) 軟 X 線を用いるよりバルク敏感測定が可能な ARPES 実験を SPring-8 BL25SU にて実施した。その結果、擬立方晶 <100>面の面内分散および法線方向の分散の測定に世界に先駆けて成功した。

図 6 (a) は入射光エネルギー $h\nu = 590$ eV におけるフェルミ準位直下の等電子エネルギー面を示す。

縦軸と横軸は擬立方晶での k_x , k_y に対応する。8 角形的な 4 回対称な分布が明確に観測され、擬立方晶 <100>面を測定していることを示す。図 6 (b) は、図 6 (a) の赤線に沿って測定された k_x 分散のイメージプロットを示す。1 eV 付近に Co 3d 電子バンドの弱い分散を、3 eV 付近と 5-6 eV 付近に明確な分散を観測した。さらに、低スピンを仮定した第一原理バンド計算も実施し、計算結果が実験を概ね再現すること、しかしフェルミ準位近傍では不一致が大きくなる、という結果を得た。

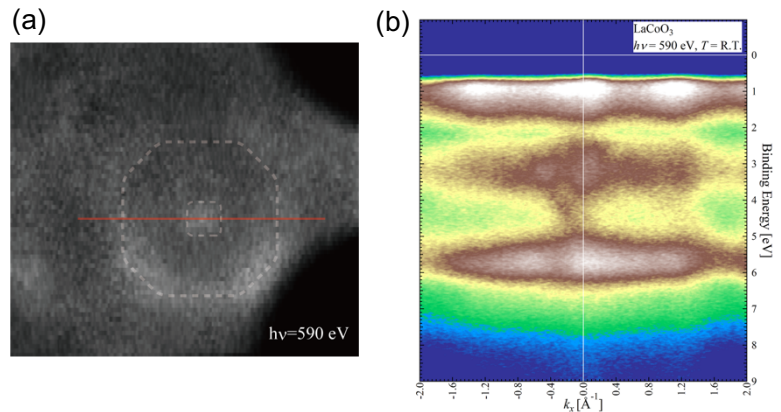


図6 入射光エネルギー $h\nu = 590$ eV で測定された ARPES 実験の結果 [(a) フェルミ準位直下の等電子エネルギー面、赤線は(b)の測定カット、(b) k_x 方向のスペクトル]

LaCoO₃には、40年以上にわたり、「 $T = 100$ K から 500 K の中間温度領域におけるスピン状態は、高スピンか中間スピンか」という有名な問題がある。一方、近年、単結晶軟 X 線共鳴非弾性散乱 (RIXS) と単結晶中性子非弾性散乱 (INS) と理論計算の組み合わせにより、「1 サイトの Co の電子状態は高スピン状態的であるが、7 サイト程度の大きさで内部電子の非局在性 (遍歴性) を伴う動的短距離スピン秩序 (分子的クラスター) が形成され、これが強磁性的なスピン相関や t_{2g} バンド分裂等の中間スピン状態的な性質を内包することにより、系が高スピン状態と中間スピン状態の duality を示す」という両モデル共存による問題解決の道筋が示された [7-9]。これは、スピncross-over系やスピン状態の臨界点の研究が、電子バンドの観測により促進されることを示唆しており、今後、本課題のさらなる研究発展が期待される。

<引用文献>

- [1] J. Kunes^ˇ and P. Augustinsky^ˇ, Physical Review B **90**, 235112 (2014).
- [2] J. Fernandez Afonso and J. Kunes^ˇ, Physical Review B **95**, 115131 (2017).
- [3] Spin-crossover Cobaltite : Review and Outlook (Springer in Materials Science); Yoichi Okimoto, Tomohiko Saitoh, Yoshihiko Kobayashi, and Sumio Ishihara (Eds), (Book published in May 2022).
- [4] K. Tomiyasu, R. Okazaki *et al.*, Advanced Quantum Technologies **1**, 1800057 (2018).
- [5] R. Okazaki and K. Tomiyasu, Physical Review B **105**, 035154 (2022).
- [6] K. Tomiyasu *et al.*, Journal of the Physical Society of Japan **85**, 094702 (2016); **86**, 094706 (2017).
- [7] K. Tomiyasu, J. Okamoto, A. Chainani, S. Ishihara, D. J. Huang *et al.*, Physical Review Letters **119**, 196402 (2017).
- [8] R.-P. Wang, A. Hariki, K. Tomiyasu *et al.*, Physical Review B **98**, 035149 (2018).
- [9] K. Tomiyasu, T. Nomura *et al.*, arXiv:1808.05888 (2018).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計24件（うち査読付論文 24件 / うち国際共著 7件 / うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Ryuji Okazaki and Keisuke Tomiyasu	4. 巻 105
2. 論文標題 Prominent electron-hole asymmetry in thermoelectric transport of LaCoO ₃	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 35154
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.105.035154	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Y. Kobayashi, N. Tsuji, and Y. Sakurai	4. 巻 11
2. 論文標題 Magnetic Compton Scattering on Sr-Doped LaCoO ₃	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 crystals	6. 最初と最後の頁 577
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst11060577	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 K. Kurita, M. Yagisawa, and R. Okazaki	4. 巻 60
2. 論文標題 Electrical resistivity and thermopower of hole-doped delafossite CuCoO ₂ polycrystals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 13001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/abd448	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 H. Sakabayashi and R. Okazaki	4. 巻 103
2. 論文標題 Crossover from itinerant to localized states in the thermoelectric oxide [Ca ₂ CoO ₃] _{0.62} [CoO ₂]	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 125119
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.103.125119	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Kobayashi	4. 巻 2019
2. 論文標題 Direct evidence of Co-3d orbital change associated with spin crossover in LaCoO ₃ obtained by X-ray Compton scattering	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 SPRING-8/SACLA Research Frontiers_	6. 最初と最後の頁 38
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ru-Pan Wang and Hebatalla Elnaggar and Charles J. Titus and Keisuke Tomiyasu and Jaap Geessinck and Gertjan Koster and Federica Frati and Jun Okamoto and Di-Jing Huang and Frank M. F. de Groot	4. 巻 27
2. 論文標題 Saturation and self-absorption effects in the angle-dependent 2p3d resonant inelastic X-ray scattering spectra of Co ³⁺	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Synchrotron Radiation	6. 最初と最後の頁 979
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/s1600577520005123	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Atsushi Hariki, Ru-Pan Wang, Andrii Sotnikov, Keisuke Tomiyasu, Davide Betto, Nicholas B. Brookes, Yohei Uemura, Mahnaz Ghiasi, Frank M. F. de Groot, Jan Kune_	4. 巻 101
2. 論文標題 Damping of spinful excitons in LaCoO ₃ by thermal fluctuations: Theory and experiment	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 245162
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.101.245162	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Ueda, H., Onoda, S., Yamaguchi, Y., Kimura, T., Yoshizawa, D., Morioka, T., Hagiwara, M., Hagiwara, M., Soda, M., Masuda, T., Sakakibara, T., Tomiyasu, K., Ohira-Kawamura, S., Nakajima, K., Kajimoto, R., Nakamura, M., Inamura, Y., Reynolds, N., Frontzek, M., White, J.S., Hase, M., and Yasui, Y.	4. 巻 101
2. 論文標題 Emergent spin-1 Haldane gap and ferroelectricity in a frustrated spin-1/2 ladder	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 140408
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.101.140408	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yuuka Shiraishi, Kenji Tanabe, Hiroki Taniguchi, Ryuji Okazaki and Ichiro Terasaki	4. 巻 126
2. 論文標題 Interplay between quantum paraelectricity and thermoelectricity in the photo-Seebeck effect in a SrTiO ₃ single crystal	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 45111
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5106384	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kanji Kurita, Hokuto Sakabayashi, and Ryuji Okazaki	4. 巻 30
2. 論文標題 Scaling in Transport Coefficients of Hole-doped CuRhO ₂ Single Crystals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 JPS Conference Proceedings	6. 最初と最後の頁 11191
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSCP.30.011191	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 R. Okazaki, K. Kobayashi, R. Kumai, H. Nakao, Y. Murakami, F. Nakamura, H. Taniguchi, and I. Terasaki	4. 巻 89
2. 論文標題 Current-induced Giant Lattice Deformation in the Mott Insulator Ca ₂ RuO ₄	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 44710
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.89.044710	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 R.-P. Wang, J. Geessinck, H. Elnaggar, Y. A. Birkh_lzer, K. Tomiyasu, J. Okamoto, B. Liu, C.-H. Du, D.-J. Huang, G. Koster, and F. M. F. de Groot	4. 巻 100
2. 論文標題 Low-energy orbital excitations in strained LaCoO ₃ films	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 165148
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.100.165148	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Rie Naito, Yuta Nakano, Mario Okawa, Hiroki Wadati, Ryouta Nakamura, Jun-ichiro Tozawa, Mitsuru Akaki, Hideki Kuwahara, Takeharu Sugiyama, Eiji Ikenaga, Hiroshi Kumigashira, Enju Sakai, Tomohiko Saitoh	4. 巻 30
2. 論文標題 Electronic Structure of Sr ₃ Fe ₂ -xCoxO _{7-d} Studied by Photoemission and X-ray Absorption Spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 JPS Conference Proceedings	6. 最初と最後の頁 11073
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSCP.30.011073	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kenta Takahashi, Ryo Kato, Mario Okawa, Tetsuji Okuda, Akira Yasui, Eiji Ikenaga, Kanta Ono, Noriaki Hamada, and Tomohiko Saitoh	4. 巻 88
2. 論文標題 Electronic Structure of a Delafossite Oxide CuAlO ₂ in Comparison with CuCrO ₂	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 JOURNAL OF THE PHYSICAL SOCIETY OF JAPAN	6. 最初と最後の頁 74701
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.88.074701	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Tomiyasu, R. Oishi-Tomiyasu, M. Matsuda, and K. Matsuhira	4. 巻 8
2. 論文標題 A new mathematical approach to finding global solutions of the magnetic structure determination problem	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 16228
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-018-34443-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 K. Tomiyasu, N. Ito, R. Okazaki, Y. Takahashi, M. Onodera, K. Iwasa, T. Nojima, T. Aoyama, K. Ohgushi, Y. Ishikawa, T. Kamiyama, and S. Ishihara	4. 巻 1
2. 論文標題 Quantum Paramagnet Near Spin State Transition	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Advanced Quantum Technologies	6. 最初と最後の頁 1800057
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/qute.201800057	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 S. Ohira-Kawamura, K. Tomiyasu, A. Koda, D. P. Sari, R. Asih, S. Yoon, I. Watanabe, and K. Nakajima	4. 巻 21
2. 論文標題 Magnetic Properties of One-Dimensional Quantum Spin System Rb2Cu2Mo3O12 Studied by Muon Spin Relaxation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 JPS Conf. Proc.	6. 最初と最後の頁 11007
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSCP.21.011007	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Ru-Pan Wang, Atsushi Hariki, Andrii Sotnikov, Federica Frati, Jun Okamoto, Hsiao-Yu Huang, Amol Singh, Di-Jing Huang, Keisuke Tomiyasu, Chao-Hung Du, Jan Kune?, and Frank M. F. de Groot	4. 巻 98
2. 論文標題 Excitonic dispersion of the intermediate spin state in LaCoO3 revealed by resonant inelastic x-ray scattering	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Phys. Rev. B	6. 最初と最後の頁 35149
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.98.035149	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kazuya Suyama, Kazuaki Iwasa, Yuka Otomo, Keisuke Tomiyasu, Hajime Sagayama, Ryoko Sagayama, Hironori Nakao, Reiji Kumai, Yoshinori Kitajima, Françoise Damay, Jean-Michel Mignot, Akira Yamada, Tatsuma D. Matsuda, and Yuji Aoki	4. 巻 97
2. 論文標題 Chiral-crystal-structure transformations and magnetic states of R3Rh4Sn13 (R=La and Ce)	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Phys. Rev. B	6. 最初と最後の頁 231538
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.97.235138	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 R. Okazaki, S. Ito, K. Tanabe, H. Taniguchi, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, and I. Terasaki	4. 巻 98
2. 論文標題 Spectroscopic signature of trimer Mott insulator and charge disproportionation in BaIrO3	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Phys. Rev. B	6. 最初と最後の頁 205131
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.98.205131	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Kurita, H. Sakabayashi, and R. Okazaki	4. 巻 98
2. 論文標題 Correlation in transport coefficients of hole-doped CuRhO2 single crystals	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Phys. Rev. B	6. 最初と最後の頁 115103
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.99.115103	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 N. Ito, M. Ishii, and R. Okazaki	4. 巻 99
2. 論文標題 Enhanced Seebeck coefficient by a filling-induced Lifshitz transition in KxRhO2	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Phys. Rev. B	6. 最初と最後の頁 041112(R)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.99.041112	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Kobayashi, Y. Sakurai, N. Tsuji, K. Sato, and K. Asai	4. 巻 98
2. 論文標題 The symmetry change of Co-3d orbital associated with the 500 K spin-crossover accompanied by insulator-to-metal transition in LaCoO3	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Phys. Rev. B	6. 最初と最後の頁 115154
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.98.115154	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Sato, K. Minagawa, M. Nakamura, T. Ichikawa, Y. Hara, K. Nakaoka, Y. Kobayashi, and K. Asai	4. 巻 75
2. 論文標題 Crystal orientation dependence of magnetostriction of twinned perovskite cobalt oxide	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 327
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2018.04.139	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計36件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 8件）

1. 発表者名 Anoop Mampazhasseri Divakaran, Ryuji Okazaki, Fumihiko Nakamura
2. 発表標題 In-plane resistive anisotropy in Ca ₂ RuO ₄ by square four-point probe method
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岡崎竜二, 富安啓輔
2. 発表標題 LaCoO ₃ におけるゼーベック係数の電子ホール非対称性
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会（2022年）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 坂林北斗, 歌川響, 岡崎竜二
2. 発表標題 層状Co酸化物[Ca ₂ CoO ₃] _{0.62} CoO ₂ における熱電輸送特性のab面内異方性
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会（2021年）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 江坂典起, 中村拓海, 金井大輔, 大川万里生, 芝田悟朗, 小林義彦, 保井晃, 高木康多, 浜田典昭, 齋藤智彦
2. 発表標題 硬X線光電子分光によるペロブスカイト型コバルト酸化物RCoO ₃ (R=La, Pr)のスピンクロスオーバーの電子構造への影響の検証
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石井まゆ, 伊藤菜緒子, 岡崎竜二, 安井幸夫
2. 発表標題 層状ロジウム酸化物 $K0.5RhO_2$ の輸送・磁気特性
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 栗田寛士, 八木沢昌也, 岡崎竜二
2. 発表標題 $CuCoO_2$ 多結晶の合成と熱電特性
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Kurita, H. Sakabayashi, and R. Okazaki
2. 発表標題 Scaling in transport coefficients of hole-doped $CuRhO_2$ single crystals
3. 学会等名 International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石井まゆ, 神田直輝, 箱田優華, 岡崎竜二
2. 発表標題 高調波測定による非線形伝導現象の検出と発熱の検証
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会 (2020年)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 平井雄大, 宮林麟太郎, 大久保晶平, 野田正亮, 大川万里生, 芝田悟朗, 堀場弘司, 桑原英樹, 齋藤智彦
2. 発表標題 層状マンガン酸化物のハーフドープにおける電子相の競合の解明
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中島優世, 大江日南子, 大川万里生, 菱田智子, 大林和重, 堀場弘司, 保井晃, 高木康多, 池永英司, 齋藤智彦
2. 発表標題 La _{1-x} Sr _x MnO ₃ の価電子帯紫外線光電子分光スペクトルの温度変化
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮林麟太郎, 平井雄大, 大久保晶平, 野田正亮, 大川万里生, 堀場弘司, 桑原英樹, 齋藤智彦
2. 発表標題 ARPESによる層状Mn酸化物La _{2-2x} Sr _{1+2x} Mn _{2O7} (x=0.4) の電子構造の研究
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中谷俊介, 飯尾大貴, 大川万里生, 太刀川純孝, 桑原英樹, 保井晃, 高木康多, 池永英司, 齋藤智彦
2. 発表標題 La _{0.775} Sr _{0.225-x} Ca _x Mn _{1-y} Ga _y O ₃ の硬X線光電子分光による内殻電子構造研究
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 橋謙太, 加藤諒, 大川万里生, 奥田哲治, 保井晃, 池永英司, 小野寛太, 浜田典昭, 齋藤智彦
2. 発表標題 テラフォサイト型銅酸化物CuCrO2およびCuAlO2の電子構造の比較研究
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 浜田典昭, 中村賢, 橋謙太, 齋藤智彦
2. 発表標題 第一原理バンド計算に基づく光電子スペクトル解析プログラムの開発
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 富安啓輔, 石橋広記, Sanghyun Lee, 萩原雅人, 鳥居周輝, 神山崇
2. 発表標題 超高分解能粉末中性子回折によるスピネルFeCr2O4の磁気構造研究
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会, 同志社大(京田辺キャンパス)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 富安啓輔, 野村拓司, 小林義彦, 古府麻衣子, 河村聖子
2. 発表標題 中性子非弾性散乱と理論計算の融合によるLaCoO3の研究
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会, 同志社大(京田辺キャンパス)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岡田竜一, 渡辺忠孝, 富安啓輔
2. 発表標題 コバルト酸化物LaCoO ₃ とLa(Co _{0.99} Ni _{0.01})O ₃ の弾性異常
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会, 同志社大(京田辺キャンパス)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岡崎竜二
2. 発表標題 層状ロジウム酸化物の熱電効果
3. 学会等名 第二回コバルト研究会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 栗田寛士, 坂林北斗, 岡崎竜二
2. 発表標題 CuRh _{1-y} Mg _y O ₂ 単結晶における低温での電気抵抗率と熱起電力の相関
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会(2019年)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Naoko Ito, Mayu Ishii, Ryuji Okazaki
2. 発表標題 Transport properties in the layered Rh oxide KxRhO ₂
3. 学会等名 The 3rd Asian Conference on Thermoelectrics (ACT3) & The 5th Micro & Nanoscale Heat Transfer and Energy Workshop (MNHTE2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kanji Kurita, Hokuto Sakabayashi, Ryuji Okazaki
2. 発表標題 Thermoelectric properties of CuRh _{1-y} Mg _y O ₂ single crystals
3. 学会等名 The 3rd Asian Conference on Thermoelectrics (ACT3) & The 5th Micro & Nanoscale Heat Transfer and Energy Workshop (MNHTE2018), (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 栗田寛士, 坂林北斗, 岡崎竜二
2. 発表標題 単結晶CuRh _{1-y} Mg _y O ₂ の熱電特性
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小林義彦
2. 発表標題 Imaging of electron-orbital state relevant to the spin-crossover in cobalt oxides using X-ray Compton scattering
3. 学会等名 第28回日本MRS年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 宮林麟太郎, 高橋裕也, 大久保晶平, 大川万里生, 野田正亮, 桑原英樹, 齋藤智彦
2. 発表標題 ARPESによる層状Mn酸化物La _{2-2x} Sr _{1+2x} Mn _{2O7} (x=0.5) の電子構造の研究
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中谷俊介、飯尾大貴、大川万里生、太刀川純孝、桑原英樹、保井晃、高木康多、池永英司、齋藤智彦
2. 発表標題 宇宙機用ラジエータに応用するペロブスカイト型Mn酸化物の硬X線光電子分光による価電子帯電子構造研究
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 金井大輔、高柳亮平、中村拓海、大川万里生、小林義彦、小林正起、養原誠人、堀場弘司、組頭広志、小野寛太、E. F. Schwier、島田賢也、齋藤智彦
2. 発表標題 共鳴光電子分光法によるPr _{1-x} Y _x CoO ₃ の電子構造の研究II
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 飯尾大貴、大川万里生、保井晃、池永英司、高木康多、桑原英樹、太刀川純孝、齋藤智彦
2. 発表標題 硬X線光電子分光法によるLa _{0.775} Sr _{0.225-x} CaxMn _{1-y} GayO ₃ の電子構造研究
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Daisuke Kanai, Ryohei Takayanagi, Mario Okawa, Yoshihiko Kobayashi, Masaki Kobayashi, Masato Minohara, Koji Horiba, Hiroshi Kumigashira, Akira Yasui, Eiji Ikenaga, and Tomohiko Saitoh
2. 発表標題 Electronic structure of Pr _{1-x} Y _x CoO ₃ probed by photoemission spectroscopy
3. 学会等名 International Workshop on Trends in Advanced Spectroscopy in Materials Science (TASPEC) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 齋藤智彦
2. 発表標題 Spin crossover phenomena in trivalent Co oxides from a viewpoint of electronic structure
3. 学会等名 第28回日本MRS年次大会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 金井大輔、高柳亮平、大川万里生、小林義彦、保井晃、池永英司、齋藤智彦
2. 発表標題 硬X線光電子分光法（HAXPES）によるLaCoO ₃ の電子構造
3. 学会等名 第32回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 D. Kanai, R. Takayanagi, M. Okawa, Y. Kobayashi, M. Kobayashi, M. Minohara, K. Horiba, H. Kumigashira, A. Yasui, E. Ikenaga, and T. Saitoh
2. 発表標題 Electronic structure of Pr _{1-x} Y _x CoO ₃ showing a unique magnetic state
3. 学会等名 The 1st International Workshop on Momentum Microscopy and Spectroscopy for Materials Science (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Iio, M. Okawa, A. Yasui, E. Ikenaga, K. Takagi, H. Kuwahara, S. Tachikawa, and T. Saitoh
2. 発表標題 Mn 2p core-level electronic structure of a new material for a spacecraft radiator La _{0.775} Sr _{0.225-x} CaxMn _{1-y} GayO ₃ studied by hard x-ray photoemission spectroscopy
3. 学会等名 The 1st International Workshop on Momentum Microscopy and Spectroscopy for Materials Science (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 D. Kanai, R. Takayanagi, M. Okawa, Y. Kobayashi, A. Yasui, E. Ikenaga, and T. Saitoh
2. 発表標題 Electronic structure of LaCoO ₃ probed by Hard x-ray photoemission spectroscopy
3. 学会等名 The 23rd Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 金井大輔、高柳亮平、大川万里生、小林義彦、保井晃、池永英司、齋藤智彦
2. 発表標題 特異な磁性状態を示すLaCoO ₃ の電子構造の研究
3. 学会等名 2018年度量子ビームサイエンスフェスタ・第36回PFシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大江日南子、中島優世、大川万里生、野田正亮、菱田智子、大林和重、保井晃、池永英司、桑原英樹、齋藤智彦
2. 発表標題 La _{1-x} Sr _x MnO ₃ における価電子帯光電子分光スペクトルの温度・ hn 依存性
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大久保晶平、宮林麟太郎、平井雄大、大川万里生、野田正亮、桑原英樹、齋藤智彦
2. 発表標題 角度分解光電子分光による層状Mn酸化物La _{2-2x} Sr _{1+2x} Mn _{2O₇} の電子構造
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計3件

1. 著者名 Y. Kobayashi, K. Sato, K. Asai	4. 発行年 2021年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 Ch 1: 48 (book: 180)
3. 書名 Spin-crossover Cobaltite : Review and Outlook (Springer in Materials Science), PART I: Reviews of spin crossover phenomena in cobalt oxides, Chapter 1: Spin-Crossover Phenomena in Perovskite Cobaltites: Their History and Current Status of the Research	

1. 著者名 T. Saitoh	4. 発行年 2021年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 Ch 2: 27 (book: 180)
3. 書名 Spin-crossover Cobaltite : Review and Outlook (Springer in Materials Science), Chapter 2: Electronic structure of cobaltite	

1. 著者名 K. Tomiyasu and K. Horigane	4. 発行年 2021年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 Ch 3: 20 (book: 180)
3. 書名 Spin-crossover Cobaltite : Review and Outlook (Springer in Materials Science), PART II: Recent topics concerning spin-crossover cobaltites, Chapter 3. Chapter 3: Spin blockade in cobaltite	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>数理学が証明する磁気構造と原子占有率の初の決定法 ～磁石材料、水素・電池材料の高性能化へ期待～ https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2018/11/press-20181128-method.html</p> <p>コバルト酸化物でスピンの量子重ね合わせ状態を創出 ～量子演算素子の基礎となる励起子絶縁状態の実現へ～ https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2018/12/press-181007-LaCoScO3-seika-ver9.html</p>
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	岡崎 竜二 (Okazaki Ryuji) (50599602)	東京理科大学・理工学部物理学科・准教授 (32660)	
研究分担者	小林 義彦 (Kobayashi Yoshihiko) (60293122)	東京医科大学・医学部・講師 (32645)	
研究分担者	齋藤 智彦 (Saitoh Tomohiko) (30311129)	東京理科大学・理学部第一部応用物理学科・教授 (32660)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関