

令和 3 年 8 月 24 日現在

機関番号：52101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04758

研究課題名(和文) コバルトのスピ状態を活かしたマルチファンクション材料の創造

研究課題名(英文) Study of multifunctional materials utilizing the spin state of cobalt

研究代表者

佐藤 桂輔 (Sato, Keisuke)

茨城工業高等専門学校・国際創造工学科・准教授

研究者番号：10418212

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)：室温でも磁気形状記憶効果を示す酸化物を初めて確認した。磁場により試料(La_{1-x}Sr_xCoO(x=0.2))が急激に伸び、その伸びは磁場を取り除いても保たれた。また、X線回折測定から結晶ドメインの割合の変化がみられ、磁場で双晶変形が生じていることを確認した。
透明酸化物In₂O₃にCoをドーピングし、Coの価数とスピ状態を調べた。Coのドーピング量が少ないと、Coは2価の高スピ状態で存在した。Coのドーピング量が多くなると、3価の低スピまたは中間スピ状態のCoが現れた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来、磁気形状記憶効果はほぼ金属合金の報告であったが、本研究により、室温でも酸化物において磁気形状記憶効果を確認することが出来た。絶縁体から金属まで導電性を制御できる酸化物において非接触アクチュエーターの可能性が示された。

希薄磁性酸化物中のコバルトは、従来、2価としてしか存在しないと考えられていたが、本研究により、3価としても存在することが確認された。3価のコバルトは、環境によってスピ状態が容易に変わるため、多彩な特性を示す可能性がある。

研究成果の概要(英文)：We have for the first time identified an oxide that exhibits magnetic shape memory effect even at room temperature. The sample (La_{1-x}Sr_xCoO (x=0.2)) elongated rapidly when a magnetic field was applied, and the elongation was maintained even when the field was removed. X-ray diffraction experiments showed that the fraction of crystalline domains changed, confirming that the magnetic field induced twinning deformation.

We have investigated the valence and spin states of Co in In₂O₃ doped with Co (In_{2-x}Co_xO₃). We found that Co existed in a divalent high-spin state in the amount of Co doped was small (x < 0.04). The amount of Co doping increased, Co existed in the low or intermediate spin state of trivalent.

研究分野：物性物理

キーワード：磁気形状記憶効果 コバルト酸化物 スピ状態 磁歪

1. 研究開始当初の背景

a. 磁気形状記憶酸化物について

強磁性記憶合金は、非接触のアクチュエーターの応用を見据えて盛んに研究開発が行われている。形状記憶効果は双晶変形を応力で生じるが、磁気形状記憶効果を示す物質は磁場に対して双晶変形を生じ、形状を記憶する。従来、磁気形状記憶効果は金属合金のみで報告されていたが、最近、 MnV_2O_4 や CoO といった酸化物でも報告されるようになった。しかし、これらの物質では 50 ~ 250 K の低温でしか磁場により双晶変形を示さず、応用には結びつかなかった。

以前我々は、ペロブスカイト酸化物 $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x = 0.2$) が強磁性転移温度 180 K 以下の 100 K で、磁場により双晶変形を示すことを報告した。100 K でしか測定していなかったが、 $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x = 0.2$) の構造相転移温度は室温より十分高温であるため、室温でも磁場により双晶変形を示す可能性がある。

b. 透明酸化物中のコバルトのスピンの状態について

電荷と磁性の二つの自由度を利用した希薄磁性半導体は、幅広く研究が行われている。従来は、 $InAs$ や $GaAs$ といった合金に磁性元素をドーピングして、室温で磁性を示す材料の探索が行われていた。しかし、酸化物 TiO_2 に Co をドーピングした薄膜で、室温強磁性が報告されて以降、 In_2O_3 や ZnO 、 SnO_2 といった酸化物でも希薄磁性半導体の材料探索が行われるようになった。その中でも、 In_2O_3 は Sn をドーピングした導電性透明酸化物 ITO として有名である。 In_2O_3 に Co をドーピングした試料で室温強磁性はすでに報告されている。しかし、酸化物中の Co の価数やスピン状態は、周囲の環境によって容易に変わるにもかかわらず、詳細な研究が行われていなかった。

2. 研究の目的

磁気形状記憶酸化物については、磁場の履歴を消去した $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x = 0.2$) を用いて、350 K までの各温度で磁歪を測定し、磁場により双晶変形を示す最高温度を見いだすことを目的とした。また、透明酸化物中のコバルトのスピンの状態については、 In_2O_3 中の Co の価数とスピン状態を X 線光電子分光と磁化測定から明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

多結晶 $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x = 0.2$) を固相反応法で作製し、Floating Zone 法で単結晶を得た。単結晶の方位はラウエ法で特定した。試料のドメインの割合は、X 線回折を 2 次元検出器で測定した。磁化は振動試料磁力計で測定し、磁歪はストレインゲージ法で測定した。多結晶 $In_{2-x}Co_xO_3$ を化学溶液法で作製した。作製した試料の結晶構造は、X 線回折で測定した。X 線回折をリートベルト解析で分析した。X 線光電子分光は、 $AlK\alpha$ を線源とした。磁化の測定は振動試料磁力計を用いた。

4. 研究成果

図 1 は、室温における $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x = 0.2$) の 2 次元 X 線回折を示す。図 1(a) と図 1(b) は、それぞれ室温で一軸応力を印加した後と、180 K で 9 T の磁場を印加した後、室温で測定した X 線回折を示す。図 1(c) は、 $\{111\}_c$ 方向に積算した 2 - 曲線を示す。図 1(d) と図 1(e) は、それぞれ $\{111\}_c$ 近傍と $\{222\}_c$ 近傍の積算した 2 - 曲線を示す。図に示すように、一軸応力を印加した後は、高角側のピークの割合が大きく、 $[111]_c$ のドメインの占める割合が多いのが分かる。一方、磁場印加後には、低角側のピークの割合が大きく、 $[\bar{1}11]_c$ と $[1\bar{1}1]_c$ 、 $[11\bar{1}]_c$ のドメインの占める割合が多いのが分かる。

図 2 は $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x = 0.2$) の磁化を示す。図 2(a) の磁化の温度依存性に示すように、磁化は強磁性転移温度 180 K 付近で急激に低下した。図 2(b) の各温度における磁化曲線にも示すように、強磁性転移温度より十分高温な 250 K 以上では、磁化は印加磁場に比例し、常磁性の振る舞いを示した。

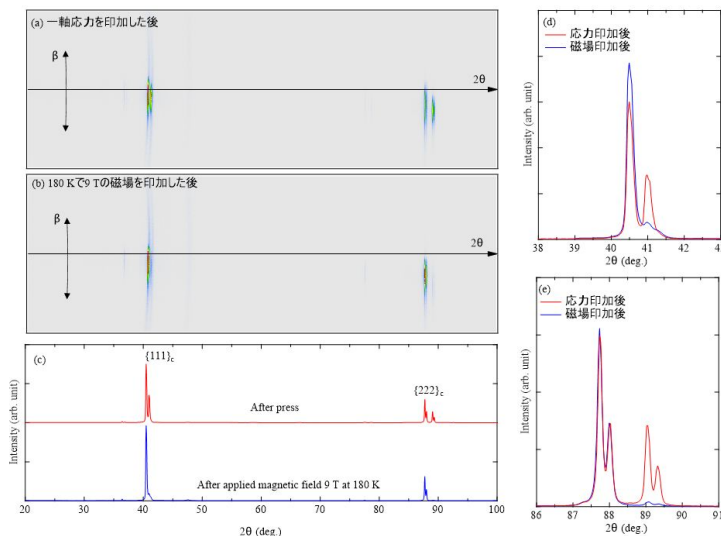


図 1 室温における $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x = 0.2$) の 2 次元 X 線回折

図 3 は $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.2$) の 100 ~ 350 K における各温度の磁歪曲線を示す．100 K では約 0.6 T で磁場により双晶変形が生じた．この転移磁場 B_c は，温度上昇とともに強くなっていった．325 K では，僅かに双晶変形が生じているが，飽和に至っていないのが分かる．350 K になると，双晶変形は生じなかった．

図 4 は双晶変形が生じる転移磁場 B_c と 9 T における磁化の温度依存性を示す．転移磁場 B_c は，温度上昇に伴い強磁

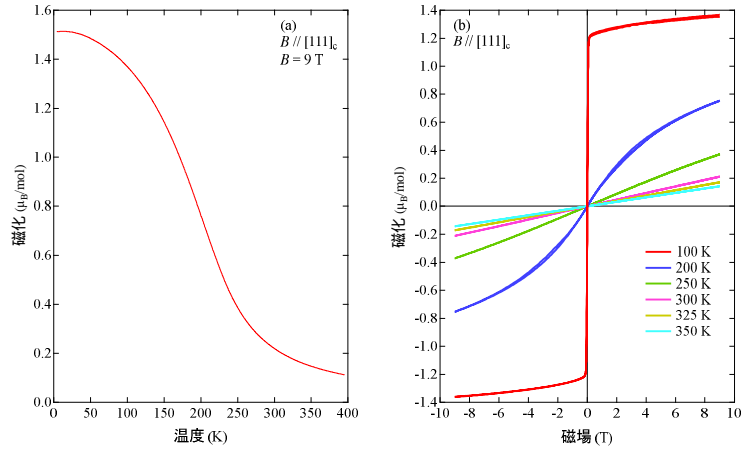


図 2 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.2$) の磁化

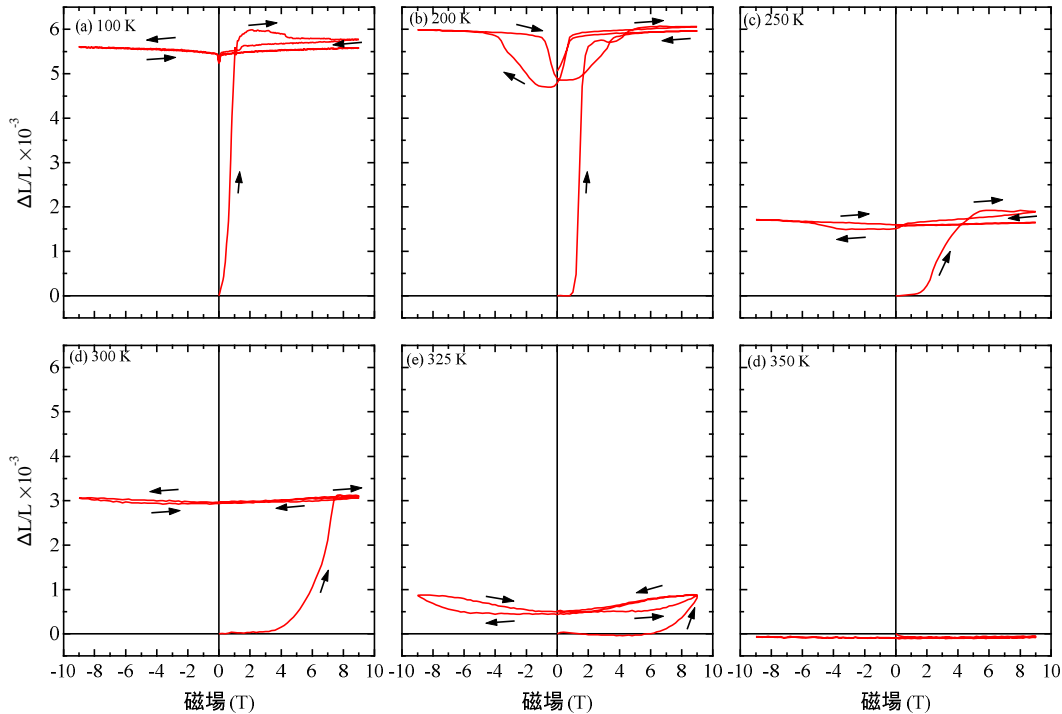


図 3 100 ~ 350 K における磁歪曲線

性転移温度 180 K 付近から急激に強くなった．磁化が弱くなったため，ゼーマンエネルギーを大きくするために強い磁場が必要になったと考えられる．

表 1 は，転移磁場 B_c ，転移磁場における磁化 M_c ，ゼーマンエネルギー $E_{\text{mag}} = V_0 M_c B_c$ の温度依存性を示す．ゼーマンエネルギー E_{mag} の大きさは，多結晶の応力ひずみ測定から求めた双晶変形に必要な弾性エネルギー $E_{\text{el}} = \sigma_c \Delta L / 2L = 13 \sim 52 \times 10^3 \text{ J/m}^3$ と近い値を示す．ゼーマンエネルギー E_{mag} とオーダーは一致した．ゼーマンエネルギー E_{mag} は，表 1 に示すように，強磁性転移温度付近で小さくなる．これは，強磁性転移温度付近で構造が僅かに変わっている可能性を示唆している．実際に，母物質の LaCoO_3 では，従来，菱面体だと思われていた 100 K 付近で，高解像度の X 線回折から，菱面体から単斜晶への僅かな変化が観測されている．

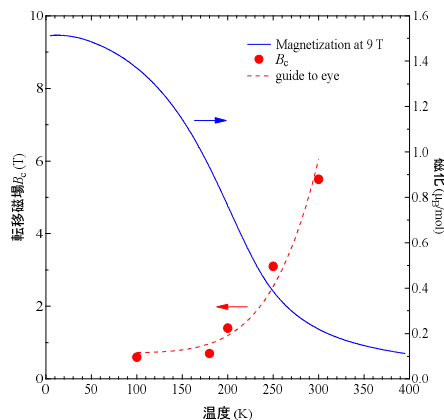


図 4 転移磁場と磁化の温度依存性

T (K)	B_c (T)	M_c (μ_B/mol)	E_{mag} (kJ/m^3)
100	0.60	1.17	21
180	0.70	0.387	8.0
200	1.4	0.0637	2.6
250	3.1	0.0743	6.8
300	5.5	0.105	17

表 1 各温度における転移磁場，磁化，ゼーマンエネルギー

図5は、リートベルト解析から得られた格子定数のCo量依存性を示す。格子定数 a はCo量とともに減少したが、 $x = 0.03$ 付近から一定となった。また、図5(b)に示すように、ドーブされたCoは、まず金属元素と酸素間の距離が全て異なる24dサイトに入り、 $x = 0.07$ 付近から金属元素と酸素間の距離が全て同じ8bサイトに入り始める傾向にあった。

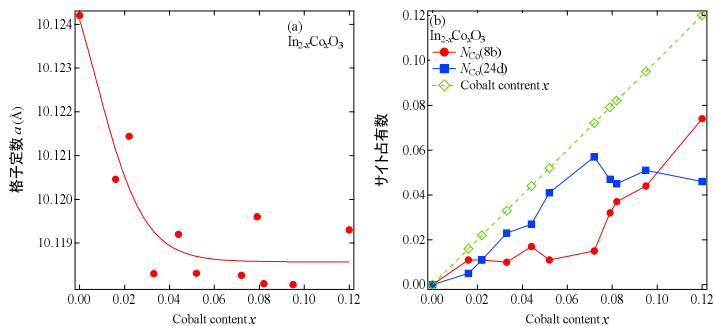


図5 格子定数のCo量依存性

図6はX線光電子分光の結果

を示す。図6(b)と(c)に高解像度のX線光電子スペクトルを示す。スペクトルは、参照スペクトル(Co^{3+} は $LaCoO_3$ 、 Co^{2+} は CoO)を用いて解析した。図6(d)は、X線光電子分光を解析して得られたCoの価数のCo量依存性を示す。Co量が少ないときは、 Co^{2+} が多数を占めた。しかし、Co量が $x = 0.05$ 付近から Co^{3+} も存在し始め、 $x = 0.08$ 以上では Co^{2+} と Co^{3+} が2:1で存在した。リートベルト解析の結果も合わせると、Coは始め Co^{2+} として24dサイトにドーブされ、その後、Co量が増えると Co^{3+} として8bサイトにドーブされることが分かる。

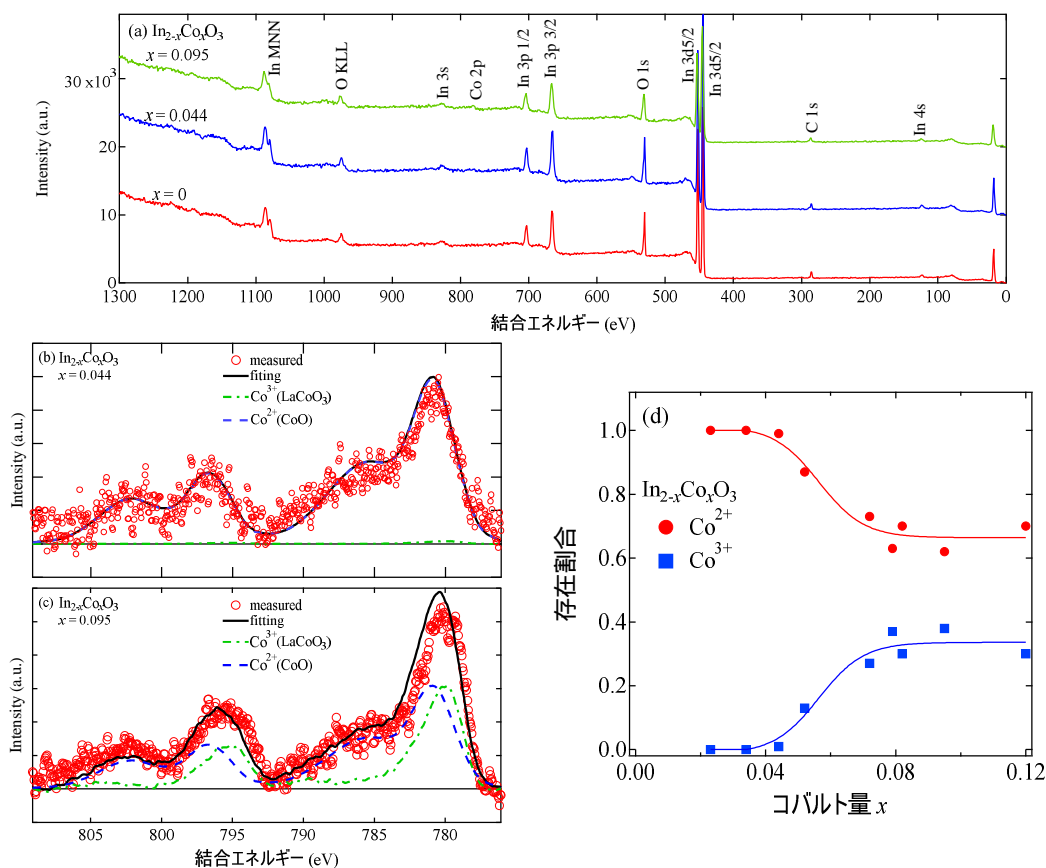


図6 X線光電子分光

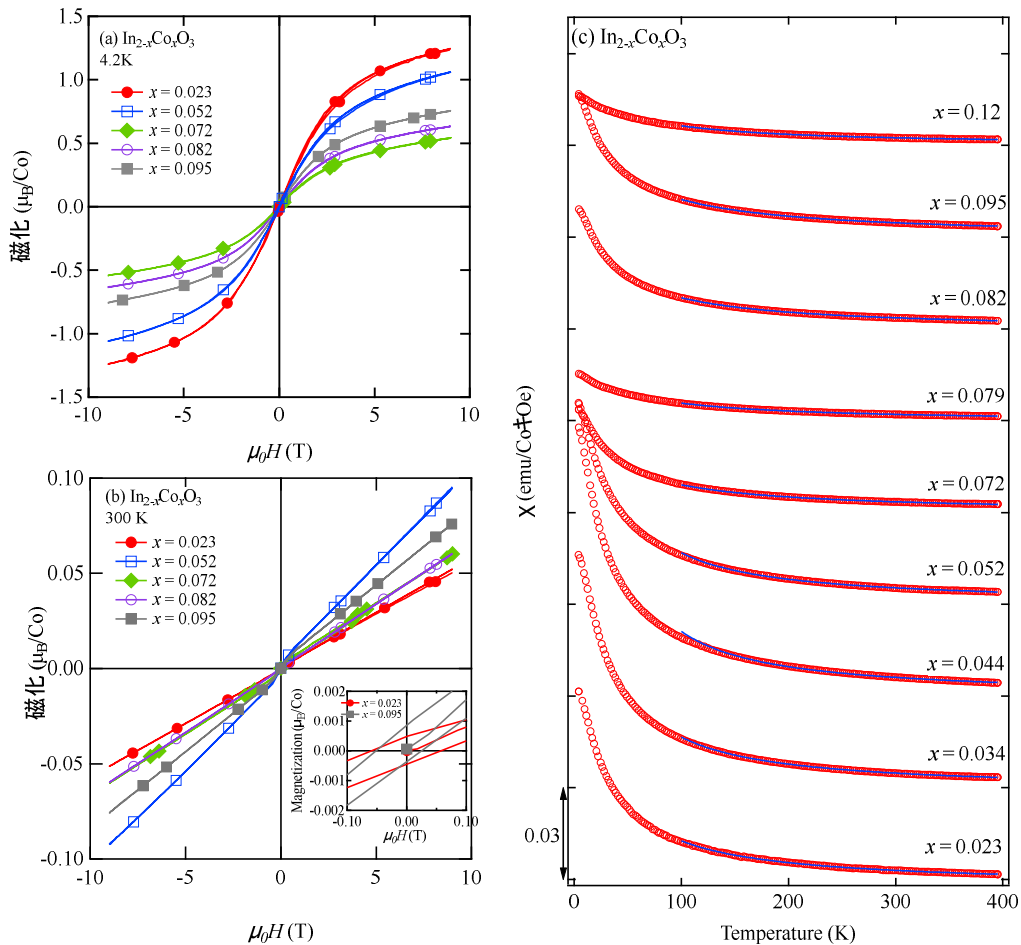


図 7 $\text{In}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ の磁化

図 7 は磁化の結果を示す．図 7(a) に示すように，4.2 K の低温では僅かに強磁性の成分があることが分かる．しかし，図 7(b) に示すように，300 K の磁化曲線は磁場にほぼ比例して常磁性の振る舞いをした．ゼロ磁場付近を拡大すると若干のヒステリシスが見られるが，値が小さいので不純物によると考えられる．図 7(c) は，帯磁率の温度依存性を示す．どの試料も 100 K 以上ではキュリーワイス則に従った．

図 8 はキュリーワイス則から求めた有効ボーア磁子数の Co 量依存性を示す． $x = 0.04$ 付近までの低濃度側において，有効ボーア磁子数は約 3.8 を示した．この値は $p_{\text{eff}}(\text{Co}^{2+}, S = 3/2) = g\sqrt{S(S+1)} = 3.9$ とほぼ一致する．低濃度における Co の状態は，2 価で高スピン状態にあることが分かった．一方，高濃度側になると，有効ボーア磁子数の値は減少した．3 価の Co のスピン状態は， $S = 0, 1, 2$ の 3 つの状態が考えられる．それぞれ有効ボーア磁子数は 0, 2.83, 4.90 となるため，3 価の Co のスピンの状態は低スピン状態 $S = 0$ か中間スピン状態 $S = 1$ にあると考えられる．

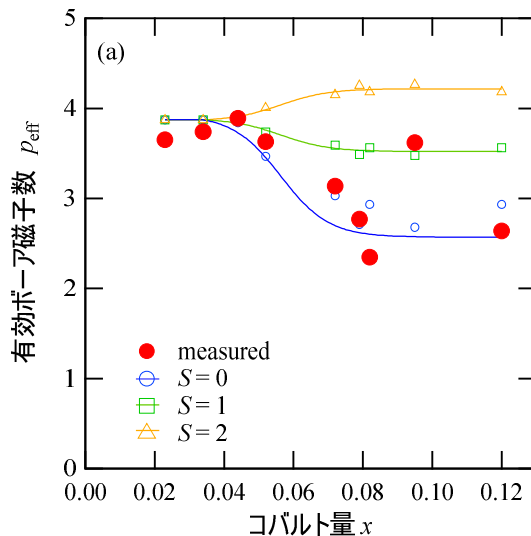


図 8 有効ボーア磁子数のコバルト量依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 H.Kumagai, Y.Hara, K.Sato	4. 巻 489
2. 論文標題 Site occupancy, valence state, and spin state of Co ions in Co-doped In ₂ O ₃ diluted magnetic semiconductor	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Magnetism and Magnetic Materials	6. 最初と最後の頁 165358 1-8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jmmm.2019.165358	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 A. Yokosuka, H. Kumagai, M. Fukuda, K. Ando, Y. Hara, and K. Sato	4. 巻 10
2. 論文標題 Room temperature magnetic shape-memory effect in strontium-doped lanthanum cobaltite single crystals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 095217 1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0021751	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 Ikeda, Akihiko Matsuda, Yasuhiro H. Sato, Keisuke	4. 巻 125
2. 論文標題 Two Spin-State Crystallizations in LaCoO ₃	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Phys. Rev. Lett.	6. 最初と最後の頁 177202 1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevLett.125.177202	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9件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 池田暁彦, 松田康弘, 佐藤桂輔
2. 発表標題 磁化・磁歪計測によるLaCoO ₃ の磁場誘起スピン状態秩序とB-T相図
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 横須賀歩, 熊谷ひかる, 福田真嬉, 原嘉昭, 佐藤桂輔
2. 発表標題 (La, Sr)CoO ₃ の磁歪の温度依存性
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 熊谷ひかる, 佐藤桂輔, 原嘉昭
2. 発表標題 微量のコバルトを含むIn ₂ O ₃ の磁気特性
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 池田暁彦, 中村大輔, 松田康弘, 嶽山正二郎, 佐藤桂輔
2. 発表標題 Magnetostriction study of field-induced spin-state transitions of LaCoO ₃
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 熊谷ひかる, 小針采子, 高木愛海, 佐藤桂輔, 原嘉昭
2. 発表標題 微量なコバルトをドーブしたTiO ₂ の単結晶育成および磁気特性
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 熊谷ひかる, 佐藤桂輔, 原嘉昭, 福田真嬉, 横須賀歩
2. 発表標題 微少なコバルトをドーブした(In, La)2O3の磁気特性
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 池田暁彦, 松田康弘, 佐藤桂輔, 津田浩
2. 発表標題 Two spin state crystallizations in LaCoO3 at ultrahigh magnetic field
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高梨仁希, 原嘉昭, 佐藤桂輔
2. 発表標題 微量のコバルトを含む絶縁体(LaAlO3)の結晶作製と磁化特性
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 池田暁彦, 松田康弘, 佐藤桂輔, 石井裕人, 中村大輔, 澤部博信, 嶽山正二郎, 那須讓治
2. 発表標題 Excitonic phases in LaCoO3: A magnetostriction study up to 600 T
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Yoshihiko Kobayashi, Keisuke Sato, Kichizo Asai	4. 発行年 2021年
2. 出版社 Springer, Singapore	5. 総ページ数 48
3. 書名 Spin-Crossover Phenomena in Perovskite Cobaltites: Their History and Current Status of the Research	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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	原 嘉昭 (Hara Yoshiaki) (30331979)	茨城工業高等専門学校・国際創造工学科・教授 (52101)	
研究 分担者	松尾 晶 (Matsuo Akira) (70379311)	東京大学・物性研究所・技術専門職員 (12601)	

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
---------	---------