科学研究費補助金研究成果報告書

平成 23 年 3 月 11 日現在

機関番号: 1 4 4 0 1 研究種目: 若手研究(B) 研究期間: 2009 ~ 2010 課題番号: 21740251

研究課題名(和文) コバルト酸化物熱電体の電荷・スピン・軌道の仕組みの解明と制御

研究課題名 (英文)

Clarification of the mechanism of charge, spin, and orbital and their control in thermoelectric cobalt oxides

研究代表者

高見 剛 (TAKAMI TSUYOSHI) 大阪大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号: 40402549

研究成果の概要(和文):核磁気共鳴(NMR)は電子の内部自由度である電荷·スピン·軌道の情報を直接知ることのできる極めて有効な手法である。そこで、熱電材料として注目されている Co酸化物において、5ºCo 核種の NMR 測定を行うことにより 3 つの自由度の情報を引き出し、熱電特性に与えるこれらの寄与の解明を行う。さらに、得られた知見をもとにして、これらの自由度を価数、スピン状態、系の次元性により制御し、熱電材料の設計指針を得る。

研究成果の概要(英文): Nuclear magnetic resonance (NMR) is a quite useful prove for directly obtaining information on charge, spin, and orbital, which are the internal degree of freedom of electron. This study is motivated by the desire to derive the information by performing ⁵⁹Co NMR measurements of thermoelectric cobalt oxides; the contribution of these effects on the thermoelectric properties is clarified. Furthermore, a guiding principle would be obtained by controlling these freedoms in the viewpoint of valence, spin, and dimensionality on the basis of the obtained knowledge.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合 計
2009 年度	1, 500, 000	450, 000	1, 950, 000
2010 年度	1, 300, 000	390, 000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	2, 800, 000	840, 000	3, 640, 000

研究分野:数物系科学

科研費の分科・細目:物理学・物性 II

キーワード:磁性、強相関電子系、物性実験、環境材料、排熱利用

1. 研究開始当初の背景

遷移金属酸化物に代表される強相関電子系では、電荷・スピンの自由度に加え軌道が第3の自由度として働き、これらが密接に絡み合い高温超伝導や巨大磁気抵抗などの特異な複合現象を示すことがある。近年、NaCo₂O₄において巨大熱電能が発見され、これをきっかけに Co 酸化物が熱電特性を中心に熱電材料として注目を集めている。理論的側面から Co 酸化物の大きな熱電能に対して、

Co 3d 電子のスピンと軌道の縮退度の重要性が指摘されている。大きな熱電能を実現させるためには、 Co^{3+} の縮退度を下げ、 Co^{4+} の縮退度を下げ、 Co^{4+} の縮退度を下げ、 Co^{4+} の縮退度を下げ、 Co^{4+} の縮退度を上げる必要がある。これまで申請者が行ってきた熱電特性の研究により、現実の主意に表することがあることがあることがわかっためには軌道の自由度を有効に熱電能に反映させる必要があることがわかったが、軌道の自由度に関する知見を得ること

は容易ではない。

2. 研究の目的

核磁気共鳴 (NMR) は電荷・スピン・軌道の情報を直接知ることのできる極めて有効な手法である。そこで、5%Co核種のNMR測定から3つの自由度の情報を引き出し、混合原子価であるCo酸化物の次元および組成によりことを本研究の自由度を制御することを本研究の目のでは2-4価のいずれののもとで様々なスピン状態を取り、そのもとで様々なスピン状態を取り得る。スピンと軌道の縮退度はスピン状態を取り得る。スピンと軌道の縮退度はスピンは1-3次に反映される場合がある。本研究では1-3次元構造を有する以下の3つの系を扱うが、組立に制御でき、それらを最適化することが可能である。

(1) 1 次元系 Co 酸化物

温度の減少とともに磁性は常磁性(Para)、 1 次元鎖内の短距離強磁性(SR 1D-FM)、1 次 元鎖間の短距離/長距離反強磁性(SR/LR AF) と変化し、低温ではLR AFとなりスピンの自 由度が凍結する。しかし、幾何学的フラスト レーション効果に起因するそれぞれの磁気 相の性質はまだ明白ではない。一方、申請者 はCa₃Co₂O₆を含むA_{n+2}Co_{n+1}O_{3n+3}(A: アルカリ土 類金属)は1300 K以上の高温で比較的良い熱 電材料の候補であることを見出してきた。し かし、いずれの nでも電気抵抗が半導体的な 振る舞いを示すため、熱電材料としての性能 は層状 Co 酸化物に及ばない。この系のスピ ン状態については巨視的手法により明らか にしてきたが、半導体的振る舞いに起因する と思われる電荷と軌道の情報および動的な 磁気相関を NMR 測定により明らかにする。

(2) 2 次元層状 Co 酸化物

NaCo₂O₄ と同様の 2 次元構造を有する Ca₃Co₄O₆においても高い熱電特性が見出され た。この物質は、NaCo₂O₄に比べ、より高温(≈ 1200 K)まで安定であり、熱電材料の有望な 候補と考えられている。この系は、2 次元 CoO2 層と $Ca_{2}CoO_{3}$ 岩塩層が c 軸方向に交互に重な った層状構造を有している。また、スピン密 度波(SDW)などの様々な磁気相およびスピン 転移が報告されている。しかし、複数の Co サイトのうち、特に伝導を担う CoO。層の Co がどのような磁気的性質、スピン状態になっ ており、これらの磁性が発現し、さらに、熱 電特性に寄与するかは明確に理解されてい ない。そこで、複数の Co の微視的磁性を分 離し、伝導を担う CoO。層の局所的な電子構造 を明らかにする。

(3) 単純ペロブスカイト系 Co 酸化物

スピンと軌道の自由度について議論する

ためには、スピン転移を示す典型的な物質群 で NMR 測定を行うことが本質であると考える。 申請者は、これまでスピン転移系 R_{L} ,Sr, CoO_3 (R: 希土類元素)において、スピン転移後の IS (Intermediate Spin) 状態や HS (High Spin) 状態が Jahn-Teller 歪みを起こすことに着目 し、放射光を用いた精密結晶構造解析により スピン転移に伴う歪みを観測した。しかし、 このスピン転移についてはLS(Low Spin)状態 から IS 状態へのスピン転移か、HS 状態への スピン転移かについては明確な結論は得ら れていない。さらに、Rイオンが磁気モーメ ントを有する場合のスピン転移については 様々な議論がされているものの、スピン転移 の有無やスピン転移温度の R依存性について は決着していない。そこで、まず非磁性 La³⁺ を含む LaCoO。のスピン転移に関して、単結晶 試料を用いることにより、LS→IS、LS→HSか を決着させる。さらに、LaCoO。で観測される スピン転移の R依存性を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 1 次元系 Co 酸化物

試料合成においてまず、ボールミル装置を 用いて原料粉を細かくかつ均一によく混合 する。この混合物を用いて固相反応法により 多結晶試料を合成し、この良質な粉末試料か らフラックス法により単結晶を育成する。 $A_{n+2}Co_{n+1}O_{3n+3}$ のnを変化させた一連の系を合成 することにより、系統的な研究が可能となる。 これら一連の系は 1 次元構造を有しており、 c 軸方向の1次元鎖内にFM 相互作用、ab面 内に相当する 1 次元鎖間に AF 相互作用が働 いている。これらの2つの磁気相関の発達の 様子を明らかにするために、単結晶試料を用 いて、軸回転しながら NMR 測定を行う。特に、 NMR 周波数スペクトルと核スピン-格子緩和 率(石)の温度依存性を測定し、各温度での軌 道の情報と磁気相関の発達の振る舞いを議 論する。また、 $Ca_3Co_2O_6(n=1)$ では温度のみ ならず、磁場により磁性が変化することが報 告されている。磁性の変化に伴うスピンダイ ナミクスの影響を調べるために、n を系統的 に変えた試料を用いて様々な磁場中で NMR 周 波数スペクトルと T. を測定する。本測定と 我々が提案してきた相図と比べることで、こ の同族シリーズの様々な磁性の発現機構の 解明とともにイジングスピン系の物理に貢 献できる。

(2) 2 次元層状 Co 酸化物

単結晶試料はフラックス法により育成する。多結晶試料は固相反応法で合成するが、この物質は酸素量を幅広く変化させた組成領域で単相が得られる。酸素量の変化により、結晶構造を大きく変化させることなく岩塩

層、CoO。層の電子状態を変えることが可能で あり、これが磁性に反映されると予想される。 そこで、窒素、酸素雰囲気で熱処理あるいは 急冷を行うことにより、酸素量を制御した一 連の試料を用いた系統的な研究を行う。NMR 測定は、X 線回折などに比べ不純物に敏感で あり、不純物のない良質な試料を合成するた めに、ボールミルや超硬ダイスを用いる工夫 をする。酸素量は、ヨードメトリーを用いた 酸化還元滴定実験により化学的に決定する。 低温のフェリ磁性では、自発磁化により内部 磁場が Co 原子核位置にできるため、零磁場 でも NMR 信号を検知できる。これまでの我々 の粉末試料を用いた零磁場 NMR 測定から、 Ca₃Co₄O₉のフェリ秩序相では内部磁場の大き い反強磁性的な3つのスペクトルと、常磁性 的なスペクトルと強磁性的な内部磁場を持 つスペクトルが1つずつ観測された。局所構 造との対応により、前者の3つは岩塩層に属 する Co サイトに対応し、後者の 2 つは CoO。 層の Co サイトに対応する可能性が考えられ る。これを検証するために、これらのスペク トルに対応する磁気相互作用を調べる必要 がある。これらの磁気相互作用を、結晶軸に 対してある方向に外部磁場(H)を印加し、共 鳴周波数(f)の H 依存性を測定することによ り、磁気相互作用を明らかにするとともに内 部磁場の大きさと方向を決める。さらに、H≈ 6 T 下で内部磁場の小さなシグナルの NMR 周 波数スペクトルの温度依存性を調べる。既に 報告されている相図と NMR 測定により得られ るナイトシフトや線幅の温度依存性の比較 を行い、各磁気サイトの微視的磁性を明らか にする。また、酸素欠損つまり、キャリア量 の減少によりスピン密度波(SDW)が強められ ると報告されている。酸素欠損を有する試料 の NMR 測定を行うことにより、SDW に起因す るスペクトル強度が強められると予測され、 詳細な解析により SDW の発現機構を明らかに できると考えている。さらに、CoO2層の Co の電子状態が反映される NMR スペクトルから、 高い熱電特性の発現機構についても言及す る。

(3) 単純ペロブスカイト系 Co 酸化物

フローティングゾーン(FZ)法により、R=La, Pr, Nd, Smの単結晶育成を行う。これまでの報告例から判断して、希土類サイトのイオン半径が小さくなるにつれ結晶が歪むことなどから、良質な単結晶の育成は困難であり、いつくかのドメインの入り込みや酸素欠損が生じることが予想される。これらの問題を克服するために、原料棒の作製時に徐冷や酸素雰囲気中で長時間熱処理を行うことに

より、予め結晶の歪みや酸素欠損を極力取り 除く。さらに、単結晶育成時の雰囲気、圧力、 育成速度を最適化することにより、ドメイン の入り込みや酸素欠損を抑えることができ ると考えている。炉は順調に稼動しており雰 囲気制御の準備も既に整っており、最大 10 気圧まで圧力制御が可能な FZ 炉が準備でき ている。育成した試料は、ラウエ反射とX線 回折により評価する。RCoO。の一連の系は単純 ペロブスカイト構造を有するため、他の低次 元系 Co 酸化物と比べ、異方性が小さい。そ のため、璧開性に乏しくホイール・ソーを用 いて単結晶を切り出す予定である。 RCoO₃(R: 希土類元素)のスピン転移について、主に59Co 核種の NMR スペクトルの温度依存性から評価 したナイトシフトから議論する。RCoO₃では一 般的に帯磁率や輸送特性の温度依存性によ り LS 状態から IS 状態へのスピン転移温度が R のイオン半径の減少とともに増加すると報 告されているが、NMR 測定では R = La 以外の 系でスピン転移に伴うナイトシフトの明瞭 な変化は報告されていなかった。Co の電子状 態を直接観測できる ⁵⁹Co NMR 測定により、R= Pr, Nd, Smで LaCoO₃のようなスピン転移が観 測されないのは、他の測定結果と整合しない。 そのため、スピン転移と主張されている温度 で何が起こっているかを明らかにする必要 がある。特に、NMR スペクトルの非対称パラ メータη、四重極周波数 ν, の温度依存性を詳 細に調べる。また、単結晶を用いて、ナイト シフトの異方性、η、ν。をさらに精密に決定 する。LS 状態から IS 状態へのスピン転移と 軌道秩序との相関が指摘されているため、 LaCoO。のスピン転移について NMR 測定を行う ことにより、軌道秩序の観点からスピン転移 の本質に迫る。これを他の RCoO。に拡張する ことにより、スピン転移と軌道秩序について 普遍性のある議論が展開できるものと期待 している。

4. 研究成果

(1) 1 次元系 Co 酸化物

ボールミル装置を用いて原料粉を細かくかつ均一によく混合した混合物を用いて固相反応法により多結晶試料を合成し、この良質な粉末試料からフラックス法により単結晶の育成に成功した。まず n=1 の $Ca_3Co_2O_6$ の ^{59}Co 核種の NMR 測定を行った。1 次元の結晶構造を反映して動的・静的スピン帯磁率も異方的であった。1 次元鎖内の FM 相関が 300 K 付近で既に発達し始め、鎖間の AF 相関が 120 K 付近で発達することがわかった。また、角度回転 NMR により低温のフェリ磁性に関する詳細な知見が得られた。さらに n が増加し

た試料では、スピン量子数の増加に伴う緩和 時間の減少により、NMR 信号を検知すること ができなかった。一方、熱電特性に関しては、 これまで、ナノ構造化による性能の向上に関 する理論的な提案がなされているが、酸化物 において、フィルムを除くナノ結晶性形状で の研究はほとんど行われていない。今回、ボ ールミルを施すことにより、粒径の激的な減 少がX線回折スペクトルの半値幅の増大に反 映されていることがわかった。また、SEM 測 定により、ナノサイズの結晶の存在を確認し た。興味深いことに、Ca₃Co₂O₆ (n = 1)の電気 抵抗率(ρ)は粒径とともに減少した。熱電能 (5)は、ナノ粒子化にともない、正の大きな 値から比較的大きな負の値に変化した。熱伝 導率(κ)はフォノン散乱の増加により減少し た。一方、 $Sr_6Co_5O_{15}$ (n=4)の ρ , Sは粒径の 減少ともに増加し、**κ**は予測通り減少した。 Ca₃Co₂O₆と Sr₆Co₅O₁₅ のコバルト形式価数はそ れぞれ 3 価と 3.6 価であり、ボールミルによ る酸素欠損の導入による形式価数および粒 径の減少により S, ρ , κ の粒径依存性が理解 できた。本研究により、①ナノ粒子化による 熱伝導率の減少、②粒径と酸素量の同時制御 による電気伝導の改善と熱伝導率の減少、さ らに③Ca₃Co₅O₆₋₈における比較的大きな負の 熱電能を見出した。

(2) 2 次元層状 Co 酸化物

Ca₃Co₄O₉では、フェリ磁性である 4.2 K に おいて、零磁場で 5 つの NMR スペクトル (S1-S5)が観測された。共鳴周波数の磁場依 存性から、高周波数側の 3 つのスペクトル (S3-S5)が FM 的な内部磁場を有するのに対し て、低周波数側の2つのスペクトル(S1, S2) は常磁性的なスペクトルと AF 的なスペクト ルであることがわかった。各層の価数分布や ミスフィットによる格子変調を考慮すると、 前者が岩塩層、後者が CoO₂層中の Co からの 寄与であると考えられる。CoO₂層には結晶学 的には等価な 1 つの Co サイトであるにもか かわらず、遍歴電子と局在電子の2種類が存 在することを意味し、遍歴電子が低温の熱電 能に、局在電子が高温の熱電能に起因するも のと結論付けた。また、低周波数側の2つの スペクトル(S1, S2)の磁場中での温度依存性 は、μ⁺SR 測定などから提案されている相図と 良い一致を示し、SDW が CoO2層の酸素量に依 存し、FMと共存していることがわかった。 (3) 単純ペロブスカイト系 Co 酸化物

FZ 法により、R = La, Pr, Nd, Sm の単結晶育成を行った。希土類サイトのイオン半径が小さくなるにつれ結晶が歪むことなどから良質な単結晶の育成は困難であり、いつくかのドメインの入り込みや酸素欠損が生じ

た。これらの問題を克服するために、原料棒の作製時に徐冷や酸素雰囲気中で長時間熱

処理を行うことにより、予め結晶の歪みや酸素欠損を極力取り除く工夫、さらに、単結晶育成時の雰囲気、圧力、育成速度を最適化することに時間を要し、現時点で LaCoO₃, PrCoO₃ の単結晶試料を得た。そのため、NMR測定は現在進行中だか、以下の知見が得られた。結晶軸の3軸の回りでNMRスペクトルの温度依存性を測定した結果、電気四重極テンソルが CoO₆ 八面体の歪による結晶場で大まかに決定されることがわかった。ナイトシフトテンソルはLS 状態では等方的であったが、温度の増加、すなわち LS 状態からスピン状態が変化するにつれて異方的になった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計8件)

- ① "Effects of structural disorder and charge carriers on the magnetic and transport properties of $Sr_{0.7}R_{0.3}CoO_{3-\delta}$ (R = Y or $Dy_{0.45}Er_{0.55}$)"
 - T. Takami and J.-G. Cheng Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 013002-1~5 (2011) [査読有].
- ② "Magnetic and transport properties of $Ba_2Co_9O_{14}$ and $Ba_{1.9}A_{0.1}Co_9O_{14}$ (A = La or Na)"
 - <u>T. Takami</u>, S. Saiki, J.-G. Cheng, and J. B. Goodenough
 - J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 114713-1~5 (2010) [査読有].
- ③ "Valences and spin states of Ni and Pt ions in the quasi-one-dimensional compounds (Sr,A)₃NiPtO₆ (A = La and Na)"
 - <u>T. Takami</u>, H. Igarashi, and M. Itoh J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 044715-1~5 (2010) [査 読有].
- ④ "Controlling independently the electric and thermal properties by shrinking the particle size down to nanosize in quasi-one-dimensional Ca₃Co₂O₆ and Sr₆Co₅O₁₅"
 - T. Takami, M.Horibe, M. Itoh, and J.-G. Cheng
 - Phys. Rev. B **82**, 085110-1~6 (2010) [査読有].
- (5) "Anisotropic spin dynamics in the frustrated chain Ca₃Co₂O₆ detected by single-crystal ⁵⁹Co NMR"
 - Y. Shimizu, M. Horibe, H. Nanba, <u>T. Takami</u>, and M. Itoh
 - Phys. Rev. B **82**, 094430-1~8 (2010) [査読有].
- "Low-energy excitations proved by ⁵¹V NMR in the multiferroic Ni₃V₂O₈"
 T. Esaki, Y. Shimizu, <u>T. Takami</u>, M. Itoh, Z. He, and Y. Ueda

- J. Phys.: Conference Series **200**, 012070-1~4 (2010) [査読有].
- ⑦ "Phase separation in the CoO₂ layer observed in thermoelectric layered cobalt dioxides" <u>T. Takami</u>, H. Nanba, Y. Umeshima, M. Itoh, H. Nozaki, H. Itahara, and J. Sugiyama Phys. Rev. B **81**, 014401-1~12 (2010) [查読有].
- 8 "59Co NMR study on local magnetic properties of Ca_{1-x}Na_xCo₂O₄"
 <u>T. Takami</u>, M. Itoh, M. Isobe, M. Arai, T. Kawashima, and E. Takayama-Muromachi J. Phys.: Conference Series 200, 012197-1~4 (2010) [查読有].

[学会発表] (計 12 件)

- ① 2011年3月25日-28日 日本物理学会 新潟大学 五十嵐キャンパス[25aED-6] Ba₂Co₉O₁₄および Ba_{1.9}A_{0.1}Co₉O₁₄ (A = La or Na)の磁性と輸送特性
 - <u>高見剛</u>, 斉木俊介, Jinguang Cheng, John B. Goodenough
- ② 2011 年 3 月 25 日-28 日 日本物理学会 新潟大学 五十嵐キャンパス[25pTJ-6] ゼオライト LSX 中の配列した Na クラス ターの絶縁体金属転移 尼子裕作, 川野涼子, <u>高見剛</u>, 中野岳仁,
 - 尼子裕作, 川野涼子, **高見剛**, 中野岳仁, 野末泰夫
- ③ 2011年1月6日-8日 特定領域研究「配列ナノ空間を利用した新物質科学 ユビキタス元素戦略」第7回領域会議大阪大学豊中キャンパス [P-3] ゼオライト中のアルカリ金属クラスターにおける絶縁体・金属転移と電子格子相互作用

尼子祐作, 川野涼子, 久保洋輔, 土橋和成, **高見剛**, 中野岳仁, 野末泰夫

④ 2010年12月17日-18日 第5回KEK連携研究会

「熱電変換材料と新規機能材料」招待講演 筑波大学 筑波キャンパス

1-3 次元構造を有する様々なコバルト酸化物の大きな熱電能の発現機構

<u> 高見剛</u>

- ⑤ 2010年11月14日-18日 3rd International Congress on Ceramics (ICC3) [S9C-009] Oral Grand Cube Osaka, Japan
 - Local Magnetic Properties in the CoO₂ Layer in Layered Thermoelectric Cobalt Dioxides
 - T. Takami, M. Itoh, H. Nozaki, H. Itahara, and J. Sugiyama
- ⑥ 2010年11月14日-18日 3rd International Congress on Ceramics (ICC3) [S9C-P023] Grand Cube Osaka, Japan

- Controlling Independently the Electric and Thermal Properties by Shrinking the Particle Size down to Nanosize
- <u>T. Takami</u>, M. Horibe, M. Itoh, J.-G. Cheng, J.-S. Zhou, and J. B. Goodenough
- ⑦ 2010 年 9 月 23 日-26 日 日本物理学会 大阪府立大学 中百舌鳥キャンパス [24aPS-20]
 - 擬一次元系 $Ba_3Co_2O_6(CO_3)_{0.7}$ の輸送特性 五十嵐広和, 里見恵梨佳, 清水康弘, 小林 義明, **高見剛**, 伊藤正行
- 8 2010年9月23日-26日 日本物理学会 大阪府立大学 中百舌鳥キャンパス [23aRL-6] カリウムを吸蔵させたゼオライトAの電 気伝導度特性
 - 久保洋輔, Nguyen Hoang Nam, **高見剛**, 荒木新吾, 中野岳仁, 野末泰夫
- ⑨ 2010年9月14日-17日 応用物理学会 長崎大学 文教キャンパス[15p-P7-3] ナノ粒子化による電気・熱特性の独立制御 **高見剛**, 堀部宗尚, J.-G. Cheng, J.-S. Zhou, J. B. Goodenough
- ⑩ 2010年8月19日-20日 第7回日本熱電 学会学術講演会 東京大学弥生講堂 [S7-2]
 - 1 次元コバルト酸化物のナノ粒子化による電気: 熱特性の独立制御
 - **高見剛**, 堀部宗尚, J.-G. Cheng, J.-S. Zhou, J. B. Goodenough
- ① 2010年5月28日-30日 特定領域研究「配列ナノ空間を利用した新物質科学 ユビキタス元素戦略」第6回領域会議名古屋栄東急イン&名古屋大学[P2 A01] コバルト酸化物熱電体の熱電能と電子の内部自由度の関係

髙見剛

① 2010 年 4 月 20 日-25 日 International Conference on Superconductivity and Magnetism (ICSM2010) [S-I008]

Invited Talk

Antalya, Turkey

Study of the onset of superconductivity in underdoped La_{2-r}Sr_rCuO₄

- <u>T. Takami</u>, J.-S. Zhou, J.-G. Cheng, J. B. Goodenough, K. Matsubayashi, and Y. Uwatoko
- 6. 研究組織
- (1)研究代表者

高見 剛 (TAKAMI TSUYOSHI) 大阪大学・大学院理学研究科・助教 研究者番号: 40402549

(2)研究分担者)
研究者番号:	
(3)連携研究者)
研究者番号:	