

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月10日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560676

研究課題名（和文）低次元系磁気相関酸化物における異常熱起電力の制御と発現機構の解明

研究課題名（英文）Large thermoelectric power in low-dimensional transition-metal oxides

## 研究代表者

磯部 雅朗（ISOBE MASAOKI）

独立行政法人物質・材料研究機構・超伝導物性ユニット・グループリーダー

研究者番号：10354309

研究成果の概要（和文）：熱電材料は、固体のゼーベック効果を利用して熱を電気エネルギーに代えることのできる材料である。近年、ある種の遷移金属酸化物に於いて、電気伝導度に比して異常に大きな熱起電力が発生することが見いだされ、注目を浴びている。本研究では、課題代表者らが見いだした新物質  $\text{CaCo}_2\text{O}_4$  を取り上げ、Na 固溶置換に伴うキャリア注入によって熱電特性を制御すると共に、その異常熱起電力の起源について調べた。

研究成果の概要（英文）：We have studied structural and physical properties of the novel 1-dimensional cobalt-oxide system  $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ . It was found that the heavily Na-substituted phases with  $x = 0.4 - 0.6$  can exhibit metallic conductivity and unusually large thermoelectric power which is comparable to that in a layered cobalt oxide  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ . A possible mechanism of the large thermoelectric power is discussed from the viewpoint of the band structure and the strong electronic correlation in the 3d electron system.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2012年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、無機材料・物性

キーワード：熱電材料、遷移金属酸化物、強相関電子系、磁性、計算物理

## 1. 研究開始当初の背景

我が国で消費される膨大な供給エネルギーのうち、約7割のエネルギーは未利用廃熱となって大気中に放出される。固体のゼーベ

ック効果を利用した熱電変換は、この膨大な廃熱を、二酸化炭素を排出することなく、電気エネルギーに直接変換することができる技術である。しかし、従来の縮退半導体系熱

電材料の変換効率は、実用には十分ではなく、より高性能の熱電材料の早期開発が望まれている。

熱電特性の高性能化には、高い熱起電力（ゼーベック係数 $\alpha$ ）と高い電気伝導率 $\sigma$  ( $=1/\rho$ )を同時に実現する必要があるが、これらは相反する物理量であるため、両立は容易ではない。よい熱電材料を得るには、物質固有の性質として高い潜在能力を有するものを取り上げ、物質の電子構造に立ち返って熱電特性の発現機構を深く理解した上で、それを更なる物質設計に活かす必要がある。

近年、ある種の低次元系遷移金属酸化物では、電気伝導率に比して格段に大きいゼーベック係数（異常熱起電力）を発生することが見いだされ、その起源が電子相関や特殊な電子構造にあるとする可能性が指摘された。現在、その原理の実験的・理論的検証が強く求められている。低次元系遷移金属酸化物における異常熱起電力の起源を理解することは、さらなる新しい現象や原理、新物質の創出にも繋がるものとして、強い期待が掛かる。

これまでの低次元系遷移金属酸化物の巨大熱起電力に関する研究の多くは、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ や $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ などの層状物質に集中している。しかしながら、原理検証や現象説明は多様な物質で行われてこそ、発現機構の一般化が可能となる。そのための新物質開発・機能探索は重要である。最近、我々は新しい化合物 $\text{CaCo}_2\text{O}_4$ を合成発見し、それが異常熱起電力を発生することを見いだした。本物質は、層状コバルト酸化物に似た軌道結合状態を保持しつつも、一次元相関を有するという比類ない特徴を持つ。よって、この新規一次元系化合物 $\text{CaCo}_2\text{O}_4$ に着目し、その異常熱起電力を制御すると共に、電子構造の観点から、その起源を明らかにすることが、たいへん重要であると考えるに至った。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、低次元系磁気相関酸化物の異常熱起電力の発現・制御機構を電子構造の観点から明らかにすることである。具体的には、研究代表者が発見した新物質 $\text{CaCo}_2\text{O}_4$ を取り上げ、バンドフィリング変化による熱起電力の制御を行う。さらに、その物性評価とバンド計算による電子構造解析を行い、その異常熱起電力の起源を探る。

## 3. 研究の方法

図1に、新規化合物 $\text{CaCo}_2\text{O}_4$ の結晶構造を示す。本物質は、カルシウムフェライト型構造を有する化合物で、6GPa・1500°C程度の高圧・高温下でのみ合成可能な高圧安定相である。結晶構造に於いては、辺共有 $\text{CoO}_6$ 八面体の二量体が隣り合う二量体と頂点を共有することでトンネル構造の骨格を形成し、その

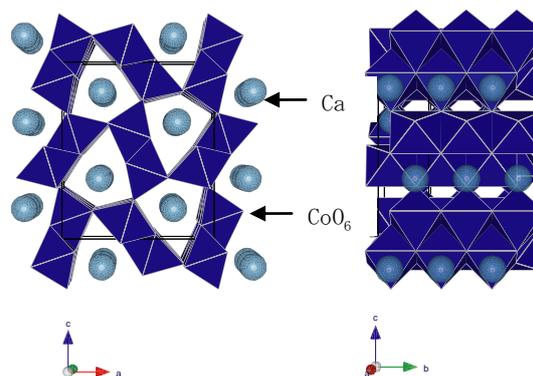


図1  $\text{CaCo}_2\text{O}_4$ の結晶構造（空間群：Pnma (#62)、格子定数： $a \sim 8.8 \text{ \AA}$ ,  $b \sim 2.9 \text{ \AA}$ ,  $c \sim 10.3 \text{ \AA}$ ）

トンネル内にCaの原子列が位置する。Co  $t_{2g}$ 軌道は二両体内で強く混成し、辺共有方向に大きな電荷移動積分を持つ。他方、頂点共有方向は混成が弱く、電荷移動が小さい。そのため、電子系としては、 $b$ 軸方向に擬一次元二重鎖が形成されていると考えてよい。軌道混成の状況は、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ などの層状コバルト酸化物と類似しており、十分なキャリアが注入されれば、 $b$ 軸方向に異方的な高い伝導度が生じる可能性が高い。定比 $\text{CaCo}_2\text{O}_4$ におけるコバルト原子の価数と電子配置は、 $\text{Co}^{3+}$ , ( $t_{2g}$ )<sup>6</sup>,  $S = 0$ となるため、本来はバンド絶縁体のはずであるが、実際には不定比の過剰酸素を含むために、僅かにキャリア（ホール）が存在し、局在性の強い半金属状態になっている。ゼーベック係数は、室温付近で約150  $\mu\text{V/K}$ に達する比較的大きな値を示し、キャリアの存在を反映して、温度依存性としては、金属的な振る舞い ( $d\alpha/dT > 0$ ) を示す。

本研究に先立って行った第一原理バンド計算により、ゾーンセンター $\Gamma$ 点付近のフェルミレベル直下には、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ のプリン型バンドに類似した、一次元的バンド分散が存在することが明らかになった。この特異なバンド構造が、大きなゼーベック係数の原因となっている可能性がある。その一方で、 $\text{Co}^{3+}$ - $\text{Co}^{4+}$ 混合原子価に特有な軌道自由度に起因する残留エントロピー効果が関与する可能性もある。この系の大きなゼーベック係数の原因を知るには、実際に十分なキャリアを注入した相を作製し、その物性と電子構造との関連性を調べる必要がある。

本研究では、CaサイトにNaを部分置換した固溶体試料を合成し、その結晶構造（中性子回折のRietveld解析）、DC電気抵抗、赤外分光、比熱、磁化率、熱電特性（AC電気抵抗、ゼーベック係数、熱伝導度）の測定・解析を行った。さらに、求められた結晶構造パラメータを用いて第一原理バンド計算を行い、その電子構造を明らかにした。

#### 4. 研究成果

CaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のNa置換体Ca<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に関して、以下の研究結果を得た。

##### (1) 物質合成

Ca<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>CoO<sub>4</sub>は、母物質CaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>同様、高圧安定相であるため、その試料作製には高圧合成法を利用した。当初、Naの原料としてNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を用いたが、原料に含有する微量の水分やNaOHが汚染源となり、(原料混合過程で、たとえグローブボックスを使用したとしても、)生成物に(CaOH)<sub>1.16</sub>CoO<sub>2</sub>の副生成物が混入しやすいことが判明した。そこで、第1段階で、CaCO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の金属元素定比混合物を出発原料として、酸素気流中800–920°Cの常圧下急速加熱固相反応法により、Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9.6</sub>、Na<sub>0.7</sub>CoO<sub>2</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の混合物を作製し、第2段階で、ベルト型プレス装置を用いて、その前駆体を7.7GPa、1600°Cで高圧・高温処理した。この2段階合成プロセスの考案により、副生成物(CaOH)<sub>1.16</sub>CoO<sub>2</sub>の混入を極力抑制した良質試料を得ることに成功した。X線解析により、Ca/Na置換系の固溶域は、x≤0.6であることが分かった。

##### (2) 結晶構造

実験室系粉末X線回折、および、日本原子力開発機構JRR-3M炉ガイドホールT1-3敷設の二軸粉末回折計HERMESを用いた中性子回折測定を行い、それらの回折データをRietveld解析することによって、Ca/Na置換系の結晶構造を解析した。その結果、固溶域内での構造相転移は無く、空間群はPnma (No. 62)に保持されることが分かった。格子定数は、異方的ではあるが、xに比例して単調に減少する。Na<sup>+</sup>のイオン半径(1.18 Å (八配位))はCa<sup>2+</sup>のイオン半径(1.12 Å (八配位))よりも大きいため、単純な予想では、Na置換によって格子は膨張することが期待されるが、実際には格子は収縮する。これは、Na<sup>+</sup>置換によってCoイオンの原子価が増加し、周囲のO<sup>2-</sup>イオンを引きつけていることを示唆する。即ち、Na置換によって、Coの電子軌道にホール(正孔)が注入されると考えてよい。

結晶構造内には、結晶学的に異なる二種類のCoサイト(Co1, Co2)が存在する。Co-O結合長を用いてボンド・バレンス計算を行ったところ、両サイトのボンド・バレンスは均等に増加し、特にCo1サイトに多くのホールが注入されることが分かった。

##### (3) 物性

図2にCa<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の電気抵抗の温度依存性を示す。母物質CaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(Na置換量x=0)は、キャリア量不足による局在を特徴付ける半導体的温度変化を示す。電気抵抗値は、xが増加するにつれ、一旦x=0.1でランダムポテンシャルの増加に伴う局在性の増強が見られるものの、ほぼ指数的に急激に低下する。x=0.4, 0.5付近では、低温で弱局在が残る金

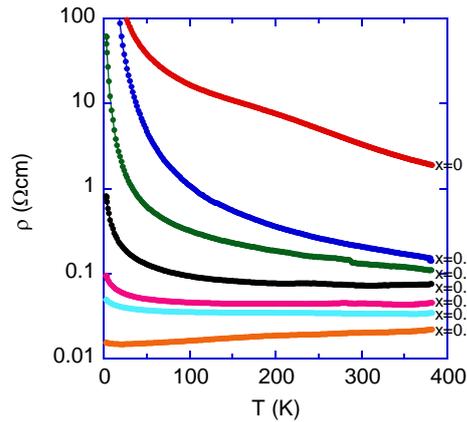


図2 Ca<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の電気抵抗の温度依存性

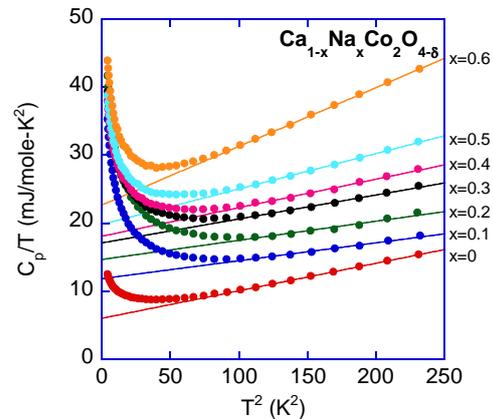


図3 Ca<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の比熱の温度変化 (C/T vs. T<sup>2</sup> plot)

属状態となり、x=0.6ではほぼ完全な金属的温度変化を示すようになる。このような急激な抵抗値の減少は、Na置換によってキャリア(ホール)がCo t<sub>2g</sub>電子軌道に注入されていることを強く示唆する。

キャリアドーピング下の電子状態を知るために、赤外分光測定を行った。反射率を測定し、クラマース・クロニッチ変換を行い、伝導率を求めた。その結果、x=0.5 (Na高濃度置換相)には、明確なDrude成分(E<sub>~0</sub>の低エネルギー励起成分)が観測され、系は金属状態であることが確認された。この励起のエネルギー幅は0.1 eV以下であることから、フェルミレベル直下には狭いバンドが存在することが示唆され、主にCo t<sub>2g</sub>軌道から成るバンドであると同定された。また、1–10 eVには、Na置換量に依存しない励起成分が観測され、電荷移動ギャップ(0 2p軌道からのバンド間遷移)として解釈された。

図3にCa<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の比熱の温度依存性を示す。低温の比熱の上昇は、シヨットキー異常である。電子比熱係数γは、x=0での~3 mJ/Co-molK<sup>2</sup>から、x=0.6での~11 mJ/Co-molK<sup>2</sup>

まで、単調に増加する。デバイ温度は、800-500°C程度であり、Na 置換量が多いほど低くなる傾向がある。 $x=0.5$  相の電子比熱係数から見積もられるフェルミレベルでの状態密度  $D(E_F)$  は、約 17 (1/eV/cell) であり、バンド計算から求められた値 10-20 (1/eV/cell) に近い。Na 固溶置換量が増えるにつれてキャリアが注入され、状態密度が増加していることを示唆する。

磁化率にもキャリア注入の影響が観測された。磁化率は、どの  $x$  の相でも Curie-Weiss 的な温度変化を示すが、この Curie 成分は不純物などの外因的な要因によるものである。むしろ、キャリア量の増加は、Pauli 項の増加となって、温度に依存しない成分の単調増加として観測された。 $x=0.5$  のパウリ磁化率  $\chi_{\text{Pauli}}$  の値は、約  $6 \times 10^{-4}$  emu/Co-mol である。

電子比熱係数  $\gamma$  と  $\chi_{\text{Pauli}}$  の値から、Willson 比  $R_W$  を求めたところ、 $x=0.4-0.6$  付近の金属相では、 $R_W = 2-3$  と見積もられた。この値は、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  の値とほぼ同じである。この結果は、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  に於いても強い電子相関が働いていることを強く示唆する。

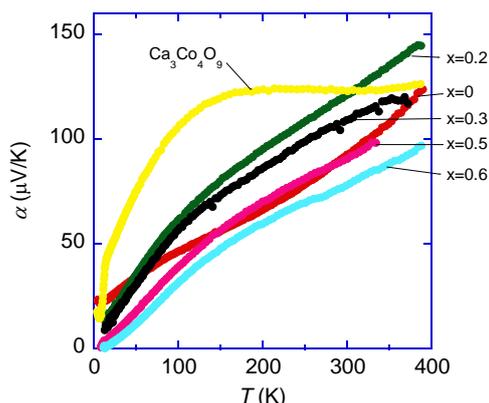


図 4  $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  のゼーベック係数の温度依存

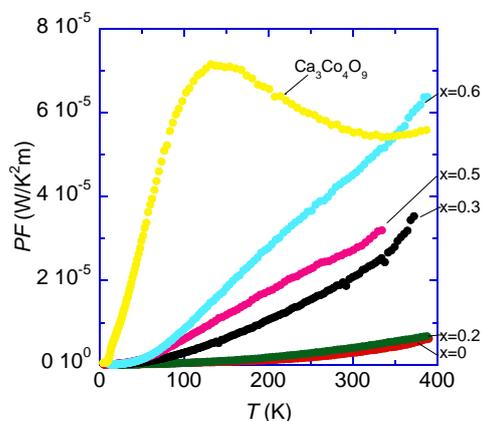


図 5  $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  の電力因子の温度依存性

#### (4) 熱電特性

図 4 に  $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  のゼーベック係数の温度依存性を示す。母物質 ( $\text{CaCo}_2\text{O}_4$ ) 同様、全ての  $x$  の相に於いて、温度変化は金属的な振る舞い ( $d\alpha/dT > 0$ ) を示す。ゼーベック係数の絶対値は、電極接触に起因すると思われるバラツキを持つが、概ね、Na 置換量が増加するにつれて減少する。但し、その減少量は比較的緩やかであり、電気抵抗率の急激な減少とは対照的である。 $x=0.6$  に於いては、 $T=400$  K で  $100 \mu\text{V/K}$  程度の大きさを示す。比較のため、従来から熱電材料として知られている  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  のゼーベック係数も同じグラフ上にプロットした。400 K 付近でのゼーベック係数は、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  と  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  とで、ほぼ同等である。

図 5 に  $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  の電力因子  $P (= \alpha^2/\rho)$  の温度依存性を示す。Na 置換量  $x$  の増加につれて電力因子は急激に増大し、 $x=0.6$  相に於いては、 $T=400$  K で約  $6 \times 10^{-5} \text{ W/K}^2\text{m}$  の値を示す。これは、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の 400 K での値に匹敵するものである。 $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  の電力因子は温度上昇に対してほぼ直線的に増加するため、より高温では  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の値を超える可能性がある。

熱電特性のもうひとつの評価パラメータである熱伝導度測定も行った。その結果、母物質  $\text{CaCo}_2\text{O}_4$  の室温付近の熱伝導度  $\kappa$  は、約 6 W/Km 程度であるが、Na 置換量が増えるにつれて格子系のランダムネスが増加するため、 $x=0.5$  付近では、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の値に匹敵する 2-3 W/Km 程度に低下することが分かった。

$\text{Ca}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{Co}_2\text{O}_4$  と  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の比較に於いて、その電気抵抗率  $\rho$ 、ゼーベック係数  $\alpha$ 、熱伝導度  $\kappa$ 、電力因子の  $T=400$  付近での値を表 1 にまとめた。ここに示した熱電性能は、材料化の工夫をしない素の値 (物性値) であるため、応用には十分な値ではないが、少なくとも、 $\text{Ca}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{Co}_2\text{O}_4$  は  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  に匹敵する潜在能力を持つことが分かる。

表 1 熱電性能の比較

	$\text{Ca}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{Co}_2\text{O}_4$	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$
$\rho$ (mWcm)	15	29
$\alpha$ ( $\mu\text{V/K}$ )	97	126
$\kappa$ (W/Km)	3.1	1.9
$P$ ( $\text{W/K}^2\text{m}$ ) $\times 10^{-5}$	6.4	5.6

#### (5) 考察 — 異常熱起電力の原因 —

(Ca, Na)  $\text{Co}_2\text{O}_4$  の熱電特性の起源を断定することは容易ではないが、低温 ( $T < 100$  K) でのゼーベック係数の温度変化の様子が、(Ca, Na)  $\text{Co}_2\text{O}_4$  系と  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  で大きく異なることは興味深い。即ち、低温では  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の方が明らかに優る。低温における電子系の振る舞いはバンド的描像に支配されやすいと考えると、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の低温ゼーベック係数はブ

リン型バンドに起因する可能性がある。(Ca, Na)Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub>でもプリン型に類似する一次的バンド分散が存在するが、Na置換量が増えると、母物質に較べて、その分散形状が鈍る傾向にあることが分かった。(Ca, Na)Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は、低温では、Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>ほどはバンド形状効果が効いていないかもしれない。一方、高温 ( $T > 300$  K) では、軌道・スピン自由度によるエントロピーの効果が支配的であると考え、両システムのゼーベック係数の値が近づくことが理解できる。ウィルソン比の値、即ち電子相関の強さが、層状物質と(Ca, Na)Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub>で、ほぼ同じであることと整合する。結局、コバルト酸化物の熱起電力は、低温ではバンド形状効果、高温では電子相関効果が支配的と考え、これらの実験結果を旨く説明できる。

#### (6) その他

Ca<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub>以外の熱電物質を合成探索する過程で、スピン軌道モット絶縁体 Ba<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>、磁気フラストレーション化合物 Ag<sub>2</sub>MO<sub>2</sub> ( $M = \text{Fe, Cr, Co, Zn, Rh}$ ),  $\beta$ -Vesignieite BaCu<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>2</sub>などの新規化合物を合成することに成功した。これらの系の熱電特性に関する研究は今後の課題である。

### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計13件)

- ① Hiroyuki Yoshida, Jun-ichi Yamaura, Masaaki Isobe, Yoshihiko Okamoto, Goran J. Nilsen, and Zenji Hiroi, "Orbital switching in a frustrated magnet", *Nature commun.* **3** (2012) 1-5. 10.1038/ncomms1875 査読有り
- ② Hiroyuki Yoshida, Yuichi Michiue, Eiji Takayama-Muromachi, and Masaaki Isobe, " $\beta$ -Vesignieite BaCu<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>2</sub>: a structurally perfect  $S = 1/2$  kagome antiferromagnet", *J. Mater. Chem.* **22** (2012) 18793-18796. 10.1039/C2JM32250A, Communication 査読有り
- ③ M. Matsuda, H. Yoshida, M. Isobe, C. de la Cruz, and R. S. Fishman, "Partially disordered state and spin-lattice coupling in an  $S = 3/2$  triangular lattice antiferromagnet Ag<sub>2</sub>CrO<sub>2</sub>", *Phys. Rev. B* **85** (2012) 144407 (1-5). 10.1103/PhysRevB.85.144407 査読有り
- ④ M. Isobe, H. Okabe, E. Takayama-Muromachi, A. Koda, S. Takeshita, M. Hiraishi, M. Miyazaki, R. Kadono, Y. Miyake, and J. Akimitsu, "Spin-Orbit Mott State in the Novel Quasi-2D Antiferromagnet Ba<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>", *J. Phys: Conf. Series* **400** (2012) 032028 (1-4). 10.1088/1742-6596/400/3/032028 査読有り
- ⑤ H. Okabe, M. Isobe, E. Takayama-Muromachi, A. Koda, S. Takeshita, M. Hiraishi, M. Miyazaki, R. Kadono, Y. Miyake, and J. Akimitsu, "Magnetic ordering in spin-orbit Mott insulator Ba<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub> probed by  $\mu$ SR", *J. Phys: Conf. Series* **400** (2012) 032071 (1-4). 10.1088/1742-6596/400/3/032071 査読有り
- ⑥ H. Okabe, M. Isobe, E. Takayama-Muromachi, A. Koda, S. Takeshita, M. Hiraishi, M. Miyazaki, R. Kadono, Y. Miyake, and J. Akimitsu, "Ba<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>: A spin-orbit Mott insulating quasi-two-dimensional antiferromagnet", *Phys. Rev. B* **83** (2011) 155118 (1-8). 10.1103/PhysRevB.83.155118 (Editors' Suggestion) 査読有り
- ⑦ H. Okabe, N. Takeshita, M. Isobe, E. Takayama-Muromachi, T. Muranaka, and J. Akimitsu, "Pressure-induced metal-insulator transition in the spin-orbit Mott insulator Ba<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>", *Phys. Rev. B* **84** (2011) 115127 (1-6). 10.1103/PhysRevB.84.115127 (Editors' Suggestion) 査読有り
- ⑧ Hiroyuki YOSHIDA, Eiji TAKAYAMA-MUROMACHI, and Masaaki ISOBE, "Novel  $S = 3/2$  Triangular Antiferromagnet Ag<sub>2</sub>CrO<sub>2</sub> with Metallic Conductivity", *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** (2011) 123703 (1-4). 10.1143/JPSJ.80.123703 査読有り
- ⑨ Alexei A. Belik, Yoshitaka Matsushita, Yoshio Katsuya, Masahiko Tanaka, Taras Kolodiaznyi, Masaaki Isobe, and Eiji Takayama-Muromachi, "Crystal structure and magnetic properties of 6H-SrMnO<sub>3</sub>", *Phys. Rev. B* **84** (2011) 094433 (1-6). 10.1103/PhysRevB.84.094433 査読有り
- ⑩ Chenning Zhang, Masashi Ikeda, Masaaki Isobe, Tetsuo Uchikoshi, Ji-Guang Li, Takayuki Watanabe, Takamasa Ishigaki, "Phase composition and magnetic properties of niobium-iron codoped TiO<sub>2</sub> nano particles synthesized in Ar/O<sub>2</sub> radio-frequency thermal plasma", *J. Solid State Chem.* **184** (2011) 2525-2532. 10.1016/j.jssc.2011.07.025 査読有り
- ⑪ Masaaki Isobe, Hiroyuki Yoshida, Eiji Takayama Muromachi, and Kenji Ohoyama, "Structural studies of a mixed-valence state in the incommensurate composite crystal Sr<sub>1.261</sub>CoO<sub>3</sub>", *Sci. Tech. Adv. Mater.* **11** (2010) 065004 (1-13). 10.1088/1468-6996/11/6/065004 査読有り
- ⑫ Martin Mansson, Yutaka Ikeda, Hiroshi Nozaki, Jun Sugiyama, Peter L. Russo, Daniel Andreica, Mitsuyuki Shizuya,

Masaaki Isobe, and Eiji Takayama-Muromachi, "Muon spin relaxation study of misfit-layered cobalt dioxide  $[Ca_{0.85}OH]_{1.16}^{RS}[CoO_2]$ ", *Solid State Commun.* **15** (2010) 307-310. 10.1016/j.ssc.2009.10.047 査読有り

⑬ Tsuyoshi Takami, Masayuki Itoh, Masaaki Isobe, Masao Arai, Tetsuya Kawashima, and Eiji Takayama-Muromachi, " $^{59}Co$  NMR study on local magnetic properties of  $Ca_{1-x}Na_xCo_2O_4$ ", *J. Phys.: Conference Series* **200** (2010) 012197 (1-4). 10.1088/1742-6596/200/1/012197 査読有り

[学会発表] (計32件)

- ① 磯部雅朗、岡部博孝、室町英治、秋光純, "スピン軌道モット絶縁体  $Ba_2IrO_4$  の磁化率", 日本物理学会第68回年次大会, 2013/3/26-29, 広島大(東広島市).
- ② M. Isobe, M. Arai, T. Kawashima, E. Takayama-Muromachi, and A. Irizawa, "Thermoelectric Properties of the Novel Quasi-1D Cobalt Oxides  $(Ca, Na)Co_2O_4$ ", IUMRS-International Conference on Electronic Materials 2012, 2012/9/23-28, Yokohama.
- ③ Masaaki Isobe, Hirotaka Okabe, E. Takayama-Muromachi, and Jun Akimitsu, " $K_2NiF_4$ -type iridates: unconventional magnetic behavior just like a high- $T_c$  cuprate", *Materials and Mechanism of Superconductivity 2012*, 2012/07/29-8/3, Washington DC, USA.
- ④ Masaaki Isobe, Hirotaka Okabe, and Jun Akimitsu, "Magnetic states in quasi-2-D iridium oxides with large spin-orbit coupling", The19th International Conference on Magnetism with Strongly Correlated Electron Systems (ICM/SCES), 2012/07/8-13, Busan, Korea.
- ⑤ Masaaki Isobe, "Magnetic states and M-I transition in the novel quasi-2-D iridate  $Ba_2IrO_4$  with large spin-orbit coupling", *International Workshop on Mott physics beyond the Heisenberg model 2012*, 2012/6/25-28, Lausanne, Switzerland.
- ⑥ 磯部雅朗、岡部博孝、室町英治、秋光純, "新規スピン・軌道モット絶縁体  $Ba_2IrO_4$  の構造と磁性", 日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011/9/21-24, 富山大学五幅キャンパス(富山市).
- ⑦ M. Isobe, H. Okabe, E. Takayama-Muromachi, A. Koda, S. Takeshita, M. Hiraishi, M. Miyazaki, R. Kadono, Y. Miyake, and J. Akimitsu, "Spin-Orbit Mott State in the Novel Quasi-2D Iridate

$Ba_2IrO_4$ ", *International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2011*, Aug. 31 - Sept. 3, 2011, Cambridge, England.

- ⑧ M. Isobe, T. Kawashima, M. Arai, E. Takayama-Muromachi, and A. Irizawa, "Transport Properties of the Novel Quasi-1D Cobalt Oxide  $(Ca, Na)Co_2O_4$ ", 26th International Conference on Low Temperature Physics (LT26), Aug. 10-17, 2011, Beijing, China.
- ⑨ M. Isobe, H. Okabe, E. Takayama-Muromachi, A. Koda, S. Takeshita, M. Hiraishi, M. Miyazaki, R. Kadono, Y. Miyake, and J. Akimitsu, "Spin-Orbit Mott State in the Novel Quasi-2D Antiferromagnet  $Ba_2IrO_4$ ", 26th International Conference on Low Temperature Physics (LT26), Aug. 10-17, 2011, Beijing, China.
- ⑩ 磯部雅朗、岡部博孝、室町英治、秋光純, " $Ba_2IrO_4$ : 新規スピン・軌道モット絶縁性擬二次元反強磁性体", 日本物理学会第66回年次大会, 2011/3/25-28, 新潟大学(新潟県).
- ⑪ 磯部雅朗、吉田紘行、室町英治、入澤明典, " $Sr_2Ir_{1-x}Rh_xO_4$  におけるスピン・軌道相互作用と磁気相関", 物理学会 2010 年秋季大会, 2010/9/23-26, 大阪府立大学(大阪府).
- ⑫ Masaaki Isobe, Hiroyuki Yoshida, Makoto Tachibana, Tetsuya Kawashima, Masao Arai, Eiji Takayama-Muromachi, Akinori Irizawa, "Transport properties of Na-substituted  $CaCo_2O_4$ ", *International Conference on Thermoelectrics (ICT2010)*, 2010/5/30-6/3, Renaissance Shanghai Zhongshan Park Hotel, Shanghai (China).

[その他]

ホームページ等

[http://www.nims.go.jp/group/g\\_strongly-correlated-materials/index.html](http://www.nims.go.jp/group/g_strongly-correlated-materials/index.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

磯部 雅朗 (ISOBE MASAOKI)

独立行政法人物質・材料研究機構・超伝導物性ユニット・グループリーダー

研究者番号: 10354309

### (2) 研究分担者

新井 正男 (ARAI MASAO)

独立行政法人物質・材料研究機構・理論計算科学ユニット・主幹研究員

研究者番号: 40222723