

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 4 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24510129

研究課題名(和文) X線中性子PDF解析法による電子ガラスの観測とその出現機構の解明

研究課題名(英文) observation of the glass-like localized state of electrons by X-ray and neutron PDF analysis

研究代表者

樹神 克明(KODAMA, Katsuaki)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・研究主幹

研究者番号：10313115

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：遷移金属サイトが半整数の価数を持ちながら非金属的な伝導を示すLiMn₂O₄およびYBaCo₂O₅についてパルス中性子を用いた粉末回折実験を行い、得られたデータを原子対相関関数に変換して局所構造解析を行った。LiMn₂O₄の平均構造では+3.5の価数をもつMnサイトしか存在しないのに対し、その局所構造には+3価と+4価をもつMnサイトが存在するものの、それが周期的に配列していないことがわかった。これはMnの3d電子がいわばガラス的に周期性を持たずに局在していることを示している。同様な結果がYBaCo₂O₅でも得られ、上に述べた性質をもつ物質では電子がガラス的に凍結していることを示唆している。

研究成果の概要(英文)：We have performed local structural analysis by using the atomic pair distribution function (PDF) on LiMn₂O₄ and YBaCo₂O₅ which contain the single Mn and Co sites with the half-integer valences of +3.5 and +2.5, respectively, and exhibit non-metallic conductivities. The local structure of LiMn₂O₄ at room temperature determined by the PDF analysis includes inequivalent Mn sites with the valences of +3 and +4, indicating that the valence electrons of Mn atom are localized at the Mn sites only with short-range correlation, resulting in the non-metallic conductivity. The similar results are obtained in YBaCo₂O₅. These results suggest that such a glass-like state of valence electrons may be also probable in other compounds with the transition metal ions with non-integer valences and non-metallic conductivities.

研究分野：固体物理

キーワード：電荷の短距離秩序 中性子散乱 PDF解析

1. 研究開始当初の背景

電子間斥力が引き起こす「電子の自己組織化」の典型例として、電荷秩序と呼ばれる現象が強相関電子系と呼ばれる物質群で数多く観測されている。この現象は電気伝導を担う原子に対して整数分の一の価電子数をもつ物質でみられる。本来このような価電子数の場合、系は金属になることが期待される。しかし電荷秩序状態では価電子はあたかも結晶を組むように周期的に並んで凍結し、系は絶縁体になる。金属中を流れる電子は液体あるいは気体とみなすことができるのに対し、電荷秩序状態では電子が固体化して結晶を組んだとみなすことができる。このように固体物理学では電子の取りうる状態を原子と同様に普遍的にとらえることができる。原子の固体には原子が長距離周期をもって配列した結晶状態と、短距離周期しかもたずに配列するガラス状態の2つが存在する。しかし電子の固体状態については上述の結晶状態に対応する電荷秩序状態しか報告はなく、ガラス状態に対応する状態は報告されていなかった。

2. 研究の目的

本研究課題ではこれまで報告されていない電子のガラス的固体状態を観測すること、その状態における電子の短距離配列を決定することを第1の目的とした。同様のことをいくつかの候補物質系で行い、電子のガラス的状態の観測例を蓄積していく。蓄積されたデータを用いて、電子ガラス状態における電子の短距離配列とベースとなる結晶構造(その物質の周期的原子配列)を比較し、両者の整合あるいは競合関係の有無を調べる。それにより、電子のガラス的状態と原子ガラス状態との類似点、相違点を明らかにし、その出現機構の解明を目指すことを第2の目的とした。

3. 研究の方法

電子のガラス的状態が期待される物質は以下の2つの特徴をもつ。その特徴の1つは、電荷秩序物質と同様に伝導を担う原子に対し整数分の一の価電子数をもつ(その原子が半整数の価数をもつ)にもかかわらず絶縁体であることである。もう一つの特徴は電荷秩序物質ではその周期的電子配列が原子配列の周期的な歪みを引き起こし、それが超格子反射として回折実験で観測されるのに対し、それらの物質では超格子反射は観測されないことである。これらの物質系において電子のガラス的状態が実現していれば、それに伴って短距離周期しかもたない原子配列歪み(局所構造歪み)が存在するはずである。しかしこのような局所構造歪みは通常の回折実験および構造解析手法では観測できない。そこで本研究では一般に原子周期性をもたない液体やガラスの構造解析に用いられるX線中性子PDF解析法を用いる。X線および中

性子回折データから導出される数100までの原子対相関関数(PDF)を解析することによって、短距離の原子配列を決定できる。そこでこの手法を用いて局所構造歪みを観測し、さらに短距離原子配列から電子の短距離周期配列を決定する。

4. 研究成果

(1) スピネル構造を持つ LiMn_2O_4 は約260Kで立方晶から斜方晶への構造相転移を示す。高温立方晶ではすべてのMnサイトは結晶学的に等価で+3.5という半整数の価数をもつが、低温斜方晶では複数の非等価な+3価と+4価のサイトが周期的に配列する¹⁾。このことからこの構造相転移はMn価電子の電荷秩序に伴うものとみることができ、電気伝導は高温立方晶においても非金属的である²⁾。このことから高温立方晶は「3. 研究の方法」で述べた電子のガラス的状态が期待される物質の特徴をもっている。そこで我々は高温立方晶での電子のガラス的状态の有無を知る目的で、J-PARCに設置されている高強度汎用全散乱装置NOVAを用いて LiMn_2O_4 の粉末回折実験を行い、そのデータを原子対相関関数(PDF)に変換して局所構造解析を行った。天然のLi原子は大きな中性子吸収効果をもつので、 ^7Li にエンリッチした試料を実験に用いた。

図1に300Kで得られたPDF(白丸)とそれに対して高温立方晶構造モデルを用いてフィットした結果(青線)を示す。計算されたPDFは約1.9Å付近の負のピークと2.8Å付近の正のピークの複雑な形状を再現できない。この結果は、局所構造は平均構造である高温立方晶構造より低対称になっており、局所構造歪みが存在していることを示している。次により低対称な低温斜方晶構造モデルを用いてフィットした結果を赤線で示す。赤線は高温立方晶構造モデルでは再現できなかった複雑なピーク形状を良く再現できることが分かる。この結果から、300Kにおいても低温斜方晶と同様な局所構造歪みが存在し+3価と+4価のMnサイトが短距離相

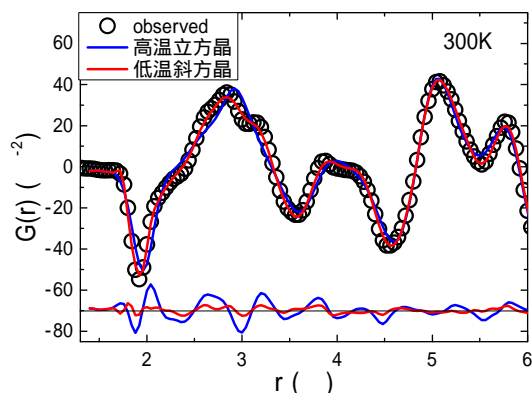


図1 300 K で得られた LiMn_2O_4 のPDF (○) と高温立方晶(青線)と低温斜方晶構造(赤線)を用いてフィットした結果

関をもちながら存在すること、すなわち Mn の 3d 電子がガラス的に凍結した状態が実現されており、その短距離電子配列が低温斜方晶と同様であることが明らかになった。

次に NOVA および茨城県材料構造解析装置 iMATERIA を用いて様々な温度で粉末回折実験を行い、得られた回折データを PDF に変換した。200K から 450K の温度範囲で得られた PDF を図 2 に示す。各温度での PDF の

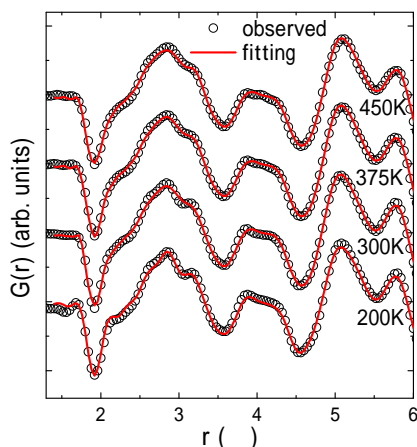


図2 200 K から 450 K で得られた LiMn_2O_4 の PDF (○) と低温斜方晶構造を用いてフィットした結果 (赤線)

形状にはほとんど違いがみられない。赤線は各温度での PDF に対して低温斜方晶構造モデルを用いてフィットした結果である。各温度での PDF は低温斜方晶構造でよく再現できている。フィットして得られた局所構造パラメータを用いて見積もった Mn とその周りに存在する O との距離を図 3 に示す。Mn 原子は 6 個の O 原子に囲まれており、ここではその 6 種類の Mn-O 距離の平均値を示している

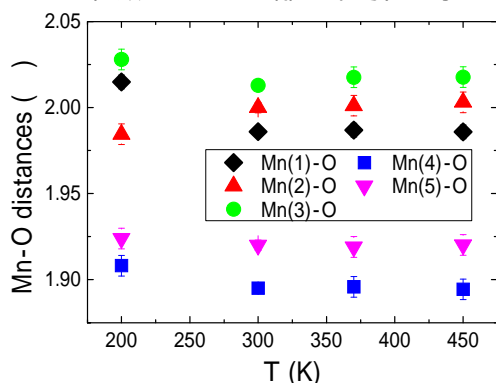


図3 MnO_6 八面体内で平均した Mn-O 距離の温度依存性

る。Mn(1), Mn(2), Mn(3) サイトが +3 価、Mn(4), Mn(5) が +4 価のサイトに該当する。図 3 をみると、それぞれのサイトでの Mn-O 距離はほとんど温度変化していないことがわかる。これらの結果から、低温斜方晶相を含む 200 K から 450 K までの広い温度範囲において局所構造歪みおよび Mn-O 距離が温度変化しないことがわかった。

(2) YBaCo_2O_5 は酸素欠損をもつ 2 重ペロブスカイト構造をもつ。330 K 以上では正方晶であるが、330 K で反強磁性転移とともに斜方晶へと構造相転移を示す。さらに 220 K で電荷秩序に伴う構造相転移を示し、a 軸が 2 倍の斜方晶構造をもつ³⁾。220 K 以下の低温斜方晶相では Co サイトは +2 価と +3 価のサイトが長距離周期をもって配列している。それに対し高温正方晶相と中間斜方晶相ではすべての Co サイトは結晶学的に等価で +2.5 の半整数価数をもつにもかかわらず、その伝導性は非金属的である⁴⁾。このことから YBaCo_2O_5 の高温正方晶相および中間斜方晶相においても電子のガラスの状態が実現している可能性がある。そこで我々は J-PARC に設置されている高強度汎用全散乱装置 NOVA を用いてこの系の高温正方晶相の粉末回折実験を行い、そのデータを原子対相関関数 (PDF) に変換して局所構造解析を行った。

図 4 に 450 K (高温正方晶相) で得られた PDF を示す。青線は高温正方晶構造モデルを用いてフィットした結果である。この構造モデルでは特に 3.5 Å 以下の原子相関ピークの

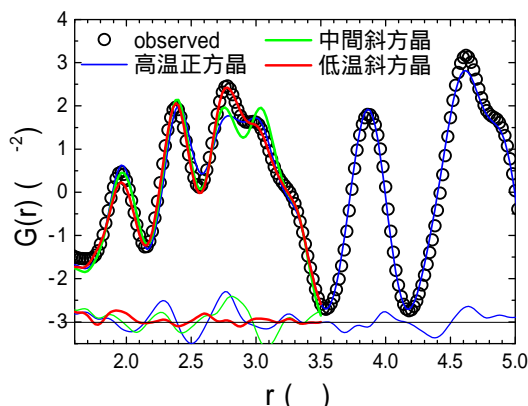


図4 450 K で得られた YBaCo_2O_5 の PDF (○) と高温正方晶 (青線)、中間低温斜方晶 (緑線)、低温斜方晶構造モデル (赤線) を用いてフィットした結果

形状を再現できないことから、局所構造歪みが存在していることがわかる。そこで 3.5 Å 以下の PDF をより低対称な中間斜方晶 (緑線) および低温斜方晶構造モデル (赤線) でフィットしたところ、低温斜方晶構造モデルでよくフィットできることがわかった。さらに低温斜方晶構造モデルでのフィットから得られた局所構造パラメータから見積もられる Co-O 距離は Co^{2+} および Co^{3+} のそれとほぼ一致する。これらの結果から、 YBaCo_2O_5 の高温正方晶相においても低温斜方晶相と同様な局所構造歪みが存在し +2 価と +3 価の Co サイトが短距離相関をもちながら存在すること、すなわち Co の 3d 電子がガラス的に凍結した状態が実現されており、その短距離電子配列が低温斜方晶相と同様であることがわかった。

これら (1), (2) の成果から、半整数の価数をもつ遷移金属原子を含んでいるにもかかわらず

らず非金属的な伝導を示す物質では、伝導電子がガラス的に凍結した状態が実現していることが示唆される。今後より多くの物質系において電子のガラスの状態の観測を行い、データを蓄積していくことによって、電子のガラスの状態の出現機構を明らかになっていくことが期待される。

<引用文献>

- 1) Rodriguez-Carvajal et al., Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 5660.
- 2) J. Sugiyama et al., J. Phys. : Condens. Matter 9 (1997) 1729.
- 3) T. Vogt et al., Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 2969.
- 4) D. Akahoshi, and Y. Ueda, J. Solid State Chem. 156 (2001) 335.

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 10 件)

- (1) Local Lattice Distortion Caused by Short-range Charge Ordering in Transition Metal Oxides, K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto, K. Ikeda, H. Ohshita, N. Kaneko, T. Otomo, K. Suzuya, A. Hoshikawa, and T. Ishigaki, JPS Conf. Proc. in press. (査読有)
- (2) Anisotropic magnetic form factor in detwinned single crystal of BaFe_2As_2 , K. Kodama, M. Ishikado, S. Wakimoto, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, and S. Shamoto, Phys. Rev. B 90 (2014) 144510. (査読有)
DOI: 10.1103/PhysRevB.90.144510
- (3) Superconductivity in Noncentrosymmetric Iridium Silicide Li_2IrSi_3 , S. Pyon, K. Kudo, J. Matsumura, H. Ishii, G. Matsuo, M. Nohara, H. Hojo, K. Oka, M. Azuma, V. Ovidiu Garlea, K. Kodama, and S. Shamoto, J. Phys. Soc. Jpn. 83 (2014) 093706. (査読有)
DOI: 10.7566/JPSJ.83.093706
- (4) 2D Neutron Diffraction Imaging on an Ammonite, S. Shamoto, K. Kodama, T. Imaki, T. Nakatani, H. Ohshita, N. Kaneko, K. Masuko, K. Sakamoto, K. Yamaguchi, K. Suzuya, T. Otomo, JPS Conf. Proc. 1, (2014) 014011. (査読有)
DOI: 10.7566/JSPSC.1.014011
- (5) Local Structural Analysis by using Atomic Pair Distribution Function on Mixed Valence Compound LiMn_2O_4 , K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto, K. Ikeda, H. Ohshita, N. Kaneko, T. Otomo, K. Suzuya, A. Hoshikawa, and T. Ishigaki, JPS Conf. Proc. 3, (2014) 013012. (査読有)
DOI: 10.7566/JSPSC.3.013012
- (6) 「角度分散型粉末回折装置での構造解析」: 大山研司、樹神克明、井川直樹 : 波紋 23 (2013) 147-153. (査読無)
- (7) Magnetic Structure and Electromagnetic Properties of LnCrAsO with a ZrCuSiAs -type Structure ($\text{Ln}=\text{La, Ce, Pr}$ and Nd): S.-W. Park, H.

Mizoguchi, K. Kodama, S. Shamoto, T. Otomo, S. Matsuishi, T. Kamiya, and H. Hosono : Inorg. Chem. 53 (2013) 13363-13368. (査読有)
DOI: 10.1021/ic401487q

- (8) Local Lattice Distortion Caused by Short Range Charge Ordering in LiMn_2O_4 : K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto, K. Ikeda, H. Ohshita, N. Kaneko, T. Otomo, and K. Suzuya : J. Phys. Soc. Jpn. 82 (2013) 094601-1-6. (査読有)
DOI: 10.7566/JPSJ.82.094601
- (9) From antiferromagnetic insulator to ferromagnetic metal : Effects of hydrogen substitution in LaMnAsO , T. Hanna, S. Matsuishi, K. Kodama, T. Otomo, S. Shamoto, and H. Hosono, Phys. Rev. B 87 (2013) 020401(R)-1-5. (査読有)
DOI: 10.1103/PhysRevB.87.020401
- (10) Dynamical Spin Susceptibility Studied by Inelastic Neutron Scattering on $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, S. Shamoto, M. Ishikado, S. Wakimoto, K. Kodama, R. Kajimoto and M. Arai, J. Phys.:Conf. Series 340 (2012) 012075-1-7.(査読有) DOI:10.1088/1742-6596/340/1/012075

[学会発表](計 13 件)

- (1) 鉄系高温超伝導体母相の磁気形状因子の異方性、樹神克明、石角元志、脇本秀一、木方邦宏、李哲虎、伊豫彰、永崎洋、社本真一、日本中性子科学会、北海道立道民活動センター「かでの2・7」(札幌市) 2014/12/11-12
- (2) BaFe_2As_2 の磁気形状因子の面内異方性、樹神克明、石角元志、脇本秀一、木方邦宏、李哲虎、伊豫彰、永崎洋、社本真一、日本物理学会、中部大学(愛知県春日井市) 2014/9/7-10
- (3) アモルファスを含む結晶材料のPDF解析、樹神克明、平成26年度物質科学研究会「アモルファス材料・触媒材料」エッセム神田ホール(東京都千代田区) 2014/7/29 (招待講演)
- (4) Magnetic Form factor of detwinned single crystal of BaFe_2As_2 , K. Kodama, M. Ishikado, S. Wakimoto, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, S. Shamoto, The 2nd International Symposium on Science at J-PARC つくば国際会議場(茨城県つくば市) 2014/7/13-15
- (5) Local Lattice Distortion Caused by Short-range Charge Ordering in Transition Metal Oxides, K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto, K. Ikeda, H. Ohshita, N. Kaneko, T. Otomo, K. Suzuya, A. Hoshikawa, and T. Ishigaki, The 2nd International Symposium on Science at J-PARC つくば国際会議場(茨城県つくば市) 2014/7/13-15
- (6) スピネル化合物 LiMn_2O_4 における電荷の短距離秩序による局所構造歪み : 樹神克明、井川直樹、社本真一、池田一貴、大下英敏、金子直勝、大友季哉、鈴谷賢太郎、星川晃範、石垣徹 : 日本物理学会年会 東海大学(神奈川県平塚市) 2014/3/27-30
- (7) PDF 解析法を用いたスピネル化合物

LiMn₂O₄ における局所構造歪みの観測 : 樹神克明、井川直樹、社本真一、池田一貴、大下英敏、金子直勝、大友季哉、鈴谷賢太郎、星川晃範、石垣徹 : MLF シンポジウム つくば国際会議場 (茨城県つくば市) 2014/3/19 (8) PDF 解析法を用いたスピネル化合物 LiMn₂O₄ における局所構造歪みの観測 : 樹神克明、井川直樹、社本真一、池田一貴、大下英敏、金子直勝、大友季哉、鈴谷賢太郎、星川晃範、石垣徹 : 物構研サイエンスフェスタ つくば国際会議場 (茨城県つくば市) 2014/3/18 (9) スピネル化合物 LiMn₂O₄ における局所構造歪みとその温度依存性 : 樹神克明、井川直樹、社本真一、池田一貴、大下英敏、金子直勝、大友季哉、鈴谷賢太郎、星川晃範、石垣徹 : 日本中性子科学会年会、さわやかちば県民プラザ (千葉県柏市) 2013/12/12-13 (10) LiMn₂O₄ のリチウムイオン電池材料における PDF 解析について : 久保測 啓、樹神克明 : 電池材料のその場構造解析分科会 研究社英語センター (東京都新宿区) 2013/12/2 (招待講演) (11) Local Structural Analysis by using Atomic Pair Distribution Function on Mixed Valence Compound LiMn₂O₄ : K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto, K. Ikeda, H. Ohshita, N. Kaneko, T. Otomo, K. Suzuya, A. Hoshikawa, and T. Ishigaki : International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES 2013) 東京大学 (東京都文京区) 2013/8/6-9 (12) X線中性子 PDF 解析による結晶性物質の局所構造解析、樹神克明、第1回先進的観測技術研究会 KEK (茨城県つくば市) 2012/12/26 (招待講演) (13) 結晶 PDF 解析法でみたスピネル化合物 LiMn₂O₄ の局所構造歪、樹神克明、井川直樹、社本真一、池田一貴、大下英敏、金子直勝、大友季哉、鈴谷賢太郎、日本中性子科学会年会、京都大学 (京都市左京区) 2012/12/10-11

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

取得状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :

番号 :
出願年月日 :
取得年月日 :
国内外の別 :

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

樹神 克明 (KODAMA Katsuaki)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門・量子ビーム応用研究センター・研究主幹
研究者番号 : 10313115

(2) 研究分担者

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者

社本 真一 (SHAMOTO Shin-ichi)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門・量子ビーム応用研究センター・研究主席
研究者番号 : 90235698

米田 安宏 (YONEDA Yasuhiro)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門・量子ビーム応用研究センター・研究主幹
研究者番号 : 30343924