

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：12605

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760534

研究課題名(和文)層状構造を有する二次元遍歴電子系における新規機能性材料の探索

研究課題名(英文)Research of new functional compounds in layered structure with two-dimensional electronic systems

研究代表者

太田 寛人(Ohta, Hiroto)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：60546985

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：コバルトニクタイト層を有する化合物の中でLnCoAsO (Ln:ランタノイド)は強磁性を示す。層間距離が2倍であるSr<sub>2</sub>ScO<sub>3</sub>CoAsでも強磁性秩序を観測したことから、層間距離によらず強磁性が実現することが分かった。LnCoAsOで見られた強磁性-反強磁性転移は発現機構が未解明であったが、Sr<sub>2</sub>(Sc,V)O<sub>3</sub>CoAsにて同様な相転移を観測することに成功し、遍歴電子強磁性層の間に局在磁気モーメントを挿入することでこの相転移が発現することが分かった。

研究成果の概要(英文)：Among layered compounds with cobalt pnictogen layers, LnCoAsO (Ln: lanthanoids) shows itinerant electronic ferromagnetism. Sr<sub>2</sub>ScO<sub>3</sub>CoAs, which has 2 times larger intra-layer distance, also shows ferromagnetism, showing that itinerant electronic ferromagnetism realizes in layered compounds despite of the intra-layer distance. Ferromagnetic-antiferromagnetic transition occurs in LnCoAsO, but its mechanism has been still unresolved. In my study, Sr<sub>2</sub>(Sc,V)O<sub>3</sub>CoAs has been found to show ferromagnetic-antiferromagnetic transition. This fact shows that such transition occurs in a condition that localized magnetic moments are sandwiched by itinerant electronic ferromagnetic layers.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：電子・磁気物性 層状化合物 強磁性-反強磁性転移

1. 研究開始当初の背景

低次元電子系はこれまでに多くの新奇物性が報告され、強相関電子系の中でも重要なトピックスの一つである。高い二次元的期待される層状化合物は、低次元強相関電子系の実現する舞台として有力な候補である。このように、新規層状化合物の探索は新奇物性の発見に直結すると考えられ、機能性材料の探索において注目すべき系の一つである。層状化合物の新規材料を効率的に探索するに当たって、次の三つは重要なポイントである。

- (1) 化学的な研究が進んでおり、物質のバリエーションが豊富である
- (2) 新奇物性が実現しそうな土壌である
- (3) 物性研究の進展が乏しい(報告が少ない)

これらの点を鑑みると、層状化合物超伝導体が、新規機能性材料の探索を行う有力な候補である。近年発見された層状化合物超伝導体は、いずれも非常に多くの注目を集めており、他の分野では見られない速度と規模で様々な関連物質が発見されている。これらの物質における超伝導は強相関電子系における強い磁気的な揺らぎにより引き起こされていると考えられる。強相関電子系が実現し易い構造を持つ物質では、異方的超伝導以外にも様々な興味深い物性が発現する可能性が高い。また、研究の目的が超伝導発現機構の解明に集中するため、超伝導性を示さない周辺物質の研究は比較的進展しないままであることが多い。このように層状化合物超伝導体は上記の3点を満たしており、新規材料探索を行う上で最も注目すべき物質系であると言える。

本研究を開始する前に、二つの層状化合物超伝導体の研究を行ってきた。一つは水二層ナトリウムコバルト酸化物  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  であり、もう一つは鉄系超伝導体  $\text{Fe}_{1+d}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$  である。いずれの物質も異方的超伝導の実現が予想され、今なお世界的に多くの注目を集めている。超伝導発現機構の研究を行う中で、これらの超伝導体と似た電子状態を持つ周辺物質の物性に注目した。 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  や  $\text{LiCoO}_2$  の例に見られるように、 $\text{CoO}_2$  面の電子状態は機能性材料として高いポテンシャルを秘めている。申請前の段階において、新たに合成が報告された  $\text{LiCoO}_2$  の水和物に着目し、出発物質や条件を変えて合成実験を行った。その結果、新たな中間物質の作成に成功した。この中間物質では  $\text{CoO}_2$  面の間隔が  $\text{LiCoO}_2$  と水二層体(BLH)との中間であり、新奇物性の発現が期待される。合成過程で用いる塩の種類や出発物質の組み合わせは幾つもあり、これらの組み合わせを調べることにより新規物質が多数発見されると期待される。

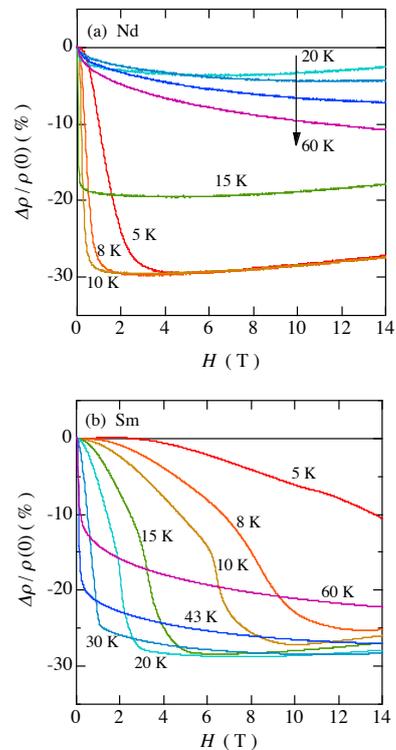


図1: NdCoAsO と SmCoAsO の各温度における磁気抵抗率。

また、鉄系超伝導体の関連物質である  $\text{LnCoAsO}$  ( $\text{Ln}$ :希土類元素)の研究を行ってきた。この物質は  $\text{Co}$  の  $3d$  電子に由来する弱い遍歴電子強磁性体(WIF)である。層状構造を有する WIF はこれまでに例が無く、理論を検証する上でも重要な物質である。これまでの研究により、構造から期待される二次元的磁気揺らぎが支配的であることが明らかになった。 $\text{Ln}=\text{Nd, Sm, Gd}$  の場合には強磁性秩序化した  $\text{Co}$  の  $3d$  電子磁気モーメントと  $\text{Ln}^{3+}$  の  $4f$  電子磁気モーメントが結合し、低温で強磁性-反強磁性転移を示す。この転移点 ( $T_N=15\text{K}$  ( $\text{Ln}=\text{Nd}$ ),  $42\text{K}$  ( $\text{Ln}=\text{Sm}$ ))では電気抵抗に大きな跳びが観測され、 $T_N$  近傍で大きな磁気抵抗効果(MR)を示す(図1)。このMRは層間伝導に由来すると考えられ、単結晶試料を用いればより大きなMRの観測が期待できる。 $\text{LnCoAsO}$  と同様の層状構造を有する物質として  $\text{LnCo}_2\text{Pn}_2$  ( $\text{Pn}:\text{P, As, Sb}$ ) や  $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{CoPn}$  が挙げられる。 $\text{LnCo}_2\text{Pn}_2$  は  $\text{CoPn}$  層間距離が短くより高い温度で磁気秩序化するので、 $\text{LnCoAsO}$  よりも高温(例えば室温)領域にて大きなMRを期待できる。一方で  $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{CoPn}$  は層間距離がより長く、大きな磁気揺らぎに由来する異方的超伝導等の新奇物性が期待される。また鉄系超伝導体にて発見されている周辺物質から類推すると、 $\text{ACoPn}$  ( $\text{A}:\text{Li, Na}$ ) や  $\text{AeCo}_2\text{Se}_3$  ( $\text{Ae}:\text{Ca, Sr, Ba}$ )の存在が予想され、今後も種類が増えると期待される。これらの物質も強相

関電子系に属する可能性が高く、機能性材料として高いポテンシャルを秘めていると期待される。

## 2. 研究の目的

当研究の目的は、強相関電子系層状化合物である層状化合物超伝導体の周辺において、機能性材料として利用可能な新規物質を発見することである。具体的には**巨大磁気抵抗効果、高い熱電特性や新奇超伝導**などの応用に繋がる物性を示す物質の発見を目指す。

当研究から新規に始める内容として次の3つのテーマの達成を目指す。

- (1)  $\text{CoO}_2$  層を含む物質群、特に水和物における新規物質の発見およびその物性の評価
- (2)  $\text{CoPn}$  層を有する物質群における新規物質の発見およびその物性の評価
- (3) 既知物質である  $\text{LnCo}_2\text{Pn}_2$  や  $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{CoPn}$  の純良な試料の合成および物性の評価

これまでの研究に引き続き次の2点の達成を目指す。

- (1)  $\text{LiCoO}_2$  水和物の新規中間物質の物性の評価。
- (2)  $\text{LnCoAsO}$  の単結晶試料の合成を行い、特に  $\text{NdCoAsO}$  および  $\text{SmCoAsO}$  の磁気抵抗効果を調べる。

## 3. 研究の方法

上記の目的で研究を開始したが、二つのテーマのうち  $\text{CoO}_2$  面を含む物質に関する研究は大きな進展が見られなかった。一方、 $\text{CoAs}$  層を含む物質の研究はおおいに進んだので、途中からこちらに注力した。以下、後者に関する研究の方法を記す。

$\text{CoPn}$  層を含む物質群においてフラックス法や化学輸送法による新物質の探索および単結晶育成を行う。 $\text{LnCoAsO}$  の単結晶試料の合成を目指す。得られた試料の評価を行い、磁化、電気抵抗率、熱起電力等の測定を行うことにより物性を評価する。電気抵抗および熱起電力測定に用いる装置は平成24年度の早い段階に自作する。平成24年度は以上の内容で研究を行う。平成25年度は前年度の結果をふまえ、問題点を修正し、合成および物性測定を続行する。必要に応じて外部施設での物性測定も随時行っていく。

## 4. 研究成果

$\text{CoO}_2$  面を含む物質に関する研究は目立った成果が得られなかった。ここでは  $\text{CoAs}$  層を含む物質の探索及び物性測定の結果について紹介する。

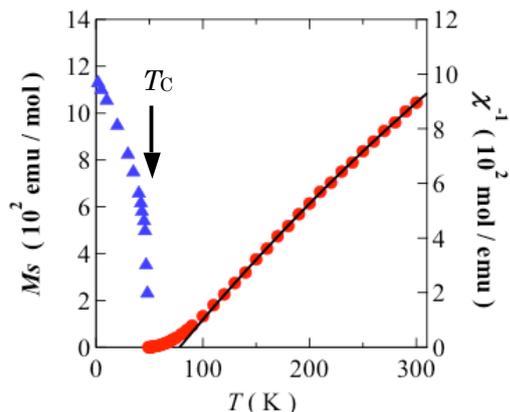


図2:  $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{CoAs}$  の自発磁化  $M_s$  と逆帯磁率  $\chi^{-1}$  の温度変化

$\text{CoAs}$  層間距離が  $\text{LnCoAsO}$  の2倍である  $\text{Sr}_2\text{TO}_3\text{CoAs}$  において  $T$  を  $\text{Sc}$  から  $\text{Cr}$  まで変えて物質探索を行った。その結果、 $T = \text{Sc}, \text{V}, \text{Cr}$  において物質の合成に成功した。 $T = \text{Sc}$  の場合、 $\text{Sc}$  は磁気モーメントを持たないため、磁性は  $\text{Co}$  のみが担う。磁化測定の結果、図2に示すように、 $\text{LaCoAsO}$  と同様に  $T_c = 48 \text{ K}$  の弱い遍歴電子強磁性体であることが分かった。 $\text{LnCoAsO}$  では  $\text{Ln}$  を  $\text{La}$  から  $\text{Nd}$  や  $\text{Sm}$  に変えることで強磁性-反強磁性転移が誘起された。 $T = \text{V}, \text{Cr}$  では同様に  $\text{CoAs}$  層間に磁気モーメントが挿入される。強磁性-反強磁性転移の発現が期待されたが、 $T = \text{V}, \text{Cr}$  のいずれにおいても、そもそも  $\text{CoAs}$  層が強磁性を失うことが分かった。これは  $\text{V}$  や  $\text{Cr}$  から約0.2個の電子が  $\text{Co}$  3dバンドのフェルミ準位に付け加わることで、状態密度のピークからフェルミ準位がずれたためであることが分かった。そこで、 $T = \text{Sc}$  と  $\text{V}$  の固溶系である  $\text{Sr}_2\text{Sc}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3\text{CoAs}$  を作成し、

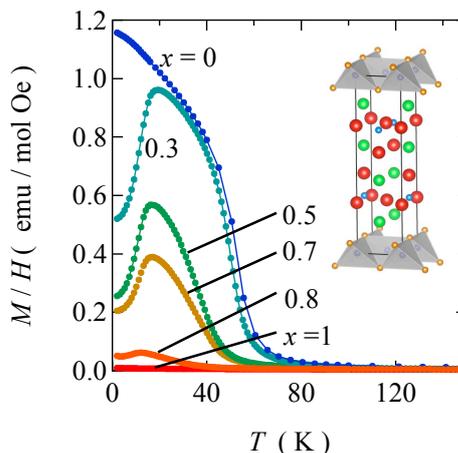


図3:  $\text{Sr}_2\text{Sc}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3\text{CoAs}$  の帯磁率の温度変化。

CoAs 層の強磁性と V の局在磁気モーメントが共存する状況を目指した。その結果、図 3 に示すように、50 K 付近で強磁性転移が確認され、さらに 15 K にて反強磁性転移を示すことが分かった。この結果は、普遍的に、強磁性層の間への磁気モーメントの導入が強磁性-反強磁性転移を誘起しうることを示している。CoPn 層を有する物質は様々な層間距離をとり得るので、層間距離の異なる状況において MR の研究が可能となることを示しており、MR のメカニズムの解明において大きなアドバンテージである。

#### 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 1 件)

- ① Hiroto Ohta, Daisuke Noguchi, Koichiro Nabetani, and Hiroko Aruga Katori, “Itinerant electronic ferromagnetism in  $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{CoAs}$  with largely-spaced CoAs conduction layers”, *Physical Review B*, 査読有り, Vol. 88, 2013, p. 094441, DOI: 10.1103/PhysRevB.88.094441.

[学会発表] (計 8 件)

- ① 太田寛人, 野口大介, 香取浩子, “層状化合物  $\text{Sr}_2\text{VO}_3\text{CoAs}$  の電子状態と磁性”, 日本物理学会, 2014 年 3 月 29 日, 東海大学 湘南キャンパス
- ② 赤羽栄介, 太田寛人, 野口大介, 香取浩子, “遍歴電子磁性体  $\text{AeCo}_2\text{As}_2$  の構造と磁性”, 日本物理学会, 2014 年 3 月 29 日, 東海大学 湘南キャンパス
- ③ 野口大介, 太田寛人, 香取浩子, “CoAs 層を持つ遍歴電子磁性体  $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{CoAs}$  の V 置換効果と物性”, 日本物理学会, 2013 年 9 月 25 日, 徳島大学 常三島キャンパス
- ④ 赤羽栄介, 太田寛人, 野口大介, 香取浩子, “層状化合物  $\text{AeCo}_2\text{As}_2$  へのキャリアドープと磁性”, 日本物理学会, 2013 年 9 月 25 日, 徳島大学 常三島キャンパス
- ⑤ 太田寛人, 赤羽栄介, 中村建仁, 野口大介, 香取浩子, “CoAs 層を有する遍歴電子強磁性体の元素置換効果”, 日本物理学会, 2013 年 3 月 29 日, 広島大学 東広島キャンパス
- ⑥ 野口大介, 太田寛人, 香取浩子, “二次元遍歴電子磁性体  $\text{Ae}_2\text{M}_3\text{CoAs}$  の磁性”, 日本物理学会, 2013 年 3 月 28 日, 広島大学 東広島キャンパス
- ⑦ 太田寛人, 野口大介, 中村建仁, 香取浩子, “CoAs 層を有する遍歴電子磁性体  $\text{Ae}_2\text{M}_3\text{CoAs}$  の物性”, 日本物理学会, 2012 年 9 月 18 日, 横浜国立大学 常盤台キャンパス
- ⑧ 野口大介, 太田寛人, 香取浩子, “遍歴強磁性体  $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{CoAs}$  の磁性”, 日本物

理学会, 2012 年 9 月 20 日, 横浜国立大学 常盤台キャンパス

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

太田 寛人 (Ohta, Hiroto)

東京農工大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号 : 60546985