

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：82121

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2013～2016

課題番号：25390140

研究課題名（和文）ペロブスカイト型コバルト酸化物における高温強磁性の発現機構の解明

研究課題名（英文）Magnetic and Crystal Structures of the Room Temperature Ferrimagnet Sr₃YCo₄O_{10.5}

研究代表者

中尾 朗子（Nakao, Akiko）

一般財団法人総合科学研究機構（総合科学研究センター（総合科学研究室）及び中性子科・中性子科学センター・副主任研究員

研究者番号：90392050

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）：構造物性的見地から、酸素欠損型ペロブスカイト構造をとるコバルト酸化物 Sr₃YCo₄O_{10.5}の室温強磁性（フェリ磁性）の起源を理解するために、主に結晶・磁気構造解析を手法とし室温相の秩序構造を明らかにした。放射光X線回折からは、コバルト三価における軌道状態を示す構造変化を観測し、その結晶構造をもとに中性子回折から磁気構造の知見を得た。コバルト三価における軌道秩序と特異なスピン状態の秩序がフェリ磁性の起源であることが示唆された。

研究成果の概要（英文）：Magnetic and crystal structures of the room-temperature ferrimagnet Sr₃YCo₄O_{10.5} have been investigated by complementary use of neutron and synchrotron x-ray diffraction measurements. Powder X-ray diffraction experiments clarified that the ferrimagnetic phase has a triclinic structure (A-1 or A1) with a 4 × 2a × 2 × 2a × 4a supercell, where a is the lattice parameter of the primitive perovskite unit cell. Based on the crystal structure, the magnetic structure was estimated by using ferrimagnetic ordering model. Structural change associated with the high-spin and intermediate-spin state ordering was also observed by single-crystal X-ray structural analysis. The peculiar orbital and spin state ordering in the room-temperature ferrimagnet Sr₃YCo₄O_{10.5} was thus revealed.

研究分野：構造物性

キーワード：コバルト酸化物 X線回折 中性子回折 結晶構造解析 磁気構造解析 フェリ磁性体

1. 研究開始当初の背景

ペロブスカイト型構造やスピネル型構造を持つ遷移金属酸化物の多くは、電子が持つ電荷・スピン・軌道の自由度が、そのバラエティのある物性発現に重要な役割を担っている。Mn系に見られる巨大磁気抵抗効果などがその例である。コバルト酸化物を考えると、電子のスピンと軌道の自由度が作り出す high spin (HS, spin $S=2$) 状態や low spin (LS, $S=0$) 状態といったスピン状態の自由度が重要なものとなる。

ペロブスカイト型コバルト酸化物 ABO_3 ($B=Co$) では、そのスピン状態遷移が、多彩な物性の起源となっている。その代表的な系である $LaCoO_3$ は、スピン状態のクロスオーバー現象でよく知られているが、これに、ホールをドーピングした $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ の強磁性が Co^{3+} の intermediate spin (IS) と Co^{4+} の low spin 状態の 2 重交換相互作用によって出現するとの示唆がある。また、広く研究されている A サイト秩序型ペロブスカイト $RBaCo_2O_{5.5}$ ($R=Y$, ランタニド) は、室温付近で強磁性相転移を起こし、低温で反強磁性状態になるといった複雑な磁性を示すが、この物質の強磁性転移は、単純なモデルでは説明できず、 Co^{3+} の IS 状態の秩序を用いたものが提案されている。この IS 状態については、長年、実験的・理論的にその存否を含めた議論がなされてきた [1-7]。

$Sr_3YCo_4O_{10.5}$ では、A サイトの Sr と Y イオンは 3:1 で整列しており、図 2 に示すように、 c 軸方向に酸素八面体 CoO_6 層と酸素が欠損した $CoO_{4.25}$ 層が積層している。600 K 付近で、A サイトの秩序による $CoO_{4.25}$ 層の酸素欠損の整列が起こり、それに伴って電気抵抗は金属的から非金属的になる。さらに帯磁率は、金属状態で反強磁性相互作用をもつキュリーワイス常磁性を示し、強磁性相の磁気モーメントは $0.25 \mu_B/Co$ であることなど、室温強磁性相はフェリ磁性の可能性が高いという見方が強まっている [8-9]。フェリ磁性を実

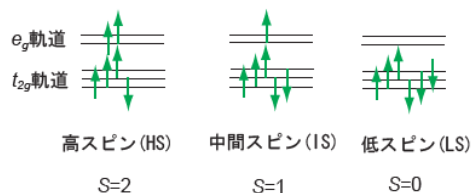


図 1 $Co^{3+}(3d^6)$ のスピン状態

現するためには、IS 状態と HS 状態の組み合わせが必要となり、スピン状態自由度が強磁性発現の鍵を握っていると考えられる。

2. 研究の目的

A サイトがオーダーした酸素欠損型ペロブスカイト構造をとるコバルト酸化物 $Sr_3YCo_4O_{10.5}$ は、600 K 付近で酸素欠損の無秩序-秩序転移を起こし、さらに 370 K 付近で

強磁性相に転移する。これは、ペロブスカイト型コバルト酸化物に知られた最も高い強磁性転移温度 (約 370 K) である。この室温強磁性相の起源に関して、IS 状態の存在を考え、その e_g 軌道の自由度 (図 1) が特異な秩序構造を持った高温強磁性 (フェリ磁性) を発現させるとの考えがある。本研究では、 $Sr_3RCo_4O_{10.5}$ を対象に放射光 X 線回折法と大強度中性子回折法を用いて、精密な結晶構造および磁気構造から Co サイトの磁気モーメントを求め、強磁性を出現させているスピン状態の秩序構造を解明し、スピン状態の秩序とマクロ物性との関連性を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、構造的立場から室温強磁性相の発現機構を解明するために、主に結晶・磁気構造解析を手法としている。

多結晶を用いた X 線回折実験を、KEK・PF の BL-4B2 で行い、中性子散乱実験を、J-PARC・MLF・BL08 で行った。また、単結晶を用いた X 線実験を KEK・PF の BL-8A で実施し、J-PARC・MLF・BL18 でラウエ法による中性子散乱実験を行った。

4. 研究成果

$Sr_3YCo_4O_{10.5}$ の構造は、立方晶ペロブスカイト構造を基本とし、酸素欠損の無秩序相 (高温相) では、 $2a \times 2a \times 4a$ の格子を有し、酸素欠損 $CoO_{4.25}$ layer と八面体 CoO_6 layer が c 軸に沿って交互に積層している。これまでの研究から、酸素欠損が秩序化する中間相では、 $2\sqrt{2}a \times 2\sqrt{2}a \times 4a$ の格子を持つ monoclinic へ構造相転移を起こす。さらに室温強磁性相は、 a 軸が 2 倍周期 ($4\sqrt{2}a \times 2\sqrt{2}a \times 4a$) をもつ monoclinic 構造であることが報告されている [10]。室温相に対して、いくつかのスピン状態秩序モデルが提案されており、粉末 X 線回折実験からは、八面体 CoO_6 が規則的に歪み、 a 軸方向に e_g の 2 つの軌道が交互に整列したモデルが提案されている [11]。さらに、粉末中性子回折によって $CoO_{4.25}$ layer の酸素の配位構造の秩序モデルが提案された [10]。共鳴 X 散乱実験 (RXS) からは、 e_g の $d_{x^2-y^2}$ 軌道が ab 面内に反強的に秩序 (x^2-z^2/y^2-z^2 type) することで強磁性相が発達し、IS 状態と HS 状態が変調構造を持つという秩序モデルが出されている [12]。

強磁性 (フェリ磁性) の起源を理解するうえで、スピン状態の整列を決定することが非常に重要であり、特に、スピン状態秩序は格子歪みや磁性に直結しており、本研究では、結晶構造解析と磁気構造解析の二つの手法を相補的に利用してきた。

300 K (室温相) と 513 K (中間相) の粉末 X 線解析を図 2 に示す。300 K では、超格子反射が観測され、既に報告されている $4\sqrt{2}a \times 2\sqrt{2}a \times 4a$ の格子で指数が付けられることが確認された。加えて、これらのデータで

は、300 K でいくつかのピークが、明確に分裂していることが明らかとなった。高温相の tetragonal 格子の (2 2 4) 反射に一致する室温相の (0 4 4) および (8 0 4) 反射は、それぞれ、(0 4 4) と (0 4 -4)、および (8 0 4) と (8 0 -4) として指数付けすることができ、これは、格子定数 a と b が 90° ではないことを示している。室温相の結晶構造は、 A 底心格子の triclinic cell をとる。格子定数は、 $a = 21.5932(3) \text{ \AA}$, $b = 10.8576(2) \text{ \AA}$, $c = 15.3417(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.076(3)^\circ$, $\beta = 90.053(3)^\circ$, $\gamma = 89.998(2)^\circ$ である。この結果から、空間群 $A-1$ とし、リートベルト法による結晶構造解析を行った。しかしながら、この対称性の低下によって、複数ピークのオーバーラップを起し、また、結晶学的に独立した原子サイトの数は、中間相に比べ 4 倍となり、粉末回折のプロファイルからは明瞭な秩序構造を得ることができなかった。

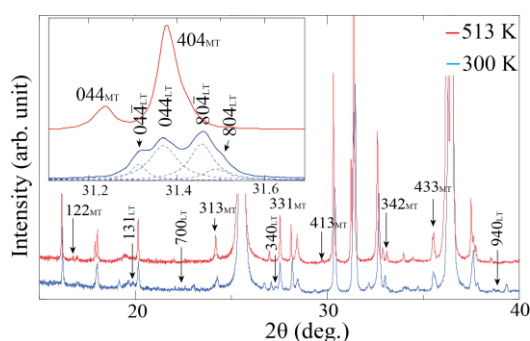


図 2 粉末 X 線回折パターン [13]

一方、粉末中性子回折実験では、300 K と 453 K の測定を行い、伝搬ベクトル $\mathbf{k} = (000)$ の磁気反射を観測した。粉末中性子回折データからは、構造相転移に伴う a 軸が 2 倍周期の超格子反射はほぼ観測されなかったため、 $2\sqrt{2}a \times 2\sqrt{2}a \times 4a$ の triclinic 構造における平均構造での解析を行った。 $A-1$ の対称性をもつ $2\sqrt{2}a \times 2\sqrt{2}a \times 4a$ の平均構造は、 e_g 軌道秩序状態を考慮したモデルを実現することはできないが、HS/IS スピン秩序状態における磁気構造のモデル化は可能になった。図 3 に、八面体 CoO_6 layer での、HS 状態と IS 状態の秩序モデルを示している。酸素欠損 $\text{CoO}_{4.25}$ layer では、HS 状態が反強磁性秩序をしている。各 layer での同じスピン状態の磁気モーメントの大きさは等価であると仮定したリートベルト磁気構造解析によって、Co サイトの磁気モーメントの方向・大きさを精密化した結果、磁気モーメントが a 軸方向に平行な変調構造が得られた。 R 値は、 $R_p = 5.07\%$, $R_{wp} = 6.55\%$ で、磁気モーメントの大きさは、 CoO_6 layer 内の Co が $2.63(5)$ および $1.67(5) \mu_B$, $\text{CoO}_{4.25}$ layer 内では $2.47(5) \mu_B$ であった。

酸素欠損 $\text{CoO}_{4.25}$ layer がフェリ磁性秩序を起こすモデルやこれまでに報告されている

他の磁気構造モデルについても、 $A-1$ の対称性を持つ結晶構造を基に試したが、いずれも満足いく R 値は得られなかった。

このように、粉末回折実験からは、室温フェリ磁性相の結晶構造の対称性の議論と平均構造による磁気構造解析を行い、IS 状態と HS 状態が変調構造を持つ秩序状態の可能性を見出した。しかしながら、ヤーンテラー歪みとスピン状態の違いを反映した Co 酸素八面体の違いを粉末構造解析からは観測できず、IS 状態の e_g 軌道秩序の議論はできなかった。また、得られた磁気モーメントは、期待される大きさよりも顕著に小さかった。粉末 X 線・中性子回折パターンには、原子の座標や占有サイト、磁気モーメントの大きさや向きなど非常に多くの情報が含まれてしまい、本研究対象物質のような複雑な結晶・磁気構造を持つ物質では、不確定な初期構造モデルに依存しているものと思われる。

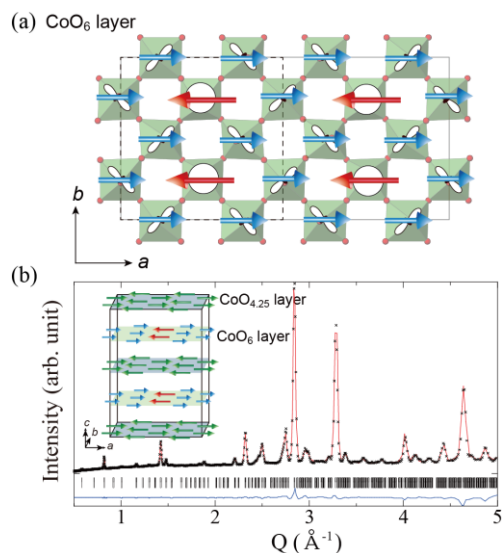


図 3 (a) 軌道秩序構造, (b) 中性子粉末パターンのリートベルト解析 [13]

単結晶を用いた実験では、まず、モデルフリーな結晶構造を決めるために 730 K (高温相), 450 K (中間相) および 300 K (室温相) の X 線構造解析のためのデータ収集を行った。しかしながら、単結晶では、立方晶ペロブスカイト構造を基本格子に持つため、単結晶の成長段階で、 a , b および c 軸が混在したドメイン構造を持ち、また、相転移に伴う超格子反射が、すべての軸方向の基本反射近傍に出現する。730 K のデータで、最も大きなドメインの結晶方位を決め、450 K および 300 K のデータの指数付けを行いプロファイルフィッティング等によって反射の分離を行った。このようにして得られた積分強度を使い、結晶構造解析を行った結果を図 4 に示す。 CoO_6 layer における Co-O 間の距離は、緑色が $1.841(2) \sim 1.863(2) \text{ \AA}$, 水色が $1.967(2) \sim 2.016(2) \text{ \AA}$, 黄色が $1.941(2) \sim 1.964(2) \text{ \AA}$ であった。

異方性の大きい CoO_6 八面体では、IS 状態で

e_g の dx^2-y^2 軌道秩序に伴うヤーンテラー歪が示唆される。一方、異方性の小さい八面体は HS 状態であると考えられる。この秩序パターンは、図 3 と一致しており、粉末磁気構造解析および XRS の結果を強く支持している。

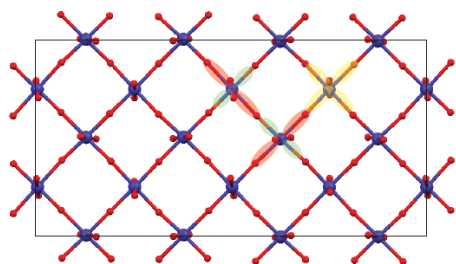


図 4 CoO_6 八面体層の結晶構造

$\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5}$ における室温フェリ磁性の発現は、 e_g 軌道の秩序によるもので、この系には Co^{3+} のスピン状態の自由度が重要な役割を担うものと考察される。今後は、この結晶構造をもとに、本研究課題で実施した単結晶中性子回折実験データおよび粉末中性子回折データへフィードバックし、より詳細な磁気構造を明らかにする予定である。

<引用文献>

- [1] P. M. Raccah et al., Phys. Rev. **155** (1967) 932.
- [2] K. Asai et al., Phys. Rev. B **50** (1994) 3025.
- [3] S. Noguchi et al., Phys. Rev. B **66** (2002) 094404.
- [4] M. W. Haverkort et al., Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 176405.
- [5] T. Saitoh et al., Phys. Rev. B **55** (1997) 4257.
- [6] S. Yamaguchi et al., Phys. Rev. B **55** (1997) R8666.
- [7] G. Maris et al., Phys. Rev. B **67** (2003) 224423.
- [8] W. Kobayashi et al., Phys. Rev. B **72** (2005) 104408.
- [9] W. Kobayashi et al., J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 103702.
- [10] S. Ishiwata et al., Phys. Rev. B **75** (2007) 220406.
- [11] H. Nakao et al., J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) 023711.
- [12] D. D. Khalyavin et al., Phys. Rev. B **83** (2005) 140403(R).
- [13] A. Nakao et al., JPS Conf. Proc. **8** (2015) 034010.

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 17 件)

- ① “A New time-of-flight single-crystal neutron diffractometer at J-PARC”, T. Ohhara, A. Nakao (20 名中 7 番目), J. Appl. Cryst. (2016). **49**, 120-127, DOI:http://dx.doi.org/10.1107/S1600576715022943 (査読有)
- ② “Magnetic and Crystal Structures of the Room Temperature Ferrimagnet $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5}$ ”, A. Nakao, H. Nakao, K. Ohoyama, S. Torii, J. Zhang, T. Kamiyama, Y. Murakami, W. Kobayashi, and I. Terasaki, JPS Conf. Proc. **8**, 034010 (2015) (6 pages), DOI:http://dx.doi.org/10.7566/JSPC.8.034010 (査読有)
- ③ “Single-Crystal Neutron Diffraction Study of the Heavy-Electron Superconductor CeNiGe_3 ”, Y. Ikeda, A. Nakao (7 名中 4 番目), J. Phys. Soc. Jpn., **84**, 123701(5pages) (2015), DOI: DOI:http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.84.123701 (査読有)
- ④ “Magnetoelectric coupling in the honeycomb antiferromagnet $\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_{20}$ ”, N. D. Khanh, A. Nakao (8 名中 4 番目) Phys. Rev. B **93**, 075117(6 pages), DOI:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.93.075117 (査読有)
- ⑤ “Protonation of Pyridyl-Substituted TTF Derivatives: Substituent Effects in Solution and in the Proton-Electron Correlated Charge-Transfer Complexes”, Sang Chul Lee, Akiko Nakao (8 名中 3 番目), Chem. Eur. J., **20**, 1909-1917 (2014), DOI: 10.1002/chem.201302614 (査読有)
- ⑥ “Hydrogen-Bond-Dynamics-Based Switching of Conductivity and Magnetism: A Phase Transition Caused by Deuterium and Electron Transfer in a Hydrogen-Bonded Purely Organic Conductor Crystal”, Akira Ueda, Akiko Nakao (11 名中 5 番目), J. Am. Chem. Soc., **136** (34), 12184-12192 (2014), DOI: 10.1021/ja507132m (査読有)
- ⑦ “Spin State of Co^{3+} in $\text{LaCo}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_3$ Investigated by Structural Phenomena”, Shinichiro Asai, Akiko Nakao (16 名中 5 番目), J. Phys. Soc. Jpn. **82** 114606(6 Pages) (2013), DOI:http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.82.114606 (査読有)

[学会発表] (計 26 件)

- ① “Crystal Structure of the Room Temperature Ferrimagnet $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5}$ ”, Akiko Nakao, Hironori Nakao, Youichi Murakami, Wataru Kobayashi and Ichiro Terasaki, 14th International

Conference of the Asian Crystallographic Association, December 4-7, 2016, Hanoi, Vietnam.

- ② “Magnetic and crystal structures of the ferromagnetic phase in $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5}$ ”, A. Nakao, H. Nakao, T. Kamiyama, Y. Murakami, W. Kobayashi, and I. Terasaki, The 2nd International Symposium on Science at J-PARC, July 12-15, 2014, Tsukuba, Japan.
- ③ “X-ray structural studies of an electric-field-induced state in the charge ordered organic conductor”, A. Nakao, A. Ichikawa, T. Isono, K. Kobayashi, R. Kumai, Y. Murakami, and H. Mori, Light and Particle Beams in Materials Science 2013 (LPBM2013), August 29-31, Tsukuba, Japan.

〔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

中尾 朗子 (NAKAO, Akiko)
総合科学研究機構・中性子科学センター・
副主任研究員
研究者番号：90392050