

令和元年6月10日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05443

研究課題名(和文) スピントロソオーバーコバルト酸化物の微視的スピン状態評価と外場応答

研究課題名(英文) Spin-crossover in the cobalt oxides from a microscopic viewpoint and its field effects

研究代表者

浅香 透 (Asaka, Toru)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80525973

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：コバルトイオンが示すスピン状態(電子状態)の変化、いわゆるスピントロソオーバー現象に着目し、複合コバルト酸化物の電気・磁気物性と結晶構造の相関を調べた。代表的なスピントロソオーバー物質であるランタンコバルト酸塩について結晶構造解析により古くから議論になっている中間温度域でのスピン状態を検討した。また、いくつかのコバルト酸化物について、元素置換などにより結晶構造を制御し、スピン状態を変化させることに成功した。また、光や圧力による外場効果を結晶構造と組織の側面について調べた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

遷移金属イオンの一部は同一の価数ながら電子軌道を異にする状態(スピン状態)を取りうることもある。遷移金属錯体などではスピン状態の変化により磁性や電気的性質、色などが変化することが知られている。スピン状態が熱や圧力、光などにより変化することをスピントロソオーバーというが、本研究ではスピントロソオーバーを示す複合コバルト酸化物について物性と結晶構造の相関について調べ、スピントロソオーバーにより引き起こされる構造相転移など遷移金属酸化物特有の現象を見出した。

研究成果の概要(英文)：The Correlations between physical properties and crystal structures in the complex cobalt oxides were investigated to understand the spin-crossover phenomenon. The spin state of intermediate temperature phase in typical spin-crossover compound lanthanum cobaltate was discussed by means of the structure analyses. The spin states in some of cobalt oxides were successfully transformed by controlling of the crystal structures. Furthermore, the external field effect, such as light and pressure, on the spin-crossover phenomena was also examined in the aspects of crystal structures and textures.

研究分野：無機化合物の構造物性

キーワード：スピントロソオーバー 遷移金属酸化物 構造解析 磁性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

コバルトイオンを含む酸化物は強磁性や金属—絶縁体転移、熱電能、超伝導など多彩な物性を発現する。その中でもペロブスカイト型コバルト酸化物でみられるスピנקロスオーバー現象は最も特徴的なものの一つである。

LaCoO₃ は古くからスピנקロスオーバーを示す物質として知られており、これまで、実験、理論の両面から精力的に研究がなされてきた。100 K 以下の低温では Co³⁺イオンは LS 状態 (スピン量子数 $S=0$) が優勢で非磁性とされるが、それ以上の温度でのスピン状態については HS ($S=2$) と LS の混合状態とするモデル[1]や結晶性酸化物に特徴的な中間スピン (IS) 状態 ($S=1$) の出現とするモデル[2]など様々なモデルが提唱されており、未だ統一的な理解は得られていない。

また、Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO₃ ではスピנקロスオーバーを伴った金属—絶縁体 (MI) 転移が観測され[3]、注目を集めている。LaCoO₃ の 100 K 付近でのスピנקロスオーバー現象は狭義での相転移ではなく熱励起とされているが[4]、Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO₃ でのそれは明確な 1 次相転移であり興味深い。

二重ペロブスカイト構造をもつ RBaCo₂O_{5+δ} (R: 希土類元素) においては、スピン状態転移を介した構造相転移が観測されている[5,6]。この構造相転移は酸素イオンのサイト間の移動、つまり元素拡散を伴う劇的なものであるが、元素拡散に対しては比較的低温である 380 K 程度で起こることは興味深い。さらに、この構造相転移に関係して磁場による結晶相の変化が観測された[5]。このような特異な物性はスピン状態の自由度と格子の自由度との結合によるものであり、スピン状態の自由度が交差相関物性へ繋がることを示す好例である。

コバルト酸化物が示すスピנקロスオーバー現象は固体物理における学術的興味のみならず、交差相関物性に基づいた新規機能性材料開発においても重要であるが、多くの未解明な問題が残されている。

2. 研究の目的

典型的なスピנקロスオーバー物質である LaCoO₃ 及び電荷、格子の自由度が顕わにスピנקロスオーバーへ影響すると考えられる (Pr_{1-y}Y_y)_{1-x}Ca_xCoO₃ と RBaCo₂O_{5+δ} を対象試料とし、スピנקロスオーバーに係る諸問題に対して、先端電子顕微鏡法を用いた微視的評価を適用する。さらにスピン状態相制御の試行および交差相関物性を念頭に置いた外場応答計測により、スピン状態の自由度と格子や電荷等の自由度の結合に着目しつつ、コバルト酸化物におけるスピנקロスオーバー現象を理解することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 本研究ではコバルト酸化物のスピנקロスオーバー現象を構造の側面からマルチスケールで評価、解析すると同時に巨視的物性との相関を調べた。具体的には合成した多結晶および単結晶試料について、放射光 X 線粉末回折法および単結晶 X 線回折法で平均構造の精密解析を行った。また、透過型電子顕微鏡法により結晶構造と組織に関する微視的情報を得た。また、透過型電子顕微鏡法では電子エネルギー損失分光法を併用することで局所電子構造の情報を得た。物性測定については SQUID 磁束計による磁化率の測定や 4 端子法による電気抵抗率の測定、比熱の測定などを行った。

(2) それぞれの系について異種元素の置換を行うことでスピン状態の相制御を試みた。試料については多結晶試料を固相反応法や錯体重合法により合成した。また、LaCoO₃ に Pr を置換した系と RBaCo₂O_{5+δ} については浮遊帯域溶融法により単結晶試料を育成した。

(3) スピנקロスオーバーは光や圧力などの外場印加によっても起こることがあるため、本研究で対象とした物質群についてもその外場効果を検証した。光照射にはレーザー光を pump 光とした時間分解電子回折実験を行い、圧力印加には自作の一軸圧縮冶具を用いた構造相転移の偏光顕微鏡観察を行った。

4. 研究成果

(1) LaCoO₃ の中間温度領域の結晶構造を調べるために、単結晶試料に対して、放射光 X 線粉末回折、単結晶 X 線回折、透過型電子顕微鏡法により評価を行った。これまで中間温度域では従来いわれている三方晶 $R\bar{3}c$ の結晶構造から対称性が低下して単斜晶 $I2/a$ となっていると回折実験を中心に報告されている[7]。本研究で得た放射光 X 線粉末回折データをリートベルト解析した結果、単斜晶より三方晶の方が良いフィッティングを示した。また、単結晶 X 線回折では単斜晶の格子歪に起因する双晶構造のための回折スポットの分裂が観測されなかった。透過型電子顕微鏡による双晶ドメインの実空間観察においても、単斜晶構造に由来する双晶は観察されなかった。以上の測定結果は LaCoO₃ の中間温度領域の静的構造は三方晶であり、中間スピン状態よりむしろ低スピンと高スピンの混合状態を支持するものである。

(2) LaCoO₃ の La サイトを Pr で一部置換した La_{1-x}Pr_xCoO₃ のスピנקロスオーバーと結晶構造の相関を調べた。まず、錯体重合法により均質な多結晶体を作製し、Pr の固溶範囲を調べた。x = 0 ~ 1 の全域で固溶することを確認したが、x < 0.30 では室温で三方晶 $R\bar{3}c$ 、x > 0.38 では直方晶 $Pnma$ の結晶構造をもつことがわかった。

単結晶 La_{0.7}Pr_{0.3}CoO₃ において磁化測定、電気抵抗率測定により、それぞれ 170 K、190 K で異

常が見られた。これらの変化はいずれも降温と昇温過程で転移点が異なり、温度ヒステリシスを示した。また、比熱の温度変化から 120 ~ 240 K の広い温度範囲にわたるブロードなピークが観測された。放射光 X 線粉末回折実験より、120 ~ 320 K の温度領域で低温相と高温相の二相共存状態が観測された。ここで、高温相は三方晶 $R\bar{3}c$ 、低温相は直方晶 $Pnma$ の結晶構造をもつ。単結晶 $\text{La}_{0.66}\text{Pr}_{0.34}\text{CoO}_3$ については磁化の温度依存性の測定から 260 K において磁気的変化を観測し、放射光粉末 X 線回折実験から、230 ~ 360 K の間で二相共存を示すパターンを観測した。以上により、磁性の変化を伴う構造相転移は広い温度範囲にわたり二相共存状態となる一次相転移であり、Pr 固溶量の増加に伴い、転移点が高温側へ大きくシフトすることがわかった。

また、各温度についてリートベルト解析を行うことで Co-O 間の各結合距離を算出した。その結果、温度変化とともに Co-O 間の結合距離がすべて等方的に変化している様子が観測された。ヤーン・テラー歪みが見られないことから $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{CoO}_3$ では中間スピン状態の存在を支持する結果は得られなかった。また、高温相から低温相への構造相転移に伴って Co-O 結合距離が増加することから、低温で新たに高スピン状態が励起することが示唆された。これは磁化率の測定で構造相転移点を挟んで低温側で有効磁気モーメントの大きさが大きくなるという実験結果と矛盾しない。また、同試料について、電子エネルギー損失分光 (EELS) を行った結果、Co L -edge と O K -edge で高温相と低温相について差異が見られた。これらは Co の配位環境の変化やスピン状態の変化によるものと考えられた。

(3) $(\text{Pr}_{0.85}\text{Y}_{0.15})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ の多結晶試料を作製し、スピנקロスオーバーと結晶構造の相関を調べた。まず、本系は 140 K 程度で金属絶縁体転移を示すが、その転移はスピנקロスオーバーに関係しているとされる。本研究では電子回折法によりこの転移点で構造相転移が起きないことを確認した。多結晶試料から 50 μm 以上まで粒成長した単結晶を選び出し、低温 100 K までの単結晶 X 線回折を行った。Pr-O 結合距離を温度の関数でプロットしたところ、~140 K 以下で急激に短くなっていくことがわかった。これは本系のスピנקロスオーバーが Pr イオンの価数揺動 (高温: 3 価、低温: 4 価) に関係しているという報告と矛盾しない。Pr イオンの価数揺動により混合原子価状態の Co イオンの価数が 3 価 (d^6) に近づくように価数移動が生じ、スピנקロスオーバーが起きやすい状態になると推察される。本研究では以上のような Pr イオンの価数揺動を構造的に初めて明らかにした。一方で Co-O の結合距離については 100 K までの冷却では、ほとんど変化しなかった。また、金属絶縁体転移温度での変化を電子エネルギー損失分光法によっても評価した。Co L -edge については 300 K と 110 K のスペクトルに目立った変化は観測されなかったが、Pr M -edge では強度の変化とケミカルシフトが観測された。これらは Pr の価数が 3 価から 4 価へ変化したためと解析された。また、O K -edge については pre-edge の形状変化とケミカルシフトが観測された。この pre-edge は Co の $3d$ 軌道と結合を形成する O $2p$ 軌道を反映したものであることから、pre-edge の変化は Co イオンの価数変化を示唆したものであると考えられる。

(4) $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ の $R = \text{Eu, Gd, Tb}$ において系統的に δ を変化させた単結晶試料を作製し、それぞれの結晶相と δ の関係を調べた。なお、精緻に相変化を観測するため、酸素含有量 δ は $\text{TbBaCo}_2\text{O}_5$ に対してトポタクティック反応を起こさせることで調整し、試料準備を行った。また、この反応による δ の値はヨードメトリー法により見積もった。 $R = \text{Eu, Gd}$ の系においては、 $\delta = 0.38$ 近傍の狭い組成域において室温で $3a \times 3a$ の超構造相 (332 相) が安定であることが分かった。さらに両系ともに 360-390 K で 332 相から $1a \times 2a$ の超構造相 (122 相) へ構造相転移した。また、この構造相転移と同時にスピン状態転移が起こることがわかった。一方、 $R = \text{Tb}$ の場合、より小さい δ 値で 332 相が安定化することを見出した。さらに δ 値の比較的大きい 332 相は昇温すると $R = \text{Eu, Gd}$ の場合と同様、122 相に相転移するのに対し、 δ 値の比較的小さい 332 相は非超構造相 (112 相) へ相転移することがわかった。また、332-122 相転移の場合はスピン状態転移が観測されるが、332-112 相転移の場合は明瞭なスピン状態転移が観測されないことがわかった。これらの構造相転移は酸素のサイト間移動を伴うものであり、332-122 相転移は秩序—秩序相転移であるのに対し、332-112 相転移は秩序—無秩序転移であるといえる。このような構造相転移の様式の違いにより、スピン状態転移が影響を受けることが示唆された。

また、 $R = \text{Pr, Nd}$ の化合物において、 $\delta \sim 0.75$ の単結晶試料を作製した。 $\delta \sim 0.75$ では $2a \times 2a$ の超構造を示すと報告されているが、電子顕微鏡により評価を行った結果、 $1a \times 2a$ の超構造の双晶により、平均構造では見かけ上 $2a \times 2a$ となっていることがわかった。この構造をもとに単結晶 X 線構造解析を行った結果、良好な解析結果を得た。

(5) 偏光顕微鏡と透過型電子顕微鏡により $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ の結晶学的ドメインの観察を行った。332 相は実際には $q_1 = (\sim 1/3, 0, 0)$ および $q_2 = (0, \sim 1/3, 0)$ の二つの変調波数ベクトルをもった incommensurate 構造であり、いわゆる nearly commensurate とみなされる。ここでの不整合性は超格子反射により結像した暗視野像中 (図 1) でも観察される

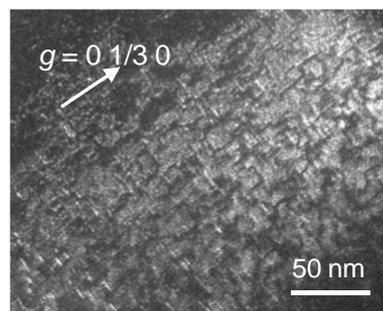


図 1 0 1/3 0 回折スポットで結像した暗視野像

discommensuration に関係していると考えられる。さらに、局所的には q_1 と q_2 が独立に発達し、 $1a \times 3a$ の超構造を形成して発達することがわかった。このことから、332相は本質的には multiple q state であることが示唆される。

また、高温 122 相の高分解能電子顕微鏡観察では、単一の双晶ドメインのなかで多くの反位相境界が観察された。この反位相境界は酸素と空孔の秩序配列によるもので、332-122 相転移が起こったときに形成されたものである。

偏光顕微鏡により 332-122 相転移を観察した。構造相転移点近傍で直線状のコントラストが観察された(図 2(b))。直線状コントラストは単純立方ペロブスカイトの格子配置での $\langle 110 \rangle$ 方向に沿っており、双晶構造によるものと判断した。

この双晶構造は 122 相の直方晶構造の a 軸と b 軸が双晶ドメイン間で交換するようなものであり、いわゆる強弾性体でよく見られる組織である。122 相で直線的なドメイン壁が形成されることからスピン状態転移により格子が変形し構造相転移が誘起されている可能性が示唆される。

上述のように 122 相の双晶構造は強弾性体のそれと類似のものだったため、応力の印加により双晶構造の変化が期待できると考えた。そこで、332-122 相転移の偏光顕微鏡観察を a 軸方向への一軸圧縮応力を印加した状態で行ったが、双晶構造に特段の変化は観察されなかった。圧縮応力の大きさが不十分であったことなどが考えられるため、段階的に応力を調整しながらの実験が今後必要である。

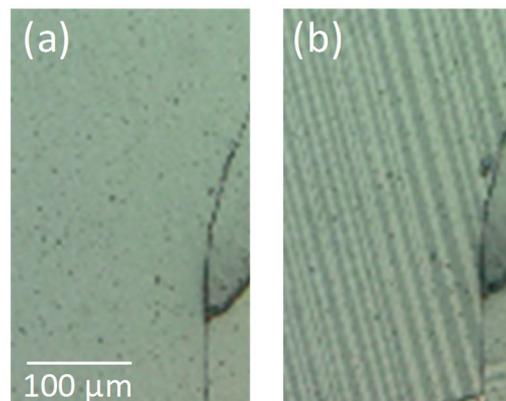


図 2 (a) 290 K と (b) 420 K での $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ の偏光顕微鏡写真

(6) $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ に対して光誘起構造相転移の可能性を検討した。レーザー光を用いた光照射実験で構造相転移を誘起するには至らなかったが、特徴的な原子変位を観測した。この変化を時間分解電子回折により評価を行い、光誘起での電子状態変化と構造の相関のダイナミクスについて解析を行った。

(7) その他関連研究として、 LaCoO_3 の電子顕微鏡観察用試料を作製した際、イオンビーム誘起の超構造が生成することを発見した。具体的には試料に Ar^+ イオンビームを照射すると、 $2\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 3a_p$ (a_p : 単純ペロブスカイトの単位格子) の超構造が生成した。これまでバルク体において、適当な還元処理をして酸素欠損を導入し、 $\text{La}_3\text{Co}_3\text{O}_8$ という組成にすることで $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 3a_p$ の超構造相が生成するとの報告があった[8]。 Ar^+ イオンビームの照射は真空中で行っていることから、本研究で得られた相も $\text{La}_3\text{Co}_3\text{O}_8$ と関連があるものと考えられたが、 a 軸に 2 倍の超構造については不明である。イオンビーム誘起相については高分解能走査透過電子顕微鏡 (STEM) 観察を行い、超構造の起因を調べた。 c 軸方向の超構造に関しては金属イオン間の間隔がペロブスカイトの基本格子の 3 倍の周期をもっていることから $\text{La}_3\text{Co}_3\text{O}_8$ と同様、酸素欠損が層状に規則配列した結果であると考えられた。 a 軸に 2 倍の超構造に関してはイオンの周期的な変位により生じていることが分かった。これは化学組成の変調ではなく、電荷整列などにより生じた Co-O の結合距離が変調していることを示唆している。

また、本研究で高度化を行った電子顕微鏡技術を用いて、 $5d$ 遷移金属層状ペロブスカイト酸化物について構造相転移の観測を行い、層状構造特有の金属-酸素八面体の回転モードによる構造相転移を見出した。

<参考文献>

- [1] たとえば J. B. Goodenough, J. Phys. Chem. Solids **6**, 287 (1958).
- [2] たとえば K. Asai *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 290 (1998).
- [3] S. Tsubouchi *et al.*, Phys. Rev. B **66**, 052418 (2002).
- [4] S. Stolen *et al.*, Phys. Rev. B **55**, 14103 (1997).
- [5] T. Asaka *et al.*, Phys. Rev. Lett. **110**, 125502 (2013).
- [6] N. Ishizawa *et al.*, Chem. Mater. **26** (2014) 6503.
- [7] G. Maris *et al.*, Phys. Rev. B **67**, 224423 (2003).
- [8] O. H. Hansteen *et al.*, J. Mater. Chem. **8**, 2081(1998).

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 4 件)

- (1) Daisuke Urushihara, Toru Asaka, Koichiro Fukuda, and Hiroya Sakurai, Ordinary and extraordinary structural phase transitions in the perovskite-related layered compound $\text{Sr}_3\text{W}_2\text{O}_9$. Physical Review B, vol.99 (2019) pp.94104. (DOI: 10.1103/PhysRevB.99.094104) 査読あり

(2) Daisuke Urushihara, Toru Asaka, Koichiro Fukuda, and Hiroya Sakurai, High-pressure synthesis and crystal structure of the strontium tungstate $\text{Sr}_3\text{W}_2\text{O}_9$. Acta Crystallographica C, vol.74 (2018) pp.120. (DOI: 10.1107/S2053229617017879) 査読あり

(3) Daisuke Urushihara, Toru Asaka, Koichiro Fukuda, and Hiroya Sakurai, Discovery of the high-pressure phase of $\text{Ba}_3\text{W}_2\text{O}_9$ and determination of its crystal structure. Inorganic Chemistry, vol.56 (2017) pp.13007. (DOI: 0.1021/acs.inorgchem.7b01755) 査読あり

〔学会発表〕(計 24 件)

(1) 浅香透, 阿部伸行, 有馬孝尚 他 5 名, 二重ペロブスカイトコバルト酸化物 $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($R = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) の結晶学的ドメイン構造とスピン状態転移, 日本物理学会 2018 年秋季大会, 2018 年.

(2) T. Asaka, Observation of lattice modulations related to magnetic ordering and spin state in the cross-correlated materials, International Symposium on Microscopy & Microanalysis of Materials (ISMMM) 2018, 2018 年.

(3) 駒淵舞, 浅香透, 阿部伸行, 有馬孝尚 他 2 名, Ar^+ イオンビーム照射による LaCoO_3 の構造変化, 第 28 回日本 MRS 年次大会, 2018 年.

(4) N. Keio, T. Asaka, N. Abe, T. Arima, Y. Okimoto, S. Koshihara 他 8 名, Structural dynamics of $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.38}$ by ultrafast time resolved electron diffraction, Current trends in Optical and X-Ray metrologies of key enabling nanomaterials/devices for the Ubiquitous Society, renewable energy and health (OptoX NANO), 2017 年.

(5) 羽田真毅, 浅香透, 阿部伸行, 有馬孝尚, 沖本洋一, 腰原伸也 他 8 名, 時間分解電子線回折法を用いた $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.38}$ の構造ダイナミクス計測, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 2017 年.

(6) T. Asaka, N. Abe, T. Arima 他 3 名, Structural Phase Transition Accompanied with Spin-state Transition in the Double Perovskite Cobaltates, International Union of Materials Research Societies-The 15th International Conference on Advanced Materials 2017, 2017 年.

(7) 浅香透, 阿部伸行, 有馬孝尚 他 4 名, 二重ペロブスカイトコバルト酸化物の変調構造と構造相転移, 第 73 回日本顕微鏡学会学術講演会, 2017 年.

〔図書〕(計 1 件)

(1) 浅香透, 漆原大典 (株式会社テクノプラザ) 「セラミックデータブック 2018/19」 (2018) pp.83-86 (共著)

〔その他〕

研究室ホームページ: <http://crystals.web.nitech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名: 阿部 伸行

ローマ字氏名: (ABE, Nobuyuki)

所属研究機関名: 東京大学

部局名: 大学院新領域創成科学研究科

職名: 助教

研究者番号 (8 桁): 70582005

(2) 研究協力者

研究協力者氏名: 有馬 孝尚

ローマ字氏名: (ARIMA, Taka-hisa)

研究協力者氏名: 腰原 伸也

ローマ字氏名: (KOSHIHARA, Shinya)

研究協力者氏名: 沖本 洋一

ローマ字氏名: (OKIMOTO, Yoichi)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。