

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 23 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24740233

研究課題名(和文)本質的不均一状態の理解と制御による外場応答に関する研究

研究課題名(英文) Research on external perturbations by understanding and controlling of intrinsic inhomogeneity

研究代表者

高見 剛 (Takami, Tsuyoshi)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：40402549

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円、(間接経費) 840,000円

研究成果の概要(和文)：異なる性質を持つ電子の自己組織化により形成される本質的不均一状態を理解し、この状態の制御による外場応答との結合を目指した研究を推進してきた。(a)電子物性を担う伝導面の決定においては、紫外光電子分光(UPS)測定までは至らなかったが、抵抗率の異方性からCoO₂面が伝導面であることが示唆された。(b)本質的不均一状態の正体・起源の解明について⁵⁹Co核種のNMR法により、Coの局所磁性に関する情報が直接得た結果、本質的な不均一状態の形成が示唆された。(c)本質的不均一状態の制御については、原子の自己組織化を利用した有機・無機複合材料の創製に成功し、これが1次元2量体構造を有することがわかった。

研究成果の概要(英文)：Aim of this research is to understand intrinsic inhomogeneity originates from self-organization of electrons or atoms and to combine this state with external perturbations. (a) Unfortunately, ultraviolet photoemission spectroscopy (UPS) measurements have not been completed, but the synthesis method is established by improving the heating process. Anisotropic electrical resistivity indicates that the CoO₂ layer governs the physical properties. Anisotropic electrical resistivity indicates that CoO₂ layer is a conducting layer. (b) ⁵⁹Co nuclear magnetic resonance (NMR) has been conducted to address the second issue. NMR results mean the existence of different electronic states originate from Co, which implies formation of intrinsic inhomogeneity. (c) As for the third topic, new organic-inorganic material is successfully synthesized via self-organization of atoms, which has a one-dimensional dimer structure.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：強相関系

1. 研究開始当初の背景

コバルト酸化物において大きな熱電能(S)が発見されて以来、申請者は(a)「電子間の相互作用の強い極限から出発する(局在モデル)」、(b)「バンド描像に電子相関を取り込む(遍歴モデル)」の対立する両面から研究を行ってきた。その結果、キャリア量の少ない領域では描像(a)、すなわち合成スピン・軌道角運動量に關与した自由度が現実の系をよく記述し、さらにキャリア量の多い $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ではフェルミ準位(E_F)近傍の遍歴性の強い電子と E_F よりも高結合エネルギー側の局在性が強い電子が共存・競合していることがわかった。すなわち、結晶学的に等価なコバルトサイトからなるにもかかわらず、性質の異なる電子が共存・競合していることがわかった。さらに、高温超伝導や巨大磁気抵抗においても、このような本質的不均一の問題が指摘されているが、この状態そのものおよびこの状態の外場に対する応答の仕組みの解明には至っていない。

申請者は新規コバルト酸化物の創製に取り組む過程において、 $\text{Sr}_4\text{Co}_2\text{O}_6\text{CO}_3$ で表わされる新物質の単結晶試料の合成に初めて成功した。この物質は、Ruddlesden-Popper シリーズ $\text{Sr}_{n+1}\text{Co}_n\text{O}_{3n+1}$ の $n = 3$ である $\text{Sr}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の欠損型構造である。具体的には、Co が 1/3 欠損し、O の一部が C で部分置換された組成である。図 1 に示す結晶構造からわかるように、4 層から成る層状コバルト酸化物であることがわかる。面内の電気抵抗率

(ρ_{ab})が 80 K 以下でほとんど温度依存性を示さない特異な伝導を示した。この振る舞いは、150 K 以下で金属相と半導体相が共存しており、さらにこれらが電場に対して parallel に応答するモデル $\rho = 1/\{(\rho_0 + \alpha T)^{-1} + \rho_s[\exp(E_s/k_B T) + 1]\}$ で定量的に説明できた。この物質が良質な単結晶試料であることを考慮すると本質的不均一状態が形成され、かつ金属相と半導体相がともに外場に応答しているとみなせる非従来型の伝導である。申請者は、この本質的不均一の理解と制御により、さらなる外場との結合が可能となり、機能性材料として適した条件に電子物性を制御することが可

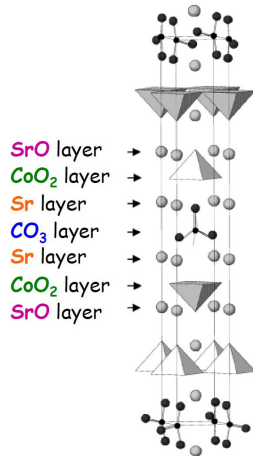


図 1 $\text{Sr}_4\text{Co}_2\text{O}_6\text{CO}_3$ の結晶構造。

能になるとの信念を持つに至った。

2. 研究の目的

(1)伝導面の決定

本質的不均一状態と外場応答を結合させるためには、伝導を担う部分の決定が必要不可欠である。この問題に対して、紫外光電子分光法(UPS)により、伝導を担うフェルミ準位近傍 $4k_B T$ 程度の領域の状態密度を調べる。さらに、単結晶の利点を生かし、電子物性の異方性の測定も伝導面の決定には有益である。

(2)本質的不均一状態の正体・起源の解明

金属相と半導体相がどのような電子状態になっているのかを解明する。巨視的手法も重要であるが、これらは系全体の平均した情報を与えるため、微視的プローブである

ミュオンスピン回転・緩和(μ^+SR)法

(-1)微小磁場の検知、最近接の数格子の情報→各相における局所磁性

(-2)ミュオンがスピン偏極しており零磁場測定が可能→基底状態における価数・スピン状態

核磁気共鳴(NMR)法

特定の核種の局所磁性→Coイオンの電荷・スピン・軌道の情報

の特徴を利用して、各相におけるコバルトイオンの価数とスピン状態について決着する。また、本質的不均一状態が形成される起源については、巨視的プローブからは Co^{3+} は Low Spin(LS)状態を保持し、 Co^{2+} が温度の増加とともにLS状態から High Spin状態へのスピン転移する可能性が示唆された。このスピン転移の存在やいずれの相で起こるのか、あるいは両相で起こるのかについて、微視的プローブによる結果も合わせて統一的結論を導く。

(3)本質的不均一状態の制御

本質的不均一状態を理解した上で、この状態を電場、温度勾配、磁場、圧力等の外場のもとで制御する。特に、熱電特性や放電容量特性を機能性材料として適した条件に制御することを目指す。本研究で主に扱う系は、金属相と半導体相が共存・競合するだけでなく、これらが外場に応答する。強調すべき点は、従来はいずれかの相のみが応答していたが、今回は parallel であるため、お互いの性質を外場応答に反映させ、かつその程度も制御できると考えられる。また、対象を電子から原子へと拡張し、原子の自己組織化を用いた新物質の合成にも取り組む。

3. 研究の方法

(1)伝導面の決定

系統的な研究を行うためには、組成を連続的に変化させた良質な単結晶試料が必要であり、フラックス法を用いて一連の単結晶試料の育成を行う。X線回折測定により、相の

同定を行う。Rietveld 解析により、原子位置やボンド長を含む結晶構造を精密に決定する。単結晶試料の表面の微形態観測のため、走査型電子顕微鏡を用いた測定を行う。フラックス法を用いて単結晶育成を行うため、組成が化学量論比と異なる可能性がある。そのため、CHN(carbon, hydrogen, and nitrogen)元素分析と EDS 測定 (Energy Dispersive Spectroscopy)を行う。酸素量に関しては、ヨードメトリーを用いた酸化還元滴定実験により化学的に決定する。

電子の状態密度に関する知見を紫外光電子分光法(UPS)により得る。特に、伝導を担うフェルミ準位近傍の $4k_B T$ 程度の情報が必要である。光電子放出断面積の光子エネルギー依存性からSr, Co, O, Cの部分状態密度を決定し、伝導を担う元素や層を特定する。ここで、申請者は光電子分光測定の経験を有すること補足する有益である。本物質は2次元構造であり、この異方性が電子物性に反映される可能性があるため、これらの測定も伝導部分の決定には有益である。

(2)本質的不均一状態の正体・起源の解明

磁化測定、比熱測定、XPS 測定により、巨視的な知見を得る。磁化測定においてキュリー・ワイス則を用いて有効ボーア磁子から妥当なコバルトイオンの価数とスピン状態を決定する。比熱測定により、相転移の有無、電子比熱係数から金属相の有無、格子比熱から格子系への影響を議論する。

さらに、これまで習得してきたミュオンスピン回転・緩和(μ^+SR)法と核磁気共鳴(NMR)法により、スピンダイナミクスも含めた微視的知見を得て、これらの統一的解釈に取り組む。零磁場 μ^+SR 法により磁気秩序の有無を調べ、弱横磁場 μ^+SR 法により特定の相の体積分率を求めることができる。また、ナイトシフトの測定により、スピンや軌道に関する情報を得る。一方、 ^{59}Co 核種のNMR法により、Coの局所磁性に関する情報が直接得られる。具体的には、NMR周波数スペクトルと核スピン-格子緩和率(T_1)の温度依存性を測定し、各温度での軌道の情報とスピンが関係する磁気相関の発達の振る舞いを議論する。スピン転移に関してはナイトシフト、非対称パラメータ η 、四重極周波数 ν_Q の温度依存性を詳細に調べる。また、共鳴周波数の磁場依存性を測定することにより、磁気相互作用の種類を特定するとともに内部磁場の大きさと方向を決める。

(3)本質的不均一状態の制御

輸送特性として電流 J 、熱流 U の絡む物理量を測定する。係数 K_n をテンソル量として、
$$J = e^2 K_0 \cdot E + \{(-e)K_1/T\} (-\nabla T) \cdot \dots (1)$$
$$U = (-e)K_1 \cdot E + (K_2/T) \cdot (-\nabla T) \cdot \dots (2)$$
と書ける。例えば、(1)式で $J = 0$ に対応する熱電能は基礎物理としてのみならず、熱電性能

を決定する因子としても重要である。他にも電気抵抗率、熱伝導率を測定する。単結晶での異方性も含めた輸送特性の測定が可能であるのは、数mm程度の大きさの結晶が得られたことが最大の要因である。このような輸送特性の精密測定と物理的解釈は私の専門の核をなす部分であり、本研究の生命線である。これらの輸送特性の測定により、エネルギー的に近い準位にある複数の異なる性質を持つ電子が1)個別の、2)複合した、3)全く別の外場応答を示すのか、外場の種類依存性についても結論を導き出せる。また、これらを磁場、圧力下でも測定し、結晶構造を大きく変化させることなく、電子状態を変化させた場合の応答も調べる。さらに、本質的不均一の駆動力として考えられている自己組織化は電子のみならず原子をも対象とし得る。このことに着目し、新規物質の合成に取り組む。特に、水素結合や分子間力が有効に働く有機物を出発原料として混合し、有機・無機複合物質を合成するという特徴がある。

4. 研究成果

(1)伝導面の決定

試料合成の熱処理過程を改善することにより、良質な試料の育成条件の確立できた。特に保持時間と温度の確立に時間を要し、電子物性を担う伝導面の決定において予定した紫外光電子分光(UPS)法までは至らなかった。既に単結晶試料の清浄表面が得られているため、今後測定を行っていく予定である。面間の電気抵抗率は面内に比べて1桁程度大きな値を示した。このことから伝導面は面内に平行に並んだ CoO_2 面であることが示唆される。

(2)本質的不均一状態の正体・起源の解明

巨視的プローブとしてSQUID磁束計、微視的なプローブとしてNMRを用いた測定を行い、これらの統一的解釈に取り組んだ。磁化に関しては、結晶構造の2次元性を反映して異方性が観測された。両相の共存に対応して、磁化率の温度依存性にも変化が観測された。本質的不均一状態の形成はCoのスピン状態の変化によもたらされると示唆された。また、 ^{59}Co 核種のNMR法により、Coの局所磁性に関する情報が直接得た。その結果、結晶学的には1つのコバルトサイトからなるにもかかわらず、複数の成分からなるNMRスペクトルが観測された。これは電子状態の異なるコバルトが存在することを意味し、本質的不均一状態の形成が示唆された。

(3)本質的不均一状態の制御

磁場中(10 kOe)で電気抵抗を測定し、両相の外場への応答の仕方を調べた。その結果、金属相と半導体相が共存する低温においては、両相ともに磁場印加中で伝導機構は劇的には

変化しないことがわかった。面内抵抗は5 Kにおいて磁気抵抗効果を示し、70%程度の負の磁気抵抗が観測された。

原子の自己組織化を利用した有機・無機複合材料の創製に成功し、これが1次元2量体構造を有することがわかった。この物質中に1次元のナノ空間が存在し、この部分に気体を吸蔵できるとの着想のもと水素吸蔵の測定も行った。その結果、室温において既存の金属有機構造体の値を凌ぐ良い水素吸蔵特性が得られた。このように、自己組織化は電子のみならず原子についても有効で、新物質の創製にも展開できることがわかった。

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2件)

T. Takami, J.-G. Cheng, and J. B. Goodenough

Magnetic and transport properties of layered $\text{Li}_x\text{Co}_{0.5}\text{RhO}_3$

Appl. Phys. Lett., 査読有

Vol. **101**, 2012, pp.102409-1-3

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4751337>

J. Sugiyama, Y. Ikedo, H. Nozaki, K. Mukai, E. J. Ansaldo, J. H. Brewer, K. H. Chow, T. Takami, and H. Ikuta

Spin state transitions in RECoO_3 investigated by $\mu^+\text{SR}$

Physics Procedia, 査読有

Vol. **30**, 2012, pp.182-185

<http://dx.doi.org/10.1016/j.phpro.2012.04.068>

[学会発表](計8件)

2014年3月17日-20日 応用物理学会
青山学院大学 相模原キャンパス

$\text{Li}_x\text{Co}_{0.5}\text{RhO}_3$ におけるスピンポーラロン

高見 剛, J.-G. Cheng, and J. B.

Goodenough

2013年11月5日-8日 26th

International Microprocesses and
Nanotechnology Conference (MNC
2013)

Hokkaido, Japan

Nanosize Effect on the Thermoelectric
Properties

T. Takami, J.-G. Cheng, J.-S. Zhou,
and J. B. Goodenough

③ 2013年9月25日-28日 日本物理学会 徳島大学 常三島キャンパス [26aPS-76]

$\text{Li}_x\text{Co}_{0.5}\text{RhO}_3$ における1次元可変領域ホッ

ピング伝導と反強磁性

高見 剛, J.-G. Cheng, and J. B.

Goodenough

2013年6月24日-28日 Collaborative
Conference on Materials Research

Jeju Island, South Korea 招待講演

Peculiar physical properties observed
in functional cobalt oxides

T. Takami

2012年11月20日 ネイチャー・インダスト

リー・アワード 大阪科学技術センター

[B1]

自己組織化現象を用いた機能性材料の創
製

高見 剛

⑥ 2012年8月26日-31日 XXIst
International Symposium on the
Jahn-Teller Effect

University of Tsukuba, Japan 招待講演

Correlation between the Jahn-Teller
effect and the spin state in
thermoelectric cobalt oxides

T. Takami, H. Ikuta, and J. B.

Goodenough

⑦ 2012年8月13日-16日 2012 Scientific
Research Publishing Workshop C2C
conference

Shanghai, China 招待講演

Nanostructure effect on the
thermoelectric properties and peculiar
physical properties observed in
functional Co oxides

T. Takami

2012年9月18日-21日 日本物理学会
横浜国立大学 [19pFE-5]

$\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ および $\text{Ba}_{1.9}\text{A}_{0.1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ (A =
La or Na)のスピン転移と磁性

高見 剛, 齊木 俊介, J.-G. Cheng, J.-S.

Zhou, and J. B. Goodenough

[図書](計 件)

[産業財産権]

出願状況(計 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 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
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

高見 剛 (TAKAMI, Tsuyoshi)
大阪大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：40402549

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：