

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25400365

研究課題名(和文) スピン状態の自由度をもった遷移金属無機化合物の構造相転移と交差相関物性

研究課題名(英文) Structural phase transitions and cross-correlated properties in transition metal compounds with spin states degree of freedom

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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：スピン状態は磁性イオンにおけるスピン量子数 S で表現されるが、それは各イオンに局在した電子の軌道状態を反映している。物質の中には温度、圧力、光などでスピン状態が変化するものがあり、その現象をスピン状態転移という。今回我々はスピン状態転移を示すコバルト酸化物に着目し、その結晶構造と物性の関係を調べた。対象としたコバルト酸化物ではスピン状態転移が起きると同時に、酸素イオンの原子サイト間の移動を伴う大きな結晶構造の変化が観測された。

研究成果の概要(英文)：Spin states are represented as spin quantum numbers S , which are reflected by orbital states of localized electrons on each magnetic ion. There are materials in which the spin state changes with changing temperature, pressure and light, etc. Such phenomena are called a spin state transition. We investigated relationship between a crystal structure and physical properties in cobalt oxides with an ordered double perovskite structure. We observed a structural change accompanied with an intersite hopping of oxygen ions concomitantly with the spin state transition.

研究分野：構造物性

キーワード：強相関系 スピン状態転移 構造相転移

1. 研究開始当初の背景

近年、巨大磁気抵抗効果やマルチフェロイックスなど、自明でない外場刺激—応答（たとえば磁場—電気分極など）の関係を示す系が交差相関物性科学という分野を形成して盛んに研究がなされている。交差相関物性を示す系において、小さな刺激に対して巨大な応答を得るためには電荷、スピン、軌道といった電子の持つ自由度と格子の自由度の相関を強くすることが有効だということが明らかになってきている。

最近、我々は二重ペロブスカイトコバルト酸化物 ($\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$) (図1) において常磁性状態での高温 ($\sim 390\text{ K}$) で構造相転移を見出した。この構造相転移には Co^{3+} イオンのスピン状態の自由度 (高スピン—中間スピン—低スピンの各状態) が関与していることが示唆された。さらに、その相転移点近傍では比較的弱い磁場 ($B < 1\text{ T}$) により構造変化 (整合—非整合転移) が引き起こされることが分かった。通常、磁場印加による構造変化は系に生じた磁気秩序やスピン密度波の変化を介して起こるが、今回発見した磁場誘起構造転移は磁気無秩序状態 (常磁性状態) で起こり、興味深い。これは低温であることが多い磁気秩序転移温度まで試料を冷やさずに磁場誘起構造転移を起こさせることが可能であることを意味する。また、この磁場効果が弱磁場で起こるのには、上記のスピン状態の自由度と自発的に生じた微細組織構造が関係していることが示唆され、新たな巨大応答物性のメカニズムを提案できる発見である。

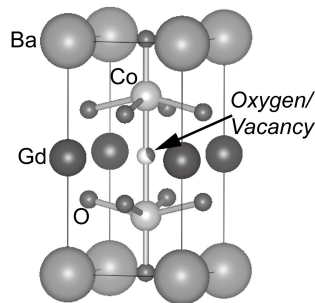


図1 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ の結晶構造

この構造相転移は二重ペロブスカイトコバルト酸化物における酸素と空孔の秩序配列の劇的な変化 (3×3 超構造 1×2 超構造) (図2) によるものであるが、同時にスピン状態転移 (低スピン—高スピン (あるいは中間スピン) 転移) が起こることが単結晶 X 線構造解析から示唆されている。このことから構造相転移と同時に電気、磁気物性も変化することが予想される。また、磁場印加により現れる非整合相は低温 3×3 超構造相中に高温 1×2 超構造相が発達することによるものであることが透過型電子顕微鏡観察結果から分かっている。関連して、外場印加に対するスピン状態の変化を通して磁気抵抗効果や圧力による電気、磁気物性変化、光—構造物性などの交差相関物性が現れることが考

えられる。これは、室温以上で作動する新しいデバイスの可能性に繋がる。

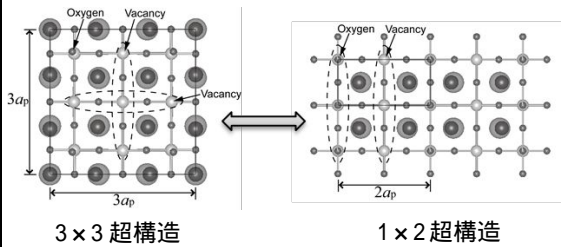


図2 熱・磁場誘起構造相転移

2. 研究の目的

このように、我々は興味深い交差相関物性を見出したが、その起因については未だ不明な点が多い。そこで、二重ペロブスカイトコバルト酸化物の構造相転移の起因を明らかにし、光—構造など他の交差相関物性を調査すること、また、関連する新奇交差相関物性の開拓および物性発現物質の探索が必要と考えた。本研究では、局所・平均構造解析に基づき、スピン状態の自由度を基本とした新奇交差相関物性の理解および開拓を目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、(研究1) 二重ペロブスカイトコバルト酸化物における酸素 / 空孔秩序の秩序—秩序転移およびそれに対する磁場効果の起因を明らかにする、(研究2) 磁場—結晶構造交差相関を基盤とした新奇交差相関物性の開拓と物質探索、の二つのサブテーマを研究実施した。研究1では、 $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ における R と δ を変化させた試料の合成と X 線回折法による平均構造評価および高分解能電子顕微鏡法による局所構造観察を行った。さらに $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ における 3×3 超構造相の電氣的、磁氣的物性の評価を行い、構造との関連を見出した。研究2については、 $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ の構造と電気物性に対する圧力効果と光誘起相転移を中心に新奇交差相関物性の開拓を行った。そのため、まずは偏光顕微鏡と透過型電子顕微鏡により、構造のドメインの評価を詳細に行った。また、コバルト化合物以外でスピン状態の自由度をもった系での交差相関物性発現物質としては鉄化合物を中心に探索を行った。

4. 研究成果

(研究1)

ダブルペロブスカイトコバルト酸化物 ($\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$) において、 R サイトを $R = \text{Eu, Gd, Tb}$ と変化させた多結晶試料を合成した。熱処理条件を調整することで、過剰酸素量 δ を制御し、室温で $\sim 3a \times \sim 3a$ の擬整合変調構造をもつ結晶相 (前節まで 3×3 超構造相とした相。以下、332 相と記す) の単相試料の合成に、上記の R のすべてに対して成功した。ここで、本研究で対象としている 332 相につ

いてはこれまで R サイトが Gd より小さいイオン半径をもつ系についてのみ報告されていた。Gd より大きいイオン半径を有する Eu について、332 相の合成に成功したのは本研究が初めてである。

得られた多結晶試料に対して、高温電子回折実験および高温粉末 X 線回折実験を行い、構造相転移の確認を行った。全ての試料が高温で 332 相から $1a \times 2a$ 超構造相（以下、122 相とする）へ相転移することを見出した。なお、転移温度と R サイトのイオン半径が小さくなるについて、転移温度は上昇するようにもみえたが、その関係は明確ではない。

回折実験を行った多結晶試料について、構造相転移点近傍での磁化率の測定した結果、いずれの R の試料についても、スピン状態転移と考えられる磁化率の温度依存性（転移温度の上下で Co イオンの有効磁気モーメントの大きさが変化する）を確認した。その転移温度は $R = \text{Eu, Gd}$ では構造相転移点に極めて近いものの、 $R = \text{Tb}$ では構造相転移点より低い温度となることがわかった。得られたスピン状態転移点を組成（ R サイトのイオン半径）—温度平面上の結晶構造相図の上にプロットしたところ、磁気転移点と構造相転移点には相関があることを見出した。

多結晶試料について明確な構造相転移を示した $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ と $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ の単結晶試料の育成を行った。浮遊帯域溶融法による結晶育成において雰囲気調整することで、室温で 332 相を示す結晶の育成に成功した。得られた結晶試料に対して、高温電子回折実験を行った結果、多結晶試料と同様、構造相転移を確認した。また構造相転移点近傍で磁化率を測定したところ、スピン状態転移を確認した。

$R = \text{Gd}$ の単結晶試料に対して、単結晶 X 線回折による精密構造解析を行った。その結果、332 相と 122 相の間で、Co-O の結合長の変化の異方性など、構造変化の詳細に関する知見を得ることができた。また、下記に示す変調波数ベクトルの変化による非整合相の発達にはディスコメンシユレーションとして振る舞う 332 整合相における反位相境界の密度の変化が関係していることがわかった。さらにこの反位相境界については、高分解能走査透過電子顕微鏡観察（HR-STEM）により直接観察することに成功した。図 3 に HR-STEM 観察結果を示すが、酸素と空孔の秩序配列による 3 倍の超構造（整合構造）のドメイン間に反位相境界が存在することを示している。

また、 $R = \text{Eu}$ の単結晶試料について、高温電子回折および高温単結晶 X 線回折により、温度変化に対する変調波数ベクトルの変化を調べた。昇温によりおよそ 3 倍の擬整合相（332 相）から非整合相（非整合相）へ転移し、更なる昇温で整合相である 122 相へ相転移することが分かった。ここで、非整合相から 122 相への相転移は昇温と降温で温度ヒステリシスを示すことから、一次転移である。

構造相転移点近傍で電気抵抗率と磁化率を測定した結果、電気抵抗率の温度依存性が各転移点で変化することを見出した。また、磁化率については非整合相から整合 122 相への構造相転移点でのみ大きな変化を示した。比熱についても大きな変化が観測されるのは、非整合相から整合 122 相への相転移温度についてのみであった。

さらに、イオン半径が Eu より大きい $R = \text{Pr}$,

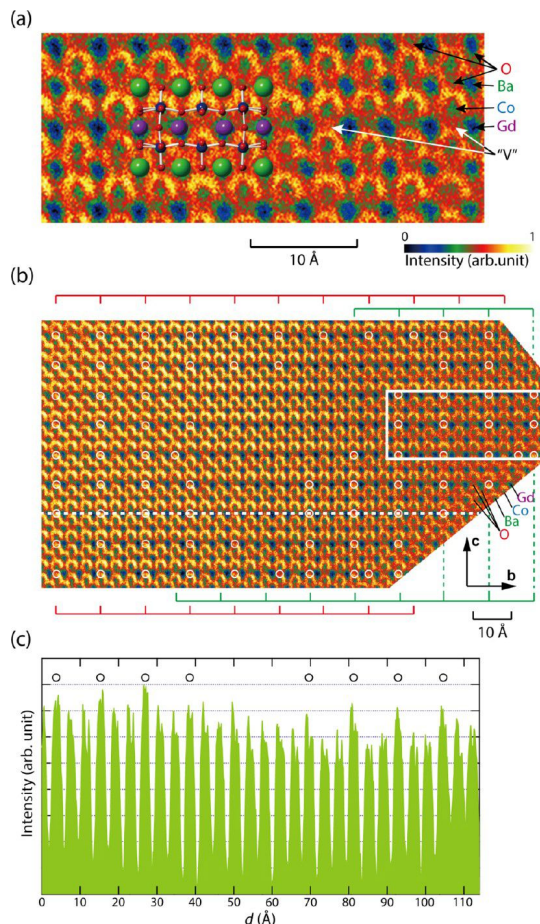


図 3 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.39}$ の高分解能走査透過電子顕微鏡像。(a)は(b)における白線で囲われた領域の拡大像。参照として重ねた 332 相の結晶構造モデル図より、全ての原子カラムが結像されていることが分かる。(b)での は欠損サイトを表す。(c)は(b)における点線上の強度プロファイルを表し、 は欠損サイトを示す。(b)および(c)より図中央付近に上下方向に走る反位相境界があることが分かる。

Nd, Sm についても単結晶の育成を行った。これまで、いずれも超構造を有しない母体物質（図 1 に示した 112 相）の単結晶育成に成功した。112 相に対して、ポストアニールを行い、過剰酸素量 δ を調整して、酸素と空孔が秩序配列することにより形成される 332 相の成長を試みた。 $R = \text{Sm}$ については 332 相の形成を確認したが、 $R = \text{Pr, Nd}$ については、現在、アニール条件を最適化中である。これらについて、332 相を得ることで結晶構造とスピン状態転移の関係をより明確にできると考えている。また、 $R = \text{Sm}$ については、これ

までに報告のない新しい超構造相を見出すことに成功し、現在解析を進めている。

これまで室温で安定な 332 相が得られた単結晶試料 ($R = \text{Sm, Gd, Eu, Tb}$) については単結晶 X 線構造解析を行ったが、構造解析が成功したものについて過剰酸素量 δ を評価した。過剰酸素量 δ は結晶構造から期待される理想値 ($\delta = 0.44$) よりいずれも小さく、 $\delta = 0.38$ 程度をとることが分かった。これは Co の 2 価と 3 価が 1:8 の整数比となる $\delta = 0.39$ に非常に近い値である。実際、構造解析の結果から bond valence sum 法により推定される Co イオンの電荷は 2 価と 3 価が 3 倍の超構造を形成した電荷整列状態にあるとの解析結果となる。これは過剰酸素量 δ が Co の電荷 (整列) により自発的に調整されうることを示唆している可能性があり興味深い。

(研究 2)

偏光顕微鏡および透過型電子顕微鏡によりマルチスケールでの結晶学的ドメインの観察を行った。まず、 $R = \text{Eu}$ 結晶に対して、偏光顕微鏡により正方晶である 332 相から直方晶 122 相への構造相転移を実空間観察することを試みた。332 相は昇温により 122 相への相転移する際、双晶構造が発生することが分かった。各双晶は $\sim 1 \mu\text{m}$ から数 $10 \mu\text{m}$ の幅をもち、直方晶相の (120) 面を双晶境界とする反射双晶 (あるいは回転双晶) であることが分かった。これは、正方直方構造相転移や異方性があまり大きくない系における結晶成長時によく見られる双晶であり、相転移時に酸素イオンの移動を伴う本系で同様な双晶が観測されることは興味深い。

酸素と空孔の秩序配列による超構造について 332、122 両相において、いずれも数 10 ~ 数 100 nm のドメインを形成するが、相転移時に発生する双晶構造については、この超構造ドメインは無関係に発達することが電子顕微鏡その場観察からわかった。

$R = \text{Eu}$ の 332 相について、圧力印加下で室温から昇温した際の構造相転移を偏光顕微鏡により観察した結果、122 相への相転移温度以上においても双晶構造が観察されなかった。この挙動については 122 相の脱双晶化が起きた以外に、相転移自体が抑制された可能性も考えられ、現在検討を行っている。

光誘起相転移についても評価を進めており、光照射により構造変化の兆候が観測されているが、未だ不明な点が多く、引き続き評価を行っている。

二重ペロブスカイトコバルト酸化物以外での交差相関物質の探索については、まずは同構造をもつ鉄酸化物に着目した。 $\text{GdBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ の多結晶試料を合成し、結晶構造の評価を行った。放射光 X 線を用いた粉末回折パターンからリートベルト法により構造と組成を評価したところ、得られた試料は酸素量 $\delta \sim 0$ であり、格子定数 b が単純ペロブスカイト構造の格子定数 a_p の 2 倍となった直方

晶構造をもつことがわかった。これは既に報告されている $\delta = 0$ 物質における反強磁性電荷整列相の構造と一致している。この試料について、電荷整列が融解する温度 (電荷整列転移温度) まで昇温し、X 線回折パターンを取得したところ、大きな格子定数の変化を確認した。現在、本系が構造相転移を示す系として、構造解析を進め、さらに交差相関物性の発現について調べている。この他に Co^{3+} と同様に d 軌道に 6 つの電子をもつ Fe^{2+} の化合物として、層状カルコゲナイド FePS_3 の構造物性評価を行った。本系は $\sim 120 \text{ K}$ 以下でイジング型反強磁性を示すことが知られているが、その際、際立った格子定数の変化が起こることが知られている。我々はその磁気構造と結晶構造の結合に着眼して研究を進め、構造相転移の有無をはじめ、いくつかの構造的な知見を得ることができた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

1. N. Ishizawa, T. Asaka, T. kudo, K. Fukuda, A. Yasuhara, N. Abe, and T. Arima, Structural Evolution of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\delta = 7/18$) at Elevated Temperatures, Chemistry of Materials 26, 6503-6517 (2014). (査読有) DOI: 10.1021/cm503132e

[学会発表] (計 15 件)

1. 松村知輝, 漆原大典, 鈴木達也, 浅香透, 福田功一郎, 小西伸弥, 田中勝久, 二重ペロブスカイト鉄酸化物の結晶構造と電気・磁気特性の相関, 日本セラミックス協会 2016 年年会, 2016.3.15, 早稲田大学 (東京).
2. 松村知輝, 漆原大典, 鈴木達也, 浅香透, 福田功一郎, 小西伸弥, 田中勝久, 二重ペロブスカイト鉄酸化物の結晶構造と電気・磁気物性, 平成 27 年度 日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会, 2015.12.12, 名古屋大学 (愛知・名古屋).
3. T. Suzuki, M. Okabe, T. Asaka, K. Fukuda, N. Ishizawa, N. Abe, and T. Arima, Observation of Structural Phase Transition in $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, 2nd International Symposium on Frontiers in Materials Science, 2016.11.20, 早稲田大学 (東京).
4. 浅香透, マルチフェロイックスとその関連物質の構造物性評価, 応用物理学会東海支部第 26 回基礎セミナー, 2015.8.3, 名古屋大学 (愛知・名古屋).
5. 鈴木達也, 岡部桃子, 浅香透, 福田功一郎, 石澤伸夫, 阿部伸行, 有馬孝尚, 二重ペロブスカイト $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.39}$ の構造相転移と結晶学的ドメイン観察, 日本顕微鏡学会第 71 回学術講演会, 2015.5.13, 国立京都国際会館 (京都・京都).
6. 鈴木達也, 岡部桃子, 浅香透, 福田功一郎, 石澤伸夫, 阿部伸行, 有馬孝尚, 二重ペロブスカイト $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($R = \text{Eu, Gd, Tb}$) の

構造相転移と電気・磁気物性, 日本物理学会第70回年次大会, 2015.3.20, 早稲田大学(東京).

7. 浅香透, 遷移金属酸化物における結晶構造の磁場応答—電子顕微鏡による実験—, 中部関西誘電体セミナー, 2014.7.26, 名古屋工業大学(愛知・名古屋).
8. 鈴木雄太郎, 岡部桃子, 浅香透, 阿部伸行, 有馬孝尚, 石澤伸夫, 福田功一郎, 二重ペロブスカイトコバルト酸化物 $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ の構造相転移と磁性, 日本セラミックス協会2014年年会, 2014.3.18, 慶応義塾大学(神奈川・横浜).
9. 浅香透, 阿部伸行, 工藤竜成, 福田功一郎, 木本浩司, 松井良夫, 石澤伸夫, 有馬孝尚, A サイト秩序型コバルトペロブスカイトの構造相転移と磁場誘起整合—非整合転移, 日本顕微鏡学会第70回学術講演会, 2013.5.20, ホテル阪急エキスポパーク(大阪・吹田).

6. 研究組織

(1)研究代表者

浅香 透 (ASAKA Toru)
名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 80525973

(2)研究分担者

阿部 伸行 (ABE Nobuyuki)
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・助教
研究者番号: 70582005

(3)連携研究者

石澤 伸夫 (ISHIZAWA Nobuo)
名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 90151365

(3)連携研究者

有馬 孝尚 (ARIMA Taka-hisa)
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授
研究者番号: 90232066