

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400321

研究課題名(和文) 2つの遷移金属を持つ酸化物の電子構造の系統性の探求

研究課題名(英文) Search for a systematic electronic structure in oxides with two transition metals

研究代表者

齋藤 智彦 (SAITOH, Tomohiko)

東京理科大学・理学部第一部応用物理学科・教授

研究者番号：30311129

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、2つの遷移金属(TM)を含む酸化物の電子構造を明らかにし、共通する電子構造の特徴を得ることを目的とした。その結果、銅デラフォサイトではTMの組み合わせにより銅の価数が変わることを、Co-Rh酸化物では電荷移動エネルギーと混成の違いでEF近傍の電子構造が理解できること、Co₂重ペロブスカイトではCo 2pスペクトルが高スピン状態の理論計算と合致すること、Mn酸化物ではMn 2pスペクトルが磁性を直接反映すること、Y(Pr)Co酸化物ではCoとの組み合わせにより特異的にY(Pr)の価数が変化しうること、等、2TMの組み合わせにより、様々な異常価数・異常物性が発現することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The objective of this research is to clarify the electronic structure of oxides with 2 transition metals (TM) and to extract the underlying features of their electronic structure. We have obtained the following results: (1) Cu valence can change according to the combination of Cu and TM in Cu delafossites, (2) The near-Fermi level electronic structure of Co-Rh oxides can be explained by the differences between their charge-transfer energies and hybridizations, (3) Co 2p spectrum of Co double perovskites can be explained by theoretical calculations assuming the high-spin state, (4) Mn 2p spectrum directly reflects the magnetism in the randomness-controlled Mn oxides, and (5) the combination of Y(Pr) and Co should yield the unusual valence deviation of Y(Pr) in Y(Pr)Co oxides. In conclusion, we demonstrated that what kind of 2 TM's are chosen in oxides and how they are connected are very important to understand valence anomaly and/or unusual physical properties in several 2 TM oxides.

研究分野：光電子分光

キーワード：遷移金属酸化物 電子構造 光電子分光 軟X線吸収分光 バンド計算 強相関電子系 電荷移動エネルギー 混成

1. 研究開始当初の背景

申請者らは、これまで行った Ti-Cr 系ペロブスカイト型酸化物、二重ペロブスカイト型酸化物、Ru-Mn 系ペロブスカイト型酸化物の電子構造研究[1]から、遷移金属サイトに2つの遷移金属を持つ $AB_{1-x}B'_xO_3$ 型のペロブスカイト型酸化物(以後2遷移金属酸化物)の電子構造(特に価数)が、(A) 整列, ランダムを問わず, 価電子帯全体の電子構造および遷移金属の価数が2つの遷移金属の d 状態の $O\ 2p$ バンドからの距離の差、即ち、電荷移動エネルギー Δ の差で決まること (B) 整列二重ペロブスカイトになった場合は、結晶構造の制約が Δ と物性に大きな影響を与える、という二つの点で統一的・系統的に理解できるだろう、という着想を得た。

これまで、個々の2遷移金属酸化物の研究自体は数多くなされてきているが、その殆どは Mn 酸化物や Cu 酸化物等の顕著な性質を示す物質群に Fe, Ni 等をドーブして磁性、電気伝導性の変化を議論するといったものである。従って各論の物性研究が多数存在する一方で、上記のような総合的視点からの研究はこれまで全く提案されていなかった。

2. 研究の目的

以上を踏まえて本研究は、様々な2遷移金属酸化物の詳細な電子構造を実験的に明らかにしてそれぞれの特異な物性の起源を明らかにすることと、その結果から、電子構造が統一的・系統的に理解できるか、を検証しつつ、共通する電子構造の特徴を抽出することにおいた。

3. 研究の方法

2 遷移金属酸化物の電子構造と物性の関連性を、実験室や放射光施設 (Photon Factory, HiSOR, SPring-8 等)における価電子帯・内殻光電子分光測定、軟 X 線吸収分光測定によって実験的に明らかにする。実験データの解析では、バンド構造計算とクラスターモデル計算も行い、理論面からも明らかにする。これらの結果から2遷移金属酸化物に共通の一般的特徴を導出する。研究対象は Ti-Mn 酸化物 $Sr_{1-x}La_xTi_{1-y}MnO_3$ 、ペロブスカイト型 Mn 酸化物 $(La,Sr,Ca)Mn_{1-y}Ga_yO_3$, $(La,Sr)Mn_{1-y}Nb(Ta)_yO_3$ 、(2重)ペロブスカイト型 Co 酸化物 A_2CoBO_6 ($A=Sr, Ba, B=Nb, Ta, Sb$), $LaCo_{1-x}Rh_xO_3$ 、Cu デラフォサイト ($CuMO_2, M=Cr, Mn, Fe, Co$) 等の、Ti から Cu までをカバーする広範な2遷移金属酸化物を対象とした。さらに、価数が変化する希土類混晶系 $Y_{1-x}Ce_xCoO_3$ 及び $Y_{1-x}Pr_xCoO_3$ も広く「2遷移金属酸化物」の範疇と見なし、対象とした。

4. 研究成果

(1) Cu デラフォサイト $CuMO_2$ ($M=Al, Cr, Mn, Fe$)

Cu デラフォサイトは、p 型透明酸化物半導体 ($M=Al$)、高熱電材料候補 ($M=Cr$)、マルチフェロイック物質 ($M=Fe$) 等の応用可能性を持つ物質群であるが、既に様々な研究が行われていたが、その電子構造については矛盾する報告がいくつかあり[2]、未解明であった。

そこで我々は、 $CuCr_{1-x}Mg_xO_2$ に及びそのホールドーブ系である $CuCr_{1-x}Mg_xO_2$ について、(硬 X 線)光電子分光・軟 X 線吸収分光・バンド計算による包括的な研究を実施した。その結果、Cr $3d$ 状態が価電子帯のトップに来ること、さらに形式価数 1 価である Cu から Cr に向かって、わずかに電荷移動があり、Cu の 2 価成分が存在すること、これが大きな電気伝導度に寄与していること、を明らかにした。さらに本系の角度分解光電子分光測定に成功し、高熱電能の起源と思われる「プリン型バンド」を観測した。また、この Cr 系の結果から、電荷移動する行き先の無い Al 系では Cu は純粹に 1 価であることを予測し、実際に測定を行ってこれを実証した。Mn 系、Fe 系でも同様の測定を行い、Cr 系と同様に Cu の 2 価状態が存在する証拠をつかんだ。

〔雑誌論文⑤、学会発表②⑥⑩⑪⑬〕

(2) Co-Rh 酸化物 $LaCo_{1-x}Rh_xO_3$

$LaCoO_3$ は、基底状態では非磁性の絶縁体だが温度上昇と共に常磁性を示す、スピנקロスオーバー物質として古くから知られている。近年、この物質の Co を Rh に置換した $LaCo_{1-x}Rh_xO_3$ は、 $LaRhO_3$ も非磁性絶縁体であるにも関わらず、 $x=0.2$ 付近から弱強磁性を示すことが明らかとなった[3]。これは Rh 置換によって Co の電子構造が強磁性方向に変化していることを示唆している。

そこで我々は、本系について、(硬 X 線)光電子分光・バンド計算による研究を実施した。その結果、Co $3d$ バンドと Rh $4d$ バンドのエネルギー位置を同定し、Co $3d$ バンドが Rh $4d$ バンドよりフェルミ準位に近いこと、さらに LDA+ U バンド計算を行った結果とも一致することを明らかにした。この結果は、(周期表において Rh が Co の真下にあるので)酸素から遷移金属への電荷移動エネルギーの大きさは Rh のほうが大きいと予想されることとは、一見逆の結果である。これに対して、我々は、混成前の $O\ 2p$ と遷移金属 d とのエネルギー差を考慮した、実効的な混成強度を考慮することで理解できる(即ち、1電子エネルギー的に理解できるのでバンド計算の結果とも一致する)という解釈を提案した。

〔学会発表〕

(3) Co 酸化物 A_2CoBO_6 と $LaCoO_3$

Co 酸化物 A_2CoBO_6 は 2 つの遷移金属が交互に並んだ 2 重ペロブスカイト型構造を持つ重要な 2 遷移金属酸化物であり、Co 酸化物中では例外的に高スピン状態を取る。この電子構造の理解は、通常低スピンを取る Co 酸化物の代表例である $LaCoO_3$ との比較が重要であるが、 $LaCoO_3$ はスピנקロスオーバー現象を示すため、精密な温度変化測定が不可欠である。

そこで我々は、 A_2CoBO_6 の硬 X 線光電子分光・バンド計算による研究を実施し、併せて、これまで成功例の無い、 $LaCoO_3$ の低温測定を試みた。その結果、 A_2CoBO_6 については (室温測定のため) 問題なく測定ができ、 $LaCoO_3$ については、予備的測定に成功した。

[学会発表]

(4) ペロブスカイト型 Mn 酸化物

ペロブスカイト型 Mn 酸化物の B サイトの Mn を別金属で置換した $(La, Sr, Ca)Mn_{1-y}Ga_yO_3$ と $(La, Sr)Mn_{1-y}Nb(Ta)_yO_3$ は、いずれもそのプロトタイプが超巨大磁気抵抗 (CMR) を示す Mn 酸化物 $(La, Sr)MnO_3$ (LSMO) である。LSMO は低温で強磁性金属となるが、A サイト B サイトの組成制御により、その転移点を制御できるため、その理解は応用上重要である。

そこで我々は、これらの系について、硬 X 線光電子分光による研究を実施した。Ga 系では、導電性を表す Mn 2p の肩構造の温度変化・Ga 濃度変化を測定した結果、肩構造の強度は、電気伝導度そのものよりも、強磁性転移温度で標準化した温度に比例することを見出した。Nb(Ta)系では、Nb や Ta が形式価数 5+ で置換されていること、そのスペクトルは、置換によるランダムネスの影響を受けて変化することを明らかにした。また、これらとの精密比較するために、純粋な LSMO の硬 X 線光電子分光測定も実施し、肩構造の組成変化・温度変化の総合的データを収集した。さらに、より大きな CMR を示す層状 Mn 酸化物も、比較のために測定した。

[雑誌論文、学会発表]

(5) 希土類混晶系 $Y_{1-x}Ce_xCoO_3$, $Y_{1-x}Pr_xCoO_3$

$YCoO_3$ 中の Co^{3+} は非磁性であり、Ce や Pr も通常価数は 3+ なので、上記の混晶系では Ce^{3+} や Pr^{3+} 以上の磁性は発現しないと考えられるが、実際にはより大きな磁性が発現する。この原因が、Ce や Pr の価数変化によるものか、Co の磁性状態が (3+ のまま) 変化したことによるのか、が明らかではなかった。

そこで我々は、これらの系について、(硬 X 線) 光電子分光・軟 X 線吸収分光による研究を実施した。その結果、Ce、Pr とともに 4+ 成分を含むことを明らかにした。但し Pr については、4+ 成分の証拠を確実につかんでいるものの、これが表面近傍に限られる可能性も残っており、今後の課題として残された。いずれの場合も、Pr (Ce) と Co という組み合わせが重要であるらしいという、強い示唆を得

た。

[雑誌論文]

参考文献

- [1] H. Iwasawa *et al.*, Phys. Rev. Lett. **96**, 067203 (2006); K. Horiba *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 245127 (2010).
[2] O. Scanlon *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 035101 (2009); H. Hiraga *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 041411(R) (2011); A. Maignan *et al.*, Solid State Commun. **149**, 962 (2009).
[3] S. Asai *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 104705 (2011).

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 9 件)

T. Yoshino, M. Okawa, T. Saitoh (9 番目), T. Katsufuji (14 番目), and T. Mizokawa (他 10 名): Unusual valence state and metal-insulator transition in $BaV_{10}O_{15}$ probed by hard x-ray photoemission spectroscopy, Phys. Rev. B **95**, 075151-1--5 (2017). (査読有)
DOI: 10.1103/PhysRevB.95.075151

Y. Kobayashi, M. Okawa (3 番目), T. Saitoh (12 番目), and K. Asai (他 9 名): Ce Core-Level Spectroscopy, and Magnetic and Electrical Transport Properties of Lightly Ce-Doped $YCoO_3$, J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 114704-1--8 (2016). (査読有)
DOI: 10.7566/JPSJ.85.114704

T. Yamamoto, M. Okawa (4 番目), T. Saitoh (15 番目), and S. Shin (他 12 名): Nonequilibrium electronic and phonon dynamics of $Cu_{0.17}Bi_2Se_3$ investigated by core-level and valence-band time-resolved photoemission spectroscopy, Phys. Rev. B **92**, 121106(R)-1--6 (2015). (査読有)
DOI: 10.1103/PhysRevB.92.121106

T. Hishida, Mario Okawa (7 番目), and T. Saitoh (8 番目) (他 5 名): Laboratory hard x-ray photoelectron spectroscopy on $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, Jpn. J. Appl. Phys. **54**, 083201-1--5 (2015). (査読有)
DOI: 10.7567/JJAP.54.083201

M. Okawa, T. Yokobori, and T. Saitoh (他 14 名): Cu-O-Cr hybridization effects on the electronic structure of a hole-doped delafossite oxide $CuCr_{1-x}Mg_xO_2$, JPS Conf. Proc. **3**, 017027-1--6 (2014). (査読有)
DOI: 10.7566/JSPSC.3.017027

T. Hishida, K. Ohbayashi, M. Okawa, and T. Saitoh: Electronic structure evolution of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_3$ across a metal-insulator transition by Nb doping, *JPS Conf. Proc.* **3**, 013022-1--6 (2014). (査読有)
DOI: 10.7566/JPSCP.3.013022

[学会発表](計36件)

内訳：国内学会一般講演 29件
国内学会招待講演 1件
国際学会一般講演 6件

下山諒太、大川万里生、齋藤智彦(7番目、他4名)、硬X線光電子分光による $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の電子状態、日本物理学会第72回年次大会(大阪大学豊中キャンパス(大阪府・豊中市))、2017年3月18日

高橋謙太、大川万里生、齋藤智彦(9番目、他6名)、銅系デラフォサイト型酸化物 CuMO_2 (M :3価金属)の直線偏光依存硬X線光電子分光、日本物理学会2016年秋季大会(金沢大学角間キャンパス(石川県・金沢市))、2016年9月15日)

高柳亮平、大川万里生(3番目)、齋藤智彦(7番目、他4名)、ペロプスカイト型 Co 酸化物のスピ状態と硬X線光電子分光スペクトルの関係、日本物理学会2016年秋季大会(金沢大学角間キャンパス(石川県・金沢市))、2016年9月15日)

岡村直哉、大川万里生、齋藤智彦(5番目、他2名)、角度分解光電子分光による層状 Mn 酸化物の電子構造と電子相の研究、日本物理学会2016年秋季大会(金沢大学角間キャンパス(石川県・金沢市))、2016年9月14日)

T. Hishida, M. Okawa (8番目), and T. Saitoh (9番目、他6名), Study on electrical conductivity of $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ by x-ray photoemission spectroscopy, *The 13th International Conference on Ceramic Processing Science* (Todai-ji Culture Center & Nara Kasugano International Forum, Nara, Japan, May 11)

加藤諒、大川万里生、齋藤智彦(8番目、他5名)他、 $\text{Cu}_{1+x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0, 0.05$)の電子構造、第29回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム(東京大学柏の葉キャンパス駅前サテライト・柏の葉カンファレンスセンター(三井ガーデンホテル柏の葉)・オークビレッジ柏の葉(千葉県・柏市))、2016年1月10日)

今井駿、大川万里生(6番目)、齋藤智彦(7番目、他4名)、角度分解光電子分光法による層状 Mn 酸化物の電子構造、第29回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム(東京大学柏の葉キャンパス駅前サテライト・柏の葉カンファレンスセンター(三井ガーデンホテル柏の葉)・オークビレッジ柏の葉(千葉県・柏市))、2016年1月10日)

漆山翔、大川万里生、齋藤智彦(7番目、他4名)、硬X線光電子分光法による $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_3$ の電子構造、第29回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム(東京大学柏の葉キャンパス駅前サテライト・柏の葉カンファレンスセンター(三井ガーデンホテル柏の葉)・オークビレッジ柏の葉(千葉県・柏市))、2016年1月10日)

N. Yoshizawa, M. Okawa (3番目), and T. Saitoh (12番目、他9名), Large energy-scale ARPES spectral modulation with temperature in a layered manganite, *The 12th International Workshop on Strong Correlations and Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy* (UPMC Couvent des Cordeliers, Paris, France, July 9, 2015)

⑩ R. Kato, M. Okawa (2番目), and T. Saitoh (5番目、他2名), Angle-resolved photoemission study of a thermoelectric and multiferroic delafossite CuCrO_2 , *The 12th International Workshop on Strong Correlations and Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy* (UPMC Couvent des Cordeliers, Paris, France, July 9, 2015)

加藤諒、大川万里生、齋藤智彦(8番目、他5名)、デラフォサイト型酸化物 CuMO_2 ($M=\text{Al, Cr, Fe}$)とクレドナライト方酸化物 CuMnO_2 の電子構造、日本物理学会第70回年次大会(早稲田大学早稲田キャンパス、(東京都・新宿区))2015年3月24日)

齋藤智彦、EUVレーザーを用いた時間分解角度分解光電子分光、日本物理学会第70回年次大会(早稲田大学早稲田キャンパス(東京都・新宿区))、2015年3月21日)

加藤諒、大川万里生、齋藤智彦(9番目、他6名)、デラフォサイト型酸化物 CuMO_2 ($M=\text{Cr, Fe, Al}$)の電子構造、日本物理学会2014年秋季大会(中部大学春日井キャンパス(愛知県・春日井市))、2014年

9月8日)

岡田陸、大川万里生(3番目)、齋藤智彦(14番目、他11名)、 $\text{LaCo}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ の電子構造：HX-PES とバンド計算の比較、日本物理学会2014年秋季大会(中部大学春日井キャンパス(愛知県・春日井市)、2014年9月7-10日)(9月7日講演)

[その他]

東京理科大学研究者情報データベース RIDAI
<https://www.tus.ac.jp/ridai/doc/jj/RIJA01.php>
東京理科大学理学部応用物理学科 齋藤研究室 Webpage
<http://www.rs.kagu.tus.ac.jp/~tsaitohg/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齋藤 智彦 (SAITOH, Tomohiko)
東京理科大学・理学部応用物理学科・教授
研究者番号：30311129

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

大川 万里生 (OKAWA, Mario)
東京理科大学・理学部応用物理学科・講師
研究者番号：50609302

(4) 研究協力者(大学院生)

長谷川 敦 (HASEGAWA, Atushi)
内藤 理恵 (NAITO, Rie)
横堀 匠 (YOKOBORI, Takumi)
小西 康太 (KONISHI, Kohta)
金子 拓哉 (KANEKO, Takuya)
高山 勇武 (TAKAYAMA, Isamu)
田路 智也 (TAJI, Tomoya)
岡田 陸 (OKADA, Riku)
小川 晃平 (OGAWA, Kohei)
関根 翔 (SEKINE, Sho)
田代 桂太郎 (TASHIRO, Keitaro)
今井 駿 (IMAI, Shun)
加藤 諒 (KATO, Ryo)
武井 翔平 (TAKEI, Shohei)
漆山 翔 (URUSHIYAMA, Sho)
岡村 直哉 (OKAMURA, Naoya)
下山 諒太 (SHIMOYAMA, Ryota)
高橋 謙太 (TAKAHASHI, Kenta)
高橋 裕也 (TAKAHASHI, Yuya)
高柳 亮平 (TAKAYANAGI, Ryohei)