

「元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出」
平成 22 年度採択研究代表者

H23 年度 実績報告

島川 祐一

京都大学・化学研究所・教授

異常原子価および特異配位構造を有する新物質の探索と新機能の探求

§ 1. 研究実施体制

(1) 「島川」グループ

- ① 研究代表者： 島川 祐一（京都大学・化学研究所、教授）
- ② 研究項目
 - ・ 高压合成による新物質の合成と特性評価
 - ・ エピタキシャル原子層積層による薄膜新物質作製
 - ・ 走査型透過電子顕微鏡観察による高分解能材料評価

(2) 「陰山」グループ

- ① 主たる共同研究者： 陰山 洋（京都大学・大学院工学研究科、教授）
- ② 研究項目
 - ・ ソフト合成法によるトポケミカルな構造変換
 - ・ 伝導性のある多孔性モリス酸化物の作製

(3) 「木村」グループ

- ① 研究代表者： 木村 滋（財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門、副主席
研究員）
- ② 研究項目
 - ・ 放射光による微細構造評価
 - ・ 放射光分光測定による電子状態解析

(4) 「小口」グループ

- ① 主たる共同研究者： 小口 多美夫（大阪大学・産業科学研究所、教授）
- ② 研究項目
 - ・ 第一原理計算による電子状態解析

§ 2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

「異常高原子価」と「特異配位構造」を示す物質として注目したのが、A サイト秩序型ペロブスカイト構造酸化物である。島川グループでは、高圧法を駆使して、幾つかの新しい化合物の合成に成功した。萌芽的な成果として得られていた電荷不均化を示す $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ から着想し、B サイトの Fe イオンの一部に+5 価の遷移金属イオンを導入した。特に、 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ や $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ では、A サイトが秩序化していない $\text{Ca}_2\text{FeTaO}_6$ や $\text{Ca}_2\text{FeNbO}_6$ が B サイトの Fe スピンの幾何学的な磁気フラストレーションを示すのに対して、A サイトの Cu イオンのスピンの相互作用によりフラストレーションが解消されて強磁性(フェリ磁性)を示すことを見出した。24 年度はこれらの材料について、フランス ILL 中性子実験施設での実験が採択されたので、磁気構造解析から特異な磁気特性についての解明を進める予定である。

A サイト秩序型ペロブスカイト構造酸化物の示す特異な機能特性の解明のため、木村グループによる分光スペクトル測定、及び、小口グループによる電子状態計算が行われ、分光スペクトルを電子状態計算から再現できるまでに至った。 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ が、X 線吸収・磁気円二色性(MCD)分光法および X 線光電子分光測定を実施し、異常高原子価数の Fe^{4+} イオンのスペクトルの測定に成功した。さらに、MCD 分光からは異常高原子価イオン Fe^{4+} が有限の大きさの軌道磁気モーメントをもつことを明らかにした(図 1 参照)。また、低温での電荷不均化($\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$)においては、 Cu^{2+} イオンのスピンの Fe^{3+} および Fe^{5+} のスピンの反強磁性的に磁気結合していることを明らかにした(原著論文 4)。このフェリ磁気構造は、小口グループによる第一原理計算により安定解であることが示され、MCD 分光スペクトルの実験結果をよく再現する結果を得た。24 年度は、類似化合物を含めて、できるだけ多くの物質について分光測定を実施し、異常原子価状態や特異配位構造のスペクトルの特徴を把握することに努める予定である。また、得られた結果については、第一原理計算との比較も行っていく。

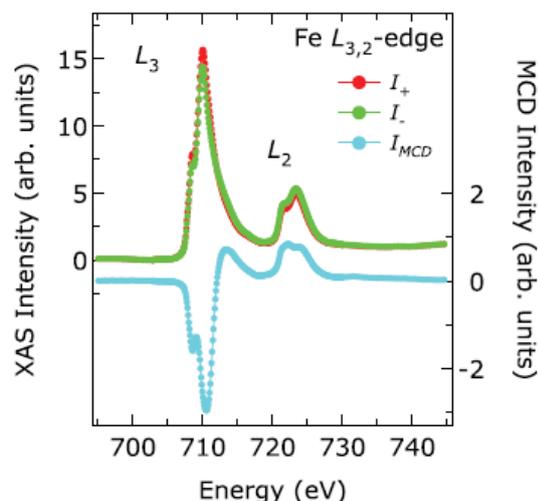


図 1 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ の X 線吸収、及び磁気円二色性(MCD)スペクトル

「原子価制御」と「配位構造制御」として島川グループが注力してきた課題が、エピタキシャル薄膜材料作製である。特に Fe 酸化物の低温還元注目して研究を行っていたが、人工超格子薄膜での還元過程について、まとまった成果を発表することができた(原著論文 2)。ブラウンミレライト構造 $\text{CaFeO}_{2.5}$ と SrTiO_3 人工超格子では、還元による酸素脱離が 2 次元平面内に制限されてい

る可能性が示された(図 2 参照)。これは人工超格子の組み合わせによって、酸素拡散、さらには酸素イオン伝導を制御できる可能性を示唆するものである。24 年度は、 SrTiO_3 が酸素イオン拡散のバリア層として実効的に効く膜厚を明らかにすると共に、イオン拡散のダイナミクスについて定量的な検討を行う。また、人工超格子と低温でのトポクティブな酸化・還元を組み合わせる手法は、新奇な界面を作り出せる手法としても注目している。24 年度は、このような特異な界面構造がイオン伝導に積極的に寄与する可能性について探る予定である。

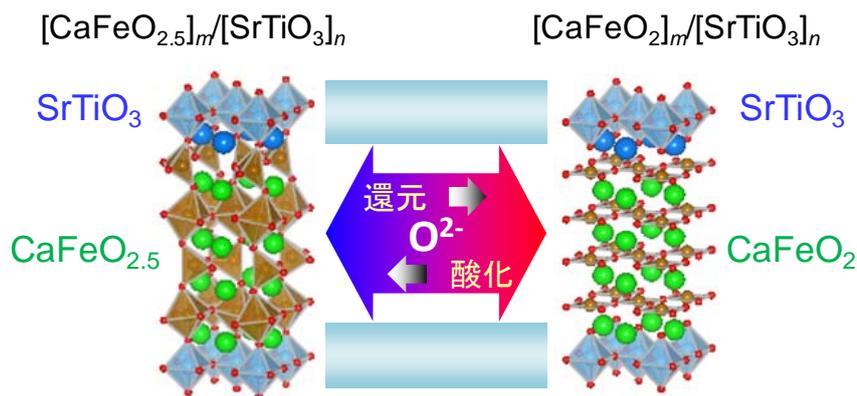


図 2 人工超格子薄膜での低温酸化・還元反応

「特異配位構造」の安定化による新しい機能特性発現を目指して、陰山グループでは低温合成法(ソフト合成)を駆使したトポケミカルな構造変換に着目している。平面 4 配位をもつ無限層構造 SrFeO_2 の Sr の一部を希土類元素(Ho, Sm, Nd)で置換すると、 FeO_2 層間の頂点位置に部分的に酸素イオンが入り構造が大きく変化することが、木村グループの放射光 X 線回折データの PDF 解析などから明らかとなった。これは、Ni や Cu を含む従来の無限層構造の化合物には見られなかったものであり、平面 4 配位の Fe が極めて強い共有結合性を持ちながら、柔軟性を兼ね備えていることを示している。陰山グループでは、 BaFeO_2 でも同様の結果を得ており、Fe の配位構造としての普遍的な性質であることを示している。24 年度は、この手法をさらに発展させ、異なる構造の化合物にも適用していく予定である。予備的な実験では、パイロクロア構造酸化物にトポケミカルな構造変換を施すことで、自動車排ガス触媒の $(\text{Ce}, \text{Zr})\text{O}_2$ で見出されているようなレドックス特性を観測することに成功している。

新しい機能特性を示す材料として、陰山グループでは、多孔性モリス酸化物に注目している。孔特性を精密に制御したマクロ多孔性酸化物モリス体としてはシリカやアルミナ、チタニアなどが知られているが、これらは全て絶縁体であり、電極材料などとして導電性酸化物モリス体の開発が望まれている。相分離法により得られた TiO_2 のマクロ多孔性モリス体に対して、金属 Zr を酸素ゲッターとした還元反応を行い、一連の酸素欠損型チタン酸化物 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n = 2, 3, 4, 6$) のマクロ多孔性モリス体をそれぞれ単相で作製することに成功した。 Ti_4O_7 の SEM 像からは、還元処理

後も TiO_2 前駆体と同様のマクロ孔形態が維持されていることが確認される(図 3 参照)。さらに、得られた一連の還元体は従来材料の約半分のバルク密度 (1.8 gcm^{-3}) で約 3 倍の空孔率 (60%) をもちながらも、従来材料と同等の低い室温バルク抵抗率 ($2 \times 10^{-2} \text{ } \Omega\text{cm}$) を有することがわかった。

小ログループが注目しているのは、マルチフェロ物質群であり、第一原理計算により電気磁気効果の電子論的機構の研究を進めて

きた。コバルト酸化物 $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ の電子状態計算を行い、スピン軌道相互作用および異方的 p-d 混成に起因する電気磁気効果の微視的機構を明らかにした。また、ランダウ理論による対称性の議論を行い、結晶の反転対称性が破れており磁気秩序のある場合にのみ極性をもつ場合には、このような電気磁気効果が生じることを解明した。同様の性質を示す物質を探索したところ、低温で電荷・軌道秩序を示すマグネタイト Fe_3O_4 が、同じ機構によって電気磁気効果を示すことが分かった。(原著論文 9、10)。

機能特性材料としては、安価で豊富な元素からなり、かつ「非鉛誘電体材料」として BaTiO_3 への注目が再び集まっている。島川グループでは、様々な基板を用いることで歪み制御した BaTiO_3 薄膜の成長を行い、さらに球面収差補正された原子分解能透過電子顕微鏡像を実空間解析することにより、精密な原子位置を決定し格子歪みを導出する手法を開発した。一方、小ログループでは、X 線吸収スペクトルにおける電気双極子遷移と電気四極子遷移の交差項の発現に関する理論を展開し、極性物質に対してその交差項の存在を示し、第一原理計算により強誘電体 BaTiO_3 の K 吸収端近傍で観測され得ることを明らかにした。

以上の成果を基に 24 年度は、島川及び陰山グループでは引き続き特異な合成手法を駆使した新物質開発研究を継続・発展させていく。特に、島川グループでは、23 年度に購入、立ち上げを行った高圧合成装置を本格的に稼働させることで研究を加速する。木村グループでは、23 年度に新しい時分割測定技術を立ち上げるためゲート機能付き CCD 検出器を導入した。24 年度には、この利用技術を確認し、本格的な立ち上げを行うことによりイオン伝導体の時分割測定による拡散ダイナミクス の 解明 を 目指す。小ログループでは 23 年度に前倒しにより計算機を増強した。これらの特性を十分に活かして、島川及び陰山グループにより合成され、木村グループにより分光実験が進められている物質系を中心に電子状態と物性機構の解明を進めていく。

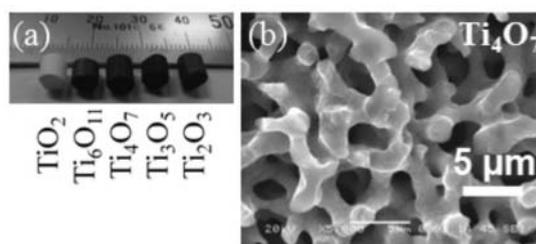


図 3 (a)多孔性モノリス TiO_2 (前駆体) と還元処理後の一連の伝導性多孔性モノリス。(b) Ti_4O_7 の SEM 写真

§ 3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

● 論文詳細情報

1. Y. Shimakawa and T. Saito (**Invited Feature Article**), “A-site magnetism in A-site-ordered perovskite-structure oxides”, *Phys. Status Solidi B*, vol. 249, pp. 423, 2012. (DOI: 10.1002/pssb.201147477)
2. K. Matumoto, M. Haruta, M. Kawai, A. Sakaiguchi, N. Ichikawa, H. Kurata, and Y. Shimakawa, “Selective reduction of layers at low temperature in artificial superlattice thin films”, *Sci. Rep.*, vol. 1, pp. 27, 2011. (DOI: 10.1038/srep00027)
3. D. Kan and Y. Shimakawa, “Strain effect on structural transition in SrRuO₃ epitaxial thin films”, *Crystal Growth & Design*, vol. 11, pp. 5483, 2011. (DOI: 10.1021/cg201070n)
4. M. Mizumaki, W. T. Chen, T. Saito, I. Yamada, J. P. Attfield, and Y. Shimakawa, “Direct observation of the ferrimagnetic coupling of A-site Cu and B-site Fe spins in charge-disproportionated CaCu₃Fe₄O₁₂”, *Phys. Rev. B*, vol. 84, pp. 094418, 2011. (DOI: 10.1103/PhysRevB.84.094418)
5. M. Haruta, H. Kurata, K. Matsumoto, S. Inoue, Y. Shimakawa, and S. Isoda, “Local electronic structure analysis for brownmillerite Ca(Sr)FeO_{2.5} using site-resolved ELNES”, *J. Appl. Phys.*, vol. 110, pp. 033708, 2011. (DOI:10.1063/1.3610526)
6. M. Haruta and H. Kurata “Direct observation of crystal defects in an organic molecular crystals of copper hexachlorophthalocyanine by STEM-EELS”, *Sci. Rep.*, vol. 2, pp. 252, 2012. (DOI:10.1038/srep00252)
7. C. Tassel and H. Kageyama, “Square planar coordinate iron oxides”, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, pp. 2025, 2012 (DOI:10.1039/c1cs1518a)
8. A. Kitada, Y. Tsujimoto, T. Yamamoto, Y. Kobayashi, Y. Narumi, K. Kindo, A. A. Aczel, G. M. Luke, Y. J. Uemura, Y. Kiuchi, Y. Ueda, K. Yoshimura, Y. Ajiro, and H. Kageyama, “Quadruple-layered perovskite (CuCl)Ca₂NaNb₄O₁₃”, *J. Solid State Chem.* vol. 185, pp. 10, 2012. (DOI:10.1016/j.jssc.2011.10.038)
9. K. Yamauchi, P. Barone, and S. Picozzi, “Theoretical investigation of magnetoelectric effects in Ba₂CoGe₂O₇”, *Phys. Rev. B*, vol. 84, pp. 165137, 2011. (DOI:10.1103/PhysRevB.84.165137)
3. K. Yamauchi and S. Picozzi, “Orbital degrees of freedom as origin of magnetoelectric coupling in magnetite”, *Phys. Rev. B*, vol. 85, pp. 085131, 2012. (DOI:10.1103/PhysRevB.85.085131)

(3-2) 知財出願

- ① 平成 23 年度特許出願件数(国内 1 件)