

研究シーズ探索プログラム 研究課題別評価書

1. 研究課題名

新奇な金属絶縁体転移を示す酸化物探索とデバイス応用を目指す研究

2. 研究代表者

山浦 一成（独立行政法人物質・材料研究機構 超伝導材料センター 主幹研究員）

3. 研究シーズ探索成果の概要

特異な連続型金属絶縁体転移に着目し、その発現機構の解明、関連物質の探索、応用を目指した基礎研究に取り組んだ。主な研究対象としてペロブスカイト型 NaOsO_3 に着目した。この物質の結晶の金属絶縁体転移は他の固体が示す金属絶縁体転移と質的に異なり、学術的に興味深いだけでなく、室温より高温で生じるため、技術的にも興味深い。

この研究期間中に中性子回折実験、第一原理計算による電子状態の検証、元素置換実験などを実施した。その結果、この相転移の本質がかなり明らかになった。現在までのところ、温度変化によってのみ金属絶縁体転移が誘起されるが、光学的な方法や電界効果など新規な方法で誘起が可能になれば、冷却を必要としない伝導—非伝導、磁性—非磁性の高速動作素子の開発が可能になる。今後さらに同じ方向で研究を継続すれば、新機能を有する先端素子開発が期待できる。

4. 研究シーズ探索のねらい

本提案は金属絶縁体転移の研究を進展させ、それを利用する先端機能素子開発を展開し、情報処理や通信システムの飛躍的な性能向上を目指すものである。具体的には、ペロブスカイト型酸化物 (NaOsO_3) の特異な室温金属絶縁体転移に着目し、その転移機構の理解を充実に、電流／電圧による固体磁化制御などが可能な新機能デバイス開発に向けた基礎・基盤技術を整備する。

5. 研究シーズ探索の方法と成果

5.1 方法

本課題の試料合成、結晶育成には高温高压合成法を用いた。高压環境では、一般に固体の融点や分解温度が上昇し、無機物質の化学的安定性が高まるため、広範な元素置換や新規固溶が可能になる。多くの物質系で、新物質合成に有利な環境を得やすい。また、研究代表者はこの方法に関する10年以上の技術的蓄積と研究実績があり、本課題推進にも有効な実験手法であるため、主要な実験手法として採用した。本研究課題推進で得られた結晶や焼結試料を中性子散乱実験、角度分解光電子分光実験、圧力下輸送現象測定や第一原理計算などで調べた。

5.2 成果

この課題提案で着目した NaOsO_3 の金属絶縁体転移（転移温度 137°C ）は素性不明な点が多く、応用展開の可能性を明確にするために、研究初期段階として転移機構の理解の充実が必要不可欠と判断した。

金属絶縁体転移は多くの有機物、無機物で観測され、もはや特別な現象ではない。研究論文も相当数公表され、研究の歴史も長い。特に、金属絶縁体転移の代表格であるモット転移に関しては、高温超伝導発現機構に直接かかわっている可能性が高いため、かなり深く研究が進展している。一般に金属絶縁体転移は元素置換による方法、物理的圧縮による方法などさまざまな方法で誘起されるが、室温より高温側で、温度変化によって誘起される金属絶縁体転移はかなり少ない。実用的な用途開発を考えると、室温現象は重要であるため、本課題では NaOsO_3 の金属

絶縁体転移に着目した研究を推進した。

これまでに知られている温度変化によって誘起される d 電子系金属絶縁体転移のほとんどは 1 次相転移型である。例えば、電気抵抗率の温度変化を測定すると、転移温度近傍で明瞭な熱履歴が観測され、格子系にも変化が生じる。一方で、限られた場合であるが、連続型 (2 次相転移、またはさらに高次な相転移) の金属絶縁体転移も観測されている。その転移の様子は 1 次相転移型の場合と大きく異なる。例えば、様々な物理パラメーターの熱履歴がほとんどない、転移温度近傍の格子系の変化がほとんどない、などである。最も顕著な違いは、磁気転移と金属絶縁体転移の相関が強いことである。むしろ、磁気転移が金属絶縁体転移を引き起こしている可能性がある。この連続型金属絶縁体転移を理解するための機構として、“スレーター転移”モデルが提案された。

もともと、“スレーター転移”は 1950 年代にスレーター教授が提案した 1 次元伝導機構を仮定した比較的シンプルなモデルであった。磁気秩序の発達によって電子状態が変調を受け、バンドギャップが開き、絶縁体化する可能性を示唆したものであった。しかしながら、3 次元伝導機構の場合まで拡張された厳密な理論モデルは研究代表者が知る限り恐らくまだ十分でなく、さらに、これまでのスレーター転移に関する研究は、ほとんどが極めて学術的なものであったため、実用的な応用展開を目指す研究はなかった。

NaOsO₃ の室温金属絶縁体転移に関する主な研究成果を列記する。

(1) 低温でコメンシュレートな磁気秩序が発達することを確認した (中性子回折実験)。

(2) フェルミ面が完全にネスティングする可能性はほとんどないことを確かめた (第一原理計算による検証結果)。

(3) 金属絶縁体転移近傍の格子系の変化はほとんどないことを確かめた (電子線回折法とラマン散乱法による実験結果)。

(4) $5d$ 電子のスピン軌道相互作用の影響がかなり小さいことを確かめた。オスミウムイオンの電子配置は $3d^3$ であり、理想的な場合、軌道モーメントがなく ($L=0$)、第一原理計算による検証でもその影響はかなり小さいと見積もられた。

これらの結果から、NaOsO₃ の金属絶縁体転移の発現機構に、電荷秩序化、フェルミ面ネスティング、スピン軌道相互作用はほとんど含まれないと思われる。結局、これまでの研究の結果、磁気転移による影響が顕著に大きく、磁気秩序の発達によって絶縁体化するという機構 (スレーター転移モデル) の可能性が最も高いと思われるが、議論すべき余地は多い。さらに転移機構の理解を深めるためには、今後の理論研究や実験研究の進展を待つ必要がある。

6. 自己評価

NaOsO₃ が示す特異な金属絶縁体転移の理解の進展は、多くの共同研究者の支援により、当初予定したペースよりも早く進んだ。転移機構の解明には遙かに至らないが、研究開始当初より、かなり理解が充実したと思う。しかしながら、新機能素子の開発を具体的に展開するためには、さらに研究を継続する必要がある。特に、高品質薄膜結晶の育成は重要と思われるが、主構成元素の Na の化学的性質のため、かなり難しい。この問題を解決するためには、同程度以上の特性を有し、さらに薄膜化が容易な代替物質の新規開拓が重要である。今後力点を置くべき研究課題である。

7. PO の見解

NaOsO₃ は超高压下で合成される新奇物質であり、また室温付近で特異な金属・絶縁体転移をすることがわかり、本プログラムでは、物質合成のほか、電気、磁気、中性子測定、理論計算等で様々なデータがとられたが、残念ながら、その全容を解明するには至っていない。今後とも継続した研究活動が必要である。特に $5d$ 遷移金属酸化物については、解明することが多いのを、本プログラムを通じて実感した。何が起こるのか、何が起こっても不思議でない状況である。同系物質での超伝導体探索のほか、様々な観点から多くの協働研究者の参加を得て、新物質合成・測定を継続する必要がある。

8. 研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. Y. Shi, Y. Guo, S. Yu, M. Arai, A. Sato, A. A. Belik, K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi, Crystal growth and structure and magnetic properties of the 5d oxide $\text{Ca}_3\text{LiOsO}_6$: extended superexchange magnetic interaction in oxide *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 8474-8483 (2010).
DOI:10.1021/ja102606q
2. Y. G. Shi, Y. F. Guo, S. Yu, M. Arai, A. A. Belik, A. Sato, K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi, T. Varga, J. F. Mitchell, High-pressure crystal growth and magnetic and electrical properties of the quasi-one dimensional osmium oxide Na_2OsO_4 , *J. Solid State Chem.* **183**, 402-407 (2010).
doi:10.1016/j.jssc.2009.12.007
3. Y. G. Shi, A. A. Belik, M. Tachibana, M. Tanaka, Y. Katsuya, K. Kobayashi, K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi, Magnetic properties of the sodium-osmium-oxide pyrochlore, *Journal of Physics: Conference Series* **200**, 012185 (2010).
doi:10.1088/1742-6596/200/1/012185

(2)特許出願

研究期間累積件数:0 件

発 明 者:
発明の名称:
出 願 人:
出 願 日:

(3)口頭発表

①学会

国内 2 件, 海外 9 件

1. 山浦一成, Y. G. Shi, Y. F. Guo, S. Yu, 新井正男, A. A. Belik, 佐藤晃, 室町英治, H. F. Tian, H. X. Yang, J. Q. Li, T. Varga, J. F. Mitchell, ペロブスカイト型オスミウム酸化物 NaOsO_3 の合成と金属絶縁体転移, 日本化学会第90春季年会 (2010), 近畿大学本部キャンパス, 平成 22 年 3 月 26 日(金)~29 日(月).
2. K. Yamaura, Y. G. Shi, Y. F. Guo, S. Yu, M. Arai, A. A. Belik, A. Sato, E. Takayama-Muromachi, T. Varga, J. F. Mitchell, High-pressure crystal growth and magnetic and electrical properties of the quasi-one dimensional osmium oxide Na_2OsO_4 *APS March meeting*, Portland, Oregon, March 15 - 19, 2010.
3. Y. G. Shi, Y. F. Guo, S. Yu, M. Arai, A. A. Bilik, A. Sato, K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi, Continuous metal-insulator transition at 410 K of the antiferromagnetic perovskite NaOsO_3 , *APS March Meeting*, Portland, Oregon, USA, March 15-19th, 2010.
4. X. X. Wang, Y. F. Guo, Y. Shirako, K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi, Thermal evolution of crystal structure of the correlated 4d post-perovskite CaRhO_3 , the 23rd International Symposium on Superconductivity ISS2010, Tsukuba, Japan, Nov. 1st -3rd, 2010.
5. K. Yamaura, Crystal growth and magnetic properties of the osmium oxides *2010 MRS Fall Meeting*, Hynes Convention Center, Boston, Massachusetts, November 29-December 3, 2010.

6. S. Yu; Y. G. Shi; Y. F. Guo; M. Arai; A. A. Belik; A. Sato; K. Yamaura; E. Takayama-Muromachi, Measurement of Hall Coefficient on Perovskite Oxide NaOsO₃ The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), Honolulu, Hawaii, USA, December 15-20, 2010.
7. M. Arai; Y. G. Shi; Y. F. Guo; S. Yu; K. Yamaura; E. Takayama-Muromachi, First-principles study of electronic structure in perovskite NaOsO₃ and related compounds The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), Honolulu, Hawaii, USA, December 15-20, 2010.
8. Y. Shi; K. Yamaura; Y. Guo; S. Yu; M. Arai; B. Alexei; A. Sato; E. Takayama-Muromachi, Continuous metal-insulator transition at 410 K of the antiferromagnetic perovskite NaOsO₃ The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), Honolulu, Hawaii, USA, December 15-20, 2010.
9. Y. Shirako; H. Kojitani; K. Yamaura; E. Takayama-Muromachi; M. Akaogi, Post-perovskite transition in NaNiF₃, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), Honolulu, Hawaii, USA, December 15-20, 2010.
10. H. Kojitani; Y. Shirako; K. Yamaura; E. Takayama-Muromachi; M. Akaogi, High-pressure synthesis and structure refinement of post-perovskite type CaRuO₃ and CaRhO₃, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), Honolulu, Hawaii, USA, December 15-20, 2010.
11. K. Yamaura, High-pressure crystal growth and magnetic and electrical properties of the quasi-one dimensional osmium oxide Na₂OsO₄ The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), Honolulu, Hawaii, USA, December 15-20, 2010.

②その他

国内 0 件, 海外 0 件

(4) その他の成果(受賞、著書、招待講演、特記事項等)

1. Shi Youguo, New materials research for Os oxides system (Invited talk), Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences (IOP, CAS), Beijing, P.R. China, April 29th 2010.
2. 山浦一成, Continuous metal-insulator transition at 410 K of the AF perovskite NaOsO₃ 大阪大学基礎工学部グローバル COE セミナー 大阪大学豊中キャンパス, 平成 22 年 7 月 9 日.
3. K. Yamaura, Continuous Metal-Insulator Transition at 410 K of the Antiferromagnetic Perovskite NaOsO₃ *Condensed-Matter Physics & Materials Science Seminar*, Brookhaven National Laboratory, Dec. 6, 2010.
4. K. Yamaura, Continuous Metal-Insulator Transition at 410 K of the Antiferromagnetic Perovskite NaOsO₃ *Materials Science and Technology Division Seminar*, Oak Ridge National Laboratory, Dec. 8, 2010.
5. K. Yamaura, Continuous Metal-Insulator Transition at 410 K of the Antiferromagnetic Perovskite NaOsO₃ *Condensed Matter Seminar* Department of Physics and Astronomy, University of Kentucky Dec. 13, 2010.