

戦略的創造研究推進事業

研究領域「新規材料による高温超伝導基盤技術」

研究課題「イオン交換法・超高压合成法による新奇遷移金属化合物の探索」

研究終了報告書

氏名 山田幾也

所属・役職 愛媛大学大学院理工学研究科・助教

§ 1. 研究実施の概要

(1) 実施概要

本研究課題では、イオン交換法・超高压合成法を用いて新しい遷移金属化合物の探索を行い、既存物質にはない機能を見出すことを目的とした。イオン交換法を用いることで、結晶構造の異なる複数の物質をトポタクティックに組み合わせることができるため、新奇の積層パターンを持つ新物質の合成に適用できると期待した。また、数万気圧程度の圧力を用いることで新しい鉄ニクタイト超伝導体の合成が報告されたことから、新物質探索における高压合成の有効性が再認識された。そこで、物質科学分野ではほとんど適用例のない、超高压合成法(10 万気圧以上の圧力を用いた物質合成法を指す)を、高压地球科学研究グループの協力の下で行うことにより、高压合成におけるブレイクスルーを目指した。これらの手法を、鉄ニクタイト化合物の合成に適用した例はほとんどないため、競争の激しい鉄ニクタイト高温超伝導体の合成研究においても、他の研究グループとは一線を画した物質探索を行える可能性があるかと期待して研究を開始した。

研究開始当初は、鉄ニクタイト系を主要ターゲットとして、新物質探索と超伝導特性の向上を試みたが、研究過程において上記の 2 つの手法は、鉄ニクタイト化合物の合成には適さないことが分かった。一方で A サイト秩序型ペロブスカイトと呼ばれる酸化物において、超高压合成法を用いて新物質探索を行ったところ、数万気圧の高压条件では得ることのできない新物質が得られた。合成に成功した新物質に含まれる元素・イオン種は多岐にわたっており、異常高原子価イオン、白金族イオンを含む新物質の合成において、特に超高压合成法は力を発揮した。

得られた新物質の中で、最も注目すべき物質は、異常高原子価 Fe^{4+} イオンを含む $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ である。この物質は巨大な負の熱膨張率を示し、既存物質とは異なる新しいメカニズムによって負の熱膨張が起こることを明らかにした。これは、鉄の化合物が示す特性として、新たに負の熱膨張を加えることに成功したという点でも意義深い。

(2) 顕著な成果

① 巨大な負の熱膨張を示す新物質の発見

概要: 線膨張係数が最大で $-2.26 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ という巨大な負の熱膨張を示す新物質 $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ を発見した。サイト間電荷移動がクロスオーバー的に起こることが、この物質における負の熱膨張の原因であることを明らかにし、既存の負の熱膨張物質とは異なる、新しい負の熱膨張のメカニズムを示した。

② 白金を含む新規ペロブスカイト酸化物の超高压合成

概要: 超高压合成法を用いて、 Pt^{4+} イオンが B サイトを完全占有した新物質 $\text{CaCu}_3\text{Pt}_4\text{O}_{12}$ の合成に成功し、結晶構造・磁氣的性質について明らかにした。白金を含むペロブスカイト酸化物として初めての物質であり、超高压合成法の適用によって物質探索の可能性が広がることを示した。

③ 銀を含む新規ペロブスカイト酸化物の超高压合成

概要: 超高压合成法を用いて、Ag を含む新規ペロブスカイト酸化物 $\text{SrAg}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ の合成に成功し

た。この物質中において Ag は形式価数 Ag^{2+} を取ると推測され、異常な原子価状態を持つ新物質の探索においても、超高压合成法が有効であることを示した。

§ 2. 研究実施内容

1) 異常高原子価 Fe^{4+} イオンを含む A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物

$AA'_3B_4O_{12}$ の一般式を持つペロブスカイト型酸化物(結晶構造は図 1 参照)において、超高压合成法を用いた新物質探索を行った結果、 Fe^{4+} の異常高原子価イオンを含む新物質 $SrCu_3Fe_4O_{12}$ の合成に成功した。 $SrCu_3Fe_4O_{12}$ は、室温において Sr^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{4+} の価数状態にあるが、大きな Sr イオンのために各金属-酸素結合に歪みが生じている。そのため、金属-酸素結合長から見積られる価数(結合原子価、Bond valence sum, BVS)が室温で、Cu: +2.21、Fe: +3.54 と、それぞれのイオンの形式価数から外れた値を取る。極低温まで冷却する過程において、これら歪みを解消する方向へと電子状態が変化し、極低温では Cu^{3+} 、 $Fe^{3.25+}$ に近い電子状態が安定である。この電子状態の変化が相転移的ではなく、クロスオーバー的に起こるため、Cu-O、Fe-O 結合長がそれぞれ連続的に変化し、結晶格子のサイズが通常物質のような熱収縮ではなく、熱膨張が起こる(図 2)。鉄の化合物においてこのような負の熱膨張が現れる例はない。本研究の遂行により、鉄が持つ新しい機能として負の熱膨張を引き出すことに成功した。

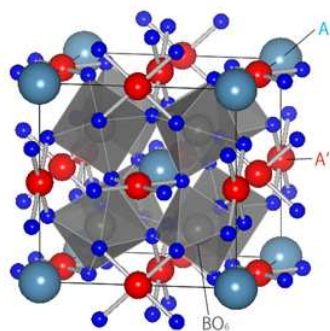


図 1. $AA'_3B_4O_{12}$ の結晶構造。

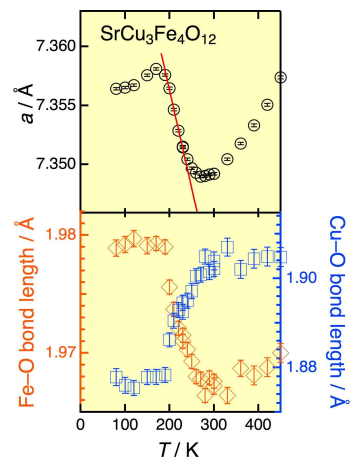


図 2. $SrCu_3Fe_4O_{12}$ における格子定数 a と Cu-O、Fe-O 結合長の温度変化。

2) 白金族元素を含む A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物

これまでの研究例が少ない白金族元素を含むペロブスカイトを対象に物質探索を行ったところ、A サイト秩序型ペロブスカイト構造を持つ新物質 $CaCu_3Pt_4O_{12}$ が得られた。 $CaCu_3Pt_4O_{12}$ は、ペロブスカイト構造において B サイトと呼ばれる結晶学的位置を Pt^{4+} イオンが完全に占有する初めての物質である。この物質は $T_N=40K$ の反強磁性絶縁体(図 3)であり、 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ と同様に Cu-O-B(Pt)-O-Cu の超交換相互作用が有効に働いていることが示唆された。

CaCu₃Pt₄O₁₂ において元素置換を行ったところ、LaCu₃Pt₄O₁₂ を得ることに成功した。結晶構造・電子構造解析を行ったところ、この物質においてCa²⁺→La³⁺置換によってCu やPt に電子キャリアはドーピングされず、Pt の一部が欠損することでPt⁴⁺状態が保たれていることが明らかになった。これは、A サイト秩序型ペロブスカイトにおいてB サイト欠損を示す初めての例である。

白金族元素を含む新物質として他に、A'サイトにパラジウムを含むCaPd₃B₄O₁₂ (B=Ti, V, Cr, Mn, Fe)と、CaCu₃B₄O₁₂ (B=Rh, Ir)の超高压合成に成功した。CaPd₃B₄O₁₂は、Bイオンの種類によって異なる物性を示した。CaPd₃Ti₄O₁₂は非磁性絶縁体である一方、CaPd₃V₄O₁₂はパウリ常磁性金属であった。いずれの物質においても、硬X線光電子分光により、Pd²⁺イオンの状態にあることを確認しており、Ca²⁺Pd²⁺₃B⁴⁺₄O₁₂のイオン式で表すことが出来る。また、Pd²⁺イオン(d⁸)はS=0の低スピン配置を取り、磁性には関与しない一方で、電気伝導性を担っていると推測される。

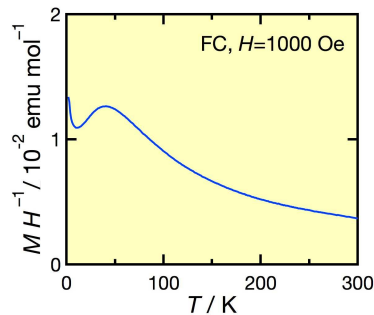


図 3. CaCu₃Pt₄O₁₂ における磁化率の温度依存性。

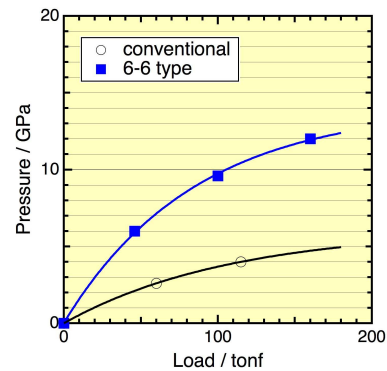


図 4. 6-6 二段加圧方式を用いた圧力校正曲線。

3) 銀を含む A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物

Ag²⁺イオンは銅酸化物高温超伝導体に含まれるCu²⁺イオンと同じd⁹の電子配置(Cu²⁺: 3d⁹, Ag²⁺: 4d⁹)をとることから、新しい高温超伝導体探索において良いターゲットイオンであるとされるが、Ag²⁺を含む物質はAgF₂などごくわずかな例しか知られていない。超高压合成法によって得られる物質は高压安定相のため、通常は不安定なAg²⁺イオンを含む新物質探索においても有効である可能性が高い。A サイト秩序型ペロブスカイトのA'サイトは、d⁹イオンが占有するのに適した配位環境にあるため、Ag²⁺状態で占有することも可能であると期待される。様々な合成条件を試みた結果、15 万気圧・1000°Cにおいて、SrAg₃Ti₄O₁₂の化学式を持つ物質の合成に成功した。この物質は、Sr²⁺Ag²⁺₃Ti⁴⁺₄O₁₂のイオンモデルにあると推測される。放射光粉末X線回折データに基づくリートベルト解析、硬X線光電子分光などの手法による各金属イオンの価数の決定を試みたが、これまでにAg²⁺状態を裏付ける決定的な証拠は得られていない。今後、別の分光学的データを合わせることで、この物質の電子状態を明らかにする予定である。

4) 超高压合成技術開発

通常、物質科学において利用されている DIA 型高压合成装置を用いた場合、10 万気圧を超える圧力発生は困難であるとされ、超高压合成を行うには高压地球科学において用いられている Kawai 型高压発生装置が必要である。一方で、DIA 型装置をベースとした技術開発も精力的に行われており、6-6 二段加压方式を用いることで 10 万気圧を超える圧力発生も可能になってきている。そこで、愛媛大地球深部研の協力の下、本研究用に導入した DIA 型高压合成装置(最大荷重 180ton)に 6-6 二段加压方式を適用することで、10 万気圧以上の圧力発生を行うことを試みた。その結果、約 160ton 程度の荷重で 12 万気圧の超高压発生に成功した(図 4)。本方式を適用することで、既存の低荷重高压装置を用いた場合でも、10 万気圧超での合成が可能になるため、超高压合成法に対するニーズを比較的広範に満たす事ができるようになった。

5) 大容量試料の超高压合成

超高压合成によって得られる試料は 1 回につき 50~100mg 程度であるが、詳細な構造・物性評価を行う上で、大容量の試料が求められている。1) 2)に示した新物質の精密なキャラクターゼーションを行うために、大容量試料の超高压合成法の確立は不可欠である。愛媛大地球深部研に設置された世界最大級の超高压合成装置 BOTCHAN-6000 を用いて、大容量の試料合成を試みた。その結果、15 万気圧・1200°C の超高压高温条件において、約 1g(通常得られる量の約 10 倍)の試料の合成に成功した。これにより、詳細な構造・物性評価を行うことが可能になった。

6) 新しいオキシニクタイト化合物の探索

$LnMAsO$ (Ln : ランタノイド、 M : 遷移金属)で表されるオキシニクタイト化合物において、 M イオンを置換した系の探索を行ったところ、真空封管中での固相反応により、新物質 $LaCrAsO$ が得られた(図 5)。室温から 2K の温度範囲において、電気抵抗率は金属的な振る舞いを示しており、部分元素置換によっても超伝導的な振る舞いを示さなかった(図 6)。

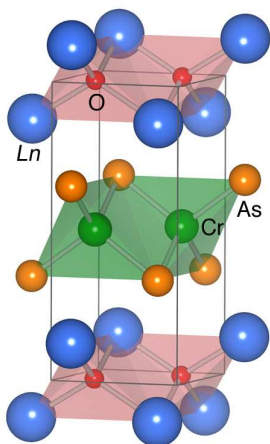


図 5. $LaCrAsO$ の結晶構造。

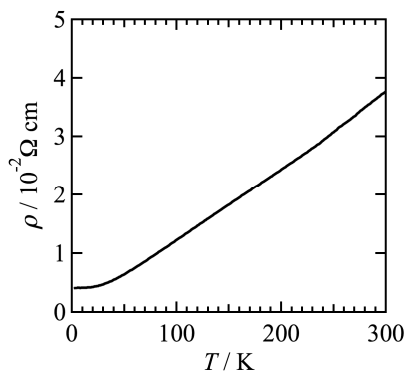


図 6. $LaCrAsO$ の電気抵抗率の温度依存性。

7) 高压高温条件における鉄オキシニクタイトの安定性

超高压合成法を適用することで、部分酸素欠損した鉄オキシニクタイト超伝導体 $LnFeAsO_{1-y}$ において高ドープ領域(高酸素欠損量)の試料の合成を試みた。6~15 万気圧の圧力範囲で合成実験を行ったところ、合成時圧力が高い試料において超伝導転移温度の上昇は見られず、試料純度も低下する傾向にあった。そこで、高压高温条件における鉄オキシニクタイトの安定性を調べるために、SPring-8 BL04B1 ビームラインにおいて、NdFeAsO の高压高温 X 線回折測定を行い、相の変化を直接観察した。図 7 に示すように、高压高温の条件で母相の分解が顕著に起こっており、超高压合成法を用いた鉄オキシニクタイトの合成は困難であることが分かった。

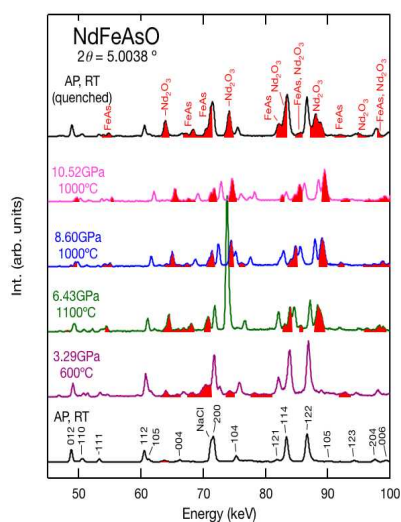


図 7. NdFeAsO の高温高压 XRD パターン。~6GPa, 1100°C 以上の圧力・温度において試料の分解が顕著に起こる。

§ 3. 研究実施体制

(個人型研究のため記載なし)

§ 4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

- ① 発表総数(発行済:国内(和文) 0 件、国際(欧文) 2 件):
- ② 未発行論文数(“accepted”、“in press”等)(国内(和文) 0 件、国際(欧文)0 件)
- ③ 論文詳細情報

*1) I. Yamada, Y. Takahashi, K. Ohgushi, N. Nishiyama, R. Takahashi, K. Wada, T. Kunimoto, H. Ohfujii, Y. Kojima, T. Inoue, T. Irifune, “CaCu₃Pt₄O₁₂: The First Perovskite with the B Site

Fully Occupied by Pt⁴⁺”, *Inorganic Chemistry*, vol. 49, pp. 6778-6780 (2010), DOI: 10.1021/ic100474x

超高压合成法を用いて、Pt⁴⁺イオンが B サイトを完全占有した新物質 CaCu₃Pt₄O₁₂ の合成に成功し、結晶構造・磁氣的性質について明らかにした。

*2) Ikuya Yamada, Kazuki Tsuchida, Kenya Ohgushi, Naoaki Hayashi, Jungeun Kim, Naruki Tsuji, Ryoji Takahashi, Masafumi Matsushita, Norimasa Nishiyama, Toru Inoue, Tetsuo Irifune, Kenichi Kato, Masaki Takata, Mikio Takano, “Giant Negative Thermal Expansion in the Iron Perovskite SrCu₃Fe₄O₁₂”, *Angewandte Chemie, International Edition*, vol. 50, pp. 6579-6582 (2011), DOI: 10.1002/anie.201102228

鉄の化合物として初めて負の熱膨張を示す物質の合成に成功した。また、負の熱膨張のメカニズムが既存の物質とは異なり、銅-鉄サイト間での電荷移動という新規なものであることを実証した。

(4-2) 特許出願

TRIP 研究期間累積件数(国内 0 件、海外 0 件)

§ 5. 結び

(5-1) 研究成果の意義、今後の展開

本研究課題において、当初目標に掲げていた「イオン交換法・超高压合成法による新しい超伝導体の発見・超伝導転移温度の上昇」を達成することは出来なかった。本プロジェクトは緊急に立ち上がったプロジェクトであったため、研究提案を行うに当たり予備的な検討を行う十分な時間がなかったのが理由のひとつであるが、高温超伝導の研究に直接寄与する成果を挙げることが出来なかった点について反省し、今後の類似の研究プロジェクトにおける研究提案に生かしたい。

一方で、超高压合成法を活用した新物質探索を目標に掲げた(おそらく世界で最初の)研究課題として、徹底的な新物質探索を行うという点については一定の成果を挙げることに成功した。新しい鉄化合物 SrCu₃Fe₄O₁₂ において観測された巨大な負の熱膨張は、実際に合成して測定するまでは全く予想していなかったことであり、新物質がもたらす可能性の大きさを実感させるものである。年々微細化が進む精密機械、光学部品、半導体の製造プロセスにおいて、精密な熱膨張率制御への要求は非常に強い。温度変化に対してほとんど熱膨張をしないゼロ熱膨張材料の実現に対し、SrCu₃Fe₄O₁₂ は既存材料にはない重要な知見を与えると期待される。今後は、詳細なキャラクター化を可能にするための超高压合成技術の開発と、SrCu₃Fe₄O₁₂ の関連物質を中心とした新物質探索を進め、熱膨張の制御技術に寄与する基礎科学的知見が得られるよう研究を行う予定である。

(5-2) その他

22 件のチーム型研究に対し、2 件の個人型研究という構成のため、プロジェクト開始当初は全体

会議などで戸惑うことが多かったが、JST からの手厚いサポートにより、徐々に自分独自の研究を進めることが出来るようになった。研究費についても、特に不自由を感じる事無く、臨機応変の対応により効率的に運用することができたと感じている。戦略的創造研究推進事業は、これからも強力に進めて頂きたいと思う。