

「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

H24 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

- ・ 高圧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ノリス酸化物の作製

### (3)「木村」グループ

① 研究代表者：木村 滋（公益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」を示す物質として本研究の当初から島川グループを中心に A サイト秩序型ペロブスカイト構造酸化物に注目してきたが、その中で特に Cu と Fe を含んだ物質の示す特異な特性解明に成功した。CaCu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>12</sub> では異常高原子価の Fe<sup>4+</sup>が低温で Fe<sup>3+</sup>と Fe<sup>5+</sup>への電荷不均化転移を示すが、LaCu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>12</sub> では Fe<sup>3.75+</sup>が A'サイトの Cu<sup>2+</sup>との間でサイト間電荷移動を示し、負の熱膨張を含めた機能特性が現れる。この両者の固溶体を合成し、転移の変化を詳細に検討した結果、「電荷不均化」と「電荷移動」という一見全く異なった電氣的・磁氣的な振舞いが、「酸素ホールの局在化挙動の違い」として図 1 に示すような相図で統一的に理解できることを明らかにした<sup>1)</sup>。電荷不均化を起こす CaCu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>12</sub> は木村グループにより測定された X 線磁気円二色性実験からそのフェリ磁性構造が明らかにされた他、観測されたスペクトルは小口グループの第一原理電子状態計算によって再現され、Fe-3d 軌道と O-2p 軌道間の強い混成

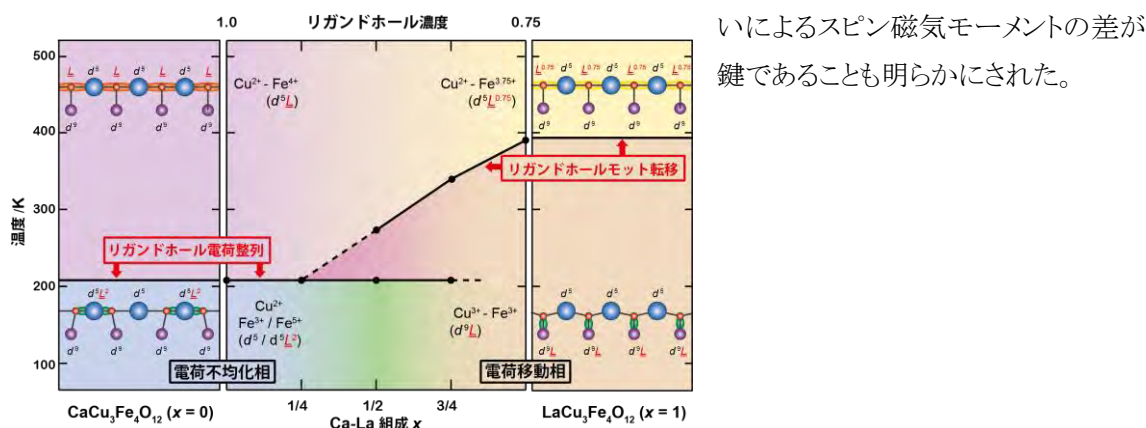


図 1 Fe を含んだ A サイト秩序型ペロブスカイト構造酸化物の相図と酸素ホールの局在挙動

A サイト秩序型ペロブスカイト構造酸化物については、多くの新規物質の合成の成功とその特異な機能特性の解明が進んでおり、島川グループによる合成、木村グループによる分光スペクトル測定、小口グループによる電子状態計算がうまく連携して研究が展開している。A'サイトに Mn を導入した LaMn<sub>3</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (B = Cr, V) や AMn<sub>3</sub>V<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (A = Na, Ca, La) では、A'サイトの Mn の形式的なイオン価数が +1 から +3 までと様々な値を取り得ることが X 線吸収分光(XAS)や発光分光(XES)から示され、A'サイトの Mn と B サイトの V ではサイト選択的なドーピングが可能であることも初めて明らかになった<sup>7, 12, 17)</sup>。第一原理電子状態計算からは、磁性や格子安定性に関して実験との対比ができるまでになってきており、A サイト磁性を示す CaCu<sub>3</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub> では A'サイト副格子における磁氣的交換結合を微視的起源をクラスター模型を用いて解析した結果、実験で観測されている磁気構造を上手く説明できることを示した。

陰山グループでは、BaFeO<sub>2.5</sub> を前駆体とする低温還元反応によって、新しい平面四配位物質 BaFeO<sub>2</sub> を合成することに成功した<sup>14)</sup>。これまでに FeO<sub>4</sub> 平面四配位の酸化物は幾つか報告され

ているが、本物質ではこの配位が八面体などの他配位と共存する初の例であり、今後、平面四配位をベースとした酸化物が多角的に設計できる可能性を示すものであり、Fe に限らず Ti 系酸化物へも展開する予定である。

新しい機能特性の探索として、島川グループでは薄膜材料によるエピタキシャル歪の導入にも注力してきた。その中で、 $\text{SrRuO}_3$  薄膜は、膜厚や基板からの歪に依り、 $\text{RuO}_6$  八面体の回転に大きな影響を与え、磁気輸送特性が大きく変化することを見出した<sup>3, 8)</sup>。さらに、球面収差補正された超高分解能の電子顕微鏡観察で、特に、明視野像を使った像解析から、酸素の直接観察に成功し、界面での八面体の回転により特性が大きく変化することを原子レベルで明らかにした。

陰山グループでは、電子伝導性とマクロ多孔性を有するチタン酸化物モノリスに注目しており、前駆体アナターゼに Zr ゲッター還元反応を施すことにより、 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  ( $n = 2, 3, 4, 6$ ) の各相を単相で得ることに成功した<sup>13)</sup>。また、 $\text{CaH}_2$  による低温還元反応によって前駆体の階層的な多孔性を維持したアナターゼモノリスを得ることに成功している<sup>16)</sup>。これらの成果は、従来の多孔性酸化物モノリス(絶縁体)にない導電性を活かすことを目指しており、電極等への応用を目指して、現在も研究を進めているところである。

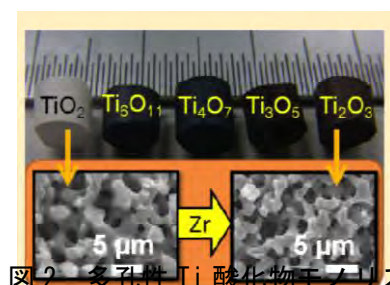


図2 多孔性 Ti 酸化物モノリス

小口グループでは、電気磁気特性を示すマルチフェロイック物質に注目して計算を行ってきた。 $\text{BaV}_{10}\text{O}_{15}$  では共鳴 X 線散乱実験から新奇な軌道状態が示唆されていたが、計算から V 三量体にわたる 3d 軌道秩序の存在を確認した<sup>20)</sup>。また、コバルト酸化物ではスピン軌道相互作用および異方的 *pd* 混成に起因する電気磁気効果の重要性をこれまでに指摘してきたが、新たに無限層構造をもつ  $\text{CaFeO}_2$  が強い交差相関を示すことを電子状態計算および群論的手法を用いて予言した。また、電荷秩序と磁気構造の組み合わせによって自発分極を示す物質として、A サイト秩序型ペロブスカイト  $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$  が数  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  という大きな分極を示す事も理論予測した<sup>21)</sup>。

以上の成果を基に 25 年度は、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、新たにブラウンミレライト構造での新しい層状の異常高原子価 Fe を含んだ物質の合成の目途がついたので、これらの新物質が引き起こす新規物性開拓に注力していく予定である。陰山グループでは、低温合成を中心に研究を展開するが、特に、酸素平面四配位構造を有する鉄酸化物固溶系における大きな負の熱膨張の解明と伝導性モノリス多孔体の電極特性の向上を目指す。木村グループでは、新しい評価技術として、ゲート機能付き CCD 検出器を利用した時分割測定を立ち上げてきたが、25 年度は本格的な運用を目指し、*in-situ* 電源を利用した同期測定を実施する予定である。また、小口グループでは、計算手法の開発、及び並列化等計算効率の高度化を進めるとともに、磁気特性を中心とする機能特性の予測を含めた物質デザインへの礎を構築する。

### §3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

- 論文詳細情報

1. T. Saito, R. Yamada, and Y. Shimakawa, “Magnetic interactions in A-site ordered perovskites  $LnCu_3(Ge_{3/4}Ga_{1/4})_4O_{12}$  ( $Ln = La, Dy$ )”, *Inorg. Chem.*, 51, 5095-5098, 2012 (DOI:10.1021/ic202582z)
2. N. Ichikawa, M. Iwanowska, M. Kawai, C. Calers, W. Paulus, and Y. Shimakawa, “Reduction and oxidation of  $SrCoO_{2.5}$  thin films at low temperatures”, *Dalton Transactions*, 41, 10507-10510, 2012 (DOI: 10.1039/c2dt30317e)
3. D. Kan and Y. Shimakawa, “Geometric-shape-dependent structural transition behavior in (110)  $SrRuO_3$  epitaxial thin films”, *J. Appl. Phys.*, 111, 093532/1-5, 2012 (DOI: 10.1063/1.4716029)
4. Y. W. Long, T. Kawakami, W. T. Chen, T. Saito, T. Watanuki, Y. Nakakura, Q. Q. Liu, C. Q. Jin, and Y. Shimakawa, “Pressure Effect on Intersite Charge Transfer in A-site-Ordered Double-Perovskite-Structure Oxide”, *Chem. Mater.*, 24, 2234-2239, 2012 (DOI: 10.1021/cm301267e)
5. W. T. Chen, T. Saito, N. Hayashi, M. Takano, and Y. Shimakawa, “Ligand-hole localization in oxides with unusual valence Fe”, *Sci. Rep.*, 2, 449/1-6, 2012 (DOI: 10.1002/anie.201202644)
6. K. Oka, T. Koyama, T. Ozaaki, S. Mori, Y. Shimakawa, and M. Azuma, “Polarization rotation in the monoclinic perovskite  $BiCo_{1-x}Fe_xO_3$ ”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 7977-7980, 2012 (DOI: 10.1038/srep00449)
7. T. Tohyama, M. S. Senn, T. Saito, W. -T. Chen, C. C Tang, J. P. Attfield, and Y. Shimakawa, “Valence change of A'-site Mn by A-site doping in  $La_{1-x}Na_xMn_3Ti_4O_{12}$ ”, *Chem. Mater.*, 25, 178-183, 2013 (DOI: 10.1021/cm303182u)
8. D. Kan, R. Aso, H. Kurata, and Y. Shimakawa, “Thickness-dependent structure-property relationships in strained (110)  $SrRuO_3$  thin films”, *Adv. Func. Mater.*, 23, 112-1136, 2013 (DOI: 10.1002/adfm.201202402)
9. Y. Shimakawa, W. -T. Chen, and T. Saito, “New A-site ordered perovskite-structure oxides with intriguing functional properties”, *Proceeding of the 2012 Powder Metallurgy World Congress*, 16F-T14-14/1-6, 2012
10. T. Tohyama, T. Saito, and Y. Shimakawa, “Material Design, Synthesis and Magnetic Properties of Novel A-Site-Ordered Perovskites  $AMn_3Al_4O_{12}$ ”, *Proceeding*

- of the 2012 Powder Metallurgy World Congress, 16F-T14-15/1-6, 2012
11. K. Hirai, D. Kan, N. Ichikawa, and Y. Shimakawa, "Epitaxial Growth of Brownmillerite-structure  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{2.5}$  Thin Films", *Proceeding of the 2012 Powder Metallurgy World Congress*, 16F-T14-18/1-6, 2012
  12. S. Zhang, T. Saito, M. Mizumaki, W. -T. Chen, T. Tohyama, and Y. Shimakawa, "Site-Selective Doping Effect in  $\text{AMn}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  ( $\text{A} = \text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , and  $\text{La}^{3+}$ )", *J. Am. Chem. Soc.*, in press, 2013 (DOI: 10.1021/ja308851f)
  13. A. Kitada, G. Hasegawa, Y. Kobayashi, K. Kanamori, K. Nakanishi, and H. Kageyama, "Selective Preparation of Conducting Macroporous Monoliths of Reduced Titanium Oxides  $\text{TiO}_{2n-1}$  ( $n = 2, 3, 4, 6$ )", *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 10894-10898, 2012 (DOI: 10.1039/ja302083n)
  14. T. Yamamoto, Y. Kobayashi, N. Hayashi, C. Tassel, T. Saito, S. Yamanaka, M. Takano, K. Ohoyama, Y. Shimakawa, K. Yoshimura, and H. Kageyama, " $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{FeO}_2$  ( $0.4 \leq x \leq 1$ ): a New Oxygen-Deficient Perovskite Structure", *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 11444-11454, 2012 (DOI: 10.1021/ja3007403)
  15. L. Seinberg, S. Yamamoto, G. Ruwan, Y. Kobayashi, S. Isoda, M. Takano, and H. Kageyama, "Low Temperature Solventless Synthesis and Characterization of Ni and Fe Magnetic Nanoparticles", *Chem. Commun.*, 48, 8237-8239, 2012 (DOI: 10.1039/C2CC33830K)
  16. A. Kitada, G. Hasegawa, Y. Kobayashi, K. Miyazaki, T. Abe, K. Kanamori, K. Nakanishi, and H. Kageyama, "Hierarchically Porous Monoliths of Oxygen-deficient Anatase  $\text{TiO}_{2-x}$  with Electric Conductivity", *RSC Adv*, in press, 2013 (DOI: 10.1039/C3RA40545A)
  17. M. Mizumaki, T. Saito, T. Uozumi, and Y. Shimakawa, "X-ray spectroscopic studies of A-site ordered perovskite  $\text{LaMn}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$  ( $\text{B}=\text{V}, \text{Cr}$ )", *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, 10, 575-577, 2012 (DOI: 10.1380/ejssnt.2012.575)
  18. M. Mizumaki, T. Saito, T. Uozumi, and Y. Shimakawa, "Electronic structure of Cu in ferromagnetic  $\text{CaCu}_3\text{Sn}_4\text{O}_{12}$ ", *J. of Phy.: Conference Series*: in press, 2013
  19. M. Kodera and T. Oguchi, "First-principles calculations for pressure-induced structural transition of  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ ", *J. Phys. Soc. Jpn.*, 81, 094701/1-4, 2012 (DOI: 10.1143/JPSJ.81.094701)
  20. K. Takubo, T. Kanzaki, Y. Yamasaki, H. Nakao, Y. Murakami, T. Oguchi, and T. Katsufuji, "Orbital states of V trimers in  $\text{BaV}_{10}\text{O}_{15}$  detected by resonant x-ray scattering", *Phys. Rev. B*, 86, 085141/1-8, 2012 (DOI: 10.1103/PhysRevB.86.085141)
  21. K. Yamauchi, "Theoretical Prediction of Multiferroicity in  $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$ ", *J. Phys. Soc. Jpn.*, 82, 043702/1-4, 2013 (DOI:10.7566/JPSJ.82.043702)

(3-2) 知財出願

① 平成 24 年度特許出願件数(国内 0 件)

② CREST 研究期間累積件数(国内 1 件)