

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 主たる共同研究者：木村 滋（(公財)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

(2)「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. 研究実施の概要

「異常原子価」と「特異配位構造」をキーワードとして、ありふれた 3d 遷移金属の酸化物を中心に新しい機能特性を示す物質の探索・合成を島川、陰山グループを中心に進め、木村グループによる構造評価と分光評価による電子状態解析、小口グループによる第一原理電子状態計算による機能特性解明を行った。「材料合成・物質制御」-「構造評価・電子状態解析」-「電子状態計算」について各グループが効率的に相互に連携し、高压合成や低温トポケミカル反応を用いた探索的合成研究から、幾つかの鉄(Fe)、マンガン(Mn)、チタン(Ti)というありふれた 3d 遷移金属の酸化物に、新たな機能発現の可能性が見いだされた。新規に合成された物質群について、放射光 X線による回折・分光評価、電子顕微鏡観察、第一原理計算による理論解析により、機能特性発現の鍵となる電子状態の解明を進めた。

今年度の大きな展開は、高分解能電子顕微鏡観察において、軽原子であるためこれまで観察が困難であった酸素の原子レベルでの可視化構造評価技術を確立し、本技術が今後の機能特性評価において極めて強力な手法となることを実証したことである。酸化物ヘテロ構造界面が新しい機能特性発現の場として大きな注目を集めているが、今年度はこの手法を $\text{GdScO}_3/\text{SrRuO}_3$ ヘテロ構造界面に適用し、 RuO_6 八面体への回転伝播の様子を直接観察することに初めて成功し、さらにこの八面体回転が SrRuO_3 薄膜の磁気・輸送特性に大きく影響を与えていることを見出した(2013年7月に *Scientific Reports* に論文発表、関連記事が京都新聞、日刊工業新聞、科学新聞などに掲載)。下図に示すように、超高分解能電子顕微鏡を使った環状明視野(ABF)法により酸素原子を含めた全原子を可視化してその位置を精密に決定した結果、この界面では酸素原子の位置のみがわずかにずれて、酸素八面体の連結角度を変化させることで、僅か4格子単位(約1.6 nm)の非常に薄い厚さの界面領域で結晶格子の歪みの違いが吸収されている様子が明らかとなった。この結果は、ヘテロ界面での新しい機能特性の解明へ向けた評価技術を確立しただけではなく、今後の新規界面構造の設計や格子歪みの制御へと発展するものである。

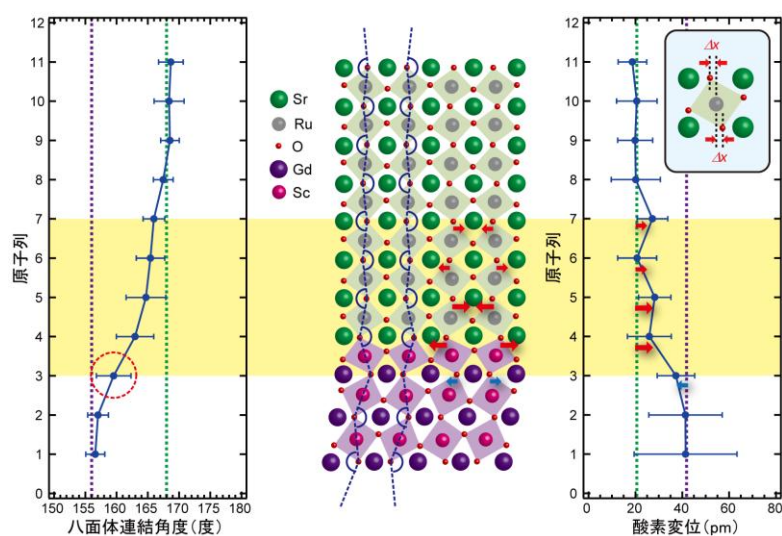


図1 酸化物へテロ界面近傍における酸素八面体の連結変化

§ 3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

論文詳細情報(国際)

1. S. Zhang, T. Saito, M. Mizumaki, W. -T. Chen, T. Tohyama, and Y. Shimakawa, "Site-Selective Doping Effect in $AMn_3V_4O_{12}$ ($A = Na^+$, Ca^{2+} , and La^{3+})", *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 6056-6060, 2013. (DOI: 10.1021/ja308851f)
2. A. Kitada, G. Hasegawa, Y. Kobayashi, K. Miyazaki, T. Abe, K. Kanamori, K. Nakanishi, and H. Kageyama, "Hierarchically Porous Monoliths of Oxygen-deficient Anatase TiO_{2-x} with Electric Conductivity", *RSC Adv*, **3**, 7205-7208, 2013. (DOI: 10.1039/C3RA40545A)
3. D. Kan, R. Aso, H. Kurata, and Y. Shimakawa, "Epitaxial strain effect in tetragonal $SrRuO_3$ thin films", *J. Appl. Phys.*, **113**, 173912, 2013. (DOI: 10.1063/1.4803869)
4. W. -T. Chen, M. Mizumaki, T. Saito, and Y. Shimakawa, "Frustration relieved ferrimagnetism in novel A- and B-site-ordered quadruple perovskite", *Dalton Transactions*, **42**, 10116-10120, 2013. (DOI: 10.1039/c3dt50489a)
5. K. Matsumoto, D. Kan, N. Ichikawa, S. Hosokawa, H. Kageyama, and Y. Shimakawa, "Oxygen Incorporation into Infinite-Layer Structure $AFeO_2$ ($A = Sr, Ca$)", *Chem. Lett.*, **42**, 732-734, 2013. (DOI: 10.1246/cl.130208)

6. M. Mizumaki, K. Yoshii, N. Hayashi, T. Saito, Y. Shimakawa, and M. Takano, "Magnetocaloric effect of field-induced ferromagnet BaFeO₃", *J. Appl. Phys.*, **114**, 073901/1-6, 2013. (DOI: 10.1063/1.4818316)
7. K. Hirai, D. Kan, R. Aso, H. Kurata, and Y. Shimakawa, "Anisotropic in-plane lattice strain relaxation in brownmillerite SrFeO_{2.5} epitaxial thin films", *J. Appl. Phys.*, **114**, 053514/1-6, 2013. (DOI: 10.1063/1.4817505)
8. R. Aso, D. Kan, Y. Shimakawa, and H. Kurata, "Atomic level observation of octahedral distortions at the perovskite oxide heterointerface", *Sci. Rep.*, **3**, 2214/1-6, 2013. (DOI: 10.1038/srep02214)
9. D. Kan and Y. Shimakawa, "Transient behavior in Pt/Nb-doped SrTiO₃ Schottky junctions", *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 142910/1-5, 2013. (DOI: 10.1063/1.4824169)
10. Y. Kobayashi, Z. Li, K. Hirai, C. Tassel, F. Loyer, N. Ichikawa, N. Abe, T. Yamamoto, Y. Shimakawa, K. Yoshimura, M. Takano, and H. Kageyama", Gas phase contributions to topochemical hydride reduction reactions", *J. Solid State Chem.*, **207**, 190-193, 2013. (DOI: 10.1016/j.jssc.2013.09.006)
11. T. Saito, R. Yamada, C. Ritter, M. Senn, J.P. Attfield, and Y. Shimakawa, "Control of L-type ferrimagnetism by the Ce/vacancy ordering in the A-site-ordered perovskite Ce_{1/2}Cu₃Ti₄O₁₂", *Inorg. Chem.*, **53**, 1578-1584, 2014. (DOI: 10.1021/ic402616r)
12. Y. Shimakawa, S. Zhang, T. Saito, M. W. Lufaso, and P. M. Woodward, "Order-disorder transition involving the A-Site cations in Ln³⁺Mn₃V₄O₁₂ perovskites", *Inorg. Chem.*, **53**, 594-599, 2014. (DOI: 10.1021/ic402740k)
13. D. Kan, T. Shimizu, Y. Yamada, R. Aso, H. Kurata, Y. Kanemitsu, and Y. Shimakawa, "Band-to-band photoluminescence as a probe of electron carriers in Nb-doped SrTiO₃ epitaxial thin films", *Appl. Phys. Exp.*, **7**, 015503, 2014. (DOI: 10.7567/APEX.7.015503)
14. R. Aso, D. Kan, Y. Shimakawa, and H. Kurata, "Control of structural distortions in transition-metal oxide films through interfacial coupling of octahedral tilts", *Adv. Func. Mater.*, in press, 2014.
15. G. Hasegawa, T. Sato, K. Kanamori, K. Nakano, T. Yajima, Y. Kobayashi, H. Kageyama, T. Abe, and K. Nakanishi, "Hierarchically Porous Monoliths Based on

N-doped Reduced Titanium Oxides and Their Electric and Electrochemical Properties”, *J. Chem. Mater.* **25**, 3504-3512, 2013. (DOI: 10.1021/cm401933a)

16. C. Tassel, L. Seinberg, N. Hayashi, S. Ganesanpotti, Y. Ajiro, Y. Kobayashi, and H. Kageyama, “Sr₂FeO₃ with Stacked Infinite Chains of FeO₄ Square Planes”, *Inorg. Chem.* **52**, 6906-6912, 2013. (DOI: 10.1021/ic400444u)

17. M. Mizumaki, T. Saito, T. Uozumi, and Y. Shimakawa, “Electronic structure of Cu in ferromagnetic CaCu₃Sn₄O₁₂”, *Journal of Physics: Conference Series*, **428**, 012030/1-4, 2013. (DOI: 10.1088/1742-6596/428/1/012030)

18. N. Yasuda, Y. Fukuyama, S. Kimura*, K. Ito, Y. Tanaka, H. Osawa, T. Matsunaga, R. Kojima, K. Hisada, A. Tsuchino, M. Birukawa, N. Yamada, K. Sekiguchi, K. Fujiie, O. Kawakubo, and M. Takata, “System of laser pump and synchrotron radiation probe microdiffraction to investigate optical recording process”, *Review of Scientific Instruments*, **84**, 063902/1-5, 2013. (DOI: 10.1063/1.4807858)

19. K. Hotta, K. Nakamura, T. Akiyama, T. Ito, T. Oguchi, and A. J. Freeman, “Atomic-Layer Alignment Tuning for Giant Perpendicular Magnetocrystalline Anisotropy of 3d Transition-Metal Thin Films”, *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 267206/1-5, 2013. (DOI:10.1103/PhysRevLett.110.267206)

20. H. Takatsu, J. J. Ishikawa, S. Yonezawa, H. Yoshino, T. Shishidou, T. Oguchi, K. Murata, and Y. Maeno, “Extremely Large Magnetoresistance in the Nonmagnetic Metal PdCoO₂”, *Phys. Rev. Lett.*, **111**, 056601/1-4, 2013. (DOI:10.1103/PhysRevLett.111.056601)

21. T. Ueda, M. Kodera, K. Yamauchi, and T. Oguchi, “First-Principles Calculation of X-ray Absorption Spectra for the A-site Ordered Perovskite CaCu₃Fe₄O₁₂”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 094718/1-5, 2013. (DOI:10.7566/JPSJ.82.094718)

22. S. S. Subramanian, K. Yamauchi, T. Ozaki, T. Oguchi, and B. Natesan, “Influence of lone pair doping on the multiferroic property of orthorhombic HoMnO₃: ab initio prediction”, *J. Phys.: Condensed Matter* **25**, 385901/1-8, 2013. (DOI:10.1088/0953-8984/25/38/385901)

23. J. A. Sobota, K. Kim, H. Takatsu, M. Hashimoto, S.-K. Mo, Z. Hussain, T. Oguchi, T. Shishidou, Y. Maeno, B. I. Min, and Z.-X. Shen, “Electronic Structure of the Metallic

Antiferromagnet PdCrO₂ Measured by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy”, *Phys. Rev. B* **88**, 125109/1-5, 2013. (DOI:10.1103/PhysRevB.88.125109)

24. J. M. Ok, Y. J. Jo, K. Kim, T. Shishidou, E. S. Choi, H.-J. Noh, T. Oguchi, B. I. Min, and J. S. Kim, “Quantum Oscillations of the Metallic Triangular-Lattice Antiferromagnet PdCrO₂”, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 176405/1-5, 2013. (DOI:10.1103/PhysRevLett.111.176405)

25. M. Toyoda, K. Yamauchi, and T. Oguchi, “Ab initio study on magnetic coupling in A-site-ordered perovskite CaCu₃B₄O₁₂ (B=Ti, Ge, Zr, and Sn)”, *Phys. Rev. B* **87**, 224430, 2013. (DOI:10.1103/PhysRevB.87.224430)

26. K. Yamauchi and P. Barone, “Electronic ferroelectricity induced by charge and orbital orderings”, *J. Phys.: Condens. Matter* **26**, 103201/1-17, 2014. (DOI:10.1088/0953-8984/26/10/103201)

27. K. Yamauchi and S. Picozzi, “Mechanism of Ferroelectricity in Half-Doped Manganites with Pseudocubic and Bilayer Structure”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 113703/1-5, 2013. (DOI:10.7566/JPSJ.82.113703)

(3-2) 知財出願

CREST 研究期間累積件数(国内 1 件)