

「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

H26 年度 実績報告書

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)「京都大学(1)」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)「京都大学(2)」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)「SPring-8」グループ

- ① 主たる共同研究者：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)「大阪大学」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）

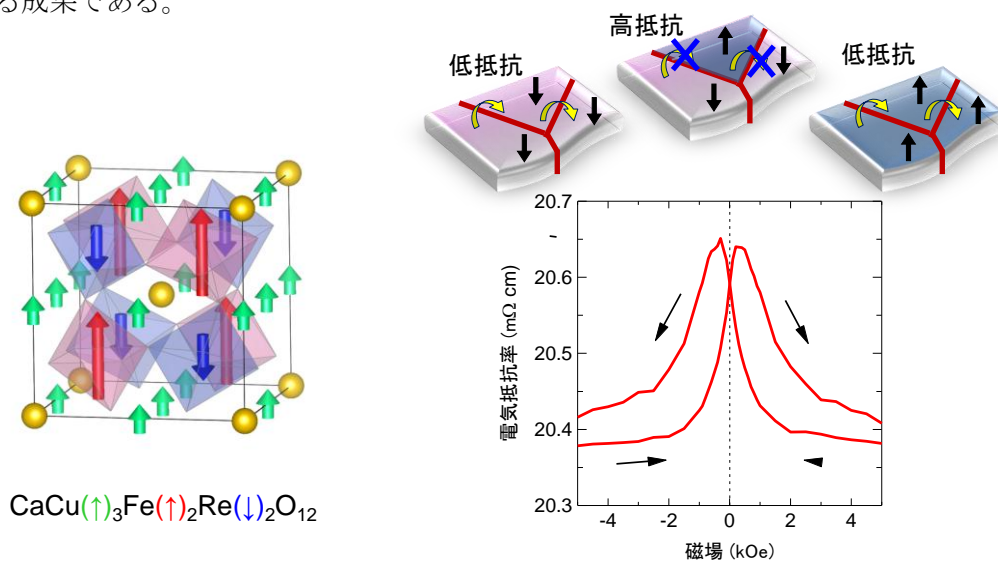
② 研究項目

- ・ 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・合成を京都大学(1)(2)グループを中心に進め、SPring-8 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、大阪大学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てきた。「材料合成・物質制御」-「構造評価・電子状態解析」-「電子状態計算」の各グループが効率的に相互に連携し、新たな機能特性を示す新物質の発見と、その構造物性に関する実験的及び理論的解明を進めた。幾つかの成果については、実験と理論の共著論文として発表した。

今年度の大きな成果の一つは、特異な平面 4 配構造を持つ新規 A-B サイト秩序型ペロブスカイト酸化物 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ の合成に成功し、この材料が室温をはるかに超える高い磁気転移温度 (560 K) を有するフェリ磁性材料であることを発見したことである。第一原理計算から、この物質の電子状態がハーフメタルであることを明らかにし、実際にスピン偏極伝導電子のトンネルによる磁気抵抗効果を観測した (2014 年 5 月に *Nature Communications* 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)。また、同じ結晶構造を有する $\text{LaMn}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ では、国際共同研究による中性子回折実験や放射光分光評価実験から、特異なノンコリニアな 60° スピン構造を見出し、第一原理電子状態計算によりその微視的発現機構の解明に成功した。これらは磁性と電気特性が相関する新物質であり、今後の省電力、高効率なエレクトロニクス、スピントロニクスへの応用へと繋がる成果である。



新物質 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ の結晶・磁気構造 (左) と磁気抵抗効果 (右)

さらに今年度は、アニオン置換による酸水素化物での構造制御や磁気特性制御に成功した他、エネルギー・環境関連材料として、Fe 酸化物薄膜での酸素イオン拡散の制御や層状物質 Ti_2PTe_2 での配位選択的な固体金属吸収を確認することにも成功した。また、薄膜のストレイン効果を利用することで酸素欠損 Fe ペロブスカイト酸化物 $\text{SrFeO}_{2.8}$ の電荷不均化転移温度が 620 K とバルク材料での 70 K から約 550 K も大きく上昇することを見出した。これは、これまでに培ってきた原子レベルでの薄膜成長技術と高分解能電子顕微鏡観察技術に加えて、新たに試みた放射光メスバウアー分光測定実験により得られた成果である。

代表的原著論文

[1] W-T Chen, M. Mizumaki, H. Seki, M. S. Senn, T. Saito, D. Kan, J. P. Attfield, and Y. Shimakawa

“A half-metallic A- and B-site-ordered quadruple perovskite oxide $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ with large magnetization and a high transition temperature”

Nature Comm., **5**, 3909/1-7 (2014). DOI: 10.1038/ncomms4909

[2] T. Saito, M. Toyoda, C. Ritter, S. Zhang, T. Oguchi, J. P. Attfield, and Y. Shimakawa

“Symmetry-breaking 60° -spin order in the A-site-ordered perovskite $\text{LaMn}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ ”

Phys. Rev. B, **90**, 214405/1-6 (2014). (DOI: 10.1103/PhysRevB.00.004400)

[3] K. Hirai, D. Kan, N. Ichikawa, K. Mibu, Y. Yoda, M. Andreeva, and Y. Shimakawa

“Strain-induced significant increase in metal-insulator transition temperature in oxygen-deficient Fe oxide epitaxial thin films”

Sci. Rep., **5**, 7894/1-6 (2015). (DOI: 10.1038/srep07894)