

深い3d準位のもたらす新しい化学と物理：新物質開発と化学的・物理的機能の探索

Unveiling Chemical and Physical Aspects Specific to Deep 3d-Systems: Search for New Materials and New Chemical/Physical Functions

高野 幹夫 (Mikio Takano)

京都大学・化学研究所・教授



研究の概要

チタンやマンガン、鉄などのなじみ深い3d遷移金属の酸化物は幅広く利用されてきた。本研究は、脇役とみなされがちな酸素イオンから大きな貢献を引き出す、すなわち、酸素イオンが強く協働してはじめて発現する特異な物性・機能を開発するものである。

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：無機固体化学、遷移金属酸化物、強相関係、高温超伝導体、電気・電子材料

1. 研究開始当初の背景・動機

3d遷移金属化合物の化学的・物理的性質は、金属元素とその酸化数により実に個性的・多彩に変化する。これらを活かした実用材料は非常に幅広い。その個性と多彩さの大部分は、配位子  $p$  準位に対する金属イオン (M) 3d 準位の相対的深さの変化に帰することが出来る。しかし、深い  $d$  準位が引き出す配位子の面白さを強く意識した開発的研究は、実はかなり手薄であった。

2. 研究の目的

周期律後半の、しかも比較的高い価数状態にある3d遷移金属イオンは深い  $d$  準位をもつ。主にこれらを含む酸化物や窒化物を対象にして、多彩な合成手段を一挙に動員した新物質探索と、配位子の活きた化学的・物理的物性・機能の幅広い探索を行う。

3. 研究の方法

高圧合成法や薄膜法を用いて新物質を探索し、興味深いものについては単結晶化を試みる。必要に応じて国内外に協力者を求め、構造解析、磁性や輸送現象に関わる各種の測定、光電子分光やNMRなどの電子状態を解明する測定、さらには第一原理計算によるバンド構造の解明を有機的に組み合わせて総合的な理解を得るためのミニプロジェクト研究を展開する。

4. これまでの成果

各ミニプロジェクトの研究経過は以下の通りである。

1.  $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$ :  $\text{Co}^{3+/4+}$

カゴメ格子と三角格子からなる新規コバルト酸化物  $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$  は、低温において僅かな外部磁場で飽和モーメントの1/3の大きさの磁化プラトーを持ち、さらに磁場を上げていくと飽和に伴うプラトーを示す。このような磁化のステップ状の変化に伴い、電気抵抗もステップ状に変化する。一軸性の非常に強いこの特徴的な磁気抵抗効果は、強磁性層を貫いて進む伝導電子の磁気散乱が磁気構造転移に伴って大きく変化することに起因することを明らかにした。

2.  $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$  などの電池材料:  $\text{Fe}^{3+/4+}$ ,  $\text{Co}^{3+/4+}$

安価で環境調和性をもつ高容量リチウム電池用電極材料として、逆蛍石型  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  を検討した。リチウムの一部を多価カチオン (Mg, Zn, Ni, Ga) で置換し、充放電特性を改善することに成功した。

3. Bi,Pb-遷移金属ペロブスカイト:  $3d^2p^6s$ 系

グループ内で発見された  $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$  は、 $\text{Mn}^{4+}$ イオンと  $\text{Ni}^{2+}$ イオンの岩塩型の配置のために強磁性を、共有結合性の強い  $\text{Bi-O}$  結合が引き起こす構造ゆがみのために強誘電性を持つ、強磁性強誘電体である。レーザーアブレーション法を用いて、単結晶薄膜の育成に成功した。

$\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$  という特異な酸化状態を持つ反強磁性絶縁体  $\text{BiNiO}_3$  において、Biを一部  $\text{La}^{3+}$  で置換する、あるいは3GPa以上に加圧することによる金属化のメカニズムを解明した。

#### 4 高原子価イオンの光電子分光

ペロブスカイト型  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ,  $\text{CaFeO}_3$  の格子振動をラマン散乱により調べることで、電荷不均化に関する新しい知見を得た。 $\text{CaFeO}_3$  の場合、電荷不均化転移温度の上下ともに、局所的なヤンテラー変形が起こっていること、 $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.66}\text{FeO}_3$  の電荷不均化転移温度以下で六方晶の歪みが減少することなど、従来の結晶構造解析では予想されなかった電荷整列と格子変形の関係が見出された。

#### 5 薄膜表面・界面が生み出す新現象

Mn 系ペロブスカイト酸化物をチャンネル層とした FET を形成した。そして、 $10^5 \text{Vcm}^{-1}$  に達する大きな電場の印加することに成功し、わずかではあるが電気抵抗、キュリー温度を変化させることに成功した。

Ar 照射  $\text{SrTiO}_3$  における青色ルミネセンスのメカニズムを明らかにするため、放射光 X 線を用いた構造解析を行い、Ar 照射によって酸素が欠損することで発光に関与するキャリアー、そして欠陥準位が生じる、というシナリオを確定した。

チタン酸ストロンチウム  $\text{SrTiO}_3$  と電極からなる接合を作製し、電流-電圧 ( $I$ - $V$ ) 特性を評価、 $\text{SrRuO}_3$ , Pt を電極とした場合には整流特性と電場による抵抗スイッチング現象を観測した。

これらのミニプロジェクトの他に、以下の研究が発展しつつある。

(1)  $\text{NaCoO}_2$  からのトポクティックな反応により、これまででは得られなかった数 mm の  $\beta$ - $\text{CoOOH}$  単結晶を育成した。

(2) 5 枚の  $\text{CuO}_2$  面を含む多層型高温超伝導体  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_y$  において、1 枚の  $\text{CuO}_2$  面でも 72K の高温超伝導と反強磁性が共存していることを見いだした。

また、オキシクロライド超伝導体  $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  の最適ドーブ組成単結晶の育成に成功、STM 測定への道を開いた。

(3) 緋襷と呼ばれる、備前焼表面に起こる赤色の発色機構を明らかにした。この研究によって、高野・草野は「ロレアル色と科学の芸術大賞」金賞を受賞した。

(4) 磁性と誘電性を同時に示すいわゆるマルチフェロイック物質について、スパイラル磁性体において流れているスピン流が、相対論的スピン軌道相互作用によって電気分極を引き起こすことを理論的に見出した。

(5) 酸素ホール系の最も代表的酸化物である  $\text{SrFeO}_3$  ペロブスカイトを  $\text{CaH}_2$  と混合して 300°C 程度の低温で処理したところ、無限層構造をもつ  $\text{SrFeO}_2$  が得られた。ここでは  $\text{Fe}^{2+}$  イオンが平面四配位されている。この成果は *Nature* 誌に掲載され、また国内外のニュース誌や新聞で紹介された。

#### 5. これまでの進捗状況と今後の計画

新物質探索と微視的測定、理論計算がかみあって、当初の計画以上に進展している。今後も挑戦的な新物質探索、酸素ホールダイナミクスの生む興味深い磁氣的電氣的物性の

発見と解明を目指して研究を進める。また、我々は、日本に固体化学のコミュニティーを確立する契機を提供していきたいと考えている。

#### 6. これまでの発表論文等

(研究代表者は太字、研究分担者には下線)

Infinite-layer iron oxide with a square-planar coordination, Y. Tsujimoto, C. Tassel, N. Hayashi, T. Watanabe, H. Kageyama, K. Yoshimura, **M. Takano**, M. Ceretti, C. Ritter and W. Paulus: *Nature*, **450**, 1062-1065 (2007).

Single Crystal Growth of A-Site Deficient Superconductor  $\text{Ca}_{2-x}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ , I. Yamada, M. Azuma, Y. Shimakawa, **M. Takano**, *Physica C*, **460-462**, 420-421 (2007).

Pressure-Induced Intermetallic Valence Transition in  $\text{BiNiO}_3$ , Azuma M., Carlsson S, Rodgers J, Tucker M G, Tsujimoto M, Ishiwata S, Isoda S, Shimakawa Y, **Takano M**, Attfield J P, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 14433-14436 (2007).

An Intrinsic Bond-Centered Electronic Glass with Unidirectional Domains in Underdoped Cuprates, Y. Kohsaka, M. Azuma, **M. Takano** 他 9 名, *Science*, **315**, 1380-1385 (2007)

Dynamical Magnetoelectric Coupling in Helical Magnets, H. Katsura, A. V. Balatsky and N. Nagaosa, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 027203-1 – 027203-4 (2007)

Uniform Mixing of Antiferromagnetism and High-Temperature Superconductivity in Electron-Doped Layers of Four-Layered  $\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_8\text{F}_2$ : A New Phenomenon in an Electron Underdoped Regime, S. Shimizu, H. Mukuda, Y. Kitaoka, A. Iyo, Y. Tanaka, Y. Kodama, K. Tokiwa, and T. Watanabe, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 257002-1 - 257002-4(2007).

Blue-Light Emission at Room Temperature from  $\text{Ar}^+$ -Irradiated  $\text{SrTiO}_3$ , D. Kan, T. Terashima, Y. Shimakawa, **M. Takano** 他 7 名, *Nature Materials*, **4**, 816 -819(2005)

東 正樹 平成 17 年 4 月

文部科学大臣表彰若手科学者

草野圭弘、**高野幹夫** 他 7 名 平成 17 年 9 月  
第 8 回「ロレアル色と科学の芸術大賞」金賞

齊藤高志 平成 17 年 10 月  
2005 年度日本高圧力学会賞奨励賞

永長直人 平成 17 年 12 月  
仁科記念賞

山本真平 平成 18 年 11 月  
日本応用磁気学会優秀講演賞

東 正樹、島川祐一、**高野幹夫** 平成 19 年 9 月  
Thomson Scientific Research Front Award 2007

草野圭弘 他 平成 19 年 11 月  
大倉和親記念財団表彰

ホームページ等

<http://msk2.kuicr.kyoto-u.ac.jp/~deep3d/index.html>