

科学研究費補助金（学術創成研究費）公表用資料  
〔研究進捗評価用〕

平成19年度採択分

平成22年4月15日現在

研究課題名（和文） **物質新機能開発戦略としての精密固体化学：  
機能複合相関新物質の探索と新機能の探求**

研究課題名（英文） Strategic state-of-the-art solid state chemistry for new functional materials: Exploring for new multi-functional materials

研究代表者  
島川 祐一 (Shimakawa Yuichi)  
京都大学・化学研究所・教授



推薦の観点：本研究課題の推薦の主要な観点は「機能を意識した物質創製研究の展開」である。従来の電子やスピンといった単一の機能応用を越えた新しい複合機能の開発につながる新物質、新物性の開拓は、新しい学術領域の形成のみならず社会的にも強く望まれており、このような機能を意識した物質創製の研究を推進することは科学技術創造立国を謳う我が国の物質科学研究の最重要な戦略の一つである。

研究の概要：本研究課題では、「ものづくり」という化学の原点に、近年発展の著しいナノスケールレベルの視点を加えて発展させる物質創製研究を「精密固体化学」として新たに提唱し、物質とその性質の新規開発・制御を体系的に行う。一連の研究は「物質設計」－「合成・制御」－「測定・解析」が機能的に結ばれた発展的循環プロセスによって遂行し、新物質創製と物質合成手法の開発を展開し、将来、機能材料として有用となる基礎物質の探索と基礎物性の解明を行う。

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：固体化学、新物質合成、微細加工、構造解析、電子状態計算

#### 1. 研究開始当初の背景

近年の高温超伝導、超巨大電磁応答現象、等で代表される新現象の発見に見られるように、電子間での強い相関に加えて、電子－スピン－格子にわたる強い相互作用に由来する物性には、未知の優れた物質機能が未だ数多く隠れている可能性を窺わせる。新しい複合機能の開発につながる新物質、新物性の開拓を「精密固体化学」として展開する背景には、理論的なアプローチによる物質デザインが可能となり、ナノ領域にまで及ぶ新しい物質合成・評価手法の開発の進展により、まさに物質創製の新しい転換期が訪れているという機運があったからである。実際に研究開始当初に申請者らは、幾つかの新しい機能複合物質を発見し、まさに「精密固体化学」研究の萌芽的な成果を得つつあった。

#### 2. 研究の目的

新物質開発の観点から、まず新しい物質を生み出すための新しい合成・制御手法を開発、確立する。さらに、新しい合成・制御手法を駆使して、物質設計に基づく新規な「機能複合相関新物質」の創製を展開する。新物質創

製と物質合成手法の開発を中心に、「物質設計」－「合成・制御」－「測定・解析」が機能的に結ばれた発展的循環プロセスによって、将来、機能材料として有用となる基礎物質の探索と基礎物性の解明を行う。

#### 3. 研究の方法

本研究では、(1) 新物質探索と合成手法開発、(2) ナノ構造分析・評価、(3) 理論計算による物質デザイン、の3つの研究グループを設定する。物質合成グループからの試料提供、ナノ評価グループの構造データ、さらに物質デザイングループによる物質設計指針の提示という物質探索へのフィードバックによる新物質創製を目指す。

#### 4. これまでの成果

高圧合成法を用いて幾つかの新しい A サイト秩序型ペロブスカイト構造酸化物を見出すことに成功した。例えば、 $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  は A サイトの Cu と B サイトの Fe の間で「温度誘起サイト間電荷移動」を示すが、この電荷移動では、スピンや格子とも強く結合しており、磁気輸送特性のみならず、大きな「負の熱膨張」的な格子変形を示す (*Nature*, 2009)。

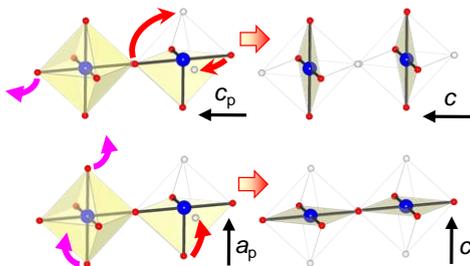
#### 〔4. これまでの成果 (続き)〕

電流-磁気機能複合相関に関しては、微細加工などの合成手法と新たな測定手法の開発を行い、新しい物性展開の可能性を追求してきた。特に、磁気円盤内に生じる磁気渦を使って電流誘起スピンダイナミクスを詳細に研究し、電流誘起磁気渦共鳴を利用した磁気コア反転に成功した。また、ありふれた半導体であるシリコンにおいても、空間電荷効果によって巨大な磁気抵抗効果が誘起されることを見出した (*Nature*, 2009)。

ナノ評価技術では、電子エネルギー損失分光 (EELS) を複合した走査型透過電子顕微鏡 (STEM) で、特定原子サイトからのスペクトルが得られる原子分解能観察が可能となった。高分解能マイクロX線回折装置の開発も行っており、微細加工素子でのナノ構造評価が実際に可能であることを実証した。さらに、サブナノ秒オーダーの時分割その場測定技術もほぼ完成に近付いている。

物質デザインは第一原理計算に基づき、磁性-誘電特性機能複合相関を示すマルチフェロイック関連物質の発現機構に関する研究を進め、新物質探索指針を提示した。

さらに、薄膜作製では、「無限層構造」単結晶薄膜の作成に世界に先駆けて成功した。ブラウンミレライト構造の  $\text{CaFeO}_{2.5}$  が無限層構造の  $\text{CaFeO}_2$  へと変化する過程から、低温での酸素の移動が異なる2つの方向に起こることも初めて明らかにした、これは低温動作固体酸化燃料電池としての応用へ向けた重要な知見である (*Nature Chemistry*, 2009)。



ブラウンミレライト構造における酸素イオン拡散過程

#### 5. 今後の計画

引き続きこれまでに構築した実験環境を最大限に利用して研究を展開していく。

新物質探索・合成では、特に機能複合相関を示すものに注力して、物性評価、ナノ構造評価、第一原理計算による電子状態計算を並行して進め、新規物性発現の機構に迫る。電流-磁気機能複合相関に関しては、電流印加下でのスピン波ダイナミクスを中心にデバイス化に向けた基本性能の実証に繋げていく。

評価技術に関しては、より広範な試料に対して技術を適用していく他、サブナノ秒オーダーの時分割マイクロX線回折測定などにより、機能複合相関デバイスの動作過程の測定技術を確立する。電子状態計算は、物質合成グループの作製した物質の電子状態の理解に加え、今後は物質デザインにも重点を置く。

#### 6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

[1] S. Inoue, M. Kawai, N. Ichikawa, H. Kageyama, W. Paulus, and Y. Shimakawa, “Anisotropic oxygen diffusion at low temperature in perovskite-structure iron oxides”, *Nature Chemistry*, **2**, 213 (2010).

関連記事が産経新聞、他に掲載。Yahoo ニュースのトピックスにも掲載。

[2] Y. Imai, S. Kimura, O. Sakata, and A. Sakai, “High-Angular-Resolution Microbeam X-ray Diffraction with CCD Detector”, *AIP Conf. Proc.* **1212**, 30 (2010).

[3] Y.W. Long, N. Hayashi, T. Saito, M. Azuma, S. Muranaka, and Y. Shimakawa, “Temperature-induced A-B intersite charge transfer in an A-site-ordered  $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  perovskite”, *Nature*, **458**, 60 (2009).

関連記事が毎日新聞、朝日新聞、他に掲載。Nature Asia Pacific の Research Highlight に選出。

[4] M. P. Delmo, S. Yamamoto, S. Kasai, T. Ono, and K. Kobayashi, “Large positive magnetoresistive effect in silicon induced by the space-charge effect”, *Nature* **457**, 1112 (2009).

関連記事が朝日新聞、他に掲載。  
[5] Y. Shimakawa (invited paper), “A-site ordered perovskites with intriguing physical properties”, *Inorg. Chem. Mat. Forum*, **47**, 8562 (2008).

[6] 小野 輝男、「大阪科学賞」2009年9月

[7] 小野 輝男、「日本 IBM 科学賞」2008年11月

[8] 小野 輝男、「サー・マーティン・ウッド賞」2008年11月

[9] 東 正樹、島川 祐一、高野 幹夫「Thomson Scientific Research Front Award 2007」2007年9月

ホームページ等

京都大学化学研究所:

[http://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/index\\_J.html](http://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/index_J.html)

<http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~shimakgr/>

<http://sscl.kuicr.kyoto-u.ac.jp/indexj.html>

<http://eels.kuicr.kyoto-u.ac.jp:8080/Root/>

高輝度光科学研究センター:

<http://www.spring8.or.jp/ja/>

広島大学:

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/fpc/>