

令和元年5月30日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K14133

研究課題名（和文）革新的な5d電子機能性材料のシーズ開発

研究課題名（英文）Development of innovative seed of 5d electronic materials

研究代表者

山浦 一成（YAMAURA, KAZUNARI）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・グループリーダー

研究者番号：70391216

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,900,000円

研究成果の概要（和文）：本課題では、5d電子系酸化物を主な研究対象とし、強固な機能結合を示す新物質の創製を目指した。具体的には、銅酸化物高温超電導体の母構造と同型のタングステン酸化物の新規合成を目指した。層状構造と不対電子の両方を有するタングステン酸化物はこれまでに合成例がなく、成功すれば、元素置換や連続固溶体の合成、キャリアドーピング、圧力効果、不純物効果などの検証を通して強固な機能結合を発現できた可能性があったが、本課題期間中に新規合成を達成できなかったため、探索的な合成実験をさらに継続する必要がある。

研究成果の学術的意義や社会的意義

環境・エネルギー政策や元素戦略に関連する多くの技術的課題の解決が求められていた。本課題では、固体中の価電子に関係する強固な機能結合に着目して、それらの課題解決に資する新物質創製研究に取り組んだ。結果として目標とした5d電子に起因する強固な機能結合を示す新物質の合成には至らなかったが、複数の新規タングステン酸化物の合成に成功し、それらがイオン伝導に関する機能性を示すことを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：In this project, we selected 5d electron oxides as the main research targets and aimed to create new materials that show strong functional coupling. More specifically, we aimed at synthesis of a new tungsten oxide that is the same type as the parent structure of copper oxide high-temperature superconductor. Tungsten oxides having a layered structure and unpaired electrons have not been synthesized so far, and if successful, the target may provide a chance to show robust functions coupling through verification of element substitution, continuous solid solution synthesis, carrier doping, pressure effects, impurity effects, etc. In order to open prospects as new materials, exploratory synthetic experiments need to be further continued.

研究分野：無機固体化学

キーワード：5d電子系 高圧合成

## 1. 研究開始当初の背景

環境・エネルギー政策や元素戦略に密接に関連する多くの技術的課題の解決が求められていた。本課題では、具体的な研究対象として、固体中の不対電子に関係する機能結合に着目して、それらの課題解決に資する新物質創製研究に取り組んだ。機能結合を強化すると、固体中の電子に依存する機能性を光や磁場、電場、応力などを通して任意に制御できる可能性があり、新デバイス開発を加速することによって課題解決に貢献できると展望した。

想定した機能結合は、研究代表者らの事前研究から 5d 電子系酸化物で顕著になる可能性が高かったため、機能結合を特徴とする 5d 電子系酸化物の新規合成を本課題の達成目標とした。それまで 5d 電子系酸化物の機能結合に着目した研究は限定的だった。

## 2. 研究の目的

本課題では、革新的な機能結合を備えた新物質・材料を創出するための探索対象として 5d 電子系酸化物に着目した。5d 電子系酸化物は、最外殻の 5d 電子波動関数が、3d ブロック元素などの場合よりも固体中で空間的に大きく張り出し、5d 元素のスピン軌道相互作用が 3d ブロック元素の場合よりもかなりの程度大きく、さらに d 電子が結晶場の影響を受けやすいなどを特徴とすることが知られていた。

これらに関連する物質固有の強相関パラメーターがエネルギー的にほぼ拮抗するレベルにあるため (~1-4eV)、既存材料とかなり異なる電子的な競合関係にあると推測され、そのような状態を反映していると思われる次のような機能結合が観測された。

### (1) 史上最強のスピン - フォノン結合

5d<sup>3</sup> の電子配置を持つオスmium酸化物のスピン - フォノン結合が、中性子散乱実験と DFT 計算の結果からこれまで最も強固だと報告された [1]。

### (2) 圧磁効果 (磁気秩序 - 格子ゆがみ結合)

5d<sup>3</sup> - 3d<sup>5</sup> の電子配置を持つ 2 重ペロブスカイト型酸化物が圧力によって磁化されたことが報告された。圧力で電圧が発生する圧電効果との類似性から圧磁素子として展開できる可能性が示唆された [2,3]。

### (3) 室温スレーター転移の実現 (スピン秩序 - 電気伝導の結合)

5d 磁性と電気伝導が結合したスレーター転移と思われる金属絶縁体転移が、常温で観測された。工学応用に向けた展望が開かれた [4,5]。

これらの観測例は 5d 電子固有の特徴を反映している可能性が高く、5d 電子系酸化物は機能結合の強化に向けた素材として有望と見込めたため、本課題の主要な研究対象に選択した。本課題では、この対象を中核とする新物質探索研究を推進し、強固な機能結合を示す新物質・材料を創製することを目的とし

た。

## 3. 研究の方法

本課題では、5d 電子系酸化物の探索対象として、より具体的には 5d1 の電子配置 [6] を持つ新規酸化物の合成を目標に、これまでの研究報告等を整理・検討した結果、A-Na-W-O 系 (A = Mg, Ca, Sr, Ba) に着目した。タングステン酸化物は多くの物質で 5d0 の電子配置 (6 価) を持つ状態が安定なため、高压合成法等を活用してキャリアドープの可否を検証し、目標とする 5d1 の電子配置を持つ層状タングステン (5 価) 酸化物の合成を目指した。

合成用の出発原料として、MgO, CaO, SrO, BaO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, WO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> の高純度粉末を使用した。出発組成は、実験の進捗に合わせて最終的に A<sub>2</sub>NaWO<sub>5.5</sub> (A = Ca, Sr, Ba) と MgNaWO<sub>4.5</sub> と設定した。グローブボックス中で原料を秤量・混合し、白金、または金カプセルに圧着密閉し、ベルト型高压合成装置を使用して 0.5-7.5 GPa の範囲の任意圧力で 800-1900 の範囲の一定温度を 1 時間保持した。熱処理終了後は、圧力を保持したまま室温まで 1 分以内に急冷し、それから数時間かけて減圧した。

回収した試料を粉末 X 線回折法での定性分析した結果、全ての出発組成でほぼ単相試料が得られたと確認できた。それぞれの化学相の結晶構造を調べるために、試料中から微小結晶 (<90µm) を選び、単結晶 X 線構造解析 (MoKα: λ = 0.71073 Å) を実施した。また、化学組成分析には、電子線マイクロアナライザ (EPMA; JEOL, JXA-8500F, Tokyo, Japan) を使用した。

合成試料の磁化率測定にはカンタムデザイン社製の磁化率測定装置 (MPMS) を使用した。また、電気伝導度の測定は空気中で、2 端子インピーダンス法で実施した。

## 4. 研究成果

A = Ca の試料の構造解析の結果、想定した層状構造と異なり、立方晶 2 重ペロブスカイト型構造を持つことが示された。WO<sub>6</sub> と NaO<sub>6</sub> の八面体ユニットが規則的に秩序化し、一部酸素が欠損したことを特徴とするペロブスカイト型構造が示された。

構造精密化と化学分析から示された化学組成は、出発組成と同じ Ca<sub>2</sub>NaWO<sub>5.5</sub> であった。酸素以外は定比組成であったため、タングステンの形式価数は 6 価 (5d0) となり、5d 不対電子は存在しないと推定されたが、正確を期すため、磁化率測定を実施した。磁化率測定の結果は明瞭に非磁性的であり、磁性を担う不対電子はほとんど認められず、実効的なタングステンの価数は磁化測定からも 6 価と推定された。

A = Sr と Ba の場合も、同様な構造解析の結果が得られたため、立方晶 2 重ペロブスカイト型構造を基礎とすることが示されたが、

Sr/Na と Ba/Na の結晶サイトの占有率の乱れを考慮すると、構造解析の質がさらに向上したため、金属イオンに不定比性があると推定された。このため、磁化測定を通して 5 d 不対電子の有無を検証したが、非磁性的な振る舞いは同様であったため、不定比性が強いにも関わらず、電荷の乱れは補償され、実効的なタングステンの価数は Ca 相の場合と同じく 6 価と推定された。

これらの新規合成された 2 重ペロブスカイト型酸化物に元素置換を試みてキャリアードーピングの可否を検証したが、磁化率測定の結果から判断すると、タングステンは 6 価を安定に保持した。

A = Mg の場合、類似する 2 重ペロブスカイト型構造体の合成は確認できなかったが、三方晶 (空間群:  $P\bar{3}$ ) の対称性と  $\text{NgNaWO}_{4.5}$  の化学組成を特徴とする新物質と思われる化学相の合成が認められた。磁化率測定の結果は明瞭に非磁性的であったため、実効的なタングステンの価数は、他の試料と同様に 6 価と思われた。

今回の実験で得られた  $\text{A}_2\text{NaWO}_{5.5}$  (A = Ca, Sr, Ba) と  $\text{MgNaWO}_{4.5}$  についてインピーダンス測定から電気伝導度を見積もった。その結果、 $\text{Ba}_2\text{NaWO}_{5.5}$  が最も高い伝導度 ( $\sim 2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ , 450 °C) を示した。

$\text{AE}_2\text{WO}_{5.5}$  (AE = Ca, Sr, Ba) の酸素イオンが、また  $\text{MgNaWO}_{4.5}$  の Na イオンがそれぞれの高圧電気伝導を担っている可能性が高く、それらをイオン伝導体とする特性評価を継続する。合わせて、当初目標とした層状構造と 5d1 の電子配置を持つ新規酸化物の探索を今後も継続し、強い機能結合を示す新物質を開拓する。

#### 引用文献

- [1] Calder, S. *et al.* Enhanced spin-phonon-electronic coupling in a 5d oxide. *Nat. Commun.* **6**, 8916, doi:10.1038/ncomms9916 (2015).
- [2] Veiga, L. S. I. *et al.* Fragility of ferromagnetic double exchange interactions and pressure tuning of magnetism in 3d-5d double perovskite  $\text{Sr}_2\text{FeOsO}_6$ . *Phys. Rev. B* **91**, 235135, doi:10.1103/PhysRevB.91.235135 (2015).
- [3] Feng, H. L. *et al.* High-Temperature Ferrimagnetism Driven by Lattice Distortion in Double Perovskite  $\text{Ca}_2\text{FeOsO}_6$ . *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 3326-3329, doi:10.1021/ja411713q (2014).
- [4] Calder, S. *et al.* Magnetically driven metal-insulator transition in  $\text{NaOsO}_3$ . *Phys. Rev. Lett.* **108**, 257209, doi:10.1103/PhysRevLett.108.257209 (2012).
- [5] Shi, Y. G. *et al.* Continuous

metal-insulator transition of the antiferromagnetic perovskite  $\text{NaOsO}_3$ . *Phys. Rev. B* **80**, 161104(R), doi:10.1103/PhysRevB.80.161104 (2009).

- [6] Iwahara, N. *et al.* Spin-orbital-lattice entangled states in cubic d1 double perovskites. *Phys. Rev. B* **98**, 075138, doi:10.1103/PhysRevB.98.075138 (2018).

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(雑誌論文)(計 12 件)

J. Li, Z. S. Gao, X. X. Ke, Y. Y. Lv, H. L. Zhang, W. Chen, W. H. Tian, H. C. Sun, S. Jiang, X. J. Zhou, T. T. Zuo, L. Y. Xiao, M. L. Sui, S. F. Tong, D. M. Tang, B. Da, K. Yamaura, X. C. Tu, Y. Li, Y. Shi, J. Chen, B. B. Jin, L. Kang, W. W. Xu, H. B. Wang, and P. H. Wu, *Growth of Black Phosphorus Nanobelts and Microbelts*, **Small**, **14**, (2018); 10.1002/smll.201702501. (査読有)

L. Zhang, Y. Matsushita, K. Yamaura, and A. A. Belik, *Five-Fold Ordering in High-Pressure Perovskites  $\text{RMn}_3\text{O}_6$  ( $R = \text{Gd-Tm and Y}$ )*, **Inorganic Chemistry**, **56**, 5210-5218 (2017); 10.1021/acs.inorgchem.7b00347. (査読有)

A. E. Taylor, S. Calder, R. Morrow, H. L. Feng, M. H. Upton, M. D. Lumsden, K. Yamaura, P. M. Woodward, and A. D. Christianson, *Spin-Orbit Coupling Controlled  $J=3/2$  Electronic Ground State in 5d(3) Oxides*, **Physical Review Letters**, **118**, (2017); 10.1103/PhysRevLett.118.207202. (査読有)

J. H. Li, X. Wang, H. Y. Wang, Y. Matsushita, B. A. Alexei, T. Kolodiazny, G. Xu, Y. G. Shi, Y. F. Guo, K. Yamaura, and Y. Chen, *Electrically insulating properties of the 5d double perovskite  $\text{Sr}_2\text{YOsO}_6$* , **Journal of Applied Physics**, **122**, (2017); 10.1063/1.5001913. (査読有)

P. Kayser, S. Injac, B. Ranjbar, B. J. Kennedy, M. Aydeev, and K. Yamaura, *Magnetic and Structural Studies of Sc Containing Ruthenate Double Perovskites  $\text{A}(2)\text{ScRuO}(6)$  ( $A = \text{Ba, Sr}$ )*, **Inorganic Chemistry**, **56**, 9009-9018 (2017); 10.1021/acs.inorgchem.7b00983. (査読有)

S. Calder, J. G. Vale, N. Bogdanov, C. Donnerer, D. Pincini, M. M. Sala, X. Liu, M. H. Upton, D. Casa, Y. G. Shi, Y. Tsujimoto, K. Yamaura, J. P. Hill, J. van den Brink, D. F. McMorrow, and A. D. Christianson, *Strongly gapped spin-wave excitation in the insulating phase of NaOsO<sub>3</sub>*, **Physical Review B**, 95, (2017); 10.1103/PhysRevB.95.020413. (査読有)

S. Calder, D. J. Singh, V. O. Garlea, M. D. Lumsden, Y. G. Shi, K. Yamaura, and A. D. Christianson, *Interplay of spin-orbit coupling and hybridization in Ca<sub>3</sub>LiOsO<sub>6</sub> and Ca<sub>3</sub>LiRuO<sub>6</sub>*, **Physical Review B**, 96, (2017); 10.1103/PhysRevB.96.184426. (査読有)

A. A. Belik, Y. Matsushita, Y. Kumagai, Y. Katsuya, M. Tanaka, S. Y. Stefanovich, B. I. Lazoryak, F. Oba, and K. Yamaura, *Complex Structural Behavior of BiMn<sub>7</sub>O<sub>12</sub> Quadruple Perovskite*, **Inorganic Chemistry**, 56, 12272-12281 (2017); 10.1021/acs.inorgchem.7b01723. (査読有)

K. Yamaura, *Short review of high-pressure crystal growth and magnetic and electrical properties of solid-state osmium oxides*, **Journal of Solid State Chemistry**, 236, 45-54 (2016); 10.1016/j.jssc.2015.06.037. (査読有)

Lo Vecchio, G. Giovannetti, M. Autore, P. Di Pietro, A. Perucchi, J. F. He, K. Yamaura, M. Capone, and S. Lupi, *Electronic correlations in the ferroelectric metallic state of LiOsO<sub>3</sub>*, **Physical Review B**, 93, (2016); 10.1103/PhysRevB.93.161113. (査読有)

B. J. Kennedy, M. Avdeev, H. L. Feng, and K. Yamaura, *Phase transitions in strontium perovskites. Studies of SrOsO<sub>3</sub> compared to other 4d and 5d perovskites*, **Journal of Solid State Chemistry**, 237, 27-31 (2016); 10.1016/j.jssc.2016.01.013. (査読有)

H. L. Feng, S. Calder, M. P. Ghimire, Y. H. Yuan, Y. Shirako, Y. Tsujimoto, Y. Matsushita, Z. W. Hu, C. Y. Kuo, L. H. Tjeng, T. W. Pi, Y. L. Soo, J. F. He, M. Tanaka, Y. Katsuya, M. Richter, and K. Yamaura, *Ba<sub>2</sub>NiOsO<sub>6</sub>: A Dirac-Mott insulator with ferromagnetism near 100 K*, **Physical Review B**, 94, (2016); 10.1103/PhysRevB.94.235158. (査読有)

magnetoresistance of a nearly Dirac material EuMnSb<sub>2</sub>, *2018 Conference on Electronic and Advanced Materials*, Orlando, FL USA, Jan 17 - 19, 2018. K. Yamaura, High-pressure and high-temperature synthesis and magnetic properties of double perovskite osmium oxides, *IUMRS-ICAM2017*, Kyoto, Japan, Aug 27 - Sep 1, 2017. 山浦一成, 2重ペロブスカイト型酸化物 Ba<sub>2</sub>NiOsO<sub>6</sub>の強磁性絶縁状態, 第2回固体化学フォーラム研究会, 東北大学金属材料研究所(仙台市), 6月13-14日, 2017. K. Yamaura, High-pressure and high-temperature synthesis of superconducting materials and related materials, *Electronic Materials and Applications 2016*, Orlando, Florida USA, January 20-22, 2016.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山浦 一成 (Yamaura, Kazunari)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・グループリーダー

研究者番号 : 70391216

[学会発表](計 4件)

K. Yamaura, Large negative