科学研究費助成事業

研究成果報告書



研究成果の概要(和文):層状ペロブスカイト酸ハロゲン化物の新規合成と物性評価を行った.高温高圧条件下でSr2Mn03FとSr2Zn02Cl2を新規に合成することに成功した.さらに,申請者が過去に合成したSr2Co03Fの圧力依存性を測定したところ,0から12万気圧の範囲内で高スピンから低スピンへ徐々にスピン状態が起きることを発見した.興味深いことに,スピン転移はCo05からCo05Fへと配位構造変換を伴うことを見出した.

研究成果の概要(英文): Synthesis, structure and physical properties of new layered perovskite oxyhalides were investigated. We successfully synthesized two new members of oxyhalide phases Sr2Mn03F and Sr2Zn02Cl2 under high temperature, high pressure condition. In addition, we observed a pressure-driven spin crossover in Sr2Co03F. Surprisingly, it was found that the spin crossover involved a novel polyhedral transformation from Co05 pyramid to Co05F octahedron as a result of covalent-bond formation between Co and F ions.

研究分野: 無機物性化学

キーワード: 複合アニオン 酸ハロゲン化物 高圧物性 スピン転移 平面4配位 層状ペロフスカイト構造 バン ドギャップ 1.研究開始当初の背景

遷移金属酸化物は機能の宝庫と呼ばれて 久しいが,元素の数が有限であることからわ かるように,新しい組成の物質の開拓が行き 詰まり酸化物の機能を向上させることが困 難な状況に陥っていた.しかし,合成技術の 発展に伴って,これまでは重要性が理解され ていなかった複合アニオン系に注目が集ま るようになってきた、その契機となったのは 高温超電導体 Sr₂CuO₂F₂₊₈, 可視光応答型光 触媒 BaTaO2N の発見である.これらは通常 の高温固相反応ではなく,低温プロセスによ って得られる.低温合成は簡便で環境調和型 な手法であるため,多くの研究者によって複 合アニオン物質の報告がなされた.一方,複 合アニオン化には高圧合成法も有効である ことが古くに報告されていたが,大型装置で あるためこのアプローチは十分に検討され てこなかった.そこで申請者は高圧装置を用 いて,過去に新規酸ハロゲン化物 Sr₂CoO₃F と Sr₂NiO₃X(X = F. Cl)の合成に成功した. この研究で,酸素とハロゲンの複合化によっ て遷移金属の配位数とアニオンサイトの自 由度を制御できる可能性を見出した.本課題 では他の遷移金属元素に拡張し,酸素とハロ ゲンの複合化による異常配位状態の設計と 物性制御を検討した.

2.研究の目的

K₂NiF₄型層状ペロブスカイト構造は明確 に異なるアニオンサイト, つまり面内と頂点 サイトを有する.申請者の過去の研究による 知見に基づくと,このアニオン格子に酸素と ハロゲンが共存する場合,ハロゲン原子は選 択的に頂点サイトを占有するも,遷移金属 M とは結合を作らず,MO5正方ピラミッドを安 定化する役目を果たす.特筆すべき点は,八 面体配位を好む3価のNiイオンがSr₂NiO₃X において正方ピラミッド配位をとっている ように,酸素とハロゲンの複合アニオン化に よって通常エネルギー的に不安定な配位状 態を作り出せることである.本研究では,(i) 複合アニオン化による異常配位状態の創出, (ii) 配位とアニオン秩序配列の関係の理解を 深める,ことを目的に実験を行った

3.研究の方法

合成は NIMS に設置されている高圧合成 装置を使用した.得られた生成物すべて Cu-Ka粉末X線回折(XRD)測定によって 同定し,単相の純良試料については SPring-8 の BL15XU ビームラインにて放射光粉末 X 線回折測定を行った.得られたプロファイル データは Rietveld 法で解析した.粉末中性子 回折測定はオーストラリア原子科学技術機 構(ANSTO)に設置された ECHIDNA 粉末中 性子回折装置を用いて行った.UV-Vis-NIR 吸収スペクトルの測定には JASCO V-570分 光計を用いた.Sr₂ZnO₂Cl₂の電子構造に関す る知見を得るために,一般化密度勾配近似法 (GGA)に基づく第一原理計算を行った. 比熱測定は PPMS 装置(Quantum Design 社)を用い,熱緩和法にて行った.磁化測定 は SQUID 磁束計 MPMS(Quantum Design 社)を用いて行った.高圧下 XRD,X線発光 スペクトル(XES),電気抵抗測定はそれぞ れ,KEKのBL18C,SPring-8のBL39XU, そして日本大学の川上研究室にて行った.

4.研究成果 本課題で得られた研究成果を3つに分けて

報告する。

(1) Sr₂MnO₃Fの高圧合成

 $Sr_2M^{3+}O_3F$ (M = Sc, Fe, Co, Ni)酸ハロゲ ン化物には,図1に示すように3つの異なる アニオン秩序配列と配位構造の関係が知ら れている. d⁰電子の Sc の場合,八面体配位 + O/F 無秩序配列, Co, Ni の場合は正方ピラ ミッド + O/F 無秩序配列, また Fe の場合は 正方ピラミッド + O/F 秩序配列をとる.有限 の d 電子をもつ遷移金属のとき, アニオンの 無秩序配列は 1500 以上の高い合成温度に よるエントロピー効果によって生じる.実際, 1000 と比較的低温で合成できる Sr₂FeO₃F は O/F 秩序配列をもつ.しかし, 遷移金属の 配位はすべて正方ピラミッド構造である.本 課題ではまだ合成されていない Sr₂MnO₃F の合成に着手した.ベルト型高温高圧装置を 用いて合成条件の最適化を調べた結果 1800,6 GPa の条件下で目的物を得ること ができた.出発物質として SrO, Mn₂O₃, SrCl2を化学量論比で混ぜ, Pt カプセルに充 頃したのち、高圧合成用セルを組んだ、上記 の合成条件で 30 分間反応させた後,ヒータ ーのスイッチを切ることにより試料をクエ ンチし,ゆっくりと常圧まで脱圧した.出発 物質の Mn₂O₃ を Mn 単体の粉末に代えても 目的物は得られるが,反応が比較的遅く,且



図 1. Sr₂*M*O₃*X* (*M*: 遷移金属, X: ハロゲン)の 異なる O/X 秩序パターンと *M* サイト周辺の 配位構造.



図 2. Sr₂MnO₃Fの放射光粉末 X 線回折パターン.

つ生成物は不均一相になる傾向があった. 図 2 に Sr₂MnO₃F の放射光粉末 X 線回折

パターンを示す . 正方晶の *I*4/*mmm* で指数付 けが可能で,見積もられた格子定数は a = 3.79010(1) Å, c = 13.28981(5) Å であった. O/F 間で完全秩序状態が生じると, I4/mmm から対称性が低下するため, この XRD 測定 の結果は Sr_2MnO_3F が Sr_2MO_3F (M = Co, Ni)と同じ O/F の部分無秩序状態をとってい ることを示唆している、しかし、Mn 原子は MnO₅F 八面体の中心位置から変位していな いという点で異なる.酸素とフッ素の区別は X線回折では不可能のため, Fサイトを厳密 に決定することは難しい.しかし,Fが頂点 サイトに存在すると仮定した上で構造の精 密化を行い結合距離からアニオンサイトの 価数(フッ素は-1価,酸素は-2価)を計算 したところ,他のアニオン秩序配列を仮定し たときよりも良い一致を示したことから、こ の仮定は妥当なものと見なせる . MnO₅F 八 面体は c 軸沿いに伸びた正方歪みを生じるが, その理由はFのサイト選択性に加えて Mn³⁺ の電子配置に由来する Jahn-Teller 効果の結 果が推察される.実際, O/Fの部分秩序構造 をもつ K₂NbO₅F や Ba₂ScO₃F の Nb⁵⁺や Sc³⁺ では(1次)Jahn-Teller 歪みを生じないため, 面内と面直の結合距離の比は Sr₂MnO₃F と 比べて格段に小さい.



図 3. Sr₂MnO₃F の磁化率(χ)と逆磁化率の温 度依存性 .

Sr₂MnO₃FのMn原子周辺の配位環境は対 のSr₂MnO₃Clとは大きく異なる.後者の O/Clサイトは完全に秩序しており,Mnイオ ンはClイオンから離れるようにMnO₅正方 ピラミッドを形成する.面内のO-Mn-O結 合角は161.9°と大きく歪んでいることから 磁気的交換相互作用が酸フッ化物の方がよ り大きくなると予想される.実際に,交換相 互作用の大きさの目安となるワイス温度を 磁化率の温度曲線から見積もったところ(図 3),酸塩化物では-284 K であるのに対し,酸 フッ化物では-526 K とより大きな負の値を 示す.ワイス温度が負の値をとることから, どちらの相においても反強磁性相互作用が 優勢であり,低温において低次元反強磁性体 特有の緩やかな曲線を描く.極大値を示す温度(T_{max})も交換相互作用の大きさの指標であり,酸塩化物では95 K であるのに対し,酸フッ化物では178 Kとより高温で極大を示す. さらに低温に冷やすと酸フッ化物は磁気秩序を示し,その相転移温度は133 K である. これまで八面体配位をとる遷移金属中心は d^0 電子系金属に限られていたが,本研究で酸化物イオンのサイズに近いフッ化物イオンと Jahn-Teller 活性の Mn^{3+} イオンを組み合わせることによって, μd^0 電子系においても八面体配位を実現するができた.

(2) 配位構造変換を伴う新規な圧力誘起スピンクロスーバーの観測

d電子の数が4から7の八面体配位の遷移 金属イオンの場合,スピンの向きが同じ不対 電子数が最大の電子配置を持つ高スピン (HS)状態と,逆に最小の電子配置を持つ 低スピン(LS)状態を取り得る.これら HS と LS の間でスピン状態が変化する現象をス ピン転移と呼ぶ.無機固体物質の中で最も古 くから研究されているスピン転移物質はペ ロブスカイト構造をもつ LaCoO3 である. CoO₆ 八面体は 3 方晶歪みを生じ, 6 つの Co-O 結合距離は等価である.この LaCoO3 は温度と圧力に対しスピン転移現象を示す ことでよく知られている.しかし, Co³⁺O₆ 八面体の Co イオンには強い結晶場が働くた め,LS 状態が排他的に安定となる.そのた め、スピン転移は通常起きにくく、LaCoO₃ のような例は稀である.一般的に,HS 状態 を安定化させスピン状態の双安定性をもた せるためには, Co 中心の八面体の対称性を 低下させ結晶場エネルギーを小さくする必 要がある.これまでの研究では Co サイトも 含めたカチオン置換によるアプローチが大 半であり,アニオン置換のアプローチは充分 に検討されていない、本研究では、以前合成 に 成 功 し た 新 規 コ バ ル ト 酸 フ ッ 化 物 Sr₂CoO₃F についてスピン転移の可能性を検 討した.

Sr₂CoO₃FはSr₂MnO₃Fと同様,頂点サイ トにF原子が無秩序分布したアニオン構造を もつ.しかし, Coは5つの酸素と強い共有 結合を作り, 歪んだ正方ピラミッド配位を形 成している点で異なる(図 4a). その結果, $LaCoO_3$ とは異なり S=2 or HS 状態をとる 常圧では3Kまで HS が安定であるが , 加圧 することにより, HS から LS へ徐々にスピ ン状態が変化することを見出した.図5に放 射光を利用した X 線発光分光(XES)測定の結 果を示す.1GPa でのスペクトルでは, 強度 の大きい *K*β_{1.3}線とその低エネルギー側に強 度の弱いサテライト線 Kβ'が観測されたが, 加圧と共にメインピークが低エネルギー側 にシフトし且つサテライト線の強度が減少 することを観測した.この振る舞いはスピン 状態が低下していることを示す直接的証拠 である.スピン状態の変化を定量分析した結



図 4. (a) Sr₂CoO₃F の常圧下における結晶構 造.(b)常圧および高圧下における CoO5F 多 面体の配位環境.

果, P_s = 12 GPa で全ての Co イオンが LS に 転移したことを見出した.

結晶構造とスピン状態の関係を明らかに するために,圧力下放射光 XRD 測定を行な った.加圧と共に全ての回折ピークが高角側 にシフトするものの, P_s 以上に圧力を加え ても空間群 I4/mmm に変化は見られなかっ た.Birch-Murnaghan 状態方程式により見 積もった体積弾性率は 76.8 GPa で,類似構 造をもつ酸化物よりも格段に小さい(例えば, Sr₂MnO₄では 129 GPa).この原因はスピン 転移の過程で,Co3価のイオン半径が縮むこ とに由来する.実際に,面内の Co-O1 結合 の圧縮率は P_s 前後で 4.0(1) × 10⁻³ GPa⁻¹から 1.5(1) × 10⁻³ GPa⁻¹へと大きく変化し,前者 の値は P_s 以下の圧力範囲における LaCoO₃ の Co-O 結合圧縮率(4.8×10^{-3} GPa⁻¹)と同



図 5. Sr₂CoO₃F の Co $K\beta$ X 線発光スペクトルの 圧力依存性.挿入図はサテライトピーク($K\beta'$) の拡大図.スピン状態が小さいほど,サテラ イトピーク強度は弱く、メインピーク($K\beta_{1,3}$) の位置が低エネルギー側にシフトする.下図 はスペクトルデータから見積もった Co の全 スピン角運動量の変化.12GPa で低スピン状 態に完全に転移する.

程度である、さらに注目すべき特徴が頂点ア ニオンとCoイオンの結合Co-O2/Fに現れる. 2 つにサイト分裂した Co イオンの一方に注 目した場合,局所的には長さの異なる Co-O2/F 結合が存在する (図 4b). Co サイ トのオフセンターと O/F の結合性の違いを 考慮すると,距離の短い Co-O2/F 結合と距 離の長い Co-O2/F 結合は Co-O2 と Co-F 結 合の特徴をそれぞれ反映している.0 < P < 9.3 GPa における Co-O2 と Co-F 結合の圧 縮率は大きく異なり, それぞれ 2.5(2) × 10⁻³ GPa⁻¹と8.5(4)×10⁻³ GPa⁻¹となる.後者の 値は充填構造をもつ固体の圧縮率の3倍程度 大きく, Co のイオン半径の収縮だけでは説 明できない.さらに, Co-F 結合の圧縮率は P。付近でより大きく増大する興味深い振る 舞いを示す.これら2つの圧縮率の違いは面 内の O1-Co-O1 結合角と相関がある. つま リ,0.7 GPa では 165.1°だった結合角が 14.5 GP(> P_s)まで加圧されると174.6°まで開 き歪みが抑制されている.結果として,結合 長比 Co-F/Co-O は 0.7< P < 14.5 GPa で 1.24 から 1.09 へと大きく減少し, スピン転 移の過程で Co と F の間で共有結合が生じた ことを示唆している.

Co-O2 結合特性をもつ短い Co-(O2/F)結 合距離は 1.969 Å で,イオンモデルから期待 される値 (LS Co³⁺ = 0.685 Å, O²⁻ = 1.26 Å) と良い一致を示す.一方, Co-F 結合特性を もつ長い Co-(O2/F)結合距離は 2.143 Å で, イオンモデルと比較すると 0.27 Å 余分に長 い.このことは, Co と F 原子の軌道混成が CoとO原子のそれと比べると弱いことを示 唆している.CoとF原子間の結合性を間接 的に評価するため、Co イオンの有効配位数 (ECoN)を見積った.その結果を図 6 に示 す. 0.7 GPa での ECoN は 4.89 で, Co が 5 つの酸素と結合して正方ピラミッドを形成 している描像と一致する.CoのECoNは10 GPaまで実質5のままで変化は見られないが, それ以上加圧すると Co-F の結合距離と面内 結合角の急な圧力変化に対応して ECoN の 値が急激に増加に転じ, 14.5 GPa では 5.39 に達する.この値は Jahn-Teller 歪みを持つ LaMnO₃のMn配位数(=5.23)より有意に 大きい.つまり,P。近傍から配位多面体が正 方ピラミッドから歪んだ八面体へ変換した ことを示している.以上の結果をまとめると Sr₂CoO₃F のスピン転移は,その過程の大部 分が5配位の環境下で生じる一方,P。近傍で CoとF 原子の共有結合化を伴う全く新規な 機構で起こる.特に, 堅い 構造から成る 固体でありながら、組成の変化や結晶構造の 対称性の低下を伴わずに新しい結合が生ま れるのは大変興味深い.



図 6. Sr₂CoO₃F における Co サイトの有効配 位数の圧力依存性.

 (3) 平面 4 配位構造をもつ新規 Zn 酸塩化物 Sr₂ZnO₂Cl₂の高圧合成

Sr₂MnO₃F, Sr₂CoO₃Fの頂点サイトには上 述したように酸素とフッ素が1:1で占有し ている.一方,2つの頂点サイトが全てハロ ゲン原子で置換されると平面4配位構造が形 成される.一般的に,平面4配位構造はCu²⁺ のような Jahn-Teller 活性の強い遷移金属イ オン、もしくは Pd2+のような結晶場の大きな 遷移金属イオンで安定化される.しかし,上 述の複合アニオン化によって Jahn-Teller 不 活性の Ni²⁺と Mn²⁺に対しても平面 4 配位が 得られることを過去に報告している.本研究 では Ni²⁺と Mn²⁺と同様に Jahn-Teller 不活 性で四面体配位を好むZn²⁺の平面4配位物質 Sr₂ZnO₂Cl₂を合成することができた.合成条 であり, Zn²⁺を反映し 件は6 GPa, 1500 た白色の粉末試料を得た.生成物を中性子粉 末回折実験で構造と組成を解析した結果、高 温超伝導体の母体の一つ, Sr₂CuO₂Cl₂と同 じ I4/mmm であり ,組成は Sr₂Zn_{0.962}O₂Cl_{1.92} と見積もられた . Zn と Cl の欠損は Zn が 2 価を保つ形で生じている.3Kまで構造相転 移は生じず,平面4配位構造が安定に存在す る.面直のZn-Cl 結合距離と面内のZn-O 結 合距離の比(Zn-Cl)/(Zn-O)は 1.37 となり. イオンモデルから期待される値よりも 15% 余分に伸張している。

可視紫外吸収分析により Eg = 3.66 eV のバ ンドギャップを持つ間接型遷移型半導体で あることが示唆された(図7).このことは四 面体配位体からなる直接遷移型半導体 ZnO (Eg = 3.37 eV)とはバンド構造が異なるこ とを示唆している .Sr₂ZnO₂Cl₂に対して得ら れたバンド計算の結果を示す(図8).酸塩化 物のZn 3d バンドはO 2p バンドと強く混成す る一方 Cl 3p バンドとの混成は弱いことがわ かる.このことは,Znが面内の酸素と共有結 合し平面4配位を形成していることを支持す る.さらに特筆すべき点は, O 2p 軌道と Zn 3*dx²-y²* 軌道の反結合性軌道から構成される 価電子帯の上端がΓ点から離れた M 点に現れ ることである(図 9).この状況はΓ点に価電子 帯上端が存在する ZnO と大きく異なる. Sr₂ZnO₂Cl₂の吸収測定が示唆していた間接遷 移は, M 点にある価電子帯上端とΓ点にある

Zn 4s 軌道から成る伝導帯下端のエネルギー ギャップに対応する.以上のことから, Sr₂ZnO₂Cl₂はZnの平面4配位の良いモデル物 質であり,まだ十分に研究されていない光 学・電子物性の理解が今後進むものと期待される.



図 7. Sr₂ZnO₂Cl₂の可視紫外吸収スペクト ル.







5.主な発表論文等 〔雑誌論文〕(計4件)

Yu Su, <u>Yoshihiro Tsujimoto</u>, Akira Miura, Shinichiro Asai, Maxim Avdeev, Hiraku Ogino, Miho Ako, Alexei A. Belik, Takatsugu Masuda, Tetsuo Uchikoshi, Kazunari Yamaura А layered wide-gap oxyhalide semiconductor with an infinite ZnO_2 square planar sheet: Sr₂ZnO₂Cl₂ Chemical Communications 53 (2017) 3826-3829(査読有り) DOI:10.1039/c7cc01011g Yoshihiro Tsujimoto, Satoshi Nakano, Naoki Ishimatsu, Masaichiro Mizumaki, Naomi Kawamura, Takateru Kawakami, Yoshitaka Matsushita. Kazunari Yamaura Pressure-Driven Spin Crossover Involving Polyhedral transformation Lavered Perovskite Cobalt in Oxvfluoride Scientific Reports 6 (2016) 36253 DOI: 10.1038/srep36253(査読有り) Yu Su, Yoshihiro Tsujimoto, Yoshitaka Matsushita, Yahua Yuan, Jianfeng He, Yamaura Kazunari High-Pressure Synthesis, Crvstal Structure and Magnetic Properties of Sr2MnO3F: A New Member of Lavered Perovskite Oxyfluorides Inorganic Chemistry 55 (2016) 2627-2633 (査読有り) DOI:10.1021/acs.inorgchem.5b02984 Yoshihiro Tsujimoto, Yoshitaka Matsushita, Shan Yu, Kazunari Yamaura, Tetsuo Uchikoshi Size dependence of structural and electrical properties in corundum-type Ti2o3 nanoparticles showing insulator-metal transition Journal of Asian Ceramic Society 3 (2015) 325-333 (査読有り) DOI:10.1016/j.jascer.2015.06.007 [学会発表](計 7 件) 辻本 吉廣,中野 智志,松下 能孝, 山浦一成,イシマツ直樹,水牧仁 一郎,川村 直己,川上 隆輝 日本セラミックス協会 2017 年年会 2017年3月19日,「日本大学(東京都千 代田区)」 Yoshihiro Tsujimoto New Materials Design by Anion-Lattice Engineering MRS-J 2016 年度年次大会 2016 年 12 月 20 日 ,「横浜市開講記念会 館(神奈川県横浜市)」 Yoshihiro Tsujimoto, Satoshi Nakano, Naoaki Ishimatsu, Masaichiro Mizumaki, Naomi Kawamura, Takateru Kawakami, Yoshitaka Matsushita, Kazunari

Yamaura Unusua I Pressure-Driven Spin Crossover Lavered Cobalt in Oxyfluoride AMEC2016 (国際学会) 2016 年 12 月 5 日,「Taipei (Taiwan)」 <u>辻本 吉廣</u>,中野 智志,山浦 一成, 石松 直樹,水牧 任一郎,川村 直己 配位数の変化を伴う新奇圧力誘起スピン 転移現象 第一回固体化学フォーラム研究会:固体 物質・材料研究の現在と未来2 2016年6月16日,「東京大学(千葉県柏 市)」 成,白 貂大,益田 隆嗣 S = 2 2 次 元 正 方 格 子 反 強 磁 性 体Sr₂MnO₂F 日本物理学会年会 2016年3月20日,「東北学院大学(宮城 県仙台市)」 <u> 辻本 吉廣</u> 低温固相還元法による遷移金属酸化物の ナノ構造制御 日本セラミック協会年会(招待講演) 2016年3月16日,「早稲田大学(東京都 新宿区)」 过本 吉廣 低温固相還元法を用いた遷移金属酸化物 ナノクリスタルの創製 日本セラミックス協会第 28 回秋季シン ポジウム(招待講演) 2015年9月16日,「富山大学(富山県富 山市)」 [その他] ホームページ等 http://samurai.nims.go.jp/TSUJIMOTO Yos hihiro-e.html

6.研究組織
(1)研究代表者
辻本 吉廣(TSUJIMOTO, Yoshihiro)
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・量子物質創製・主任研究
研究者番号:50584075