

令和元年6月3日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05604

研究課題名(和文) 遷移金属酸化物を用いた電子フォノン相互作用の実証的研究

研究課題名(英文) Empirical research of electron-phonon interaction on transition-metal oxides

研究代表者

奥寺 浩樹 (Okudera, Hiroki)

金沢大学・地球社会基盤学系・准教授

研究者番号：50401881

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：Ni(x)Fe(3-x)O(4) (x = 0.0 ~ 0.5) と Mn(x)Fe(3-x)O(4) (x = 0.0 ~ 1.0) の二系列の磁鉄鉱試料合計14種を育成し、これらの試料を用いて原子間距離の変化、原子変位量の絶対値の変化、及び原子変位の異方性の変化を検証した。両系列について、異種原子を少量導入するだけで鉄-酸素間の結合力が急速に弱まることと、特定の格子振動モードが消失することが示された。消滅するフォノンと低温相(絶縁体相)での原子変位を比較することによって、低温相で報告されている原子変位が確かに「凍結されたフォノン」であることを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

磁鉄鉱(Fe₃O₄)は同じ構造を取る金属酸化物中で唯一高い電気伝導性を示すことと、低温で絶縁体に転移することが知られており、それらの理由は固体物理学上の難問である。申請者は伝導に関与すると見られる原子の変位もまたユニークな事を見だし、これが電子(遍歴電子系)-フォノン(格子振動)相互作用の顕れとの仮説を立てた。本研究では電気伝導度の異なる一連の試料を準備し解析することで、伝導相に固有なフォノンが存在することと、高温相から低温相への一次相転移がこのフォノンの凍結により生じることを示した。

研究成果の概要(英文)：The author successfully prepared two series of heteroatom-doped magnetite specimens with compositions Ni(x)Fe(3-x)O(4) (x: 0.0 ~ 0.5) and Mn(x)Fe(3-x)O(4) (x: 0.0 ~ 1.0) (total 14). Changes in interatomic distances, absolute values of atomic displacements and their anisotropy were examined on those specimens with single-crystal X-ray diffractometry and successive structure refinements. As a result, not only an abrupt weakening of cation-anion bonds but also disappearance of a particular lattice vibration mode (dynamic) were observed on heteroatom-doped specimens. By comparing the reported atomic displacements (static) in the low temperature phase and the lattice mode which should be unique on the high temperature phase, the author confirmed that the atomic displacements in the low temperature phase is a "frozen" phonon which is unique in the high temperature, semimetallic phase of magnetite.

研究分野：結晶学

キーワード：鉱物物理 電子フォノン相互作用 Mn-doped magnetite Ni-doped magnetite trimeron 格子歪み

1. 研究開始当初の背景

磁鉄鉱は地球上に広くかつ大量に産出する鉄酸化物であり、日常でも永久磁石や砂鉄としてありふれた存在である。しかしながら、同一の構造を取る他の金属酸化物とは異なり、磁鉄鉱のみが半金属的な電気伝導性を有し、かつ低温では絶縁体に転移する。これら二つの事柄の統合的な理解は固体物理学上の難問とされてきた。

本研究課題の申請の時点までに、応募者はフェルベー転移点より高温側の広範な温度領域に付いて原子変位量の温度依存性を仔細に検証し、温度に依存しない格子振動の存在を最初に検出していた。この観測結果に基づけば、この格子振動は伝導電子あるいは価数の揺動と相互作用するフォノンであるという仮説を立てることができる。

しかしながら、磁鉄鉱について転移点よりも高温側での価数揺動と電子-フォノン相互作用を実証的に示した報告はなかった。応募者は B 席鉄イオンを欠損させる、或いは鉄の一部をチタンあるいはクロムに置換することで電子-フォノン相互作用を破壊し、特定の格子振動モードが電子-フォノン相互作用と直接関係することを示す試みを続けてきた。しかしながら、電気伝導度と特定の格子振動モードの相関を実証するには至っていなかった。

2. 研究の目的

上述した応募者の試みには幾つかの問題が残っていた。一つ目は $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{TiO}_4$ 系列について準備できた試料が系列全体の 1/3 に留まった事であり、二つ目は $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeCr}_2\text{O}_4$ 系列については試料の組成(Cr ドープ量)が不安定であり確信の持てる結果が得られなかったことである。特に、上述した「半金属状態での磁鉄鉱で卓越している格子振動モード」が完全に消える組成(あれば)は検証範囲外となっていた。

申請時における本研究は、電気伝導度が事実上ゼロになる組成まで検証範囲を広げ、絶縁体相で確かに特定の格子振動モードが消失すること、これによって伝導電子と格子振動の相互作用を曖昧さなく示すことを目的としていた。このために (1) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{TiO}_4$ 系列と $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeCr}_2\text{O}_4$ 系列について組成範囲を広げ検証すること、及び (2) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{ZnO}_4$ 系列について新たに検証すること、を内容として掲げていた。

3. 研究の方法

研究を実施する過程(初年度)に於いて様々な異種原子を導入した試料を育成し検討したところ、導入する異種原子として Ti, Zn, Cr が目標の達成には不適と判断された一方で、Ni, Mn は比較的容易に導入が可能であり目的の達成により適している(これらの組成では異種原子の導入によって電気伝導度が急激に減少することが既に報告されており、電子-フォノン相互作用を検証するのに適している)ことが分かった。Ni は構造中の六配位位置の鉄を置換し、Mn は構造中の四配位位置の鉄を置換することから、これら二つの系列についての結果を比較することで異種原子の位置と格子振動との相関を切り離して考察することとした。

目的の達成のために、浮遊溶融帯法を用いて $\text{Ni}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ($x = 0.0 \sim 0.5$) と $\text{Mn}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ($x = 0.0 \sim 1.0$) の二系列の磁鉄鉱試料合計 14 種を準備した。育成した単結晶試料について蛍光 X 線分析による異種原子量の定量評価と熱重量測定による陽イオン欠損量の定量評価を実施した。組成を確定することで育成試料(棒)中で解析に最適な箇所を決め、そこから切り出した単結晶を直径 0.15mm 程度の球形に整形したのちに単結晶 X 線回折強度測定を実施した。強度測定と同時に格子定数を精密に決定し、格子定数が組成に応じて連続的に変化することを確認することで構造に不連続な変化が生じていないことを確認した。得られた回折強度データを用いて試料の構造(原子配列の対称性、原子位置及び座標値、動的な原子変位量)を精密に決定し、それらから導いた原子間距離と動的な原子変位量の異方性が組成に応じてどのように変化するかを検証した。

育成した試料中の陽イオン欠損量はそれほど小さくなく、as-grown 試料を用いても電子-フォノン相互作用を検証するには十分な情報が得られた。又、育成した試料は二系列で合計 20 試料以上であったこと(Ni 系列については育成後の検証でそれ以降の解析に不適と判断されたものが多数ある)から、時間の制約もあり当初必須と思われた試料の定比組成化の作業を完了させず、上述の試料の解析に傾注した。

4. 研究成果

(1) 構造の記述

磁鉄鉱構造を形成する原子の位置は A 席、B 席、O 席の三種に分類される。A 席は酸素によって四配位される金属原子位置であり、Mn はこちらに導入される。B 席は酸素によって六配位される金属原子位置であり、Ni はこちらに導入される。O 席は酸素原子が占める位置である。対称性の制約により A 席金属原子の動的な変位は等方的なものとして扱う。O 席酸素原子の変位は A 席金属原子との結合方向には小さく、それに垂直な方向へは(それと比較して)

大きい。B 席金属原子（座標 (0.5, 0.5, 0.5) で代表させる）と酸素原子が作る BO₆ 八面体は単位胞の体対角方向（<111>）に若干伸長している。この環境下では B 席原子の動的な変位量が体対角方向に小さいことが期待されるが（磁鉄鉱以外では実際にそうになっている）磁鉄鉱では <111> に 1.4 倍程度大きい。

(2) 原子変位量の絶対値

両系列について、異種原子を導入することにより原子変位量の絶対値が急激に増加することが確認された。この増加は導入量が比較的低い（ $x = 0.0 \sim 0.2$ ）領域で完了してしまい、かつ殆どの原子変位量についても明白な減少はなかった。これは異種原子の導入による原子位置の曖昧さ（ $x = 0.5$ で最大）では説明できず、電気伝導度の低下と金属-酸素間の結合力の低下とが相関することが示された。

(3) 原子変位の異方性とその組成依存性

上記と比較すると、B 席原子の <111> への変位量の増加率は小さく、また $x > 0.3$ では減少傾向にあった。<111> とそれに垂直な方向への変位量の比は組成に対して緩やかにかつ連続的に変化し、 $x \approx 0.4$ (Mn 系) あるいは 0.5 (Ni 系) で異方性が逆転、つまり同構造を取る他の化合物（絶縁体）と同様となった。これは、純粋な磁鉄鉱での <111> への変位量には半金属状態に固有の格子振動モードが重なっており、それが異種原子の導入により消失したことを表す。

(4) 格子振動モードの解釈

磁鉄鉱の低温相（絶縁体相）では構造が低対称化しており、低温相では一方向に並んだ三つの B 席鉄原子が一組となって三量体 “trimeron” を形成しているとの報告がある。これは中央の鉄原子を挟んだ両側の鉄原子が同時に中央に近づく / 遠ざかるものである。この方向は立方晶での <110> 方向に当たる。この方向と等価な方向は立方晶の B 席位置には三方向あり、これらは時間 / 空間的に平均化されてしまうので <111> 方向への変位として扱わざるを得ない（X 線回折の手法の制約）。又、磁気異方性の測定からは立方晶の磁鉄鉱であっても構造中に局所的な <110> 方向への伸長 / 短縮が存在することが示唆されている。以上、本研究での検証結果とこれまでの観測結果を総合すると、半金属状態の磁鉄鉱には B 席位置を <110> 方向に変位させる格子振動モードが存在しており、低温相への転移はこの格子振動が凍結するためであると結論付けられる。このモードは絶縁体である同構造化合物での格子振動に上乘せする形で存在しており、価数揺動（電子）と相互作用する格子振動（フォノン）であることがほぼ示されたと考えられる。

格子定数、原子間距離、席選択性等に関する詳細な議論については省略する。

本研究の成果はすでに学会などで公表されているが、作業量が膨大であったことと、その内容が学会での通説と大きく異なっている事から、公表には慎重を期す必要がある。このため国際誌への投稿を本報告書の提出に済ませることができなかった。内容の重要性に鑑み、速やかに投稿原稿を準備し国際誌に投稿しなければならない。

上記に加えて、本研究に付随する研究成果（雑誌論文、学会発表のあるもの）として以下が挙げられる。

(5) 「アナタース相 TiO₂ における self trapped exciton の検出」: 紫外線照射によって価電子帯から励起された電子の検出とその持続時間の決定（励起された電子の空間分布の可視化）。この研究により、紫外線で励起された電子は Ti 3d_{xy} 反結合軌道あるいはそれより上位のエネルギー帯を占めること、緩和により Ti 3d_{xy} 軌道よりも上位のエネルギー帯から結合軌道に落ちる電子は一旦 Ti 3d_{xy} 軌道を経由する事、そして一旦 Ti 3d_{xy} 軌道を占めた電子は数日（4 日程度）に亘ってこの軌道に留まることを示した。

(6) 「ラッセル鉱低温相（強誘電体相）での誘電性の起源と構造中のピスマスの孤立原子対の空間分布」: 極めて重い元素（W, Bi）と軽元素（O）から構成される試料について、ピスマスの孤立電子対が向く方向を電子密度分布の実測値から示し、この相での誘電性の発現が（従来の定説とは異なり）ピスマスの孤立電子対の存在に起因するものではないことを示した。この研究からは圧電体相に関する研究も派生している。

上記 (5), (6) の研究の実施には本研究資金で購入した試料加熱関連部材とモリブデン X 線管球が活用された。上記 (5), (6) の両方を通して、装置の選択と測定方法および解析ルーチンが最適化されたのみならず、上記の両方とも得られた結果は本研究で実施された解析の精度の高さを担保するものであった。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

Hiroki Okudera, Yuka Sakai, Kentaro Yamagata and Hiroaki Takeda. Structure of russellite

(Bi₂WO₆): origin of ferroelectricity and the effect of the stereoactive lone electron pair on the structure. Acta Crystallographica 査読あり, Vol. B74, 2018, pp. 295-303
DOI 10.1107/S2052520618006133.

Hiroaki Takeda, Kyohei Yoshida, Hiroki Okudera, Kheirredine Lebbou, Takuya Hoshida and Takaaki Tsurumi. Growth and characterization of strontium-substituted Ca₂Al₂SiO₇ piezoelectric single crystals. Journal of the Ceramic Society of Japan, 査読あり, Vol. 125, No. 1, 2017, pp. 23-26
DOI 10.2109/jcersj2.16206.

〔学会発表〕(計 6 件)

北村 卓海、奥寺 浩樹. Fe_{3+(2)Fe_{2+(1-x)Mn_{2+(x)O(4)}系列 (x: 0.0 ~ 1.0) における原子変位の組成依存性. 日本結晶学会 (於東京工業大) 2018 11/10 ~ 11 (11/10).}}

重田 将、奥寺 浩樹. アナタース相 TiO₂ における self-trapped exciton (STE) の観測. 日本結晶学会 (於東京工業大) 2018 11/10 ~ 11 (11/11).

Structural Changes on Russellite with Intercalation: IR Spectroscopic Studies. Yuka Sakai, Hiroki Okudera, Akane Arasuna, Hiroaki Takeda. 9th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy, Victoria, Canada, 11-16 (15) June, 2017.

北村 卓海、奥寺 浩樹. 異種原子の導入による磁鉄鉱の特異性の消失の検証. 日本セラミックス協会北陸支部秋季研究発表会 (於金沢) 2017, 11/24.

酒井 柚佳、奥寺 浩樹、荒砂 茜、武田 博明. 塩酸処理によるラッセル鉱の構造変化. 日本鉱物科学会 (於松本) 2017, 9/12 ~ 15 (9/12).

奥寺 浩樹、酒井 柚佳、武田 博明. ラッセル鉱 (Bi₂WO₆) の構造: 原子の変位、構造の同一性、及びピスマスの孤立電子対電子密度. 日本鉱物科学会 (於松本) 2017, 9/12 ~ 15 (9/12).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)
該当なし

取得状況 (計 0 件)
該当なし

〔その他〕

ホームページ等
該当なし

6. 研究組織

(1) 研究分担者
該当なし

(2) 研究協力者
該当なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。