

平成21年6月26日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19540382
 研究課題名（和文） 重い電子系の振る舞いを示す LiV_2O_4 の高圧下における電子密度解析
 研究課題名（英文） Electron-density analysis under the high pressure, of LiV_2O_4 showing heavy-Fermion behavior
 研究代表者
 松下 能孝（MATSUSHITA YOSHITAKA）
 独立行政法人物質・材料研究機構・共用ビームステーション・主幹エンジニア
 研究者番号：70422441

研究成果の概要：

ダイヤモンド・アンビル・セル型高圧発生装置とヘリウム圧力媒体との組み合わせで重い電子系の振る舞いを示す LiV_2O_4 の高圧下での室温放射光粉末回折実験を行った。その結果、本物質は室温においても約1万気圧で構造相転移をする事を見出した。この事は本物質の電子—格子—価数との相互作用が高圧力によっても制御されうる可能性を示唆している。加えて、本研究過程において粉末回折法を用いた構造解析手法を確立すべく数々の成果を得ることにも成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：強相関電子系、結晶成長、物性実験、放射線・X線・粒子線、固体科学

1. 研究開始当初の背景

本課題研究物質である LiV_2O_4 は金属的電気伝導性を示す酸化物にも関わらず低温・常圧下で電気伝導を担う電子の有効質量が自由電子の質量の数百倍も重く成っていると考えられる物質である。近年、低温・高圧下において本物質が構造相転移を示すという報告が有る。しかしながら、高圧における結晶構造の解明には至っていない。

本研究代表者は旧来、非常に困難であった本

物質の単結晶育成法の確立に成功し、コンスタントに良質な単結晶を得る事に成功している。この成果を基に本研究の遂行を試みるものである。

2. 研究の目的

高圧下での結晶構造と電子密度の変化を明らかにする事により、本物質の特異な物性起源の解明を試みるものである。加えて、派生事項として、粉末回折法を利用した構造解析

手法の向上をも目指すものである。

3. 研究の方法

本研究代表者が開発した結晶育成法を基により実験条件の精密化を試みた上で試料の合成を行う。

得られた試料はダイヤモンド・アンビル・セル型高压発生装置を用いて加圧し、その上で放射光を用いて回折実験を行う。得られた回折結果はリートベルト法にて構造解析を行い、その後、最大エントロピー法を用いて電子密度解析を行う。

この回折実験は室温・高压のみならず低温・高压下でも行い、構造・電子密度の変化を追跡し、本物質の物性との相関を明らかにするものである。加えて、実験過程において、実験手法のみならず、新規解析法に関しても開発を行うものである。

4. 研究成果

通常、ダイヤモンド・アンビル・セル型高压発生装置を利用した高压実験において利用される混合アルコール系もしくは水-アルコール系圧力媒体では試料 (LiV_2O_4) と反応してしまう可能性がある為に、本課題研究においては He ガスを高ガス圧力で試料室内に封じ込め、高压下で液体-固体化したヘリウムを圧力媒体として用いる方法を採用した。結果、試料そのものは圧力媒体と反応しなかったが、固体ヘリウム自体の流動性が非常に大きい事が見出された。この結果、放射光を用いた高压回折実験設備側の制限からダイヤモンド・アンビル・セル本体を縦置きにする関係上、試料がダイヤモンド・アンビル・セルのガスケットの陰に全て隠れてしまうと言う事が起きた。このトラブルが有ったものの LiV_2O_4 が室温においても約 1.1 GPa 付近で構造相転移を示す事を観測する事に成功した。この成果以外にも放射光および中性子を利用した粉末回折法を用いた構造解析手法の確立の為に以下に示す様な数々の成果を得る事が出来た。

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 13 件)

- ① Y. Matsushita, F. Izumi, M. Isobe, and Y. Ueda, Crystal Structures of Cr-based Magnetic Pyroxenes, Solid State Sciences, 査読有, Vol. 11, 2009. (in print)
- ② Y. Matsushita, F. Izumi, K. Kobayashi, N.

Igawa, H. Kitazawa, Y. Oyama, S. Miyoshi, and S. Yamaguchi, Powder neutron diffraction of La-apatite under low temperature, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 査読有, Vol. 600, 2009, p. 319~321.

- ③ O. Zaharko, J. L. Gavilano, Th. Strassle, C. F. Miclea, A. C. Mota, Y. Filinchuk, D. Chernyshov, P. P. Deen, B. Rahaman, T. Saha-Dasgupta, R. Valenti, Y. Matsushita, A. Dönni, and H. Kitazawa, Structural and magnetic aspects of the nanotube system $\text{Na}_{2-x}\text{V}_3\text{O}_7$, Phys. Rev. B, 査読有, Vol. 78, 2008, p. 214426-1~214426-13.
- ④ F. Geng, Y. Matsushita, R. Ma, H. Xin, M. Tanaka, F. Izumi, and T. Sasaki, General synthesis, Reversible humidity-triggered transition and Structural evolution of an anionic layered family $\text{Ln}_8(\text{OH})_{20}\text{Cl}_4 \times n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm}$ and Y), J. Am. Chem. Soc., 査読有, Vol. 129, 2008, p. 1634~16350.
- ⑤ Y. G. Shi, S. Yu, A. A. Belik, Y. Matsushita, M. Tanaka, Y. Katsuya, K. Kobayashi, K. Yamaura, and E. Takayama-Muromachi, Synthesis and Superconducting Properties of the Iron Oxyarsenide $\text{TbFeAsO}_{0.85}$, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, Vol. 77, 2008, p. SC155~SC157.
- ⑥ F. Geng, H. Xin, Y. Matsushita, R. Ma, M. Tanaka, F. Izumi, N. Iyi, and T. Sasaki, New Layered Rare-Earth Hydroxides with Anion-Exchange Properties, Chem. Eur. J., 査読有, Vol. 14, 2008, p. 9255~9260.
- ⑦ K. Kobayashi, Y. Matsushita, N. Igawa, F. Izumi, C. Nishimura, S. Miyoshi, Y. Oyama, and S. Yamaguchi, Water-Based Sol-Gel Synthesis and Crystal Structure Refinement of Lanthanum Silicate Apatite, Solid State Ionics, 査読有, Vol. 179, 2008, p. 2209~2215.
- ⑧ R. Ali, M. Yashima, Y. Matsushita, H. Yoshioka, K. Ohoyama, and F. Izumi, Diffusion Path of Oxide Ions in an Apatite-Type Ionic Conductor $\text{La}_{9.69}(\text{Si}_{5.70}\text{Mg}_{0.30})\text{O}_{26.24}$, Chem. Mater., 査読有, Vol. 20, 2008, p. 5203~5208.
- ⑨ M. Imai, A. Sato, T. Aoyagi, T. Kimura, Y. Matsushita, and N. Tsujii,

Superconductivity in the AlB_2 -type ternary rare-earth silicide $YbGa_{1.1}Si_{0.9}$, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, Vol. 129, 2008, p. 2886~2887.

- ⑩ M. Yashima, M. Enoki, T. Wakita, R. Ali, Y. Matsushita, F. Izumi, and T. Ishihara, Structural Disorder and Diffusional Pathway of Oxide Ions in a Doped Pr_2NiO_4 -Based Mixed Conductor, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, Vol. 129, 2008, p. 2762~2763.
- ⑪ K. Ohgushi, Y. Matsushita, N. Miyajima, Y. Katsuya, M. Tanaka, F. Izumi, H. Gotou, Y. Ueda and T. Yagi, $CaPtO_3$ as a novel post-perovskite oxide, *Physics and Chemistry of Minerals*, 査読有, Vol. 35, 2008, p. 189~195.
- ⑫ S. Morimoto, Y. Matsushita, Y. Ueda, M. Kawase, T. Saito, S. Nakamura, and S. Nasu, ^{57}Fe Mössbauer Spectroscopy of Pseudo-1D Sulfide of $FePb_4Sb_6S_{14}$, *J. Mag. Mat.*, 査読有, Vol. 310, 2007, p. e962~e964.
- ⑬ 下山田篤史、石坂香子、辛埴、松下能孝、重い d 電子の起源-レーザー励起光電子分光による近藤共鳴ピークの観測、*日本物理学会誌*、査読無, Vol. 6, 2007, p. 107~111.

[学会発表] (計 13 件)

- ① Y. Matsuo, S. Mori, Y. Michiue, Y. Matsushita, M. Tanaka, M. Suzuki, Y. Noguchi, K. Yoshii, N. Ikeda, F. Brown, and N. Kimizuka, Preparation and properties of $YbFe_{1-x}Ti_xO_{3+x/2}$ ($0.72 \leq x \leq 0.75$), *IUMRS Int. Conf. in Asia 2008 (IUMRS-ICA 2008)*, December 9~13, 2008, Nagoya, Japan.
- ② T. Mochiku, Y. Hata, T. Wuernisha, Y. Matsushita, Y. Katsuya, S. Ishimaru, M. Tanaka, K. Kobayashi, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, H. Yasuoka, and K. Hirata, Effect of intervening structure between CuO_2 sheets in heavily Fe-substituted high-Tc superconductor $FeSr_2YCu_2O_{6+\delta}$, *21st Int. Supercond. Symp. (ISS 2008)*, October 27~29, 2008, Tsukuba, Japan.
- ③ T. Mochiku, Y. Hata, T. Wuernisha, Y. Matsushita, Y. Katsuya, S. Ishimaru, M. Tanaka, K. Kobayashi, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, H. Yasuoka, and K. Hirata, Effect of Substitution at Different Site of Heavily Fe-Substituted High-Tc
- Superconductors, *Int. Conf. on Superconductivity and Magnetism (ICSM 2008)*, August 25~29, 2008, Side-Antalya, Turkey.
- ④ Y. Matsushita, F. Izumi, M. Isobe, and Y. Ueda, Crystal Structures of Cr-based Magnetic Pyroxenes, *2nd Int. Symp. on Structure-Property Relationships in Solid State Materials (SP-SSM 2008)*, June 29~July 3, 2008, Nantes, France.
- ⑤ Y. G. Shi, S. Yu, A. A. Belik, Y. Matsushita, M. Tanaka, Y. Katsuya, K. Kobayashi, K. Yamaura, and E. Takayama-Muromachi, Synthesis and structure and superconducting properties of the iron oxypnictides $TbFeAsO_{1-z}$ and $NdFeAsO_{1-y}$, June 28~29, 2008, *Int. Symp. on Fe-Oxypnictide Superconductors*, Tokyo, Japan.
- ⑥ F. Geng, H. Xin, Y. Matsushita, R. Ma, M. Tanaka, F. Izumi, N. Iyi, and T. Sasaki, Synthesis of new layered rare earth hydroxides with anion exchange properties, *American Chemical Society, 2008 Spring Meeting*, April 6~10, 2008, New Orleans, Louisiana, U.S.A.
- ⑦ T. Wuernisha, T. Mochiku, Y. Hata, A. Hoshikawa, Y. Matsushita, H. Fujii, H. Yasuoka, and H. Kitazawa, Crystal Structure and Superconductivity of $FeSr_2(Y, Nd)(Cu, Zn)_2O_{6+d}$, *American Physical Society, 2008 Spring Meeting*, March 10~14, 2008, New Orleans, Missouri, U.S.A.
- ⑧ Y. Matsushita, F. Izumi, K. Kobayashi, N. Igawa, H. Kitazawa, Y. Oyama, S. Miyoshi, and S. Yamaguchi, Powder neutron diffraction of La-apatite under low temperature, *Int. Symp. on Pulsed Neutron and Muon Sciences at J-PARC 2008 (IPS08)*, March 5~8, 2008, Mito, Japan.
- ⑨ T. Wuernisha, T. Mochiku, Y. Hata, A. Hoshikawa, Y. Matsushita, H. Fujii, H. Yasuoka, and H. Kitazawa, Effect of Substitution at Different Site on Crystal Structure and Physical Properties of Heavily Fe-Substituted High-Tc Superconductors, *Int. Symp. on Pulsed Neutron and Muon Sciences at J-PARC 2008 (IPS08)*, March 5~8, 2008, Mito, Japan.
- ⑩ Y. Matsushita, A. Sato, Y. Kobayashi, A. Dönni, H. Kitazawa, F. Izumi, Y. Nemoto,

T. Goto, S. Sasaki, and N. Kishimoto, Cage Substructures and Site Occupancies in Clathrate Compounds, $\text{La}_3\text{Pd}_2\text{T}_6$ (T = Si and Ge), 8th Asian Crystal. Assoc. (AsCA 2007), November 4~7, 2007, Taipei, Taiwan.

- ⑪ Y. Matsushita, Crystal growth of heavy-fermion oxide, LiV_2O_4 using effective flux method, Symposium on Flux Crystal Growth of Solid State Materials, November 3, 2007, Chia-Yi, Taiwan.
- ⑫ Y. Matsushita, R. Ali, F. Izumi, and H. Kitazawa, Ionic path in oxygen-ionic conductor $\text{La}_{9.70}(\text{Si}_{5.8}\text{Mg}_{0.2})\text{O}_{26.35}$, 24th European Crystal. Meeting (ECM24), August 22~27, 2007, Marrakech, Morocco.
- ⑬ C. S. Pascua, M. Ohnuma, Y. Matsushita, S. Yokoyama, T. Hatta, T. Sato, K. Tamura, and H. Yamada, A Possible Mechanism in the Formation of Nanocrystalline Smectite from Low Temperature Dilute Aqueous Solutions, Euroclay 2007, July 21~27, 2007, Aveiro, Portugal.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松下 能孝 (MATSUSHITA YOSHITAKA)
独立行政法人物質・材料研究機構・共用ビームステーション・主幹エンジニア
研究者番号：70422441

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし