

平成22年 4 月 15 日現在

研究種目： 学術創成研究
研究期間： 2007 ~ 2011
課題番号： 19GS0207
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
研究者番号： 20372550

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. 研究計画の概要

本研究課題の主要な観点は「機能を意識した物質創製研究の展開」である。「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。特に、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、新物性の開拓を目指す。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する中で、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。

2. 研究の進捗状況

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つの研究グループにより相補的に研究を進めてきた。その過程で、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)。

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ドイナミクスを詳細

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 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物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)。

3. 現在までの達成度

① 当初の計画以上に進展している。

当初想定した役割分担が機能して、総合的な物質開発・材料評価が進展しており、現在まで着実な成果が得られている。ナノ構造評価も実験のための装置開発が順調に進んでおり、当初想定していたような構造解析情報が得られるようになってきた。

さらに、単結晶薄膜に低温還元法を用いることにより固体酸化物中の酸素イオン伝導という新しい側面を見出すことが出来た。これは当初想定していた以上の結果であり、将来の低温動作燃料電池の開発にもつながる重要な成果である。

4. 今後の研究の推進方策

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。

5. 代表的な研究成果

〔雑誌論文〕(計 120 件)

[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). (査読有)

[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). (査読有)

[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). (査読有)

[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). (査読有)

[5] H. Kurata, S. Isojima, M. Kawai, Y. Shimakawa, and S. Isoda, “Local analysis of the edge dislocation core in BaTiO_3 thin film by STEM-EELS”, *J. Microscopy*, **236**, 128 (2009). (査読有)

[6] Y. Uratani, T. Shishidou, and T. Oguchi, “First-Principles Study on the Magnetic Anisotropy in Multiferroic PbVO_3 and BiCoO_3 ”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 084709 (2009). (査読有)

[7] Y. Shimakawa (invited paper), “A-site ordered perovskites with intriguing physical properties”, *Inorg. Chem. Mat. Forum*, **47**, 8562 (2008). (査読有)

〔学会発表 (主要招待講演)〕(計 60 件)

[1] T. Ono (invited), *American Physical Society March Meeting*, “Modification of Spin Wave Propagation by Current Injection”, Portland, USA, Mar. 17 (2010).

[2] Y. Shimakawa (invited), “New perovskite-type structure oxides: High-pressure synthesized bulks and epitaxially grown thin films”, *Gordon Research Conferences, Solid State Chemistry*, Oxford, UK, Sep. 2 (2009).

[3] T. Oguchi (invited), “Giant piezoelectric response under a misfit strain in PbTiO_3 : a first-principles study”, *IMF-12 & ISAF-18*, Xian, China, Aug. 23 (2009).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 4 件)

[1] 名称: A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物

発明者: 龍 有文、島川 祐一、林 直顕、齋藤 高志、東 正樹、村中 重利

権利者: 国立大学法人京都大学

種類: 特許

番号: 特願 2009-50505

出願年月日: 2009 年 3 月 4 日

国内外の別: 国内、PTC

[2] 名称: 磁気抵抗素子及び磁気感応スイッチ

発明者: 小林研介、小野輝男

権利者: 国立大学法人京都大学

種類: 特許

番号: 特願 2009-136275

取得年月日: 2009 年 6 月 5 日

国内外の別: 国内、PTC

〔受賞〕

[1] 小野 輝男「大阪科学賞」(2009. 9)

[2] 小野 輝男「日本 IBM 科学賞」(2008. 11)

[3] 小野 輝男「サー・マーティン・ウッド賞」(2008. 11)

[4] 東 正樹、島川 祐一、高野 幹夫「Thomson Scientific Research Front Award 2007」(2008. 11)

〔その他〕

Nature Chemistry, **2**, 213 (2010)発表の成果は関連記事が産経新聞、他に掲載され、Yahoo ニュースのトピックスにも掲示された。

Nature, **458**, 60 (2009) 発表の成果は関連記事が毎日新聞、朝日新聞、他に掲載され、Nature Asia Pacific の Research Highlight にも選出された。

Nature **457**, 1112 (2009) 発表の成果は関連記事が朝日新聞、読売新聞、他に掲載された。