

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 3 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2010～2012

課題番号：22245009

研究課題名（和文） 鉄の平面四配位を基盤とした新物質探索と室温機能性の創製

研究課題名（英文） Synthesis of Novel Materials Based on Square Planar Iron and Exploring of Room Temperature Functionality.

研究代表者

陰山 洋（KAGEYMA HIROSHI）

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40302640

研究成果の概要（和文）：無限層構造 SrFeO₂ の Co、Mn、希土類置換によって新規の平面四配位鉄酸化物を得た。また鉄の平面四配位物質における S=2 から S=1 への圧力誘起スピン転移の起源を解明し、さらに SrFeO₂ において S=1 から S=0 へのスピン転移が起こることを明らかにした。また SrFeO₂ の Sr サイトの一部を Eu で置換することによって、スピン転移圧が 10GPa 以上下げることに成功した。さらに Fe⁴⁺を含む新しい立方晶ペロブスカイト型酸化物 BaFeO₃ を世界で初めて合成することに成功し、同時に、この酸化物が鉄酸化物としては初めての強磁性体であることを発見した。

研究成果の概要（英文）：We have obtained novel square planar iron oxides by Mn, Co, Lanthanoides substitution of SrFeO₂. We have revealed origin of the pressure-induced spin transition (S = 2 to 1) in square planar iron oxides, and observed further pressure-induced spin transition (S = 1 to 0) in SrFeO₂. Moreover, we have revealed that Eu substitution of SrFeO₂ significantly decreases the spin transition pressure. We synthesized a new cubic Fe⁴⁺ perovskite BaFeO₃, and revealed that BaFeO₃ is the first reported Fe oxide that shows ferromagnetism at ambient pressure.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	15,200,000	4,560,000	19,760,000
2011 年度	14,100,000	4,230,000	18,330,000
2012 年度	7,500,000	2,250,000	9,750,000
年度			
年度			
総計	36,800,000	11,040,000	47,840,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：スピン転移、平面四配位鉄、高圧 X 線回折、高圧メスバウアー

1. 研究開始当初の背景

代表者らは、低温還元法により SrFeO₂ の合成に世界で初めて成功した。ここには、極めて珍しい平面四配位 [FeO₄] ユニットからなる密な二次元正方格子が含まれる新しさがある。次いで、その正方格子を細く切り分けた

Sr₃Fe₂O₅ の合成にも成功した。これらの酸化物での Fe-O-Fe 相互作用は非常に強く、低次元構造にも関わらず高い温度で反強磁性体（絶縁体）になる。さらに、超高压下で SrFeO₂ が珍しい S=2→1 スピン転移を起こすと同時に強磁性金属に変わること見出していた。

2. 研究の目的

本研究では、平面四配位鉄を基盤とした新物質の探索と、SrFeO₂において起こる圧力下でのスピン転移、絶縁体金属転移、反強磁性強磁性転移の起源の解明、転移圧力の制御、さらには、磁氣的、電子的、構造的に新しい現象を見出そうとすることを目的とした。

3. 研究の方法

ペロブスカイト構造を持つ物質などの既知の物質を合成し、それを前駆体として低温還元反応や低温酸化反応などのトポタクティック反応を施し、新規物質を得る。また鉄の平面四配位を持つ物質に対して固圧のX線回折測定・抵抗測定・メスバウア分光測定を行い、圧力誘起相転移を調べる。

4. 研究成果

主に以下のような成果が得られた。

(1) 無限層構造 SrFeO₂ について、100 GPa以上の超高压力下での放射光X線回折測定(室温)、メスバウア測定(室温から4Kまで)によって、第2のスピン転移(S=1→S=0)を観測することに成功した。

(2) 無限層構造 SrFeO₂ について Fe サイトの Co、Mn 置換体を合成し、常圧下では、Co 置換体は殆ど磁性の変化は観測されなかったが、Mn 置換体では、大きく G-type 秩序が不安定化することが見出された。これは、面間の Fe-Co が強磁性相互作用であり Fe-Fe の反強磁性相互作用との間にフラストレーションが生じることが原因であることがわかった (Inorg. Chem. 2011 年に出版)。またこの系について、スピン転移圧力との相関を調べたところ、殆ど影響がないことが明らかになった。このことは、ローカルな構造がスピン転移の圧力を支配していることを表している。すなわち、向いあう平面四配位間の距離を調整することが重要であることを明らかにした。

(3) ⁵⁷Fe や ¹⁵¹Eu メスバウア効果により、Sr²⁺サイトの一部を La³⁺以下、希土類で置換した SrFeO₂ 試料をしらべた。置換量が大きくなりにつれ、電気的中性を保つために、無限層層間へ過剰酸素が導入され、面間方向の格子定数が大きくなった。例外として Eu で置換した場合は、Eu²⁺として構造中に存在できるために、過剰酸素が導入されず、無限層構造が保たれることが分かった。また Sr サイトの一部を Eu で置換した SrFeO₂ 試料における高压下の振る舞いを調べた。ダイヤモンドアンビルセルを用いた粉末光放射 X 回折測定とメスバウア分光測定の結果、純粋な

SrFeO₂ に比べスピン転移圧が 10GPa 以上も下がることが分かった。このようにスピン転移圧が下がったのはこれまでで初めての結果である。さらに Eu と Fe の間でサイト間電荷移動が起こっていることも高压の XAS 測定から明らかとなった。

(4) スピン梯子構造 Sr₃Fe₂O₅ が圧力下にて、SrFeO₂ と同様に、高スピン状態 (S=2) から中間スピン状態 (S=1) へのスピン転移、絶縁体金属転移、反強磁性強磁性転移の3つの相転移を起こすこと、その転移圧力は SrFeO₂ とほぼ同じ 3.4 GPa であることを見出した。これらの実験結果は、スピン転移には構造の次元性よりは、面間の FeO₄-FeO₄ の局所的環境が重要であることを示している。また、これらの転移よりも低い圧力の 3.0 GPa にて構造相転移を見出した。これらはスピン梯子の位相のずれに起因する (J. Am. Chem. Soc. 2011 年に出版)。

(5) ダイヤモンドアンビルセルを用いた高压発生と放射光 X 線粉末回折測定の併用により、Sr₃Fe₂O₅ で発見された構造相転移は、Sr₂CuO₃, Sr₂PdO₃ のような同構造をもつ物質にも共通する現象であることを見出した。この転移は、古くから知られた B1 構造 (岩塩型) から B2 構造 (塩化セシウム型) の圧力誘起転移が、インターグロース構造でも起こることを初めてしめした。また、部分的に過剰酸素が入った系でも似た転移が起こることから、より一般的である Ruddlesden-Popper 型ペロブスカイトでも起こる転移であることを予言した (Inorg. Chem. 2011 年に出版)。

(6) オゾンをもちいる酸化法によって、Fe⁴⁺を含む新しい立方晶ペロブスカイト型酸化物 BaFeO₃ を世界で初めて合成することに成功し、同時に、この酸化物が鉄酸化物としては初めての強磁性体であることを発見した (Angew. Chem. Int. Ed. 2011 年に出版)。また、SrFeO₃-BaFeO₃ の合成を行った。Ba 置換量が増えるにつれて、強磁性磁気構造への変化に要する磁場が連続的に減少した。また、中性子線回折測定によりスクリュウ型スピン構造の最近接鉄イオン間のスピン角度が単調に減少していることから、格子の膨張により強磁性に近づく傾向が見出された。また、Sn や Co などで Fe サイトへの一部置換した固溶体を合成し、完全な強磁性体にすることに成功した。

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 20 件)

- ① Takafumi Yamamoto, Synthesis and Thermal Stability of the Solid Solution AFeO_2 ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$), *Inorg. Chem.*, 査読有, 49, 2010, 5957-5962
DOI: 10.1021/ic100452m.
- ② Naoaki Hayashi, 57Fe Mössbauer Spectroscopic Study on Fe^{2+} -Oxides with Infinite-Layer and Ladder Structures, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 査読無, 79 巻, 2010, 123709/1-4, DOI: 10.1143/JPSJ.79.123709
- ③ Takateru Kawakami and Hiroshi Kageyama, High-spin to Intermediate-spin Transition, Insulator-metal Transition, and Antiferro- to Ferromagnetic Transition in SrFeO_2 under High Pressure, *Zeitschrift für Kristallographie* 査読無, 225, 2010, 504-507
DOI: 10.1524/zkri.2010.1311
- ④ Arora AK, Structural analysis of pressure-amorphized zirconium tungstate, *PHYSICAL REVIEW B*, 査読有, 81, 2010, 134103 DOI: 10.1103/PhysRevB.81.134103
- ⑤ Olivier J. Hernandez, First Single-Crystal Synthesis and Low Temperature Structural Determination of the Quasi-2D Quantum Spin Compound $(\text{CuCl})\text{LaNb}_2\text{O}_7$, *Dalton Trans.*, published online, 査読有, 巻なし, 2011, 頁なし DOI: 10.1039/C0DT01665A
- ⑥ A. Kitada, Highly-Reduced Anatase TiO_2 - δ Thin Films via Low-Temperature Reduction, *App. Phys. Exp.*, 査読有, 4, 2011, 035801/1-3 DOI: 10.1143/APEX.4.035801
- ⑦ Cedric Tassel and Hiroshi Kageyama, Square Planar Coordinate Iron Oxides, *Chem. Soc. Rev.*, 査読有, 41 巻, 2012, 2025-2035, DOI: 10.1039/C1CS15218A
- ⑧ A. K. Arora, T. Sato, T. Okada and T. Yagi, High-pressure phase of vanadium pentoxide, *PHYSICAL REVIEW B*, 査読有, 85 巻, 2012, 94413, DOI: 10.1103/PhysRevB.85.094113
- ⑨ Naoaki Hayashi, * Takafumi Yamamoto, Hiroshi Kageyama, Masakazu Nishi, Yoshitaka Watanabe, Takateru Kawakami, Yoshitaka Matsushita, Atsushi Fujimori, and Mikio Takano, BaFeO_3 , a Ferromagnetic Iron Oxide, *Angewandte Chemie, International Edition*, 査読有, 123 巻, 2011, 12755-12758 DOI: 10.1002/ange.201105276
- ⑩ K. Niwa, D. Nomichi, M. Hasegawa, T. Okada, T. Yagi and T. Kikegawa, Compression behaviors of binary skutterudite CoP_3 in noble gases up to 40 GPa at room temperature, *INORGANIC CHEMISTRY*, 査読有, 50 巻, 2011, 3281-3285, DOI: 10.1021/ic101916c
- ⑪ T. Yamamoto, C. Tassel, Y. Kobayashi, T. Kawakami, T. Okada, T. Yagi, H. Yoshida, T. Kamatani, Y. Watanabe, T. Kikegawa, M. Takano, K. Yoshimura and H. Kageyama, Pressure-induced structural, magnetic, and transport transitions in the two-legged ladder $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$, *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, 査読有, 133 巻, 2011, 6036-6043, DOI: 10.1021/ja200410z
- ⑫ T. Yamamoto, Y. Kobayashi, T. Okada, T. Yagi, T. Kawakami, C. Tassel, S.

- Kawasaki, N. Abe, K. Niwa, T. Kikegawa, N. Hirao, M. Takano, and H. Kageyama, B1-to-B2 Structural Transitions in Rock Salt Intergrowth Structures, *Inorg. Chem.*, 査読有, 50 巻, 2011, 11787-11794, DOI: 10.1021/ic201901a
- ⑬ Liis Seinberg, Takafumi Yamamoto, Cédric Tassel, Yoji Kobayashi, Naoaki Hayashi, Atsushi Kitada, Yuji Sumida, Takashi Watanabe, Masakazu Nishi, Kenji Ohoyama, Kazuyoshi Yoshimura, Mikio Takano, Werner Paulus, and Hiroshi Kageyama, Fe-Site Substitution Effect on the Structural and Magnetic Properties in SrFeO₂, *Inorg. Chem.*, 査読有, 50 巻, 2011, 3998-3995, DOI: 10.1021/ic102467u
- ⑭ M. Sougawa, K. Takarabe, Y. Mori, T. Okada, T. Yagi, H. Kariyazaki, K. Sueoka, Bulk modulus and structural changes of carbon nitride C₂N₂(CH₂) under pressure: The strength of C-N single bond, *Journal of Applied Physics*, 査読有, 113, 2013, 1-5, DOI: 10.1063/1.4789020
- ⑮ T. Sato, H. Takada, T. Yagi, H. Gotou, T. Okada, D. Wakabayashi, N. Funamori, Anomalous behavior of cristobalite in helium under high pressure, *Physics and Chemistry of Minerals*, 査読有, 40 巻, 2013, 3-10, DOI: 10.1007/s00269-012-0540-x
- ⑯ F. Du, K. Ohgushi, Y. Nambu, T. Kawakami, M. Avdeev, Y. Hirata, Y. Watanabe, T. J. Sato, and Y. Ueda, Stripelike magnetism in a mixed-valence insulating state of the Fe-based ladder compound CsFe₂Se₃, *Phys. Rev. B*, 査読有, 85 巻, 2012, 214436, DOI: 10.1103/PhysRevB.85.214436
- ⑰ Y. W. Long, T. Kawakami, W. T. Chen, T. Saito, T. Watanuki, Y. Nakakura, Q. Q. Liu, C. Q. Jin, and Y. Shimakawa, Pressure Effect on Intersite Charge Transfer in A-site-Ordered Double-Perovskite-Structure Oxide, *Chem. Mater.*, 査読有, 24 巻, 2012, 2235-2239, DOI: 10.1021/acs.chemmater.2c00000
- ⑱ Yoshihiro Tsujimoto and Hiroshi Kageyama, Ion-Exchange Reaction for Two-Dimensional Quantum Antiferromagnetism, *INTECH*, 査読有, Chapter 2, 2012, 9-34, DOI: なし
- ⑲ Atsushi Kitada, George Hasegawa, Yoji Kobayashi, Kazuyoshi Kanamori, Kazuki Nakanishi, and Hiroshi Kageyama, Selective Preparation of Conducting Macroporous Monoliths of Reduced Titanium Oxides Ti_nO_{2n-1} (n=2, 3, 4, 6), *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 134 巻, 2012, 10894-10898, DOI: 10.1021/ja302083n
- ⑳ Takafumi Yamamoto, Yoji Kobayashi, Naoaki Hayashi, Cédric Tassel, Takashi Saito, Shoji Yamanaka, Mikio Takano, Kenji Ohoyama, Yuichi Shimakawa, Kazuyoshi Yoshimura, and Hiroshi Kageyama, (Sr_{1-x}Bax)FeO₂ (0.4 ≤ x ≤ 1): a New Oxygen Deficient Perovskite Structure, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 134 (28), 2012, 11444-11454, DOI: 10.1021/ja3007403

[学会発表] (計 20 件)

- ① 陰山 洋, 平面四配位鉄酸化物における異常な熱膨張, 文部科学省ナノテクノロジー・ネットワーク/重点ナノテクノロジー支援 放射光利用研究成果報告会「ナノ

- テクノロジー放射光利用研究の最前線 2009」(招待講演), 2010年5月7日, 立命館大学(京都府)
- ② Hiroshi Kageyama, Spin Transition in Four-Coordinated Iron Oxides, Advances in Magnetism: Phenomena and Materials (AMPM 2010) (招待講演), 2010年6月4日, インド、マナリ
- ③ Hiroshi Kageyama, Synthesis, Structure and Physical Properties of Square-Planar Coordinate Iron Oxides, 3rd International Symposium on Structure-Property Relationships in Solid State Materials (SPSSM-2010) (招待講演), 2010年6月28日, ドイツ、シュツガルト
- ④ 陰山 洋, 金属水素化物による還元反応の現状, 第3回ワークショップ「固体材料合成および評価技術の新展開」(招待講演), 2010年9月3日, 河口湖足和田ホテル(山梨県)
- ⑤ 陰山 洋, 低温化学による酸化物の組成、構造、物性制御, 北海道大学 GCOE シンポジウム「物性・デバイスから見た無機物質化学」(招待講演), 2011.11.18, 北海道大学(北海道)
- ⑥ 石井穰、川上隆輝、渡邊喜貴、山本隆文、陰山洋、高野幹夫, 高圧下における SrFe_{0.8}Co_{0.2}O₂ のスピン転移, 第52回高圧討論会, 2011.11.9, 那覇市・沖縄キリスト教学院(沖縄県)
- ⑦ 陰山 洋, 酸素の通り道: ペロブスカイトを舞台とした低温反応, 計算物質科学研究センター第1回シンポジウム『京』と大型実験施設の連携に向けて(招待講演), 2011.9.13, 東京大学物性研究所(千葉県)
- ⑧ 陰山 洋, ソフト化学による酸化物の構造・機能制御, 日本セラミックス協会関西支部第6回学術講演会, 2011.7.29, イーグレ姫路(兵庫県)
- ⑨ Hiroshi Kageyama, Reactivity and Physical Properties of Transition-Metal Perovskite Oxides, 17th International Symposium on the Reactivity of Solids (招待講演), 2011.6.28, ICMCB (ボルドー・フランス)
- ⑩ Naoaki Hayashi, Tetsuharu Kawakami, and Mikio Takano, Ferromagnetic Iron Oxide: BaFeO₃, The 11th International Conference on Ferrites(招待講演), 2013年04月15日~2013年04月19日, 沖縄コンベンションセンター(沖縄県)
- ⑪ 川上隆輝, 平面四配位構造をもつ鉄酸化物の圧力誘起スピン転移, 第14回メスバウアー研究会シンポジウム, 2013年03月25日~2013年03月26日, 東レリサーチセンター(滋賀県)
- ⑫ 山本隆文, 小林洋治, 陰山洋, 平面四配位鉄酸化物の合成、構造、物性, 日本化学会第93春季年会, 2013年03月22日~2013年03月25日, 立命館大学(京都府)
- ⑬ Hiroshi Kageyama, Structure and Reactivity of Titanium Perovskite Oxyhydrides, Mardi Gras Symposium 2013 Ó Reaction Strategies for Directing Structure and Properties in the Solid State(招待講演), 2013年02月08日~2013年02月09日, University of New Orleans, USA
- ⑭ 陰山洋, 酸化物の配位コントロール, 分子研究会「無機化学の現状と未来:若い世代が切り開く新しいサイエンス」(招待講演), 2013年01月17日~2013年01月19日, 岡崎コンファレンスセンター(愛知県)
- ⑮ Hiroshi Kageyama, Anionic Control of

Function in Metal Oxides, 1st Bristol-Kyoto Symposium, 2013年01月10日~2013年01月11日, University of Bristol, UK

- ⑬ 山本隆文, 小林洋治, 陰山洋, BaFeO₂ の合成、構造、物性, 第51回セラミックス基礎科学討論会, 2013年01月09日~2013年01月10日, 仙台国際センター(宮城県)
- ⑭ 山本隆文, 陰山洋, 平面四配位鉄酸化物の構造と磁性, Future Neutron Star 講演, 日本中性子科学会第12回年会, 2012年12月11日, 京都大学(京都府)
- ⑮ 陰山洋, 遷移金属ヒドリド含有セラミックス, 日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム(招待講演), 2012年09月19日~2012年09月21日, 名古屋大学(愛知県),
- ⑯ 陰山洋, 酸化物配位化学:低温合成, 第73回応用物理学会学術講演会 特別シンポジウム「ここまでできた酸化物材料科学:創造と成功の本質」(招待講演), 2012年09月12日~2012年09月12日, 松山大学(愛媛県)
- ⑰ 陰山洋, 3d 遷移金属酸化物をベースとした低温反応 - ハイブリッドから酸水素化物まで -, 日本化学会新領域研究グループ「低次元無機-有機複合系の 光化学」第5回研究講演会(招待講演), 2012年05月11日~2012年05月12日, 化学会館(東京都)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況 (計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

陰山 洋 (KAGEYAMA HIROSHI)
京都大学・工学研究科・教授
研究者番号: 40302640

(2) 研究分担者

高野 幹夫 (TAKANO MIKIO)
京都大学・物質-細胞統合システム拠点・教授
研究者番号: 70068138

川上 隆輝 (KAWAKAMI TAKATERU)
日本大学・理工学部・講師
研究者番号: 20366561

林 直顕 (HAYASHI NAOAKI)
京都大学・学際融合教育研究推進センター・
特定業務専門職員
研究者番号: 70346047

岡田 卓 (OKADA TAKU)
東京大学・物性研究所・助教
研究者番号: 90343938

(3) 連携研究者

()

研究者番号: