

科学研究費助成事業（特別推進研究）公表用資料  
〔平成30年度研究進捗評価用〕

平成27年度採択分

平成30年 5月29日現在

研究課題名（和文） **光・電磁波に相関する相転移物質の創成と新機能**  
研究課題名（英文） **Design of light- or electromagnetic-wave-correlating phase transition materials and research of their advanced functionalities**



課題番号：15H05697

研究代表者

**大越 慎一** (OHKOSHI SHIN-ICHI)  
東京大学・大学院理学系研究科・教授

研究の概要：本課題では、基礎化学、物性化学および合成化学の立場から、従来では実現できなかったような光および電磁波に応答する相転移物質を創成し、次世代デバイスや環境・エネルギー問題に資する新機能性に関する研究を推進している。

研究分野：化学

キーワード：光、電磁波、相転移、物性化学

1. 研究開始当初の背景

強磁性相転移、強誘電相転移、金属-絶縁体転移、スピン相転移、電荷移動相転移などを示す相転移物質は、基礎物性ととも様々な電子デバイス、記録デバイスなどの現代社会の基盤を支える重要な材料である。一方、紫外・可視光からラジオ波におよぶ光・電磁波は、いろいろな形式で物質と相関するが、その波長・周波数により、励起する量子状態も異なるため、相転移物質との相関も様々であると考えられる。

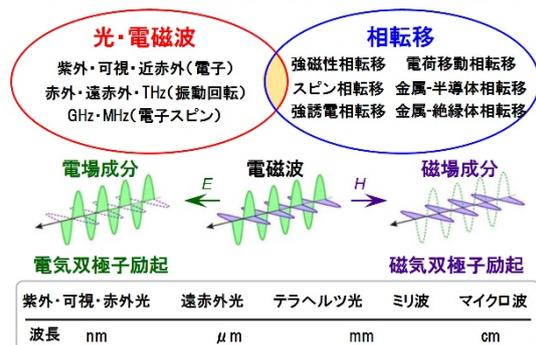
2. 研究の目的

本研究では、化学の立場から、従来では実現できなかったような光・電磁波に応答する相転移物質を創成し、次世代デバイスや環境・エネルギー問題に資する新機能性に関する研究を推進することを目的としている。また、これまで物質研究がなされていなかったミリ波領域の電磁波に応答する物質に着目し、“**ミリ波材料学**”という新基軸の学問領域の開拓を目指している。

3. 研究の方法

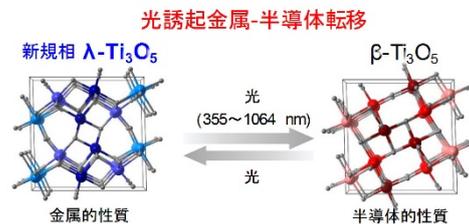
光エネルギーにより相転移を誘起するという視点から、様々な光学的、電気的および磁気的機能性を付与した三次元ネットワーク金属錯体や新規な金属酸化物を合成し、光誘起相転移を引き起こすことで、新規な物性制御を実現する。また、電磁波の波の性質に着目して、キラリティ磁性体、空間反転対称が破れた焦電磁性体などの電気分極と磁気分極が共存する物質系や、金属-半導体転移を示す物質系、特異な磁気特性を有する物質系を開発し、光・電磁波との相関現象の観測を目指す。

光・電磁波に相関する相転移物質の創成と新機能



4. これまでの成果

(1) 光誘起金属-半導体転移、電流誘起金属-半導体転移、および圧力誘起金属-半導体転移の観測：研究代表者らが見出した新種の金属酸化物であるラムダ型五酸化三チタン( $\lambda$ - $Ti_3O_5$ )は室温で可逆的な光誘起金属-半導体相転移を示す。

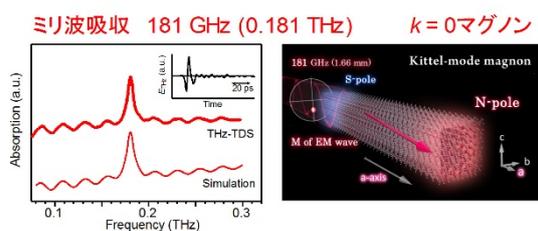


この光誘起相転移に関して、2017年に竣工したスイス自由電子レーザー(SwissFEL)にて、ピコ秒時間分解能で光誘起構造変化の追跡に成功した。また、 $\beta$ - $Ti_3O_5$ に電流を流すと、 $\lambda$ - $Ti_3O_5$ に電流誘起金属-半導体転移することを見出しており、電流駆動型抵抗変化メモリーなどの先端デバイスへの応用も期待される。さらに、特殊な形状をした $\lambda$ - $Ti_3O_5$ を開発し、

この物質が長期間にわたり潜熱エネルギーを保存すること、且つ、圧力印加によってその潜熱エネルギーを放出することができることを見出した。この熱放出は $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$ から $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$ への圧力誘起金属-半導体転移に起因する。圧力印加で自在に熱エネルギーを取り出すことができる“蓄熱セラミックス”は、環境エネルギー問題に資する新しい概念として注目されている。

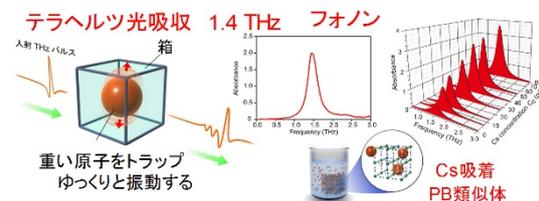
(2) 反転対称の破れた結晶構造を有する磁性体における第二高調波発生を観測：シアノ架橋型錯体を骨格としたキラル磁性体および焦電性磁性体を合成し、磁化誘起第二高調波(MSHG)を観測した。また、強磁性を示すイプシロン型酸化鉄( $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )が強誘電性を示し、世界最小サイズのマルチフェロイックフェライト粒子であることを見出し、MSHGの観測を行った。

(3) 高性能酸化鉄ナノ磁性体の開発とミリ波領域における物性測定： $\beta$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の超高压下放射光 X 線回折の測定を行ったところ、新規結晶構造(空間群  $I2/a$ )に転移することが判明し、この結晶構造をゼータ型酸化鉄 ( $\zeta$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) と名づけた。この $\zeta$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ は常温常圧でも安定で、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ としては第5番目の結晶相である。また、 $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の $\text{Fe}^{3+}$ を $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ で置換したGTC型- $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を合成し、磁気記録テープの試作を行ったところ、現行のメタル粉テープに比べて高いS/N比を示すことを見出した。 $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 単結晶フェライト棒磁石を用い、テラヘルツ時間領域分光法(THz-TDS)により、181 GHz (0.181 THz)に $k=0$ マグノンによる共鳴吸収を観測した。なお、本研究の重要な課題の一つであるミリ波材料学の提唱に関して、詳しい検討を加え、その開発方法論として重要な知見が得られつつある。



(4) 三次元ネットワーク金属錯体の合成とTHz光吸収などの新規物性：並進運動している原子が三次元ネットワークの空孔にトラップされると、並進運動は振動運動にスイッチされるだろうという研究代表者の着想に基づき、 $\text{Cs}^+$ をナノ空孔に閉じ込めたマンガン-鉄シアノ骨格錯体を合成した。THz-TDSにより、骨格のフォノンモードから著しく外れた低い周波数 (1.4 THz) にピークが観測された。現在、この現象を利用して、THz光を用いた $\text{Cs}^+$ 検出法を提案している。この手法は、液中の溶存 $\text{Cs}^+$ の濃度を非接触で遠距離からの検出

することが可能であり、放射性 $\text{Cs}^+$ の検出に有用であると考えられる。また、今回合成したマンガン-鉄シアノ骨格錯体は、 $\text{Cs}^+$ イオンの吸着量が最大の吸着剤の一つであることが判明した。その他に、三次元ネットワークによるアンモニア吸着、電荷移動型相転移を示す超分子の開発に加え、第一原理計算に基づく熱力学パラメーター計算により相転移物質の予測が可能であることを見出している。



## 5. 今後の計画

可視光、テラヘルツ光、ミリ波といった光および電磁波と相転移物質との間の興味深い相関現象に関する知見が得られつつある。また、これまで物質研究がなされていなかったミリ波領域に関する“ミリ波材料学”の開拓を更に進める計画である。

## 6. これまでの発表論文等

- (1) S. Ohkoshi, et al., “Nanometer-size hard magnetic ferrite exhibiting high optical transparency and nonlinear optical magneto-electric effect”, *Scientific Reports*, 5, 14414 (2015).
- (2) S. Ohkoshi, et al., “Mesoscopic bar magnet based on  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hard ferrite”, *Scientific Reports*, 6, 27212 (2016).
- (3) J. Tuček, S. Ohkoshi, R. Zbořil, et al., “Zeta- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – A new stable polymorph in iron(III) oxide family”, *Scientific Reports*, 5, 15091 (2015).
- (4) S. Ohkoshi, et al., “Multimetal-substituted epsilon-iron oxide  $\epsilon$ - $\text{Ga}_{0.31}\text{Ti}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_{1.59}\text{O}_3$  for next-generation magnetic recording tape in the big data era”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55, 11403–11406 (2016).
- (5) S. Ohkoshi, et al., “Cesium ion detection by terahertz light”, *Scientific Reports*, 7, 8088 (2017).
- (6) H. Tokoro, S. Ohkoshi, et al., “Theoretical prediction of a charge-transfer phase transition”, *Scientific Reports*, 8, 63 (2018).
- (7) 大越慎一, 第28回向井賞受賞
- (8) 大越慎一ら, 国際展示会 nano tech 2017 「ナノテク大賞 産学連携賞」および「秀でた利用6大成果賞」を受賞

研究室 HP: <http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/ssphys/>  
Swiss-FEL: <https://www.psi.ch/swissfel/>