

令和元年6月18日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14466

研究課題名(和文) 配位構造変換を伴う異常スピン転移の機構解明と新奇物性の開拓

研究課題名(英文) Mechanism of unusual spin state transition involving a polyhedral transformation and exploration for new exotic phenomena

研究代表者

辻本 吉廣 (Tsujimoto, Yoshihiro)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：50584075

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、 $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{F}$ で見出された圧力誘起異常スピン転移の機構解明、および異常配位状態をもつ新物質創製と物性評価を検討した。手始めに、 $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{F}$ と同構造、しかし、酸素とハロゲンが秩序化している $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$ に対して構造の圧力依存性を調べた。その結果、酸フッ化物相と同様に12-13 GPaにスピン転移由来の異常を観測した。しかし、酸塩化物相では転移圧力付近において体積の不連続の落ちが見られ、Coの配位状態は5配位のままであった。この結果はフッ素と塩素の異なるイオン半径およびCoとの結合性の違いによる結果と考えている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では複合アニオン化により電子状態、とりわけ結晶場の変調を通して新規物性を開拓することを目標として、スピン転移及び異常配位状態をもつ物質創製の研究を行った。スピン転移の研究の大半は酸化物であり、複合アニオン化によるスピン状態の制御の研究例はほとんどなかった。 $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{F}$ の圧力誘起スピン転移は複合アニオン系で初めての報告であり、これに続く酸塩化物を対象としたスピン転移研究はハロゲン原子の依存性を明確に捉えた点で学術上重要である。また、新奇酸硫化物の発見は、非線形光学現象の応用の観点から大変重要で、今後、市場のバルクの非線形光学結晶の性能を凌駕する新物質探索の指針を示すことができた。

研究成果の概要(英文)：With this research grant, the mechanism of pressure-induced spin-state transition in $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{F}$ was investigated and new functional mixed-anion materials with unusual coordination environments were explored. In the beginning, the pressure dependence of the crystal structure of $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$, isostructural to $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{F}$, was studied based on high-pressure XRD analysis. As a result, the oxychloride showed an anomaly related with a spin-state transition between 12-13 GPa like the oxyfluoride. Interestingly, a discontinuous drop in the volume vs pressure curve was observed in the oxychloride phase, which is in contrast to the monotonic decrease of volume in the oxyfluoride phase. The difference between these two oxyhalide compounds is likely due to the difference in ionic size and bonding nature of halogen anions.

研究分野：固体物性科学

キーワード：複合アニオン 配位構造 変換 異常スピン転移 高圧物性 酸ハロゲン化物 酸硫化物 第二高調波発生 フラックス単結晶育成

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

現代の科学技術を支える基盤材料の多くは酸化物、窒化物など、所謂単一のアニオンのみを含んだ無機化合物である。緻密な組成・構造・形態制御により多種多様なデバイス、例えば触媒、磁石、誘電体などが市場に生み出されてきた。一方、既存の材料において機能の限界が見え始め、従来にない革新的材料の開発が急務となっている。そのような背景のもと、近年注目を集め始めたのが複合アニオン物質である。固有の化学的・物理的性質を有するイオンが構造に複数導入された化合物のことであるが、アニオンが金属カチオンを架橋している性格上、単一アニオンでは現れない新規なアニオン格子、または配位状態が得られる。複合アニオン物質自体はこれまでに当然知られてはいたが、異なるアニオンを同結晶構造に閉じ込めるのは非常に困難であり報告例は限られていた。しかし、20世紀末頃から各複合アニオン系物質の合成を可能にする合成方法の発展があり、有名なものでは酸窒化物の可視光応答光触媒特性、鉄系高温超伝導体など、これまでの常識では図れなかった新規な材料が次々と報告された。本課題研究責任者は、これまでの複合アニオン系では研究されていなかったスピン転移現象に注目し、複合アニオン系では初の圧力誘起スピン転移現象を層状酸フッ化物 $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{F}$ において観測した。常圧では Co^{3+} の高スピン状態であったものが、加圧と共に低スピン状態へ徐々に遷移する。特筆すべき点はこのスピン転移は Co の配位多面体の変換を伴うことであり、常圧では Co 原子とほとんど結合していなかったフッ素原子が加圧とともに共有結合性を強め、低スピン状態へ完全に移行する際に結合を形成する。

2. 研究の目的

$\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{F}$ において観測された奇妙なスピン転移は非複合アニオン系でも観測されておらずその機構を解明することは、スピン転移物質の設計新しい指針を得る上で重要である。また同時に、異常配位状態を設計し、新奇な物性を創り出すことによって複合アニオン系の理解を一層深めることができる。本研究では、 $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{F}$ で見出された圧力誘起スピン転移の機構の解明、及び複合アニオン化による配位環境が制御された新規物質の探索を目的に実験を行った。

3. 研究の方法

$\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{F}$ のスピン転移には Co-O 結合だけでなく Co-F 結合も関与していることがこれまでの実験により明らかになっている。以上のことから、スピン転移の機構の手がかりを得るために、類似構造をもつ異なる複合アニオン物質 $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$ のスピン転移の可能性を探った。試料合成は既報に従い高温固相反応によって得た。原料を化学量論比で混ぜたあとペレット成型し、石英管に真空封入した。そして高温で反応させることによって粉末状の目的物を得た。次の、微量の試料を圧媒体のヘリウムと共にダイヤモンドアンビルに封入し、KEK のフォトンファクトリー内に設置された BL19C の放射光 X 線回折装置を用いて、0-20 GPa の圧力範囲で粉末回折測定を行った。結晶構造は Rietveld 法により解析した。異常配位状態をもつ物質探索としては、通常の固相反応法もしくはフラックス合成法を用いた。前者の方法では $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$ と類似構造をもつと期待される新規 Sc 酸塩化物、特に $\text{A}_2\text{ScO}_3\text{Cl}$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$), $\text{A}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$) の合成を目的に行った。後者については様々なハロゲン化合物をフラックスに用い、金属中心が酸素と硫黄と配位する珍しい酸硫化物の新規合成を目的に行った。

4. 研究成果

$\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$ の放射光 X 線回折測定の結果を図 1 に示す。 $P \sim 0$ GPa では常圧と同様の構造対称性、つまり空間群 $P4/nmm$ で同定された。この対称性は印加した最大圧力 22.5 GPa まで変化せず、構造相転移は観測されなかった。しかし、加圧と共にすべての回折ピークが高角側にシフトすることから、体積が徐々に減少していることが見て取れる。観測された回折パターンの圧力依存性は $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{F}$ とよく類似している。一方、図 2 にプロットに示したように、体積 V の圧力依存性は酸フッ化物と異なる特徴がみられる。つまり、12-13 GPa でスピン転移を示唆する体積の不連続の減少が明瞭に観測された。酸フッ化物ではこのような不連続的变化は見られず、体積はなだらかに変化する。この V vs P プロットから、Birch-Murnaghan 状態方程式を用いて体積弾性率 K_0 を求めた。0 < P < 12 GPa における体積弾性率の値は 79.8(11) GPa と見積もられ、この値は $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{F}$ のそれと非常に近い値となっている。スピン転移を生じない類似構造の酸化物の体積弾性率は 150 GPa 程度の値をとることから、この異常に小さな体積弾性率は酸フッ化物と同様、 Co イオンのスピン状態がイオン半径の大きな高スピンからイオン半径が小さな低スピン状態へ転移した結果であることを強く示唆している。一方、12 GPa 以上の圧力範囲における体積弾性率は 103(2) GPa と、低圧力範囲の K_0 と比較すると大きく上昇している。これは全てのコバルトイオンが 12-13 GPa で低スピに移り変

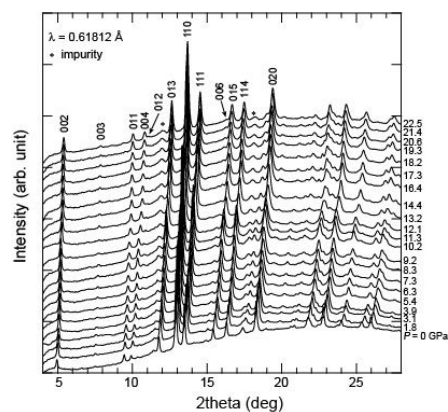


図 1. $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$ における放射光粉末 XRD パターンの圧力依存性。測定圧力範囲では $P4/nmm$ を維持する。

わったことを支持する．体積の不連続変化の起源を調べるために，格子定数を見積もった結果が図3である．各軸長は0 GPaの値で規格化してある．体積の圧力依存性から予想されるように，*a*軸，*c*軸どちらも加圧と共に減少し，かつスピン転移が完遂する圧力においても不連続の落ちが見られる．各軸長の落差を比較すると *c* 軸長のほうがより大きな変化を示すが，これは Co イオンの配位環境を反映しているものと推察される．つまり，面内のアニオンサイトには酸素のみで占有されている一方，面直サイトには酸素と塩素の異なるアニオンが存在し，*c* 軸長の圧力に対する大きな応答は Co-Cl 結合の変化に帰す．図4に Sr₂CoO₃Cl の常圧及び 13 GPa における回折パターンを用いて精密化した Co 原子周りの局所構造を示す．常圧では Co は5つ酸素に囲まれた正方四角錐構造を形成し，塩化物イオンとはほとんど結合していない．一方，スピン転移後においては Co-O の結合距離と同様，Co-Cl 結合距離も大きく縮むが，Shannon のイオン半径イオンの和から期待される値よりも 17% も長く，常圧のときと同様に Co イオンは塩化物イオン間の結合はイオンのままである．実際に，有効配位数 (ECoN) を計算したところ，常圧では酸素との 5 配位を反映して 4.9 であるが，スピン転移が完了した後においても 4.6 とむしろ 5 からより小さくなる傾向を示す．この ECoN の圧力依存性はスピン転移後に 5.4 と増加

する酸フッ化物系と明確に異なり，Co と各ハロゲンとの結合性の違いに帰せられる．結局，Sr₂CoO₃Cl の高圧 X 線回折測定により分かったことは，スピン転移は CoO₅ 正方四角錐で生じており，酸フッ化物では見られた配位構造変換は塩化物イオンの大きなイオン半径によって妨げられていることである．その意味では，ハロゲン原子は構造変換のカギを握ってはいるが，コバルトイオンのスピン転移には脇役的な存在といえる．この構造変換と強く関連した現象が他の系で見られるかは今後の課題である．

以上の高圧科学による研究以外に，複合アニオン化による異常配位状態の合成を検討した．一つ目がスカンジウム金属を対象とした酸塩化物で 2 つ目が亜鉛を対象とした酸硫化物の合成である．一連の層状 Sc 酸塩化物，Sr₂ScO₃Cl，Sr₃Sc₂O₅Cl₂，Ba₃Sc₂O₅Cl₂ を高温固相反応で合成することに成功した．結晶構造の概略図を図4に示す．Sr₂ScO₃Cl は Sr₂CoO₃Cl と同構造であり，Sc は5つの酸素と一つの塩素に囲まれた多面体を形成している．しかし，Co 系と同様，Sc と Cl の結合距離はイオン半径から期待される値よりかなり大きいことから，Sc は実質 5 配位を形成している．このことは通常 6 配位を好む Sc にとっては珍しく，異常配位状態の形成は複合アニオン化の結果といえる．一方，Sr₃Sc₂O₅Cl₂ と Ba₃Sc₂O₅Cl₂ も Sr₂ScO₃Cl の Sc と類似した配位状態をとる．紫外可視光吸収測定の結果，すべて 5 eV 付近のエネルギーギャップを有し，第一原理計算から間接遷移型であることが示唆された．また，バンド構造から Sc と酸素は共有結合で結ばれている一方，塩素とはほとんどバンドの重なりがないことがわかり，Sc の 5 配位構造と矛盾ないことが明らかになった．2 つ目の研究課題では KF-KCl フラックス法によって発見した新奇酸硫化物 SrZn₂S₂O の合成であり，亜鉛が 3 つの硫黄と 1 つの酸素に囲まれた極性構造を示す．約 3.8 eV の大きな直接型エネルギーギャップを有し，かつ位相整合を示す第二高調波発生特性も示す．先行研究で類似した亜鉛の配位環境をもつ CaZnSO が知られていたが，この化合物は位相整合を示さない．従って，本研究で見出された結果は結晶構造と位相整合性の関係を調べる上で重要な化合物となる．今後，第二高調波発生と位相整合の起源を追求していく．

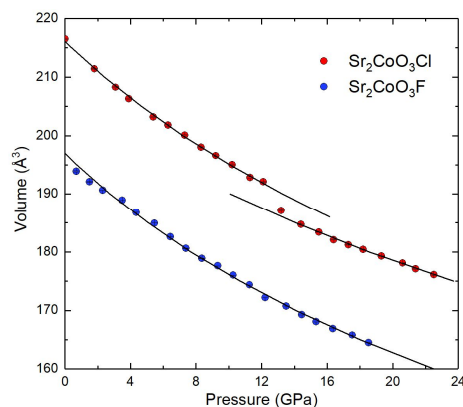


図2 Sr₂CoO₃Cl の体積の圧力依存性．比較のため，Sr₂CoO₃F のデータもプロットしてある．

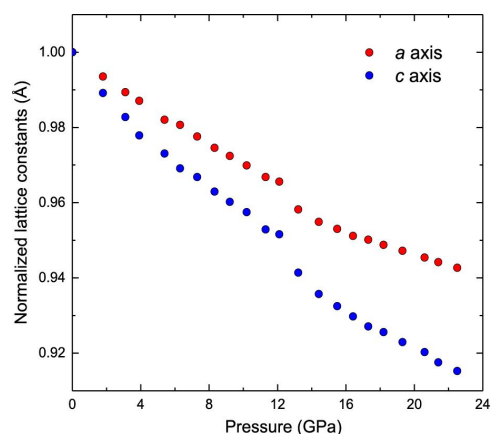


図3 Sr₂CoO₃Cl の格子定数の圧力依存性．

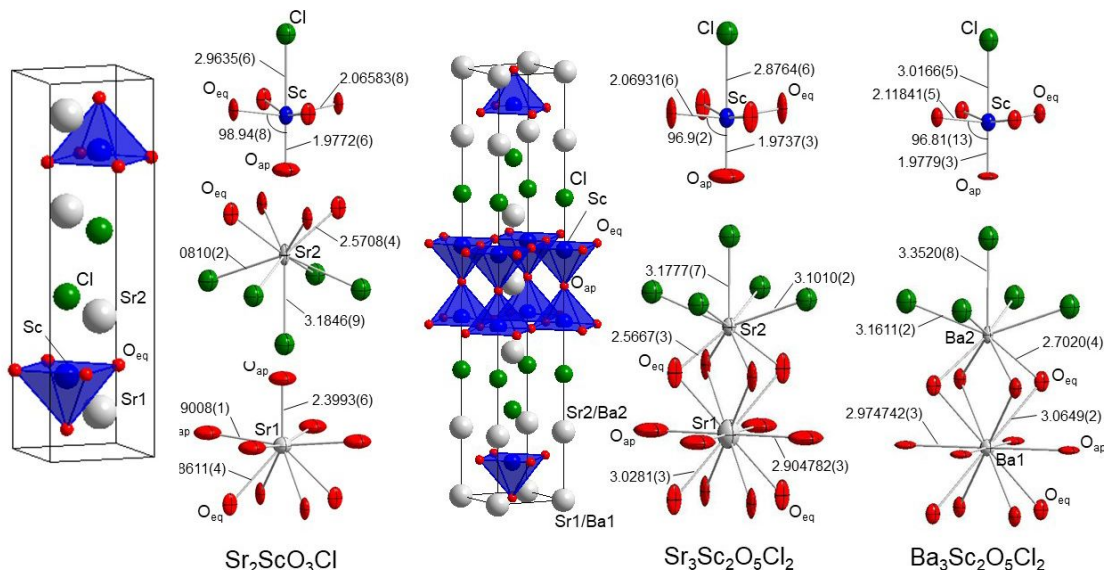


図4 . $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{Cl}$, $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ の結晶構造と金属周りの局所構造 .

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計5件) すべて査読有

1. Y. Su, Y. Tsujimoto, K. Fujii, M. Tatsuta, K. Oka, M. Yashima, H. Ogino, K. Yamaura, Synthesis, Crystal Structure, and Optical Properties of Layered Perovskite Scandium Oxychlorides: $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{Cl}$, $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, and $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 5615-5623.
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b00573.
2. Y. Koabayashi, Y. Tsujimoto, H. Kageyama, Property Engineering in Perovskites via Modification of Anion Chemistry, *Annual Review of Materials Research*, **2018**, 48, 303-326.
DOI: 10.1146/annurev-matsci-070317-124415.
3. Y-Y Chin, Z. Hu, Y. Su, Y. Tsujimoto, A. Tanaka, C-T. Chen, Experimental and Theoretical Soft X-ray Absorption Study on Co^{3+} Ion Spin States in $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3\text{F}$, *Physica Status Solidi (RRL)*, **2018**, 12, 1800147.
DOI: 10.1002/pssr.201800147.
4. Y. Tsujimoto, Low-temperature solid-state reduction approach to highly reduced titanium oxide nanocrystals, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **2018**, 126, 609-613,
DOI: 10.2109/jcersj2.18038.
5. Y. Tsujimoto, C. A. Juillerat, W. Zhang, K. Fujii, M. Yashima, Shiv. P. Halashamani, H-C. zur Loye, Function of Tetrahedral ZnS_3O Building Blocks in the Formation of $\text{SrZn}_2\text{S}_2\text{O}$: A Phase Matchable Polar Oxysulfide with a Large Second Harmonic Generation Response, *Chemistry of Materials*, **2018**, 30, 6486-6493.
DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b02967.

[学会発表] (計7件)

1. 辻本 吉廣, 多重合成法による超構造クロム酸化物と酸フッ化物の合成, 第二回コバルト研究会, 強相関材料と新機能 価数転移とスピン転移, **2019** .
2. 辻本 吉廣, Christian Juillerat, Hans-Conrad zur Loye, Weiguo Zhang, P. Shiv Halashamani, 藤井 孝太郎, 八島 正知, 新奇亜鉛酸硫化物のフラックス合成, 構造, 第二高調波発生, 日本セラミックス合成, 構造, 第二高調波特性, 日本セラミックス協会 2019 年年会, **2019** .
3. 辻本 吉廣, 層状酸ハロゲン化物ペロブスカイトを舞台とした配位制御と新奇物性の開拓, 日本セラミックス協会第 31 秋季シンポジウム, 2018. (招待講演)
4. Y. Tsujimoto, Possible spin state transition in a cobalt oxychloride with five-fold coordination, 2018 International Conference of Young Researchers on Advanced Materials, 2018.
5. 辻本 吉廣, 5 配位構造をもつコバルト酸塩化物のスピン転移の可能性, 第 27 回日本 MRS 年次大会, 2017.
6. Y. Tsujimoto, Solid State Chemistry and Physics of New Layered Oxychloride

- Perovskites with Square Planar Units, IUMRS-ICAM 2017, 2017. (招待講演)
7. Y. Su, Y. Tsujimoto, K. Yamaura, High-Pressure Synthesis and Physical Properties of Fluorinated SrCrO₃, IUMRS-ICAM 2017, 2017.

〔その他〕

NIMS 研究者総覧

SAMURAI (https://samurai.nims.go.jp/profiles/tsujimoto_yoshihiro?locale=ja)

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。