

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 24 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2009～2011
 課題番号：21540330
 研究課題名（和文） 遷移金属系パイロクロア型物質における構造相転移機構と物性の相関の
 解明
 研究課題名（英文） Elucidation of the correlation of structural phase transition
 mechanism and physical properties, in transition-metal pyrochlores
 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・高輝度放射光ステーション・主幹エンジニア
 研究者番号：70422441

研究成果の概要（和文）：

本課題研究において合成法を確立した当該物質の合成（遷移金属系パイロクロア型物質）を行うと共に、物性測定を行い、試料評価を行った。加えて、SPring-8 NIMS ビームラインに設置されている高分解能粉末回折計を用いて構造相転移機構の解明に向けて当該物質ならびに関連物質の回折実験を行った。結果、関連物質の成果をも含め数々の成果を上げる事が出来た。

研究成果の概要（英文）：

In this study, the synthesis and crystal growth methods of target compounds were developed. Characterization of the compounds were carried out using various techniques such as elemental analyses, magnetic property measurements, optical measurements and so on. The samples characterized well, were used for diffraction studies using high-angular resolution powder diffractometer installed at NIMS beamline, SPring-8. Then, I could successfully raise many achievements on this study including related compounds.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2010 年度	600,000	180,000	780,000
2011 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：(1) 強相関電子系、(2) 固体化学、(3) 放射線・X線・粒子線、(4) 物性実験

1. 研究開始当初の背景

近年、組成式 $A_2B_2O_7$ または $A_2B_2O_6$ として表わされ、立方晶系に属する遷移金属系パイロクロア型結晶構造化合物が示す超電導・金属-絶縁体転移・強誘電特性などの

数々の興味深い物性が非常に注目されている。これら物性の起源として、超電導や金属-絶縁体転移に関しては“結晶格子-電子軌道-電荷”が互いに強く相互し合う、いわゆる“強相関”がその起源として起きており、誘電

特性に関しては、主として遷移金属元素サイトの配位子場において分極化が生じ、その誘電性が発現しているものと考えられている。しかしながら、それら物性の発現起源の解明には十分に至っていないのが現状である。

2. 研究の目的

遷移金属系パイロクロア型結晶構造物質は超電導・金属-絶縁体転移・強誘電特性などの数々の興味深い物性が非常に注目されているにも関わらず、それら物性の発現起源の解明には十分に至っていないのが現状である。そこで本研究では、主として放射光 X線回折実験を利用して、本物質系の結晶構造・電子密度の詳細を比較検討する事により、本物質系が示す構造相転移機構のメカニズムや超電導や強誘電性などの物性起源に迫ろうとしたものである。

3. 研究の方法

本研究では、当該物質の合成法を確立し、実験室系 X線回折装置、電気抵抗・磁化率・比熱測定を行う事により試料評価を行った後に主として放射光 X線回折実験を利用して、本物質および関連物質の結晶構造・電子密度の詳細を比較検討を行うものである。

4. 研究成果

本研究過程において以下の成果を上げる事が出来た。

A. 物質合成法並びに単結晶育成法の確立
=>本研究において純良且つ高品位の物質の合成並びに単結晶育成は最初のキー課題であった。特に放射光回折実験に用いる回折装置は世界有数の高角度分解能を有する為、極僅かな不純物相も検知してしまい、以後のデータの解析を困難化させると同時にその結果の解釈を誤ってしまう可能性がある。そこで本研究では研究開始時期より本課題に取り組み、フラックス法&化学輸送法を利用して純良且つ高品位な物質の合成並びに単結晶育成に成功した。これら試料を用いて以下の成果を上げる事が可能と成った。加えて、この成果は本課題研究物質である遷移金属系パイロクロア型化合物のみならず他の物質系にも応用する事が可能であり、結果、多くの成果をも同時に生み出した。

B. 物性測定法

=>本課題研究における物性評価測定時において、絶縁体もしくは半導体特性を示す幾つかの試料で電気抵抗測定時に端子が付かない(付きにくい)と言った事が散見された。そこで非常に簡便且つ安価な方法で自作のマイクロ・アーク放電装置を製作し、この困難を乗り切った。尚、同装置は試料表面が酸化などで劣化し、端子が付きにくい金属伝導性試料でも使用可能である。

C. 放射光粉末回折法を用いた結晶構造および非線形光学測定

=>本研究では前述の合成法を用いて得られた試料を用いて、種々なる遷移金属系パイロクロア型化合物の結晶・電子構造の温度変化を追跡した。特に金属伝導特性を示す $\text{Pb}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ をターゲットに研究を進めた。同物質は室温付近で構造相転移を示し、その回折パターンから立方晶-立方晶の同一晶系内での構造相転移が示唆された。そこで第三代高輝度放射光源である SPring-8 の物質・材料研究機構ビームラインに設置されている高角度分解能粉末回折計を用いて、その結晶構造の詳細を解明した。放射光回折実験ではパイロクロア型化合物由来以外の如何なるマイナーな回折線も観測出来なかった事から構造相転移点以下の構造も基本パイロクロア型構造を有しており、対称心を有するパイロクロア型構造から対称心を失ったパイロクロア型構造への構造相転移である事が解った。

しかし、絶対構造を決定するには粉末回折実験のみでは不可能である為、非線形光学測定を行った。一般には金属伝導を有する物質での非線形光学特性を測定するのは非常に困難もしくは不可能と言われているが、本研究では高感度ディテクターと高精度ビームスプリッターを併用する事で本試料からの非線形光学シグナルの観測に成功した。この事から本試料の相転移温度以下の構造が対称心を有しない立方晶系である事が判明し、その構造を明らかにする事が出来た。

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. Resistive switching phenomenon driven by antiferromagnetic phase separation in an antiperovskite nitride Mn_3ZnN
Appl. Phys. Lett., **100**, p. 161907-1~161907-4, 2012

Y. S. Sun, Y. F. Guo, X. X. Wang, Y. Tsujimoto, Y. Matsushita, Y. G. Shi, C. Wang, A. A. Belik, and K. Yamaura.

査読有り

2. Crystal structure, magnetic and transport properties of layered cobalt oxyfluorides, $\text{Sr}_2\text{CoO}_{3+x}\text{F}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 0.15$)
Inorg. Chem., **51**, p. 4802~4809, 2012

Y. Tsujimoto, C. Sathish, K.-P. Hong, K. Oka, M. Azuma, Y. Guo, Y. Matsushita, K. Yamaura, and E. Takayama-Muromachi.

査読有り

3. Synchrotron X-ray, Photoluminescence, and Quantum Chemistry Studies of

Bismuth-Embedded Dehydrated Zeolite Y
J. Am. Chem. Soc., **134**, p. 2918~2921, 2012
H-T. Sun, Y. Matsushita, Y. Sakka, N. Shirahata,
M. Tanaka, Y. Katsuya, H. Gao, and K.
Kobayashi.
査読有り

4. Electrical, optical, and thermoelectric
properties of $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_9$
RSC Advances, **1**, p. 1788~1793, 2011
Y. Michiue, T. Mori, A. Prytuliak, Y. Matsushita,
M. Tanaka, and N. Kimizuka.
査読有り

5. Crystal structure and magnetic properties of
 6H-SrMnO_3
Phys. Rev. B, **84**, p. 094438-1~094438-6, 2011
A. A. Belik, Y. Matsushita, Y. Katsuya, M.
Tanaka, T. Kolodiazny, M. Isobe, and E.
Takayama-Muromachi.
査読有り

6. Topotactic synthesis and crystal structure of a
highly fluorinated Ruddlesden-Popper type iron
oxide, $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{5+x}\text{F}_{2-x}$ ($x \sim 0.44$)
Chem. Mater., **23**, p. 3652~3658, 2011
Y. Tsujimoto, K. Yamaura, N. Hayashi, K.
Kodama, N. Igawa, Y. Matsushita, Y. Katsuya
and E. Takayama-Muromachi.
査読有り

7. Low-Temperature Vacuum Reduction of
 BiMnO_3
Inorg. Chem., **50**, p. 7685~7689, 2011
A. A. Belik, Y. Matsushita, M. Tanaka, and E.
Takayama-Muromachi.
査読有り

8. Synthesis of Nanostructured Reduced Titanium
Oxide: Crystal Structure Transformation
Maintaining Nanomorphology
Angew. Chem. Int. Ed., **50**, p. 7418~7421, 2011
S. Tominaka, Y. Tsujimoto, Y. Matsushita, and K.
Yamaura.
査読有り

9. $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_6$: a possible frustrated spin-chain
material
Phys. Rev. B, **83**, p. 100410(R)-1~100410(R)-4,
2011
X. X. Wang, J. J. Li, Y. G. Shi, Y. Tsujimoto, Y. F.
Guo, S. B. Zhang, Y. Matsushita, M. Tanaka, Y.
Katsuya, K. Kobayashi, K. Yamaura, and E.
Takayama-Muromachi.
査読有り

10. New layered cobalt oxyfluoride, $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{F}$
Chem. Comm., **47**, p. 3263~3265, 2011
Y. Tsujimoto, J. J. Li, K. Yamaura, Y. Matsushita,
Y. Katsuya, M. Tanaka, Y. Shirako, M. Akaogi,
and E. Takayama-Muromachi.
査読有り

11. Tight relation between the oxygen deficiency
and T_c in LaFeAsO_{1-d}

Physica C, **470**, p. S438~S439, 2010
Y. F. Guo, Y. G. Shi, S. Yu, A. A. Belik, Y.
Matsushita, M. Tanaka, Y. Katsuya, K.
Kobayashi, Y. Hata, H. Yasuoka, K. Yamaura,
and E. Takayama-Muromachi.
査読有り

12. $(\text{In}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{MnO}_3$ ($1/9 \leq y \leq 1/3$): Unusual
Perovskites with Unusual Properties
Angew. Chem. Int. Ed., **49**, p. 7723~7727, 2010
A. A. Belik, Y. Matsushita, M. Tanaka, and E.
Takayama-Muromachi.
査読有り

13. Large decrease in the critical temperature of
superconducting $\text{LaFeAsO}_{0.85}$ compounds doped
with 3% atomic weight of nonmagnetic Zn
impurities
Phys. Rev. B, **82**, p. 054506-1~054506-7, 2010
Y. F. Guo, Y. G. Shi, S. Yu, A. A. Belik, Y.
Matsushita, M. Tanaka, Y. Katsuya, K.
Kobayashi, I. Nowik, I. Felner, V. P. S. Awana, K.
Yamaura, and E. Takayama-Muromachi.
査読有り

[学会発表] (計 7 件)

1. High-pressure synthesis of new ferroelectric
and multiferroic perovskite materials,
*Fundamental Physics of Ferroelectrics and
Related Materials 2012*
Chicago, U. S. A.,
29 Jan. – 1 Feb. 2012
A. A. Belik, T. Furubayashi, Y. Matsushita, M.
Tanaka, S. Hishita, and E. Takayama-Muromachi.
(招待講演)

2. 反転対称性の破れた導電性イリジウム酸
化物 $\text{Pb}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の電子物性
日本物理学会秋季年会
富山大学、富山市,
21 Sep. – 24 Sep., 2011
平田靖透、中嶋誠、末元徹、田島裕之、麻生
佳子、木内陽子、松下能孝、大串研也
(一般講演)

3. Crystal structures of new superconducting
compounds, $\text{LnT}_2\text{Zn}_{20}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, T} = \text{Ru, Ir}$),
22nd Intl. Union Crystal. Congress (XXII IUCr)
Madrid, Spain,
22 Aug. – 30 Aug., 2011
Y. Matsushita, T. Onimaru, K. T. Matsumoto, A.
Sato, and T. Takabatake.
(招待講演)

4. Electronic Properties of Polar-Metallic Iridium
Oxides
*26th Intl. Conf. on Low Temperature Physics
(LT26)*
Beijing, China,
10 Aug. – 17 Aug., 2011
Y. Hirata, M. Nakajima, T. Suemoto, H. Tajima,

Y. Kiuchi, Y. Matsushita, and K. Ohgushi

(一般講演)

5. 反転対称性の破れた導電性イリジウム酸化物 $\text{Pb}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の電子物性

“フラストレーションとスピン・電荷・軌道・格子自由度” 第7回・トピカル・ミーティング

彦根市,

1 July – 2 July, 2011

平田靖透、中嶋誠、末元徹、田島裕之、麻生佳子、木内陽子、松下能孝、大串研也

(一般講演)

6. Noncentrosymmetric Conductive Iridium Oxides

“重い電子系の形成と秩序化” 第3回・研究会

東京大学、柏市,

23 June – 25 June, 2011

Y. Hirata, M. Nakajima, T. Suemoto, H. Tajima, K. Asoh, Y. Kiuchi, Y. Matsushita, K. Ohgushi

(一般講演)

7. Redetermination of Crystal Structure of Semseyite, $\text{Pb}_9\text{Sb}_8\text{S}_{21}$

20th General Meeting of the Intl. Mineral. Assoc. (IMA2010)

Budapest, Hungary,

21 Aug. – 27 Aug., 2010

Y. Matsushita,

(招待講演)

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・高輝度

放射光ステーション・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