

機関番号：16301

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750062

研究課題名 (和文) 新奇ペロブスカイト高圧相における電子物性の開拓

研究課題名 (英文) Electronic properties in novel high-pressure perovskite phases

研究代表者

山田 幾也 (YAMADA IKUYA)

愛媛大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：30378880

研究成果の概要 (和文)：高圧合成法を用いることで、新奇ペロブスカイト高圧相を得ることに成功した。特に A サイト秩序型ペロブスカイト  $AA'_3B_4O_{12}$  において、10 種類以上の新規物質が得られた。そのうち、Fe を含むペロブスカイト  $SrCu_3Fe_4O_{12}$  は、巨大な負の熱膨張など特異な物性を示した。

研究成果の概要 (英文)：Several novel perovskite oxides were successfully obtained by using high-pressure synthesis method. In particular, more than 10 novel compounds in A-site-ordered perovskites  $AA'_3B_4O_{12}$  were obtained. Among them, the iron-based perovskite  $SrCu_3Fe_4O_{12}$  demonstrated negative thermal expansion.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	1,800,000	540,000	2,340,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：無機固体化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：超高压合成、新物質探索、ペロブスカイト、電子物性、結晶構造解析

## 1. 研究開始当初の背景

ペロブスカイト関連化合物は、多くの研究者によって精力的に研究されている代表的な物質のひとつである。これまでの研究により、電子物性や結晶構造に関する基礎科学的な興味だけではなく、強誘電体、高温超伝導体など、工業応用において有望な機能が得られる可能性があることが示されており、さらなる物質探索による新奇物性開拓の余地は大きいと言える。

## 2. 研究の目的

高温超伝導体の発見以来、多くの研究者の参入があったため、通常の合成手法を用いた

物質探索の余地は比較的小さいと推測される。そこで、ユニークな合成手法を用いることで物質探索を効率的に進めることを狙った。数万気圧の圧力を用いる高圧合成法は、多くの遷移金属酸化物の合成において有効であることが知られている。通常物質科学で用いられている圧力範囲 (~10 万気圧以下) よりも高い圧力範囲において、新物質が得られる可能性は高いと期待される。本研究課題では、10 万気圧以上の超高压を用いることで、これまでに報告されていないペロブスカイト化合物を合成し、新奇な物性を見出すことを目的とした。

## 3. 研究の方法

愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センターに設置された超高压高温発生装置(図1)を用いて、15万気圧・1000°Cという条件で、新物質の探索を行った。

新規に得られた物質について、大型放射光実験施設 SPring-8 BL02B2 ビームラインにおいて、放射光粉末 X 線回折 (XRD) 測定を行い、回折データのリートベルト解析によって、結晶構造の精密化を行った。また、東大物性研において、MPMS、PPMS を用いて、磁性や電気伝導性などの基礎物性評価を行った。



図1. 愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センターに設置された超高压高温発生装置 ORANGE-20000.

#### 4. 研究成果

A サイト秩序型ペロブスカイト(一般式:  $AA'_3B_4O_{12}$ 、結晶構造は図2参照)と呼ばれる構造において、10種類以上の新物質の合成に成功した。

$CaCu_3Pt_4O_{12}$ (主な発表論文②)は、 $Pt^{4+}$ イオンがBサイトと呼ばれる結晶学的位置を完全に占める初めてのペロブスカイト化合物である。結晶構造解析により、 $Ca^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Pt^{4+}$ のイオン価数状態を持つことが分かった。 $Pt^{4+}$ イオンの電子配置は  $t_{2g}^6$  の低スピン配置であると考えられ、電気伝導性が絶縁体的であることからこの電子配置から期待されるバンド絶縁体であることがわかる。磁化率の温度依存性を調べると、図3に示すように  $T_N=40K$  の反強磁性体であることが分かった。これは、局在した  $Cu^{2+}$  の電子スピン ( $S=1/2$ ) が、Pt の空の  $e_g$  軌道と酸素の  $2p$  軌道を介した超交換相互作用により、反強磁性的結合をしていることを示唆しており、 $CaCu_3B_4O_{12}$  ペロブスカイトにおける反強磁性絶縁体として、2つ目の例である。

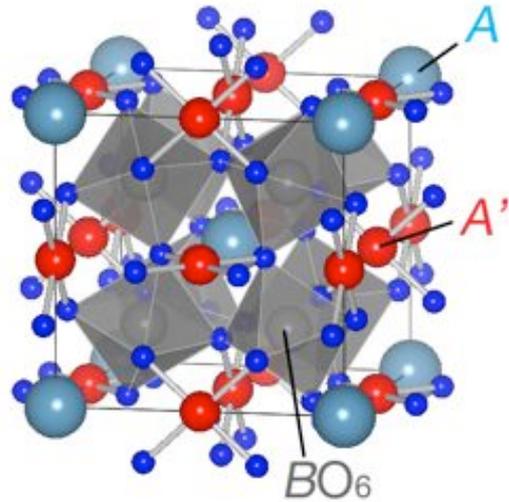


図2. A サイト秩序型ペロブスカイトの結晶構造.

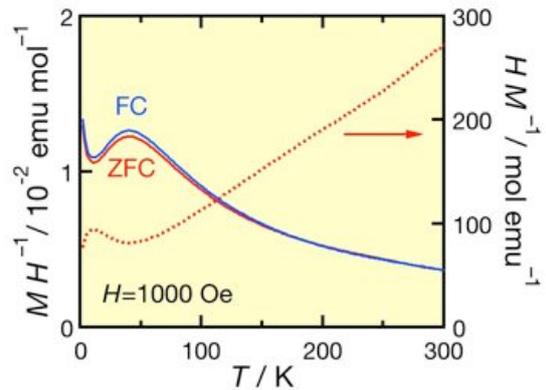


図3.  $CaCu_3Pt_4O_{12}$  の磁化率の温度依存性.

さらに、新規 A' サイトイオンの開拓を試みたところ、 $A' = Pd^{2+}$  である新物質群  $CaPd_3B_4O_{12}$  ( $B=Ti, V, Cr, Mn, Fe$ ) を得ることに成功した。基礎物性評価の結果、いずれの物質においても  $Pd^{2+}$  イオンは低スピン配置 ( $S=0$ ) にあり、電子物性に対する Pd の影響は非常に小さいことが分かった。これらの結果については、現在論文を執筆中である。

本研究課題で特筆すべき成果は、Fe を含むペロブスカイト  $SrCu_3Fe_4O_{12}$  の合成と、巨大な負の熱膨張の発見である。 $SrCu_3Fe_4O_{12}$  のアナログ物質として、 $CaCu_3Fe_4O_{12}$  と  $LaCu_3Fe_4O_{12}$  が既に報告されているが、前者が 210K 以下で電荷不均化 ( $2Fe^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Fe^{5+}$ ) を、後者が 400K 以下でサイト間電荷移動 ( $3Cu^{2+} + 4Fe^{3.75+} \rightarrow 3Cu^{3+} + 4Fe^{3+}$ ) を起こすことが分かっており、A イオン置換により全く対照的な物性を示す。本課題では、Ca と同じアルカリ土類の

Sr による置換を行い、A イオンの価数が同じでイオン半径が異なる場合に新奇な物性が表れる可能性を調べるために、 $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  を合成し、構造・物性を調べた。

図 4 に 80~100K の温度範囲で測定した  $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  の粉末 X 線回折パターンを示す。270K~170K まで、温度低下に従って回折ピークが低角側に連続的にシフトしており、格子の膨張していることが分かる。リートベルト解析によって精密化された格子体積の温度依存性を図 5 に示す。

最も体積変化の大きい温度領域における線膨張係数  $\alpha$  を求めたところ、 $-2.26 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  となり、これまでに報告されている負の熱膨張物質の最大値に匹敵するほど大きいことが分かった。

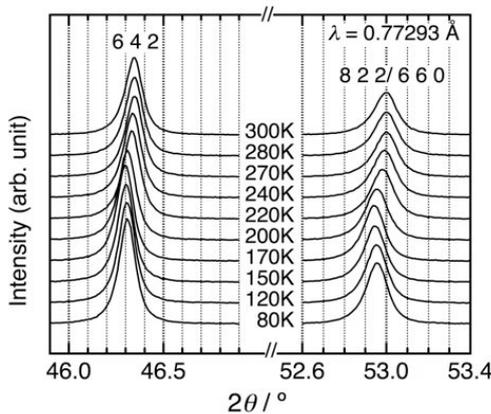


図 4.  $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  の放射光粉末 XRD データ。

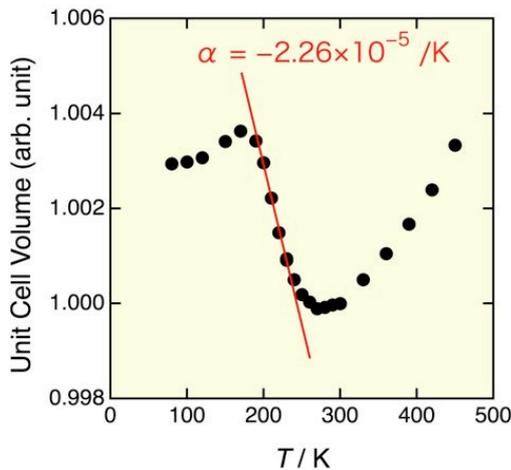


図 5.  $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  の格子体積の温度依存性。

$\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  における負の熱膨張メカニズムを調べるために、詳細な構造解析を行った。その結果、負の熱膨張の温度領域において、Cu-Fe 間で徐々に電荷移動していることが分かった。これは、1 次相転移的に不連続なサイト間電荷移動とそれに伴う体積膨張を起こす  $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  とは異なる振る舞いである。 $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  に見られるような電荷移動・負熱膨張を起こす物質はこれまでに報告されておらず、この物質特有の構造(Sr サイトの以上に大きな結合原子価和 (bond valence sum))により電荷移動による負熱膨張が誘起されていることが示唆された。本物質は巨大負熱膨張物質であると同時に、これまでに報告のない負熱膨張メカニズムを持つ、全く新しい材料として、熱膨張率が制御された精密部品への応用可能性を秘めていると言える。

以上の研究成果をまとめると、

- (1) 超高圧合成法による新物質探索
- (2) 新規巨大負熱膨張物質・メカニズムの提唱

であり、当初の研究目標である、新規物質における新奇物性開拓を十分に達成できたとと言える。今後、精密な構造・物性評価により、さらなる展開が期待される。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① **Ikuya Yamada**, Kazuki Tsuchida, Kenya Ohgushi, Naoaki Hayashi, Jungeun Kim, Naruki Tsuji, Ryoji Takahashi, Masafumi Matsushita, Norimasa Nishiyama, Toru Inoue, Tetsuo Irifune, Kenichi Kato, Masaki Takata, and Mikio Takano, *Angewandte Chemie International Edition* (査読有) "Giant Negative Thermal Expansion in the Iron Perovskite  $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ ", 印刷中。
- ② **Ikuya Yamada**, Yuka Takahashi, Kenya Ohgushi, Norimasa Nishiyama, Ryoji Takahashi, Kohei Wada, Takehiro Kunimoto, Hiroaki Ohfuji, Yohei Kojima, Toru Inoue, Tetsuo Irifune, "CaCu<sub>3</sub>Pt<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: The First Perovskite with the B Site Fully Occupied by Pt<sup>4+</sup>", *Inorganic Chemistry* (査読有) 49 巻 2010, pp. 6778-6780.

[学会発表] (計 15 件)

- ① **山田 幾也** "Giant Negative Thermal Expansion in Novel Iron

Perovskite” International Workshop on Novel Superconductors and Super Materials 2011 (NS2 2011)、2011年3月7日、東京.

- ② 山田幾也 “Extremely high pressure synthesis, structure, and physical properties of novel A-site ordered perovskites” 2010 環太平洋化学国際会議(PACIFICHEM2010)、2010年12月17日、Honolulu.
- ③ 栗木裕行、山田幾也、他「NdFeAsO<sub>1-y</sub>の超高压合成及び温度・圧力安定性」日本物理学会第65回年次大会、2010年3月20日、岡山.
- ④ 山田幾也「A サイト秩序型鉄ペロブスカイトの超高压合成・構造・磁性」日本物理学会第65回年次大会、2010年3月23日、岡山.
- ⑤ 城健太郎、山田幾也、他「新奇 A サイト秩序型鉄ペロブスカイトの構造・磁性」日本物理学会第65回年次大会、2010年3月23日、岡山.
- ⑥ 山田幾也「超高压合成法による新奇 A サイト秩序型ペロブスカイトの探索と構造・物性」第35回化合物新磁性材料研究会、2010年1月28日、東京.
- ⑦ 山田幾也「高温超伝導下における鉄ニクタイト化合物の安定性と超高压合成法による新物質探索」公開シンポジウム「新規材料による高温超伝導基盤技術」、2009年12月12日、東京.
- ⑧ 山田幾也「超高压を用いた新奇 A サイト秩序型ペロブスカイト(A'=Pd)の探索」日本物理学会 2009 年秋季大会、2009年9月25日、熊本.
- ⑨ 城健太郎、山田幾也、他「超高压を用いた新奇 A サイト秩序型 Ti ペロブスカイトの探索と構造・物性」日本物理学会 2009 年秋季大会、2009年9月26日、熊本.

[その他]

研究成果に関するアウトリーチ活動を積極的に行った。雑誌論文①についてプレスリリースを行い、毎日新聞、愛媛新聞において報道された。また、愛媛新聞において研究代表者の研究内容が紹介された。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山田 幾也 (YAMADA IKUYA)