

# 研究報告書

## 「新規異常高原子価物質における革新的機能の開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成23年4月～平成26年3月

研究者: 山田 幾也

### 1. 研究のねらい

超高压合成法(10 万気圧以上・1000°C以上の超高压高温条件における物質合成法)を活用した新物質探索を行い、結晶構造・電子物性・電子状態を調べた。ユビキタス元素である鉄を主なターゲットとし、通常よりも高い原子価である異常高原子価イオン( $\text{Fe}^{4+}$ など)を含有する新規化合物において、電荷不均化・電荷移動などの異常な電子状態が絡んだ電子物性・機能を見出すことを目指した。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

超高压合成法を用いることで、異常高原子価イオンを含有する新物質群の合成に成功した。化学式  $\text{ACu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  (A:2 価のアルカリ土類金属イオンまたは 3 価の希土類金属イオン)で表されるペロブスカイト型酸化物において、既知物質において報告されていたサイト間電荷移動とは異なる相転移である電荷不均化・電荷秩序化が起こること、結晶構造解析に基づき各金属イオン-酸化物イオンの結合歪みがこれらの電子相転移と相関することなどを見出した。また、 $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ と $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ において、Feの一部をMnで置換することで、負の熱膨張の温度範囲・膨張係数を制御することに成功した。

#### (2) 詳細

研究テーマ A「 $\text{A}^{3+}\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ における電子相図と構造・電子状態の相関解明」

例えば、 $\text{Fe}^{4+}$ を含有する A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物  $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  (結晶構造・図1(a)を参照)は電荷不均化( $2\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$ )・電荷秩序化・強磁性磁気秩序などの電子状態・構造・物性変化を示し、通常の原子価の Fe 酸化物とは振る舞いが異なる。また、類縁物質の  $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ において、Feとは異なる結晶学的サイトを占有するCuとの間で電荷のやりとりを行うサイト間電荷移動相転移( $3\text{Cu}^{2+} + 4\text{Fe}^{3.75+} \rightarrow 3\text{Cu}^{3+} + 4\text{Fe}^{3+}$ )が起こることが報告されているが、同一の結晶構造・類似の電荷状態を持つ両物質において、どうしてこのように全く異なる電子状態が発現するのか、これまでの研究では明らかにされていなかった。これらの電子相をコントロールする因子が解明できれば、異常高原子価イオンに由来する電子機能の開発へと繋がると期待される。本テーマでは、上記の電子状態変化の起源を明らかにするため、一連の類縁物質の合成を行い、放射光 X 線粉末回折データに基づく結晶構造解析、X 線

吸収分光法による電子状態評価、電気抵抗・磁化などの電子物性評価を系統的に行った。

イオン半径の異なる3価の希土類金属イオン  $A^{3+}$  ( $A = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y}$ ) を含有する一連の化合物  $ACu_3Fe_4O_{12}$  の電子相図を図 1(b) に示す。大きなイオン半径を持つ  $A = \text{La-Tb}$  の化合物では電荷移動転移が起こり、またイオン半径の減少に従って転移温度が減少している。一方、小さなイオン半径を持つ  $A = \text{Dy-Lu, Y}$  の化合物では、ほぼ一定の温度 250~260 K で電荷不均化転移が起こり、イオン半径と転移温度に相関は見られない。いずれの転移も、高温相の  $Fe^{3.75+}$  イオンの不安定性を解消することによるものであると考え、各化合物の構造不安定性を解析するため、高温相(室温付近)における各化合物の結晶構造を、放射光粉末 X 線回折データに基づくリートベルト解析により精密化した。精密化された結晶構造から、各金属-酸素結合距離を算出し、ボンド・バレンス・サム(BVS)法によって各金属イオンの BVS を導き出した。図 2 に BVS の A イオン半径依存性を示す。A イオンの BVS は、Lu から La までイオン半径が大きくなるのに従って、+2.61 ( $A = \text{Lu}$ ) から +3.60 ( $A = \text{La}$ ) まで単調に増大している。一方、Fe イオンの BVS は、A イオン半径の増大にしたがって、+3.80 ( $A = \text{Lu}$ ) から +3.47 ( $A = \text{La}$ ) まで単調に減少している。Cu イオンの BVS は、いずれの化合物においてもイオン価数から期待される理想の値 +2 に近く、A イオン半径依存性は見られない。これらの BVS から各金属-酸素結合の歪みに対応する bond discrepancy (BVS とイオン価数の差) を算出し、図 2 の右軸にプロットした。正の値は理想より短い結合状態(オーバーボンディング)を示しており、その結合には圧縮応力が働いているとみなされる。一方、負の値は理想よりも長い結合状態(アンダーボンディング)を示しており、引っ張り応力が働いているとみなされる。これらの結合歪みの相関を整理したのが図 3(a) である。

$A = \text{La-Tb}$  の化合物では、A-O のオーバーボンディング・Fe-O のアンダーボンディングがカップルしており、上記の電荷移動転移する化合物は全てこの組み合わせに分類される。 $A = \text{Dy-Lu, Y}$  の化合物では、逆の結合歪みの場合も同様にかップルしており、電荷不均化転移する全ての化合物が分類される。 $A = \text{La-Tb}$  の化合物における A イオンのオーバーボンディング、Fe イオンのアンダーボンディングは、いずれも電荷移動転移に伴う構造変化によって解消される傾向にあるため、これらの結合歪みが電荷移動の起源であることが示唆される。各化合物中に含まれる結合歪みの総和を評価するため、global instability index (GII, 化学式中の全イオンの bond discrepancy の二乗平均) を算出した結果を図 3(b) に示す。GII は  $A = \text{Tb} \sim \text{Dy}$  で最小値を取り、A イオンのイオン半径が Tb, Dy より離れるにつれて(イオン半径が大きくなっても、小さくなくても)GII は増大する傾向を示した。GII の大小

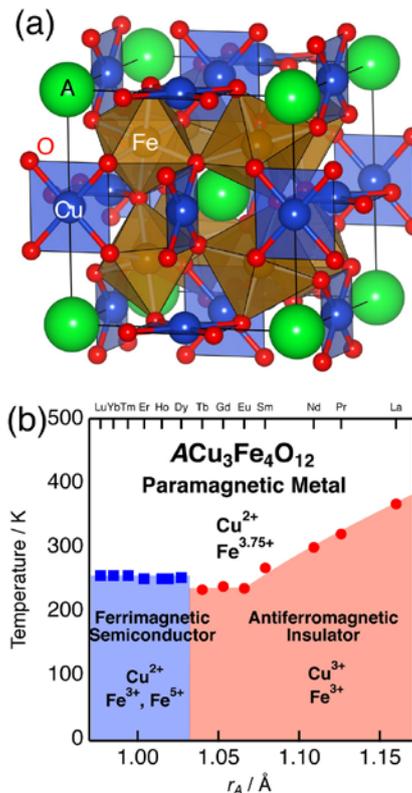


図 1: (a) A サイト秩序型ペロブスカイト  $ACu_3Fe_4O_{12}$  の結晶構造。(b)  $A^{3+}Cu_3Fe_4O_{12}$  の電子相図。

は構造不安定性を示しているが、電荷不均化転移温度とは無関係である一方、電荷移動転移温度とは強い相関が認められた。

上記の結果は、遷移金属化合物における電子状態と bond discrepancy・global instability index という結合歪みの相関を明らかにした初めての例である。ペロブスカイト型酸化物の構造・物性の相関を議論する上で、トレランス・ファクター、B-O 結合長、B-O-B 結合角度などが考慮されているが、本研究テーマでは金属-酸素結合における歪みも電子状態を左右する重要な因子となり得ることが実証された。これは、将来の物質設計において新たな指針を与えるという点でも非常に画期的な発見である。

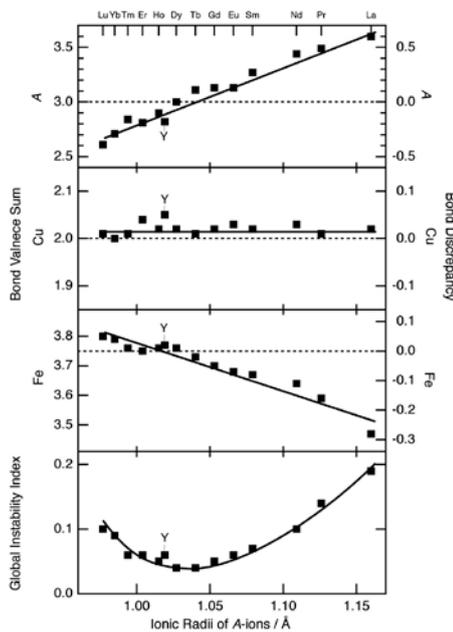


図 2:  $A^{3+}Cu_3Fe_4O_{12}$  における BVS、結合歪み bond discrepancy、global instability index の A イオン半径依存性。

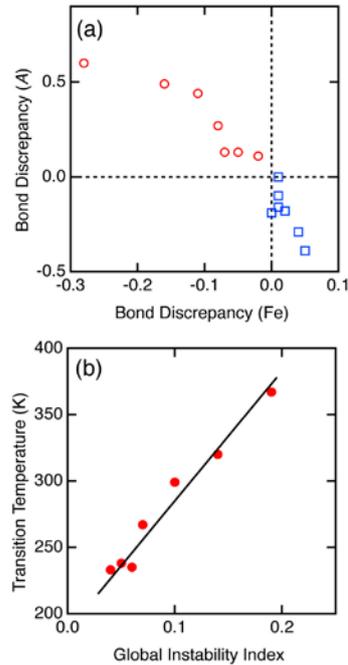


図 3:  $A^{3+}Cu_3Fe_4O_{12}$  における A イオン・Fe イオンの bond discrepancy の相関。(b) GII と電荷移動相転移温度の相関。

#### 研究テーマ B「電荷移動メカニズムを利用した熱膨張制御技術の開発」

さがけ研究の開始前に見出した  $SrCu_3Fe_4O_{12}$  における巨大な負の熱膨張(図 4)について、化学組成による熱膨張の制御を行うことで、電荷移動メカニズムに基づく熱膨張制御材料としての評価を行った。また、巨大な不連続体積変化を伴う一次相転移を起こす  $LaCu_3Fe_4O_{12}$  に対して、化学組成による相転移の緩慢化を行い、幅広い温度範囲にわたる負の熱膨張として評価できる特性を得た。

$SrCu_3Fe_4O_{12}$  と  $LaCu_3Fe_4O_{12}$  おいて Fe の一部を Mn で置換した  $SrCu_3(Fe_{4-x}Mn_x)O_{12}$  と  $LaCu_3(Fe_{4-x}Mn_x)O_{12}$  ( $x = 0 \sim 4$ ) をそれぞれ合成することに成功した。粉末 X 線回折法に基づき決定された格子体積の温度変化は図 4 のとおりである。 $SrCu_3(Fe_{4-x}Mn_x)O_{12}$  では負熱膨張温度域が上昇・拡大し、室温を含む幅広い温度域においてゼロ熱膨張が発現した。一方、 $LaCu_3(Fe_{4-x}Mn_x)O_{12}$  では Mn 置換によって、元々の一次相転移による不連続な体積変化が徐々に緩和されることで、数 10K にわたる温度域での負の熱膨張とゼロ熱膨張が発現した。これらの結果は、電荷移動メカニズムによる負の熱膨張においても、部分元素置換によって

負の熱膨張が起こる温度域や熱膨張係数を制御できることを実証しており、熱膨張制御技術の開発に寄与するものである。

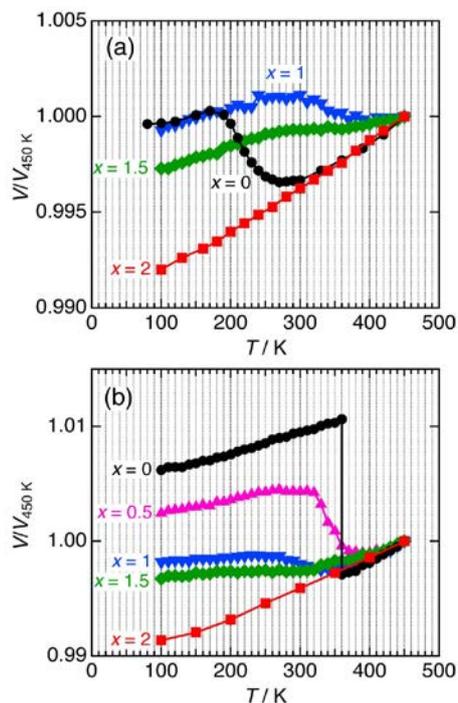


図 4 : (a)  $\text{SrCu}_3(\text{Fe}_{4-x}\text{Mn}_x)\text{O}_{12}$  と (b)  $\text{LaCu}_3(\text{Fe}_{4-x}\text{Mn}_x)\text{O}_{12}$  の格子体積の温度依存性。450 K における値 ( $V_{450\text{K}}$ ) で規格化してある。

### 3. 今後の展開

本研究では、異常高原子価 Fe イオンが示す振る舞いについて、結合の歪みという観点から整理を行うことに成功した。今後は、光電子分光と第一原理計算による詳細な電子状態評価を行い、結晶構造と電子状態の相関についてより一般的な知見を得ることで、将来の物質設計や電子物性制御技術へと展開することができると期待される。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

研究提案書で掲げた当初の研究テーマが多岐にわたるものであったため、研究開始時点において総括や多くのアドバイザーから研究テーマを絞るように助言をいただいた。そこで、研究計画を練り直し、新物質において異常高原子価イオンが示す振る舞いについて、基礎的な構造・物性・分光データを収集し、包括的な解釈を行うことに注力した。超高圧合成法を用いた新物質の合成については、ほぼ狙い通りに行うことができた。論文発表を予定している物質を含めると、ほぼ全てのターゲット物質を網羅することに成功した。合成法に改良を加えることで不純物の少ない純良な試料が得られたため、結晶構造について精密な議論・解釈を行うことができた。分光データに基づく電子状態解析については、X 線吸収分光の一部と光電子分光が現在も進行中であるが、近い将来に完了する見込みである。第一原理計算による電子状態評価については、領域内の研究協力者によって進行中である。このようにさきがけ研究とし

て遂行することで、当初予定していた以上の研究展開へと繋がった。なお、研究期間内に見出された機能としては熱膨張の制御に留まるため、研究課題に掲げたような革新的機能の実現には至らなかったが、鉄を含む新物質を舞台に将来の物質設計に繋がる新しい知見を構築できたことは、新物質科学の進展に寄与するものであると考えている。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

異常高原子価の鉄と銅を含むペロブスカイト酸化物  $ACu_3Fe_4O_{12}$  (A:2 価のアルカリ土類金属イオンまたは 3 価の希土類金属イオン)を超高圧合成法により合成に成功した。そしてそれらの中で負の熱膨張を示す物質を見出し、温度範囲・膨張係数を制御することに成功した。また、その物性を温度による原子価の変化に起因することを実験的に明らかにした。これらはよくまとまった成果となっており評価できる。やや残念なことは、時間とマンパワーの制約からか物性の検討が熱膨張だけにとどまってしまったことである。本研究者にはそのポテンシャルの高さから、今後のジャンプを期待したい。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. H. Etani, I. Yamada, K. Ohgushi, N. Hayashi, Y. Kusano, M. Mizumaki, J. Kim, N. Tsuji, R. Takahashi, N. Nishiyama, T. Inoue, T. Irifune, and M. Takano, "Suppression of Intersite Charge Transfer in Charge-Disproportionated Perovskite  $YCu_3Fe_4O_{12}$ ", J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, pp. 6100–6106.
2. I. Yamada, H. Etani, K. Tsuchida, S. Marukawa, N. Hayashi, T. Kawakami, M. Mizumaki, K. Ohgushi, Y. Kusano, J. Kim, N. Tsuji, R. Takahashi, N. Nishiyama, T. Inoue, T. Irifune, M. Takano, "Control of Bond-Strain-Induced Electronic Phase Transitions in Iron Perovskites", Inorg. Chem. 2013, 52, pp. 13751–13761.
3. I. Yamada, K. Shiro, K. Oka, M. Azuma, T. Irifune, "Direct observation of negative thermal expansion in  $SrCu_3Fe_4O_{12}$ ", 2013, J. Ceram. Soc. Jpn. 121, pp. 912–914.
4. Y. Akizuki, I. Yamada, K. Fujita, N. Nishiyama, T. Irifune, T. Yajima, H. Kageyama, K. Tanaka, "A-site Ordered Perovskite  $MnCu_3V_4O_{12}$  with a 12-Coordinated Manganese(II)", Inorg. Chem. 2013, 52, pp. 11538–11543.
5. Y. Akizuki, I. Yamada, K. Fujita, H. Akamatsu, T. Irifune, K. Tanaka, " $AgCu_3V_4O_{12}$ : a Novel Perovskite Containing Mixed-Valence Silver Ions", Inorg. Chem. 2013, 52, 13824–13826.

### (2) 特許出願

研究期間累積件数: 0件

### (3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

#### (学会発表)

1. (依頼講演) 山田幾也「異常高原子価鉄ペロブスカイトの構造・物性」日本セラミックス協

会 第 26 回秋季シンポジウム(長野)、2013 年 9 月 4 日

2. I. Yamada, K. Shiro, Y. Kusano, M. Mizumaki, Hideki Abe, Tetsuo Irifune, “Crystal Structure, Electronic State, and Negative Thermal Expansion in Fe<sup>4+</sup>-based Perovskite SrCu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>12</sub>” The 11th International Conference on Ferrites (Naha), April 16, 2013.

3. I. Yamada, K. Shiro, H. Etani, N. Hayashi, K. Ohgushi, Y. Kusano, R. Takahashi, N. Nishiyama, T. Inoue, T. Irifune. M. Takano “High-pressure synthesis, structural and physical properties of ACu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>12</sub> perovskites” The 4th International Symposium on Structure-Property Relationships in Solid State Materials (Bordeaux, France), June 28, 2012.

(受賞)

1. 2012 年度日本高圧力学会奨励賞「高圧合成法を用いた新奇機能性材料の開拓」(H24.11)

2. 第 68 回(平成 25 年度)日本セラミックス協会進歩賞「異常高原子価イオンを含有する遷移金属酸化物の創製と機能開発」(H25.11)