

研究報告書

「極限環境でのナノ空間創製・制御による革新的電子材料の開拓」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成26年10月～平成30年3月

研究者: 石渡 晋太郎

1. 研究のねらい

強相関電子系物質は、高温超伝導や巨大磁気抵抗効果などの多彩な新奇物性を示すことから、革新的機能性材料となる可能性を秘めている。本研究のねらいは、遷移金属を含む強相関電子系物質において、電子物性を担う基本骨格の隙間の空間に着目した高圧合成を進めることで、これらが内包する革新的機能性材料としてのポテンシャルを引き出すことにある。

強相関酸化物が示す特異な電子物性の多くは、磁性を担うd電子が電子相関によって局在化したモット絶縁体にキャリアドープすることで得られる。このモット絶縁体状態にある酸化物の遷移金属イオンは、一般に大気中で安定な価数をもつ。一方、Fe(IV)などの異常高原子価状態にある遷移金属酸化物は強いd-p混成をもつため、金属的伝導性やらせん磁性といった、通常の遷移金属酸化物とは大きく異なる物性を示す。従ってこれらの異常高原子価酸化物は、革新的機能性材料となる可能性を秘めているものの、合成が困難であることから開拓は遅れてきた。そこで本研究では、安定な価数をもつ欠損ペロブスカイ AMO_{3-d} の A サイトを換えたものを網羅的に合成し、これに超高圧を用いて欠損サイトに酸素イオンを押し込むことで、異常高原子価状態にある Fe(IV)、Co(IV)、Cu(III)を含む新しい酸化物の系統的開拓を行った(欠損空間を利用した新物質合成)。また、物性制御空間である A サイトを大きさの異なる様々なカチオンで置換することで、格子の歪みや大きさを系統的に制御し、異常高原子価酸化物が内包する革新的電子機能の開拓を目指した(制御空間を利用した新機能開拓)。

2. 研究成果

(1) 概要

酸素欠損が秩序配列した欠損ペロブスカイトを常圧下で合成し、8 万気圧の超高酸素圧アニールによって欠損サイトに酸素を充填することで、新たに3種類の異常高原子価ペロブスカイト酸化物群、 $(Ca,Sr,Ba)Co^{4+}O_3$ 、 $(La,Pr,Eu)Cu^{2+/3+}O_3$ 、 $Sr(Fe,Rh)^{4+}O_3$ を得ることに成功した。PrCuO₃に対して放射光 X 線回折や X 線吸収測定を行ったところ、価数状態が当初期待した Pr³⁺Cu³⁺O₃ではなく、Pr⁴⁺Cu²⁺O₃に近い状態になっていることや、GdFeO₃型ペロブスカイトの一種でありながら、ヤーンテラー歪みによって Cu-O の 1 次元鎖が形成されていることが明らかとなった。さらに電気抵抗や光学伝導度の結果は、PrCuO₃ が金属に近い状態であることを示すものであり、擬1次元的 Cu-O 鎖に多くの伝導電子が存在することを示唆している。このように金属状態に近い1次元銅酸化物は、高圧下で超伝導を示す梯子系化合物について2例目である。残念ながら15万気圧までは金属化しないことが明らかとなったが、さらなる圧力印加や化学置換によって金属化および超伝導化に至る可能性を秘めている。一方、立方晶ペロブスカイトの室温強磁性体 SrCoO₃を起点として新規開拓を進めた Ca 置換系と Ba 置換系においては、どちらも置換に伴って強磁性かららせん磁性へと変化することが見いだされた。前者

は格子を歪ませる効果を、後者は格子を広げる効果があり、どちらも格子と磁性が強く結合した系だと言える。このことを反映し、Ba 置換系においては、強磁性—らせん磁性転移の臨界組成近傍で、わずかな圧力印加によってらせん磁性から強磁性へと変化することを見いだした。これは巨大逆磁気体積効果と呼ぶことができる新奇現象であり、 $\Delta M/\Delta P$ はインバー合金の強磁性転移近傍で観測される通常の磁気体積効果と比べて 100 倍以上大きい。この巨大磁気体積効果の観測は、 $(\text{Sr,Ba})\text{Co}^{4+}\text{O}_3$ の磁性が Co-O の結合長に支配されていることを示唆するものである。この結果は、ペロブスカイト ABO_3 の A サイトが特に異常高原子価コバルト酸化物において、物性制御空間として有効に働くことを示すものである。また、Ba 置換の結果として見いだされた巨大逆磁気体積効果は、外圧に敏感に応答する新たなセンサ材料(圧磁気変換素子)の開発につながる可能性を秘めている。

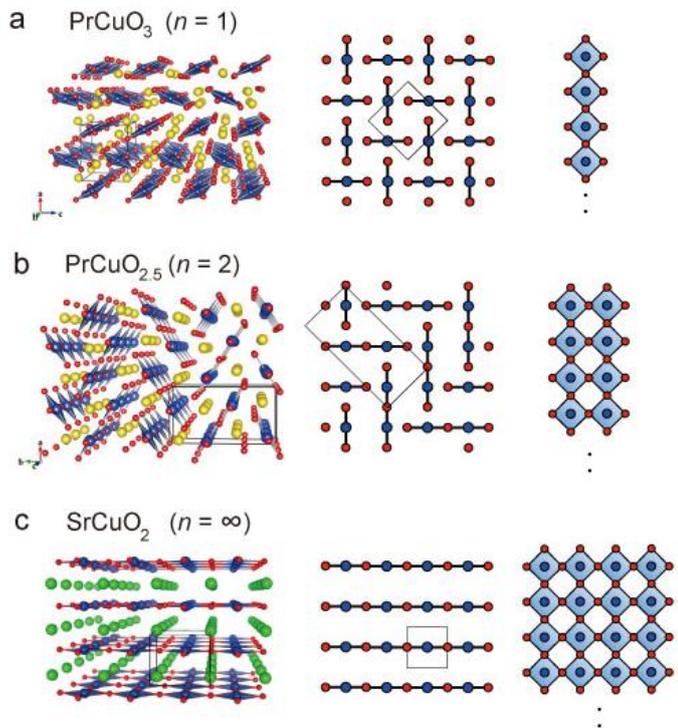


図 1. 新奇ペロブスカイト PrCuO_3 ($n=1$) と、欠損ペロブスカイト $\text{ACuO}_{2+1/n}$ ($n=2, \infty$) の結晶構造。右側は Cu-O ネットワークの模式図。

(2) 詳細

「ペロブスカイト型異常高原子価銅酸化物の高圧合成と新奇超伝導相の探索」

ペロブスカイト型銅酸化物 ACuO_3 は銅酸化物高温超伝導体の基本構造であるが、異常高原子価である Cu^{3+} の安定化が困難であるため、酸素欠損のないペロブスカイトとして報告されている物質は LaCuO_3 のみであった。本研究では、2 ステップの高圧合成(まず 8 万気圧、 1200°C の高温高圧下で酸素欠損ペロブスカイト $\text{PrCuO}_{2.5}$ (図 1b) を合成し、これに 8 万気圧、 500°C での高酸素圧アニールを施す)を行うことで、新規ペロブスカイト PrCuO_3 (図 1a) の合成に世界で初めて成功した。さらに同様の方法を用いて、 $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CuO}_3$ と NdCuO_3 を得ることができた。放射光粉末 X 線回折実験を行い、精密構造解析を行ったところ、B サイトの Cu はヤーンテラー活性の $2+$ に近い価数を取り、そのために酸素平面四配位の 1 次元構造が実現していることが明らかとなった。図 1 にその模式図を示す。この図から分かるように、 PrCuO_3 は一般式 $\text{ACuO}_{2+1/n}$ で表される欠損ペロブスカイト型銅酸化物のうち最も基本的な $n=1$ (n は Cu-O 鎖の数) の物質に相当するものであり、酸素アニール前の前駆体 $\text{PrCuO}_{2.5}$ は $n=2$ に相当する ($n=\infty$ は高温超伝導体の母物質として知られる無限層銅酸化物)。このことは、ペロブスカイト型銅酸化物においては、酸素の充填量と空間配列の制御によって、系の次元性を 1 次元から 2 次元まで連続的に変化させることができることを示唆している。

次に新物質 PrCuO_3 の Cu の価数を直接的に調べるため、CuK 端における X 線吸収微細構造解析 (XAFS) を行った (東大物性研の横山氏、和達氏との共同研究)。その結果、欠損ペロブスカイト $\text{PrCuO}_{2.5}$ の Cu の価数はほぼ 2+ であるのに対して、 PrCuO_3 と NdCuO_3 のそれは 2+ に近いものの、わずかに 3+ に寄っていることが明らかとなった。これは、擬 1 次元的 Cu^{2+} -O 鎖に大量のホールキャリアがドーピングされていることを示唆するものであり、系が金属に近いことを示す電気伝導性の振る舞いや光学伝導度スペクトルの結果とも一致している。一方、Cu の価数が 3+ より 2+ に近いことは、第一原理計算の結果とも一致しており、異常高原子価の Cu^{3+} が不安定であることや、Pr の f 軌道と Cu の d 軌道のエネルギーが近いことに由来するものと推測される。さらに、 LaCuO_3 と PrCuO_3 の固溶系を合成し、電気抵抗率と格子定数の Pr 置換量 x 依存性を調べた。その結果、 x が 0.5 を超えると、 LaCuO_3 型の 3 次元構造から PrCuO_3 型の 1 次元構造へと変化すると同時に、金属から不良金属へ変化することが見いだされた。ペロブスカイトの制御空間である A サイトを La から Pr に変えただけで、3 次元の金属から 1 次元の不良金属へ変化するという点で新奇性の高い成果だと言える。

「ペロブスカイト型酸化物 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ の高圧合成と巨大磁気体積効果の発見」

Co^{4+} を含む立方晶ペロブスカイト $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ の単結晶を得るため、フローティングゾーン法による欠損ペロブスカイトの大型単結晶を作製し、 500°C 、7.5 万気圧で酸素アニールを行った。これにより、 $0 < x < 0.5$ の範囲で単結晶試料を得ることに成功した。ただし、得られた試料の表面から数時間程度で酸素の離脱が進むことが明らかとなったため、電気抵抗や磁化など大きな試料を必要としない測定に関しては、次亜塩素酸水溶液を用いた酸化反応により短時間で合成した $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ 単結晶を使用した。次に、これらの磁化測定結果をもとに磁気相図を作成したところ、 $0 < x < 0.4$ の範囲では強磁性相が存在し、 $x=0.4$ を超える Ba 置換により基底状態が新奇な反強磁性相となることが明らかとなった (図 3)。このように立方晶ペロブスカイト構造を保ったまま格子定数を増大させるだけで磁気基底状態が変化するのは非常に珍しいことである。このような基底状態の変化が本質的に格子定数 (あるいは Co-O 結合長) のみに支配されていることを確認するため、両相が競合する臨界点近傍の $x=0.4$ の試料に対して、圧力下における磁化測定を行った。その結果、図 2 に示したように、わずか 0.7GPa の圧力印加によって反強磁性から強磁性へと変化することが明らかになった。圧力を格子定数の変化に換算すると、 0.003 \AA 程度であり、この系の磁性が格子定数の変化に非常に敏感に応答すること、即ち巨大逆磁気体積効果と

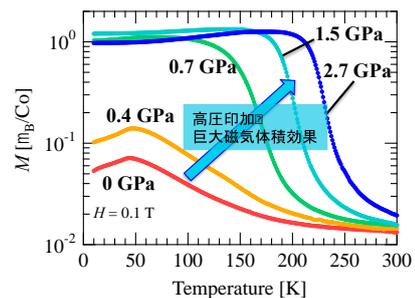
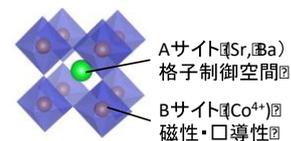


図 2. $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ の圧力下における磁化率の温度依存性。

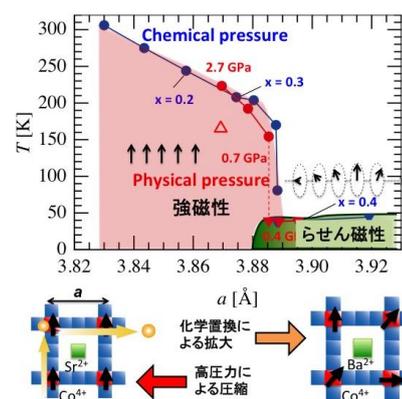


図 3. $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ の磁気相図。

呼ぶべき新奇な巨大交差相関応答を示すことが確認された。また、中性子回折実験や理論計算(理研有田・是常両氏らとの共同研究)から、新奇な反強磁性相がらせん磁性であることも確認した(投稿中)。

iii) Sr(Fe,Rh)O₃ の高圧合成と強磁性の発現

立方晶ペロブスカイト SrFeO₃ は特異ならせん磁性を示す金属である。図 4 に示したように、SrFeO₃ の Fe が全て置換された SrRhO₃(x=1)は常磁性金属であり、SrRuO₃(y=1)は強磁性金属である。従って Rh 置換よりも Ru 置換を行う方が強磁性に近づくことが予想されるが、結果はその反対であり、SrFeO₃に Rh を 10%以上ドーピングした場合にのみ強磁性的振る舞いが観測された。メスバウアー分光測定および電気抵抗率測定から、異常高原子価状態にある Fe⁴⁺の存在がもたらす遍歴性と Fe⁴⁺-Rh⁴⁺に働く相互作用が、強磁性発現に重要な寄与をしていることが明らかとなった。さらに、この強磁性相に対して低温の中性子回折実験を進めたところ、強磁性の相関長は非常に短く、基底状態として強磁性とらせん磁性が入り交じった状態が実現している可能性が示唆された。このような磁性のせめぎ合いを反映し、磁性に対して比較的大きな圧力応答が観測された。

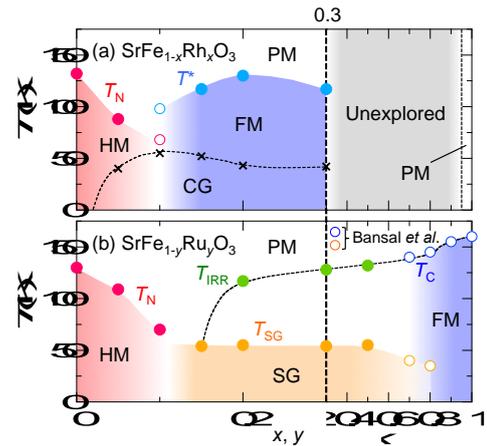


図 4. SrFe_{1-x}Rh_xO₃ と SrFe_{1-y}Ru_yO₃ の磁気相図。

3. 今後の展開

今回高圧酸素アニールによって得られた新奇ペロブスカイト型銅酸化物 PrCuO₃ は、Pr と Cu の間の微妙な電荷のやりとりの結果として、1 次元的な Cu-O 鎖にキャリアが生じていることが明らかとなった。今後、新奇な超伝導相を見いだすために、キャリア濃度の調整や 15 万気圧以上のさらなる高圧印加を進めていきたい。また、Cu-O 鎖に起因した新奇量子物性を観測するためにも、高圧下における単結晶育成を進める必要がある。Cu-O の 2 本鎖を有する PrCuO_{2.5}、Cu-O の 1 本鎖を有する PrCuO₃、さらに無限層銅酸化物の比較から、これらが一般式 ACuO_{2+1/n} で表される一連の物質群であることが明らかとなった。このことは、A サイトの価数と酸素欠損を制御することで、1 次元的な n=1 の PrCuO₃ と 2 次元的な SrCuO₂ の間の n 本鎖を有する欠損ペロブスカイト ACuO_{2+1/n} を合成できることを示唆するものである。

異常高原子価の Co⁴⁺を含むペロブスカイト(Sr,Ba)CoO₃においては、わずか0.1%の格子変化で反強磁性が強磁性になるという巨大磁気体積効果を見いだしたが、これは他に類を見ない新奇な交差相関応答である。今後、この巨大磁気体積効果を新規なセンサー材料などのデバイスに応用するためには、動作温度を室温以上に高めた上で、単結晶薄膜の作製を行うことが望まれる。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

3d 遷移金属を含むペロブスカイト型酸化物が、機能性材料として古くから開拓を進められてきた物質群であることを鑑みれば、本さがけ研究において、三元系の新規物質 PrCuO_3 と CaCoO_3 を含む 3 種類の物質群 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CuO}_3$ ($\text{A}=\text{Pr}, \text{Nd}$), $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Ba}$), $\text{SrFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Rh}, \text{Ru}$)を開拓できたことは、大きな成果だと言って良いだろう。特にペロブスカイト型銅酸化物 ACuO_3 は、擬 2 次元構造を有する銅酸化物高温超伝導体の基本骨格を 3 次元に拡張したものであり、A サイトを希土類金属が占有する系として唯一知られていた LaCuO_3 の類縁物質として、 PrCuO_3 、 NdCuO_3 が得られたことの意義は大きい。これらは高酸素圧アニールだけでなく、その前駆体である欠損ペロブスカイトの合成に 8 万気圧の圧力と 1200°C 以上の高温が必要であり、合成条件の最適化は困難なものであった。また、 PrCuO_3 の構造および電子状態は予想外のものであった(異常高原子価状態にあるのは B サイトの Cu ではなく、A サイトの希土類金属であり、その結果として B サイトの Cu がヤーンテラー歪みを起こして Cu-O 鎖が生じる)。また、 $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Co}^{4+}\text{O}_3$ で見いだされた A サイトの置換および圧力印加による強磁性—らせん磁性転移も、他に類を見ない格子依存磁気相転移であり、基礎と応用の両面に対して波及効果が期待される。これらの系は全て、欠損ペロブスカイトへの 8 万気圧での超高压酸素アニールを用いて合成されたものであり、本さがけで新たに導入した 700 トンプレスを最大限に活用して得られたものである。

研究の進め方としては、当初は磁性イオンの価数制御の方法として、超高压下での酸素アニールに対して相補的なアプローチとなる電気化学的インターカレーションによる価数制御を試みる予定であったが、総括およびアドバイザーからの助言に従って、2 年目からは高压合成に専念することとなった。また、対象とする物質も銅酸化物とコバルト酸化物に絞り込み、前者では新奇超伝導相の探索を、後者では新奇磁気相の探索を行った。本さがけ研究で得られた 2 つの大きな成果(キャリアドーピングされた 1 次元銅酸化物の発見と巨大磁気体積効果を示すコバルト酸化物の発見)は、この選択と集中が功を奏して得られたものだと考えられる。さがけ研究期間内に、この成果に関連したトピックで計 6 回の招待講演(国際会議)をこなしたことは、特筆すべき点であると考えている。ただし、2017 年 10 月現在、この異常高原子価酸化物関連の論文出版は 2 本にとどまっており、今後残りの数本分の論文投稿を早急に進めることが課題として残されている。

また、物質開発に携わるさがけ研究者を集めた研究会として、超空間領域内のものと、全 7 領域横断のものそれぞれ一回ずつ行った。後者は、これまで機能や合成手法によって各専門に細分化された物質合成家が、各自のもつ設計指針や合成手法のノウハウを共有すべく一同に会し、最先端の計算科学を行う理論家との融合も図ることで、物質開発の新たな潮流を作り出すことに成功したと考えている。これらはさがけのもつ人的ネットワークを最大限に活用したものであり、これをきっかけに今後固体化学、物性物理業界に新たなコミュニティが形成されることを期待している。

(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)。

(研究総括)

異常高原子価ペロブスカイト型酸化物群の軌道、電荷、スピンの制御を超高压合成によ

て達成しました。さらに、結晶構造に起因する次元性制御の概念提唱、巨大磁気体積効果の発見など、多くの研究成果が得られており、論文発表も高い水準にあります。

研究の進め方においても、さきがけ研究者をはじめ、国内外の研究者との交流、共同研究への踏み込み、研究領域を超えた研究分科会の開催など、さきがけ研究者としての責任の下、積極的な研究活動を展開した点は高く評価します。物理研究者としての姿勢に化学的な視点が加わり、次世代の固体化学と物性物理をつなぐ若手研究リーダーとして大きく飛躍しました。

一般的な元素から構成される新規な物性を有する物質群の発見は学術的に高く評価されます。加えて、超伝導関連分野は社会・経済的にも極めて意義の大きなものであり、波及効果をさらに拡大するために、明確な機能発現を目的とした新規物質群の開発を期待します。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. T. Osaka, H. Takahashi, H. Sagayama, Y. Yamasaki, S. Ishiwata, "High pressure synthesis of an unusual magnetic metal CaCoO₃ with GdFeO₃-type perovskite structure", Phys. Rev. B 95, 224440 (2017).
2. H. Takahashi, T. Akiba, K. Imura, T. Shiino, K. Deguchi, N. K. Sato, H. Sakai, M. S. Bahramy, and S. Ishiwata, "Anticorrelation between polar lattice instability and superconductivity in the Weyl semimetal candidate MoTe₂" Phys. Rev. B 95, 100501(R) (2017).
3. H. Sakai, K. Ikeura, M. S. Bahramy, N. Ogawa, D. Hashizume, J. Fujioka, Y. Tokura, and S. Ishiwata "Critical enhancement of thermopower in a chemically tuned polar semimetal MoTe₂" Science Adv. 2, e1601378 (2016).
4. M. Kinoshita, H. Sakai, N. Hayashi, Y. Tokura, M. Takano, S. Ishiwata "Contrasting magnetic behaviors in Rh- and Ru-doped cubic perovskite SrFeO₃: nearly ferromagnetic metal vs. spin-glass insulator" Angew. Chem. Int. Ed. 55, 15292 (2016).
5. "Quantum Hall effect in a bulk antiferromagnet EuMnBi₂ with magnetically confined two-dimensional Dirac fermions" H. Masuda, H. Sakai, M. Tokunaga, Y. Yamasaki, A. Miyake, J. Shiogai, S. Nakamura, S. Awaji, A. Tsukazaki, H. Nakao, Y. Murakami, T. -H. Arima, Y. Tokura, S. Ishiwata Science Adv. 2, e1501117 (2016).

(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)

主要な学会発表(招待講演、国際会議一般講演のみ)

1. "Giant magnetovolume effect in a cubic perovskite Sr_{1-x}Ba_xCoO₃ with competing magnetic orders" 2017 Materials Research Society (MRS) Spring Meeting & Exhibit , Phoenix, U.S.A. 2017年 4月 17-21日【国際/招待】
2. "High pressure synthesis of a cubic perovskite Sr_{1-x}Ba_xCoO₃ showing giant magnetovolume effect" The 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, Waikoloa, U.S.A.

2017年 5月 21-26日【国際/招待】

3. “High pressure synthesis of GdFeO₃-type cuprates with quasi-one-dimensional Cu-O chain” IUMRS ICAM 2017: The 15th International Conference on Advanced Materials, 京都

2017年 8月 27-9月 1日【国際/招待】

4. “High pressure synthesis of novel perovskite-type 3d-transition-metal oxides with unusual structure-property relationship”

26th AIRAPT International Conference on High pressure science and technology, 北京、中国

2017年 8月 19-23日【国際/招待】

プレスリリース

1. 「質量ゼロのディラック電子の流れを制御できる新しい磁石を発見 —超高速スピントロニクス応用への新機軸—」

東京大学工学系研究科、大阪大学、東京大学物性研究所、理研 CEMS、加速器研究機構 KEK、東北大学、2016年 2月、記事掲載：日経産業新聞、科学新聞

http://www.t.u-tokyo.ac.jp/soe/press/setnws_20160201142522778062909051.html

2. 「極性構造歪みの制御を通じた熱電変換効率の向上に成功 —新原理の熱電変換材料へ道—」

東京大学工学系研究科、大阪大学、理研 CEMS、2016年 11月

http://www.t.u-tokyo.ac.jp/soe/press/setnws_20161114104020295532644868.html