

氏名	島川 祐一
所属機関	京都大学・化学研究所
研究題目	カチオン秩序配列制御による新規遷移金属酸化物の合成とその機能探求

1. 研究の目的

現代社会を支える電子情報技術は、シリコンを中心とする半導体物理の上に発展してきたが、その限界が見え始めている。持続可能で快適な社会の構築と将来の産業発展を目指す上で、新しい機能特性を示す材料の開発が社会的にも強く望まれている。本研究では、このような社会的・科学的な要請に応える新しいエレクトロニクス材料の探索と新しい機能特性の探求を目的に、特に遷移金属酸化物に注目して行なってきた。遷移金属酸化物では、結晶構造の柔軟性と電子状態の多様性から様々な物性が現れる。例えば、ペロブスカイト構造遷移金属酸化物(ABO_3)では、磁性や誘電性をはじめとする実用上広く使われている重要な機能特性に加えて、近年では高温超伝導や巨大電磁応答などの基礎物性上も重要な物性が数多く見出されている。これらは、多様な酸素配位構造を持つさまざまな結晶構造において、主にBサイトの遷移金属イオンのd軌道と酸素のp軌道とが強く混成し、クーロン相互作用、バンド幅、交換相互作用などのエネルギーの競合と協調が起こり、その結果として実に多彩な物性が引き起こされているためである。

本研究では、高圧法などの非平衡物質までも作製可能とする合成手法と低温トポタクティック物質変換技術を併用することで、カチオンが秩序配列した新規複合遷移金属酸化物の合成を目指した物質創製研究を展開する。新物質・新材料の開発や新しい現象の発見は、基礎固体化学や固体物理などの物質・材料科学の学術領域を大きく進展させるほか、本研究で得られる構造-特性相関は今後の物質・材料開発を進める基礎データとなるものである。

2. 研究の内容(手法、経過、評価など)

本研究では、遷移金属酸化物を中心とする新規物質探索とその物性評価を進めてきた。その過程で、高圧合成およびトポタクティック物質変換を用いることで、異常高原子価Feイオンを含み、同じ化学組成でありながら構造の異なる2つの物質、ペロブスカイト構造のAサイトカチオンが秩序配列した新物質 $LaCa_2Fe_3O_9$ と無秩序に配列した $(La_{1/3}Ca_{2/3})FeO_3$ 、を作り分けることに成功した。 $LaCa_2Fe_3O_9$ は、酸素欠損層状構造ペロブスカイト $LaCa_2Fe_3O_8$ を前駆体としてこれをトポタクティックな反応が進む比較的低い温度(500 °C)の高圧下(4 GPa)で酸化剤 $KClO_4$ と共に熱処理することで、Aサイトカチオンの層状秩序配列を維持したままの層状構造が得られる。一方、同じ前駆体を1500 °Cで高圧酸化処理をすると、Aサイトカチオンの配列が無秩序となった。この両者はともに異常高原子価状態にある $Fe^{3.67+}$ を含んでいる。

この異常高原子価状態の不安定性を解消するために、系は低温で「電荷不均化転移($3Fe^{3.67+} \rightarrow 2Fe^{3+} + Fe^{5+}$)」を起こすが、層状構造によるAサイトのポテンシャルの影響を受け、2:1の Fe^{3+} と Fe^{5+} の電荷秩序が異なるパターンの変化を示すことが明らかになった。 $LaCa_2Fe_3O_9$ と $(La_{1/3}Ca_{2/3})FeO_3$ の両物質とも、低温で出現した

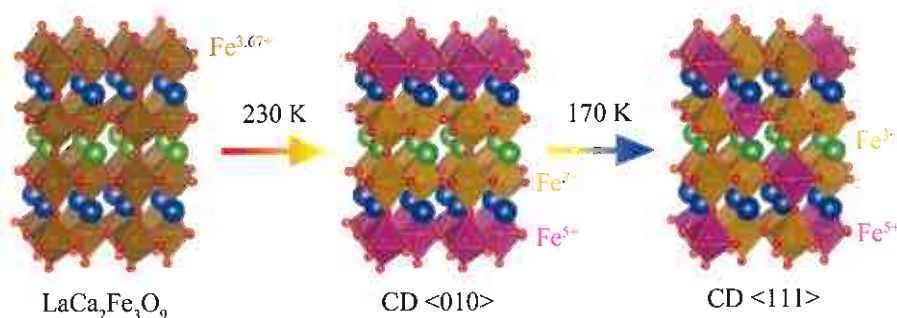


Fig. 1 $LaCa_2Fe_3O_9$ の電荷不均化(CD)秩序パターンの温度依存性

2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です)

X線回折超格子ピークは電荷不均化した Fe^{3+} と Fe^{5+} がペロブスカイト基本格子の $\langle 111 \rangle$ 方向に配列することを示している。これは、基底状態での電荷不均化した Fe^{3+} と Fe^{5+} の秩序パターンが、主として Fe イオンの配列による静電的な格子エネルギーで決まっていることを強く示唆している。一方で、A サイトカチオンが層状に秩序配列した $\text{LaCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_9$ では、170 K から 230 K までの中間温度領域において、電荷不均化した Fe^{3+} と Fe^{5+} が $\langle 010 \rangle$ の方向に層状配列することが明らかとなった。この結果は、A サイトの $\text{La}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$ の秩序配列による静電ポテンシャルが電荷不均化した Fe の秩序パターンに影響を与えていることを示している。

高圧法で合成に成功した $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$ は電荷不均化とサイト間電荷移動の逐次的な相転移を示す初めての物質である。この物質は異常高原子価 $\text{Fe}^{3.5+}$ イオンを B サイトに含み、A サイトにはサイト間電荷移動のカウンターカチオンとなり得る Bi を含んでいる。室温から温度を下げていくと、240 K で電荷不均化転移 ($\text{Fe}^{3.5+} \rightarrow 0.67\text{Fe}^{3+} + 0.33\text{Fe}^{4.5+}$) を、200 K では電荷不均化した $\text{Fe}^{4.5+}$ と Bi^{3+} の間でサイト間電荷移動転移 ($0.5\text{Bi}^{3+} + 0.67\text{Fe}^{3+} + 0.33\text{Fe}^{4.5+} \rightarrow 0.25\text{Bi}^{3+} + 0.25\text{Bi}^{5+} + \text{Fe}^{3+}$) を起こすことが明らかになった。構成イオンの価数状態を示すと、高温からの転移は、 $(\text{Ca}^{2+}_{0.5}\text{Bi}^{3+}_{0.5})\text{Fe}^{3.5+}\text{O}_3 \rightarrow (\text{Ca}^{2+}_{0.5}\text{Bi}^{3+}_{0.5})(\text{Fe}^{3+}_{0.67}\text{Fe}^{4.5+}_{0.33})\text{O}_3 \rightarrow (\text{Ca}^{2+}_{0.5}\text{Bi}^{3+}_{0.25}\text{Bi}^{5+}_{0.25})\text{Fe}^{3+}\text{O}_3$ のように書くことができる。さらに、電荷不均化した中間温度状態においては異常高原子価にある $\text{Fe}^{4.5+}$ イオンの磁気スピンの隣接する Fe^{3+} スピンの反強磁性配列に起因する幾何学的磁気フラストレーションによりアイドル状態となることを中性子磁気構造解析から明らかにした。

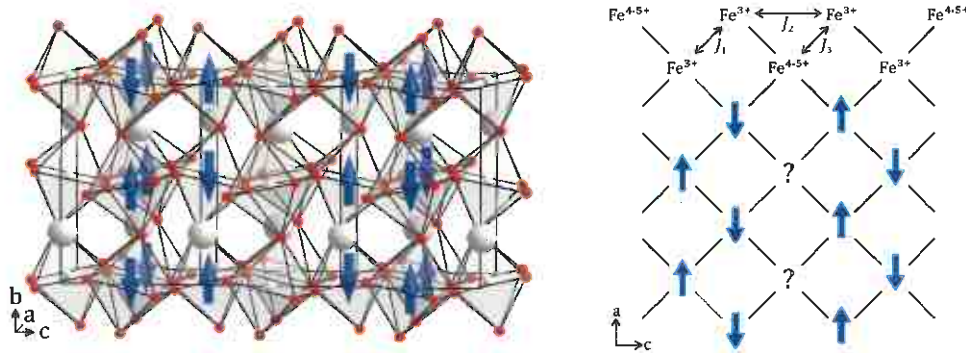


Fig. 2 $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$ の電荷不均化相でのアイドルスピン状態

一方、同様に高圧法で合成した $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$ では、異常高原子価 $\text{Fe}^{3.5+}$ イオンが結晶の $\langle 111 \rangle$ 方向に沿って 3:1 の Fe^{3+} と Fe^{5+} に秩序配列する単一の電荷不均化転移を示すことも見出した。これは、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$ での逐次相転移とは大きく異なる様式で異常高原子価状態の電子的な不安定性を解消していることを示している。この違いは、ペロブスカイト構造の A サイトにおける Sr^{2+} (1.44 Å) と Ca^{2+} (1.34 Å) のイオン半径の差に起因する構造の歪みが引き起こしている。 SrFeO_3 では、立方晶結晶構造における直線的 Fe-O-Fe 結合が維持され、Fe の 3d 軌道と酸素の 2p 軌道の混成は幅広いバンドを形成することで、酸素ホールを含めた異常高原子価状態を金属的電気伝導を伴い安定化できる。一方、 CaFeO_3 では、イオン半径の小さい Ca^{2+} が A サイトに入ることで、頂点共有した FeO_6 八面体が回転することで構造が斜方晶に歪み、Fe-O-Fe 結合も大きな結合角を示すようになる。その結果、Fe と酸素の混成によるバンド幅が狭くなり、異常高原子価状態の不安定性を維持できなくなる。 CaFeO_3 ではこの不安定性を電荷不均化転移 ($2\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$) のみで解消するのであるが、A サイトの一部に Bi を含むことにより、Bi イオンへのサイト間電荷移動も逐次的に起こることが明らかとなった。

3. 研究の結論、今後の課題

本研究において、高圧法や低温ポタクティック物質変換により、カチオンの秩序配列を制御した新規遷移金属酸化物を合成できることが示された。特に、同じ化学組成でありながらも、異なるカチオンの秩序配列をもつ物質を作り分けることができるようになった点は、今後の新物質開拓を進める上で極めて有力な手法であることを実証したばかりでなく、基礎化学的にも構造-物性相関を研究する上での材料合成として重要な意味がある。実際に、 $\text{LaCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_9$ と $(\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3})\text{FeO}_3$ で見出した電荷不均化パターンの違いは、A サイトカチオンの秩序配列により異なる物性が現れることを示している。

本研究のもう一つの重要な成果は、遷移金属カチオンの異常高原子価状態に伴う転移の多様性を見出したことである。高圧法や低温ポタクティック物質変換により、非平衡準安定な物質を得ることができるが、その典型的な例の一つが構成カチオンの異常高原子価状態である。異常高原子価状態はその電子的な不安定性を解消するために、しばしば電荷転移を起こす。 CaFeO_3 や $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ で見つかっている電荷不均化転移や $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ で見出されたサイト間電荷移動転移がその典型であり、電気伝導特性のみならず、磁気特性や格子体積にも急激で大きな変化が現れている。このような1次転移的な変化は、センサーなどへの応用が可能であり、一連の材料を機能性材料として特徴づけるものである。

本研究で見出されたA サイトカチオンが層状に秩序配列した $\text{LaCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_9$ では、この電荷転移が2段階で起きていることに大きな特徴がある。さらにこの転移の様子が $\text{LaCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_9$ と $(\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3})\text{FeO}_3$ で異なるという結果は、電荷転移をA サイトカチオンの秩序配列で制御できることを示しており、機能特性の制御に合成時のカチオン秩序配列制御が有用であることを示している。また、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$ は電荷不均化転移とサイト間電荷転移が逐次的に起こる初めての物質である。この逐次相転移では、電気伝導性と磁気特性にも変化が現れるが、さらに、電荷不均化転移では正の熱膨張的格子変化、サイト間電荷転移では負の熱膨張的格子変化が起こることも確認されている。このような、格子変化は電氣的・磁氣的な特性とは異なるマクロな変化として新たな機能特性に繋がる可能性が高い。

高圧法や低温ポタクティック物質変換により、カチオンの秩序配列を制御した新規遷移金属酸化物の合成が広く可能であることを実証できたことで、今後はさまざまな系での物質開拓に繋げることができる。例えば、カチオン秩序配列を制御したペロブスカイト類縁構造酸化物は非常に興味深い物質群となる。特に、Dion-Jacobson 型構造($A' A_{n-1} B_n O_{3n+1}$)、Ruddlesden-Popper 型構造($A' {}_2 A_{n-1} B_n O_{3n+1}$)では、カチオンの秩序配列が層状構造と相関する可能性があり、低温ポタクティックな物質変換を施すことで、異常原子価イオンの配列次元性の制御の可能性を大きく広げることができるようになると思われる。また、本研究では主にFeの異常高原子価状態に注目したが、CoやNiなどの異常原子価状態も興味深い。さらに、3d遷移金属イオンに加えて、スピン-軌道相互作用などが大きくなることが期待される4dや5d遷移金属イオンにも注目し、高い原子番号イオンの新規な異常原子価状態を見つけ出すと共に、それらの電子状態を明らかにし、異常原子価状態が引き起こす新奇物性の探索に繋げていきたい。

4. 成果の価値(とくに判りやすく書いて下さい)

4. 1. 社会的価値

本研究により、高圧法や低温ポタクティック物質変換を用いることで、カチオンの秩序配列を制御した新たな機能性遷移金属酸化物材料の合成が広く可能であることを実証できた。特に遷移金属酸化物では、半導体シリコンでは不可能な様々な機能特性、例えば磁性や誘電性など、が実現できるため、このような手法により合成できる新材料開発は、現在のシリコンテクノロジーの限界を超え、より多機能なデバイスの開発を促すものとなる。実際に合成した物質では、電気特性、磁気特性、格子特性での逐次的な変化が起こることが確認されており、これらの変化を利用することで、高感度のセンサーなどを開発することも可能となる。

4. 2. 学術的価値

高圧法や低温ポタクティック物質変換が新物質合成に極めて有力な手法であること、さらにこれらの手法を組み合わせることで、カチオンの秩序配列を制御した新物質が合成できることを示したことは、今後の固体材料開発にとって重要である。また、異常高原子価イオンの示す特異な振る舞いにおいて、初めて逐次的な電荷不均化とサイト間電荷の転移が起こることを見出した点は、固体物性としても重要であり、今後理論的な研究へも波及するものである。

さらに、本研究で得られた詳細な構造-特性データは、今後の材料開発にとっても極めて有用である。近年、AIを用いたマテリアルズインフォマティクスが著しく発展し、既存の材料基礎データから新材料を設計できるようになりつつある。非平衡準安定物質で得られた一連の結果は、新物質設計における新たなデータ群を提供する。

4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いて下さい。未発表のものは公表予定を書いて下さい)

- [1] H. Guo, Y. Hosaka, H. Seki, T. Saito, N. Ichikawa, and Y. Shimakawa, "2:1 Charge disproportionation in perovskite-structure oxide $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{FeO}_3$ with unusually-high-valence $\text{Fe}^{3.67+}$ ", *J. Solid State Chem.* **246**, 199-202 (2017).
- [2] H. Guo, Y. Hosaka, F. D. Romero, T. Saito, N. Ichikawa, and Y. Shimakawa, "Two Charge Ordering Patterns in the Topochemically Synthesized Layer-Structured Perovskite $\text{LaCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_9$ with Unusually High Valence $\text{Fe}^{3.67+}$ ", *Inorg. Chem.* **56**, 3695-3701 (2017).
- [3] Y. Hosaka, F. D. Romero, N. Ichikawa, T. Saito, and Y. Shimakawa, "Successive Charge Transitions of Unusually High-Valence $\text{Fe}^{3.5+}$: Charge Disproportionation and Intermetallic Charge Transfer", *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 4243-4246 (2017).
- [4] P. Xiong, F. D. Romero, Y. Hosaka, H. Guo, T. Saito, W. -T. Chen, Y. -C. Chuang, H. -S. Sheu, G. McNally, J. P. Attfield, and Y. Shimakawa, "Charge Disproportionation in $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$ Containing Unusually High Valence $\text{Fe}^{3.5+}$ ", *Inorg. Chem.* **57**, 843-848 (2018).
- [5] A. M. Arevalo-Lopez, Y. Hosaka, H. Guo, F. D. Romero, T. Saito, J. P. Attfield, and Y. Shimakawa, "Spin order in the charge disproportionated phases of the A-site layer ordered triple perovskite $\text{LaCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_9$ ", *Phys. Rev. B* **97**, 024421 (2018).
- [6] F. D. Romero, P. Xiong, M. Amano Patino, T. Saito, P. Kayser, J. P. Attfield, and Y. Shimakawa, "Suppression of Sequential Charge Transitions in $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$ via B-Site Cobalt Substitution", *Chem. Mater.* **30**, 5493-5499 (2018).
- [7] F. D. Romero and Y. Shimakawa (**Invited Feature Article**), "Charge transitions in perovskite oxides containing unusually high-valent Fe", *Chem. Comm.* **55**, 3690-3696 (2019).

※ 新規に合成した A サイトカチオン秩序配列化合物の熱物性に関する論文を現在執筆中(近日中に投稿予定)