異常高原子価鉄ペロブスカイトにおける 電荷不均化・サイト間電荷移動と負の熱膨張

大阪府立大学ナノ科学・材料研究センター 山田幾也

Ikuya YAMADA: Charge Disproportionation, Intersite Charge Transfer, and Negative Thermal Expansion in Iron Perovskites Containing Unusual High Valence Fe^{4+} Ions

$\text{ACu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Ca}$ and Sr) perovskites containing unusual high valence Fe^{4+} ions demonstrate charge disproportionation, charge ordering, and intersite charge transfer. $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ perovskite shows charge disproportionation of $2\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$ type, leading to the charge ordering of Fe^{3+} and Fe^{5+} in a rocksalt manner. $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ perovskite exhibits crossover-like intersite charge transfer between Cu and Fe in the temperature range of 170 ~ 270 K, resulting in a giant negative thermal expansion with a liner thermal expansion coefficient of $-2.26 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, followed by the charge disproportionation at a ratio of $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{5+} \div 4 : 1$. The differences in the structural and electronic properties between $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ and $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ is attributed to the bond strains induced by A-site cation.

1. はじめに

遷移金属酸化物は、超伝導、強誘電性、巨大磁気抵抗など、多彩な物性を示すことから、盛んに研究されている。遷移金属酸化物の合成手法は近年著しく進歩しており、高圧合成法、低温還元法¹⁾、オゾン酸化法²⁾など、さまざまな手法が開発され、新しい遷移金属酸化物の発見と新奇物性の開拓が進んでいる。中でも、ペロブスカイト構造をもつ酸化物（一般式 ABO_3 、結晶構造は図 1a。結晶構造描画ソフトウェア VESTA³⁾ を用いて作成。）では、多様な元素の組み合わせが可能であり、構成イオンのサイズを調整し、結晶構造を変化させることで、磁性・電気伝導性などの電子物性を制御することができる。

高圧合成法やオゾン酸化法などの強い酸化雰囲気を用いることで、通常より高い原子価（異常高原子価）をもつ

イオンを含む化合物が得られる。例えば、ペロブスカイト型鉄酸化物 CaFeO_3 、 SrFeO_3 、 BaFeO_3 は、形式価数 +4 の Fe^{4+} イオンを含む（ Fe^{4+} イオンの電子配置は d^4 ではなく、Fe に配位した酸素の p 軌道にホールが入った $d^5\bar{1}$ ($\bar{1}$ は酸素リガンドホール) で表される状態にあるが、本稿では単に Fe^{4+} と表記する)⁴⁾⁻⁶⁾。それらの物性は結晶構造の違いに対して敏感に変化し、電荷不均化 ($2\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$)、複雑な磁気構造をもつ反強磁性、強磁性など、非常に多彩である。^{2),4),7)} 本稿では、高圧合成法により合成された異常高原子価 Fe^{4+} イオンを含むペロブスカイト酸化物 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ と $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ において、Ca と Sr のイオンサイズの違いによって生じる物性の変化について解説する。

2. A サイト秩序型ペロブスカイト

一般に、 ABO_3 型ペロブスカイト（単純ペロブスカイト）における A・B 両サイトのイオンは、異なる価数・サイズをもつイオンによって部分的に置換することが可能である。置換によって導入されたイオンと元のイオンとの間で、価数またはイオン半径に大きな隔りがある場合には、両イオンはランダムに分布せずに空間的に秩序化して、異なる結晶学的サイトを占めるようになる。通常、A サイトは酸化物イオンに匹敵する大きなイオン半径をもつアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属などのイオンが占める。一方、 Cu^{2+} や Mn^{3+} などのヤーンーテラー活性な電子配置をもつイオン半径の小さな遷移金属イオンが、A サイトの 3/4 (A' サイトと表記されることが多い) を占め、残る A サイトの 1/4 を大きなイオンが占有して両イオンが秩序化した構造は、A サイト秩序型ペロブスカ

図 1 (a) ペロブスカイト ABO_3 と、(b) A サイト秩序型ペロブスカイト $\text{AA}'\text{B}_4\text{O}_{12}$ の結晶構造. (Crystal structure of (a) ABO_3 and (b) $\text{AA}'\text{B}_4\text{O}_{12}$ perovskites.)

イト (一般式 $AA'_3B_4O_{12}$) と呼ばれている (図 1b). この構造において, A サイト全体の平均イオン半径は著しく小さくなるため, 単純ペロブスカイトに比較して単位格子体積は 10 % 以上小さくなり, その結果 B-O-B 結合角は 180° から大きく歪み 140° 程度となる. $AA'_3B_4O_{12}$ 型化合物の多くは, 空間群 $Im\bar{3}$ の立方晶であり, A, A', B サイトの配位数は, 12, 4 (第2近接を加えると 8), 6 である.

$AA'_3B_4O_{12}$ 型構造をもつ化合物の合成には, ほとんどの場合, 数万気圧・ 1000°C 程度の高圧高温条件を必要とし, 大気圧下で合成が可能な物質は $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ など, ごく一部に限られる. 本来は大きなイオンが占有する A サイトを, 非常に小さいサイズをもつ遷移金属イオンが占めることが, 高圧を必要とする主要因であると考えられる. 合成時に必要な圧力は物質によって異なっており, 例えば $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ は 2 ~ 6 万気圧程度の圧力で得ることができる.^{8),9)} 一方, 本稿で扱う $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ や $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ では良質の試料を得るためには 15 万気圧以上の圧力を必要とする.

$AA'_3B_4O_{12}$ 型ペロブスカイトにおいても, 通常のペロブスカイトと同様に, A サイトを異なる価数のイオンで置換することで, B サイトイオンへの電子・ホールキャリアのドーピングが可能である. 例えば, $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ の Ca^{2+} イオンを La^{3+} イオンによって置換することで, Mn イオンの価数は +4 から +3.75 へと変化し, 電子構造は半導体からハーフメタルへと変化する.^{8),10)} 一方で, A サイトイオンサイズによって電子物性が顕著に変化するという報告はない. 単純ペロブスカイトの場合は, A サイトイオンサイズに依存して B-O-B 結合角が変化するため, B サイト遷移金属-酸素間の軌道の重なり具合が変化し, 電気伝導性・磁性などに大きな変化が生まれる. 対して, $AA'_3B_4O_{12}$ 型ペロブスカイトでは, B-O-B 結合角は A サイトイオンサイズに対して鈍感でほとんど変化しないため, 単純ペロブスカイトのように A サイトイオンサイズ

によって電子物性を劇的に変化させることは難しい.

3. 異常高原子価 Fe^{4+} イオンを含む A サイト秩序型ペロブスカイト

3.1 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$

筆者らは, 9 ~ 15 万気圧・ 1000°C の高圧高温条件下で, これまでに報告のない A サイト秩序型ペロブスカイト $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ (CCFO) の合成に成功した.¹¹⁾ この物質は室温において $\text{Ca}^{2+}\text{Cu}^{2+}_3\text{Fe}^{4+}_4\text{O}_{12}$ のイオンモデルで表される電子状態にあり, 異常高原子価状態の Fe^{4+} イオンを含んでいる. SPring-8 BL02B2 ビームラインにおいて収集した放射光 XRD データに基づき, リートベルト解析を行って得られた構造パラメータから計算したボンドバレンスサム (BVS)¹²⁾ の値を表 1 に示す. 300 K において各金属イオンの BVS は, 上記の室温におけるイオンモデルに近い値を示している. また, 図 2a に示すのは, 室温における CCFO のメスバウアー分光スペクトルである. B サイトの Fe イオンはアイソマーシフト (IS) が 0.15 mm s^{-1} のシングレットからなっており, これまでに報告されているペロブスカイト酸化物の Fe^{4+} で見られる典型的な値に近い. CCFO を室温から冷却していくと, 図 3 に示すように 220 K と 210 K の間で約 0.5 % の急激な体積収縮が起こる. この温度では, $2\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$ で表される電荷不均化転移が起こっており, 4 K におけるメスバウアー分光スペクトルの解析は, Fe^{3+} (IS = 0.39 mm s^{-1}) と Fe^{5+} (IS = 0.05 mm s^{-1}) に対応する 2 成分が, ほぼ同じ割合で存在していることを示している (図 2a). この電荷不均化によって生じた 2 種類の Fe イオンは空間的に整列する. 図 3d に示す CCFO の 110 K の電子線回折パターンには, 室温では見られなかった 111 反射が現れている. この反射は, 電荷不均化した Fe^{3+} と Fe^{5+} が岩塩型に電荷秩序した構造に由来しており, 対称性は室温での空間群 $Im\bar{3}$ から 210 K 以下で $Pn\bar{3}$ へと低下する. この構造相転移で観測される XRD

表 1 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ と $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ の室温 (300 K) と低温 (80 K または 90 K) における格子定数, ボンド長, ボンド角, ボンドバレンスサム. (Lattice constant, bond lengths, bond angle, bond valence sum for $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ and $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ at 300 and 80 (90) K.)

	$\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$		$\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$	
Temperature (K)	300	90	300	80
Space group	$Im\bar{3}$	$Pn\bar{3}$	$Im\bar{3}$	$Im\bar{3}$
<i>a</i> (Å)	7.29546 (3)	7.26122 (4)	7.34921 (10)	7.35641 (11)
Ca/Sr-O (Å)	$2.5965 (10) \times 12$	$2.5848 (10) \times 12$	$2.604 (3) \times 12$	$2.615 (4) \times 12$
Cu-O (Å)	$1.9105 (11) \times 4$	$1.9128 (11) \times 4$	$1.9021 (17) \times 4$	$1.8778 (19) \times 4$
	$2.7336 (10) \times 4$	$2.7154 (11) \times 4$	$2.777 (3) \times 4$	$2.785 (4) \times 4$
Fe-O (Å)	$1.9444 (4) \times 6$	$1.893 (3) \times 6$	$1.9676 (6) \times 6$	$1.9789 (7) \times 6$
		$1.970 (3) \times 6$		
Fe-O-Fe (Å)	139.44 (6)	140.05 (6)	138.07 (10)	136.67 (11)
BVS Ca/Sr	2.19	2.26	3.23	3.13
BVS Cu	2.19	2.19	2.21	2.99
BVS Fe	3.77	4.33	3.54	3.24
		3.51

図2 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ と $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ のメスバウアースペクトル。(Mössbauer spectra of $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ and $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$.)

図3 (a) $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ と (b) $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ のXRDパターンの温度依存性。(c) $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ と $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ の a 軸長の温度依存性。(d) 120 Kにおける $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ の電子線回折パターン。(XRD patterns of (a) $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ and (b) $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$. (c) Temperature dependence of the a -axis length for $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ and $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$. (d) Electron diffraction pattern of $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ at 120 K.) a 軸長は 300 K における値で規格化してある。

パターンの変化はわずかではあるが、リートベルト解析を行うことで、価数の異なる2種類のFeイオンが異なるサイトに存在し、Fe-O結合長の長い(短い)イオンが、 Fe^{3+} (Fe^{5+}) イオンに対応していることがわかる(表1)。CuのBVSが変化していないことからわかるように、この相転移においてCuは+2価を保ったままであり、電荷不均化には関与しない。

CCFOのFeの電荷不均化・電荷秩序転移に対応する温度において磁気相転移が起こる。図4aに示すように、CCFOはキュリー温度 $T_c = 210$ Kにおいて強磁性転移を示す。図4bの5 Kにおける等温磁化曲線から求めた飽和

図4 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ と $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ の (a) 1 kOe の外部磁場中で測定した磁化率の温度依存性と (b) 5 K における等温磁化曲線。(a) Temperature dependence of the magnetic susceptibility in an external magnetic field of 10 kOe and (b) Isothermal magnetization measured at 5 K for $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ and $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$.)

磁化の大きさは、化学式当たり約 $9.7 \mu_B$ である。構造解析・メスバウアー分光スペクトルより明らかになった低温での電子状態 $\text{Ca}^{2+}\text{Cu}^{2+}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{Fe}^{5+}_2\text{O}_{12}$ において、すべての局在磁気モーメントが強磁性的に揃った強磁性体の場合、期待される飽和磁化は $19 \mu_B$ である。一方、CuとFeが反強磁性的に結合したフェリ磁性を仮定して計算される飽和磁化は $13 \mu_B$ であることから、CCFOの電荷不均化相はフェリ磁性体であると判断される(磁気円二色性スペクトルによっても、フェリ磁性であることを直接観察している¹³⁾)。理論値 $13 \mu_B$ と実験値 $9.7 \mu_B$ との差の原因は、Cuサイトに混入した微量(約4%)の Fe^{3+} イオンが局所的に磁気秩序を乱すことによると推測されている。また、電荷不均化に伴って金属的電気伝導から半導体的電気伝導へと変化しており、¹¹⁾ 電荷不均化と同時に構造・磁性・電気伝導性が劇的に変化することがわかる。

3.2 $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$

筆者らは、クエン酸錯体重合法¹⁴⁾で用意された前駆体を用い、15万気圧・1000℃の高圧高温条件下で $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ (SCFO) 合成に成功した。¹⁵⁾ これはAサイトの Ca^{2+} イオンを大きな Sr^{2+} イオンに置換した物質であるため、当初、SCFOの性質はCCFOからほとんど変化しないであろうと考えた。しかし、以下に述べるように、両化合物が示す性質はまったく異なっており、Aサイト秩序型ペロブスカイト構造において、Aサイトイオンサイズが物性に大きな影響を与えることが明らかになった。

図3bに示したSCFOの放射光XRDパターンの温度変化は、270 K以下の冷却過程においてピークが徐々に低角側にシフトしていることを示している。これは、通常の熱収縮・熱膨張とは逆の振る舞いであり、加熱によって収縮する(または冷却によって膨張する)負の熱膨張である。図3cに示した a 軸長の温度依存性から、170 ~ 270 Kの温度範囲で負の熱膨張が起こっており、線膨張係数(単位温度当たりの単位格子一辺の長さの変化の度合い)は $\alpha_L = -2.26 \times 10^{-5} (\text{K}^{-1})$ と既存の巨大な負の熱膨張物質¹⁶⁾の

値に匹敵することがわかる。

SCFOにおける負の熱膨張のメカニズムを調べるため、放射光XRDデータに基づくリートベルト解析により構造の精密化を行った。300 Kにおける各金属-酸素結合長から計算したBVSを表1に示す。後述するメスバウアー分光スペクトルにより、SCFOの室温における最適なイオンモデルは $\text{Sr}^{2+}\text{Cu}^{2+}_3\text{Fe}^{4+}_4\text{O}_{12}$ である。SrのBVS(+3.23)は、 Sr^{2+} のイオン価数から期待される値よりもはるかに大きい。これは、Sr-O結合長が適切な長さよりも短いオーバーボンディング状態¹⁷⁾にあることを示している。一方、FeのBVSは+3.54となり、形式価数の+4から減少しており、同じ温度でのCCFOの値と比べても小さい。これは、Fe-O結合長が、適切な長さよりも長くなったアンダーボンディング状態にあることを示している。両者を合わせると、300 KにおけるSCFOの結晶構造は、以下のように解釈できる。(1) 大きなSrイオンがAサイトを占めていることにより、格子が押し広げられる。(2) 一方で、Fe-O結合は共有結合性が強いいため、Srイオンによって押し広げられた格子によってFe-O結合長が伸びる作用をそのまま許容することができず、逆に格子の膨張を制限する。(3) その結果、Sr-O結合は理想よりも短い状態に、Fe-O結合は理想よりも長い状態に落ち着く。これらのオーバー(アンダー)ボンディング状態は、局所的な構造歪みを表しており、構造的な不安定性の指標でもあるため、例えば構造相転移などによって、適切な構造へと変化して解消されることが予想される。¹⁷⁾ SCFOにおける各金属-酸素結合長の温度変化を見てみると興味深いことがわかる。図5aは、SCFOにおける各金属-酸素結合長とFe-O-Fe結合角の温度依存性を示す。負の熱膨張が起こる温度範囲の冷却過程において、Cu-O結合長は徐々に短くなっており、Fe-O結合長は徐々に長くなっている。これは、Cu価数が増大・Fe価数が減少してイオン半径が変化するクロスオーバー的なサイト間電荷移動を示している。BVSの温度変化を図5bに示す。冷却過程におけるBVSは、サイト間電荷移動を経て、Srでわずかに減少、Cuで増大、Feで減少していることがわかる。後述のメスバウアー分光スペクトルより、サイト間電荷移動後のFeイオンの平均価数は+4よりもむしろ+3に近いことから、低温におけるイオンモデルを $\text{Sr}^{2+}\text{Cu}^{3+}_3\text{Fe}^{3.25+}_4\text{O}_{12}$ と考えると、BVSはCuで+2.99、Feで+3.24となり、イオンモデルに良い一致を示している。格子の膨張によって、SrのBVSはわずかに減少して+3.13となり、オーバーボンディングは少しだけ緩和されている。なお、サイト間電荷移動に伴ってFe-O-Fe結合角(ψ)も徐々に減少している。この結晶構造において、格子定数 a と局所構造は $a = 4d_{\text{Fe-O}} \times \sin(\psi/2)$ の関係にあり、Fe-O結合の伸びは格子の膨張に、Fe-O-Fe結合角の減少は格子の収縮にそれぞれ対応するが、Fe-O結合長の伸びの度合いが相対的に大きいいため、結果として格子は膨

図5 $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ における(a)金属-酸素結合長・結合角と(b)BVSの温度依存性。(Temperature dependence of the (a) metal-oxygen bond lengths and (b) the bond valence sum for $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$.) 180~270 KにおけるCuとFeのボンドバレンスサムは、適切なボンドバレンスパラメータが存在しないため計算できない。

張する。以上より、サイト間電荷移動によるFeイオン半径(Fe-O結合長)の増大が、冷却過程における格子の膨張、すなわち負の熱膨張の原因であると考えられる。そして、そのような変化が起こる理由として、各金属-酸素結合長にオーバー(アンダー)ボンディングとして現れる局所的な構造歪みが、サイト間電荷移動による格子の膨張で解消されることで構造安定性を高めているからだと推測される。

上記のサイト間電荷移動を裏付けるため、メスバウアー分光スペクトルによるFe価数の評価を行った。室温付近(293 K)におけるSCFOのBサイトFeはシングレット1成分であり、 $\text{IS} = 0.20 \text{ mm s}^{-1}$ から Fe^{4+} に近い状態にあると判断される(図2b)。4 Kにおいて、Feは Fe^{3+} ($\text{IS} = 0.44 \text{ mm s}^{-1}$)と Fe^{5+} ($\text{IS} = 0.06 \text{ mm s}^{-1}$)の2成分に分かれている。両イオンの存在比は、 $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{5+} \approx 4 : 1$ であり、 $2\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$ から期待されるより、 Fe^{3+} 成分がかなり多くなっている。このことから、SCFOにおける電荷不均化は、 Fe^{3+} に近い価数状態から $\text{Fe}^{(3+\delta)+} \rightarrow (1 - \delta/2)\text{Fe}^{3+} + \delta/2\text{Fe}^{5+}$ のような形で起こっていると判断される。Cu-Feサイト間の電荷移動が $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{(3+\delta)+}$ の過程に対応すると考えられるため、SCFOにおける電子状態の変化は $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{(3+\delta)+} \rightarrow (1 - \delta/2)\text{Fe}^{3+} + \delta/2\text{Fe}^{5+}$ のように2段階となる。なお、電荷不均化相における Fe^{3+} と Fe^{5+} の存在比

は1:1から大きくずれているため、SCFOでは電荷秩序を示唆する構造相転移は確認されていない。

電子状態の違いを反映して、SCFOはCCFOとは異なる電子物性を示す。図4に示すように、磁化率の温度依存性と5 Kにおける等温磁化曲線では、SCFOは強磁性的な振る舞いを示していない。90 K以下でのゼロ磁場中冷却(ZFC)と磁場中冷却(FC)の分岐が大きいことは、ランダムに分布した Fe^{3+} と Fe^{5+} イオンにおいて、短距離磁気秩序が生じていることを示唆しており、CCFOにおける電荷秩序・長距離磁気秩序と対照的である。

4. おわりに

単純ペロプスカイトにおいてAサイトイオンサイズが物性に与える影響は、B-O-B結合角の変化に伴うB-O間の軌道の重なりの変化によって説明される。一方、上記のCCFOとSCFOにおける構造・物性の違いは、Aサイトイオンによって誘起される局所的な金属-酸素結合長の歪みによってもたらされている。ほかのAサイト秩序型ペロプスカイト化合物において、このようなAサイトイオンサイズ効果が現れた例はないため、異常高原子価Feイオンがもつ物性の多様性と局所構造歪みが組み合わされて発現したという点で、非常に興味深い。

本稿で紹介した $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ 以外にも、 $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ では、一次相転移としてサイト間電荷移動・不連続体積膨張が起こることが報告されている。¹⁸⁾ ほかにも、一次相転移のサイト間電荷移動が幅広い温度範囲にわたって起こることによって現れる巨大な負の熱膨張が、異常高原子価イオンを含む単純ペロプスカイト(Bi , La) NiO_3 において最近報告されており、¹⁹⁾ 異常高原子価イオンを含む物質に対する興味は尽きることがない。

謝 辞

本稿で紹介した研究は、筆者が京都大学と愛媛大学に在籍していた際に、多くの共同研究者の協力のもとで行われたものです。また、本研究は、科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業、文部科学省科学研究費補助金の支援のもとに行われました。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) Y. Tsujimoto, C. Tassel, N. Hayashi, T. Watanabe, H. Kageyama, K. Yoshimura, M. Takano, M. Ceretti, C. Ritter and W. Paulus: *Nature* **450**, 1062 (2007).
- 2) N. Hayashi, T. Yamamoto, H. Kageyama, M. Nishi, Y. Watanabe, T. Kawakami, Y. Matsushita, A. Fujimori and M. Takano: *Angew. Chem., Int. Ed.* **50**, 12547 (2011).

- 3) K. Momma and F. Izumi: *J. Appl. Crystallogr.* **41**, 653 (2008).
- 4) H. Oda, Y. Yamaguchi and H. Watanabe: *J. Phys. Soc. Jpn.* **33**, 967 (1972).
- 5) E. Bocquet, A. Fujimori, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame, S. Suga, N. Kimizuka, Y. Takeda and M. Takano: *Phys. Rev. B* **45**, 1561 (1992).
- 6) M. Abbate, F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, A. Fujimori, O. Strebel, F. Lopez, M. Domke, G. Kaindl, G. A. Sawatzky, M. Takano, Y. Takeda, H. Eisaki and S. Uchida: *Phys. Rev. B* **46**, 4511 (1992).
- 7) M. Takano, N. Nakanishi, Y. Takeda, S. Naka and T. Takeda: *Mater. Res. Bull.* **12**, 923 (1977).
- 8) Z. Zeng, M. Greenblatt, M. A. Subramanian and M. Croft: *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3164 (1999).
- 9) J. Sánchez-BTRítez, J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais, J. L. Martínez, A. de Andrés and M. T. Fernández-Díaz: *Chem. Mater.* **15**, 2193 (2003).
- 10) J. A. Alonso, J. Sánchez-Benítez, A. De Andrés, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais and J. L. Martínez: *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2623 (2003).
- 11) I. Yamada, K. Takata, N. Hayashi, S. Shinohara, M. Azuma, S. Mori, S. Muranaka, Y. Shimakawa and M. Takano: *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 7032 (2008).
- 12) I. D. Brown and D. Altermatt: *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **41**, 244 (1985).
- 13) M. Mizumaki, W. T. Chen, T. Saito, I. Yamada, J. Paul Attfield and Y. Shimakawa: *Phys. Rev. B* **84**, 094418 (2011).
- 14) M. Kakihana: *J. Sol-gel Sci. Technol.* **6**, 7 (1996).
- 15) I. Yamada, K. Tsuchida, K. Ohgushi, N. Hayashi, J. Kim, N. Tsuji, R. Takahashi, M. Matsushita, N. Nishiyama, T. Inoue, T. Irifune, K. Kato, M. Takata and M. Takano: *Angew. Chem., Int. Ed.* **50**, 6579 (2011).
- 16) K. Takenaka and H. Takagi: *Appl. Phys. Lett.* **87**, 261902 (2005).
- 17) I. D. Brown: *Chem. Rev.* **109**, 6858 (2009).
- 18) Y. W. Long, N. Hayashi, T. Saito, M. Azuma, S. Muranaka and Y. Shimakawa: *Nature* **458**, 60 (2009).
- 19) M. Azuma, W. Chen, H. Seki, M. Czapski, S. Olga, K. Oka, M. Mizumaki, T. Watanuki, N. Ishimatsu, N. Kawamura, S. Ishiwata, M. G. Tucker, Y. Shimakawa and J. P. Attfield: *Nature Commun.* **2**, 347 (2011).

プロフィール

山田幾也 Ikuya YAMADA
大阪府立大学ナノ科学・材料研究センター
Nanoscience and Nanotechnology Research Center,
Osaka Prefecture University
〒599-8570 大阪府堺市中区学園町 1-2
1-2 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai, Osaka 599-8570,
Japan
e-mail: i-yamada@21c.osakafu-u.ac.jp
最終学歴：京都大学理学研究科（博士（理学））
専門分野：無機固体化学
現在の研究テーマ：超高压を用いた新奇遷移金属
酸化物の探索