

(19)日本国特許庁 (J P)

# 再公表特許 (A 1)

(11)国際公開番号

## W O 0 2 / 0 1 8 2 7 4

発行日 平成15年10月14日 (2003. 10. 14)

(43)国際公開日 平成14年 3 月 7 日 (2002. 3. 7)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

C 0 1 G 55/00

C 0 1 G 55/00

H 0 1 B 1/08

H 0 1 B 1/08

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 16 頁)

出願番号 特願2002-523400( P2002-523400)

(21)国際出願番号 PCT/J P 0 1 / 0 7 2 3 4

(22)国際出願日 平成13年 8 月 23 日 (2001. 8. 23)

(31)優先権主張番号 特願2000-260319( P2000-260319)

(32)優先日 平成12年 8 月 30 日 (2000. 8. 30)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 科学技術振興事業団  
埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号

(72)発明者 前野 悦輝  
京都市左京区松ヶ崎河原田町10- 1 - 501

(72)発明者 柳島 大輝  
京都市左京区田中大堰町16- 4 ジュネス  
イン京都307

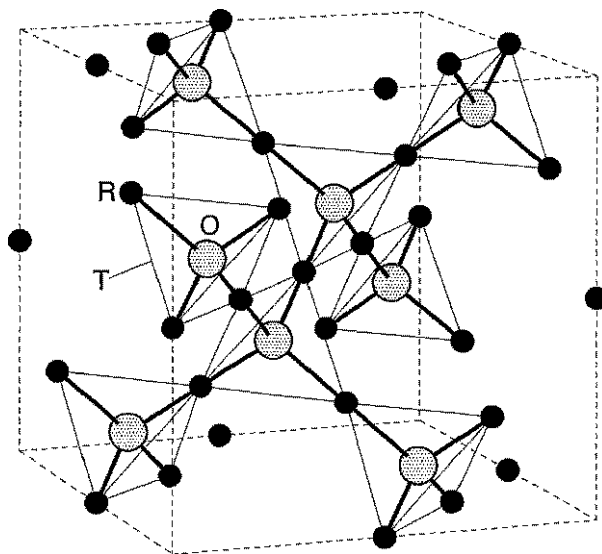
(74)代理人 弁理士 小林 良平

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 イリジウム系パイロクロア型導電性物質およびその製造方法

(57)【要約】

本発明は、磁気制御性を有する幾何学的フラストレーション状態と、電気制御性および蓄熱利用に道を拓く良導電性という双方の有用な特性を同時に満足する新物質を開発することを目的として成されたものである。このような目的は、一般式  $R_2 I r_2 O_7$  (ただし、Rは希土類元素La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, およびYから選ばれる1種または2種以上の元素) で表されるパイロクロア構造を有する導電性物質により達成される。特に、RがLa, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Euから選ばれる1種または2種以上の元素であるものは金属電気伝導特性を有するため、磁気制御性を有する機能電子材料および大熱容量蓄熱材料として有用である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式  $R_2 Ir_2 O_7$  (ただし、Rは希土類元素 La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, および Y から選ばれる1種または2種以上の元素) で表されるパイロクロア構造を有する導電性物質。

【請求項2】 Rが La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu から選ばれる1種または2種以上の元素である請求項1記載のパイロクロア型導電性物質。

【請求項3】 Rが Pr である請求項1または2に記載のパイロクロア型導電性物質。

【請求項4】 原料である酸化物  $R_n O_m$  (ただし、Rは希土類元素 La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, および Y から選ばれる1種または2種以上の元素。n, mは整数。) と  $IrO_2$  とを R と Ir のモル数が等しくなるように計量・混合し、空气中で 700 から 1100 の温度で4日間程度反応させることを特徴とするパイロクロア型導電性物質の製造方法。

【請求項5】 反応温度が 800 から 950 である請求項4に記載のパイロクロア型導電性物質の製造方法。

【請求項6】 反応途中にも混合操作を加える請求項4または5に記載のパイロクロア型導電性物質の製造方法。

## 【 発 明 の 詳 細 な 説 明 】

## 技 術 分 野

本発明は、結晶中における磁性イオンと電気伝導を担う電子系との相互作用を利用した電子機能材料、および広範囲の温度域で大きな熱容量を持つ良熱伝導性（伝熱性）の蓄熱材料に関するものである。

## 背 景 技 術

固体中の磁性イオンと電気伝導を担う電子系との相互作用による量子効果を利用した従来の電子機能素子としては、各種磁気記憶素子や巨大磁気抵抗素子などが挙げられる。これらの機能性物質で利用される磁気状態は、与えられた条件のもとでエネルギー的に安定となる長距離秩序状態である。

これに対し、結晶格子中の磁性元素の幾何学的な配置とその磁性元素の磁気モーメント（スピン）の間の相互作用がある条件を満たせば、「幾何学的フラストレーション」のためにスピンの配列は原理的に一義的には決まらず、たとえ絶対零度近傍でも等しいエネルギーをもつ多くの状態が縮重して存在することになる。

しかし、そのような場合でも、外部磁場などの外的条件を加えることによりその縮重が破れ、各状態のエネルギーに差が生じるようになることがある。これは、外部磁場等によってその結晶の磁気状態を制御することが可能となることを意味する。また、物質内の局所磁場による異常ホール効果等の量子現象が生じることも知られている。

その一方で、希土類元素を含む化合物では電子の軌道角運動量とスピンの結合のため、結晶場効果も重要となってくる。この効果によってもまた、磁場によりそのエネルギー準位を変化させることができる。その結果、磁気状態を制御することが可能である。

第 1 図に示すパイロクロア構造の酸化物では、頂点を共有した（酸素 O を中心とする）正四面体構造のために、正四面体 T の各頂点に磁性元素 R があると幾何学的フラストレーションが生じる。また、これに希土類元素を用いることにより結晶場効果も重要になる。すなわち、幾何学的フラストレーションと結晶場効果がともに重要な系となる。

なお、一部のパイロクロア構造酸化物では、このような幾何学的フラストレーション状態は、その酸素 - 磁性イオンの配置と氷の結晶における酸素 - 水素の空間配置との等価性から、スピナイス状態とも呼ばれている ( M . J . H a r r i s e t a l . , P h y s . R e v . L e t t . 7 9 , 2 5 5 4 - 2 5 5 7 ( 1 9 9 7 ) ) 。

これまでに知られているそのような化合物には、Ti系 (例えば、 $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  : M . J . H a r r i s e t a l . , P h y s . R e v . L e t t . 7 9 , 2 5 5 4 - 2 5 5 7 ( 1 9 9 7 ) ;  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  : A . R . R a m i r e z e t a l . , N a t u r e 3 9 9 , 3 3 3 - 3 3 5 ( 1 9 9 9 ) ) およびSn系パイロクロア型酸化物がある。しかし、これらはいずれも絶縁体であるため、電子機能素子への応用範囲はきわめて限られてくる。

一方、Mo系 (例えば、 $\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  : M . J . P . G i n g r a s e t a l . , P h y s . R e v . L e t t . 7 8 , 9 4 7 - 9 5 0 ( 1 9 9 7 ) ) 、Mn系、Ru系パイロクロア型酸化物では導電性物質も一部存在するが、いずれの場合にも物質に含まれる不規則性や比較的高温で起こる構造相転移のために、スピングラス秩序や反強磁性秩序など従来からよく知られた磁気秩序状態が生じ、幾何学的フラストレーションが存在する場合に発現するべき低温における大きな比熱が存在しない。

上記の通り、幾何学的フラストレーションを持った状態は外部磁場等を加えることによりその磁気状態を制御することが可能な「制御性を含んだ磁気状態」ということができるが、産業的には、その制御を行う何らかのデバイス、あるいは、その磁気状態を検出するための何らかのセンサ等と組み合わせることができなければ、その応用範囲は極めて限られたものとなる。そこで、その産業界への応用のために、スピナイス状態若しくはそれに類似した機能の状態を示し、なおかつ良導電性である物質の開発が待望されている。

また、低温まで長距離磁気秩序状態への磁気転移を起こさない物質は、広い温度域にわたって大きな比熱をもち得ることも大きな特長として挙げることもできる。しかし、この性質を利用した蓄熱材料への応用に際しては、熱交換のために伝熱率の高いことがきわめて重要であり、この点からも絶縁体ではなく金属また

は良導電体であることが強く望まれる。

#### 発明の開示

本発明はこのような要求に応えるべく、磁気制御性を有する幾何学的フラストレーションを持った状態と、電気制御性および蓄熱利用に道を拓く良導電性という双方の有用な特性を同時に満足する新物質を開発することにより、上記課題を解決したものである。

すなわち、本発明に係る新物質系は、一般式  $R_2 Ir_2 O_7$  (ただし、RはLa, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, およびYから選ばれる1種または2種以上の元素)で表されるパイロクロア構造を有するイリジウム系パイロクロア型導電性物質(酸化物)である。

#### 発明を実施するための最良の形態

イリジウム系パイロクロア型酸化物は組成式  $R_2 Ir_2 O_7$  で表されるが、これまでRとして磁気モーメントを持たないPbとBiを用いた物質の存在が知られていた。また、 $Eu_2 Ir_2 O_7$  も合成可能であることが知られていたが、室温以上で導電性があることしか知られていなかった(R. J. Bouchard and J. L. Gillson, Mat. Res. Bull. 6, 669-680 (1971))。本発明は、このRとして希土類元素、すなわちランタンLa(57)、セリウムCe(58)、プラセオジウムPr(59)、ネオジウムNd(60)、プロメチウムPm(61)、サマリウムSm(62)、ユウロピウムEu(63)、ガドリニウムGd(64)、テルビウムTb(65)、ジスプロシウムDy(66)、ホルミウムHo(67)、エルビウムEr(68)、ツリウムTm(69)、イッテルビウムYb(70)、ルテチウムLu(71)およびイットリウムY(39)(括弧内の数字は原子番号)から選ばれる1種または2種以上の元素の組み合わせを用いたものである。

希土類元素は酸化数3の化合物が一般に安定であり、そのイオンは、不対電子をもたない  $La^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ ,  $Lu^{3+}$ ,  $Yb^{2+}$ ,  $Y^{3+}$  などは反磁性であるが、一般に磁気モーメントをもち、常磁性である(理化学辞典第5版、岩波書店1998年)。本発明に係る  $R_2 Ir_2 O_7$  パイロクロア構造酸化物では、酸

素 O を中心とする正四面体構造の各頂点を上記希土類元素 R の 3 価のイオンが占め ( 第 2 図 ( a )、 $R_2O$  )、その間を Ir 及び残りの酸素 O で構成される八面体が占める ( 第 2 図 ( b )、 $IrO_3 \times 2 = Ir_2O_6$  )。すなわち、その結晶構造は第 3 図に示すようになっている。

これらの物質の磁氣的性質は室温から 10 ケルビン ( K ) 程度までの温度範囲では  $R^{3+}$  イオンによる局在磁性でよく説明できる。本発明に係る物質の一種である  $Pr_2Ir_2O_7$  についてのさらに低温での磁氣的性質および比熱特性の測定結果 ( 第 4 図 ) によると、 $Pr_2Ir_2O_7$  では明らかに結晶場効果に特徴的な緩やかな比熱ピークの存在が見られる。

幾何学的フラストレーションを持った状態では、多数のエネルギー的に等しい状態が縮重しているが、外部からある方向の磁場を加える等の外乱が与えられると、これらの状態のエネルギーに差異が生じ、この縮重状態は破れる。すると、この物質の磁気状態は、外部磁場等を与えない場合とは異なったものとなる。これを何らかの方法で検出する手段を設けることにより、この物質をスイッチあるいはメモリ等の電子機能材料として用いることが可能となる。量子的縮重状態を破るに必要な外部磁場の大きさは一般に極めて微弱なもので十分であるため、本発明に係る物質から作製される磁気デバイスは、非常に高感度なものとなりうる。

本発明に係る物質は、第 5 図に示すように、元素 R のイオン半径が比較的大きい場合 ( Pr、Nd、Sm、Eu ) は温度が下がるにつれ電気抵抗率が低下する金属伝導特性を示す。従って、R としてこれらの希土類元素 ( 一般的には、Y ( 39 ) を除き、Eu ( 63 ) よりも小さい原子番号を持つ La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu ) を用いた場合には、本発明に係る物質は金属性の物質となり、電子機能材料あるいは蓄熱材料としての応用の可能性を大きく拓く。

また、イオン半径が比較的小さい場合 ( 第 5 図では Gd、Tb、Ho、Yb、Y。一般的には Y および Gd ( 64 ) よりも大きい原子番号を持つ Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu ) は低温で電気抵抗率が上昇する非金属伝導特性を示すが、それでも電気抵抗率の絶対値は金属に近い値を示し、良導電性物質に分類される。

本発明に係る物質では電気伝導は主にイリジウム 4 価イオン  $\text{Ir}^{4+}$  が担っているが、金属・非金属の間の転移は、小さな  $\text{R}^{3+}$  イオンによる結晶格子の歪みによって伝導バンド幅が減少した結果、電子相関効果によってエネルギーギャップが開いたものとして説明することができる。

本発明に係る希土類元素 R を用いた物質群の合成方法は以下のとおりである。酸化物の原料  $\text{R}_n\text{O}_m$  ( $n, m$  は整数) と  $\text{IrO}_2$  とを R と Ir のモル数が等しくなるように計量・混合し、空气中で 700 から 1100 (望ましくは 800 から 950) の温度で 4 日間程度反応させる。この間、2 日間おきに取り出して、よく混合することが重要である。 $\text{IrO}_2$  は昇華しやすいため、反応前、あるいは反応の途中で補充することが、より純粋な物質の合成には望ましい。

本発明に係る物質(酸化物)は、粉末あるいはその焼結体の状態でも上記のような良導電性・良伝熱性の磁気制御性電子機能材料として使用することが可能であるが、浮遊帯域法等による単結晶育成も可能であり、その場合には、それらの特性がより強く現れ、強力な制御磁性材料あるいは電子機能材料として使用することが可能になると予想される。また、薄膜化による応用範囲の拡大も期待できる。

以上のように本発明では、希土類元素 R と遷移金属 Ir からなるパイロクロア構造の酸化物  $\text{R}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  を用いて、制御性の高い幾何学的フラストレーションを持った磁気状態と金属又は非金属良導電性を合わせもつ量子状態を実現し、僅かの外部磁場等の印加による磁性状態の大きな制御性を利用した磁気スイッチング素子、磁気記憶素子等への応用が考えられる。また、局所的に存在する内部磁場によって外部磁場の印加を必要としない異常ホール効果等の量子現象を利用した電子機能材料としての応用も可能である。さらに、内部磁場を伴う超伝導物質の開発と応用が期待できる。

さらに、本発明に係るイリジウム系パイロクロア構造の酸化物  $\text{R}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  は低温での比較的広い温度範囲にわたって大きな熱容量をもつ。そして、一部の物質は金属であるため、高い伝熱性も備えている。これらの両特性より、本発明に係る金属性物質及びそれらを主成分とする材料は、極低温冷凍機等に必要な蓄熱材料への応用も考えられる。

## 【図面の簡単な説明】

第 1 図 パイロクロア構造の原子・イオン配置図。

第 2 図 本発明に係る  $R_2Ir_2O_7$  パイロクロア構造酸化物の、酸素 O 及び希土類元素 R のイオンにより構成される正四面体構造を抜き出した図 ( a )、及び、Ir 及び残りの酸素 O で構成される八面体構造を抜き出した図 ( b )。

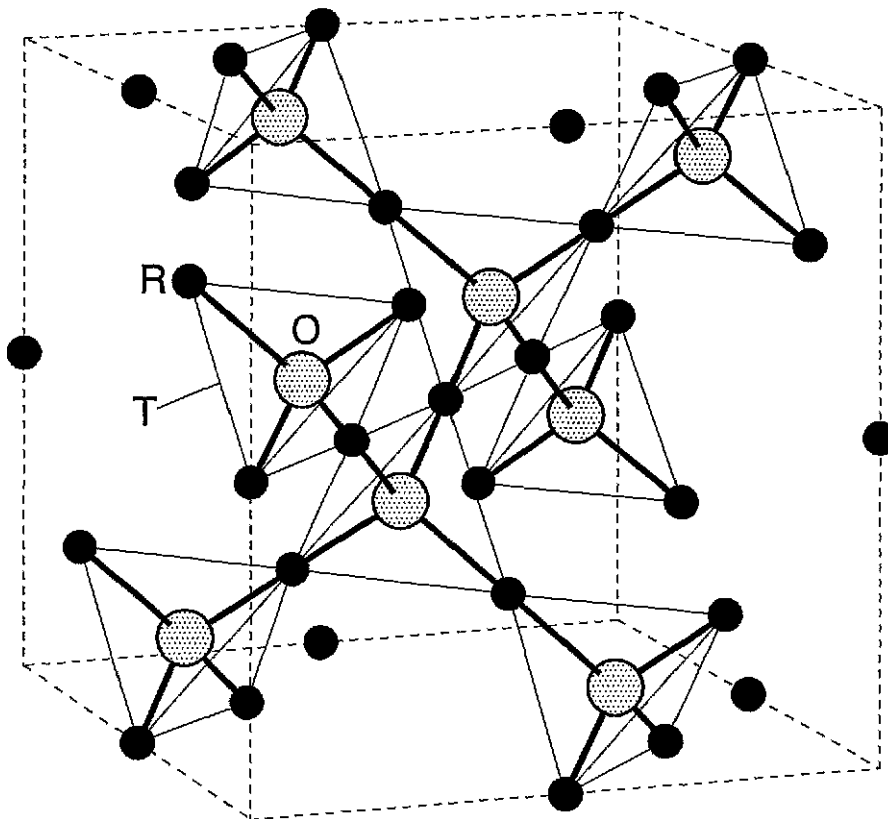
第 3 図 本発明に係る  $R_2Ir_2O_7$  パイロクロア構造酸化物の原子・イオン配置図。

第 4 図 本発明に係るパイロクロア構造物質の一種である  $Pr_2Ir_2O_7$  の温度 - 比熱グラフ。

第 5 図 本発明に係るパイロクロア構造を有する各種 Ir 酸化物の温度 - 電気伝導率グラフ。

## 【図 1】

Fig. 1

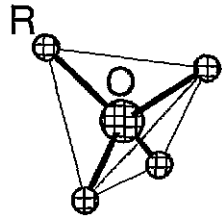




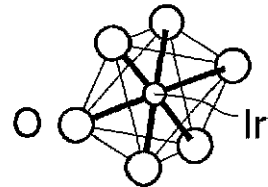
【 図 2 】

Fig. 2

(a)

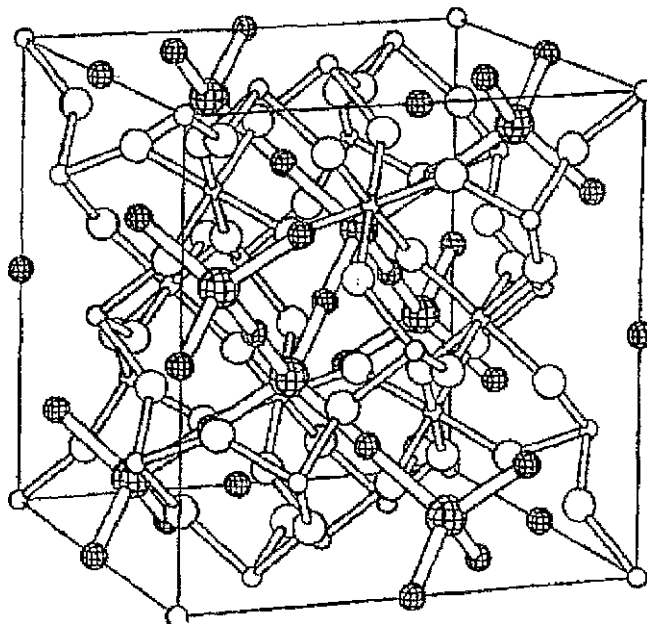


(b)



【 図 3 】

Fig. 3



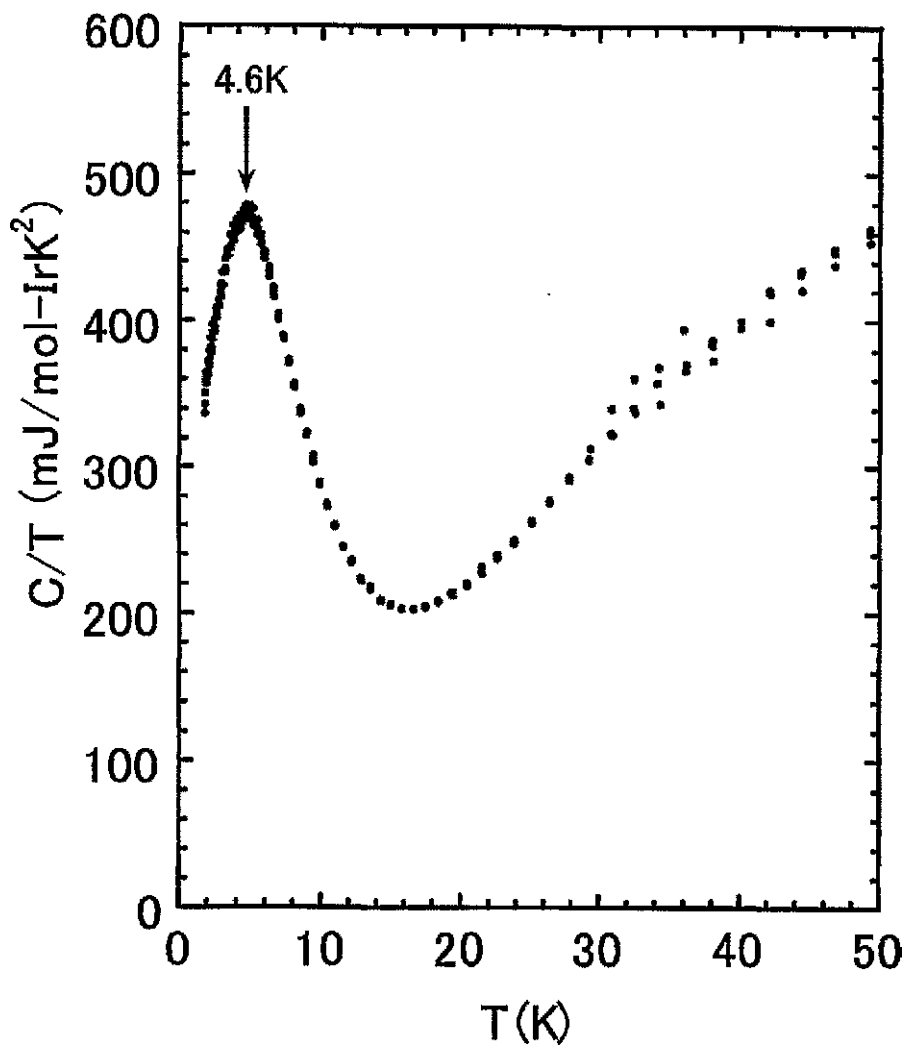
- O
- Ir
- ⊗ O
- ⊕ R

【 図 4 】

Fig. 4

比 熱

$\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$

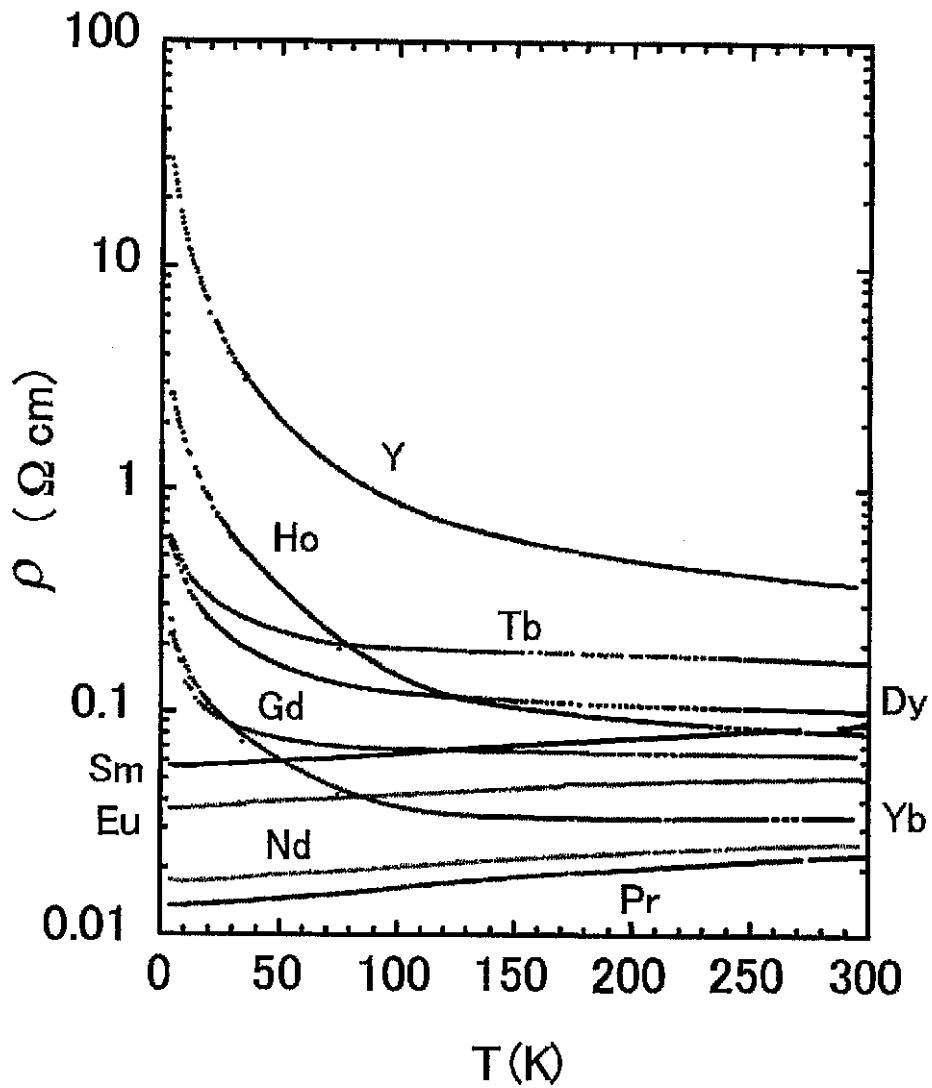


【 図 5 】

Fig. 5

電 氣 伝 導 率

$R_2Ir_2O_7$  (R = Y,Pr,Nd,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Yb)



【手続補正書】特許協力条約第 3 4 条補正の写し提出書（職権）

【提出日】平成 1 4 年 4 月 1 1 日（ 2 0 0 2 . 4 . 1 1 ）

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】一般式  $R_2 I r_2 O_7$ （ただし、R は希土類元素 La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, および Y から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素）で表される、導電性を有するパイロクロア型磁気制御性物質。

【請求項 2】R が La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素である請求項 1 記載の金属導電性を有するパイロクロア型磁気制御性物質。

【請求項 3】R が Pr である請求項 1 または 2 に記載の金属導電性を有するパイロクロア型磁気制御性物質。

【請求項 4】原料である酸化物  $R_n O_m$ （ただし、R は希土類元素 La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, および Y から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素。n, m は整数。）と  $I r O_2$  とを R と I r のモル数が等しくなるように計量・混合し、空気中で 7 0 0 から 1 1 0 0 の温度で 4 日間程度反応させることを特徴とするパイロクロア型導電性・磁気制御性物質の製造方法。

【請求項 5】反応温度が 8 0 0 から 9 5 0 である請求項 4 に記載のパイロクロア型導電性・磁気制御性物質の製造方法。

【請求項 6】反応途中にも混合操作を加える請求項 4 または 5 に記載のパイロクロア型導電性・磁気制御性物質の製造方法。

【請求項 7】反応の途中で  $I r O_2$  を補充する請求項 4 ~ 6 のいずれかに記載のパイロクロア型導電性・磁気制御性物質の製造方法。

【請求項 8】請求項 2 又は 3 に記載のパイロクロア型金属導電性・磁気制御性物質を用い、温度 10 K 以下で使用することを特徴とする磁気センサ。

【請求項 9】請求項 2 又は 3 に記載のパイロクロア型金属導電性・磁気制御性物質を用い、温度 10 K 以下で使用することを特徴とする磁気スイッチング素子。

【請求項 10】請求項 2 又は 3 に記載のパイロクロア型金属導電性・磁気制御性物質を用い、温度 10 K 以下で使用することを特徴とする磁気記憶素子。

【請求項 11】請求項 2 又は 3 に記載のパイロクロア型金属導電性・磁気制御性物質を用いることを特徴とする冷凍機用蓄熱素子。

## 【 国際調査報告 】

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JPO1/07234
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int Cl <sup>7</sup> C01G55/00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int Cl <sup>7</sup> C01G55/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2001年 日本国登録実用新案公報 1994-2001年 日本国実用新案登録公報 1996-2001年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAS pyrochl?, Iridium		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	Brendan J. KENNEDY Structural trends in pyrochlore-type oxides Physica B August 1997 Vol 241-243 p303-310	1-6
X	A. T. Ashcroft et al An In Situ Study of Pyrochlore-type Catalysts for the Formation of Synthesis Gas from Methane and CO2 R. Soc. Chem. 1992 Vol 114 (Catalysis and Surface Characterisation) p184-189	1-6
X	M. V. ten KORTENAAR et al Oxygen evolution and reduction on iridium oxide compounds J. Power Sources 1995 Vol 56 p51-60	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「B」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 10.10.01	国際調査報告の発送日 23.10.01	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/IP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 大工原 大二	4G 9343
電話番号 03-3581-1101 内線 3416		

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JPO1/07234
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 6-244469 A(日本電気株式会社)02.9月.1994(02.09.94)特許請求の範囲,実施例1	1
A	JP 3-013599 A(新日本製鐵株式会社)22.1月.1991(22.01.91)特許請求の範囲,実施例1	1-6
A	JP 9-092536 A(日本電気株式会社)04.4月.1997(04.04.97)特許請求の範囲,実施例1	1-6

## フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), UA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。

なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。