

令和元年5月21日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05712

研究課題名(和文) アニオン置換を中心とした新規メリライト化合物の合成と物性制御

研究課題名(英文) Synthesis and physical properties of new anion-substituted melilites

研究代表者

土井 貴弘 (DOI, YOSHIHIRO)

北海道大学・理学研究院・助教

研究者番号：20359483

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：特徴的な結晶構造と物性を併せもつメリライト型化合物を対象にして、合成と物性に関する研究を行った。その化学組成に対して、カチオンを置換する従来の方法に加えて、アニオン置換を合わせて行うことで、新物質を得ることに成功した。様々な測定を行い、その結晶構造と物性の関係性を明らかにした。特に磁気的性質に関しては、その特性や磁気的相互作用がアニオン置換の効果によって大きな変化を示すことを見いだした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

新物質の探索は新たな有用な材料の発見だけでなく、新たな知識を得るという観点からも重要である。本研究では特徴的な結晶構造と物性を持つが、研究の立ち後れていたメリライト型化合物に注目し、カチオン/アニオンの置換による合成方法や、結晶構造、磁性を中心とした物性に関する多くの知見を得ることに成功した。特に磁気的性質に関して、アニオン置換により相互作用の強さを大きく変化させることを実験・計算の両面から明らかにし、新たな材料設計の指針にも繋がると期待される。

研究成果の概要(英文)：The synthesis and physical properties of melilite-type compounds have been investigated. By the cation and anion substitution, new compounds were successfully obtained. As results of various measurements, their crystal structures and physical properties were revealed. It was found that the magnetic properties and interactions were strongly affected by the anion substitution.

研究分野：無機固体化学

キーワード：メリライト 複合アニオン化合物 低次元磁性 磁気秩序 磁気的相互作用 第一原理バンド計算 希土類元素

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

低次元構造を持つ化合物は、強い量子効果が存在し、多彩な磁気秩序状態やそれらの間の量子相転移が実現するなど、低次元系特有の異常な物性を示すことから注目されている。さらなる異常物性の発見や新たなブレイクスルーのためには、継続的な新物質開拓と、その効果的な組成置換による化合物「群」に対する系統的研究によって、物性の理解を進めることが重要である。そこで、低次元構造と高い組成の自由度を併せ持つメリライトに着目した。

メリライト型酸化物は $A_2MM'_2O_7$ 組成 (A = アルカリ土類、希土類等、M, M' = Al, Si, 遷移金属等) の正方晶化合物で、 MO_4 と $M'O_4$ 四面体から成るネットワーク層と A イオン層が、c 軸方向に交互積層した二次元構造を持つ。従来、非磁性化合物が光学系のホスト材料やイオン伝導体として研究されてきたが、M サイトへの磁性イオンの導入で低次元系となることから新たに注目を集めている。

近年 $Ba_2MnGe_2O_7$ の低次元磁性、 $A_2CoSi_2O_7$ のマルチフェロイック現象が相次いで報告される一方で、申請者らは A サイトにも磁性イオン (Eu^{2+}) を導入した $Eu_2MnSi_2O_7$ の新規合成に成功し、この物質系として初めてのフェリ磁性、さらに、相互作用が弱く表に現れにくい d-f 電子間の相互作用が原因である事を発見した。この多様な物性と組成自由度の高さから、これらの成果を基点としてこの物質系への関心と研究が急速に進展しつつある。

2. 研究の目的

本課題では、組成の自由度を生かし導入イオン (カチオン・アニオン) と占有する結晶学的サイトを化学的手法で効果的に制御して、新物質探索を行う。カチオン・アニオン置換により特定の磁氣的相互作用経路を変化させ、低次元性の強化・磁気フラストレーション・転移温度上昇・磁気異方性など様々な要素を加えることで、新奇な物性の発見を目指す。未解明な点の多いメリライトの化学組成 - 結晶構造 - 物性の相関を明らかにする。

3. 研究の方法

目的化合物は、各金属イオンの酸化状態、化学組成を保つため石英管等に真空封入した状態で、固相反応により合成を行った。また、目的物質に対して多くの測定手法を用いた横断的な構造・物性評価を行った。粉末 X 線・中性子回折測定とその回折データのリートベルト解析による結晶構造の決定、さらに、XPS やメスバウア分光等の測定により金属イオンの酸化状態を決定した。物性測定は磁氣的性質 (低次元性・磁気異常) を基点とし、それに連動した構造的変化 (構造相転移・誘電異常) 熱的变化 (比熱異常、エントロピー変化) を明らかにするため様々な物性測定を実施した。得られた知見を元に、さらなる新機能物質の探索へとフィードバックするとともに、理論的な計算も併せて行い、この物質群の構造や物性を総合的に評価した。

4. 研究成果

(1) オキシ硫化物メリライトの合成と物性

これまでに知られているメリライト型化合物は酸化物が中心だが、酸素を部分的に硫黄に置換したオキシ硫化物メリライト $A_2MGe_2S_6O$ (A = Sr, Eu; M = Mn, Fe 等) の合成に

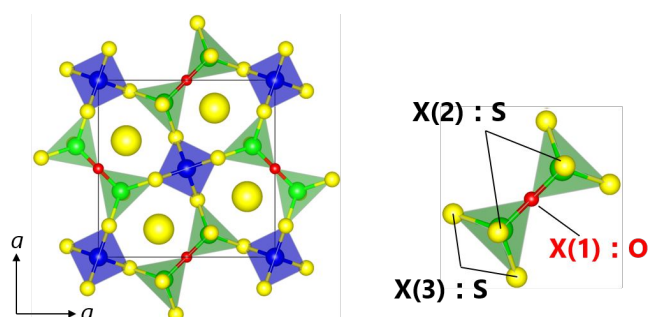


図1 オキシ硫化物メリライト $A_2MGe_2S_6O$ の結晶構造

成功した。(図1)適切な金属硫化物・酸化物を出発物質として選択し、真空封管中で加熱する固相反応法により試料を得ることができた。粉末X線回折データの解析から、この結晶構造中でアニオンは3つの異なる結晶学的サイトに入り、空間的に狭いサイト(X(1)サイト)を酸素が優先的に占有し、残りを硫黄が占めるというアニオンの秩序型配列を持つことを明らかにした。

また、低温における磁気測定により、特徴的な低次元磁性を示すことが明らかになった。この挙動は従来の酸化物と類似しているが、その磁氣的相互作用は3倍ほど強く、実際、磁気転移温度の大きな上昇も観測された。これらの化合物の磁氣的挙動は、アニオンを介した超交換相互作用に起因するが、酸素を硫黄に置

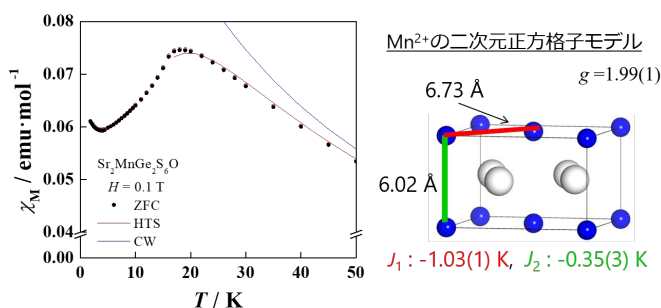


図2 Sr₂MnGe₂S₆O の磁化率の温度依存性と磁氣的相互作用

換することでそれが強められることを示している。第一原理計算の結果、従来の酸化物ではO(3)が寄与していたが、オキシ硫化物ではS(3)とS(2)の両方が寄与し、さらに、Mnのd軌道とアニオンのp軌道の混成の度合いも強くなっていることが、観測された磁氣的相互作用の強化に繋がっていることを解明した。

(2) 低次元構造を持つ関連化合物の合成と物性

2次元構造を持つメリライトに関連して、類似の低次元構造(2次元、1次元、クラスター構造)を持つ化合物に対して合成・物性研究を行い多くの成果を得た:

メリライトと同じカチオン配列を持つ複合アニオン型フレズノイトの合成に成功し、結晶学的なアニオンの配列の違いを反映することで、磁氣的相互作用が10倍以上に強化されることを発見した。

理想的な二次元三角格子を有する層状酸化物Ba₂La₂MW₂O₁₂(M = Mn, Fe, Ni, Zn)に対して中性子回折実験を行い、従来の報告とは異なる構造を有することを明らかにし、低温で強磁性や反強磁性の磁気秩序を示すことを見出した。

一次元的な構造的特徴を有するフルオライト派生化合物Ln₃MO₇(Ln = 希土類; M = Nb, Ta等)に関して、固体酸化物中では不安定なCe³⁺を含むCe₃MO₇(M = Nb, Ta)の新規合成や、希土類のイオン半径の僅かな違いがもたらす構造相転移の詳細を明らかにした。

六方晶ペロブスカイトのBサイトに希土類(Ln)とマンガンを適切に配列させることで、Mnの三量体、二量体構造を持つBa₄LnMn₃O₁₂、Ba₃LnMn₂O₉の合成に成功し、その構造的特徴を反映した特異な磁氣的性質を見いだした。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計15件)

- (1) Yukio Hinatsu and Yoshihiro Doi, "Studies on phase transitions of rare earth tantalates (Sm_{1-x}Ln_x)₃TaO₇ (Ln = Nd, Eu) with fluorite-related structure" *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 127, 273-278 (2019). 査読有 DOI: 10.2109/jcersj2.18219

- (2) Masaki Inabayashi, [Yoshihiro Doi](#), Makoto Wakeshima, and Yukio Hinatsu, "Magnetic Properties of Rare Earth Rhenium Oxides Ln_3ReO_7 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Er-Lu}$) with Fluorite-related Structure." *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 126, 920-924 (2018). 査読有 DOI: 10.2109/jcersj2.18127
- (3) Yuto Endo, [Yoshihiro Doi](#), and Yukio Hinatsu, "Magnetic Properties of Praseodymium-containing Double Perovskites $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{PrRuO}_6$ " *J. Solid State Chem.*, 267, 1-5 (2018). 査読有 DOI: 10.1016/j.jssc.2018.08.001
- (4) Yukio Hinatsu and [Yoshihiro Doi](#), "Phase transitions of Sm_3NbO_7 , $(\text{Sm}_{1-x}\text{Ln}_x)_3\text{NbO}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}$) and Sm_3TaO_7 with fluorite-related structure." *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 126, 743-749 (2018). 査読有 DOI: 10.2109/jcersj2.18054
- (5) Yukio Hinatsu, [Yoshihiro Doi](#), and Makoto Wakeshima, "Magnetic studies on Eu_3MO_7 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ir}$) with fluorite-related structure by ^{151}Eu Mössbauer spectroscopy and magnetic susceptibility measurements." *J. Solid State Chem.*, 262, 224-228 (2018). 査読有 DOI: 10.1016/j.jssc.2018.03.024
- (6) [Yoshihiro Doi](#), Makoto Wakeshima, Keitaro Tezuka, Yue Jin Shan, Kenji Ohoyama, Sanghyun Lee, Shuki Torii, Takashi Kamiyama and Yukio Hinatsu, "Crystal structures, magnetic properties, and DFT calculation of B-site defected 12L-perovskites $\text{Ba}_2\text{La}_2\text{MW}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$)." *J. Phys.: Condens. Matter*, 29, 365802 1-11 (2017). 査読有 DOI: 10.1088/1361-648X/aa7c9b
- (7) Masaki Inabayashi, [Yoshihiro Doi](#), Makoto Wakeshima, Yukio Hinatsu, "Synthesis, Crystal Structures and Magnetic Properties of Fluorite-related Compounds Ce_3MO_7 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$)." *J. Solid State Chem.*, 254, 150-154 (2017). 査読有 DOI: 10.1016/j.jssc.2017.07.022
- (8) Yukio Hinatsu and [Yoshihiro Doi](#), "Studies on phase transition temperature of rare earth niobates Ln_3NbO_7 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}$) with orthorhombic fluorite-related structure." *Solid State Sci.*, 68, 19-24 (2017). 査読有 DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2017.04.004
- (9) Masaki Inabayashi, [Yoshihiro Doi](#), Makoto Wakeshima, Yukio Hinatsu, "Magnetic interactions in praseodymium ruthenate Pr_3RuO_7 with fluorite-related structure." *J. Solid State Chem.*, 250, 100-106 (2017). 査読有 DOI: 10.1016/j.jssc.2017.03.025
- (10) Atsuhide Nishiyama, [Yoshihiro Doi](#), and Yukio Hinatsu, "Magnetic interactions in rhenium-containing rare earth double perovskites $\text{Sr}_2\text{LnReO}_6$ ($\text{Ln}=\text{rare earths}$)." *J. Solid State Chem.*, 248, 134-141 (2017). 査読有 DOI: 10.1016/j.jssc.2017.02.006
- (11) Takashi Endo, [Yoshihiro Doi](#), Makoto Wakeshima, Keita Suzuki, Yasutaka Matsuo, Keitaro Tezuka, Takuya Ohtsuki, Yue Jin Shan, and Yukio Hinatsu, "Magnetic properties of the melilite-type oxysulfide $\text{Sr}_2\text{MnGe}_2\text{S}_6\text{O}$: magnetic interactions enhanced by anion substitution." *Inorg. Chem.*, 56, 2459-2466 (2017). 査読有 DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02505
- (12) Yukio Hinatsu and [Yoshihiro Doi](#), "Synthesis of new fluorite-related rare earth oxides $\text{LnLn}'_2\text{MO}_7$ ($\text{Ln}, \text{Ln}' = \text{rare earths}; \text{M} = \text{Nb}, \text{Sb}, \text{Ta}$), their structures and magnetic properties by calorimetry measurements." *J. Therm. Anal. Calorim.*, 127, 749-754 (2017). 査読有 DOI: 10.1007/s10973-016-5491-x
- (13) Yukio Hinatsu and [Yoshihiro Doi](#), "Magnetic interactions in new fluorite-related rare earth oxides $\text{LnLn}'_2\text{RuO}_7$ ($\text{Ln}, \text{Ln}'=\text{rare earths}$)" *J. Solid State Chem.*, 239, 214-219 (2016). 査読有 DOI: 10.1016/j.jssc.2016.04.033

(14) Hiroki Inoue, Yoshihiro Doi, and Yukio Hinatsu, "Crystal structures and magnetic properties of iron borates containing lanthanides $\text{Sr}_6\text{LnFe}(\text{BO}_3)_6$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm–Lu)." *J. Alloys Compd.*, 681, 115–119 (2016). 査読有 DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.03.227

(15) Yukio Hinatsu and Yoshihiro Doi, "Structures and magnetic properties of new fluorite-related quaternary rare earth oxides LnY_2TaO_7 and $\text{LaLn}_2\text{RuO}_7$ (Ln=rare earths)." *J. Solid State Chem.*, 233, 37-43 (2016). 査読有 DOI: 10.1016/j.jssc.2015.10.012

〔学会発表〕(計 25 件)

(1) 熱田奈津美、分島 亮、土井 貴弘、日夏 幸雄「白金を含むダブルペロブスカイトの結晶構造と磁氣的性質」日本セラミックス協会 第 57 回セラミックス基礎科学討論会 (2019 年 1 月 16-17 日 仙台)

(2) 呉羽 美紀、土井 貴弘、遠堂 敬史、分島 亮、日夏 幸雄「フレスノイト型化合物 $\text{Ba}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7\text{Cl}$ の結晶構造と磁氣的性質」日本セラミックス協会 第 31 回秋季シンポジウム (2018 年 9 月 5-7 日 名古屋)

(3) 小川 哲志、鈴木 健太、齋藤 美和、土井 貴弘、本橋 輝樹「新規メリライト型複合金属酸化物の優れた酸素発生反応触媒活」日本セラミックス協会 第 31 回秋季シンポジウム (2018 年 9 月 5-7 日 名古屋)

(4) 杉本 陽慈、分島 亮、土井 貴弘、日夏 幸雄「層状鉄オキシセレンナイドの磁性」日本セラミックス協会 第 31 回秋季シンポジウム (2018 年 9 月 5-7 日 名古屋)

(5) Yukio Hinatsu, Yoshihiro Doi, Makoto Wakeshima, "Diverse structures of perovskite-type oxides containing rare earths, and their thermal and magnetic properties" The 12th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry (ESTAC12) (2018 年 8 月 27-30 日 Brasov, Romania)

(6) 分島 亮、三塚 里穂、土井 貴弘、日夏 幸雄「三元系希土類アンチモナイト $\text{Ln}_6\text{MSb}_{15}$ (M = Mn, Zn, In) の電子物性」第 34 回 希土類討論会 (2018 年 5 月 15-16 日 東京)

(7) 小川 哲志、齋藤 美和、鈴木 健太、土井 貴弘、本橋 輝樹「新規メリライト型複合酸化物の合成と酸素還元/発生反応触媒活性」電気化学会第 85 回大会 (2018 年 3 月 9-11 日 東京)

(8) 溝口 誠祥、土井 貴弘、分島 亮、日夏 幸雄「低次元構造を持つ $\text{PbMn}_2\text{Ni}_6\text{Te}_3\text{O}_{18}$ 型化合物の新規合成と物性評価」第 56 回セラミックス基礎科学討論会 (2018 年 1 月 11-12 日 つくば)

(9) 渡邊 悠香、土井 貴弘、分島 亮、日夏 幸雄「新規 6L-ペロブスカイト $\text{Ba}_3\text{LnMn}_2\text{O}_{9-\delta}$ (Ln = ランタノイド) の結晶構造と磁氣的性質」平成 29 年度 日本セラミックス協会 東北北海道支部研究発表会 (2017 年 11 月 1-2 日 仙台)

(10) 峯田 和弥、土井 貴弘、分島 亮、日夏 幸雄「遷移金属ホウ酸塩 $\text{SnM}(\text{BO}_3)_2$ (M = 遷移金属) の合成と構造および磁氣的性質」平成 29 年度 日本セラミックス協会 東北北海道支部研究発表会 (2017 年 11 月 1-2 日 仙台)

(11) 西山 篤秀、土井 貴弘、分島 亮、日夏 幸雄「12L ペロブスカイト $\text{Ba}_4\text{LnMn}_3\text{O}_{12-\delta}$ (Ln = Y, ランタノイド) 中の Mn_3O_{12} トライマーの磁氣的性質」日本セラミックス協会 第 30 回秋季シンポジウム (2017 年 9 月 19-21 日 神戸)

(12) Yukio Hinatsu, Yoshihiro Doi, Makoto Wakeshima, "Specific heat and Mössbauer spectra of double perovskites containing both rare earth and osmium." The International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME 2017) (2017 年 9 月 3-8 日 Saint Petersburg, Russia)

- (13) Yukio Hinatsu and Yoshihiro Doi, "Studies on phase transitions of rare earth niobates with orthorhombic fluorite-related structure." 1st Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Conference and 6th V4 (Joint Czech-Hungarian-Polish-Slovakian) Thermoanalytical Conference (2017年6月6-9日 Budapest, Hungary)
- (14) 西山 篤秀、土井 貴弘、日夏 幸雄「12L ペロブスカイト型酸化物 $Ba_4RMn_3O_{12-d}$ (R = Rare earths) の合成と結晶構造、磁氣的性質」第33回希土類討論会 (2017年5月15-16日 鳥取)
- (15) 土井 貴弘、日夏 幸雄「ペロブスカイト関連化合物 $Ba_2La_2MW_2O_{12}$ (M: 遷移金属) の結晶構造と磁氣的性質」日本セラミックス協会 2016年年会 (2017年3月17-19日 東京)
- (16) 遠藤 雄人、分島 亮、土井 貴弘、日夏 幸雄「ダブルペロブスカイト Ba_2PrRuO_6 の Ba サイトの Sr 置換による構造と磁性への影響」第55回セラミックス基礎科学討論会 (2017年1月12-13日 岡山)
- (17) 稲林将来、分島 亮、土井 貴弘、日夏 幸雄「フルオライト派生化合物 Pr_3RuO_7 へのイオン置換による結晶構造、磁氣的性質の変化」第55回セラミックス基礎科学討論会 (2017年1月12-13日 岡山)
- (18) 稲林 将来、土井 貴弘、分島 亮、日夏 幸雄「蛍石関連化合物 $Pr_3Ru_{1-x}Ta_xO_7$ および $(Pr_{1-x}Y_x)_3RuO_7$ の結晶構造と磁氣的性質」平成28年度 日本セラミックス協会 東北北海道支部研究発表会 (2016年10月27-28日 札幌)
- (19) 遠藤 雄人、土井 貴弘、分島 亮、日夏 幸雄「ダブルペロブスカイト $(Ba_{1-x}Sr_x)_2PrRuO_6$ の結晶構造および磁氣的性質」平成28年度 日本セラミックス協会 東北北海道支部研究発表会 (2016年10月27-28日 札幌)
- (20) 溝口 誠祥、土井 貴弘、日夏 幸雄「新規 $PbMn_2Ni_6Te_3O_{18}$ 型化合物の合成と結晶構造、磁氣的性質」平成28年度 日本セラミックス協会 東北北海道支部研究発表会(2016年10月27-28日 札幌)
- (21) 井上 博貴、土井 貴弘、日夏 幸雄「新規ゴーデフロイイト型ホウ酸塩の結晶構造と磁氣的性質」日本セラミックス協会 第29回秋季シンポジウム (2016年9月7-9日 広島)
- (22) 西山 篤秀、土井 貴弘、日夏 幸雄「12R-ペロブスカイト $Ba_4LnMn_3O_{12-d}$ の結晶構造と磁氣的性質」日本セラミックス協会 第29回秋季シンポジウム (2016年9月7-9日 広島)
- (23) Yukio Hinatsu, Yoshihiro Doi, and Makoto Wakeshima, "Structures and Magnetic Properties of 12-Layered Perovskites $Ba_4LnM_3O_{12}$ (Ln = rare Earths; M = Ru, Ir)", Challenges and Prospects for Solid State Chemistry (CPSSC 16) (2016年9月9-10日 Seville, Spain)
- (24) Yukio Hinatsu, Yoshitaka Misawa, and Yoshihiro Doi, "Magnetic ordering of divalent europium in double perovskites Eu_2LnTaO_6 (Ln = rare earths)." Rare Earths 2016 (2016年6月5-10日 札幌)
- (25) Yoshihiro Doi, "Crystal Structures and Magnetic Properties of Perovskite-Related Oxides Containing Rare Earths." Rare Earths 2016 (2016年6月5-10日 札幌) (Invited)

6 . 研究組織

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。