

平成 21 年 6 月 5 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19550072

研究課題名（和文） 多重極限環境における層状遷移金属化合物の量子臨界現象

研究課題名（英文） Quantum critical phenomena of layered transition-metal compounds under multiple extreme conditions

研究代表者

加藤 将樹 (KATO MASAKI)

同志社大学・理工学部・准教授

研究者番号：90271006

研究成果の概要：

本研究では、磁気ゆらぎが強いと考えられる層状遷移金属化合物において、ナノスケールで物質・構造制御を行い、超伝導等の新奇量子臨界現象を示す層状遷移金属化合物を開発することを目的とした。その結果、擬一次元磁性体 $Y_3Re_2O_{12}$ について、合成および Y サイトへの元素置換を行ない、その電磁気特性を評価することで、多重極限環境における構造と物性の関連を詳細に研究した。擬一次元磁性体への圧力印加は、結晶構造の三次元性を高め、電子の遍歴性を増大させることにより、系の電磁気特性を著しく変化させる効果を有することが明らかになった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：固体化学，物性化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：無機固体化学，一次元磁性体，磁化率，反強磁性，レニウム酸化物

1. 研究開始当初の背景

(1) 酸化物高温超伝導体や重い電子系化合物の発見以来、遷移金属化合物における強い電子相関（強相関）に由来する現象が理論・実験両面から興味もたれ、物性研究の一大トピックスとして多くの研究がなされている。特に銅酸化物超伝導体は強い電子相関効果（固体中の多体電子間のクーロン相互作用、強相関）の非常に強い物質の代表ともいえる

もので、その発見以来約 20 年が経過しているが、膨大な実験的知見の蓄積、理論研究がなされて来たにも拘らず、その発現機構がはっきり確立されたとは言いがたい。

(2) 2次元正方格子における強い電子相関に基づく反強磁性絶縁体状態にキャリアをドーピングすることによって超伝導状態が現れることから、多くの理論的アプローチはその立場から行われる。その一方、キャリア

一が過剰に存在し、電子相関が弱い常伝導状態 (Fermi 液体状態) に、反強磁性的な電子相関の効果を加えることで超伝導が発現するという立場も存在する。いずれにしても、両極限の電子状態、すなわち、反強磁性局在電子状態、Fermi 液体的遍歴電子状態はよく知られているが、その中間状態に位置すると考えられている超伝導状態を含めて統一的に扱うまでに至っていない。このような銅酸化物系に対する固体化学的なアプローチとして、合成の立場からより多くの物質群を提供することにより、実験的知見の蓄積を行うことが重要である。

(3) その中で、特に最近の顕著な研究は、高田らによるコバルト酸化物 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ における超伝導の発見である。この化合物は、母体となる $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ の CoO_2 層間に位置する Na を部分的に脱離して、水分子を層間にインターカレートすることにより得られる。この層状遷移金属化合物における超伝導は、 CoO_2 層のキャリアー濃度および層間相互作用がナノスケールで制御されて発現したと考えられ、世界初の Co 酸化物超伝導体となった。

(4) さらに、最近の我々の核磁気共鳴 (NMR) 測定の結果、通常の超伝導体とは異なり、強磁性的なスピンゆらぎを伴った、スピン三重項 (超伝導を担うクーパー対の対称性) であることが明らかになった。このことは、超伝導の発現機構が強磁性的な磁気ゆらぎに起因することを強く示唆しており、反強磁性的なゆらぎが鍵とされる銅酸化物高温超伝導体と対照的である。この層状コバルト化合物の成功例は、強相関係における超伝導等、新奇量子臨界現象を示す物質の開発における指針を探る上で、新たな道標となるだけでなく、ナノスケール構造制御の重要性が改めてクローズアップされた典型例となった。

2. 研究の目的

本研究の対象化合物である $\text{Y}_5\text{Re}_2\text{O}_{12}$ は $a = 1.24081 \text{ nm}$, $b = 0.56604 \text{ nm}$, $c = 0.74951 \text{ nm}$, $\beta = 107.837^\circ$ を有する単斜晶結晶で

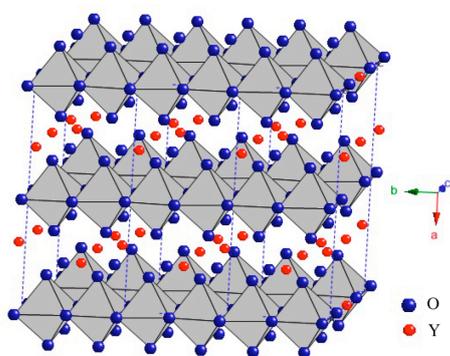


Fig. 1. Crystal structure of $\text{Y}_5\text{Re}_2\text{O}_{12}$.

ある。その結晶構造を Fig. 1 に示す。Re 原子と O 原子から成る ReO_6 八面体は稜共有によって二量体の Re_2O_{10} を形成し、さらにそれらが稜共有によって b 軸方向に沿って無限 $[\text{ReO}_2\text{O}_4/2]_n$ 鎖を形成しており、磁性元素 Re が一元鎖を形成するいわゆる擬一次元磁性体である。さらに、 $\text{Y}_5\text{Re}_2\text{O}_{12}$ における Re 原子は +4.5 価の平均酸化状態を有するが、Re 鎖内の Re-Re 結合距離は長短を交互に繰り返しており、二量体間の距離が長いことから、 Re_2O_{10} ユニットごとに 1 つの対電子が局在化していると考えられる。よって、磁化率は $S = 1/2$ 一次元反強磁性 Heisenberg モデル (Bonner-Fisher モデル) に適合する。さらに、 ReO_6 八面体が稜共有によって直鎖を形成していることから、上述の多くの銅酸化物の場合と同様に、スピン間に複数の相互作用が働いていることが予想されるが、各二量体間の距離が長いために、ほとんどが最近接相互作用による影響であると考えられる。

この $\text{Y}_5\text{Re}_2\text{O}_{12}$ 化合物において、二次元 Y_5O_4 四面体骨格内の Y サイトへ元素置換を行ない、結晶構造を変化させることにより、無限 Re 鎖に対して化学的圧力をかけ、その物性を変化させることが可能であると考えられる。そこで本研究では、Y (イオン半径 9.00 nm) サイトに、よりイオン半径が小さい Lu (イオン半径 8.61 nm) を置換することにより、磁性を担う無限 Re 鎖を化学的に加圧した化合物 $\text{Y}_{5-x}\text{Lu}_x\text{Re}_2\text{O}_{12}$ を合成し、その電気的磁気的特性を評価した。これにより、擬一次元磁性体について、結晶内の磁性元素の配列が物性に与える影響を評価する上で有益な知見が得られると期待される。

本研究では、擬一次元磁性体 $\text{Y}_5\text{Re}_2\text{O}_{12}$ について以下のような固体化学的評価を行なった。

- (1) 一次元磁性体 $\text{Y}_5\text{Re}_2\text{O}_{12}$ を合成し、Re 磁性鎖の電磁気特性を評価する。
- (2) Y サイトへ元素置換を行なった化合物 $\text{Y}_{5-x}\text{Lu}_x\text{Re}_2\text{O}_{12}$ を合成し、Re 磁性鎖の電磁気特性を評価する。
- (3) $\text{Y}_{5-x}\text{Lu}_x\text{Re}_2\text{O}_{12}$ について、物理的に加圧した状態で磁化率を測定し、Re 磁性鎖の磁気特性を評価する。
- (4) 以上の 3 点より、電磁気特性に対する元素置換および圧力印加の影響を評価し、構造と物性の関連を詳細に解析する。

3. 研究の方法

(1) ソフトケミカル合成、単結晶育成による、新奇層状遷移金属化合物の開発

① 購入予定の高純度原材料を用いて、様々な層状遷移金属化合物と挿入原子 (アルカリ金属、ハロゲン等) との組み合わせにおいて、遷移金属化合物層間へのナノスケールでの分子層の導入を試みる。② 合成に用いる材料のモルフォロジーを透過型電子顕微鏡に

よって評価する. ③ 真空・ガス置換炉を用いて, 合成に用いる溶液の濃度・組成, pH, 酸化還元雰囲気, 圧力などを系統的に探索し, 新奇層状遷移金属化合物の開発をめざす. ④ 得られた試料を粉末X線回折装置により相同定を行う. ⑤ 得られた多結晶試料について, ブリッジマン法, FZ 法などを駆使して, 新規単結晶の育成を試みる.

(2) 結晶構造解析, 組成分析

① 高温で試料が分解した際の重量変化を熱重量分析で測定して酸素量を決定することにより, 化合物全体の組成を決定する. ② 電子線回折装置及び透過型電子顕微鏡を用いて結晶構造解析を行い, 遷移金属からなる層の結晶学的なナノスケール対称性を明らかにし, 結晶構造パラメータを得る. ③ 粉末または単結晶X線回折により, 結晶構造パラメータをさらに精密化する.

(3) 輸送特性の評価

前年度行った磁氣的・電氣的特性の評価に加えて, 低温における比熱測定を行い, 一連の電子輸送特性に関する知見を得る.

(4) 高圧力下測定用セルを用いた, 多元環境下での物性測定

高圧力下測定用セルを用いて, 高圧力, 極低温, 強磁界下における磁氣的・電氣的特性の評価を行う.

(5) NMR 測定 (外部共同利用機関を利用)

得られた試料について, および遷移金属原子核のNMR測定を行い, 各サイトのナノスケールにおける電子状態の観察を詳細に行う.

(6) 結果の解析, 統括

前年度得られた結果, および上の(1)-(5)の結果を解析および統括する.

4. 研究成果

(1) 相同定および構造解析

$Y_{5-x}Lu_xRe_2O_{12}$ ($x = 0.0 \sim 5.0$) の XRD 測定の結果, Lu 置換量 x の増加にともなって全ての回折ピークが高角度側にシフトすることが確認された. また, 内部標準法から求めた格子定数は, $x = 4.0$ の試料までは x の増加にともなって各軸長が直線的に減少していく様子が観察されたが, $x = 4.5$ および $x = 5.0$ の試料については直線的な減少が見られなかった.

よって, $x = 0.0 \sim 4.0$ の試料においてほぼ単一相が得られているとともに, $x = 4.0$ 付近に固溶限界があるものと考えられる. 一方, Lu 置換量 x に関わらず, b の値に大きな変化は見られなかった.

さらに SEM 観察および EDS 元素分布図より, 擬一次元磁性体 $Y_5Re_2O_{12}$ はその結晶構造を反映した棒状粒子であり, 各元素が均一に分布していることが確認された. Lu 置換系も結晶構造を反映した棒状粒子であることが確認された. また, Lu は均一に試料内に固

溶していることが確認された.

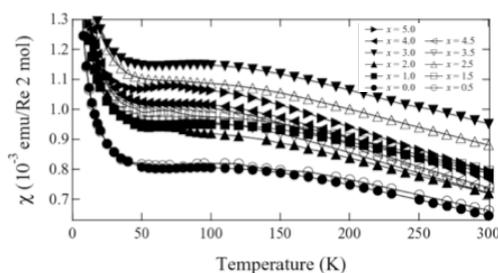


Fig. 2 Temperature dependences of the magnetic susceptibility (χ) for $Y_{5-x}Lu_xRe_2O_{12}$ compounds with $x = 0.0 \sim 5.0$.

(2) 磁化率測定

$Y_{5-x}Lu_xRe_2O_{12}$ ($x = 0.0 \sim 5.0$) の式量 (Re 2 mol) 当たりの磁化率 (χ) の温度依存性を Fig. 2 に示す. まず, 高温部分に対して Curie-Weiss (CW) 型関数を用いて最小二乗フィッティングを行なうことにより, 結晶内における磁性元素 Re のスピン状態を見積もった. ここで, Re は 5d 遷移金属元素であり, 軌道角運動量が消滅していると考えられることから, $g = 2$ とし, 定数項 χ_0 , ワイス温度 Θ , スピン量子数 S をフィッティングパラメータとして計算を行なった.

また, Fig. 2 に示すように, 一次元磁性体に特徴的なブロードなピークが 100 K 付近に観察される.

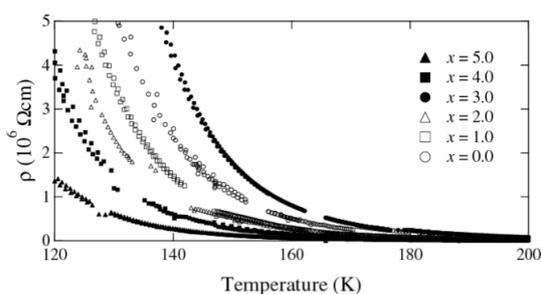


Fig. 3. Temperature dependences of the resistivity (ρ) for $Y_{5-x}Lu_xRe_2O_{12}$ compounds with $x = 0.0 \sim 5.0$.

(3) 電気抵抗率測定

$Y_{5-x}Lu_xRe_2O_{12}$ ($x = 0.0 \sim 5.0$) の電気抵抗率の温度依存性を Fig. 3 に示す. 全ての試料において全温度範囲で半導体的挙動が観察された. また, Lu 置換量 x の増加にともなって絶対値が減少し, より低温まで電気伝導性を示す傾向がみられた. 全温度範囲において, Arrhenius 型関数を用いて最小二乗法に

よりフィッティングを行ない、活性化エネルギー Δ を求めた。Lu 置換量 x の増加にともなって Δ が減少する傾向が確認された。

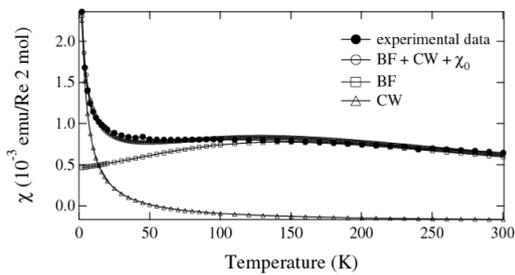


Fig. 4. Temperature dependence of the magnetic susceptibility (χ) for $Y_{5-x}Lu_xRe_2O_{12}$ compound with $x = 0.0$.

(4) 磁化率の解析と考察

全温度範囲において Bonner-Fisher (BF) 型関数に CW 項を加えた関数を用いてフィッティングを行なった。CW 型関数によるフィッティングと同様に、 g 因子を 2 に固定し、 χ_0 、 Θ 、 S 、および、BF 項に対する CW 項の割合 A 、スピン間相互作用の大きさ J/k_B をフィッティングパラメータとした。高温部分に対する CW 型関数を用いた最小二乗フィッティングおよび全温度範囲に対する BF 型関数に CW 項を加えた関数を用いたフィッティングの結果 (一例) を Fig. 4 に示す。図に示すように、実験データがこれらの関数でよくフィッティングされているのが分かる。また、すべての試料において、自由スピンの量を示す S が $1/2$ に近い値をもち、ワイス温度 Θ が負の値を示した。また、Lu 置換量 x の増加にともなってスピン間の相互作用の大きさを示す J/k_B の値が減少していく傾向がみられた。さらに、低温部における BF 項に対する CW 項の割合 A は約 2% と見積もられた。

一方、化学的圧力と物理的圧力の影響を比較するために、DC 測定を用いて試料を等方的に加圧しながら磁化率測定を行なった。 $x = 0.0$ の試料について物理的圧力を加えながら磁化率を測定したところ、印加する圧力の増加にともなって短距離相関を示す 100 K 付近のブロードなピークが大きく抑えられる傾向が観察された。一方、 $x = 4.0$ の試料においては、系の温度低下とともにブロードなピークが収束する際に急激な磁化率の低下が観察された。しかし、この傾向は印加する圧力が增大するにしたがって収まり、圧力印加前の挙動に近づくとともに、35 K 付近において新たなピークの成長が観察された。各試料の DC 測定の結果に対して RSO 測定と同様のフィッティングを行なった結果、どち

らの試料においても m_{eff} の値に大きな変化はなかったが、 J/k_B や χ_0 の値が増大する傾向がみられた。ここで、 χ_0 の増大は、DC 測定に用いたセルの影響を大きく受けたものであると考えられる。また、 $x = 0.0$ 試料についてはワイス温度 Θ が増大する傾向が、 $x = 4.0$ の試料については Θ が減少する傾向が確認された。

(5) 結論

本研究では、一次元構造を有する $Y_5Re_2O_{12}$ に対して元素置換を行なうことにより試料の結晶構造を制御し、電磁気特性の変化を評価した。

$Y_5Re_2O_{12}$ の Y サイトに Lu を置換した化合物 $Y_{5-x}Lu_xRe_2O_{12}$ において、 $x = 0.0 \sim 4.0$ で単一相が得られた。この際、Lu 置換量 x の増加にともなって全ての格子定数および格子体積が単調に減少することが確認された。よって、Lu 置換を行なうことにより Re 磁性鎖に対して化学的圧力が印加されたと考えられる。磁化率は全組成の試料において一次元磁性体に特徴的なブロードなピークを示した。また、フィッティングを行なった結果、スピン状態を示す S の値に大きな変化は見られなかったが、スピン間の相互作用の大きさを示す J/k_B の値は x の増加にともなって減少した。つまり、Lu 置換量 x に関わらず、Re 二量体に 1 つのスピンが局在している状態は変化しないが、格子が加圧されることによって結晶構造が変化することにより、隣接スピン間に働く相互作用が減少することが明らかになった。また、格子を物理的に加圧しながら磁化率を測定したところ、鎖内の原子間距離が減少することによりスピン間相互作用が増大する一方で、磁性鎖間の距離が減少することによって系の三次元性が増大し、一次元的な磁気秩序が低下することが明らかになった。電気抵抗率は高い局在性の影響を受け、全組成において非常に大きな絶対値を示した。しかしながら、Lu 置換を行なうことにより Re 磁性鎖が加圧され、バンドの重なりが大きくなると、徐々に伝導性が増大する傾向が観察された。以上の結果より、擬一次元磁性体に圧力をかけ、磁性鎖内およびその周辺の構造を制御することにより、系の磁気特性が変化するとともに、伝導性が増大することが確認された。このように、擬一次元磁性体への圧力印加は結晶構造の三次元性を高め、電子の遍歴性を増大させることにより、系の電磁気特性を著しく変化させる効果を有する。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(3) 連携研究者
なし

[雑誌論文] (計5件)

- ① Y. Itho, H. Ohta, C. Michioka, M. Kato, K. Yoshimura, “ ^{59}Co , ^{23}Na , and ^1H NMR Studies of Double-Layer Hydrated Superconductors $\text{NaCoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ”, Adv. in Solid State Phys., 47, 329-341, 2008, 査読有.
- ② M. Kato, Y. Tani, T. Imamura, K. Hirota, K. Yoshimura, “Metal-insulator transition in $\text{Pb}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-d}$ (Ln = Sm, Eu) compounds”, Physica B, 403, 1315-1317, 2008, 査読有.
- ③ H. Taguchi, K. Nakade, M. Yoshinaga, M. Kato, K. Hirota, “Methane Oxidation on Perovskite-Type $\text{Ca}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3-d}$ ”, J. Am. Ceram. Soc., 91, 308-310, 2008, 査読有.
- ④ C. Michioka, Y. Itoh, H. Ohta, M. Kato, K. Yoshimura, “In-Plane Anisotropy of the Magnetic Fluctuations in $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ”, J. Phys. Chem. Solid., 68, 2115-2118, 2007, 査読有.
- ⑤ H. Sakurai, M. Kato, K. Yoshimura, N. Tsujii, K. Kosuge, “Metal-insulator transition in Na_xTiO_2 ($x = 0.20 - 0.25$)”, Phys. Rev. B, 75, 115128/1-5, 2007, 査読有.

[学会発表] (計4件)

- ① 野木優作, 本江聡子, 加藤将樹, 廣田健, 「層状銅酸化物における磁氣的相互作用の元素置換効果」, 粉体粉末冶金協会, 2009年6月2日, 京都工芸繊維大学(京都市).
- ② 小池晴子, 加藤将樹, 廣田健, 「擬一次元磁気構造を有するレニウム酸化物 $\text{Y}_5\text{Re}_2\text{O}_{12}$ の合成と物性評価」粉体粉末冶金協会, 2009年6月2日, 京都工芸繊維大学(京都市).
- ③ 西正和, 加藤将樹, 廣田健, 「中性子散乱実験による $\text{CuSb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ の研究」, 日本物理学会, 2008年9月20日, 岩手大学(盛岡市).
- ④ 加藤将樹, 今村哲也, 深津美穂, 廣田健, 道岡千城, 伊藤豊, 吉村一良, 「Pb-Eu 固溶系ルテニウムパイロクロア酸化物の物性」, 日本物理学会, 2008年3月24日, 近畿大学(東大阪市).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤 将樹 (KATO MASAKI)

同志社大学・理工学部・准教授

研究者番号：90271006

(2) 研究分担者

なし