

機関番号：10101

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550052

研究課題名 (和文) 希土類が物性の主役となるペロブスカイト複合酸化物の結晶化学と磁氣的性質

研究課題名 (英文) Crystal Chemistry and Magnetic Properties of Rare Earth-containing Perovskite-type Oxides

研究代表者

日夏 幸雄 (HINATSU YUKIO)

北海道大学・大学院理学研究院・教授

研究者番号：70271707

研究成果の概要 (和文) : 希土類を含む四元系化合物 $Ba_4LnM_3O_{12}$ (Ln =希土類; M =Ru, Ir) を合成、結晶構造と磁氣的性質を調べた。 M_3O_{12} トライマーと LnO_6 八面体が頂点共有し、交互に並んだ 12 層のペロブスカイト構造をとることを明らかにした。その磁氣的性質には希土類と遷移金属元素の相互作用による磁気秩序のほか、遷移金属元素間にも強い相互作用が働くなど、構造を反映した新奇な物性が出現することを見出した。

研究成果の概要 (英文) : Preparation, crystal structures and magnetic properties of quaternary rare earth oxides $Ba_4LnM_3O_{12}$ (Ln =Rare earths; M =Ru, Ir) were investigated. It was found that the M_3O_{12} trimers and LnO_6 octahedra are alternately linked by corner-sharing and form the perovskite-type structure with 12 layers. Their magnetic properties are not only due to magnetic ordering of L and M elements, but also due to peculiar magnetic behavior of the M_3O_{12} trimer.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：無機固体化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：希土類、酸化物、ペロブスカイト、磁氣的性質

1. 研究開始当初の背景

ペロブスカイト型酸化物(ABO_3)では B サイトに入る金属元素の電子状態が化合物の物性に大きな影響を与え、希土類(Ln)と白金

族元素(M)を B サイトに共に含む化合物では、これらの中に働く相互作用による特異な磁氣的挙動を示す。また、 Ln と M の割合を変化させると BO_6 八面体間の結合に、頂点共有

1 面共有が混在した六方晶ペロブスカイト構造が現れ、その構造を反映した新奇な物性の発現が期待される。白金族元素と希土類の比 $M:Ln = 2:1$ の $Ba_3LnM_2O_9$ では、 MO_6 八面体は面共有した M_2O_9 ダイマーとなり、このダイマーと LnO_6 八面体が交互に配列した6層(6L)構造を生じる。これらの化合物では、希土類と白金族元素の相互作用による磁気秩序のほか、白金族元素間にも強い相互作用が働き、これまでの研究で室温でも異常な磁気的挙動を示すことを明らかにした。

2. 研究の目的

本研究では、さらなる興味深い物性の発現を目指し、 LnO_6 八面体と M_3O_{12} トライマーからなる新規化合物(12L-ペロブスカイト $Ba_4LnM_3O_{12}$)の合成を試みた。これまでに白金族元素と希土類を含む 12L 構造の化合物の合成例は無く、その物性は全く知られていない。得られた化合物を結晶構造解析し、また、 M_3O_{12} トライマーが示す磁気的挙動や磁性を持つ Ln の寄与に関して明らかにするため、磁気測定および比熱測定を行った。

3. 研究の方法

$BaMO_3(M=Ru, Ir)$ と $BaLnO_3(Ln=Ce, Pr, Tb)$ 、または $BaMO_3$ と $BaO, BaO_2, Ln_2O_3(Ln=La, Nd, Sm-Gd, Dy-Lu)$ を出発物質とし、 $BaMO_3$ を化学量論比より少し過剰に秤量し、混合後、ペレット状に成型した後、白金チューブに入れ、石英管に真空封入し、 $1250^\circ C$ で焼成した。得られた化合物は粉末 X 線回折で生成相を同定し、Rietveld 法(RIETAN FP)で結晶構造解析を行った。また、磁化率を SQUID 磁力計で、比熱を緩和法で測定した。

4. 研究成果

結晶構造

粉末 X 線回折パターンから、合成に成功した全ての化合物について、12L-ペロブスカイト型構造(Fig.1)をとることが明らかになった。但し、Ru 化合物のうち、 $Ln=Tb-Lu$ については六方晶(空間群 $R-3m$)で指数付けが可能であるが、 $Ln=La-Gd$ 化合物、Ir 化合物では回折パターンのピークに分裂が生じ、単斜晶(空間群

$C2/m$)に対称性が低下していることが明らかになった。

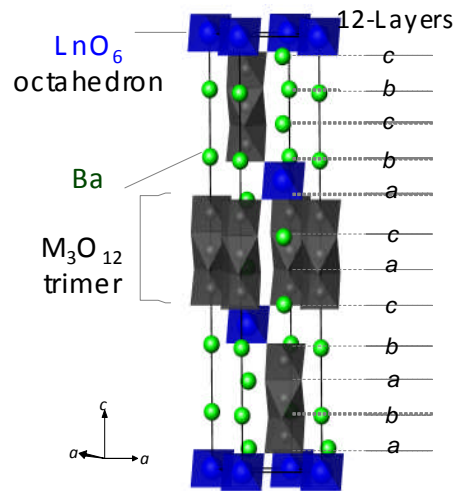


Fig. 1 Crystal structure of $Ba_4LnM_3O_{12}$.

格子定数は3価の希土類イオン半径に対して単調増加する傾向があるが、 $Ln = Ce, Pr, Tb$ のみこの傾向から逸脱し(Fig. 2、Ir 化合物でも同じ傾向が見られた)、このことから Ln は4価の状態にあると考えられる。従ってこれらの化合物の電荷配置は、 $Ln = Ce, Pr, Tb$ では $Ba_4Ln^{4+}M^{4+}_3O_{12}$ 、その他の希土類では $Ba_4Ln^{3+}M^{4.33+}_3O_{12}$ と考えられる。

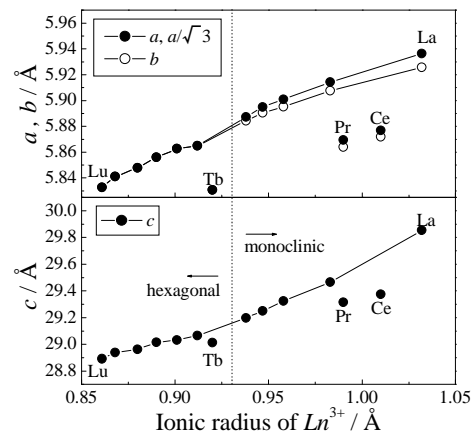


Fig. 2 Lattice parameters vs. ionic radius of Ln^{3+} for $Ba_4LnRu_3O_{12}$.

磁化率および比熱測定

Ru 化合物では、 $\text{Ba}_4\text{CeRu}_3\text{O}_{12}$ は Curie-Weiss 則に従う常磁性挙動を示すが、 $\text{Ln} = \text{Ce}$ 以外の化合物は低温で反強磁性転移した (Nd 化合物はフェリ磁性)。比熱測定から磁気エントロピーを求めたところ、 $\text{Ba}_4\text{Ln}^{3+}\text{Ru}^{4.33+}_3\text{O}_{12}$ の磁気転移に伴うエントロピー変化はいずれの化合物も 5.5 J/mol K 程度だった。対応する Ir 化合物 ($\text{Ba}_4\text{Ln}^{3+}\text{Ir}^{4.33+}_3\text{O}_{12}$) は 1.8 K まで Curie-Weiss 則に従う常磁性挙動 (Sm, Eu 化合物は van Vleck 常磁性) を示したが、 $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}$ 化合物はそれぞれ $10.5, 35, 16 \text{ K}$ で反強磁性転移した。

Fig.3 は $\text{Ba}_4\text{EuM}_3\text{O}_{12} (\text{M}=\text{Ru}, \text{Ir})$ の磁化率の温度依存性である。van Vleck 常磁性の式に、Curie-Weiss 則を加えてフィッティングを行った。M=Ir の磁化率には Ir の d 電子の寄与は見られず、 Eu^{3+} の示す van Vleck 常磁性が支配的であった。一方、M=Ru では Curie 項に $1.2 \mu_B$ 程度の寄与があり、 4 K で反強磁性転移を示した。いずれの化合物でも白金族元素の磁化率に対する寄与は予想された値よりも小さく、トライマー内の M-M 間距離が $2.5\sim 2.6 \text{ \AA}$ と短いことから、 M_3O_{12} トライマー分子としてその磁性を考察した。

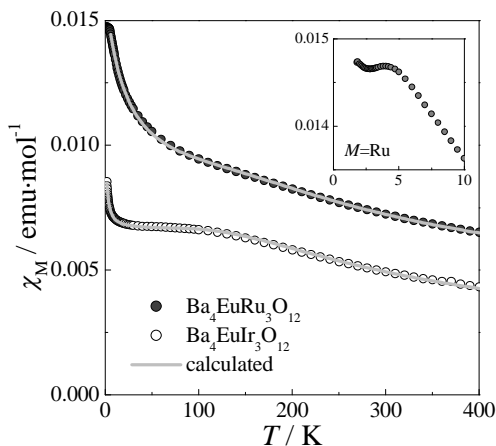


Fig. 3 Temperature dependence of magnetic susceptibilities of $\text{Ba}_4\text{EuM}_3\text{O}_{12}$ (M = Ru, Ir).

考察

$\text{Ba}_4\text{Ln}^{3+}\text{Ir}^{4.33+}_3\text{O}_{12}$ の Ir_3O_{12} トライマーには $5d$ 電子が 14 個あり、 Ir_3O_{12} の分子軌道に電子をつめていくとスピン $S = 0$ となる。従って $\text{Ba}_4\text{Ln}^{3+}\text{Ir}^{4.33+}_3\text{O}_{12}$ は Ln^{3+} の示す常磁性挙動を示した。 $\text{Ba}_4\text{Ln}^{4+}\text{Ir}^{4+}_3\text{O}_{12}$ の Ir_3O_{12} には $5d$ 電子が 15 個あるため ($S = 1/2$)、これが化合物の磁性に寄与し、 $\text{Ln} = \text{Ce}$ 化合物は 10 K で反強磁性転移し、希土類が磁性を持つ Pr, Tb 化合物ではさらに高い転移温度で反強磁性磁気秩序が見られた。一方、 $\text{Ba}_4\text{Ln}^{3+}\text{Ru}^{4.33+}_3\text{O}_{12}$ の Ru_3O_{12} トライマーには $4d$ 電子が 11 個あるため ($S = 1/2$)、 Ru_3O_{12} トライマーが化合物の磁性に寄与し、 $\text{Ba}_4\text{Ln}^{3+}\text{Ru}^{4.33+}_3\text{O}_{12}$ は Ln の種類にかかわらず、同程度の温度 ($3\sim 11 \text{ K}$) で反強磁性転移を示した。 $\text{Ba}_4\text{Ln}^{4+}\text{Ru}^{4+}_3\text{O}_{12}$ では Ru_3O_{12} の $4d$ 電子数は 12 個で ($S = 0$)、 $\text{Ba}_4\text{CeRu}_3\text{O}_{12}$ は磁気異常を示さないが、磁性 Ln イオンを含む $\text{Ba}_4\text{PrRu}_3\text{O}_{12}$ では反強磁性転移が観測され、比熱測定から Pr^{4+} イオンの寄与が確認された。また、六方晶の $\text{Ba}_4\text{TbRu}_3\text{O}_{12}$ では中性子回折測定により、Tb と Ru の協同的な秩序化と磁気構造が明らかになった。

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)

[雑誌論文] (計 10 件)

- ① Y.Shimoda, Y.Doi, M.Wakeshima, and Y.Hinatsu, "Magnetic and Electrical Properties of Quadruple Perovskites with 12 Layer Structures $\text{Ba}_4\text{LnM}_3\text{O}_{12}$ (Ln = Rare Earths; M = Ru, Ir): The role of metal-metal bonding in perovskite-related oxides", J. Solid State Chemistry, **183**, 1962-1969 (2010) (査読有).
- ② Y.Shimoda, Y.Doi, and Y.Hinatsu, "Magnetic Properties of Quadruple Perovskites $\text{Ba}_4\text{LnRu}_3\text{O}_{12}$ (Ln = La, Nd, Sm-Gd, Dy-Lu)", J. Solid State Chemistry, **183**, 33-40 (2010) (査読有).
- ③ T. Endo, Y.Doi, and Y.Hinatsu, "Crystal Structures and Magnetic Properties of New Europium Melilites $\text{Eu}_2\text{MSi}_2\text{O}_7$ and Their Strontium Analogues", Inorganic Chemistry, **49**, 10809-10814 (2010) (査読有).
- ④ M.Wakeshima and Y.Hinatsu, "Magnetic

Properties and Structural Transitions of Orthorhombic Fluorite-related Compounds Ln_3MO_7 (Ln = Rare Earths; M = Transition Metals)", J. Solid State Chemistry, **183**, 2681-2688 (2010) (査読有).

- ⑤ Y.Shimoda, Y.Do, M. Wakeshima, and Y.Hinatsu, "Crystal Structures and Characterization of Mixed Valence 12L-Perovskites $\text{Ba}_4\text{EuM}_3\text{O}_{12}$ (M = Ru, Ir)", Inorganic Chemistry, **48**, 9952-9957 (2009) (査読有).
- ⑥ Y.Shimoda, Y.Do, and Y.Hinatsu, "Synthesis and Magnetic Properties of 12L-Perovskites $\text{Ba}_4\text{LnIr}_3\text{O}_{12}$ (Ln = Lanthanides)", J. Solid State Chemistry, **182**, 2873-2879 (2009) (査読有).
- ⑦ Y.Hinatsu, Y.Do, H.Nishimine, M.Wakeshima, and M.Sato, "Phase Transition of the Orthorhombic Fluorite-related Compounds Ln_3IrO_7 (Ln = Pr, Nd, Eu, Sm)", J. Alloys and Compounds, **488**, 541-545 (2009) (査読有).
- ⑧ A.Sasaki, Y.Do, and Y.Hinatsu, "Structure and Magnetic Properties of Double Perovskites SrCaLnRuO_6 (Ln = La, Pr, Nd)", J. Alloys and Compounds, **477**, 900-904 (2009) (査読有).
- ⑨ Y.Hinatsu, H.Ebisawa, and Y.Do, "Magnetic Properties of Orthorhombic Fluorite-related Oxides Ln_3SbO_7 (Ln = Rare Earths)", J. Solid State Chemistry, **182**, 1694-1699 (2009) (査読有).
- ⑩ Y.Shimoda, Y.Do, and Y.Hinatsu, "Synthesis, Crystal Structures and Magnetic Properties of New 12L-Perovskites $\text{Ba}_4\text{LnRu}_3\text{O}_{12}$ (Ln = Lanthanides)", Chemistry of Materials, **20**, 4512-4518 (2008) (査読有).

[学会発表] (計5件)

- ① 下田有紀、土井貴弘、分島亮、日夏幸雄、"12L-ペロブスカイト $\text{Ba}_4\text{LnM}_3\text{O}_{12}$ (Ln = 希土類; M = Ru, Ir)の合成とその磁気的性質"、第27回希土類討論会、平成22年5月27日、北九州市
- ② Y.Hinatsu, Y.Shimoda, Y.Do, and M.Wakeshima, "Magnetic Properties of Quadruple Perovskites $\text{Ba}_4\text{LnM}_3\text{O}_{12}$ (Ln =

Rare Earths; M = Ru, Ir)", Solid State Chemistry 2010, September 11, 2010, Praha

- ③ 日夏幸雄、"希土類が関与するペロブスカイト型複合酸化物の磁気的性質"、日本セラミックス協会秋季シンポジウム、平成21年9月17日、松山市
- ④ 下田有紀、土井貴弘、分島亮、日夏幸雄、"新規12L-ペロブスカイト $\text{Ba}_4\text{LnM}_3\text{O}_{12}$ (Ln = 希土類; M = Ru, Ir)の結晶構造と磁気的性質"、日本セラミックス協会2009年年会、平成21年3月16日、野田市
- ⑤ 下田有紀、土井貴弘、日夏幸雄、"12L-ペロブスカイト $\text{Ba}_4\text{LnM}_3\text{O}_{12}$ (Ln = 希土類; M = Ru, Ir)の合成とその磁気的性質"、第25回希土類討論会、平成20年5月30日、東京

6. 研究組織

(1) 研究代表者

日夏 幸雄 (HINATSU YUKIO)
北海道大学・大学院理学研究院・教授
研究者番号：70271707

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

下田 有紀 (SHIMODA YUKI)
北海道大学・大学院理学院化学専攻・修士課程

佐々木 玲 (SASAKI AKIRA)
北海道大学・大学院理学院化学専攻・修士課程

遠堂 敬史 (ENDO TAKESHI)
北海道大学・大学院理学院化学専攻・修士課程