

平成 21 年 5 月 26 日現在

研究種目：特別研究促進費  
 研究期間：2008  
 課題番号：20900103  
 研究課題名（和文） 希土類と遷移金属を秩序配列させた複合酸化物のデザインと f - d 電子の示す磁性  
 研究課題名（英文） Design and magnetic properties of rare-earth-transition metal complex 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：蛍石型構造のカチオンサイトに、価数とイオン半径が適度に異なる希土類と +5 価の遷移金属と組み合わせることにより、希土類が 1 次元に並んだ化合物  $\text{Ln}_3\text{MO}_7$  の合成に成功した。磁気転移以外に構造相転移することを発見した。磁気的には希土類と遷移金属は独立に振舞うことを定量的に明らかにした。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,900,000	0	1,900,000
年度			
総計	1,900,000	0	1,900,000

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、遷移金属、酸化物、磁気的性質、蛍石型構造

## 1. 研究開始当初の背景

研究目的は希土類（4 f 電子系）と遷移金属（d 電子系）を共に含む複合酸化物に注目し、これらの元素が秩序配列した一連の化合物群を合成し、f-d 混合電子の示す磁気的性質を調べることである。これまでの研究では、ペロブスカイト型複合酸化物  $\text{ABO}_3$  で希土類を物性の表舞台に立たせるため、サイズの大きく異なる遷移金属と組み合わせることにより、ペロブスカイト  $\text{ABO}_3$  の B サイトに、

希土類を入れることができ、しかも希土類と遷移金属が構造的に秩序配列したダブルペロブスカイトを系統的に新規合成した。すべての化合物は低温で反強磁性転移し、2つの元素の相互作用に伴う f-d 混合電子系の示す磁気的性質を調べた。しかしながら、B サイトの希土類と遷移金属は NaCl 型に配列し、希土類のみを配列させることはできなかった。

## 2. 研究の目的

そこで結晶中で希土類のみが秩序配列し、しかも物性を決定する化合物を合成し、その構造と f 電子、f-d 電子の挙動に伴う磁性を調べることにした。蛍石型構造を基本構造にもつ三元系複合酸化物に着目した。蛍石型二元系酸化物  $MO_2$  では、M サイトに入る希土類はセリウムと、高圧条件下でのプラセオジウム、テルビウムだけで、従って希土類の f 電子が蛍石型構造の物性の中心的役割を果たした例はない。しかし、+5 価の遷移金属（ルテニウム、イリジウム、レニウム、ニオブ、タンタル、アンチモン）を含めることで、3 価の希土類を蛍石型構造のカチオンサイトへの導入が可能となると考えた。さらに二種類の希土類を含む複合酸化物  $EuLn_2O_4$  に着目した。

## 3. 研究の方法

(1) 蛍石型構造のカチオンサイトに注目し、+3 価の希土類と+5 価のルテニウム、イリジウムなどの遷移金属を組み合わせ、希土類が秩序配列した複合酸化物  $Ln_3MO_7$  ( $Ln =$  希土類、 $M =$  遷移金属)、さらに Eu が 1 次元鎖を作った  $EuLn_2O_4$  を合成した。

(2) 化合物の X 線回折測定を行い、結晶構造をリートベルト解析した。また必要に応じて  $Ln_3MO_7$  については DTA 測定を、 $EuLn_2O_4$  については  $^{151}Eu$  メスバウア分光測定を行った。

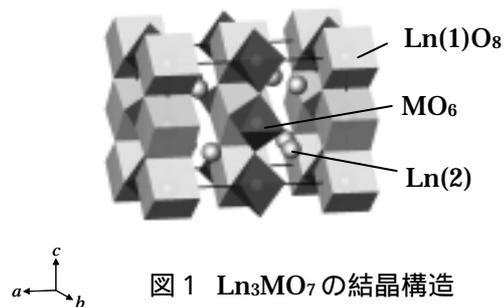
(3) 磁化率の温度依存性を、ゼロ磁場冷却 (ZFC) と磁場中冷却 (FC) の 2 つの方法で測定した。

(4) 磁化率と相補的な関係にある比熱測定を行い、磁化率測定で見られた転移の種類（構造相転移、磁気転移、スピングラス転移など）を明らかにした。さらに比熱測定データから磁気エントロピーを解析し、それぞれの金属元素の基底電子状態を決定した。

## 4. 研究成果

(1) 蛍石型派生構造を持つ  $Ln_3MO_7$  ( $Ln =$  希土類、 $M =$  遷移金属)の構造と磁性 +5 価の酸化状態を取りうる遷移金属のうち、Ru, Re, Ir, Nb, Sb, Mo が希土類と蛍石型派生構造を持つ複合酸化物を形成することがわかった。基本構造は蛍石型構造のカチオンサイトに  $Ln^{3+} : M^{5+} = 3 : 1$  で入るため、酸素空孔ができ、これは規則配列し、 $M^{5+}$  は 6 配位サイトを、 $Ln^{3+}$  は結晶学的に異なる 2 つのサイト ( $Ln(1) : 8$  配位、 $Ln(2) : 7$  配位) を 1 : 2 の比で占有する。 $MO_6$  八面体は頂点共有し、C 軸方向に鎖を作り、 $Ln(1)O_8$  は稜共有し、C 軸方向に並び、これら  $MO_6$  と  $Ln(1)O_8$  は頂点共有し、bc 面に平行な面を形成、その間に  $Ln(2)$  が位置していることがわかった。

(図 1)



磁化率、比熱の温度依存性から、まず遷移金属 M が磁気秩序を示し、さらに温度が下がって希土類 Ln の磁気モーメントが秩序化することが明らかとなった。また、磁気エントロピーの算出から、8 配位サイト  $Ln(1)$  が磁気秩序した後、7 配位サイト  $Ln(2)$  が秩序化することがわかった。

この複合酸化物  $Ln_3MO_7$  は、磁気転移以外に構造相転移することを比熱、DTA 測定から見出した。その転移温度は、希土類のイオン半径が減少すると著しく上昇し、圧力に誘発される相転移であると考察した。

(2)  $\text{EuLn}_2\text{O}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy-Lu}$ )の構造と

磁気的性質

二種類の希土類を含む複合酸化物

$\text{EuLn}_2\text{O}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy-Lu}$ )を合成し、その結晶構造を決定した。 $\text{Eu}$ が+2価の酸化状態にあることは、メスバウア分光測定により、異性体シフト値が $-12\text{mm/s}$ であることにより確かめた(図2)。

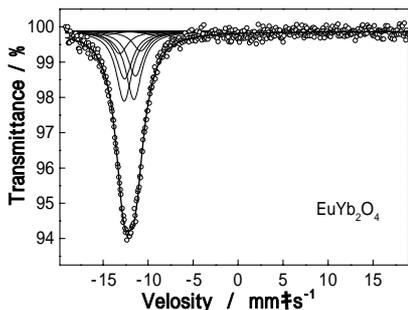


図2  $\text{EuYb}_2\text{O}_4$ のメスバウアスペクトル

希土類イオン  $\text{Ln}^{3+}$ には6個の  $\text{O}^{2-}$ が配位し、 $\text{LnO}_6$ 八面体を形成、2つの  $\text{LnO}_6$ 八面体が稜共有し、これらの4つが頂点共有し、 $\text{Eu}^{2+}$ を取り囲んだ構造(図3)を持っていることがわかった。

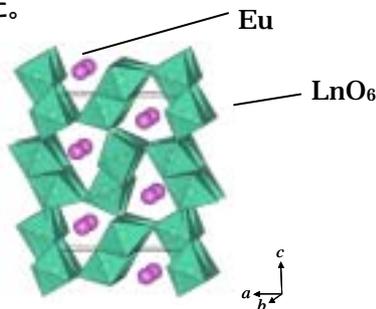


図3  $\text{EuLn}_2\text{O}_4$ の結晶構造

いずれの化合物も  $4.2\text{-}6.3\text{K}$ で反強磁性転移を示した。このうち  $\text{EuLu}_2\text{O}_4$ は正の Weiss 定数を示し(図4)、また  $1.8\text{K}$ での磁化測定では磁化の飽和が見られた(図5)。このことから、 $b$ 軸方向に並んだ最近接  $\text{Eu}^{2+}$ イオンは強磁性配列(鎖を形成)し、隣接する  $\text{Eu}^{2+}$ イオン鎖とは反強磁性配列していることが考えられる。十分に温度が下がると、 $\text{Eu}^{2+}$ イオン鎖の強磁性のみが出現するわけである。

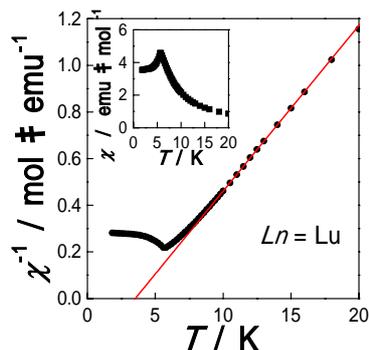


図4  $\text{EuLu}_2\text{O}_4$ の逆磁化率 vs 温度

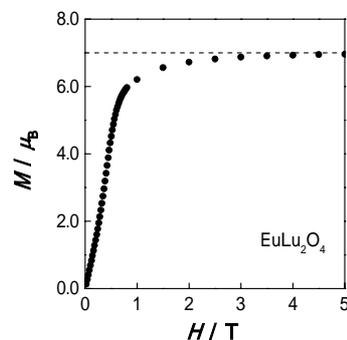


図5  $\text{EuLu}_2\text{O}_4$ の磁化測定

$\text{Ln}$ サイトに磁性イオンが入ると、 $\text{Eu}^{2+}$ イオンはより近接した  $\text{Ln}^{3+}$ と磁気的相互作用を起こすようになり、強磁性配列した  $\text{Eu}^{2+}$ イオンとの相互作用は消失し、単純な反強磁性転移を示したと考えられる。予想される  $\text{EuLn}_2\text{O}_4$ の磁気構造モデルを図6に示した。

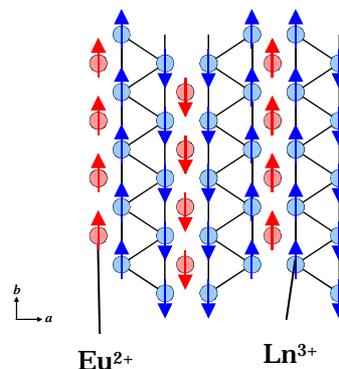


図6  $\text{EuLn}_2\text{O}_4$ の磁気構造モデル

## 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7件)

A. Sasaki, Y. Doi, and Y. Hinatsu, "Structure and Magnetic Properties of Double Perovskites  $\text{SrCaLnRuO}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ )", J. Alloys and Compounds, **477**, 900-904 (2009), 査読有

Y. Doi, Y. Harada, and Y. Hinatsu, "Crystal Structures and Magnetic Properties of Fluorite-related Oxides  $\text{Ln}_3\text{NbO}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Lanthanides}$ )", J. Solid State Chem., **182**, 709-715 (2009), 査読有

Y. Misawa, Y. Doi, and Y. Hinatsu, "Crystal Structures and Magnetic Properties of Ternary Sulfides  $\text{BaLn}_2\text{O}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd-Lu}$ )", J. Ceramics Society of Japan, **117**, 85-88 (2009), 査読有

K. Abe, Y. Doi, Y. Hinatsu, and K. Ohoyama, "Structural and Magnetic Properties of the Quaternary Oxides  $\text{Ba}_6\text{Ln}_2\text{Fe}_4\text{O}_{15}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}$  and  $\text{Nd}$ )", J. Solid State Chem., **182**, 273-279 (2009), 査読有

Y. Hinatsu, Y. Doi, and A. Nakamura, "Magnetic Studies on  $\text{CoU}_2\text{O}_6$  and  $\text{NiU}_2\text{O}_6$  by Magnetic Susceptibility, Specific Heat and Neutron Diffraction Measurements", J. Nuclear Materials, **385**, 49-52 (2009), 査読有

Y. Shimoda, Y. Doi, Y. Hinatsu, and K. Ohoyama, "Synthesis, Crystal Structures and Magnetic Properties of New 12L-Perovskites  $\text{Ba}_4\text{LnRu}_3\text{O}_{12}$  ( $\text{Ln} = \text{Lanthanides}$ )", Chemistry of Materials, **20**, 4512-4518 (2008), 査読有

B. Don Y. Doi, and Y. Hinatsu, "Structure and Magnetic Properties of Ternary Potassium Lanthanide Oxides  $\text{KLnO}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm-Lu}$ )", J. Alloys and Compounds, **453**, 282-287 (2008), 査読有

[学会発表](計5件)

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  $\text{Ba}_4\text{LnM}_3\text{O}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Ir}$ )の結晶構造と磁氣的性質”、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

分島亮、大山茂輝、日夏幸雄、“ $\text{APrFeO}_4$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$ )の結晶構造と磁氣的性質”、日本セラミックス協会第21回秋季シンポジウム、平成20年9月17日、北九州市

廣瀬慶一、土井貴弘、日夏幸雄、“三元系酸化物  $\text{EuLn}_2\text{O}_4$  ( $\text{Ln} = \text{希土類}$ )の磁氣的性質”、日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、平成20年11月6日、米沢

Y. Hinatsu, Y. Doi, M. Wakeshima, and M. Sato, "Magnetic Properties and Phase Transition of Fluorite-related Compounds  $\text{Ln}_3\text{IrO}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Rare Earths}$ )", Sixth International Conference on Inorganic Materials, September, 28-30, 2008, Dresden

日夏幸雄、土井貴弘、分島亮、佐藤峰夫、  
“蛍石型派生構造を持つ  $\text{Ln}_3\text{MO}_7$  ( $\text{Ln} = \text{希土類}$ 、 $\text{M} = \text{遷移金属}$ )の磁氣的性質と相転移”、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