

令和 6 年 6 月 7 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04641

研究課題名(和文) 二量体構造を利用した遷移金属酸化物の構造制御と機能探索

研究課題名(英文) Study of transition metal oxides with the dimer structures

研究代表者

漆原 大典 (Urushihara, Daisuke)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：60824886

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では二量体構造をもつ量子スピン系物質に対して物性評価および結晶構造解析を行った。NaCu<sub>2</sub>VP<sub>2</sub>O<sub>10</sub>は平面配位のCuO<sub>4</sub>が二量体構造を形成し、磁性イオンが二次元的な配位を示す物質である。結晶学的な知見に基づき二量体構造の配位環境を制御することで、構造と物性の相関を明らかにした。Cuサイトに非磁性イオンを置換することで反強磁性秩序を示し、置換量に依存して連続的に局所構造が変化した。合成条件に起因して局所構造の変化が生じ、磁気特性が変化することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

遷移金属酸化物は金属イオンの配位環境や局所構造に起因して様々な電子物性を示す。磁性イオンが二量体構造を形成する化合物では量子ゆらぎの効果を示すことがあり、特徴的な電子物性を示すことがある。このような物質群の局所構造を制御することで電子物性の開拓を目指し、結晶構造解析および物性評価を行った。本研究で得られた二量体構造の配位環境の制御およびその磁気物性に関する知見は新規機能性物質の探索を加速させることが期待できる。

研究成果の概要(英文)：The crystal structure and electrical properties of NaCu<sub>2</sub>VP<sub>2</sub>O<sub>10</sub> were investigated to understand the physical properties attributed to the dimer structures. In NaCu<sub>2</sub>VP<sub>2</sub>O<sub>10</sub>, CuO<sub>4</sub> plaquettes form Cu<sub>2</sub>O<sub>6</sub> structural dimers through edge-sharing. NaCu<sub>2</sub>VP<sub>2</sub>O<sub>10</sub> shows a nonmagnetic spin-singlet ground state at low temperatures. In contrast, when a few nonmagnetic ions were substituted at the Cu sites, impurity-induced antiferromagnetism was observed in NaCu<sub>2</sub>VP<sub>2</sub>O<sub>10</sub>. Controlling the atomic arrangements in the local structure leads to changes in magnetic properties.

研究分野：電子セラミックス

キーワード：結晶構造解析 二量体構造 磁気物性

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

量子スピン系物質は量子ゆらぎの効果を強く受けるため、磁気双極子の長距離秩序が発達せず非自明な磁気特性を示すことが報告されている。代表的な量子スピン系物質である  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  は磁性イオンである  $\text{Cu}^{2+}$  ( $S = 1/2$ ) が二量体 (ダイマー) となることで量子効果を示し、低温域において非磁性となる[1]。このような量子スピンの性質は近年注目を集めている量子コンピューターやスピンエレクトロニクス分野への応用が可能と考えられる。

スピンドイマー物質である  $\text{NaCu}_2\text{VP}_2\text{O}_{10}$  は  $\text{CuO}_4$ 、 $\text{VO}_6$ 、 $\text{PO}_4$  多面体からなる多面体層の層間に Na イオンが位置する。平面配位の  $\text{CuO}_4$  が  $\text{Cu}_2\text{O}_6$  としてダイマーを形成し、磁性イオンが二次元的な配位を示す物質である。磁化率の温度依存性は 60 K 付近で極大をもち、3 K 以下で非磁性となることを明らかにしている[2]。

量子スピン系物質の先行研究により直行ダイマー格子や梯子格子等の様々な格子の示す磁気相互作用が明らかとなっている。しかし、磁気相互作用は結晶構造のもつ次元性や磁性イオンの配位環境に強く依存するため、新規化合物である  $\text{NaCu}_2\text{VP}_2\text{O}_{10}$  の磁気相互作用を明らかにすることは重要な課題である。本研究の目指す新規量子スピン系物質の構造制御ひいては磁気相互作用の制御による構造物性研究は量子スピン系物質を用いたスピンエレクトロニクス分野の発展および量子スピン系物質の探索において波及効果があると考えられる。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は  $\text{NaCu}_2\text{VP}_2\text{O}_{10}$  を対象として、磁気物性の発現機構を結晶構造解析および物性測定から明らかにすることである。最初に、詳細な結晶構造解析および物性評価に必要な大型の単結晶の合成条件を確立する。また、 $\text{NaCu}_2\text{VP}_2\text{O}_{10}$  は化学組成の不定比性を生じることが予想されるため、良質な試料合成条件の確立も本研究において必須である。更に、 $\text{NaCu}_2\text{VP}_2\text{O}_{10}$  において非磁性イオンの微量置換による磁気相互作用の変化および局所構造変化が磁気特性に与える影響を明らかにする。

### 3. 研究の方法

#### (1) 単結晶の育成

$\text{NaCu}_2\text{VP}_2\text{O}_{10}$  の良質な結晶を育成するためにフラックス法を用いた。出発原料に  $\text{NaVO}_3$  と  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  を使用し、 $\text{NaVO}_3$  をフラックスとして結晶を成長させた。出発原料の混合条件および加熱スケジュールを検討することで単結晶試料を得た。得られた結晶は単結晶 X 線回折装置を用いて結晶の成長方向および詳細な結晶構造を決定した。

#### (2) Na イオン欠損の少ない試料の合成と評価

欠陥の少ない試料を合成するために、出発原料の組成比や焼成温度を検討した。Na イオンの不定比性は Cu イオンや V イオンの価数に影響を与えるため、良質な試料合成条件の確立が不可欠である。各種条件で焼成した試料は誘導結合プラズマ発光分光分析により、化学組成を決定し、X 線回折法により各多面体の配位環境について調査した。得られた多結晶試料に対して磁化率測定を行い、不定比性の影響を明らかにした。

#### (3) イオン置換試料の合成と評価

出発原料に  $\text{NaVO}_3$ 、 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  を用い、目的組成が  $\text{Na}(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{VP}_2\text{O}_{10}$  ( $M = \text{Mg}, \text{Zn}$ ) となるように秤量し、固相反応法により合成をした。得られた試料は X 線回折法により結晶相の同定および Rietveld 解析による結晶構造の精密化を行った。各試料に対して低温域での磁化率測定および比熱測定を行い、不純物誘起での磁気秩序の有無を確認した。

### 4. 研究成果

#### (1) 単結晶育成

詳細な結晶構造の決定には単結晶を用いた構造解析が必要である。また、 $\text{NaCu}_2\text{VP}_2\text{O}_{10}$  は直方晶系であるため、結晶方位に依存した物性の評価を行うためにも良質な大型単結晶の育成が望まれる。更に、本物質は層状構造に起因した積層欠陥が容易に生成すると考えられるため、結晶育成条件の検討が必要である。

$\text{NaCu}_2\text{VP}_2\text{O}_{10}$  は約 690 °C で融解し、大気圧下での熔融、冷却を行うと分解生成物として  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  が現れる。そのため、熔融法による単結晶の育成が困難であった。多結晶体の合成時には  $\text{NaVO}_3$  と  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  を化学両論組成となるように混合、焼成することにより目的物質を得るが、単結晶の育成には過剰量の  $\text{NaVO}_3$  をフラックスとして加えた。 $\text{NaVO}_3$  を加えることにより、融点が降下し、分解生成物と  $\text{NaCu}_2\text{VP}_2\text{O}_{10}$  が共存した状態で、長さ約 1 mm 程度の黄色の単結晶の育成に成功した。

$\text{NaCu}_2\text{VP}_2\text{O}_{10}$  は短冊状の結晶外形を示し、B 面が最も成長した結晶面であった。B 面は層状構造の積層方向と垂直な面である。得られた単結晶の一部を砕いて単結晶 X 線構造解析を行い、

目的物質が合成できていることを確認した。出発原料の混合比および加熱スケジュールを検討することにより、積層欠陥の少ない単結晶試料の合成に成功した。

#### (2) Na イオン不定比性が結晶構造および物性に与える影響

$\text{NaCu}_2\text{VP}_2\text{O}_{10}$  の不定比性についての検証を行った。Na イオンが層間に存在するため、Na イオンが容易に欠損し得る構造である。また、 $\text{Cu}^{2+}$  および  $\text{V}^{5+}$  イオンは遷移金属であるため、価数変化を許容することができることから Na イオンの不定比性が存在すると考えられる。価数の変化は磁気特性に直接的に影響を与えるため、 $\text{NaCu}_2\text{VP}_2\text{O}_{10}$  の本質的な物性を明らかにするためには欠陥の少ない試料の合成が必要である。

Na イオンは比較的低温域でも揮発しやすいことが知られている。誘導結合プラズマ発光分光分析を用いた元素分析の結果から、原料粉末を融点近傍で焼成することにより Na イオンの欠損が生じることが明らかとなった。NaVO<sub>3</sub> を過剰に加えることで、化学両論組成に近い試料が得られた。欠陥の少ない試料作製には Na イオンの揮発を抑えるための低温での焼結、もしくは NaVO<sub>3</sub> を過剰に加えることが有効であった。

構造解析の結果から Na イオンの欠損量が多いほど *b* 軸方向の格子定数が減少した。この結果は積層方向の格子が縮んだことに対応しており、層間の Na イオンが減少していることと矛盾しない。磁化率の温度依存性は全ての試料において 60 K 付近に極大をもち、温度低下に伴い磁化率が減少する振る舞いを示した。Na イオンがより多く欠損している試料において極大の立ち上がりが緩やかになることが明らかとなった。

#### (3) 不純物誘起磁気秩序の観測

$\text{NaCu}_2\text{VP}_2\text{O}_{10}$  は量子スピン系物質であり、低温域において非磁性を示すことを報告している[2]。不純物誘起での磁気秩序を観測するために磁性イオンサイトへの非磁性イオンの置換を行った。目的組成  $\text{Na}(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{VP}_2\text{O}_{10}$  ( $M = \text{Mg}, \text{Zn}$ ) となるように試料合成を行い、磁気物性の評価を行った。

置換イオンとしてイオン半径および価数が Cu イオンと近い Mg イオンを採用し、10 % までの置換を試みた。粉末 X 線回折法により不純物相の有無を確認し、置換量が 5 % 以下の領域において単相の  $\text{Na}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{VP}_2\text{O}_{10}$  の合成が可能であった。Le Bail 法を用いた格子定数の精密化により、Mg イオンの置換量が増えるにつれて積層方向(*b* 軸)の格子定数が減少し、面内方向(*a* 軸、*c* 軸)にわずかに格子定数が増大することが明らかとなった。これは *ac* 面とほぼ平行に存在している  $\text{Cu}_2\text{O}_6$  ダイマーの配位環境の変化に起因すると考えられる。エネルギー分散型 X 線分光法を用いた化学分析からも Cu サイトに Mg イオンが置換されていることを確認した。1、3、5 % の低濃度置換において  $\text{Na}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{VP}_2\text{O}_{10}$  の合成に成功した。

同様に Cu サイトに Zn イオンを置換した試料の合成も行った。5 % まで Zn イオンを置換した試料においても不純物相は観測されず、Cu サイトに Zn イオンを置換した試料合成が可能であった。格子定数の変化は Mg イオンを置換した試料と同様の傾向を示すが、*b* 軸の減少量は Mg イオン置換試料よりも小さかった。

Mg イオンを 1、3、5 % 置換した多結晶試料を用いて磁化率の温度依存性を測定した。Mg イオンを置換していない  $\text{NaCu}_2\text{VP}_2\text{O}_{10}$  では低温域において非磁性となる。一方、Mg イオンを 3 % および 5 % 置換した試料では約 8 K において磁化率の異常を観測した。この結果は非磁性不純物に誘起された反強磁性磁気秩序が生じたことを示している。また、 $\text{NaCu}_2\text{VP}_2\text{O}_{10}$  の比熱測定では異常を示さず、相転移が生じていないと考えられるが、Mg イオンを 3 % および 5 % を置換した試料では 8 K 近傍で異常が観察され、磁化率の温度依存性と対応した結果が得られている。Mg イオン置換により対スピン生成および配位環境の変化が生じ、Cu イオン間の交換相互作用に影響を与えたと考えられる。

一方、Zn イオンを置換した試料の磁化率の温度依存性は Mg イオンを置換した試料で見られた反強磁性に起因した磁気秩序は観測されず、 $\text{NaCu}_2\text{VP}_2\text{O}_{10}$  と同様に低温域において磁化率が減少する振る舞いを示した。この結果から、 $\text{NaCu}_2\text{VP}_2\text{O}_{10}$  の不純物誘起での磁気秩序は Mg イオンで効果的であることが示された。

#### (4) 配位環境に起因した相互作用の検証

$\text{NaCu}_2\text{VP}_2\text{O}_{10}$  以外の化合物に対しても局所構造の評価および物性探索を進めた。特徴的な遷移金属-酸素多面体に注目し、 $\text{FeO}_5$  三方両錐をもつ  $\text{TmFe}_2\text{O}_4$  や孤立した  $\text{CoO}_5$  四角錐をもつ  $\text{Gd}_8\text{Ba}_5\text{Co}_4\text{O}_{21}$  について単結晶 X 線回折法および透過型電子顕微鏡法を用いて構造評価を行った。イオン間の相互作用に起因した物性発現機構や結晶構造の変化について明らかにした。

#### 参考文献

- [1] H. Kageyama *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 82, 3168 (1999).
- [2] D. Urushihara *et al.*, *IUCrJ* 7, 656 (2020).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Konishi Shinya, Urushihara Daisuke, Hayakawa Tatsuya, Fukuda Koichiro, Asaka Toru, Ishii Koji, Naoda Noriaki, Okada Mari, Akamatsu Hirofumi, Hojo Hajime, Azuma Masaki, Tanaka Katsuhisa	4. 巻 108
2. 論文標題 Confirmation of ferroelectricity, piezoelectricity, and crystal structure of the electronic dielectric TmFe2O4	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 14105
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.108.014105	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Urushihara Daisuke, Ando Chie, Komabuchi Mai, Fukuda Koichiro, Nakahira Yuki, Moriyoshi Chikako, Kitou Shunsuke, Abe Nobuyuki, Arima Taka-hisa, Asaka Toru	4. 巻 109
2. 論文標題 Structural phase transition and spin state in the perovskite cobalt oxides La <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> CoO <sub>3</sub> (x = 0.30, 0.34)	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 24115
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.109.024115	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Urushihara Daisuke, Maruyama Masato, Fukuda Koichiro, Asaka Toru	4. 巻 132
2. 論文標題 Synthesis and structural characterization of gadolinium barium cobalt oxide Gd <sub>8</sub> Ba <sub>5</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>21</sub> with CoO <sub>5</sub> square pyramids	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 252 ~ 256
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.23200	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Urushihara Daisuke, Tanaka Kenta, Fukuda Koichiro, Asaka Toru	4. 巻 90
2. 論文標題 Impurity-Induced Antiferromagnetism in S = 1/2 Alternating Chain System NaCu <sub>2</sub> VP <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 85002
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.90.085002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sakai Yusuke, Urushihara Daisuke, Asaka Toru, Fukuda Koichiro, Yang Zijian, Tanibata Naoto, Takeda Hayami, Nakayama Masanobu	4. 巻 259
2. 論文標題 Octahedral Tilting and Modulation Structure in Perovskite Related Compound La1/3NbO3	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 physica status solidi (b)	6. 最初と最後の頁 2100561
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssb.202100561	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 丸山 正都、漆原 大典、浅香 透、福田 功一郎
2. 発表標題 ピラミッド型 CoO5五面体をもった新規磁性コバルト酸化物の結晶構造と磁性
3. 学会等名 日本セラミックス協会第36回秋季シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 坂部 友香、漆原 大典、浅香 透、福田 功一郎
2. 発表標題 希土類層状鉄酸化物 RFe2O4の不定比性と結晶構造および磁気特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会第36回秋季シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yusuke Sakai, Daisuke Urushihara, Toru Asaka, Koichiro Fukuda, Zijian Yang, Naoto Tanibata, Hayami Takeda, Masanobu Nakayama
2. 発表標題 Investigation of modulation structure of A-site-deficient perovskite niobate La1/3NbO3
3. 学会等名 IUMRS-ICYRAM2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 坂部友香、漆原大典、浅香透、福田功一郎
2. 発表標題 希土類層状鉄酸化物ErFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> の不定比性と磁気物性
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 酒井勇祐、漆原大典、浅香透、福田功一郎、Zijian Yang、谷端直人、武田はやみ、中山将伸
2. 発表標題 リチウムイオン伝導体Li <sub>x</sub> La <sub>1/3</sub> (1-x)NbO <sub>3</sub> の変調構造と局所構造観察
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田中 健太、川口 颯太、漆原 大典、福田 功一郎、浅香 透
2. 発表標題 Na(Cu <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> VP <sub>2</sub> O <sub>10</sub> (M = Mg, Zn)における不純物誘起磁気秩序と結晶構造
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Urushihara Daisuke、Asaka Toru、Fukuda Koichiro
2. 発表標題 Crystal structure and various physical properties in novel layered compounds
3. 学会等名 The 12th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 酒井 勇祐、漆原 大典、浅香 透、福田 功一郎、Zijian Yang、谷端 直人、武田 はやみ、中山 将伸
2. 発表標題 Aサイト欠損系ペロブスカイトLa1/3NbO3の局所構造観察
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第78回学術講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------