

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月29日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550050

研究課題名（和文）低次元遷移金属テルライドにおける超伝導と磁気秩序

研究課題名（英文）Superconductivity and magnetic ordering of low dimensional transition metal tellurides

研究代表者

分島 亮 (WAKESHIMA MAKOTO)

北海道大学・大学院理学研究院・准教授

研究者番号：10292046

研究成果の概要（和文）：

擬一次元構造を有する3元系金属リッチテルライド $A-M-Te$ ($A =$ 磁性イオン, $M = Nb, Ta$) の固相反応で合成を試みた。目的相の結晶構造はニオブにテルライドイオンが6配位し、 $NbTe_6$ 八面体が面共有することで、一次元鎖を形成している。この一次元ネットワーク間に、一次元間隙が存在しており、 A イオンはこの間隙中に存在していることが分かった。また、電気伝導性、磁化、比熱測定を行い、この化合物が金属であることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

New ternary transition metal tellurides with quasi-one-dimensional structure have been synthesized. Niobium ions are octahedrally coordinated and the $NbTe_6$ octahedra share faces forming an infinite one-dimensional chain. Magnetic ions exist in these one dimensional chains. The electrical and magnetic properties of the obtained compounds show metallic behavior.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：低次元構造、電気的性質、磁气的性質

1. 研究開始当初の背景

遷移金属を含むカルコゲナイドは様々な結晶構造をとり、擬一次元構造のような低次元構造から多次元構造まで多彩な次元性を持ち、さらには、クラスター構造等の特異な結晶構造を有する物質群も見られる。また、その電気・磁气的性質は結晶構造の特異性と、遷移金属とカルコゲンとの間の特有の結合

性に起因して、超伝導、電荷密度波、金属-絶縁体転移といった興味深い電子物性を発現することが知られている。このように、カルコゲナイドは適当な金属とカルコゲンとの組み合わせを選択することにより、新奇な機能性を発現する可能性を秘めているにもかかわらず、2種類以上の金属を含有する多元系カルコゲナイドについては、一部の化合

物群を除いて、結晶構造と電子物性の相関について系統的な研究が殆ど行われていないのが現状といえる。

2. 研究の目的

本研究では、バラエティーに富んだ構造を有するカルコゲナイドの中でも、特に、遷移金属元素および希土類元素を含むテルライドに視点を当てる。これらの化合物群は金属とテルライドの組成比を適当に選択することにより、様々な結晶構造をとりうる。特に、金属リッチな組成をもつ化合物の場合、遷移金属(希土類元素)間でクラスターを形成することにより、遷移金属(希土類元素)からなる1次元チャンネルを含む特徴的な結晶構造をとる。これらの化合物について、電気・磁気化学的測定手法を用いて、低次元固体結晶中における4*f*あるいは3*d*電子の挙動を理解することを目的とする。

3. 研究の方法

擬一次元構造を有するテルライド M_3Te_4 ($M = Nb, Ta$) および Zr_6MTe_2 ($M =$ 遷移金属) に注目する。その結晶構造を図1および2に示す。これらの化合物群は結晶構造の一次元性に起因した電荷密度波等の興味深い電子物性を発現することが期待される。 M_3Te_4 では一次元チャンネルを形成しているため、これらの空間内に希土類元素あるいは3*d* 遷移金属などの磁性イオンをドーピングすることにより、組成制御が磁性および電気伝導性に与える影響について系統的に調べることとする。

また、 Zr_6MTe_2 では M イオンで構成された一次元鎖がカゴメ格子を形成しており、特異な磁性を示すことが期待される。そこで、磁性イオンとして、鉄やマンガンなど3*d* 遷移金属を含む化合物の磁性および電気伝導性について系統的に調べ、3*d* 電子が電子物性に与える影響について調べることにする。さらに、ジルコニウムサイトが希土類元素で置換された化合物もいくつか知られているが、その物性については全く知られていない。そこで、希土類元素で一次元クラスターを構成している化合物についても合成を試み、4*f* 電子の電気・磁氣的振る舞いについて調べることにする。

これらの化合物群では、ドーピングした磁性イオンの次元性が制御され、一次元鎖を形成することになるので、4*f* あるいは3*d* 電子が特異な磁氣的挙動を示すことが期待される。また、新奇な挙動を示した場合、磁性イオン間に働く磁氣的相互作用が限定され、磁氣的挙動の機構の解明が容易になる。そこで、磁氣的性質についても詳細な研究を行い、電気伝導性と合わせて、これらのテルライド中における4*f* あるいは3*d* 電子の電子物性について明らかにする。

4. 研究成果

擬一次元構造を有する3元系金属リッチテルライド $A-Ta-Te$ ($A =$ 磁性イオン) の固相反応で合成を試みた。このような組成をもつ化合物としては $Ln_xNb_6Te_8$ ($Ln =$ 希土類元素) などが知られているが、得られた試料についてX線回折により生成相を調べたところ、今回合成を行った条件下では、類似の組成をもつ化合物が主相として得られた。しかしながら、副相として希土類オキシテルライドなども生成していた。目的相の結晶構造はニオブにテルライドイオンが6配位し、 $NbTe_6$ 八面体が面共有することで、一次元鎖を形成している。この一次元ネットワーク間に、一次元間隙が存在しており、 A イオンはこの間隙中に存在している。Rietveld解析により得られた結晶構造を図1, 2に示す。

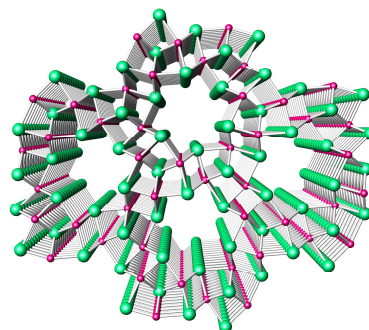


図1 M_3Te_4 ($M = Nb, Ta$) の結晶構造

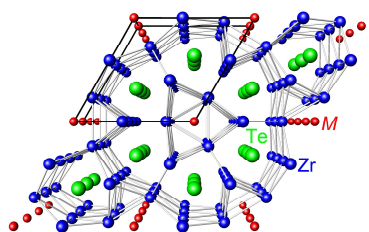


図2 Zr_6MTe_2 ($M =$ 遷移金属) の結晶構造

電気伝導性、磁化、比熱測定を行い、磁性イオンを含まない化合物の場合には、電気伝導性は金属的でPauli常磁性を示すことを明らかにした。図3にLa-Nb-Teの磁化率挙動を示す。また、図4にLa-Nb-Teの比抵抗の温度依存性を示す。

さらに、Rietveld解析によって得られた結晶構造パラメータを用いて電子構造計算も行った。上記の物性測定の結果について評価したところ、希土類イオンがランタンの場合には、5Kで超伝導転移を示し、また、電子構造計算と比熱測定の比較から伝導電子間

に弱い電子-電子相互作用が働いていることが明らかにした。

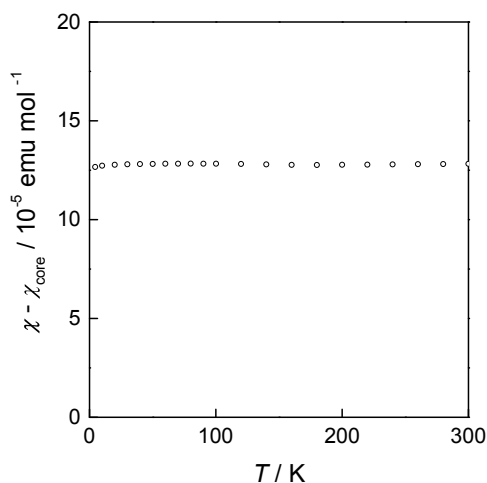


図 3 La-Nb-Te の磁化率の温度依存性

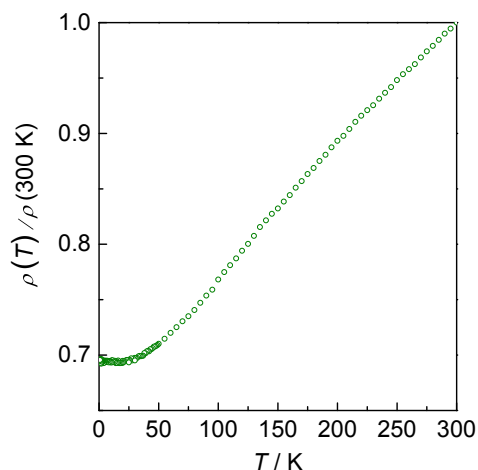


図 4 La-Nb-Te の比抵抗の温度依存性

さらに、電子構造計算より求めた電荷密度分布から、ニオブ-テルル間、ニオブ-ニオブの結合性について評価したところ、一次元鎖を形成している NbTe_6 八面体間には、Nb-Nb に金属-金属結合が存在していることを明らかにした。

さらに、1次元鎖内に磁性イオンを導入した化合物の電気的、磁氣的性質についても調べた。電気伝導度測定の結果、すべての化合物で、温度の上昇に伴い比抵抗が単調増加する金属的挙動を示した。

磁性イオンとして Eu を導入したところ、Eu-Nb-Te の磁化率の温度依存性は低温で急

激に立ち上がっており、強磁性転移を生じていることが分かった。また、磁化率の温度依存性が Curie-Weiss 則に従っており、有効磁気モーメントを求めたところ $7.85 \mu_B$ となり、2 価の Eu の理論値 ($7.94 \mu_B$) にほぼ一致することが分かった。さらに、磁化測定 of 飽和磁化の値からも、化合物中の Eu の価数は 2 価であり、 Eu^{2+} イオンが強磁性状態を引き起こしていることを明らかにした。

この化合物について ^{151}Eu Mössbauer 分光測定を行った。200 K および 23 K における測定結果を Fig. 5 に示す。その結果、低温においては 3 価の Eu も含まれていることが明らかとなった。2 価の吸収強度から Debye 温度を見積もったところ、約 230 K という値が得られた。さらに、2 価と 3 価のアイソマーシフトの温度依存性から、価数揺動の可能性が見出された。

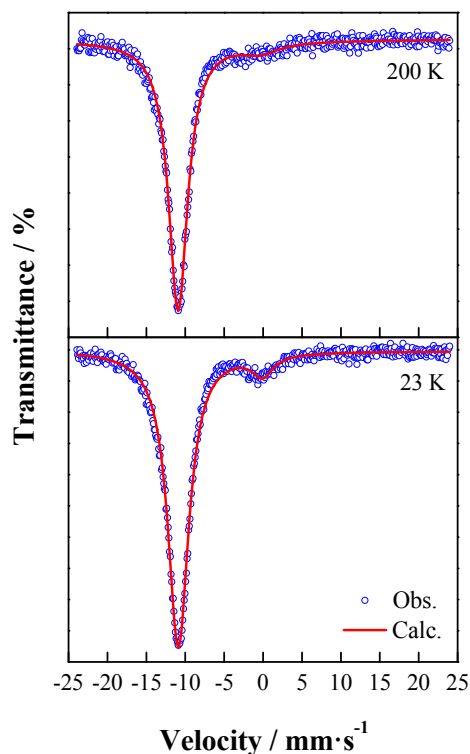


図 5 Eu-Nb-Te のメスバウアスペクトル

また、磁性イオンとして Eu 以外の希土類イオンを導入したところ、磁化率の温度依存性は、一部の化合物において低温で反強磁性転移を生じていることが分かった。さらに、磁化率の温度依存性が Curie-Weiss 則に従っており、有効磁気モーメントを求めたところいずれの化合物も、3 価の Ln^{3+} の理論値にほぼ一致しており、価数は 3 価であることを明らかにした。

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 7 件)

①M. Wakeshima, Y. Hinatsu, and K. Ohoyama
Physical Properties of Double
Perovskite-type Barium Neodymium Osmate
 $\text{Ba}_2\text{NdOsO}_6$.
J. Solid State Chem., 査読有, 197, 236-241
(2013).

②K. Matsuhira, M. Wakeshima, Y. Hinatsu,
C. Sekine, C. Paulsen, T. Sakakibara, and
S. Takagi
Slow Dynamics of Dy Pyrochlore Oxides
 $\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ and $\text{Dy}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$.
J. Phys.: Conference Series, 査読有, 320,
012050-1-6 (2011).

③K. Matsuhira, M. Wakeshima, Y. Hinatsu,
and S. Takagi
Metal-Insulator Transitions in Pyrochlore
Oxides $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$.
J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, 80, 094701-1-7
(2011).

④Y. Fuwa, T. Endo, M. Wakeshima, Y.
Hinatsu, and K. Ohoyama
Orthogonal Spin Arrangement in
Quasi-two-dimensional $\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_3\text{Se}_2$.
J. Am. Chem. Soc., 査読有, 132,
18020-18022 (2010).

⑤M. 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 Chem., 査読有, 183,
2681-2688 (2010).

⑥Y. Fuwa, M. Wakeshima, and Y. Hinatsu
Crystal Structure, Magnetic Properties,
and Mössbauer Spectroscopy of New Layered
Iron Oxyselenide $\text{Nd}_2\text{Fe}_2\text{O}_3\text{Se}_2$.
J. Phys.: Condens. Matter., 査読有, 22,
346003-1-9 (2010).

⑦Y. Fuwa, M. Wakeshima, and Y. Hinatsu
Crystal Structure and Magnetic Properties
of a New Layered Cobalt Oxyselenide
 $\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_3\text{Se}_2$.
Solid State Commun., 査読有, 150,
1698-1701 (2010).

[学会発表] (計 6 件)

①杉本陽慈、分島亮、日夏幸雄、層状遷移金
属オキシカルコゲナイドの磁氣的性質、日本
セラミックス協会 2013 年 年会、2013. 3. 17、
東京工業大学

②杉本陽慈、分島亮、日夏幸雄、新規層状鉄
オキシカルコゲナイドの結晶構造とその磁
氣的性質、第 51 回セラミックス基礎科学討
論会、2013. 1. 9、仙台国際センター

③分島亮、上田彰吾、日夏幸雄、層状銅オキ
シセレンイドの電子物性、日本セラミックス
協会第 25 回秋季シンポジウム、2012. 9. 19、
名古屋大学

④上田彰吾、分島亮、日夏幸雄、層状遷移金
属オキシセレンイドの電氣的、磁氣的性質、
日本セラミックス協会 2012 年 年会、
2012. 3. 19、京都大学

⑤上田彰吾、不破弥生、分島亮、日夏幸雄、
層状遷移金属オキシセレンイドの電氣的、磁
氣的性質、日本セラミックス協会第 24 回秋
季シンポジウム、2011. 9. 8、北海道大学

⑥分島亮、不破弥生、大沼寛、日夏幸雄、層
状構造をもつ鉄オキシセレンイドの磁氣的
性質、日本セラミックス協会 2011 年 年会、
2011. 3. 17、静岡大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

分島 亮 (WAKESHIMA MAKOTO)

北海道大学・大学院理学研究院・准教授
研究者番号：10292046

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし