

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 15 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550065

研究課題名(和文)希土類含有ペロブスカイト化合物の多形構造と磁気的性質

研究課題名(英文)Versatile structures of perovskite-type compounds containing rare-earth and their magnetic properties

研究代表者

日夏 幸雄 (HINATSU, Yukio)

北海道大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70271707

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：ペロブスカイト型酸化物 $ABO_3$ の物性を決定するBサイトに希土類(4f電子系)とオスmium(5d電子系)を含む複合酸化物を新規合成した。オスmiumと希土類はBサイトでNaCl型に構造秩序していることをX線回折測定、中性子回折測定より明らかにした。磁化率、比熱測定から低温(2.4-100 K)で反強磁性転移していることを見出した。磁気比熱から磁気エントロピーを算出し、この磁気転移にはオスmiumと希土類のスピンの関与していることを定量的に示した。Nd化合物については中性子回折から磁気構造(type I)を決定した。Euメスバウア分光測定を行い、反強磁性秩序状態での電子状態を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The perovskite-type compounds containing both rare earth and osmium  $Ba_2LnOsO_6$  ( $Ln = Pr, Nd, Sm-Lu$ ) have been prepared. Powder X-ray diffraction measurements and Rietveld analysis show that  $Ln^{3+}$  and  $Os^{5+}$  ions are structurally ordered at the M site of the perovskite  $BaMO_3$ . Magnetic susceptibility and specific heat measurements show that an antiferromagnetic ordering of  $Os^{5+}$  ions has been observed for  $Ba_2LnOsO_6$  ( $Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Lu$ ) at 52-94 K. For  $Ba_2TbOsO_6$  and  $Ba_2YbOsO_6$ , magnetic transitions due to the antiferromagnetic transition of the  $Tb^{3+}$  and  $Yb^{3+}$  are observed at 2.6 and 2.4 K, respectively. Neutron diffraction measurements for  $Ba_2NdOsO_6$  show that the magnetic structure is of type I and the magnetic moments of  $Nd^{3+}$  and  $Os^{5+}$  ions are in the same direction in the ab-plane. Eu Mossbauer spectrum measurements show that the magnetic hyperfine field is 20 T.

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 ペロブスカイト 結晶構造 磁気的性質

### 1. 研究開始当初の背景

ペロブスカイト型化合物は、強誘電性、イオン伝導性、超伝導性、巨大磁気抵抗、触媒機能性など多彩な機能を発現、これまで多くの研究がなされてきた。しかし、その大部分は第1遷移金属がペロブスカイトのBサイトに入った酸化物で、サイズの大きな希土類元素はペロブスカイトを構成しても物性を決定するBサイトに入らずAサイトに入ってしまう、その結果、希土類元素に由来する物性の報告はほとんどない。

申請者は、ペロブスカイト構造が極めて高い化学組成に関する自由度を持ち、適当な組成および合成条件を選択することにより、結晶構造および金属元素の原子価状態を制御することが可能である点に注目してきた。例えば、ペロブスカイト  $ABO_3$  酸化物のBサイトに、サイズの大きく異なる2種類の金属元素(希土類元素とRuなどの遷移金属)を入れると、そのBサイトが1:1に構造的に秩序化した“ダブルペロブスカイト” $A_2BB'O_6$  をとり、さらに、Bサイトに入る金属元素の比を1:2にしたところ、 $A_3BB'_2O_9$  では、2つの  $B'O_6$  八面体が面共有した  $B'_2O_9$  二量体を形成した構造をとることを見出した。

### 2. 研究の目的

そこで本研究では、ペロブスカイト型酸化物  $ABO_3$  の物性を決定するBサイトに希土類(4f電子系)とサイズの小さなオスミウム(5d電子系)を組み合わせることで、構造的に秩序化させた新規複合酸化物を合成し、磁氣的性質から希土類の4f電子が示す物性、さらにf-d混合電子が示す新たな物性、挙動を発見、説明することを目指した。

### 3. 研究の方法

$BaO_2$ ,  $Ln_2O_3$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm-Lu$ ),  $OsO_2$ , Os金属を出発物質とし、化学量論比に秤量し、磨砕混合後、ペレット状に成型した。これを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線回折でその生成相を同定し、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。Nd化合物については粉末中性子回折測定を2.5-100Kの温度範囲で行った。Eu化合物については $^{151}Eu$ メスバウア分光測定を20-300Kの温度範囲で行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 結晶構造

粉末X線回折データのRietveld解析から、合成に成功した全ての化合物は、立方晶ペロブスカイト型構造(Fig.1)をとることを明らかにした。Bサイトで希土類は+3価、オスミウムは+5価の酸化状態で、NaCl型に構造秩序化した。格子定数は3価の希土類イオン半径に対して単調増加した。

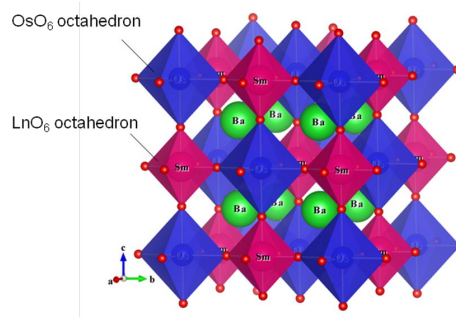


Fig. 1 Crystal structure of  $Ba_2LnOsO_6$ .

#### (2) 磁化率および比熱測定

Fig.2には $Ba_2LuOsO_6$ の磁化率の温度依存性を示す。磁化率および比熱測定から、どの化合物も低温で反強磁性転移し、その磁気転移温度はBサイトの希土類の種類により、かなり変化することを見出した(Table 1)。 $Os^{5+}$ の磁

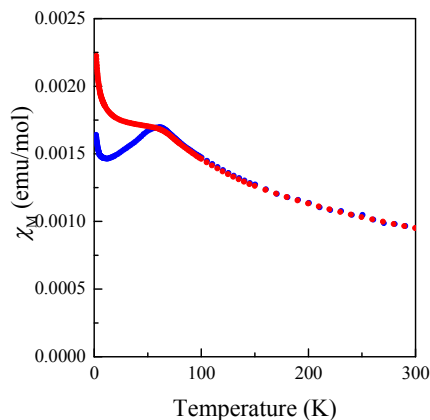


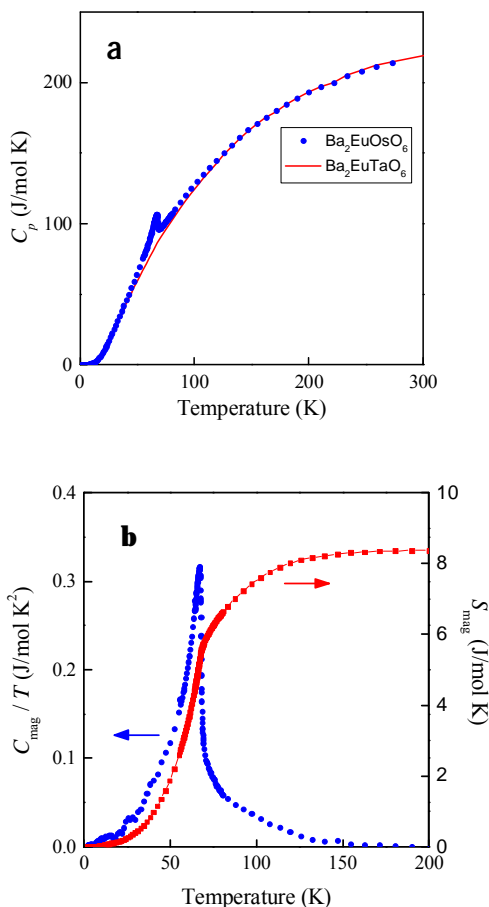
Fig. 2 Temperature dependence of the magnetic susceptibility for  $Ba_2LuOsO_6$ .

気モーメントだけでなく、Nd<sup>3+</sup>の磁気モーメントも Ba<sub>2</sub>LnOsO<sub>6</sub>の反強磁性転移に関与していることがわかった。

**Table 1** Effective magnetic moments and Neel temperature for Ba<sub>2</sub>LnOsO<sub>6</sub>

| Ln | $\mu_{\text{eff}} / \mu_B$ | $\theta / \text{K}$  | $T_N / \text{K}$ |
|----|----------------------------|----------------------|------------------|
| Pr | 3.89                       | -159.5               | 71               |
| Nd | 3.80                       | -17.9                | 70               |
| Sm | -                          | -                    | 65               |
| Eu | 1.10 <sup>(b)</sup>        | -71.4 <sup>(b)</sup> | 67               |
| Gd | 8.13                       | -11.4                | 67               |
| Tb | 9.76                       | -21.1                | 2.6              |
| Dy | 10.66                      | -21.4                | para             |
| Ho | 10.1                       | -7.8                 | 24               |
| Er | 9.15                       | -8.9                 | para             |
| Tm | 7.37                       | -25.5                | para             |
| Yb | 4.86                       | -106.1               | 2.4              |
| Lu | 1.31                       | -123.9               | 66               |

比熱測定から磁気エントロピーを求めたところ、磁気転移に伴うエントロピー変化量はいずれの磁気転移についても、オスミウムと希土類のスピンの関与していることを定量的に示した。Fig.3(a)には例として 1.8K から 300K の温度範囲での Ba<sub>2</sub>EuOsO<sub>6</sub> の比熱の温

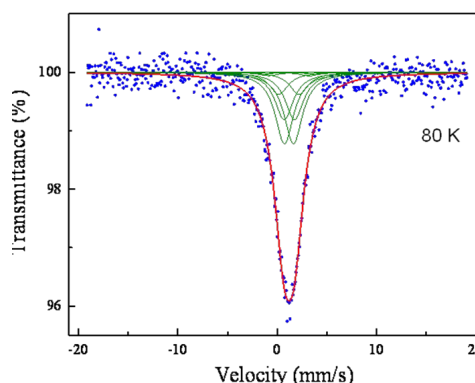


**Fig. 3** (a) Temperature dependence of the specific heat and (b) magnetic specific heat divided by temperature and magnetic entropy change for Ba<sub>2</sub>LnOsO<sub>6</sub>.

度依存性を、(b)には比熱測定から求めた磁気比熱と磁気エントロピーの温度変化（温度範囲 1.8K-200K）を示した。

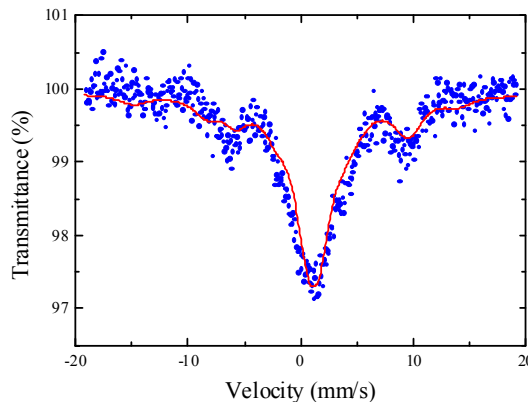
### (3) <sup>151</sup>Eu メスバウア分光測定

Ba<sub>2</sub>EuOsO<sub>6</sub> の <sup>151</sup>Eu メスバウア分光測定を 20-300K の温度範囲で行った。Fig.4(a)には 80K でのスペクトルを示した。アイソマーシフトは  $\delta = 1.16 \text{ mm/s}$  で、これは Eu が +3 価の酸化状態にあることを示している。Eu は低い対称下にあると考えられ、四極子分裂を考慮し、12本のスペクトルの重ね合わせることで、実験データを上手く再現できた。



**Fig. 4** (a) The <sup>151</sup>Eu Mossbauer spectra of Ba<sub>2</sub>EuOsO<sub>6</sub> measured at 80 K. Green lines are the 12 Lorentzians.

測定温度を磁気転移温度( $T_N = 67 \text{ K}$ )以下に下げると、Fig.4(b)に示したように magnetic hyperfine interaction による磁気分裂が見られた。実験値とのフィティングにより magnetic hyperfine field を算出すると 20 K では 19.6 T (テスラ)と求めた。



**Fig. 4** (b) The <sup>151</sup>Eu Mossbauer spectra of Ba<sub>2</sub>EuOsO<sub>6</sub> measured at 20 K.

#### (4) 中性子回折

Ba<sub>2</sub>NdOsO<sub>6</sub> について粉末中性子回折測定を 2.5-100K の温度範囲で行った。温度を下げ、65 K 以下になると、磁気反射が観測され、解析からまず Os<sup>5+</sup> の磁気モーメントが整列し、さらに 20 K 以下になると Nd<sup>3+</sup> の磁気モーメントも整列することがわかった。また、その磁気構造は type I であること、Os<sup>5+</sup> と Nd<sup>3+</sup> の磁気モーメントは *ab* 面内で同じ方向に並んだ構造をと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 10 件)

Y.Hinatsu, Y.Doï and M.Wakeshima, “Antiferromagnetic Transitions of Osmium-containing Rare Earth Double Perovskites Ba<sub>2</sub>LnOsO<sub>6</sub> (Ln = Pr, Sm-Lu)”, *J. Solid State Chem.*, **206**, 300-307 (2013) 10.1016/j.jssc.2013.08.020 (査読有).

M.Wakeshima, Y.Hinatsu and K.Ohoyama, “Physical Properties of Double Perovskite-type Barium Neodymium Osmate Ba<sub>2</sub>NdOsO<sub>6</sub>”, *J. Solid State Chem.*, **197**, 236-241 (2013) 10.1016/j.jssc.2012.08.059 (査読有).

Y.Hinatsu and Y.Doï, “Magnetic Properties and Structural Transitions of Fluorite-Related Osmates Ln<sub>3</sub>OsO<sub>7</sub> (Ln = Pr, Tb)”, *J. Solid State Chem.*, **198**, 176-185 (2013) 10.1016/j.jssc.2012.09.039 (査読有).

K.Matsuhira, M.Tokunaga, M.Wakeshima, Y.Hinatsu and S.Takagi, “Giant Magnetoresistance Effect in the Metal-Insulator Transition of Pyrochlore Oxide Nd<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>”, *J. Phys. Soc. Japan*, **82**, 023706 (4pp) (2013) 10.7566/JPSJ.82.023706 (査読有).

Y.Doï, T.Sato and Y.Hinatsu, “Crystal Structures and Magnetic Properties of Lanthanide-containing Borates LnM(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Ln = Y, Ho-Lu; M = Sc, Cr)”, *J. Solid State Chem.*, **206**, 151-157 (2013) 10.1016/j.jssc.2013.08.015 (査読有).

H.Guo, K.Matsuhira, I.Kawasaki, M.Wakeshima, Y.Hinatsu, I.Watanabe and

Z.Xu, “Magnetic Order in the pyrochlore Iridate Nd<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub> probed by Muon Spin Relaxation”, *Phys. Rev.*, B **88**, 060411 (5pp) (2013) 10.1103/PhysRevB.88.060411 (査読有).

A.Nakamura, N.Igawa, Y.Okamoto, J.Wang, Y.Hinatsu, M.Takahashi and M.Takeda, “Defect-fluorite Oxides: Ln (Eu and Gd) Mössbauer Study Coupled with New Defect-crystal-chemistry Model”, *Hyperfine Interactions (C)*, **217**, 17-26 (2013) 10.1007/s10751-012-0654-z (査読有).

T.Endo, Y.Doï, and Y.Hinatsu, “Magnetic and Neutron Diffraction Study on Melilite-type Oxides Sr<sub>2</sub>MGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M = Mn, Co)”, *Inorg. Chem.*, **51**, 3572-3578 (2012) 10.1021/ic202386h (査読有).

K.Tomiyama, K.Matsuhira, K.Iwasa, M.Watahiki, S.Takagi, M.Wakeshima, Y.Hinatsu, M.Yokoyama, K.Ohoyama and K.Yamada, “Emergence of Magnetic Long-range Order in Frustrated Pyrochlore Nd<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub> with Metal-insulator Transitions” *J. Phys. Soc. Japan*, **81**, 034709 (6pp) (2012) 10.7566/JPSJ.81.034709 (査読有).

T.Misawa, Y.Doï and Y.Hinatsu, “Magnetic Ordering of Divalent Europium in Double Perovskites Eu<sub>2</sub>LnTaO<sub>6</sub> (Ln = Rare Earths). -Magnetic Interactions of Eu<sup>2+</sup> Ions Determined by Magnetic Susceptibility, Specific Heat, and <sup>151</sup>Eu Mössbauer Spectrum Measurements”, *J. Solid State Chem.*, **184**, 1478-1483 (2011) 10.1016/j.jssc.2011.04.017 (査読有).

[学会発表](計 11 件)

坂下亮輔、土井貴弘、日夏幸雄、“四元系酸化物 Ba<sub>3</sub>LnFe<sub>2</sub>O<sub>7.5</sub> (Ln=希土類) の斜方晶単斜晶構造相転移とその磁氣的性質”、日本セラミックス協会秋季シンポジウム、平成 25 年 9 月 3 日、長野市

山崎貴裕、土井貴弘、日夏幸雄、“層状化合物 Na<sub>2</sub>MnTeO<sub>6</sub> の結晶構造とその磁氣的性質”、日本セラミックス協会秋季シンポジウム、平成 25 年 9 月 3 日、長野市

廣瀬慶一、土井貴弘、日夏幸雄、“三元系希土類酸化物 EuLn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Ln=Gd-Lu) の結晶構造とその磁氣的性質”、第 30 回希土類討論会、平成 25 年 5 月 24 日、北九州市

分島亮、日夏幸雄、“希土類ケイ酸塩の磁氣的性質”、第30回希土類討論会、平成25年5月24日、北九州市

Y.Hinatsu, Y.Do, and M.Wakeshima, “Structures and Magnetic Properties of Quadruple Perovskites  $Ba_4LnM_3O_{12}$  (Ln = Rare Earths; M = Ru, Ir)”, 14<sup>th</sup> European Conference on Solid State Chemistry July 7, 2013, ボルドー.

日夏幸雄、“希土類含有無機化合物の多彩な構造とその磁氣的性質”、日本セラミックス協会第46回基礎科学セミナー、平成24年7月26日、札幌市

日夏幸雄、土井貴弘 “希土類 - 遷移金属酸化物  $Ln_3MO_7$  の磁氣的性質と相転移”、セラミックス基礎科学討論会第50回記念大会、平成24年1月12日、東京都

日夏幸雄、“希土類含有無機化合物の多彩な構造とその磁氣的性質の解明”、第29回希土類討論会、平成24年5月15日、札幌市

Y.Hinatsu, Y.Do, and M.Wakeshima, “Structural Transitions and Magnetic Properties of Orthorhombic Fluorite-related Compounds  $Ln_3MO_7$  (Ln = Rare Earths; M = Transition Metals)”, *Terrae Rarae* 2011 October 11, 2011, カールスルーエ.

福本清吾、分島亮、日夏幸雄、“トリプルペロブスカイト  $Ba_3BiRu_2O_9$  における相転移と電気、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、平成23年9月9日、札幌市

青柳遊大、土井貴弘、分島亮、日夏幸雄、“四元系希土類複合酸化物  $LnM_2Ge_4O_{12}$  (Ln=ランタノイド; M=遷移金属)の新規合成とその結晶構造、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、平成23年9月9日、札幌市

〔図書〕(計 1件)

- ① A. Nakamura, N. Igawa, Y. Okamoto, Y. Hinatsu, J. Wang, M. Takahashi and M. Takeda, *Mössbauer Spectroscopy: Applications in Chemistry, Biology, and Nanotechnology*, Chapter 5 (p.73-p. 94), 2013. John Wiley & Sons,

〔その他〕  
ホームページ  
<http://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~inorg>

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

坂下 亮輔 (SAKASHITA RYOSUKE)  
北海道大学・大学院理学院化学専攻・修士課程

山崎 貴裕 (YAMAZAKI TAKAHIRO)  
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・博士課程