

平成 30 年 6 月 16 日現在

機関番号：82118

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17759

研究課題名(和文)遷移金属水素化物におけるヒドリド結合状態の磁性・伝導性への影響

研究課題名(英文)Effect of hydride bonding state on magnetism and conductivity in transition metal hydrides

研究代表者

本田 孝志 (Honda, Takashi)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・助教

研究者番号：70735745

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：酸化物における水素陰イオン(ヒドリド)置換効果を始め、ヒドリドに関する研究が盛んになってきた。本研究では誘電測定システムを構築するとともに、カルシウムニオブニッケル酸化物において水素源とともに焼成するヒドリド置換を試み、物性測定(磁性・誘電性)を行った。構築したシステムを用いて、母物質に関しては5 Kにおいてマルチフェロイック特性(磁性・誘電性が同時に発現する)を示すことが判明した。また粉末中性子回折実験から120°磁気構造由来の強誘電性であることが示唆された。焼成後では結晶の色は顕著に変化した。磁気相転移点の顕著なシフトはなく磁気相関への影響は小さいものとなった。

研究成果の概要(英文)：Recently, hydride-doping effect in oxide and oxyhydride have been investigated in strongly-correlated system. In this study, we construct dielectric measurement system, and research calcium niobium nickel oxide. The oxide show multiferroic feature at 5 K from results of physical properties (magnetic and dielectric properties). And it is derived from the 120-degrees spin structure from the results of powder neutron scattering. Furthermore, we tried hydride-doping by using hydrogen source. The compound after synthesis has different color, and little shift of magnetic transition.

研究分野：数物系科学

キーワード：磁性 酸水素化物

1. 研究開始当初の背景

近年はヒドリドに関する研究が盛んになっており、酸化物におけるヒドリド置換効果や水素貯蔵材料という観点で研究が行われている。水素は結合の仕方によって中性原子・陽イオン(プロトン)・陰イオン(ヒドリド)等の形態を取ることが知られている。特にヒドリドに関しては、イオン半径が酸素イオンや窒素イオンと同程度であり、最外殻電子は弱く束縛されているという稀有なイオンとなっている[引用①]。

酸素イオンと同程度のイオン半径を有するヒドリドを用いた元素置換効果は、強誘電体や鉄系超伝導体等における誘電性・磁性・伝導性への寄与に関して研究が行われてきた。磁気転移点の上昇や新奇物性相の発見等の従来の置換効果では見られなかったものが観測されている。また、ヒドリドの結合状態にはイオン結合性、共有結合性といった二面性があり、イオン結合性では 2.0~2.2Å、共有結合性は 1.5~1.7Å と結合長の長さで判別することが可能である。従来の高圧実験や構造相転移による結合長の変化は数%のオーダーであるのに対し、結合状態の差異は約数十%に達する。強相関電子系物質において数%の軌道混成の変化が磁気相互作用を変調させ、強誘電性と強磁性が同時に存在するマルチフェロイクスや金属-絶縁体転移等を誘起することが多く発見されている。ヒドリドの結合状態の二面性を利用することで結合長に大きな変化を誘起し、相互作用の変化に伴う新奇物性の発見が期待できる。

2. 研究の目的

(1) 化学置換酸水素化物の合成法の確立

遷移金属酸化物における水素置換、遷移金属錯体水素化物における酸素置換による酸水素化物の合成方法を確立し、種々の物性測定が可能な良質な粉末試料を合成する。

(2) 諸物性及び結晶・磁気構造の解明

本研究対象である錯体水素化物及び合成した酸水素化物に対する基礎物性測定(磁性・伝導/誘電性)を行い、結晶構造や磁気構造に関して高輝度中性子線/高輝度X線回折による構造の精密化を行う。

3. 研究の方法

(1) 研究対象物質として、ペロブスカイト型水素化物 CaNiH_3 及び Mg-M 水素化物 (M : 遷移金属元素) を挙げる。これらの水素化物はすでに合成法が報告されている[引用②, ③]。ペロブスカイト型 CaNiH_3 に関して酸水素化物の合成方法を確立する。 CaNiO_3 がペロブスカイト型構造で存在していることから、酸水素化物は容易に可能であると想定される。方法としては下記の方法を検討する。

- ・ CaNiH_3 試料に対する酸素ガスアニール法
- ・ 試料合成時に酸化物及び水素源による置換法

次に、 CaNiH_3 の酸素置換法を基に Mg-M 水素化物に対しても合成法を確立する。なお、水素化物及び酸水素化物試料の合成は東北大学金属材料研究所 折茂研究室にて行う。

(2) 諸物性及び結晶・磁気構造の解明

合成した酸化物及び酸水素化物に関して、磁性、伝導・誘電性等の物性測定を行う。実験自体は主に KEK 内にある装置を用いて行うが、まずは測定システム(誘電測定用のプローブ及び検出器)の構築を行う必要がある。

微視的測定として、水素貯蔵材料で実績のある大強度陽子加速器施設(J-PARC)の高強度全散乱装置(NOVA)を用いた中性子回折実験を行う。その際、軽水素の非干渉性散乱を避けるため重水素化を行い S/N をよくすることも計画している。またイメージングプレート(IP)回折計による放射光X線回折実験(KEK-PF)の協奏的利用により、結晶及び磁気構造を調べ、ヒドリド結合状態から物性の起源を明らかにする。

4. 研究成果

(1) 誘電測定システムの整備

所属機関には誘電測定システムが存在していなかったため、測定プローブの作成や検出器(LCRメータやエレクトロメータ)の整備を行った。これにより、マルチフェロイック特性といった小さな電気分極でも磁場下低温において測定可能となった。以下の誘電測定は本研究で構築したシステムを利用した。

(2) 遷移金属水素化物 CaNiH_3 を母物質として酸素を置換し酸水素化物を合成する方法は、酸化発熱・分解のため不適であることがわかった。遷移金属水素化物は完全に封じ切らないと発熱又は短時間で分解するので、取り扱いには危険が伴う。そこで、酸化物からのアプローチを検討した。

ペロブスカイト型 CaNiO_3 の合成方法に関しては既報があったが[引用④]、実験室X線回折の結果から再現しないことが判明した。再度合成法を検証した結果、ニオブ置換をし大気下 1200°C で 24 時間焼成を行うことで良質な多結晶試料を得た。基礎物性測定より、5 K にて反強磁性転移を起こし、かつ電気分極を発現するマルチフェロイック特性を有することを観測した。

結晶構造に関しては KEK-PF にて粉末放射光 X 線回折実験を、磁気構造に関しては J-PARC 物質・生命科学実験施設(MLF)、BL21 NOVA で粉末中性子回折実験を行い、構造精密化を行った。

結晶構造に関しては、単斜晶系の $P2_1/c$ となり類似物質である $\text{Sr}_3\text{NiNb}_2\text{O}_9$ [引用⑤] と同型である。磁気構造は磁気伝播ベクトルが $q=(1/3, 1/3, 1/2)$ となり、類似物質の $\text{Ba}_3\text{NiNb}_2\text{O}_9$ [引用⑥] と同様の 120° 磁気構造由来のマルチフェロイック特性であること

がわかった。

次に、水素源を CaH_2 とし合成した $\text{CaNb}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_3$ と混合し、16 時間焼成し酸水素化物の合成を試みた。図 1 に焼成前後の試料を示す。



図 1: 水素源との焼成前後の試料

焼成後には未反応水素化物も存在しているので、メタノールによる洗浄を行った。母物質（焼成前）、焼成後 (CaH_2 を含む)、洗浄後の試料に対して MLF の NOVA にて粉末中性子回折実験を行った。図 2 に回折プロファイルを示す。焼成後のバックグラウンドが高いのは軽水素による非干渉性散乱の影響となっており、洗浄後は未反応水素化物を除去しているため減少している。

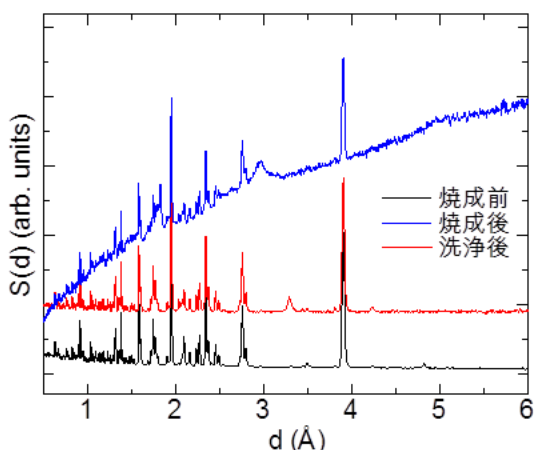


図 2: $\text{Ca}(\text{Ni}, \text{Nb})\text{O}_3$ の焼成前後の中性子回折プロファイル

焼成前後で分解はなく、母物質の結晶構造 $P2_1/c$ を保っており、磁化率測定から磁気転移点の変化はなく、5 K となっている。本試料では結晶の色に顕著な変化が出ているが、磁気相関への水素源による効果は小さい。

(3) $\text{CaNb}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_3$ は高周波用誘電体としての研究も行われており、実用誘電体関連としてペロブスカイト型強誘電体基板として汎用的に利用されている LaAlO_3 についても、酸水素化物の合成を行った。

水素源は LaH_2 とした。図 3 に焼成前後の試料と中性子回折プロファイルを示す。洗浄後試料では、未反応水素化物 LaH_2 の洗浄はメタノールでは完全に除去できておらず、バックグラウンドが高くなっている。水素源の効果はラマン分光実験からもわかり、あるピークにおいて $2\sim 3\text{cm}^{-1}$ 程度のピークシフトを観測している。

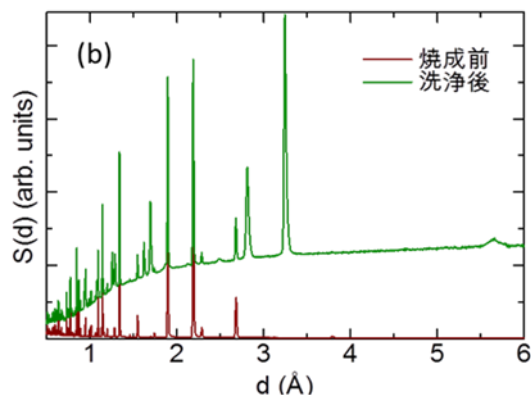


図 3: LaAlO_3 における (a) 水素源との焼成前後の試料及び (b) 中性子回折プロファイル

<引用文献>

- ① A. Natori *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **43**, 1270 (1977).
- ② H. Kakuta *et al.*, Mater. Trans. **42**, 443 (2001).
- ③ S. Takagi *et al.*, Angew. Chem. **127**, 5742 (2015).
- ④ 反田裕子ら, 特開 1998-188676, 1998-7-21.
- ⑤ M Lee *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **28**, 476004 (2016).
- ⑥ J. Hwang *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109**, 257205 (2012).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 0 件)

〔学会発表〕 (計 2 件)

(1) 本田孝志、佐藤豊人、折茂慎一、池田一貴、大友季哉
マルチフェロイック物質 $\text{CaNb}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_3$ における磁気構造解析及びアニオン置換効果
日本物理学会 2018 年秋季大会、2018 年 9 月 9-12 日

(2) 石井祐太、村越洋介、佐藤直樹、木村宏之、本田孝志
マルチフェロイック物質 $\text{Tb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$ の電気磁気効果
日本物理学会 第 73 回年次大会、2018 年 3 月 22-25 日

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

(1) ホームページ
<https://dz6ysc-takhon.jimdo.com/>

(2) 東北大学金属材料研究所における共同
利用研究
課題番号：16K0002、17K0012 が採択された。

6. 研究組織

(1) 研究代表者
本田 孝志 (HONDA, Takashi)
高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学
研究所・助教
研究者番号：70735745