

平成 30 年 9 月 7 日現在

機関番号：73903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05187

研究課題名(和文) レニウム酸化物を中心とする二次元電子系物質の開発と新奇量子物性の探究

研究課題名(英文) Materials development on low dimensional rhenium oxides with novel physical properties

研究代表者

上田 寛 (Ueda, Yutaka)

公益財団法人豊田理化学研究所・フェロー事業部門・フェロー

研究者番号：20127054

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：2種類の物質開発を行った。一つはレニウムの酸化物Sr7Re4019で、金属(半導体)-絶縁体転移、スピン・シングレット基底状態、構造変化、結合交替等を伴う新奇な相転移を見出した。その擬1次元構造を考え合わせると、パイエルズ転移あるいは電荷密度波転移の可能性が高い。もう一つは酸水素化物CaVO3-xHxで、酸素空格子点が規則配列した物質CaVO3- (x = 0.14, 0.2)を合成し、それと水素ガスを石英管に封じて加熱することによりヒドリド陰イオン(H-)が1次元鎖状に並んだ酸水素化物の合成に成功した。これはヒドリド陰イオンが1次元鎖状に並んだ酸水素化物の初めての例である。

研究成果の概要(英文)：Two materials were newly developed. The first material is a rhenium oxide. Sr7Re4019 was successfully synthesized and a phase transition was found at 208 K. The magnetic susceptibility rapidly decreases below 208 K, suggesting a spin-singlet ground state. The phase transition is also accompanied by gradual changes of both the structure and resistivity. The obtained results suggest a Peierls transition or charge density wave transition. The second material is a perovskite related oxyhydride with ordered hydride anions. The introduction of hydrogen to CaVO3- with ordered oxygen vacancies has been tried. CaVO3- which was shielded into silica tube together with hydrogen gas and heated at 873 K for 3 days gave the same X-ray diffraction pattern as that of the starting CaVO3-. A weak signal has been observed in 1H-NMR measurements, indicating the existence of hydride anions (H-). It is a possible first oxyhydride with hydride anions ordered in a chainlike form.

研究分野：固体物性化学

キーワード：物質開発 強相関電子系 レニウム酸化物 相転移 酸水素化物

1. 研究開始当初の背景

電子間に強い相互作用が働く強相関電子系は、様々な新奇な性質、たとえば、高温超伝導、金属-絶縁体転移、量子スピン現象等の発現の舞台となっている。遷移金属化合物は典型的な強相関電子系物質で、世界中で物質開発が展開されてきたし、今もされている。これまでの中心は 3d 遷移金属化合物であったが、最近では、スピン・軌道相互作用が有効な 4d, 5d 遷移金属化合物も注目されている。

2. 研究の目的

筆者は長年バナジウム酸化物をはじめとする 3d 遷移金属酸化物を対象として物質開発と様々な新奇量子物性の発見を行ってきた。本研究は、バナジウム酸化物での豊富な経験と実績に基づいて、バナジウムと似て多様な価数や配位状態をとりうるが物質が非常に少ないレニウム (5d 遷移金属) の酸化物を中心に、層状構造や擬 1 次元構造など低次元構造を持つ低次元電子系物質の開発を行い、超伝導や金属-絶縁体転移、磁性と伝導性が絡んだ複合現象、軌道-スピン結合現象など新奇量子物性を探究することを目的とする。また、最近、水素がヒドリド陰イオンとして存在する酸水素化物が開発され注目されているが、そこではヒドリドイオンは、無秩序に酸素イオンサイトを占めている。そこで、ヒドリドイオンが規則的に酸素サイトを占める酸水素化物の開発を行うことも目指した。

3. 研究の方法

まず、層状構造を持ち 2 次元電子系物質と期待できる Bi_2ReO_6 の合成を Bi_2O_3 と ReO_3 を出発物質として色々な方法で試みたが成功しなかった。次に $\text{Sr-Re}^{6+}\text{-O}$ ($\text{Sr}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{1+2x}$) 系での物質探索を行い、 $\text{Sr}_3\text{Re}_2\text{O}_9$ ($x=0.4$), $\text{Sr}_7\text{Re}_4\text{O}_{19}$ ($x=0.36$), Sr_3ReO_6 ($x=0.25$) を得た。これらの粉末試料は SrO と ReO_3 の固相反応法により合成した。ここで、 ReO_3 は市販試薬を用い、 SrO は SrCO_3 の真空引き中 1000°C での熱分解により得た。 SrO は空気にさらすと $\text{Sr}(\text{OH})_2$ に変化するので、秤量・混合・プレス成型は Ar ガスを充滿させたグローブボックス中で行った。プレス成型した混合物を金チューブに装填し、透明石英管に真空封入して、 800°C 、3 日間反応させた。色々と試行錯誤の結果、 ReO_3 が安定である酸素分圧を保持するように Ni と NiO の混合物を同じ石英管に出発試料混合物とは分離して封入し、いきなり 800°C で加熱することにより純良試料を得ることに成功した。

得られた物質の磁化率は SQUID を用いた磁気特性評価装置で、また電気抵抗は焼結体を用いて通常の 4 端子法で測定した。構造の変化は低温 X 線回折装置で測定し、低温相の構造はリートベルド法で解析した。

4. 研究成果

(1) レニウム酸化物 $\text{Sr}_7\text{Re}_4\text{O}_{19}$ における新奇な相転移の発見。

$\text{Sr}_7\text{Re}_4\text{O}_{19}$ の磁化率を図 1 に示す。磁化率は

室温から温度下降とともに緩やかにかつわずかに減少し、208 K 以下で急激な減少を示す。磁化率の急激な減少の因としては、反強磁性磁気秩序か、あるいは、 d^1 (Re^{6+}) の物質であるのでスピン・シングレットの形成が考えられる。磁化率には極低温でキュリーの的に増加する成分が見られるが、これはスピンギャップ系における欠陥や磁性不純物由来のフリースピンによる典型的な振る舞いに似ていて (スピン 1/2 としてキュリー則から濃度を見積ると 0.1% 以下)、それを除く磁化率は $\sim 0.7 \times 10^{-4}$ ($\text{emu}/\text{Re}\text{-mol}$) と反強磁性体にしては非常に小さいことから基底状態はスピン・シングレットと結論できる。一方、208 K 以上の磁化率は 1.4×10^{-4} ($\text{emu}/\text{Re}\text{-mol}$) 程度で、これも局在系としては非常に小さく、非局在型のパウリ常磁性と考えられる。

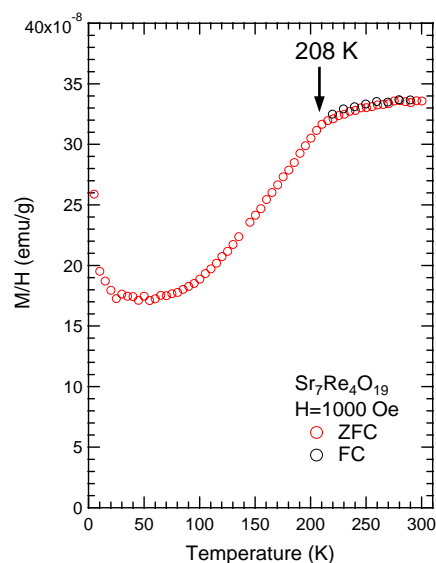


図 1. $\text{Sr}_7\text{Re}_4\text{O}_{19}$ の磁化率の温度変化。

焼結体を用いて測定した電気抵抗を図 2 に示す。電気抵抗においても 208 K に異常がみられ、何らかの電子系における相転移が 208 K で起こることを示している。208 K 以上・以下とも半導体的であるが、208 K 以上ではバンドギャップ (Δ) はかなり小さく、208 K

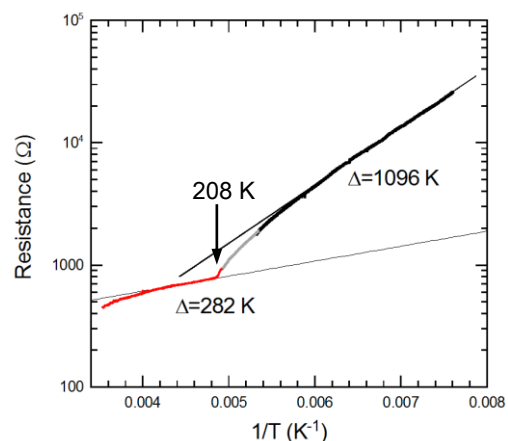


図 2. $\text{Sr}_7\text{Re}_4\text{O}_{19}$ の電気抵抗の温度変化。

以下では約4倍に増加する。室温付近の電気抵抗は数十 Ωcm 程度であるが、焼結体の電気抵抗であるため粒界での接触抵抗を含んでいて、正味の電気抵抗は1桁以上小さいと考えられる。磁化率（パウリ常磁性の可能性）とも考え合わせると、208 K以上では異方性の強い導体（低次元導体）、特に擬1次元導体が考えられる。このことは後に示す結晶構造とも一致する。

この転移に伴う構造の変化の有無を知るために低温X線回折測定を行った。図3にX線回折パタンの温度変化を示す。208 K以下では挿入図に示すように一部の回折線に分裂が見られ、単斜晶($C2/m$)から三斜晶($P-1$)に歪むことが判明した。図4に格子定数の温度変化を示す。相転移温度で格子定数($a, b, c,$

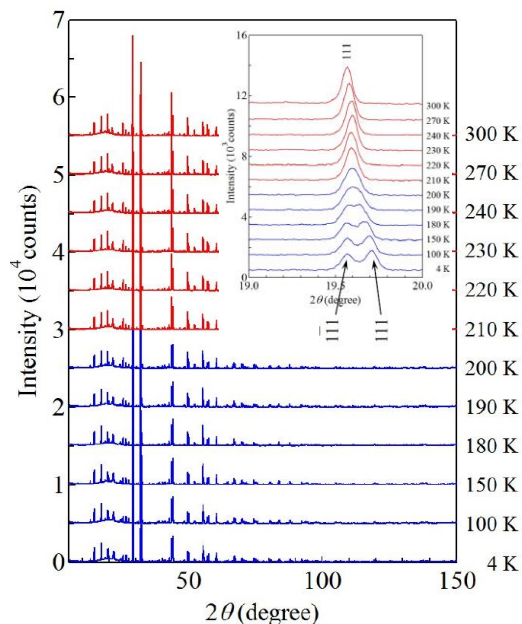


図3. $\text{Sr}_7\text{Re}_4\text{O}_{19}$ の粉末 X 線回折パタンの温度変化。挿入図は単斜晶 $C2/m$ の(111)ピークの温度変化を示す。

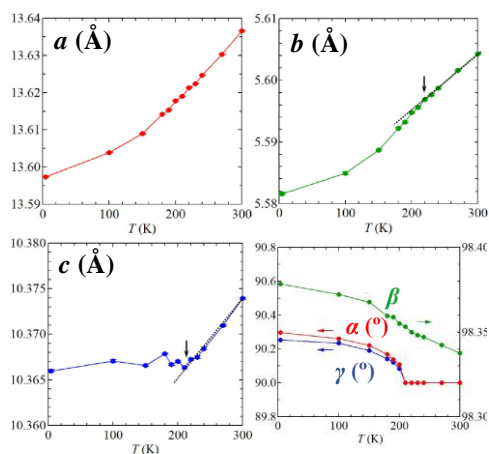


図4. $\text{Sr}_7\text{Re}_4\text{O}_{19}$ の格子定数の温度変化。208 K以上では単斜晶 $C2/m$ で、208 K以下では三斜晶 $P-1$ 構造に変化する。格子定数の温度変化は2次の相転移を示唆している。

β) に大きな変化はないが明らかに折れ曲がりが見られる。これら格子定数の緩やかな変化および三斜晶構造に歪む角度(α, γ)の温度変化からこの相転移は2次の相転移であると言える。図5(a)に三斜晶($P-1$)相の模式的構造を示す。 $\text{Sr}_7\text{Re}_4\text{O}_{19}$ の構造は ReO_6 八面体より形成されていて、単斜晶($C2/m$)構造においては図5(a)で紫と黄色に対応する2種類あり、それら ReO_6 八面体が頂点酸素を共有して b 軸方向に沿ってジグザグ鎖を形成し、さらにジグザグ鎖2本は頂点酸素を共有して連結し4本鎖を形成している(ジグザグ鎖よりなる梯子鎖ともみなせる)。4本鎖は互いに酸素では連結されていない独立しているので、磁性イオン Re に着目すると4本鎖(ジグザグ鎖2本よりなる梯子鎖)よりなる擬1次元構造とも言える。低温三斜晶($P-1$)構造では、図5(a)に示すように Re のサイトは2種類($C2/m$)から4種類($P-1$)に増える。すなわち単斜晶($C2/m$)構造における $\text{Re}(1)$ サイト(黄色の八面体)が $\text{Re}(1), \text{Re}(3)$ サイトに、 $\text{Re}(2)$ サイト(紫色の八面体)が $\text{Re}(2), \text{Re}(4)$ サイトに分かれる。また、図5(b)に示すように、高温単斜晶($C2/m$)相ではジグザグ鎖に沿っての Re-Re 間距離($\text{Re}(1)-\text{Re}(2)$ 距離)は等距離であるが、低温三斜晶($P-1$)相では、 $\text{Re}(2)-\text{Re}(3)$ 距離に短長の交替が観測された。

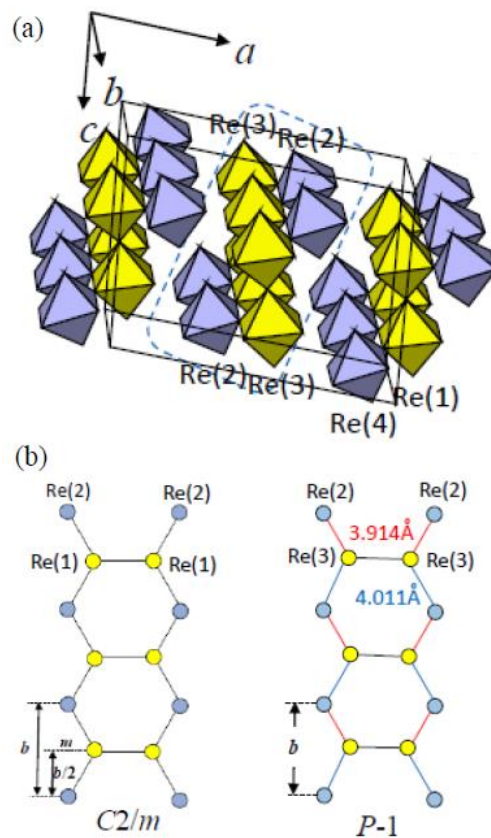


図5. (a) $\text{Sr}_7\text{Re}_4\text{O}_{19}$ の結晶構造。紫および黄色の八面体は ReO_6 八面体を表す。ここで Sr は除いてある。(b) (a)の点線で囲んだ部分の模式図(Re のみ示す)。

以上、比較的小さなバンドギャップおよび小さな磁化率をあわせて考えると 208 K 以上では低次元導体の可能性があり、結晶構造からは擬 1 次元導体の可能性が高い。低次元導体における金属（半導体）－絶縁体転移、スピン・シングレット基底状態、ジグザグ鎖に沿っての結合交替等を考え合わせると、 $\text{Sr}_7\text{Re}_4\text{O}_{19}$ における相転移はパイエルズ転移あるいは電荷密度波 (CDW) 転移の可能性が高い。パイエルズ転移は 1 次元電子系の不安定性に起因する電子の局在化現象で、2 次元電子系でも起きる CDW 転移の究極版とも考えられる。どちらも格子を歪ませるエネルギー損を電子の局在化による電子系のエネルギーの利得で補うことにより起きる相転移である。 $\text{Sr}_7\text{Re}_4\text{O}_{19}$ の結晶構造は純粋な 1 次元鎖構造ではなく、4 本の鎖 (ジグザグ鎖 2 本) よりなる複雑な構造で、しかも鎖はすべて ReO_6 八面体の頂点酸素共有でできている d^1 物質 (電子は t_{2g} 軌道を占めるので $d-d$ 結合が起きにくい) であるので、どのようなスピン・シングレット (2 量体化) や CDW が形成されているのか非常に興味深い。単結晶による構造および物性の精密測定が残された課題である。また、梯子系物質や CDW 転移を起こす物質で、圧力により金属 (半導体)－絶縁体転移を抑えると超伝導が出現する場合があります、そのためにも単結晶育成が望まれる。

(2) 秩序配列したヒドリド陰イオンを含む酸水素化物、 $\text{CaVO}_{3-x}\text{H}_x$ の開発。

まず、 CaO 、 V_2O_5 、 V_2O_3 の固相反応法により CaVO_3 を合成した。次に、 CaVO_3 から Zr 金属箔を用いて強制的に酸素を取り除くことにより、酸素空格子点がトンネル状に規則配列した物質 $\text{CaVO}_{3-\delta}$ ($\delta = 0.14, 0.20$) を合成した。続いて、得られた $\text{CaVO}_{3-\delta}$ と水素ガスの接触による酸水素化物の合成を試みた。以下の二つの方法を試みた。

① 水素ガスを流しながら 600°C に加熱。

② 水素ガスとともに石英管に封じ、 600°C で 3 日間加熱。このとき、真空引き後水素ガスを導入する前に液体窒素で $\text{CaVO}_{3-\delta}$ の入った石英管を冷やすことにより常温では 1 気圧以上に相当する水素ガスを導入した。

① の場合、得られたものの X 線回折パターンは定比組成の CaVO_3 と全く同じで、水素ガスフローでは酸化されてしまうことが判明した。② の場合、得られたものの X 線回折パターンは反応前の $\text{CaVO}_{3-\delta}$ ($\text{CaVO}_{2.86}$ と $\text{CaVO}_{2.80}$ の混合物) と同じであった。水素が導入されているかどうかは X 線回折では判別できない。そこで、水素が導入されたかどうかを検証するために水素の核磁気共鳴 ($^1\text{H-NMR}$) 測定を行った。NMR 測定にはできるだけプロトンを含まない材料で作成した検出ホルダーを使い、スピネコー法で行った。図 6 に室温 (280 K) での $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。このスペクトルは試料を含まない状態

で測定したバックグラウンドを差し引いたものである。強度は弱い明確なスペクトルが観測され、ヒドリド陰イオン (H^-) の存在を示している。このことより、 $\text{CaVO}_{3-\delta}$ の酸素空格子点位置にヒドリド陰イオンが導入された酸水素化物 $\text{CaVO}_{3-x}\text{H}_x$ の合成に成功したことが示された。図 7 は電子線回折より求めた $\text{CaVO}_{3-\delta}$ ($\delta = 0.14, 0.20$) の超格子を示す。ここで \square は酸素空格子点で、1 次元状 ([110] 軸方向) に規則配列している。② の熱処理をしたものは反応前の $\text{CaVO}_{3-\delta}$ と同じ X 線回折パターンを示すので、 \square サイトをヒドリド陰イオン (H^-) が占めていることは明らかで、これはヒドリド陰イオン (H^-) が 1 次元状に配列した初めての酸水素化物である。

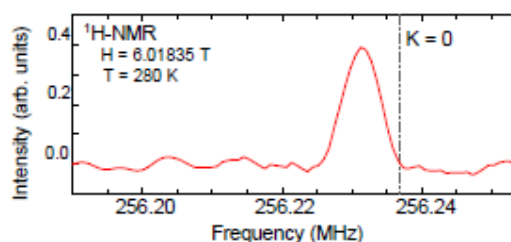


図 6. $\text{CaVO}_{3-\delta}$ と水素ガスを石英管に封じ 600°C に加熱したものの $^1\text{H-NMR}$ スペクトル。

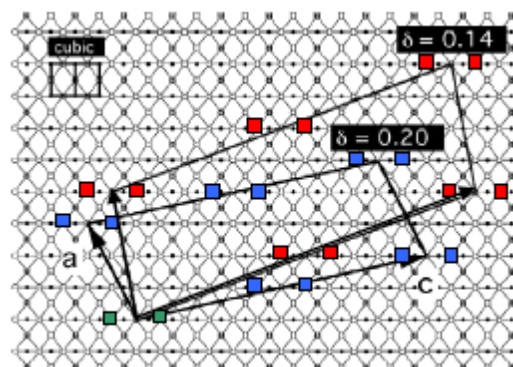


図 7. $\text{CaVO}_{2.86}$ ($\delta = 0.14$) と $\text{CaVO}_{2.80}$ ($\delta = 0.20$) の超格子。立方晶ペロフスカイト構造の [110] 軸投影図。小さい黒丸はバナジウム (V)、白丸および灰色丸は酸素 (O)、 \square は酸素空格子点を表す。ここで、Ca は除いてある。

(3) 他に、バナジウムブロンズ $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の圧力誘起超伝導相の超伝導特性の解明、バナジウムブロンズ $\beta\text{-Sr}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ における電荷変調型超周期構造を持った相が次々現れる“悪魔の花”逐次相転移の発見とその機構解明、クロムホランダイト $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{16}$ の圧力-温度電子相図の解明と理論的に予言されていた基底状態の検証、鉄系梯子物質 BaFe_2S_3 における圧力誘起絶縁体－金属 (超伝導) 転移の発見、Aurivillius 物質 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$ における酸素欠損構造および電荷秩序構造の解明、などの成果を得た。

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)

- ① T. Yamauchi, H. Ueda, K. Ohwada, H. Nakao, and Y. Ueda, Devil's staircase of odd-number charge order modulations in divalent β -vanadium bronzes under pressure, *Physical Review B*, 査読有, 97, 2018, 125138/1-23
DOI: 10.1103/PhysRevB.97.125138
- ② I. Yamauchi, M. Itoh, T. Yamauchi, J-I. Yamaura, and Y. Ueda, Local magnetic susceptibility, spin dynamics, and charge order in the quasi-one-dimensional conductor β -Li_{0.33}V₂O₅ by site-selective ⁵¹V NMR, *Physical Review B*, 査読有, 96, 2017, 205114/1-13
DOI: 10.1103/PhysRevB.96.205114
- ③ H. Ueda, K. Yamada, H. Yamauchi, Y. Ueda, K. Yoshimura, Electrical conduction mediated by fluorine atoms in the pyrochlore fluorides RbV₂F₆ and CsV₂F₆ with mixed-valent V atoms, *Physical Review B*, 査読有, 93, 2016, 195168/1-7
DOI: 10.1103/PhysRevB.93.195168.
- ④ A. Grzechnik, Y. Ueda, T. Yamauchi, M. Hanfland, P. Hering, V. Potapkin, and K. Friese, Pressure-induced non-superconducting phase of β -Na_{0.33}V₂O₅ and the mechanism of high-pressure phase transitions in β -Na_{0.33}V₂O₅ and β -Li_{0.33}V₂O₅ at room temperature, *J. Phys.: Condens. Matter*, 査読有, 28, 2016, 035401/1-9
DOI: 10.1088/0953-8984/28/3/035401
- ⑤ Y. Zhang, T. Yamamoto, M. A. Green, H. Kageyama, and Y. Ueda, Interlayer Communication in Aurivillius Vanadate to Enable Defect Structures and Charge Ordering, *Inorganic Chemistry*, 査読有, 54, 2015, 10925-10933
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b01964
- ⑥ T. Yamauchi, Y. Hirata, Y. Ueda, and K. Ohgushi, Pressure Induced Mott Transition Followed by a 24 K Superconducting Phase in BaFe₂S₃, *Physical Review Letters*, 査読有, 115, 2015, 246402/1-5
DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.246402
- ⑦ 上田寛、ホランダイト：電子相関とパイエルス不安定性の交錯、*固体物理*、査読有、50、2015、271-281

[学会発表] (計 7 件)

- ① Yutaka Ueda, Bridging Solid State Chemistry & Minerals: Crystal Growth and Physical Properties of Hollandites, K₂M₈O₁₆ (M = Ti, V, Cr, Mn), The 6th Toyota RIKEN International Workshop, New Trends in Solid State Chemistry: from Oxides to

Mixed Anion Compounds, 2017, Nagoya, Japan.

- ② 上田寛、二本足梯子系における圧力誘起絶縁体-金属(超伝導)転移、日本物理学会 2017 秋季大会(招待講演)、2017、岩手大学。
- ③ Yutaka Ueda, A Rich Interlayer Communication Behavior in Aurivillius Vanadate to Enable Defect Structures and Charge Order, *AnalytiX-2017*, 2017, Fukuoka, Japan.
- ④ Yutaka Ueda, The discovery of pressure-induced insulator-metal (superconductor) transition in iron-based ladder compound, BaFe₂S₃, 20th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (SCTE 2016), 2016, Zaragoza, Spain.
- ⑤ 瀧本涼介, 川崎祐, 岸本豊, 中村浩一, 上田寛, Bi₄V₂O_{11-δ} の NMR による研究、日本物理学会 2016 秋季大会、2016、金沢大学角間キャンパス。
- ⑥ 山内徹、平田靖透、上田寛、大串研也、鉄梯子 Mott 絶縁体物質 BaFe₂S₃ の 24K 圧力誘起超伝導、日本物理学会 2015 秋季大会、2015、関西大学千里山キャンパス。
- ⑦ Y. Ueda, T. Yamauchi, Pressure effect on the ferromagnetic-metal to ferromagnetic-insulator transition in K₂Cr₈O₁₆, 20th International Conference on Magnetism, 2015, Barcelona, Spain.

[その他]

ホームページ等

http://www.toyotariken.jp/fellow_info/

6. 研究組織

(1)研究代表者

上田 寛 (UEDA Yutaka)

豊田理化学研究所・フェロー事業部門・フェロー

研究者番号：20127054

(2)連携研究者

山内 徹 (YAMAUCHI Touru)

東京大学・物性研究所・技術専門職員

研究者番号：10422445

伊藤 正行 (ITOH Masayuki)

名古屋大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：90176363

陰山 洋 (KAGEYAMA Hiroshi)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40302640