

平成 30 年 5 月 22 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05441

研究課題名(和文) 二次元正方格子をとる遷移金属オキシカルコゲナイドの電子物性

研究課題名(英文) Electrical Properties of Transition Metal Oxychalcogenides with Two Dimensional Lattice

研究代表者

分島 亮 (Wakeshima, Makoto)

北海道大学・理学研究院・准教授

研究者番号：10292046

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)： 二次元構造を有する5元系鉄オキシセレンイドを固相反応法で合成を試みた。目的相はCuにセレンイドイオンが4配位した層とFeに酸素が5配位し、FeO₅ピラミッドが頂点共有した層とが交互に積層した構造をとっており、CuとFeは正方格子を形成している。

これまでの成果からCuは1価、Mは3価であることが分かっており、遷移金属が低温で磁気転移を示すことを見出してきた。

粉末中性子回折測定により、CuとFeとがそれぞれ独立したサイトを占めることが決定できた。低温では磁気反射が観測され長距離磁気秩序を示していることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)： Quinary iron oxyselenide was synthesized by a solid-state reaction. In this compound, Cu ions are coordinated by four selenide ions, forming CuSe layers, and Fe ions are coordinated by five oxide ions, forming Fe-O layers with corner-sharing the FeO₅ pyramids. These CuSe and Fe-O layers with square lattices stack alternately along the c-axis.

The Cu and Fe ions are in the monovalent and trivalent states, respectively, and the Fe ion shows the two dimensional magnetic ordering below room temperature.

Through powder neutron diffraction measurements, it was found that the Fe and Cu ions occupy the crystallographically independent sites and that the Fe ions have a long-range magnetic ordering at low temperatures.

研究分野：無機固体化学

キーワード：二次元正方格子 磁性 遷移金属オキシカルコゲナイド

1. 研究開始当初の背景

複数のアニオンを含む複合アニオン化合物では、アニオンの大きさ、電気陰性度の違いから様々な結晶構造をとる。第3周期以降のアニオンと酸化物イオンとでは、イオン半径および電気陰性度の差が大きいため、アニオンのサイトが互いに秩序化した2次元構造をとりやすいことが知られている。しかしながら、オキシカルコゲナイド化合物については、マンガン化合物などの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

遷移金属および希土類元素を含む層状オキシカルコゲナイドに視点をあて、組成、結晶・電子構造を制御することにより、新物質の探索・創製を行い、d電子あるいは4f電子による特異な磁性を発現することを目指す。

低次元構造をもつ化合物群では新奇な挙動を示した場合、遷移金属イオン間に働く電気・磁氣的相互作用が限定され、電子物性の機構の解明が容易になる。そこで、電子物性について詳細に系統的な研究を行い、これらのオキシカルコゲナイド中におけるd電子あるいは4f電子の電子物性について明らかにする。

3. 研究の方法

層状構造を有する五元系オキシカルコゲナイド $A-M-Cu-O-Ch$ ($A =$ アルカリ土類金属、 $M =$ 遷移金属、 $Ch =$ カルコゲナイド) および六元系 $Ln-Bi-M-Cu-O-Ch$ ($Ln =$ 希土類元素、 $M =$ 遷移金属、 $Ch =$ カルコゲナイド) に注目する。これらの化合物群は、組成は複雑であるが、遷移金属サイトは単純な正方格子を形成しており、正方格子特有の興味深い電子物性を発現することが期待される。希土類元素あるいは3d遷移金属などのサイトの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、Cu-Seで構成された二次元層に磁性イオンとして、コバルトやニッケルなど3d遷移金属のドーピングを試み、磁性および電気伝導性について系統的に調べ、3d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、希土類元素も系統的な置換を試み、4f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、二次元正方格子を形成することになるので、4fあるいは3d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、これらのオキシカルコゲナイド中における4fあるいは3d電子の電子物性について明らかにする。

4. 研究成果

層状構造を有する5元系遷移金属オキシカルコゲナイド $A-M-Cu-O-Ch$ ($A =$ アルカリ土類金属、 $M =$ 遷移金属、 $Ch =$ カルコゲナイド) の固相反応で合成を試みた。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、目的化合物 $Sr_3Fe_2Cu_2O_5Se_2$ の合成に成功し、単相で得られたことが分かった。Rietveld解析により、結晶構造は正方晶(空間群 $I4/mmm$)をとることが分かった。Fig. 1に結晶構造を示す。この化合物では、Feに酸化物イオンが5配位した FeO_5 ピラミッドが頂点共有することで2重に積層したFe-O層と、Cuにセレナイドイオンが4配位した $CuSe_4$ 四面体が稜共有したCuSeからなる層がSrイオンを挟んでc軸方向に交互に積層した構造をとっている。また、この結晶構造中では遷移金属MおよびCuが正方格子を形成している。

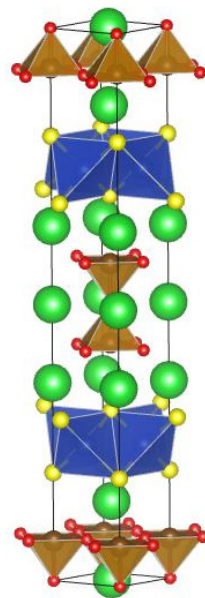


Fig. 1 $Sr_3M_2Cu_2O_5Se_2$ の結晶構造

これらの化合物の磁氣的性質は、磁化率の温度依存性から、低温で長距離磁気秩序を示し、常磁性領域でも2次元反強磁性的な挙動をとることが分かった。このなかで、一番高い温度で磁気秩序を示した鉄化合物について ^{57}Fe Mössbauer分光測定を行い、Mössbauerスペクトルについて解析したところ、350 K以下で磁気秩序を示し、アイソマーシフトの値からFeイオンが3価を取っていることを明らかにした。

Fig. 2およびFig. 3にそれぞれ400 Kおよび20 KにおけるMössbauerスペクトルを示した。常磁性領域(400 K)では2本のピークしか観測されていなかったが、20 Kではピークが6本に分裂しており、長距離磁気秩序を示していることが分かる。さらに、この分裂幅(内部磁場 $H_{hf} \sim 53$ T)から鉄が3価の高スピン状態($S = 5/2$)にあることも決定された。

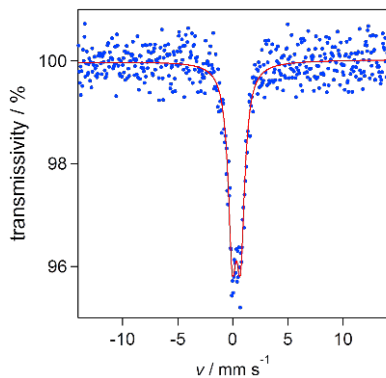


Fig. 2 400 Kにおける $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{Cu}_2\text{O}_5\text{Se}_2$ のMössbauer スペクトル

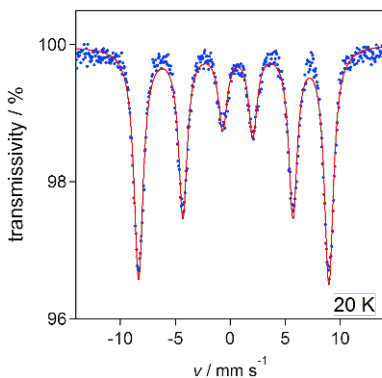


Fig. 3 20 Kにおける $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{Cu}_2\text{O}_5\text{Se}_2$ のMössbauer スペクトル

このMössbauer スペクトルに関して四極子分裂の温度依存性についても検討し、磁気構造について検討したところ、秩序化した磁気モーメントの方向は、おもに c 面内にあることが明らかになった。Fig. 4 に Mössbauer スペクトルの結果から予測される磁気構造の単純化したモデルを示す。

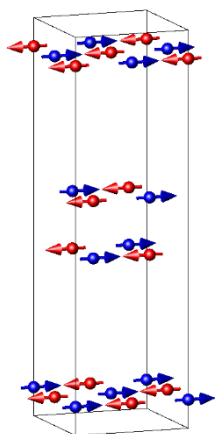


Fig. 4 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{Cu}_2\text{O}_5\text{Se}_2$ の磁気構造の模式図

また、これらの化合物中では X 線回折測定からは 3d 遷移金属サイトと Cu サイトについて、3d 遷移金属と Cu の原子番号が近く、原子散乱因子も同じような値をとるため、それぞれのサイトの席占有率を正確に決定することはできなかった。

そこで、粉末中性子回折測定を行い、3d 遷移金属サイトと Cu サイトがそれぞれ 3d 遷移金属と Cu によって独立に占有されていることを明らかにした。

また、この中性回折プロファイルにおいて、常磁性領域で測定したプロファイルと低温で測定したプロファイルとを比較すると、低温では磁気反射が観測され長距離磁気秩序を示していることも明らかになった。しかしながら、それぞれの磁気構造は M によって異なり2次元構造に由来する変調構造を取ることを見出した。明らかとなった磁気構造は例えば Fe 化合物の場合、Fig. 4 に示したコリニアな構造を基本骨格とするが、 FeO_5 ピラミッドからなる Fe-O 二重層内で変調構造をとっており、さらに c 軸方向でも変調構造をとるといった複雑な磁気構造を示していた。

また、中性回折プロファイルを用いた Rietveld 解析によって酸素位置も厳密に求めたことから第一原理計算も行い、電子構造を求めた。このとき、電気伝導度測定の結果などからこの一連の化合物は Mott 絶縁体であることが分かっているので、3d 遷移金属については、元素ごとに Hubbard の U パラメータを設定し、計算を行った。Fig. 5 に $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{Cu}_2\text{O}_5\text{Se}_2$ の Fe の d 軌道全体および d 軌道ごとの部分状態密度を示した。これらの Fe の d 軌道に関する部分状態密度から up スピンに関する軌道はすべて占有されており、down スピンに関する軌道は非占有な状態にあることから、Fe は 3 価の高スピン状態 ($S = 5/2$) にあることが分かり、 ^{57}Fe Mössbauer スペクトルに一致する結果が得られた。

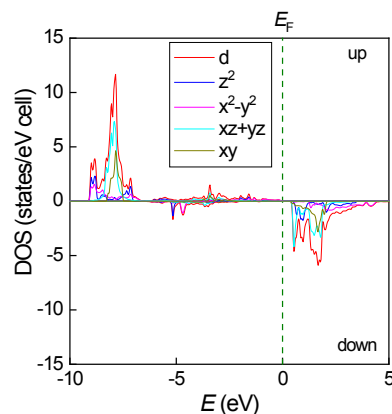


Fig. 5 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{Cu}_2\text{O}_5\text{Se}_2$ の Fe の d 軌道全体および d 軌道ごとの部分状態密度(DOS)

得られた各元素およびそれぞれの元素中の個々の軌道の状態密度から低温での磁気秩序はそれぞれ M によって異なる d 軌道、すなわち Cr の場合には d_{xy} 軌道、Mn の場合には d_{z^2} 軌道、Fe の場合には $d_{x^2-y^2}$ 軌道が重要な役割を果たすことを見出した。

以上の結晶構造解析、物性測定、第一原理計算の結果を踏まえて、二次元正方格子をとる遷移金属オキシカルコゲナイド A-M-Cu-O-Ch の低次元磁性について、組成、構造および物性の相関について解明することができた。

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)

分島 亮(WAKESHIMA MAKOTO)
北海道大学・理学研究院・准教授
研究者番号:10292046

[雑誌論文] (計3件)

1. M. Wakeshima and Y. Hinatsu
Magnetic and ^{151}Eu Mössbauer Spectroscopic Studies on Rare Earth Bismuth Sulfides, EuLnBiS_4 (Ln = Eu, Gd).
J. Solid State Chem., 査読有, 264, 108-112 (2018).
2. T. Endo, Y. Doi, M. Wakeshima, K. Suzuki, Y. Matsuo, K. Tezuka, T. Ohtsuki, Y. J. Shan, and Y. Hinatsu
Magnetic Properties of the Melilite-Type Oxysulfide $\text{Sr}_2\text{MnGe}_2\text{S}_6\text{O}$: Magnetic Interactions Enhanced by Anion Substitution.
Inorg. Chem., 査読有, 56, 2459-2466 (2017).
3. K. Tezuka, M. Wakeshima, M. Nozawa, K. Oshikane, K. Ohoyama, Y. Shan, H. Imoto, and Y. Hinatsu
Crystallographic, Electronic, and Magnetic Properties of Rock Salt Superstructure Sulfide Lu_2CrS_4 with Jahn-Teller Distortion.
Inorg. Chem., 査読有, 54, 9802-9809 (2015).

[学会発表] (計2件)

1. 佐藤孝憲、分島亮、日夏幸雄
三元系ロジウムカルコゲナイドの電氣的、磁氣的性質
日本セラミックス協会第29回秋季シンポジウム、2016.9.7、広島大学
2. 野澤昌孝、分島亮、手塚慶太郎、押鐘敬太、単躍進、井本英夫、日夏幸雄
新しい岩塩型構造をとる新規希土類クロム硫化物の結晶構造と磁氣的性質
日本セラミックス協会第28回秋季シンポジウム、2015.9.16、富山大学

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者