

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 24 年 4 月 1 日現在

機関番号：32641

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550139

研究課題名（和文） 水熱合成法を用いた新規異常原子価遷移金属酸化物の合成と物性測定

研究課題名（英文） Hydrothermal syntheses and measurements of physical properties of novel transition metal oxides with exotic valences

研究代表者

佐藤 博彦（SATO HIROHIKO）

中央大学・理工学部・教授

研究者番号：90262261

研究成果の概要（和文）：珍しい原子価を持つ遷移金属酸化物では、興味深い磁氣的、電氣的性質を示す事が期待される。本研究では密閉系で酸化還元雰囲気制御できる水熱合成法を用いて、新物質の探索を行った。その結果、6種の新しい化合物を発見した。そのうちの多くは、遷移金属原子が特殊な配列を持ち、単純な磁気秩序が生じにくいフラストレート磁性体の特徴を持つ事がX線構造解析や磁化測定から明らかになった。

研究成果の概要（英文）：In transition metal oxides with exotic valences, we can expect interesting magnetic and electric properties. In this study, we searched new materials using a hydrothermal method with which we can control redox condition in a closed system. As a result, we discovered six novel compounds. X-ray structural analyses and measurements of magnetization revealed that most of them have characteristics of a frustrated magnet in which a trivial magnetic order is suppressed because of a singular arrangement of the transition metal atoms.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：電気・磁氣的機能

1. 研究開始当初の背景

遷移金属酸化物に代表される強相関電子系は、互いに強く相互作用する電子の集団が演じる興味深いドラマの舞台を数多く提供している。銅酸化物における高温超伝導や、マンガン酸化物における超巨大磁気抵抗の

出現はその代表例であろう。これらの物質は、現在でもわが国の物性物理学者がもっとも精力的に研究を行っている物質群であることは言うまでもない。そして、研究の過程で、例えばスピン液体、軌道整列、ベリー位相に由来する異常ホール効果など、新しい概念が

(再) 発見されるなど、多くの副産物ももたらしてきている。その他にも数多くの量子相が発見あるいは予言され、トランスファー積分に由来する電子の遍歴性と、クーロン相互作用に由来する局在性のせめぎあいによって出現する多体電子系の凝集状態の多彩さには改めて驚かされる。

しかし、強相関電子系としての興味が尽きない物質は非常に数多く存在し得るにもかかわらず、わが国では大多数の研究者の興味が、例えばペロブスカイト、パイロクロア、スピネルなど、その時々トピックスである特定の物質群に集中している。さらに、大規模なプロジェクトのもとに、より緻密で詳細な測定を目指す傾向が強く感じられる。そのような最高峰を目指す研究の必要性は言うまでもないが、長期的な視野で考えると、未知なる物質を求めて荒野を切り拓く探検も、この分野のすそ野を広げるためには欠かすことができない布石であると私は一貫して考えている。

2. 研究の目的

私は、いままで蓄積してきた水熱合成法に関する豊富な知識と経験をもとに、この分野に大いに貢献したい。水熱合成法は、高温高压の熱水中で結晶成長を行う手法であり、水晶などの良質な結晶の成長に用いられている。本研究では第一に、密閉系で酸化還元雰囲気幅広く制御できる水熱合成法の特徴を活かして、珍しい原子価を持つ新規の遷移金属酸化物の合成を目指す。その他、原子価は通常であっても、磁性原子が興味深い幾何学的配列を持つ新規のフラストレーション磁性体の発見も目標とする。さらには、基地物質ではあるがこれまで単結晶作成が困難であった興味深い磁性体や電気伝導体の単結晶化を水熱合成法により実現する事も狙う。

3. 研究の方法

遷移金属を含むさまざまな原料を酸化剤や還元剤とともに密封し、水熱合成装置を用いて 600°C、1500 気圧程度の高温高压下で反応させた。得られた物質は、SEM-EDS により組成分析を行った。さらに、粉末あるいは単結晶 X 線回折により、結晶構造の解析を行った。試料の磁気特性は、SQUID 磁束計を用いて測定した。

4. 研究成果

(1) 物質探索の結果、新物質 $Ni_{2-x}SO_5$ の合成に成功した。この物質は、図 1 に示すように透明な緑色の結晶で、多面的な形をしている。典型的な結晶の大きさは $0.5 \times 0.4 \times 0.4 \text{ mm}^3$ である。単結晶 X 線回折を用いて精密構造解析を行ったところ、空間群 I4122 (#98)、格

子定数 $a = 5.184 \text{ \AA}$, $c = 12.91 \text{ \AA}$ の正方晶であることがわかった。



図 1 $Ni_{2-x}SO_5$ の顕微鏡写真

結晶構造を図 2 に示す。この構造は次のように理解できる。まず NiO_6 八面体が面共有して一次元鎖を形成する。次にその一次元鎖が 90°向きを変えたものが互い違いに積層した、いわゆる「ログキャビン型」の構造をつくる。同じ方向を向いている鎖を含む隣接した層を比べると、鎖の位置が隣接層内の鎖の真上にあるのではなく、ちょうど 2 本の鎖の間の位置の真上にある。このような面共有一次元鎖を含む既知物質としては $Ba_4Ir_3O_{10}$ や $BaNiO_3$ などがある。 $Ba_4Ir_3O_{10}$ は IrO_6 の八面体が面共有してなる一次元鎖を含んでいる。しかしこの一次元鎖は 2 連や 3 連のものに限られ、短い。 $BaNiO_3$ は NiO_6 の八面体が面共有してなる一次元鎖を含んでいる。この鎖は無限一次元鎖であり、1 方向にのみ伸びている。今回の

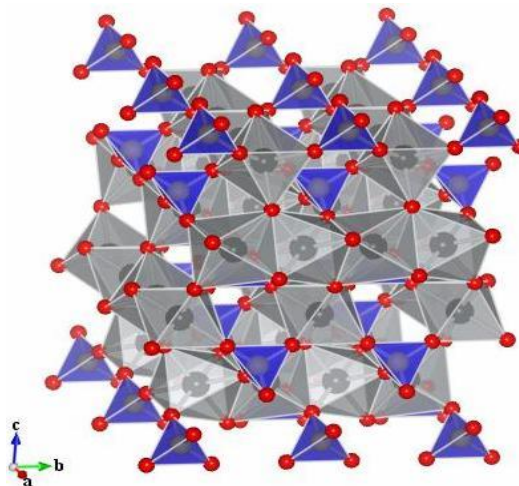


図 2 $Ni_{2-x}SO_5$ の結晶構造。
八面体は NiO_6 、四面体は SO_4 を表す。

ように直交する方向に互い違いに積層しているのは非常に珍しい。

構造の最適化において Ni サイトの占有率を約 2/3 にしたところ R 値が最も下がり、3.4 % となった。IP (イメージングプレート) 写真には、鋭いブラッグ反射に加えてぼやけた周期的な散漫散乱が確認出来る。このよう

な散乱は短距離相関を持つ超周期が存在する場合に現れ、Niの欠陥がある程度規則性を持って配列していることが示唆される。

(2) スピン三本鎖を含む $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ は、中心鎖のスピンの消失するアイドルスピンの状態を示す物質として以前から注目を集めているが、単結晶の作成が困難なため、詳細な磁性の解明はほとんどなされていなかった。我々は、水熱合成法により、この物質の良質な単結晶の作成に初めて成功した。

磁化の異方性の測定の結果、例えば図3に示すような多段階の磁場誘起相転移を発見

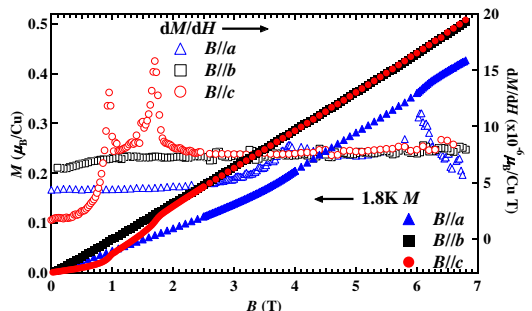


図3 1.8 Kにおける $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ の磁化曲線および微分磁化の磁場依存性。

した。様々な温度における磁化曲線の測定や、様々な磁場における磁化の温度依存性の測定により、図4に示すような磁気相図が得られた。この事は、低温での磁気構造には長距離秩序が出現し、温度、磁場によりスピンのさまざまな配列をとる事を示している。このような多彩な磁気相図は従来のアイドルスピン状態からは単純に説明する事ができず、この物質の磁気構造についての再考が必要である事を意味する。現在、良質な単結晶を用いて比熱、ESR、NMR等の測定を東北大、福井大、神戸大などのグループと共同で行っている。さらに、磁気構造を明らかにするための中性子回折実験のために試料を大量に合成している。

(3) 隣り合うスピンの互いに逆を向かいたがる反強磁性相互作用を持つ磁性体において、幾何学的構造により、すべての相互作用を満足しない場合が存在する。このようなとき、フラストレーションがあるという。この状態では基底状態が一つに定まらないことから、特異な磁性が期待できる。フラストレーション磁性体の一つにカゴメ格子反強磁性体がある。これまでカゴメ格子を含む物質は多数存在しているが、それらの多くは格子が歪んでいたり、欠損があったりと理想的なカゴメ格子系とはいえない。そんな中、カゴメ格子が理想的な状態のまま存在する物質の一つにCr-Jarositeがあるが、これまで粉末試料しか得られていなかった。今回、水熱合成法

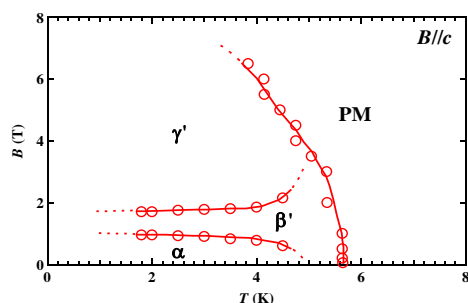
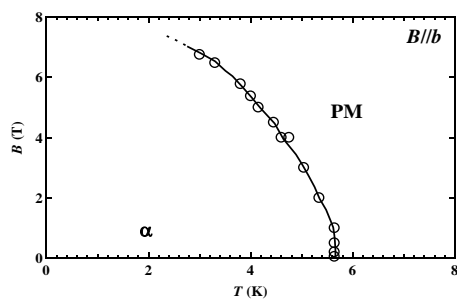
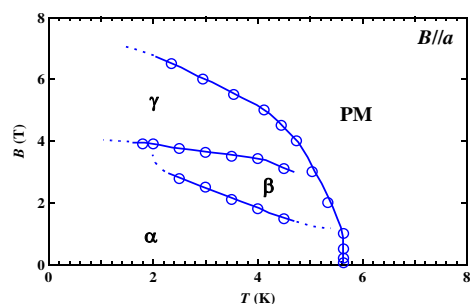


図4 各磁場方向に対する $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ の磁気相図。

によりこの物質の単結晶の合成に初めて成功した。(図5)

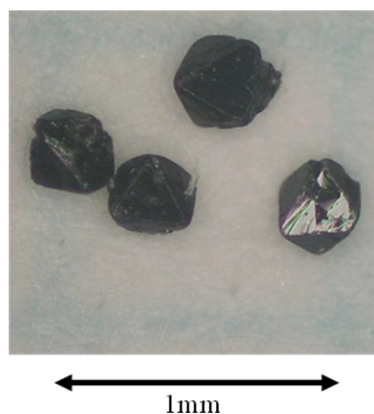


図5 水熱合成法によって得られたCr-jarositeの単結晶の顕微鏡写真。

東京大学物性研究所のパルスマグネットによりこの物質の単結晶の強磁場における磁化過程の測定を行った。その結果、図6に示すように磁化は緩やかなうねりを示す。こ

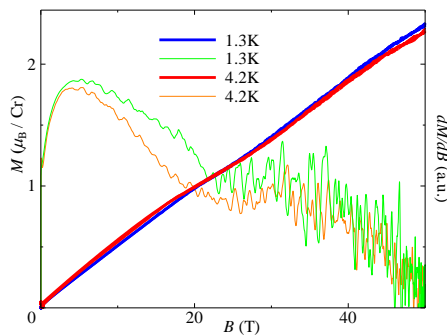


図6 パルスマグネットによる面内磁場における Cr-jarosite の磁化曲線。

のうねりの解釈として、磁化が飽和磁化の1/3でプラトーを示し、そのプラトーが曖昧になった物を観測している可能性が考えられる。このようなプラトーは、古典スピン系のカゴメ格子反強磁性体における理論的予測と一致する。その理論では、“order-by-disorder”機構、すなわち乱雑性が秩序を誘発するとう興味深い現象がフラストレーション系で起こりうる事が提案されている。今回、高温ほどプラトー的な異常がはっきり現れているが、これはその機構からの予測と矛盾しない。この物質に関しては京大のグループと共同でNMRの測定を進めている。

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5件)

- ① K. Okuta, S. Hara, H. Sato, Y. Narumi and K. Kindo, "Observation of 1/3 Magnetization-Plateau-Like Anomaly in $S = 3/2$ Perfect Kagome Lattice Antiferromagnet $\text{KCr}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ (Cr-jarosite)", *J. Phys. Soc. Jpn.*, 80, 063703-1-4 (2011), 査読あり, 10.1143/JPSJ.80.063703.
- ② S. Hara, H. Sato, "Successive Magnetic Transitions on Single Crystal $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ ", *Solid State Phenom.*, 170, 194-197 (2011), 査読あり, 10.4028/www.scientific.net/SSP.170.194.
- ③ S. Ogawa, K. Okuta, H. Sato, "Synthesis of Novel Chromium Oxide Using Hydrothermal Method and Analysis of Its Magnetism and Structure", *Solid State Phenom.*, 170, 29-32 (2011), 査読あり, 10.4028/www.scientific.net/SSP.170.29.
- ④ M. Takahashi, S. Hara, H. Sato, "Structure and

Magnetism of a Novel Nickel Sulfate $\text{Ni}_{2.8}\text{SO}_5$ ", *Solid State Phenom.*, 170, 25-28 (2011), 査読あり, 10.4028/www.scientific.net/SSP.170.25.

- ⑤ S. Hara, H. Kondo, H. Sato, "Successive Magnetic Transitions in Candidate "Idle-Spin" System, $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ ", *J. Phys. Soc. Jpn.*, 80, 043701-1-4 (2011), 査読あり, 10.1143/JPSJ.80.043701

[学会発表] (計26件)

- ① 中山元希, 原茂生, 佐藤博彦 「新規三角格子系 $\text{Na}_2\text{BaMV}_2\text{O}_8$ ($M=\text{Co}, \text{Ni}$) の合成と磁性」日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月 23 日, 富山大学
- ② 石川裕也, 藤井裕, 菊池彦光, 原茂生, 佐藤博彦 「単結晶を用いた三本鎖磁性体 $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ の $^1\text{H-NMR}$ II」日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月 22 日, 富山大学
- ③ 谷口年史, 榎坂光太郎, 藤井敦大, 近藤忠, 寺田俊彦, 佐藤博彦 「パイロクロア酸化物 $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の圧力効果」日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月 21 日, 富山大学
- ④ 高橋直己, 大久保晋, 櫻井敬博, 太田仁, 菊池彦光, 原茂生, 佐藤博彦 「一次元反強磁性体 $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ の単結晶試料における強磁場 ESR 測定」日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月 21 日, 富山大学
- ⑤ 西山昌秀, 猪原崇生, 小山田明, 伊藤哲明, 前川覚, 奥田浩司, 佐藤博彦 「 $s=3/2$ かごめ格子反強磁性体 Cr-jarosite 単結晶の NMR」日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月 21 日, 富山大学
- ⑥ 原茂生, 佐藤博彦 「K-Si-V-O 系新規物質の探索と磁性」日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月 21 日, 富山大学
- ⑦ 加藤知光, 原茂生, 佐藤博彦 「二次元強磁性体 $\text{RbCr}(\text{SO}_4)_2$ の単結晶作成と磁性測定」日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月 21 日, 富山大学
- ⑧ 倉吉陽太郎, 原茂生, 佐藤博彦 「 $\text{Fe}_2(\text{OH})[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})]$ の構造と磁性」日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月 21 日, 富山大学
- ⑨ 石川裕也, 藤井裕, 菊池彦光, 原茂生, 佐藤博彦 「単結晶を用いた三本鎖磁性体 $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ の $^1\text{H-NMR}$ 」日本物理学会第

66 回年次大会, 2011 年 3 月 26 日, 新潟大学 (震災のため中止)

⑩西山昌秀, 小山田明, 伊藤哲明, 前川覚, 奥田浩司, 佐藤博彦「かごめ格子反強磁性体 Cr-jarosite の単結晶 NMR における磁気異方性」日本物理学会第 66 回年次大会, 2011 年 3 月 25 日, 新潟大学 (震災のため中止)

⑪ T. Terada, S. Hara, H. Sato, "Hydrothermal synthesis and physical properties of 4d and 5d pyrochlores with high oxidation states", Pacificchem 2010, 2010 年 12 月 18 日, ホノルル (米国)

⑫鈴木裕太, 原茂生, 佐藤博彦「ねじれ正三角量子スピントラップ系候補物質の合成と磁性測定を試み」日本物理学会 2010 年秋季大会, 2010 年 9 月 26 日, 大阪府立大学

⑬原茂生, 佐藤博彦「Cu-Mo-O 系新規物質の探索」日本物理学会 2010 年秋季大会, 2010 年 9 月 25 日, 大阪府立大学

⑭小川慎太郎, 奥田浩司, 佐藤博彦「Ge を含む新規層状 Cr 酸化物の合成とスピングラス磁性の測定」日本物理学会 2010 年秋季大会, 2010 年 9 月 25 日, 大阪府立大学

⑮高橋美咲, 原茂生, 佐藤博彦「新規 Ni_{2-x}SO₅ の磁化の異方性」日本物理学会 2010 年秋季大会, 2010 年 9 月 25 日, 大阪府立大学

⑯西山昌秀, 小山田明, 伊藤哲明, 前川覚, 奥田浩司, 佐藤博彦「かごめ格子反強磁性体 Cr-jarosite の単結晶 NMR」日本物理学会 2010 年秋季大会, 2010 年 9 月 25 日, 大阪府立大学

⑰奥田浩司, 佐藤博彦, 鳴海康雄, 金道浩一「Cr-Jarosite の強磁場磁化の異方性」日本物理学会 2010 年秋季大会, 2010 年 9 月 24 日, 大阪府立大学

⑱萩原弘幸, 佐藤博彦, 鳴海康雄, 金道浩一「スピン四面体を含む Co₄B₆O₁₃ の超低温領域における磁化と磁場中比熱」日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009 年 9 月 27 日, 熊本大学

⑲奥田浩司, 佐藤博彦, 鳴海康雄, 金道浩一「Cr-Jarosite の単結晶作成と強磁場磁化測定」日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009 年 9 月 27 日, 熊本大学

⑳小川慎太郎, 奥田浩司, 佐藤博彦「水熱法による新規 Cr 酸化物の合成とスピングラス磁性の測定」日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009 年 9 月 27 日, 熊本大学

㉑原茂生, 近藤弘基, 佐藤博彦「Cu₃(SO)₄(OH)₄ の単結晶育成と磁化の異方性測定」日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009 年 9 月 26 日, 熊本大学

㉒寺田俊彦, 佐藤博彦「パイロクロア型ルテニウム酸化物 Ca₂Ru₂O₇ の電子輸送現象」日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009 年 9 月 26 日, 熊本大学

㉓高橋美咲, 原茂生, 佐藤博彦「新規 Ni-S-O 系の単結晶作成と磁性測定」日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009 年 9 月 25 日, 熊本大学

㉔鈴木裕太, 原茂生, 佐藤博彦「A₂Cu(CO₃)₂ (A = Na, K) の合成と磁性に関する研究」日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009 年 9 月 25 日, 熊本大学

㉕ S. Hara, H. Kondo, H. Sato "Magnetic anisotropy of Single Crystal Cu₃SO₄(OH)₄" 42nd IUPAC Congress, 2009 年 8 月 5 日, Glasgow, UK

㉖ H. Hagiwara, H. Sato, Y. Narumi, K. Kindo "Quantum Magnetism of Co₄(BO₂)₆O" 42nd IUPAC Congress, 2009 年 8 月 5 日, Glasgow, UK

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 博彦 (SATO HIROHIKO)
中央大学・理工学部・教授
研究者番号: 90262261

(2) 研究分担者

原 茂生 (HARA SHIGEO)
中央大学・理工学部・助教
研究者番号: 60520012

(3) 連携研究者

なし