

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23750052

研究課題名(和文)メリライト型化合物を中心とした新規低次元物質の合成と物性解明

研究課題名(英文) Synthesis and physical properties of new low-dimensional compounds with a focus on the melilite-type structure

研究代表者

土井 貴弘 (DOI, YOSHIHIRO)

北海道大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：20359483

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、層状構造を持ち、化学組成の自由度の高いメリライト型化合物を中心として、関連する低次元化合物の新規合成を行った。得られた新物質の組成や結晶構造を決定し、磁性を中心とした物性評価・解析を行い、この化合物群の組成-構造-物性の相関に関する系統的な知見を得た。また、その結果を基にさらなる新物質探索へと展開し、今後の新たな機能性物質の開発を目指すための大きな成果を得た。

特にメリライト型化合物に対しては、従来ほとんど行われていなかった様々なイオン置換の試みに成功した。その構造的特徴を反映した特異な磁気的性質に加えて、アニオン置換等による磁気的性質の制御へと繋がる重要な知見を得た。

研究成果の概要(英文)：In this study, I have succeeded in the syntheses of new low-dimensional compounds with a focus on the melilite-type structure which has the layered structure and high flexibility in the chemical composition. By using many measurement techniques, the relationship among the chemical compositions, crystal structures, and physical properties was revealed for many new compounds. For the melilite-type compounds, in particular, it was found that the cation and/or anion substitutions bring about interesting magnetic properties.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎科学 無機化学

キーワード：メリライト 磁性 低次元構造 複合アニオン化合物 f-d電子間相互作用 磁気秩序 新物質探索

1. 研究開始当初の背景

低次元構造を持つ化合物は、その磁気的相互作用が空間的に限定されるため強い量子効果が存在し、多彩な磁気秩序状態とそれらの間の相転移が実現するなど、異常な物性を示すことから注目を集めている。無機固体化学の観点から、このような低次元系に対して効果的な組成置換による新規化合物群の合成と様々な実験手法を用いた横断的な研究が、さらなる異常な物性の発見に必要不可欠である。そこで、低次元構造と比較的高い組成の自由度を併せ持つメリライト型構造に着目した。

メリライト型酸化物は、 $A_2MM'_2O_7$ 組成 (A = アルカリ土類、希土類等、 $M, M' = Al, Si$, 遷移金属等) を持つ正方晶系の化合物であり、また、オルケマナイト ($Ca_2MgSi_2O_7$) やゲーレンナイト ($Ca_2Al(AlSi)O_7$) 等の鉱物を含めた総称である。この構造では、 MO_4 と $M'O_4$ 四面体から成るネットワーク層と A イオンの層が c 軸方向に交互に積層した二次元構造を持つ。また、磁性イオンの導入に関しては、 M サイトの報告例が多く、 A, M' サイトは極めて少ない。

これまでに光学材料として、非磁性のメリライトに Eu^{2+} 、 Dy^{3+} 等を極少量 ($< 1\%$) ドープした物質が詳細に調べられてきた一方で、この低次元構造自体に着目した物性研究は少ないのが現状である。しかし、 $Ba_2MnGe_2O_7$ (T. Masuda, *et al.*, *Phys. Rev. B*, 2010) の低次元磁性や、 $A_2CoSi_2O_7$ ($A = Ca, Sr$) (M. Akaki, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 2009) では磁気異常と誘電異常のカップリング現象であるマルチフェロイックが、近年相次いで報告されており、今後この系への関心と研究が急速に進展すると予想される。

2. 研究の目的

本研究では、メリライト構造の組成の自由度を生かし、磁性イオンの導入サイトを M から A, M' に広げた新物質の合成を試みる。従来の反強磁性的な $M-O-O-M$ 相互作用に加えて、低次元性の強化、磁気フラストレーション、磁気転移温度の上昇、磁気異方性、強磁性(フェリ磁性) など様々な要素を加えることが可能となり、さらに、導入するイオン(カチオン・アニオン) やサイトの組み合わせを化学的手法で効果的に制御することによって、新たな物性の発見を目指す。

3. 研究の方法

目的のメリライト型化合物は、各金属イオンの酸化状態を保つため石英管等に真空封入した状態で、固相反応により合成を行った。得られた化合物に対し、粉末 X 線回折測定とリートベルト解析による結晶構造の決定、XPS やメスバウア分光等の測定により金属イオンの酸化状態の決定を行い、物性解析のための基礎データを得た。

物性評価として、SQUID 磁束計を用いた直

流磁化測定を行い、反強磁性やフェリ磁性などの磁気秩序の有無を明らかにした。磁気秩序が観測された試料に対し、比熱と交流磁化率 (PPMS) 測定により、その秩序が短距離的(低次元性やスピングラス)か長距離的(反強磁性やフェリ磁性)なのかを明らかにするとともに、磁気エントロピーを定量評価し磁性イオンの基底状態に関する知見を得て、観測された磁気異常の原因の解明を行った。また、特に興味深い磁性を示した化合物に対しては、電気伝導性や光学的性質などの測定も合わせて行い、その物性を総合的に評価した。

4. 研究成果

(1) $Sr_2MGe_2O_7$ ($M = Mn, Co$) の磁気的性質

メリライト型酸化物 $Sr_2MGe_2O_7$ ($M = Mn, Co$) を対象とした研究を行い、この化合物群の磁性を理解するための基礎となる重要な知見を得た。この化合物では、磁性イオンは M サイト (図 1) を占有し、 ab 面内で二次元正方格子を形成していると見なすことができる。

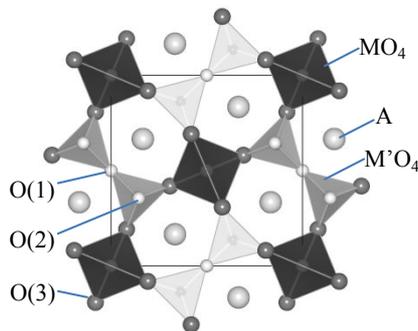


図 1 メリライト型酸化物 $A_2MM'_2O_7$ の構造

$Sr_2MnGe_2O_7$ の磁化率測定 (図 2) の結果、約 6.0 K において、 Mn^{2+} イオンの磁気モーメントが低次元系特有のブロードな極大を示すことが明らかとなった。その温度依存性が、高温展開法を用いた二次元正方格子モデルを適用することで説明できることを見出し、 Mn イオン ($S = 5/2$) がハイゼンベルグ的に振る舞う事、その反強磁性的相互作用の強さ ($J = -0.34$ K) を明らかにした。

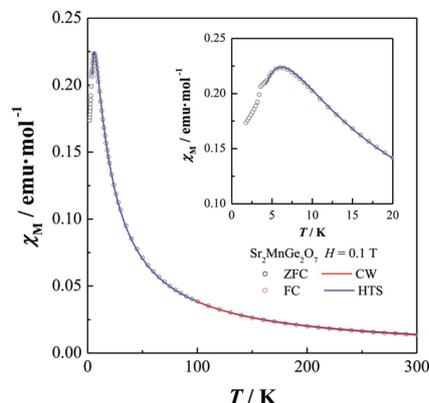


図 2 $Sr_2MnGe_2O_7$ の磁化率の温度依存性

また、比熱測定から、4.4 K での反強磁性転移と、磁気秩序によって変化する磁気エントロピーを定量的に評価した。さらに中性子回折測定によって、その磁気構造（スピン配列）が伝搬ベクトル $k = (0, 0, 1/2)$ を持つ反強磁性構造であることを明らかにした。これらの結果は c 軸方向（二次元層間）にも弱い反強磁性相互作用が存在していることを示している。

一方、 $\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ では高スピン状態の Co^{2+} イオンが磁性を担っている。磁化率測定（図3）から、Mn 化合物の様な低次元の挙動は明確には示さないが、6.5 K で反強磁性転移を示す事が分かった。転移点近傍でゼロ磁場冷却（ZFC）と磁場中冷却（FC）データの分岐や磁気ヒステリシスを示し、Co イオンの持つ強い磁気異方性に由来する弱強磁性である事を示している。また、中性子回折測定からその磁気構造の決定に成功し、 ab 面内では Mn と同じタイプの反強磁性スピン配列を持つが、層間では強磁性的に配列することを明らかにした。

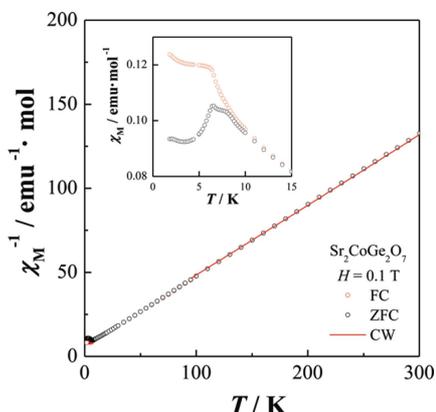


図3 $\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ の磁化率の温度依存性

(2) $\text{A}_2\text{MGe}_2\text{S}_6\text{O}$ (A = Sr, Eu; M = Mn, Fe) の新規合成と結晶構造、磁気的性質

新物質であるアニオン置換型メリライト $\text{Eu}_2\text{MGe}_2\text{S}_6\text{O}$ の合成に成功し、その構造と磁気的性質を初めて明らかにした。これらの化合物は、 O^{2-} イオンを S^{2-} イオンで部分置換した化合物であり、詳細な結晶構造解析の結果、O1 サイトに O^{2-} が、残る O2、O3 サイトを S^{2-} が占有した新奇なアニオン秩序型の構造を持つことを明らかにした。また、 ^{151}Eu メスバウア分光測定によって、Eu が 2 価の酸化状態であることを示し、従来の M サイトに加えて、A サイトへの磁性イオン導入にも成功した。

磁気測定の結果、いずれの化合物も低温で磁気秩序を示すことが明らかとなった。我々が以前に明らかにした類似の酸化物系 $\text{A}_2\text{MGe}_2\text{O}_7$ (A = Sr, Eu; M = Mg, Mn) (T. Endo, *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2010) と比較検討し、 S^{2-} イオンでのアニオン置換によって、磁気転移温度の上昇や層内・層間の磁気的相互作用の変化を起こせることが明らかとなった。この結果は複合アニオン化による磁性の制御へ

と繋がる大きな成果と考えられる。

さらに、 $\text{Eu}_2\text{MGe}_2\text{O}_7$ 等を対象とした光学的性質へと研究を展開した。紫外 - 可視拡散反射スペクトル測定から、バンドギャップエネルギーを決定し、励起 - 発光スペクトルでは、470 nm (M = Mg)、462, 630 nm (Mn) にピークを示すことが分かった。第一原理計算を行い、実験結果と比較検討する事で、観測された光学的挙動について基礎的な理解を得ることに成功した。

(3) 希土類 - 遷移金属間の f-d 電子間相互作用に関する研究

$\text{Eu}_2\text{MGe}_2\text{S}_6\text{O}$ や $\text{Eu}_2\text{MGe}_2\text{O}_7$ では Eu の 4f 電子と遷移金属の d 電子との磁気的相互作用が重要であるため、その物性の更なる理解のために、希土類-O-遷移金属の超交換相互作用経路を持つ関連化合物を対象とした研究を行った。

合成に成功したダブルペロブスカイト $\text{Ba}_2\text{LnOsO}_6$ は、Ln と Os イオンが八面体サイトを占有し、交互に規則配列する。その対称性の高さから、直線的な Ln-O-Os 超交換相互作用経路を持ち、f-d 相互作用を示すダブルペロブスカイトとしては非常に高い磁気転移温度 (~ 70 K) を示すことを見出した。

ドロマイト型ホウ酸塩 $\text{LnCr}(\text{BO}_3)_2$ の構造、磁性に関する研究を行った。先行研究 (J. Vicat *et al.*, *Mater. Res. Bull.*, 1968) によれば、この化合物でも LnO_6 と CrO_6 八面体が交互に結合した構造的特徴を持つが、その物性は未知であった。詳細な構造解析の結果、この化合物の構造は従来とは異なり、イオン半径の違いにもかかわらず Ln^{3+} と Cr^{3+} イオンが部分的に不規則配列したものであることを初めて明らかにした。いずれも低温での磁気転移を示すが、その磁気転移は Cr イオン間の磁気的相互作用が支配的であり、不規則配列の度合いによって比熱の挙動や磁気転移温度が系統的に変化する事を示した。

(4) 新規低次元物質の探索とその磁気的性質

さらなる異常な磁性を示す物質の発見を目的として、関連する低次元構造を持つ化合物の物質探索を行い、多くの新規化合物を得ることに成功した。

Os の高い揮発性のため合成困難であった Ln_3OsO_7 は合成に成功した。磁気測定、高温 X 回折測定、及び、様々な熱測定 (TG-DTA、DSC、比熱) により、この物質が OsO_6 八面体の繋がった一次元構造を有し、対称性の異なる斜方晶 - 斜方晶構造相転移と考えられる異常を示すことや、低温における複雑な磁化率挙動や反強磁性転移を示すことを見出した。

一次元ジグザグ鎖構造を持つ化合物 $\text{AM}_2\text{M}'_6\text{Te}_3\text{O}_{18}$ (A = Sr, Ba; M = Ca, Mn, Cd; M' = Co, Ni) の新規合成に成功し、低温において特異な磁化率の温度依存性と磁気転移を示すことを見出した。特に Ni 化合物では一次

元交替鎖モデルによってその挙動を説明することに成功し、さらにその磁気構造が鎖間相互作用による反強磁性秩序状態であることを見出した。

上記に加え、二次元八ニカム層構造を持つ A_nMTeO_6 ($n=1, 2$; $A=Na$, 希土類) や二次元ネットワーク構造を持ち遷移金属イオンと希土類イオンが段階的に磁気秩序を示す $(Ln,M)_3Ge_4O_{12}$ ($M=$ 遷移金属) など多くの新物質の発見にも繋がり、今後、研究を進展させるための芽となる大きな成果を得た。

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4件)

- (1) Yukio Hinatsu, Yoshihiro Doi, and Makoto Wakeshima, "Antiferromagnetic transitions of osmium-containing rare earth double perovskites Ba_2LnOsO_6 ($Ln=rare\ earths$)" *J. Solid State Chem.*, **206**, 300-307 (2013), DOI: 10.1016/j.jssc.2013.08.020, 査読有り.
- (2) Yukio Hinatsu and Yoshihiro Doi, "Magnetic properties and structural transitions of fluorite-related rare earth osmates Ln_3OsO_7 ($Ln=Pr, Tb$)." *J. Solid State Chem.*, **198**, 176-185 (2013), DOI: 10.1016/j.jssc.2012.09.039, 査読有り.
- (3) Yoshihiro Doi, Tatsuya Satou, and Yukio Hinatsu, "Crystal structures and magnetic properties of lanthanide containing borates $LnM(BO_3)_2$ ($Ln=Y, Ho-Lu$; $M=Sc, Cr$)." *J. Solid State Chem.*, **206**, 151-157 (2013), DOI: 10.1016/j.jssc.2013.08.015, 査読有り.
- (4) Takashi Endo, Yoshihiro Doi, Yukio Hinatsu, and Kenji Ohoyama, "Magnetic and Neutron Diffraction Study on Melilite-Type Oxides $Sr_2MGe_2O_7$ ($M=Mn, Co$)." *Inorg. Chem.*, **51**, 3572-3578 (2012), DOI: 10.1021/ic202386h, 査読有り.

[学会発表](計27件)

- (1) 井上 博貴、土井 貴弘、日夏 幸雄「希土類を含むボレート $Sr_6LnFe(BO_3)_6$ の合成と磁氣的性質」第31回希土類討論会(2014年5月23日 東京都 タワーホール船堀)
- (2) 山崎 貴裕、土井 貴弘、日夏 幸雄「新規層状酸化物 $AnMTeO_6$ ($n=1, 2$; $A=Na$, ランタノイド; $M=$ 遷移金属) の構造とその磁氣的性質」日本セラミックス協会第26回秋季シンポジウム(2013年9月5日 信州大学)
- (3) 坂下 亮輔、土井 貴弘、分島 亮、日夏 幸雄「四元系酸化物 $Ba_3LnFe_2O_{7.5}$ ($Ln=$ ランタノイド) の合成・結晶構造および磁氣的性質」日本セラミックス協会第26回秋季シンポジウム(2013年9月5日 信州大

学)

- (4) 佐藤 辰哉、土井 貴弘、日夏 幸雄「希土類 - クロムホウ酸塩 $RCr(BO_3)_2$ ($R=$ 希土類) の結晶構造と磁氣的性質」日本セラミックス協会第26回秋季シンポジウム(2013年9月5日 信州大学)
- (5) 遠堂 敬史、土井 貴弘、分島 亮、日夏 幸雄「メリライト型構造をもつ新規オキシ硫化物の結晶構造と磁性」日本セラミックス協会第26回秋季シンポジウム(2013年9月5日 信州大学)
- (6) 坂下 亮輔、土井 貴弘、日夏 幸雄「四元系酸化物 $Ba_3LnFe_2O_{7.5}$ ($Ln=$ 希土類) の斜方晶-単斜晶構造変化とその磁氣的性質」日本化学会北海道支部2013年夏季研究発表会(2013年7月20日 北見工業大学)
- (7) 山崎 貴裕、土井 貴弘、日夏 幸雄「層状化合物 Na_2MnTeO_6 の構造とその磁氣的性質」日本化学会北海道支部2013年夏季研究発表会(2013年7月20日 北見工業大学)
- (8) 廣瀬 慶一、土井 貴弘、日夏 幸雄「三元系酸化物 $EuLn_2O_4$ ($Ln=$ Gd-Lu) の結晶構造とその磁氣的性質」第30回希土類討論会(2013年5月 北九州)
- (9) 遠堂 敬史、土井 貴弘、分島 亮、日夏 幸雄、作田 絵里、喜多村 昇、手塚 慶太郎「新規メリライト型酸化物 $Eu_2MSi_2O_8$ ($M=$ Mg, Mn) の結晶構造と光学的性質」日本セラミックス協会2013年年会(2013年3月18日 東京工業大学)
- (10) Yukio Hinatsu, Yoshihiro Doi, and Makoto Wakeshima, "Structures and Magnetic Properties of Quadruple Perovskites $Ba_4LnM_3O_{12}$ ($Ln=Rare\ Earths$; $M=Ru, Ir$)." 日本希土類学会第30回講演会・30周年記念国際シンポジウム(2012年11月8日 沖縄県 沖縄ハーバービューホテル クラウンプラザ)
- (11) 和泉 慎也、青柳 遊大、土井 貴弘、日夏 幸雄「希土類酸化物 $Ln_2MGe_4O_{12}$ ($Ln=$ ランタノイド; $M=$ 遷移金属) の結晶構造と磁氣的性質」平成24年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会(2012年11月8日 盛岡大学)
- (12) 浅井 清嗣、土井 貴弘、日夏 幸雄「 $PbMn_2Ni_6Te_3O_{18}$ 型構造を持つ新規複合酸化物の合成と磁氣的性質」日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム(2012年9月20日 名古屋大学)
- (13) 青柳 遊大、和泉 慎也、土井 貴弘、日夏 幸雄「Ln-M-Ge-O系複合酸化物($Ln=$ ランタノイド; $M=$ 遷移金属) の新規合成と結晶構造、磁氣的性質」日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム(2012年9月20日 名古屋大学)
- (14) Yukio Hinatsu, Yoshihiro Doi, and Makoto Wakeshima, "Magnetic Properties of Quadruple Perovskites $Ba_4LnM_3O_{12}$ ($Ln=$ Rare Earths; $M=$ Ru, Ir)" 8th International

- Conference on f-Elements (2012年8月30日 Udine, ITALY)
- (15) 浅井 清嗣、土井 貴弘、日夏 幸雄 「Ni 一次元鎖を持つ新規希土類複合酸化物の合成と磁氣的性質」第29回希土類討論会 (2012年5月15日 北海道大学)
- (16) 遠堂 敬史、土井 貴弘、日夏 幸雄 「新規オキシ硫化物メリライト $A_2MGe_2X_7$ ($A = Sr, Eu; M = Mn, Fe; X = O, S$) の合成、構造、磁氣的性質」第29回希土類討論会 (2012年5月15日 北海道大学)
- (17) 高橋 辰義、土井 貴弘、日夏 幸雄 「新規 $Ba_6Nd_2Al_4O_{15}$ 型化合物の合成と結晶構造、およびその磁性」日本セラミックス協会 2012年年会 (2012年3月21日 京都大学)
- (18) 遠堂 敬史、土井 貴弘、日夏 幸雄 「新規オキシ硫化物メリライト $A_2MGe_2X_7$ ($A = Sr, Eu; M = Mn, Fe; X = O, S$) の構造と磁気転移」日本セラミックス協会 2012年年会 (2012年3月21日 京都大学)
- (19) Takashi Endo, Yoshihiro Doi, and Yukio Hinatsu, "Synthesis and magnetic properties of new melilite-type compounds" The 5th GCOE International Symposium (2012年2月21日 北海道大学)
- (20) Yoshihiro Doi, Yuta Aoyagi, and Yukio Hinatsu, "Crystal structure and magnetic properties of new quaternary oxides $LnM_2Ge_4O_{12}$ ($Ln = \text{lanthanide}; M = \text{transition metal}$)" The 5th GCOE International Symposium (2012年2月21日 北海道大学)
- (21) 土井 貴弘 「低次元磁性や磁気フラストレーションを示す新規遷移金属酸化物の探索と物性の解明」化学系学協会北海道支部 2012年冬季研究発表会 (2012年2月1日 北海道大学) (日本化学会北海道支部奨励賞 受賞講演)
- (22) 林 知樹、土井 貴弘、日夏 幸雄 「ペロブスカイト関連酸塩化物、 $Ba_6Ru_3Cl_2O_{12}$ 、 $Ba_7Ru_4Cl_2O_{15}$ の磁気、電氣的性質」化学系学協会北海道支部 2012年冬季研究発表会 (2012年1月31日 北海道大学)
- (23) 日夏 幸雄、土井 貴弘 「希土類-遷移金属酸化物 Ln_3MO_7 の磁氣的性質と構造相転移」第50回セラミックス基礎科学討論会 (2012年1月12日 東京都墨田区 国際ファッションセンター)
- (24) 青柳 遊大、土井 貴弘、日夏 幸雄 「四元系希土類酸化物 $LnM_2Ge_4O_{12}$ ($Ln = \text{ランタノイド}; M = \text{遷移金属}$) 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 (2011年9月9日 北海道大学)
- (25) 遠堂 敬史、土井 貴弘、日夏 幸雄 「新規オキシ硫化物メリライトの結晶構造と磁氣的性質」日本セラミックス協会 第24回秋季シンポジウム (2011年9月8日 北海道大学)
- (26) 土井 貴弘、鈴木 遼、浅井 清嗣、日夏 幸

- 雄 「遷移金属 - テルル複合酸化物の構造と磁氣的性質」日本セラミックス協会 第24回秋季シンポジウム (2011年9月8日 北海道大学)
- (27) 浅井 清嗣、土井 貴弘、日夏 幸雄 「低次元構造を持つ新規化合物 $AM_2M'_6Te_3O_{18}$ ($A = Sr, Ba; M = Ca, Mn, Cd; M' = Co, Ni$) の合成とその磁氣的性質」日本化学会北海道支部 2011 夏季研究発表会 (2011年7月23日 室蘭工業大学)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

土井 貴弘 (DOI, Yoshihiro)
北海道大学・大学院理学研究院・助教
研究者番号：23750052