

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 25 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410062

研究課題名(和文)ペロブスカイトを基本構造に持つ希土類複合酸化物の結晶構造とその磁氣的性質

研究課題名(英文) Structures and magnetic properties of perovskites containing rare earths

研究代表者

日夏 幸雄 (Hinatsu, Yukio)

北海道大学・理学研究院・特任教授

研究者番号：70271707

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：ペロブスカイト型酸化物 $\text{Sr}_2\text{LnReO}_6$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Tb-Lu}$)を合成した。磁化率と比熱測定から $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Yb}, \text{Lu}$ 化合物で、2.6-20 Kで磁気異常を示すことを見出した。これは Re^{5+} イオン間の磁氣的相互作用による。希土類が磁性を持たない Sr_2YReO_6 や $\text{Sr}_2\text{LuReO}_6$ 化合物の磁気ヒステリシス測定や残留磁化測定から、 Re^{5+} イオン間の反強磁性相互作用には弱強磁性成分を含むことが明らかになった。 $\text{Sr}_2\text{DyReO}_6$ では、93Kで Re^{5+} のモーメントが磁気秩序し、さらに温度を下げ、5Kになると Dy^{3+} の磁気モーメントが強磁性秩序することが磁化率と比熱測定からわかった。

研究成果の概要(英文)：The perovskite-type compounds containing both rare earth and rhenium $\text{Sr}_2\text{LnReO}_6$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Tb-Lu}$) have been prepared. Powder X-ray diffraction measurements and Rietveld analysis show that Ln^{3+} and Re^{5+} ions are structurally ordered at the B site of the perovskite SrBO_3 . Magnetic anomalies are found in their magnetic susceptibility and specific heat measurements at 2.6-20 K for $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Yb}, \text{Lu}$ compounds. They are due to magnetic interactions between Re^{5+} ions. The results of the magnetic hysteresis and remnant magnetization measurements for Sr_2YReO_6 and $\text{Sr}_2\text{LuReO}_6$ indicate that the antiferromagnetic interactions between Re^{5+} ions below transition temperatures have a weak ferromagnetic component. For the case of $\text{Sr}_2\text{DyReO}_6$, magnetic ordering of the Re^{5+} moments occurs at 93K, and with decreasing temperature, the moments of Dy^{3+} ferromagnetically order at 5 K from the measurements of magnetic susceptibility and specific heat.

研究分野：無機固体化学

キーワード：希土類 ペロブスカイト 結晶構造 磁氣的性質

1. 研究開始当初の背景

ペロブスカイト型化合物は、強誘電性、イオン伝導性、超伝導性、巨大磁気抵抗、触媒機能性など多彩な機能を発現、これまで多くの研究がなされてきた。しかし、その大部分は第1遷移金属がペロブスカイトのBサイトに入った酸化物で、サイズの大きな希土類元素はペロブスカイトを構成しても物性を決定するBサイトに入らずAサイトに入ってしまう、その結果、希土類元素に由来する物性の報告はほとんどない。

報告者は、ペロブスカイト構造が極めて高い化学組成に関する自由度を持ち、適当な組成および合成条件を選択することにより、結晶構造および金属元素の原子価状態を制御することが可能である点に注目してきた。例えば、ペロブスカイト ABO_3 酸化物の B サイトに、サイズの大きく異なる2種類の金属元素(希土類元素と Ru などの遷移金属)を入れると、その B サイトが 1:1 に構造的に秩序化した“ダブルペロブスカイト” $A_2BB'O_6$ をとり、さらに、B サイトに入る金属元素の比を 1:2 にしたところ、 $A_3BB'_2O_9$ では、2つの $B'O_6$ 八面体が面共有した B'_2O_9 二量体を形成した構造をとることを見出した。

2. 研究の目的

そこで本研究では、ペロブスカイト型酸化物 ABO_3 の物性を決定する B サイトに希土類(4f 電子系)とサイズの小さなレニウム(5d 電子系)を組み合わせることで、構造的に秩序化させた新規複合酸化物を合成し、磁気的性質から希土類の 4f 電子が示す物性、さらに f-d 混合電子が示す新たな物性、挙動を発見、解明することを目指した。

3. 研究の方法

SrO_2 , Ln_2O_3 ($Ln = La, Pr, Nd, Sm-Lu$), ReO_2 , Re 金属を出発物質とし、化学量論比に秤量し、磨砕混合後、ペレット状に成型した。これを白金チューブに入れ、石英管に真空封入し、1073-1373 K で焼成した。得られた化合物は粉末 X 線回折でその生成相を同定し、Rietveld 法(RIETAN FP)で結晶構造解析を行った。また、磁化率を SQUID 磁力計で、比熱を緩和法で測定した。

4. 研究成果

(1) 結晶構造

粉末 X 線回折データの Rietveld 解析から、 $Ln = Y, Tb-Lu$ については合成に成功し、その構造は単斜晶ペロブスカイト型構造(Fig.1)をとることを明らかにした。B サイトで希土類は+3 価、レニウムは+5 価の酸化状態で、NaCl 型に構造秩序化した。格子定数は 3 価の希土類イオン半径に対して単調増加した。

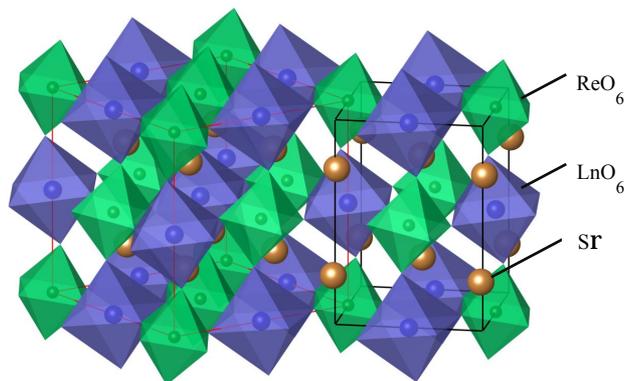


Fig. 1 Crystal structure of Sr_2LnReO_6 .

Fig.2 には Ln-O, Re-O の結合距離、Ln-O-Re の結合角を Ln^{3+} のイオン半径に対してプロットした。

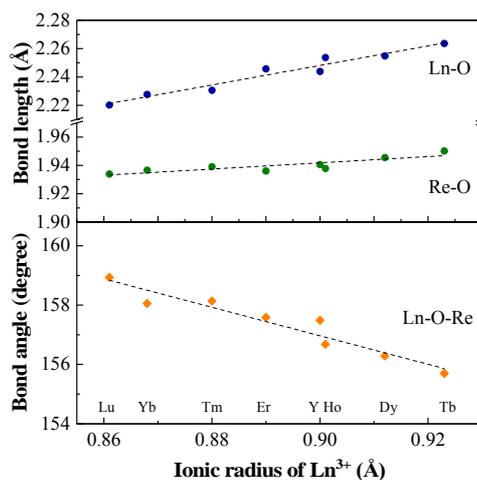


Fig. 2 Bond lengths Ln-O and Re-O and bond angle Ln-O-Re for Sr_2LnReO_6 .

(2) 磁化率および比熱測定

Fig.3 には Sr_2YReO_6 の磁化率の温度依存性を示す。

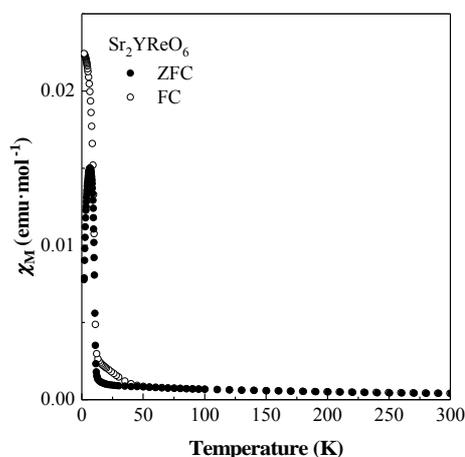


Fig. 3 Temperature dependence of Sr_2YReO_6 .

磁化率および比熱測定から、合成した化合物のうち、 $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}, \text{Lu}$ 化合物は低温で反強磁性転移し、その磁気転移温度は B サイトの希土類の種類により、かなり変化することを見出した (Table 1)。このことから、 Re^{5+} の磁気モーメントだけでなく、 Ln^{3+} の磁気モーメントも $\text{Sr}_2\text{LnReO}_6$ の反強磁性転移に関与していることがわかった。

Table 1 Effective magnetic moments and Neel temperature for $\text{Sr}_2\text{LnReO}_6$

	$\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$	θ/K	T_{N}/K
Sr_2YReO_6	2.27	-292	6.0
$\text{Sr}_2\text{TbReO}_6$	10.11	-17	2.6
$\text{Sr}_2\text{DyReO}_6$	10.13	10	5, 93
$\text{Sr}_2\text{HoReO}_6$	10.63	-11.0	para
$\text{Sr}_2\text{ErReO}_6$	9.39	-11.1	para
$\text{Sr}_2\text{TmReO}_6$	7.85	-33.6	para
$\text{Sr}_2\text{YbReO}_6$	4.99	-131	20
$\text{Sr}_2\text{LuReO}_6$	2.68	-649	12

希土類が磁性を持たない Sr_2YReO_6 や $\text{Sr}_2\text{LuReO}_6$ 化合物の磁気ヒステリシス測定 (Fig.4) や残留磁化測定から、 Re^{5+} イオン間の反強磁性相互作用には弱強磁性成分を含むことが明らかになった。

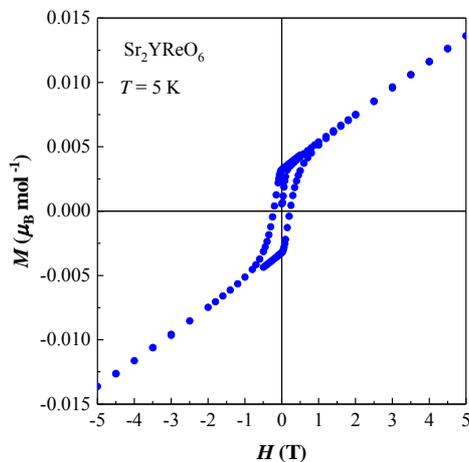


Fig. 4 Magnetic hysteresis curves for Sr_2YReO_6 .

(3) $\text{Sr}_2\text{DyReO}_6$ の磁化率および比熱

Fig.5, Fig.6 には $\text{Sr}_2\text{DyReO}_6$ の磁化率、比熱の温度依存性を示す。

$\text{Sr}_2\text{DyReO}_6$ では、93K で Re^{5+} のモーメントが磁気秩序し、さらに温度を下げ、5K になると Dy^{3+} の磁気モーメントが強磁性秩序することが磁化率と比熱測定からわかった。

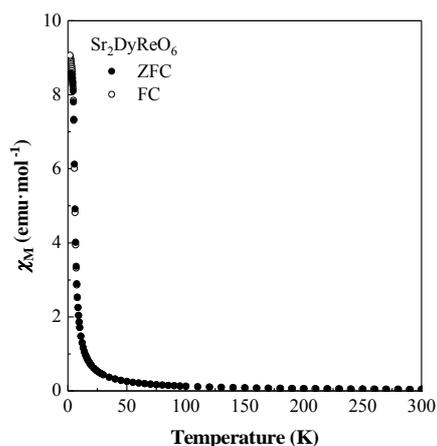


Fig. 5 Temperature dependence of magnetic susceptibility for $\text{Sr}_2\text{DyReO}_6$.

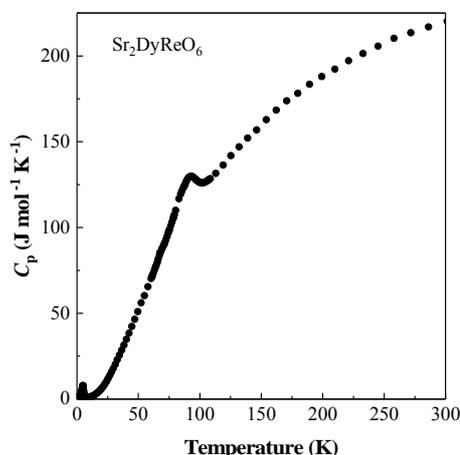


Fig. 6 Temperature dependence of the specific heat for $\text{Sr}_2\text{DyReO}_6$.

5 K での磁気ヒステレシス測定から $\text{Sr}_2\text{DyReO}_6$ は 5 K になると Dy^{3+} の磁気モーメントが強磁性秩序することが明らかになった。Fig.7 には 5, 10, 100 K で測定した $\text{Sr}_2\text{DyReO}_6$ の磁気の磁場依存性(磁気ヒステレシス曲線)を示す。

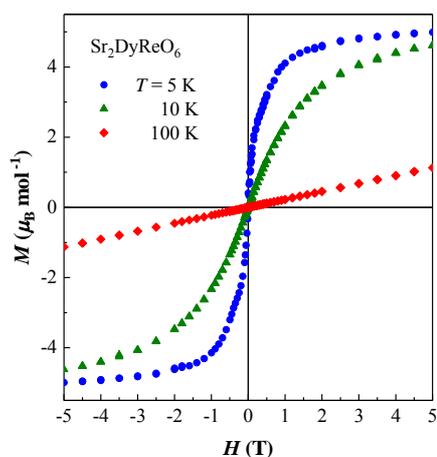


Fig. 7 Field dependence of the magnetization for $\text{Sr}_2\text{DyReO}_6$ at 5, 10, and 100 K.

(4) 中性子回折

$\text{Sr}_2\text{LnReO}_6$ について粉末中性子回折測定を行った。温度を下げると、まず Re^{5+} の磁気モーメントが整列し、さらに低温になると Ln^{3+} の磁気モーメントも整列することがわかった。また、その磁気構造は type I であること、 Re^{5+} と Ln^{3+} の磁気モーメントは ab 面内で同じ方向に並んだ構造をとることがわかった。

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 14 件)

A. Nishiyama, Y. Doi and Y. Hinatsu, “Magnetic Interactions in Rhenium-containing Rare Earth Double Perovskites $\text{Sr}_2\text{LnReO}_6$ (Ln = Rare Earths)”, *J. Solid State Chem.*, **248**, 134-141 (2017)
DOI: 10.1016/j.jssc.2017.02.006 (査読有).

Y. Hinatsu and Y. Doi, “Synthesis of New Fluorite-related Rare Earth Oxides $\text{LnLn}'_2\text{MO}_7$ (Ln, Ln' = rare earths; M = Nb, Sb, Ta), Structures and Magnetic Properties by Calorimetry Measurements”, *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, **127**, 749-754 (2017)
DOI: 10.1007/s10973-016-5491 (査読有).

T. Endo, Y. Doi, M. Wakeshima, K. Suzuki, Y. Matsuo, K. Tezuka, T. Otsuki, Y. J. Shan and Y. Hinatsu, “Magnetic Properties of the Melilite-type Oxy sulfide $\text{Sr}_2\text{MGe}_2\text{S}_6\text{O}$: Magnetic Interactions Enhanced by Anion Substitution”, *Inorg. Chem.*, **56**, 2459-2466 (2017)
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02505(査読有).

R. Asih, N. Adam, S. S. Mohd-Tajudin, D. P. Sari, K. Matsuhira, H. Guo, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, T. Nakano, Y. Nozue, S. Sulaiman, M. I. Mohamed-Ibrahim, P. K. Biswas and I. Watanabe, “Magnetic Moments and Ordered States in Pyrochlore Iridates $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ and $\text{Sm}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ Studied by Muon-Spin Relaxation”, *J. Phys. Soc. Japan*, **86**, 024705 (7pp) (2017)
DOI: 10.7566/JPSJ.86.024705 (査読有).

M. Inabayashi, Y. Doi, M. Wakeshima and Y. Hinatsu, “Magnetic Interactions in Praseodymium Ruthenate Pr_3RuO_7 with Fluorite-related Structure”, *J. Solid State Chem.*, **250**, 100-106 (2017)
DOI:10.1016/j.jssc.2017.03.025 (査読有).

Y. Hinatsu and Y. Doi, “Structures and Magnetic Properties of New Fluorite-related Quaternary Rare Earth Oxides LnY_2TaO_7 and $\text{LaLn}_2\text{RuO}_7$ (Ln = La-Lu)”, *J. Solid State Chem.*, **233**, 37-43 (2016)
DOI: 10.1016/j.jssc.2015.10.012 (査読有).

Y. Hinatsu and Y. Doi, “Magnetic Interactions in New Fluorite-related Rare Earth Oxides $\text{LnLn}'_2\text{RuO}_7$ (Ln, Ln' = rare earths)”, *J. Solid State Chem.*, **239**, 214-219 (2016)

DOI: 10.1016/j.jssc.2016.04.033 (査読有).

H. Inoue, Y. Doi and Y. Hinatsu, “Crystal Structures and Magnetic Properties of Iron Borates Containing Lanthanides $\text{Sr}_6\text{LnFe}(\text{BO}_3)_6$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm-Lu)”, *J. Alloys and Compounds*, **681**, 115-119 (2016)

DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.03.227 (査読有).

S. Otsuka and Y. Hinatsu, “Structures and Magnetic Properties of Rare Earth Double Perovskites Containing Antimony or Bismuth Ba_2LnMO_6 (Ln = Rare Earths; M = Sb, Bi)”, *J. Solid State Chem.*, **227**, 132-141 (2015)

DOI: 10.1016/j.jssc.2015.03.034 (査読有).

Y. Hinatsu, “Diverse Structures of Mixed-metal Oxides Containing Rare Earths and Their Magnetic Properties”, *J. Ceramic Society of Japan*, **123**, 845-852 (2015).

DOI: 10.2109/jcersj2.123845 (査読有).

K. Tezuka, M. Wakeshima, M. Nozawa, K. Oshikane, K. Ohoyama, Y. Shan, H. Imoto and Y. Hinatsu, “Crystallographic, Electronic, and Magnetic Properties of a Rock Salt Superstructure Sulfide Lu_2CrS_4 with the Jahn-Teller Distortion”, *Inorg. Chem.*, **54**, 9802-9809 (2015)

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b01511 (査読有).

Y. Doi, R. Suzuki, Y. Hinatsu, K. Kodama and N. Igawa, “Crystal Structures and Magnetic Properties of Ni Chain Compounds $\text{PbM}_2\text{Ni}_6\text{Te}_3\text{O}_{18}$ (M = Mn, Cd)”, *Inorg. Chem.*, **54**, 9802-9809 (2015)

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b01619 (査読有).

Y. Hinatsu and Y. Doi, “High-temperature X-ray Diffraction Measurements of Fluorite-Related Rare Earth Antimonates Ln_3SbO_7 (Ln = Nd, Tb) and Their Magnetic Properties”, *J. Solid State Chem.*, **217**, 16-21 (2014)

DOI: 10.1016/j.jssc.2014.05.005 (査読有)

Y. Hinatsu and Y. Doi, “Structural Phase Transition and Antiferromagnetic Transition of Tb_3RuO_7 ”, *J. Solid State Chem.*, **220**, 22-27 (2014)

DOI: 10.1016/j.jssc.2014.08.003 (査読有).

[学会発表](計 19件)

土井貴弘、日夏幸雄、“ペロブスカイト関連化合物 $\text{Ba}_2\text{La}_2\text{MW}_2\text{O}_{12}$ の結晶構造と磁気的性質”、日本セラミックス協会 2017 年年会、平成 29 年 3 月 17 日、日本大学駿河台キャンパス(東京都千代田区)

遠藤雄人、土井貴弘、分島亮、日夏幸雄、“ダブルペロブスカイト $\text{Ba}_2\text{PrRuO}_6$ の Sr カチオン置換による構造と磁性への影響”、第 55 回セラミックス基礎科学討論会、平成 29 年 1 月 12 日、岡山コンベンションセンター(岡山県岡山市)

稲林将来、土井貴弘、分島亮、日夏幸雄、“フルオライト派生化合物 Pr_3RuO_7 のカチオン置換による結晶構造、磁気的性質の変化”、第 55 回セラミックス基礎科学討論会、平成 29 年 1 月 12 日、岡山コンベンションセンター(岡山県岡山市)

遠藤雄人、土井貴弘、分島亮、日夏幸雄、“ダブルペロブスカイト($\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x$) $_2\text{PrRuO}_6$ の結晶構造および磁気的性質”、平成 28 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、平成 28 年 10 月 27 日、北海道大学(北海道札幌市)

溝口誠祥、土井貴弘、分島亮、日夏幸雄、“新規 $\text{PbMn}_2\text{Ni}_6\text{Te}_3\text{O}_{18}$ 型化合物の合成と結晶構造、磁気的性質”、平成 28 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、平成 28 年 10 月 27 日、北海道大学(北海道札幌市)

稲林将来、土井貴弘、分島亮、日夏幸雄、“蛍石関連化合物 $\text{Pr}_3(\text{Ru}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_7$ および $(\text{Pr}_{1-x}\text{Y}_x)_3\text{RuO}_7$ のカチオン置換の結晶構造と磁気的性質”、平成 28 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、平成 28 年 10 月 27 日、北海道大学(北海道札幌市)

Y. Hinatsu, Y. Doi, and M. Wakeshima, “Structures and Magnetic Properties of 12-Layered Perovskites $\text{Ba}_4\text{LnM}_3\text{O}_{12}$ (Ln = Rare Earths; M = Ru, Ir)”, Conference Challenges and Prospects for Solid State Chemistry, September 9, 2016, セヴィリア(スペイン王国)

Y.Hinatsu, Y.Do, and M.Wakeshima, "Magnetic Ordering of Divalent Europium in Double Perovskites $\text{Eu}_2\text{LnTaO}_6$ (Ln = Rare Earths)", *Hyperfine* 2016, July 3, 2016, ルーヴン (ベルギー王国)

高木祐梨、土井貴弘、分島亮、日夏幸雄、"六方晶/単斜晶構造相転移を示す 6L ペロブスカイト $\text{Ba}_3\text{Nd}(\text{Ru}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{O}_9$ の磁氣的性質"、日本セラミックス協会 2016 年年会、平成 28 年 3 月 14 日、早稲田大学 (東京都新宿区)

大墳隼平、土井貴弘、分島亮、日夏幸雄、"銅(II)イオンを含むダブルペロブスカイトの結晶構造および磁氣的性質"、日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム、平成 27 年 9 月 16 日、富山大学 (富山県富山市)

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結晶構造と電氣的磁氣的性質"、日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム、平成 27 年 9 月 16 日、富山大学 (富山県富山市)

三浦雅之、分島亮、日夏幸雄、"擬 1 次元構造をとる新規希土類モリブデン酸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、平成 27 年 9 月 16 日、富山大学 (富山県富山市)

土井貴弘、鈴木遼、日夏幸雄、" $\text{PbMn}_2\text{Ni}_6\text{Te}_3\text{O}_{18}$ 型化合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、平成 27 年 9 月 16 日、富山大学 (富山県富山市)

西山篤秀、日夏幸雄、"ダブルペロブスカイト型酸化物 $\text{Sr}_2\text{LnReO}_6$ (Ln = Y, Tb-Lu) の結晶構造と磁氣的性質"、第 32 回希土類討論会、平成 27 年 5 月 21 日、かごしま県民交流センター (鹿児島県鹿児島市)

高木祐梨、日夏幸雄、"6L-ペロブスカイト $\text{Ba}_3\text{Nd}(\text{Ru}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{O}_9$ の結晶構造および磁氣的性質"、第 32 回希土類討論会、平成 27 年 5 月 21 日、かごしま県民交流センター (鹿児島県鹿児島市)

三浦雅之、分島亮、日夏幸雄、"三元系モリブデン酸化物 $\text{Ln}_3\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ (Ln = Y, Dy-Lu) の結晶構造と磁氣的性質"、第 32 回希土類討論会、平成 27 年 5 月 21 日、かごしま県民交流センター (鹿児島県鹿

児島市)

日夏幸雄、"希土類含有無機化合物の多彩な構造とその磁氣的性質"、日本セラミックス協会 2015 年年会 (招待講演)、平成 27 年 3 月 19 日、岡山大学 (岡山県岡山市)

日夏幸雄、"希土類含有無機化合物の多彩な構造とその磁氣的性質"、2014 年電気化学秋季大会 (招待講演)、平成 26 年 9 月 27 日、北海道大学 (北海道札幌市)

大墳隼平、日夏幸雄、"ダブルペロブスカイト Ba_2LnMO_6 (Ln = Rare Earths; M = Sb, Bi) の結晶構造および磁氣的性質"、日本分島亮、日夏幸雄、第 31 回希土類討論会、平成 26 年 5 月 23 日、タワーホール船堀 (東京都江戸川区)

[その他]
ホームページ
<http://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~inorg>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

日夏 幸雄 (HINATSU YUKIO)
北海道大学・大学院理学研究院・特任教授
研究者番号: 70271707

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

大墳 隼平 (OHTSUKA SHUNPEI)
北海道大学・大学院理学院化学専攻・修士課程

西山 篤秀 (NISHIYAMA ATSUHIDE)
北海道大学・大学院理学院化学専攻・修士課程

稲林 将来 (INABAYASHI MASAKI)
北海道大学・大学院理学院化学専攻・修士課程

高木 祐梨 (TAKAGI YURI)
北海道大学・大学院理学院化学専攻・修士課程

遠堂 敬史 (ENDO TAKESHI)
北海道大学・大学院理学院化学専攻・博士課程