

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410089

研究課題名(和文) 擬二次元積層化合物における多重自由度と新奇物性探索

研究課題名(英文) Novel physical properties of quasi-two dimensional layered compounds

研究代表者

道岡 千城 (MICHIOKA, Chishiro)

京都大学・理学研究科・助教

研究者番号：70378595

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)： 新たな複合積層化合物の発展を目指し、新規物質探索および物性研究を行った。遍歴磁性体 $Sr_{1-x}Ca_xCo_2P_2$ 系について強磁性量子臨界点のスピンダイナミクスを明らかにした。クラスター磁性体の開拓を行い、 $Re_{5.5}$ 価の La_3Re_{10} において特異な相転移を見出した。また三角格子クラスター磁性体において、それぞれ $Li_2InMo_3O_8$ の120度構造磁気秩序、 $Li_2ScMo_3O_8$ のスピン液体状態、 Nb_3Cr_8 の面間の電荷不均化を見出した。さらに特異な Cr^{4+} をもつ $1T-CrSe_2$ の物性を明らかにした。これらの結果は積層化合物における新規物性のブレークスルーになりえると考えられる。

研究成果の概要(英文)： In quest of a novel breakthrough of layered compounds, we have prepared new layered compounds and have investigated their physical properties.

For $Sr_{1-x}Ca_xCo_2P_2$ system, their spin dynamics in the vicinity of the ferromagnetic quantum critical point have been clarified by using the NMR technique. As potential compounds to exhibit novel cluster science, we have studied physical properties of La_3Re_{10} which has $Re^{5.5+}$ intermediate valence, $Li_2InMo_3O_8$, $Li_2ScMo_3O_8$ and Nb_3Cr_8 in which Mo_3O_8 or Nb_3Cr_8 are clusterized in their crystal structures. Then we have discovered an unconventional phase transition in La_3Re_{10} , the 120-degree magnetic structure in $Li_2InMo_3O_8$, a spin liquid state in $Li_2ScMo_3O_8$ and a characteristic charge disproportionation in Nb_3Cr_8 . We have also clarified the physical properties of $1T-CrSe_2$, where the unstable Cr tetravalence exhibit interesting phenomena. These studies could become a breakthrough of new material science.

研究分野：化合物磁性

キーワード：積層化合物 三角格子 核磁気共鳴 クラスター化合物 遍歴磁性体

1. 研究開始当初の背景

積層化合物はグラファイトをはじめとして、その二次元構造に由来した特徴的な物性が応用されてきた。電子物性においては特に銅酸化物高温超伝導体の発見がブレークスルーとなり、国内外で精力的な研究がなされている。最近では日本で鉄系高温超伝導体が発見され、新たな積層化合物における物質科学の展開は、基礎、応用両研究においても重要な役割を担うと考えられる。

そのような状況で、新規積層化合物の開拓は重要な研究であると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では複合積層化合物のデザインに加えてソフト化学的手法や高圧合成を試み、通常の相図上に無い物質系の開拓も試みた。

3. 研究の方法

本研究において行った新奇物性開拓方法を簡条書きに記す。

(1) 二次元強磁性スピン揺らぎの統一的な理解と、その次元性による新たな物性開拓を目指し、鉄系超伝導体と同じ構造を有する、コバルト系遍歴磁性体の物性解明に取り組んだ。

(2) 新奇物性を目指しクラスター磁性体を開拓し、その電荷揺らぎと磁気揺らぎの織り成す物性の詳細を明らかにした。

(3) 特異な原子価をもつ三角格子磁性体を開拓し、さまざまな新奇物性を発現させることを試みた。

4. 研究成果

それぞれの研究成果について列挙する。

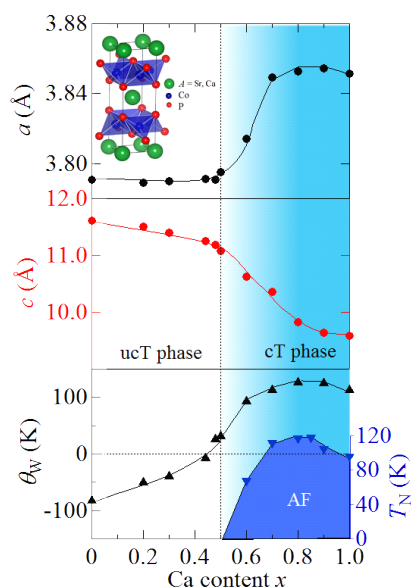


図1 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoP}_2$ におけるCa量と格子定数、ワイス温度、ネール温度の相図。

(1) SrCo_2P_2 とその周辺物質について遍歴強磁性量子臨界点近傍の物性研究を行った。以前の研究で SrCo_2P_2 における強磁場磁化過程から 60 T でメタ磁性転移を発見している。本研究では、 SrCo_2P_2 および $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_2\text{P}_2$ の多結晶試料の合成を行い、強磁場磁化過程を含む磁気的な性質を調べ系統的なスピンドYNAMIXスを明らかにした。

図1に $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_2\text{P}_2$ の磁気相図を示す。基底状態が磁気秩序を示す Ca 側と磁気秩序を示さず、強磁性に近い金属である Sr 側の間の組成に量子臨界点らしきものがあることは以前の研究で明らかであった。本研究では、リン核の NMR を通して、Co のもつ遍歴磁性を明らかにし、 $x=0.5$ 付近に強磁性揺らぎの量子臨界点があることをスピンドYNAMIXスの観点から解明した。また LaCo_2P_2 の研究から、キャリアドーピングによる強磁性の発現とその機構を明らかにした。これらは下記雑談論文①⑩において公表した。

(2) 新奇クラスター磁性体について、 $\text{La}_3\text{Re}_2\text{O}_{10}$ の物性を明らかにした。 $\text{La}_3\text{Re}_2\text{O}_{10}$ は形式価数 5.5 価の Re 原子が二量体を形成しており、二量体間の d 軌道の混成によりクラスター軌道を形成している。クラスター軌道の縮退は全て解けており、二量体内に d 電子を 3 つ有しているため 1 つの不對電子が残っている。そのため Re2 クラスターひとつあたりで $S = 1/2$ の磁性を担っている。また金属クラスター磁性体は、「クラスター内の電荷自由度」をもっていると考えられる。巨視的にはスピンは局在しているが、微視的にはクラスター内の d 電子の移動に対応した遍歴電子系の性質をもつため、クラスター内で電荷がいる場所が不確定になること、つまりクラスター内の電荷の揺らぎが存在する。そのためクラスター磁性体では、「クラスター内の電荷自由度」と他の自由度との結合に起因する新しい電子状態が発現することが期待される。こういった背景から $\text{La}_3\text{Re}_2\text{O}_{10}$ の純良な粉末試料を合成し、帯磁率、比熱の詳細な温度変化を明らかにし、温度-磁場相図を作成した。

また三角格子クラスター磁性体、 $\text{Li}_2\text{AMo}_3\text{O}_8$ ($A=\text{In, Sc}$) の物性を明らかにし、特に NMR を用いて微視的スピンドYNAMIXスを明らかにした。 $\text{Li}_2\text{AMo}_3\text{O}_8$ ($A=\text{In, Sc}$) は形式価数 11/3 価の Mo 原子が金属結合による三量体を形成し、その三量体が三角格子を形成している。これらの詳細な巨視的、および微視的物性から、 $A=\text{In}$ では磁気秩序を示し、 $A=\text{Sc}$ ではスピンドYNAMIXス効果により磁気秩序を示さないことを明らかにした。これらの違いはクラスター内とクラスター間の Mo における電荷の揺らぎに由来し、新しい現象を見出したと考えられる。さらに同様なクラスター構造をもつ Nb_3Cl_8 において、NMR および X 線回折を用いた構造の詳細な研究から、面間の電荷移動により低温で電荷不均化を

おこし非磁性化する相転移を見出した。このように面間で電荷不均化を起こす化合物はこれまで知られてはおらず、クラスター積層化合物の特徴的な現象を発見したと考えられる。これらクラスター化合物の研究成果は下記雑誌論文③⑨において公表した。

(3) 特異な原子価をもつ三角格子磁性体の開拓を目指し、通常不安定な Cr4 価をもつ 1T-CrSe₂ の物性を明らかにし、アニオン置換効果により、その低温における相転移で、7 量体を形成していることを明らかにした。これらは前駆体 LiCrSe₂ から Li を引き抜くソフト化学的手法から純良な単結晶を得て、物性の詳細を明らかにした。このような準安定状態を用いた手法は、非安定なイオンの価数状態を作るのに有効であることを示した。

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 10 件) (全て査読あり)

①M. Imai, C. Michioka, H. Ueda and K. Yoshimura, "Static and dynamical magnetic properties of the itinerant ferromagnet LaCo₂P₂", Phys. Rev. B, **91**, 184414-1-7, 2015.

②S. Kobayashi, H. Ueda, C. Michioka and K. Yoshimura, "Control of the Valence Instability of Tetravalent Chromium in 1T-CrSe₂ by Anion Substitution and Pressure", J. Phys. Soc. Jpn., **84**, 064708-1-7, 2015.

③Y. Haraguchi, C. Michioka, M. Imai, H. Ueda and K. Yoshimura, "Spin-liquid behavior in the spin-frustrated Mo-3 cluster magnet Li₂ScMo₃O₈ in contrast to magnetic ordering in isomorphous Li₂InMo₃O₈", Phys. Rev. B, **92**, 014409-1-7, 2015.

④WC. Yu, YW. Cheung, PJ. Saines, M. Imai, T. Matsumoto, C. Michioka, K. Yoshimura and SK. Goh, "Strong Coupling Superconductivity in the Vicinity of the Structural Quantum Critical Point in (Ca_xSr_{1-x})₃Rh₄Sn₁₃", Phys. Rev. Lett, **115**, 207003-1-5, 2015.

⑤S. Kobayashi, H. Ueda, C. Michioka and K. Yoshimura, "Competition between the Direct Exchange Interaction and Superexchange Interaction in Layered Compounds LiCrSe₂, LiCrTe₂, and NaCrTe₂ with a Triangular Lattice", Inorg. Chem., **55**, 1407-1413, 2016.

⑥Y. Haraguchi, C. Michioka, H. Ueda and K. Yoshimura, "Tetramer spin singlet instability in the fluorine-substituted pyrochlore superconducting system Cd₂Re₂O_{7-x}F_x", J. Phys.: Condens. Matter, **28**, 355602-1-7, 2016.

⑦M. Imai, C. Michioka, H. Ueda and K. Yoshimura, "Various disordered ground states and 1/3 magnetization-plateau-like behavior in the S=1/2 Ti³⁺ kagome lattice antiferromagnets Rb₂NaTi₃F₁₂, Cs₂NaTi₃F₁₂, and Cs₂KTi₃F₁₂", Phys. Rev. B, **94**, 104432-1-10, 2016.

⑧M. Imai, C. Michioka, H. Ueda and K. Yoshimura, "NMR investigation of spin fluctuations in the itinerant-electron magnetic compound Sr_{1-x}Ca_xCo₂P₂", Phys. Rev. B, **95**, 054417-1-7, 2017.

⑨Y. Haraguchi, C. Michioka, M. Ishikawa, Y. Nakano, H. Yamochi, H. Ueda and K. Yoshimura, "Magnetic Nonmagnetic Phase Transition with Interlayer Charge Disproportionation of Nb-3 Trimers in the Cluster Compound Nb₃Cl₈", Inorg. Chem., **56**, 3483-3488, 2017.

⑩ M. Imai, C. Michioka, H. Ueda and K. Yoshimura, "NMR investigation of spin fluctuations in the itinerant-electron magnetic compound Sr_{1-x}Ca_xCo₂P₂", Phys. Rev. B, **95**, 054417-1-7, 2017.

[学会発表] (計 14 件)

①日本物理学会 2015 年年次大会, 層状化合物 KCo₂(Se_{1-x}S_x)₂ の磁性 II, 菅野誉, 今井正樹, 道岡千城, 植田浩明, 吉村一良, 京大院理

②日本物理学会 2015 年年次大会, 新規三角格子クラスター反強磁性体 Na₃A₂(MoO₄)₂Mo₃O₈(A=In,Sc) の物性, 原口祐哉, 道岡千城, 植田浩明, 吉村一良, 京大院理

③日本物理学会 2015 年年次大会, Yb_{1+x}In_{1-x}Cu₄ における二段階の磁気異常と輸送物性, 中東太一, 道岡千城, 植田浩明, 今井正樹, 吉村一良, 松尾晶^A, 金道浩一^A, 京大院理, 東大物性研^A

④日本物理学会 2015 年年次大会, 1T-CrSe₂ および S,Te 置換系の軌道価数状態と電子相図, 小林慎太郎, 植田浩明, 道岡千城, 吉村一良, 京大院理

⑤日本物理学会 2015 年秋季大会, 強磁性に近い金属 SrCo₂P₂ のキャリア制御による磁気秩序相の発現, 今井正樹, 道岡千城, 植田浩明, 吉村一良, 京大院理

⑥日本物理学会 2015 年秋季大会, YbMn₆Ge₆ およびその置換物質の単結晶育成と物性, 勝間勇人, 道岡千城, 植田浩明, 吉村一良, 京大院理

⑦日本物理学会 2015 年秋季大会, 新しいハニカム格子磁性体 AMO_3 ($A=Mg, Zn$; $M=Mn, Ru, Ir$) の合成と物性, 原口祐哉, 道岡千城, 植田浩明, 吉村一良, 京大院理

⑧日本物理学会 2016 年年次大会, Bi フラックス法を用いた $YbMn_6Ge_6$ 単結晶の育成と物性, 勝間勇人, 道岡千城, 植田浩明, 松尾晶^A, 金道浩一^A, 辻井直人^B, 吉村一良, 京大院理, 東大物性研^A, 物材機構^B

⑨日本物理学会 2016 年年次大会, 三角格子クラスター磁性体 Nb_3X_8 ($X=Cl, Br$) の単結晶育成と非磁性化相転移, 原口祐哉, 道岡千城, 植田浩明, 吉村一良, 京大院理

⑩日本物理学会 2016 年年次大会, 層状化合物 $CrTe_2$ およびその周辺物質の磁性, 水野弘樹, 道岡千城, 小林慎太郎, 植田浩明, 吉村一良, 京大院理

⑪日本物理学会 2016 年年次大会, 三角格子反強磁性体 $ACrX_2$ ($A=Li, Na, X=Se, Te$) の構造と磁性, 小林慎太郎, 植田浩明, 道岡千城, 吉村一良, 京大院理

⑫日本物理学会 2016 年秋季大会, 新しいハニカム格子イリジウム酸化物 $AlrO_3$ ($A=Mg, Zn$) の物性, 原口祐哉, 道岡千城, 植田浩明, 松尾晶^A, 金道浩一^A, 吉村一良, 京大院理, 東大物性研^A

⑬日本物理学会 2016 年秋季大会, $YbTiGe$ の合成と物性評価, 山田真二, 道岡千城, 植田浩明, 吉村一良, 京大院理

⑭日本物理学会 2016 年秋季大会, YbT_6Ge_6 ($T=Cr, Mn, Co$) の単結晶育成と物性, 勝間勇人, 道岡千城, 植田浩明, 松尾晶^A, 金道浩一^A, 辻井直人^B, 吉村一良, 京大院理, 東大物性研^A, 物材機構^B

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:
発明者:

権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等
<http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/kinso/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者
道岡千城 (MICHIOKA Chishiro)
京都大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号: 70378595

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者
吉村一良 (YOSHIMURA Kazuyoshi)
京都大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号: 70378595

植田浩明 (UEDA Hiroaki)
京都大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号: 10373276

加藤将樹 (KATO Masaki)
同志社大学・理工学部・教授
研究者番号: 90271006

(4) 研究協力者