



Title	Studies on The Crystal Structure and Magnetic Properties of Melilite-Type Compounds [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	遠堂, 敬史
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第13393号
Issue Date	2018-12-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/72374
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Takashi_ENDO_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 遠堂 敬史

学 位 論 文 題 名

Studies on The Crystal Structure and Magnetic Properties of Melilite-Type Compounds

(メリライト型化合物の結晶構造と磁氣的性質に関する研究)

無機固体化学は、化学から固体物理学、鉱物学、金属学、材料科学にまたがる分野であり、これまでにない化合物の創製を行い、その構造や物性を明らかにする学問である。固体無機化合物には、古くから磁氣的・電氣的・光学的に優れた物性を示す多くの化合物が報告され、現代においてもエネルギー分野や情報通信分野に至るまで広く応用がなされている。固体無機化合物において、磁性は主たる研究分野の一角であり、 d 電子や f 電子をもつ磁性元素を対象に、結晶構造と物性の関係に着目した研究が進められている。その中でも、結晶内に磁性元素が 2 次元、あるいは 1 次元的に配列する低次元構造をもつ化合物は、標準 (3 次元) 的な化合物とは異なる磁氣的相互作用をもち、時には超伝導や幾何学的磁気フラストレーションなど、特異な磁氣的性質を示す。近年、このような低次元構造をもつ化合物群の一つであるメリライト型化合物が着目されている。メリライトは $A_2MM'_2X_7$ で表記され、四面体配位の M サイトおよび M' サイトからなる 2 次元ネットワーク層、および A サイト層が、 c 軸方向に交互に積み重なった層状構造をもつ。メリライトはさまざまな化学組成をとることができ、これまでに磁気・誘電転移を同時に示すマルチフェロイクス化合物、長残光蛍光体、高い移動度を示すイオン伝導体などが報告されている。しかしながら、これらの物性の起源となる d 電子と f 電子を両方含む化合物の例はなく、物性の根源を明らかにするためには、さらなる系統的な研究が必要となっている。

本研究では、メリライト型構造を対象とし、各結晶学サイトに遷移金属やランタニド元素を秩序化配列させた新規酸化物、およびアニオン置換型化合物の合成を試み、その化合物の磁氣的性質を明らかにすることを目的とした。

本論文は第 1 章から第 7 章までで構成されており、以下にその概要を示す。

第 1 章では、無機固体化学および低次元磁性体に関する科学的背景について概説した。さらにメリライト型化合物の先行研究について述べ、本研究の目的を記した。

第 2 章では、本研究で行った実験について概説した。

第 3 章では、ネットワーク層にのみ遷移金属 (d 電子系) を含むメリライト型酸化物 $Sr_2MGe_2O_7$ ($M = Mn, Co$) の磁氣的性質および磁気構造について記した。粉末 X 線回折プロファイルより、結晶系が正方晶空間群 $P4_2/m$ であること、磁性イオンが ab 面内で 2 次元正方格子状に配列していることを明らかにした。これらの化合物の磁化率測定では、低次元磁性体であることを示唆する 10 K 付近でブロードな異常が観測され、さらに低温で反強磁性転移を示した。この化合物中の磁性イオン間距離は、 ab 面間が最近接、 ab 面内が第 2 近接となり、磁気相互作用はどちらも $M-O-O-M$ の d 電子- d 電子間の超々交換相互作用を形成する。高温展開法より見積もった交換エネルギーの大きさは、 ab 面内(第 2 近接)が ab 面間(最近接)よりもかなり大きく、2 次元磁性体反強磁性体であることを明らかにした。

第4章では、*A* サイトに *f* 電子系の磁性元素を含む新規メリライト型酸化物 $\text{Eu}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 、さらに *A* サイトに *f* 電子系・ネットワーク層に *d* 電子系の磁性元素を複合させた、新規メリライト型酸化物 $\text{Eu}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$ の合成方法および磁気的性質について記した。粉末 X 線回折測定より、どちらの化合物も正方晶($P4_2/m$)のメリライト型構造をもち、Bond Valence Sum より各カチオンは、それぞれの結晶学的サイトを秩序化して占有していることを明らかにした。メスバウアー分光測定から Eu イオンは 2 価であることが明らかにした。*A* サイト層にのみ磁性イオンを含む $\text{Eu}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ は、磁化率測定より、Eu イオンの *f* 電子間に反強磁性相互作用があることが示唆された。しかし、一般に *f* 電子-*f* 電子間の相互作用は、価電子($5s^25p^6$)の遮蔽効果を受けるため弱く、この化合物においても 1.8 K まで磁気転移は示さず、常磁性であった。一方、*A* サイト層・ネットワーク層の両方に磁性元素を含む $\text{Eu}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$ の逆磁化率は、低温領域で双曲線状に変化し、フェリ磁性であることが示唆された。磁化測定において、 $\text{Eu}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$ の飽和磁化は $9.0 \mu_B$ であり、化合物中に含まれる 2 つの Eu イオンの磁化($4f^7: 7 \times 2 = 14 \mu_B$)と Mn イオンの磁化($3d^5: 5 \mu_B$)から予想される $19 \mu_B$ ($14 \mu_B + 5 \mu_B$) よりもかなり小さくなった。これは Eu-Eu 同士が強磁性結合した Eu 副格子と、Mn-Mn 同士が強磁性結合した Mn 副格子とが、反強磁性的に配列するモデル($14 \mu_B - 5 \mu_B = 9 \mu_B$)と合致し、化合物全体ではフェリ磁性となる。また、フェリ磁性転移の起源が Mn-O-Eu、すなわち *d*-*f* 電子間の超交換相互作用に由来するものであることを明らかにした。

第5章では、磁気相互作用経路を形成するアニオンに着目し、これまでに磁気的性質を明らかにした 3 種類(*d* 電子系・*f* 電子系・*d* 電子-*f* 電子複合系)の酸化物メリライトについて、アニオン置換体の新規合成を行った。 $\text{Sr}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ (第3章)のアニオン置換型である新規オキシ硫化物 $\text{Sr}_2\text{MnGe}_2\text{S}_6\text{O}$ は、粉末 X 線回折パターンより正方晶 (空間群 $P4_2/m$) で指数付けすることができ、酸化物と同様のメリライト型構造をとる。オキシ硫化物の格子定数は、酸素と硫黄のイオン半径の違いを反映し、同型の酸化物に比べて *a*, *c* 軸長ともに大きくなっていること、四面体サイトの配位環境から、酸素と硫黄は秩序化配列していることが明らかとなった。 $\text{Sr}_2\text{MnGe}_2\text{S}_6\text{O}$ の磁化率は、15.1 K で低次元磁性体に見られるブロードな異常を示した。2 次元正方格子モデルを用い、交換相互作用エネルギーを求めたところ、*ab* 面内・*ab* 面間の *d*-*d* 電子間相互作用ともに反強磁性であるが、酸化物に比べて相互作用が大きくなることを明らかにした。光電子分光測定、拡散反射率測定、および第一原理計算から、アニオン置換により Mn-アニオン間の共有結合性が増加し、*d* 軌道の混成が強くなることが示唆された。これは Mn-Mn イオン磁気相互作用(Mn-S-S-Mn)の強化につながり、磁気転移温度が上昇することを明らかにした。

第6章では、*A* サイトに *f* 電子系の磁性イオンを含む新規複合アニオンメリライト化合物 $\text{Eu}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6\text{O}$ 、さらにおよび、*A* サイトに *f* 電子系・ネットワーク層に *d* 電子系の磁性元素を複合させた新規オキシ硫化物 $\text{Eu}_2\text{MnGe}_2\text{S}_6\text{O}$ の合成方法および磁気的性質について記した。どちらの化合物も正方晶メリライト型構造(空間群 $P4_2/m$)をとる。 $\text{Eu}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6\text{O}$ は、Eu イオン間に反強磁性的な相互作用が生じていることが明らかになった。しかし、類似の酸化物 $\text{Eu}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (4章)と同様に *f* 電子-*f* 電子間の相互作用が弱く、1.8 K まで磁気転移を示すことはなかった。一方、 $\text{Eu}_2\text{MnGe}_2\text{S}_6\text{O}$ の磁化率は低温で反強磁性的な挙動を示し、比熱では 14.6 K と 2.3 K で 2 段階の異常が見られた。5 章までの結果と合わせ、14.6 K は Mn イオン間(*d* 電子系)の、2.3 K は Eu イオン間(*f* 電子系)あるいは Eu-Mn イオン間(*d*-*f* 電子系)の磁気相互作用によって、段階的に磁気秩序化をしていることを見いだした。

第7章では、本論文の総括をした。