

## レニウムダブルペロブスカイトにおける多極子秩序の探索

平井 大悟郎、矢島 健、広井 善二（東大物性研）

$\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ におけるスピン軌道相互作用(SOC)誘起の Mott 絶縁体状態の解明[1]を契機として  $5d$  遷移金属酸化物に注目が集まっている。電子相関と強い SOC を有する  $5d$  遷移金属酸化物では、多極子秩序や多極子秩序に起因する新奇磁気相の発現が理論的に予想されている[2]。実際、 $\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6(\text{Os}^{7+}, 5d^1)$ では、容易軸が[011]方向の奇妙な強磁性が報告され[3]、四極子秩序との関連が議論されている。

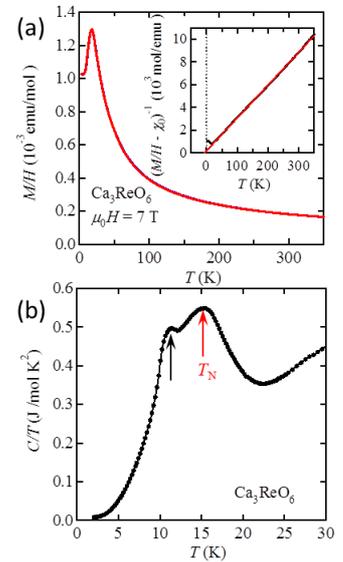
我々は  $5d$  遷移金属酸化物における多極子秩序と関連する新奇電子相の探索を目的として、レニウムダブルペロブスカイト( $A_2B\text{ReO}_6$ )の合成と物性測定を行った。 $A = B = \text{Ca}^{2+}$ である  $\text{Ca}_3\text{ReO}_6(\text{Re}^{6+}, 5d^1)$ は  $T_N \sim 16 \text{ K}$  の反強磁性的な振る舞いを示す (図 a)。逆帯磁率から求めた有効磁気モーメント  $0.53 \mu_B$  は、 $S = 1/2$  から予想される  $1.73 \mu_B$  よりも明らかに小さく、強い SOC の存在を示している。比熱測定の結果、磁気転移点( $T_N$ )以外にも相転移と考えられるピークが観測された (図 b)。発表では、物性の詳細を紹介し、この相転移の起源について議論する。

[1] B. J. Kim *et al.*, Phys. Rev. Lett. 101, 076402 (2008).

B. J. Kim *et al.*, Science 323, 1329 (2009).

[2] G. Chen *et al.*, Phys. Rev. B 82, 174440 (2010).

[3] A. S. Erickson *et al.*, Phys. Rev. Lett. 99, 016404 (2007).



図： $\text{Ca}_3\text{ReO}_6$ の(a)磁化率と(b)比熱の温度依存性

## 量子ビームを用いた水素置換鉄系超伝導体の研究

山浦淳一, 真木祥千子, 松石聡, 細野秀雄 (東工大元素セ)  
飯村壮史 (東工大応セラ)

小林賢介, 平賀晴弘, 平石雅俊, 小嶋健児, 門野良典, 村上洋一 (KEK 物構研)

鉄系超伝導体は、1986年に発見された銅酸化物超伝導体以来の超伝導体ファミリーである。我々は、最初に報告された鉄ヒ素超伝導体である  $\text{LaFeAsO}$  について、最近、フッ素の代わりに水素アニオンを用いて酸素サイトを置換することで、電子ドーピング量を 0.2 から 0.5 へと大きく増加させることに成功した。[1] この  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  は、これまでにない 2 ドーム型の超伝導相を備えている特徴があり、高ドーピング域の SC2 相 ( $0.2 < x < 0.45$ ) の方が  $T_{c,\text{max}} = 36 \text{ K}$  と、SC1 相、( $0.05 < x < 0.2$ ) の  $T_{c,\text{max}} = 27 \text{ K}$  より最大値が 10 K 近く高い。そのため、SC2 相での超伝導電子対形成機構などに興味を持たれている。我々は、ミュオン、中性子、放射光 X 線という 3 つの量子ビームを用いたマルチプローブ測定により、 $0.4 < x < 0.5$  の高ドーピング域に磁気秩序と構造転移を見出した (AF2 相)。[2] 通常の高温超伝導体では、キャリアドーピングに伴って、電子相関、磁気相関は弱くなっていくため、このような秩序相の出現は非常に珍しい。 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  では、 $x \sim 0$  に反強磁性秩序相である超伝導母相 (AF1 相) が存在するが、この  $x \sim 0.5$  での AF2 相も “ドーピングされた母相” であると思われる。AF2 相は、多数ある高温超伝導体の中でも非常に珍しい性質を有しており、鉄系超伝導体における最も高い  $T_c$  の起源に迫るヒントが隠されていると考えている。当日は、最近得られた圧力下や超高ドーピング域における結果も議論する。

[1] S. Iimura et al., Nature Commun. 3 (2012) 943.

[2] M. Hiraishi et al., Nature Phys. 10 (2014) 300.

## メラミンを用いたアニオン置換法による新物質探索

東大物性研 田中秀岳

近年、窒化物は巨大磁気抵抗効果や負の熱膨張[1]、光触媒[2]という視点で物性や材料として注目を集めている。この窒化物の合成は通例 $\text{NH}_3$ ガスを流し込みながら加熱する方法となるが、効果的に合成するためにはガスの流量を減らすことができず、反応条件の制御に制限があった[2]。

最近、有機化合物メラミンの分解による窒化プロセス[3]が提案された。この方法は閉鎖系内の反応となるため制御が容易である。さらに既存の窒化合成とは異なり、分解によって生じた炭化物による還元作用が働くので、新規窒化物を生成する可能性がある。

本研究は、このメラミンを利用した新物質探索を行った。結果、新規アンチペロブスカイト化合物  $\text{SnCo}_3\text{X}$ ,  $\text{AgNi}_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{N}, \text{C}$ ) (図1) の合成に成功した。現在は、前述の化合物の組成の調査と、窒素と炭素が層状に秩序化したカルボジイミド $(\text{CN}_2)^{2-}$ の合成を進めている。

本発表では、メラミンを用いた合成法の詳細と既存の窒化合成法と合成された物質を紹介する予定である。

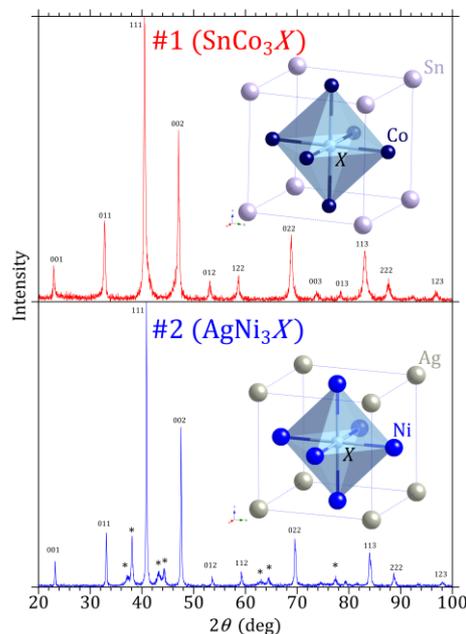


図1.  $\text{SnCo}_3\text{X}$ ,  $\text{AgNi}_3\text{X}$ のXRDパターン

[1] Haofei Zhao *et al.*, *J. Mater. Res.* **28**, 3245 (2013).

[2] Stefan G. Ebbinghaus *et al.*, *Prog. in Solid State Chem.* **37**, 173 (2009).

[3] Huaizhou Zhao *et al.*, *J. Mater. Chem.* **16**, 4407 (2006).

## 配位高分子ナノ結晶塗布二層薄膜の電子整流特性

(山形大・理) 石崎 学、小野健太、金井塚勝彦、栗原正人

最古の人工多孔性配位高分子であるプルシアンブルー(PB)は、多機能性材料として注目されており、その機能評価・制御について盛んに研究がされている。当研究室では、PB 及びその類似体(PBA)がナノ粒子であることに注目し、粒子表面を適切な保護分子で被覆することで、任意の溶媒に高濃度に分散させることに成功した[1]。この調製した分散液を用いてスピコート薄膜を作製し、その機能評価を進めている。

PB 及び Ni 類似体 (Ni-PBA) を ITO ガラス基板上に塗布したヘテロ薄膜(Ni-PBA//PB//ITO; //は界面)は、単一薄膜及び混合薄膜とは異なる電気化学応答性を示した (Figure)。

Ni-PBA//PB//ITO 薄膜では、下層の PB が電子ゲートとなり、上層の Ni-PBA の電子授受を制御し、電子整流特性を示した [2]。

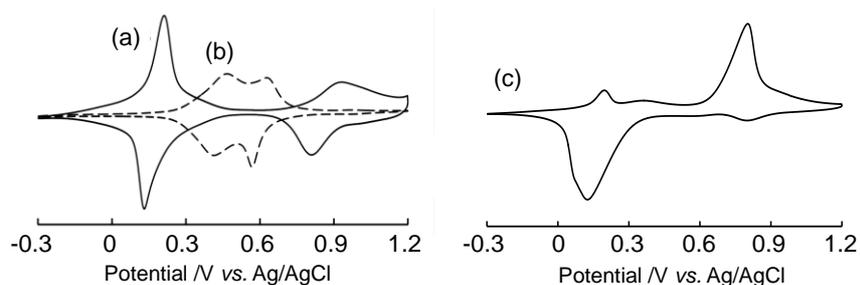


Figure. (a)PB(20 nm)//ITO 単一薄膜、(b)Ni-PBA(60 nm)//ITO 単一薄膜および(c)Ni-PBA(150 nm)//PB(20 nm)//ITO ヘテロ薄膜のサイクリックボルタモグラム。電解液; 0.1M KCl 水溶液。CE; Pt 線, RE;Ag/AgCl, 掃引速度; 100 mV/s.

[1] A. Gotoh, et. al., *Nanotechnology*, 2007, **18**, 325609. [2] K. Ono, et. al., *RSC Adv.*, 2015 **5**, 96297.

## 貫入型複金属化合物の遍歴電子磁性

和氣剛（京大院工）

貫入型複金属化合物は、金属間化合物に半径の小さい炭素や窒素が貫入した化合物である。例えば、Mn 逆ペロフスカイト型化合物は古くから遍歴電子磁性体として研究され、近年では負の熱膨張材料として注目されている。また、永久磁石材料の  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  などもよく知られている。貫入型複金属化合物は単結晶を得るのが難しいこともあり、最近では基礎物性よりは応用材料として研究がなされているが、他の化合物には見られない結晶構造を有するものがあり、特異な物性を示すことが期待される。我々は幾何学的フラストレーション ( $\eta$ -カーバイド型化合物 (図 1)) や、低次元磁性 (MAX 相化合物 (図 2)) の観点から、幾つかの貫入型複金属化合物について遍歴電子磁性研究を行ってきた。当日はこれまでの成果及び未発表のものについて紹介し議論したい。

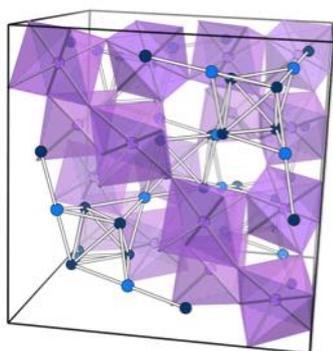


図 1

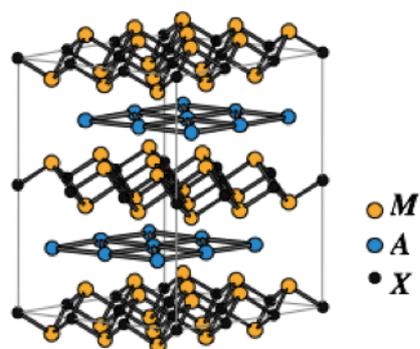


図 2

バルク状態では固溶しない銅—ルテニウムシステムに  
おける合金ナノ粒子の創出

(<sup>1</sup>京大院理、<sup>2</sup>九大院工、<sup>3</sup>九大超顕微解析研究センター)  
黄博<sup>1</sup>、小林浩和<sup>1</sup>、山本知一<sup>2,3</sup>、松村晶<sup>2,3</sup>、北川宏<sup>1</sup>

ルテニウム—銅固溶体は自動車排ガスの触媒作用などの物性を持つことが期待されます。しかしながら、ルテニウム—銅バルクシステムは全組成と温度領域で固溶しない、<sup>1</sup>液相でも水と油のように混ざらないため、この研究はほとんど前例のない未開拓地です。

合成は、液相還元法を用いてルテニウムと銅の前駆体を溶媒に溶解、予熱した溶媒と保護剤溶液に滴下し、二種類金属前駆体の還元速度をほぼ等しい条件で反応が行われた。その結果、合金ナノ粒子が得られた。更に、前駆体の組成比を変えることにより、全組成を通してルテニウム—銅固溶体の合成を初めて成功しました。現在、物性評価を検討している。

[1] T.B. Massalski et al, Binary Alloy Phase Diagrams. Vol. I and II, ed. American Society of Metals (1986).

## トンネル構造を有する金属間化合物の熱電特性

山田高広<sup>1, 2</sup>, 菅野雅博<sup>1</sup>, 山根久典<sup>1</sup> (東北大多元研, JST さきがけ)

廃熱などの未利用熱を有効に活用するために、熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換できる熱電材料が注目されている。発表者らは、結晶構造内にトンネル状の空隙を有し、その中に大きなディスオーダーを伴って原子が配置した金属間化合物に着目し、熱電材料としての可能性を探っている。 $\text{Na}_{1+x}\text{Ga}_{1+x}\text{Sn}_{2-x}$ は、Ga と Sn で形成される螺旋トンネル内に Na が約 1/3 の占有率で配置している[1]。 $\text{Na}_{1+x}\text{Ga}_{1+x}\text{Sn}_{2-x}$  ( $x = 0.0, 0.10$ )の焼結体試料をいくつか作製し、それらの 295 K における熱伝導率をホットディスク法にて測定したところ、一部の試料(焼結密度 73 %)は  $0.56 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  とガラス並の低い値を示した。この試料のゼーベック係数および電気伝導率は、それぞれ  $-209 \mu\text{VK}^{-1}$  および  $4.3 \times 10^4 \text{ Sm}^{-1}$  であり、これらの測定値より無次元性能指数 ( $ZT$ ) は 0.98 と算出された[1]。Na サイトの大きなディスオーダーによってフォノンが散乱されて低い熱伝導率が実現していると考えられる。この  $\text{Na}_{1+x}\text{Ga}_{1+x}\text{Sn}_{2-x}$  を含め、同様なトンネル構造を有する化合物は熱電材料の新しい候補物質群となる可能性がある。

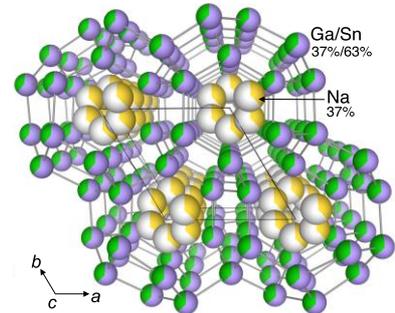


Fig. 1. Schematic drawing of the crystal structure of  $\text{Na}_{1+x}\text{Ga}_{1+x}\text{Sn}_{2-x}$  ( $x = 0.12$ ).

[1] T. Yamada, H. Yamane, H. Nagai, *Adv. Mater.* 27 (2015) 4708-4713.

TiSe<sub>2</sub>における電気双極子の渦型反強的配列

鬼頭俊介, 中埜彰俊, 片山尚幸, 丹田聡<sup>A</sup>, 澤博  
名大院工, 北大工<sup>A</sup>

1T-TiSe<sub>2</sub>の研究の歴史は1970年代からと古く、このシンプルな組成にも関わらず未だに論文が発表され続けている。高温相では半金属であるが、約200Kで構造相転移を起こし、(2a × 2a × 2c)の超格子構造になることが知られている<sup>[1]</sup>。このとき、転移直下では電気抵抗率は絶縁体的に上昇するが、極大値をもって再び金属的に減少する。この相転移の機構としてCDW転移<sup>[1][2]</sup>や、励起子絶縁体転移<sup>[3]</sup>など、様々な提案がなされているが未解決である。

我々はTiSe<sub>2</sub>が引き起こす特異な物性の解明を目指し、放射光X線回折実験による超格子を含めた低温相の精密解析を行った。この結果、高温相では全て等価であったTiSe<sub>6</sub>八面体が、低温相では図1のように3回対称を維持する八面体(a)と、2回対称のみを有する八面体(b)に分かれる。八面体(b)は中心対称性が消失して変位型電気双極子が生成し、さらにその配列は3回対称によって積層面内で反強的となる極めて特異な構造を有していることが分かった。このとき、電気双極子が渦状の配列をなし互いに打ち消し合っており、中央サイトのSeの電子密度の局在性が高いことが電子密度解析で明らかになった。このことは、STMによる状態密度が異なるSeサイトの存在<sup>[4]</sup>と整合する。当日は本研究で得られた“電気双極子の生成”を、電荷の自由度という観点から議論し、二次元三角格子における電気双極子の幾何学的な配置を踏まえ、この結果を報告する。

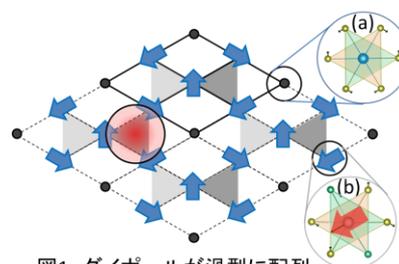


図1 ダイポールが渦型に配列  
(疑似的なカゴメ格子)

↑ : ダイポール形成するTiSe<sub>6</sub>八面体  
● : ダイポール形成しないTiSe<sub>6</sub>八面体

- [1] F. J. DiSalvo *et al.*; Phys. Rev. B **14**, (1976) 4321.  
 [2] A. Zunger, A.J. Freeman, Phys. Rev. B **17**, (1978) 1839.  
 [3] H. Cercellier *et al.*, Phys. Rev. Lett. **99**, (2007) 146403.  
 [4] J. Ishioka *et al.*; Phys Rev Lett. **105**, (2010) 176401.

## Zintl 相太陽電池材料 $\text{BaSi}_2$ の電子状態と光学的性質

今井基晴、Mukesh Kumar、梅澤直人（物材機構）

バリウムダイシリサイド $\text{BaSi}_2$ はZintl相の典型的な例として知られている。この化合物では、4つのSi原子が四面体 $\text{Si}_4$ を形成している。この特徴的な構造はZintl-Klemm則により理解されている。これによると、Ba原子が2個の価電子をそれぞれSi原子に供給し、5個の価電子をもったSi原子がオクテット則（8-N則）に従って3個のSi原子と結合を作っていると考えられている。最近、この $\text{BaSi}_2$ が太陽電池材料として注目されている[1]。本研究では、 $\text{BaSi}_2$ の密度汎関数法計算を行い、バンド構造と光吸収係数の関係を調べた。ハイブリッド交換相関汎関数を用いた計算から得られた格子定数やバンドギャップの値は実験値と良く一致し、間接ギャップをもつ半導体であることが確認された。価電子帯では主にSiのp軌道からなる比較的平坦なバンドが、伝導帯では主にBaのd軌道からなる平坦なバンドが形成されていることが明らかになった。比較的平坦なバンド間での複数の直接遷移が、大きい光吸収係数の原因と考えられる[2]。

[1] D. Tsukahara et al., *Appl. Phys. Lett.* **108**, 152101 (2016)

[2] M. Kumar, N. Umezawa, and M. Imai, *Appl. Phys. Exp.* **7**, 071203 (2014).

インターカレーション型充填スクッテルダイト  $\text{La}_x\text{Rh}_4\text{P}_{12}$  の超伝導

今井基晴、新井正男、谷口尚（物材機構）

スクッテルダイトは、組成式  $\text{T}_I\text{X}_3$  ( $\text{T}_I = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Ni}, \text{X}=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) で表され、 $\text{CoAs}_3$  型構造を持つ化合物である。元素  $\text{T}_I$  を  $\text{T}_{II}$  ( $\text{T}_{II} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ ) に置換することにより、 $\text{CoAs}_3$  型構造の空隙に希土類元素  $\text{M}$  等の原子を充填することができる。この三元系化合物は充填スクッテルダイトとして知られ組成式  $\text{MT}_{II4}\text{X}_{12}$  で表される。これらの充填スクッテルダイトは、四つの  $\text{T}_I$  原子を価電子数が一つ小さい  $\text{T}_{II}$  原子に置換することにより、3~4 価の  $\text{M}$  原子を充填するので Zintl 相といえる。構成元素の種類により充填スクッテルダイトは、超伝導、強磁性、反強磁性、価数揺動、金属-絶縁体転移等の様々な物性を示す。一方、高温高压下では、スクッテルダイト  $\text{RhP}_3$  の  $\text{Rh}$  を置換せずに直接  $\text{La}$  を充填することができる。このように置換なしで合成された充填スクッテルダイト  $\text{La}_x\text{Rh}_4\text{P}_{12}$  はインターカレーション化合物であるといえる。超伝導を示す充填スクッテルダイトの中で、 $\text{La}_x\text{Rh}_4\text{P}_{12}$  は一番高い超伝導温度 ( $T_c$ ) を持つ [1]。  $\text{La}_{0.8}\text{Rh}_4\text{P}_{12}$  については幾つかの物性値は報告されている [2, 3]。しかしながら、この化合物の  $\text{La}$  濃度は合成条件によって変わること、それを反映して  $T_c$  等の物性値も変化することが期待される。本研究では、ベルト型高压発生装置を用いて幾つかの高温高压条件において  $\text{La}_x\text{Rh}_4\text{P}_{12}$  を合成し、その試料を評価した。また、第一原理計算を用いて、 $\text{RhP}_3$ 、 $\text{LaRh}_4\text{P}_{12}$ 、 $\text{LaRu}_4\text{P}_{12}$  の状態密度を計算し、比較を行った。

[1] I. Shirovani, S. Sato, C. Sekine, K. Takeda, I. Inagawa, T. Yagi, *J. Phys. Condens. Matter* **17**, 7353 (2005).

[2] M. Imai, M. Akaishi, E. H. Sadki, T. Aoyagi, T. Kimura, I. Shirovani, *Phys. Rev.* **B75**, 184535 (2007).

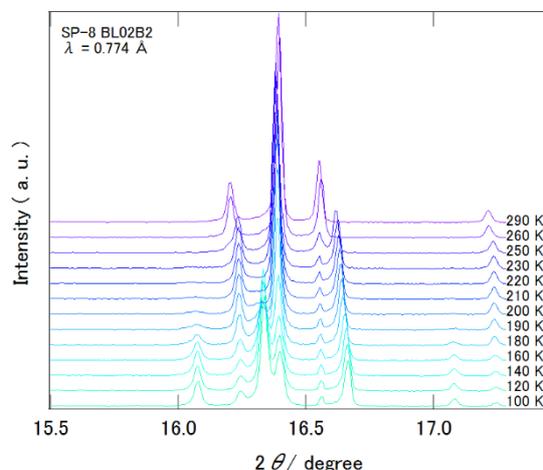
[3] M. Imai, M. Akaishi, I. Shirovani, *Supercond. Sci. Tech.* **20**, 832 (2007).

## 逐次相転移を示す異常高原子価 Fe イオンを含んだ新規ペロブスカイト構造酸化物 $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$

保坂 祥輝、市川 能也、齊藤 高志、島川 祐一（京大化研）

金属酸化物中の Fe イオンは通常 2 価あるいは 3 価の価数を取るが、強い酸化条件下で処理を行うことにより異常高原子価にまで酸化することができる。このような異常高原子価 Fe イオンを含んだ物質ではその不安定性から通常の物質では見られない特異な物性が見られることが多い。例えば異常高原子価  $\text{Fe}^{4+}$  を含んだ酸化物の  $\text{CaFeO}_3$  は 290 K で Fe イオンどうしの電荷のやりとりにより  $\text{Fe}^{4+}$  が  $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Fe}^{5+}$  に分かれる電荷不均化 ( $2\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$ ) を起こし、これに伴って金属絶縁体転移や構造相転移を示す。

今回我々は  $\text{CaFeO}_3$  の A サイトに Bi を置換することで新奇な物性を示す  $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$  を得た。試料合成には高酸化雰囲気下での高圧法を用い、高温からクエンチすることで A サイトの Ca が Bi でランダムに置換された試料を得た。得られた試料の室温でのメスバウアースペクトルは  $\text{IS} = 0.23 \text{ mm/s}$  のシングレットであり、A サイトイオンの価数を考慮すると Fe の価数は 3.5 価であると考えられる。この物質は図のように 260 K と 200 K で逐次的に構造相転移を起こす。また、磁化率の温度変化を測定したところ、260 K と 200 K 近傍で異常が見られた。メスバウアー分光測定や BVS の計算を行なったところ、これら各温度での転移は異常高原子価 Fe イオンによる電荷不均化と Bi-Fe イオン間におけるサイト間電荷移動が関与していることが示唆され、 $\text{Ca}^{2+}_{0.5}\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Fe}^{3.5+}\text{O}_3 \rightarrow \text{Ca}^{2+}_{0.5}\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Fe}^{3.75+}_{0.75}\text{Fe}^{5+}_{0.25}\text{O}_3 \rightarrow \text{Ca}^{2+}_{0.5}\text{Bi}^{3+}_{0.25}\text{Bi}^{5+}_{0.25}\text{Fe}^{3+}\text{O}_3$  と表される逐次相転移が起こっている可能性が高い。



$\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$  の放射光 X 線回折の温度変化

## 水蒸気バリア性を持つ粘土—改質リグニンハイブリッドフィルムの開発

高橋仁徳、石井亮、中村考志、鈴木麻実、蛭名武雄（産総研・化プロ FMP）

これまでに我々の研究グループでは、粘土鉱物を主原料とし有機高分子を粘土結晶間のバインダーとしたハイブリッドフィルム（HB film）を開発し、従来の高分子フィルムに比した耐熱性の高さと、酸素・水素に対する高いガスバリア性を明らかにした。<sup>[1]</sup> さらに、この HB film の電気絶縁性や熱に対する寸法安定性は、フレキシブル電子基板に好適である。従来のフレキシブル電子基板と同様の平滑性や柔軟性に加え、耐熱性と水蒸気バリア性向上の観点から、lignin-PEG200 をバインダーに用いた HB film 作製を試みた。lignin-PEG200 は lignin の OH 基を polyethylene glycol (分子量 200、以下 PEG 200) に置換したものであり、作製時の粘土結晶との混和性の向上が期待できる。粘土鉱物として  $\text{Li}^+$  置換 bentonite ( $\text{Bent}_{\text{Li}^+}$ ) を用い、硬化剤 (carbodilite®) を添加した HB film を作製し、構造と水蒸気バリア性の評価を行った。

$\text{Bent}_{\text{Li}^+}$ , lignin-PEG200, 硬化剤を乾燥重量比 7: 3: 0.6 で N-methylpyrrolidone -  $\text{H}_2\text{O}$  溶媒に加えて攪拌した。得られたゲルを PET フィルムにキャストし、自然乾燥させた。自然乾燥後の HB film を **1** とする。さらに 523 K で 24 時間加熱処理を行った HB film **2** を作製し、加熱処理の効果を検証した。HB film **1, 2** に対する TG および XRD 測定から、加熱により溶媒の脱離とレイヤー構造の高秩序化を確認した。HB film **2** の透湿度測定の結果、 $3 \sim 5 \text{ g m}^{-1} \text{ day}^{-1}$  の優れた水蒸気バリア性が明らかになった。当日は、水蒸気バリア性発現メカニズムについての検討結果を含め報告する。

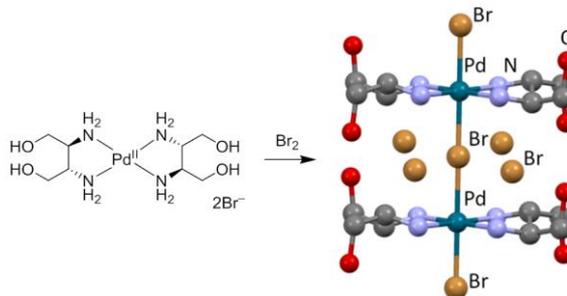
本研究は、SIP（戦略的イノベーション創造プログラム）次世代農林水産業の SIP リグニンの課題内で実施された。

[1] T. Ebina, F. Mizukami, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 2450-2453

## ヒドロキシ基を導入した MX 錯体における 室温 Pd(III)モットーハバード相の実現

井口弘章、MIAN Mohammad Rasel、高石慎也、山下正廣（東北大院理）

擬一次元ハロゲン架橋金属錯体 (MX 錯体) は、10 族金属イオン ( $M = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ) とハロゲン化物イオン ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) が配位結合によって交互に配列した直鎖状配位高分子であり、主鎖は金属イオンの  $d_{z^2}$  軌道とハロゲン化物イオンの  $p_z$  軌道からなる一次元電子系を構成し、磁性・伝導性・光物性などの豊富な電子物性を有している。一般に  $M = \text{Ni}$  のときは電子相関の影響が大きく全てのイオンが 3 価のモットーハバード (MH) 相となり、巨大な三次非線形光学効果などの興味深い物性を示す[1]。一方、 $M = \text{Pd}, \text{Pt}$  のときは電子格子相互作用が勝り、格子のゆがみを生じて 2 価イオンと 4 価イオンが交互に配列した電荷密度波 (CDW) 相となる。バンドギャップが小さく、多様な構造が実現できる Pd, Pt 錯体で MH 相を実現することは、MX 錯体をモチーフとした機能性物質を設計する上で大変重要である。最近、我々は PdBr 錯体において、配位子にヒドロキシ基を導入することで、室温でも MH 相をとる安定な結晶を得ることに成功したので報告する。  
[1] H. Kishida et al. *Nature* **2000**, 405, 929.



**Fig. 1** Synthetic scheme and crystal structure of [Pd(dabdOH)<sub>2</sub>Br]Br<sub>2</sub> (hydrogen atoms are omitted).

巨大  $c/a$  比を有する単斜晶 Ga 置換  $\text{BiFeO}_3$  薄膜の圧電特性の配向依存性

清水啓佑、北條元、東正樹（東工大）

近年、高圧合成法によって合成された Ga 置換  $\text{BiFeO}_3$  ( $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ , BFGO) が、巨大  $c/a$  比を有する単斜晶相ペロブスカイトになると報告された[1]。この相は、現在広く使用される圧電体である PZT の単斜晶相と同じ空間群  $Cm$  を有し、電場印加による分極方向の回転が可能であることから、優れた圧電特性が期待できる。そこで本研究では、パルスレーザー堆積法 (PLD 法) を用いて、(001) 及び (101) 配向の  $\text{LaAlO}_3$  (LAO) 基板上に BFGO 薄膜を作製し、結晶構造および圧電特性の配向依存性を評価した。Ga 置換量は、 $x=0 \sim 0.40$  を選択した。

(001) 配向の基板上では、すべての組成でバルクの単斜晶相と同様に巨大な  $c/a$  比を有する相が得られたが、(101) 配向では、 $x=0.10$  以上では巨大  $c/a$  相が、 $x=0$  ではバルクの  $\text{BiFeO}_3$  と同じ菱面体晶相が得られた。(001) 配向の巨大  $c/a$  相の結晶構造を詳細に解析した結果、 $x=0.20 - 0.40$  の領域において、バルク試料と同じ単斜晶相が得られることがわかった。圧電特性評価の結果、(001) 配向ではバルク試料と同じ単斜晶相となる組成において最も大きな圧電応答を示した。これは電場印加による分極回転に由来すると考えられる。さらに、(101) 配向では、巨大  $c/a$  相となる  $x=0.10$  以上の組成において、(001) 配向よりも大きな圧電応答を示した。これは、巨大  $c/a$  比を有する単斜晶相の電場印加による分極回転には方向異方性があり、[001] 方向よりも [101] 方向に容易に回転できることを示唆していると考えられる。当日は、BFGO 薄膜の結晶構造および圧電特性の配向依存性をより詳細に議論する予定である。

[1] A. A. Belik *et al.*, Chem. Mater., **24**, 3056 (2012).

擬一次元磁性体  $ACuMoO_4(OH)$  ( $A = Na, K$ )における軌道秩序と磁性

那波和宏 (東北大多元研), 矢島健 (東大物性研), 岡本佳比古 (名大院工), 吉田誠 (マックスプランク研究所), 瀧川仁 (東大物性研), 廣井善二 (東大物性研)

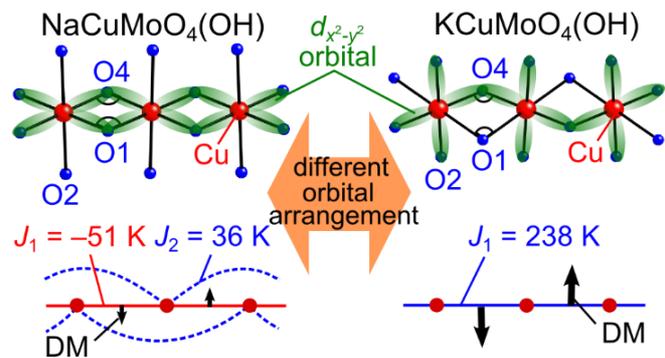
スピン量子数  $S = 1/2$  の低次元磁性体は量子ゆらぎによって磁気秩序が抑制され非自明な基底状態を発現する舞台として注目されている。特に代表的なのは  $Cu^{2+}(3d^9)$  を含む化合物である。八面体配位の  $Cu^{2+}$  は多くはヤーン・テラー歪みを起こして結晶場の対称性を落とし不対電子が  $d_{x^2-y^2}$  軌道と  $d_{z^2}$  軌道のいずれかを占有する。銅化合物における磁気的な相互作用の大きさはこの軌道の重なり方に依っているため、軌道配列が異なれば磁性は大きく変化する。

講演では軌道配列に由来する磁性の相違が顕著に表れる擬一次元系として  $ACuMoO_4(OH)$  ( $A = Na, K$ ) を紹介する。両化合物は同型な結晶構造を持ち、 $CuO_6$  八面体が稜共有した  $S = 1/2$  の一次元鎖を有する。図に  $Cu$  原子周りの局所構造を示す。緑色で示す  $d_{x^2-y^2}$  軌道同士の重なり方の相違から両化合物は異なる磁性を示す。実際、磁化率や比熱の測定などから  $Na$  の化合物は強磁性  $J_1$ -反強磁性  $J_2$  を有するフラストレート  $J_1$ - $J_2$  磁性体であり[1],  $K$  の化合物は大きな  $J_1$  を有する一次元反強磁性体であることが分かった[2]。両化合物の比較により、一次元磁性体においても軌道配列が磁気的相互作用に決定的な影響を及ぼすことが明らかとなった。

[1] K. Nawa *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn., **83**, 103702 (2014).

[2] K. Nawa *et al.*, Inorg. Chem., **54**, 5566 (2015).

図  $ACuMoO_4(OH)$  ( $A = Na, K$ )における  $Cu$  原子周りの局所構造と軌道秩序, 及び実験的に決定した磁気的相互作用  $J_1$  と  $J_2$ 。



## 配位数の変化を伴う新奇圧力誘起スピン転移現象

辻本吉廣、中野智、山浦一成 (NIMS) 石松直樹 (広大), 水牧任一郎, 川村直己 (JASRI)

近年、化学組成の複合アニオン化による新物質、新物性の探索が盛んに行なわれている。当グループは酸ハロゲン化物に注目し、 $K_2NiF_4$ 型構造  $Sr_2CoO_3F$  の合成を過去に報告している。Co 中心は 5 つの酸素と強い共有結合をもち正方ピラミッド配位を形成する一方、電気陰性度のより大きなフッ素原子とはほとんど相互作用しない。そのため、磁気基底状態は八面体配位の  $Co^{3+}$  でよく見られる非磁性相でなく  $T_N = 320\text{ K}$  の反強磁性相となる。本講演では  $Sr_2CoO_3F$  において圧力誘起スピncrossover現象を発見したので、それについて報告する。高圧 XRD 及び XES の実験により、Co のスピン状態は加圧と共に高スピンから低スピンへと連続的に変化し、同時に Co 中心の配位構造が 5 配位から 6 配位へと変化することを見出した。このような振舞いは既知のスピン転移現象では見られず、異なる結合性を有する酸素とフッ素原子が共存した結果もたらされたものと考えられる。

[1] YT et al., Chem. Commun. 47 (2011) 3263, Inorg. Chem. 51 (2012) 4802.

異常高原子価遷移金属酸化物における新奇物性探索：  
LaCu<sub>3</sub>Cr<sub>4</sub>O<sub>12</sub>における反強磁性金属状態

齊藤高志、島川祐一（京大化研）

Fe<sup>4+</sup>や Cr<sup>4+</sup>、Ni<sup>3+</sup>、Cu<sup>3+</sup>等の遷移金属イオンは異常高原子価イオンと呼ばれ、これらを含む酸化物は合成が一般に難しい。これらのイオンはその 3d 軌道のエネルギー準位が酸素 2p 軌道のものと同程度あるいはそれより深いため、軌道間が比較的強く混成し、酸素 2p 軌道にホール（酸素ホール）を生じるなどナイーブな電子状態が現れ電荷不均化や電荷移動などの興味深い現象を引き起こす。異常高原子価イオンを含む遷移金属酸化物の合成には高い酸化雰囲気が必要であり、我々は高圧法を用いた異常高原子価イオンを含んだ新物質合成とそこでの新奇物性探索を行ってきた。その中で最近、単純ペロブスカイト構造における A サイトの 3/4 に平面四配位 Cu イオンを持つ A サイト秩序型ペロブスカイト LaCu<sub>3</sub>Cr<sub>4</sub>O<sub>12</sub>において、異常高原子価 Cu/Cr イオンの間の電荷移動転移 ( $3\text{Cu}^{(2+\delta)+} + 4\text{Cr}^{(4-\delta)+} \rightarrow 3\text{Cu}^{(3+\gamma)+} + 4\text{Cr}^{(3+\gamma)+}$ ) が起こることを見いだした[1]。注目すべきは、その基底状態が立方晶の高い対称性を保ったまま Cr イオンのスピンの G 型反強磁性秩序を持つ金属となることである[2]。バンド計算の結果などから、この物質の特徴的な結晶構造と強い Cu-3d/Cr-3d/O-2p 間の軌道混成とがこの特異な反強磁性金属相を安定化していると考えられる。

[1] S. Zhang, T. Saito, M. Mizumaki, and Y. Shimakawa, *Chemistry -A Eur. J.*, **20**, 9510 (2014).

[2] T. Saito, S. Zhang, D. Khalyavin, P. Manuel, J. P. Attfield, and Yuichi Shimakawa, *submitted*.

## パイロクロア型イリジウム酸化物 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 薄膜の合成と 電気・磁気輸送特性

大槻匠、遠藤彰、Tian Zhaoming、Halim Mario、  
勝本信吾、中辻知、Lippmaa Mikk (東大物性研)

イリジウム酸化物に代表される  $5d$  電子系では、スピン軌道相互作用と電子相関との協奏によって、ワイル半金属や電子相関の効いたトポロジカル絶縁体といった新奇な量子相の発現が期待されている。今回注目するパイロクロア型の  $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  は、Pr  $4f$  モーメント間の幾何学的フラストレーションに起因して、極低温まで金属でありながらスピン液体的に振る舞い [1]、長距離の磁気秩序を持たないにも関わらず、スピнкаイラリティの効果によってゼロ磁場下でも異常ホール効果を示す [2] など、興味深い物性を持つことが知られている。また、その磁気輸送特性には外部磁場の印加方向に対して異方性があり、パイロクロア格子の [111] 方向に磁場を印加した時に、異常ホール効果が大きく現れる [3]。

このような  $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  の特性はこれまでバルク体を用いて研究されてきたが、最近我々はパルスレーザー蒸着法によって、パイロクロア構造で [111] 方向に配向制御した  $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  薄膜の作製に成功した。その磁気特性と輸送特性を測定したところ、バルク体と同様にゼロ磁化・ゼロ磁場下においても残留ホール抵抗を示すことを確認した。講演では、室温から極低温までの電気・磁気輸送特性を中心に、 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  薄膜の物性について報告する。

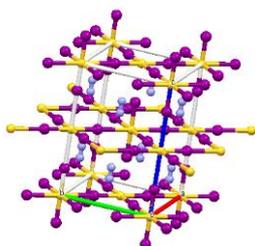
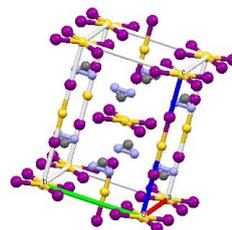
[1] S. Nakatsuji *et al.*, Phys. Rev. Lett. **96**, 087204 (2006). [2] Y. Machida *et al.*, Nature **463**, 210 (2010). [3] L. Balicas *et al.*, Phys. Rev. Lett. **106**, 217204 (2011).

## 有機-無機ハイブリッドペロブスカイトにおける物性探索

村杉英昭、熊谷翔平、山下正廣、高石慎也（東北大院理）

ペロブスカイト型化合物の陽イオン成分を有機カチオンで置き換えた物質は有機-無機ハイブリッドペロブスカイトと呼ばれ、有機または無機単独では得られない物性を所有していることが期待されている。特に  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  の組成から成るハロゲン化鉛ペロブスカイト型半導体(MAPbX<sub>3</sub>)は太陽電池材料として優れた性質を持ち、これまでに様々な研究が成されてきた。

今回我々は、鉛の代わりに金を用いてハイブリッドペロブスカイトの構造設計を行うことで、新規の化合物である  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{AuI}_3$ (MAAuI<sub>3</sub>)ならびに  $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+\text{AuI}_3$ (FAAuI<sub>3</sub>)の結晶を得た<sup>[1]</sup>。本発表ではこれらの化合物における物性を報告すると共に、今後の展望について議論を深めていく。

Fig.1 MAAuI<sub>3</sub> の結晶構造Fig.2 FAAuI<sub>3</sub> の結晶構造

[1] Laura M. Castro-Castro *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2771

## 励起子絶縁体 $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$ の構造物性研究

中埜彰俊、鬼頭俊介、菅原健人、片山尚之、澤博（名大工応物）  
 佐賀山基、熊井玲児（物構研）松林和幸（電通大）岡田卓、上床美也（物性研）  
 宗像孝司、中尾朗子（CROSS）筒井智嗣（JASRI）高木英典（東大）

$\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  は光電子分光[1]によって励起子絶縁体であることが提案されている。最近、東大物性研の上床研究室によって圧力下の電気抵抗率測定が行われ、低温高圧下での超伝導発現が報告された[2]。この系の、電気抵抗測定などによって圧力温度相図が提案されており、室温において 3GPa 以上で電気抵抗に異常が認められることから相境界が存在すると考えられた。我々は高圧下の放射光粉末 X 線回折を用いて結晶構造解析を行い、室温における圧力誘起構造相転移の存在を明らかにし、日本物理学会で報告した[3]。この高圧相を低温に下げると、電気抵抗は温度降下と共に金属的な減少を見せるが、ある温度  $T^*$  以下でハンプを示す。このハンプは更なる圧力によって抑えられ 8GPa, 1.2K において超伝導を示す。この高圧低温相の電子状態が常圧における励起子絶縁相とどのような関係にあるのかを明らかにする必要性から、我々は KEK PF の BL-8B においてダイヤモンドアンビルセルを用いた低温高圧下における放射光単結晶 X 線回折実験を行い、この高圧低温相の電子状態を調べたところ、 $T^*$  では構造相転移が生じていることを突き止めた。

当日は  $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  の常圧相と高圧相の結晶構造、さらに常圧の相転移機構解明のために最近行った、放射光 X 線非弾性散乱について報告する。

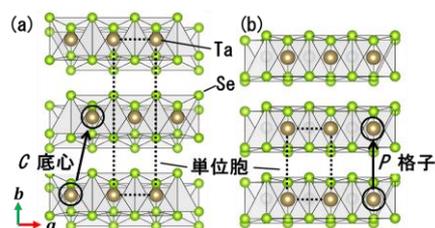


図 1 (a)常圧(b)高圧の結晶構造

[1] Y.Wakisaka *et al.*, *Phys.Rev.Lett.***103** (2009) 026402.

[2] 第 69 回年次大会 7aBG-2

[3] 第 69 回年次大会 7aBG-3

## マンガン系配位高分子のガラス化による機能向上

○小原 勇輝<sup>1</sup>・堀毛 悟史<sup>1</sup>・北川 進<sup>1,2</sup> (京大院工<sup>1</sup>、京大 iCeMS<sup>1,2</sup>)

ガラスは結晶と対をなす物質群であり、結晶では見られない様々な特徴を有する。金属ガラスや半導体ガラスなど種々知られているが、新しいガラス材料の開拓はこれからも興味深い。金属イオンと架橋配位子からなる配位高分子 (Coordination Polymer, CP) あるいは金属-有機構造体 (Metal Organic Framework, MOF) は金属イオンと架橋性配位子の組み合わせによる多彩な設計性を有し、これまで数多くの構造と機能が報告されてきた<sup>[1]</sup>。ただ CP の研究はほぼすべて結晶構造が対象であり、ガラス相の研究は極めて少ない<sup>[2]</sup>。本研究では CP のガラス相を合成する手法を開拓し、ガラス相に特有の機能を見出すことを目的とした。

$Mn^{2+}$  と 1,2,4-トリアゾール (HTz) と  $H_2PO_4^-$  が配位結合によって二次元に連結した結晶性 CP  $[Mn(H_2PO_4)_2(HTz)_2]$  (**1**) を合成し (Figure 1a)、**1** を Ar 大気下でボールミル処理することにより非晶質試料 **1'** を得た。**1'** は DSC 測定においてガラス転移点を示し、また加熱加圧処理によって透明なペレットへと変化した。これらから **1'** はガラス相であることが示唆された。**1'** の構造を解明するため、XAFS 及び PDF 解析を行ったところ (Figure 1b)、**1'** は **1** と同様の配位結合によるネットワーク構造を有するものの、 $Mn^{2+}$  周りの配位構造が歪んでいることがわかった。その結果、**1'** は **1** と比較し、5 桁ものプロトン伝導度の向上を示すことがわかった。また他の金属イオン種 ( $Fe^{2+}$ 、 $Cr^{2+}$ ) においても同様の構造の合成に成功しており、ガラス相の磁気特性についても検討している。

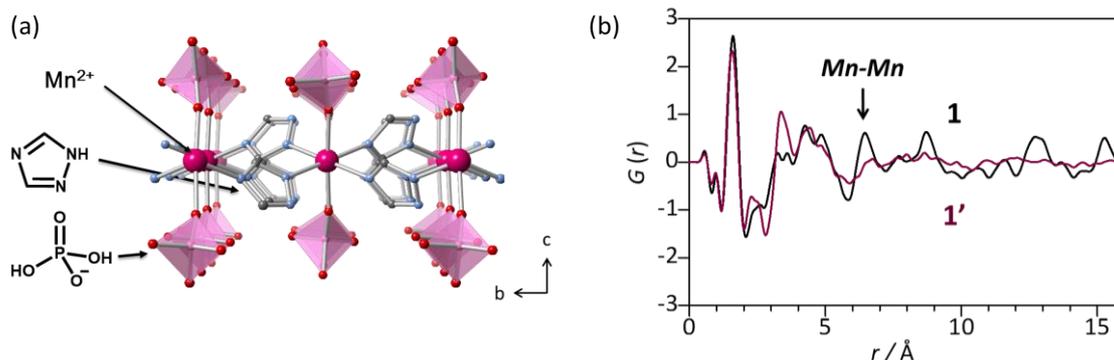


Figure 1. (a)  $[Mn(H_2PO_4)_2(HTz)_2]$  (**1**) の結晶構造 (b) **1** および **1'** の PDF 解析結果

[1] S. Kitagawa *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2334-2375.

[2] W. Chen *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 2076-2084.

異常高原子価をもつ  $\text{Sr}_{n+1}\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) の高圧合成と電子物性

桜井裕也 (物質・材料研究機構)

遷移金属イオンの価数が典型的なものより高い状態を異常高原子価状態と呼ぶ。異常原子価状態にある酸化物では遷移金属イオンの実際の価数は形式価数よりも小さくなり、その分酸素上にホールを生じる。いわゆる負の電荷移動エネルギー (**Negative-charge-transfer energy**) をもった状態である。そのような状態では遷移金属イオンと酸素の軌道の強い混成による特異な電子物性が期待される。銅酸化物高温超伝導や Zhang-Rice 一重項はその一例といえよう。また Zaanen-Sawatsky-Allen の相図において NCT 領域に絶縁体領域がはみ出しており、異常原子価をもつ酸化物は概ね金属と絶縁体の境界領域にある。したがって、異常高原子価は強相関物質探索の有望な指針となる。

実際、異常高原子価状態をもつ物質は今までも精力的に研究されてきた。しかし、そのほとんど全てが  $e_g$  電子系である。 $t_{2g}$  軌道は  $e_g$  軌道とは酸素の軌道との混成の仕方が異なるなどの特徴があり、 $t_{2g}$  電子系で異常高原子価状態になれば新たな電子物性が期待できる。その可能性があるものは  $\text{Cr}^{4+}$  ( $3d^2$  電子配置) にほぼ限られるが、八面体配位された  $\text{Cr}^{4+}$  イオンを含む酸化物は殆ど知られていない。我々は高圧合成により新たな  $\text{Cr}^{4+}$  酸化物を探索している。今回はその中で Sr-Cr-O の Ruddlesden-Popper 相について化学的側面を中心に報告する。これらの物質では、NCTE により軌道自由度が生じる、 $n$  を増やすことで絶縁体から金属へ変化するなどの興味深い物性が現れる。化学的側面に加えこれらの電子物性も発表する予定である。

## ホランダイト構造を基本とするバナジウム酸化物 $K_{2-x}V_{8+2x}O_{16+x}$ の構造と物性

工藤菜央、原田景、深井優介、高原要、佐藤博彦（中大理工）

水熱合成法を用いて  $K_{2-x}V_{8+2x}O_{16+x}$ <sup>[1]</sup> の黒色針状の単結晶を合成した。単結晶 X 線回折の解析の結果、空間群は  $I2/m$ 、格子定数は  $a = 9.362(3) \text{ \AA}$ 、 $b = 2.9009(6) \text{ \AA}$ 、 $c = 10.960(3) \text{ \AA}$ 、 $\beta = 92.373(19)^\circ$  であることが明らかになった。この化合物の結晶構造を右下の図に示す。

この構造を  $b$  軸方向から見ると、ホランダイト構造のトンネルに、過剰なバナジウムが入り込み、トンネルの構造を歪ませていることがわかる。バナジウムが混合原子価であることや、ジグザグ二次元鎖を組むことなどから、興味深い磁性や電気伝導が期待される。ポスターでは磁性および電気抵抗についても報告する予定である。

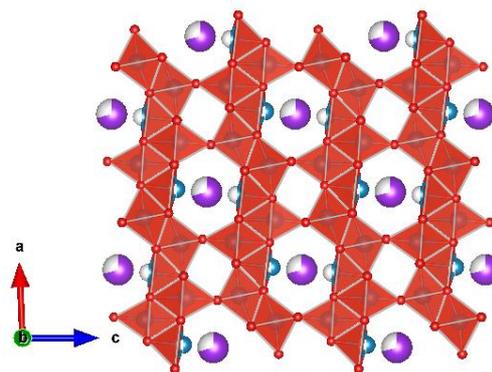


図:  $K_{2-x}V_{8+2x}O_{16+x}$  の結晶構造

[1] W. Abriel, C. Garbe, F. Rau and K.-J. Range, Z. Kristallogr. 176, 113 (1986).

新規フラストレート磁性体  $\text{NaV}_3\text{Mo}_3\text{O}_{11}$  の構造と磁性石井雄大<sup>1</sup>, 佐藤博彦<sup>1</sup>, 松尾晶<sup>2</sup>, 金道浩一<sup>2</sup> (中大理工<sup>1</sup>, 東大物性研<sup>2</sup>)

水熱法を用いて新規フラストレート磁性体  $\text{NaV}_3\text{Mo}_3\text{O}_{11}$  を合成した。単結晶 X 線回折の結果、この物質は加藤らによる  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  [1] と同型であることがわかった。遷移金属元素のみを取り出した構造を図 1 に示す。この構造中では Mo 原子が三量体化した 2 次元のカゴメ格子を組む。カゴメ面の間には 2 つの V 原子からなる二量体と、孤立した V 原子がそれぞれ三角格子を組んで存在する。このことから、この物質では強い幾何学的フラストレーションが期待できる。

磁化率の逆数を図 2 に示す。150 K ~ 300 K と 15 K ~ 30 K の 2 領域で Curie - Weiss 解析を行った。高温域でのキュリー一定数は組成式 1 モルあたり 3.51 emu K/mol となり、Mo が非磁性で V あたり  $S=1$  のスピンのあるとした場合の値に近い。低温域でのキュリー一定数は高温域での値のほぼ 1/3 になる。これは低温でダイマーを組む V のスピンのみが消失したとすれば説明がつく。磁場中冷却条件における磁化率は、図 2 の挿入図に示すように 15 K 以下で強磁性の発生を示している。SQUID およびパルスマグネットによる磁化曲線についても報告する予定である。

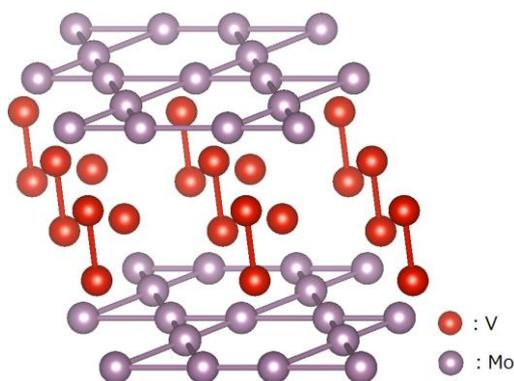


図 1. 遷移金属元素のみを取り出した構造

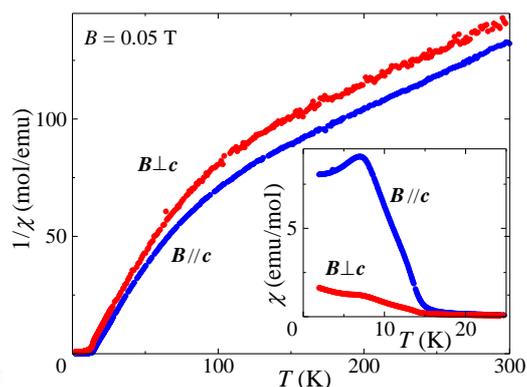


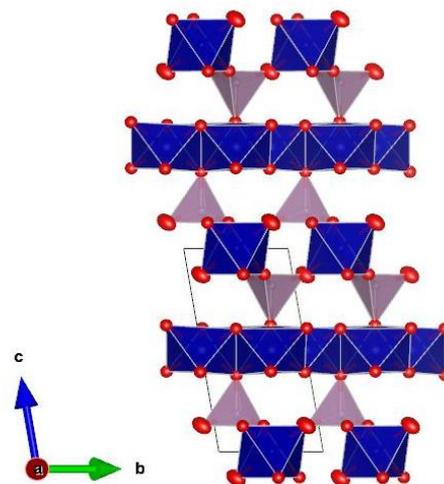
図 2. 磁化率と逆磁化率の温度依存性

[1] H. Kato et al., J. Phys.: Cond. Matter 13 (2001) 9311

新規コバルト酸化物  $\text{Co}_2\text{MoO}_6$  の構造と磁性

脇本聖美、佐藤博彦（中大理工）

水熱合成法を用いて、新規コバルト酸化物  $\text{Co}_2\text{MoO}_6$  の合成に成功した。単結晶 X 線回折の結果、結晶系は三斜晶、空間群  $P\bar{1}(\#2)$  であり、格子定数は  $a = 5.4548(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.4577(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.7426(9) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 95.493(6)^\circ$ ,  $\beta = 95.307(8)^\circ$ ,  $\gamma = 119.937(8)^\circ$  であることが判明した。図に示すように、この物質は層状構造をとり、 $\text{CoO}_6$  八面体が稜共有している密な三角格子層、 $\text{CoO}_6$  八面体どうしが直接結合していない疎な三角格子層、二つの  $\text{CoO}_6$  八面体の層をつなぐ  $\text{MoO}_4$  四面体の層から形成されている。磁化率の温度依存性から、ワイス温度が  $\Theta = 10 \text{ K}$  と見積もられた。このことから Co 間には強磁性相互作用がはたらいていると考えられる。実際、 $T_c = \text{約 } 13 \text{ K}$  で強磁性転移が起きていることが確認された。しかし、転移温度において磁化の温度依存性に鋭いカスプが現れるなど、異常な点もみられる。



新規強磁性マンガン酸化物  $AMg_4Mn_6O_{15}$  (A=K, Rb, Cs) の構造と磁性

田中雄大、佐藤博彦 (中大理工)

新規マンガン酸化物  $AMg_4Mn_6O_{15}$  (A=K, Rb, Cs) の合成に成功した。単結晶 X 線回折の結果、結晶系は立方晶、空間群は  $Im\bar{3}$  (#229) であり、格子定数  $a$  は、8.3048(6) Å (A=K), 8.3058(5) Å (A=Rb), 8.3502(8) Å (A=Cs) であることが判明した。結晶構造を図 1 に示す。八面体は  $MnO_6$ 、大きな球は A 原子、小さな球は Mg を表す。このうち Mn 原子のみを描いたのが図 2 である。Mn のネットワークは切頂八面体構造を形成しており、その中心に A 原子、切頂八面体の六角形の中心に Mg が配置している。Bond-valence sum から Mn の価数がほぼ 3.5 と見積もられ、組成からの予想と一致した。Mn の結晶学的サイトは一つなので、電荷秩序状態ではない混合原子価状態を取っていると考えられる。磁化率の温度依存性から、いずれも約 165K 以下で強磁性転移を示すことが確認された。キュリー一定数や飽和磁化の値はいずれも  $Mn^{3+}$  と  $Mn^{4+}$  に期待される値の間であり、混合原子価状態を示唆している。

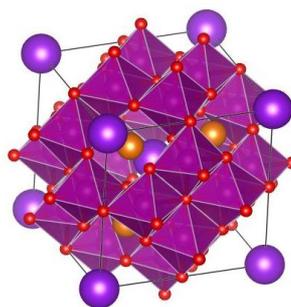


図 1

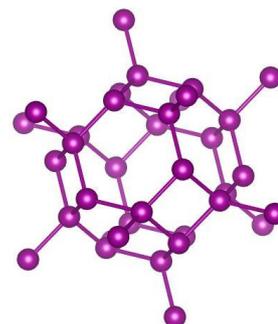


図 2

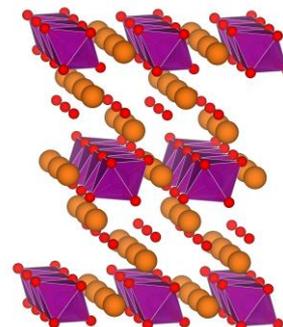
新規一次元磁性体  $\text{Mg}_3\text{MnO}_6\text{H}_x$  の構造と磁性

加賀聖守、佐藤博彦（中大理工）

水熱法を用いて新規化合物  $\text{Mg}_3\text{MnO}_6\text{H}_x$  を合成した。空間群と格子定数はそれぞれ  $Pnmm$  (#58),  $a = 14.107(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.1822(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 2.9529(3) \text{ \AA}$  である。単結晶 X 線回折による構造解析の結果、この物質は  $\text{MnO}_6$  八面体が稜共有した一次元鎖を含むことが分かった。鎖内の Mn-Mn 原子間距離  $2.95 \text{ \AA}$  に対して最近接鎖間の Mn-Mn 原子間距離は  $5.18 \text{ \AA}$  であることから、低次元的な磁性が期待される。

磁化率の温度依存性は  $150 \text{ K}$  以上で Curie-Weiss 則に従う挙動を示し、Curie 定数とワイス温度がそれぞれ  $C = 2.4 \text{ emu/mol K}$ ,  $\Theta = 32 \text{ K}$  と見積もられた。ワイス温度が正であるにもかかわらず強磁性相転移は観測されず、 $T = 17 \text{ K}$ ,  $11 \text{ K}$ ,  $5 \text{ K}$  に逐次的な反強磁性転移が観測された。

磁化曲線においては、 $a$  軸に平行に磁場を印加したとき、ゼロ磁場付近に弱強磁性、 $2.6 \text{ T}$  に磁場誘起相転移が観測された。 $a$  軸に垂直に磁場を印加したとき、ゼロ磁場付近によりはっきりとした弱強磁性が観測された。



新規ダブルタングステン酸塩  $\text{AgFe}(\text{WO}_4)_2$  の構造と磁性

高本亘、太田英二郎、佐藤博彦（中大理工）

水熱合成法によって新規ダブルタングステン酸塩  $\text{AgFe}(\text{WO}_4)_2$  を合成した。単結晶 X 線回折により空間群が  $P2_1c$ 、格子定数が  $a = 10.142(3) \text{ \AA}$ 、 $b = 5.740(1) \text{ \AA}$ 、 $c = 4.9621(9) \text{ \AA}$ 、 $\beta = 90.097(5)^\circ$  と求まった。結晶構造は、図 1. に示すように、 $\text{FeO}_6$  八面体が稜共有したジグザグ鎖を含むウルフラマイト  $\text{FeWO}_4$  の半分の  $\text{Fe}$  を  $\text{Ag}$  に置き換えたものと理解できる。 $\text{AgFe}(\text{WO}_4)_2$  では、磁性原子である  $\text{Fe}$  同士の距離が  $a$  軸方向に約  $10 \text{ \AA}$  離れているため、低次元磁性が期待できる。化学式やボンドバレンスサムからは、鉄が 3 価と予想される。

磁化率の温度依存性から、ワイス温度が  $\Theta = -13 \text{ K}$  と求まり、最近接  $\text{Fe}$  間の交換相互作用が反強磁性的であることがわかった。磁化率は  $12 \text{ K}$  にブロードなピークを持ち、これは低次元磁性体特有の短距離秩序の発達を示唆する。また、 $5 \text{ K}$  に反強磁性転移が見つかった。

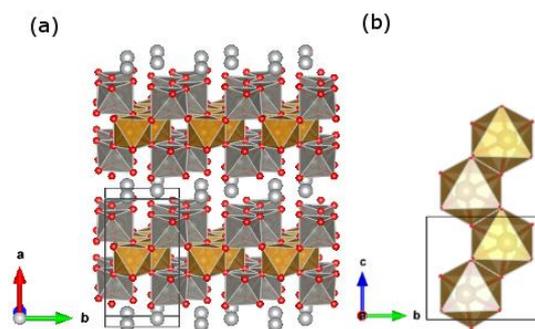


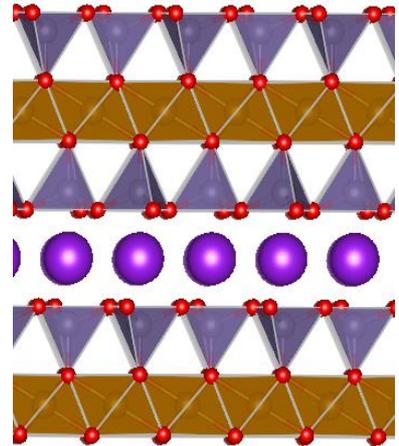
図 1: (a)  $\text{AgFe}(\text{WO}_4)_2$  の結晶構造  
(b)  $\text{FeO}_6$  のジグザグ鎖

マイカ構造を有する新規化合物  $\text{KFe}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$  の構造と磁性

千代田彩果、小野慎介、佐藤博彦（中大理工）

水熱法により新規酸化物  $\text{KFe}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$  を合成した。結晶は六角形板状晶で、空間群は  $C2/m$ 、格子定数は  $a = 5.520 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.556 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.58 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100.0^\circ$  である。図で示すように、この構造では陵共有した  $\text{FeO}_6$  八面体によって形成された三角格子層が  $\text{GeO}_4$  四面体と  $\text{K}^+$  イオンによって互いに隔てられており、マイカ（雲母）と類似している。 $\text{Fe}$  同士の面内の最近接距離は  $3.18 \text{ \AA}$ 、面間の最近接距離は  $10.6 \text{ \AA}$  であるため、二次元的な磁性を示すことが期待され、さらに最近接相互作用が反強磁性的であった場合、幾何学的フラストレーションが期待される。

300 K から 2 K までの磁化率の温度依存性を測定した結果、約 50 K 以下で自発磁化が観測された。また 2 K での磁化曲線はヒステリシスを描き、自発磁化の値は約  $2 \mu_B/\text{Fe}$  と見積もられた。完全な強磁性磁気秩序において  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  の飽和磁化はそれぞれ 4、 $5 \mu_B/\text{Fe}$  と期待されるため、観測された状態はすべてのスピンの平行である単純な強磁性状態とは異なると考えられる。



[1] G. Cavazzini et al., Miner. Mag. 1999. Vol. 63(2), pp. 267-279

## HfMnSb<sub>2</sub>: コニカル磁気秩序を示す金属秩序型ニクタイト

村上泰斗 山本隆文 Cédric Tassel 高津浩 陰山洋 (京大工)

ヒ化ニッケル (NiAs) 型構造は岩塩 (NaCl) 型構造と並んで三次元的な結晶構造の代表例として知られている<sup>[1]</sup>。NiAs 型構造において金属が層状に秩序化した例はこれまでカルコゲナイド<sup>[2-4]</sup>に限られており、ニクタイトにおいて金属元素が秩序化した例は知られていなかった。今回、我々は Hf と Mn が層状に秩序化した新規ニクタイト HfMnSb<sub>2</sub> を報告する (図 1)。

磁化率測定の結果から、HfMnSb<sub>2</sub> は  $T_c = 270$  K において強磁性転移を起こすことが分かった。この転移温度は MnSb ( $T_c = 587$  K)、MnBi ( $T_c = 628$  K) のものよりも低く、HfMnSb<sub>2</sub> の二次元的な構造を反映していると考えられる<sup>[1]</sup>。一方で、低温での磁化の磁場依存性の測定結果からは  $H_c \sim 2$  T 以下において磁化プラトーが観測され、基底状態がフェリ磁性的であることが明らかとなった。低温での磁気構造を明らかにするために中性子回折測定を行った結果、 $k = [0, 0, \delta]$  ( $\delta \sim 0.14$ ) で表される磁気反射が観測された。これらの結果より HfMnSb<sub>2</sub> は図 2 に示すようにコニカルな磁気構造をとっていると結論付けた。他の Mn 系 NiAs 型ニクタイトが三次元的な構造及び強磁性転移を示すことから、HfMnSb<sub>2</sub> のコニカル磁気構造は金属元素が層状に秩序化することにより引き起こされたと考えられる。

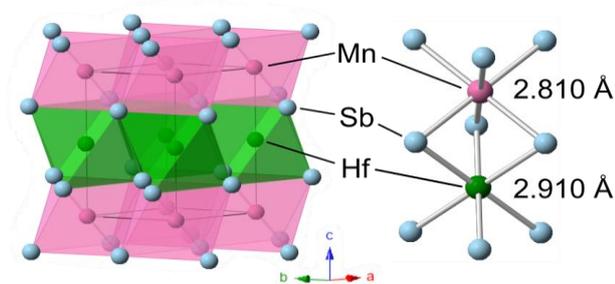


図 1 HfMnSb<sub>2</sub> の結晶構造

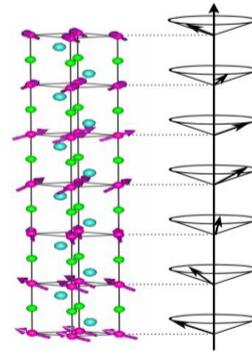


図 2 HfMnSb<sub>2</sub> のコニカル磁気構造

- [1] K. Motizuki et al. *Springer Ser. Mater. Sci.* 2009, **131**, 1. [2] G. D. Guseinov et al. *Mater. Res. Bull.* 1969, **4**, 807. [3] H. Bolleret et al. *Mater. Res. Bull.* 1995, **30**, 365. [4] L.D. Gulay et al. *J. Alloys. Compd.* 2007, **431**, L1.

可視光応答型光触媒  $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$  の光触媒活性

加藤 大地・藤戸 大徳・国奥 広伸・鈴木 肇・東 正信・阿部 竜・陰山 洋 (京大工)

エネルギー資源の枯渇により、クリーンで持続可能なエネルギーとして可視光下での水分解光触媒による水素生成が注目を集めている。可視光下で効率的に水分解できる光触媒の開発は非常に重要であるが、このためには水分解に適切なバンド構造と水中での安定性を両立する必要がある [1]。近年、酸窒化物や酸硫化物などの混合アニオン化合物が可視光化での水分解光触媒材料の候補として注目を集めている [2, 3]。混合アニオン化合物では、酸素より電気陰性度の低い窒素や硫黄の p 軌道が酸素の 2p 軌道よりも高い位置に価電子帯を形成するため、酸化物よりもバンドギャップが狭くなることが期待される。しかしながら、一般に混合アニオン化合物では水中での安定性が問題になることが知られている。すなわち、価電子帯の上端を占める酸素以外のアニオンの p 軌道に生成したホールによって自己酸化される可能性がある。本研究では、層状オキシハライド  $\text{Bi-Nb-O-X}$  ( $X = \text{Cl, Br}$ ) における光触媒活性について報告する [4]。

$\text{Bi-Nb-O-X}$  の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、Cl 体、Br 体ともに可視光域に吸収をもち、 $\text{BiOX}$  ( $X = \text{Cl, Br}$ ) と比べバンドギャップが小さいことが明らかになった。また、図 1 に示すように、アクセプターの存在下のもと、可視光照射下で水からの高効率な酸素生成を確認した。この反応前後の XRD、XPS 測定により、同物質は安定な光触媒として機能することが明らかとなった。興味深いことに、第一原理計算より、通常の混合アニオン系とは異なり価電子帯の上端が主として酸素により占められていることがわかった (図 2)。これは共有結合性が強いために酸素のバンド分散が大きくなったためであると推察できる。つまり、この特異なバンド構造が、可視光吸収しうる適切なバンドギャップを与えると同時に、ホールによる自己酸化を抑制し、水の酸化を安定して進行させる起源となっていると考えられる。

[1] Abe, R. *et al.*, *J. Photochem. Photobiol., C* **2010**, *11*, 179. [2] Domen, K. *et al.*, *Nature* **2006**, *440*, 295. [3] Domen, K. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13547. [4] Fujito, H. *et al.*, *submitted*.

## 新規層状鉄オキシカルコゲナイドの合成と物性

竹入 史隆、山本 隆文、松本 勇輝、陰山 洋 (京大)、Zhi Li (合肥工業大)、  
林 直顕 (生産開発科学研)、遠山 貴己 (東京理科大)

近年、我々の研究室では新規超伝導体  $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$  ( $\text{Pn} = \text{As, Sb, Bi}$ ) を報告した<sup>1,2)</sup>。この物質は  $\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$  層と Ba 層が交互に積層した構造をとっており (図 1a)、Ti が混合アニオン配位である  $\text{TiO}_2\text{Pn}_4$  八面体を形成していることが特徴的である。類似の物質として  $(\text{AE}_2\text{F}_2)\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$  や  $(\text{Ln}_2\text{O}_2)\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$  も存在するが<sup>3,4)</sup>、これらは  $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$  とは  $\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$  層の積層パターンが異なっており (図 1b)、超伝導は確認されていない。本講演では、 $\text{Fe}_2\text{Se}_2\text{O}$  層を有する新規層状鉄カルコゲナイドの合成と物性について報告する。特に鉄の配位環境が磁気構造にもたらす影響について議論したい。

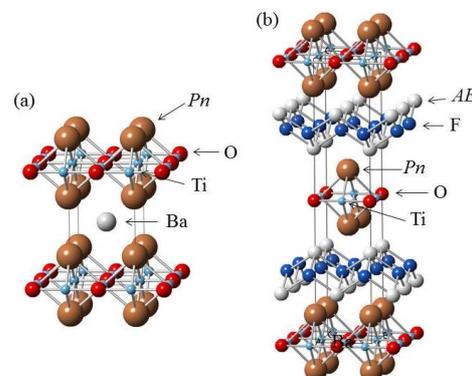


図1 :  $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$  と  $(\text{AE}_2\text{F}_2)\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$

- 1) T. Yajima *et al.* *J. Phys. Soc. Jpn.* 2012, 81, 103706. 2) T. Yajima *et al.* *J. Phys. Soc. Jpn.* 2013, 82, 033705.  
3) T. Yajima *et al.* *J. Phys. Soc. Jpn.* 2013, 82, 013703. 4) R.H.Liu *et al.* *Chem. Mater.* 2010, 22, 1503

## 新規層状オキシニクタイトの合成と物性

矢島 健, 浜根 大輔, 廣井 善二 (東大物性研)

結晶構造内に複数種のアニオンを含む混合アニオン系化合物は、その特異な配位環境に由来して、従来の酸化物等には見られない興味深い性質を示すことがある。チタンニクタイト酸化物  $ATi_2Pn_2O$  ( $A = Ba, Na_2, (SrF)_2$ ;  $Pn = As, Sb, Bi$ ) は、Ti の周囲に  $O^{2-}$  と  $Pn^{3-}$  の 2 種類のアニオンが配位した混合アニオン系化合物である。 $A = Ba$  のとき  $Pn = As, Sb$  は電荷密度波(CDW) 転移を示し、 $Pn = Sb, Bi$  は超伝導転移を示す ( $Pn = Sb$  は CDW と超伝導が共存) [1,2,3]。  $Pn = Sb, Bi$  は  $T_c$  こそ高くはないものの、固溶系  $BaTi_2(Sb_{1-x}Bi_x)_2O$  の電子相図において、固溶量  $x$  の増大に伴い超伝導相が一旦消失し、ふたたび現れる“ $T_c$  の 2 ドーム構造”が見られる[4]。この電子相図は既存の高温超伝導体である鉄砒素系超伝導体や銅酸化物超伝導体との類似性が高く、 $BaTi_2Pn_2O$  で見られる 2 ドーム構造の起源および高温超伝導体との関連性に興味を持たれる。そこで  $BaTi_2Pn_2O$  と同様の配位環境を有する類縁化合物の探索を行った結果、新物質の合成に成功した。本講演ではその構造および物性について報告する。

- [1] X. F. Wang et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 075702 (2010).
- [2] T. Yajima et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 103706 (2012).
- [3] T. Yajima et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 013703 (2013).
- [4] T. Yajima et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 033705 (2013).

ペロブスカイト  $\text{PbCoO}_3$  が示す A サイト B サイト電荷秩序

酒井雄樹 (神奈川科学技術アカデミー)、于潤澤、山本孟、北條元、東正樹 (東工大応セラ研)、  
山田幾也 (大阪府大 N2RC) Junye Yang、Yunyu Yin、Youwen Long (中科院)、  
Ping Miao、SangHyun Lee、鳥居周輝、神山崇 (KEK 物構研)

Pb は 3 価を取らずに 2 価と 4 価のイオンだけを取る電荷の自由度を持つ事からバレンススキッパー呼ばれ、Pb と遷移金属からなるペロブスカイト酸化物  $\text{PbMO}_3$  ( $M$ : 3d 遷移金属) は、多彩な電荷分布変化を示す。 $\text{PbMO}_3$  における Pb の価数は周期表に沿って変化し、 $M$  が Ti 及び V では 2 価 ( $\text{Pb}^{2+}\text{M}^{4+}\text{O}_3$ )、Cr[1]及び Fe では 2 価と 4 価に不均化した平均 3 価 ( $\text{Pb}^{2+0.5}\text{Pb}^{4+0.5}\text{M}^{3+}\text{O}_3$ )、Ni[2]では 4 価 ( $\text{Pb}^{4+}\text{M}^{2+}\text{O}_3$ ) をとると報告された。今回、我々は 15 GPa の高圧を用い、これまで報告されていなかった新規鉛系ペロブスカイト  $\text{PbCoO}_3$  の合成に成功した。 $\text{PbCoO}_3$  は A サイトの Pb と B サイトの Co が共に電荷秩序した  $\text{Pb}^{2+}\text{Pb}^{4+}_3\text{Co}^{2+}_2\text{Co}^{3+}_2\text{O}_{12}$  の A サイト秩序型ペロブスカイト構造を取っており、平均 Pb 価数の 3.5 価はちょうど  $\text{PbFeO}_3$  と  $\text{PbNiO}_3$  の間の値となっている。本発表では、 $\text{PbCoO}_3$  の結晶構造、電荷分布、磁氣的・電氣的性質について報告する。

[1] R. Yu et al., JACS **137**, 12719 (2015).

[2] Y. Inaguma et al., J. Am. Chem. Soc., **133**, 16920 (2011).

秩序  $\text{Fe}_2\text{P}$  型構造をもつニクトゲン化物の電子物性

岡本佳比古<sup>A,C</sup>、井ノ原拓実<sup>A</sup>、山川洋一<sup>B,C</sup>、山影相<sup>A,C</sup>、竹中康司<sup>A</sup>  
<sup>A</sup>名大院工、<sup>B</sup>名大院理、<sup>C</sup>名大高等研究院

秩序  $\text{Fe}_2\text{P}$  型の結晶構造をもつ金属ニクトゲン化物  $\text{AMX}$  は、 $\text{ZrRuP}$  の超伝導 ( $T_c = 13.3 \text{ K}$ ) をはじめとして様々な電子物性が現れる舞台として知られる。この結晶構造は、ニクトゲン  $\text{X}$  原子により四角錐型に配位された  $\text{A}$  原子からなる層と、四面体型に配位された  $\text{M}$  原子からなる層が交互に積層した層状構造である。 $\text{A}$  層において  $\text{A}$  原子は、正三角形がカゴメ格子と三角格子の中間的な幾何学的配置で互いに連結したカゴメ三角格子を組む。一方、 $\text{M}$  原子は正三角形の  $\text{M}_3$  クラスターを形成し、そのクラスターは  $\text{M}$  層内で三角格子を組む。空間群は六方晶  $P-62m$  であり反転中心をもたない。

本研究会では、秩序  $\text{Fe}_2\text{P}$  型の結晶構造をもつ新超伝導体  $\text{ScMP}$  ( $\text{M} = \text{Ir, Rh}$ ) とラインノードディラック半金属  $\text{CaAgX}$  ( $\text{X} = \text{P, As}$ ) の物性を報告する。 $\text{ScIrP}$  は  $T_c = 3.4 \text{ K}$  の新超伝導体であり、パウリリミットを越えないものの、 $\text{Ir}$  系超伝導体のなかでは大きな上部臨界磁場をもつ [1]。反転中心をもたない結晶構造上で働く強いスピン軌道相互作用との関連に興味をもたれる。 $\text{CaAgX}$  では、鏡映対称性により守られたディラック点が  $k_z = 0$  面内で  $\Gamma$  点を取り囲むように円環状のディラックリングを形成する [2]。ディラック点がフェルミエネルギーに現れ、かつ他のバンドに起因するフェルミ面が存在しないため、理想的なラインノードディラック半金属を実現する有力候補と期待される。

[1] Y. Okamoto, T. Inohara, Y. Yamakawa, A. Yamakage, and K. Takenaka, J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 013704 (2016).

[2] A. Yamakage, Y. Yamakawa, Y. Tanaka, and Y. Okamoto, J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 013708 (2016).

## BiFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> のスピン構造転移と電気磁気効果

山本孟(東工大 MSL)、木原工(東北大金研)、岡研吾(中央大理工)、  
徳永将史(東大 ISSP)、壬生攻(名工大工)、東正樹(東工大 MSL)

BiFeO<sub>3</sub> はサイクロイドスピン構造を持つ室温反強磁性強誘電体である。BiFeO<sub>3</sub> は 16 T (300 K) と強磁場を印加することで、サイクロイドスピン構造から弱強磁性をもつ傾角コリニアスピン構造への転移が起こることが報告されている[1]。Fe サイトに Co を一部置換することで、ゼロ磁場下での温度変化により同様のスピン構造転移が起こる[2]。特に 10-20 %Co 置換した BiFeO<sub>3</sub> (BiFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>) では、室温以下の温度で傾角コリニアスピン構造への転移が起こり、室温では弱強磁性と強誘電性を併せ持つ。この弱強磁性はジャロシンスキー守谷相互作用を起源とし、磁化と電気分極の方向には相関があるため、強い電気磁気効果が期待される[3]。本発表ではパルス強磁場磁化測定による BiFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ( $x = 0.05-0.2$ ) の磁気相図の作成とメスバウアー分光によるスピン構造転移の次数決定、電気分極と磁化方向の結合について発表する[4]。

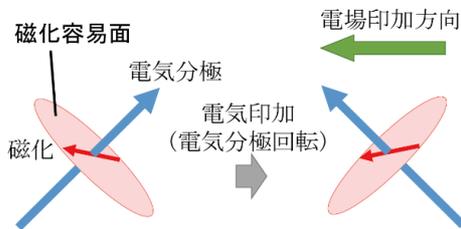


図 BiFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> 単結晶で見られた電気分極と磁化の方向の結合

[1] M. Tokunaga, M. Azuma, and Y. Shimakawa, *Journal of the Physical Society of Japan* **79**, 5, 064713 (2010).

[2] I. Sosnowska, M. Azuma, R. Przenioslo, D. Wardecki, W. T. Chen, K. Oka, and Y. Shimakawa, *Inorganic Chemistry* **52**, 13269 (2013).

[3] J. T. Heron *et al.*, *Nature* **516**, 370 (2014).

[4] Hajime Yamamoto, Takumi Kihara, Kengo Oka, Masashi Tokunaga, Ko Mibu and Masaki Azuma, *Journal of the Physical Society of Japan* **85**, 064704 (2016).

## Cd<sub>2</sub>Os<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 微小単結晶における電流による磁壁の制御

廣瀬陽代（東大物性研）、木俣基（東大物性研）、内田悠介（東大物性研）、  
大谷義近（理研 CEMS、東大物性研）、廣井善二（東大物性研）

Cd<sub>2</sub>Os<sub>2</sub>O<sub>7</sub> は  $T_{MI} = T_N = 227$  K において金属絶縁体転移と共に all-in/all-out (AIAO) の反強磁性秩序を示すパイロクロア酸化物である[1]。近年、この物質の反強磁性秩序において、AIAO とその時間反転対称の関係にある all-out/all-in (AOAI) の2種類からなる AIAO/AOAI ドメイン構造の磁壁において、ドメイン内部とは異なる電気伝導性や強磁性などの存在が明らかとなった。こうした物性は磁壁の結晶学的方位によって異なると考えられ、単一の磁壁のみを用いた物性測定の実現が求められている。こうした中、S. Tardif らによる Cd<sub>2</sub>Os<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の AIAO/AOAI ドメイン構造を観察する実験の中で、直流電流を印加しながら  $T_N$  をまたいで冷却した場合に、電流パスに沿った磁壁が誘起されることが報告されている[2]。しかしながら、観察された磁壁の平均間隔は~50 $\mu$ m 程度であり、この実験で用いられた1辺が1mm程度の単結晶には多数の磁壁が存在するため、単一の磁壁しか存在しない状態は実現されなかった。今回我々は、集束イオンビーム加工装置を用いて Cd<sub>2</sub>Os<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の単結晶を1辺が数十 $\mu$ mの平板状に加工し、直流電流の下で冷却することにより、単一の磁壁のみが存在する状況の実現を試みた。発表ではこの試みの途中経過を報告したい。

[1] Z. Hiroi et al., APL Materials, 3, 041501 (2015).

[2] S. Tardif et al., 日本物理学会第69回年次大会 28pCE-9.

異常原子価化合物  $\text{Cr}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  の構造と輸送特性

小林慎太郎、澤博(名大工応物 A)、植田浩明、道岡千城、吉村一良(京大院理 B)

化合物中の **Cr** は一般に **3** 価の価数状態を好む。対照的に、**4** 価の **Cr** を含む化合物の多くは、その不安定な価数に由来した特異な電子状態をとり、新奇な物性をしばしば示す。このような観点から形式価数 4 価の **Cr** を含む  $\text{CrSe}_2$  に着目し、研究を進めている。これまでに、我々はこの化合物が 2 段階の構造相転移を示し、それが価数の不安定性と  $t_{2g}^2$  の電子配置に由来する軌道の自由度の競合・協力効果に起因する可能性を指摘してきた[1]。さらに電気陰性度の大きな **S** の部分置換により 4 価の価数状態を安定化させることで、これらの競合関係が崩れ、磁気特性が劇的に変化することを報告してきた(図 1)[2]。今回我々は  $\text{CrSe}_2$  における価数の不安定性および軌道の自由度の役割を解明するため、**S** 置換物質  $\text{Cr}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  の単結晶を育成しその輸送特性を詳細に調べたので、その結果を報告する。

$\text{CrSe}_2$  の **Se** サイトに **S** を 5% 程度置換すると、室温の電気抵抗率が  $\text{CrSe}_2$  に比べて上昇する。また、電気抵抗率が、相転移温度において金属絶縁体的な大きなとびを示し、低温では絶縁体的な上昇を示す。これは、基底状態で金属的なふるまいを示す  $\text{CrSe}_2$  と大きく異なる挙動であり、**S** 置換により電子状態が大きく変化したことを示唆している。詳細は当日報告する。

[1]S. Kobayashi *et al.*, Phys. Rev. B **89**, 054413 (2014).

[2]S. Kobayashi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 064708 (2015).

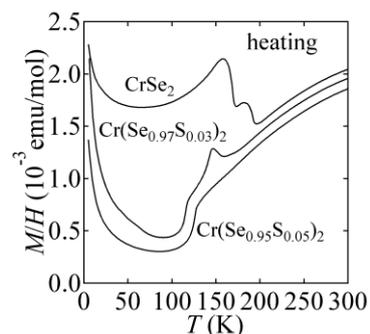


図 1.  $\text{CrSe}_2$  および **S** 置換物質の磁化率の温度変化.

## 高圧法による Hg-Pt-O 系の新物質合成

山本文子（芝浦工大）

水銀イオンでは価電子帯直上に  $6s$ ,  $6p$  軌道を持つことから、異方的な混成軌道を形成しやすく、比較的大きいイオンでありながら高配位数を取らず、共有性の強い直線 2 配位を好むことが知られている。また、 $\text{Hg}_3\text{MF}_6$  ( $M=\text{Nb}, \text{Ta}$ ) では、Hg が板状や直鎖状で存在すると提案されており、その結合状態が柔軟性に富む、実にユニークな元素である。Hg を含む物質開発は、その高揮発性、毒性の扱いもあってその例は多くないが、比較的最近合成された  $\text{Ag}_2\text{HgO}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Hg}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Hg}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Hg}_{0.4}\text{ReO}_3$  では特異な構造や物性（金属絶縁体転移、超伝導）を示すことも多い。

今回、Hg-Pt-O に着目したのは、Pt が強いスピン軌道相互作用を示す  $5d$  遷移金属であるとともに、その酸化物は 2 価、4 価および両者の共存が可能で多様な結晶構造が期待できるからである。一般に、前者 ( $\text{Pt}^{2+}$ ) は  $d^8$  に特徴的な平面 4 配位を持ち、後者 ( $\text{Pt}^{4+}$ ) は  $d^6$  で八面体配位をとることが多い。これらの酸化物は、バンド絶縁体が多いが、中には  $\text{Ni}_{0.25}\text{Pt}_3\text{O}_4$  や  $\text{CaPt}_2\text{O}_4$  など金属的な性質を示すものもある。金属性の起源は、伝導バンドへのキャリアの導入や積層する  $\text{PtO}_4$  面間の Pt  $5d$  軌道同士の結合が提案されている。このように  $5d$  遷移金属酸化物は  $3d4d$  のそれとは明らかに異なる現象が生じる可能性がある。Hg は解放系での合成では低温で分解して十分反応しないので、高圧法により閉鎖系で新物質の合成を試みた。その結果、 $\text{HgPt}_3\text{O}_6$  が得られ、評価した。

## Intergrowth 構造を有する 新規層状オキシカルコゲナイドの合成と物性

鳥巢 崇生, 矢島 健, 浜根 大輔 (東大物性研),  
壬生 攻 (名工大工), 廣井善二 (東大物性研)

近年, 超伝導体をはじめとする様々な分野で, 層状化合物同士を相互に積層させた Intergrowth 構造を有する新物質の探索が行われている. Intergrowth 構造の形成は, 層状物質間の電荷移動や化学圧力などによって, 元の層状物質の物性制御や異なる物性を引き出すことを可能とする. 例えば, キャリアドーピングによって超伝導が発現する  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ [1]と  $T_{\text{CDW}} = 200 \text{ K}$ において CDW 転移を起こす  $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ [2]を交互に積層させた Intergrowth 化合物  $\text{BaTi}_2\text{Fe}_2\text{As}_4\text{O}$ [3]では,  $\text{Ti}_2\text{As}_2\text{O}$  層から  $\text{Fe}_2\text{As}_2$  層への電荷移動が起こり, キャリアドーピングすること無しに超伝導が発現する. 本研究では, オキシカルコゲナイドにおいて Intergrowth 構造を有する物質を探索した結果, 新構造を有する Intergrowth 物質の合成に成功したため, その結晶構造および物性について議論する.

[1] N. Ni et al., Phys. Rev. B **78**, 014507 (2008).

[2] X. Wang et al., J. Phys.: Condens. Matter **22**, 075072 (2012).

[3] S. Yun-Lei et al., J. Am. Chem. Soc. **134**, 12893 (2012).

超伝導体  $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$  ( $\text{Pn} = \text{Sb}, \text{Bi}$ ) における  $T_c$  の 2 ドーム構造

石井 航、矢島 健、廣井 善二 (東大物性研)

チタンニクタイト酸化物  $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$  ( $\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ) は、ブロック層である Ba 層と伝導層である  $\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$  層が積層した結晶構造をとる。 $\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$  層には銅酸化物超伝導体の  $\text{CuO}_2$  正方格子とカチオンサイト、アニオンサイトが反転した  $\text{Ti}_2\text{O}$  正方格子が含まれていることから、銅酸化物超伝導体と構造類似性が高い。 $\text{Pn} = \text{As}$  は超伝導を示さないが  $T_a = 200 \text{ K}$  において磁化率と電気抵抗率に異常を示し、この転移はネマティック電荷密度波 (CDW) 相や軌道秩序相への転移であると考えられている[1,2,3]。一方  $\text{Pn} = \text{Sb}, \text{Bi}$  はそれぞれ  $T_c = 1.2 \text{ K}, 4.6 \text{ K}$  で超伝導転移を示すことから、 $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$  は上記の特異な秩序相と超伝導が競合する系として大変興味深い[4,5]。固溶系  $\text{BaTi}_2(\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{O}$  では、置換量  $x$  が増加すると  $T_a$  は抑制され、超伝導相が現れる。一方、 $\text{BaTi}_2(\text{Sb}_{1-y}\text{Bi}_y)_2\text{O}$  では  $y$  の増加に伴い  $T_c$  は一旦上昇した後、下降し超伝導相は消失するが、さらに  $y$  が増加すると再び超伝導相が現れるという  $T_c$  の 2 ドーム構造をとる[6]。このような  $T_c$  の 2 ドーム構造は銅酸化物超伝導体における 1/8 問題や鉄系超伝導体  $\text{La}(\text{O},\text{H})\text{FeAs}$  の電子相図と類似しており[7,8]、チタンニクタイト酸化物における複雑な電子相図の起源と高温超伝導との関連性に興味を持たれる。本研究では、チタンニクタイト酸化物における  $T_c$  の 2 ドーム構造の起源を探るべく、固溶系  $\text{BaTi}_2(\text{Sb}_{1-y}\text{Bi}_y)_2\text{O}$  の物性測定を行っている。発表では現在までに得られている研究結果を紹介する。

## 【参考文献】

- [1] X. F. Wang et al., *J. Phys. Condens. Matter* **22** (2010) 075702.
- [2] B. A. Frandsen et al., *Nat. comm* **5** (2014) 5761.
- [3] H. Nakaoka et al. arXiv:1511.08469v2 11 May 2016
- [4] T. Yajima et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** (2012) 103706.
- [5] T. Yajima et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** (2013) 013703.
- [6] T. Yajima et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** (2013) 033705.
- [7] N. Fujiwara et al., *Phys Rev Lett* **111**(2013) 097002.
- [8] C. C. Homes et al., *Phys Rev B.* **85** (2012) 134510.

## プルシアンブルー型錯体の構造制御と機能発現

川本徹（産総研）

プルシアンブルー(PB)型錯体は一般式  $A_yMa[Mb(CN)_6]_x \cdot zH_2O$  でかける多孔性配位高分子であり、金属置換、欠陥・アルカリイオン導入、ナノ粒子化<sup>1</sup>など、様々な構造制御が可能である。我々はこれらの構造制御により、水中放射性セシウムイオン吸着材<sup>2</sup>、エレクトロクロミック材料<sup>3</sup>、アンモニアガス吸着材<sup>4</sup>など、様々な機能最適化を行ってきた。本講演では、それぞれの用途に応じた構造制御の戦略と結果とともに、福島県での放射性セシウム除去実証試験など、実用化に向けた取り組みについても紹介する。

[1] A. Takahashi, et al., *Green Chem.*, **2015**, 17, 4228-4233 (doi:0.1039/C5GC00757G)

[2] D. Parajuli, et al., *J. Env. Radioact.*, **2016**, 151, 233-237 (doi:10.1016/j.jenvrad.2015.10.014)

[3] K. M. Lee, et al., *Electrochim. Acta*, **2015**, 163, 288-295 (doi:10.1016/j.electacta.2015.02.119)

[4] A. Takahashi, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, *in press*, (doi: 10.1021/jacs.6b02721)

## プルシアンブルー型錯体による高濃度アンモニア吸着

高橋顕<sup>1,2</sup>、田中寿<sup>1</sup>、Durga Parajuli<sup>1</sup>、中村徹<sup>1</sup>、南公隆<sup>1</sup>、杉山泰<sup>1</sup>、伯田幸也<sup>1</sup>、大越慎一<sup>2</sup>、川本徹<sup>1</sup> (1産総研、2東大院理)

プルシアンブルー(PB)は古くから使用されている顔料の一つである。今回、一般的なアンモニア(NH<sub>3</sub>)吸着材であるゼオライトや活性炭よりもPBの方がアンモニアの吸着容量が高いことを発見した。また、金属置換および欠陥導入をおこなったPB類似体(CuHCF, CoHCC)では、アンモニア吸着量が更に増加し、多孔質材料の中で最大の吸着容量を達成した。さらに、15ppbといった極めて低濃度の大気中アンモニアも吸着することを確かめた。PB類似体は一旦吸着したアンモニアを放出させて、再利用できることも確認した。

この技術は、介護施設等におけるアンモニア臭対策、PM2.5の発生抑制技術や、水素燃料中のアンモニアを除去する技術としての利用が期待される。

[1] Takahashi et al., J. Am. Chem. Soc., DOI: 10.1021/jacs.6b02721

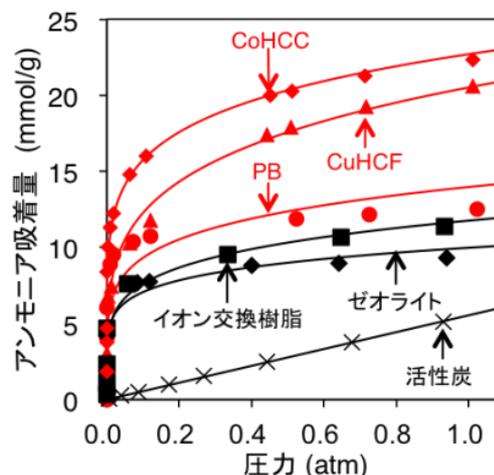


図. 25°CにおけるPB類似体と従来吸着材のNH<sub>3</sub>吸着等温線

## 5d 遷移金属パイロクロア酸化物における新奇物性探索

松林 康仁、平井 大悟朗、広井 善二（東大物性研）

スピン軌道相互作用（SOC）が強く働く 4d、5d 遷移金属化合物では、SOC が電子間のクーロン反発と競合し、3d 遷移金属化合物では現れない電子相の発現が期待されている。本研究室では、 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  の超伝導<sup>[1]</sup>や  $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  の All-in All-out 磁気秩序<sup>[2]</sup> など 5d 遷移金属パイロクロア酸化物の新奇物性を示してきた。本発表では、5d 遷移金属元素を含むパイロクロア酸化物  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Cd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  における新奇物性探索について述べる。

$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  は  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  で表されるパイロクロア酸化物で唯一の超伝導体 ( $T_c=1\text{ K}$ ) であり、高圧下において新たに 5-8 の相が現れる<sup>[3,4]</sup>。一方、 $\text{Cd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  は A. W. Sleight による合成<sup>[5]</sup>以降、一切の物性の報告が無い。両物質とも SOC に駆動された新奇物性の発現が期待される。

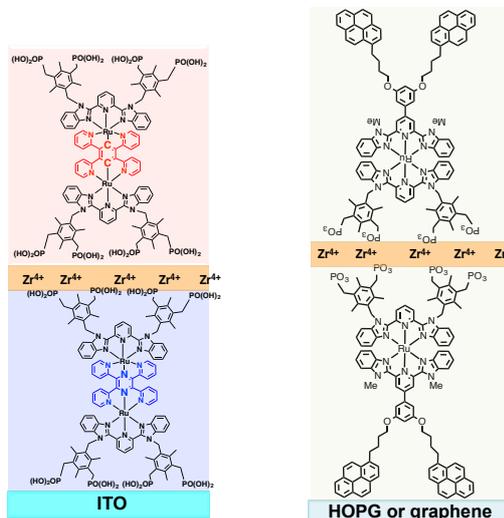
[1] M. Hanawa et al.: *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 187001. [2] J. Yamaura et al.: *Phys. Rev. Lett.* **108** (2012) 247205. [3] T. Kobayashi et al.: *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** (2011) 023715. [4] P. Malavi et al.: *Phys. Rev. B* **93** (2016) 035139. [5] A. W. Sleight: *Mat. Res. Bull.* **9** (1974) 1177.

注：A4 半ページ程度

## Layer-by-layer 構築法によるホモ、ヘテロ接合膜の電子機能化学

小澤寛晃、永嶋匠、芳賀正明（中央大理工）

表面に形成される無機有機ネットワーク構造は様々な機能性ナノ材料として非常に興味ある研究対象である。ナノ分子同士やナノ分子-固体の接合により生み出される界面機能は、シリコンの *pn* 接合に代表される固体-固体接合に比べて研究が進んでいない。我々は、ナノサイズの分子ユニットの表面ネットワーク構造とマクロな固体との接合を、有機アンカー基を用いて繋ぎ、そこで生まれる様々な機能について研究を進めている（図参照）。両端にホスホン酸基をもつレドックス活性錯体をユニットとして、ジルコニウム(IV)イオンなどとの Layer-by-layer (LbL) 法により積層数や分子配列を制御したホモおよびヘテロ表面ナノ積層膜を構築し、<sup>1) - 8)</sup> (1) ホモ膜の蓄電デバイス能、(2) ヘテロ膜での蓄電による光メモリ機能、(3) プルシアンブルー (PB) ナノ微粒子-分子接合によるイオン保持メモリをもつことを見出した。



### References

- [1] M. Muramatsu, K. Akatsuka, M. Haga et al., *Langmuir*, **2005**, 14, 6590.
- [2] S. Fujii, K. Kanaizuka, M. Haga, et al., *Langmuir*, **2011**, 27, 8605.
- [3] M. Haga, K. Kobayashi, K. Terada, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 2688 .
- [4] K. Terada, H. Nakamura, M. Haga, T. Ishida, et al, *ACS Nano*, **2012**, 6, 1988.
- [5] K. Terada, K. Kanaizuka, V. M. Iyer, M. Haga, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 6287.
- [6] T. Nagashima, H. Ozawa, M. Haga, et al., *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 1658.
- [7] L. Yang, H. Ozawa, M. Haga et al., *Chem. Lett*, **2014**, 24, 160
- [8] H. Ozawa, K. Kosaka, M. Haga, et al, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 6575.