

令和 4 年 6 月 15 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K03506

研究課題名(和文)化学圧力で相制御可能な多形磁性体の創製と磁気応答機能の探索

研究課題名(英文)Creation of polymorphic magnetic materials whose phases can be controlled by chemical pressure and exploration of their magnetic response functions

研究代表者

香取 浩子(Aruga Katori, Hiroko)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10211707

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文):本研究の目的はA2B05を系統的に合成して多形磁性体を創製し、基礎物性の評価により磁気応答機能を探索することである。具体的には、(1)化学圧力で相制御可能な多形磁性体の創製、(2)結晶構造と磁性との相関の研究を実施した。その結果、多形磁性体を示す(AI,Fe)2Ge05について以下のことを明らかにした。(1)アンダルサイト構造およびカイヤナイト構造の試料の磁性。(2)弱強磁性を示すアンダルサイト構造の試料の磁気構造。(3)カイヤナイト構造 Fe2Ge05 の酸化反応の速度論的制御による新規合成法。(4)Fe2Ge05の多形性に対する非磁性イオン置換効果。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では多形の定義を拡張させ、 $Al_xFe_{2-x}Ge_05$ における  $x$  に依存した相変化も多形の現象と捉える。すなわち、化学圧力で相制御が可能な多形磁性体A2B05を本研究の研究対象とした。この多形の定義の拡張は、これまで見過ごしていた物質を多形として創製することを可能にする。特に、これまでは多形の合成には高圧装置が不可欠であったが、化学圧力を用いることで多形研究が可能となることを示した。よって、化学圧力を用いた多形磁性体に関する本研究はこれまでの多形研究に新たな道を切り開くものである。

研究成果の概要(英文):The purpose of this study is to systematically synthesize A2B05 to create polymorphic magnetic materials and to explore their magnetic response function by evaluating their basic physical properties. Specifically, we created phase-controllable polymorphic magnets under chemical pressure, and studied the correlation between crystal structure and magnetism. As a result, the following were clarified for (Al,Fe)2Ge05, which shows polymorphic magnetic properties. (1) Magnetic properties of samples with andalusite and kyanite structures. (2) Magnetic structure of samples with andalusite structure showing weak ferromagnetism. (3) New synthesis method of kyanite structure Fe2Ge05 by kinetic control of oxidation reaction. (4) Nonmagnetic ion substitution effect on polymorphism of Fe2Ge05.

研究分野：磁気物性

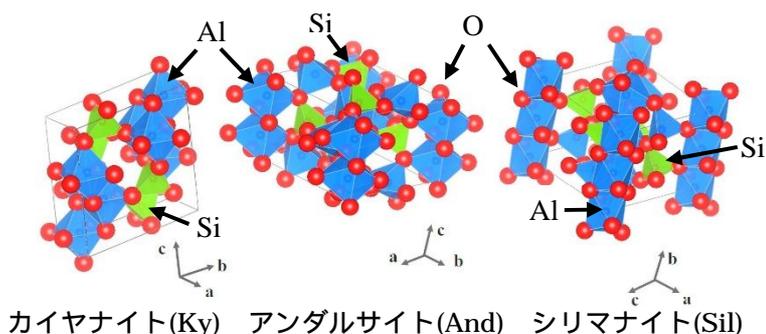
キーワード：多形 磁性体

### 1. 研究開始当初の背景

多形とは化学組成が同じで結晶構造が異なる相が複数存在する物質を指す。広く知られている多形は炭素とダイヤモンドである。また、医薬品の多くも多形であるが、結晶構造により溶解性などの物理化学的な性質が異なるために、結晶構造の作り分けが非常に重要となっている。

本研究で注目する物質は、鉱物として知られている多形  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  と同じ化学組成  $\text{A}_2\text{BO}_5$  で、かつ A サイトに磁性元素が入ることで磁性を示す多形 (以降、多形磁性体と呼ぶ) である。 $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  には、下図に示す、カイヤナイト、アンダルサイト、シリマナイトの3つの結晶構造の相が存在する。物質合成時の圧力と温度に依存して形成されるこれらの相は、単位胞体積や密度が大きく異なる。 $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  は、鉱物学の分野では、産出された結晶構造の違いから合成時の地層環境を知ることができる多形として知られている。

多形磁性体では圧力と温度に加え、磁場でも相を制御することが期待できる。特に、磁場による相変化に伴った巨大磁歪などの磁気応答機能が期待できる多形磁性体  $\text{A}_2\text{BO}_5$  では、非磁性の多形よりも多様な相制御が期待できる。

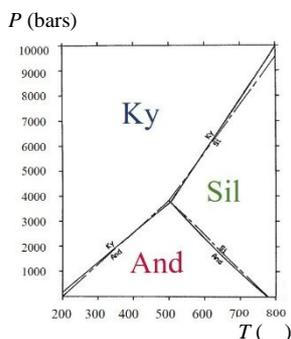


### 2. 研究の目的

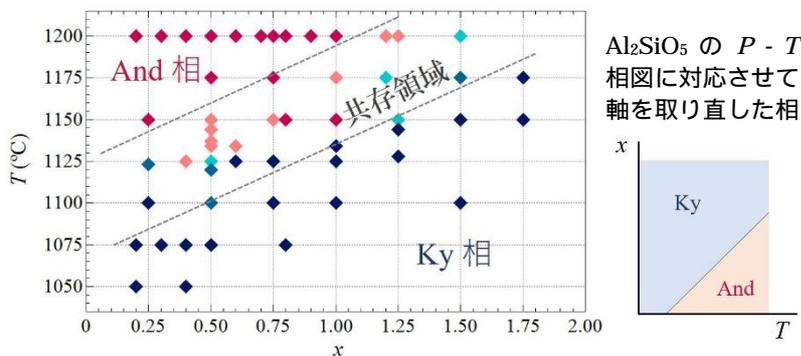
本研究の目的は  $\text{A}_2\text{BO}_5$  を系統的に合成して化学圧力で相制御可能な多形磁性体を創製し、基礎物性の評価により巨大磁歪などの磁気応答機能を探索することである。具体的に、次の3つを目的とした。

#### (1) 化学圧力で相制御可能な多形磁性体の創製

一般的には、試料合成時に高压装置で発生させた圧力を印可することにより多形の相を作り分ける。これに対し、我々は  $\text{A}_2\text{BO}_5$  の A サイト、B サイトの元素を変えることによる体積変化 (化学圧力) により相制御が可能であることを見出した。 $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  の合成圧力 ( $P$ ) - 合成温度 ( $T$ ) の相図 (図(左)) と、本研究を開始前の  $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{GeO}_5$  を用いた予備実験で得た  $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{GeO}_5$  の  $T$  - Al 濃度 ( $x$ ) 相図 (図(中)) を下に示す。 $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{GeO}_5$  の  $T$  -  $x$  相図は  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  の  $P$  -  $T$  相図に対応し、図(右)のように  $x$  が  $P$  に対応する。また、ある  $x$  に固定しても  $T$  に依存してアンダルサイト相、カイヤナイト相、両相の共存領域の3つの相を持つ多形が得られた。また同じ  $T$  でも  $x$  に依存した相変化も得られているが、 $x$  に依存して Al と Fe の比が変化するため、厳密には多形とは別の現象である。しかし、化学圧力の制御で  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  と同様の相図が得られたことから、本研究では多形の定義を拡張させ、 $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{GeO}_5$  における  $x$  に依存した相変化も多形の現象と捉える。すなわち、化学圧力で相制御が可能な多形磁性体  $\text{A}_2\text{BO}_5$  を本研究の研究対象とする。この多形の定義の拡張は、これまで見過ごしていた物質を多形として創製することも可能にするものである。



$\text{Al}_2\text{SiO}_5$  の  $P$  -  $T$  相図



$\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{GeO}_5$  の  $T$  -  $x$  相図 (真空中合成)

#### (2) 結晶構造と磁性との関連の研究

多形であることを利用して結晶構造と磁性との関連を調べることが可能である点も多形磁性体  $\text{A}_2\text{BO}_5$  の研究の特徴の一つである。カイヤナイトは  $\text{AO}_6$  八面体、アンダルサイトは  $\text{AO}_6$  八面体と  $\text{AO}_5$  両三角錐、シリマナイトは  $\text{AO}_6$  八面体と  $\text{AO}_4$  四面体で構成される。従って、A サイトが磁性元素の場合、同じ磁性元素で構成されながら O の配位 (結晶場) が異なるため、結晶場に依存した磁性の研究が可能な多形磁性体である。

### (3) 磁気応答機能の探索

$\text{Al}_2\text{SiO}_5$ では、カイヤナイトの単位胞体積はアンダルサイトの約85%しかないため、カイヤナイト-アンダルサイトの相変化が生じれば体積が大きく変化する。そこで、多形磁性体  $\text{A}_2\text{BO}_5$  において、アンダルサイトとカイヤナイトとの間で磁気構造が異なり、磁場の印加により磁気構造と同時に結晶構造が一方から他方に変化することが生じれば、巨大磁歪が期待できる。

## 3. 研究の方法

### (1) 化学圧力で相制御可能な多形磁性体 $\text{A}_2\text{BO}_5$ の創製

A サイト、B サイトの元素の組み合わせを変えることで化学圧力を変化させて試料を合成し、化学圧力で相制御が可能な多形磁性体を探索した。

### (2) 合成試料の結晶構造と磁性の評価

結晶構造解析および磁化などの基礎物性測定を行って、合成試料を評価した。結晶構造解析は学内共同利用施設内の X 線回折装置を用いて行った。磁化および交流帯磁率の測定は、研究室現有の試料振動型磁化測定装置 (VSM) および交流帯磁率測定装置を用いた。また、必要に応じて、東京大学の物性研究所の MPMS や PPMS を共同利用として使用した。

合成した試料の磁気構造の詳細を明らかにするために、J-PARC にて中性子散乱実験を行った。

### (3) 合成試料の磁気応答機能の評価

合成試料に対して磁化過程の測定を行った。12 テスラまでの磁化曲線は VSM を用いて測定した。それより高磁場での測定は、東京大学物性研究所の国際超強磁場科学研究施設で共同利用として実施した。

## 4. 研究成果

### (1) シリマナイト構造の磁性体の探索

$\text{Al}_2\text{SiO}_5$ は、カイヤナイト、アンダルサイト、シリマナイトの3種類の結晶構造をとる多形であるが、 $\text{A}_2\text{GeO}_5$ ではカイヤナイトとアンダルサイトの構造の磁性体しか得られていなかった。そこで、シリマナイト構造の磁性体の探索を行った。A サイトを様々な元素に置換した試料を合成してその結晶構造を調べた結果、Al, Ga, Fe をある混合比で合成した  $(\text{Al,Ga,Fe})_2\text{GeO}_5$  がシリマナイト構造をとる磁性体となることが明らかになった。また、シリマナイト構造となる物質が満たす構造パラメータの条件を示すことができた。

### (2) カイヤナイト構造 $\text{A}_2\text{GeO}_5$ (A=V, Cr)の磁性

予備実験により、 $\text{Cr}_2\text{GeO}_5$ の磁性は、イルメナイト構造  $\text{MnTiO}_3$ と同様の擬二次元的な磁性を示すことが明らかとなっていたが、 $\text{V}_2\text{GeO}_5$ の帯磁率の温度依存性は、V がダイマーを形成する分子軌道モデルにより説明できることが明らかになった。さらに、固溶系  $(\text{Al,V})_2\text{GeO}_5$ の帯磁率の温度依存性も、V の分子軌道モデルを支持する振る舞いを示した。また、 $(\text{Cr,V})_2\text{GeO}_5$ の磁性は double exchange モデルの導入により説明が可能となった。

### (3) $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{GeO}_5$ の $T-x$ 相関図の決定

$\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{GeO}_5$ の結晶構造は  $x$  に依存することが予備実験により明らかになっていたが、 $0 < x < 1.5$ の範囲の試料を様々な焼成温度  $T$  で合成し、 $T-x$  相関図を明らかにした。また、カイヤナイト構造、アンダルサイト構造を焼成温度で作分けることが出来る、すなわち多形磁性体である試料も得られた。

また、 $\text{Fe}_2\text{GeO}_5$  ( $x=0$ ) 以外の試料は固相反応法で合成することが出来たが、 $\text{Fe}_2\text{GeO}_5$  はスピネル酸化物  $\text{Fe}_2\text{GeO}_4$  を空気中で酸化させることによってカイヤナイト構造の試料を得ることができた。

### (4) アンダルサイト構造 $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{GeO}_5$ ( $0.09 < x < 0.91$ ) の磁性

#### (a) 磁化測定

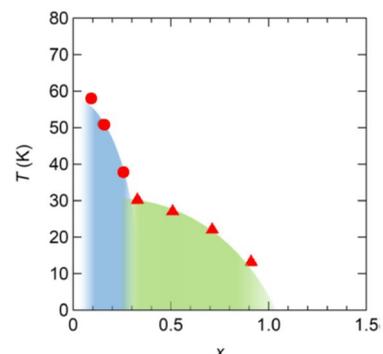
低温において磁気相転移が観測され、 $0.09 < x < 0.26$  の試料は弱強磁性、 $0.33 < x < 0.91$  の試料はスピングラスへ転移した。磁化測定によって決定した転移温度の  $x$  依存性を右図に示す。

#### (b) メスバウアー分光実験

アンダルサイト構造では  $\text{AO}_6$  八面体と  $\text{AO}_5$  両三角錐の二つのサイトが存在することに対応して、Fe のサイトが2種類観測され、それぞれの Fe サイトの内部磁場の温度依存性が明らかになった。

#### (c) 中性子散乱実験

粉末中性子回折測定の結果、磁気秩序温度以下で磁気散乱ピークが観測され、そのピーク位置から、磁気構造は b 軸方向に非整合な周期性をもつことがわかった。また、既約表現解析に



アンダルサイト構造  
 $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{GeO}_5$ の相図

より、 $\text{Fe}^{3+}$  の磁気モーメントは b 軸方向への位相変化に伴い ab 面内で c 軸を回転軸とするらせん型の配置をとることがわかった。

( 5 ) カイヤナイト構造  $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{GeO}_5$  ( $0 \leq x \leq 0.6$ ) の磁性

$\text{Fe}_2\text{GeO}_5$  は  $T_c=19\text{ K}$  において弱強磁性的な磁性への転移を示し、x の増加に伴い  $T_c$  が徐々に低温側に移動することがわかった。

( 6 )  $\text{Fe}_2\text{GeO}_5$  の多形性に対する非磁性イオン置換効果

$\text{Fe}_2\text{GeO}_5$  はカイヤナイト構造のみが合成でき、アンダルサイト構造は合成できなかった。 $\text{Fe}_2\text{GeO}_5$  が多形磁性体とはならない原因は、磁性イオンの配位環境が結晶構造の安定条件に影響を与えるためであることがわかった。また、 $\text{Fe}_2\text{GeO}_5$  における非磁性イオン  $\text{Al}^{3+}$  置換により不安定なアンダルサイト構造の試料の合成が可能になったことも明らかになった。以上から多形物質における相安定条件は磁性イオンと非磁性イオンの比が影響すると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Haraguchi Yuya, Kakimoto Kazuo, Aruga Katori Hiroko	4. 巻 299
2. 論文標題 4d3 Ru5+ triangular lattice antiferromagnets: Layered rock-salt -Li3Mg2RuO6 and ion-exchanged delafossite Ag3Mg2RuO6	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Solid State Chemistry	6. 最初と最後の頁 122171/1~6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jssc.2021.122171	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Haraguchi Yuya, Arikai Hiroki, Aruga Katori Hiroko	4. 巻 33
2. 論文標題 Metallic state in the vicinity of molecular orbital crystallization in the d1 thiospinel ZnTi2S4 prepared via a reductive ion-exchange reaction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 395603/1~5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-648X/ac1369	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kakimoto Kazuo, Ohki Yoshiaki, Takada Saki, Haraguchi Yuya, Yamamoto Ayako, Aruga Katori Hiroko	4. 巻 51
2. 論文標題 Formation of the Metastable Iron (III) Germanate Fe2GeO5 through Kinetic Control of the Oxidative Reaction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 451~454
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.220024	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kakimoto Kazuo, Takada Saki, Ohta Hiroto, Haraguchi Yuya, Hagihala Masato, Torii Shuki, Kamiyama Takashi, Mitamura Hiroyuki, Tokunaga Masashi, Hatakeyama Atsushi, Aruga Katori Hiroko	4. 巻 91
2. 論文標題 Magnetism of AlxFe2-xGeO5 with Andalusite Structure	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 054704/1~7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.91.054704	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kakimoto Kazuo, Ohta Hiroto, Haraguchi Yuya, Hagihala Masato, Torii Shuki, Kamiyama Takashi, Aruga Katori Hiroko	4. 巻 91
2. 論文標題 Sinusoidal Magnetic Structure of Andalusite-type $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{GeO}_5$ with $x = 0.09$ and $0.15$	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 054707/1~9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.91.054707	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Haraguchi Yuya, Katori Hiroko Aruga	4. 巻 4
2. 論文標題 Strong antiferromagnetic interaction owing to a large trigonal distortion in the spin-orbit-coupled honeycomb lattice iridate <math xmlns:mml="http://www.w3.org/1998/Math/MathML" ><mrow><mi>CdIr</mi></mrow><math xmlns:mml="http://www.w3.org/1998/Math/MathML" ><mathvariant="normal">0</math></mrow><math xmlns:mml="http://www.w3.org/1998/Math/MathML" ><mathvariant="normal">3</math></mrow></math>	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 044401/1~5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.4.044401	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 柿本和勇, 太田寛人, 原口祐哉, 萩原雅人, 鳥居周輝, 神山崇, 畠山温, 香取浩子
2. 発表標題 andalusite構造 $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{GeO}_5$ ( $x = 0.15, 0.2$ )の磁気構造研究
3. 学会等名 日本物理学会 第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 柿本和勇, 原口祐哉, 三田村裕幸, 徳永将史, 畠山温, 香取浩子
2. 発表標題 藍晶石型フェライト $\text{Fe}_2\text{GeO}_5$ の磁性
3. 学会等名 第5回固体化学フォーラム研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 柿本和勇, 原口祐哉, 三田村裕幸, 徳永将史, 畠山温, 香取浩子
2. 発表標題 kyanite構造Fe <sub>2</sub> GeO <sub>5</sub> の磁性
3. 学会等名 日本物理学会 2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 柿本和勇, 太田寛人, 原口祐哉, 萩原雅人, 鳥居周輝, 神山崇, 畠山温, 香取浩子
2. 発表標題 andalusite構造Al <sub>x</sub> Fe <sub>2-x</sub> GeO <sub>5</sub> (x = 0.15, 0.2)の磁気構造研究
3. 学会等名 日本物理学会 第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 柿本和勇, 太田寛人, 原口祐哉, 萩原雅人, 鳥居周輝, 神山崇, 香取浩子
2. 発表標題 粉末中性子回折測定によるandalusite相Al <sub>x</sub> Fe <sub>2-x</sub> GeO <sub>5</sub> の磁気構造研究
3. 学会等名 日本物理学会 第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 香取浩子
2. 発表標題 Magnetic Properties of Kyanites M <sub>2</sub> GeO <sub>5</sub> (M=Cr and V)
3. 学会等名 International Symposium of Thermal and Entropic Science (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 太田寛人、中村真一、高田早紀、香取浩子、勝藤拓郎
2. 発表標題 多形化合物 Fe <sub>2-x</sub> Al <sub>x</sub> GeO <sub>5</sub> のメスbauer分光を用いた構造と磁性の研究
3. 学会等名 日本物理学会 2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 柿本和勇、高田早紀、太田寛人、香取浩子
2. 発表標題 磁気モーメントを持つ Sillimanite 相 M <sub>2</sub> GeO <sub>5</sub> の探索
3. 学会等名 日本物理学会 第74回年次大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	太田 寛人  (Ohta Hiroto)		
研究協力者	原口 祐哉  (Haraguchi Yuya)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------