

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03441

研究課題名（和文）多形磁性体における相制御の機構解明と磁気応答機能の探索

研究課題名（英文）Elucidation of the mechanism of phase control and exploration of magnetic response functions in polymorphic magnets

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） 3,200,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究で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磁性体を多形磁性体と呼ぶ。また、多形の定義を拡張し、化学圧力による相変化も多形の現象と見なす。このように拡張した多形磁性体で生じている相変化の機構を解明することにより、機能性材料としての新規多形磁性体の創製を目指した。

多形鉱物 Al_2SiO_5 と同じ化学組成の磁性体 A_2B_5 ($\text{A}=\text{Al}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}$, $\text{B}=\text{Si}, \text{Ge}$) を系統的に研究した。特に、 $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{Ge}_5$ ($x=0.09, 0.15$) において、アンダルサイト構造における弱強磁性の発現が非整合磁気構造に由来していることを中性子散乱実験において明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

多形の定義の拡張と相制御の機構の解明は、これまで見過ごしていた物質を多形磁性体として創製することを可能にするものである。また、現在発見されている多形における応答機能は、実用化にはかけ離れた環境下で生じることから、新規多形磁性体の基礎物性を評価することにより、実用化に適した磁気応答機能を持つ新たな多形物質の探索に繋げる。

研究成果の概要（英文）：In this study, magnetic materials that have the same chemical composition but multiple phases with different crystal structures are called polymorphic magnetic materials. In addition, the definition of polymorphism is extended to include phase changes induced by chemical pressure. By elucidating the mechanism of the phase change occurring in these extended polymorphic magnetic materials, we aimed to create new polymorphic magnetic materials as functional materials.

The magnetic material A_2B_5 ($\text{A}=\text{Al}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}$, $\text{B}=\text{Si}, \text{Ge}$), which have the same chemical composition as the polymorphic mineral Al_2SiO_5 , was systematically studied. In particular, in $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{Ge}_5$ ($x=0.09, 0.15$), neutron scattering experiments have revealed that the weak ferromagnetism in the andalusite structure is due to the incommensurate magnetic structure.

研究分野：磁気物性

キーワード：多形 磁性

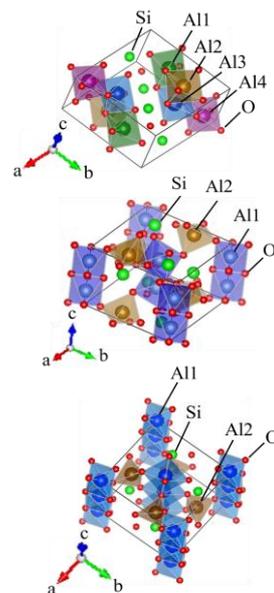
様式 C-19、F-19-1 (共通)

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、複雑な構造である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、すなわち医薬品としての有効性や安全性に影響を与えるために、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 Al_2SiO_5 と同じ化学組成 A_2BO_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。 Al_2SiO_5 には、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し、合成時の圧力と温度に依存して形成される。鉱物学の分野では、 Al_2SiO_5 は、産出された相により地層の形成時の環境 (圧力・温度) を知ることができる鉱物として知られている。

A_2BO_5 では、単位胞体積や密度、A サイトの酸素配位が相によって異なる。従って、A サイトに遷移元素が入ると、酸素配位の違いにより軌道磁気モーメントの大きさが異なることから、相により磁性元素の配列のみならずその磁気モーメントの大きさ、すなわち磁性が大きく変化することが期待される。そこで A_2BO_5 における相制御の機構解明が新たな多形の創製を可能とし、それがさらに磁気応答機能の備えた新規多形磁性体の探索に繋がると考えた。



Al_2SiO_5 の3相の構造
上：カイヤナイト
中：アンダルサイト
下：シリマナイト

2. 研究の目的

多形磁性体は、磁場による相制御が実現した場合、大きな磁気応答機能を持つことが期待される。本研究は相制御の機構解明が新たな多形磁性体の創製を可能とし、それがさらに磁気応答機能を備えた新規多形磁性体の探索に繋がると考え、多形鉱物 Al_2SiO_5 と同じ化学組成の多形磁性体 A_2BO_5 について系統的に研究を行った。

3. 研究の方法

(1) 多形磁性体における相制御の機構解明と新規多形磁性体の創製

A_2BO_5 の物性を系統的に研究することにより相制御の機構を解明し、その機構を基に新規多形磁性体を設計することを目指す。多形の定義の拡張と相制御の機構の解明は、これまで見過ごしていた物質を多形磁性体として創製することを可能にする。

(2) 新規多形磁性体における磁気応答機能の探索

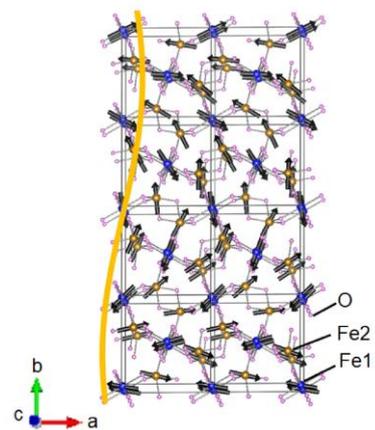
上記(1)で得た相制御の機構を基に、外場による相制御が容易な新規多形磁性体を創製する。基礎物性を評価し、その結果をもとに磁気応答機能を探索する。

4. 研究成果

多形鉱物 Al_2SiO_5 と同じ化学組成の磁性体 A_2BO_5 (A=Al, V, Cr, Fe, Ga, B=Si, Ge) を系統的に研究し、以下の成果を得た。

- (1) 良質なカイヤナイト構造の Fe_2GeO_5 (A=Fe, B=Ge) 試料の合成に成功した。不純物が存在しない Fe_2GeO_5 に対する、磁化、比熱測定により、19 K 付近で弱強磁性状態に転移することが分かった。しかし、それよりも高温領域において短距離相関が存在することを示唆する比熱の異常も観測された。
- (2) V_2GeO_5 (A=V, B=Ge) の磁性は分子軌道モデル、 $(\text{Cr}, \text{V})_2\text{GeO}_5$ (A=Cr と V の固溶, B=Ge) の磁性は double exchange モデルを用いることにより説明が可能であることを明らかにした。
- (3) アンダルサイト構造の $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{GeO}_5$ ($0.09 \leq x \leq 0.91$) の磁性は、磁化測定において、弱強磁性やスピングラスの性質を示した。しかし、カイヤナイト構造の $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{GeO}_5$ ($0.09 \leq x \leq 0.91$) の磁性は、弱強磁性的な性質を示したものの、磁化測定だけではその磁性を明らかにすることが出来なかった。

- (4) $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{GeO}_5$ ($x=0.09, 0.15$) において、アンダルサイト構造における弱強磁性の発現が非整合磁気構造に由来していることを中性子散乱実験において明らかにした。また、磁化の温度変化の様子が最近注目を浴びている L 型フェリ磁性に類似していることから、この物質がマルチフェロイックの性質を持つことが期待される。
- (5) $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{GeO}_5$ ($x=0.15$) のアンダルサイト構造とカイヤナイト構造の試料において、磁場による相変化を期待して 60 テスラまでの磁化過程を測定したが、磁場誘起相変化は生じなかった。しかし、アンダルサイト構造とカイヤナイト構造とでは磁化過程が大きく異なったため、さらに強磁場下で何らかの磁場誘起転移が生じることが期待される。現在、数百テスラの磁場下で、磁化、X 線回折等の実験を行うことを計画している。



中性子散乱実験の結果から期待される $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{GeO}_5$ ($x=0.09$) の磁気構造 (K. Kakimoto, et.al. JPSJ 91, 054707 (2022))

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 12件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Haraguchi Yuya, Aruga Katori Hiroko	4. 巻 52
2. 論文標題 Monoclinic Distortion in Hyperhoneycomb Kitaev Material -ZnIrO3 Revealed by Improved Sample Quality	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 404 ~ 407
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.230108	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, Nishio-Hamane Daisuke, Aruga Katori Hiroko	4. 巻 7
2. 論文標題 Magnetic ordering in the Jeff=0 nickelate NiRh2O4 prepared via a solid-state metathesis	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 084413/1 ~ 7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.7.084413	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 Ishikita Daigo, Haraguchi Yuya, Katori Hiroko Aruga	4. 巻 109
2. 論文標題 Impact of oxidation state on the valence-bond glass physics in the lithium-intercalated Mo3O8 cluster Mott insulators	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 024405/1 ~ 9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.109.024405	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, Ohnoda Takehiro, Matsuo Akira, Kindo Koichi, Katori Hiroko Aruga	4. 巻 106
2. 論文標題 Perfect kagome-lattice antiferromagnets with Jeff = 1/2: The Co ²⁺ -analogs of copper minerals volborthite and vesignieite	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 214421/1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.106.214421	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 34
2. 論文標題 Honeycomb lattice iridate on the verge of Mott-collapse	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 465602 ~ 465602
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-648X/ac916e	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 原口祐哉、香取浩子、道岡千城、植田浩明、吉村一良	4. 巻 57
2. 論文標題 低温イオン交換を用いた新しいキタエフ物質の開発ー固体化学の立場から見てきたキタエフスピン液体の実現指針ー	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 固体物理	6. 最初と最後の頁 745 ~ 756
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 Haraguchi Yuya, Matsuo Akira, Kindo Koichi, Aruga Katori Hiroko	4. 巻 6
2. 論文標題 Quantum paramagnetism in the hyperhoneycomb Kitaev magnet -ZnIrO3	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 L021401/1 ~ 6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.6.L021401	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 Yatsuzuka Hayato, Haraguchi Yuya, Matsuo Akira, Kindo Koichi, Aruga Katori Hiroko	4. 巻 12
2. 論文標題 Spin-glass transition in the spin-orbit-entangled Jeff=0 Mott insulating double-perovskite ruthenate	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 2429/1~6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-022-06467-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	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 Fe ₂ GeO ₅ 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 Al _x Fe _{2-x} GeO ₅ 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 Al _x Fe _{2-x} 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 -

〔学会発表〕 計26件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 原口祐哉, 松尾晶, 金道浩一, 香取浩子
2. 発表標題 S=1 Ni ²⁺ 八ニカム格子物質ANi ₂ TeO ₆ はキタエフ磁性体か?
3. 学会等名 日本物理学会第78回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 若杉和弘, 原口祐哉, 中村真一, 勝藤拓郎, 香取浩子
2. 発表標題 122型鉄系化合物KFe ₂ P ₂ における近藤効果
3. 学会等名 日本物理学会第78回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 伊藤正明, 原口祐哉, 松尾晶, 金道浩一, 香取浩子
2. 発表標題 Co ²⁺ 八ニカム格子量子磁性体の合成とKitaev磁性
3. 学会等名 日本物理学会第78回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 久米田理桜, 原口祐哉, 松尾晶, 金道浩一, 香取浩子
2. 発表標題 新しいダイヤモンド格子フラストレート磁性体における渦磁性の探索
3. 学会等名 日本物理学会第78回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 北村昌大, 原口祐哉, 松尾晶, 金道浩一, 香取浩子
2. 発表標題 フリージング格子を有する磁性体における新奇フラストレート磁性の開拓
3. 学会等名 日本物理学会第78回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 原口祐哉, 大野田豪宏, 松尾晶, 金道浩一, 香取浩子
2. 発表標題 高スピンd7 Co ²⁺ Jeff=1/2 完全カゴメ磁性体の水熱合成
3. 学会等名 日本物理学会 2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 原口祐哉, 香取浩子
2. 発表標題 固体化学の立場から見えてきたキタエフ磁性体の開発指針
3. 学会等名 第32回日本MRS年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 浅井晋一郎, 原口祐哉, 香取浩子, 池田陽一, 益田隆嗣
2. 発表標題 新規キタエフ模型候補物質CaCo ₂ TeO ₆ の中性子回折
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石北大悟, 原口祐哉, 香取浩子
2. 発表標題 過剰アルカリ金属インターカレート系Mo3クラスターMott絶縁体における創発的三角格子磁性
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 原口祐哉, 吉田悠澄, 三宅厚志, 徳永将史, 香取浩子
2. 発表標題 高スピンd7キタエフ磁性体CaCo ₂ TeO ₆ の磁気異方性評価
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 原口祐哉, 松尾晶, 金道浩一, 香取浩子
2. 発表標題 低温固相メタセシスによって合成した四面体配位d8系スピン軌道結合J=0磁性候補物質NiRh ₂ O ₄ における磁気秩序の観測
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Daigo Ishikita, Yuya Haraguchi, Hiroko Aruga Katori
2. 発表標題 Frustrated magnetism in alkaline-intercalated Mo ₃ O ₈ -type compounds
3. 学会等名 29th International Conference on Low Temperature Physics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yuya Haraguchi, Akira Matsuo, Koichi Kindo, Hiroko Aruga Kator
2. 発表標題 Kitaev spin liquid signature in the hyperhoneycomb iridate
3. 学会等名 29th International Conference on Low Temperature Physics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Airi Furukawa, Hiroko Aruga Katori, Hazuki Kawano-Furukawa
2. 発表標題 Memory Effects in the Ising Spin Glass System Fe _{0.5} Mn _{0.5} TiO ₃
3. 学会等名 29th International Conference on Low Temperature Physics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 原口祐哉, 松尾晶, 金道浩一, 香取浩子
2. 発表標題 新しいIS=1カゴメ格子ニッケル化合物の磁化プラトー
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yuya Haraguchi, Hiroko Katori, Chishiro Michioka, Hiroaki Ueda, Kazuyoshi Yoshimura
2. 発表標題 From rocksalt to ilmenite: a metathesis route for the synthesis of novel quantum materials
3. 学会等名 The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大野田豪宏, 原口祐哉, 香取浩子
2. 発表標題 高スピンd7電子系Kitaev-Heisenberg模型カゴメ格子反強磁性体BaCo ₃ (XO ₄) ₂ (OH) ₂ (X = V, As)の合成と磁性
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 原口祐哉, 香取浩子
2. 発表標題 八ニカム格子を持つイリジウム酸化物のトポケミカル合成の最近の動向
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 八束波椰斗, 原口祐哉, 松尾晶, 金道浩一, 香取浩子
2. 発表標題 八ニカム格子系Jeff = 0スピン軌道結合磁性体候補物質CdRuO ₃
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 原口祐哉, 松尾晶, 金道浩一, 廣井善二, 香取浩子
2. 発表標題 ハイパー八ニカム格子を有するKitaev常磁性体 -ZnIrO ₃ の磁気状態の再考および周辺物質の探索
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 原口祐哉, 安倍崇仁, 香取浩子
2. 発表標題 低温固相メタセシスによるサイトミクスチャーの無いスピネル酸化物MgCo ₂ O ₄ の合成
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2021年度春季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大野田豪宏, 原口祐哉, 香取浩子
2. 発表標題 Kitaev模型カゴメ格子磁性体の探索
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 原口祐哉, 吉田悠澄, 香取浩子
2. 発表標題 新規 d7電子系 Kitaev 模型候補物質A ₂ Co ₂ TeO ₆ (A = Li, Ca, Sr)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 八束波椰斗, 原口祐哉, 松尾晶, 金道浩一, 香取浩子
2. 発表標題 新規Ru ⁴⁺ ハニカム格子化合物におけるスピン軌道エキシトニック磁性の探索
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 藍晶石型フェライトFe ₂ 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 ₂ GeO ₅ 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

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

香取研究室ホームページ http://web.tuat.ac.jp/~katori/index.html
--

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	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
---------	---------