

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：14501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26800169

研究課題名(和文)水熱合成法による新奇磁性体の合成と単結晶育成及び、その磁性に関する研究

研究課題名(英文)Syntheses of Novel Magnetic Compounds by Hydrothermal Method and Study of the Magnetic Properties

研究代表者

原 茂生(HARA, Shigeo)

神戸大学・研究基盤センター・特命技術員

研究者番号：60520012

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：前年度は主に新奇構造を持つフラストレーション磁性体の探索を、後年度では不安定原子価を持つ新規物質の磁性について調べた。

本研究の結果、Multi-Kagome-Strip(MKS)格子と名付けられる新規物質RbVGeOの磁性測定が明確な磁気転移が観測されない事を明らかにした。また、Moがカゴメ格子を形成するKVMoOでは磁化測定から、Moが4と5価を持つ事が示唆され、不安定仮数を持つ新規カゴメ格子磁性体の合成に成功した。

研究成果の概要(英文)：The main purpose of this study in the previous term was to discover the novel magnetic materials with peculiar geometric crystal structures, and the one in the latter term was to synthesize the exotic materials with the anomalous valence. I have succeeded in growing single crystals of some new type magnetic oxides with frustrated spin systems, and performed magnetization measurements on those materials in order to reveal the magnetic properties.

The novel vanadium compound RbV<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>9</sub> is composed Multi-Kagome-Strip lattice, which formed intermediate between Kagome and Honeycomb structure. The magnetic susceptibility shows a broad maximum at approximately 40 K, and no clear evidences of magnetic phase transitions in spite of the presence of strong antiferromagnetic interactions. I determined the crystal structure and valence numbers of V and Mo in Kagome lattice oxides K<sub>2</sub>V<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>11</sub>. The results of magnetic susceptibilities suggested that the valence numbers of the Mo ion are 4+ and 5+.

研究分野：物理学

キーワード：磁性 結晶成長 水熱合成法

### 1. 研究開始当初の背景

固体物理分野に於いて、特に磁性体の中でも局在電子スピンの示す特異な磁気特性は、長年興味の対象となっている。ほとんどの磁性体ではその局在電子スピンを古典的ベクトルと捉え、記述する事で磁気特性を説明する事が出来る。しかし、中にはスピンの元々備えている量子効果を取り入れなければ説明出来ない磁気特性を示す物質も有り、古典スピン系と量子スピン系では全く異なる振る舞いを示す。

特に、局在スピンを持つ磁性元素が結晶中で、一次元的又は二次元的に配列する構造を示すものや、三角形を基本とした構造を示すもので、且つスピン量子数が小さいもの程、量子効果が表れ易く、国内外問わず精力的な研究がなされている。中でも磁氣的フラストレーションを示すとされる物質群で、スピン間に反強磁性相互作用が働き磁性元素がカゴメ格子状に配列するカゴメ格子反強磁性体や、磁性元素が互いに独立した直線上に配列した構造上で最近接相互作用が強磁性的相互作用を持ち且つ、次近接相互作用が反強磁性的相互作用を持つ一次元鎖反強磁性体が注目を集めている。例えば、カゴメ格子反強磁性体では、その基底状態はスピン量子数  $S$  によって異なる事が理論的に予見されている。しかし、実験的には明確な解を示したとは言えない状況である。また、一次元鎖反強磁性体において、高磁場中磁化過程の測定から、飽和磁化近傍においてスピン液体的な状態を示すスピンネマチックと呼ばれる新たな状態が観測されたと報告が有るが、磁化測定以外の方法に於いて直接的に観測結果を示したものは無い。

この様な状況に於いて、新規無機物質の発見報告は、毎年国内外を問わず多数存在する。しかし、物性物理分野、特に先述の磁性体関連においては、純粋な酸化物磁性体のモデル物質の数はわずかである。この領域においてこれまで一般的に広く用いられる物質合成方法(固相反応法、フラックス法や熔融法等)では、合成目的物質を定め、試薬をその組成式が示す比で(または、フラックス等を過剰に加え)混合し焼成するため、その生成物は不純物相も含め試薬の存在比に左右される。この様な状況から、磁性分野における目的に沿った新規無機物質合成の報告は頻繁に行

われていない。

### 2. 研究の目的

前述の様に磁性分野の大きな課題には、磁気フラストレーション系で観測される  $1/3$  ブラトーや、量子スピン系で見られるスピンギャップ、スピンネマチック等、新奇なスピン状態や特異な基底状態の発現機構の探索・解明がある。その手段として観測結果を基にした考察が非常に有効である。しかし、実在する良い参照物質は極少数であり、その予測を実証した例はわずかである。そこで本課題では、水熱法を用いてカゴメ格子や一次元鎖等の理想的な構造を持つ新規磁性体及び、不安定価数を持つ新奇な磁気特性を持つ物質の探索と単結晶育成を行う。合成した単結晶を用いて磁気測定を行い、結晶構造と磁気状態の関係について基礎評価を行うことで、磁気現象の起源のモデル提案及び新奇磁気現象の発見に迫ることを目的とする。

### 3. 研究の方法

水熱合成方法を用いて新規物質の探索と結晶育成を行い、磁性の基礎評価を行った。現在用いている水熱合成炉で得られる単結晶試料は最大一辺 3mm 弱程度の大きさのものである。磁化測定は QD Inc. 社製の MPMS (SQUID 磁束計) を用いて行った。スピン量子数や示す磁性の種類の違いにもよるが、結晶のサイズは一辺 1mm 弱程度の大きさの試料 1 個で十分測定可能である。この為、水熱合成法で対応可能であった。中には数百  $\mu\text{m}$  サイズの単結晶しか得られない試料も存在するが、複数個の結晶の軸方向をそろえて配置した配向試料を用いて測定を行い、異方性についても評価を行った。

前年度は磁化測定用試料として  $\text{RbV}_3\text{Ge}_2\text{O}_9$  の合成を行う。本物質は近年開発に成功した、 $\text{V}(3+; S=1)$  が平行配列したダイヤモンド鎖を持つ新規遷移金属酸化物である。まず本物質の磁化率と磁化測定を行い、秩序相の存在の有無を調べた。後年度は  $\text{Mo}$  (や  $\text{V}, \text{W}$  等) が不安定原子価を持ちカゴメ格子を形成する、新規遷移金属酸化物の合成を試みた。要領良く新規物質や単結晶が得られた結果、

4 軸単結晶及び多結晶 X 線回折装置を用いて、結晶の構造解析を行った。

含有元素については EDX・ICP を用い組成分析を行った。

OH や H<sub>2</sub>O を含む可能性の有無については FT-IR・TG-DTA を用い H の含有の有無を特定した。H 含有の有無は中性子回折の実験を行う場合など、水素を重水素に変更するため重要な情報となるからである。

#### 4. 研究成果

初年度(平成 26 年度)の研究課題として、磁性イオン  $V(S=1)$  が平行配列したダイヤモンド鎖を持つ新規遷移金属酸化物  $RbV_3Ge_2O_9$  の磁気特性の基礎評価を行うため、単結晶合成及び育成を掲げた。

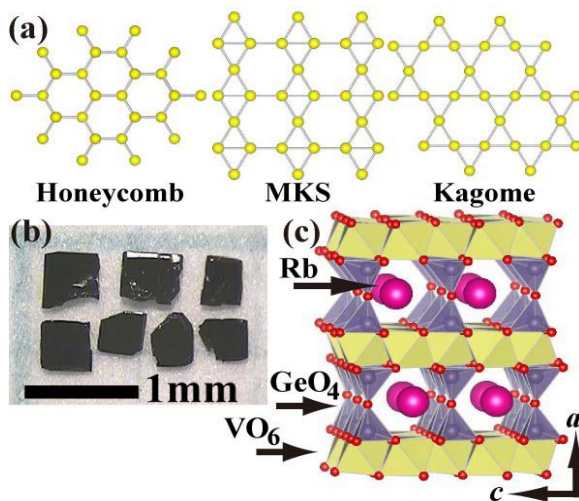


Fig. 1 (a) ハニカム格子(左) MKS 格子(中) カゴメ格子(右) (b) 単結晶  $RbV_3Ge_2O_9$  の写真 (c)  $RbV_3Ge_2O_9$  の結晶構造

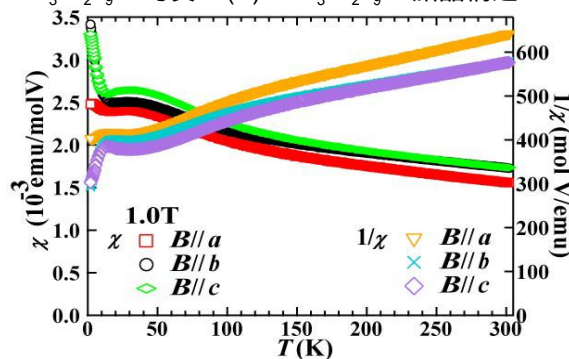


Fig. 2  $RbV_3Ge_2O_9$  の磁化率の温度依存性

平行配列したダイヤモンド鎖を持つ  $RbV_3Ge_2O_9$  ではこれまでの代表者の研究に於いて、その相が水熱合成法により得られる事を発見し、単結晶の粗大化を目的としていた。この平行配列したダイヤモンド鎖はカゴメ格子とハニカム格子の中間的構造を取っており、Multi-Kagome-Strip(MKS)格子と名付けられた。初年度に於いて、磁化測定等に用いる事の出来るサイズ(1辺 0.5 mm 弱)の単結晶を育成することに成功した。結晶は黒色

を示し、平板四角形状に成長する(Fig. 1(b))。平均的サイズは  $0.4 \times 0.4 \times 0.1$  mm 程度である。結晶構造は  $VO_6$  八面体が稜共有し MKS 格子層を形成する。また  $GeO_4$  四面体 2 つが頂点共有し MKS 格子層を隔てている(Fig. 1(c))。MKS 格子層間距離は約 6.9 Å であり良い二次元性を保つと考えられる。この新規 MKS 格子酸化物  $RbV_3Ge_2O_9$  単結晶試料を用いて各軸( $a$ ,  $b$ ,  $c$ )方向について磁気特性を調べた。Fig. 2 に磁化率の温度依存性を示す。低温(40 ~ 60K 付近)で低次元磁性体に於いて特徴的な短距離秩序化に由来すると考えられるブロードなピークを示し、より低温(20K 以下)では MKS 格子面内方向では磁化率が発散し、MKS 格子面間では磁化率が増加しない傾向にある。また、マイナス数百 K の負のワイス温度を示し、系内に強い磁気フラストレーションが存在する事を示唆している。本物質については現在、本研究課題とは別に共同研究によりそのスピン構造の解明を急いでいる。

次年度(平成 27 年度)の研究課題は前年度からの継続課題であり新奇磁気特性を示す新規物質探索と、Mo や W 等の不安定原子価を持つ遷移金属を含む新規酸化物の合成と結晶育成を掲げた。

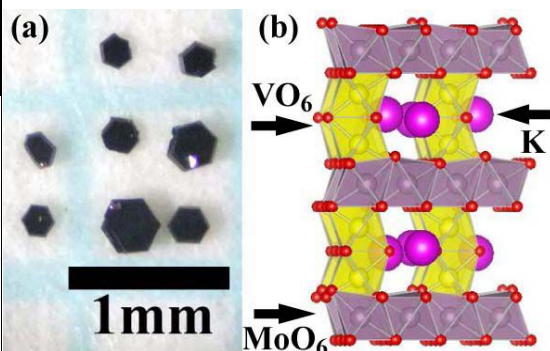


Fig. 3 (a) 単結晶  $K_2V_2Mo_3O_{11}$  の写真 (b)  $K_2V_2Mo_3O_{11}$  の結晶構造

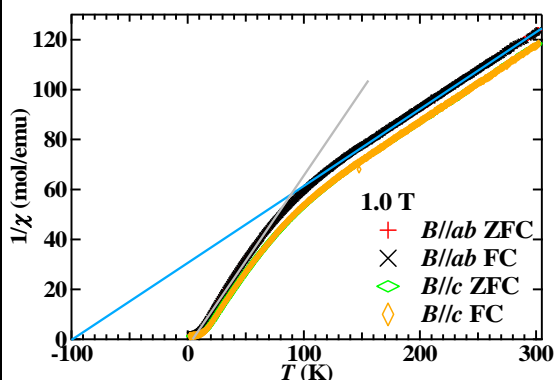


Fig. 4  $K_2V_2Mo_3O_{11}$  の磁化率の温度依存性  
最初に注目した Mo を用いて、 $K_2V_2Mo_3O_{11}$  の

組成式で表される新規遷移金属酸化物の合成に成功した。この物質では Mo がカゴメ格子層を形成し、V がカゴメ格子層を隔てている。Mo が不安定原子価を持つ場合、異なるスピン量子数を配置したカゴメ格子が形成される希な物質と考えられる。結晶は黒色を示し、六角板状に成長する(Fig. 3(a))。平均的サイズは  $0.3 \times 0.3 \times 0.05$  mm 程度である。該当年度に単結晶の合成に成功したが、結晶の粗大化の最適パラメータまでは得られなかった為、配向試料を用いて磁化測定を行った。結晶構造は  $\text{MoO}_6$  八面体が稜共有しカゴメ格子層を形成する。また  $\text{VO}_6$  八面体 2 つが面共有しカゴメ層を隔てている(Fig. 3(b))。この新規 Mo カゴメ格子物質  $\text{K}_2\text{V}_2\text{Mo}_3\text{O}_{11}$  単結晶試料を用いてカゴメ面内・面間方向について磁性を調べた。逆磁化率の温度依存性を Fig. 4 に示す。

逆帯磁率からキュリーワイス則が高・低温の 2 領域で適応可能である事が判明した。類似構造を持つ  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  では 2 つの  $\text{VO}_6$  八面体間で 3 価を取る  $\text{V}(S=1)$  が低温でダイマー化する事が知られている。同様に  $\text{K}_2\text{V}_2\text{Mo}_3\text{O}_{11}$  でも V が 3 価を取り低温でダイマー化すると考えられ、低温では Mo のスピンのみが磁性に寄与していると考えられる。この時、Mo は 4 価と 5 価に分かれ、不安定原子価を持っている事が低温部のキュリー定数から確認できた。また、本研究課題とは別に、更に詳細な分析を光電子分光測定等で行っており、その基底状態の解明を急いでいる。

## 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 1 件)

- (1) 原 茂生、佐藤 博彦、遷移金属酸化物及び水酸化物水熱合成と磁性の研究、高圧力の科学と技術、査読有、Vol. 24, No. 3, 2014, pp. 223-229  
[https://www.jstage.jst.go.jp/browse/jshpreview/24/3/\\_contents/-char/ja/](https://www.jstage.jst.go.jp/browse/jshpreview/24/3/_contents/-char/ja/)

[学会発表](計 7 件)

原 茂生 他、佐藤 博彦、櫻井 敬博、太田 仁、西郡 至誠、水熱合成による単結晶  $\text{Sr}_2\text{NiGe}_2\text{O}_7$  の単結晶育成と磁化の異方

性測定、日本物理学会第 71 回年次大会、2016.03.19、東北学院大学(宮城県)

原 茂生、佐藤 博彦、櫻井 敬博、太田 仁、西郡 至誠、水熱合成による単結晶  $M_2\text{NiGe}_2\text{O}_7$  ( $M=\text{Sr}, \text{Ba}$ ) の単結晶育成と磁化の異方性測定、日本物理学会 2015 年秋季大会、2015.09.19、関西大学(大阪府)

原 茂生、佐藤 博彦、櫻井 敬博、太田 仁、水熱合成による単結晶  $M_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$  の単結晶育成と磁化の異方性測定、日本物理学会第 69 回年次大会、2015.03.21、早稲田大学(東京都)

原 茂生 他、Magnetic Anisotropy of the Distorted-Diamond-Chain Compound  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ 、Asia-Pacific EPR/ESR Society Symposium 2014, International EPR(ESR) Society Symposium, the 53rd The Society of Electron Spin Science and Technology Annual Meeting、2014.11.14、Nara(Japan)

原 茂生 他、 $S=1$  カゴメ格子反強磁性体  $\text{KV}_3\text{Ge}_2\text{O}_9$  の低温構造、日本物理学会 2014 年秋季大会、2014.09.11、中部大学(愛知県)

原 茂生 他、新規 Co 系 1 次元鎖酸化物の構造と磁性、2014.09.07、日本物理学会 2014 年秋季大会、中部大学(愛知県)

原 茂生 他、Single Crystal Growth and Magnetic Properties of Novel Kagome Compounds,  $\text{KV}_3\text{Ge}_2\text{O}_9$ ,  $\text{KMn}_3\text{Ge}_2\text{O}_9$ , and  $\text{K}_2\text{V}_2\text{Mo}_3\text{O}_{11}$ 、2014.07.08、7th International Conference on Highly Frustrated Magnetism 2014 (HFM 2014), Cambridge(United Kingdom)

[図書](計 0 件)

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

原 茂生 (HARA SHIGEO)

神戸大学 研究基盤センター 特命技術員

研究者番号：60520012