

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 19 日現在

機関番号：14501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24740209

研究課題名(和文)水熱合成法による新規遷移金属化合物探索及び、その単結晶育成と磁性に関する研究

研究課題名(英文)Syntheses of Novel Transition Metal Compounds by Hydrothermal Method, and Research of the Single Crystal Growth and 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) 2,800,000円、(間接経費) 840,000円

研究成果の概要(和文)：前年度では主に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探索を目標とした。

結果、いくつかの新規物質を発見に成功し、磁性測定から基本的な磁気特性について明らかにした。例えば、同型構造を持つ新奇カゴメ格子磁気フラストレーション遷移金属酸化物KV3Ge209(S=1)とKMn3Ge209(S=2)の発見に成功した。整数スピンを持つカゴメ格子は数が限られており、これらの新規物質は整数スピンのフラストレーション系の良い参照物質になると考えられる。磁性測定と比熱測定の結果から、明確な磁気転移がKV3Ge209では観測されないのに対しKMn3Ge209では観測される事を見出した。

研究成果の概要(英文)：In the two years study term, the main purpose of study in the first period was to discover the novel magnetic frustration materials, and the one in the last period was to synthesize the exotic materials with the anomalous valence.

As a result, I have succeeded in growing single crystals of some new type magnetic substance. And then I carried out magnetization measurements in order to reveal the magnetic properties of those materials. For instance, I have succeeded in growing single crystal of novel Kagome lattice transition metal oxides with the strong magnetic frustration, KV3Ge209 (S=1) and KMn3Ge209 (S=2). These materials show the same crystal structure. I believe that these novel materials are reference materials of Kagome lattice frustration magnet with integer spin. From the results of magnetization and heat capacity measurements, there was no evidence of magnetic transition for KV3Ge209. On the other hand, I observed the clear proof of magnetic order for KMn3Ge209.

研究分野：物理学

科研費の分科・細目：物性

キーワード：結晶成長 磁性 水熱合成

1. 研究開始当初の背景

毎年、新規無機物質の発見報告は国内外を問わず多数存在する。しかし、物性物理分野、特に磁性体関連においては、そ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

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 プラトーや、量子スピン系で見られるスピギャップ等、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う。

前年度は磁化測定用試料としてカゴメ格子をもつ新規遷移金属酸化物 $KV_3Ge_2O_9$: V[III+]の合成を行う。磁化測定は 1mm 弱程度の大きさの試料で十分測定可能であるため、水熱合成法での単結晶試料合成で対応可能である。これと平行して、ダイヤモンド鎖を持つ天然高物モリブデン銅鉱

$Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$: Cu[II+]の合成を試みる。要領良く新規物質や単結晶が得られた場合、

■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う。

■重元素については EDX・ICP を用い組成分析を行う。

■OH や H_2O を含む可能性の在る物質について

は FT-IR・TG-DTA を用い H の含有の有無を特定する。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24年度)の研究目的として、カゴメ格子を持つ新奇遷移金属酸化物 $KV_3Ge_2O_9$ の単結晶試料の育成と、ダイヤモンド鎖を持つリンドグレン鉱(モリブデン銅鉱) $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$ の単結晶合成及び育成を掲げた。

カゴメ格子を持つ $KV_3Ge_2O_9$ 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。この物質は磁性を示す 3d 遷移金属が V[III+]である為、スピンの大きさが $S=1$ となる。スピン量子数 $S=1$ を持つ実在する磁気フラストレーション系カゴメ格子物質は 2-3 点しか存在せず、その基底状態が、如何様な磁気状態を示すのか未だ結論に達していない。初年度に於いて、磁化測定等に用いる事の出来るサイズ(1mm³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、六角柱状に成長する(Fig. 1(a))。平均的サイズは 0.7×0.7×1.0 mm 程度である。結晶構造は VO_6 八面体が稜共有しカゴメ格子層を形成する。また GeO_4 四面体 2 つが頂点共有しカゴメ層を隔てている(Fig. 1(b))。カゴメ層間距離は約 6.9 Å であり良い二次元性を保つと考えられる。また、その単結晶試料を用いて磁化測定を行い、その結果をまとめ公表した[J. Phys. Soc. Jpn., 81 (2012) 073707.]。この新規カゴメ格子酸化物 $KV_3Ge_2O_9$ が示す磁化率の温度依存性を Fig. 1(c) に示す。低温(60~70K 付近)で低次元磁性体に於いて度々観測される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、より低温ではカゴメ面内では磁化率が発散し、カゴメ面間では磁化率が減少する傾向にある。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。

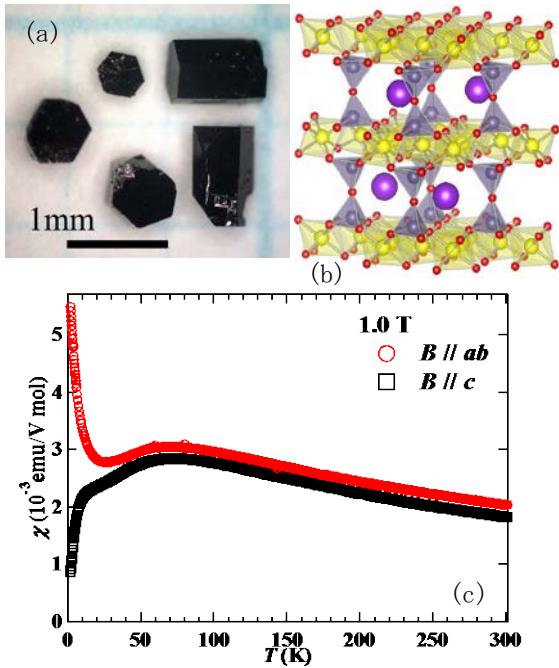


Fig. 1 (a) 単結晶 $KV_3Ge_2O_9$ の写真 (b) $KV_3Ge_2O_9$ の結晶構造 (c) $KV_3Ge_2O_9$ の磁化率の温度依存性

ダイヤモンド鎖を持つ $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$ の単結晶合成及び育成では、先行研究に於いて多結晶試料を用いた磁化率、比熱や中性子回折実験の結果のみが知られており、フェリ磁性を示す事が報告されているが、磁気異方性等の詳細な測定は行われていなかった。本研究に於いて、水熱合成法で単結晶試料を人工的に合成及び育成する事が可能であることを発見し、磁化測定用の結晶育成を行った。結晶は濃緑色を示し、団塊状に成長する (Fig. 2(a)). 平均的サイズは $1.0 \times 0.5 \times 0.4$ mm 程度となっている。結晶構造は CuO_6 八面体が辺共有し、 MoO_4 四面体の頂点酸素と結合している。この MoO_4 四面体は各ダイヤモンド鎖を隔てる役割を果たしている (Fig. 2(b))。また、その単結晶を用いて磁化測定を行い、その結果をまとめ公表した [日本物理学会春季大会 (広島大学), 26aPS-74 (2013).]。低温での磁気的な振舞いについて磁化の磁場依存性を各軸 (a , b , c) 方向について調べた。この磁化過程の結果から、 a 軸と c 軸方向に於いて比較的弱い磁場で飽和磁化の $1/3$ まで磁化が生じる事が明らかになった。しかし、0 磁場付近でヒステリシスが閉じる等、弱磁場中の振る舞いは報告の有った弱強磁性とは異なるスピン状態を取っている事を示唆している。また、ダイヤモンド鎖上で理論的に予測された3つの基底状態の内の1つを実現し、理論予測の正しさを裏

付ける事になった。

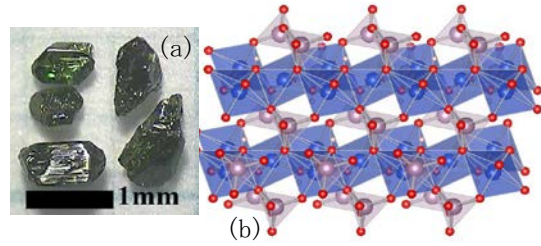


Fig. 2 (a) 単結晶 $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$ の写真 (b) $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$ の結晶構造

次年度 (平成 25 年度) の研究目的は前年度からの継続課題である新奇磁気特性を示す新規物質探索と、 $Mo(V+)$ 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を掲げた。

新奇磁気特性を示す新規物質探索では、前年度に報告した $KV_3Ge_2O_9$ ($S=1$) との比較物質の合成を目標とした。次年度に於いて $KV_3Ge_2O_9$ と同型構造で量子スピン数が異なる $KMn_3Ge_2O_9$ ($S=2$) の合成と単結晶育成に成功した。 $KV_3Ge_2O_9$ 同様、 $1mm^3$ 程度の複数の単結晶を再現良く育成でき、その単結晶試料を用いて磁性測定を行い、その結果をまとめて公表した [日本物理学会 2013 年 秋季大会 (徳島大学), 26aKM-4]。 $S=2$ を持つ実在する磁気フラストレーション系カゴメ格子物質はこれまで報告例は 1, 2 件あり、その基底状態が如

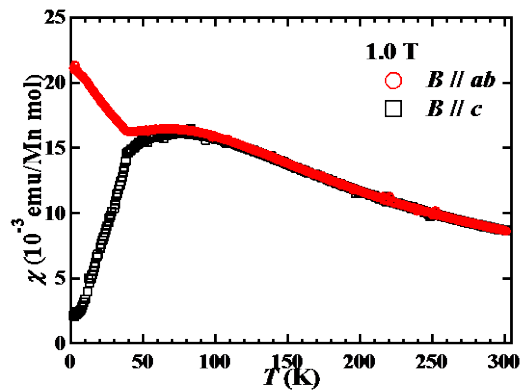


Fig. 3 $KMn_3Ge_2O_9$ の磁化率の温度依存性 何様な状態を示すのか実験的な示唆は無かった。 $KMn_3Ge_2O_9$ が示す磁化率の温度依存性を Fig. 3 に示す。傾向としては $KV_3Ge_2O_9$ 同様に低温 ($60 \sim 70K$ 付近) でブロードなピークを示し、より低温ではカゴメ面内では磁化率が発散し、カゴメ面間では磁化率が減少する傾向にある。また、マイナス数百 K の負のワイス温度を示し、系内に強い磁気フラストレー

ションが存在する事を示唆している。 $KV_3Ge_2O_9$ と最も異なる点は、比熱測定から 38K に於いて明確な相転移が観測される事である。 $KM_3Ge_2O_9$ ($M=V, Mn$) では同型構造でスピン量子数の差異により明確な差が現れる事を示している。

不安定原子価を持つ新規遷移金属酸化物の合成では、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 V 元素は III+ を取っていると考えられ Mo (IV+) と Mo (V+) が存在する事になる。本合成結果は無機酸化物において、不安定価数を持つ物質の合成が一部選択制御可能である事が明らかになったと考えられる。また、磁性の評価等、物性測定は今後行う予定であるが、この物質は Mo が層状カゴメ格子を形成しておりフラストレーション系の新奇な参照物質となり得る。

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 2 件)

(1) Shigeo HARA, and Hirohiko SATO, Structure and Magnetism of Novel Copper Molybdenum Oxides $n-CuMoO_4$ and $b-Cu_3Mo_2O_9$, Journal of the Physical Society of Japan, 査読有り, Vol. 83, 2013, 054802-1-054802-5 DOI : 10.7566/JPSJ.82.054802

(2) Shigeo HARA, Hirohiko SATO, and Yasuo NARUMI, Exotic Magnetism of Novel $S = 1$ Kagome Lattice Antiferromagnet $KV_3Ge_2O_9$, Journal of the Physical Society of Japan, 査読有り, Vol. 81, 2012, 073707-1-073707-4 DOI : 10.1143/JPSJ.81.073707

[学会発表] (計 5 件)

① 原 茂生、新規 Mo 系 3 量体化カゴメ格子酸化物の構造と磁性、日本物理学会第 69 回年次大会、2014/03/27、東海大学湘南キャンパス

② 原 茂生、 $S=2$ カゴメ格子反強磁性体 $KMn_3Ge_2O_9$ の合成と物性測定、日本物理学会 2013 年 秋季大会、2013/09/26、徳島大学常三島キャンパス

③ 原 茂生、 $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$ の単結晶育成と磁化の異方性測定、日本物理学会第 68 回年次大会、2013/03/26、広島大学東広島キャンパス

④ 原 茂生、Rb-Ge-V-O 系新規物質の探索と磁

性、日本物理学会 2012 年 秋季大会、2012/09/18、横浜国立大学常盤台キャンパス

⑤ 原 茂生、Single Crystal Growth and Magnetic Properties of Novel Kagome Compound $KMn_3Ge_2O_9$, 19th International Conference on Magnetism (ICM 2012), 2012/07/10, Busan, Korea

[図書] (計 0 件)

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