

K-V-Ge-O 系における新物質探索とその磁性の研究

Exploration of new materials in K-V-Ge-O system and study of their magnetism

物理学専攻 工藤 菜央
KUDO Nao

1 序論

バナジウムは多様な価数をとることができる $3d$ 遷移金属元素である。酸化物中では多面体配位をとり、それらが互いに頂点、稜、面を共有することで多様な構造をつくり、様々な物性が出現する。例えば、 $KV_{14}Ge_2O_{27}$ では GeO_4 四面体の持つ三回対称性により、V のネットワークも三回対称性をもつ。その結果、磁性の幾何学的フラストレーションと電荷のランダムネスが原因となり、スピンの凍結するスピングラスが生じる。[1]

このように特異な構造に密接に関連して出現する物性に興味を持ち、本研究ではバナジウム酸化物の物質探索とその磁性の研究を行った。修士論文においては、 $K_2V_6GeO_{16}$ 、 $KV_{14}Ge_2O_{27}$ 、 $K_{2-x}V_{8+2x}O_{16+x}$ という三つのバナジウム酸化物について報告したが、ここでは新規バナジウム酸化物である $K_2V_6GeO_{16}$ について紹介する。

2 実験方法

試料の作成には溶融塩電解法を用いた。 V_2O_5 (10 g)、 GeO_2 (7 g)、 K_2CO_3 (7 g) をタンマン管に入れ、 $750^\circ C$ に熱し溶融させ、電極を差し込み 22 mA の電流を流し 1~24 時間反応させた。構造解析にはイメージングプレート (IP) 型単結晶 X 線回折装置 (Rigaku, R-AXIS RAPID) を使い、初期構造の決定には SIR 88 (Direct Methods) を、構造の精密化には ShelXL を用いた。元素分析には卓上走査電子顕微鏡 (JEOL, JCM-6000 Plus) に備え付けられたエネルギー分散型 X 線分光装置を用いた。磁化測定には SQUID 磁束計 (Quantum Design, MPMS-XL) を用いた。

3 結果および考察

3.1 結晶構造

溶融塩電解法を用いて、黒色板状結晶 (図 1) を得た。単結晶 X 線構造解析と、EDS による元素分析の結果、組成式は $K_2V_6GeO_{16}$ と決定した。格子定数は $a = 6.1683(6) \text{ \AA}$ 、 $c = 17.57884(11) \text{ \AA}$ 、空間群は $P4_2/n$ と求まった。

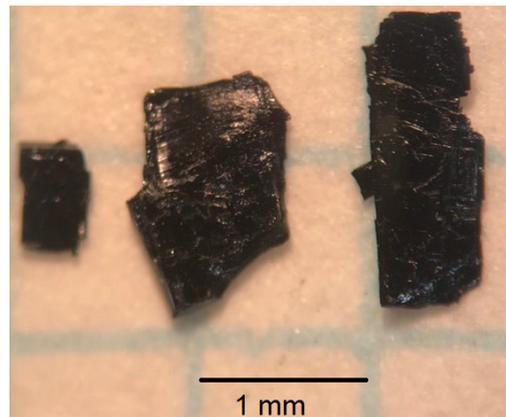


図 1: $K_2V_6GeO_{16}$ の顕微鏡写真。

ここで、単結晶 X 線構造解析の際に得られた IP 画像の一例を図 2 に示す。黒いスポットを囲む緑の枠は、そのスポットを用いて積分反射強度の計算を行ったことを示している。図 2 から分かるように、計算には特に強度が強い 1 つおきのスポットが採用されている。ミラー指数で l の値が 1 ずつ変化していることから、計算に用いられなかったスポットも含めた場合には、結晶軸の c 軸が現在の解析結果の 2 倍になると考えることができる。しかし、全てのスポットを取り入れた解析はまだ研究の途中にある。ここでは予備的な段階として強い反射スポットのみを用いて解析した平均構造について報告する。

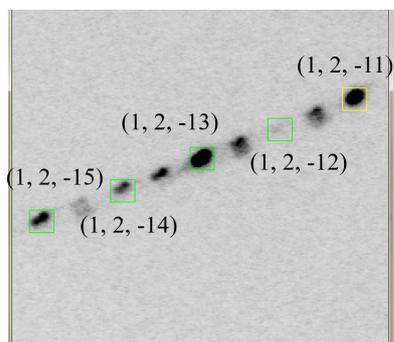


図 2: 単結晶 X 線回折で得られた IP 画像の拡大図。図中の括弧書きの数値はそのスポットにおけるミラー指数を示している。

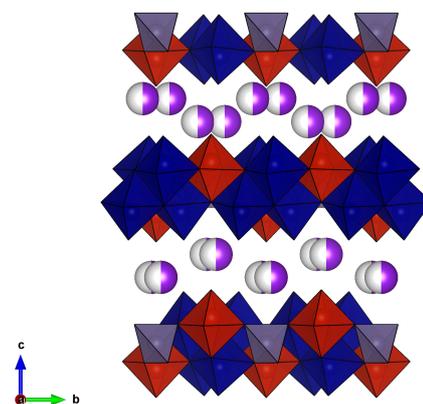


図 3: $K_2V_6GeO_{16}$ の結晶構造。

結晶構造を図 3 に示す。V の結晶学的サイトは 2 種類あり、それぞれを V1、V2 とする。赤い八面体は V1 を中心にもつ $V1O_6$ 八面体、青い八面体は V2 を中心にもつ $V2O_6$ 八面体、灰色の四面体は GeO_4 四面体、白と紫の球は K 原子である。K 原子は有色の割合が占有率を表しており、この位置を 0.5 の確率でランダムに占有することを示している。この結晶構造は層状構造をとっており、 VO_6 八面体と GeO_4 四面体を含む層と、K 原子のみの層が c 軸に沿って交互に積層している。 VO_6 八面体と GeO_4 四面体を含む層を c 軸から見た結晶構造を図 4(a) に示す。この層は 3 段構造になっている。一段目は $V1O_6$ 八面体と $V2O_6$ 八面体が稜共有して作るジグザグ鎖である。このジグザグ鎖は同一 ab 平面上にあり、 $V2O_6$ 八面体が頂点の酸素を共有することで隣のジグザグ鎖と繋がっている (図 4(b))。二段目には GeO_4 四面体が重なる。 $V1O_6$ 八面体と $V2O_6$ 八面体が稜共有している酸素を、この GeO_4 四面体の 2 つの頂点で共有するように配置される (図 4(c))。最後に、一段目と 90 度向きの違うジグザグ鎖が重なる。下段のジグザグ鎖と共有しなかった GeO_4 四面体の 2 つの頂点は上段のジグザグ鎖と酸素を共有する (図 4(d))。このように VO_6 八面体と GeO_4 四面体を含む層は構成されており、 VO_6 八面体の層の上部と下部の向きが互いに 90 度異なるのは GeO_4 四面体の対称性に由来する。

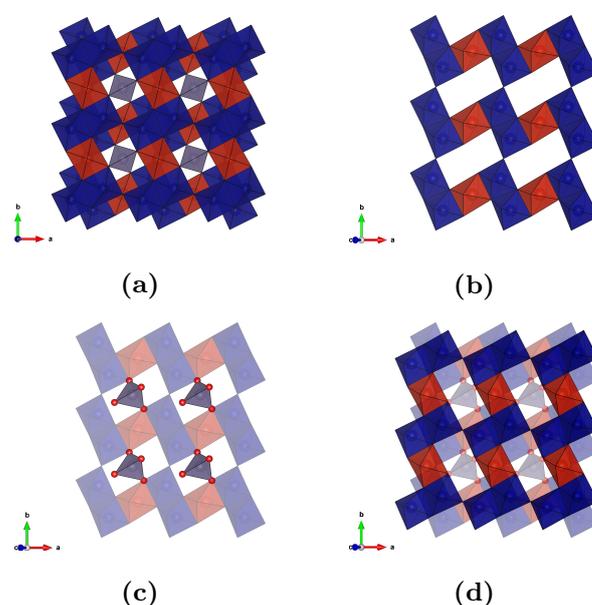


図 4: $K_2V_6GeO_{16}$ のうち、 VO_6 八面体と GeO_4 四面体を含む層の結晶構造。(a) 層全体の結晶構造。(b)、(c)、(d) の順に重なり、この層を形成する。

3.2 磁化率

多結晶試料 77.8 mg を用いて磁化率を測定した。印加磁場は 1 T で、温度範囲は 2 K ~ 330 K である。磁化率の温度依存性を図 5 に示す。330 K から温度を下げていくと、 $T > 120$ K では磁化率は減少し、 $T < 120$ K では上昇していく。 $T < 120$ K の磁化率の挙動は Curie-Weiss 則と、温度に依存しない定数項によって表すことができる。また、 $T > 120$ K の磁化率の挙動は、熱励起により実効的なスピが増加していることを示している。これを再現する 1 つのモデルとして、 $S = 1/2$ ダイマーモデルを検討した。この

モデルでは $S = 1/2$ のスピン 2 つが反強磁性的に結合したダイマーを組むと考え、異なるダイマー間の相互作用は無視する。低温部の挙動も合わせて、実験結果を以下の式で再現できるかを検討する。

$$\chi_{\text{total}} = \frac{C}{T - \Theta} + \chi_0 + \frac{Ng^2\mu_B^2}{k_B T} \frac{1}{3 + \exp(-2J/k_B T)} \quad (1)$$

実験結果をフィッティングした曲線を図 5 の赤い実線で示す。フィッティングの際は、後に述べる理由により $\frac{Ng^2\mu_B^2}{k_B}$ だけを 6.0 に固定し、その他のパラメータを最適化した。その結果、 $J/k_B = -4.4 \times 10^2$ K、 $\chi_0 = 1.5 \times 10^{-4}$ emu/mol、 $C = 0.022$ emu·K/mol、 $\Theta = -1.8$ K と仮定すると、全測定温度領域で実験結果をほぼ完全に再現することができる。この場合の Curie 定数の値は組成式当たり 0.059 個のスピン数に相当し、非常に小さい値を示している。

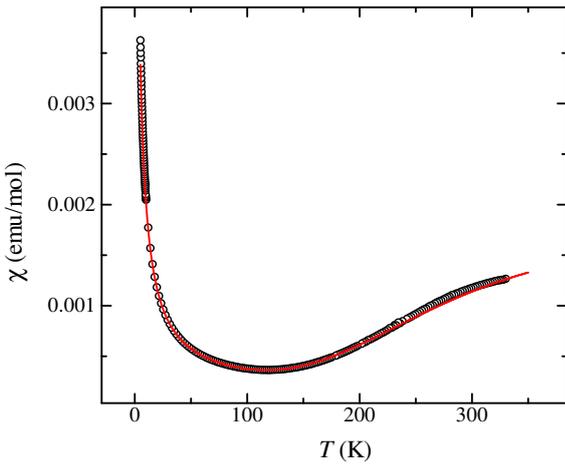


図 5: $\text{K}_2\text{V}_6\text{GeO}_{16}$ の磁化率の温度依存性 (黒丸)。赤い曲線が式 (1) によるフィッティング。

$\frac{Ng^2\mu_B^2}{k_B} = 6.0$ の意味について説明する。 $g = 2$ とすると、 $N \simeq 2.4 \times 10^{24}$ となる。アボガドロ定数を N_A とすると、 $N/N_A \simeq 4$ であるので、これは組成式当たり $S = 1/2$ ダイマーとして振る舞うスピンの 4 個含まれていることに相当する。

各サイトの V の価数について考える。このモデルでは組成式当たり 4 つの V が $S = 1/2$ のスピンをもつ V^{4+} であることが期待される。K、Ge、O の酸化数を一般的な +1、+4、-2 と仮定して計算すると、6 つの V のうち 4 つが 4 価、残りの 2 つが 5 価であ

れば辻褄が合う。 $\text{K}_2\text{V}_6\text{GeO}_{16}$ は組成式あたり 2 個の V1、4 個の V2 を含む。構造の立場からは、V1 が V^{5+} 、V2 が V^{4+} であるのが自然である。

今回のモデルでは、4 価のバナジウムがすべてダイマーとして振る舞い、スピン同士に $|J|/k_B = 440$ K という非常に強い反強磁性結合があることを示している。そのため、低温ではダイマーがほぼシングレット状態になり、磁性には寄与しない。一方で V^{5+} は $S = 0$ の非磁性状態であるはずである。以上のことは 120 K 以下で観測される Curie 定数が非常に小さいことと矛盾しない。120 K 以下での Curie-Weiss 的な挙動は、例えばダイマーを組む V のうち 1 つのサイトが Ge に置き換わった欠陥などを仮定すれば説明できる。

$\text{K}_2\text{V}_6\text{GeO}_{16}$ の構造を見ると 4 価と予想される V2 は稜共有し四面体的に結合している。このうち ab 面内の V の原子間距離は約 2.9 Å、それ以外の V の原子間距離は約 3.4 Å である (図 6)。構造からだけでは明らかに互いに孤立したダイマーと見なすことはできない。

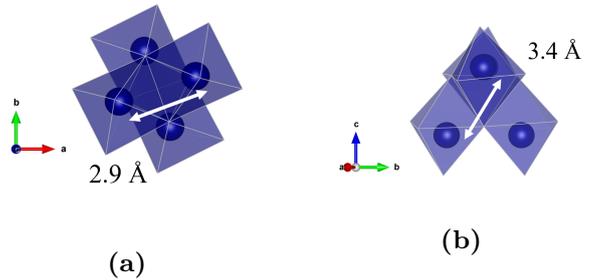


図 6: 4 つの V2 八面体のブロック内の V の原子間距離。(a) 同一 ab 平面内の V の原子間距離。(b) 異なる ab 平面に存在する V の原子間距離。

そこで、 $\text{K}_2\text{V}_6\text{GeO}_{16}$ が孤立ダイマーのように振る舞う起源を考えるために軌道の自由度に着目した。5 重に縮退している V の d 軌道は酸素と八面体配位することで 3 重縮退した t_{2g} 軌道と 2 重に縮退した e_g 軌道に分裂する。 V^{4+} は d 電子を 1 個持つのでこの 3 本の t_{2g} 軌道のうち 1 つの軌道だけを占有する。 $\text{K}_2\text{V}_6\text{GeO}_{16}$ では V_2O_6 八面体は稜共有しており、しかも酸素を避ける方向に伸びる t_{2g} 軌道にスピンの存在する。その結果、稜共有でつながる V2 どうしでは

図7のように2つの t_{2g} 軌道が重なり、V イオン間には直接交換相互作用がはたらいっていると考えられる。分子軌道論の観点から考えると、図8のようにエネルギーの低い結合性軌道に singlet 状態のスピが入ると考えることができる。V₂O₆ 八面体4つからなるブロックはすべて稜共有してつながり、それぞれのV₂O₆ 八面体からは酸素を避けるように稜の方向に3本の t_{2g} 軌道が伸びる。しかしV₂が持つ d 電子は1個なので、1つのV₂O₆ 八面体に注目すると、3本伸びる t_{2g} 軌道のうち1本だけが実際に占有されている。そのため、異なる方向の稜共有のペアについて、同時に結合性軌道をつくることができない。最も原子間距離の短い ab 平面方向のV₂間に伸びる軌道の重なりが最も大きいため、この軌道に電子が入り、他の軌道は空であると考えるのが自然である。以上のことから、図9の楕円で囲んだV同士以外の直接交換相互作用は無視できるので、事実上、孤立したダイマーモデルとして考えることができる。また、結合距離が近いほど、軌道の重なりは大きくなり、結合性軌道と反結合性軌道のエネルギーのギャップは大きくなる。K₂V₆GeO₁₆のダイマーを組むV原子間距離は約2.9 Åと非常に近い。ダイマーを形成するV間に $|J|/k_B = 440$ K という非常に強い相互作用がはたらいているのはこのためである。

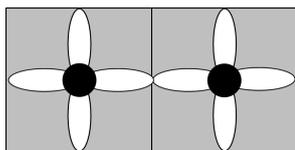


図7: 稜共有するV₂原子間に伸びる t_{2g} 軌道の模式図。

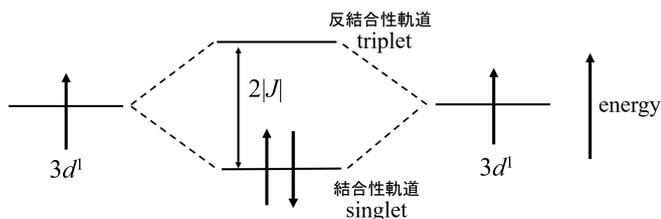


図8: 2つのイオンにまたがる分子軌道のエネルギー図。

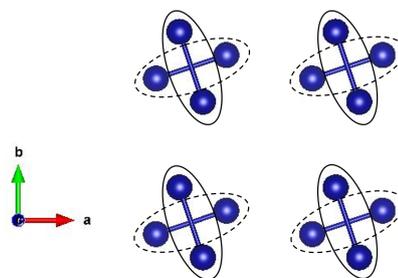


図9: V₂は楕円で囲まれたV同士でダイマーを組む。

4 結論

熔融塩電解法を用いて新規バナジウム酸化物K₂V₆GeO₁₆を発見した。この物質は層状構造を持ち、層にはVのジグザグ鎖が含まれる。層は二重構造を持ち、中間にGeO₄四面体が入り込むことにより、隣接する層が互いに90度回転しながら積層していく。

K₂V₆GeO₁₆の磁化率は $S = 1/2$ 孤立ダイマーモデルに従う。ダイマーを組むV間にはたらく相互作用は $J/k_B = -440$ K であり、非常に強い反強磁性結合を持つ。K₂V₆GeO₁₆の磁性を担うVは四面体的なネットワークを形成しており、結晶構造からは一見、孤立ダイマーと見なせるV原子のペアは存在しないように思われる。しかし、最も原子間距離の近いペアが t_{2g} 軌道の直接的な結合を選択的に形成していると考えれば、事実上、孤立したダイマーモデルとして考えることができる。

熔融塩電解法は酸化還元電位を直接コントロールできる合成法である。酸化剤や還元剤ではつくることができない酸化還元雰囲気調整することでさらなる新規物質の発見も期待できる。

参考文献

- [1] 原田景 中央大学理工学研究科物理学専攻博士前期課程 修士論文. (2016).