

# A-V-Ge-O ( A = Na, K, Rb) 系の物質探索と その磁性

## Synthesis of novel A-V-Ge-O (A = Na, K and Rb) compounds and their magnetic properties

物理専攻 中山 武尊  
NAKAYAMA Takeru

NaV<sub>6</sub>GeO<sub>13</sub> であると判明した。

### 1 はじめに

バナジウムは +2, +3, +4, +5 と多様な価数をとることができる 3d 遷移金属元素であり、それぞれの価数で  $S = 3/2, 1, 1/2, 0$  のスピンを持つ。そのため V 酸化物は、異なる価数の V が共存する混合原子価化合物となる場合があり、興味深い磁氣的、電氣的性質を示すことが期待される。

さらにバナジウム酸化物に非磁性の GeO<sub>4</sub> 四面体を取り込まれることで興味深い磁性ネットワークを形成しうる。以上のことから本研究では、A-V-Ge-O 系 (A=Na, K, Rb) における物質探索を行った。ここでは紙面の都合により、A=Na の場合のみについて報告する。

### 2 実験方法

水熱合成法を用いて単結晶の合成を行った。組成分析は SEM(走査型電子顕微鏡) に付属するエネルギー分散型 X 線分光装置 (EDS) を使用した。構造解析にはイメージングプレート型単結晶 X 線解析装置を用いた。磁化の測定には SQUID 磁束計を使用した。電気抵抗率の測定は、デジタル超高抵抗計/微小電流計 (ADCMT, 5450) を用いて 2 端子法で行った。

### 3 結果

#### 3.1 合成結果

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(50 mg), V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(100 mg), VO<sub>2</sub>(100 mg), GeO<sub>2</sub>(50 mg), 濃度 1.5 mol/L の NaOH 水溶液 (0.2 mL) の混合物を銀チューブに封入し、650°C, 150 MPa の条件で 3 日間反応させた。その結果、図 1 に示すような黒色板状結晶の塊が得られた。その後の解析により、この物質は新規バナジウム酸化物

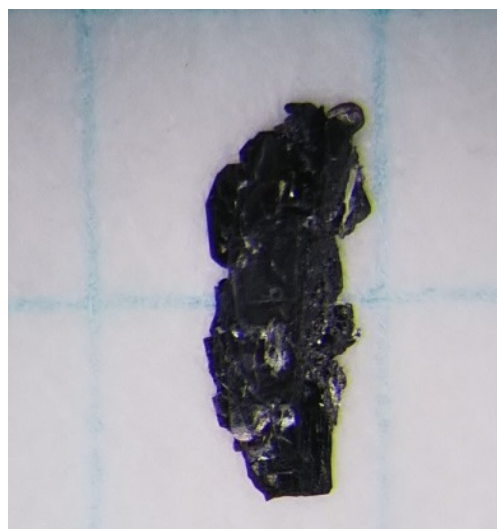


図 1: NaV<sub>6</sub>GeO<sub>13</sub> 結晶の光学顕微鏡写真。

#### 3.2 結晶構造

SEM-EDS による組成分析の結果、組成比は Na:V:Ge=1:6:1 であることが分かった。また単結晶 X 線構造解析の結果、結晶系は正方晶系で、空間群は  $P4_2/m$ 、格子定数は  $a = 6.2853\text{\AA}$ ,  $b = 6.2853\text{\AA}$ ,  $c = 12.1683\text{\AA}$  であることが判明した。構造解析の結果、この物質の組成式が NaV<sub>6</sub>GeO<sub>13</sub> であることが分かった。

結晶構造を図 2 に示す。VO<sub>6</sub> 八面体と GeO<sub>4</sub> 四面体の成す二重層が積層し、それらのあいだに Na が入り込む構造である。V の結晶学的サイトは V1, V2 の二種類あり、それらの価数は組成式からの見積もりと V-O 結合距離からの見積もりいずれの場合でも 3 価と 4 価の間である。このことから NaV<sub>6</sub>GeO<sub>13</sub> は混合原子価化合物であると考えられる。

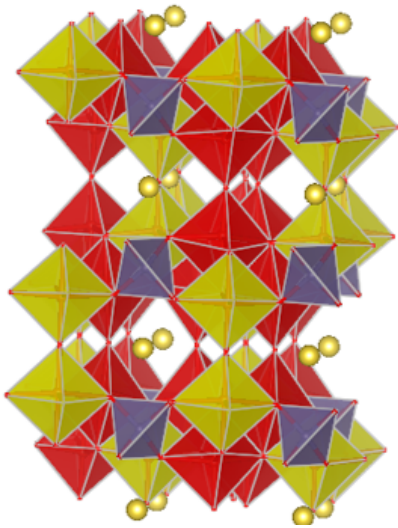


図 2:  $\text{NaV}_6\text{GeO}_{13}$  の結晶構造。黄色八面体が  $\text{V1O}_6$ 、赤色八面体が  $\text{V2O}_6$ 、灰色四面体が  $\text{GeO}_4$ 、黄色球が  $\text{Na}$  を表す。

二重層と二重層の間の空洞に  $\text{Na}$  は存在しているため、その空洞内を  $\text{Na}$  は移動しやすい。そのため、ほかの元素より一桁大きい温度因子を持つ。

### 3.3 磁化

単結晶 30 粒ほどをグリースで無配向にまとめた試料で磁性の測定を行った。ここでは磁化を磁束密度で割った量、すなわち  $M/B$  を磁化率  $\chi$  とよぶことにする。図 3 に印加磁場 70000 Oe、図 4 に印加磁場 100 Oe での磁化率の温度依存性をそれぞれ示す。いずれも磁化率は、300 K から 100 K にかけて、温度の低下に従い増加し、100 K で急激に立ち上がる。これはこの温度で弱強磁性の発生に伴う磁気転移が起きていることを示す。それより低温における磁化率の温度依存性は複雑であり、図 3、図 4 に示すように、測定磁場に依存する。

図 5 に  $\text{NaV}_6\text{GeO}_{13}$  の逆磁化率の温度依存性を示す。フィッティングからキュリー一定数は  $C = 0.75$  emu·K/mol V, Weiss 温度は  $\Theta = -560$  K と見積もられた。組成式から V の平均価数は 3.5 価と見積もられ、その場合に期待されるキュリー一定数は  $g$  値を 2 と仮定した場合に  $C \simeq 0.69$  emu·K/mol V であるので、実験値と大きな食い違いはない。Weiss 温度は負であり、 $|\Theta|$  が 560 K と非常に大きいことから V のスピン間には非常に強い反強磁性相互作用がはたらいとされていると考えられる。

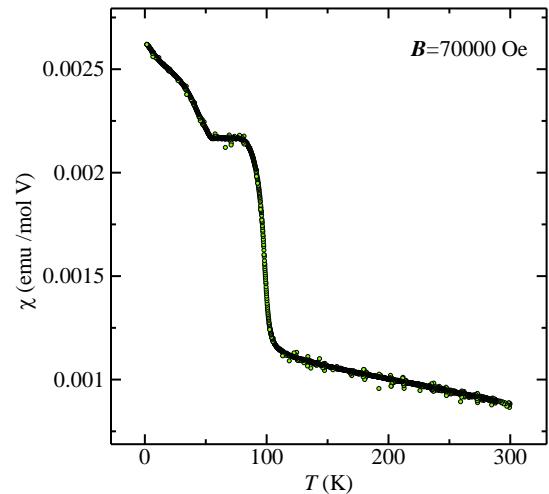


図 3: 70000 Oe での  $\text{NaV}_6\text{GeO}_{13}$  の磁化率の温度依存性。

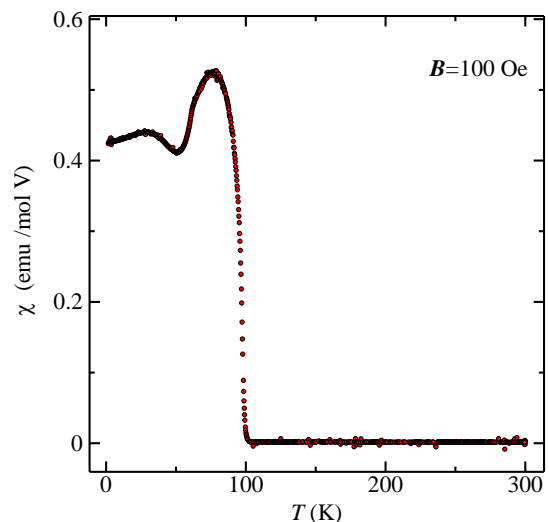


図 4: 100 Oe での  $\text{NaV}_6\text{GeO}_{13}$  の磁化率の温度依存性。

図 6 に  $\text{NaV}_6\text{GeO}_{13}$  の 70 K, 60 K, 20 K, 2 K での磁化曲線を示す。磁化曲線は強磁性的な挙動と、磁場に比例する反強磁性的な挙動の足し合わせである。強磁性的な挙動から見積もられる自発磁化の温度依存性は、磁化率の複雑な温度依存性と対応している。見積もられた自発磁化の値は飽和磁化  $1.5 \mu_B/V$  に比べてはるかに小さいことから、この自発磁化は典型的な強磁性によるものではなく、反強磁性に付随する弱強磁性に由来すると考えられる。

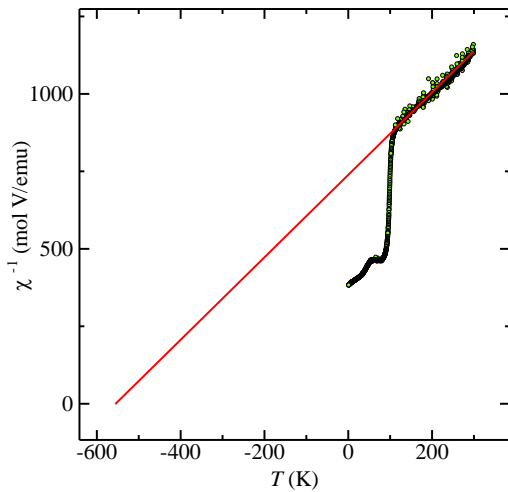


図 5:  $\text{NaV}_6\text{GeO}_{13}$  の逆磁化率の温度依存性。赤線がキュリーワイス則によるフィッティングを表す。

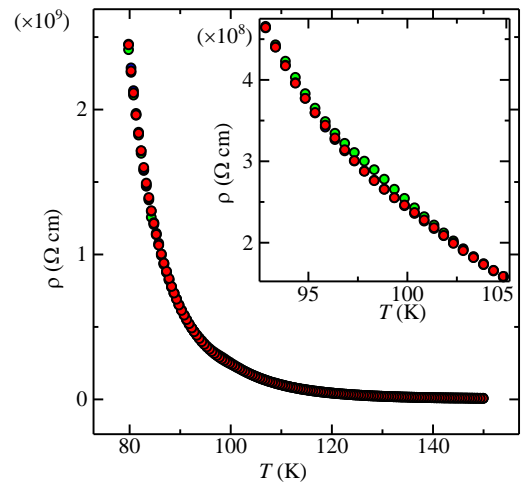


図 7:  $\text{NaV}_6\text{GeO}_{13}$  の電気抵抗率の温度依存性。赤色が印加磁場 70000 Oe, 青色が印加磁場 -70000 Oe, 緑色がゼロ磁場での値を示す。挿入図は 100 K 付近の拡大図。

170 K から 190 K の範囲の傾きより活性化エネルギーが  $E_A \simeq 0.14$  eV と見積もられた。

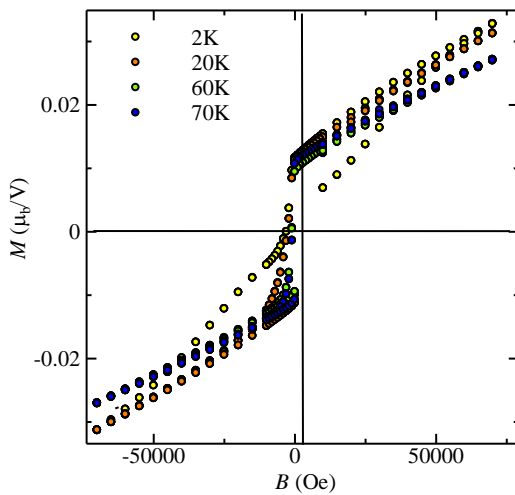


図 6:  $\text{NaV}_6\text{GeO}_{13}$  の 70 K, 60 K, 20 K, 2 K における磁化曲線。

### 3.4 電気伝導性

2 端子法で測定した電気抵抗率の温度依存性を図 7 に示す。抵抗率は温度の低下に従い増加する非金属的な挙動を示す。挿入図に示すように、ゼロ磁場における抵抗率は磁気転移温度に相当する 100 K 付近で折れ曲がりを示すが、それは磁場を印加すると目立たなくなる。

横軸を温度の逆数、縦軸を対数目盛としたアレニウスプロットを図 8 に示す。このグラフが直線的な挙動のとき活性化型のモデルに従っていることを示す。測定結果は高温部はほぼ直線的であったが、低温になるにつれ、それまでの直線から下にずれる上に凸の挙動を示した。

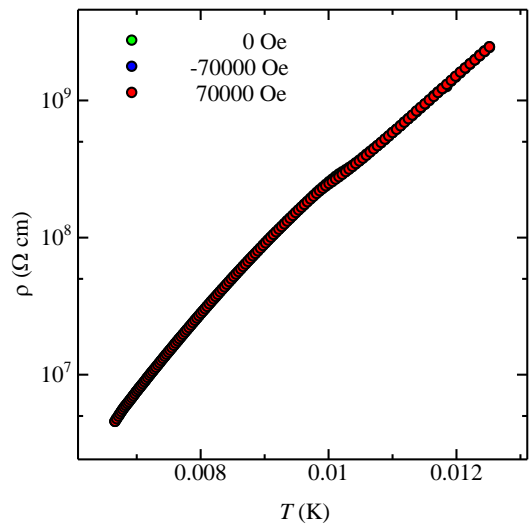


図 8:  $\text{NaV}_6\text{GeO}_{13}$  の電気抵抗率の温度依存性のアレニウスプロット。赤色が印加磁場 70000 Oe, 青色が印加磁場 -70000 Oe, 緑色がゼロ磁場での値を示す。

±70000 Oe の磁場印加時、図 7 の挿入図に示すように抵抗率はゼロ磁場での抵抗率に比べてわずかに減少し、この減少は 100 K 付近で顕著である。100 K における電気抵抗率の磁場依存性を図 9 に示す。このデータから、負の磁気抵抗が現れていることがわかる。

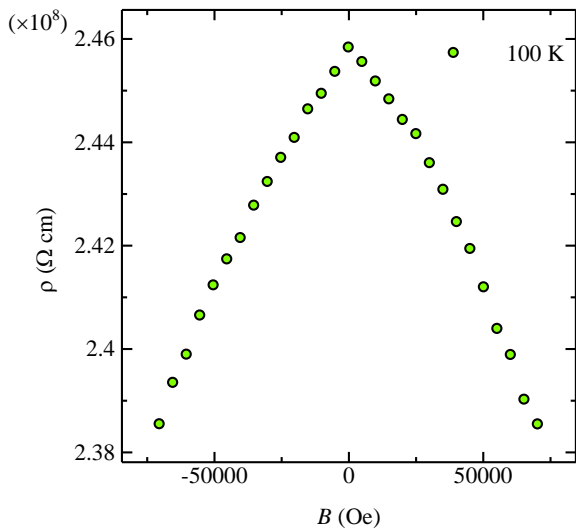


図 9:  $\text{NaV}_6\text{GeO}_{13}$  の電気抵抗率の磁場依存性。

磁気抵抗の大きさの目安として、70000 Oe における電気抵抗率をゼロ磁場での電気抵抗率で割った値の温度依存性を図 10 に示す。縦軸の値が 1 からずれるほど磁気抵抗効果が大きいことを意味する。磁気抵抗効果が最大となったのは 98.5 K 付近であり、この温度に鋭い谷を持つ。

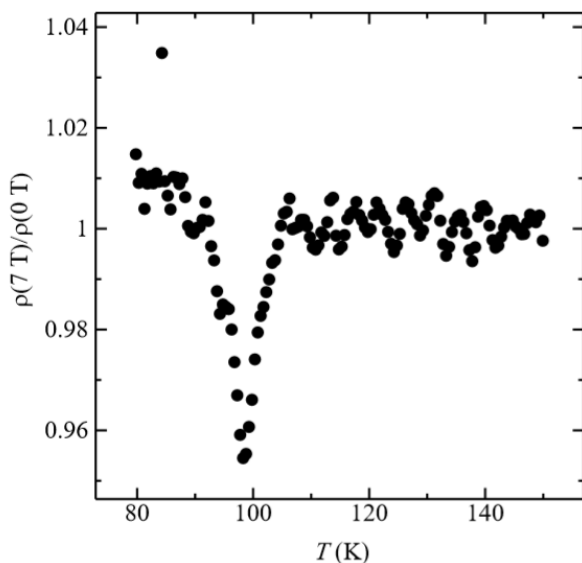


図 10:  $\text{NaV}_6\text{GeO}_{13}$  の 70000 Oe での抵抗率を 0 Oe での抵抗率で割った値の温度依存性。

## 4 考察

100 K 以下での磁化の異常な温度依存性はフェリ磁性と類似しているが、自発磁化の値は典型的なフェリ磁性に期待されるものと比べて非常に小さい。したがって自発磁化の起源は、反強磁性のスピンの DM 相互作用によりキャントがするためであると考えられる。自発磁化の異常な温度依存性の起源としては、副格子構造が複雑であることや、低温で構造が変化することなどが考えられる。

V の平均価数が 3.5 価であることの解釈の一つとして、X 線による構造解析ではとらえられない速度で 3 価と 4 価がゆらいでいることが考えられる。VO<sub>6</sub> 八面体の V-O 距離が 3 価と 4 価で異なるため、電子の移動は格子の変形を伴うスモールポーラロンの移動ととらえることができる。そのため電子の移動には格子の変形を起こすためのエネルギーが必要である。これは電気伝導が活性化型であることと矛盾しない。

負の磁気抵抗の起源として広義の二重交換相互作用モデルが考えられる。4 価の V では  $t_{2g}$  軌道に由来する軌道を 1 つの電子が占めており、局在スピンとしてふるまう。電気伝導に参与する電子は、別の  $t_{2g}$  軌道由来の軌道間をホッピングするが、そのスピンの向きが局在スピンの向きと異なるとフント則に反するためホッピングが妨げられる。磁場が印加されると隣接スピンは磁場方向に共通の成分を持つようになり、ホッピングが促進される。

## 5 まとめ

新規バナジウム酸化物  $\text{NaV}_6\text{GeO}_{13}$  を発見した。この物質は混合原子価化合物であり、100 K で弱強磁性を伴う反強磁性を示す。この物質は負の磁気抵抗効果を示し、磁気転移温度でこの効果は最大となる。このように  $\text{NaV}_6\text{GeO}_{13}$  は磁性と電気伝導性が強く 관련된興味深い物質であるといえる。