

# 新規ガーネット型酸化物 $A_3B_{2+\delta}Ge_{3-\delta}O_{12}$ ( $A = Y, Eu; B = Co, Mn, Fe$ ) の合成と磁性

Syntheses and magnetic properties of novel garnet-type oxides  $A_3B_{2+\delta}Ge_{3-\delta}O_{12}$  ( $A = Y$  and  $Eu; B = Co, Mn, \text{ and } Fe$ )

物理学専攻 浅見 航平  
ASAMI Kohei

## 1 序論

ガーネット型酸化物は、空間群が  $Ia\bar{3}d$ 、組成式が  $A_3B_2C_3O_{12}$  で表される酸化物である。この物質では、A サイトは十二面体、B サイトは八面体、C サイトは四面体状に酸素に囲まれている。このうち A サイトだけを取り出すと正三角形が頂点を共有してねじれながら繋がっているフラストレート格子を形成している。また、B サイトだけを取り出すと体心立方格子を形成している。

本研究では、希土類元素、3d 遷移金属、ゲルマニウムで構成された新たなガーネット型酸化物の探索を行い、興味深い磁性の発現を目指した。

## 2 実験方法

合成には水熱法を用いた。組成分析には EPMA を用いた。構造解析にはイメージングプレート型単結晶 X 線回折装置を使用し、得られたデータをもとに、SHELXT または PATTY で初期構造を決定し、SHELXL で精密化した。磁化測定には SQUID 磁束計を使用した。

## 3 結果

### 3.1 合成結果

新規ガーネット型酸化物  $A_3B_{2+\delta}Ge_{3-\delta}O_{12}$  ( $A = Y, Eu; B = Co, Fe, Mn$ ) を合成した。 $R_2O_3$  ( $R = Y, Eu$ ) と  $MO$  ( $M = Co, Fe, Mn$ )、 $GeO_2$ 、 $KOH$  水溶液を銀チューブに封入し、温度  $650\text{ }^\circ\text{C}$ 、圧力  $150\text{ MPa}$  の条件で約 3 日間反応させることで、図 1 のような結晶が得られた。Y-Co-Ge-O 系結晶は濃青色、Y-Fe-Ge-O 系結晶と Eu-Co-Ge-O 系結晶は黒色、Y-Mn-Ge-O 系結晶

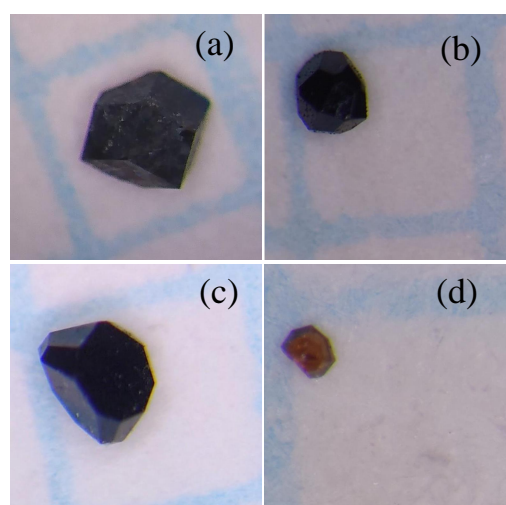


図 1: (a) Y-Co-Ge-O 系結晶、(b) Y-Fe-Ge-O 系結晶、(c) Eu-Co-Ge-O 系結晶、(d) Y-Mn-Ge-O 系結晶の光学顕微鏡像。方眼の長さは 1 mm。

は橙色をしている。いずれも多面体の粒状結晶である。

### 3.2 組成分析と構造解析

全ての物質について、単結晶 X 線構造解析を行った。これらの物質は空間群  $Ia\bar{3}d$  に属し、格子定数は Y-Co-Ge-O 系結晶、Y-Fe-Ge-O 系結晶、Eu-Co-Ge-O 系結晶、Y-Mn-Ge-O 系結晶の場合でそれぞれ  $a = 12.396(4)\text{ \AA}$ 、 $a = 12.402(7)\text{ \AA}$ 、 $a = 12.508(3)\text{ \AA}$ 、 $a = 12.434(15)\text{ \AA}$  と求まった。これらはいずれもガーネット型構造を持つと考えられる。これら 4 つの物質について EPMA で組成分析を行った。その結果、それ

ぞれの組成式は  $Y_3Co_{2.5}Ge_{2.5}O_{12}$ 、 $Y_3Fe_4GeO_{12}$ 、 $Eu_3Co_{2.5}Ge_{2.5}O_{12}$ 、 $Y_3Mn_{2.5}Ge_{2.5}O_{12}$  と推定された。

一例として、 $Y_3Co_{2.5}Ge_{2.5}O_{12}$  の構造を図 2 に示す。この物質は  $A_3B_2C_3O_{12}$  の A サイトを Y、

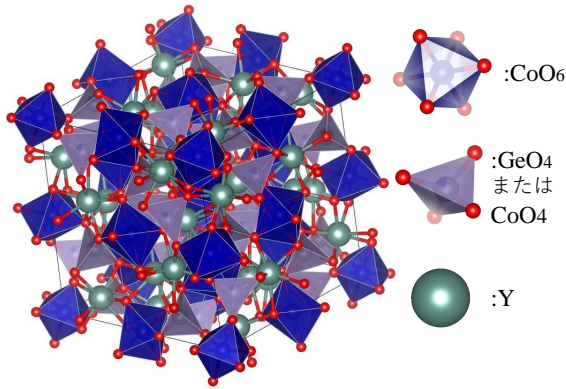


図 2:  $Y_3Co_{2.5}Ge_{2.5}O_{12}$  の結晶構造。

B サイトを Co、C サイトの 5/6 を Ge、1/6 を Co が占めていると考えられる。

### 3.3 $Y_3Co_{2.5}Ge_{2.5}O_{12}$ の磁性

FC 過程および ZFC 過程で測定した  $Y_3Co_{2.5}Ge_{2.5}O_{12}$  の磁化率の温度依存性を図 3 に示す。FC 過程とは、磁場をかけたまま降温

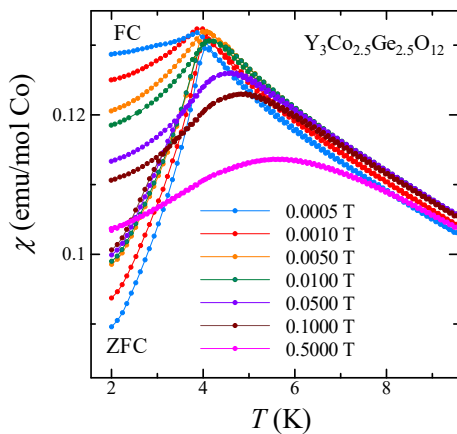


図 3:  $Y_3Co_{2.5}Ge_{2.5}O_{12}$  の FC 過程、ZFC 過程での磁化率の温度依存性。

過程で測定すること、ZFC 過程とはゼロ磁場で冷却したのち、磁場をかけて昇温過程で測定す

ることを意味する。例えば、0.0005 T の磁場の場合、約 4 K 以下で FC 過程と ZFC 過程の磁化率が一致なくなり、それぞれにカブスが現れる。磁化率の不一致が現れた温度を不可逆性温度  $T_{irr}$ 、極大が現れる温度を極大温度  $T_{max}$  とすると、印加磁場の増加に伴い、 $T_{irr}$  は低温側にずれ、 $T_{max}$  は高温側にずれる。また、 $T_{max}$  における挙動は磁場の増加に伴い、カブスから幅の広い極大へと変化する。

次に、磁場振幅 0.38 mT で測定した  $Y_3Co_{2.5}Ge_{2.5}O_{12}$  の交流磁化率を図 4 に示す。上段が実部で下段が虚部である。測定周波数

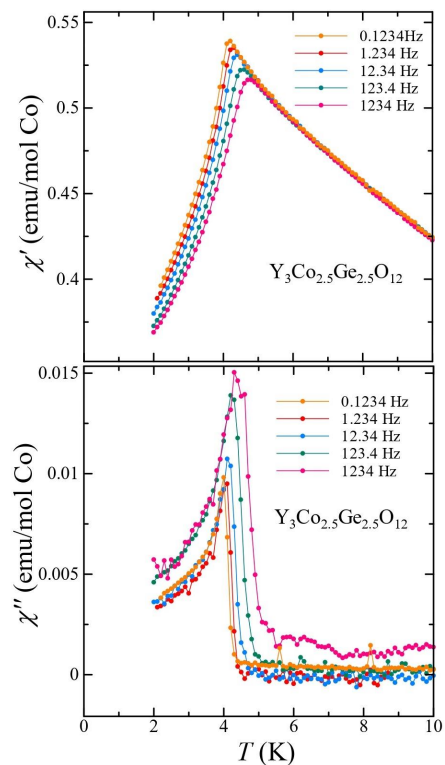


図 4:  $Y_3Co_{2.5}Ge_{2.5}O_{12}$  の交流磁化率の温度依存性。上段が実部、下段が虚部を示す。

が増加すると、実部および虚部のピーク温度が上昇する。また虚部はピーク温度以上でゼロになる。

$Y_3Co_{2.5}Ge_{2.5}O_{12}$  の磁化曲線を図 5(a) に示す。2 K と 5 K での磁化曲線を比較すると、3.5 T 以下では 5 K の場合の磁化が大きく、それ以上では 2 K の場合の方が大きくなる。また、2 K の磁化曲線には 2 つの変曲点があることがわかる。この挙動を詳しく調べるために、磁化を磁場で微分し

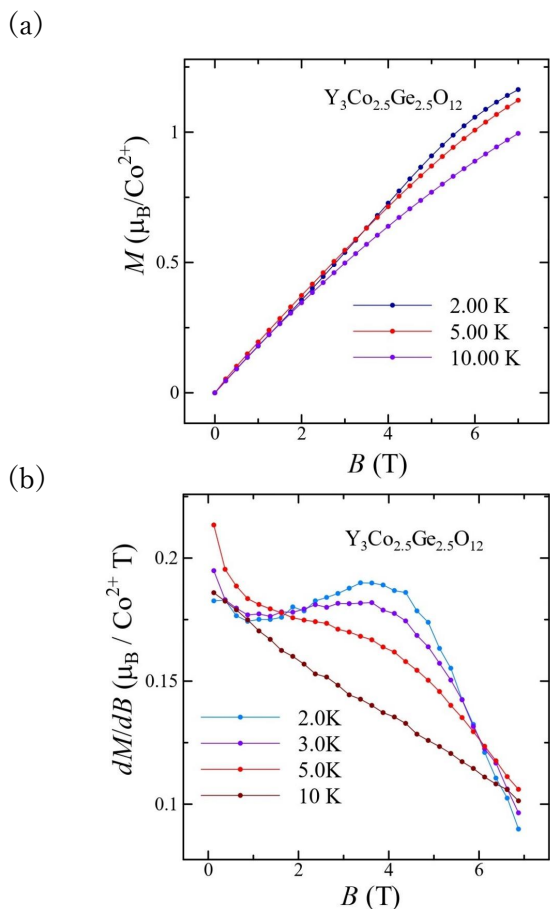


図 5: (a)  $Y_3Co_{2.5}Ge_{2.5}O_{12}$  の磁化曲線。(b) 微分磁化率の磁場依存性。

たもの (微分磁化率) の磁場依存性を図 5(b) に示す。2 K の微分磁化率は、3.5 T で幅広いふくらみを持つ。このふくらみは、測定温度の上昇とともに目立たなくなっていく、10 K では、ほぼ消失する。

以上のように、 $Y_3Co_{2.5}Ge_{2.5}O_{12}$  では、磁化率の不可逆性やカスプの出現、交流磁化率におけるピーク温度の周波数依存性、虚部の出現という性質が現れた。それ以外に、長時間にわたり残留磁化がゆっくり緩和していく現象も観測された (本文参照)。これらの結果から、本物質にはスピングラスが生じていると予想される。

このスピングラス的特徴の起源について考察する。類似物質であるガーネット型酸化物  $CaY_2Co_2Ge_3O_{12}$  [1] では B サイトのみに Co が存在しており、Co は反強磁性秩序を形成していることが報告されている。 $Y_3Co_{2.5}Ge_{2.5}O_{12}$  では B

サイトに加えてさらに C サイトの一部を Co が占有しているため、それらが交換相互作用の競合を生じさせ、スピングラスが発生している可能性が考えられる。

しかし、図 3 において高磁場でも残る磁化率の極大や図 5(b) における微分磁化率の極大などは単なるスピングラスでは説明がつかず、低温、磁場中で新奇な磁性が現れている可能性が期待される。

### 3.4 $Y_3Fe_4GeO_{12}$ の磁性

$Y_3Fe_4GeO_{12}$  の磁化曲線は、図 6 に示すように、低磁場で急激に磁化が上昇し、飽和するという挙動を示した。本物質では組成式あたり 2 個の Fe

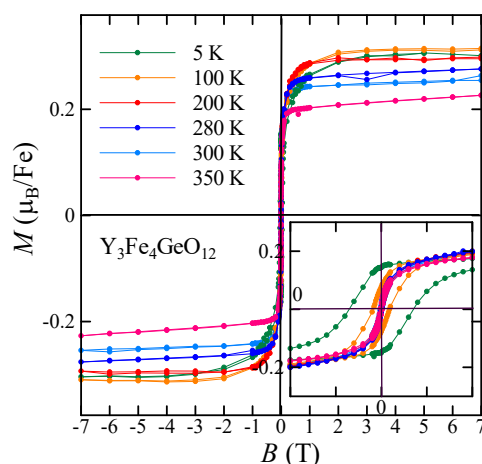


図 6:  $Y_3Fe_4GeO_{12}$  の磁化曲線。

が 1 つ、3 個の Fe が 3 つ含まれていると考えられるので、仮に、本物質が完全な強磁性体であるならば、飽和磁化は  $4.75 \mu_B/Fe$  であると期待される。この値と比べると図 6 から得られる飽和磁化はおおよそ  $0.3 \mu_B/Fe$  とかなり小さい。したがって、本物質はスピンの全てそろった強磁性体ではなく、広義のフェリ磁性体であると考えられる。

$Y_3Fe_4GeO_{12}$  の交流磁化率の温度依存性の実部を図 7 上段に、虚部を図 7 下段に示す。実部は 280 K 付近に変曲点を持つ。虚部は、280 K 付近に極大、370 K 付近に極小を示す。これらの挙動の起源は不明だが、温度によって磁気構造が変化している可能性があり、興味深い。

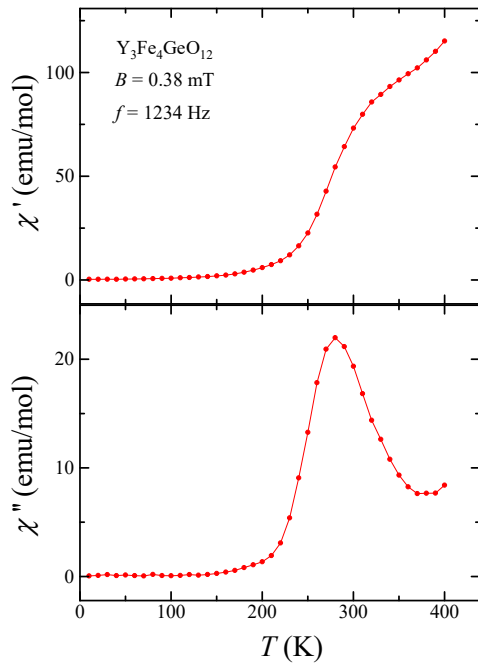


図 7:  $Y_3Fe_4GeO_{12}$  の交流磁化率の温度依存性。上段は実部、下段は虚部を示す。

### 3.5 $Eu_3Co_{2.5}Ge_{2.5}O_{12}$ の磁性

$Eu_3Co_{2.5}Ge_{2.5}O_{12}$  の FC 過程、ZFC 過程での磁化率の温度依存性を図 8 に示す。 $Y_3Co_{2.5}Ge_{2.5}O_{12}$

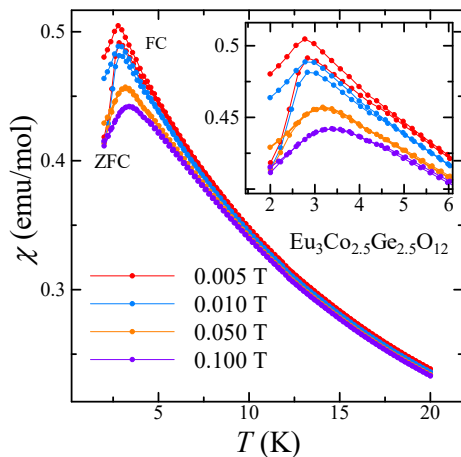


図 8:  $Eu_3Co_{2.5}Ge_{2.5}O_{12}$  の磁化率の温度依存性。

と同様に、本物質においても磁化率の不可逆性と磁化率の極大が現れた。印加磁場の増加とともに不可逆性温度が低温側へずれ、極大温度は高温側にずれる挙動も同様である。さらに、本物質の微分磁化率には図 5(b) に類似するふくらみが現れることもわかった(本文参照)。このような、単な

るスピングラスでは説明できない現象が本物質でも起こっていることから、この構造を持つ物質に普遍的に現れる現象であることが期待される。

### 3.6 $Y_3Mn_{2.5}Ge_{2.5}O_{12}$ の磁性

この物質の磁化率の温度依存性の挙動はある程度の試料依存性をもつ。しかし、いずれの試料でも、低温で磁化率の不可逆性が現れるなど、スピン凍結の特徴が現れた(本文参照)。このことから、本物質にもスピングラスまたはクラスターガラスが発生している可能性があり、興味深い。また、 $Y_3Co_{2.5}Ge_{2.5}O_{12}$  のスピングラスの挙動とは異なる部分があるので、今後さらなる研究が必要である。

## 4 結論

本研究において、4 つの新規ガーネット型酸化物を発見した。 $Y_3Co_{2.5}Ge_{2.5}O_{12}$  と  $Eu_3Co_{2.5}Ge_{2.5}O_{12}$  では、低温でスピングラス的な挙動、さらに低温、磁場中に新たな磁気相を示唆する実験結果が得られた。 $Y_3Fe_4GeO_{12}$  は、広義のフェリ磁性を示すが、温度に依存して磁気構造が変化している可能性がある。 $Y_3Mn_{2.5}Ge_{2.5}O_{12}$  は、スピン凍結的な現象を示す。今後は  $Y_3Mn_{2.5}Ge_{2.5}O_{12}$  の磁性を明らかにしたい。

以上のように、本研究では、4 つの新規ガーネット型酸化物を発見し、興味深い磁性を発見することができた。

## 参考文献

- [1] A. J. Neer, et al.: Phys. Rev. B **95**, 144419 (2017).