

# ニッケルの $S = 1$ 擬一次元鎖を持つ SrNi(VO<sub>4</sub>)(OH) における逐次磁気相転移

Successive magnetic phase transitions in SrNi(VO<sub>4</sub>)(OH) with  $S = 1$   
pseudo-one-dimensional chains of nickel

物理学専攻 松本 翔太  
MATSUMOTO Shota

## 1 序論

Adelite とは、一般的に  $AM(BO_4)(OH)$  という組成式で表される物質である。主に  $A$  はアルカリ土類金属元素や希土類元素、 $M$  は遷移金属元素、 $B$  は Si や V 等の元素で構成されており、 $A$ 、 $M$ 、 $B$  の組み合わせが非常に多く存在する。[1] Adelite では  $M$  が 1 次元的な鎖構造を形成するので、擬 1 次元磁性体となりうる。

$S = 1$  からなる理想的な 1 次元反強磁性体では、Haldane ギャップという興味深い物理現象が期待できる。Haldane ギャップとは、整数スピン反強磁性 1 次元鎖において非磁性の基底状態が現れ、磁性状態との間に発生するエネルギーギャップである。[2-4]

Ni<sup>2+</sup> イオンは  $3d^8$  の電子配置をとり、不対スピンを 2 つ持つ  $S = 1$  スピンとみなせるので、Ni を含む Adelite である SrNi(VO<sub>4</sub>)(OH) の単結晶を合成し、Haldane ギャップが現れるかを調べることを目的に研究を行った。

## 2 実験方法

水熱合成法を用いて物質合成を行った。組成分析には SEM-EDS (JEOL、JCM-6000 Plus) を、構造解析にはデスクトップ単結晶 X 線構造解析装置 (Rigaku、XtaLAB mini II) を使用し、得られたデータをもとに、SHELXT 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 結果及び考察

### 3.1 合成結果

水熱合成法により、緑色柱状結晶 (物質 A、図 1(a)) と褐色柱状結晶 (物質 B、図 1(b)) を得た。物質 A の

合成においては、出発物質として NiCl<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SrO、SrCO<sub>3</sub>、Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、溶媒として H<sub>2</sub>O を金チューブに封入し、温度 650 °C、圧力 135 MPa で 77 時間反応させた。物質 B は、NiCl<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>、Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、溶媒として H<sub>2</sub>O を金チューブに封入し、温度 650 °C、圧力 135 MPa で 70 時間反応させることによって得られた。

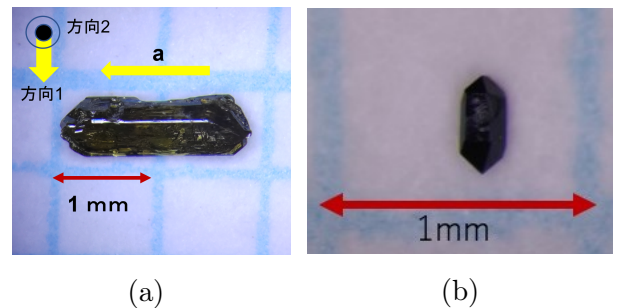


図 1 (a) 物質 A、(b) 物質 B の光学顕微鏡像。

### 3.2 結晶構造

組成分析及び単結晶 X 線構造解析の結果、物質 A、B の組成はそれぞれ SrNi(VO<sub>4</sub>)(OH)、CaNi(VO<sub>4</sub>)(OH) と同定された。両物質ともに Adelite 構造であり、カイラルな空間群  $P2_12_12_1$  に属し、表 1 に示す格子定数を持つ。SrNi(VO<sub>4</sub>)(OH) は我々の研究と独立に、その存在が 2022 年 9 月に報告されている。[5] CaNi(VO<sub>4</sub>)(OH) は SrNi(VO<sub>4</sub>)(OH) と同型構造であり、今回初めて合成された新規物質である。

SrNi(VO<sub>4</sub>)(OH) の結晶構造を図 2 に示す。 $a$  軸に沿って NiO<sub>6</sub> 八面体が稜共有 1 次元鎖を形成している。鎖内の Ni-Ni 原子間距離は 3.00 Å である。図 3 に  $a$  軸から眺めた結晶構造を示す。鎖間の最近接 Ni-Ni 原子間距離は 5.92 Å、第二近接 Ni-Ni 原子間距離は 7.60

Åである。Ni 1次元鎖間同士はVO<sub>4</sub>四面体1つと頂点共有することで結合している。Vは5価なのでd電子を持たず磁性に寄与しない。そのためNiのみ磁性を持ち、Ni 1次元鎖間の相互作用は相対的に弱く、低次的な磁性が期待される。

表1 ANi(VO<sub>4</sub>)(OH) (A = Sr, Ca) の格子定数。

物質名	a (Å)	b (Å)	c (Å)
SrNi(VO <sub>4</sub> )(OH)	6.0037	7.5977	9.2334
CaNi(VO <sub>4</sub> )(OH)	5.9231	7.4940	8.9817

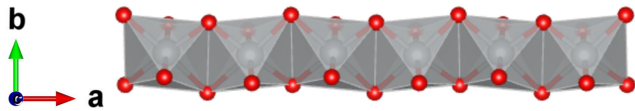


図2 NiO<sub>6</sub>八面体が稜共有した1次元鎖。

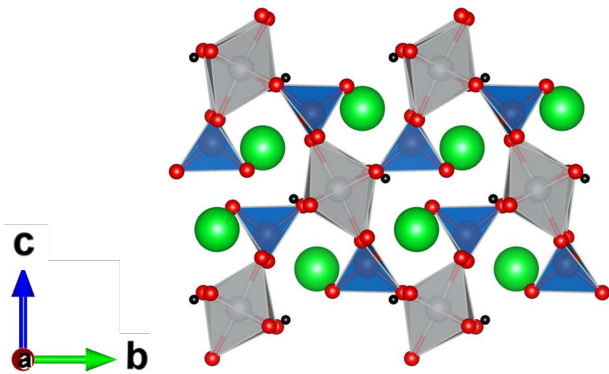


図3 a軸から見たSrNi(VO<sub>4</sub>)(OH)の結晶構造。灰色の八面体がNiO<sub>6</sub>八面体、青色の四面体がVO<sub>4</sub>四面体、緑色の球がSr、黒色の球がH、赤色の球がOを示す。

### 3.3 SrNi(VO<sub>4</sub>)(OH) の磁化率の温度依存性

図1(a)に示した単結晶1粒で磁化測定を行った。磁場を印加した方向も図に示してある。図4はSrNi(VO<sub>4</sub>)(OH)に1Tの磁場を印加した際の磁化率の温度依存性、挿入図は逆磁化率の温度依存性である。磁化率には弱い異方性があり、9K付近で反強磁性相転移が観測された。逆磁化率は直線的な挙動を示している

ことから、Curie-Weiss 則に従っていることがわかる。20 ~ 50 Kでのフィッティングから見積もられたCurie定数、Weiss温度を表2に示す。全ての方向においてWeiss温度は-10 K程度の値であるため、Ni 1次元鎖内のスピ間に反強磁性相互作用がはたらいていることがわかる。Curie定数より見積もったg値は約2.5であり、軌道成分の影響が示唆される。

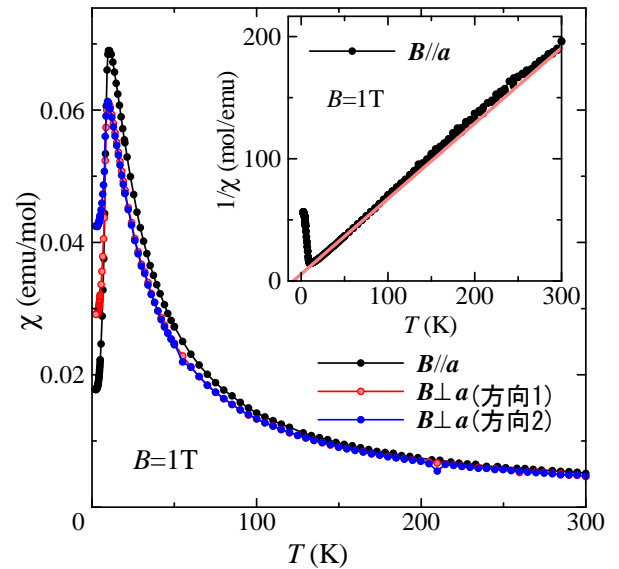


図4 B = 1 Tにおける磁化率の温度依存性。挿入図はa軸に平行な磁場に対する逆磁化率の温度依存性。

表2 SrNi(VO<sub>4</sub>)(OH)のCurie-Weiss解析の結果。

方向	Curie 定数 [emu·K/mol]	Weiss 温度 [K]
$B \parallel a$	1.62	-9.17
$B \perp a$ (方向1)	1.53	-11.6
$B \perp a$ (方向2)	1.53	-11.9

転移温度付近の磁化率の温度依存性を図5、図6に示す。 $B \parallel a$ の場合、0.03 ~ 5 Tにおける磁化率では、折れ曲がりや跳びで特徴づけられる2段階の転移を示す。(図5)それぞれの温度を $T_{N1}$ 、 $T_{N2}$ とする。磁場を0.03 Tから6 Tに増加させると、 $T_{N1}$ は9 Kから7 Kへ低温にシフトし、 $T_{N2}$ は8 Kから7 Kまでシフトする。 $T_{N1}$ と $T_{N2}$ の間に存在する中間相は磁場の増加とともに

に狭まっていき、6 T 以上で消失する。

$B \perp a$  (方向 1) でも磁化率には折れ曲がりと跳びの 2 段階転移が観測され、その転移は 7 T まで存在する。(図 6)

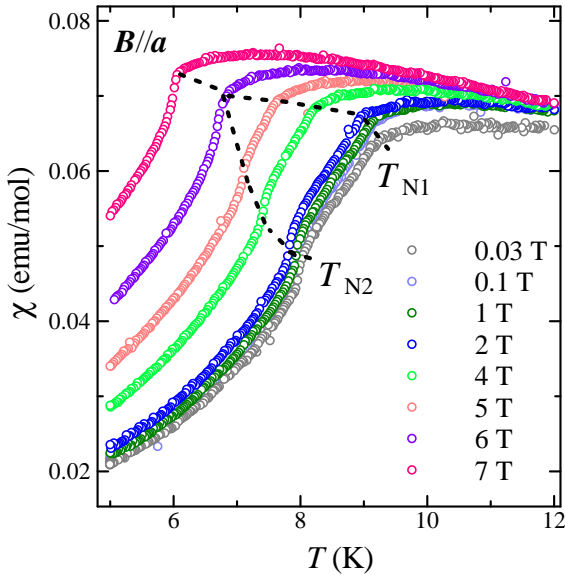


図 5  $B \parallel a$  における磁化率の温度依存性。

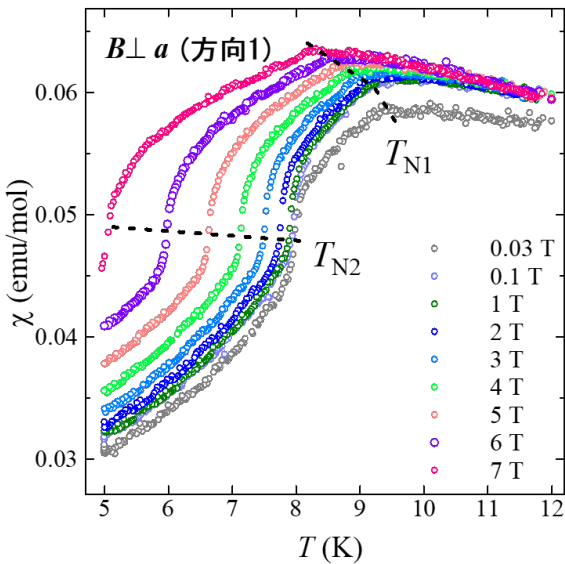


図 6  $B \perp a$  (方向 1) における磁化率の温度依存性。

### 3.4 SrNi(VO<sub>4</sub>)(OH) の磁化曲線

図 7 は  $B \parallel a$  における磁化曲線である。2 ~ 6 K の温度領域では下に凸の曲線を描きながら磁化が増加するが、6.5 ~ 8 K では別の直線に乗り移る挙動が観測され

る。これは磁場誘起相転移の存在を示唆する。8.5 ~ 9.8 K ではほぼ直線となった。磁化の磁場微分のピークをもとに転移磁場を見積もると、7、7.5 K では 2 段階転移が起きていることがわかった。

図 8 は  $B \perp a$  (方向 1) における磁化曲線である。2 ~ 5 K での磁化曲線は下に凸のふるまいをしている。6 K では、6 T 付近に磁気転移を示唆する変曲点が現れる。高温になるにしたがって、転移磁場は低磁場にシフトしていき、7 K までは明確な磁気転移が観測された。磁化曲線は 8 K ではほぼ直線、9.8 K では完全に直線になった。

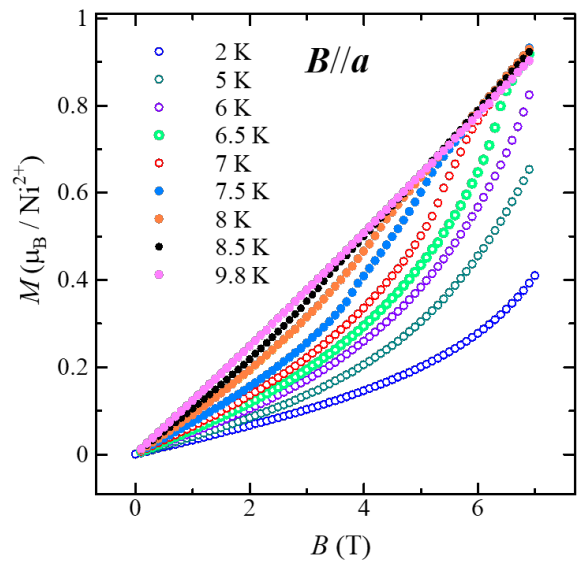


図 7  $B \parallel a$  における磁化曲線。

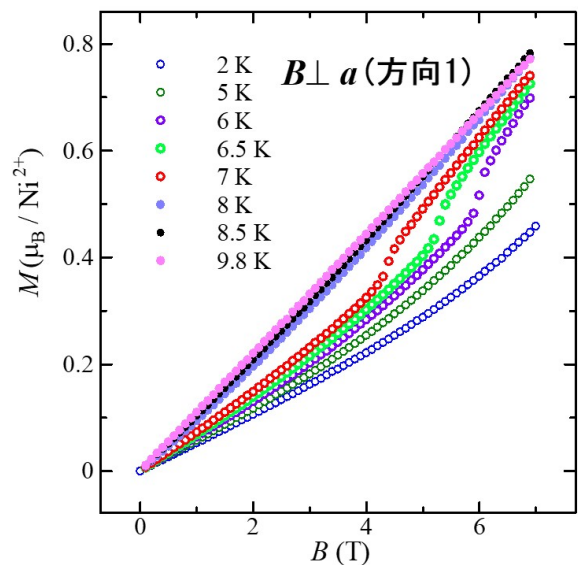


図 8  $B \perp a$  (方向 1) における磁化曲線。

### 3.5 SrNi(VO<sub>4</sub>)(OH) の磁気相図

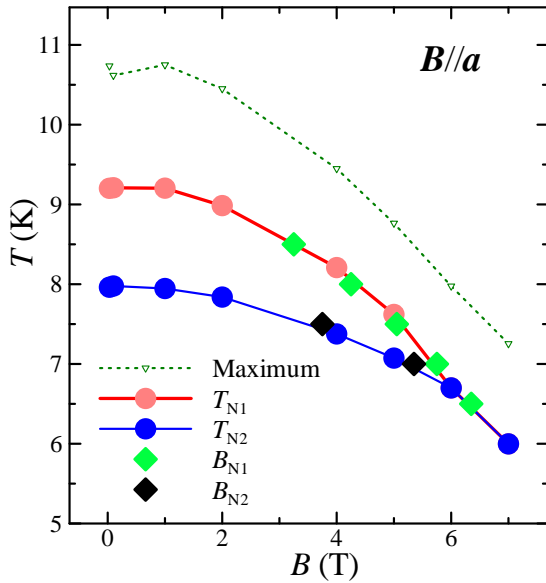


図9  $B \parallel a$  における磁気相図。見やすくするために点を折れ線でつないでいる。

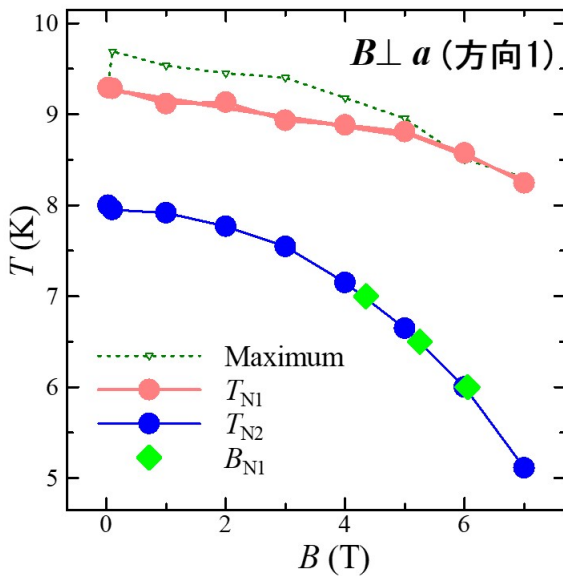


図10  $B \perp a$  (方向1) における磁気相図。見やすくするために点を折れ線でつないでいる。

磁化率と磁化曲線の測定結果をもとに作成した相図を図9、図10に示す。縦軸は温度、横軸は磁場である。緑色の点線は磁化率が最大値を示す温度であり、赤丸と青丸は順に磁化率から見積もった転移温度  $T_{N1}$ 、 $T_{N2}$  を示し、緑ダイヤ、黒ダイヤはそれぞれ磁化曲線から見積もった転移磁場  $B_{N1}$ 、 $B_{N2}$  を示す。磁化率の温度依存

性から見積もった相境界と磁化曲線から見積もった相境界は矛盾なくつながっている。 $B \parallel a$  では、転移温度に挟まれた中間相が磁場の増加にともない縮小し、6 T 以上で消失している。一方、 $B \perp a$  (方向1) は磁場の増加にともない、中間相が拡大している。このように磁場を印加する方向によって磁気相図が大きく異なることがわかった。

## 4 結論

$S = 1$  スピン1次元鎖 ANi(VO<sub>4</sub>)(OH) ( $A = \text{Sr, Ca}$ ) の単結晶を合成した。これらの物質では NiO<sub>6</sub> 八面体が稜共有することで  $a$  軸方向にのびた1次元鎖を形成している。

SrNi(VO<sub>4</sub>)(OH) の Weiss 温度は  $-10$  K 程度であり、1次元鎖内の Ni-Ni 間に反強磁性相互作用がはたらいしていることを示す。この物質では9 K 付近に2段階の磁気転移が観測されることがわかった。磁場が増加すると、どちらの転移温度も低温にシフトする。 $B \parallel a$  では磁場の増加にともない、2つの転移に挟まれた中間相は消失していくが、 $B \perp a$  (方向1) では拡大する。

本物質で  $S = 1$  スピン1次元鎖に期待される Haldane ギャップは観測されなかったが、狭い温度領域で2段階の磁気転移が出現するという興味深い現象が発見できた。

## 参考文献

- [1] T. Đorđević, U. Kolitsch and L. Nasadala, Am. Mineral. **101**, 1135 (2016).
- [2] F. D. M. Haldane, Phys. Lett. A **93**, 464 (1983).
- [3] F. D. M. Haldane, Phys. Rev. Lett. **50**, 1153 (1983).
- [4] K. Katsumata *et al.*, Phys. Rev. Lett. **63**, 86 (1989).
- [5] L. D. Sanjewa *et al.*, Crystals **12**, 1360 (2022).