

らせん構造を有する新規擬一次元磁性体 $R\text{Fe}(\text{GeO}_4)(\text{OH})$ ($R = \text{La}, \text{Ce}$) の磁性

Magnetic properties of novel quasi one-dimensional magnets

$R\text{Fe}(\text{GeO}_4)(\text{OH})$ ($R = \text{La}, \text{Ce}$) with helical structure

物理学専攻 三鎌 浩一郎

MIKAMA Koichiro

1 序論

一般式 $AM(\text{BO}_4)(\text{OH})$ で表される Adelite と呼ばれる物質群がある。A サイトにはアルカリ土類金属や、希土類元素が、M サイトには遷移金属元素が、B サイトには様々な元素が入る [1, 2]。空間群は $P2_12_12_1$ であり、2 回らせん対称性がある。 MO_6 八面体は稜共有で連結され、 a 軸方向に 1 次元鎖が形成される。このように、Adelite 構造は、1 次元性とカイラリティを併せ持つ。本研究では、これらの興味から新規 Adelite の物質探索を行い、特異な磁性の発現を目指した。

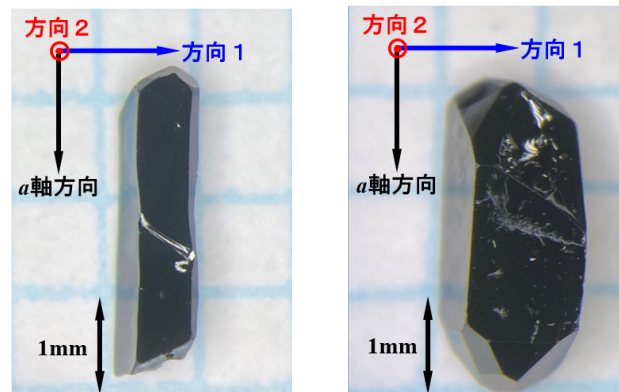
2 方法

物質探索には、水熱合成法を用いた。これは、物質を溶解させる能力に優れる超臨界水を利用して反応を促す合成法であり、常温・常圧の水に難溶な原料も反応させることができる。組成分析には、EDS(JEOL, JCM-6000 Plus) を、構造解析には、IP 型 X 線回折装置 (Rigaku, R-AXIS RAPID) を使用した。得られたデータをもとに初期構造を SHELXT で決定し、SHELXL で精密化を行なった。磁化測定は、SQUID 磁束計 (Quantum Design, MPMS-XL) を使用して行った。MPMS の測定可能な最低温度は 2.0 K、最大磁場は 7.0 T である。

3 合成及び構造解析の結果

3.1 合成と組成分析

La_2O_3 (または CeO_2), FeO , GeO_2 , $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の粉末試料と、 KOH 水溶液 (20 mol/L) の出発原料を銀製のチューブに封入し、150 MPa、650 °C の水熱条件で、約 8 日間反応させた。その結果、新規 Adelite の $R\text{Fe}(\text{GeO}_4)(\text{OH})$ ($R = \text{La}, \text{Ce}$) の合成に成功した (図 1)。いずれも黒色柱状で、長辺の長さが約 3 mm の良質な単結晶である。EDS による組成分析の結果、原子数にして $R : \text{Fe} : \text{Ge}$ が約 1 : 1 : 1 の割合で含まれることが判明した。



(a) $\text{LaFe}(\text{GeO}_4)(\text{OH})$.

(b) $\text{CeFe}(\text{GeO}_4)(\text{OH})$.

図 1: $R\text{Fe}(\text{GeO}_4)(\text{OH})$ ($R = \text{La}, \text{Ce}$) の光学顕微鏡像。

3.2 結晶構造

単結晶 X 線構造解析から空間群 $P2_12_12_1$ の Adelite 構造と判明した。表 1 に格子定数を、図 2 には $\text{LaFe}(\text{GeO}_4)(\text{OH})$ の結晶構造を示す。 a 軸方向に FeO_6 八面体の稜共有で形成される 1 次元鎖が伸びる (図 2(a))。この 1 次元鎖には、八面体の向きが互いに異なる 2 種類 (図 2(b) の A 鎖と B 鎖) が存在し、その間を GeO_4 四面体が結合する。なお、両鎖は対称操作で結びつくため、結晶学的には同一である。また、隣接 Fe 間の中点は対称心ではないため、DM 相互作用がはたらくことが期待される。

BVS 法 (結合距離に基づく価数推定法) により Fe は 2 価であると推定された。 R は 3 価、H は 1 価、Ge は 4 価、O は -2 価であることを考えれば、表題の組成は電気的中性条件と矛盾しない。

表 1: $R\text{Fe}(\text{GeO}_4)(\text{OH})$ ($R = \text{La}, \text{Ce}$) の格子定数。

物質名	a [Å]	b [Å]	c [Å]
$\text{LaFe}(\text{GeO}_4)(\text{OH})$	5.9997(3)	7.5658(4)	9.3038(7)
$\text{CeFe}(\text{GeO}_4)(\text{OH})$	5.9838(4)	7.5328(4)	9.2585(5)

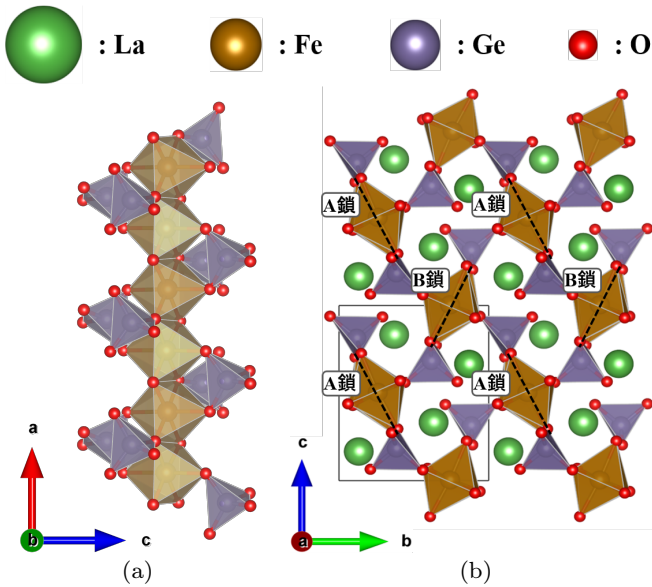


図2: $\text{LaFe}(\text{GeO}_4)(\text{OH})$ の結晶構造. (a) は a 軸方向に伸びる FeO_6 八面体 1 次元鎖とそこに結合する GeO_4 四面体を示す. (b) は a 軸方向から眺めた結晶構造. 緑色の球は La を示す. H は示していない. 長方形の枠線は単位格子を示す.

4 磁化測定の結果及び考察

図1に示す3方向から磁場をかけて磁化率の測定を行った. 結晶の長辺方向を a 軸方向と判断し, 方向1, 方向2は, a 軸と垂直かつ隣り合う結晶の面と垂直な方向である. また, La^{3+} の電子配置は Xe 閉殻であり, $4f$ 電子を持たないため, La系では純粋に FeO_6 八面体による擬1次元鎖の磁性が現れることが期待される.

4.1 $\text{LaFe}(\text{GeO}_4)(\text{OH})$ の磁性

図3に, 1.0 T の磁場を印加して降温過程で測定した $\text{LaFe}(\text{GeO}_4)(\text{OH})$ の磁化率の温度依存性を示す. まず, a 軸方向の磁場の場合は, 40 K 付近にブロードなピークが現れる. これは, 1次元 Heisenberg 反強磁性体に特有の Bonner-Fisher 型の挙動と類似する. 一方, a 軸と垂直な磁場の場合は, 40 K 付近から 31.5 K にかけて急峻な磁化の増加が見られる. これは, 鎖内における強磁性的短距離秩序の発達を示唆する. 31.5 K の折れ曲がり, 反強磁性転移によるものと考えられる.

磁化率の Curie-Weiss 解析を行った結果, Weiss 温度はいずれの方向でも, -80 K 程度であり, 鎖内で反強磁性相互作用が支配的であることが判明した. これに加えてスピン間に DM 相互作用がはたらけば, キャンティングにより鎖内で正味の磁化が残る. これが a 軸に垂直

な磁場の磁化率に見られた短距離秩序の原因かもしれない. 反強磁性相では, この正味の磁化が鎖間でほぼ相殺するものと思われる.

図3の挿入図は, 10 mT の低磁場を印加して降温過程で測定した磁化率の温度依存性である. 磁場の印加方向に関わらず, 31.5 K 以下で弱い自発磁化が出現する. これは, 反強磁性が弱強磁性を伴うことを示唆する. つまり, 秩序相においても鎖内に残る正味の磁化どうしが完全には相殺しない. 原因のひとつに, 容易軸の向きが異なる2種類の1次元鎖が存在していることが挙げられる. この自発磁化は一旦飽和の傾向を示したのち, 15 K 付近から最低温度にかけて再び増加する.

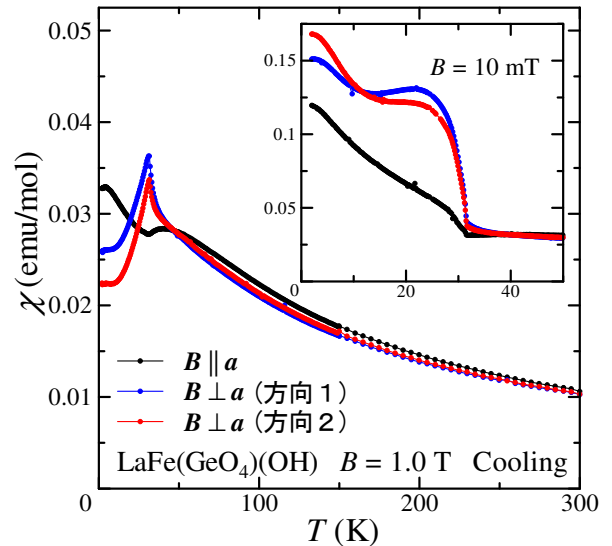


図3: 1.0 T の磁場における $\text{LaFe}(\text{GeO}_4)(\text{OH})$ の磁化率の温度依存性. 挿入図は 10 mT の磁場における磁化率.

図4は, 磁場を a 軸と垂直な方向にかけて測定した磁化曲線である. 6.0 T 以上の高磁場領域に, 急峻な磁化の増加を伴う磁場誘起相転移が現れる. 転移磁場 (B_C) は磁化の磁場微分のピークで定義した.

図5は, 6.0 T 以上の高磁場を a 軸と垂直な方向にかけて測定した磁化率の温度依存性である. 30 K 付近の反強磁性転移とは別に, 25 K 以下の領域に, 磁化の増加を伴う第二の転移が現れる. 転移温度 (T_{C2}) は磁化率の温度微分が極小となる温度で定義した.

なお, 磁場誘起相転移と第二転移近傍では, それぞれ磁気ヒステリシスと温度ヒステリシスが現れるため, これらの転移は1次相転移であると考えられる. こうした転移は a 軸方向の磁場に対しては確認されていない.

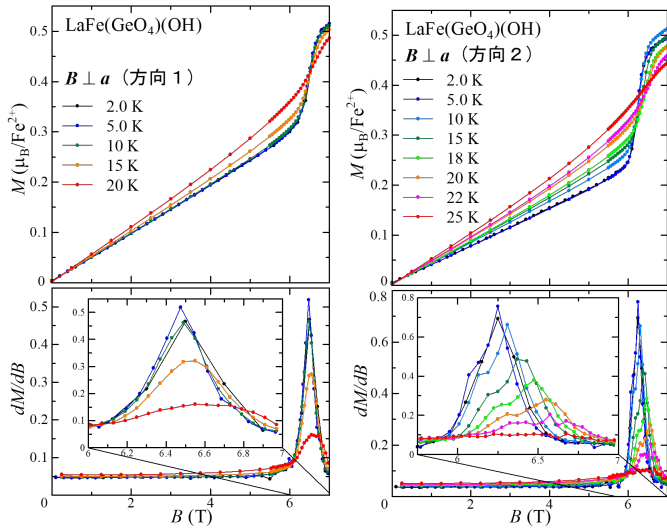


図4: 磁場を a 軸と垂直な方向に印加した場合の $\text{LaFe}(\text{GeO}_4)(\text{OH})$ の磁化曲線. 下段は磁化の磁場微分.

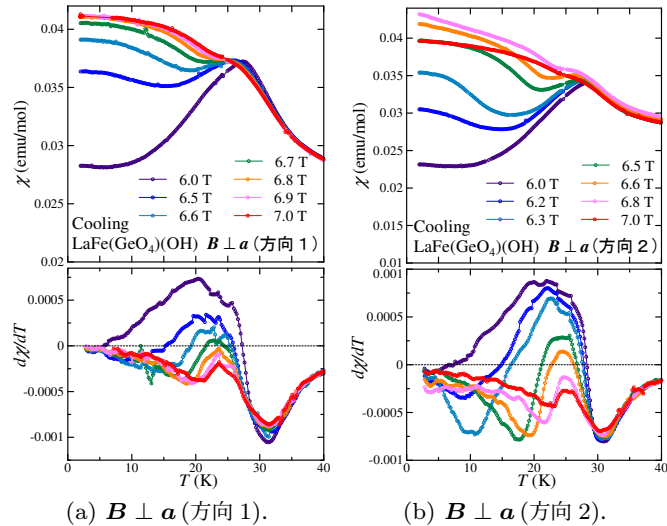


図5: 6.0 T 以上の高磁場を a 軸と垂直な方向に印加した場合の $\text{LaFe}(\text{GeO}_4)(\text{OH})$ の磁化率の温度依存性. 下段は磁化率の温度微分.

a 軸に垂直な磁場 (方向 1) に対する磁気相図を図 6 に示す. T_{C1} (橙色の丸) は, 磁化率の温度依存性における 30 K 付近の転移温度を表す. 中央の濃い青色で示した相 II は反強磁性相である. 薄い青色で示した相 III は, 第二転移や, 磁場誘起相転移を経て突入する秩序相である. 磁化曲線は測定端の 7.0 T においても飽和しない. よって, 相 III は強制強磁性状態ではないものの, これらの転移が磁化の増加を伴うことから, 相 II より磁化された状態にあるといえる. 左下紫色で示した領域は, 低磁場条件下の磁化率の温度依存性において 15 K 以下に見られる磁化の急激な立ち上がりを表している.

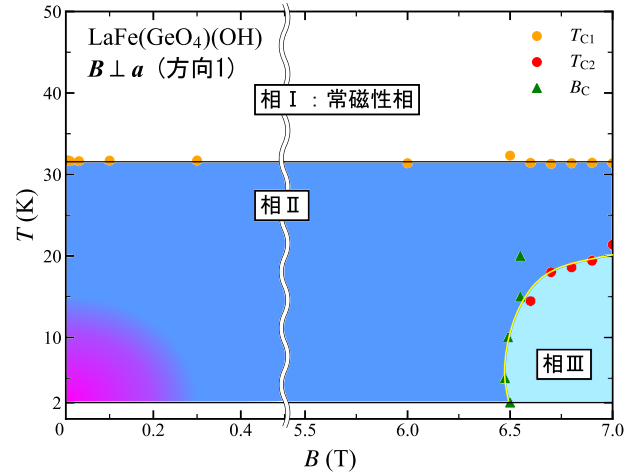


図6: 磁場を a 軸と垂直な方向 1 の向きに印加した場合の $\text{LaFe}(\text{GeO}_4)(\text{OH})$ の磁気相図.

4.2 $\text{CeFe}(\text{GeO}_4)(\text{OH})$ の磁性

図 7 とその挿入図に, 1.0 T, 10 mT の磁場を印加して降溫過程で測定した $\text{CeFe}(\text{GeO}_4)(\text{OH})$ の磁化率の温度依存性を示す. 33.0 K には弱強磁性を伴う反強磁性転移が確認できる. 転移温度以下の挙動は La 系と大きく異なり, 1.0 T における磁化率は最低温部にかけて大きく増加したのち, 5 K 以下で極大値をとる. この左肩上りの挙動の起源は, 常磁性スピンとしてふるまう Ce^{3+} にあると考えられる. また, 5 K 以下に現れる極大の挙動もまた, La 系には見られないため, Ce^{3+} に起因すると考えられる. これらの挙動は全ての方向の磁場に対して現れる.

図 8(a) は, 磁場を a 軸と垂直な方向 2 の向きにかけて中温域で測定した磁化曲線である. 6.0 T 以上に La 系と同様の磁場誘起相転移が現れる. 一方図 8(b) に示した低温域の測定では, La 系には見られない変曲点が 4 T 付近に現れる. 同様の異常は, 全ての磁場方向で確認されており, 1.0 T の磁化率の温度依存性において, 5 K 以下に現れるピークと関連するものと考えられる.

図 9 は, 6.5 T 以上の高磁場を a 軸と垂直な方向 2 の向きにかけて測定した磁化率の温度依存性である. 25 K から 20 K 付近に磁化の増加を伴う第二の転移, 20 K 以下には磁化の減少を伴う第三の転移が現れる. 第二転移温度 (T_{C2}), 第三転移温度 (T'_{C2}) は, 磁化率の温度微分がそれぞれ, 極小, 極大をとる温度で定義した.

この第三転移と磁場誘起相転移は, a 軸と垂直な方向 1 の向きの磁場に対しても確認されている.

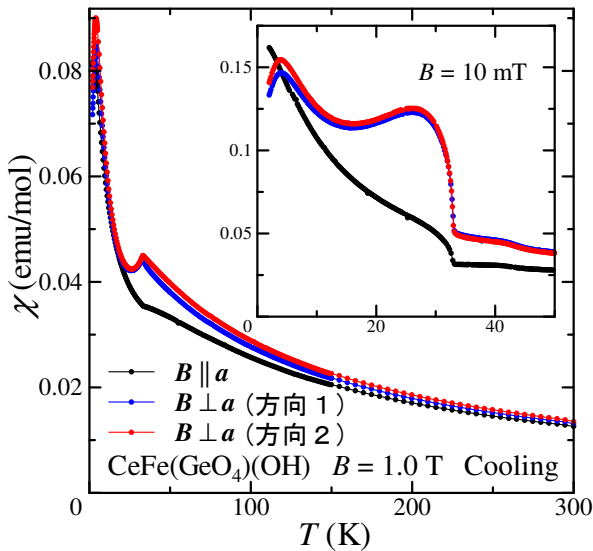


図 7: 1.0 T の磁場における $\text{CeFe}(\text{GeO}_4)(\text{OH})$ の磁化率の温度依存性. 挿入図は 10 mT の磁場における磁化率.

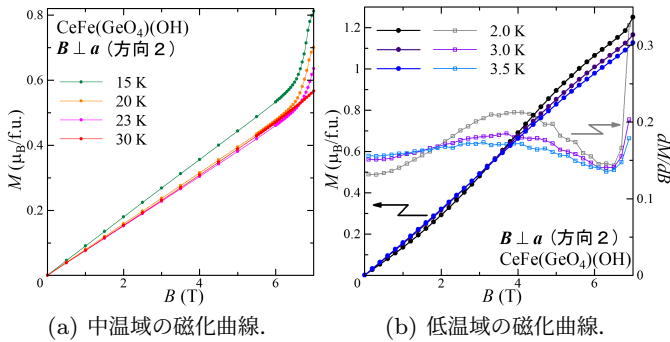


図 8: 磁場を a 軸と垂直な方向 2 の向きに印加した場合の $\text{CeFe}(\text{GeO}_4)(\text{OH})$ の磁化曲線. (a) は 15 K ~ 30 K, (b) は 2.0 K ~ 3.5 K における結果であり, 淡色のプロットは磁化の磁場微分を表す.

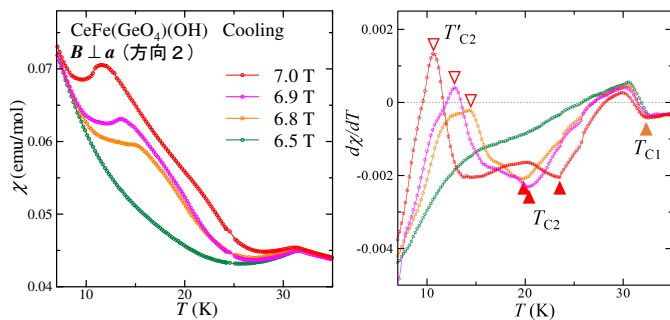


図 9: 6.5 T 以上の高磁場を a 軸と垂直な方向 2 の向きに印加した場合の $\text{CeFe}(\text{GeO}_4)(\text{OH})$ の磁化率の温度依存性. 右図は磁化率の温度微分.

a 軸と垂直な磁場 (方向 2) に対する相図を図 10 に示す. T_{C1} (橙色の丸) は, 磁化率の温度依存性における 30 K 付近の転移温度を表す. 相 II は La 系と同様, 反強

磁性相である. Ce 系でも高磁場・低温域には相 III で示す新たな秩序相が現れるが, 相境界の形状が La 系とは異なる. 第二転移及び, 磁場誘起相転移が磁化の増加を, 第三転移が磁化の減少を伴うことから, La 系と同様, 相 III は相 II より磁化された状態にある. 低磁場・低温部に灰色で示した領域は, 磁化率の温度依存性及び磁化曲線で 5 K 以下に現れる極大や変曲点の挙動を表している. 左下の紫色の領域は既に La 系で述べた通りである.

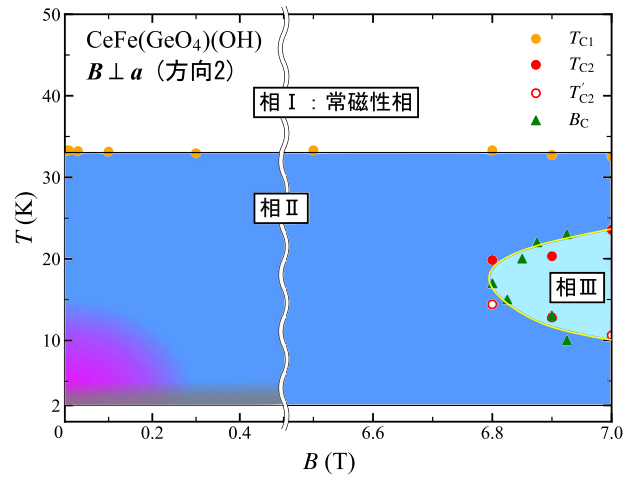


図 10: 磁場を a 軸と垂直な方向 2 の向きに印加した場合の $\text{CeFe}(\text{GeO}_4)(\text{OH})$ の磁気相図.

5 結論

新規 Adelite の $R\text{Fe}(\text{GeO}_4)(\text{OH})$ ($R = \text{La}, \text{Ce}$) を発見し, その磁性について調べた. これらの物質は, 約 30 K 以下で単純な Néel 型反強磁性とは異なる反強磁性磁気秩序を示す. また, 高磁場・低温域にはこの反強磁性相とは別の秩序相が現れるが, 相図の様子は 2 つの物質でかなり異なる. 今後, 中性子回折による磁気構造の解明が必要である. さらに, 低磁場・低温において磁化の急激な立ち上がりが確認された. 以上の磁性に Adelite のカイラルな構造がどれだけ関与しているか興味もたれる.

参考文献

- [1] T. Đorđević *et al.*, *Am. Mineral.* **101**, 1135 (2016).
- [2] 波多野達貴: 修士論文 (中央大学, 2019).