

La<sub>x</sub>Nd<sub>18-x</sub>Li<sub>8</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>39</sub> の合成、結晶構造と磁氣的性質Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of La<sub>x</sub>Nd<sub>18-x</sub>Li<sub>8</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>39</sub>

応用化学専攻 武田 篤

TAKEDA Atsushi

## 1. 緒言

2005年、複雑な結晶構造を持つ Ln<sub>18</sub>Li<sub>8</sub>Rh<sub>5</sub>O<sub>39</sub> (Ln = La, Pr) の構造解析、磁氣的性質に関する報告がなされた<sup>1)</sup>。この物質は常磁性であることが報告されており、この系を研究するに当たり結晶構造を保ったまま元素置換を行うことで、磁氣的性質に変化が起こることが期待された。そこで Rh を Fe に置換した Ln<sub>18</sub>Li<sub>8</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>39</sub> (Ln = La, Nd) の合成が行われ、La<sub>18</sub>Li<sub>8</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>39</sub> では 7.8 K で不明な磁気転移が、Nd<sub>18</sub>Li<sub>8</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>39</sub> では 5.75 K でスピングラス転移が観測された<sup>2)</sup>。また本研究室においても Ln<sub>18</sub>Li<sub>8</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>39</sub> (Ln = Nd, Sm) の合成を行い、Sm<sup>3+</sup>の置換量を増加させる、すなわち格子定数を減少させるとスピングラス転移温度が高くなる傾向を明らかにした<sup>3)</sup>。

本研究ではスピングラス転移を示す Nd<sub>18</sub>Li<sub>8</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>39</sub> に磁気モーメントがゼロである La<sup>3+</sup> を連続的に置換した La<sub>x</sub>Nd<sub>18-x</sub>Li<sub>8</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>39</sub> を合成し、置換量の増加に伴うスピングラス転移の変化に関する調査を行なった。また、スピングラスを発生させるのに格子定数と希土類イオンの磁気モーメントがどのように関わるか、比較のため Y<sub>2</sub>La<sub>16</sub>Li<sub>8</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>39</sub> を合成し、スピングラス転移の有無を調査した。

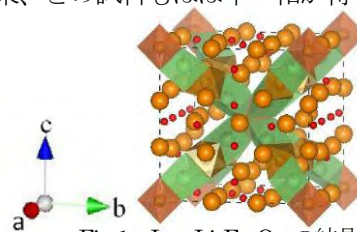
## 2. 実験

原料の La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を化学量論比で、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> に関しては化学量論比からさらに 100% 過剰に秤量し、遊星ボールミルを用いた粉碎・混合を 48 時間行い、粉末をペレット化、管状炉を用いて 750°C、12 時間、酸素雰囲気下で焼結を行った。得られた試料に対し、化学量論の Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> をさらに加え、遊星ボールミルを用いた粉碎・混合を 6 時間行った。その後、得られた試料をペレット化し、管状炉にて 950°C、2 時間、酸素雰囲気下で焼結を行った。得られた試料について、XRD 測定による相同定と SQUID による磁化率測定を行った。

## 3. 結果及び考察

i) La<sub>x</sub>Nd<sub>18-x</sub>Li<sub>8</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>39</sub> の合成

La<sub>x</sub>Nd<sub>18-x</sub>Li<sub>8</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>39</sub> (x = 0, 9, 12, 15, 16, 18) の XRD 測定の結果、どの試料もほぼ単一相が得られた。

Fig.1 Ln<sub>18</sub>Li<sub>8</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>39</sub> の結晶構造

これらのデータを用いて行なった Rietveld 解析から算出した格子定数と La<sup>3+</sup>の置換量の関係を Fig.2 に示す。それぞれの試料における Rietveld 解析の結果と、Nd よりイオン半径の大きい La<sup>3+</sup>の置換量の増加に伴い、格子定数が増加していることから、ほぼ仕込み量に近い組成が保たれた試料を得ることができたと考えられる。

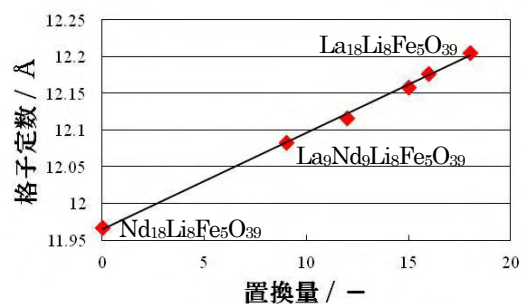


Fig.2 La の置換量と格子定数

## ii) 磁化率測定

La<sub>x</sub>Nd<sub>18-x</sub>Li<sub>8</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>39</sub> (x = 0, 9, 12, 15, 16, 18) の磁化率測定結果を Fig.3 に示す。Fig.3 において、FC の磁化率曲線が横軸とほぼ平行となり、ZFC の磁化率曲線が急激に減少しているポイントがある (図中の三角形)。これがスピングラス転移を表している。これらスピングラス転移温度は La<sup>3+</sup>の置換量の増加に伴い低下していく傾向が観測された。なお、x = 0 については、x = 9, 12, 15, 16, 18 と比べて大きな磁化率となっており、スピングラス転移の傾向を見るのに不向きなため割愛した。

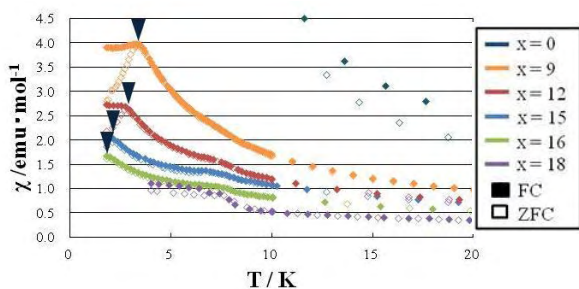


Fig.3  $\text{La}_x\text{Nd}_{18-x}\text{Li}_3\text{Fe}_5\text{O}_{39}$  の磁化率の温度依存性

ここから、なぜ  $\text{La}^{3+}$  イオンが増加するとスピングラス転移温度が低下するのかについて調べるために、結晶構造の格子定数  $a$  と希土類イオン磁気モーメント ( $J$  もしくは  $s$ ) と転移温度の相関について調べた。まず、スピングラス転移温度  $T_g$  と結晶構造の格子定数  $a$  の関係を Fig.4 に示す。La-Nd 系、Nd-Sm 系ではそれぞれ、 $a$  の増加に伴いスピングラス転移温度は直線的に減少する傾向が見られるが、両結果を合わせると、直線的だった減少が格子定数の増加に伴い緩やかになり、 $\text{Ln}_{18}\text{Li}_3\text{Fe}_5\text{O}_{39}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) 系全体でも格子定数と転移温度には相関があるように見える。しかし、磁気モーメントを持たない  $\text{La}^{3+}$  ではなく、同じく磁気モーメントを持たないがイオン半径の小さい  $\text{Y}^{3+}$  を置換した場合には、 $a$  の値だけ見ると転移が発生してもよい位置にあるが、スピングラス転移は見られない。  
 $(\text{Y}_2\text{La}_{16}\text{Li}_8\text{Fe}_5\text{O}_{39}$  の格子定数は  $12.1292 \text{ \AA}$  であり、この値のみを見るとスピングラスが発生してもよい大きさである) したがって、 $a$  はスピングラス状態発生に対して決定的な因子ではないと予想される。

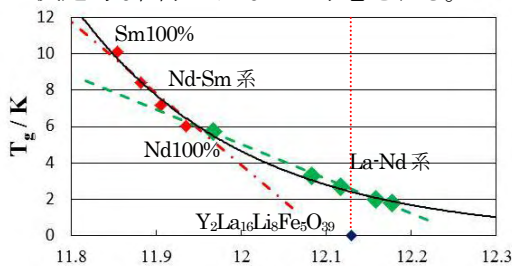


Fig.4  $\text{Ln}_{18}\text{Li}_3\text{Fe}_5\text{O}_{39}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) の格子定数と転移温度の関係

次に、希土類イオンの磁氣的性質(磁気モーメント)と転移温度の関係をプロットしてみる。希土類イオンの磁気モーメント  $J$  と転移温度の関係を Fig.5 に示す。Fig.5 に関して La-Nd 系では  $J$  の値の増加に伴い転移温度は直線的に増加するのに対し、Nd-Sm 系では直線的に減少する傾向であり、 $\text{Ln}_{18}\text{Li}_3\text{Fe}_5\text{O}_{39}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) 系全体では  $J$  と転移温度、すなわち磁気モーメントと転移温度の間には相関がないように見える。

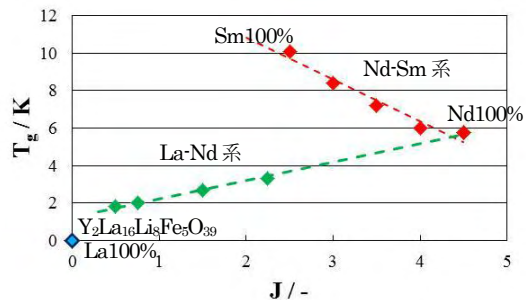


Fig.5  $\text{Ln}_{18}\text{Li}_3\text{Fe}_5\text{O}_{39}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) の希土類イオンの  $J$  と転移温度の関係

次に、希土類の磁気モーメントを  $J$  ではなくスピン量  $s$  のみで考えた場合を示す。転移温度を  $s$  に対してプロットした結果を、Fig.6 に示す。La-Nd 系、Nd-Sm 系ではそれぞれ  $s$  の増加に伴い、転移温度が直線的に上昇する傾向が見られる。さらに、 $\text{Ln}_{18}\text{Li}_3\text{Fe}_5\text{O}_{39}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) 系全体でも  $s$  の増加に伴い傾きが増加している。 $\text{Y}_2\text{La}_{16}\text{Li}_8\text{Fe}_5\text{O}_{39}$  ではスピングラスが発生しなかったことをあわせて考えると、スピングラスは格子定数  $a$  ではなく、希土類イオンの磁気モーメント  $s$  と相関を持つのではないかと推定される。

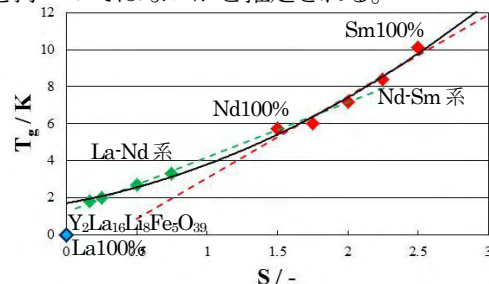


Fig.6  $\text{Ln}_{18}\text{Li}_3\text{Fe}_5\text{O}_{39}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) の希土類イオンの  $s$  と転移温度の関係

#### 4. 結言

$\text{La}_x\text{Nd}_{18-x}\text{Li}_3\text{Fe}_5\text{O}_{39}$  ( $x = 0, 9, 12, 15, 16, 18$ ) の合成ではいずれの組成においても単一相の合成に成功した。 $\text{La}^{3+}$  の置換量の増加に伴い、スピングラス転移温度は減少していくことが明らかになった。

$\text{Y}_2\text{La}_{16}\text{Li}_8\text{Fe}_5\text{O}_{39}$  ではスピングラスが発生しなかったことから格子定数  $a$  はスピングラスを発生させる決定的な因子ではないと思われる。また、スピングラスと  $s$  の関係において相関が見られたこともあわせて考えると、スピングラスと希土類イオンの磁気モーメントの間には相関関係があると思われる。

#### 5. 参考文献

- 1) Frampton. Philp P. C. *et al.*, *Inorganic Chemistry*. 44, 7138, (2005).
- 2) Sián E. Dutton. *et al.*, *Inorganic Chemistry*. 47, 11212, (2008).
- 3) 中西伸次, 中央大学修士論文 (2009)