

Ln₁₈Li₈Fe₅O₃₉(Ln=La, Pr)と Nd_{18-x}Sm_xLi₈Fe₅O₃₉ の結晶構造と磁氣的性質

Crystal structure and magnetic properties of Ln₁₈Li₈Fe₅O₃₉(Ln = La, Pr) and Nd_{18-x}Sm_xLi₈Fe₅O₃₉

応用化学専攻 中西 伸次
NAKANISHI Shinji

1. 緒言

電子には様々な顔がある。例えば、電気を流す、磁性を示す、波となって超伝導状態を示すなどがある。そのような電子をどのように配置させるかによって、物質の物性が左右される。つまり、面白い結晶構造を持つ物質には、面白い物性が観測されると期待している。そこで、本研究では 2005 年に報告された La₁₈Li₈Rh₅O₃₉ という物質に着目した¹⁾。

La₁₈Li₈Rh₅O₃₉ の単位格子の様子を図 1 に示す。この文献¹⁾によると、この結晶構造は、図 2 に示される RhO₆ の八面体と LiO₆ の三角柱が交互に結合をし、<111>方向に伸びる多面体の鎖を作る。そして、その多面体鎖が La-O から構成されるネットワーク内に入り、構造を保っている。さらに、Rh イオンは 4 つの Rh³⁺(S=0)と、1 つの Rh⁴⁺(S=1/2)がそれぞれ違うサイトを占めている。また、物性は常磁性かつ絶縁体である。そこで、磁気モーメントの大きな Fe イオンに置換することにより、磁氣的性質の変化に期待した。

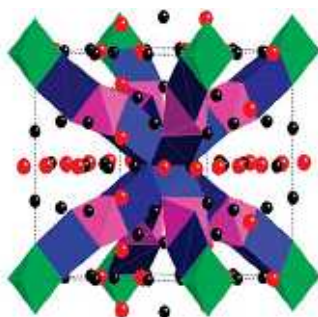


図 1. La₁₈Li₈Rh₅O₃₉ の結晶構造

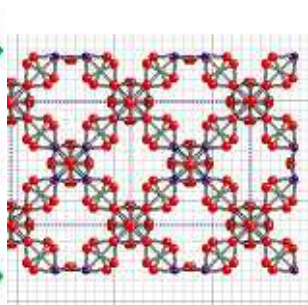


図 2. LiO₆ と RhO₆ の多面体の鎖の様子

2. 実験

手動粉碎を用いた、固相反応法により

La₁₈Li₈Fe₅O₃₉, Pr₁₈Li₈Fe₅O₃₉, Nd_{18-x}Sm_xLi₈Fe₅O₃₉ (x=0, 4.5, 9, 13.5, 18)を合成した。原料は La₂O₃, Pr₆O₁₁, Nd₂O₃, Sm₂O₃, Fe₂O₃ をそれぞれ化学量論比で、Li₂CO₃ を化学量論比より過剰に秤量し、1 h の手動による粉碎・混合を行った。その後、ペレット化した後に、750 °C, 12 h で反応焼結を行った。得られた試料に、さらに Li₂CO₃ を過剰に加え、それぞれ、適切な条件で本焼結を行うことにより、単一相の合成に成功した。得られた試料を X 線源を用いた、Rietveld 法による結晶構造解析と SQUID による磁化率の温度依存性を測定した。

3. 結果と考察

Rietveld 構造解析

得られたすべての試料について、XRD 測定を行った。その結果、すべての組成について La₁₈Li₈Rh₅O₃₉ と似た回折パターン(空間群 Pm-3n)を示した。そのため、既報の文献¹⁾に従って X 線源を用いた、Rietveld 法による構造解析を行った。その解析結果を表 1 に示した。

表 1 Rietveld 解析結果

Ln	La	Pr	Nd ^(a)	Nd-Sm (25%)	Nd-Sm (50%)	Nd-Sm (75%)	Sm (100%)
Ln ion radius	1.216	1.179	1.163	1.155	1.148	1.140	1.132
格子定数 (Å)	12.2046	11.9632	11.9669	11.9350	11.9056	11.8821	11.8546
三角柱サイト							
Li ⁺	0.858	0.888	0.926	0.93	0.87	0.88	0.902
Fe ³⁺	0.142	0.112	0.074	0.07	0.13	0.12	0.098
八面体サイト							
Fe ³⁺	0.716	0.776	0.85	0.74	0.74	0.75	0.804
Li ⁺	0.284	0.224	0.15	0.26	0.26	0.25	0.196
Fe ⁴⁺ - O4 (Å)	1.900	1.805	1.855	1.880	1.845	1.842	1.789
Fe ³⁺ - O1 (Å)	2.040	2.130	2.028	2.036	2.018	2.014	2.024

この解析結果から、理想的には Li⁺しか占有していない三角柱サイトにわずかに Fe³⁺が占有していた(約 10%)。同様に、理想的には Fe³⁺しか占有しない八面体サイトにも、わずかに Li⁺が占有していることが分か

った(15~25%)。この傾向は、解析を行ったすべての組成において同じ傾向が得られた。さらに、中性子回折を用いた構造解析を行っている $\text{Nd}_{18}\text{Li}_8\text{Fe}_5\text{O}_{39}$ でも同様のことが、報告されている⁽²⁾。

また、小さい八面体サイトでは最近接酸素間の距離が $\sim 1.90 \text{ \AA}$ となっており、 Fe^{4+} が存在すると考察している。

磁化率の温度依存性

すべての組成において、外部磁場 100 Oe, 2 ~ 300 K の範囲で磁化率の温度依存性を測定した。

$\text{La}_{18}\text{Li}_8\text{Fe}_5\text{O}_{39}$ のみ、7.8 K において、この組成では不明な転移が観測された。しかし、その他の組成においては、すべてスピングラス転移が観測された。その結果を図 4 に示す。このスピングラス転移温度は、Sm がドーブされる試料ほど転移温度が上昇している傾向があった。

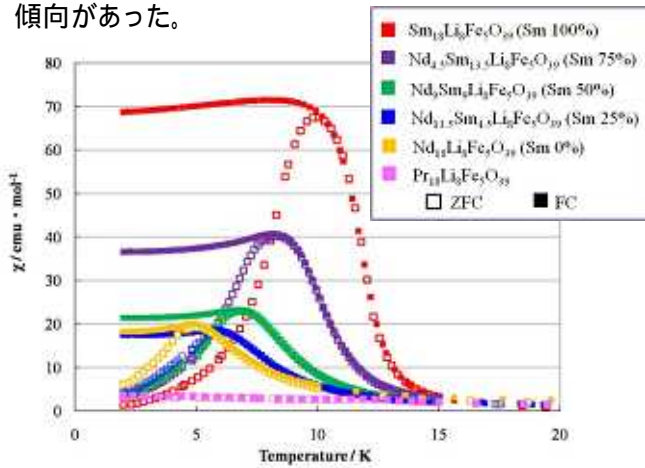


図 4 磁化率の温度依存性

表 2 $\text{Ln}_{18}\text{Li}_8\text{Fe}_5\text{O}_{39}$ (Ln=La, Pr, Nd, Sm) の磁気パラメータ

	Transition	T_c / K	$C_{\text{obs}} / \text{emu K mol}^{-1}$	θ / K	$C_{\text{cal}} / \text{emu K mol}^{-1}$	Ln Ion radius / \AA
$\text{La}_{18}\text{Li}_8\text{Fe}_5\text{O}_{39}$	anomaly	7.8	16.26	3.462	18.51	$\text{La}^{3+} = 1.216$
$\text{Pr}_{18}\text{Li}_8\text{Fe}_5\text{O}_{39}$	Spin-glass	4.5	47.03	-17.28	47.32	$\text{Pr}^{3+} = 1.179$
$\text{Nd}_{18}\text{Li}_8\text{Fe}_5\text{O}_{39}$ ⁽²⁾	Spin-glass	5.75	43.67	-28.00	47.98	$\text{Nd}^{3+} = 1.163$
$\text{Nd}_{13.5}\text{Sm}_{4.5}\text{Li}_8\text{Fe}_5\text{O}_{39}$	Spin-glass	6.02	45.64	-18.29	41.87	(Nd, Sm) = 1.155
$\text{Nd}_9\text{Sm}_9\text{Li}_8\text{Fe}_5\text{O}_{39}$	Spin-glass	7.19	40.46	-4.634	35.77	(Nd, Sm) = 1.148
$\text{Nd}_4\text{Sm}_{13.5}\text{Li}_8\text{Fe}_5\text{O}_{39}$	Spin-glass	8.41	33.08	-53.64	29.67	(Nd, Sm) = 1.140
$\text{Sm}_{18}\text{Li}_8\text{Fe}_5\text{O}_{39}$	Spin-glass	10.1	26.23	-70.22	23.57	$\text{Sm}^{3+} = 1.132$

100 ~ 300 K の範囲で Curie-Weiss 則に従い、Curie 定数; C_{obs} と Weiss 温度; θ を算出した。その結果を、表 2 に示す。Curie 定数の計算値; C_{cal} を Fe^{4+} が low-spin 状態($S=1$)で 1 つ存在し、 Fe^{3+} が high-spin

状態($S=5/2$)で 4 つ存在していると仮定して、計算したところ、実験値と計算値がほぼ一致した。これは、 $\text{Nd}_{18}\text{Li}_8\text{Fe}_5\text{O}_{39}$ でも同様の報告がされている。また、転移温度と希土類イオンの関係を図 5 に示す。このとき、希土類イオンを小さくするに従い、スピングラス転移温度は上昇する傾向があった。

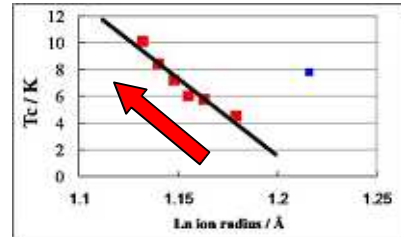


図 5 磁気転移温度と希土類のイオン半径の関係

スピングラス転移が生じたということは、磁気モーメントにフラストレーションが発生していることが考えられる。これは、 Fe^{3+}O_6 八面体サイトと LiO_6 三角柱サイトが共存することによる、構造的なフラストレーションが原因であると考察している。その理由は、スピングラス転移が生じない $\text{La}_{18}\text{Li}_8\text{Rh}_5\text{O}_{39}$ ⁽¹⁾, $\text{Nd}_{18}\text{Li}_8\text{Co}_4\text{O}_{39}$ ⁽²⁾ では観測されていないからである。

また、希土類イオンが小さくなることで、多面体の周りに存在する Ln-O ネットワークが小さくなり、多面体に強い Chemical Pressure からフラストレーションが生じていると考察している。

4. 結論

スピングラス転移が生じた理由は、大きな Fe^{3+}O_6 八面体サイトと LiO_6 三角柱サイトが共存することによる構造的なフラストレーションが原因であると考察している。また、 $\text{Ln}_{18}\text{Li}_8\text{Fe}_5\text{O}_{39}$ (Ln = Pr, Nd, Sm) は希土類のイオン半径とスピングラス転移温度に相関があった。これは、Ln-O の距離が縮むことにより、多面体に強いフラストレーションが生じると考察している。

5. 参考文献

- (1) Frampton, P. P. C., *et al.*, *Inorg. Chem.* **44**, 7138 (2005).
- (2) S. E. Dutton, *et al.*, *Inorg. Chem.*, **47**, 11212. (2008).