

2010年度修士論文

$\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  の  
遷移金属置換による磁気特性変化

理工学研究科 物理学専攻  
博士前期課程  
物質科学研究室  
B0978303 中山隼吾

# 目次

第1章 序論	1
1.1 緒言	1
第2章 導入	3
2.1 八ニカム格子反強磁性体	3
2.1.1 スピンシングレット	4
2.2 3d 遷移金属の電子状態	5
2.2.1 bond valence sum による価数の決定	6
2.3 天然鉱物 (Kamiokite)	7
第3章 研究背景	8
3.1 Fe <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>8</sub> の結晶構造	8
3.1.1 Fe 層 - 八ニカム格子	9
3.1.2 Mo 層 - カゴメ状格子	10
3.2 磁性	12
3.2.1 Fe <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>8</sub> の磁性	12
3.2.2 Fe の電子状態	12
3.2.3 反強磁性のメカニズム	13
3.3 遷移金属置換による磁性変化	15
3.3.1 M <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (M = Mn, Co) の磁性	15
3.3.2 M <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (M = Zn, Mg, Ni)	16
3.3.3 FeZnMo <sub>3</sub> O <sub>8</sub> の磁性	17
3.4 本研究の目的	17
第4章 実験方法	18
4.1 試料作製	18
4.1.1 多結晶試料の作製	18
4.2 結晶構造解析	21
4.2.1 粉末 X 線回折実験	21
4.2.2 粉末 X 線 Rietveld 構造解析	21
4.3 物性測定	24
4.3.1 磁化測定	24
4.3.2 電気抵抗率測定	25
4.3.3 比熱測定	26

<b>第 5 章</b>	<b>Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の Fe サイト Zn 置換による磁気特性変化</b>	<b>28</b>
5.1	Fe <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>8</sub> と Zn <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>8</sub> の多結晶試料における基礎物性 . . . . .	28
5.2	(Fe <sub>1-y</sub> Zn <sub>y</sub> ) <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (0 ≤ y ≤ 0.5) . . . . .	33
5.3	(Fe <sub>1-y</sub> Zn <sub>y</sub> ) <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (0.5 ≤ y ≤ 1) . . . . .	35
5.4	(Fe <sub>1-y</sub> Zn <sub>y</sub> ) <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (y = 0.125, 0.25) における磁化の多段ステップ . . . . .	38
<b>第 6 章</b>	<b>Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の Fe サイト遷移金属 (Mn, Co, Zn) 置換による磁気特性変化</b>	<b>45</b>
6.1	Mn <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>8</sub> の基礎物性 . . . . .	45
6.2	(Mn <sub>1-y</sub> Zn <sub>y</sub> ) <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>8</sub> 多結晶試料の磁性変化 . . . . .	46
6.3	Co <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>8</sub> の基礎物性 . . . . .	49
6.4	(Co <sub>1-y</sub> Zn <sub>y</sub> ) <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>8</sub> 多結晶試料の磁性変化 . . . . .	49
6.5	他の遷移金属の組み合わせによる磁性変化 . . . . .	52
6.6	強磁性発現のメカニズム . . . . .	53
<b>第 7 章</b>	<b>Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の Mo サイト遷移金属 (Pb, Zr) 置換による磁気特性変化</b>	<b>55</b>
7.1	Fe <sub>2</sub> (Mo <sub>1-y</sub> Pb <sub>y</sub> ) <sub>3</sub> O <sub>8</sub> 多結晶試料の磁性変化 . . . . .	56
7.2	PbMoO <sub>4</sub> の磁性 . . . . .	59
7.3	Fe <sub>2</sub> (Mo <sub>1-y</sub> Zr <sub>y</sub> ) <sub>3</sub> O <sub>8</sub> 多結晶試料の磁性変化 . . . . .	61
7.4	Co <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>8</sub> と Mn <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>8</sub> の Mo サイト置換による比較 . . . . .	63
<b>第 8 章</b>	<b>本論文のまとめ</b>	<b>65</b>
8.1	まとめ . . . . .	65
8.2	今後の課題 . . . . .	66
	<b>参考文献</b>	<b>68</b>
	<b>謝辞</b>	<b>69</b>

# 第1章 序論

## 1.1 緒言

世の中には多くの天然鉱物が存在する。鉱物は、地質学的作用によって作り出され、天然に産出される一定の化学組成を持つ無機質結晶質物質を指す。天然鉱物の種類は非常に豊富であり、数多く存在する。鉱物の種類の中で有名な物の例としては、元素鉱物などがあげられる。元素鉱物は鉄や銅などのベースメタル、金や銀、さらにレアメタルなども含まれる。元素鉱物は主に、単体の元素であったり、合金からなる鉱物とされている。他の種類は、酸素と金属元素が結合している酸化鉱物が有名である。水晶や、石英なども酸化鉱物の一種であり、加工されて精密機器の部品として使用されたり、宝石に用いられたり、用途は様々である。このように、鉱物といっても種類は多数あり、それぞれの鉱物ごとの特徴を活かし、使用されている。鉱物は、生活をしていく上で重宝されていて、大変貴重な資源といえる。天然鉱物は自然の力によって作られるものであり、人工的に作製することは困難である。そのため作製自体が目的になる事が多く、物性についての詳細な実験がされていないものもある。磁性や置換効果等に注目されておらず、研究の余地が多分に存在し、そこには大きな可能性が秘められている。

そこで、本研究では、Fe と Mo を含む酸化物である  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  に着目した。 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  は天然鉱物であり、鉱物名は Kamiokite(神岡鉱) とされている。産出場所は、岐阜県の神岡鉱山であり、現在ではスーパーカミオカンデで有名である。1985年に産出された鉱物で、詳細には神岡鉱山の花崗斑岩の岩脈に伴う石英・輝水鉛鉱脈中から発見された。国外でもアメリカや、ブラジル等で産出される。神岡鉱は、輝水鉛鉱、カリ長石、蛍石、チタン鉄鉱、灰重石、石英と共生していて、黒鉄色をした鉱物である。金属光沢か、亜金属光沢であり、結晶は厚みを持った六角卓状とされている。Kamiokite は酸素量が変化することで構造が変化しやすく、異なる結晶構造になりやすいため、人工で単相試料を作製するのは容易ではない。そのため、酸素量を制御するために、試料作製は石英管を用いて真空封管することで単結晶試料の作製が可能になった [1]。作製された  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  の磁性は  $c$  軸方向に磁場を印加した際に、60K 以下で反強磁性を示す [2]。 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  は天然鉱物であったが人工的に単相試料の作製ができる事によって研究の幅が大きく広がった。Fe サイトを他の遷移金属元素 (Mn, Co, Ni, Zn) を単体で置換した物質では多彩な磁性を持つ。最も興味深い現象が起きたのは、Fe と Zn を固溶させた  $\text{FeZnMo}_3\text{O}_8$  であった。 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  は反強磁性、 $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  は非磁性を示すが、 $\text{FeZnMo}_3\text{O}_8$  では磁性が大きく変化して、強磁性を示した [3]。しかし、作製が困難であるため詳細な実験はほとんど行われておらず、強磁性のメカニズムや詳しい磁性などは解明されていない。Fe 酸化物の強磁性体は広大な分野において応用が可能であり、モーターなどに用いられ、生活において様々な形で重要な役割を担っている。そのため、強磁性のメカニズムを解明することができれば、他の

Fe 酸化物に応用することや、今後の強磁性物質の作製に貢献できる可能性を秘めている。本研究では  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  に他の遷移金属元素 (Mn, Co, Ni, Zn) を置換し、磁性の変化を詳細に調べることで  $\text{FeZnMo}_3\text{O}_8$  の強磁性発現のメカニズムの解明を目指し研究を行った。

## 第2章 導入

### 2.1 八ニカム格子反強磁性体

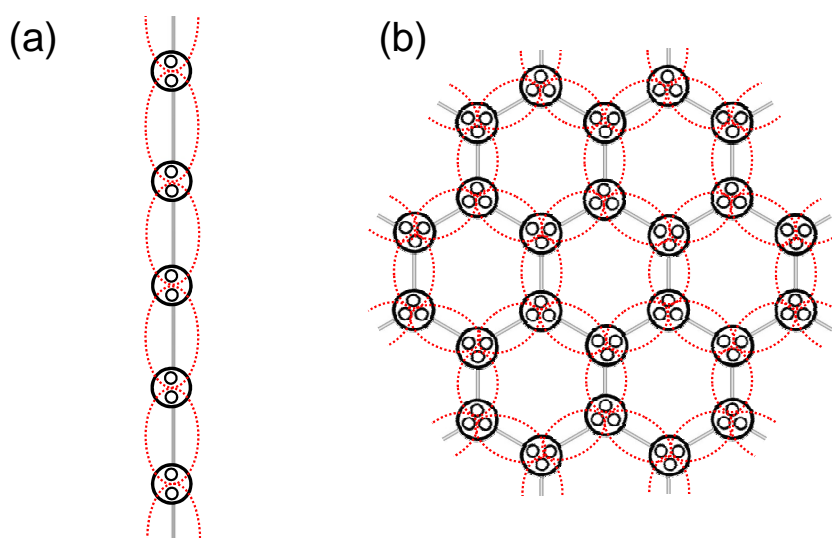


図 2.1: VBS(valence bond solid) 状態を持つスピン 1 の 1 次元鎖。基底状態では隣り合うスピン  $1/2$  がスピンシングレットを作っている。(a) スピン  $3/2$  の八ニカム格子。基底状態で 3 つのスピン  $1/2$  がそれぞれ隣接する 1 個のスピン  $1/2$  とスピンシングレットを組む概念図 (b)。図中の小さい  $\circ$  はスピン  $1/2$  を表し、大きい  $\circ$  はサイトを表している。赤い点線は、基底状態におけるスピンシングレットのペアを表す。

スピン  $3/2$  八ニカム格子反強磁性体の磁気構造は解明されておらず、注目が集まっている。スピン  $3/2$  八ニカム格子反強磁性体は理論的には 2 種類の異なる基底状態を持つと予想されている。2 種類の基底状態は valence bond solid(VBS) 状態と反強磁性秩序状態 ( $T = 0\text{K}$ ) である。VBS 状態の一例として、図 2.1(a) にスピン 1 の 1 次元鎖の基底状態を示す [4]。図中の小さい  $\circ$  はスピン  $1/2$  を表す。スピン 1 は 2 つの自由度を持ち、スピン  $1/2$  が 2 個ある状態と考えることができる。そのため、一つのサイト内に 2 つの  $\circ$  が存在している。図 2.1(a) では、スピン  $1/2$  が隣り合うサイトのスピン  $1/2$  とスピンシングレットを組むことで鎖状につながり基底状態は VBS 状態になり、非磁性を示す。そのため、励起

状態との間には有限の Haldane ギャップを持つ。図 2.1(b) においても (a) と類似した状態になることが期待できる。図 2.1(b) はスピン  $3/2$  のハニカム格子である。ハニカム格子は、蜂の巣格子と呼ばれ、それぞれのサイトを頂点とした六角形が連続的に並んだ構造である。スピン  $3/2$  ハニカム格子ではスピン  $1/2$  が 3 個であると考えられ、3 個のスピン  $1/2$  がそれぞれ隣り合うサイトのスピン  $1/2$  と 3 つのスピンシングレット対を組み、VBS 状態になることが期待できる。しかし、理論計算では、基底状態は VBS 状態ではなく反強磁性秩序状態であると報告されている [5]。

実際のスピン  $3/2$  ハニカム格子のモデル物質として、 $\text{Bi}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}(\text{NO}_3)$  が知られている [6]。 $\text{Bi}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}(\text{NO}_3)$  では  $\text{Mn}^{4+}$  がスピン  $3/2$  のハニカム格子を形成している。帯磁率の温度依存性には、低次元反強磁性体を示す転移が 70K 付近に見られる。300K から 400K の帯磁率の温度依存性から算出したワイス温度は  $-257\text{K}$  であり、100K 程度の反強磁性相互作用が期待できる。しかし、0.4K まで磁気秩序は観測されていない。低温の帯磁率の値からも、基底状態でギャップを有する非磁性状態とは考えにくい。つまり、 $\text{Bi}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}(\text{NO}_3)$  は VBS 状態にも、反強磁性秩序相状態のどちらにも該当しない。この原因は、第 2 近接相互作用が働き、磁気フラストレーションを発現させるためと推測されている。しかし、スピン  $3/2$  ハニカム格子反強磁性体の基底状態の概要は、実験的には得られていない。そのため、ハニカム格子の基底状態を解明するために研究が盛んに行われている。また、2010 年にノーベル物理学賞を受賞したグラフェン [7] もハニカム格子であり、近年ハニカム格子には多大な注目が集まっている。

本研究では、ハニカム格子を持つ  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  に着目し、ハニカム格子である Fe サイトを  $3d$  遷移金属 (Mn, Co, Ni, Zn) で置換を行い、磁気特性変化を調べることでハニカム格子の磁気構造モデルの解明を目指した。

### 2.1.1 スピンシングレット

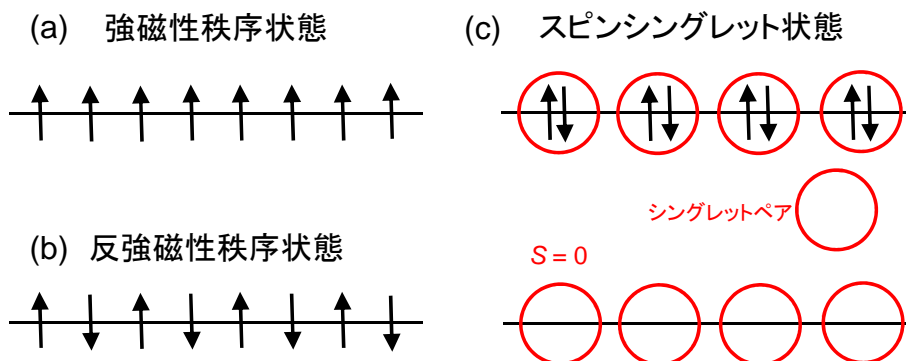


図 2.2: 強磁性秩序状態 (a)、反強磁性秩序状態 (b)、スピンシングレット状態 (c)。矢印はスピンで表し、スピンシングレットを組んでいるものは赤い で示す。

磁性体は磁性原子からなる物質で、スピンによって磁性が決まり、組み合わせによって磁性が変化する。隣り合うスピンの全てが同じ方向にそろっている状態は、強磁性秩序状態 (図 2.2(a)) であり、隣り合うスピンの反平行にそろっている状態は反強磁性秩序状態 (図 2.2(b)) になる。強磁性秩序状態も、反強磁性秩序状態も特定の方向にスピンの向き、静止している状態である。しかし、2つのスピンの間に反強磁性相互作用が働くと、2つのスピンは互いに反平行の配置を取るが、量子の世界ではそのスピン対はある特定の方向に静止しているのではなく、反平行の配置を保ったまま方向を激しく変えていく。2つのスピンの磁性を打ち消し合った結果、磁性を持っていない状態がスピンシングレットと呼ばれ図 2.2(c) に示す。有限温度の熱ゆらぎが個々のスピンのランダムに働くことに対し、スピンシングレットの振る舞いは 0K でも存在する量子特性の 1 つの典型であり、量子ゆらぎと呼ばれている。以下では、熱ゆらぎのない 0K を考える。隣り合うスピン間に反強磁性相互作用が働く磁性体において、上記の量子特性が強いとスピンシングレット状態になることが予想される。この状態は古典的な反強磁性秩序状態 (図 2.2(b)) とは異なっている。スピンシングレット状態をとる原因はスピン対以外のスピンから、スピン対に働く相互作用の強さで決定される。そのため、相互作用が強い三次元の反強磁性体では反強磁性秩序状態が発現し、一次元的な反強磁性、つまり磁性元素が鎖状につながっている状態では相互作用が弱く、スピンシングレット状態をとることが知られている。

## 2.2 3d 遷移金属の電子状態

3d 遷移金属の磁性を決定するのは電子配置である。3d 遷移金属の電子配置を決定するためには、電子状態に着目する必要がある。孤立した 3d 遷移金属元素の 3d 軌道は 5 重に縮退しており、スピンの自由度を考慮すると最大 10 個の電子を収容できる。しかし、結晶内の 3d 遷移金属元素は、その周りを取り囲む陰イオンによる結晶場の影響を受け、3d 軌道の縮退が解ける。本研究で着目した  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  では、3d 遷移金属元素の周りを 6 個の O イオンが八面体配位をとる  $\text{FeO}_6$  八面体サイトと 4 個の O イオンが四面体配位をとる  $\text{FeO}_4$  四面体サイトがある。

初めに、八面体配位の結晶場について説明する。この場合、3d 電子軌道はエネルギー準位の低い (酸素を避ける方向に軌道が広がった) 3 重縮退した  $t_{2g}(d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})$  軌道と、エネルギー準位の高い (酸素方向に軌道が広がった) 2 重縮退した  $e_g(d_{3z^2-r^2}, d_{x^2-y^2})$  軌道に分裂する (図 2.3(a))。酸素を避ける方向に広がった  $t_{2g}$  電子は、O イオンの 2p 軌道との混成が弱く局在スピンを形成しやすい。一方、酸素方向に広がった  $e_g$  電子は O イオンとの混成が強いため電気伝導を担う。立方対称の結晶場における  $e_g$  軌道は 2 重縮退しているが、 $e_g$  軌道に奇数個の電子が存在する場合には電子が  $d_{3z^2-r^2}$  軌道と  $d_{x^2-y^2}$  軌道のどちらに入るかの自由度が生じる。

次に四面体配位の結晶場について説明する。この時は 3d 電子軌道はエネルギー準位の低い (酸素を避ける方向に軌道が広がった) 2 重縮退した  $e_g(d_{3z^2-r^2}, d_{x^2-y^2})$  軌道とエネルギー準位の高い (酸素方向に軌道が広がった) 3 重縮退した  $t_{2g}(d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})$  軌道に分裂する (図 2.3(b))。つまり、四面体配位の結晶場は八面体配位の  $e_g$  と  $t_{2g}$  が逆転した結晶場となっている。



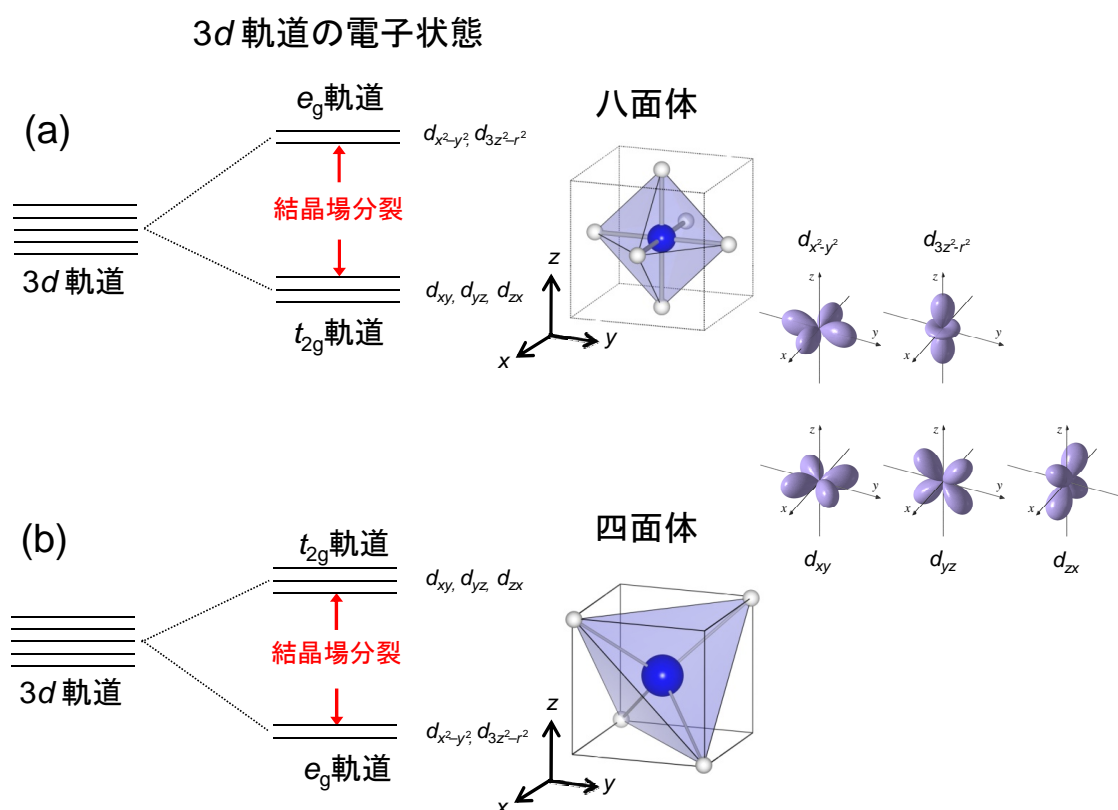


図 2.3: 八面体 (a) と四面体 (b) における結晶場の 3d 軌道のエネルギー準位分裂と 3d 軌道の形状の模式図 [8]。

しかし、今回作製した試料  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  の四面体、八面体は歪んでいるため結晶場分裂は正確には異なっている可能性がある。

### 2.2.1 bond valence sum による価数の決定

電子状態は価数を決定することが必須であり、価数の決定は慎重に行う必要がある。ここでは価数を算出する方法を説明する。陽イオン  $i$  を取り囲む全ての隣接陰イオン  $j$  から陽イオンに届く静電結合の強度を bond valence,  $s_{ij}$  と呼ぶ。多数の無機化合物の構造解析データから  $s_{ij}$  を定義すると

$$s_{ij} = \exp\left(\frac{l_0 - l_{ij}}{B}\right) \quad (2.1)$$

と表すことができ、 $B$  はイオンの組み合わせによらない一定の値で、 $0.37\text{\AA}$  になることが多数の物質のデータを比較した結果、示されている [9]。  $l_0$  (bond valence parameter) は  $i, j$  の組みについて通常で見られる配位形式と結合距離を持つ化合物の結晶データから最小二乗法で決定した定数で、 $l_{ij}$  は反対に結合距離の実測値を用いる。陽イオン  $i$  と結合している陰イオン  $j$  についての  $s_{ij}$  の総和は

$$V_i = \sum_j s_{ij} \quad (2.2)$$

となり、bond valence sum と呼ばれ、陽イオン  $i$  の実効的な酸化数とみなすことができる。bond valence sum は X 線構造解析から算出した結合距離から金属原子の酸化状態を見積もることが簡易的に行える利点がある。

## 2.3 天然鉬物 (Kamiokite)

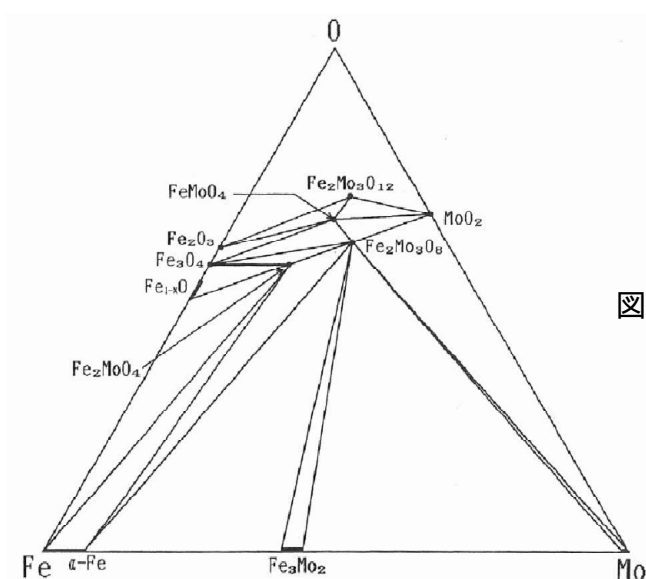


図 2.4: Fe-Mo-O 3 成分系の相関係についての三角相図 [10]。

本研究で着目した  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  は、Kamiokite(神岡鋼)と呼ばれる天然鉬物で、低次元反強磁性体である。さらに、 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  の磁性はハニカム格子である Fe サイトに全て起因し、 $3d$  電子を持つ遷移金属元素を置換することで多彩な磁性を示す。磁性は全てハニカム格子に依存するため、遷移金属の置換による磁性の変化をハニカム格子に絞って研究できるといふ利点がある。しかし、 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  は酸素量の変化に敏感であり、 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  だけでなく、様々な安定構造を取る。図 2.4 に Fe-Mo-O の 3 成分系の安定構造を記載する [10]。三角相図から  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  の付近に  $\text{FeMoO}_4$  や  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  が存在している。特に  $\text{FeMoO}_4$  の作製条件が同じ温度領域であるため、 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  を作製する時に非常に混ざりやすくなっている。そのため  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  単相試料を得るために酸素量・焼成温度の厳密な調整を行う必要があり、作製は容易でない。本研究では、酸素量の制御は真空封管法を用いて行った。真空封管法に関しては第 4 章の実験方法で後述する。

# 第3章 研究背景

## 3.1 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ の結晶構造

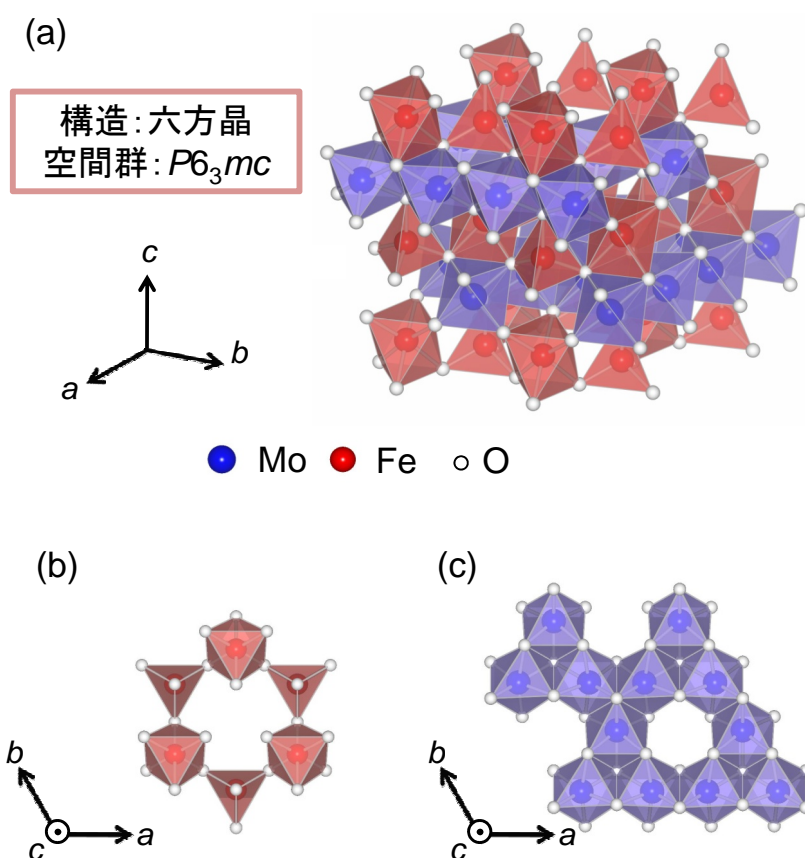


図 3.1:  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  の結晶構造 (a)、 $ab$  平面で切りだした Fe 層 (b)、及び Mo 層 (c)。

図 3.1 は、 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  の結晶構造 (a)、 $ab$  平面で切りだした Fe 層 (b)、Mo 層 (c) を示している。結晶構造は六方晶で、空間群は  $P6_3mc$  である [1, 11]。 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  は、Fe 層と Mo 層が交互に積層した構造を持っている。Fe 層と Mo 層は酸素を共有し、積層している状態である。Mo 層はトライマーを形成し、非磁性となる。つまり、 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  は磁性層 (Fe 層) と非磁性層 (Mo 層) が交互に積層した構造である。そのため、 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  は低次元磁性体と考える事ができる。

サイト	Fe1(四面体)	Fe2(八面体)	Mo
Oイオンとの距離	1.944Å	2.139Å 2.08Å	1.952Å 2.08Å 2.046Å 2.135Å
価数	2.267	2.182	4.016

表 3.1: bond valence sum による Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の Fe と Mo の価数の計算値。

また、原子と酸素の原子間距離から bond valence sum を用いて原子の価数の計算を行った。Fe 層は FeO<sub>4</sub> 四面体と FeO<sub>6</sub> 八面体があり、Mo 層は MoO<sub>6</sub> 八面体によって形成されている。表 3.1 に bond valence sum による Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の Fe と Mo の価数の計算値を示す。 $l_0$  の値は bond valence parameter [12] を使用した。bond valence sum より、FeO<sub>4</sub> 四面体、FeO<sub>6</sub> 八面体は共に 2 価を示し、Mo が 4 価であることが予想される。次の項でそれぞれの層 (Fe 層図 3.1(b)、Mo 層図 3.1(c)) について詳細に説明する。

### 3.1.1 Fe 層 - ハニカム格子

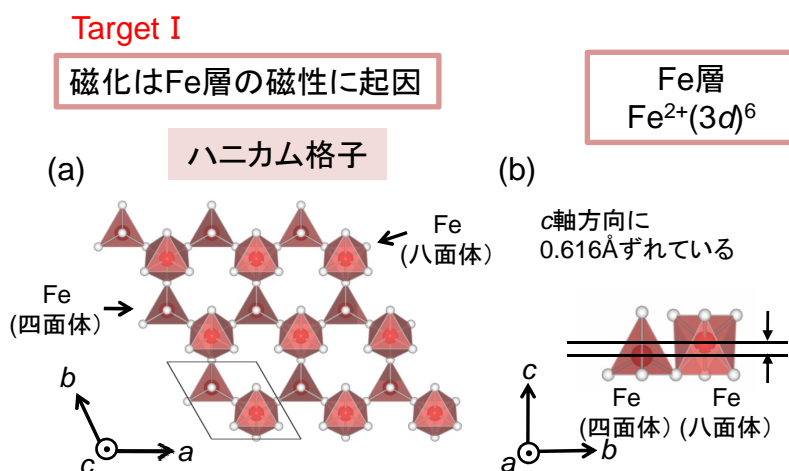


図 3.2: Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の  $ab$  平面で切りだした Fe 層-ハニカム格子 (a)、Fe 四面体と Fe 八面体の  $c$  軸方向のずれ。黒線は単位胞を表す。

図 3.2(a) には、Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の  $ab$  平面で切りだした Fe 層を示す。Fe は  $ab$  面内で正六角形に並んだハニカム格子を持つ。Fe 層は結晶学的に異なる 2 つの Fe サイトを持ち、FeO<sub>6</sub> 八面体と FeO<sub>4</sub> 四面体で形成されている。FeO<sub>6</sub> 八面体と FeO<sub>4</sub> 四面体は、頂点共有し交互

に並んでいる。図 3.2(b) に  $bc$  面内の Fe 層を示す。FeO<sub>6</sub> 八面体の Fe と FeO<sub>4</sub> 四面体の Fe の原子位置が  $c$  軸方向に 0.616Å ほどずれている。全ての Fe は 2 価である。Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の磁性は、Mo 層が非磁性であるため、Fe 層にのみ起因している。そのため、八ニカム格子は Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の磁性に大きな影響を与える。今回の研究において Fe サイトを他の遷移金属 (Mn, Co, Zn) で置換を行い、八ニカム格子の磁気構造を解明する事を Target1 と設定し、実験を行った。Fe の電子配置と反強磁性のメカニズムは後述する。

### 3.1.2 Mo 層 - カゴメ状格子

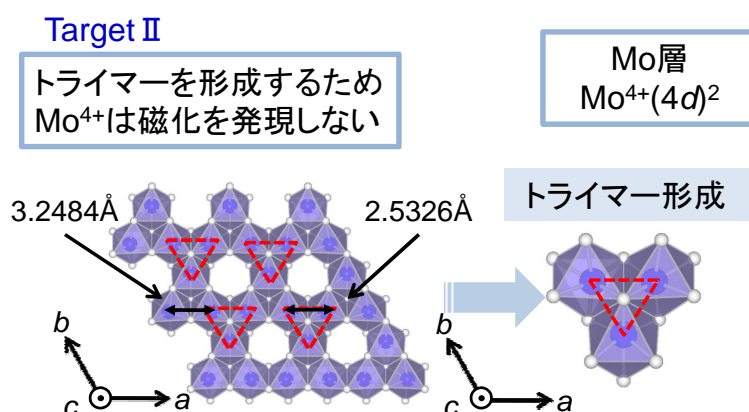


図 3.3: Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の  $ab$  平面で切りだした Mo 層

図 3.3 は、Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の  $ab$  平面で切りだした Mo 層を示す。Mo はカゴメ格子状に配列している。Mo は 6 個の酸素に囲まれており、それぞれの MoO<sub>6</sub> 八面体は辺共有をしている。カゴメ状に並んだ 3 つの Mo が互いに引き寄せあい、トライマーを形成する。トライマー外の Mo 同士の原子間距離は 3.2484Å であり、トライマー内の原子間距離は 2.5326Å と大きく減少している。また、Mo<sup>4+</sup> の電子状態では 4d 電子を 2 個持っているため、Mo は、 $S = 0$  になるとは考えにくく、本来ならば磁化を発現するはずである。しかし、Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の組成域において Mo 層は磁化を発現しない。その証拠に、八ニカム格子の Fe サイトを非磁性イオンの Zn<sup>2+</sup> で置換をした Zn<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> では非磁性を示す。これらのことから Mo<sup>4+</sup> がトライマーを組み、Mo 層の磁性は消失していることが確認できる。トライマーを組む原因としては、Mo の価数が 4 価である事が原因であると考えられる。トライマーについての詳細は次の項で説明する。

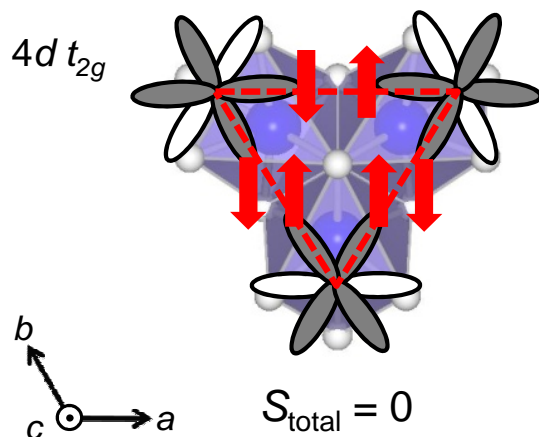
$\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  における Mo のトライマー

図 3.4: Mo 層のトライマー概念図。

図 3.4 には、我々が推測した Mo 層のトライマーの概念図を示す。Mo<sup>4+</sup> は、最外殻の  $4d$  電子の数が 2 個になる。2 個の電子が互いに打ち消し合い非磁性イオンになることは、考えにくい。本来であれば Mo<sup>4+</sup> は、磁性を有するが  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  において Mo 層は磁性を持っていない。Mo<sup>4+</sup> は、Mo 層で説明した通り、3 つの Mo が引き寄せあいトライマーを形成しているためである。Mo<sup>4+</sup> は 1/2 スピンを 2 個持っていて、隣り合う 2 つの Mo<sup>4+</sup> の 1/2 スピンとスピンシングレットを組んでいる。つまり、3 つの Mo<sup>4+</sup> がスピンシングレット対を 3 つ作り、Mo<sup>4+</sup> を頂点とした正三角形を作り出している。この状態が、トライマーと呼ばれ、Mo 層はトライマーにより、非磁性層であると考えられる事ができ、 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  は擬低次元であると言える。

## 3.2 磁性

### 3.2.1 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ の磁性

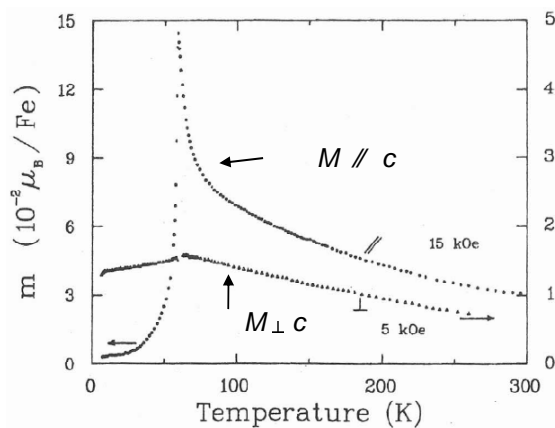


図 3.5:  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  単結晶試料における磁化の温度依存性 [2, 13]。

図 3.5 に  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  単結晶試料における磁化の温度依存性を示す。結晶異方性が存在し、 $c$  軸方向に対して磁場を印加した際に磁化が生じる。磁性は 60K 以下で反強磁性を示す [2, 13]。  $c$  軸方向に垂直に磁化を加えた時にも磁化は発現するが、大きな磁化の値は観測されない。

### 3.2.2 Fe の電子状態

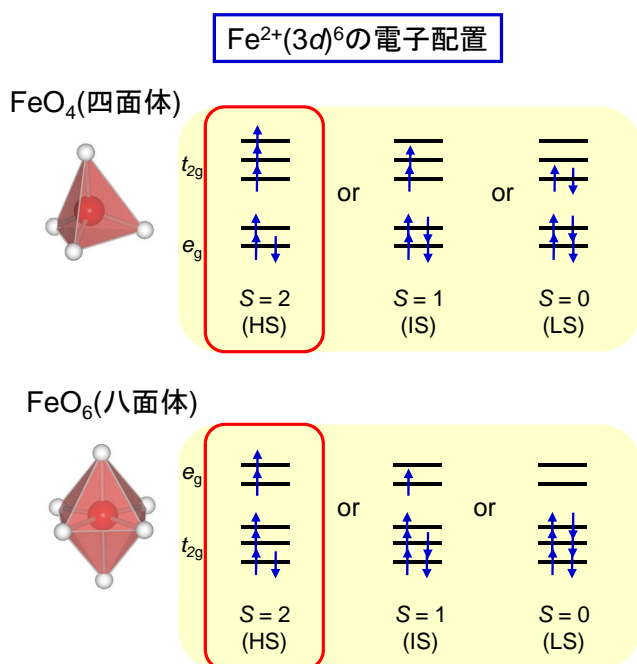


図 3.6: Fe の電子状態の概念図。

今回の実験で用いた  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  の  $\text{Fe}^{2+}$  の電子状態について説明する。 $\text{FeO}_4$  四面体、 $\text{FeO}_6$  八面体は2価なので最外殻の  $3d$  電子の数は6個になっている。電子配置の取りうるパターンは四面体と八面体では先に述べた通り、結晶場分裂が異なるため、それぞれ3パターンずつになる。詳細な電子配置は図3.6に示す。左が最も磁化が強く出る状態のHS(high spin)、右が最も磁化が抑えられている状態のLS(low spin)になっている。そして、HSとLS中間の状態がIS(intermediate spin)となっている。磁気構造から、 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  の反強磁性は八ニカム格子内の  $\text{FeO}_4$  四面体のFeスピンと  $\text{FeO}_6$  八面体のFeスピンが反平行になることで発現している。そのため、 $\text{FeO}_4$  四面体、 $\text{FeO}_6$  八面体は共に同じスピン状態を取っている。また、逆帯磁率 ( $1/\chi$ ) の温度依存性から見積もったFeの  $S$  は2であることから、 $\text{FeO}_4$  四面体のFeスピンと  $\text{FeO}_6$  八面体のFeスピンはHS状態であり、 $S = 2$  であると考えられる。磁気構造については次の項で詳しく説明する。

### 3.2.3 反強磁性のメカニズム

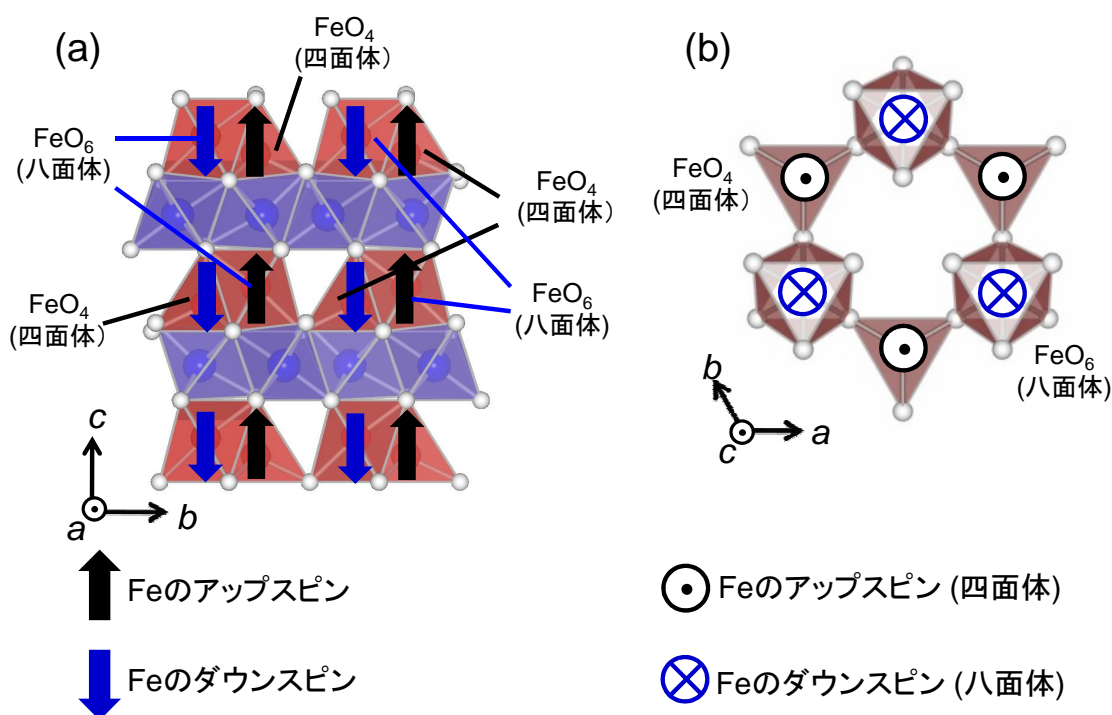


図 3.7:  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  の反強磁性のメカニズム。 $c$  軸方向の断面図 (a)、 $ab$  面内 (b)。

図3.7に  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  の反強磁性のメカニズムとして  $c$  軸方向の断面図 (a)、 $ab$  面内 (b) を示す。Mo層は磁化を持たず、Fe層のみに磁性が起因している。つまり、八ニカム格子層の磁性原子に磁性は起因しており、Feのスピン向きによって磁性が決定される。また  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  は結晶異方性を持ち、 $c$  軸方向に磁化を発現し、60K以下で反強磁性を示す。こ



のことから、磁性が  $\text{Fe}^{2+}$  のスピンの向きが  $ab$  面内に寝てる状態ではなく  $c$  軸方向に向いている事が理解できる。また、 $T > 60\text{K}$  では結晶異方性は持たない [14]。磁性が反強磁性を示すため、ハニカム格子内で磁化が打ち消しあっている状態のため、アップスピンとダウンスピンが等価な量になっていると考えられる。 $\text{FeO}_4$  四面体がアップスピンを取り、 $\text{FeO}_6$  八面体がダウンスピンを取る層と、 $\text{FeO}_4$  四面体がダウンスピンを取り、 $\text{FeO}_6$  八面体がアップスピンを取る層が  $\text{Mo}$ (非磁性) 層をはさみ、交互に積層して反強磁性を示すと考えられている [15]。

### 3.3 遷移金属置換による磁性変化

#### 3.3.1 $M_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ( $M = \text{Mn}, \text{Co}$ ) の磁性

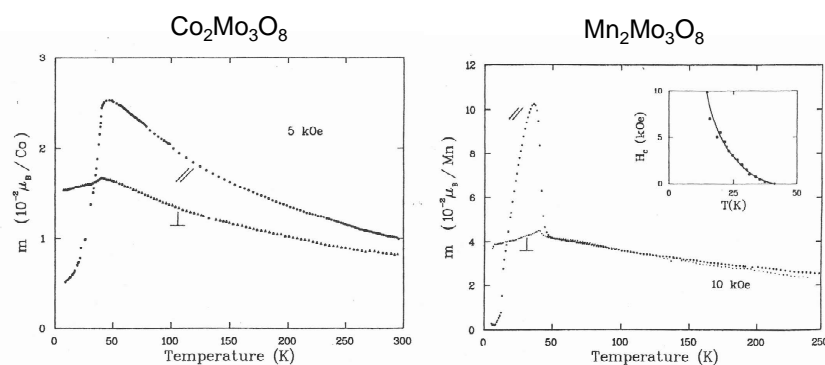


図 3.8:  $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  単結晶 (a)、及び  $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  単結晶 (b) の磁化の温度依存性 [2]。

図 3.8 に  $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  単結晶 (a)、及び  $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  単結晶 (b) の磁化の温度依存性を示す。 $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  と  $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  は  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  と同様に結晶異方性を持っており、どちらも  $c$  軸方向に磁場を印加した際に磁化を発現する。 $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  は 40.8K で反強磁性を示し、 $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  は 41.5K でフェリ磁性を示す。しかし、 $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  に関しては、磁化の再現性に難があると報告されている [2]。 $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  は多数の安定相が混在している可能性が考えられる。

#### 電子状態

図 3.9 に Co(a)、及び Mn(b) の電子状態の概念図を示す。 $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  の Co の価数も、 $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  の Mn の価数も  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  の Fe と同様に 2 価である。そのため Co は  $3d$  電子が 7 個であり、Mn は  $3d$  電子は 5 個になっている。 $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  は反強磁性であることから、Co サイトのスピンの打ち消し合っていることが分かる。そのため、四面体と八面体において同じ電子配置を取り、結晶場分裂から HS 状態になっていると考えられ、 $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  は  $S = 3/2$  のアップスピンとダウンスピンを持っている。一方、 $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  はフェリ磁性を示すことから、四面体と八面体において異なる電子配置を持っていると考えられる。その理由は、フェリ磁性が発現するには長さの異なるスピンの反平行状態にならなくてはならないためである。考えられる電子配置は、結晶場分裂から、それぞれ二種類ずつであり、HS, LS の 2 つである。考えられる組み合わせは、赤の点線同士か、青の点線同士の組み合わせになる。 $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  では、 $S = 5/2$  のアップスピンかダウンスピンを取り、残ったサイトのスピンは  $S = 5/2$  とは逆向きで  $S = 1/2$  となっている。しかし、四面体と八面体は歪んでいるため、結晶場分裂が異なる可能性もある。

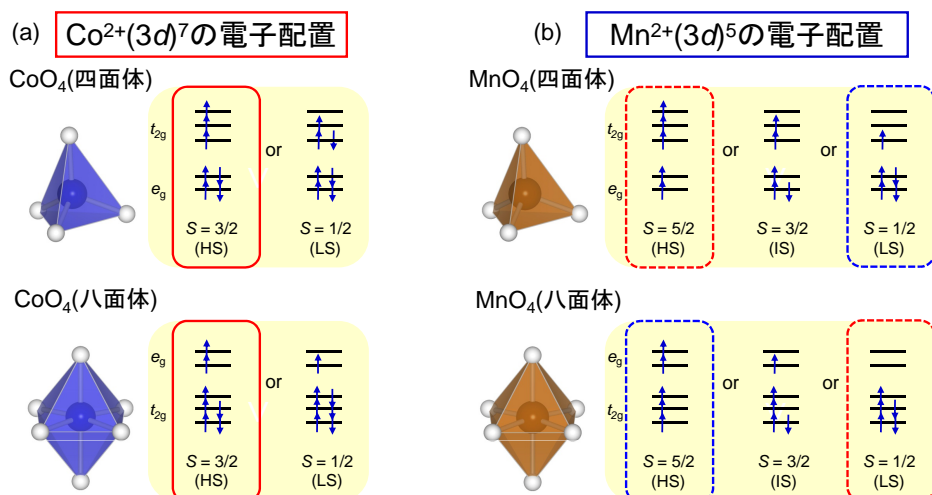


図 3.9: Co(a)、及び Mn(b) の電子状態の概念図。

### 3.3.2 $M_2Mo_3O_8$ ( $M = Zn, Mg, Ni$ )

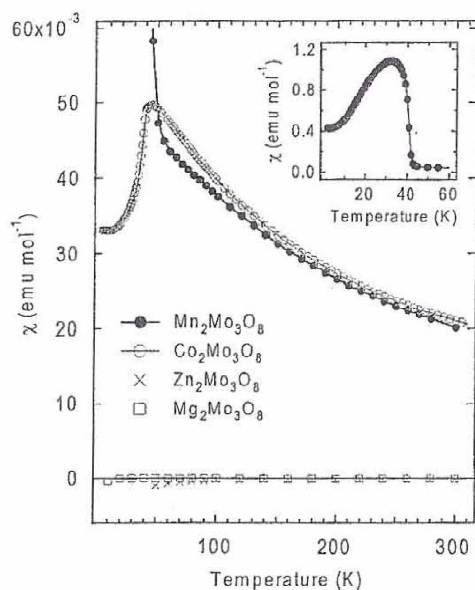


図 3.10:  $M_2Mo_3O_8$  ( $M = Mn, Co, Zn, Mg$ ) の磁化の温度依存性 [16]。

図 3.10 に  $M_2Mo_3O_8$  ( $M = Mn, Co, Zn, Mg$ ) の磁化の温度依存性を示す。 $M_2Mo_3O_8$  ( $M = Mn, Co$ ) は上記で述べたように、フェリ磁性と反強磁性を示した。 $M_2Mo_3O_8$  ( $M = Zn, Mg$ ) では非磁性を示している。これは Zn の最外殻  $3d$  軌道の電子数が 10 個、Mg では最外殻が Ne と同じで、どちらも  $S = 0$  になり、八ニカム格子が磁性を持たないためである。また  $Ni_2Mo_3O_8$  は  $3d$  軌道の電子数は 8 個であり、磁性は常磁性を示す。このように、 $Fe_2Mo_3O_8$  は Fe サイトに様々な遷移金属を単体で置換をすることで、磁性を変化させることが可能であり、磁性が八ニカム格子に依存していることが理解できる。しかし、単体の遷移金属置換を行った際には、大きな磁化を示すことはなかった。

### 3.3.3 FeZnMo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の磁性

Zn<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> は非磁性を示し、Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> が反強磁性を持つ。これらの結果は Fe サイトを単体の遷移金属元素で置換した時の磁性である。しかし、興味深いことに、Fe サイトを単体の遷移金属元素のみで置換せずに 2 つの遷移金属元素を固溶させることで磁性が著しく変化する。非磁性である Zn と反強磁性である Fe を固溶させた FeZnMo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> では、磁性が大きく変化して強磁性を示す [3]。強磁性転移温度は 20K と報告されているが、強磁性発現のメカニズムなどの詳細な研究はされていない。また、他の遷移金属 (Mn, Co) も含めた固溶体などは作製されておらず、研究が必要であると考えられる。

## 3.4 本研究の目的

Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> は、Mo 層がトライマーを組むため非磁性層と考える事ができ、磁性は全て八ニカム格子に起因している。そこで本研究では、八ニカム格子の磁気構造に解明のため、Fe サイト置換による磁性変化を研究目的 I とし、非磁性層を調べるために Mo サイト置換によるトライマーの破壊を研究目的 II として研究を行った。以下にそれぞれの研究目的を詳細に記す。

目的 I : Fe サイトの遷移金属置換による磁性変化と強磁性発現のメカニズムの解明

Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> は、八ニカム格子である Fe サイトに磁性が起因しているため、Fe サイトを他の遷移金属元素 (Mn, Co, Zn) で置換することで様々な磁性の変化を観測することができる。本研究では、Zn と Fe の固溶体である FeZnMo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> に着目した。FeZnMo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> は強磁性を発現することは報告されているが、詳細な研究がなされていないため、強磁性の発現の起源は解明されていない。そこで Fe と Zn の置換量を系統的に変化させることで、強磁性以外の特異な磁性の発現と強磁性発現のメカニズムの解明を目指した。また、FeZnMo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 以外でも、Fe サイトに異なる二つの遷移金属元素を固溶させ、磁性の変化を観測することからも強磁性発現の原因を探った。

目的 II : Mo サイトの遷移金属置換におけるトライマー破壊による磁性の変化

Mo サイトは Mo 原子が隣り合う Mo 原子とスピンスングレットを作り、トライマーを組むため、Mo 層の磁性は消滅している。本研究では、Mo サイトに電子数の異なる遷移金属を置換した。これにより電子数のバランスを崩し、トライマーを破壊することで Mo 層の磁化を復元させることを目的とした。

## 第4章 実験方法

### 4.1 試料作製

#### 4.1.1 多結晶試料の作製

多結晶試料は以下の手順で作製した(図 4.1)。始めに、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ZnO, CoO,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , Mo,  $\text{MoO}_3$  を目的の組成比になるように電子天秤を用いて秤量し、メノウ乳鉢に移した。この際、混合の効果を高めるためにエタノールを加えて湿式混合を行った。次に調合した原料粉末を圧粉金型を用いて直径約 5.5 mm のペレット状に形成した。焼成は酸素量の調整のため、全て真空封管法を用いて行った。真空封管法には石英管と白金箔を使用した。白金箔は、試料が石英管と接触した状態で焼成されることで、試料と石英管が反応する事を避けるために用いた。本研究では白金箔を丸めてチューブ状にしてペレット状の試料を覆い、先端を潰すことで試料が白金箔から出ないようにした後に石英管に入れた(図 4.2)。

試料封入後、石英管をガスバーナーを用いて変形させた後、内部を真空にした。手順は以下の通りである(図 4.3)。石英管を熱するために、先端に別の石英管を融解させて接着する。このときに試料の入った石英管の口をふさがぬように注意する必要がある。次に、試料の入った石英管の中心部分を熱して左右に引っ張ることで、管を細くする。中心が細くなったら、先端に付けた石英管をガスバーナーで熱し、融解させ取り除く。そして試料の入った石英管の口に真空グリスを塗り、真空ポンプにつなげたゴムチューブに挿入する。真空に引きながら石英管の全体を炙り、水分やエタノールなどの不純物を取り除く。この際にエタノールなどが残っていると、石英管を熱したときに石英管と反応し、管が黒くなり、反応し続けるために管内を真空にできなくなる。さらに、最悪の場合、高温で焼成させた時に石英管が破裂する恐れがあるので念入りに行う。10 ~ 15 分程度、真空に引いた後、先ほど細くした所を熱し、真空を保ちつつ石英管を封じる。石英管内が真空に保

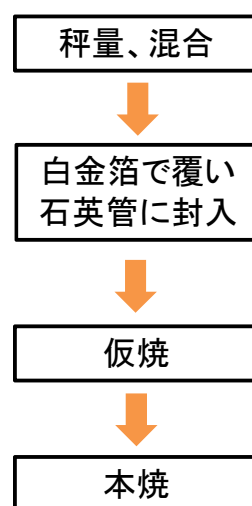


図 4.1: 多結晶試料の作製手順。

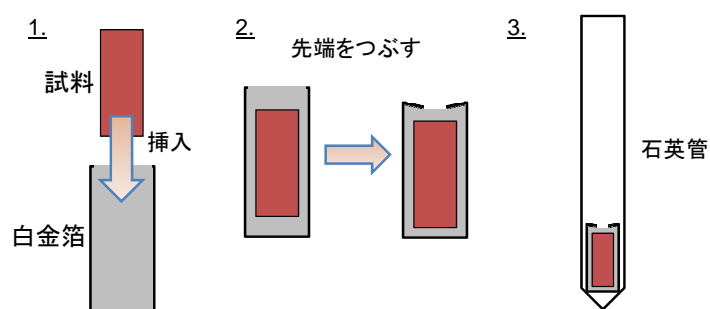


図 4.2: 白金箔による試料の保護。

てていないと組成比の変化や、破裂の危険があるので、真空の確認のため石英管の壁面を熱する。もし、管内が真空であれば、熱した部分が大気圧によって内側に凹むので、真空状態であることを確認できる。

真空封管した石英管は電気炉を用いて焼成した。基本的な仮焼、本焼の温度シーケンスを図 4.4 に示す。置換物質の種類によって焼成条件はそれぞれ異なっている。試料ごとの焼成条件は表 4.1 に示す。 $(\text{Fe}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  に関しては Fe の置換量によって焼成条件を変化させた。

試料名	M	仮焼温度	仮焼時間	本焼温度	本焼時間
$(\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$	Co, Zn	650°C	20h	900~1000°C	2~10h
$(\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$	Fe, Co, Zn	650°C	20h	1100°C	20h
$\text{Fe}_2(\text{Mo}_{1-y}\text{Zr}_y)_3\text{O}_8$	—	650°C	20h	1000°C	24h
$\text{Fe}_2(\text{Mo}_{1-y}\text{Pb}_y)_3\text{O}_8$	—	650°C	20h	900°C	2h

表 4.1: 各試料の焼成条件。

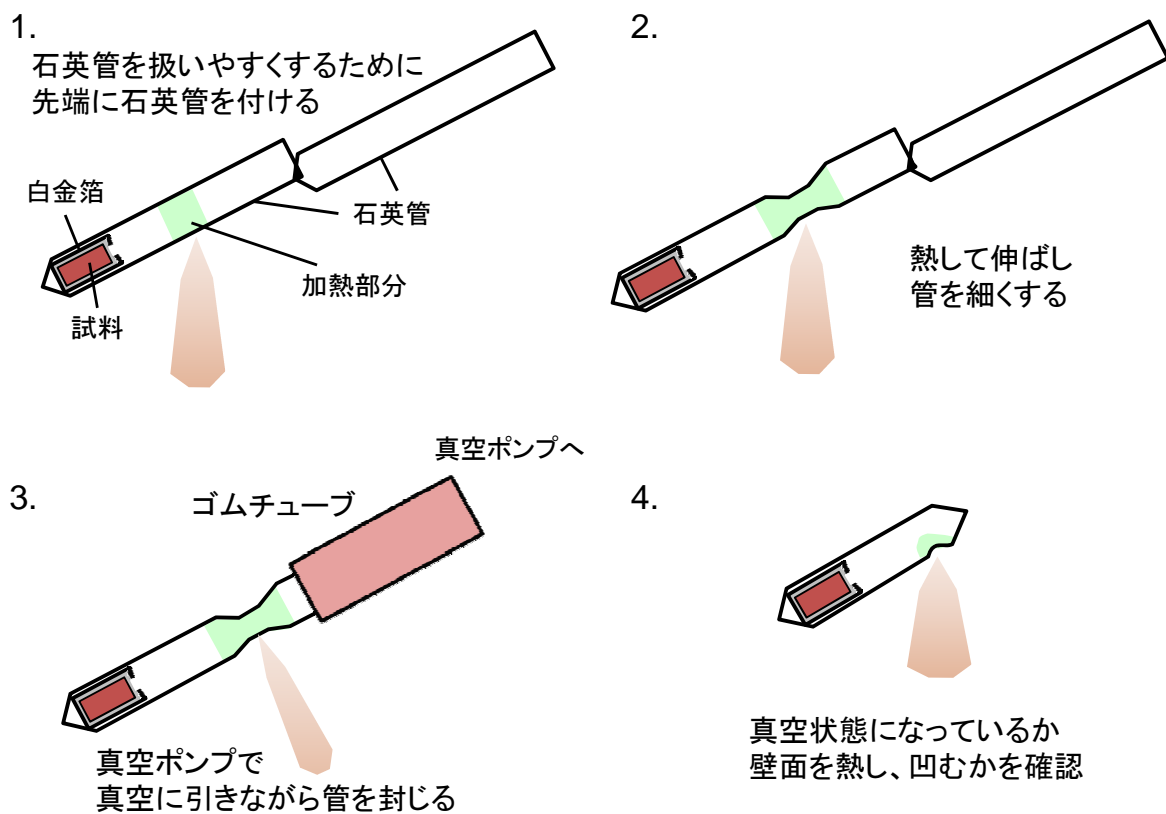


図 4.3: 石英管を使用した真空封管法の手順。

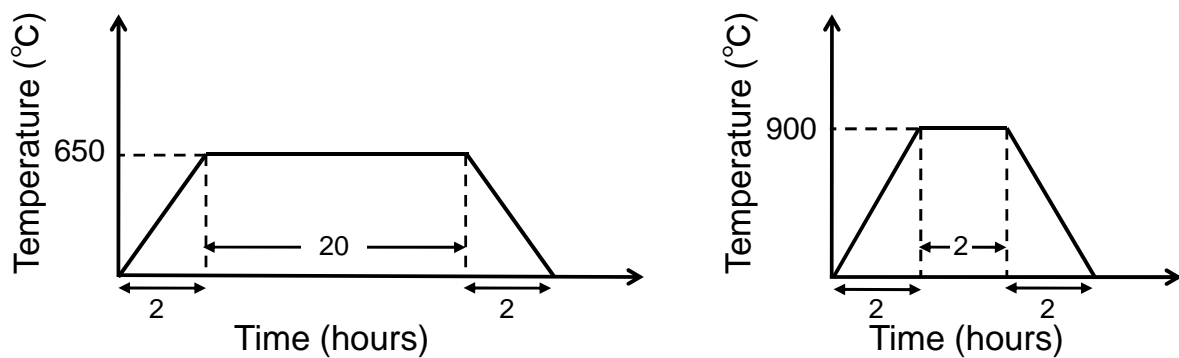


図 4.4: 仮焼、本焼の温度シーケンス。

## 4.2 結晶構造解析

### 4.2.1 粉末 X 線回折実験

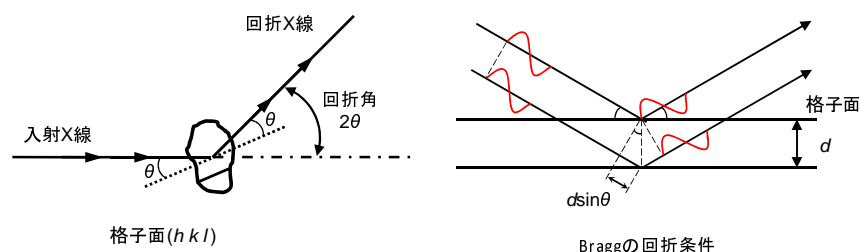


図 4.5: X 線回折の原理 (Bragg の回折条件)。

理想的な結晶中では、各原子が規則正しく配列している。今、図 4.5 に示すように、結晶中に格子面間隔  $d$  を持つ格子面が存在すると仮定する。このような格子面に波長  $\lambda$  の単色 X 線を当てると、入射角  $\theta$  が Bragg の回折条件 ( $2d \sin \theta = n\lambda$ ) を満たす場合にのみ、X 線は  $\theta$  方向に回折される。結晶格子の配向が完全にランダムになっている粉末試料に単色 X 線を入射した場合は、回折された X 線はすべての格子面の情報を含んでいると考えられる。つまり、粉末試料に X 線を入射し、その回折強度を回折角に対して測定することで、結晶構造 (全格子面) に関する情報を得ることができる。粉末 X 線回折装置の概念図を図 4.6 (左) に示す。加熱されたフィラメントから発生した電子がターゲット (本研究では Cu を使用) に衝突し、X 線を発生させる。発生した X 線は発散スリット (X 線の水平方向に対する開き角を決定) を通り、回転試料ステージ上の試料に入射角  $\theta$  で照射される。 $2\theta$  方向に散乱された X 線は散乱防止スリット (X 線の幅を制限) を通り次元半導体高速検出器 (Lynx Eye) に入射する。本研究では、作製した試料をメノウ乳鉢にいれ、出来るだけ細かく粉末状に磨り潰したものを粉末試料として使用した。粉末試料を試料ホルダー ( $\Phi 20 \times 0.2 \text{ mm}^3$ ) に均一に敷き詰め、測定を行った。本研究では、回転試料ステージは回転させず行った。

### 4.2.2 粉末 X 線 Rietveld 構造解析

先に述べたように粉末 X 線回折パターンは、結晶構造に関する多くの情報を含んでいる。例えば、ピーク位置からは格子定数、回折プロファイルの面積 (積分強度) から結晶構造パラメータ (分極座標、占有率、原子変位パラメータ)、プロファイルの広がりから格子歪みと結晶サイズ、混合物中の各相の尺度因子から質量分率などが得られる。Rietveld 法とは、予想される結晶構造のモデルから理論的に計算される回折パターンと実際に測定した X 線回折パターンを非線形最小 2 乗法を用いてカーブフィットすることにより、結晶構造モデルの格子定数や原子位置などのパラメータを精密化することで、得られた粉末試料の結晶構造を同定する方法である。



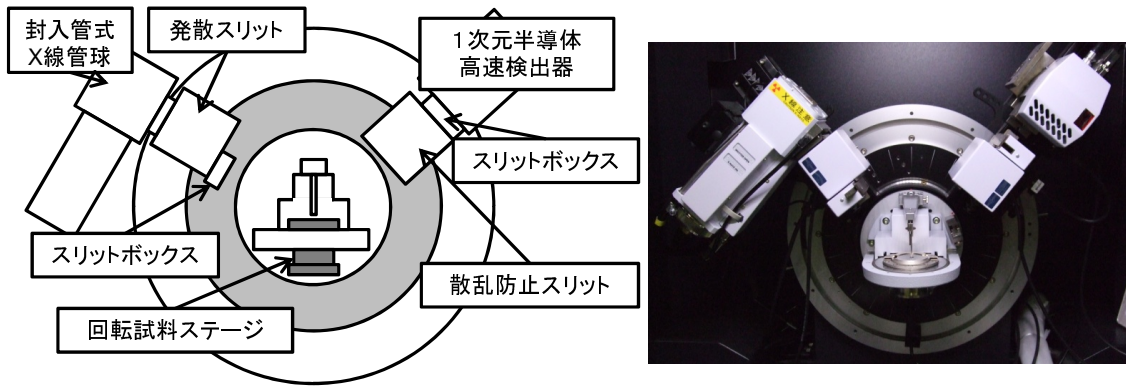


図 4.6: 粉末 X 線回折装置の概念図 (左) と写真 (右)。

粉末 X 線 Rietveld 解析では、X 線粉末回折パターンに含まれている情報を最大限に抽出するために、実測パターンとの非線形最小 2 乗法によるフィッティングを行う。具体的には、 $i$  番目の測定点 (回折角:  $2\theta$ ) に対する観測強度を  $y_i$ 、計算強度を  $f(2\theta_i; x_1, x_2, x_3, \dots) \equiv f_i(x)$ 、統計的重み  $\omega_i (= 1/y_i)$  としたとき、残差 2 乗和  $S(x)$

$$S(x) = \sum_i \omega_i (y_i - f_i(x))^2 \quad (4.1)$$

を最小とする 1 組の可変パラメータ  $x$  を非線形最小 2 乗法により精密化する。

回折角  $2\theta_i$  における理論回折強度  $f_i(x)$  は Bragg 反射の強度とバックグラウンド関数  $y_b(2\theta_i)$  の和

$$f_i(x) = s S_R(\theta_i) A(\theta_i) D(\theta_i) \sum_K m_K |F_K|^2 P_K L(\theta_K) \phi(\Delta 2\theta_K) + y_b(2\theta_i) \quad (4.2)$$

に等しい。ここで  $s$  は回折装置や測定条件に依存する様々な定数を全て吸収させた尺度因子、 $S_R(\theta_i)$  は Bragg-Brentano 光学系における平板試料表面の粗さの補正因子、 $A(\theta_i)$  は吸収因子、 $D(\theta_i)$  は Bragg-Brentano 型光学系において照射幅が一定となるように発散角を可変にした自動発散スリットを利用したときの補正因子、 $K$  は Bragg 反射強度に実質的に寄与する反射の番号、 $m_K$  は Bragg 反射の多重度、 $F_K$  は結晶構造因子、 $P_K$  は試料の選択配向を補正するための選択配向関数、 $L(\theta_K)$  は Lorentz 偏光因子、 $\theta_K$  は Bragg 角、 $\phi(\Delta 2\theta_K) = \phi(2\theta_i - 2\theta_K)$  は回折プロファイル形を近似するためのプロファイル関数を示す。Rietveld 解析における観測強度と計算強度との一致の程度を見積もるための尺度 [18] としては以下に示す信頼度因子が用いられる。

$$R_{\text{wp}} = \left[ \frac{\sum \omega_i \{y_i - f_i(x)\}^2}{\sum \omega_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (4.3)$$

$$R_e = \left[ \frac{N - P}{\sum \omega_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (4.4)$$

$$S = \frac{R_{\text{wp}}}{R_e} = \left[ \frac{\sum \omega_i \{y_i - f_i(x)\}^2}{N - P} \right]^{1/2} \quad (4.5)$$

$N$  は測定データの数、 $P$  は精密化するパラメータの数である。ここで最も重要な因子は、分子が残差 2 乗和  $S(x)$  に等しい  $R_{wp}$  である。ただし、 $R_{wp}$  の分母は観測強度の総和に等しいので、回折強度やバックグラウンド強度がこれらの値を大きく左右する。そこで、 $R_{wp}$  だけでなく統計的に予想される  $R_{wp}$  の最小値  $R_e$  と実際計算結果の  $R_{wp}$  とを比較するための指標  $S$  がフィットの良さを示す実質的な尺度として役立つ。 $S = 1$  は精密化が完璧であることを示し、 $S$  が 3 より小さければ満足すべき解析結果といえる。実際の解析にはプログラム RIETAN-2000 と TOPAS4 を使用した。Izumi が開発した RIETAN-2000 は、角度分散型回折法によるデータから Rietveld 解析を行うプログラムである [19]。TOPAS4 は、BrukerAXS 社製 NEW D8 ADVANCE を用い観測した粉末 X 線回折パターンを利用した解析に特化した Rietveld 解析プログラムである。

### 4.3 物性測定

本研究では、Quantum Design 社製 PPMS(Physical Property Measurement System) と、研究室で作製されたインサート及び使用し磁化測定、電気抵抗率測定を行った。以下に、その測定方法について述べる。

#### 4.3.1 磁化測定

磁化測定には、PPMS 付属の交流帯磁率測定オプションを用いた。本研究で使用した磁化測定装置は、電磁誘導が測定原理であり、ピックアップコイルの中で試料を動かすことで、生じる微小な誘導電圧の変化を検出し、磁化の大きさを調べる。図 4.7(左) に測定原理の模式図を示す。コイルの中で磁性体が動くことによりコイルを貫く磁束  $\Phi$  が時間的に変化する。このときコイルに発生する誘導起電力  $V$  の変化は  $V = -d\Phi/dt$  と表すことができる。試料をコイルの中で走査軸  $x$  に沿って動かした場合は、コイルに誘導される電圧の変化は図 4.7(左) のようになる。この微小な電圧変化を検出し、試料の位置の関数として求めることにより、試料の磁化の値を求めることができる。図 4.7(右) に示すように、本研究では多結晶試料を粉末状にして、非磁性カプセルに封入したものを非磁性のストローの中にワニスで固定し、測定を行った。測定は試料を固定したストローを磁化測定用のインサートに付け、PPMS にセットし行った。PPMS は磁場を 90 kOe まで印加でき 2 K~350 K までの範囲で磁化測定が可能である。

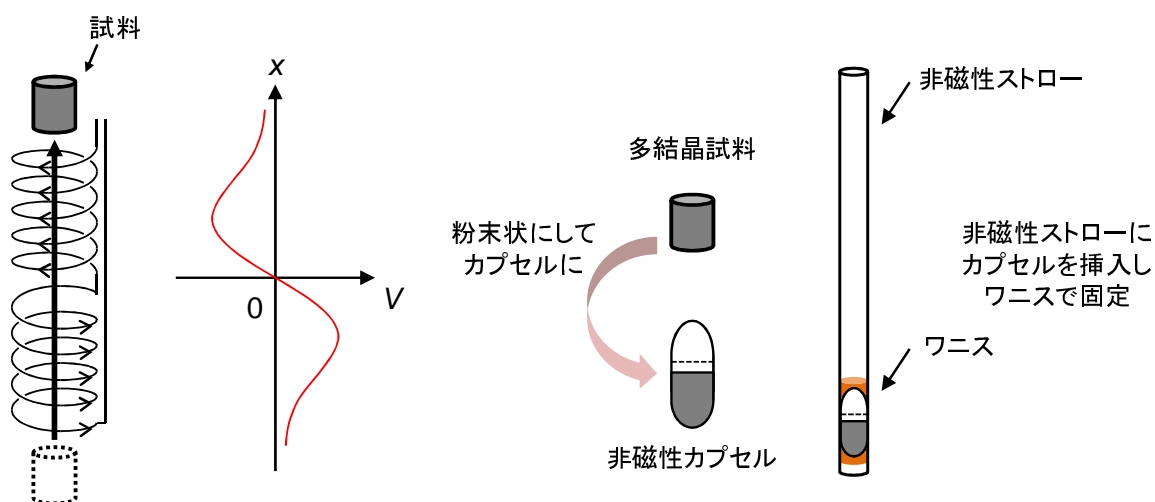


図 4.7: 磁化測定の原理 (左) と試料の準備 (右)。

## 4.3.2 電気抵抗率測定

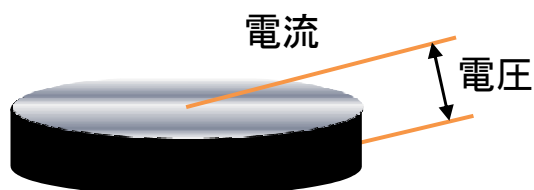


図 4.8: 二端子法。

試料をカッターナイフの刃を用いて、円盤状に切り出し、図 4.8 のように電極を配置し、二端子法により電気抵抗率を測定した。二端子法は高抵抗試料に用いられ定電圧を試料に印加して電流の変化を測定する。本研究対象である  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  は、作製において酸素量の影響を受けやすいため、高温状態にすると酸素量が変化してしまう。そのため、銀ペースト焼き付け後 (550 ) には試料が酸素を吸収し、物性が変化してしまう。そこで本研究では室温銀ペースト (タムラ化研社製 Arzerite VL-10) を用いた。

### 4.3.3 比熱測定

比熱測定は、PPMS の比熱測定オプションを使用した。

本研究で使用した PPMS の比熱オプションでは、緩和法を用い比熱を測定している。微小時間における熱の流入及び流出は以下の式で表すことができる。

$$C_{\text{Total}} \frac{dT(t)}{dt} = -K_W(T(t) - T_b) + P(t) \quad (4.6)$$

ここで、 $C_{\text{Total}}$  は測定試料とプラットフォームの比熱を合わせたもの、 $T(t)$  は測定試料とプラットフォームの温度、 $T_b$  は熱浴の温度、 $P(t)$  はヒーターのパワー、 $K_W$  はワイヤーの熱伝導である。この式を解くことでヒーターを切った後の緩和の様子を得ることができ、以下のような式で表すことができる。

$$T(t) - T_b = T_0 \exp\left(\frac{-t}{C_{\text{Total}}/K_W}\right) \quad (4.7)$$

ここで  $T_0 = T(t=0)$  であり、ヒーターを切ったときの試料 (+プラットフォーム) と熱浴との温度差である。ワイヤーの熱伝導が既知であるならば、ヒーターを切った後の緩和時間  $\tau = C_{\text{Total}}/K_W$  を測定することで  $C_{\text{Total}}$  を求めることができる。この  $C_{\text{Total}}$  からバックグラウンド (プラットフォーム) の比熱を差し引くことで試料の比熱を求めることができる。

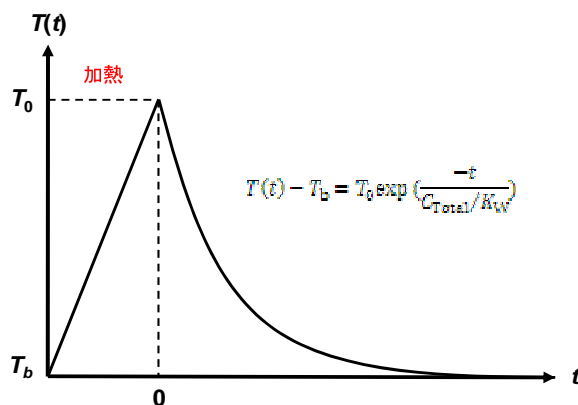


図 4.9: 緩和法による比熱測定の模式図 [20]。

しかし、現実の系では試料とプラットフォームでは緩和時間が異なるため、2つの熱接触が悪く、全体として1つの緩和曲線でフィッティングすることができない場合、2つの緩和時間を持つものとしてフィッティングを行う必要がある。これを  $2\tau$  モデルと呼び、PPMS の比熱オプションでは  $2\tau$  モデルを用い、試料の比熱を見積もっている。

図 4.10 に示すように、比熱測定用パックは熱浴と抵抗温度計・ヒーターとの間を接続ワイヤーにより空中で支えられたプラットフォームからなる。測定時には、プラットフォームと試料の熱接触をよくすると共に、試料を固定するためにアピエゾングリス<sup>1</sup>を使用した。はじめにバックグラウンドとして、アピエゾングリスとプラットフォームだけの比熱測定を行う(アデンダ測定)。その後、試料をプラットフォームに乗せ、全体の比熱を測定し、そこからアデンダの比熱を差し引くことで試料の比熱を求めた。比熱測定中は、接続ワイヤー以外からの熱の流入や流出を防ぐためサンプルスペースを高真空状態にしておく。本研究には、 $1 \times 1 \times 0.5 \text{ mm}^3$  (1mg) 程度の大きさの試料を用いた。

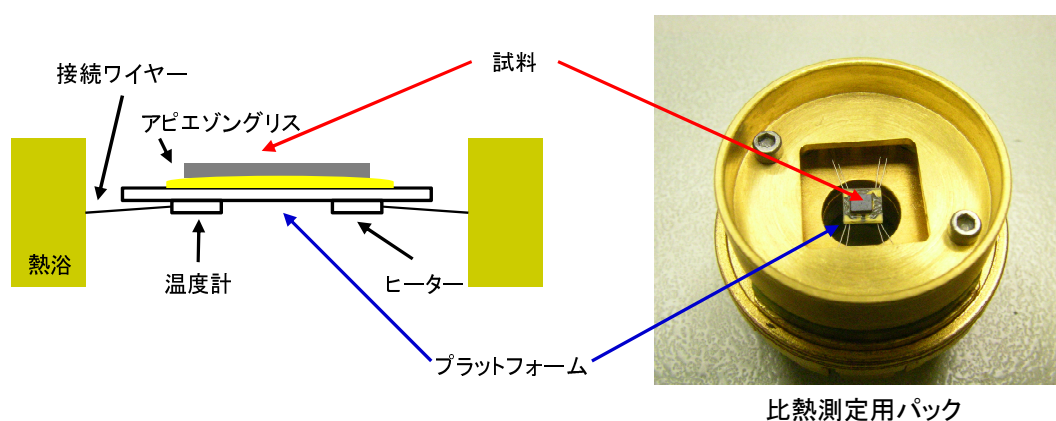


図 4.10: 比熱測定用パックの模式図とパックの写真。

<sup>1</sup>今回は、60K 以下で測定を行ったので、アピエゾン N グリスを使用した。室温付近やそれ以上の高温で測定を行う場合はアピエゾン H グリスを使用する。

# 第5章 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ の Fe サイト Zn 置換による磁気特性変化

## 5.1 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ と $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ の多結晶試料における基礎物性

X 線構造解析

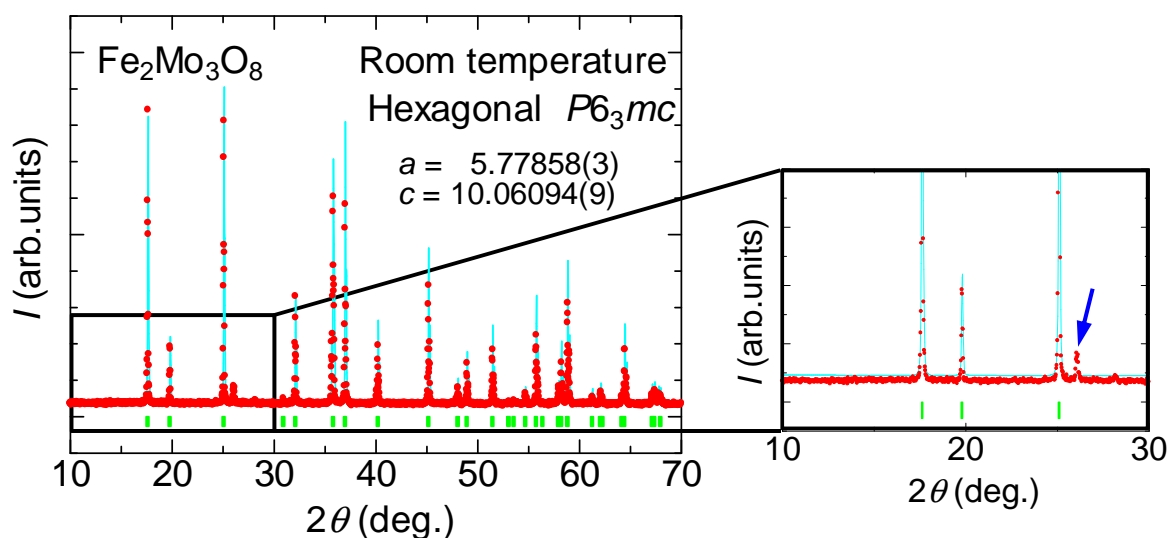


図 5.1: 室温における  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  の多結晶試料の粉末 X 線 Rietveld 構造解析の結果。赤い線は実測値であり、青い線は計算値を示す。緑の線はピーク位置を表す。右は  $10\sim 30^\circ$  の拡大図。

図 5.1 に室温における  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  の多結晶試料の粉末 X 線 Rietveld 構造解析の結果を示す。今回作製した  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  は、室温での空間群が  $P6_3mc$  で六方晶 (Hexagonal) の結晶構造を持つ。構造解析の結果、作製した試料において、 $26^\circ$  付近に不純物相のピークを持つことが観測された (右の拡大図矢印)。このピークは  $\text{FeMoO}_4$  が不純物として析出したものである。しかし、析出量は  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  と比較すると微小であることから、ほぼ  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  の単相試料が作製できていると考えられる。また、他の組成比の試料においても  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  と同様に単相試料であるという結果を得ることができた。

## 格子定数変化

図 5.2 に  $(\text{Fe}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) の格子定数変化を示す。 $a(b)$  軸と  $c$  軸の格子定数は Zn の置換量の増加と共に系統的に減少している。 $a(b)$  軸に比べ、 $c$  軸の格子変化の影響は大きい。不純物である  $\text{FeMoO}_4$  は少量であるが、 $(\text{Fe}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  ( $0 \leq y < 1$ ) で観測された。Fe の置換量が多いほど不純物である  $\text{FeMoO}_4$  の量が増加していく傾向にある。これは  $\text{FeMoO}_4$  が  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  と同様な温度領域で作製されてしまうためである。しかし、格子定数が系統的に変化している事からも、ほぼ意図した単相試料が作製できていると判断することが可能であり、不純物の影響はほとんどないと考えられる。

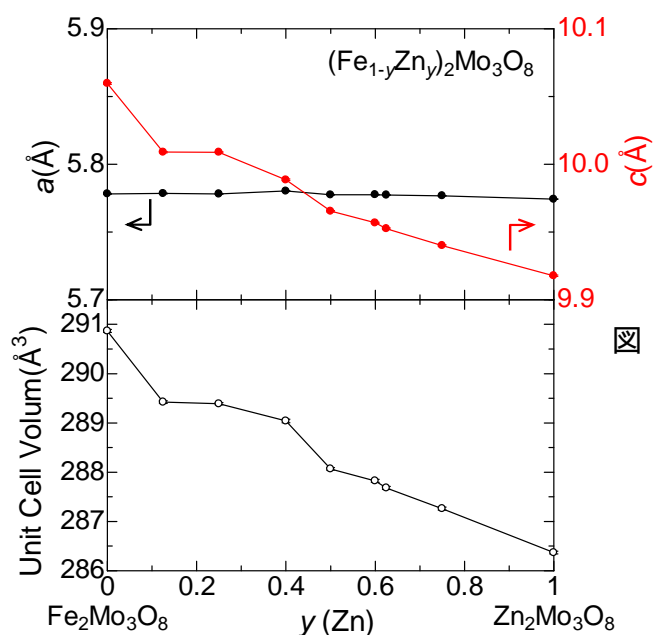


図 5.2:  $(\text{Fe}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) の格子定数変化。



## 磁化の温度依存性及び磁場依存性

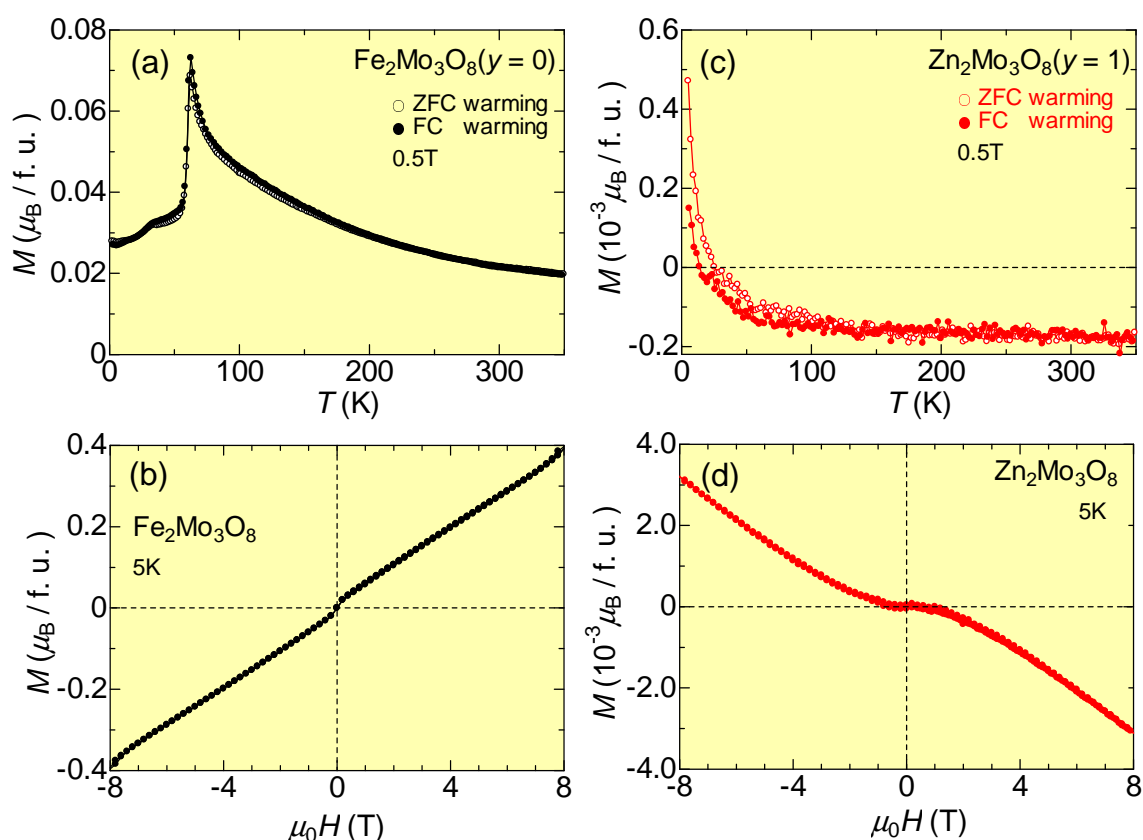


図 5.3: Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 多結晶試料における磁化の温度依存性 (a) 及び 5K での磁場依存性 (b)。Zn<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 多結晶試料における磁化の温度依存性 (c) 及び 5K での磁場依存性 (d)。図中の ZFC はゼロ磁場冷却 (○)、FC は磁場冷却 (●) を示す。

図 5.3 は、Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 多結晶試料における磁化の温度依存性 (a) 及び 5K での磁場依存性 (b) を示している。Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 多結晶試料の磁化の温度依存性は、60K 付近で反強磁性を示す。しかし、作製した試料では 60K の反強磁性転移とは別に、35K 付近に若干の磁化の異常が確認された。これは不純物が原因であると考えられる。X 線構造解析から作製した試料には、FeMoO<sub>4</sub> が不純物として含まれていることがわかる。FeMoO<sub>4</sub> の磁化は 35K で反強磁性を示すことが報告されており [17]、今回観測した磁化の異常は FeMoO<sub>4</sub> の転移温度と一致する。FeMoO<sub>4</sub> の詳細な磁性については次の項で記述する。磁化の磁場依存性 (図 5.3(b)) では、低磁場において微小な変化が観測された。これは、不純物の影響であると考えられる。その後の磁化曲線は直線的であり、磁性は反強磁性であるといえる。これらの振る舞いは、報告されている Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の磁性 [2] と矛盾しない。次に、Fe サイトを Zn で全置換した Zn<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 多結晶試料について述べる。磁化の温度依存性 (c) 及び 5K での磁場依存性 (d) から磁化の大きさが微小であることが分かる。さらに磁化の温度依存性において弱い反磁性が見られることから、非磁性であることが確認できた。そのため、 $M$ - $H$  曲線では外磁場を加えていくと、磁化が微小な負の値を示している。これらの結果から以前の報告通り、Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> では反強磁性 [2]、Zn<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> は非磁性 [16] である

ことが確認できた。

### FeMoO<sub>4</sub> の磁化

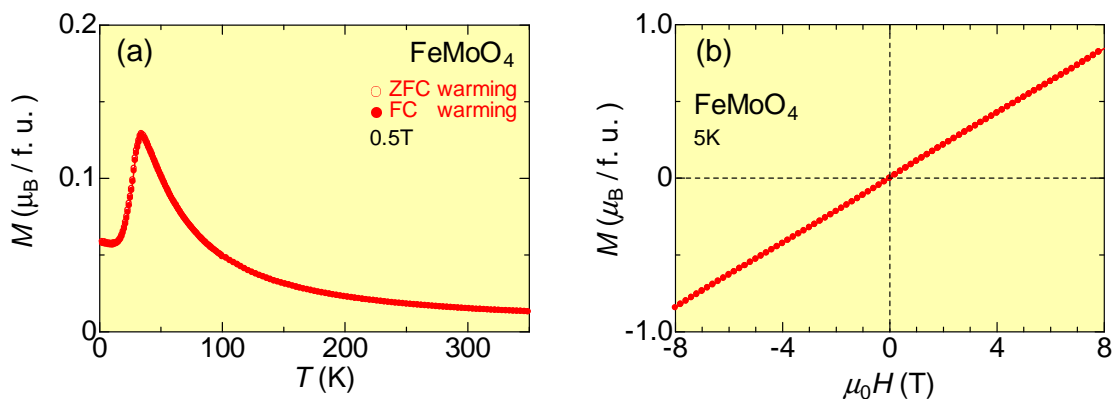


図 5.4: FeMoO<sub>4</sub> 多結晶試料における磁化の温度依存性 (a) 及び 5K での磁場依存性 (b)。図中の ZFC はゼロ磁場冷却 (○)、FC は磁場冷却 (●) を示す。

目的とした物質 Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 多結晶試料に不純物として含まれていると考えられる FeMoO<sub>4</sub> を、単相で作製しその磁性を調べた。図 5.4 は、FeMoO<sub>4</sub> 多結晶試料における磁化の温度依存性 (a) 及び 5K での磁場依存性 (b) を示している。作製した FeMoO<sub>4</sub> の磁性を調べる事で、Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> にどのような影響を及ぼすか確認した。磁化の温度依存性から、35K で反強磁性転移を起こすことが観測された。Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の低温での磁化の異常も同様に 35K であることから、不純物として混入した FeMoO<sub>4</sub> の磁気転移によるものと考えられる。FeMoO<sub>4</sub> の  $M$ - $H$  曲線は直線となっていることから、低温において反強磁性状態であることが確認される。ただし、磁化も小さく、Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> に不純物として混ざっている量も微小であり、Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の磁化に大きな影響を与えないと考えられる。また、後述する (Fe<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ( $0 \leq y < 1$ ) においても、FeMoO<sub>4</sub> が見られる。Fe が入っている量が多いほど ( $y$  が 0 に近いほど)、FeMoO<sub>4</sub> の量が増加する傾向にある。(Fe<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ( $0 \leq y < 1$ ) では磁性が変化するが、観測される磁化が大きいいため、FeMoO<sub>4</sub> の影響はほぼないと考える事ができる。

### Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の逆帯磁率の温度依存性

図 5.5 は、Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> における逆帯磁率 ( $1/\chi$ ) の温度依存性を示す。また、キュリーワイズ温度は、200~350K の高温側の逆帯磁率曲線から見積もった。Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の  $T_W = -100$ K となっているが、 $T_N = 60$ K であり、差が生じていることがわかる。 $T_N$  と  $T_W$  に差が生じる原因は、Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> が磁氣的フラストレーションを持つためと考えられる。

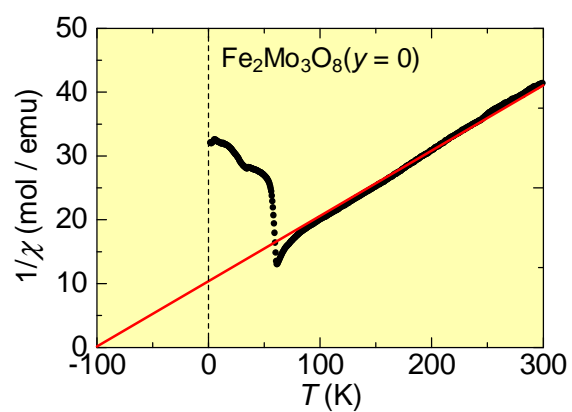


図 5.5: Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 多結晶試料における逆帯磁率 ( $1/\chi$ ) の温度依存性。

5.2  $(\text{Fe}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  ( $0 \leq y \leq 0.5$ )

磁化の温度依存性及び磁場依存性

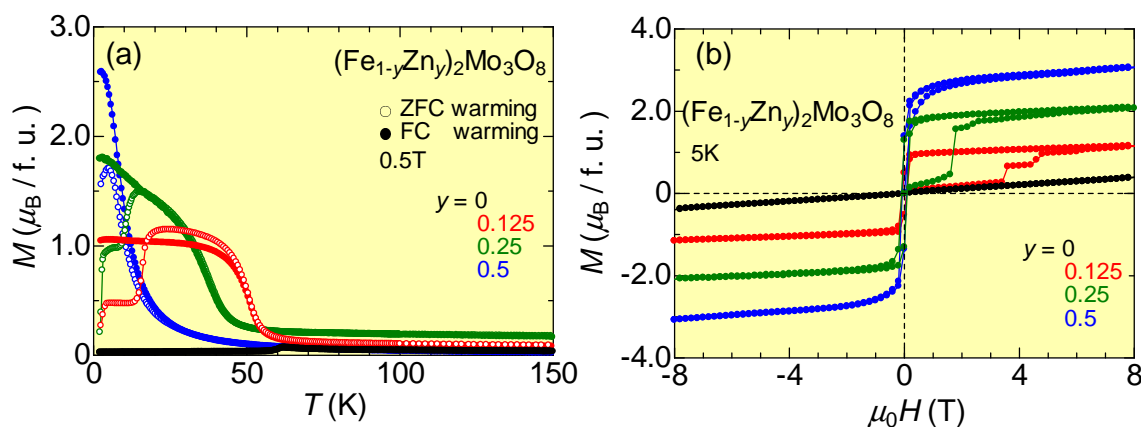


図 5.6:  $(\text{Fe}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  ( $0 \leq y \leq 0.5$ ) 多結晶試料における磁化の温度依存性 (a) 及び 5K での磁場依存性 (b)。図中の ZFC はゼロ磁場冷却 (○)、FC は磁場冷却 (●) を示す。

図 5.6 は、 $(\text{Fe}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  ( $0 \leq y \leq 0.5$ ) 多結晶試料における磁化の温度依存性 (a) 及び 5K での磁場依存性 (b) を示している。磁化の温度依存性のグラフから、Zn を置換した試料では、低温において磁化の立ち上がりを観測した。また、Zn の置換量が増加すると共に、磁化の立ち上がる大きさが増加していくことが確認できる。さらに、磁化の立ち上がる温度が Zn の置換量の増加と共に系統的に減少している。磁化の温度依存性では、ZFC と FC が、低温で一致しない。特に  $y = 0.125, 0.25$  において、ZFC と FC で大きな差が生じた。 $y = 0.125$  では、50K 以下で ZFC と FC は異なる振る舞いを示した。ZFC では 4~14K と 15~50K に二つの磁化のステップを持つ。同様に  $y = 0.25$  では 3~9K と 10~30K に二つの磁化のステップを持つ。このように、 $y = 0.125, 0.25$  は磁化の多段ステップを持っている。次に、5K での  $M-H$  曲線では Zn の置換量が増えるにつれ磁化が増加していき、 $y = 0.5$  において最大を示した。磁化の大きさの系統的な変化は  $M-T$  曲線と同様の結果を示した。また、 $M-T$  曲線で磁化の多段ステップを持っている  $y = 0.125, 0.25$  では、 $M-H$  曲線においても同様に磁化の多段ステップを観測することができた。しかし、磁化の温度依存性における FC では、磁化の多段ステップが消失している。そのため、 $y = 0.125, 0.25$  では低温で準安定状態を持ち、多数の電子相が競合していると考えられる。本研究で、磁化の多段ステップが観測されたのは  $0 < y < 0.5$  の範囲のみである。磁化の多段ステップについてのメカニズムの詳細な考察は後述する。

## 逆帯磁率の温度依存性

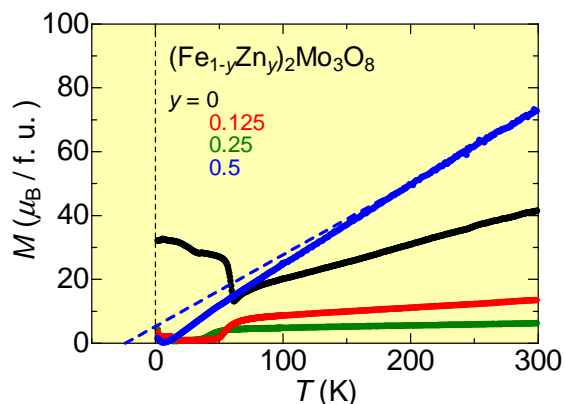


図 5.7:  $(\text{Fe}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  ( $0 \leq y \leq 0.5$ ) 多結晶試料における逆帯磁率 ( $1/\chi$ ) の温度依存性。

図 5.7 は、 $(\text{Fe}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  ( $0 \leq y \leq 0.5$ ) 多結晶試料における逆帯磁率 ( $1/\chi$ ) の温度依存性を示している。キュリー-ワイス温度は、200~350K の高温側の逆帯磁率曲線から見積もった。 $0 \leq y \leq 0.5$  の範囲では、ワイス温度は負を示す。しかし、 $y = 0.5$  で  $T_W = -27\text{K}$  であり、 $y = 0.125, 0.25$  が  $T_W < -300\text{K}$  になる事と比べ、大きく変化している。これより、Zn 置換によって、磁気相関が大きく変化していることがわかる。 $y = 0.5$  は  $M$ - $T$ 、 $M$ - $H$  曲線から強磁性的な磁化の振る舞いを示しているが、ワイス温度が負であることから、磁化の立ち上がりは強磁性ではないと考えられる。考えられる磁性はキャント磁性かフェリ磁性であるが、ハニカム格子のスピンは全て  $c$  軸に対して垂直に向いていることから、フェリ磁性と推測される。

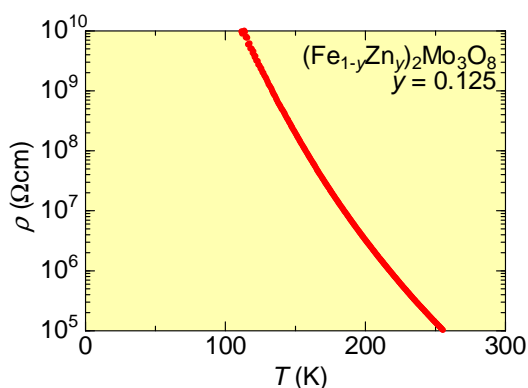
 $(\text{Fe}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ,  $y = 0.125$  の電気抵抗率

図 5.8:  $(\text{Fe}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ,  $y = 0.125$  の電気抵抗率の温度依存性

図 5.8 は  $(\text{Fe}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ,  $y = 0.125$  の電気抵抗率の温度依存性を示している。電気抵抗率は絶縁体的な振る舞いを示す。全組成域 ( $0 \leq y \leq 1$ ) においても同様に電気抵抗率は絶縁体的な振る舞いを示した。

### 5.3 $(\text{Fe}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ( $0.5 \leq y \leq 1$ )

磁化の温度依存性及び磁場依存性

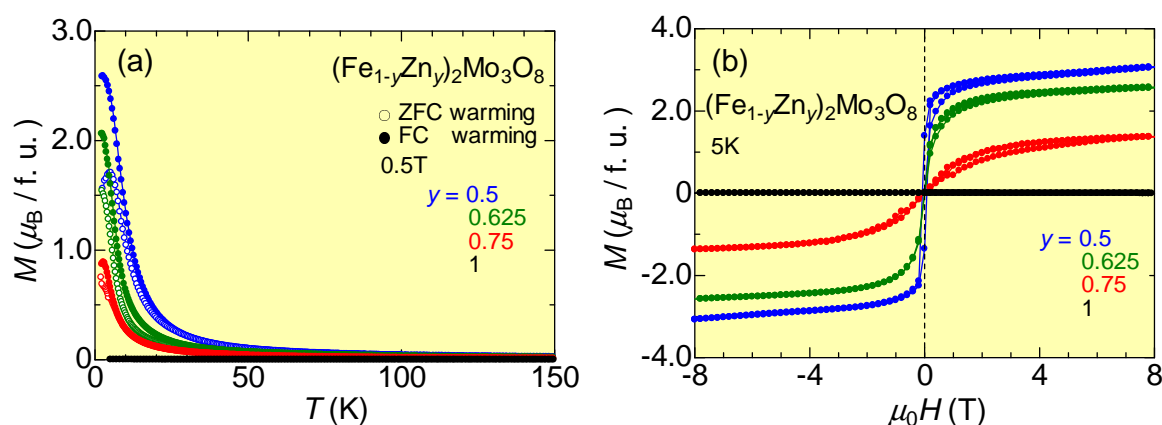


図 5.9:  $(\text{Fe}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  ( $0.5 \leq y \leq 1$ ) 多結晶試料における磁化の温度依存性 (a) 及び 5K での磁場依存性 (b)。図中の ZFC はゼロ磁場冷却 (○)、FC は磁場冷却 (●) を示す。

図 5.9 は、 $(\text{Fe}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  ( $0.5 \leq y \leq 1$ ) 多結晶試料における磁化の温度依存性 (a) 及び 5K での磁場依存性 (b) を示している。立ち上がる磁化の大きさが、 $0 \leq y \leq 0.5$  では Zn の置換量と共に増加していたが  $y = 0.5$  を境に、 $0.5 \leq y \leq 1$  では系統的に磁化の大きさが減少している。磁化の立ち上がる温度は、Zn の置換量の増加と共に減少している。また、 $y = 0.125, 0.25$  では磁化の多段ステップが観測されていたが、 $0.5 \leq y \leq 1$  では発現しない。 $M-H$  曲線では、Zn の置換量の増加と共に磁化は減少している。 $y = 0.625$  において、 $\text{FeO}_4$  四面体、 $\text{FeO}_6$  八面体が共に HS 状態であり  $S = 2$  であると考えれば磁化のフルモーメントは  $3\mu_B/\text{f.u.}$  になる<sup>1</sup>。測定した試料の磁化の実測値は、 $2.5\mu_B/\text{f.u.}$  程度で磁化曲線が飽和していることから、強磁性であると考えられる。

<sup>1</sup>f. u の Fe の数  $\times 2S[\mu_B]$  がフルモーメントの値、つまり、 $2(1-y) \cdot 2S[\mu_B]/\text{f.u.}$  と予想される。

## 逆帯磁率

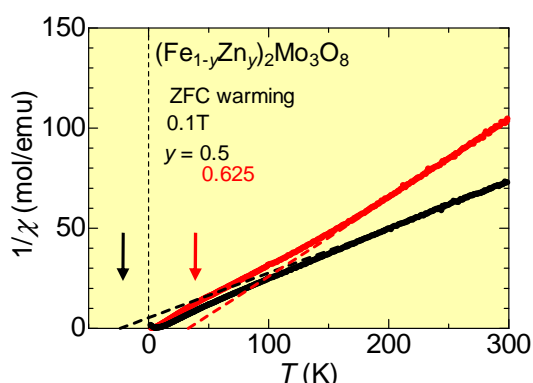


図 5.10:  $(\text{Fe}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  ( $y = 0.5, 0.625$ ) 多結晶試料における逆帯磁率 ( $1/\chi$ ) の温度依存性。

図 5.7 は、 $(\text{Fe}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  ( $y = 0.5, 0.625$ ) 多結晶試料における逆帯磁率 ( $1/\chi$ ) の温度依存性を示している。キュリー-ワイス温度は、200~350K の高温側の逆帯磁率曲線から見積もった。 $y = 0.5$  から  $y = 0.625$  にかけて、 $T_W = -27\text{K}$  から  $T_W = 33\text{K}$  と符号が変化している。 $M$ - $H$  曲線で磁化が飽和していることとワイス温度が正であることから、 $y = 0.625$  は強磁性であることが分かる。つまり、 $0.5 \leq y \leq 0.625$  の間で磁性がフェリ磁性から強磁性へと変移していると考えられる。また  $0.625 \leq y < 1$  の範囲ではワイス温度は正の値を示す。

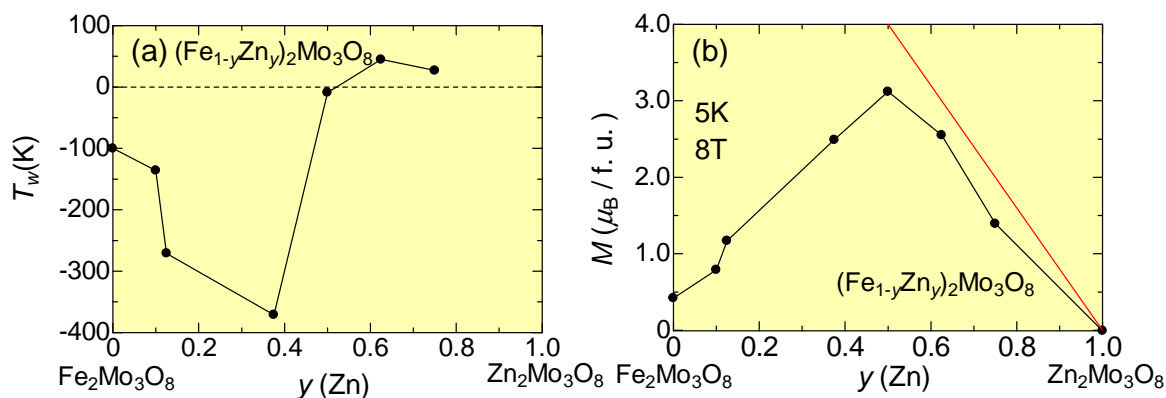
 $(\text{Fe}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) のワイス温度と 5K、8T での磁化


図 5.11:  $(\text{Fe}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) 多結晶試料におけるワイス温度の  $y$  依存性 (a)、及び 5K、8T での磁化の  $y$  依存性 (b)。(b) の赤い直線は Fe が HS 状態のフルモーメントを発現した場合の値を示す。

図 5.11 は、 $(\text{Fe}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) 多結晶試料におけるワイス温度の  $y$  依存性 (a)、及び 5K、8 T での磁化の  $y$  依存性 (b) を示している。図 5.11(a) からワイス温度は  $y$

= 0.5 で大幅に変化している。0 ≤ y < 0.5 の範囲では、ワイス温度は負の値を示し、y = 0.375 では  $T_W < -300\text{K}$  になっている。また、磁化が立ち上がる温度と比べ、 $T_W$  は一致せず、単純な反強磁性相互作用ではないことが分かる。y = 0.5 でワイス温度は急激に変化し、y ≥ 0.625 の試料ではワイス温度は正の値をとる。次に、図 5.11(b) の 5K、8 T での磁化の y 依存性をみると y = 0.5 の磁化が最大となっている。これらから、y = 0.5 以上では 5K、8T 下では、だいたい Fe のモーメントがそろっていると考えられる。

(Fe<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (0 ≤ y ≤ 1) の磁気相図

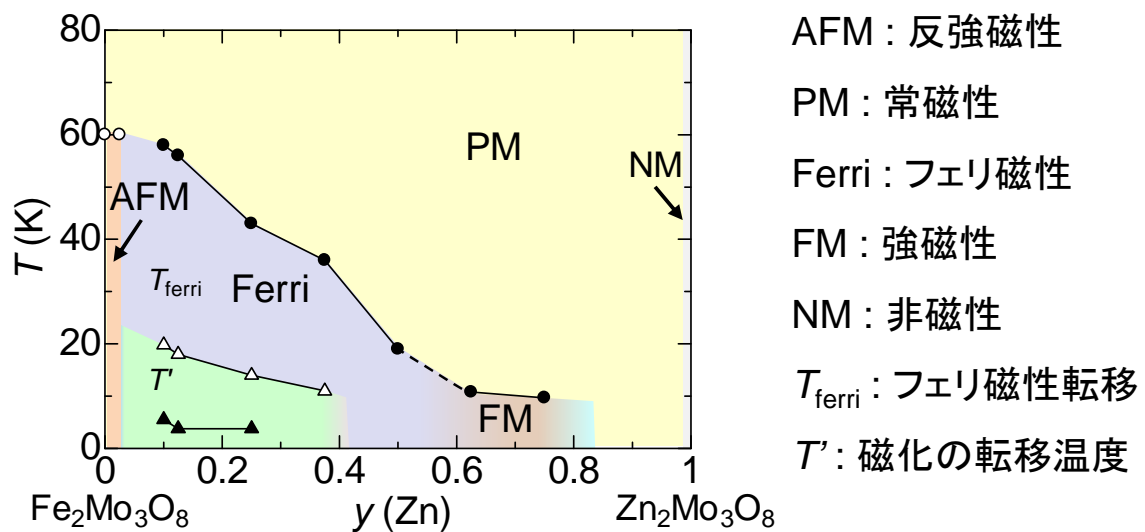


図 5.12: (Fe<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (0 ≤ y ≤ 1) の磁気相図。

図 5.12 は、(Fe<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (0 ≤ y ≤ 1) の磁気相図を示している。磁化の温度依存性から転移温度を算出し、横軸を Zn の置換量とし、縦軸を温度とした。磁化の立ち上がる温度は、Zn の置換量の増加と共に系統的に減少している。ワイス温度の値から、0.5 ≤ y ≤ 0.625 の間で、フェリ磁性から強磁性に変化していると考えられる。左下の  $T_1$ ,  $T_2$  は磁化の多段ステップがみられる温度を表していて、0.1 ≤ y ≤ 0.4 のみに存在している。磁化の多段ステップの発現や、強磁性発現のメカニズムは Zn と Fe が選択的にサイトを占有するためと考えられる。さらに粉末 X 線回折実験から Rietveld 解析を行い、Zn が八面体を選択的に占有することが分かった。次に磁化の多段ステップについて詳しく述べる。



## 5.4 (Fe<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ( $y = 0.125, 0.25$ ) における磁化の多段ステップ

(Fe<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ( $y = 0.125$ ) における磁気構造モデル

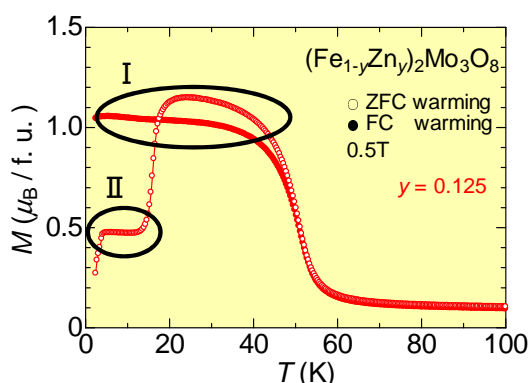


図 5.13: (Fe<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ( $y = 0.125$ ) における磁化の温度依存性。FCとZFCで発現する磁化の上段ステップを(I)として、ZFCで発現する磁化の下段ステップを(II)とした。

図 5.13 は、(Fe<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ( $y = 0.125$ ) における磁化の温度依存性を示す。FC と ZFC で発現する磁化の上段ステップを (I) として、ZFC で発現する磁化の下段ステップを (II) として考察を行う。具体的な磁気モデルは図 5.14 に示している。磁化の多段ステップが発現する原因にはサイトごとのスピンの整列が関連していると考えられる。詳細な内容は図 5.14 を用いて説明する。

### 磁化の多段転移のスピンモデル

この磁気モデルは、いくつかの実験結果などから推測した一つの可能性を提示したものである。Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の磁性は全て八ニカム格子の Fe<sup>2+</sup> に起因している。八ニカム格子は FeO<sub>4</sub> 四面体と FeO<sub>6</sub> 八面体で構築されている。そこに、非磁性である Zn が置換されることでアップスピンとダウンスピンのバランスが崩れて磁化の立ち上がりが発現していると考えられる。粉末 X 線回折パターンの Rietveld 解析の結果から、Zn が八面体を選択的に占有することが分かった。考察を行う磁気モデルでは、FeO<sub>4</sub> 四面体にアップスピン、FeO<sub>6</sub> 八面体にダウンスピンを持っている AFM 秩序であると仮定する。 $y = 0.125$  の時、Fe の総数に対して Zn が 1/8 を占有する。計算の簡易化のため、磁気モデルは 24 個の Fe サイトを用いて説明する<sup>2</sup>。この場合、Fe の八面体サイトと四面体サイトが、各々 12 個ずつ存在して、Zn がその内の  $24 \times 1/8 = 3$  個を占有する状態になる。

図 5.14 は *c* 軸方向から見た図になっている。最初に磁化の上段ステップ (I) について説明する。その過程を順を追って説明する (図 5.14(a))。

#### 上段ステップ

- 1). 四面体のアップスピンの数は変化せず 12 個のままである。
- 2). 3 つの八面体が Zn で占有されるため八面体のダウンスピンが 9 個になる。

<sup>2</sup>Fe は 1f. u. あたり 2 個あるので 12f. u. 分となる

3). アップスピンとダウンスピンが打ち消し合うことで、観測される磁化はアップスピン 3 個分になる。

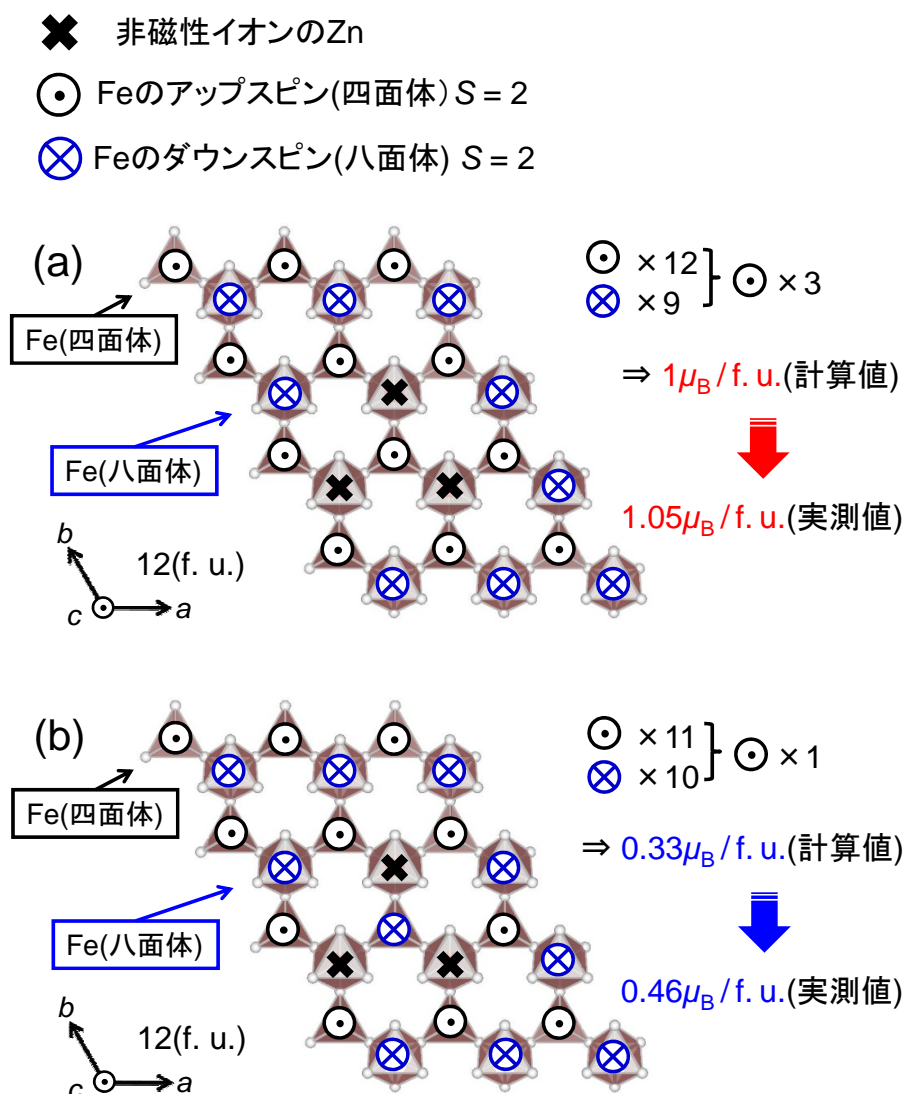


図 5.14:  $(\text{Fe}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  ( $y = 0.125$ ) の磁気モデル。FC などの磁化の上段ステップを (I) として、ZFC で発現する下段ステップを (II) のスピン配列とした。

上段ステップの磁化の計算値を示す。 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  における f. u. あたりのフルモーメントは、 $\text{Fe}^{2+}(S = 2)$  のフルモーメントが 1 つにつき  $4\mu_B$  であるため、1f. u. に Fe が 2 個含まれるので  $4[\mu_B] \times 2 = 8\mu_B/\text{f. u.}$  になる。発現する磁化は、Zn が入ることで打ち消し合わないアップスピンである。(a) のモデルでは、アップスピンのみを持ち、磁化を打ち消し合わないペアは 3 個になる。つまり、24 個中で打ち消し合わないスピンは全部で 3 つになる。なので  $3 \times 4\mu_B/12\text{f. u.}$  となり、計算値は  $1\mu_B/\text{f. u.}$  になる。ここで  $\text{Fe}^{2+}$  の  $S$  を 2(HS) とした理由については次項で詳しく説明する。磁化の実測値は  $1.05\mu_B/\text{f. u.}$  であり、計算値に比較的近い値を示していることから、I は (a) のような磁気状態になっているものと考え

えられる。

次に磁化の下段ステップ (II) について説明する。磁化の下段ステップは ZFC で低温から磁場をかけた状態で、準安定状態と考えられる。その過程を順を追って説明する (図 5.14(b))。

### 下段ステップ

- 1). 全ての Fe 八面体がアップスピン方向にそろう途中に Zn に囲まれた Fe 八面体の Fe スピンが反転した状態になる。
- 2). アップスピンとダウンスピンが打ち消し合うことで、実際に観測できるスピンはアップスピンが 1 個になる。

次に下段ステップの磁化の計算値を示す。上段ステップでは差し引きトータルのアップスピンは 3 個であったが、下段ではネットのアップスピンは 1 個であった。結果、上段ステップの計算値よりも  $1/3$  倍した値である  $0.33\mu_B/\text{f. u.}$  になると考えられる。だが、実際の実測値は  $0.46\mu_B$  であり、計算値より大きな値を示した。これは、Zn が 3 つ固まって配置されていない箇所が点在し、部分的に上段ステップと同様なスピン配置を取っているものが存在する事が原因で、計算値より磁化が大きく出たものと考えられる。

### FeO<sub>4</sub> 四面体と FeO<sub>6</sub> 八面体の電子配置

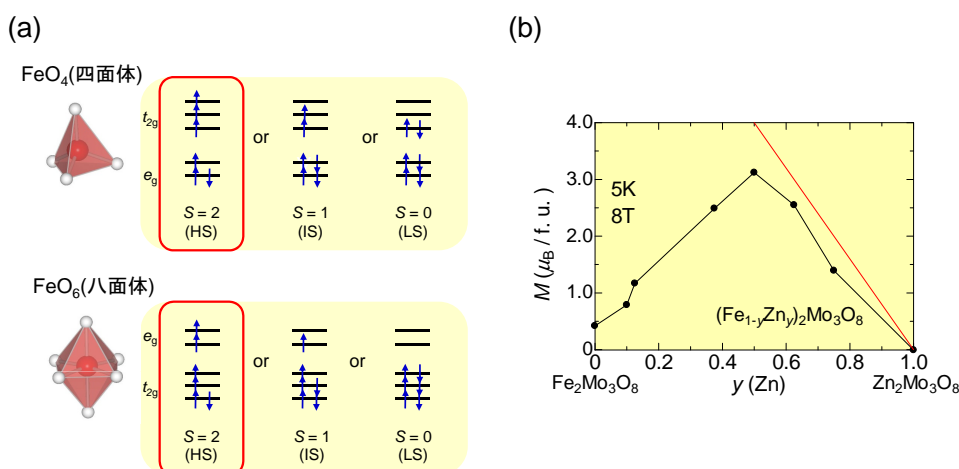


図 5.15: Fe の電子状態の概念図 (a)、 $(\text{Fe}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  の 5K、8T での磁化の  $y$  依存性 (b)。(b) の赤い直線は Fe が HS 状態のフルモーメントを発現した場合の値を示す。

磁化の大きさを議論するうえで、重要になってくるのは  $\text{Fe}^{2+}$  の電子配置である。研究背景でも説明したが、本研究の結果から  $\text{Fe}^{2+}$  の電子配置を再度議論する。図 5.15 に Fe の電子状態の概念図 (a)、 $(\text{Fe}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  の 5K、8T での磁化の  $y$  依存性 (b) を示す。粉末 X 線回パターンの Rietveld 解析の結果から、Zn が八面体を選択的に占有することが分かった。そこから、 $(\text{Fe}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  の  $y = 0.5$  は、Zn が選択的に八面体サイトに入るので、八二カム格子層は  $\text{FeO}_4$  四面体と  $\text{ZnO}_6$  八面体が交互に並んだ構造となっている。つまり、

$y = 0.5$  の磁性は、四面体サイトの  $\text{Fe}^{2+}$  が担っていると推測されると「 $(\text{Fe}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  ( $y = 0.125, 0.25$ ) における磁化の多段ステップ」の項目で述べた。図 5.15(b) から  $y = 0.5$  の 5K、8T での磁化は  $3.1\mu_{\text{B}}/\text{f. u}$  であることが分かる。この磁性は  $\text{FeO}_4$  四面体によるものと考えられる。IS ( $S = 1/2$ ), LS ( $S = 0$ ) とは考えられない。仮に  $\text{FeO}_4$  四面体の電子配置は HS ( $S = 2$ ) であればフルモーメントは  $4\mu_{\text{B}}/\text{f. u}$  となることから、HS 状態 ( $S = 2$ ) であると推測される。さらに逆帯磁率 ( $1/\chi$ ) から求めた  $S$  の値が 2.3 程度を示すことから HS 状態 ( $S = 2$ ) であると予測される。 $y = 0$  において AFM により磁化がほとんど発現していないことから四面体サイトと八面体サイトは同じスピン状態になっていると予想される。これらより、 $(\text{Fe}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  における  $\text{Fe}^{2+}$  は全て  $S = 2$  の HS 状態となっていることがわかる。実際には、中性子回折実験などによりスピン状態を確認する必要がある。

(Fe<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ( $y = 0.125$ ) の磁化の温度依存性 (0.1 – 8T)

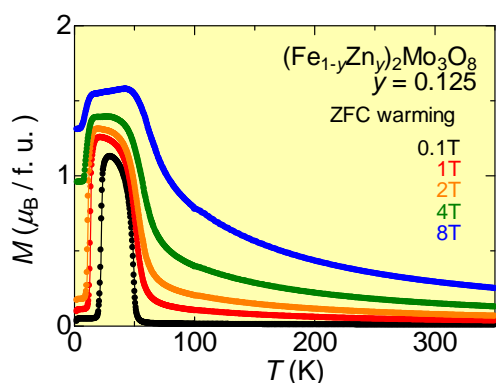


図 5.16: (Fe<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ( $y = 0.125$ ) の磁場下 (0.1 – 8T) での磁化の温度依存性の比較。

図 5.16 は、(Fe<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ( $y = 0.125$ ) の磁場下 (0.1 – 8T) での磁化の温度依存性の比較を示す。磁場を増加させるにつれて、磁化の下段ステップの磁化の大きさも増加している。さらに系統的に下段ステップの温度領域が減少し、低温側にシフトしている。下段ステップの幅が減少しているが、8T の外磁場をかけた際にも消えることはなく残っている。これらのことから、(Fe<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ( $y = 0.125$ ) は多数の電子相が競合した物質であることが分かる。

(Fe<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ( $y = 0.125$ ) の温度領域による磁化の磁場依存性

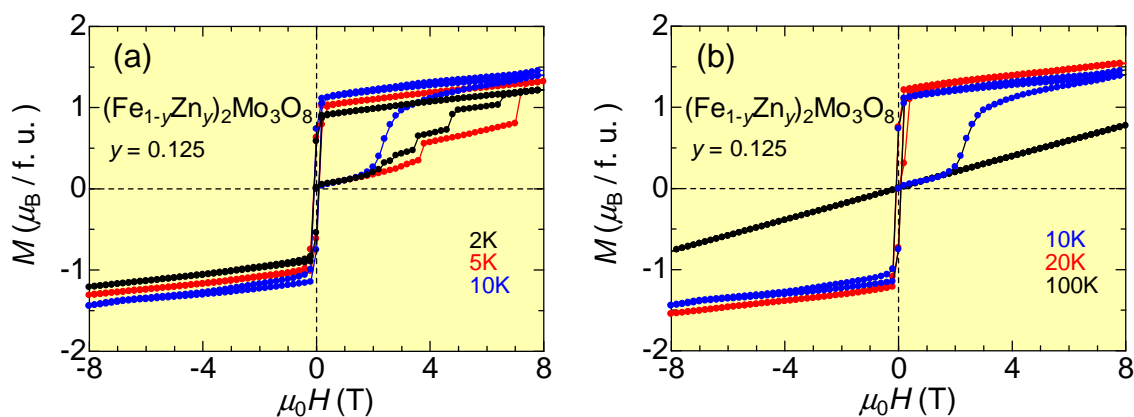
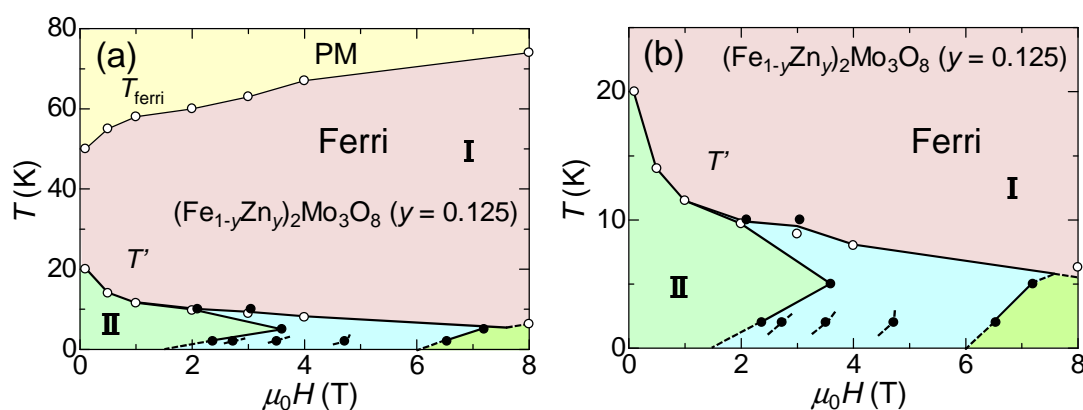


図 5.17: (Fe<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ( $y = 0.125$ ) の磁化の磁場依存性。2 – 10K(a)、10 – 100K(b) の温度領域による磁化の比較。

図 5.17 に (Fe<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ( $y = 0.125$ ) の磁化の磁場依存性、2 – 10K(a)、10 – 100K(b) の温度領域による磁化曲線の比較を示す。図 5.17(a) の 2K の磁化の磁場依存性から、最も多くの磁化の多段転移を持つことが確認された。温度が増加するごとに磁化の多段ステップの数は減少して 10K では緩やかな磁化のステップが確認された。これは  $M$ - $T$  曲線にお

いて磁場の増加と共にステップ幅が減少している現象と関連している。また、20K では磁化はステップを持たず、典型的な強磁性の飽和曲線を示し、100K では直線を示した。

$(\text{Fe}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  ( $y = 0.125$ ) の外磁場変化における磁化と温度の相図



PM : 常磁性

$T_{\text{ferri}}$  : フェリ磁性転移温度

$T'$  : 磁化の転移温度

図 5.18:  $(\text{Fe}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) の磁場変化による磁気相図 (a)、0 – 25K の拡大図 (b)。

磁場の増加と共に磁化の下段ステップの温度領域は減少し、低温側にシフトしている。磁場が 0.1T の時には磁化の下段ステップは 20K 以下と広範囲であったが、外磁場を増加させていくと同時に減少していき、8T の際には、6.3K 以下と範囲が大幅に減少し、系統的な変化を示した。対照的に、磁化の上段ステップは温度領域の幅が増加している。0.1T の時と比較して 8T では、50K から 74K に変化し、高温においても磁化の上段ステップが崩れなくなっている。下段ステップの温度領域が減少し、上段ステップが上昇しているため、上段ステップの温度領域の幅が 30K から 68K と増大している。磁化の下段ステップ、上段ステップは共に安定相であるが、0.1T の磁化の温度依存性の FC でも I になることから、有限の磁場下ではゼロ磁場下の低温が基底状態で安定相と言えるので II に比べて I の方が安定といえる。また、II と定義している下段ステップは磁化の磁場依存性からいくつかの電子相を持つことが分かる。II の領域では大きく分けて 3 つの電子相があると考えられ、さらに 2K の 2 – 6T においては、詳細は解明できていないが多くの電子相が見られる<sup>3</sup>。

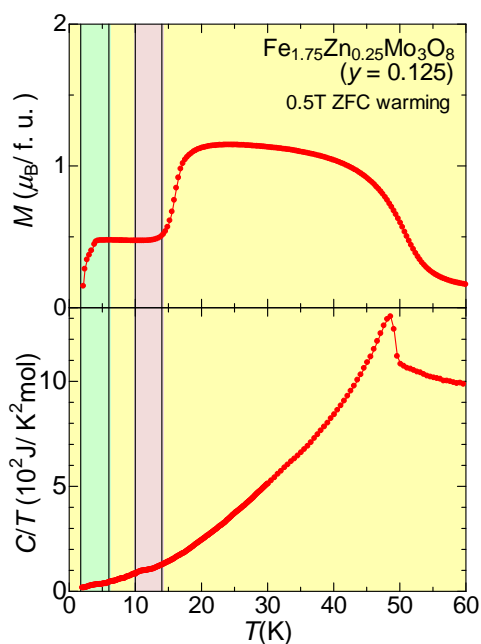


図 5.19:  $(\text{Fe}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  ( $y = 0.125$ ) 多結晶試料における比熱と磁化の温度依存性の比較。

### $(\text{Fe}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ( $y = 0.125$ ) の比熱

図 5.19 は  $(\text{Fe}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  ( $y = 0.125$ ) 多結晶試料における比熱と磁化の温度依存性を示す。磁化には ZFC のデータを用いた。作製した多結晶試料の密度が小さく、非常に脆いため測定が困難であった。磁化の多段階ステップの転移温度と比熱の温度依存性を比較した。4K 付近の磁気転移と同じ温度で、比熱にも微小であるが異常を観測した。さらに 14K 付近の磁化の多段階ステップの転移温度では、4K の時よりも明確な転移を示した。これらのことから低温において、複数の電子相を持つ事が理解できる。また 48K 付近で、急激な比熱の変化が観測された。これはフェリ磁性転移温度と考えられる。磁化の下段ステップと上段ステップは比熱の変化量が少ないことから類似したスピン状態を持つ電子相と推測できる。

<sup>3</sup>現段階では断定はできないが、アップスピン、ダウンスピンの異なる組み合わせが原因であると推測している。

# 第6章 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ の Fe サイト遷移金属 (Mn, Co, Zn) 置換による磁気特性変化

## 6.1 $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ の基礎物性

磁化の温度依存性及び磁場依存性

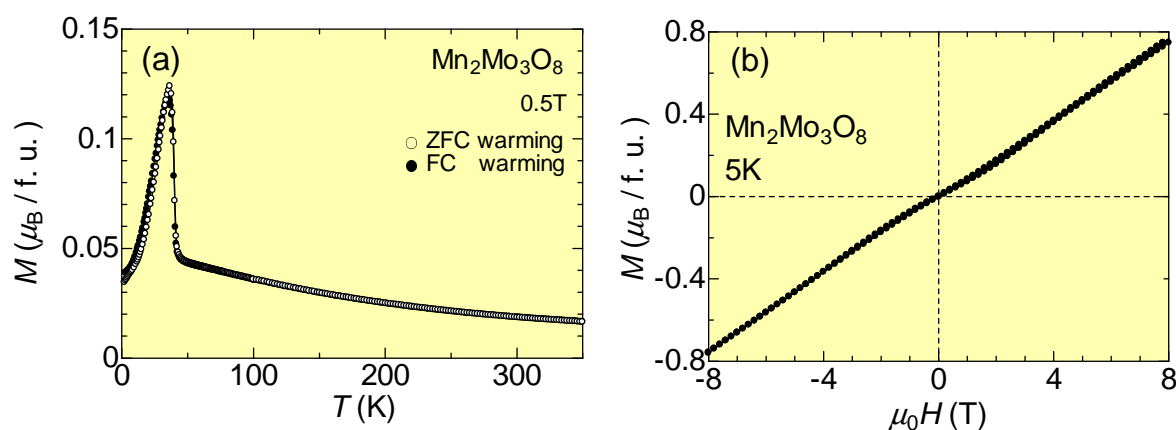


図 6.1:  $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  多結晶試料における磁化の温度依存性 (a) 及び 5K での磁場依存性 (b)。図中の ZFC はゼロ磁場冷却 (○)、FC は磁場冷却 (●) を示す。

図 6.1 は、 $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  多結晶試料における磁化の温度依存性 (a) 及び 5K の磁場依存性 (b) を示している。磁化の温度依存性から、 $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  は 41K で磁化が立ち上がりを見せその後、急激に減少する反強磁性的振る舞いを示した。5K での磁化の磁場依存性は、完全な直線となっておらず、湾曲している。そのため  $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  の磁性は純粋な反強磁性とは考えにくい。また、報告されている [2] 磁化の温度依存性と磁場依存性と同様な磁性を発現したことから文献 [2] で示唆されているフェリ磁性であると推測できる。フェリ磁性の原因はスピン配置にあり、四面体が HS ( $S = 5/2$ ) 状態であり、八面体が IS ( $S = 3/2$ ) 状態であると推測される。



## 6.2 (Mn<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 多結晶試料の磁性変化

磁化の温度依存性及び磁場依存性

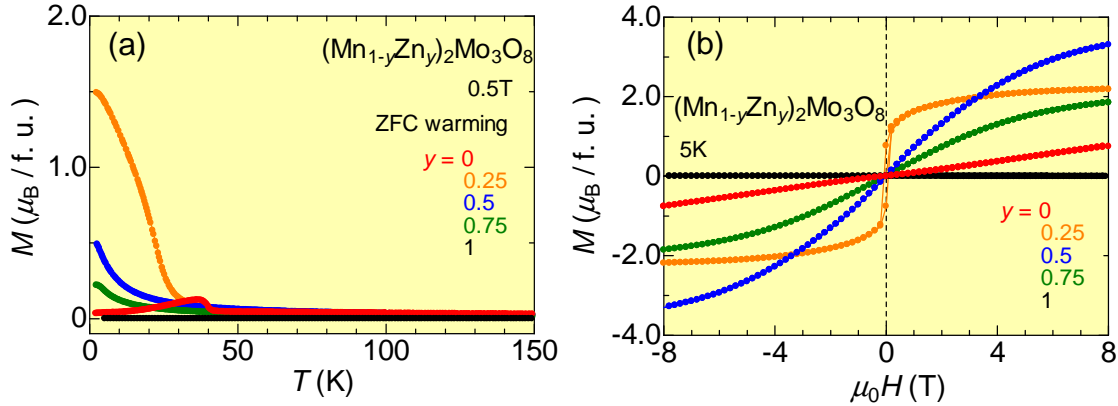


図 6.2: (Mn<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 多結晶試料における磁化の温度依存性 (a) 及び 5K での磁場依存性 (b)。図中の ZFC はゼロ磁場冷却 (—)、FC は磁場冷却 (---) を示す。

図 6.2 は、(Mn<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 多結晶試料における磁化の温度依存性 (a) 及び 5K の磁場依存性 (b) を示している。図中の ZFC はゼロ磁場冷却、FC は磁場冷却を示す。Mn<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> は 41K 以下でフェリ磁性であったが、Mn と Zn を固溶させることで、磁性が変化し、大きな磁化の立ち上がりを観測した。磁化の温度依存性から  $y = 0.25$  において低温で最も大きな磁化の立ち上がりを確認した。さらに、Zn の置換量と共に転移温度も系統的に減少している。図 6.2(b) の磁化の磁場依存性から 8T での磁化の最大を示したのは  $y = 0.5$  である。しかし  $y = 0.5$  の磁化曲線は、飽和しておらず緩やかなカーブを描いている。このことから、(Mn<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の  $y = 0.5$  は強磁性でなく、フェリ磁性であると推測される。その証拠に、(Mn<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の全ての組成でワイス温度は負を示す。これは (Fe<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ( $y > 0.5$ ) が正であったことと対照的である。また、 $y = 0.75$  では磁化は飽和していて、8T での磁化は  $2.2\mu_B/f.u.$  になっている。Mn<sup>2+</sup> の電子配置は 3 通り考えられ HS ( $S = 5/2$ ) 状態、IS ( $S = 3/2$ ) 状態、LS ( $S = 1/2$ ) 状態である。(Fe<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> と同様に Zn が八面体を好んで入ると仮定する。四面体は HS ( $S = 5/2$ ) 状態、八面体は IS ( $S = 3/2$ ) 状態と仮定して計算すると、 $2.25\mu_B/f.u.$  となる。しかし、この過程では  $y = 0.5$  では  $5\mu_B/f.u.$ 、 $y = 0.75$  では  $2.5\mu_B/f.u.$  になるはずであるが、実測値は異なっている。これは  $y = 0.5, 0.75$  の磁化が飽和しきっていないためと思われる。この考察はあくまで 1 つの可能性であり、詳細なメカニズムは中性子回折実験等を行う必要がある。強磁性の発現はないが (Mn<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> は (Fe<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> と同様な磁化の増大を得ることができた。

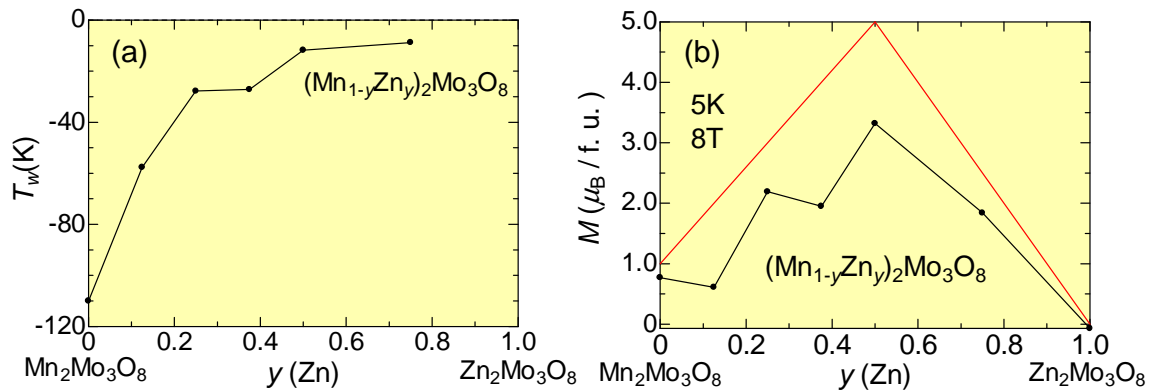
(Mn<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> のワイス温度と5K、8Tでの磁化

図 6.3: (Mn<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 多結晶試料におけるワイス温度の  $y$  依存性 (a)、及び 5K、8 T での磁化の  $y$  依存性 (b)。(b) の赤い直線は Mn がフルモーメントを発現した場合の値を示す。

図 6.3 は、(Mn<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 多結晶試料におけるワイス温度の  $y$  依存性 (a)、及び 5K、8 T での磁化の  $y$  依存性 (b) を示す。ワイス温度は Zn の置換量の増加と共に系統的に変化し、正の値に近づいている。図 6.3(b) から (Mn<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の磁化は、(Fe<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> と同様に  $y = 0.5$  で磁化は最大を示した。 $y = 0.375$  で磁化が局所的に減少しているが、不純物等の影響を受けたためと考えられる。Fe サイトに Mn が入った組成では高温でないと試料の作製が行えず、さらに石英管を用いているため焼成温度に限界がある。そのため、試料の作製は容易ではなく  $y = 0.375$  では不純物が析出してしまい組成がずれてしまっている可能性が高い。磁性は強磁性ではないが、(Fe<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> と類似した磁化の変化を得る事ができた。

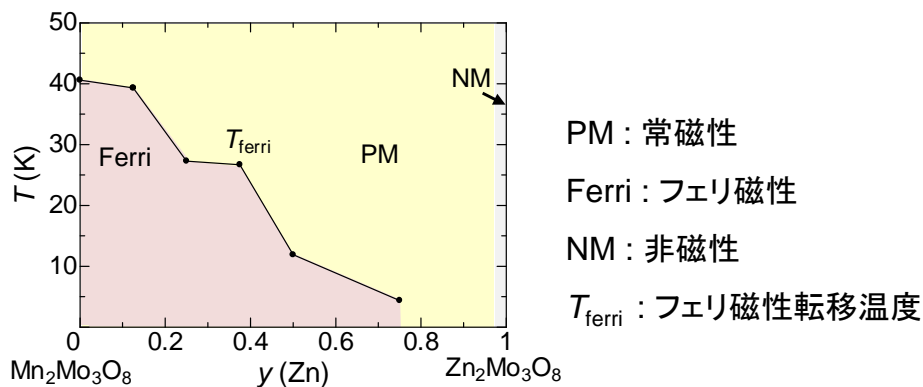
(Mn<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の磁気相図

図 6.4: (Mn<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の磁気相図

図 6.4 は、 $(\text{Mn}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  の磁気相図を示す。磁気相図は磁化の温度依存性から転移温度を算出した。縦軸を温度とし、横軸を Mn の置換量とした。母物質の  $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  は論文 [2] の報告を参考にしてフェリ磁性とした。磁化の立ち上がりの転移温度は Zn の置換量の減少と共に系統的に上昇している。

## 6.3 $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ の基礎物性

磁化の温度依存性及び磁場依存性

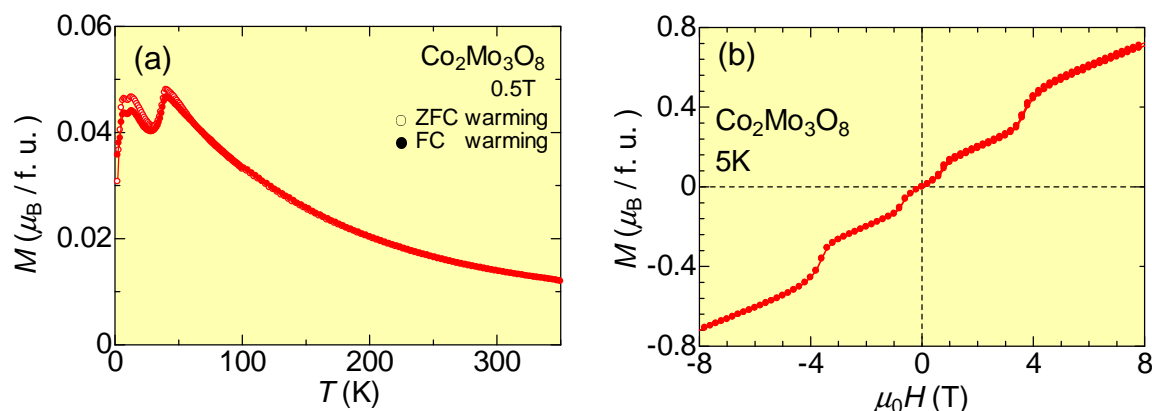


図 6.5:  $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  多結晶試料における磁化の温度依存性 (a)、及び 5K での磁場依存性 (b)。図中の ZFC はゼロ磁場冷却 (○)、FC は磁場冷却 (●) を示す。

図 6.5 は、 $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  多結晶試料における磁化の温度依存性 (a) 及び 5K での磁場依存性 (b) を示している。磁化の温度依存性から磁性は反強磁性を示し、7K と 40K で、2 段転移していることが分かる。また 5K での  $M-H$  曲線は緩やかな段を持っている。この磁化のステップは再現性があり、複数の安定相を持っていると推測される。しかし、これらの詳細な磁性の変化は研究中であり、詳細に調べる必要がある。

## 6.4 $(\text{Co}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 多結晶試料の磁性変化

磁化の温度依存性及び磁場依存性

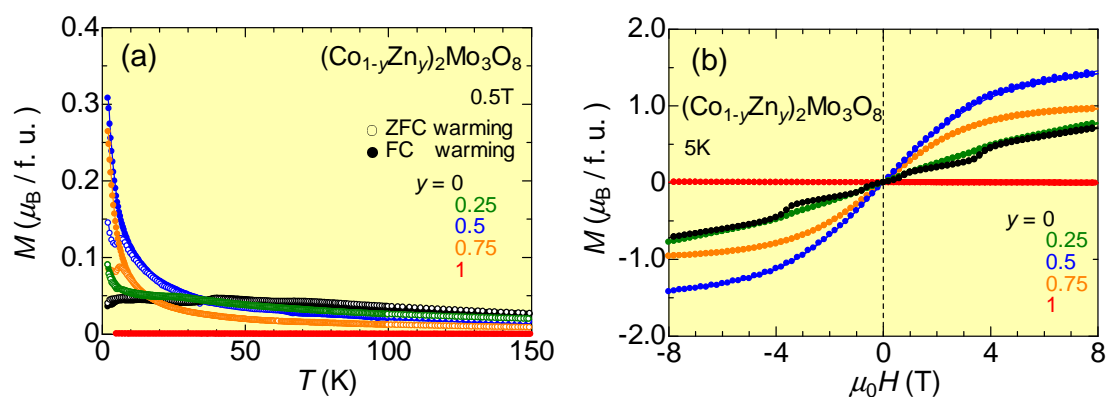


図 6.6:  $(\text{Co}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  多結晶試料における磁化の温度依存性 (a) 及び 5K での磁場依存性 (b)。図中の ZFC はゼロ磁場冷却 (○)、FC は磁場冷却 (●) を示す。

図 6.6 は、(Co<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 多結晶試料における磁化の温度依存性 (a) 及び 5K での磁場依存性 (b) を示す。(Co<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> においても、(Fe<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> と (Mn<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> と同様に磁化が立ち上がった。しかし、(Fe<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> のような ZFC と FC の不一致は観測されなかった。Co<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub>( $y = 0$ ) は 7K と 40K で、2 段転移していたが、(Co<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ( $0 < y < 1$ ) では、転移がなくなり、磁性が変化している。磁化の磁場依存性から、 $y = 0.5$  で磁化が最大を示すが、磁化が飽和する振る舞いは見られなかった。またワイス温度は全ての組成で負を示す。

### (Co<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> のワイス温度と 5K、8T での磁化

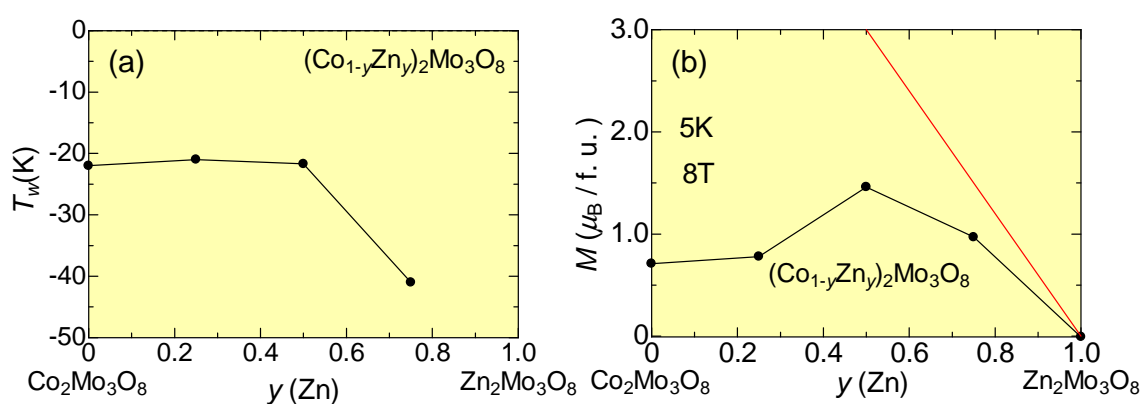


図 6.7: (Co<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 多結晶試料におけるワイス温度の  $y$  依存性 (a)、及び 5K、8T での磁化の  $y$  依存性 (b)。(b) の赤い直線は Co が HS( $S = 3/2$ ) 状態でフルモーメントを発現した場合の値を示す。

図 6.7 は、(Co<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 多結晶試料におけるワイス温度の  $y$  依存性 (a)、及び 5K、8 T での磁化の  $y$  依存性 (b) を示す。ワイス温度は全ての組成で負の値を示した。図 6.7(b) から、(Co<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の磁化は、(Fe<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> と (Mn<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> と同様に  $y = 0.5$  の時に最大値を示す。磁化の大きさは (Fe<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> と (Mn<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> に比べると小さい。これは電子配置の影響であり、Fe<sup>2+</sup>( $S = 3/2$ ) と Mn<sup>2+</sup>( $S = 5/2, 3/2$ ) に比べて Co<sup>2+</sup>( $S = 3/2$ ) の  $S$  が小さいことが原因といえる。強磁性の様な大きな磁化を発現していないが、(Fe<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> と (Mn<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> と同様に磁化を増大させることができた。

### (Co<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の磁気相図

図 6.8 は、(Co<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の磁気相図を示す。磁気相図は磁化の温度依存性から転移温度を算出し、プロットを行った。縦軸を温度とし、横軸を Co の置換量とした。(Fe<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> と (Mn<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> と比べるとフェリ磁性と考えにくい。Co と Zn を固溶させることで、Co<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> と異なる磁性に変化した。また、立ち上がる転移温

度も系統的に変化し、 $(\text{Fe}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  と同様な振る舞いを示した。磁化の詳細な変化は異なるが Zn を置換させた組み合わせでは全て磁化の増大を確認することができた。

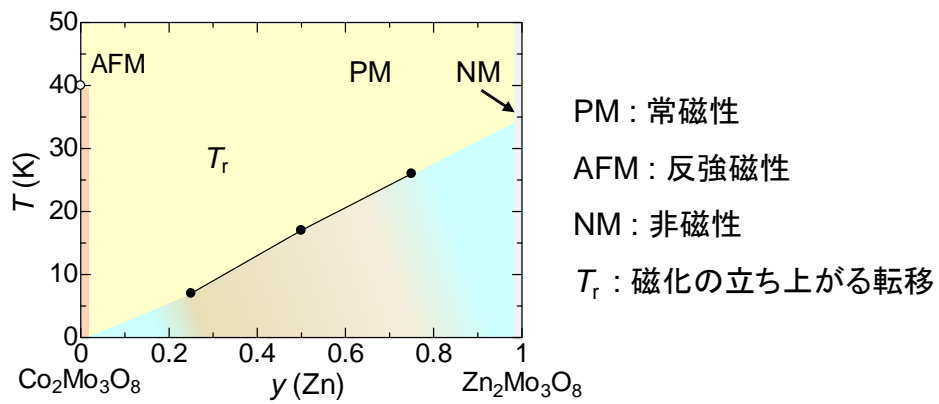


図 6.8:  $(\text{Co}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  の磁気相図

## 6.5 他の遷移金属の組み合わせによる磁性変化

磁化の温度依存性及び磁場依存性

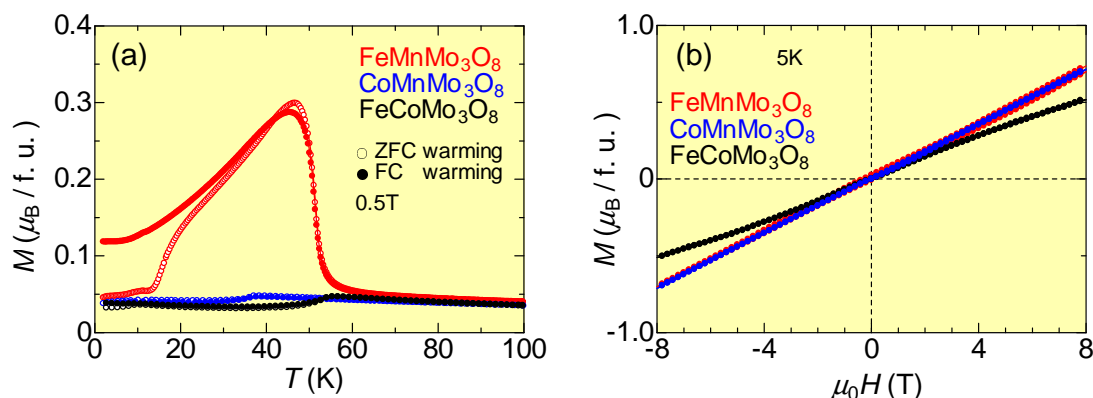


図 6.9: FeCoMo<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, FeMnMo<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, FeCoMo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 多結晶試料における磁化の温度依存性 (a) 及び 5K での磁場依存性 (b)。図中の ZFC はゼロ磁場冷却 (○)、FC は磁場冷却 (●) を示す。

(Mn<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> と (Co<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の結果から、(Fe<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の強磁性発現は非磁性元素である Zn が関連していると考えられる。そこで、Zn を含まない (Mn, Fe, Co) の 3 種類から 2 つを選ぶ組み合わせの固溶体を作製し、磁性を調べることで確認を行った。図 6.9 に FeCoMo<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, FeMnMo<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, CoMnMo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 多結晶試料における磁化の温度依存性 (a) 及び 5K での磁場依存性 (b) を示す。図中の ZFC はゼロ磁場冷却、FC は磁場冷却を表す。Zn と遷移金属 (Fe, Mn, Co) を固溶させた組成域では、全て低温で磁化が立ち上がり、8T の外磁場下の磁化の最大値も増加していた。しかし、FeCoMo<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, FeMnMo<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, CoMnMo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> では、一方の遷移金属で全置換した時の磁性とほとんど変わらない結果を示した。5K での磁化の磁場依存性からも、同様に両エンド物質との大きな変化は見られなかった。これらの事から磁化の立ち上がりや、磁化の増大が確認されたのは全て Zn と遷移金属を固溶させた組成のみで、強磁性発現には非磁性元素の Zn に起因していると考えられる。次に強磁性発現のメカニズムについて詳しく述べる。

## 6.6 強磁性発現のメカニズム

強磁性のメカニズム概念図

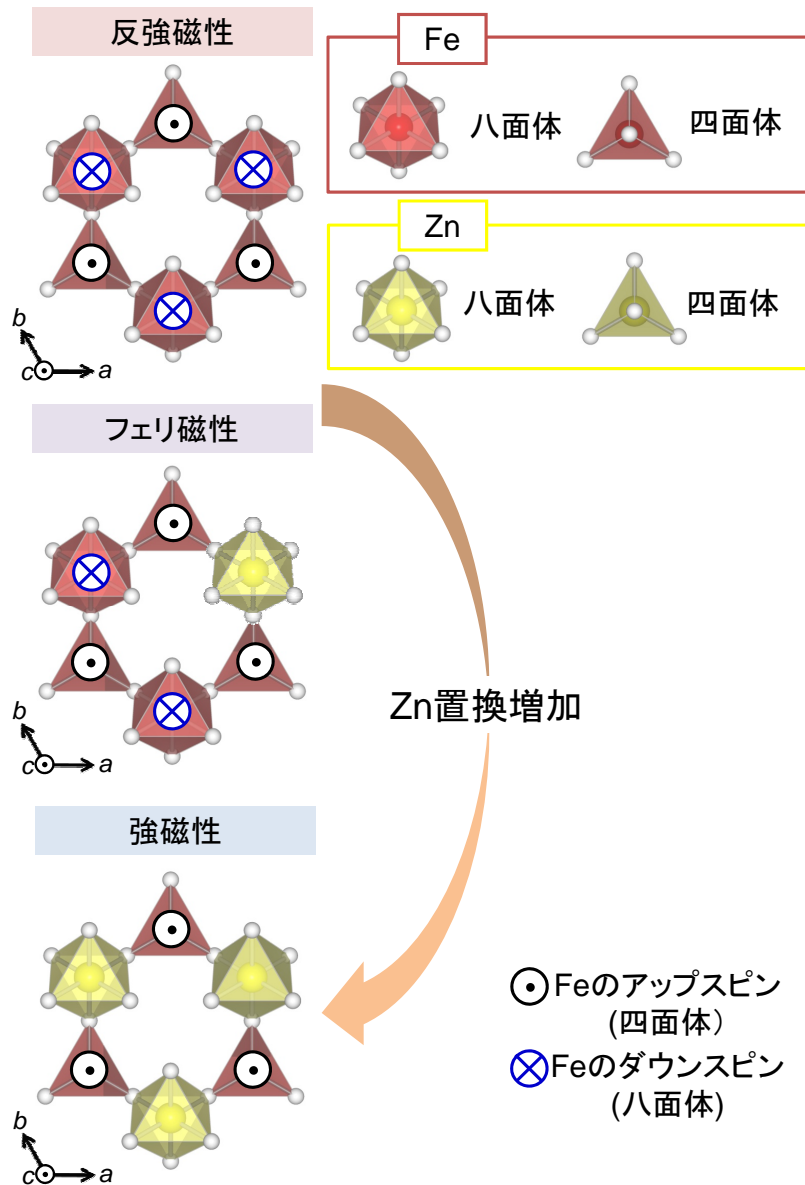


図 6.10:  $(\text{Zn}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  多結晶試料における磁化の温度依存性 (a)、及び 5K での  $M-H$  曲線 (b)。図中の ZFC はゼロ磁場冷却、FC は磁場冷却を示す。

Mn, Fe, Co, Zn の 4 種類の遷移金属から 2 種類を選択し、固溶を行った 6 種類 ( ${}^4\text{C}_2$ ) の試料の中で磁化の立ち上がりを確認することができた試料は  $(\text{Fe}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  と  $(\text{Zn}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  と  $(\text{Zn}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{Mo}_3\text{O}_8$  の 3 種類であった。磁化の立ち上がりが発現するものと発現しないものの違いは、Zn が含まれているものと含まれていないものであった。このことから強磁性や磁化の立ち上がりには非磁性の Zn が関連していると考えられる。Zn



を含む3種類の試料の中で (Fe<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> のみ、強磁性を示した。(Fe<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> を例にして考えてみる。まず Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> では磁性が反強磁性であるが、5章で議論したように Zn を置換していくごとに磁性が変化し、低温において磁化が大きく立ち上がる。(Fe<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (0 < y < 0.5) において、磁化の温度ヒステリシスと磁化の多段ステップが確認された。Zn の置換量が増加した 0.5 < y < 1 の範囲では強磁性へと変化して、温度ヒステリシスは発現しなくなった。まず磁化が発現する理由として考えられるのは、非磁性である Zn が選択的に八面体に占有することが原因であると考えられる。Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> は FeO<sub>4</sub> 四面体にアップスピン、FeO<sub>6</sub> 八面体にダウンスピンを持っている AFM 秩序状態である。Zn を置換した際に Zn が八面体を選択的に占有していくことで、四面体のアップスピンの数と八面体のダウンスピンの数のバランスが崩れることで磁化が生じる。しかし、y < 0.5 までは全ての八面体に Zn が占有しないため強磁性にはいたらない。そのため異なるスピン状態間のスピフロップが起これ、磁化の多段ステップが起きていると考えられる。y > 0.5 では多段転移が起きない原因は Zn が全ての八面体を占有したためダウンスピンからアップスピンのスピフロップの影響を受けず、全てアップスピンを取るためである。y = 0.5 では強磁性を示すはずであるが、全ての Zn が選択的に八面体を取る事は成長温度でのエントロピーの観点から困難なために、ずれが生じてフェリ磁性になってしまう。Zn を置換していくことで反強磁性、フェリ磁性、強磁性へと変化する。その概要を図 6.10 に記載する。

# 第7章 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ の Mo サイト遷移金属 (Pb, Zr) 置換による磁気特性変化

$\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  の Mo サイトの置換物質の選択

## Mo サイト置換

### 置換元素の条件

1 : 4価が安定な金属元素

2 : イオン半径の大きさが  $\text{Mo}^{4+}$  に近い



$\text{Mo}^{4+}$ (6配位) : イオン半径  $0.65\text{\AA}$

イオン半径が  $\text{Mo}^{4+}$  より大きい

$\text{Pb}^{4+}$ (6配位) : イオン半径  $0.775\text{\AA}$   
電子数0 ( $5d^{10}$ )

$\text{Zr}^{4+}$ (6配位) : イオン半径  $0.72\text{\AA}$   
電子数0 ( $4s^24p^6$ )

イオン半径が  $\text{Mo}^{4+}$  より小さい

$\text{Ir}^{4+}$ (6配位) : イオン半径  $0.625\text{\AA}$   
電子数5 ( $5d^6$ )

$\text{Ru}^{4+}$ (6配位) : イオン半径  $0.62\text{\AA}$   
電子数4 ( $4d^4$ )

図 7.1: Mo サイト置換の候補と検証。

図 7.1 に Mo サイト置換の候補と検証を示す。Mo 層のトライマーを破壊することで  $\text{Mo}^{4+}$  磁性の発現を目指す。そのため、Mo サイトに同じ 4 価を安定状態に持つ金属元素を選択し、置換を行った。今回の研究において置換元素の候補は 4 つあり、Pb, Zr, Ir, Ru である。 $\text{Mo}^{4+}$ (6 配位) のイオン半径は  $0.65\text{\AA}$  となっている。 $\text{Pb}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  のイオン半径は  $\text{Mo}^{4+}$ (6 配位) に比べてイオン半径が大きく、 $\text{Pb}^{4+}$ (6 配位) は  $0.775\text{\AA}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ (6 配位) は  $0.72\text{\AA}$  になっている。 $\text{Pb}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  は、共に最外殻の電子数が 0 であるため、トライマー内の電子数を破壊した時に考察を行いやすい。 $\text{Ir}^{4+}$ (6 配位) は  $0.625\text{\AA}$ 、 $\text{Ru}^{4+}$ (6 配位) は  $0.62\text{\AA}$  となってい

てイオン半径が小さくなっている。実験を行った結果、Ir と Ru では不純物量が多く単相といえる試料が作製できなかったため、Pb, Zr について述べる。

## 7.1 Fe<sub>2</sub>(Mo<sub>1-y</sub>Pb<sub>y</sub>)<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 多結晶試料の磁性変化

磁化の温度依存性

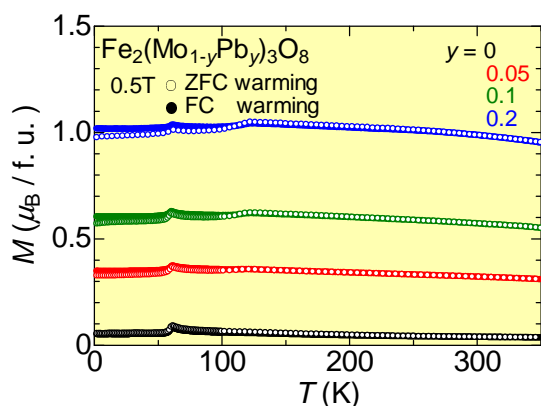


図 7.2: Fe<sub>2</sub>(Mo<sub>1-y</sub>Pb<sub>y</sub>)<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (0 ≤ y ≤ 0.2) 多結晶試料における磁化の温度依存性。図中の ZFC はゼロ磁場冷却 (○), FC は磁場冷却 (●) を示す。

図 7.2 に Fe<sub>2</sub>(Mo<sub>1-y</sub>Pb<sub>y</sub>)<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (0 ≤ y ≤ 0.2) 多結晶試料における磁化の温度依存性を示す。Mo サイトに同じ 4 価を持つ Pb で置換を行うことで磁性の変化を調べた。Pb の置換量の増加と共に、磁化が全体的に上昇した。磁化の増大は系統的であり、Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の 60K の反強磁性転移と同様な転移を確認した。200K から 350K までの逆帯磁率 (1/χ) は非直線的であることから、60K から 350K にかけて常磁性ではないことがわかる。350K まで磁化の転移は観測されないことから、350K 以上の高温で転移を持つことが推測される。さらに Fe<sub>2</sub>(Mo<sub>1-y</sub>Pb<sub>y</sub>)<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (y ≥ 0.1) では 120K 付近になだらかな磁化の転移が見られる。この転移は Fe<sub>2</sub>(Mo<sub>1-y</sub>Pb<sub>y</sub>)<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の磁性か不純物の磁性による磁気転移であると考えられる。Fe<sub>2</sub>(Mo<sub>1-y</sub>Pb<sub>y</sub>)<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 多結晶試料の作製の際に、単相の試料を作製することは困難であり、PbMoO<sub>4</sub> が析出してしまふ。PbMoO<sub>4</sub> は、非磁性物質であるため磁化に影響は与えない。PbMoO<sub>4</sub> の磁性については次の項で詳細に説明する。しかし、PbMoO<sub>4</sub> ができることで、組成比にずれが生じてしまい、別の不純物が析出している可能性があるが、他の不純物は X 線構造解析では確認することはできなかった。120K の磁気転移は、PbMoO<sub>4</sub> の析出量の増加と共に増えていることから、組成比がずれていくことでできる不純物の影響である可能性もある。現段階では、Mo のトライマー破壊による磁性の発現か、不純物によるものかは断定することはできない。

## 磁化の磁場依存性

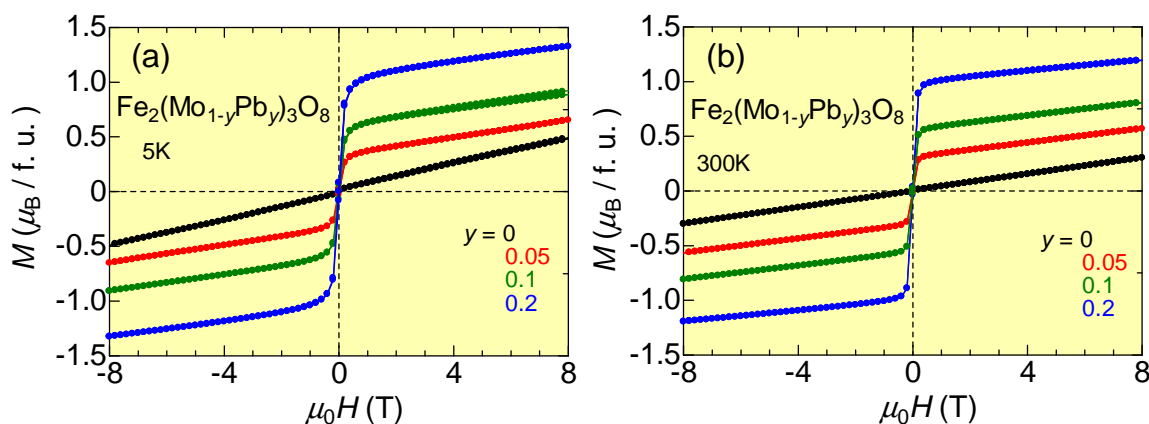


図 7.3:  $\text{Fe}_2(\text{Mo}_{1-y}\text{Pb}_y)_3\text{O}_8$  ( $0 \leq y \leq 0.2$ ) 多結晶試料における 5K(a) と 300K(b) での磁化の磁場依存性。

図 7.3 に  $\text{Fe}_2(\text{Mo}_{1-y}\text{Pb}_y)_3\text{O}_8$  ( $0 \leq y \leq 0.2$ ) 多結晶試料における 5K(a) と 300K(b) での磁化の磁場依存性を示す。どちらの温度でも、磁化曲線は飽和を示しており、温度変化による違いは見られなかった。仮に Mo サイトのトライマーが破壊されたとすると、もっと大きな磁化が発現するはずである<sup>1</sup>。しかし、室温において磁石に反応することや、磁化の磁場依存性が飽和していることから弱強磁性であると推測できる。このことから、 $\text{Fe}_2(\text{Mo}_{1-y}\text{Pb}_y)_3\text{O}_8$  ( $0 \leq y \leq 0.2$ ) は低温から高温にかけて安定した相を持つ弱強磁性体であると考えられる。

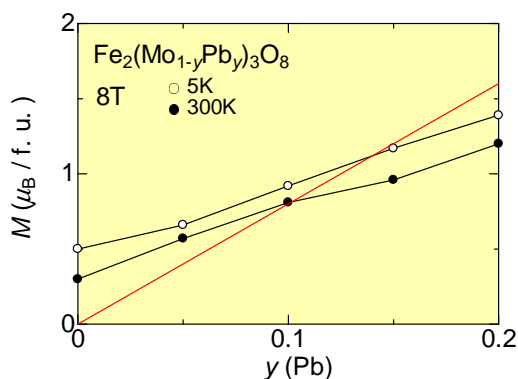
5K, 300K において、8T の磁化の  $y$  依存性

図 7.4:  $\text{Fe}_2(\text{Mo}_{1-y}\text{Pb}_y)_3\text{O}_8$  ( $0 \leq y \leq 0.2$ ) 多結晶試料の 5K(○), 300K(●) において、8T の磁化の  $y$  依存性。赤い直線は Mo のトライマー破壊による磁化発現の計算値を示す。

図 7.4 に  $\text{Fe}_2(\text{Mo}_{1-y}\text{Pb}_y)_3\text{O}_8$  ( $0 \leq y \leq 0.2$ ) 多結晶試料の 5K(○), 300K(●) において、8T の磁化の  $y$  依存性を示す。Pb の置換量が増加すると共に磁化が系統的に増加している。 $y = 0.33$  の組成でも同様に磁化の増大を確認したが、不純物の  $\text{PbMoO}_4$  の析出量が多いた

<sup>1</sup> $y = 0.2$  の場合、フルモーメントの大きさは  $1.6\mu_B$ /f.u と予想される。

め除外した。PbMoO<sub>4</sub> の影響ではないことは自明であるが、磁化の増大は、トライマー破壊か、Fe や Fe 酸化物などの不純物による影響が決定することは現段階ではできない。また、置換量が増加すると共に作製は困難になり、単相試料の結果として考えられる範囲は  $y \leq 0.2$  と考えられる。

#### Mo サイトのトライマー破壊による磁化発現

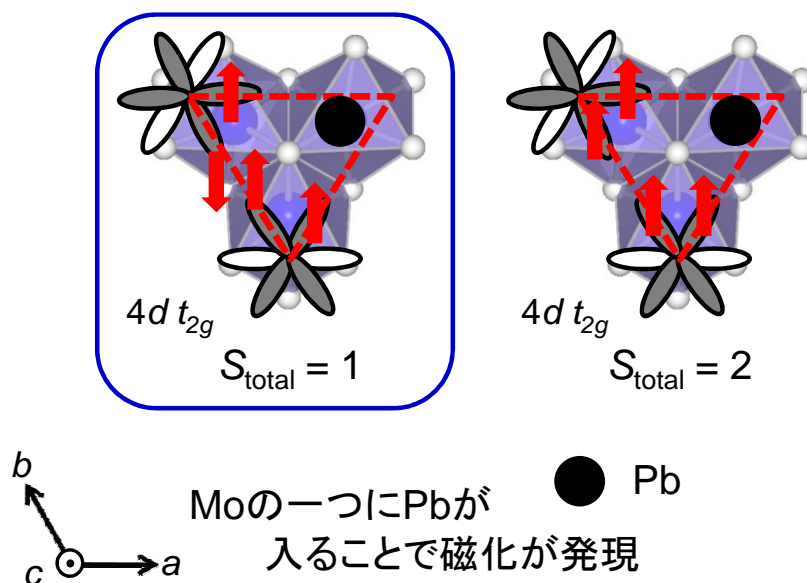


図 7.5: Mo サイトのトライマー破壊による電子状態の概念図。

図 7.5 に Mo サイトのトライマー破壊による電子状態の概念図を示す。Mo サイトに Pb を置換した際に、Pb<sup>4+</sup> は最外殻の電子数が 0(5d<sup>10</sup>) のため、電子数のバランスが大きく崩れる。Mo サイトは Mo<sup>4+</sup> が電子を 2 個ずつ持ち、隣接する 2 つの Mo と電子を 1 個ずつ共有してトライマーを組んでいる。その 3 つの Mo の内 1 つを Pb で置換することができれば、トライマーを破壊することができると考えられる。取りうるパターンは 2 通り挙げられる。1 つは 2 つの Mo がスピンシングレットを組んでいて、Pb が入ることで 2 つの Mo の電子が 1 個ずつ余っている  $S = 1$  の状態で図 7.5 の左に該当する。もう 1 つのパターンは、全てのスピンシングレットが無くなり、全ての Mo<sup>4+</sup>4d 電子が磁性に寄与する  $S = 2$  になる状態で、図 7.5 の右に該当する。Fe<sub>2</sub>(Mo<sub>1-y</sub>Pb<sub>y</sub>)<sub>3</sub>O<sub>8</sub> や Fe<sub>2</sub>(Mo<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub>)<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の 5K、300K の 8T での磁化を見ると弱強磁性であった。フルモーメントを考慮すると、図 7.5 の左の状態 ( $S = 1$ ) になっている可能性が高い。また、Pb が 3 つ固まっていたり、Mo のトライマーを崩さないように置換されているという考え方は、磁化の値や Pb の置換量が多い物質が作製できない事から可能性は低い。

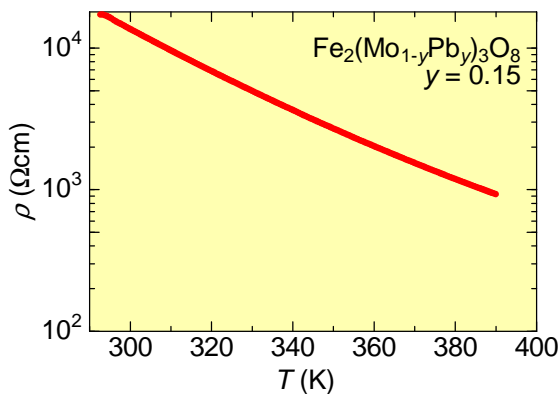
Fe<sub>2</sub>(Mo<sub>1-y</sub>Pb<sub>y</sub>)<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, y = 0.15 の電気抵抗率の温度依存性

図 7.6: Fe<sub>2</sub>(Mo<sub>1-y</sub>Pb<sub>y</sub>)<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, y = 0.15 の電気抵抗率の温度依存性。

図 7.6 に Fe<sub>2</sub>(Mo<sub>1-y</sub>Pb<sub>y</sub>)<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, y = 0.15 の電気抵抗率の温度依存性を示す。温度範囲は 300K から 390K の高温に焦点を当てて測定を行った。Fe<sub>2</sub>(Mo<sub>1-y</sub>Pb<sub>y</sub>)<sub>3</sub>O<sub>8</sub> は磁化の温度依存性から 350K まで、常磁性への磁気転移を観測することが出来なかった。そのため、350K 以上の高温領域において、電気抵抗率を測定し、転移を観測することを目的に実験を行った。しかし、Fe<sub>2</sub>(Mo<sub>1-y</sub>Pb<sub>y</sub>)<sub>3</sub>O<sub>8</sub> は 300K から 390K まで絶縁体的な振る舞いを示し、転移に起因するような変化を観測することはできなかった。このことから Fe<sub>2</sub>(Mo<sub>1-y</sub>Pb<sub>y</sub>)<sub>3</sub>O<sub>8</sub> は 390K よりも、さらに高温で磁気転移を持つことが示唆される。

7.2 PbMoO<sub>4</sub> の磁性

## 磁化の温度依存性及び磁場依存性

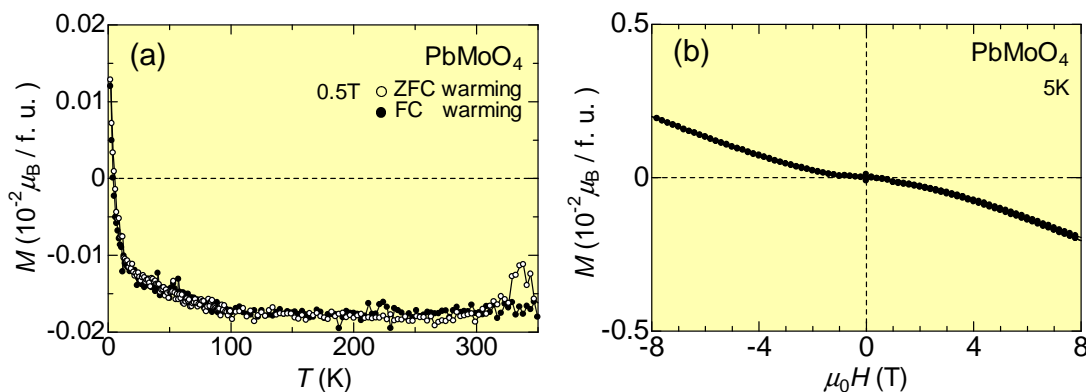


図 7.7: PbMoO<sub>4</sub> 多結晶試料の磁化の温度依存性 (a)、磁場依存性 (b)。図中の ZFC はゼロ磁場冷却 (○)、FC は磁場冷却 (●) を示す。

図 7.7 に不純物として析出する PbMoO<sub>4</sub> 多結晶試料の磁化の温度依存性 (a)、磁場依存性 (b) を示す。磁化の温度依存性から弱い反磁性を示すことから、PbMoO<sub>4</sub> は、非磁性 (弱い反磁性) であることが分かる。また磁化の磁場依存性の傾きは反転していることから高磁場においても非磁性状態である。350K まで非磁性状態は安定であり、Fe<sub>2</sub>(Mo<sub>1-y</sub>Pb<sub>y</sub>)<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

で観測された 120K の磁気転移もなかった。そのため、Fe<sub>2</sub>(Mo<sub>1-y</sub>Pb<sub>y</sub>)<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ( $0 \leq y \leq 0.2$ ) 多結晶試料の磁性に不純物である PbMoO<sub>4</sub> は影響を与えないと考えられる。

### 7.3 $\text{Fe}_2(\text{Mo}_{1-y}\text{Zr}_y)_3\text{O}_8$ 多結晶試料の磁性変化

#### 磁化の温度依存性

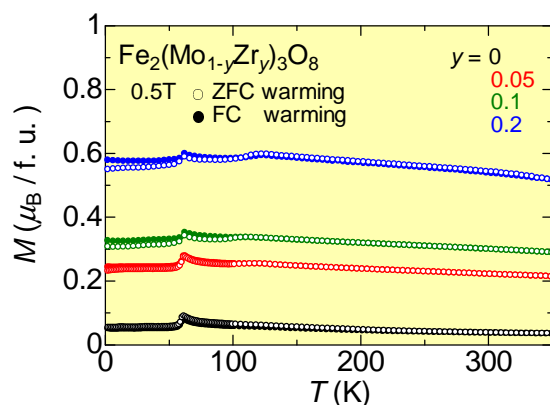


図 7.8:  $\text{Fe}_2(\text{Mo}_{1-y}\text{Zr}_y)_3\text{O}_8$  ( $0 \leq y \leq 0.2$ ) 多結晶試料における磁化の温度依存性。図中の ZFC はゼロ磁場冷却 (○)、FC は磁場冷却 (●) を示す。

次に、Zr を置換した結果について述べる。図 7.8 は  $\text{Fe}_2(\text{Mo}_{1-y}\text{Zr}_y)_3\text{O}_8$  ( $0 \leq y \leq 0.2$ ) 多結晶試料における磁化の温度依存性を示す。Zr の置換量の増加と共に磁化が系統的に増加した。 $\text{Fe}_2(\text{Mo}_{1-y}\text{Pb}_y)_3\text{O}_8$  ( $0 \leq y \leq 0.2$ ) と同様に 60K 付近に磁気転移を観測し、200K から 350K までの逆帯磁率 ( $1/\chi$ ) は非曲線であることから、60K から 350K にかけて常磁性ではないことがわかる。350K まで磁化の転移は発現しないことから、 $\text{Fe}_2(\text{Mo}_{1-y}\text{Zr}_y)_3\text{O}_8$  ( $0 \leq y \leq 0.2$ ) でも 350K 以上の高温で転移を持つことが推測される。 $\text{Fe}_2(\text{Mo}_{1-y}\text{Zr}_y)_3\text{O}_8$  ( $0 \leq y \leq 0.2$ ) にも不純物が少量ではあるが観測された。不純物は  $\text{Fe}_2(\text{Mo}_{1-y}\text{Pb}_y)_3\text{O}_8$  に比べると少なく、作製は  $\text{Fe}_2(\text{Mo}_{1-y}\text{Zr}_y)_3\text{O}_8$  の方が容易であるといえる。現段階で不純物の特定はできていないが、微小であるため磁化への影響はないと考えている。不純物量の増加は  $\text{Fe}_2(\text{Mo}_{1-y}\text{Pb}_y)_3\text{O}_8$  と同様に Zr の置換量が増加する共に析出していく。単相といえる試料が作成できたのは  $y \leq 0.2$  の範囲の試料であった。

#### 磁化の磁場依存性

図 7.9 に  $\text{Fe}_2(\text{Mo}_{1-y}\text{Zr}_y)_3\text{O}_8$  ( $0 \leq y \leq 0.2$ ) 多結晶試料における 5K(a)、300K(b) において、8T の磁化の  $y$  依存性を示す。5K と 300K の  $M$ - $H$  曲線は、大きな変化はなく類似した磁化曲線を示した。このことから、 $\text{Fe}_2(\text{Mo}_{1-y}\text{Zr}_y)_3\text{O}_8$  は、 $\text{Fe}_2(\text{Mo}_{1-y}\text{Pb}_y)_3\text{O}_8$  ( $0 \leq y \leq 0.2$ ) と同じ様に、高温において弱強磁性を示す。 $\text{Fe}_2(\text{Mo}_{1-y}\text{Zr}_y)_3\text{O}_8$  ( $0 \leq y \leq 0.2$ ) においても磁化が増加したことから、Pb や Zr を含む不純物の磁化が原因でないことが分かった。



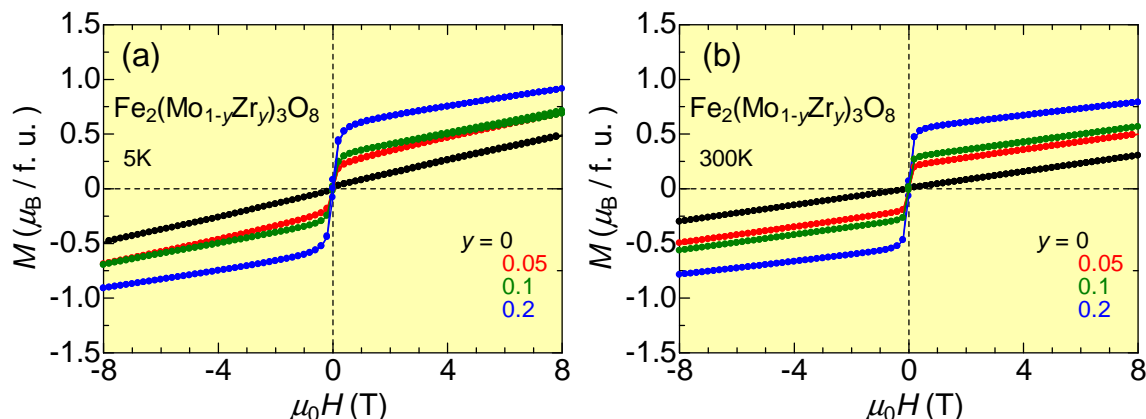


図 7.9: Fe<sub>2</sub>(Mo<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub>)<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ( $0 \leq y \leq 0.2$ ) 多結晶試料における 5K(a) と 300K(b) での磁化の磁場依存性。

5K, 300K において、8T の磁化の  $y$  依存性

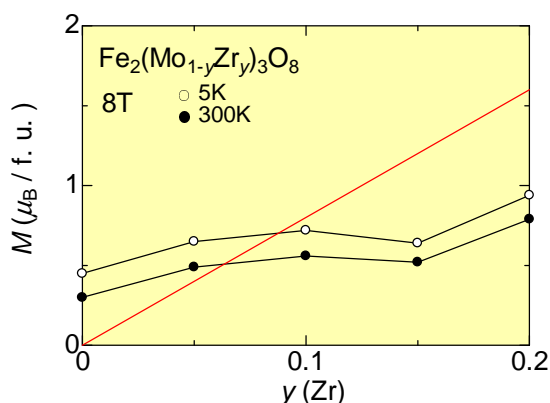


図 7.10: Fe<sub>2</sub>(Mo<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub>)<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ( $0 \leq y \leq 0.2$ ) の 5K(○), 300K(●) において、8T の磁化の  $y$  依存性。赤い直線は Mo の三ramer 破壊による磁化発現の計算値を示す。

図 7.10 に Fe<sub>2</sub>(Mo<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub>)<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ( $0 \leq y \leq 0.2$ ) の 5K(○)、300K(●) において、8T の磁化の  $y$  依存性を示す。  $y = 0.15$  を除いて、Fe<sub>2</sub>(Mo<sub>1-y</sub>Pb<sub>y</sub>)<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ( $0 \leq y \leq 0.2$ ) と同様に系統的に磁化は増加している。  $y = 0.15$  の磁化が小さく出ている原因は不純物の影響で他の試料に比べて、組成比にずれが生じているためと思われる。 Pb や Zr を含む不純物の磁化が原因でないことから、三ramer の破壊による磁性発現か、別の Fe と Mo の酸化物が原因であると考えられる。原因を解明するために Fe サイトを異なる遷移金属元素で全置換した Co<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> と Mn<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> でも同様の Mo サイト Zr 置換の実験を行った。次にその結果について述べる。

## 7.4 $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ と $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ の Mo サイト置換による比較

$\text{Co}_2(\text{Mo}_{1-y}\text{Zr}_y)_3\text{O}_8$  ( $0 \leq y \leq 0.1$ ) の多結晶試料の磁化の温度依存性と磁場依存性

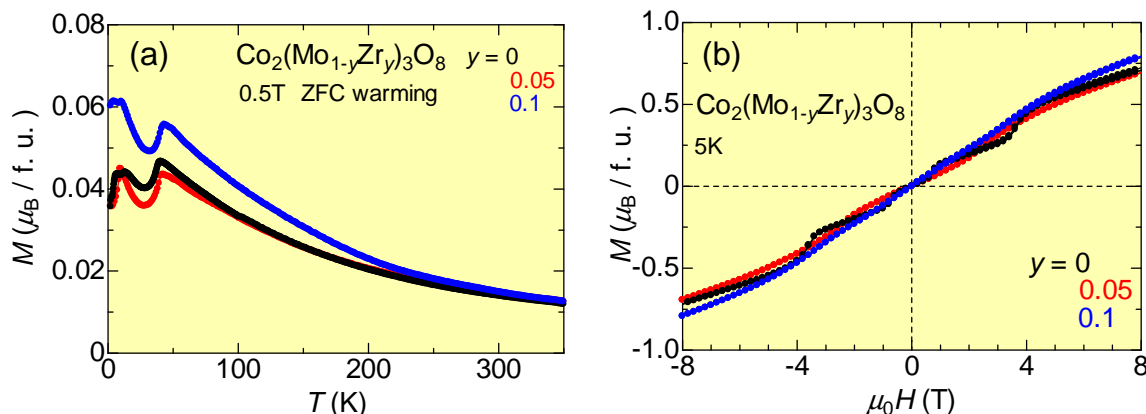


図 7.11:  $\text{Co}_2(\text{Mo}_{1-y}\text{Zr}_y)_3\text{O}_8$  ( $0 \leq y \leq 0.1$ ) 多結晶試料における磁化の温度依存性 (a) と 5K での磁場依存性 (b)。

$\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  の Mo サイトに Pb や Zr を置換した際に、磁性が大きく変化したため、 $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  と  $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  等の他の組成で置換を行い、磁化の変化を調べた。Pb よりも Zr の方が作製が容易であることから、置換物質には Zr を選択した。反強磁性である  $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  の Mo サイトに Zr を置換することで磁性の変化を調べた。不純物の量や、試料の X 線構造解析の結果は  $\text{Fe}_2(\text{Mo}_{1-y}\text{Pb}_y)_3\text{O}_8$  と大きな違いは見られなかった。図 7.11 に  $\text{Co}_2(\text{Mo}_{1-y}\text{Zr}_y)_3\text{O}_8$  ( $0 \leq y \leq 0.1$ ) 多結晶試料における磁化の温度依存性 (a) と 5K での磁場依存性 (b) を示す。 $\text{Fe}_2(\text{Mo}_{1-y}\text{Zr}_y)_3\text{O}_8$  ( $0 \leq y \leq 0.2$ ) と異なり、磁化の増大は見られなかった。

$\text{Mn}_2(\text{Mo}_{1-y}\text{Zr}_y)_3\text{O}_8$  ( $0 \leq y \leq 0.1$ ) の多結晶試料の磁化の温度依存性と磁場依存性

図 7.12 に  $\text{Mn}_2(\text{Mo}_{1-y}\text{Zr}_y)_3\text{O}_8$  ( $0 \leq y \leq 0.1$ ) 多結晶試料における磁化の温度依存性 (a) と 5K での磁場依存性 (b) を示す。やはり、 $\text{Co}_2(\text{Mo}_{1-y}\text{Zr}_y)_3\text{O}_8$  ( $0 \leq y \leq 0.1$ ) 同様に、明確な磁化の増大は見られなかった。不純物の量や、試料の X 線構造解析の結果は  $\text{Fe}_2(\text{Mo}_{1-y}\text{Pb}_y)_3\text{O}_8$  と大きな違いは見られなかった。磁化の磁場依存性は飽和しておらず、明らかに  $\text{Fe}_2(\text{Mo}_{1-y}\text{Zr}_y)_3\text{O}_8$  の磁性とは異なっている。

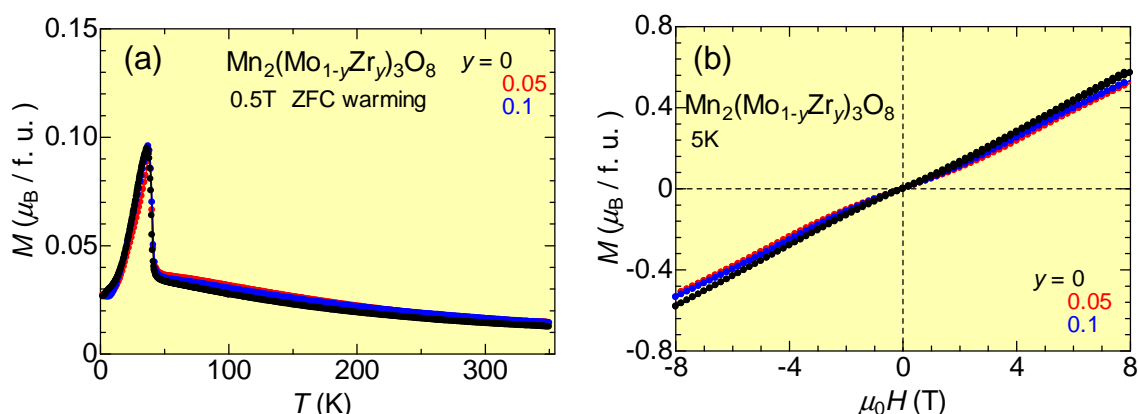


図 7.12:  $Mn_2(Mo_{1-y}Zr_y)_3O_8$  ( $0 \leq y \leq 0.1$ ) 多結晶試料における磁化の温度依存性 (a) と 5K での磁場依存性 (b)。

$M_2(Mo_{1-y}Zr_y)_3O_8$  ( $0 \leq y \leq 0.1$ ) ( $M = Co, Mn$ ) の多結晶試料の 5K において、外磁場 8T の磁化の最大値の  $y$  依存性

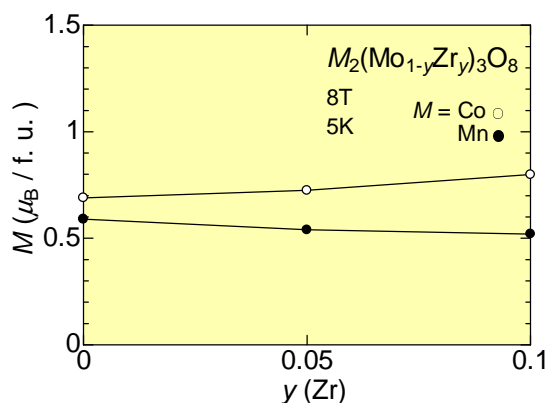


図 7.13:  $M_2(Mo_{1-y}Zr_y)_3O_8$  ( $0 \leq y \leq 0.1$ ) ( $M = Co$  ( ),  $Mn$  ( )) の多結晶試料の 5K、8T での磁化の  $y$  依存性。

図 7.13 に  $M_2(Mo_{1-y}Zr_y)_3O_8$  ( $0 \leq y \leq 0.1$ ) ( $M = Co$  ( ),  $Mn$  ( )) の多結晶試料の 5K、8T での磁化の  $y$  依存性を示す。Co<sub>2</sub>(Mo<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub>)<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ( $0 \leq y \leq 0.1$ ) は少量であるが磁化が増大している。しかし、Mn<sub>2</sub>(Mo<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub>)<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ( $0 \leq y \leq 0.1$ ) では磁化が減少している。また、2つの試料の磁化の磁場依存性は、Fe<sub>2</sub>(Mo<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub>)<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ( $0 \leq y \leq 0.2$ ) とは異なっている。これらの結果から磁化の増大は、Fe が重要な存在であることが示唆できる。しかし、不純物として Fe が単体で出ているとは考えにくい。その理由は、Co<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> と Mn<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の Mo サイト置換で磁化の増大が見られないからである。仮に、不純物として Fe が析出していると考えると、Co や Mn も析出するはずであるがその様子は見られない。Fe のみで磁化が増大する明確な理由は分からないため、Fe サイトを非磁性の物質で同様の実験を行う必要がある。つまり、Zn<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の様な非磁性の物質で Mo サイト置換 (Pb, Zr) を行い、その磁性を調べることで、磁化の増大の起源が確認できると考える。

# 第8章 本論文のまとめ

## 8.1 まとめ

Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の Fe サイト Zn 置換による磁気特性変化 (第5章)

(Fe<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の Zn の置換量が増加すると共に磁化が系統的に変化した。また、 $0 < y < 0.5$  の範囲のみ、磁化の多段ステップが発現した。 $y > 0.5$  では、磁化の多段ステップは観測されず、 $y = 0.625$  は磁化の値とワイス温度から強磁性と確認することができた。粉末 X 線回パターンの Rietveld 解析の結果、Zn が八面体を好んで占有することが分かった。あくまで一つの仮説であるが、磁化の多段ステップの発現や、強磁性の発現の原因は Zn が選択的に八面体にはいり、占有していくことが原因であると考えられる。Zn が八面体を占有していくことで、FeO<sub>4</sub> 四面体が支配的になり、磁性が反強磁性からフェリ磁性に変化し、最終的に強磁性になる。そのため  $0 < y < 0.5$  の範囲では FeO<sub>6</sub> 八面体が残るため、強磁性ではなくフェリ磁性になっている。図 8.1 に磁気相図を示す。

(Fe<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ( $0 \leq y \leq 1$ ) の磁気相図

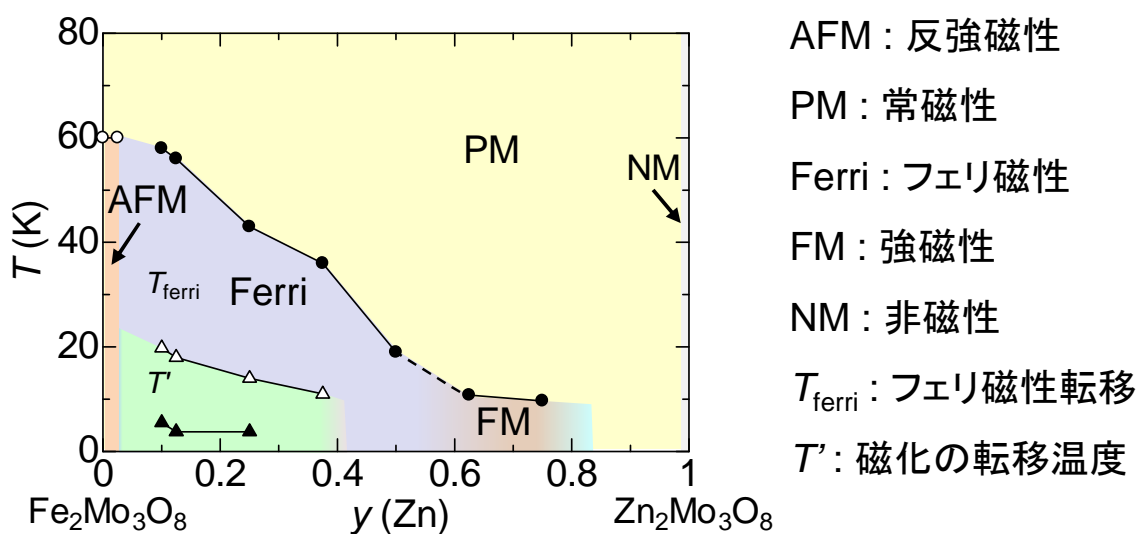


図 8.1: (Fe<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ( $0 \leq y \leq 1$ ) の磁気相図。

## Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の Fe サイト遷移金属 (Mn, Co, Zn) 置換による磁気特性変化 (第 6 章)

Mn、Fe、Co、Zn の 4 種類の遷移金属から 2 種類を選択し、固溶を行った 6 種類 ( $_4C_2$ ) の試料の中で磁化の立ち上がりを確認することができた試料は  $(Fe_{1-y}Zn_y)_2Mo_3O_8$  と  $(Mn_{1-y}Zn_y)_2Mo_3O_8$  と  $(Co_{1-y}Zn_y)_2Mo_3O_8$  の 3 種類であった。このことから、強磁性の発現には非磁性である Zn が関連していることが分かる。その証拠に、Zn を含まない固溶体では磁化の発現は見られなかった。

## Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の Mo サイト遷移金属 (Pb, Zr) 置換による磁気特性変化 (第 7 章)

Mo サイトに 4 価で電子数が 0 である  $Pb^{4+}$  と  $Zr^{4+}$  を置換した試料では磁化が増大し、室温でも弱強磁性を示した。電気抵抗率の結果から 390K まで磁気転移は観測されないため高温まで安定した結晶である。さらに、 $Co_2Mo_3O_8$  と  $Mn_2Mo_3O_8$  の Zr 置換の結果から、磁化増大の原因には Fe が重要な役割を担っていることが分かる。現段階では不純物質の影響によるものか、トライマーの破壊による磁性の発現かは断定することはできていない。

## 8.2 今後の課題

本研究における考察は、状況証拠からの仮定であるため、さらに詳細を調べる必要がある。

今後の課題を大きく 3 つに分けて説明する。

### 単結晶試料の作製

Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の系の試料では化学輸送法を用いることで単結晶試料が作製できることが報告されている [1]。 $(Fe_{1-y}Zn_y)_2Mo_3O_8$  ( $y = 0.125$ ) の単結晶試料の作製を行ったが、作製できたと思われる単結晶試料は非常に小さいため物性などの調査ができなかった。作製は温度勾配炉で行った。輸送剤は  $TeCl_4$  を用いて、863 と 953 と温度勾配をつけ、21 日間焼成を行った。今回は測定できる量の試料を得ることはできなかったが、微小ではあるが単結晶試料らしきものを得る事ができた。今後は、結晶異方性を持つ Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の系の詳細な磁気特性を調べるために単結晶試料の作製を行う必要がある。

### 中性子による磁気構造解析

現段階での結晶構造分析は X 線構造回折パターンの Rietveld 解析を受け、一つの可能性として強磁性のメカニズムは、Zn が八面体を好む事が原因であると考えた。しかし、状況証拠などによって決めた推論であるため、中性子回折実験を行い、電子配置 (スピン状態) や結晶構造を詳細に調べる必要がある。

### 高温における電気抵抗率測定

Mo サイト置換の磁性は 390K まで転移を確認できなかった。そのため高温側の転移を調べるために高温における電気抵抗率の測定を行い、転移点を観測する。

## 参考文献

- [1] Y. Le Page and P. Strobel, *Acta Cryst.* **38**, 1265 (1982).
- [2] S. P. McAlister and P. Strobel, *J. Magn. Magn. Mater.* **30**, 340 (1983).
- [3] H. Czeskleba, P. Imbert, and F. Varret, *Magn. Magn. Mater.* **5**, 811 (1972).
- [4] I. Affleck, T Kennedy, E. H. Lieb, and H. Tasaki, *Phys.* **59**, 799 (1987).
- [5] K. Takano, *Phys. Rev.* **B 74**, 140402(R) (2006).
- [6] O. Smirnova, M. Azuma, N. Kumada, Y. Kusano, M. Matsuda, Y. Shimakawa, T. Take, Y. Yonesaki and N. Kinomura, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 8313 (2009).
- [7] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science.* **306**, 666 (2004).
- [8] 戸澤純一郎, 修士論文, 上智大学 (2009).
- [9] I. D. Brown and D. Altermatt, *Acta Crystallogr., Sect. B* **41**, 244 (1985).
- [10] 香山滉一郎, 原田智裕, *日本金属学会誌* **58**, 1401 (1994).
- [11] W. H. McCarroll, L. Katz, and R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 5410 (1957).
- [12] 中井泉, 泉富士夫, *粉末 X 線解析の実際-リートベルト法入門*, 朝倉書店.
- [13] P. strobel, Y. Le Page, and S. P. Mcalister, *J. Solid State Chem.* **42**, 242 (1982).
- [14] S. S. P. Parkin and R. H. Friend, *Philos. Mag.* **B 41**, 65 (1980).
- [15] D. Bertrand and H. Kerner-Czeskleba, *J. Physique.* **36**, 379 (1975).
- [16] H. Abe, A. Sato, N. Tsujii, T. Furubayashi, and M. Shimoda, *J. Solid State Chem.* **183**, 379 (2010).
- [17] H. Ehrenberg, G. Wltschek, F. Trouw, T. Kroener, H. Weitzel, and H. Fuess, *J. Magn. Magn. Mater.* **135**, 355 (1994).
- [18] R. A. Young, *The Rietveld Method*, Oxford Univ. Press, Oxford Chap.1 (1993).
- [19] F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, 321-324 198 (2000).
- [20] 赤木暢, 修士論文, 上智大学 (2007).

## 謝辞

本研究を遂行するにあたって、いろいろな方々に大変お世話になりました。

指導教官である桑原英樹教授には、学部生の時から合わせて3年間辛抱強くご指導して下さり、心から感謝しております。研究者としてだけでなく、いち社会人としての心構えなど数多くのことを教えていただきました。何かと至らぬ点もあったと思いますが、辛抱強くご指導いただいたことで大きく成長できたと実感しています。素晴らしい研究環境を与えていただき、充実した研究生活を過ごせたことを深く感謝いたします。

赤星大介講師には、研究方針などについて大変貴重なアドバイスを数多くいただき、心から感謝しております。赤星先生の試料合成に関する豊富な知識と経験なしには、この研究は進められなかったと思います。また研究に関するアドバイス以外にも学会発表や卒業研究の添削などでも大変お世話になりました。

研究室の先輩である赤木暢さん、田先雷太さん、福島瞬さん、戸澤純一郎さん、人見真旦さんには大変お世話になりました。赤木さんには、3年間を通して大変お世話になりました。自身の研究において、3年間を通し多くの的確なアドバイスをいただき感謝しております。構造のモデルや、物性測定などの問題点を一緒に解決していただいたことで、修士論文を書きあげることができました。戸澤さんには、実験装置の使い方や発表など熱心にご指導いただきました。特に、戸澤さんには卒業研究から、見ていただき、研究だけでなく、社会人になる心構えなど、教えていただきました。ありがとうございました。

同輩の宮内康宏君、江原瑞明君、井土ゆかりさん、中島健太郎君、とは研究を通じて様々な苦労や喜びを共に分かち合うことができました。宮内君、江原君、井土さんのおかげで、忙しいながらも楽しい大学院生活を過ごせました。大学院1年次の夏の学校や、日本物理学会などでは、緊張を解していただき、本当にありがとうございました。

研究室の後輩である中村亮太君、岩元広樹君、川西庸平君、富永奈穂子さん、尾上慎太郎君、田所知也君、眞下優君、真野昌平君、渡邊拓郎君、草野大悟君にも大変お世話になりました。特に、中村君と渡邊君には試料の作製を手伝っていただいたおかげで、結果を出すことができました。また、多くの方々に実験や装置の立ち上げなどを手伝っていただいたことで、スムーズに研究を行うことができました。大変感謝しています。

後藤貴行教授、黒江晴彦准教授には本論文をご審査いただき誠にありがとうございました。

共同研究を通して多くの方々にご指導いただきました。3年間、学部・大学院での研究生活を支えて下さった友人に心から感謝します。

最後になりましたが、修士課程に進学する機会を与えてくださり、ありとあらゆる場面で温かく見守り続けてくれた両親に深く感謝いたします。少しでも恩返しができるように



---

これからも日々精進していきます。