2012年度修士論文

$M_2 Mo_3 O_8 の$ M サイト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 B1178356 渡邊拓郎

目 次

第1章 1.1	序論 緒言	4 4
第 2 章 2.1 2.2	導入 3 <i>d</i> 遷移金属の電子状態	6 6 8
第3章	研究背景	9
3.1	M_2 Mo ₃ O ₈ の結晶構造	9
	3.1.1 <i>M</i> 層 - ハニカム格子	11
	3.1.2 Mo 層 - カゴメ状格子	12
3.2	<i>M</i> ₂ Mo ₃ O ₈ の金属元素置換による磁性変化	14
	3.2.1 M_2 Mo ₃ O ₈ ($M =$ Fe)の磁性	14
	3.2.2 Fe ²⁺ の電子状態	14
	3.2.3 Fe ₂ Mo ₃ O ₈ の反強磁性のメカニズム	15
	3.2.4 M_2 Mo ₃ O ₈ (M = Co, Mn)の磁性	16
	3.2.5 M_2 Mo ₃ O ₈ ($M = $ Zn, Mg, Ni)の磁性	19
3.3	$(Fe_{0.5}Zn_{0.5})_2Mo_3O_8 の磁性$	20
	3.3.1 $(Fe_{0.5}Zn_{0.5})_2Mo_3O_8$ の磁性	20
	3.3.2 (Fe _{0.5} Zn _{0.5}) ₂ Mo ₃ O ₈ の強磁性のメカニズム	21
	3.3.3 (Fe _{1-x} Zn _x) ₂ Mo ₃ O ₈ における Zn のサイト選択	22
3.4	本研究の目的	25
弗4早		26
4.1	武科作製	26 26
1.0	4.1.1 多結品試料の作製	26
4.2		30
	4.2.1 粉木 X 線回折美歐	30
	4.2.2 粉木 X 線 Rietveld 構造解析	31
4.0	4.2.3 bond valence sum による 価数の 次正	33
4.3	物性測定	34
	4.3.1 磁化測定	34
第5章	${ m Fe}_2{ m Mo}_3{ m O}_8$ の ${ m Fe}$ サイト ${ m Mg}$ 置換による磁気特性変化	35
5.1	Fe ₂ Mo ₃ O ₈ と Mg ₂ Mo ₃ O ₈ の多結晶試料における基礎物性	35

5.2	$(Fe_{1-x}Mg_x)_2Mo_3O_8 (0 \le x \le 1) の磁性変化$	39
5.3	Fe ₂ Mo ₃ O ₈ のFe サイト Mg 置換のまとめ	43
第6章	強磁性体 ($\mathrm{Fe}_{0.5}\mathbf{Zn}_{0.5}$) $_{2}\mathbf{Mo}_{3}\mathbf{O}_{8}$ の非磁性元素 \mathbf{Zn} の \mathbf{Mg} 置換による磁気特性	
	変化	45
6.1	$(Fe_{0.5}(Zn_{1-y}Mg_y)_{0.5})_2Mo_3O_8$ の多結晶試料の磁性変化	45
6.2	(Fe _{0.5} Zn _{0.5}) ₂ Mo ₃ O ₈ の非磁性元素 Zn の Mg 置換のまとめ	47
第7章	強磁性体 ($\mathrm{Fe}_{0.5}\mathbf{Zn}_{0.5}$) $_{2}\mathbf{Mo}_{3}\mathbf{O}_{8}$ の磁性元素 Fe の Mn, Co 置換による磁気特	
	性変化	53
7.1	$Mn_2Mo_3O_8$ の基礎物性	53
7.2	((Fe _{1-y} Mn _y) _{0.5} Zn _{0.5}) ₂ Mo ₃ O ₈ の多結晶試料の磁性変化	55
7.3	強磁性体 (Fe _{0.5} Zn _{0.5}) ₂ Mo ₃ O ₈ の磁性元素 Fe の Co 置換による磁気特性変化.	57
7.4	$Co_2Mo_3O_8$ の基礎物性	57
7.5	((Fe _{1-y} Co _y) _{0.5} Zn _{0.5}) ₂ Mo ₃ O ₈ の多結晶試料の磁性変化	59
7.6	(Fe _{0.5} Zn _{0.5}) ₂ Mo ₃ O ₈ の磁性元素 Fe の Mn, Co 置換のまとめ	61
第8章	本論文のまとめ	63
8.1	まとめ	63
8.2	今後の課題	64
参考文	狱	65
謝辞		65

第1章 序論

1.1 緒言

世の中には数多くの天然鉱物が存在し、その種類は非常に豊富である。一般的に鉱物 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。また鉱物は原子が規則正しく並び、結晶構造を有する。鉱物の種類で有 名な例としては、元素鉱物などがあげられる。元素鉱物は、単一の元素からなる単体、あ るいは合金からなる組成を持ち、鉄や銅などのベースメタル、金や銀、さらにレアメタル なども元素鉱物である。他の種類としては、金属元素が酸素と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、美しさと耐久性と希少価値という条件を全て高水準で兼ね備える鉱物は宝 石に用いられたりと、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。天然鉱物はマグマが冷えて固まったり、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 効果等に着目されておらず、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。

本研究では、金属元素 Mと Mo を含む酸化物である M₂Mo₃O₈ に着目した。M は、Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn などの 2 価の金属元素である。その中で、M サイトを Fe で全置換し た Fe₂Mo₃O₈ 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。Kamiokite は 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、亜金属光沢を持ち、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]。 天然鉱物である Kamiokite を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 サイトを他の金属元素 (Mg, Mn, Co, Ni, Zn) を単体で全置換した物質では多彩な磁性 を持つ。例えば、M に 3d 遷移金属磁性イオンを含む Fe₂Mo₃O₈ と Co₂Mo₃O₈ は反強磁性、 Mn₂Mo₃O₈ はフェリ磁性、Ni₂Mo₃O₈ は常磁性を示し、非磁性イオンを含む Zn₂Mo₃O₈ と Mg₂Mo₃O₈ では非磁性を示す [2,3]。さらに、Fe と Zn の固溶体 (Fe_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈ では、 両エンド物質が上記の磁性にも関わらず強磁性を示す [4]。現段階で、この系において強磁 性の発現はFeとZnの組み合わせ以外では観測されていない。我々は、(Fe_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈ の強磁性発現は、非磁性元素であるZnの強いサイト選択性が原因であると考えている [5]。 一方、ZnとCo,Mnの固溶体では強磁性の発現は見られなかったが、磁化の立ち上がりが 見られた [6]。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完全に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。そこで本研究では、*M*サイトを様々な金属元素で置換 した試料を作製し、その磁性を系統的に調べた。特に Zn²⁺ と同様に非磁性イオンである Mg²⁺ に着目し、強磁性発現のメカニズムの解明と特異な磁性の発現を目指した。

第2章 導入

2.1 3*d* 遷移金属の電子状態



図 2.1: 四面体 (a) と八面体 (b) における 3*d* 軌道のエネルギー準 位の結晶場分裂と 3*d* 軌道の形状の模式図。

孤立した 3d 遷移金属元素の磁性を決定するのは電子配置である。その 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。本研究では M₂Mo₃O₈ の M サイトを様々な金属 元素 (Mg, Mn, Fe, Co, Zn) で置換を行ったが、そのうち Mg を除くすべての元素が 3d 遷 移金属元素である。M₂Mo₃O₈ では、金属元素の周りを6 個の O イオンが八面体配位をと る MO₆ 八面体サイトと4 個の O イオンが四面体配位をとる MO₄ 四面体サイトがある。

最初に四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)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 2.1(a))。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。また、縮退している軌道に均等に電子が配置されていない場合、電子系は自ら歪みを起こして低対称になる。これは、格子の歪みエネルギーの上昇により、軌道の準位を分裂させることによるエネルギーの利得が大きいときに生じる。これを Jahn-Teller効果という。

次に、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 2.1(b))。つまり、八面体配位の結晶場は四面体配位の $e_g \ge t_{2g}$ が逆転した結 晶場となっている。また、四面体配位と同様、八面体配位でも Jahn-Teller 効果が生じる。 ここで 3d 遷移金属の電子状態の典型的な結晶場分裂について説明したが、今回作製し

た試料 M₂Mo₃O₈ 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 天然鉱物 (Kamiokite)





図 2.2: 天然鉱物 Kamiokiteの写真と Fe-Mo-Oの3成 分系の相関係についての三角相図 [9]

本研究で着目した M_2 Mo₃O₈ の M サイトを Fe で全置換した、Fe₂Mo₃O₈ は、1985 年 に発見された Kamiokite(神岡鋼) と呼ばれる天然鉱物であり、低次元反強磁性体である が、その性質はあまり調べられていない。第3章の実験背景で説明するが、室温では空 間群 $P6_3mc$ で極性のある対称性であり、Fe 層と Mo 層が交互に積層した構造を持ってい る [1,7]。60K 付近で磁気転移し、近年では電気分極の測定もされており、マルチフェロイッ クの可能性もある [2,8]。天然鉱物である Kamiokite は酸素量の変化に敏感であり、異なる 結晶構造になりやすいため、試料作製は容易ではない。図 2.2 に Fe-Mo-O の 3 成分系の安 定構造を記載する [9]。三角相図から Fe₂Mo₃O₈ の付近に FeMoO₄ や Fe₂Mo₃O₁₂ というよ うな安定構造が存在することが分かる。特に、FeMoO₄ については、作製条件が同じ温度領 域であるため、Fe₂Mo₃O₈ を作製する時に非常に混ざりやすくなっている [10]。 M_2 Mo₃O₈ も Fe₂Mo₃O₈ と同様に、単相試料を得ることが困難である。そのため、 M_2 Mo₃O₈ 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 4.1.1 節の 多結晶試料の作製で後述する。

さらに、*M*₂Mo₃O₈の磁性はハニカム格子である*M*サイトに全て起因し、*M*サイトを 様々な金属元素で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、金属元素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う利点が ある。

第3章 研究背景

3.1 M_2 Mo₃O₈の結晶構造

(a)



図 3.1: *M*₂Mo₃O₈の結晶構造 (a)、*ab* 面で切りだした *M* 層 (b)、及び Mo 層 (c)。図中の黒枠はユニットセルを 表している。

図 3.1 は、 M_2 Mo₃O₈の結晶構造 (a)、*ab* 面で切りだした *M* 層 (b)、Mo 層 (c) を示し、 図中の黒枠はユニットセルを表している。結晶構造は六方晶であり、空間群は $P6_3mc$ で ある [1,7]。 M_2 Mo₃O₈ は、*M* 層と Mo 層が酸素を共有し、交互に積層した構造を持ってい る。*M*層はハニカム構造を形成している。また、Mo層は3つの Moが引き寄せあいスピントライマーを形成しているため、磁化は発現せず非磁性となる。つまり、*M*₂Mo₃O₈は磁性層である *M*層と非磁性層である Mo層が交互に積層した層状構造となっている。そのため、*M*₂Mo₃O₈は擬2次元磁性体と考える事ができる。

ታイト	Fe1(四面体)	Fe2(八面体)	Мо	
Oイオンとの距離	1.944Å	2.139Å 2.08Å	1.952Å 2.08Å 2.046Å 2.135Å	
価数の計算値	2.267	2.182	4.016	

表 3.1: Fe₂Mo₃O₈ における各サイトの酸素との原子間距離と bond valence sum による Fe₂Mo₃O₈ 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。bond valence sum による価数の決定については、実験方法の 4.2.3 節で詳しく述 べる。 M_2 Mo₃O₈ の *M* 層は *M*O₄ 四面体と *M*O₆ 八面体があり、Mo 層は MoO₆ 八面体に よって形成されている。ここでは、 M_2 Mo₃O₈ の *M* サイトを Fe で全置換した Fe₂Mo₃O₈ の Fe と Mo の価数の決定について説明する。表 3.1 に Fe₂Mo₃O₈ における各サイトの酸 素との原子間距離と bond valence sum による Fe₂Mo₃O₈ の Fe と Mo の価数の計算値を示 す。 l_0 の値は bond valence parameter [11,12] を使用した。bond valence sum より、FeO₄ 四面体、FeO₆ 八面体の Fe は共に 2 価を示し、Mo が 4 価であることが予想される。同様 に、 M_2 Mo₃O₈ の *M* サイトに他の金属元素 (Mg, Mn, Co, Ni, Zn) で置換した試料につい ても、*M* サイトは 2 価、Mo が 4 価であることが予想された。次の項では *M* 層図 3.1(b)、 Mo 層図 3.1(c) のそれぞれについて詳細に説明する。

3.1.1 M層 - ハニカム格子



図 3.2: *M*₂Mo₃O₈ の *ab* 面で切りだした *M* 層-ハニカム格子 (a)、*M* 四面体 と *M* 八面体の *c* 軸方向のずれ (b)。黒枠はユニットセルを表す。

図 3.2(a) は、*M*₂Mo₃O₈ の *ab* 面で切りだした *M* 層を示す。*M* 層は *ab* 面内でハニカム 格子を持っている。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 た正六角形が連続的に並んだ構造である。2010 年にノーベル物理賞を受賞したグラフェ ン [13] もハニカム格子であり、近年ハニカム格子に注目が集まっている。

 $M 層は、<math>MO_4$ 四面体と MO_6 八面体で形成しており、 MO_4 四面体と MO_6 八面体の Mサイトは結晶学的に異なる。つまり、M 層は2つの異なるサイトを持っている。また、 $<math>MO_4$ 四面体と MO_6 八面体は、頂点を共有し交互に並んだハニカム格子となっている。図 3.2(b) に bc断面のM 層を示す。図3.2(b)の点線で示すように、 MO_4 四面体と MO_6 八 面体のM原子の位置がc軸方向にずれていることが分かる。例えば、 $Fe_2Mo_3O_8$ のFeO_4 四面体と FeO_6 八面体はc軸方向に0.616Å程度ずれている。 $M_2Mo_3O_8$ の磁性は、Mo 層が非磁性であるため、M 層の金属元素のみに起因している。そのため、ハニカム格子は $<math>M_2Mo_3O_8$ の磁性に大きな影響を与えている。金属元素Mの電子配置と金属元素Mの置 換による $M_2Mo_3O_8$ の磁性については3.2と3.3で後述する。

3.1.2 Mo層 - カゴメ状格子



図 3.3: M_2 Mo₃O₈の *ab* 面で切りだした Mo 層と拡大図。

図 3.3 は、 M_2 Mo₃O₈ の *ab* 面で切りだした Mo 層と拡大図を示す。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 MoO₆ 八面体は辺を共有を し、並んでいる。カゴメ状に並んだ 3 つの Mo は互いに引き寄せあっており、トライマー を形成している。トライマー内の Mo 同士の原子間距離は、トライマー外の原子間距離と 比べ、0.7Å 程減少しており、互いに引き寄せあっていることが分かる。また、Mo⁴⁺ の電 子状態では 4*d* 電子を 2 個持っているため、Mo⁴⁺ 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、 M_2 Mo₃O₈ において Mo 層は磁化を発現しな い。その証拠に、ハニカム格子の *M* サイトを非磁性イオンの Mg²⁺ や Zn²⁺ で全置換をし た Mg₂Mo₃O₈ と Zn₂Mo₃O₈ では非磁性を示す。これらのことからも Mo⁴⁺ がトライマー を組んでいて、Mo 層の磁性が消失していることが確認できる。Mo⁴⁺ がトライマーを組 M_2 Mo₃O₈ 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、我々が推測している Mo 層のトライマーの概念図を示す。先ほどにも述べたように、Mo⁴⁺ は、最外殻の 4d 電子の数が2個になる。その2個の電子のスピン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 Mo⁴⁺ は、磁性を有するが M_2 Mo₃O₈ において Mo 層は磁性を持っていない。Mo⁴⁺ は、先ほど説明した通り、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、Mo 層は層全体で磁化を発現しない。Mo⁴⁺ は 1/2 スピンを 2個持っていて、隣接する 2 つの Mo⁴⁺ 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 Mo⁴⁺ が 3 つのスピンシングレット対を作り、Mo⁴⁺ を頂点とした正三角形を作り出している。2 つの同種の分子が物理的、化学的な力によりまとまった分子をダイマー(二量体)ということに対して、この状態をトライマー(三量体)と呼ぶ。Mo 層はこのトライマーにより、非磁性層であると考える事ができ、 M_2 Mo₃O₈ は擬 2 次元であると言える。

3.2 M_2 Mo₃O₈の金属元素置換による磁性変化

3.2.1 M_2 Mo₃O₈(M = Fe)の磁性



図 3.5 に M₂Mo₃O₈ の M サイトを Fe で全置換した Fe₂Mo₃O₈ 単結晶試料における磁化 の温度依存性を示す。磁気異方性が存在し、*c* 軸方向に対して平行に磁場を印加した際に 磁化が生じる。また、磁性は 60K 以下で反強磁性を示す [2,14]。*c* 軸方向に垂直に磁場を 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。このことから、磁気 モーメントは *c* 軸方向を向いていると考えられる。さらに、*c* 軸方向の誘電率を測定する と磁気転移温度である 60K でピークを持つという誘電異常が起こると報告されている [8]。

3.2.2 Fe²⁺の電子状態



図 3.6: Fe²⁺の電子状態の概念図。

今回、研究対象とした M_2 Mo₃O₈の M サイトを Fe で全置換した Fe₂Mo₃O₈の Fe^{2+} の 電子状態について説明する。FeO₄ 四面体、FeO₆ 八面体の Fe は共に 2 価であるため、最外 殻の 3d 電子の数は 6 個になっている。先に述べた通り、四面体と八面体では結晶場分裂 が異なり、電子配置の取りうるパターンはそれぞれ 3 パターンずつになる。図 3.6 に Fe²⁺ の電子状態の概念図を示す。左が最も S が大きい状態の高スピン HS(high spin) 状態、右 が最も S が小さい状態の低スピン LS(low spin) 状態になっている。そして、HS と LS の 中間の状態が IS(intermediate spin) 状態となっている。磁気構造から、Fe₂Mo₃O₈ の反強 磁性は、Fe 層のハニカム格子内の FeO₄ 四面体の Fe スピンと FeO₆ 八面体の Fe スピンが 反平行に整列することで発現している。そのため、FeO₄ 四面体、FeO₆ 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、FeO₄ 四面体の Fe ス ピンと FeO₆ 八面体の Fe スピンは HS 状態となっていて、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 Fe₂Mo₃O₈の反強磁性のメカニズム

図 3.7: Fe₂Mo₃O₈の磁気構造の模式図。*bc* 断面 (a)、*ab* 面内 (b)。

図 3.7 は Fe₂Mo₃O₈の反強磁性の磁気構造の模式図として *bc* 断面 (a)、*ab* 面内 (b) を示 している。Mo 層は磁化を持たないため、Fe₂Mo₃O₈の磁性は、Fe 層のみに起因している。 つまり、系全体の磁性はハニカム格子層の磁性原子に起因してるため、Fe のスピンの方向 により磁性が決定されることになる。また、先ほど述べたように Fe₂Mo₃O₈ は磁気異方性 を持っていて、*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、Fe²⁺ のスピンが *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、 60K以上では磁気異方性を持たない [15]。Fe₂Mo₃O₈ の反強磁性は FeO₄ 四面体と FeO₆ 八 面体の Fe スピンが反平行に整列することで発現していると考えられている [2]。つまり、 Fe₂Mo₃O₈ は四面体サイトと八面体サイトの2種類のサイトがあり、四面体サイトのスピ ンは全て同じ方向を向いていて、四面体サイトのみに着目すると強磁性となっているが、 四面体サイトと八面体サイトのスピンが反平行になっているため反強磁性となっている と考えられる。そのため、2種類のサイトがあることを除けば、図 3.7 で示すように、層 内、層間のスピンが共に反平行に配列したスタッガード (G 型) 反強磁性的になっている といえる。図 3.7 では、FeO₄ 四面体がアップスピンを取り、FeO₆ 八面体がダウンスピン を取っている磁気モデルを示しているが、その逆の可能性もある。



3.2.4 M_2 Mo₃O₈(M =Co, Mn)の磁性

図 3.8: Co₂Mo₃O₈単結晶 (a)、及び Mn₂Mo₃O₈単結晶 (b)の磁化の温度依存性 [2]。

図 3.8 は、 M_2 Mo₃O₈ の M サイトを Co, Mn でそれぞれ全置換した Co₂Mo₃O₈ の単結晶 (a)、及び Mn₂Mo₃O₈ 単結晶 (b) の磁化の温度依存性を示す。Co₂Mo₃O₈ と Mn₂Mo₃O₈ は、 Fe₂Mo₃O₈ と同様に磁気異方性を持っており、どちらについても *c* 軸方向に平行に磁場を 印加した際に磁化を発現する。Co₂Mo₃O₈ の磁性は 40.8K で反強磁性を示し、Mn₂Mo₃O₈ は 41.5K でフェリ磁性を示す。しかし、Co₂Mo₃O₈ 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]。そのため、Co₂Mo₃O₈ は多数の目的物質以外の安定相が混在して いる可能性が考えられる。



図 3.9: Co²⁺(a)、及び Mn²⁺(b) の電子状態の概念図。

図 3.9 に Co²⁺(a)、及び Mn²⁺(b) の電子状態の概念図を示す。Co₂Mo₃O₈ の Co の価数 も、Mn₂Mo₃O₈ の Mn の価数も Fe₂Mo₃O₈ の Fe と同様に四面体、八面体共に 2 価である。 Co²⁺ は 3*d* 電子が 7 個であり、Mn²⁺ は 3*d* 電子は 5 個になっている。Co₂Mo₃O₈ のスピン 配置は Fe₂Mo₃O₈ と同様、四面体サイトと八面体サイトのスピンが反平行になっていると 報告されている [2]。Co₂Mo₃O₈ は反強磁性であることから、Co サイトのスピンが打ち消 し合っていることが分かる。そのため、Fe₂Mo₃O₈ と同様、四面体と八面体において同じ電 子配置を取っている。また、結晶場分裂から HS 状態になっていると考えられ、Co₂Mo₃O₈ は S = 3/2 のアップスピンとダウンスピンを持っていると考えられる。

一方、 $Mn_2Mo_3O_8$ 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ためには、二種類の 大きさの異なるスピンが反平行状態にならなくてはならないためである。そのため、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 状態、LS 状態の 2つ である。その考えられる組み合わせは、図 3.9(b)の赤の点線同士か、青の点線同士の組み 合わせになる。 $Mn_2Mo_3O_8$ 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となっていると考えられる。 $Mn_2Mo_3O_8$ のフェリ磁性メカニズム



図 3.10: Mn₂Mo₃O₈のフェリ磁性の磁気構造の模式図。bc 断面 (a)、ab 面内 (b)。

Co₂Mo₃O₈のスピン配置は Fe₂Mo₃O₈と同様であると報告されている [2]。しかし、 Mn₂Mo₃O₈では MnO₄ 四面体と MnO₆ 八面体で異なる電子配置を取っていると考えら れている [2]。図 3.10 に、Mn₂Mo₃O₈のフェリ磁性の磁気構造の模式図として *bc* 断面 (a)、 *ab* 面内 (b) を示す。フェリ磁性を示す Mn₂Mo₃O₈ は、二種類の大きさの異なるスピンが 反平行状態になっている。そこで結晶場分裂から HS 状態, LS 状態の 2 つのスピンが反平 行状態になっていると考えられている。つまり、Mn₂Mo₃O₈ は四面体サイトと八面体サイ トの 2 つのサイトがあり、四面体サイトのスピンは全て同じ方向を向いていて、四面体サ イトのみに着目すると強磁性となっているが、四面体サイトと八面体サイトのスピンが反 対の方向を向いており、四面体サイトと八面体サイトのスピンの大きさが異なるためフェ リ磁性となっていると考えられる。

図 3.10 では、 MnO_4 四面体に HS(S = 5/2) を取り、 MnO_6 八面体が LS(S = 1/2) を取っている模式図を示しているが、その逆の可能性もありうる。



3.2.5 M_2 Mo₃O₈ (M =Zn, Mg, Ni)の磁性

図 3.11 に M_2 Mo₃O₈ (M = Mn, Co, Zn, Mg)の磁化の温度依存性を示す。 M_2 Mo₃O₈ (M = Co, Mn) は上で述べたように、反強磁性とフェリ磁性を示す。次に、 M_2 Mo₃O₈ (M = Zn, Mg)の磁性について説明する。Zn₂Mo₃O₈ の Zn の価数も、Mg₂Mo₃O₈ の Mg の価数 も Fe₂Mo₃O₈ の Fe, Mn, Co と同様に四面体、八面体共に 2 価である。磁性は、Zn₂Mo₃O₈ と Mg₂Mo₃O₈ 共に非磁性を示している [3]。この理由は、Zn²⁺ の最外殻 3*d* 軌道の電子数 が 10 個であり、Mg²⁺ では最外殻の電子配置が希ガス元素である Ne のものと同じで、ど ちらも S = 0 になり、ハニカム格子が磁性を持たないためである。また、Ni₂Mo₃O₈ は 3*d* 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、 M_2 Mo₃O₈ は M サイトに 様々な金属元素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 ハニカム格子の金属元素に依存していることが理解できる。しかし、単体の金属元素で全 置換を行った際には、大きな磁化を示すことはないと報告されている。

3.3 $(Fe_{0.5}Zn_{0.5})_2Mo_3O_8の磁性$

3.3.1 (Fe_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈の磁性

先ほど説明した通り、Fe₂Mo₃O₈は反 強磁性を示し、Zn₂Mo₃O₈は非磁性を示 す。これらの結果は M₂Mo₃O₈の M サ イトを単体の金属元素で全置換した際 に発現する磁性である。しかし、興味深 いことに、M サイトを単体の金属元素 のみで置換せず、二種類の金属元素を 固溶させることによって磁性が著しく 変化する。図 3.12 は (Fe_{1-x}Zn_x)₂Mo₃O₈ の磁化の温度依存性 (a)、磁化の磁場 依存性 (b)、及び 5K、8T での磁化の x 依存性 (c) を示している。Fe と Zn の固溶体 (Fe_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈ では、両 エンドの物質が反強磁性と非磁性に も関わらず、強磁性を示す [4]。この (Fe_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈の強磁性の発現は非 磁性である Zn が八面体サイトを選択的 に占有することが原因であると考えら れている [5]。また、図 3.12(c) の 5K、 8T での磁化のx依存性をみると、x =0.5 の磁化が最大になっている。*x* = 0.5 で磁化が最大であることも、非磁性 である Zn がサイト選択性を持つこと と矛盾しない。現在、考えられている (Fe_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈の強磁性発現のメカ ニズムについては次の項で詳しく説明 する。



図 3.12: (Fe_{1-x}Zn_x)₂Mo₃O₈の磁化の温度 依存性 (a)、磁化の磁場依存性 (b)、及び5K、8Tでの磁化のx依 存性 (c)。[6]

Fe₂Mo₃O₈反強磁性 (a) (b) Feのアップスピン (四面体) Feのアップスピン (四面体) Feのダウンスピン (八面体) 🚫 Feのダウンスピン (八面体) Zn置換 (Fe_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈ 強磁性 (c) (d) Feのアップスピン (四面体) Feのアップスピン (四面体) 非磁性イオンのZn (八面体) 非磁性イオンのZn (八面体)

3.3.2 (Fe_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈の強磁性のメカニズム

図 3.13: Fe₂Mo₃O₈の反強磁性の磁気構造の模式図。*bc*断面、*ab*面内(b)。及び、(Fe_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈の強磁性の磁気構造の模式図。*bc*断面(c)、 *ab*面内(d)。

図 3.13 は、 $Fe_2Mo_3O_8$ の反強磁性の磁気構造の模式図として、bc 断面 (a)、ab 面内 (b) を示し、($Fe_{0.5}Zn_{0.5}$)₂ Mo_3O_8 の強磁性の磁気構造の模式図として、bc 断面 (c)、ab 面内 (d) を示す。 $Fe_2Mo_3O_8$ の反強磁性は、先に説明したように FeO_4 四面体と FeO_6 八面体のFeスピンが反平行に整列することで発現していると考えられている。図 3.13(a)、(b)の模式 図では、 FeO_4 四面体にアップスピン、 FeO_6 八面体にダウンスピンを持つ反強磁性秩序状 態を考える。そこに Zn を置換していくにつれ磁性が変化し、低温において磁化が大きく 立ち上がる図 3.12(a)。磁化が発現する理由は、非磁性である Zn が選択的に八面体に占有 することが原因と考えられている [5]。反強磁性である Fe₂Mo₃O₈ に Zn を置換した際に、 Zn が八面体に選択的に占有することで、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て磁化が生じる。そのため、 $0 \le x \le 0.5$ において、Zn を置換 することで FeO₆ 八面体のダウンスピンが減るために、磁化が徐々に増大する。そして、 x = 0.5 で磁化が最大値をとったのち、 $0.5 \le x \le 1$ では、全ての八面体に Zn が占有した ため、Zn の置換量と共に FeO₄ 四面体のアップスピンが減ることで磁化が減少している。 これは、(Fe_{1-x}Zn_x)₂Mo₃O₈ において、全ての八面体に Zn が占有し、全ての四面体に Fe が占有した x = 0.5 で磁化が最大を示したものと考えられる。

3.3.3 (Fe_{1-x}Zn_x)₂Mo₃O₈における Zn のサイト選択

これから示す Zn のサイト選択性は、いくつかの実験結果などから考えられている一つ の可能性を提示したものである。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ている [5]。図 3.14 は、(Fe_{1-x}Mg_x)₂Mo₃O₈ (0 $\leq x \leq 1$) における Zn のサイト選択の模式図とそのとき発現する磁化の大きさの計算値を 示す。

x = 0である Fe₂Mo₃O₈ における 1f.u. あたりのフルモーメントは、Fe²⁺(S = 2)のフル モーメントが1つにつき 4 μ_B であり、Fe₂Mo₃O₈ には 1f.u. に Fe が四面体サイトと八面体 サイトの2 個含まれている。Fe₂Mo₃O₈ の反強磁性は四面体サイトと八面体サイトのS = 2のスピンが反平行になることで発現している。そのため、1f.u. に Fe が2 個あり、四面 体サイトは+4 μ_B で八面体サイトは $-4\mu_B$ となっており、アップスピンとダウンスピンが 打ち消しあっている (図 3.14(a))。

次に x = 0.25 の時、Zn は全て八面体サイトに入るので、Fe の四面体アップスピンは x = 0 と同様、4 μ B となり、Fe の八面体ダウンスピンは $(1 - 2x) \times 4 = 2\mu$ B になり、差し引 きした合計の磁化は $4 - 2 = 2\mu$ B/f.u. となる (図 3.14(b))。

x = 0.5の時は、全て八面体サイトを Zn が、全て四面体サイトを Fe が占有した分布となるので、差し引きした合計の磁化は $4 - 0 = 4\mu_{\rm B}/{\rm f.u.}$ となる (図 3.14(c))。

 $0.5 \le x \le 1$ では、全ての八面体に Zn が占有しているため、Zn を置換すると Fe が占有 していた四面体にも入っていくことになる。x = 0.75の時の差し引きした合計の磁化は、 $2\mu_{\rm B}/{\rm f.u.}$ となる (図 3.14(d))。



(c) x = 0.5



(b) x = 0.25

 $1 \times 4 = 4$

 $(1-2x) \times -4 = -2$

Fe四面体:Fe八面体 = 1: 0.5

 (\bullet)

図 3.14: $(Fe_{1-x}Zn_x)_2Mo_3O_8$ $(0 \le x \le 1)$ における Zn のサイト 選択の模式図。

 $2\mu_{\rm B}$ / f.u.

4.0 $(Fe_{1-x}Zn_{x})_{2}Mo_{3}O_{8}$ 3.0 5K 8T 2.0 1.0 0 0.25 0.5x (Zn)

 $(Fe_{1-x}Zn_x)_2Mo_3O_8$ の実験値とZnのサイト選択モデルの磁化の比較

図 3.15: (Fe_{1-x}Zn_x)₂Mo₃O₈の5K、8T での磁化のx依存性。黒線は図 3.12(c) と同様。赤い直線はZnが八面体を選択的に占有し、Fe²⁺がHS状 態のフルモーメントを発現した場合の値を示す [6]。

図 3.15 に $(Fe_{1-x}Zn_x)_2Mo_3O_8$ の 5K、8T での磁化の x 依存性を示す。黒線は図 3.12(c) でも示した。赤い直線は Zn のサイト選択の模式図で説明したように、Zn が八面体を選択 的に占有し、Fe²⁺ が HS 状態のフルモーメントを発現した場合の値を示している。

図 3.15(黒線) から、 $0 \le x \le 0.5$ において、Zn を置換することで磁化が徐々に増大する。この磁化の増大はZn が八面体を選択的に占有し、Fe 八面体のダウンスピンが減ることに起因すると考えられる。そして、 $0.5 \le x \le 1$ では、Zn を置換することで磁化が減少している。これは全ての八面体にZn が占有したため、Zn の置換量と共にZn が四面体を占有することになり、Fe 四面体のアップスピンが減ることに起因すると考えられる。図 3.15 の赤い直線はZn が八面体を選択的に占有しFe が HS 状態のフルモーメントを発現した場合の値を示しており、結果と比較しても考えられているZn が八面体を選択的に占有するモデルと矛盾しない。現段階では、中性子回折実験などによる磁気構造は報告されていない。

3.4 本研究の目的

M サイトの金属元素置換による磁性変化と M_2 Mo₃O₈の強磁性発現のメカニズムの解明

 $M_2Mo_3O_8$ は、ハニカム格子であるMサイトに磁性が起因しているため、Mサイトを他の金属元素 (Mg, Mn, Fe, 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。さらに、Fe と Zn の固溶体 (Fe_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈ では、両エンド物質が反強磁性と非磁性にも関わらず強磁性を示す。現段階で、この系において強磁性の発現は Fe と Zn の組み合わせ以外では観測されていない。

(Fe_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈の強磁性発現は、非磁性である Zn が選択的に八面体に占有するこ とが原因と考えられている [5]。一方、Zn と Co,Mn の固溶体では強磁性の発現は見られ なかったが、磁化の立ち上がりが見られた [6]。そこで本研究では、*M* サイトを様々な金 属元素で置換した試料を作製し、その磁性を系統的に調べた。特に Zn と同様に非磁性で ある Mg に着目し、強磁性発現のメカニズムの解明と特異な磁性の発現を目指した。

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、原料となる α-Fe₂O₃, MgO, ZnO, CoO, Mn₃O₄, Mo, MoO₃の粉末を目的の組成比になる ように電子天秤を用いて秤量した。その後、メノ ウ乳鉢に入れ混合した。この際、各原料粉末の混 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。次に秤量、混合した原料粉末を圧 粉金型を用いて直径約5.5 mmのペレット状に成 形した。酸素量が変化しやすいため、焼成は全て 真空封管法を用い、酸素量の制御を行った。真空 封管法には石英管と白金箔を使用した。白金箔を 用いたのは、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 るためである。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, 図 4.3)。



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。



図 4.3: 試料と石英管。

試料を白金箔に入れ石英管に封入した後、石英管を水素ガスバーナーを用いて変形さ せ、内部を真空にした。手順については以下の通りである(図4.4)。石英管を扱いやすく するために、先端に別の石英管を融解させて接着する。このとき試料の入った石英管の 口を塞がぬように注意する。次に、試料の入った石英管の中心部分を、まわしながら熱し 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の不純物が残っ 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溶かし切り、封じる。石英管内が真空に保てていないと組成 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 4.5 に示す。置換物質の種類によって焼成温度や時間はそれぞれ異なっている。各試 料の焼成条件は図 4.6 に示す。Mn を含む試料に関しては反応温度が高いため、石英管の 融点付近で焼成を行った。



図 4.4: 石英管を使用した真空封管法の手順。



図 4.5: 仮焼 (上)、本焼の温度シーケンス (下)。

試料名	А	仮焼温度	仮焼時間	本焼温度	本焼時間
$(Fe_{1-x}A_x)_2Mo_3O_8$	Mg, Co, Zn	650°C	18h	1000°C	18h
$(Mg_{1-x}A_x)_2Mo_3O_8$	Fe, Co, Zn	650°C	18h	1000°C	20h
$(Mn_{1-x}A_x)_2Mo_3O_8$	Mg, Fe, Co, Zn	650°C	18h	1050°C	20h
(Fe _{0.5} (Zn _{1-y} Mg _y) _{0.5}) ₂ Mo ₃ O ₈	_	650°C	18h	1000°C	24h
((Fe _{1-y} Mn _y) _{0.5} Zn _{0.5}) ₂ Mo ₃ O ₈		650°C	18h	1050°C	24h

図 4.6: 各試料の焼成条件。

4.2 結晶構造解析

粉末 X 線回折実験、及び粉末 X 線 Rietveld 構造解析により結晶試料の格子定数、結晶 構造、不純物の有無などを知ることができる。本研究では、真空封管法により作製した多 結晶試料の粉末 X 線回折パターンを測定し、Rietveld 法を用いて解析することによって結 晶性の評価を行った。X 線発生装置は BrukerAXS 社製 NEW D8 ADVANCE を使用した。

4.2.1 粉末X線回折実験



図 4.7: 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 4.7 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 λの 単色 X 線を当てると、入射角 θ が Bragg の回折条件 ($2d\sin\theta = n\lambda$) を満たす場合にのみ、 X線はθ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 4.8(右) 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θで照射され る。2θ 方向に散乱された X 線は散乱スリット(X 線の幅を制限)を通り一次元半導体高 速検出器(Lynx Eyc)に入射する。本研究では、作製した多結晶試料をメノウ乳鉢にい れ、砕いて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(*ϕ*20 × 0.2 mm³)に均一に敷き詰め、測定を行った。測定は管電流 40mA、電圧 40kV の条件で行った。強度データは Continuous scan モードにより、ステッ プ幅約 0.01°(2θ) で 10° < 2θ < 110°の範囲で得た。本研究では、回転試料ステージは回 転させず停止させたまま行った。



図 4.8: 粉末 X 線回折装置の写真 (左) と概念図 (右)。

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 (分率座標、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。Rietveld 法によって求めた理論曲線と実際に測定し た X 線回折パターンを図 4.9 に示す。これより Rietveld 法による理論曲線と実測値とよく 一致しているのがわかる。



図 4.9: (Fe_{0.5}Mg_{0.5})₂Mo₃O₈ における Rietveld 法によって求めた理論曲線 (青線)と実測による粉末 X 線回折強度パターン(赤丸)の比較。

次に、粉末 X 線 Rietveld 構造解析の原理について示す。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ングを行う。具体的には、*i* 番目の測定点 (回折角:2 θ_i) に 対する観測強度を y_i 、計算強度を $f(2\theta_i; x_1, x_2, x_3, \cdots) \equiv f_i(x)$ 、統計的重み $\omega_i(=1/y_i)$ と したとき、残差 2 乗和 S(x)

$$S(x) = \sum_{i} \omega_{i} (y_{i} - f_{i}(x))^{2}$$
(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ンド関数 $y_b(2\theta_i)$ の和

$$f_i(x) = sS_R(\theta_i)A(\theta_i)D(\theta_i)\sum_K m_K |F_K|^2 P_K L(\theta_K)\phi(\Delta 2\theta_K) + y_b(2\theta_i)$$
(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、 θ_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 [16] としては以下に示す信頼度因子が用いられる。

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

$$R_{\rm e} = \left[\frac{N-P}{\sum \omega_i y_i^2}\right]^{1/2} \tag{4.4}$$

$$S = \frac{R_{\rm wp}}{R_{\rm e}} = \left[\frac{\sum \omega_i \{y_i - f_i(x)\}^2}{N - P}\right]^{1/2}$$
(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 TOPAS4を使用した。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。

4.2.3 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。価数の決定方法として、酸化還元滴定法の一つで、ヨウ素が還元されやすい性質を利用する ヨウ素滴定法という手段もあるが、ここでは価数を算出する bond valence sum という方 法を説明する。bond valence sum は陽イオンを実効的な電荷としてみなして考えること ができ、単純な考え方ではあるが、イオン結晶を評価する上で極めて有効な考え方となっ ている。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

$$s_{ij} = \exp(\frac{l_0 - l_{ij}}{B}) \tag{4.6}$$

と表すことがでる。式中のBの値は多数の無機化合物の構造解析データに基づいて決定された値で、イオンの組み合わせによらない一定の値、(0.37Å)になる [17]。 l_0 (bond valence parameter) はi, jのペア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あり、 l_{ij} は結合距離の実測値である。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

$$V_i = \sum_j s_{ij} \tag{4.7}$$

となり、これが 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。

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使用した。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し、 そのときに生じた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 4.10(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 Φ 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=--dΦ/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 4.10(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 4.10(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、それを非磁性の ストローの中にワニスで固定したものを測定に用いた。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 4.10: 磁化測定の原理(左)と試料の準備(右)。

第5章 Fe₂Mo₃O₈のFeサイトMg置換 による磁気特性変化

5.1 $Fe_2Mo_3O_8 \ge Mg_2Mo_3O_8$ 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 (Fe_{1-x}Mg_x)₂Mo₃O₈ (0 $\leq x \leq 1$) の多結 晶試料の粉末 X 線回折パターン。

図 5.1 に室温における (Fe_{1-x}Mg_x)₂Mo₃O₈ (0 $\leq x \leq 1$)の多結晶試料の粉末 X 線回折 パターンを示す。今回作製した (Fe_{1-x}Mg_x)₂Mo₃O₈ (0 $\leq x \leq 1$)は、室温での空間群が $P6_{3}mc$ で六方晶 (Hexagonal)の結晶構造を持つ。この粉末 X 線回折パターンや粉末 X 線 Rietveld 構造解析の結果から、目立った不純物のピークは確認されなかった。これらのこ とより、固溶全域で単相試料が作製できていると考えられる。また、今回作製した他の組 成比の試料においても (Fe_{1-x}Mg_x)₂Mo₃O₈ (0 $\leq x \leq 1$)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: $(Fe_{1-x}Mg_x)_2Mo_3O_8$ $(0 \le x \le 1)$ の格子定数変化。 青線は文献値を示す。

図 5.2 に (Fe_{1-x}Mg_x)₂Mo₃O₈ (0 $\leq x \leq 1$)の格子定数変化と単位胞の体積変化を示す。 上図の黒線がa(b)軸長、赤線がc軸長を示し、下図は単位胞の体積を示す。青線は格子定 数と単位胞の体積の文献値である。a(b)軸とc軸の格子定数は Mg の置換量xの増加と共 に系統的に減少している。また、軸の格子定数の変化に伴い、単位胞の体積も Mg の置換 量xの増加と共に系統的に減少した。これは、 Fe²⁺ に比べて Mg²⁺ の方がイオン半径が 小さいことに起因している。4 配位におけるイオン半径は Fe²⁺ が 0.63Å であり、Mg²⁺ は 0.49Å である [18]。また文献値との誤差も、格子定数、単位胞の体積ともに微小であり、 誤差は最大 0.5%となった。格子定数が系統的に変化している事や文献値との誤差も微小 であることからも、意図した単相試料が作製できていると判断できる。また、今回作製し た他の組成比の試料においても (Fe_{1-x}Mg_x)₂Mo₃O₈ (0 $\leq x \leq 1$)と同様、格子定数の系統 的な変化がみられ、文献値との誤差も微小 (0.08~0.67%) であった。



 $Fe_2Mo_3O_8$ の磁化の温度依存性及び磁場依存性

図 5.3: Fe₂Mo₃O₈ 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。

最初に M サイトを Fe で全置換した Fe₂Mo₃O₈ 多結晶試料について述べる。図 5.3 は、 Fe₂Mo₃O₈ 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。図中の ZFC はゼロ磁場冷却、FC は磁場冷却を示す。ゼロ磁場下で 5K まで温度を 下げた後に、0.5T の外部磁場を印加し、磁化の温度依存性を昇温過程で測定した (ZFC)。 また、転移温度より十分に高温の 300K で 0.5T の外部磁場を印加し、そのまま 5K まで温 度を下げた後に、磁化の温度依存性を昇温過程で測定した (FC)。Fe₂Mo₃O₈ 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。磁化曲線はほぼ直線的であり、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 Fe₂Mo₃O₈ の磁性 [2] と矛盾しない。

$Fe_2Mo_3O_8$ の逆帯磁率の温度依存性

図 5.4 は、Fe₂Mo₃O₈ における逆帯磁率 ($1/\chi$)の温度依存性を示す。ワイス温度は、 200~350Kの高温領域での逆帯磁率曲線の 外挿から見積もった値である。Fe₂Mo₃O₈ は、反強磁性であるためにワイス温度 T_W は負の値を示している。Fe₂Mo₃O₈のワイ ス温度 $T_W = -93.1$ K となっているが、 ネール温度 $T_N = 60$ K であり、差が生じ ていることがわかる。この T_N と T_W に差 が生じる原因は、Fe₂Mo₃O₈ が磁気的フラ ストレーションを持つためと考えられる。



図 5.4: Fe₂Mo₃O₈多結晶試料における 逆帯磁率 (1/χ) の温度依存性。



 $Mg_2Mo_3O_8$ の磁化の温度依存性及び磁場 依存性

図 5.5: Mg₂Mo₃O₈ 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。

次に、M サイトを Mg で全置換した Mg₂Mo₃O₈ 多結晶試料について述べる。図 5.5 は、 Mg₂Mo₃O₈ 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。図中の ZFC はゼロ磁場冷却、FC は磁場冷却を示す。磁化の温度依存性 (a) 及び 5K での磁場依存性 (b) 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 依存性において磁化が負の値を示し、弱い軌道反磁性が見られることより、Mg₂Mo₃O₈ が 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 曲線が微小な負の傾きを示している。これらの結果から以前の報告通り、Fe₂Mo₃O₈ は反 強磁性 [2] を示し、Mg₂Mo₃O₈ は非磁性 [3] であることが確認できた。

5.2 $(\mathbf{Fe}_{1-x}\mathbf{Mg}_x)_2\mathbf{Mo}_3\mathbf{O}_8$ $(\mathbf{0} \le x \le 1)$ の磁性変化

磁化の温度依存性及び磁場依存性



 図 5.6: (Fe_{1-x}Mg_x)₂Mo₃O₈ (0 ≤ x ≤ 0.625) 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)。(Fe_{1-x}Mg_x)₂Mo₃O₈ (0.625 ≤ x ≤ 1) 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 5.6 は、(Fe_{1-x}Mg_x)₂Mo₃O₈ 多結晶試料における磁化の温度依存性 (a),(c) 及び 5K で の磁場依存性 (b),(d) を示している。最初に (Fe_{1-x}Mg_x)₂Mo₃O₈ (0 $\leq x \leq$ 0.625) について 説明する。磁化の温度依存性のグラフ (a) から、Mg を置換した試料 (x = 0.25, 0.5, 0.625) では、低温において磁化の立ち上がりを観測した。また、Mg の置換量 x 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 Mg の置換量 x 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、x= 0.5, 0.625 において、ZFC と FC が低温で一致しないスピングラス的な振る舞いが観測 された。このことから、強磁性と反強磁性が競合していると考えられる。そして、常磁性 状態 (高温付近) での磁化に差が生じていることがわかる。また、5K で磁場依存性の *M*-*H* 曲線 (b) においても Mg の置換量 *x* が増加すると共に、磁化が増加していくことが確認で きた。この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。

次に (Fe_{1-x}Mg_x)₂Mo₃O₈ (0.625 $\leq x \leq 1$) について説明する。磁化の温度依存性のグラフ(c)から、磁化の立ち上がる大きさが、 $0 \leq x \leq 0.75$ では Mg の置換量と共に増加している。そして、x = 0.75を境に、 $0.75 \leq x \leq 1$ では系統的に磁化の大きさが減少している。また、磁化の立ち上がる温度は、Mg の置換量 x の増加と共に減少している。次に、5K で磁場依存性の *M*-*H* 曲線 (d) では非磁性である Mg を置換することにより、緩やかな曲線となり、強磁性的振る舞いが観測された。また、Mg の置換量 xが増加すると共に、磁化が増加していき、磁化の温度依存性と同様に x = 0.75 において最大を示した。



逆帯磁率の温度依存性

図 5.7: $(Fe_{1-x}Mg_x)_2Mo_3O_8$ (0 $\leq x \leq 0.625$)(a) \geq (0.625 $\leq x \leq 1$)(b) 多結晶試料に おける逆帯磁率 (1/ χ)の温度依存性。

図 5.7 は、(Fe_{1-x}Mg_x)₂Mo₃O₈ (0 ≤ x ≤ 1) 多結晶試料における逆帯磁率 (1/ χ) の温度依存性を示している。0 ≤ x ≤ 0.625 を (a) に 0.625 ≤ x ≤ 1 を (b) に示す。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値である。0 ≤ x ≤ 1 の範囲で、ワイス温度は全て負の値を示した。また、Mgの置換量 x の増加に伴い、ワイス温度は系統的に上昇した。ワイス温度は Mg を置換していない x = 0 で -93.1K であるが、x = 0.875では -6.6K となり、正の値に近づいていることより、反強磁性相関が弱まっていることが分かる。しかし、*M*-*H*曲線で磁化が飽和していないこととワイス温度が負であることから、(Fe_{1-x}Zn_x)₂Mo₃O₈ のような強磁性の発現はみられなかった。また、磁化が立ち上がる転移温度と比較すると、*T_W* は一致せず、大きく異なることが分かる。



 $(\operatorname{Fe}_{1-x}\operatorname{Mg}_{x})_{2}\operatorname{Mo}_{3}\operatorname{O}_{8}$ $(0 \leq x \leq 1)$ のワイス温度と5K、8T での磁化

図 5.8: $(Fe_{1-x}Mg_x)_2Mo_3O_8$ $(0 \le x \le 1)$ 多結晶試料におけるワイス温度のx依存性 (黒線)と式量当たりのスピン量子数Sのx依存性 (赤実線)、赤点線は化学式から Fe²⁺ をS = 2として算出したスピン量子数 (a)、及び 5K、8T での磁化のx依存性 (b)。

図 5.8 は、(Fe_{1-x}Mg_x)₂Mo₃O₈ (0 ≤ x ≤ 1) 多結晶試料におけるワイス温度の x 依存性 (黒線) と式量当たりのスピン量子数 S の x 依存性 (赤実線)、赤点線は化学式から Fe²⁺ を S = 2 として算出したスピン量子数 (a)、及び 5K、8T での磁化の x 依存性 (b) を示してい る。図 5.8(a) からワイス温度は全て負の値を示し、0 ≤ x ≤ 0.75 の範囲では、ワイス温 度は Mg の置換量 x の増加と共に、単調に増加している。また、図 5.6(a),(c) の磁化が立 ち上がる転移温度 (5~25K) と比較すると、 T_W は一致せず、大きく異なることが分かる。 このことから、スピンフラストレーションが起きていることが予想される。式量当たりの スピン量子数 S の x 依存性は、Mg の置換量 x の増加と共に、系統的に減少している。式 量当たりのスピン量子数 S は、ワイス温度と同様、200~350K の高温側の逆帯磁率曲線か ら算出した値である。このスピン量子数 S の減少は、非磁性である Mg の置換に起因して おり、赤点線で示した Fe²⁺ を S = 2 として算出した値とほぼ一致した。このことより、 FeO₄ 四面体と FeO₆ 八面体共に電子配置は研究背景で説明した通り HS 状態 (S = 2) であ ると予想される。次に、図 5.8(b) の 5K、8T での磁化の x 依存性をみると 0 ≤ x ≤ 0.75 で系統的に増加していき、x = 0.75 で磁化が最大となっている。



 $(Fe_{1-x}Mg_x)_2Mo_3O_8$ と $(Fe_{1-x}Zn_x)_2Mo_3O_8$ の比較

図 5.9: $(Fe_{1-x}Mg_x)_2Mo_3O_8$ $(0 \le x \le 1)$ 多結晶試料 (黒線) と $(Fe_{1-x}Zn_x)_2Mo_3O_8$ $(0 \le x \le 1)$ 多結晶試料 (青線) における 5K、8T での磁化の x 依存性。赤線は Zn が優先的に八面体に入り、Fe が HS 状態のフルモーメントを発現した場 合を示す。

図 5.9 は、(Fe_{1-x}Mg_x)₂Mo₃O₈(黒線)と (Fe_{1-x}Zn_x)₂Mo₃O₈(青線) における 5K、8T での 磁化の x 依存性を示している。赤線は Zn が優先的に八面体に入り、Fe が HS 状態のフル モーメントを発現した場合を示す。(Fe_{1-x}Zn_x)₂Mo₃O₈と同様、非磁性である Mg を置換 することにより、磁化の増大が見られた。しかし、(Fe_{1-x}Zn_x)₂Mo₃O₈の 5K、8T での磁 化と比べて、(Fe_{1-x}Mg_x)₂Mo₃O₈の磁化の増大は微小であった。また、(Fe_{1-x}Zn_x)₂Mo₃O₈ では *M*-*H* 曲線で磁化が飽和し、ワイス温度が正の値を示したが、(Fe_{1-x}Mg_x)₂Mo₃O₈ で はそのような強磁性の発現はみられなかった。また、(Fe_{1-x}Zn_x)₂Mo₃O₈ では、x = 0.5 で 磁化が最大になるのに対し、(Fe_{1-x}Mg_x)₂Mo₃O₈ では、x = 0.75 で最大となった。このこ とから、非磁性である Zn が選択的に八面体に入り、(Fe_{1-x}Zn_x)₂Mo₃O₈ は強磁性を発現 することに対し、同様に非磁性である Mg には、そのような強いサイト選択性がないと考 えられる。

5.3 $Fe_2Mo_3O_8$ のFeサイトMg置換のまとめ

 $(Fe_{1-x}Mg_x)_2Mo_3O_8$ の磁化増大のスピンモデル



図 5.10: (Fe_{1-x}Mg_x)₂Mo₃O₈ (0 ≤ x ≤ 1) 多結晶試料における磁 化増大のモデル。Fe₂Mo₃O₈(a)、(Fe_{1-x}Mg_x)₂Mo₃O₈(b)、 及び (Fe_{1-x}Zn_x)₂Mo₃O₈ のスピンモデル (c)。

 $(Fe_{1-x}Mg_x)_2Mo_3O_8$ の磁化増大のスピンモデルを考える。研究背景でも説明したように、 Fe₂Mo₃O₈の反強磁性はFeO₄四面体とFeO₆八面体のFeスピンが反平行に整列することで 発現していると考えられている(図 5.10(a))。今回、そのFe₂Mo₃O₈のFeサイトに非磁性で あるMgを置換した(Fe_{1-x}Mg_x)₂Mo₃O₈では磁化の増大が見られた。これはスピンを持たな いMgが固溶することによって、アップスピンの数とダウンスピンの数のバランスが崩れる ため、磁化が発現したと考えられる(図 5.10(b))。しかし、前頁で示したようにFe₂Mo₃O₈ のFeサイトに同様に非磁性であるZnを置換した(Fe_{1-x}Zn_x)₂Mo₃O₈は強磁性を発現し、そ の磁化と比較すると(Fe_{1-x}Mg_x)₂Mo₃O₈の磁化の増大は微小であった。(Fe_{1-x}Zn_x)₂Mo₃O₈ の強磁性を発現は、非磁性であるZnが選択的に八面体に入ることで、スピンの向きが揃 うことに起因している(図 5.10(c))。そのため、(Fe_{1-x}Zn_x)₂Mo₃O₈の磁化はx = 0.5で最 大を示す。一方、Mg にはそのような強いサイト選択性がないため、(Fe_{1-x}Mg_x)₂Mo₃O₈ の磁化の増大が微小であったと考えられる。しかし、(Fe_{1-x}Mg_x)₂Mo₃O₈の磁化の大きさ は、Mgの置換量 x の増加とともに系統的に増大していき、x = 0.75 が最大となるため、 Mgのサイト選択は完全なランダムとは考えにくい。もし、Mg が完全にランダムに配置し ていくと、最終的に四面体、八面体に同数入ることになり、磁化が発現しない。そこで、 Mg についても弱いサイト選択性が存在すると考えられる。Mg のサイト選択性について の詳細な考察は 6.2 で後述する。

第6章 強磁性体 (Fe_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈の 非磁性元素 ZnのMg 置換による 磁気特性変化

6.1 (Fe_{0.5}(Zn_{1-y}Mg_y)_{0.5})₂Mo₃O₈の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 6.1: (Fe_{0.5}(Zn_{1-y}Mg_y)_{0.5})₂Mo₃O₈ 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)。

M サイトを Fe と Mg と Zn で置換した (Fe_{0.5}(Zn_{1-y}Mg_y)_{0.5})₂Mo₃O₈ 多結晶試料につい て述べる。これは強磁性を発現する磁性イオンの Fe²⁺ と非磁性イオンの Zn²⁺ を 1 : 1 の 割合で固溶させた (Fe_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈ の磁性イオンの Fe²⁺ と非磁性イオンの比率は変え ず、非磁性イオンを Zn²⁺ と Mg²⁺ で置換した試料である。(Fe_{0.5}(Zn_{1-y}Mg_y)_{0.5})₂Mo₃O₈ の 磁気特性変化を調べることで、非磁性である Zn と Mg のサイト選択性を確認できると考 えた。

図 6.1 は (Fe_{0.5}(Zn_{1-y}Mg_y)_{0.5})₂Mo₃O₈ 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。y = 0.1 は (Fe_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈ (y = 0) と同程度の磁化 の大きさとなった。 $0.2 \le y \le 1$ では Mg の置換量 y が増加すると共に、系統的に磁化が 減少している。また、磁化の立ち上がる温度が Mg の置換量 y の増加と共に系統的に増加 している。また、ZFC と FC が低温で一致しないスピングラス的な振る舞いが観測され

た。このことから、強磁性と反強磁性が競合していると考えられる。5K での *M*-*H* 曲線 においても同様に、y = 0.1 は y = 0 と磁化の大きさが同程度であり、 $0.2 \le y \le 1$ では Mg の置換量 y の増加と共に系統的に減少した。



 $(Fe_{0.5}(Zn_{1-y}Mg_y)_{0.5})_2Mo_3O_8$ $(0 \le y \le 1)$ のワイス温度と 5K、8T での磁化

図 6.2: $(Fe_{0.5}(Zn_{1-y}Mg_y)_{0.5})_2Mo_3O_8$ $(0 \le y \le 1)$ 多結晶試料におけるワイス温度の x依存性 (黒線) と式量当たりのスピン量子数 S の x 依存性 (赤実線)、赤点線は 化学式から Fe^{2+} をS = 2 として算出したスピン量子数 (a)、及び 5K、8T での 磁化の x 依存性 (b)。

図 6.2(a) から、ワイス温度は y = 0.1 で最大を示し、y = 0.1, 0.2 では正の値を示し、強磁性相関が強まっている。y = 0.5, 1 では Mg の置換量 y の増加と共にワイス温度が減少し、負の値を示した。また、式量当たりのスピン量子数 S の y 依存性は、Mg の置換量 y によらずほぼ一定の値を示した。スピン量子数 S が Mg の置換量 y に関わらず、ほぼ一定の値を示したのは非磁性である Mg を置換しても、磁性イオンの Fe²⁺ と非磁性イオンの割合が一定だからである。さらに、スピン量子数 S は赤点線で示した Fe²⁺ を S = 2として算出した値とほぼ一致していることがわかる。次に、図 6.2(b) の 5K、8T での磁化の y 依存性をみると y = 0, 0.1 の磁化の大きさは同程度となった。 $0.1 \le y \le 1$ では Mg の置換量 y の増加と共に 5K、8T での磁化は系統的に減少している。

6.2 (Fe_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈の非磁性元素 ZnのMg置換のまとめ

 $(Fe_{0.5}(Zn_{1-y}Mg_y)_{0.5})_2Mo_3O_8の磁化のスピンモデル$



図 6.3: $(Fe_{0.5}(Zn_{1-y}Mg_y)_{0.5})_2Mo_3O_8$ (0 $\leq y \leq 1$) 多結晶試料 における磁気構造のモデル。 $(Fe_{0.5}Zn_{0.5})_2Mo_3O_8(a)$ 及び $(Fe_{0.5}(Zn_{1-y}Mg_y)_{0.5})_2Mo_3O_8$ のスピンモデル (b)。

ここでは、M サイトを Fe と Mg と Zn で置換した (Fe_{0.5}(Zn_{1-y}Mg_y)_{0.5})₂Mo₃O₈の磁化の スピンモデルを考える。(Fe_{0.5}(Zn_{1-y}Mg_y)_{0.5})₂Mo₃O₈ (0 $\leq y \leq 1$) 多結晶試料の実験結果 より、Zn に Mg を固溶させることで磁化の大きさが減少することが確認できた。y = 0 で ある (Fe_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈ は、非磁性である Zn が選択的に八面体に入ることで、スピンの 向きが揃うことによって磁化が発現している。つまり、FeO₄ 四面体と ZnO₆ 八面体が交互 に並んだ構造となっていて、FeO₄ 四面体のアップスピンが磁化を発現していると考えら れている (図 6.3(a))。そこに、Mg を置換していくと八面体を選択的に占有していた Zn が減っていき、Mg が配置していく。その際、(Fe_{1-x}Mg_x)₂Mo₃O₈ のスピンモデルで議論 したように、Mg には Zn のような強いサイト選択性がないために四面体、八面体にも占 有していく。そのため、Mg の置換量 y の増加と共に FeO₄ 四面体のアップスピンが減り、 FeO₈ 八面体のダウンスピンが現れることにより、磁化の大きさが減少したと考えられる (図 6.3(b))。(Fe_{1-x}Mg_x)₂Mo₃O₈ と (Fe_{0.5}(Zn_{1-y}Mg_y)_{0.5})₂Mo₃O₈ の結果より、 M_2 Mo₃O₈ の系の強磁性発現や磁化の大きな発現は、Znが選択的に八面体に入ることであると考えられ、同じ非磁性元素であっても、Mgには強いサイト選択性がないことが確認できた。Mgのサイト選択性については、次頁で詳しく議論する。



 $(Fe_{1-x}Mg_x)_2Mo_3O_8$ と $(Fe_{0.5}(Zn_{1-y}Mg_y)_{0.5})_2Mo_3O_8$ の結果によるMgのサイト選択性

図 6.4: $(Fe_{1-x}Mg_x)_2Mo_3O_8$ $(0 \le x \le 1)$ 多結晶試料における Mg のサイト選択のモデル。

図 5.8(b) と図 5.9 で示した、(Fe_{1-x}Mg_x)₂Mo₃O₈ (0 $\leq x \leq 1$) 多結晶試料における 5K、 8T での磁化の x 依存性について議論する。(Fe_{1-x}Mg_x)₂Mo₃O₈ の結果より、Mg は同じ非 磁性元素である Zn と異なり、強いサイト選択性がないため磁化の増大が微小であり、強 磁性を発現しなかったと考えられた。しかし、(Fe_{1-x}Mg_x)₂Mo₃O₈ の磁化の大きさは、Mg の置換量 x の増加とともに系統的に増大していき、x = 0.75 が最大となるため、Mg のサ イト選択は完全なランダムとは考えにくい。もし、Mg が完全にランダムに四面体サイト と八面体サイトに占有するとした場合、反強磁性なので磁化が発現しないはずである。また、Znのような強いサイト選択性がある場合は、 $(Fe_{1-x}Zn_x)_2Mo_3O_8$ の磁化と同じようにx = 0.5で最大を示すこととなる。 $(Fe_{1-x}Mg_x)_2Mo_3O_8$ の磁化は図 5.8 で示すように $0 \le x \le 0.75$ で系統的に増加していき、x = 0.75をピークとする形状になっている。完全にランダムでないことと、x = 0.75で最大を取ることより、Mg についても弱いサイト選択性が存在すると考えられる。

これから示す Mg のサイト選択性は、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。まず、(Fe_{1-x}Mg_x)₂Mo₃O₈ (0 $\leq x \leq 1$)多結晶試料における粉 末X線回折パターンの Rietveld 解析の結果から、Mg は四面体サイトと八面体サイトのど ちらにも占有することが分かった。また、磁化の大きさが x = 0.75 で最大を示したこと より、Zn は八面体サイトを選択的に固溶するのに対し Mg は四面体サイトと八面体サイ トに 0.35: 0.65 の割合で固溶するのではないかと考えた。そのときの磁化の計算値を次 に示す。図 6.4 は、(Fe_{1-x}Mg_x)₂Mo₃O₈ (0 $\leq x \leq 1$)多結晶試料における Mg のサイト選 択のメカニズムの概念図とそのとき発現する磁化の大きさの計算値を示す。

x = 0である Fe₂Mo₃O₈ における 1f.u. あたりのフルモーメントは、Fe²⁺(S = 2)のフル モーメントが1つにつき 4 μ_B であり、Fe₂Mo₃O₈ には 1f.u. に Fe が四面体サイトと八面体 サイトの2 個含まれている。Fe₂Mo₃O₈ の反強磁性は四面体サイトと八面体サイトのS = 2のスピンが反平行になることで発現している。そのため、1f.u. に Fe が 2 個あり、四面 体サイトは+4 μ_B で八面体サイトは $-4\mu_B$ となっており、アップスピンとダウンスピンが 打ち消しあっている (図 6.4(a))。

次に x = 0.25の時、1f.u. の Fe の数は $(1 - x) \times 2 = 1.5$ であり、Mg の数は $x \times 2 = 0.5$ である。Mg は四面体サイトと八面体サイトに 0.35: 0.65 の割合で固溶するとき、四面 体サイトには $x \times 2 \times 0.35 = 0.175$ 入り、八面体サイトには $x \times 2 \times 0.65 = 0.325$ 入ること になる。よって、図 6.4(b) に示すように、Fe の四面体アップスピンは $(1 - 0.175) \times 4 =$ $3.3\mu_{\rm B}$ になり、Fe の八面体ダウンスピンは $(1 - 0.325) \times 4 = 2.7\mu_{\rm B}$ になり、差し引きした 合計の磁化は $3.3 - 2.7 = 0.6\mu_{\rm B}$ /f.u. となる。x = 0.5のx = 0.75についても同様に、図 6.4(c)、(d) に示している通り、Mg が四面体サイトと八面体サイトに 0.35: 0.65 の割合 で固溶するとしたときの、差し引きした合計の磁化はそれぞれ $1.2\mu_{\rm B}$ /f.u. $1.8\mu_{\rm B}$ /f.u. と なる。



 $(Fe_{1-x}Mg_x)_2Mo_3O_8$ の実験値とMgのサイト選択モデルの磁化の比較

図 6.5: $(Fe_{1-x}Mg_x)_2Mo_3O_8$ $(0 \le x \le 1)$ 多結晶試料における 5K、8T での磁 化の x 依存性 (図 5.8(b) と同様)。赤線は Mg が四面体サイトと八面体 サイトに 0.35: 0.65 の割合で固溶するとしたモデルの磁化の計算値 の x 依存性。

図 6.5 の黒線で示した (Fe_{1-x}Mg_x)₂Mo₃O₈ の 5K、8T での磁化の x 依存性より、磁化の 大きさは、Mg の置換量 x の増加とともに系統的に増大していき、x = 0.75 が最大を示し た。また、赤線で示した Mg が四面体サイトと八面体サイトに 0.35 : 0.65 の割合で固溶 するとしたモデルでの磁化の大きさも x = 0.75 で最大となっている。しかし、磁化の大 きさは $0.5 \le x \le 0.8$ において、実測値と計算値に大きな差があることがわかる。これは、 Mg が四面体サイトと八面体サイトに 0.35 : 0.65 の割合で固溶するとする単純なモデル ではなく、2 つの Mg に囲まれたとき、その間のサイトにも Mg が入りやすいなどの、複 雑なメカニズムが存在している可能性もある。これらの議論は、結果から得られた推測で あり、実際には、中性子回折実験などによりスピン状態 (スピンの空間相関関数) を確認 する必要がある。



 $(Fe_{0.5}(Zn_{1-y}Mg_y)_{0.5})_2Mo_3O_8$ の実験値とMgのサイト選択モデルの磁化の比較

図 6.6: (Fe_{0.5}(Zn_{1-y}Mg_y)_{0.5})₂Mo₃O₈ (0 ≤ y ≤ 1) 多結晶試料における 5K、 8T での磁化の y 依存性 (図 6.2(b) と同様)。赤線は Mg が四面体サ イトと八面体サイトに 0.35 : 0.65 の割合で固溶するとしたモデル の磁化の計算値の y 依存性。

Mg が四面体サイトと八面体サイトに 0.35 : 0.65 の割合で固溶するとしたモデルを (Fe_{0.5}(Zn_{1-y}Mg_y)_{0.5})₂Mo₃O₈多結晶試料においても考える。このとき、Zn は八面体を選択 的に占有しているとする。図 6.6 の黒線で示した (Fe_{0.5}(Zn_{1-y}Mg_y)_{0.5})₂Mo₃O₈の 5K、8T での磁化の y 依存性より、y = 0, 0.1 の磁化の大きさは同程度となり、0.1 $\leq y \leq$ 1 では Mg の置換量 y の増加と共に 5K、8T での磁化は系統的に減少している。これは、Mg を 置換していくと八面体を選択的に占有していた Zn が減り、Mg が四面体サイトと八面体 サイトのどちらにも占有していくことが原因であると考えた。また、赤線で示した Mg が 四面体サイトと八面体サイトに 0.35 : 0.65 の割合で固溶するとしたモデルでの磁化にお いても、Mg の置換量 y の増加と共に磁化が減少している。ここでも、図 6.5 同様、実測 値と計算値に誤差があるが、Zn が選択的に八面体サイトに占有することと、Mg が四面体 サイト、八面体サイトどちらにも占有するという考えたモデルと矛盾しない結果が得られ た。しかし実際には、先ほど述べたように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。

 M_2 Mo₃O₈の系の強磁性発現や磁化の大きな増大は、非磁性元素である Zn が八面体サイトに占有するサイト選択性によるものであると考えられる。同じ非磁性元素であっても、(Fe_{1-x}Mg_x)₂Mo₃O₈ と (Fe_{0.5}(Zn_{1-y}Mg_y)_{0.5})₂Mo₃O₈ の結果より、Mg には Zn のような強いサイト選択性がないと考えられた。(Fe_{1-x}Mg_x)₂Mo₃O₈ では、非磁性である Mg を固溶させることで微小な磁化の増大がみられたが、M-H曲線で磁化が飽和していないことやワイス温度が負であることから、(Fe_{1-x}Zn_x)₂Mo₃O₈ のような強磁性の発現はみられなかった。

第7章 強磁性体 (Fe_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈の 磁性元素 FeのMn, Co置換によ る磁気特性変化

前章で説明したように、 M_2 Mo₃O₈の系の強磁性発現や大きな磁化の増大は、非磁性元素 であるZnが八面体サイトに入るサイト選択性によるものであると考えられる。そこで次に、 MサイトをFeとMnとZnの3種類の遷移金属元素で置換した((Fe_{1-y}Mn_y)_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈ 多結晶試料とMサイトをFeとCoとZnの3種類の遷移金属元素で置換した ((Fe_{1-y}Co_y)_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈多結晶試料について述べる。これは強磁性を発現する磁性イ オンのFe²⁺と非磁性イオンのZn²⁺を1:1の割合で固溶させた(Fe_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈の 磁性イオンと非磁性イオンZn²⁺の比率は変えず、磁性イオンをFe²⁺とMn²⁺, Co²⁺で置 換した試料である。まず、((Fe_{1-y}Mn_y)_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈多結晶試料の結果を述べる前に、 Mn₂Mo₃O₈について再度説明する。

7.1 Mn₂Mo₃O₈の基礎物性

図 7.1 は、 Mn^{2+} の電子状態の概念図 (a)、 $Mn_2Mo_3O_8$ 多結晶試料の磁化の温度依存性 (b)、及び5Kでの磁場依存性 (c)を示している。3.2.4 で説明したように $Mn_2Mo_3O_8$ の Mn の価数は四面体、八面体共に2価であり、 Mn^{2+} は3d電子を5個持っている。電子配置は 図 7.1(a)で示すように四面体、八面体それぞれ3つのパターンが考えられる。 $Mn_2Mo_3O_8$ はフェリ磁性を示すと報告されていることから [2]、四面体と八面体において異なる電子 配置を持っていて、考えられる組み合わせは、図 7.1(a)の赤の点線同士か、青の点線同士 の組み合わせになる。 $Mn_2Mo_3O_8$ 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先ほどのS = 5/2のスピンとは逆向きで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 7.1(b) は、Mn₂Mo₃O₈ 多結晶試料の磁化の温度依存性を示す。磁化の温度依存性よ り、40K 付近で磁化が立ち上がり、急激に減少する反強磁性的振る舞いを示した。しか し、図 7.1(c) で示した 5K での *M*-*H* 曲線は、直線にならず湾曲していたため、純粋な反 強磁性ではないと考えられる。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。



 Mn^{2+} の電子状態、及び $Mn_2Mo_3O_8$ の磁化

図 7.1: Mn²⁺の電子状態の概念図 (a)、Mn₂Mo₃O₈ 多結晶試料の磁化の温度依存性 (b) 及び 5K での磁場依存性 (c)。

7.2 $((\mathbf{Fe}_{1-y}\mathbf{Mn}_y)_{0.5}\mathbf{Zn}_{0.5})_2\mathbf{Mo}_3\mathbf{O}_8$ の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 7.2: ((Fe_{1-y}Mn_y)_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈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7.2(a)の磁化の温度依存性から、Mnを少量置換したy = 0.1, 0.2は (Fe_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈ (y = 0)と比較して磁化が増大した。y = 0.1では低温で最も磁化の大きな立ち上がりがみ られ、ZFC、FC 共にy = 0と比べ増大しており、y = 0.2は FC で増大がみられた。 $0.3 \le y \le 1$ では Mn の置換量 y が増加すると共に、系統的に磁化が減少している。図 7.2(b) の 5K での磁化の磁場依存性においても、磁化の大きさが最大を示したのは y = 0.1 であり、 y = 0.1, 0.2は y = 0と比較して磁化が増大した。また、ZFC と FC が低温で一致しない スピングラス的な振る舞いが観測された。このことから、強磁性と反強磁性が競合してい ると考えられる。M-H 曲線は、全組成域で強磁性的振る舞いを観測した。y = 0, 0.1, 0.2では磁化が飽和しており、 $0.3 \le y \le 1$ では、磁化は飽和せず緩やかなカーブを描いてい て、Mn の置換量 yが増加すると共に、M-H 曲線が緩やかになっている。



$((\mathrm{Fe}_{1-y}\mathrm{Mn}_y)_{0.5}\mathrm{Zn}_{0.5})_2\mathrm{Mo}_3\mathrm{O}_8~(0\leq y\leq 1)$ のワイス温度と $5\mathrm{K}$ 、 $8\mathrm{T}$ での磁化

図 7.3: $((Fe_{1-y}Mn_y)_{0.5}Zn_{0.5})_2Mo_3O_8$ (0 $\leq y \leq 1$) 多結晶試料におけるワイス温度の y 依存性 (黒線) と式量当たりのスピン量子数 S の y 依存性 (赤実線)、赤点線は 化学式から Fe²⁺ を S = 2、Mn²⁺ を S = 5/2 として算出したスピン量子数 (a)、 及び 5K、8T での磁化の y 依存性 (b)、赤い直線は Zn が八面体を選択的に占有 し、Fe²⁺、Mn²⁺ 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 7.3(a) のワイス温度と式量当たりのスピン量子数 *S* の *y* 依存性から、ワイス温度は 負の値を示す y = 0 の $T_W = -9$ K から、y = 0.1, 0.2 で $T_W = 35$ K と符号が変化し、大 幅に増大している。 $0.2 \le y \le 1$ では Mn の置換量 *y* が増加すると共に、系統的にワイス 温度が減少している。ワイス温度は、Mn を固溶した y = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5 の全てで正の 値を示し、Fe²⁺ と Mn²⁺ が固溶することで強磁性相関が強まった。式量当たりのスピン 量子数 *S* の *y* 依存性は、Mn の置換量 *y* によらずほぼ一定の値を示した。赤い点線で示し たのは、化学式から Fe が HS 状態 (S = 2)、Mn が HS 状態 (S = 5/2) として算出した値 を示している (図 7.1(a) の赤の点線のパターン)。次に、図 7.3(b) の 5K、8T での磁化の *y* 依存性をみると、磁化の大きさが最大を示したのは y = 0.1 であり、y = 0.1, 0.2 は y = 0と比較して磁化の増大がみられた。y = 0, 0.3, 0.5, 1の磁化は同程度の大きさとなった。

7.3 強磁性体 (Fe_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈の磁性元素 Fe の Co 置換 による磁気特性変化

次に、 M_2 Mo₃O₈ の M サイトを Fe と Co と Zn の 3 種類の遷移金属元素で置換した ((Fe_{1-y}Co_y)_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈ 多結晶試料について述べる。((Fe_{1-y}Co_y)_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈ 多結晶試料の結果を述べる前に、y = 0である Co₂Mo₃O₈ について再度説明する。

7.4 $Co_2Mo_3O_8$ の基礎物性

 Co^{2+} の電子状態、及び $Co_2Mo_3O_8$ の磁化



図 7.4: Co²⁺の電子状態の概念図 (a)、Co₂Mo₃O₈ 多結晶試料の磁化の温度依存性 (b) 及び 5K での磁場依存性 (c)。

図 7.4 は、 Co^{2+} の電子状態の概念図 (a)、 $Co_2Mo_3O_8$ 多結晶試料の磁化の温度依存性 (b) を示している。3 章で説明したが、 $Co_2Mo_3O_8$ の Coの価数も四面体、八面体共に2 価で ある。そのため、 Co^{2+} は 3d 電子を7 個持っていて、電子配置は図 7.4(a) のパターンが 考えられる。 $Co_2Mo_3O_8$ は反強磁性を示すことから、 $Fe_2Mo_3O_8$ と同様、四面体と八面体 において同じ電子配置を持っていて、結晶場分裂から、図 7.4(a) の赤線で示した HS 状態 になっていると考えられる。 $Co_2Mo_3O_8$ では、S = 3/2のアップスピンとダウンスピンを 持つ。 図 7.4(b) は、Co₂Mo₃O₈ 多結晶試料の磁化の温度依存性を示す。磁化の温度依存性より、磁性は反強磁性を示し、8Kと40Kで二段転移を示した。図 7.4(c)の*M*-H曲線は直線的でなく、緩やかな段を持つ。この磁化のステップには再現性がある。そのため、複数の安定相を持つためであると推測できるが、不純物の影響などを詳細に調べる必要がある。

7.5 $((\mathbf{Fe}_{1-y}\mathbf{Co}_y)_{0.5}\mathbf{Zn}_{0.5})_2\mathbf{Mo}_3\mathbf{O}_8$ の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 7.5: ((Fe_{1-y}Co_y)_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈ 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 7.5(a)の磁化の温度依存性から、Coの置換量 yが増加すると共に、系統的に磁化が 減少している。また、図 7.5(b)の 5K での磁化の磁場依存性においても同様に、Coの置換 量 yが増加すると共に、系統的に磁化が減少し、磁化の大きさは y = 0 が最大となった。 また、ZFC と FC が低温で一致しないスピングラス的な振る舞いが観測された。このこと から、強磁性と反強磁性が競合していると考えられる。M-H曲線は、全組成域で強磁性 的振る舞いを観測した。y = 0, 0.1では磁化が飽和し、0.2, 1では、磁化は飽和せず緩や かなカーブを描いていて、Coの置換量 yが増加すると共に、M-H曲線が緩やかになって いる。



$((Fe_{1-y}Co_y)_{0.5}Zn_{0.5})_2Mo_3O_8$ $(0 \le y \le 1)$ のワイス温度と 5K、8T での磁化

図 7.6: $((Fe_{1-y}Co_y)_{0.5}Zn_{0.5})_2Mo_3O_8$ (0 $\leq y \leq 1$) 多結晶試料におけるワイス温度の y 依存性 (黒線) と式量当たりのスピン量子数 S の y 依存性 (赤実線)、赤点線は 化学式から Fe²⁺ を S = 2、Co²⁺ を S = 3/2 として算出したスピン量子数 (a)、 及び 5K、8T での磁化の y 依存性 (b)、赤い直線は Zn が八面体を選択的に占有 し、Fe²⁺、Co²⁺ 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 7.6(a) のワイス温度の y 依存性 (黒線) から、ワイス温度は全ての y で負の値を示し た。しかし、y = 0.1 でワイス温度が正の値に近づき、強磁性相関が強まった。また、赤 線で示した式量当たりのスピン量子数 S の y 依存性は、Co の置換量 y の増加とともに減 少した。赤い点線で示したのは、化学式から Fe が HS 状態 (S = 2)、Co が HS 状態 (S = 3/2) として算出した値を示しており、その値も Co の置換量 y の増加とともに減少してい ることがわかる。次に、図 7.6(b) の 5K、8T での磁化の y 依存性をみると、磁化の大きさ についても Co の置換量 y の増加とともに減少した。 7.6 (Fe_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈の磁性元素FeのMn, Co置換のま とめ

 $((Fe_{1-y}Mn_y)_{0.5}Zn_{0.5})_2Mo_3O_8$ の磁化のスピンモデル



図 7.7: ((Fe_{1-y}Mn_y)_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈ (0 ≤ y ≤ 1) 多結晶試料 における磁気構造のモデル。(Fe_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈(a) 及び ((Fe_{1-y}Mn_y)_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈ のスピンモデル (b)。

まず、((Fe_{1-y}Mn_y)_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈ 多結晶試料における実験結果より、磁化のスピン モデルを考える。((Fe_{1-y}Mn_y)_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈ (0 $\leq y \leq 1$) 多結晶試料の実験結果より、 Mn を固溶させることで磁化の大きさが変化し、y = 0.1, 0.2 で磁化が増大した。また、 ((Fe_{1-y}Mn_y)_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈ (0 $\leq y \leq 1$) 全組成域で強磁性的振る舞いを観測した。はじめ に、(Fe_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈ は、非磁性である Zn が選択的に八面体に入ることで、四面体のアッ プスピンのみが残ることによって磁化が発現している。つまり、FeO₄ 四面体と ZnO₆ 八面 体が交互に並んだ構造となっていて、FeO₄ 四面体のアップスピンが磁化が発現していると 考えられている(図 6.3(a))。そこに、Mn を固溶させた((Fe_{1-y}Mn_y)_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈ では y = 0.1, 0.2 で磁化が増大した。これは、Zn が選択的に八面体を占有することと、スピンの 大きさの異なる Fe²⁺(S = 2)と Mn²⁺(S = 5/2)に起因すると推測できる。全組成域で強磁 性的振る舞いがみられたことより、Mn を固溶しても Zn の八面体に入る選択性は変わらず、 Mn は Fe が占有していた四面体に入っていくと考えられる(図 6.3(b))。つまり Mn の置換 量 y が増加すると、FeO₄ 四面体が減り、MnO₄ 四面体が増えていく。そのため、スピンの 大きさの異なる FeO₄ 四面体のアップスピン (S = 2) と MnO₄ 四面体のアップスピン (S = 5/2) により、磁化の大きさが変化したと考えられる。また、((Fe_{1-y}Mn_y)_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈ ($0 \le y \le 1$) 全組成域で強磁性的振る舞いがみられたのは、Zn の八面体に入る選択性は変わらず、Mn を固溶させても他の Fe スピンの向きとスピンの向きが揃っているためであると推測できる。

次に、((Fe_{1-y}Co_y)_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈多結晶試料における実験結果より、磁化のスピンモデ ルを考える。((Fe_{1-y}Co_y)_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈においても、図 6.3 で示すように、Co を固溶して も Zn の八面体に入る選択性は変わらず、Co は Fe が占有していた四面体に入っていくと考 えられる。そのため、スピンの大きさの異なる FeO₄ 四面体のアップスピン (S = 2) と CoO₄ 四面体のアップスピン (S = 3/2)により、磁化の大きさが変化したと考えられる。磁化の大 きさが Co の置換量 y の増加とともに減少したのは、S = 2である Fe²⁺ が減少し、S = 3/2である Co²⁺ が増えていくためであると考えられる。また、((Fe_{1-y}Mn_y)_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈ と同様 ((Fe_{1-y}Co_y)_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈ ($0 \le y \le 1$) 全組成域で強磁性的振る舞いがみられた のは、Zn の八面体に入る選択性は変わらず、Co を固溶させても他の Fe スピンの向きが揃っているためであると推測できる。

第8章 本論文のまとめ

8.1 まとめ

Fe₂Mo₃O₈のFe サイト Mg 置換による磁気特性変化(第5章)

- 非磁性の Mg を置換することで磁化が増大
 - スピンを持たない Mg が固溶することによって、アップスピンの数とダウンス ピンの数のバランスが崩れるため、磁化が発現したと考えられる。
- (Fe_{1-x}Zn_x)₂Mo₃O₈のような強磁性発現はみられず、磁化の増大も微小
 - (Fe_{1-x}Zn_x)₂Mo₃O₈の強磁性を発現は、非磁性である Zn が選択的に八面体に 入ることで、スピンの向きが揃うことに起因している。一方、Mg にはそのよ うな強いサイト選択性がないため、(Fe_{1-x}Mg_x)₂Mo₃O₈の磁化の増大が微小で あったと考えられる。
- Mgのサイト選択
 - Rietveld 解析や磁化の実験結果から、Mg についても弱いサイト選択性が存在 すると推測した。 $(Fe_{1-x}Mg_x)_2Mo_3O_8$ の磁化の大きさがx = 0.75 で最大を示し たことより、Zn は八面体サイトを選択的に固溶するのに対し、Mg は四面体サ イトと八面体サイトに 0.35: 0.65 の割合で固溶するのではないかと考えた。現 段階では、この 0.35: 0.65 という割合はxによらず一定としているが、xに よってこの割合が変化していくことも考えられる。

|強磁性体 (Fe_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈の非磁性元素 Zn の Mg 置換による磁気特性変化(第6章)

- 非磁性の Mg を置換することで磁化が減少
 - MgはZnのような強いサイト選択性がないために四面体サイト、八面体サイト にも占有していくため、Mgの置換量yの増加と共にFeO₄四面体のアップスピンが減り、FeO₈八面体のダウンスピンが現れることにより、磁化の大きさが 減少したと考えられる。

強磁性体 (Fe_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈の磁性元素 Fe の Mn, Co 置換による磁気特性変化 (第 7 章)

- ((Fe_{1-y}Mn_y)_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈ において全組成域で強磁性的振る舞い
 - Mnを固溶させても Znの八面体に入る選択性は変わらず、スピンの向きが揃っているため全組成域で強磁性的振る舞いを示すと推測できる。
- ((Fe_{1-y}Mn_y)_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈ において y = 0.1, 0.2 で磁化が増大
 - Zn が選択的に八面体を占有することと、スピンの大きさの異なる Fe²⁺(S = 2)
 と Mn²⁺(S = 5/2) に起因すると推測できる。
- ((Fe_{1-u}Co_u)_{0.5}Zn_{0.5})₂Mo₃O₈ において Co を置換することで磁化が減少
 - Mn 置換と同様 Co を固溶しても Zn の八面体に入る選択性は変わらず、Co は Fe が占有していた四面体に入っていくと考えられる。そのため、磁化の大きさ が Co の置換量 y の増加とともに減少したのは、S = 2 である Fe²⁺ が減少し、 S = 3/2 である Co²⁺ が増えていくためであると考えられる。

8.2 今後の課題

本研究においての考察は、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2つに分けて説明する。

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、非磁性であるZnが八面体を好む事が原因であると考え た。また、同様に非磁性であるMgは四面体サイトと八面体サイトに 0.35:0.65の割合 で固溶するのではないかと考えた。しかし、これらはX線構造解析や磁化の大きさなど の状況証拠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)やスピン構造(スピンの空間相関関数)、結晶構造を詳細に調べる必要性がある。

単結晶試料の作製

*M*₂Mo₃O₈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。単結晶試料の作製を行うことができれば、結晶異方性を持つ *M*₂Mo₃O₈の系の詳細な磁気特性を調べることができる。また、マルチフェロイックである可能性があると報告されているので、単結晶試料で磁気特性のみでなく電気分極や誘電率の測定を行うことで研究の幅が広がると考えられる。

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. Abe, A. Sato, N. Tsujii, T. Furubayashi, and M. Shimoda, J. Solid State Chem. 183, 379 (2010).
- [4] H. Czeskleba, P. Imbert, and F. Varret, Magn. Magn. Mater. 5, 811 (1972).
- [5] S. Nakayama, R. Nakamura, M. Akaki, D. Akahoshi, and H. Kuwahara, J. Phys. Soc. Jpn. 80, 104706 (2011).
- [6] 中山隼吾, 修士論文, 上智大学 (2010).
- [7] W. H. McCarroll, L. Katz, and R. Ward, J. Am. Chem. Soc. 79, 5410 (1957).
- [8] 野田幸男, 福永守, 木村宏之, P. Strobel, G. Nenert, 日本物理学会講演概要集 66, 978 (2011).
- [9] 香山滉一郎, 原田智裕, 日本金属学会誌 58, 1401 (1994).
- [10] H. Ehrenberg, G. Wltschek, F. Trouw, T. Kroener, H. Weitzel, and H. Fuess, J. Magn. Magn. Mater. 135, 355 (1994).
- [11] 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 (2002).
- [12] R. E. Brese and M. O'Keeffe, Acta. Cryst. **B** 47, 192 (1991).
- [13] 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).
- [14] P. strobel, Y. Le Page, and S. P. Mcalister, J. Solid State Chem. 42, 242 (1982).
- [15] S. S. P. Parkin and R. H. Friend, Philos. Mag. B 41, 65 (1980).
- [16] R. A. Young, The Rietveld Method, Oxford Univ. Press, Oxford, Chap.1 (1993).
- [17] I. D. Brown and D. Altermatt, Acta Crystallogr., Sect. B 41, 244 (1985).
- [18] R. D. Shannon, Acta. Cryst. A 32, 751 (1976).

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。すば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(現東邦大学)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。また研究に関するアドバイス以外にも学会発表の 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(現東京大学)、中山隼吾さん、宮内康宏さん、江原瑞 明さん、井土ゆかりさん、岩元広樹さん、中村亮太さんには大変お世話になりました。特 に赤木さんには、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。また、中山さんには学部4年次の1年間ではありましたが、実験の方法から卒研発表 やポスターの添削まで熱心にご指導いただき、幅広くお世話になりました。

同輩の眞下優君、田所知也君、出井良昂君、真野昌平君、草野大悟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。真野昌平君、草野大悟君とは学部 生の1年間だけでしたが、慣れない研究活動を互いに協力して乗り越えたことで、有意義 な1年を過ごせました。また、眞下優君、田所知也君、出井良昂君のおかげで、忙しいな がらも楽しい大学院生活を過ごせました。本当にありがとうございました。

研究室の後輩である加野直明君、関田想平君、中村優君、青鹿夏樹君、足立拓斗君、山 内渡君にも大変お世話になりました。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。