

## 有機無機層状遷移金属水酸化物 $M_2(\text{OH})_2(\text{TPA})$ , ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ )の磁性と構造

穴井克樹、木田孝則\*、萩原政幸\*、福田武司、鎌田憲彦、本多善太郎  
(埼玉大院理工、\*阪大先端強磁場)

Magnetic properties and crystal structures of organic-inorganic  
layered transition metal hydroxides  $M_2(\text{OH})_2(\text{TPA})$ , ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ )

K. Anai, T. Kida\*, M. Hagiwara\*, T. Fukuda, N. Kamata, Z. Honda  
(Saitama Univ., \*AHMF, Osaka Univ.)

### 【はじめに】

層状コバルト水酸化物は様々な結晶構造をとることが知られている。中でも  $\text{CoO}_6$  八面体が辺共有と点共有で層状構造を形成した  $\text{Co}_2(\text{OH})_2(\text{TPA})$ , (TPA: テレフタル酸) は温度  $T = 2 \text{ K}$  で保磁力  $H_c = 50 \text{ k Oe}$  を示すことからレアアースを用いない高保磁力磁性材料の観点から研究されている。このような有機無機層状物質は層間有機分子や金属イオンの置換が比較的容易であり、一連の類似物質の磁性を比較することで高保磁力の原因解明が期待される。そこで我々は  $\text{Co}_2(\text{OH})_2(\text{TPA})$  の高保磁力の原因・条件を明らかにすることを目的に層間分子及び中心金属を置換した一連の有機無機層状遷移金属水酸化物  $M_2(\text{OH})_2(X)$ , ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ,  $X = \text{TPA}, \text{NDCA}, \text{SDCA}$ ) を合成し、結晶構造と磁性を比較した。

### 【実験方法】

$M_2(\text{OH})_2(X)$  は遷移金属塩とジカルボン酸  $X$  の水溶液に  $\text{NH}_3$  を水酸化剤として加えた後、水熱法により合成した。合成の際、反応温度・時間、水酸化剤濃度等の最適値を検討した。各試料の結晶構造の同定には Bruker 社製粉末 X 線回折装置及びリトベルト法を用い、磁性の評価には Quantum Design 社製 SQUID 磁束計を用いた。

### 【結果】

図 1 にリトベルト法により推定した  $\text{Co}_2(\text{OH})_2(\text{TPA})$  の結晶構造を示す。 $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  は単斜晶、 $M = \text{Cu}$  は三斜晶であり、 $\text{MO}_6$  により構成された無機層と TPA 有機層が交互に積層した構造であった。 $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  では無機層を形成する  $\text{MO}_6$  八面体が一軸だけ短いに対し、 $\text{CuO}_6$  のみ一軸方向が大きく伸びており、ヤーン・テラー効果を示唆した。 $M_2(\text{OH})_2(\text{TPA})$  の磁性を測定したところ  $M = \text{Fe}$  が反強磁性、 $M = \text{Co}$  が弱強磁性、 $M = \text{Ni}, \text{Cu}$  が強磁性を示し、 $\text{Co}$  のみ高保磁力  $52 \text{ k Oe}$  を示した。図 2 に各種  $M_2(\text{OH})_2(\text{TPA})$  の温度  $2 \text{ K}$  における磁化曲線を示す。 $M_2(\text{OH})_2(\text{TPA})$  の磁気モーメントの大きさを評価したところ、 $M = \text{Co}$  のみ軌道角運動量の残存を示す結果を得た。さらに  $\text{Co}_2(\text{OH})_2(\text{TPA})$  の層間分子置換体を合成し、磁性を比較したところ保磁力にほとんど差は見られなかった。 $\text{Co}_2(\text{OH})_2(X)$  では残存軌道角運動量によって  $\text{CoO}_6$  八面体の一方向にスピンの固定される強いイジング型磁気異方性が生じ、 $\text{CoO}_6$  八面体の結晶場の主軸の向きが隣同士で平行でないことから保磁力の大きい弱強磁性を示したと考えられる。

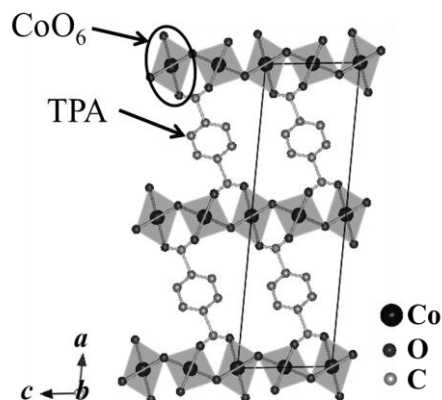


図 1.  $\text{Co}_2(\text{OH})_2(\text{TPA})$  の結晶構造

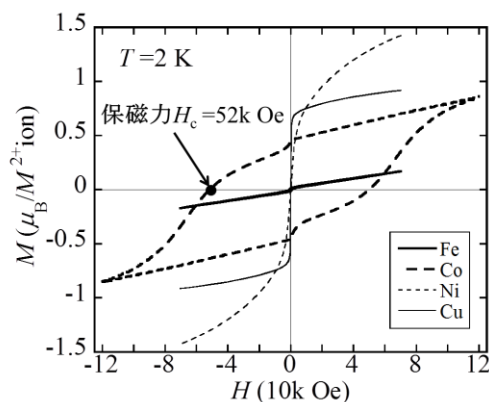


図 2. 各種  $M_2(\text{OH})_2(\text{TPA})$ , ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) の磁化曲線