

Cr-Ge 系 Chimney-Ladder 化合物の高温高压合成および磁性

佐々木拓也, 野田航希, ガイダ ニコ アレクサンダー, 丹羽健, 長谷川正
(名古屋大工)

High-pressure synthesis and magnetic properties of Cr-Ge Chimney-Ladder phase

T. Sasaki, K. Noda, N. A. Gaida, K. Niwa, M. Hasegawa
(Nagoya Univ.)

はじめに

4~9 族金属 M と 13~15 族元素 X からなる金属間化合物 M_mX_x ($1.25 < x/m < 2$) には Chimney-Ladder (CL) 構造と呼ばれる結晶構造を持つ物質群が存在する。この構造は M 原子の作る正四角柱状煙突 (Chimney) の中を X 原子の作る梯子が螺旋階段状 (Ladder) に上っていくような原子配列をとる。Cr-Ge 系 CL 化合物としては、常圧下で $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}(\text{CrGe}_{1.727})$, 高压下では 4~5.5 GPa で $\text{Cr}_4\text{Ge}_7(\text{CrGe}_{1.75})$ ¹⁾, 15 GPa で $\text{CrGe}_{1.77}$ ²⁾ の合成報告がされており、合成圧力と組成比 x/m の間に正の相関があると推察される。また、常圧相 $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ はキュリー温度が 85 K の遍歴強磁性体であると報告されているが³⁾, 高压相の詳細な磁性は報告されていない。そこで本研究では、大容量マルチアンビル型高压発生装置を用いて物性評価に十分な量の Cr-Ge 系 CL 構造金属間化合物を合成し、これらの磁性を調査した。

実験方法

出発合金試料を Ar 雰囲気グローブボックス内で粉碎および試料カプセルへの充填を行い、高压実験セルを作製した。圧力発生装置には DIA 型および川井型マルチアンビル高压発生装置を使用した。所定の圧力まで加圧した後、60 分間加熱した。加熱終了後、急冷・減圧し、試料を常圧常温に回収した。回収試料は X 線回折測定および磁化測定にて評価を行った。

実験結果

Fig.1 に、14 GPa, 1000 °C の合成試料の XRD パターンを示す。このパターンを CL 化合物 Cr_mGe_x として超空間群を用いた Le Bail 解析を行ったところ、組成比 x/m ($= c_M/c_X$) は 1.772 であった。同様に 2, 5, 7, 10 GPa の圧力で合成した試料の XRD パターンは Fig.1 と比べて僅かにシフトした位置に回折ピークが出現し、組成比 x/m はそれぞれ 1.737, 1.747, 1.755, 1.763 であった。したがって、合成圧力によって組成比 x/m が異なる CL 化合物 Cr_mGe_x が生成し、合成圧力の増加に伴って Ge に富んだ CL 化合物が合成されることがわかった。高压合成した全ての試料は 2 K での磁化曲線においてヒステリシスを示した。Fig.2 に示したように、14 GPa, 1000 °C にて合成された $\text{CrGe}_{1.772}$ の磁化の温度依存性には強磁性転移が見られ、キュリー温度は $T_c = 332$ K であった ($H=10$ kOe)。同様に $\text{CrGe}_{1.737}$, $\text{CrGe}_{1.747}$, $\text{CrGe}_{1.755}$, $\text{CrGe}_{1.763}$ のキュリー温度はそれぞれ 143, 208, 257, 296 K であった。したがって、より Ge に富んだ組成を持つ CL 化合物がより高いキュリー温度を有することが明らかとなった⁴⁾。

参考文献

- 1) H. Takizawa, T. Sato, T. Endo, M. Shimada: J. Solid State Chem., **73** 427 (1988).
- 2) T. Sasaki, K. Kanie, T. Yokoi, K. Niwa, N. A. Gaida, K. Matsunaga, M. Hasegawa: Inorg. Chem., **60** 1767 (2021).
- 3) N. Jiang, Y. Nii, R. Ishii, Z. Hiroi, Y. Onose: Phys. Rev. B., **96** 144435 (2017).
- 4) T. Sasaki, K. Noda, N. A. Gaida, K. Niwa, M. Hasegawa: Inorg. Chem. **60** 14525 (2021).

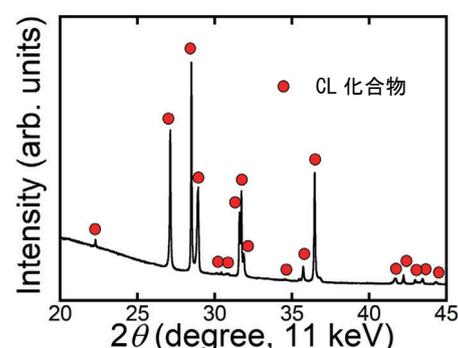


Fig.1 XRD pattern of a sample synthesized at 14 GPa.

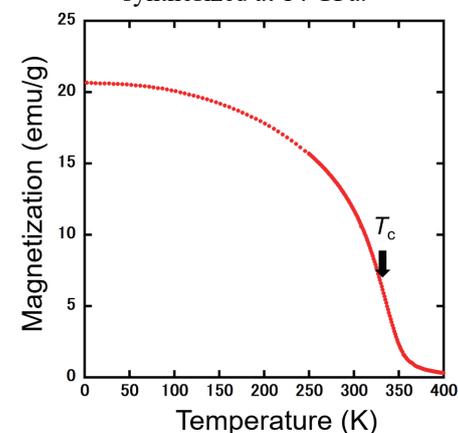


Fig.2 Temperature dependence of magnetization of $\text{CrGe}_{1.772}$

Fe²⁺Ti⁴⁺置換系 Ba₁₂Fe₂₈Ti₁₅O₈₄ の作製

小沼 裕基、柿崎 浩一、神島 謙二
(埼玉大学)

Synthesis of Fe²⁺Ti⁴⁺ substituted Ba₁₂Fe₂₈Ti₁₅O₈₄

H. Onuma, K. Kakizaki, K. Kamishima
(Saitama Univ.)

緒言

現在、Ba-Fe-Ti 系酸化物のうち、磁性と誘電性両方を示す Ba₁₂Fe₂₈Ti₁₅O₈₄ が報告されている。¹⁾ 先行研究ではこの物質中の 2 つの Fe³⁺ を Me²⁺ (=Zn²⁺, Mg²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Co²⁺) と、Ti⁴⁺ で置換することに成功した。²⁾ 本実験では未だ報告例の無い Me²⁺=Fe²⁺ とすることで、新規組成試料の作製を試みた。置換イオンの占有サイトによっては飽和磁化の増加も期待できる。

実験方法

試料は粉末冶金法にて作製した。仕込み比が Ba : Ti : Fe³⁺ = 12 : 15+x : 28-2x となるように BaCO₃, TiO₂, α-Fe₂O₃ を秤量し、遊星ボールミルを用いて 1100 rpm で 10 分間粉碎を行った。その後、得られた試料を 1000°C で 10 時間仮焼成し、この仮焼成粉に目的組成となるように Fe₃O₄ を秤量後、混合した。この混合粉を外径 10 mm, 内径 3 mm のトロイダル状に成型し、約 1 Pa で石英管に真空封入後、1200°C で 5 時間焼成した。なお、x=0 の試料のみ大気中で焼成した。得られた試料の結晶構造は粉末 X 線回折法(XRD)にて解析し、磁気特性は振動試料型磁力計 (VSM)、SQUID 磁束計にて調べた。

実験結果

図 1 に異なる仕込み量 x で作製した試料の X 線回折図を示す。x=0, 1.0, 2.0 で Ba₁₂Fe³⁺_{28-2x}Ti_{15+x}Fe²⁺_xO₈₄ が単相で得られ、置換は成功した。x=3.0 ではチタン酸バリウムを主相とする混相が得られた。これらの結果は Me²⁺=Zn²⁺, Ni²⁺ で置換した先行研究と同様の傾向である。²⁾

図 2 に x=0, 1.0, 2.0 組成試料の熱磁気曲線を示す。x の増加に伴い、キュリー温度 T_C が低下した。これは磁気モーメントを担う 2 つの Fe³⁺ のうち 1 つを非磁性の Ti⁴⁺ で置き換えたことで、局所的な超交換相互作用が弱まったためだと考えられる。

図 3 に x=0, 1.0, 2.0 組成試料の 1.8 K における磁化曲線を示す。H=70 kOe での磁化は x=0 の無置換試料よりも置換後の x=1.0, 2.0 試料の方が大きくなった。5 μ_B の磁気モーメントをもつ Fe³⁺ イオンを 4 μ_B の Fe²⁺ と非磁性の Ti⁴⁺ で置き換えたにもかかわらず正味の磁化が増加したことから下向きスピサイトに Ti⁴⁺、または Fe²⁺ イオンが優先的に入った可能性が示唆される。

参考文献

- 1) L. P. Curecheriu *et al.* : *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41** 435002 (2011).
- 2) N. Yasuda, *et al.* : *J. Magn. Soc. Jpn.* **44**, 70 (2020).

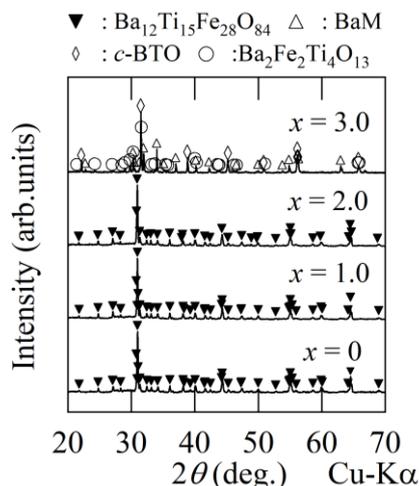


図 1 Ba₁₂Fe³⁺_{28-2x}Ti_{15+x}Fe²⁺_xO₈₄ (T_s = 1200°C) の X 線回折図

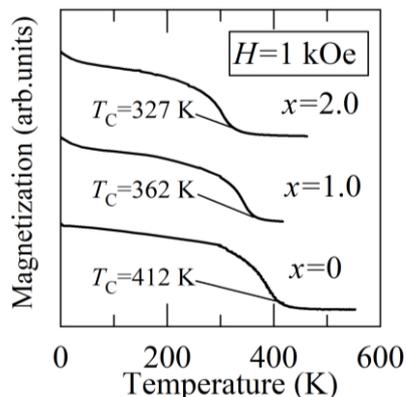


図 2 Ba₁₂Fe³⁺_{28-2x}Ti_{15+x}Fe²⁺_xO₈₄ の熱磁気曲線

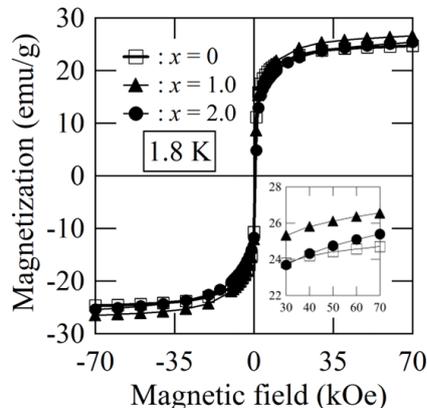


図 3 Ba₁₂Fe³⁺_{28-2x}Ti_{15+x}Fe²⁺_xO₈₄ の磁化曲線

Ca-Ba系六方晶W型フェライトの作製条件の探索

松井 瑛亮, 柿崎 浩一, 神島 謙二
(埼玉大学)

Searching for conditions to synthesize Ca-Ba W-type hexagonal ferrites

Y. Matsui, K. Kakizaki, K. Kamishima
(Saitama Univ.)

諸言

W型六方晶フェライトは、化学式 $AMe_2Fe_{16}O_{27}$ ($A = Ba^{2+}, Sr^{2+}$, $Me = Mg^{2+}, Zn^{2+}$, etc.) で表され、イオン種によってはM型フェライトより磁化値が高いため、注目されている。¹⁾ そこで、本研究では報告例の少ないCa-Ba系W型フェライトの作製を試みた。BaをCaで置換することで、環境への負担の低減と低コスト化が期待できる。

実験方法

原料粉($BaCO_3$, $CaCO_3$, ZnO , $\alpha-Fe_2O_3$)を $Ba : Ca : Zn : Fe = 1-x : x : 2 : 16$ ($0 \leq x \leq 0.8$) となるように秤量し、これらを湿式ボールミルで24時間混合した。乾燥後、ディスク状に加圧成形し、 $900^\circ C$ で5時間仮焼成した。その後、遊星ボールミルを用いて試料を粉砕し、再びディスク状に加圧成形して、 $1200\sim 1300^\circ C$ で5時間本焼成した。

結晶構造は粉末X線回折法で解析し、磁気特性は振動試料型磁力計(VSM)と超伝導量子干渉型(SQUID)磁束計を用いて測定した。

結果と考察

$1200^\circ C$ の焼成では $x = 0 \sim 0.1$ で、 $1250^\circ C$ では $x = 0 \sim 0.2$ で、 $1300^\circ C$ では $x = 0 \sim 0.3$ でW型の相が得られた。しかし、副生成物としてスピネル、M型、 $\alpha-Fe_2O_3$ が生成した。また、六方晶フェライトとスピネルの格子定数の変化から、本来W型相に固溶すべきCaがスピネル相に固溶したのではないかと推察した。

そこで、Znスピネルブロックを1つ分減じた組成 $Ba : Ca : Zn : Fe = 1-x : x : 1 : 14$ ($0.1 \leq x \leq 0.8$) とし、試料を作製した。その結果、 $1200^\circ C$ の焼成では $x = 0.1 \sim 0.5$ 、 $1250, 1300^\circ C$ では $x = 0.1 \sim 0.6$ でスピネル相の生成を抑制できたが、 $\alpha-Fe_2O_3$ 相は依然として残存した。

以上の結果を踏まえ、W型の単相を得るために、 $x = 0.6$ の組成を出発点としてFeを減じた組成 $Ba : Ca : Zn : Fe = 0.4 : 0.6 : 1 : 14-z$ ($1 \leq z \leq 3$) の探索を行った。図1は、作製した試料のX線回折図である。 $1200, 1250^\circ C$ で焼成した $z = 2$ の試料と、 $1300^\circ C$ で焼成した $z = 1$ の試料で $\alpha-Fe_2O_3$ の除去に成功し、 $1300^\circ C$ で焼成した $z = 1$ の試料ではW型単相が得られた。図2は $1300^\circ C$ で焼成した試料の熱磁気曲線である。すべての試料で磁氣的に単相であり、 Zn_2W 型のキュリー温度が $370 \pm 5^\circ C$ ²⁾ であるとの報告を踏まえると、この強磁性相は Zn_2W 型であると考えられる。

参考文献

- 1) A. Collomb, J. P. Mignot; J. Magn. Magn. Mater., 69, 330 (1987).
- 2) G. Albance *et al.*; J. Appl. Phys., 11, 81 (1976).

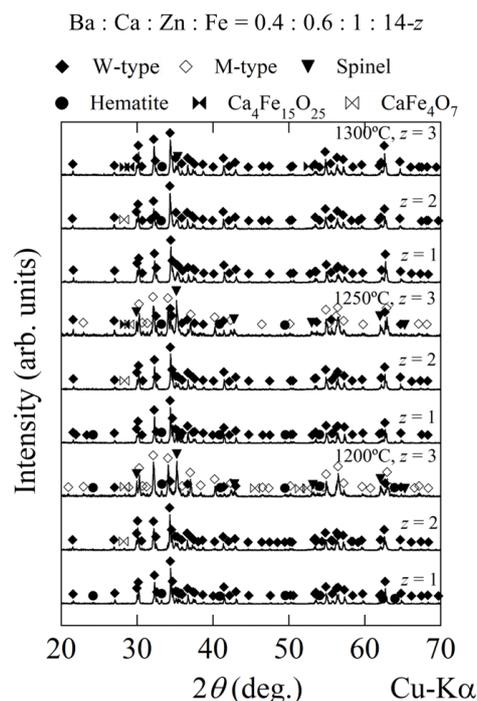


図1 作製した試料のX線回折図

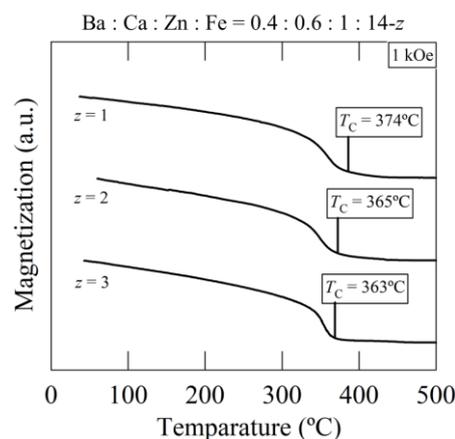


図2 $1300^\circ C$ 焼成試料の熱磁気曲線

EuSn₂P₂ のメスバウワ分光測定結果

志村岳栄*, 劉子豪*, 的場正憲**, 神原陽一**, 北尾真司***, 瀬戸誠***
 (*慶大物情, **慶大スピンセンター, ***京大複合研)

Mössbauer spectroscopy measurements of EuSn₂P₂

Takamasa Shimura, Liu Shi Gou, Masanori Matoba, Yoichi Kamihara, Shinji Kitao, and Makoto Seto
 (*APPI, Keio Univ., **CSRN, Keio Univ., *** KURNS, Kyoto Univ.)

緒言

熱を直接電気に変換することができる熱電変換材料の Bi₂Te₃ は室温近くで高い性能指数(Z)値を示すことが明らかにされている¹⁾。EuSn₂P₂ の結晶は六方晶系であり、層状構造をとる点、空間群が R $\bar{3}m$ である点、van der Waals(vdw)結合を有する点および孤立電子対を有する点で、Bi₂Te₃ の結晶と共通する特徴を示す。また、また、X. Gui らによると EuSn₂P₂ は半金属であり、バルクを絶縁相と単純化して考えると、表面は位相幾何学的に保たれた磁性導体であると報告されている²⁾。本研究では、より単相に近い EuSn₂P₂ 試料を Mössbauer 分光測定することで、EuSn₂P₂ の電子構造を調べることを目的とする。

実験方法

まず、試料を 32 mg 秤量し 10 mm φ のペレット状に成型した。そして得られた試料に対して、¹⁵¹Sm 線源 (SmF₃, 公称 1.85 GBq) と ^{119m}Sn 線源 (CaSnO₃, 公称 740 MBq) を使用して、それぞれ ¹⁵¹Eu と ¹¹⁹Sn について温度を変化させながら Mössbauer 分光測定を行なった。測定温度は ¹⁵¹Eu について 15 K, 25 K, 30 K, 77 K, 100 K, 200 K, 300 K, ¹¹⁹Sn について 25 K, 30 K, 50 K, 77 K, 100 K, 200 K, 300 K で測定した。また、得られた Mössbauer スペクトルに対して Mössbauer 解析ソフトウェア (MossWinn) を用いて精密化を行なった。

結果

Mössbauer 分光測定結果を解析して得た ¹⁵¹Eu の Mössbauer スペクトル ($T=8\sim 30$ K) を Fig. 1 に示す。Fig. 1 を見ると、¹⁵¹Eu の Mössbauer スペクトルには 2 つ成分があり、Eu²⁺ と Eu³⁺ があることがわかる。また、Eu²⁺ は $T=15\sim 25$ K でスペクトルが 6 つに分裂している。¹¹⁹Sn の Mössbauer スペクトルは、 $T=25$ K で 2 つの成分のスペクトルがそれぞれ 6 つに分裂していた。このことから、Eu²⁺ は $T=25$ K で反強磁性相に相転移し、核位置に内部磁場が発生したことにより磁気分裂が生じたと考えられる。同様に ¹¹⁹Sn のスペクトルは Eu の内部磁場により発生した磁気分裂であると考えられる。また、Mössbauer スペクトルを精密化した結果、¹⁵¹Eu, ¹¹⁹Sn ともに温度低下に伴って格子振動に起因したアイソマーシフトの増加および $T=25$ K 以下の核位置での磁場の増加が確認された。

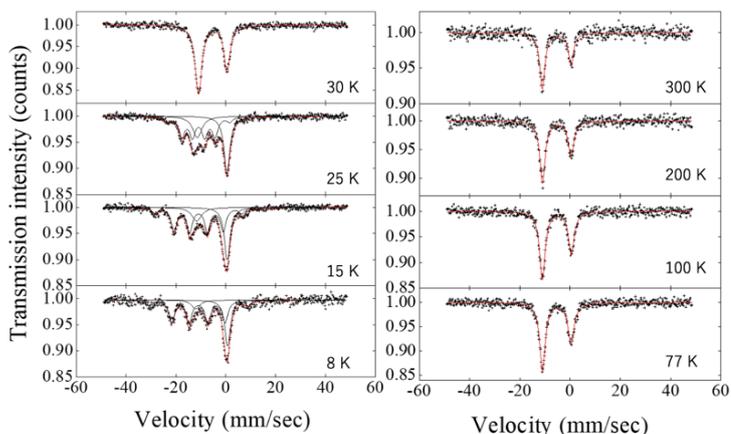


Fig. 1 ¹⁵¹Eu Mössbauer spectra of a sample of EuSn₂P₂. The dots of cross mean observed data.

参考文献

- 1) Y. Goto, Ph. D thesis (Keio Univ., 2015).
- 2) X. Gui, *et al.*, ACS Cent. Sci. 5, 900 (2019).
- 3) R. Sakagami, *et al.*, Mater.Sci. Tech. Jpn. 55, 72 (2018). (in Japanese)

二価金属置換 $\text{Ba}_2\text{Sn}_{2+x}\text{Me}_{1+x}\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{22}$ の作製

原澤 秀明、柿崎 浩一、神島 謙二
(埼玉大学)

Synthesis of divalent-cation-substituted $\text{Ba}_2\text{Sn}_{2+x}\text{Me}_{1+x}\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{22}$

H. Harasawa, K. Kakizaki, K. Kamishima

(Saitama Univ.)

緒言

$\text{Ba}_2\text{Sn}_2\text{MeFe}_{10}\text{O}_{22}$ は S ブロック ($\text{Me}^{2+}\text{Fe}_5\text{O}_8$)⁺、Q ブロック ($\text{Ba}_2\text{Sn}_2\text{Fe}_5\text{O}_{14}$)⁻ が積層した六方晶フェライトである。この物質の磁性は反強磁性と報告されているものの、¹⁾一般の反強磁性に比べ磁化値が高く、磁気モーメントの配列が単純な反強磁性と異なることが予想される。

本研究では $\text{Ba}_2\text{Sn}_2\text{MeFe}_{10}\text{O}_{22}$ の Fe^{3+} を Sn^{4+} 、 Me^{2+} で置換した。非磁性である Sn^{4+} で置換することにより下向きスピンの減少し、反強磁性からフェリ磁性に近づくことを期待した。

実験方法

原料粉 (BaCO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, SnO_2 , MeO) を $\text{Ba} : \text{Fe} : \text{Sn} : \text{Me} = 2 : 12-2x : 2+x : 1+x$ となるように秤量した。その後、24 時間、湿式ボールミルにより混合した後、乾燥させた。この混合粉を 1.0 t/cm^2 で圧粉し、直径 12 mm のディスクに成型した。成型した試料を大気中、 $1000\sim 1300^\circ\text{C}$ の範囲で焼成した。結晶構造は Cu-K α 線 (1.5405 \AA) を用いた粉末 X 線回析装置 (XRD) により解析した。磁気特性の評価は振動試料型磁力計 (VSM)、超電導量子干渉型磁束計 (SQUID) を用いて行った。

結果と考察

図 1 に 1200°C で焼成した $\text{Ba}_2\text{Sn}_2\text{NiFe}_{10}\text{O}_{22}$ の 1.8 および 300 K における磁化曲線を、挿入図として熱磁化曲線を示す。熱磁化曲線からネール点 ($T_N = 430 \text{ K}$) で最大の磁化を持つ特異な反強磁性であった。また、磁化曲線は T_N 点以下の温度で測定した。それにもかかわらず、300 K で測定した磁化曲線は 70 kOe まで磁場を印加することにより、磁化が飽和する傾向を示し、反強磁性体で見られる磁化曲線とは異なり、大きな磁化を持つ。また、1.8 K では、印加磁場に対して磁化が比例するような変化だが磁化値は高い値を示した。

図 2 に $\text{Ba}_2\text{Sn}_{2+x}\text{Ni}_{1+x}\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{22}$ の相図を示す。 $\text{Me}^{2+} = \text{Ni}^{2+}$ では焼成温度 $T_S > 1150^\circ\text{C}$ で単相が生成することがわかった。また、2 つの Fe^{3+} を Sn^{4+} 、 Ni^{2+} で置換した場合、 $-0.1 \leq x \leq 1$ の範囲で置換試料を作製できることがわかった。

図 3 に 1200°C で焼成した $\text{Ba}_2\text{Sn}_{2+x}\text{Cu}_{1+x}\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{22}$ の X 線回析図を示す。 x の増加に伴い副生成物が生成し、顕著な結晶配向が見られた。この副生成物内に優先的に置換イオンである Cu と Sn が取り込まれ、異常粒成長した可能性が考えられる。

参考文献

- 1) M. C. Cadée *et al.*; J. Solid State Chem., 52 (1984) 302.

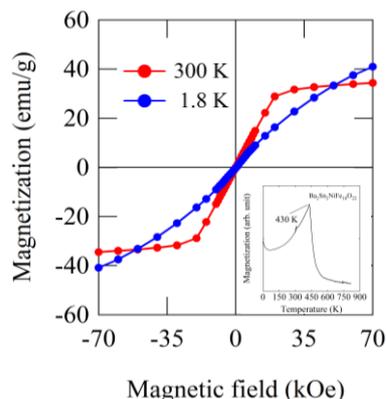


図 1 1200°C 焼成 $\text{Ba}_2\text{Sn}_2\text{NiFe}_{10}\text{O}_{22}$ の磁化曲線

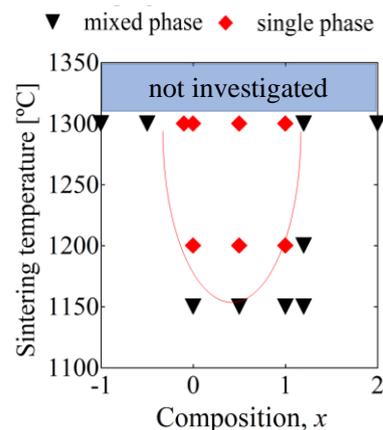


図 2 $\text{Ba}_2\text{Sn}_{2+x}\text{Ni}_{1+x}\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{22}$ の相図

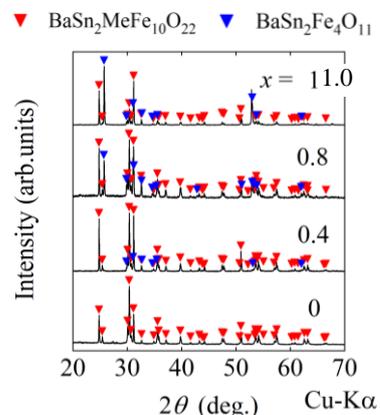


図 3 1200°C 焼成

$\text{Ba}_2\text{Sn}_{2+x}\text{Cu}_{1+x}\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{22}$ の X 線回析図

Investigation of polycrystalline synthesis and thermoelectric transport properties of SnPn layered compound EuSn_2P_2

Zihao LIU*, Takamasa SHIMURA*, Masanori MATOBA**, Yoichi KAMIHARA**,**

*Dep. Applied Physics and Physico-Informatics, Faculty of Science and Technology, Keio university, Japan

**Center for Spintronics Research Network (CSRN), Keio University, Japan

1. Background • Purpose

The development of Bi_2Te_3 based materials by Goldsmid and Douglas has been focused on the study of thermoelectric conversion for more than 60 years. New crystal structures have been proposed. The structure of EuSn_2Pn_2 is common to the crystal of Bi_2Te_3 in the presence of the layered structure, the point where the space group is R_{3m} . the point with the VDW coupling, and the isolated electron pair. In this layered compound, the thermal conductivity reduction due to the isolated electron pair is noticed.

2. Method

Made blocks of Eu by using metal file. P powder and Sn powder obtained by grinding were mixed and milled. These operations were operated in Glove box. The obtained carbon crucible was vacuum sealed in a quartz glass tube and heat treated. After the heat treatment. The electrical resistance R was measured from Ohm 's law. The effect of the contact resistance was removed by four-probe technique.

3. Results

Hexagonal EuSn_2P_2 4-5 g was synthesized. Lattice constant $a = 0.4097$ nm, $c = 2.6157$ nm. The main phase of the obtained sample was EuSn_2P_2 , and Sn and EuSnP were found to be diffraction (Fig.1). Although the values of the lattice constants of EuSn_2P_2 obtained from each sample show a close value, the difference is 0.001 nm and the difference is 0.001 nm. The statistical error is found to be considerably smaller than ± 0.0001 nm, but it is found that the error is large at ± 0.001 nm. This graph (Fig.2) shows that the deviation of the lattice constant values is larger than the standard deviation. It is found that EuSn_2P_2 is an unstoichiometric compound whose lattice defects tend to occur and are not constant in chemical composition. Therefore, the electrical properties of EuSn_2P_2 may change.

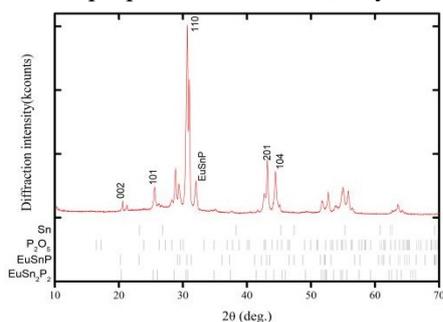


Fig.1 XRD pattern of EuSn_2P_2

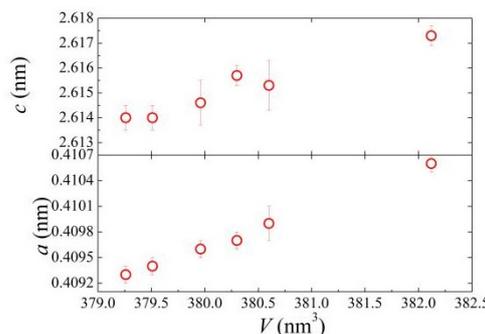


Fig. 2 Lattice constant and lattice volume

References

- 1) H. J. Goldsmid and R. W. Douglas, Brit. J. Appl. Phys. 5, 386 (1954).
- 2) L. Hang et al, Phys. Rev. X 9, 041039 (2019).
- 3) R. Sakagami, Y. Goto, Y. Mizuguchi, M. Matoba, and Y. Kamihara, Mater. Sci. Tech. Jpn. 55, 72-76 (2018). Synthesis method of the SnAs-based layered hexagonal compound, EuSn_2As_2 (in Japanese)
- 4) Xin Gui, et al, ACS Cent.Sci 5,900 (2019).
- 5) Y. Goto, Ph.D. thesis, Keio University, 2015.(in Japanese)