

遷移金属酸化物におけるイオンの配列および 価数制御による新奇物性の探索

Novel physical properties by controlling valence states of ions and the arrangements

京大化研 °島川 祐一

Institute for Chemical Research, Kyoto Univ., °Yuichi Shimakawa

E-mail: shimak@scl.kyoto-u.ac.jp

遷移金属酸化物は基本的にはイオン結晶と捉えることができ、構成イオンの大きさ（半径）と価数（電荷状態）が結晶構造を決める。しかしながらその構造は一意ではなく、同じ化学組成であっても実に多彩な構造が現れる。さらに、同じ結晶学的サイトに複数のイオンが入ることもあり、それによりしばしば特異な秩序配列構造が安定化され、この秩序配列に起因した興味深い物性が現れる。

一例としてペロブスカイト構造酸化物の磁性を取り上げる。LaFeO₃のFe³⁺は酸素を介した超交換相互作用によりG型反強磁性となる。このBサイトのFe³⁺の半分を非磁性イオンで置換し、それらが岩塩型に配列すると(CaFe³⁺_{1/2}Sb⁵⁺_{1/2}O₃)、Fe³⁺スピンは幾何学的フラストレーションを起こし、系はスピングラスとなる。ここで、Aサイトの3/4を磁性Cu²⁺イオンで置換すると、AサイトのCu²⁺とBサイトのFe³⁺スピンの反強磁性相互作用がFe³⁺のスピンプラストレーションを解消し、フェリ磁性となる。さらに非磁性であったSb⁵⁺の代わりに磁性Re⁵⁺を置換すると、Re⁵⁺がAサイトのCu²⁺ともBサイトのFe³⁺とも強く反強磁性に結合する結果、Cu²⁺とFe³⁺は強磁性配列となり大きなフェリ磁性モーメントと高い磁気転移温度が実現する。このように、構成イオンの配列を変えることでその磁気特性を制御できる。

構成イオンの配列制御、価数制御によって新たな物性を探索する最近の試みを紹介する。

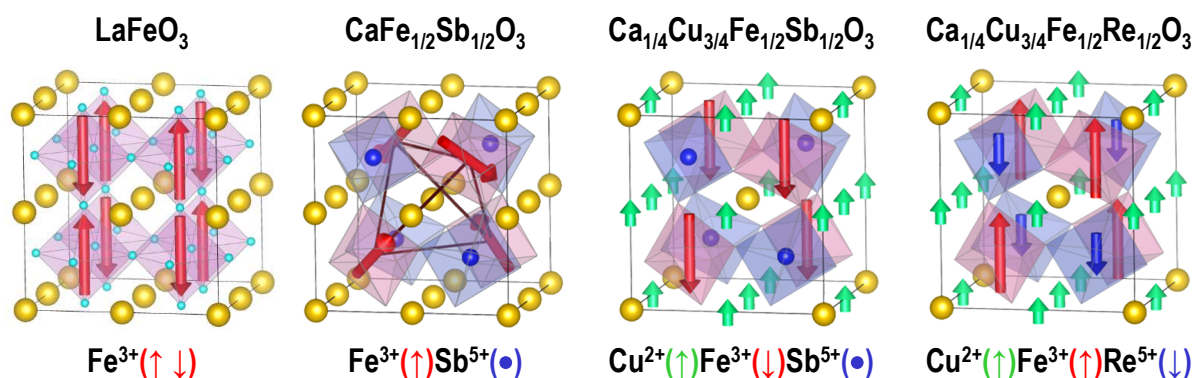


図 ペロブスカイト構造酸化物における秩序配列と磁気構造