

## 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。 $\text{LaFeO}_3$  の  $\text{Fe}^{3+}$  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  $\text{Fe}^{3+}$  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 ( $\text{CaFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$ )、 $\text{Fe}^{3+}$  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  $\text{Cu}^{2+}$  イオンで置換すると、A サイトの  $\text{Cu}^{2+}$  と B サイトの  $\text{Fe}^{3+}$  スピン間の反強磁性相互作用が  $\text{Fe}^{3+}$  のスピンプラ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  $\text{Sb}^{5+}$  の代わりに磁性  $\text{Re}^{5+}$  を置換すると、 $\text{Re}^{5+}$  が A サイトの  $\text{Cu}^{2+}$  とも B サイトの  $\text{Fe}^{3+}$  とも強く反強磁性に結合する結果、 $\text{Cu}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  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。

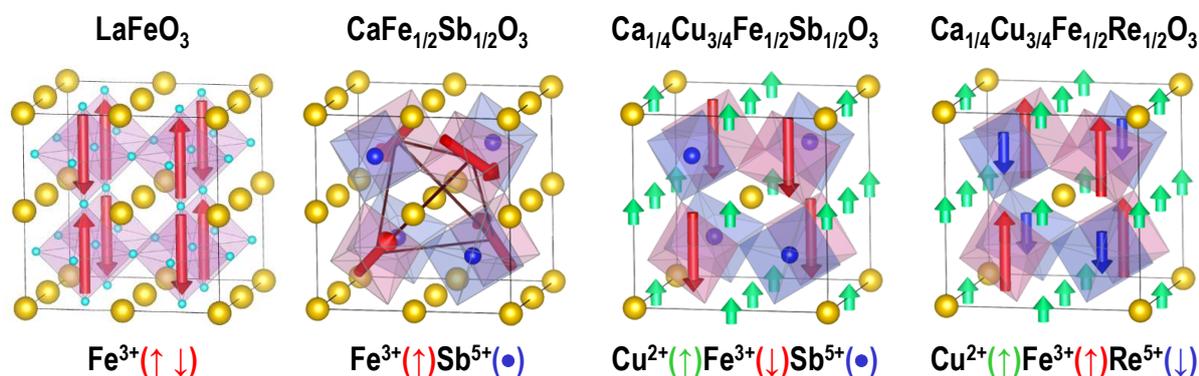


図 ペロブスカイト構造酸化物における秩序配列と磁気構造