



土井 貴弘

(北海道大学 大学院理学研究院 化学部門)

<研究タイトル>

「低次元磁性や磁気フラストレーションを示す新規遷移金属酸化物の探索と物性の解明」

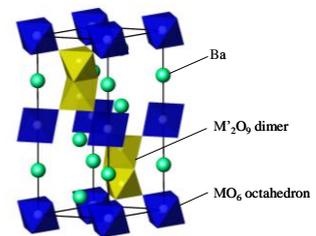
<研究概要>

遷移金属酸化物は、その化学組成と結晶構造における高い柔軟性と多彩な物性から、基礎・応用の両面で多くの研究者の関心を惹き付けている。その中でも、低次元構造（クラスター～ゼロ次元、鎖状～一次元、層状～二次元）を持つ化合物は、その磁氣的相互作用が空間的に限定されるため量子効果を反映した異常な物性を示し、また、磁性イオンが三角格子派生の配列を持つ場合には、幾何学的フラストレーションによるスピン配列の競合による複雑な磁気秩序やスピン液体などの新奇な現象を示すと考えられている。

本研究では、新たな電気・磁氣的性質を示す遷移金属酸化物の系統的な物質探索を、磁性イオンの低次元配列と磁気フラストレーションの観点から行い、多くの新規化合物の発見に成功した。また、様々な測定手法を駆使してそれらの結晶構造や電気・磁氣的性質を明らかにするとともに、構造と物性の関連性から観測された現象を解明してきた。

1. 6L、12L 型構造をもつペロブスカイト派生化合物

$\text{Ba}_3\text{LnM}_2\text{O}_9$ (Ln = ランタノイド; M = Ru, Ir) は、6L (6層) 型のペロブスカイト構造を持ち、 LnO_6 八面体と M_2O_9 ダイマーが交互に配列した骨格を持つ。この化合物が 100~400 K で特徴的な磁化率の温度依存性を示すことを見出し、2つの Ru の合成スピン S_{dimer} の振る舞いとして説明することができた。この結果は、ダイマー内の M-M イオン間に強い磁氣的な相互作用が存在していることを示し、孤立した磁気クラスターとして振る舞うことを見出した。これに、Ln として様々な 4f 電子数を持つランタノイドを導入することで、Ln-O-M 経路を介した 4f-4d (5d) 電子間相互作用による反強磁性やフェリ磁性などの長距離磁気秩序を示すことを発見した。



6L- $\text{Ba}_3\text{MM}'_2\text{O}_9$ の結晶構造

また、ダイマー内を非磁性とした同形の化合物 $\text{Ba}_3\text{MSb}_2\text{O}_9$ (M = Mn, Co 等) が、M イオンの理想的な二次元三角格子配列に起因した、強い磁気フラストレーションを示すことも明らかにした。これらは低温で反強磁性転移を示し、中性子回折測定によって、そのスピン配列が特

徹的な 120°構造であることを見出した。

さらに、上記の 6L 型ペロブスカイトの発展として、トライマー構造をもつ秩序化ペロブスカイト $\text{Ba}_4\text{LnM}_3\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Ir}$) の新規合成にも成功した。この化合物は MO_6 八面体と Ru_3O_{12} トライマーが交互に繋がった 12L 構造を持ち、さらに、Ln イオンの違いによって電荷配置や構造の対称性が変化することを明らかにした。その磁氣的性質は、トライマー内の電子状態と 4f-4d (5d) 相互作用に依存して、常磁性、反強磁性、フェリ磁性と大きく変化することが明らかになった。また、 $\text{M} = \text{Ir}$ 系のトライマーでは、5d 電子の比較的強い遍歴性を反映し、分子軌道の観点からその磁氣的性質の違いの解明に成功した。

2. CaFe_2O_4 型構造をもつ希土類化合物

BaLn_2O_4 は LnO_6 八面体を作るハチの巣状のトンネル骨格を持つ。磁性を担う Ln イオンが *b* 軸方向にジグザグに並び、三角形で構成された特徴的な配列を持つ。磁気フラストレーションの効果もあり、非常に低い磁気転移温度を持つことを見出した。(0.8-2.6 K) さらに、この Ba サイトに注目し、磁性を持つ Eu^{2+} イオンに置換した新規化合物 EuLn_2O_4 の合成にも成功した。この化合物では、トンネル内の Eu イオン間の磁気相互作用によって強磁性一次元鎖を形成し、鎖間相互作用による反強磁性磁気秩序という特異な段階的磁気秩序を示すことを見出した。

3. $\text{Ba}_6\text{Nd}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ 型構造をもつ化合物

$\text{Ba}_6\text{Ln}_2\text{M}_4\text{O}_{15}$ ($\text{Ln} =$ ランタノイド、 $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ 等) の構造、磁性に注目して研究を展開した。この化合物中では、孤立した Fe_4O_{15} テトラマーを単位としたクラスター磁性を示すことを見出し、合成スピンを考慮した理論的な式によりその挙動を説明することに成功した。また、低温でこのクラスターを磁性イオン種とした、磁気秩序状態へ転移することを見出した。この転移が、*c* 軸方向への一次元強磁性鎖の形成と、一次元鎖間の反強磁性相互作用によることを明らかにするとともに、鎖同士が三角格子を形成していることを反映したスピン再配列現象を見出した。

4. その他の低次元構造をもつ化合物

上記に挙げた以外にも、二次元正方格子を持つ MTeMoO_6 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$ 等)、二次元三角格子を持つデラフォサイト ALnO_2 ($\text{A} = \text{Cu}, \text{Ag}$) と岩塩型構造派生の KLnO_2 、及び、部分的ディスオーダー三角格子の Na_2TbO_3 などの低次元系酸化物へと研究を展開し、新物質合成やその構造と物性の関係を明らかにするなど多くの成果を得た。

この度の日本化学会北海道支部奨励賞の受賞を大変光栄に思います。本研究は、北海道大学大学院理学研究院化学部門 無機化学研究室において、日夏幸雄教授の指導の下で行われたものです。その研究成果は、私一人の力のみではとても成し遂げられるものではなく、日夏幸雄教授、分島亮准教授をはじめ、多くの学内外の先生方、諸先輩方のお力添えや、一緒に実験を行ってきた学生の方々の努力の賜であり、この場をお借りしまして皆様方に厚く御礼申し上げます。