

氏名	にい たか せい じ 新 高 誠 司
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 2486 号
学位授与の日付	平成 14 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	理学研究科化学専攻
学位論文題目	$\text{Ca}_3\text{CoRhO}_6$ の部分無秩序相

論文調査委員 (主査) 教授 高野 幹 夫 教授 西嶋 光 昭 助教授 吉村 一 良

### 論 文 内 容 の 要 旨

磁気鎖が三角格子を形成する系は鎖による一次元磁性と二次元三角格子のフラストレーションの観点から興味を持たれる。そのような系のモデル物質として本研究では六方晶  $\text{K}_4\text{CdCl}_6$  型構造を持つ  $A_3ABO_6$  型化合物に注目した。 $A_3ABO_6$  型化合物は A サイトに Ca, Sr, Ba のアルカリ土類金属が入り, A サイトに主に 3d 遷移金属, B サイトに 4d, 5d 遷移金属が入る。磁性を担う遷移金属元素が占める A サイトと B サイトに注目して  $A_3ABO_6$  型化合物の結晶構造を見ると, まず  $AO_6$  三角プリズムと  $BO_6$  八面体が面を共有して c 軸方向に交互につながり一次元磁気鎖を形成しており, さらにその一次元鎖は c 面において A' イオンに隔てられて三角格子を組んでいる。このことより磁性の観点からは上で述べた二つの興味を持たれるわけだが, 実際にこれまでの  $A_3ABO_6$  型化合物に対する磁性の研究から鎖による一次元磁性 ( $\text{Sr}_3\text{CuPtO}_6$ :  $S=1/2$  一次元ハイゼンベルグスピン反強磁性体:  $\text{Sr}_3\text{CuPt}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{O}_6$ : ランダムな交換相互作用をもつ  $S=1/2$  一次元ハイゼンベルグスピン鎖) や二次元三角格子反強磁性体に特有な磁性 ( $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ : フェリ磁性) が報告されており, 本化合物群はそれらの興味を満たしうるものであると考えられる。 $\text{Sr}_3\text{CuPtO}_6$  が最初の  $A_3ABO_6$  型化合物として発見されたのが 1991 年と比較的最近で, また A', A, B サイトを占める元素がバラエティに富んでいることからまだ合成されていない  $A_3ABO_6$  型化合物が存在すると思えた鎖による一次元磁性と二次元三角格子のフラストレーションに起因した新奇な磁性発現を期待し, 本研究では  $A_3ABO_6$  型化合物の新物質探索を行った。

その結果 A' サイトに Ca, A サイトに Co, B サイトに Rh の占める新規  $A_3ABO_6$  型化合物  $\text{Ca}_3\text{CoRhO}_6$  の合成に初めて成功した。また本化合物の粉末 X 線回折パターンを用いて, Rietveld 解析を行い格子定数および原子座標の精密化に成功した。空間群は  $R\bar{3}c$  (trigonal: No. 167) で, 格子定数は  $a=9.2017\text{\AA}$ ,  $c=10.7296\text{\AA}$  と見積もられた。 $\text{Ca}_3\text{CoRhO}_6$  の帯磁率測定, 強磁場磁化測定及び磁場下中性子線回折測定により,  $\text{Ca}_3\text{CoRhO}_6$  がイジングスピン強磁性鎖からなる新しい部分無秩序相を示すことを明らかにした。

$\text{Ca}_3\text{CoRhO}_6$  の Co と Rh はともに価数が 3 価で, Co はイジングスピン ( $S'=1/2$ ,  $g=8$ ) 的に振る舞い, Rh は低スピン状態  $S=0$  の非磁性状態になっている。鎖内の相互作用は強磁性的で, このことから  $\text{Ca}_3\text{CoRhO}_6$  がもつ Co と Rh からなる二次元鎖はイジングスピンからなる強磁性鎖であることがわかる。250K 以上の温度域では Curie-Weiss 則に従う常磁性状態であるが, 250K 以下から鎖内の強磁性的相互作用によって, 鎖内の強磁性的短距離相関の発達が起る。この短距離相関により一本の磁気鎖は一つのスピンのみと見なすことができるようになり, 低温での磁気転移はイジングスピン二次元三角格子反強磁性体に特有のフラストレーションを反映したものとなった。90K で  $\text{Ca}_3\text{CoRhO}_6$  はイジングスピン強磁性鎖からなる部分無秩序相に相転移する。通常の磁性体は磁気秩序化を起こすとすべてのスピンの同時秩序化するが, この部分無秩序相は同種のスピンのみからなる系であるにもかかわらず部分的に秩序化するところと秩序化しないところが共存することが特異な点で, イジングスピンからなる三角格子反強磁性体に特徴的な相である。これまで反強磁性鎖からなる部分無秩序相は  $\text{CsCoCl}_3$  など報告があるが, 強磁性鎖の場合は  $\text{Ca}_3\text{CoRhO}_6$  が初めてである。部分無秩序相において磁化容易軸である c

軸方向に磁場を作用させると、約2Tで磁化曲線における飽和磁化の1/3プラトーが特徴的な磁場誘起フェリ相に、さらに4T以上で強磁性相に転移する。30Kで、イジングスピン強磁性鎖のスピンフリージングが起こり、凍結した部分無秩序相になる。これはイジングスピン強磁性鎖内の磁壁の伝播が交換相互作用によって引き起こすことができないために出現した熱力学的非平衡状態である。イジングスピン強磁性鎖内の磁壁の伝播は熱活性的にしか起こりえないために温度の減少とともに徐々に抑制される。本来熱力学的にはフェリ相が基底状態と考えられるが、部分無秩序相からフェリ相に転移する温度より高温でスピンが実質的に凍結するために凍結した部分無秩序相になる。従って、 $\text{Ca}_3\text{CoRhO}_6$ の低温相である凍結した部分無秩序相は、一次元イジングスピン強磁性鎖の非平衡状態を実現している初めてのモデル物質であると考えられる。

### 論文審査の結果の要旨

本研究では磁気鎖が三角格子を形成する系に着目し、そのモデルとなる物質の探索を行っている。磁気鎖が三角格子を形成する系は鎖による一次元磁性と二次元三角格子のフラストレーションに起因した磁性が期待され、近年理論・実験両面から精力的に研究が行われている低次元磁性の観点から注目に値する。そのような系のモデル物質として本研究では結晶学的な見地に基づき六方晶  $\text{K}_4\text{CdCl}_6$  型構造を持つ  $A_3\text{ABO}_6$  型化合物を取り上げている。本化合物は二種類の遷移金属  $A, B$  からなる磁気鎖が三角格子を組んでおり、また実際にこれまでの  $A_3\text{ABO}_6$  型化合物に対する磁性の研究から一次元磁性や二次元三角格子反強磁性体に特有な磁性が報告されており、本化合物群はそれらの興味を満たしうるものであると考えられる。そこで本研究では  $A_3\text{ABO}_6$  型化合物の新物質探索を行い、発見した物質を上で述べた低次元磁性の観点から磁性の研究を進めてきている。新物質探索の結果、新規  $A_3\text{ABO}_6$  型化合物  $\text{Ca}_3\text{CoRhO}_6$  を発見し、結晶構造解析に成功している。これは物質創製という化学的研究の見地から非常に意義深いものである。また帯磁率測定、強磁場磁化測定および中性子線回折測定により、 $\text{Ca}_3\text{CoRhO}_6$ の電子状態、低温の磁気構造および磁気相図を明らかにした。90K以下の強磁性鎖からなる部分無秩序相は本研究で初めて発見されたフラストレーションに起因した新奇磁気相で、今後低次元磁性体の研究に対し多くの新しい知見をもたらすものと考えられる。またこの磁気相が理論の面からはその存在が否定的であったことを考えても、この新しい磁気相の発見は非常に意義深い。さらに低温の30Kで常磁性状態にあった磁気鎖が秩序化することなく凍結してしまうことを明らかにした。この低温相は本来熱力学的に基底状態であるフェリ相に転移する前にスピンフリージングすることによって生み出された熱力学的非平衡状態である。実際の磁性体で熱力学的に安定ではない相が実現した例はこの  $\text{Ca}_3\text{CoRhO}_6$  しかない。理論的にはイジングスピン強磁性鎖の非平衡状態の研究があり、 $\text{Ca}_3\text{CoRhO}_6$ の低温相はそれに対するはじめてのモデルであると考えられ、今後その理論研究に対して多大な貢献をもたらすと期待される。

以上のことから、物性化学・物理の観点から、本研究は非常に意義のあるものであり、その業績は高く評価される。従って、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認められた。

なお、論文内容とそれに関連した口頭試問を行った結果合格と認められた。