

ギ酸ペロブスカイト(CH_3NH_3)[$M(\text{HCOO})_3$], ($M=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$)の磁性と構造

佐藤大輔、木田孝則*、萩原政幸*、福田武司、鎌田憲彦、本多善太郎
(埼玉大院理工、*阪大先端強磁場)

Magnetic properties and crystal structures of
perovskite type transition metal formates (CH_3NH_3)[$M(\text{HCOO})_3$], ($M=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$)

D.Sato, T. Kida*, M. Hagiwara*, T. Fukuda, N. Kamata, and Z. Honda
(Saitama Univ., *AHMF, Osaka Univ.)

[はじめに]

ABX_3 型ペロブスカイト構造は酸化物の磁性体、誘電体、超伝導体によく見られる結晶構造である。最近、Aサイトを1価有機アミンが占める有機無機複合型ペロブスカイトの研究が盛んであり、BサイトにPb, XサイトにIを組み合わせた場合、優れた太陽電池特性を示すことから注目されている。さらにBサイトに2価遷移金属イオン、Xサイトにギ酸イオンの組み合わせでは磁性と誘電性の共存が報告されており、興味を持たれる。そこで磁性と誘電性を併せ持つ機能性物質の開発を研究目的とし、各種ギ酸ペロブスカイト(CH_3NH_3)[$M(\text{HCOO})_3$], ($M=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$)を合成し、研究の第1段階としてその構造と磁性の解明を行った。

[実験方法]

ギ酸ペロブスカイトの結晶合成には原料2液の界面で結晶を成長させる濃度拡散法を採用した。2つのビーカーを入れ子構造にし、内部ビーカー内に原料の HCOOH 、 CH_3NH_3 溶液、外側に各種遷移金属硝酸塩溶液をいれ、2液がわずかにふれるようにエタノールを加え、そのまま結晶が析出するまで数週間静置した。各試料の結晶構造の評価には粉末X線回折装置、磁性評価には超伝導量子干渉素子磁束計を用いた。また、結晶構造としてリートベルト解析を行い、各種ギ酸ペロブスカイトの結晶構造の推定を行った。

[結果]

図1にリートベルト法により推定した(CH_3NH_3)[$\text{Ni}(\text{HCOO})_3$], の結晶構造を示す。遷移金属(Ni^{2+})にギ酸の酸素が正八面体的に配位し、ギ酸と遷移金属のネットワークの中心にメチルアミンが配置した構造であった。一方BサイトがCuの結晶のみ BO_6 八面体が一軸伸びており、 Cu^{2+} イオンのヤーン・テラー歪を示唆した。各種ギ酸ペロブスカイトの磁気測定を行ったところ、帯磁率の温度依存性は100K以上でキュリー・ワイス則に従った。遷移金属の種類によらず、すべてのギ酸ペロブスカイトのワイス温度が負であったことから遷移金属間にはギ酸を介して反強磁性的超交換相互作用が働くと考えられる。一方、磁化 M - H 曲線には有限の自発磁化及び磁気履歴が見られることから、一連のギ酸ペロブスカイトはすべて弱強磁性を示すことを明らかにした。さらに(CH_3NH_3)[$\text{Cu}(\text{HCOO})_3$]の単結晶の合成にも成功し、磁化測定により磁化容易軸が $[101]$ 方向であることも明らかにした(図2)。

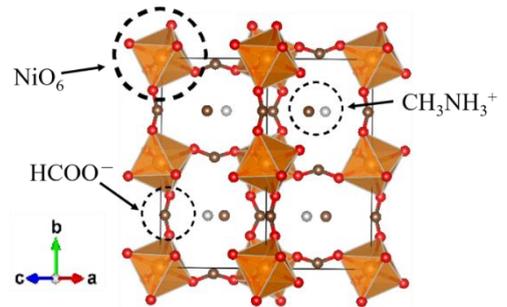


図1. (CH_3NH_3)[$\text{Ni}(\text{HCOO})_3$]の結晶構造

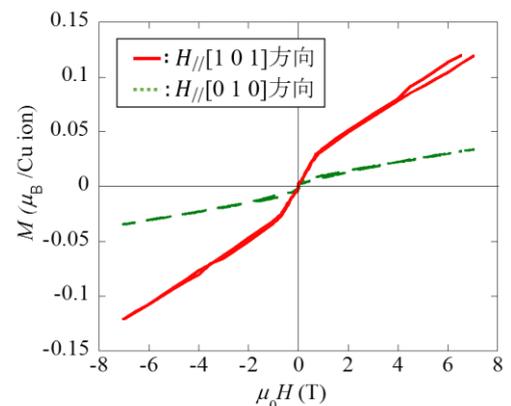


図2. (CH_3NH_3)[$\text{Cu}(\text{HCOO})_3$]単結晶磁化曲線