

氏名	いし わた しん たろう 石 渡 晋 太 郎
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 2629 号
学位授与の日付	平 成 15 年 3 月 24 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	電荷不均化を示すペロブスカイト型酸化物の高圧合成及び高圧下单結晶 作製
論文調査委員	(主 査) 教 授 高 野 幹 夫    教 授 磯 田 正 二    教 授 吉 村 一 良

### 論 文 内 容 の 要 旨

異常高原子価とよばれる  $\text{Ni}^{3+}$  や  $\text{Fe}^{4+}$  イオンを含む化合物は、ほとんどゼロもしくは負の電荷移動エネルギーをもつ系である。これらではしばしば、構造相転移を伴う電荷不均化 (CD: Charge Disproportionation) による金属絶縁体 (MI) 転移が起きる。現在、中性子散乱やメスバウアー分光、光電子分光などを駆使した結晶構造や電子構造に関する考察から、電荷不均化のメカニズムを探る研究が進められている。しかしながら、異常高原子価を含む遷移金属酸化物は、合成に高圧力及び高酸化雰囲気が必要とするため、詳細な研究が遅れており、特に単結晶試料を用いた研究は行われていない状況にある。

本研究の第一のテーマは、4 価の Fe イオンを含むペロブスカイト型酸化物、 $\text{CaFeO}_3$  及び  $\text{SrFeO}_3$  の単結晶を高圧下で育成するというものである。そもそも高圧下における単結晶育成には、様々な困難難が付きまとうが、この系は酸素欠損が生じやすいため、なるべく低い温度で単結晶を析出しなければならない、という制約も加わる。そこで高圧下での放射光 X 線回折実験を行い、単結晶育成条件を探った。その結果、 $\text{KClO}_4 + \text{NaCl} + \text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  をフラックスとすると、結晶水の働きで溶融点が大幅に低下することが見いだされ、 $\text{CaFeO}_3$  及び  $\text{SrFeO}_3$  の単結晶育成に成功した。結晶は 100 ミクロン程度と小さいが、電気的、磁氣的測定から酸素欠損を含まない良質なものであることが確認された。

第二のテーマは、電荷不均化を示すペロブスカイト型酸化物  $\text{ANiO}_3$  の新メンバーとして  $\text{BiNiO}_3$  を合成し、新奇物性を見いだすというものである。 $\text{RNiO}_3$  ( $R = \text{Ho} - \text{Nd}$ ) は斜方晶  $\text{GdFeO}_3$  型構造、 $R$  イオンの大きな  $\text{LaNiO}_3$  のみが菱面対称の構造を持つことから、イオン半径の大きな Bi が立方晶ペロブスカイト構造を安定化すると期待して実験を行った。ところが、合成された  $\text{BiNiO}_3$  は  $\text{GdFeO}_3$  型構造よりもさらに歪みの大きい、三斜晶 (空間群:  $P-1$ ) のペロブスカイト構造であることが分かった。精密な構造解析を行うため、放射光を用いた粉末 X 線回折実験を行ったところ、酸化状態が  $\text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$  ではなく、 $\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}_{1/2}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$  であり、Bi イオンが室温で新奇な電荷不均化状態にあることが示唆された。 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Bi}^{5+}$  とともに酸素を強く引き寄せて、A サイトを占有しながらも  $\text{BiO}_6$  八面体を形成しており、結晶構造と電子構造に関する新奇性に満ちた酸化物である。抵抗率の温度依存性は絶縁体的で、逆磁化率の温度依存性からも Ni が 2 価で  $S=1$  の局在スピン系であることが支持された。よく知られた  $\text{La}^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$  と比較すると、単純な構造形成機能だけをもつように見える La イオンと、電子論的機能をも絡めて果たしうる Bi イオンの違いが興味深い。 $\text{Bi}^{3+}$  は、 $6s^2$  孤立電子対をもって配位酸素多面体を大きく歪ませ得るし、一転して、空の深い  $6s$  軌道をもち配位酸素と強い共有結合をする  $\text{Bi}^{5+}$  状態も取りうるのである。A サイトの電荷不均化は他に例がなく、本研究で初めて見出されたものである。B サイトのビスマスイオンが電荷分離を起こしている  $\text{BaBiO}_3$  では、K による A サイト置換、及び Pb による B サイト置換を行うことで、電荷不均化が抑制されて超伝導性を示すことが知られている。 $\text{BiNiO}_3$  の A サイトの電荷不均化を抑制することで、新奇な電子物性が見いだされることを期待して、Bi の一部を Pb や La で置換することを試みた。いずれも 20% 程度の置換を行うと、室温で電荷不均化が消失することが分かった。Pb 置換した試料は、磁化率の温度依存性や構造解析から、Ni が 2 価のままだという結

果が得られ、電気抵抗率も半導体的振る舞いであった。一方、La 置換した試料は電気抵抗率が大幅に減少し、ヒステリシスを伴った温度誘起の MI 転移もみられた。磁化率の測定や結晶構造解析から、温度の上昇に伴って  $\text{Bi}^{3+}_{1/2}\text{Bi}^{5+}_{1/2}\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}$  の変化が起こっている可能性が示唆された。つまりこの系は、他の  $R\text{NiO}_3$  のように、B サイトの電荷不均化ではなく、温度により B サイトから A サイトへのホールキャリアの移動による絶縁体化が起こるといふ新規性をもっているといえる。

## 論文審査の結果の要旨

銅酸化物における高温超伝導やマンガ酸化物における巨大磁気抵抗効果を理解するため、1980年代半ばより、3d 遷移金属酸化物の電子状態を新しい観点から見直す作業が始まっている。なかでも  $\text{Fe}^{4+}$  や  $\text{Ni}^{3+}$  のように高い“異常な”酸化数のイオンを含む電荷移動型酸化物の研究は例が少なく、また、これらでしばしば電荷不均化という現象が観測されることもあって、興味深い。本研究では  $\text{Fe}^{4+}$  を含むペロブスカイト  $\text{CaFeO}_3$ 、 $\text{SrFeO}_3$  の高圧下单結晶育成、並びに新しいペロブスカイト  $\text{BiNiO}_3$  の構造と物性について論じている。

$\text{CaFeO}_3$ 、 $\text{SrFeO}_3$  については放射光粉末 X 線回折実験によって高温高圧下での化学反応をその場観察し、その結果に基づいて単結晶試料を得ている。これらの化合物では酸素欠損が生じやすく、良質な試料を得るためには高い酸素圧とできるだけ低温での合成が望まれるのだが、 $\text{KClO}_4 + \text{NaCl} + \text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  をフラックスとすることで融点を下げ、酸素欠損の影響が見られない単結晶を得られることを示した。さらに、比較実験から、フラックス中の結晶水が結晶育成に効果的であるとの知見を得ている。

$\text{BiNiO}_3$  については立方晶ペロブスカイトを得ることを目的として研究を行ったが、放射光粉末 X 線回折データのリートベルド解析と Bond-valence sum 計算の結果示された構造は、予想を超えた興味深いものであった。このペロブスカイト化合物は三斜晶に歪んでおり、さらにその酸化状態は  $\text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$  ではなく、 $\text{Bi}^{3+}_{1/2}\text{Bi}^{5+}_{1/2}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$  と表されるものだったのである。また、電荷不均化した  $\text{Bi}^{3+}$  と  $\text{Bi}^{5+}$  イオンは、ペロブスカイトの B サイトを占めるときと同様、それぞれ 6 つの酸素イオン配位されていた。論文中ではこの原因を、Bi-O 結合の共有結合性の強さに求めている。上記の結果は電気抵抗率や帯磁率温度依存性の測定結果からも支持された。すなわち  $\text{Ni}^{2+}$  の特性を反映して、系は  $S=1$  の局在スピンを持つ反強磁性絶縁体であった。

この  $\text{BiNiO}_3$  について、さらに Bi を Pb、La イオンで一部置換することで電化不均化を解消することを試みている。 $\text{Bi}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{NiO}_3$  では A サイトイオンは 4 価、Ni は 2 価で系は絶縁体であったが、La 置換した試料では金属化が観測された。詳細な結晶構造解析と帯磁率測定の結果から、La 置換量の増加、または温度の上昇に伴って  $\text{Bi}^{5+}$  から  $\text{Ni}^{2+}$  への電荷移動が起こり、Ni が +3 価に酸化されることで絶縁体—金属転移が起こる、というシナリオを提唱している。

高圧（高酸素圧）下での  $\text{CaFeO}_3$ 、 $\text{SrFeO}_3$  単結晶育成と、 $\text{BiNiO}_3$  における  $\text{Bi}^{3+}$  と  $\text{Bi}^{5+}$  への電化不均化の発見、さらには元素置換によるその解消と金属絶縁体転移の発現を報告した本論文は、放射光 X 線回折という新しい技術を有効に利用し、適切なデータ解析に裏付けされたもので、遷移金属酸化物の理解、そして実験技術進展の両面で重要な寄与を含んでいるといえる。

以上のことから、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。