

京都大学	博士 (工学)	氏名	山本 隆文
論文題目	Synthesis, Structure, and Physical Properties of Novel Iron Oxides Prepared by Topotactic Reactions (トポタクティック反応により得られる新規鉄酸化物の合成、構造、物性)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>鉄は地球上に豊富に存在し、人体に無害であり、様々な機能的性 ー例えば、強磁性、マルチフェロイクス、スピン転移、超伝導などー を示すことから、より高い機能性を持った新規鉄化合物を探すことは重要な課題である。しかしながら一般的な高温合成法によって合成された鉄酸化物は、鉄が二価や三価に属することや、鉄の配位状態が立体的な八面体や四面体配位に限られるなど物質設計の幅が限られる。本研究では、低温反応を用いたトポタクティックな合成法に着目し、新規鉄酸化物の合成を試み、構造、磁性について調べた。論文は三部六章から成り、得られた成果は以下の通りである。</p> <p>第一章は、無限層鉄酸化物 SrFeO_2 の構造、磁氣的性質、熱安定性に対する A サイト置換の影響について述べている。Ca が 80%以上無限層構造に固溶するのに対して Ba は無限層構造に 30%まで固溶することが示された。Ba 置換により格子定数が大きくなっても磁性にはほとんど影響がないことが ^{57}Fe メスバウア分光測定の結果から明らかとなった。また、無限層鉄酸化物が酸素を吸って酸化を始める温度が、A サイトイオンの大きさに制御できることがわかった。</p> <p>第二章では、新規酸素欠損型ペロブスカイト鉄酸化物($\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x$)$\text{FeO}_2$ ($0.4 \leq x \leq 1$) について述べている。無限層鉄酸化物 SrFeO_2 に Ba を 40%以上置換すると無限層構造から構造相転移を起こし、過去に報告のない新しいタイプの酸素欠損型ペロブスカイト構造 (BaFeO_2 構造) となることを明らかにした。今までの報告された平面四配位構造の鉄を持つ物質では他の配位状態と共存する物質がなかったのに対し、BaFeO_2 構造では平面四配位と八面体配位、三角配位などが共存している。このことは今後、鉄の平面四配位と他の配位状態を組み合わせたもっと多くの物質を設計できる可能性を示している。また菱形に歪んだ鉄の平面四配位構造を持っており、これは CaFeO_2 構造において四面体型に歪んだのとは対照的であった。また絶縁体である BaFeO_2 にキャリアをドーピングすることを目的として La を 20%置換したサンプルを合成したが、キャリアドーピングには失敗した。これは La の置換量に応じて La^{3+} の電荷を保証するように BaFeO_2 構造の酸素欠損サイトに酸素が入ったことが理由だと考えられる。この実験から、鉄二価が非常に安定であることが分かった。</p> <p>第三章では、無限層鉄酸化物 SrFeO_2 の希土類置換効果について述べている。この研究は、SrFeO_2 の二価の Sr サイトを三価の希土類元素で置換することにより、鉄にキャリアをドーピングし、電氣的な特性を制御することを目的とした。SrFeO_2 は高温超伝導母体として有名な SrCuO_2 と同じ構造であり、SrCuO_2 では希土類固溶により超伝導が発現することが知られていた。粉末 X 線回折測定と構造解析の結果から、$\text{Ln} = \text{Eu}$ の試料では、固溶させた Eu が二価として振舞い、キャリアドーピングに失敗した。一方二価をとることができない $\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Ho}$ を置換するとは鉄のアピカル位 (FeO_2 面の層間位置) に余剰酸素がランダムに入って Ln^{3+} の電荷を補償することがわかり、こちらもキャリアドーピングには失敗した。しかし、このようにアピカル位にランダムな余剰酸素を持つ無限層構造得たのは、銅系を含めてこれが初めてであった。余剰酸素を持った物質はイオン伝導の研究から興味深く、また電氣的手法など還元方法を工夫することでアピカル酸素を除ける可能性がある。そのような観点から、今後さらなる発展が見込まれる。</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	山本 隆文
------	---------	----	-------

第四章では、二本足梯子鉄酸化物物 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ の高圧下での振る舞いについて述べている。2009年に超高压下 (約 30GPa) で SrFeO_2 が $S = 2$ から $S = 1$ へのスピン転移を起こし、同時に反強磁性-強磁性転移と絶縁体-金属転移を起こすことが報告された。これが四配位構造で初めて観測されたスピン転移であったことから固体化学や固体物理の分野において注目を集めたが、その機構は完全に明らかにはなっていなかった。そこで、鉄の平面四配位におけるスピン転移の機構解明と相転移圧の制御を目的として、スピン梯子鉄酸化物 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ の高圧下での振る舞いを調べた。 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ は平面四配位を含む $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ 梯子構造と SrO 岩塩型構造が c 軸方向に積み重なったインターグロース (入れ子) 構造となっている。高圧 X 線回折測定・メスバウア測定・電気抵抗測定によって、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ が SrFeO_2 と同様にスピン転移、反強磁性-強磁性転移、絶縁体-金属転移を起こすことが分かった。また、相転移圧は SrFeO_2 と比べ変化しなかった。この結果からスピン転移の条件が向かい合う鉄の平面四配位構造であることを明らかにした。しかし、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ では SrFeO_2 では見られなかった構造相転移を観測した。リートベルト構造解析によって、この相転移は梯子構造の変化なしに構造の一部の岩塩型構造が塩化セシウム型構造に変化する相転移であることが分かった。岩塩型 (B1) 構造が塩化セシウム型 (B2) 構造に変化する B1-B2 構造相転移が二元系で起こることは固体化学、高圧化学の分野では最も古くから知られた現象の一つであったが、岩塩型を含むインターグロース構造でも B1-B2 構造相転移が起こることが分かったのは $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ が初めてであった。

第五章では、一次元鎖構造のインターグロース構造を持つ A_2MO_3 (A = Sr, Ca, M = Cu, Pd) の高圧下での振る舞いについて述べている。四章で述べたように $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ で B1-B2 構造相転移が起こることが分かったが、これが普遍的な構造相転移であるのか、鉄酸化物に特有の相転移であるのかは疑問であった。そこで $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ と類似の構造を持つ岩塩型構造と平面四配位の一次元鎖構造のインターグロース構造を持つ A_2MO_3 (A = Sr, Ca, M = Cu, Pd) の高圧での挙動を調べた。その結果、すべての A_2MO_3 物質で予想した構造相転移を起こすことが分かった。この結果により、この B1-B2 構造相転移が構造に由来するの普遍的な構造相転移であることを示した。また二元系の物質と同様に構造相転移圧の対数がイオン半径比によってプロットできることを明らかにし、今回調べていない物質においても相転移圧が予想できることを示した。

第六章ではペロブスカイト酸化物 BaFeO_3 の合成、構造、磁気的性質について述べている。以前から異常高原子価と呼ばれる四価の鉄を持つペロブスカイト SrFeO_3 や CaFeO_3 が、らせん磁性や電荷不均化など興味深い性質を示すことが知られていた。しかし酸素欠損の全くない BaFeO_3 の報告はされていなかった。この研究では、オゾンを用いた低温酸化用いることにより酸素欠損のない BaFeO_3 の合成に成功した。この物質の磁性を調べたところ、室温低磁場下で強磁性転移することが分かった。一般的に鉄酸化物は反強磁性またはフェリ磁性を示すことが知られているが、この物質は鉄酸化物で初めて室温で強磁性を示す物質であった。また低温で伝搬ベクトルが $\langle 100 \rangle$ 方向のらせん磁性を示すことが分かっており、理論計算との比較についても興味深い物質である。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、低温でのトポタクティック反応により得られる新規鉄酸化物の合成、構造、磁性についてまとめたものである。論文は三部六章から構成され、成果の概要は以下の通りである。

第一部では、特異的な鉄の平面四配位を持った無限層格子 SrFeO_2 をベースに、構造の安定性および新規鉄酸化物の探索を行った。具体的には、無限層格子を持つ SrFeO_2 の Sr サイトに Ba や希土類元素を置換することを試みた。その結果、無限層格子は Ba の置換量が 30% までは保たれること、それ以上の置換量では新しいタイプの酸素欠損型ペロブスカイト構造 (BaFeO_2) が得られることを示した。 BaFeO_2 は、八面体から構成される一次元鎖が、菱形配位と平面三配位などと連結した構造をとる。さらに、希土類元素の固溶量に応じて過剰の酸素が無限層構造の層間に挿入されることを明らかにした。これらの結果から、無限層格子が元素置換に対して極めて安定であること、また、鉄の平面四配位が、与えられた環境に応じて柔軟に歪む能力があり、他の配位状態と共存できることを明らかにした。このような安定性や柔軟性は、平面配位の鉄が強い共有結合性をもつことに起因することを明らかにした。

第二部では、鉄の平面四配位が梯子格子を形成する $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ の圧力に対する構造や物性の変化を調べた。その結果、無限層格子 SrFeO_2 の場合と同様、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ も高スピン状態から中間スピン状態へのスピン転移を、ほぼ同じ圧力 (34 GPa) で起こすことがわかった。この結果から、格子の次元性ではなく、局所的構造、すなわち、向かい合う 2 つの平面四配位がスピン転移に本質的であることを明らかにした。さらに、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ では、体心格子から A 底心格子への位相の変化を伴う構造相転移を観測した。構造解析の結果、岩塩型構造の部分格子が塩化セシウム型の部分格子に変化することを示した。類似した構造をもつ A_2MO_3 (A = Sr, Ca; M = Cu, Pd) においても同様の構造相転移が起こることを明らかにした。

第三部では、異常高原子価状態にある四価の鉄を持った新規鉄酸化物の探索を行った結果、酸素欠損のないペロブスカイト BaFeO_3 がオゾンガスを用いたトポタクティック反応により得られた。 BaFeO_3 は、 SrFeO_3 とは異なる伝播ベクトルをもつヘリカル磁性体であること、極めて弱い磁場で強磁性を誘起できることを示した。

以上のように本論文は、トポタクティック反応によって得られた新規鉄酸化物の興味深い構造や物性を明らかにしたものであり、博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 24 年 10 月 2 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行い、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。