

# 学位論文の要約

題目 高圧合成による高濃度元素置換ペロブスカイト構造酸化物の合成とその物性

氏名 関 隼人

遷移金属酸化物は、磁性、誘電性、電気伝導性やイオン伝導性等の多彩な物性を示し、機能性材料として幅広い用途で応用されている。特に、 $ABO_3$  で表されるペロブスカイト構造は、単純な構造ながら  $A$  および  $B$  サイトに入るイオンの組み合わせにより多くの物性が見出されている。このような材料系において、新規物質や新規物性を発見することができれば新しい物質・材料科学を発展させるだけでなく、新しい電子デバイス等への応用へとつながる可能性もあり、科学的にも社会的にも大きな意義を持つものである。

本研究では、高圧合成法を用いて高濃度に元素置換を行った新規ペロブスカイト構造酸化物を合成した。高温高圧の合成条件では、通常の条件下では安定に得ることが難しい結晶構造や電子状態を準安定相として得ることができることが利点である。

本研究ではペロブスカイト構造  $SrFeO_3$  の  $Fe$  サイトへ  $Ni$  を置換した  $SrFe_{1-x}Ni_xO_3$ 、および  $(Sr/Ca)RuO_3$  の  $Sr/Ca$  サイトに  $Na$  を置換した  $Sr_{1-x}Na_xRuO_3$ 、 $Ca_{1-x}Na_xRuO_3$  を合成し、その物性について明らかにした。

第 1 章では、本研究の背景と注目したペロブスカイト構造と六方晶ペロブスカイト構造について述べている。また、具体的な化合物として  $Fe^{4+}$ 、 $Ni^{4+}$  を含む  $SrFeO_3$ 、 $SrNiO_3$  や、 $Sr(Ca)RuO_3$  について解説している。

第 2 章では、本研究で行った実験での試料合成法や試料評価法の原理および手法について説明している。高圧合成に用いたキュービクアンビル型高圧発生装置と Kawai 型二段式マルチアンビル高圧発生装置、物性測定に用いた粉末 X 線回折測定、中性子回折測定、磁気円二色性分光測定、メスバウアー分光測定について詳しい解説を行っている。

第 3 章では、新規ペロブスカイト構造酸化物  $SrFe_{1-x}Ni_xO_3$  の合成を行い、合成した試料の物性測定を行った結果について報告している。この物質は高圧力の酸化雰囲気中で合成を行った。得られた試料 ( $x \leq 0.5$ ) は粉末 X 線回折、中性子回折、メスバウアー分光測定から、異常高原子価の  $Fe^{4+}$ 、 $Ni^{4+}$  を含む新規ペロブスカイト構造化合物であることが分かった。 $SrFeO_3$  はヘリカル磁性を示すが、 $Fe$  サイトを  $Ni$  で置換することにより室温以上に転移点を持つ強磁性が発現した。これまでの報告例では  $Ni^{4+}$  は六方晶ペロブスカイト構造において安定化されており、低スピン ( $S = 0$ ,  $t_{2g}^6 e_g^0$ ) の非磁性状態であった。しかし本研究で合成した

$\text{SrFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$  の磁気円二色性分光測定を行った結果、 $\text{Ni}^{4+}$ の磁気モーメントが見られ、Sum rule から求めたモーメントの大きさは  $1.26 \mu_B/\text{atom}$  であった。この  $\text{Ni}^{4+}$ の磁気モーメントと  $\text{Fe}^{4+}$ の磁気モーメント ( $S=2, t_{2g}^3 e_g^1$ ) の強磁性的な相互作用は、低温での飽和磁化の大きさや、中性子回折での磁気散乱も説明することができる。異常高原子価状態にある  $\text{Fe}^{4+}$ と  $\text{Ni}^{4+}$ では、3d 準位が深くなり酸素の 2p 軌道と強く混成している。このため、 $\text{Ni}^{4+}$ では酸素の 2p 軌道との混成を通して  $\text{Fe}^{4+}$ と強く相互作用することで磁気モーメントが誘起されたと考えられる。試料は金属的な伝導を示しているため、二重交換相互作用的な機構がはたらいて室温以上に転移点を持つ強磁性が発現したと考えることができる。

4章では、 $(\text{Sr}/\text{Ca})\text{RuO}_3$  の Sr/Ca サイトに Na 置換を高圧合成によって行い、それらの試料の物性測定結果について報告している。ペロブスカイト構造  $\text{SrRuO}_3$  は金属的な伝導を示し、かつ 160 K 以下で強磁性を示す珍しい物質である。 $\text{CaRuO}_3$  も同様の構造であり、金属伝導を示すが、磁気構造については未だにはっきりしていない。 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  固溶系において、結晶構造の歪みにより磁性が大きく変化していることが報告されているため、A サイトイオンのサイズ変化に伴う構造歪みと同時に、ドーピングにより B サイトの Ru イオンの価数変化を期待できる Na 置換による物性変化を検討した。これまでの常圧の合成では、 $\text{SrRuO}_3$  において 20%、 $\text{CaRuO}_3$  において 5% の Na 置換が報告されてはいたが、高濃度の Na 置換を行うことができず、Na 置換効果による系統的な変化を調べることができていなかった。そこで、高圧合成法を用いて合成を行ったところ、Na を 50% 置換した  $\text{Sr}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{RuO}_3$ 、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{RuO}_3$  の合成に成功した。放射光 X 線回折による結晶構造解析から、高濃度の Na 置換でも空間群  $Pnma$  のペロブスカイト構造は維持され、どちらの系でも格子定数が減少する傾向が見られた。また、Bond valence sum 法から Ru の価数を見積もり、Na 置換により Ru の平均価数が上昇していることを確認した。 $\text{SrRuO}_3$  は強磁性を示すが、Na 置換により強磁性が抑制され、転移温度が大きく低下した。 $\text{CaRuO}_3$  では Na 置換による大きな磁性の変化は見られなかったが、僅かにワイス温度が上昇しており、反強磁性的な相互作用が抑制されていることが分かった。電気伝導性については Na 置換による大きな変化は見られなかった。高圧合成法により Na の固溶限を大きく広げたことで、元素置換によるサイズ効果とドーピングによる Ru イオンの価数状態について系統的な変化を調べることに成功した。

本研究では、高圧合成法を用いることによって、常圧では合成の難しい高濃度元素置換を試み、新規ペロブスカイト構造酸化物の合成に成功した。準安定相として得られた化合物は常圧の合成では得ることが難しく、これまで明らかにされていなかった固溶域における結晶構造、物性について報告した。本研究で得られた知見は今後の新規遷移金属酸化物を設計する指針となる研究結果である。