

学位論文の要約

題目 異常高原子価 Fe イオンを含むペロブスカイト構造酸化物の電子相転移

氏名 保坂 祥輝

遷移金属酸化物は磁性、電気伝導性、誘電性といった多彩な物性を示すため、機能性材料として広く研究されている。その中でも化学式 ABO_3 で表されるペロブスカイト構造酸化物は、サイズ効果による構造調整やイオン価数効果による電荷調整を可能とする A サイト、主として物性を担う B サイトの多様性から物質開発のプラットフォームとして古くから研究が行われている。近年でも高温超伝導やマルチフェロイクス等の新たな物性が発見され、さらなる新物質開発への期待が持たれている物質群である。このペロブスカイト構造を持つ遷移金属酸化物には、 B サイトに異常高原子価と呼ばれる通常より高い価数のイオンを含むものがいくつか知られている。それらの酸化物は異常高原子価に由来する特異な電子状態や磁気構造などを取り、それに伴う興味深い物性を示すことがある。本研究では異常高原子価 Fe イオンを含む新規な物質を合成し、それらが示す特異な電子相転移を解明した。

第一章では本研究の背景について異常高原子価イオンを含んだ酸化物について述べ、第二章では実験方法の詳細について述べた。

第三章は異常高原子価 Fe^{4+} イオンが二次元配列した層状ダブルペロブスカイト Ca_2FeMnO_6 の二次元電荷不均化についてである。異常高原子価 Fe イオンを含むペロブスカイト構造酸化物でこれまで報告されたものは全て Fe イオンが三次元的につながった物質である。異常高原子価 Fe イオンは配位した酸素と強く混成しており、電子的・磁氣的に特異な現象を引き起こすほか、格子にも大きな変化を及ぼす。本研究ではペロブスカイト構造の B サイトイオンの配列を制御することで Fe^{4+} イオンが二次元に配列した層状構造物質を初めて合成し、この Fe^{4+} が低温で二次元の電荷不均化を示すこと、さらに電荷不均化により生じた Fe^{3+} と Fe^{5+} イオンのスピンの非線形な磁気構造をとることを明らかにした。合成は FeO_4 四面体と MnO_6 八面体が層状に配列した酸素欠損ペロブスカイト構造であるブラウンミレライト Ca_2FeMnO_5 を前駆体として低温オゾン酸化

法により Fe と Mn の秩序構造を維持したままトポクティックに酸化することで行なった。低温でのメスバウアー分光測定から、二次元状に配列した Fe^{4+} であっても低温で Fe^{3+} と Fe^{5+} へ電荷不均化することがわかった。また、電荷不均化状態での中性子回折により、 Fe^{3+} と Fe^{5+} は市松模様に配列することがわかった。さらに低温の中性子回折パターンを解析したところ、Fe と Mn のスピンはおのおの二次元面内で反強磁性的にカップルしているが、面間ではお互いのスピンの傾いた非線形な磁気構造をとっていることが明らかになった。この結果、Fe 面内では Fe^{3+} と Fe^{5+} の磁気モーメントの大きさの違いによりフェリ磁性が生じる。この磁気構造は後述する B サイトの Fe と Mn イオンが無秩序に配列した $\text{CaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ の磁気構造との比較から、B サイトイオンの二次元層状構造に由来するものであることが明らかとなった。

第四章は B サイト無秩序ペロブスカイト $\text{CaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ について述べた。 CaFeO_3 や $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ は低温で電荷不均化した Fe^{3+} と Fe^{5+} が岩塩型に配列するため、ブリージングモードフォノンのソフト化が電荷不均化転移に寄与していると考えられてきた。しかしながら、前述の層状ペロブスカイト $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_6$ では Mn^{4+} の層に隔てられた二次元に配列した Fe^{4+} であっても電荷不均化をすることが明らかとなった。この結果は、電荷不均化にフォノンなどの格子のエネルギーの寄与が少ないことを示唆している。そこで、 Fe^{4+} がペロブスカイト構造の B サイトにおいて無秩序に配列した $\text{CaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.1 \sim 0.9$) を合成し、そのような配列環境において電荷不均化が起こるかどうかを検証することでフォノンのソフト化が電荷不均化に与える影響を調べた。試料は原料粉末を仮焼きした後、酸化剤である KClO_4 とともに Pt カプセルに封入し、キュービックアンビル型高圧装置を用いて 5.3 GPa、1100°C の条件で処理することで合成した。得られた試料の格子定数は全組成にわたりベガード則に従っており、B サイトの Fe と Mn が均一に混ざった固溶体が出来ていることを示している。低温でのメスバウアー分光測定の結果は、Fe の割合の少ない $x = 0.5$ や $x = 0.9$ の組成においても Fe イオンが 4+ の異常高原子価状態をとり、低温で電荷不均化を示した。 $\text{CaFe}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_3$ ($x = 0.9$) では B サイトのわずか 10% にしか Fe イオンが含まれておらず、Fe イオンの半分以上はペロブスカイト構造の B サイトイオンの配置において Mn イオンに取り囲まれ孤立した状態にある。このような状況でも電荷不均化が起こるということは、電荷不均化において Fe イオンとそれに配位する酸素によって形作られる三次元ネットワーク全体のフォノンによる寄与が著し

く小さいことを示唆している。また、 $x = 0.1, 0.5$ の試料の中性子回折から、どちらの試料も G 型反強磁性の磁気構造を持つことが明らかとなり、Fe イオンと Mn イオンが無秩序に配列していても両イオンの磁気モーメントには反強磁性的な相互作用により長距離秩序が安定化されることが分かった。

第五章は逐次相転移を示す $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$ についてである。異常高原子価 Fe イオンが示す特異な電子転移には、電荷不均化の他に $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ などに見られるサイト間電荷移動がある。これは Fe の電子状態の変化に、結晶学的に異なるサイトのイオンが関与するものである。同様のサイト間電荷移動は、 BiNiO_3 でも見出されておりペロブスカイト構造の A サイトの Bi イオンは、B サイトイオンの異常高原子価イオンの電子相転移におけるカウンターカチオンとしてはたらく可能性がある。本研究では異常高原子価 Fe イオンを B サイトに含み、A サイトにはサイト間電荷移動のカウンターカチオンとなり得る Bi を含んだペロブスカイトとして、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$ に注目した。合成は高压法を用い、5.3 GPa、1100°C で 30 分間の反応により試料を得た。得られた $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$ の放射光 X 線回折パターンの温度変化において、室温からの冷却過程で 240 K で室温の A 相 ($T > 240 \text{ K}$) から B 相 ($240 \text{ K} > T$) へと転移し、200 K では B 相から C 相 ($200 \text{ K} > T$) への転移が起きていることを確認した。各相のメスバウアー分光測定を行った結果、それぞれ、A 相は $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}^{3.5+}\text{O}_3$ で表される異常高原子価 $\text{Fe}^{3.5+}$ を含む相、B 相は $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}^{(3.5-x)+}_{0.67}\text{Fe}^{(3.5+2x)+}_{0.33}\text{O}_3$ で表される電荷不均化相、C 相は $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}^{3+}_{0.25}\text{Bi}^{5+}_{0.25}\text{Fe}^{3+}\text{O}_3$ で表されるサイト間電荷移動相であることが明らかになった。これらの結果は放射光 X 線および中性子の回折による結晶構造解析から求めた BVS 法によるカチオン価数の結果とも整合している。このように異常高原子価 Fe イオンを含む酸化物で、温度変化によって逐次的に電荷不均化転移とサイト間電荷移動転移を起こす物質はこれまで報告されておらず新規のものである。

第六章では本研究の内容全般について得られた知見をまとめ、議論を行った。