

学位論文の要約

題目 異常高原子価 Fe イオンを含んだ新規六方晶ペロブスカイトの高圧合成および物性

氏名 譚 振宏

序論

3d 遷移金属イオンは一般的に知られた価数状態に加えて、異常高原子価と呼ばれる高い価数状態をとることがある。例えば、Fe イオンは多くの酸化物において 2+ や 3+ の価数を示すが、強い酸化雰囲気を用いて合成することで Fe^{4+} や Fe^{5+} といった異常高原子価 Fe イオンを含む物質を得ることができる。このような異常高原子価イオンを含んだ酸化物はその電子的な不安定性に起因する興味深い物性を示すことがある。例えば、単純ペロブスカイト構造 CaFeO_3 では、頂点共有した FeO_6 八面体中の Fe^{4+} イオンが約 290 K で Fe^{3+} と Fe^{5+} になる電荷不均化を起こし、同時に金属—絶縁体転移が見られる。一方、同じように Fe^{4+} イオンを含む酸化物として BaFeO_3 があるが、この物質は高圧下での合成により、六方晶ペロブスカイトと呼ばれるいくつかの層状多形構造をとることが報告されている。しかし、その物性には不明な点も多い。そこで、本研究では高温高圧合成法を用いて、異常高原子価 Fe^{4+} イオンを含んだ六方晶ペロブスカイト酸化物の新規積層構造物質を探索した。その結果、酸素欠損の無い六方晶ペロブスカイト酸化物 BaFeO_3 の他、12R 型 $\text{Ba}_4\text{Fe}_3\text{MO}_{12}$ ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$)、21R 型 $\text{Ba}_7\text{Fe}_5\text{Ge}_2\text{O}_{20}$ 、12H 型 $\text{Ba}_6\text{Fe}_3\text{Ge}_3\text{O}_{17}$ などを合成することに成功した。得られた新物質の構造と磁気特性について議論する。

1. 12 層六方晶ペロブスカイト酸化物 BaFeO_3 の高圧合成および電荷転移

高温高圧合成法 (3 GPa、1273 K) を用いて、異常高原子価 Fe^{4+} イオンを含んだ新規 12 層六方晶ペロブスカイト BaFeO_3 を合成した。この物質は、面共有した八面体からなる Fe_3O_{12} 三量体と頂点共有した FeO_6 八面体で構成されており、各々の八面体の中心にある Fe^{4+} イオンの電子的不安定性を解消するために逐次的電荷転移が起こる。高温から温度を下げていくと、500 K で Fe^{4+} イオンの一部が構造相転移を伴った電荷不均化 ($2\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$) を起こす。続いて 280 K では、残っていた Fe^{4+} イオンも電荷不均化するが、この時同時に Fe イオンのスピンは磁気秩序も示す。さらに 50 K では、電荷不均化した Fe^{3+} と Fe^{5+} が価数反転するサイト間電荷転移を起こすことを見出した。

2. 12層六方晶ペロブスカイト酸化物 $\text{Ba}_4\text{Fe}_3\text{MO}_{12}$ ($M=\text{Ni, Co, Mn}$) 高压合成と磁化特性

BaFeO_3 の Fe^{4+} イオンの一部を同じく 4+ の価数状態をとることができる Ni、Co、Mn イオンで置換した $\text{Ba}_4\text{Fe}_3\text{MO}_{12}$ ($M=\text{Ni, Co, Mn}$) を高温高压条件下で合成した。 $\text{Ba}_4\text{Fe}_3\text{NiO}_{12}$ は空間群 $R\bar{3}m$ の 12R 型六方晶ペロブスカイト構造を持つ。頂点共有した八面体の一部に酸素欠損が入り Fe^{3+} が生じる結果、電荷分布は $\text{Ba}_4\text{Fe}1^{3+}\text{Fe}2^{4+}_2\text{Ni}^{4+}\text{O}_{11.5}$ となっている。この物質中の Fe^{4+} は 5 K まででは電荷不均化を示さない。 $\text{Ba}_4\text{Fe}_3\text{CoO}_{12}$ は同様に空間群 $R\bar{3}m$ の 12R 型六方晶ペロブスカイト構造を持ち、室温での電荷分布は $\text{Ba}_4\text{Fe}1^{3+}\text{Fe}2^{4+}_2\text{Co}^{4+}\text{O}_{11.5}$ である。一方、 $\text{Ba}_4\text{Fe}_3\text{MnO}_{12}$ は空間群 $R\bar{3}m$ の 12R 相と空間群 $C2/m$ の m -12R 相が共存し、単相試料を得ることはできなかった。磁気測定の結果は、得られた $\text{Ba}_4\text{Fe}_3\text{MO}_{12}$ ($M=\text{Ni, Co, Mn}$) は BaFeO_3 と異なる磁性を示していることを示唆している。

3. 六方晶ペロブスカイト酸化物 $\text{BaFe}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ の高压合成と磁化特性

BaFeO_3 の Fe^{4+} イオンの一部を非磁性 Ge^{4+} イオンで置換することを試みた結果、2 つ新規六方晶ペロブスカイト酸化物、21R 型 $\text{Ba}_7\text{Fe}_5\text{Ge}_2\text{O}_{20}$ と 12H 型 $\text{Ba}_6\text{Fe}_3\text{Ge}_3\text{O}_{17}$ を得ることに成功した。21R 型 $\text{Ba}_7\text{Fe}_5\text{Ge}_2\text{O}_{20}$ は、室温で $\text{Ba}_7\text{Fe}1^{3+}_2\text{Fe}2^{4+}_2\text{Fe}3^{4+}_2\text{Ge}4^{4+}_2\text{O}_{20}$ の電荷分布となっており、異常高原子価 Fe^{4+} イオンは低温で電荷不均化 ($\text{Fe}2^{4+} + 2\text{Fe}3^{4+} \rightarrow \text{Fe}2^{(4+2\delta)+} + 2\text{Fe}3^{(4-\delta)+}$) を起こす。一方、12H 型 $\text{Ba}_6\text{Fe}_3\text{Ge}_3\text{O}_{17}$ は室温で $\text{Ba}_6\text{Fe}1^{3+}_2(\text{Fe}2^{4+}_{0.5}\text{Ge}2^{4+}_{0.5})_2\text{Ge}3^{4+}_2\text{O}_{17}$ の電荷分布であり、 Fe^{4+} イオンは低温まで電荷不均化を起こさない。いずれの構造においても、Fe イオンを含んだ六方晶ペロブスカイト構造ユニットは、非磁性 GeO_4 四面体層に挟まれており、ペロブスカイト構造ユニット内では超交換相互作用によるフェリ磁性が支配的であるが、非磁性層を介したユニット間の磁気相互作用は弱いために擬二次元的な磁気特性を示す。

高温高压合成法を用いた一連の実験により、異常高原子価 Fe^{4+} イオンを含んだ BaFeO_3 関連物質として、層状構造の異なる六方晶ペロブスカイト酸化物の新物質を得ることに成功した。六方晶ペロブスカイトでは、面共有と頂点共有の FeO_6 八面体が共存しており、頂点共有連結でのみ構成される単純ペロブスカイトとは異なる電荷分布や磁気特性が現れることが明らかとなった。