

(続紙 1)

京都大学	博士 (理学)	氏名	譚 振宏
論文題目	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		
(論文内容の要旨)			
<p>本研究では異常高原子価Feイオンを含んだ新規六方晶ペロブスカイトを高圧法により合成し、その物性測定から合成した物質が示す特異な相転移について研究した。</p>			
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			
<p>高温高圧合成法 (3 GPa、1273 K) を用いて、異常高原子価Fe⁴⁺イオンを含み酸素欠損のないBaFeO₃を合成したところ、12層六方晶ペロブスカイト構造となることを見出した。この構造は、面共有した八面体からなるFe₃O₁₂三量体と頂点共有したFeO₆八面体から構成されるものである。この物質では、八面体の中心にあるFe⁴⁺イオンの電子的不安定性を解消するために500 KでFe⁴⁺イオンの一部が電荷不均化 (2Fe⁴⁺ → Fe³⁺ + Fe⁵⁺)、280 Kでは、残りのFe⁴⁺イオンが電荷不均化し、さらに50 Kでは、電荷不均化したFe³⁺とFe⁵⁺の価数が反転するサイト間電荷転移という逐次的電荷転移を起こすことを見出した。</p>			
2. 12層六方晶ペロブスカイト酸化物Ba ₄ Fe ₃ MO ₁₂ (M = Ni, Co, Mn)高圧合成と磁気特性			
<p>BaFeO₃のFeイオンの一部をNi、Co、Mnイオンで置換したBa₄Fe₃MO₁₂ (M = Ni, Co, Mn) を高温高圧条件で合成した。Ba₄Fe₃NiO₁₂は空間群R$\bar{3}m$の12R型六方晶ペロブスカイト構造となるが、頂点共有した八面体の一部に酸素欠損が入りFe³⁺が生じる結果、電荷分布はBa₄Fe¹⁺Fe²⁺₂Ni⁴⁺O_{11.5}となりフェリ磁性を示す。また、この物質中のFe⁴⁺は5 Kまで電荷不均化を示さない。Ba₄Fe₃CoO_{11.5}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で室温での電荷分布はBa₄Fe¹⁺Fe²⁺₂Co⁴⁺O_{11.5}で反強磁性を示す。一方、Ba₄Fe₃MnO₁₂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。</p>			
3. 六方晶ペロブスカイト酸化物BaFe _{1-x} Ge _x O ₃ の高圧合成と磁気特性			
<p>BaFeO₃のFe⁴⁺イオンの一部を非磁性Ge⁴⁺イオンで置換したところ、2つ新規六方晶ペロブスカイト、21R型Ba₇Fe₅Ge₂O₂₀と12H型Ba₆Fe₃Ge₃O₁₇を得た。21R型Ba₇Fe₅Ge₂O₂₀は、室温でBa₇Fe¹⁺₂Fe²⁺₂Fe³⁺₂Ge⁴⁺₂O₂₀の電荷分布となっており、異常高原子価Fe⁴⁺イオンは低温で電荷不均化 (Fe²⁺ + 2Fe³⁺ → Fe^{2(4+2δ)+} + 2Fe^{3(4-δ)+}) を起こす。一方、12H型Ba₆Fe₃Ge₃O₁₇は室温でBa₆Fe¹⁺₂(Fe²⁺_{0.5}Ge²⁺_{0.5})₂Ge³⁺₂O₁₇の電荷分布であり、Fe⁴⁺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GeO₄四面体層で隔てられており、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、非磁性層を介した磁気相互作用が弱いために二次元的な磁気特性を示すようになる。</p>			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は異常高原子価Feイオンを含む六方晶ペロブスカイト構造酸化物に注目し、高圧法によりBaFeO₃を基本とする幾つかの新規物質を合成し、その物性測定から異常高原子価Feイオンに由来する特異な物性を示すことを明らかにしている。合成した物質は、12層 (*m*-12R型) BaFeO₃、Feイオンの一部を置換した空間群 $R\bar{3}m$ の12R型Ba₄Fe^{1³⁺}Fe^{2⁴⁺}₂Ni⁴⁺O_{11.5}とBa₄Fe^{1³⁺}Fe^{2⁴⁺}₂Co⁴⁺O_{11.5}、および非磁性Ge⁴⁺イオンを導入した21R型Ba₇Fe₅Ge₂O₂₀と12H型Ba₆Fe₃Ge₃O₁₇であり、おのおのの示す特異な電子相転移および磁気転移について明らかにしている。

m-12R型六方晶ペロブスカイトBaFeO₃では、八面体の中心にあるFe⁴⁺イオンの電子的不安定性を解消するために電荷不均化とサイト間電荷移動の逐次的電荷転移が起こることを明らかにした。特に50 Kでの電荷反転転移は、これまでに報告されたことのない新現象であり、面共有八面体を有するFe酸化物での特徴的な挙動であることが議論されている。BaFeO₃のFeイオンの一部をNiやCoで置換したBa₄Fe₃NiO_{11.5}とBa₄Fe₃CoO_{11.5}では頂点共有した八面体の一部に酸素欠損が入りFe³⁺が生じる。この両物質では反強磁性相互作用が支配的であることを明らかにしている。また、非磁性Geで置換した試料は、21R型Ba₇Fe₅Ge₂O₂₀および12H型Ba₆Fe₃Ge₃O₁₇の2つの多形が存在することを明らかにし、非磁性GeO₄四面体層を介した弱い磁気相互作用のために二次元的な磁気特性を示すことを解明した。

以上のように本研究では異常高原子価Feイオンを含んだ六方晶ペロブスカイト構造酸化物に注目し、特異な電荷転移や磁気転移を示す幾つかの新規物質の合成に成功している。また、物性測定実験の結果から、Feイオンの異常高原子価状態の不安定性の解消において起こるFe³⁺とFe⁵⁺の価数反転という新たな現象や非磁性ユニットの挿入による二次元的な磁気特性の発現など新たな知見が得られた。本研究で得られた結果は、遷移金属イオンを含む酸化物の基礎固体化学の本質を理解する上での重要なものである。

よって、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。また、令和3年1月19日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降