

新規鉄酸化物(Sr,Ba)FeO₂の合成とその構造, 物性

Synthesis, Structure and physical properties of (Sr,Ba)FeO₂

山本隆文¹, 陰山 洋^{1,2}

¹京都大学大学院工学研究科, ²京都大学物質-細胞統合システム拠点

T. Yamamoto¹ and H. Kageyama^{1,2}

¹Graduate School of Engineering, Kyoto University,

²Institute for Integrated Cell-Material Sciences, Kyoto University

We successfully obtained the series of (Sr_{1-x}Ba_x)FeO₂ (0 ≤ x ≤ 1) by low temperature metal hydride reduction. Although, an infinite layer (IL) structure SrFeO₂ can tolerate up to 30% of the substitution by Ba, further substitution causes a structural transition to a new structure. The structure is analogous to the LaNiO_{2.5} structure in that one-dimensional octahedral chains are linked by square plane, but (Sr_{1-x}Ba_x)FeO₂ contains a large number of oxygen deficiencies.

1. はじめに

無機酸化物の合成は主に、炭酸塩, 硝酸塩, 酸化物の混合物を約 1000 °C以上の高温で焼成する高温固相反応によって行われる. これに対し, アプリケーションの面からは合成時のエネルギー消費を抑えるために, また基礎研究の面からは高温固相反応では得られない準安定物質を得るために, インターカレーションやゾル-ゲル法, 液相析出法, 電気化学的手法などが低温合成法として使われてきた. これら低温合成法では溶液中の反応が多く用いられてきたが, 一部は固相中でも起こる. その一つに固相中でのイオン交換反応や[1], 英国の Rosseinsky らによる CaH₂ や NaH などの金属水素化物による低温での還元反応が挙げられる[2,3].

2007年, SrFeO_{3-δ} (δ~0.125) に上記の CaH₂ を低温で反応させると, SrFeO₃ を構成するペロブスカイトの頂点酸素がすべて抜け, 従来の限界組成 (δ=0.5) を超えて還元された SrFeO₂ (δ=1.0: 図 1a, 1b) という組成の物質が得られることがわかった[4]. この物質の特徴の一つはそのミクロな配位構造である. すなわち鉄イオンの周りの酸素が平面四配位をとり, 隣り合う平面四配位が層状に並び,

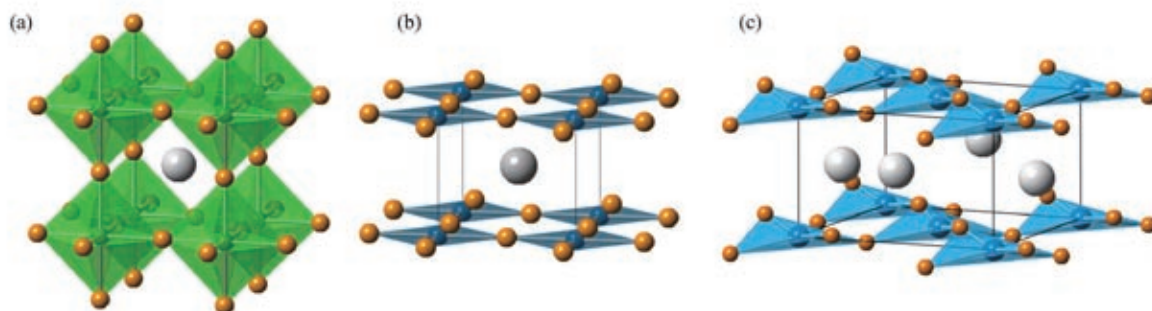


図1 (a)SrFeO₃, (b) SrFeO₂, (c) CaFeO₂

SrCuO₂ や LaNiO₂ と同じ無限層構造を形成する[5,2]. ただし, SrFeO₂ の Fe²⁺ は SrCuO₂ や LaNiO₂ の Cu²⁺ や Ni⁺ (*d*⁹) と異なり *d*⁶ であり, ヤーンテラーイオンではないにもかかわらず平面四配位構造をとっている. また, この物質は SrFeO_{3-δ} の酸素欠損量が従来の 2 倍になったことを意味している. この様に SrFeO₂ は通常の還元方法では得られない異常な配位状態や酸素欠損量をとっているが, これは CaH₂ が低温でも強力に作用する還元剤であるためと考えられる. こうして得られた SrFeO₂ は銅酸化物超電導体の母体と同じ(π, π, π)型の反強磁性秩序 (隣合うスピンのすべて反対向き) をしており, 反強磁性転移温度 (*T*_N) は 473 K と非常に高く, この磁気相互作用の大きさは強力なフェライト磁石の合成などの応用面から考えても非常に重要であるといえる.

以上の理由から, SrFeO₂ によって実現した鉄の平面四配位, あるいは無限層構造の安定性を調べることは非常に重要であると考えられ, SrFeO₂ の Ca 元素置換効果が調べられた. その結果, (Sr_{1-x}Ca_x)FeO₂ (0 ≤ *x* ≤ 1) の合成に成功し, 鉄の無限層構造の驚くべき安定性を証明した[6]. しかし, この (Sr_{1-x}Ca_x)FeO₂ の構造を粉末放射光 X 線回折や粉末中性子回折によって詳しく調べてみると, *x* ≤ 0.8 では SrFeO₂ と同様の理想的な無限層構造を保持している一方で, CaFeO₂ (*x* = 1.0) では鉄の平面四配位を構成する酸素が上下に移動した無限層から歪んだ構造になっており, 鉄が平面四配位から四面体型に歪んだ配位をとっていることが明らかとなった (図 1c) [7].

では, SrFeO₂ に Sr よりイオン半径の大きな Ba を置換するとどのようなことが起こるだろうか. 本稿では, Ba 置換に対する無限層構造の安定性, Ba 置換による構造や物性への影響に注目し, (Sr_{1-x}Ba_x)FeO₂ (0 ≤ *x* ≤ 1) の合成と構造, 物性について紹介する.

2. 合成と構造相転移

すでに報告されていた SrFeO₂ の合成は母体である SrFeO₃ と CaH₂ をモル比で 1 対 2 となるように混ぜ, それをペレットにし, 真空中に封入したものを 280 °C で一日反応させることで得られる[8]. 今回の目的物質である (Sr,Ba)FeO₂ も同様にして, 母体である (Sr,Ba)FeO_{3-δ} (0 ≤ *δ* ≤ 0.5) を金属水素化物で還元することで合成を行った. 合成は (Sr_{1-x}Ba_x)FeO₂ の組成において, *x* = 0.1, 0.2, 0.3 ... 1.0 を合成した.

まず母体の (Sr_{1-x}Ba_x)FeO_{3-δ} は, 原材料である SrCO₃, BaCO₃, Fe₂O₃ を用いて, 高温固相反応で合成した. *x* ≤ 0.8 は空气中で 1200 °C で 2 回焼成することで立方晶のペロブスカイトが得られるが, *x* = 0.9, 1.0 は空气中で焼成すると FeO₆ が面共有している六方晶ペロブスカイト構造ができてしまう. これは FeO₆ が頂点共有しているペロブスカイト構造とは基本骨格が異なるため, 目的物質の母体として適切はない. そこで, 1 atm の窒素雰囲気中で 1100 °C で焼成することによってペロブスカイト構造と基本骨格が類似した単斜晶の (Sr_{1-x}Ba_x)FeO_{2.5} (*x* = 0.9, 1.0) を得た.

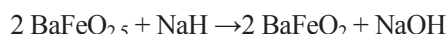
そうして得られた単相の母体と CaH₂ を, モル比が母体 1 に対し 2 となるように混ぜ, ペレットに成型した. パイレックスチューブに真空封入したサンプルを, 3 日~2 週間, 280 °C ~ 320 °C の炉に入れ反応させた. 目的とした反応は次のように表される.



焼成後, この反応の副生成物である CaO と未反応で残っている CaH₂ は NH₄Cl を溶かしたメタノールで洗浄することで取り除いた. 洗浄後のサンプルの粉末 X 線回折を測定した結果, *x* ≤ 0.9 では SrFeO₂ の X 線回折パターンと類似のパターンを持つ (Sr_{1-x}Ba_x)FeO₂ が得られた. しかし *x* = 1.0 では, 長時間の反応やより高温の反応を試してみても目的の物質が得られなかった.

そこで *x* = 1.0 では, CaH₂ の代わりに NaH を還元剤として用いて合成を試みた. NaH は CaH₂ に比べより低温での還元に適している. NaH を, モル比が母体 1 に対し 4 となるように混ぜ, CaH₂ の時と

同様の方法で還元を行った。そうしたところ、140 °Cという上記の CaH_2 の還元比べより低温で3日間還元することで、目的の物質が得られた。この反応は次のように表される。



この反応の副生成物である NaOH と未反応で残っている NaH はメタノールで洗浄することで取り除いた。このように、適切な還元剤を使用することで、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{FeO}_2$ を $0 \leq x \leq 1$ のすべての範囲で合成できた。ここで還元後の物質の組成が $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{FeO}_2$ であることは熱重量分析(TG)測定によって確かめられた。

$(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{FeO}_2$ の粉末X線回折の結果を図 2a に示す。Ba の固容量が増えるにつれて徐々に低角側にピークがシフトしており、特に $x=0.3-0.4$ の間でピークが大きく低角側にシフトしていることが確認できる。Sr イオンよりも大きな Ba を置換しているの、ピークが低角側にシフトすることは妥当な結果である。すべてパターンは SrFeO_2 同様の正方晶で指数付けでき、不純物に由来するピークは見られなかった。しかしながら、 $x \geq 0.4$ で無限層構造の単位格子の a 軸の2倍の長さに対応する $(1/2, 0, 0)$ 等の超格子反射を確認した。指数付けを元に格子定数を計算した結果、規格化した a 軸、 c 軸長ともに $x=0.3-0.4$ にて正の飛びが現れることを見出した (図 2b)。これは、この組成で構造相転移が起っていることを示唆している。また各相の格子定数は線形に変化しており、それぞれの相で Sr と Ba が良く固溶していることを示唆している。

以下に3節で構造相転移前の $x \leq 0.3$ について、4節で構造相転移後の $x \geq 0.4$ について構造と磁気特性について議論する。

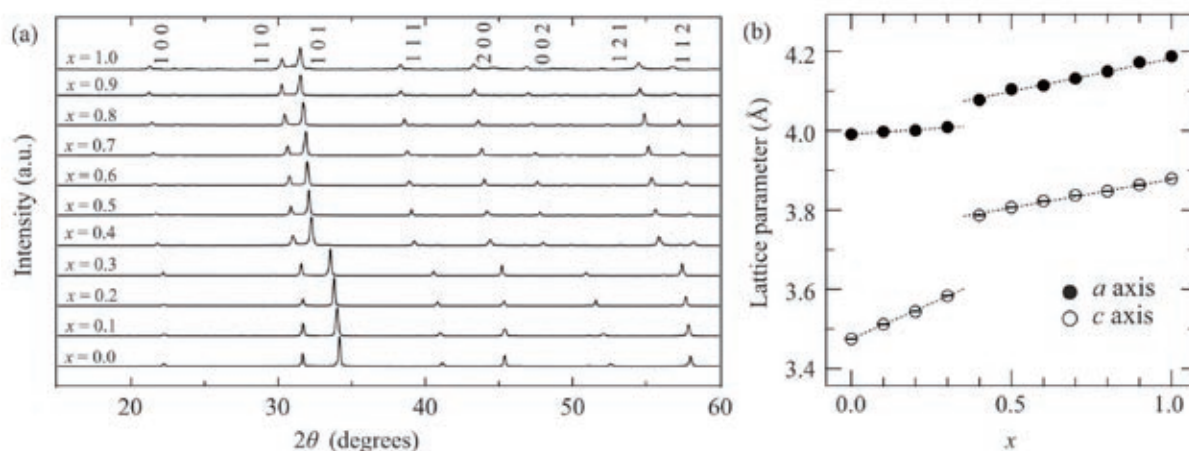


図 2 (a) $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{FeO}_2$ の X 線回折パターン, (b) 組成に対する格子定数

3. $x \leq 0.3$ の構造と物性

$(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{FeO}_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) の室温の粉末放射光 X 線回折の結果は、図 2a に示した粉末 X 線回折の結果と良く対応しており、超格子や不純物に由来するピークは見つからなかった。ピークの分裂や幅の広がりがないことは、サンプルの結晶性が良く、無限層構造が保たれていることを示唆している。これらのデータを使って理想的な無限層構造を仮定してリートベルト構造解析を行ったところ、すべての組成で信頼度因子は十分収束し、 $x \leq 0.3$ の範囲で理想的な無限層構造を保っていることを支持する結果となった。ここで、 A サイトでは Sr と Ba が統計的にランダムに存在していると仮定した。 $x=0.2$ のリートベルト構造解析の結果を図 3a に示す。次に、 $(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})\text{FeO}_2$ ($x=0.2$) について室温の粉末中性子回折を行った。中性子回折測定の中性子線は原子核によって散乱されるため、電子に散乱され

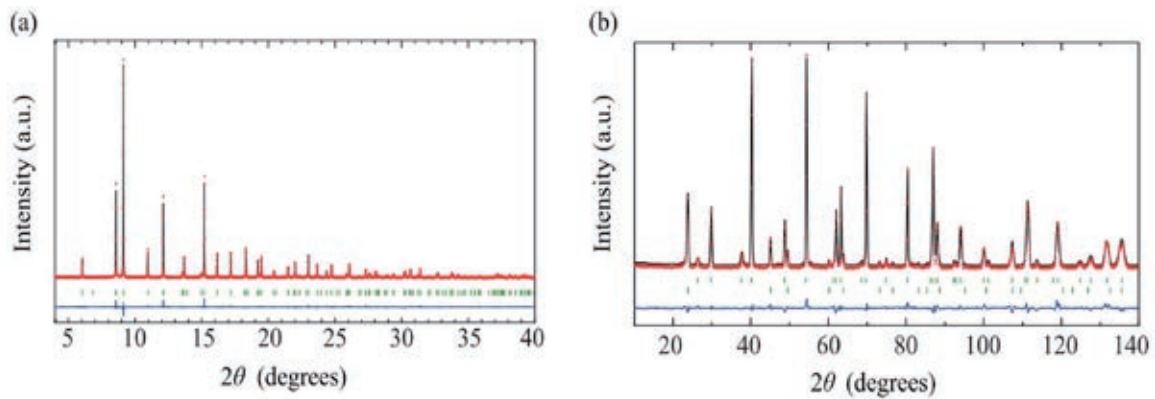


図3 $(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})\text{FeO}_2$ の(a)放射光 X 線回折, (b)中性子回折の Rietveld 構造解析. 実測値(赤点), 計算値(黒実線), 残差(青実線). 緑印はピーク位置を示す(b)では上段が核による反射, 下段が磁気反射).

る X 線を用いる X 線回折測定に対して相補的な結果を得ることができる. 本物質のような重元素を含む酸化物の場合, 化合物中の酸素の位置を決定するのに威力を発揮する. 粉末中性子回折のデータを用いてリートベルト構造解析を行ったところ, やはり理想的な無限層構造を保っていることを支持する結果となった. 粉末中性子回折のリートベルト構造解析の結果を図 3b に示す. 以上の結果から SrFeO_2 の Ba 固溶体は Ba 固溶率 30% までの範囲で理想的な無限層構造を保っていると結論できる.

$(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{FeO}_2$ ($x=0.2$) の室温のメスバウアー分光測定の結果を図 4 に示す. スペクトルの形状は $x \leq 0.3$ ですべて類似しており, 磁氣的に 6 本に分裂したスペクトルと 2 本に分裂した小さな常磁性スペクトルの合成で表現できる. 小さな常磁性スペクトルは, 水素化物で還元した際に見られる三価の鉄を含むアモルファス不純物である. 同様の常磁性アモルファス不純物が $(\text{Sr,Ca})\text{FeO}_2$ の合成の際も見られ, アモルファスであるため粉末 X 線回折測定では観測できない[7]. $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{FeO}_2$ のアイソマーシフト(IS)と四極子分裂(QS)の値が SrFeO_2 と比べて一定であることや, 半値幅が十分小さい値をとっていることは, $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{FeO}_2$ が $x \leq 0.3$ の範囲で理想的な無限層構造を保っているという構造解析の結果を支持する. $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{FeO}_2$ の場合も, 理想的な無限層構造を保持する $x \leq 0.8$ で, IS , QS の値にほとんど変化はなく, 同様の振る舞いを見せている[7]. ここで IS の値は原子核の化学状態に依存するパラメータであり, QS の値は原子核の周りの電場勾配による四極子分裂で決まる値である. この IS や QS の値を調べることで, 対象の化学種の配位環境, 価数, スピン状態などを議論することが可能である. また磁気分裂の大きさを示す超微細磁場(HF)の値が Ba の割合が増えるにつれてやや減少傾向にあるものの, 室温で依然として高い値を示していることは, 鉄が高スピン状態にあり, 反強磁性転移温度(T_N)が Ba の増加につれてやや減少傾向にあることを示唆している. IS の値が一定の値であることは, 鉄と酸素が SrFeO_2 同様強い共有結合性を持っていることを示唆している[4].

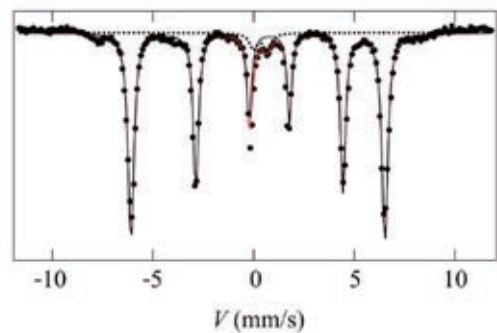


図4 $(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})\text{FeO}_2$ の ^{57}Fe メスバウアースペクトル. 実測値(黒点), $(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})\text{FeO}_2$ (黒実線), 不純物(黒点線), 重ね合わせたスペクトル(赤実線)

また磁気秩序に関する情報は粉末中性子回折測定からも同様に読み取れる. SrFeO_2 の中性子回折測定データには $(1/2, 1/2, 1/2)$, $(1/2, 1/2, 3/2)$ などの磁気ピークが現れ, 解析により隣り合うスピンのすべ

て反対向きの(π, π, π)型のスピン秩序を示すことがわかっている。(Sr_{0.8}Ba_{0.2})FeO₂ ($x = 0.2$)でも同様のピークが現れており、室温で (π, π, π)型のスピン構造をもつ反強磁性体となっていることがわかった。リートベルト構造解析によれば、鉄一つあたりの磁気モーメントは $3.3 \mu_B$ で、モーメントの向きが ab 面に平行であると仮定したとき、最もフィッティングの結果が良くなった。これは、Fe²⁺ (d^6)が高スピン状態にあることを示唆しており、メスバウアーの結果ともよく一致する。

以上のように $x \leq 0.3$ の範囲では Ba を置換してもほとんど磁気特性に変化が見られず、鉄と酸素の強い共有結合性や高い T_N といった SrFeO₂ の特徴を保存していた。この点からも、 $x \leq 0.3$ の範囲では理想的な無限層構造を保っていると結論できる。

4. $x \geq 0.4$ の構造と物性

相転移後の構造を詳しく調べるために(Sr_{0.2}Ba_{0.8})FeO₂ ($x = 0.8$)の室温の粉末放射光 X 線回折測定を行った (図 2a)。その結果、粉末 X 線回折の結果と良く対応しており、 a 軸 2 倍に対応する(1/2, 0, 0)等の超格子反射を確認した。これは相転移後の構造が無限層構造に対して $2a_p \times 2a_p \times c_p$ の超格子を持っていることを示している (a_p, c_p は無限層構造の単位格子の a, c 軸)。またピークを細かく指数付けしていくと、この構造が属する空間群が $P4/mmm, P-42m, P4-m2, P4mm, P422, P4/m, P-4, P4$ の八つに絞られることが分かった。

続いて、粉末放射光 X 線回折のリートベルト構造解析によって構造パラメーターの精密化を行った。初期の構造モデルとして無限層構造をベースとした構造を用いた。具体的には、空間群は $P4/mmm$, $A=(\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}), \text{Fe}(1), \text{Fe}(2), \text{Fe}(3), \text{O}(1), \text{O}(2)$ がそれぞれ $4k(x, x, 1/2), 1a(0, 0, 0), 2f(1/2, 0, 0), 1c(1/2, 1/2, 0), 4l(x, 0, 0), 4n(x, 1/2, 0)$ に位置する構造を仮定した ($x \approx 0.25$)。ここで A サイトでは Sr と Ba が統計的にランダムに存在していると仮定した。その結果、信頼度因子は十分収束しなかった ($\chi^2 = 16.48$)。上述した空間群の中で最も対称性の良い $P4/mmm$ から順次対称性を落としていき、上述した $P4/mmm$ 以外の七つの空間群についてもリートベルト構造解析を行ったが、信頼度因子は十分収束しなかった。従って、上記の解析では構造モデルに不備があると考えられる。構造モデルを再考するため、最大エントロピー法(MEM)による電子密度分布計算を行った。その結果、無限層構造の FeO₂ の層間に当る位置に電子密度が存在することが分かった。これは層間に酸素が存在していることを示唆している。図 2b の格子定数の変化からわかるように構造相転移に伴って c 軸が大きく伸びていることは、相転移後の構造で層間に酸素が存在していることと良く対応している。そこで層間の酸素が存在している構造モデルを仮定して再びリートベルト構造解析を行った。新しい構造モデルは、上述の無限層のモデルに二つの酸素サイト O(3), O(4)(それぞれの原子位置は $1a(0, 0, 1/2), 1b(1/2, 1/2, 1/2)$) を加えたものである。酸素の占有率を含む構造パラメーターの精密化を行ったところ、先ほどの解析に比べ劇的に信頼度因子が収束した。酸素の占有率は O(1)と O(3) サイトではほぼ 1 と等しくなり、欠損がないとわかった。O(2)と O(4) サイトでは占有率それぞれ 0.6 と 0.5 程度となり、欠損が存在することがわかった。最も対称性の良い $P4/mmm$ から対称性を落としていき、八つすべての空間群についてリートベルト構造解析を行った結果、 $P4mm$ がもっともらしい空間群であることがわかった。この時 $P4mm$ での解析の信頼度因子は $\chi^2 = 7.95$ となった。

しかしこの時点では、依然として信頼度因子の値は十分小さくなく、加えて Fe(2), Fe(3), O(4)で原子変位パラメーターが大きな値をとっていた。この問題は Fe(2)と O(4)をサイトディスオーダーさせることによって解決できた。鉄サイトのディスオーダーは酸素欠損サイトによる不均一な配位環境が原因であると考えられる。Fe(3)においては周りの酸素欠損が複雑であるため正確な位置を決めること

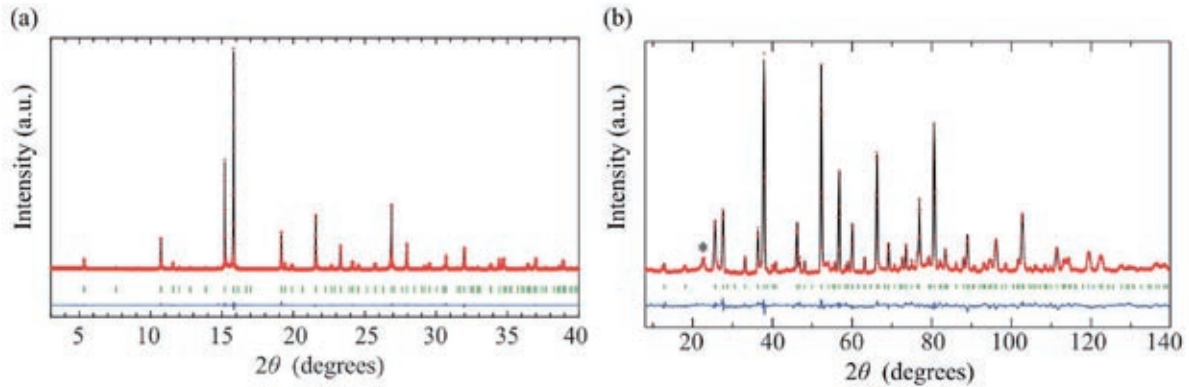


図5 (Sr_{0.8}Ba_{0.2})FeO₂の(a)放射光 X 線回折, (b)中性子回折の Rietveld 構造解析. *印は短距離秩序による磁気反射

ができなかった. 上記のようなサイトディスオーダーを含めた解析を行うと, 信頼度因子は非常によく収束した.

次に構造パラメーターをより精密に解析するために, 粉末中性子回折のリートベルト構造解析を平行して行った. 粉末中性子回折の解析では A サイトと Fe サイトの値を固定して, 酸素サイトの値を精密化した. 次に粉末放射光 X 線回折の解析に戻り, 今度は A サイトと Fe サイトの値を精密化した. このプロセスを何度か繰り返した後の組成は, (Sr_{0.2}Ba_{0.8})FeO_{2.03(2)}となった. さらに組成を熱重量分析によって得られた(Sr_{0.2}Ba_{0.8})FeO₂に固定して, 何度か上記の解析を繰り返した. その結果, 信頼度因子は粉末放射光 X 線回折で $\chi^2 = 3.97$ 粉末中性子回折 $\chi^2 = 2.97$ と十分収束した. また, *P4mm* 以外の空間群でも解析を行ったところ, *P4mm* が最適な空間群と結論できた. リートベルト構造解析の結果を図5に示す. また相転移後のすべての組成の X 線回折パターンの類似性と格子定数が Vegard 則 (固溶体において格子定数が組成に対して線形に変化する法則) に従っていることから, $x \geq 0.4$ のどの組成も $x = 0.8$ の解析で得られた構造と類似の構造をとっていると考えられる.

リートベルト構造解析で得られた(Sr_{0.2}Ba_{0.8})FeO₂の構造を図6に示す. この構造は複数の頂点共有の多面体から構成されており, 三次元的にネットワークを作っている. 酸素欠損無しの Fe(1)O₆ 八面体と酸素欠損有りの Fe(3)O_{3.56} 八面体が *c* 軸方向に鎖状につながっており, それらを菱形配位の Fe(2)O_{3.22} が繋いだ構造となっている. ここで強調すべきは, この構造が無限層構造や CaFeO₂ の構造と全く異なる構造である点である. 立方晶ペロブスカイト構造に関係した ABO₂ 構造 (A, B は任意の金属) に関して SrCuO₂, LaNiO₂, SrFeO₂ など無限層構造を持つ物質はいくらか報告があるものの, 筆者の知る限りは無限層構造以外の報告はなかった. その点において今回の報告は新しい. 類似の構造を持つ物質として LaNiO_{2.5} が挙げられる[8,9]. LaNiO_{2.5} の構造は, NiO₆ の八面体が *c* 軸方向に頂点共有で鎖状につながっており, 平面四配位の NiO₄ がその鎖同士をつないでいる構造である. これはちょうど (Sr_{0.2}Ba_{0.8})FeO₂ の Fe(3)の多面体を欠損のない八面体に置換したような構造である. (Sr_{0.2}Ba_{0.8})FeO₂ と LaNiO_{2.5} の組成中の酸素量の違いは, 酸素欠損サイトの有無からくる.

それぞれの鉄の配位環境を図6cにまとめた. Fe(1) は O(1), O(3)と八面体型に配位しており, O(1), O(3)に欠損は無い. Fe(1)の価数を原子間距離から Bond Valence Sum (BVS)計算 [10]によって求めると, +2.02 となった. Fe(2) は O(1), O(2)と菱形に配位しており, O(2)にやや欠損が有る. これは Fe(2)の約 75%が四配位し, 25%が三配位となる欠損量と対応している. BVS 計算によって価数を計算すると Fe(2)は三配位の時+2.17, 四配位の時+2.29 となる. 同様の配位状態は CaH₂ を用いた還元反応で得ら

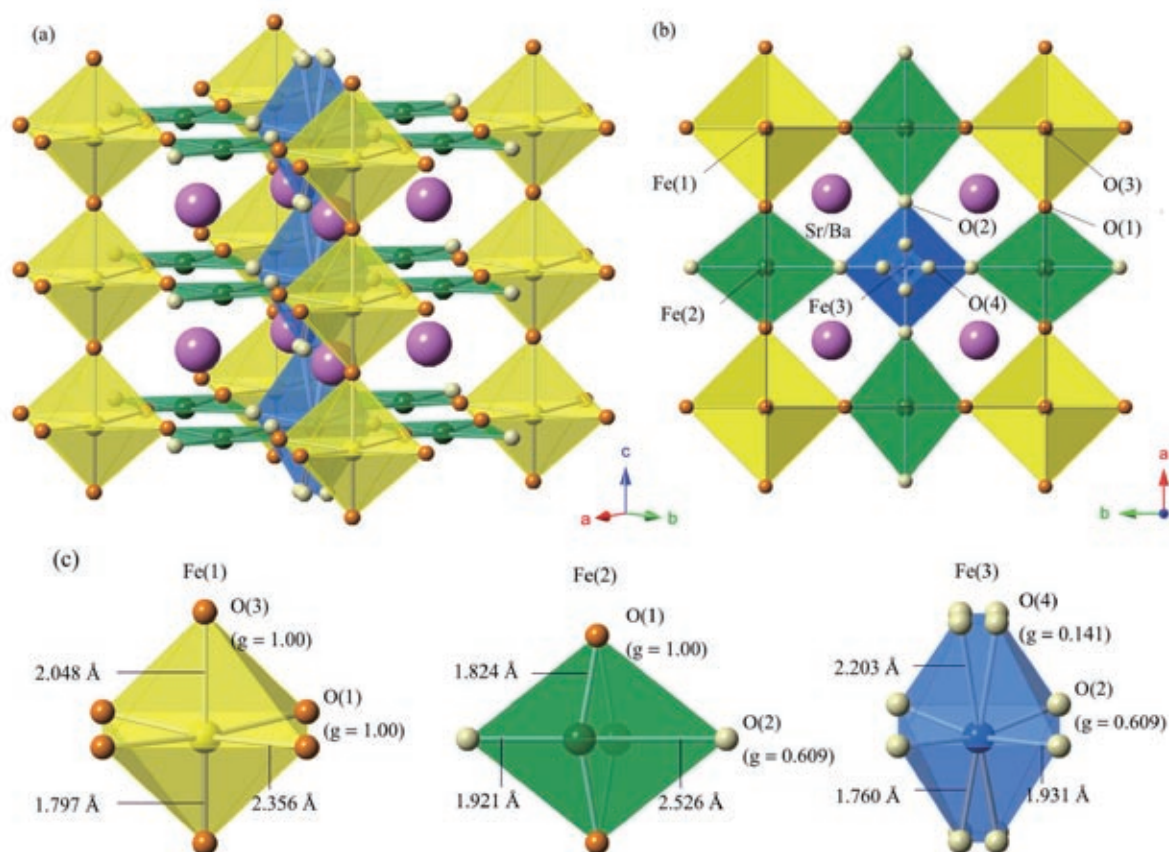


図 6 $(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})\text{FeO}_2$ の構造. 紫, 黄色, 緑, 青, 橙, 白色の球はそれぞれ Ba/Sr, Fe(1), Fe(2), Fe(3), O(欠損なし), O(欠損あり)を示す. (a) c 軸 2 倍の単位格子, (b) c 軸方向から眺めた単位格子, (c) 鉄の配位環境. g は占有率.

れる $\text{Sr}_3\text{LaFe}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{7.5}$ でも見られ, Fe/Co(1) (二価) サイトは 68%の三配位と 32%の四配位で構成されている[11]. Fe(3)は O(2)とディスオーダーした O(4)に八面体型に配位しており, O(2), O(4)のどちらにも欠損がある. Fe(3)の平均の配位数は 3.56 であり, 平均の価数は+2.11 となる. 従って, Fe(2)と同様に大部分が三配位と四配位をとる二価の鉄であると考えられる. 以上のようにすべての鉄が二価であることは, リートベルト構造解析や TG 測定から得られた組成と矛盾のない結果である.

$(\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.8})\text{FeO}_2$ の室温のメスバウアー分光測定の結果を図 7a に示す. $x \leq 0.3$ のメスバウアースペクトル (図 4) とは対照的にダブルレットから構成されており, これは室温でこの物質が磁気秩序していないことを示している. また, 四つのサブスペクトルの合成でフィッティングが可能で, それぞれ $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{FeO}_2$ 中の 3 種類の鉄サイト Fe(1), Fe(2), Fe(3)と不純物に対応する. 不純物は $x \leq 0.3$ でも見られた, 三価の鉄を含むアモルファスであり, 粉末 X 線回折測定では確認できなかった. それぞれのサブスペクトルのパラメーターを見ると, 構造と対応していることがわかる. Fe(1)のサブスペクトルは最も半値幅が小さく, これは Fe(1)の周りの酸素に欠損がないことと対応している. Fe(2) のサブスペクトルは面積強度比が他の 2 倍あり, これは実際の構造と対応している. Fe(3) のサブスペクトルは三つの中で最も半値幅が大きく, これは Fe(3)の周りの酸素欠損により配位環境が一様でないことと対応している.

図 7b に固溶率 x に対して室温の IS と HF のプロットしたものを示す. 相転移に伴って HF がゼロとなり, すなわち長距離秩序が無くなり, IS は三成分に分かれた. IS の値は, 八面体型の配位を持つ Fe(1)

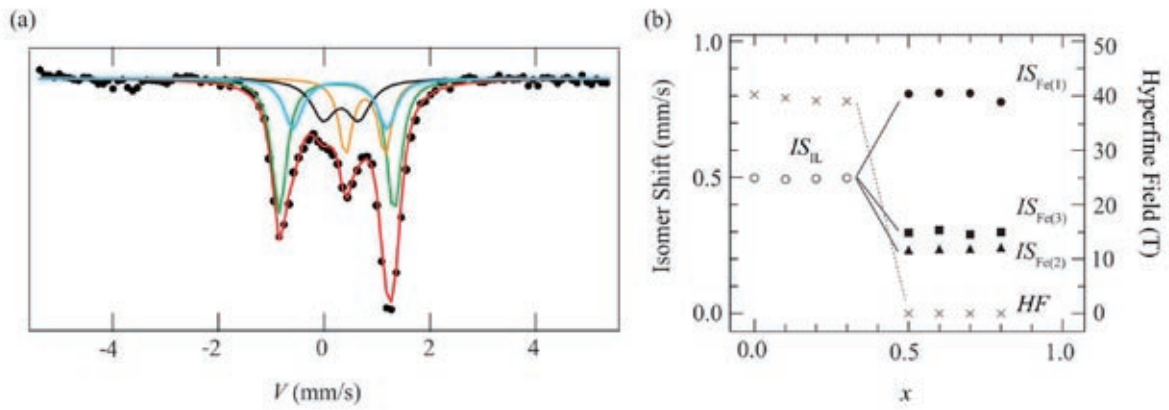


図7 (a)($\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_2$)のメスバウアスペクトル. 黒点が実験値, 赤線が計算値を示す. 黄色, 緑, 青, 黒色のサブスペクトルがそれぞれ Fe(1), Fe(2), Fe(3), 不純物に対応する. (b) ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_{0.2x}\text{FeO}_2$)の IS と HF の組成依存性.

では, 通常の二価の高スピンの鉄の値 (0.7 ~ 1.5 程度) の範囲でとなったが, Fe(2)と Fe(3)において, 無限層の IS よりもさらに低い値となった. 文献[4]によれば, SrFeO_2 の鉄の IS は二価の鉄としては異常に低い値 (~0.5) をとっており, これは平面四配位の鉄と酸素の非常に強い共有結合性を有していることに由来している. Fe(2)と Fe(3)では, 無限層の値よりもさらに低い値をとっており, さらに強い鉄と酸素の共有結合が形成されている可能性がある. そしてこの強い結合が特異な構造を安定化し, 鉄の異常な配位を実現していると考えられる.

5. おわりに

SrFeO_2 に対し Sr をイオン半径が 1 割ほど大きな Ba に置換すると, 30%以内で理想的な無限層構造を保ち, 40%以上で無限層構造から構造相転移することが分かった. Ca 系の結果と合わせて考えると, Ca80%固溶から Ba30%固溶までの広い範囲で理想的な無限層構造が保たれている. これは高圧下で合成が可能である無限層銅酸化物($\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x$) CuO_2 , ($\text{Sr}_{1-x'}\text{Ba}_{x'}$) CuO_2 の固溶域が $0 \leq x' \leq 0.9$, $0 \leq x' \leq 0.33$ であることとほぼ同様である[5]. 相転移後の構造は二次元的な SrFeO_2 や CaFeO_2 の構造とは大きく異なり, 三次元的なネットワークを持つ構造となった. この構造は立方晶ペロブスカイト構造に関する ABO_2 構造としては, 無限層構造以外の初めての例である. また構造相転移によって磁気転移温度が室温以下に下がることが分かった.

相転移後の構造は多くの酸素欠陥を持っていることも大きな特徴であり, それにもかかわらず組成は ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x$) FeO_2 のままであった. 二価の鉄酸化物である SrFeO_2 は酸化すると直接三価の鉄酸化物の $\text{SrFeO}_{2.5}$ になってしまい, $\text{SrFeO}_{2+\delta}$ ($0 < \delta < 0.5$) の組成となる物質は得ることができてない. 構造相転移後の ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x$) FeO_2 に酸素圧やフッ素圧をかけることにより, 酸素欠陥に酸素やフッ素をドーピングすることで, ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x$) $\text{FeO}_{2+\delta}$ や ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x$) $\text{FeO}_2\text{F}_\delta$ ($0 < \delta < 0.5$) を合成できる可能性がある. さらに, このドーピングによって絶縁体である本系に伝導性を持たせることができる可能性があり, さらなる研究が必要と考えられる. また A サイトに二価だけでなく三価や一価のカチオン (たとえば La^{3+} や Na^+) を固溶させることも, 物性, 特に伝導性を変化させるうえで興味深い. 今回得られた新しい構造は酸素欠損を持っているため, 欠陥を埋めることでカチオンの価数にも対応しやすいと考えられる.

今後, この物質をもとにした発展研究はもちろん, 様々な低温合成法を用いることによって, 機能性を持った面白い物質を生み出していきたいと考えている.

謝辞

本研究を進めるにあたり、林直顕助教からメスバウアー分光のデータを提供して頂きました。吉村一良教授、小林洋治助教、Cédric Tassel 博士、齊藤高志助教、島川祐一教授、高野幹夫教授からは研究に関する多大なるアドバイスを頂きました。また、大山研司准教授には粉末中性子回折実験の補助をして頂きました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。この研究は最先端研究開発支援(FIRST)プログラム、特定研究「フラストレーションが創る新しい物性」、基盤研究 A(No.22245009)、21 世紀 COE プログラム「京都大学化学連携研究教育拠点」からの支援を受けています。また、筆者の 1 人(山本)は日本学術振興会特別研究員制度の支援を受けています。

参考文献

- [1] J. B. Wiley and R. B. Kaner: *Science* **255**, 1093 (1992).
- [2] M. A. Hayward, M. A. Green, M. J. Rosseinsky and J. Sloan: *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 8843 (1999).
- [3] M. A. Hayward, E. J. Cussen, J. B. Claridge, M. Bieringer and M. J. Rosseinsky: *Science* **295**, 1882 (2002).
- [4] Y. Tsujimoto, C. Tassel, N. Hayashi, T. Watanabe, H. Kageyama, K. Yoshimura, M. Takano, M. Ceretti, C. Ritter and W. Paulus: *Nature* **450**, 1062 (2007).
- [5] M. Takano, Y. Takeda, H. Okada, M. Miyamoto and T. Kusaka: *Physica C* **159**, 375 (1989).
- [6] C. Tassel, T. Watanabe, Y. Tsujimoto, A. Kitada, Y. Sumida, T. Yamamoto, H. Kageyama, N. Hayashi, M. Takano and K. Yoshimura: *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 3764 (2008).
- [7] C. Tassel, J. M. Prunda, N. Hayashi, T. Watanabe, A. Kitada, Y. Tsujimoto, H. Kageyama, K. Yoshimura, M. Takano, M. Nishi, K. Oyama, M. Mizumaki, N. Kawamura, J. Íñiguez and E. Canadell: *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 221 (2008).
- [8] J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, J. L. García-Munoz and M.T. Fernández: *Physica B* **234-236**, 18 (1997).
- [9] J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, J. L. García-Munoz and M.T. Fernández: *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 6417-6426 (1997).
- [10] I. D. Brown and D. Altermatt: *Acta. Cryst.* **B41**, 244-247 (1985).
- [11] A. Bowman, M. Allix, D. Pelloquin and M. J. Rosseinsky: *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12606 (2006).

著者略歴



山本隆文 (Takafumi YAMAMOTO)
京都大学工学研究科物質エネルギー化学専攻 博士課程 2年
略歴 2008年 京都大学理学部卒
2010年 京都大学大学院理学研究科修士課程修了
2010年 日本学術振興会 特別研究員



陰山 洋 (Hiroshi KAGEYAMA)
京都大学工学研究科物質エネルギー化学専攻 教授
略歴 1993年 京都大学理学部卒
1998年 京都大学大学院理学研究科博士後期課程修了
1998年 東京大学物性研究所助手
2003年 京都大学大学院理学研究科助教授 (2007年より准教授)
2010年より現職