

(続紙 1)

京都大学	博 士 (理 学)	氏名	郭 海川
論文題目	異常高原子価 $\text{Fe}^{3.67+}$ を含む A サイト層状/無秩序ペロブスカイト構造酸化物の電荷不均化転移		
(論文内容の要旨)			
本論文では、異常高原子価$\text{Fe}^{3.67+}$を含むペロブスカイト酸化物の構造の次元性とこの物質が示す特異な電荷不均化転移に注目した。合成手法を工夫することで、同じ化学組成でありながらAサイトのイオンが無秩序に配列した$\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{FeO}_3$、および層状に配列した$\text{LaCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_9$作り分けることに成功した。Aサイト層状/無秩序の配列の違いにより、異常高原子価$\text{Fe}^{3.67+}$が示す低温での電荷不均化転移が大きく影響を受けることを明らかにした。 第一の研究成果は、高压合成法により異常高原子価$\text{Fe}^{3.67+}$を含む新規ペロブスカイト構造酸化物$\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{FeO}_3$の合成に成功したことである。メスバウアー分光測定の結果から、異常高原子価$\text{Fe}^{3.67+}$が217 Kで2:1のFe^{3+}とFe^{5+}に電荷不均化することが分かった。また、200 K以下で現れたX線回折ピークから、電荷不均化した2:1のFe^{3+}とFe^{5+}がペロブスカイト基本格子の<111>方向に沿って配列することを明らかにした。 第二の成果は、Aサイト層状酸素欠損ペロブスカイト$\text{LaCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$を前駆体として用いることで、トポタクティックな高压酸化反応によりAサイト層状$\text{LaCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_9$の合成に成功したことである。この物質は、Aサイト無秩序ペロブスカイト$\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{FeO}_3$と全く同じ化学組成でありながら、二次元層状構造を有していることが大きな特徴である。格子定数の温度変化、メスバウアー分光及び磁化率測定の結果からこのAサイト層状ペロブスカイトでは230 Kと170 Kの2つの温度で転移を示すことが明らかとなった。室温から温度を下げていくと、230 Kでまず$\text{Fe}^{3.67+}$が2:1のFe^{3+}とFe^{5+}に電荷不均化を起こす。170 Kまでの温度領域ではX線回折において超格子反射ピークが現れなかったことなどから、この中間温度領域では、電荷不均化した2:1のFe^{3+}とFe^{5+}が結晶構造の<010>方向、つまりAサイトの積層方向に層状配列していることが考えられる。この結果は、電荷不均化の秩序配列がAサイトの層状構造の静電ポテンシャルに強く影響を受けていることを示している。電荷不均化したFe^{3+}はLa^{3+}とCa^{2+}層の間に、Fe^{5+}はCa^{2+}層の間に配列すると考えられる。170 K以下では、X線回折において超格子反射ピークが現れることから、電荷不均化の秩序パターンが変化して、Aサイトが無秩序に配列した$\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$と同じ<111>方向に沿った電荷不均化が現れる。これは、二次元層状の電荷ポテンシャルにもかかわらず、電荷不均化したFe^{3+}とFe^{5+}はこれとは異なる方向に沿って配列していることを示している。この結果は、低温で電荷不均化した基底状態では、Aサイト層状/無秩序の両物質とも、$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{5+}$が<111>方向に沿って配列した方が静電的な格子エネルギーが最も低いことを示唆する。電荷の大きいFe^{5+}同士の距離を最も離れた配置にすることで、クーロン反発を小さくして安定な状態が実現されていることになる。つまり、格子の静電エネルギーが電荷不均化の秩序配列パターンの決定に重要な役割を果たしていることを明確に示すものである。			

(論文審査の結果の要旨)

本論文では、酸素欠損ペロブスカイト $\text{LaCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$ を前駆体としてトポタクティックな酸化反応で異常高原子価 $\text{Fe}^{3.67+}$ を含む新規Aサイト層状ペロブスカイト $\text{LaCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_9$ の合成に初めて成功している。一方、同じ前駆体を高圧合成法を使い、高温かつ高酸素雰囲気で作成することにより、同じ化学組成でありながら $\text{Fe}^{3.67+}$ を含むAサイトが無秩序なペロブスカイトを合成することにも成功し、このAサイト層状/無秩序配列の2つの物質の示す物性、特に電荷不均化転移を報告したものである。

メスバウアー分光測定の結果から、Aサイト層状/無秩序に関わらず、両物質とも最低温では異常高原子価 $\text{Fe}^{3.67+}$ が低温で2:1の Fe^{3+} と Fe^{5+} に電荷不均化することを明らかにした。放射光X線回折パターンから、転移温度以下で現れた新たな反射ピークは、電荷不均化した2:1の Fe^{3+} と Fe^{5+} はペロブスカイト基本格子の〈111〉方向に配列することを示している。これは、最低温で正電荷の高い Fe^{5+} 同士が最も離れた配置であり、安定な状態であることになる。

一方で、Aサイト層状 $\text{LaCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_9$ は、170 ~ 230 Kの中間温度領域で $\text{Fe}^{3.67+}$ が既に2:1の Fe^{3+} と Fe^{5+} へ電荷不均化することを明らかにした。この温度領域でのb軸長の異常な変化やBVSの計算結果は、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{5+}$ がAサイトの層状配列に沿って、〈010〉方向に沿って層状配列することを示している。この結果から、Aサイトの作る静電ポテンシャルが電荷不均化秩序パターンに影響を与えていることも明らかにした。

以上のように本研究では、同じ前駆体から異常高原子価 $\text{Fe}^{3.67+}$ を含む新規Aサイト層状/無秩序の2つの物質、 $\text{LaCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_9$ と $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{FeO}_3$ の合成に成功し、低温でのメスバウアー効果や磁性・電気伝導性の測定、さら放射光X線を用いた構造評価から、Aサイトカチオンの層状/無秩序配列が異常高原子価 $\text{Fe}^{3.67+}$ の電荷不均化転移に与える影響を明らかにした。本研究で得られた知見は、異常高原子価Feイオンの示す特異な電荷転移現象、電荷不均化、について新たな知見を与えるとともに、結晶構造における静電ポテンシャルの影響と電荷による格子エネルギーの重要性を実験的に明らかにしたものである。新物質の合成、および構造・物性評価の実験結果と電荷不均化秩序配列のモデル構築は、基礎固体化学における重要な知見を与えるものである。

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、平成29年7月31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