

氏 名	川崎修嗣
学位(専攻分野)	博士(理学)
学位記番号	理博第2063号
学位授与の日付	平成11年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	理学研究科化学専攻
学位論文題目	Fe ⁴⁺ を含む電荷移動型ペロブスカイト型酸化物の高圧合成と物性探索 (主査)
論文調査委員	教授 高野幹夫 教授 新庄輝也 教授 小菅皓二

論文内容の要旨

3d遷移金属を含む酸化物は様々な優れた物性を示し、しかも合成が比較的容易で化学的にも安定であるために、磁性材料、顔料、電池材料などの幅広い分野で応用されてきた。これらに関する学術的研究の歴史は長い、1980年代半ばに至って、電子状態を新しい観点から見直す作業が始まった。そのひとつとして、絶縁体のバンドギャップの成因によるモット・ハバード型と電荷移動(CT)型への分類がある。後者に属する遷移金属酸化物では、O_{2p}軌道から遷移金属イオンのd軌道への電荷移動エネルギー(Δ)がd電子間のクーロン相互作用(U)よりも小さくて酸素イオンに正孔(酸素ホール)が生まれやすいために、電子物性はそれらの正孔の振る舞いに強く影響されると考えられる。本研究ではこの点に注目して、CT型電子構造をもつFe⁴⁺やCo⁴⁺を含む酸化物を合成して電子物性を解明し制御することを目指した。そのために高圧合成法により酸素欠損を無視できるほど小さくした試料を得て、粉末X線回折、電子顕微鏡観察、SQUIDを用いた磁化、メスバウアースペクトル、および電気抵抗率の測定を行った。結果として、Fe⁴⁺を含むペロブスカイト型酸化物については、酸素ホールのバンド幅の変化に伴う逐次的な電子状態の変化を明らかにし、また当初予期しなかったCo⁴⁺やMn⁴⁺を含む新しいK₄CdCl₆型酸化物を発見した。

まず、酸化剤であるKClO₄とともに6 GPa、600℃の条件下で処理することにより、酸素欠損を最少にした立方晶のSrFe_{1-x}Co_xO_{3-δ} (0 ≤ x ≤ 1, δ ≤ 0.06) を合成した。0.2 ≤ x の組成はソフトな強磁性体で、特に0.4 ≤ x ≤ 0.9の広い組成範囲で300Kを越えるCurie温度(T_c)をもつことがわかった。また、組成0.4 ≤ x の飽和磁化は4 μ_B/Feと2 μ_B/Coの強磁性的な配列を仮定したときの計算値とよく一致することが明らかになった。メスバウアースペクトルで観察される内部磁場(H_{int})は33T (SrFeO₃) からCo含有量の増加に従って29~30T (x ≤ 0.15) まで減少する。またSrFeO₃は元々金属的な温度依存性を示すが、Co置換によってさらに電気抵抗率が低下することがわかった。すなわち、Co置換は、酸素ホールのバンド幅を広げ、金属強磁性状態を安定化する効果を発揮した。

SrFeO₃が低温まで金属的伝導性を保つものに対して、酸素ホールのバンド幅が狭いCaFeO₃とSr_{2/3}La_{1/3}FeO₃は電荷不均化(CD)相と呼ばれる特異な基底状態をもつことが知られている。例えばCaFeO₃は290KでGdFeO₃型斜方晶から単斜晶への構造変化を伴う金属-絶縁体転移を示し、4 Kではそれぞれ(IS, H_{int}) = (0.32, 41.9) および (0.00, 28.4) で特徴付けられるFe³⁺とFe⁵⁺の成分から成るメスバウアースペクトルが観察される; 2 Fe⁴⁺ → Fe³⁺ + Fe⁵⁺。一方Sr_{2/3}La_{1/3}FeO₃は三方晶型の構造を低温まで保つが、200Kで電荷が平均化された常磁性状態から電荷不均化反強磁性状態への1次転移を起こす; 3 Fe^{11/3+} → 2 Fe³⁺ + Fe⁵⁺。本研究ではCaFe_{1-x}Co_xO₃ (0 ≤ x ≤ 0.5), およびSr_{2/3}La_{1/3}Fe_{1-x}Co_xO₃ (0 ≤ x ≤ 1) を合成し、歪んだFe-O-Fe結合をもつ系やより高いd電子密度をもつ系に対するCo置換効果も調べた。この結果、置換によって電荷の不均化した反強磁性相から電荷の均一な強磁性金属相への転移が起こることがわかった。立方晶のSrFe_{1-x}Co_xO₃と比較すると、強磁性を示す組成のT_cは低く、飽和磁化が小さいのに対して、保持力は大きく、電気抵抗率は高い。これらの結果は、CaFe_{1-x}Co_xO₃とSr_{2/3}La_{1/3}Fe_{1-x}Co_xO₃がSrFe_{1-x}Co_xO₃に比べてバンド幅が狭いことを反映したものであると考

えられる。

$\text{BaFeO}_{3-\delta}$ ($\delta \leq 0.13$) は、12層型六方晶 (12H) の構造をもつことが知られている。この構造から、酸素ホールのバンド幅は、上記の酸化物群に比較してさらに狭いと思われる。8 GPa, 650°C の条件下で、試料を酸化剤である KClO_4 とともに処理することによって酸素欠損を最少にした $\text{BaFeO}_{2.99}$ を合成した。高压合成した試料の粉末は優先配向しやすい板状であった。また、230K 以下では CD が起こることが確認された。また、230K 以下では CD が起こることが確認された。磁化の測定結果から、 $\text{BaFeO}_{2.99}$ は $T_C = 190\text{K}$ とするフェリ磁性体であるが、 $T_{AF-F} = 170\text{K}$ 以下では反強磁性を示すことが判明した。しかし、強い外部磁場をの下ではフェリ磁性状態が広い温度範囲で安定化されることが明らかになった。

当初予期されなかった結果として、これまで報告のない Ca_3BMnO_6 ($B = \text{Ni, Zn}$)、および $\text{Ca}_3\text{ZnCoO}_6$ を発見することができた。これらの化合物は K_4CdCl_6 型の構造をもつことがわかった。この構造では2種の遷移金属イオン (+2 価の B と +4 価の B') が $B(\text{II})\text{O}_6$ 三角プリズムと $B'(\text{IV})\text{O}_6$ 八面体 ($B' = \text{Mn, Co}$) に納められ、これらが面共有によって交互に鎖状に連なるため、1次元的な磁性を示すことが期待される。磁気測定および中性子回折実験から、 $\text{Ca}_3\text{NiMnO}_6$ と $\text{Ca}_3\text{ZnMnO}_6$ は T_N をそれぞれ 19K, あるいは 25K とする反強磁性体であることがわかった。一方、 $\text{Ca}_3\text{ZnCoO}_6$ は $T_C = 90\text{K}$ とする強磁性体であり、 $0.6\mu_B/\text{Co}$ の自発磁化を示すことから、 Co^{4+} は低スピンの電子構造をもつと考えられる。 $\text{Ca}_3\text{NiMnO}_6$ は鎖内の強い $\text{Mn}-\text{Ni}$ 相互作用に比較して鎖間の相互作用ははるかに弱く、そのために1次元的な磁性を示した。一方 $\text{Ca}_3\text{ZnMnO}_6$ と $\text{Ca}_3\text{ZnCoO}_6$ は3次元磁性体として振る舞った。これは非磁性の Zn^{2+} イオンが鎖内の相互作用を著しく弱めて、鎖間の相互作用と近くなるためであると考えられる。 $\text{Ca}_3\text{ZnMnO}_6$ では $2.43(15)\mu_B/\text{Mn}$ が単純に反平行に配列するのに対して、 $\text{Ca}_3\text{NiMnO}_6$ では鎖内と鎖間の相互作用の競合により、 $2.2(2)\mu_B/\text{Mn}$ と $1.4(2)\mu_B/\text{Ni}$ からなる、らせん型の磁気構造ができることがわかった。 $\text{Ca}_3\text{ZnCoO}_6$ の転移温度の意外な高さは、酸素ホールを介した磁氣的相互作用が強いことを反映している可能性が高い。

論文審査の結果の要旨

1980年代半ばより、3d 遷移金属酸化物の電子状態を新しい観点から見直す作業が始まっている。まずは光電子分光分野の研究者から、絶縁体のバンドギャップの成因によりモット・ハバード型と電荷移動 (CT) 型へ分類することが提案された。CT 型電子構造をもつ酸化物では酸素イオンに正孔 (酸素ホール) が生まれやすく、電子物性はこれら正孔の振る舞いに強く影響されると考えられる。例えば、酸素ホールと金属イオンの不対 d 電子の間には、金属イオン間のものに比べて桁違いに強い磁氣的な相互作用が働くというような部分が銅氧化物超伝導体の研究を通じて明らかになったが、まだ未開拓な部分が多いと思われる。本研究でとりあげた Fe^{4+} や Co^{4+} のように高い“異常な”酸化数のイオンを含む CT 型酸化物の研究は特に例が少なく、ユニークなものである。

$\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ については、高压合成法により30分程度の非常に短い反応時間で酸素欠損量を最少にした試料 ($0 \leq x \leq 1$, $\delta \leq 0.06$) を製作することに成功し、 $x \leq 0.2$ 組成で比較的ソフトな強磁性体となり、 $0.4 \leq x \leq 0.9$ の広い組成範囲で 300K 以上の T_C を示すこと、 $0.4 \leq x$ での飽和磁化が、 $4\mu_B/\text{Fe}$ 、および $2\mu_B/\text{Co}$ の強磁性的な配列を仮定したときの計算値とよく一致することを明らかにしている。これらの結果と以前の酸素欠損量の多い試料についての報告例の比較から、「CT 型酸化物では O_{2p} 電子がフェルミ準位近傍の電子状態に大きく寄与するために、電子物性は酸素含有量に強く依存する」ことを明らかにしている。

酸素ホールのバンド幅が狭い CaFeO_3 や $\text{Sr}_{2/3}\text{La}_{1/3}\text{FeO}_3$ は電荷不均化 (CD) 相と呼ばれる特異な基底状態をもつことが知られている。本研究では $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$)、および $\text{Sr}_{2/3}\text{La}_{1/3}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) を作成し、歪んだ $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ 結合をもつ系や、より高い d 電子密度をもつ系に対しても Co 置換効果を検証している。この結果、Co による置換が進むと、いずれの系でも CD ギャップ (Δ_{cd}) がつぶれて金属的伝導性と強磁性が現れることを明らかにしている。立方晶 $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 系に関する上記の結果も含めると、酸素ホールのバンド幅の変化に伴って逐次的に電子状態が変化することが明らかにされたといえる。

さらに対象を広げて12層型六方晶 (12H) とよばれる構造をもつ $\text{BaFeO}_{2.99}$ の高压合成にも成功し、やはりこの系でも 230 K 以下では CD が起こる、すなわち酸素ホールバンドがかなり狭いこと、さらに、外部磁場による反強磁性とフェリ磁性間

の磁気構造の制御が可能であることを明らかにしている。

近年、 K_4CdCl_6 ($A_3BB'O_6$) 型構造をもつ酸化物が新しい 1 次元磁性体として注目されつつある。上記の研究を進めるうちに、 Mn^{4+} や Co^{4+} を含む Ca_3BMnO_6 ($B=Ni, Zn$) や Ca_3ZnCoO_6 が見いだされた。これらの酸化物は $B(II) O_6$ 三角プリズムと $B(IV) O_6$ 八面体 ($B'=Mn, Co$) が面共有によって交互に連なる鎖状構造を含んでいる。磁気測定と中性子回折実験から、 B サイトが磁性イオン (Ni^{2+}) である場合と非磁性イオン (Zn^{2+}) である場合を比較すると、 Ca_3NiMnO_6 は 1 次元的な磁性を示すが、 Ca_3ZnMnO_6 と Ca_3ZnCoO_6 は 3 次元磁性体として振る舞うことが分かった。これは、 Ca_3NiMnO_6 では鎖内の強い $Mn-Ni$ 相互作用に比較して鎖間の相互作用ははるかに弱いのに対して、 Ca_3ZnMnO_6 では非磁性の Zn^{2+} イオンが鎖内の相互作用を、鎖間の相互作用と同程度まで弱めるためであると理由付けられている。

このように、本論文は (i) 典型的な CT 型遷移金属酸化物である Fe^{4+} 、および Co^{4+} を含むペロブスカイト型酸化物について良質の試料の合成に成功し、酸素ホールのバンド幅の変化に伴う逐次的な電子状態の変化を明らかにし、それにより酸素ホールのバンド幅の化学的な制御の可能性を示すとともに、(ii) Co^{4+} や Mn^{4+} を含む新しい K_4CdCl_6 ($A_3BB'O_6$) 型酸素化物を初めて合成して、磁性の次元性の変化を明らかにしている。これらは、認識の比較的新しい CT 型電子構造の解明と制御に関して重要な寄与を含んでいるといえる。このように本論文の学問的意義は大きく、本論文は博士 (理学) の学位論文として価値のあるものとして認められた。