

京都大学	博 士 (理 学)	氏名	飯星 眞
論文題目	混合異常高原子価鉄イオンに起因する多段階相転移に関する研究		
(論文内容の要旨)			
混合原子価イオンや異常高原子価イオンを含む化合物の多くは、価数状態の不安定性を解消するための電荷転移を起こすことが報告されており、その電荷転移に伴って引き起こされる物性変化は興味深い性質を示す。本研究では、混合原子価と異常高原子価の両特性を併せ持つ化合物として、<i>A</i>サイト層状ダブルペロブスカイト$R\text{BaFe}^{3.5+}_2\text{O}_6$ (<i>R</i>: 希土類金属) をトポタクティック酸化法を用いることで新規に合成し、その相転移挙動を明らかにした。 本論文ではまず、希土類金属Smを用いた化合物$\text{SmBaFe}_2\text{O}_6$に注目した。試料は、高温固相反応により合成した酸素欠損をもつ前駆体$\text{SmBaFe}_2\text{O}_5$に対しオゾンを用いたトポタクティック酸化を行い合成し、得られた試料に対する放射光X線回折による結晶構造解析と熱重量分析による酸素量変化から、<i>A</i>サイト層状ダブルペロブスカイト$\text{SmBaFe}_2\text{O}_6$が得られたことを確認した。これにより合成した物質は混合異常高原子価イオン$\text{Fe}^{3.5+}$を含んでいることが示される。様々な温度で行った放射光X線回折の結果からは340K付近での構造相転移が示され、磁化測定の結果からは多段の磁気転移が明らかになった。各温度領域で行った^{57}Feメスバウアー分光測定の結果は、鉄イオンにおける2段階の電荷不均化 ($\text{SmBaFe}^{3.5+}_2\text{O}_6 \rightarrow \text{SmBaFe}^{3+}\text{Fe}^{4+}\text{O}_6 \rightarrow \text{SmBaFe}^{3+}_{1.5}\text{Fe}^{5+}_{0.5}\text{O}_6$) と、逐次的な磁気秩序の形成を示唆した。これは、示差走査熱量測定の示す潜熱ピークとも矛盾しない。さらに中性子回折で得られたデータを用いた磁気構造解析の結果からは、多段の磁気転移に対応して磁気構造が変化することが示された。混合異常高原子価にある鉄イオンが多段階の電荷不均化を起こし複数種の価数状態の磁性鉄イオンが生じ、それらが異なる結晶サイトに配置される結果、相互作用が非常に複雑にはたらいっていることを示している。 次に、<i>A</i>サイトの<i>R</i>を様々な希土類金属で置換した化合物における相転移挙動を調べた。合成した試料の結晶構造解析の結果からは、希土類金属のイオン半径が小さいほど、結晶格子の歪が大きくなることが明らかとなった。また、結晶構造の温度変化では、いずれの化合物においても構造相転移が確認された。磁気測定の結果では多段の磁気転移が観測されたが、特に低温での磁化率の振る舞いはSmよりイオン半径の大きいものとEuよりイオン半径の小さいものとで違いが見られた。これは、結晶構造における対称性の違いが磁気相互作用に影響をおよぼしているからであると考えられる。ただし、<i>A</i>サイトにEuよりイオン半径の小さいTbを含んだ化合物においても、Smの場合と同様に2段階の電荷不均化転移を示すことは、^{57}Feメスバウアー分光測定から示された。一連の化合物の電荷不均化の転移温度を磁気転移温度から見積もると、転移温度が希土類金属のイオン半径に対してほぼ直線的に変化することが分かり、希土類金属のイオン半径が小さいほど高温側の電荷不均化 ($\text{SmBaFe}^{3.5+}_2\text{O}_6 \rightarrow \text{SmBaFe}^{3+}\text{Fe}^{4+}\text{O}_6$) の温度は高くなり、逆に低温側の電荷不均化 ($\text{SmBaFe}^{3+}\text{Fe}^{4+}\text{O}_6 \rightarrow \text{SmBaFe}^{3+}_{1.5}\text{Fe}^{5+}_{0.5}\text{O}_6$) の温度は低くなる傾向を示した。 以上のように、<i>A</i>サイト層状ダブルペロブスカイト$R\text{BaFe}_2\text{O}_6$は、混合異常高原子価鉄イオンの電子的不安定性を結晶構造や磁性の変化を伴う多段階の電荷転移で解消することが明らかとなった。			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、オゾンを用いたトポタクティック酸化法を用いて、混合異常高原子価鉄イオンを含むペロブスカイト構造を有する新規酸化物を合成し、合成した物質が混合異常高原子価状態に起因する電子的な不安定性を解消するために、多段の逐次電荷転移を示すことを明らかにしたものである。相転移挙動の解明では、電荷転移に伴う構造相転移や磁気相転移を見出し、結晶構造や磁気構造の変化についても議論している。

まず、*A*サイトにSmとBaが層状に秩序配列した酸素欠損ペロブスカイト鉄酸化物に注目し、この物質に対してオゾンを用いたトポタクティック酸化を行うことで新規な*A*サイト層状ダブルペロブスカイト $\text{SmBaFe}_2\text{O}_6$ (*R*: 希土類金属) を合成し、得られた物質が混合異常高原子価 $\text{Fe}^{3.5+}$ イオンを含むことを明らかにした。構造・物性の温度変化測定から、この物質では $\text{SmBaFe}^{3.5+}_2\text{O}_6 \rightarrow \text{SmBaFe}^{3+}\text{Fe}^{4+}\text{O}_6 \rightarrow \text{SmBaFe}^{3+}_{1.5}\text{Fe}^{5+}_{0.5}\text{O}_6$ で表される2段階の逐次相転移が起こり、 $\text{Fe}^{3.5+}$ イオンの混合異常高原子価状態の電子的不安定性を解消していることを解明した。低温では電荷不均化したFeイオンの磁気モーメントの長距離秩序による超格子反射を中性子回折実験で観測しており、電荷不均化状態での磁気構造についてのモデルも提案している。

また、ペロブスカイト構造の*A*サイトにある*R*イオンを一連の希土類金属イオンで置換した物質群の合成にも成功しており、それらの物質の相転移挙動についても明らかにしている。希土類*R*イオンのイオン半径に応じて、結晶格子の歪みが導入され、構造相転移や磁気転移の温度は変化するが、多段の逐次相転移は合成したすべての物質で観測された。一連の結果は、 $\text{Fe}^{3.5+}$ イオンの混合異常高原子価状態の電子的不安定性の解消が本質的には電荷転移により引き起こされていることを示すものである。

以上のように本研究は、混合異常高原子価イオンを含む遷移金属酸化物での特異な相転移現象を初めて解明したものであり、電荷-スピン-格子が強く関連した遷移金属酸化物での多彩な相転移現象に新たな例を加える重要なものである。本研究で得られたトポタクティック酸化法による新物質合成の成功や相転移挙動に関する物性測定結果は、固体化学を中心とする化学・物理分野に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、令和7年1月17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