

27. perovskite 型酸化物 CaFeO_3 の合成とその構造

森 本 正太郎

ペロブスカイト型構造 (ABO_3) は、A イオン、B イオンとして様々な元素を比較的容易に取り込むことができる”融通のきく”構造である。

一方、高酸化ポテンシャル下での反応により、通常では実現できないような異常原子価状態の遷移金属元素を含んだ酸化物の合成ができるようになった。酸化ポテンシャルを上昇させる方法としては、酸素分圧を大きくした雰囲気下での反応を利用する方法がある。

この方法を利用して、異常原子価状態と考えられる Fe^{4+} を、B イオンとして含んだペロブスカイト型構造を持つ酸化物である、 SrFeO_3 、 CaFeO_3 が合成されている。これらのペロブスカイト型酸化物では、この 3d 電子が 4 個である Fe^{4+} が、6 個の酸化物イオン (O^{2-}) に囲まれている。理想型の立方晶ペロブスカイト構造における 6 個の酸化物イオン (O^{2-}) がつくる立方対称の配位子場の下では、高スピン状態の Fe^{4+} のとる $(3d)^4 = (t_{2g})^3 (e_g)^1$ の電子状態は、二重に縮退した e_g 軌道に 1 個の局在電子を含むという点で、きわめて不安定な状態と考えられる。

本研究では、固体圧縮を利用した高酸素圧下での反応により、 CaFeO_3 の合成を試み、この CaFeO_3 において八面体配位子場中に置かれた Fe^{4+} が構造に与える影響を、X 線回折法を手段として調査した。

2.0 GPa, 990°C, 18 時間の反応により得られた、一辺が $\sim 50 \mu\text{m}$ 立方体状の単結晶を用いた構造解析の結果、この結晶は斜方晶系の Pbnm に属し、格子定数が $a=0.5336(2)$, $b=0.5336(2)$, $c=0.7561(2)\text{nm}$ であり、単位格子当り 4 個の CaFeO_3 の単位を含むことが判った。 FeO_6 八面体は傾いて頂点共有しており、八面体が傾くことによって、斜方晶系に歪んでいることが判った。また FeO_6 八面体における Fe-O の距離について検討した結果、現れた c 軸に垂直な方向で Fe-O の結合距離が $0.1907(2)$, $0.1930(2)\text{nm}$ となり、差異が見られた。これは、六配位の酸化物イオンに囲まれた 3d 遷移金属イオンが、格子を歪ませて安定しようとする、ヤン・テラー効果による格子の歪みの影響が現れたと考えられる。これは、 FeO_6 配位多面体の中央に、Fe イオンが高スピン状態の Fe^{4+} の状態で存在することを示唆するものである。