

氏 名 森 一 広

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第507号

学位授与の日付 平成13年3月23日

学位授与の要件 数物科学研究科 物質構造科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 鉄酸化物の電荷不均化反応と秩序構造

論文審査委員 主 査 教授 大隅 一政  
教授 新井 正敏  
教授 池田 進  
教授 永嶺 謙忠  
教授 古坂 道弘  
助教授 村上 洋一  
教授 浅野 肇 (筑波大学)  
助教授 神山 崇 (高エネルギー加速器研究機構)

## 1. 研究背景

異常原子価である  $\text{Fe}^{4+}$  を含むペロブスカイト型鉄酸化物の中に温度の低下に伴って  $2\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$  の電荷分離（電荷不均化反応）を生じる物質が存在する。このような電荷不均化反応の現象は Takano 等による低温での  $\text{CaFeO}_3$  のメスバウアー測定によって発見された[1]。また、本研究の研究対象物質である  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$  においても電荷不均化反応の現象が観測されている[2]。一方、 $\text{SrFeO}_3$  や  $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$  においてはこのような電荷不均化反応の現象は観測されていない[3, 4]。

電荷不均化反応の出現は結晶構造に大きく依存すると考えられる。例えば、 $\text{SrFeO}_3$  と  $\text{CaFeO}_3$  を比較すると両者は同じペロブスカイト型構造をもっているが、 $\text{SrFeO}_3$  は立方晶であるのに対して  $\text{CaFeO}_3$  は斜方晶であることから、このような結晶格子の歪みによって電荷不均化反応が生じていると考えることができる。

また、このような結晶構造の違いは電子状態に対しても大きく影響を与えていると考えられる。特に、電荷不均化反応によって  $e_g$  電子が他方の鉄サイトに飛び移る際に働く相互作用として、移動積分、隣接鉄原子間の交換相互作用、鉄原子内部に働くフント結合、 $e_g$  軌道内のエネルギーギャップ等が考えられるが、これらの相互作用は原子配列およびスピン配列に大きく依存している。そのため、これらの相互作用の大きさについて定量的に調べるためには結晶構造および磁気構造を決定し、詳細な構造パラメータを抽出する必要がある。そこで本研究は電荷不均化反応を生じる層状ペロブスカイト型構造をもつ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  の結晶構造および磁気構造を明らかにすると共に、構造解析によって得られた詳細な構造パラメータを用いて電荷不均化反応下における相互作用の大きさについて調べることを目的とした。

## 2. 実験結果

### 2-1 試料合成

今回、作成した試料は合計で5つである。その中の4つは酸素欠損量  $\delta$  が異なる多結晶試料 ( $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.94}$  ( $\delta = 0.06$ ),  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.86}$  ( $\delta = 0.14$ ),  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.47}$  ( $\delta = 0.53$ ) および  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.21}$  ( $\delta = 0.79$ )) であり、もう1つは酸素欠損が多い単結晶試料である。多結晶試料は固相反応法により合成し、単結晶試料は FZ 法によって合成した。ここで、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.94}$  および  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.86}$  については電荷不均化反応が観測されているが、他の試料については観測されていない。また、単結晶試料の合成はこれまでに例のない初めての試みである。

## 2-2 磁化測定

電荷不均化反応が生じる（酸素欠損量が少ない）試料と電荷不均化反応が生じない（酸素欠損量が多い）試料についてネール温度および有効磁気モーメントの大きさを見積もった。その結果、電荷不均化反応が生じる試料においてはネール温度が約 100 K であることが確認できた。また、有効磁気モーメントの大きさは  $4.06 \mu_B$  であった。これは  $Fe^{4+}$  の有効磁気モーメントの大きさ  $4.9 \mu_B$  に近い値であることから、この系の電子状態は高スピン状態であることが示唆される。一方、電荷不均化反応が生じない試料においてはネール温度は約 150 K、有効磁気モーメントの大きさは  $4.39 \mu_B$  であった。

## 2-3 結晶構造解析

室温において酸素欠損量を変化させた場合と電荷不均化反応が生じる試料に対して温度を変化させた場合の結晶構造の様子についてそれぞれ調べた。結晶構造解析は粉末中性子回折実験および Rietveld 法を用いて行った。結晶構造解析の結果から、結晶構造はすべて  $I4/mmm$ （正方晶）のモデルと良く一致することがわかった。しかしながら、電荷不均化反応が生じている温度において電荷不均化反応に伴った結晶構造相転移は確認されていない。このことから、電荷不均化反応に伴う結晶格子の変化（特に酸素の変位）は装置分解能を凌ぐ程、非常に僅かであると考えられる。また、構造解析によって得られた詳細な構造パラメータを用いて  $e_g$  軌道内のエネルギーギャップの大きさについて計算を行った。その結果、電荷不均化反応はエネルギーギャップが増大することを嫌う傾向にあることがわかった（図 1 および図 2）。さらに、電荷不均化反応を生じる物質は鉄-酸素間の結合角が  $180^\circ$  よりも歪んでいることが確認された。これは鉄の 3d 軌道と酸素の 2p 軌道の共有結合性を弱める傾向にあることから、 $e_g$  電子が他方の鉄サイトに飛び移る際に局在し易い状況を形成していると考えられる。

## 2-4 磁気構造解析

電荷不均化反応が生じない（酸素欠損量が多い）試料と電荷不均化反応が生じる（酸素欠損量が少ない）試料について磁気構造解析を行った。まず、電荷不均化反応が生じない試料（ $Sr_3Fe_2O_{6.21}$  および単結晶試料）において中性子散乱実験および単結晶試料による磁化測定の結果から、磁氣的単位胞の大きさは  $a \sim \sqrt{2}a_0$  および  $c \sim c_0$  であり、スピンの方向は c 軸に対して平行である Ising 型であることがわかった。一方、電荷不均化反応が生じる試料（ $Sr_3Fe_2O_{6.94}$ ）に対して磁気構造は完全に解けていないが、指数付けの結果から近似的な磁気構造に対する磁

氣的單位胞の大きさは  $a \sim 2a_0$  および  $c \sim 2c_0$  であり、(0 0 1) 反射が非常に強く出現していることが明らかとなった。これはスピンの方向が  $c$  軸に対して傾いており、 $ab$  面内においては強磁性的なスピン配列を形成していることを示唆していると考えられる。このように電荷不均化反応が生じない試料と生じる試料において磁気構造は大きく異なっていることがわかる。

これらの結果から隣接鉄原子間のスピン配列について考えると電荷不均化反応が生じない試料においては反強磁性であるのに対して、電荷不均化反応が生じる試料においては強磁性的であることが考えられる (図 3)。 $e_g$  電子が他方の鉄サイトに飛び移る際にフント結合を考慮するとスピン配列は強磁性的である方が有利であると考えられる (二重交換相互作用)。そのため、電荷不均化反応はこのような強磁性的なスピン配列を好むと予想される。

### 3. まとめ

以上の結果について簡単にまとめる。

電荷不均化反応は  $e_g$  軌道内のエネルギーギャップが増大することを嫌う傾向にある。

\*

電荷不均化反応が生じるためには他方の鉄サイトに飛び移った  $eg$  電子が局在しなければならない。そのため、原子間の結合角を歪ませる等によって (すなわち、鉄の  $3d$  軌道と酸素の  $2p$  軌道の共有結合性を弱めることによって)  $e_g$  電子が局在し易い状況を形成していると考えられる。

\*

### <参考文献>

- [1] M. Takano, N. Nakanishi, Y. Takeda, S. Naka and T. Takada: *Mater. Res. Bull.* **12** (1977) 923.
- [2] P. Adler: *J. Solid State Chem.* **130** (1997) 129.
- [3] P. K. Gallagher, J. B. MacChesney and D. N. E. Buchanan: *J. Chem. Phys.* **41** (1964) 2429.
- [4] P. Adler: *J. Solid State Chem.* **108** (1994) 275.

出願者の発表及びそれに基づく質疑応答を3時間にわたって行い、さらに出願者退席の後審査を行った。

出願者の学位論文は、鉄の4価を含むペロブスカイト型鉄酸化物  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7.6}$  における電荷不均化反応と構造の相関を研究したものである。

この学位論文は以下の点で注目される。

(1)  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7.6}$  における電荷不均化反応は酸素欠損量の制御によりコントロールできる。このため、いくつかの酸素欠損量の異なる試料を作成し、それらの結晶構造を粉末中性子回折装置を用いて精密に決定し、不均化反応が生じる系とそうでない系での結晶構造の違いを系統的に明らかにした。

(2) 精密に決定した結晶構造をもとに、マードリングポテンシャルを計算し、Feの2つの  $e_g$  軌道にエネルギー差が生じることを発見した。酸素欠損量を変えた系統的な研究によって、分離が小さいとき電荷不均化反応が生じていることを明らかにした。これは電荷不均化反応が生じる必要条件を明らかにしたものである。また、酸素欠損量の異なる試料の構造パラメータの温度変化を詳細に調べ、数々の特徴を見いだしており、今後の電荷不均化反応のメカニズム解明に向けて重要な知見を与えている。

(3)  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7.6}$  での酸素欠損量の異なる試料で、中性子回折実験及び中性子小角散乱実験研究を行ない、不均化反応が生じる系とそうでない系にそれぞれに新しい磁気構造をはじめて提案した。また、中性子回折実験、中性子非弾性散乱実験および中性子小角散乱実験、 $\mu$ +SR 実験を行ない、それらの磁気構造変化の違いを明らかにした。

これらが評価の対象になり、この審査委員会で学位論文にふさわしいものと判断した。なお、世界最高性能を有する粉末中性子回折装置の建設にも関与し、解析ソフトを整備し磁気構造研究を可能にしたこと、さらに、中性子、中間子、X線の利用とKEK物質構造科学研究所で可能なプローブを積極的に使い、総合的に物質構造を研究しようとする姿勢が高く評価されたことを付記する。