

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 5 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750050

研究課題名（和文） オゾンプロセスによる新物質の合成と物性

研究課題名（英文） Study on Synthesis of New Materials by Ozone Process and Their Properties

研究代表者

林 直顕（HAYASHI NAOAKI）

京都大学・次世代低炭素ナノデバイス創製ハブ・特定専門業務職員

研究者番号：70346047

研究成果の概要（和文）：オゾンの強大な酸化力を利用した低温酸化手法により、 Fe^{4+} のような異常高原子価遷移金属イオンを含む新物質の合成を目指した。 Fe^{4+} 酸化物中では、高原子価の金属イオンの深い d 準位により生み出される酸素ホールが Fe^{2+} や Fe^{3+} 酸化物とは全く異なる独特な性質を発現する原因となっている。当研究課題では BaFeO_3 の一部元素の置換により合成されたペロブスカイト型 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) や $\text{BaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Sn}^{4+}, \text{Co}^{4+}$ など) の合成に成功し、磁性を中心に物性を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：By the low temperature oxidation technique using ozone, we attempted to synthesize new materials containing metallic ions in unusual high valence states such as Fe^{4+} . In Fe^{4+} -oxides, oxygen holes caused by the deep d level in metallic ions give rise to the unique properties unlike in Fe^{2+} - and Fe^{3+} -oxides. In this project perovskite-type $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}^{4+}\text{O}_3$ and $\text{BaFe}^{4+}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Sn}^{4+}, \text{Co}^{4+}\dots$) have been successfully synthesized, and their magnetic properties have been investigated.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：オゾン、ペロブスカイト、異常高原子価、強磁性、メスバウア効果

1. 研究開始当初の背景

最も一般的な金属酸化物の合成法は、原料の酸化物粉末を混合・成型し、加熱する固相反応法である。そのとき、焼成温度・時間のような加熱条件のほか、気相に含まれる酸素と試料との熱力学的な平衡により、とりうる結晶構造と組成（含有される酸素量）が決まってくるため、雰囲気酸素圧の制御が重要

となってくる。

高酸素圧下では金属イオンは異常高原子価状態（例えば、 $\text{Fe}^{4+ \sim 6+}$ 、 $\text{Ni}^{3+ \sim 4+}$ 、 $\text{Cu}^{3+ \dots}$ など）で安定化することがあり、それらは電荷不均化（ CaFeO_3 ; $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$ (290K 以下)）、電荷移動転移（ $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$; $\text{Fe}^{4+} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{3+}$ (380K)）、超伝導（Cu 酸化物（ホールドーピングして Cu^{2+} の一部を Cu^{3+}

にすることで超伝導発現)、金属絶縁体転移 (Fe^{4+} や Ni^{3+} ペロブスカイト) 等、興味深い物性を示すことが知られている。しかしながら、物質合成の困難さから研究があまり進んでいなかった。近年、代表者は粉体のオゾン酸化技術を開発し、立方晶ペロブスカイト型 $\text{BaFe}^{4+}\text{O}_3$ を初めて合成することに成功した。 BaFeO_3 は、低温で 100 方向に波数ベクトルを持つスクリュウ型磁気構造 (A-HM) をとるが、5K において $\sim 0.3\text{T}$ という小さな外部磁場の印加により鉄 1 原子あたり $3.5\mu_B$ という大きな飽和磁場を持つ強磁性磁気構造相へ転移した。このように鉄酸化物としては非常に特異な物質であることがわかった。

高原子価状態の遷移金属イオンは d 軌道のエネルギー準位が深くなり、周囲の酸素イオンから電子が流れ込むことによって酸素 p ホールを生ずる。そしてこれは Fe^{4+} ペロブスカイト中では、鉄イオン間の磁気相互作用を強磁性的にするように働く。このような状況は反強磁性的な性質の強い Fe^{2+} や Fe^{3+} 酸化物とは大きく異なっている。

2. 研究の目的

オゾンは熱力学的計算によると室温で 10 の 18 乗に相当する強い酸化力を持っている。本研究の目的は、このオゾン酸化手法を用いて、今までに合成できなかった、超高酸素圧下で安定な金属酸化物を生み出し、その基礎物性を明らかにすることである。

3. 研究の方法

Fe^{4+} のような異常高原子価遷移金属イオンを含むペロブスカイトを合成するにあたって、一旦高温下で安定な構造をとる Fe^{3+} からなる酸素欠損ペロブスカイトを合成し、その後低温でオゾンにより、酸素を結晶中に詰め込む二段階の合成手法を確立した (図 1)。

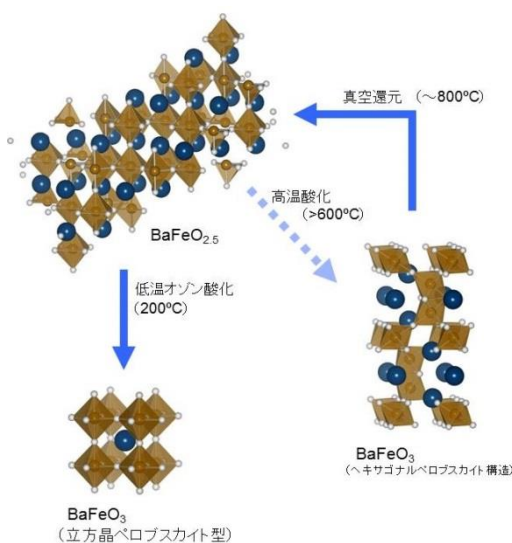


図 1 BaFeO_3 系酸化物の合成スキーム

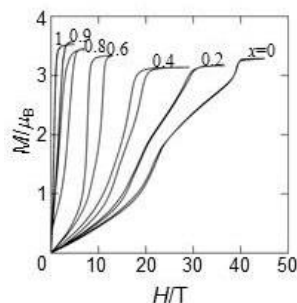


図 2 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ 固溶体の磁化の磁場依存性

合成された試料は、X 線回折測定により結晶構造を調べた。また、超伝導量子干渉磁束計 (SQUID) により磁気特性を、中性子線回折測定により低温での磁気構造を調べた。メスバウア効果により鉄や錫の価数や配位状態を調べた。熱重量測定やヨードメトリにより、含有酸素量を評価した。

4. 研究成果

(1) $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ 系 図 1 と同様の二段階プロセスを経て、異常高原子価 Fe^{4+} イオンを含む立方晶ペロブスカイト型 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) 固溶体の合成に成功した。 SrFeO_3 中では Fe^{4+} イオンは酸素イオンにとって最適な結合距離となっているが、 x の増大 (Ba の増大) とともに格子が膨張し、酸素を介して隣接する鉄イオン間の距離が異常に長くなる。立方晶構造を保ちつつ、その置換量に従って格子定数が直線的に増大した。磁性は $x=0$ つまり SrFeO_3 では、約 40T の印加により、ようやく強磁性状態へ変化した。Ba 量が増すとともに、強磁性磁気構造への転移に要する磁場も連続的に小さくなった (図 2)。また、 $0 \leq x \leq 0.6$ では磁場を増大させたとき、一旦中間の磁気構造状態で安定化された後、強磁性磁気構造へ変化する二段階の転移を示した。

低温での中性子線回折測定の結果から、 $0 \leq x \leq 0.8$ の組成で、111 方向に波数ベクトルを持つスクリュウ型磁気構造 (G-HM) をとることがわかったが (図 3)、Ba 量が増えるに

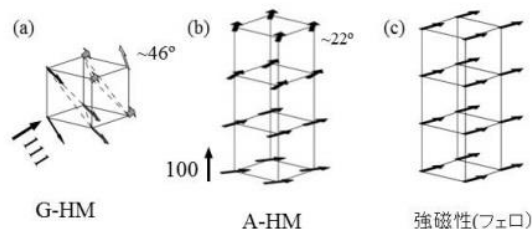


図 3 二種類のスクリュウ型 (a) SrFeO_3 、(b) BaFeO_3 と (c) 強磁性磁気構造

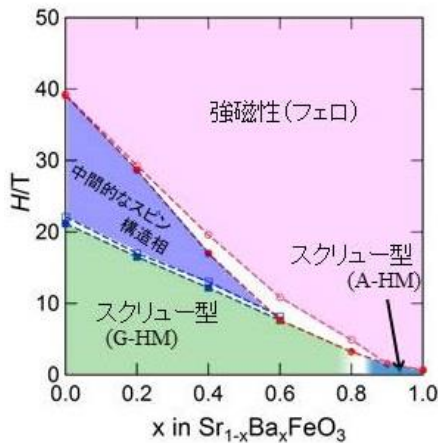


図4 Sr_{1-x}Ba_xFeO₃ 固溶体の磁気相図

つれ、Fe を含む(111)面と一層分進んだ次の(111)面とのスピンのなす角度は単調に減少した。このことは、格子が膨張するにつれ、強磁性へ近づくことを示している。これらの結果から磁気相図を描き示した(図4)。x~0.8付近にG-HMとA-HMの相境界があると考えられる。

(2) BaFe_{1-x}M_xO₃系 更に格子を膨張させることにより、系を強磁性へシフトさせることができるかと予想される。BaFeO₃ に対して Fe⁴⁺の一部をイオン半径の大きな Sn⁴⁺で置換してゆくと、2%程度の置換により、磁場印加なしに基底状態で強磁性体となることを見出した。磁気転移温度は~120K程度と、Sn置換前とあまり変化が見られなかったが、磁性イオンが鉄のみからなる酸化物の中で完全な強磁性体が初めて得られたことになる。また、メスバウア効果により、僅少な非磁性の Sn⁴⁺の導入は全体的な磁性をほとんど乱さないことがわかった。一方、鉄の一部をコバルトで置換した BaFe_{1-x}Co_xO₃(0≤x≤1)固溶体の合成にも成功した。この系においても x=0.02程度のわずかな置換で完全な強磁性的磁気構造へ変化することが分かった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① N. Hayashi, T. Yamamoto, H. Kageyama, M. Nishi, Y. Watanabe, T. Kawakami, Y. Matsushita, A. Fujimori, and M. Takano, BaFeO₃, A Ferromagnetic Iron Oxide, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 50, 12547-12550 (2011) (査読有)
DOI: 10.1002/anie.201105276
- ② 林直顕、高野幹夫、強磁性ペロブスカイト鉄酸化物の合成、FC Report, Vol. 30, No.3 100-103 (査読無)

[学会発表] (計16件)

- ① 林直顕、山本隆文、陰山洋、遠山貴己、西正和、高野幹夫、立方晶 BaFeO₃ の磁気的性質、粉体粉末冶金協会平成22年度秋季大会、2010年11月9日、京都大学
- ② N. Hayashi, T. Yamamoto, H. Kageyama, T. Tohyama, M. Nishi, M. Takano, Synthesis and Magnetism of New Fe⁴⁺-Perovskite, Cubic BaFeO₃, Inorganic Materials Conference 2010, Sep. 13, 2010, Le Bellevue congress and exhibition centre, Biarritz, France
- ③ 田中秀明、川上隆輝、林直顕、高野幹夫、BaFeO₃ の高圧下メスバウア一分光、日本物理学会2010年秋季大会、2010年9月25日、大阪府立大学
- ④ 林直顕、北田敦、陰山洋、高野幹夫、ペロブスカイト型(Sr, Ba)FeO₃ 固溶体の磁気物性、粉体粉末冶金協会「平成23年度春季大会」、2011年6月1日、早稲田大学
- ⑤ N. Hayashi, F. Yamamoto, A. Kitada, H. Kageyama, M. Takano, Magnetic properties of New Fe⁴⁺-Perovskite, SrFeO₃-BaFeO₃ Solid Solution, The 17th International Symposium on the reactivity of solids, Jun. 27, 2011, ICMCB Pessac, Bordeaux, France
- ⑥ N. Hayashi, A. Kitada, T. Yamamoto, H. Kageyama, and M. Takano, Magnetic Properties of a New Fe⁴⁺-Perovskite, BaFeO₃, and Its Related Compounds, the 31st International Conference on the Applications of the Mossbauer Effect (ICAME2011), Sep. 29, 2011, Kobe Convention Center
- ⑦ 林直顕、山本隆文、北田敦、陰山洋、高野幹夫、立方晶ペロブスカイト型 BaFeO₃ のメスバウア効果、第49回アイソトープ・放射線 研究発表会、2012年7月10日、東京大学

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：

発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

6. 研究組織

(1) 研究代表者

林 直顕 (HAYASHI NAOAKI)
京都大学・次世代低炭素ナノデバイス創製
ハブ・特定専門業務職員
研究者番号：70346047