

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 27 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26620044

研究課題名(和文)異常低原子価鉄酸化物の創製と物性の解明

研究課題名(英文)Synthesis and characterization of extremely low valent iron

研究代表者

山本 隆文(Takafumi, Yamamoto)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：80650639

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、これまでにない一価の鉄を有する酸化物の合成と物性解明を目指し、低温トポケミカル還元反応を駆使して鉄酸化物の合成を行うこと、また高圧下での測定を行った。その結果、Eu置換SrFeO₂が超高圧下で圧力誘起移動転移を起こして一価の鉄が得られることが分かった。また電荷移動と共にスピン転移や絶縁体金属転移、磁気転移、スピントロップ転移など様々な現象が起こった。このことは一価の鉄が興味深い物性を発現する舞台となることを示しており、さらなる一価の鉄の研究が望まれる。関連した研究で新規鉄化合物であるランタノイド置換SrFeO₂やBaFe₂Se₂₀の合成に成功した。

研究成果の概要(英文)：In this research, we explored extremely low valent iron. We demonstrated that (Sr_{0.7}Eu_{0.3})FeO₂ shows a intersite charge transfer transition, which read mivalent iron. Around the intersite charge transfer transition, we found that the compound exhibits interesting phenomena, such as a spin transition, an insulator-to-metal transition, a magnetic transition, and a spin flop transition. This indicate that extremely low valent iron can be interesting playground for searching exotic phenomena. In addition, we synthesized new compounds, lanthanoid-substituted SrFeO₂ and BaFe₂Se₂₀.

研究分野：固体化学

キーワード：鉄一価 低原子価 高圧 電荷移動 平面四配位

1. 研究開始当初の背景

2007年に辻本らは、CaH₂を用いた低温還元法により、ペロブスカイト鉄酸化物 SrFeO₃ から SrFeO₂ が得られることを報告した (図1) [1]。鉄は一般的に立体的な配位を好むことから、SrFeO₂ の平面四配位構造は大変珍しかった。SrFeO₂ の合成は、低温合成法を用いることによって高温反応では得られない準安定相を得た非常に良い例である。

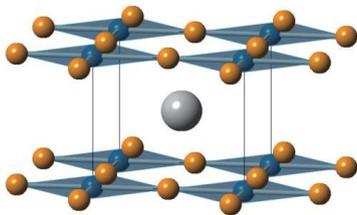


図1. 平面四配位構造を持つ鉄酸化物 SrFeO₂

研究開始以前に研究代表者は、低温反応によって得られる鉄酸化物の研究を精力的に行ってきた。特に SrFeO₂ と同様の金属水素化物を用いた低温還元反応により新物質である BaFeO₂ や [2]、オゾンを用いた低温酸化反応により異常高原子価鉄酸化物 BaFeO₃ を報告した [3]。それ以外にもダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた高圧下での実験を行った経験があり、平面四配位鉄酸化物で起こる圧力誘起相転移に関して成果を残していた [4, 5]。

上記のように鉄酸化物についての研究を進める中、研究代表者はこれまで報告のない異常低原子価鉄が低温還元法を用いることによって安定化し得るのではないかという着想を得た。そこで Sr²⁺Fe²⁺O₂ に希土類を置換し、鉄の価数を一価に近づけることを試みた。その結果 Eu 置換 SrFeO₂ において高圧下で一価の鉄が安定化しているのではないかという知見を超高圧下での X 線吸収スペクトルから得ていた。

2. 研究の目的

上記のような背景から、本研究では一価の鉄を有する酸化物について常圧下で安定化させること、また物性を解明すること、を目指して研究を行った。またその過程で新規の鉄酸化物の合成も行った。

ここで二価や三価の鉄酸化物は一般的に反強磁性 (フェリ磁性) 絶縁体であることが知られている。一方、異常高原子価と呼ばれる四価の鉄は強磁性的な振る舞いが強まり金属的な挙動を示すことが知られている。このように異常原子価をもつ酸化物は一般的な鉄酸化物とは異なる性質を示すことが期待される。このような観点から、もし異常低原子価である鉄一価の酸化物が実現すれば、通常の原子価をもつ鉄酸化物とは異なる興味深い物性を示すことが期待できる。実際異常高原子価の鉄酸化物では、電荷不均化、ス

クリュー磁性など物理的に興味深い現象や、負の熱膨張や強磁性といった機能材料として有望な物性を示している。また安価な鉄を使った素材という点も加味すれば、もしこれまで類を見ない一価の鉄の酸化物が実現すれば、新しい化学や物理研究の場を与えることとなるだろうと予想される。このような観点から、異常低原子価鉄という新しい分野の開拓を目指した。

3. 研究の方法

(1) 異常低原子価鉄酸化物の物性を明らかにするために、超高圧下での放射光 X 線回折測定、⁵⁷Fe メスバウア分光測定、電気抵抗測定を行った。

(2) 異常低原子価鉄酸化物の合成を目指して、SrFeO₂ にサイズの異なる様々な希土類の置換を行った。合成方法は SrFeO₂ と同様の CaH₂ を用いた低温還元法を用いた。

(3) 超高圧を用いた合成法で、新規異常低原子価鉄酸化物の合成を行った。

4. 研究成果

(1) Eu 置換 SrFeO₂ に対して高圧下での ⁵⁷Fe メスバウア分光測定を行ったところ X 線吸収測定で得られた転移圧力と同じ圧力において、電荷移動転移 (とそれに伴ってスピン転移) が観測された。高圧下でのスピン転移は SrFeO₂ において報告されているが、Eu 置換によりその圧力を半分以上上げることが分かった。また重要なことは、メスバウアスペクトルより観測された内部磁場の大きさ、アイソマーシフトの値から鉄が一価の方向に還元されていることの証拠を強めることができた。さらに磁場中のメスバウア分光測定より、Eu 置換 SrFeO₂ の高圧相が高温 (340K) で強磁性、低温で反強磁性となることが明らかとなった。これはドーピングされていない SrFeO₂ にはない現象であり、また強磁性から反強磁性という非常に劇的な物性の変化という点で興味深い。さらにメスバウア分光測定の温度変化実験により、高温の強磁性相から低温の反強磁性相に転移する際にスピンの向きが変化することが明らかとなった。このようなスピントロップ現象は磁気異方性の強い平面四配位では大変珍しい現象と考えられる。このように鉄一価の平面四配位鉄酸化物が非常に興味深い物理現象の舞台となっていることが明らかとなった。

(2) Eu 以外の希土類である Sm, Nd, Ho の固体の合成を行い、その構造と物性を明らかにした。Sm, Nd, Ho は三価として SrFeO₂ に固溶し、鉄に電子ドーピングされ一価の鉄酸化物が常圧で得られることを期待したが、三価の固溶を保証するように余剰の酸素が導入されて、鉄は二価のままだった。しかし、これまで報告のない、平面四配位の層間に酸素が導入され

た構造を得た (図 2)。さらに Ho20%置換体の高圧 X 線回折測定から、Ho 固溶によってスピン転移圧が低圧化することが分かった。このことは面間の相互作用だけでなく面内の相互作用も重要であることを意味している。この結果はすでに American Chemical Society の雑誌に出版済みである (5. 主な発表論文等 雑誌論文①)

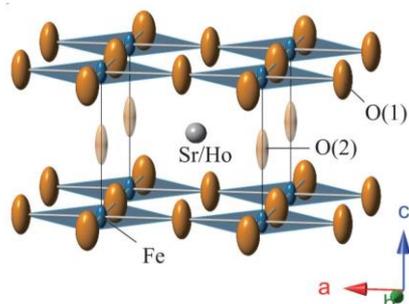


図 2. 新規の層状構造を持つ鉄酸化物 ($(\text{Sr}_{0.75}\text{Ho}_{0.25})\text{FeO}_{2.125}$)

(3) 複合アニオン配位を持つ新規鉄酸セレン化物 $\text{BaFe}_2\text{Se}_2\text{O}$ (図 3) を超高压を用いた合成法によって合成し、その磁気特性を明らかにした。鉄の原子価は二価で低原子価とはならなかったが、興味深い磁性を示すことが分かった。すなわちこの物質は隣のスピンの向きが直交している反強磁性磁気秩序を示す。このような直交する磁気構造は大変珍しい。研究代表者らは第一原理計算を行うことによって、鉄の複合アニオン配位からくる異方性がこの磁気構造の安定化に強い影響を与えていることを明らかにした。この結果はすでに American Physical Society の雑誌に出版済みである (5. 主な発表論文等 雑誌論文②)

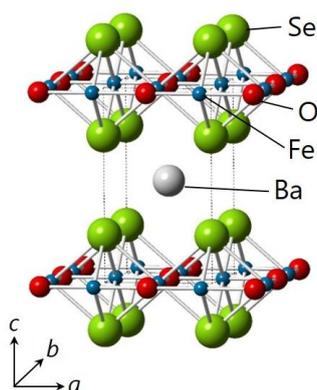


図 3. 複合アニオン配位を持つ新規鉄酸セレン化物 $\text{BaFe}_2\text{Se}_2\text{O}$

(4) Mn, Co 置換体の高圧 X 線回折測定、メスバウア分光測定を行い Mn や Co 置換による圧力誘起スピン転移への影響を調べたところ、転移圧にほとんど影響を与えないことが分かった。このことは、Mn 固溶で磁気的な性質が

大きく変化することから考えると意外な結果であった。この結果が意味するところは、平面四配位鉄酸化物におけるスピン転移はバンドフィリングに支配されているのではなく、もっとローカルなパラメータ、すなわち Fe-Fe や Fe-O の距離などに支配されていることを意味している。

<引用文献>

- [1] Y. Tsujimoto, C. Tassel, N. Hayashi, T. Watanabe, H. Kageyama, K. Yoshimura, M. Takano, M. Ceretti, C. Ritter, W. Paulus, *Nature* 450, 1062-1065 (2007).
- [2] T. Yamamoto, C. Tassel, Y. Kobayashi, T. Kawakami, T. Okada, T. Yagi, H. Yoshida, T. Kamatani, Y. Watanabe, T. Kikegawa, M. Takano, K. Yoshimura, H. Kageyama, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 6036-6043 (2011).
- [3] N. Hayashi, T. Yamamoto, H. Kageyama, M. Nishi, Y. Watanabe, T. Kawakami, A. Fujimori, M. Takano, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 12547-12550 (2011).
- [4] T. Yamamoto, C. Tassel, Y. Kobayashi, T. Kawakami, T. Okada, T. Yagi, H. Yoshida, T. Kamatani, Y. Watanabe, T. Kikegawa, M. Takano, K. Yoshimura, H. Kageyama, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 6036-6043 (2011).
- [5] T. Yamamoto, Y. Kobayashi, T. Okada, T. Yagi, T. Kawakami, C. Tassel, S. Kawasaki, N. Abe, K. Niwa, T. Kikegawa, *Inorg. Chem.* 50, 11787-11794 (2011)

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 Takafumi Yamamoto, Takateru Kawakami 他 9 名 (1 番目, 5 番目), Impact of Lanthanoid Substitution on the Structural and Physical Properties of the Infinite Layer Iron Oxide, *Inorg. Chem.*, 55, 12093-12099 (2016). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02513
- ② Takafumi Yamamoto 他 8 名 (3 番目), High pressure synthesis of layered iron oxyselenide $\text{BaFe}_2\text{Se}_2\text{O}$ with strong magnetic anisotropy, *Phys. Rev. B*, 94, 184426 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.94.184426

[学会発表] (計 7件)

- ① 山本 隆文 他、「平面四配位鉄酸化物におけるカチオン置換効果」、日本セラミックス協会 第 27 回秋季シンポジウム、鹿児島大学、2014 年 9 月 9 日、(依頼講演)
- ② Takafumi Yamamoto 他、「Substitution

effects on Square Planar Iron Oxides」, Seminar hosted by Dr. Olivier Hernández, University of Rennes 1, France, 2015年1月19日

- ③ Takafumi Yamamoto, Takateru Kawakami 他, 「Intersite Charge Transfer Transition in a Square Planar Coordinated Iron Oxide」, E-MRS 2015 Spring Meeting, Lille, France, 2015年5月11日
- ④ Takafumi Yamamoto, Takateru Kawakami 他, 「Intersite Charge Transfer Transition in a Square Planar Coordinated Iron Oxide」, STAC-9, Tsukuba, Japan, 2015年10月19日
- ⑤ Takafumi Yamamoto 他, 「Intersite Charge Transfer Transition in a Square Planar Coordinated Iron Oxide」, The International Symposium on Material Sciences, Osaka, Japan, 2015年11月18日
- ⑥ Takafumi Yamamoto 他, 「Collapse transition in early transition metal pnictide」, Pacificchem 2015, Hawaii, US, 2015年12月19日
- ⑦ 山本 隆文, 「平面四配位を有する化合物における圧力誘起相転移」、第 315 回応用セラミックス研究所講演会、東京工業大学、2016年3月2日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 隆文 (YAMAMOTO, Takafumi)
京都大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：80650639

(2) 研究分担者

川上 隆輝 (KAWAKAMI, Takateru)
日本大学・文理学部・准教授
研究者番号：20366561