



# 論文内容要旨

## 第一章 序 論

ペロブスカイト構造は磁性イオンが単純立方格子を組み、磁性イオン間の相互作用、特に  $180^\circ$  超交換相互作用を調べるのに理想的である。そのために多くの研究がなされてきた。

磁性イオンが  $\text{Fe}^{3+}$  である場合、磁性が超交換相互作用でよく説明できる典型的な例であり、最近結晶の歪みが磁性に与える影響に興味もたれ、実用面からも注目されている。本研究では酸素欠損が結晶構造と磁性に与える影響を調べるために  $\text{CaFeO}_{2.5}$  および  $\text{SrFeO}_{2.5}$  を調べる。

次に高いネール温度をもつ酸化物には必ず  $\text{Fe}^{3+}$  を含むが、より高いネール温度を与える磁性イオンは存在しないであろうかという観点から、 $\text{Fe}^{3+}$  と同じ  $3d^5$  である  $\text{Co}^{4+}$  に注目した。 $\text{Co}^{4+}$  は従来、まったく研究されていなかったため、 $\text{SrCoO}_3$  を高圧酸素雰囲気中で合成して、その磁性を調べる。また酸素欠損をともなった  $\text{SrCoO}_x$  での結晶構造と磁性との関係を調べる。さらに  $\text{SrCoO}_3$  の磁性をよりよく理解するために  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  の磁性を調べる。

## 第二章 実験方法

出発物質としては  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2$  が用いられた。所定のモル比に秤量したものを乾式混合する。空気中約  $1000^\circ\text{C}$  で仮焼した後、適当な温度で焼結する。十分均質化された反応生成物について化学分析が行われ、所定のモル比であるものを母試料とした。

$\text{CaFeO}_{2.5}$  の最終熱処理条件は空気中  $1150^\circ\text{C}$  であり、 $\text{SrFeO}_{2.5}$  では真空中  $1300^\circ\text{C}$  であった。 $\text{CaFeO}_{2.5}$  および  $\text{SrFeO}_{2.5}$  については化学分析、X線回折 ( $\text{FeK}\alpha$ )、磁気測定 (磁化の温度および磁場変化)、Mössbauer 効果、中性子回折 (日本原子力研究所の原子炉 JRR-3 に設置された TOG 中性子回折装置を用いた。また理学部原子核理学研究施設の電子リニアックでパルス的に中性子を発生させ TOF 法でも行った) 等の実験を行った。

$\text{SrCoO}_x$  および  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$  については種々の温度、圧力 ( $0 \sim 500$  気圧) の酸素雰囲気中で試料を作製した。高圧の酸素雰囲気中での熱処理にはオートクレーブが用いられた。化学分析、X線回折により状態図を作製し、代表的なものについて磁気測定、電気抵抗、中性子回折等の実験を行った。

## 第三章 実験結果および考察

### 1. $\text{CaFeO}_{2.5}$ 、 $\text{SrFeO}_{2.5}$

$\text{CaFeO}_{2.5}$  および  $\text{SrFeO}_{2.5}$  の結晶構造はペロブスカイト構造から酸素欠損のために歪んだ構造のブラウンミラライト構造である。

$\text{CaFeO}_{2.5}$  は弱強磁性をともなった反強磁性体 (ネール温度  $T_N = 720$  K) であることが磁気測定により明らかになった。中性子回折による磁気構造は超交換相互作用から期待されるように G 型 (相対する  $\text{Fe}^{3+}$  の磁気モーメントが逆向き) である。 $\text{Fe}^{3+}$  の磁気モーメントは近似的に c 軸を向いていて、その大きさは  $4.6 \pm 0.2 \mu_B$  である。結晶空間群は  $D_{2h}^{16} - P_{cmm}$  であるから、この磁気構造 (磁気空間群)

Fe<sup>3+</sup>である)ではDzyaloshisky-Moriya相互作用により、弱強磁性が存在すべきであり、磁気測定の結果と一致する。

一方、SrFeO<sub>2.5</sub>は弱強磁性をとまなわない反強磁性体(ネール温度T<sub>N</sub>=720K)である。中性子回折による磁気構造はCaFeO<sub>2.5</sub>と同様G型であり、Fe<sup>3+</sup>の磁気モーメントはc軸方向を向いており、その大きさは4.5±0.3μ<sub>B</sub>である。弱強磁性不出現の原因を検討した結果、SrFeO<sub>2.5</sub>の結晶空間群はD<sub>2h</sub><sup>16</sup>-Pcmmでなく、D<sub>2h</sub><sup>28</sup>-IcmmかC<sub>2v</sub><sup>22</sup>-Ibm<sub>2</sub>であることがわかった。

CaFeO<sub>2.5</sub>、SrFeO<sub>2.5</sub>において、次の点から、共有結合性が重要な役割を担っていると考えられる。

- Fe<sup>57</sup>核のMössbauer効果において、Isomer shiftが他の酸化物でのFe<sup>3+</sup>の場合より負の方向にずれている。
- 八面体位置のFe<sup>3+</sup>でのMössbauer効果から求められた電場勾配V<sub>zz</sub>(zは電場勾配の主軸方向)は正で、zは近似的にb軸方向である。一方点電荷模型による計算ではV<sub>zz</sub>は負であり、zは近似的にa軸を向いていて実験結果を説明できない。
- 双極子相互作用の総和の計算から期待されるスピンの向きはa軸方向であるが、実際の向きはc軸方向である。従ってスピンの向きを支配するのは双極子相互作用以外のものである。
- Fe<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup>-Fe<sup>3+</sup>の超交換相互作用は他の多くの酸化物に比較してかなり(約25%)強い。

## II. SrCoO<sub>x</sub> (2.5 ≤ x < 3)

この系にはSrO<sub>3</sub>層のab積層(六方晶的)をもつ低温相(800°C以下の温度で熱処理)とabc積層(立方晶的)をもつ高温相(950°C以上の温度で熱処理)が存在することがわかった。

### 1. 低温相

この相は六方晶BaNiO<sub>3</sub>型の格子を組む。Co原子はc軸方向に一次元的な鎖を形成する。鎖間の磁氣的相互作用は2個の酸素を媒介として働くので弱いと考えられ、液体窒素温度以上で常磁性である。c軸方向のCo原子間隔は2.15Åと小さく、Coイオンのdε軌道はcation sublattice bandを形成していると考えられ、電気抵抗は小さい(10<sup>-1</sup>Ωcm以下)。

### 2. 高温相

x = 2.5および2.75 < x < 3に分けて述べる。

- a) SrCoO<sub>2.5</sub>の結晶構造はSrFeO<sub>2.5</sub>と同様ブラウンミラライト構造であることがわかった。この相の電気抵抗は他の相に比して著しく高く、その温度依存性から0.24 eVの活性化エネルギーをもっていることが知られる。中性子回折によるとSrFeO<sub>2.5</sub>と同様G型の反強磁性体である。Co<sup>3+</sup>の磁気モーメントの大きさは3.3 ± 0.3 μ<sub>B</sub>である。従ってCo<sup>3+</sup>の3d電子は局在しており、high spin状態にある。これは酸化物中のCo<sup>3+</sup>としては唯一のhigh spin状態であり、またネール温度は570 Kで、Co<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup>-Co<sup>3+</sup>の超交換相互作用は負であり、その大きさJはFe<sup>3+</sup>の場合より大きい。
- b) SrCoO<sub>x</sub> (2.75 < x < 3)はペロブスカイト型の格子を組む。SrFeO<sub>x</sub>の場合と同様、酸素欠損が多いと正方晶であるが、化学量論的組成に近づくると立方晶に移行するとともに単位胞の体積も減少する。抵抗は小さく(10<sup>-2</sup> ~ 10<sup>-4</sup> Ωcm)、強磁性である。この相では3d電子はcollectiveで、

Co-O-Co 結合に基く, narrow band が形成されていると考えられ,  $x$  の増加 (3 d 電子の減少) とともに磁化  $\sigma$ , 常磁性キュリー温度  $\theta_p$  は増大する。

### Ⅲ. SrCo<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (ペロブスカイト相)

この系は全域で電気伝導はよく,  $x \leq 0.95$  で強磁性である。 $x$  が 0 から増加 (3 d 電子を減少) するに従って磁化は増大するが,  $x = 0.5$  付近で極大を作った後減少する (液体窒素温度において,  $x = 0$  で 34 emu/g,  $x = 0.5$  で 49 emu/g,  $x = 0.95$  で 12 emu/g)。常磁性キュリー温度は  $x \leq 0.8$  で 220 ~ 230 K であるが, さらに  $x$  が増加すると減少し,  $x = 1$  で約 150 K になる。

SrFeO<sub>3</sub> ( $x = 1$ ) は帯磁率の測定からはネール温度 130 K の反強磁性体である。しかし常磁性キュリー温度は正であり, 帯磁率は非常に大きい (130 K でモル当り  $5.5 \times 10^{-2}$  emn)。液体窒素温度,  $H \leq 64$  KOe で帯磁率の磁場依存性は観測されなかった。Fe<sup>4+</sup> は 3d<sup>4</sup> であるから, LaMnO<sub>3</sub> のように低温でヤーン・テラー歪が期待されるが, 4.2K まで立方晶である。J<sub>ij</sub>  $\bar{S}_i \bar{S}_j$  型の磁氣的相互作用から期待される (第 3 近接原子までの J<sub>ij</sub> を考慮) 磁気構造は F 型 (強磁性), G 型, A 型, C 型 (どれも反強磁性) に限られる。しかるに中性子回折によると, これらのいずれでもなく (スクリュウ構造に対応する 5 本の satellite が観測された), 第 4 近接 Fe<sup>4+</sup> イオン間以上の長距離相互作用が磁気構造に重要な役割を演じていると考えられる。Isomer Shift の観測から, O<sup>2-</sup> の 2p 軌道と Fe<sup>4+</sup> の 3d 軌道の部分的共有結合がかなり強いとみられること, 格子定数の温度変化がネール温度付近ではほとんど異常のないこと, 電気伝導性がよいことを考え合わせれば, SrFeO<sub>3</sub> では 3d 電子は Collective であり, Fe-O-Fe 結合に基く narrow band を形成していると考えられる。

SrFeO<sub>3</sub> では上記のように 3d 電子は collective であるが, T<sub>N</sub> 以上の帯磁率の様子から Fe<sup>4+</sup> イオンは high spin 状態に近い状態になっていると考えられる。このことは SrCo<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> での Fe rich 側で有効ボア磁子数が増大することに対応している。一方, Co rich 側では格子定数が減少し, 結晶場が増大する。このため, Fe<sup>4+</sup> の 3d 電子も low spin 状態に近い状態にあり, SrCoO<sub>x</sub> の場合と同様な band を形成し, 3d 電子の減少とともに磁化が増大すると考えられる。

SrCo<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> で強磁性成分をもたない SrFeO<sub>x</sub> ( $x=1$ ) から  $x$  を減少させると磁化が増大する。これは Co<sup>4+</sup> が入ると magnetic impurity state が形成されて, Co<sup>4+</sup> のまわりに強磁性成分が誘起されると考えられる。この領域の磁性は一見, La<sub>1-x</sub>CaxMnO<sub>3</sub> の場合によく似ている。ただ, LaMnO<sub>3</sub>, SrFeO<sub>3</sub> では磁性イオンは同じ 3d<sup>4</sup> であるが, 前者は 3d 電子が局存しており, 結晶が歪むのに対し, 後者は 3d 電子は Collective であり, 結晶が歪まない点が著しく異なる。

## 第四章 総括

1. CaFeO<sub>2.5</sub>, SrFeO<sub>2.5</sub> は酸素欠損のためにペロブスカイト構造から歪んだ結晶構造をもつが, 希土類オソフェライトと同様, 超交換相互作用がよく適用でき, 磁気構造は G 型である。Fe<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup>-Fe<sup>3+</sup> の超交換相互作用の強さは他の多くの酸化物に比較してかなり強い。また共有結合性が重要な役割を担っていると考えられる。

CaFeO<sub>2.5</sub> は Dzyaloshisky-Moriya の相互作用のために弱強磁性をとまっている。

- $\text{SrFeO}_{2.5}$  の結晶空間群は  $\text{Pcmn}$  でなく、 $\text{Icmm}$  か  $\text{Ibm}_2$  である。
2.  $\text{SrCoO}_x$  には  $a b$  積層 ( $\text{BaNiO}_3$  型) の低温相と  $a b c$  積層の高温相が存在する。高温相にはペロブスカイト構造と酸素の空位の規則配列のためペロブスカイト構造から歪んだ構造のブラウンミラライト構造が存在する。
    - 2 a. 低温相は窒素温度以上で常磁性であって、電気伝導性はよい。
    - 2 b. ブラウンミラライト構造の  $\text{SrCoO}_{2.5}$  は G 型の反強磁性体であって、 $\text{Co}^{3+}$  は high spin 状態にある。このような物質は非常に珍しく、 $\text{Co}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{3+}$  の超交換相互作用が非常に強い反強磁性的相互作用であることが初めて明らかにされた。
    - 2 c. ペロブスカイト相  $\text{SrCoO}_2$  は強磁性で電気伝導性はよい。3d 電子は collective であると考えられる。 $\text{Co}^{4+}$  は  $3d^5$  であるから  $\text{Fe}^{3+}$  に似た性質をもつものと期待されたが、実際にはまったく異なっていて、超交換相互作用の考えが適用できないことが明らかになった。
  3. ペロブスカイト相  $\text{SrCo}_{1-x}\text{FexO}_3$  は電気伝導性はよく、 $x \leq 0.95$  で強磁性である。3d 電子は collective であると考えられる。Fe rich 側の磁性は  $\text{La}_{1-x}\text{CaxMnO}_3$  の場合とよく似ている。ただ  $\text{SrFeO}_3$  は  $\text{LaMnO}_3$  と同じ  $3d^4$  の磁性イオンを含むが、3d 電子が局在しないと考えられる点が著しく異なる。 $\text{SrFeO}_3$  において、第 4 近接  $\text{Fe}^{4+}$  イオン間以上の長距離相互作用が磁気構造に重要な役割を演じていると考えられる。

## 論文審査結果の要旨

本論文はアルカリ土金属 Sr および Ca, 遷移金属 Fe および Co の複合酸化物でペロブスカイト型構造を基調とするものについて, その結晶構造と磁性の関係を明らかにしようとして行なわれたものである。周知のようにペロブスカイト型構造の磁性酸化物においては遷移金属は単純立方格子を形成し遷移金属-遷移金属の交換相互作用は  $O^{2-}$  を媒介とする  $180^\circ$  結合によって行なわれるが, 酸素の欠損があると配位数が変わると同時に結合角もかわって来る。このようなことから, これらの物質の磁性研究から交換相互作用に関する知識を得ようとするのが本研究の目的である。

試料作製には種々の酸素雰囲気が必要とし, 特に単純ペロブスカイト型構造の酸化物を得るためには高圧酸素処理を必要とする。著者はこの危険な作業を通してほぼ化学量論的組成の  $SrFeO_3$  および  $SrCoO_3$  の試料を作製し, その磁性, 結晶構造を磁気測定, X線メスバウアー効果, 中性子回折, 電気伝導度などの測定を駆使してしらべた。

その結果酸素の少ない  $SrFeO_{2.5}$ ,  $CaFeO_{2.5}$ ,  $SrCoO_{2.5}$  などについてそれらが反強磁性であること, およびその磁気構造が相隣る遷移金属イオンの磁気モーメントが相互に反平行であることを確認したが, 特に  $SrFeO_{2.5}$  が従来信じられていた空間群  $P6mn$  の結晶構造ではなく, より対称性の高いものであることを結論した。また  $SrCoO_{2.5}$  が珍しいことに high spin state の  $Co^{3+}$  状態をもつことを確認した。また酸素の多いペロブスカイト型構造の酸化物においては4価イオンの性質の究明が問題であるが, それらは電気伝導度がよく, 化学量論的組成に近いところで金属伝導性を示すことを見出だした。しかも  $SrCoO_3$  には強磁性が,  $SrFeO_3$  には反強磁性があらわれること, またそれらの固溶体系は  $SrFeO_3$  に近い組成を除いては強磁性が存在していることを見出だした。酸化物で良伝導性を持ち, 特に金属伝導を示す例は幾つかあるけれども, それほど多いわけではない。  $Fe_3O_4$  の室温以上,  $VO$ ,  $V_2O_3$  の低温変態以上,  $TiO$  などがその例である。したがって本研究の対象となった酸化物の金属伝導性は誠に興味あるものである。これらの物質における磁氣的相互作用は当初予想したような Anderson 型の超交換相互作用によっては理解しがたく, 金属伝導性との関連において考慮されねばならない。これは今後の問題である。

よって武田隆義提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。