

# ダブルペロブスカイト鉄酸化物における相転移の機構解明と制御

## Elucidation of mechanism and control of phase transitions in double perovskite iron oxides

京都大学化学研究所 助教 後藤 真人  
Institute for Chemical Research, Kyoto University, Masato Goto

### 要旨

本研究では、高温高压法を用いることで、異常高原子価の  $\text{Fe}^{5+}$  イオンを含む  $B$  サイト秩序型ダブルペロブスカイト  $\text{Ln}_2\text{LiFeO}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Eu}$ ) を発見した。これらの物質では  $\text{Fe}^{5+}$  間の強い反強磁性的相互作用が働くにも関わらず、 $\text{Fe}^{5+}$  の面心立方格子配列に起因したスピンの幾何学的フラストレーションによって磁気秩序が強く抑制されることが分かった。加えて、 $\text{Ln} = \text{Sm}$  と  $\text{Eu}$  の化合物のみ磁気転移温度以下で自発磁化が見られ、これは大きな単斜晶歪みに起因した大きなジャロシンスキー・守屋相互作用により安定化されていると考えられる。これらの結果は代表的なフラストレート磁性体の一つである  $B$  サイト秩序型ダブルペロブスカイトの構造物性相関に対する統一的な理解につながる重要な成果である。

### 1. はじめに

遷移金属酸化物において、遷移金属イオンはしばしば複数の価数状態をとる。例えば、マグネリ相に属する  $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$  や  $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$  などの化合物は酸素量に応じて様々な遷移金属イオン価数状態をもち、それらの多様な価数状態に起因して多彩で化学的・物理的に興味深い現象を示すことが知られている [1,2]。したがって、珍しい価数状態の遷移金属イオンを含む化合物を探索することは、新奇な物性や機能性の発現につながり得るため重要である。

$\text{Fe}$  を含む酸化物において、 $\text{Fe}$  イオンは通常+2から+3の間の価数状態をとる。実際、典型的な二元系  $\text{Fe}$  酸化物であるウスタイト  $\text{FeO}$  ( $\text{Fe}^{2+}$ )、マグネタイト  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{Fe}^{2.67+}$ )、ヘマタイト  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ) では、いずれも  $\text{Fe}^{+2}$  から  $\text{Fe}^{+3}$  の間におさまる。 $\text{Fe}^{3.5+}$  や  $\text{Fe}^{4+}$  などの、より高い価数状態の  $\text{Fe}$  酸化物は、合成報告はかなり少ないものの、高酸素圧条件下を用いることで安定化させられることがある。これらの化合物は、異常高原子価  $\text{Fe}$  イオンがもつ価数不安定を解消する際に、非自明な相転移を示す場合が多い [3,4]。例えば、異常高原子価  $\text{Fe}^{3.75+}$  イオンを有する  $A$  サイト秩序型4重ペロブスカイト  $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  は、大きな負の熱膨張を伴った一次の  $\text{Fe-Cu}$  サイト間電荷転

移を示す [4]。また最近、類似の化合物である  $\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  では、一次のサイト間電荷移動に起因した大きな潜熱と巨大圧力熱量効果が報告されている [5]。

異常高原子価  $\text{Fe}^{5+}$  イオンを含む酸化物はさらに珍しい。数少ない例の一つが三元系の  $\text{K}_3\text{FeO}_4$  であり、 $\text{Fe}^{5+}$  が酸素イオンに四面体配位されているが、化合物自体が不安定で大気中で容易に分解する [6]。最近我々は、大気中で安定であり、異常高原子価  $\text{Fe}^{5+}$  を有する  $B$  サイト秩序型ダブルペロブスカイト  $\text{LaLiFeO}_6$  を発見した [7]。重要な点は、 $\text{LaLiFeO}_6$  では、 $\text{Fe}^{5+}$  が幾何学的フラストレート格子の一つである面心立方格子を形成しており、 $\text{Fe}^{5+}$  スピン間に反強磁性的相互作用が働く場合にはスピンプラストレーションに起因した新奇磁性の発現が期待できる。そこで本研究では、面心立方格子配列における  $\text{Fe}^{5+}$  のスピンプラストレーション効果を系統的に調べるために、高压合成法を用いて  $\text{Ln}_2\text{LiFeO}_6$  ( $\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Eu}$ ) の物質探索を試み、得られた化合物の物性評価を行った。

### 2. 実験方法

$\text{Ln}_2\text{LiFeO}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Eu}$ ) の多結晶試料は高温高压条件での固相反応法によって合成した。

まず、Ar 雰囲気下でのグローブボックス内で、化学両論比の  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、及び 60 mol% 過剰の  $\text{Li}_2\text{O}_2$  を酸化剤  $\text{KClO}_4$  とともに混合し、白金製のカプセルに封入した。次に、得られたカプセルを 9 GPa、1000 °C の条件で 30 分間加熱した。最後に反応物に残る  $\text{KCl}$  と  $\text{KClO}_4$  を蒸留水で洗浄し除去した。

得られた試料の酸素量は、NETZSCH STA 449 F3 製の熱重量分析 (TGA) 測定を用いて決定した。試料の相同定は、SPring-8 の BL02B2 ビームラインから得られた放射光 X 線回折 (XRD) データを用いて行った。詳細な結晶構造解析は RIETAN-FP を用いた Rietveld 解析法により行った [8,9]。また、Fe の価数の評価は、 $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer 分光測定を用いて行った。磁気特性の評価は Quantum Design 製の MPMS-XL、比熱測定は PPMS-9LHS を用いて行った。得られた化合物の電子構造は第一原理計算によって求めた。

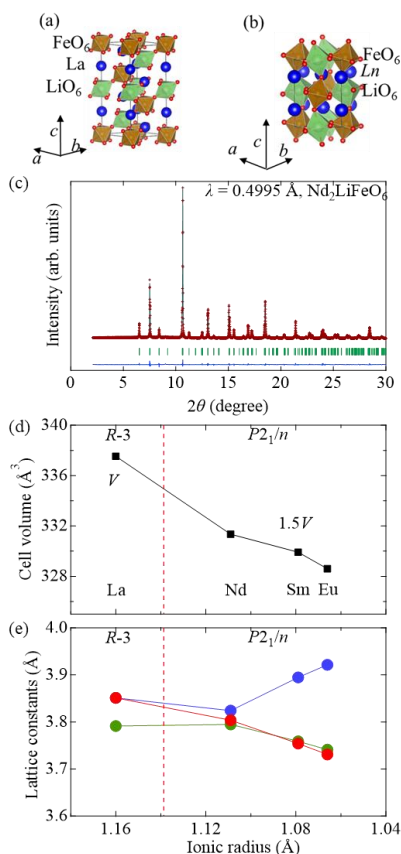


図 1. (a)  $\text{La}_2\text{LiFeO}_6$  (b)  $\text{Ln}_2\text{LiFeO}_6$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ) の結晶構造。 (c)  $\text{Nd}_2\text{LiFeO}_6$  のリートベルト解析結果。 (d) 格子体積  $V$ 、(e) 格子定数の  $\text{Ln}$  依存性。

### 3. 結果と考察

単相試料の  $B$  サイト秩序型ダブルペロブスカイト  $\text{Ln}_2\text{LiFeO}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ) の合成に成功した。 $\text{Ln} = \text{La}$  の試料については、過去の報告通り、空間群  $R\bar{3}$ 、 $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 2\sqrt{3}c_p$  ( $a_p, c_p$ : 単純ペロブスカイト構造の格子定数に対応) の菱面体晶をもつことが確かめられた (図 1a) [7]。一方で、 $\text{Ln}_2\text{LiFeO}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ) はいずれも空間群  $P2_1/n$ 、 $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}b_p \times 2c_p$  の単斜晶構造をもつことが分かった (図 1b)。

得られた放射光 XRD データを用いて、 $\text{Ln}_2\text{LiFeO}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ) の結晶構造の解析を行った。 $\text{Ln} = \text{Nd}$  と  $\text{Sm}$  の化合物では、TGA と構造精密化の結果を合わせて、酸素欠損がない事が確認された (図 1c)。一方で、 $\text{Ln} = \text{Eu}$  の化合物では、TGA の結果から酸素量が 5.93 と見積もられたので、実際の組成式が  $\text{Eu}_2\text{LiFeO}_{5.93}$  であることが分かった。次に、図 1d に精密化された格子体積の  $\text{Ln}$  依存性を示す。格子体積は  $\text{Ln}$  イオン半径の減少に伴い単調に減少する。格子定数を見ると、単斜晶構造の化合物において、 $a, c$  軸は単調に減少する一方で、 $b$  軸はむしろ増大する (図 1e)。この結果は、 $\text{Ln}$  イオン半径が減少するにつれて単斜晶歪みが大きくなることを意味している。

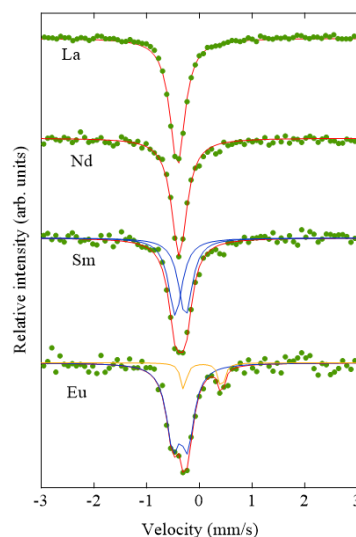


図 2.  $\text{Ln}_2\text{LiFeO}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ) の室温での  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer スペクトル。

結晶系は  $Ln$  イオンに依存する一方で、詳細な結晶構造解析から以下に示す構造の共通点が見られた。まず、いずれの物質においても、 $B$  サイトにおいて  $Li$  と  $Fe$  にディスオーダーがないことが確かめられた。この結果から、 $Fe$  イオンが結晶学的に 1 サイトであり、幾何学的フラストレートした面心立方格子を形成していることが分かる。また、精密化された  $Fe$  イオンと  $Fe$  イオンの原子座標から求めた  $Fe$  の Bond Valence Sum の値が 5 付近であることから、いずれの化合物においても、 $Fe$  イオンの価数が +5 に近いことが示唆される。

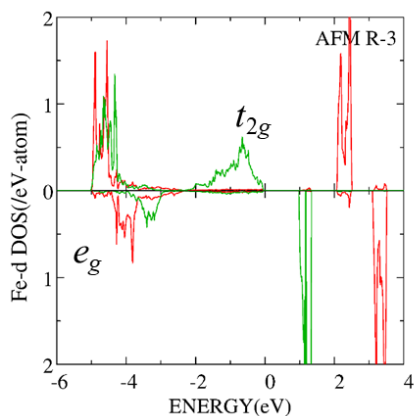


図 3.  $La_2LiFeO_6$  の  $Fe$ -3d 軌道の状態密度。

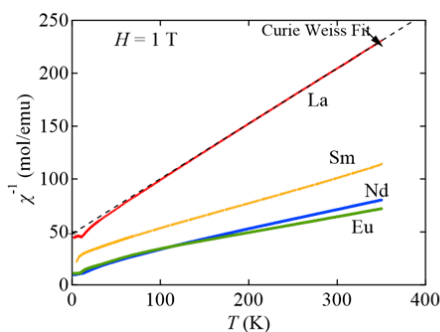


図 4.  $Ln_2LiFeO_6$  ( $Ln = La, Nd, Sm, Eu$ ) の 1 T の印加磁場における逆磁化率の温度依存性。

$^{57}Fe$  Mössbauer 分光結果からも、異常高原子価  $Fe^{5+}$  イオンの存在が確かめられた。図 2 に示すように、 $Ln = La, Nd$  では 1 成分のシングレットピーク、 $Ln = Sm$  では 1 成分のダブルットピークで上手くフィッティングすることができる。1 成分のみ観測されているのは、

$Fe$  が結晶学的に 1 サイトであることを反映している。さらに重要な結果は、フィッティングから得られた大きな負の値のアイソマーシフト ( $\sim 0.4 mm/s$ ) である。この値は、酸素に八面体配位された場合の  $Fe^{4+}$  ( $\sim 0 mm/s$ ) [3] や  $Fe^{3+}$  ( $\sim 0.35 mm/s$ ) [10] の場合よりも明らかに負である。この結果から異常高原子価  $Fe^{5+}$  状態をもつことが微視的に確認された。一方  $Ln = Eu$  では、2 成分のダブルットピークが存在し、先ほど得られた組成式  $Eu_2LiFeO_{5.93}$  (86%  $-Fe^{5+}$  と 14%  $-Fe^{4+}$ ) を仮定することにより上手くフィッティングすることができる。 $Ln = Eu$  における大きな単斜晶歪みが微量の酸素欠損に寄与しているのかもしれない。

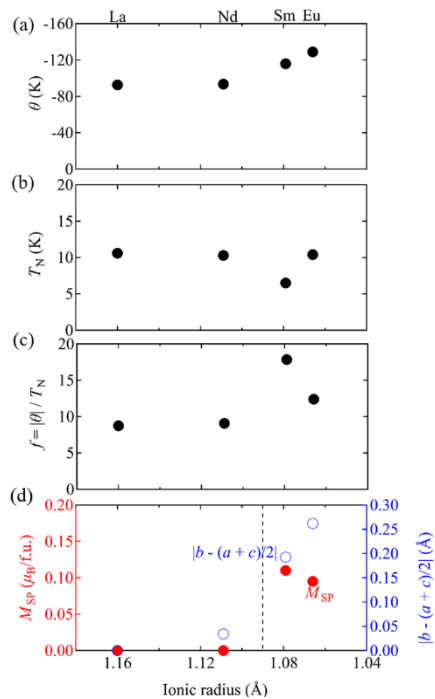


図 5. (a) ワイス温度、(b) 磁気転移温度、(c) フラストレーションインデックス、(d) 自発磁化と単斜晶歪みの大きさ、の  $Ln$  依存性。

$Fe$  の状態密度計算の結果も異常高原子価  $Fe^{5+}$  状態を支持している。 $-2 eV$  以下では、 $t_{2g}$  軌道と  $e_g$  軌道の両方のバンドが電子に占有されており、これは  $Fe$ -3d 軌道と  $O$ -2p 軌道の混成によるものである (図 3)。一方、 $-2 eV$  からフェルミエネルギーの範囲では、多数スピン側の  $t_{2g}$  バンドのみが  $d$  電子に完全に占有し

ている。この結果から八面体配位の  $\text{Fe}^{5+}$  状態 ( $d^3: t_{2g}^3 e_g^0$ ) が安定であることが理論的に支持された。

ここからは、 $\text{Fe}^{5+}$  が fcc 格子を形成する  $\text{Ln}_2\text{LiFeO}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Eu}$ ) の磁性を示す。図 4 は印加磁場が 1 T の場合の逆帯磁率  $\chi^{-1}$  の温度依存性である。高温領域では、逆帯磁率は直線的であり、キュリー・ワイス式 [ $\chi = C/(T - \theta)$ ] を用いて上手くフィッティングすることができる。ここで  $C$  はキュリー定数、 $\theta$  はワイス温度である。得られたワイス温度はいずれも -100 K 程度の大きな負の値であることから (図 5a)、これらの物質系では強い反強磁性的相互作用が支配的であることが分かる。

強い反強磁性的相互作用が支配的である一方で、いずれの物質も低温で磁気秩序を示す。図 6 に、0.01 T で測定した低温での磁化率の温度依存性を示す。10 K 前後でいずれも磁化率に異常が見られる。 $\text{Ln} = \text{La, Nd}$  では磁化率の異常はそれほど明瞭ではないものの、比熱の温度依存性において  $\lambda$  型のピークが見られることから、いずれも二次の磁気相転移を示すことが分かる。したがって、図 5a-b にまとめたように、4 つの化合物はいずれもワイス温度が 100 K 程度の大きな負の値をもつ一方で、磁気相転移温度は 10 K 前後にまで抑制されている。また、スピンプラストレーションの強さの指標となるプラストレーションインデックス  $f$  が平均 12 程度と大きな値となっている (図 5c)。

ここまでの結果から  $\text{Ln}_2\text{LiFeO}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Eu}$ ) の磁性は以下のように理解できる。まず、 $\text{Ln}$  の種類によらず大きなプラストレーションインデックスをもつことから、本物質系では  $B$  サイトの  $\text{Fe}^{5+}$  間の相互作用が支配的であり、 $\text{Fe}^{5+}$  の面心立方格子配列が磁気秩序を強く抑制することが分かる。一方で、磁氣的基底状態は  $\text{Ln}$  イオンに強く依存する。実際、イオン半径の大きい  $\text{Ln} = \text{La, Nd}$  では 2 K での磁化過程が直線的である一方、イオン半

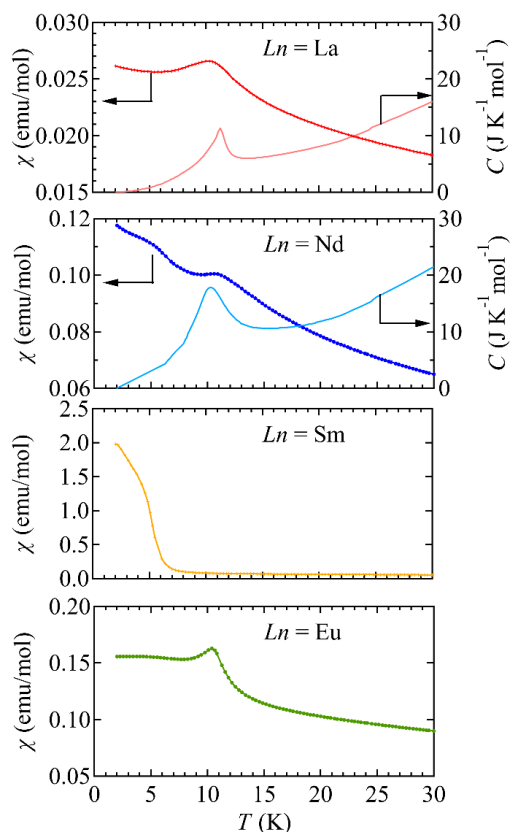


図 6.  $\text{Ln}_2\text{LiFeO}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Eu}$ ) の 0.01 T の印加磁場における磁化率の温度依存性と 0 磁場下における  $\text{Ln}_2\text{LiFeO}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd}$ ) の比熱の温度依存性。

径の小さい  $\text{Ln} = \text{Sm, Eu}$  では自発磁化が見られる。ここで、自発磁化が現れる境界は、単斜晶歪みが大きく増大する点と一致する (図 5d) ことから、単斜晶歪みの増大によりジャロシンスキー・守屋相互作用が大きく増強する事で何らかのキャント構造が生じたと考えられる。

#### 4. まとめ

本研究では、高温高压法を用いることで、 $\text{Fe}^{5+}$  イオンが面心立方格子を形成する  $B$  サイト秩序型ダブルペロブスカイト  $\text{Ln}_2\text{LiFeO}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Eu}$ ) の合成に成功した。今回の実験・理論結果から、これらの化合物では、異常高原子価の  $\text{Fe}^{5+}$  状態が実現していることを証明した。特に、 $\text{Ln}_2\text{LiFeO}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm}$ ) は、 $\text{Fe}$  イオンが八面

体配位された  $\text{Fe}^{5+}$  イオンのみで占められている初めての物質である。また、本物質系の構造物性相関を明らかにした。いずれも、 $\text{Fe}^{5+}$  の面心立方格子配列により磁気秩序は強く抑制されている。一方で、結晶構造と磁気構造は  $Ln$  イオンに依存する。特に大きな単斜晶歪みをもつ  $Ln = \text{Sm}, \text{Eu}$  では傾角反強磁性秩序が現れる。これらの結果により、珍しい価数状態の遷移金属イオンを含む物質の更なる開拓が進み、それにより新規な物性探索につながることを期待している。

### 謝辞

本研究は京都大学化学研究所の島川祐一教授、大阪大学基礎工学研究科の小口多美夫教授との共同研究です。また、本研究を援助していただいた公益財団法人京都技術科学センターに感謝いたします。

### 参考文献

- [1] A. Magnéli, *Acta Chem. Scand.* **2**, 501 (1948).
- [2] K. Kosuge, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 1613 (1967).
- [3] Y. Takeda, S. Naka, M. Takano, T. Shinjo, T. Takada, and M. Shimada, *Mater. Res. Bull.* **13**, 61 (1978).
- [4] Y. W. Long, N. Hayashi, T. Saito, M. Azuma, S. Muranaka, and Y. Shimakawa, *Nature* **458**, 60 (2009).
- [5] Y. Kosugi, M. Goto, Z. Tan, A. Fujita, T. Saito, T. Kamiyama, W. T. Chen, Y. C. Chuang, H. S. Sheu, D. Kan, and Y. Shimakawa, *Adv. Funct. Mater.* **31**, 2009476 (2021).
- [6] S. K. Dedushenko, Y. D. Perfiliev, and A. A. Saprykin, *Hyperfine Interact.* **185**, 877 (2008).
- [7] P. Xiong, H. Seki, H. Guo, Y. Hosaka, T. Saito, M. Mizumaki, and Y. Shimakawa, *Inorg. Chem.* **55**, 6218 (2016).
- [8] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65 (1969).
- [9] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.* **130**, 15 (2007).
- [10] J. Saha, Y. M. Jana, G. D. Mukherjee, R. Mondal, S. Kumar, and H. C. Gupta, *Mater. Chem. Phys.* **240**, 122286 (2020).

### 研究成果発表

- 1) M. Goto. *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **143**, 19207-19213 (2021).
- 2) M. Goto, S. Injac, T. Saito, Y. Shimakawa, *Pacificchem2021*, December 16-21 (2021)
- 3) 後藤真人、S. Injac、齊藤高志、松尾晶、金道浩一、小口多美夫、島川祐一、日本化学会第102 春季年会、3月 23-26 日、2022 年。
- 4) 後藤真人、S. Injac、齊藤高志、松尾晶、金道浩一、小口多美夫、島川祐一、日本セラミックス協会 2022 年年会、3月 10-12 日、2022 年。
- 5) 後藤真人、島川祐一、日本物理学会第 2021 年秋季大会、9月 20-23 日、2021 年。
- 6) 後藤真人、2021 年度粉体粉末冶金春季大会、6月 1-3 日、2021 年。