



Title	High-Pressure Synthesis of Novel Perovskite-Type Iron Oxides with Exotic Spin and Charge Ordering
Author(s)	Ma, Zhaochen
Citation	大阪大学, 2025, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/103160">https://hdl.handle.net/11094/103160</a>
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (Ma Zhaochen)	
Title	High-Pressure Synthesis of Novel Perovskite-Type Iron Oxides with Exotic Spin and Charge Ordering (特異なスピン・電荷秩序を伴う新規ペロブスカイト型鉄酸化物の高圧合成)
<p>Abstract of Thesis</p> <p>The interplay between spin and charge degrees of freedom plays a critical role in the emergence of diverse physical properties in strongly correlated oxides, as exemplified by the CE-type charge/orbital ordering and colossal magnetoresistance in perovskite-type manganites. Among them, perovskite-type iron oxides with <math>\text{Fe}^{4+}</math> have attracted intensive attention due to their unconventional magnetic and charge ordering (CO). The negative charge transfer energy leads to strong <math>pd</math> hybridization, which stabilizes the helimagnetism (HM) in the iron perovskite oxides. For example, multi-<math>q</math> helical ordering and Skyrmion crystal phases were observed in the centrosymmetric cubic perovskite <math>\text{SrFeO}_3</math>. In contrast to metallic <math>\text{SrFeO}_3</math> with a tolerance factor close to unity, <math>\text{CaFeO}_3</math> and <math>\text{BaFeO}_3</math> exhibit insulating behavior due to their narrower bandwidths, which favor the emergence of CO.</p> <p>In this study, <math>\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3</math> and <math>\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3</math> samples were synthesized using high-pressure synthesis method. The magnetic and transport properties were systematically studied to explore the novel spin and charge ordering. In particular, Mössbauer spectroscopy was applied to study the charge disproportionation (CD) and potential CO in perovskite-type iron oxides.</p> <p>In chapter 3, the phase diagram of <math>\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3</math> reveals that La doping introduces <math>\text{Fe}^{3+}</math> ions, suppressing double exchange interactions between <math>\text{Fe}^{4+}</math> ions, and consequently driving a magnetic phase transition from the original A-type HM phase to the G-type antiferromagnetism (AFM) phase through intermediate spin/charge ordered (SCO) phases. A novel HM + CD phase, possibly featuring an incommensurate spiral spin structure with CD, <math>5\text{Fe}^{3.8+} \rightarrow 3\text{Fe}^{3+} + 2\text{Fe}^{5+}</math>, is proposed at <math>x = 0.2</math>, based on robust first-order transition and Mössbauer spectroscopy analysis. The established doping-dependent evolution of spin and charge ordering in <math>\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3</math> highlights this system as an ideal platform to further investigate the interplay between HM and CO phenomena in strongly correlated perovskite oxides.</p> <p>In chapter 4, starting from the parent compound <math>\text{CaFeO}_3</math>, which exhibits a CO phase transition, a series of Bi doped compounds <math>\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3</math> were investigated. In contrast to <math>\text{BaFeO}_3</math>, the highly distortion lattice for <math>\text{CaFeO}_3</math> tends to destabilize the HM ordering, leading to collinear spin ordering for <math>x &gt; 0.1</math>. The magnetic and transport measurements suggest the emergence of novel SCO phase featured by the five-fold CO coupled with the ten-fold spin ordering at <math>\text{Ca}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{FeO}_3</math>, which is significantly different from the phase observed in <math>\text{Ba}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3</math>. Mössbauer spectroscopy was employed to investigate the Fe valence state and possible charge transfer (CT) behavior. Notably, CT was found to be largely suppressed for <math>x \leq 0.4</math>. A partially ordered phase was observed for <math>0.3 \leq x \leq 0.5</math>, which is absent in <math>\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{FeO}_3</math>, highlighting the unique role of Bi ions. The strong Bi-O hybridization, which further affects the ligand hole, induces a variety of electronic phases in the phase diagram of <math>\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3</math>, offering a promising pathway for exploring novel CO phases in perovskite-type iron oxides.</p> <p>Based on the investigation of <math>\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3</math> and <math>\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3</math> in this thesis, together with previous research on <math>\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3</math>, a global phase diagram was established. This phase diagram illustrates the evolution of electronic and magnetic ground states as a function of tolerance factor and Fe valence, thereby providing a unified framework to understand the emergence of HM, CD, and SCO phases in iron perovskites with anomalously high valence state.</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( Ma Zhaochen )			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	石渡晋太郎
	副 査	教 授	井澤公一
	副 査	教 授	松原正和
	副 査	准教授	高橋英史

論文審査の結果の要旨

本学位論文は、ペロブスカイト型構造をもつ異常高原子価鉄酸化物におけるスピン自由度と電荷自由度の相関が生み出す多様な量子相の起源を解明することを目的とし、高圧合成法を用いた新規物質探索と系統的物性評価を行ったものである。SrFeO<sub>3</sub>に代表される異常高原子価鉄酸化物は、強いpd混成によって生じた酸素リガンドホールにより、トポロジカルらせん磁性や電荷不均化といった特異な秩序を示すことが知られている。本論文では、新たに見出されたペロブスカイトBa<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>およびCa<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>を対象に、磁気測定・輸送特性測定・メスバウアー分光を駆使し、従来知られていなかった新たなスピン・電荷秩序状態を明らかにしている。

Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>系については、La置換によりリガンドホールを介した二重交換相互作用が抑制され、基底状態がA型らせん磁性相から新規相を含む2種類の磁気相を経由して、典型的なモット絶縁体相であるG型反強磁性相へと変化することが明らかになった。詳細な磁化測定とメスバウアー分光測定により、x=0.2近傍において、らせん磁性と電荷不均化が共存する新規相を発見し、スピン系と電荷系が競合関係にあるために低温で強い揺らぎが生じていることを提案した。また、x=0.33近傍において既知のスピン電荷秩序相の高温側に、G型反強磁性をベースとして電荷不均化の揺らぎをもった相が広がっていることも見出すなど、多彩な相が競合していることも明らかにした。

Ca<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>系では、電荷不均化とらせん磁性を示すCaFeO<sub>3</sub>を出発点として、Bi置換がもたらす強い格子歪みによってらせん磁性が不安定化し、わずかにx=0.1のBi置換でコリニアなスピン配列が現れることを明らかにした。またメスバウアー分光測定により、x=0.2近傍では5Fe<sup>3.8+</sup>→3Fe<sup>3+</sup>+2Fe<sup>5+</sup>で表される新しいタイプの電荷不均化が生じており、x=0.33近傍の既知の秩序相と比べて長周期のスピン・電荷配列をもつ新たなスピン電荷秩序相が生じていることを提案した。これは、この系ではBi置換によって生じた強い格子歪みと軌道混成によってらせん磁性が不安定化し、新たな電荷秩序を伴うコリニア反強磁性秩序が実現したと解釈することができ、異常高原子価鉄酸化物における新たなスピン電荷秩序相の開拓指針を提案するものである。

また、本論文は、Feイオンの電荷不均化が格子の対称性に依らず、高原子価状態のペロブスカイト型鉄酸化物に普遍的に存在することを初めて指摘しており、新たなスピントロニクス機能が期待されるトポロジカルらせん磁性相に電荷の自由度を付与できることを実証したと言える。さらに、Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>に関する先行研究も統合し、Feの形式価数とペロブスカイト構造の許容因子を指標とした包括的な相図を構築した。この包括的な相図は、ペロブスカイト型の異常高原子価鉄酸化物におけるらせん磁性、電荷不均化、およびスピン・電荷秩序の関係性を統一的に理解する枠組みを与えるものである。また、鉄酸化物以外のリガンドホール系酸化物においても、化学置換による価数および構造の精密制御によって、新たなスピン電荷秩序相の発見に繋がることが期待される。

以上の成果は、高圧合成による物質探索と物性測定を通じて、鉄酸化物におけるスピン・電荷秩序現象の全体像を体系的に示したものであり、高い学術的価値を有する。審査委員会では、本論文を博士（理学）の学位論文として十分に価値のあるものと全員一致で認めた。