

Title	Study on Synthesis and Characterization of Ferromagnetic Cubic Perovskite Oxides Containing Co <sup>4+</sup> Ion.
Author(s)	Taguchi, Hideki
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/24325">http://hdl.handle.net/11094/24325</a>
DOI	
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏名・(本籍)	田 口 秀 樹
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 5 0 2 0 号
学位授与の日付	昭 和 5 5 年 6 月 2 3 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	Co <sup>4+</sup> イオンを含むペロブスカイト型フェロ磁性酸化物の合成 とその性質
論文審査委員	(主査) 教 授 小 泉 光 恵 (副査) 教 授 桑 田 敬 治 教 授 河 合 七 雄 助 教 授 島 田 昌 彦

### 論 文 内 容 の 要 旨

第一遷移金属を含む酸化物において、周期表上、Ti, V, Cr, Mnはルチル型構造などにおいて4価状態が知られている。しかしFe, Co, Niでは、ほとんどが2価および3価状態をとる。ところがABO<sub>3</sub> (A:アルカリ土類金属, B:第一遷移金属)で示されるペロブスカイト型酸化物A<sup>2+</sup>B<sup>4+</sup>O<sub>3</sub>では、Fe<sup>4+</sup>, Co<sup>4+</sup>, Ni<sup>4+</sup>といった原子価状態が存在する。

SrCoO<sub>3</sub>はペロブスカイト型構造をとる酸化物としては数少ないフェロ磁性体であり、キュリー温度は220kである。この酸化物に酸素欠損(SrCoO<sub>3-δ</sub>)を持たせると6配位の位置にCo<sup>3+</sup>とCo<sup>4+</sup>イオンが共存する。本研究では、高酸素圧下において酸素欠損量(δ)を任意に制御したSrCoO<sub>3-δ</sub>を合成し、δすなわちCo<sup>3+</sup>/Co<sup>4+</sup>の値の変化に伴う格子定数、磁氣的性質の測定を行ない、6配位の位置に存在するCo<sup>3+</sup>とCo<sup>4+</sup>イオンの電子状態を調べた。

SrCoO<sub>3</sub>のSr<sup>2+</sup>イオンをLa<sup>3+</sup>イオンに一部置換した酸素欠損のないペロブスカイト型(La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)CoO<sub>3</sub>では、SrCoO<sub>3-δ</sub>と同様、6配位の位置にCo<sup>3+</sup>とCo<sup>4+</sup>イオンが共存し、Xの変化とともにCo<sup>3+</sup>/Co<sup>4+</sup>の値が変化する。本研究では0.5≤X≤1.0の範囲における(La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)CoO<sub>3</sub>を合成し、この固溶体の磁氣的、電氣的性質から6配位の位置に存在するCo<sup>3+</sup>とCo<sup>4+</sup>イオンの電子状態をSrCoO<sub>3-δ</sub>の場合と比較検討した。

次にSrCoO<sub>3</sub>のCo<sup>4+</sup>イオンに第一遷移金属イオンが置換することによりCo<sup>4+</sup>イオンの電子状態がどのように影響を受けるかを調べるため、Sr(Co<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)O<sub>3</sub>を合成しこの固溶体の格子定数、磁氣的性質を測定した。またフェロ磁性体中におけるFe<sup>4+</sup>イオンの挙動を調べるためSr(Co<sub>0.99</sub>Fe<sub>0.01</sub>)O<sub>3</sub>を合成し4.2kでの外磁場中でのメスbauer効果の測定を行ない以下に列挙する結果を得た。

- (1)  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ はフェロ磁性体で金属伝導を示す。 $\text{Co}^{4+}$ イオン量の減少とともに、格子定数は増加し、 $T_c$ ,  $T_\theta$ ,  $\mu_{\text{eff}}$ は減少する。 $\text{Co}^{3+}$ と $\text{Co}^{4+}$ イオンはともに低スピン状態である。
- (2)  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CoO}_3$ もフェロ磁性体であり金属伝導を示す。この系では $\text{Co}^{3+}-\text{O}-\text{Co}^{4+}$ の強い強磁性的な超交換相互作用により $X=0.7$ 近くで $T_c$ ,  $T_\theta$ は最大値をとる。 $\text{Co}^{4+}$ イオンは低スピン状態、 $\text{Co}^{3+}$ イオンは高スピン状態である。
- (3)  $\text{Sr}(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_3$ は $X=0.3$ 近くで格子定数が最大値をとり、その組成でフェロ磁性体から反強磁性体に変化し、また $\text{Co}^{4+}$ イオンのスピン状態は低スピンから高スピン状態に移行する。
- (4) フェロ磁性体 $\text{Sr}(\text{Co}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})\text{O}_3$ 中の $\text{Fe}^{4+}$ イオンの内部磁場は、 $\text{Fe}^{4+}$ イオンのスピンの方向とは逆方向である。

以上の結果から、立方晶ペロブスカイト型酸化物において、6配位位置に存在する $\text{Co}^{3+}$ と $\text{Co}^{4+}$ イオンのスピン状態は、12配位位置に存在する陽イオンの種類と6配位位置に置換した第一遷移金属イオンの影響を強く受けることが判った。前者の場合には陽イオンの種類にかかわらず $\text{Co}^{4+}$ イオンは低スピン状態が安定であるが、 $\text{Co}^{3+}$ イオンには低スピン状態あるいは高スピン状態の両方の状態が存在する。一方 $\text{Sr}(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_3$ 固溶体に見られたように、6配位位置に $\text{Co}^{4+}$ イオンとはイオン半径および電気陰性度の違った第一遷移金属イオンが置換されると $\text{Co}^{4+}$ イオンは $X$ の値の増加とともに低スピン状態から高スピン状態へと移行する。これらのことはペロブスカイト型酸化物中の $\text{Co}^{3+}$ および $\text{Co}^{4+}$ イオンのスピン状態の変化が酸化物の磁氣的性質に密接な関連をもっていることを示している。

## 論文の審査結果の要旨

第一遷移金属を含む酸化物において、Ti, V, Cr, Mnなどは、ルチル構造として4価状態をとるが、Fe, Co, Niは単一酸化物としては、ほとんど2価および3価状態をとる。ところが $\text{ABO}_3$ (A: アルカリ土類金属, B: 第一遷移金属)で示されるペロブスカイト型酸化物 $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ では $\text{Fe}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{4+}$ ,  $\text{Ni}^{4+}$ といった原子価が存在する。

ペロブスカイト型 $\text{SrCoO}_3$ は $\text{Co}^{4+}$ を含むとともに低スピン状態をとり、かつフェロ磁性を示すという興味ある物質であるにも拘らず、 $\text{Co}^{4+}$ イオン位置に3d電子の異なる第一遷移金属を置換した時の磁性変化や $\text{Co}^{4+}$ のスピン状態についての報告はなく、また酸素欠損量と格子定数、磁性との関連が検討されていなかった。

田口秀樹君は、 $\text{SrCoO}_3$ におけるこれらの問題を明らかにする目的で、まず、高酸素圧下で $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ を合成し、 $\delta$ 即ち $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ の変化による格子定数・磁氣的性質の測定から6配位位置に共存する $\text{Co}^{3+}$ と $\text{Co}^{4+}$ の電子状態を調べたつぎに $\delta=0$ のペロブスカイト型 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CoO}_3$ および $\text{Sr}(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_3$ を合成し、これら固溶体の格子定数や磁氣的性質を測定し、 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ の場合を比較検討した。

その結果、格子定数と磁氣的性質は $\delta$ によって影響され、 $\delta=0$ のものを合成することにより、6配位位置の $\text{Co}^{3+}$ と $\text{Co}^{4+}$ のスピン状態は12配位位置にある陽イオンの種類と6配位位置に置換した第一遷

移金属イオンの影響を受けることが明らかとなった。

以上、田口君の論文は、 $\text{Co}^{3+}$ を含むペロブスカイト型酸化物において高酸素圧下における合成法を巧みに応用して酸素欠損量 $\delta$ を任意に制御した試料を合成することにより、これら酸化物中の $\text{Co}^{3+}$ および $\text{Co}^{4+}$ のスピンの状態の変化と磁気的性質の関連性についての新しい知見を得たものであって、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認められる。