



Title	2層ABO ₃ 型複酸化物の結晶化学 : 構造・磁氣的及び電氣的性質
Author(s)	武田, 保雄
Citation	大阪大学, 1975, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31451
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名・(本籍)	武 田 保 雄
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	第 3 4 8 5 号
学位授与の日付	昭 和 50 年 12 月 15 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	2層 ABO_3 型複酸化物の結晶化学 ——構造・磁氣的及び電氣的性質——
論文審査委員	(主査) 教 授 小泉 光恵 (副査) 教 授 桐山 良一 教 授 桑田 敬治

論 文 内 容 の 要 旨

$A^{2+}B^{4+}O_3$ (A イオン：アルカリ土類, B イオン：4 価の遷移金属) であらわされるペロブスカイト型酸化物には、多くの多形が知られている。ペロブスカイトは骨格が A イオンと O イオンの立方最密充填で形成され、O の 6 配位位置に B イオンが存在する構造になっている。この A と O の両イオンの最密充填層の積みかさね方を色々変化させることにより、多くの多形をみちびくことができる。

ペロブスカイト構造は AO_3 層が ABC, ABC… の 3 回のくり返しになっている (3 L)。 AO_3 層が六方最密充填をした場合、ABAB… の 2 回のくり返しとなる (2 L)。

BO_6 八面体は、3 L では頂点を共有して、3 次元的につながっているが、2 L では面を共有して、C 軸方向につながった 1 次元的な構造である。そのため、4 価の B イオンがほぼ $2.4 \text{ \AA}$ 程度の距離を隔ててつながり、イオン結晶としてみた場合、3 L 構造にくらべ B-B 間の反撥の強い不安定な構造である。3 L 構造に関してはすでに多くの研究がなされその合成、磁性、電氣的性質などの物性、化学結合の状態などが結晶化学的な立場から明らかにされてきた。それに反し、2 L 構造の酸化物については、ほんの少しの研究例があるにすぎない。

2 L 構造は 3 L 構造に比べ、反撥の強い不安定な構造と思われるが、それにもかかわらず 2 L 構造が実際に存在するのは興味あるところである。一般に A のイオン半径が大きい場合に 2 L 構造がみられることから、大きい A イオンが B-B 間の間隔を押し広げ、その反撥を弱めることから 2 L 構造が安定化されるとされている。しかし、イオン半径の比較的小さい Sr でも 2 L をとり得るし ($SrCoO_3$)、Co, Ni のような d^5 以上の電子数をもつ 4 価イオンの場合に 2 L がよくあらわれることから A イオンの半径以外もこの構造をとらせる要因があると思われる。むしろ B-B 間の直接の結合、あるいは

B—O間の共有結合性の増加による面共有構造の安定化などがより重要な要因として考えられよう。

2L構造は、前述のように3Lとは対照的で、ユニークな構造をもち、磁氣的、電氣的性質にも興味があるので、そのこともあわせて上記の安定性の要因を追究するのが本研究の目的である。

そのために、どのような条件で2L構造が得られるかという観点から、まず新しい2L構造化合物を合成し、さらにB—B、B—Oのようすを明らかにするための2L構造化合物の単結晶育成を行い、その結晶を用いて、構造解析、磁性、電気伝導の測定、A—O、B—Oの結合性をみるためのMössbauer効果の測定を行った。以下にその結果を列挙する。

イ) 今までに、SrとNiの化合物はまだ得られていないので、もし存在すれば、どのような構造をとるかをみるためにその合成をこころみた。高酸素圧下で、 SrO_2 又は $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ と NiO を反応させることにより SrNiO_3 の合成に成功し、それがAイオンとしては比較的小さいSrをもつにもかかわらず、2L構造を有していることを確かめた。

ロ) 共有結合性の度合は、B—O原子間距離に依存するのでその問題を明らかにするには、 ABO_3 の構造解析を行って BO_6 八面体のB—O距離を精密に求める必要がある。又、電気伝導等の測定においても、より精確な結果を得るために単結晶の作成が必要である。この目的のため、高酸素圧下のフラックス法による育成をこころみ、 Ni^{4+} 、 Co^{4+} をもつ、 BaNiO_3 、 BaCoO_3 の単結晶を得ることができた。

ハ) これらの単結晶の構造解析の結果、 NiO_6 、 CoO_6 八面体はかなりひずんだ形をしており、共有面の酸素原子はたがいに近づき、 Co^{4+} 又は Ni^{4+} イオンの電荷をたがいに遮蔽するような状態になっていること、 Ni—O 、 Co—O の距離はイオン結晶モデルで予測されるよりもかなり短くなっていることが判った。

ニ) 単結晶のC軸方向及び粉末試料の高圧力(600kbまで)下での電気伝導の測定を行った。その結果、 BaCoO_3 はかなりの良導体であったが、すべて半導体であった。又、600Kb以下では、金属伝導への転移はみとめられなかった。

ホ) 種々の層構造をもつ ABO_3 化合物を合成し、 Fe^{57} 、 Sn^{119} をドーピングすることにより、Mössbauer効果を測定し、そのIsomer Shift 内部磁場より、Bイオンへの電子の流れ込みの状態を考察した。2L構造の方が3L構造よりIsomer Shift がマイナス側へずれ、 $\text{B}^{4+}\text{—O}$ 結合の状態が3Lより共有性の強いものであることが判った。

ヘ) 2L構造の磁氣的な性質をあきらかにするために、 BaNiO_3 、 BaCoO_3 、 $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ 、 SrCoO_3 、 SrNiO_3 等について、磁気測定を行った。その結果、 Ni^{4+} 、 Co^{4+} とも、どの化合物においても、low spin状態をとっていた。low spin状態の Co^{4+} では、 180° 超交換相互作用の符号は正であり、 90° 超交換作用の符号は負であった。

以上の結果から2L構造の安定性の要因について次のことが結論される。比較的小さいAイオン、Sr、において、 SrCoO_3 、 SrNiO_3 が2L構造をとるのは、かならずしもAイオンの大きさのみで安定性が左右されるのではなく、むしろBイオンの結合の状態に原因を求めた方がよさそうである。

B—B間に直接の結合が存在すれば2L構造は安定化されると思われる。しかし、電気伝導測定の

結果、すべて半導体であることから、この可能性は否定される。

B—Oの結合状態については、構造解析の結果、B—O間の距離は通常のイオン結晶モデルで期待されるよりも、はるかに短く、結合は共有性のかなり加味されたものと思われる。又、Mössbauer 効果の結果からも、B イオンの 4 S 軌導への電子の流れ込みが 3 L 構造に比べて大きく、このことから、B—O 結合は共有性の強いものと考えられる。共有結合性が強くなると、面共有構造が安定化されることから、 ABO_3 酸化物が 2 L 構造をとるには B—O 結合の共有性の増加が大きく作用しているものと思われる。このことは、2 L 構造中の B イオンがすべて low spin 状態で強い結晶場中におかれていることとも対応している。

構造解析の結果、 BO_6 八面体において、共有面の 3 つの酸素はたがいに近づいて、B イオンの電荷を遮蔽するような状態になっており、B—O 結合も、上に述べたように、かなり共有性が増加していることから、2 L 構造は、 $(\text{BO}_6)_n$ の柱を考え、その間に A イオンがとり込まれているような一種の酸素酸塩的な考え方でみることができよう。

論文の審査結果の要旨

ペロブスカイト型構造の類似化合物である 2 層型 $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ 複酸化物についての研究例は少ない。その構造は BO_6 八面体が面を共有して C 軸方向に連なった一次元的構造で、結晶化学的に興味あると同時に、イオン結晶としてみた場合反撓の強い不安定な構造である。

武田保雄君は、この 2 層型 ABO_3 が現実的に安定に存在しているのは、従来の A イオンのイオン半径の大きさが重要な役割をもつという説よりも、むしろ B—B 間の直接結合による、あるいは B—O 間の共有結合性の増加による面共有構造の安定化に依存するのではないかと考え、標題のような研究を行なった。

まず、今までに得られていない ABO_3 である SrNiO_3 の合成に成功し、それが A イオンとして比較的小さい Sr をもつにもかかわらず、2 層構造をもつことを確かめ、上記の仮定が重要な意味をもつことを明らかにした。また、 BO_6 八面体の原子配置に関する情報をより精確に入手し、かつ精度のよい物性測定を行なうための試料として単結晶作成の必要を感じ、高酸素圧下でのフラックス法を考案して、はじめて BaNiO_3 および BaCoO_3 の単結晶育成に成功した。構造解析の結果、B—O 結合に共有性がかなり増加していることが判った。さらに Fe^{57} をドーブした種々の ABO_3 の Mössbauer 効果を測定し、同じく B—O の結合状態が 3 層のそれよりも共有性に富むことを明らかにした。また、電気伝導の測定結果により、B—B 間の直接結合の可能性は否定され、以上のことから B—O 結合の共有性の増加が 2 層構造の安定性に大きく寄与していることが明らかとなった。また、2 層構造の種々の酸化物の磁気測定を行ない、すべての遷移金属が low spin 状態にあること、および $\text{Co}^{4+}\text{—O—Co}^{4+}$ の交換作用の符号をあきらかにした。

以上、武田保雄君の研究は、従来ほとんど研究されていなかった 2 層構造の ABO_3 酸化物について、

まず新物質 Sr Ni O_3 を含むそれらの化合物の合成を行ない，さらに精確な結晶化学的データを得るため 2 層化合物の単結晶を育成し，その構造解析や諸性質の測定を行なって，構造と物性の関係を明らかにし，2 層構造をもつ ABO_3 型複酸化物の結晶化学を総合的にまとめたもので，ペロブスカイト型およびその類似構造をもつ化合物の結晶化学の発展に寄与するところ多かったといえることができる。よ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る。