

Title	Structure and Magnetic Properties of Perovskite Iron Oxides, Sr <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Sr <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> -XCoXO <sub>7</sub> , La <sub>1/3</sub> Sr <sub>2/3</sub> FeO <sub>3</sub> and LaSr <sub>3</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>10</sub>
Author(s)	葛下, かおり
Citation	大阪大学, 2002, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/43536">https://hdl.handle.net/11094/43536</a>
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、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名	葛下 かつお
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 17144 号
学位授与年月日	平成14年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科物理系専攻
学位論文名	Structure and Magnetic Properties Of Perovskite Iron Oxides, Sr <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Sr <sub>3</sub> Fe <sub>2-x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>7</sub> , La <sub>1/3</sub> Sr <sub>2/3</sub> FeO <sub>3</sub> and LaSr <sub>3</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (ペロブスカイト型鉄酸化物 (Sr <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Sr <sub>3</sub> Fe <sub>2-x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>7</sub> , La <sub>1/3</sub> Sr <sub>2/3</sub> FeO <sub>3</sub> 及び LaSr <sub>3</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ) の構造と磁気的性質)
論文審査委員	(主査) 教授 那須 三郎  (副査) 教授 天谷 喜一 教授 菅 滋正

### 論文内容の要旨

ペロブスカイト型鉄酸化物は FeO<sub>6</sub>八面体の層の数  $n$  を用いて  $A_{n+1}Fe_nO_{3n+1}$  で表される。ペロブスカイト型鉄酸化物の構造と磁性の関係を明らかにするために、Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>7</sub>, La<sub>1/3</sub>Sr<sub>2/3</sub>FeO<sub>3</sub>及び LaSr<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>10</sub>について、特に電荷分離反応 ( $2Fe^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Fe^{5+}$ ) に注目し、研究を行い以下のことを明らかにした。

$n=2$  の Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> では電荷分離はネール温度120K よりも高温の343K にて起こる。Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の Fe の一部を Co に20%置換すると反強磁性から強磁性に変化し、40%置換で電荷分離は完全に抑制される。 $n=\infty$  の SrFeO<sub>3</sub> の Sr の一部を La に置換した La<sub>1/3</sub>Sr<sub>2/3</sub>FeO<sub>3</sub> では電荷分離と磁気秩序が同時に207K で見られるが、 $n=3$  の FeO<sub>6</sub>八面体が3層ずつ連続した構造を持つ LaSr<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>10</sub> では150K でそれらが同時に起こる。Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の外部磁場下4.5K でのメスバウアー・スペクトルは、らせん磁性を持つ SrFeO<sub>3</sub> や CaFeO<sub>3</sub> と同様なスペクトル成分に分裂するが、LaSr<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>10</sub> では collinear スピン構造を持つ La<sub>1/3</sub>Sr<sub>2/3</sub>FeO<sub>3</sub> と同様にそのような分裂は見られない。これらのことから、Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> はらせん構造、LaSr<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>10</sub> は collinear 構造のスピ構造を持つと結論付けた。

電荷分離は O<sub>2p</sub> と Fe<sub>3d</sub> の混成バンド幅が狭いことに起因して起こると考えられるが、バンド幅の減少の原因が結晶構造にあるもの、例えば Fe-O-Fe の結合角の歪みや FeO<sub>6</sub>八面体の分断によるものでは、電荷分離は磁気秩序温度よりはるかに高温で起こり、A サイトへの他元素の置換によりバンド幅が減少すれば、電荷分離と磁気秩序は同時に起こると考えられる。

### 論文審査の結果の要旨

ペロブスカイト型鉄酸化物は機能性酸化物の一つとして、その構造と磁性を主にした電子構造が精力的に研究されている。一般に、ペロブスカイト型関連鉄酸化物の構造は、FeO<sub>6</sub>八面体の層の数  $n$  を用いて  $A_{n+1}Fe_nO_{3n+1}$  で表され、電子構造の  $n$  依存性として議論される場合が多い。本論文はペロブスカイト型鉄酸化物の構造と磁性の関係を明らかにするために  $n$  依存性に注目して、Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>7</sub>, La<sub>1/3</sub>Sr<sub>2/3</sub>FeO<sub>3</sub>及び LaSr<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>10</sub> について行った実験的研究の結果をまとめたものである。本論文では、特に電荷分離反応 ( $2Fe^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Fe^{5+}$ ) に注目し、以下のことを明らかにしている。

$n=2$  の  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$  では電荷分離はネール温度  $120\text{K}$  よりも高温の  $343\text{K}$  にて起こる。 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$  の  $\text{Fe}$  の一部を  $\text{Co}$  に  $20\%$  置換すると反強磁性から強磁性に変化し、 $40\%$  置換で電荷分離は完全に抑制される。 $n=\infty$  の  $\text{SrFeO}_3$  の  $\text{Sr}$  の一部を  $\text{La}$  に置換した  $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$  では電荷分離と磁気秩序が同時に  $207\text{K}$  で見られるが、 $n=3$  の  $\text{FeO}_6$  八面体が  $3$  層ずつ連なった構造を持つ  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$  では  $150\text{K}$  でそれらが同時に起こる。 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$  の外部磁場下  $4.5\text{K}$  でのメスバウアー・スペクトルは、らせん磁性を持つ  $\text{SrFeO}_3$  や  $\text{CaFeO}_3$  と同様なスペクトル成分に分裂するが、 $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$  では collinear スピン構造を持つ  $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$  と同様にそのような分裂は見られない。これらのことから、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$  はらせん構造、 $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$  は collinear 構造のスピ構造を持つと結論付けている。

電荷分離は  $\text{O}_{2p}$  と  $\text{Fe}_{3d}$  の混成バンド幅が狭いことに起因して起こると考えられるが、バンド幅の減少の原因が結晶構造にあるもの、例えば  $\text{Fe-O-Fe}$  の結合角の歪みや  $\text{FeO}_6$  八面体の分断によるものでは、電荷分離は磁気秩序温度よりはるかに高温で起こり、 $A$  サイトへの他元素の置換によりバンド幅が減少すれば、電荷分離と磁気秩序は同時に起こるとの考えを提唱している。

以上のように、本論文は  $n=2$  の  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$  での電荷分離はネール温度  $120\text{K}$  よりも高温の  $343\text{K}$  にて起こることを初めて明らかにするなど、ペロブスカイト型鉄酸化物の物性特に構造と磁氣的性質について多くの新しい知見を得、物性物理科学分野の進展に多くの貢献をしているので、博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。