

Title	High-Pressure Mossbauer Study of Perovskite Iron Oxides CaFeO <sub>3</sub> , La <sub>1/3</sub> Sr <sub>2/3</sub> FeO <sub>3</sub> and SrFeO <sub>3</sub>
Author(s)	川上, 隆輝
Citation	大阪大学, 2002, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/43550">https://hdl.handle.net/11094/43550</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>〉</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	川上隆輝
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 17147 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	High-Pressure Mossbauer Study of Perovskite Iron Oxides $\text{CaFeO}_3$ , $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ and $\text{SrFeO}_3$ (ペロブスカイト型鉄酸化物の高圧下メスbauer分光 $\text{CaFeO}_3$ , $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ and $\text{SrFeO}_3$ )
論文審査委員	(主査) 教授 那須 三郎  (副査) 教授 遠藤 将一 教授 鈴木 直

## 論文内容の要旨

電荷移動型ペロブスカイト型鉄酸化物  $\text{CaFeO}_3$ 、 $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ 及び  $\text{SrFeO}_3$ の3つの物質について高圧下メスbauer分光を行った。この3つの物質の磁気秩序の転移温度の圧力効果と電荷分離 ( $2\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$ ) の臨界温度に対する圧力の影響を詳しく調べ、圧力・温度・磁気状態図の作製を行った。

斜方晶ペロブスカイト型鉄酸化物  $\text{CaFeO}_3$ は、形式電荷  $\text{Fe}^{4+}$ を有し、Feと酸素Oとの軌道混成が大きく、酸素ホールの挙動が物性発現に大きく寄与している。この  $\text{CaFeO}_3$ は290Kで  $2\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$ の電荷分離反応を起こす。ネール温度は125Kであり磁気構造がスクリー型反強磁性体である。103GPaまでの超高圧下メスbauer分光測定を6Kから室温298Kの温度範囲で測定し、電荷分離温度、磁気秩序温度の圧力依存から、圧力・温度・磁気状態図を完成させた。加圧に伴い125Kの磁気秩序温度は上昇するが、290Kの電荷分離温度はあまり圧力に依存しない。18GPaで電荷分離は消失し、磁気秩序温度も一端降下するが、さらに加圧すると上昇し室温以上になる。30GPa以上での超微細磁場の値は小さく、新たに電気四極子分裂が観測され、構造相転移と low-spin の  $\text{Fe}^{4+}$ に転移したことが明白となった。また、電荷分離反応が消失した高圧下では、外部磁場を印加したメスbauer分光測定から強磁性体へ転移していることが明らかになった。

立方晶ペロブスカイト型鉄酸化物  $\text{SrFeO}_3$ は高原子価  $\text{Fe}^{4+}$ を有し、比較的よい電気伝導を示し、 $\text{CaFeO}_3$ と同じようにスクリー・スピン構造を示す反強磁性体である。高圧下での  $\text{SrFeO}_3$ は何らの構造相転移も示さず、磁気秩序温度が加圧とともに単調に増加することが判明している。このSrの1/3をLaに置換すると構造は単斜晶になり、207Kで平均原子価  $11/3+$ は  $2:1$ の  $3+$ と  $5+$ に電荷分離を起こすと同時に磁気秩序が出現し、その相転移は1次の相転移である。この  $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ の60GPaまで高圧下メスbauer分光を5Kから300Kの温度範囲で行い、電荷分離温度、磁気秩序温度の圧力依存から圧力・温度・磁気状態図を完成させた。常圧で電荷分離と磁気秩序が同時に起こる温度207Kは圧力21GPaまで徐々に降下し、25GPaで電荷分離は消失すると同時に磁気秩序温度は室温以上上昇する。高圧下で外部磁場を印加した測定からこの物質は  $11/3+$ を保持したまま、強磁性体へ転移したことが明らかになった。 $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ の高圧下X線回折測定の実験から60GPaまでの圧力下では  $\text{CaFeO}_3$ のような構造相転移は起こらないことが明らかになった。

高圧下で構造・磁性・原子価状態等の変化を調べ、ペロブスカイト型鉄酸化物の温度・圧力・磁気状態図を完成させた。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、電荷移動型ペロブスカイト型鉄酸化物  $\text{CaFeO}_3$ 、 $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$  及び  $\text{SrFeO}_3$  の 3 つの物質について高圧下メスバウアー分光を行い、この 3 つの物質の磁気秩序の転移温度と電荷分離の圧力依存性を詳しく調べ、その結果をまとめたものである。

斜方晶ペロブスカイト型鉄酸化物  $\text{CaFeO}_3$  は、形式電荷  $\text{Fe}^{4+}$  を有し、Fe と酸素 O との軌道混成が大きく、酸素ホールの挙動が物性発現に大きく寄与し、290K で電荷秩序すなわち  $2\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$  の電荷分離反応を起こす。ネール温度は 125K であり磁気構造がスクリュウ型の反強磁性体である。103GPa までの超高圧下メスバウアー分光測定を 6 K から室温 298K の温度範囲で測定し、電荷分離温度、磁気秩序温度の圧力依存から、圧力・温度・磁気状態図を完成させ、加圧に伴い 125K の磁気秩序温度は上昇するが、290K の電荷分離温度はあまり圧力に依存しない。18GPa で電荷分離は消失し、磁気秩序温度も一端降下するが、さらに加圧すると上昇し室温以上になる、などを明らかにし、さらに 30GPa 以上での超微細磁場の値は小さく、新たに電気四極子分裂が観測され、構造相転移と low-spin の  $\text{Fe}^{4+}$  に転移したことなどを、明らかにしている。また、電荷分離反応が消失した高圧下では、外部磁場を印加したメスバウアー分光測定から強磁性へ転移していることを初めて示した。

立方晶ペロブスカイト型鉄酸化物  $\text{SrFeO}_3$  は高原子価  $\text{Fe}^{4+}$  を有し、比較的よい電気伝導を示し、 $\text{CaFeO}_3$  と同じようにスクリュウ・スピン構造を示す反強磁性体であるが、高圧下での  $\text{SrFeO}_3$  は何らの構造相転移も示さず、磁気秩序温度が加圧とともに単調に増加する。この Sr の 1/3 を La に置換すると構造は単斜晶になり、207K で平均原子価  $11/3+$  は 2:1 の  $3+$  と  $5+$  に電荷分離を起こすと同時に磁気秩序が出現し、その相転移は 1 次の相転移である。この  $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$  の 60GPa まで高圧下メスバウアー分光を 5 K から 300K の温度範囲で行い、電荷分離温度、磁気秩序温度の圧力依存から圧力・温度・磁気状態図を完成させ、常圧で電荷分離と磁気秩序が同時に起こる温度 207K は圧力 21GPa まで徐々に降下し、25GPa で電荷分離は消失すると同時に磁気秩序温度は室温以上に上昇し、高圧下で外部磁場を印加した測定からこの物質は  $11/3+$  を保持したまま、強磁性体へ転移したことを初めて明らかにしている。 $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$  の高圧下 X 線回折測定実験も行い 60GPa までの圧力下では  $\text{CaFeO}_3$  のような構造相転移は起こらないことを明らかにしている。

以上のように、本論文は高圧下で構造・磁性・原子価状態等の変化を調べ、ペロブスカイト型鉄酸化物の温度・圧力・磁気状態図を完成させ、物性物理科学分野の進展に多大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。