

## 実験報告書

実験課題名 (日本語): 層間酸素を含んだ鉄平面 4 配位酸化物

実験課題名 (英語): Square Planar Iron Oxides with Apical Oxygen

実験装置: ECHIDNA (オーストラリア ANSTO)

実験期間: 2012 年 10 月 24 日~10 月 29 日

氏名: 山本 隆文、矢島 健、陰山 洋

(京都大学工学研科)

e-mail: [yamamoto.takafumi.55u@st.kyoto-u.ac.jp](mailto:yamamoto.takafumi.55u@st.kyoto-u.ac.jp)

JRR-3 の HERMES で行う予定だった実験課題をオーストラリアの ANSTO (Australian Nuclear Science and Technology Organisation) に設置された高分解能粉末回折装置 ECHIDNA で行った。研究課題は「層間酸素を含んだ鉄平面 4 配位酸化物」であり、固溶系  $(\text{Sr}, \text{Ho})\text{FeO}_{2+\delta}$  の粉末中性子回折実験を行った。

我々はトポクティックな低温反応を用いて、通常の固体反応法で得られない酸化物の合成・キャラクター化を行っている。その結果、金属水素化物を用いた新しい還元反応により、 $\text{SrFeO}_3$  から画期的な鉄の平面四配位を有する無限層構造  $\text{SrFeO}_2$  を得ることに成功した (図 1)。さらには、A サイトを他の等価カチオンで置換した固溶系  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{FeO}_2$ 、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{FeO}_2$  の合成に成功している。これまで合成された  $\text{AFeO}_2$  (A = Ca, Sr, Ba) は常圧では全く電気を流さない絶縁体であったが、特異な鉄の配位状態を有している点において、価数ドーピングを使った、導体・金属的伝導体の合成は魅力的である。また  $\text{SrFeO}_2$  は高温超伝導母体として有名な  $\text{SrCuO}_2$  と同じ構造であることから、キャリアドーピングによる金属化、さらには超伝導の発現に期待が高まる。そこで、我々は A サイトに希土類  $\text{Ho}^{3+}$  をドーピングした。しかしながら伝導性に変化はなく、絶縁体のままであった。これは、Fe の価数が変わっていないことを意味しており、格子内に酸素の過剰が、不定比で存在することを意味する。本研究の目的は、これらの系で、酸素アニオンの位置と占有率を決定することであった。

図 2 に  $(\text{Sr}_{0.75}\text{Ho}_{0.25})\text{FeO}_{2+\delta}$  の粉末中性子回折パターンを示す。回折パターンは無限層構造  $\text{SrFeO}_2$  と類似であり、G-タイプ反強磁性による磁気ピークも確認できた。このデータを用いてリートベルト構造解析を行ったところ、予想通り過剰の酸素が鉄の層間にランダムに存在していることが分かった (図 3)。また得られた組成は  $(\text{Sr}_{0.75}\text{Ho}_{0.25})\text{FeO}_{2.11(3)}$  となり、鉄が二価となる理想

的な組成  $(\text{Sr}_{0.75}\text{Ho}_{0.25})\text{Fe}^{2+}\text{O}_{2.125}$  と誤差の範囲で一致した。

今回得られたような鉄の層間にランダムな余剰酸素を持つ無限層構造得たのは、銅系を含めてこれが初めてである。余剰酸素を持った物質はイオン伝導の研究から興味深く、また電気的手法など還元方法を工夫することでアピカル酸素を除ける可能性もある。そのような観点から、今後さらなる発展を見込んでいる。また今後、放射光 X 線回折データとも合わせてさらに詳しい解析を行う予定である。また構造解析により得られた磁気モーメントを、磁化測定やメスバウアー測定結果と比べる予定である。

以上のように、ANSTO の ECHIDNA にて充実した実験を行うことができましたことを、今回旅費支援をしてくださった東京大学物性研究所に深く感謝を申し上げます。

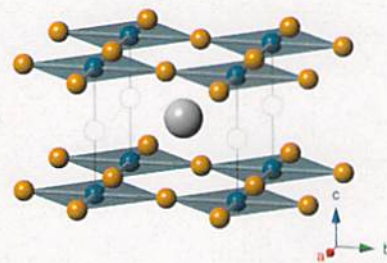


図 1. 無限層構造  $\text{SrFeO}_2$ 。灰色、青、橙色のボールがそれぞれ Sr, Fe, O イオンを表している。