

異常高原子価 Fe^{4+} を含む強磁性体 立方晶 BaFeO_3 の安定領域の決定

Determination of stable reason of cubic BaFeO_3 with unusual high oxidation state Fe^{4+}

東 正樹¹⁾

Masaki AZUMA

岡 研吾¹⁾

Kengo OKA

山田 幾也²⁾

Ikuya YAMADA

¹⁾東京工業大学

²⁾大阪府立大学

(概要)

ペロブスカイト BaFeO_3 は 0.3T という小さな磁場で、スパイラル磁気構造から強磁性へ転移する。この際大きな磁気抵抗効果の発現が期待されるが、測定に必要な焼結体試料が得られないため、確認されていない。高圧を用いての焼結の可能性を探るため、6GPaでの安定温度範囲を調べた。

キーワード : BaFeO_3 、磁気抵抗効果、安定領域

1. 目的

BaFeO_3 は、 CaFeO_3 、 SrFeO_3 と同じく、異常高原子価の Fe^{4+} を含むペロブスカイトである。前者2つが高圧（高酸素圧）合成で得られるのに対し、 BaFeO_3 はこれまで6H、または12Hのヘキサゴナルペロブスカイトとしてしか得られていなかった。ところが最近、研究協力者の林によって、 $\text{BaFeO}_{2.5}$ を原料に、オゾンを使った低温酸化で立方晶ペロブスカイトが得られることが明らかになった。

ここで興味を持たれるのが、一旦合成された立方晶相が圧力下で安定か、ということである。常圧下で昇温すれば安定相の6H型への転移が起こるが、通常立方晶ペロブスカイトは6H相よりも高圧安定なので、ある程度以上の圧力下では昇温しても6Hへの転移は起こらなくなると期待される。高圧-高温下の粉末X線回折その場観察を行う事で、圧力-温度相図内の安定領域を明らかにするのが本研究の目的である。

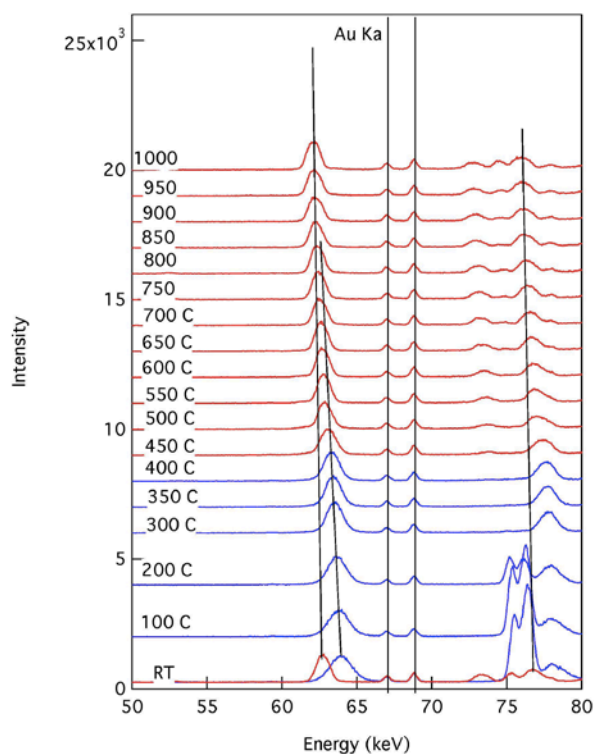
鉄の酸化物、 Fe_3O_4 は人類にとって最古の磁石であるが、実はこれは Fe^{2+} と Fe^{3+} の持つ磁気モーメントが反強磁性秩序して、打ち消しきれなかった差分の磁気モーメントが現れたフェリ磁性体である。このように、既存の鉄の酸化物は全て本質的には反強磁性体であった。ところが今回発見されたペロブスカイト BaFeO_3 は、わずか0.3Tという弱い磁場を印加することで強磁性が現れる。この際、巨大な磁気抵抗効果が期待されるが、200°Cという低温で合成されるため、電気抵抗測定に必要な焼結体を得ることはできない。低温合成で得られた準安定相が、圧力-温度相図内でどのような安定性を持つか、という熱力学的な興味に加え、本研究を通して焼結体、さらには単結晶試料の育成が可能となれば、この特異な新強磁性体の研究が飛躍的に発展すると期待される。

2. 方法

オゾン酸化で得たペロブスカイト BaFeO_3 を高圧セルに封入、BL14B1のSMAP-2を用い、6GPaへ加圧後、昇温しながら白色光モードで粉末回折パターンを得た。

3. 研究成果

図は 6GPa での粉末回折パターンである。昇温すると、約 400°C から回折パターンに変化が現れた。1000°C まで昇温後、降温、減圧して回収した試料は完全に 6H 相に転移していた。途中温度でのデータを注意深く見ると、また、立方晶ペロブスカイトから 6H 相へ一次転移するとの予想に反し、ピーク位置のシフトは連続的であった。このことは、中間相の存在を示唆している



4. 結論・考察

今回の実験結果から、6GPa の加圧下で焼結体を得るには、450°C 以下で焼結する必要があることが確認された。現在こうして得た試料の電気抵抗測定に取り組んでいる。一方、450°C 以上に昇温した場合は、立方晶ペロブスカイト相と 6H 相の間に中間相が存在することが示唆された。回収試料を用いた構造解析実験で、この可能性を検証したい。

5. 引用(参照)文献等

“BaFeO₃ : A Ferromagnetic Iron Oxide”, N. Hayashi et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 12547, (2011).