

辻本 吉廣
京都大学大学院 理学研究科
日本学術振興会特別研究員
課題番号：2008B1736

BL: BL02B2

平面四配位をもつスピン梯子鉄酸化物 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ の形成機構
およびその安定性

背景：申請者のグループは、新しい還元剤 CaH_2 を用いた低温固相還元法によって、鉄原子が酸素と平面上に結びついた極めて異常な配位状態(平面 4 配位)をもつ無限層鉄酸化物 SrFeO_2 の合成に世界に先駆けて初めて成功した [1]。さらに、我々は同手法を Ruddresden-Popper 型層状ペロフスカイト物質 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ (図 1(a)) に適用することによって、 SrFeO_2 と同様平面 4 配位を基本骨格とした新しい鉄酸化物 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ の合成に成功した (図 1(c)) [2]。FeO4 ユニットが頂点共有して二次元正方格子を形成している SrFeO_2 と異なり、FeO4 が二重鎖、つまり二本足梯子を形成しているのが $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ の大きな特徴である。このようなスピン梯子に関しては、20 年ほど前に理論家による超伝導を含めた様々な新奇現象の予言がされて以来、今日までモデル物質の探索が精力的に行なわれてきた。しかし、そのような物質の大半は Cu^{2+} の $S = 1/2$ で占められ、他のイオンや異なるスピン数をもつ物質はかなり限られている。 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ は初めての $S = 2$ のスピン梯子物質であり、今後の詳細な物性研究により大きな展開が期待される。

目的：本実験で注目したのは、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ への還元過程である。 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ から $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ へ骨格変換する際、図 1(b)に示したピラミッド型配位をもつ $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ を経由していることが、実験室の X 線装置を用いた ex-situ XRD 測定によって確かめられた [2]。つまり、図 1(d)にも示したように、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ の O1 サイトの酸素が全て抜けてピラミッド配位を作った後、O2 サイトの酸素の一部が空席となっていた O1 サイトに移動し再び占有することを意味する(図 1(d))。そこで今回、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ への還元過程の解明、特に、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ と $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ の中間相の有無を調べるために BL02B2 で in-situ 粉末構造解析を試みた。

実験：粉末の $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ を CaH_2 と 1 : 4 の比で、Ar ガスで充満させたグローブボックス中でよく混ぜた。それらの粉末試料を内径 0.2 mm のガラスキャピラリーに詰め、空気が混入しないように封入した。その際、反応過程で発生する水素ガスの圧力でキャピラリーが壊れないように、充填した試料と同程度の体積の隙間を作った。BL02B2 に設置された大型デバイシェラーを用いて回折パターンを得た。温度は 320 C° で、各露光時間は 5 分で全露光時間は 2 時間である。

結果及び考察：図 2 に $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ と CaH_2 を 320 度°C で反応させたと

きの X 線回折パターンの経時変化を示す。前駆体の $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ の X 線回折ピーク強度が反応時間と共に減少し、それと同時に $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ に対応する回折パターンのピーク強度(015, 105 and 110 at $2\theta = 15.5 \text{ deg}$, $16.6 \text{ and } 17.0 \text{ deg}$)が増加する様子が見て取れる。

ex-situ 粉末 X 線回折実験では $\text{Sr}_3\text{Fe}_3\text{O}_7$ から $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ に変わるとき、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ が中間相として経由することがわかっていたが、今回の in-situ 実験では中間相を確認できなかった。これは、恐らく設定温度が実際の温度より高かったか、もしくは原料の混ざり具合が ex-situ 実験のときと異なったために反応が早く進行し、中間相を確認できなかったためと考えられる。

また、以上のことは $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ と $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ の間にも中間の酸素状態をとる相が観測されなかったことを意味する。これは単純に中間相がないだけか、もしくは存在していたとしても分解能では検知できない程度に反応が速く進行しているかのどちらかであろうが、同様の実験を SrFeO_2 に対して行なったときも中間相を示唆する回折パターンが観測されなかったことを考慮すると、原因を明らかにするのは簡単ではないように思われる。

一方で、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ が形成されてからの格子定数の経時変化に興味深い挙動が確認された。 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ の a 軸長は、生成開始から有る一定時間、わずかではあるが減少傾向を示した。このような特徴は SrFeO_2 のときには確認されなかったことから、両者で酸素離脱・再配置の機構が異なる可能性がある。単純に考えると、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ と考

えていた最初に現われた相は若干の酸素量を有した $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{5+d}$ であり、徐々に酸素が引き抜かれていくことによって a 軸長が減少しているのではないかと推測される。この機構の妥当性についてはさらなる実験を要するが、 SrFeO_2 と挙動が異なる理由として $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ のペロフスカイト層の位相が c 軸にそって $(1/2\ 1/2\ 0)$ ずれており、それが還元過程に影響を与えているのかも知れない。

まとめ：今回、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ の生成過程の知見を得るために in-situ X 線回折実験を行った。その結果、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ への還元過程で新たな中間相は確認できなかったが、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ に帰属できるピークが現われ始めたとき、ある一定時間まで格子定数が時間とともに変化することを見出した。

文献

1. Y. Tsujimoto et al, Nature 450 (2007) 1062.
2. H. Kageyama *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed, 47 (2008) 5740.

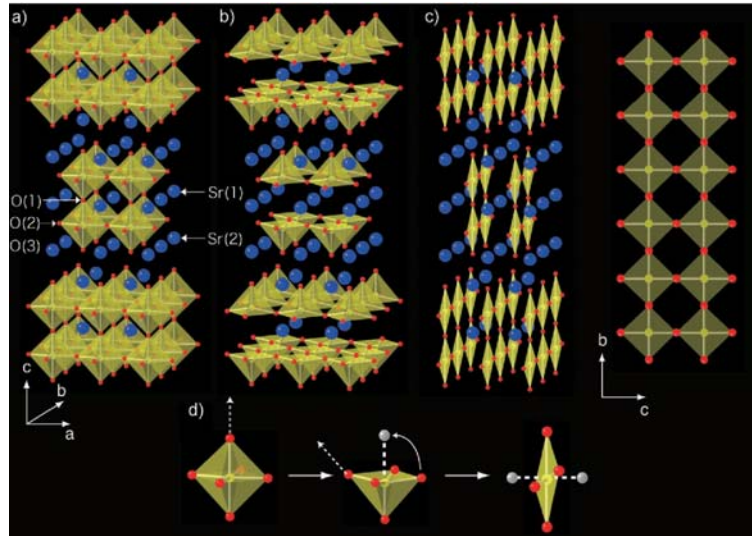


図 1. $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-d}$ ($d = (a) 0, (b) 0.5$ and $(c) 1$) の構造. (d) 酸素の離脱および再配置の過程.

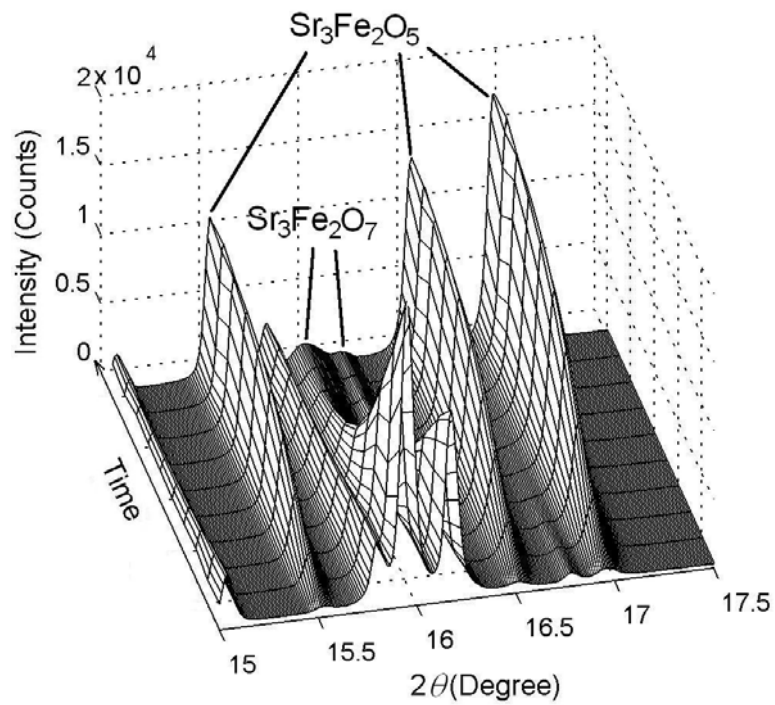


図 2. $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ と CaH_2 の反応における X 線回折パターンの経時変化.