研 究

CaFeO₃の高圧下单結晶育成

石渡晋太郎, 東 正樹, 齊藤 高志, 川崎 修嗣, 高野 幹夫

京都大学化学研究所, 〒611-0011 宇治市五ヶ庄.

Single Crystal Growth of CaFeO₃ at High Pressure

Shintaro Ishiwata, Masaki Azuma, Takashi Saito, Shuji Kawasaki and Mikio Takano

Institute for Chemical Research, Kyoto Univ., Gokashou, Uji 611-0011.

Received April 10, 2001

SYNOPSIS

Single crystals of CaFeO₃ have been synthesized at high pressure of 4.5 GPa with a mixture of KClO₄, NaCl and CaCl₂ as flux and oxidizing agent. The temperature dependence of the resistivity showed a metal-insulating transition at 295 K, corresponding to the charge disproportionation. A screw-spin type antiferromagnetic transition was observed at 115 K. These results indicated that the crystals were free from oxygen defect. Energy-dispersive powder X-ray diffraction study with synchrotron radiation at high pressure revealed that a moisture was necessary to crystal growth of CaFeO₃.

KEY WORDS

CaFeO₃, Fe⁴⁺, high-pressure synthesis, single crystal, charge disproportionation

1 緒 言

ペロブスカイト型酸化物であるCaFeO₃やSrFeO₃には、異常高原子価である+4価の鉄イオンが含まれている。鉄イオンのd電子配置は、 t_{2g}^1 のハイスピン状態で e_g 軌道の縮退がとけ、d軌道が非対称になっているが、同じ電子配置をもつMn³⁺イオンでみられるような、ヤーンテラー効果や軌道整列による安定化は起きない。そのかわり、CaFeO₃は290 K以下で電荷の不均一化^{1,2)} (CD: charge disproportionation) すなわち $Fe^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Fe^{5+}$ によって金属-絶縁体転移を起こし、これに伴って構造も斜方晶から単斜晶へ転移することが知られている^{3,4)}。一方、SrFeO₃は酸素の2p軌道が広いバンドを形成して低温まで金属として振る舞う⁵⁾。また、光電子分光の測定から(FeO₆)八面体の電子状態が(Fe⁴⁺O²⁻)であるという描像は正しくなく、実際は(Fe³⁺O²⁻₅O⁻)となっており、銅酸化物高温超伝導体などで見られるように、酸素イオンの2p軌道に入ったホール^{3,6)}が伝導性を担っているということが指摘されており、注目を集めている。

CaFeO₃の合成には非常に強い酸化雰囲気が必要⁷⁾であり、高圧装置を用いて数万気圧の酸素圧下で反応させることにより試料が得られる。一般に、様々な物性測定を行うのに十分

な大きさの単結晶を高圧力下で育成するのは困難であるが、我々のグループでは放射光を用いた高圧下粉末X線回折に基づくシステムティックな研究で、(VO)₂P₂O₇⁸⁾やCa_{2-x}Na_xCuCl₂O₂などの単結晶育成に成功している。

本研究では、常圧下で酸素の欠損したブラウンミネライト型のCa₂Fe₂O₅を合成し、その試料に酸化剤兼フラックスとしてKClO₄, NaCl, CaCl₂を加え、高圧下での単結晶の育成を試みた。また、X線回折測定やSEM観察、EDX組成分析などにより単結晶の同定を行い、物性を調べたのでその結果を報告する。

2 実 験

原料となるブラウンミネライト型のCa₂Fe₂O₅は、 α -Fe₂O₃とCaCO₃から固相反応法により空气中900°C~1100°Cで数回焼成を繰り返した後、窒素中1300°Cでアニールすることで合成した。これに酸化剤兼フラックスとして、KClO₄, NaCl, CaCl₂を混合したものを加え、Ptカプセルの中に詰めた後、1500 tonのキュービックアンビル型高圧発生装置を用いて4.5 GPaの圧力下で1250°Cから1050°Cまで徐冷することで、CaFeO₃の単結晶を育成した。Ptカプセルのサイズは直径10 mm, 高さ12 mm

で、中心は端に比べて100°C程度高温になるためにカプセル内に温度勾配ができ、融点より少し高い温度から徐冷すると端の方から単結晶が析出してくると期待される。また、高温高压下での反応を観察するため、SPring-8のビームラインBL14B1に設置された180 ton キュービックアンビル型高压発生装置を用い、白色光モードでエネルギー分散の粉末X線回折実験を行った。

高压処理後の試料は、 CaFeO_3 と CaFe_2O_4 の単結晶、 KCl 、 NaCl 、 CaCl_2 の混合物となっており、蒸留水で水溶性の塩化物を洗い流した。残った試料についてSEM観察及びEDX組成分析を行うことで、 CaFeO_3 の単結晶を同定した。電気抵抗の測定は、カンタムデザイン社製PPMSを用いて四端子法で150 Kから350 Kの範囲で行い、磁化率の測定はカンタムデザイン社製MPMSを用いて5 Kから350 Kの範囲で行った。

3 結果と考察

3.1 結晶育成

まずは結晶育成条件を決めるため、いくつかのフラックス組成で合成実験を行った。その結果 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ に対し、 KClO_4 、 NaClO_4 の酸素発生剤を合計で等モル以上混ぜると高压セルが内部の酸素圧に耐えきれず、ブローアウトする事故がしばしば起こった。また、 CaCl_2 が吸水するのを防ぐために、グローブボックス中で試料の混合、カプセル詰めを行ったところ、良質な単結晶が得られなくなった。この原因を調べるために、高压下でX線回折実験を行った結果をFig.1に示す。 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 1 mol に対し、 KClO_4 、 NaCl 、 CaCl_2 を0.25 mol ずつ混ぜ合わせ、3 GPaの圧力下で昇温したところ、60 KeV付近の3本の回折ピークが、800°C以上では CaFeO_3 ができていることを示す(200)面による1本だけになっており、さらに1470°Cで全てのピークが消失した。このことから、 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + 0.25(\text{KClO}_4 + \text{NaCl} + \text{CaCl}_2)$ の融点は1470°Cで、1250°Cからの結晶成長には、フラックスを混合する際に CaCl_2 が吸水することが必要であることが分かる。水は常圧下では高温で気相となるが、高

圧下では液相のままで存在し、高压水蒸気の溶解度は著しく大きいことが知られている⁹⁾。従って CaCl_2 が吸水すると、高温高压下で超臨界状態になった水が CaFeO_3 の融点を下げ、単結晶育成に適した状態をつくりだしていると考えている。

Fig.2(a)は、 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + 0.25(\text{KClO}_4 + \text{NaCl} + \text{CaCl}_2)$ を4.5 GPa、1250°Cから1050°Cまで20時間かけて徐冷して得た単結晶の光学顕微鏡写真図である。大きいもので0.5 mm程度あり、きれいに面が出ているものもある。Fig.2(b)は面がしっかりとでている単結晶を選び、SEM観察を行ったものである。0.1 mm以下のサイズであれば、このように全ての面が出た立方体に近い単結晶が得られている。Fig.3は単結晶を軽く砕き、X線回

Fig.1 Synchrotron XRD patterns of CaFeO_3 at 3 GPa.

Fig.2 Magnified view (a) and SEM image (b) of single crystal.

Fig.3 XRD patterns for single crystal of CaFeO₃.

Fig.5 Molar magnetic susceptibility for single crystal.

Fig.4 Temperature dependence of the resistivity for single crystal.

Fig.6 Derivative of the susceptibility for single crystal.

折測定を行ったものである。粉末試料のX線チャートのメインピークは(112)であるが、(110)と(002)面からの反射が強くでており、これらの面に垂直な方向に結晶が成長しやすいと考えられる。また、EDX組成分析を行い、CaFeO₃の単結晶と不純物相であるCaFe₂O₄の単結晶とを識別した。CaFe₂O₄は全て棒状をしており、形状からもCaFeO₃の単結晶と区別することができることが分かった。

3.2 電気抵抗

Fig.4にCaFeO₃単結晶の電気抵抗率の温度依存性を示す。295 Kより高温側では金属的な振る舞いをしており、抵抗率の絶対値は焼結体の試料と同等かそれ以下であった。また、295 K以下で絶縁体に相転移し、鉄イオンのスピン状態を反映して抵抗率の描く曲線が上に凸であることも、焼結体のデータと同様な振る舞いである。

3.3 磁化率

Fig.5はCaFeO₃の単結晶数個に、1 Tの外部磁場を印加し、温度依存性を調べたものである。115 Kで反強磁性への磁気転移が見られる。また、縦軸に温度で微分したものを温度の関

数としてプロットすると、282 Kで電荷の不均一化による異常が観測された。これらの結果は粉末試料と同様であることから、酸素欠損のない単結晶が得られていることがわかる。

4 ま と め

KClO₄, NaCl, CaCl₂の混合物を酸素発生剤、かつフラックスとして使うことで、4.5 GPaの高圧下でCaFeO₃の単結晶の育成に成功した。得られた結晶は、SEM観察やEDX組成分析、X線回折実験からCaFeO₃の単結晶を同定した。物性に関しては、四端子法を用いた電気抵抗測定を行い、295 K付近で金属絶縁体転移がみられることを確認し、SQUIDを用いた磁化率の測定から、115 Kで反強磁性オーダー、282 Kでの電荷の不均一化による異常をそれぞれ確認した。これらのことから酸素欠損のない単結晶が得られたといえる。また、高圧下でCaFeO₃の単結晶育成には、水が重要な役割を果たしていることを、放射光を用いたX線回折実験で明らかにした。現在は、

グローブボックス中で CaCl_2 と $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の混合比を変えて秤量することで, 水分の量を調節し, 最適な単結晶育成条件を模索している。

文 献

- 1) M.Takano, N.Nakanihsi, Y.Takeda and S.Naka: "Charge Disproportionation in Fe^{4+} -Oxides with Perovskite-Type Structures", J. Phys. Colloq., 40(1979)313-315.
- 2) M.Takano and Y.Takeda: "Electronic State of Fe^{4+} Ions in Perovskite-Type Oxides", Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 61(1983)406-425.
- 3) S.Kawasaki, M.Takano, R.Kanno, T.Takeda and A.Fujimori: "Phase Transition in $\text{Fe}^{4+}(3d^4)$ -Perovskite Oxides Dominated by Oxygen-Hole Character", J. Phys. Soc. Jpn., 67(1998)1529-1532.
- 4) T.Takeda, R.Kanno, Y.kawamoto, M.Takano, S.Kawasaki, T.Kamiyama and F.Izumi: "Metal-Semiconducting Transition, Charge Disproportionation, and Low-Temperature Structure of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ Synthesized under High-Oxygen-Pressure", Solid State Sciences, 2(2000)673-687.
- 5) J.B.MacChesney, R.C.Sherwood and J.F.Potter: "Electric and Magnetic Properties of the Strontium Ferrates", J. Chem. Phys., 43(1965)1907-1913.
- 6) A.E.Bocquet, A.Fujimori, T.Mizokawa, T.Saitoh, H.Nagatame, S.Suga, N.Kimizuka, Y.Takeda and M.Takano: "Electronic structure of $\text{SrFe}^{4+}\text{O}_3$ and related Fe perovskite oxides", Phys. Rev. B, 45(1992)1561-1570.
- 7) 川崎修嗣, 高野幹夫, 武田保雄: "ペロブスカイト型 $\text{AFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Ca}$) の強磁性", 粉体および粉末冶金, 43(1996) 1001-1006.
- 8) T.Saito, T.Terashima, M.Azuma, M.Takano, T.Goto, H.Ohta, W.Utsumi, P.Bordet and D.C.Johnston: "Single Crystal Growth of the High Pressure Phase of $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ at 3GPa", J. Solid State Chem., 153(2000)124-131.
- 9) 日本化学会編: "超高压と化学", 化学総説, 22(1979)221.