オゾン酸化により合成した *A* サイト層状ダブルペロブスカイト酸化物 RBaFe$_2$O$_6$(R=Nd, Sm)の構造と物性

（京大化研 [1]）○飯星 眞 [1]・後藤真人 [1]・島川祐一 [1]
Structural and physical properties of *A*-site layer-ordered double-perovskites RBaFe$_2$O$_6$(R=Nd, Sm) synthesized by ozone oxidation ([1]*ICR, Kyoto University*) ○Makoto Iihoshi,[1] Masato Goto,[1] Yuichi Shimakawa[1]

We synthesized *A*-site layer-ordered double-perovskites RBaFe$_2$O$_6$(R=Nd, Sm) with unusually high valence Fe$^{3.5+}$ by ozone oxidation of oxygen-deficient *A*-site layer-ordered double-perovskites RBaFe$_2$O$_5$. RBaFe$_2$O$_6$ (R=Nd, Sm) were found to show successive transitions. We will show the detailed structural and physical properties of the ozone-oxidized compounds and discuss the effects of the *A*-site layer ordering.
Keywords: Unusually High Valence; Perovskite; Mixed-Valence; Ozone Oxidation; A-Site Layer-Ordering

A サイト層状酸素欠損型ダブルペロブスカイト RBaFe$_2$O$_5$（R^{3+}：希土類金属）は、混合原子価 Fe イオン（+2.5 価）を含む酸化物である。一方で酸素欠損のない RBaFe$_2$O$_6$ が合成できれば、+3.5 価の混合原子価状態となるが、その報告例はない。本研究では、RBaFe$_2$O$_5$ を前駆体としてオゾン雰囲気下でのトポタクティック酸化を用いることで、異常高原子価状態 Fe$^{3.5+}$をもつ酸素欠損のない RBaFe$_2$O$_6$ の合成を試み（図 1）、得られた試料の構造と物性を調べた。

RBaFe$_2$O$_5$（R=Nd, Sm）はトポタクティックにオゾン酸化ができ、熱重量分析により、得られたいずれの試料も酸素欠損がほとんどないことが分かった。SmBaFe$_2$O$_6$ では、結晶構造及び磁化率の温度依存性から、200-350 K の範囲で多段階の相転移を示すことが明らかになった（図 2）。これらの相転移は、オゾン酸化前の SmBaFe$_2$O$_5$ が示す 230 K 付近における単一の相転移とは明らかに異なっており、混合原子価状態の変化により物性も大きく変化したことを示している。講演では、^{57}Fe メスバウアー分光による Fe の価数状態や NdBaFe$_2$O$_6$ との比較を含めて、異常高原子価 Fe$^{3.5+}$に起因した相転移の起源や *A* サイト層状配列による影響を議論する予定である。

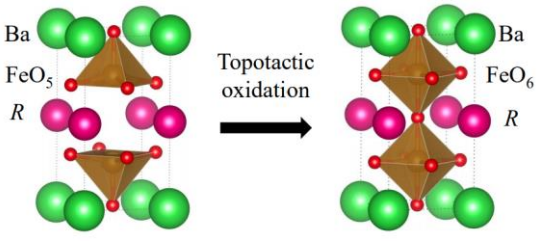

図 1：RBaFe$_2$O$_5$ から RBaFe$_2$O$_6$ へのトポタクティック酸化

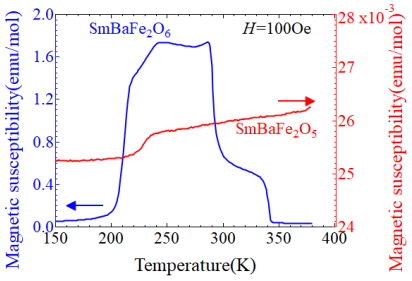

図 2：SmBaFe$_2$O$_6$ と SmBaFe$_2$O$_5$ の磁化率の温度依存性

© The Chemical Society of Japan