

博士論文

置換イルメナイト型鉄酸化物  $\text{FeM}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$   
( $\text{M}=\text{Ge}, \text{Si}, \text{Sn}, \text{Zr}$ ) の合成ならびに構造と磁性

平成 25 年 3 月

中塚 大輔

岡山大学 大学院  
自然科学研究科

# 目次

<b>1 序論</b> .....	<b>1</b>
1.1 背景 .....	1
1.1.1 ストレージ技術の動向とスピントロニクス.....	1
1.1.2 材料工学における酸化鉄系材料の優位性 .....	5
1.1.3 磁性半導体材料としてのイルメナイト-ヘマタイト固溶体 .....	6
1.1.4 イルメナイトの構造と物性 .....	7
1.2 本研究の目的 .....	14
1.2.1 新規イルメナイト型 $ABO_3$ 酸化物の合成 .....	14
1.2.2 イルメナイトの物性発現機構の解明 .....	14
1.3 本研究の構成 .....	15
参考文献 .....	16
<b>2 固相反応法による Ge 置換イルメナイトの作製と物性</b> .....	<b>19</b>
2.1 諸言 .....	19
2.2 $H_2-CO_2$ 混合ガスを用いた Ge 置換イルメナイトの作製.....	20
2.2.1 実験方法 .....	20
2.2.2 実験結果および考察.....	21
2.3 真空封入を用いた Ge 置換イルメナイトの作製 .....	27
2.3.1 実験方法 .....	27
2.3.2 実験結果および考察.....	28
2.4 Ge 置換イルメナイトの磁性と構造.....	31
2.4.1 実験方法 .....	31
2.4.2 実験結果および考察.....	31
2.5 結言 .....	41
参考文献 .....	42
<b>3 高圧合成法を用いた高結晶性イルメナイト型 <math>FeGeO_3</math> の作製と物性</b> .....	<b>43</b>
3.1 諸言 .....	43
3.2 前駆体としてのクリノパイロキシン型 $FeGeO_3$ の作製.....	46

3.2.1 実験方法 .....	46
3.2.2 実験結果 .....	46
3.3   高圧合成法を用いたイルメナイト型 $\text{FeGeO}_3$ の作製 ならびにその構造と磁性.....	51
3.3.1 実験方法 .....	51
3.3.2 実験結果および考察.....	52
3.4   アニールによる高結晶性イルメナイト型 $\text{FeGeO}_3$ の作製 .....	59
3.4.1 実験方法 .....	59
3.4.2 実験結果および考察.....	59
3.5   高結晶性イルメナイト型 $\text{FeGeO}_3$ の構造と磁性 .....	67
3.5.1 実験方法 .....	67
3.5.2 実験結果および考察.....	67
3.6   結言 .....	74
参考文献.....	75
<b>4   固相反応法による Si, Sn, Zr 置換イルメナイトの作製と物性 .....</b>	<b>77</b>
4.1   諸言 .....	77
4.2 $\text{H}_2\text{-CO}_2$ 混合ガスを用いた Si 置換イルメナイトの作製 .....	80
4.2.1 実験方法 .....	80
4.2.2 実験結果 .....	80
4.3 $\text{H}_2\text{-CO}_2$ 混合ガスを用いた Sn 置換イルメナイトの作製と物性 .....	84
4.3.1 実験方法 .....	84
4.3.2 実験結果および考察.....	84
4.4 $\text{H}_2\text{-CO}_2$ 混合ガスを用いた Zr 置換イルメナイトの作製.....	93
4.4.1 実験方法 .....	93
4.4.2 実験結果および考察.....	93
4.5   結言 .....	97
参考文献.....	98
<b>5   総括.....</b>	<b>99</b>
発表論文リスト .....	101
謝辞 .....	104



## 1 序論

### 1.1 背景

#### 1.1.1 ストレージ技術の動向とスピントロニクス

情報処理技術の進歩やインターネットの普及に伴い、磁性材料・半導体材料の研究開発は広く世界中で行われ、その技術の産物であり我々を取り巻く様々なコンピュータデバイスは今も加速度的に進歩し続けている。「いつでも、どこでも、誰でも」これらの情報処理技術の恩恵を受けることができるユビキタス情報社会はもはや目前に迫っており、そこで処理される情報量は莫大な量になるであろうことは想像に難くない。また、このユビキタス情報社会が世界中に波及するにつれ、いっそう高密度・大容量で高速な情報処理能力を持つストレージデバイスが求められるであろう。

1956年に開発されたハードディスクドライブ (HDD) [1]は、磁性体材料を元に作られた磁性体デバイスとして世界的に普及しているストレージデバイスの一つである。コンピュータ用の外部記憶装置として開発されて以降、電磁誘導型ヘッドなどの進歩により徐々に高密度化が進んでいたが、1990年代初頭に AMR (Anisotropic Magnetoresistance) 型ヘッドが採用されたことにより、記録密度の高密度化は急速に進むこととなった[2, 3]。1998年に米 IBM Corp.が GMR (Giant Magnetoresistance) 型ヘッドを採用した HDD を導入したことでさらに記録密度の高密度化は急速化し[4]、今なお年率 40%で上昇している。しかし、さらなる高密度化を見据えると、磁性体積が小さくなりすぎることによって強磁性体の磁化が熱エネルギーにより消失する、いわゆる熱擾乱の問題が発生してしまう[5]。

一方、光学デバイスにおいても短波長光源などを用いることで情報記録密度の高密度化が進められてきた。1990年代末期に開発されたいわゆる「第3世代」の光ディスクでは、データの記録・読み出しに 405 nm という極めて短い波長の青紫レーザー光を用いることで、従来の光ディスクより遥かに高密度での情報保持が可能となった[6]。しかし、これら光ディスクの記録密度はレンズ光学系を用いている限り、光の回折限界から逃れられない。すなわち、記録ビットを光の波長よりも小さくすることはできず、情報記録密度の高密度化には限りがある。このような「ファーフィールド光学系」と呼ばれるシステムに対し、近年では「近接場光学系」と呼ばれる光学システムを用いた光ディスクなどの研究開発なども進められている[7]。通常、 $NA = n \cdot \sin \theta$ で表される対物レン

ズの開口率 (Numerical Aperture, NA) は、空気の屈折率が  $n=1$  であることから、1 を超えることができず、 $NA>1$  となる光は全て対物レンズ端面で全反射してしまうとされる。これに対して近接場光学系では小開口から出射した光をディスクの記録面に近接させ、その間の距離を光の波長の  $1/4$  程度以下とすることにより、回折限界を超える光が対物レンズを透過する減少 (光の近接場現象) を利用することで記録密度の向上を図ろうとするものであり [8]、記録ビットを光の波長以上に微小化することが可能であるとされる。このため、現在も近接場光ディスクの実用化へ向けた研究が行われているが、対物レンズとディスクの記録面が数十 nm の間隔でなければならない点、およびデータの記録・読み出しにナノ精度を要求されるという点で大きな技術的課題を抱えている [7]。

読み書き可能な記憶媒体として現在もっとも標準的に利用されているのが SRAM (Static Random Access Memory)、DRAM (Dynamic Random Access Memory)、フラッシュメモリなどといった半導体デバイスである。SRAM は高集積化が困難なために大容量メモリとしては不向きであるが、データ読み書きは極めて高速で可能であり、これを活かして CPU (Central Processing Unit) のキャッシュメモリなどとして用いられている。対して、リフレッシュ動作を必要とする DRAM の読み出し・書き込みの速度は SRAM に比較して劣るが、その高集積性を活かしてパソコンのメインメモリなどに採用されている。ただしこれら二つのデバイスは、電源を切るとデータが消失する「揮発性」の記憶媒体である。フラッシュメモリは HDD などと同様の「不揮発性」が特徴であり、パソコン等の補助記憶装置や Flash SSD (Flash Solid State Drive) などとして近年広く利用されている。HDD に比べてアクセス速度が高速であることから普及の速度は著しいが、フラッシュメモリはその原理上、データ書き換え回数に大きな制限がある。例えば近年広く使用されるマルチレベルセル (MLC) タイプのフラッシュメモリ素子の書き換え上限回数は、HDD のそれに対して遠く及ばないとされている [9]。

これら従来型のエレクトロニクスデバイスが抱える諸問題点に対し、それを打破すると期待されているのが「スピントロニクスデバイス」の開発である。スピントロニクスとは電子材料の電荷とスピンを同時に扱う技術分野のことである。すなわち、従来のエレクトロニクスでは (ほとんどの場合) 電子の電荷またはスピンのいずれか一方のみに基礎を置いていたのに対し、スピントロニクスではその両方を活用している。

スピントロニクスが特に注目されるきっかけとなったのは、1988 年の A. Fert らによる GMR 効果の発見 [10] である。GMR 効果とは強磁性体層で非磁性体層を挟んだ薄

膜（GMR 素子）において強磁性体層の磁化方向が平行か反平行かによって抵抗値が変化する現象である。強磁性体の磁化方向が平行であるとき、磁性体の磁化方向と平行な電子は強磁性体と非磁性体の界面で散乱されることなく移動することができ、結果として GMR 素子の電気抵抗は小さくなる。対して強磁性体の磁化方向が反平行であるとき、磁性体の磁化方向と反平行な電子は界面で散乱され電気抵抗は大きくなる。前述したように HDD の高密度化を加速させた GMR 型ヘッドとは、この GMR 効果を利用したデバイスである。

スピントロニクスデバイスの中でも、近年盛んに研究開発がなされているのが TMR 効果（Tunnel Magneto-Resistance Effect）を利用したデバイスである。TMR 効果とは 1975 年に M. Jullière よって報告された現象[9]であり、絶縁体層を 2 つの強磁性体層によって挟んだ薄膜（TMR 素子）の両端の強磁性体層に電圧を印加すると、トンネル効果によりスピンを持った電子が絶縁層をトンネルすることができ、さらに外部磁界を印加すると、このトンネル確率が増減し、素子の電気抵抗が急激に変化する現象である。実際に TMR 効果を利用したデバイスとして MRAM（Magnetoresistive Random Access Memory）や TMR 型ヘッド（Tunnel Magneto-Resistive head）等が挙げられる。MRAM は低消費電力で高速に書き換え可能な不揮発性メモリとして期待され、1999 年に IBM が 1kbit の MRAM を発表した[12]。TMR 型ヘッドは 2006 年に Seagate Technology が発表して以来[13]、GMR 型ヘッドを用いた HDD よりさらに高密度な HDD の読み取り・書き込み素子として広く利用されている。

現在 MRAM や TMR ヘッドとして用いられている TMR 素子の標準的な接合は強磁性体/絶縁体/強磁性体の三層型であり、MRAM などにおける TMR 素子の磁性層にはスピン偏極した（すなわち、伝導を担うフェルミ面でのアップ↑スピン電子とダウン↓スピン電子の数が異なる）伝導電子を持つ金属系材料が一般的に用いられている。これに対し磁性層として強磁性と半導体的な性質を示し、それらの 2 つの性質が強い相関をもつ物質（磁性半導体）を用いた場合、スピントランジスタなどといった新機能素子の実現が可能であると考えられている。スピントランジスタには従来のトランジスタに比べて低電力で動作するというメリットがあるとされているが、さらに追記すべきは一つの素子でトランジスタとメモリ双方の役割を果たせる可能性があることと指摘されていることである。これにより、低電力で動作可能なトランジスタとしてだけでなく、新規の超高密度・低消費電力不揮発性論理素子や書き換え可能な不揮発性電子回路などとしての応用も可能となり、エレクトロニクスの分野に更なる発展をもたらすことになると期待

される[3]。

このようなスピントロニクスデバイスの開発へ向けて急務とされているのが、実用に足る磁性半導体の開発である。現在は主に半導体結晶成長の際に磁性不純物を入れる、希薄磁性半導体の開発を目指した研究が主流となっており、III-V族化合物半導体に Mn をドーピングした  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ [14, 15] や In をドーピングした  $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ [16]、II-IV族をベースに Mn をドーピングした  $\text{CdMnGeP}_2$ [17, 18]、 $\text{TiO}_2$  に Co をドーピングした  $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ [19] などの希薄磁性半導体が挙げられ、研究が盛んに行われている。しかしながら、それらの多くはキュリー温度 (Curie Temperature,  $T_c$ ) が室温よりもかなり低く、未だ実用化には至っていない。加えて、磁性半導体の伝導電子にさらに大きなスピン偏極率を持たせることも要求されている。また、それらの多くは比較的希少な元素を用いおり、高価になりがちであるという点でも問題を抱えている。

### 1.1.2 材料工学における酸化鉄系材料の優位性

20世紀後半に日本が高度経済成長期に突入して以降、先に述べたエレクトロニクスなどのような科学技術の発展は、現代社会においてもなお著しい。これらの科学や産業技術が成長をするにあたって、環境問題に対する気運は世界中でもますます高まりつつある。旧来の産業技術においては多くの場合、製品をなるべく安価に、かつ大量に作ることを第一の目標として研究開発が行われてきた。環境問題が叫ばれるようになってからは、生産の際に生じた廃棄物はその後別個に無害化処理を施してこられるようになったが、これはあくまで「自然を汚染しないように」する動きであった。これに対し近年では、「汚染物質そのものを作らないように」する動きが起こってきている。我が国で「グリーンサステイナブルケミストリー」と呼ばれるこの動きは1990年代に米国環境省および経済協力開発機構（OECD）から相次いで提唱された”Green Chemistry”や”Sustainable Chemistry”という概念に基づいており、「持続可能な化学工業のあり方を提言する環境運動」とされるものである[20, 21]。このことと関連して2006年にRoHS指令が施行されたことにより、クロムや鉛、水銀といった人体に有害となる重金属元素等は、EU圏内ではその使用が実質的に制限されている[22]。近年使用されているエレクトロニクスデバイスにはこのような重金属元素や他の有害な元素（In, Te等）が使用されているものも多く、安全な代替材料の開発は急務となっている。加えて、その代替材料の原料としては枯渇性資源ではなく再生可能な資源から得ること、合成方法としては原料をなるべく無駄にしない形の合成をすること等が求められている。

このような今後の材料工学に求められる要求に対して、酸化鉄系材料はその多くに応える。元素としての鉄（Fe）は地殻中にケイ酸塩、酸化物などとして豊富に存在し（地殻における存在比5.36 wt%[23]）、環境のみならず人体にとっても無害な元素の一つとして知られている。材料として見た場合、鉄は比較的加工しやすく、それ自身が強い磁性を示すために回収も容易であり再利用率も高い。その化合物である酸化鉄系材料は大気中で比較的安定であり、鉄と同じく環境や人体に対して無害であるものが多く、環境負荷が最も小さい無機材料の一つである。加えて酸化鉄系材料は種々の結晶多形をとり、その組成や結晶構造・粒子形状等によっても様々な物性を示す。

このような環境親和性と豊富な特性ゆえに、酸化鉄系材料は材料工学において大きな優位性を持ち、陶磁器の顔料から電波吸収材料などといった先端材料にまで幅広く活用されてきており、鉄系酸化物を用いた新規太陽電池材料などの研究開発も今なおなされている[24, 25]。元素ドーピングなどによって磁性や電気伝導性等を様々に変化させること

も可能であるため、エレクトロニクス分野においても様々な形で利用されている。また、前述のように資源的に潤沢であることから、酸化鉄は入手が容易であり、材料として極めて安価に利用可能である。これにより、酸化鉄系磁性半導体材料の開発は、現在主流となっている磁性半導体材料の抱える問題をも解決すると考えられる。

### 1.1.3 磁性半導体材料としてのイルメナイトーヘマタイト固溶体

イルメナイトーヘマタイト固溶体( $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ )は、先述の通り環境負荷の小さい鉄と、同じく環境負荷の小さいチタンとの複合酸化物である。両端組成の  $\text{FeTiO}_3$  と  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  は共に反強磁性であるが、中央組成近傍では室温以上で強いフェリ磁性を示すことが報告されている[26, 27]。更に、電気伝導性は両端組成では共に絶縁体であるが、中央組成近傍では  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  が共存することから半導体的電気伝導性を示す[28]。

また、近年の理論計算によると  $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  は完全スピン偏極伝導性を示し、室温を大きく超える非常に高い  $T_C$  を持つ磁性半導体となる可能性も示唆されている[29]。加えて、この固溶体の Ti 固容量  $x$  の値を変化させることによって、選択的に  $n$  型と  $p$  型の半導体特性を得ることが出来る[26]。

図 1.1 にバルクセラミックスにおける  $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  のネール温度 (Néel Temperature,  $T_N$ )、4.2 K における飽和磁化及び 300 K における電気抵抗率の組成依存性を示す。図に示したように、 $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  は組成により空間群が変化し、 $x=0.4$  付近で秩序-無秩序 (空間群  $\overline{R3c}$ - $\overline{R3c}$ ) 相転移を起こす。すなわち無秩序相では、A、B 副格子がともに同種の磁性イオンで占有されるので  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と同じ反強磁性となる。一方、秩序相では非磁性層の  $\text{Ti}^{4+}$  層 (B 層) が一部  $\text{Fe}^{3+}$  で置換され、( $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) 層となり、磁気モーメントが出現する。また、A 層は ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) 層となり、隣接する ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) 層と ( $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) 層の磁気モーメント  $M_A$  と  $M_B$  は反平行に配列する。そして、両層の間に超交換相互作用が働き、両層の磁気モーメント  $M_A$  と  $M_B$  の差に相当する自発磁化が出現する (図 1.2)。従って、完全な秩序相となる場合、 $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  1 モル当りの自発磁化  $I_0$  は  $I_0 = M_A - M_B = x M_m$  ( $M_m$  は  $\text{Fe}^{2+}$  イオンの磁気モーメント) となる。また固溶体の A 層では、層内で  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の混合原子価状態が出現することから、 $c$  面内に異方的な電気伝導性を持つことが報告されている[30]。このため主に  $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  のバルクセラミックスや薄膜について、その磁性半導体としての性質の研究が今もなおなされている[31, 32]。しかし、このような鉄-チタン複合酸化物の電子状態は単純ではなく、その更なる機能追求のためには、電子状態などの更なる解析が必要である。

#### 1.1.4 イルメナイトの構造と物性

固溶体の結晶構造として、その両端組成であるイルメナイト ( $\text{FeTiO}_3$ ) とヘマタイト ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) の結晶構造を図 1.3 および図 1.4 に示す。 $\text{FeTiO}_3$  はイルメナイト構造、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  はコランダム構造であり、共に酸素イオンの六方最密充填構造を基本骨格とし、その八面体隙間の  $2/3$  を金属イオンが占有している。この金属イオンが全て等価である場合がコランダム構造で、その空間群は  $R\bar{3}c$  であるが、イルメナイト構造では、 $c$  軸方向に沿った層を  $\text{Fe}$  によって占有された層と  $\text{Ti}$  によって占有された層が交互に積み重なった構造をしており、その空間群は  $R\bar{3}$  である。コランダム構造はイルメナイト構造の無秩序構造と考えることもできる[33, 34]。

これらは  $\text{ABO}_3$  型化合物の代表的な結晶構造の一例であり、コランダム構造の  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の場合、A、B 層がともに同種の磁性イオン、 $\text{Fe}^{3+}$  で占有され、超交換相互作用によって両層の磁気モーメントは反平行に配列し、反強磁性を示す。これに対しイルメナイト構造の  $\text{FeTiO}_3$  の場合、B 層は非磁性イオンの  $\text{Ti}^{4+}$  によって占有され、A 層は磁性イオンの  $\text{Fe}^{2+}$  によって占有されている。 $\text{Fe}^{2+}$  層では面内のスピンは強磁性的に結合し、 $\text{Ti}^{4+}$  層を 1 枚隔てた隣の  $\text{Fe}^{2+}$  層と超交換相互作用によって反平行に配列し、反強磁性を示す[35]。 $\text{FeTiO}_3$ 、および  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の磁気構造の概略を図 1.5 に示す。 $\text{FeTiO}_3$  にみられるような超交換相互作用（および直接交換相互作用）は、磁性イオン間の距離や結合角に強く依存することが知られているが、 $\text{FeTiO}_3$  結晶構造中の非磁性イオン  $\text{Ti}^{4+}$  を間に挟んでの磁性イオン  $\text{Fe}^{2+}$  間の距離は非常に長いものとなるにも関わらず、 $\text{FeTiO}_3$  は 55 K という比較的高い  $T_N$  を示す。また図 1.7 に示すように、近年の研究により、形式電荷的に一般に予想される  $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$  以外に、約 5% 程度の  $\text{Fe}^{3+}\text{Ti}^{3+}\text{O}_3$  が存在する可能性があることが X 線磁気円偏光二色性測定などにより示唆されている[36]。一般的に  $\text{Fe}^{3+}$  の磁気モーメントは  $\text{Fe}^{2+}$  のそれより大きいとされ、また  $\text{Ti}^{3+}$  も磁性イオンである。もし  $\text{FeTiO}_3$  中に  $\text{Fe}^{3+}\text{Ti}^{3+}\text{O}_3$  が存在すると仮定すると、その磁気構造はより複雑化され、その構造と物性の発現機構についてより細かな議論が必要となると考えられる。

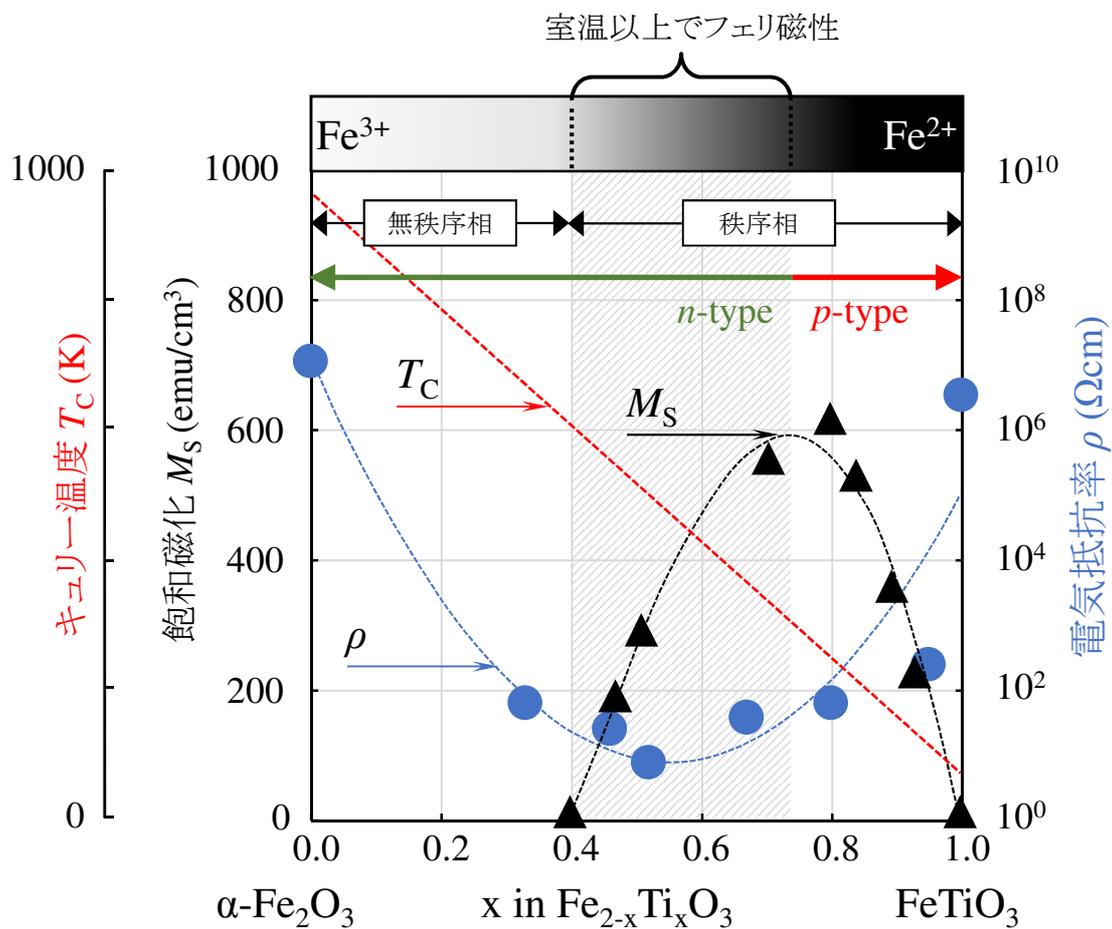


図1.1  $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ バルクセラミックスの $T_C$ , 4 Kにおける $M_S$ , および電気抵抗率の組成依存性

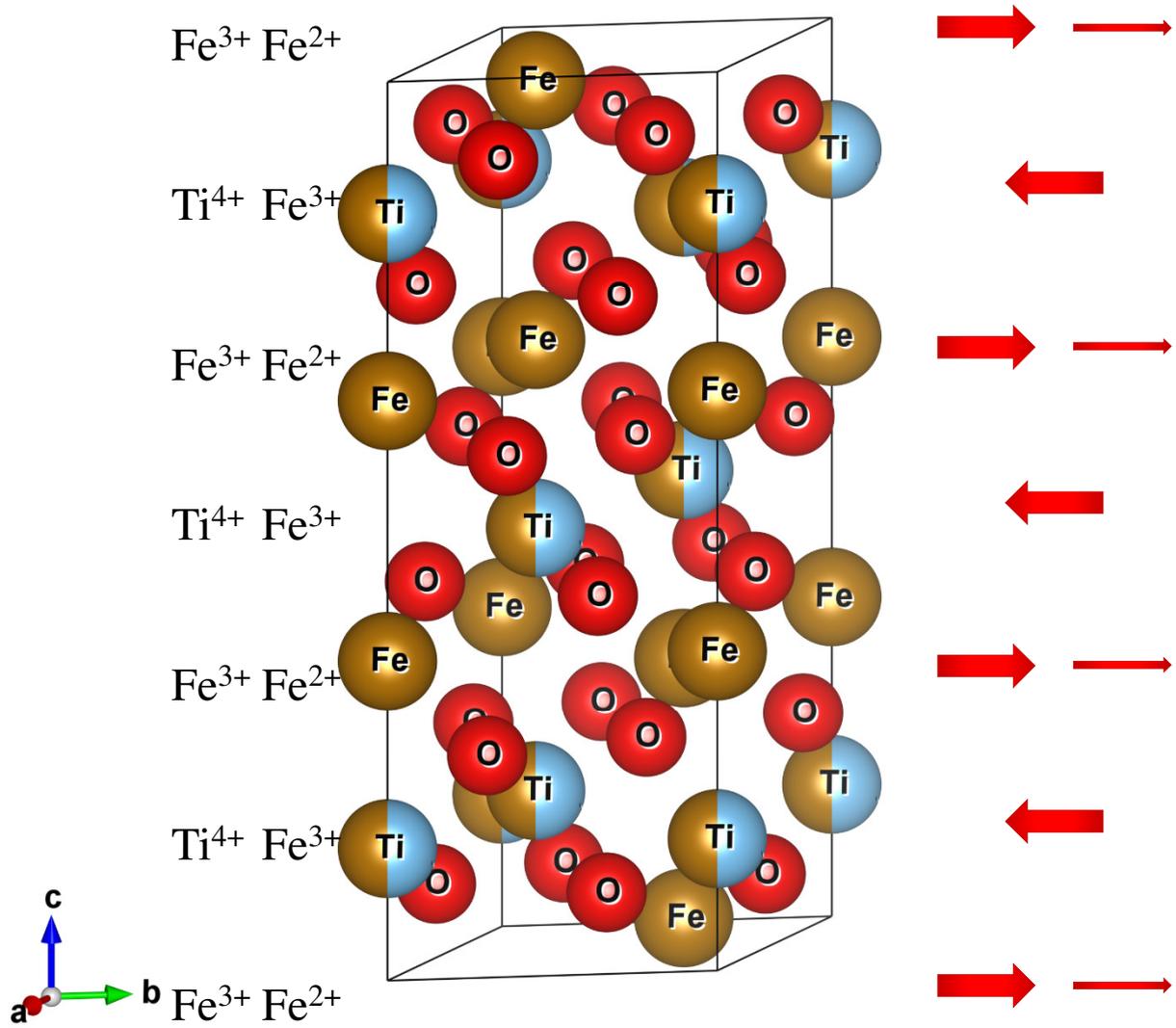


図1.2  $\text{Fe}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ の結晶構造および磁気構造概略

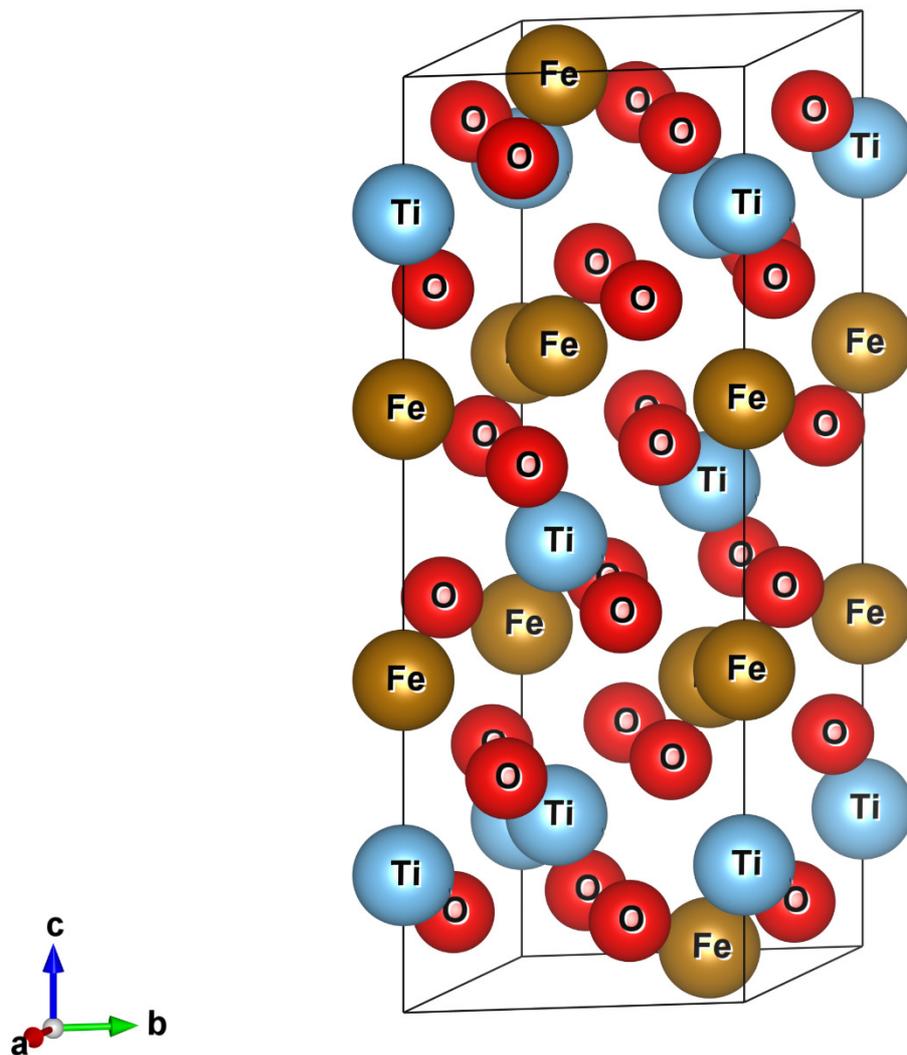


図1.3 FeTiO<sub>3</sub>の結晶構造

Lattice type R  
 Space group name R -3  
 Space group number 148  
 Setting number 1

Lattice parameters

a	b	c	alpha	beta	gamma
5.08840	5.08840	14.08550	90.0000	90.0000	120.0000

Unit-cell volume = 315.838713 Å<sup>3</sup>

Structure parameters

	x	y	z	Occ.	B	Site	Sym.
1 Fe Fe	0.00000	0.00000	0.35537	1.000	1.000	6c	
2 Ti Ti	0.00000	0.00000	0.14640	1.000	1.000	6c	
3 O O	0.31743	0.02332	0.24506	1.000	1.000	18f	

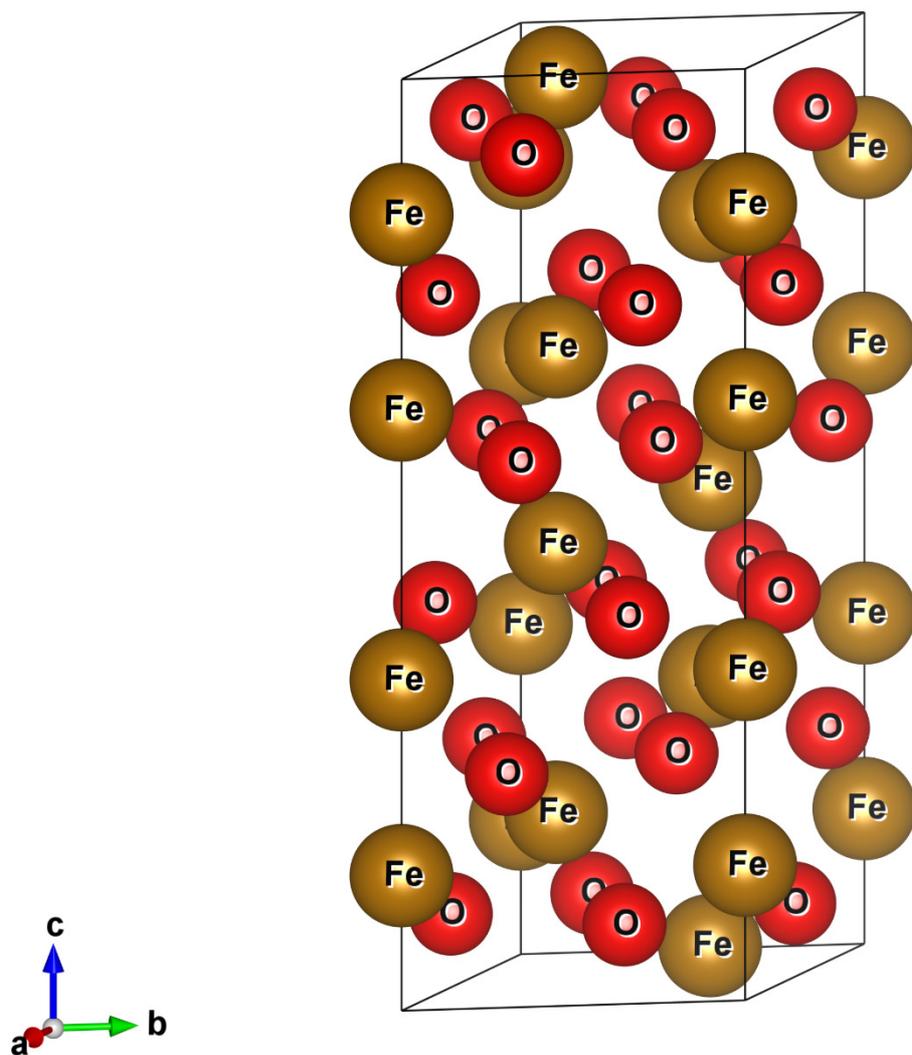


図1.4  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の結晶構造

Lattice type R  
 Space group name R -3 c  
 Space group number 167  
 Setting number 1

Lattice parameters

a	b	c	alpha	beta	gamma
5.03800	5.03800	13.77200	90.0000	90.0000	120.0000

Unit-cell volume = 302.722011 Å<sup>3</sup>

Structure parameters

	x	y	z	Occ.	B	Site	Sym.
1 Fe Fe	0.00000	0.00000	0.35530	1.000	1.000	12c	
2 O O	0.30590	0.00000	0.25000	1.000	1.000	18e	

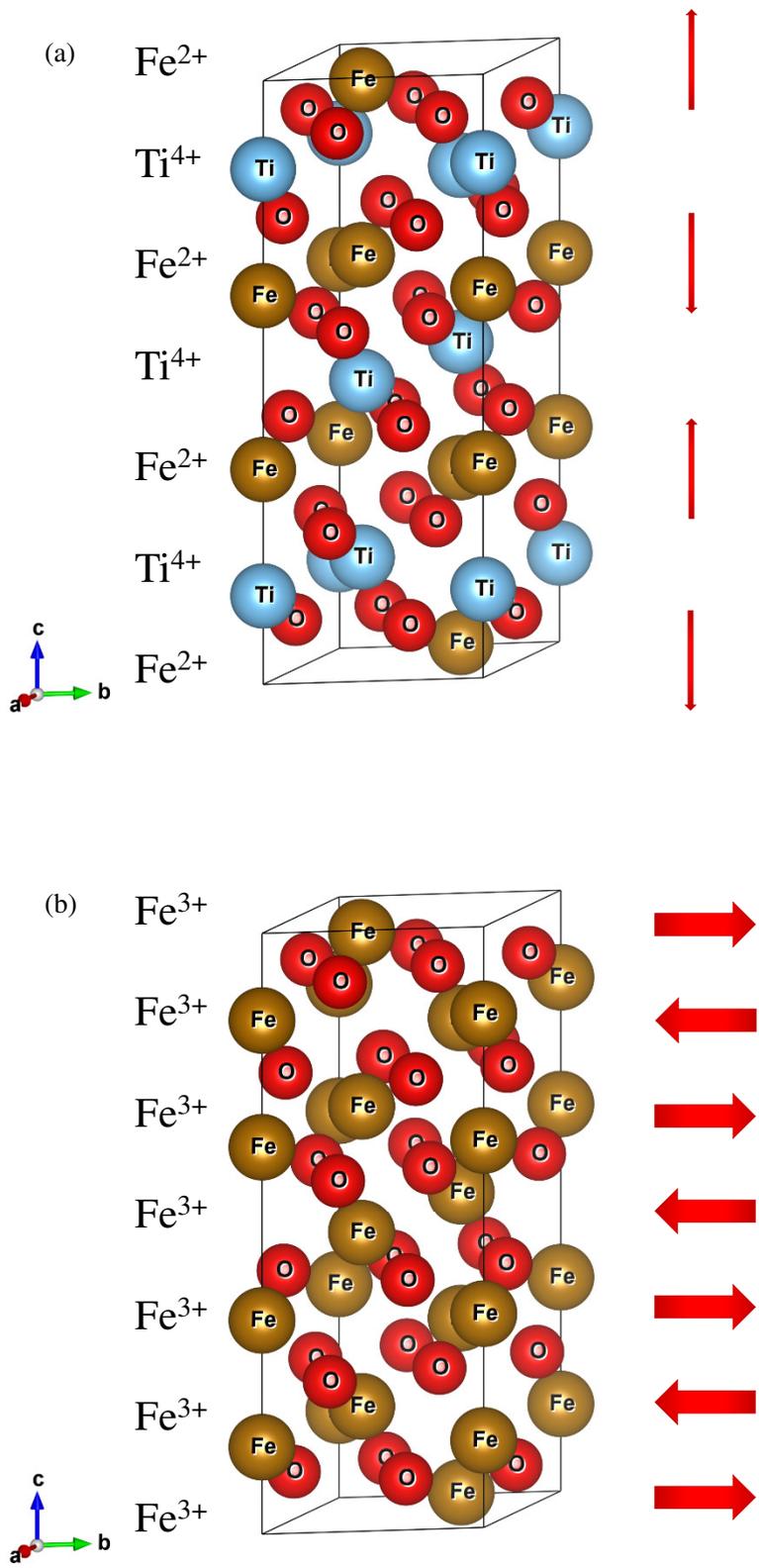


図1.5 (a)  $\text{FeTiO}_3$ および(b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の磁気構造概略

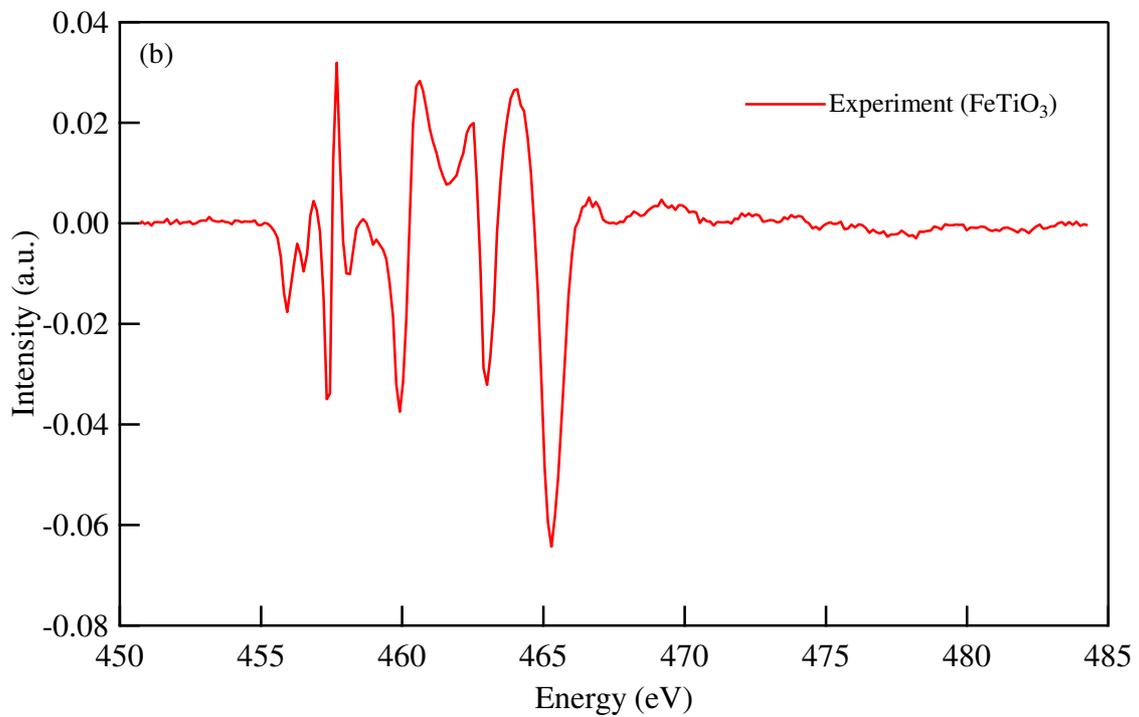
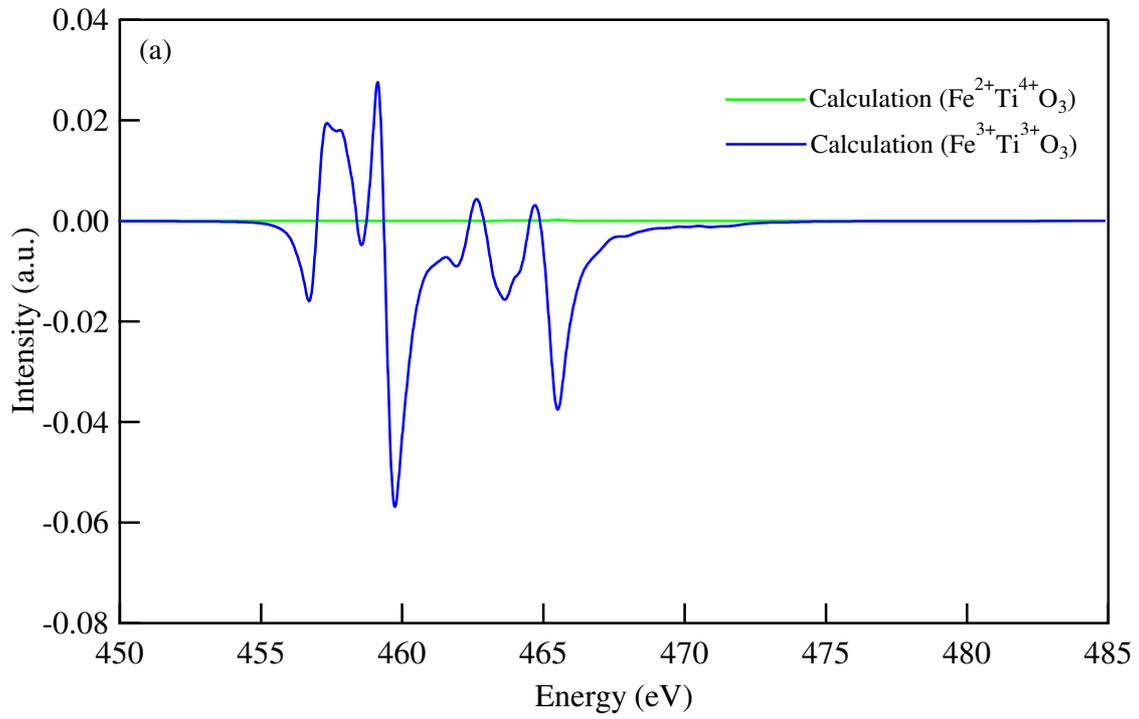


図1.6  $\text{FeTiO}_3$  のTi  $L_{2,3}$  吸収端のXMCDスペクトル  
 (a)  $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$  および  $\text{Fe}^{3+}\text{Ti}^{3+}\text{O}_3$  の計算値 (b)  $\text{FeTiO}_3$  の実測値

## 1.2 本研究の目的

### 1.2.1 新規イルメナイト型 $ABO_3$ 酸化物の合成

$ABO_3$  型化合物は圧力や組成・温度などにより種々の構造をとり、そのそれぞれが様々な有益な物性を示すために、材料学や地球科学の観点から盛んに研究がなされてきた。イルメナイト型化合物もその例外ではなく、多くのイルメナイト型化合物やその固溶体について、それらの示す誘電性、圧電性、強磁性などが研究・報告されている[37–39]。にも関わらず、他の構造を持つ  $ABO_3$  化合物に対し圧力などを印加させることで新規のイルメナイト型化合物を作製したという研究報告例はさほど多くない。また、もっとも代表的な化合物である  $FeTiO_3$  に対して  $Fe$  や  $Ti$  以外の元素置換を行った例も非常に少なく、元素置換イルメナイト ( $FeM_xTi_{1-x}O_3$ ) を作製することは、まったく新しい材料の開発につながる可能性がある。

これらを踏まえ本研究では、これまでに報告例のない（または少ない）イルメナイト型  $ABO_3$  化合物を作製するための手法の開拓と、その物性評価を通じて材料学的知見を広げることが第一の目的とした。

### 1.2.2 イルメナイトの物性発現機構の解明

$Ti^{4+}$  は  $3d^0$  電子配置であるが、これは  $Fe^{2+}$  の  $3d^6$  と非常に近いエネルギー準位にあり、 $FeTiO_3$  中の  $Ti^{4+}$  はその空の  $d$  軌道に  $Fe^{2+}$  からの電子を受け取ることができると考えられる。そのため、1.1.4 項に述べたような  $Fe^{3+}Ti^{3+}O_3$  の存在は十分に可能性のあるものであると推測される[40]。これに対し  $3d^{10}$  電子配置の  $Ge^{4+}$  や  $2p^6$  電子配置の  $Si^{4+}$ 、 $4p^6$  電子配置の  $Zr^{4+}$  などでは、その最外殻電子軌道などは電子で完全に満たされており  $Fe^{2+}$  からの電子を受け取ることができないと推測される。このため、 $Fe^{2+}Ti^{4+}O_3$  中の  $Ti^{4+}$  を  $Ge^{4+}$  などの元素に置換すると、 $Fe^{2+}-Ti^{4+}$  の電荷移動は非常に大きな影響を受けることが予想される。

よって、本研究において目標とする  $Ge$  置換イルメナイト ( $FeGe_xTi_{1-x}O_3$ ) をはじめとする  $FeM_xTi_{1-x}O_3$  試料が作製されれば、その詳細な結晶構造や物性を評価することで、 $Fe^{2+}-Ti^{4+}$  電荷移動の抑制およびそれに伴う伝導帯の変化が磁氣的・電氣的特性に及ぼす影響を明らかにすること、ひいては  $Fe^{3+}Ti^{3+}O_3$  の存在が  $FeTiO_3$  の磁氣的・電氣的特性に及ぼす影響を解明できる可能性がある。本研究ではこれを第二の目的とし、各作製試料と  $FeTiO_3$  の物性の評価・比較を行った。

### 1.3 本研究の構成

本論文は以下の 5 章から構成されている。

1 章は、序論である。

2 章では、標準的固相反応法による  $\text{FeGe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  合成条件の検討と、得られた  $\text{FeGe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  試料の結晶構造および電気・磁気特性の解明を試みる。

3 章では、高圧合成法を用いて、イルメナイト型  $\text{FeGeO}_3$  ( $\text{ilm}\cdot\text{FeGeO}_3$ ) バルクセラミックスを作製し、さらなる高結晶性試料を作製するための合成条件の検討と、得られた高結晶性試料の構造解析・物性評価を行うことで、イルメナイト型構造中での Fe イオンの詳細な挙動および物性の発現機構について考察する。

4 章では、2 章で最適化された酸素分圧・手法を用いて、Ti に対し種々の元素を置換させた  $\text{FeTiO}_3$  試料 ( $\text{FeM}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ) の作製を目指し、作製条件の検討を行う。

5 章は、総括である。

参考文献

- [1] 磁気記録最新技術と装置・機械編集委員会編, “磁気記録最新技術と装置・機器”, 総合技術出版 (1984).
- [2] John C. Mallinson, “MAGNETO-RESISTIVE and SPIN VALVE HEADS Fundamentals and Applications Second Edition”, Lightning Source Inc (2001).
- [3] 井上順一郎・伊藤博介 日本磁気学会編, “現代講座・磁気工学 3 スピントロニクス基礎編” (2010).
- [4] “日経エレクトロニクス”, 日経 BP 社, 724 (1998) 47–52.
- [5] 宮崎照宣, “スピントロニクス”, 日刊工業新聞社 (2004).
- [6] 渡辺一雄, “東芝レビュー”, 66, 8 (2011) 47–50.
- [7] “日経エレクトロニクス”, 日経 BP 社, 718 (1998) 45–50.
- [8] U. Doring, D. W. Pohl, F. Rohner, *J. Appl. Phys.* 59 (1986) 3318–3327.
- [9] Mielke N., Marquart T., Ning Wu, Kessenich J., Belgal H., Schares E., Trivedi F., Goodness E., Nevill L. R., “Bit error rate in NAND Flash memories”, Wiley-IEEE Press (2008).
- [10] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, Nguyen Van Dau, F. Petroff, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 2472–2475.
- [11] M. Jullière, *Phys. Lett.* 54A (1975) 225–226.
- [12] R. Scheuerlein, W. Gallagher, S. Parkin, A. Lee, S. Ray, R. Robertazzi, W. Reohr. Digest of Technical Papers, IEEE International Solid-State Circuits Conference (2000), 128–129.
- [13] S. Mao, Y. Chen, F. Liu, X. Chen, B. Xu, P. Lu, M. Patwari, H. Xi, C. Chang, B. Miller, D. Menard, B. Pant, J. Loven, K. Duxstad, S. Li, Z. Zhang, A. Johnston, R. Lambertson, M. Gubbins, T. McLaughlin, J. Gadbois, J. Ding, B. Cross, S. Xue, P. Ryan, *IEEE Trans. Magn.* 42 (2006) 97–102.
- [14] Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye, *Appl. Phys. Lett.* 69, 363 (1996).
- [15] H. Ohno, *J. Magn. Mater.* 200, 110 (1999).
- [16] H. Ohno et al, *Phys. Rev. Lett.* 68, 2664 (1992).
- [17] K. Sato et al, *J. Magn. Soc. Jpn.* 25 735 (2001) 4–2.
- [18] K. Sato et al, *J. Appl. Phys.* 88, 7027 (2001).

- [19] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, and H. Koinuma, *Science*. 291, 854 (2001).
- [20] 柘植秀樹, 荻野和子, 竹内茂彌, “環境と化学 グリーンケミストリー入門”, 東京化学同人 (2002)
- [21] 安保正一, 水野一彦, “環境にやさしい 21 世紀の化学”, エヌ・ティー・エス (2005).
- [22] 環境省 <http://www.env.go.jp/>
- [23] S. R. Taylor, *Geochim. Cosmochim. Acta* 28 (1964) 1273–1285.
- [24] Y. Kusano, M. Fukuhara, J. Takada, A. Doi, Y. Ikeda and M. Takano, *Acc. Chem. Res.* 43 (6) (2010) 906–915.
- [25] U. S. Patent Application Publication 0,131,894 A1 (Jun. 14, 2007).
- [26] Y. Ishikawa and S. Akimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* 12 (1957) 1083–1098.
- [27] Y. Ishikawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* 17 (1962) 1835–1844.
- [28] Y. Ishikawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* 13 (1958) 37–42.
- [29] W. H. Butler, A. Bandyopadhyay and R. Srinivasan, *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 7882–7884.
- [30] A. K. Mukerjee, *Ind. J. Phys.* **38** (1964) 10.
- [31] W. Kim, S. W. Hyun, D. G. You, S. Yun, C. S. Kim, *J. Magn. Magn. Mater.* 320 (2008) e853–e856.
- [32] T. Fujii, K. Ayama, M. Nakanishi, J. Takada, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy* 46 (1999) 643–647.
- [33] R. L. Blake, R. E. Hessevick, T. Zoltai, L. W. Finger, *Am. Mineral.* 51 (1966) 123–129.
- [34] B. A. Wechsler, C. T. Prewitt, *Am. Mineral.* 69 (1984) 176–185.
- [35] Y. Ishikawa, N. Saito, M. Arai, Y. Watanabe, H. Takei, *J. Phys. Soc. Jpn.* 54 (1985) 312–325
- [36] T. Fujii, M. Yamashita, S. Fujimori, Y. Saitoh, T. Nakamura, K. Kobayashi, J. Takada, *J. Magn. Magn. Mat.* 310 (2007) e555.
- [37] H. Ogiso, S. Nakano, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 272 (2012) 253–256.
- [38] X. Wang, S. Tian, W. Man, J. Jia, X. Shi, *Cryst. Res. Technol.* 47 (7) (2012) 719–

722.

[39] Y. Shono, S. Akimoto, Y. Endoh, *J. Phys. Chem. Solids* 32 (1971) 243–249.

[40] N. C. Wilson, J. Muscat, D. Mkhonto, P. E. Ngoepe, and N. M. Harrison, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 075202.

## 2 固相反応法による Ge 置換イルメナイトの作製と物性

### 2.1 諸言

ある決まった結晶構造を持つ化合物のサイトを占有するイオンに対して、その一定の量を他のイオンで置換して固溶体を得るには、置換しようとするイオンのイオン半径が置換されるイオンの半径と近く、イオンの構造（電子配置）が似ていて、かつ同じ配位数をとることが重要である。例えば金属間化合物においてはイオン半径の違いが 10% 程度かそれ以内であれば成分比の全体にわたって完全に固溶するが、それ以上では固溶度は急激に減少し、15%以上ではほとんど固溶しなくなる（ヒューム - ロザリーの規則）[1]。酸化物についても同様の傾向があり、置換元素のイオン半径が一定以上異なる場合などには、置換元素の量がある限度を超えると、限度を超えた分は元の結晶構造とは異なる結晶を作るようになり、結晶は元の構造と他の構造のものが混在したものになる（混晶）[2]。例えばコランダム型構造を持つ  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  中の  $\text{Fe}^{3+}$ （イオン半径：64.5 pm）に  $\text{Al}^{3+}$ （イオン半径：53.0 pm）を置換させようとした場合、固溶限界は  $27.0 \pm 0.5 \text{ mol}\%$  であり、逆に同じくコランダム型構造を持つ  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  中の Fe に Al を置換させようとした場合の固溶限界は  $9.0 \pm 0.5 \text{ mol}\%$  であるとされている[3]。

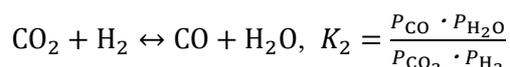
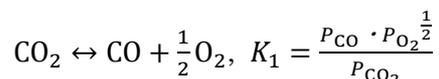
$\text{FeTiO}_3$  中の  $\text{Fe}^{2+}$  および  $\text{Ti}^{4+}$  はともに六配位であり、そのイオン半径はそれぞれ 78.0 pm, 60.5 pm とされている。これに対し六配位  $\text{Ge}^{4+}$  のイオン半径は 54.0 pm であり、イオンの半径だけを考慮すれば、 $\text{FeTiO}_3$  中の  $\text{Ti}^{4+}$  へ  $\text{Ge}^{4+}$  を置換させることは難しくないと予想される。また、 $\text{Ge}^{4+}$  は  $3d^{10}$  電子配置であり、Ge イオンは 4 価で非常に安定である。

これを受け、まずは一般的な古典的固相反応法を用いて  $\text{FeGe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  の作製を試み、 $\text{FeTiO}_3$  中の  $\text{Ti}^{4+}$  の六配位位置に対して  $\text{Ge}^{4+}$  を置換することが可能であるか調べることとした。

## 2.2 H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>混合ガスを用いた Ge 置換イルメナイトの作製

### 2.2.1 実験方法

試料の作製にあたっては、FeTiO<sub>3</sub>バルクセラミックスの作製方法としてもっとも一般的な方法の一つである古典的固相反応法を用いた。これまで行われてきた研究により、Fe<sub>2-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> に代表される鉄-チタン複合酸化物の固相反応法などによる単相作製においては、その組成比により、試料作製時に必要となる酸素分圧が大きく変化することが分かっている[4]。今回の実験にあたっては、その酸素分圧の制御方法として、H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>混合ガスを用いることとした。用いる H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 混合ガスの組成制御は、マスフローメータを用いて H<sub>2</sub> および CO<sub>2</sub> の流量を調節することで行った。混合ガス中での反応に関わる気体の反応式、およびその平衡定数  $K$  を以下に示す。



これより  $P_{\text{O}_2} \ll 0$  の時、H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 混合ガス中の各気体の分圧と酸素分圧の関係式は次のようになる。

$$\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{\frac{K_1}{K_1 + P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}} - 4P_{\text{O}_2}}{\frac{K_2 P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{K_1 + K_2 P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}} + 4P_{\text{O}_2}}$$

また、各温度における  $K_1$  および  $K_2$  を表 2.1 に、 $\ln K_1$  および  $\ln K_2$  の温度に対する依存性を図 2.1 に示す[4]。これらの関係式に従い H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> の流量を調節することで幅広い範囲での、しかし細かな酸素分圧の制御が可能となる。

これまでの研究により、H<sub>2</sub> 21%-CO<sub>2</sub> 79%の混合ガス気流中・1000°Cでの焼成により、ほぼ単相の FeTiO<sub>3</sub> が得られることが確認されている。この条件下での酸素分圧は約  $9.89 \times 10^{-14}$  atm である。FeGe<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> の作製にあたっては、この FeTiO<sub>3</sub> の作製条件に近い雰囲気下での焼成により FeGe<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> 試料合成が可能であると予想し、H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> の混合ガスの組成を都度変化させての焼成を行い、試料作製を試みた。GeO<sub>2</sub> の融点はその結晶構造により多少異なり、1116°C (α-石英型構造)、および 1086°C (ルチル型構造) であるとされている[5]。これを踏まえ、試料の融解を防ぐため焼成の温度は 1000°C で一定とした。

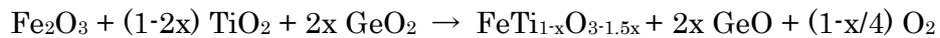
試料作製のための原料としては、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ （関東化学株式会社、鹿特級）、 $\text{TiO}_2$ （株式会社高純度化学研究所）、 $\text{GeO}_2$ （キンダ化学株式会社）を用いた。まず  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{GeO}_2$  をモル比でそれぞれ  $1 : 2-2x : 2x$  となるように秤量・混合し、直径 12 mm の円柱状ペレットに加圧成型を行った。作製したペレットを電気炉に投入し、組成比を変化させた  $\text{H}_2\text{-CO}_2$  混合ガス気流中にて  $1000^\circ\text{C}$  での焼成を 12 時間行った。昇温速度は  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  とした。冷却後に得られた試料は粉碎・混合し、再度同条件での焼成を行った。作製プロセスのフローチャートを図 2.2 に示す。

焼成後に得られた試料は乳鉢で粉碎した後に粉末 X 線回折装置（XRD, Cu-K $\alpha$ , (株)リガク製 RINT-2000）により相同定を行い、イルメナイト型構造の相が生成していることを確認した。また、組成分析として、FESEM（日立製作所(株)製、S-4300）に備えられている EDX 測定装置（FALCON(株)製、EDAX）を用いたエネルギー分散型 X 線分析（Energy Dispersive X-ray analysis, EDX）測定を行った。

### 2.2.2 実験結果および考察

表 2.2 に各試料の仕込み組成と焼成時の雰囲気、図 2.3 に得られた各試料の XRD パターンを示す。すべてのピークはイルメナイト型構造による回折ピークとして指数付けられた。図 2.3 の拡大図中に示した\*印のピーク、すなわち  $2\theta=23.8^\circ$  付近にみられる (003) 面による回折ピークおよび  $2\theta=41.5^\circ$  付近にみられる (021) 面による回折ピークは、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  などのコランダム型構造では消滅則により観測されないピークである。このピークの表れは、Fe と Ti の占有が結晶構造中で秩序化されていることを明確に示唆している。一方、仕込み組成としての Ge 置換量  $x$  が増加するにつれ、特に高角度側での回折ピークにおいて、高角度側へのシフトが見られた。これは Ge 置換量の増加に伴いイルメナイト相の格子定数が減少する傾向にあることを意味しており、後述のような試料中からの Ge の消失、すなわち  $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  の生成に関連すると考えられる。

一部の試料に対して試料中の Ge の存在状態を確認するために行った EDX 測定の結果を表 2.3 に示す。この結果、焼成後の試料には Ge がほとんど存在していないことが明らかとなった。この理由として、GeO の昇華性が原因であると考えられる。GeO<sub>2</sub> が昇華性を示さず沸点も  $1116^\circ\text{C}$  であるのに対し、GeO は  $710^\circ\text{C}$  以上で昇華する[6]。焼成時  $\text{H}_2\text{-CO}_2$  混合ガス気流中にある試料中の GeO<sub>2</sub> は、その還元雰囲気により GeO へと還元され、高温により昇華し、排気と共に反応系外へと排出され失われた可能性がある。この仮定の元で想定される反応式を以下に示す。



Ge が消失することにより得られたと考えられる生成物  $\text{FeTi}_{1-x}\text{O}_{3-1.5x}$  は、すなわち  $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  の組成の一つと捉えられる。この反応式からも明らかなように、仕込み組成としての Ge 置換量が多いほど（すなわち x の値が大きい組成ほど）、生成物として得られる  $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  の組成は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  に近づく。 $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  の格子定数は Vegard 則に従い  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  に近づくにつれ減少することが報告されており [7]、先述の XRD 測定結果はこの報告と矛盾無く一致する。XRD パターンから算出された各試料の格子定数とその組成での計算値を図 2.4 に示す。

これらの結果から、 $\text{H}_2\text{-CO}_2$  混合ガス気流を用いて還元雰囲気を実現したうえでの固相反応法により  $\text{FeGe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  の作製を行うことは難しく、焼成の際に必要な還元雰囲気の実現には別の方法が必要となることが示された。

表2.1 各温度における $K_1$ および $K_2$

温度 (K)	$K_1$	$K_2$
1200	$1.81 \times 10^{-8}$	1.44
1300	$1.59 \times 10^{-7}$	1.84
1400	$1.02 \times 10^{-6}$	2.27
1500	$5.08 \times 10^{-6}$	2.70
2000	$137 \times 10^{-3}$	4.59
2500	$3.77 \times 10^{-2}$	6.08
3000	$3.35 \times 10^{-1}$	7.08

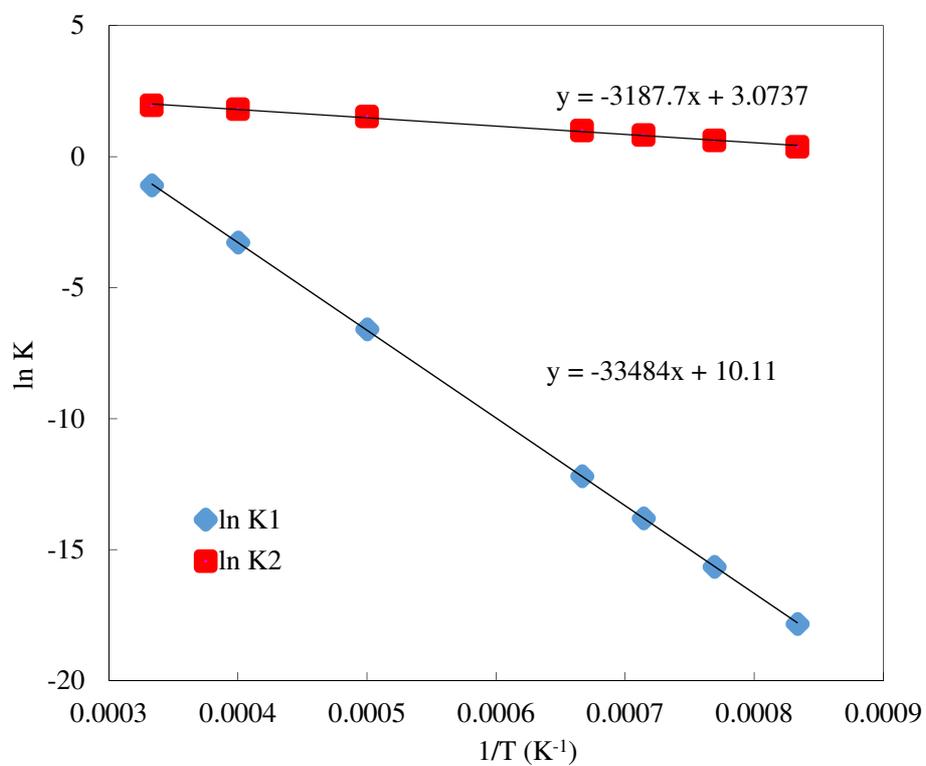


図2.1  $K_1$ および $K_2$ の温度依存性

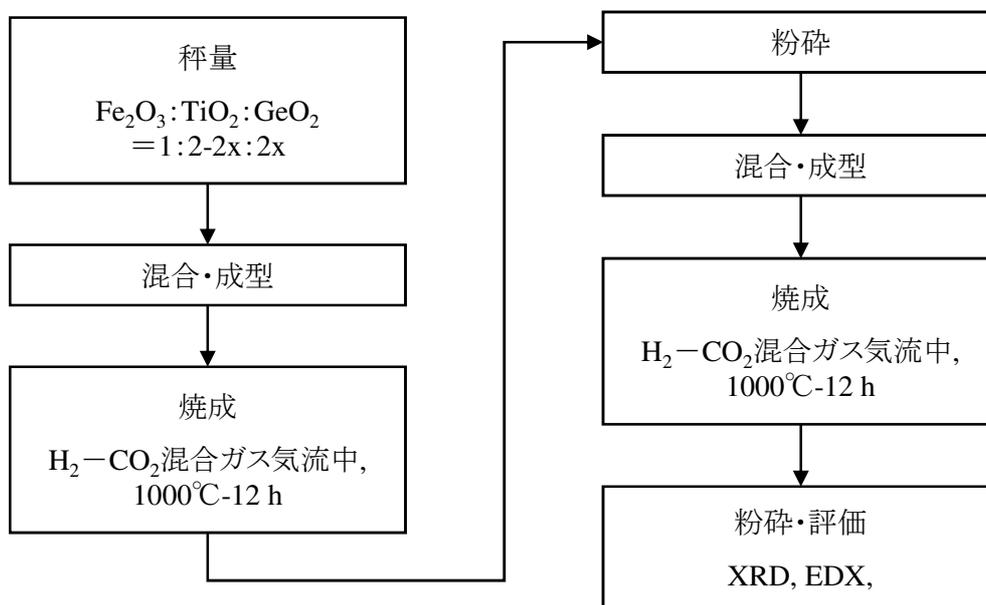


図2.2 H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>混合ガスを用いたFeGe<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>試料作製手順

表2.2 各FeGe<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>試料の仕込み組成と、各単相試料が得られた焼成条件

仕込み組成	混合ガス組成		酸素分圧 (atm)
	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	
x=0.0	21.0 %	79.0 %	9.89 × 10 <sup>-14</sup>
x=0.05	8.0 %	92.0 %	1.05 × 10 <sup>-12</sup>
x=0.06	8.0 %	92.0 %	1.05 × 10 <sup>-12</sup>
x=0.07	8.0 %	92.0 %	1.05 × 10 <sup>-12</sup>
x=0.08	8.0 %	92.0 %	1.05 × 10 <sup>-12</sup>
x=0.10	4.0 %	96.0 %	5.00 × 10 <sup>-12</sup>
x=0.13	1.7 %	98.3 %	2.83 × 10 <sup>-11</sup>
x=0.20	1.5 %	98.5 %	3.70 × 10 <sup>-11</sup>

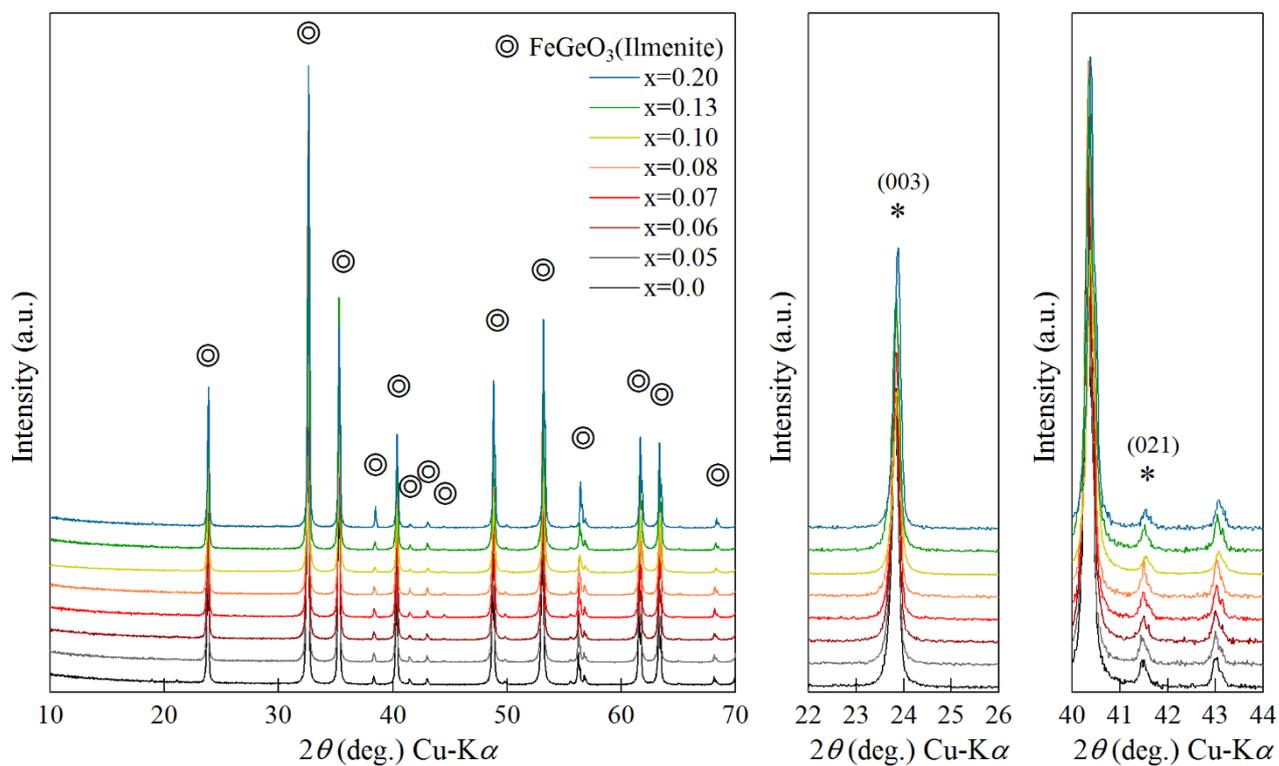


図2.3 各 $\text{FeGe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 試料 (仕込み組成) のXRDパターンおよびその拡大図

表2.3 各 $\text{FeGe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 試料の仕込み組成と、EDXによる元素の定量結果

x	仕込み組成		EDX定量結果	
	Ge (at %)	Ti (at %)	Ge (at %)	Ti (at %)
0.20	20	80	1	99
0.13	13	87	0	100
0.10	11	89	0	100

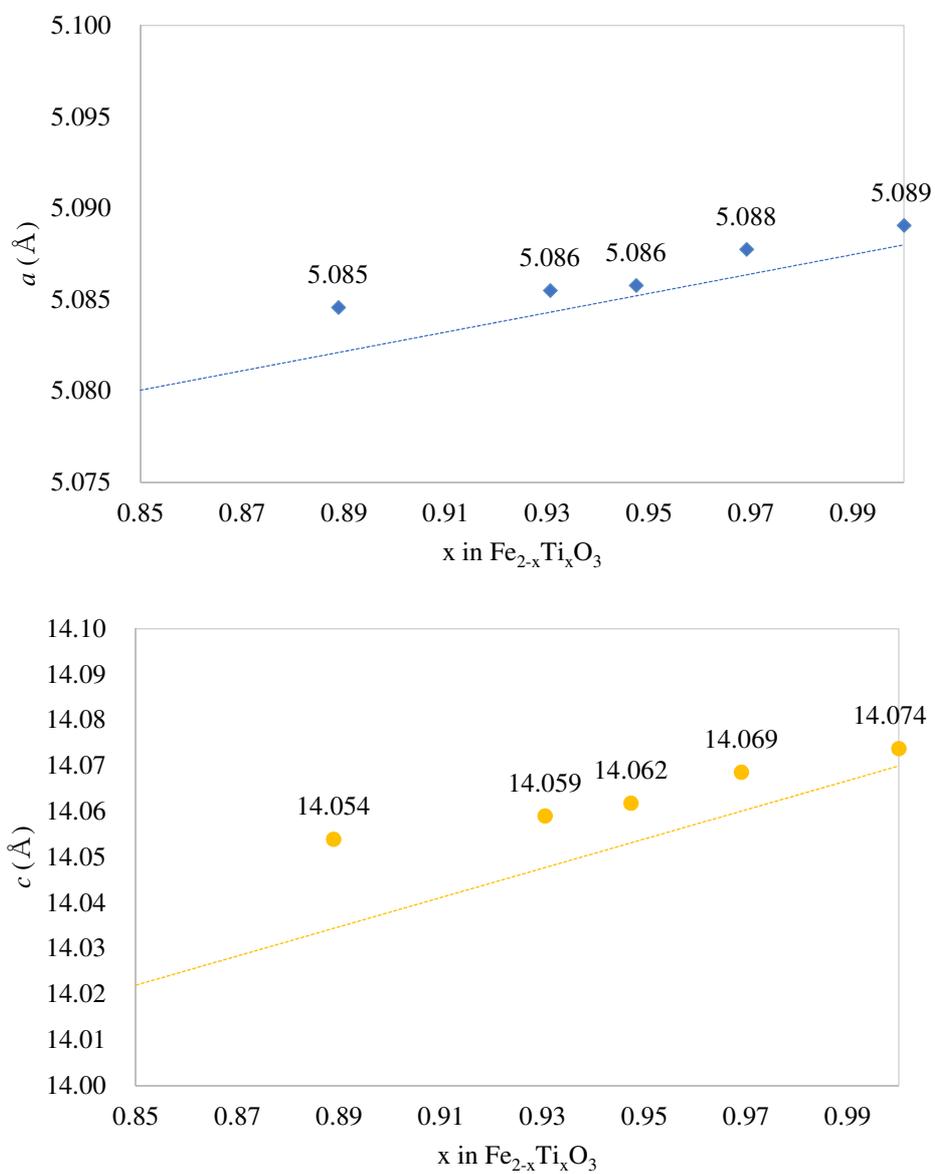


図2.4 得られた $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 試料の各組成(計算値)、XRDパターンより算出された格子定数およびVegard則より計算される $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ の格子定数の組成依存性(点線)

## 2.3 真空封入を用いた Ge 置換イルメナイトの作製

### 2.3.1 実験方法

前項 2.2.2 に述べたとおり、ガス気流を用いた還元雰囲気下で反応を進行させた固相反応法では、還元雰囲気下で生じた GeO が高温で昇華し、ガス気流とともに反応系外へ排出されることで Ge が失われてしまう可能性が高い。これに対して反応を閉鎖的な還元雰囲気内で完結させた場合、還元雰囲気により発生する GeO は系外へと失われず、その大半を試料内部に留めたまま反応させることが可能になると考えられる。そこで、石英管内に未反応試料のペレットを投入・油回転式ポンプで真空状態としたまま封入することで閉鎖的な反応雰囲気を実現し、石英管ごと加熱・焼成することでの試料作製を試みることにした。この方法には出発物質の平均価数・酸素量を考慮することで生成物の酸素量を目的の組成に調整でき、 $H_2-CO_2$  混合ガス気流を用いた際のような、周辺の雰囲気を最適化する必要がなくなるという長所もある。

原料としては  $H_2-CO_2$  混合ガス気流中での試料作成時と同じく、 $Fe_2O_3$  (関東化学株式会社、鹿特級)、 $TiO_2$  (株式会社高純度化学研究所)、 $GeO_2$  (キシダ化学株式会社) を用い、原料中の酸素量を調節するために Fe 源の一部として  $\alpha-Fe$  (株式会社高純度化学研究所) を使用した。 $Fe_2O_3, \alpha-Fe, TiO_2, GeO_2$  をモル比でそれぞれ  $1 : 1 : 3 \cdot 3x : 3x$  となるように秤量・混合し、四角柱状のペレットに加圧成型を行った。作製したペレットを石英管に投入し、油回転式ポンプおよび油拡散式ポンプにより  $6.13 \times 10^{-3}$  Torr 以下の真空とし、そのままの状態です石英管を閉じることで試料を石英管内に封入した。その後試料を石英管ごと電気炉に投入し、 $1000^\circ C$  での焼成を 96 時間行った。昇温速度は  $5^\circ C/min$  とした。作製プロセスのフローチャートを図 2.5 に示す。

焼成後、自然放冷により得られた試料は乳鉢で粉砕した後に粉末 X 線回折装置 (XRD, Cu-K $\alpha$ , (株)リガク製 RINT-2000) により相同定を行い、それぞれ単相試料であることを確認した。また、組成分析として、FESEM (日立製作所(株)製、S-4300) に備えられている EDX 測定装置 (FALCON(株)製、EDAX) を用いた EDX 測定を行った。

### 2.3.2 実験結果および考察

図 2.6 に、真空封入を用いて作製した  $\text{FeGe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  試料の XRD パターンを示す。x = 0.10, 0.05, 0.03, 0.02, 0.01 全ての仕込み組成の試料においてイルメナイト型構造に帰属されるピークが観測された。x = 0.10 の組成においては、微量ではあるが、第二相としてスピネル型構造に帰属されるピークがみられたため、以降の物性評価・考察においては x = 0.10, 0.05, 0.03, 0.02, 0.01 の  $\text{FeGe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  試料および  $\text{FeTiO}_3$  について扱うものとした。全ての試料の XRD パターン中で、前節 2.2.2 の結果と同様に、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  などのコランダム型構造ではその消滅則により観測されないとされるピーク、すなわち  $2\theta = 23.8^\circ$  付近の (003) 面による回折ピークおよび  $2\theta = 41.5^\circ$  付近の (021) 面による回折ピークが観測された (図 2.6 拡大図)。この結果は、この  $\text{FeGe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  の組成範囲において、カチオンの秩序性、および結晶構造の対称性  $R\bar{3}c$  は壊れていないことを示唆している。XRD パターンより精密化・算出された各試料中に含まれるイルメナイト相の格子定数を図 2.7 に示す。この結果、Ge 置換量の増加に伴い、 $\text{FeGe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  の結晶構造は多少ばらつきながらも a 軸方向にわずかに短く、c 軸方向にわずかに伸びる傾向にあることが明らかになった。x = 0.10 の組成においては、微量ながらスピネル相によると見られるピークも見られた。

表 2.4 に、一部の試料について行った EDX 定量分析の結果を示す。定量分析の結果、真空封入を用いての試料作製により、Ge の損失を大幅に抑制できていることが明らかになった。

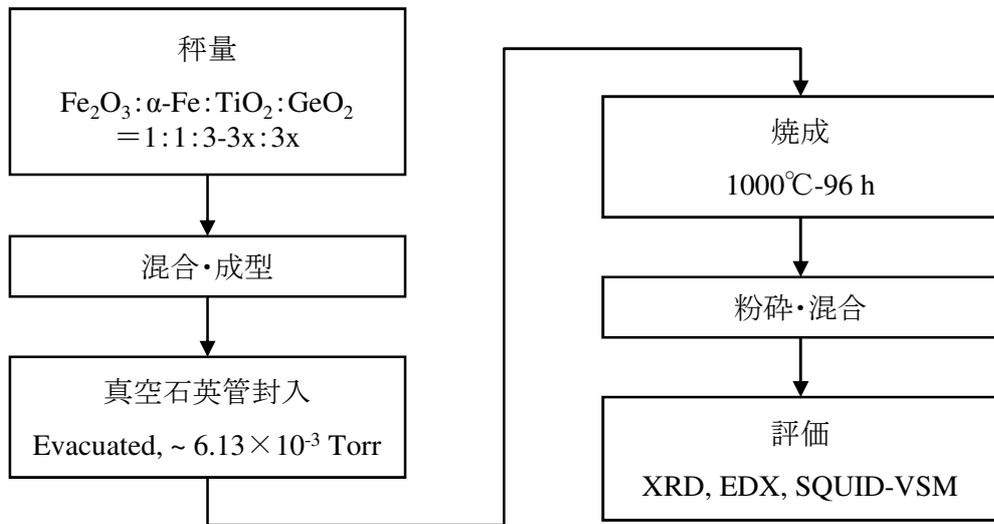


図2.5 真空封入を用いた $\text{FeGe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 試料作製手順

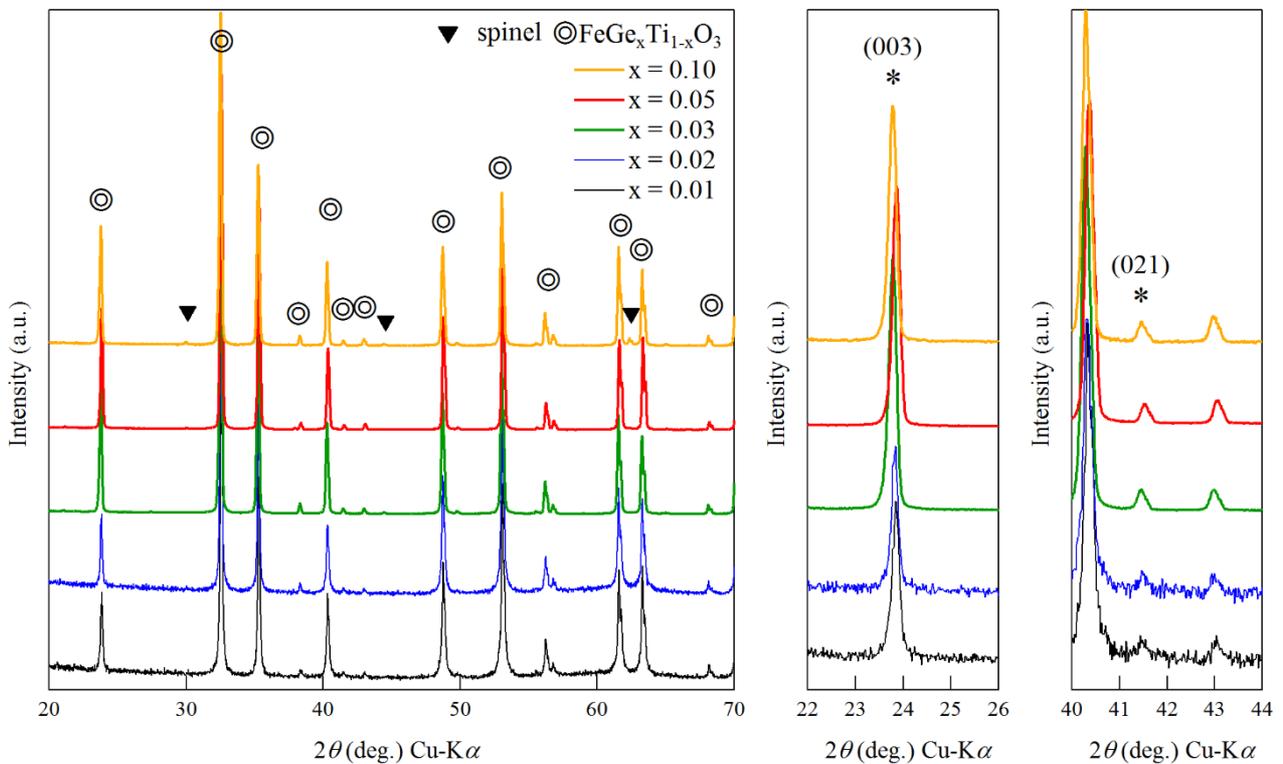


図2.6 得られた $\text{FeGe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 試料のXRDパターンおよびその拡大図

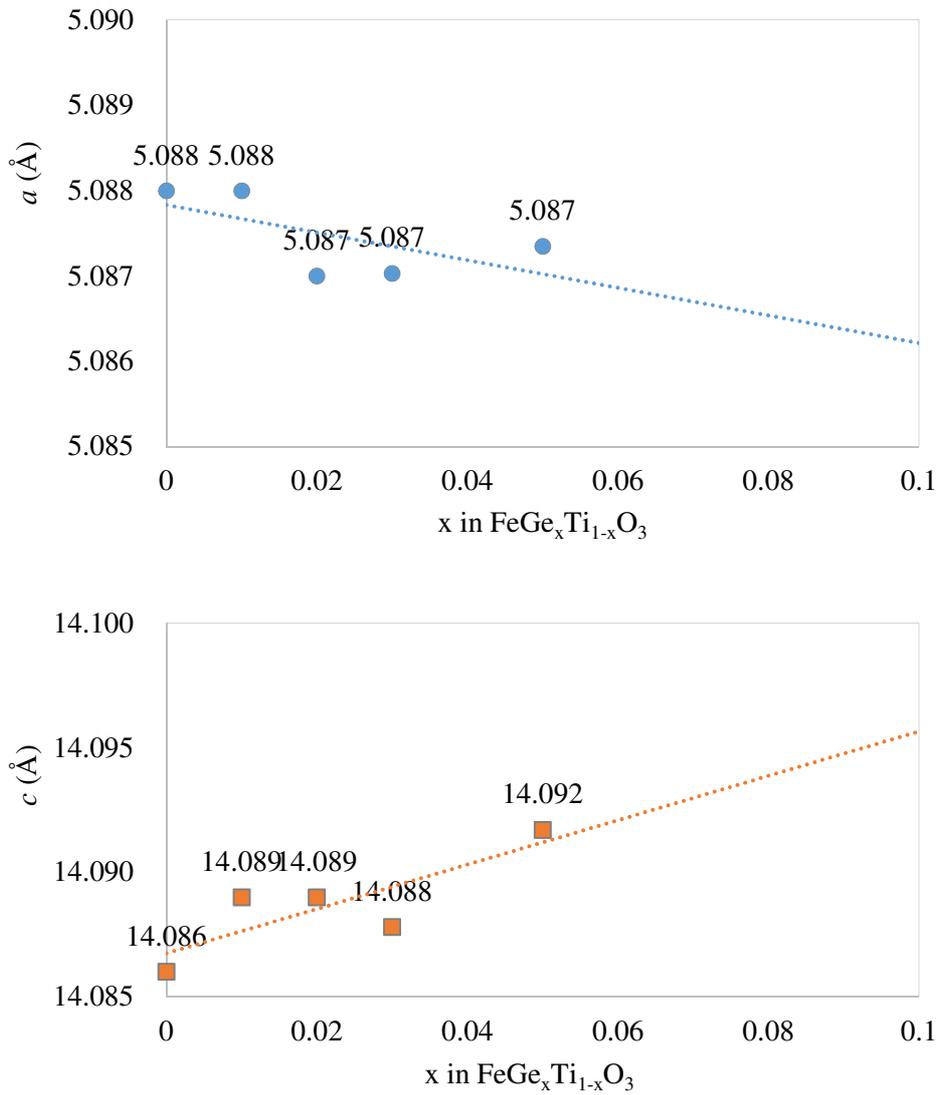


図2.7  $\text{FeGe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 各試料の格子定数

表2.4 各 $\text{FeGe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 試料の仕込み組成と、EDXによる元素の定量結果

試料 x	仕込み組成		EDX定量結果	
	Ge (at %)	Ti (at %)	Ge (at %)	Ti (at %)
0.10	10	90	9	91
0.05	5	95	5	95

## 2.4 Ge 置換イルメナイトの磁性と構造

### 2.4.1 実験方法

前節 2.3 において目標どおりイルメナイト型構造の  $\text{FeGe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  が生成していたことをうけ、試料の一部について熱磁気特性の評価、および詳細な構造の解析を行った。試料の磁気特性の評価としては、SQUID-VSM (SQUID, Quantum Design 製 SVSM-035) による磁化率の温度依存性 (熱磁気特性) の測定を行った。熱磁気特性の測定にあたっては、200 Oe の磁場を印加したまま再度 300 K から 5 K まで冷却しつつ磁場中冷却 (Field Cooling, FC) による磁化測定を行った。

また、 $x=0.03$  および  $0.05$  試料について、Rietan-FP[8, 9]を用いた Rietveld 単相解析により、さらに詳細な構造の解析を行った。Rietveld 解析とは 1969 年に Rietveld[10] が考案した結晶構造の解析手法であり、予め決められた近似結晶構造モデルに基づいて XRD や中性子回折などの実測パターンを最もよく再現する計算パターンを決定することで結晶構造パラメーターを得るものである。具体的には実測回折パターンとの残差二乗和  $S(x)$  が最小となるような計算回折パターン  $f_i(x)$  を当てはめるために、結晶構造パラメーターやプロファイルパラメーターを含む各種パラメーター群を非線形最小二乗法によって精密化するものであり、その原理は以下の式で表される。

$$S(x) = \sum_{i=1}^N w_i [y_i - f_i(x)]^2$$

ここで、 $y_i$  は観測点  $i$  における回折強度の実測値を、 $w_i (=1/y_i)$  は統計的重みを、 $N$  は観測点数を、 $x$  はパラメーター群を示す。解析の初期パラメーターとしては、図 1.3 に示したイルメナイト型構造 (space group:  $R\bar{3}$ ) を元に、Ti を M ( $=\text{Ti}+\text{Ge}$ ) として指定した。

### 2.4.2 実験結果および考察

SQUID-VSM による熱磁気特性の測定結果を図 2.8 に示す。各試料の熱磁気特性は、 $\text{FeTiO}_3$  と同様にはっきりとした反強磁性を示した。

一般に  $T_N$  以上の温度、すなわち常磁性的な挙動を示す温度範囲における反強磁性体の磁化率  $\chi$  は、漸近キュリー温度 ( $\theta_a$ )、キュリー定数 ( $C$ ) を用いて次式のように表される[8]。

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_a}$$

したがって、反強磁性体の磁化率の逆数  $\chi^{-1}$  を温度に対してプロットした場合、その温度変化は直線的なものとなる [11, 12]。図 2.8b から分かるとおり、今回得られた  $\text{FeGe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  試料の中で、少なくとも 300 K 以下の温度において Curie-Weiss の法則にしたがい、磁化率の逆数の温度変化が直線的になる組成は  $x=0$ ,  $x=0.03$  および 0.05 のものであった。これを受け、これら三つの試料については、常磁性的な挙動を示す温度範囲 (180~300 K) で、Curie-Weiss の法則に従わせたフィッティングを行い、各パラメーターの精密化を行った。結果求められた  $T_N$ ,  $\Theta_a$ ,  $C$  およびそれらから算出される Fe イオン一個あたりの有効 bohr 磁子数 ( $\mu_{\text{eff}}$ , 後述) を表 2.5 に示す。反強磁性の物質における  $\Theta_a$  は通常負温度であるとされるが、 $\text{FeTiO}_3$  においてはその磁気構造において Fe 層面内の強磁性的相互作用 ( $J_1^1$ ) が強く作用するため、強磁性体と同様に、比較的高い温度となったと考えられる。同様の挙動を示す反強磁性体としては、 $\text{Cu}_{0.47}\text{Ni}_{0.48}\text{Mn}_{0.55}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 7.8\text{H}_2\text{O}$  [13] などが知られている。今回の熱磁気測定の結果、 $\text{FeGe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  試料の  $\Theta_a$  は  $\text{FeTiO}_3$  と同様の正温度となる傾向を保ったまま、Ge 置換量の増加に伴いわずかに上昇していることが明らかになった。また、 $x=0.02\sim 0.05$  の組成においては、わずかながらもその  $T_N$  が上昇していることが明らかとなった。

$\Theta_a$  の上昇は少量の Ge 置換で  $\text{FeTiO}_3$  の磁気構造中の  $J_1^1$  などの強磁性的磁気相互作用が強いものとなっていることを示唆する (図 2.9)。このような磁気相互作用の強さはその原子間距離に依存することが一般的に知られている。XRD の結果から求められた結晶構造は、 $\text{FeGe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  の結晶格子が、 $\text{FeTiO}_3$  に比べて  $a$  軸方向に短く、 $c$  軸方向に長くなったものであることを意味しており、結果として  $\text{FeGe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  の  $\Theta_a$  は  $\text{FeTiO}_3$  のそれに比較し上昇したと考えられる。一方の  $T_N$  の上昇についても、結晶構造が  $a$  軸方向に短くなったことなどにより  $J_1^1$  などの磁気相互作用が強められ、結果として  $\text{FeGe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  の反強磁性をより安定なものにした可能性がある。

またこの温度範囲において、

$$C = \frac{N\mu_B^2}{3k} \mu_{\text{eff}}^2$$

として  $\mu_{\text{eff}}$  が求められる。ここで、 $\mu_B$  は bohr 磁子 (bohr の原子模型に基づき電子 1 個が持つとされる磁気モーメント、 $\mu_B = 1.165 \times 10^{-29} \text{ Wb/m}$ ) であり、 $\mu_{\text{eff}}$  は原子 (またはイオン) 1 個あたりの磁気モーメントの大きさ  $\mu$  を、bohr 磁子  $\mu_B$  に対する比として表した値である ( $\mu = \mu_{\text{eff}}\mu_B$ )。

一般的なイオンにおいて、 $\mu_{\text{eff}}$  は  $\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{J(J+1)}$  として理論的に求められるが、鉄族イオンにおいては、軌道角運動量を担う  $3d$  電子の波動関数が比較的原子の外側に分布

し周囲の陰イオンに回転運動が邪魔されるため、その軌道角運動量は 0 となり（軌道角運動量の凍結）、その結果 $\mu_{\text{eff}}$ は例外的に $\mu_{\text{eff}} = 2\sqrt{S(S+1)}$ で求められる。 $\text{Fe}^{3+}$ と  $\text{Fe}^{2+}$ の場合、その計算値はそれぞれ 5.916 および 4.899 である。一方で実験値として求められる  $\text{Fe}^{3+}$ および  $\text{Fe}^{2+}$ の  $\mu_{\text{eff}}$ はそれぞれ一般的に 5.9 および 5.5~5.2 程度であるとされ、理論的計算値と実測値のいずれにおいても  $\text{Fe}^{3+}$ に比べて  $\text{Fe}^{2+}$ の $\mu_{\text{eff}}$ は小さい。今回単相で作製された試料のうち Fe 原子 1 個当たりの $\mu_{\text{eff}}$ が算出可能なもの ( $x=0.03, 0.05$ ) においては、Ge 置換量の増加に従って  $\text{FeGe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  の $\mu_{\text{eff}}$ に若干の減少が見られた。この減少は  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ の変化を示唆しており、当初目的とした Ge 置換による  $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ 電荷移動の抑制に成功している可能性が高い。

しかしその半面、先述のように  $\text{FeGe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  の  $T_N$ は  $\text{FeTiO}_3$ のそれに比べて高いものとなり、Ge 置換とそれに付随した電荷移動の抑制・ $\text{Fe}^{3+}$ や  $\text{Ti}^{3+}$ などの比較的強い磁性イオンの減少が  $T_N$ を低下させるという我々の予想とは異なるものであった。これについては、今回の実験の結果単相で得られた  $\text{FeGe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 試料の組成はごく少量の Ge 置換を試みたもののみであったため、 $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ 電荷移動の抑制により  $T_N$ を低下させる効果はさほど大きくなかった可能性がある。また一方で、そのわずかな組成の変化に比して結晶格子の  $c$ 軸長などに比較的大きな変化が見られたため、これが  $\text{FeGe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ の磁気特性に大きな影響を及ぼした可能性は高い。

次に、 $x=0.03, 0.05$ の試料について、Rietveld 単相解析の結果精密化された結晶構造を図 2.10 および 2.11 にそれぞれ示す。また、具体的な各種構造パラメーターを表 2.6 に示す。各図中の赤色のマーカー (+) は実測された XRD パターン ( $Y_{\text{obs}}$ ) を、緑色の線は Rietveld 解析の結果算出された XRD パターン ( $Y_{\text{cal}}$ ) を、青線は  $Y_{\text{obs}}$  と  $Y_{\text{cal}}$  の差を示す。Rietveld 解析の結果、 $x=0.03$  と  $0.05$ の試料間でのみ比較した場合、格子定数  $a$ については Ge 置換量の増加に伴う減少傾向からわずかに外れ、微増していた。

先述のように  $J_1^{\parallel}$ などの磁気相互作用を生じ試料の磁性に影響すると考えられる結晶構造中の各 Fe-Fe 原子間距離について、Rietveld 解析の結果より算出された値を表 2.7 に示す。 $\text{FeTiO}_3$ と同様の磁気構造を仮定した場合、 $x=0.03$  および  $0.05$ の試料については、 $\text{FeTiO}_3$ において特に磁性に強く自制に寄与するとされる[14]強磁性的相互作用 ( $J_1^{\parallel}$ )を生じる Fe-Fe 原子間距離は長いものとなっており、結果として  $J_1^{\parallel}$ 相互作用は弱くなっている可能性が高い。それにも関わらずやはり  $T_N$ は上昇しており、 $x=0.05$ の試料においては  $\theta_a$ が上昇する傾向さえみられた。これは構造中で Fe 層内の強磁性的相互作用が強められていることを示唆しており、今回得られた試料においては  $\text{FeTiO}_3$

と全く同様の磁気構造ではなくなっている可能性が高い。表 2.6 に示された Rietveld 解析の結果、主にカチオンのサイト占有率  $g$  の変化から、それぞれの試料において  $\text{Fe}^{2+}$  および  $\text{M}^{4+}$  ( $\text{M}=\text{Sn}, \text{Ti}$ ) からなるカチオンの占有はほぼ秩序化されているものの、Ge 置換量の増加に伴いその秩序化率がやや低下し、イルメナイト型構造からコランダム型構造に近づきつつあることが明らかになった。この無秩序化の結果として、 $\text{FeTiO}_3$  などにおいてもみられる Fe 層内での Fe–Fe 相互作用や M (Ti, Ge) 層を挟んでの Fe–Fe 超交換相互作用に加えて、M 層に存在する Fe と Fe 層に存在する Fe の間での相互作用が新たに生じ、これが  $\theta_a$  の上昇や  $T_N$  の上昇に影響した可能性がある。

このように Ge 置換による構造の変化およびそれに伴う磁気特性の変化は  $\mu_{\text{eff}}$  の減少による変化よりも著しいものであったと考えられ、残念ながら今回の結果だけで電荷移動や Fe, Ti の価数に由来する  $\text{FeTiO}_3$  の磁性への影響がどの程度であるかを議論するのは非常に困難である。

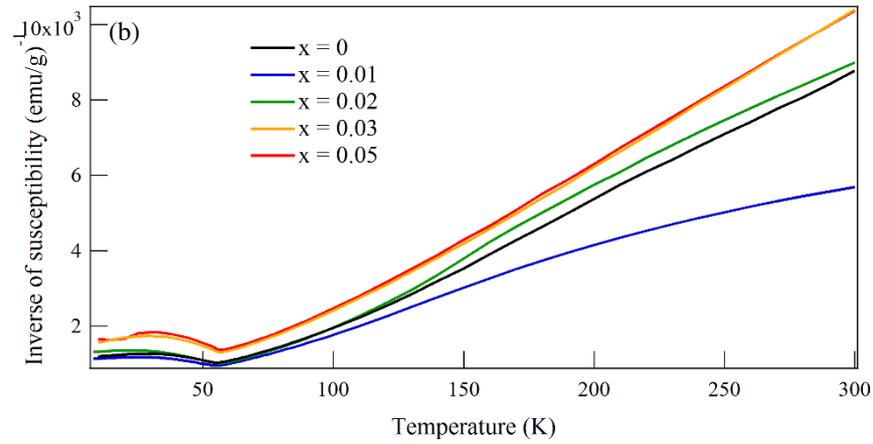
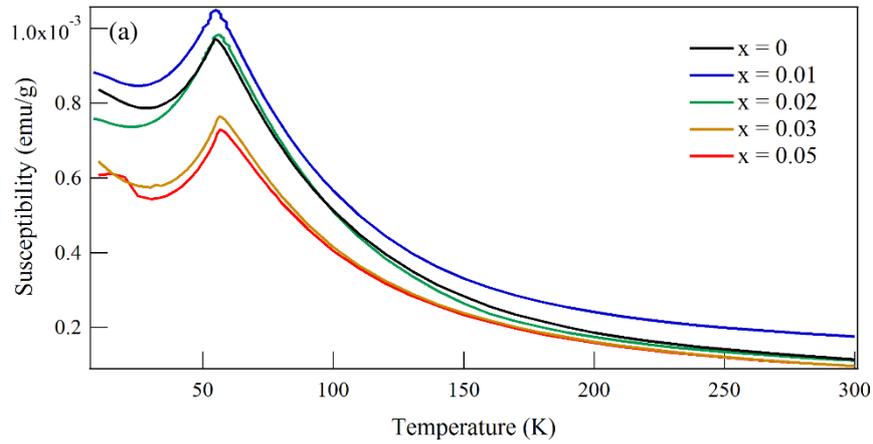


図2.8  $\text{FeGe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  試料の熱磁気特性  
 (a) 磁化率の温度依存性 (b) 磁化率の逆数の温度依存性

表2.5 各 $\text{FeGe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 試料の $T_N$ ,  $\theta_a$ および $\mu_{\text{eff}}$

x	$T_N$ (K)	$\theta_a$ (K)	式量	$\mu_{\text{eff}}$
0	55.0	45.5	151.71	5.783
0.01	54.5	—	152.21	—
0.02	56.0	—	152.45	—
0.03	56.5	45.3	151.96	5.587
0.05	56.8	48.4	152.21	5.382

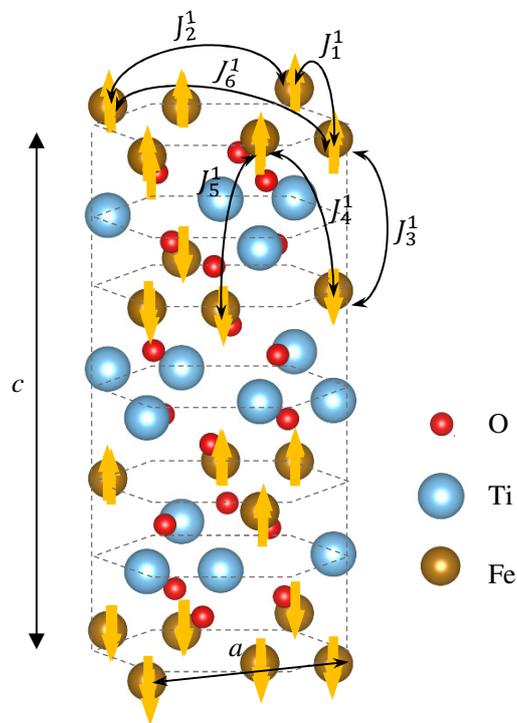


図2.9  $\text{FeTiO}_3$ の詳細な磁気構造

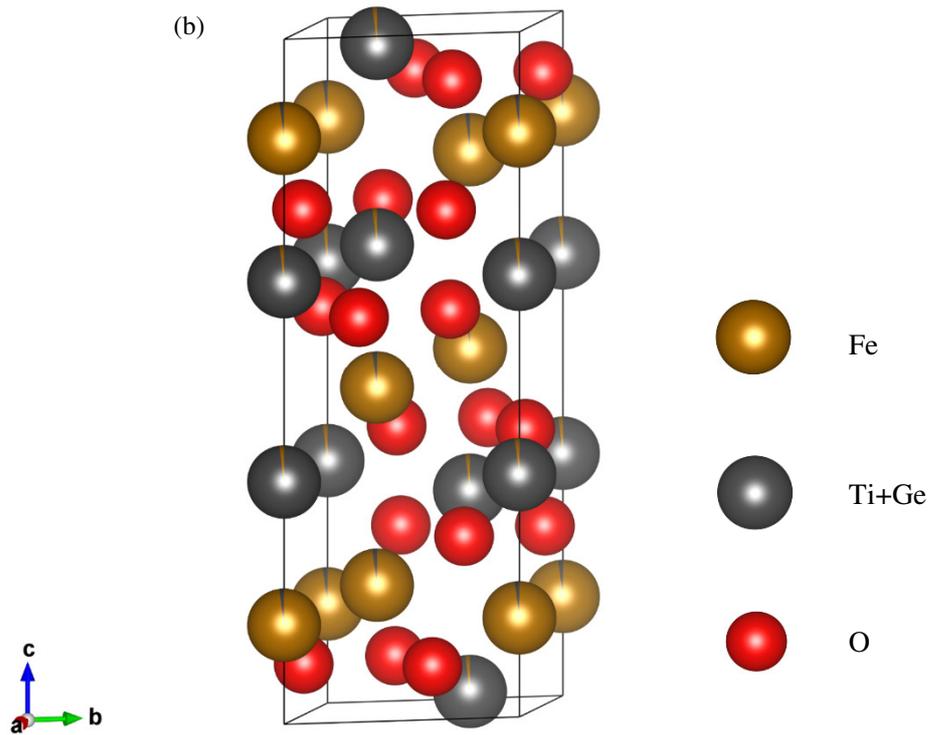
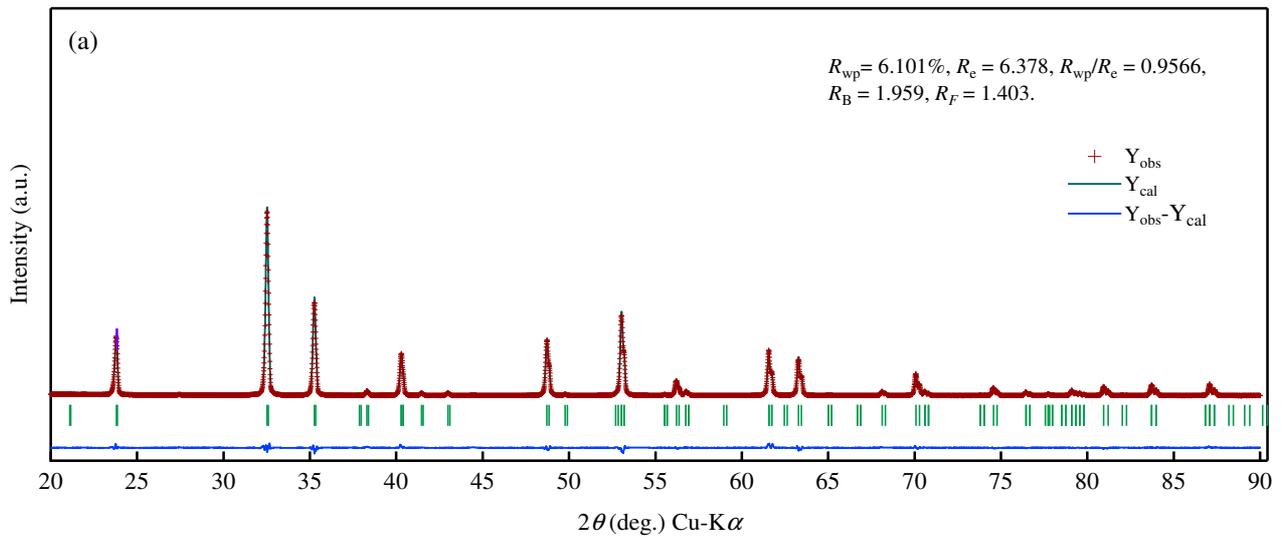


図2.10  $\text{FeGe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  試料 ( $x=0.03$ ) の Rietveld 多相解析の結果  
 (a) フィッティングされた XRD パターンおよび (b) 精密化された結晶構造  
 緑色の“|”のマーカは、イルメナイト型の相に帰属されるピークの位置を示す。

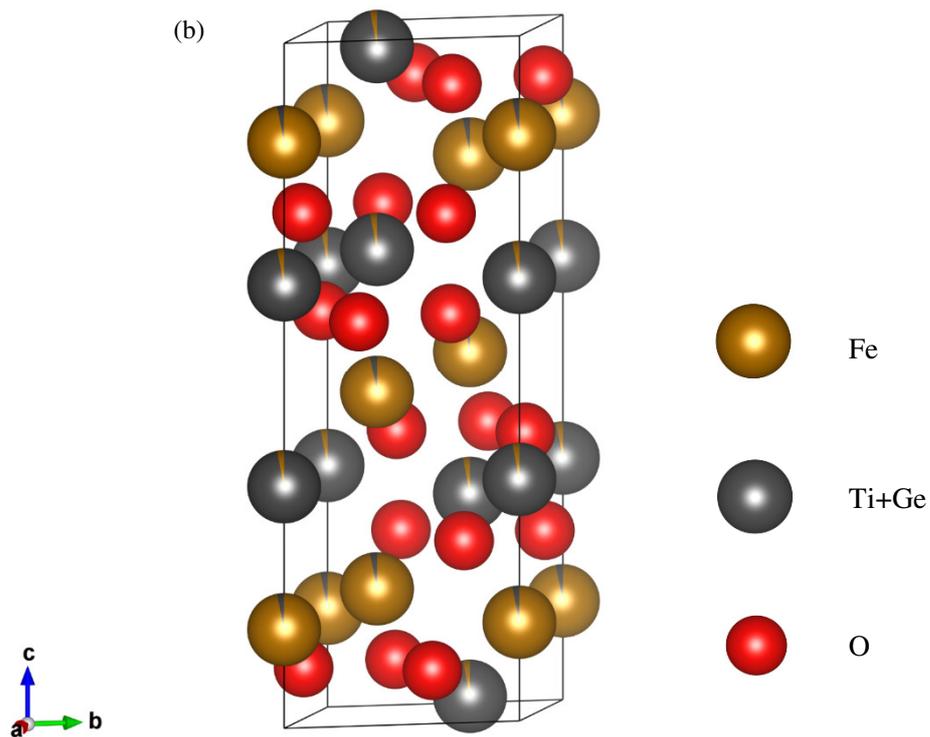
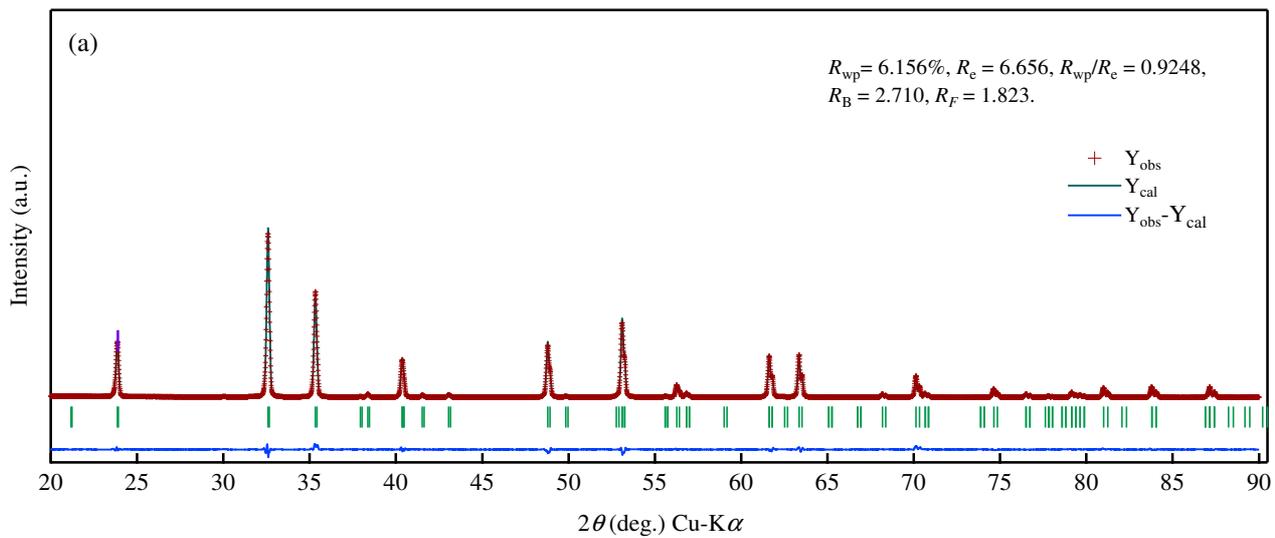


図2.11  $\text{FeGe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  試料 ( $x=0.05$ ) の Rietveld 多相解析の結果  
 (a) フィッティングされた XRD パターンおよび (b) 精密化された結晶構造  
 緑色の“|”のマーカは、イルメナイト型の相に帰属されるピークの位置を示す。

表2.6 各 $\text{FeGe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 試料の精密化された結晶構図パラメーター  
( $M = \text{Ti} + \text{Ge}$ )

Sample	$x = 0.03$	$x = 0.05$
$R_{\text{wp}}$ (%)	6.101	6.156
$S$	0.9566	0.9248
$a$ (Å)	5.08703(3)	5.08735(2)
$c$ (Å)	14.08780(6)	14.09166(6)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	315.7201(27)	315.8460(25)
Fe1, 6c		
Occupancy, $g$	0.9813(52)	0.9670(55)
$x$	0	0
$y$	0	0
$z$	0.14445(5)	0.14389(4)
$B$	0.567	0.531
Fe2, 6c		
Occupancy, $g$	0.0187(52)	0.0330(55)
$x$	0	0
$y$	0	0
$z$	0.35330(6)	0.35214(5)
$B$	0.535	0.352
M1, 6c		
Occupancy, $g$	0.0187(52)	0.0330(55)
$x$	0	0
$y$	0	0
$z$	0.14445(5)	0.14389(4)
$B$	0.567	0.531
M2, 6c		
Occupancy, $g$	0.9813(52)	0.9670(55)
$x$	0	0
$y$	0	0
$z$	0.35330(6)	0.35214(5)
$B$	0.535	0.352
O, 18f		
Occupancy, $g$	1.0	1.0
$x$	0.29350(20)	0.29365(20)
$y$	0.97786(30)	0.97754(28)
$z$	0.25671(18)	0.25616(21)
$B$	0.577	0.574

表2.7  $\text{FeGe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ および $\text{FeTiO}_3$ の磁気構造に関わる主なFe-Fe間結合距離

該当する磁気相互作用	各試料中のFe-Fe原子間距離		
	$\text{FeTiO}_3$ (Å)	x=0.03	x=0.05
$J_1^1$	3.0027(0)	3.0030(3)	3.0065(2)
$J_2^1$	5.0884(0)	5.0870(0)	5.0874(0)
$J_3^1$	4.0744(0)	4.0700(10)	4.0553(8)
$J_4^1$	5.5385(0)	5.5387(9)	5.5399(7)
$J_5^1$	6.0732(0)	6.0785(9)	6.0937(7)
$J_6^1$	5.9083(0)	5.9073(1)	5.9093(1)

## 2.5 結言

$\text{H}_2\text{-CO}_2$  混合ガス気流を用いた  $1000^\circ\text{C}$  での固相反応法では、 $\text{GeO}_2$  がその還元雰囲気により  $\text{GeO}$  へと還元され、高温により昇華・排気と共に反応系外へと排出され失われてしまうために、 $\text{FeGe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  試料の作製は困難であった。石英管への真空封入・ $1000^\circ\text{C}$  での焼成による固相反応法では、 $x \leq 0.10$  の組成においてイルメナイト型  $\text{FeGe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  のほぼ単相での試料作製に成功した。得られた  $\text{FeGe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  試料の結晶構造は無置換のものにくらべて  $a$  軸方向に短く、 $c$  軸方向に長いものであった。Ge 置換量を増加させることで  $T_N$  がわずかに上昇する傾向が見られ、イルメナイト型構造の秩序化率が磁性に大きく影響する可能性が示唆された。Ge 置換量の増加に伴い  $\mu_{\text{eff}}$  が減少していたことから、Ge 置換により  $\text{FeTiO}_3$  中の  $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$  電荷移動が抑制されたと考えられるが、これによる  $\text{FeTiO}_3$  の磁性への影響は、結晶構造の変化に伴う影響より軽微なものであると考えられる。

参考文献

- [1] W. Hume-Rothery, G. W. Mabbott, K. M. Charnel Evans, *Phil. Trans. Roy. Soc.* A 233 (1934).
- [2] 日本材料科学会編, “強誘電性と高温超伝導” 裳華房 (1993).
- [3] *Materials Letters*, Volume 23, Issues 1–3, April 1995, Pages 139–142).
- [4] R. W. Taylor, *Am. Mineral.* 49 (1964) 1016–1030.
- [5] 長倉三郎, 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢洋, 岩村秀, 佐藤文隆, 久保亮五編, “岩波理化学辞典 第5版” 株式会社岩波書店 (2000).
- [6] 日本化学会編, “化学便覧基礎編 改訂3版” 丸善株式会社 (1984).
- [7] Y. Ishikawa and S. Akimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* 12 (1957) 1083–1098.
- [8] F. Izumi, K. Momma, *Solid State Phenom.* 130 (2007) 15–20.
- [9] 中井泉, 泉富士夫, “粉末X線解析の実際 第2版”, 株式会社朝倉書店 (2009).
- [10] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* (1969) 65–71.
- [11] C. Kittel, “Introduction to Solid State Physics 8<sup>th</sup> edition”, John Wiley & Sons (2004).
- [12] 近角聰信, “物理学選書4 強磁性体の物理”, 裳華房 (1978).
- [13] M. Liu, M. X. Xu, *Inorg. Chem. Commun.* 26 (2012) 24–26.
- [14] P. Robinson, K. Fabian, S. A. McEnroe, *Geochem. Geophys. Geosyst.* 11 (2010) Q05Z17.

### 3 高圧合成法を用いた高結晶性イルメナイト型 $\text{FeGeO}_3$ の作製と物性

#### 3.1 諸言

$\text{ABO}_3$  型酸化物にはイルメナイト型構造の他にも種々の多形が存在する。代表的なものが立方晶ペロブスカイト型構造や単斜晶パイロキシン型構造等である。 $\text{ABO}_3$  型酸化物は周囲の温度条件や圧力条件によりこれらの多形を複雑に持つため、材料学や地質学の観点から盛んに研究がなされている[1–3]。これらの化合物の結晶構造の安定性には、その構造を成すイオンの半径比もまた大きく関連していることが知られている。たとえば、ペロブスカイト型構造においては、以下に定義される Tolerance Factor,  $t$  が 0.9～1.1 程度の化合物が安定であることが経験的に知られている。また、カチオンとアニオンの電気陰性度の差もペロブスカイト型化合物の安定性に影響することが知られている[4]。

Liu らはイルメナイト型構造をもつ  $\text{ABO}_3$  酸化物に対し以下のように  $t$  を定義し、以下の条件を満たす酸化物がイルメナイト型構造を持ちうる化合物であると推定した[5]。

$$t = \frac{1}{3} \left( \frac{(\sqrt{2} + 1)R_O + R_B}{R_O + R_A} + \frac{\sqrt{2}R_O}{R_O + R_B} \right) > 0.80$$

$$e = \left| \frac{\chi_A + \chi_B}{2} - \chi_O \right| > 1.465$$

$$\frac{R_M}{R_O} = \frac{\min(R_A, R_B)}{R_O} \geq 0.48$$

ここで  $R$  は各イオンのイオン半径を、 $\chi$  は各元素の電気陰性度を意味する。もしイルメナイト型の構造をもつ  $\text{ilm-FeGeO}_3$  が存在すれば、それは  $t=0.92$ 、 $e=1.7$ 、 $R_M/R_O=0.54$  となり、彼らの示した条件をすべて満たす。しかし実際には  $\text{FeGeO}_3$  の常圧相は単斜晶構造のクリノパイロキシン型  $\text{FeGeO}_3$  (clino- $\text{FeGeO}_3$ ) であり、それは  $1000^\circ\text{C}$  においてすらも安定であるとされる[6]。また、clino- $\text{FeGeO}_3$  に対し室温で高い圧力 (40 GPa) を印加した場合、ペロブスカイト型構造相がより安定な相として得られる[7]。さらに高圧・高温での試料作製を試みた場合でも、clino- $\text{FeGeO}_3$  は  $\text{Fe}_2\text{GeO}_4 + \text{GeO}_2$  へと相分離することが報告されている[6, 8]。 $\text{FeGeO}_3$  という組成にとってイルメナイト型構造は体積的に準安定な構造だとされるため、わずかな範囲の温度や圧力下でしか安定でない。実際にこれまでに報告された  $\text{ilm-FeGeO}_3$  は  $365^\circ\text{C}$  での高圧合成により作製されたものが唯一あるが[9]、これについてもその低結晶性のためか、構造や物性の詳細な

評価はなされていない。図 3.1 に、各温度・圧力条件下において安定であるとされる  $\text{FeGeO}_3$  の結晶構造（または相分離した生成物）の概略を示す。

このように物性の評価に値する  $\text{ilm-FeGeO}_3$  の作製は非常に困難であるため、その構造や物性に関する報告はほぼない。つまり  $\text{ilm-FeGeO}_3$  を合成することができれば、イルメナイト中の電荷移動の影響、およびそれに付随する物性発現機構への理解を深めるだけでなく、 $\text{ilm-FeGeO}_3$  それ自体が新たな電子材料として有用な物性を示す可能性もある。

ここで、これまでに報告された  $\text{ilm-FeGeO}_3$  の低結晶性の理由としては、以下の 2 つが考えられる。

- ・ 高压合成の時間や反応温度が十分でなく、 $\text{ilm-FeGeO}_3$  の結晶の成長が十分でない
- ・ 高压合成後の急冷により、格子欠陥や格子の歪みが生じている

そこで、分解しない範囲で高压合成温度の昇温させる、または高压合成の反応時間を延長させることにより、 $\text{ilm-FeGeO}_3$  の結晶の成長を促し、結晶性の高い  $\text{ilm-FeGeO}_3$  を作製できる可能性がある。また、 $\alpha\text{-FeSe}$  などの化合物において、高压合成で得られた試料に対し常圧でのアニール処理を行うことで、結晶性を向上させることができたという報告がある[10]。 $\text{ilm-FeGeO}_3$  についてもこれと同様に、高压合成後に常圧でアニール処理を行うことにより、格子欠陥や歪みを減少させ、その結晶性を向上させることができる可能性があると推測される。

本章では高压合成条件の最適化やその後のアニール処理条件の確立により、詳細な結晶構造の評価に足る高結晶性  $\text{ilm-FeGeO}_3$  の作製を試みた結果について報告する。

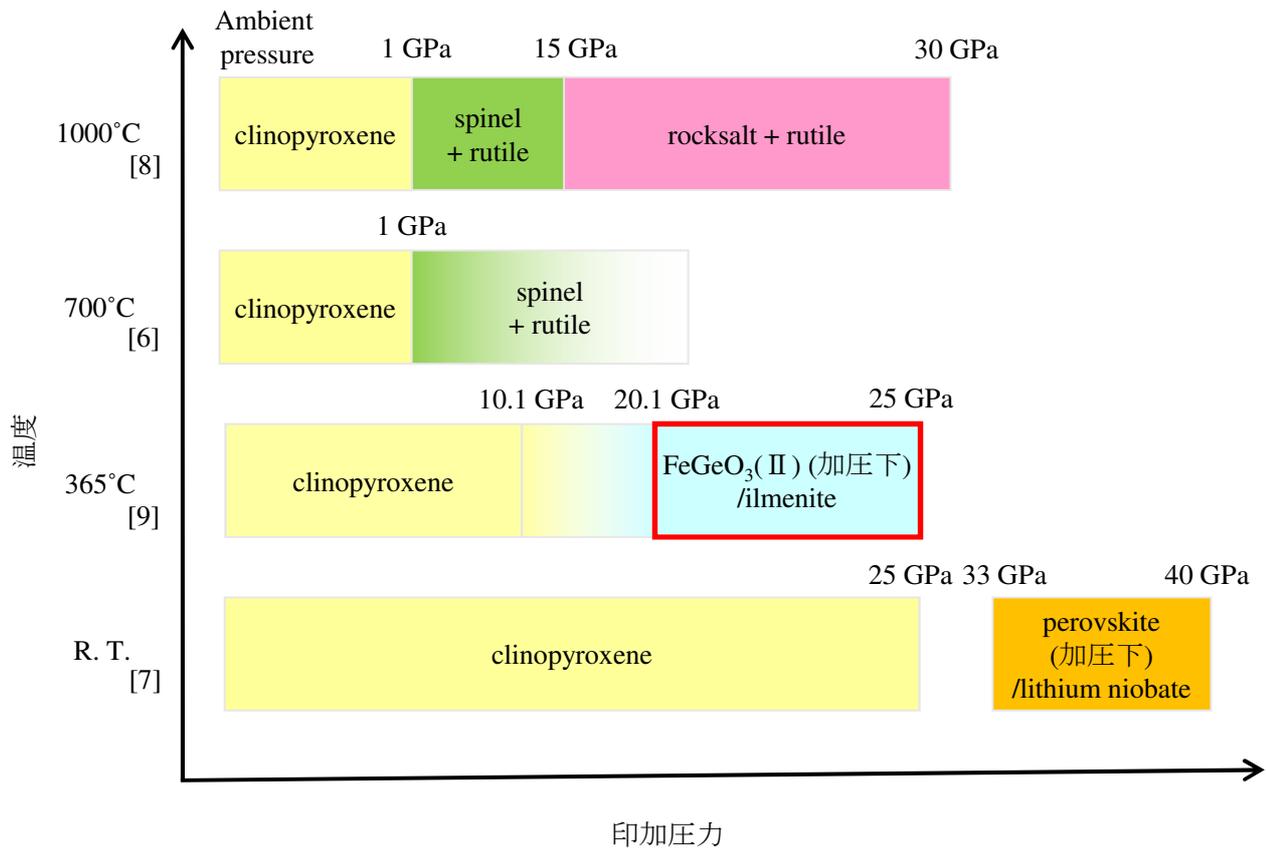


図3.1 各温度・圧力条件下でのFeGeO<sub>3</sub>の生成相

## 3.2 前駆体としてのクリノパイロキシン型 $\text{FeGeO}_3$ の作製

### 3.2.1 実験方法

高压合成のための前駆体として用いる  $\text{FeGeO}_3$  の常圧相（すなわち clino- $\text{FeGeO}_3$ ）の作製にあたっては、Hattori ら[9]によってすでに報告されているのと同様に真空封入を用いた固相反応法を行った。前駆体作製のための一連の実験操作を、図 3.2 にフローチャートとして示す。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ （関東化学株式会社、鹿特級）、純鉄（株式会社高純度化学研究所）および  $\text{GeO}_2$ （キンダ化学株式会社）をモル比でそれぞれ 1 : 1 : 3、1 : 1 : 3.33、1 : 1 : 3.75 となるように秤量・混合したものを 3 つ作製し、四角柱状のペレットに加圧成型した。それぞれの前駆体試料名を clino-0, clino-10, clino-20 とした。ここで clino-10 および clino-20 は、 $\text{GeO}_2$  が還元雰囲気下で  $\text{GeO}$  となり昇華し構造中から失われる可能性を考慮して、 $\text{GeO}_2$  を過剰量加えて試料調製を行ったものである。作製したペレットを  $6.13 \times 10^{-3}$  Torr 以下に真空引きした石英管に封入し、石英管ごと電気炉に投入、 $1000^\circ\text{C}$  での焼成を 2 週間行った。昇温速度は  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  とした。焼成後、自然冷却により得られた試料は乳鉢で粉碎し、粉末 X 線回折装置（XRD, Cu-K $\alpha$ , (株)リガク製 RINT-2000) を用いて XRD 測定による相同定を行った。また、蛍光 X 線分析（XRF, (株)アメテック株式会社製 ORBIS）を用いた組成定量分析を行い、Fe : Ge の元素の含有量を確認した。さらに、前駆体試料中に含まれる Fe の酸化状態を確認し、3.5.2 項に後述のとおり高压後の試料と比較するために Mössbauer 分光測定を行った。Mössbauer 分光測定に使用した線源および装置は 925 MBq  $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$  (Topologic systems, MDF-200) である。速度の校正は  $\alpha\text{-Fe}$  箔により行った。

### 3.2.2 実験結果

図 3.3 に、得られた前駆体試料の XRD パターンを示す。相同定の結果、各前駆体試料において生成相などに大きな差は認められず、その大部分が clino- $\text{FeGeO}_3$  であることを確認した。厳密には他に少量の  $\text{FeO}$  相と不明の結晶相が存在した。また表 3.1 に示した XRF による定量分析の結果、いずれの試料においても Fe : Ge の元素の含有量がほぼ 1 : 1 であることを確認した。

図 3.4 に clino- $\text{FeGeO}_3$  前駆体試料の Mössbauer スペクトルを示す。また、フィッティングにより求められた各パラメーターを表 3.2 に示す。clino- $\text{FeGeO}_3$  のスペクトルでは、二つの異なるサイトを占有する  $\text{Fe}^{2+}$  からのものと考えられる常磁性のダブルツ

トが見られた[11]。3.21、および 2.39 mm/s という大きな四極子分裂 ( $QS$ ) の値は、それぞれの  $Fe^{2+}$  が占める八面体サイトが大きく歪められたものであることを示唆している。

これら相同定や定量分析などの結果を踏まえ、これ以降の高圧合成を行うにあたっては  $Fe : Ge$  の含有量が 1 : 1 に最も近かった **clino-20** が前駆体として最適であると判断し、これを前駆体 **clino-FeGeO<sub>3</sub>** として用いることとした。

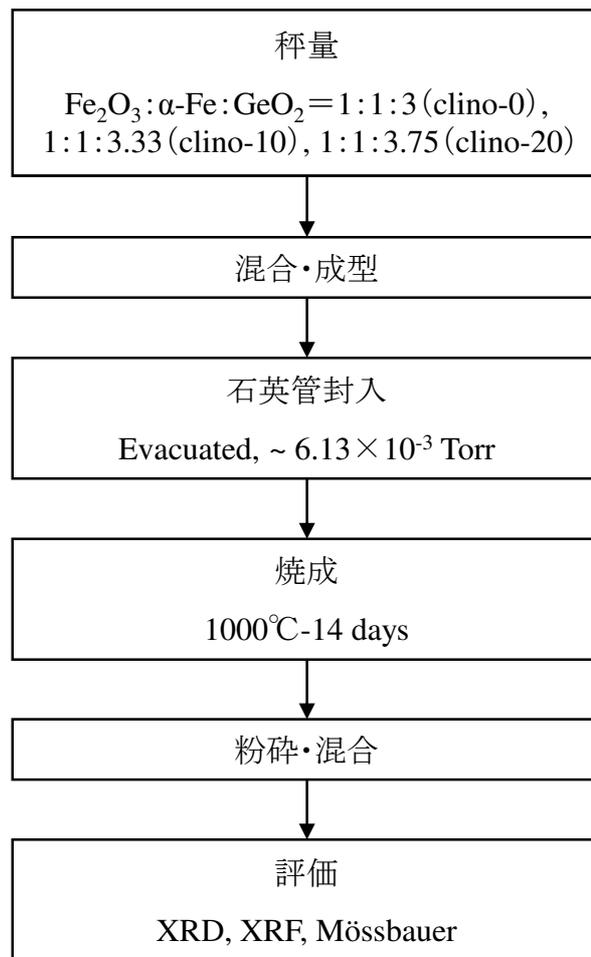


図3.2 真空封入を用いたclino-FeGeO<sub>3</sub>前駆体試料作製手順

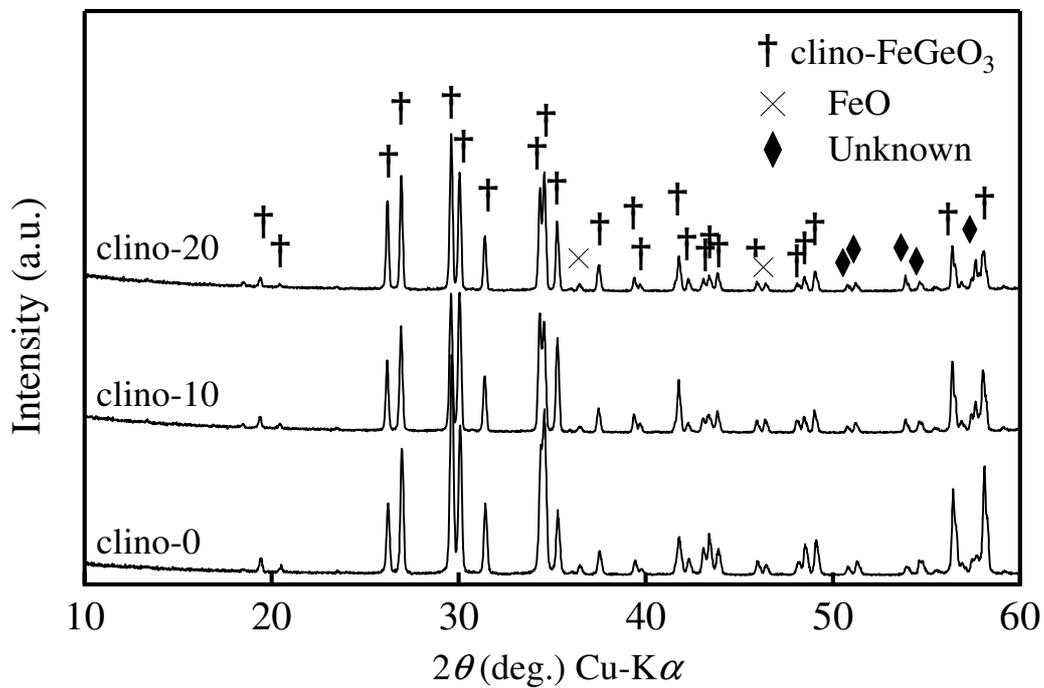


図3.3 真空封入を用いた固相反応法により作製したFeGeO<sub>3</sub>前駆体試料のXRDパターン

表3.1 XRF定量分析の結果より算出された各clino-FeGeO<sub>3</sub>試料のFe:Ge元素の存在比

試料	仕込み組成		EDX定量結果	
	Fe (at %)	Ge (at %)	Fe (at %)	Ge (at %)
clino-0	50.0	50.0	51.2	48.8
clino-10	52.6	47.4	50.7	49.3
clino-20	55.6	44.4	50.4	49.6

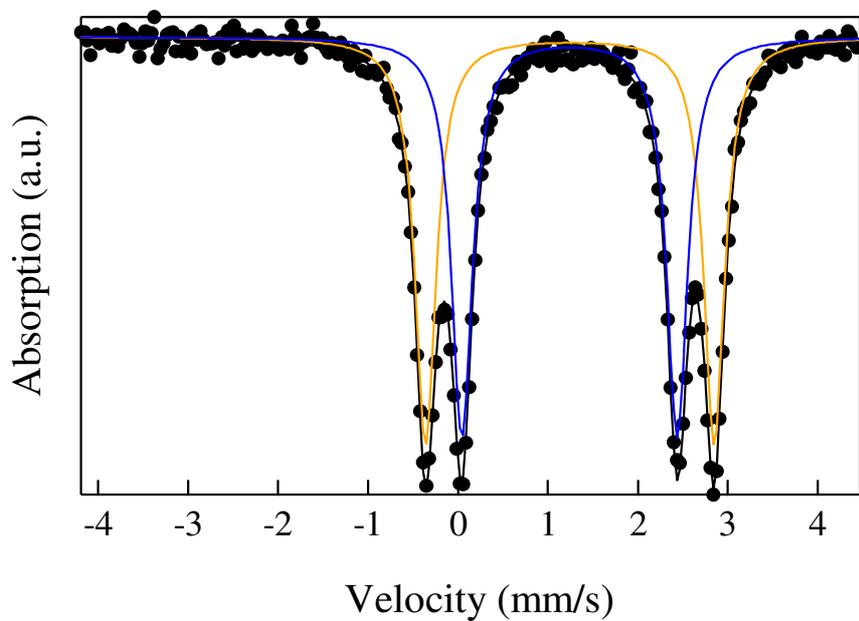


図3.4 前駆体clino-FeGeO<sub>3</sub> (clino-20) のMössbauerスペクトル

表3.2 前駆体clino-FeGeO<sub>3</sub>と高結晶性ilm-FeGeO<sub>3</sub>試料の各種Mössbauerスペクトルパラメーター

clino-FeGeO <sub>3</sub>	<i>IS</i> (mm/s)	<i>QS</i> (mm/s)	Area (%)
Doublet 1	1.24	3.21	50.3
Doublet 2	1.24	2.39	49.7

### 3.3 高圧合成法を用いたイルメナイト型 $\text{FeGeO}_3$ の作製ならびにその構造と磁性

#### 3.3.1 実験方法

前節 3.2 により得られた clino- $\text{FeGeO}_3$  を外径 2.6 mm, 内径 2.4 mm, 長さ 5 mm の Au チューブに封入し、間に絶縁体層としての BN のスリーブを挟んだ状態で  $\text{TiB}_2$  ヒーターの内部に設置した。これらをさらに断熱材  $\text{ZrO}_2$  で包んだ上で、圧力媒体として  $\text{MgO}$  を 5% 含む  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を用いた八面体セルと、46 mm 角・6 mm トランケーションの WC 製アンビルを用いた川井式マルチアンビルセル[12]により高圧合成を行った。加熱のために必要となる電極としては直径 1 mm の Mo ロッドを、温度測定のために用いる熱電対としては一対の組成の異なる Re-W 線 (3%–97% および 25%–75%) を用いた。図 3.5 に高圧合成に用いたセルの概略および概観写真を示す。今回用いたような川井式マルチアンビルセルを用いた高圧合成には、Hattori らの行った DAC (ダイヤモンドアンビルセル) を用いた高圧合成[9]に比べて静水圧的で均等な圧力が印加可能であることや、比較的大量の試料が作製可能であることなどのメリットがある。

また前述のとおり、結晶性の高い高圧合成試料を得るにあたっては、高圧合成における加圧・加熱の時間および温度の最適化が必要であると考えられる。Hattori らの ilm- $\text{FeGeO}_3$  の合成報告例によると、350–365°C, 21–25 GPa の高温・高圧条件下において clino- $\text{FeGeO}_3$  は 2 時間以内にイルメナイト型構造へと転移したとされる。これを受け今回の実験では圧力を 23.5 GPa に一定とした上で、350°C-2 時間、500°C-2 時間、500°C-4 時間、700°C-4 時間の 4 条件で高圧合成を試み、得られた試料の結晶性を評価することで、最適となる高圧合成温度・時間条件の検討を行った。図 3.6 に実際に行った高圧合成の実験操作をフローチャートとして示す。

得られた試料は乳鉢で粉砕し、粉末 X 線回折装置 (XRD, Cu-K $\alpha$ , (株)リガク製 RINT-2000) により相同定を行った。また、得られた試料の一部について、その微細構造を走査透過型電子顕微鏡 (TEM, 日本電子(株)製 JEM-2100F) により観察した。加速電圧は 200 kV とした。さらに、500°C-4 時間の高圧合成で得られた試料に対し SQUID-VSM (SQUID, Quantum Design 製 SVSM-035) による熱磁気特性および磁化の磁場依存性の測定を行った。熱磁気特性の測定にあたっては、まず磁界の印加を行うことなく 5 K まで試料を冷却した。試料が十分に冷却され、温度が 5 K に安定した段階で 200 Oe の磁場を印加し、300 K まで加熱しながら磁化を測定することでゼロ磁場冷却 (Zero Field Cooling, ZFC) 磁化測定を行った。その後に 200 Oe の磁

場を印加したまま再度 300 K から 5 K まで冷却しつつ FC 磁化測定を行った。

### 3.3.2 実験結果および考察

23.5 GPa の圧力下において 350°C-2 時間、500°C-2 時間、500°C-4 時間、700°C-4 時間の加熱を行った結果、得られた各試料の XRD パターンを図 3.7 に示す。各条件での高压合成で得られた試料全てにおいて ilm-FeGeO<sub>3</sub> 相の生成が見られた。350°C で高压合成された試料においては未知の相による回折ピークも見られた。また、700°C での高压合成では、スピネル構造の相と GeO<sub>2</sub> への相分離が始まっていることが確認された。この結果は 700°C, 1 GPa 以上の圧力において clino-FeGeO<sub>3</sub> → Fe<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> + GeO<sub>2</sub> の相分離が発生するとされる A. E. Ringwood[6]らや E. Ito[8]らの報告例と非常に良く一致する。

一般に、XRD パターンにおける各回折ピークの半値幅  $B$  について、その結晶の結晶子サイズ  $t$  との間で以下に示される Scherrer の式が成り立つとされる[13]。

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B}$$

ここで、 $\lambda$  は X 線の波長を、 $\theta_B$  は回折ピークの現れる角度  $2\theta$  を示す。XRD パターンに見られる (012) 回折ピークの半値幅および Scherrer の式より求められる各試料の結晶子サイズを表 3.3 に示す。500°C-2 時間および 500°C-4 時間の高压合成により作製された試料の平均結晶子サイズは約 10 nm であり、700°C-4 時間で合成した試料では約 13 nm であった。このように合成温度を上げることで結晶粒は成長し、試料の結晶性はやや向上したが、高压合成の時間を変化させても、ほんのわずかな結晶性の向上しか見られなかった。粒成長および前述した相同定の結果より、今回行った中で最適な ilm-FeGeO<sub>3</sub> 高压合成の条件は、500°C-4 時間であると考えられる。XRD パターンより算出される 500°C-4 時間の高压合成により作製された試料の格子定数は  $a=5.068$ ,  $c=14.03$  Å であり、Hattori らによって報告されたもの ( $a=5.051$ ,  $c=14.09$  Å[9]) 近いものとなった。

図 3.8 に TEM 観察により試料の粒子形状および微細構造を観察した結果、および同視野における電子回折パターンを示す。粒子は結晶性の一次粒子とそれを包むように存在するアモルファス (または低結晶性の) 相から形成されていた。また、粒子によっては低結晶性の相のみからなるものもあり、粒子ごとに構造のばらつきがあることが明らかとなった。粒子の一部はラメラ構造を持っており、そのラメラ構造は結晶の (0001) 面に平行なものであることが電子回折より明らかになった。このような (0001)

面に平行なラメラ構造は  $\text{FeTiO}_3$  の結晶観察などにおいても頻繁に報告されているものである[14]。

500°C-4 時間の高圧合成により得られた試料の磁気特性を図 3.9 および図 3.10 に示す。ZFC において熱磁気特性は反強磁性とみられる変化を示したものの、磁化の変化はなだらかなものとなり、 $T_N$  は明確な値を示さなかった。この特徴的な  $T_N$  の広がりとは 3.5 節で後述するとおり格子欠陥の減少とともにみられなくなったため、格子欠陥やそれに伴う格子定数のばらつきなどの結果、 $T_N$  が広く分布するようになったと考えられる。また FC と ZFC で熱磁気特性曲線に開きが見られる、超常磁性にも似た傾向が見られた。これについては NiO 微粒子[15]などにおいても同様の現象が報告されており、TEM 観察でも明らかになったように試料がナノ粒子であることにより、反強磁性を発現するスピンの非補償性表面効果が顕在化したことが理由であると考えられる。

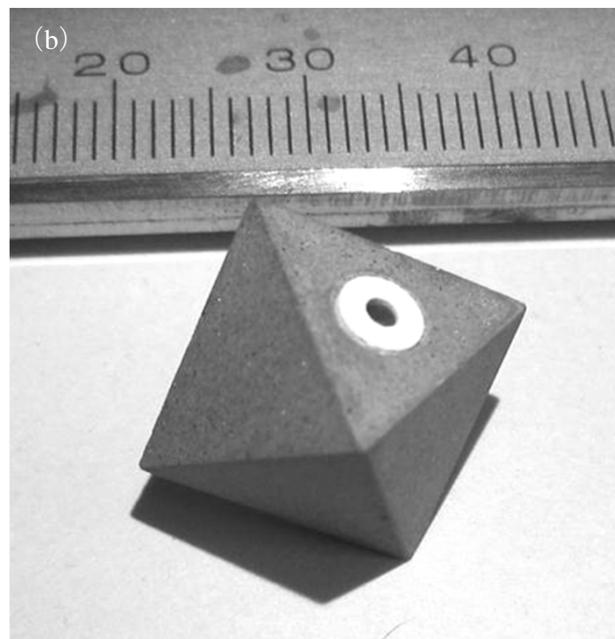
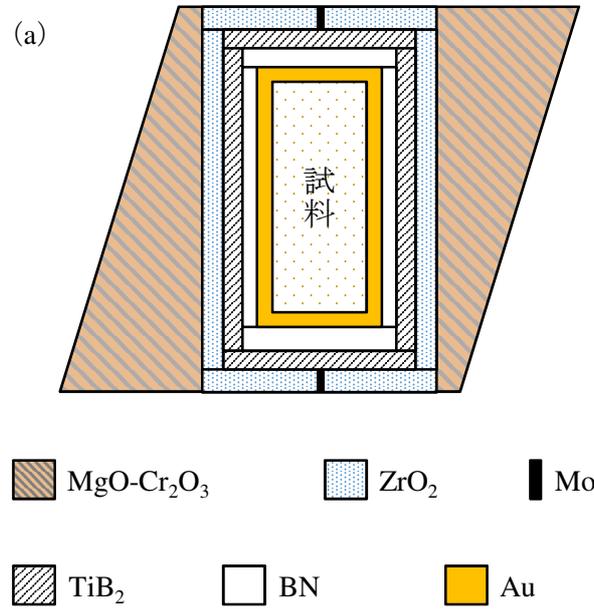


図3.5 高压合成に用いたセルの模式図(a)および概観写真(b)

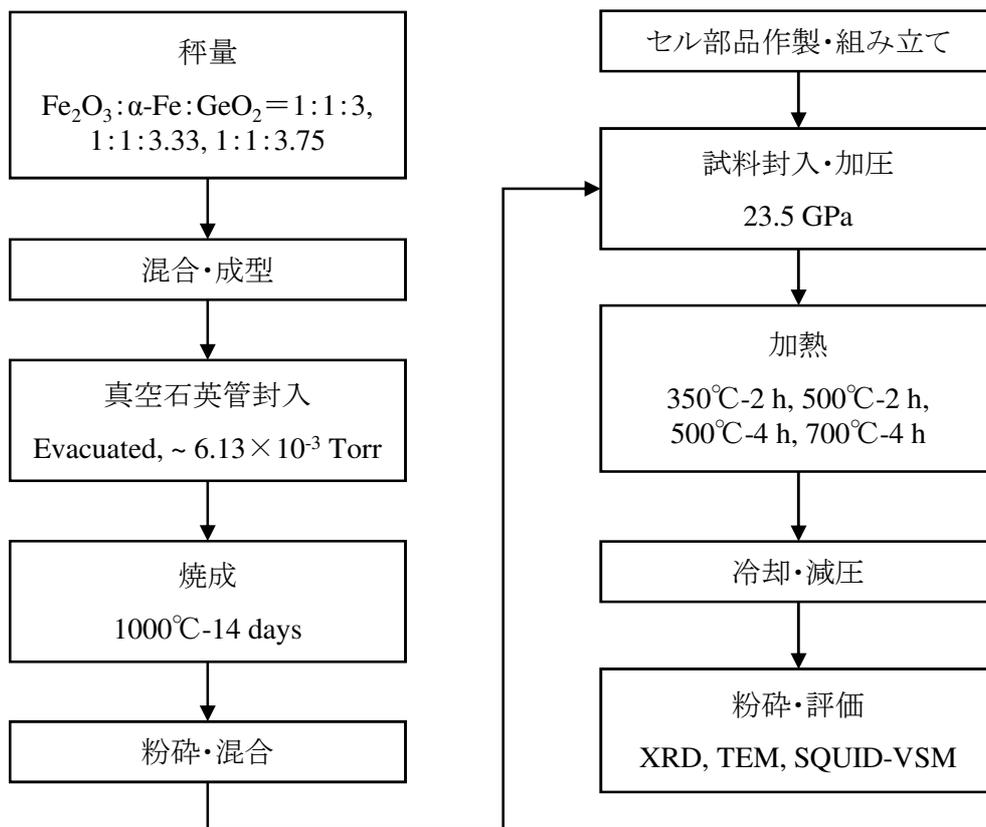


図3.6 高圧合成条件検討のための実験操作

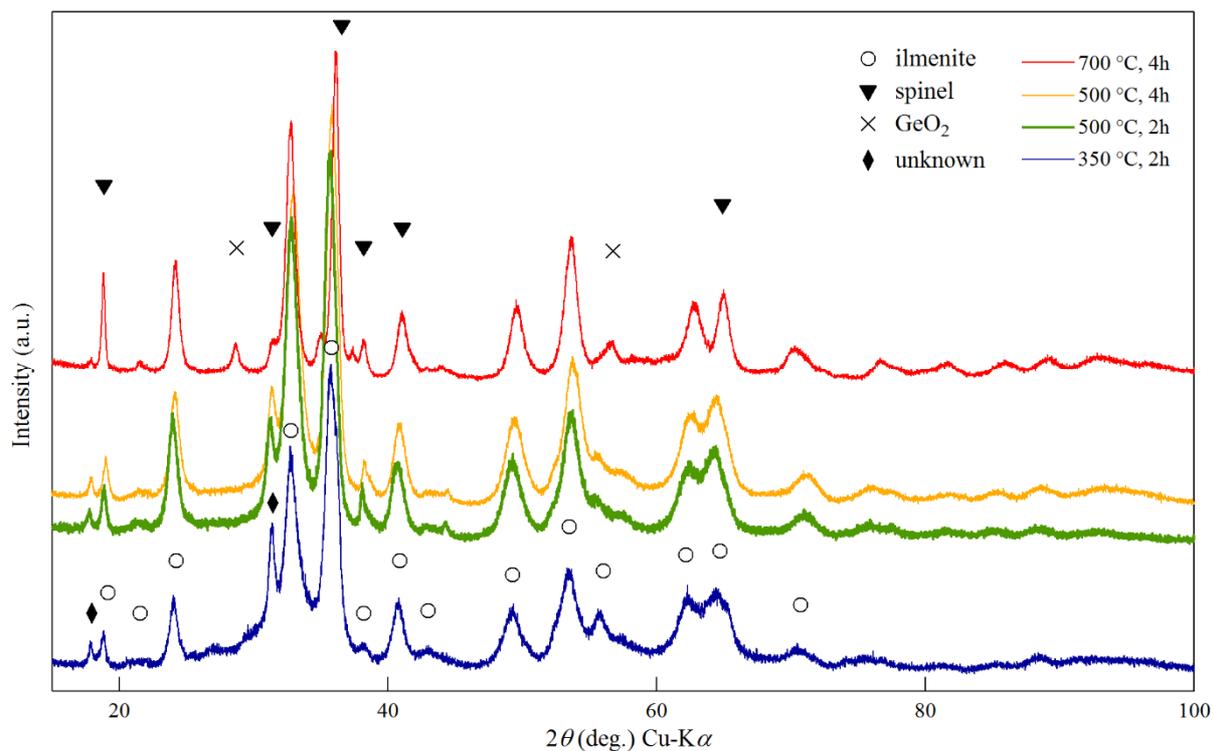


図3.7 各条件での高压合成により得られたFeGeO<sub>3</sub>試料のXRDパターン

表3.3 各高压合成条件およびアニール処理6により得られたilm-FeGeO<sub>3</sub>のXRDパターンにおける(012)回折ピークのパラメーターとそれをもとにScherrerの式より算出された結晶子サイズ

試料	(012)回折ピークの半幅(deg.)	(012)回折ピークの見られた2θ(deg.)	結晶子サイズ(nm)
350°C-2時間	0.76	24.03	10.72
500°C-2時間	0.84	23.97	9.68
500°C-4時間	0.79	24.12	10.29
700°C-4時間	0.63	24.15	12.83

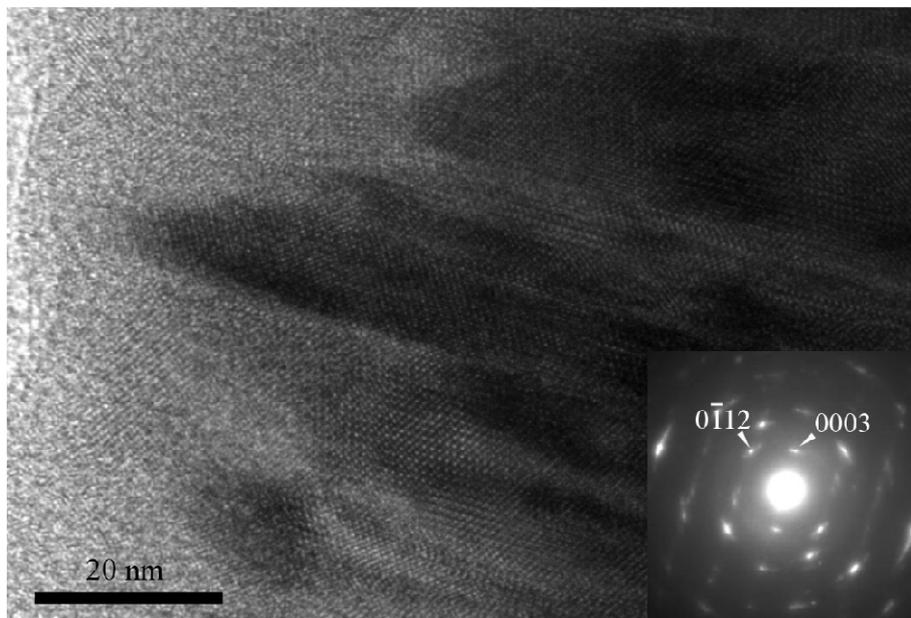
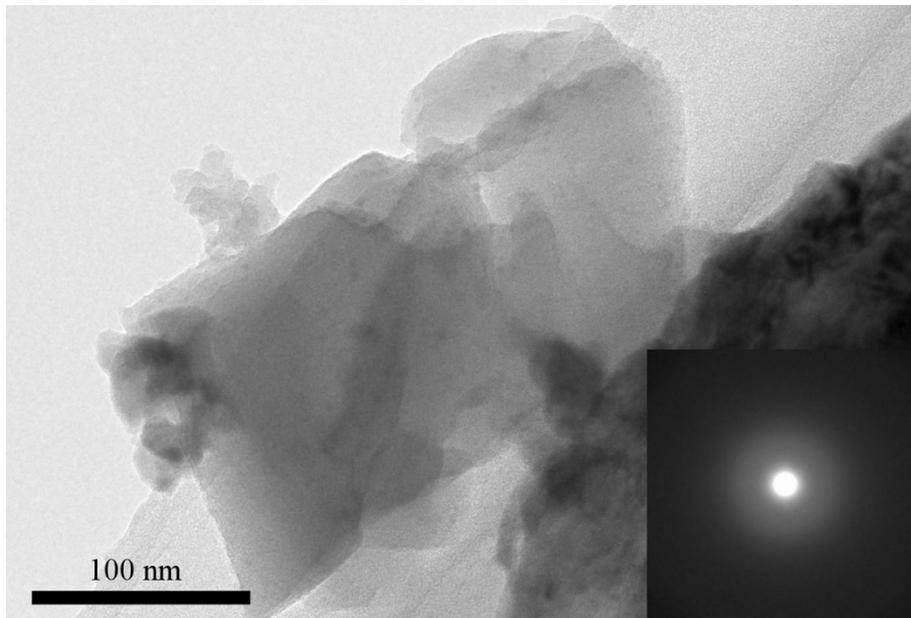


図3.8 500°C-4時間の高圧合成により得られたilm-FeGeO<sub>3</sub>試料のTEM観察像および同視野における電子回折像

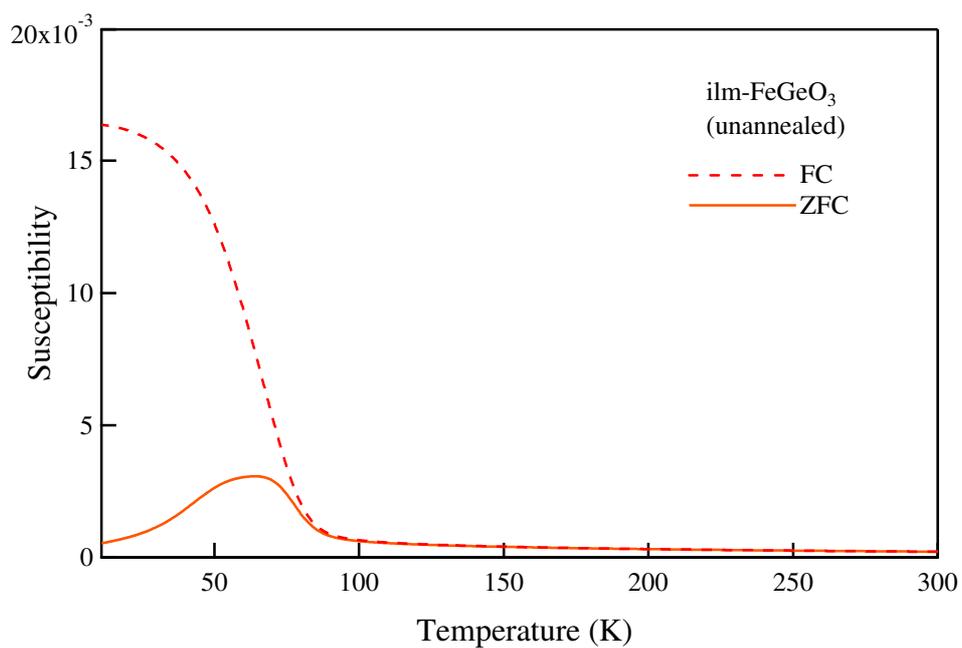


図3.9 500°C-4h高压合成後の試料の熱磁気特性

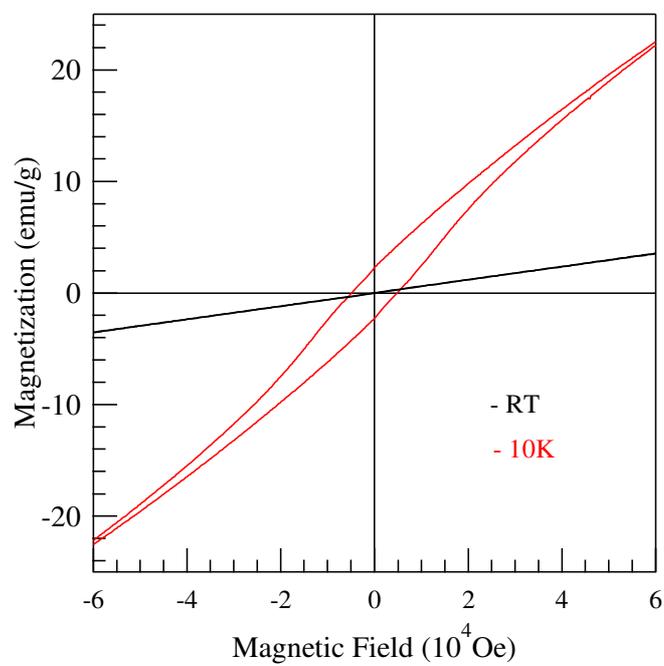


図3.10 各温度におけるilm-FeGeO<sub>3</sub>の磁化-磁場ヒステリシス曲線

### 3.4 アニールによる高結晶性イルメナイト型 $\text{FeGeO}_3$ の作製

#### 3.4.1 実験方法

高圧合成により得られた  $\text{ilm-FeGeO}_3$  試料の結晶性を高めるため、試料に対し図 3.11 のフローチャートに示す手順でアニール処理 1~6 を行った。アニール処理 1~5 は  $350^\circ\text{C}$ -2 時間の高圧合成で得られた試料に対し大気中で行ったものである。まずアニール処理 1 では、高圧合成後の試料を電気炉に投入し  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  の昇温速度で  $100^\circ\text{C}$  まで加熱した後温度を保持し、アニールを 96 時間行った。冷却後の試料は粉碎・混合した後、XRD 測定を行った。その後再度電気炉に投入し、先ほどよりさらに  $100^\circ\text{C}$  高い温度で同様のアニール処理を行った。これを繰り返し（アニール処理 2~5）、 $100^\circ\text{C}$  から  $500^\circ\text{C}$  までの範囲においてアニール処理による結晶性の変化を評価した。高圧合成法で得られる試料量は数 mg と極めて微量であり、同試料を用いてこれ以上の測定を重ねることでアニール処理条件の検討を行うことは困難であったため、アニール処理 6 では  $500^\circ\text{C}$ -4 時間の高圧合成で得られた試料に変更し、石英管への真空封入を行った上でのアニール処理を施した。真空封入を用いたアニール処理の加熱条件は  $500^\circ\text{C}$ -96 時間とした。アニール後の試料は先の試料と同様に XRD 測定を行い、結晶状態の変化を評価した。また、試料中に含まれる Fe の室温における価数および状態を確認・比較するために Mössbauer 分光測定を行った。Mössbauer 分光測定に使用した線源および装置は  $925 \text{ MBq } ^{57}\text{Co}/\text{Rh}$  (Topologic systems, MDF-200) である。速度の校正は  $\alpha\text{-Fe}$  箔により行った。さらに、得られた試料の一部について、その微細構造を走査透過型電子顕微鏡 (TEM, 日本電子 (株) 製 JEM-2100F) により観察した。加速電圧は  $200 \text{ kV}$  とした。

#### 3.4.2 実験結果および考察

各温度によるアニール処理 1~5 を大気中にて行った試料の XRD パターン ( $350^\circ\text{C}$ -2 時間高圧合成試料) を図 3.12 に、真空封入条件下でのアニール処理 6 を行った前後の XRD パターン ( $350^\circ\text{C}$ -4 時間高圧合成試料) を図 3.13 に示す。高圧合成後の試料に比べ、いずれのアニール後の試料でも XRD パターンは S/N 比がより良く、鋭いピークのものとなった。この理由の一つとして、十分な時間のアニールにより結晶粒が成長し粒子径が増したことが考えられる。実際に Scherrer の式より算出される  $500^\circ\text{C}$ -4 時間高圧合成により作製された試料のアニール後の粒子径は、アニール前のそれに比べて約 1.5 倍であった (表 3.4)。数十時間にわたる高圧合成を行うことはかなりの困難を伴う

ことも併せると、結晶子サイズの大きな試料を得るには、高压合成後のアニール処理がより簡便かつ効果的であるということが明らかとなった。また  $\alpha$ -FeSe の高压合成において、高压合成後の急冷により生じた結晶の格子欠陥などがアニール処理により減少したという報告がある[10]。今回の結果もそれと同様に、アニール処理によって試料の結晶構造の歪み・格子欠陥が減少し、安定で歪みの少ない結晶となった結果、高結晶性を示すことにつながった可能性がある。半面、大気中でアニール処理を施したものについてはそのアニール温度によって一律に各ピークのシフトがみられ、格子定数の減少（ひいては  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  の酸化に伴うイオン半径の減少）が進んでいる可能性が示唆された。これに対して真空封入条件下でのアニール処理ではピークのシフトは傾向的でなかった。

アニール処理後の Fe の酸化状態を確認するため、アニール処理 6 の前後で Mössbauer 分光測定を行った結果得られた Mössbauer スペクトル、およびそのフィッティングの結果得られた各種パラメーターを図 3.14 および表 3.5 に示す。残念ながら大気中でのアニール処理（アニール処理 1~6）を行った試料については、試料量が極めて少量だったため、アニール処理による影響を明らかにすることはできなかった。図 3.14 および表 3.5 に赤色で示した Doublet 4 は、その小さなアイソマーシフト ( $IS$ ) の値から、 $\text{Fe}^{3+}$  の存在に由来するものであると考えられるが、この解析の結果より、真空封入条件下でアニール処理を行った試料内での Fe の酸化はほとんどみられないことが示唆された。これより、試料をより理想的なイルメナイト型構造へと近づけるためのアニール処理条件として、真空封入を行った上での加熱処理が適していることが明らかになった。また、アニール後の ilm-FeGeO<sub>3</sub> のスペクトルは常磁性ダブルットを示し、 $QS$  の値は 1.65 mm/s という、clino-FeGeO<sub>3</sub> の大きな  $QS$  の値に比較して一般的なものであり、不純物相のピーク (Doublet 2~4) との重なりによって、ピーク幅は広く裾をひいた。Doublet 2 は最も大きな  $QS$  の値を示し、3.2.2 項で確認されたものと同様に clino-FeGeO<sub>3</sub> 由来のものであると考えられる。Doublet 3 および 4 は、その小さなアイソマーシフト ( $IS$ ) の値から、それぞれ  $\text{Fe}^{2.5+}$  および  $\text{Fe}^{3+}$  を含む化合物のものであると考えられる。これらの結果を全体的に踏まえると、スピネル型不純物相としてマグネタイト (mt-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) が試料中に含まれる可能性が高いと判断される。結晶学的な視点から見ると、ilm-FeGeO<sub>3</sub> 構造中に固有の八面体サイトは、clino-FeGeO<sub>3</sub> のそれにくらべて対称性の高いものであることが示唆される[13]。このことは、ilm-FeGeO<sub>3</sub> が一般的な  $QS$  を示す一つの常磁性ダブルットとして現れた今回の結果と合致する。反面、今回の結果得ら

れた ilm-FeGeO<sub>3</sub> および clino-FeGeO<sub>3</sub> のピークは幅広く裾をひき、あまり明瞭な構造を示さなかった。これについては、後述する TEM 観察結果において TEM 像中に見られる低（または非）結晶性の相が、幅広い *QS* の値を示し、ピークをブロードなものにした可能性がある。

粒子状態の変化を観察するために行ったアニール処理 6 後での試料 TEM 観察の結果を、アニール処理前の試料との対比として図 3.15 に示す。いずれの試料においても、粒子は結晶性のナノ粒子とそれを包むように存在するアモルファス（または低結晶性の）相からなっていたが、アニール後の試料においてはアモルファス相の減少と結晶性粒子の増加、粒子径の成長が見られた。アニール前の試料と同様にラメラ状の構造を持つ結晶性粒子も見られ、そのラメラ構造は、結晶の (0001) 面に平行なものであることが電子回折より明らかになった。図 3.15 中に挿入された図はそれぞれの視野における電子回折像であるが、ラメラ構造中で結晶が双晶をなしているために、電子回折像における結晶の対称性が壊れているように見える。このラメラ構造の厚みもアニールにより増しており、アニール前後の各試料中ではそれぞれ約 10 nm および 15 nm であった。これは前述の XRD 解析結果から求められた値と非常に良く一致する。

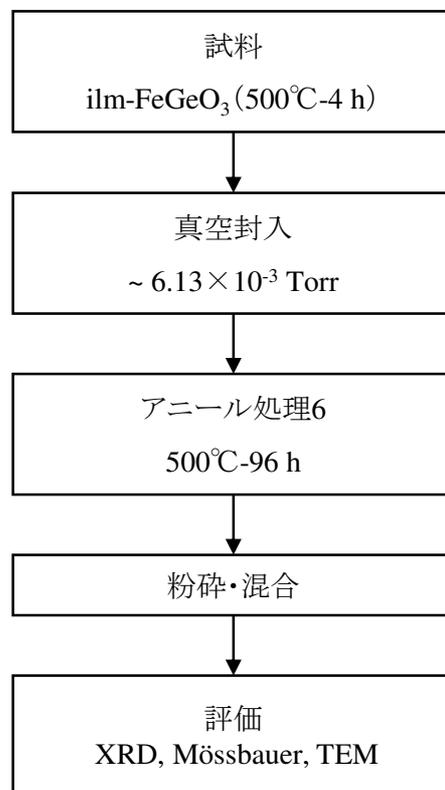
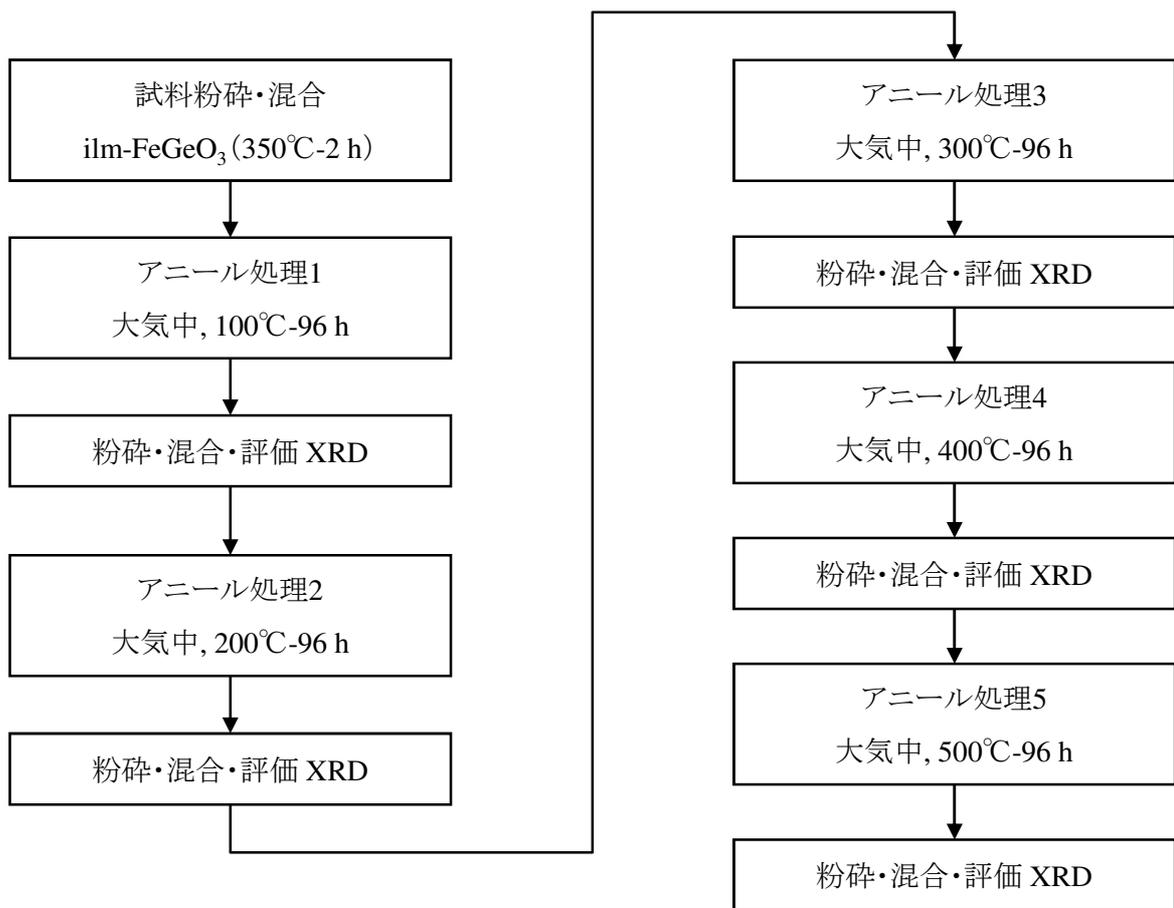


図3.11 高結晶性ilm-FeGeO<sub>3</sub>作製のためのアニール実験操作

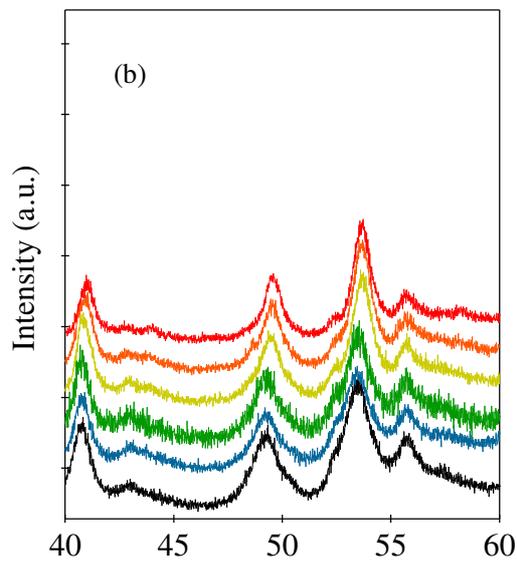
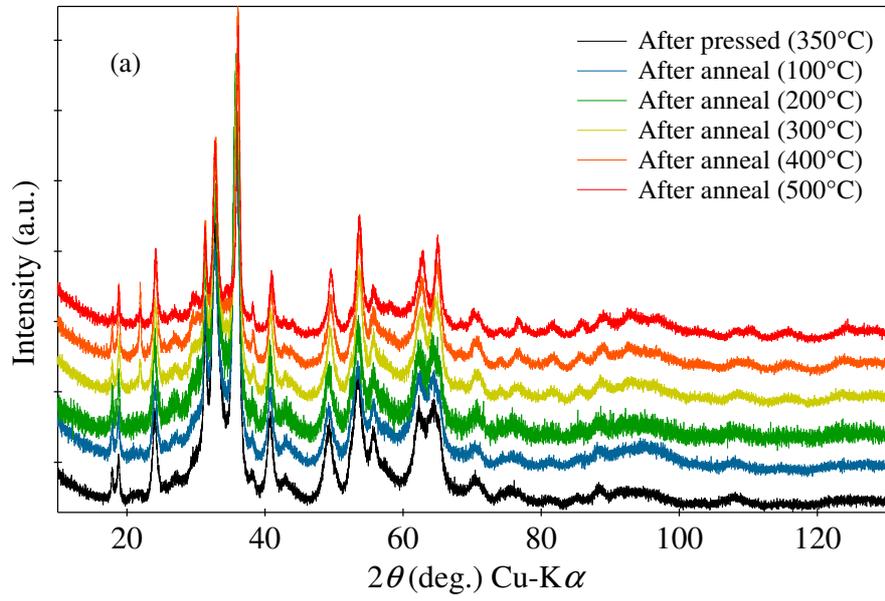


図3.12 アニール処理1～5を施した後の $\text{FeGeO}_3$ 試料の(a)XRDパターン  
および(b)50°付近の拡大図

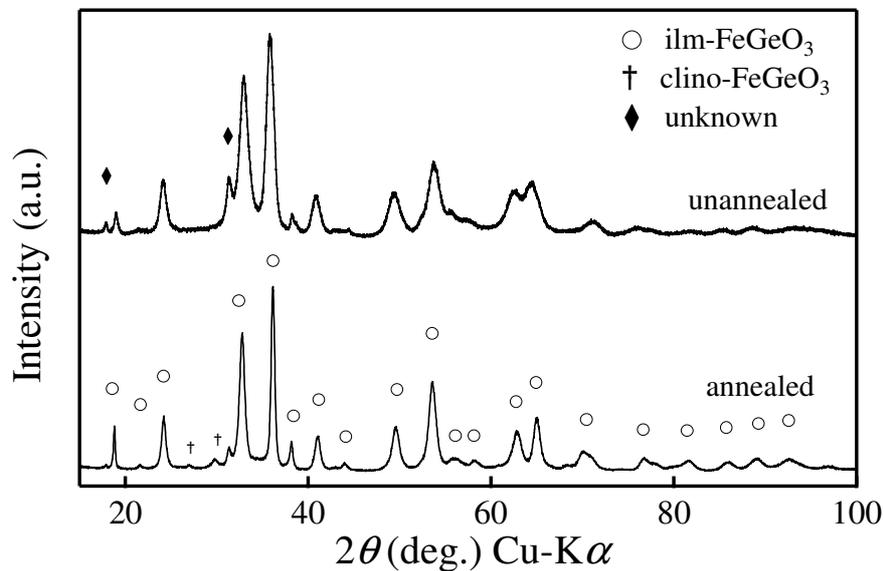


図3.13 500°C-4時間の高压合成により得られたilm-FeGeO<sub>3</sub>試料の  
アニール処理6前後のXRDパターン

表3.4 各高压合成条件およびアニール処理6により得られたilm-FeGeO<sub>3</sub>のXRDパターンにおける  
(012)回折ピークのパラメーターとそれをもとにScherrerの式より算出された結晶子サイズ

試料	(012)回折ピークの 半価幅(deg.)	(012)回折ピークの 見られた2θ(deg.)	結晶子サイズ (nm)
350°C-2時間 高压合成試料	0.757(10)	24.03	10.7(2)
アニール処理1後の350°C-2時間試料	0.679(13)	24.04	12.0(2)
アニール処理2後の350°C-2時間試料	0.595(19)	24.02	13.6(4)
アニール処理3後の350°C-2時間試料	0.615(18)	24.11	13.2(4)
アニール処理4後の350°C-2時間試料	0.590(8)	24.14	13.8(2)
アニール処理5後の350°C-2時間試料	0.519(9)	24.10	15.6(3)
500°C-4時間 高压合成試料	0.790(6)	24.12	10.3(1)
アニール処理6後の500°C-4時間試料	0.539(3)	24.17	15.1(1)

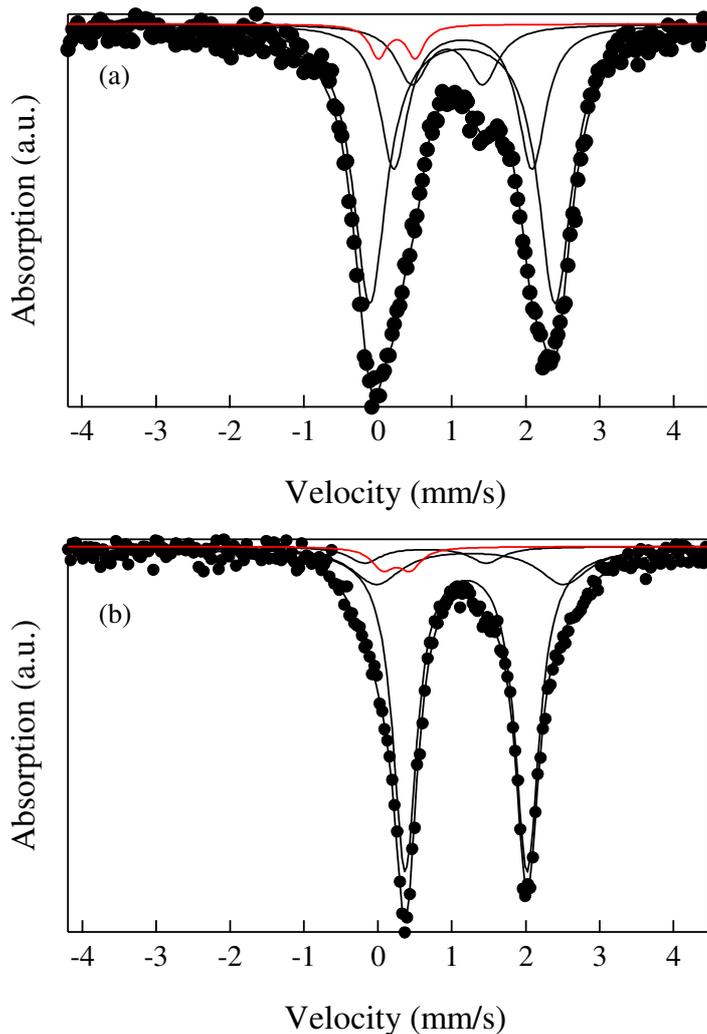


図3.14 500°C-4時間の高圧合成により得られたilm-FeGeO<sub>3</sub>試料の  
 アニール処理6前後のMössbauerスペクトル  
 (a)アニール処理前 (b)アニール処理後

表3.5 500°C-4時間の高圧合成により得られたilm-FeGeO<sub>3</sub>試料の  
 アニール処理6前後の各種Mössbauerスペクトルパラメーター

アニール前	<i>IS</i> (mm/s)	<i>QS</i> (mm/s)	Area (%)
Doublet 1	1.15	2.51	59.4
Doublet 2	1.15	1.87	25.5
Doublet 3	0.94	0.96	11.4
Doublet 4	0.26	0.50	3.6
アニール後	<i>IS</i> (mm/s)	<i>QS</i> (mm/s)	Area (%)
Doublet 1	1.19	1.65	72.8
Doublet 2	1.25	2.54	17.7
Doublet 3	0.65	1.65	5.1
Doublet 4	0.25	0.37	4.4

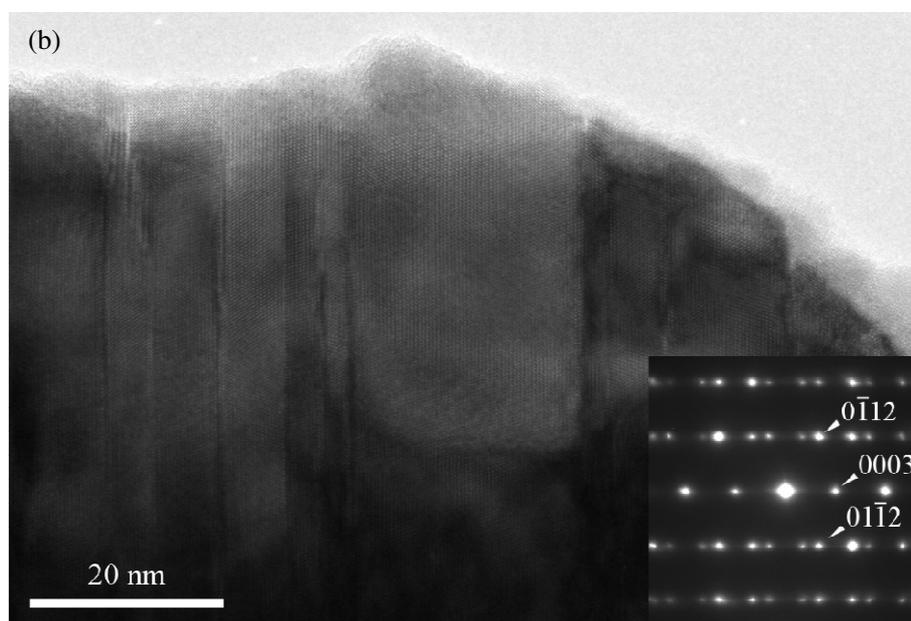
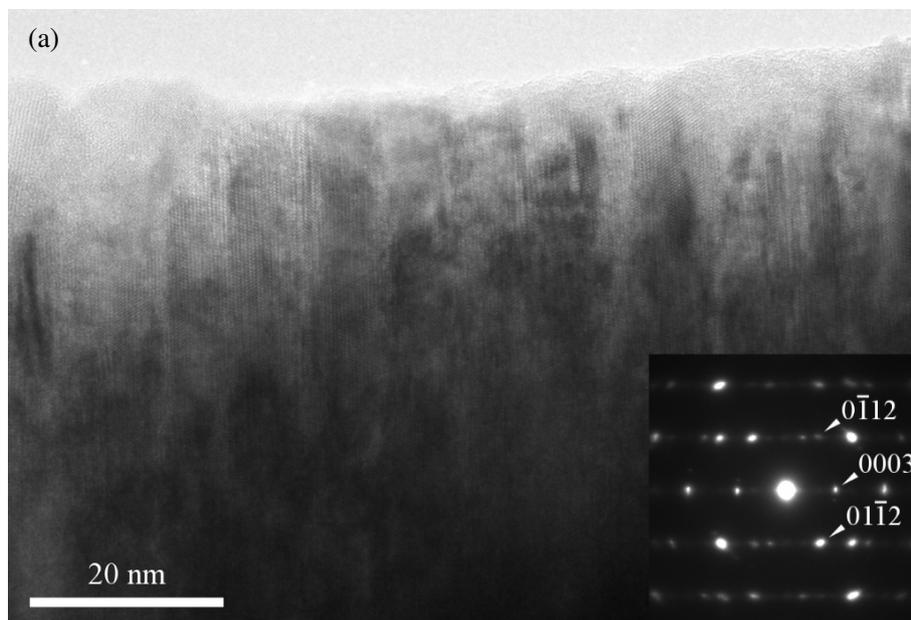


図3.15 500°C-4時間の高圧合成により得られたilm-FeGeO<sub>3</sub>試料の  
 アニール処理6前後のTEM観察像および同視野における電子回折像  
 (a)アニール処理前 (b)アニール処理後

## 3.5 高結晶性イルメナイト型 $\text{FeGeO}_3$ の構造と磁性

### 3.5.1 実験方法

前節 3.4 で得られた高結晶性 ilm- $\text{FeGeO}_3$  試料について、その詳細な構造と物性の関連性を明らかにすることを目的として、構造解析と磁性の評価を行った。

構造解析の手法としては Rietan-FP[16–18]による Rietveld 解析を用いた。

解析の初期パラメーターとしては、前節 3.4 で行った Mössbauer 分光法による測定結果および XRD 測定の結果に基づき、アニール処理 6 後に得られた試料が ilm- $\text{FeGeO}_3$  および clino- $\text{FeGeO}_3$ 、マグネタイト ( $\text{mt-Fe}_3\text{O}_4$ ) の三相からなると判断し、第一相として ilm- $\text{FeGeO}_3$  (space group:  $R\bar{3}$ ) を、第二相として clino- $\text{FeGeO}_3$  (space group:  $C2/c$ ) を、第三相として  $\text{mt-Fe}_3\text{O}_4$  (space group:  $Fd\bar{3}m$ ) を指定した。今回は多相解析となるため、microabsorption 効果を考慮することで各相の存在比を求めることが理論上可能となる。今回の解析においては、これを求めるための各相の粒子径は TEM 観察の結果より 15 nm と仮定した。

また、同じく高結晶性 ilm- $\text{FeGeO}_3$  試料に対し SQUID-VSM (SQUID, Quantum Design 製 SVSM-035) による磁気特性の評価を行った。測定した磁気特性は磁場 200 Oe における熱磁気特性および  $T_N$  前後および 10 K, 300 K における磁化–磁場ヒステリシス曲線である。熱磁気特性の測定にあたっては、まず磁界の印加を行うことなく 5 K まで試料を冷却した。試料が十分に冷却され、温度が 5 K に安定した段階で 200 Oe の磁場を印加し、300 K まで加熱しながら磁化を測定することで ZFC 磁化測定を行った。その後 200 Oe の磁場を印加したまま再度 300 K から 5 K まで冷却しつつ FC 磁化測定を行った。

### 3.5.2 実験結果および考察

Rietveld 多相解析の結果を図 3.16 に示す。図中の赤褐色のマーカーは実測された XRD パターン ( $Y_{\text{obs}}$ ) を、黒線は Rietveld 解析の結果算出された XRD パターン ( $Y_{\text{cal}}$ ) を、青線は  $Y_{\text{obs}}$  と  $Y_{\text{cal}}$  の差を示す。また、この結果精密化された ilm- $\text{FeGeO}_3$  相の詳細な結晶構造パラメーターを表 3.6 に、それを踏まえた結晶構造を図 3.17 に示す。Rietveld 解析の結果、今回得られた高結晶性 ilm- $\text{FeGeO}_3$  の格子体積は  $50.36 \text{ \AA}^3$  であると判明した。高压合成前の出発物質となった clino- $\text{FeGeO}_3$  の格子体積は  $57.01 \text{ \AA}^3$  とされており、この体積の減少は、イルメナイト型構造がクリノパイロキシン型構造より高压で安

定な相であるというこれまでの報告例と矛盾なく一致する。常圧におけるアニールの後でもそのイルメナイト型構造は顕在であり、(003) 面による回折ピークの明確さから、 $\text{Fe}^{2+}$ および  $\text{Ge}^{4+}$ からなるカチオンの占有は極めて秩序化されており、ほぼ完全に  $\text{Fe}^{2+}$ 層と  $\text{Ge}^{4+}$ 層に分かれた構造となっていることが明らかになった。

microabsorption 効果を考慮して ilm- $\text{FeGeO}_3$ , mt- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , clino- $\text{FeGeO}_3$  各相の存在比を求めた結果、結晶性粒子に含まれる ilm- $\text{FeGeO}_3$  の存在比は約 95.2%と算出され、Mössbauer 分光測定の結果示された存在比とは大きく異なった。これは Rietveld 解析が結晶相についてのみ評価可能な手法であることに起因すると考えられ、副生成物（またはその多く）は低結晶性であるかまたは非晶質である可能性が示唆された。Rietveld 解析によると clino- $\text{FeGeO}_3$  および mt- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の存在比はそれぞれ 4.63% および 0.02% と算出されたが、このような数%程度の微量にしか含まれない相の存在比については、その XRD パターンのバックグラウンドの影響を強く受けるため、信頼性に乏しいものであるとされる[19]。

図 3.18 に高結晶性 ilm- $\text{FeGeO}_3$  試料の熱磁気特性を、図 3.19 に  $T_N$  前後および 10 K, 300 K における磁化-磁場ヒステリシス曲線を示す。熱磁気特性測定の結果、アニール処理後に得られた高結晶性 ilm- $\text{FeGeO}_3$  試料においては、アニール前の試料とは異なり ZFC と FC の両方において 79 K 付近に鋭いピークが現れた。このピークは、その温度において反強磁性から常磁性への転移が起こることを示しており、高結晶性 ilm- $\text{FeGeO}_3$  の  $T_N$  は 79 K となる。まったく同じ構造での  $\text{FeTiO}_3$  と ilm- $\text{FeGeO}_3$  を想定した場合、我々は、 $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Ti}^{4+}$ 電荷移動による  $\text{Fe}^{3+}$ や  $\text{Ti}^{3+}$ といった  $\mu_{\text{eff}}$ の大きい磁性イオンなどが減少することで、ilm- $\text{FeGeO}_3$  の  $T_N$  は  $\text{FeTiO}_3$  のそれに比較し低いものになると予想していた。この予想に反して今回の測定の結果、 $\text{FeTiO}_3$  の  $T_N$  (55K) に比較してとても高いものとなることが明らかになった。このような磁性酸化物の磁性を担う交換（もしくは超交換）相互作用については、その結合角や結合距離が強く影響することが知られている。また、Robinson らは  $\text{FeTiO}_3$  の磁性を担う最も重要かつ強力な相互作用が、Fe 層内の隣接した Fe-Fe 間の強磁性的相互作用 ( $J_1^1$ ) であることを明らかにした[20]。図 3.20 および表 3.7 に、前節において行った Rietveld 解析の結果より推測される ilm- $\text{FeGeO}_3$  の磁気構造と、 $\text{FeTiO}_3$ [21]のそれとの対比を示す。格子定数 ( $\text{FeGeO}_3$  では  $a=4.968 \text{ \AA}$ 、 $\text{FeTiO}_3$  では  $a=5.088 \text{ \AA}$ ) からも明らかのように、ilm- $\text{FeGeO}_3$  結晶構造において  $J_1^1$ を生じる Fe-Fe の層内原子間距離 (2.953  $\text{ \AA}$ ) は、 $\text{FeTiO}_3$  のそれ (3.003  $\text{ \AA}$ ) と比べて短いものである。2.4.2 項で言及した  $\text{FeGe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  と異なって秩序化率が

極めて高いにも関わらず、ilm-FeGeO<sub>3</sub>が79 Kという非常に高い  $T_N$ を示したのは、この短い Fe-Fe 結合距離により極めて強い磁気相互作用が作用するためであると考えられる。

アニール処理を施す以前の ilm-FeGeO<sub>3</sub>では、その微粒子性のためか、熱磁気特性曲線の開きは非常に顕著なものであったが、アニール処理を施した後の高結晶性 ilm-FeGeO<sub>3</sub>ではこれは緩和されていた。この結果もまた、XRD パターンおよび TEM 観察と同じく、アニール処理による試料の結晶粒の成長を示唆する。

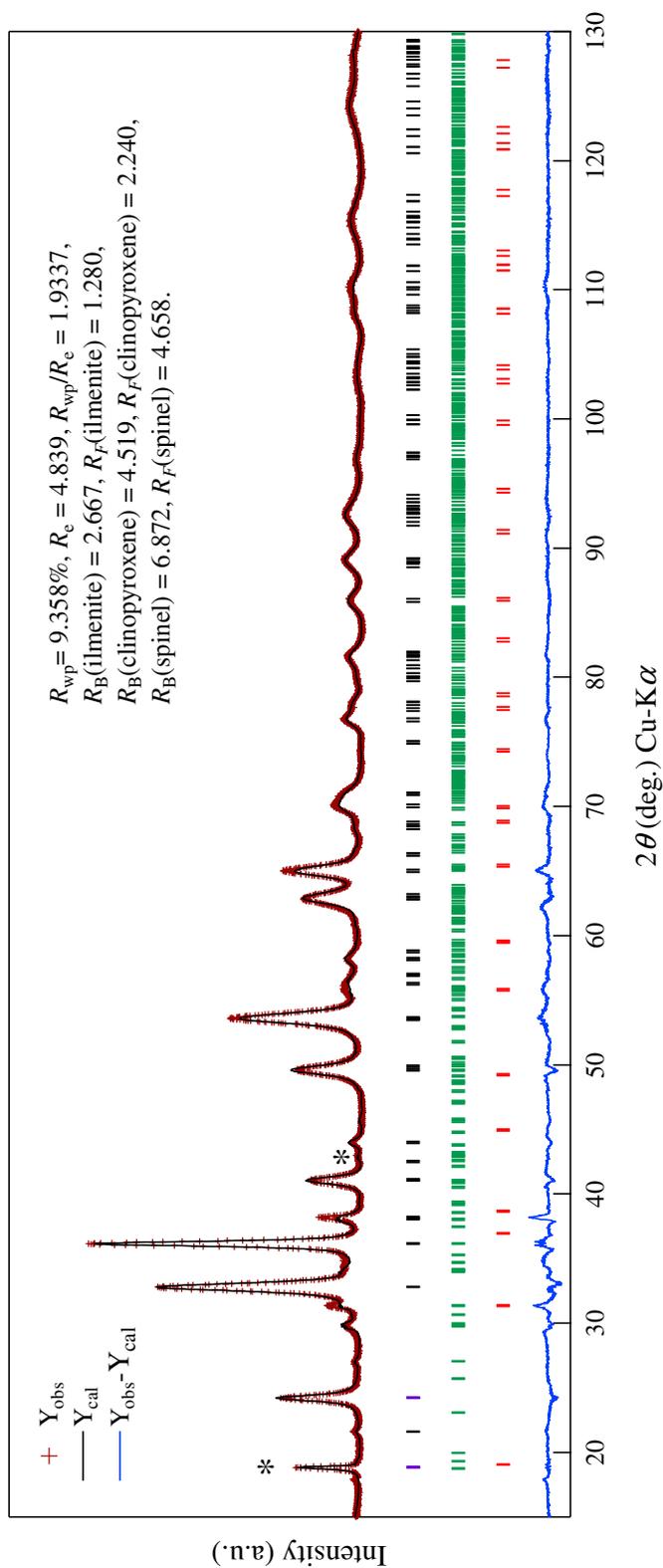


図3.16 500°C 4時間の高圧合成およびアニール処理6により得られた  
 高結晶性ilm-FeGeO<sub>3</sub>試料のRietveld多相解析の結果

(a)アニール処理前 (b)アニール処理後

“\*”のマーカは、それぞれilm-FeGeO<sub>3</sub>のピーク位置(黒)、部分プロファイル緩和の適用された  
 ilm-FeGeO<sub>3</sub>のピーク位置(紫)、clino-FeGeO<sub>3</sub>のピーク位置、および<sup>vi</sup>mt-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>のピーク位置を示す。

表3.6 Rietveld解析により精密化されたilm-FeGeO<sub>3</sub>の各種結晶構造パラメーター  
 $x, y, z$ : 原子分率座標,  $g$ : 占有率,  $B$ : 等方性原子変位パラメーター

Ilmenite	site	$g$	$x$	$y$	$z$	$B$
Fe1	6c	0.9955(55)	0.0	0.0	0.3582(1)	0.2185
Ge1	6c	0.0045(55)	0.0	0.0	0.3582(1)	0.2185
Fe2	6c	0.0045(55)	0.0	0.0	0.1551(1)	0.2630
Ge2	6c	0.9955(55)	0.0	0.0	0.1551(1)	0.2630
O	18f	1.0	0.3293(9)	0.0058(16)	0.2413(3)	0.5275

$a = b = 4.968(0) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.134(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ .

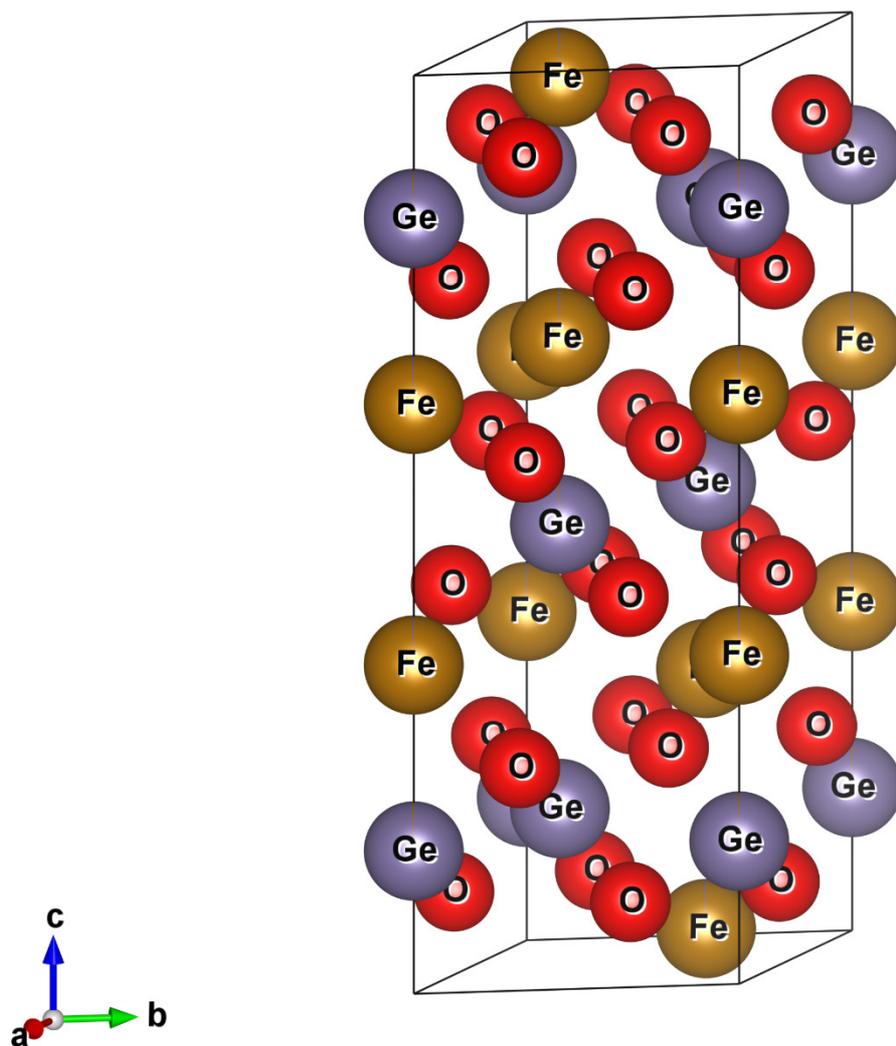


図3.17 Rietveld解析の結果精密化されたilm-FeGeO<sub>3</sub>の結晶構造

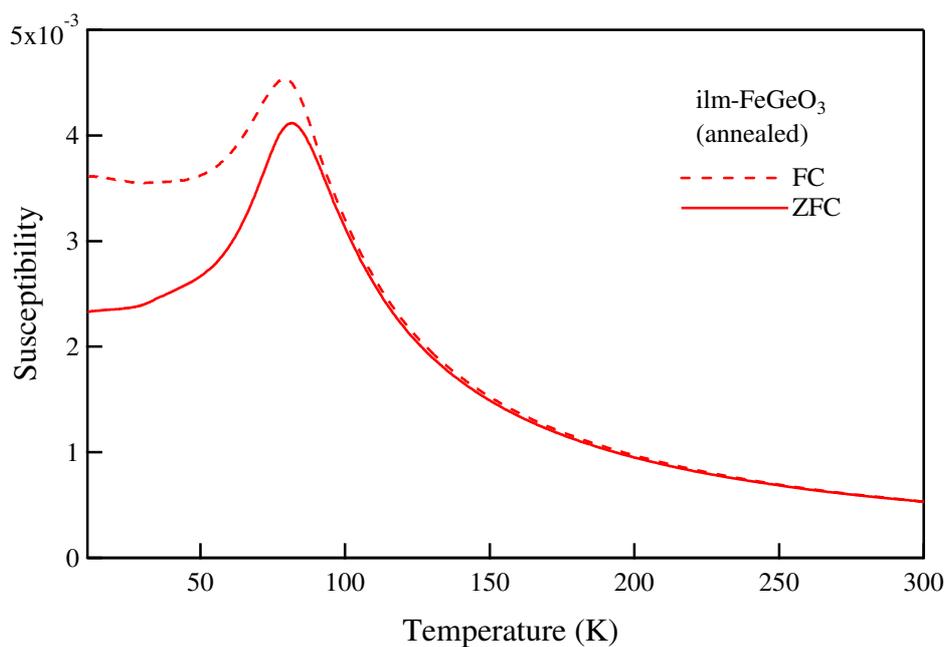


図3.18 ilm-FeGeO<sub>3</sub>の熱磁気特性

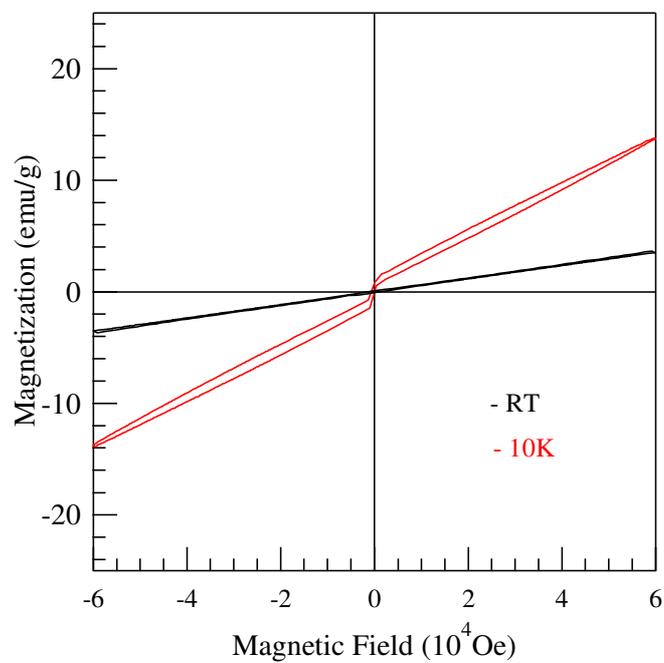


図3.19 各温度におけるilm-FeGeO<sub>3</sub>の磁化-磁場ヒステリシス曲線

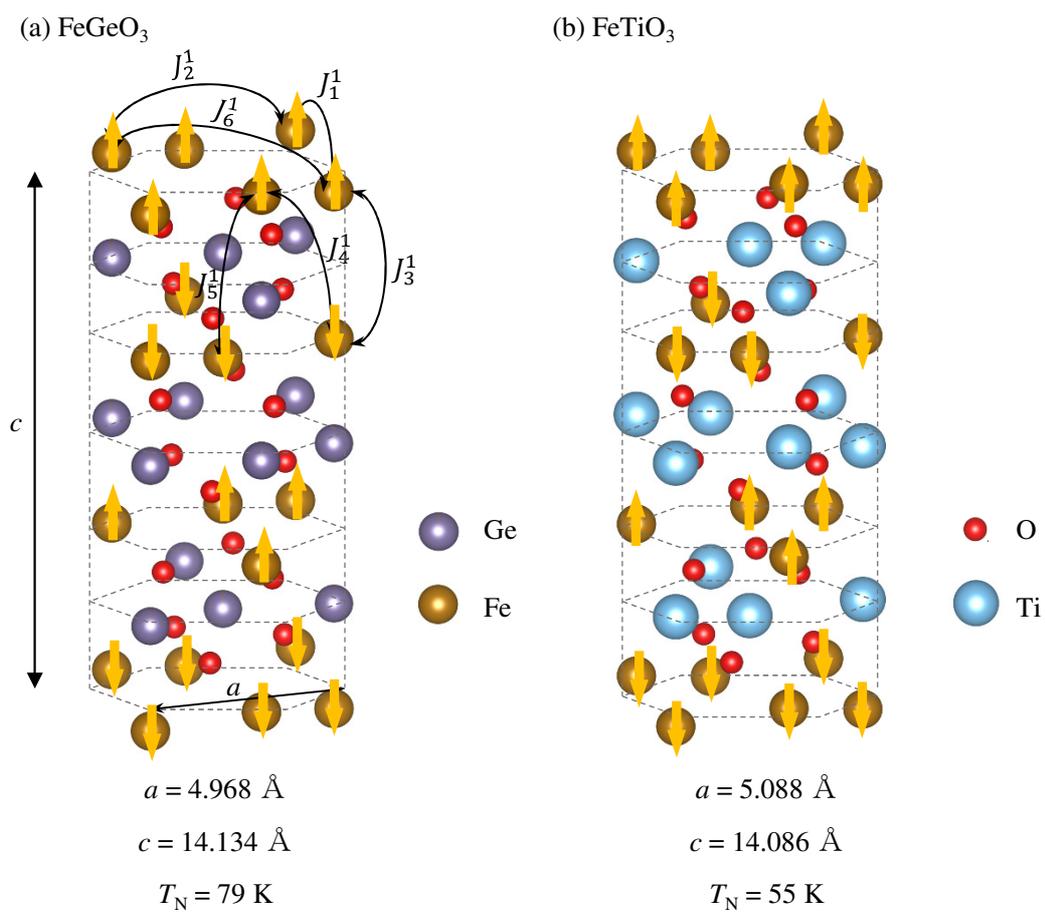


図3.20 推測されるilm-FeGeO<sub>3</sub>の磁気構造(a)とFeTiO<sub>3</sub>(b)との比較

表3.7 ilm-FeGeO<sub>3</sub>およびFeTiO<sub>3</sub>の磁気構造に関わる主なFe-Fe間結合距離

該当する磁気相互作用	ilm-FeGeO <sub>3</sub> (Å)	FeTiO <sub>3</sub> (Å)
$J_1^1$	2.953(1)	3.0027(0)
$J_2^1$	4.968(0)	5.0884(0)
$J_3^1$	4.008(3)	4.0744(0)
$J_4^1$	5.516(3)	5.5385(0)
$J_5^1$	6.127(0)	6.0732(0)
$J_6^1$	5.780(0)	5.9083(0)

### 3.6 結言

350~500°C, 23.5 GPa の高圧下で ilm-FeGeO<sub>3</sub> の高圧合成に成功し、500°C-4 時間で合成した試料に対し、真空封入のもと 500°C-96 時間のアニール処理を行うことでその結晶性を高めることに成功した。アニール処理前の ilm-FeGeO<sub>3</sub> 試料は非常に微細な一次粒子からなるものであった。アニール処理により ilm-FeGeO<sub>3</sub> の格子欠陥の減少・格子の歪みなどが緩和されたと考えられ、その結晶子サイズも約 1.5 倍に成長していた。高結晶性 ilm-FeGeO<sub>3</sub> の結晶構造は非常に秩序化されたものであり、同じくイルメナイト型構造をもつ FeTiO<sub>3</sub> に比較して *a* 軸方向に細く、*c* 軸方向に長い結晶構造であった。磁化測定の結果 ilm-FeGeO<sub>3</sub> は反強磁性を示し、その *T<sub>N</sub>* は 79 K と FeTiO<sub>3</sub> のものに比べて高いものであることが明らかになった。これは結晶構造が *a* 軸長の短いものであり、Fe-Fe 間の磁氣的相互作用が強いものとなることに由来するものであると考えられる。

参考文献

- [1] A. Navrotsky, *Chem. Mater.* 10 (1998) 2787-2793.
- [2] K. Leinenweber, W. Utsumi, Y. Tsuchida, T. Yagi, K. Kurita, *Phys. Chem. Miner.* 18 (1991) 244–250.
- [3] R. H. Mitchell, *Perovskites: Modern and Ancient*, Almaz Press, Thunder Bay (Canada), 2002.
- [4] V. M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften* 14 (1926) 477–485.
- [5] X.C. Liu, R. Hong, C. Tian, *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.* 20 (2009) 323–327.
- [6] A. E. Ringwood, M. Seabrook, *J. Geophys. Res.* 68 (1963) 4601–4609.
- [7] T. Hattori, T. Matsuda, T. Tsuchiya, T. Nagai, T. Yamanaka, *Phys. Chem. Miner.* 26 (1999) 212-216.
- [8] E. Ito et al., *Phys. Chem. Minerals* 4 (1979) 265–273.
- [9] T. Hattori, T. Tsuchiya, T. Nagai, T. Yamanaka, *Phys. Chem. Miner.* 28 (2001) 377–387.
- [10] V. A. Sidorov, A. V. Tsvyashchenko, R. A. Sadykov, *J. Phys. Condens. Matter* 21 (2009) 415701.
- [11] T. Hahn, *International Tables for Crystallography*, fifth ed., Kluwer Academic Publishers (2002).
- [12] N. Kawai, *Proceedings of the Japan Academy*, 42 (1966) 385–388.
- [13] P. Scherrer, “Bestimmung der Grosse und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Rontgenstrahlen, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, Gottingen*,” *Mathematisch-Physikalische Klasse Vol. 2* (1918).
- [14] S. A. McEnroe, R. J. Harrison, P. Robinson, F. Langenhorst, *Geophys. J. Int.* 151 (2002) 890–912.
- [15] S. A. Makhlof, F. T. Parker, F. E. Spada, A. E. Berkowitz, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 5561–5563.
- [16] F. Izumi, K. Momma, *Solid State Phenom.* 130 (2007) 15–20.
- [17] 中井泉, 泉富士夫, “粉末 X 線解析の実際 第 2 版”, 株式会社朝倉書店 (2009).
- [18] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* (1969) 65-71.
- [19] 坪田雅己, 伊藤孝憲, “RIETAN-FP で学ぶリートベルト解析”, 株式会社情報機構 (2012).

- [20] P. Robinson, K. Fabian, S. A. McEnroe, *Geochem. Geophys. Geosyst.* 11 (2010) Q05Z17.
- [21] B. A. Wechsler, C. T. Prewitt, *Am. Mineral.* 69 (1984) 176-185.

## 4 固相反応法による Si, Sn, Zr 置換イルメナイトの作製と物性

### 4.1 緒言

イルメナイト型酸化物はその豊富な物性ゆえに、光電気デバイス材料[1]、ガス検知システム材料[2, 3]、リチウムイオン電池材料[4]などとして、様々な研究開発がなされている。イルメナイト型酸化物の中でも  $\text{FeTiO}_3$  はもっとも代表的な化合物であり、地中にも大量に存在する、環境負荷の非常に少なく、極めて安価な物質でもある。それにも関わらず、 $\text{FeTiO}_3$  中のカチオンに対し Fe や Ti 以外の元素置換を行った報告例は意外なほどに少なく、 $\text{FeM}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  の作製は、まったく新しい材料の開発につながる可能性がある。

加えて置換元素 M が  $\text{M}^{4+}$  で安定化されたイオンとなる場合、 $\text{FeTiO}_3$  中に存在する可能性のある  $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$  電荷移動やそれによって生じると考えられる  $\text{Fe}^{3+}\text{Ti}^{3+}\text{O}_3$  は大きな影響を受けることが予想され、 $\text{FeM}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  試料の物性を評価・比較することで、これらの存在が  $\text{FeTiO}_3$  の磁氣的・電氣的特性に及ぼす影響を解明することが可能であると考えられる。

これを受け本研究では、これまでに報告例がなく、その作製によって  $\text{Fe}^{3+}\text{Ti}^{3+}\text{O}_3$  の存在が  $\text{FeTiO}_3$  の磁氣的・電氣的特性に及ぼす影響を解明することができると考えられるイルメナイト型  $\text{FeM}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  試料の作製を試み、得られた試料の構造や物性の評価を行うこととした。本章では主に、置換元素として  $2p^6$  電子配置の  $\text{Si}^{4+}$ ,  $4d^{10}$  電子配置の  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $4p^6$  電子配置の  $\text{Zr}^{4+}$  などによる置換を目指し、 $\text{FeM}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  試料の作製を試みた結果について述べる。

ところで 2.1 節で触れたように、ある決まった結晶構造を持つ化合物のサイトを占有するイオンに対して、その一定の量を他のイオンで置換して固溶体を得るには、置換しようとするイオンの半径が置換されるイオンの半径と近いこと、イオンの構造（電子配置）が似ていること、同じ配位数をとることが重要である[5]。また、前節 3.1 に示したように、Liu らは  $t > 0.80$ ,  $e > 1.465$ ,  $R_M/R_O \geq 0.48$  の条件を満たす酸化物がイルメナイト型構造を持ちうる化合物であると推定した[6]。Si, Sn, Zr の各元素により置換された  $\text{FeM}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  を仮定した場合の、これらに相当する各パラメーターを表 4.1 に示す。これによると、各イオンの電子配置こそ  $\text{Ti}^{4+}$  の電子配置とは異なるものの、各元素で完全に置換された組成、すなわち  $x=1.0$  となる組成の  $\text{FeSiO}_3$ ,  $\text{FeSnO}_3$ ,

$\text{FeZrO}_3$ を想定した場合、その各パラメーターの多くは Liu らの示した要件を満たす。よって、これらの  $\text{FeM}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  は、比較的簡単な方法によりイルメナイト型の単相試料を作製できる可能性がある。また、特に Si などの元素は環境負荷も低く、安価でもある。この長所を活かし、これらの物質を固相反応法などの簡便な方法により作製・材料としての活用を行うことができれば、機能性無機材料としてきわめて有用となる可能性が高い。本章においては、特に  $\text{FeSiO}_3$ ,  $\text{FeSnO}_3$ ,  $\text{FeZrO}_3$  の古典的な固相反応法による作製を試み、単相試料を作製するための条件の検討と、得られた試料の構造評価・物性評価を行った。

表4.1 置換イオン $M^{4+}$ および $FeM_xTi_{1-x}O_3$ の各パラメーター

置換イオン $M^{4+}$	電子配置	イオン半径	組成式	$t$	$e$	$R_M/R_O$
Ti <sup>4+</sup>	3p <sup>6</sup>	0.75	FeTiO <sub>3</sub>	0.93	1.85	0.52
Ge <sup>4+</sup>	3d <sup>10</sup>	0.67	FeGeO <sub>3</sub>	0.95	1.70	0.54
Si <sup>4+</sup>	2p <sup>6</sup>	0.54	FeSiO <sub>3</sub>	1.00	1.70	0.44
Sn <sup>4+</sup>	4d <sup>10</sup>	0.83	FeSnO <sub>3</sub>	0.90	1.70	0.60
Zr <sup>4+</sup>	4p <sup>6</sup>	0.86	FeZrO <sub>3</sub>	0.89	1.90	0.60

## 4.2 H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>混合ガスを用いた Si 置換イルメナイトの作製

### 4.2.1 実験方法

FeSiO<sub>3</sub> 試料の作製にあたっては、2 章において FeGe<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> バルクセラミックスの作製を試みた際と同様の手法での固相反応法による試料合成を行った。イルメナイト型構造の単相試料を作製するにあたって必要となると考えられる酸素分圧制御の方法としては、H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 混合ガスによる酸素分圧の制御を用いることとした。H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 混合ガスの組成制御は、マスフローメータを用いて H<sub>2</sub> および CO<sub>2</sub> の流量を調節することで行った。焼成の温度は 1000°C で一定とした。

試料作製のための原料として、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (関東化学株式会社), TiO<sub>2</sub> (株式会社高純度化学研究所), SiO<sub>2</sub> (和光純薬工業化学株式会社) をモル比でそれぞれ 1 : 2-2x : 2x の分量で用いた。秤量後の原料はアルミナ乳鉢にて混合し、直径 12 mm の円柱状ペレットに加圧成型を行った。作製したペレットを電気炉に投入し、H<sub>2</sub> 21%-CO<sub>2</sub> 79% の混合ガス気流中に投入、電気炉を用いて 1000°C での焼成を 48 時間行った。昇温速度は 5°C/min とした。冷却後に得られた試料は粉碎・混合し、再度同条件での焼成を行った。作製プロセスのフローチャートを図 4.1 に示す。

焼成後に得られた試料は乳鉢で粉碎した後に粉末 X 線回折装置 (XRD, Cu-Kα, (株) リガク製 RINT-2000) により相同定を行った。

### 4.2.2 実験結果および考察

図 4.2 に、H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 混合ガスを用いての試料作製により得られた試料の XRD パターンを示す。x=0.10, 0.05, 0.03, 0.02, 0.01 全ての仕込み組成の試料においてイルメナイト型構造に帰属されるピークと SiO<sub>2</sub> によるピークが観測され、目的とした FeSi<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> 単相試料の作製には至っていないことが明らかとなった。このような SiO<sub>2</sub> 相の存在から、得られたイルメナイト相は Fe 過剰量の Fe<sub>2-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> であると考えられる。\* で印したピークは、試料中に含まれるイルメナイト相の結晶構造の対称性は R $\bar{3}c$  で保たれていることを示唆している。Si がイルメナイト相に全く固溶しておらず Fe<sub>2-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> が生じていると仮定した上で、得られた試料の XRD パターンより精密化・算出された各試料中に含まれる Fe<sub>2-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 相 [7, 8] の格子定数と組成 (計算値) とを図 4.3 に示す。また、Vegard 則にしたがって計算された Fe<sub>2-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> の格子定数の組成依存性を図中に点線で示す。この結果、Si 置換量の増加に伴い、イルメナイト相の

格子定数は多少ばらつきながらも  $a, c$  ともに短くなる傾向にあることが明らかとなり、 $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ が生じているとの結論と一致した。

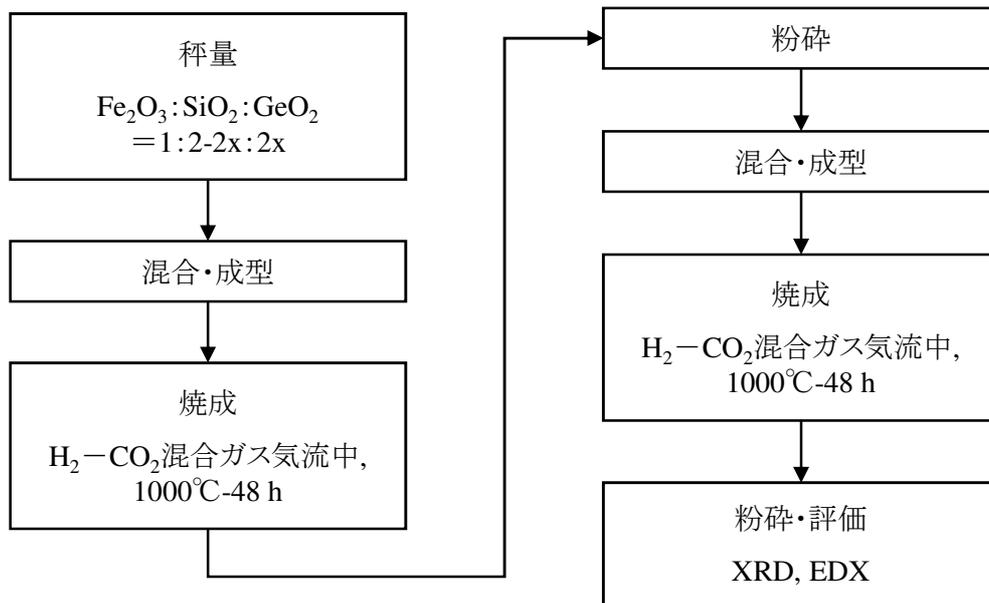


図4.1 H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>混合ガスを用いたFe<sub>2-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>3</sub>試料作製手順

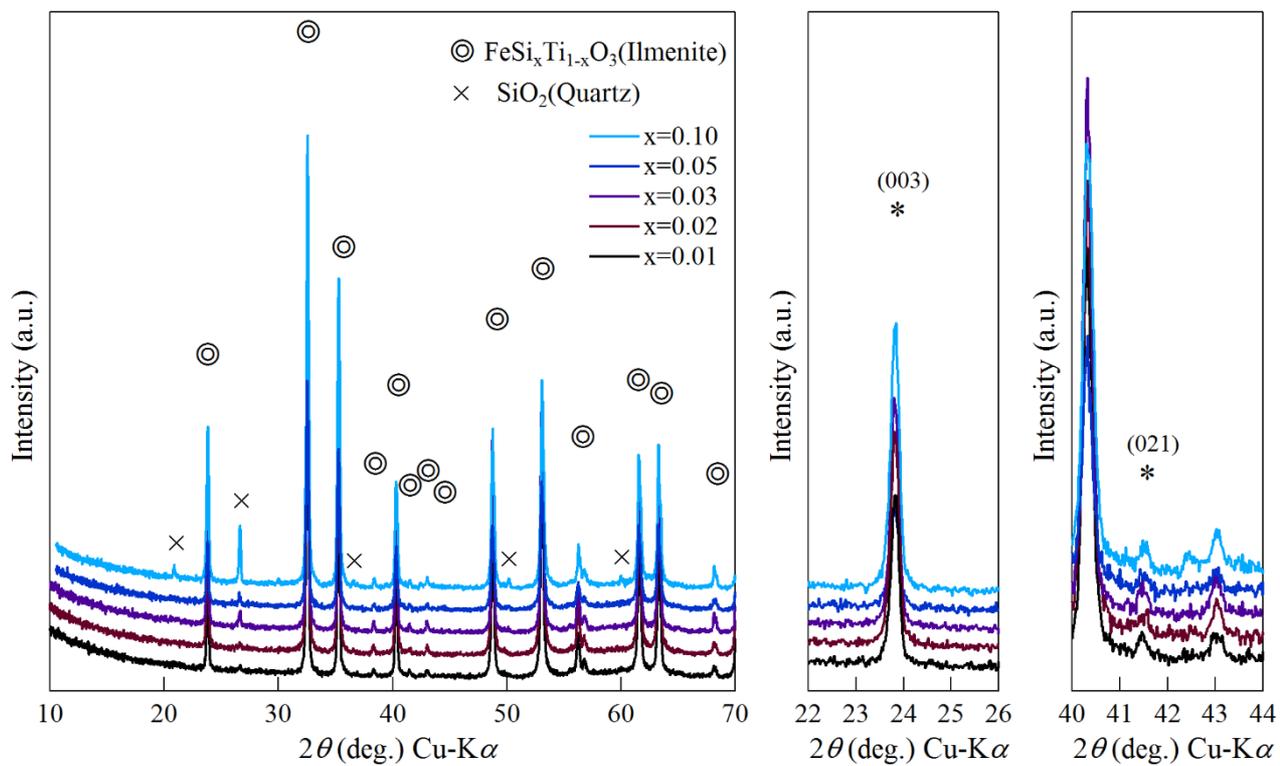


図4.2 各FeSi<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>試料のXRDパターンおよびその拡大図

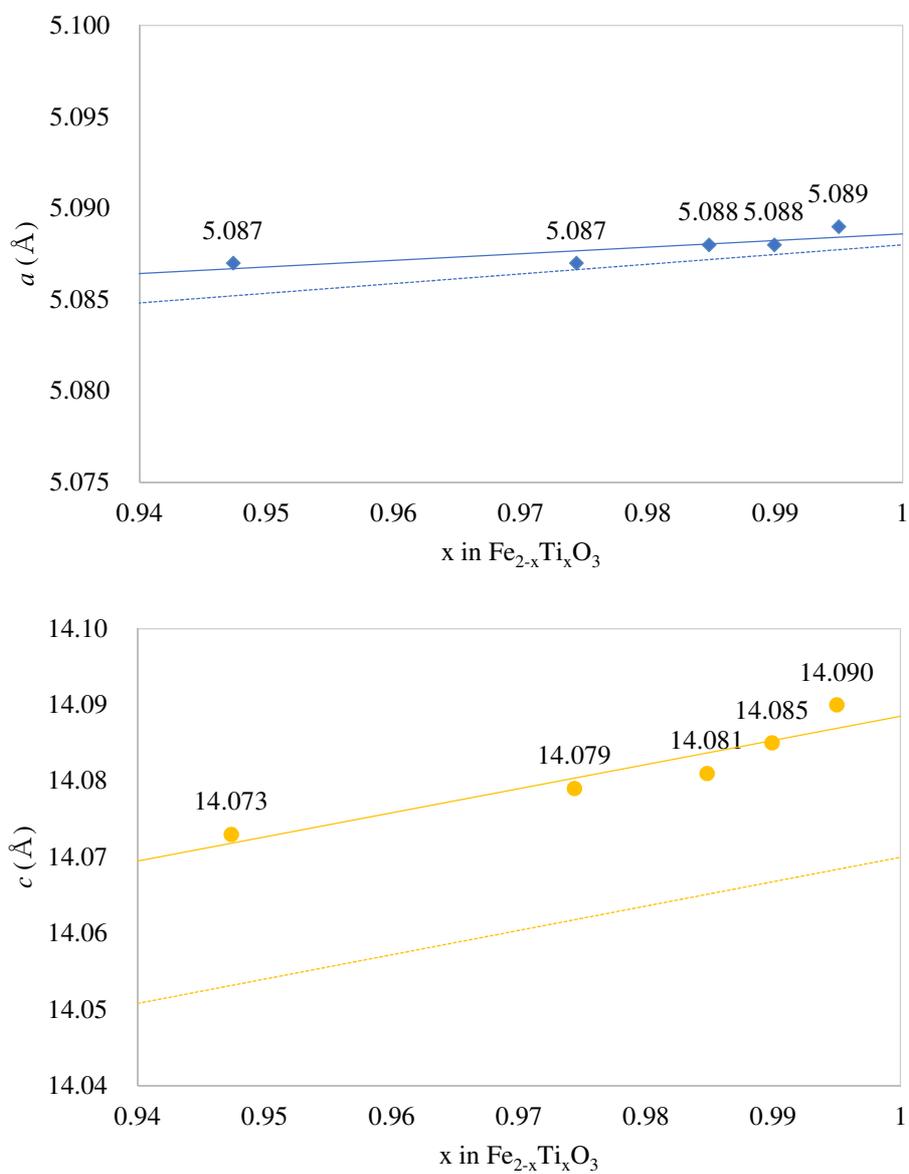


図4.3 得られた $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 試料の各組成(計算値)、XRDパターンより算出された格子定数およびVegard則より計算される $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ の格子定数の組成依存性(点線)

### 4.3 H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 混合ガスを用いた Sn 置換イルメナイトの作製と物性

#### 4.3.1 実験方法

FeSnO<sub>3</sub> 試料の作製にあたっては、H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 混合ガスによる酸素分圧の制御を用いた固相反応法による試料合成を行った。H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 混合ガスの組成制御は、マスフローメータを用いて H<sub>2</sub> および CO<sub>2</sub> の流量を調節することで行った。焼成の温度は 1000°C で一定とした。

試料作製のための原料として、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (関東化学株式会社、鹿特級), TiO<sub>2</sub> (株式会社高純度化学研究所), SnO<sub>2</sub> (ナカライテスク株式会社) をモル比でそれぞれ 1 : 2·2x : 2x の分量で用いた。秤量後の原料はアルミナ乳鉢にて混合し、直径 12 mm の円柱状ペレットに加圧成型を行った。作製したペレットは電気炉に投入し、H<sub>2</sub> 21%-CO<sub>2</sub> 79% の混合ガス気流中に投入、電気炉を用いて 1000°C での焼成を 48 時間行った。昇温速度は 5°C/min とした。冷却後に得られた試料は粉碎・混合し、再度同条件での焼成を行った。作製プロセスのフローチャートを図 4.4 に示す。

焼成後に得られた試料は乳鉢で粉碎した後に粉末 X 線回折装置 (XRD, Cu-Kα, (株)リガク製 RINT-2000) により相同定を行った。また、組成分析として、FESEM (日立製作所(株)製、S-4300) に備えられている EDX 測定装置 (FALCON(株)製、EDAX) を用いた EDX 測定を行った。さらに、相同定の結果单相試料が得られている可能性のあるものについては、その構造解析として 3.5 節と同じく Rietan-FP を用いた Rietveld 单相解析を、また磁気特性の評価として SQUID-VSM (SQUID, Quantum Design 製 SVSM-035) による磁化の磁場依存性 (磁気ヒステリシス) および熱磁気特性の測定をそれぞれ行った。熱磁気特性の測定にあたっては、200 Oe の磁場を印加したまま再度 300 K から 5 K まで冷却しつつ磁場中冷却 (Field Cooling, FC) による磁化測定を行った。

#### 4.3.2 実験結果および考察

図 4.5 に、H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 混合ガスを用いての試料作製により得られた FeSn<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> 試料の XRD パターンを示す。x=0.03, 0.02, 0.01 全ての仕込み組成の試料においてイルメナイト型構造に帰属されるピークが観測された。\*で印した 2θ=23.8°付近の (003) 面による回折ピークおよび 2θ=41.5°付近の (021) 面による回折ピークは、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などのコランダム型構造ではその消滅則により観測されないとされるピークであり、この

$\text{FeSn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  の組成範囲において、カチオンの秩序性、および結晶構造の対称性 $R\bar{3}c$ が保たれたままであることを示唆している。図 4.6 に各試料の XRD パターンより求められる格子定数を示す。今回得られた試料の格子定数は Sn 置換量の増加に伴い  $a$  軸方向に長く、 $c$  軸方向に短くなっており、2 章や 3 章で述べた  $\text{FeGe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  とは逆の傾向を示した。XRF 測定による組成分析の結果、Sn の大部分は試料中に残存していることが確認された (表 4.2)。

目的どおりイルメナイト型構造の  $\text{FeSn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  が生成していたことをうけて行った Rietveld 単相解析の結果を図 4.7~4.9 に示す。各図中の赤色の点は実測された XRD パターン ( $Y_{\text{obs}}$ ) を、緑色の線は Rietveld 解析の結果算出された XRD パターン ( $Y_{\text{cal}}$ ) を、青線は  $Y_{\text{obs}}$  と  $Y_{\text{cal}}$  の差を示す。また、この結果精密化された  $\text{FeSn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  相の詳細な結晶構造パラメーターを表 4.3 に示す。Rietveld 解析の結果、(003) 面による回折ピークの明確さからも分かるとおり、各試料において  $\text{Fe}^{2+}$  および  $\text{M}^{4+}$  ( $\text{M}=\text{Sn}, \text{Ti}$ ) からなるカチオンの占有は極めて秩序化されており、ほぼ完全に  $\text{Fe}^{2+}$  層と  $\text{M}^{4+}$  層に分かれたイルメナイト型構造となっていることがはっきりと明らかになった。

また、2.3.2 項で述べたように、試料の磁性に影響すると考えられる結晶構造中の各 Fe-Fe 原子間距離について、Rietveld 解析の結果より算出された値を表 4.3 に示す。さらに実際に  $\text{FeSn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  試料の熱磁気特性の評価を行った結果を図 4.9 に  $\text{FeTiO}_3$  の熱磁気特性との比較として示す。 $\text{FeSn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  各試料の熱磁気特性は、 $\text{FeTiO}_3$  と同様にはっきりとした反強磁性を示した。 $T_N$  は置換量  $x$  の増加に伴い低下していた。 $\text{FeTiO}_3$  と同様の磁気構造[11, 12]を仮定した場合、結晶構造が  $x$  の増加に伴い  $a$  軸方向に長くなっていることから、磁性に強く寄与する  $J_1$  強磁性的相互作用が弱いものとなっている可能性が高い。

反面、Sn 置換量  $x$  の増加に伴い、 $\text{FeSn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  試料の  $\theta_a$  が上昇する傾向がみられた。熱磁気特性の結果を元に Curie-Weiss の法則[9, 10]にしたがってフィッティングを行い、それぞれの  $\theta_a$ ,  $C$  の値を算出した結果を表 4.4 に示す。これは  $\text{FeSn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  構造中で Fe 層内の強磁性的相互作用が強められていることを示唆しており、 $\text{FeTiO}_3$  の磁気構造と Rietveld 解析の結果を基に推測される磁気構造と矛盾する。この理由を全て明らかにすることは現状では非常に困難であり、あくまで推測の域を出ないが、一つの可能性としては、Sn 置換を行った場合でも、Sn の別の原子軌道に対して  $\text{Fe}^{2+}$  からの電荷移動が生じるなどして  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Ti}^{4+}$  電荷移動の抑制はされておらず、逆に強い磁気モーメントを持つ  $\text{Fe}^{3+}$  が増加することにより強磁性的な相互作用が強められるなどした可能

性がある。試料中の磁性イオンを Fe イオンのみであると仮定した場合、 $C$  の値より算出される Fe 原子 1 個当たりの  $\mu_{\text{eff}}$  も Sn 置換量の増加に伴い増加していることも  $\text{Fe}^{3+}$  増加の可能性を示唆している。また、強磁性的な相互作用が強められているながらも  $T_N$  は低下していることから、Sn 置換により  $c$  面に平行な Fe 層内で反強磁性的なスピン配列に変化するなど、 $\text{FeTiO}_3$  とは異なる磁気構造への変化が生じている可能性もあると考えられる。

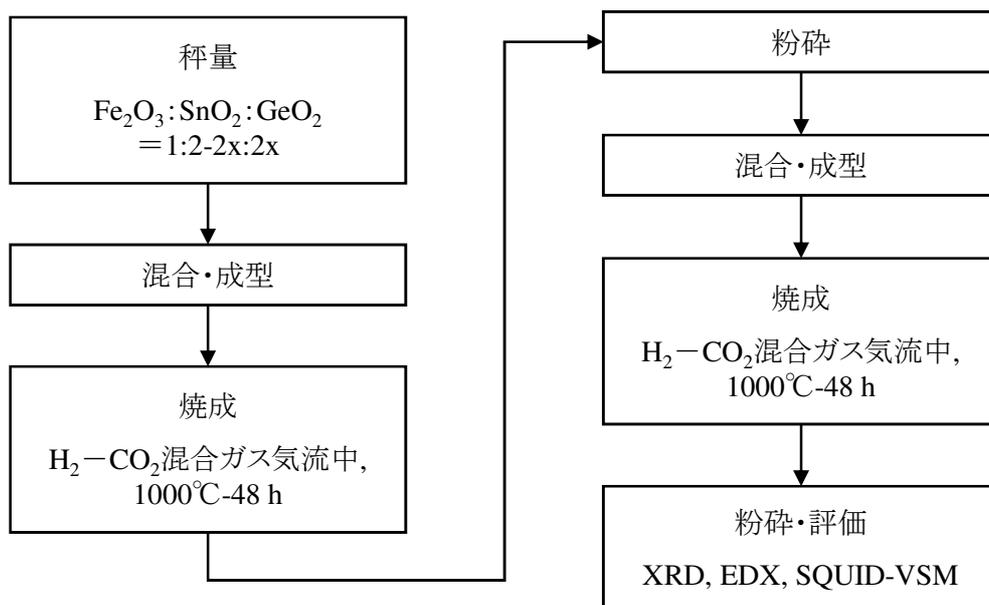


図4.4 H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>混合ガスを用いたFe<sub>2-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>3</sub>試料作製手順

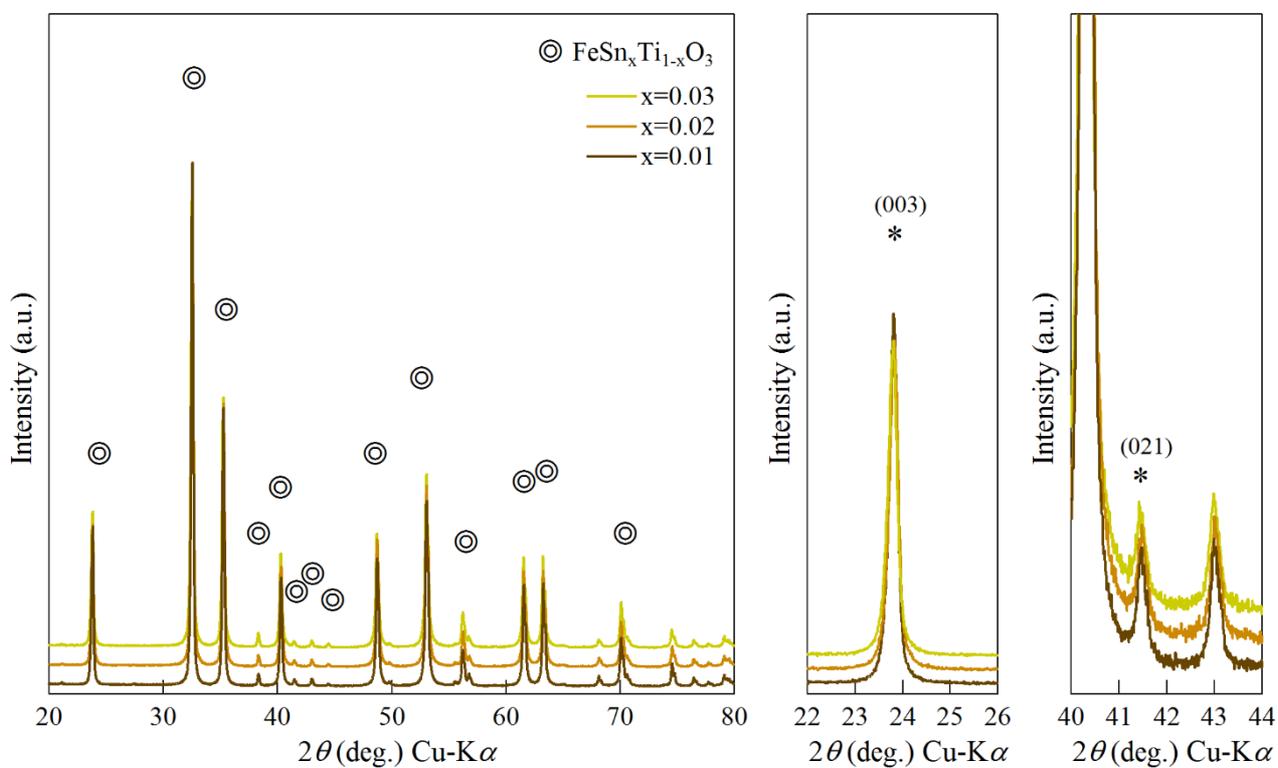


図4.5 各FeSn<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>試料のXRDパターンおよびその拡大図

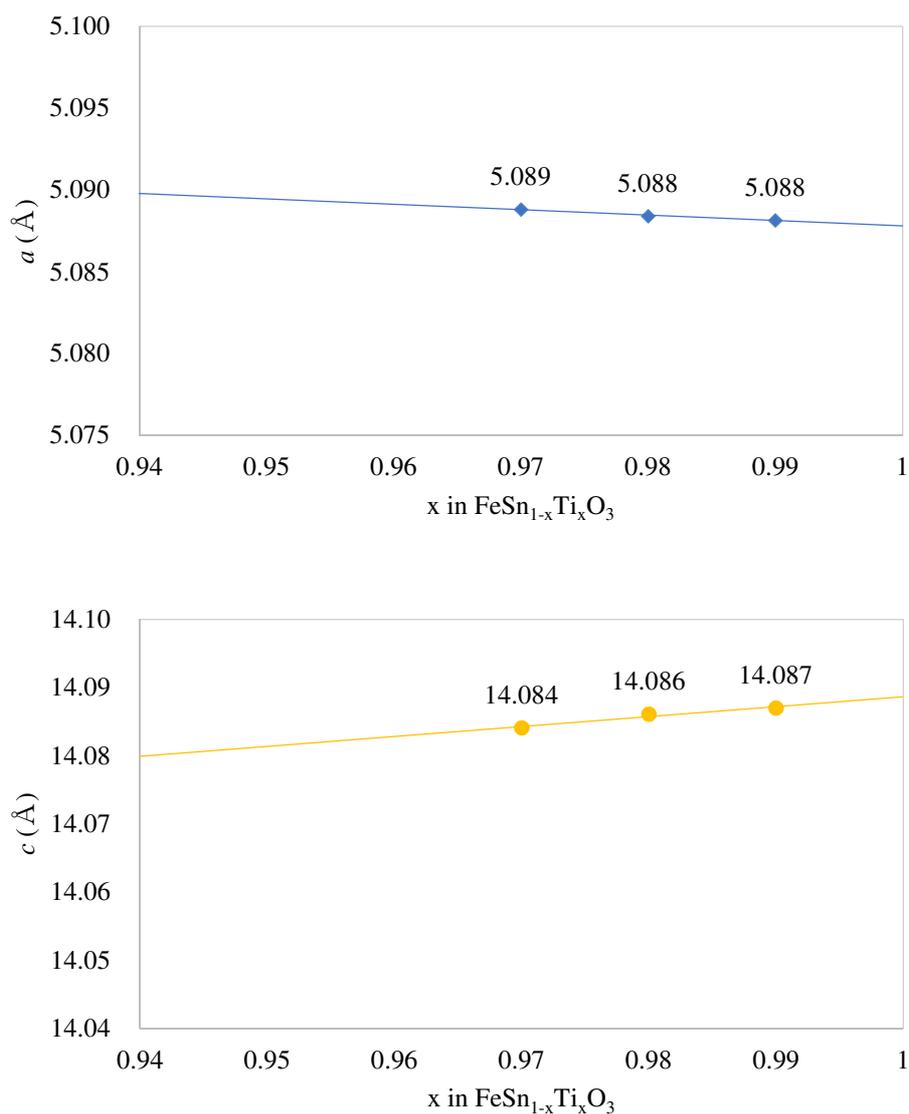


図4.6 得られた $\text{FeSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 試料の各組成、XRDパターンより算出された格子定数

表4.2 XRF定量分析の結果より算出された  
各 $\text{FeSn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 試料のTi:Sn元素の存在比

試料	仕込み組成		EDX定量結果	
	Ti (at %)	Sn (at %)	Ti (at %)	Sn (at %)
$x=0.03$	97.0	3.0	97.2	2.8
$x=0.05$	95.0	5.0	95.4	4.6

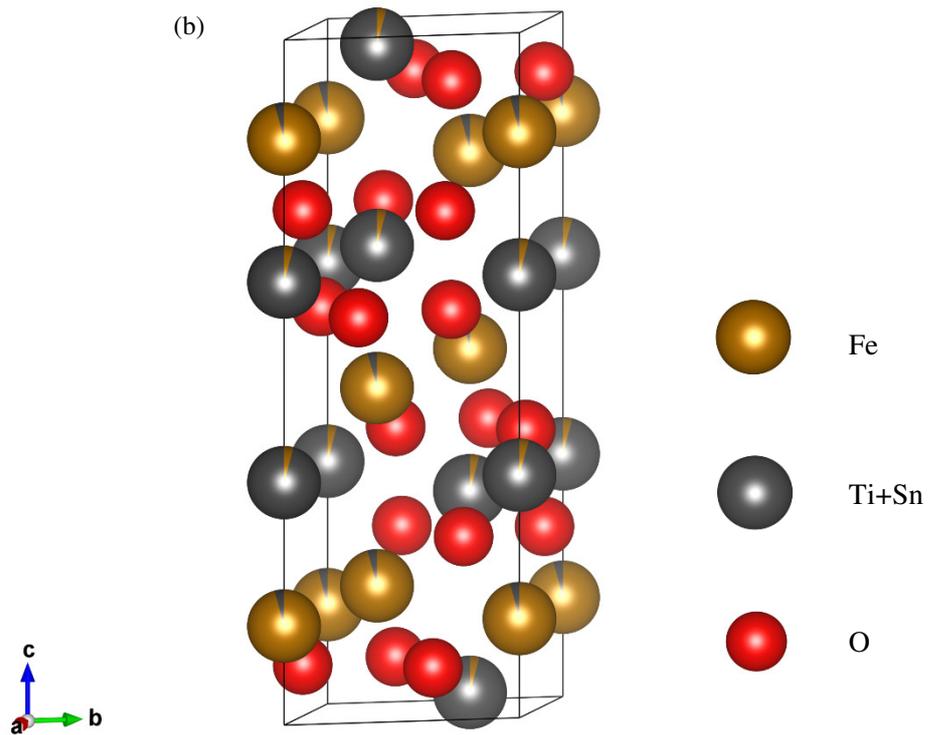
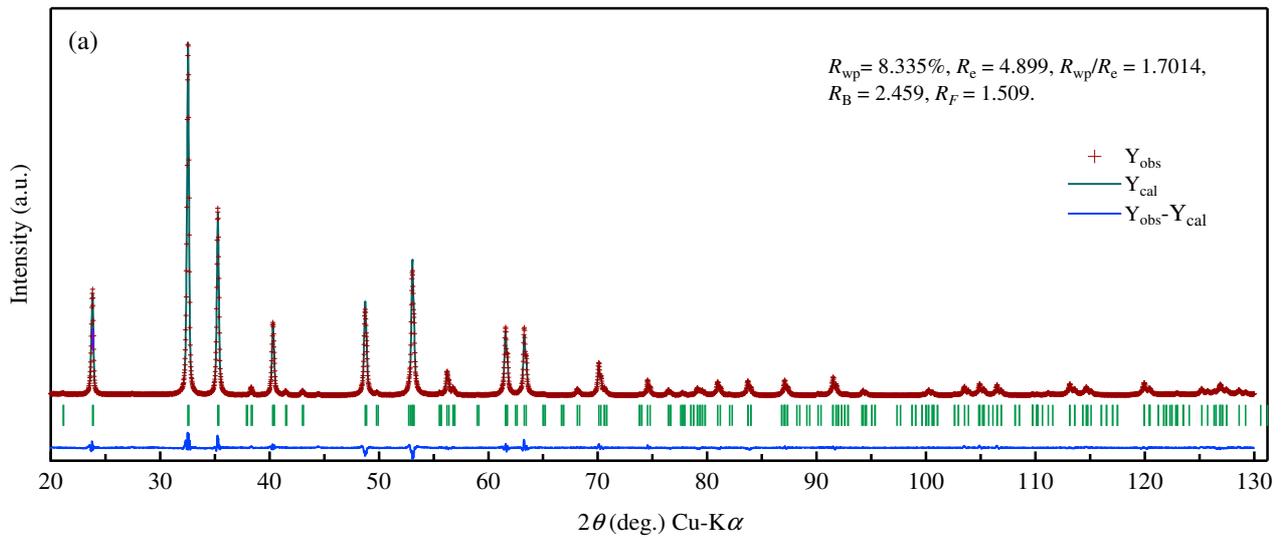


図4.7  $\text{FeSn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  試料 ( $x=0.01$ ) の Rietveld 多相解析の結果  
 (a) フィッティングされた XRD パターンおよび (b) 精密化された結晶構造  
 緑色の“|”のマークは、イルメナイト型の相に帰属されるピークの位置を示す。

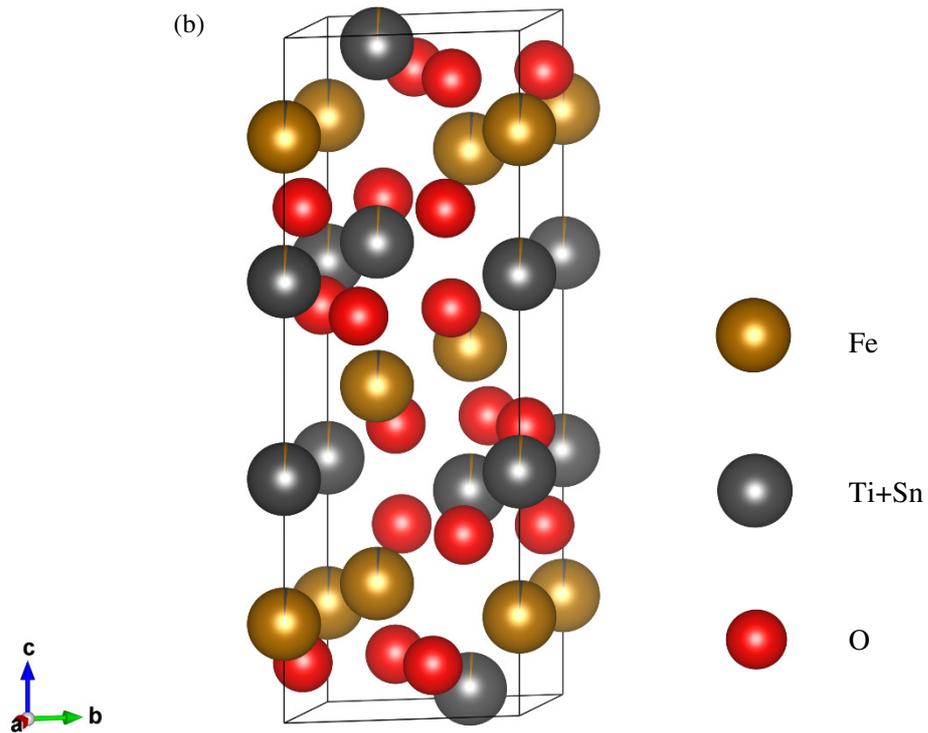
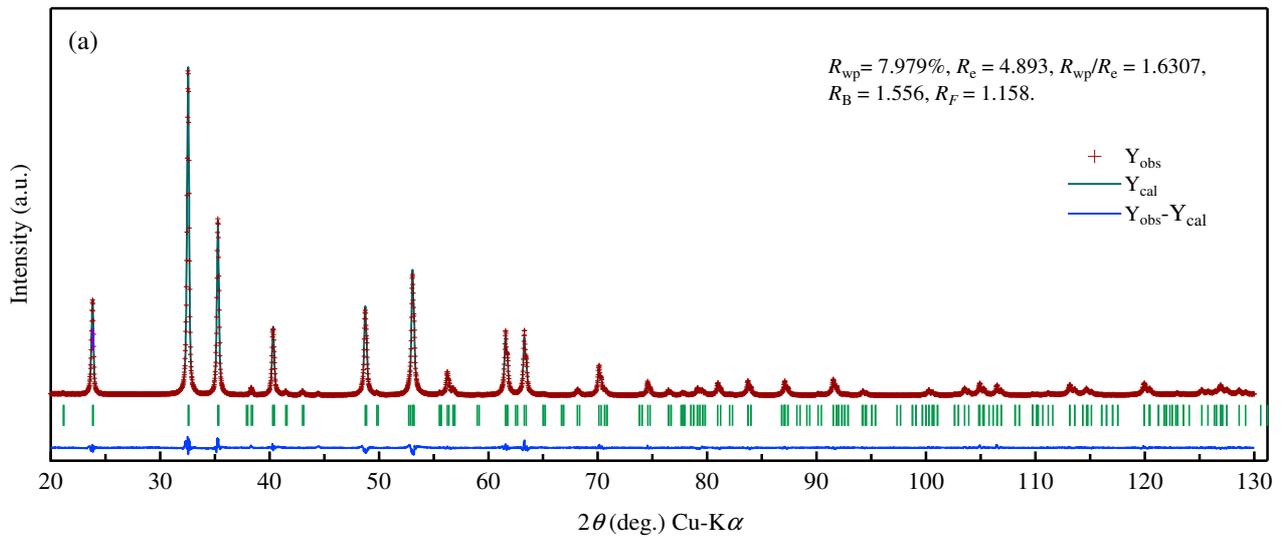


図4.8  $\text{FeSn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  試料 ( $x=0.02$ ) の Rietveld 多相解析の結果  
 (a) フィッティングされた XRD パターンおよび (b) 精密化された結晶構造  
 緑色の“|”のマークは、イルメナイト型の相に帰属されるピークの位置を示す。

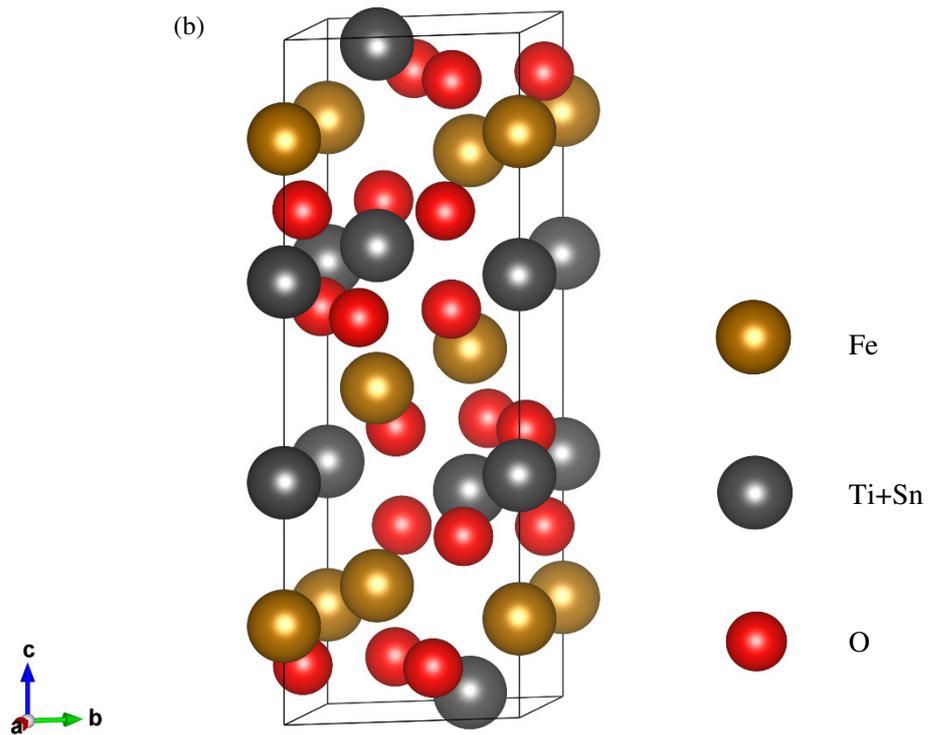
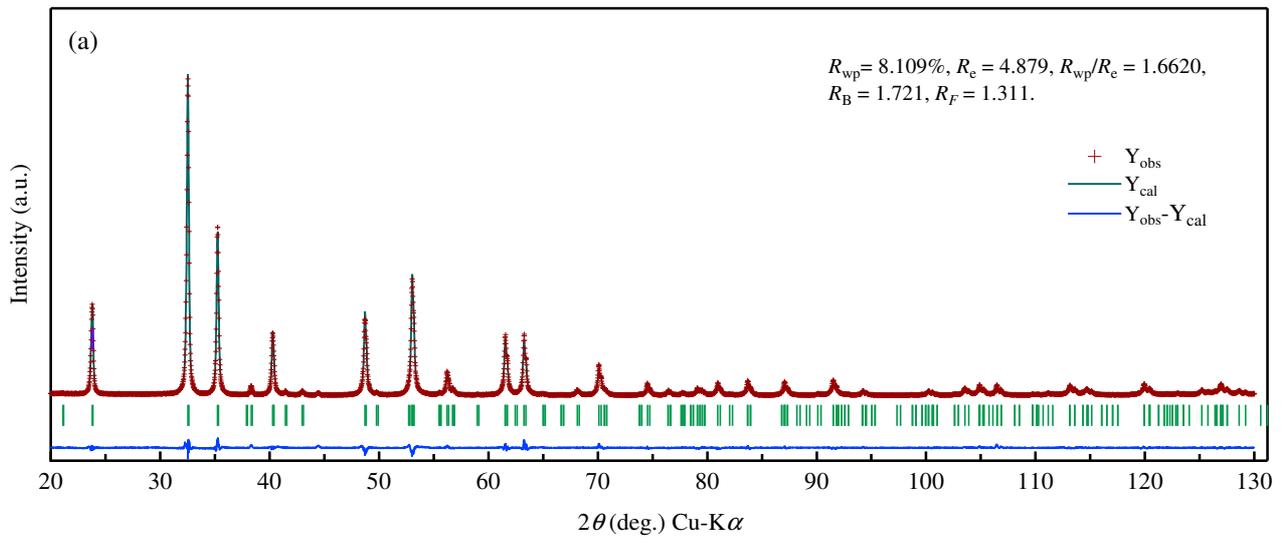


図4.9  $\text{FeSn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  試料 ( $x=0.03$ ) の Rietveld 多相解析の結果  
 (a) フィッティングされた XRD パターンおよび (b) 精密化された結晶構造  
 緑色の“|”のマーカは、イルメナイト型の相に帰属されるピークの位置を示す。

表4.3 各 $\text{FeSn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 試料の精密化された結晶構図パラメーター  
( $M=\text{Ti}+\text{Sn}$ )

Sample	x = 0.01	x = 0.02	x = 0.03
$R_{\text{wp}}$ (%)	8.309	7.979	8.109
$S$	1.6960	1.6307	1.6615
$a$ (Å)	5.08816(6)	5.08841(6)	5.08882(7)
$c$ (Å)	14.08701(11)	14.08612(12)	14.08410(13)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	315.8426(59)	315.8535(60)	315.8596(66)
Fe1, 6c			
Occupancy, $g$	0.9593(94)	0.9865(100)	1.0
$x$	0	0	0
$y$	0	0	0
$z$	0.14437(9)	0.14404(8)	0.14411(8)
$B$	0.667	0.676	0.614
Fe2, 6c			
Occupancy, $g$	0.0407(94)	0.0135(100)	0.0
$x$	0	0	0
$y$	0	0	0
$z$	0.35323(10)	0.35302(9)	0.35295(9)
$B$	0.667	0.820	0.816
M1, 6c			
Occupancy, $g$	0.0407(94)	0.0135(100)	0.0
$x$	0	0	0
$y$	0	0	0
$z$	0.14402	0.14404(8)	0.14411(8)
$B$	0.667	0.676	0.614
M2, 6c			
Occupancy, $g$	0.9593(94)	0.9865(100)	1.0
$x$	0	0	0
$y$	0	0	0
$z$	0.35323(10)	0.14404(8)	0.35295(9)
$B$	0.667	0.820	0.816
O, 18f			
Occupancy, $g$	1.0	1.0	1.0
$x$	0.29647(33)	0.29628(32)	0.29727(35)
$y$	0.97639(49)	0.97662(48)	0.968(53)
$z$	0.25707(26)	0.25640(27)	0.25734(27)
$B$	0.850	0.736	0.769

## 4.4 H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 混合ガスを用いた Zr 置換イルメナイトの作製

### 4.4.1 実験方法

FeZrO<sub>3</sub> 試料の作製にあたっては、H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 混合ガスによる酸素分圧の制御を用いた固相反応法による試料合成を行った。H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 混合ガスの組成制御は、マスフローメータを用いて H<sub>2</sub> および CO<sub>2</sub> の流量を調節することで行った。焼成の温度は 1000°C, 1300°C, 1400°C とした。

作製プロセスのフローチャートを図 4.11 に示す。試料作製のための原料として、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (関東化学株式会社、鹿特級), TiO<sub>2</sub> (株式会社高純度化学研究所), ZrO<sub>2</sub> (ナカライテスク株式会社) をモル比でそれぞれ 1 : 2·2x : 2x の分量で用いた。秤量後の原料はアルミナ乳鉢にて混合し、直径 12 mm の円柱状ペレットに加圧成型を行った。作製したペレットを電気炉に投入し、H<sub>2</sub> 21%-CO<sub>2</sub> 79% の混合ガス気流中に投入、電気炉を用いて 1000°C での焼成を 48 時間行った。昇温速度は 5°C/min とした。冷却後に得られた試料は粉碎・混合し、再度同条件での焼成を行った。

焼成後に得られた試料は乳鉢で粉碎した後に粉末 X 線回折装置 (XRD, Cu-Kα, (株) リガク製 RINT-2000) により相同定を行った。

### 4.4.2 実験結果および考察

図 4.12 に、石英管への真空封入を用いての 1000°C での焼成により得られた試料の XRD パターンを示す。図中の\*で印したピークは、試料中に含まれるイルメナイト相の結晶構造の対称性は  $R\bar{3}c$  で保たれていることを示唆している。x=0.10, 0.05, 0.03, 0.02, 0.01 全ての仕込み組成の試料においてイルメナイト型構造に帰属されるピークが観測されたが、同時に第二相として ZrO<sub>2</sub> が残存していることが明らかとなり、目的とした FeZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> 単相試料の作製には至っていないことが明らかとなった。1300°C および 1400°C での焼成を行った場合も同様で、Zr がイルメナイト構造中に固溶する傾向は見られず、常圧での固相反応法によりイルメナイト型構造の FeZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> を作製するのは難しいと判断される。Zr がイルメナイト型構造の相に全く固溶しておらず、結果として Fe<sub>2-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>+ZrO<sub>2</sub> が生じていると仮定した場合のイルメナイト型 Fe<sub>2-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 組成 (計算値) とその XRD パターンより精密化・算出された格子定数を図 4.13 に、近似直線とともに示す。また、Vegard 則にしたがって計算された Fe<sub>2-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> の格子定数の組成依存性を図中に点線で示す。各試料中に含まれるイルメナイト相のこの結果、Zr 置

換量の増加に伴い、イルメナイト相の格子定数はばらつきながらも  $a$ ,  $c$  とともに短くなる傾向にあることが明らかとなり、 $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ が生じているとの結論と一致した。これより、 $\text{FeZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  固溶体をイルメナイト型構造単相で得るためには、高温・高圧などのさらなる反応条件の検討が必要であると考えられる。

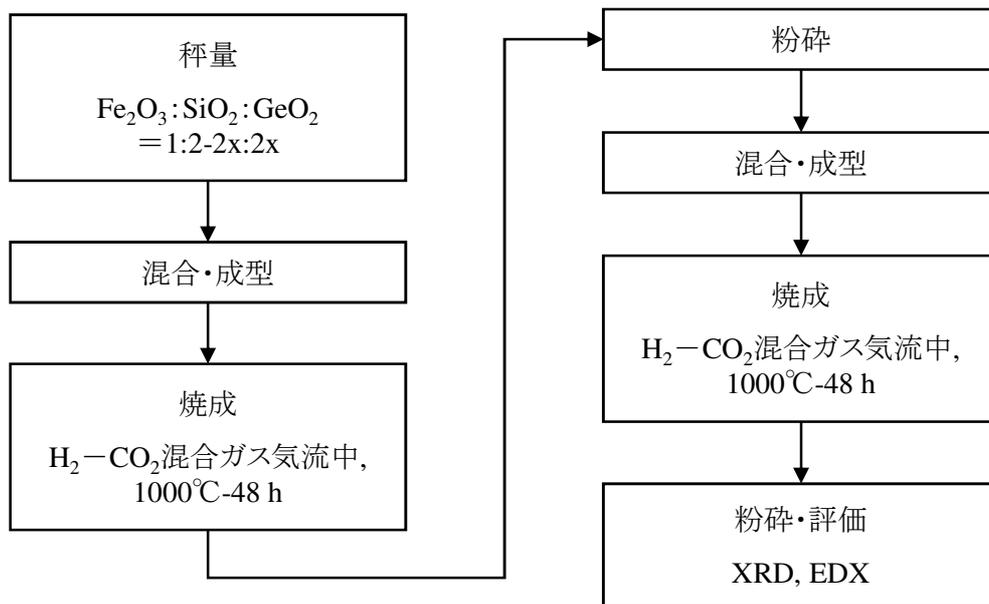


図4.11 H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>混合ガスを用いたFe<sub>2-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>3</sub>試料作製手順

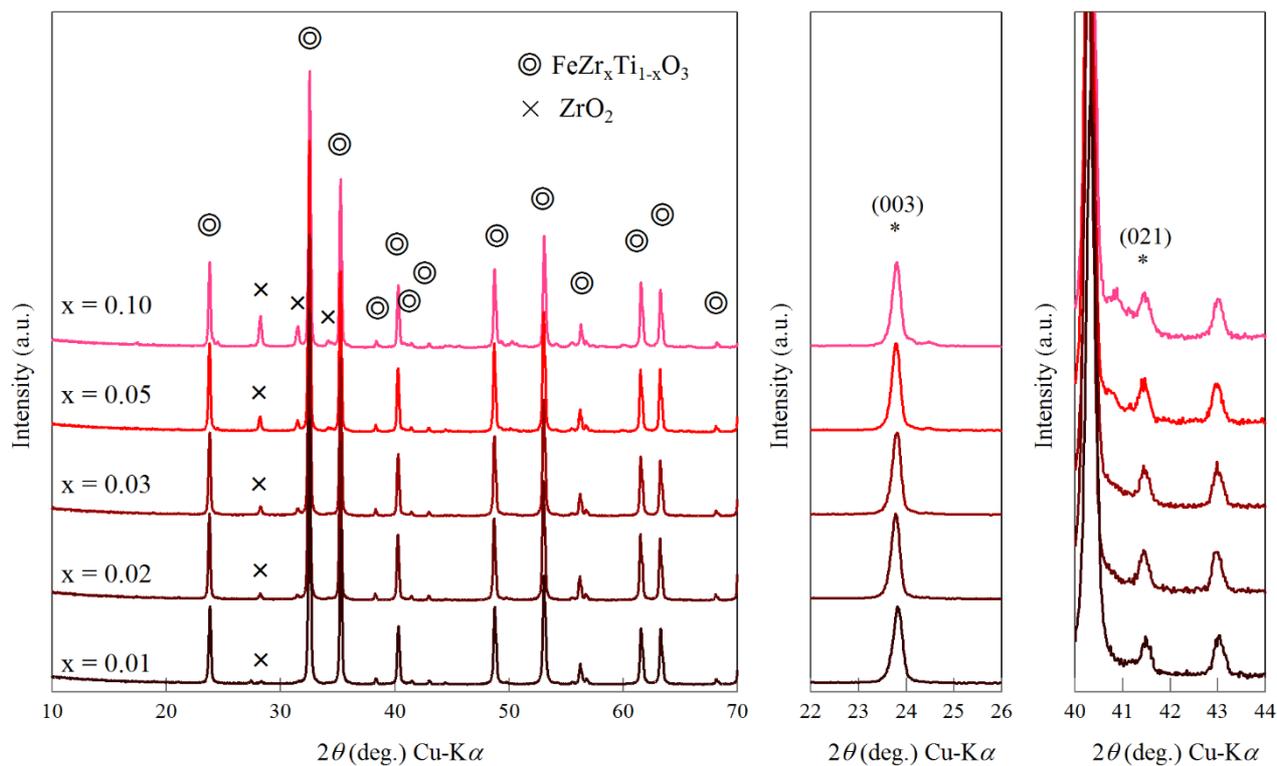


図4.12 各FeZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>試料のXRDパターンおよびその拡大図

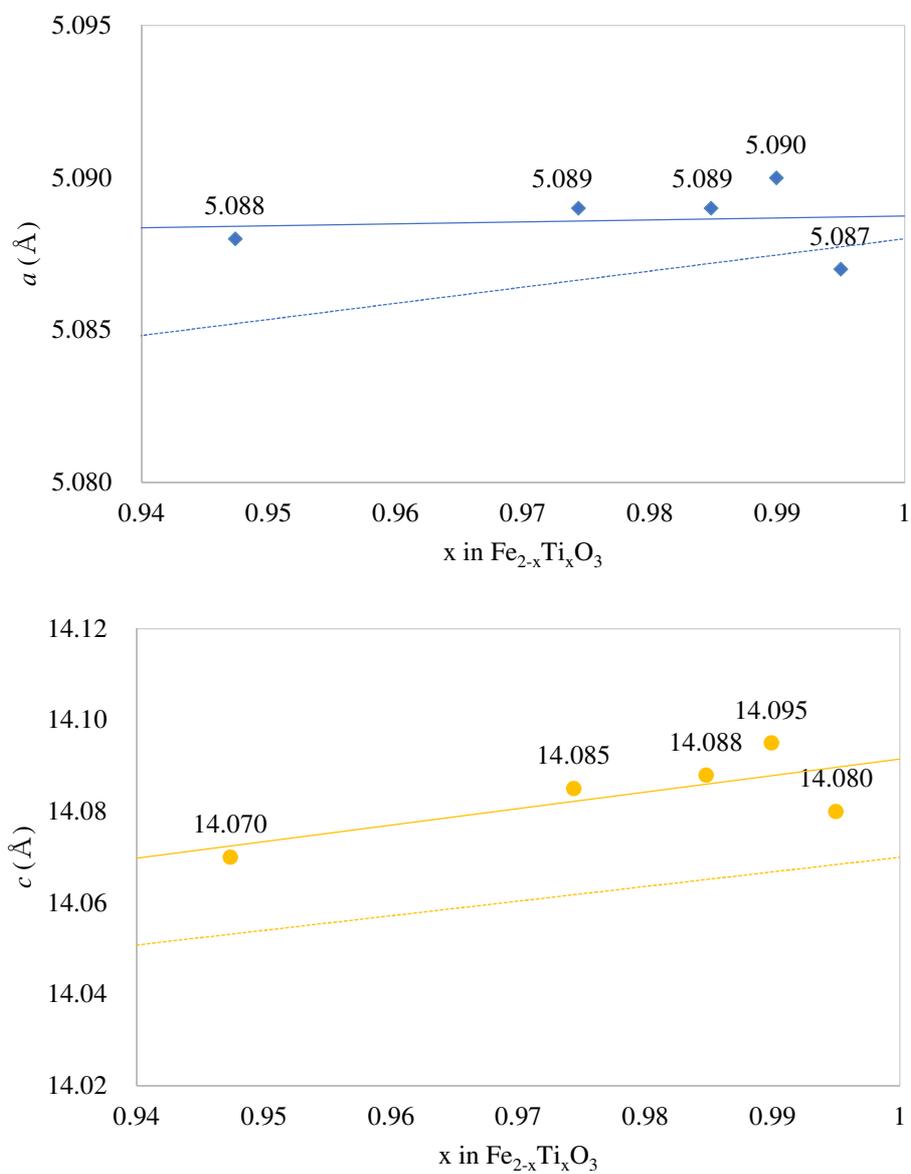


図4.13 得られた $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 試料の各組成(計算値)、XRDパターンより算出された格子定数およびVegard則より計算される $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ の格子定数の組成依存性(点線)

#### 4.5 結言

イオン半径比や  $t$  をはじめとする各種パラメーターが Liu らの示した条件を満たすにも関わらず、単相としてイルメナイト型の固溶体を生じる  $\text{FeM}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  は  $\text{FeSn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  のみであった。 $\text{FeSi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  や  $\text{FeZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  においては、置換元素の酸化物が第二相として析出しており、これらの固溶体をイルメナイト型構造単相で得るためには、高温・高圧などのさらなる反応条件の検討が必要であると考えられる。一方、 $\text{FeSn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  は固相反応法によりイルメナイト型構造の固溶体として単相で得られたが、その磁気特性は格子定数の変化や  $\text{FeTiO}_3$  と同様の磁気構造から予想される磁気特性とは大きく異なり、Sn 置換により  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Ti}^{4+}$  電荷移動の抑制はされていない可能性、または磁気構造そのものに変化が生じている可能性があることが明らかとなった。

参考文献

- [1] J. D. Perkins, J. A. del Cueto, J. L. Alleman, C. Warmsingh, B. M. Keyes, L. M. Gedvilas, P. A. Parilla, B. To, D. W. Readey, D. S. Ginley, *Thin Solid Films*. 411, (2002) 152–160.
- [2] X. H. Wu, Y. D. Wang, Z. H. Tian, H. L. Liu, Z. L. Zhou, Y. F. Li, *Solid-State Electron*. 46 (2002) 715–719.
- [3] X. H. Wu, Y. D. Wang, H. L. Liu, Y. F. Li, Z. L. Zhou, *Mater. Lett.* 56 (2002) 732–736.
- [4] Z. Y. Yuan, F. Huang, J. T. Sun, Y. H. Zhou, *Chem. Lett.* 31 (2002) 408-409.
- [5] V. M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften* 14 (1926) 477–485.
- [6] X.C. Liu, R. Hong, C. Tian, *J. Mater. Sci. - Mater. Electron*. 20 (2009) 323–327.
- [7] Y. Ishikawa and S. Akimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* 12 (1957) 1083–1098.
- [8] Y. Ishikawa and S. Akimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* 13 (1958) 1110–1118.
- [9] C. Kittel, “Introduction to Solid State Physics 8<sup>th</sup> edition”, John Wiley & Sons (2004).
- [10] 近角聰信, “物理学選書 4 強磁性体の物理”, 裳華房 (1978).
- [11] Y. Ishikawa, N. Saito, M. Arai, Y. Watanabe, H. Takei, *J. Phys. Soc. Jpn.* 54 (1985) 312–325.
- [12] P. Robinson, K. Fabian, S. A. McEnroe, *Geochem. Geophys. Geosyst.* 11 (2010) Q05Z17.

## 5 総括

本研究では、これまでに報告例の少ないイルメナイト型  $ABO_3$  化合物を作製するための手法の開拓と、その物性評価を通じて材料学的知見を広げること、およびその詳細な結晶構造や物性を評価することで  $FeTiO_3$  中に存在する可能性があると考えられる  $Fe^{3+}Ti^{3+}O_3$  が  $FeTiO_3$  の磁氣的・電氣的特性に及ぼす影響を解明することを目的として、古典的固相反応法や高压合成法を用いた置換イルメナイト型鉄酸化物  $FeM_xTi_{1-x}O_3$  ( $M = Ge, Si, Sn, Zr$ ) の合成と、その磁気特性の評価を行い、それらの関連性について可能な限り明らかにした。最適化された高压合成の条件と、比較的新しい手法のアニール処理を用いることで、これまでにない高結晶性のイルメナイト型  $FeGeO_3$  の作製に成功し、Rietveld 解析によりその詳細な構造を評価、磁気特性との関連性について知見を得ることに成功した。イルメナイト型  $FeGeO_3$  の組成制御やイルメナイト型  $FeSiO_3$  または  $FeZrO_3$  の作製、 $FeSnO_3$  の詳細な磁気特性、およびこれらの電氣的特性について未解明な部分があるなど、課題は未だ多く存在するが、これらはさらなる高压合成条件の検討などにより解決できるであろう。また、この研究で明らかになったイルメナイト型鉄酸化物  $FeM_xTi_{1-x}O_3$  の作製条件や知見をもとに、 $Fe_{2-x}Ti_xO_3$  薄膜の磁性半導体材料としての機能性向上につながることや、新たな磁性半導体材料が開発されることを期待する。以下に本論文をまとめる。

1 章では序論として、本研究の背景や目的、および本論文の構成について述べた。

2 章では古典的固相反応法を用いて  $FeGe_xTi_{1-x}O_3$  の作製を試み、石英管への真空封入を用いた固相反応法によりイルメナイト型の  $FeGe_xTi_{1-x}O_3$  の作製に成功した。また  $x = 0.03$  および  $0.05$  のものについては、その磁気特性が Curie-Weiss の法則にしたがい典型的な反強磁性を示すことを明らかにし、その常磁性領域に対するフィッティングから、Ge 置換により  $FeTiO_3$  の磁気構造中の強磁性的磁気相互作用が強いものとなっていることを明らかにした。 $\mu_{eff}$  の減少から Ge 置換により  $Fe^{2+}-Ti^{4+}$  電荷移動の抑制された可能性があることも示唆されたが、予想に反して  $FeTiO_3$  に比べて  $T_N$  は上昇した。格子定数にも変化が見られ、強い磁気相互作用を生じる Fe-Fe 原子間距離が短くなったと考えられ、この格子定数の変化による  $FeTiO_3$  の磁性への影響が、 $Fe^{2+}-Ti^{4+}$  電荷移動が磁性に及ぼす影響より強いと考えられることを示した。

3 章では高压合成条件の最適化やその後のアニール処理条件の確立により、詳細な結晶構造の評価に足る高結晶性  $ilm-FeGeO_3$  の作製を試みた。結果、 $350 \sim 500^\circ C$ ,  $23.5$

GPa の高圧下で ilm-FeGeO<sub>3</sub> の高圧合成に成功し、500°C-4 時間で合成した試料に対し、真空封入のもと 500°C-96 時間のアニール処理を行うことでその結晶性を高めることに成功した。高圧合成直後の試料に比べ、アニール処理後の試料では ilm-FeGeO<sub>3</sub> の格子欠陥の減少・格子の歪みなどが緩和されたと考えられ、その結晶子サイズも約 1.5 倍に成長していた。Rietveld 解析によりその結晶構造パラメーターを精密化した結果、結晶格子は FeTiO<sub>3</sub> に比較して *a* 軸方向に細く、*c* 軸方向に長いものであり、結果 Fe-Fe 間の磁氣的相互作用が強いものとなることで、ilm-FeGeO<sub>3</sub> の  $T_N$  は 79 K と高いものとなることが明らかになった。

4 章ではイルメナイト型鉄酸化物 FeSi<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>, FeSn<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>, FeZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> の古典的な固相反応法による作製を試みた結果と、一部試料の構造・物性について述べた。FeSi<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> や FeZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> においては、置換元素の酸化物が第二相として析出しており、これらの固溶体をイルメナイト型構造単相で得るためには、高温・高圧などのさらなる反応条件の検討が必要であると考えられる。一方、FeSn<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> は固相反応法によりイルメナイト型構造の固溶体として単相で得られ、その格子定数や磁気特性は、FeTiO<sub>3</sub> の磁気構造から予想されるものとは大きく異なった。

この研究で得られた知見が、少しでも多く Fe<sub>2-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜などの新たな磁性半導体材料に開発につながることを期待する。

## 発表論文リスト

### 口頭発表

#### Ge 置換 $\text{FeTiO}_3$ の合成と物性

中塚 大輔, 藤井達生, 中西真, 高田潤

日本物理学会 2008 年秋季大会, 2008 年 9 月.

#### **Synthesis and properties of germanium substituted ilmenite**

D. Nakatsuka, T. Fujii, M. Nakanishi, and J. Takada

IUMRS International Conference in Asia 2008, December, 2008.

#### Ge 置換イルメナイトの合成及びその電氣的・磁氣的性質

中塚 大輔, 藤井 達生, 中西 真, 高田 潤

粉体粉末冶金協会平成 21 年度春季大会, 2009 年 6 月.

#### **Synthesis of Ge substituted ilmenite and their electric and magnetic properties**

D. Nakatsuka, T. Fujii, M. Nakanishi, J. Takada

The International Conference on Magnetism 2009, July 2009.

#### Ge 置換 $\text{FeTiO}_3$ の構造と磁性

中塚 大輔, 藤井 達生, 中西 真, 高田 潤

日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009 年 9 月.

#### 元素置換イルメナイト $\text{FeM}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ の構造と磁性

中塚 大輔, 藤井 達生, 中西 真, 高田 潤

日本物理学会 2010 年春季大会, 2010 年 3 月.

#### **Structure and properties of elemental substituted ilmenite, $\text{FeM}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$**

D. Nakatsuka, T. Fujii, M. Nakanishi, and J. Takada

ICC 3rd International Congress on Ceramics, November 2010.

**Structure and properties of elemental substituted FeTiO<sub>3</sub>**

D. Nakatsuka, T. Fujii, M. Nakanishi, and J. Takada

PACIFICHEM 2010, December 2010.

**イルメナイト型 FeGeO<sub>3</sub> の高圧合成**

中塚 大輔, 橋本 英樹, 芳野 極, 中西 真, 高田 潤, 藤井 達生

第 50 回セラミックス基礎科学討論会

**The annealing effect of high-pressure synthesized ilmenite-FeGeO<sub>3</sub>**

D. Nakatsuka, H. Hideki, T. Yoshino, M. Nakanishi, J. Takada, T. Fujii

IUMRS-ICEM 2012, September, 2012.

発表論文

**Synthesis of Ge substituted ilmenite and their magnetic and electronic properties.**

D. Nakatsuka, T. Fujii, M. Nakanishi, J. Takada

Journal of Physics: Conference Series 200 (2010) 012144.

**Synthesis and anomalous magnetic properties of LaFeO<sub>3</sub> nanoparticles by hot soap method.**

Tatsuo Fujii, Ikkoh Matsusue, Daisuke Nakatsuka, Makoto Nakanishi, Jun Takada

Materials Chemistry and Physics. 129 Issue 3 (2011) 805–809.

**High-pressure synthesis, crystal structure and magnetic property of ilmenite-type FeGeO<sub>3</sub>.**

Daisuke Nakatsuka, Takashi Yoshino, Jun Kano, Hideki Hashimoto, Makoto Nakanishi, Jun Takada, Tatsuo Fujii

Journal of Solid State Chemistry. 198 (2013) 520–524.

**Crystal Structure of  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Topotactic Phase Transformation to  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

Teruaki Dannno, Daisuke Nakatsuka, Yoshihiro Kusano, Hiroshi Asaoka, Makoto Nakanishi, Tatsuo Fujii, Yasunori Ikeda, Jun Takada

Crystal Growth & Design, 13 (2) (2013) 770–774.

## 謝辞

本研究を遂行するにあたって、終始温かいご指導、ご助言並びにご鞭撻を賜りました岡山大学自然科学研究科 高田 潤教授に心より感謝の意を表します。

また、本研究を遂行するにあたり、研究の全般について丁寧なご指導とご助言をしていただきましたと共に、ご教示を賜りました岡山大学自然科学研究科 藤井 達生准教授、ならびに中西 真助教に心より感謝の意を表します。

本研究において高圧合成実験を行うにあたり、熱心なご指導をいただき、数々の貴重な意見を賜りました岡山大学地球物質科学研究センター 伊藤 英司教授ならびに芳野 極准教授に厚くお礼申し上げます。

また、本研究において試料の磁化測定・構造解析を行うにあたり、ご指導とご協力をいただきましたと共に数々の貴重な意見を賜りました岡山大学環境生命科学研究科 西本 俊介助教、岡山大学自然科学研究科 神戸 高志准教授ならびに狩野 旬博士に厚くお礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、電子顕微鏡や電子回折について終始有益なご指導を頂いた倉敷芸術科学大学 草野 圭弘教授、ならびに岡山大学自然科学研究科 橋本 英樹博士に心より感謝致します。

また、本研究において種々の実験を遂行するにあたり、惜しみないご協力をいただいた岡山大学工学部化学生命系学科無機材料学講座卒業生 團野 瑛章博士、岡村 直耶学士をはじめとする卒業生・在学生の方々に心より感謝致します。

最後に、長きに渡る学生生活を認め、静かに温かく見守ってくれた家族に深く感謝いたします。

中塚 大輔

