

DyCu₃Fe₄O₁₂ の高圧下メスバウアー分光 High pressure Mössbauer spectroscopy of DyCu₃Fe₄O₁₂

○ 柚木麻里¹, 川上隆輝², 龍有文³, 島川祐一³

Mari Yuki¹, Takateru Kawakami², Youwen Long³, Yuichi Shimakawa³

Abstract: Recently, the A-site-ordered perovskite iron oxide is actively synthesized. Results of previous studies, it is similar that the observed Mössbauer spectra at low temperature between DyCu₃Fe₄O₁₂ of atmospheric pressure and LaCu₃Fe₄O₁₂ of high pressure. We performed further experiments to the purpose of proving similar characteristic to LaCu₃Fe₄O₁₂ by pressurizing DyCu₃Fe₄O₁₂. The results revealed that DyCu₃Fe₄O₁₂ showed a high spin-low spin transition at 19 GPa and the spin transition for DyCu₃Fe₄O₁₂ was lower pressure than that for LaCu₃Fe₄O₁₂.

1. はじめに

1839 年に CaTiO₃ がロシアの鉱物学者 Perovskiy によって発見されて以来ペロブスカイト型酸化物は広く研究されている。上記のような単純ペロブスカイト型構造は、化学式 ABO₃ で表わされる。近年の高圧合成技術の発展により A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物 (AA₃B₄O₁₂) の試料の合成が盛んに行われるようになった。A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物は、Fig. 1. のように単純ペロブスカイトの A サイト部分が A サイトと A' サイトに 1:3 の割合で置き換わり、秩序的に配列している物質である。A サイト秩序型ペロブスカイト構造をもち、実用材料として期待されている物質に A サイト秩序型ペロブスカイト鉄酸化物 (AA₃Fe₄O₁₂) がある。中でも、CaCu₃Fe₄O₁₂ (CCFO) や LaCu₃Fe₄O₁₂ (LCFO) についての研究は多くされ、物性の解明も進んでいる。LCFO の低温・大気圧中では 6 つのピークをもつスペクトル (sextet) 1 成分が観測された [1]。これは LCFO 中の Fe^{3.75+} が 393 K 以下では A' サイト (Cu) と B サイト (Fe) の間でサイト間電荷移動 (3Cu²⁺ + 4Fe^{3.75+} → 3Cu³⁺ + 4Fe³⁺) とともに磁気秩序を示したためである。LCFO の低温・高圧下メスバウアー分光の先行研究 [2] では、4 GPa まで加圧を行うと、sextet が 3 成分現れた。これは、Fe 同士で電子の再分配を行う電荷不均化 (8Fe^{3.75+} → 5Fe³⁺ + 3Fe⁵⁺) が起こったためである。電荷不均化で現れた Fe³⁺ は高スピン状態であり、この状態は 26 GPa まで続くが、これ以上の圧力になると、Fe³⁺ は低スピン状態になる (Low spin 転移 Fe³⁺ (S = 5/2): t_{2g}³ e_g² → Fe³⁺ (S = 1/2): t_{2g}⁵ e_g⁰)。今回の実験では、2011 年に合成された DyCu₃Fe₄O₁₂ (DyCFO) の低温・高圧下メスバウアー分光測定を行った。

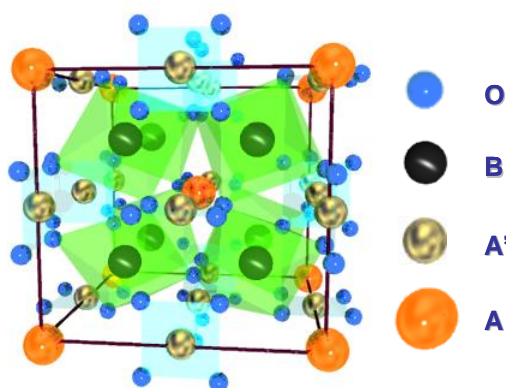


Fig. 1. Crystal structure of AA₃B₄O₁₂.

The A'-site ions make square-planar coordinated and isolated A'O₄ units and the B-site ions form corner-sharing BO₆ octahedra.

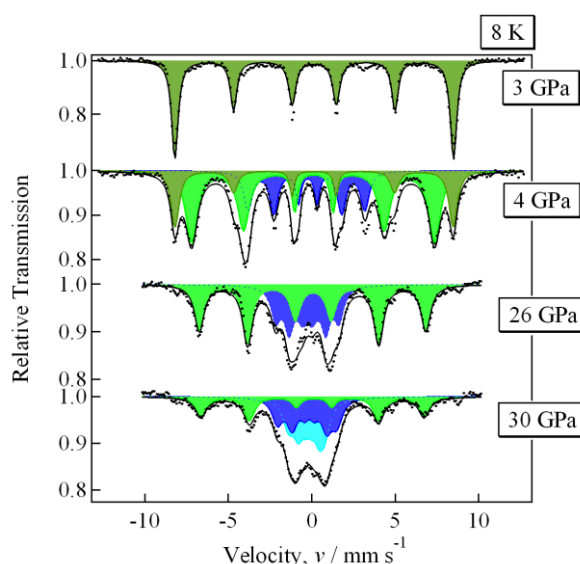


Fig. 2. Mössbauer spectra of LaCu₃Fe₄O₁₂ under several pressures at 8 K.

DyCFO は、LCFO と比較すると、A サイトのイオン半径が小さい。DyCFO の先行研究で低温・高圧下のメスバウアー分光を行った結果、大気圧で LCFO の 4 GPa のスペクトルのような sextet が 3 成分観測された。また、DyCFO の先行研究から、10 GPa ~ 20 GPa の間で Low spin 転移が起こることがわかっている。本実験では DyCFO の詳細な Low spin 転移圧力を調べた。

2. 実験方法

高圧発生装置にダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた(Fig. 3)。ダイヤモンドアンビルのキュレット径は 600 μm のものを用いた。金属ガスケットには 200 μm の Re を使用した。対向する上下のダイヤモンドで Re の厚さが約 50 μm になるまで型押しを行い、型の中心に 350 μm の穴を開けて試料室とした。試料室には ^{57}Fe を 30 % 富加した DyCFO の粉末試料を入れ、圧力校正にルビー蛍光法を用いた。圧力媒体は固化しても静水圧性が比較的高いダフニー7474 を用いた。15 GPa と 19 GPa の圧力で測定を行った。メスバウアー分光の際、線源は Rh 中に拡散した ^{57}Co を使用した。温度は 10 K で測定した。

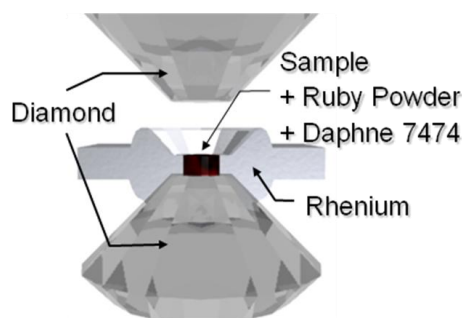


Fig. 3. Diamond anvil cell.

3. 結果と考察

Fig. 4 に DyCFO の先行研究と本研究で得られた低温・高圧下メスバウアー分光のスペクトルを示す。0.1 MPa では sextet が 3 成分みられる。黄緑色の sextet と青色の sextet は電荷不均化した Fe^{3+} と Fe^{5+} で、深緑色の sextet はサイト間電荷移動で現れた Fe^{3+} である。12 GPa では電荷不均化した Fe^{3+} と Fe^{5+} の 2 成分の sextet だけになったことから、加圧によりサイト間電荷移動が抑制されたことがわかった。また、19 GPa では 15 GPa でみられなかった水色の成分が現れた。この水色の成分の内部磁場(HF)は 6.6 T で 15 GPa の Fe^{3+} (High spin) の HF の 1/5 以下になる。電荷不均化によって現れ

た Fe^{3+} のスピン状態は 15 GPa では Hund 則にしたがって高スピン状態($t_{2g}^3 e_g^2$)になっている。これが 19 GPa になると Fe-O-Fe 間が縮まり強い結晶場になる。すると、Hund 則を保つよりも電子対を作るほうが安定となるため Hund 則が破れ、Low spin 転移が起こる。このため、19 GPa の水色の成分は Low spin 転移した Fe^{3+} であると考えられる。また、DyCFO と LCFO の Low spin 転移が起こる圧力の比較を行った結果、DyCFO は LCFO よりも低い圧力で Low spin 転移することがわかった。これは、Dy が La よりもイオン半径が小さいために体積が減少し、Fe-O-Fe 間も短くなる。そのため、より低い圧力で Fe-O 間が縮まり Hund 則が破れたと考えられる。

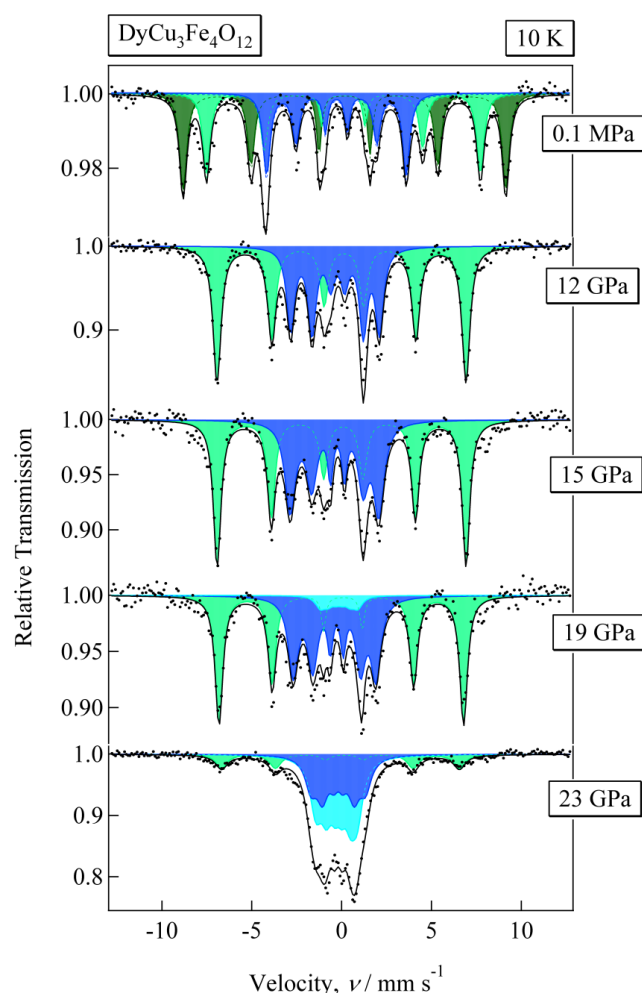


Fig. 4. Mössbauer spectra of $\text{DyCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ under several pressures at 10 K.

4. 参考文献

- [1] Y.W.Long, N.Hayashi, T.Saito, M.Azuma, S.Muranaka, Y.Simakawa, Nature, **458** 60-63 (2009)
- [2] 鎌谷孝則, 2010 年度修士論文, (2011)