

CaCu₃Fe₄O₁₂ の高圧下 X 線回折測定 High pressure x-ray diffraction measurement of CaCu₃Fe₄O₁₂

○小林華奈¹, 川上隆輝², 山田幾也³*Kana Kobayashi¹, Takateru Kawakami², Ikuya Yamada³

Abstract: A-site ordered perovskite structure, CaCu₃Fe₄O₁₂, was discovered as an iron oxide including tetravalent iron in 2008. It showed a charge disproportionation ($2\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$) at 220 K at atmospheric pressure and a low-spin transition at 23 GPa. We carried out an experiment to examine the pressure-induced structural phase transition with a low-spin transition by a high-pressure x-ray diffraction. As a result, the structure phase transition did not observe up to 51 GPa. But we observed a change of bulk modulus from 235 GPa to 170 GPa.

1. はじめに

CaCu₃Fe₄O₁₂ (CCFO) は、当時京都大学化学研究所の山田幾也氏らにより 2008 年に合成された A サイト秩序型ペロブスカイト構造 (立方晶, 化学式: AA₃B₄O₁₂) (Fig. 1.) をもつ。この構造は、単純ペロブスカイト構造 (ABO₃) の A サイトに 1:3 の割合で 2 種類のイオンが秩序している。また、CCFO は電荷不均化 ($2\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$) を示す 4 価の鉄を含む鉄酸化物として 30 年ぶりに発見された物質である [1]。Fe⁴⁺ を含む物質は過去に CaFeO₃ (CFO) の研究がなされている。CFO は 290 K 以下で CCFO と同様の電荷不均化を示す。また、高圧下では 19 GPa 以上の圧力で電荷不均化が抑制されるとともに反強磁性 - 強磁性転移を示す。30 GPa 以上では構造相転移に伴い高スピン - 低スピン転移が起きる [2]。CCFO も Fe⁴⁺ を含むことから、高圧下において多彩な物性を示すことが期待される。そのため、CCFO は現在でも精力的に物性の研究が進められている。

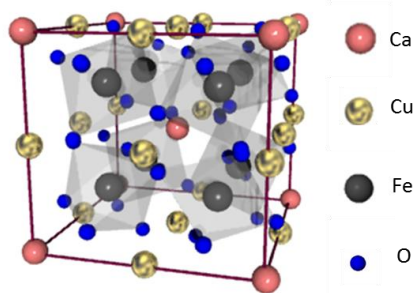


Fig. 1. Crystal structure of CaCu₃Fe₄O₁₂.

CCFO は大気圧下において、220 K で電荷不均化と磁気秩序、金属 - 半導体転移 (Fig. 2.) が同時に起こる。220 K 以上の温度では、Fe⁴⁺ と O の間を O の 2p 電子が Fe の 3d 軌道に移り、2p 軌道にできた酸素ホールが遍歴的に動くため、強磁性・金属となる。しかし、220 K

以下の温度になると、酸素ホールが局在化する。そのため、高スピン状態の Fe⁴⁺ ($S=2; t_{2g}^3 e_g^1$) の e_g 軌道に電子が 1 つある不安定な状態よりも、電子の再配分によって e_g 軌道がすべて占有または非占有した状態である Fe³⁺ ($t_{2g}^3 e_g^2$) と Fe⁵⁺ ($t_{2g}^3 e_g^0$) の状態をとることで電荷不均化し、Fe-Fe が強磁性的、Fe-Cu が反強磁性的に結合したフェリ磁性・半導体となる。

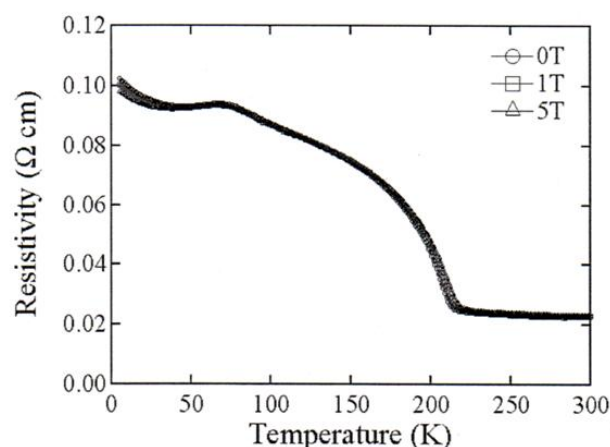


Fig. 2. Temperature dependence of electrical resistivity [1].

CCFO の低温・高圧下メスバウアー分光測定の結果を Fig. 3. に示す。大気圧から 9 GPa までの圧力範囲では、電荷不均化した高スピン状態の成分 Fe³⁺ (黄緑) と Fe⁵⁺ (青) ($S=5/2; t_{2g}^3 e_g^2, S=3/2; t_{2g}^3 e_g^0$) が現れる。11 GPa では電荷不均化が抑制され始め、Fe^{(4δ)+} (黄), Fe^{(4δ)+} (水色) ($\delta < 1$) という Fe³⁺ と Fe⁵⁺ が Fe⁴⁺ に近づいた成分が現れる。また、23 GPa では、電荷不均化した高スピン状態から電荷均一な低スピン状態 Fe⁴⁺ (桃) ($S=1; t_{2g}^4 e_g^0$) へ変化することが明らかにされている。この転移圧力は、メスバウアースペクトルから得られる高スピン状態と低スピン状態の成分比と圧力分布を比較することにより得られた。そして、32 GPa では、電

荷不均化は完全に抑制され、低スピン状態の Fe^{4+} になる。 Fe^{4+} の高スピン - 低スピン転移は、加圧することによって FeO_6 八面体の Fe - O 間の結合距離が縮まる。これにより、Fe の軌道の結晶場分裂が大きくなる。そのため Hund 則が破れ Fe^{4+} の高スピン - 低スピン転移が生じるものと考えられる[3]。

CFO と同様に、CCFO の高スピン - 低スピン転移は構造相転移を伴う可能性がある。本研究では、CCFO の高スピン - 低スピン転移が構造相転移を伴うかを調べるため、高圧下 X 線回折測定を行った。

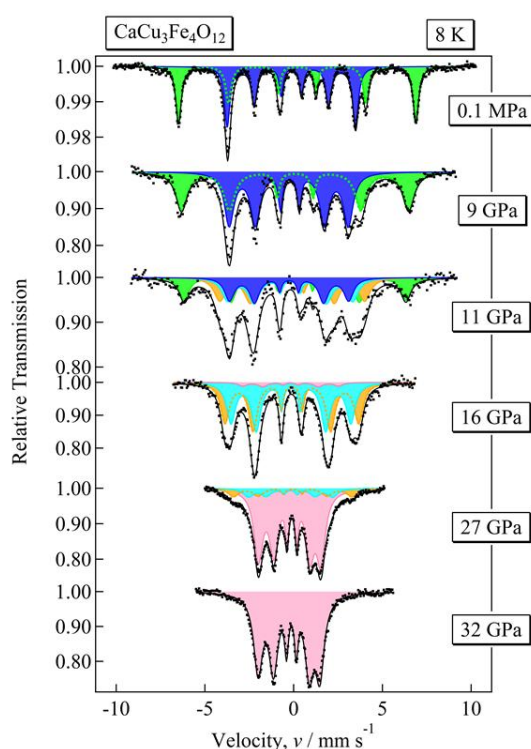


Fig. 3. Pressure dependence of the Mössbauer spectra.

2. 実験方法

試料は、15 GPa・1300 K で 30 分間高温高圧合成した CCFO を用いた。高圧発生装置はダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) を用い、二つのダイヤモンドの間に試料を詰めた金属ガスケットを挟み、ダイヤモンド間の距離を近づけていくことで試料に圧力を加えた。ダイヤモンドのキュレット径は 300 μm であり、金属ガスケットには、42 μm まで型押しした Re 箔の中心に直径 165 μm の穴をあけたものを用いた。圧力範囲は、大気圧から 51 GPa まで室温測定を行った。圧力測定には、試料室内にルビー粉末を入れ、2.8 GPa から 20 GPa まではルビー蛍光法を用い、20 GPa 以上ではラマン散乱を用いた。今回の実験は、SPring-8 BL10XU で高圧下

X 線回折測定を行った。X 線の波長は 0.41331 \AA 、コリメーターで 55 μm にコリメートした光を用いた。

3. 結果と考察

Fig. 4. に、CCFO の高スピン - 低スピン転移圧力近傍での高圧 X 線回折パターンを示す。高スピン - 低スピン転移後も、X 線回折パターンに新しく現れるピークや消滅するピークはみられなかった。そのため、高スピン - 低スピン転移は構造相転移を伴わないことが明らかとなった。また、X 線回折測定により得られたピークから d 値を計算し、体積と圧力の関係から体積弾性率 K_0 を求めた。その結果、 $K_0 = 176 \text{ GPa}$ を用いると、フィッティングラインに大きなずれが生じた。そこで、高スピン - 低スピン転移圧力近傍で、 K_0 を 235 GPa から 170 GPa に変化させた。これにより、フィッティングラインにずれが生じなくなった。これは高スピン - 低スピン転移により、 FeO_6 八面体において酸素方向に軌道をもつ Fe の e_g 軌道から酸素方向に軌道を持たない t_{2g} 軌道へ電子が移る。そのため、クーロン反発エネルギーが低くなり、Fe 原子同士が近づきやすくなったため、体積が縮みやすくなったものと考えられる。

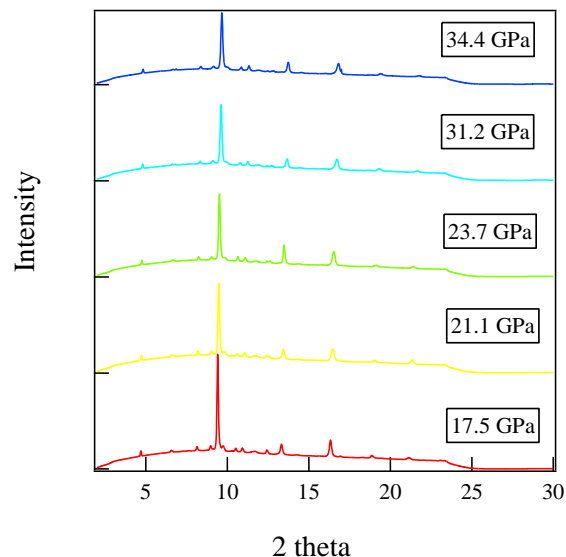


Fig. 4. X-ray diffraction pattern under high pressure.

4. 参考文献

- [1] I. Yamada, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47** (2008) 7032.
- [2] 渡邊喜貴, 2011 年度修士論文, (2012)
- [3] 関谷佳啓, 2008 年度修士論文, (2009)