

圧力誘起の電荷不均化の抑制，半導体－金属転移，高スピン－低スピン転移

A サイト秩序型ペロブスカイト鉄酸化物 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ のダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧下の X 線回折，電気抵抗測定，X 線吸収分光， ^{57}Fe メスバウアー分光による圧力効果の研究を行った。最初の電子状態の変化は，約 15GPa で起こり，高スピン状態で Fe^{3+} と Fe^{5+} に電荷不均化した半導体から $\text{Fe}^{(4-\delta)+}$ と $\text{Fe}^{(4+\delta)+}$ に電荷不均化がほぼ抑制された金属になる。さらに約 30GPa まで加圧すると Fe^{4+} のみの完全に電荷不均化が抑制された状態になり，低スピン転移が起こる。単純ペロブスカイト鉄酸化物で電荷不均化が高圧下で抑制されることはあったが，電荷不均化の抑制が二段階で起こるのははじめてである。

鉄の酸化物の多くは原子価が 2 価 (Fe^{2+}) または 3 価 (Fe^{3+}) からできており，古くから研究が行われている。一部の例外を除いて多くのものは反強磁性絶縁体である。一方，異常高原子価 (4 価： Fe^{4+}) を持つ鉄酸化物も存在し，約 50 年前から磁性や電荷不均化 ($2\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$) の研究等が行われている。4 価の鉄を含んだ代表的な鉄酸化物は，単純ペロブスカイト構造 (AFeO_3 ： A はアルカリ土類金属) をもった $\text{CaFeO}_3, \text{SrFeO}_3, \text{BaFeO}_3$ があり，電荷不均化，反強磁性金属，磁場誘起の強磁性転移等，2 価や 3 価の鉄の酸化物とは異なる性質を持つことで知られている。高い圧力で試料を合成する技術が進歩し，約 10 年前から A サイト秩序型ペロブスカイト鉄酸化物 ($\text{AA}'_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$) が合成されるようになった。この物質の A サイトにはアルカリ土類金属や希土類元素が入り，A' サイトには Cu^{2+} が入る。そのため，B サイトの鉄は A サイトにアルカリ土類金属が入ると原子価が 4 価となり，3 価の希土類元素が入ると原子価は 3.75 価となる。いずれにしても鉄は高原子価状態になる。A サイト秩序型ペロブスカイト鉄酸化物は，遷移金属が 2 種類存在することにより，異なる遷移金属間の相互作用が加わり，単純ペロブスカイト鉄酸化物にはない多彩な物性があらわれる。A サイト秩序型ペロブスカイト鉄酸化物の新奇な物性の代表的なものに， $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ で発見された 393K で起こる Cu-Fe サイト間電荷移動 (高温： $3\text{Cu}^{2+} + 4\text{Fe}^{3.75+} \rightarrow$ 低温： $3\text{Cu}^{3+} + 4\text{Fe}^{3+}$) に伴った不連続体積膨張がある。これは A サイトにランタン (La^{3+}) のような大きなイオン半径を持つものを入れることにより，結晶内に歪みが生じる。温度を降下させていくとこの歪みを解消させるために Cu と Fe の間で電子の授受が起こり体積が膨張する。A サイトに入る希土類元素が， La^{3+} からテルビウム (Tb^{3+}) までは，サイト間電荷移動を伴った不連続体積膨張を起こすが，それよりイオン半径が小さなジスプロジウム (Dy^{3+}) からは，不連続体積膨張は示さなくなる。一方，アルカリ土類金属のなかで比較的大きな Sr^{2+} を A サイトに入れた物質では，負の熱膨張がみられる。これは不連続体積膨張とは異なり，270K から 170K の間で連続的に体積が増加する。 Sr^{2+} と比べてイオン半径の小さな Ca^{2+} を A サイトに入ると結晶構造の歪みが小さくなり不連続体積膨張はみられなくなる。

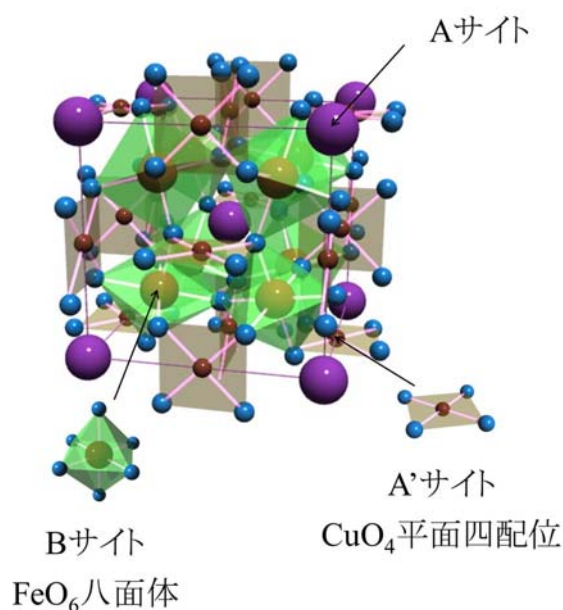


図 1. A サイト秩序型ペロブスカイト鉄酸化物 ($\text{AA}'_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$) の結晶構造

異常高原子価をもつ鉄酸化物の研究は、古くから京都大学化学研究所のグループが中心となって試料の合成が進められてきた。高原子価の鉄酸化物は僅かな温度や圧力の変化で電子状態が変化するため、圧力誘起による様々な物性の変化が期待できる。A サイト秩序型ペロブスカイト鉄酸化物 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ に注目し、ダイヤモンドアンビル高压発生装置を使用して、約 50GPa (50 万気圧) まで、X 線回折、電気抵抗、メスバウアー分光、X 線吸収分光の測定を行い、圧力誘起の電荷不均化の抑制、半導体－金属転移、高スピン－低スピン転移を発見した。この成果は、日本物理学会が発行する英文誌 *Journal of the Physical Society of Japan (JPSJ)* の 2016 年 3 月号に掲載された。

A サイト秩序型ペロブスカイト鉄酸化物 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ の鉄の原子価は 4 価であり、3d 電子は 4 個存在する。鉄は酸素が 6 配位した FeO_6 八面体の中心にあり、3d 電子は t_{2g} 軌道と e_g 軌道に分裂する。大気圧下では結晶場が弱いため鉄の 3d 電子は t_{2g} 軌道に 3 個、 e_g 軌道に 1 個の高スピン状態である。 e_g 軌道は 2 重に縮退しているため、電子が 1 個の状態は不安定であり、 e_g 軌道に電子が 0 個か半分占有した 2 個の状態を好む。室温では電子が比較的遍歴的な振る舞いをするため 4 価の状態でも安定であるが、低温では局在化し 3 価と 5 価に分かれ電荷不均化を起こし金属－半導体転移を起こす。圧力を 15GPa (15 万気圧) まで加えると鉄の 3d 軌道と酸素の 2p 軌道の混成が強まり、電荷不均化の抑制がはじまる。鉄の電子状態は高スピンが維持されたまま 2 種類の $\text{Fe}^{(4-\delta)+}$ と $\text{Fe}^{(4+\delta)+}$ の 4 価に近い状態で金属化する。さらに圧力を 30GPa (30 万気圧) まで加えると完全に電荷不均化が抑制され 4 価の状態になる。また、圧力印加に伴い結晶場が強まることで低スピン転移を起こす。この状態は本測定の最高圧力 50GPa (50 万気圧) まで維持される。また、X 線回折測定の結果から、構造相転移は 50GPa (50 万気圧) までの測定では観測されていない。Cu K 端を用いた X 線吸収分光による 35GPa (35 万気圧) までの測定では、Cu-Fe サイト間電荷移動はみられなかったが、単純ペロブスカイトではみられない新しい物性が発現していることから、Fe と Cu の相互作用は無視できないものと考えられる。A サイト秩序型ペロブスカイト鉄酸化物 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ の電荷不均化、電気伝導、スピン転移の圧力効果を明らかにした。

A サイト秩序型ペロブスカイト鉄酸化物は、A サイトにアルカリ土類金属 Ca と Sr、希土類元素 La から Lu まで入れることができる。全て物質で同じ結晶構造を持つことから、化学圧力と物理圧力を比較しながら系統的に研究できる格好の物質である。本研究成果は、従来から高压下の研究で利用されてきた ^{57}Fe メスバウアー分光や電気抵抗測定ばかりでなく、SPRING-8 のような高輝度な放射光施設を利用した高压測定の進歩によって、X 線回折の精密化や X 線吸収分光や X 線磁気円二色性の測定ができるようになったことで実現できた。今後の高压下の研究の展開が期待される。

原論文

[Two-step suppression of charge disproportionation in \$\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}\$ under high pressure](#)

[Takateru Kawakami, Yoshihiro Sekiya, Ayano Mimura, Kana Kobayashi, Keita Tokumichi, Ikuya Yamada, Masaichiro Mizumaki, Naomi Kawamura, Yuichi Shimakawa, Yasuo Ohishi, Naohisa Hirao, Naoki Ishimatsu, Naoaki Hayashi, Mikio Takano: J. Phys. Soc. Jpn. **85** \(2016\) 034716.](#)

問合せ先：川上 隆輝（日本大学文理学部物理学科）