

Aサイト秩序型ペロブスカイト  $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  の高圧下結晶構造解析High pressure structure analysis of an A-site ordered perovskite  $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ 齊藤 高志<sup>1)</sup> 陳 威廷<sup>1)</sup> 島川 祐一<sup>1)</sup>川名 大地<sup>2)</sup> 町田晃彦 綿貫 徹<sup>2)</sup>Takashi SAITO<sup>1)</sup> Wei-Tin CHEN<sup>1)</sup> Yuichi SHIMAKAWA<sup>1)</sup>Daichi KAWANA<sup>2)</sup> Akihiko MACHIDA<sup>2)</sup> Tetsu WATANUKI<sup>2)</sup><sup>1)</sup> 京都大学 <sup>2)</sup> 原子力機構

## (概要)

温度誘起サイト間電荷移動を示す A サイト秩序型ペロブスカイト  $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  について、高圧下での粉末 XRD 実験を行い、その電子状態相図を作成した。

**キーワード**：サイト間電荷移動、A サイト秩序型ペロブスカイト、高圧下粉末 X 線回折

(1行あける)

## 1. 目的

京都大学化学研究所のグループは最近、新しい A サイト秩序型ペロブスカイト  $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  (Fig. 1) の合成に成功し、さらにこの物質が A サイトの Cu と B サイトの Fe の間で温度誘起サイト間電荷移動を示すことを発見した [1]。さらに最近になって、このサイト間電荷移動が圧力下でも誘起されること、またより高い圧力領域においては、B サイトの Fe が電荷不均化を起こすこともメスバウアー効果による実験から明らかになってきた。これらの新しい現象の本質的な理解には、各々の相の結晶構造と異常高原子価を取る遷移金属イオンの電子状態の解明が必須である。そこで、本実験では、放射光を用いた高圧下 X 線回折から、温度と圧力をパラメーターとする電荷移動相・電荷不均化相図、さらに各相の結晶構造を明らかにすることを目的として実験を行った。

## 2. 方法

あらかじめ立方体アンビル型高圧発生装置を用いて合成した  $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  粉末を試料としてヘリウム圧媒体と共にダイヤモンドアンビルセルに封入、BL22XU において波長 0.49676 Å を用いて X 線回折パターンを収集した (Fig. 2)。

## 3. 研究成果

300K、250K、200K において Fig. 3 の点線でしめした圧力領域において回折実験を行ったところ、3.4~4.5GPa において格子定数の減少を伴う一次相転移が観測された。室温におけるメスバウアー分光測定において 3GPa 以上で Fe が 3 価から約 4 価へと変化することが示されており、ここでは低温相 ( $\text{LaCu}^{3+}_3\text{Fe}^{3+}_4\text{O}_{12}$ ) から高温相 ( $\text{LaCu}^{2+}_3\text{Fe}^{3.75+}_4\text{O}_{12}$ ) への相転移が圧力によって誘起されたと考えられる。この相転移圧力は温度の低下と共に徐々に増加することから、低温相と高温相の相境界線は負の傾きを持つことが分かった。メスバウアー分光測定ではさらに、室温において 12GPa 以上、5GPa において 250K 以下で Fe が約 4 価から価数分離を起こすことが観測されている。しかし今回の実験ではこの変化に対応する回折プロファイルや格子定数の変化は観測されなかった。 $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  では低温相・高温相共に空間群が立方相  $\text{Im}\bar{3}$  で Fe サイトを 1 つしか持たないことから、Fe の電荷不均化が起こる低温高圧相では対称性の低下が避けられない。しかし今回の実験では粉末試料を用いたために低温高圧相における超格子反射が微弱になってしまい、対称性の低下に伴うプロファイルの変化が観測されなかったと考えられる。また高温相と低温高圧相との間で顕著な格子変形が無く、また低

温相との相境界線も単調であることから、Feの状態が結晶構造へ及ぼす影響は小さいと考えられる。

4. 結論・考察

今回の実験により、 $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  における温度誘起サイト間電荷移動が圧力によっても誘起されることが確かめられ、この転移温度の圧力依存性を明らかにした。またメスバウアー分光測定において低温・高圧領域で見出されている B サイト Fe イオンの電荷不均化による結晶構造の変化は見られなかった。これはこの結晶構造の変化が小さく、高圧下粉末 X 線回折では検知できなかったものと考えられる。

5. 引用(参照)文献等

[1] Y. W. Long, et al., Nature 458 (2009) 60-63

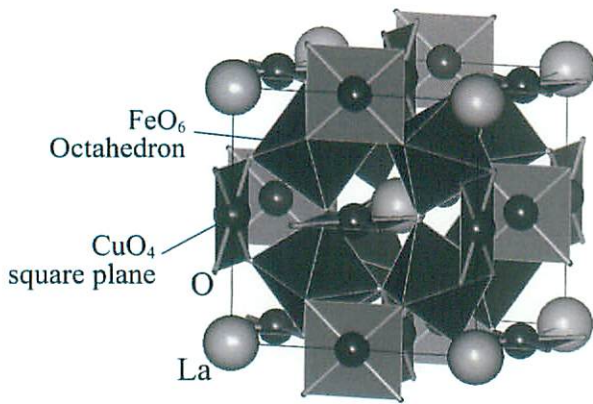


Figure 1.  $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  の結晶構造

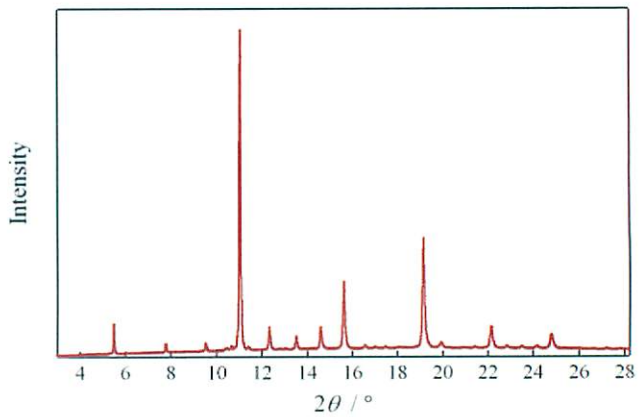


Figure 2.  $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  の 200K, 6.58GPa における粉末 X 線回折パターン

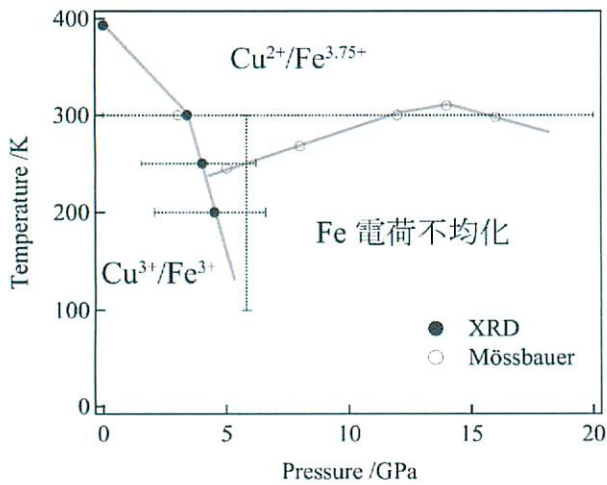


Figure 3.  $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  の電子相図 (点線で示したのが今回の実験を行った領域)