

超高压合成法による新奇 A サイト秩序型ペロブスカイトの探索と構造・物性

愛媛大院理工 山田幾也

ペロブスカイト型酸化物は、構成元素の幅広い組み合わせが許容され、様々な電子物性が発現することから、多くの固体物理・固体化学者によって長い間研究されてきた。単純ペロブスカイトの部分元素置換によるキャリアドーピング・構造制御の他に、A イオンまたは B イオンを複数種のイオンで秩序化した系(=ダブルペロブスカイト)において、新たな電子物性を探索する試みも行われている。例えば、A サイト秩序型ペロブスカイト(一般式: $AA'_3B_4O_{12}$)において、巨大誘電率($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) [1]、ハーフメタルフェリ磁性($\text{LaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$) [2]、重い電子的振る舞い($\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$) [3]などが報告されている。また、 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ [4]は電荷不均化($2\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$)・フェリ磁性転移・金属-非金属転移・構造相転移が同じ温度で起こり($T_C=210\text{K}$)、同じ Fe^{4+} を含む単純ペロブスカイト CaFeO_3 と物性が異なる。このように、ダブルペロブスカイトでは、単純ペロブスカイトには見られない物性が発現することから、本研究では新しい物性の発現を狙い、 $AA'_3B_4O_{12}$ を対象とした新奇物質の探索を行った。

図に示すように、 $AA'_3B_4O_{12}$ において、A サイトの 3/4(=A' サイト)は平面四配位構造をとり、ヤーンテラ一性の強いイオン(= Cu^{2+} , Mn^{3+})と Fe^{2+} が入るとされる。これらのイオンはサイズが小さく、本来は A サイトに入りにくい。そのため、この構造を安定化させるには、一般に高压合成法が有効とされる。本研究では、非常に高い圧力発生が可能である Kawai 型高压合成装置を利用し、約 15 万気圧・1000 °C という高温高压条件において探索を行った。

A' = Cu^{2+} の $\text{CaCu}_3B_4O_{12}$ において、B サイトに 5d 金属イオンの導入を試みたところ、 $B=\text{Ir}^{4+}$, Pt^{4+} の合成に成功した。 $\text{CaCu}_3\text{Ir}_4\text{O}_{12}$ は金属的電気伝導体であり、 $\text{CaCu}_3\text{Pt}_4\text{O}_{12}$ は $T_N=35\text{K}$ の反強磁性体であった。

A' = Mn^{3+} の $\text{LaMn}_3B_4O_{12}$ (Ln: ランタノイド)は、これまでに報告された物質が少ない。B サイトイオンを中心に探索を行い、 $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の合成に成功した。磁化率・比熱の温度依存性において、 $T=50\text{K}$, 150K に反強磁性的な転移が見られた。これらの磁気転移について詳しく調べるため、 ^{57}Fe を 2%程度ドーブしてメスバウアー分光測定を行ったところ、150K で B サイトの Cr スピンが、50K で A' サイトの Mn スピンがそれぞれ長距離磁気秩序することが確認された。

新奇 A' サイトの探索として、平面四配位を取りやすい金属イオンを試みたところ、A' =Pd, Ag を導入することに成功した。A' =Pd 系において、Pd イオンは 2 価の低スピン状態(d^8 , $S=0$)にあり、磁性への寄与は見られなかった。A' =Ag 系において、局在スピンの由来するとみられるキュリーワイス常磁性的振る舞いが観測されたが、室温から 2K までの範囲では磁気秩序は示さなかった。

当日は、超高压合成法について解説し、本研究で得られた新物質について概観した後、いくつかの物質を取り上げ、構造・物性について紹介する。

参考文献

- [1] M. A. Subramanian et al., *J. Solid State Chem.* **151** (2000) 323.
- [2] J. A. Alonso et al., *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 2623.
- [3] W. Kobayashi et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004) 2373.
- [4] I. Yamada et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 7032.

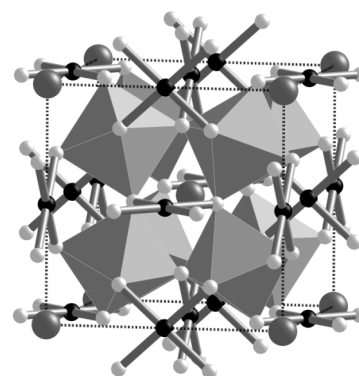


図 A サイト秩序型ペロブスカイト $AA'_3B_4O_{12}$ の結晶構造。灰色球:A、黒色球:A'、白色球:O、八面体: B_0_6 。