

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 1 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22740227

研究課題名（和文）A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物における電荷移動・電荷不均化現象の解明

研究課題名（英文）Charge transfer and charge disproportionation in A-site-ordered perovskite oxides

研究代表者

齊藤 高志 (SAITO TAKASHI)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：40378857

研究成果の概要（和文）：異常高原子価イオンは特異な電子状態を持ち、興味深い物性を示すことが知られている。本研究では、A サイト秩序型ペロブスカイト構造を持つ酸化物 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ や $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ において $\text{Fe}^{4+}/\text{Cu}^{3+}$ 等の異常高原子価イオンが引き起こす電荷不均化やサイト間電荷移動といった珍しい現象の発現メカニズムについて明らかにした。この成果は異常高原子価イオンの特性を利用したさらなる機能性材料の設計・開発へとつながると期待される。

研究成果の概要（英文）：Unusually high valent cations are known have exotic electronic structure and cause interesting physical properties. In this project, charge disproportionation and charge transfer phenomena in A-site-ordered perovskites $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ and $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ containing unusually high valent cations were investigated and the mechanisms of these unusual phenomena were explained systematically. Such understandings will enable to design and develop novel functional materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：固体化学

科研費の分科・細目：物理学、物性 II

キーワード：強相関係、遷移金属酸化物、異常高原子価イオン

1. 研究開始当初の背景

遷移金属イオンはそれぞれが多様な価数状態をとる。その中で $\text{Fe}^{4+}/\text{Cr}^{4+}/\text{Ni}^{3+}/\text{Cu}^{3+}$ 等は非常に珍しく異常高原子価イオンと呼ばれており、特異な機能発現に寄与することが知られている。近年、研究代表者らの研究グループは異常高原子価イオンを含む A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ および $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ を合成し、これらが低温においてそれぞれ電荷不均化

($2\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$) およびサイト間電荷移動 ($3\text{Cu}^{2+} + 4\text{Fe}^{3.75+} \rightarrow 3\text{Cu}^{3+} + 4\text{Fe}^{3+}$) といった特異な現象を起こすことを見いだした。これらの現象はそれぞれが興味深いのみならず、わずかな組成の違いによって全く異なる電子状態変化が引き起こされることも注目に値する。

このような異常高原子価イオンに関わる珍しい電子相転移現象については未だ理解が十分に進んでおらず、その研究は物性物理

の観点から非常に重要である。

2. 研究の目的

本研究では、Aサイト秩序型ペロブスカイト $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ や $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ におけるサイト間電荷移動や電荷不均化といった電荷の再配列現象の発現メカニズムを解明することを目的とした。

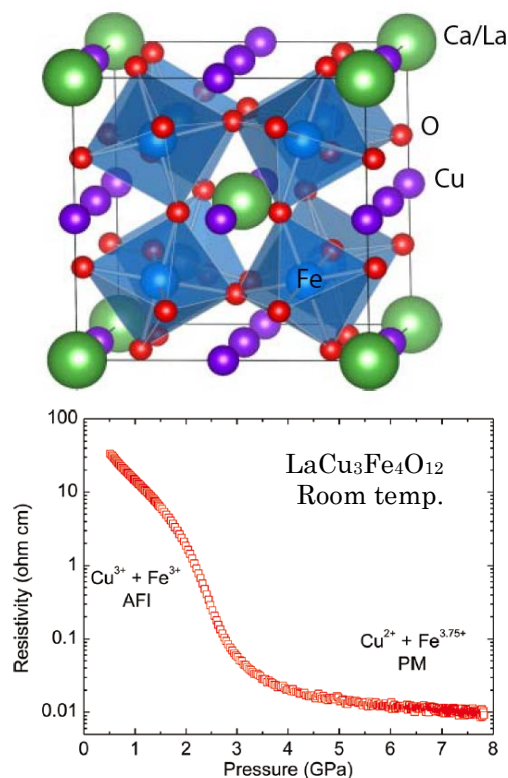
3. 研究の方法

(1) $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ の圧力下におけるメスバウアー分光測定、中性子回折実験、X線吸収分枝測定などの実験を行い、加圧による結晶構造および電子状態の変化について明らかにした。

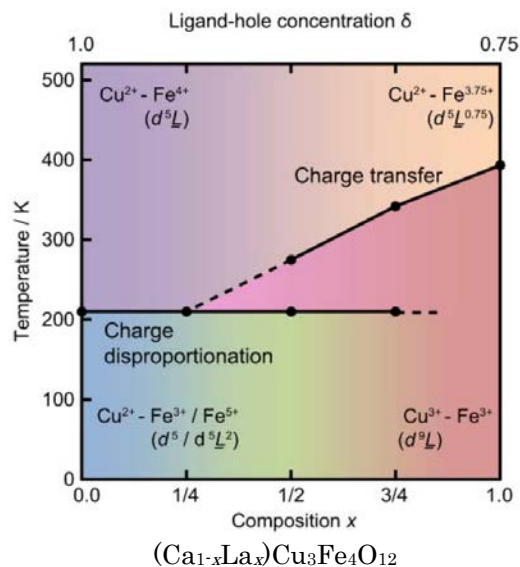
(2) 高压合成法を用いて電荷不均化を示す $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ とサイト間電荷移動を示す $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ の固溶体 $(\text{Ca},\text{La})\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ を作製した。各組成について放射光を用いた精密結晶構造解析、メスバウアー分光測定、磁化測定、電気伝導測定などの各種物性を行いその電子相図を作製することで、組成変化による結晶構造および電子状態の変化とその相関を明らかにした。

4. 研究成果

(1) $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ が室温において約3GPaという比較的低い圧力で電荷移動転移が誘起されることを見出した。 $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ はサイト間電荷移動転移において高温側で体積の収縮を起こすことから、加圧によって格子定数が小さい高温相が安定化されることを示してい



る。サイト間電荷移動転移がわずか3GPaという低い圧力で393Kから300Kまで低下することは、この転移において格子エネルギーが非常に大きな役割を果たしており、またこの転移が $[\text{Cu}^{3+}/\text{Fe}^{3+}]$ 状態と $[\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3.75+}]$ 状態の間の微妙なバランスの上に成り立っていることを示唆している。



(2) $(\text{Ca},\text{La})\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ 固溶体の合成に成功し、その温度-組成相図を作製した。 $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ における La^{3+} を Ca^{2+} に徐々に置換していくことにより、 Cu/Fe サイトへのホールドーピングが進むことを確認した。 Ca 置換量の増加に伴って $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ における電荷移動転移温度が低下し、25~75%程度の置換量では低温で電荷移動を起こした相と電荷不均化相とに相分離することを見出した。また75%以上の置換量では $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ と同様 Fe^{4+} が電荷不均化を起こすことが明らかになった。このような複雑な電子相転移は、酸素ホールが高温では八面体サイトの Fe と結合して遍歴的に振る舞う一方で、低温において局在化することによって生じると考えられる。すなわち、 La リッチ組成では低温で酸素ホールが Cu と強く結合して局在し、 $\text{Cu}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ という価数状態を作り出す。一方で Ca リッチ組成では低温で酸素ホールが一つおきの Fe と強く結合することで岩塩型の $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{5+}$ 電荷不均化が起こる。中間組成では電荷不均化相と電荷移動相との電子相分離が観測されたことから、酸素ホールが Cu イオンと結合した電荷移動相と Fe イオンと結合した電荷不均化相とが非常に近いエネルギーを持ち、拮抗していると考えられる。

以上のようにこれまで全く異なった現象として捉えられてきた電荷移動と電荷不均化を酸素ホールの低温における局在化挙動として眺めることで、特性の変化を系統的に理解できることが明らかになった。本研究で

得られた知見は、知見は異常高原子価イオンに関する理解を深めたという物性物理学的な意義を持つとともに、異常高原子価イオンを活用した新規機能性材料の創出にも大きく貢献できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① W. -T. Chen, M. Mizumaki, T. Saito, and Y. Shimakawa, "Frustration relieved ferrimagnetism in novel A- and B-site-ordered quadruple perovskite", Dalton Transactions, Advance Article/1-5, (2013). DOI: 10.1039/c3dt50489a, 査読有.
- ② T. Saito, R. Yamada, and Y. Shimakawa, "Magnetic interactions in A-site ordered perovskites $LnCu_3(Ge_{3/4}Ga_{1/4})_4O_{12}$ ($Ln = La, Dy$)", Inorg. Chem., 51, 5095-5098 (2012). DOI: 10.1021/ic202582z
- ③ Y. Shimakawa, W. -T. Chen, and T. Saito, "New A-site ordered perovskite-structure oxides with intriguing functional properties", Proceeding of the 2012 Powder Metallurgy World Congress, 16F-T14-14/1-6 (2012), 査読無.
- ④ W. T. Chen, T. Saito, N. Hayashi, M. Takano, and Y. Shimakawa, "Ligand-hole localization in oxides with unusual valence Fe", Sci. Rep., 2, 449/1-6 (2012). DOI: 10.1002/anie.201202644, 査読有.
- ⑤ Y. W. Long, T. Kawakami, W. T. Chen, T. Saito, T. Watanuki, Y. Nakakura, Q. Q. Liu, C. Q. Jin, and Y. Shimakawa, "Pressure Effect on Intersite Charge Transfer in A-site-Ordered Double-Perovskite-Structure Oxide", Chem. Mater., 24, 2234-2239 (2012). DOI: 10.1021/cm301267e, 査読有.
- ⑥ Y. Shimakawa and T. Saito, "A-site magnetism in A-site-ordered perovskite-structure oxides", Physica Status Solidi B, 249, 423-434 (2012). DOI: 10.1002/pssb.201147477, 査読無.

- ⑦ M. Mizumaki, W. T. Chen, T. Saito, I. Yamada, J. P. Attfield, and Y. Shimakawa, "Direct observation of the ferrimagnetic coupling of A-site Cu and B-site Fe spins in charge-disproportionated $CaCu_3Fe_4O_{12}$ ", Phys. Rev. B, 84, 094418/1-4 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevB.84.094418, 査読有.

[学会発表] (計 22 件)

- ① T. Saito, "Exploration of Functional Materials Using High Pressures", EPENET Kyoto Showcase and Workshop, Kyoto, Japan, Mar. 5 (2013).
- ② T. Saito and Y. Shimakawa, "Synthesis of A-site-ordered perovskites under high pressures", The 6th Asian Conference on High Pressure Research (ACHPR 6) & International Forum on High Pressure Sciences (IFHPS), Beijing, China, Aug. 10 (2012).
- ③ W. -T. Chen, T. Saito, M. Mizumaki, and Y. Shimakawa, "Structural and physical properties of A- and B-sites ordered double perovskites $CaCu_3Fe_2B_2O_{12}$ ", Gordon Research Conferences on Solid State Chemistry, New London, NH, USA, Jul. 22 (2012).
- ④ T. Saito, "A-site-ordered perovskite $ACu_3B_4O_{12}$ ", Japan-UK-Taiwan meeting "Synthesis and Properties of New Functional Materials", Kyoto, Japan, Jan. 12 (2012).
- ⑤ T. Saito, "A-site-ordered perovskite $ACu_3B_4O_{12}$ ", UK-Japan Meeting 2012 in Tokyo, Tokyo, Japan, Jan. 10 (2012).
- ⑥ T. Saito, "A-site magnetism in A-site ordered perovskites", Strategic UK-Japan Cooperative Programme "Functional Oxide Materials Discovery using Extreme Conditions" Project Meeting, "Synthesis and Properties of New Electronic Materials", Dryburgh, UK, Feb. 23 (2011).
- ⑦ W.T. Chen, Y. Long, T. Saito, and Y. Shimakawa, "High pressure synthesis,

magnetic structure and physical properties of A-site ordered perovskite $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ ", The 1st International Conference on MEXT Project of Integrated Research on Chemical Synthesis "Advanced Chemical Methodology for Creating Materials", Sapporo, Japan, Jan. 24 (2011).

- ⑧ 齊藤 高志, 島川 祐一, "A サイト秩序型ペロブスカイト $\text{CaCu}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ への Cu サイト置換効果", 日本物理学会秋季大会, 富山市, Sep. 23 (2011).
- ⑨ T. Saito, T. Tohyama, and Y. Shimakawa, "High pressure synthesis of new A-site-ordered perovskites", PacifiChem 2010, Honolulu, USA, Dec. 17 (2010).
- ⑩ T. Saito, R. Yamada, H. Shiraki, and Y. Shimakawa, "A-Site Magnetism in A-Site-ordered Perovskites", MRS Fall meeting, Boston, USA, Nov. 29 (2010).
- ⑪ 齊藤 高志, 遠山 武範, 白木 宏, 龍 有文, 島川 祐一, "A サイト秩序型ペロブスカイトの高圧合成", 第 51 回高圧討論会, 仙台市, Oct. 21 (2010).
- ⑫ 陳 威廷, 齊藤 高志, 島川 祐一, "Charge transfer and charge disproportionation properties of the A-site-ordered perovskite solid solution $(\text{La}/\text{Ca})\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ ", 日本物理学会秋季大会, 堺市, Sep. 24 (2010).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齊藤 高志 (SAITO TAKASHI)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：40378857