

新規機能性酸化物材料の構造物性評価： 放射光を使った A サイト秩序型ペロブスカイト 構造酸化物の研究から

島川祐一

京都大学・化学研究所 〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄

齊藤高志

京都大学・化学研究所 〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄

水牧仁一郎

(公財)高輝度光科学研究センター・SPring-8 〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

要旨

A サイト秩序型ペロブスカイト構造酸化物が新しい機能性材料として注目を集めている。最近、発見された興味深い特性を示す幾つかの新物質に対して、高分解能放射光 X 線回折技術を用いた結晶構造解析や X 線吸収分光スペクトル測定による構造物性評価の例を紹介する。

1. はじめに

高度情報化社会を支え、未来へ向けた持続可能な社会の構築に向けて、電子デバイス材料のみならず、資源・エネルギー・環境問題の解決に寄与する新しい機能特性を示す材料の開発が強く求められている。特に、天然資源の乏しい我が国では、そのような機能性材料を、安価で安全、かつありふれた元素で作りに出すことも重要であり、ここ数年、様々なかたちで国を挙げての「元素戦略」プロジェクトが推進されている。

我々の研究グループでは、そのような新しい機能性材料を、3d 遷移金属を含んだ酸化物で創製することを目標に、科学技術振興機構 (JST) の CREST 研究における元素戦略プロジェクト「元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出」に「異常原子価および特異配位構造を有する新物質の探索と新機能の探求」という課題で参画している。我々のミッションは、「ナノスケールレベルの分析・評価技術を組み合わせた固体化学的なアプローチによる物質創製研究」という位置づけで、様々な合成手法を駆使して新しい機能性物質を探索することに加えて、作成した物質をナノスケール・原子レベルで解析し、その機能特性発現の原理を解明することである。

この研究プロジェクトから、最近、興味深い特性を示す幾つかの新しい物質が見いだされ、それらの詳細な構造物性評価においては、高分解能放射光 X 線回折を用いた結晶構造解析や X 線分光スペクトル測定を基にした電子状態の解析が主要評価技術として重要な役割を果たしてい

る。本稿では、最近の研究の中から、特に機能性材料として注目している A サイト秩序型ペロブスカイト構造酸化物を中心に、その解析例を紹介する。

2. 機能性材料としての A サイト秩序型ペロブスカイト構造酸化物

ペロブスカイト構造遷移金属酸化物は、磁性、誘電性、電気伝導性、など実に様々な物性を示す。チタン酸バリウム (BaTiO_3) などの誘電体材料に見られるように、その特性は広く実用材料としても使われている。一般式 ABO_3 で表される B サイトには、Ti のみならず、Fe や Mn などの 3d 遷移金属が入って元素の特性に応じた多彩な物性を示すため、ペロブスカイト構造関連物質で新しい機能性材料を創製することは、元素戦略の観点からも重要である。

我々の研究グループが最近注目しているのは、ペロブスカイト構造の A サイトにも遷移金属イオンが秩序化して入った A サイト秩序型ペロブスカイト構造酸化物と呼ばれるものである。この物質は、化学式 $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ で表され、ペロブスカイト構造の A サイトに 2 種類のイオン A と A' が 1:3 で入り、Fig. 1 に示すような特異な秩序構造をとる。A サイトには単純ペロブスカイトと同様にアルカリ金属、アルカリ土類金属、ランタノイドなどのイオンが入るが、A' サイトには Cu や Mn などの遷移金属イオンが入ることが知られており、単純ペロブスカイト構造における 12 配位から平面 4 配位と呼べるほどに変形している。この酸素平面 4 配位構造を安定化するために、頂点

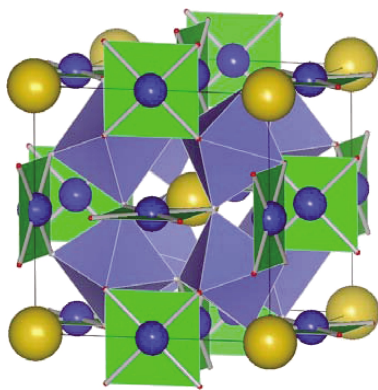


Fig. 1 (Color online) Crystal structure of A-site-ordered perovskite-structure oxide $AA_3B_4O_{12}$. A-site ions (yellow spheres) and A'-site ions (square-coordinated blue spheres) are ordered at the ratio of 1:3, and B-site ions form BO_6 octahedra.

共有した BO_6 八面体は大きく傾いている。この構造を持った化合物は1960年代の後半から70年代にかけて幾つか発見²⁾されていたが、2000年に $CaCu_3Ti_4O_{12}$ での巨大誘電率が発見³⁻⁴⁾されて以来、再び研究が活発になってきている。特に、高压合成法を用いることで、多くの新しい化合物が見いだされ、さらにその中の幾つかの物性は、機能特性として発展できる興味深い特性を示している⁵⁻⁶⁾。

単純ペロブスカイト構造酸化物の示す物性は、多くの場合、主として酸素が八面体に配位した B サイトの遷移金属イオンがその主役を担っている。遷移金属の d 軌道と配位酸素の p 軌道との強い混成、クーロン相互作用やバンド幅、結晶場分裂、交換相互作用などのエネルギーの協働と拮抗による B-B (もしくは酸素イオンを介した B-O-B) 相互作用が多様な物性発現の鍵となっている。一方、A サイト秩序型ペロブスカイト構造酸化物では、A' サイトにも遷移金属イオンが入ることで、A'-B や A'-A' 間の相互作用に基づく新たな物性が発現する。A' および B の両サイトに入った遷移金属イオンが配位酸素となす結合が電子状態に大きく寄与して機能特性を特徴づける重要な役割を果たしている。以下、3-1 章、3-2 章では、2 種類の遷移金属イオンの A'-B 間での電荷のやり取りや磁気相互作用により、新しい機能特性が発現する例を示す。3-3 章では、B サイトに非磁性イオンを導入することにより、珍しい A'-A' 間の磁気相互作用を見ることが出来る。また、3-4 章は A' サイトでの特異な酸素平面 4 配位構造により、このサイトでの遷移金属イオンにおいて異常低原子価状態が安定化される例である。いずれの研究例においても、相互作用や結合状態、電子状態の解明には放射光を用いた実験結果が重要な情報を与えている。

3.1 $LaCu_3Fe_4O_{12}$ の結晶構造解析：サイト間電荷移動と負の熱膨張特性⁷⁻⁹⁾

新物質の評価の第一は物質相の同定とその結晶構造解析である。これには広く X 線回折が使われるが、最近で

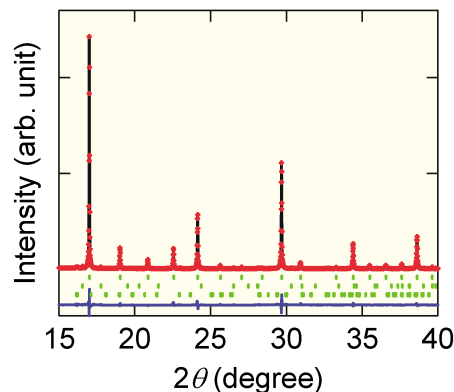


Fig. 2 (Color online) Synchrotron X-ray diffraction pattern (dots) at room temperature and the calculated (solid line) profile of Rietveld refinement for $LaCu_3Fe_4O_{12}$. Tick marks correspond to the Bragg peak positions of $LaCu_3Fe_4O_{12}$ (top), and small amount of impurity phases of $\alpha-Fe_2O_3$ (middle) and $LaFeO_3$ (bottom).

は、放射光の利用が一般化し、また粉末回折データのリートベルト解析による結晶構造解析も汎用と呼べるほど普及してきた。我々も SPring-8 の BL02B2 や BL19B2 にある粉末回折計で得られたデータにリートベルト解析プログラム、RIETAN¹⁰⁾ や GSAS¹¹⁾ を適用して構造解析を行っている。

Fig. 2 に、新規に合成した $LaCu_3Fe_4O_{12}$ の放射光 X 線粉末回折パターンとそのリートベルト解析の結果を示す。回折パターンのフィッティングからは、この物質が **Fig. 1** に示した空間群 $Im-3$ の A サイト秩序型ペロブスカイト構造であることが確認できる。結晶構造解析からは、個々の構成イオンの格子内位置を精度良く求めることができ、A' サイトの Cu は、本来の 12 配位から、4 本の短い結合と 8 本の比較的長い結合となって、平面 4 配位構造へと変化していることがわかる。マキシマムエントロピー法 (MEM)¹²⁾ を使った電子密度分布を描けば、酸素平面 4 配位結合の様子を可視化することもできる。

個々の原子位置が定まると、原子間結合距離を容易に算出することができる。遷移金属化合物は、基本的には、正電荷の遷移金属イオンと負電荷の O^{2-} イオンからなるイオン結晶と捉えることができ、得られた遷移金属イオンと配位酸素との原子間結合距離はイオン結合長に相当する。配位アニオンと遷移金属イオンとの結合長は、これまでに多くの物質で調べられており、経験則としてボンドバレンスサム (BVS) としてまとめられている¹³⁾。この BVS パラメータを使うと、逆に結晶構造解析から得られる結合長を基に遷移金属イオンの価数を見積もることができる。室温での $LaCu_3Fe_4O_{12}$ の結晶構造解析から得られる Cu と Fe の BVS は 2.90 と 3.05 となり、各々のイオン状態が Cu^{3+} および Fe^{3+} となって、新物質がイオン結晶モデルでは、 $La^{3+}Cu_3^{3+}Fe_4^{3+}O_{12}^{2-}$ と書けることが示唆される。これまでに知られている Cu のイオン価数は +1 か +2 であって、

Cu^{3+} という異常高原子価状態は極めて珍しい。特異な酸素平面4配位構造で、このような珍しいイオン価数が安定化したものと考えられる。

この $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ において、構造の温度変化を観察すると面白いことが起こる。393 K で結晶格子の対称性は $Im-3$ の立方晶のまま等構造相転移が起こり、Fig. 3 に示すように格子体積が大きく減少する。温度上昇に伴い物質の体積が減少するので、この変化は「負の熱膨張」とみることができる。この時、結晶格子の変化に伴い、Cu-O および Fe-O の結合距離も大きく変化し、BVS で見積もられるイオン価数も変化する。Cu-O 結合距離は転移温度で不連続に長くなり、同時に BVS イオン価数は +2 に近い値

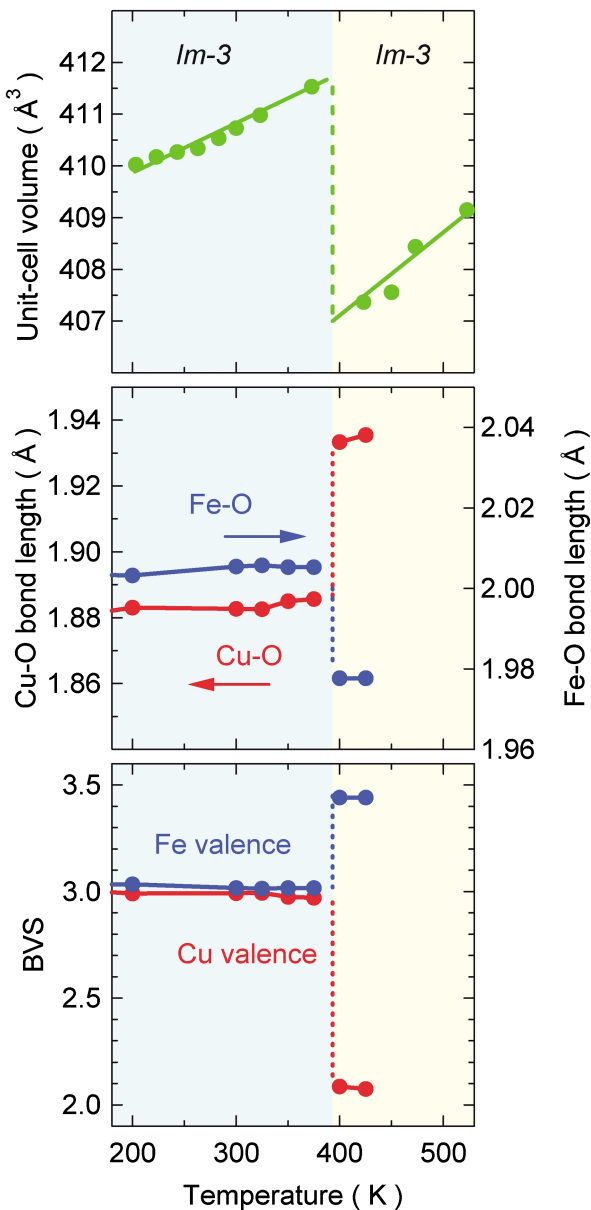


Fig. 3 (Color online) Temperature dependence of unit cell volume, Cu-O and Fe-O bond lengths, and bond valence sums (BVS) value for $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$.

となる。一方、Fe-O 結合距離は短くなって、Fe のイオン価数は一般的な +3 よりも高い異常高原子価状態へと変化していることが示される。磁化やメスバウアー効果など、その他の測定結果も合わせて考えると、この転移では A' サイトにおいて Cu^{3+} から Cu^{2+} へ、B サイトでは Fe^{3+} から $\text{Fe}^{3.75+}$ へと変化している、つまり A'-B サイト間での電荷移動 ($3\text{Cu}^{3+} + 3e^- \rightarrow 3\text{Cu}^{2+}$, $4\text{Fe}^{3+} - 3e^- \rightarrow 4\text{Fe}^{3.75+}$) が起こっていることが明らかとなった。このような温度変化によるサイト間電荷移動とそれに伴う負の熱膨張が起こることが発見されたのは初めてである。特に、この電荷移動転移温度では、遷移金属のイオン状態の変化に伴い、物質の磁気特性や電気伝導特性も大きく変化する。そのため、負の熱膨張特性も磁場や電流といった外部刺激によって制御できるという全く新しい応用展開も考えられるのである。

3.2 $\text{BiCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ での磁性解析：A'-B フェリ磁性と巨大磁気抵抗特性^{14,15)}

A サイト秩序型ペロプスカイト構造酸化物 $\text{BiCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ では、A' サイトの Cu と B サイトの Mn の間の反強磁性相互作用によるフェリ磁性が現れると同時に、大きな磁気抵抗が発現する。結晶構造解析の結果は、この新物質のイオン分布が、 $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ の高温相と同様で、 $\text{Bi}^{3+}\text{Cu}_3^{2+}\text{Mn}_4^{3.75+}\text{O}_{12}$ であることを示す。この物質は 350 K 以下で大きな自発磁化を示し、磁気転移温度以下での電気抵抗は磁場中で大きく変化する。Fig. 4 に示すように、室温においても -2% 程度、低温では -30% にもおよぶ巨大な磁気抵抗効果が観測される。

巨大磁気抵抗効果の発現機構の解明には、まず磁気構造を明らかにする必要がある。我々は SPring-8 の BL25SU での X 線吸収スペクトル磁気円二色性 (XAS-MCD) の測定を試みた。実験は、全電子収量法を用い、1.9 T の磁場を印加した条件下で、磁気転移温度以下である 9 K で

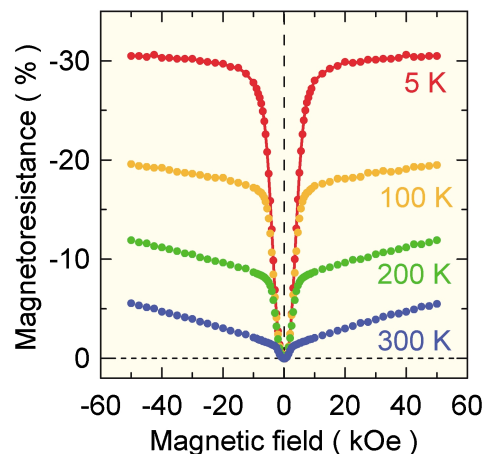


Fig. 4 (Color online) Magnetoresistance ratios of $\text{BiCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ at various temperatures.

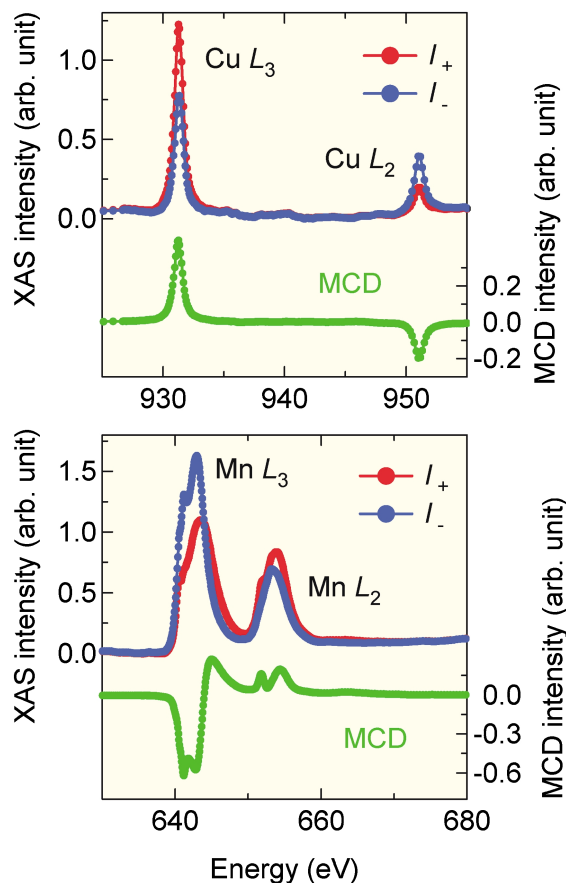


Fig. 5 (Color online) Cu- $L_{2,3}$ and Mn $L_{2,3}$ edges X-ray absorption spectra (XAS) for $\text{BiCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ taken at 9 K. I_+ (red) and I_- (blue) spectra were measured with external field (1.9 T) applied parallel and antiparallel to the light propagation axis. Magnetic circular dichroism (MCD) intensities were obtained by $I_+ - I_-$.

行った。**Fig. 5**は入射偏光 X 線に対する Cu- $L_{2,3}$ 端と Mn- $L_{2,3}$ 端の吸収スペクトルとその差分から得た MCD スペクトルを示す。ここで、 I_+ は試料の優勢な磁気モーメントと円偏光スピンの配置の吸収強度 (I_- は反平行な配置の吸収強度) であり、磁性体に照射した X 線の吸収スペクトルは円偏光により異なるので、それぞれの配置での吸収スペクトルの差分から、各構成元素の磁気モーメントが磁場方向に対して平行か反平行かを知ることが出来る。図から明らかのように、 L_2 端と L_3 端での MCD シグナルの符号は Cu と Mn で逆となっている。これは、A'サイトの Cu の磁気モーメントと B サイトの Mn の磁気モーメントが反対を向いていることを示しており、A'-B 間での反強磁相互作用がフェリ磁性を引き起こしていることを示している。

結晶構造解析から得られた精密な構造データを使い、XAS-MCD から得られたフェリ磁性スピン配置を仮定して第一原理計算を行って得たバンド構造を **Fig. 6** に示す。ダウンスピンのバンドではフェルミ面でギャップが空いているが、アップスピンのバンドはフェルミ面を横切り、一

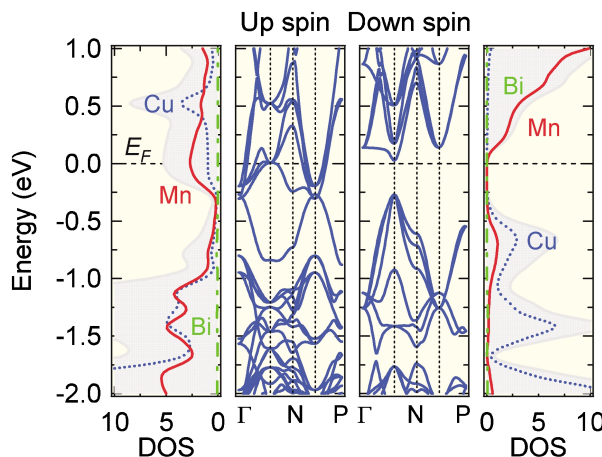


Fig. 6 (Color online) Calculated density of states (DOSs) (states/eV cell spin) and band structure for ferrimagnetic $\text{BiCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$. Total DOSs (shaded region) and partial DOSs of Cu (blue), Mn (red), and Bi (green) are also shown.

方向のスピンの電子だけが電気伝導特性に寄与していることがわかる。フェルミ面での状態密度は主として Mn の 3d 軌道に由来している。つまり、この系では、B サイトの混合原子価状態にある Mn イオンが電気伝導特性を担い、スピンの完全に偏極した伝導電子による散乱が大きな磁気抵抗を引き起こしているのである。 $\text{BiCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ でのフェリ磁性転移温度は室温よりも高く、磁気抵抗効果は室温でも観測されるため、この物質は新しいスピントロニクス材料としても重要である。

3.3 $\text{CaCu}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ (B=Ge, Ti, Sn) の電子状態解析：A サイト磁性¹⁶⁻²⁰⁾

A サイト秩序型ペロブスカイト構造酸化物において、B サイトに非磁性イオンが入ると、ペロブスカイト構造では珍しい A サイト磁性が現れる。 $\text{CaCu}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, $\text{CaCu}_3\text{Sn}_4\text{O}_{12}$ では、各々 B サイトに非磁性の Ge^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} が入っているが、 $\text{CaCu}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ と $\text{CaCu}_3\text{Sn}_4\text{O}_{12}$ は転移温度が 13 K と 10 K の強磁性、一方、 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ は $T_N = 25$ K の反強磁性を示す (**Fig. 7**)。固溶体を含めた一連の実験から、これらの系では、A'サイトの Cu^{2+} が局在スピン ($S = 1/2$) として振る舞い、この A'サイトのスピン間の磁気相関が強磁性 ($\text{CaCu}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$) - 反強磁性 ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) - 強磁性 ($\text{CaCu}_3\text{Sn}_4\text{O}_{12}$) と連続的に変化していることが明らかとなっている。同じ立方格子に並んだスピンの相関が連続的に、しかも非磁性イオンの置換により強磁性から反強磁性へと変化する例にはない。

第一原理計算による電子状態解析の結果は、酸素が平面 4 配位した CuO_4 ユニットがお互いに直交するように配列しているため、第一近接の Cu^{2+} スピン間には、多くの遷移金属酸化物に見られるような酸素を介した超交換相互作用がはたらかず、直接交換相互作用による強磁性が支配的であることを示す (**Fig. 8**)。このような直接交換相互作用

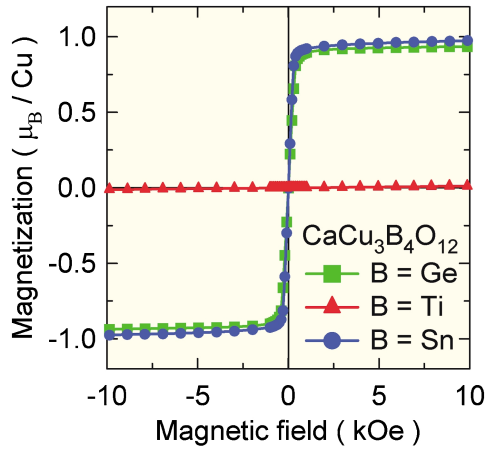


Fig. 7 (Color online) Magnetization of $\text{CaCu}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ (B = Ge, Ti, Sn) at 5 K.

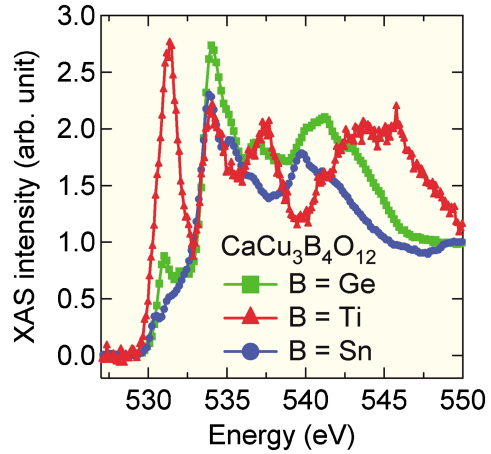


Fig. 9 (Color online) Oxygen *K*-edge X-ray absorption spectra (XAS) of $\text{CaCu}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ (B = Ge, Ti, Sn).

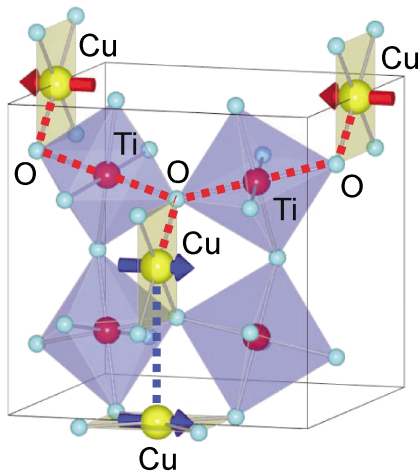


Fig. 8 (Color online) Dominant magnetic paths of ferromagnetic Cu-Cu direct-exchange interaction and antiferromagnetic Cu-O-Ti-O-Cu superexchange interaction.

による強磁性も SPring-8 の BL25SU での強磁性 $\text{CaCu}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ での O-K 端での XAS-MCD スペクトルから実験的に証明された。O-K 端での XAS-MCD スペクトルにおいては、スピン分極はまったく観測されず、酸素を介した超交換相互作用がはたっていないことを明確に示している。では、何故 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ だけで反強磁性が現れるのかが問題となるわけであるが、O-K 端での X 線吸収スペクトル (XAS) 測定の結果 (Fig. 9) は、Ti-3d 軌道の混成が反強磁性相互作用に決定的な役割を果たしていることを明確に示す。 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ では B サイトの Ti は +4 価であり、3d 軌道はイオンの電子状態から考えると、本来は空である。しかし、この Ti-3d 軌道が Cu-3d と O-2p と強く混成することで、Fig. 8 に示すような第三近接の Cu^{2+} スピン間に Cu-O-Ti-O-Cu という磁気的なパスにより反強磁性超交換相互作用が誘起されている。残念ながら、一連の物質の磁気転移温度は低いので、すぐに機能性

材料としての実用は難しいが、これらの実験結果は、非磁性イオンを代えることで磁気状態をスイッチングできる物質の設計指針を与えるものである。

3.4 $\text{LaMn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ の電子状態解析と結晶構造解析：異常低原子価 Mn^{21,22}

新規に合成に成功した A サイト秩序型ペロブスカイト構造酸化物の一つに、A' サイトに Mn の入った $\text{LaMn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ がある。この物質では、A サイトの La^{3+} イオンが比較的安定であることを考慮すると、そのイオン分布には直観的には以下の 2 つの可能性が考えられる。先の $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ でみられたように、 $\text{La}^{3+}\text{Mn}_3^{3+}\text{Ti}_4^{3+}\text{O}_{12}$ と $\text{La}^{3+}\text{Mn}_3^{2+}\text{Ti}_4^{75+}\text{O}_{12}$ である。ところが、放射光 X 線回折による結晶構造解析から得られる BVS は Mn が 1.77、Ti が 3.95 となり、このどちらとも整合しない。そこで、A' サイトの Mn、および B サイトの Ti のイオン状態を調べるために、放射光 X 線吸収スペクトルを SPring-8 の BL27SU で測定し、遷移金属イオンの価数の検討を行った。

X 線吸収スペクトル測定では、入射 X 線により対象とする元素の内殻電子を励起して、その遷移準位からイオン状態を見積もることができる。Fig. 10 に Mn- $L_{2,3}$ 端での吸収スペクトルを $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ で得られたものと比較して示してある。ここで、 $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ はこれまでの実験により $\text{La}^{3+}\text{Mn}_3^{3+}\text{Cr}_4^{3+}\text{O}_{12}$ のイオン分布を持つことが既に分かっており、Mn- $L_{2,3}$ 端の吸収スペクトルは Mn^{3+} のイオン状態を反映したものである²¹⁾。この両者のスペクトルを比較すると、 $\text{LaMn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ の Mn- $L_{2,3}$ 端吸収スペクトルは明らかに $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ のものとは異なっており、そのイオン分布は $\text{La}^{3+}\text{Mn}_3^{3+}\text{Ti}_4^{3+}\text{O}_{12}$ ではないことが強く示唆される。さらに、Ti- $L_{2,3}$ 端での吸収スペクトルを $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ で得られたものと比較すると、今度はその両者のスペクトルは非常によく一致しており、Ti のイオン

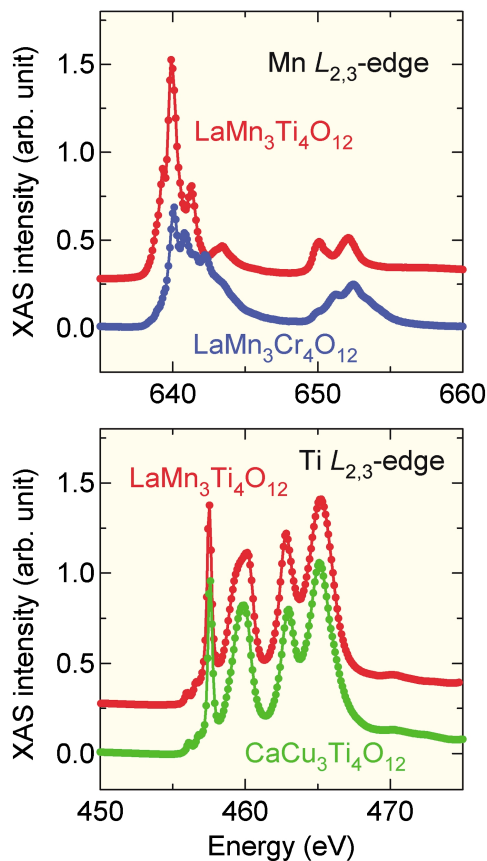


Fig. 10 (Color online) X-ray absorption spectra (XAS) of Mn- $L_{2,3}$ and Ti- $L_{2,3}$ edges of $\text{LaMn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (red). Mn- $L_{2,3}$ edge spectrum of $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ (blue) and Ti- $L_{2,3}$ edge spectrum of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (red) are also shown.

状態は $\text{Ca}^{2+}\text{Cu}_3^{2+}\text{Ti}_4^{4+}\text{O}_{12}$ と同様に Ti^{4+} であることが示される。これは結晶構造解析から得られた BVS の結果とも矛盾せず、 $\text{LaMn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ のイオン分布が $\text{La}^{3+}\text{Mn}_3^{1.66+}\text{Ti}_4^{4+}\text{O}_{12}$ であることを結論づける。 $\text{Mn}^{1.66+}$ という混合原子価状態は、酸素平面 4 配位構造の A' サイトにおいて、異常低原子価とも呼べる Mn^+ の存在を示唆しているように思えるのである。

このような低イオン価数の Mn は極めて珍しく、この確証にはもう少し実験が必要である。B サイトの Ti イオンの価数が X 線吸収スペクトルから同定されたように +4 と仮定した場合でも、A サイト秩序型ペロブスカイト構造酸化物では、2 種類の遷移金属イオンが含まれているので、相互置換が起こればそのイオン分布は容易に変化し得る。例えば、イオンサイズがあまり変わらない Mn イオンが B サイトへ混入すれば、A' サイトの Mn イオンの価数も変化する。実際に、B サイトにも Mn が入った A サイト秩序型ペロブスカイト構造酸化物も多数見つかっていて、 $(\text{La}/\text{Bi})\text{Cu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ では B サイトは $\text{Mn}^{3.75+}$ の混合原子価状態であり^{14,23)}、この構造の B サイトには Mn^{3+} も Mn^{4+} も入り得ることがわかっている。 $\text{LaMn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ において、仮に B サイトの Ti^{4+} の 25% が Mn^{3+} で置換された

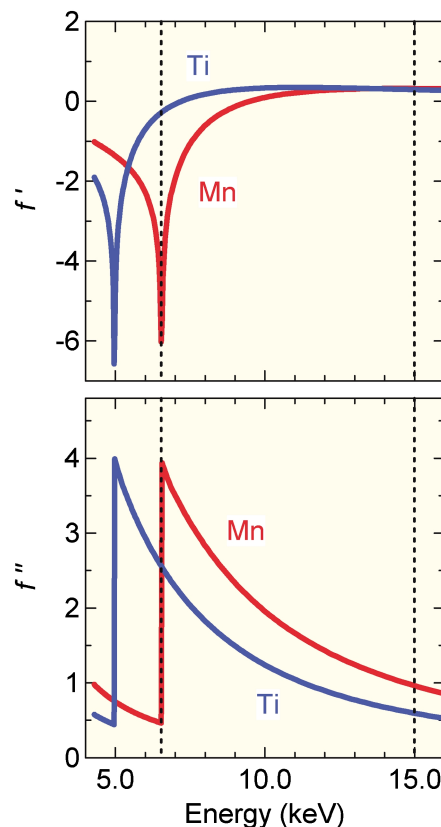


Fig. 11 (Color online) Energy dependence of anomalous dispersion coefficients, f' and f'' , in X-ray scattering factors for Ti and Mn. The beam energies used in the experiments, 6.53 keV for resonant diffraction and 14.99 keV for nonresonant diffraction, are indicated with dashed lines.

と考えれば、 $\text{La}^{3+}\text{Mn}_3^{2+}(\text{Ti}_{0.75}^{4+}\text{Mn}_{0.25}^{3+})\text{O}_{12}$ というイオン分布が想定され、A' サイトの Mn イオンの価数はよく知られた +2 という状態をとることになる。

そこで、 $\text{LaMn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ の組成とイオン価数の確定には、このような相互置換の有無の検証が必要となるのだが、X 線回折による結晶構造解析では Mn と Ti の相互置換を見極めることは極めて難しい。教科書にもあるように、X 線による回折は主として原子核のまわりの電子による散乱で起こるため、原子番号の近い 2 種類の原子をその散乱能から区別することは困難である。そのため、通常のリートベルト法による結晶構造解析でも、原子番号が 22 の Ti と 25 の Mn を同一サイトでの占有率で見極めることはほぼ不可能である。(ちなみに X 線回折と相補的といわれる中性子回折を用いた場合でも、Ti と Mn の中性子散乱能は -3.37 fm^3 と -3.73 fm^3 と近い値であり、回折データから両者の相互置換を解析することは困難である。)そこで我々は、放射光 X 線の入射エネルギーを Mn の共鳴条件近くにするこで、回折における異常分散による散乱能の違いを使って、各サイトの占有率を正確に求めることを試みた。**Fig. 11** に Ti と Mn の X 線散乱能のうち、 f' と f'' の波長依存性を示す²⁴⁾。この図から明らかなように、Mn の

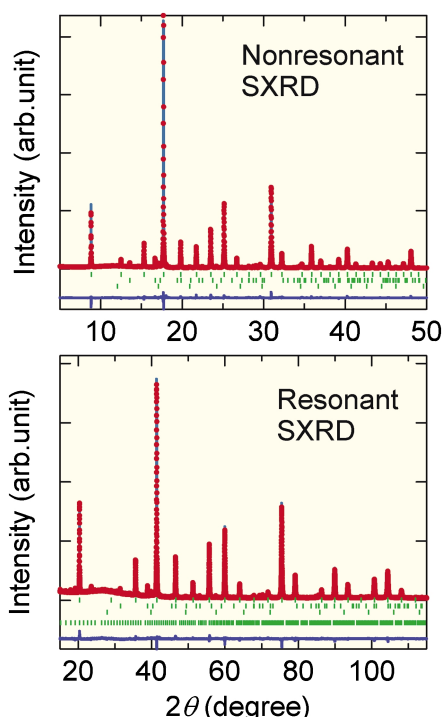


Fig. 12 (Color online) Nonresonant ($\lambda=0.82716 \text{ \AA}$) and resonant ($\lambda=1.898161 \text{ \AA}$) synchrotron X-ray diffraction (SXRD) patterns and the Rietveld refinement results for $\text{LaMn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Small amounts of impurity phases, TiO_2 and LaMnO_3 were included in the refinements.

共鳴条件 (6.547 keV) 近傍の入射エネルギーを使えば、Ti と Mn の散乱能は十分なコントラストをもって回折に寄与することになるので、結晶構造解析における占有率でも、十分に信頼性の高い結果を期待できる。実験は英国放射光実験施設 DIAMOND の I11 で行い、上記の共鳴に近い条件 (6.53 keV, 波長 1.898161 Å) での回折データと X 線の吸収などの問題が少なく高分解能を得られる通常の非共鳴条件 (14.99 keV, 波長 0.82716 Å) での回折データを同時解析することで、結晶構造の精密化を行った。

Fig. 12 に両条件での回折パターンと、Topas プログラム²⁵⁾ によるリートベルト解析の結果を示す。B サイトの占有率を精密化した結果は、 $g(\text{Ti}/\text{Mn})=0.949(3)/0.051(3)$ となり、Mn イオンの B サイトへの混入を仮定しても A' サイトの Mn イオンが +2 価となるほどの置換は起こっていないことが判明した。つまり、多くの実験結果はすべて、 $\text{LaMn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ では異常低原子価の Mn^{+} が実現している可能性を強く示しているのである。このような極めて珍しい原子価状態が新奇な物性を引き起こす可能性は十分にあり、異常低原子価 Mn イオンを含んだ新物質が今後新しい機能性材料として発展することも期待できる。

4. おわりに

機能性酸化化合物材料として我々が注目している A サイト

秩序型ペロブスカイト構造酸化化合物を中心に、高分解能放射光 X 線回折技術を用いた結晶構造解析や X 線吸収分光スペクトル解析による構造物性評価の例を紹介してきた。今回取り上げた A サイト秩序型ペロブスカイト構造酸化化合物に限らず、3d 遷移金属酸化化合物では、遷移金属イオンとその配位酸素の結合が電子状態を大きく変化させ、多くの興味深い特性を引き出している。その機能特性の基となる、結晶構造、電子状態、磁気状態の解析に、まさに放射光を使った評価技術がフルに活躍している。それでも、放射光評価技術においては、我々がまだ使ったことのない多くの有用なものもたくさんある。今後、さらに広い連携を深めていくことで、物質合成研究と構造物性評価研究がさらに機能的に連携し、そこから、新しく、面白く、さらには、世の中の発展に役に立つ材料を開発していきたいと考えている。

謝辞

本稿で紹介した内容は、京都大学・化学研究所を中心に進めてきた研究の成果に基づいています。取り上げた A サイト秩序型ペロブスカイト構造酸化化合物は主に、龍有文、高田和英、白木宏、遠山武範の各氏が高圧合成により作成したものです。物質合成、物性評価に関して多くの面からご協力いただいた京都大学・化学研究所の(旧)高野研究室(高野幹夫教授)および島川研究室の学生、スタッフの皆さんに感謝いたします。SPring-8、および英国 DIAMOND での放射光実験では、各ビームライン担当の方々に実験から解析まで多くのご協力をいただきました。特に、SPring-8 との連携に関しては、木村滋氏(高輝度光科学研究センター)、DIAMOND での実験を含めた国際共同研究では、J. Paul Attfield 教授(エジンバラ大学)にお世話になりました。また、研究の一部は JST-CREST 研究からの支援を受けています。

参考文献

- 1) JST-CREST 研究における元素戦略プロジェクトの詳細は以下のホームページに記載
<http://www.element.jst.go.jp/>
- 2) 代表的なレビューとして A. N. Vasil'v and O. S. Volkova: *Low Temp. Phys.* **33**, 895 (2007).
- 3) M. A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B. A. Reisner and A. W. Sleight: *J. Solid State Chem.* **151**, 323 (2000).
- 4) C. C. Homes, T. Vogt, S. M. Shapiro, S. Wakimoto and A. P. Ramirez: *Science* **293**, 673 (2001).
- 5) Y. Shimakawa: *Inorg. Chem.* **47**, 8562 (2008).
- 6) 島川祐一: *応用物理* **79-2**, 145 (2010).
- 7) Y. W. Long, N. Hayashi, T. Saito, M. Azuma, S. Muranaka and Y. Shimakawa: *Nature* **458**, 60 (2009).
- 8) Y. W. Long and Y. Shimakawa: *New. J. Phys.* **12**, 063029 (2010).
- 9) 島川祐一, 高野幹夫: *固体物理* **45-8**, 413 (2010).
- 10) F. Izumi and T. Ikeda: *Mater. Sci. Forum* **198**, 321 (2000).
- 11) A. C. Larson and R. B. Von Dreele: *Los Alamos National Laboratory Report LAUR*, Los Alamos National Laboratory,

- 86 (2004).
- 12) S. Kumazawa, Y. Kubota, M. Takata, M. Sakata and Y. Ishibashi: *J. Appl. Crystallogr.* **26**, 453 (1993).
- 13) I. D. Brown and D. Altermatt: *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **41**, 244 (1985).
- 14) K. Takata, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano and Y. Shimakawa: *Phys. Rev. B* **76**, 024429 (2007).
- 15) T. Saito, W.-T. Chen, M. Mizumaki, J. P. Attfield and Y. Shimakawa: *Phys. Rev. B* **82**, 024426 (2010).
- 16) H. Shiraki, T. Saito, T. Yamada, M. Tsujimoto, M. Azuma, H. Kurata, S. Isoda, M. Takano and Y. Shimakawa: *Phys. Rev. B* **76**, 140403(R) (2007).
- 17) Y. Shimakawa, H. Shiraki and T. Saito: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 113702 (2008).
- 18) M. Mizumaki, T. Saito, H. Shiraki and Y. Shimakawa: *Inorg. Chem.* **48**, 3499 (2009).
- 19) Y. Shimakawa and T. Saito: *Phys. Status Solidi B*, **249**, 423 (2012).
- 20) 島川祐一, 齊藤高志: 固体物理 **45-8**, 413 (2010).
- 21) Y. W. Long, T. Saito, M. Mizumaki, A. Agui and Y. Shimakawa: *J. Amer. Chem. Soc.* **131**, 16244 (2009).
- 22) T. Tohyama, M. S. Senn, T. Saito, W.-T. Chen, C. C Tang, J. P. Attfield and Y. Shimakawa: *Chem. Mater.* **25**, 178 (2013).
- 23) J. A. Alonso, J. Sanchez-Benitez, A. de Andres, M. J. Martinez-Lope, M. T. Casais and J. L. Martinez: *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2623 (2003).
- 24) D. T. Cromer: *J. Appl. Crystallogr.* **16**, 437 (1983).
- 25) Topas: *General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data*, Bruker AXS, Karlsruhe (2000).

著者紹介



島川祐一

京都大学・化学研究所・教授
E-mail: shimak@scl.kyoto-u.ac.jp
専門：固体化学，材料科学

【略歴】

1987年，京都大学大学院理学研究科修士課程終了，博士（理学）。1987年-2003年，日本電気㈱主任研究員。その間1993年-1994年，米国アルゴンヌ国立研究所客員研究員。2003年より現職。



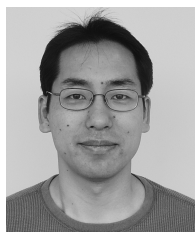
水牧仁一朗

(公財)高輝度光科学研究センター・SPRING-8・副主幹研究員

E-mail: mizumaki@spring8.or.jp
専門：X線分光学，固体物理

【略歴】

1997年，東京大学工学系研究科博士課程修了，博士（工学）。1997年，高輝度光科学研究センター協力研究員。1998年，同研究員。2003年より現職。



齊藤高志

京都大学・化学研究所・助教
E-mail: saito@scl.kyoto-u.ac.jp
専門：固体化学

【略歴】

2002年，京都大学大学院理学研究科博士後期課程修了，博士（理学）。日本学術振興会特別研究員を経て，2004年より現職。

Crystal structures and physical properties of new functional-oxide materials: Recent studies with synchrotron radiation on A-site-ordered perovskite-structure oxides

Yuichi SHIMAKAWA

Institute for Chemical Research, Kyoto University
Gokasho, Uji, Kyoto 611-0011, Japan

Takashi SAITO

Institute for Chemical Research, Kyoto University
Gokasho, Uji, Kyoto 611-0011, Japan

Masaichiro MIZUMAKI

Japan Synchrotron Radiation Research Institute, SPring-8
1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 678-5148, Japan

Abstract A-site-ordered perovskite-structure oxides attract lots of attention recently because the compounds show interesting and potentially useful properties. We will report recent studies on crystal, electronic, and magnetic structures of the compounds by synchrotron X-ray radiation techniques such as high-resolution powder X-ray diffraction and X-ray absorption spectroscopy.