

## 萌芽的研究支援の利用報告書

実験課題名：A サイトに Mn イオンを持つ新規 A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物の精密結晶構造解析

課題番号：2010A1617

利用ビームライン：BL02B2

実験責任者：遠山 武範

所属機関：京都大学化学研究所 附属元素科学国際研究センター 無機先端機能化学 博士後期課程1年

### 研究概要：

#### I. 研究目的及び背景

化学式  $AA'_3B_4O_{12}$  で表記される A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物の構造を Figure1 に示す。この構造においては、化学式  $ABO_3$  で表記される通常のペロブスカイト構造の A サイト、及び B サイトの両方に遷移金属イオンを含むことで、広く酸化物に見られる B-B 相互作用に加えて A-B、A-A 間に新奇な相互作用が生じる[1]。そのため、 $CaCu_3Ti_4O_{12}$  における巨大誘電率[2]や  $ACu_3Mn_4O_{12}$  における巨大磁気抵抗効果[3-5]、 $CaCu_3Ru_4O_{12}$  における f 電子を含まない重い電子系的振る舞い[6]等といった、興味深い多彩な物性を示す。この物質群に対する研究はこの数年に急速に盛り上がってきているが、その中で我々の研究グループは、この物質群についての新規合成とその物性研究を行っている。具体的な研究成果としては、 $LaCu_3Fe_4O_{12}$  における温度誘起サイト間電荷移動[7]や  $CaCu_3Fe_4O_{12}$  における  $Fe^{4+}$  の電荷不均化[8]、 $ACu_3V_4O_{12}$  ( $A=Na, Ca, Y$ ) における価数縮退[9]、 $CaCu_3B_4O_{12}$  ( $B=Ge, Ti, Sn$ ) における A' サイト  $Cu^{2+}$  の磁性[10]、 $YMn_3Al_4O_{12}$  における反強磁性磁気秩序[11]、等が挙げられる。最近では、A' サイトに Mn を含む  $AMn_3Ti_4O_{12}$  ( $A=La, Na$ ) 及び  $AMn_3V_4O_{12}$  ( $A=Na, Ca, La$ ) の合成に成功し、これらにおいて平面四配位 Mn イオンが珍しい電荷状態をとっていることを明らかにしつつある。このように、これまでにない配位環境・電荷状態を持つ Mn イオンを含んだ物質が有する物性を理解する上で、その結晶構造の精密な検討が必須である。そこで本研究では、これらの物質について放射光を用いた粉末 X 線回折実験を行い、精度の高い結晶構造解析結果を得ることを目的とした。

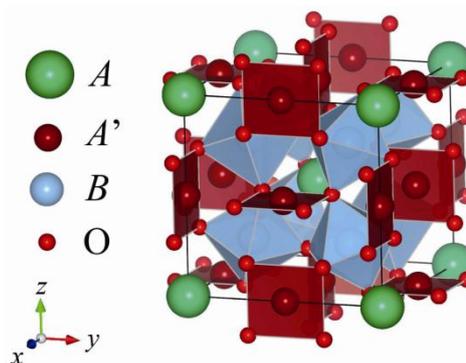


Figure1. A サイト秩序型ペロブスカイト  $AA'_3B_4O_{12}$  の結晶構造

#### II. 実験、解析方法

次の組成の試料について回折実験を行った。

LaMn<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (室温)

La<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>Mn<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (室温)

NaMn<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (室温)

BL02B2 において、標準的な装置レイアウトにより回折実験を行った。2θ 軸に湾曲型イメージングプレートを搭載した大型デバイセラーカメラを用い、試料を ω 軸上で回転させながら透過法によって測定を行った。波長については、高いピーク分解能と試料による吸収の抑制が両立するよう、いずれの試料についても 0.75Å に設定した。正確な波長は、CeO<sub>2</sub> 測定データの Rietveld 解析によって、0.774421 Å と決定された。試料は直径 0.1mm のガラスキャピラリーに封入して測定に用いた。いずれの試料についても、まずチェック測定によって粗大粒子の有無や回折ピークプロファイルのチェックを行い、試料を選別してから本測定を行った。また各試料について、イメージングプレートに許される強度の回折データを得るための測定時間をチェック測定のピーク強度から算出し、これに基づいて本測定の露光時間を決定した。測定データの解析は、Rietveld 法による解析プログラム Rietan-2000[12]を用いて行った。

### III. 結果

得られた放射光 X 線回折データおよびその結果を Figure2、Figure3 に示す。主要な回折ピークは、他の AA'<sub>3</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub> で見られる結晶構造（空間群 Im-3）で再現することができ、目的物質が合成できていることが確認された。各試料には不純物 MnTiO<sub>3</sub> が含まれており、その割合は La<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>Mn<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> では 19.84wt%、NaMn<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> では 7.81wt% であった。フィッティングの精度については、La<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>Mn<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> では R<sub>wp</sub> = 4.10、R<sub>I</sub>(La<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>Mn<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>) = 4.25、NaMn<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> では R<sub>wp</sub> = 3.75、R<sub>I</sub>(NaMn<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>) = 3.32 であり、精度の高い結晶構造解析結果が得られている。

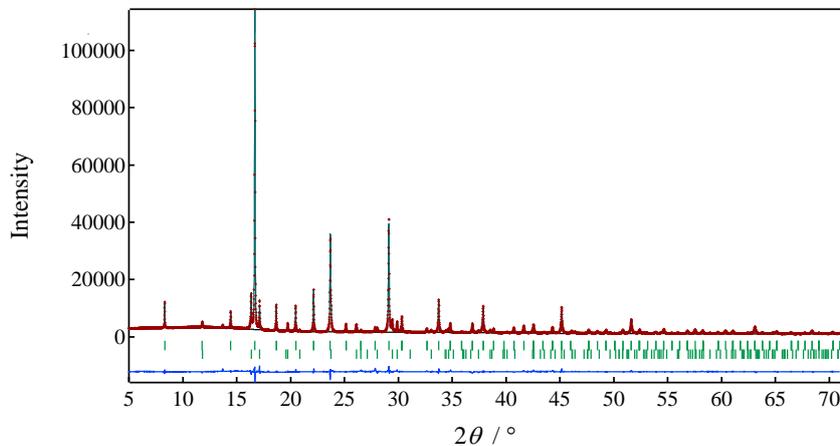


Figure 2. La<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>Mn<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> の放射光 X 線回折と Rietveld 解析結果

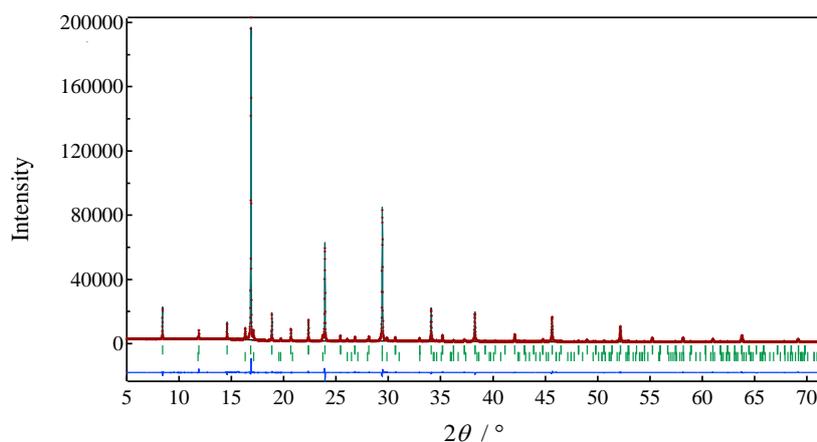


Figure 3.  $\text{NaMn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  の放射光 X 線回折と Rietveld 解析結果

結晶構造解析の結果、得られた構造パラメータを Table1~4 に示す。 $\text{La}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Mn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  の格子定数は、 $\text{LaMn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  及び  $\text{NaMn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  の間となっている。このことは、A サイトに La と Na の両方を含む固溶体が合成出来ていることを示唆している。また、 $\text{La}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Mn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  の A サイトの占有率を計算すると、 $g(\text{La})=0.71$ 、 $g(\text{Na})=0.29$  となり、この物質は正確には  $\text{La}_{0.71}\text{Na}_{0.29}\text{Mn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  であることが示唆されている。Table4 には各金属イオンの Bond Valence Sum(アニオンとの結合状態から見積もられるカチオンの価数)を載せてある。この Bond Valence Sum( $V_i$ )は、 $V_i=\sum_j s_{ij}$ 、 $s_{ij}=\exp[(r_0-r_{ij})/0.37]$ 、の式から算出した。ここで、 $i$  は各カチオン、 $j$  はカチオンに配位している酸素イオンを表し、 $r_{ij}$  はカチオンと酸素間の距離を表す。使用した  $r_0$  の値は  $2.172\text{\AA}$ (La)、 $1.803\text{\AA}$ (Na)、 $1.765\text{\AA}$ (Mn)、 $1.815\text{\AA}$ (Ti)である。この  $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  においては、A サイトイオンの価数変化に対し、B サイトの Ti の Bond Valence Sum がほとんど変化しないのに対し、A'サイトの Mn の Bond Valence Sum はかなり大きく変化している。このことは、A サイトのイオン価数の変化に対して、B サイトの Ti の価数は 4 価のまま変わらず、A'サイトの Mn の価数が形式的には 1.66 価から 2.33 価へと連続的に変化していることを示唆している。したがって、これらの物質は価数状態を含めて、 $\text{La}^{3+}_{1-x}\text{Na}^+_x\text{Mn}^{(5+2x)/3}_3\text{Ti}^{4+}_4\text{O}^{2-}_{12}$  というように表される。

atoms	site	g	x	y	z	U( $\text{\AA}^2$ )
La	2a	0.907(9)	0	0	0	0.0050(3)
Mn	12e	0.5	0	0.5434(4)	0.5	0.0179(4)
Ti	8c	1	0.25	0.25	0.25	0.0055(7)
O	24g	0.936(9)	0.1923(4)	0.2946(7)	0	0.0152(3)

Table1.  $\text{LaMn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  の原子座標

atoms	site	g	x	y	z	U(Å <sup>2</sup> )
La	2a	0.712(6)	0	0	0	0.0015(8)
Na	2a	0.287(4)	0	0	0	0.0015(8)
Mn	12e	0.5	0	0.5468(8)	0.5	0.0209(9)
Ti	8c	1	0.25	0.25	0.25	0.0024(0)
O	24g	0.955(9)	0.1979(3)	0.2979(6)	0	0.0150(7)

Table2. La<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>Mn<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> の原子座標

atoms	site	g	x	y	z	U(Å <sup>2</sup> )
Na	2a	0.953(8)	0	0	0	0.0118(5)
Mn	6b	1	0	0.5281(1)	0.5	0.0084(4)
Ti	8c	1	0.25	0.25	0.25	0.0063(2)
O	24g	0.911(3)	0.1904(6)	0.3037(4)	0	0.0086(3)

Table3. NaMn<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> の原子座標

	LaMn <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	La <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> Mn <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	NaMn <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub>
Lattice const.	7.5813(1)	7.5505(5)	7.4729(8)
A-O(Å)	2.669(2) × 12	2.7010(8) × 12	2.6791(4) × 12
Mn-O(Å)	2.158(2) × 4	2.164(2) × 4	2.054(9) × 4
	2.536(2) × 2	2.457(2) × 2	2.563(9) × 2
	3.011(8) × 2	2.966(1) × 2	2.918(4) × 2
	3.082(2) × 2	3.045(2) × 2	3.096(9) × 2
	3.466(2) × 2	3.462(2) × 2	3.390(9) × 2
Ti-O(Å)	1.9744(6) × 6	1.9620(5) × 6	1.9619(2) × 6
BVS(A)	3.13	---	1.12
BVS(Mn)	1.77	1.83	2.24
BVS(Ti)	3.90	4.03	4.03

Table4. La<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>Mn<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> の構造パラメータと Bond Valence Sum

[参考文献]

- [1] Shimakawa, Y. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 8562.
- [2] Ramirez, A. P.; Subramanian, M. A.; Gardel, M.; Blumberg, G.; Li, D.; Vogt, T.; Shapiro, S. M. *Solid State Comm.* **2000**, 115, 217.
- [3] Zeng, Z.; Greenblatt, M.; Subramanian, M. A.; Croft, M. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 3164.
- [4] Alonso, J. A.; Sanchez-Benitez, J.; Andres, A. De.; Martinez-Lope, M. J.; Casais, M. T.; Martinez, J. L. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 2623.
- [5] Takata, K.; Yamada, I.; Azuma, M.; Takano, M.; Shimakawa, Y. *Phys. Rev. B* **2007**, 76, 024429.
- [6] Kobayashi, W.; Terasaki, I.; Takeya, J.; Ando, I. T. A. Y. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2004**, 73, 2373-2376.
- [7] Long, Y. W.; Hayashi, N.; Saito, T.; Azuma, M.; Muranaka, S.; Shimakawa, Y. *Nature* **2009**, 458, 60.
- [8] Yamada, I.; Takata, K.; Hayashi, N.; Shinohara, S.; Azuma, M.; Mori, S.; Muranaka, S.; Shimakawa, Y.; Takano, M. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47, 7032.
- [9] Shiraki, H.; Saito, T.; Azuma, M.; Shimakawa, Y. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2008**, 77, 064705.
- [10] Shiraki, H.; Saito, T.; Yamada, T.; Tsujimoto, M.; Azuma, M.; Kurata, H.; Isoda, S.; Takano, M.; Shimakawa, Y. *Phys. Rev. B* **2007**, 76, 140403-4.
- [11] Tohyama, T.; Saito, T.; Mizumaki, M.; Agui, A.; Shimakawa, Y. *Inorganic Chemistry* **2010**, 49, 2492.
- [12] Izumi, F.; Ikeda, T. *Mater. Sci. Forum* **2000**, 321-324, 198.