

圧力誘起スピン転移を示す層状酸フッ化物の構造解析 Structural Analysis of a Layered Oxyfluoride Showing the Pressure-Induced Spin State Transition

辻本吉廣*, 中野智志

¹ 国立研究開発法人物質・材料研究機構, 〒305-0044 つくば市並木 1-1Yoshihiro Tsujimoto* and Satoshi Nakano²¹National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, 305-0044, Japan

1 はじめに

ペロフスカイト構造を中心とした無機金属酸化物の探索と物性の理解が大きく進展した現在, 異種アニオンを含む, いわゆる複合アニオン化合物が注目を集めている. その主な理由は, 異なる結合性, 価数, 電気陰性度をもつ各種アニオンを共存させることにより, 単一アニオンでは現れない新奇な構造と物性の誘起が期待されるからである. $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{F}_{2+6}$ の超伝導現象 [1], 可視光応答光触媒活性をもつ BaTaO_2N [2] の発見は複合アニオン系の面白さを示した好例と言える.

我々は, 強相関物性が期待されるコバルトに注目し, 2011 年に新規層状酸フッ化物 $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{F}$ の合成に成功した [3]. 結晶構造は La_2CuO_4 のそれに似ているが, F 原子が頂点サイトを選択的に占有するため, Co 原子は c 軸に沿って CoO_5F 八面体の中心位置からシフトする (図 1). F と比べて O の共有結合性が大きいいため, 実質, CoO_5 平面 5 配位を形成し, F と Co 原子間の相互作用は極めて小さい. 常圧では $T_N = 320 \text{ K}$ の反強磁性絶縁体であり, Co イオンは高スピン ($S = 2$) 状態をとることがわかっている. 最近, X 線発光測定によりスピン状態の圧力依存性を調べたところ, 12 GPa まで圧力の増加に伴って高スピン (HS) から低スピン (LS) 状態へ連続的に変化する振舞いを観測した.

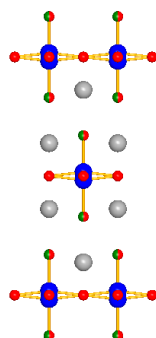


図 1. $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{F}$ の結晶構造. 薄黒, 青, 緑及び赤色の球はそれぞれストロンチウム, コバルト, フッ素, そして酸素を表す. 頂点サイトを占有するフッ素と酸素原子の占有確率はそれぞれ 50% である. コバルト原子の位置も 50% の占有確率で c 軸に沿って変化する.

本研究ではスピン転移と構造の相関を明らかにするため, 放射光粉末 X 線回折実験を室温, 高压条件下で行なった.

2 実験

$\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{F}$ の粉末試料は文献 3 と同様, 高温高压合成法により作製した. 高压放射光 X 線回折 (SXRD) 実験は KEK, PF のビームライン BL18C で行なった. 粉末試料はダイヤモンドアンビルセルに, ヘリウム圧媒体と一緒に封入した. 測定温度は室温, 測定最大圧力は 15.3 GPa とした. X 線波長は 0.61825 \AA で, イメージングプレートを粉末回折の検出器として使用した.

3 結果と考察

各圧力下で測定した SXRD パターンを図 2 に示す. 測定最大圧力 15.3 GPa まで常圧と同じ空間群 $I4/mmm$ を維持し, 構造相転移は観測されなかった. しかし, 観測された全てのピークは高角側にシフトすることから, 体積が圧力と共に減少していることを示唆している.

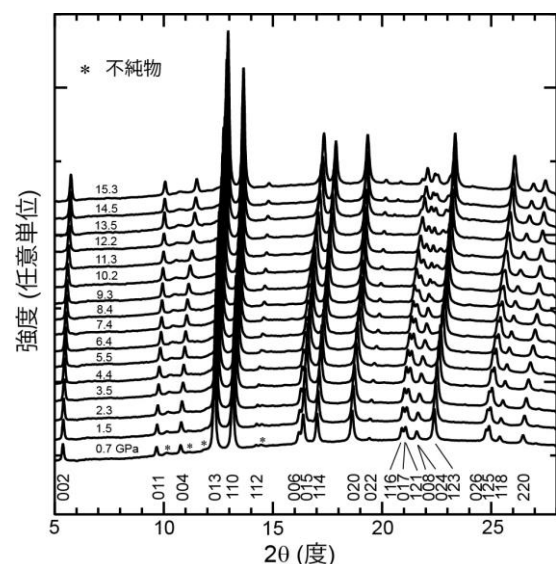


図 2. $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{F}$ の高压放射光粉末 X 線回折パターン. 測定温度は室温, 圧力範囲は 0.7 から 15.3 GPa.

図 3 に格子定数及び体積の圧力依存性を示す。格子定数は常圧の値 ($a_0 = 3.8309(11)$ Å, $c_0 = 13.217(4)$ Å) で規格化している。体積は SXRD の回折パターンの圧力依存性から予想されたように、単調減少を示した。しかし、Birch-Murnaghan 状態方程式により見積もった体積弾性率は $76.8(5)$ GPa となり、類似構造を持つ層状酸化物(例えば、 Sr_2MnO_4 の体積弾性率は 129 GPa)と比べて格段に小さい。この異常に小さい値はスピン状態の変化に伴った Co^{3+} のイオン半径の収縮が原因と推察される。一方、格子定数は 6 GPa 付近まではほぼ等方的に収縮し、 $0.7 < P < 6.4$ GPa の圧力範囲における線形圧縮率は $\beta_a = 3.54(5) \times 10^{-3}$ GPa^{-1} , $\beta_c = 3.71(3) \times 10^{-3}$ GPa^{-1} と見積もられた。しかし、さらに加圧することにより異方的な収縮が明瞭に観測され、 $11.3 < P < 15.3$ GPa における線形圧縮率は $\beta_a = 1.37(5) \times 10^{-3}$ GPa^{-1} , $\beta_c = 4.27(2) \times 10^{-3}$ GPa^{-1} と、 β_a の値が半減するのに対し β_c は依然高い値を保っている。この振舞いは Co イオンの大きさの変化だけでは説明がつかない。我々は現在、この圧縮率の違いは頂点サイトを占有する F と Co 原子間の結合に何らかの変化が生じたものと推察している。今後、構造解析により原因を明らかにしたい。

構造解析を通してスピン状態と局所構造の相関を明らかにしたい。

参考文献

- [1] M. Al-Mamouri *et al.*, *Nature* **369**, 382 (1994).
- [2] M. Higashi *et al.*, *Chem. Mater.* **21**, 1543 (2009).
- [3] Y. Tsujimoto, *et al.*, *Chem. Commun.* **47**, 3263 (2011)

* TSUJIMOTO.Yoshihiro@nims.go.jp

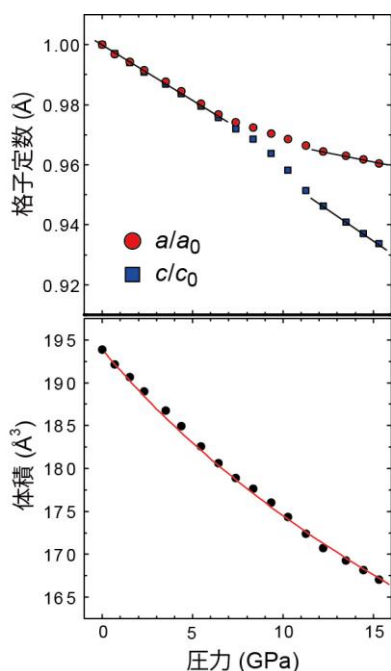


図 3. 常圧の格子定数 a_0 , c_0 で規格化した格子定数, 及び体積の圧力依存性.

4 まとめ

圧力誘起スピン転移を示す層状物質 $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{F}$ の高圧放射光 X 線回折実験を行なった。圧に対する体積変化は Co のイオン半径の変化に起因して大きな弾性率を示した。一方、 a 軸と c 軸の圧縮率は 6 GPa 前後で大きく変化し、 c 軸のそれは LS 状態に完全に移行した圧力範囲においても高い値を示した。今後、