OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Ab initio study on electronic states in ACu3Fe4O12(A=Ca, Sr, La)
Author(s)	磯山, 佳甫
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/52060
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　　名　　（　磯山　佳甫　）	
論文題名	*Ab initio* study on electronic states in $ACu_3Fe_4O_{12}$ (A=Ca, Sr, La) （第一原理計算による$ACu_3Fe_4O_{12}$ (A=Ca, Sr, La)系の電子状態）

論文内容の要旨

perovskite型酸化物の類似構造としてAサイト秩序型perovskite酸化物 $AA'_3B_4O_{12}$が知られている。この構造では遷移金属イオンがBサイトに加えてA'サイトにも入り、A'サイトが元々の12配位から平面４配位になる。この構造をとる物質に$ACu_3Fe_4O_{12}$ (A=Ca, Sr, La)系が挙げられる。これらの物質ではAイオンの状態により磁性や電荷秩序が大きく変化することが知られている。$CaCu_3Fe_4O_{12}$ではFe^{3+}と高原子価のFe^{5+}が岩塩型に配列したものであり、Feのモーメントが互いに平行に、Cu^{2+}はそれに対し反平行に揃ったフェリ磁性である。その一方でAイオンの価数がCaと同じ２価であると期待される$SrCu_3Fe_4O_{12}$では170-270 Kで空間群の変化を伴わない負の体積膨張率を示すような構造変化が起き、180-206 Kで常磁性から何らかの反強磁性的磁気秩序に相転移することがYamadaらによって報告されている。また、$LaCu_3Fe_4O_{12}$ではCu^{3+}という高原子価のCuが基底状態に存在していると考えられ、圧力印加でCu^{2+}の電荷秩序を持つと考えられている相への転移が報告されている。以上のことから格子体積圧縮や同価数のAイオン置換による結晶構造の変化が磁気安定性や基底電子状態に大きな影響を持つと考えられるがそのメカニズムは未解明である。

そこで本研究では$LaCu_3Fe_4O_{12}$の電子状態及び磁性への格子体積圧縮の効果、さらに$CaCu_3Fe_4O_{12}$と$SrCu_3Fe_4O_{12}$の電子状態を比較し、Aサイト置換による電子状態および磁性への影響を第一原理計算により調べた。すると、全ての物質の磁気安定性とバンド構造が実験と定性的に矛盾なく再現された。$LaCu_3Fe_4O_{12}$では基底状態のCu^{3+}的な電子状態が保たれ、絶縁体のままでいることで、高圧低体積領域においてCu^{2+}的な電子状態を持つ金属相に転移することが示された。$SrCu_3Fe_4O_{12}$では$LaCu_3Fe_4O_{12}$のCu^{3+}的な電子状態にホールがドープされたような相が安定になり、その負の体積膨張率は$LaCu_3Fe_4O_{12}$の一次的な相転移が二次的になったものと考えられる。さらに各物質の安定構造ではいずれもCuの局所環境は保たれていることから、Aサイト置換効果はFeの局所環境を変化させており、そのことで相安定性が変化しているものと考えられる。

様式7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　　名　（　磯山　佳甫　）		
	（職）	氏　　名
論文審査担当者	主 査　教 授　小口　多美夫	
	副 査　教 授　木村　剛	
	副 査　教 授　藤本　聡	
	副 査　准教授　白井　光雲	

論文審査の結果の要旨

perovskite型酸化物は陽イオン（AとB）を含むABO_3を標準的な組成としてもち、関連構造の酸化物においては磁性、誘電性、熱電性、超伝導性等の多種多様な物性を示すことが知られている。通常、Aイオンはイオン半径の比較的大きなアルカリ金属・アルカリ土類・希土類イオンから、Bイオンはイオン半径の比較的小さな遷移金属イオンから構成されており、特異な物性は酸素に配位されたB遷移金属イオンがその多くを担っている。最近の高温高圧合成技術や薄膜合成技術の進歩により、perovskite系においてより複雑な組成を有する酸化物が生成されるようになり、その一つとして標準的なABO_3のAイオン位置の3/4をイオン半径の小さな遷移金属イオンA'で置き換えたいわゆるAサイト秩序型perovskite型酸化物$AA'_3B_4O_{12}$を上げる事ができる。このAサイト秩序型酸化物系ではA'位置とB位置に二種類の遷移金属イオンを有することができるためこれまでにない多様な磁性が発現されるとともに、複数陽イオンの価数制御から電荷不均化や電荷移動等の新奇な現象が観測されている。本論文では、Aサイト秩序型酸化物系から$LaCu_3Fe_4O_{12}$、$CaCu_3Fe_4O_{12}$、$SrCu_3Fe_4O_{12}$を取り上げ、その安定構造と電子状態を第一原理計算により調べ、Aサイトイオンの違いによる磁性や価数との関係を詳しく議論した。まず、$LaCu_3Fe_4O_{12}$では非磁性のCu^{3+}状態が安定化し、Fe^{3+}イオンは反強磁性秩序を構成して、絶縁体となる計算結果を得て、これは実験的な基底状態を正しく説明するものである。高圧下ではCu^{2+}に転移し、リガンドホールが生ずることに起因してフェリ磁性金属状態が実現し、これも実験とつじつまが合う。結晶構造の類似性から、常圧高温で現れる常磁性金属相は高圧下でのフェリ磁性相と同じ価数状態であることが示唆された。一方、$CaCu_3Fe_4O_{12}$ではCu^{2+}のままで$Fe^{4+}\rightarrow Fe^{3+}+Fe^{5+}$の様に電荷不均化を起こし、フェリ磁性絶縁体が安定化されていることが示された。また、$SrCu_3Fe_4O_{12}$ではLa系のCu^{3+}状態にホールドープされた状況が現れ、わずかに磁化と電荷不均化を示す反強磁性的秩序が安定となることが示された。以上のように、複雑な複数のAサイト秩序型酸化物系に対して第一原理計算を実行し、電子状態から価数、磁性の安定性を議論し、その機構を明らかにしたとして、そのオリジナリティはたいへん高い。よって、博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。