

2006年度修士論文

秩序型 $(Y_{1-x}Sr_x)_{1-y}CoO_{3-\delta}$ における
酸素欠損制御と物性変化

理工学研究科 物理学専攻

博士前期課程

物質科学研究室

B0576015 佐藤智則

目次

第1章 序論	5
1.1 諸言	5
1.2 ペロブスカイト酸化物の基礎	6
1.2.1 主な特徴について	6
1.2.2 ペロブスカイト型 Co 酸化物について	12
1.2.3 酸素欠損型ペロブスカイト構造について	14
1.2.4 秩序型ペロブスカイト構造について	17
1.3 研究の背景	19
1.3.1 多重臨界点と巨大応答	19
1.3.2 秩序型 $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$	21
1.4 本研究の目的	24
第2章 実験方法	25
2.1 試料作製	25
2.2 結晶の評価	26
2.2.1 粉末 X 線 Rietveld 構造解析	26
2.2.2 ICP 発光分光分析装置	29
2.3 酸素量の制御	31
2.3.1 雰囲気制御高温炉によるアニール処理	31
2.3.2 高酸素圧処理	31
2.4 酸素量の評価	32
2.4.1 示差熱重量天秤 (TG) による評価	32
2.5 物性測定	34
2.5.1 電気抵抗率測定	34
2.5.2 磁化測定	34
第3章 実験結果 ~ 結晶構造 ~	37
3.1 結晶構造の組成 x 依存性	37
3.1.1 はじめに	37
3.1.2 回折パターンの変化	38
3.1.3 解析結果	39
3.1.4 本節のまとめ	40
3.2 結晶構造の A サイト欠損 y 依存性	41
3.2.1 はじめに	41
3.2.2 回折パターンの変化	43

3.2.3	解析結果	44
3.2.4	本節のまとめ	45
3.3	結晶構造の酸素欠損量 δ 依存性	46
3.3.1	はじめに	46
3.3.2	回折パターンの変化	47
3.3.3	本節のまとめ	49
3.4	本章のまとめ	50
第4章	実験結果 ~物性~	51
4.1	物性の組成 x 依存性	51
4.1.1	磁化・電気抵抗の変化	51
4.1.2	解析結果	54
4.1.3	本節のまとめ	56
4.2	物性の A サイト欠損 y 依存性	57
4.2.1	磁化・電気抵抗の変化	57
4.2.2	解析結果	59
4.2.3	本節のまとめ	60
4.3	物性の酸素欠損量 δ 依存性	61
4.3.1	物性の酸素欠損量 δ 依存性	61
4.3.2	解析結果	67
4.3.3	本節のまとめ	68
4.4	本章まとめ	69
第5章	本研究のまとめ	71
5.1	考察	71
5.2	まとめ	73
5.3	今後の展望	74
	参考文献	75
	謝辞	78

第1章 序論

1.1 諸言

1839年にGustav Roseがロシアのウラル山脈で発見した CaTiO_3 (灰チタン石)は、鉱物学者Aleksevich von Perovskiの名にちなんでペロブスカイト(Perovskite)と名付けられた。 CaTiO_3 と類似した結晶構造は一般にペロブスカイト型構造と呼ばれ、多彩なペロブスカイト構造を持つ酸化物がこれまでに発見されている。ペロブスカイト型酸化物は、強磁性や強誘電性などの様々な物性を示すことが分かってくると物理学者の興味の対象となっていく。しかし、多くの研究者達はバンド理論などの従来の固体物理の理論では、ペロブスカイト酸化物において観測される現象を説明できないことに頭を悩ませていた。それは、これらの物質が持つ電子が互いに強い相関を持ちながら存在する強相関電子であることに原因があったが、同時にその強相関電子こそが豊富な物性を示す鍵でもあった。

1986年に強相関電子の重要性を世界中の物性物理学者達が再認識せざるを得ない発見があった。それは、J. G. BednorzとK. A. MüllerによるBa-La-Cu-O銅酸化物における高温超伝導の発見 [1]である。この歴史的な発見を契機に、強相関電子系物質の研究が急速な進歩を遂げることとなった。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ における超巨大磁気抵抗効果¹の発見 [2, 3]や、希土類Mn酸化物(RMnO_3 ; Rは希土類)における巨大電気磁気効果²の発見 [4]などの非自明な相関(交差相関)の発見が代表的な研究成果である。これらに代表される強相関電子系ペロブスカイト酸化物は、物理学的な興味だけではなく次世代のハードディスクの磁気ヘッドや、より高密度な磁気記録媒体、不揮発性メモリであるMRAM³などへの応用も期待されている。

このように強相関電子系物質であるペロブスカイト型酸化物は、金属や半導体に次ぐ新しい素材として脚光を浴びているにも関わらず、実用化までには至らない場合が多い。その理由は、巨大応答や電子物性は室温以下の温度領域に発現するからである。例えば、高温超伝導体における最も高温の超伝導転移温度は、高圧下におけるHg-Ba-Ca-Cu-O水銀系銅酸化物での160Kが最高記録である。このように、豊富な物性を持ちながら温度的に不利であることが多く実用的ではないのである。そのため、強相関効果が発現する温度を室温以上に上昇させることは応用上重要となっている。今回着目した秩序型ペロブスカイト型酸化物は、結晶内に格子やポテンシャルの乱れが無いために、無秩序型に比べ高い転移温度を持つことが報告されている [5, 6]。特に秩序型 $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ では、後述するように酸素量の制御により室温以上での巨大応答が期待できる条件を備えている。本研究の成果が、豊富な物性を持つペロブスカイト型酸化物の実用化に有用な知見を提供すること期待する。

¹Colossal MagnetoResistance Effect(CMR 効果):磁場印加により電気抵抗が数桁にわたり変化する現象。

²Magnetoelectric Effect(ME 効果):電場によって磁化が、磁場によって電気分極が生じる現象。

³Magnetoresistive Random Access Memory:記憶素子に磁性体を用いた不揮発性メモリの一種。

1.2 ペロブスカイト酸化物の基礎

1.2.1 主な特徴について

強相関電子系

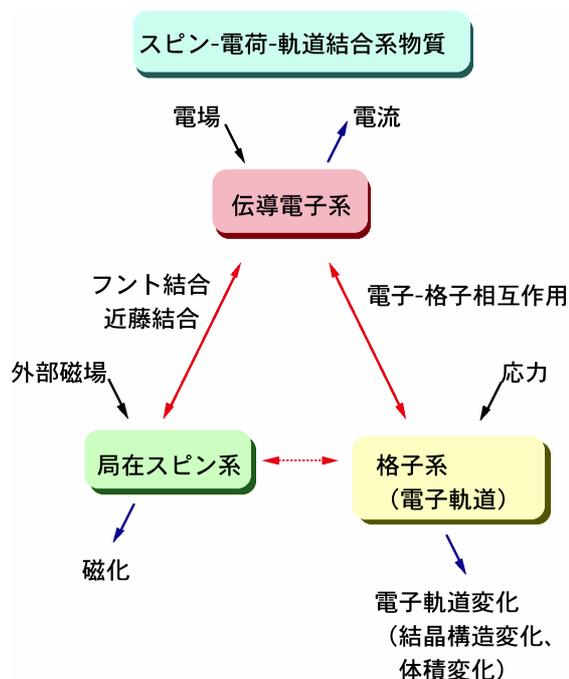


図 1.1: 強相関電子系における交差相関特性。

強相関電子系とは、電子間の強いクーロン相互作用のため、従来のバンド理論が破綻した系のことを言い、その代表的な物質がペロブスカイト酸化物⁴である。強相関電子系物質中の電子は、電子間の強い相互作用があるために金属中の電子のように自由に動き回ることが出来ず、局在性が強くなる。その結果、電子が持つスピン・電荷・軌道の3つの自由度があらわになり、これらの自由度は結晶中で強く結合する。このことが電場による電流制御や磁場による磁化制御、圧力による格子(軌道)制御などの自明な相関のみならず、図 1.1 に示すような磁場による電気抵抗・電気分極制御や電場による磁化制御など自明ではない相関(交差相関)の基となり、巨大磁気抵抗効果や電気磁気効果などを発現させる。また、熱電変換や光電変換もこのような交差相関に含まれ、エレクトロニクス的发展はもとより、環境・エネルギーの観点から見ても強相関電子系は非常に重要なキーワードになっている。

⁴強相関電子系物質でないペロブスカイト酸化物ももちろん存在する。

ペロブスカイト構造とその制御方法

ペロブスカイト酸化物は、酸素イオンを頂点とした八面体が連なった構造 (図 1.2(a)) をしている。ここではそのペロブスカイト構造の詳細とペロブスカイト酸化物の制御方法を説明する。

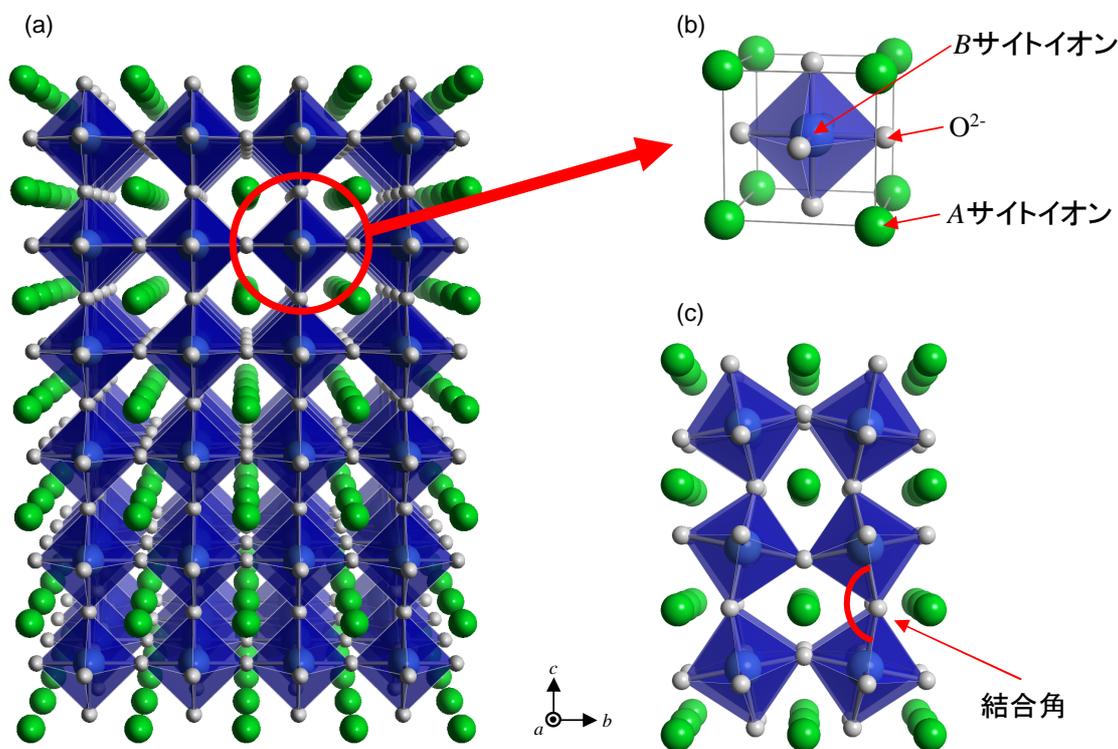


図 1.2: ペロブスカイト型構造の模型。(a)(b):単純ペロブスカイト構造、
(c) 歪んだペロブスカイト構造。

ペロブスカイト型酸化物は一般に ABO_3 (A :希土類イオンおよびアルカリ土類イオン B :遷移金属イオン) という化学式で表される。その基本構造は図 1.2(b) の様に、 B サイトイオンの周りに 6 個の酸素イオンが規則正しく取り囲み BO_6 八面体を形成している。 BO_6 八面体は、頂点にある酸素イオンを隣接する BO_6 八面体の酸素イオンと共有し、三次元的なネットワークを形成している。また、 A サイトイオンは BO_6 八面体のネットワークの隙間を埋めるように配置されている。ペロブスカイト構造を取り扱う場合は、このような BO_6 八面体を一つ含む構造を基本胞 (Primitive Cell) とする。

ペロブスカイト型構造は化学的に堅牢であり、その構造を保ったまま、非常に広い組成範囲で A サイトイオンや B サイトイオンを置換することが出来るという利点がある。特に A サイトイオンを系統的に変化させることで以下の二つの効果が得られる。

ひとつはバンド幅制御と呼ばれ、 BO_6 八面体の結合角を変化させることで電子のトランスファーを制御できる。 A サイトイオンの平均イオン半径が小さくなるように置換を施すと、図 1.2(c) のように結晶が歪んでくる。その結果、 $B-O-B$ の結合角は 180° から減少し、電子のトランスファーは小さくなる。このとき、理想的な立方晶ペロブスカイト型

構造からのずれを測る指標として、式 1.1 で表される許容因子 f が使われる。

$$f = \frac{\langle r_A \rangle + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1.1)$$

$\langle r_A \rangle$ 、 r_B 、 r_O はそれぞれ A サイトの平均イオン半径、 B サイト、 O のイオン半径であり、許容因子 f が 1 に近いほど理想的な立方晶に近い構造をとる。

ふたつめはバンドフィリング (バンド占有率) 制御と呼ばれ、3 価の希土類イオンを 2 価のアルカリ土類イオンで置換することで B サイトイオンの価数を 3 価から 4 価へ変化させることが出来る。例えば、 A サイトの 3 価のイオンを 2 価のイオンで x だけ置換すると、 B の平均価数が $(3+x)$ 価になり、 B サイトの遷移金属イオンに x だけホールをドープしたことに相当する。このようなホールドープを行い物質中の電子数を減らすことで、強相関電子の相互作用を変化させることが出来る。このように遷移金属イオンのバンドフィリングを制御することで、局在と非局在が競合した複雑な電子物性の発現が可能となる。

A サイトイオンを置換する事で理想的な立方晶からずれた場合、ひとつの基本胞だけでは周期構造が表現できなくなることがある。図 1.2(c) の結晶もそのひとつで、 a, b 軸はペロブスカイト構造の対角線方向に軸を取った単純ペロブスカイト構造 $\sqrt{2}$ 個分を、 c 軸は単純ペロブスカイト構造 2 個分を用いることで初めて周期性が表現できる (図 1.3)。この場合、単純ペロブスカイト構造の一辺の長さを a_p として、 $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 2a_p$ の周期の構造を持つと表現される⁵。

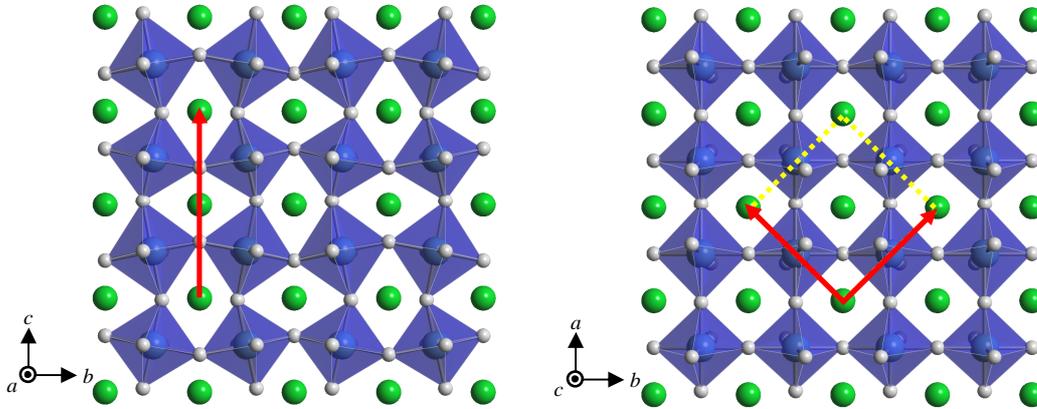


図 1.3: $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 2a_p$ 結晶軸の取り方の例。

⁵ a_p の p は Primitive Cell の P であり、単純ペロブスカイト構造を軸の方向に取ると言う意味で使用される。

酸素量制御によるフィリング制御

A サイト置換以外にも B サイトイオンの価数を変化させる方法として、酸素量制御によるバンドフィリング制御がある。 ABO_3 の化学式で表されるペロブスカイト酸化物は酸素イオンが3つあるために、A サイトイオンが3価であった場合、B サイトイオンの価数が3価になる。例えば3つある酸素イオンを1つ取り除いた場合 (ABO_2)、A サイトイオンの価数は変わらず、B サイト遷移金属イオンの価数は3価から1価に変化する⁶。このように、酸素の数が本来のペロブスカイト酸化物よりも少ないものを酸素欠損型ペロブスカイト型酸化物と呼ぶ。一般的に、酸素欠損型ペロブスカイト酸化物の組成式は $RE_{1-x}AE_xBO_{3-\delta}$ (RE^{3+} , AE^{2+} , δ :酸素欠損量) と書かれる。酸素欠損が δ だけ生じると B の平均価数は $(3+x-2\delta)$ 価になり、B サイトの遷移金属イオンに電子をドーピングしたことに相当する。

ある特定の酸素欠損量をもつ酸素欠損型ペロブスカイト型酸化物を表現する場合は $ABO_{3-\delta}$ の化学式で表さず、 $A_nB_nO_{3n-1}$ ($\delta=\frac{1}{n}$) と表現することがある⁷。 n が大きいほど酸素欠損量 δ は小さく、酸素欠損量 $\delta=0.5$ のとき $ABO_{2.5}$ ではなく $A_2B_2O_5$ ($n=2$) と表され、酸素欠損量 $\delta=0.25$ のとき $ABO_{2.75}$ ではなく $A_4B_4O_{11}$ ($n=4$) と表される。このような酸素欠損型ペロブスカイト型酸化物はその構造にも特徴がある (1.2.3 節で詳しく説明する)。特に、 $A_2B_2O_5$ はブラウンミレライト型構造として知られている。

⁶これは極端な例で、一般に遷移金属も安定な価数を持つ。このため、これほど大きな変化は起こさない。

⁷似たような化学式に層状ペロブスカイト型構造である $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ (Ruddlesden-Popper series) があるが、酸素欠損を伴わず、 n を変えただけでは B サイトイオンの価数は変化しない。このシリーズはペロブスカイト型酸化物の結晶構造の次元性を制御できる例として知られており、結晶構造は ab 面に広がる BO_2 の n 重層と A_2O_2 の層が c 軸方向に積層した特徴的な構造を取る。特に、 $n=1$ は化学式 $A_2B_1O_4$ となり、二次元的構造を持つ 214 構造として知られており、 $n=2$ は化学式 $A_3B_2O_7$ となり、擬二次元的構造を持つ 327 構造として知られている。

3d軌道の電子状態

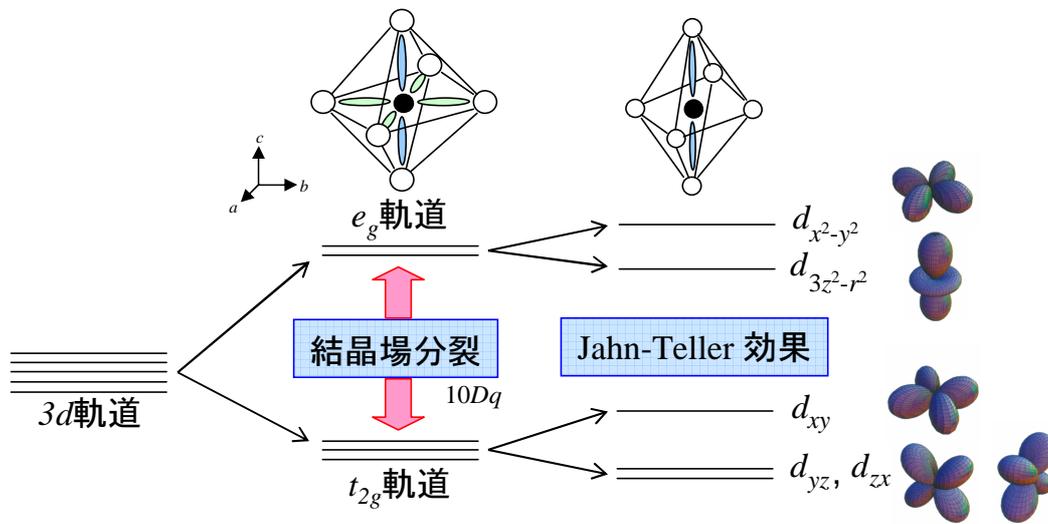


図 1.4: 遷移金属イオンの 3d 軌道のエネルギー準位の模式図。

孤立した遷移金属イオンの d 軌道は 5 重に縮退しており、スピンの自由度を考慮すると最大 10 個の電子を d 軌道に収容できる。しかし、結晶中の遷移金属元素は、その周りを取り囲む陰イオンによる結晶場の影響を受け、 d 軌道の縮退が解ける。ペロブスカイト型酸化物の場合、遷移金属イオン B は 6 個の O^{2-} に囲まれて BO_6 八面体を形成し、その結晶場の効果により 5 重縮退した d 電子軌道はエネルギー準位の低い 3 重縮退した t_{2g} 軌道とエネルギー準位の高い 2 重縮退した e_g 軌道の二つに分裂する (図 1.4)。 e_g 軌道 ($d_{x^2-y^2}$ 、 $d_{3z^2-r^2}$) の電子雲は BO_6 八面体の O^{2-} の方向に伸びているのに対し、 t_{2g} 軌道 (d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx}) の電子雲は O^{2-} を避けるように伸びている。このため、 O^{2-} の電子雲との重なりが大きい e_g 軌道はクーロン斥力の影響を強く受けエネルギー準位が高くなり、 O^{2-} の電子雲との重なりが小さい t_{2g} 軌道はエネルギー準位が低くなる。 t_{2g} 電子は O^{2-} との混成が小さいため動きにくいので電子が局在化しやすく、磁気モーメントを形成するのに対し、 e_g 電子は O^{2-} との混成が大きいため伝導を担う。

一般に、立方対称の結晶場における二重に縮退した e_g 軌道に電子が奇数個収まった場合、結晶構造の対称性を低下させることで二重縮退を解き、エネルギー的に安定化する Jahn-Teller 効果⁸が現れることが知られている。この効果は、歪みエネルギー分裂したことによる電子エネルギーの低下が、格子が歪んだことによる歪エネルギーの上昇よりも大きく、全体のエネルギーが低くなる場合に起こる。例えば、図 1.4 の様に BO_6 八面体が c 軸方向に伸び ab 面内で縮んだ正方対称に変形した場合を考えてみる。 BO_6 八面体が縦に伸びたことで、 $d_{3z^2-r^2}$ 軌道と O^{2-} の重なりが小さくなるのに対し、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道と O^{2-} の重なりは大きくなる。その結果、 $d_{3z^2-r^2}$ 軌道のエネルギー準位は低くなり、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道のエネルギー準位は高くなる。 t_{2g} 軌道も同様に、 O^{2-} との重なりが小さくなる d_{yz} 軌道と d_{zx} 軌道のエネルギー準位は低下し、 O^{2-} との重なりが大きくなる d_{xy} 軌道はエネルギー

⁸電子と格子間の強相関効果の例。原子が 2 等辺 3 角形や正多面体のような高い対称性をもつ幾何学的配置をとる多原子分子において起こる。

準位が高くなる。

図 1.5 に具体的な $3d$ 遷移金属イオンの電子配置を示している。電子配列はフント則⁹と結晶場のエネルギーの大小関係に従い配列される。実際の結晶中においては結晶場中分裂のため、 $3d$ 電子の全軌道角運動量量子数 L は凍結 ($L=0$) しており、全スピン角運動量量子数 S だけを考えれば良い。フント則が働く d 軌道の電子は、 t_{2g} 軌道から順にアップスピンの電子が入っていき、電子が 3 つ t_{2g} 軌道に収容されている後、4 つ目を収容するときにはじめて e_g 軌道に電子が入る。さらに電子が増え、電子が 5 つ収容されている後に、6 つ目を収容するときにはじめてダウンスピンが t_{2g} 軌道軌道に入る。また、結晶場分裂によるエネルギーの大きさがフント結合のエネルギーを上回る場合、全スピン角運動量量子数 S が小さい値をとることもある。例えば、 Fe^{2+} や Co^{3+} などでは、結晶場エネルギーとフント結合のエネルギーのバランスによって $S=0$ の Low Spin 状態や $S=1$ の Intermediate Spin 状態、 $S=2$ の High Spin 状態をとる。このようなスピン状態の変化が温度によって起こる例を次節に示す。

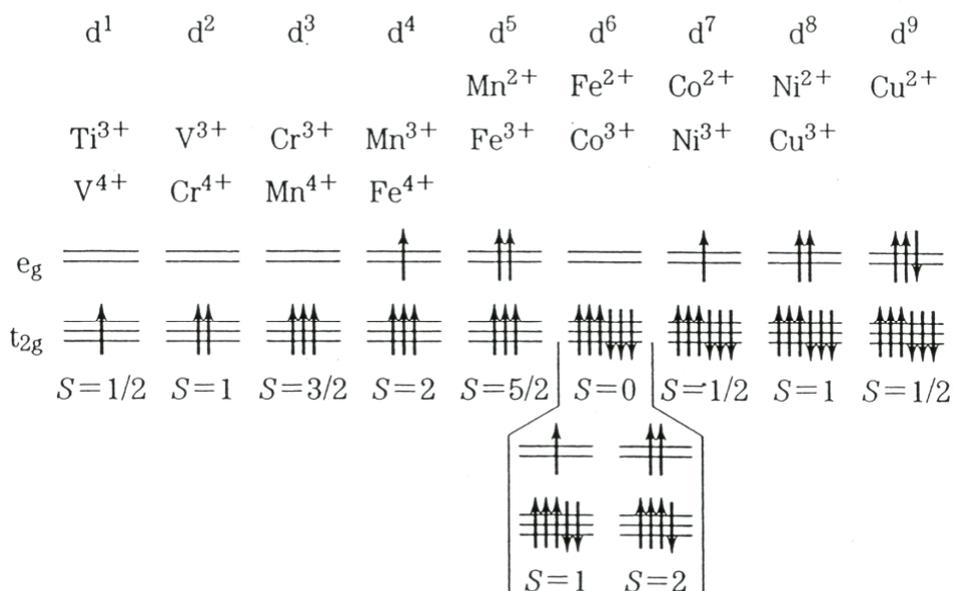


図 1.5: $3d$ 遷移金属イオンの立方対称の結晶場における d 軌道の電子状態の模式図。[7]

⁹フント則とは、パウリの原理が許す範囲で最大の全スピン角運動量量子数 S をもち、その中で最大の全軌道角運動量量子数 L をもつような電子配置をとるという規則のことを言う。

1.2.2 ペロブスカイト型 Co 酸化物について

本研究で取り扱う物質はペロブスカイト型 Co 酸化物である。ペロブスカイト型 Co 酸化物は、先述の通り、結晶場エネルギーとフント結合のエネルギーバランスにより複数のスピン状態をとる特徴がある。ペロブスカイト型 Co 酸化物について、スピン状態が変化したときの物性とフィリング制御を行ったときの物性を過去の実験例を引用して説明する。

LaCoO₃

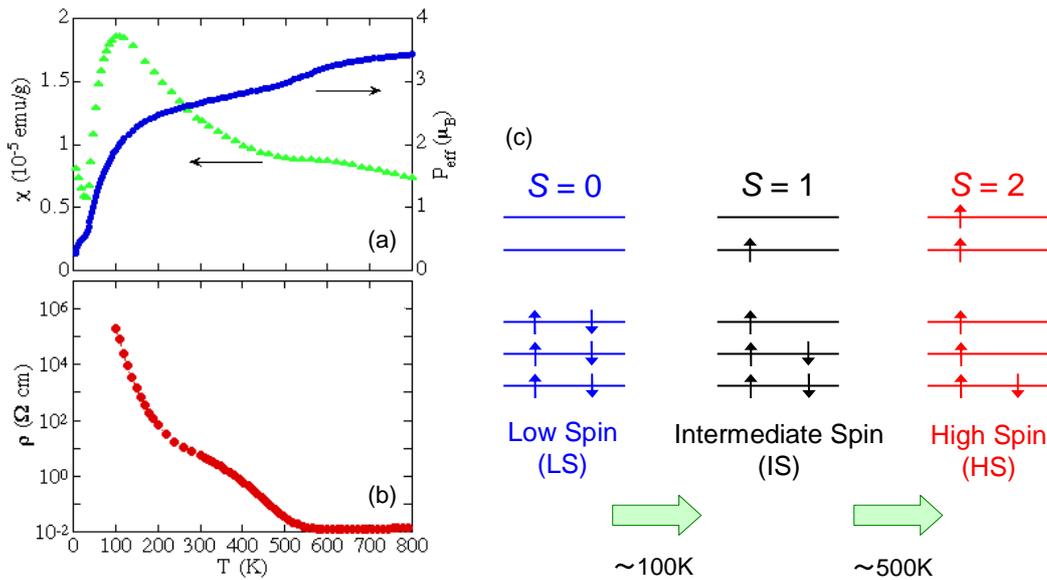


図 1.6: LaCoO₃ の (a) 磁化率、有効磁気モーメント、(b) 電気抵抗率の温度依存性 [14]、(c) 各温度での Co³⁺(3d⁶) の 3d 軌道の電子状態の模式図。

LaCoO₃ はスピン状態が温度により変化するという特異な現象を示し、スピン状態により様々な物性を示すため、古くから研究 [8–13] がされている。図 1.6 に LaCoO₃ の磁化率 (a) と電気抵抗率 (b) の温度変化を示す。低温から 100K 付近に向かって温度が上昇するに従い、磁化率と有効磁気モーメントは急激に増大する。この磁気モーメントの増大は、Co³⁺ の電子状態が最低温における $S=0$ の Low Spin 状態 (非磁性スピン状態) から、温度の上昇によって、 $S=1$ の Intermediate Spin 状態 (磁性スピン状態) へと変化することに起因する。電気抵抗率を見ると、約 500K 近傍で金属-絶縁体転移を起ることが分かる。これは 500K 以上の温度では Co³⁺ の電子状態が $S=2$ の High Spin 状態となることで、伝導に寄与する e_g 電子が増大するために金属-絶縁体転移 (MIT) を起こすと考えられる。

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$

LaCoO_3 にホールドーブをした $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ は、数多くの研究 [15–20] がなされている。図 1.7 に $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の電子相図を示す。 $x=0$ のとき観測された $S=0$ の Low Spin - Intermediate Spin 転移温度は僅かな Sr 置換により急激に低下する(図中)。さらに x を増加していくと、 $x=0.05$ 付近の 20K 以下において、スピングラス相 (SG) が出現する。スピングラス相を持つ組成における高温側の T_{irr} は ZFC と FC での磁化に差が生じはじめる温度である。さらに Sr をドーブしていくと $x=0.18$ を超えたところで強磁性金属相 (FM) に転移する。この強磁性金属転移温度 T_C は Co^{3+} と Co^{4+} が 1:1 の割合で混ざった $x=0.5$ で最も高い。高温領域では $x=0.35$ を境に常磁性半導体 (PS) から常磁性金属が (PM) へと相転移する。

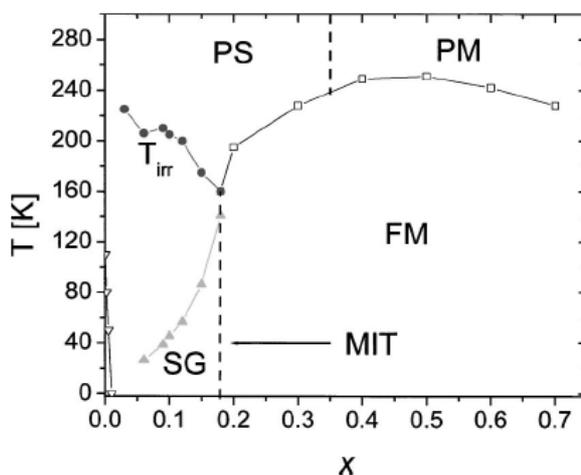


図 1.7: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ における電子相図。 [18]

1.2.3 酸素欠損型ペロブスカイト構造について

酸素欠損の秩序化

通常のペロブスカイト型酸化物は ABO_3 の組成式を持ち、 BO_6 八面体が連続して連なる構造 (図 1.2(a) 参照) を持つことを 1.2.1 節において説明した。上記の組成式では表すことの出来ない数多くの派生型構造が存在する。その派生型構造のひとつとして図 1.8 に示すような酸素欠損型ペロブスカイト酸化物がある。酸素欠損型ペロブスカイト酸化物では、酸素が欠損することによって BO_6 八面体が BO_5 正方ピラミッドや BO_4 四面体を形成する構造をとる。酸素欠損型ペロブスカイト構造は、 A サイトに 2 価のアルカリ土類イオンを含む場合や、 B サイトに 2 価、3 価で安定なイオン (高価数で不安定なイオン) を含む場合に多く形成される。このような酸素欠損は B サイトイオンが安定に存在するために酸素を欠損させることで価数を調節 (酸素欠損をすることで B サイトの価数が低下する) しようとするからであり、必ずしも人為的に酸素量を制御しなくても酸素欠損型のペロブスカイト構造は自然に存在する。このような酸素欠損型ペロブスカイトにおいては、酸素欠損が秩序化することが多く、酸素欠損秩序型ペロブスカイトは次の 1.2.4 節で述べる秩序型ペロブスカイトの一つである。その秩序構造は同じ酸素欠損量であっても必ずしも一致せず、 A サイトイオンや B サイトイオンによって大きく異なる。

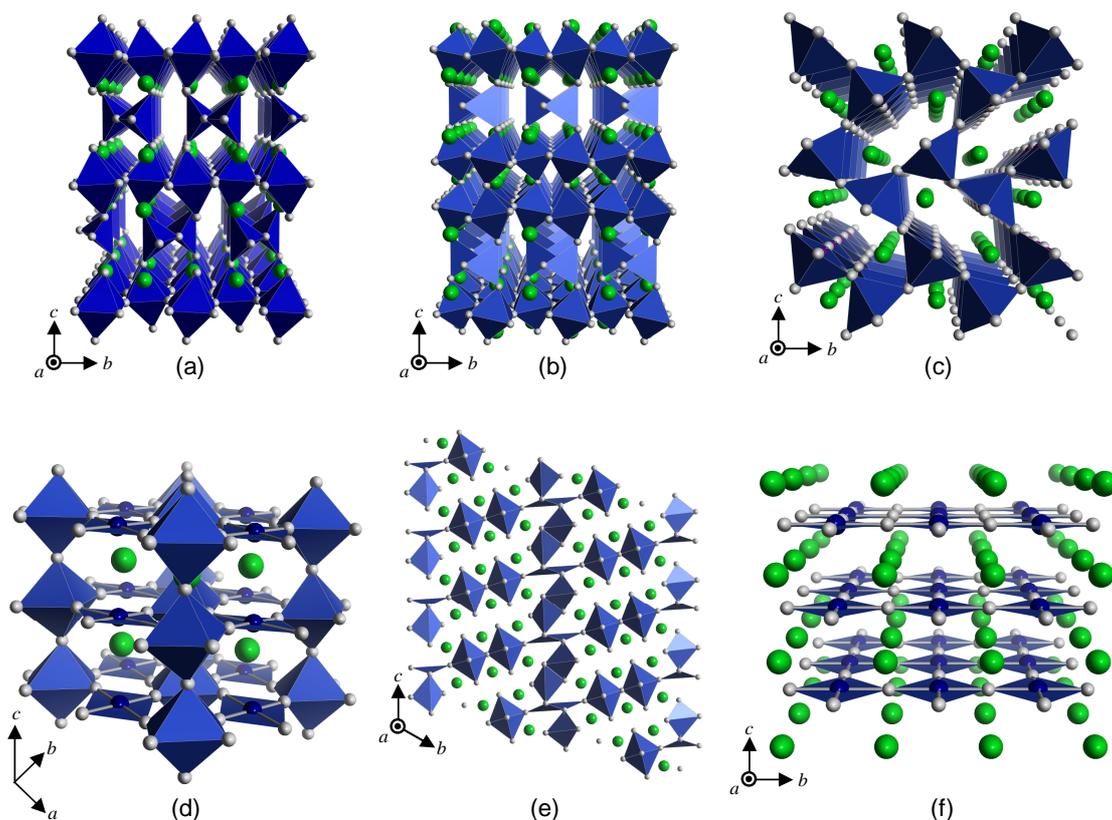


図 1.8: 酸素欠損型ペロブスカイト酸化物の結晶構造の例 [21–28]。

(a): $Sr_2Fe_2O_5$, (b): $Ca_3Fe_2TiO_8$, (c): $Ca_2Mn_2O_5$, (d): $La_2Ni_2O_5$,
 (e): $La_2Cu_2O_5$, (f) $LaNiO_2$

(a): $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ は、 Fe^{3+} が安定であるために酸素欠損 ($\delta=0.5$) を持ち、斜方晶系ブラウンミレライト型構造として知られている。ブラウンミレライト構造は、 a 軸方向に酸素イオンが引き抜かれた列が 1 本置きに並んでおり、酸素欠損を含む ab 面と酸素欠損を含まない ab 面が c 軸上で交互に積層した構造を持つ。酸素欠損を含む ab 面の Fe イオンは、最近接の酸素 6 個のうち 2 つを失い 4 配位となり、 FeO_4 四面体を形成する。その上下の面内の Fe イオンは元の 6 配位であり、 FeO_6 八面体のままである。

(b): CaTiO_3 - $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 系の $\text{Ca}_n(\text{Fe,Ti})_n\text{O}_{3n-1}$ で表される $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{TiO}_8$ ($n=3$) は、 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} が安定であるために酸素欠損 ($\delta=0.33$) を持ち、 $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 同様に、 a 軸方向に酸素欠損した ab 面と欠損していない ab 面が c 軸上で交互に積層した構造をしている。この結晶の場合、酸素欠損を含まない層が $(n-1)$ 枚と、酸素欠損を含んだ層が 1 枚積み重なる構造として知られており、 $n=3$ である $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{TiO}_8$ の ab 面の連なりは、酸素欠損を含まない層 (A) が 2 枚と酸素欠損を含む層 (B) が 1 枚が AAB … と積み重なっている。

(c): $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ は、 Mn^{3+} が安定であるために $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ と同様に酸素欠損 ($\delta=0.5$, $n=2$) を持っているが、酸素欠損の秩序配列は $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ の場合と異なっている (図 1.8 の (c))。このような違いは Fe^{3+} と Mn^{3+} の e_g 軌道にある電子数の違いによる Jahn-Teller 歪みの違いに由来する。 $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ の場合、すべての Mn イオンは近接の酸素 6 個のうち 1 つを失い、 MnO_5 正方ピラミッドを形成する。

このほかにも、以下のような構造が知られている。(d): $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ は ab 面に 6 配位の NiO_6 八面体と 4 配位の NiO_4 平面が交互に配列した構造をとる。(e): $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ は 6 配位の CuO_6 八面体と 4 配位の CuO_4 四面体が図 1.8(e) に示すような複雑に配列した構造をとる。(f): LaNiO_2 は酸素欠損が $\delta=1.0$ と大きく、4 配位の NiO_4 平面が ab 面に連なった構造をとる。

$\text{Sr}_n\text{Fe}_n\text{O}_{3n-1}$ の酸素量による秩序構造の変化

酸素欠損型ペロブスカイト酸化物は、一定の A、B サイトの組成を持つ物質においても、酸素量によって複数の酸素秩序構造を持つ場合が多く、 $\text{Sr}_n\text{Fe}_n\text{O}_{3n-1}$ もそのひとつである。図 1.9 にその模式図を示す。

図 1.9(a): $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($\delta=0.5$, $n=2$) は前節で説明したように、酸素欠損がなく FeO_6 八面体のみ含む A 層 (図 1.9 の A 層) と、 FeO_4 四面体からなる B 層 (図 1.9 の B 層)、B 層を ab 面内で反転操作した B' 層 (図 1.9 の B' 層) とが c 軸方向に ABAB' … と積層した構造を持っている。

(b): $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ ($\delta=0.25$, $n=4$) は酸素が ab 面内に一次的に欠損している点で $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ と同じであるが、その欠損の配列は $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ と異なる。 $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ は、 ab 面内に酸素を一つ失った FeO_5 正方ピラミッドの列と酸素を失っていない FeO_6 八面体の列とが 1 本置きに並んだ構造を持つ (図 1.9 の C 層)。このような配列を持つ C 層と C 層を ab 面に水平な面で鏡映した C' 層とが c 軸方向に CC' … と相互に積層した構造をしている。

(c): 酸素欠損が $\delta=0.125$ と最も少ない $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$ ($n=8$) は、 FeO_6 八面体が $[1\ 1\ 0]_p$ 方向と $[-1\ 1\ 0]_p$ 方向に連なるチェック模様を形成し、チェック模様の隙間に 1 つ酸素欠損のある FeO_5 正方ピラミッドが配置する層を持つ (図 1.9 の D 層)。このような配列を持つ D 層と D 層を ab 面に水平な面で鏡映した D' 層とが c 軸方向に DD' … と相互に積層した構造をしている。

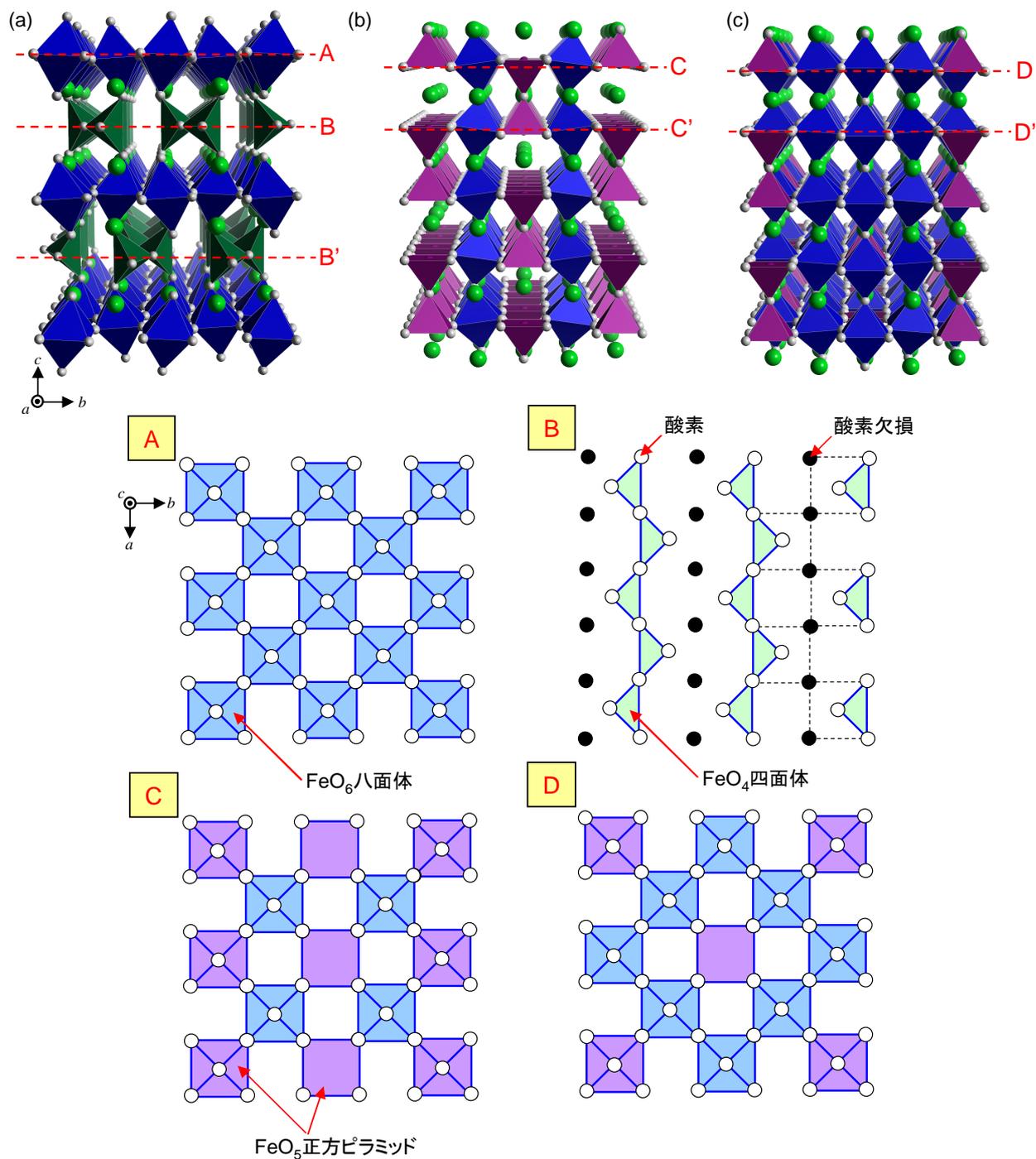


図 1.9: $\text{Sr}_n\text{Fe}_n\text{O}_{3n-1}$ の模式図。(a): $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($n=2$), (b): $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ ($n=4$), (c): $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$ ($n=8$) の酸素欠損の秩序構造を示す。A ~ D は ab 面断面模式図。B' 層は B 層を反転操作したものであり、C' 層は C 層を、D' 層は D 層をそれぞれ ab 面で鏡映操作したものである。

1.2.4 秩序型ペロブスカイト構造について

A サイト秩序型ペロブスカイト型構造

通常 A サイトイオンを整数比で組み合わせても、A サイトイオンの配列には規則性は表れない(図 1.10(左上))。しかし、価数やイオン半径に大きな差のある 2 種類以上の A サイトイオンを整数比で組み合わせた場合に、A サイト元素が規則的に配列した A サイト秩序型ペロブスカイト構造をとる場合がある。

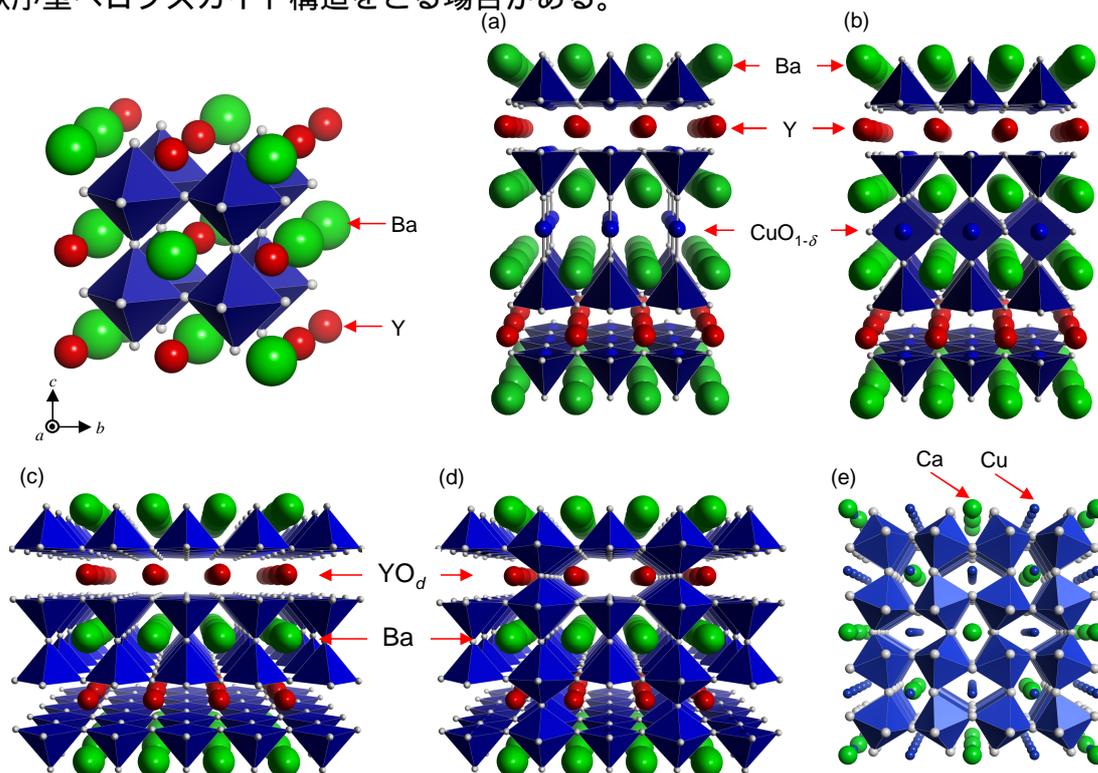


図 1.10: A サイト秩序型ペロブスカイト構造の結晶構造の例 [29–32]。(左上):無秩序型 $\text{Y}_{1/2}\text{Ba}_{1/2}\text{MnO}_3$, (a): $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, (b): $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, (c): YBaCo_2O_5 , (d): $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, (e): $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$

図 1.10 の (a)(b) は Y-Ba-Cu-O 系銅酸化物高温超伝導体であり、最も研究がなされている A サイト秩序型ペロブスカイト型酸化物である¹⁰。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の構造は、BaO 層と酸素を含まない Y 層とが 2:1 の割合で c 軸方向に交互に積み重なった構造をしている。Y 層に酸素が含まれないのは、Y イオンのイオン半径が小さく高い配位数¹¹を取れないためである¹²。また、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の酸素量の差は Ba 層に挟まれた $\text{CuO}_{1-\delta}$ 層に起因する。このような酸素欠損量 δ の減少は、ホールドープに相当することが知られている (1.2.1 節参照)。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の超伝導転移温度は、 $\delta=0.04$ のとき 90K と最も高くなる。

¹⁰層状ペロブスカイト型酸化物と呼ばれることもある。

¹¹中心となるイオンまたは原子に配位している原子またはイオンの数。ここでは Y イオンに隣接する酸素イオンの数。単純ペロブスカイト構造の場合、配位数は 12 になる。

¹²イオン半径が小さい A サイトの近くに酸素欠損が集まり、酸素欠損が生じることで A サイトの秩序も促進される。このような作用により物質内での秩序構造が完成する。

図 1.10 の (c)(d) は $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ の組成式で表される秩序型ペロブスカイト酸化物である。 YBaCo_2O_5 ($\delta=0$)、 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ ($\delta=0.5$) とともに YO_δ 層と BaO 層が c 軸方向に相互に積み重なった構造をしている。また $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ における YO_δ 層の酸素は、 a 軸方向に酸素が並んだ列と酸素が無い列が交互に並んだ配列を持つ。 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ では、酸素量が $\delta=0.5$ のとき金属絶縁体転移 ($T_{\text{MI}}=300\text{K}$) を起こす。そして、酸素量が僅かに $\delta=0.5$ からずれただけで金属絶縁体転移は起こさないことが報告 [33, 34] されている。このように、酸素欠損量と結晶構造の秩序度や物性は密接に関係しており、ペロブスカイト酸化物における酸素量の決定は非常に重要となっている。

このほかにも $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ の一般式で表せる A サイト秩序構造も存在する。このタイプの秩序型構造は、 A はイオン半径が大きく電子の分布が球状の Na^+ や Ca^{2+} や希土類元素、 A' は Jahn-Teller 活性¹³な Cu^{2+} や Mn^{3+} 、 B は Ti^{4+} や Cr^{4+} 、 Mn^{3+} 、 Ru^{4+} などである。 $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ の秩序構造 (図 1.10(e)) は、 a 軸方向に Ca が一次的に配列した列と Cu が一次的に配列した列、 Ca と Cu が交互に配列した列の 3 つが規則的に配列している。

B サイト秩序型ペロブスカイト型構造

B サイトイオンも A サイトイオン同様に秩序配列をとる場合がある。2種類の価数の大きく異なる B サイトイオンが 1:1 の割合で含まれる場合に秩序化が生じる。代表的な B サイト秩序型ペロブスカイトは、図 1.11(a) と (b) に示す 2 つのパターンがある。その秩序配列は、 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ のように、 FeO_6 八面体と MoO_6 八面体が $[1\ 1\ 1]_p$ 方向に連なり交互に配列する場合と、 $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ のように、 CuO_6 八面体と SnO_6 八面体が ab 面で連なり c 軸方向に積み重なった配列をする場合がある。特に $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ や $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ 、 $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ など強磁性転移温度 T_C が $400\text{K} \sim 600\text{K}$ と高いため関心が集まっている [35]。このほかにも $\text{Ba}_4\text{Sb}_3\text{LiO}_{12}$ や $\text{Ba}_4\text{Bi}_3\text{LiO}_{11}$ など様々な B サイト秩序型ペロブスカイト構造が知られている。

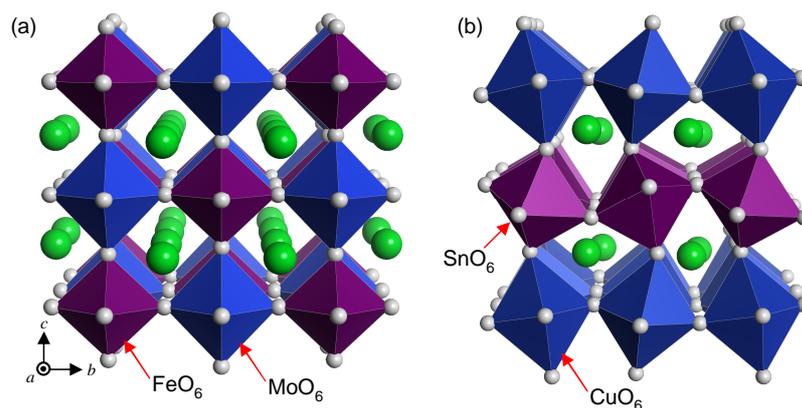


図 1.11: B サイト秩序型ペロブスカイト構造の結晶構造の例 [36, 37]。

(a): $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, (b): $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$

¹³ BO_6 八面体の場合は e_g 軌道に奇数の電子があり、Jahn-Teller 効果が発現するもの。

1.3 研究の背景

1.3.1 多重臨界点と巨大応答

多重臨界点

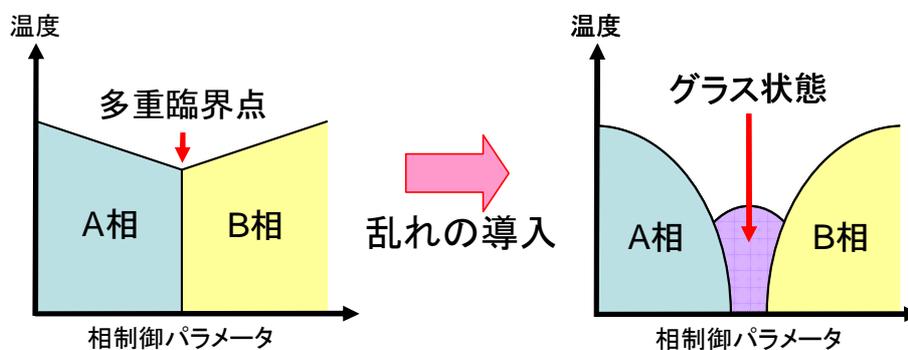


図 1.12: 秩序型 (左) と無秩序型 (右) の電子相図模式図。

秩序型ペロブスカイト酸化物のような乱れが小さい系においては、図 1.12(左) に示すような 2 つの秩序相が競合し、両相がバンド幅や B サイトの平均電子価数などの相制御パラメータによって一次の相転移線で隔てられた多重臨界点を形成することが知られている [5, 6, 38]。また、多重臨界点近傍で転移温度が若干低くなっているのは、 A 相と B 相が競合し、相境界で臨界揺らぎを起こしているからである。このような多重臨界点を形成する系に乱れを導入すると、 A 相と B 相は乱れの影響を受けて転移温度がさらに低下する (図 1.12(右))。さらに、乱れを導入することで秩序相は消失し、ガラス状態になることが多い。

磁場誘起相転移

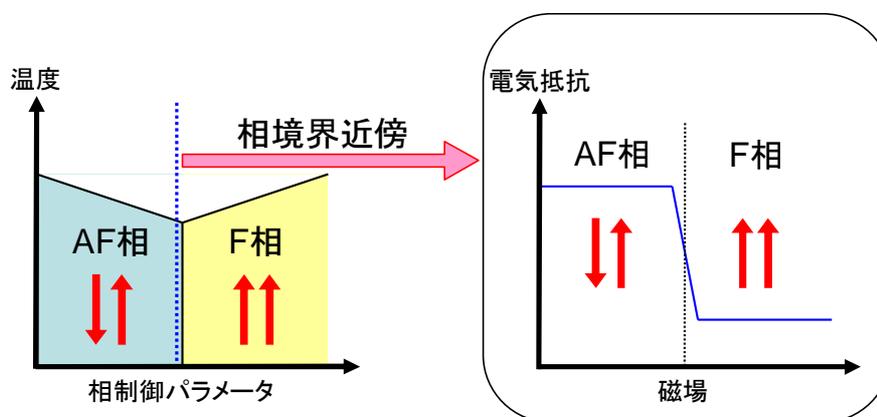


図 1.13: 反強磁性相と強磁性相の相境界近傍における磁場誘起相転移の模式図。

図 1.13(左) のように、反強磁性相 (AF 相) と強磁性相 (F 相) が多重 (二重) 臨界点を形成している場合を考える。このとき、相境界近傍の反強磁性相に磁場を印加することで、図 1.13(右) のように臨界磁場以上で AF 相から F 相へ磁場誘起相転移を起こす。AF 相が絶縁体であり F 相が金属相である場合、電気抵抗率も臨界磁場前後で大きく変化する。この実例が図 1.14 に示すような超巨大磁気抵抗効果である。

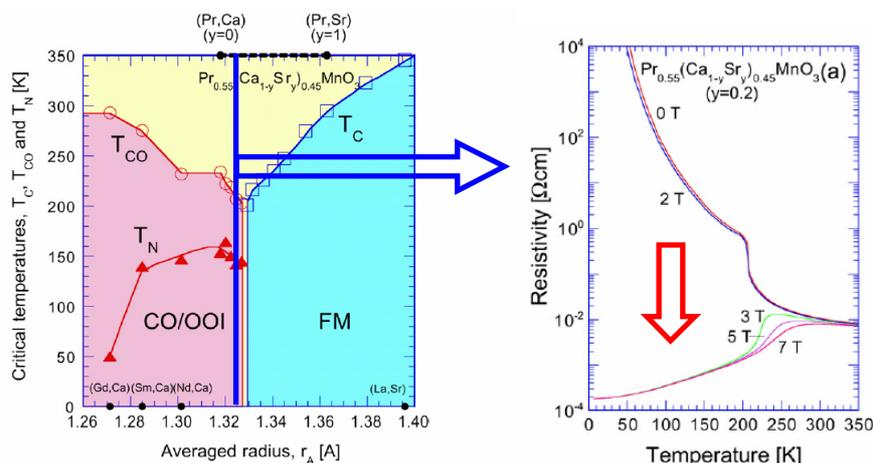


図 1.14: $Pr_{1-x}(Ca_{1-y}Sr_y)_xMnO_3$ ($x=0.45$) の CO/OOI-FM 相境界近傍における磁気抵抗効果。CO/OOI: 電荷・軌道整列絶縁体相、FM: 強磁性金属相、 T_C : 強磁性転移温度、 T_{CO} : 電荷・軌道整列転移温度、 T_N : 反強磁性転移温度 [38]

図 1.14 は $Pr_{1-x}(Ca_{1-y}Sr_y)_xMnO_3$ ($x=0.45$) のバンド幅をパラメータとする電子相図と $y=0.2$ の各磁場下における電気抵抗率の温度依存性を示している [38]。相境界から僅かに絶縁体相側の組成を持つ試料 ($y=0.2$) におけるゼロ磁場下での電気抵抗率はすべての温度範囲で絶縁体であり、200K 付近で電荷・軌道整列絶縁体転移による電気抵抗率の急激な増大が観測される。これに、3T 以上の磁場を印加した場合、電荷・軌道整列反強磁性相の融解によって絶縁体相が消滅し強磁性金属相へと転移する (磁場誘起の電荷・軌道整列反強磁性絶縁体-強磁性金属転移)。この磁場誘起相転移に伴い、数桁にも及ぶ超巨大磁気抵抗効果が観測される。

1.3.2 秩序型 $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$

本研究の対象とした $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ は、 A サイトイオンが秩序化することで、 c 軸方向に 4 倍の長周期が現れ、酸素欠損がある層と無い相が c 軸方向に相互に積み重なった新しいタイプの A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物であることが報告された [39]。酸素欠損構造は、ブラウンミレライトに類似したものが提唱されている [40]。また、僅かな酸素量の違いによる物性の変化 [41] や、室温以上での弱磁性転移温度を持つ [42] など、物性についても様々な報告 [43–45] がなされている。この節では、その詳細について説明する。

結晶構造

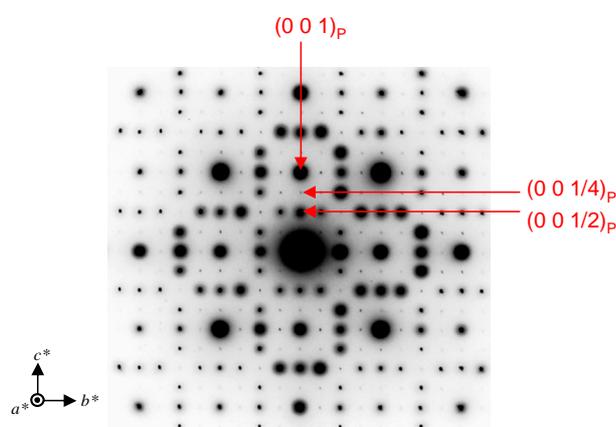


図 1.15: $Y_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{2.79}$ の $\langle 1\ 0\ 0 \rangle_p$ 入射の電子線回折パターン。 [39]

2003 年、R.L. Withers らによって初めて $Y_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{2.79}$ についての報告が行われた。図 1.15 は R.L. Withers らによる $\langle 1\ 0\ 0 \rangle_p$ 入射¹⁴の電子線による回折パターンであり、 $(0\ 0\ \frac{1}{2})_p$ の 2 倍と $(0\ 0\ \frac{1}{4})_p$ の 4 倍の超周期のスポットが c^* 方向に観測されている¹⁵。この電子線回折パターンと X 線リートベルト解析結果から、 $Y_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{2.79}$ は $I4/mmm$ の空間群を持ち、 $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ の長周期を持つ。その結晶構造を図 1.16 に示す。図中 A 層および A' 層は ab 面内で A サイトイオンを含む面で切り取った層を示し、 B 層および B' 層、 B'' 層は Co イオンを含む面で切り取った層である。図中の白丸は酸素イオンであり、黒丸は酸素イオンが 58 % の確率で存在する (42 % の確率で欠損) サイトを示している。 A サイトイオンの c 軸方向の列に着目すると、 Y と Sr が 17 対 83 の割合でランダムに配列する一次元鎖 (Y/Sr) と、 Y と Sr が 2 個ずつ交互に配列する一次元鎖がある。この 2 つの列が図中 A 層や A' 層で示される条件を満たす様に c 軸方向並ぶ複雑な配列をする。 A 層と A' 層は本質的に等価であり、 ab 面内で $[1\ 1\ 0]_p$ 方向に単純ペロブスカイト構造一つ分平行移動すれば一致する。次に Co を含む層に着目すると、酸素欠損の無い B 層と酸素欠損のある B' 層、 B'' 層とが c 軸方向に $\cdots BB'BB'' \cdots$ と積層した構造を持つ。 B' 層と B'' 層も ab 面内で $(1\ 1\ 0)_p$ に単純ペロブスカイト構造一つ分平行移動すれば一致する。酸素欠損は Co

¹⁴単純ペロブスカイト構造を基準にした入射方向。

¹⁵例: $(0\ 0\ \frac{1}{2})_p$ は c 軸方向に単純ペロブスカイト構造 2 つ分である 7.8 Å で周期性を持つことを示す。

を含む層であるB'層とB''層に秩序配列し、Aサイトイオンを含むA層とA'層には存在しない。酸素欠損の秩序配列はAサイトイオンであるYイオンの配列と関連した配列を持つ。Yイオンがc軸方向にYYと連続するYサイト間に隣接した酸素サイトに酸素欠損は存在し、SrSrサイト間や(Y/Sr)(Y/Sr)サイトに隣接した酸素サイトには存在しない。Yサイトの近くで酸素欠損が生じるのは、前述したとおり、Yイオンのイオン半径が小さく高い配位数が取れないためである。しかし、 $Y_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{2.79}$ の構造は一つの仮定に過ぎず、まだ正確な構造は分かっていない。さらには、 $Y_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{2.79}$ には不純物相が多いという問題もある。事実、この構造モデルを利用して我々の実測データのRietveld構造解析を行っても長周期のピークの一部が再現できない。

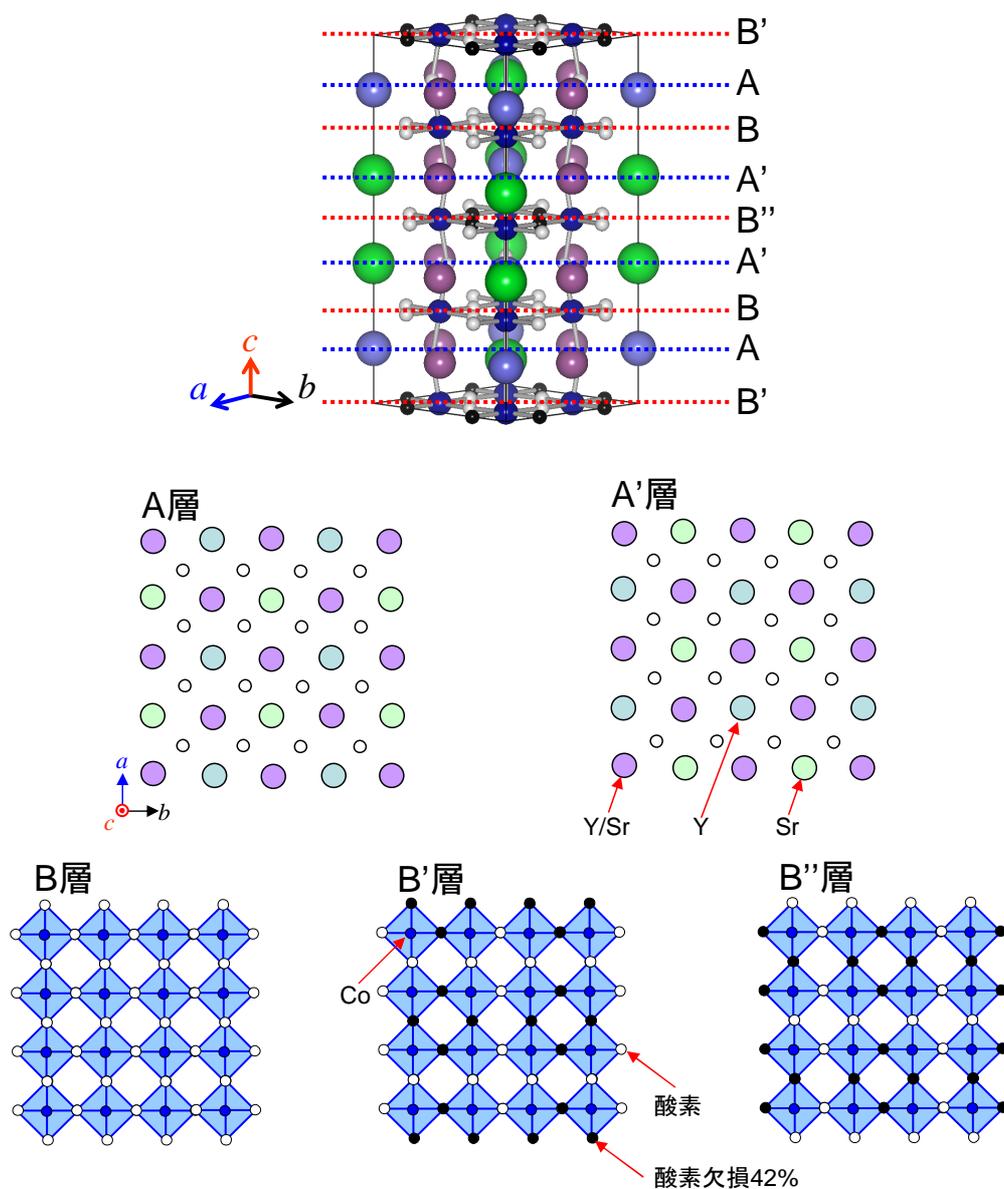


図 1.16: $Y_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{2.79}$ の結晶構造の模式図。

基礎物性

2004年にA. Maignanらによって、 $Y_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$ を高圧酸素下でアニール処理を行い酸素欠損量 δ を減少(Co価数の上昇)させることで、反強磁性絶縁体から強磁性金属へ大きく変化すると報告がなされた[41]。図1.17(a)にその磁化曲線を示す。図中As-prep.10Kの黒四角は $Y_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{2.66}$ の10Kでの磁化曲線を示し、図中赤丸で囲まれた10Kの白丸は $Y_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{2.71}$ の10Kでの磁化曲線である。 $Y_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{2.66}$ の磁化曲線は直線であり反強磁性であるのに対し、 $Y_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{2.71}$ の磁化曲線は強磁性的振る舞いを示している。図1.17(b)に電気抵抗率の温度依存性を示す。As-prep.は $Y_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{2.66}$ の、 P_{O_2} は $Y_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{2.71}$ の電気抵抗率である。 $Y_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{2.66}$ の電気抵抗率の温度依存性は絶縁体的であるのに対し、 $Y_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{2.71}$ の電気抵抗率は金属的である。このように酸素欠損量 δ が僅か0.05変化するだけで反強磁性絶縁体から強磁性金属へと転移する。

2005年にW. Kobayashiらによって、 $Y_xSr_{1-x}CoO_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$)¹⁶の磁化と電気抵抗率の温度依存性が報告された[42]。図1.17(c)にその磁化の温度依存性を示す。 $0.2 \leq x \leq 0.25$ の組成範囲では磁化も大きく、 $T_C=335K$ と室温以上の弱強磁性転移温度を持つ。図1.17(d)は同じ試料の電気抵抗率の温度依存性であり、 $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ の広い組成域で絶縁体であることが分かる。また、 $0.2 \leq x \leq 0.25$ の組成範囲では電気抵抗率に異常が観測されている(図中)。

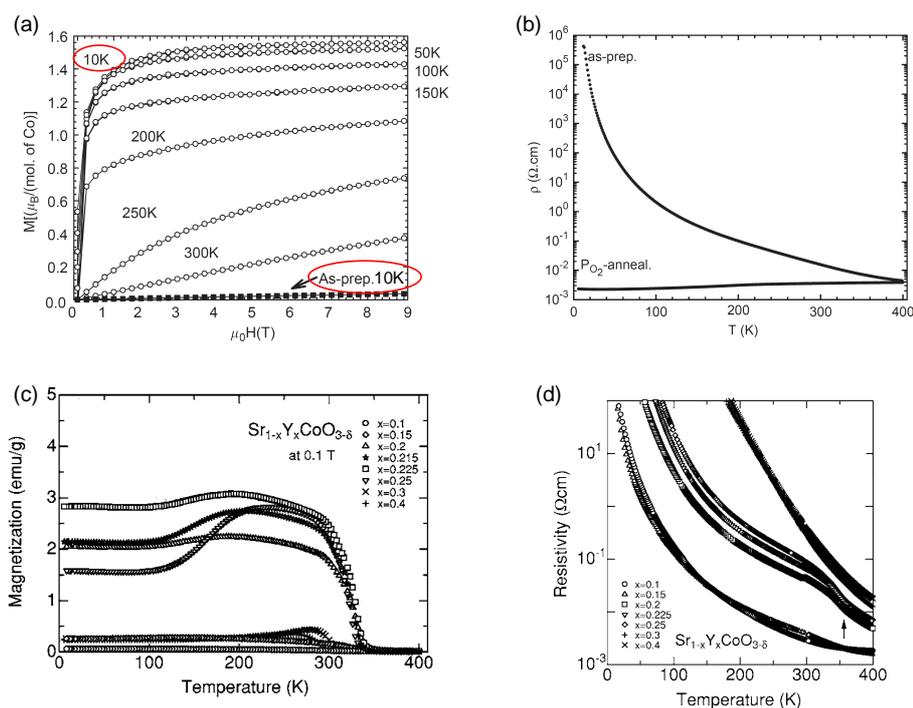


図 1.17: $Y_xSr_{1-x}CoO_{3-\delta}$ の基礎物性。(a): $x=1/3$ の磁化曲線 ($\delta=0.29$, $\delta=0.34$), (b): $x=1/3$ の電気抵抗率の温度依存, $0.1 \leq x \leq 0.4$ の磁化 (c) と電気抵抗率 (d) の温度依存性 [41, 42]

¹⁶本研究では $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ という組成式で表記している。

1.4 本研究の目的

これまで述べてきたとおり、 $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ は、酸素欠損量 δ の変化を通して Co 価数の制御が可能であり、僅かな酸素欠損量 δ の減少で反強磁性絶縁体から強磁性金属へと物性が大きく変化する。この結果は、 δ を相制御パラメータとする電子相図上で反強磁性絶縁体相と強磁性金属相が二重臨界点を形成しているということを示唆している (図 1.18)。また、 $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ($x=3/4$) では室温以上 (335K) で弱強磁性転移を起こすことから、相境界近傍にある反強磁性絶縁体相の試料に磁場を印加することで、室温以上で反強磁性絶縁体から強磁性金属へと転移 (室温巨大応答) することが期待できる。また、酸素欠損型ペロブスカイトは酸素欠損の配列で物性が大きく変化するから、酸素欠損の秩序構造と物性の関係を調べることは本研究においては重要である。

このような室温での巨大応答を実現するためには、物質内の乱れを減少させ最も良く秩序化した組成に酸素量の制御を行うことが必要である。しかし、通常の作成方法では数%の不純物相が含まれ、さらには、A サイトや酸素欠損の正確な秩序構造はまだ解明されていない。従って、組成比 x 、酸素欠損量 δ などを精密に制御することで A サイト元素や酸素欠損の秩序化を促進し、物質内の乱れを減少させた単相の試料を作ることが重要である。本研究では $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ における構造・物性の関係を明らかにすることを目的に、さまざまな組成比 x や A サイト欠損量 y 、酸素欠損量 δ を持つ試料を作製し、その結晶構造解析や物性測定を行った。さらには、相境界近傍の反強磁性絶縁体相にある試料を作製し、室温での磁場誘起の反強磁性絶縁体-強磁性金属転移 (室温巨大応答) の実現を目指した。

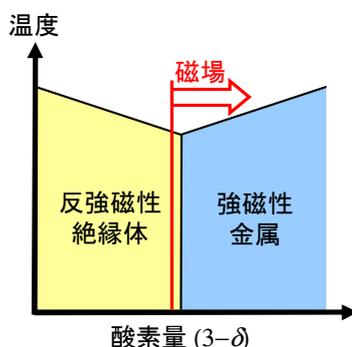


図 1.18: 酸素量を相制御パラメータとした電子相図模式図。

本研究ではこのような室温における外場誘起相転移を実現するために、以下の手順で研究を進めた。

- (1) 秩序状態の良い組成を調べるため、様々な x の試料を作製し結晶構造を調べる
- (2) x を制御した試料の磁化・電気抵抗を調べ、強磁性金属に近い物性を示す x を求める
- (3) 作製の際生じる不純物相の減少を試みる
- (4) 不純物相がなく秩序状態がよい組成に対し酸素量制御を行い臨界点を探索する
- (5) 外部磁場による室温以上での巨大応答の実現を目指す

第2章 実験方法

2.1 試料作製

本研究で用いた試料はすべて通常の固相反応法により作製した焼結体である。以下に試料作製の手順を示す。

秤量

原料となる Y_2O_3 、 $SrCO_3$ 、 CoO の粉末を電子天秤を用いて所定の比率に秤量する。このとき、組成比のずれを最小限にするため、原料粉末の秤量誤差を小さくなるよう注意する。特にこれらの原料粉末のうち CoO は吸湿性や酸化の影響が高いので、保管には十分注意する。このため、より精度良く作製する場合は後述の TG 法により、原料の CoO の酸素量を正確に決定しておく必要がある。

秤量した原料粉末はメノウ乳鉢に入れ混合する。混合は各原料粉末が良く混合されるように、エタノールを用いた湿式混合を採用した。エタノールが揮発し、粉末がなめらかになるまで丁寧に混合を行う。この作業が不十分である場合、本研究の試料では不純物相が多く見られる傾向があるので注意する。

仮焼・本焼

十分に混合を行った試料をアルミナのるつぼに入れ、電気炉により 800 で約 12 時間の仮焼を行う。仮焼を行った粉末を電気炉から取り出し、エタノールを加えない乾式混合により十分混合を行う。混合の後、ゴム風船に詰め、プレス機を用いて約 300kgf/cm^2 程度の静水圧をかけ長さ 10cm, 直径 5mm 程度の棒状になるように加圧成形した。このようにして作製した試料棒を、電気炉により 1100 の空気雰囲気中で 12 時間の本焼を行い目的の試料を作成した。

2.2 結晶の評価

2.2.1 粉末 X 線 Rietveld 構造解析

作製した試料の結晶構造や格子定数を調べるために X 線回折装置 (リガク株式会社製 RINT2100) を使用し、その粉末 X 線回折パターンの Rietveld 解析 [46] を行った。

測定方法

試料はメノウ乳鉢で粉砕し、粒径を出来るだけ細かな粉末状にした。十分粉砕した後、粉末を試料ホルダーに均一になるよう平らに敷き詰めた。管球に Cu を使用し、測定条件は管電圧 40kV、管電流 40mA、ステップスキャン方式でステップ幅 $0.02^\circ(2\theta)$ 、計測時間 2~10 秒、測定角度範囲 $5^\circ \sim 110^\circ(2\theta)$ とした。

粉末 X 線回折の原理

図 2.1 のように格子間隔 d をもつ結晶の格子面に波長 λ の単色 X 線を当てたとき、X 線の入射角 θ が Bragg の回折条件

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n: \text{整数}) \quad (2.1)$$

を満たす場合、 θ 方向に回折する (図 2.1)。また結晶格子の配向が完全にランダムな粉末試料に単色 X 線を入射させれば、いずれかの面が Bragg の条件反射を満たす。粉末 X 線回折法とはこの原理を利用し、無配向粉末試料に単色 X 線を入射し、その回折強度を回折角度に対して測定することにより結晶構造に関する情報を得る方法である。

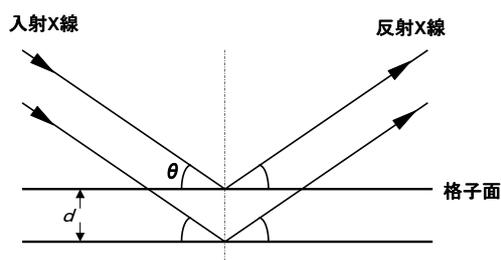


図 2.1: Bragg 反射 [47]

装置の概念図を図 2.2 に示す。加熱されたフィラメントから発生した熱電子が Cu ターゲットに衝突し X 線を発生させる。ターゲットから発生した X 線は、X 線を発散する Divergence slit(DS) を通り試料に対し角度 θ で入射する。 2θ 方向に散乱された X 線は、X 線の幅を制限する Scattering slit(SS) と Receiving slit(RS) を通り湾曲単結晶 (C) に入射し、湾曲単結晶の格子定数と Cu K_α 線の波長から決まる回折方向 (θ_m) に散乱され単色化された散乱 X 線 (Cu K_α 線) のみが計数管のカウンターに入る。試料および計数管を回転させることによって角度 2θ に対する強度分布が観測される [47]。

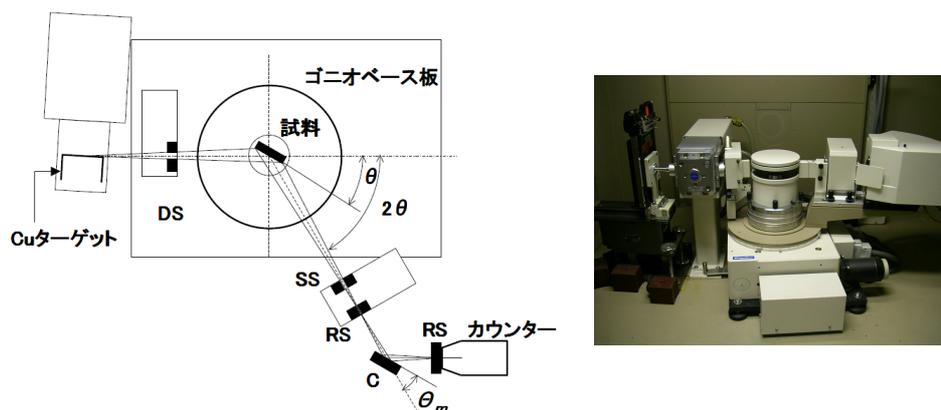


図 2.2: 粉末 X 線回折装置略図 [47] と実際の写真

Rietveld 解析

粉末回折パターンは多様な情報を含んでいる。例えば、ピーク位置から格子定数、回折プロファイルの面積 (積分強度) から結晶構造パラメータ (分極座標、占有率、原子変位パラメータ)、プロファイルの広がりから格子ひずみと結晶子サイズ、混合物中の各相の尺度因子から質量分率が得られる。Rietveld 法とはモデルとなる (予想される) 結晶構造から理論的に計算された回折パターンを、実際に観測された回折パターンに非線形最小自乗法を用いてカーブフィットすることにより、格子定数や原子位置などのパラメータを精密化する方法である。

Rietveld 解析では、全粉末回折パターンに含まれている情報を最大限に抽出するために、実測パターンを当てはめる [48]。すなわち、 i 番目の測定点 (回折角: $2\theta_i$) に対する観測強度を y_i 、計算強度を $f(2\theta_i; x_1, x_2, x_3, \dots) = f_i(\mathbf{x})$ 、統計的重みを $w_i (= 1/y_i)$ としたとき、残差二乗和 $S(\mathbf{x})$

$$S(\mathbf{x}) = \sum_i w_i (y_i - f_i(\mathbf{x}))^2 \quad (2.2)$$

を最小とする 1 組の可変パラメーター \mathbf{x} を非線形最小自乗法により精密化する。

回折角 $2\theta_i$ における理論回折強度 $f_i(\mathbf{x})$ はブラッグ反射の強度とバックグラウンド関数 $y_b(2\theta_i)$ の和

$$f_i(\mathbf{x}) = s S_R(\theta_i) A(\theta_i) D(\theta_i) \sum_K m_K |F_K|^2 P_K L(\theta_K) \phi(\Delta 2\theta_K) + y_b(2\theta_i) \quad (2.3)$$

に等しい。ここで s は回折装置や測定条件に依存する種々の定数を全て吸収させた尺度因子、 $S_R(\theta_i)$ は Bragg Brentano 光学系における平板試料表面の粗さの補正因子、 $A(\theta_i)$ は吸収因子、 $D(\theta_i)$ は Bragg Brentano 型光学系において照射幅が一定となるように発散角を可変にした自動発散スリットを利用したときの補正因子、 K は Bragg 反射強度に実質的に寄与する反射の番号、 m_K は Bragg 反射の多重度、 F_K は結晶構造因子、 P_K は試料の選択配向を補正するための選択配向関数、 $L(\theta_K)$ は Lorentz 偏光因子、 θ_K は Bragg 角、 $\phi(\Delta 2\theta_K) = \phi(2\theta_i - 2\theta_K)$ は回折プロファイル形を近似するためのプロファイル関数を示

す。Rietveld 解析における観測強度と計算強度との一致の程度を見積もるための尺度 [49] として重要な因子を以下に示す。

$$R_{\text{wp}} = \left[\frac{\sum w_i \{y_i - f_i(x)\}^2}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (2.4)$$

$$R_e = \left[\frac{N - P}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (2.5)$$

$$S = \frac{R_{\text{wp}}}{R_e} = \left[\frac{\sum w_i \{y_i - f_i(x)\}^2}{N - P} \right]^{1/2} \quad (2.6)$$

N は測定データの数、 P は精密化するパラメータの数である。ここで最も重要な因子は、分子が残差二乗和 $S(x)$ に等しい R_{wp} である。ただし、 R_{wp} の分母は観測強度の総和に等しいので、回折強度やバックグラウンド強度がこれらの値を大きく左右する。そこで、統計的に予想される R_{wp} の最小値 R_e と実際の計算結果の R_{wp} とを比較するための指標 S がフィットの良さを示す実質的な尺度として役立つ。 $S=1$ は精密化が完璧であることを示す。

本研究で着目した $Y_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ における Rietveld 解析の結果は、使用するモデルや組成 x により異なるものの良いフィット状態での S は約 4.0 だった。

実際の手順

実際の解析にはプログラム RIETAN-2000 を使用した [50]。RIETAN-2000 は泉富士夫らが開発した角度分散型回折法によるデータから Rietveld 解析を行うプログラムである。このプログラムでの解析の具体的手順を以下に簡単に示す [51]。

1. 類似な結晶構造を持つ物質における解析結果を初期値として入力する。
2. 原子位置や熱振動パラメータなどの非線形なパラメータを一定にしたまま、格子定数や尺度因子などの線形なパラメータを精密化する。その際、ピークのプロファイルに関するパラメータだけは例外で、過去の解析から最も適切と思える数値を持ってきて一定の値に固定しておく。
3. 線形のパラメータがある程度収束したら、線形パラメータを固定したままで非線形なパラメータを精密化する。
4. 線形、非線形パラメータが共に収束したら、ピークのプロファイルに関するパラメータだけを精密化する
5. 一斉に全てのパラメータを精密化する。

2.2.2 ICP 発光分光分析装置

作製した試料の組成比が仕込み組成からずれてしまうことがある。万が一、組成比が大きくなりすぎてしまうと正確な酸素量を決定することが出来ない。そのため、本研究では正確な酸素量の評価を行うために、組成比を ICP 発光分光分析装置¹を用いて組成比を決定した。なお、測定には上智大学化学科所有の ICP 発光分光分析装置 (セイコー電子工業社製 SPS-7700) を使用した。

測定原理

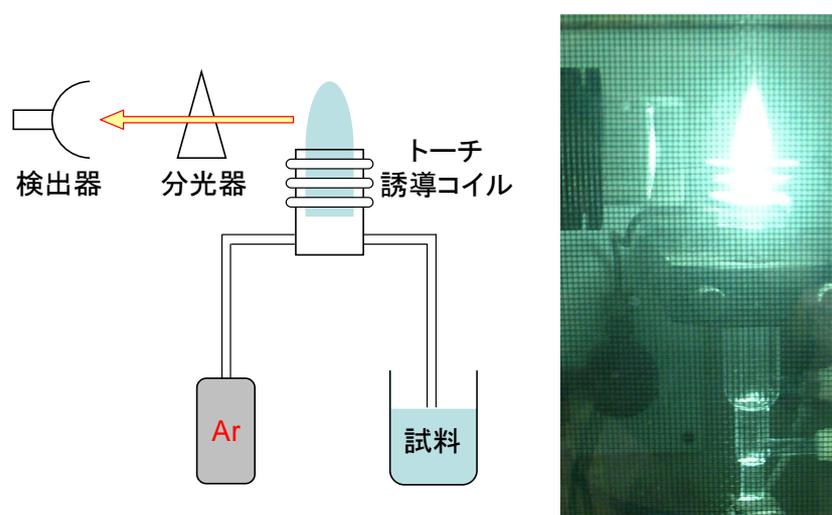


図 2.3: ICP 発光分光分析装置の装置模式図 (左) と実際の写真 (右)

図 2.3 に ICP 発光分光分析装置の模式図とプラズマ発光の写真を示す。原理は以下の通りである。石英ガラス製の放電管 (トーチ) に誘導コイルを巻き付け、高電圧高周波数の電源を用い、コイルに 27.12MHz や 40.68MHz の交流電場²を印加し、誘導電場を発生させる。そのようにした放電管内に Ar ガスを導入すると、Ar ガスは、電離しプラズマ状態になる。測定する溶液を霧状にして Ar プラズマ中に放出することで、溶液中に存在していた金属元素は 6000 ~ 7000 K の熱で原子化されるとともに熱励起させる。熱励起した電子は、数秒後に基底状態に戻る際に元素固有の波長の光を放出する。この発光線を検出し、解析することによってどの元素がどのくらいの濃度で溶解しているかを導出する。

発光線からは波長と発光強度の 2 つのデータが得られる。発光線の波長は元素固有のものであるため、元素の同定は検出光の波長から行う。また、ある波長を持つ検出光の積分強度は濃度に比例するため、積分強度により溶液の濃度を決定する (検量線法³)。このため、まず最初に既知の濃度で溶解した標準溶液を準備し、これを測定することで、同定したい元素の波長と検量線を決定する必要がある。

¹Inductively Coupled Plasma(ICP):高周波誘導結合プラズマ。

²これらの周波数は、電波漏洩による通信障害を予防するため、電波法により定められている。

³既知の濃度の標準試料を用いて目的物質の濃度と積分強度との関係式 (検量線) を作成し、未知試料を同様に処理して得られた積分強度から未知の濃度を求めることで濃度を得る方法。

測定準備

- 同定したい元素の標準液を用意する。ここでは原子吸光用の標準液を 50ppm に薄めて用いた。1000ppm の標準液を 50ppm に薄める場合は、Y と Sr、Co の 3 つの標準液をそれぞれ 5ml ずつホールピペットでメスフラスコに秤量し、蒸留水を加え 100ml になるようにすればよい。標準液の濃度は非常に重要なパラメータとなるために慎重に作業を行うこと。
- 0.5 ~ 1.0N の塩酸を用意する。硝酸やフッ酸でも構わないが、硫酸は向かない。0.5N の希塩酸を得るためには蒸留水と 12N の濃塩酸を 23:1 の割合で希釈する。
- 同定したい元素の濃度が標準液の濃度よりも薄くなるように、用意した酸に溶解させる。標準液よりも濃度が高い場合は正確には測定できない。なお、元素の濃度としては 10ppm 前後が最も精度良く測定できる。

測定手順

1. 同定したい元素を選択し、標準液の濃度を入力する。今回の実験の場合は Y, Sr, Co を選択する。
2. 未知試料 (測定したい試料) を装置に設置する。この際、溶液が入った容器を良く振ってから設置し、吸い上げのチューブは水滴をキムワイプで良く拭き取ってから挿入する。
3. 元素の同定に用いる波長を決定する。他の元素と干渉しない波長かつ、強度の強い波長を選択する。今回の実験では Y の同定に 371.03nm、Sr の同定に 407.771nm、Co の同定に 228.616nm の波長を用いた。
4. 蒸留水を噴霧した状況でバックグラウンドの測定を行う。バックグラウンドの測定が完了したら手動測定のシーケンスを立ち上げる。
5. 標準液の測定による検出波長の補正を行った後、蒸留水の測定によるバックグラウンドの補正を行う。
6. 未知試料の測定を未知試料の数だけ行う。測定時間が長引いて警告が出た場合⁴は測定シーケンスを終了し、5 の過程をもう一度繰り返す。
7. 標準液の測定を行い測定シーケンスを終了する。ここで測定された標準液の濃度が実際の標準液の濃度に対し 10% の誤差の範囲であれば測定は成功。それよりも誤差が大きいのであれば、測定結果の補正が必要となる。
8. 5 から 7 の過程を合計 3 回繰り返す。3 回の測定結果の平均を ICP 発光分光分析の結果とする。1 回の測定では誤差が生じる可能性があるため、3 回の平均を測定値とする⁵。

⁴標準試料による補正は、未知試料を測定しているうちにずれてくる。そのため装置側が定期的な補正を求めてくる。

⁵実際の測定誤差については 3.2.1 節に示したとおり、数% 以内の誤差で測定が可能であり、今回表記した有効数字 2 桁は十分信用できる値である。

2.3 酸素量の制御

本研究で取り扱う $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ は酸素欠損量により大きく物性が変化する。ここでは、酸素欠損量を制御する方法を紹介する。

2.3.1 雰囲気制御高温炉によるアニール処理

雰囲気制御高温炉は、筒状の炉心管を囲うようにヒータが取り付けられており、密閉した管の端からガスを流すことで雰囲気制御を行うことができる。この炉を用いて、雰囲気を Ar や O_2 で置換し熱処理することで、酸素量の制御が行える。また、雰囲気制御高温炉の特性として、熱勾配の少ない温度制御が行えるという特徴がある。本研究では山田電機社製、横型管状炉 TSS-530 を用い、酸素量の制御を行った。Ar アニール処理の場合は酸素欠損量を増加 (酸素量を減少) させ、 O_2 アニール処理の場合は酸素欠損量を減少 (酸素量を増加) させることができる。また、温度をゆっくり下げることで格子の乱れを抑制する効果も期待できる。

2.3.2 高酸素圧処理

雰囲気制御高温炉では 1 気圧の酸素圧しかかけられないため、十分に物質中に酸素を取り込ませることが出来ない。そこで、試料中の酸素欠損をさらに減少させるため高圧酸素雰囲気でアニール処理を行った。本研究では東京大学物性研究所、上田研究室所有の高酸素圧電気炉を用いた。

装置外観と装置概念図を図 2.4 に示す。原理は以下の通りである。炉内に O_2 ボンベからガスを流し込み 140atm の圧力をかけ、弁を閉めガスを封じ込める。気体の状態方程式 ($PV=nRT$) より、温度を上げることで炉内の圧力を上昇させ (500 °C で約 360atm) 高酸素圧のアニールを行う。なお、試料は金チューブに閉じこめ、他の試料や炉壁と接触をしないように注意した。

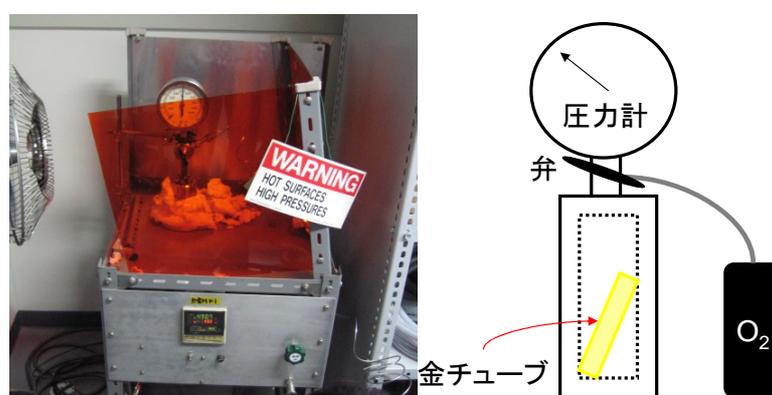


図 2.4: 高酸素圧電気炉

2.4 酸素量の評価

本研究で取り扱う $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ は酸素欠損量により大きく物性が変化する。そのため、物性と構造の関係を調べるためには正確な酸素量を決めることが必要である。酸素量を決める一般的な手法はヨウ素滴定法ではあるが、今回の試料においては以下の理由から採用しなかった。(1) 完全に酸に溶解しきれない試料があった。(2) 完全に溶解した場合でも、溶解に時間がかかってしまうことから Co の酸化が進行し正確な酸素量の決定が出来ない。そこで、今回は水素還元 TG 法により酸素量の決定を行った。TG 法による酸素量の決定は精度が良く、今回表記している有効数字 2 桁は十分信用できる値である。

2.4.1 示差熱重量天秤 (TG) による評価

測定原理

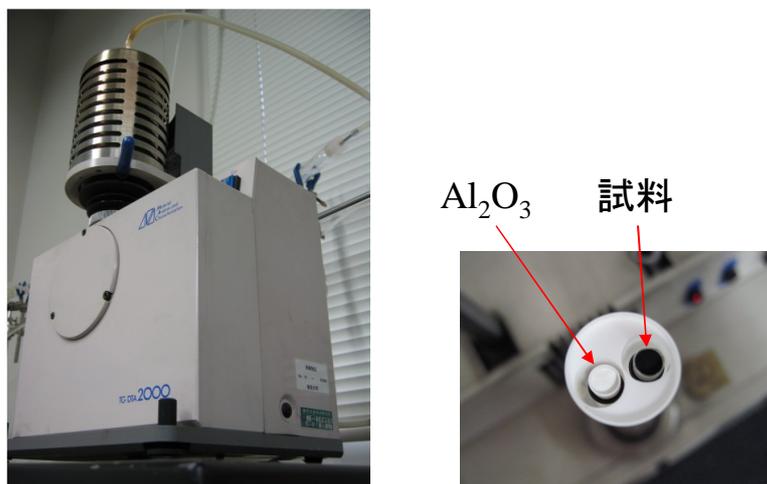
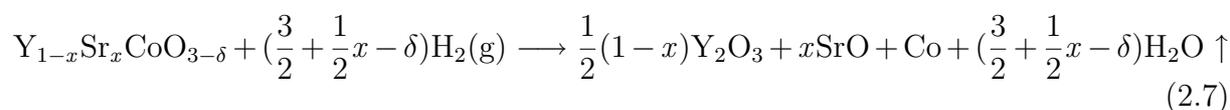


図 2.5: 示差熱重量天秤 (TG)

熱重量天秤 (ThermoGravimetry) とは物質を加熱、冷却または一定の温度に保持しながら、その重量変化を温度または時間の関数として測定する技術のことをいう。標準試料 (アルミナ⁶・ Al_2O_3) と測定試料をアルミナのセルに入れ、装置の天秤に載せることで精密な重量変化の測定が可能である (図 2.5(右))。本研究では東京大学物性研究所、上田研究室所有のマックスサイエンス TG-DTA2000 を用い酸素量の決定を行った。 $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ を水素中で加熱することで Co と Y_2O_3 、SrO、 H_2O に分解し還元する。 H_2O は水蒸気として排出されるため、還元後の質量差から酸素量を決定した。反応式は以下の通りである。



⁶セルや標準試料にアルミナを使用するのは水素により還元されないためである。

測定手順

1. 測定したい試料を粉砕し粉末状にする。粉末試料を長時間保管する場合は、試料の吸湿性に注意する。
2. 熱天秤用の小型アルミナセルを丹念に洗浄し、乾燥炉にて十分乾燥させる。
3. Al_2O_3 粉末を乾燥炉にて十分乾燥させる。
4. 測定試料をアルミナセルに入れ、測定試料と同程度の重量の標準試料 (Al_2O_3 粉末) を別のアルミナセルに入れる。
5. 2つのアルミナセルを装置の天秤部分に設置する。アルミナセルが壁にふれないように注意する。
6. シーケンスを組み測定を開始する。

測定結果

測定によって得られたデータの例を図 2.6 に示す。測定データは、初期の試料の質量からどの程度重量が変化したかを示すものが得られる。図 2.6 は 750K 付近から急激に質量が減少している。この試料の場合は 750K から急激に水素による還元が行われていることを示しており、1200K では完全に反応が完了したと判断できる。この重量変化から、式 2.7 より、試料の酸素量が決定できる。

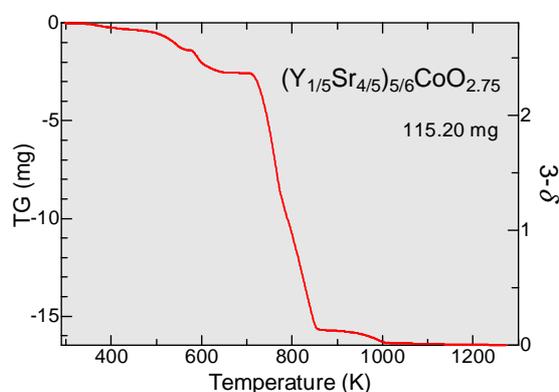


図 2.6: TG 測定結果の例

2.5 物性測定

2.5.1 電気抵抗率測定

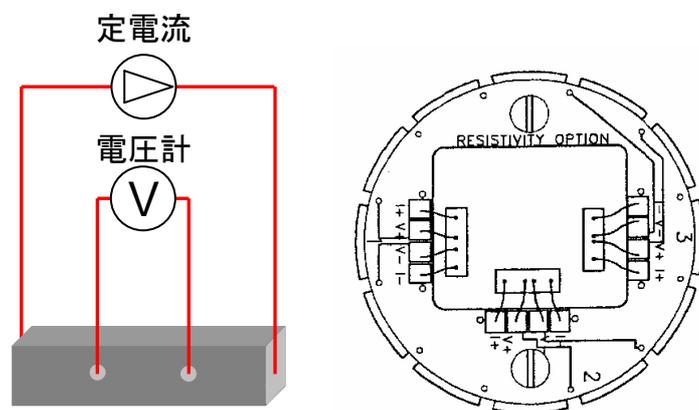


図 2.7: 四端子法の概念図 (左) と PPMS の電気抵抗オプション (右)

電気抵抗用の試料はダイヤモンドカッターで $5\text{mm} \times 1\text{mm} \times 0.4\text{mm}$ 程度の大きさに切り出し、接触抵抗による誤差をなくすため、四端子法を用いて測定を行った。四端子法の概念図を図 2.7(左) に示す。試料の両端から電流を流し、電圧端子間にかかる電圧を測定することで電気抵抗を求める。試料に電極をつけるのに焼き付け銀ペースト (550) を用いる方法が一般的であるが、本研究では酸素量が重要なパラメータであるため、酸素の出入りを極力なくすことを目的に室温銀ペースト (タムラ化研社製 Arzerite VL-10) を用いた。測定には Quantum Design 社製 Physical Property Measurement System (PPMS) の電気抵抗オプションを使用した (図 2.7(右))。電流を反転させることで熱起電力をキャンセルさせ、 $5\text{K} \sim 400\text{K}$ の温度範囲と 8T までの磁場範囲で電気抵抗を測定した。

2.5.2 磁化測定

磁化測定の原理

磁化測定は、コイルの中で磁性体が動くときコイルを貫く磁束 Φ の変化によってコイルに発生する誘導起電力 V が変化すること ($V = -d\Phi/dt$) を利用して行う。図 2.8 に装置概略図を示す。装置には逆向きに巻いたのふたつのコイルがあり、コイルの中心を試料が磁場方向に振動する仕組みとなっている。図 2.8(右) に例を示したように、磁場 H 中に置かれた試料がコイルの中で走査軸 (x) にそって動かされると、コイルに誘導される電圧 (V) が発生する。この時の微弱な電圧を検出し、試料の位置の関数として求めることによって、磁化の値を求めることができる。

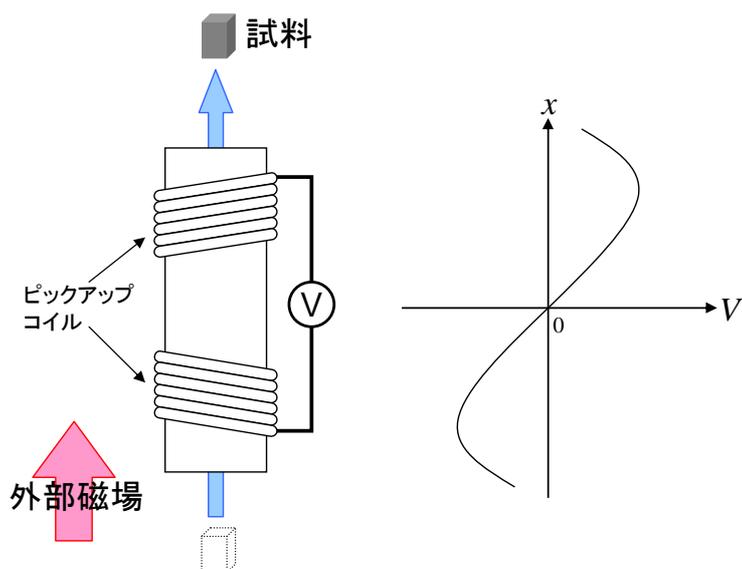


図 2.8: コイル配置図 (左) と誘導電圧を検出したときの様子 (右)

磁化の測定方法

重量が 20mg 前後になるように試料を適当な形にダイヤモンドカッターで切り出し、図 2.9 に示したように、磁性を持たない磁化測定用のストローの中に試料を挿入し接着剤 (ニラコ製 GE ワニス 7031) で固定した。これを長いストローに挿入し、測定に適した位置にくるように調節した。測定には Quantum Design 社製 PPMS の磁化オプションを使用した。この装置は磁場を 9T まで印加でき 1.8K ~ 350K までの範囲で測定が可能である。ストローを磁化測定用のインサートにはめ込み、測定プログラムを組むことによって自動制御した。

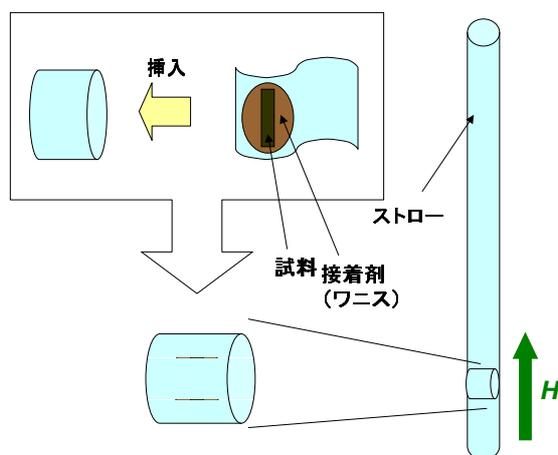


図 2.9: 磁化測定用試料の準備

第3章 実験結果 ~ 結晶構造 ~

はじめに本研究の対象である、 $(Y_{1-x}Sr_x)_{1-y}CoO_{3-\delta}$ の結晶構造について述べる。特に表記のない限り、空气中熱処理を施した (As-grown) 試料の測定結果である。

3.1 結晶構造の組成 x 依存性

3.1.1 はじめに

不純物相も少く、かつ良く A サイトが秩序化した組成 x を見つけ出すことを目的に、A サイト欠損を伴わない $(Y_{1-x}Sr_x)_{1-y}CoO_{3-\delta}$ ($y=0$) の組成 x を系統的に変化させた場合の結晶構造の変化を調べた。はじめに、反射の指数付けや不純物相の有無を確認するため、過去に報告された構造モデルを基に Rietveld 解析を行った。

フィッティングには、R.L. Withers らによる $Y_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{2.79}$ の結晶構造モデル [39] を利用した。この結晶構造モデルは $I4/mmm$ の空間群を持ち、ユニットセルは $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ の長周期構造を持つ。しかし、反射の指数付けは単純ペロブスカイト構造を単位とした¹。また、この結晶構造モデルは Y と Sr が 1:1 の割合で規則的に配列した 1 次元鎖と Y と Sr が 17:83 の比でランダムに配列した 1 次元鎖を持ち、それぞれの鎖を 1:1 の割合で持つ結晶構造をしている。このため、Y と Sr が 1:1 の割合で規則的に配列した 1 次元鎖を必ず持つ場合、この結晶構造モデルで再現できるのは $1/4 \leq x \leq 3/4$ の組成²のみである。

粉末 X 線回折パターン ($x = 2/3, 3/4$) の Rietveld 解析を行った結果を図 3.1 に示す。 $x=2/3$ は不純物相による回折パターンが顕著に表れるため、 $x=3/4$ は長周期構造による反射が顕著に表れるため、例として示した。

図 3.1(a) は $x = 2/3$ のフィッティング結果 ($R_{wp}=24.6\%$, $Re=4.66\%$, $S=5.280$) である。図中*に代表されるいくつかの反射はフィッティング曲線で追うことが出来ず、それらの反射のパターンを調べたところ、 Y_2O_3 による不純物相だと分かった。それ以外の反射はおおよそこのモデルでフィッティングが行えている。図 3.1(b) は $x = 3/4$ のフィッティング結果 ($R_{wp}=18.1\%$, $Re=4.51\%$, $S=4.029$) である。29°の不純物相ピークは小さくなり、それ以外の不純物相ピークも見えにくくなっているため全体としてフィットの精度は高くなった。不純物相による反射以外にも $x=3/4$ では、8°付近にもフィッティング曲線では追えない長周期反射がある ()。この長周期反射は過去に報告されていない新しい反射であり、そのピーク位置から、ペロブスカイトの対角線 $[1\ 1\ 0]_p$ 方向に 4 倍の長周期構造を持つことを示す $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ 0)_p$ 反射であると考えられる。

¹例: $(0\ 0\ \frac{1}{2})_p$ 反射は c 軸方向に単純ペロブスカイト構造 2 つ分である 7.8° で周期性を持つことを示す。

²Y と Sr がランダムに配列した 1 次元鎖を全て Sr に割り当てた場合で $x=3/4$ 、すべて Y に割り当てた場合で $x=1/4$ 。

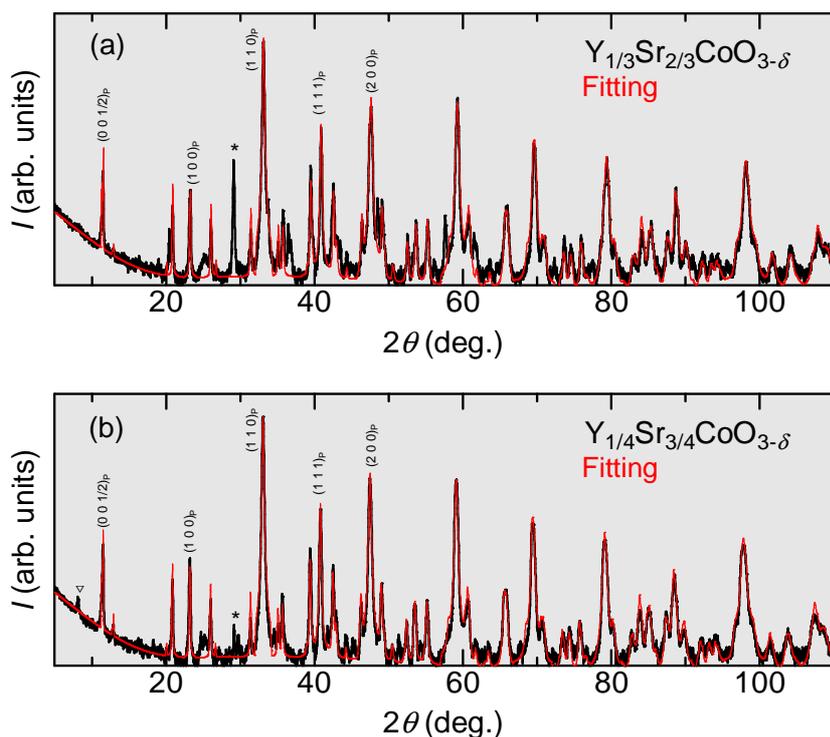


図 3.1: $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (a) $x=2/3$ 、(b) $x=3/4$ の粉末 X 線回折パターンおよびフィッティング曲線。黒実線が測定結果、赤実線がフィッティング曲線、*は不純物相、 $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)_p$ 反射。縦軸は log スケールでプロットしてある。

3.1.2 回折パターンの変化

図 3.2 に A サイト欠損を伴わない $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ($2/3 \leq x \leq 7/8$) の粉末 X 線回折パターンを示す。(a) に全体図を、(b) に長周期反射を拡大したグラフを、(c) に不純物相である Y_2O_3 の反射 (*印) を拡大したグラフを、(d) にペロブスカイト構造の $(2\ 0\ 0)_p$ 反射を拡大したグラフを示す。

(a) からは、 $x=2/3$ から $7/8$ まで組成を変化させてもペロブスカイト構造は崩れておらず、 $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ においては、ペロブスカイト構造が安定であることが分かる。(b) からは、A サイトおよび酸素欠損に起因する $(0\ 0\ \frac{1}{2})_p$ 反射が全ての組成で観測されることが分かる。また、 $x=3/4, 5/7$ では酸素欠損の秩序化に起因する $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4})_p$ 反射 () が観測され、その反射強度は $x=3/4$ が最も強い。そして、 $x=5/7$ から $4/5$ において、過去に報告のない $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ 0)_p$ 長周期反射が観測される ()。この新たな長周期反射は $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4})_p$ 反射同様に $x=3/4$ で最も強く観測される。(c) や (d) の不純物相 (*印) は x の減少 (Y の割合の増加) とともに増加している事が分かる。特に $x=3/4$ から $7/8$ までは、不純物相の量にそれほど変化が無いものの、 $5/7$ 以下で急激に増大していく。(d) から、組成 x の増加とともに反射のピーク位置が高角側から低角側にシフトしており、 x の増加に伴い格子定数が大きくなっている事が分かる (図 3.3(右) 参照)。以上の結果から $x=3/4$ が最も良い秩序状態を持つと考えられる。

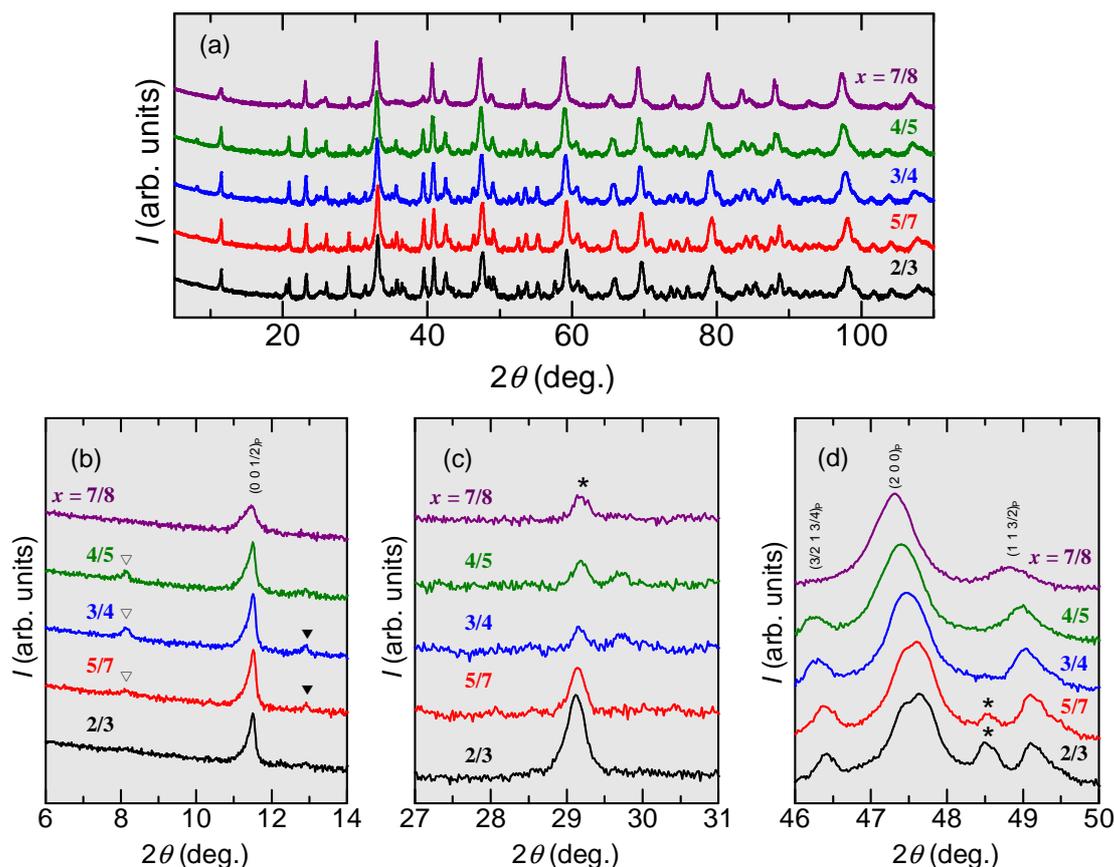


図 3.2: $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ($2/3 \leq x \leq 7/8$) の粉末 X 線回折パターン。 $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)_p$ 、 $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{4})_p$ 、 *印は不純物相を示す。縦軸は log スケールでプロットしてある。

3.1.3 解析結果

最も良い秩序状態を持つ組成を決定するために、含まれる不純物相の量や、元素配列の秩序化、格子定数³がどのように変化するかを評価した (図 3.3)。

不純物相 (Y_2O_3) に起因する 29° 付近のピークの積分強度をペロプスカイト構造の基本反射である $(2 0 0)_p$ 反射の積分強度で割ったものを不純物相の割合として見積もった。また長周期反射である $(0 0 \frac{1}{2})_p$ 反射、 $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{4})_p$ 反射、 $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)_p$ 反射の積分強度を $(2 0 0)_p$ 反射の積分強度で割ったものを秩序度の目安とした。不純物相の割合は組成 x の増加 (Y の割合の減少) に伴い減少しており、特に組成 $x=3/4$ を境に急激に少なくなる。 $(0 0 \frac{1}{2})_p$ 反射による秩序度は x の増加に伴い若干上昇するが、 $x=3/4$ を境に秩序度は減少する。また、 $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{4})_p$ 反射および $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)_p$ 反射による秩序度は $x=3/4$ で最も良く、 $3/4$ から x がずれるととたんに秩序度は減少する。以上の結果から、最も秩序度が良く不純物相が少ない組成

³前述の通り R.L. Withers らによる結晶構造モデルでは x は $1/4 \leq x \leq 3/4$ の組成でしか解析できない。そこで、 $x > 3/4$ では Y と Sr が 1:1 で配列した 1 次元鎖の Y サイトに、Sr がランダムに配置されると仮定してフィッティングを行った。

は $x=3/4$ であるといえる。また、格子定数は x の増加 (イオン半径の大きい Sr の増加) に伴い、格子定数は増加し、 $x=7/8$ で Tetragonal から Cubic へと変化するのを観測した。

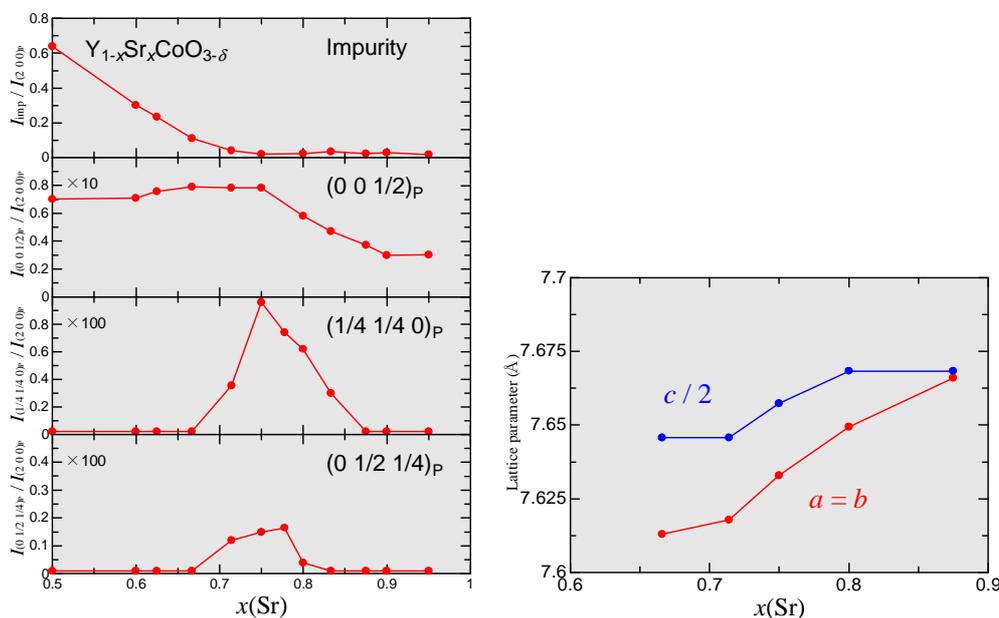


図 3.3: 不純物相の割合と秩序度 (左)、格子定数 (右) の組成 x 依存性。

3.1.4 本節のまとめ

$Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ の結晶構造の x 依存性について調べた。

組成 x による結晶構造の変化

組成 x の広い領域に渡り $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ は、ペロブスカイト構造を保ち、 x の増加 (Sr の割合の増加) に伴い、格子定数が大きくなり、 x の増加と共に Tetragonal から Cubic へと変化していく。

秩序状態の良い組成 x

$Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ における不純物相と秩序度について調べた。 x の減少 (Y の割合の増加) に伴い不純物相が増加する傾向があり、特に $x=3/4$ よりも x が小さい領域で急激に不純物相が増大した。長周期反射の強度を秩序度としその変化を調べた結果、 $x=3/4$ で最も良く秩序化していることが分かった。不純物相も少なく秩序度も良い組成は $x=3/4$ であると言える。

新たな長周期構造の発見

これまで報告されていなかった 8° 付近の反射を観測した。この長周期反射はペロブスカイトの対角線 $[110]_p$ 方向に 4 倍の長周期構造を持つことを示す $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)_p$ 反射であると考えられる。そのため、これまで提唱されている結晶構造モデルに対し、電子密度の異なる層を $[110]_p$ 方向に 4 倍の周期で導入した新たな構造モデルを考える必要がある。

3.2 結晶構造の A サイト欠損 y 依存性

3.2.1 はじめに

A サイト欠損の導入

前述したとおり、 $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ の不純物相は Y_2O_3 であると考えられる。また不純物相は Y の割合の増加に伴い増えていることから、Co に対する Y の割合を減らす (A サイトに欠損を導入) ことで Y_2O_3 不純物相の析出を抑えることを試みた。

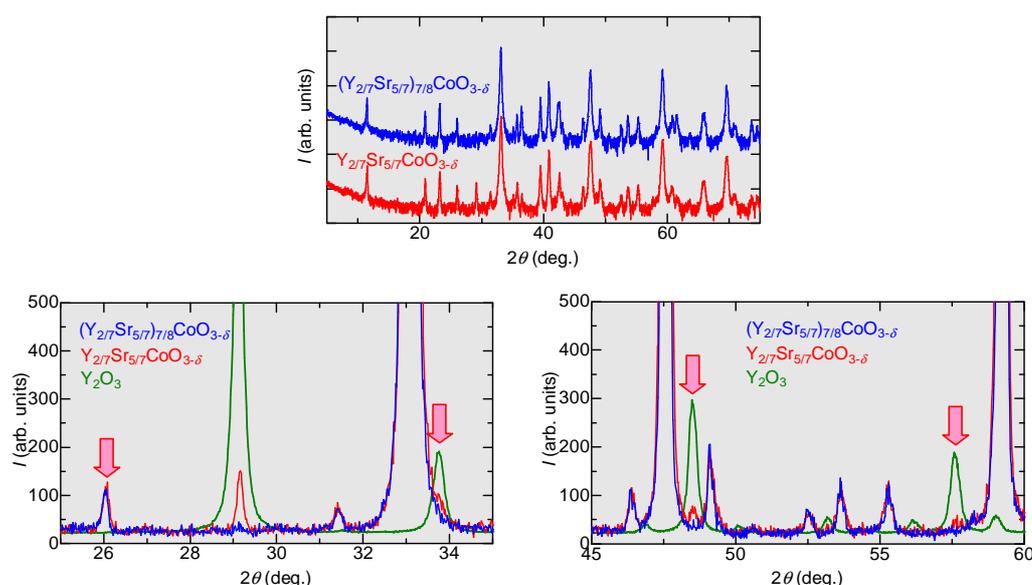


図 3.4: $Y_{2/7}Sr_{5/7}CoO_{3-\delta}$ と A サイトを欠損させた $(Y_{2/7}Sr_{5/7})_{7/8}CoO_{3-\delta}$ の粉末 X 線回折パターン。矢印は Y_2O_3 不純物相ピーク。

図 3.4 に $Y_{2/7}Sr_{5/7}CoO_{3-\delta}$ と A サイトが 1/8 欠損した $(Y_{2/7}Sr_{5/7})_{7/8}CoO_{3-\delta}$ ($y=1/8$) の粉末 X 線回折パターンを示す⁴。ここで不純物相が少なく秩序度も良い $x=3/4$ ではなく、 $Y_{2/7}Sr_{5/7}CoO_{3-\delta}$ を例に取り上げたのは、A サイト欠損による Y_2O_3 不純物相の変化がわかりやすかったためである。

$Y_{2/7}Sr_{5/7}CoO_{3-\delta}$ では矢印で示したピーク位置に Y_2O_3 による反射が観測される。それに対し $(Y_{2/7}Sr_{5/7})_{7/8}CoO_{3-\delta}$ では Y_2O_3 に起因するピークは観測されない。以上の結果から、A サイトに欠損を導入することで Y_2O_3 による不純物相を消すことが出来たといえる。

組成の決定

A サイトを欠損させることにより Y_2O_3 不純物相を消すことが出来たが、意図的に導入した A サイト欠損 y が実際の欠損 y_{obs} となっているのかは不明である。また、A サイト欠損を導入したことで Y と Sr の比に誤差が生じる可能性もある。そのため、組成 (Y, Sr, Co) を ICP 組成分析によって調べた。その結果を表 3.1 に示す。

⁴格子の乱れを最小にするため、Ar アニール処理の後、酸素アニール処理を行った試料で測定した。

	Y と Sr の比			A と B の比	
	1-x	x	error(%)	1-y	error(%)
	1-x _{obs}	x _{obs}		1-y _{obs}	
(Y _{1/4} Sr _{3/4}) _{11/12} CoO _{3-δ}	0.2500	0.7500		0.9167	
	0.2530	0.7470	1.6	0.9563	47.5
(Y _{1/4} Sr _{3/4}) _{7/8} CoO _{3-δ}	0.2500	0.7500		0.8750	
	0.2462	0.7538	2.1	0.9424	53.9
(Y _{1/4} Sr _{3/4}) _{5/6} CoO _{3-δ}	0.2500	0.7500		0.8333	
	0.2520	0.7480	1.1	0.9425	65.5
(Y _{1/4} Sr _{3/4}) _{3/4} CoO _{3-δ}	0.2500	0.7500		0.7500	
	0.2498	0.7502	0.1	0.9093	63.7
(Y _{1/4} Sr _{3/4}) _{1/2} CoO _{3-δ}	0.2500	0.7500		0.5000	
	0.2503	0.7497	0.2	0.7901	58.0

表 3.1: ICP 測定結果から求めた Y と Sr の仕込み組成と A サイト (Y,Sr) と B サイト (Co) の比。

Y と Sr の比に着目すると、仕込み組成 x と実際の組成 x_{obs} は殆どずれていないため期待した通りの Y と Sr の仕込み組成 x を持つ試料が作れていると言える⁵。A サイトを欠損 y を仕込んだ試料の実際の A サイト欠損 y_{obs} は y よりも小さく期待したとおりの欠損を持っているとは言えない(表 3.1, 図 3.5)。図 3.5 の直線近似から、仕込み y の約 40% の A サイト欠損 y_{obs} が導入されていることが分かる。以上の結果から、(Y_{1-x}Sr_x)_{1-y}CoO_{3-δ} は過剰な A サイト欠損を持つ結晶構造では不安定であり、欠損の少ない結晶構造を保つために Co を排出するのだと考えられる。

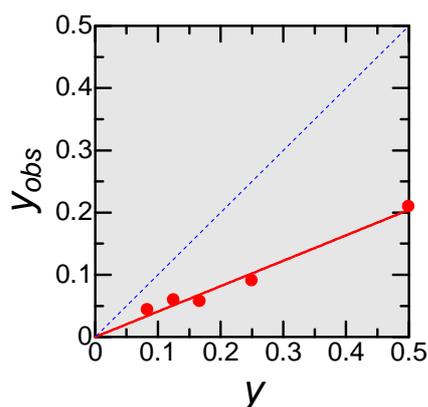


図 3.5: 仕込みの A サイト欠損 y と実際の A サイト欠損 y_{obs} の関係。赤実線は近似直線、青の点線は $y=y_{\text{obs}}$ を示す。

Y と Sr の実際の組成 x_{obs} は全ての試料に対して仕込み組成 x とほぼ一致しているため、以後は仕込みの組成 x が実際の値である ($x_{\text{obs}}=x$) とし、A サイト欠損を導入した試料は実際に測定された A サイト欠損 y_{obs} を y として化学式に表記することにする。

⁵誤差の定義は $|\frac{x_{\text{obs}}-x}{x}|, |\frac{y_{\text{obs}}-y}{y}|$ とした。

3.2.2 回折パターンの変化

ここでは Y_2O_3 不純物相が少なく、秩序状態も良い $x=3/4$ の組成に対し、Y と Sr の比を保ったまま A サイトを欠損させることで回折パターンにどのような変化が現れるか調べた。

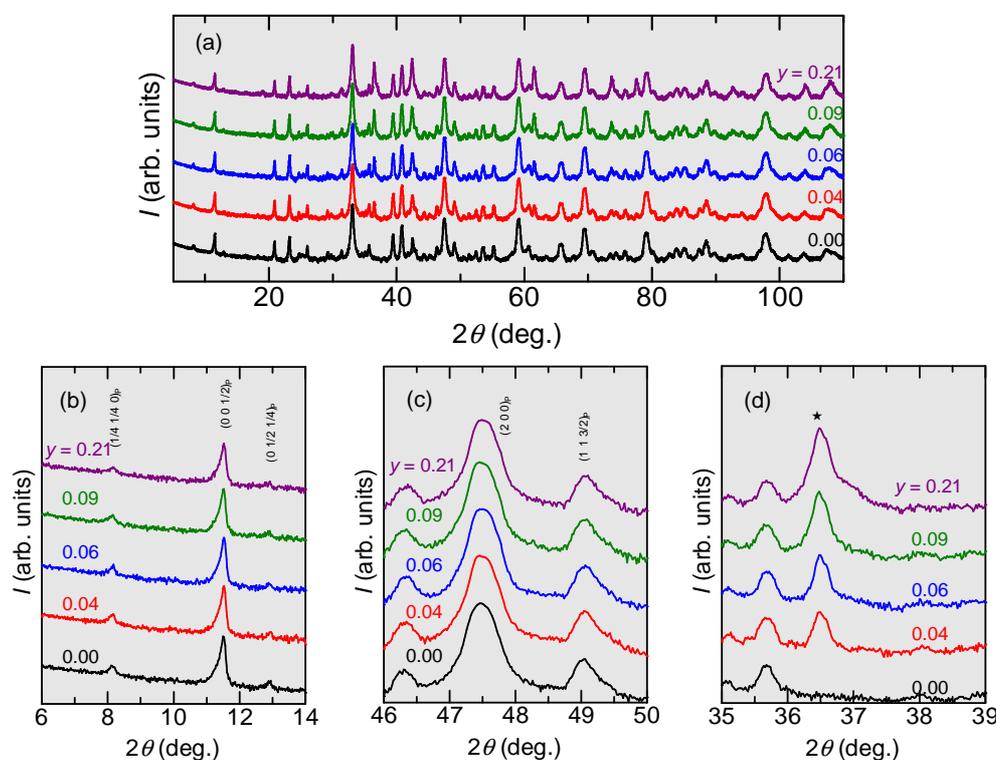


図 3.6: $(Y_{1/4}Sr_{3/4})_{1-y}CoO_{3-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.21$) の粉末 X 線回折パターン。印は CoO 不純物相。縦軸は log スケールでプロットした。

図 3.6 に $Y_{1/4}Sr_{3/4}CoO_{3-\delta}$ の A サイトを欠損させたときの粉末 X 線回折パターンの変化を示す。(a) に示した全体を見ても A サイト欠損 y に対し、A サイト欠損 $y=0.21$ の $(Y_{1/4}Sr_{3/4})_{0.79}CoO_{3-\delta}$ まで全体として大きな構造の変化は現れず、欠損を大量に入れてもペロブスカイト構造を保っていると言える。しかし、(b) に示した $(0 0 \frac{1}{2})_p$ 反射, $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)_p$ 反射, $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{4})_p$ 反射の長周期ピークは、 y の増加に対し若干減少しているように見える。特に $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)_p$ 反射と $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{4})_p$ 反射は $y=0.21$ ではほとんど観測できない。(c) に示した $(2 0 0)_p$ 反射は強度が若干減少しているものの、ピーク位置は組成 x の変化のときとは異なり変化せず、格子定数は変わらない(図 3.7)。(d) は y の増加とともに反射強度が増えるピーク (印) を示している。ここで示した反射以外にも y の増加とともに増える反射もあり、その反射パターンから CoO が不純物相として含まれていることが分かった。

3.2.3 解析結果

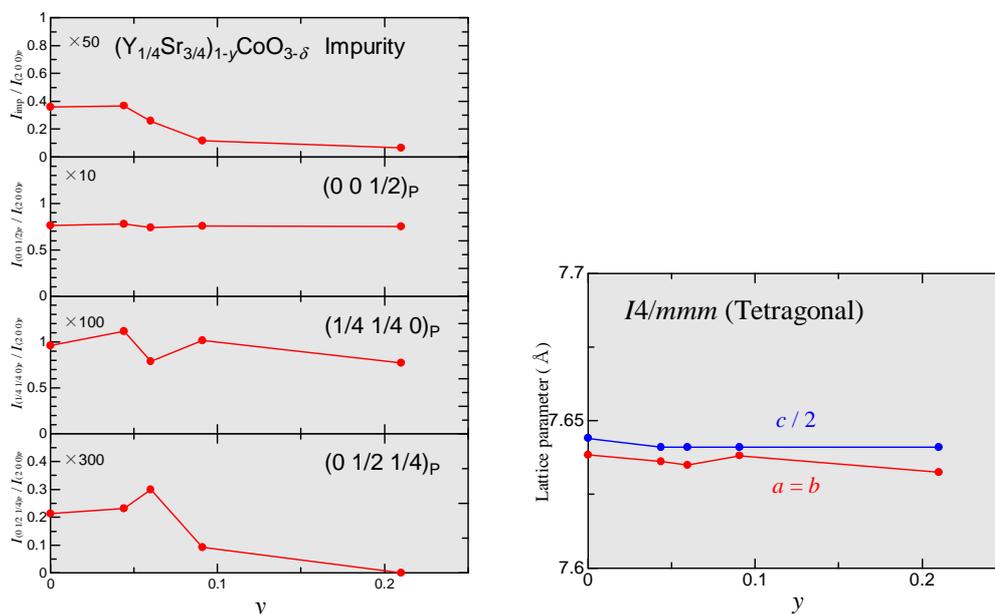


図 3.7: Y_2O_3 不純物相の割合と秩序度 (左)、格子定数 (右) の y 依存性。

Y_2O_3 不純物相が少なく、秩序状態も良い $x=3/4$ の組成に対し、Y と Sr の比を保ったまま A サイトを欠損させることで Y_2O_3 不純物相が含まれる量や、元素配列の秩序化、格子定数⁶がどのように変化するかを評価した (図 3.7)。

$x=3/4$ は元々 Y_2O_3 不純物相が少なかったものの、A サイトを欠損させることで確かに Y_2O_3 不純物相が減少していることが分かる。A サイト秩序と酸素欠損に起因する $(0\ 0\ \frac{1}{2})_P$ 反射や酸素欠損の秩序化に起因する $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ 0)_P$ 、 $(0\ 0\ \frac{1}{2})_P$ 反射、格子定数など殆どのパラメータは y によって大きな変化をしない。しかし、 $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4})_P$ 反射は y の増加に伴い一時的に反射強度が強まるものの、 $y=0.09$ 以上では弱まる振る舞いをする。

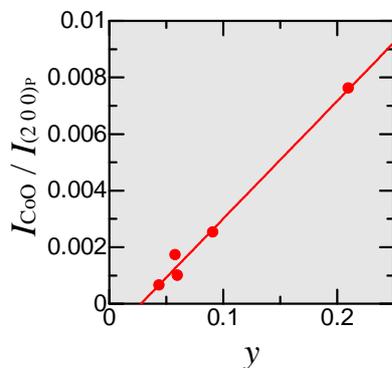


図 3.8: CoO 不純物相の y 依存性。

⁶Rietveld 構造解析により求めた。なお、解析には A サイト欠損の有無を一切考慮に入れていない。

図 3.8 に CoO 不純物相の y 依存性を示す。 y の増加に伴い CoO 不純物相が増加している。また、近似直線でフィッティングを行ったところ 3% 程度の A サイト欠損であれば CoO 不純物相は現れないと考えられる。以上の結果から、A サイト欠損を導入することによって Y_2O_3 による不純物相は減少するものの、 y が大きくなることで CoO 不純物相が導入され、かえって秩序度が低下することが分かった。このことから、物質内の乱れの要素を減らすためには、 Y_2O_3 不純物相の量と y の増加に伴う CoO 不純物相の量を両方考慮した最適な y を決める必要があると言える。

3.2.4 本節のまとめ

A サイトに欠損を導入した $(Y_{1/4}Sr_{3/4})_{1-y}CoO_{3-\delta}$ の組成 (Y, Sr, Co) と結晶構造について調べた。

組成の決定

A サイト欠損が期待通り導入されているかを確認するため、ICP 組成分析により Y, Sr, Co の比を求めた。その結果、A サイト (Y+Sr) と B サイト (Co) の比は期待通りの割合で含まれているものの、仕込みの欠損量 y よりも実際の y_{obs} の方が小さく、試料中の Co は熱処理によって試料外に飛び出していることが分かった。これは、過剰な A サイト欠損状態は安定ではないことを示唆している。

Y_2O_3 不純物相の減少

29° の反射に代表される不純物相は Y_2O_3 である事が分かった。この Y_2O_3 不純物相を減らすために、A サイト (Y, Sr) を意図的に欠損させることで Co に対する Y の割合を若干減らしたところ、 Y_2O_3 不純物相を減少させることができた。しかし、A サイト欠損 y を過剰に導入することで新たに CoO 不純物相が含まれることも分かった。

以上の結果から、物質内での不純物相を無くし、乱れの要素となるものを減らすためには Y_2O_3 不純物相と CoO 不純物相がともに少ない A サイト欠損 y を決める必要があることが分かった。最適な y_{obs} は 0.03 前後と考えられる。

3.3 結晶構造の酸素欠損量 δ 依存性

3.3.1 はじめに

本研究の対象である $(Y_{1-x}Sr_x)_{1-y}CoO_{3-\delta}$ は酸素欠損量 δ を変化させることで物性が大きく変化する。物性以外に、 δ の変化による結晶構造の変化がないか確認を行った。なお今回選んだ3種類の試料は、比較的秩序度が高く不純物相 (Y_2O_3 , CoO) の少ないものを選んだ。酸素欠損量による構造の変化を知るためには正確な δ を知る必要がある。そして、 δ の値は組成の僅かな差によって大きな差が生じてしまうために、正確な δ を知るためには正確な組成 (Y, Sr, Co の比) を知る必要がある。そのため仕込み組成と実際に作成した試料の組成のずれを確認するため ICP 組成分析を行い、Y, Sr, Co の正確な組成を決定した。そして、ICP 分析からもとめられた正確な組成を基に水素還元 TG 法を用い酸素欠損量の決定をした。

組成の決定

仕込みの組成が $(Y_{1/4}Sr_{3/4})_{7/8}CoO_{3-\delta}$, $(Y_{1/5}Sr_{4/5})_{5/6}CoO_{3-\delta}$, $(Y_{3/11}Sr_{8/11})_{11/12}CoO_{3-\delta}$ である試料に対して ICP 分析により組成を調べた。分析結果を表 3.2 に示す。なお、表組みの上段から下段にいくにつれ x は小さくなる。

	Y と Sr の比			A と B の比	
	1-x	x	error(%)	1-y	error(%)
	1-x _{obs}	x _{obs}		1-y _{obs}	
$(Y_{1/5}Sr_{4/5})_{5/6}CoO_{3-\delta}$	0.2000	0.8000		0.8333	
$x=0.80$	0.1961	0.8039	2.5	0.9719	83.1
$(Y_{1/4}Sr_{3/4})_{7/8}CoO_{3-\delta}$	0.2500	0.7500		0.8750	
$x=0.75$	0.2462	0.7538	2.1	0.9424	53.9
$(Y_{3/11}Sr_{8/11})_{11/12}CoO_{3-\delta}$	0.2727	0.7273		0.9167	
$x=0.73$	0.2690	0.7310	1.9	0.9803	76.3

表 3.2: Y と Sr の比と A サイト (Y, Sr) と B サイト (Co) の比。

その結果、Y と Sr の比は仕込み組成と実際の組成とのずれがほとんど無い結果が得られた。この結果は、Y と Sr の比は仕込み組成とは殆どずれておらず、仕込み組成をそのまま実際の比としても構わない事を示す。これに対し、A サイト (Y+Sr) と B サイト (Co) の比は、仕込み組成と大きな差が生じた。

酸素欠損量の決定は、ICP 組成分析により決定した x_{obs} , y_{obs} を基に行う。

酸素欠損量 δ の決定

$(Y_{1/4}Sr_{3/4})_{0.94}CoO_{3-\delta}$, $(Y_{1/5}Sr_{4/5})_{0.97}CoO_{3-\delta}$, $(Y_{3/11}Sr_{8/11})_{0.98}CoO_{3-\delta}$ のうち、 O_2 および Ar アニール熱処理を行った試料は水素還元 TG 法により酸素欠損量 δ の決定を行い、高酸素圧アニールを行った試料の δ の決定は高酸素圧アニール熱処理前後の質量差から酸素欠損量 δ を求めた。

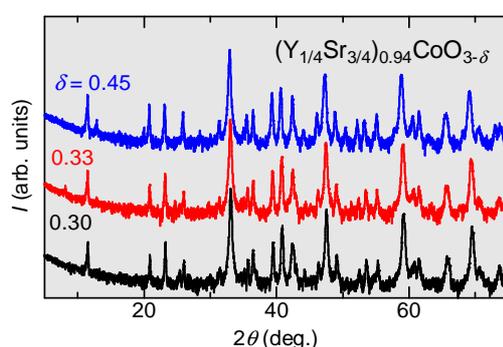
	Ar	O_2	$O_2(356atm)$
	δ	δ	δ
	Co Valence	Co Valence	Co Valence
$(Y_{1/5}Sr_{4/5})_{0.97}CoO_{3-\delta}$	0.25	0.24	0.19
$x=0.80$	3.36	3.38	3.49
$(Y_{1/4}Sr_{3/4})_{0.94}CoO_{3-\delta}$	0.45	0.33	0.30
$x=0.75$	3.12	3.37	3.44
$(Y_{3/11}Sr_{8/11})_{0.98}CoO_{3-\delta}$	0.36	0.29	0.25
$x=0.73$	3.06	3.19	3.28

表 3.3: 酸素欠損量 δ と Co 価数。

その結果から、ホールドープ量 x が大きいほど酸素欠損量 δ が小さく (Co の価数が大きく) なる傾向があることが分かった。Ar アニール処理による δ の有意な増加、高酸素圧アニール処理による δ の有意な減少が確認できた。

3.3.2 回折パターンの変化

酸素欠損量 δ を決定した試料の結晶構造について調べた。図 3.9 は $(Y_{1/4}Sr_{3/4})_{0.94}CoO_{3-\delta}$ の粉末 X 線回折パターンである。

図 3.9: 酸素量制御を行った $(Y_{1/4}Sr_{3/4})_{0.94}CoO_{3-\delta}$ の回折パターン。

全ての δ に対して、ペロブスカイト構造は崩れず、結晶構造全体に大きな変化はないが、低角側の長周期反射に有意な変化が確認できる。次にその詳細について調べた。

長周期構造の変化

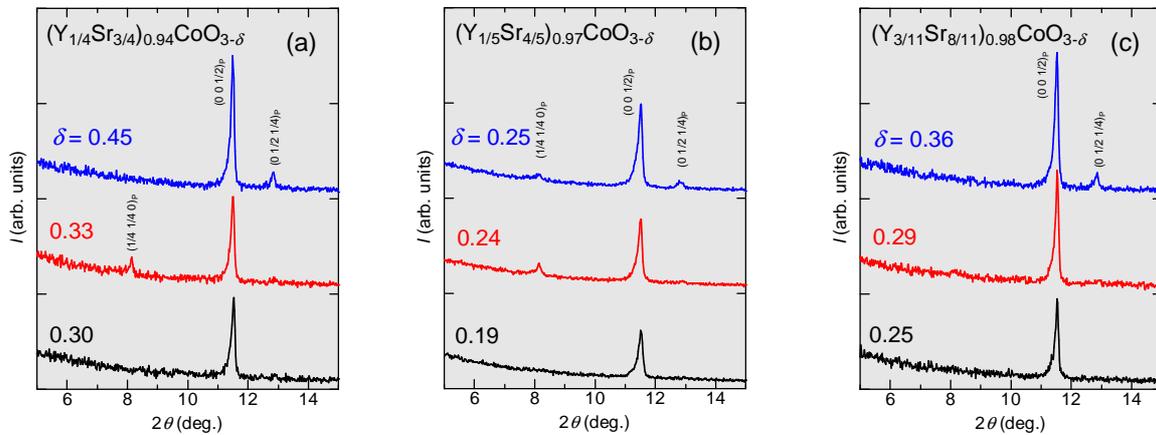


図 3.10: 酸素量制御による長周期反射の変化。

図 3.10 に酸素量制御を行ったときの長周期反射の変化を示す。最も大きい酸素欠損量 δ を持つ試料 (青) は Ar アニール処理によって、中間の δ を持つ試料 (赤) は O_2 アニール処理によって、最も小さい δ を持つ試料 (黒) は高酸素圧下アニール処理によって得られた。

(a) の $(Y_{1/4}Sr_{3/4})_{0.94}CoO_{3-\delta}$ においては、全ての酸素欠損量に対し A サイトと酸素欠損の秩序に起因する $(0\ 0\ \frac{1}{2})_p$ 反射が 11.5° 付近で観測される。 $\delta=0.30$ では $(0\ 0\ \frac{1}{2})_p$ 反射のみ観測され、他の長周期構造による反射は観測されない。 $\delta=0.33$ では $(0\ 0\ \frac{1}{2})_p$ 反射に加え、酸素欠損の秩序に起因する $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4})_p$ 反射が 12.8° 付近で観測されるが、その反射強度は非常に弱い。さらに、ペロブスカイトの対角線 $[1\ 1\ 0]_p$ 方向に 4 倍の長周期構造を持つことを示す $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ 0)_p$ 反射も 8° 付近に観測される。 $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ 0)_p$ 反射は $\delta=0.33$ において最も強く観測された。 $\delta=0.45$ では $(0\ 0\ \frac{1}{2})_p$ 反射および $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4})_p$ 反射が観測される。 $\delta=0.45$ におけるこの 2 つの反射の強度は他の酸素欠損量に比べると最も強い。

(b) に酸素量制御を行った $(Y_{1/5}Sr_{4/5})_{0.97}CoO_{3-\delta}$ における長周期反射の変化を示す。全ての酸素欠損量に対し A サイトと酸素欠損の秩序に起因する $(0\ 0\ \frac{1}{2})_p$ 反射が観測される。 $\delta=0.19$ では $(0\ 0\ \frac{1}{2})_p$ 反射のみ観測される。 $\delta=0.24$ では $(0\ 0\ \frac{1}{2})_p$ 反射に加え $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ 0)_p$ 反射が観測される。 $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4})_p$ 反射ははっきりとは観測されなかった。 $\delta=0.25$ では 3 種類すべての長周期構造による反射が観測され、 $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ 0)_p$ 反射以外は他の酸素欠損量に比べその反射は強く観測された。

(c) に酸素量制御を行った $(Y_{3/11}Sr_{8/11})_{0.98}CoO_{3-\delta}$ の長周期反射の変化を示す。ピークの変化は (a) や (b) と同様に、酸素欠損量が小さいときは $(0\ 0\ \frac{1}{2})_p$ 反射のみ観測され酸素欠損量が増えることで $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ 0)_p$ 反射が出現、さらに酸素欠損量が増えることで $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ 0)_p$ 反射が減少するとともに $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4})_p$ 反射が発達してくる振る舞いを示した。

以上のように、今回新たに観測した $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ 0)_p$ 反射は、酸素欠損量 δ の変化によって大きく反射強度が変化する。このことから、 $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ 0)_p$ 反射は酸素欠損の秩序化に起因するものと考えられる。また、反射強度は δ が中間の試料で最も強く観測されることも分かった。

3.3.3 本節のまとめ

$(Y_{1/4}Sr_{3/4})_{0.94}CoO_{3-\delta}$ 、 $(Y_{1/5}Sr_{4/5})_{0.97}CoO_{3-\delta}$ 、 $(Y_{3/11}Sr_{8/11})_{0.98}CoO_{3-\delta}$ の試料に対して酸素量制御を行い、長周期構造の変化を調べた。

酸素欠損量の決定

$(Y_{1/4}Sr_{3/4})_{0.94}CoO_{3-\delta}$ 、 $(Y_{1/5}Sr_{4/5})_{0.97}CoO_{3-\delta}$ 、 $(Y_{3/11}Sr_{8/11})_{0.98}CoO_{3-\delta}$ の試料に対し酸素量制御を行い、ICP 組成分析により得られた結果を基に、その酸素欠損量 δ と Co の価数を求めた。測定の結果、Ar アニールによる δ の増加や高酸素圧アニールによる δ の減少が期待通りに確認できた。その変化の傾向は下図の通りである。

	δ Co Valence	
O ₂ (356atm)	小	大
O ₂	中	中
Ar	大	小

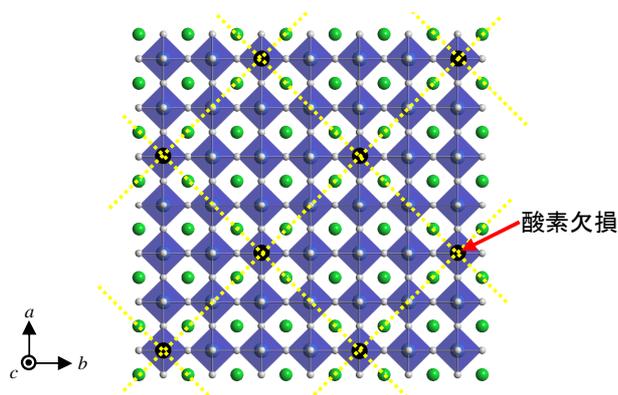
長周期構造の変化

長周期構造による反射すべての反射強度が酸素欠損量により変化することが分かった。 $(0\ 0\ \frac{1}{2})_p$ 反射は酸素欠損量 δ が増えるに従い反射強度は強まるものの、 δ がどれだけ小さくなくても反射が消えることはなかった。 $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4})_p$ 反射は δ が減少するとその反射は弱くなり高酸素圧処理を行った試料では全く観測されなかった。このことから、 $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4})_p$ 反射は酸素欠損に起因する反射であると言える。 $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ 0)_p$ 反射はこれまでに報告されていない反射である。この反射強度は δ が小さいときは観察されず、中間的な δ を持つ領域で強くなる。このように $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ 0)_p$ 反射も $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4})_p$ 反射同様に、酸素欠損量により強度が変化することから、この反射は酸素欠損の秩序化に起因するものと考えられる。

3.4 本章のまとめ

本研究の対象である $(Y_{1-x}Sr_x)_{1-y}CoO_{3-\delta}$ に対し、様々な組成 x や A サイト欠損 y 、酸素欠損量 δ を制御し、その結晶構造について調べた。

- A サイト欠損のない $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ について、結晶構造の組成 x 依存性を調べた。組成 x の広い領域に渡り $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ はペロブスカイト構造を保ち、 x の増加 (Sr の割合の増加) とともに格子定数 ($a=b$) が大きくなる事が分かった。しかし、 Y_2O_3 が不純物相として含まれ、その不純物相は $x \leq 5/7$ 以下で顕著に表れる。また、 $x=3/4$ は長周期反射の反射強度も強く良く秩序化していることから、不純物相も少なく秩序度も良い組成 x であると言える。
- これまで報告されていなかった 8° 付近の反射を観測した。この長周期反射はペロブスカイトの対角線 $[110]_p$ 方向に 4 倍の長周期構造を持つことを示す $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)_p$ 反射であると考えられる。例えば、以下に示した図のような酸素欠損を導入することで、酸素欠損による $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)_p$ 反射を再現できると考えられる。なお、ここで示した ab 面が c 軸方向に連なる構造をしているとした場合、 δ は約 0.08 となる。



- A サイト欠損を導入した $(Y_{1/4}Sr_{3/4})_{1-y}CoO_{3-\delta}$ について結晶構造の A サイト欠損 y 依存性を調べた。 y の増加に伴い Y_2O_3 不純物相が減少するものの、同時に CoO 不純物相が増加することが分かった。この結果から、不純物相が析出しない x や y の範囲は狭く、不純物相のない単相の試料には細心の注意を払う必要があると言える。
- 不純物相の少ない $(Y_{1-x}Sr_x)_{1-y}CoO_{3-\delta}$ について結晶構造の酸素欠損量 δ 依存性を調べた。長周期構造による反射すべてのピークが酸素欠損量 δ により変化することが分かった。 $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{4})_p$ 反射と $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)_p$ 反射は酸素欠損の秩序配列による反射であり、 $(0 0 \frac{1}{2})_p$ 反射は A サイトおよび酸素欠損による反射である。

第4章 実験結果 ~ 物性 ~

4.1 物性の組成 x 依存性

A サイト欠損のない $(Y_{1-x}Sr_x)_{1-y}CoO_{3-\delta}$ ($y=0$) の物性 (磁化・電気抵抗率) 測定を行った。なお、測定は全て空气中で処理した試料 (As-grown) により得られたものを用いた。この節では、 x の変化による酸素欠損量 δ の変化は僅か [42] であるため δ を考慮に入れてはいない。

4.1.1 磁化・電気抵抗の変化

磁化の温度依存性

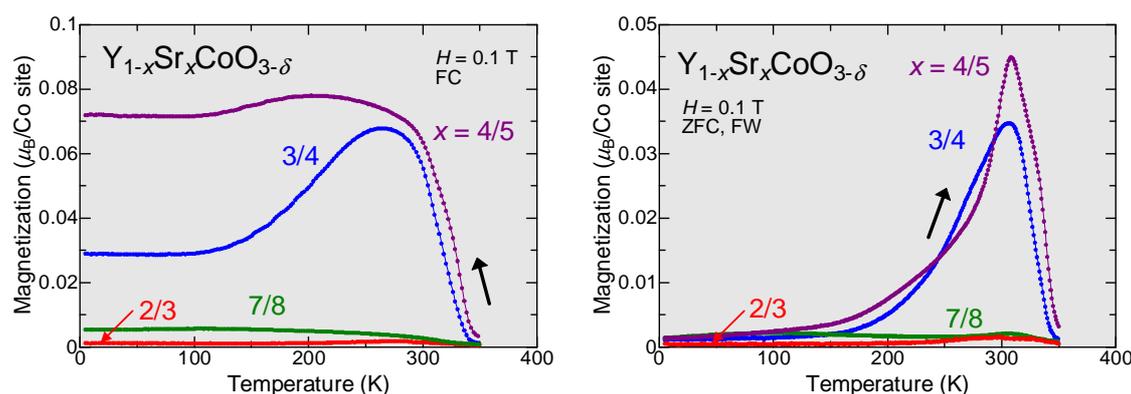


図 4.1: $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ($x=2/3, 3/4, 4/5, 7/8$) における磁化の温度依存性。
(左) 降温過程、(右) 昇温過程。

図 4.1(左) に $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ($x=2/3, 3/4, 4/5, 7/8$) の磁場中降温過程 (FC)¹における磁化の温度依存性を示す。 $x=2/3$ は磁化が小さく、室温付近で若干の磁化の増大が見られるものの、他の組成と比べてその変化は僅かである。そして、 $x=2/3$ から x が $3/4, 4/5$ と増加 (Sr の増加) するとともに磁化も増大する。 $x=3/4, 4/5$ の磁化の振る舞いは、温度を下げることで 350K 以下で急激に磁化が増大し、約 100K 以下でどちらの組成も一定の値を示す。特に $x=4/5$ は $3/4$ に比べ磁化が大きく、磁化が立ち上がる温度も高く、低温での磁化の減少も少なかった。 x の増加とともに増大した磁化は、 $x=7/8$ で再び減少する。 $x=7/8$ における磁化の振る舞いは、温度を下げるに従い緩やかに増加するもののその変化は僅かであり、 $x=3/4, 4/5$ で見られた磁化の一時的な増大は殆ど見られない。

¹Field Cooling の略。

図 4.1(右) に $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ($x=2/3, 3/4, 4/5, 7/8$) のゼロ磁場冷却後に磁場印加した昇温過程 (ZFC, FW)² における磁化の温度依存性を示す。 $x=2/3$ では、温度の上昇に伴い室温付近で僅かな磁化の上昇が見られるものの、降温過程同様にその変化は僅かである。全ての組成に対して 100K 以下の磁化の値はほぼ一定であるが、 $x=2/3$ から x が $3/4, 4/5$ へと増加するとともに約 300K で磁化が極大となる。しかし、 x がさらに $x=7/8$ まで増加すると、約 300K での磁化の増大は殆ど見られなくなる。

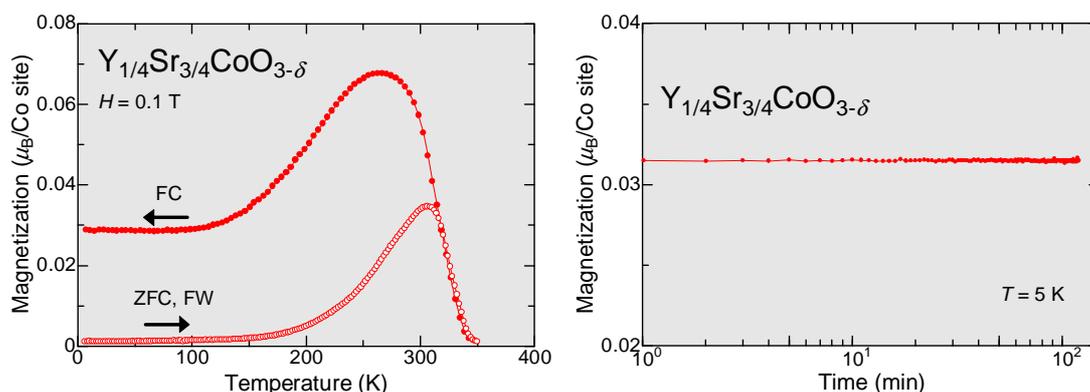


図 4.2: $Y_{1/4}Sr_{3/4}CoO_{3-\delta}$ における磁化の温度依存性 (左) と 5K での磁化の緩和測定 (右)。

図 4.2(左) に $Y_{1/4}Sr_{3/4}CoO_{3-\delta}$ の ZFC, FW () と FC () を示す。ZFC, FW よりも FC の磁化の方が大きく、磁化の温度依存性にスピングラス的なヒステリシスが観測される。このような振る舞いは全ての組成 x で観測される。(右) に 0.1T の磁場中で冷却後 (FC)、磁場を切った後の残留磁化の時間依存性を示す。対数時間でプロットしても残留磁化に変化は見られなかった。このようなスピングラス的な挙動は $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ においても報告 [15–20] されており、ある程度の大きさを持った強磁性的なドメインがランダムに凍結した状態だと考えられる。

磁化の磁場依存性

図 4.3 に $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ($x=2/3, 3/4, 4/5, 7/8$) の 5K(左) および 300K(右) での $M-H$ 曲線を示す。ZFC で冷却した 5K における組成 $x=3/4, 4/5$ の $M-H$ 曲線は残留磁化³ や保磁場⁴ が大きく、飽和磁化⁵ の値が、 Co^{3+} のモーメント⁶ よりも小さいことから弱強磁性的である。それに対し、組成 $x=2/3, 7/8$ の $M-H$ 曲線は磁場に対して直線的な変化を示すことから反強磁性的である。300K における組成 $x=3/4, 4/5$ の $M-H$ 曲線は磁場の変化にソフトな強磁性的であり、組成 $x=2/3, 7/8$ の磁化曲線は 5K のときと同様に反強磁性的な振る舞いを示す。

² after Zero Field Cooled, Field Warming の略。

³ 磁場印加後に磁場を取り去っても (0T になっても) 残る磁化。

⁴ 磁場印加後に逆向きの磁場を加えて、磁化を 0 の状態にするのに必要な磁場の強さ。

⁵ 磁性体が持ち得る最大の磁化。今回は便宜上、8T での磁化を飽和磁化と呼ぶ。

⁶ $Co^{3+}(3d^6)$ は High spin state ($S=2$) のとき $4\mu_B$, Intermediate spin state ($S=1$) のとき $2\mu_B$ 。

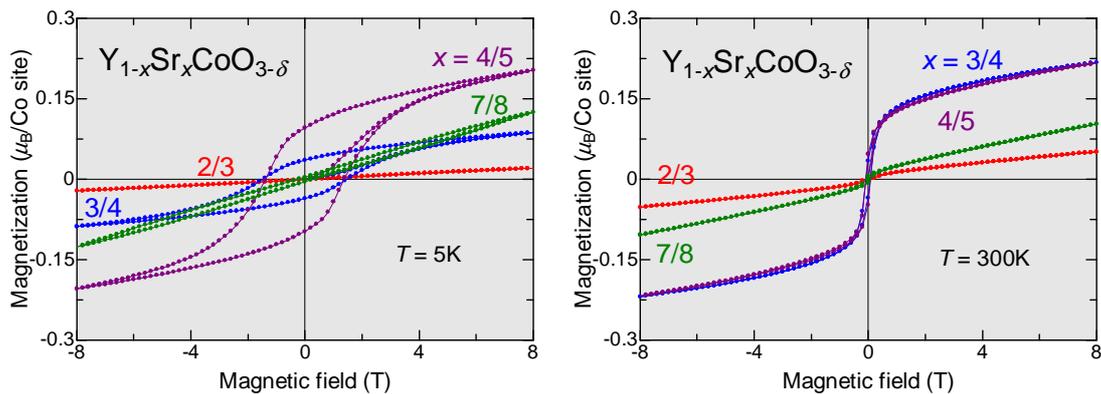


図 4.3: $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ($x=2/3, 3/4, 4/5, 7/8$) における $M-H$ 曲線。
(左)5K, (右)300K。

電気抵抗の温度依存性

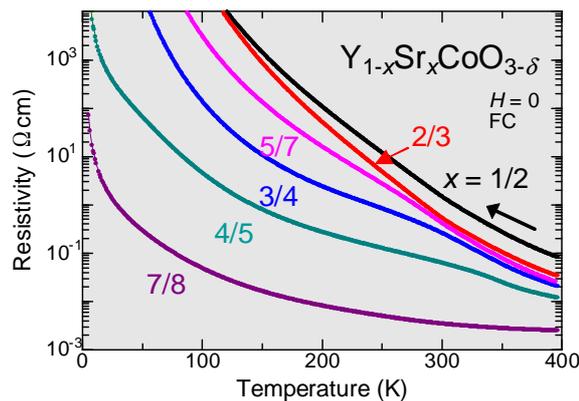


図 4.4: $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ($1/2 \leq x \leq 7/8$) の電気抵抗率の温度依存性。

図 4.4 に $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ($1/2 \leq x \leq 7/8$) のゼロ磁場下における電気抵抗率の温度依存性を示す。全ての組成 x に対して絶縁体的な振る舞いを示し、 x の増加 (Sr の増加) とともに電気抵抗率が減少している。組成 $x=1/2, 2/3, 7/8$ の電気抵抗率は高温から低温に向けて比較的なだらかに上昇しているのに対し、 $x=5/7, 3/4, 4/5$ では電気抵抗率の上昇に明らかな異常を示す温度がある⁷。

$Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ($1/2 \leq x \leq 7/8$) に 8T の磁場を電流と垂直方向に印加し温度依存性を測定したところ、ゼロ磁場下での電気抵抗率と一致し、磁気抵抗効果はほとんど示さなかった。

⁷詳しくは後述する。

4.1.2 解析結果

前節までの測定結果を基に、磁気転移温度、磁化の振る舞い、電気抵抗異常温度の組成 x 依存性を調べた。

①磁気転移温度の組成 x 依存性

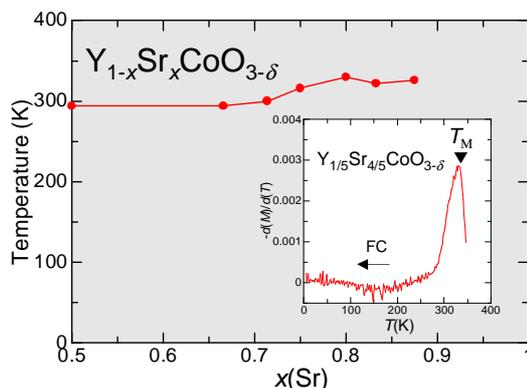


図 4.5: 磁気転移温度 T_M の x 依存性。挿入図は $x=4/5$ における磁化の温度微分を示す。

磁気転移温度の x 依存性を知るために、 $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-delta}$ における磁化の温度微分が最大となる温度を T_M と定義し、 T_M の組成 x 依存性をプロットした (図 4.5)。図 4.5 の挿入図に、例として $x=4/5$ の磁化の温度微分を示した。 T_M は x が $5/7(0.71)$ 以下では約 300K 前後でほぼ一定であるが、 $3/4(0.75)$ 以上から上昇する。これは Y_2O_3 不純物相が含まれる $x=0.71$ 以下では T_M が低く、 Y_2O_3 不純物相が十分無視できる 0.75 以上では T_M が高くなる、という対応があると考えられる。このことから Y_2O_3 不純物相を減少させることで転移温度を上昇させることが出来ていると言える。また、飽和磁化や残留磁化が小さい $x=7/8(0.875)$ と大きい $4/5(0.8)$ の T_M がほぼ同じであるということから、室温付近での磁化の大きさと T_M には関係性はないと考えられる。

②磁化の組成 x 依存性

図 4.6 に $M-H$ 曲線から求めた、 $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-delta}$ における 5K(赤) と 300K(青) の飽和磁化、保磁場、残留磁化を示す。どちらの温度においても、飽和磁化の値が大きく他の x よりも強磁性的な組成は $x=0.8$ 前後でありその組成からずれると飽和磁化の値は小さくなる。保磁場や残留磁化も飽和磁化同様に $x=0.75 \sim 0.8$ 前後の組成で大きくなっている。

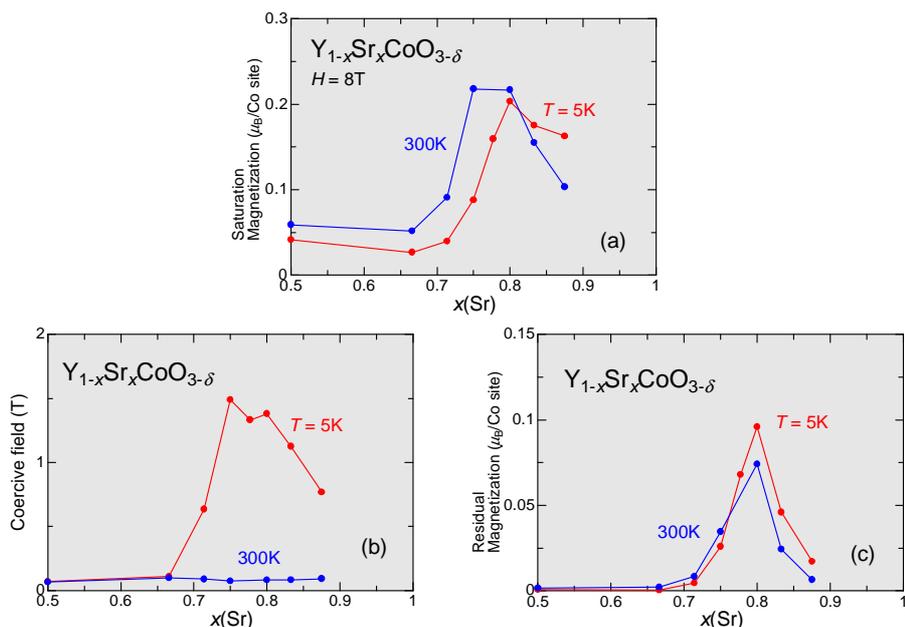


図 4.6: $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ における (a) 飽和磁化、(b) 保磁場、(c) 残留磁化。赤 5K、青は 300K を示す。

③電気抵抗異常温度の組成 x 依存性

電気抵抗率は高温から低温に向けて比較的なだらかに上昇しているものの、電気抵抗の増加の仕方に異常のある温度がある。そこで、 $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ における電気抵抗から求めた活性化エネルギーが最大となる温度を T_ρ と定義した。図 4.5 に定義した T_ρ の組成 x 依存性をプロットした。挿入図は T_ρ の例として $x=4/5$ における活性化エネルギーを示した。 T_ρ と図 4.5 の T_M を比較すると、 x が増加し 0.75 以上になると T_ρ が上昇するという点で磁気転移温度の x 依存性と似た振る舞いをしている。 $x=0.75$ 以上は不純物相が少なくなる組成であることから、秩序度が良くなったことによる転移温度の上昇と考えられる。

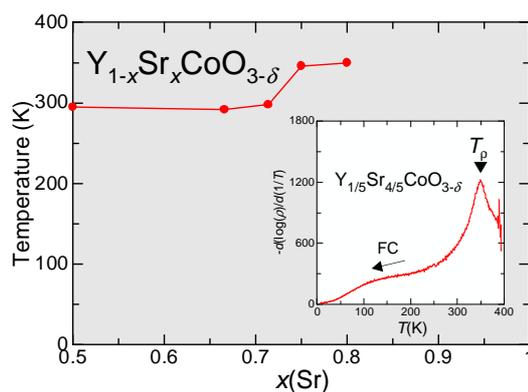


図 4.7: 電気抵抗異常温度 T_ρ の x 依存性。挿入図は $x=4/5$ における活性化エネルギーを示す。

4.1.3 本節のまとめ

A サイト欠損のない $(Y_{1-x}Sr_x)_{1-y}CoO_{3-\delta}$ ($y=0$) の磁化・電気抵抗率を測定し、磁気転移温度 T_M 、電気抵抗異常温度 T_ρ の組成 x 依存性などを調べた。

全ての組成 x において、Co 酸化物でもよく見られている磁化の温度ヒステリシスが観測された。また、 Y_2O_3 不純物相も少なく秩序状態の良い $x=0.70 \sim 0.85$ の組成は他に比べて飽和磁化の値も大きく基底状態では弱強磁性的である。また $x=0.70 \sim 0.85$ は室温弱強磁性を示す。全ての組成に対し絶縁体的であり、 x の増加 (Sr の増加) に伴い電気抵抗率は減少した。 $x=0.75 \sim 0.80$ では飽和磁化の大きさや転移温度 (T_M, T_ρ) も高かった。以上の結果から、 $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ($x=0.70 \sim 0.85$) は、酸素量欠損制御による強磁性金属相への転移や、室温巨大応答が期待できる組成であると考えられる。

4.2 物性の A サイト欠損 y 依存性

これまでに、組成 $x=3/4$ のときに秩序度の割合が高くなり、室温以上の高い温度に弱強磁性転移温度を持つ事が分かった。そして、3.2節で述べたとおり、 $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ は Y_2O_3 不純物相を含み、その不純物相は A サイトを欠損させることで減らすことが出来る。そこで、A サイト欠損が物性にどのような影響を与えるかを調べるため、 $(Y_{1-x}Sr_x)_{1-y}CoO_{3-\delta}$ ($x=3/4$) の A サイトを欠損させ、物性測定(磁化・電気抵抗)を行った。なお、測定は全て空気中で処理した試料 (As-grown) により得られたものを用いた。この節では、3章の結果から酸素欠損量 δ は y によって殆ど変化していないと考え、 δ については考慮に入っていない。

4.2.1 磁化・電気抵抗の変化

磁化の温度依存性

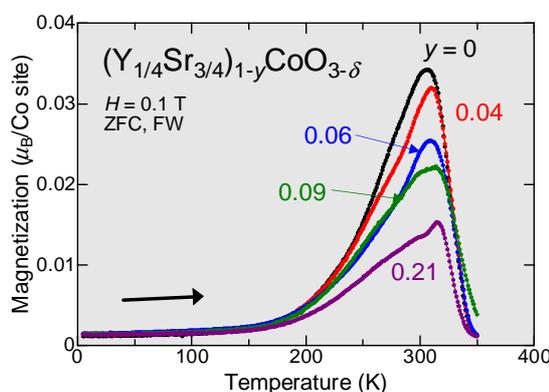


図 4.8: $(Y_{1/4}Sr_{3/4})_{1-y}CoO_{3-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.21$) の磁化の温度依存性 (ZFC, FW)。

図 4.8 に A サイトを欠損させた $Y_{1/4}Sr_{3/4}CoO_{3-\delta}$ の磁化の温度依存性を示す。A サイト欠損 y によらず低温ではほぼ同じ値を示し、温度を上げていくに従い y が大きいほど 300K 付近での磁化の立ち上がりの大きさは減少し、弱強磁性転移温度は僅かに低温に移動する傾向が見られる。磁化の温度依存性へ与える影響は、図 4.8 に示した A サイト欠損 y の変化よりも、図 4.1 に示した A サイトの組成 x が変わることによる磁化の変化のほうが大きい。このことから、磁化の温度依存性に多少の y は x ほど影響を与えないことが分かった。

磁化の磁場依存性

図 4.9 に $Y_{1/4}Sr_{3/4}CoO_{3-\delta}$ の A サイトを欠損させた場合の 5K と 300K での $M-H$ 曲線を示す。図 4.9(左) に示した様に 5K での磁化曲線は、A サイト欠損の増加に従い保磁場や残留磁化が僅かに減少する。そして、5K での飽和磁化 (8T) の大きさは A サイト欠損 y の大小にかかわらずほぼ同じ結果となった。それに対し、図 4.9(右) に示した 300K での $M-H$ 曲線に着目すると、保磁場や残留磁化の y 依存性は殆ど見られないのに対し、飽和磁化 (8T) の大きさは y の増加とともに小さくなる。しかし、磁化の温度依存性と同様、磁化の磁場依存性に多少の y は x ほど大きな影響を与えない。

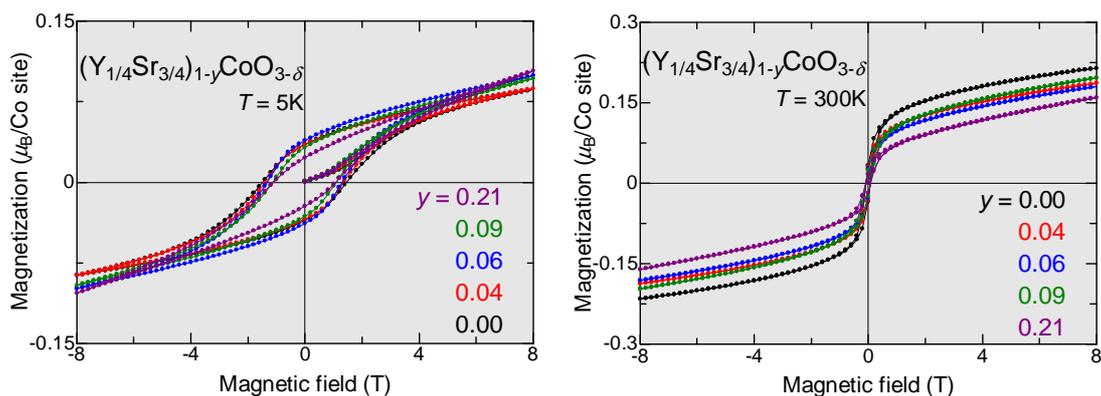


図 4.9: $(Y_{1/4}Sr_{3/4})_{1-y}CoO_{3-delta}$ ($0 \leq y \leq 0.21$) の $M-H$ 曲線。

電気抵抗の温度依存性

図 4.10 に $(Y_{1/4}Sr_{3/4})_{1-y}CoO_{3-delta}$ ($0 \leq y \leq 0.21$) の電気抵抗率の温度依存性を示す。電気抵抗率は A サイト欠損 y の増加に従い増加するが、その変化は僅かであり、 $y=0.21$ と大きく欠損させてもその電気抵抗率に 1 桁の差もなかった。 $(Y_{1/4}Sr_{3/4})_{1-y}CoO_{3-delta}$ ($y=0$) で観測される、320K 付近の電気抵抗率の異常は欠損させても大きな変化はない。電流と垂直方向に 8T の磁場を印加し温度依存性を測定したところ、ゼロ磁場下での電気抵抗率と一致し、磁気抵抗効果はほとんど示さなかった。磁化の振る舞い同様に、電気抵抗の温度依存性に対しても多少の y は x ほど大きな影響を与えないと考えられる。

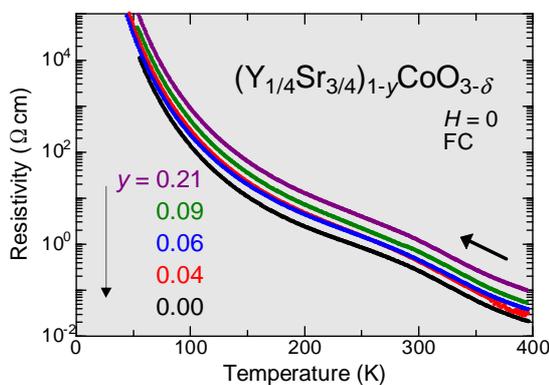


図 4.10: $(Y_{1/4}Sr_{3/4})_{1-y}CoO_{3-delta}$ ($0 \leq y \leq 0.21$) の電気抵抗率の温度依存性。

4.2.2 解析結果

前節までの測定結果を基に、磁気転移温度、磁化の振る舞い、電気抵抗異常温度の A サイト欠損 y 依存性を調べた。

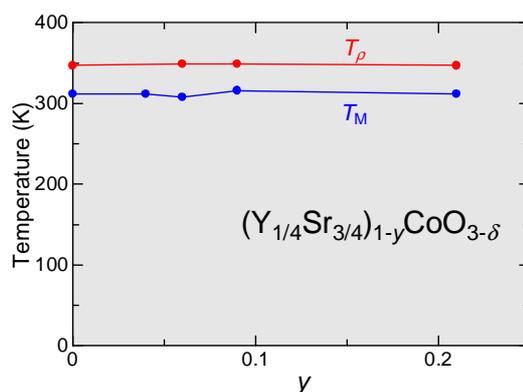
① T_M および T_ρ の A サイト欠損 y 依存性

図 4.11: 磁気転移温度 T_M および電気抵抗異常温度 T_ρ の A サイト欠損 y 依存性。

図 4.11 に $(Y_{1/4}Sr_{3/4})_{1-y}CoO_{3-\delta}$ における磁気転移温度 T_M および電気抵抗異常温度 T_ρ の A サイト欠損 y 依存性を示す。 y が最大の 0.21 まで増えたとしても T_M と T_ρ は殆ど変化せず磁氣的・電氣的な転移は A サイトの欠損や CoO 不純物相の増加による影響を殆ど受けないことが分かった。

② 磁化の A サイト欠損 y 依存性

図 4.12 に $M-H$ 曲線から求めた、 $(Y_{1/4}Sr_{3/4})_{1-y}CoO_{3-\delta}$ における 5K (赤) と 300K (青) の飽和磁化、保磁場、残留磁化を示す。(a) の飽和磁化から、300K では A サイト欠損 y の増加に伴って飽和磁化が減少しているものの、5K では殆ど変化しないことが分かる。(b) の保磁場からは、5K では A サイト欠損 y の増加に伴って保磁場が減少するものの、300K では殆ど変化していない事が分かる。(c) の残留磁化からは、5K では y の増加に伴い一時的に残留磁化が増加するものの、全体としては y の増加とともに残留磁化が減少していることが分かる。以上のように、磁化に y の増加とともに飽和磁化が弱まり、磁場依存性がソフトになっていく傾向があるものの、その y 依存性は x 依存性ほど劇的ではない。

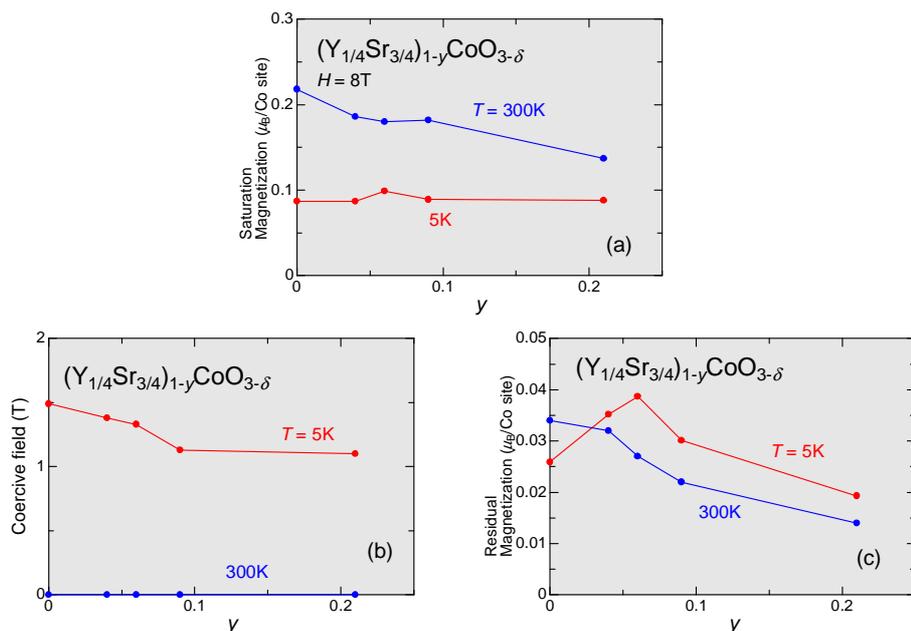


図 4.12: $(Y_{1/4}Sr_{3/4})_{1-y}CoO_{3-\delta}$ における (a) 飽和磁化、(b) 保磁場、(c) 残留磁化。赤は 5K、青は 300K を示す。

4.2.3 本節のまとめ

組成 x を固定し A サイト欠損 y を導入した $(Y_{1-x}Sr_x)_{1-y}CoO_{3-\delta}$ ($x=3/4$) の磁化・電気抵抗率を測定し、磁気転移温度 T_M 、電気抵抗異常温度 T_ρ の y 依存性を調べた。その結果、A サイト欠損 y の増加とともに、磁化は減少し電気抵抗は上昇していることが分かった。しかしその振る舞いは、組成 x の変化による物性 (磁化・電気抵抗) の変化ほど大きくはなかった。

この結果は、 Y_2O_3 不純物相の減少を目的に A サイト欠損させても、欠損無しの物性とそれほど差がないと考えて良いことを示す。しかし、過剰な y の導入は CoO 不純物相の増加に寄与し、僅かとはいえ、磁化の低下と電気抵抗の上昇が見られる。このことから、酸素量制御による強磁性金属相への相転移や巨大応答を実現するためには、必ずしも y を導入することは良い影響を与えるとは考えられない。A サイト欠損 y の導入による物性の変化が最小かつ、不純物相 (Y_2O_3 , CoO) が最小の y を知る必要がある。 $(Y_{1/4}Sr_{3/4})_{1-y}CoO_{3-\delta}$ の場合は、図 4.12 の磁化の振る舞いから、物性的に適切な y は最大でも 0.06 であると思われる。

4.3 物性の酸素欠損量 δ 依存性

A サイトを欠損させることで不純物相を無くした単相の試料に酸素量制御を行い、その物性(磁化・電気抵抗)の変化を調べた。 $(Y_{1/5}Sr_{4/5})_{0.97}CoO_{3-\delta}$ 、 $(Y_{1/4}Sr_{3/4})_{0.94}CoO_{3-\delta}$ 、 $(Y_{3/11}Sr_{8/11})_{0.98}CoO_{3-\delta}$ の3種類の物性を調べた。

4.3.1 物性の酸素欠損量 δ 依存性

① $(Y_{1/5}Sr_{4/5})_{0.97}CoO_{3-\delta}$ の物性

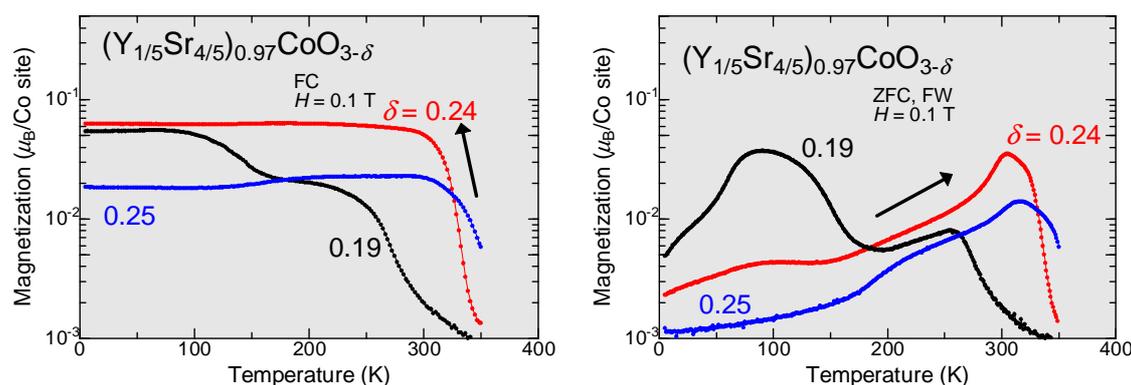


図 4.13: $(Y_{1/5}Sr_{4/5})_{0.97}CoO_{3-\delta}$ における磁化の温度依存性。縦軸は log スケールでプロットしてある。

アニール処理により酸素量の制御を行った結果、Ar アニール処理を行った試料の δ は 0.25(青)、 O_2 アニール処理を行った試料は 0.24(赤⁸)、高酸素圧アニールを行った試料は 0.19(黒)となった。図 4.13(左)に、酸素制御を行った $(Y_{1/5}Sr_{4/5})_{0.97}CoO_{3-\delta}$ の磁場中降温過程 (FC) における磁化の温度依存性を示す。酸素欠損量の最も多い $\delta=0.25$ は他の δ に比べて全体的に磁化が小さいものの、転移温度は最も高温であり、350K から温度を下げていくことで磁化が立ち上がり、約 100K 以下で一定の値を示す。 $\delta=0.24$ は温度を下げていくと 350K 付近で急激に磁化が立ち上がりを示し、約 100K 以下で一定の値を示す。酸素欠損量の最も少ない $\delta=0.19$ は温度を下げていくと、約 270K で一端磁化が上昇し、約 100K 以下で再び磁化が上昇するといった 2 段階で磁化が上昇する振る舞いを示す。

図 4.13(右)に、ゼロ磁場冷却後の磁場中昇温過程 (ZFC, FW) における磁化の温度依存性を示す。 $\delta=0.25$ は温度を上げていくことで緩やかに磁化が上昇し、約 320K で最大になった後、磁化は減少する。 $\delta=0.24$ は温度を上げていくと、約 100K で磁化に僅かな上昇を示し、約 300K で最大になった後、磁化は急激に減少する。 $\delta=0.19$ は温度を上げていくと、約 100K で最大の磁化を示した後、急激に磁化は減少し、再び約 260K で極大値を取った後、磁化は再び減少する。

以上の振る舞いは、 δ が 0.19 から 0.24 増加することで室温での磁化は増加するものの低温での磁化は減少し、0.24 から 0.25 へ増加することで室温での磁化は減少する、と見ることが出来る。特に室温での磁化の大小は $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)_p$ 反射の大小に対応している。

⁸A サイト欠損の有無が異なるものの 3.1 節の $x=4/5$ の試料に対応する。

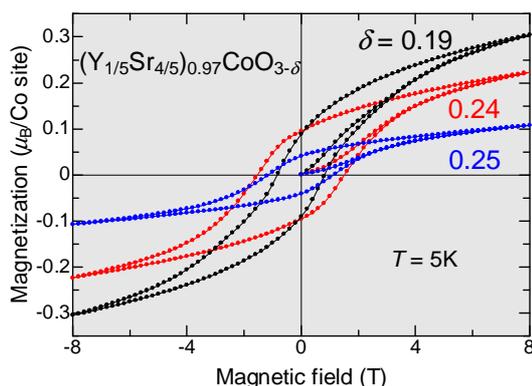


図 4.14: $(Y_{1/5}Sr_{4/5})_{0.97}CoO_{3-\delta}$ における 5K での $M-H$ 曲線。

図 4.14 に、 $(Y_{1/5}Sr_{4/5})_{0.97}CoO_{3-\delta}$ における $M-H$ 曲線を示す。8T での磁化が酸素欠損量 δ の減少に伴い増加していることから、酸素欠損量を減らす (Co 価数の上昇) ことで強磁性体に近づいていることを示している。また、保磁場は $\delta=0.19, 0.25, 0.24$ の順に大きく、 $\delta=0.19, 0.24$ の残留磁化はほぼ同じ値を示すものの $\delta=0.25$ の残留磁化は小さい。

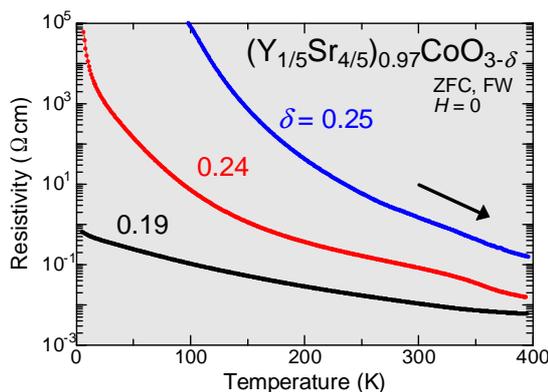


図 4.15: $(Y_{1/5}Sr_{4/5})_{0.97}CoO_{3-\delta}$ における電気抵抗率の温度依存性。

図 4.15 に $(Y_{1/5}Sr_{4/5})_{0.97}CoO_{3-\delta}$ における電気抵抗率の温度依存性 (ZFC, FW) を示す。全ての酸素欠損量 δ に対し、絶縁体的な振る舞いを示すものの δ の減少にともない電気抵抗率は急激に減少する。このことから、酸素欠損量を減らす (Co 価数の上昇) ことで金属に近づいていると言える。また、 $\delta=0.24, 0.25$ で見られる、室温付近での僅かな電気抵抗異常は 0.19 でははっきりとは見られなかった。磁場下 (電流と垂直に 8T) での電気抵抗率を測定しても、電気抵抗率の値に大きな変化が無く、期待した磁場による金属-絶縁体転移はこの磁場範囲内では起きなかった。

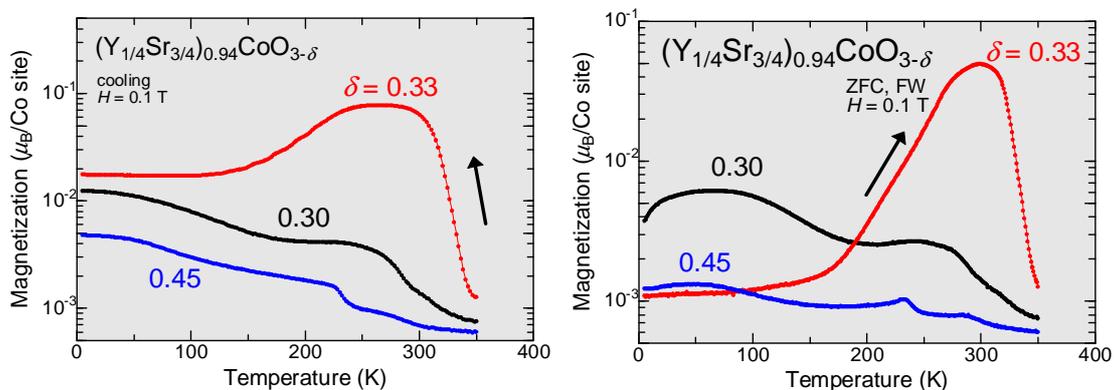
② $(Y_{1/4}Sr_{3/4})_{0.94}CoO_{3-\delta}$ の物性

図 4.16: $(Y_{1/4}Sr_{3/4})_{0.94}CoO_{3-\delta}$ における磁化の温度依存性。縦軸は log スケールでプロットしてある。

アニール処理により酸素量の制御を行った結果、Ar アニール処理を行った試料の δ は 0.45(青)、 O_2 アニール処理を行った試料は 0.33(赤⁹)、高酸素圧アニールを行った試料は 0.30(黒)となった。図 4.16(左)に、酸素制御を行った $(Y_{1/4}Sr_{3/4})_{0.94}CoO_{3-\delta}$ における磁化の温度依存性 (FC) を示す。酸素欠損量の最も多い $\delta=0.45$ は他の δ に比べて磁化は小さく、230K 付近で磁化の立ち上がりが観測される以外は、温度を下げて行くに従い磁化が徐々に増加する傾向を示す。 $\delta=0.33$ は温度を下げていくと 350K 付近で急激に磁化が立ち上がりを示し、約 100K 以下で一定の値を示す振る舞いをする。 $\delta=0.30$ は温度を下げていくと、約 280K で一端磁化が上昇し、 $\delta=0.45$ 同様に、低温に向うに従い磁化が上昇していく傾向を示す。図 4.16(右)に、ZFC, FW 過程における磁化の温度依存性を示す。 $\delta=0.45$ は温度を上げていくことで緩やかに磁化が上昇し、約 230K と約 285K に極大値を持つ振る舞いを示す。 $\delta=0.33$ は温度を上げていくと、緩やかに磁化が上昇し、約 300K で最大になった後、磁化は急激に減少する。 $\delta=0.30$ は温度を上げていくと、約 80K で最大の磁化を示した後、緩やかに磁化は減少し、再び約 250K で極大値を取った後、磁化は再び減少する。

以上の振る舞いは、他の組成同様、 δ が 0.30 から 0.33 増加することで室温での磁化は増加するものの低温での磁化は減少し、0.30 から 0.45 へ増加することで室温での磁化は減少する、と見ることが出来る。特に室温での磁化の大小は $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)_P$ 反射の大小に対応している。

⁹A サイト欠損の有無が異なるものの 3.1 節の $x=3/4$ の試料に対応する。

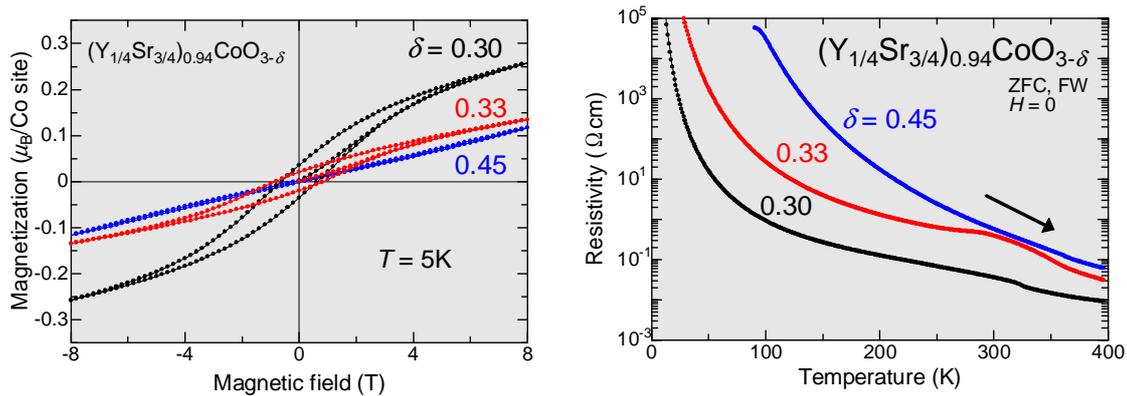


図 4.17: $(Y_{1/4}Sr_{3/4})_{0.94}CoO_{3-\delta}$ における M - H 曲線 (左) と電気抵抗率の温度依存性 (右)。

図 4.17(左) に、酸素制御を行った $(Y_{1/4}Sr_{3/4})_{0.94}CoO_{3-\delta}$ の M - H 曲線を示す。酸素欠損量 $\delta=0.45$ の M - H 曲線は磁場に対して直線的に磁化が変化し、反強磁性的であり、 $\delta=0.33, 0.30$ は、 δ が小さくなるほど飽和磁化が大きく、共に弱強磁性的である。これらの結果は、 δ の減少 (Co 価数の上昇) に伴い強磁性体に近づいていることを示している。

図 4.17(右) に電気抵抗率の温度依存性を示す。全ての酸素欠損量 δ に対し、絶縁体的な振る舞いを示すものの、 δ の減少に伴い電気抵抗率は急激に減少する。このことから、 δ の減少 (Co 価数の上昇) に伴い金属に近づくとと言える。また、 $\delta=0.45$ の抵抗は温度の低下に対して単調な増加を示しているが、他の δ は電気抵抗率に異常を示す温度がある。

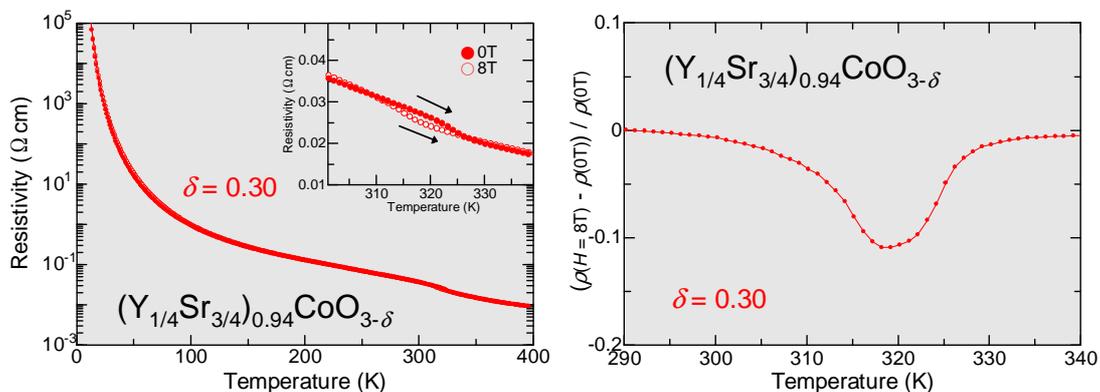


図 4.18: $(Y_{1/4}Sr_{3/4})_{0.94}CoO_{3-\delta}$ における磁気抵抗効果。

磁場下 (電流と垂直に 8T) で測定したところ、最も酸素欠損量が少ない $\delta=0.30$ の試料において、約 10% ($H=8\text{T}$) の負の磁気抵抗効果が観測された (図 4.18)。この磁気抵抗効果は、磁気転移温度 T_M に近い 320K に発現された。

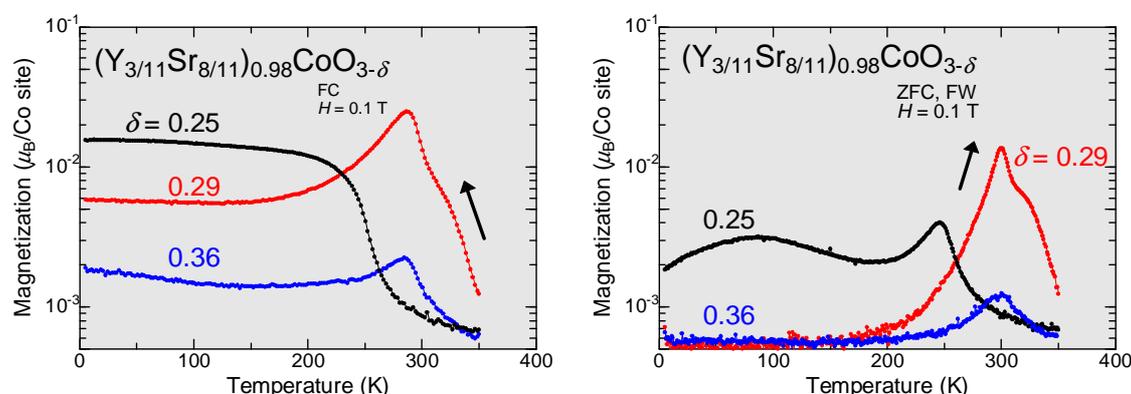
③ $(Y_{3/11}Sr_{8/11})_{0.98}CoO_{3-\delta}$ の物性

図 4.19: $(Y_{3/11}Sr_{8/11})_{0.98}CoO_{3-\delta}$ における磁化の温度依存性。縦軸は log スケールでプロットしてある。

アニール処理により酸素量の制御を行った結果、Ar アニール処理を行った試料の δ は 0.36(青)、 O_2 アニール処理を行った試料は 0.29(赤)、高酸素圧アニールを行った試料は 0.25(黒) となった。図 4.19(左) に、酸素制御を行った $(Y_{3/11}Sr_{8/11})_{0.98}CoO_{3-\delta}$ における磁化の温度依存性 (FC) を示す。酸素欠損量の最も多い $\delta=0.36$ は他の δ に比べて磁化は小さく、温度を下げて行くに従い磁化が上昇し、280K 付近で最大値を示した後、低温で緩やかな磁化の上昇を示す。 $\delta=0.29$ も温度を下げて行くに従い磁化が上昇し、280K 付近で最大値を示すが、0.29 は 150K 以下の低温では一定の値を示す。 $\delta=0.25$ は温度を下げていくと約 250K で磁化が急激に増加し、その後も緩やかな磁化の上昇を示す。

図 4.19(右) に ZFC, FW 過程における磁化の温度依存性を示す。 $\delta=0.36, 0.29$ は低温から高温にかけて緩やかに磁化が上昇し、約 300K で磁化に最大値を示した後、急激に磁化は低下する。 $\delta=0.25$ は約 80K に磁化の極大値を示し、約 250K で磁化の最大値を示した後、磁化が低下する。

以上の振る舞いは、 $\delta=0.25$ の降温過程において磁化の上昇が二段階で起きていないという点を除き、室温での磁化の大小が $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)_p$ 反射の大小に対応しているなど、これまでのふたつと非常によく似ている。

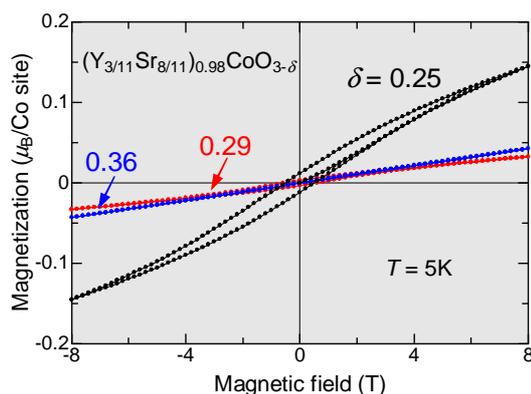


図 4.20: $(Y_{3/11}Sr_{8/11})_{0.98}CoO_{3-\delta}$ における $M-H$ 曲線。

図 4.20 に、酸素制御を行った $(Y_{3/11}Sr_{8/11})_{0.98}CoO_{3-\delta}$ の $M-H$ 曲線を示す。酸素欠損量 $\delta=0.36, 0.29$ の $M-H$ 曲線には大きな差はなく、磁場に対して直線的に磁化が変化し、反強磁性的であり、 $\delta=0.25$ は、他の酸素欠損量の試料に比べ強磁性的である。この振る舞いは、 $(Y_{1/4}Sr_{3/4})_{0.94}CoO_{3-\delta}$ とほぼ同じであり、 δ の減少 (Co 価数の上昇) に伴い強磁性体に近づいていることを示している。

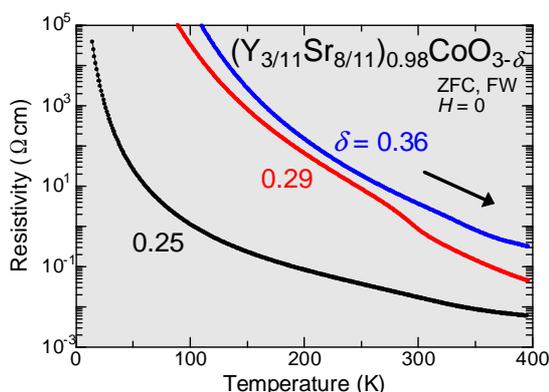


図 4.21: $(Y_{3/11}Sr_{8/11})_{0.98}CoO_{3-\delta}$ における電気抵抗率の温度依存性。

図 4.21 に電気抵抗率の温度依存性を示す。全ての酸素欠損量 δ に対し、絶縁体的な振る舞いを示すものの、 δ の減少 (Co 価数の上昇) に伴い電気抵抗率は急激に減少する。酸素欠損量が $\delta=0.29$ の試料で見られた、室温付近での僅かな電気抵抗率の異常は他の酸素欠損量の試料では見られない。 $\delta=0.36$ から $\delta=0.29$ へ 0.07 減少した事による電気抵抗率の上昇よりも、 $\delta=0.29$ から $\delta=0.25$ へ 0.04 減少した事による電気抵抗率の減少の方が大きかった。磁場下 (電流と垂直に 8T) での電気抵抗率を測定しても、電気抵抗率の値に大きな変化が無く、期待した磁場による金属-絶縁体転移はこの磁場範囲内では起きなかった。

4.3.2 解析結果

ここまで酸素欠損量 δ を中心で考えてきたが、 δ の変化は Co 価数の変化に焼き直すことができ、物性に与える影響を Co の価数で考察することが出来る¹⁰。ここでは、5K における飽和磁化、保磁場、 T_M 、 T_ρ 、200K での電気抵抗率¹¹の Co 価数依存性を調べた。

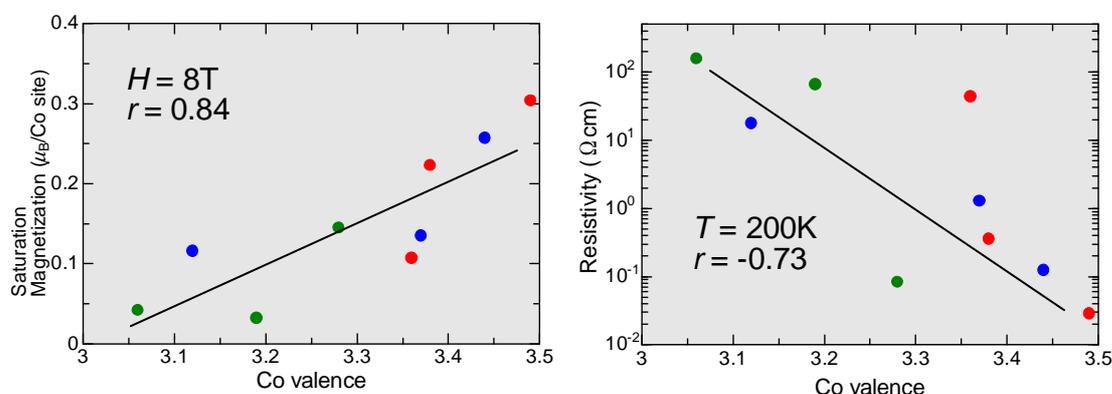


図 4.22: 飽和磁化、200K における電気抵抗率の Co 価数依存性。

図 4.22 に一次の相関があるとした場合の相関係数 r が良かった飽和磁化と 200K における電気抵抗率の Co 価数依存性を示す。図中の赤丸は $(Y_{1/5}Sr_{4/5})_{0.97}CoO_{3-\delta}$ であり、青丸は $(Y_{1/4}Sr_{3/4})_{0.94}CoO_{3-\delta}$ 、緑丸は $(Y_{3/11}Sr_{8/11})_{0.98}CoO_{3-\delta}$ である。3.1 節で説明した通り、これらのパラメータ (飽和磁化、電気抵抗率) は組成 x によって大きく変化する。そうであるにもかかわらず、これらのパラメータと Co の価数には相関が見られた。図 4.22 の結果は、酸素欠損量 δ が減少し Co の価数が増加することで、飽和磁化が大きくなり、電気抵抗が小さくなることから、強磁性金属へと近づいていることを示している。

また、5K における $M-H$ 曲線の結果 (図 4.14, 4.17, 4.20) から反強磁性か強磁性かを調べた¹²。その結果を図 4.23 に示す。Co の価数が 3.2 以下では、 $M-H$ 曲線は直線的に変化する反強磁性絶縁体であり、3.2 より大きければ $M-H$ 曲線は曲線的に変化する弱強磁性絶縁体¹³であった。

Co Valence	3.2		3.5~
磁化	反強磁性	弱強磁性	強磁性?
電気抵抗	絶縁体		金属?

図 4.23: 基底状態の Co 価数依存性。

¹⁰確認のため、 δ とパラメータ (飽和磁化、電気抵抗率、など) の相関係数 r を求めたところ、良くても $r=0.5$ であった。

¹¹電気抵抗異常温度の影響をなくするため、この温度を選択した。

¹² $M-H$ 曲線が直線であれば反強磁性、曲線であれば強磁性とした。

¹³ $M-H$ 曲線は強磁性的な振る舞いをしているものの、飽和磁化の値が小さいために弱強磁性とした。

4.3.3 本節のまとめ

不純物相 (Y_2O_3, CoO) が少なく秩序度も良い ($Y_{1/4}Sr_{3/4}$) $_{0.94}CoO_{3-\delta}$ 、($Y_{1/5}Sr_{4/5}$) $_{0.97}CoO_{3-\delta}$ 、($Y_{3/11}Sr_{8/11}$) $_{0.98}CoO_{3-\delta}$ の組成に対し、酸素量の制御を行い、物性の δ 依存性 (Co 価数依存性) を調べた。

磁化の δ 依存性を調べたところ、 δ の減少 (Co 価数の増加) とともに強磁性に近づいていることが分かった。3.1 節で説明した通り、組成 x が異なることで物性は大きく変化するにもかかわらず、 $M-H$ 曲線から求めた磁化の振る舞いに Co の価数との相関が見られた。磁化の温度依存性には δ に対して特徴的な傾向があり、その振る舞いは大きい δ から δ が減少していくことで、室温 300K での磁化が増大し、さらに δ が減少することで 300K での磁化は減少するものの低温 100K での磁化は増大する。特に室温での磁化の大小は $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)_p$ 反射の大小に対応している。

電気抵抗の δ 依存性を調べたところ、 δ の減少 (Co 価数の増加) とともに金属に近づいていることが分かった。($Y_{1/4}Sr_{3/4}$) $_{0.94}CoO_{2.70}$ の試料に対し 8T の磁場下で電気抵抗の温度依存性を測定したところ、320K 付近に約 10% の負の磁気抵抗効果を観測した。より高圧の酸素下でアニールを行う事で δ を減らし (Co 価数を増やし)、より高い磁場を印加することでより巨大な応答が期待できると考えられる。

4.4 本章まとめ

本研究の対象である $(Y_{1-x}Sr_x)_{1-y}CoO_{3-\delta}$ に対し、様々な組成 x や A サイト欠損 y 、酸素欠損量 δ を制御し、その物性 (磁化・電気抵抗) を測定した。

- A サイト欠損のない $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ について物性の組成 x 依存性を調べた。その結果、 $x=0.75 \sim 0.8$ は磁化の大きさや、転移温度 (T_M, T_ρ) も高く最も強磁性的であることが分かった。結晶構造的にも Y_2O_3 不純物相が少なく、秩序度も良いことから、 $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ($x=0.75 \sim 0.80$) は、室温巨大応答や酸素量欠損制御による強磁性金属相の発現が期待できる組成であると考えられる。酸素量制御を行う上で、物性として強磁性金属に近い組成 x を決めることが出来た。
- A サイト欠損を導入した $(Y_{1/4}Sr_{3/4})_{1-y}CoO_{3-\delta}$ について物性の A サイト欠損 y 依存性を調べた。その結果、 Y_2O_3 不純物相の減少を目的に A サイト欠損させても組成 x ほど物性に大きな影響を与えることは無い事が分かった。しかし過剰な y を導入することで、磁化の低下と電気抵抗の上昇が見られる。この結果から、秩序度を良くし、酸素量制御による強磁性金属相への相転移や巨大応答を実現するためには、過剰な y を導入してはならないことが分かった。 y は最大でも 0.03 程度であると考えられる。
- 不純物相の少ない $(Y_{1-x}Sr_x)_{1-y}CoO_{3-\delta}$ について物性の酸素欠損量 δ 依存性を調べた。その結果、酸素欠損量 δ の減少 (Co 価数の増加) とともに電気抵抗が減少し、磁化が大きくなることが分かった。その磁化や電気抵抗の Co 価数依存性を調べたところ、組成 x が異なったとしても Co 価数と飽和磁化や電気抵抗率に相関があり、 Co 価数の上昇に伴い強磁性金属へ近づくことが分かった。そして、 $(Y_{1/4}Sr_{3/4})_{0.94}CoO_{2.70}$ に対し、磁場下での電気抵抗を測定したところ、8T の磁場印加により 320K において約 10% の磁気抵抗効果を観測した。

第5章 本研究のまとめ

5.1 考察

結晶構造と物性との関係について調べたところ、室温弱強磁性と秩序構造の間には相関が見られた。この節ではその相関について述べる。

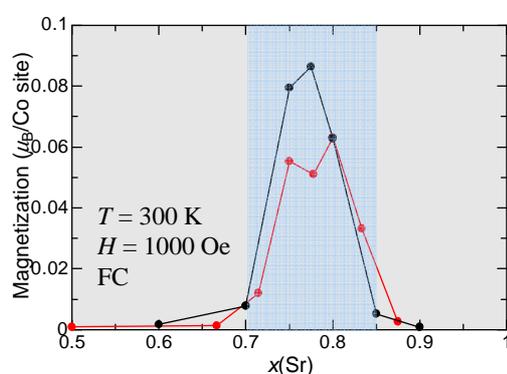


図 5.1: x と 300K における磁化の関係。黒のプロットは過去の報告から引用した [42]。

図 5.1 は磁化の温度依存性 (FC) を測定した結果から得られた 300K における磁化の値¹と x の関係を示す。本研究の測定結果 (赤) も過去の報告 [42](黒) どちらにおいても x が 0.70 ~ 0.85 の組成では室温での磁化が大きいことが分かる。 $x = 0.70 \sim 0.85$ の組成は図 3.3 に示したとおり秩序度の良い組成である。特に $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)_p$ 反射が強い x ほど室温弱強磁性は強く観測された。

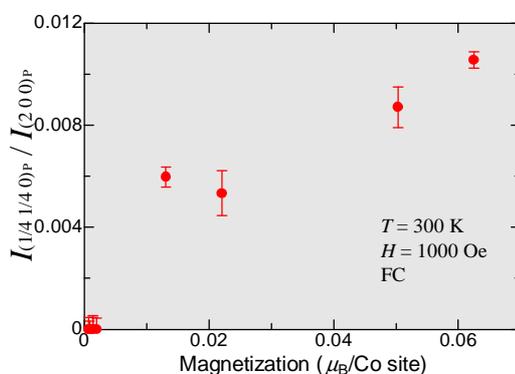


図 5.2: 室温弱強磁性と $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)_p$ 反射の関係。

¹以後、室温弱強磁性の大きさはすべて 300K における磁化の値とする。

以上のことから、 $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)_p$ 反射と室温弱強磁性の関係について調べた。図 5.2 に室温弱強磁性と $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)_p$ 反射の関係を示す。縦軸の積分強度は酸素量制御を行った試料より求めた (図 3.10)。Co の価数や x が異なるにもかかわらず、室温での磁化が大きくなるほど $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)_p$ 反射の積分強度は強くなる。このことから、 $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)_p$ 反射が強い試料ほど室温弱強磁性が強くなるという相関があるといえる。

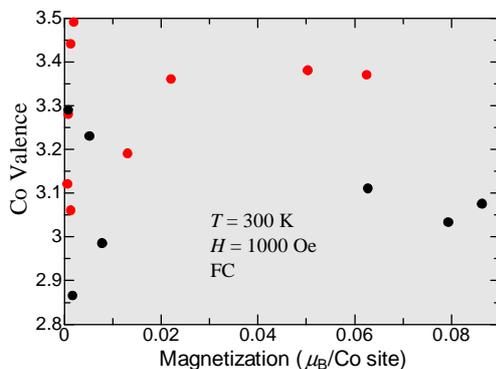


図 5.3: 室温弱強磁性と Co 価数の関係。黒のプロットは過去の報告から引用した [42]。

しかし、図 5.2 は Co 価数を制御した試料から求めた関係であり、Co 価数との相関の方が強いとも考えられる。そのため、室温弱強磁性と Co 価数の関係についても調べた。図 5.3 に室温弱強磁性と Co 価数の関係を示す。赤のプロットは本研究の測定結果を、黒のプロットは過去の報告 [42] を示す。この結果、室温での磁化と Co の価数の間には相関は見られなかった²。

以上から、室温弱強磁性と $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)_p$ 反射には相関がある事が分かった。このことから、室温弱強磁性は酸素欠損の秩序構造により物質内での乱れが抑えられることで磁化が発達したと考えられる。

²酸素欠損量 δ についても同様の結果であった。

5.2 まとめ

酸素欠損型 A サイト秩序型 $(Y_{1-x}Sr_x)_{1-y}CoO_{3-\delta}$ に対して様々な組成 x や A サイト欠損 y , 酸素欠損量 δ を持つ試料を作成し、その結晶構造と磁化・電気抵抗について調べた。

結晶構造

より秩序度が高く不純物相の無い $(Y_{1-x}Sr_x)_{1-y}CoO_{3-\delta}$ を探索した。その結果、組成 x は $3/4$ のとき秩序度も良く、不純物相も少なかった。このことから $(Y_{1-x}Sr_x)_{1-y}CoO_{3-\delta}$ における最適な x は $3/4$ であると考えられる。最適である $x=3/4$ においても僅かに Y_2O_3 不純物相は含まれているため、A サイトを欠損させることで Y_2O_3 不純物相を減少させることを試みた。しかし A サイト欠損 y の導入により Y_2O_3 不純物相を減少させることが出来たが、同時に CoO 不純物相も析出することが分かった。このため A サイト欠損 y の導入は少ない方が良くと考えられ、A サイトを系統的に欠損させた結果から、A サイト欠損の最適値は 3% 程度であると予想される。このように A サイトを欠損させ不純物相の少ない試料に対し酸素量制御を行い、その結晶構造の変化を調べた。

その結果、ペロブスカイト構造に変化はないものの長周期構造の存在を示すいくつかの回折パターンに変化があることが分かった。とくにその回折パターンのうち 8° に観測される $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)_p$ 反射は酸素欠損の秩序化に起因する反射であり、これまで報告はなされていない反射である。

物性

様々な x, y, δ に対して物性 (磁化・電気抵抗) の測定を行った。その結果、 x の変化による磁化の変化は大きく、 $x=0.75 \sim 0.80$ で室温以上での弱強磁性転移温度を持つものの、それ以外の x では反強磁性的な磁化の振り舞いへと転移する事が分かった。 Y_2O_3 不純物相の減少を目的に作製した試料の磁化の y 依存性を調べたところ、 y の増加に伴い飽和磁化などが低下することが分かった。このことから、酸素量制御による強磁性金属相への相転移や巨大応答を実現するためには、大きな y を導入してはならないことが分かった。酸素量制御による物性の変化は顕著であり、 δ の減少 (Co 価数の増加) に伴い強磁性金属へ近づいていることが分かった。また、電気抵抗率は全ての x, y, δ で絶縁体であり、多くの試料で磁気抵抗効果は観測されなかったが、 $(Y_{1/4}Sr_{3/4})_{0.94}CoO_{2.70}$ に対して 8T の磁場を印加することにより 320K において約 10% の磁気抵抗効果を観測した。

秩序構造と室温弱強磁性の関係

結晶構造と物性の関係について調べた。その結果、酸素欠損の秩序化に起因する $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)_p$ 反射が観測される組成は室温弱強磁性も観測されることが分かった。また、酸素欠損の秩序化に起因する $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)_p$ 反射の積分強度と室温での磁化の関係について調べた結果、積分強度の増加に伴い室温での磁化が大きくなることが分かった。このような相関は x のみを操作した試料でも、 y のみを操作した試料でも同様に見られる。このことから、室温弱強磁性は酸素欠損の秩序構造により物質内での乱れが抑えられることで発達したと考えられる。

5.3 今後の展望

今後の課題と展望についてまとめた。

最適な y の探索

$(Y_{1-x}Sr_x)_{1-y}CoO_{3-\delta}$ における最適な y を探索する。 x は本研究の結果から、ある程度不純物相の少ない試料を作成することが出来る $x=3/4$ が最適である考えられる。しかし、 y についてはまだ完全には解明されていない。このことから、 CoO 不純物相が含まれず Y_2O_3 が少ない y を持つ試料を探す必要がある。

酸素欠損量 δ の精密制御

本研究ではひとつの試料に対し3パターンの酸素欠損量 δ をもつ試料を準備し物性測定を行った。しかし3パターンだけでは δ に対する物性の依存性などは完全には議論できない。そこで、現在稼働し始めた HIP 装置を使用することにより、単一の試料に対し精密な酸素量の制御を行い、酸素量に対する物性変化を調べる事が必要となる。

4倍の長周期反射を持つ結晶構造の解明

本研究により酸素欠損に起因する $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)_p$ 反射の存在が明らかになった。しかし、 $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)_p$ 反射を示す結晶構造モデルの決定はまだ出来ていない。いくつかの候補があり、シミュレーションにより $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)_p$ 反射は再現できているものの全ての反射に対し完全な再現性を持つ結晶構造モデルはまだ無い。このため今後はより多彩なパターンで解析を行う必要がある。

室温巨大応答の実現

高酸素圧処理を施し δ を小さくした試料の一部に磁気抵抗効果が観測されている。この結果は、研究の目的である室温巨大応答へ一歩近づいていることを示している。今後より高圧の酸素下での処理を施した試料を用いることで、期待した巨大な応答が実現できると期待できる。

乱れの導入

反強磁性絶縁体相と強磁性金属相が一次の相境界で区切られている秩序型ペロブスカイト酸化物に乱れを導入することで、巨大な応答を引き出せるという報告 [5, 6, 52] がある。このことから、不純物相がなく秩序度が良い試料に意図的に乱れを導入することで、室温での巨大応答が実現できる可能性がある。

参考文献

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Müller, Z. Phys. **B 64**, 189 (1986).
- [2] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, Phys. Rev. **B 51**, 14103 (1995).
- [3] Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara, and Y. Tokura, Nature (London) **380**, 141 (1996).
- [4] T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K. Takahashi, K. Ishizaka, and Y. Tokura, Phys. Rev. **B 68**, 060403(R) (2003).
- [5] D. Akahoshi, M. Uchida, Y. Tomioka, T. Arima, Y. Matsui, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **90**, 177203 (2003).
- [6] D. Akahoshi, Y. Okimoto, M. Kubota, R. Kumai, T. Arima, Y. Tomioka, and Y. Tokura, Phys. Rev. **B 70**, 064418 (2004).
- [7] 十倉好紀, 「強相関電子と酸化物」, 岩波書店.
- [8] P. M. Raccah and J.B. Goodenough, Phys. Rev. **155**, 932 (1967).
- [9] P. M. Raccah and J.B. Goodenough, J. Appl. Phys. **39**,1209 (1968).
- [10] M. A. Senaris-Rodriguez and J. B. Goodenough, J. Solid State Chem. **116**, 224 (1995).
- [11] K. Asai, O. Yokokura, N. Nishimori, H. Chou, J. M. Tranquada, G. Shirane, S. Higuchi, Y. Okajima, and K. Kohn, Phys. Rev. **B 50**, 3025 (1994).
- [12] M.A. Korotin, S.Yu. Ezhov, I.V. Solovyev, V.I. Anisimov, D.I. Khomskii, and G.A. Sawatzky, Phys. Rev. **B 54**, 5309 (1996).
- [13] K. Asai, A. Yoneda, O. Yokokura, J.M. Tranquada, G. Shirane and K. Kohn, J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 290 (1998).
- [14] 浅井吉蔵, ASAI Laboratory Official homepage, <http://pac.pc.uec.ac.jp/>.
- [15] M. Itoh, I. Natori, S. Kubota, and K. Motoya, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 1486 (1994).
- [16] M. A. Señarís-Rodríguez and J. B. Goodenough, J. Solid State Chem. **118**, 323 (1995).

- [17] S. Yamaguchi, Y. Okimoto, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B 55**, R8666 (1997).
- [18] J. Wu and C. Leighton, *Phys. Rev.* **B 67**, 174408 (2003).
- [19] S. Subouchi, T. Kyomen, and M. Itoh, *Phys. Rev.* **B 67**, 094437 (2003).
- [20] Despina Louca, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, H. Röder, and G. H. Kwei, *Phys. Rev.* **B 60**, 10378 (1999).
- [21] M. Harder and H. Mueller-Buschbaum, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie.* **464**, 169 (1980).
- [22] J.P. Hodges, S. Short, J.D. Jorgensen, X. Xiong, B. Dabrowski, S.M. Mini, and C.W. Kimball, *J. Solid State Chem.* **151**, 190 (2000).
- [23] Rodriguez-Carvajal, Vallet Regi, and Gonzalez-Calbet, *Materials Research Bulletin.* **24**, 423 (1989).
- [24] K.R. Poeppelmeier, M.E. Leonowicz, and J.M. Longo, *J. Solid State Chem.* **44**, 89 (1982).
- [25] T. Moriga, O. Usaka, T. Imamura, I. Nakabayashi, I. Matsubara, T. Kinouchi, S. Kikkawa, and F. Kanamaru, *Bulletin of the Chemical Society of Japan.* **67**, 687 (1994).
- [26] R.J. Cava, T. Siegrist, B. Hessen, J.J. Krajewski, W.F.jr. Peck, B. Batlogg, H. Takagi, J.V. Waszczak. L.F. Schneemeyer, and H.W. Zandbergen, *J. Solid State Chem.* **94**, 170 (1991).
- [27] P. Levitz, M. Crespín, and L. Gataineau, *Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions 2.* **79**, 1195 (1983).
- [28] P. Levitz, M. Crespín, and L. Gataineau, *Springer Series in Chemical Physics.* **27**, 219 (1983).
- [29] J.S. Swinnea and H. Steinfink, *Journal of Materials Research.* **2**, 424 (1987).
- [30] G. Calestani and C. Rizzoli, *Nature* **328**, 606 (1987).
- [31] T. Vogt, P. M. Woodward, P. Karen, B. A. Hunter, P. Henning, and A. R. Moodenbaugh, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2969 (2000).
- [32] J. Chenavas, J.C. Joubert, M. Marezio, and B. Bochu, *J. Solid State Chem.* **14**, 25 (1975).
- [33] D. Akahoshi and Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 736 (1999).
- [34] D. Akahoshi and Y. Ueda, *J. Solid State Chem.* **156**, 355 (2001).

- [35] K. I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, *Nature* **395**, 677 (1998).
- [36] S.B. Kim and C.S. Kim, *Sae Mulli*. **46**, 341 (2001).
- [37] M.T. Anderson and K.R. Poeppelmeier, *Chemistry of Materials* **3**, 476 (1991).
- [38] Y. Tomioka and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **66**, 104416 (2002).
- [39] R.L. Withers, M. James, and D.J. Goossens, *J. Solid State Chem.* **174**, 198 (2003).
- [40] S.Ya. Istomin, J. Grins, G. Svensson, O.A. Drozhzhin, V.L. Kozhevnikov, E.V. Antipov, and J.P. Attfield, *Chem. Mater.* **15**, 4012 (2003).
- [41] A. Maignan, S. Hébert, V. Caignaert, V. Pralong, and D. Pelloquin, *J. Solid State Chem.* **178**, 868 (2005).
- [42] W. Kobayashi and S. Ishiwata, *Phys. Rev. B* **72**, 104408 (2005).
- [43] M. James, D. Cassidyb, D.J. Goossensa, and R.L. Withers, *J. Solid State Chem.* **177**, 1886 (2004).
- [44] D.J. Goossens, K.F. Wilson, M. James, A.J. Studer, and X.L. Wang, *Phys. Rev. B* **69**, 134411 (2004).
- [45] W. Kobayashi, S. Yoshida, and I. Terasaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 103702 (2006).
- [46] 泉富士夫, Rietveld 解析システム RIETAN 使用手引書, 説明書番号 MJ201UR1.
- [47] X線回折ハンドブック, リガク株式会社.
- [48] 中井泉, 泉富士夫, 粉末 X線解析の実際 リートベルト法入門, 朝倉書店.
- [49] R. A. Young, *The Rietveld Method*, Oxford Univ. Press, Oxford Chap.1 (1993).
- [50] F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, **198** 321-324 (2000).
- [51] 泉富士夫, 多目的パターン・フィッティングシステム RIETAN2000 ユーザーガイド.
- [52] T. Nakajima and Y. Ueda, *Journal of Applied Physics* **98**, 046108 (2005).

謝辞

本研究を遂行するにあたって、いろいろな方々に大変お世話になりました。

指導教官である桑原英樹助教授には、学部生の時から合わせて3年間辛抱強くご指導して下さり、心から感謝しております。物理学を専攻する研究者として、また、いち社会人としての心構えなど数多くのことを教えていただきました。何かと至らぬ点もあったと思いますが、辛抱強くご指導いただいたことで大きく成長できたと実感しています。素晴らしい環境で充実した研究ができたことを深く感謝いたします。

赤星大介助手には大学院に入ってから2年間、特にM2の1年間は研究に関する様々なご指導して下さり、心から感謝しております。赤星先生がお持ちである本研究のテーマである秩序型ペロブスカイトに関する知識や、試料合成に関する経験と勘なしではこの研究は進められなかったと思います。研究に関するアドバイス以外にも学会発表や修士論文の添削などで大変お世話になりました。

研究室の先輩である廣部康宏さん、野田耕平さん、久保圭展さん、中村繁さん、中原正道さん、山内豊さんには大変お世話になりました。廣部さんには卒業研究や学会発表の添削などで大変お世話になりました。特に添削では非常によく考えられたアドバイスをしていただき、ありがとうございました。そのときのアドバイスは非常にためになりました。野田さんには卒業研究や学会発表の添削はもちろんのこと、実験装置の使い方などいろいろとご指導下さり、ありがとうございました。そして様々な点で研究室に貢献している姿は印象的でした。野田さんなしでは快適な研究生生活は送れなかったと思います。久保さん、中村さんには学部生の時の僅かな期間ですがいろいろなとお世話になりました。いつも明るく振る舞っていて、そのおかげで研究室の雰囲気が良くなっているという印象を受けていました。中原さんには、M1のときまでは同じ物質をテーマにしていたということもあり、研究に関するアドバイスなど大変世話になりました。特に装置の使い方など、あまり不慣れなときに丁寧に指導いただき大変助かりました。山内さんにはインサート作製をはじめとして大変お世話になりました。理論研出身という経験を生かした、様々なアドバイスや、社会人として過ごしたときの経験など、大変ためになるお話をいくつもしていただきありがとうございました。

同輩の赤木暢君、畠山良太君、橋浦朔君、大久保哲君とは研究を通じて様々な苦労や喜びを共に出来ました。橋浦君と大久保君とは学部生時代の1年間だけでしたが、その1年間は非常に有意義でした。赤木君と畠山君には研究のディスカッションなどはもちろんのこと、研究のこと以外でもいろいろとお世話になりました。ふたりのおかげで、つらいことでも乗り切ることが出来ました。本当にありがとうございました。

研究室の後輩である星野美緒さん、岩堀晋也君、菊地寿幸君、中村文暁君、菅家慎也君、福島瞬君、白石瑠里さんにも大変お世話になりました。特に岩堀君や福島君とは同じチームとして研究をしているということもあって、何かとお世話になりました。ふたりの協力無しにこの研究は為し得なかったと思います。

関根智幸教授、江馬一弘教授には本論文をご審査いただき誠にありがとうございました。

東京大学物性研究所の上田寛教授、磯部正彦技官には水素還元 TG や電気炉のマシントイムを調節していただきありがとうございました。化学科の木川田喜一助手には ICP 発

光分光分析装置に関するアドバイスをしていただき、またマシンタイムを調節していただきありがとうございました。化学科の板谷清司教授にはHIP装置の設置や運転についていろいろと手配していただきありがとうございました。

最後にこの3年間、学部・大学院での研究生生活を支えて下さった家族や友人に心から感謝します。