

2009年度修士論文

低次元ペロブスカイト  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$   
結晶における異方的磁気輸送特性

理工学研究科 物理学専攻

博士前期課程

物質科学研究室

B0878182 戸澤 純一郎

# 目次

第1章 序論	1
1.1 諸言	1
第2章 導入	2
2.1 強相関電子系物質	2
2.2 ペロブスカイト型酸化物	3
2.2.1 化学組成変化による物性制御	3
2.2.2 バンド幅制御	5
2.2.3 フィリング制御	6
2.3 電子系の相互作用	7
2.3.1 3d 遷移金属の電子状態	7
2.3.2 二重交換相互作用	8
2.3.3 超交換相互作用	9
2.3.4 メスバウアー分光法	11
2.3.5 Co 酸化物の物性	17
2.3.6 327 型層状ペロブスカイト $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ におけるトンネル磁気抵抗効果	20
2.4 研究背景	22
2.4.1 母物質 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ ( $x=0$ ) の物性	22
2.4.2 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ の Co 置換効果	25
2.5 本研究の目的	26
第3章 実験方法	28
3.1 試料作製	28
3.1.1 多結晶試料の作製	28
3.1.2 単結晶試料の作製	29
3.1.3 高酸素圧アニール処理による酸素量制御	30
3.1.4 $\text{Br}_2$ 酸化剤を用いた酸素量制御	31
3.2 結晶構造解析	34
3.2.1 粉末 X 線回折実験	34
3.2.2 粉末 X 線 Rietveld 構造解析	34
3.2.3 背面反射 Laue 法を用いた結晶軸の切り出し	36
3.2.4 結晶方位の確認	37
3.3 酸素量の評価	38
3.4 物性測定	40

3.4.1	磁化測定 . . . . .	40
3.4.2	電気抵抗率測定 . . . . .	41
<b>第 4 章</b>	<b><math>\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}</math> (<math>x = 0.2, 0.5, 1.0</math>) の酸素量の決定</b>	<b>42</b>
<b>第 5 章</b>	<b><math>\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}</math> の異方的磁気輸送特性</b>	<b>44</b>
5.1	$\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ ( $x=0, 0.2, 0.5, 1.0$ ) 多結晶試料における基礎物性 . . . . .	44
5.2	$\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ ( $x = 0.2$ ) . . . . .	46
5.2.1	$x=0.2$ 多結晶試料における物性 . . . . .	46
5.2.2	$x=0.2$ 単結晶試料における物性 . . . . .	49
5.3	$\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ ( $x = 0.5$ ) . . . . .	50
5.3.1	$x=0.5$ 多結晶試料における物性 . . . . .	50
5.3.2	$x=0.5$ 単結晶試料における物性 . . . . .	54
5.3.3	$x=0.5$ 単結晶試料の MR についての考察 . . . . .	58
5.4	$\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ ( $x = 1.0$ ) 多結晶試料 . . . . .	60
5.4.1	$x=1.0$ 多結晶試料における物性 . . . . .	60
5.4.2	$x=1.0$ 多結晶試料の飽和磁化についての考察 . . . . .	62
<b>第 6 章</b>	<b><math>\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}</math> (<math>x = 0.5</math>) における A サイト置換効果</b>	<b>63</b>
6.1	$x = 0.5$ における Ln 置換効果 ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Gd}$ ) . . . . .	63
6.2	$\text{Sr}_{2.7}\text{Ln}_{0.3}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$ の物性 . . . . .	64
6.3	Ln 置換におけるメタ磁性転移 . . . . .	67
6.3.1	メタ磁性転移と MR についての考察 . . . . .	69
<b>第 7 章</b>	<b>本論文のまとめ</b>	<b>71</b>
7.1	まとめ . . . . .	71
7.2	今後の課題 . . . . .	72
	<b>参考文献</b>	<b>73</b>
	<b>謝辞</b>	<b>76</b>

# 第1章 序論

## 1.1 諸言

近年、コンピュータ技術の急速な発展に伴い、磁気記録媒体の記録密度及び動作速度の向上が強く求められている。これらの要請を受けて感度の良い磁気ヘッドや、より高速で大容量を処理できる不揮発性メモリの開発が著しい進展をみせている。それらの中でもトンネル磁気抵抗 (TMR: Tunneling Magneto-Resistance) を用いた TMR 素子は、次世代のスピン트로ニクス素子として大いに期待されている。TMR 素子は、主に鉄などの強磁性金属層間に十分に薄い絶縁体層を挟んだ強磁性トンネル接合とよばれる構造をしている。これら 2 枚の強磁性金属層間のスピン配列を磁場で制御することで、伝導電子が絶縁層の障壁を「すり抜ける」(トンネル電流が流れる) 確率が変化する。このようにトンネル効果の起こる確率が変化することで大きな電気抵抗率変化、つまり TMR が発現する。磁気抵抗の大きさは磁気記録媒体の性能と密接に結びついており、重要な指標の一つである。

最近、層状ペロブスカイト構造を持つ強磁性体  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  の単結晶において、Fe や Ni などの遷移金属を用いた強磁性トンネル接合で観測されるものよりも遥かに大きな TMR の発現が報告された。 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  は、強磁性的な  $\text{MnO}_2$  二重層と絶縁層である  $(\text{La},\text{Sr})_2\text{O}_2$  層が積層した強磁性トンネル接合と類似した構造を持つ。そのため、 $\text{MnO}_2$  二重層間のスピン配列の変化により巨大な TMR が発現する。またペロブスカイト構造のようにスピン・電荷・軌道の 3 つの自由度が強く結合した強相関電子系物質では、磁場によるスピン配列の制御だけでなく様々な外場により磁気的な結合を変化させることが可能である。実際に、 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  では圧力印加により磁気的な結合を変化させることで 4000% もの巨大な TMR の発現に成功した報告例もある [1]。このように、 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  での巨大な TMR の観測を契機として低次元強磁性体の探索が盛んに行われてきた。しかし、現在までに層状ペロブスカイト型 Mn 酸化物以外の系での TMR の観測は報告されていない。その理由として、まず二次元的な層状ペロブスカイト構造では強磁性が発現しにくい点が挙げられる。さらに、層状ペロブスカイト構造では多結晶に比べ単結晶が作製できる組成範囲はかなり狭い。そのため、低次元構造を持つ強磁性体の単結晶の作製は非常に困難である。

われわれの研究グループが着目した層状ペロブスカイト  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  は、TMR の発現が期待される物質の一つである。 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  は、Co の置換量が増加することで強磁性を示す。しかし、Co の置換量の増加に伴い多量の酸素欠損が生じる。この酸素欠損による構造的な乱れが、物質本来の機能性を著しく阻害していることが考えられる。また、現在まで  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  の単結晶の作製には成功していない。そこで本研究では、酸素欠損を抑制した良質な単結晶を作製することで巨大な TMR の発現を目指した。

# 第2章 導入

## 2.1 強相関電子系物質

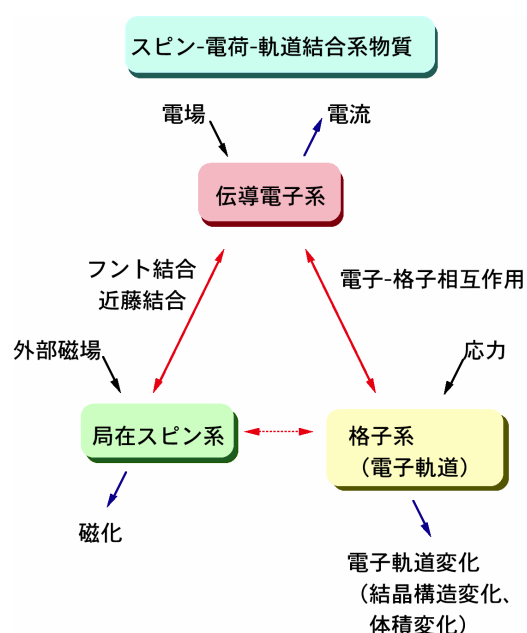


図 2.1: 強相関電子系における交差相関特性 [2]

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う。強相関電子系物質中の電子は、電子間の強い相互作用により結晶内を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、互いに強く結合する。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2.1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の自明でない相関(交差相関)を利用することを可能にし、巨大磁気抵抗効果や巨大電気磁気効果などの新奇な外場応答を発現させる。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、エレクトロニクスの発展はもとより、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。強相関電子系の代表物質として、ペロブスカイト型  $3d$  遷移金属酸化物がある。

## 2.2 ペロブスカイト型酸化物

### 2.2.1 化学組成変化による物性制御

図 2.2 に、ペロブスカイト型酸化物  $(RE, AE)BO_3$  の理想的な結晶構造を示す。ここで  $RE$  は希土類元素、 $AE$  はアルカリ土類元素、 $B$  は遷移金属元素 ( $TM$ ) を表す。立方体の頂点の  $A$  サイトは  $RE, AE$  が占有し、体心の  $B$  サイトは  $3d, 4d$  遷移金属元素などが占有する。ペロブスカイト構造は化学的な固溶に対して堅牢であり、結晶構造を壊すことなく  $A$  サイトや  $B$  サイトを様々な元素で置換することができる。ペロブスカイト型酸化物の物性は主に  $B$  サイトの遷移金属元素によって決まり、 $B$  サイト置換を行うことで大きく物性が変化する。一方、 $A$  サイトの  $RE, AE$  をイオン半径の異なる元素で置換することで、結晶構造の対称性や格子定数を制御することが可能である。 $A$  サイトのイオン半径が充分大きいときは、理想的な立方晶ペロブスカイト構造が安定である。しかし、 $A$  サイトのイオン半径が小さくなると結晶構造の対称性が低下する。この対称性を決定するパラメーターは許容因子 (tolerance factor)  $t$  と呼ばれ、以下のように定義される。

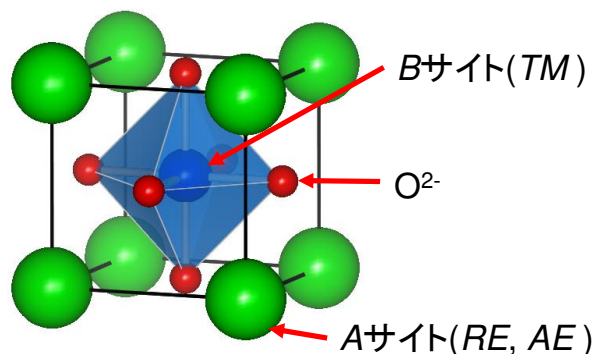


図 2.2: 単純ペロブスカイト型構造  
(立方晶  $Pm\bar{3}m$ )

$$t = \frac{\langle r_A \rangle + r_O}{\sqrt{2} (\langle r_B \rangle + r_O)} \quad (2.1)$$

ここで、 $\langle r_A \rangle$  は  $A$  サイトの平均イオン半径、 $\langle r_B \rangle$  は  $B$  サイトの平均イオン半径、 $r_O$  は  $O^{2-}$  のイオン半径を表す。 $t = 1$  に対応するのが格子歪みのない立方晶ペロブスカイト構造である。 $A$  サイトの平均イオン半径が小さく ( $B-O-B$  の結合角  $\alpha$  が  $180^\circ$  より小さく) なるほど  $t$  は小さくなり、立方晶から対称性が落ちて菱面体晶 (図 2.3 (a)) や斜方晶 (図 2.3 (b)) となることが多い。一般に、 $t$  が  $0.8 \sim 1.0$  の範囲にあれば、ペロブスカイト構造を保つことができる。

ペロブスカイト構造の特徴の一つとして、結晶構造の次元性も制御できる点が挙げられる。一般的な三次元ペロブスカイト構造は  $BO_6$  八面体が三次元的に繋がった構造 (図 2.4 右) をしている。しかし、 $BO_6$  八面体が擬二次元的な層を形成した構造を持つ  $(RE, AE)_{n+1}B_nO_{3n+1}$ : Ruddlesden-Popper series (図 2.4 左, 中央) も存在する。これは  $BO_2$  の  $n$  重層と絶縁体である  $(RE, AE)_2O_2$  層が、交互に  $c$  軸方向に積層した構造になっている。今回の実験で作製した  $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$  は、 $n=2$  の 327 型構造を持つ。結晶構造の次元性は、物性に大きな影響を与える。その代表例である  $(La, Sr)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$  では、 $n=1$  の  $La_{2-x}Sr_xMnO_4$  結晶は全組成域において絶縁体である。しかし、 $n=2$  の  $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$  結晶には強磁性金属相が存在する。

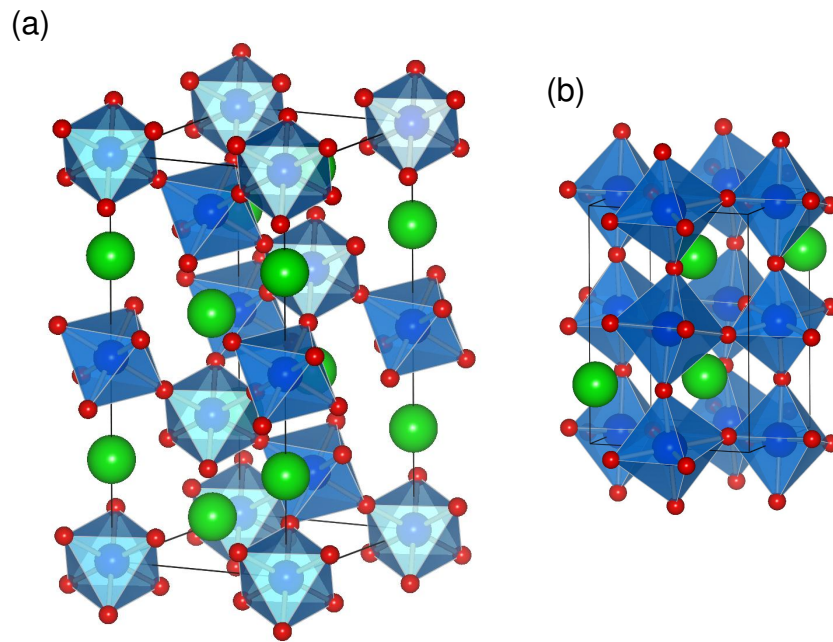


図 2.3: (a) 菱面体晶 ( $R\bar{3}c$ )、(b) 斜方晶 ( $Pbnm$ )

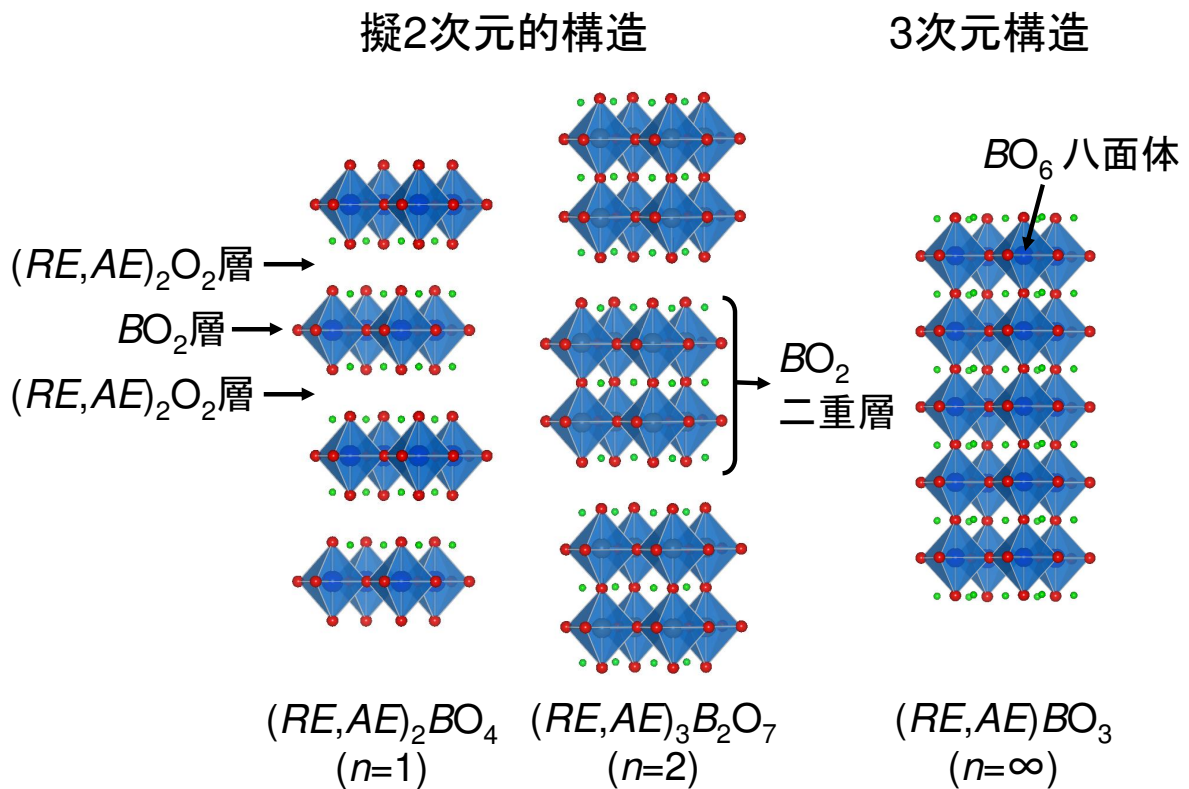


図 2.4: 層状ペロブスカイト型酸化物  $(RE,AE)_{n+1}B_nO_{3n+1}$  の結晶構造

## 2.2.2 バンド幅制御

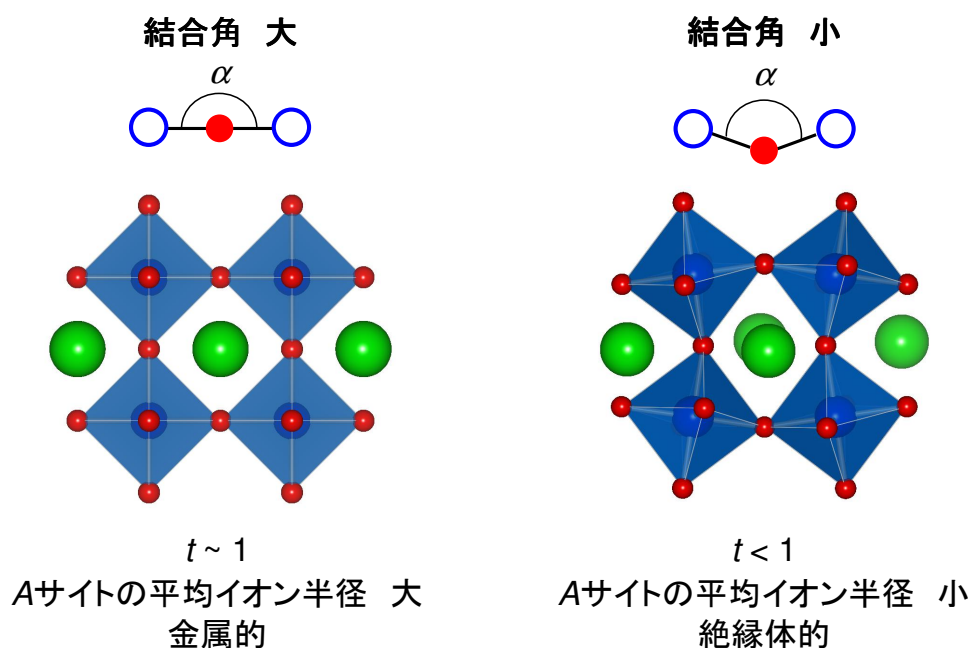


図 2.5: Aサイトの平均イオン半径の違いによる構造・物性変化の概念図

$3d$  電子は、 $B-O-B$  ネットワークを介し  $B$  サイト間を移動することができる。そのため、結晶歪み ( $B-O-B$  の結合角  $\alpha$ ) をコントロールすることで伝導電子バンド幅を制御することができる。伝導電子バンド幅は、 $B$  サイトイオンの  $3d$  軌道と  $O$  の  $2p$  軌道との混成の強さによって決まる。 $B$  サイトイオンの  $3d$  軌道と  $O$  の  $2p$  軌道の混成が強くなると、電子が隣のサイトに飛び移りやすくなるため電気伝導性が良くなる。つまり、 $B-O-B$  の結合角  $\alpha$  が  $180^\circ$  であれば電気は流れやすく、 $180^\circ$  より小さくなるほど流れにくくなる。

強相関電子系においては、クーロン反発力による電子の局在性と  $BO$  軌道間の混成による遍歴性とが競合している。そのため、バンド幅制御により競合のバランスを制御することで、金属-絶縁体転移 (M-I 転移) のような電気伝導性の著しい変化がしばしば生じる。ここでは、バンド幅制御による M-I 転移の例として  $RENiO_3$  をあげる。図 2.6 は  $RENiO_3$  の電子相図である [3]。相図からわかるように、Sm よりもイオン半径の小さい希土類元素 ( $RE$ ) ではバンド幅が狭いため全温度領域で絶縁体であるが、 $RE$  のイオン半径が Sm よりも大きくなるにつれてバンド幅が広がる。そして、あるところで M-I 転移が起こり、 $RE=La$  では全温度領域で金属状態となる。



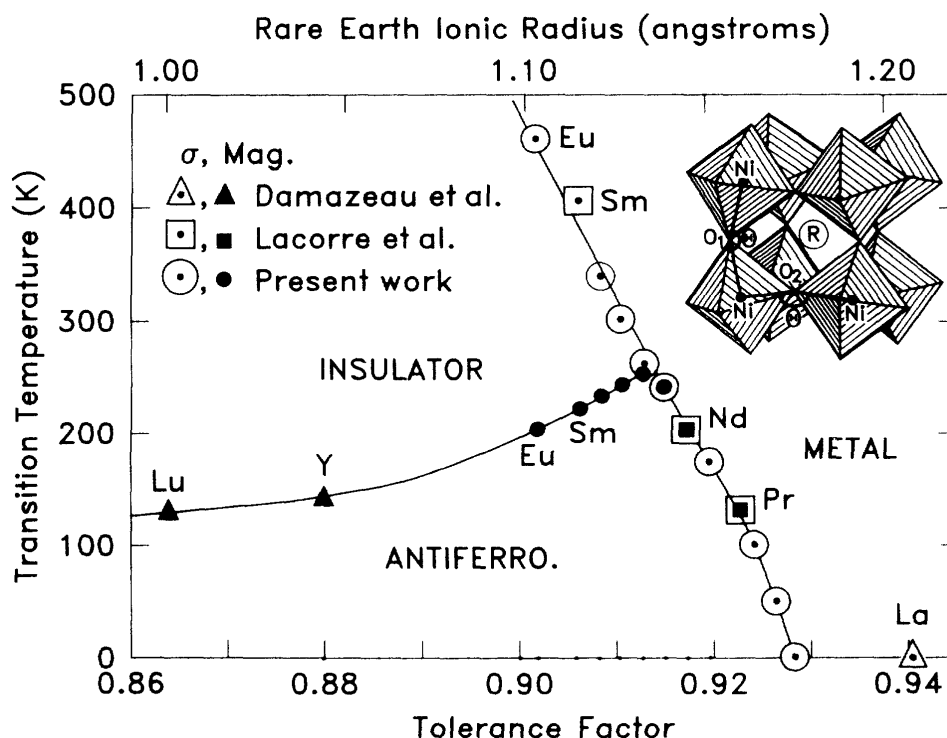


図 2.6:  $RENiO_3$  の電子相図 [3]。横軸の許容因子はペロブスカイト型構造の歪みを表す指標であり、伝導電子バンド幅の相対的な大きさを表している。右に行くほど歪みが小さく、バンド幅が広くなる

### 2.2.3 フィリング制御

強相関電子系において M-I 転移を引き起こすもう一つの方法が、フィリング制御である。フィリングとは、バンドの電子の充填度合いである。例としてペロブスカイト型酸化物  $ABO_3$  を考える。A サイトイオンが 3 価の  $RE^{3+}$  のみである場合、B サイトイオンの価数は 3 価となる。強相関電子系においては、すべての B サイトに 1 個の電子を持つ場合、電子が隣りのサイトに飛び移ろうとしても強いオンサイトクーロン反発力のため飛び移れず、電子は各サイト上に局在する。これを Mott 絶縁体という (図 2.7(a))。ここで、A サイトの  $RE^{3+}$  を  $AE^{2+}$  で  $x$  だけ置換すると、B イオンの平均価数は  $3+x$  価となる。これは、電子の穴 (ホール) を作ることに相当する。図 2.7 の白丸は電子、黄丸はホールを表す。ホールドーピングが少ない場合、図 2.7(b) のように電子はかろうじて結晶内を動くことができる (電子相関の強い金属状態)。さらにホールドーピングを増やす (フィリングを減らす) と、すべての電子が結晶内を自由に動けるようになる (図 2.7(c))。

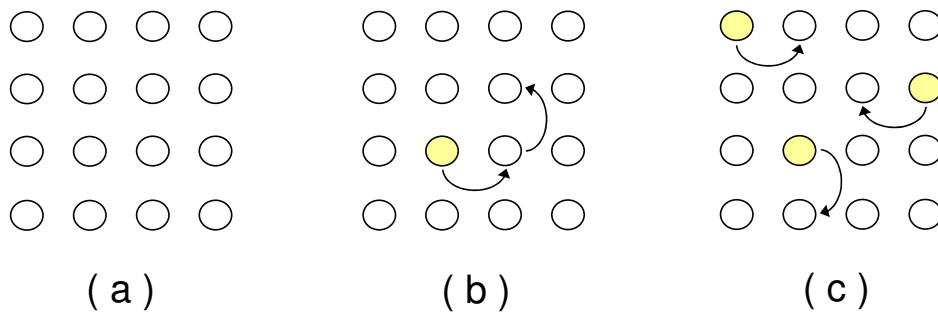


図 2.7: フィリング制御による金属-絶縁体転移の概念図。白丸は電子、黄色丸はホールを表す

## 2.3 電子系の相互作用

### 2.3.1 3d 遷移金属の電子状態

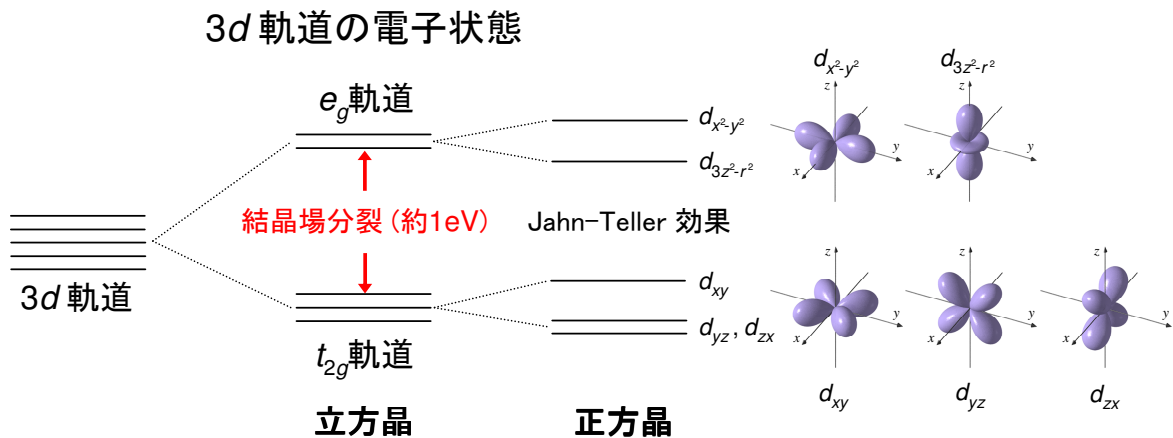


図 2.8: 立方対称および正方対称の結晶場における 3d 軌道のエネルギー準位分裂と 3d 軌道の形状の模式図

孤立した 3d 遷移金属元素の 3d 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 個の電子を収容できる。しかし、結晶内の 3d 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、3d 軌道の縮退が解ける。立方晶構造を持つペロブスカイト型酸化物では、3d 遷移金属元素の周りを 6 個の O イオンが正八面体配位している。この正八面体配位の結晶場は、立方対称である。この場合、3d 電子軌道はエネルギー準位の低い(酸素を避ける方向に軌道が広がった)3重縮退した  $t_{2g}(d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})$  軌道と、エネルギー準位の高い(酸素方向に軌道が広がった)2重縮退した  $e_g(d_{3z^2-r^2}, d_{x^2-y^2})$  軌道に分裂する(図 2.8)。酸素を避ける方向に広がった  $t_{2g}$  電子は、O イオンの  $2p$  軌道との混成が弱く局在スピンを形成しやすい。一方、酸素方向に広がった  $e_g$  電子は O イオンとの混成が強いため電気伝導を担う。

立方対称の結晶場における  $e_g$  軌道は二重縮退しているが、 $e_g$  軌道に奇数個の電子が存在する場合には電子が  $d_{3z^2-r^2}$  軌道と  $d_{x^2-y^2}$  軌道のどちらに入るかの自由度が生じる。この場合には、結晶場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 効果が現れることが知られている。この効果は格子が歪むことによる歪みエネルギーの上昇よりも、軌道が分裂することによる電子エネルギーの低下が大きい場合に起きる。 $BO_6$  八面体が  $c$  軸方向に伸び、 $ab$  面が縮んだ場合、 $c$  軸方向に伸びた  $d_{3z^2-r^2}$  軌道と O イオンの  $2p$  軌道との重なりは小さくなるのに対し、 $ab$  面内に広がった  $d_{x^2-y^2}$  軌道と O イオンの  $2p$  軌道と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、 $ab$  面内に広がった  $d_{xy}$  軌道のエネルギー準位が高くなり、 $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  軌道のエネルギー準位は低くなる。

今回の実験で用いた Fe 及び Co イオンの、 $3d$  軌道の立方対称結晶場における電子状態を図 2.9 に示す。まず電子は Hund 則<sup>1</sup>に従い、スピンの向きをそろえながら各電子軌道を占有していく。しかし、結晶場分裂が Hund 結合のエネルギーよりも大きい場合には、 $S$  が最大にはならない電子配置をとる。例えば  $Co^{3+}$  は、図 2.9 に示すように高スピン状態 ( $S=2$ ) だけでなく、中間スピン状態 ( $S=1$ ) や低スピン状態 ( $S=0$ ) など様々な電子配置をとることが知られている。

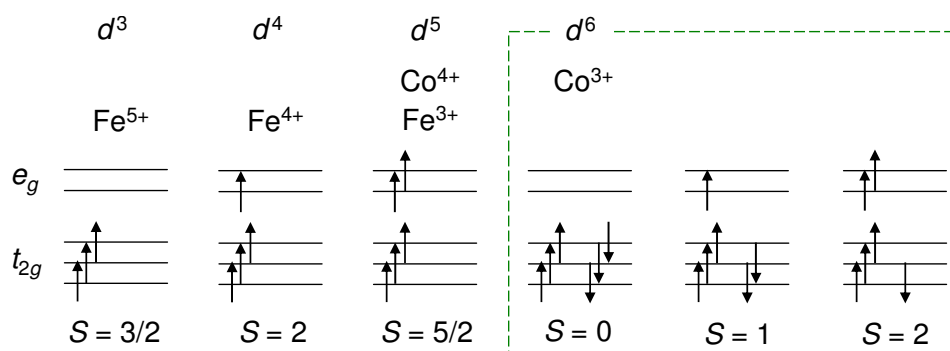


図 2.9: 立方対称結晶場における Fe, Co イオンの  $3d$  電子配置。矢印は電子のスピンの向きを、 $S$  はスピン量子数を表す

### 2.3.2 二重交換相互作用

$3d$  遷移金属酸化物において、 $e_g$  軌道の遍歴電子が媒介となり、 $t_{2g}$  電子が形成する局在スピンの磁気モーメントを同じ向きにそろえようとする強磁性相互作用が働く場合がある。この強磁性相互作用は二重交換相互作用と呼ばれ、局在スピンの大きさが大きい場合に有効に働く。図 2.10(左)のようにスピンの向きが反平行に並んでいる場合、電子は飛び移ろうとしても Hund 結合分のエネルギー損失があり、飛び移ることができない。一方、図 2.10(右)のように平行にそろっている場合は電子が隣りのサイトに飛び移ることができる。

<sup>1</sup>縮退した電子軌道を電子が占有していくとき、Pauli 原理が許す限り、合計スピン数  $S$  が最大になるように占有するという規則

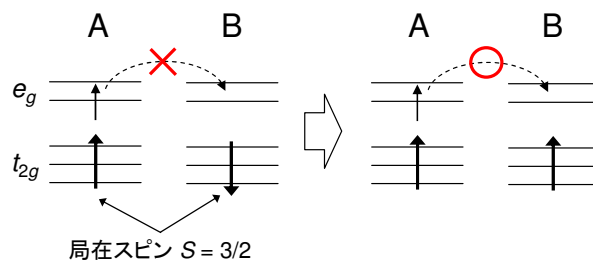


図 2.10: 二重交換相互作用の概念図

これにより金属的な電気伝導と強磁性が同時に発現する。ペロブスカイト型 Mn 酸化物で見られる二重交換相互作用に起因した強磁性金属相は、温度や磁場に対して敏感に反応する。その典型的な例が、巨大磁気抵抗効果である。

また二重交換相互作用によく似た相互作用として、酸素の  $2p$  軌道に入ったホールが伝導し、局在スピンを強磁性的にそろえていく  $p-d$  交換相互作用がある。しかし、二重交換相互作用と  $p-d$  交換相互作用の物性は非常に似ており、マクロな物性測定のみで区別することは非常に困難である。本論文で扱う高原子価 Fe 酸化物で見られる多くの強磁性相は、酸素ホールによる  $p-d$  交換相互作用に起因した強磁性であると考えられているが、本論文では両者の厳密な区別は行なわず二重交換相互作用と呼ぶ [4]。

### 2.3.3 超交換相互作用

次に超交換相互作用について説明する。超交換相互作用とは、酸素などの陰イオンの  $p$  電子軌道を媒介とすることで、 $B$  サイトイオンの局在スピ間に働く磁気的な相互作用である。ここで注意したいのは遍歴電子による二重交換相互作用とは異なり、超交換相互作用は局在電子間の仮想的な電子の交換を考慮している点である。超交換相互作用が強磁性的になるか反強磁性的になるかは Goodenough-Kanamori 則として知られており、相互作用に關与する軌道の方向や種類、占有している電子数に依存している。[5,6]

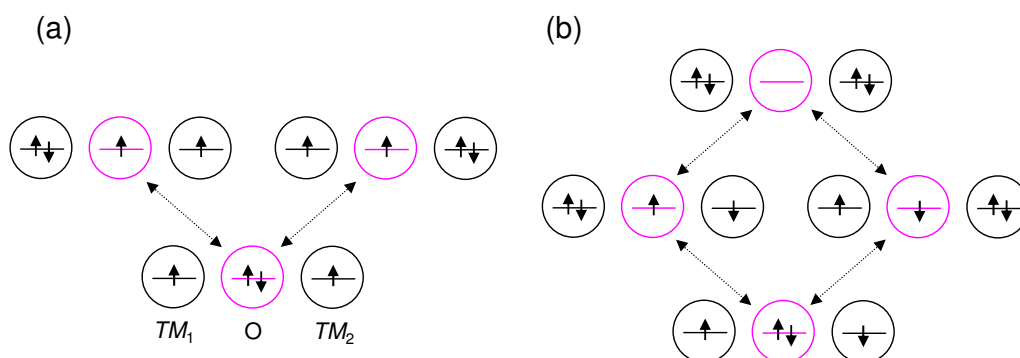


図 2.11: 同じ軌道間の電子による超交換相互作用の概念図

まず単純なモデルとして、遷移金属イオン  $TM_1, TM_2$  とその間に挟まれた酸素イオン  $O$  のクラスター・モデルを考える。さらに、(a) 強磁性的スピン配列 ( $TM_1, TM_2$  ともに up-spin) と (b) 反強磁性的スピン配列 ( $TM_1$  に up-spin,  $TM_2$  に down-spin) の2つの状態を始状態とし、摂動状態においてどちらが低エネルギー状態であるかを考察することで、遷移金属イオン間に働く磁氣的相互作用を考える。図 2.11(a) 下段は、始状態として強磁性的スピン配列を考えた場合である。Pauli 原理に従って、ひとつの電子軌道には up-spin と down-spin を1つずつ収容できるので、酸素イオンの  $2p$  軌道に入った down-spin を  $TM_1, TM_2$  のいずれかに移行でき、上段に示す2つの摂動状態が可能である。一方、始状態として反強磁性的スピン配列を考えると(図 2.11(b) 下段)、酸素イオンの down-spin(up-spin) を  $TM_1(TM_2)$  に移行させた摂動状態(中段)と、さらに残りの up-spin(down-spin) を  $TM_2(TM_1)$  に移行させた高次の摂動状態(上段)をとることができる。その結果、反強磁性的スピン配列のほうが低エネルギー状態となり、遷移金属イオン間には反強磁性的な相互作用が働く。

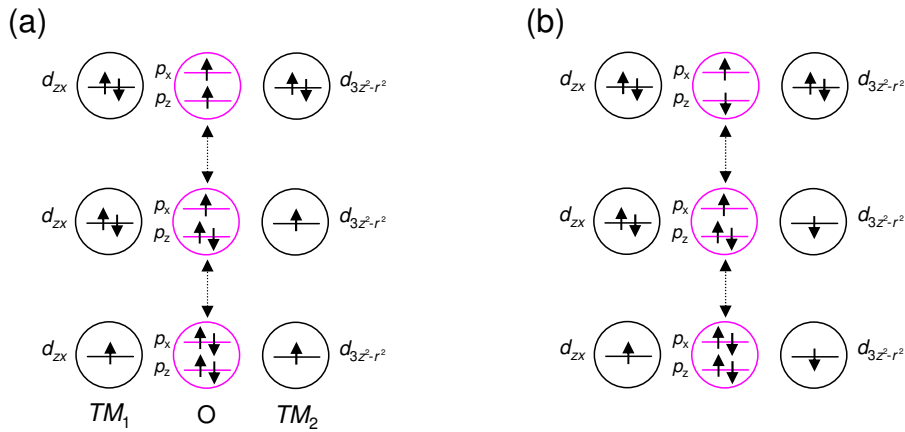


図 2.12: 異なる軌道間の電子による超交換相互作用の概念図

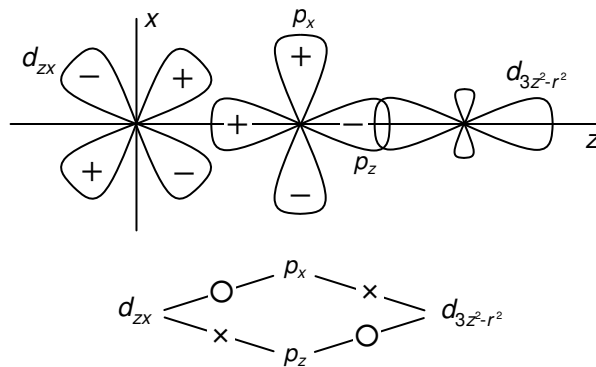


図 2.13: 軌道の対称性 (上) 及び電子移動の有無 (下)。  $o$  は電子移動が可能な対、 $x$  は電子移動が不可能な対、 $+$ ,  $-$  は波動関数の符号を表す

次に、相互作用に関与する両遷移金属の  $d$  電子軌道が異なる場合についても同様に考える。図 2.12 下段のように  $TM_1$  には  $d_{zx}$  軌道に、 $TM_2$  には  $d_{3z^2-r^2}$  軌道に電子が入っているとす。また、図 2.13 に示すように  $d_{zx}$  軌道は  $2p_x$  軌道と、 $d_{3z^2-r^2}$  軌道は  $2p_z$  軌道とのみ混成できる。すると、図 2.12(a) 下段のように強磁性的スピン配列の場合には、 $2p_x$  軌道の down-spin が  $TM_1$  の  $d_{zx}$  軌道に移動でき (中段)、さらに  $2p_z$  軌道の down-spin も  $TM_2$  の  $d_{3z^2-r^2}$  軌道に移行させた高次の摂動状態 (上段) が可能である。一方、始状態が図 2.12(b) 下段のように反強磁性的スピン配列の場合には、 $2p_x$  軌道の down-spin が  $TM_1$  の  $d_{zx}$  軌道に移動でき (中段)、さらに  $2p_z$  軌道の up-spin も  $TM_2$  の  $d_{3z^2-r^2}$  軌道に移行させた摂動状態 (上段) が可能であるが、Hund 則の分だけ  $p$  軌道のエネルギーが高くなる。従って軌道が異なる場合は、遷移金属イオン間にはより低エネルギー状態である強磁性的な超交換相互作用が働く。

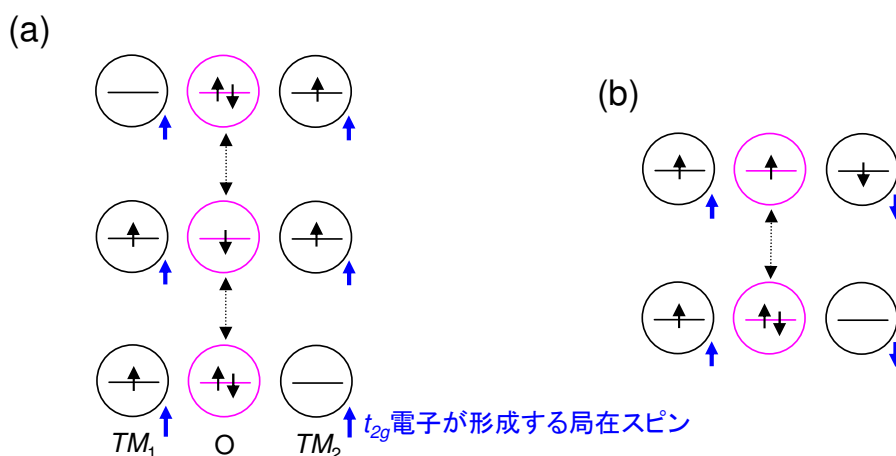


図 2.14: 電子数が異なる場合の超交換相互作用の概念図

遷移金属イオン間で電子数が異なる場合も、強磁性的な超交換相互作用が働く。図 2.14(a) 下段では  $t_{2g}$  電子が強磁性的に、図 2.14(b) 下段では反強磁性的にスピン配列しているとする。つまり、Hund 結合により  $TM_1$  に移動できる電子は up-spin のみに限られ、また  $TM_2$  に移動できる電子は図 2.14(a) では up-spin のみに、図 2.14(b) では down-spin のみに限られる。その結果、強磁性的スピン配列では図 2.14(a) 上段のように高次の摂動状態をとれるのに対し、反強磁性的スピン配列 (図 2.14(b)) では高次の摂動状態はとれない。従って、電子数が異なる場合は強磁性的な超交換相互作用が働く。

### 2.3.4 メスバウアー分光法

本研究で使用した鉄 ( $^{57}\text{Fe}$ ) は典型的なメスバウアー分光核種であり、その測定結果から試料中の Fe の電荷状態や磁性を容易に議論できる。メスバウアー効果とは原子核によるガンマ線の放出・吸収という核物理学的な共鳴現象である [7]。メスバウアー効果の起こる確率 (無反跳分率) は固体の格子振動によって決まる。そのため、原子核と核外の軌道電子との相互作用、すなわち超微細相互作用がガンマ線の共鳴吸収スペクトル (メスバウ

アースペクトル)に反映される。つまり、メスバウアースペクトルから原子の価数、軌道の電子状態、磁気秩序の有無などの情報が得られるのである。メスバウアー効果を原理に用いたメスバウアー分光は、結晶全体の格子振動を観測する中性子散乱とは異なり、ある特定の原子の状態を知ることができるという点で非常に重要である。メスバウアー分光では、測定する原子と同一の原子核をプローブとする必要があるが、最大の欠点は利用できる核種が少ないことである。比較的容易に測定できる核種として、 $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{151}\text{Eu}$  などがある。

次にメスバウアースペクトルから得られる情報(メスバウアーパラメータ)について、線源の核種に  $^{57}\text{Fe}$  を用いた場合を例に挙げ説明する。メスバウアースペクトルは、図 2.15 のように一本のローレンツ曲線、あるいは数本のローレンツ曲線の重ね合わせで近似される。

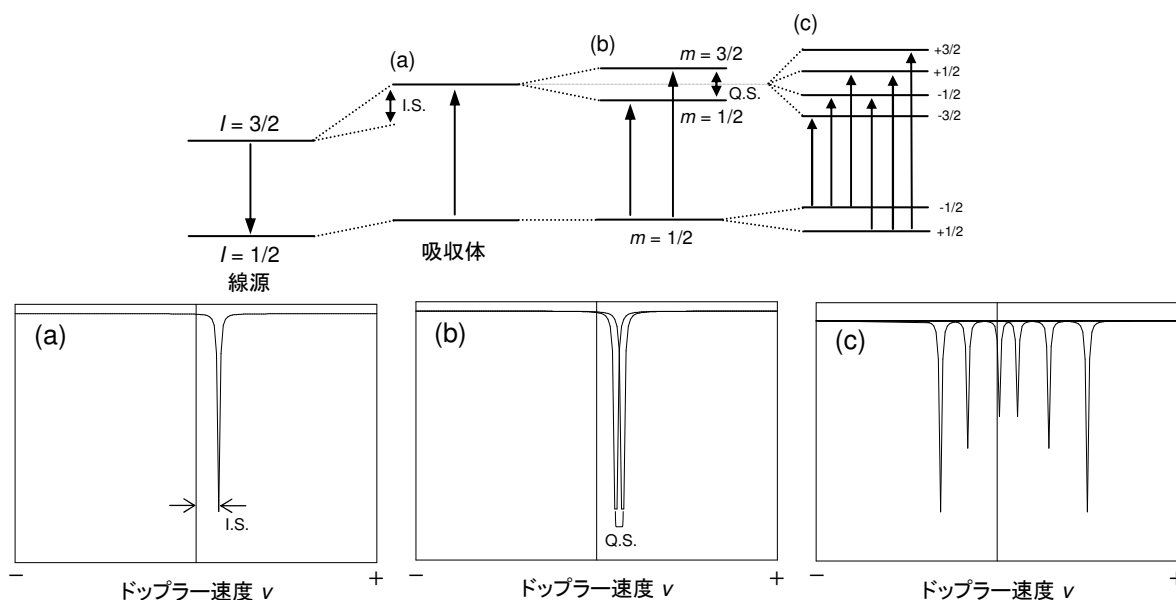


図 2.15:  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光における核準位のシフトと分裂及びそれらに対応して観測される吸収スペクトル。(a) アイソマーシフト、(b) 電気四極子分裂、(c) 磁気分裂

#### a. 異性体シフト (アイソマーシフト)

原子核の位置には負電荷の軌道電子も共存しているため、正電荷を持つ核は、負電荷の電子雲の密度が高いところに置かれたほうがエネルギー的に安定化する。同一の原子核でも化学状態(価数)が異なれば、核位置での電子密度は厳密には同じではないから、核のエネルギー状態も同じではない。いま、メスバウアー分光における線源と吸収体(試料)の化学状態が異なる場合を考えてみる。化学状態が異なれば基底状態と励起状態の遷移エネルギーは  $\Delta E$  だけ差が生まれる。無反跳ガンマ線の共鳴吸収を起こすためには、両者の差  $\Delta E$  を補わなければならない。メスバウアースペクトルには、この差がドップラーエ

エネルギーによるずれ I.S.(アイソマーシフト) として観測される (図 2.15(a))。アイソマーシフトは次式で表される。

$$\text{I.S.} = (\Delta E_e - \Delta E_g)_{\text{線源}} - (\Delta E_e - \Delta E_g)_{\text{吸収体}} \quad (2.2)$$

$\Delta E_e - \Delta E_g$  は、励起状態と基底状態のエネルギー差を表す。つまり、アイソマーシフトにより核のエネルギー状態 (原子価情報) を知ることができる。さらに、メスバウアーパラメータが示す情報は、物質中の Fe イオンの平均が示されるのではなく、特定の Fe イオンの局所的な情報である。物質中に価数の異なった原子が存在していれば、それぞれの価数に対応したスペクトルが重なって観測される。そのため、電荷分離 (例えば  $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$ ) の有無を確認するために有効である。

### b. 電気四極子分裂

核スピン量子数  $I$  が 1 以上の場合には、核の正電荷の分布は球対称ではなくなり、相対的には電気的な四極を生じた形の分布になる。このような核が電場勾配のある位置 (結晶場) に置かれると、核のエネルギー準位が分裂する。これを電気四極子分裂と呼ぶ。この電場勾配と電気四極子との相互作用エネルギー  $E_Q$  は、量子力学的計算を用いると以下のように表せる。

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4} \times \frac{3M^2 - I(I+1)}{I(2I-1)} \quad (2.3)$$

$^{57}\text{Fe}$  核の励起状態では  $I=3/2$ ,  $M=\pm 3/2$  及び  $\pm 1/2$  であるのでこれらを上式に代入すると、次の 2 準位になることがわかる。

$$E_Q = \pm \frac{e^2 q Q}{4} \quad (2.4)$$

この分かれた励起準位と基底状態の間に無反跳ガンマ線の共鳴吸収が起これば、メスバウアースペクトルには 2 本のピークが観測される (図 2.15(b))。一般に 2 本のピークの間隔は Q.S.(四極子分裂:Quadrupole Splitting) と表記される。核位置での電場勾配とは、その核が持つ電子による電場勾配と周りの配位子による電場勾配によって表される。そのため、Q.S. からは配位子の情報を得ることができる。

### c. 磁気分裂

原子核の核スピン  $I$  が  $1/2$  以上の場合には、原子核は小さい核磁石に相当する核磁気モーメント  $\mu$  を持つ。原子核の位置に磁場が存在すると、ゼーマン分裂が起きる。 $^{57}\text{Fe}$  を線源に用いた場合には、図 2.15(c) 上段に示したように基底状態は  $m=\pm 1/2$  の 2 つの状態に、励起状態は  $m=\pm 1/2, \pm 3/2$  の 4 つの状態に分裂する。その結果、許容遷移 (遷移前後の  $m$  の変化  $\Delta m$  が 0 または  $\pm 1$ ) に従って、6 本のメスバウアースペクトルが観測される (図 2.15(c))。原子核が影響を受ける磁場として、外部磁場と原子内の電子のスピンに起因した内部磁場があるが、一般的に内部磁場は外部磁場よりも原子核に大きな影響を及ぼす。これは、 $s$  電子が核に接触しているために、 $3d$  電子などの外殻電子がつくる磁場が



$s$  電子を通して強く原子核に作用するからである。本来は、内殻の  $s$  電子のスピンの上向きと下向きの両電子密度は等しいはずである。しかし、 $3d$  電子が対をつくっていない場合には、この  $3d$  電子のスピンの同方向の  $s$  電子の密度は  $3d$  電子の分布が多いところで増加し、逆方向のスピンの持つ  $s$  電子は  $3d$  電子の分布が少ないところで増加する。その結果、 $s$  電子のスピンの方向による分布が互いに打ち消し合わなくなり、核はこの差に相当する電子スピンの影響を大きく受けることになる。このことから外殻において不対電子が存在する場合には磁気分裂がすべて観測されてもよいはずであるが、一般に常磁性状態では観測されにくく、磁気秩序状態でのみ観測される。これは強磁性や反強磁性状態では、電子スピンの方向による核位置の有効磁場の方向が核の歳差運動の周期に比べて充分長く保たれているのに対し、常磁性状態では格子-スピン相互作用やスピン-スピン相互作用によって、核位置の有効磁場の方向が非常に短い周期で変動するため、核の歳差運動周期の間で考えると平均化されてゼロになるからである。したがって、磁気分裂の有無は磁気秩序の有無を示している。

次に具体例として、本研究と関連した 3 次元ペロブスカイト  $\text{SrFeO}_3$ 、 $\text{CaFeO}_3$  及び  $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  について説明する。

### $\text{SrFeO}_3$ 、 $\text{CaFeO}_3$

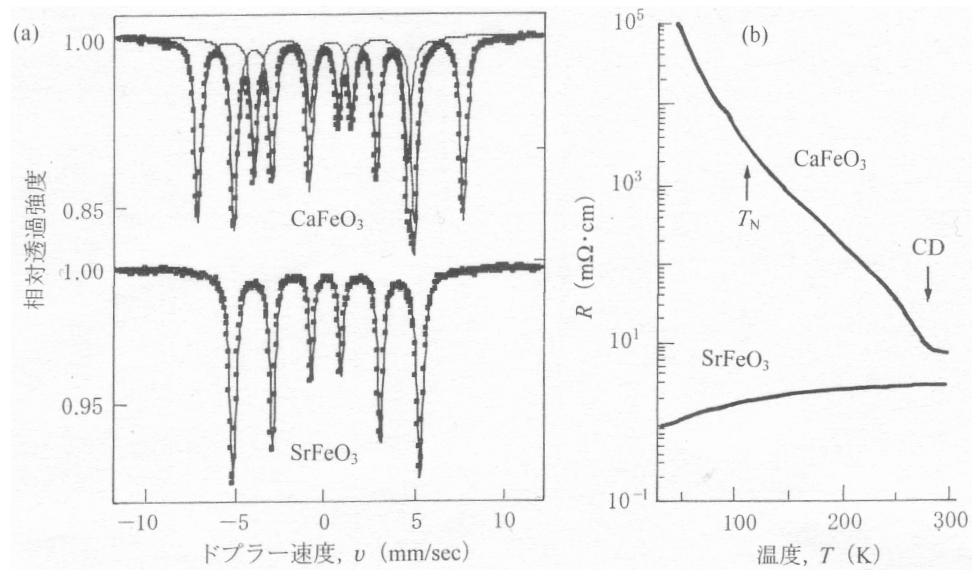


図 2.16:  $\text{SrFeO}_3$  と  $\text{CaFeO}_3$  の 4.2K における  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトル (a) 及び電気抵抗率の温度依存性 (b) [8]

$\text{SrFeO}_3$  では Fe-O-Fe 角が  $180^\circ$  配列した立方晶構造を持ち、 $\text{CaFeO}_3$  では Fe-O-Fe 角が  $180^\circ$  から  $150^\circ$  へと小さくなった斜方晶構造を持つ。Sr や Ca などアルカリ土類金属元素は 2 価なので、Fe イオンの形式価数は 4 価となる。Fe $^{4+}$  の電子配置は高スピン状態で  $d^4=t_{2g}^3e_g^1$  となり、メスバウアーパラメータから得られた超微細磁場の値は Fe $^{4+}$  が高スピン状態であることを示している。図 2.16 に、 $\text{CaFeO}_3$  と  $\text{SrFeO}_3$  の 4.2K における  $^{57}\text{Fe}$  メ

スバウアースペクトル (a) 及び電気抵抗率の温度依存性 (b) を示す [8]。図 2.16(a) より、 $\text{SrFeO}_3$  では Fe イオンは  $\text{Fe}^{4+}$  の単一電荷として存在しているが、 $\text{CaFeO}_3$  では超微細磁場の異なる成分が観測され、電荷分離が起きていることがわかる。電気抵抗率の温度依存性 (図 2.16(b)) からは、 $\text{SrFeO}_3$  では  $\text{Fe}(e_g^1)\text{-O}(2p)\text{-Fe}(e_g^1)$  の強い混成から  $e_g$  電子は遍歴的で、金属的な振舞いを示す。一方、 $\text{CaFeO}_3$  では Fe-O-Fe 角の減少に伴い  $\text{Fe}(e_g^1)$  と  $\text{O}(2p)$  の混成が弱まったことで、室温付近で M-I 転移 (電荷分離: charge disproportionation) が起き、絶縁体的な振舞いを示している。なお  $\text{SrFeO}_3$  における  $\text{Fe}^{4+}$  の単一電荷状態は、光電子分光測定の結果などから  $\text{Fe}^{4+}(\text{O}_6)^{-12}$  ではなく  $\text{Fe}^{3+}(\text{O}_6)^{-11}$  の状態 (Fe イオンにではなく、酸素イオン八面体に酸素ホールが一つ存在する) として表すほうが適当であるという報告もされている [4]。

### $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

図 2.17 には、 $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  の 4K におけるメスバウアースペクトルを示す [9]。先に述べたように  $\text{CaFeO}_3$  では電荷分離が生じているため、超微細磁場の異なるスペクトルが観測される。しかし、 $x=0.4$  では  $\text{Fe}^{4+}$  の単一電荷状態を持つことがわかる。また、図 2.17 の  $x=0.4$  では 6 本のメスバウアースペクトルが観測され、強磁性状態であることを示している。

図 2.18 には、5K における  $M\text{-}H$  曲線 (左) 及び電気抵抗率の温度依存性 (右) を示す。 $M\text{-}H$  曲線 (左) をみてわかるように、 $\text{Fe}^{4+}$  の単一電荷状態を持つ  $\text{SrFeO}_3$  に Co 置換を行うと強磁性が発現する。一方、 $\text{CaFeO}_3$  の電荷分離状態に Co 置換を行っても、電荷分離が抑制され強磁性を示す。 $\text{SrFe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$  と  $\text{CaFe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$  の飽和磁化の値は大きく異なる。

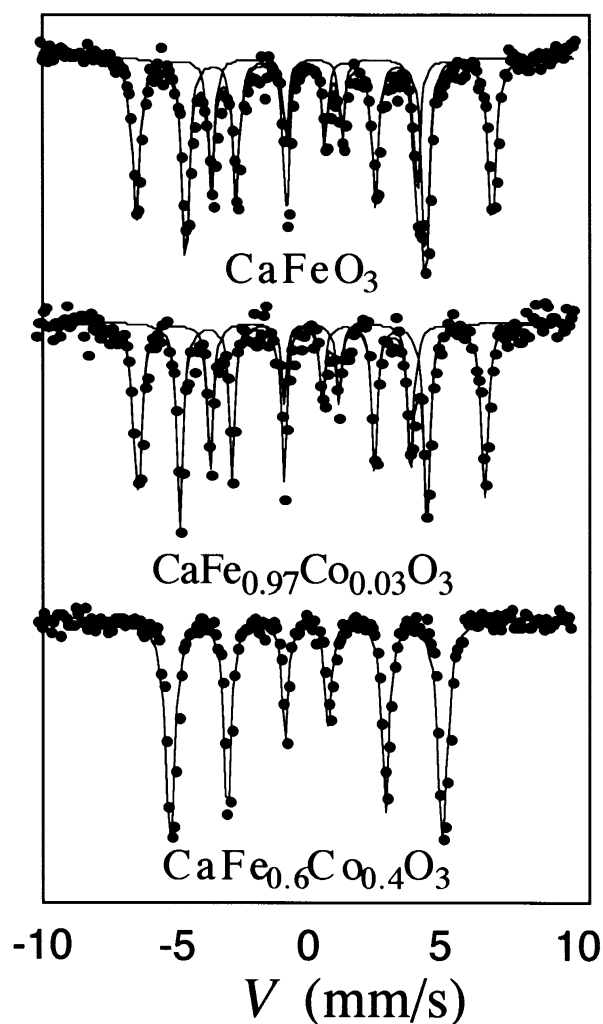


図 2.17:  $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  の 4K におけるメスバウアースペクトル [9]

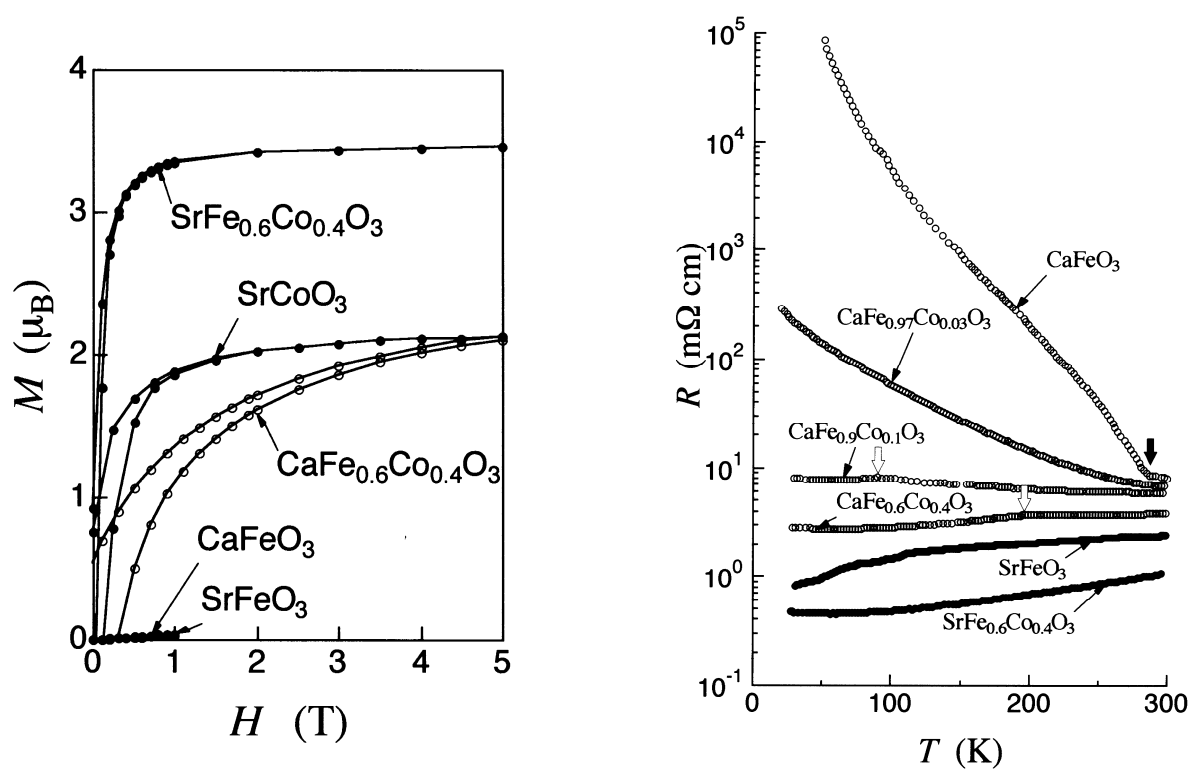


図 2.18:  $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  の 5K における  $M$ - $H$  曲線 (左) 及び電気抵抗率の温度依存性 (右) [9]

## 2.3.5 Co 酸化物の物性

ペロブスカイト型酸化物の中でも Co 酸化物は、多彩な物性を示すことで知られている。これは Co イオンが複数のスピン状態をとることに起因している。ここでは、Co 酸化物の典型例として  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  について説明する。

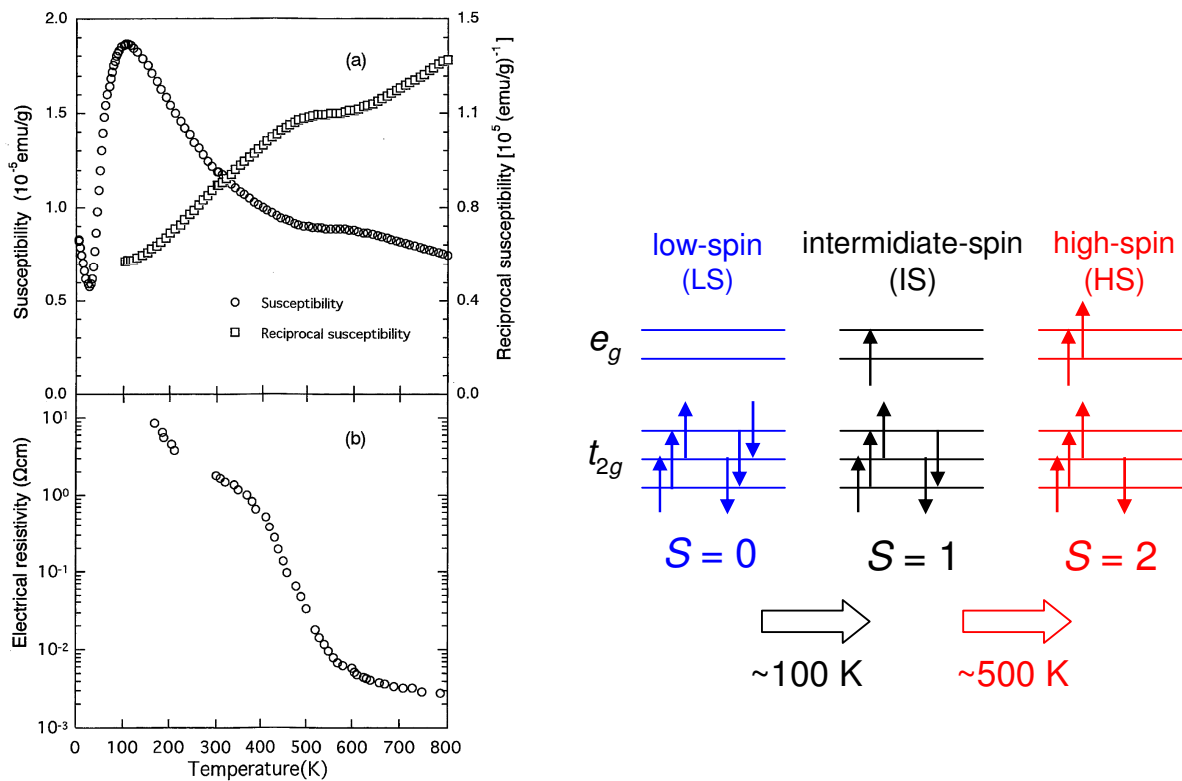


図 2.19:  $\text{LaCoO}_3$  の (a) 帯磁率、逆帯磁率、及び (b) 電気抵抗率の温度依存性 (左) [12]。右図は  $\text{Co}^{3+}$  のスピン状態の模式図

$\text{LaCoO}_3$  は、 $\text{Co}^{3+}$  の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ことが知られている [10–12]。図 2.19 に  $\text{LaCoO}_3$  の帯磁率、逆帯磁率 (a) 及び電気抵抗率 (b) の温度依存性を示す。 $\text{LaCoO}_3$  の基底状態は、 $\text{Co}^{3+}$  が low-spin (LS) 状態をとる非磁性絶縁体である。しかし、温度を上げていくと 100K 付近まで急激に帯磁率が上昇する。この帯磁率の増大は、 $\text{Co}^{3+}$  のスピン状態が LS 状態から intermediate-spin (IS) 状態に変化していることに起因している。さらに温度を上げていくと、500K 付近で M-I 転移を起こす。これは 500K 以上で  $\text{Co}^{3+}$  のスピン状態が IS と high-spin (HS) の混合状態になり、電気伝導に寄与する  $e_g$  電子が増大したためであると考えられる [12]。

$\text{LaCoO}_3$  の  $\text{La}^{3+}$  を  $\text{Sr}^{2+}$  で  $x$  だけ置換することで、Co の平均価数は 3 価から  $3+x$  価へと変化する。 $x=0$  の基底状態は  $\text{Co}^{3+}$  が LS 状態をとる非磁性絶縁体であるが、 $x$  の増加とともに  $0.05 \leq x \leq 0.18$  ではスピングラス相が出現する [13, 14]。スピングラスは、強磁性相互作用と反強磁性相互作用が空間的にランダムに存在し、競合している場合に観測され

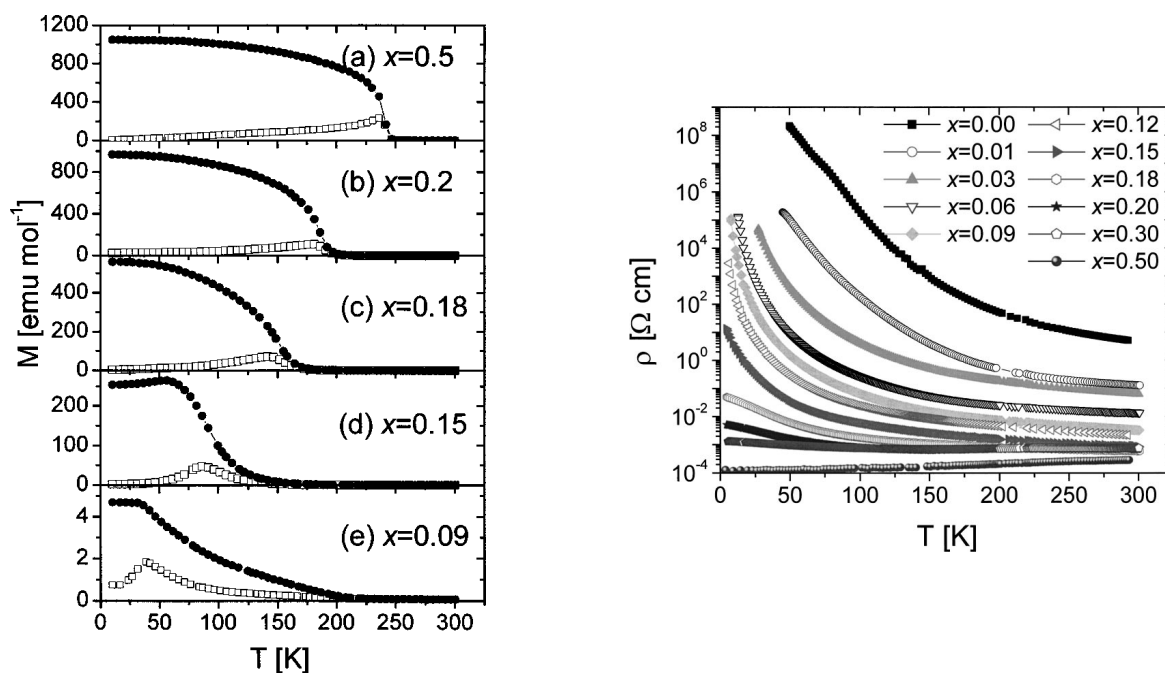


図 2.20:  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  の磁化 (左) と電気抵抗率 (右) の温度依存性 [14]。磁化の温度依存性の白丸と黒丸は、それぞれゼロ磁場冷却 (ZFC)、磁場冷却 (FC) を表す。

る現象である。ここでの強磁性相互作用とは LS 状態の  $\text{Co}^{4+}$  と IS 状態の  $\text{Co}^{3+}$  間の二重交換相互作用であり、反強磁性相互作用は  $\text{Co}^{3+}$  間に働く超交換相互作用である [16–19]。この 2 つの相互作用の競合状態では図 2.20(左) に示すようにゼロ磁場冷却 (ZFC) と磁場冷却 (FC) が大きく異なった振舞いを示す。磁化の温度依存性の白丸と黒丸は、それぞれ ZFC と FC を表す。またスピングラス相の電気伝導は、絶縁体的である (図 2.20(右))。さらに Sr の置換量  $x$  を増加 ( $\text{Co}^{4+}$  を増加) させると、 $0.18 \leq x$  ではクラスターガラス相が出現する。このクラスターガラスは、先に述べた  $\text{Co}^{3+}$  と  $\text{Co}^{4+}$  の二重交換相互作用により形成される強磁性クラスターに起因しており、金属的な電気伝導を示す (図 2.20(右))。

同様の振舞いは、結晶構造の次元性が低い 214 型層状ペロブスカイト  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  においても観測されている。図 2.21(左) は  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) の磁化 (a) と電気抵抗率 (b) の温度依存性を示している [20]。  $x=0$  から  $x$  を増加させていくと、  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  は  $0.2 \leq x$  において強磁性的な振舞いを示す。しかし、  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  のクラスターガラス相では、3 次元ペロブスカイト構造を持つ  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  のクラスターガラス相とは異なり、2K まで絶縁体的な電気伝導を示す。  $0.5 < x$  においては、  $\text{Co}^{4+}$  の不安定さに起因した多量の酸素欠損により良質な多結晶試料の作製が非常に困難になる。そのため、  $\text{Sr}_2\text{CoO}_4$  ( $x=1$ ) では薄膜試料を用いた物性測定が行われている [21]。  $\text{Sr}_2\text{CoO}_4$  薄膜は図 2.21(右) の磁化 (上) と電気抵抗率 (下) の温度依存性が示すように 250K で強磁性転移がおこり、強磁性転移温度以下では  $ab$  面内と面間ともに金属的な振舞いを示す。さらに 5K において  $c$  軸方向に磁場を印加した場合、22kOe 付近で磁場によるスピン反転に伴い 30% 程度のトンネル磁気抵抗が観測されている。

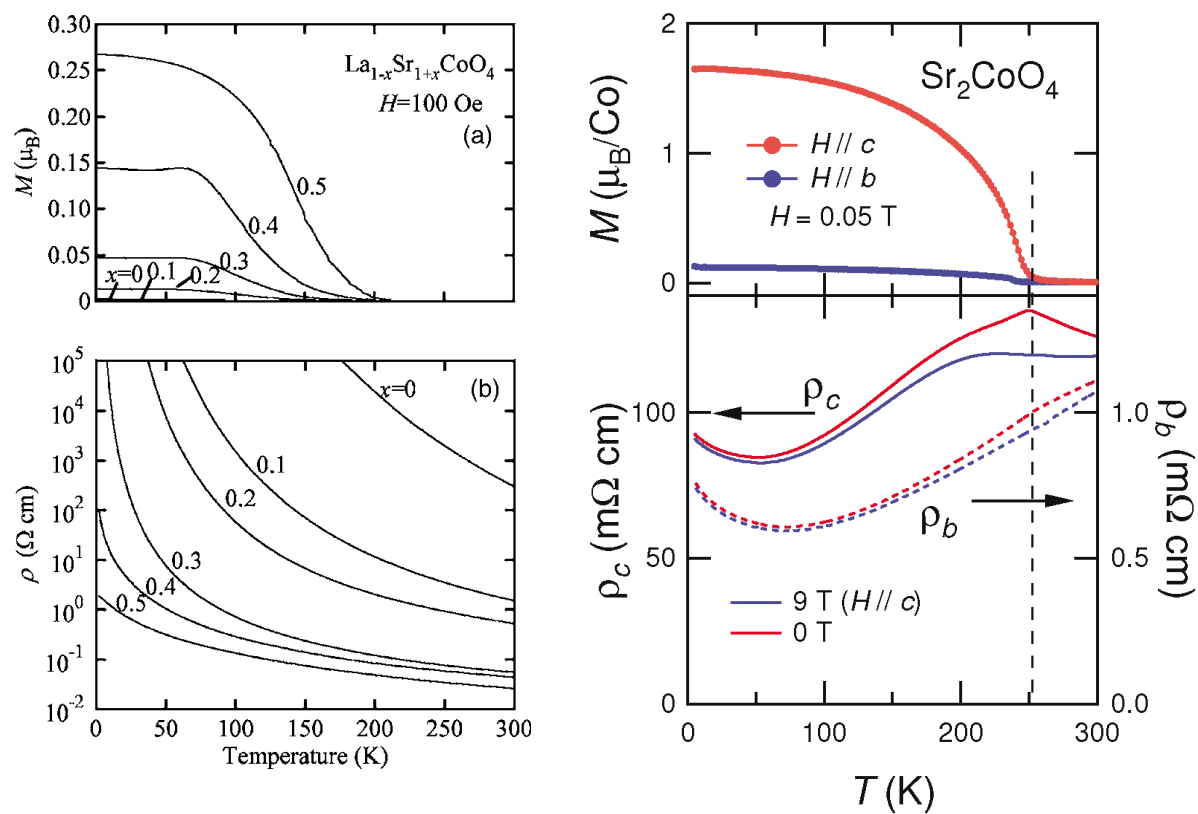


図 2.21:  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) (左) [20] と  $\text{Sr}_2\text{CoO}_4$  薄膜 (右) [21] の磁化 (上) と電気抵抗率 (下) の温度依存性

### 2.3.6 327型層状ペロブスカイト $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ におけるトンネル磁気抵抗効果

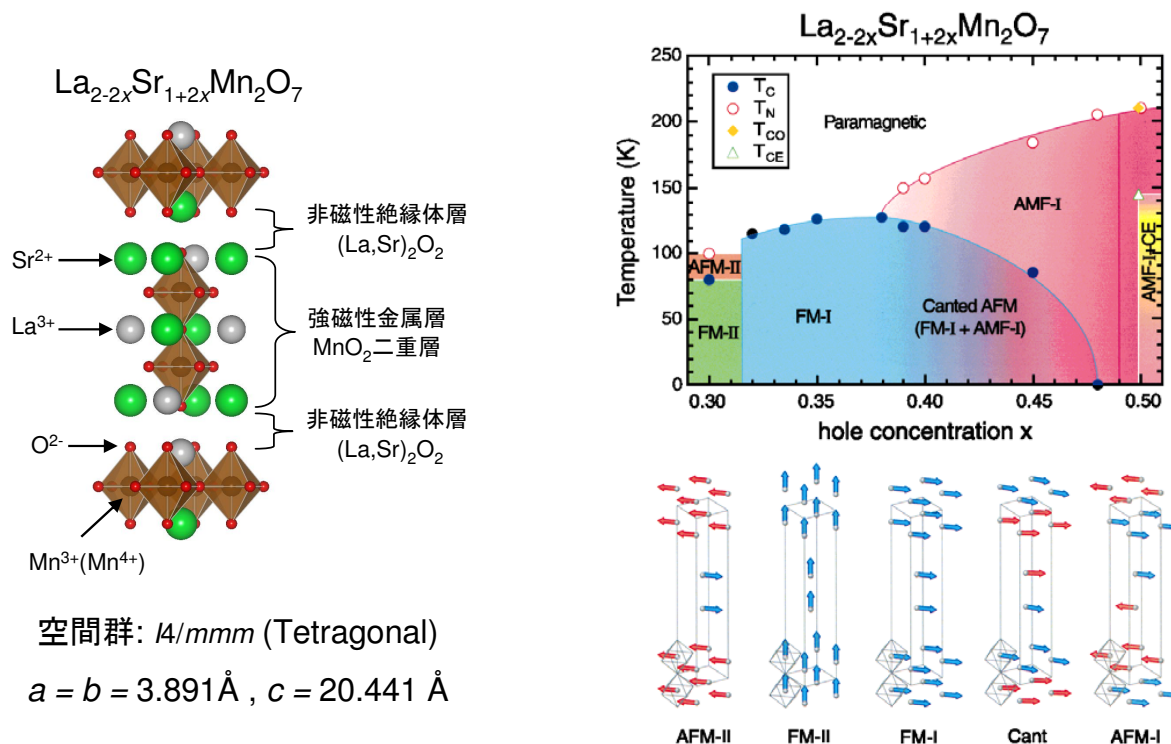


図 2.22:  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x=0.3$ ) の結晶構造 (左) 及び磁気相図 (右) [22]

ペロブスカイト型関連構造を持つ酸化物の多結晶試料は幅広い組成において合成が行われている。しかし、単結晶試料が得られる範囲は狭い。この傾向は、低次元ペロブスカイト構造になるとより顕著になる。さらに、2次元性の高い構造に含まれた磁性イオンは、3次元構造中の磁性イオンに比べて磁気秩序が起こりにくい。そのため、低次元ペロブスカイト構造をもつ強磁性体の単結晶の報告例は非常に少ない。ここでは、単結晶試料を用いた物性測定が行われている  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x=0.3$ ) を例に挙げ説明する。

327型ペロブスカイト構造を持つ  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  は、3次元ペロブスカイト構造に比べバンド幅が狭められることにより電子相関が強まり、多彩な物性を示すことが明らかにされている。 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  の詳細な磁気構造はすでに報告されており、ホールドーピング量  $x$  を増加させることで磁気構造が A-type AFM-II(反強磁性)  $\rightarrow$  FM(強磁性)  $\rightarrow$  Canted AFM  $\rightarrow$  A-type AFM-Iへと変化する [22]。A-type AFM とは、スピンの向きが  $ab$  面内で強磁性的に揃い、その強磁性面が  $c$  軸方向に反強磁性的に積層した磁気構造である。

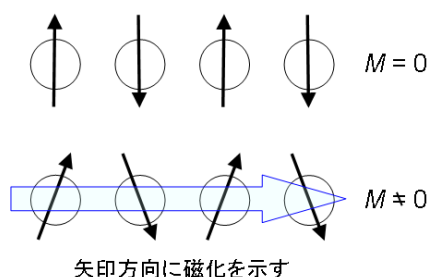


図 2.23: AFM(上段) 及び Canted AFM(下段) の概念図

図 2.22(右) 中の AFM-I は  $\text{MnO}_2$  二重層内のスピンの反強磁性的に、AFM-II は強磁性的に揃った磁気構造を表す。Canted AFM は、図 2.23 に示したようにスピンの反強磁性配列から互いに傾くことで、打ち消し合わなくなり有限の磁化を発現する磁気構造である。特に、強磁性金属相を基底状態に持つ  $x=0.3$  では、異方的な結晶構造に起因したトンネル磁気抵抗を示すことが知られている。トンネル磁気抵抗とは 2 つの強磁性金属層間のスピン配列によって、伝導電子が絶縁層の障壁をすり抜ける (トンネル電流が流れる) 確率が変化することに起因した電気抵抗率の変化である。そのため、 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  のように、強磁性金属層の  $\text{MnO}_2$  二重層と非磁性絶縁体層の  $(\text{La},\text{Sr})_2\text{O}_2$  層が  $c$  軸方向に積層した構造を持つ単結晶内では、トンネル磁気抵抗の発現が期待できる。一般的にトンネル電流が流れる確率は、強磁性金属層間の磁気モーメントの向きが平行の場合には高く、反平行の場合には低い。つまり、磁場によって隣接する強磁性金属層間の相対的なスピン配列を反平行から平行に変化させることが可能であれば、トンネル磁気抵抗が発現する。実際に  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  の  $x=0.3$  では、以下で述べるようにスピン配列の変化に伴い巨大なトンネル磁気抵抗が観測されている。

図 2.24(左) は  $\text{MnO}_2$  二重層の垂直 ( $c$  軸) 方向に電流を流した場合の磁気抵抗 (上) 及び磁化 (下) の磁場依存性を表している [23]。0kOe から磁場を増大させていくと、10kOe 付近で磁化の飽和にともない磁気抵抗も一定値になる。この巨大な負の磁気抵抗は、図 2.24(右) に示したような磁区構造の変化に起因している。ゼロ磁場下では隣接する  $\text{MnO}_2$  二重層間のスピン配列はある領域では反平行、またある領域では平行に配列する。しかし、飽和磁場よりも強い磁場下では、すべての Mn サイトのスピンの向きが磁場方向へと向き、スピン平行配列となる。このときの電気抵抗の減少がトンネル磁気抵抗として観測される。

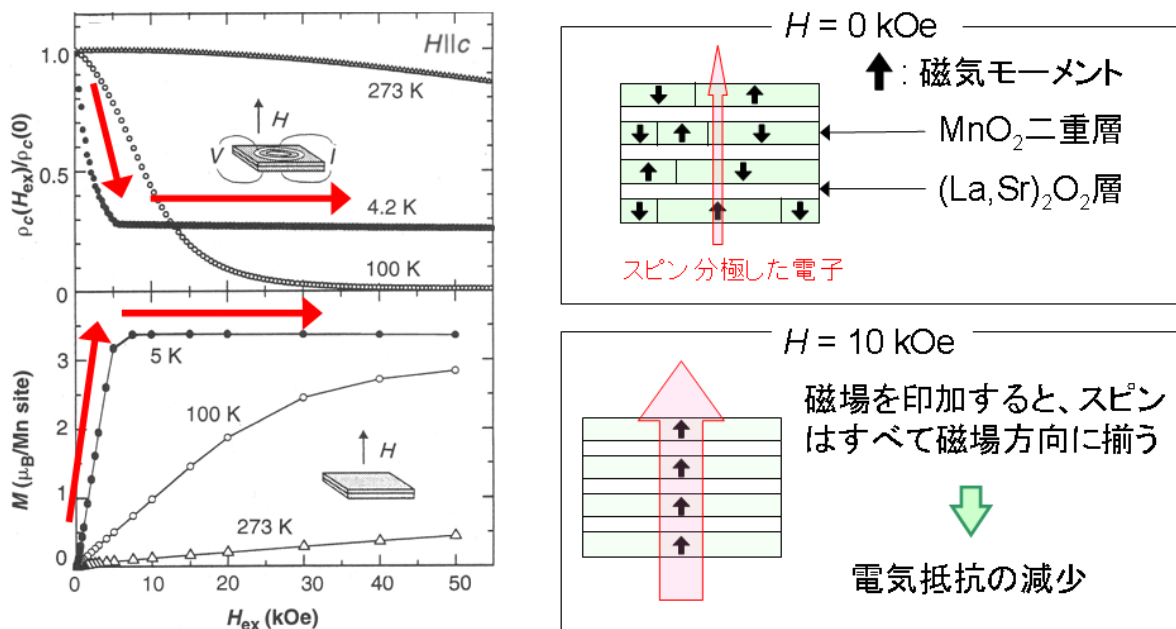


図 2.24:  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x=0.3$ ) のトンネル磁気抵抗効果 [23]



## 2.4 研究背景

本研究対象である 327 型層状ペロブスカイト  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ) は、酸素欠損構造を持つ ( $\delta=0.07 \sim 0.4$ )。この酸素欠損量  $\delta$  を減少 ( $B$  サイトの平均価数を増加) させることで、強磁性が発現することが報告されている。この強磁性は  $\text{Fe}^{4+}$  と  $\text{Co}^{4+}$  の組み合わせでのみ発現する特異なものであり、その発現メカニズムは明らかにされていない。本節では、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  において現在までに報告されていることについて簡単に説明する。

### 2.4.1 母物質 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ ( $x=0$ ) の物性

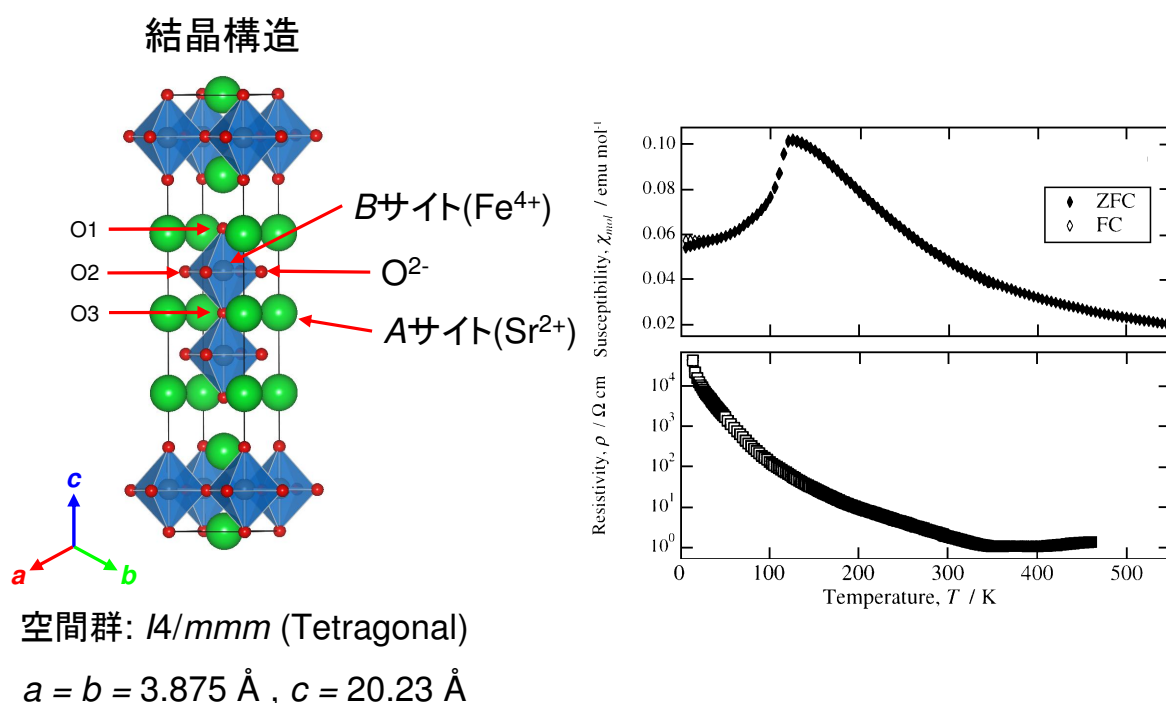


図 2.25:  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  の結晶構造 (左) 及び帯磁率 (右上) と電気抵抗率 (右下) の温度依存性 [24]

327 型ペロブスカイト構造を持つ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  は、図 2.25(左) に示すように、 $A$  サイトを  $\text{Sr}^{2+}$  が  $B$  サイトを  $\text{Fe}$  が占有した構造をしている。 $\delta=0$  の場合、 $\text{Fe}$  イオンの形式価数は 4 価である。この物質は、 $\text{Fe}^{4+}$  が不安定なため構造中に酸素欠損を有する。この酸素欠損量  $\delta$  の変化により、 $\text{Fe}$  の平均価数が変化し、物性に大きな影響を与えることが報告されている [25]。酸素欠損は  $\text{FeO}_2$  二重層内の共有酸素 (図 2.25(左) の  $\text{O}3$ ) から規則的に生じるため、 $\delta \leq 1$  では構造の対称性 ( $I4/mmm$ ) を保ったまま酸素欠損が生じる [26]。

図 2.25(右) は、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  多結晶試料を用いて測定した帯磁率 (上) と電気抵抗率 (下) の温度依存性を示している。帯磁率の温度依存性から、 $T_N=120\text{K}$  以下で反強磁性を示すことがわかる。電気抵抗率は  $340\text{K}$  以上では金属的な振舞いを示すのに対し、 $340\text{K}$  以下

では絶縁体的な振舞いを示す。この 340K 付近での M-I 転移は  $\text{Fe}^{4+}$  が  $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Fe}^{5+}$  に分離し、局在化することに起因している。電荷分離が生じるためには隣のサイトの Fe に飛び移った  $e_g$  電子が局在化しなければならない。電荷分離が生じた後の  $\text{Fe}^{3+}$  及び  $\text{Fe}^{5+}$  の電子状態は、それぞれ  $d^5=t_{2g}^3e_g^2$  及び  $d^3=t_{2g}^3e_g^0$  となる。そのため、Fe-O-Fe の結合角が小さくなる（つまり、Fe の 3d 軌道と O の 2p 軌道の混成が弱まる）など電荷分離の発現は、結晶構造に大きく依存している。実際に、3次元ペロブスカイト  $\text{SrFeO}_3$  (立方晶  $Pm\bar{3}m$ ) では電荷分離は起こらないが、対称性の低下した  $\text{CaFeO}_3$  (斜方晶  $Pnma$ ) では電荷分離が生じることがわかっている。しかし、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  では 340K 付近において結晶構造の相転移などは報告されておらず、電荷分離の発現メカニズムについては明らかになっていない。

$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  では、圧力効果による M-I 転移も観測されている。この圧力誘起の M-I 転移も、電荷分離に起因していると考えられ、多くのメスバウアー分光実験が行われている。前述したように、鉄 ( $^{57}\text{Fe}$ ) は典型的なメスバウアー分光核種であり、その測定結果から試料中の Fe の電荷状態や磁性を容易に議論できる。図 2.26 は、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  の電気抵抗率 (左) と 50K で測定されたメスバウアースペクトルの圧力変化 (右) を示している [27]。12GPa 以上の圧力を印加することで電荷分離が抑制され始め、20GPa 以上の圧力下では  $\text{Fe}^{4+}$  の単一電荷となり金属状態になる。

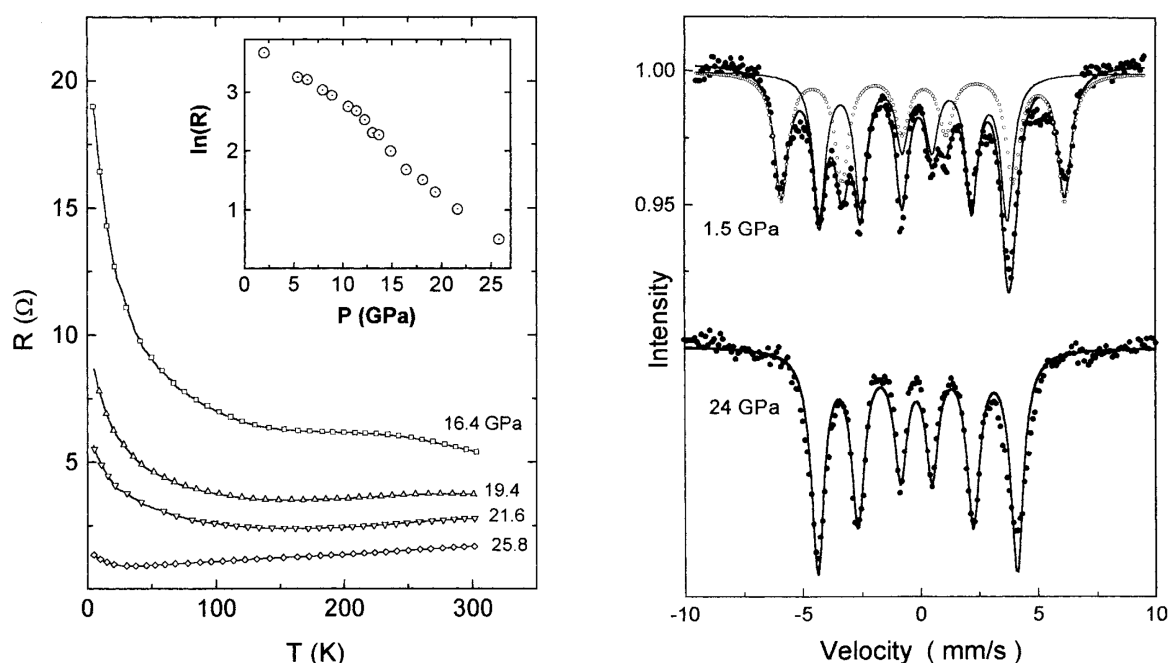


図 2.26:  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  の電気抵抗率 (左) と 50K で測定されたメスバウアースペクトルの圧力変化 (右)。左図の挿入図は、電気抵抗率の圧力依存性 [27]

また、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  では単結晶試料 ( $\delta=0.2, 0.24$ ) を用いた物性測定も行われている。単結晶試料の酸素量は、単結晶の成長速度により変化させることが可能である。図 2.27 は  $ab$  面内の磁化 (左) と電気抵抗率 (右) の温度依存性を示している [25]。 $\delta=0.24$  の磁化の温度依存性は、低温に向かって磁化が増大し、50K 以下でスピングラス的な振舞いを示す。

一方、 $\delta=0.2$ では、 $T_3=148\text{K}$ で磁化の減少がみられ、さらに温度を下げた $T_2=115\text{K}$ において反強磁性転移が起こる。 $\delta=0.2$ の電気抵抗率は、 $350\text{K}$ 以下では絶縁体的な振舞いを示し、磁気抵抗はほとんど観測されない。また単結晶試料( $\delta=0.2, 0.24$ )では、多結晶試料( $\delta=0$ )でみられる $340\text{K}$ 付近のM-I転移は起こらない。

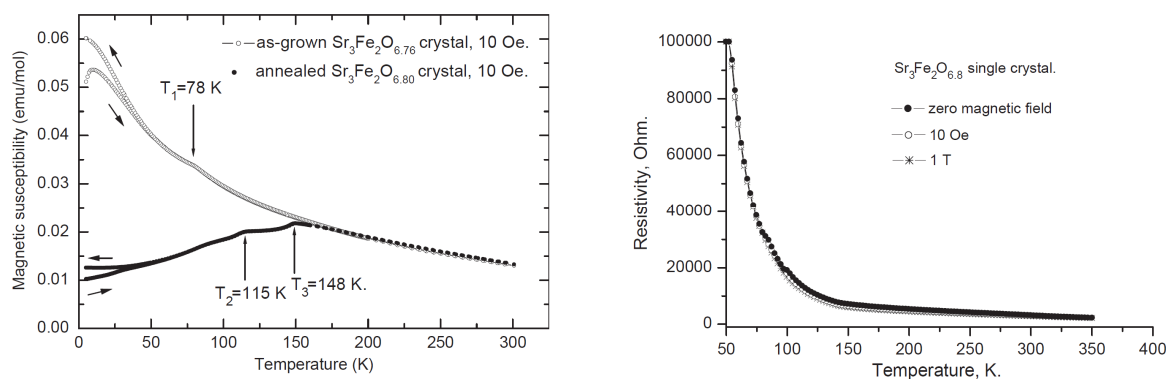


図 2.27:  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  の  $ab$  面内の磁化 ( $\delta=0.2, 0.24$ )(左) と電気抵抗率 ( $\delta=0.2$ )(右) の温度依存性 [25]

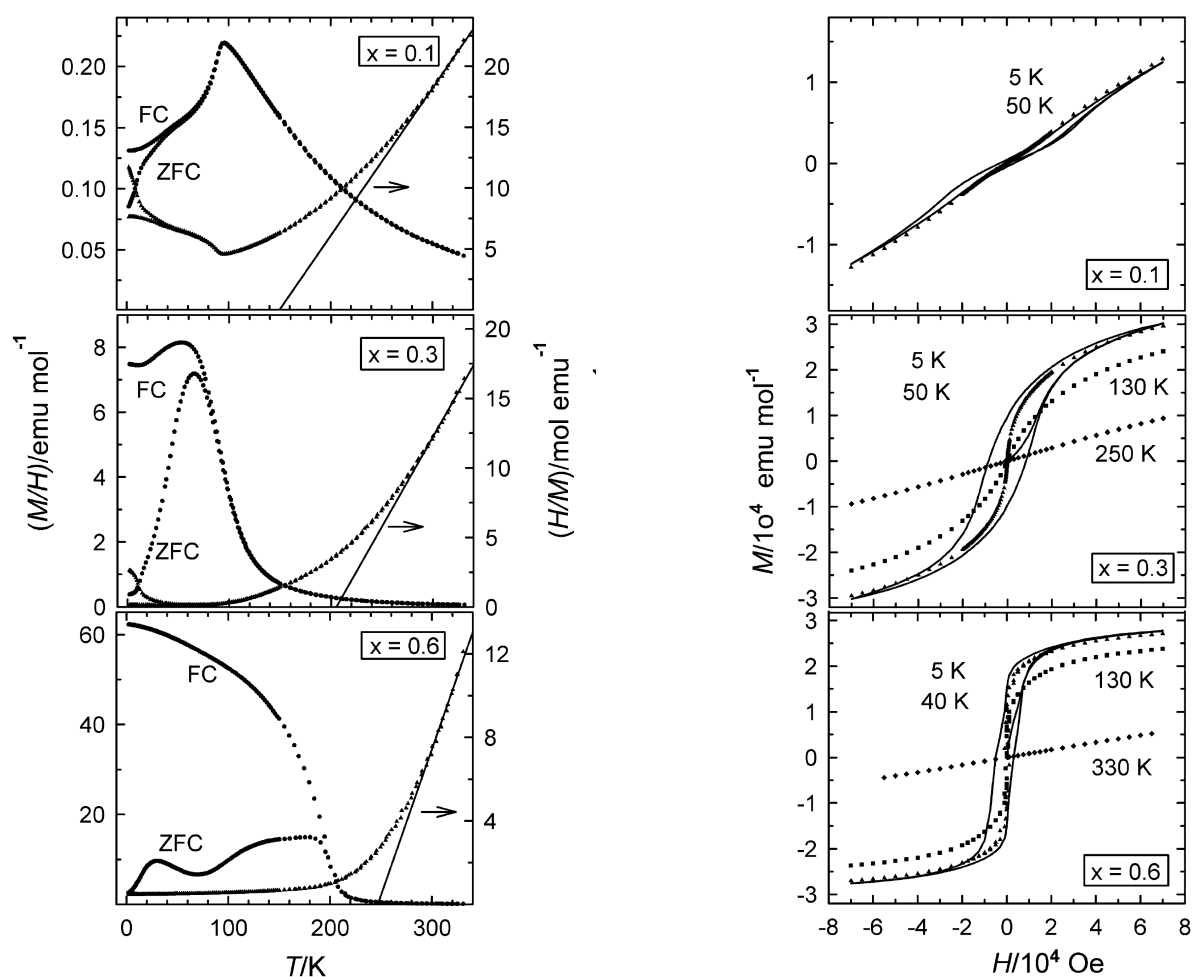
2.4.2  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  の Co 置換効果

図 2.28:  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  の帯磁率・逆帯磁率の温度依存性 (左) 及び  $M-H$  曲線 (右) [28]

$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  では、 $B$  サイトを  $\text{Co}$  置換することで強磁性が発現することが知られている [28–30]。図 2.28 に示すように、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  試料の  $\text{Co}$  置換量  $x$  を増やすことで、 $x \leq 0.4$  の反強磁性 (スピングラス) 相から、 $0.4 \leq x$  の強磁性 (クラスターガラス) 相へと物性が大きく変化する。しかし、 $\text{Co}^{4+}$  は  $\text{Fe}^{4+}$  よりもさらに空気中で不安定であるため、 $\text{Co}$  の置換量の増加に伴い、酸素欠損量も増加する。この多量の酸素欠損による  $\text{Fe}$  及び  $\text{Co}$  イオンの平均価数の減少は、著しく強磁性を抑制する [31]。 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  の強磁性は、先に述べた  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  や  $\text{Sr}_2\text{CoO}_4$  などの  $\text{Co}$  イオンに起因した強磁性に比べ、 $2.48\mu_B/B\text{-site}$  ( $x=0.6$ ) と非常に大きな磁気モーメントを示す。そのため、 $\text{Fe}^{4+}$  と  $\text{Co}^{4+}$  の交換相互作用により強磁性が発現していると考えられている。しかし、強磁性発現の詳細なメカニズムについてはまだ明らかにされていない。 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  では、多種の元素 ( $\text{Ti}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ni}$  など) による  $B$  サイト置換が行われているが、 $\text{Co}$  以外では強磁性の発現は確認されていない [32–34]。

次に、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  の電気伝導について説明する。図 2.29 は、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  の

電気伝導率の温度依存性 (左) と  $x=0.6$  試料の 5K における磁気抵抗 (右) を示している。Co の置換量の増加により、低温での電気伝導率の急激な減少が抑制される。さらに  $0.4 \leq x$  では、強磁性の発現により著しく電気伝導率が上昇している。一般に、強磁性相での電気抵抗率は金属的な振舞いを示す。しかし、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) の強磁性相は、2K まで絶縁体的な振舞いを示している。この特異な振舞いは、酸素欠損による構造的な乱れに起因していることが考えられる。

$\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  では Co の置換量の増加により、磁気抵抗が発現する。この磁気抵抗は温度が低下するにつれ、増大していく。この磁気抵抗も酸素欠損量  $\delta$  に依存しており、 $\delta$  が大きい場合に大きな磁気抵抗を示す。

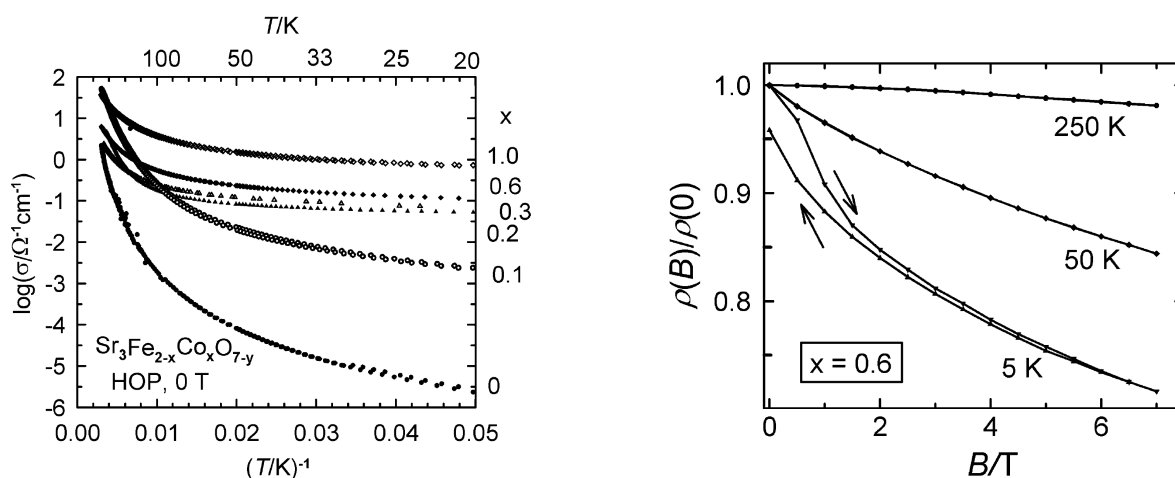


図 2.29:  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  の電気伝導率の温度依存性 (左) と  $x=0.6$  試料の 5K における磁気抵抗 (右) [28]

## 2.5 本研究の目的

### $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ ( $x=0.2, 0.5, 1.0$ ) の酸素量の決定 (第 4 章)

$\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  は、多量の酸素欠損構造を持つ。この酸素欠損は、Co の置換量が増加することにより顕著に生じ物性に大きな影響を与える。そのため、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  の機能性を正確に評価するためには、酸素量の決定が必要不可欠である。本研究では、水素還元 TG 法を用いて酸素量の決定を行った。第 4 章では、その実験結果について説明する。

### $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ の異方的磁気輸送特性 (第 5 章)

$\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  は、全組成域において絶縁体的な振舞いを示す。しかし、異方的な層状構造を持つ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  では、層内は層間に比べ著しく電気伝導性が良いことが期待できる。さらに良質な単結晶を作製することで、トンネル磁気抵抗の観測も期待できる。そこで本研究では、スピングラス相 ( $x=0.2$ ) と強磁性相 ( $x=0.5$ ) において酸素欠損を抑制した良質な単結晶を作製し、その詳細な物性測定を行った。

### $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ の A サイト置換効果 (第 6 章)

$\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  の酸素欠損は、高価数の  $\text{Fe}^{4+}$  と  $\text{Co}^{4+}$  イオンが不安定であることに起因している。従って、A サイトを 3 価の元素で置換し、B サイトの平均価数を下げることで酸素欠損を抑えられることが期待できる。そこで本研究では、酸素欠損を抑え電気伝導性を高めることを目的に、A サイトを  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) で置換した  $\text{Sr}_{3-y}\text{Ln}_y\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$  を作製し、その結晶構造解析と物性測定を行った。

# 第3章 実験方法

## 3.1 試料作製

### 3.1.1 多結晶試料の作製

多結晶試料は以下の方法で作製した(図 3.1)。始めに、 $\text{SrCO}_3$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$  を目的の組成比になるように電子天秤を用いて秤量し、メノウ乳鉢に移し混合の効果を高めるためにエタノールを加えて湿式混合を行なった。次に調合した原料粉末をアルミナ製のるつぼに移し、空気雰囲気中で表 3.1 に示した温度で仮焼した。仮焼及び本焼のシーケンスを図 3.2 に示す。固相反応を均一にするため仮焼及び粉碎・混合を複数回繰り返した。なお、仮焼と仮焼の間混合はエタノールを加えず乾式混合で行った。仮焼後、圧粉金型を用いて直径約 5.5 mm のペレット状に形成した。加圧形成したペレットをアルミナ製のボートに移し、それぞれの試料を酸素雰囲気中で表 3.1 に示した温度で本焼を行なった。

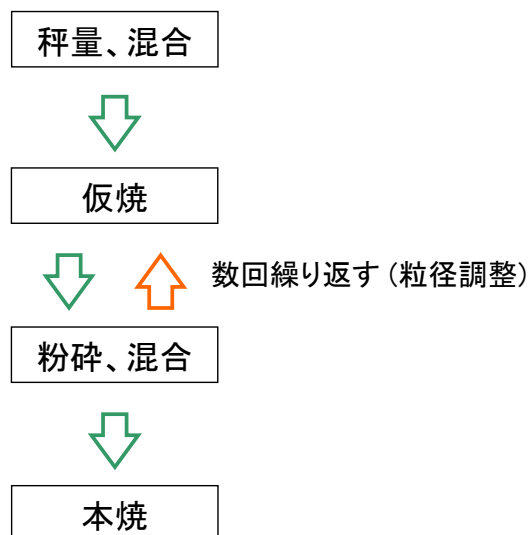


図 3.1: 多結晶試料の作製手順

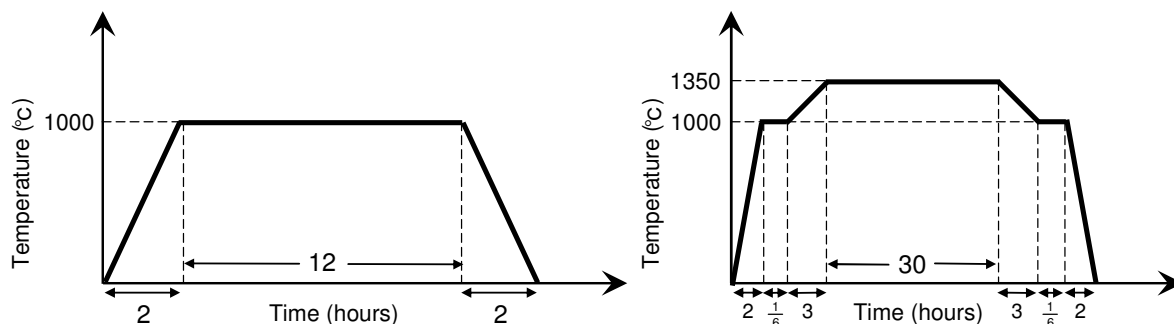


図 3.2: 仮焼 (左) と本焼 (右) のシーケンスの例。仮焼及び本焼の温度は表 3.1 に示した

試料名	仮焼温度 (°C)	本焼温度 (°C)	試料名	仮焼温度 (°C)	本焼温度 (°C)
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$	900	1350	$\text{Sr}_{3-y}\text{La}_y\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$	1000	1420
$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$	900	1350	$\text{Sr}_{3-y}\text{Ln}_y\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$	1000	1400
$\text{Sr}_3\text{FeCoO}_{7-\delta}$	900	1300			

表 3.1: 多結晶試料の合成温度

### 3.1.2 単結晶試料の作製

単結晶試料は、浮遊帯域溶融 (FZ: Floating-Zone) 法により作製した。多結晶試料と同様の方法で仮焼まで行った後、ゴム風船につめた粉末試料に油圧プレス機を用いて 300 kgf/cm<sup>2</sup> の静水圧を掛け、直径約 6 mm の棒状に形成した。その後、本焼を行い焼結棒を作製した。FZ 法にはキヤノンマシナリー社製の赤外線加熱単結晶製造装置 (FZ 炉) を使用した。図 3.3 に示したように FZ 炉の主要部分はハロゲンランプ、回転楕円面鏡、昇降回転機能を持つ上下 2 本の主軸で構成されている。ハロゲンランプから発した赤外光は回転楕円面鏡により集光され、焦点温度は最高で約 2000°C まで到達する。また試料は石英管内に配置されており、結晶成長の雰囲気制御が可能である。

上記の方法で作製した焼結棒を Feed Rod と Seed Rod の 2 つに切断し、図 3.3 のように設置した。Feed Rod と Seed Rod の接着部を溶融させ、上下の主軸をゆっくり下に動かすことで単結晶を成長させた。このとき試料の不均一化をふせぐため、上下の主軸は逆回転させた。表 3.2 に、単結晶  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  の成長条件を示す。

組成	雰囲気	成長速度
$x=0.2$	3atm in O <sub>2</sub>	1.5mm/h
$x=0.5$	7.5atm in O <sub>2</sub>	3mm/h

表 3.2: 単結晶  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  の成長条件

本研究対象である  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  は溶融帯維持が非常に困難なため、次の 2 点に注意して単結晶の作製を行った。

1. 主軸の回転速度を、上下それぞれ 6rpm と遅くする。
2. 焼結棒の融点が不均一なため、ハロゲンランプの電圧調整をしっかりと行う。



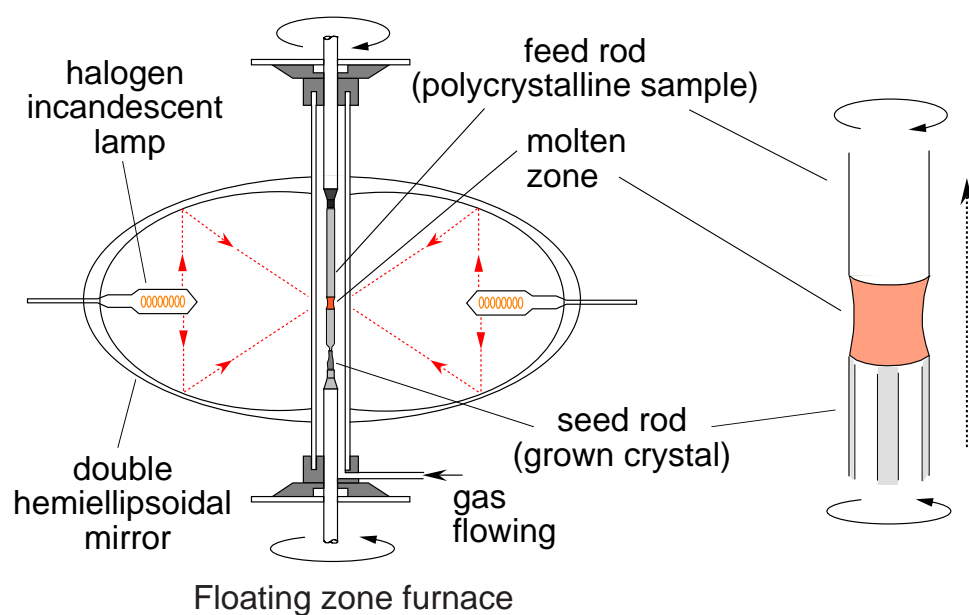


図 3.3: Floating Zone 炉の概念図 [35]

### 3.1.3 高酸素圧アニール処理による酸素量制御

本研究では、より酸素欠損量の少ない試料を作製するために高酸素圧下でアニール処理を行った。アニール処理は、熱間等方圧加圧 (Hot Isostatic Pressing:HIP) 装置 (神戸製鋼社製 O<sub>2</sub>-Dr.HIP) と高圧容器 (Parr 社製 Series4740) を用いて行ったので、各装置の詳細について説明する。



図 3.4: O<sub>2</sub>-Dr.HIP(左) [36] と Parr 社製高圧容器 (中央) 及びアニール装置 (右)

O<sub>2</sub>-Dr.HIP は Ar ガス及び Ar+O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub> は 20% 以下) 混合ガスを初期圧力 (最高 100MPa) まで圧縮した雰囲気中で、1500 まで加熱することができる。到達圧力  $P$  及び到達温度

$T(^{\circ}\text{C})$  と初期圧力  $P_0$  の関係式は以下のように表される。

$$P_0 = \frac{330}{(1 + \alpha)/2 \times (T + 273)} \times P \quad (3.1)$$

$\alpha$  は発熱体に依存した定数 (白金合金=0.09、グラファイト=0.11、モリブデン=0.20) である。本研究では、試料に加圧した酸素分圧を到達圧力の 20% に統一して見積もった。O<sub>2</sub>-Dr.HIP は高圧雰囲気中での高温合成に適している。しかし、本研究のように高酸素圧アニール (高圧低温) 処理の場合には非常に高コストな装置である。

そこで本研究では、Parr 社製の高压容器を用いたアニール装置を作製した (図 3.4(中央)(右))。高压容器では Ar 及び O<sub>2</sub> ガス雰囲気中の、最高温度 550 °C、到達圧力 40MPa までの条件下でアニール処理を行うことが可能である。容器のシールには、スクリュウキャップクロージャーをボルトにより締め付ける方法が採用されており、シール部分にはグラファイトガスケットを使用している。グラファイトガスケットは、ほとんど温度制限がないためメタルガスケットより高温での使用が可能で、かつ幅広い腐食耐性がある。実験上の注意点は、図 3.4(右) のように電気炉に挿し込み使用する場合には、シール部の焼付きを防ぐために容器の上部を冷却しながら、下部を加熱する必要がある。

### 3.1.4 Br<sub>2</sub> 酸化剤を用いた酸素量制御

酸素欠損を抑制する別の方法として、Br<sub>2</sub> を酸化剤に用いた酸化還元反応がよく知られている。酸化還元反応とは、原子やイオンあるいは化合物間で電子の受け取りが生じる反応である。この方法では、3d 遷移金属イオンの価数を直接変化させ酸素量を制御することができる。

Br<sub>2</sub> を用いた実験が数多く行われている物質として、酸素欠損構造を持つ 3 次元ペロブスカイト SrCoO<sub>3- $\delta$</sub>  が挙げられる [37–39]。SrCoO<sub>3- $\delta$</sub>  は、酸素欠損量を減少 (Co の価数を増加) することで、Co イオンに起因した強磁性を示す。また SrCoO<sub>3- $\delta$</sub>  は酸素量が増加することで、orthorhombic( $\delta=0.5$ )  $\rightarrow$  cubic( $\delta=0.25$ )  $\rightarrow$  tetragonal( $\delta=0.24\sim 0.11$ )  $\rightarrow$  cubic( $\delta=0$ ) と多くの構造相転移が起こる。従って、SrCoO<sub>3- $\delta$</sub>  では精密に酸素量を決定しなくても、結晶構造解析と物性測定を用いて容易に酸素量変化を考察することが可能である。以下に、Br<sub>2</sub> を用いた実験手順について簡単に説明する。

Br<sub>2</sub> は非常に酸化力が強い劇物であり、実験の際には十分に注意する必要がある。実際の操作は以下のとおりである。

1. 試料を粒径が十分に細くなるように粉碎する。
2. 粉碎した試料 300~500mg をコニカルビーカーに量り取る。この際、必ず密閉できる容器を使用する。
3. 2.5mol/L の Br<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN 混合溶液を作製し、すばやくコニカルビーカーに入れる (図 3.5(左))。Br<sub>2</sub> の溶液を扱う場合には、必ず専用の手袋をつけ十分に換気する。
4. 図 3.5(右) は、SrCoO<sub>3- $\delta$</sub>  の酸素量の時間変化を表している。このグラフを目安に浸け置き時間を決定する。本研究では、反応を十分に促進させるために 48 時間放置した。

5.  $\text{Br}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  混合溶液から取り出した試料をエタノール洗浄し、その後 X 線構造解析及び磁化測定を行った。

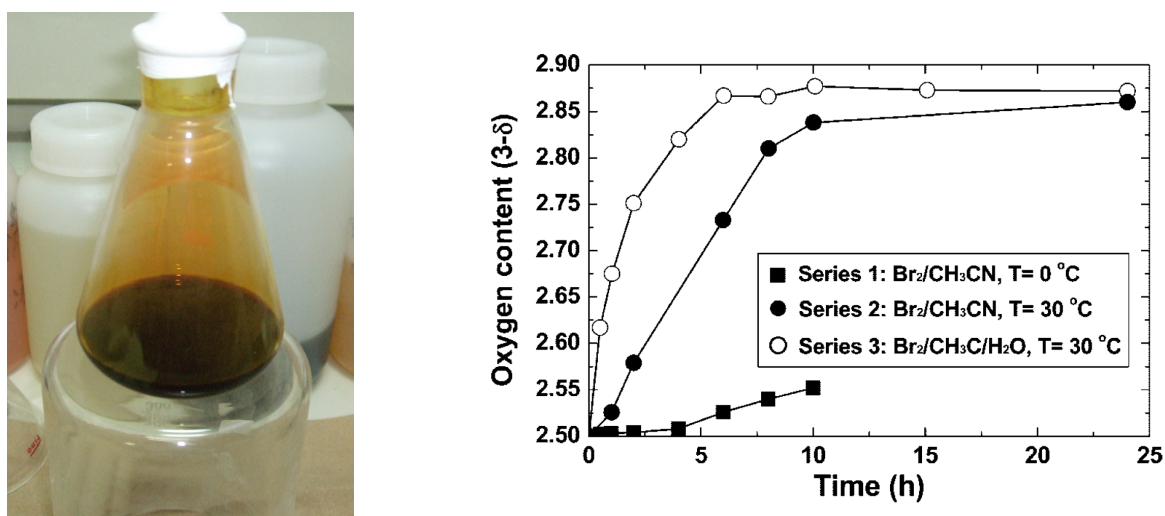


図 3.5:  $\text{Br}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  混合溶液の写真 (左) と  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  の酸素量の時間変化 (右) [39]

### $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 及び $\text{CaFeO}_{3-\delta}$ における $\text{Br}_2$ 酸化剤を用いた酸素量制御

$\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  は、Fe 及び Co イオンを含んでいる。本研究では始めに、酸素欠損構造を持つ 3 次元ペロブスカイト  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  及び  $\text{CaFeO}_{3-\delta}$  を用いて、Fe 及び Co イオンに対する  $\text{Br}_2$  酸化剤の効果を調べた。その実験結果を以下に示す。

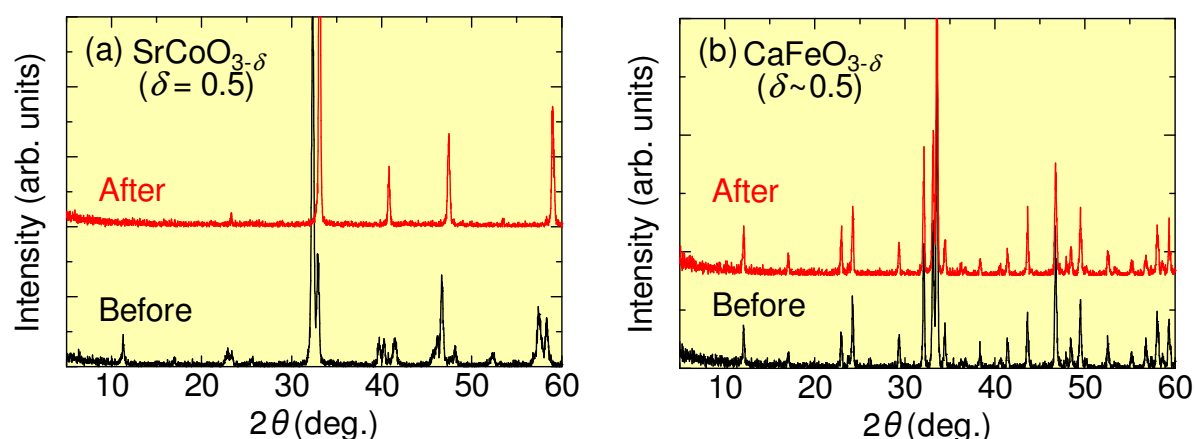


図 3.6:  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ (a) 及び  $\text{CaFeO}_{3-\delta}$ (b) の  $\text{Br}_2$  処理前後の X 線回折パターン

図 3.6 に、 $\text{Br}_2$  酸化剤を用いた酸化還元反応を行う前後の  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ (a) 及び  $\text{CaFeO}_{3-\delta}$ (b) の X 線回折パターンを示す。図中 After(Before) は、 $\text{Br}_2$  酸化剤を用いた処理後(前)を表し

ている。 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  では、 $\text{Br}_2$  処理により斜方晶から正方晶へと構造が変化していることがわかる。この構造変化は、酸素欠損量の減少を示している。一方、 $\text{CaFeO}_{3-\delta}$  では  $\text{Br}_2$  処理による構造変化はみられなかった。これらの実験から Fe イオンに対しては、 $\text{Br}_2$  酸化剤を用いた酸化還元反応による効果はほとんどないことがわかる。

図 3.7 に  $\text{Br}_2$  処理を行う前後の  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  の磁化の温度依存性を示す。 $\text{Br}_2$  酸化剤での処理後 (図中 After) の磁化は 270K 付近に立ち上がりが見られ、240K 以下で強磁性的な振舞いを示す。これは  $\text{Br}_2$  処理により酸素欠損が抑制されたためであると考えられ、前述した X 線の結果とも一致する。また、 $\text{Br}_2$  処理後に見られた二段転移的な磁化の振舞いは、酸素量が異なる二相の混合状態であることを示唆している。

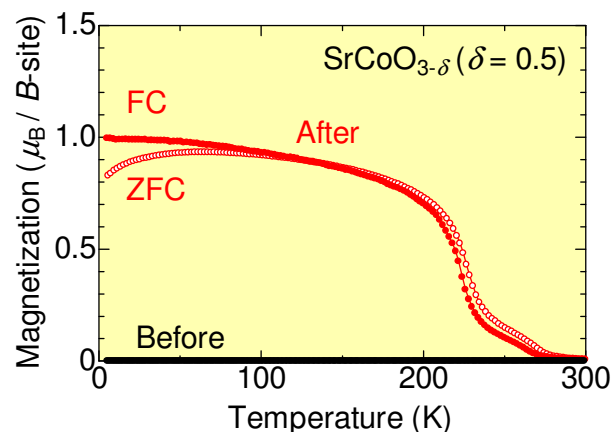


図 3.7:  $\text{Br}_2$  処理を行う前後の  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  の磁化の温度依存性

$\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  における  $\text{Br}_2$  酸化剤を用いた酸素量制御

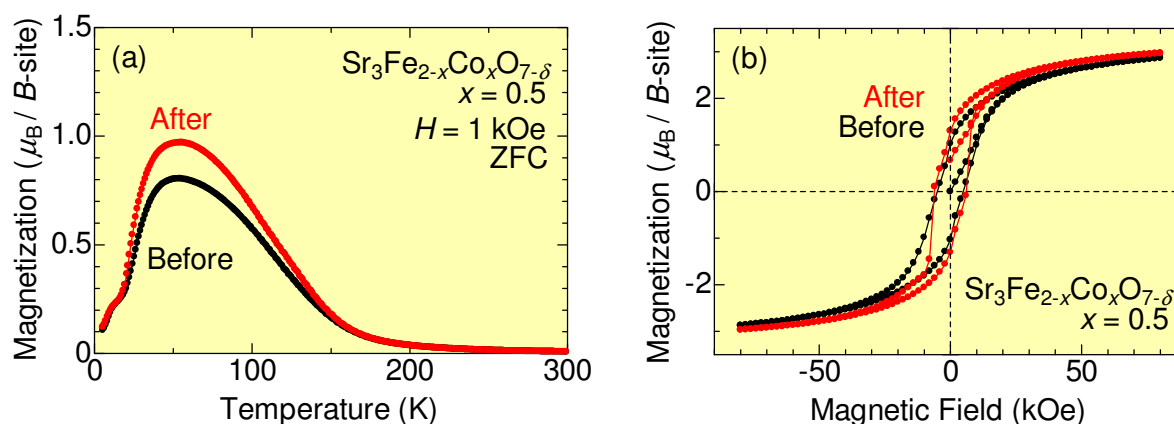


図 3.8:  $\text{Br}_2$  処理を行う前後の  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  多結晶  $x=0.5$  における磁化の温度依存性 (a) 及び  $M-H$  曲線 (b)。ZFC はゼロ磁場冷却を表す

図 3.8 に、 $\text{Br}_2$  処理を行う前後の  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  多結晶  $x=0.5$  における磁化の温度依存性 (a) 及び  $M-H$  曲線 (b) を示す。磁化の温度依存性をみてわかるように、 $\text{Br}_2$  処理を行うことで磁化がわずかに増大する。しかし、 $M-H$  曲線ではヒステリシスループに多少の変化はあるが、飽和磁化の値に大きな変化はみられなかった。また  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  多結晶  $x=1.0$  に対しても同様の実験を行ったが、大きな変化はみられなかった。

以上の実験結果から、多量の Fe イオンを含むため  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  では、 $\text{Br}_2$  酸化剤を用いた酸化還元反応による効果は極めて小さいと考えられる。

## 3.2 結晶構造解析

### 3.2.1 粉末 X 線回折実験

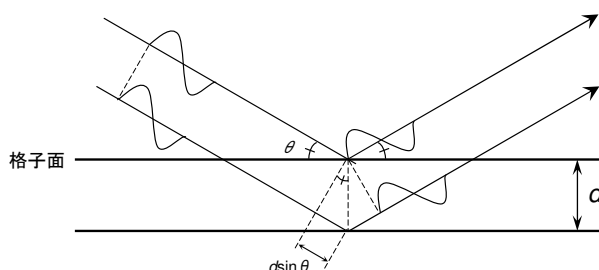


図 3.9: X 線回折の原理 (Bragg の回折条件)

理想的な結晶中では、各原子が規則正しく配列している。いま図 3.9 に示すように、結晶中に格子面間隔  $d$  を持つ格子面が存在すると仮定する。このような格子面に波長  $\lambda$  の単色 X 線を当てると、入射角  $\theta$  が Bragg の回折条件 ( $2d\sin\theta = n\lambda$ ) を満たす場合にのみ、X 線は  $\theta$  方向に回折される。結晶格子の配向が完全にランダムになっている粉末試料に単色 X 線を入射した場合は、回折された X 線はすべての格子面の情報を含んでいると考えられる。つまり、粉末試料に X 線を入射し、その回折強度を回折角に対して測定することで、結晶構造 (全格子面) に関する情報を得ることが出来る。粉末 X 線回折装置の概念図を図 3.10(左) に示す。加熱されたフィラメントから発生した電子がターゲット (研究室では Cu を使用) に衝突し、X 線を発生させる。発生した X 線はダイバージェンス・スリット (X 線の水平方向に対する開き角を決定) を通り、試料に対し角度  $\theta$  で入射する。 $2\theta$  方向に散乱された X 線はスキッターリング・スリット、レシーピング・スリット (共に X 線の幅を制限) を通り湾曲単結晶に入射し、湾曲単結晶の格子定数と  $\text{CuK}_\alpha$  線の波長から決まる回折方向  $\theta_m$  に単色化された X 線が散乱され、計数管のカウンターに入射する。試料及び計数管を回転させることによって角度  $2\theta$  に対する強度分布が観測される。本研究では、作製した試料の一部をメノウ乳鉢に入れ、できるだけ細かく粉末状に磨り潰したものを粉末試料として使用した。

### 3.2.2 粉末 X 線 Rietveld 構造解析

先に述べたように粉末 X 線回折パターンは、結晶構造に関する多くの情報を含んでいる。例えば、ピーク位置からは格子定数、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歪みと結晶サイズ、混合物中の各相の尺度因子から質量分率などが得られる。Rietveld

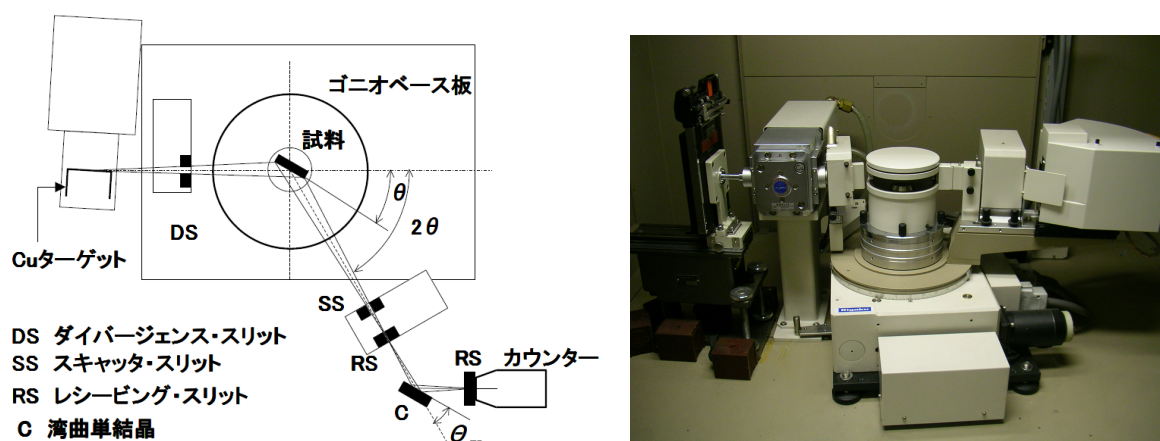


図 3.10: 粉末 X 線回折装置の概念図 (左) と写真 (右) [41]

法とは、予想される結晶構造のモデルから理論的に計算される回折パターンと実際に測定した X 線回折パターンを非線形最小 2 乗法を用いてカーブフィットすることにより、結晶構造モデルの格子定数や原子位置などのパラメータを精密化することで、得られた粉末試料の結晶構造を同定する方法である。

粉末 X 線 Rietveld 解析では、X 線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、実測パターンとの非線形最小 2 乗法によるフィッティングを行う。具体的には、 $i$  番目の測定点 (回折角:  $2\theta$ ) に対する観測強度を  $y_i$ 、計算強度を  $f(2\theta_i; x_1, x_2, x_3, \dots) \equiv f_i(x)$ 、統計的重み  $\omega_i (= 1/y_i)$  としたとき、残差 2 乗和  $S(x)$

$$S(x) = \sum_i \omega_i (y_i - f_i(x))^2 \quad (3.2)$$

を最小とする 1 組の可変パラメータ  $x$  を非線形最小 2 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  $f_i(x)$  は Bragg 反射の強度とバックグランド関数  $y_b(2\theta_i)$  の和

$$f_i(x) = s S_R(\theta_i) A(\theta_i) D(\theta_i) \sum_K m_K |F_K|^2 P_K L(\theta_K) \phi(\Delta 2\theta_K) + y_b(2\theta_i) \quad (3.3)$$

に等しい。ここで  $s$  は回折装置や測定条件に依存する様々な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、 $\theta_K$  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 [42]

としては以下に示す信頼度因子が用いられる。

$$R_{\text{wp}} = \left[ \frac{\sum \omega_i \{y_i - f_i(x)\}^2}{\sum \omega_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (3.4)$$

$$R_e = \left[ \frac{N - P}{\sum \omega_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (3.5)$$

$$S = \frac{R_{\text{wp}}}{R_e} = \left[ \frac{\sum \omega_i \{y_i - f_i(x)\}^2}{N - P} \right]^{1/2} \quad (3.6)$$

$N$  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 2 乗和  $S(x)$  に等しい  $R_{\text{wp}}$  である。ただし、 $R_{\text{wp}}$  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、 $R_{\text{wp}}$  だけでなく統計的に予想される  $R_{\text{wp}}$  の最小値  $R_e$  と実際計算結果の  $R_{\text{wp}}$  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し、 $S$  が 3 より小さければ満足すべき解析結果といえる。実際の解析にはプログラム RIETAN-2000 を使用した。Izumi が開発した RIETAN-2000 は、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 [43]。

### 3.2.3 背面反射 Laue 法を用いた結晶軸の切り出し

本研究で扱った  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  は擬 2 次元的な結晶構造を持つため、物性が大きな異方性を示す。異方性測定を行うために、背面反射 Laue 法を用いて結晶軸を決定し、結晶軸に沿った試料の切り出しを行った。ここでは、その測定原理と測定方法について示す。

まず、背面反射 Laue 法の原理について紹介する。単結晶試料にコリメーターで細く絞った一定方向の連続 X 線を入射すると、結晶の各格子面に対する入射角はおのずから決まるので Bragg 条件を満たすような波長の X 線が選び出されて回折する。その結果、フィルム上に試料の結晶性と構造の対称性を反映する Laue スポットと呼ばれる斑点群を形成する。この方法では、各回折斑点に対応する格子面の方向はわかるが、格子面間隔を正確に決めることはできない。回折斑点の指数付けは他の方法に比べ面倒であり、回折強度の評価は難しいので、結晶構造がわからない物質の解析には用いない。

しかし、実験が簡便であるために結晶方位や対称性などを調べるのによく用いられる。Laue 法は、結晶に対するフィルムの置き方によって背面反射型と透過型に分けられる。試料には単結晶を用いるが多結晶性の試料でも入射 X 線束の断面積より大きい単結晶が含まれていればよい。透過型では、回折線が透過できるような吸収の少ないまたは薄い試料を用いる。しかし、あまり薄すぎると回折強度は弱くなる。 $1/\mu$  ( $\mu$ : 線吸収係数) の 2~3 倍の厚さのものが適当

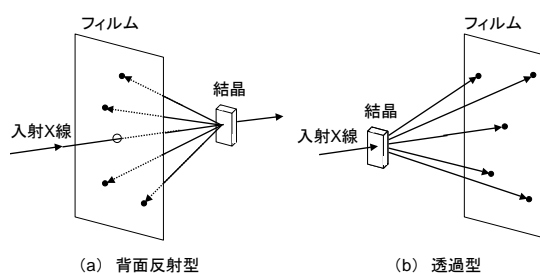


図 3.11: Laue 法の配置 [44]

である。背面反射型では、表面の反射を利用するので試料の厚みには制限はない。本研究では、入射する試料の厚みが大きいので背面反射型を用いた。

### 3.2.4 結晶方位の確認

本研究では、得られたへき開面に対してロックンクカーブ測定法を用いて結晶面のずれを補正し、ステップスキャン法により結晶方位の確認を行った。X線発生装置は、粉末X線測定と同様にX線回折装置 RINT2100 を使用した。

まずロックンクカーブ測定の簡単な原理を示す。この測定法 ( $\theta$  スキャン) は、 $2\theta/\theta$  スキャン法の特徴を積極的に利用することで結晶の配向性を評価する測定法である。簡単にいうと、 $2\theta$  角を固定し、 $\theta$  角を変化させて測定する方法である。 $2\theta$  角を固定することで、ある特定の回折線、すなわちある結晶の特定の格子面間隔からの回折線のみを検出できることになる。 $\theta$  角を変化させることで、Bragg 条件を満足する結晶面は表面に対し  $\theta_\alpha$  だけ傾くことになる。 $\theta$  角の回転により、結晶面法線方向からの結晶方位のずれが測定できる。

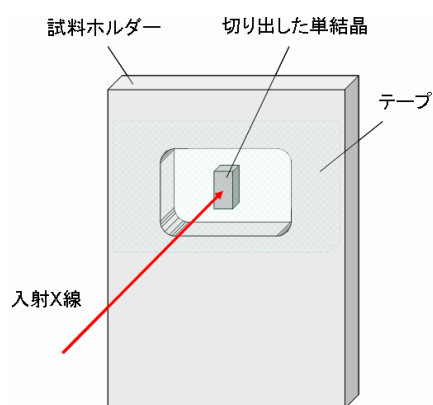
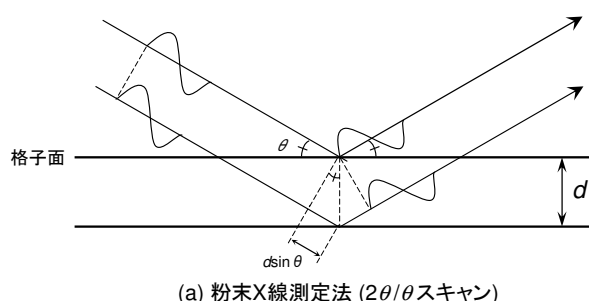
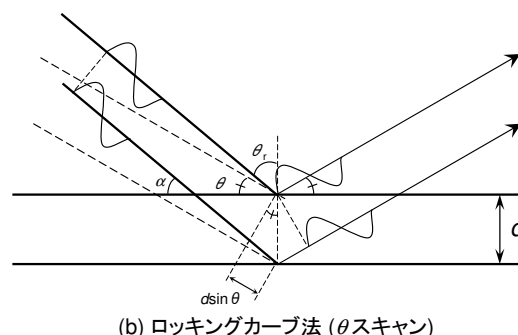


図 3.12: 試料の固定方法



(a) 粉末X線測定法 ( $2\theta/\theta$  スキャン)



(b) ロックンクカーブ法 ( $\theta$  スキャン)

図 3.13: 粉末 X 線測定法

図 3.14: ロックンクカーブ法

X線が試料にあたるように、試料ホルダーにビニールテープを歪まないように貼り、そのテープにへき開した結晶面を貼り付けて固定した(図3.12)。このときに、テープに歪みがあるとへき開した結晶面の誤差が大きくなるので注意した。まず、ロックンクカーブ測定法 ( $\theta$  スキャン) により、結晶面のずれを調べた。このとき、X線の測定条件としては、管球に銅 (Cu) を使用し Cu の特性 X 線 ( $K_{\alpha_1}$  線  $\lambda=1.54056\text{\AA}$ ) を利用し、管電流 20mA、管電圧 20kV、ステップスキャン方式 (ステップ幅  $0.02^\circ$ )、計数時間 2~10 秒で、ピークが検出される測定角度範囲で  $\theta$  スキャンを行い、ピーク強度データを収集した。測定方法としては、結晶面を確認する試料の Rietveld 解析の結果を参考にして、 $c$  軸のピーク角度に  $2\theta$  を固定し、そのピーク角度付近に対し  $\theta$  スキャンを行う。 $c$  軸で現れるピーク測定範囲内でピークが観測されたら、Rietveld 解析から得られたピークの角度と  $\theta$  スキャンで観測さ



れたピークの角度のずれを求め、装置の初期値  $(0.224)^2$  とそのずれの和を求め、その値で装置のゼロ点を調整した。実際の計算式を式 (3.7) に示す。

$$\text{結晶軸からのずれ} = 0.224 + \left( \text{測定で得られたピーク角度} - \frac{\text{固定した角度} (2\theta)}{2} \right) \quad (3.7)$$

角度調整後、粉末 X 線と同様の  $2\theta$ - $\theta$  測定を行った。その結果、図 3.15(上) のような  $c$  軸垂直な格子面に対応する回折強度 ( $(00l)$  反射) のみが観測された。図 3.15 は、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x=0.2$ ) 単結晶試料の  $c$  軸方向に X 線を照射したときの回折強度 (上) 及び粉末 X 線回折パターン (下) を示している。HOP は 24MPa 高酸素圧アニール処理後を表す。

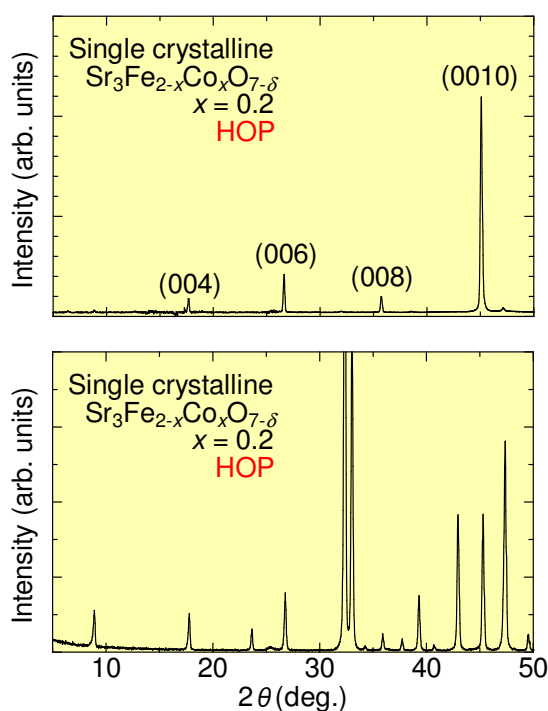


図 3.15:  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x=0.2$ ) 単結晶試料の  $c$  軸方向に X 線を照射したときの回折強度 (上) 及び粉末 X 線回折パターン (下)。HOP は 24MPa 高酸素圧アニール処理後を表す

### 3.3 酸素量の評価

本研究で取り扱う  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  は酸素欠損量により大きく物性が変化する。そのため、詳細な物性変化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、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ( $E=0.77\text{V}$ ) と  $2\text{I}^-/\text{I}_2$  ( $0.54\text{V}$ ) の平衡状態のエネルギー差が小さいた

め正確な酸素欠損量を決定できない [40]。そこで、今回は水素還元熱重量天秤 (Thermo Gravimetry: 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。

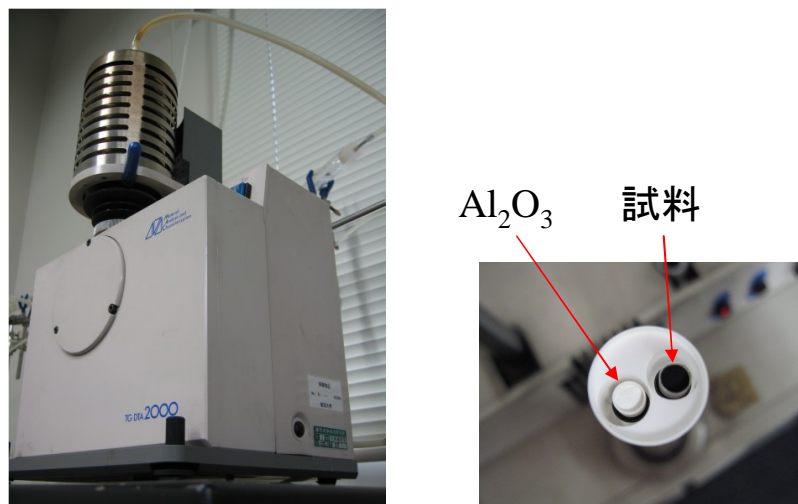


図 3.16: 示差熱熱重量天秤 (TG) の全体 (左) 及びサンプル室 (右) の写真 [41]

熱重量天秤 (Thermo Gravimetry) 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<sup>1</sup> ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 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 3.16(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サイエンス社製 TG-DTA2000 を用い酸素量の決定を行った。 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  は水素中で加熱することで Fe、Co と SrO、 $\text{H}_2\text{O}$  に分解し還元する。 $\text{H}_2\text{O}$  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。水素による還元反応式は以下の通りである。



#### 測定手順

1. 測定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、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末とともに乾燥炉にて十分乾燥させる。
3. 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 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末) を別のアルミナセルに入れる。

<sup>1</sup>セルや標準試料にアルミナを使用するのは、測定温度範囲内で水素により還元されないためである。

4. 2つのアルミナセルを図 3.16 のように装置の天秤部分に設置する。この際にアルミナセルが壁にふれないように注意する。
5. シーケンスを組み測定を開始する。

### 3.4 物性測定

本研究では、Quantum Design 社製 PPMS (Physical Property Measurement System) と、自作のインサート及び GM (Gifford-McMahon) 型冷凍機付き超伝導マグネットを使用し磁化測定、電気抵抗率測定を行った。以下に、その測定方法について述べる。

#### 3.4.1 磁化測定

磁化測定には、PPMS 付属の交流帯磁率測定オプションを使用した。本研究で使用した磁化測定装置は、電磁誘導を測定原理に使用しており、ピックアップコイルの中で試料を動かし、このときに生じた微小な誘導電圧の変化を検出し、磁化の大きさを見積もる。図 3.17(左) に測定原理の模式図を示す。コイルの中で磁性体が動くことによりコイルを貫く磁束  $\Phi$  が時間的に変化する。このときコイルに発生する誘導起電力  $V$  の変化は  $V = -d\Phi/dt$  と表すことができる。試料をコイルの中で走査軸  $x$  に沿って動かした場合は、コイルに誘導される電圧の変化は図 3.17(左) のようになる。この微小な電圧変化を検出し、試料の位置の関数として求めることにより、試料の磁化の値を求めることができる。図 3.17(右) に示すように、本研究では単結晶試料を非磁性のストローの中にワニスで固定した (多結晶試料は粉末状に磨り潰し非磁性のカプセルの中に詰めた) ものを測定に用いた。測定は試料を固定したストローを磁化測定用のインサートに付け、PPMS にセットし行った。PPMS は磁場を 90 kOe まで印加でき 2 K~350 K までの範囲で磁化測定が可能である。

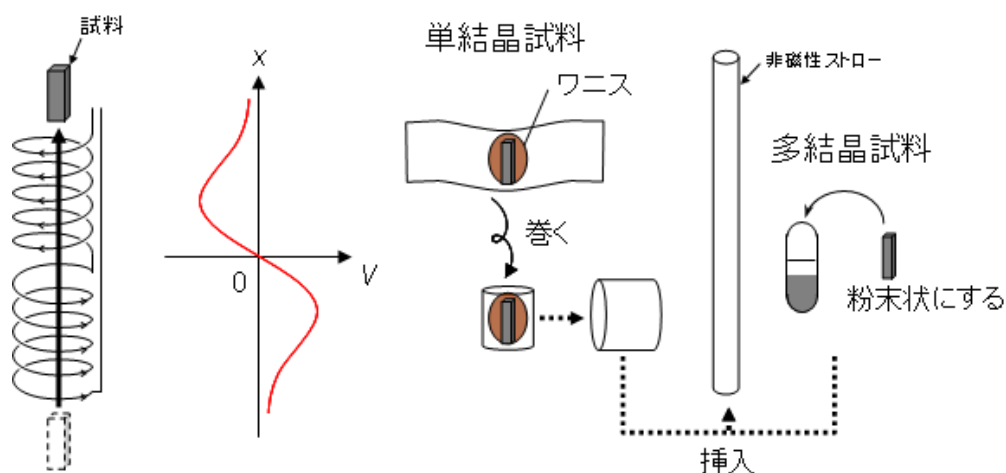


図 3.17: 磁化測定の原理 (左) と試料の準備 (右)

### 3.4.2 電気抵抗率測定

試料をダイヤモンドカッターで $4 \times 1 \times 0.5 \text{ mm}^3$ 程度の大きさに切り出し、図 3.18 のように電極を配置し、二端子法(左)及び四端子法(右)により電気抵抗率を測定した。四端子法では両端の端子から定電流を流し、中央の2つの端子間の電圧を測定することで接触抵抗による誤差を無視できる。一般に、二端子法は高抵抗試料に用いられ定電圧を試料に印加し、電流の変化を測定する。しかし、本研究では四端子法と同様に定電流を流し、電圧を測定する方法を用いた。また、電流を反転させることで熱起電力をキャンセルした電気抵抗率を求めた。本研究対象である $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ は、200 以上の高温下では酸素量が著しく変化する。そのため、銀ペースト焼付け後(550 )には酸素量が大きく変化していることが容易に推察される。そこで、本研究では銀ペースト焼付け時の酸素欠損量の変化を防ぐため、室温銀ペースト(タムラ化研社製 Arzerite VL-10)を用いた。

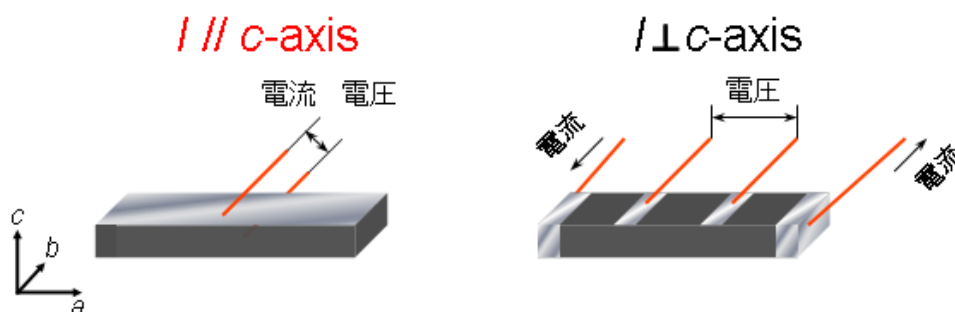


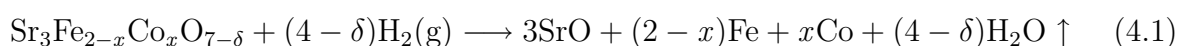
図 3.18: 2端子法(左)と4端子法(右)

## 第4章 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ ( $x = 0.2, 0.5, 1.0$ ) の酸素量の決定

本研究では、作製条件により酸素量の異なる試料を作製した。これより、高酸素圧アニール前の試料を as grown、アニール後の試料を HOP(High Oxygen Pressure) と表記する。なお本研究では、24MPa の高酸素圧下で 24 時間アニール処理を行った。

水素還元 TG 法を用いて高酸素圧アニール処理後 (HOP) の  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x=0.2, 0.5, 1.0$ ) の酸素量の決定を行った。水素還元 TG 法によって得られた  $x=0.5$  のデータを図 4.1 に示す。測定データは、初期の試料の重量からどの程度重量が変化したかを示している。図 4.1 より 200°C 付近から徐々に質量が減少し、500°C 付近で一旦質量変化がみられなくなった。この室温から 500°C までの質量変化は、酸素欠損量  $\delta$  の増加によるものである。また 500~700°C 付近でのプラトーは、 $7-\delta=5.75$  において安定相が存在することを示している。

酸素量が 5.75 の場合、Fe 及び Co イオンはそれぞれ  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  として計算できる。 $\text{Sr}_3\text{FeCoO}_{7-\delta}$  ( $x=1.0$ ) においても、 $7-\delta=5.5$  に安定相が存在することが報告されており、 $\text{Fe}^{3+}$  及び  $\text{Co}^{2+}$  での安定相の存在を示している [45]。さらに温度を上昇させていくと、700°C 付近から再び質量が急激に減少している。この減少は、700°C 付近から分解反応が起きていることを示しており、1100°C では完全に反応が完了したと判断できる。この重量変化を用いて試料の酸素量を計算できる。 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  を試料として用いた場合の水素還元反応式を以下に示す。



$x=0.2, 1.0$  においても同様の実験を行い、酸素量を決定した。各試料の酸素量を表 4.1 に示す。なお、高酸素圧アニール前の試料の酸素量は決定されていない。

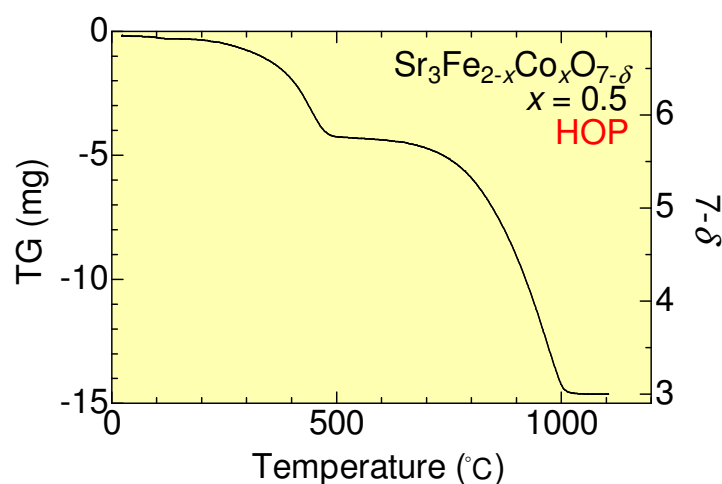


図 4.1: TG 測定の結果 ( $x=0.5$ )

組成	酸素欠損量 $\delta$	B サイトの平均価数
$x=0$ [28]	0.09	3.91
$x=0.2$	0.11	3.89
$x=0.5$	0.15	3.85
$x=1.0$	0.36	3.64

表 4.1: 高酸素圧アニール後の  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  の酸素欠損量  $\delta$  及び B サイトの平均価数

表 4.1 をみてわかるように、Co の置換量  $x$  を増やすと酸素欠損量  $\delta$  が増加する。つまり、Co は Fe に比べて高価数状態をとりにくいことがわかる。また酸素欠損は、強磁性を示す  $0.5 \leq x$  において顕著に生じていることがわかる。

また、 $100^\circ\text{C}$  付近において  $\text{H}_2\text{O}$  の蒸発とおもわれる質量の減少がみられるが、 $0.06\text{mg}$  程度と非常に少なく物性に影響はないと考えられる。 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  では、酸素欠損量が増加することで  $\text{BO}_2$  二重層間に  $\text{H}_2\text{O}$  層が挟まった構造をとることが報告されており、 $100^\circ\text{C}$  付近での減少も、この層間の  $\text{H}_2\text{O}$  の蒸発に起因している可能性がある [46]。

# 第5章 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ の異方的磁気輸送特性

## 5.1 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ ( $x=0, 0.2, 0.5, 1.0$ ) 多結晶試料における基礎物性

磁化の温度依存性及び  $M$ - $H$  曲線

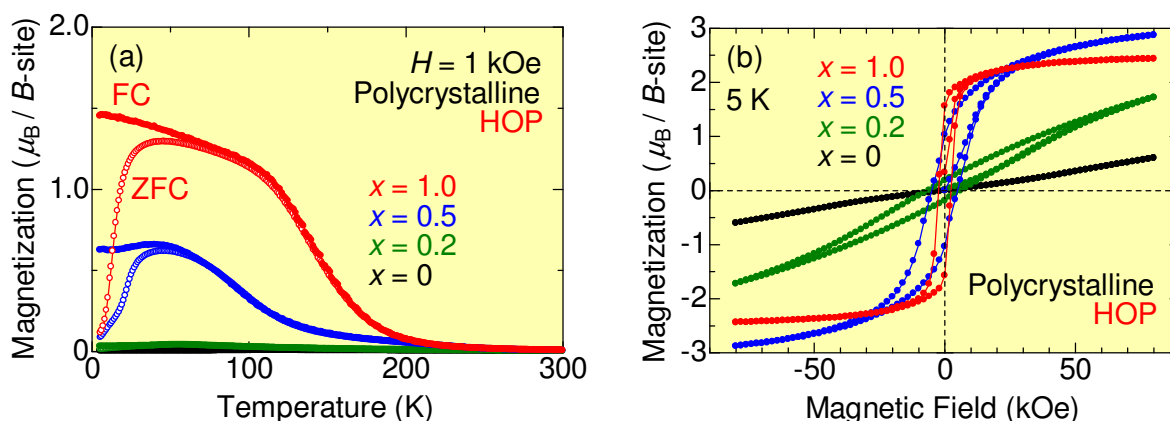


図 5.1:  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x=0, 0.2, 0.5, 1.0$ ) 多結晶試料における磁化の温度依存性 (a) 及び 5K での  $M$ - $H$  曲線 (b)。図中の ZFC はゼロ磁場冷却、FC は磁場冷却を表す

図 5.1 は、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x=0, 0.2, 0.5, 1.0$ ) 多結晶試料における磁化の温度依存性 (a) 及び 5K での  $M$ - $H$  曲線 (b) を示している。磁化の温度依存性から、Co 置換量  $x$  によって、 $x=0, 0.2$  では反強磁性またはスピングラス、 $x=0.5, 1.0$  では強磁性的挙動を示し物性が大きく変化していることがわかる。また強磁性相 ( $x=0.5, 1.0$ ) では、 $x$  の増加に伴い強磁性転移温度が著しく上昇している。これは Co イオンが増加することで強磁性相関が強くなっていることを示している。

$M$ - $H$  曲線では、 $x=0.5, 1.0$  でのみ強磁性ヒステリシスがみられるが、 $x=1.0$  は磁場の変化に対して非常にソフトな振舞いを示し、 $2.45\mu_B / B$ -site の飽和磁化を持つ。 $x=1.0$  (HOP) 多結晶試料において観測された  $2.45\mu_B / B$ -site の値と、酸素欠損量  $\delta$  を考慮した理想的な飽和磁化の値との比較は 5.4.2 節で考察する。

## 電気抵抗率と磁気抵抗の温度依存性

図 5.2(a) に、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x=0, 0.2, 0.5, 1.0$ ) 多結晶試料における電気抵抗率の温度依存性を示す。Co の置換量  $x$  が増加することで、室温での電気抵抗率が  $1.4\Omega\text{cm}$  ( $x=0$ ) から  $1.6 \times 10^{-2}\Omega\text{cm}$  ( $x=0.5$ ) へと著しく減少する。しかし、 $x=1.0$  では  $8.2 \times 10^{-1}\Omega\text{cm}$  と再び上昇している。この電気抵抗率が再び上昇する振舞いは、酸素欠損量の増加による構造的な乱れが電気伝導性を阻害することで起きていると考えられる。また  $x=0.5, 1.0$  の強磁性転移温度以下では、低温における電気抵抗率の増大が著しく抑制され、 $x=0.2$  に比べより金属的な振舞いを示す。

図 5.2(b) に  $x=0.2, 0.5$  多結晶試料における磁気抵抗の温度依存性を示す。ここで、磁気抵抗 (MagnetoResistance:MR) を  $\text{MR} = (\rho(80\text{kOe}) - \rho(0\text{kOe})) / \rho(0\text{kOe})$  と定義する。MR は、 $x=0.5$  (強磁性相) に比べ  $x=0.2$  (スピングラス相) の方が大きい。 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  の強磁性相での MR は、グラニューラ構造による MR (多結晶中でのトンネル磁気抵抗効果) と類似したメカニズムで発現していると考えられている。一方低温での電気抵抗率の値が局在領域を示すスピングラス相では、強磁性相関と反強磁性相関の競合が強いため、大きな MR が発現していると考えられる。MR については、単結晶試料を用いて 5.3.3 節でより詳細な考察をする。

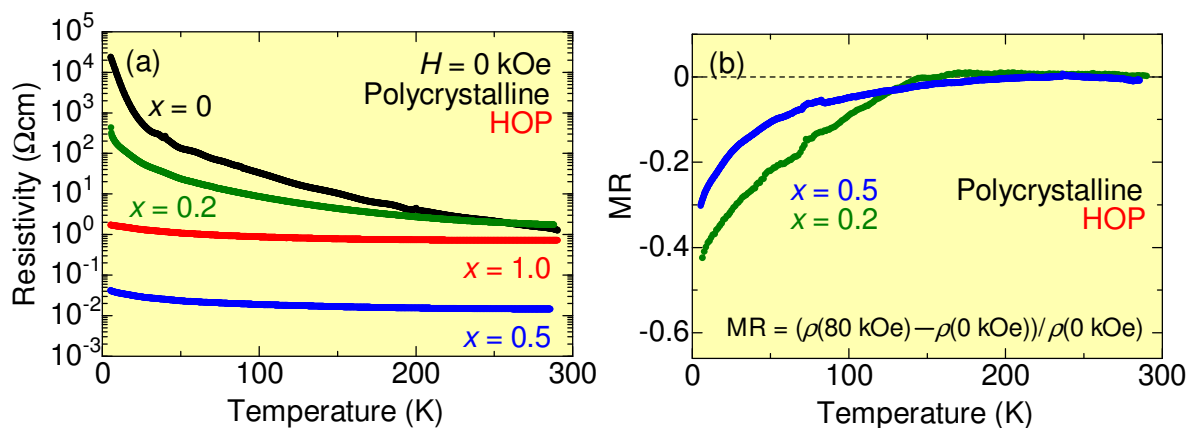


図 5.2:  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x=0, 0.2, 0.5, 1.0$ ) 多結晶試料における電気抵抗率 (a) 及び  $x=0.2, 0.5$  多結晶試料における磁気抵抗 (b) の温度依存性。  $\text{MR} = (\rho(80\text{kOe}) - \rho(0\text{kOe})) / \rho(0\text{kOe})$

上記の結果から、より強磁性的な振舞いを示しても酸素欠損量が増加することで電気伝導性がわるくなることがわかる。そのため、強磁性相の中で一番酸素欠損量が少ない  $x=0.5$  において強磁性金属相の発現が期待できる。次節より  $x=0.2$  (スピングラス相) 及び  $x=0.5$  (強磁性相) の多結晶及び単結晶試料と、 $x=1.0$  (強磁性相) の多結晶試料を用いた実験結果について述べる。



## 5.2 Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>7-δ</sub> ( $x = 0.2$ )

### 5.2.1 $x=0.2$ 多結晶試料における物性

磁化と逆帯磁率の温度依存性

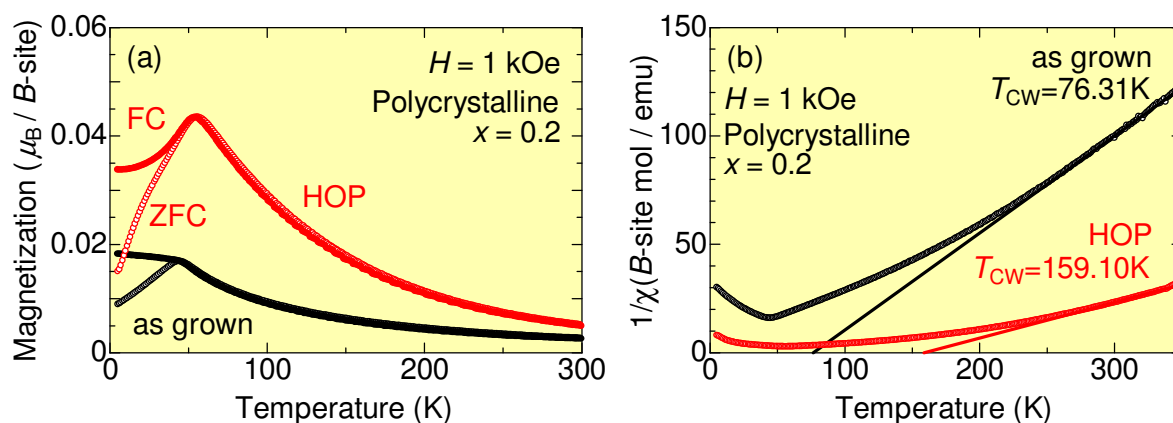


図 5.3: Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>7-δ</sub>( $x=0.2$ ) 多結晶試料における磁化 (a) 及び逆帯磁率 (b) の温度依存性。図中の ZFC はゼロ磁場冷却、FC は磁場冷却を表す

本節では、スピングラスを示す Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>7-δ</sub>( $x=0.2$ ) 多結晶試料における実験結果について説明する。図 5.3 に、 $x=0.2$  多結晶試料における磁化 (a) 及び逆帯磁率 (b) の温度依存性を示す。as grown 及び HOP の磁化の温度変化は、50K 以下で ZFC と FC の振舞いが大きく異なる。この ZFC と FC のずれは、スピングラス相において観測される典型的な振舞いである。HOP の低温での磁化は、as grown に比べ 2 倍程度大きい。

図 5.3(b) には、逆帯磁率の温度依存性から見積もったキュリー・ワイス温度  $T_{CW}$  を示す。高酸素圧アニールにより酸素欠損量  $\delta$  が減少することで、 $T_{CW}$  は 76K(as grown) から 159K(HOP) へと上昇した。以上のことから、酸素欠損量  $\delta$  の減少 ( $B$  サイトの平均価数の増加) に伴い、強磁性相関が発達していることがわかる。

### 磁化の磁場依存性

次に、 $x=0.2$  多結晶試料の磁化の磁場依存性について説明する。図 5.4 は、 $x=0.2$  多結晶試料の 5K における  $M-H$  曲線である。as grown は磁場の変化に対してほぼ直線的に増大し、ヒステリシスはみられない。一方、HOP の  $M-H$  曲線はヒステリシスを持ち、80kOe では  $1.8\mu_B/B\text{-site}$  の磁化を示す。HOP は as grown に比べると強磁性相関が発達していることがわかる。

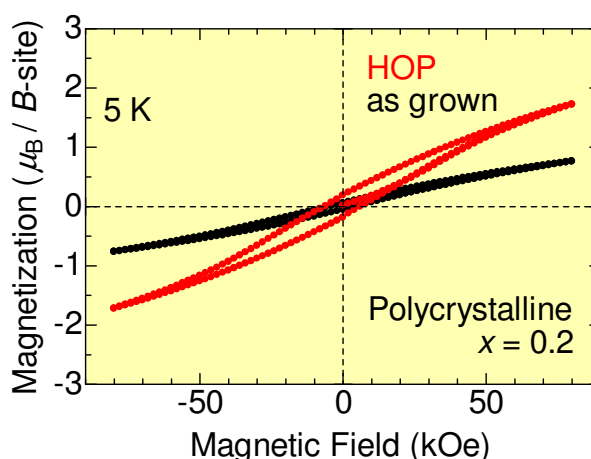


図 5.4:  $x=0.2$  多結晶試料の 5K における  $M-H$  曲線

### 電気抵抗率の温度依存性

図 5.5 に  $x=0.2$  多結晶試料における電気抵抗率の温度依存性を示す。図より室温以下では、HOP 及び as grown は絶縁体的な振舞いを示すことがわかる。また酸素欠損を抑制することで、低温での電気抵抗率の増加が著しく抑制される。この電気抵抗率の減少は、先に述べた強磁性相関の発達に関係していると考えられる。

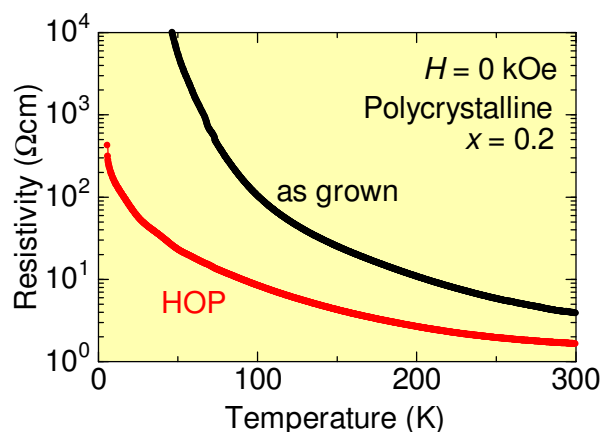


図 5.5:  $x=0.2$  多結晶試料における電気抵抗率の温度依存性

## 交流帯磁率の周波数依存と磁化の時間緩和

図 5.6(a) に、 $x=0.2$ (HOP) 多結晶試料における交流帯磁率の温度依存性を示す。一般に、スピングラス相での交流帯磁率の温度依存性で見られるカスプは、周波数が高くなれば高温側にシフトし抑制される。これは非平衡状態のスピングラスでは交流磁場の周波数が高くなるとスピンの追従できなくなるために観測される現象である。しかし、 $x=0.2$ (HOP) では周波数によるカスプの抑制や温度上昇はほとんどみられなかった。これは、反強磁性相が優位であることを示している。

図 5.6(b) は、20kOe 磁場アニール後の 5K における磁化の時間緩和を示している。残留磁化の時間緩和は 20kOe で室温から磁場冷却後、5K に保持して磁場を取り去った状態で測定した。横軸は磁場がゼロになった瞬間からの時間を表している。図中赤線で示したように、磁化の時間経過に対する対数関数的な緩和が観測された。この振舞いはスピングラス特有のもので、ランダムに凍結したスピンのゆっくりと安定状態に変化していく過程を見ているものと考えられる。

以上のことより  $x=0.2$ (HOP) は、反強磁性相とスピングラス相が混合した状態であることがわかった。

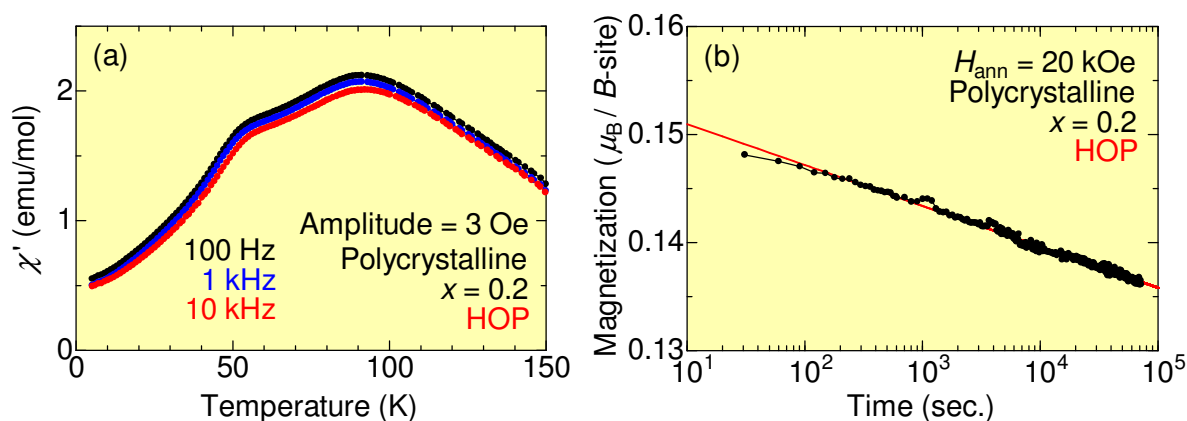


図 5.6:  $x=0.2$ (HOP) 多結晶試料における交流帯磁率の温度依存性 (a) 及び 20kOe 磁場アニール後の 5K における残留磁化の時間緩和 (b)。残留磁化の時間緩和は 20kOe で室温から磁場冷却後、磁場を取り去った状態で測定した。横軸は磁場を取り除いた瞬間からの時間を表している

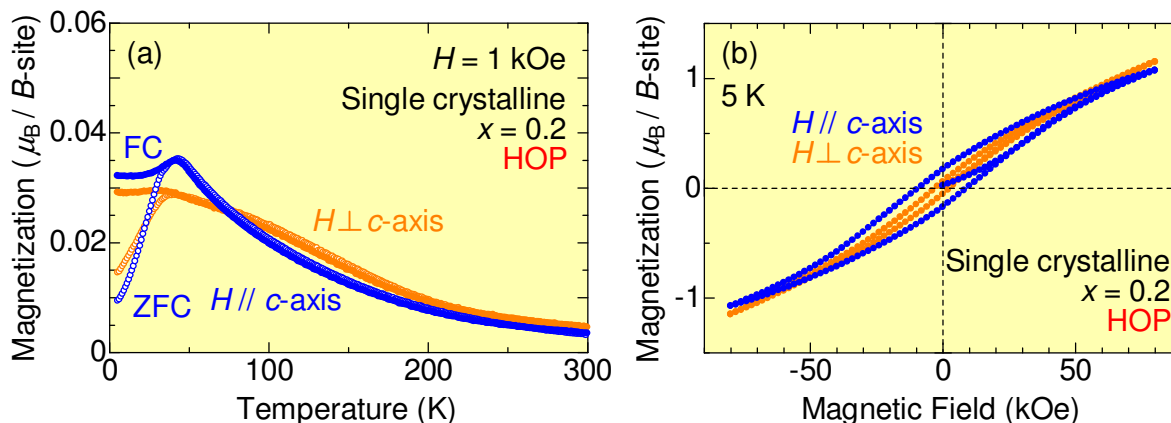
5.2.2  $x=0.2$  単結晶試料における物性磁化の温度依存性と  $M$ - $H$  曲線

図 5.7:  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x=0.2$ ) 単結晶試料における磁化の温度依存性 (a) 及び 5K での  $M$ - $H$  曲線 (b)

本節では、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.2$ ) 単結晶試料を用いて行った異方性測定の結果を示し、多結晶試料で得られた結果と比較する。異方性測定は、 $ab$  面内と  $c$  軸方向に対して行った。図 5.7(a) に、 $x = 0.2$  単結晶試料における磁化の温度依存性を示す。多結晶試料でみられた振舞いと同様に、磁場の印加方向に関わらず 50K 以下でスピングラス的振舞いを観測した。

図 5.7(b) は、単結晶  $x=0.2$  における 5K での  $M$ - $H$  曲線を示している。80kOe での磁化の値は、磁場方向に関わらず  $1.15\mu_B/B\text{-site}$  を示した。この 80kOe での磁化の値は、多結晶試料で観測された磁化 ( $1.8\mu_B/B\text{-site}$ ) に比べ小さい。また、 $c$  軸方向に磁場を印加した場合に大きなヒステリシスが観測された。

## 電気抵抗率の温度依存性

電気抵抗についても、異方性測定を行ったのでその実験結果を図 5.8 に示す。図 5.8 より、室温では  $ab$  面内と面間で 1 桁程度の異方性がみられ、結晶構造 (図 2.25) から期待された通り  $ab$  面内の方が電気伝導性が良いことがわかる。また、磁化がスピングラス的な振舞いを示す 50K 以下で電気抵抗率の急激な立ち上がりを観測した。この振舞いは多結晶試料では観測されない。

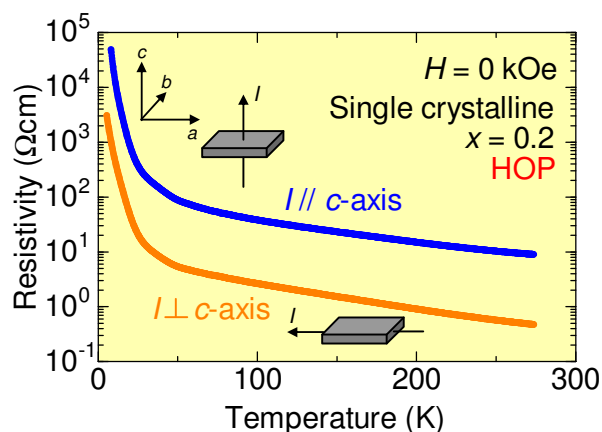


図 5.8:  $x=0.2$  単結晶試料における電気抵抗率の温度依存性

### 5.3 Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>7-δ</sub> ( $x = 0.5$ )

#### 5.3.1 $x=0.5$ 多結晶試料における物性

磁化の温度依存性及び  $M$ - $H$  曲線

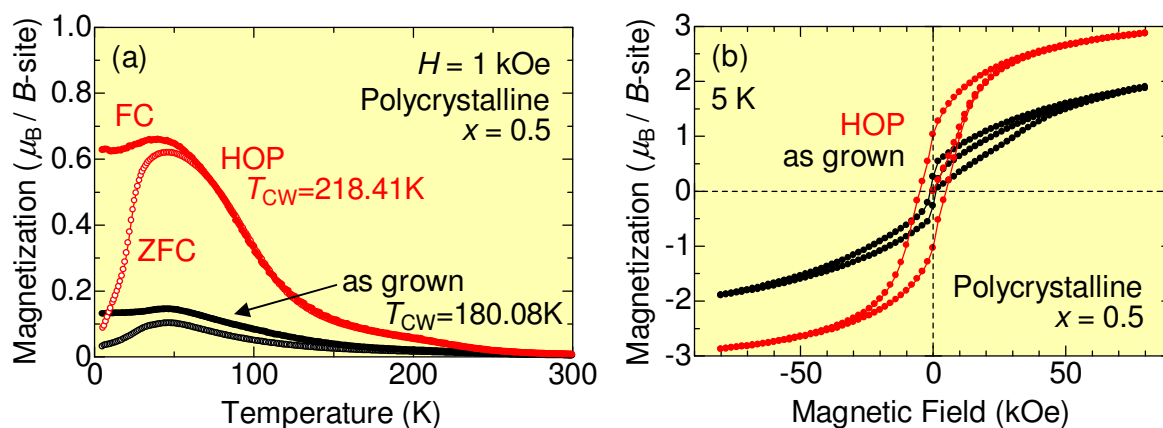


図 5.9: Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>7-δ</sub>( $x=0.5$ ) 多結晶試料における磁化の温度依存性 (a) 及び 5K での  $M$ - $H$  曲線 (b)。図中に示した  $T_{CW}$  は逆帯磁率の温度依存性から見積もったキュリー・ワイス温度を表している

本節では Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>7-δ</sub>( $x=0.5$ ) 多結晶試料を用いた実験結果について説明する。 $x=0.2$  の場合と同様に、まず多結晶試料による実験結果を示し、次節で単結晶試料を用いた異方性測定について考察する。図 5.9 は、 $x=0.5$  多結晶試料における磁化の温度依存性 (a) 及び 5K での  $M$ - $H$  曲線 (b) を示している。as grown の磁化の温度依存性は、130K 付近から ZFC と FC がずれ始める。特に 50K 以下ではスピングラス的な振舞いが顕著になり、 $x=0.2$ (as grown) に比べ、スピングラス転移温度が上昇した。また  $M$ - $H$  曲線は、0→80kOe 過程の 40kOe 付近で変曲点を持ち、その後一定のヒステリシスループを描く。

一方、HOP は 150K 付近で磁化が急激に立ち上がり強磁性が発現する。さらに温度が低下した 50K 以下で、ZFC と FC が大きく異なった振舞いを示す。 $M$ - $H$  曲線は強磁性ヒステリシスを示し、飽和磁化は  $2.8\mu_B/B$ -site に達した。また逆帯磁率の温度依存性から見積もったキュリー・ワイス温度  $T_{CW}$  も高酸素圧アニールの前後で、180.08K(as grown) から 218.41K(HOP) へと上昇した。

電気抵抗率及び MR の温度依存性

次に、 $x=0.5$  多結晶試料の電気伝導性について説明する。図 5.10 に、 $x=0.5$  多結晶試料における電気抵抗率 (a) 及び MR(b) の温度依存性を示す。図 5.10(a) から、酸素欠損の抑制により室温付近での電気抵抗率が 3 桁程度減少し、金属的な振舞いに近づいていることがわかる。また図 5.10(b) に示すように、 $x=0.5$ (as grown, HOP) で観測される MR は低温に向かって増大している。as grown では、5K で 62% と非常に大きな磁気抵抗がみられ

る。一方、HOP では30%程度のMRを観測した。MRについては、単結晶試料を用いて5.3.3節でより詳細な考察をする。

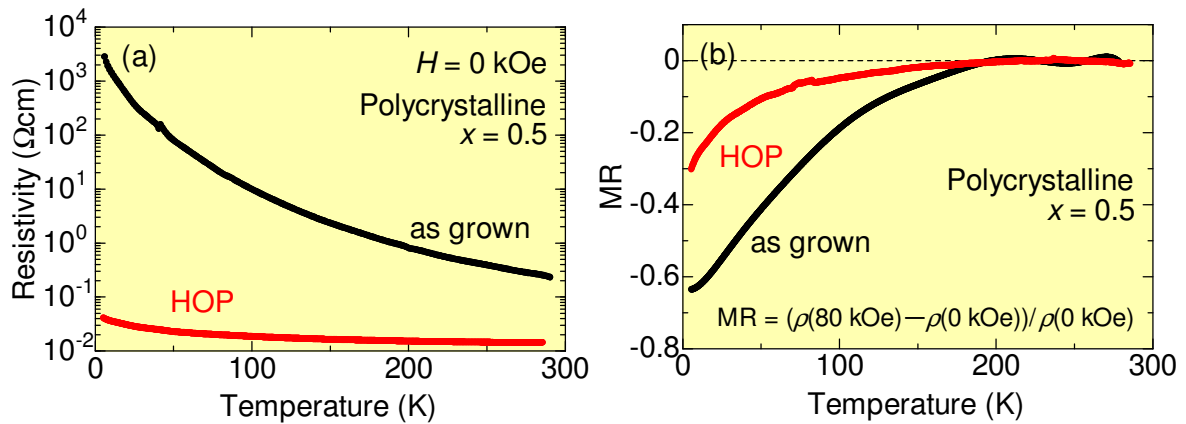


図 5.10:  $x=0.5$  多結晶試料における電気抵抗率 (a) 及び MR(b) の温度依存性

#### 交流帯磁率の温度依存性

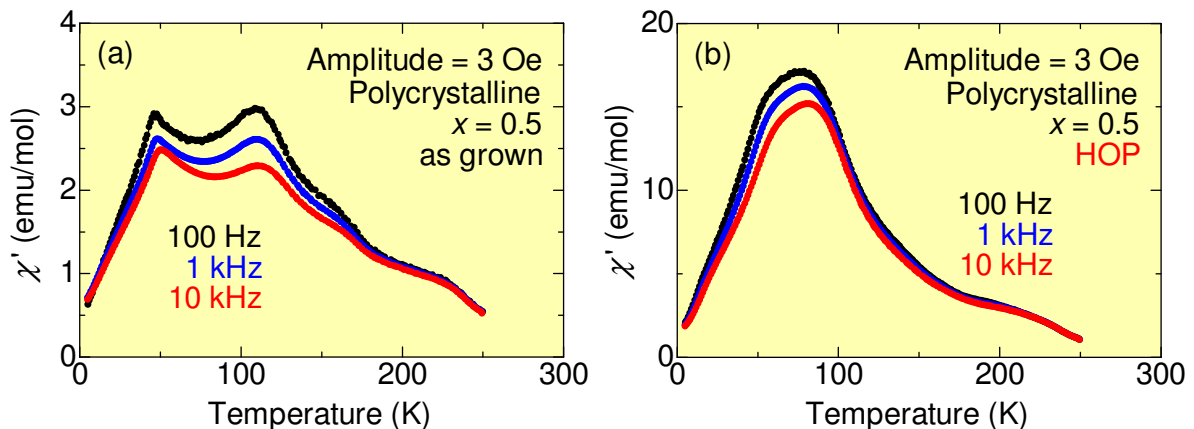


図 5.11:  $x=0.5$  多結晶試料 ((a)as grown, (b)HOP) における交流帯磁率 (実部  $\chi'$ ) の温度依存性

$\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  の強磁性相では、ZFCとFCが大きく異なった磁化の温度変化を示す。この振舞いは、強磁性クラスターの形成に起因したクラスターガラスであることを示唆している。クラスターガラスでは、物質中の全スピンの完全に同じ方向に揃った強磁性状態とは異なり、交流帯磁率のカブは周波数依存性を示すことが知られている。図 5.11 に  $x=0.5$  多結晶試料 ((a)as grown, (b)HOP) における交流帯磁率 (実部  $\chi'$ ) の温度依存性を示す。(a)as grown では、磁化の温度依存性において ZFC と FC がずれ始めた温度 110K 及

び ZFC が極大値を持つ温度 50K で明瞭なカスプがみられる。この 2 つのカスプは周波数が大きくなると小さくなり、高温側にシフトする。これは前述したように、スピングラス相において観測される典型的な振舞いである。一方、(b)HOP では 80K 付近にのみカスプがみられる。このカスプも周波数に大きく依存した振舞いを示すことがわかる。これはスピングラスというよりも帯磁率や磁化の大きさから判断して、クラスターグラスであると考えられる。

### 磁化の磁場アニール変化

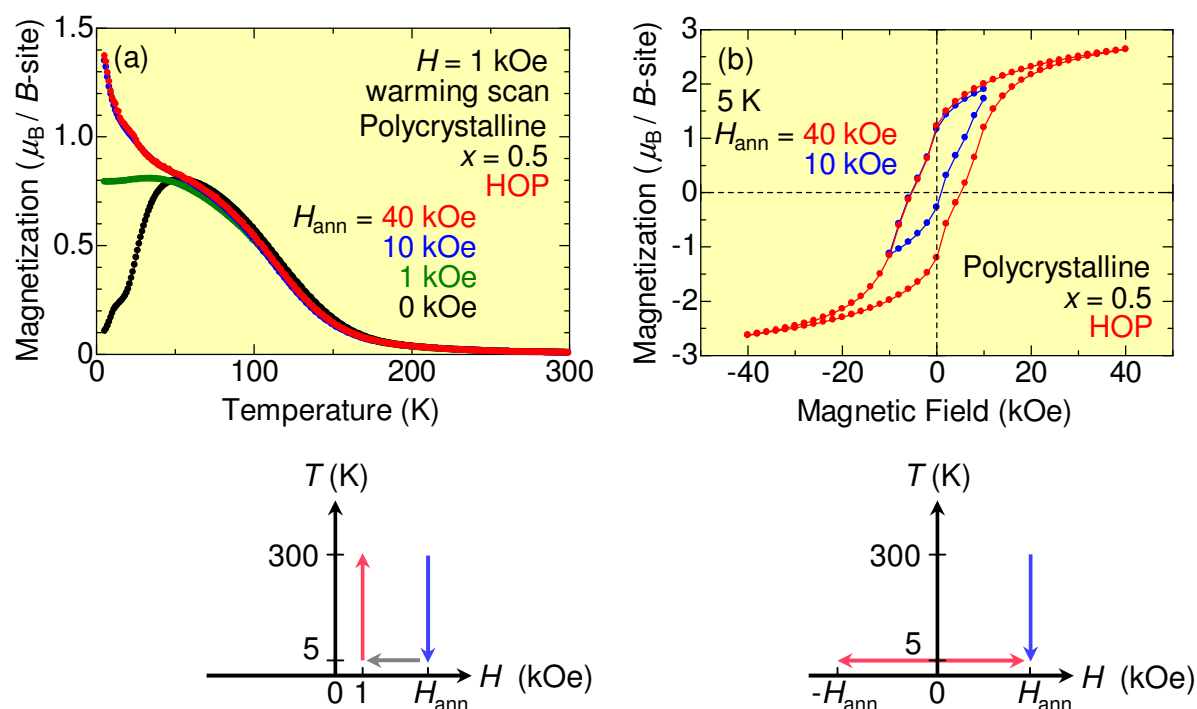


図 5.12:  $x=0.5$  多結晶試料 (HOP) における磁場アニール後の磁化の温度依存性 (a) 及び  $M$ - $H$  曲線 (b)(上段)、下段に磁場アニール過程を示す。(a) は 300K から磁場  $H_{\text{ann}}$  を印加した状態で温度を下げ、5K で 1kOe にセットし昇温過程で磁化測定を行った。(b) も同様に 300K から磁場アニールをした後、5K で  $M$ - $H$  測定を行った

交流帯磁率の温度依存性から  $x=0.5$  多結晶試料 (HOP) の強磁性的振舞いは、クラスターグラスによるものであることが示唆された。強磁性クラスター状態をより詳細に調べるために、磁場アニール後の磁化の温度変化を測定した。その結果を図 5.12 に示す。図 5.12 上段は、 $x=0.5$  多結晶試料 (HOP) における磁場アニール後の磁化の温度依存性 (a) 及び  $M$ - $H$  曲線 (b) である。まず強磁性転移温度より十分に高温の 300K で磁場  $H_{\text{ann}}$  を印加し、そのまま 5K まで温度を下げた。5K で磁場を 1kOe にセットし、磁化の温度依存性を昇温過程で測定した (図 5.12(a) 下段)。また  $M$ - $H$  曲線は  $+H_{\text{ann}} \rightarrow -H_{\text{ann}} \rightarrow +H_{\text{ann}}$  と磁場掃引することで測定した (図 5.12(b) 下段)。

ZFCとFCがずれ始める50K以下では、 $H_{\text{ann}}$ ごとに磁化の大きさが異なる(図5.12(a))。また  $M$ - $H$  曲線でも  $H_{\text{ann}}=40\text{kOe}$  では、強磁性ヒステリシスがはっきりと確認できるが、 $H_{\text{ann}}=10\text{kOe}$  では明確なヒステリシスループはみられない。この振る舞いはMnサイトに不純物をドーブした  $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{O}_3$  [47] や  $(\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3})_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Mn}_{0.93}\text{Fe}_{0.07}\text{O}_3$  [48] においても観測されており、磁気リラクサとして知られている。これらは強磁性相関と反強磁性相関が強く競合することで相分離状態となり、磁場履歴により強磁性クラスターの大きさが変化した結果であると考えられている。本系もこれらの物質と同様な磁気リラクサーとみなすことができる。



### 5.3.2 $x=0.5$ 単結晶試料における物性

#### 高酸素圧アニール処理時間による物性変化

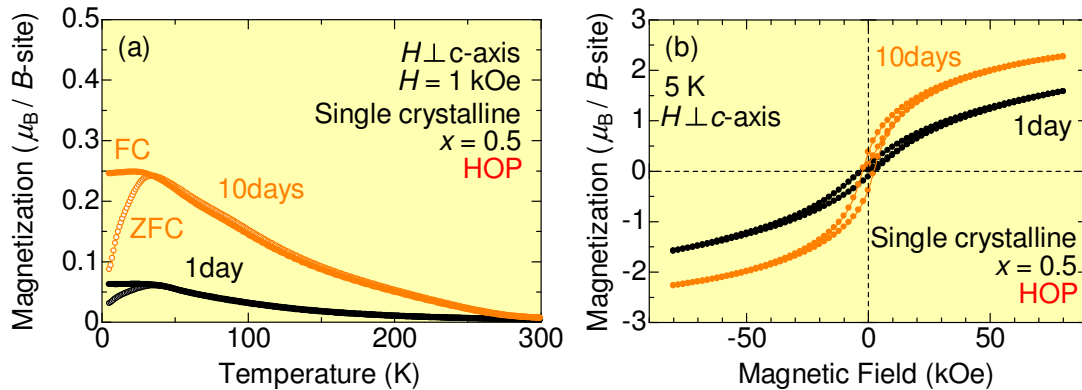


図 5.13: Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>7-δ</sub> ( $x=0.5$ ) 単結晶試料における磁化の温度依存性 (a) 及び 5K での  $M$ - $H$  曲線 (b)。磁場は  $ab$  面内に印加した。また図中の黒線は 1 日間、赤線は 10 日間高酸素圧アニールを行った試料での測定結果を表している

Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>7-δ</sub> ( $x=0.5$ ) 単結晶試料は、高酸素圧アニールの処理時間が変わることによって大きく異なった振舞いを示したので、その実験結果を示す。図 5.13 は、 $x=0.5$  単結晶試料における磁化の温度依存性 (a) 及び 5K での  $M$ - $H$  曲線 (b) を示している。磁場は  $ab$  面内に印加した。また図中の黒線は 1 日間、赤線は 10 日間高酸素圧アニールを行った試料での測定結果を表している。図 5.13(a) 及び (b) をみてわかるように、1day の磁化は 10days に比べて非常に小さい。この振舞いは 1 日間アニール処理を行った試料では、十分に酸素が取り込まれていないことを表している。つまり  $x=0.5$  単結晶試料では多結晶試料とは異なり、酸素が入りにくい (高酸素圧アニールの効果が小さい) ことがわかる。

図 5.14 には、異なった条件で高酸素圧アニール処理を行った  $x=0.5$  単結晶試料における電気抵抗率の温度依存性を示す。図中の黒線は 1 日間、赤線は 10 日間高酸素圧アニールを行った試料での測定結果を表している。1day では絶縁体、10days では金属的な振舞いを示し磁化の温度依存性と同様に、高酸素圧アニールの処理時間によって全く異なった振舞いを示すことがわかる。上記の磁化及び電気抵抗率の結果は、より長時間高酸素圧アニールを行うことが重要であることを示している。

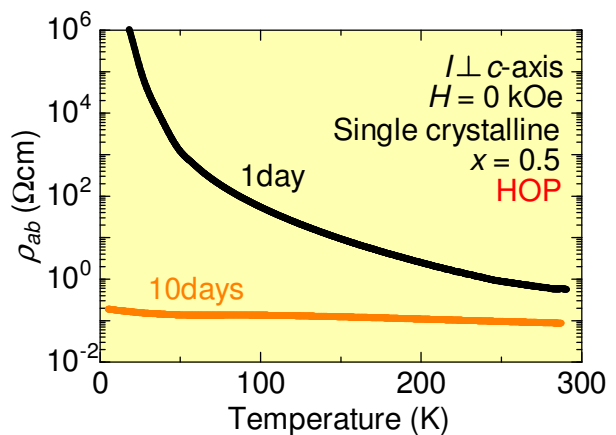


図 5.14:  $x=0.5$  単結晶試料における電気抵抗率の温度依存性

これ以降に示す  $x=0.5$  単結晶試料 (HOP) の実験結果は、10 日間高酸素圧アニールを行った試料での測定結果である。

$x=0.5$  単結晶試料における異方的磁気特性

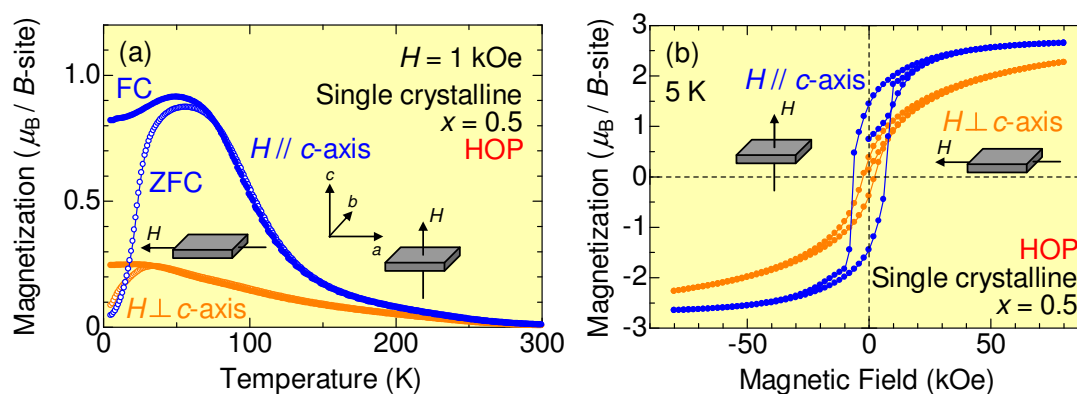


図 5.15:  $x=0.5$  単結晶試料における磁化の温度依存性 (a) 及び 5K での  $M$ - $H$  曲線 (b)

スピンの同じ方向に揃った強磁性相では、強磁性相関と反強磁性相関が強く競合しているスピングラス相よりも物性が大きな異方性を示すことが期待できる。そこで、 $x=0.5$  単結晶試料の  $ab$  面内と  $c$  軸方向に対して物性測定を行った。図 5.15 は、 $x=0.5$  単結晶試料における磁化の温度依存性 (a) 及び 5K での  $M$ - $H$  曲線 (b) を示している。 $ab$  面内に磁場を印加した場合、30K 付近で ZFC と FC がずれ始めるが、強磁性的な磁化の立ち上がりはみられない。また、 $M$ - $H$  曲線においても強磁性相関が弱いことがわかる。

一方、 $c$  軸方向に磁場を印加した場合には 150K で磁化に急激な増大がみられ、低温ではクラスターガラス的な振舞いを示す。また、 $M$ - $H$  曲線においても強磁性的な振舞いが観測された。 $M$ - $H$  曲線の飽和磁化は  $2.7\mu_B/B\text{-site}$  であり、多結晶試料での  $2.8\mu_B/B\text{-site}$  とほぼ同じ値を示す。図 5.15(a) 及び (b) をみてわかるように、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x=0.5$ ) 単結晶試料は大きな磁気異方性を持つ。この磁気異方性から、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  のスピンはほぼ  $c$  軸方向に向いていることがわかる。

単結晶  $x=0.5$  における異方的輸送特性

$x=0.5$  単結晶試料は電気伝導においても大きな異方性を観測したので、その実験結果を示す。図 5.16 は、 $x=0.5$  単結晶試料における電気抵抗率の温度依存性を示している。 $\rho_{ab}$  (左軸) は電流を  $ab$  面内に流した場合、 $\rho_c$  (右軸) は電流を  $c$  軸方向に流した場合を表している。 $\rho_{ab}$  は  $\rho_c$  に比べ、1桁程度電気抵抗率が低い。 $\rho_{ab}$  の 100K 以下 (磁化の立ち上がりが見られる温度付近) では、電気抵抗率の減少が確認できる。この減少は多結晶試料においては観測されない。一方、 $\rho_c$  は室温以下では絶縁体的な振舞いを示す。

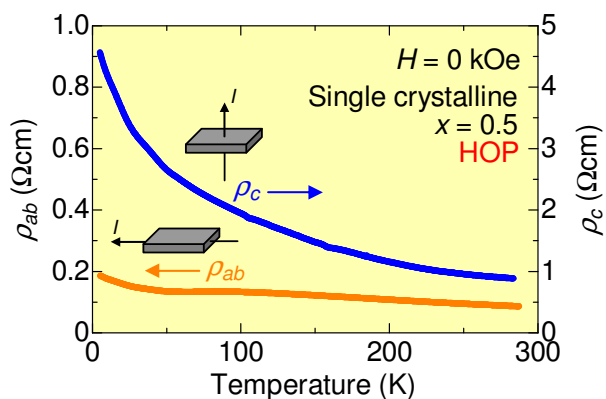


図 5.16:  $x=0.5$  単結晶試料における電気抵抗率の温度依存性

## MRの磁場依存性

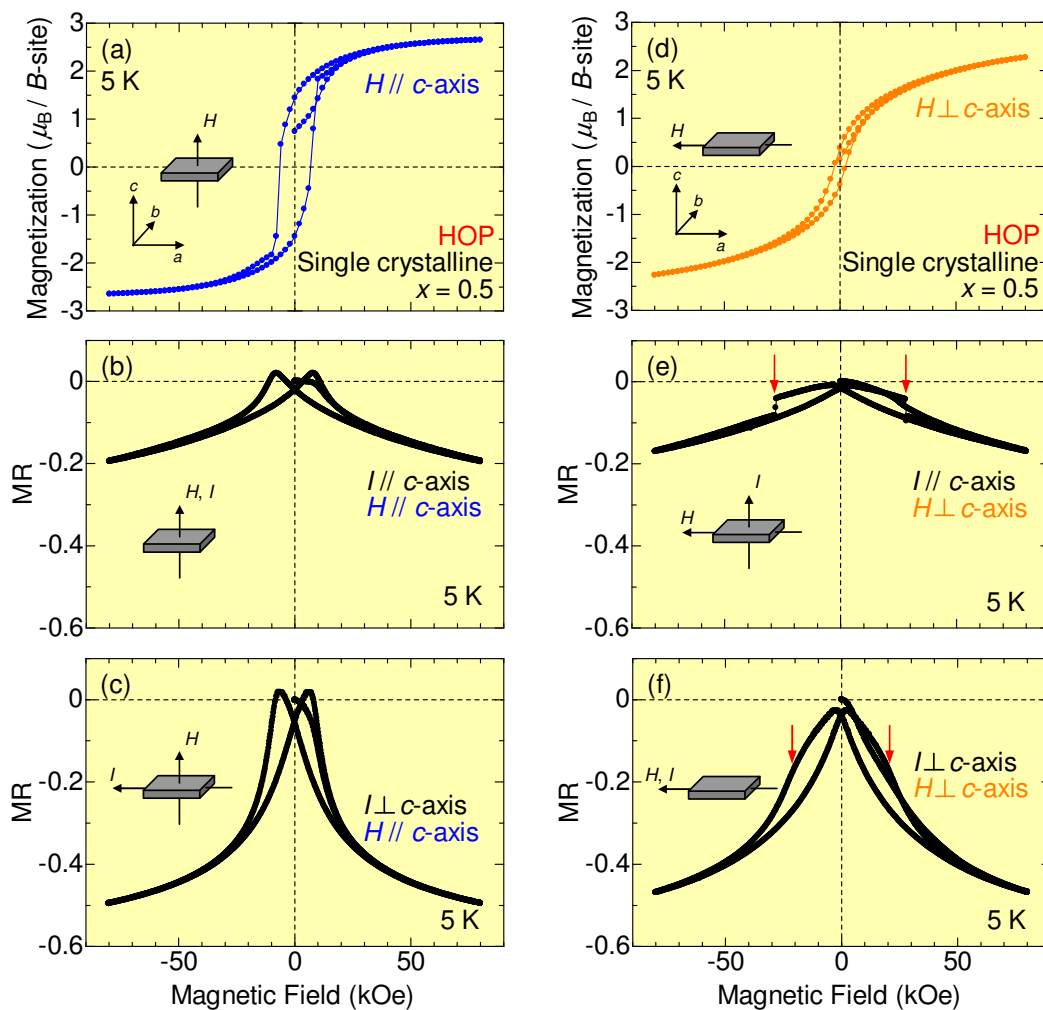


図 5.17:  $x=0.5$  単結晶試料における  $M-H$  曲線 (上段) 及び  $MR-H$  曲線 (中段、下段)。左の列 (a, b, c) は磁場を  $c$  軸方向に印加した場合、右の列 (d, e, f) は磁場を  $ab$  面内に印加した場合を表す。また中段は電流を  $c$  軸方向に流した場合、下段は  $ab$  面内に流した場合を表している (図中に測定配置を示した)

磁場の印加方向による電気伝導性の変化を調べるために、5KでのMR-H測定を行ったのでその詳細について説明する。図 5.17 に  $x=0.5$  単結晶試料における  $M-H$  曲線 (上段) 及び  $MR-H$  曲線 (中段、下段) を示す。磁場を  $ab$  面内に印加した場合 (右列) の  $MR-H$  測定では、赤矢印で示したようにそれぞれ 30kOe(e) 及び 20kOe(f) 付近で  $MR-H$  曲線の傾きが変化する。特に、 $c$  軸方向に電流を流した場合には  $MR-H$  曲線に飛びがみられる (e)。しかし、 $M-H$  曲線では 20kOe 及び 30kOe 付近に異常は確認できない。電流を  $c$  軸方向に流した場合 (中段 b, e) に比べ、 $ab$  面内に流した場合 (下段 c, f) では磁場方向に関わらず MR が 2 倍程度大きい。この MR の大小は、MR の発現メカニズムの違いに起因していると考えられる。この点について、次節 (5.3.3) で考察する。また  $MR-H$  曲線には、 $M-H$  曲線が示す保持力  $H=\pm 10\text{kOe}$  で最大値を持つバタフライパターンが観測された。

### 5.3.3 $x=0.5$ 単結晶試料の MR についての考察

ここで、Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>7-δ</sub> ( $x=0.5$ ) 単結晶試料でみられた MR の異方性について考察する。この異方性は、 $ab$  面内と面間で MR の発現メカニズムが異なることに起因していると考えられる。それぞれの発現メカニズムについて考察する。

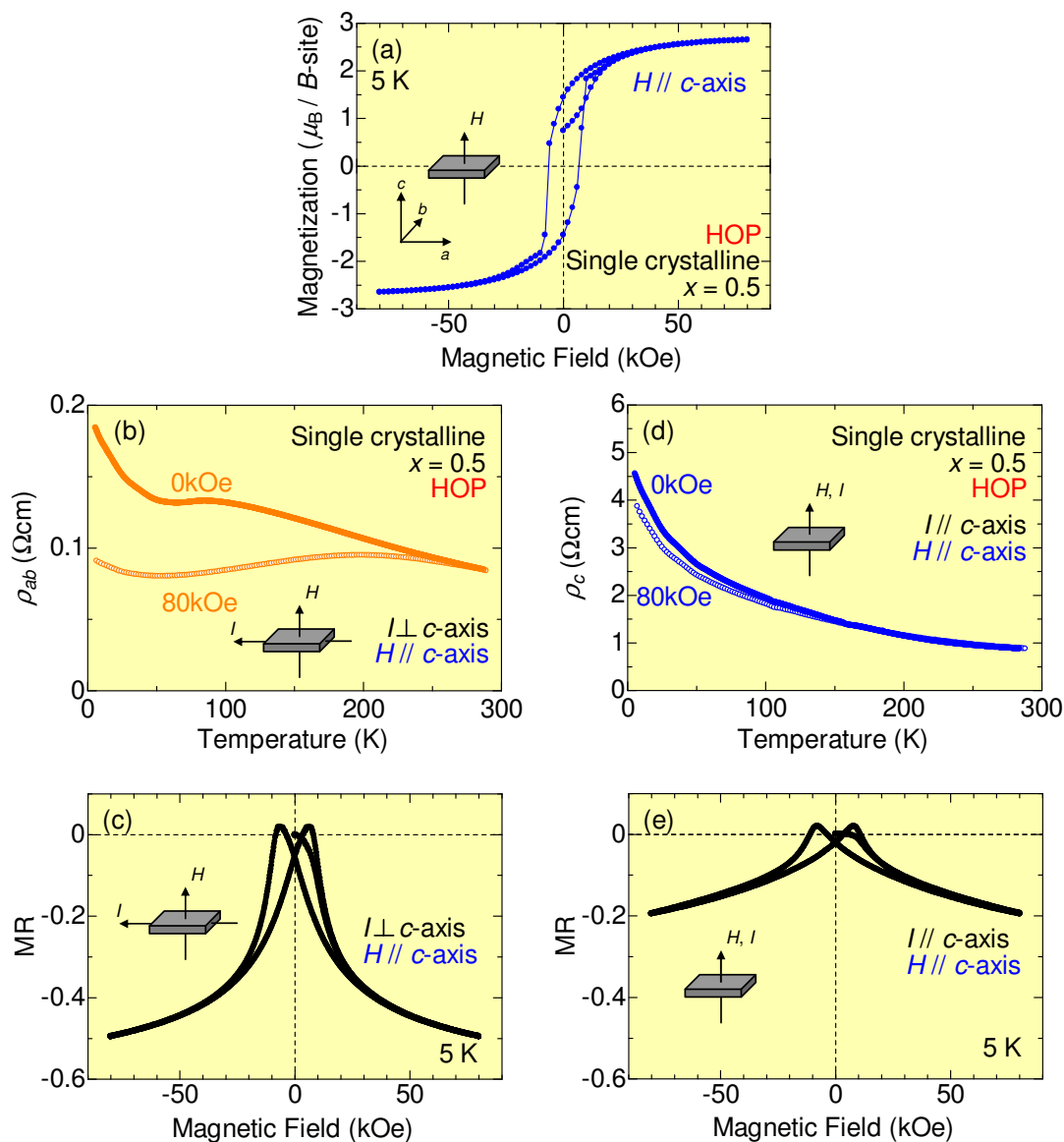


図 5.18: Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>7-δ</sub> ( $x=0.5$ ) 単結晶試料における 5K での  $M$ - $H$  曲線 (a)、電気抵抗率の温度依存性 (中段 b, d) 及び MR- $H$  曲線 (下段 c, e) を示す。(左列 b, c) は電流を  $ab$  面内に流した場合、(右列 d, e) は電流を  $c$  軸方向に流した場合を表している。磁場はすべて容易化軸である  $c$  軸方向に印加している

容易化軸 ( $c$  軸) 方向に磁場を印加した場合の  $M$ - $H$  曲線 (a)、磁場 (80kOe) 中及びゼロ磁場での電気抵抗率の温度依存性 (中段 b, d) と 5K での MR- $H$  曲線 (下段 c, e) を図 5.18 に示す。これらは、図 5.17 の左列に対応している。

### $ab$ 面内での MR の発現メカニズム

図 5.18(b) の電気抵抗率の温度依存性をみてわかるように、80kOe の磁場を印加することで 230K 付近から磁気抵抗が現れ、50~200K では金属的な振舞いを示す。この電気伝導の向上は、強磁性クラスターのスピンの向きが磁場の印加方向に揃うことで起きていると考えられる。そのため  $ab$  面内の MR は、強磁性クラスター間のパーコレーションの変化により発現していると説明できる。図 5.19 に、 $ab$  面内でのパーコレーションの変化に起因した MR の発現メカニズムの模式図を示す。

模式図は  $ab$  面内を示しており、印加磁場及び強磁性クラスター内の磁化の方向は実際には紙面に対して垂直方向 ( $c$  軸方向) であるが見やすいように図上向きで表す。図 5.19 のゼロ磁場では、スピン散乱のために電子が通過できる経路 (パーコレーション) は非常に少ない。一方、80kOe では強磁性クラスターが印加磁場方向に揃い電子が通過できる経路が増える。これは 0kOe では電流は流れにくく、80kOe では流れやすいということを表している。このパーコレーションの変化により、MR が発現していると説明できる。

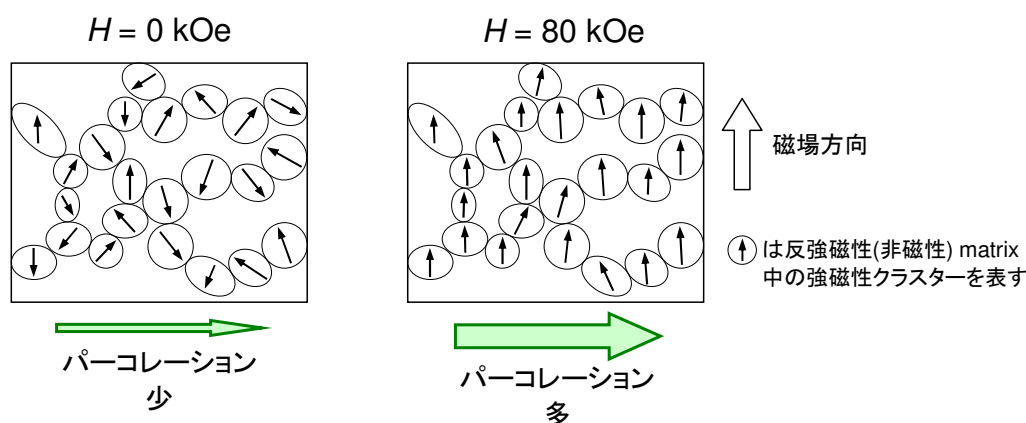


図 5.19: パーコレーションの変化に起因した MR の発現メカニズムの模式図

### $ab$ 面間での MR の発現メカニズム

一方、 $c$  軸方向の電気抵抗率は 80kOe の磁場中でも絶縁体的な振舞いを示す (図 5.18(d))。これは結晶構造の異方性に起因しており、強磁性金属層間に絶縁層が挟まっているため  $ab$  面間では電気が流れにくい。しかし、第 2 章で説明したように強磁性金属層間に絶縁層が挟まった構造ではトンネル磁気抵抗が発現する。従って、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  の  $ab$  面間で観測される MR の主な原因はトンネル磁気抵抗効果によるものと考えられる。このトンネル磁気抵抗がパーコレーションの変化による MR よりも小さい理由は、図 5.19 で示したように  $ab$  面内の多くが反強磁性 (非磁性) 領域であることによると考えられる。トンネル効果は、絶縁層をはさんで強磁性クラスターが向き合っている部分でしか起きない。 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  ではトンネル効果が起きる領域は非常に狭く、その結果  $ab$  面内で観測される MR よりも小さいと考えられる。実際に強磁性クラスター領域が十分に発達した  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x=0.3$ ) では、 $ab$  面内の MR よりも  $ab$  面間のトンネル磁気抵抗のほうが 7 倍程度大きく発現する [23]。

## 5.4 Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>7-δ</sub> ( $x = 1.0$ ) 多結晶試料

### 5.4.1 $x=1.0$ 多結晶試料における物性

磁化の温度依存性及び  $M$ - $H$  曲線

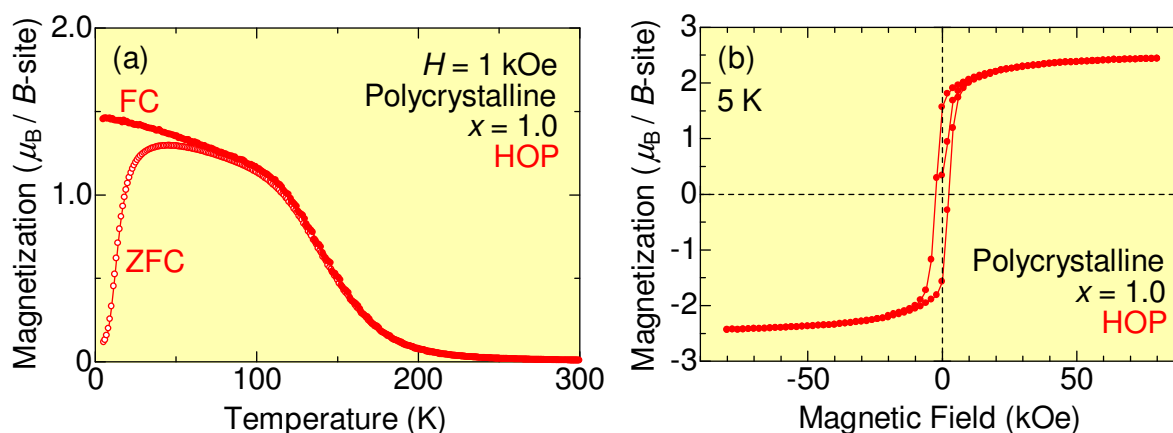


図 5.20: Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>7-δ</sub> ( $x=1.0$ ) 多結晶試料 (HOP) における磁化の温度依存性 (a) 及び 5K での  $M$ - $H$  曲線 (b)

さらに Co の置換量が増加した Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>7-δ</sub> ( $x=1.0$ ) 多結晶試料では、5.1 で述べたように多量の酸素欠損による構造的乱れにより、電気伝導性の向上は期待できない。しかし、 $x=1.0$  は磁場の変化に対して非常にソフトな振舞いを示すため、酸素欠損量  $\delta$  を考慮することで飽和磁化の値について考察することができる。そのために、 $x=1.0$  多結晶試料 (HOP) の詳細な磁気特性を調べた。図 5.20 に、 $x=1.0$  多結晶試料 (HOP) における磁化の温度依存性 (a) 及び 5K での  $M$ - $H$  曲線 (b) を示す。磁化の温度依存性では、180K 付近から強磁性的な磁化の立ち上がりがみられる (図 5.20(a))。また  $x=0.5$  (HOP) と同様に、50K 以下で ZFC と FC が大きく異なった振舞いを示す。

一方、 $M$ - $H$  曲線では  $x=0.5$  と異なった振舞いを示す。 $x=1.0$  の磁化は、磁場の変化に対して非常にソフトな振舞いを示し、飽和磁化は  $2.5\mu_B/B\text{-site}$  に達する。この  $M$ - $H$  曲線は、 $x=0.5$  よりも強磁性に近づいていることを示している。これは、Co イオンの増加による強磁性クラスター領域の発達を示している。しかし強磁性クラスター領域が発達したにも関わらず、 $x=1.0$  の飽和磁化の値は  $x=0.5$  に比べ小さい。

磁化の磁場アニール変化

強磁性クラスターが大きくなると、磁場効果は小さくなることが予想される。そこでクラスター領域の発達を確認するために、5.3.1 節で述べた実験と同様の磁場アニール後に磁化測定する実験を行った。図 5.21 上段に、 $x=1.0$  多結晶試料 (HOP) における磁場アニール後の磁化の温度依存性 (a) 及び  $M$ - $H$  曲線 (b)、下段に磁場アニール過程を示す。前述した磁場アニール過程と同様に、300K で磁場  $H_{\text{ann}}$  を印加し、そのまま 5K まで温度

を下げた。その後、1kOe にセットし昇温過程で温度依存性を測定した。また  $M-H$  曲線は  $+H_{\text{ann}} \rightarrow -H_{\text{ann}} \rightarrow +H_{\text{ann}}$  と磁場掃引することで測定した。ZFC と FC がずれ始める 50K 以下で、磁場アニールごとに磁化の大きさが異なる (図 5.21(a))。この振舞いは、 $x=0.5$ (HOP) と類似している。しかし、 $x=0.5$  多結晶試料 (HOP) に比べ  $x=1.0$  の低温での磁場効果は小さい。また  $M-H$  曲線では、磁場による変化はみられなかった。これらの結果は、 $x=1.0$  では強磁性クラスター領域が発達し強磁性クラスターガラスから典型的な強磁性に近づいていることを示している。

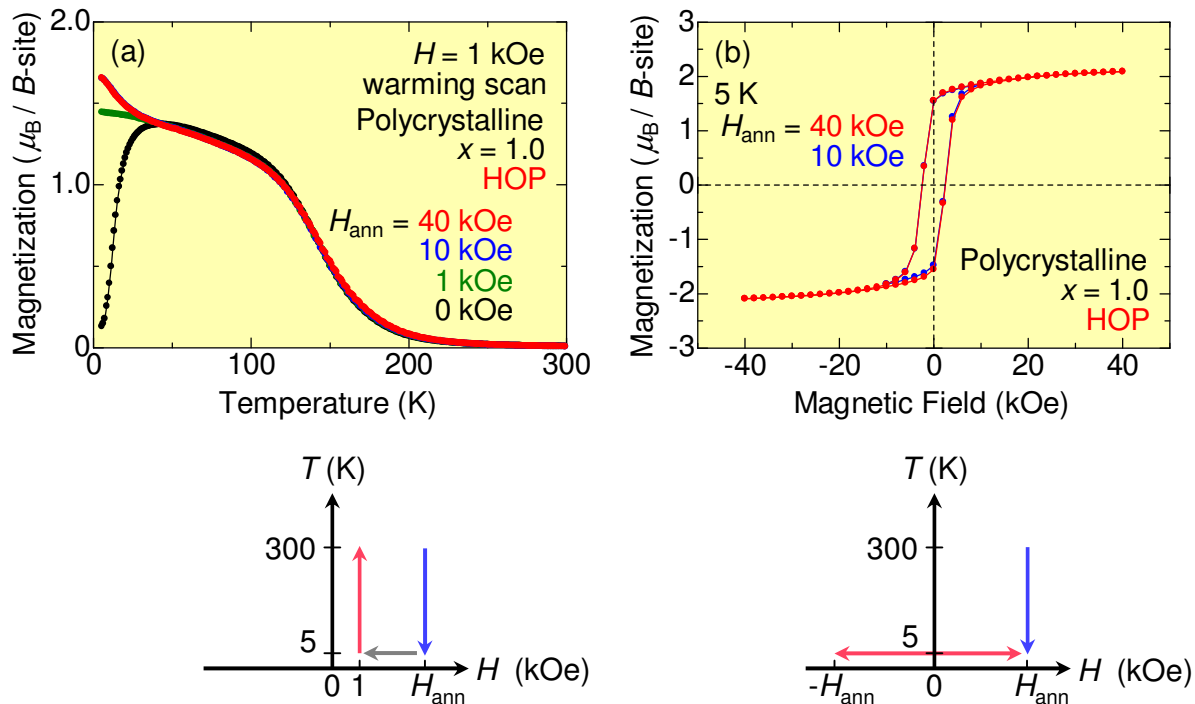


図 5.21:  $x=1.0$  多結晶試料 (HOP) における磁場アニール後の磁化の温度依存性 (a) 及び  $M-H$  曲線 (b)(上段)。下段に磁場アニール過程を示す。(a) は 300K から磁場  $H_{\text{ann}}$  を印加した状態で温度を下げ、5K で 1kOe の磁場を印加し昇温過程で磁化測定を行った。(b) も同様に 300K から磁場アニールをした後、5K で  $M-H$  測定を行った。



### 5.4.2 $x=1.0$ 多結晶試料の飽和磁化についての考察

本節では、Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>7-δ</sub> ( $x=1.0$ ) 多結晶試料の磁化測定によって得られた飽和磁化 ( $2.5\mu_B/B\text{-site}$ ) について考察する。ここでは文献や実験より以下の3点を仮定した。

1. Fe<sup>3+</sup> 及び Fe<sup>4+</sup> は High-Spin(HS) 状態である。
2. La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> の強磁性相では、Co<sup>3+</sup> は Intermediate-Spin(IS) 状態であることから、Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>7-δ</sub> の強磁性相においても Co<sup>3+</sup> は IS 状態である。
3. Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>7-δ</sub> ( $x=0$ ) の酸素欠損量が  $\delta=0.09$  (Fe の平均価数は 3.91) であることから、 $x=1.0$  ( $\delta=0.36$ ) 多結晶試料中の Fe 及び Co の平均価数をそれぞれ 3.91 及び 3.37 とする。

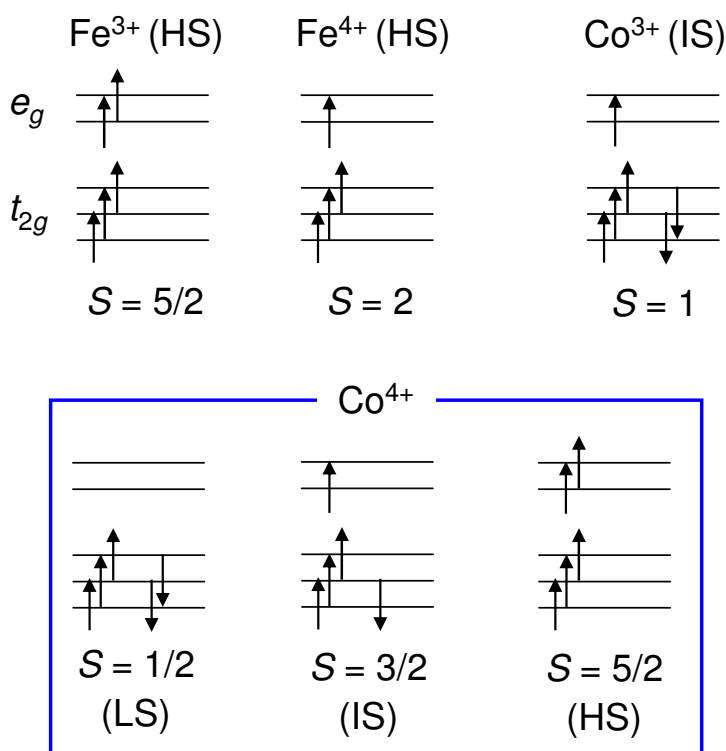


図 5.22: Fe<sup>3+</sup> 及び Fe<sup>4+</sup> の High-Spin 状態と Co<sup>3+</sup> の Intermediate-Spin 状態 (上段)。Co<sup>4+</sup> のスピン状態 (下段)

上記3点の仮定から飽和磁化を見積もると、Co<sup>4+</sup> のスピン状態に対してそれぞれ  $2.86\mu_B/B\text{-site}$ (LS),  $3.23\mu_B/B\text{-site}$ (IS),  $3.6\mu_B/B\text{-site}$ (HS) と計算できるが、実際には Co<sup>4+</sup> はいくつかのスピン状態が混合した状態で存在していると考えられる。 $x=1.0$  多結晶試料において観測された  $2.5\mu_B/B\text{-site}$  の飽和磁化の値は、見積もったどの理想的な飽和磁化の値よりも小さい。この差が、酸素欠損により生じた反強磁性クラスターに分であると考えられる。

## 第6章 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ ( $x = 0.5$ ) における A サイト置換効果

2章でも説明したように、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  では Co の置換量  $x$  の増加に伴い、酸素欠損量  $\delta$  が著しく増加する。この酸素欠損による構造的乱れにより、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  の強磁性相は絶縁体的な振舞いを示す。 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  における酸素欠損は、 $\text{Fe}^{4+}$  及び  $\text{Co}^{4+}$  が不安定であることに起因している。そのため、A サイトの  $\text{Sr}^{2+}$  を  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}$ =ランタノイド元素) で置換し、B サイトの平均価数を下げることで、酸素欠損を抑えられることが期待できる。本研究では、ランタノイド元素として  $\text{Ln}=\text{La, Pr, Gd}$  を用い、 $\text{Sr}_{3-y}\text{Ln}_y\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  多結晶試料を作製し、その結晶構造及び物性測定を行った。

### 6.1 $x = 0.5$ における $\text{Ln}$ 置換効果 ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Gd}$ )

$0 \leq y \leq 0.3$  における試料の作製及び格子定数変化

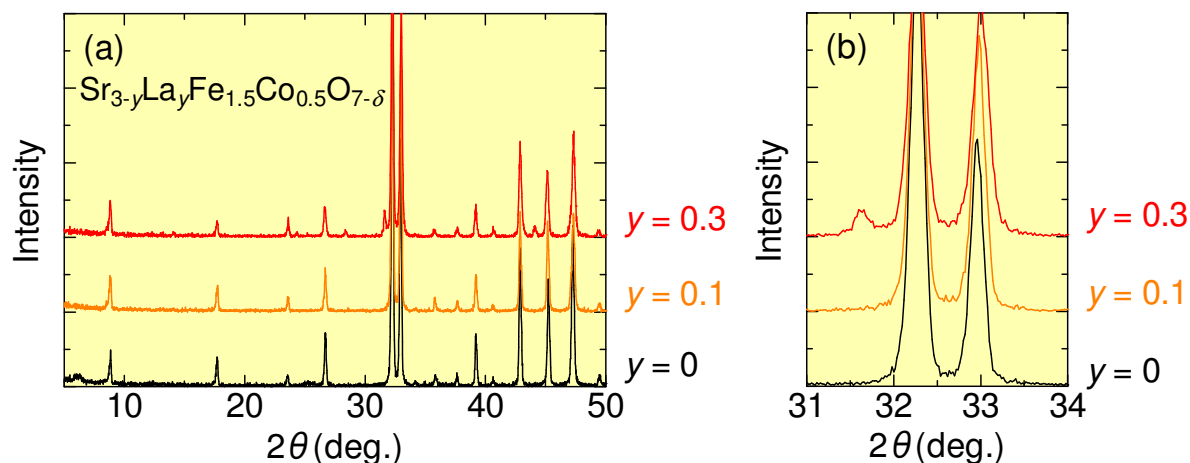


図 6.1: La 置換における X 線回折パターンの  $y$  依存性 (a)。(a) の  $31^\circ \sim 34^\circ$  付近のピークの拡大図 (b)

強磁性相の  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$  において、A サイトの  $\text{Sr}^{2+}$  を  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}=\text{La, Pr, Gd}$ ) で置換した  $\text{Sr}_{3-y}\text{Ln}_y\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$  多結晶試料を作製した。図 6.1 は  $\text{Sr}_{3-y}\text{La}_y\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$  ( $y=0, 0.1, 0.3$ ) における X 線回折パターンを表している。置換量  $y$  の増加に伴い、 $31.5^\circ$

付近に不純物ピークが現れる。この不純物ピークは 327 型層状ペロブスカイト構造ではなく、3次元ペロブスカイト構造によるものである。さらに置換量  $y$  が増加すると、3次元ペロブスカイト構造が著しく安定化され、良質な 327 型層状ペロブスカイト多結晶試料の作製が困難になった。そこで本研究では、La 以外の Pr, Gd 置換についても比較的不純物相の少ない  $0 \leq y \leq 0.3$  の試料について物性測定を行った。図 6.2(a) は Ln 置換した Sr<sub>2.7</sub>Ln<sub>0.3</sub>Fe<sub>1.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>7-δ</sub> ( $y=0.3$ ) の X 線回折パターンであり、格子定数の連続的な変化はみられるが結晶の対称性(空間群)の変化は観測されなかった。図 6.2(b) に X 線回折パターンから求めた格子定数(空間群  $I4/mmm$ )を示す。横軸は A サイトの平均イオン半径である。A サイトの平均イオン半径が減少するとともに、 $a$  軸長と  $c$  軸長とも系統的に減少している。

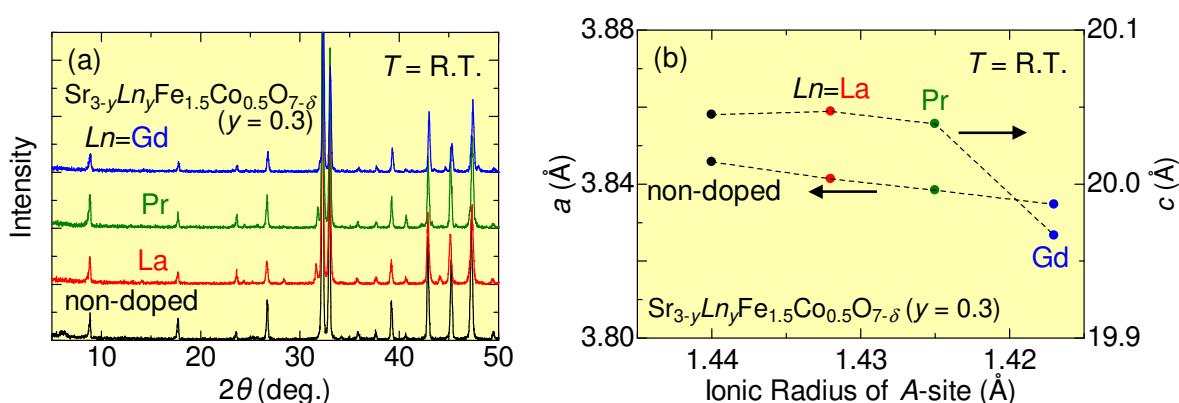


図 6.2: Ln 置換 Sr<sub>3-y</sub>Ln<sub>y</sub>Fe<sub>1.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>7-δ</sub> ( $y=0.3$ ) における X 線回折パターン (a)。 (a) より求めた格子定数の Ln 置換依存性 (室温)(b)

## 6.2 Sr<sub>2.7</sub>Ln<sub>0.3</sub>Fe<sub>1.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>7-δ</sub> の物性

本節では、不純物相を含まない Ln 置換の固溶限界である  $y=0.3$  に着目し、その物性について説明する。Ln 置換では、意図していたほど酸素量が増加せず、これ以降の測定結果は B サイトの平均価数が減少した試料での物性に対応している。

### 磁化の温度依存性及び Ln 置換による $T_{CW}$ 変化

図 6.3(a) に Ln 置換 Sr<sub>3-y</sub>Ln<sub>y</sub>Fe<sub>1.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>7-δ</sub> ( $y=0.3$ ) 試料における磁化の温度依存性を示す。non-doped → La → Pr → Gd と A サイトの平均イオン半径が減少することで、150K 以下でみられる強磁性的な磁化の増大が抑制されていることがわかる。図 6.3(b) は、逆帯磁率の温度依存性から見積もったキュリー・ワイス温度  $T_{CW}$  である。A サイトの平均イオン半径が減少することで、 $T_{CW}$  が 220K (non-doped) から 170K (Gd) へと低下している。これらのことから、Ln 置換により著しく強磁性相関が弱まっていることがわかる。

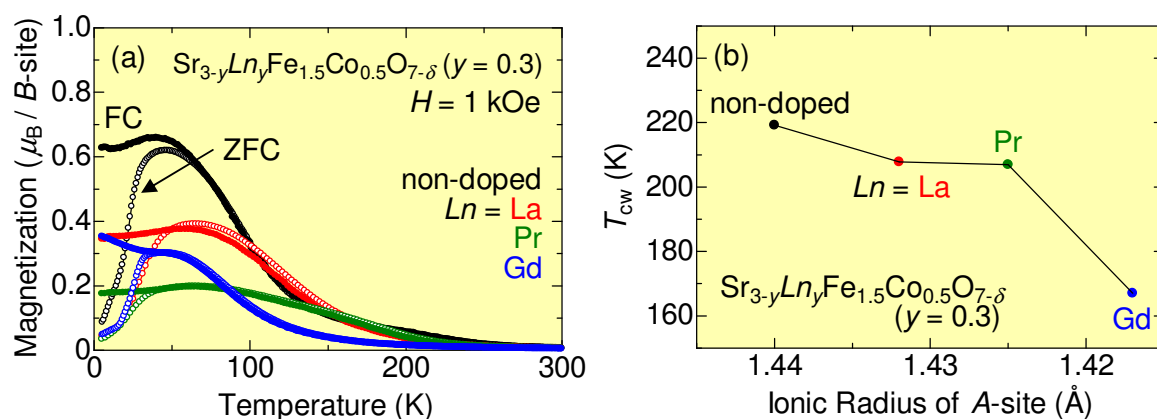


図 6.3:  $\text{Ln}$  置換 ( $y=0.3$ ) における磁化の温度依存性 (a) 及び逆帯磁率の温度依存性から見積もった  $T_{\text{CW}}$  変化 (b)

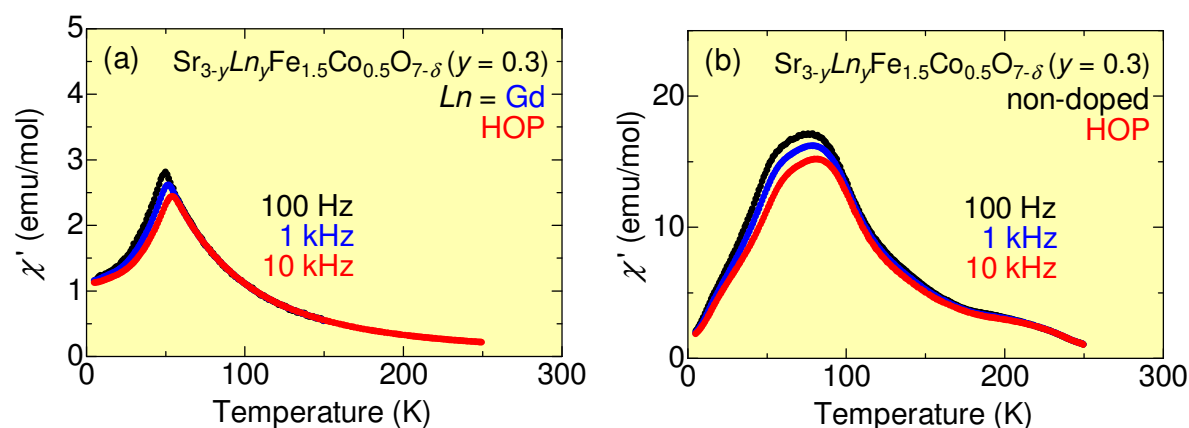


図 6.4: Gd 置換 ( $y=0.3$ ) 試料及び non-doped(HOP) 多結晶試料 (b) における交流帯磁率 (実部  $\chi'$ ) の温度依存性

図 6.4(a) は最も強磁性相関が弱まっていると考えられる Gd 置換 ( $y=0.3$ ) 試料における交流帯磁率 (実部  $\chi'$ ) の温度依存性を示している。図 6.4(b) に第 5.3 節で示した強磁性相  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$  (HOP) 多結晶試料における交流帯磁率 (実部  $\chi'$ ) の温度依存性を比較のために示した。Gd 置換試料では、強磁性相においてみられる 150K 付近の交流帯磁率の増大が完全に抑制されている。また 50K 付近でみられるすどいカスブは、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$  (as grown) 多結晶試料でみられる振舞いに類似しており、スピングラス状態であることを示している。

### M-H 曲線

図 6.5 に  $y=0.3$  (non-doped, La, Gd) 試料における 5K (a) 及び 50K (b) での M-H 曲線を示す。5K の M-H 曲線では、La 置換を行った試料でのみ飽和磁化の減少が見られる。し

かし、5K の Gd 置換試料の  $M$ - $H$  曲線では Gd イオンの秩序化した  $4f$  モーメントの分だけ磁化が増大している可能性がある。そこで図 6.5(b) に、Gd の  $4f$  モーメントが秩序化する温度以上の 50K で測定した  $M$ - $H$  曲線を示す。一般に、ペロブスカイト型酸化物で見られる  $Ln$  の  $4f$  電子と遷移金属元素の  $3d$  電子によるスピン-スピン相互作用や  $4f$  モーメントの秩序化は、30K 以下で発現する。従って 50K は、Gd イオンの  $4f$  モーメントの影響を十分に無視できる温度であると考えられる。50K の  $M$ - $H$  曲線では、 $Ln$  置換したすべての試料において飽和磁化の減少がみられた。

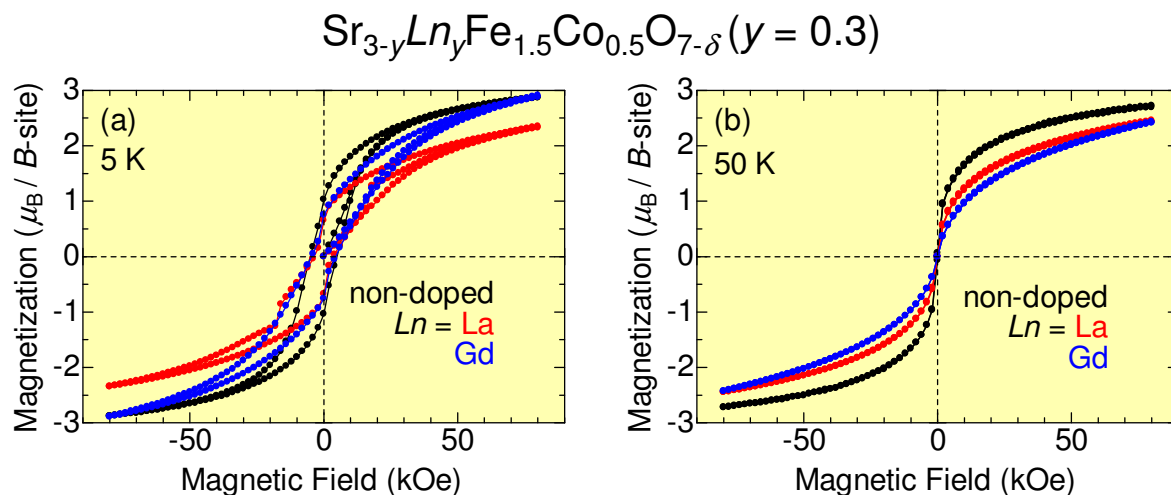


図 6.5:  $Ln$  置換における 5K (a) 及び 50K (b) での  $M$ - $H$  曲線

#### 電気抵抗率と MR の温度依存性

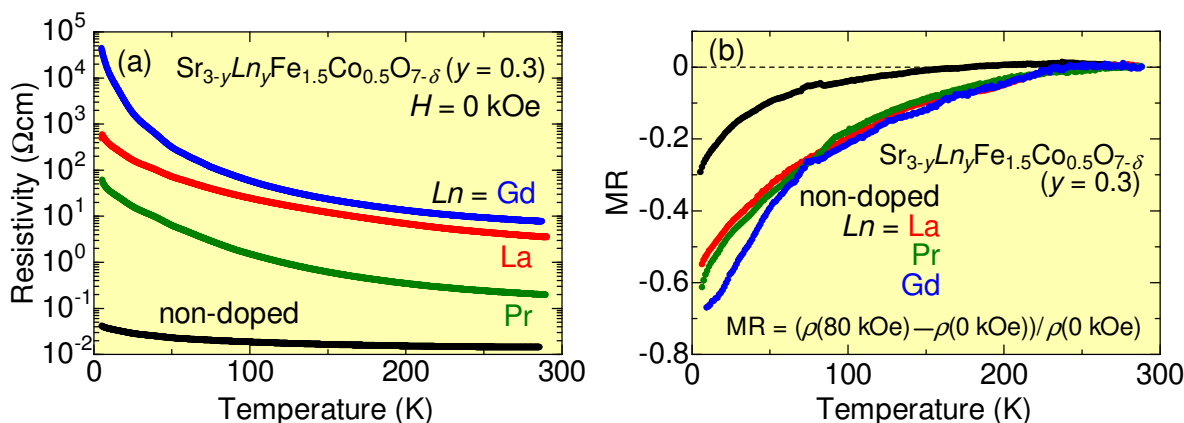


図 6.6:  $Ln$  置換における電気抵抗率 (a) 及び MR(b) の温度依存性

図 6.6 に、 $Ln$  置換した試料の電気抵抗率 (a) 及び MR(b) の温度依存性を示す。 $Ln$  置換した試料では室温での電気抵抗率が 1~2 桁程度上昇し、絶縁体的な温度変化を示す (図

6.6(a))。一般に電気抵抗率は強磁性体では低く、反強磁性体では高くなる。これは、スピンの平行である方がスピン散乱による効果が少ないことに起因している。磁化の温度変化と合わせて考えると、 $Ln$  置換による電気抵抗率の増大は反強磁性 (非磁性) クラスターの増大を示している。また図 6.6(b) より、 $Ln$  置換した試料では MR が増大していることがわかる。その原因を以下に考察する。

電気抵抗測定の結果から、意図した  $Ln$  置換による酸素欠損量  $\delta$  の減少はなく、 $B$  サイトの平均価数が予想される値よりも大きく減少していることが考えられる。本研究では、 $Sr_{2.7}Gd_{0.3}Fe_{1.5}Co_{0.5}O_{7-\delta}$  ( $Gd$  置換) においても水素還元 TG 法を行った。しかし、装置の上限温度である  $1100^{\circ}C$  においても、完全には還元されなかった。そこでヨウ素滴定を用いて、 $Sr_3Fe_{1.5}Co_{0.5}O_{7-\delta}$  (non-doped) と  $Sr_{2.7}Gd_{0.3}Fe_{1.5}Co_{0.5}O_{7-\delta}$  ( $Gd$  置換) の酸素欠損量を測定した。その結果、2つの試料の酸素量はほぼ変わらない (このことは  $Ln$  置換により  $B$  サイトの平均価数が減少していることを意味している) ことを確認した。図 6.6(b) でみられる MR の増大も、 $B$  サイトの平均価数の減少による AFM クラスターの増大に起因していることが考えられる。

### 6.3 $Ln$ 置換におけるメタ磁性転移

次に、 $Ln$  置換した試料においてメタ磁性転移が観測されたので説明する。メタ磁性転移とは、反強磁性的なスピン配列に強い磁場を印加した場合に、スピンの反平行から著しく外れ遂には平行になってしまう過渡現象である。

図 6.7 に、 $Sr_{2.7}La_{0.3}Fe_{1.5}Co_{0.5}O_{7-\delta}$  における 5K での  $M-H$  曲線 (上段) 及び MR- $H$  曲線 (下段) を示す。黒線は  $0 \rightarrow 80kOe$ 、青線は  $80 \rightarrow -80kOe$ 、赤線は  $-80 \rightarrow 80kOe$  の磁場掃引過程を表す。 $M-H$  及び MR- $H$  曲線の黒線では異常はみられない。しかし、青線及び赤線ではそれぞれ  $-16kOe$ 、 $16kOe$  付近でメタ磁性転移を示す (図 6.7 上段)。またこのメタ磁性転移磁場付近で、MR の急激な減少がみられる (図 6.7 下段)。黒線においてメタ磁性転移が観測されないのは、磁場掃引前には磁区のスピン方向がランダムなためである。このメタ磁性転移は non-doped 試料では観測されない。また  $4f$  モーメントを持たない  $La$  置換においても観測されることから、 $4f$  モーメントの磁場誘起転移によるものではないことがわかる。

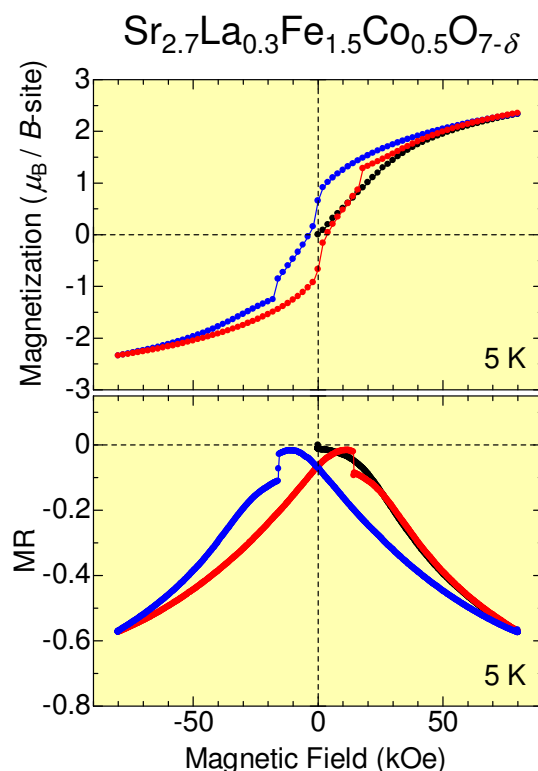


図 6.7:  $Sr_{2.7}La_{0.3}Fe_{1.5}Co_{0.5}O_{7-\delta}$  における 5K での  $M-H$  曲線 (上段) 及び MR- $H$  曲線 (下段)

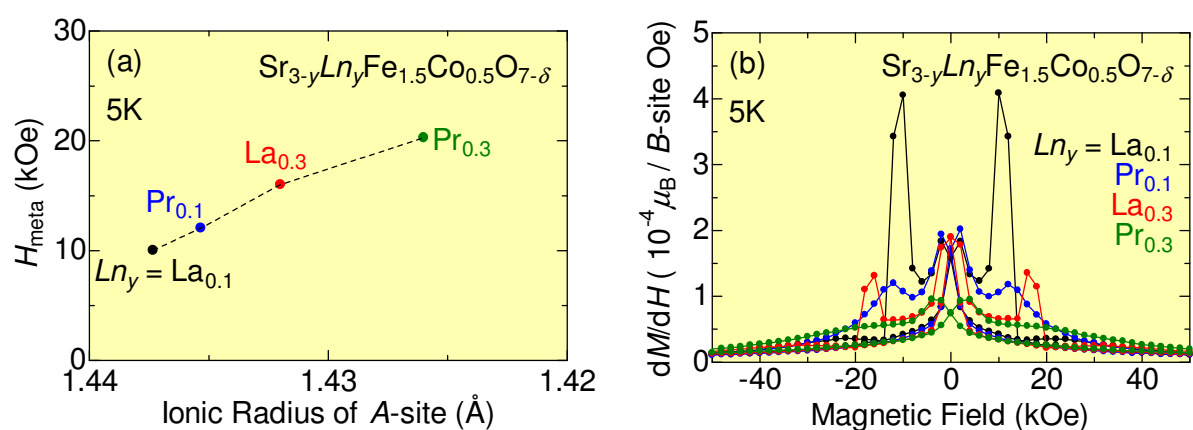


図 6.8: メタ磁性転移磁場  $H_{\text{meta}}$  の A サイトの平均イオン半径に対する変化 (a)。La 及び Pr 置換における  $M$ - $H$  曲線の磁場微分 (b)

メタ磁性転移は  $Ln$  置換したすべての試料で観測され、特に La 及び Pr 置換において飛びが顕著に現れた。図 6.8 にメタ磁性転移磁場の A サイトの平均イオン半径に対する変化 (a) と、La 及び Pr 置換における  $M$ - $H$  曲線の磁場微分 (b) を示す。図 6.8(a) から、A サイトの平均イオン半径が小さくなるほどメタ磁性転移磁場が上昇していることがわかる。また転移磁場の上昇に伴い、 $M$ - $H$  曲線での飛びの変化率は小さくなる。次節でこのメタ磁性転移と MR について考察する。

### 6.3.1 メタ磁性転移とMRについての考察

ここでは、 $Ln$  置換において観測されたメタ磁性転移についての考察を述べる。先に述べたように、メタ磁性転移とは反強磁性的なスピン配列に強い磁場を印加し、強磁性的なスピン配列になるまでの過渡現象である。つまり、 $Ln$  置換により反強磁性クラスターが増大したことでメタ磁性的な振舞いが顕著に現れたと考えられる。そのためメタ磁性的振舞いは、反強磁性クラスターに対して磁場を印加した場合に起きていると推察できる。なお、 $Ln$  置換においてみられるメタ磁性的な振舞いは数回の磁場掃引に対しても同様の振舞いを示すため、ドメインローテーションによるものではなく相転移現象であると考えられる。以下にメタ磁性転移の発現メカニズムのモデルを示す。

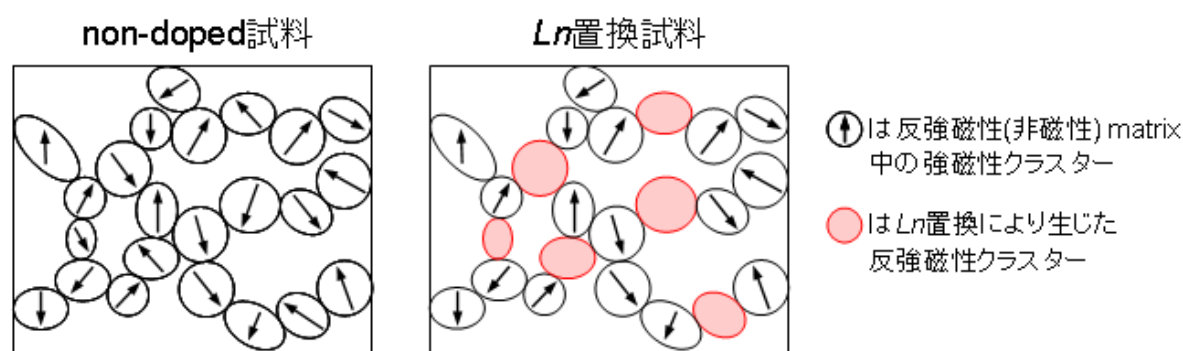


図 6.9:  $Ln$  置換効果の模式図

図 6.9 に示すように  $Ln$  置換を行うことで、non-doped 試料中にある強磁性クラスターの一部が反強磁性クラスターに変化する。この  $Ln$  置換により生じた反強磁性クラスター中では、 $Ln^{3+}$  の周りにある 3 価の Fe 及び Co イオンと  $Sr^{2+}$  の周りにある 4 価の Fe 及び Co イオンが混ざり合った状態になっており、酸素欠損に起因した反強磁性クラスターに比べ強磁性相関と反強磁性相関が強く競合している。そのため、微小な磁場でも異なるスピン状態に変化させることができると考えられる。

図 6.10 は、 $Ln$  置換により生じた反強磁性クラスター内のスピン状態を示している。反強磁性クラスター内のスピンは、図 6.10(a) のように容易化軸方向に反強磁性的スピン配列をもつと考えられる。次にこの容易化軸の垂直方向に磁場を印加したとする。異方的な結晶構造を持つ  $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$  では磁気異方性が大きいので、磁場が弱い場合には反強磁性的スピン配列 (図 6.10(a)) の状態を保つ。ところが磁場が強くなってくると、メタ磁性転移磁場  $H_{meta}$  において図 6.10(b) のようにスピンの向きが磁場方向に少しだけ傾く。このスピンのフロップにより、メタ磁性転移が発現していると考えられる。磁場が弱くなってくると再び図 6.10(a) の状態に戻る。逆方向に磁場を印加した場合も同様に、メタ磁性転移を示す。このようなメカニズムにより、 $M-H$  及び  $MR-H$  曲線のループに飛びが観測されていると考えられる。

実際には、 $Ln$  置換試料は多結晶であるため容易化軸方向に磁場が印加されている反強磁性クラスターも存在している。しかし、容易化軸方向に磁場を印加しスピンのフロップを起こすためには、印加磁場方向が垂直である場合に比べより大きな磁場が必要であること



が推察できる。従って、ここでは上記の場合を例に挙げ考察した。

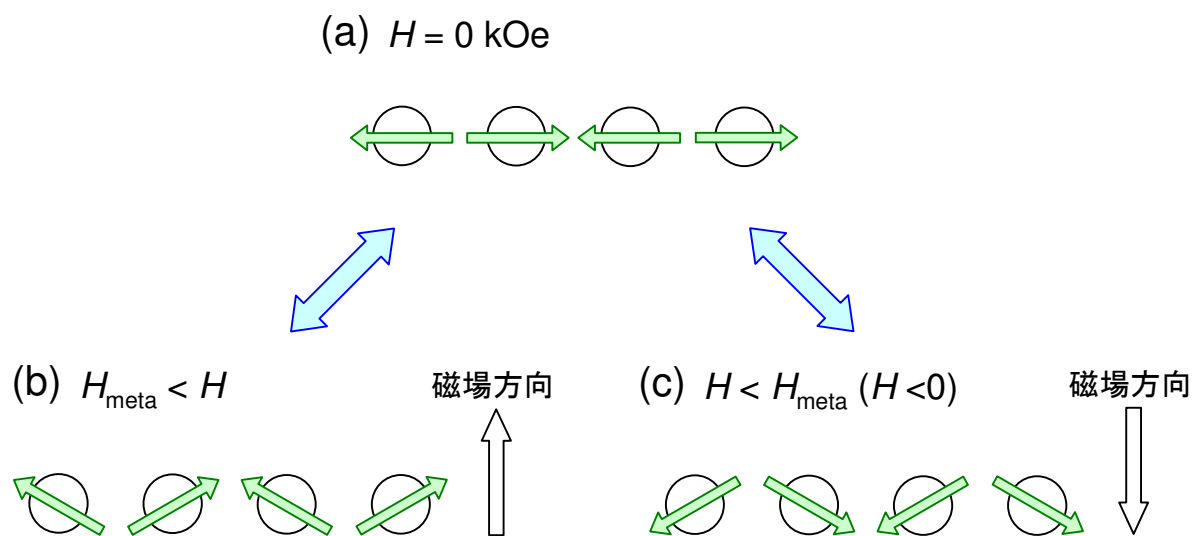


図 6.10: メタ磁性転移の発現メカニズムのモデル。  $H_{\text{meta}}$  はメタ磁性転移磁場を表す

# 第7章 本論文のまとめ

## 7.1 まとめ

$\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.2, 0.5, 1.0$ ) の酸素量の決定 (第4章)

$\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  では、 $\text{Fe}^{4+}$  及び  $\text{Co}^{4+}$  の不安定さに起因した酸素欠損が物性に大きな影響を与える。従って、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  の機能性を正確に評価するためには、酸素量の決定が必要不可欠である。本研究では、水素還元 TG 法を用いて酸素量の決定を行った。

その結果として、表 7.1 に示すように各試料での酸素欠損量が求められた。

組成	酸素欠損量 $\delta$	B サイトの平均価数
$x=0.2$	0.11	3.89
$x=0.5$	0.15	3.85
$x=1.0$	0.36	3.64

表 7.1: 酸素欠損量  $\delta$  及び B サイトの平均価数

$\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  の異方的磁気輸送特性 (第5章)

$\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  は、全組成域において絶縁体的な振舞いを示す。しかし、異方的な層状構造を持つ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  では、層内は層間に比べ著しく電気伝導性が良いことが期待できる。さらに良質な単結晶を作製することで、トンネル磁気抵抗の観測も可能である。そこで本研究では、スピングラス相 ( $x=0.2$ ) と強磁性相 ( $x=0.5$ ) において酸素欠損を抑制した良質な単結晶を作製し、その詳細な物性測定を行った。

物性測定を行った結果、 $x=0.5$  において  $c$  軸方向を容易化軸とする大きな磁気異方性を観測した。また  $ab$  面内の電気抵抗率では、磁化に強磁性的な立ち上がりが見られる温度 (100K 以下) において金属的な振舞いがみられた。 $x=0.5$  の  $ab$  面内の MR は、面間の MR に比べ印加磁場の方向に関わらず 2 倍程度大きい。この MR の大小について考察を述べた。

$x=0.5$  でみられる MR の異方性は、発現メカニズムの違いに起因していると考えられる。 $ab$  面間で観測された MR は、327 型層状ペロブスカイト型酸化物においてみられるトンネル磁気抵抗 (TMR) である。一方、 $ab$  面内の MR は強磁性クラスター間のパーコレーションの変化により発現していると考えた。

## Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>7-δ</sub> の A サイト置換効果 (第 6 章)

Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>7-δ</sub> の酸素欠損は、Fe<sup>4+</sup> と Co<sup>4+</sup> が不安定であることに起因している。従って、A サイトを 3 価の元素で置換し、B サイトの平均価数を下げることで酸素欠損を抑えられることが期待できる。そこで本研究では、酸素欠損を抑え電気伝導性を高めることを目的に、A サイトを Ln<sup>3+</sup> (Ln=La, Pr, Sm, Gd) で置換した Sr<sub>3-y</sub>Ln<sub>y</sub>Fe<sub>1.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>7-δ</sub> を作製し、その結晶構造解析と物性測定を行った。

その結果、期待とは反して Ln 置換により B サイトの平均価数が予想より減少していることを確認した。つまり Ln 置換による酸素量の変化はなく、Ln<sup>3+</sup> の分だけ B サイトの平均価数が減少した。また Ln 置換を行った試料においてメタ磁性転移を観測した。このメタ磁性転移磁場において、MR にも飛びがみられ 10% 程度急激に変化する新しいタイプの MR 効果を発見した。メタ磁性転移の発現メカニズムについて考察を行った。6.3.1 節では、印加磁場方向が容易化軸の垂直方向である場合を例に挙げ説明した。Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>7-δ</sub> は磁気異方性が大きく、反強磁性クラスター中のスピンは容易化軸方向に反強磁性的な配列をしていることが考えられる。その反強磁性配列の垂直方向に強い磁場を印加すると、スピンの反強磁性配列から磁場方向にある角度傾いた状態へフロップする。このスピンのフロップにより、メタ磁性転移が発現していると推察した。

## 7.2 今後の課題

Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>7-δ</sub> において、ペロブスカイト型 Mn 酸化物以外の系で初めて TMR の観測に成功した。今後は、より強磁性的な振舞いを示す  $x=1.0$  において酸素欠損量を抑制した良質な単結晶を作製することで、さらなる巨大な TMR の発現が期待できる。

多結晶でしか得られていない組成域の単結晶を作製し、それを用いることでより詳細な物性研究を行うことができる。その結果、現在まで明らかにされていない強磁性の発現メカニズムの解明が期待できる。

## 参考文献

- [1] T. Kimura, A. Asamitsu, Y. Tomioka, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **79**, 3720 (1997).
- [2] 中村繁, 修士論文, 上智大学 (2005).
- [3] J. B. Torrance, P. Lacorre, and A. I. Nazzari, Phys. Rev. **B 45**, 8209 (1992).
- [4] A. E. Bocquet, A. Fujimori, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame, S. Suga, N. Kimizuka, and Y. Takeda, Phys. Rev. **B 45**, 1561 (1992).
- [5] J. B. Goodenough, Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
- [6] J. Kanamori, J. Phys. Chem. Solids **10**, 87 (1959).
- [7] 佐野 博敏, 片田 元己, メスバウアー分光学, 日本分光学会出版 (1996).
- [8] M. Takano, N. Nakanishi, Y. Takeda, S. Naka, and Y. Takeda, Mater. Res. Bull. **12**, 923 (1977).
- [9] S. Kawasaki, M. Takano, R. Kanno, T. Takeda, and A. Fujimori, J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 1529 (1998).
- [10] M. A. Señarís-Rodríguez and J. B. Goodenough, J. Solid State Chem. **116**, 224 (1995).
- [11] M. A. Korotin, S. Yu. Ezhov, I. V. Solovyev, and V. I. Anisimov, Phys. Rev. **B 54**, 5309 (1996).
- [12] K. Asai, A. Yoneda, O. Yokokura, J. M. Tranquada, G. Shirane, and K. Kohn, J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 290 (1998).
- [13] M. A. Señarís-Rodríguez and J. B. Goodenough, J. Solid State Chem. **118**, 323 (1995).
- [14] J. Wu and C. Leighton, Phys. Rev. **B 67**, 174408 (2003).
- [15] M. Itoh, I. Natori, S. Kubota, and K. Motoya, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 1486 (1994).
- [16] Despina Louca and J. L. Sarro, Phys. Rev. Lett. **91**, 155501 (2003).

- [17] S. Yamaguchi, H. Taniguchi, H. Takagi, T. Arima, and Y. Tokura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 1885 (1995).
- [18] T. Saitoh, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda, and M. Takano, *Phys. Rev. B* **56**, 1290 (1997).
- [19] M. Kriener, C. Zobel, A. Reichl, J. Baier, M. Cwik, K. Berggold, H. Kierspel, O. Zabara, A. Freimuth, and T. Lorenz, *Phys. Rev. B* **69**, 094417 (2004).
- [20] Y. Shimada, S. Miyasaka, R. Kumai, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **73**, 134424 (2006).
- [21] J. Matsuno, Y. Okimoto, Z. Fang, X. Z. Yu, Y. Matsui, N. Nagaosa, M. Kawasaki, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 167202 (2004).
- [22] M. Kubota, H. Fujioka, K. Hirota, K. Ohoyama, Y. Moritomo, H. Yoshizawa, and Y. Endoh, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 1606 (2000).
- [23] T. Kimura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, M. Tamura, and Y. Tokura, *Science* **274**, 1698 (1996).
- [24] K. Kuzushita, S. Morimoto, S. Nasu, and S. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 2767 (2000).
- [25] A. Maljuk, J. Strepfer, C. Ulrich, M. Sofin, L. Capogna, C.T. Lin, and B. Keimer, *Journal of Crystal Growth* **273**, 207 (2004).
- [26] Y. Breard, C. Michel, M. Hervieu, F. Studer, A. Maignan, and B. B. Raveau, *Chem. Mater.* **14**, 3128 (2002).
- [27] G.K<sub>H</sub>. Rozenberg, G.Y<sub>U</sub>. Machavariani, M.P. Pasternak, A.P. Milner, G.R. Hearne, R.D. Taylor, and P. Adler, *Phys. Stat. Sol. (b)* **211**, 351 (1999).
- [28] S. Ghosh and P. Adler, *J. Mater. Chem.* **12**, 511 (2002).
- [29] S. Ghosh and P. Adler, *J. Solid. Commun.* **116**, 585 (2000).
- [30] Y. Breard, C. Michel, A. Maignan, and B. Raveau, P. Adler *J. Solid. Commun.* **118**, 517 (2001).
- [31] T. Motohashi, B. Raveau, M. Hervieu, A. Maignan, V. Pralong, N. Nguyen, and V. Caignaert, *J. Phys. Condens. Matter* **18**, 2157 (2006).
- [32] L. Mogni, F. Prado, H. Ascolani, M. Abbate, M. S. Moreno, A. Manthiram, and A. Caneiro, *J. Solid State Chem.* **178**, 1559 (2005).
- [33] P. Adler, *J. Mater. Chem.* **9**, 471 (1999).
- [34] M-S. Song, S-Y. kim, and J-Y. LEE, *Ceramics Silikaty* **48**, 175 (2004).

- [35] 野田耕平, 修士論文, 上智大学 (2001).
- [36] 株式会社神戸製鋼所, 高温・高圧利用装置, [http://www.kobelco.co.jp/mach-eng/products/ip/product/hip\\_03.html](http://www.kobelco.co.jp/mach-eng/products/ip/product/hip_03.html)
- [37] Ronan Le Toquin, Werner Paulus, Alain Cousson, Carmelo Prestipino, and Carlo Lamberti, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 13161 (2006).
- [38] Lassi Karvonen, Samuli Räsänen, Hisao Yamauchi, and Maarit Karppinen, *Chemistry Letters* **36**, 1176 (2007).
- [39] Lassi Karvonen, Hisao Yamauchi, and Maarit Karppinen, *Chem. Mater.* **20**, 7143 (2008).
- [40] M. Karppinen, M. Matvejeff, K. Salomäki, and H. Yamauchi, *J. Mater. Chem.* **12**, 1761 (2002).
- [41] 佐藤智則, 修士論文, 上智大学 (2007).
- [42] R. A. Young, *The Rietveld Method*, Oxford Univ. Press, Oxford Chap.1 (1993).
- [43] F. Izumi, and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, 321-324 198 (2000).
- [44] 赤木暢, 修士論文, 上智大学 (2008).
- [45] Y. Breard, C. Michel, A. Maignan, and B. Raveau, *Solid State Commun.* **118**, 517 (2001).
- [46] M. Matvejeff, M. Lehtimäki, A. Hirasa, Y-H. Huang, H. Yamauchi, and M. Karppinen, *Chem. Mater.* **17**, 2775 (2005).
- [47] T. Kimura, Y. Tomioka, R. Kumai, Y. Okimoto, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3940 (1999).
- [48] H. Sakai, K. Ito, R. Kumai, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **76**, 155112 (2007).

## 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。研究者としてだけでなく、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。すばらしい研究環境を与えていただき、充実した研究生生活を過ごせたことを深く感謝いたします。

赤星大介講師には、研究方針などについて大変貴重なアドバイスを数多くいただき、心から感謝しております。赤星先生の試料合成に関する豊富な知識と経験なしには、この研究は進められなかったと思います。また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も大変お世話になりました。

研究室の先輩である赤木暢さん、中村文暁さん、田先雷太さん、福島瞬さんには大変お世話になりました。赤木さんには、3年間を通して大変お世話になりました。卒業研究を直接指導していただいただけでなく、3年間を通して多くのアドバイスをいただき感謝しております。物性測定での問題点を一緒に解決していただいたことで、修士論文を書きあげることができました。中村さんには、実験装置の使い方など熱心にご指導いただきました。中村さんに教えていただいた装置に関する知識は、新しい装置の立ち上げやメンテナンスなどでとても役立ちました。ありがとうございました。田先さんには固体物理はもとより、光物性研出身という経験を活かした視野の広いアドバイスをいただき、ありがとうございました。また、実験だけでなく就職活動の際には貴重なアドバイスをいただき感謝しております。田先さんの「研究室のムードメーカー」として貢献している姿はとても印象的でした。福島さんには、試料作製の際に豊富な知識を活かしたアドバイスをいただき大変お世話になりました。また実験についての指導だけでなく、研究者としての心構えも教えていただきました。特に、福島さんに勧めていただいた国際学会を通して大きく成長することができたと実感しております。

同輩の人見真旦君、裴明学君、山本啓太君とは研究を通じて様々な苦労や喜びを共に分かち合うことができました。特に人見君のおかげで、忙しいながらも楽しい大学院生活を過ごせました。学部時代に二人で行った日本物理学会や大学院1年次の夏の学校はいい思い出です。本当にありがとうございました。

研究室の後輩である宮内康宏君、中山隼吾君、江原瑞明君、井土ゆかりさん、中島健太郎君、川西庸平君、中村亮太君、富永奈穂子さん、岩元広樹君、尾上慎太郎君にも大変お世話になりました。多くの方々に実験や装置の立ち上げなどを手伝っていただいたことで、スムーズに研究を行うことができました。大変感謝しています。

関根智幸教授、坂間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。

共同研究を通して多くの方々にご指導いただきました。同大学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。東京大学物性研究所の上田寛教授、植田浩明助教授、磯部正彦技官には水素還元TG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。東京理科大学の齋藤智彦

准教授、中野裕太さんには有益な議論をしていただき大変感謝しております。

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。