

(様式第 5 号)

XAFS 法による新奇ペロブスカイト型鉄酸化物の電子構造とその 温度依存性の研究

XAFS study of electronic structures and their temperature dependence of novel perovskite iron oxides

和達大樹^A、高橋龍之介^A、
Hiroki Wadati^A, Ryunosuke Takahashi^A,

^A兵庫県立大
^AHyogo Pref. Univ.

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開 {論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表} が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

($\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x$)_{2/3} $\text{La}_{1/3}\text{FeO}_3$ は新規の Fe 系ペロブスカイト型酸化物である。x=0 では Fe の電荷・スピン整列が起こることが知られているが、他組成での電子状態は全く未解明である。今回は放射光 XAFS により、Fe の吸収端や、近接原子間距離の温度依存性の観測に成功した。特に x=0 と x=1 では異なる振る舞いが見られ、基底状態が全く異なる可能性を示している。

(English)

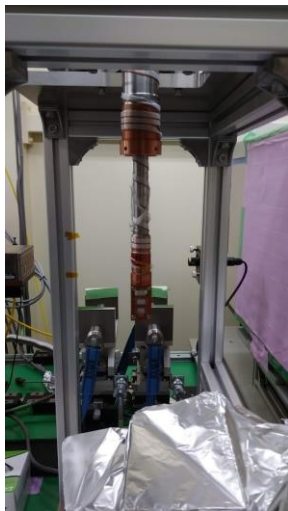
($\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x$)_{2/3} $\text{La}_{1/3}\text{FeO}_3$ is a novel Fe-based perovskite oxide. It is known that the charge/spin ordering of Fe occurs at x = 0, but the electronic states of other compositions are still unknown. In this study, we succeeded in observing the temperature dependences of the Fe absorption edge and of the distances between neighboring atoms by synchrotron radiation XAFS. In particular, different behaviors were observed at x = 0 and x = 1, indicating that their ground states may be completely different.

2. 背景と目的

遷移金属酸化物は、銅酸化物の高温超伝導の発見以降、精力的に研究されている。例えば、高い価数を持つ 3 価銅酸化物では、新たな超伝導発現機構が期待できる。本研究では、安定価数の 3 価より高い価数を持つ鉄の酸化物における、新しいスピン・電荷秩序に着目した。その中でもペロブスカイト型の結晶構造を持つ鉄酸化物 $\text{Sr}_{2/3}\text{La}_{1/3}\text{FeO}_3$ は、190 K においてスピン・電荷の秩序が起こることから注目を集めてきた。この秩序相では、[111] 方向に伝搬する 6 倍周期の磁気秩序と 3 倍周期の電荷秩序 ($\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{5+}\dots$) がカップルしていることが知られている。その一方、結晶構造は立方晶から [111] 方向にわずかに歪んだ菱面体晶となっており、この歪みや格子定数の大きさとスピン・電荷秩序の安定性の関係については全く未解明であった。

本研究では、最近高圧合成で作製可能となった ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x$)_{2/3} $\text{La}_{1/3}\text{FeO}_3$ のバルク多結晶試料に対し、このようなスピン・電荷秩序相が、格子定数や菱面体晶歪みの大きさ、あるいは乱れを伴う局所的な格子歪みによってどのように影響を受けるかを XAFS 法に調べることを目指した。XANES 領域から得られる Fe の価数、EXAFS 領域から得られる Fe-O の結合距離、などの組成依存と温度変化に特に着目する。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)



今ビームタイムのために $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_{2/3}\text{La}_{1/3}\text{FeO}_3$ のうち、 $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 0.9, 1.0$ の組成をもつ多結晶粉末を準備した。窒化ホウ素と均一に混合したものをペレット状にして測定した。実験室での事前評価として、XRDによる結晶構造の同定および電気抵抗測定を行なっている。

最初に、Fe K端での電子状態と局所構造を室温において測定した。その後、 $x=0, 1$ の組成についてクライオスタットを用いて測定試料を冷却し、300 Kから20 Kまでの温度変化の測定を行った。

図1：低温XAFS測定の設定アップ。

4. 実験結果と考察

$x = 0, x = 1$ については温度依存性の測定も行い、Fe-O原子間距離の異なる振る舞いが観測された。図2の(a)(b)にFe K端のXAFSの解析から得られた、Fe-O原子間距離の温度依存性を示す。 $x = 0$ と $x = 1$ では、100-200 Kで同じように温度上昇に伴い急激な原子間距離の増加が確認されたが、その変化量に違いが見られる。この変化の方向性は、Fe-O原子間距離が温度上昇に伴い電荷整列温度付近で急に増加するという報告と同じである[1]。この両組成で基底状態が全く異なる可能性を示している。

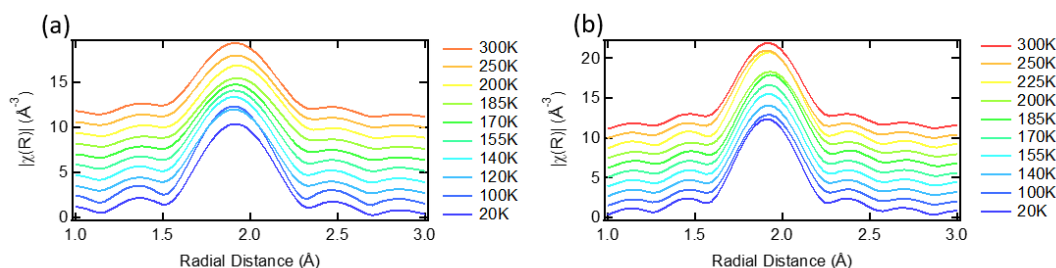


図2： $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_{2/3}\text{La}_{1/3}\text{FeO}_3$ の (a) $x = 1$ と (b) $x = 0$ の Fe-O 原子間距離の温度依存性。

5. 今後の課題

本研究により、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_{2/3}\text{La}_{1/3}\text{FeO}_3$ において $x=1$ と $x=0$ で同様の温度変化が見られ、この両組成で基底状態が全く異なる可能性を示している。今後は、この中間領域の組成に対しても、温度変化 XAFS 測定を考えている。また、実験室光源によるラマン分光測定なども組み合わせることで、この物質の電荷整列の様子を明らかにできると考えている。

6. 参考文献

[1] J. Blasco et al., Phys. Rev. B **77**, 054107(2008).

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

本研究成果についての論文を現在準備中で、2020年度の発表を目指している。

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

XAFS、鉄酸化物、電荷整列

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2017年度実施課題は2019年度末が期限となります)。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期：2021年3月)