

(Sr_{1-x}Ba_x)_{2/3}La_{1/3}FeO₃におけるスピン・電荷変調の解明

小野瀬 雅穂¹, 高橋 龍之介²

¹ 東京大学大学院 工学系研究科 物理工学専攻

² 兵庫県立大学大学院 理学研究科 物質科学専攻

要旨

ペロブスカイト型鉄酸化物 Sr_{2/3}La_{1/3}FeO₃ は、3 倍周期の電荷秩序と 6 倍周期の磁気秩序がカップルした特徴的なスピン・電荷秩序を示すことから注目を集めている。この物質に対し Ba 置換によりバンド幅制御をおこなった (Sr_{1-x}Ba_x)_{2/3}La_{1/3}FeO₃ は、0 ≤ x ≤ 0.75 までは x = 0 と同じスピン・電荷秩序を示すが、0.9 ≤ x ≤ 1 では 2 つの磁気転移が存在し、粉末中性子回折から、高温側の相は G-type 反強磁性秩序・低温側の相は x = 0 と同じ 6 倍周期の磁気秩序を持つことが明らかになっていた。しかし両相での電荷不均化の有無については未解明であった。そこで本研究では、x = 1 において ⁵⁷Fe メスバウアー分光を実施し、そこでの電荷状態について調査した。低温相のスペクトルは Fe³⁺ と Fe⁵⁺ に対応する 2 つの sextet の重ね合わせでフィッティングでき、x = 0 と同じスピン・電荷秩序相が発現していることが明らかになった。一方高温側の相ではピークのブロードニングと非対称なスペクトル形状から、スピン及び電荷が遅いダイナミクスで揺らぐガラス的な電子状態が発現している可能性が示唆された。

著者紹介

小野瀬雅穂：

東京大学物理工学専攻賀川研究室に所属。これまで大阪大学基礎工学研究科石渡研究室（2018 年度まで東京大学物理工学専攻）において高圧合成法による新奇ペロブスカイト型鉄酸化物の開拓をおこなってきた。本研究では、物質合成とメスバウアー分光の解析を担当した。

高橋龍之介：

兵庫県立大学理学研究科物質科学専攻和達研究室に所属。これまで (Sr_{1-x}Ba_x)_{2/3}La_{1/3}FeO₃ や Eu 系化合物における XAFS 測定をおこなってきた。本研究では、メスバウアー分光の解析と、以前の XAFS 測定との整合性に関する考察を担当した。

研究背景と目的

ペロブスカイト型 3d 遷移金属酸化物は典型的な強相関係であり、Mott 絶縁体相の近傍において、電子の持つスピン・電荷・軌道自由度を背景とした多彩な物性を発現する。その中でも、異常高原子価状態の Fe イオンを含む酸化物は、負の電荷移動エネルギーのもとで dp 混成が非常に強くなるという特徴を持ち、通常原子価の Mott 絶縁体では見られない特異な電子状態を発現することから注目を集めてきた。例えば Fe⁴⁺ を含む SrFeO₃ は multi-q の相を含む多彩ならせん磁性相を示し¹、それらの安定性はわずかな元素置換によって敏感に変化する²。また Fe^{3.67+} を含む Sr_{2/3}La_{1/3}FeO₃ は、図 1 に示されるような特徴的なスピン・電荷秩序を示すことから注目を集めている^{3,4}。そこでは局在化したリガンドホールが Fe³⁺・Fe⁵⁺ 間の強磁性的な交換相互作用を媒介する一方、Fe³⁺・Fe³⁺ 間には反強磁性的な超交換相互作用が働くことで、3 倍周期の電荷秩序と 6 倍周期のコリニアーな磁気秩序が擬立方晶の [111] 方向へ向かって協調的に安定化されている。

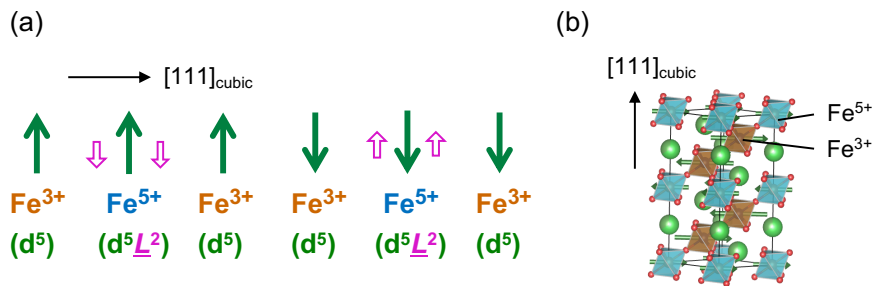


図 1 (a)Sr_{2/3}La_{1/3}FeO₃におけるスピン・電荷秩序の模式図。Lはリガンドホールを表す。(b) Sr_{2/3}La_{1/3}FeO₃の結晶構造。

この物質に対し Ba 置換によりバンド幅制御をおこなった $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_{2/3}\text{La}_{1/3}\text{FeO}_3$ は、 $0 \leq x \leq 0.75$ までは $x=0$ と同じスピン・電荷秩序を示すが、 $0.9 \leq x \leq 1$ では 2 つの磁気転移が存在し、粉末中性子回折から、高温相は G-type 反強磁性秩序・低温相は $x=0$ と同じ 6 倍周期の磁気秩序を持つことがこれまでの我々の研究によって明らかになっていた。しかし低温側の相において、電荷秩序に関しても $x=0$ と同じ相が発現しているのかについては直接的な手がかりが得られていなかった。また高温側の相における電荷不均化の有無についても未解明であった。そこで本研究では、これらの点を明らかにし、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_{2/3}\text{La}_{1/3}\text{FeO}_3$ におけるスピン・電荷変調の全貌に迫るため、 $x=1$ において ^{57}Fe メスバウアー分光測定を実施した。

実験方法

測定に用いた多結晶試料は、高圧合成法により合成した。メスバウアー分光の核種は ^{57}Fe であり、線源として Rh 中に分散させた ^{57}Co を利用した。速度較正には $\alpha\text{-Fe}$ を用いた。得られたスペクトルに対して、ローレンツ関数を用いて最小二乗法によりフィッティングをおこなった。メスバウアー分光は、京都大学複合原子力科学研究所の北尾真司准教授・瀬戸誠教授のご協力のもと実施した。

結果と考察

得られたメスバウアー分光スペクトルとローレンツ関数によるフィッティングを図 2 に示す。常磁性相に対応する $180\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$ のスペクトルは磁気分裂を示しておらず、四極子分裂を仮定した doublet でよくフィッティングできた。 $77\text{K} \leq T \leq 140\text{K}$ のスペクトルは Fe^{3+} と Fe^{5+} に対応する 2 つの sextet の重ね合わせでフィッティングでき、 $x=0$ と同じスピン・電荷秩序相の発現を支持する結果となった。G-AFM 相に対応する 160K のスペクトルはブロードニングが著しく、信頼性の高いフィッティング結果を得ることは困難であったが、このスペクトルの解釈については後述する。

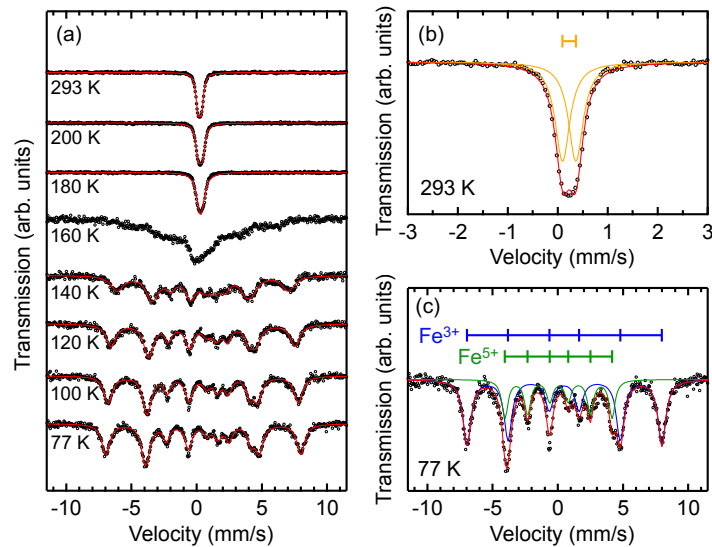


図 2(a) $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_{2/3}\text{La}_{1/3}\text{FeO}_3$ ($x=1$) のメスバウアー分光スペクトルの温度変化。赤色の線はローレンツ関数によるフィッティングを示す。(b) $T=293\text{K}$ のスペクトルの拡大図。黄色の線は四極子分裂した 2 つのピーク、マーカーは各ピークの位置を示す。赤い線は両者の重ね合わせである。(c) $T=77\text{K}$ のスペクトルの拡大図。青色の線・緑色の線はそれぞれ Fe^{3+} , Fe^{5+} 由来の sextet を示す。赤い線は両者の重ね合わせである。マーカーは各ピークの位置を示す。

フィッティングにより求めたメスバウアーパラメータの温度依存性を図 3 に示す。比較のため、 $x=0$ の先行研究の報告⁵ も一緒にプロットしている。内部磁場は $x=0$ と $x=1$ で同程度の大きさとなっており、両者で同じスピン・電荷秩序相が発現していることとコンシステントである。一方、アイソマーシフト (IS) は $x=1$ の方が $x=0$ よりも 0.01 mm/s 程度系統的に大きくなっている。IS は核位置における電子密度を反映する量であり、通常は価数に対応付けて議論される場合が多い。 ^{57}Fe メスバウアー分光の場合、IS の増加は Fe の価数の減少を意味する。しかし、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_{2/3}\text{La}_{1/3}\text{FeO}_3$ 系の格子定数は Vegard 則によく従って組成 x に対し線形に変化しており、 $x=0$ と $x=1$ の間に顕著な Fe の価数の差 (酸素欠損量の差) が生じているとは考えづらい。関連物質である SrFeO_3 と BaFeO_3 では、それぞれ IS が 0.07 mm/s ⁶ および 0.146 mm/s ⁷ であると報告されており、Fe の価数が同じであるにも関わらず今回のケースと同程度の差が生じている。このことを踏まえると、 $x=0$ と $x=1$ における IS の差は、価数の差ではなく、格子定数の増大に伴う結合状態の変化に由来する可能性が高いと考えられる。具体的には、4s 電子分布の広がり、および 3d 電子の局在化による遮蔽効果の増大

という2つの要因によって、 $x=1$ では $x=0$ より核位置における電子密度が減少していると考えられる。

続いて図3(c)の四極子分裂(QS)に注目すると、スピン・電荷秩序相では $x=1$, $x=0$ の両者ともに0に近い値をとっているが、これは $\text{Fe}^{3+}(t_{2g}^3 e_g^2)$ および $\text{Fe}^{5+}(t_{2g}^3)$ の電子配置における正八面体型の高い対称性を反映していると考えられる。一方、 $\text{Fe}^{3.67+}$ の平均価数状態を取る常磁性相では、QSがスピン・電荷秩序相に比べ増大している。また、 $x=1$ は $x=0$ に比べより大きなQSを有している。この振る舞いの起源については現時点で完全に解明できていないわけではあるが、 $x=1$ では電気抵抗率が転移温度以上でも半導体的になっていることを踏まえると、室温付近でもインコヒーレントな電荷不均化が発達しており、ISに有限の分布が生じている可能性も考えられる。図3(c)のQSは単一のISを仮定して求めた値であるため、ISに分布がある場合、本来のQSの値よりも大きく見積もられてしまっている可能性がある。

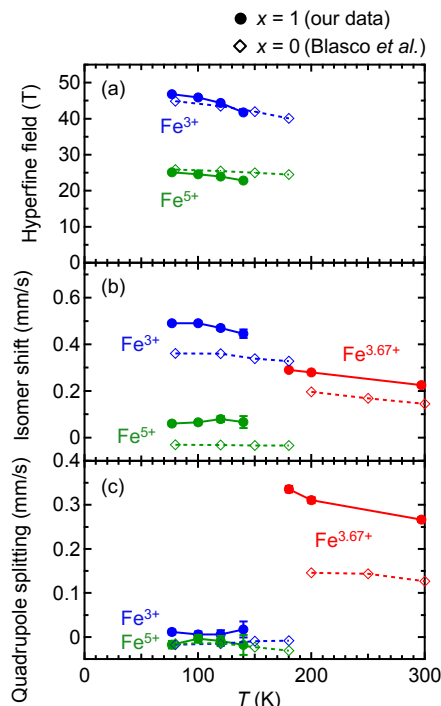


図3 メスバウアースペクトルのフィッティングから求めた $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_{2/3}\text{La}_{1/3}\text{FeO}_3$ ($x=1$) の (a) 内部磁場、(b) アイソマーシフト、(c) 四極子分裂。比較のため、 $x=0$ の先行研究の報告⁵も一緒にプロットしている。

続いて、G-AFM相に対応する160 Kのスペクトルについて考察する。このスペクトルはブロードニングが著しく、信頼性の高いフィッティング結果を得ることは困難であったが、定性的に見ると注目すべきポイントが2つある。1点目は、スペクトルの中央付近で透過率が最小となっている点である。これは、内部磁場の分布が0付近まで大きな広がりを持っていることを示している。中性子回折ではピークのブロードニングが顕著に見られないことを踏まえると、このような内部磁場のブロードな分布は、磁気秩序の空間的な不均一性ではなく、時間的な揺らぎに由来していると考えられる。すなわち、中性子回折の測定の特徴的な時間スケール($\sim 10^{-13}$ s)で見ればスピンのG-AFMにオーダーしているように見える一方で、メスバウアー分光測定より低速な時間スケール($\sim 10^{-7}$ s)で見ればスピンの時間的に揺らいでいる、という可能性が示唆される。

2つ目のポイントは、スペクトルが左右非対称になっていることで、これは非対称な価数(IS)の分布が存在することを示している。この温度ではまだ長距離の電荷秩序は発達していないものの、その前駆現象として $3\text{Fe}^{3.67+} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$ と表される価数揺らぎが存在する可能性が示唆される。この価数揺らぎの特徴的な時間スケールの具体的な評価や、前述したスピン揺らぎとの関係性の解明については今後の課題であるが、電気抵抗率の温度微分にG-AFM相への転移温度付近で弱い異常が現れていることや、以前我々が実施したEXAFS測定において、G-AFM相への転移温度付近からFe-O結合長が変化し始めていることを踏まえると、この価数揺らぎの特徴的な時間スケールは実験室の時間スケール程度まで遅くなっている可能性も考えられる。このように、この温度ではスピン及び電荷に遅いダイナミクスが存在するという意味で、ガラス的な電子状態が発現している可能性が示唆される。

このようなガラス的な電子状態が発現する起源については、現時点で完全に解明できていないわけではあるが、一つの可能性として、磁気秩序と電荷秩序の競合というシナリオが考えられる。すなわち、磁気秩序は2倍周期のG-type AFMにオーダーしようとする一方、電荷秩序は3倍周期にオーダーしようとするため、両者の周期が整合せず、長距離秩序の形成が阻害された結果ガラス的な電子状態が現れる、という可能性である。一方低温側のスピン・電荷秩序相では、磁気秩序の周期が6倍周期となるため、3倍周期の電荷秩序とカップルすることができ、長距離のスピン・電荷秩序相が形成さ

れると考えられる。

結論と展望

本研究により明らかになった $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_{2/3}\text{La}_{1/3}\text{FeO}_3$ の電子相図を図4に示す。本研究で実施したメスバウアー分光により、 $x=1$ の低温側の相において、 $x=0$ と同じ電荷不均化の存在を確認し、 $x=0$ と同じスピン・電荷秩序相が $x=1$ の低温側の領域まで広がっていることを明らかにした。これは以前の粉末中性子回折の結果を補強する結果といえる。また高温側のG-AFM相では、ピークのブロードニングと非対称なスペクトル形状からスピン及び電荷の遅いダイナミクスの存在が示唆され、ガラス的な電子状態が発現している可能性が見出された。今後は交流磁化率測定や誘電率測定により、このスピン・電荷ダイナミクスの特徴的な時間スケールを具体的に評価することで、このようなガラス的な電子状態が発現する起源についてさらなる理解が得られることが期待される。

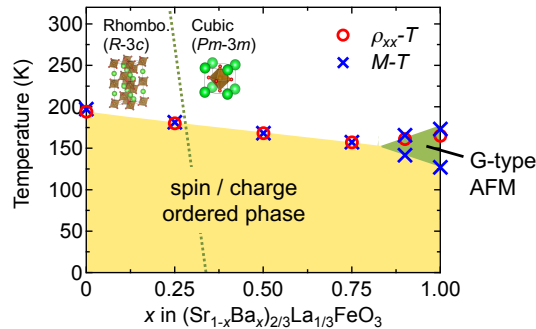


図4 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_{2/3}\text{La}_{1/3}\text{FeO}_3$ の電子相図

謝辞

本研究の遂行にあたりご指導とご支援をいただいた指導教員の石渡晋太郎教授、和達大樹教授、賀川史敬准教授に感謝いたします。また、メスバウアー分光測定に関してご協力いただいた北尾真司准教授・瀬戸誠教授に感謝いたします。MERIT 副指導教員の有馬孝尚教授には、本研究計画をご快諾いただくことを感謝いたします。最後に、本自発融合研究の機会をいただいた MERIT プログラムに感謝いたします。

参考文献

- 1 S. Ishiwata, M. Tokunaga, Y. Kaneko, D. Okuyama, Y. Tokunaga, S. Wakimoto, K. Kakurai, T. Arima, Y. Taguchi, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **84**, 054427 (2011).
- 2 M. Onose, H. Takahashi, H. Sagayama, Y. Yamasaki, and S. Ishiwata, *Phys. Rev. Mater.* **4**, 114420 (2020).
- 3 P.D. Battle, T.C. Gibb, and P. Lightfoot, *J. Solid State Chem.* **84**, 271 (1990).
- 4 J.Q. Li, Y. Matsui, S.K. Park, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 297 (1997).
- 5 J. Blasco, J.A. Rodríguez-Velamazán, J. García, G. Subías, C. Piquer, V. Cuartero, M.C. Sánchez, and J. Stankiewicz, *Phys. Rev. B* **98**, 104422 (2018).
- 6 P. Adler, A. Lebon, V. Damljanović, C. Ulrich, C. Bernhard, A. V. Boris, A. Maljuk, C.T. Lin, and B. Keimer, *Phys. Rev. B* **73**, 094451 (2006).
- 7 N. Hayashi, T. Yamamoto, H. Kageyama, M. Nishi, Y. Watanabe, T. Kawakami, Y. Matsushita, A. Fujimori, and M. Takano, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50**, 12547 (2011).