

BaREFe₂O_{5+δ} (δ ~ 0, RE = Y, Dy, Tb, Eu, Sm, Nd) における電荷整列

中村 仁^a, 加藤 健一^b, 坂田 誠^c, 佐々木 聡^d,
カルピネン マーリット^d, 山内 尚雄^d

^a東京工業大学大学院総理工物質創造科学, ^b高輝度光科学研究センター,
^b名古屋大学大学院工学研究科, ^d東京工業大学応セラ研

背景

近年、高温超伝導特性や巨大磁気抵抗効果に代表されるように、層状構造を持つペロブスカイト型遷移金属酸化物の特異な性質が注目を集めている。これらの酸化物の特異な性質には、電荷・スピン・軌道整列が深く関係しており、そのメカニズムを理解することは重要である。最近、酸素欠損型ダブルペロブスカイトBaREFe₂O_{5+δ} (RE:希土類元素、δ:余剰酸素)が合成され、メスバウアー分光により、比較的室温に近い相転移温度 (~250 K) で、Feの価数が2.5+ (高温側) から2+ と3+ (低温側) に分裂することが観測されている。また、放射光X線によって、Fe²⁺とFe³⁺の電荷整列に由来すると考えられる超格子反射が、Ba Tb Fe₂O_{5+δ}で観測されたとの報告がある。この相転移はマグネタイトのVerwey転移に類似していることから、Verwey型転移と呼ばれている。

我々は、REサイトに上述のTbよりイオン半径の小さいYを全置換した系において、同整列に由来すると考えられる超格子反射を電子顕微鏡により観測したが、その電荷整列パターンは今までに報告されたものと異なっていた。(Ba_{1-x}Sr_x)REFe₂O_{5+δ}では、REサイトに様々なイオン半径を持つREを全置換することが可能であり、結晶構造と電荷整列パターンに関する系統的な実験が可能である。そこで本研究では、放射光X線を利用し、(Ba_{1-x}Sr_x)REFe₂O_{5+δ}におけるVerwey型転移を、REイオンの大きさを系統的に変化させた試料において観測することを目的とした。

実験

RE元素をイオン半径の小さい方からY, Dy, Tb, Eu, Sm, Ndと系統的に変化させた粉末試料を準備し、直径0.1-0.2mmのキャピラーに封入した。X線実験は、SPring-8、BL02B2のイメージングプレート型粉末X線回折計と低温窒素吹き付け装置を用いて行った。使用したX線波長は0.5Åであった。結晶構造は、RietveldプログラムRIETAN 2000で精密化した。

結果および考察

結晶構造の精密化の結果、REのイオン半径の大きさに応じて、Fe-Fe距離が変化していることがわかった。図1にVerwey転移温度のFe-Fe距離依存性を示す。RE元素のイオン半径が増加するにつれて、Fe-Fe距離が伸びているが、FeO₂面間での相互作用が電

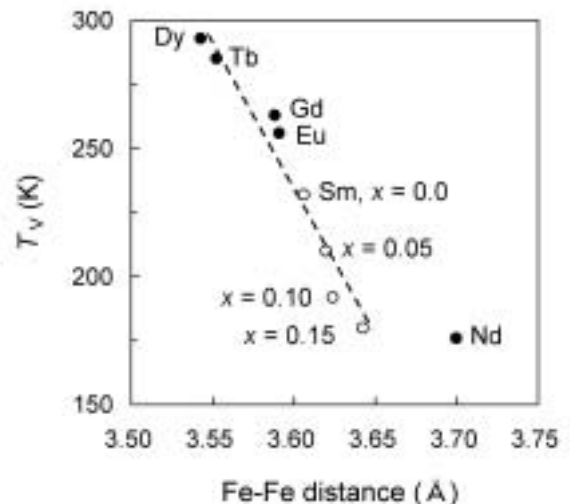


Fig. 1. T_V vs. Fe-Fe distance (at 300 K) over the RE layer in BaREFe₂O_{5.0} and (Ba_{1-x}Sr_x)SmFe₂O_{5.0}

荷整列に影響し、結果として T_V 値が低下していると考えられる。

今後の課題

現在、精密な結晶構造解析と非常に弱い超格子反射の解析から、電荷整列パターンの変化を細かく検討している。この結果から、この系における電荷整列が解明できると期待される。

参考文献

- [1] J. Linden *et al.*, *Phys. Rev. B* **60**, 15251 (1999).
- [2] P. Karen *et al.*, *Phys. Rev. B* **64**, 214405 (2001).