

## 実験報告書

実験課題名 (日本語): 異常高原子価を持つ(Ba,Sr)FeO<sub>3</sub> の磁気構造と相境界の解明

実験課題名 (英語): Investigation for Magnetic Structure and Phase Boundary of (Sr,Ba)FeO<sub>3</sub> with an Unusually High Valence State of Iron

実験装置: ECHIDNA (オーストラリア ANSTO)

実験期間: 2012年6月27日~7月4日

氏名: 小林 洋治、山本 隆文、陰山 洋 (実験参加は小林と山本)

(京都大学工学研科)

e-mail: [yojik@scl.kyoto-u.ac.jp](mailto:yojik@scl.kyoto-u.ac.jp); [yamamoto.takafumi.55u@st.kyoto-u.ac.jp](mailto:yamamoto.takafumi.55u@st.kyoto-u.ac.jp)

JRR-3 の HERMES で行う予定だった実験課題をオーストラリアの ANSTO (Australian Nuclear Science and Technology Organisation) に設置された高分解能粉末回折装置 ECHIDNA で行った。研究課題は「異常高原子価を持つ(Ba,Sr)FeO<sub>3</sub> の磁気構造と相境界の解明」であり、固溶系(Ba,Sr)FeO<sub>3</sub> の粉末中性子回折実験を行った。

今回の試料である (Ba,Sr)FeO<sub>3</sub> はペロブスカイト骨格を有しており、異常高原子価状態にある四価の鉄イオンを含む。このような四価の鉄イオンを含む酸化物は、鉄イオンの 3d 準位が深いことから酸素ホールが存在した状態となっており、一般的な二価や三価の鉄イオンを含む物質にはない興味深い性質を示すことが知られている。例えば SrFeO<sub>3</sub> は 134K 以下で、111 を伝播ベクトルとするスクリュウ構造の磁気秩序を示すことが知られていた(T. Takeda et al. JPSJ, 33, 967 (1972))。

最近、我々は、酸素不定比性のない粉末の BaFeO<sub>3</sub> の合成に成功した。この BaFeO<sub>3</sub> は、HERMES での回折実験によりスクリュウ磁性の伝播ベクトルが SrFeO<sub>3</sub> とは異なる 100 方向であることを明らかにした (Angew. Chem. Int. Ed., 50, 12547 (2011))。この BaFeO<sub>3</sub> で現れた磁性相は Mostovoy が過去に理論的に予言していたものと一致した (PRL, 94, 137205 (2005))。さらに Mostovoy は、SrFO<sub>3</sub> と BaFeO<sub>3</sub> の磁性相とは異なるもう一つの磁性相(A-AFM)の存在を予言している (図 1a)。このような理論的な予言を踏まえて、固溶系(Ba,Sr)FeO<sub>3</sub> の磁気的性質を調べることは大変興味深いといえる。

昨年 ECHIDNA において、固溶系(Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>)FeO<sub>3</sub> (x = 0.2, 0.6, 0.8)の低温の粉末中性子回折を行ったところ、図 1b の矢印で示すように磁気転移温度以上で消失するようなスクリュウ磁性に起因するサテライトピークを観測することに成功した。この実験により(Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>)FeO<sub>3</sub> (x ≤ 0.8)のスクリュウ磁性の伝播ベクトルが 111 方向であることが分かった。

今回の実験では、伝搬ベクトルが 111 方向から 100 方向に変わる相境界をより詳しく調べるため

に(Sr<sub>0.1</sub>Ba<sub>0.9</sub>)FeO<sub>3</sub> (x = 0.9, 0.85, 0.95)の粉末中性子回折測定を室温から 20K までの温度範囲で行った。図 2 に (Sr<sub>0.1</sub>Ba<sub>0.9</sub>)FeO<sub>3</sub> の最低温での回折データを、x ≤ 0.8 のもの (昨年の ECHIDNA の結果) と合わせてしめす。見られたような明らかなサテライトピークを観測することはできなかった。この原因については、A-HM、G-HM による競合の効果でモーメントが観測できないほど小さくなった、あるいは、この 2 相の間に別の磁気相が存在するなどの可能性を考えている。今回の実験では、実験中のトラブルにより、常磁性相と考えている温度でのデータの積算時間が不足したことによる S/N の低さが、これ以上の解析を現在は困難にしているが、10月25日からのマシンタイム (正規応募によるもの) をつかって追加測定し、磁気ピークの場所を突き止めたいと考えている。

また BaFeO<sub>3</sub> の磁場中、低温での回折実験を行った。図 3 は、ゼロ磁場と 2T での回折パターンをプロットしたものである。明らかに、2T のデータでは、低角側のピークの強度が増大していることがわかる。これは強磁性相の発現の我々の予想と合致している。今後、解析により、磁気モーメントを見積もり、磁化測定やメスバウアー測定結果と比べる予定である。

以上のように、ANSTO の ECHIDNA にて充実した実験を行うことができましたことを、今回旅費支援をしてくださった東京大学物性研究所に深く感謝を申し上げます。

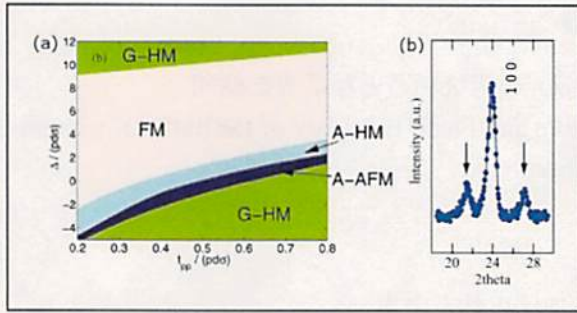


図 1. (a)電荷移動エネルギー $\Delta$ と酸素-酸素移動度  $t_{pp}$  の相図。A-HM、G-HM はそれぞれ  $\text{BaFeO}_3$  と  $\text{SrFeO}_3$  の磁性相に対応する。A-AFM はそれらとは異なる磁性相。Mostovoy, PRL 2005 より引用。(b)  $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{FeO}_3$  の 100 ピークの周りのサテライトピークの様子。矢印がスクリュウ磁性に起因するサテライトピークを示す。

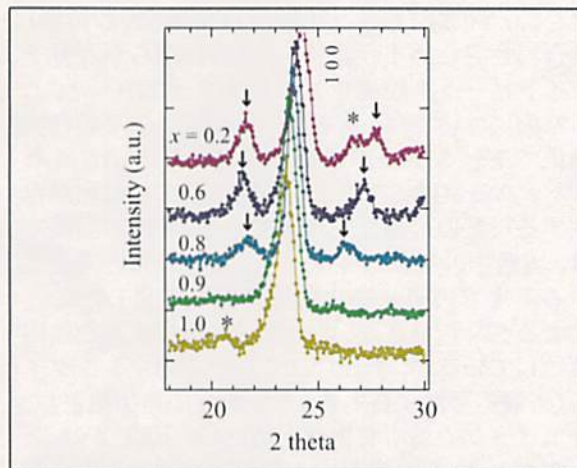


図 2. 低温 ( $\sim 10\text{K}$ ) の  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{FeO}_3$  ( $x = 0.2, 0.6, 0.8, 0.9, 1.0$ ) の 100 ピークの周りのサテライトピークの様子。矢印がスクリュウ磁性に起因するサテライトピークを示す。\*は不純物ピーク。 $x = 0.9, 1.0$  では  $x \leq 0.8$  で見られるような明らかなサテライトピークは見えない。

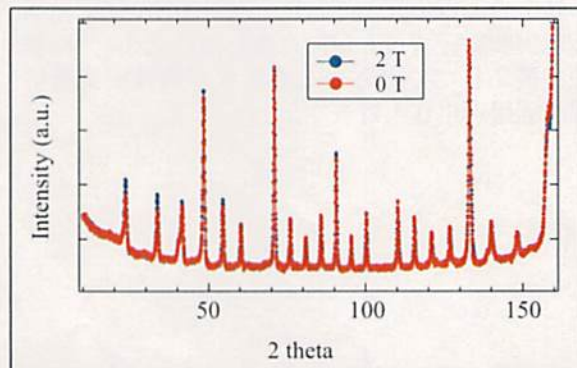


図 3.  $\text{BaFeO}_3$  ( $x = 1.0$ ) の粉末中性子回折の磁場変化の様子 (試料温度は  $3\text{K}$ )。2T 下では強磁性となり、磁気反射による強度が特に低角の角ピークに加わっている。