

# RE<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>(RE:希土類元素)における金属-絶縁体転移

理工学専攻 藤代・内藤研究室 G0317037 叶 千学

## 1. Introduction

ペロブスカイト型鉄酸化物  $AFeO_3$  ( $A=Sr, Ca$ ) は高異常原子価と呼ばれる極めて稀な電子状態を示す  $Fe^{4+}$  を含むことから注目されている。その中でも、 $SrFeO_3$  は立方晶構造のため高い対称性を有することから  $Fe^{4+}$  が低温まで安定で存在するために金属的な電気伝導性を示す。この  $SrFeO_3$  に La を 1/3 置換した  $La_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$  は 200 K 付近において電荷不均化 ( $2Fe^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Fe^{5+}$ ) を起こすことが知られている。これは、Fe の 3d 準位が配位酸素の 2p 準位よりも深いために p 軌道中に生成されたホールが、温度低下に伴い局在化するために生じると考えられている。これに伴って、金属-絶縁体転移・反強磁性転移や電荷秩序化が起こるため特に関心を集めている<sup>[1]</sup>。そのため、外部圧力などの様々な効果が電荷不均化に与える影響について報告されている。また、これまでに希土類元素(RE)種を変えた場合においても Sr 置換量が 2/3 で電荷不均化が生じることが明らかになっている<sup>[2]</sup>。しかし、Sr 置換量 2/3 以外で転移が生じる組成域や置換に伴う物性評価は明らかにされていない。

そこで、本研究では  $RE_{1-x}Sr_xFeO_3$  ( $RE = La, Pr, Nd, Sm$ ) 多結晶体を作製し、異なる RE 種に対する転移発現の組成域の決定や Fe イオンの価数変化に伴う格子異常に対する知見を熱伝導率や熱収縮測定から得ることを目的とする。

## 2. Experimental

$RE_{1-x}Sr_xFeO_3$  は固相反応法により作製した。原料は  $La_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$ ,  $Pr_6O_{11}$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SrCO_3$  粉末を用いて化学量論比に基づいて秤量、混合を行った。混合粉末を空气中で仮焼き (1000 °C, 12 h) をした。その後、得られた前駆体粉末を静水圧 (50 MPa) で成型後、酸素中 (1300 °C, 48 h) で焼結しバルク体を得た。構造評価は X 線回折 (XRD) 法で行った。XRD パターンから、今回作製した試料では不純物相と思われるピークは確認されず、単相の試料が作製できた。電気抵抗率  $\rho$  は直流四端子法、磁化  $\chi$  は SQUID 磁束計、熱伝導率  $\kappa$  は定常熱流法、熱収縮率はストレインゲージ法を用いて測定した。

## 3. Results and Discussion

図 1 に  $La_{1-x}Sr_xFeO_3$  の電気抵抗率の温度依存性を示す。電気抵抗率は Sr 置換量の増加に伴って室温での絶対値は減少した。また、すべての温度領域で半導体的な振る舞いを示した。 $SrFeO_3$  においても金属的な振る舞いは示さず半導体的な振る舞いであった。これは、酸素欠損によるものだと考えられる<sup>[3]</sup>。また、 $x=0.6$  と  $0.7$  の時 200 K 付近において電荷不均化による  $\rho$  の不連続な変化が確認された。置換量の増加により変化は緩やかなものとなった。 $x=0.6$  の試料において Sr 置換量 2/3 に近い  $x=0.7$  よりも転移が明瞭に確認されたことは酸素欠損による  $Fe^{3+}$  と  $Fe^{4+}$  の存在比が変化したためだと考えられる。

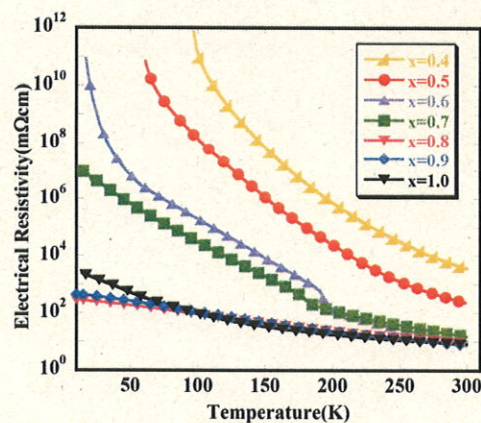


図 1.  $La_{1-x}Sr_xFeO_3$  の電気抵抗率の温度依存性



図2にSr置換量  $x=0.6$  の場合の  $RE_{0.4}Sr_{0.6}FeO_3$  の電気抵抗率の温度依存性を示す。 $RE$  のイオン半径が減少するにしたがってシャープな転移からブロードな転移に変化した。また、転移温度も低温側にシフトした。

図3に  $RE_{0.4}Sr_{0.6}FeO_3$  の磁化の温度依存性を示す。 $RE=Pr$  においては電荷不均化に伴い電荷秩序が生じ反強磁性転移を示した。しかし、 $RE=La, Nd$  では強磁性が見られた。電気抵抗率に異常があることから秩序化したスピンの完全には反平行にそろわず、わずかに傾いた状態を示し磁化が完全に打ち消されず弱強磁性を示していることが考えられる。また、 $RE=Sm$  は強磁性を示したが電気抵抗率に異常がないため弱強磁性転移であると考えられる。

図4に  $RE_{1-x}Sr_xFeO_3$  のトレランス因子と転移温度の関係を示す。Sr置換量の増加に伴ってトレランス因子は増加し、転移温度は減少した。このことから、構造歪みが緩和され Fe-O-Fe 結合角が直線的になっていくことで  $Fe^{4+}$  が安定に存在できる領域が広がったと考えられる。また、いずれの  $RE$  においても  $0.6 \leq x \leq 0.7$  のわずかな組成域においてのみ転移を確認したことから電荷付近化には  $Fe^{4+}$  が存在することができる構造的な要因だけでなく電荷秩序の際に求められる  $Fe^{3+}$  と  $Fe^{5+}$  の存在比を満たす  $Fe^{4+}$  が必要であると考えられる。

#### 4. Conclusion

本研究では、 $RE_{1-x}Sr_xFeO_3$  ( $RE=La, Pr, Nd, Sm$ ) において、置換に伴う転移発現の組成域の決定や Fe イオンの価数変化に伴う格子異常の知見を熱伝導率や熱収縮測定から得ることを目的とした。Sr置換量の増加に伴い転移はブロードな変化となり、転移温度も減少した。転移温度の変化は  $Fe^{4+}$  が安定に存在できる領域が広がることに起因する構造的な要因が大きいと考えた。また、転移発現には構造的な要因だけでなく  $Fe^{4+}$  の存在比が重要であることが考えられる。

#### 参考文献

- [1] J. Matsuno *et al.*, Phys. Rev. B 60 (1999) 4605
- [2] J. Blasco *et al.*, Journal of Physics 200 (2010) 012015
- [3] A. Lebon *et al.*, PHYSICAL REVIEW LETTERS 92 (2004) 3

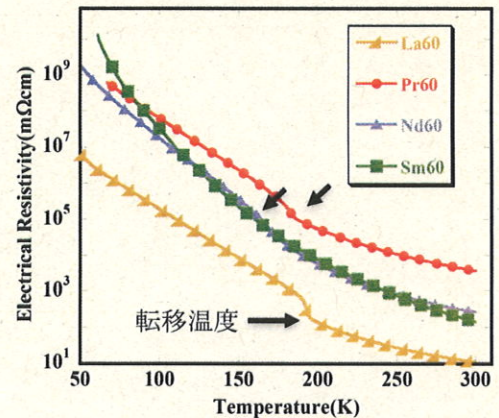


図2.  $RE_{0.4}Sr_{0.6}FeO_3$  の電気抵抗率の温度依存性

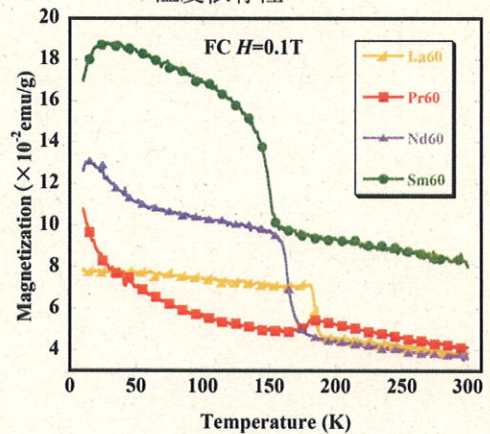


図3.  $RE_{0.4}Sr_{0.6}FeO_3$  の電気抵抗率の温度依存性

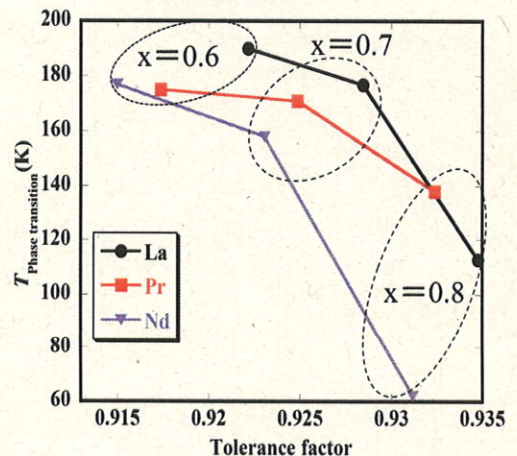


図4.  $RE_{1-x}Sr_xFeO_3$  の電気抵抗率の温度依存性