

博士論文

鉄酸化物の電荷不均化反応と秩序構造

森 一 広

博 士 (理 学)

総合研究大学院大学

数物科学研究科

物質構造科学専攻

平成12年度

(2000)

目次

<ページ>

第1章 序論	1
1-1 はじめに	1
1-2 Fe ⁴⁺ 酸化物と電荷不均化反応	3
1-3 Fe ⁴⁺ 酸化物の研究背景	5
1-4 遷移金属酸化物の基本的な事柄	16
1-5 本研究の目的	20
第2章 中性子散乱の原理	21
2-1 中性子の特徴	21
2-2 中性子散乱の基本式	22
2-3 結晶構造解析の基本式	24
2-4 磁気構造解析の基本式	28
2-5 中性子小角散乱	31
第3章 Sr₃Fe₂O_{7-d} の実験結果	36
3-1 試料作成	36
3-1-1 多結晶試料の作成	36
3-1-2 単結晶試料の作成	37
3-1-3 酸素量と電荷不均化反応との関係について	38

3-2	磁化測定	43
3-2-1	実験原理および装置	43
3-2-2	酸素欠損の少ない $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ の磁気的特性	44
3-2-3	酸素欠損の多い $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ の磁気的特性	44
3-3	結晶構造解析	50
3-3-1	実験装置	50
3-3-2	室温の結晶構造	51
3-3-3	酸素欠損と結晶構造との関係	51
3-3-4	酸素欠損と3d軌道上の静電ポテンシャル	52
3-3-5	低温および高温の結晶構造	53
3-3-6	温度変化による結晶構造の変化	54
3-3-7	温度変化と3d軌道上の静電ポテンシャル	55
3-3-8	まとめ	56
3-4	磁気構造解析	85
3-4-1	実験装置	85
3-4-2	酸素欠損の多い $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ の磁気構造	85
3-4-3	酸素欠損の少ない $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ の磁気構造	86
3-4-4	まとめ	87
3-5	常磁性領域における磁気秩序	97

3-5-1	実験装置	97
3-5-2	散漫的な磁気ブラッグ反射の観測	97
3-5-3	小角散乱の解析	98
第4章 結論		109
参考文献		114
謝辞		117

第1章

序論

1-1 はじめに

21世紀を迎えるにあたり、20世紀の科学について簡単に振り返ってみる。20世紀初頭において、これまで揺るぎ無き地位を築き上げてきたニュートン力学に対して、アインシュタインは相対性理論によって時間と空間の概念を根底から覆した。また、ハイゼンベルグ等はミクロな世界における現象について記述するために量子力学を構築した。一方、コンピュータ等を中心とした今日の文明社会の礎は、半導体が「産業の米」と呼ばれていたように、半導体技術の著しい発展によって築かれてきた。このように、20世紀は科学が飛躍的に進歩した時代であったと言えるだろう。さらに我々は20世紀後半において、科学においても産業においても半導体と肩を並べるであろう、非常に画期的な発見を行った。周知の通り、「酸化物高温超伝導体」の発見である。これまで超伝導体の機構はBCS理論によって説明できると考えられていた。しかしながら、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ のような遷移金属酸化物において、従来では考えられない、非常に高い温度（窒素温度以上）において超伝導転移が観測され、この現象はBCS理論によって説明することはできなかった。そのため、科学者達は高温超伝導体の機構を説明する新しい理論を構築することを強いられたのである。その後、このような高温超伝導体の研究は遷移金属酸化物全体の研究へと発展していった。その結果、遷移金属酸化物は高温超伝導の現象以外にも多種多様な物性を秘めていることが明らかとなった。例えば、Mn酸化物の負巨大磁気抵抗の発見はその典型的な例であり、産業応用においても強い関心が寄せられている。このように、高温超伝導体の発見を契機として、遷移金属酸化物の研究は現在もなお続いており、次第にその全貌が明らかとなりつつある。

電子同士間の運動が互いに影響し合うことを「電子相関」と呼ぶ。このような電子相関が非常に強い系は「強相関電子系」と呼ばれており、遷移金属酸化物の特異な物性はこのような強相関電子系の影響によるものであると考えられている。遷移金属酸化物の物性において強相関電子系の担い手は3d電子であると考えられる。固体中において3d電子が運動する場合、電子間

のクーロン相互作用をはじめ、系の内部に形成される静電ポテンシャルやスピン間の交換相互作用などによってさまざまな相互作用が働くであろう。近年、このような遷移金属酸化物の物性は3つの内部自由度によって支配されているといった考え方が広く受け入れられている。その内部自由度とは「電荷」、「スピン」および「軌道」である。これらの内部自由度の秩序状態や自由度間の結合状態はそれぞれの相互作用の大きさを決定し、強いては、遷移金属酸化物の物性を決定していると考えられる。

遷移金属酸化物の物性は電子相関という物理学において極めて難しい難問である。究極の目標は、これら遷移金属酸化物の物性を記述するための統一的な理論を構築することである。そのためには、理論研究や多くの物性実験を通して遷移金属酸化物の物性を決定している内部自由度とそれらの自由度間の相関について正確に把握することが重要な課題であると考えられる。そして、もし我々が遷移金属酸化物の物性に対する統一的な理論を得ることができれば、さらに新しい物性現象を予測することができると共に、産業応用においても遷移金属酸化物を用いた次世代の材料設計に大きな指針をもたらすであろう。このように、遷移金属酸化物の研究は非常に夢のある研究であると言える。

1 - 2 Fe⁴⁺ 酸化物と電荷不均化反応

遷移金属酸化物の1つに4価の鉄をもつペロブスカイ型鉄酸化物（以後、Fe⁴⁺ 酸化物と呼ぶことにする。）が存在する。多くの鉄化合物の場合、鉄の価数は2価もしくは3価として存在していることが多い。これに対して、4価の鉄は極めて稀な電子状態であることから「異常原子価」などと呼ばれることがある。Fe⁴⁺ 酸化物の合成は一般的に難しいことが知られている。このような特殊な電子状態を造り出すことに成功している大きな要因として、近年の高圧技術の飛躍的な進歩が挙げられる。しかしながら、Fe⁴⁺ 酸化物の単結晶についてはこれまで存在していなかった。

このように4価の鉄が特殊な電子状態であることから、おのずとFe⁴⁺ 酸化物の物性に対しても興味が増えてくる。実際、幾つかのFe⁴⁺ 酸化物において非常に興味深い、且つ、大変ユニークな現象が発見されている。その現象とは4価の鉄が温度の低下に伴って、次のような電荷分離を生じることである。



この電荷分離の現象は「電荷不均化反応」と呼ばれており、1977年、Takano等によるCaFeO₃のメスバウアー測定によって発見された[1]。この他にもSr₂Fe₂O₇やBaFeO₃においても存在することが確認されている[2,3]。一方、SrFeO₃やSr₂FeO₄は低温においても4価を保持している[4,5]。

ところで、3価のマンガンをもつマンガン酸化物は低温において「協約Jahn-Teller 歪み」を生じることが知られているが、Fe⁴⁺ の電子状態はMn³⁺ と同様、*d*電子が4個の高スピン状態であるにも関わらず、「Jahn-Teller 歪み」を回避して「電荷不均化反応」を生じるか、もしくはこれらの現象を生じない。結晶格子の歪みによるエネルギーの増加は歪みの2乗に比例するのに対して、歪みによる電子のエネルギーの低下は歪みの1次に比例する[6]。「Jahn-Teller 歪み」の場合、このような結晶格子の歪みによるエネルギーの増加よりも、歪みによる電子のエネルギーの低下の方が大きいため、結果として系全体のエネルギーは低下していると考えられている。一方、Fe⁴⁺ 酸化物に対して、このような「Jahn-Teller 歪み」による結晶格子の歪みはむしろ系のエネルギーを増加させる傾向にあるのかもしれない（電荷不均化反応によって結晶格子の歪みは生じると考えられるが・・・）。では、なぜ一部のFe⁴⁺ 酸化物は「Jahn-Teller 歪み」を回避して「電荷不均化反応」を生じるのだろうか？また、同じFe⁴⁺ 酸化物において

「電荷不均化反応」の有無は何によって決定されるのだろうか？現在、「電荷不均化反応」の機構は基より、「電荷不均化反応」下における電荷やスピンの秩序構造についても十分に理解されていない。また、これらの問題に対して理解を得るためには「電荷不均化反応」を強相関電子系の現象の1つと見なし、再度、考える必要があるだろう。近年の強相関電子系の研究によって、遷移金属酸化物の物性が電子がもつ内部自由度（「電荷」、「スピン」および「軌道」）の秩序状態およびそれらの自由度間の結合状態によって決定されるという考え方が認識されはじめている。Fe⁴⁺ 酸化物についてもこのような電子がもつ内部自由度の秩序状態や自由度間の結合状態について詳細に調べる必要があると考えられる。

1 - 3 Fe⁴⁺ 酸化物の研究背景

この節では、今日までに行われたFe⁴⁺ 酸化物の研究について簡単に振り返ることにする。Fe⁴⁺ 酸化物の研究の歴史は1950年頃まで遡るが、本格的な研究が行われ始めたのは1960年以降からであろう。その理由の1つとして、ちょうど同じ頃 Mössbauer による無反跳 γ 線共鳴、すなわちメスバウアー効果が発見されたことが挙げられる。とりわけ、⁵⁷Feの無反跳 γ 線共鳴の確率が非常に大きいことが明らかになり、その結果としてメスバウアー測定を用いた鉄化合物の超微細構造の研究が盛んに行われるようになった。当然、Fe⁴⁺ 酸化物がメスバウアー測定の研究対象となったことは言うまでもないであろう。今日までに行われたFe⁴⁺ 酸化物の研究（とりわけ電荷不均化反応の研究）の多くはメスバウアー測定によるものであると言っても過言ではない。一方、中性子を用いた磁性体の磁気構造解析はこの頃から始まっていた。

60年代、SrFeO₃の結晶構造解析やメスバウアー測定がGallagher等によって行われ[4]、その一方で、電気抵抗測定や磁化測定などの物性測定がMacchesney等によって行われていた[8]。図1-1および図1-2に磁化測定および電気抵抗測定の結果を示す。これらの結果から、SrFeO₃が約130 [K]にネール温度をもつ反強磁性体であり、電気伝導度は酸化物でありながら約10⁻³ [Ω cm]と金属的であることがわかる。また、メスバウアー測定の結果（図1-3）から、室温から低温の温度領域において鉄の価数が温度に関係なく常に4価を保持していることが示された。室温でのメスバウアースペクトルが1本の吸収スペクトルを示すのに対して、ネール温度以下において6本の吸収スペクトルを示す理由は、この系の内部磁場によって核のエネルギー準位が分裂したからである。次に、Gallagher等はSr₃Fe₂O₉のメスバウアー測定を行った[9]。しかしながら、低温領域におけるSr₃Fe₂O₉のメスバウアースペクトルは6本以上の吸収スペクトルを示しており、SrFeO₃の場合とは明らかに異なっていた。このような複雑なメスバウアースペクトルに対してGallagher等は、酸素欠損によってFe⁴⁺と共にFe³⁺が存在しているからであると結論付けた。しかしながら、彼等の結論はある問題点に対して十分な説明ができていなかった。その問題点とは、仮定したFe⁴⁺とFe³⁺の吸収スペクトルの面積強度の比がほぼ1 : 1となっていたことである。この結果は、実際のFe⁴⁺とFe³⁺の存在比と異なっていた。このような矛盾を根本的に解決するためにはさらに数十年の時間を要することになる。

70年代、Tofield等はX線回折や電子線回折を用いて詳細なSrFeO₃の結晶構造解析を行い、酸素欠損の秩序化と結晶構造との関係について調べていた[10]。また、Takeda等はSrFeO₃の粉末

中性子回折実験を行った結果、磁気構造が伝達ベクトルの方向を $\langle 111 \rangle$ にもつ「らせん構造」であることを見出した[11]。これにより、 SrFeO_3 の磁気相互作用は長周期に及んでいることが明らかとなった。このように SrFeO_3 について詳細な研究が進められている中、Takano等は同じ4価の鉄をもつ CaFeO_3 のメスバウアー測定を行っていた。測定の結果、低温において CaFeO_3 のメスバウアースペクトルは6本以上の吸収スペクトルを示しており、 SrFeO_3 の場合とは明らかに異なっていた(図1-4)。この結果に対して彼等は極めて大胆な仮説を提案した。それは、

「低温において Fe^{4+} は Fe^{3+} と Fe^{2+} に分離する」

というものであった。この仮説は低温での CaFeO_3 の複雑なメスバウアースペクトルを見事に説明し、 Fe^{3+} と Fe^{2+} の吸収スペクトルの面積強度の比がほぼ1:1であることを示すことに成功した。1977年、「電荷不均化反応」の現象が発見された瞬間である[1]。以後、この発見を契機として、これまでの Fe^{4+} 酸化物に関する物性測定(とりわけメスバウアー測定)は再び見直されると共に、 Fe^{4+} 酸化物の電荷不均化反応が注目されるようになった。また、Takano等は Fe^{3+} と Fe^{2+} のアイソマーシフトの温度変化について調べた結果、約290[K]において Fe^{3+} と Fe^{2+} のアイソマーシフトの値が互いに一致しており、その値がちょうど Fe^{4+} のアイソマーシフトの値に対応していることを見出した(図1-5)[12]。これにより、Takano等は CaFeO_3 の電荷不均化反応が室温付近から生じていることを示唆した。一方、 CaFeO_3 の磁化測定および電気抵抗測定から、 CaFeO_3 が約115[K]にネール温度をもつ反強磁性体であり、この系において金属-絶縁体転移が生じていることを明らかにした[13]。最近、Takeda等によって $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ の磁化測定および電気抵抗測定の結果が報告されているので、図1-6および図1-7にその結果を示す[14]。

80年代には $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ や $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ といった固溶系物質が注目されるようになった。その理由として、電荷不均化反応が生じない SrFeO_3 に対してSrサイトにCaやLaのようなイオン半径の小さな元素を置換すると電荷不均化反応を生じることが明らかになったことが挙げられる。また、金属-絶縁体転移が明瞭に観測できたことも大きな要因である。例えば CaFeO_3 において、電荷不均化反応が生じ始める温度(約290[K])と金属-絶縁体転移が生じる温度がほぼ一致していることから、高温では遍歴型の e_g 電子が290[K]以下において電荷不均化反応によって局在すると考えられるようになった。

90年代に入ると電荷不均化反応を構造の側面から直接的に捕らえようとする試みが始まっていた。その一方で、高圧技術の進歩によって、高圧環境下における物性研究も行われていた。

まず、Battle等は $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{6.94}$ の固溶系物質に対して粉末中性子回折実験を行い、 Fe^{3+} と Fe^{2+} の磁気モーメントの違いを考慮しながら磁気散乱強度の解析を行った結果、この系が立方晶[111]方向に沿って6倍周期の反強磁性的なスピン秩序をもち、 Fe^{3+} と Fe^{2+} のがそれぞれ $\cdots\text{Fe}^{3+}$, Fe^{2+} , $\text{Fe}^{2+}\cdots$ に配列していることを示した[15]。

Dann等は高分解能の粉末中性子回折装置を用いて室温での Sr_2FeO_4 および $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ の精密な結晶構造解析を行い、これらの結晶構造が共に正方晶(I4/mmm)であることを確認した[16,17]。その後、彼等は $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ に対して低温での結晶構造解析を行った結果、電荷不均化反応が生じているにも関わらず、低温においてこれらの結晶構造が共に正方晶(I4/mmm)であることを示した[18]。また、彼等は磁気構造解析も行っているが $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ の磁気構造を決定するには至らなかった。

Sr_2FeO_4 および $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ の詳細な物性測定はAdlerによって行われている[2,5]。 Sr_2FeO_4 の電気抵抗測定や磁化測定の結果から、 Sr_2FeO_4 は約60 [K]にネール温度をもつ反強磁性体で、その電気的特性は半導体的(約 10^4 [Ωcm])であることが示された。一方、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ の電気伝導度およびネール温度は SrFeO_3 および Sr_2FeO_4 の間(ネール温度は約100 [K])であることがわかる(図1-8および図1-9)。Adlerは $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ の電気伝導度のふるまいについて、室温付近では通常の半導体的なふるまい

$$\sigma(T) \propto \exp\left[-(E_a / k_B T)\right] \quad (1-2)$$

を示すが、50 [K]以下においてはホッピング伝導的なふるまい

$$\sigma(T) \propto \exp\left[-(T_0 / T)\right]^{-1/4} \quad (1-3)$$

を指摘している。

Kobayashi等は $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ の比熱の測定を行った結果、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.92}$ の比熱が $\delta=0.2$ 以上の $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ の比熱と比較すると一桁程度小さいことから、 $\delta \sim 0.15$ 付近においてこの系の電子状態が変化していることを示唆した(図1-11)[19]。また、Kobayashi等は、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.80}$ の高圧環境下におけるメスバウアー測定の結果からアイソマーシフトの値が8.5 [GPa]を境にして減少していることから、この系において絶縁体-金属転移が生じていることを指摘している(図1-12)[20]。また、 CaFeO_3 においてはTakano等によるメスバウアー測定等の結果から、30 [GPa]

近傍において高スピン-低スピン転移が生じていることが示されている[21]。

また、最近の理論計算の研究の中で、Adachi等は原子間距離が異なったFe-Oをもつ2つの $[\text{FeO}_6]$ 八面体によって形成される $\text{Fe}_2\text{O}_{11}^{4-}$ クラスターモデルを用いて分子軌道計算を行い、電荷不均化反応によって酸素位置が変位することを予測した[22]。そして、最近のTakeda等による $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ の粉末中性子回折実験の結果から、290 [K] 付近において結晶構造相転移が確認され、異なったFe-Oをもつ2つの $[\text{FeO}_6]$ 八面体を確認している[14]。

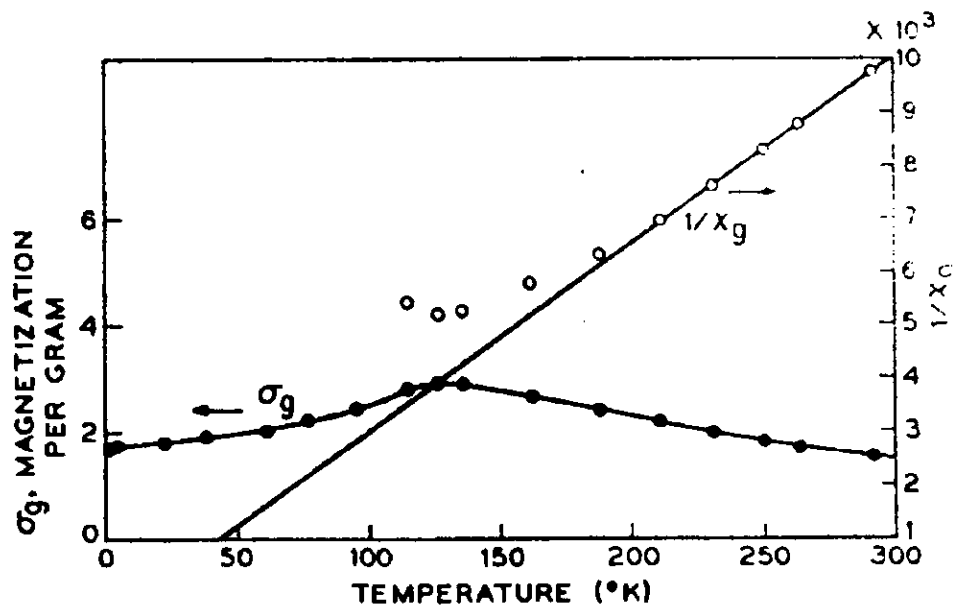


図 1 - 1 SrFeO_3 の磁化測定

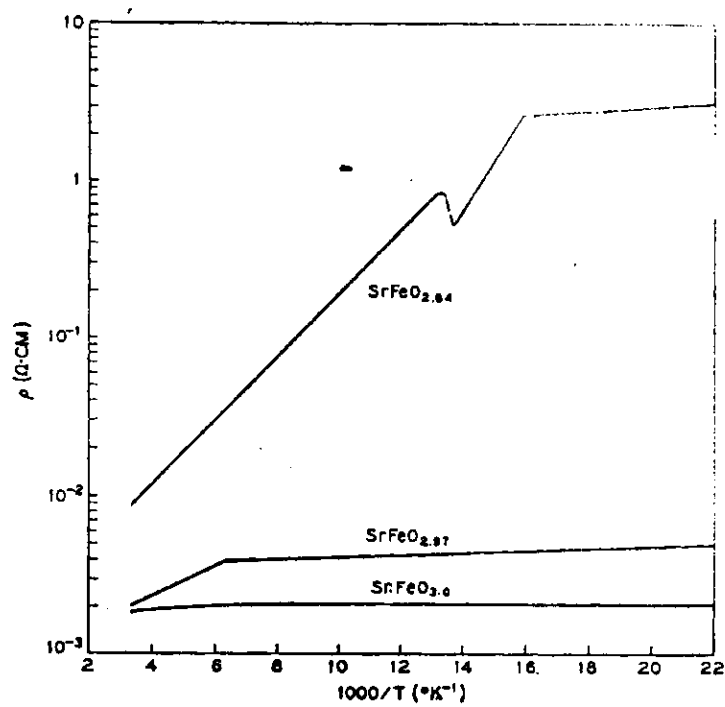


図 1 - 2 SrFeO_3 の電気抵抗率

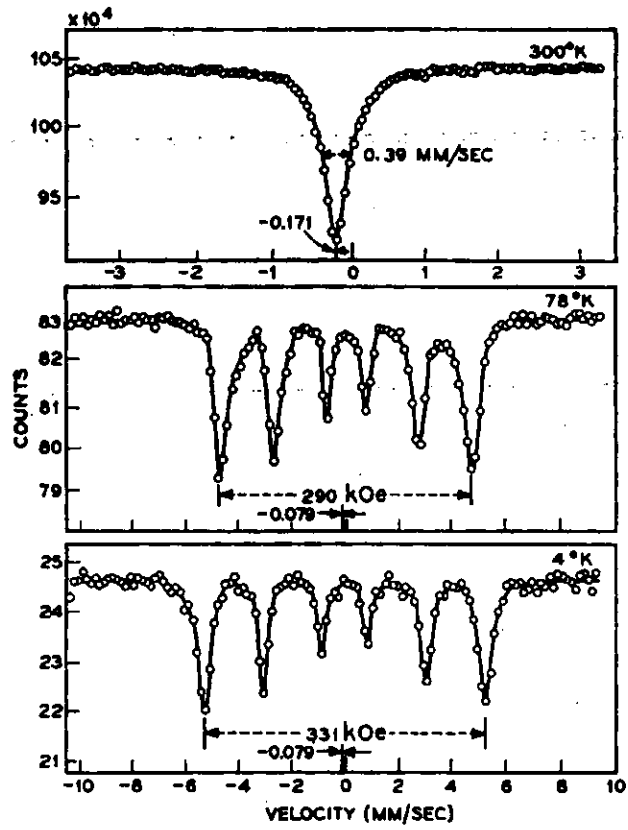


図 1-3 SrFeO₃ のメスバウアースペクトルの様子

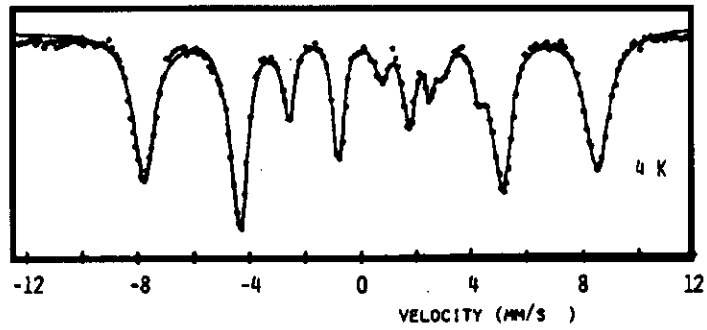
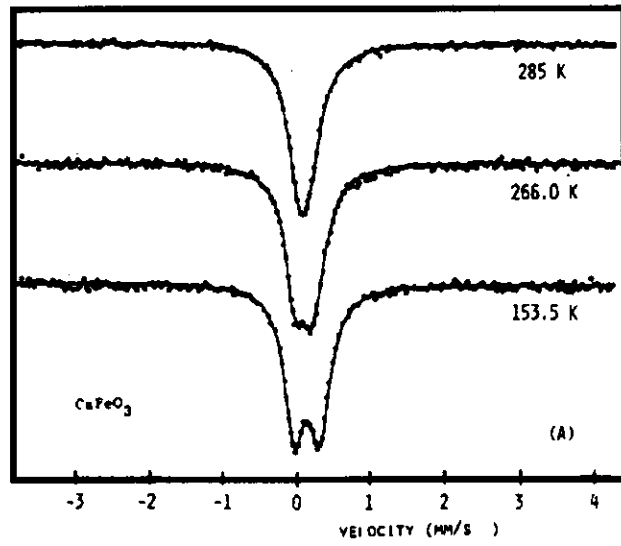


図 1-4 CaFeO₃ のメスバウアースペクトルの様子

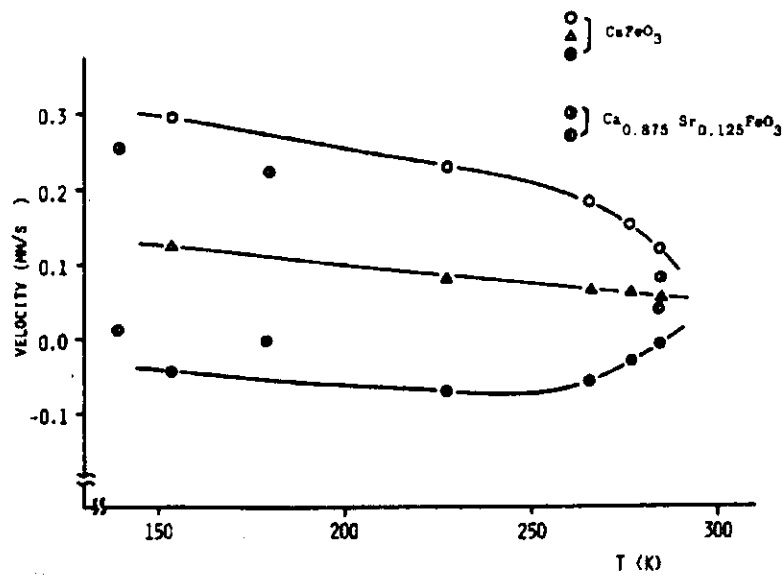


図 1-5 CaFeO₃ のアイソマーシフトの温度変化

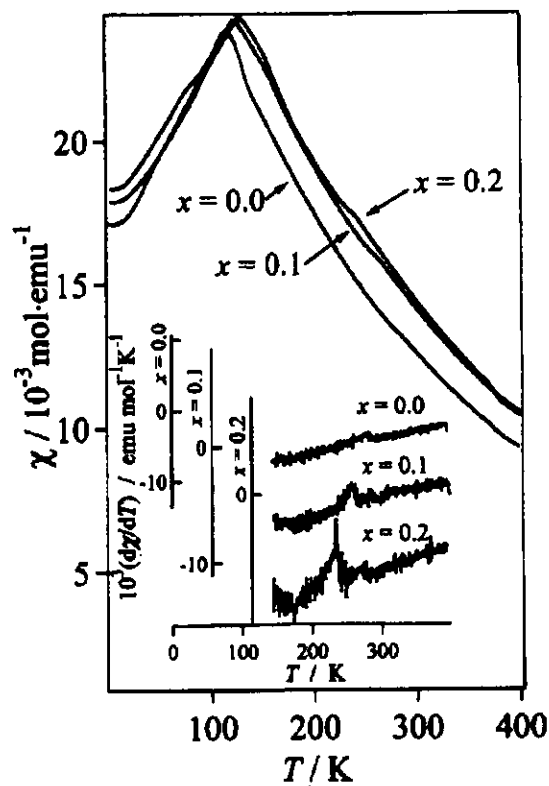


図 1-6 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ の磁化率の温度変化

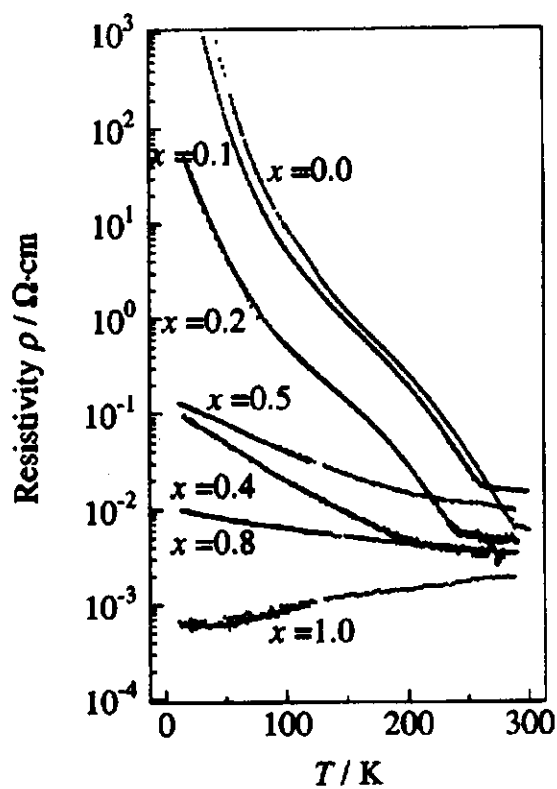


図 1-7 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ の電気抵抗の温度変化

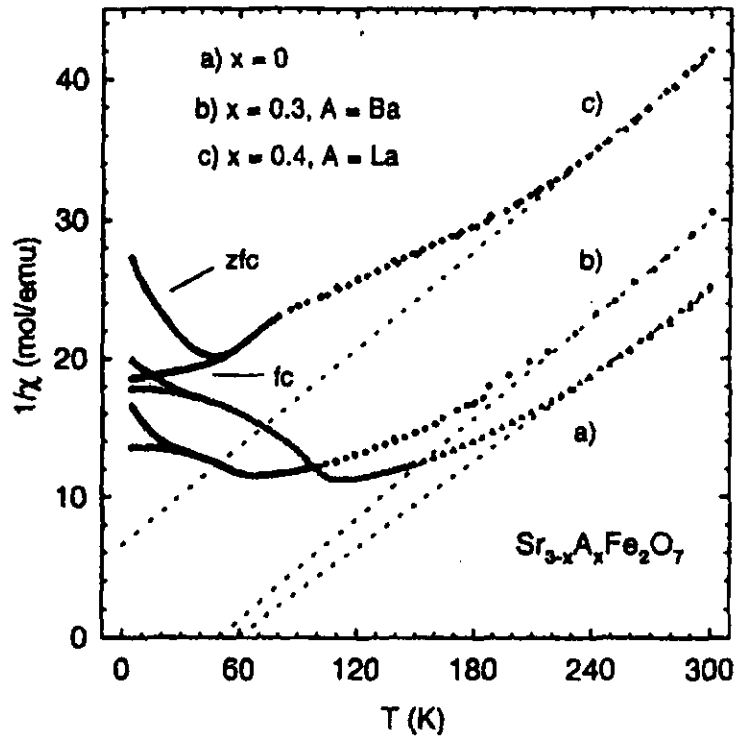


図 1-8 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ の逆帯磁率の温度変化

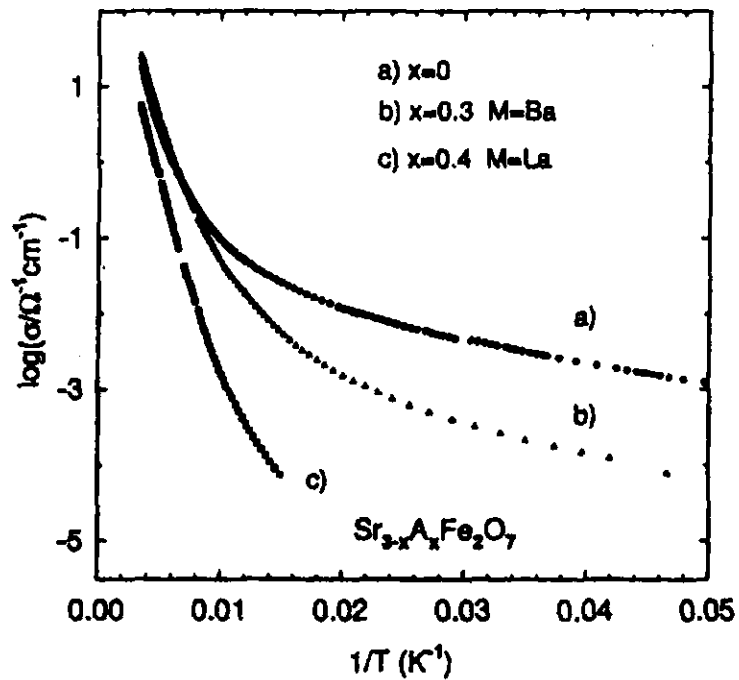


図 1-9 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ の電気抵抗率の温度変化

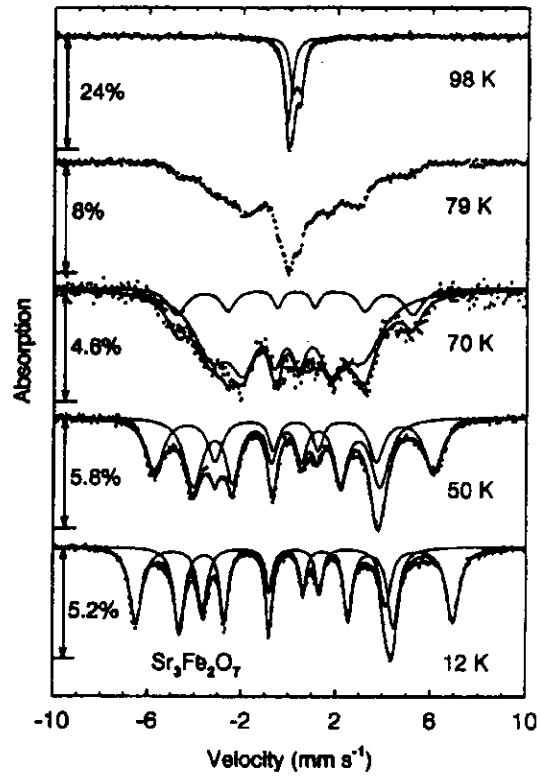
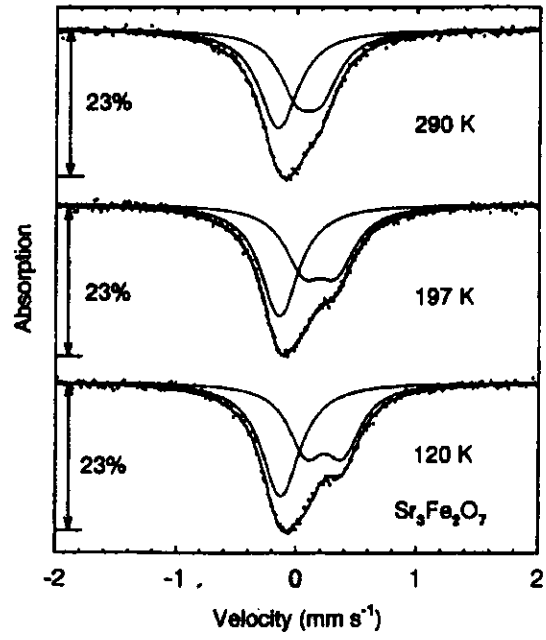


図 1-10 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ のメスバウアースペクトル

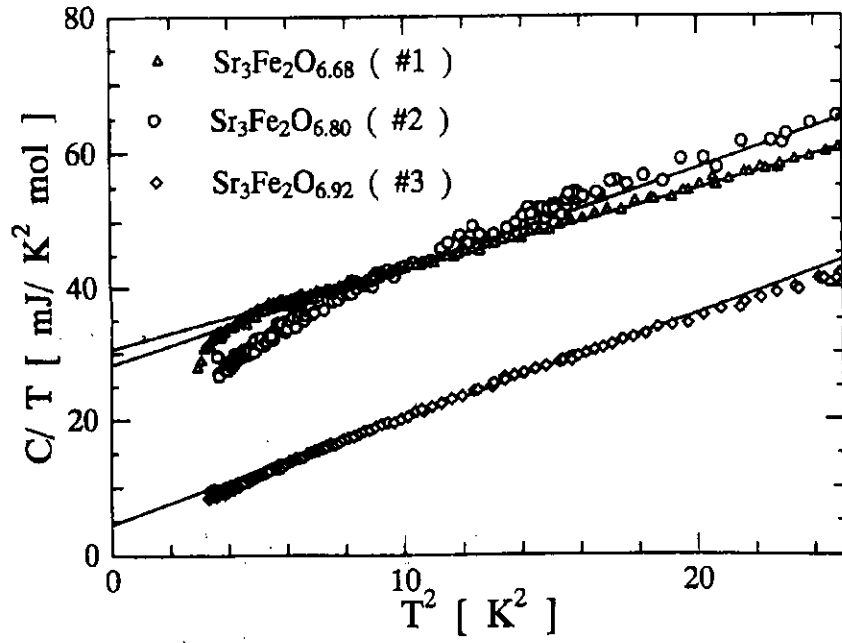


図 1 - 1 1 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-d}$ の比熱の温度変化

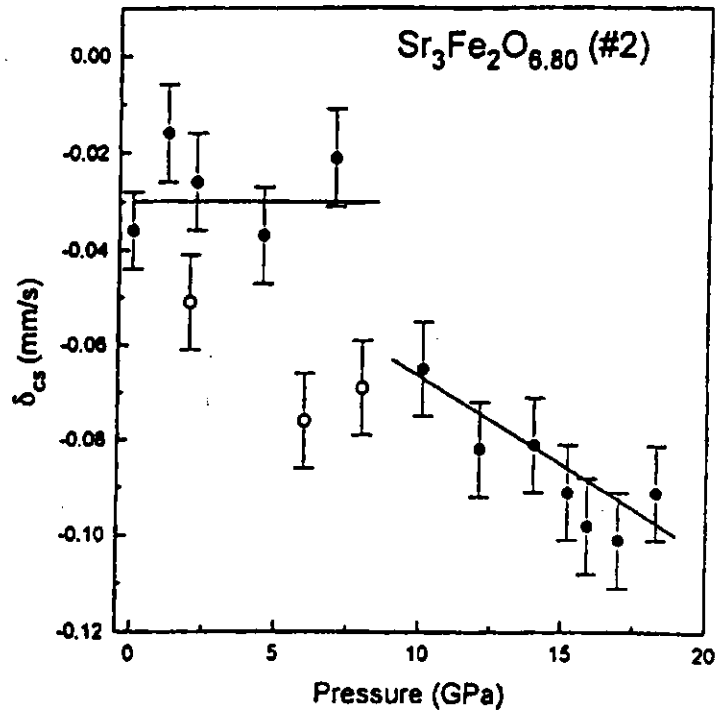


図 1 - 1 2 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.80}$ の高圧環境下における
アイソマーシフトの圧力変化

1-4 遷移金属酸化物の基本的な事柄

ここでは遷移金属酸化物の基本的なことからについて簡単にふれることにする。遷移金属元素とは元素の電子軌道のうちで $3d$ 軌道が不完全に充填されている元素のことである。量子力学によれば $3d$ 軌道部分は5重縮退状態にあることが知られている。図1-13にそれぞれ $d(xy)$, $d(yz)$, $d(zx)$, $d(3z^2 - r^2)$ および $d(x^2 - y^2)$ の5つの $3d$ 軌道を示す。しかしながら、ペロブスカイト構造 ABO_3 のように遷移金属イオンが6個の酸素イオンによって八面体に取り囲まれている結晶中においては、 $3d$ 軌道の縮退が部分的に解けることになる。これは剥き出しの $3d$ 軌道の電子が結晶をつくったときの周りの酸素イオンから来る強い結晶場を直接感じるからである。具体的には、 $d(3z^2 - r^2)$ および $d(x^2 - y^2)$ が2重縮退している e_g 軌道と $d(xy)$, $d(yz)$ および $d(zx)$ が3重縮退している t_{2g} 軌道に分離する(図1-14)。 e_g 軌道がもつエネルギーは t_{2g} 軌道がもつエネルギーと比較して $10D_q$ ($1\sim 1.5$ eV程度)高い。その理由として、 t_{2g} 軌道は酸素イオンの間に伸びているのに対して、 e_g 軌道は酸素イオンの方向に伸びているため、 $3d$ 電子の負電荷は酸素イオンから強いクーロン反発力を受けることになるからである。

次に、 $3d$ 電子が周りの各イオンから受ける静電ポテンシャルの大きさについて考える。周りの各イオンからの電荷分布が球対象であると仮定する。さらに、簡単のために $3d$ 電子の波動関数と周りのイオンとの重なりを無視する。そうすれば、各イオンは点電荷として取り扱うことができる。そのため、今注目している $3d$ 電子に働く周りのイオンからの静電ポテンシャルは、

$$V(\vec{r}) = \sum_i \frac{Z_i e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} \quad (1-4)$$

と表される。ここで、 \vec{r} は注目している $3d$ 電子の位置ベクトル、 \vec{R}_i および $Z_i e$ は各イオンの位置ベクトルおよび電荷である。これはマードリング・ポテンシャルと呼ばれている。これにより、注目する $3d$ 電子に働くマードリング・ポテンシャルは構造パラメータを得ることができれば計算することができることがわかる。しかしながら、ここで注意しなければならない事は、この理論はイオン結晶を仮定したときのものである。そのため、共有結合の強い物質に対して適用する場合には注意を払う必要がある。

1つのイオン内に複数の $3d$ 電子が存在する場合、結晶場の効果に電子間のクーロン反発力お

よびフント結合の効果が加わる。フント結合はイオン内の電子のスピンをお互いに平行にしようとする効果である。例えば Fe^{4+} の場合、4つの $3d$ 電子のうち3つが t_{2g} 軌道に収容され、残り1つが e_g 軌道に収容される（図1-15）。 t_{2g} 軌道に収容された3つの $3d$ 電子はフント結合のためにスピンの向きが平行になっている。一方、 e_g 軌道に収容された1つの $3d$ 電子もフント結合によってスピンの向きが揃った状態になっている。これはフント結合の方が結晶場よりも大きいためである。もしもフント結合の方が結晶場よりも小さい場合には、残り1つの $3d$ 電子は e_g 軌道に収容されずにスピンの向きを反平行にして t_{2g} 軌道に収容される。前者を高スピン状態、後者を低スピン状態と呼ぶ。実際、 CaFeO_3 においては通常、鉄のスピン状態は高スピン状態であるが、圧力30 GPa以上では低スピン状態であることが知られている[21]。

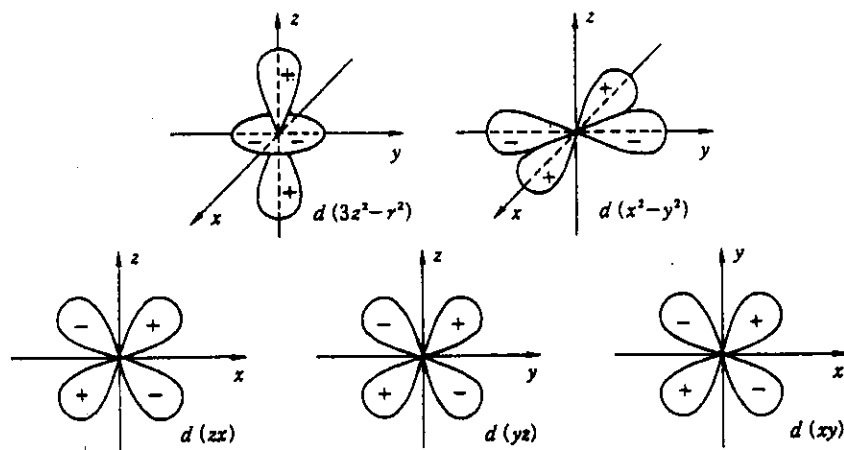


図1-13 3d軌道の様子

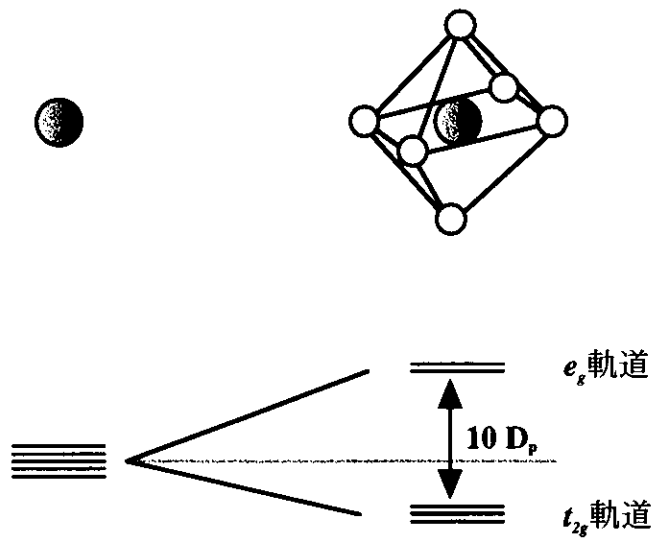


図1-14 結晶場による3d軌道の分離



高スピン状態
($S = 2$)

低スピン状態
($S = 1$)

図 1 - 1 5 高スピン状態および低スピン状態

1 - 5 本研究の目的

本研究は「電荷不均化反応」が観測される層状ペロブスカイト型鉄酸化物 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-x}$ の結晶構造および磁気構造について明らかにすることを目的とする。また、これらの結果からこの系における秩序構造と「電荷不均化反応」との関係について考察する。

第 2 章

中性子散乱の原理

2-1 中性子の特徴

中性子は質量 1.675×10^{-27} [kg]をもつ、電荷をもたない粒子である。中性子はエネルギーの大きさによって分類されることがある。以下に中性子の分類について示す。

冷中性子	0.1	—	10	[meV]
熱中性子	5	—	100	
熱外中性子	100	—	500	

例えば熱中性子の場合、中性子をもつエネルギーは数十 [meV] 程度である。この値は物質内部の励起エネルギーと同程度の大きさであることから、中性子が物質内部の励起状態を調べるためのプローブとして非常に優れていることがわかる。一方、低エネルギー励起状態を調べる場合には冷中性子が利用される。

物質波を記述する *de Broglie* の式を以下に示す。

$$\lambda = \frac{h}{p_n} = \frac{h}{\sqrt{2m_n E_n}} \quad (2-1)$$

ここで、 p_n 、 m_n および E_n はそれぞれ中性子の運動量、質量およびエネルギーを示している。また、 h はプランク定数である。熱中性子の場合、中性子の波長 λ は数 [Å] 程度であることがわかる。この値は原子間距離の大きさと同程度の大きさであることから、中性子は物質の（結晶）構造を調べるためのプローブに適している。さらに大きな構造（数十 [Å] 以上）について調べる場合には冷中性子が利用される。前述したように、中性子は電荷をもたない粒子であるためクーロン相互作用を受けない。その結果、試料に対する透過性が非常に優れている。中性子の散乱は原子核がもつ核力によって生じている（核散乱）。

また、中性子はスピン1/2をもつ粒子でもある。中性子の磁気モーメントの大きさ μ_n は核磁子 μ_N を用いて以下のように表される。

$$\mu_n = -1.913\mu_N \quad (2-2)$$

$$(\bar{\mu}_n = -g_n\mu_N\bar{s}_n)$$

ここで、 g_n は g 因子、 μ_N は核磁子、 \bar{s}_n は中性子のスピンを示している。また、 μ_N は

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p c} \quad (2-3)$$

で表される。 m_p は陽子の質量、 c は光の速度、 e は電気素量を示す。中性子は核散乱以外に中性子をもつスピンと磁性原子をもつ不対電子によるスピンとの間に生じる磁気相互作用によっても散乱される。よって、中性子は物質の磁気構造を調べるためのプローブとして用いられる。

以上のように、中性子散乱は核散乱および磁気散乱によって記述されることがわかる。

2-2 中性子散乱の基本式

まずはじめに、中性子が散乱系に入射したときの散乱前後の中性子および散乱系の状態の変化について考える。入射した中性子の波数ベクトルを \vec{k}_0 、スピン状態を σ_0 とし、散乱後の中性子の波数ベクトルを \vec{k}_1 、スピン状態を σ_1 とする。また、散乱前と後の散乱系の状態をそれぞれ λ_0 、 λ_1 とする。このとき、散乱断面積は次のように表される。

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\lambda_0 \rightarrow \lambda_1} = \frac{1}{\Phi d\Omega} W_{\vec{k}_0, \sigma_0, \lambda_0 \rightarrow \vec{k}_1, \sigma_1, \lambda_1} \quad (2-4)$$

ここで、 Φ は中性子の入射線束、 $d\Omega$ は単位立体角である。 $W_{\vec{k}_0, \sigma_0, \lambda_0 \rightarrow \vec{k}_1, \sigma_1, \lambda_1}$ はフェルミの黄金則により次のように表される。

$$W_{\vec{k}_0, \sigma_0, \lambda_0 \rightarrow \vec{k}_1, \sigma_1, \lambda_1} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho_{\vec{k}_1, \sigma_1} \left| \langle \vec{k}_1, \sigma_1, \lambda_1 | V | \vec{k}_0, \sigma_0, \lambda_0 \rangle \right|^2 \quad (2-5)$$

ここで、 V は中性子と散乱系との間の相互作用ポテンシャルである。入射および散乱中性子の波動関数 ψ_0 および ψ_1 は次のような平面波で記述している。

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{Y}} e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}}, \quad \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{Y}} e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}} \quad (2-6)$$

ここで、係数 $1/\sqrt{Y}$ は単位体積 Y あたりに中性子が 1 個存在することを意味している。また、 $\rho_{\vec{k}_1, \sigma_1}$ は散乱終状態での単位エネルギーあたりの状態数を表しており、

$$\rho_{\vec{k}_1, \sigma_1} dE_1 = \frac{Y}{(2\pi)^3} d\vec{k}_1 = \frac{Y}{(2\pi)^3} k_1^2 dk_1 d\Omega \quad (2-7)$$

である。一方、散乱終状態の中性子のエネルギーは

$$E_1 = \frac{\hbar^2}{2m} k_1^2 \quad (2-8)$$

であるから、 dE_1 は

$$dE_1 = \frac{\hbar^2}{m} k_1 dk_1 \quad (2-9)$$

となる。(2-9) 式を (2-7) 式に代入すれば、 $\rho_{\vec{k}_1, \sigma_1}$ は

$$\rho_{\vec{k}_1, \sigma_1} = \frac{Y}{(2\pi)^3} k_1 \frac{m}{\hbar^2} d\Omega \quad (2-10)$$

と表すことができる。中性子の入射線束は中性子の数密度と速度の積

$$\Phi = \frac{1}{Y} \frac{\hbar}{m} k_0 \quad (2-11)$$

であることから、(2-5) 式に (2-10) 式および (2-11) 式を代入すれば次式が得られる。

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\lambda_0 \rightarrow \lambda_1} = \frac{k_1}{k_0} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \left| \langle \vec{k}_1, \sigma_1, \lambda_1 | V | \vec{k}_0, \sigma_0, \lambda_0 \rangle \right|^2 \quad (2-12)$$

ここで、エネルギー保存則

$$E_0 + E_{\lambda_0} = E_1 + E_{\lambda_1} \quad (2-12)$$

を次のようなデルタ関数を用いた関係式

$$\int \delta(E_{\lambda_0} - E_{\lambda_1} + E_0 - E_1) dE_1 = 1 \quad (2-13)$$

によって (2-12) 式に取り込むことによって散乱断面積は以下のように表される。

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_1}\right)_{\lambda_0 \rightarrow \lambda_1} = \frac{k_1}{k_0} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \left| \langle \vec{k}_1, \sigma_1, \lambda_1 | V | \vec{k}_0, \sigma_0, \lambda_0 \rangle \right|^2 \delta(E_{\lambda_0} - E_{\lambda_1} + E_0 - E_1)$$

(2-14)

これが中性子の散乱現象を記述する基本式となる。

2-3 結晶構造解析の基本式

核散乱のみに注目すれば、式(2-14)式は以下のように書き直すことができる。

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_1}\right)_{\lambda_0 \rightarrow \lambda_1} = \frac{k_1}{k_0} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \left| \langle \vec{k}_1, \lambda_1 | V | \vec{k}_0, \lambda_0 \rangle \right|^2 \delta(E_{\lambda_0} - E_{\lambda_1} + E_0 - E_1)$$

(2-15)

まずはじめに、散乱ポテンシャル V について考える。j番目の原子核が中性子に及ぼすポテンシャル V_j を

$$V_j(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (2-16)$$

とする。ここで、 \vec{r} は中性子の位置ベクトル、 \vec{R}_j は j番目の原子核の位置ベクトルを示す。2-1-1節で述べたように中性子の波長は約 10^{-10} [m] 程度である。一方、核力がおよぶ範囲は約 10^{-12} [m] 程度であることから中性子の波長と比較して非常に小さい。そこで、散乱ポテンシャル V_j を次のような δ -関数で記述することにする。

$$V_j(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} b_j \delta(\vec{r}) \quad (2-17)$$

(2-17) 式は Fermi の擬ポテンシャルと呼ばれている。ここで、 b_j は j番目の原子核がもつ散乱長である。 $\vec{Q} = \vec{k}_0 - \vec{k}_1$ とおいて、(2-17) 式を(2-15)式に代入すれば

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_1}\right)_{\lambda_0 \rightarrow \lambda_1} = \frac{k_1}{k_0} \left| \sum_j b_j \langle \lambda_1 | e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j} | \lambda_0 \rangle \right|^2 \delta(E_{\lambda_0} - E_{\lambda_1} + E_0 - E_1)$$

(2-18)

が得られる。さらに、Diracのデルタ関数の定義に従えば、エネルギーに対する δ 関数の項は

$$\delta(E_{\lambda_0} - E_{\lambda_1} + E_0 - E_1) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(E_{\lambda_1} - E_{\lambda_0})t/\hbar} e^{-i\alpha t} dt \quad (2-19)$$

のような時間に関する積分に変換することができる。ここで、 $\hbar\omega = E_0 - E_1$ とした。また、

$$\begin{aligned} \left| \sum_j b_j \langle \lambda_1 | e^{i\hat{Q} \cdot \hat{R}_j} | \lambda_0 \rangle \right|^2 &= b_j^* b_j \langle \lambda_1 | e^{i\hat{Q} \cdot \hat{R}_j} | \lambda_0 \rangle^* \langle \lambda_1 | e^{i\hat{Q} \cdot \hat{R}_j} | \lambda_0 \rangle \\ &= b_j^* b_j \langle \lambda_0 | e^{-i\hat{Q} \cdot \hat{R}_j} | \lambda_1 \rangle \langle \lambda_1 | e^{i\hat{Q} \cdot \hat{R}_j} | \lambda_0 \rangle \end{aligned} \quad (2-20)$$

から、(2-19)式および(2-20)式を(2-18)式に代入すると、

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_1} \right)_{\lambda_0 \rightarrow \lambda_1} = \frac{k_1}{k_0} \sum_{jj'} b_j^* b_j \langle \lambda_0 | e^{-i\hat{Q} \cdot \hat{R}_j} | \lambda_1 \rangle \langle \lambda_1 | e^{i\hat{Q} \cdot \hat{R}_j} | \lambda_0 \rangle \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(E_{\lambda_1} - E_{\lambda_0})t/\hbar} e^{-i\alpha t} dt \quad (2-21)$$

となる。また、

$$\begin{aligned} H|\lambda_0\rangle &= E_{\lambda_0}|\lambda_0\rangle \\ H|\lambda_1\rangle &= E_{\lambda_1}|\lambda_1\rangle \end{aligned} \quad (2-22)$$

の関係から

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_1} \right)_{\lambda_0 \rightarrow \lambda_1} = \frac{k_1}{k_0} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{jj'} b_j^* b_j \int_{-\infty}^{\infty} \langle \lambda_0 | e^{-i\hat{Q} \cdot \hat{R}_j} | \lambda_1 \rangle \langle \lambda_1 | e^{iHt/\hbar} e^{i\hat{Q} \cdot \hat{R}_j} e^{-iHt/\hbar} | \lambda_0 \rangle e^{-i\alpha t} dt \quad (2-23)$$

として、 λ_1 に関してclosureの関係

$$\sum_{\lambda_1} \langle \lambda_0 | A | \lambda_1 \rangle \langle \lambda_1 | B | \lambda_0 \rangle = \langle \lambda_0 | AB | \lambda_0 \rangle \quad (2-24)$$

および λ_0 に関して

$$p_{\lambda_0} = \frac{e^{-E_{\lambda_0}/k_B T}}{\sum_{\lambda_0} e^{-E_{\lambda_0}/k_B T}} \quad (2-25)$$

を用いて熱統計平均を行うと、

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_1} \right)_{\lambda_0 \rightarrow \lambda_1} = \frac{k_1}{k_0} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{jj'} b_{j'} b_j \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{j'}(0)} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j(t)} e^{-i\alpha t} dt \quad (2-26)$$

となる。

ここで、単原子系について考える。 b の値は核スピンや同位元素によって変化することが知られている。 b_i なる値をもつ確立を f_i とすれば

$$\sum_i f_i = 1 \quad (2-27)$$

となり、平均値および b^2 の平均値はそれぞれ

$$\bar{b} = \sum_i f_i b_i \quad (2-28)$$

$$\overline{b^2} = \sum_i f_i b_i^2 \quad (2-29)$$

と表される。よって、

$$\overline{b_{j'} b_j} = (\bar{b}) \quad (j' \neq j) \quad (2-30)$$

$$\overline{b_{j'} b_j} = \overline{b^2} \quad (j' = j) \quad (2-31)$$

から以下の式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_1} &= \frac{k_1}{k_0} \frac{1}{2\pi\hbar} (\bar{b})^2 \sum_{jj'(j' \neq j)} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{j'}(0)} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j(t)} e^{-i\alpha t} dt \\ &\quad + \frac{k_1}{k_0} \frac{1}{2\pi\hbar} \overline{b^2} \sum_j \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j(0)} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j(t)} e^{-i\alpha t} dt \quad (2-32) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{k_1}{k_0} \frac{1}{2\pi\hbar} (\bar{b})^2 \sum_{jj'} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{j'}(0)} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j(t)} e^{-i\alpha t} dt \\ &\quad + \frac{k_1}{k_0} \frac{1}{2\pi\hbar} \{ \overline{b^2} - (\bar{b})^2 \} \sum_j \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j(0)} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j(t)} e^{-i\alpha t} dt \quad (2-33) \end{aligned}$$

(2-33)式において右辺第一項は干渉性散乱に関する項で、右辺第二項は非干渉性散乱に関する項である。そのため、

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_1} \right)_{coh} = \frac{\sigma_{coh}}{4\pi} \frac{k_1}{k_0} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{jj'} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{j'}(0)} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j(t)} e^{-i\alpha t} dt \quad (2-34)$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_1}\right)_{inc} = \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} \frac{k_1}{k_0} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_j \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{R}_j(0)} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}_j(t)} e^{-i\alpha t} dt \quad (2-35)$$

とそれぞれ分離することができる。ここで、 $\sigma_{coh} = 4\pi(\bar{b})^2$ 、 $\sigma_{inc} = 4\pi\{\overline{b^2} - (\bar{b})^2\}$ とした。

さて、結晶構造解析においては干渉性弾性散乱が重要であるため、以後、(2-34)式に注目する。今、 l 番目の単位胞の中の d 番目の原子の位置を

$$\vec{R}_{ld} = \vec{l} + \vec{d} + \vec{u} \begin{pmatrix} l \\ d \end{pmatrix} \quad (2-36)$$

とする。ここで、 $\vec{l} + \vec{d}$ は原子位置の平衡点、 \vec{u} は平衡点からのずれを示す。また、弾性散乱であることから $k_0 = k_1$ を導入すれば(2-34)式は次のように表される。

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_1}\right)_{coh\ el} = \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{ld} \sum_{l'd'} \bar{b}_d \bar{b}_{d'} e^{i\vec{Q}\cdot(\vec{l} + \vec{d} - \vec{l}' - \vec{d}')} \int_{-\infty}^{\infty} \left\langle e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{u} \begin{pmatrix} l' \\ d' \end{pmatrix} (0)} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{u} \begin{pmatrix} l \\ d \end{pmatrix} (t)} \right\rangle e^{-i\alpha t} dt \quad (2-37)$$

これをN個の原子からなる周期性のある結晶格子に適用すると、

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{coh\ el} &= \int \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_1}\right)_{coh\ el} dE_1 \\ &= N \sum_l e^{i\vec{Q}\cdot\vec{l}} \left| \sum_d \bar{b}_d e^{i\vec{Q}\cdot\vec{d}} e^{-W_d} \right|^2 \end{aligned} \quad (2-38)$$

ことなる。ここで、

$$W_d = \frac{1}{2} \left\langle \left\{ \vec{Q} \cdot \vec{u} \begin{pmatrix} l \\ d \end{pmatrix} \right\}^2 \right\rangle \quad (2-39)$$

である。単位胞についての足し合わせは以下のように置き換えることができる。

$$\sum_l e^{i\vec{Q}\cdot\vec{l}} = \frac{(2\pi)^3}{v_0} \sum_{\vec{\tau}} \delta(\vec{Q} - \vec{\tau}) \quad (2-40)$$

v_0 は単位胞の体積である。よって、

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{coh\ el} = N \frac{(2\pi)^3}{v_0} \sum_{\vec{r}} \delta(\vec{Q} - \vec{r}) |F_N(\vec{Q})|^2 \quad (2-41)$$

を得る。ここで、 $F_N(\vec{Q})$ は

$$F_N(\vec{Q}) = \sum_d \bar{b}_d e^{i\vec{Q}\cdot\vec{a}_d} e^{-w_d} \quad (2-42)$$

であり、結晶構造因子と呼ばれる。(2-41)式および(2-42)式は結晶構造解析の基本式である。

2-4 磁気構造解析の基本式

前述したように、中性子は原子がもつ磁気モーメントによって磁気散乱される。磁気散乱振幅 p は原子磁気モーメントと中性子のスピン磁気モーメントの間の双極子相互作用ポテンシャルを用いてBorn近似の範囲内で計算できる。その結果、

$$p = \left(\frac{\gamma e^2}{mc^2}\right) S f(\vec{Q}) = 0.539 \times 10^{-12} S f(\vec{Q}) \quad [\text{cm}] \quad (2-43)$$

と表される。ここで、 $f(\vec{Q})$ は磁気形状因子、 S は原子のスピン量子数、 γ は中性子磁気モーメントの係数である。磁気モーメントをもった原子によって中性子が散乱される場合、中性子は普通はその方向を変化する。また、磁気モーメントをもった原子は同時に核散乱も起こすので、磁気および核散乱の合成振幅 a を考える必要がある。今、 m 番目の原子の核散乱振幅を b_m 、磁気散乱振幅を p_m とすると、 m 原子による合成振幅は

$$\begin{cases} a_m^{++} = b_m - p_m q_{mz} \\ a_m^{--} = b_m + p_m q_{mz} \\ a_m^{+-} = -p_m (q_{mx} + i q_{my}) \\ a_m^{-+} = -p_m (q_{mx} - i q_{my}) \end{cases} \quad (2-44)$$

ここで a_m の肩の添字は、中性子スピンの量子化方向を z 方向にとったときの散乱前後のスピンの方向を示した。すなわち a_m^{++} 、 a_m^{--} は散乱によってスピンの方向が変化しない場合に相当

し、 a_m^{+-} 、 a_m^{-+} は散乱によってスピンの方向が変化する。 \vec{q}_m はm原子に対するq因子で

$$\vec{q} = \hat{S} - (\hat{S} \cdot \hat{Q}) \hat{Q} \quad (2-45)$$

で与えられ、その添字x, y, zはそれぞれの成分を示す。(2-45)式で S 、 Q につけた $\hat{\quad}$ 記号は単位ベクトルをとることを示した。また、 \vec{S} と \vec{Q} のなす角を α とすると

$$|\vec{q}| = \sin \alpha \quad (2-46)$$

で与えられる。

さて、原子の集団からの中性子の散乱強度を求めるためには、各原子からの散乱の位相を考え、相互の干渉効果を取り入れなければならない。今、N個の原子よりなる系を考え、m番目の原子の位置を \vec{R}_m 、散乱振幅を a_m とすると、この集団全体としての微分散乱断面積は

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_m \sum_n a_m a_n^* e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n)} \quad (2-47)$$

とかける。(2-47)式に(2-44)を代入すれば、中性子スピンを反転しない断面積 $(\frac{d\sigma}{d\Omega})^{++}$ と反転する断面積 $(\frac{d\sigma}{d\Omega})^{+-}$ が得られる。

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{++} = \sum_m \sum_n e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n)} \left[b_m b_n^* \pm (b_m p_n^* q_{nz}^* + b_n^* p_m q_{mz} + p_m p_n^* q_{mz} q_{nz}^*) \right] \quad (2-48)$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{+-} = \sum_m \sum_n e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n)} p_m p_n^* \left[q_{mx} q_{nx}^* + q_{my} q_{ny}^* \mp i\vec{z} \cdot (\vec{q}_m \times \vec{q}_n^*) \right] \quad (2-49)$$

この式の中で \vec{z} は中性子スピン方向の単位ベクトルである。この式から \vec{q} のz成分はスピンを反転しない散乱に寄与し、x, yはスピンを反転させることがわかる。

散乱前の中性子に正負のスピンの中性子がそれぞれ n_+ 、 n_- の存在比をもって含まれているとする($n_+ + n_- = 1$)。この中性子に対する微分散乱断面積はあらゆる過程をすべて含めて

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = n_+ \left[\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{++} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{+-} \right] + n_- \left[\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{-+} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{--} \right] \quad (2-50)$$

で与えられる。入射中性子の偏極率を \vec{P}_0 で与えることとし、これを

$$\vec{P}_0 = P_0 \vec{z} = (n_+ - n_-) \vec{z} \quad (2-51)$$

で定義する。ここで \vec{z} は中性子のスピン \vec{s}_n の方向の単位ベクトルである。(2-48), (2-49), (2-51) 式を (2-50) 式に代入すると

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_m \sum_n \left[b_m b_n^* + p_m \vec{q}_m \cdot p_n^* \vec{q}_n^* + \vec{P}_0 \cdot \left\{ (b_m p_n^* \vec{q}_n^* + p_m \vec{q}_m b_n^*) - i p_m p_n^* (\vec{q}_m \times \vec{q}_n^*) \right\} \right] e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n)} \quad (2-52)$$

が得られる。この式の第1項と第2項は $\vec{P}_0 = 0$ 、すなわち非偏極中性子の散乱の場合の断面積であり、第1項は核散乱、第2項は磁気散乱の断面積である。第3項は中性子が偏極しているときにのみ現れる項である。今回は非偏極中性子を用いているので $\vec{P}_0 = 0$ とすれば、非偏極中性子の散乱断面積は

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_m \sum_n \left[b_m b_n^* + p_m \vec{q}_m \cdot p_n^* \vec{q}_n^* \right] \quad (2-53)$$

と表される。今、原子スピンの分布は1つの波動ベクトル \vec{K} のみで書き表せるとすると、各原子位置でのスピン S_m は

$$S_m = S_0 e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_m} \quad (2-54)$$

で表される。もっと複雑なスピン配置も (2-54) 式をフーリエ成分とする合成によって書き表すことができる。(2-54) 式を (2-45) 式に代入し $p_m q_m$ を作ると

$$p_m q_m = \left(\frac{\gamma e^2}{mc^2} \right) f_m(\vec{Q}) S_{0\perp} e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_m} \quad (2-55)$$

と書ける。ここで $S_{0\perp}$ は \vec{S}_0 の \vec{Q} に垂直な成分をもつベクトルである。これを (2-53) 式に代入すると位相係数は $e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n)}$ の代わりに $e^{i(\vec{Q} + \vec{K}) \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n)}$ となり、

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = N \frac{(2\pi)^3}{V_0} \left[\sum_{\vec{\tau}} \delta(\vec{Q} - \vec{\tau}) \left| \sum_{j=0}^n \langle b \rangle_j e^{i\vec{\tau} \cdot \vec{R}_j} \right|^2 + \sum_{\vec{\tau}} \delta(\vec{Q} + \vec{K} - \vec{\tau}) \left| \sum_{j=0}^n p_j q_j e^{i(\vec{\tau} - \vec{K}) \cdot \vec{R}_j} \right|^2 \right] \quad (2-56)$$

が得られる。(2-56)式は磁気構造解析の基本式である。強磁性体では $\vec{K} = 0$ なので、磁気構造因子と結晶構造因子は同じ位相をもち、磁気散乱も結晶散乱も同じ場所に現れる。反強磁性体などでは結晶周期と磁気周期が異なるので反射は $\delta(\vec{Q} + \vec{K} - \vec{\tau})$ に現れる。

2-5 中性子小角散乱

小角散乱では巨大な粒子・分子(数十から数千[Å]程度)を対象としているため、電子1個や原子核1個のスケールでの電子・原子のつまり具合は基本的に関係ない。効いてくるのは、散乱強度に寄与する粒子内の「平均の」電子密度・散乱長密度である。粒子内部ではある電子(散乱長)密度 ρ 、粒子外では ρ_0 で異なることが大切であり、密度 ρ の領域が空間的にどのような大きさで、どのような形状であるかが散乱現象に寄与してくることになる。ここでは中性子を用いた小角散乱実験を行っているため、粒子内の「平均の」散乱長密度が重要となる。また、小角散乱では粒子の分布する状況によって微分散乱断面積の記述が異なる。例えば、粒子が媒体中に分散しており、十分に希薄な場合は単体の粒子のみを考えればよい。一方、粒子が密に配列している場合は粒子間相互作用を考慮する必要がある。そこで、以下ではこれら2つの場合について考えることにする。

A) 粒子が十分希薄に分散している場合

2-1-2節において、N個の原子からなる周期性のある結晶格子の微分散乱断面積を求めた。小角散乱においては局所的な密度ゆらぎを密度(散乱長密度)一定の粒子とみなし、原子核の散乱長 b の代わりに局所的に平均化した散乱長密度 $\rho(\vec{r})$ を導入する。系の平均散乱密度を $\langle\rho\rangle$ とすれば、試料の単位体積あたりの巨視的な微分散乱断面積(マクロ散乱断面積) Σ は次式によって表される。

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{1}{V} \left| \int_V [\rho(\vec{r}) - \langle\rho\rangle] e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \right|^2 \quad (2-57)$$

次に、一定の散乱長密度 ρ_0 をもつ均一な粒子が一定の散乱長密度 ρ_s をもつ均一な媒体の中で十分希薄に分散している系を考えると、(2-57)式は次のように記述することができる。

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{1}{V} (\rho_0 - \rho_s)^2 \left| \int_{V_i} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \right|^2 \quad (2-58)$$

積分は全粒子の占める体積 $V_i = NV_p$ について行う。 N は全粒子数、 V_p は粒子 1 個の体積である。ここで、粒子の形状因子を

$$F_p(q) = \frac{1}{V_p} \int_{V_p} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (2-59)$$

と定義すると、単位体積あたり N_p 個の粒子に対して

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{1}{V} N_p V_p^2 (\rho_0 - \rho_s)^2 |F_p(q)|^2 \quad (2-60)$$

が得られる。(2-60) 式から、微分散乱断面積は粒子と媒体の散乱長密度の差の 2 乗に比例していることがわかる。粒子もしくは媒体の散乱長密度を変化させることによって粒子による散乱を強めたり消去することが可能であり、このような実験手法はコントラスト変調法と呼ばれている。また、X線の場合、散乱長密度が電子密度に置き換えられるため、 $(\rho_0 - \rho_s)^2$ の値は中性子の場合とは異なることが期待できる。そのため、中性子と X 線は小角散乱においても相補的な役割を担っていると言える。

B) 粒子が密に配列している場合

冒頭で述べたように、粒子が密に配列している場合は粒子間相互作用を考慮する必要がある。 i 番目の粒子の重心の位置を \vec{r}_i 、重心の位置に対して粒子内の j 番目の原子核の位置を \vec{d}_j で表せば、この系の微分散乱断面積は次式で表される。

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{1}{V} \left\langle \left| \sum_{i=1}^{N_p} \left(\sum_{j=1}^{N_j} b_{ij} e^{i\vec{q} \cdot \vec{d}_j} \right) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} \right|^2 \right\rangle \quad (2-61)$$

ここで、 b_{ij} は i 番目の粒子内の j 番目の原子核の散乱長であり、 N_j は粒子内の原子 (核) 数である。さらに個々の粒子の形状因子を次のように定義する。

$$F_i(q) = \sum_{j=1}^{N_j} b_{ij} e^{i\vec{q} \cdot \vec{d}_j} \quad (2-62)$$

(2-61) 式は、さらに次のように表される。

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{1}{V} \left\langle \sum_{i=1}^{N_p} \sum_{i'=1}^{N_p} F_i(q) F_{i'}(q) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_{i'})} \right\rangle \quad (2-63)$$

ここで、散乱因子はすべて同等で球状であると仮定すると、(2-63) 式は、

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{1}{V} N_p |F(q)|^2 \frac{1}{N_p} \left\langle \sum_{i=1}^{N_p} \sum_{i'=1}^{N_p} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_{i'})} \right\rangle \quad (2-64)$$

となる。

$$n_p = N_p / V \quad (2-65)$$

$$P(q) = |F(q)|^2 \quad (2-66)$$

$$S(q) = \frac{1}{N_p} \left\langle \sum_{i=1}^{N_p} \sum_{i'=1}^{N_p} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_{i'})} \right\rangle \quad (2-67)$$

とおけば、さらに

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = n_p P(q) S(q) \quad (2-68)$$

と表される。 $S(q)$ は粒子間相関を表す粒子の構造因子である。さらに、 $F(q)$ に対して前回と同様に散乱長 b の代わりに散乱長密度 ρ を導入する。粒子の半径を r_0 とすると、 $F(q)$ は第一次球状ベッセル関数 $J_1(qr_0)$ によって次のように表される。

$$F(q) = V_p (\rho_0 - \rho_s) \frac{3J_1(qr_0)}{qr_0} \quad (2-69)$$

よって(2-66) 式より、

$$P(q) = V_p^2 (\rho_0 - \rho_s)^2 \left[\frac{3\{\sin(qr_0) - qr_0 \cos(qr_0)\}}{qr_0} \right]^2 \quad (2-70)$$

となる。もし $qr_0 \ll 1$ のとき、 $P(q)$ のテーラー展開から

$$P(q) \approx V_p^2 (\rho_0 - \rho_s)^2 \left[1 - \frac{(qr_0)^2}{5} \right] \quad (2-71)$$

と近似される。ここで、球について $r_g^2 = 3r_0^2 / 5$ で表される慣性半径 r_g を導入すると (2-7

1) 式はさらに、

$$P(q) \approx V_p^2 (\rho_0 - \rho_s)^2 e^{\{-(qr_g)^2/3\}} \quad (2-72)$$

と近似される。これはGuinier近似といわれるもので、(2-72)式から粒子の大きさを求めることができる。一方、 $qr_0 \gg 1$ のとき、粒径に分布がある場合、振動項がなくなり (2-7

0) 式は以下のように近似される。

$$P(q) \approx \frac{9}{2} V_p^2 (\rho_0 - \rho_s)^2 (qr_0)^{-4} \quad (2-73)$$

この $P(q)$ が q^{-4} に比例する性質は、Porod則と呼ばれ、粒子と触媒の界面が明確である場合に現れる。

最後に、2相系であっても散乱長密度のゆらぎがこれまでのように孤立したあるいは互いに相関をもった粒子として扱われるのではなく、散乱長の分布が全くの無相関(ランダム)であるような、たとえば粒子が物質中にランダムに分布している多孔質固体のような場合について考える。このような場合には次式で定義される散乱長密度の相関関数

$$\gamma(r) = \frac{\langle \Delta\rho_1 \cdot \Delta\rho_2 \rangle}{\langle (\Delta\rho)^2 \rangle} \quad (2-74)$$

とすると、この系からの散乱強度 $I(q)$ は $\gamma(r)$ のフーリエ変換として

$$I(q) \propto V \langle (\Delta\rho)^2 \rangle \int_V \gamma(r) \frac{\sin(qr)}{qr} 4\pi r^2 dr \quad (2-75)$$

で与えられる。ここで、前述のPorod則に従う粒子のような触媒と界面が明確であり、且つ、その粒子がランダムに分布している場合には相関関数 $\gamma(r)$ は次の指数関数で表される。

$$\gamma(r) = e^{-\frac{r}{\xi}} \quad (2-76)$$

ここで、 ξ は相関距離であり散乱長密度のゆらぎの特徴的な長さである。すると (2-76) 式は、

$$I(q) \propto 8\pi V \langle (\Delta\rho)^2 \rangle \frac{\xi^3}{\{1+(q\xi)^2\}^2} \quad (2-77)$$

と与えられ、微分散乱断面積は次式で表される。

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{d\Sigma}{d\Omega}(0) \frac{1}{\{1+(q\xi)^2\}^2} \quad (2-78)$$

この式から ξ を求めることができる。この式は多孔質物質に関してDebye等によって理論的に導かれたものである。また、(2-77)式および(2-78)式は、 q の大きな領域では q^{-4} で減衰し前述のPorod則に従う。

第3章

$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ の実験結果

3-1 試料作成

今回、作成した試料は全部で5つである。その中の4つは酸素量の異なる多結晶試料であり、もう1つは酸素欠損を多く含んでいる単結晶試料である。以下にこれらの多結晶試料および単結晶試料の合成方法について示す。

3-1-1 多結晶試料の作成

多結晶試料は通常の固相反応法によって合成した。出発物質は(株)レアメタリック社の SrCO_3 (99.999%) および $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (99.999%) を用いている。これらの出発物質を化学量論比で秤量して良く混合し、異なる酸素量をもつ試料を作成するため、次のような熱処理を行った。尚、酸素量の決定については3-3節で記述する。

・ $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.94}$ ($\delta = 0.06$)

$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.94}$ の熱処理条件を図3-1-1に示す。まずはじめに1100 [°C] で36時間、仮焼を行った。その後、試料を取り出して良く混合してペレット状に成形した。ペレットの形状は直径約10 [mm]、厚さ約2 [mm] 程度の円盤型である。ペレット状の試料を再び電気炉に戻して1200 [°C] で30時間、本焼を行った。

次に、酸素欠損をできるだけ少なくするために高圧酸素処理を行った。高圧酸素処理は東北大学金属材料研究所のHIPを用いて行った。酸素とアルゴンのモル比率4:1の混合ガス中において2000 [atm]、450 [°C] で96時間、高圧酸素処理を施した。得られた試料は磁化測定、粉末中性子回折実験、磁気散乱実験、中性子小角散乱実験に使用した。

• $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.86}$ ($\delta = 0.14$)

$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.86}$ の熱処理条件を図3-1-2に示す。まずはじめに1100 [°C]で12時間、仮焼を行った。その後、試料を取り出して良く混合してから電気炉に戻して1100 [°C]で48時間、本焼を行った。最後に、酸素雰囲気中において900 [°C]で170時間、酸素処理を施した。得られた試料は粉末中性子回折実験、磁気散乱実験に使用した。

• $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.47}$ ($\delta = 0.53$)

$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.47}$ の熱処理の条件を図3-1-3に示す。まずはじめに、1100 [°C]で24時間、仮焼を行った。その後、試料を取り出して良く混合してペレット状に成形した。ペレット状の試料を電気炉に戻し、窒素雰囲気中において1200 [°C]で36時間、本焼を行った。最後に、1200 [°C]から室温まで12時間で冷却した。得られた試料は粉末中性子回折実験、中性子小角散乱実験に使用した。

• $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.21}$ ($\delta = 0.79$)

$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.21}$ の熱処理の条件を図3-1-4に示す。まずはじめに1100 [°C]で24時間、仮焼を行った。その後、試料を取り出して良く混合してペレット状に成形した。ペレット状の試料を電気炉に戻し、アルゴン雰囲気中において1200 [°C]で36時間、本焼を行った。最後に、室温まで12時間で温度を下げた。得られた試料は粉末中性子回折実験、磁気散乱実験に使用した。

3-1-2 単結晶試料の作成

単結晶の育成は浮遊帯熔融法 (FZ 法) を用いた。装置は筑波大学 物質工学系 有馬研究室の赤外線集中加熱単結晶育成装置を使用した。

まずはじめに、多結晶試料を通常の固相反応法によって作成した。出発物質は (株) レアメタリック社の SrCO_3 (99.999%) および $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (99.999%) を用いている。これらの出発物質を化学量論比で秤量して良く混合した。熱処理の条件を図3-1-5に示す。1100 [°C]で36時

間、仮焼を行った後、多結晶試料を直径6 [mm]、長さ150 [mm] 程度の棒状に成形した。この多結晶試料棒を1200 [°C] で36時間、本焼を行った。

次に、多結晶試料棒を適当な箇所ですら2つに割り、上下両端で鉛直に保持し、その一部を加熱溶融して熔融帯を作り、それを一端から多端に移動することにより単結晶化させた。引き上げ速度は10 [mm/h] である。引き上げた単結晶試料の様子を図3-1-6に示す。引き上げた単結晶試料を劈開面（結晶構造上、c面上に劈開面が存在する。）に沿って碎き、約3×3×1 [mm] の破片を切り出した。この切り出した試料に対してラウエ写真を撮影した。c軸まわりのラウエ斑点の様子を図3-1-7に示す。4回対称のブラッグ反射が明確に観測されていることから、この系の晶系が正方晶であることがわかる。得られた試料は磁化測定に使用した。

3-1-3 酸素量と電荷不均化反応との関係について

ここで、以後の解析結果において酸素量と電荷不均化反応との関係について次のような仮定を行う。酸素欠損の少ない $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.94}$ および $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.86}$ の試料においては、メスバウアー測定の結果から電荷不均化反応が観測されているので「電荷不均化反応あり」とする。一方、酸素欠損の多い $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.47}$ および $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.21}$ の試料については、現在、電荷不均化反応の有無は明確ではないので、ここでは「電荷不均化反応なし」と仮定する。

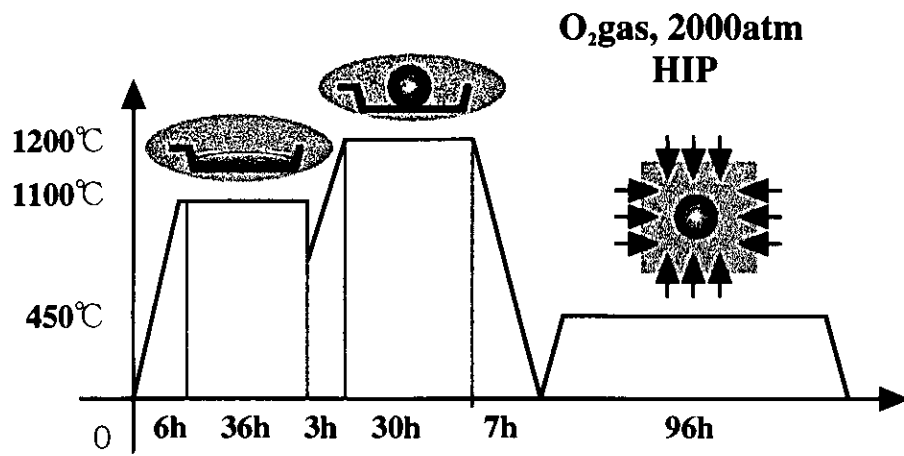


図 3 - 1 - 1 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.94}$ の熱処理条件

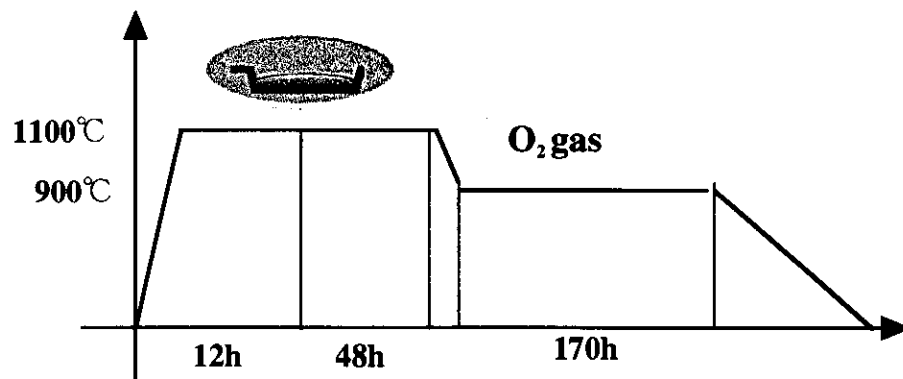


図 3 - 1 - 2 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.86}$ の熱処理条件

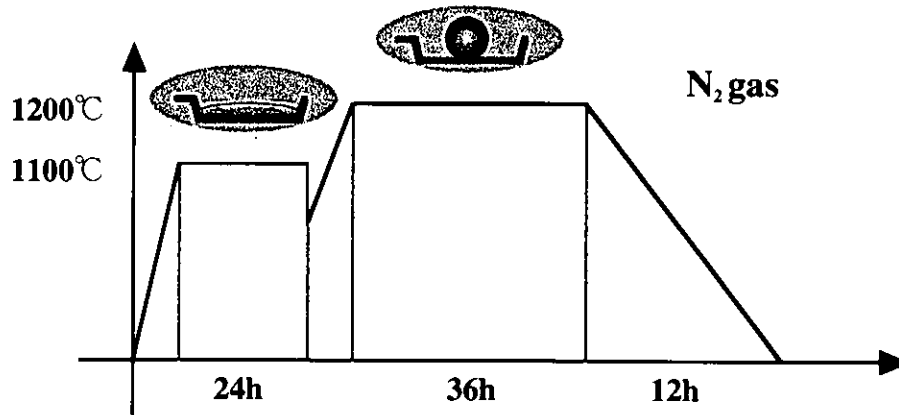


図 3-1-3 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.47}$ の熱処理条件

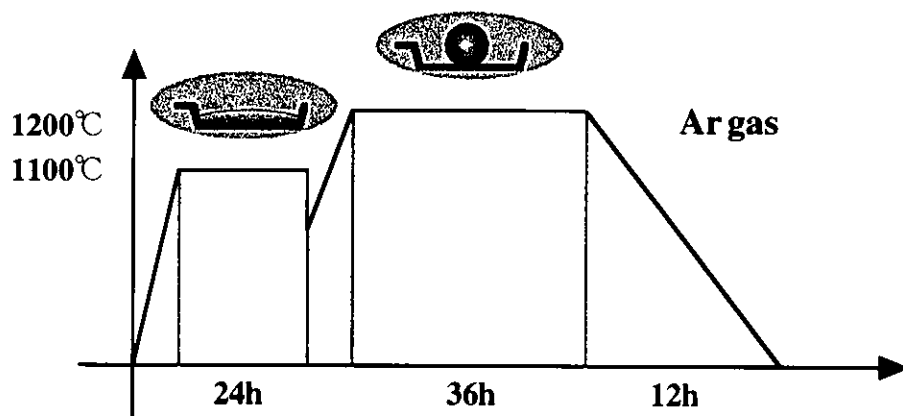


図 3-1-4 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.21}$ の熱処理条件

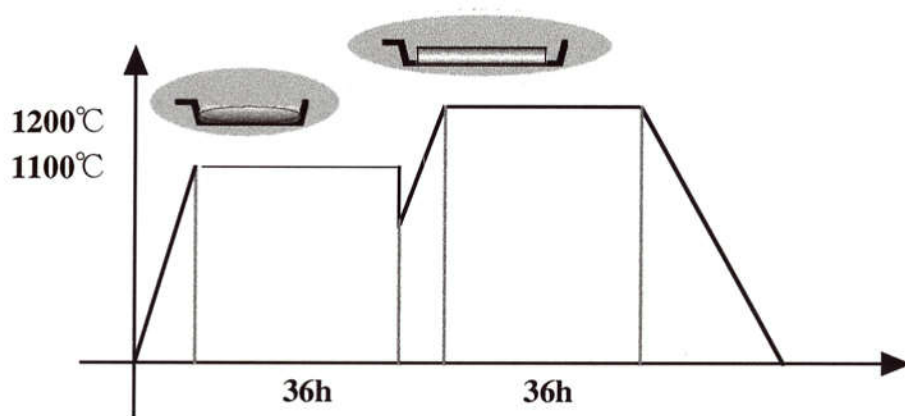


図 3-1-5 多結晶棒の熱処理条件

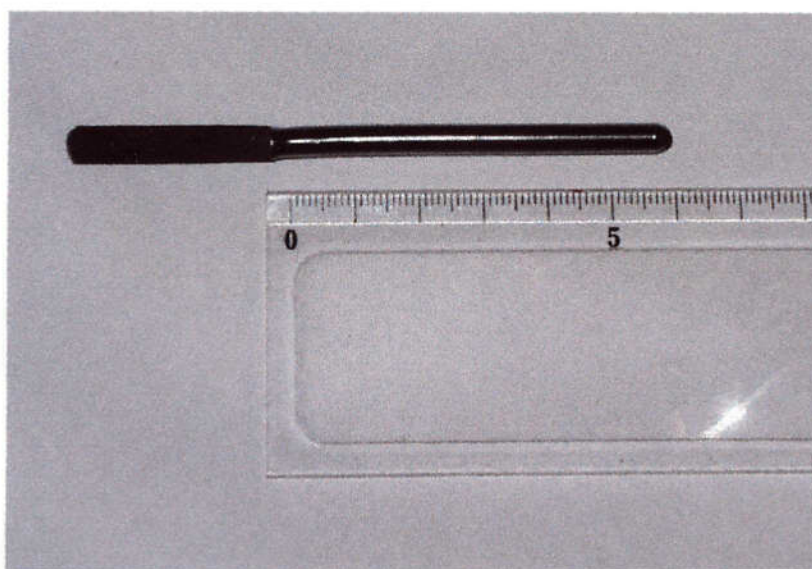


図 3-1-6 単結晶試料

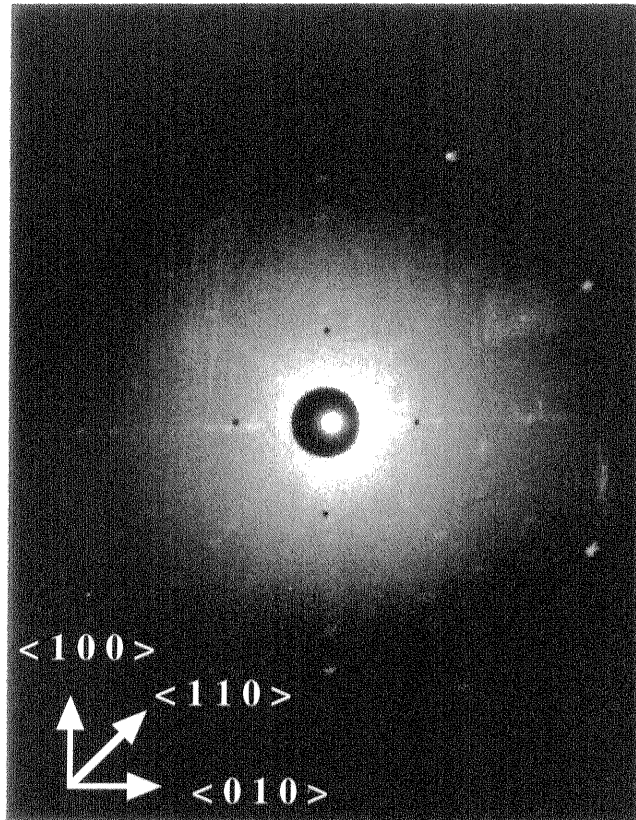


図 3-1-7 単結晶試料のラウエ写真

3-2 磁化測定

この節では、酸素欠損の少ない場合（電荷不均化反応あり）と酸素欠損の多い場合（電荷不均化反応なし）の $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-x}$ の磁気的特性について調べる。

3-2-1 実験原理および装置

実験原理について簡単に説明する。ネール温度以上の常磁性領域において帯磁率がCurie-Weiss 則

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_c} \quad (3-1)$$

に従うとすれば、逆帯磁率は以下のように温度 T に比例する。

$$\frac{1}{\chi} = \left(\frac{1}{C}\right)T - \frac{\Theta_c}{C} \quad (3-2)$$

ここで、 χ は帯磁率、 C はキュリー定数、 Θ_c はキュリー温度を示す。また、 C は

$$C = \frac{Np^2\mu_B^2}{3k_B} \quad (3-3)$$

のように表される。ここで、 N はアボガドロ数、 μ_B はボーア磁子、 k_B はボルツマン定数である。さらに有効磁気モーメント p は

$$p = g\sqrt{J(J+1)} \quad (3-4)$$

である。ここで、 J は全角運動量であり $J = L + S$ （ L は軌道角運動量、 S はスピン角運動量を示す。）で表される。また、 g 因子は2としている。これらの式を用いて、鉄イオンの有効磁気モーメントを求めた。

磁化測定は東北大学金属材料研究所山口研究室のSQUID型磁化測定装置を用いて行った。測定した試料は酸素欠損の少ない多結晶試料 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.94}$ と酸素欠損量の多い単結晶試料の2つである。単結晶試料を用いた測定では、透過ラウエ法により各結晶軸を決定した後、エポキシ樹脂で3 [mm] 角の立方体に固定したものを測定試料とした。測定は4.2 [K] から300 [K] の範囲内で行った。試料の質量および印加磁場の大きさを以下に示す。

(試料名)	(質量)	(印加磁場)
$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.94}$	273.98 [mg]	100 [Oe]
単結晶試料	16.63 [mg]	500 [Oe]

今回、比較のため中性子散乱実験およびミュオンスピン緩和実験の結果についても示している。

3-2-2 酸素欠損の少ない $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ の磁気的特性

図3-2-1に多結晶試料 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.97}$ の磁化測定、中性子散乱実験およびミュオンスピン緩和実験の結果について示す。中性子散乱実験については磁気反射の積分強度の温度変化、ミュオンスピン緩和実験についてはAsymmetryの温度変化を示している。これらの結果から、この試料は反強磁性体であり、ネール温度は約100 [K]であることが確認できた。

逆帯磁率の温度依存性を図3-2-2に示す。逆帯磁率は250 [K]から300 [K]の温度範囲においてCurie-Weiss則にほぼ従っているが、250 [K]以下においてはCurie-Weiss則から逸脱しており、その傾きは徐々に小さくなっている。250 [K]から300 [K]の温度範囲においてCurie-Weiss則から有効磁気モーメントを見積もった結果、 $4.06 \mu_B$ となった。この値は高スピン状態 ($S=2$) の Fe^{2+} の有効磁気モーメント $4.9 \mu_B$ に近い。

3-2-3 酸素欠損の多い $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ の磁気的特性

図3-2-3に単結晶試料の磁化測定の結果および多結晶試料 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.21}$ の中性子散乱実験の結果について示す。これらの結果から、この試料は反強磁性体であり、ネール温度は約150 [K]であることが確認できた。また、磁気秩序が生じたときのスピンの方向は c 軸方向に対して平行であることがわかった。Curie-Weiss則から有効磁気モーメントを見積もった結果、 $4.39 \mu_B$ となった。この値は酸素欠損の少ない $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ の鉄の有効磁気モーメントよりも大きい。このことから、酸素欠損によって鉄の3価が増加していると考えられる。尚、約10 [K]以下において急速に磁化が大きくなっているが、の原因については現在不明である。

このように、酸素欠損の少ない場合（電荷不均化反応あり）と酸素欠損の多い場合（電荷不

均化反応なし) の $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ は共に反強磁性体であるが、ネール温度は50 [K] 程度異なっていた。この結果からこれらの磁気特性および構造は異なっていることがわかる。

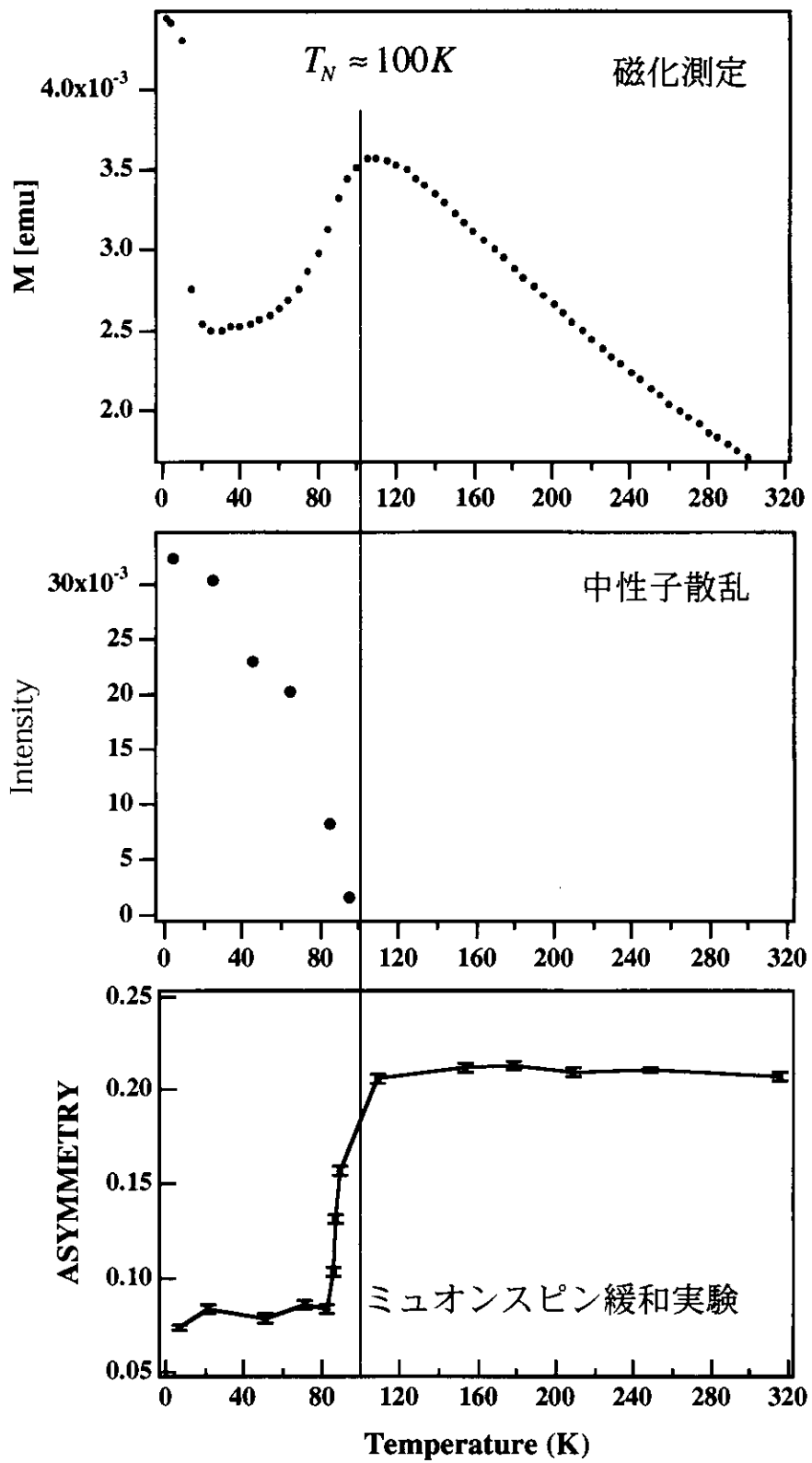


図 3 - 2 - 1 酸素欠損の少ない場合の $Sr_3Fe_2O_{7-\delta}$ のネール温度

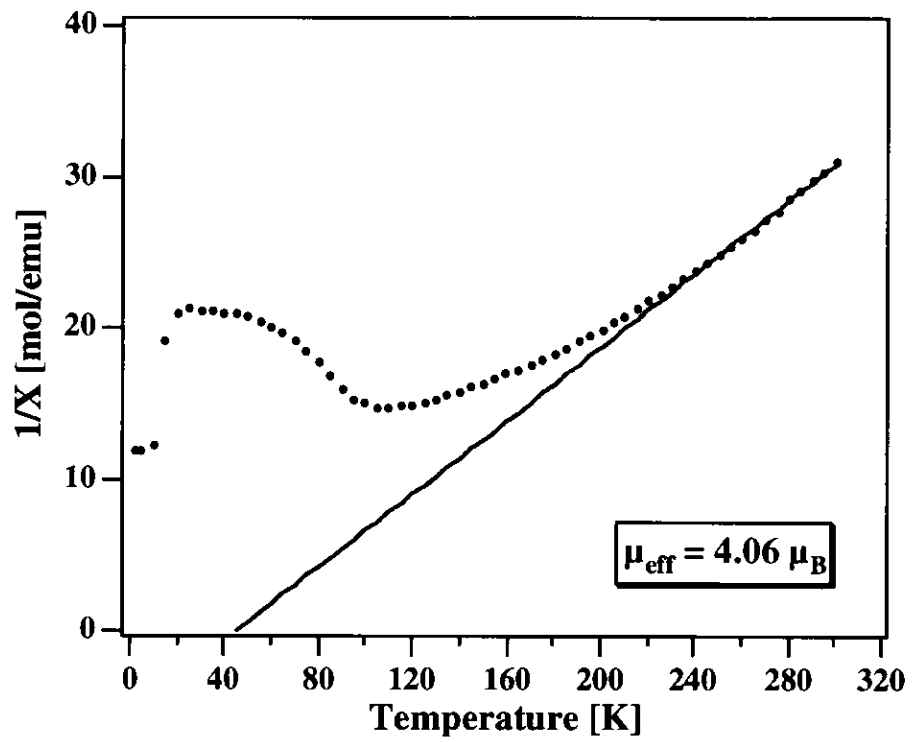


図 3 - 2 - 2 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.94}$ の逆帯磁率

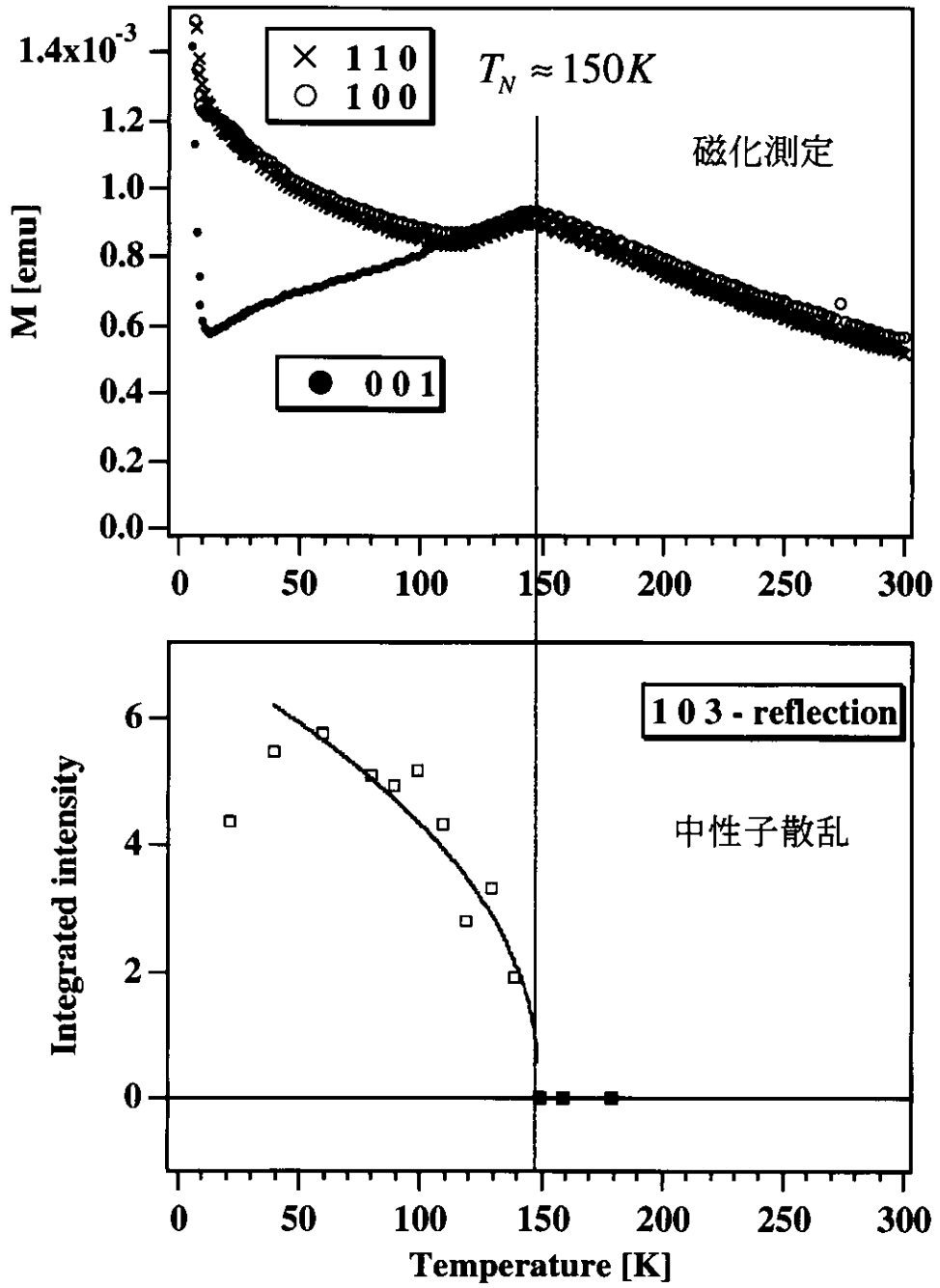


図 3 - 2 - 3 酸素欠損の多い場合の $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ のネール温度

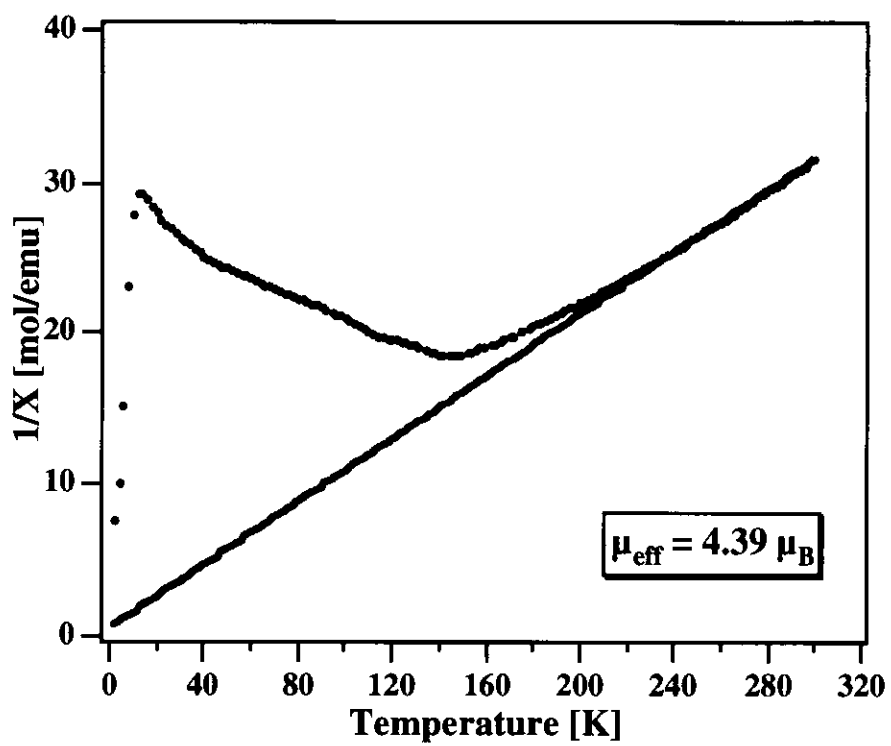


図 3-2-4 単結晶の逆帯磁率

3 - 3 結晶構造解析

様々な物性を知る上で、その物質の結晶構造を把握することは固体物理学の基本である。すでに述べたように、結晶場によって部分的に軌道縮退が解ける現象は結晶構造を反映した現象の1つである。当然、このような現象は電子状態に大きな影響を及ぼす。

電荷不均化反応を考える上で、酸素の挙動について把握することは極めて重要であると考えられる。なぜならば、電荷不均化反応による鉄の価数の変化は鉄の波動関数を変化させ、酸素はこのような鉄の波動関数の変化に対して影響を受けると考えられるからである。そして、このような影響はしばしば酸素の変位として表れる。

中性子回折実験の利点の1つに「重元素を含む化合物中の軽元素の位置の決定」がある。本研究で取り扱っている $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ は重元素であるSrやFe中に軽元素であるOが存在している系と見なすことができる。中性子による結晶構造解析は、X線を用いた結晶構造解析と比較すると、酸素位置の決定に対して明らかに有利である。そのため、今回のような $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ の結晶構造の決定において中性子回折手法は非常に有力な手段であると言える。この節では粉末中性子回折実験によって結晶構造解析を行い、これらの解析から得られた構造パラメータを用いて酸素量や温度変化による結晶構造の変化について詳細に調べる。また、電荷不均化反応による格子系への影響について考察する。

3 - 3 - 1 実験装置

実験は高エネルギー加速器研究機構中性子散乱施設に設置されている多目的型高分解能粉末中性子回折装置Vega[28]および超高分解能粉末中性子回折装置Sirius[29, 30]を使用した。図3-3-1および図3-3-2にVegaおよびSiriusの様子を示す。試料は直径9.2 [mm]、高さ60 [mm]、厚さ40 [μm]のバナジウムホルダーに詰めている。ここで、バナジウムを使用する理由は、バナジウムの干渉性散乱長は $-0.385[\text{fm}]$ と小さいため、バナジウムホルダーを使用することによって回折パターンへの影響が非常に小さくなるからである。低温測定は真空散乱層の上部に冷却装置(クライオミニ)を取り付けてその先端に試料を取り付けた。熱伝導を良くするため、試料容器内はヘリウムガスで満たしている。温度計はシリコンダイオードを使用しており、ヒーター線と温調器を用いて温度制御を行っている。温度の精度は約 $0.1 [^\circ\text{C}]$ である。結晶

構造解析はRietveld法を用いており、解析用プログラムにはRIETAN[31]を使用した。

3-3-2 室温の結晶構造

まずはじめに、酸素量が異なる4つの試料に対して室温で粉末中性子回折実験を行い、その後、Rietveld法を用いて結晶構造解析を行った。その際、初期構造モデルとして図3-3-3に示すような正方晶 ($I4/mmm$) の結晶構造を用いた。初期構造モデルによる解析の結果、すべての試料について実測値と計算値がよく一致した。その様子を図3-3-4から図3-3-7に示す。また、詳細な構造パラメータについて表3-3-1から表3-3-4に示す。各試料の酸素量はDann等による格子定数 a と酸素量の関係 (図3-3-8) から見積もった。

結晶構造解析によって得られた構造パラメータから原子間距離、結合角および原子変位パラメータを得ることができた。各試料の詳細について図3-3-9から図3-3-12に示す。原子変位パラメータについては図中に球状の形で描かれている。次節ではこれらのデータから酸素欠損と結晶構造との関係について考えることにする。

3-3-3 酸素欠損と結晶構造との関係

まず、酸素欠損がどの酸素のサイトで生じているのかについて述べる。Rietveld解析を用いてすべての酸素のサイトの占有率を調べた結果、この系の酸素欠損は $[\text{FeO}_x]$ 層間を結ぶO(3)サイト上においてのみ生じており、O(1)およびO(2)サイト上では生じないことがわかった。

次に、このような酸素欠損が生じる状況を考慮しながら、酸素欠損による結晶構造への影響について考える。図3-3-13に室温での格子定数 a 、 c の酸素量依存性について示す。この図は今回測定したデータに付け加えて、Dann等のデータを記載している (黒印が今回測定したデータ、白印がDann等のデータ)。図からもわかるように、 a 、 c は酸素量の減少に伴って徐々に増大していることがわかる。しかしながら、酸素量6.5付近を境にして、 a はさらに単調増加しているのに対して、 c は急激に減少し始めている。このように、酸素欠損の増加による格子定数のふるまいは大変複雑であることがわかる。さらに、結晶格子の異方性について調べるため、 a/c の比をとることにする (図3-3-14)。その結果、酸素量の減少に伴って a/c が二次関数的に増加していることがわかる。このことから、酸素欠損によって結晶格子は相対的に ab 面が広がる (もしくは、 c 軸方向に収縮する) 傾向にあると言える。

さらに、このような結晶格子の異方性を考慮しながら、酸素欠損による原子間距離および結合角の変化について調べることにする。特に、図3-3-15に示した5つの原子間距離（Fe-O(1)、Fe-O(2)、Fe-O(3)、Sr(2)-O(2)およびSr(2)-O(3)）に注目して、これらの原子間距離の酸素欠損による変化について調べた。その様子を図3-3-16に示す。 $[\text{FeO}_6]$ 八面体の形状はFe-O(3)がFe-O(1)よりも約0.03 [Å]長いことから、ややc軸方向に伸びていることがわかる。酸素欠損の増加に対して、Fe-O(3)およびFe-O(1)の原子間距離は単調増加している。一方、 $[\text{FeO}_6]$ 八面体の頂点酸素であるO(2)とその直線上に位置しているSr(2)を結ぶSr(2)-O(2)は酸素量6.5以下において急激に減少している。このことから、酸素量6.5付近に見られたc軸の急激な収縮は二重の $[\text{FeO}_6]$ 八面体層の層間の収縮によるものであることがわかった。これらのふるまいは、図3-3-17に示すようなイオン間に働く静電反発力によって理解できる。酸素欠損が少ない場合、負イオンであるO(3)によって両サイドのFeは引き付けられているが、O(3)の逸脱によってFe-Fe間は正のイオン同士で反発し合う。当然、酸素欠損に伴ってFeの平均価数は変化している。Feが外側に押し出されることによってO(2)もまた押し出されることになる。その結果として、Sr(2)-O(2)が酸素欠損によって急激に短くなる。酸素欠損によってFeが外側に押し出される状況は酸素欠損による結合角の変化からも理解できる（図3-3-18）。

以上のように、酸素欠損はそれぞれのイオンの位置やFeの平均価数を変化させ、結晶格子全体に影響を及ぼしていることがわかる。また、このようなイオンの位置やFeの平均価数の変化は系内部の静電ポテンシャルも変化させ、電子状態に大きな影響を与えていると考えられる。次節では、このような系の内部の静電ポテンシャルの変化が3d軌道上の電子にどのような影響を与えるのかについて調べることにする。

3-3-4 酸素欠損と3d軌道上の静電ポテンシャル

1-4節で述べたように、3d電子に働く周りのイオンからのマードルング・ポテンシャルは構造パラメータを得ることができれば計算することができる。ここでは、(1-4)式を用いてマードルング・ポテンシャルの計算を行った。以下、具体的な計算方法について記述する。

まずはじめに、 $d(x^2 - y^2)$ 軌道上と $d(3z^2 - r^2)$ 軌道上における静電ポテンシャルについてそれぞれ計算する。今、Feイオンの位置ベクトルを \vec{r} とし、3d軌道の波動関数の振幅の最大値

の位置はFeイオンの位置から $r_d = 0.42 \text{ [\AA]}$ 離れているとする。これにより $V(x^2 - y^2)$ および $V(3z^2 - r^2)$ は次のように表される。

$$V(x^2 - y^2) = V(\vec{r} + r_d \vec{x}) \quad (3-3-1)$$

$$V(3z^2 - r^2) = [V(\vec{r} + r_d \vec{z}) + V(\vec{r} - r_d \vec{z})] / 2 \quad (3-3-2)$$

ここで、 \vec{x} および \vec{z} はそれぞれ単位ベクトルを表している。図3-3-19からもわかるように、 $V(\vec{r} + r_d \vec{z})$ および $V(\vec{r} - r_d \vec{z})$ は等価ではないことがわかる。さて、これらの計算を行った後、

$$\Delta V_d = V(x^2 - y^2) - V(3z^2 - r^2) \quad (3-3-3)$$

を用いて静電ポテンシャルの差 ΔV_d を求めた(図3-3-20)。この ΔV_d を $3d$ 電子に働く周りのイオンからのマードルング・ポテンシャルと定義している。マードルング・ポテンシャルの計算には計算プログラムORFFE [32]を用いた。

図3-3-21に ΔV_d と酸素量の関係を示す。酸素欠損が増加するに連れて ΔV_d は大きくなることわかる。これは $d(x^2 - y^2)$ 軌道と $d(3z^2 - r^2)$ 軌道とのエネルギー差が大きくなることを示している。一方、酸素欠損がほとんど無い場合には、 $d(x^2 - y^2)$ 軌道と $d(3z^2 - r^2)$ 軌道の軌道分裂はほとんどない。これらの結果から考えられる e_g 軌道と酸素量との関係について図3-3-22に示す。マードルング・ポテンシャルの影響のみを考えた場合、 e_g 電子は酸素欠損が増加するに連れて $d(3z^2 - r^2)$ 軌道に収容される傾向にあると考えられる。

3-3-5 低温および高温の結晶構造

次に、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.94}$ の高温(373 [K])および低温(5 [K])での結晶構造について調べる。ここで、ネール温度以下における結晶構造解析の方法について簡単に補足する。3-2節において、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.94}$ が約100 [K]のネール温度をもつことを示した。そのため、ネール温度以下で回折パターン中に磁気反射が出現することがわかる(図3-3-23)。しかしながら、低温と室温の回折パターンをよく比較すると、磁気反射は $d \sim 2.2 \text{ [\AA]}$ 以下の領域においてほとんど観測されていないことがわかる。それゆえ、この領域においては磁気散乱の影響は無視できるほど

小さいとして、以後の解析では解析領域を $0.5 < d < 2.2$ [Å] に限定してRietveld 解析を行うことにする。

まずはじめに、高温でのRietveld 解析の結果について示す。初期モデルは室温での結晶構造モデルと同様に正方晶I4/mmmを用いて解析を行った。そのRietveld 解析の結果を図3-3-24に示す。実測値と計算値が良く一致していることから高温での結晶構造も室温と同様に正方晶I4/mmmであると言える。次に、低温でのRietveld 解析の結果について示す。こちらも初期モデルとして正方晶I4/mmmを用いて解析を行った。Rietveld 解析の結果を図3-3-25に示す。解析の結果、実測値と計算値が良く一致していることが確認された。fitting の評価の指標としてS 値が用いられるが、室温・高温および低温においてほとんどS 値が変わらないことから、fitting の精度はほぼ同等であると考えられる。また、分解能の高い粉末中性子回折装置 Sirius を用いて実験を行った(図3-3-26)。解析の結果、低温での結晶の対称性は低下していないことがわかった。

3-3-6 温度変化による結晶構造の変化

すべての温度において結晶構造は正方晶I4/mmmと良く一致しているので、引き続きこの空間群を用いて解析を進めることにする。ここでは、酸素欠損の少ない場合(電荷不均化反応が生じる場合)と酸素欠損の多い場合(電荷不均化反応が生じない場合)の $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-x}$ の温度による格子定数の変化の違い、酸素欠損の少ない場合の $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-x}$ の原子間距離および原子変位パラメータの温度変化、さらに原子間距離の温度変化から $[\text{FeO}_6]$ 八面体の温度による歪みの様子について調べることにする。

まずはじめに、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.94}$ 、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.88}$ および $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.21}$ の格子定数の温度変化を図3-3-27および図3-3-28にそれぞれ示す。全体的な傾向として、低温での熱膨張の変化は小さいが約100 [K] 以上において急激に大きくなることがわかる。また、これらの結晶格子の体積変化(図3-3-29)は、酸化物の体積膨張を記述するGrüneisen-Einstein式

$$v(T) = v(0) \left\{ 1 + \frac{\alpha_v T_E}{2} \left[\coth\left(\frac{T_E}{2T}\right) - 1 \right] \right\} \quad (3-3-4)$$

で良く表現できることがわかった。図3-3-29の中に示した実線は計算値である。

次に、それぞれの試料について熱膨張の異方性について調べるために c/a のような比をとるこ

とにする。図3-3-30にそれぞれ最低温度の c/a の値によって規格化したNormalized c/a の温度変化の様子を示す。これにより、非常に興味深い結果を得る事ができた。酸素欠損の少ない $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ の場合、低温においては等方的な熱膨張を示すのに対して、約100 [K] 以上においては異方的な熱膨張を示す。一方、酸素欠損の多い $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ の場合、全ての温度領域において異方的な熱膨張を示す。このように、酸素欠損の少ない $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ と酸素欠損の多い $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ において熱膨張のふるまいが異なることがわかった。

次に、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.94}$ および $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.86}$ のFe-O(1)、Fe-O(2)、Fe-O(3)の温度変化の様子をそれぞれ図3-3-31および図3-3-32に示す。両者を比較すると、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.86}$ の場合、Fe-O(2)はFe-O(1)とFe-O(3)の中間に位置するのに対して、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.94}$ の場合、Fe-O(2)がFe-O(1)よりにあることがわかる。しかしながら、全体的な傾向はほぼ同じであると言える。具体的にはFe-O(1)は温度に対して2次関数的に変化しているのに対して、Fe-O(3)は低温から約150 [K]の間は急速に大きくなるが約150 [K] 以上においてはほとんど変化が見られない。一方、Fe-O(2)は温度の上昇に伴って急速に小さくなり70~100 [K] 付近で極小値をもち、70~100 [K] 以上においては緩やかに大きくなっている。

室温においてFe-O(2)、Fe-O(3)は異なった値を持っているが、低温になるに従ってその値は近づいている様子がわかる。これは、低温での $[\text{FeO}_6]$ 八面体の形状が室温での異方的な形状に比べてやや等方的に変化していると考えられる。

最後に $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.94}$ および $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.86}$ のO(3)の異方性原子変位パラメータの温度変化を示す図3-3-33および図3-3-34)。 U_{33} パラメータ (c 軸方向) が非常に大きいことが確認された。これはO(3)が平衡位置よりもずれた位置に存在することによって、見かけ上、異方性原子変位パラメータが大きく見えていることが考えられる。

3-3-7 温度変化と3d軌道上の静電ポテンシャル

3-3-4節で行った3d軌道上での静電ポテンシャルの同様の計算を温度変化による結晶格子の変化に対して行った。図3-3-35に $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.94}$ および $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.86}$ の ΔV_d と温度の関係を示す。全体的な傾向として、温度が低下するに連れて $d(x^2 - y^2)$ 軌道のエネルギーレベルは上昇し、 $d(3z^2 - r^2)$ 軌道のエネルギーレベルは低下していることがわかった。

3-3-8 まとめ

(1) e_g 軌道内のエネルギー・ギャップと電荷不均化反応との関係

まずはじめに、電荷不均化反応と e_g 軌道内のエネルギー・ギャップとの関係について考えてみよう。このような議論を行うためには、他の鉄酸化物と比較することは非常に有意義であると考えられる。図3-3-37に、幾つかの鉄酸化物の室温での $3d$ 軌道上での静電ポテンシャルの差 ΔV_d を示す。この結果から、電荷不均化反応を生じる鉄酸化物の傾向として $\Delta V_d \sim 0$ であることがわかる。すなわち、電荷不均化反応は $d(x^2 - y^2)$ 軌道と $d(3z^2 - r^2)$ 軌道の間のエネルギー・ギャップが増大することを嫌う傾向にあると言える。その理由として、次のように考えることができる：電荷不均化反応は e_g 電子が隣接鉄原子に飛び移り、局在する現象であると見なすことができる。しかしながら、 e_g 電子が隣接鉄原子に飛び移る際には、隣接鉄原子内に存在するもう一つの e_g 電子が2つの e_g 軌道のうちの1つを占有していると考えられるため、飛び移ってきた e_g 電子は強制的に占有されていない残りの e_g 軌道に収容されることになる(図3-3-38)。そのため、 $d(x^2 - y^2)$ 軌道と $d(3z^2 - r^2)$ 軌道の間にエネルギーギャップ ΔV_d が存在すれば、 e_g 電子が飛び移る際に ΔV_d のエネルギー分を損することになる。このように考えると、 ΔV_d の増大は電荷不均化反応を妨げる傾向にあると言える。一方、 SrFeO_3 においては $\Delta V_d = 0$ にも関わらず電荷不均化反応が生じていない。これは、電荷不均化反応が生じる条件として、その電気伝導特性が「半導体的」であることに注目する必要がある。 CaFeO_3 や $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ の電気伝導特性は半導体的であるのに対して、 SrFeO_3 の電気伝導特性は金属的であることが知られている。電荷不均化反応が生じるためには、飛び移ってきた e_g 電子が局在されなければならない。しかしながら、電気伝導特性からも明らかのように、 SrFeO_3 の e_g 電子は鉄原子に束縛されることなく遍歴電子のようにふるまっている。このような電気伝導特性は形成されたエネルギー・バンドの状態に大きく依存しており、 CaFeO_3 や $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ は結晶格子の歪みや結晶の次元性に依存したバンド・ギャップが存在しているものと考えられる。

(2) 温度と電荷不均化反応との関係

今回の測定において、温度変化による結晶構造相転移(とりわけ、酸素の変位)は確認され

なかった。すでに述べたように、 Fe^{4+} の電子状態は Mn^{3+} と同様、 d 電子が 4 個の高スピン状態であるにも関わらず、「Jahn-Teller 歪み」を回避して「電荷不均化反応」を生じるか、もしくはこれらの現象を生じない。このことから、電荷不均化反応は大きな結晶格子歪みを伴わない現象であると言える。では、なぜ電荷不均化反応は結晶格子を大きく歪ませないのだろうか？そもそも、「Jahn-Teller 歪み」を生じない大きな理由として、結晶格子の歪みによるエネルギーの増加の方が歪みによる電子のエネルギーの低下よりも遥かに大きいからであると考えられる。従って、 Fe^{4+} 酸化物の原子間の結合は極めて固いと推測される。事実、 Fe^{4+} は Mn^{3+} よりも強く酸素を引きつけるであろう。そのため、電荷不均化反応が生じても今回の観測に掛かる程度の酸素の変位は生じていないと考えられる。この様な環境下において、先程の e_g 軌道内のエネルギーギャップ ΔV_d や次節で取り上げる隣接鉄原子間のスピン配列、さらには e_g 電子が酸素を介して飛び移る際に作用する移動積分の大きさ等によって、同じ Fe^{4+} 酸化物においても電荷不均化反応が生じるものと生じないものとに区別されると考えられる。

最後に、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ が低温において電荷不均化反応が生じていることはメスバウアー測定の結果から十分に示唆することができるが、電荷不均化反応が生じる温度については未だ議論が続いている。最近のメスバウアー測定実験の報告によれば、電荷不均化反応が生じる温度は約 340 K 付近であると考えられている[3]。しかしながら、この温度であると断定するためには幾つかの問題について考察する必要がある。その一つとして、3-5 節に記述している短範囲磁気秩序の存在が挙げられる。

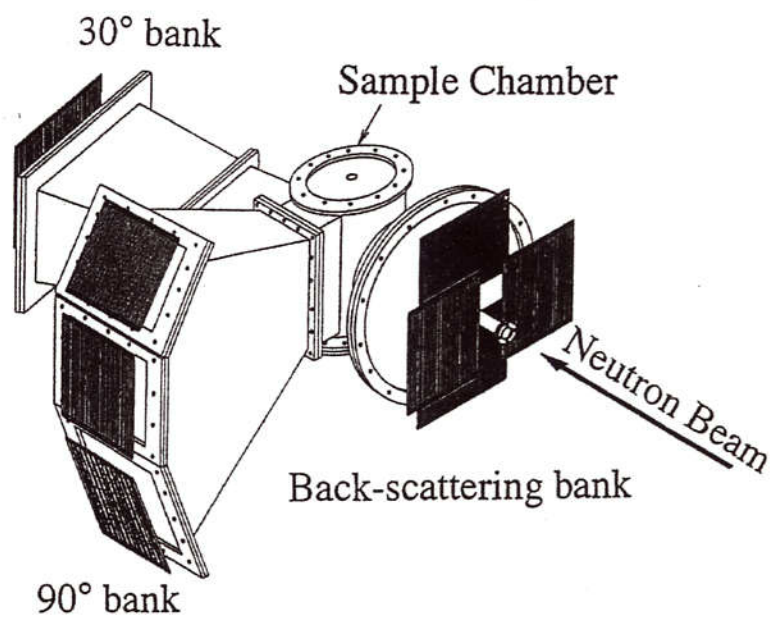


图 3 - 3 - 1 多目的型高分解能粉末中子回折装置 Vega



图 3 - 3 - 2 超高分解能粉末中子回折装置 Sirius

空間群：I4/mmm

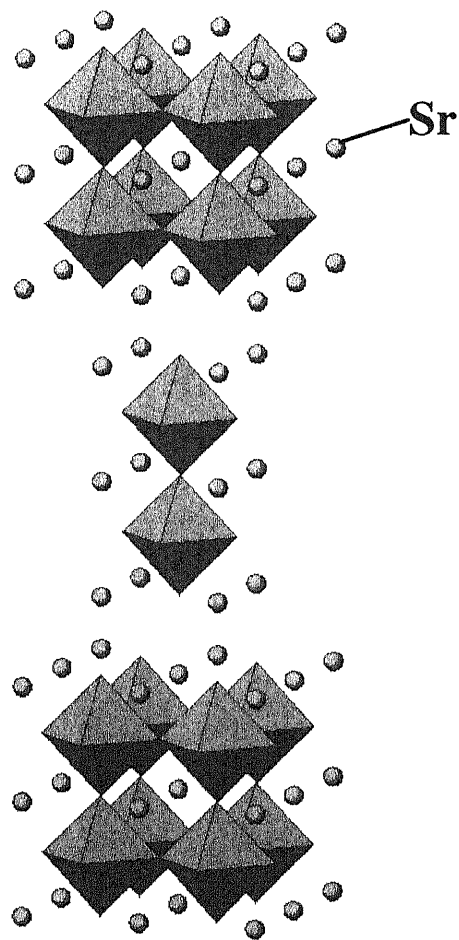


図 3 - 3 - 3 初期結晶構造モデル

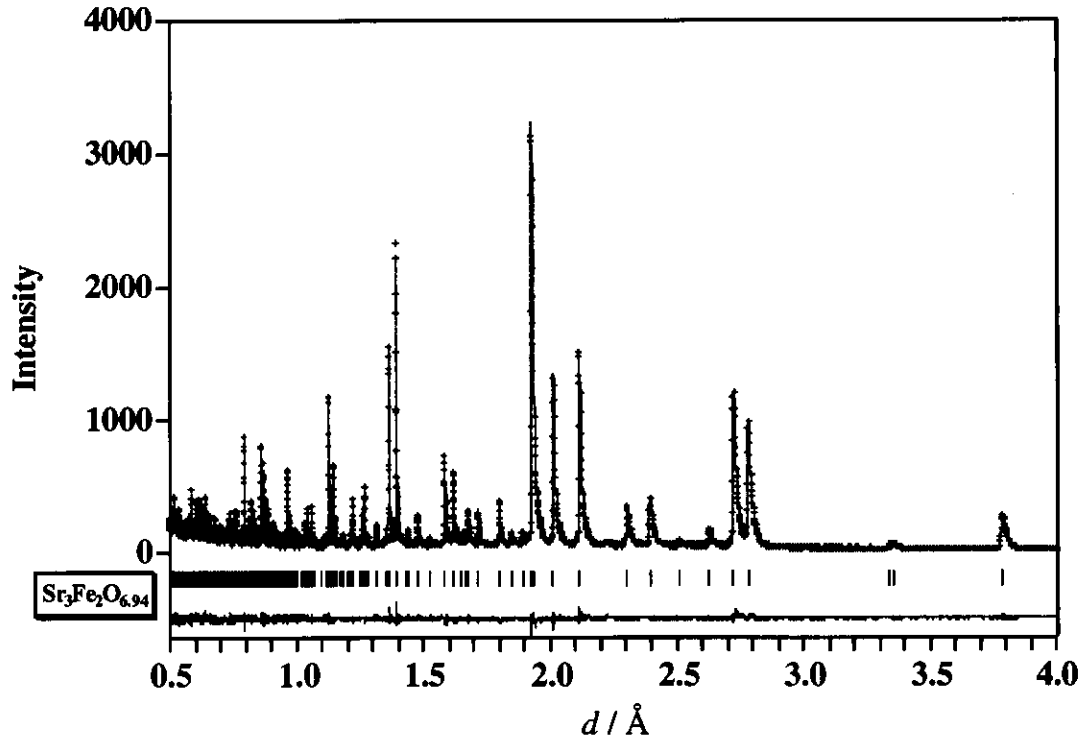


図 3-3-4 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.94}$ の Rietveld 解析の結果

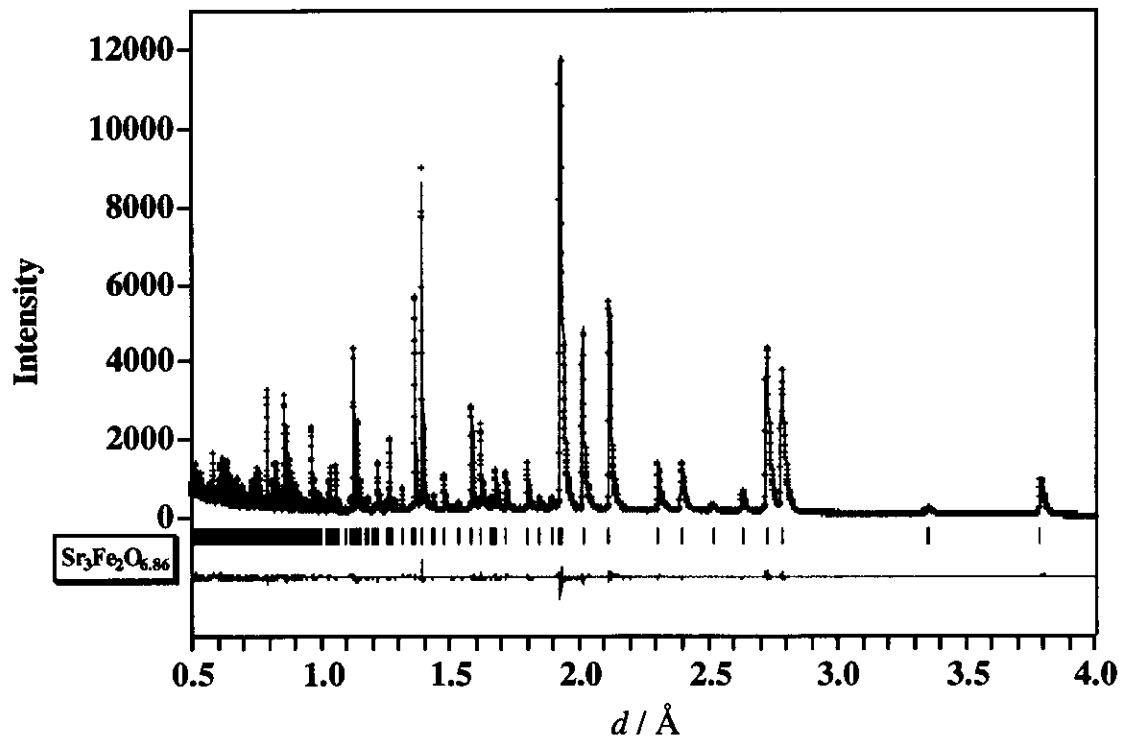


図 3-3-5 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.86}$ の Rietveld 解析の結果

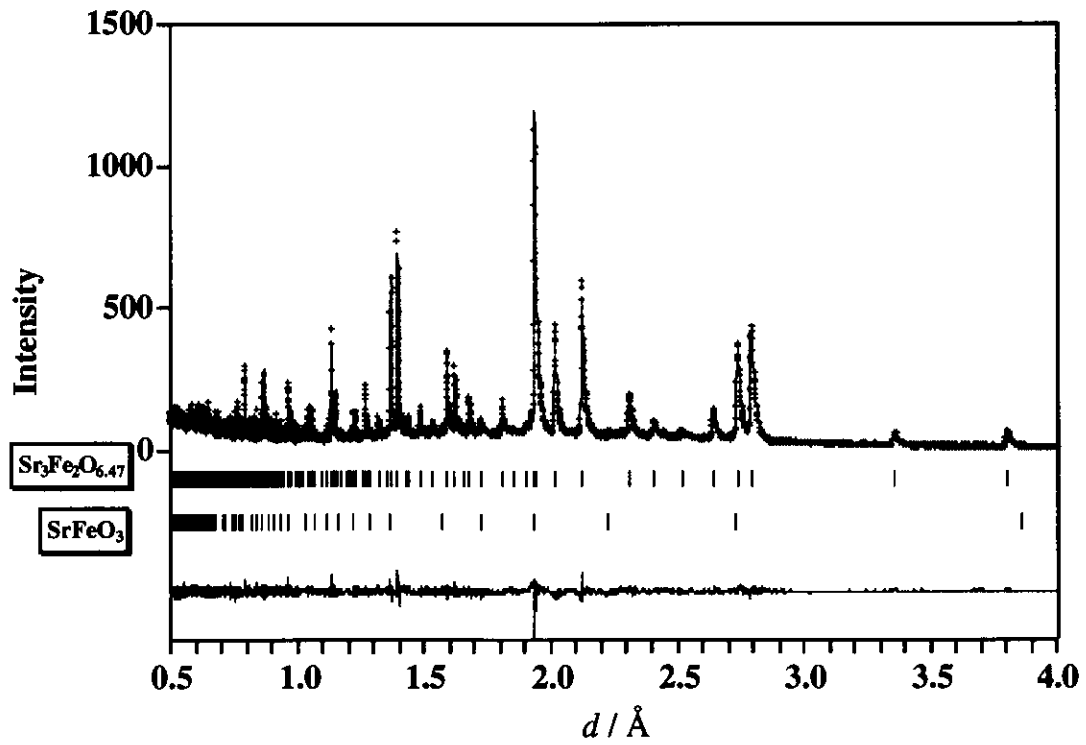


図 3-3-6 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.47}$ の Rietveld 解析の結果

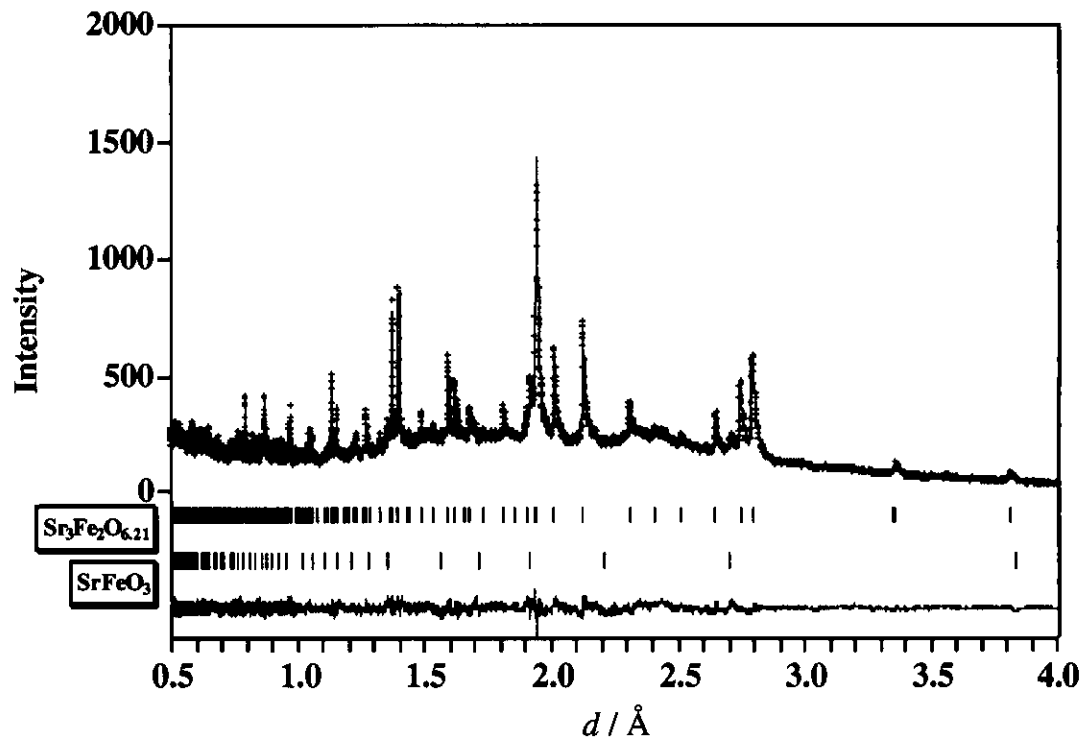


図 3-3-7 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.21}$ の Rietveld 解析の結果

試料名 : $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.94}$
 温度 : 室温
 空間群 : $I4/mmm$ (No. 139)
 格子定数 : $a = 3.85554(5)$, $c = 20.1401(3)$ [Å]

R 因子 : $R_{wp} = 7.24$ $R_p = 5.32$ $R_R = 8.76$ $R_c = 8.53$
 $S = 0.8481$ $d1 = 1.6635$ $d2 = 1.5121$
 $R_1 = 1.48$ $R_F = 1.01$

構造パラメーター :

atom	site	x	y	z	g
Sr(1)	2b	0	0	1/2	1
Sr(2)	4e	0	0	0.31685(7)	1
Fe	4e	0	0	0.09740(5)	1
O(1)	8g	0	1/2	0.09449(6)	1
O(2)	4e	0	0	0.19299(8)	1
O(3)	2a	0	0	0	0.926(5)

atom	U_{11} ($\times 10^2 \text{Å}^2$)	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sr(1)	0.70(6)	0.70	0.78 (11)	0	0	0
Sr(2)	0.68(4)	0.68	0.66(7)	0	0	0
Fe	0.36(2)	0.36	0.63(5)	0	0	0
O(1)	0.85(5)	0.81(5)	1.20(6)	0	0	0
O(2)	0.89(6)	0.89	1.00(9)	0	0	0
O(3)	0.69(9)	0.69	1.21(18)	0	0	0

表 3-3-1

試料名 : $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.86}$
 温度 : 室温
 空間群 : I4/mmm (No. 139)
 格子定数 : $a = 3.85866(3)$, $c = 20.1545(1)$ [Å]

R 因子 : $R_{wp} = 4.34$ $R_p = 3.31$ $R_R = 5.64$ $R_e = 4.51$
 $S = 0.9605$ $d1 = 1.4177$ $d2 = 1.2613$
 $R_1 = 1.34$ $R_F = 0.88$

構造パラメーター :

atom	site	x	y	z	g
Sr(1)	2b	0	0	1/2	1
Sr(2)	4e	0	0	0.31708(4)	1
Fe	4e	0	0	0.09768(3)	1
O(1)	8g	0	1/2	0.09360(4)	1
O(2)	4e	0	0	0.19317(5)	1
O(3)	2a	0	0	0	0.854(3)

atom	U_{11} ($\times 10^2 \text{Å}^2$)	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sr(1)	0.80(3)	0.80	0.51 (6)	0	0	0
Sr(2)	0.72(2)	0.72	0.51(4)	0	0	0
Fe	0.40(1)	0.40	0.74(3)	0	0	0
O(1)	0.79(3)	0.83(3)	1.40(4)	0	0	0
O(2)	1.09(3)	1.09	0.75(5)	0	0	0
O(3)	0.87(6)	0.87	1.03(11)	0	0	0

表 3-3-2

試料名 : $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.47}$
 温度 : 室温
 空間群 : $I4/mmm$ (No. 139)
 格子定数 : $a = 3.8749(1)$, $c = 20.1742(7)$ [Å]
 R 因子 : $R_{wp} = 9.59$ $R_p = 7.46$ $R_R = 18.61$ $R_e = 11.09$
 $S = 0.8649$ $d1 = 1.6529$ $d2 = 1.3461$
 $R_1 = 2.56$ $R_F = 1.87$
 不純物 : 1.6 % (SeFeO₃)

構造パラメーター :

atom	site	x	y	z	g
Sr(1)	2b	0	0	1/2	1
Sr(2)	4e	0	0	0.3177(1)	1
Fe	4e	0	0	0.0997(1)	1
O(1)	8g	0	1/2	0.0898(1)	1
O(2)	4e	0	0	0.1946(2)	1
O(3)	2a	0	0	0	0.522(11)

atom	U_{11} ($\times 10^2 \text{Å}^2$)	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sr(1)	0.6(1)	0.6	0.1 (2)	0	0	0
Sr(2)	0.7(1)	0.7	0.3(1)	0	0	0
Fe	0.27(6)	0.27	0.6(1)	0	0	0
O(1)	0.3(1)	1.4(1)	1.7(2)	0	0	0
O(2)	1.3(1)	1.3	0.6(2)	0	0	0
O(3)	0.1(3)	0.1	1.4(7)	0	0	0

表 3-3-3

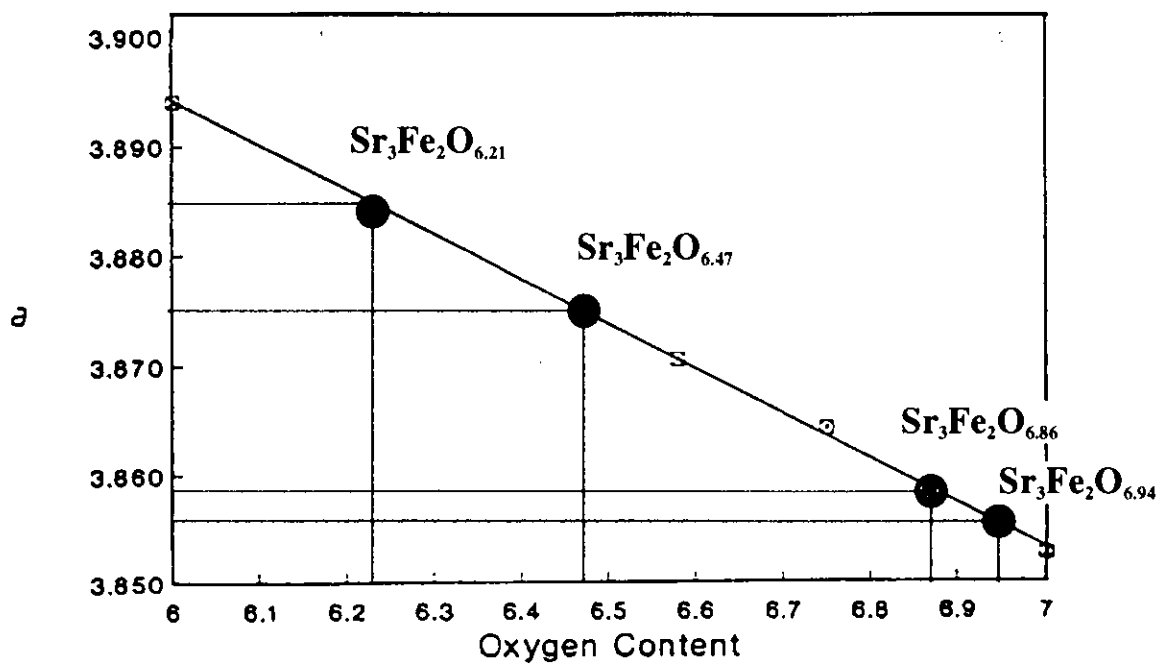
試料名 : $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.21}$
 温度 : 室温
 空間群 : $I4/mmm$ (No. 139)
 格子定数 : $a = 3.8857(1)$, $c = 20.120(1)$ [Å]
 R 因子 : $R_{wp} = 6.37$ $R_p = 5.01$ $R_R = 22.12$ $R_e = 6.95$
 : $S = 0.9162$ $d1 = 1.4086$ $d2 = 1.2764$
 : $R_I = 2.40$ $R_F = 1.36$
 不純物 : 3.4 % (SeFeO_3)

構造パラメーター :

atom	site	x	y	z	g	B (Å ²)
Sr(1)	2b	0	0	1/2	1	0.25(9)
Sr(2)	4e	0	0	0.3178(2)	1	0.49(7)
Fe	4e	0	0	0.1009(1)	1	0.12(5)
O(1)	8g	0	1/2	0.0883(1)	1	0.47(5)
O(2)	4e	0	0	0.1965(2)	1	0.57(8)
O(3)	2a	0	0	0	* 0.28	0.7(4)

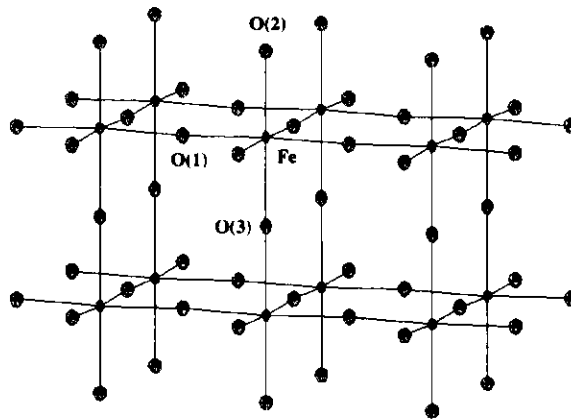
* 占有率は固定している。

表 3-3-4



(S. E. Dann, M. T. Weller and D. B. Currie, *J. Solid State Chem.* 97 (1992) 179)

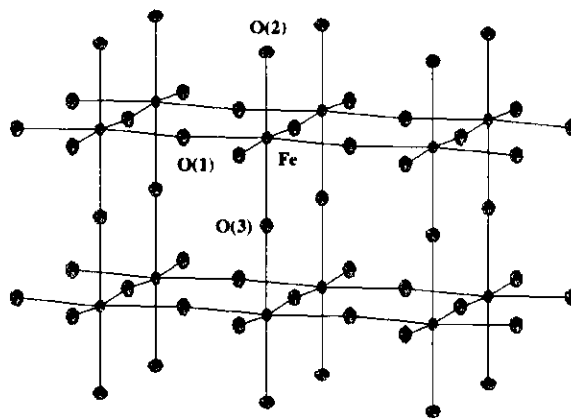
図 3 - 3 - 8 格子定数 a と酸素量の関係



主な原子間距離	: Fe - O(1)	1.9287(1) Å
	Fe - O(2)	1.925(1) Å
	Fe - O(3)	1.961(1) Å

[FeO₆]面内の結合角 : O(1) - Fe - O(1) 176.50(9) °

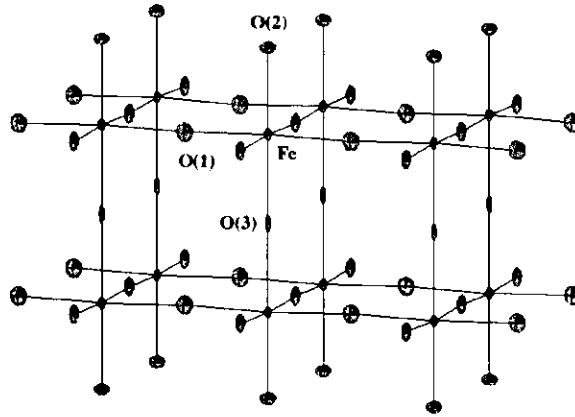
図 3-3-9 Sr₃Fe₂O_{6.94}の主な原子間距離と結合角



主な原子間距離	: Fe - O(1)	1.9311(1) Å
	Fe - O(2)	1.924(1) Å
	Fe - O(3)	1.9688(6) Å

[FeO₆]面内の結合角 : O(1) - Fe - O(1) 175.11(6) °

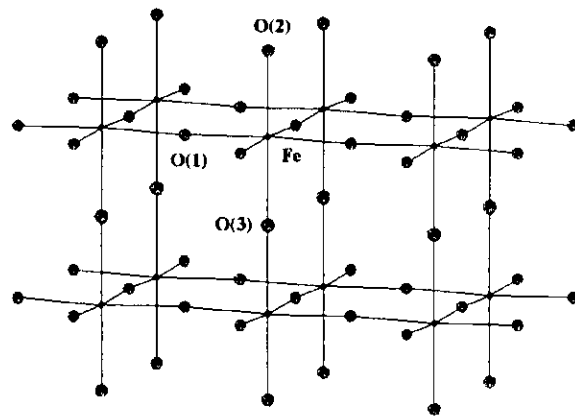
図 3-3-10 Sr₃Fe₂O_{6.86}の主な原子間距離と結合角



主な原子間距離	: Fe - O(1)	1.9477(4) Å
	Fe - O(2)	1.915(4) Å
	Fe - O(3)	2.012(2) Å

[FeO₆]面内の結合角 : O(1) - Fe - O(1) 168.2(2) °

図 3-3-11 Sr₃Fe₂O_{6.47}の主な原子間距離と結合角



主な原子間距離	: Fe - O(1)	1.9593(6) Å
	Fe - O(2)	1.923(5) Å
	Fe - O(3)	2.031(3) Å

[FeO₆]面内の結合角 : O(1) - Fe - O(1) 165.1(2) °

図 3-3-12 Sr₃Fe₂O_{6.21}の主な原子間距離と結合角

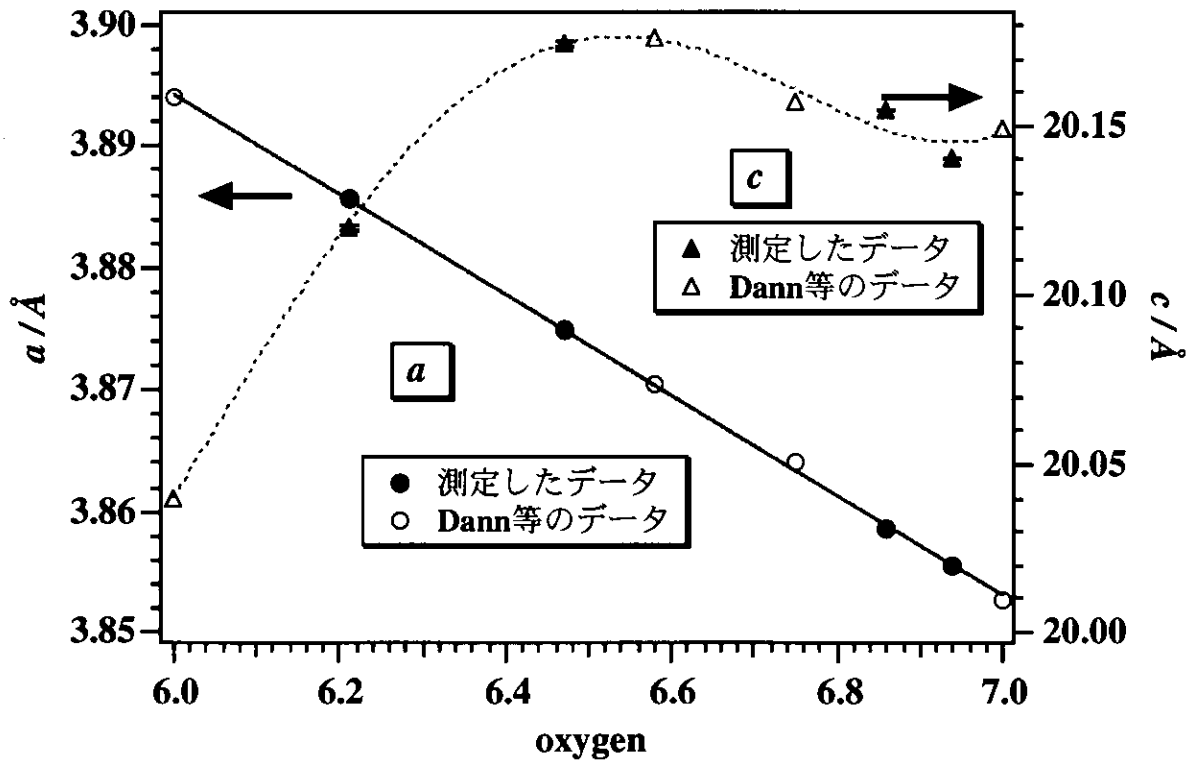


図3-3-13 格子定数 a , c の酸素量依存性

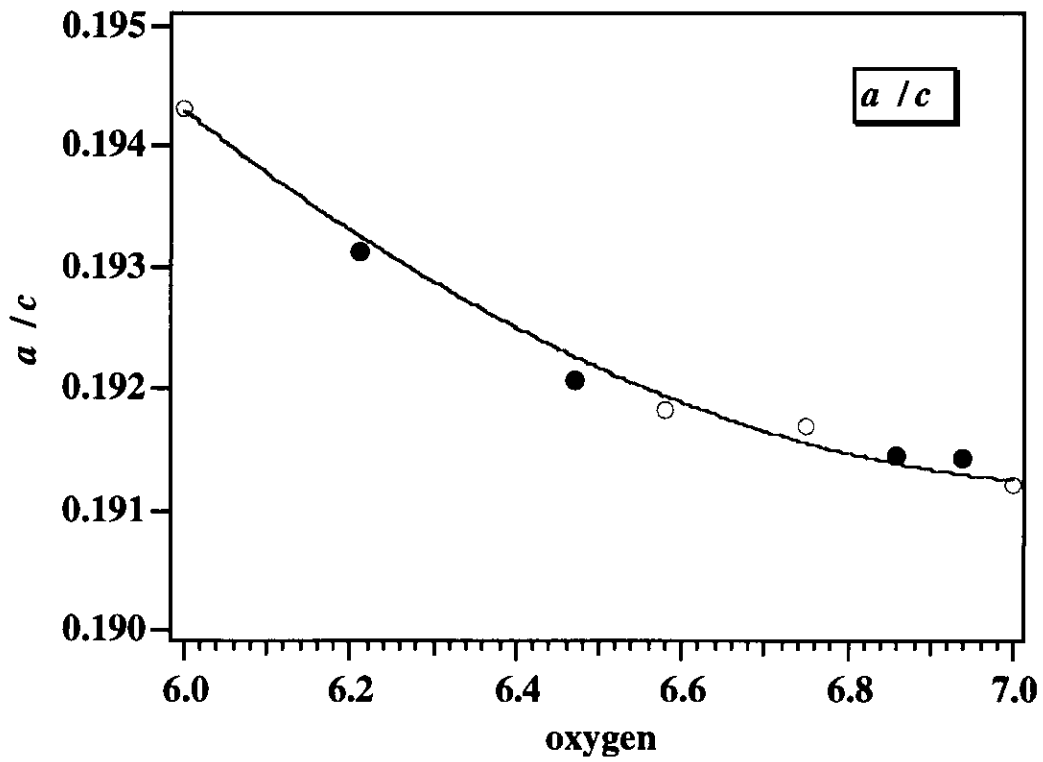


図3-3-14 結晶格子の異方性と酸素量との関係

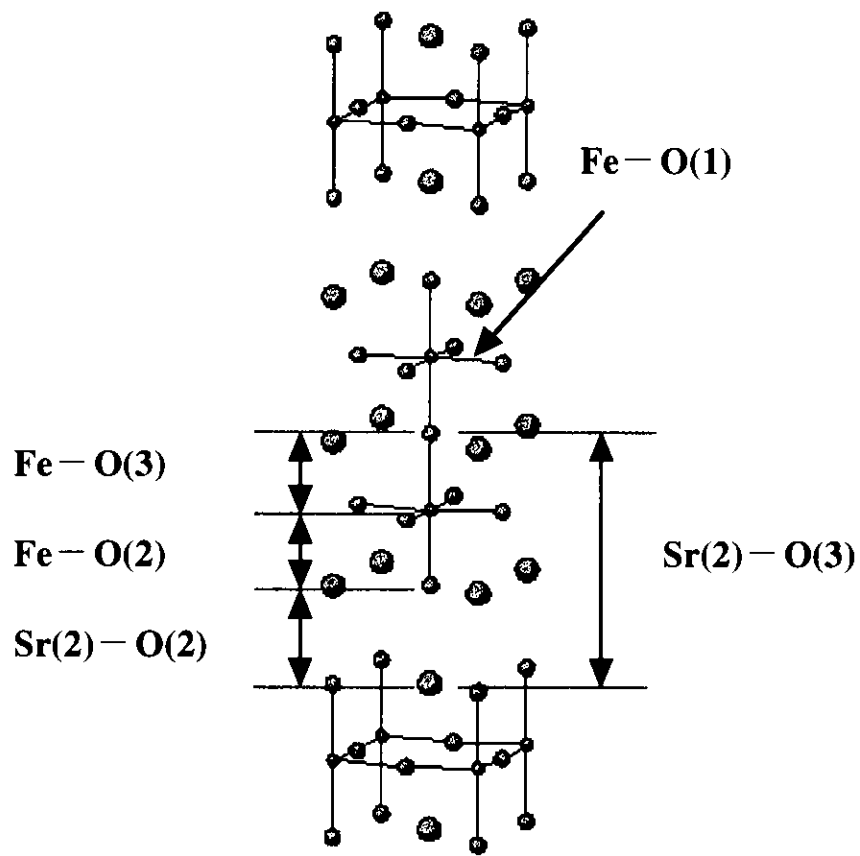


図 3 - 3 - 1 5 主な原子間距離

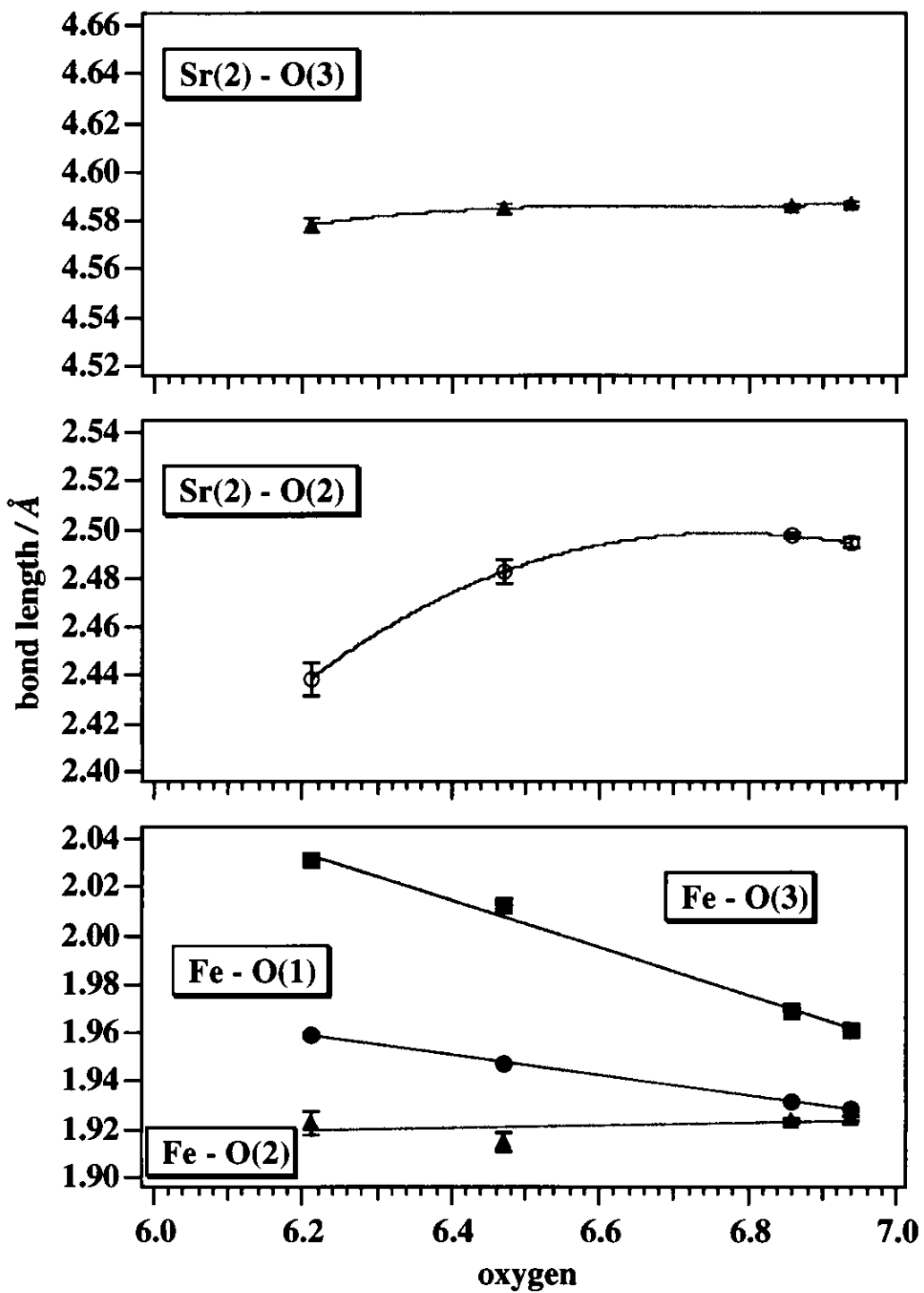


図3-3-16 主な原子間距離の酸素量依存性

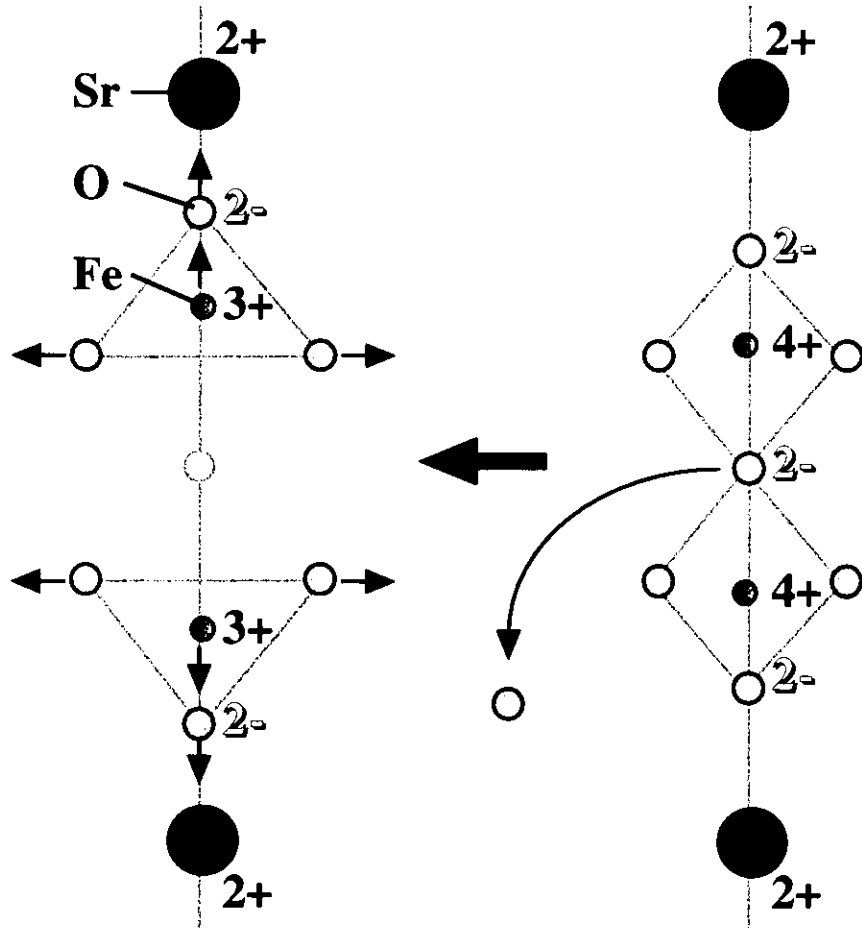


図3-3-17 酸素欠損によるイオン配列の変化

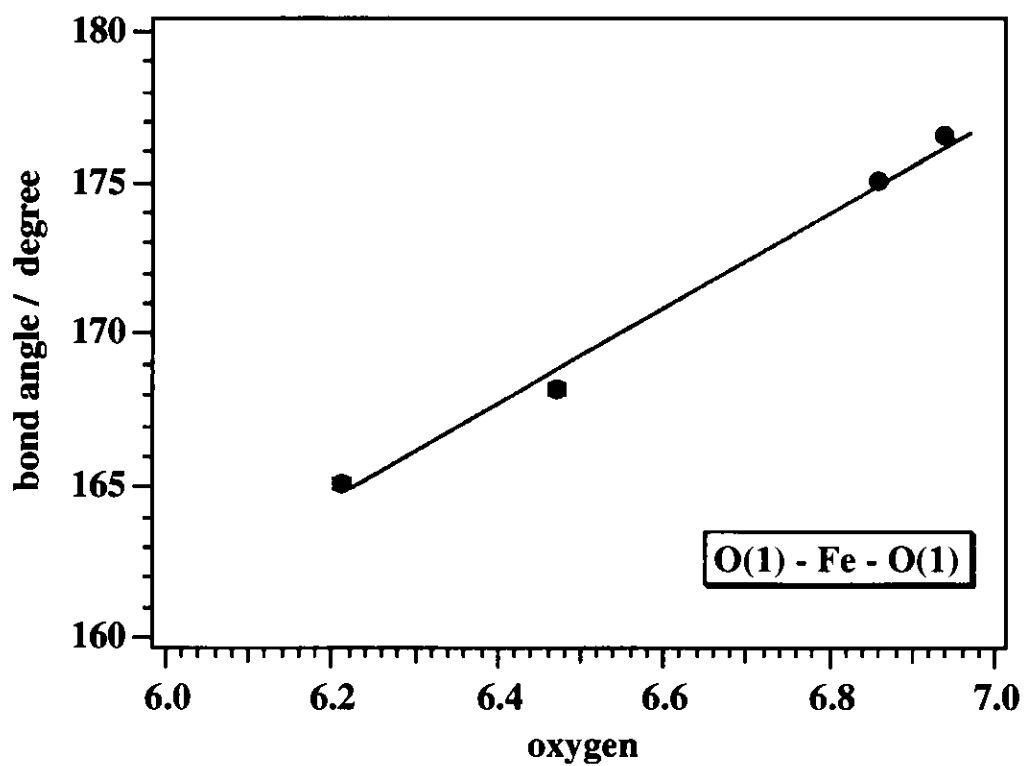


図 3 - 3 - 1 8 $[\text{FeO}_x]$ 面内のFe-O(1)-Fe 結合角の酸素量依存性

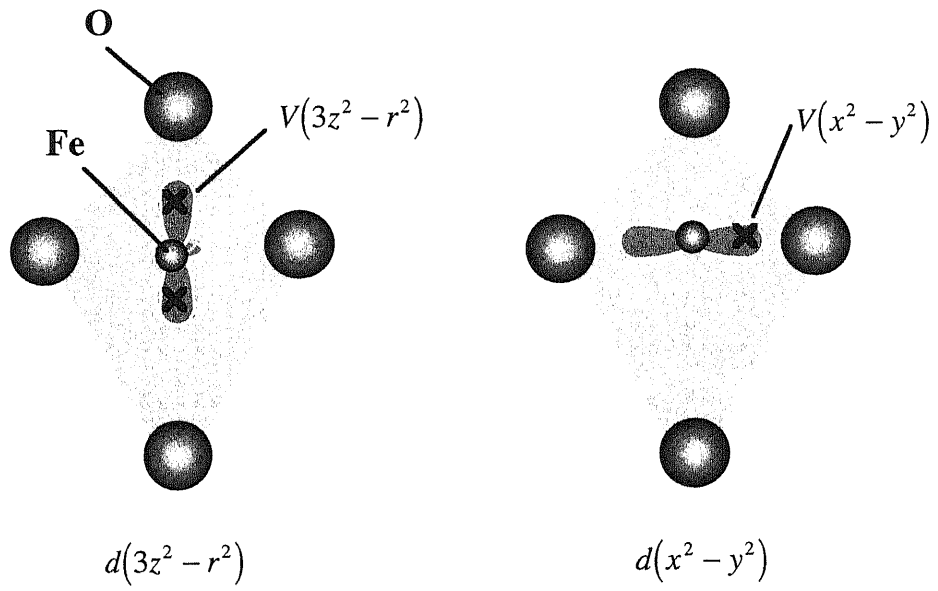


図 3 - 3 - 1 9 $3d$ 軌道上のポテンシャル

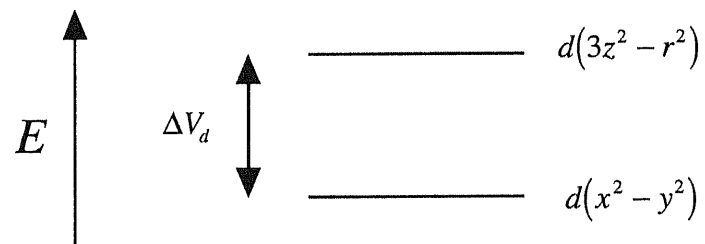


図 3 - 3 - 2 0 マーデルング・ポテンシャルの差 ΔV_d による e_g 軌道の分離

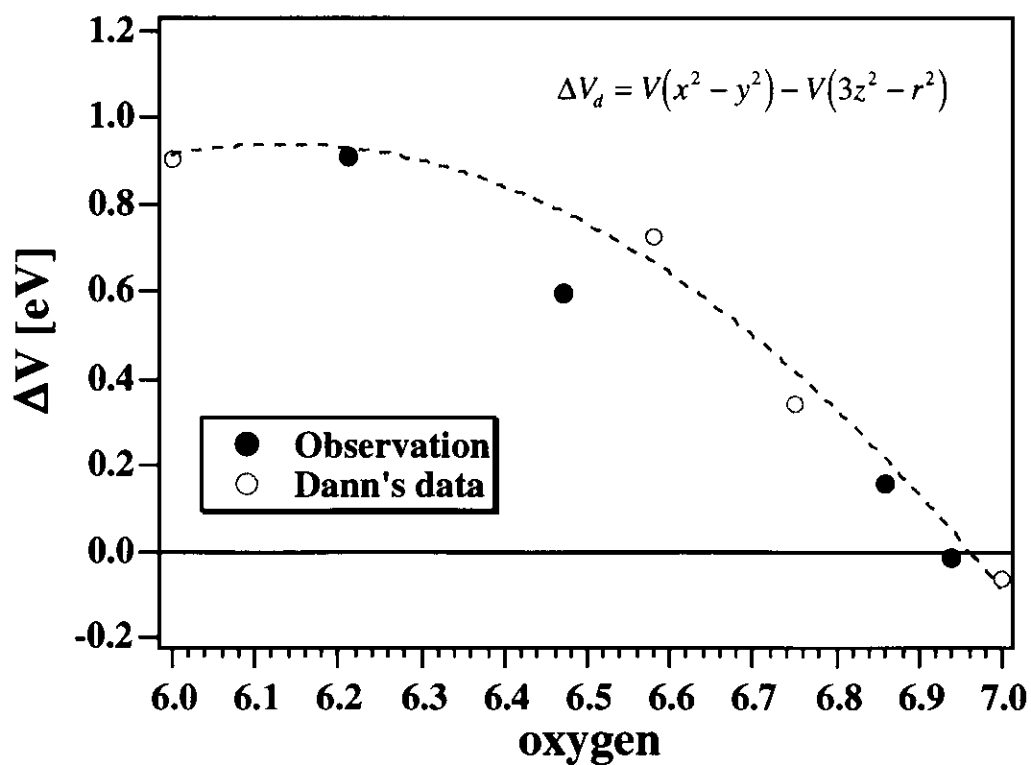


図3-3-21 静電ポテンシャルの差 ΔV_d

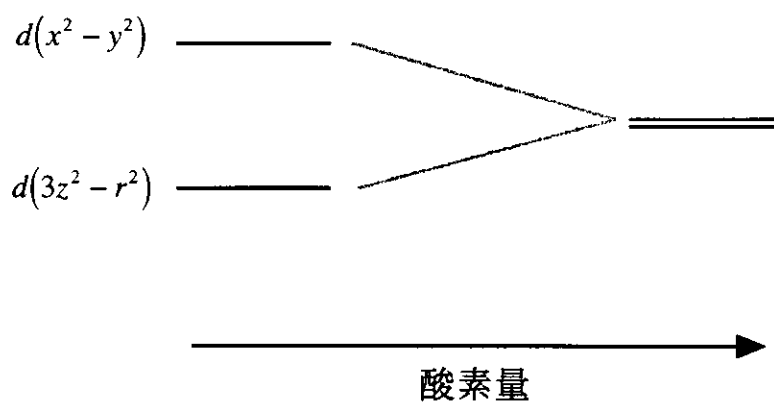


図3-3-22 e_g 軌道と酸素量の関係

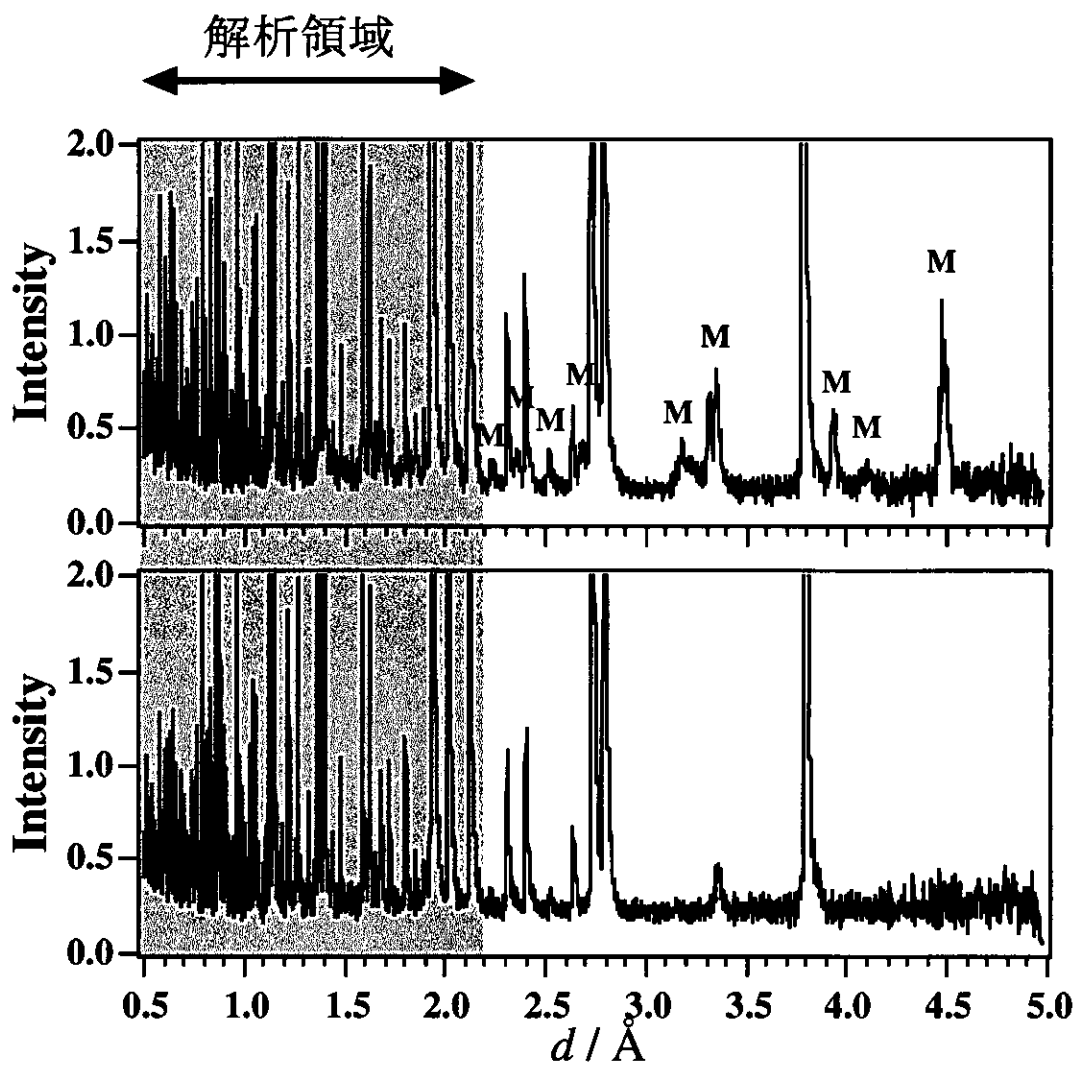


図 3-3-23 低温相での解析領域について

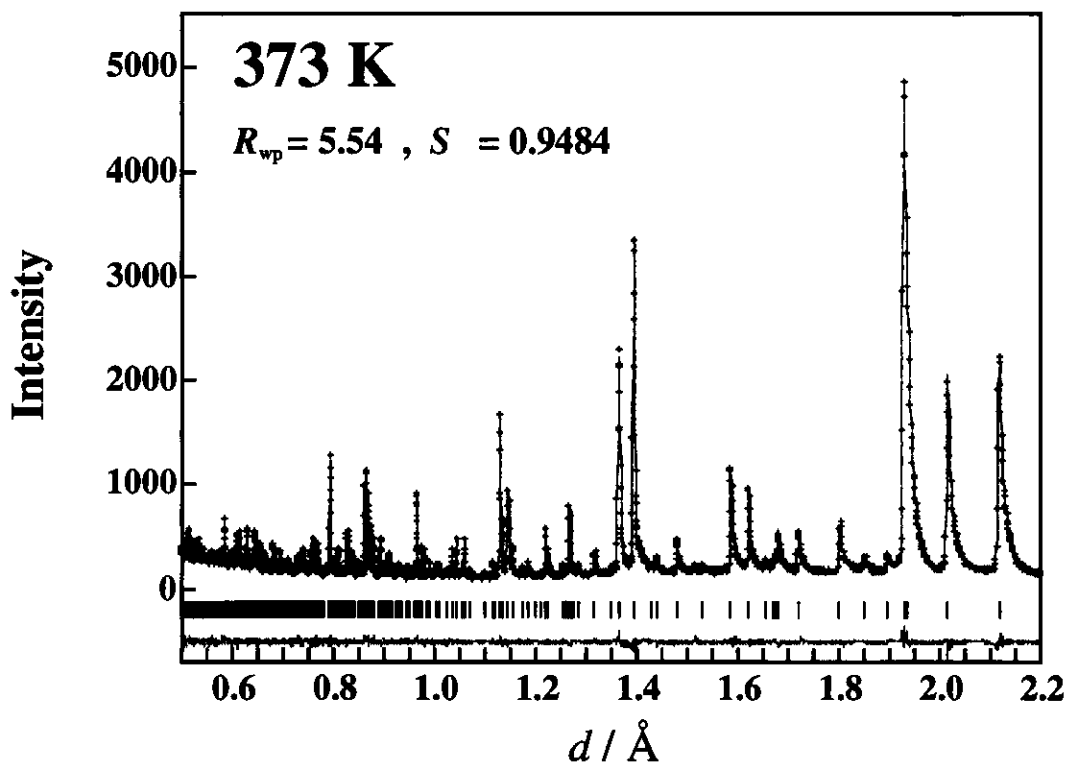


図 3 - 3 - 2 4 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.97}$ のリートベルト解析の結果 (373 K)

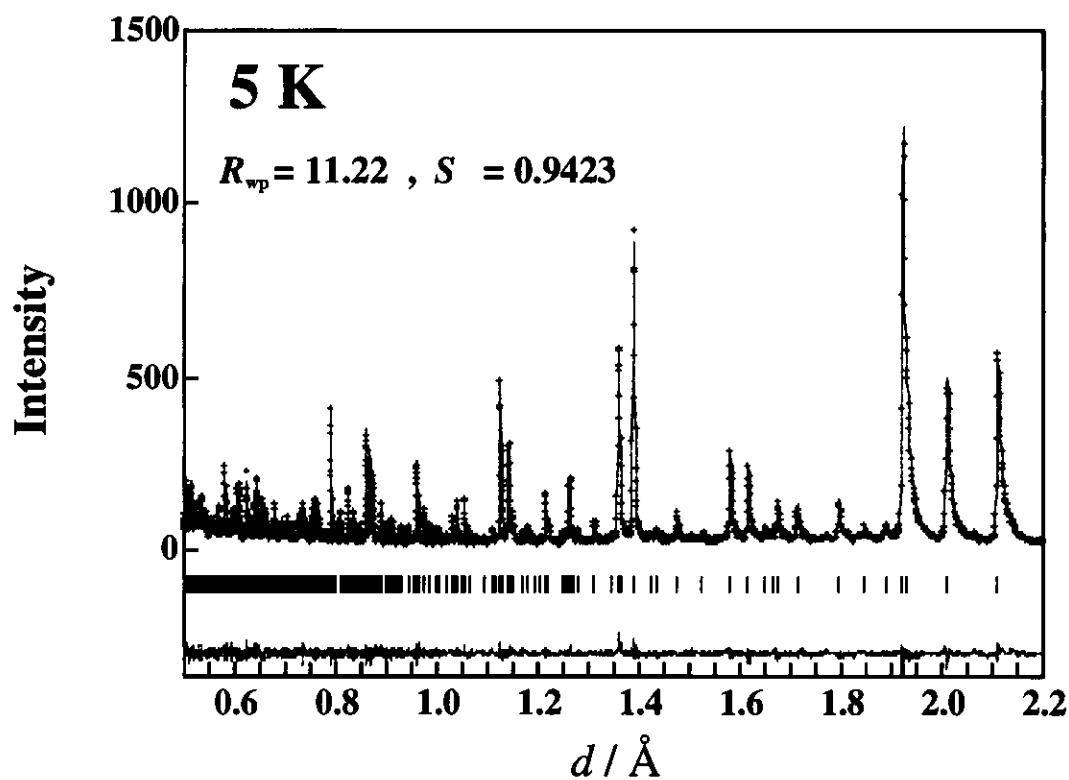


図 3 - 3 - 2 5 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.97}$ のリートベルト解析の結果 (5 K)

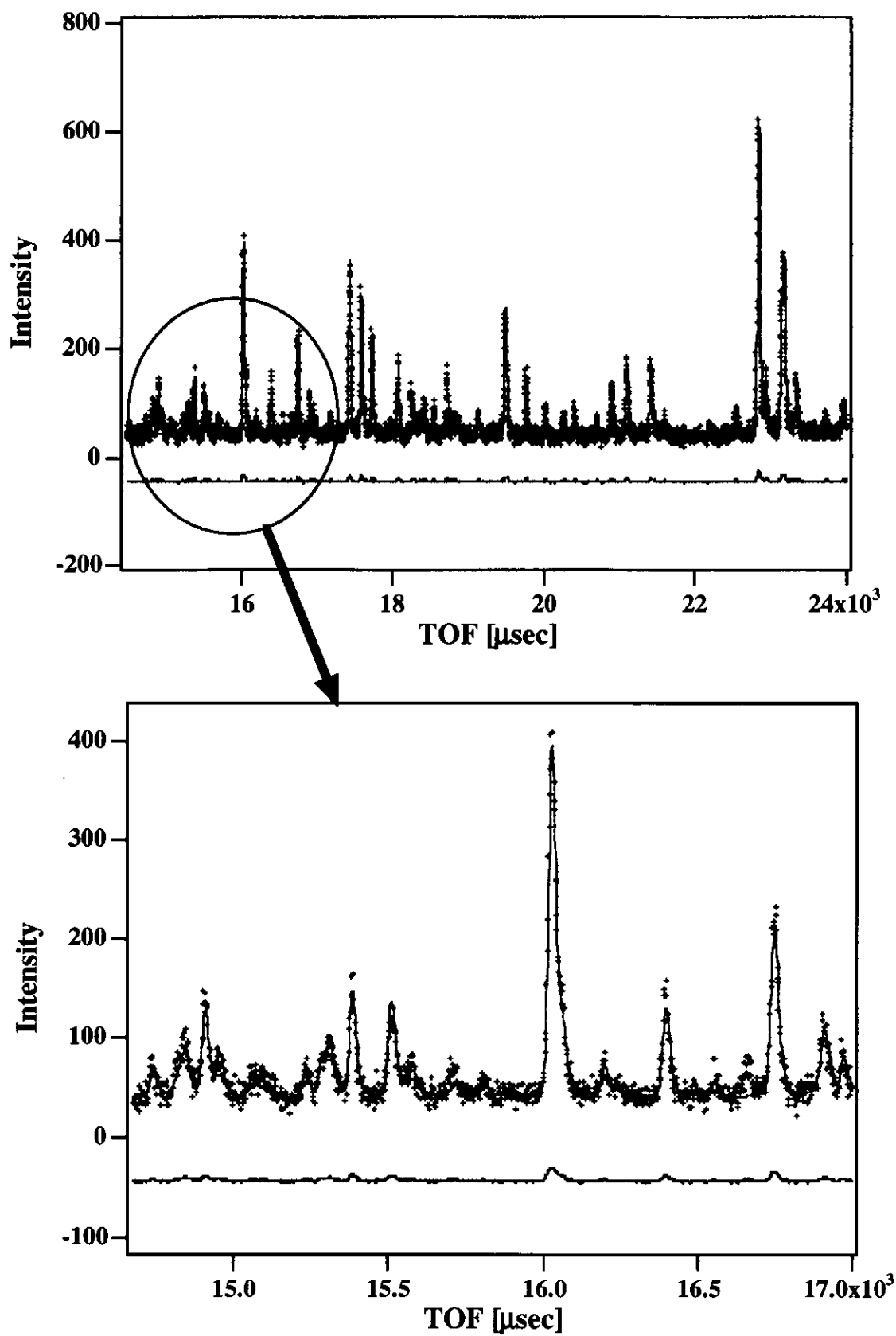


図 3 - 3 - 2 6 Sirius による解析の結果

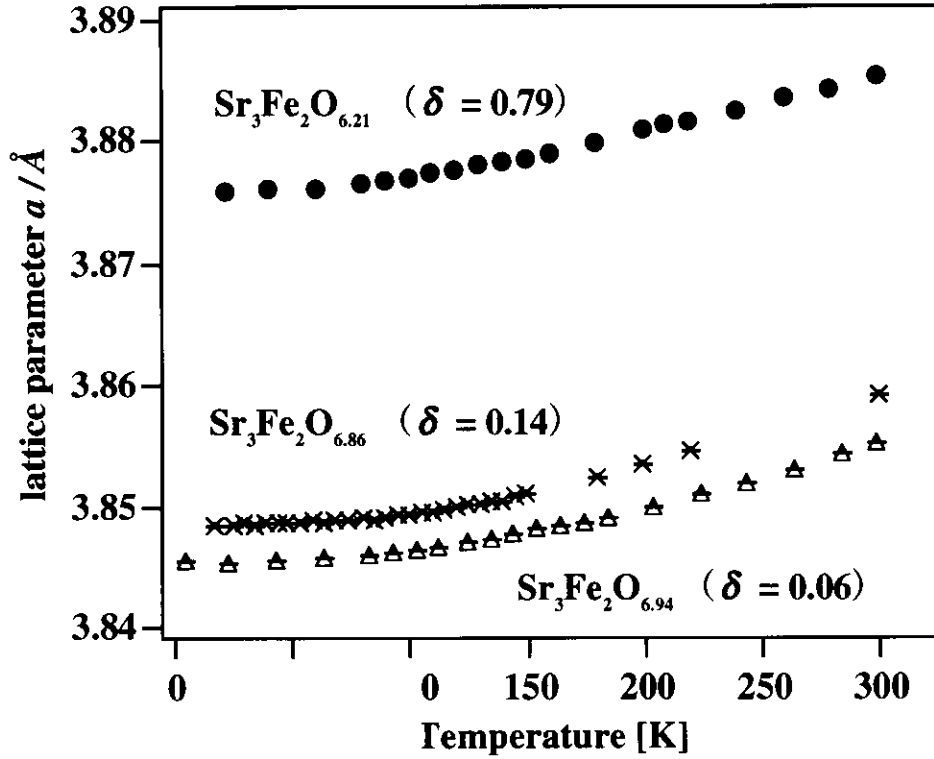


図 3 - 3 - 2 7 格子定数 a の温度変化

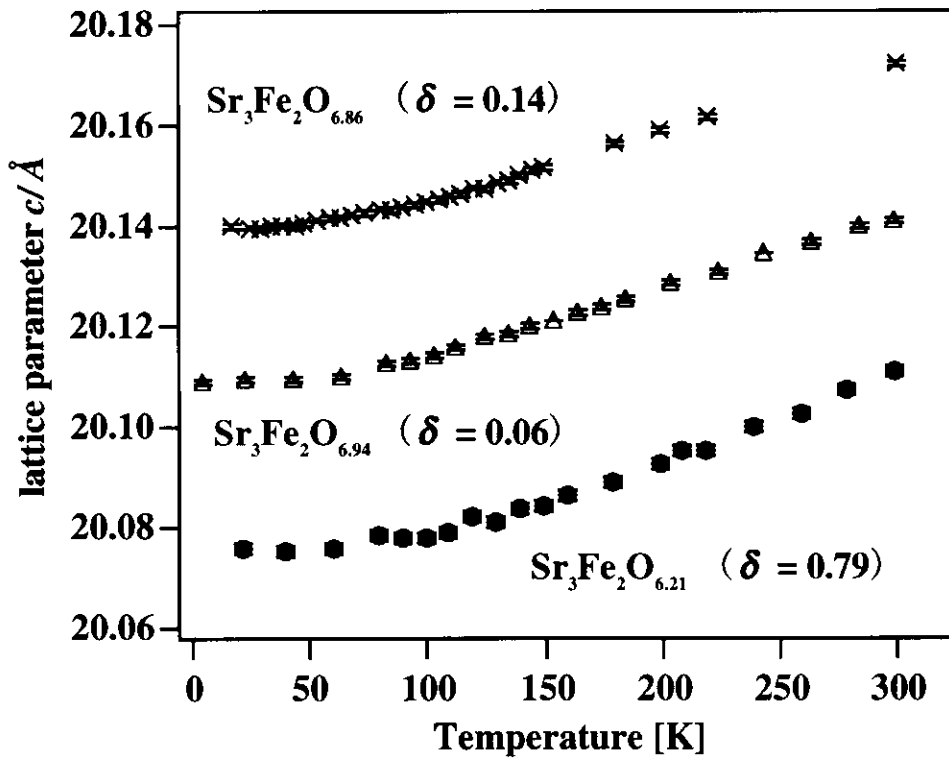


図 3 - 3 - 2 8 格子定数 c の温度変化

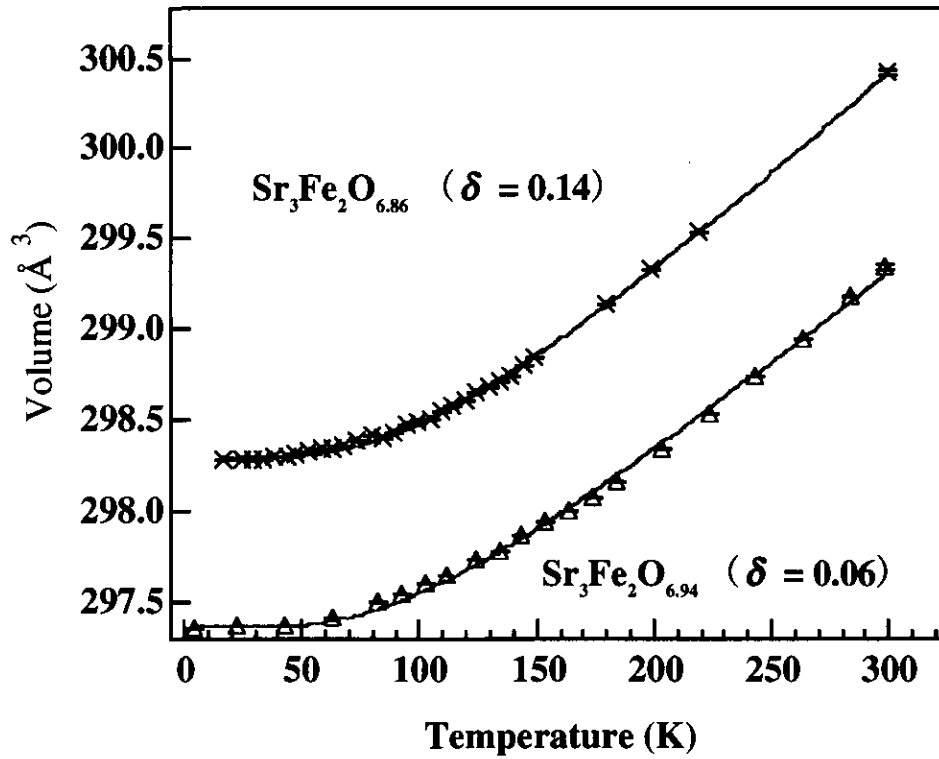


図 3 - 3 - 2 9 体積の温度変化

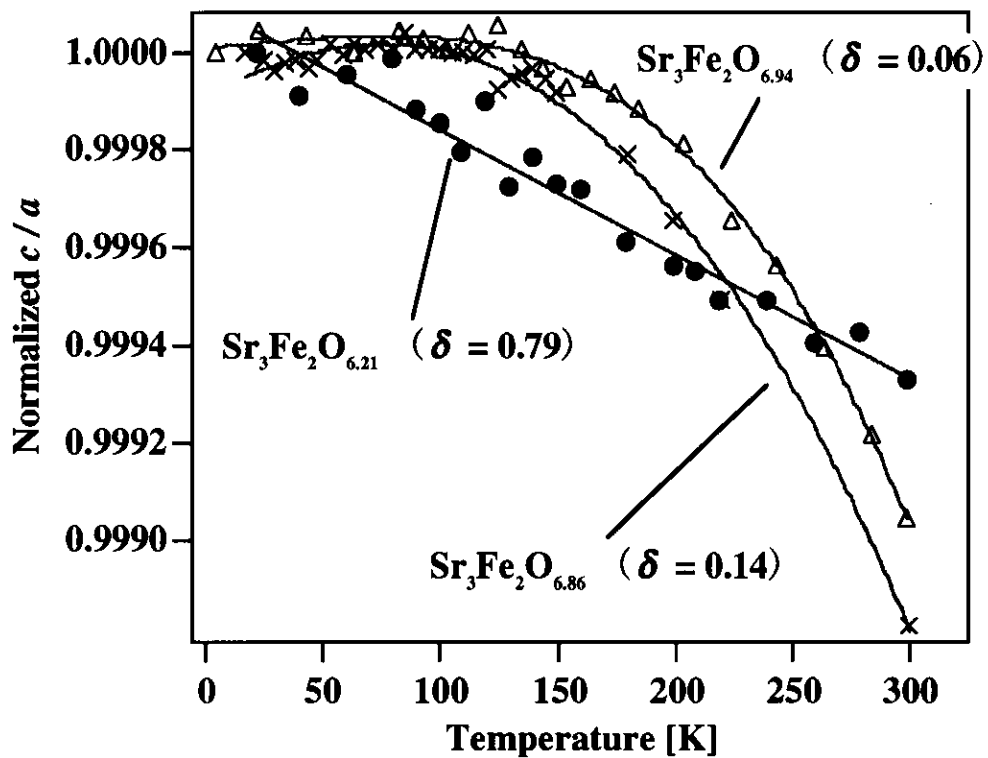


図 3 - 3 - 3 0 c/a の温度変化

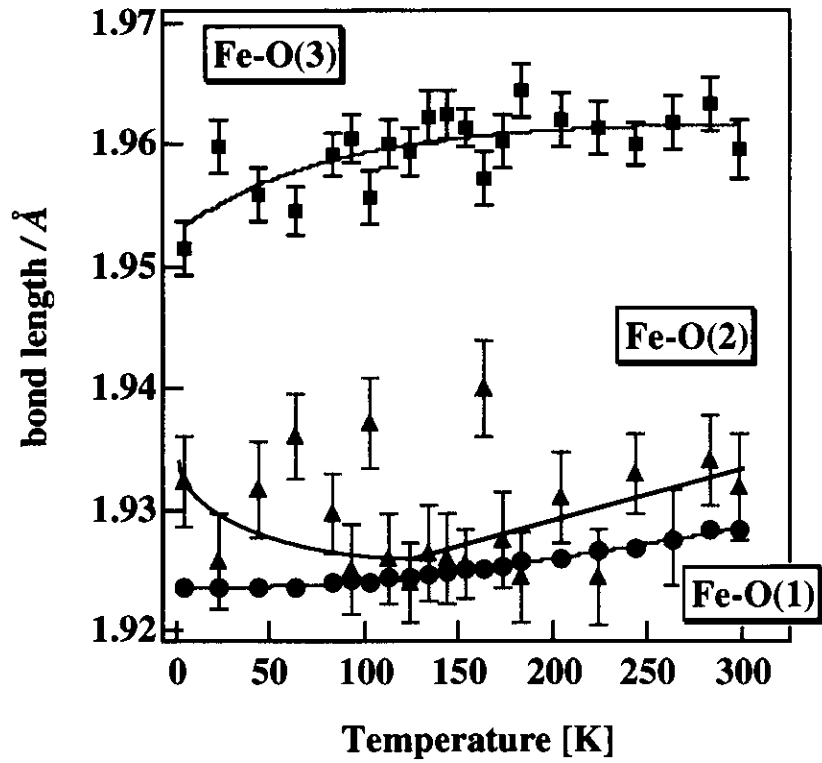


図 3 - 3 - 3 1 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.94}$ の原子間距離の温度変化

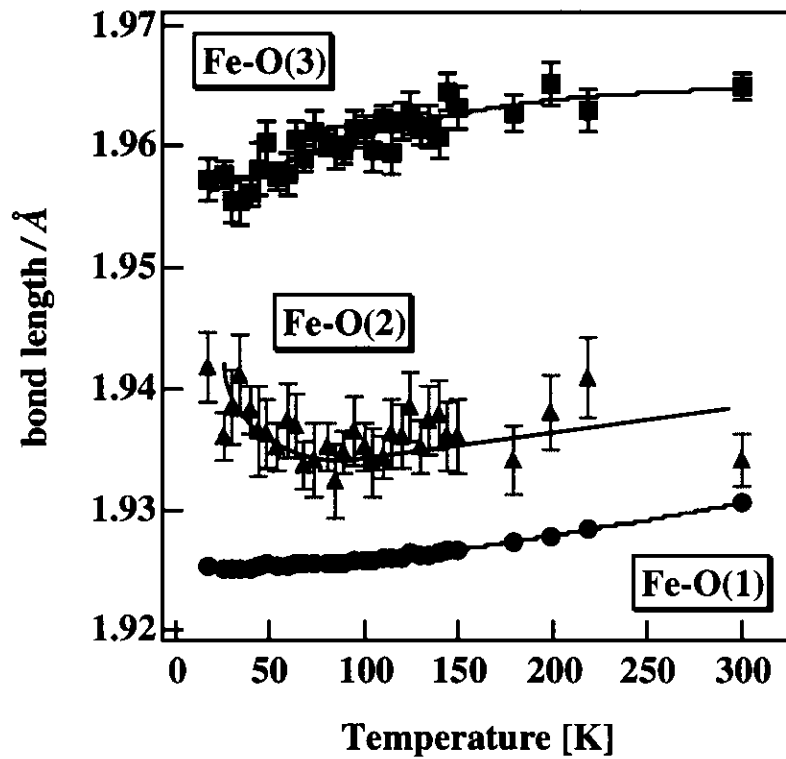


図 3 - 3 - 3 2 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.86}$ の原子間距離の温度変化

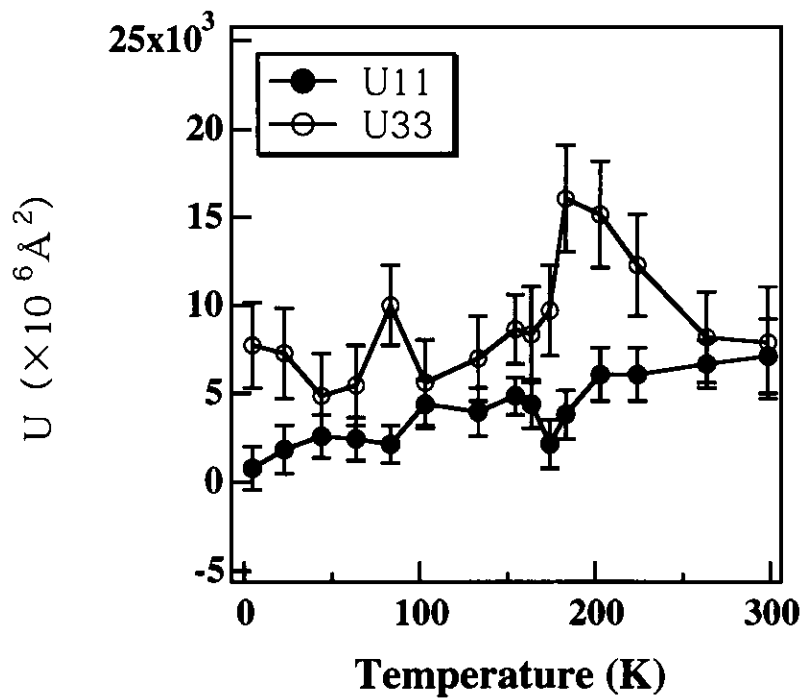


図3-3-3 3 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.94}$ のO(3)サイトの異方性原子変位パラメータ

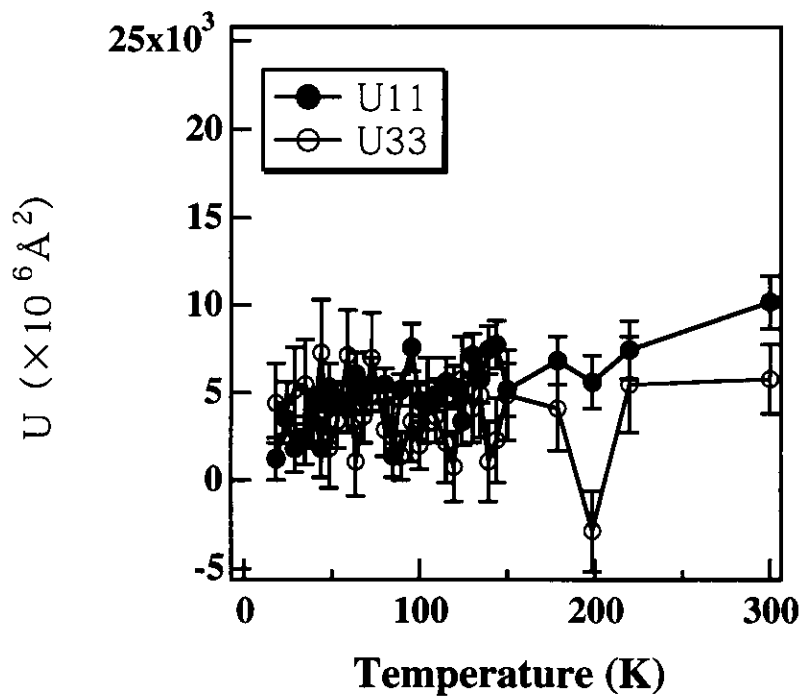


図3-3-3 4 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.88}$ のO(3)サイトの異方性原子変位パラメータ

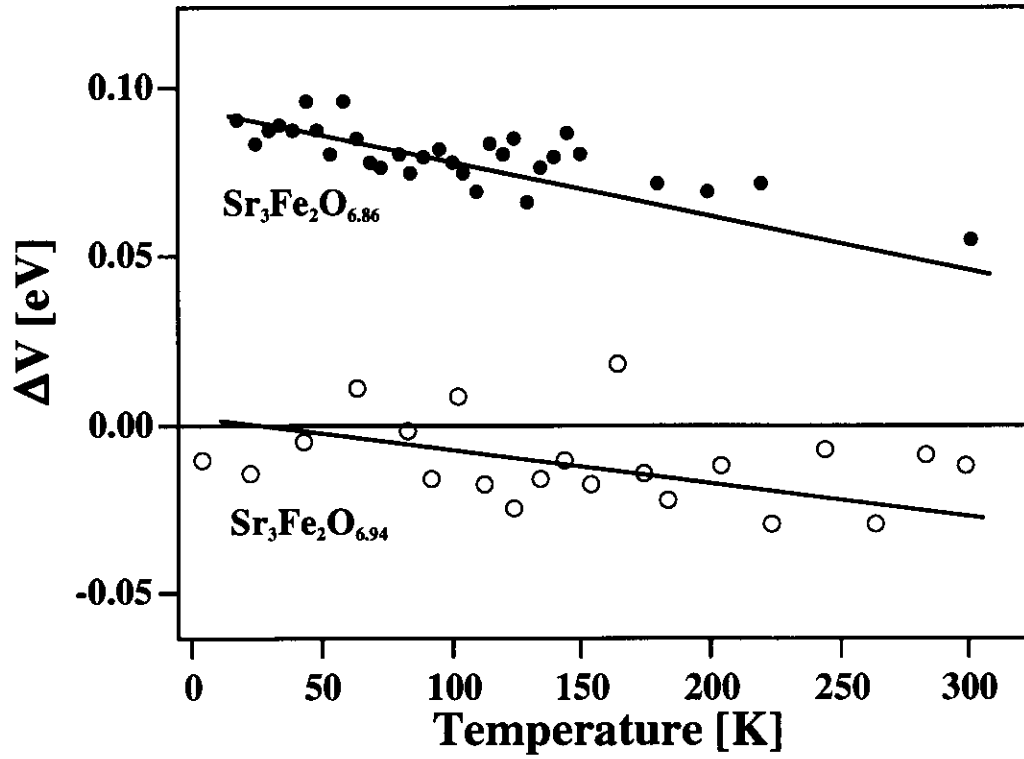


図 3-3-35 静電ポテンシャルの差

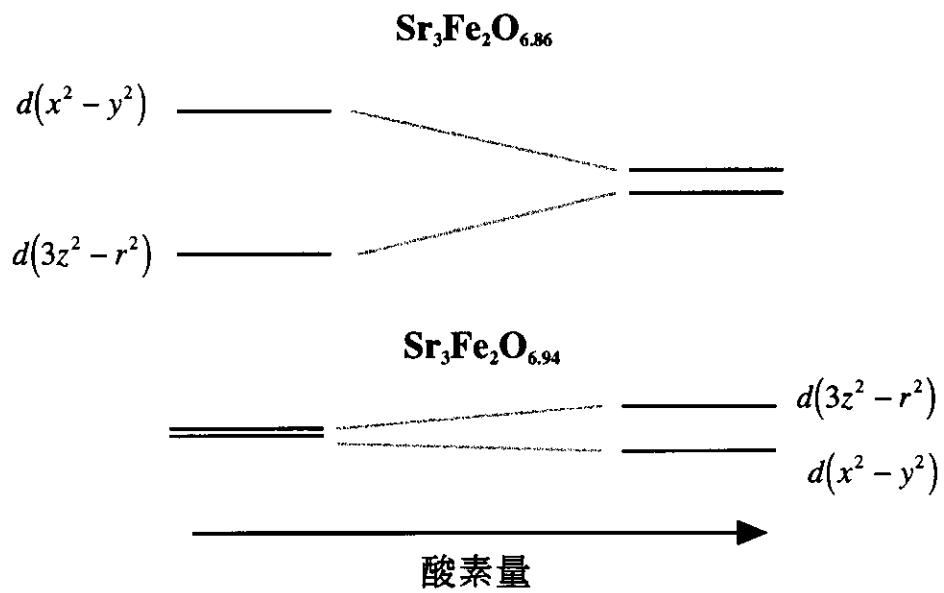


図 3-3-36 e_g 軌道と温度の関係

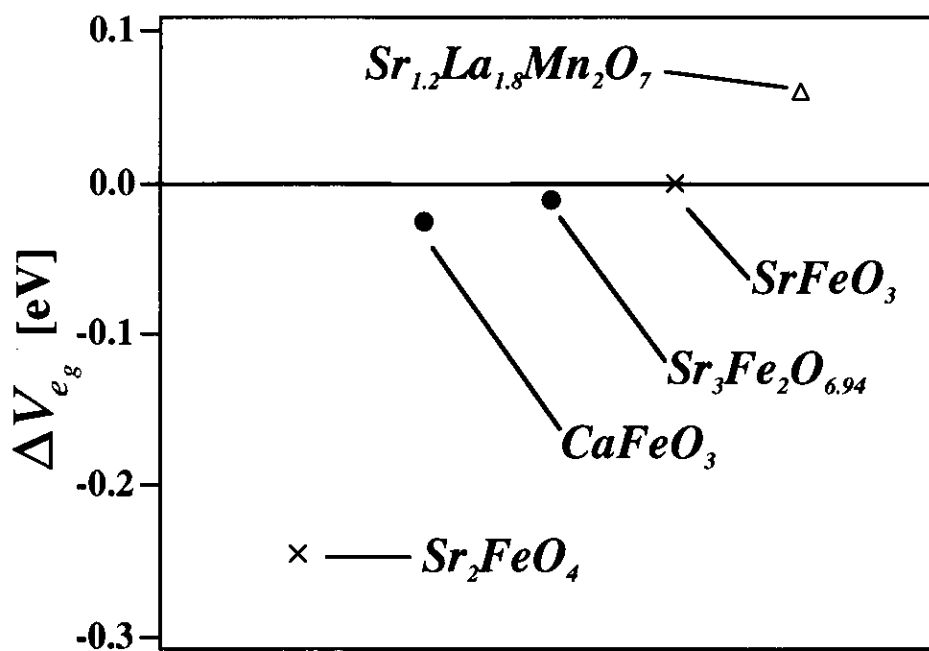


図3-3-37 いろいろな鉄酸化物の $3d$ 軌道上での静電ポテンシャルの差 ΔV_d (室温)

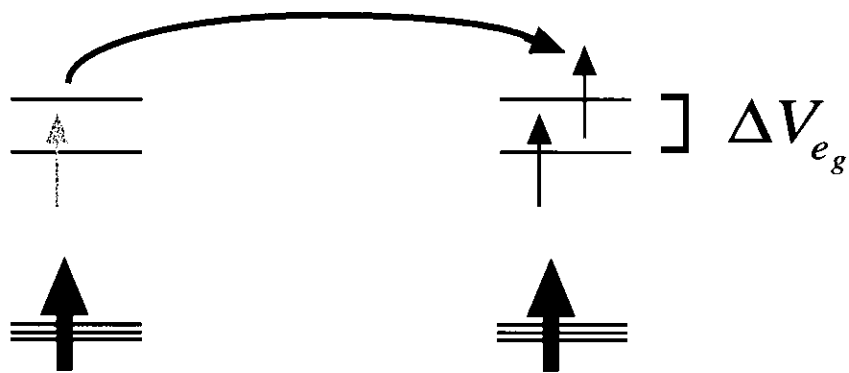


図3-3-38 飛び移ってきた e_g 電子が占有されていない残りの e_g 軌道へ強制的に収容される様子

3-4 磁気構造解析

前節では結晶構造解析を通じて「電荷」および「軌道」の状態に注目した。一方、強相関電子系においてその物性を決定しているもう1つの自由度に「スピン」が挙げられる。スピン状態について知るためには、まず磁気構造を把握することが必要不可欠である。この節では酸素欠損の少ない場合（電荷不均化反応あり）と酸素欠損の多い場合（電荷不均化反応なし）の $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ の磁気構造について調べることを目的とする。

3-4-1 実験装置

実験は日本原子力研究所改三号炉に設置されている東北大学金属材料研究所の粉末中性子回折装置HERMES[33]と高エネルギー加速器研究機構中性子散乱施設に設置されているTOF型高分解能粉末中性子回折装置Vegaを使用した。酸素欠損の少ない $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ の実験はHERMESで行い、酸素欠損の多い $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ の実験はVegaで行った。図3-4-1にHERMESの概略図を示す。HERMESは150本のマルチカウンター計測システムを採用した中性子回折装置であり、入射中性子はGeモノクロメーターの(331)面反射を用いて単色化した1.8196 [Å] の非偏極中性子を使用している。粉末試料は、バナジウム製ホルダー (ϕ 10.0, 15.0) に入れて、熱変換ヘリウムガスとともにアルミニウム製マイクロポンベに封入した。また、試料の温度変化にはHeガス循環型冷凍機を用いた。Vegaの説明については3-3節で記述しているので、ここでは割愛する。

3-4-2 酸素欠損の多い $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ の磁気構造

図3-4-2に $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.21}$ の低温から室温までの回折パターンの様子を示す。これらのデータはVegaの90°バンクで観測されたものである。約150 [K] 以下において、それぞれ4.25, 4.8および5.3 [Å] 付近に磁気反射が出現している (Mで表示)。図3-4-3に4.25 [Å] 付近に出現する磁気反射の積分強度の温度変化を示す。3-2節の酸素欠損の多い $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ の単結晶による磁化測定の結果と同様、ネール温度は約150 [K] であることが確認された。

次に、これらの磁気反射に対して指数付けを行った。指数付けの様子を図3-4-4に示す。この結果から、磁気単位胞の大きさは $a_M \sim \sqrt{2}a$, $c_M \sim c$ (a , c はそれぞれ化学的単位胞に

する格子定数) であることがわかった。

さらに具体的な磁気構造について考える。ここで、鉄の価数はすべて3価であるとして温度変化による価数の変化はないものとする。 $a_M \sim \sqrt{2}a$ なる条件を満たすためには、 c 面内において、隣接する鉄スピンの向きが互いに反平行であることが考えられる。これにより(00 l)反射は消滅則により出現しない。実際に、図3-4-4において(00 l)反射は出現していないことがわかる。また、(h 00)反射についても出現していないことに注意する。これは a 面内においても、隣接する鉄スピンの向きが互いに反平行であると考えられる。さらに3-2節において酸素欠損の多い $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ の単結晶による磁化測定の結果から、スピンの方向は c 軸に対して平行であることがわかっている。以上の結果から、図3-4-5のような磁気構造モデルを得ることができた。この磁気構造モデルを用いて簡単な強度計算を行った。その結果を図4-4-6に示す。強度計算は以下の式を用いている。

$$I_{hkl} \propto m_{hkl} \langle q_{hkl} \rangle^2 |F_{hkl}|^2 \quad (3-4-1)$$

$$\langle q_{hkl} \rangle^2 = 1 - \left\{ \frac{1}{2} (h^2 + k^2) a^{*2} \sin^2 \varphi + l^2 c^{*2} \cos^2 \varphi \right\} d^2 \quad (3-4-2)$$

$$p_m = 0.269 \times 10^{-12} \mu_m f(\bar{Q})_m \quad (3-4-3)$$

m は磁気反射の多重度、 $\langle q \rangle$ は q 因子、 F は磁気構造因子を表す。 φ は c 軸からの角度を表しており、今はスピンの向きは c 軸と平行であるので $\varphi = 0$ としている。図3-4-6に示すように、磁気反射のピーク位置と強度比についてよく表現されている。これにより、酸素欠損の多い $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ の磁気構造は磁気単位胞 $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a \times c$ をもつIsing型であることがわかった。

3-4-3 酸素欠損の少ない $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ の磁気構造

図3-4-7に $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.94}$ の磁気反射の様子を示す。磁気反射は主に2つに分けることができる。1つは強い磁気反射、もう一つは非常に弱い磁気反射である。強い磁気反射のみに注目すれば、磁気的単位胞の大きさは $a \sim 2a_0$ および $c \sim 2c_0$ で説明できる(図3-4-8)。指数付けの結果、(00 l)反射が強く出現していることが明かとなった。これはスピンの方向が c 軸に対して傾いていることを示している。これらの結果は $[\text{FeO}_6]$ 層の面間を結ぶO(3)サイトの占有率に依存しており、O(3)サイトの占有率の増加に伴って面間の磁気交換相互作用の大きさも変化

ていると考えられる（図3-4-9）。また、非常に弱い磁気反射に対して指数付けを行うためには、少なくとも4倍以上の周期をとる必要があることが確認された。このような弱い磁気超格子反射は電荷不均化に伴う2種の磁気モーメントの差から生じている可能性がある。例えば図3-4-11に示すように、異なる磁気モーメントを与えることによって非常に僅かな超格子反射が出現する。

現在、磁気構造について最終的な解は得られていない。しかしながら、(00*l*)反射が強く出現していることから、[FeO_z]層の面内においてスピン秩序は強磁性的な磁気秩序を形成していると予想される。現在、このような条件を満たすような磁気構造モデルとして図3-4-10のような磁気構造モデルを考えている。

3-4-4 まとめ

今回、酸素欠損の少ない場合（電荷不均化反応あり）と酸素欠損の多い場合（電荷不均化反応なし）のSr₃Fe₂O_{7-x}について磁気構造解析を行った。まず、電荷不均化反応が生じない試料（Sr₃Fe₂O_{7.21}および単結晶試料）において中性子散乱実験および単結晶試料による磁化測定の結果から、磁気的単位胞の大きさは $a \sim \sqrt{2}a_0$ および $c \sim c_0$ であり、スピンの方向は*c*軸に対して平行であるIsing型であることがわかった。一方、電荷不均化反応が生じる試料（Sr₃Fe₂O_{6.99}）に対して磁気構造は完全に解けていないが、指数付けの結果から近似的な磁気構造に対する磁気的単位胞の大きさは $a \sim 2a_0$ および $c \sim 2c_0$ であり、(00*l*)反射が非常に強く出現していることが明らかとなった。これはスピンの方向が*c*軸に対して傾いており、*ab*面内においては強磁性的なスピン配列を形成していることを示唆していると考えられる。このように酸素欠損の少ない場合（電荷不均化反応あり）と酸素欠損の多い場合（電荷不均化反応なし）において磁気構造は大きく異なっていることがわかる。

さらに、このような隣接鉄原子間のスピン配列と電荷不均化反応との関係について考えてみよう。酸素欠損の多い場合（電荷不均化反応なし）において、隣接鉄原子間のスピン配列は反強磁性である。一方、酸素欠損の少ない場合（電荷不均化反応あり）において、そのスピン配列はむしろ強磁性的であると考えられる。図3-4-12に e_g 電子が他方の鉄サイトに飛び移る様子を示す。 e_g 電子が他方の鉄サイトに飛び移る際にフント結合を考慮すると、スピン配列は強磁性的である方が有利であると考えられる。なぜならば、反強磁性的である場合、 e_g 電子

は他方の鉄サイトに飛び移ると同時に、そのスピンの向きを反転させる必要があるため、結果として系全体のエネルギーは増加してしまうからである。そのため、電荷不均化反応は強磁性的なスピン配列を好むと予想される。このように考えると、酸素欠損の少ない場合（電荷不均化反応あり）の $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ の磁気構造は電荷不均化反応に対して有利であり、酸素欠損の多い場合（電荷不均化反応なし）の磁気構造は電荷不均化反応に対して不利であると考えられる。

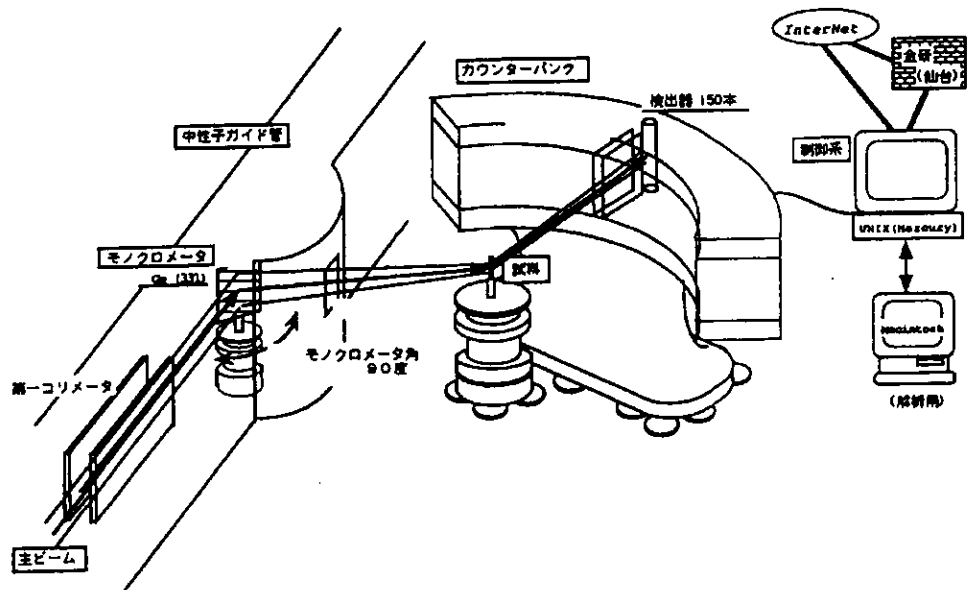


図 3 - 4 - 1 HERMESの概略図

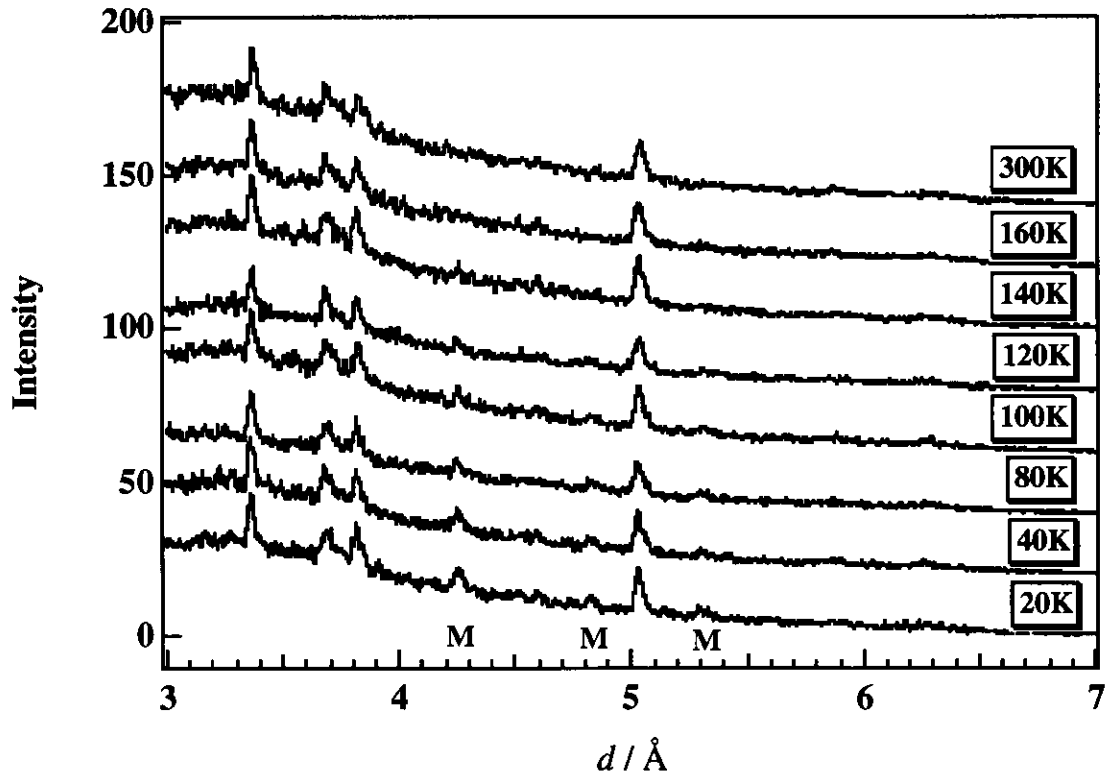


図 3-4-2 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.21}$ の回折パターン

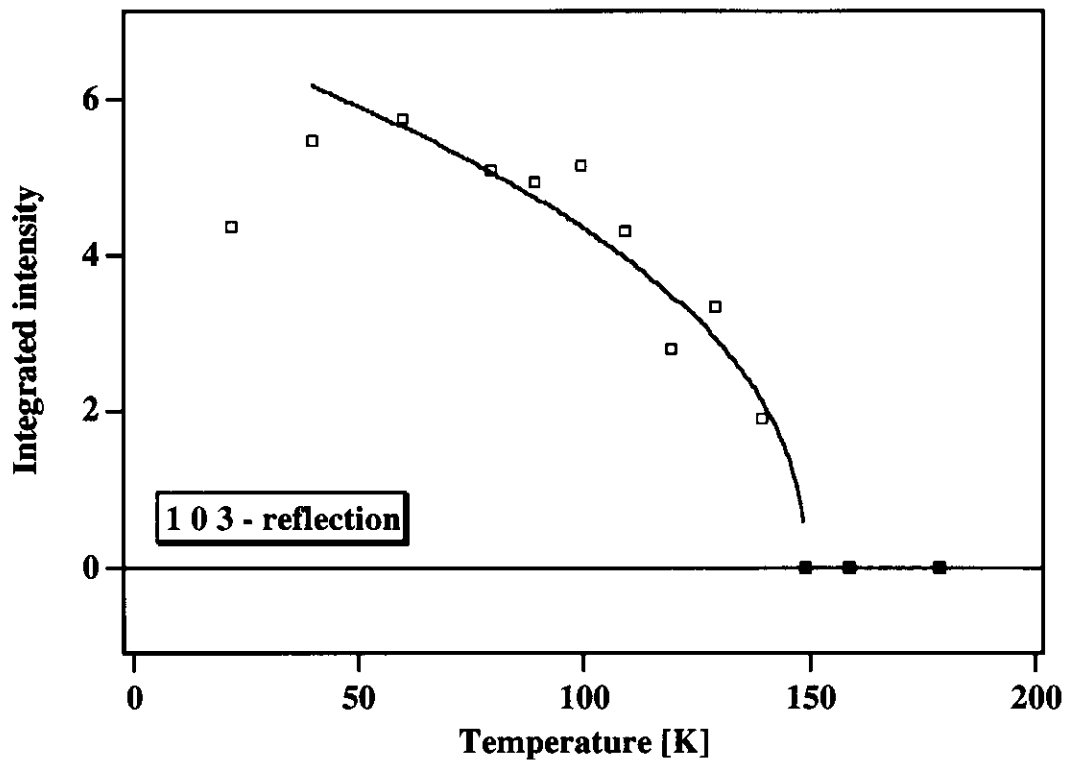


図 3-4-3 磁気反射の積分強度の温度変化

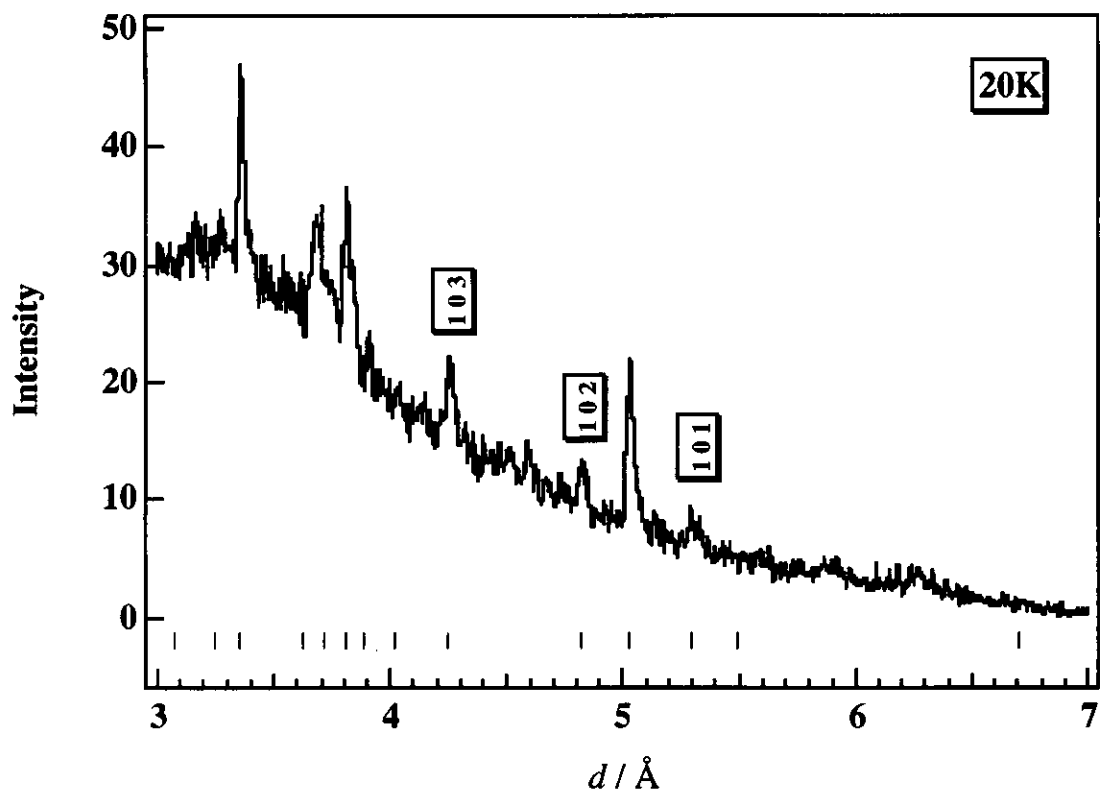


図3-4-4 磁気反射の指数付けの様子

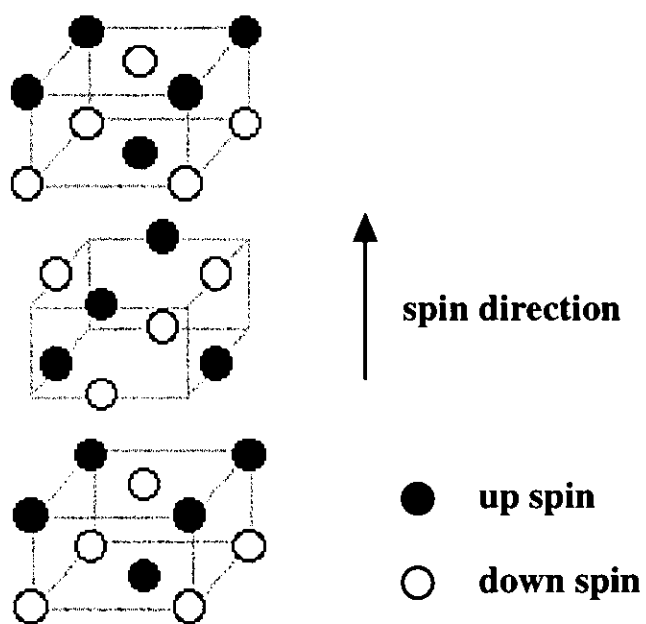


図3-4-5 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6,21}$ の磁気構造モデル

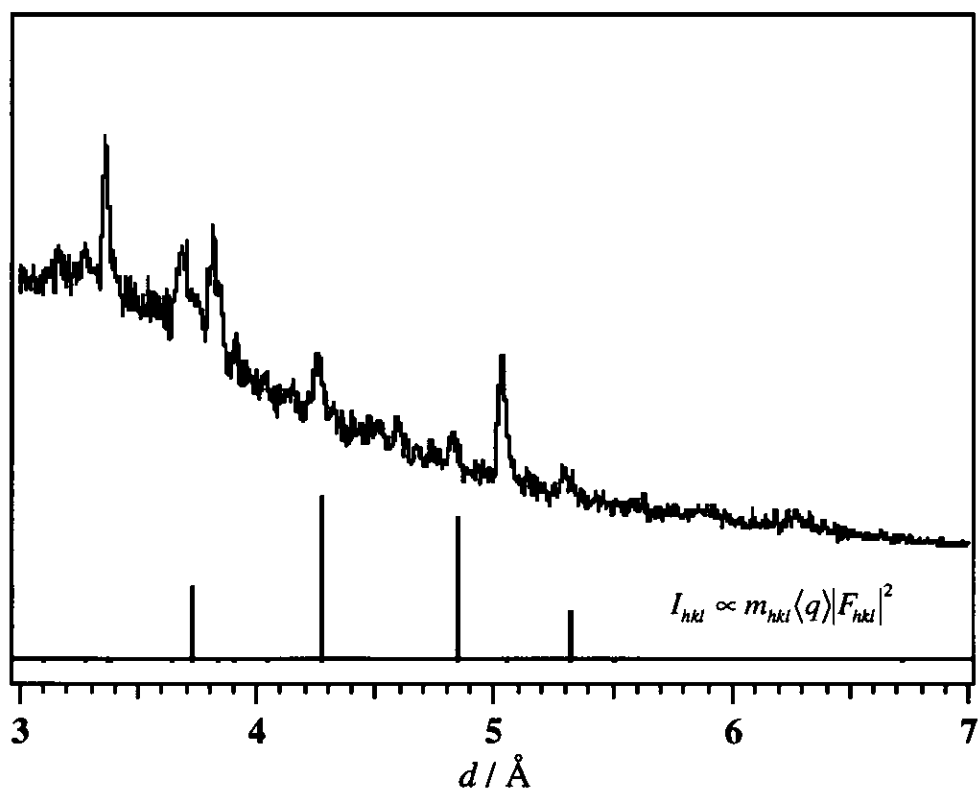


図3-4-6 磁気散乱強度比の計算

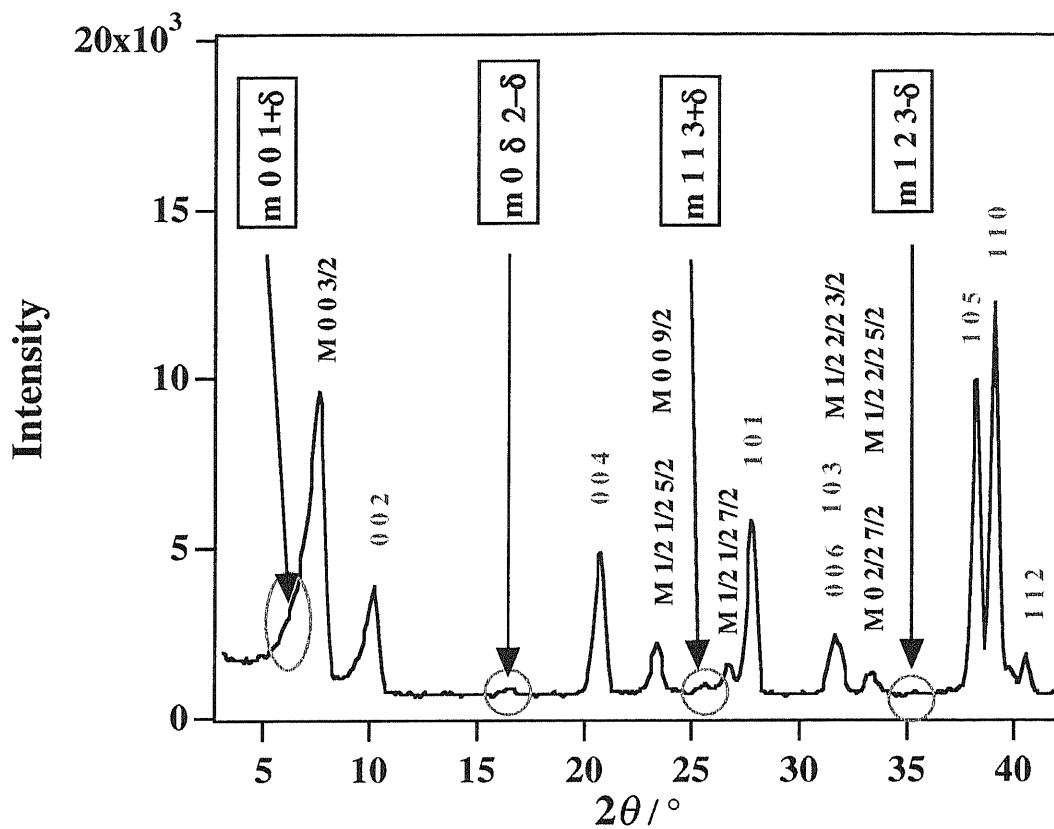


図 3-4-7 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.94}$ の回折パターン

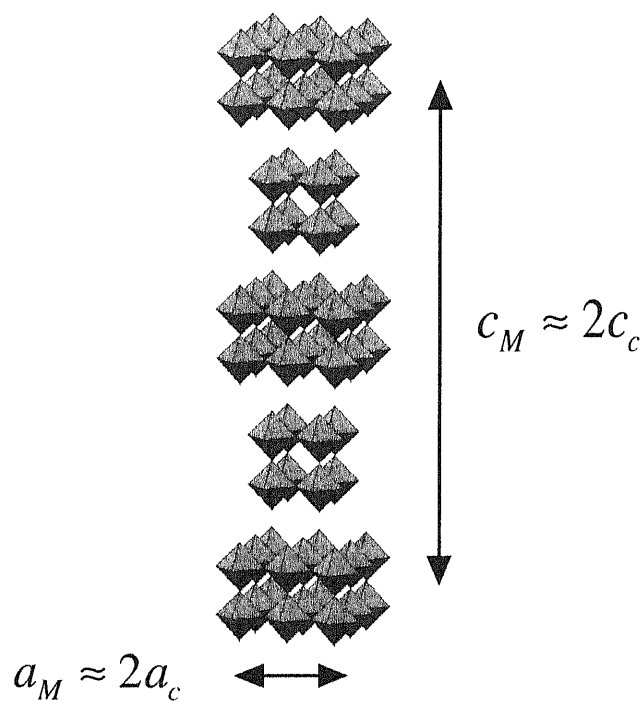


図 3-4-8 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.94}$ の磁気単位胞の大きさ (近似モデル)

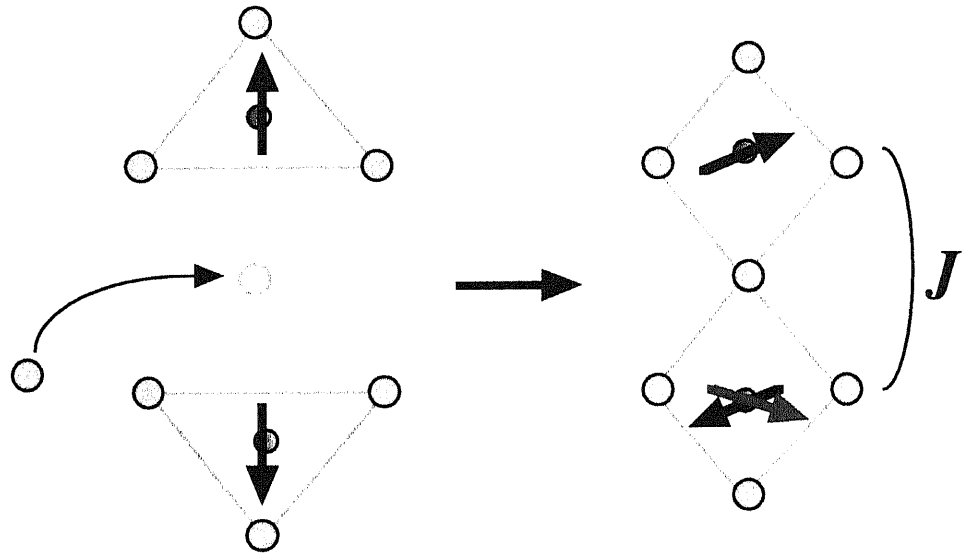


図 3-4-9 酸素欠損と交換相互作用との関係

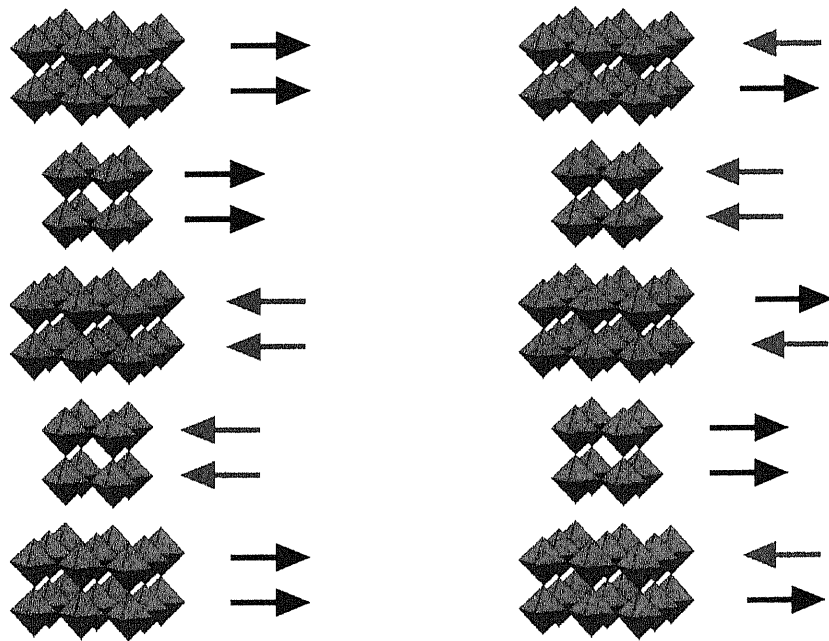


図 3-4-10 磁気構造モデル (近似モデル)

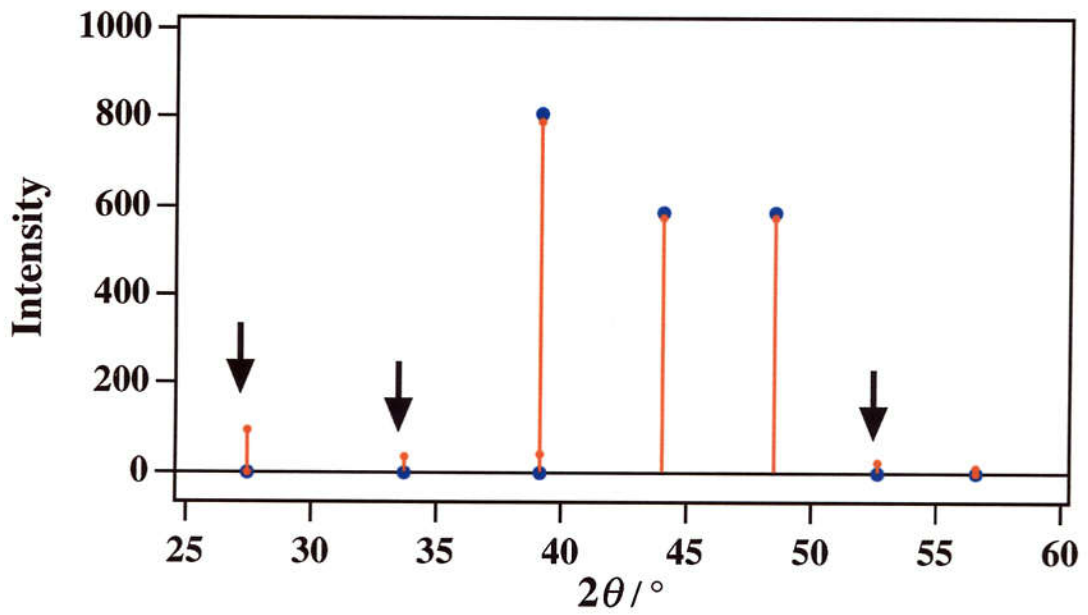
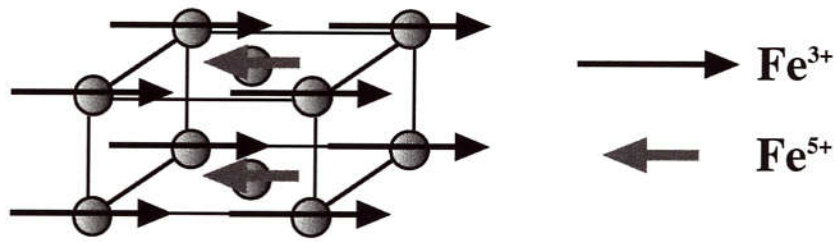
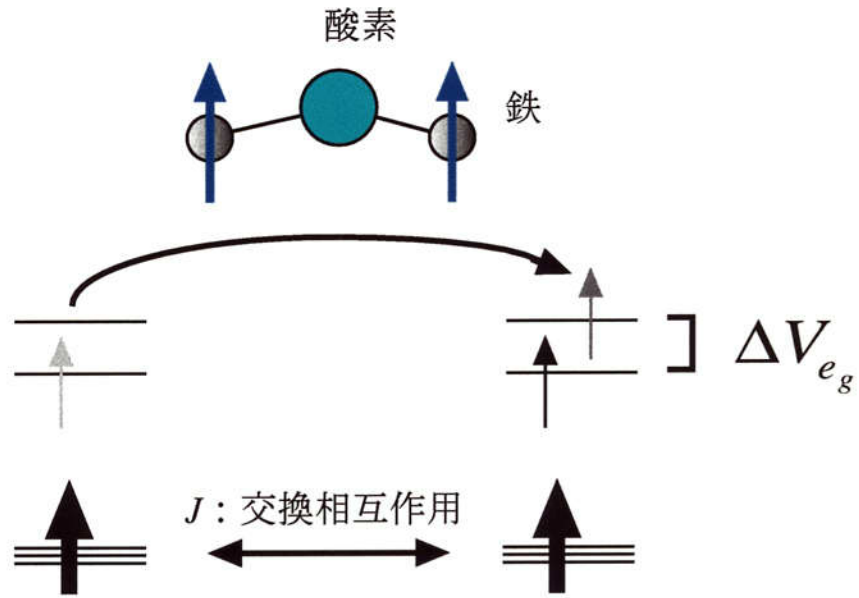


図3-4-11 磁気モーメントの大きさに違いがある場合

強磁性的な場合



反強磁性的な場合

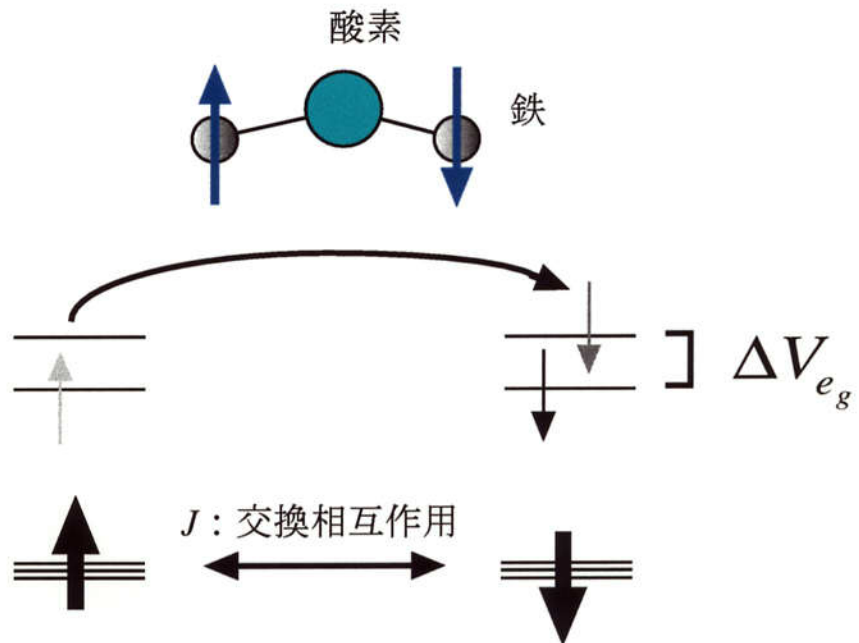


図3-4-12 e_g 電子が他方の鉄サイトに飛び移る様子を示す。 e_g 電子が他方の鉄サイトに飛び移る際にフント結合を考慮すると、スピンの配列は強磁性的である方が有利であると考えられる。

3-5 常磁性領域における磁気秩序

今回、酸素欠損の少ない（電荷不均化反応が生じる） $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.94}$ に対して中性子小角散乱実験（SANS）を行った。その結果、ネール温度以上において散漫的な磁気ブラッグ反射が存在することを発見した。さらにこの散漫的な磁気ブラッグ反射は室温付近まで存在していることが明らかとなった。このような散漫的な磁気ブラッグ反射の存在はネール温度以上において短範囲的磁気秩序が存在することを意味している。

3-5-1 実験装置

実験は高エネルギー加速器研究機構中性子散乱施設に設置されているTOF型中性子小角／広角散乱装置SWAN[34]を用いて行った。装置の概略図を図3-5-1に示す。試料は酸素欠損の少ない（電荷不均化反応が生じる） $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.94}$ および酸素欠損の多い（電荷不均化反応が生じない） $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.47}$ の2つを用いた。実験ではこれらの試料をアルミ箔で包み、 30×30 [mm]程度の板状に整形した。その後、アルミ箔で包んだ試料は図3-5-2に示すような試料ホルダーを用いて固定し、試料ホルダーの窓（ 30×30 [mm]）から試料が見えるようにした。試料の質量は約3 [g]程度である。

3-5-2 散漫的な磁気ブラッグ反射の観測

$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.94}$ の中性子小角散乱実験は4 [K]、85 [K]、95 [K]、250 [K] および室温の5つの温度について行った。図3-5-3に $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.94}$ の散乱強度 $S(Q)$ の温度変化について示す。低 Q 側において非常に大きな散漫的な散乱が出現していることがわかる。一方、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.47}$ について4 [K]、50 [K]、95 [K]、250 [K] および室温の5つの温度で測定した結果、このような散漫的な散乱は観測されなかった（図3-5-4）。このように、今回発見した散漫的な散乱は酸素欠損の少ない（電荷不均化反応が生じる） $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.94}$ 特有の現象であると考えられる。

$Q \sim 0.3$ [\AA^{-1}] 付近と $Q \sim 0.15$ [\AA^{-1}] 付近のそれぞれの領域において、散漫的な散乱の温度によるふるまいが大きく異なっている様子がわかる。ここで、 $Q \sim 0.3$ [\AA^{-1}] 付近の散漫的な散

$S(Q)$ は温度の上昇に伴って徐々に大きくなり、95 [K] 付近において最大に達している。95 [K] 以上においては、 $S(Q)$ は温度の上昇に伴って緩やかに減少している。一方、「散乱B」は温度の上昇に伴って徐々に成長しているが、95 [K]以上においても $S(Q)$ は増加しており、室温付近においても存在している。

さて、「散乱A」は約0.25~0.4 [\AA^{-1}]の比較的狭い Q 範囲の中に存在しており、ブラッグ反射が散漫的になっているように見受けられる。また、95 [K] がネール温度に近いことから「散乱A」の $S(Q)$ の温度変化はネール温度と密接な関係があると考えられる。すなわち、「散乱A」は磁気的原因によって生じていることを示唆している。もし、この散漫的な散乱が磁気的原因によって生じているとすれば、X線散乱において「散乱A」は観測されないはずである。実際に、試料は異なるが酸素欠損の少ない $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ を用いてX線散乱実験を行った結果、低 Q 側において「散乱A」は観測されなかった。その様子を図3-5-5に示す。これらの結果から、「散乱A」は散漫的磁気ブラッグ反射であると考えた。

一方、「散乱B」の $S(Q)$ は $Q=0$ を中心として広がっているように見受けられる。このような散漫散乱が生じる1つの可能性として常磁性磁気散漫散乱を考えている。実際に、bcc-Feにおいてキュリー温度以上で常磁性磁気散漫散乱が観測されている[35]。今後「散乱B」の原因について調べるためには、X線小角散乱実験や磁場中での中性子小角散乱実験等を行う必要があると考えられる。

3-5-3 小角散乱の解析

これらの $S(Q)$ に対して理論式を仮定し、curve fittingを行った。まずはじめに、散漫的な散乱が無い4 [K]の $S(Q)$ について解析する。 $S(Q)$ に対して以下のような式を仮定する。

$$S(Q) = C_1 Q^{-4} + C_2 \frac{1}{(1 + \xi^2 Q^2)} + S_N(Q) + S_M(Q) + S_{b.g.} \quad (3-5-1)$$

ここで、 $S_N(Q)$ および $S_M(Q)$ はそれぞれ核散乱および磁気散乱の散乱強度に対応している。今、これらのプロファイル関数としてガウス関数を適用している。また、 $S_{b.g.}$ は一定のバックグラウンドである。さて試料が粉末であることから、 $S(Q)$ はPorod則($\propto Q^{-4}$)の項(右辺第1項)を含むと考えられる。また、試料は固相反応法によって合成しているため、焼成中に

くのガスが放出されていることが予想される。このため、試料中に多くのポイドが存在していると仮定し、ポイドから生じる散乱の項を付け加えた（右辺第2項）。図3-5-6に4 [K] の $S(Q)$ に対するcurve fittingの様子について示す。実測値と計算値が良く一致していることがわかる。この解析によって得られたパラメータ値を表3-5-1に示す。以後の解析においてはPorod則による散乱、ポイドによる散乱および核散乱の散乱強度は温度に対してほとんど変化しないと仮定し、これらのパラメータ値は固定する。また、磁気散乱 $S_M(Q)$ についてはピーク位置と半値幅の値を固定し、散乱振幅を自由パラメータとした。

次に、4 [K] 以外の $S(Q)$ に対してcurve fittingを行った。散漫的な散乱の散乱強度 $S_{diff}(Q)$ は以下のような式で記述した。

$$S_{diff}(Q) = D_A \exp\left\{-\frac{(Q-Q_A)^2}{(\sigma_A/2)^2}\right\} + D_B \frac{(\sigma_B/2)^2}{Q^2 + (\sigma_B/2)^2} \quad (3-5-2)$$

ここで右辺第1項は「散乱A」に対応しており、第2項は「散乱B」に対応している。「散乱A」は散漫的な磁気ブラッグ反射と仮定しているため、核散乱・磁気散乱同様、ガウス関数を用いている。また、「散乱B」は $Q=0$ を中心に広がるローレンツ関数を仮定した。図3-5-7から図3-5-10にそれぞれ85 [K]、95 [K]、250 [K] および室温の $S(Q)$ に対するcurve fittingの様子について示す。実測値と計算値が良く一致していることがわかる。また、図4-5-11に「散乱A」の温度変化の様子を示す。「散乱A」の半値幅からスピン秩序の領域はおおよそ数十[Å]程度であると考えられる。また、「散乱A」のピーク位置は $Q \sim 0.31 [\text{Å}^{-1}]$ であり、この値は $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.94}$ の化学的単位胞の c 値に非常に近い。これは $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.94}$ の (001) 反射のピーク位置に対応する。(001) 反射が出現する可能性として、鉄スピンの配列が反強磁性的であることが挙げられる。もし $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.94}$ の磁気構造が強磁性であるとすれば (001) 反射は禁制反射により出現しない。また、4 [K] の $S(Q)$ においてこのような (001) 反射は観測されないことから、磁気クラスター内部のスピンの配列が4 [K] での反強磁性スピン配列とは異なっていることが考えられる。

現在、このような常磁性領域における磁気秩序のモデルとして、図3-5-12に示すような c 面内に磁気モーメントをもつ反強磁性磁気秩序モデルを提案している。このモデルを用いて磁気構造因子の計算を行った結果、(001) 反射は他の反射と比較して非常に大きいことがわ

る（図 3-5-13）。もし、すべての反射が散漫的であったとしても（001）反射だけが十分に観測される可能性があると考えられる。

以上によって、散漫的磁気ブラッグ反射が出現した原因として、低温における磁気構造では観測されなかった禁制反射（001）がネール温度近傍においてスピンの周期が変化したからであると考えられる。磁気ブラッグ反射が散漫的であることから、秩序領域が短範囲的であり、その大きさは数十[Å]程度であると考えられる。

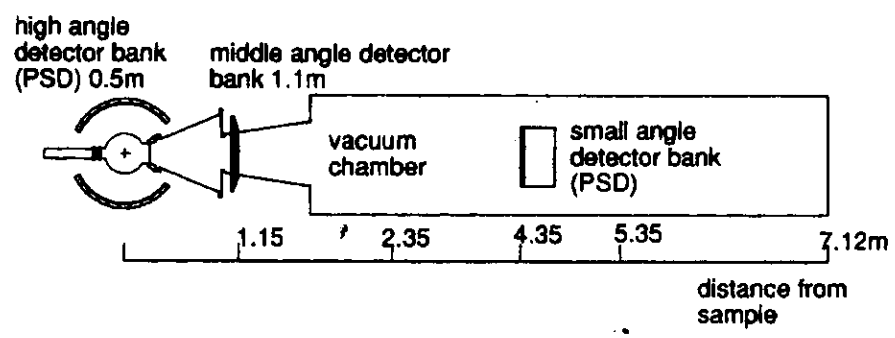
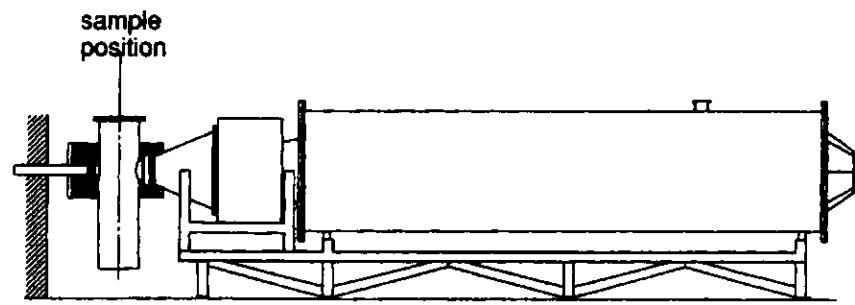


図 3 - 5 - 1 SWANの概略図

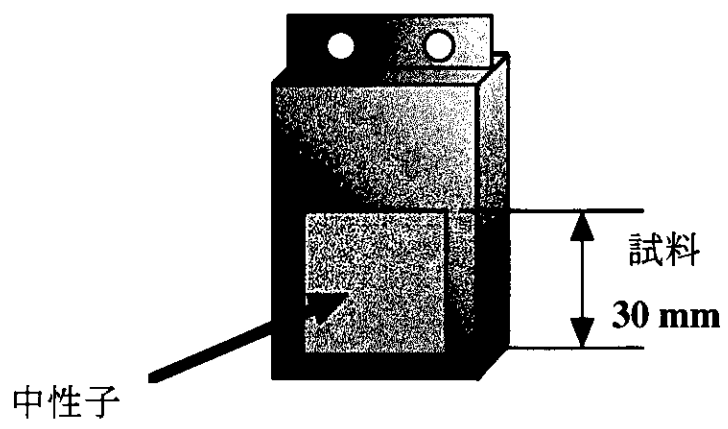


図 3 - 5 - 2 試料ホルダー

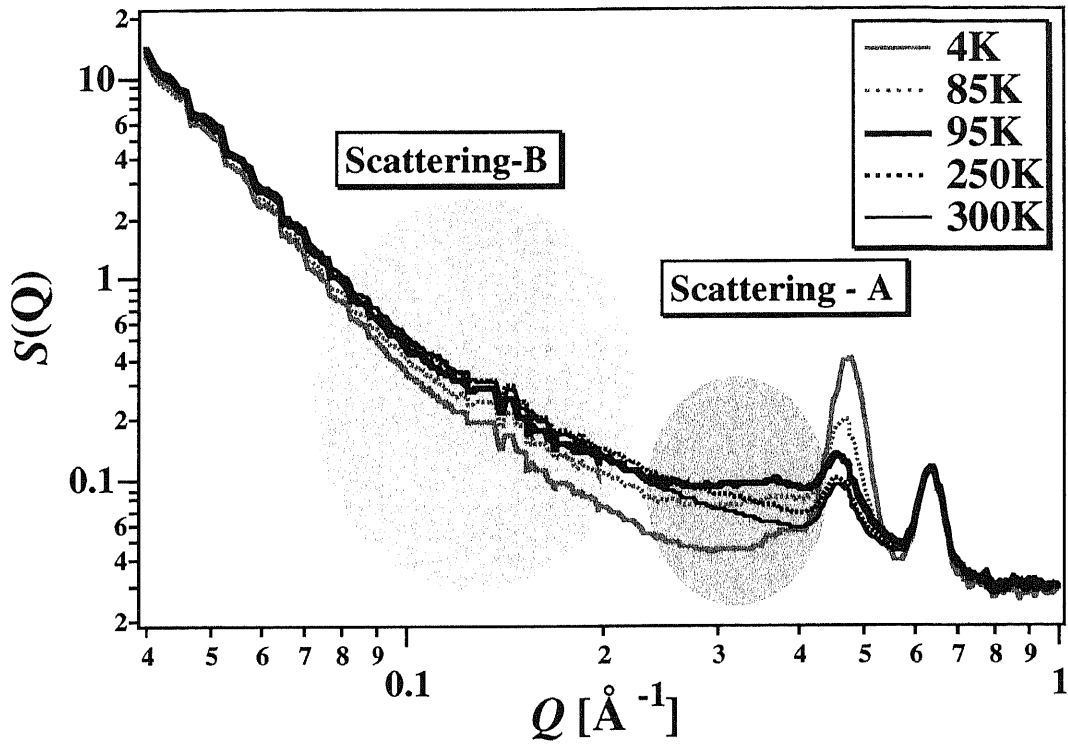


図 3 - 5 - 3 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.94}$ の散乱強度 $S(Q)$ の温度変化

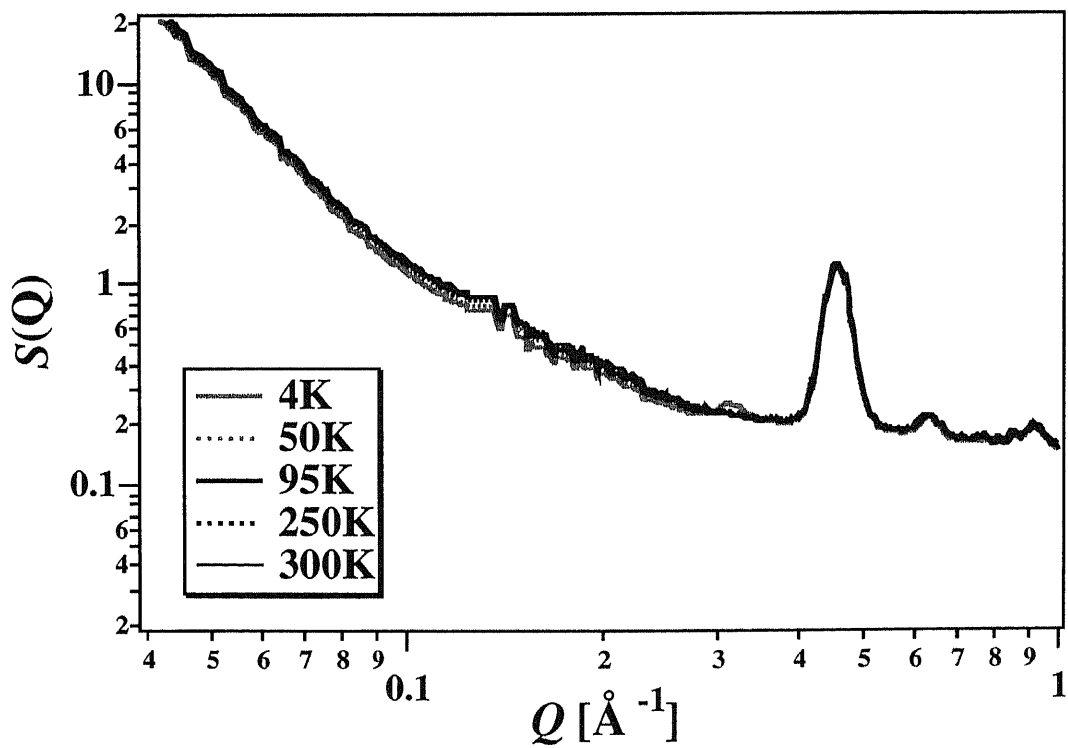


図 3 - 5 - 4 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.47}$ の散乱強度 $S(Q)$ の温度変化

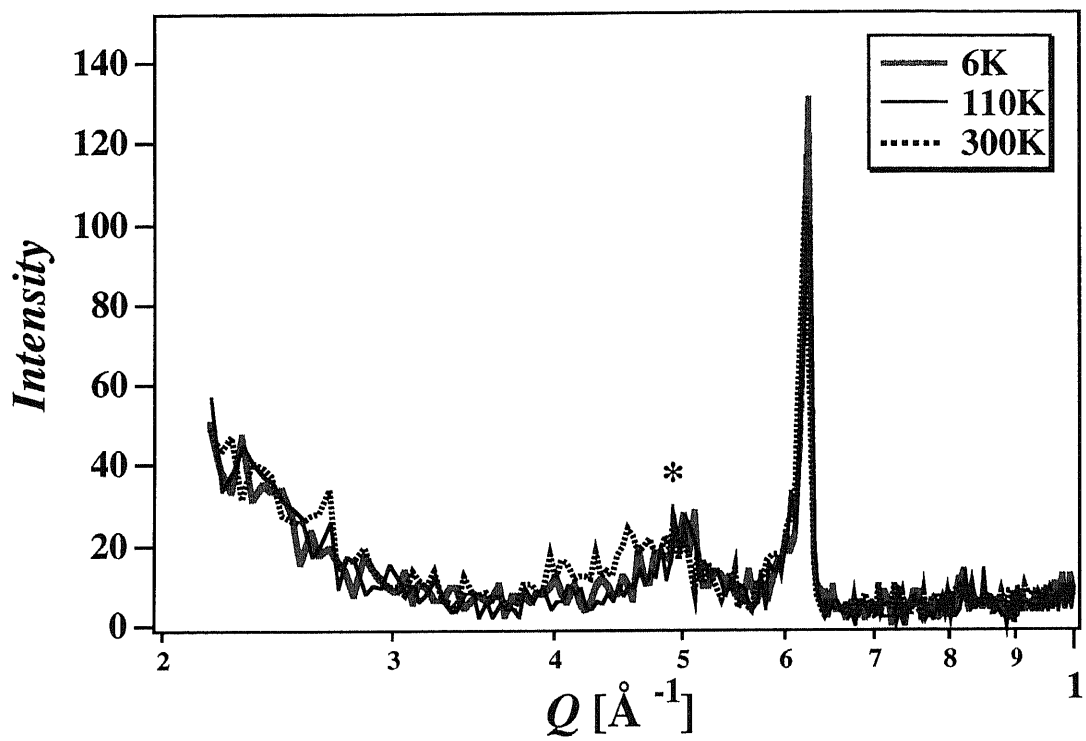


図 3 - 5 - 5 酸素欠損の少ない $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ の X 線散乱実験の結果

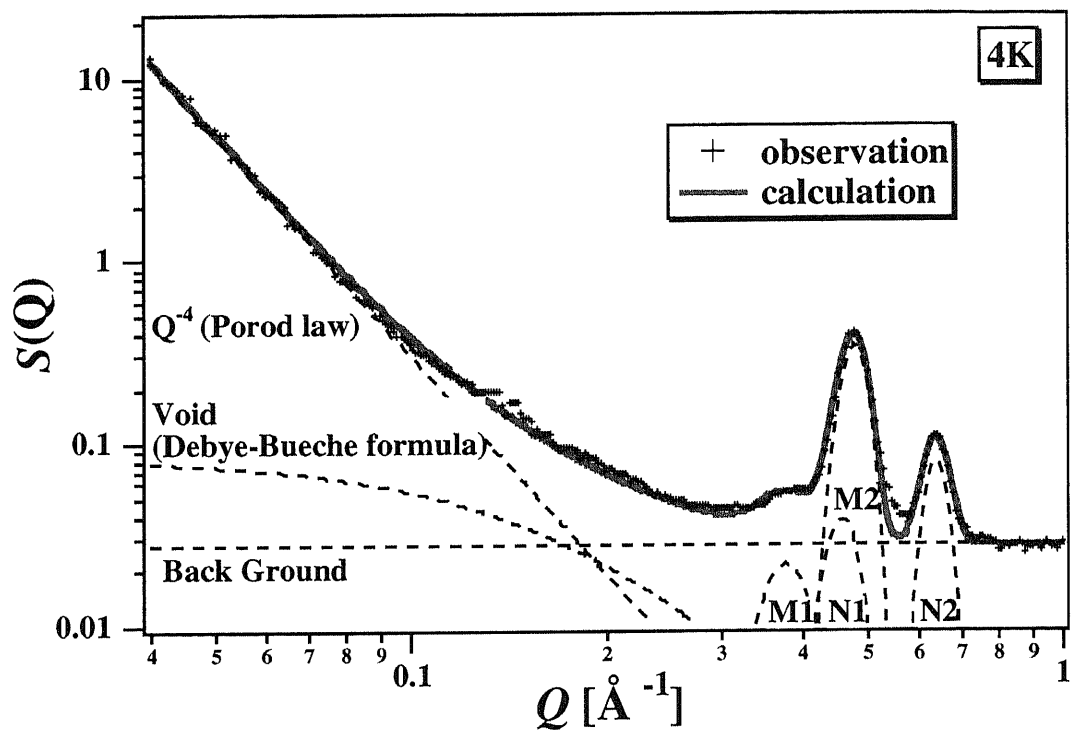


図 3-5-6 $S(Q)$ の curve fitting の様子 (4K)

$S_{b.g.}$	0.027
C_1	3.05×10^{-5}
C_2	0.082
ξ	4.971 [Å]
σ_A	0.499 [Å ⁻¹]
σ_B	0.178 [Å ⁻¹]
Q_A	0.314 [Å ⁻¹]

表 3-5-1 主なパラメータ値

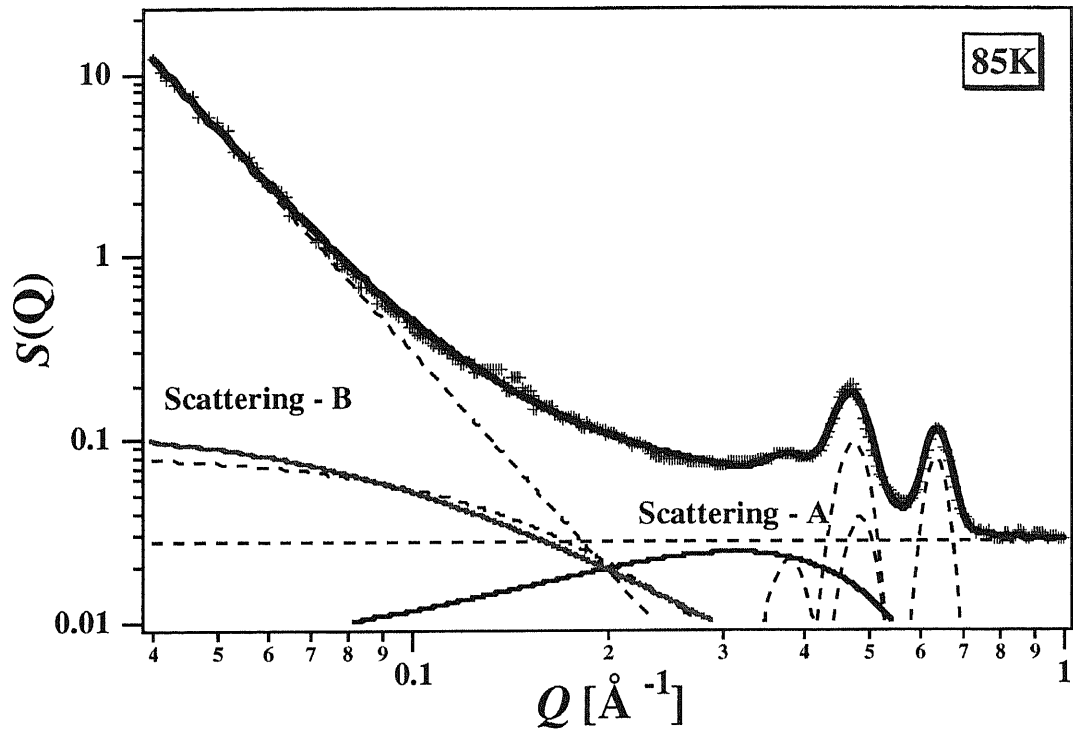


図 3 - 5 - 7 $S(Q)$ の curve fitting の様子 (85K)

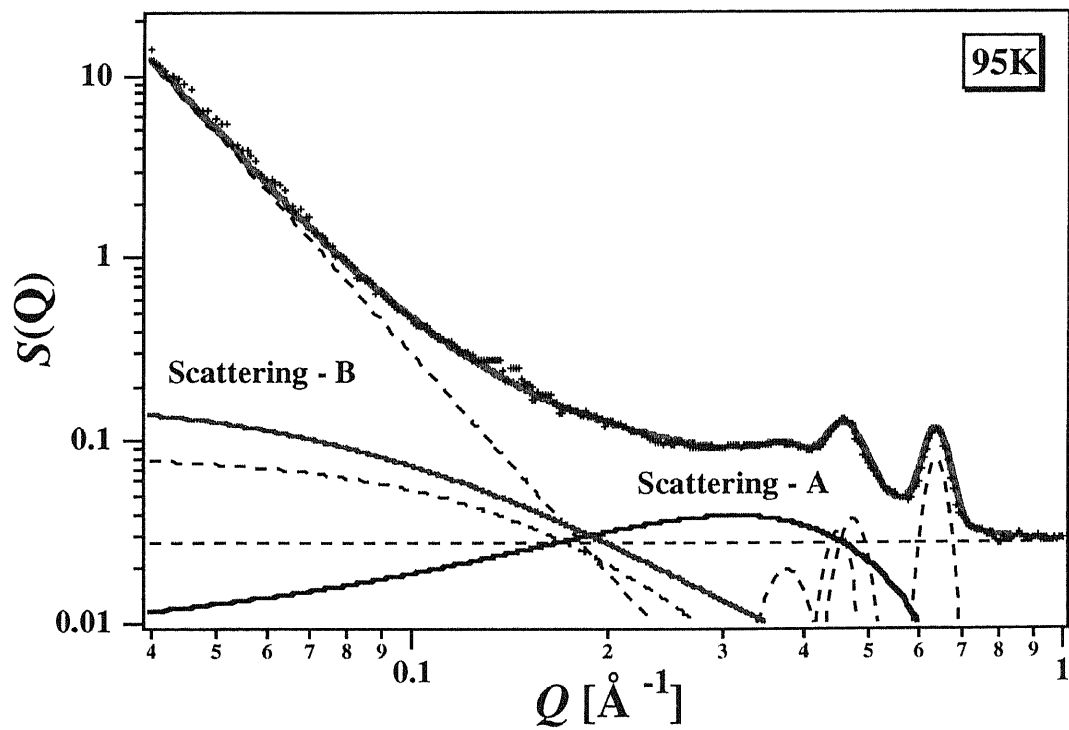


図 3 - 5 - 8 $S(Q)$ の curve fitting の様子 (95K)

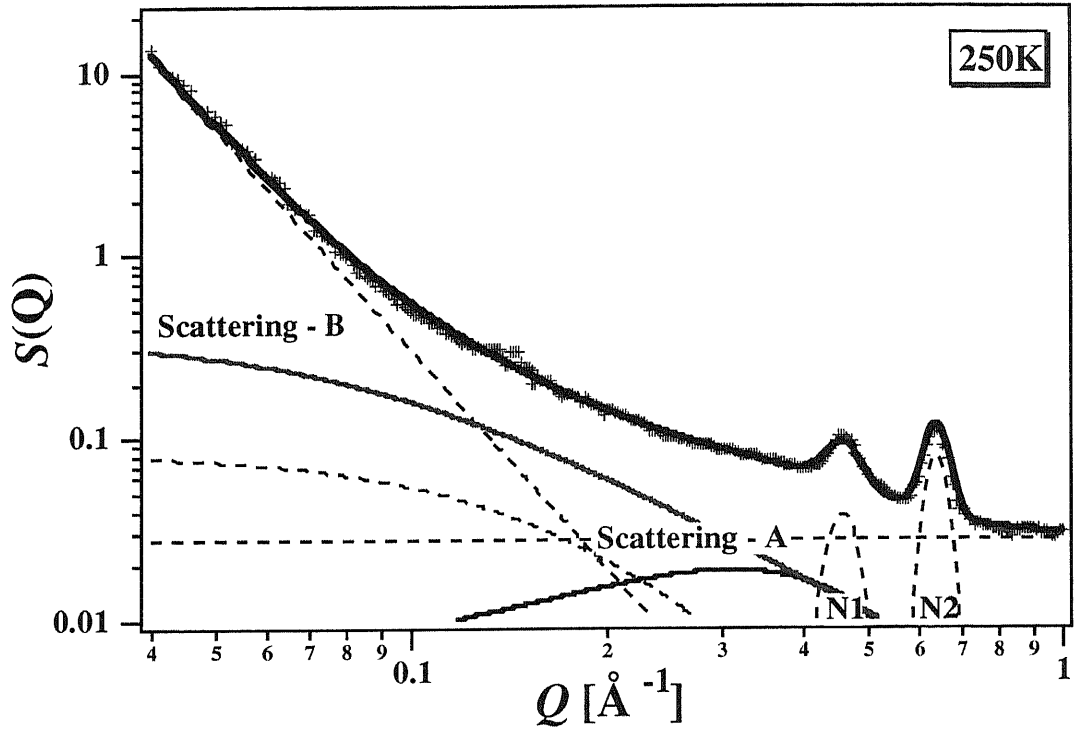


図 3 - 5 - 9 $S(Q)$ の curve fitting の様子 (250K)

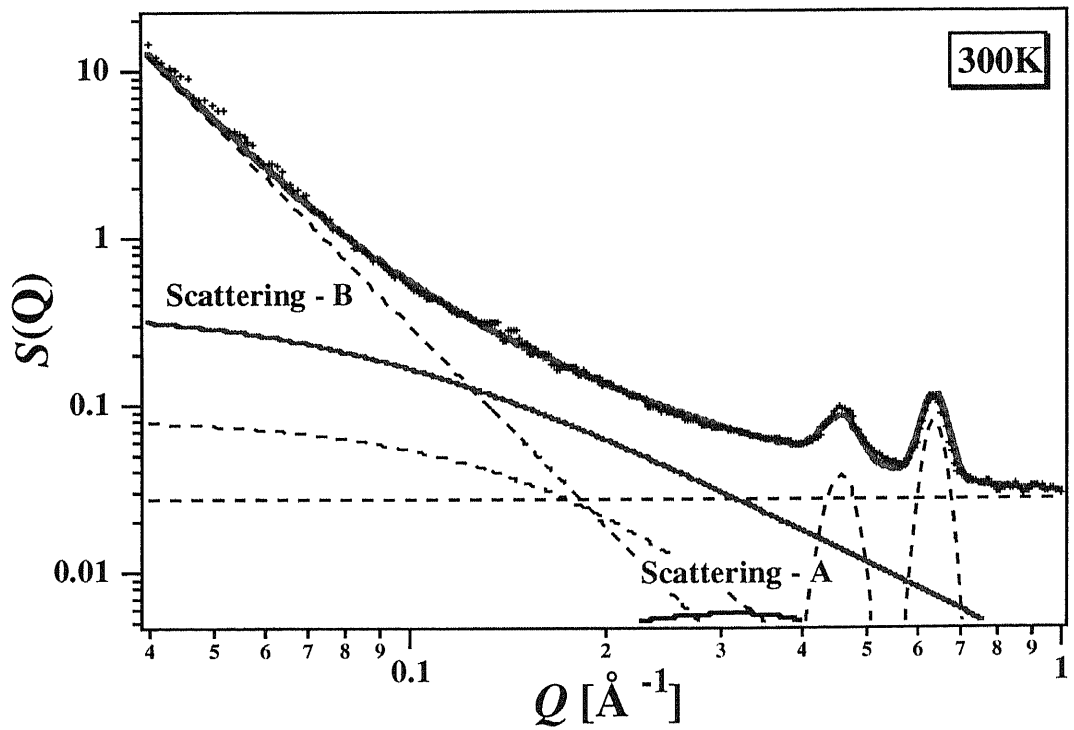


図 3 - 5 - 10 $S(Q)$ の curve fitting の様子 (300K)

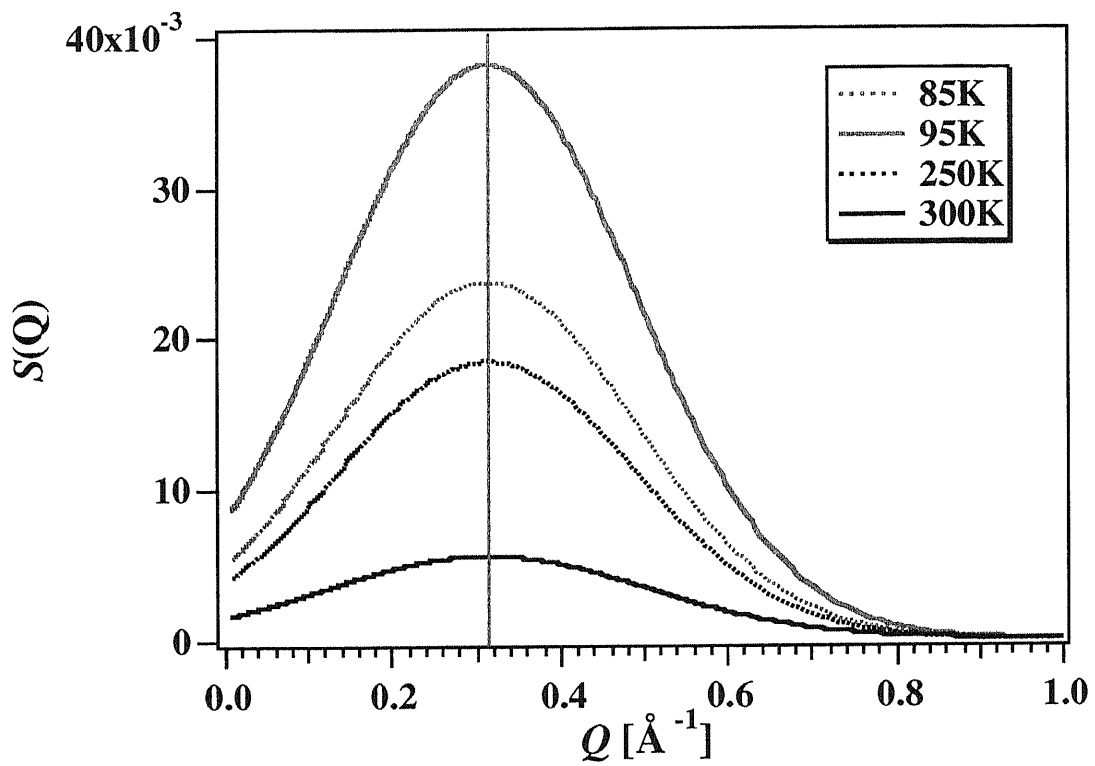


図 3-5-11 散漫的磁気ブラッグ反射 (散乱A) の散乱強度の温度変化

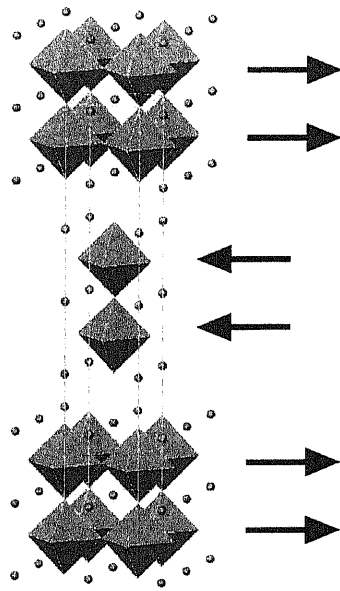


図 3 - 5 - 1 2 反強磁性磁気秩序モデル

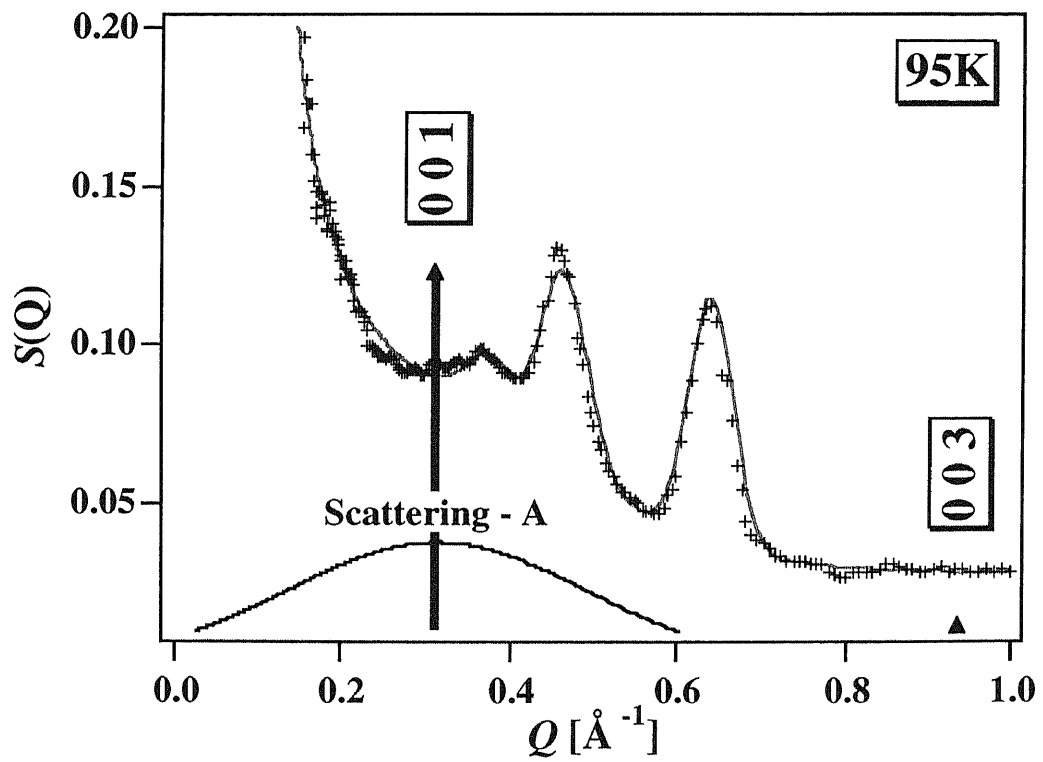


図 3 - 5 - 1 3 磁気構造因子の計算結果

第4章

結論

電荷不均化反応下における隣接鉄原子間に働く相互作用として、 e_g 電子が他方の鉄サイトに飛び移る際に働く移動積分、隣接鉄原子間の交換相互作用、鉄原子内部に働くフント結合および e_g 軌道内のエネルギー・ギャップ等が考えられる(図4-1)。これらの相互作用は原子配列およびスピン配列等に反映されると考えられる。ここでは、もう一度本研究の内容を振り返りながら、このような相互作用の大きさを決定している秩序構造と電荷不均化反応との関係についてまとめることにする。

*

今回、室温において酸素欠損量を変化させた場合と温度変化させた場合の結晶構造の様子についてそれぞれ調べた。結晶構造解析の結果から、この系の温度変化に伴った結晶構造相転移は確認されなかった。このことから、電荷不均化反応に伴う結晶格子の変化(特に酸素の変位)は装置分解能を凌ぐ程、非常に僅かであると考えられる。結晶構造解析によって得られた詳細な構造パラメータを用いて e_g 軌道内のエネルギー・ギャップ ΔV_d の大きさについて計算を行った結果、エネルギー・ギャップ ΔV_d は酸素欠損の増加に伴って大きくなることがわかった。この結果に対して、酸素欠損の少ない場合は電荷不均化反応が生じ、酸素欠損の多い場合は電荷不均化反応が生じないと見なせば、電荷不均化反応はエネルギー・ギャップが増大することを嫌う傾向にあると考えることができる。その理由として、 e_g 電子が隣接鉄原子に飛び移る際には、隣接鉄原子内に存在するもう一つの e_g 電子が2つの e_g 軌道のうちの1つを占有しているため、飛び移ってきた e_g 電子は占有されていない残りの e_g 軌道に収容されるしかない。このとき、 $d(x^2 - y^2)$ 軌道と $d(3z^2 - r^2)$ 軌道の間にはエネルギーギャップ ΔV_d が存在すれば、 e_g 電子が飛び移るときに ΔV_d のエネルギーを損することになる。このように考えると、 ΔV_d の増大は電荷不均化反応を妨げる傾向にあると言える。

*

次に、酸素欠損の少ない場合(電荷不均化反応あり)と酸素欠損の多い場合(電荷不均化反

応なし)の $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ について磁気構造解析を行った。まず、電荷不均化反応が生じない試料 ($\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.21}$ および単結晶試料)において中性子散乱実験および単結晶試料による磁化測定の結果から、磁気的単位胞の大きさは $a \sim \sqrt{2}a_0$ および $c \sim c_0$ であり、スピンの方向は c 軸に対して平行であるIsing型であることがわかった。一方、電荷不均化反応が生じる試料 ($\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.94}$)に対しては、その磁気構造は完全に解けていないが、指数付けの結果から近似的な磁気構造に対する磁気的単位胞の大きさは $a \sim 2a_0$ および $c \sim 2c_0$ であり、(00 l)反射が非常に強く出現していることが明らかとなった。これはスピンの方向が c 軸に対して傾いており、 ab 面内においては強磁性的なスピン配列を形成しているものと推測される。このように酸素欠損の少ない場合 (電荷不均化反応あり)と酸素欠損の多い場合 (電荷不均化反応なし)において磁気構造は大きく異なっていることがわかる。

さらに、このような隣接鉄原子間のスピン配列と電荷不均化反応との関係について考えてみる。例えば、 e_g 電子が他方の鉄サイトに飛び移る際に、この系の磁気秩序が反強磁性的であるならば、 e_g 電子は他方の鉄サイトに飛び移ると同時にそのスピンの向きを反転させる必要がある。その結果、この系全体のエネルギーは増加してしまう。このことから、電荷不均化反応は強磁性的なスピン配列を好むと予想される。すなわち、酸素欠損の少ない場合 (電荷不均化反応あり)の $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ の磁気構造は電荷不均化反応に対して有利であり、酸素欠損の多い場合 (電荷不均化反応なし)の磁気構造は電荷不均化反応に対して不利であると考えられる。

*

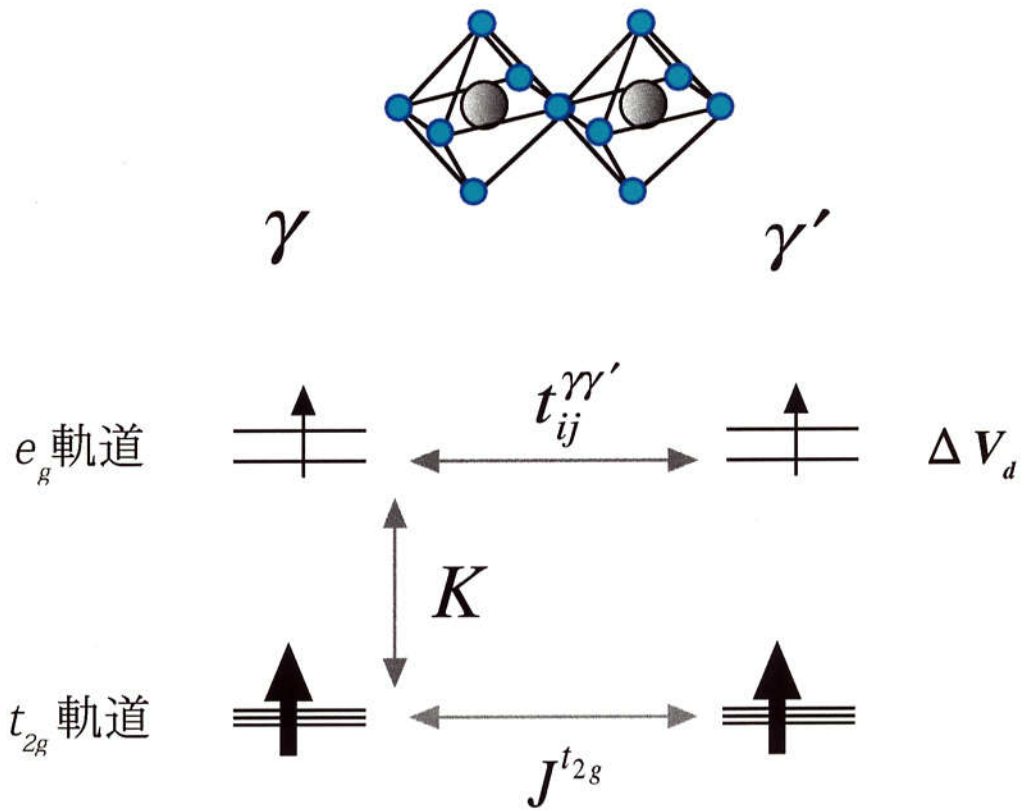
以上のことから、酸素欠損および温度変化による結晶構造および磁気構造について詳細に調べた結果、電荷不均化反応が生じるためには少なくとも次のような条件が必要であると考えられる：

- (1) 電気伝導特性は「半導体的」である。
- (2) e_g 軌道内のエネルギー・ギャップは $\Delta V_d \sim 0$ である。
- (3) 隣接鉄原子間のスピンは強磁性的である。

表4-1に5種類の4価の鉄をもつ鉄酸化物とそれぞれの電気伝導特性、 e_g 軌道内のエネルギー・ギャップ ΔV_d および磁気構造 (隣接鉄原子間のスピン配置)についてまとめる。

*

また、中性子小角散乱実験の結果から、ネール温度以上において短範囲的なスピン秩序が存在することを発見し、室温付近においても存続していることを明らかにした。一方、最近のメスバウアー測定の結果から、電荷不均化反応が生じる温度は約340 Kであると示唆されている。しかしながら、これまでのメスバウアースペクトルの解析は、今回、我々が観測したような短範囲的なスピン秩序の存在について考慮されていない。当然、メスバウアースペクトルはこのようなスピン秩序から生じる内部磁場の影響を受けるであろう。電荷不均化反応が生じる温度の決定については、このような短範囲的なスピン秩序の影響を考慮した上で、再度、調べる必要があると考えられる。



$t_{ij}^{\gamma\gamma'}$: 移動積分

K : フント結合

ΔV_d : e_g 軌道内のエネルギー・ギャップ

$J^{t_{2g}}$: 交換相互作用

図4-1 隣接鉄原子間に働く幾つかの相互作用

	<i>CaFeO₃</i>	<i>Sr₃Fe₂O_{6.94}</i>	<i>Sr₃Fe₂O_{6.21}</i>	<i>SrFeO₃</i>	<i>Sr₂FeO₄</i>
ΔV_{e_g} [eV]	- 0.02	- 0.01	0.9	0	- 0.25
電気抵抗	半導体的	半導体的	半導体的	金属的	半導体的
磁気特性	反強磁性	反強磁性	反強磁性	反強磁性	反強磁性
spin構造	?	[FeO ₆]二重層内 において 強磁性的 Δ	Ising - type	らせん構造	?

表4-1 5種類の4価の鉄をもつ鉄酸化物とそれぞれの電気伝導特性、 e_g 軌道内のエネルギー・ギャップ ΔV_d および磁気構造（隣接鉄原子間のスピン配置）について

参考文献

- [1] M. Takano, N. Nakanishi, Y. Takeda, S. Naka and T. Takada: *Mater. Res. Bull.* **12** (1977) 923.
- [2] P. Adler: *J. Solid State Chem.* **130** (1997) 129.
- [3] K. Kuzushita, S. Morimoto, S. Nasu and S. Nakamura: *J. Phys. Soc. Jpn.* **69** (2000) 2767.
- [4] P. K. Gallagher, J. B. MacChesney and D. N. E. Buchanan: *J. Chem. Phys.* **41** (1964) 2429.
- [5] P. Adler: *J. Solid State Chem.* **108** (1994) 275.
- [6] 前川禎道：固体物理 **32** (1997) 21.
- [7] 佐野博敏、片田元己：“メスパウアー分光学”（学会出版センター、1996）。
- [8] J. B. MacChesney, R. C. Sherwood and J. F. Potter: *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 1907.
- [9] P. K. Gallagher, J. B. MacChesney and D. N. E. Buchanan: *J. Chem. Phys.* **45** (1966) 2466.
- [10] B. C. Tofield, C. Greaves and B. E. F. Fender: *Mater. Res. Bull.* **10** (1975) 737.
- [11] T. Takeda, Y. Yamaguchi and H. Watanabe: *J. Phys. Soc. Jpn.* **33** (1972) 967.
- [12] M. Takano, N. Nakanishi, Y. Takeda and S. Naka
- [13] Y. Takeda, S. Naka, M. Takano, T. Shinjo, T. Takada and M. Shimada: *Mater. Res. Bull.* **13** (1978) 61.
- [14] T. Takeda, R. Kanno, Y. Kawamoto, M. Takano, S. Kawasaki, T. Kamiyama and F. Izumi: *Solid State Sci.* **2** (2000) 673.
- [15] P. D. Battle, T. C. Gibb and P. Lightfoot: *J. Solid State Chem.* **84** (1990) 271.
- [16] S. E. Dann, M. T. Weller and D. B. Currie: *J. Solid State Chem.* **92** (1991)

- 237.
- [17] S. E. Dann, M. T. Weller and D. B. Currie: *J. Solid State Chem.* **97** (1992) 179.
- [18] S. E. Dann, M. T. Weller, D. B. Currie, M. F. Thomas and A. D. Al-Rawwas: *J. Mater. Chem.* **3** (1993) 1231.
- [19] H. Kobayashi, M. Kira, H. Onodera, M. Suzuki and T. Kamimura, *Physica B* **105** (1997) 237.
- [20] H. Kobayashi, M. Kira, H. Onodera, M. Sakai, N. Kuroda and T. Kamimura, *Rev. High Pressure Sci. Technol.* **7** (1998) 670.
- [21] M. Takano, S. Nasu, T. Abe, K. Yamamoto, S. Endo, Y. Takeda and J. B. Goodenough: *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 3267.
- [22] H. Adachi and M. Takano: *J. Solid State Chem.* **93** (1991) 556.
- [23] "INTRODUCTION TO THE THEORY OF THERMAL NEUTRON SCATTERING", G. L. Squires (Dover Publication, New York, 1996) .
- [24] 星野禎夫 : " 中性子回折" (共立出版株式会社、1976) .
- [25] 鈴谷賢太郎 : 東北大学博士論文 (1992) .
- [26] P. Debye and A. M. Bueche: *J. Appl. Phys.* **20** (1949) 518.
- [27] キッテル : " 固体物理学入門" (丸善株式会社、1988) .
- [28] T. Kamiyama, K. Oikawa, N. Tsuchiya, M. Osawa, H. Asano, N. Watanabe, M. Furusaka, S. Satoh, I. Fujikawa, T. Ishigaki and F. Izumi: *Physica B* **213-214** (1995) 875.
- [29] T. Kamiyama, S. Torii, K. Mori, K. Oikawa, S. Ito, M. Furusaka, S. Satoh, T. Egami, F. Izumi and H. Asano: *Mater. Sci. Form* **321-324** (2000) 302.
- [30] S. Torii, T. Kamiyama, K. Mori, K. Oikawa, S. Itoh, M. Furusaka, S. Satoh, S. Ikeda, F. Izumi and H. Asano: *J. Phys. Chem. Solid* **60** (1999) 1583.
- [31] T. Ohta, F. Izumi, K. Oikawa and T. Kamiyama: *Physica B* **234-236** (1997) 1093.
- [32] W. R. Busing, K. O. Martin and H. A. Levy, report ORNL-TM-306,

Oak Ridge national Laboratory, Oak ridge, TN, 1964.

- [33] K. Ohoyama, T. Kanouchi, K. Nemoto, M. Ohashi, T. Kajitani and Y. Yamaguchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (1998) 3319.
- [34] T. Otomo, M Furusaka, S. Satoh, S. Itoh, T. Adachi, S. Shimizu and M. Takeda: *J. Phys. Chem. Solid* **60** (1999) 1579.
- [35] D. N. Edwards: *J. Mag. Mag. Mater.* **36** (1983) 213.

謝 辞

本研究を結ぶにあたり、多くの方々からの多大な御支援によって博士論文をまとめ上げることができた事に大変感謝しております。

*

博士課程の半ばにおいて指導教官を快く引き受けて頂き、その後、終始御壘篤なる御指導と御鞭撻を賜った、高エネルギー加速器研究機構中性子散乱施設 池田進 教授 に対してここに謹んで感謝の意を表します。

*

本研究における指導教官であり、且つ筑波大学修士課程在学中から今日に至まで、終始御壘篤なる御指導と御鞭撻を賜った高エネルギー加速器研究機構中性子散乱施設 神山崇 助教授 に対してここに謹んで感謝の意を表します。

*

本研究の先駆者であり、且つ指導者として終始御壘篤なる御指導と御鞭撻を賜った東北大学理学部 小林寿夫 博士 に対してここに謹んで感謝の意を表します。

*

大学院博士課程進学の際、終始御壘篤なる御指導と御鞭撻を賜った故 池田宏信 氏 に対してここに謹んで感謝の意を表します。

*

筑波大学修士課程在学中の指導教官であり、修了後も多大な御助言を賜った筑波大学物質工学系 浅野肇 教授 に対してここに謹んで感謝の意を表します。

*

中性子小角散乱実験において貴重な御助言および御助力を賜った、高エネルギー加速器研究機構中性子散乱施設 古坂道弘 教授 および 大友俊哉 博士 に対してここに謹んで感謝の意を表します。

*

中性子準弾性散乱実験において貴重な御助言および御助力を賜った、東北大学金属材料研究所 柴田薫 博士 に対してここに謹んで感謝の意を表します。

*

中性子磁気散乱実験において貴重な御助言および御助力を賜った、東北大学金属材料研究所 大山研司 博士 に対してここに謹んで感謝の意を表します。

*

中性子非弾性散乱実験において貴重な御助言および御助力を賜った、高エネルギー加速器研究機構中性子散乱施設 伊藤晋一 博士 に対してここに謹んで感謝の意を表します。

*

ミュオンスピン緩和実験において貴重な御助言および御助力を賜った、高エネルギー加速器研究機構中間子科学研究施設 西山樟生 教授 および 永嶺謙忠 教授 に対してここに謹んで感謝の意を表します。

*

筑波大学修士課程在学中から現在に至まで、昼夜を問わず装置グループの一員として共に研究活動を行ってきた 及川健一 博士 および 鳥居周輝 博士、さらに筑波大学浅野研究室の皆様 に厚く御礼申し上げます。

*

総合研究大学院大学に入学してから研究活動は基より、大学生活においていつも支えて頂いた 稲村泰弘 博士、小内米太郎 氏、安達智宏 博士、西島辰雄 博士 に厚く御礼申し上げます。

*

総合研究大学院大学に入学してから大学生活等においていつも支えて頂いた中性子散乱施設のスタッフの皆様方に厚く御礼申し上げます。

*

最後に、経済的に大変苦しい中、大学および大学院への進学を快く承諾して頂いた父母と、いつも私を励まし続けてくれた弟達には感謝の言葉すら見つかりません。結局、このような言葉しか思い当たりませんが、長い間、本当にありがとうございました。