

論文の内容の要旨

論文題目 Electronic Structures and Properties of Iron Oxides with Charge-Ordering Instability

(電荷整列不安定性を伴う鉄酸化物における電子構造と特性)

氏名 朴 成 基

本論文では、強い電子間相互作用を持つ $3d$ 遷移金属酸化物の電子物性研究のため、ペロブスカイト型鉄(Fe)酸化物を研究対象とし、粒界散乱の問題を避けるために、FZ 法により良質な試料を作成し、その電子物性を研究した。特に電子物性の系統的な研究のために、種々の電子論的パラメーター (バンドフィリング、1 電子バンド幅など) を精密に変化させた一連の結晶試料を作成し、論送現象、磁性、分光実験を行った。以下にその結果を示す。

図 1 にペロブスカイト型 LaFeO_3 に Sr を置換 (バンドフィリング)させた $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x=0-0.9$) における電気抵抗率と磁性の実験結果を示した。抵抗率の温度依存性から $x \sim 2/3$ で抵抗率の大きな異常 (~ 198 K) が現れ、この抵抗率の異常は温度ヒステリシス (~ 3 K) を持つことから一次構造相転移であることを示している。また抵抗率の異常と同時に磁気相転移も起こしている (Δ は磁気相転移点 T_N を示す)。この構造相転移について、従来の研究で電荷分裂 ($\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$) 及び、分裂した Fe^{3+} と Fe^{5+} イオンがペロブスカイト構造の z 方

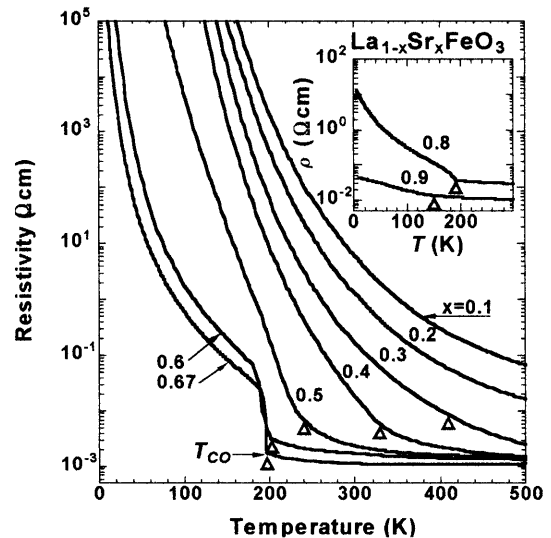


Fig. 1: Temperature dependence of resistivity ρ for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x=0.1-0.9$). Open triangles indicate T_N . The $x = 0.1$ (640 K) and 0.2 (534 K) samples show higher T_N than 500 K.

向([111]方向)に3倍周期($\cdots\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{5+}\cdots$)で配列する電荷整列相転移である事が予想されていた。我々の電子線回折実験でも電荷整列よと思われる超格子ピークが点移転以下で確認され、この系での電荷整列相転移現象の存在を明らかにした。これらの結果から我々は、この系において電子論的物性パラメータを導入することによって電荷整列相転移を詳しく調べることにした。

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x = 2/3$)系において、Laとイオン半径が異なる希土類イオン(R)に変化させた $R_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ ($R = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd}$)系では、 R -サイトをイオン半径が大きい La からイオン半径が小さい Gd まで変化させることによって一電子バンド幅(W)の制御が可能となり、これに伴う電子構造の変化及び電荷整列相転移の振舞いを調べた。

図2には $R_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ ($R = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd}$)系における電気抵抗率の温度依存性を示した。 R -サイトを La \rightarrow Gd に変えることによって格子歪の増加に伴う W の低下により抵抗率は系統的に増加する。そして電荷整列相転移による抵抗率の異常(T_{CO})は低温側に移り、しかも弱くなって行く($R = \text{Sm, Gd}$ では抵抗率の異常は見られない)。また、 $R = \text{La-Nd}$ 系での電荷整列現象はスピン整列と同時 ($T_{\text{CO}} = T_{\text{N}}$) に起こり、 T_{N} と共に低下する。このことは R -サイトをイオン半径が大きい La からイオン半径が小さい Gd まで変化させると格子(全試料は Rhombohedral structure)の歪み($\angle\text{Fe-O-Fe}$)は大きくなり、それにつれて $\text{O } 2p$ 軌道と $\text{Fe } 3d$ 軌道との混成の低下、または W が狭くなる。この W の減少は隣り合う軌道間に働く超交互相好作用(J_{AF})を弱め、磁気転移点(T_{N})を低温側に移動させると考えられる。もっと W を狭くさせた $R = \text{Sm, Gd}$ の場合、抵抗率の異常が現れないことから電荷整列は消失してしまうと思われる。これは W の減少による J_{AF} の減少が電荷整列を起り難くすると考えられる。次に我々は格子歪の導入及び W の制御に伴う電荷整列現象の振舞いを光学スペクトルで調べ、電荷整列相転移に起因する電荷ギャップ(Δ)の生成と活性化されたフォノンモードを確認した。図3に示したのは $R = \text{Pr-Gd}$ における低エネルギー側での光学伝導度スペクトル(赤外活性フォノンモードによる応答)の温度依存性である。これらのスペクトルには室温で3本の光学フォノンによるピーク構造が存在し、各々0.02 eV 付近の external mode、0.003 eV 付近の bending mode、そして0.073 eV 付近の stretching mode による応答である。全試料は cubic-perovskite 構造から少し歪んだ rhombohedral-perovskite 構造を持ち、また歪みの程度は少

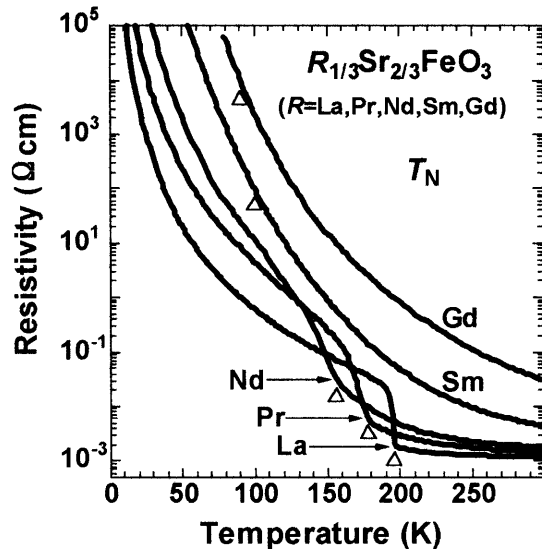


Fig.2: temperature dependence of resistivity for $R_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ system in a cooling process. Open triangles indicate the critical temperature (T_{N}) for the antiferromagnetic phase transition. The T_{N} for $R = \text{La, Pr, and Nd}$ coincides with the transition temperature (T_{CO}) for the charge ordering.

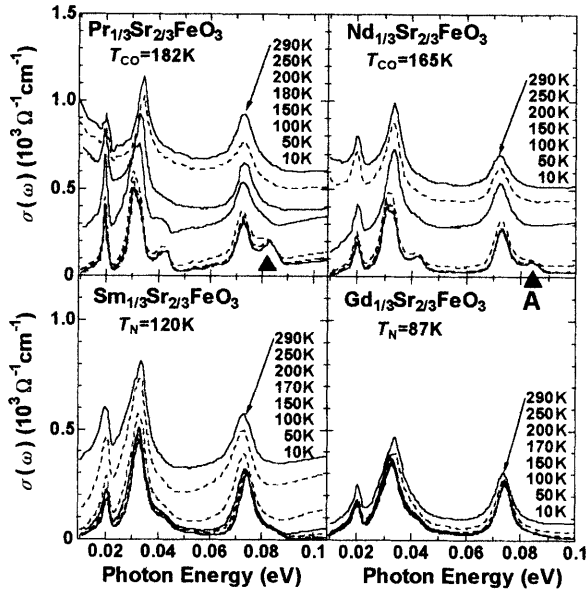


Fig.3: Temperature dependence of the optical conductivity spectra in the optical phonon region below 0.1 eV for the $R_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ ($R = \text{Pr} - \text{Gd}$) system. Filled triangles indicate the new optical phonon mode (referred to as the A peak) of the Fe-O stretching which is utilized for estimate of the CO-induced lattice deformation.

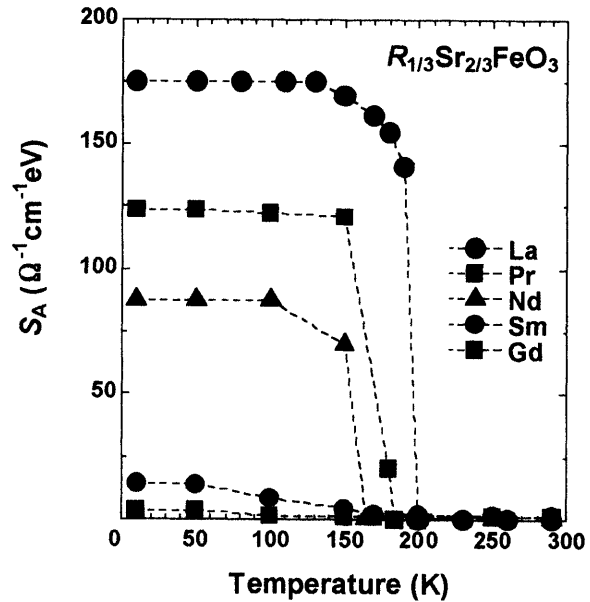


Fig. 4: Temperature dependence of the oscillator strength (S_A) of the activated A peak (see the Fig. 3) for the $R_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ ($R = \text{La} - \text{Gd}$) system. Dashed lines are merely the guides to the eyes.

ないため室温ではフォノンモードの分裂は見られずほぼ cubic-perovskite 構造と同様なスペクトルを示している。温度を下げて行くと、 $R = \text{Pr}-\text{Nd}$ の場合、 T_{CO} 以下で bending mode と stretching mode において急激なスペクトルの移動及び分裂が現れる。即ち、電荷整列相では $p-d$ 混成及び結晶場によりエネルギー的に得するような FeO_6 八面体の breathing 型歪みが起こったと考えられる。特に▲で示した 0.083 eV 付近の A ピークは T_{CO} 以下で振動子強度の急激な発達が見られる (しかし、 $R=\text{Sm}, \text{Gd}$ では変化がほとんど見えない)。このような stretching mode の移動及び分裂は周期的 charge modulation または格子歪み (rhombohedral 構造の z 方向) による Fe-O stretching mode のバンド分散における Brillouin zone の折り返しが起こったと考えられる。また、この A ピークにおける振動子強度の変化は電荷変造による Fe-O 結合の歪みの大きさを反映していると考えられる。このことから我々はこの A ピークにおいて Drude と Lorentz curve fitting により振動子強度 (S_A) を求め、図 4 に示した。この S_A の値は $R=\text{La}-\text{Nd}$ の場合 T_{CO} 付近で急激に増大し、約 130 K 以下ではほぼ飽和している。このような TCO での S_A の急激な増大は電荷整列相転移が一次構造相転移であることを示唆している。また注目すべきことは最低温 (10 K) での S_A 値がイオン半径の減少により系統的に減少して行くことであり、このことは電荷整列相転移の order parameter の低下を意味していると考えられる。一方、 $R=\text{Sm}, \text{Gd}$ では S_A の温度依存性がほぼ見られず、これらの系においては電荷整列相が存在しないことを示唆している。

以上、ペロブスカイト型 Fe 酸化物における電子論的物性パラメータ (及び一電子バンド幅) 制

御による物性変化を調べた結果、バンドフィリング制御系 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x=0-0.9$) では $x=2/3$ 付近で電荷整列による抵抗率の異常(一次構造相転移)が現れる。また電荷整列相転移は磁気相転移と同時($T_{\text{CO}}=T_{\text{N}}$)に起こっていることがわかった。 $x=2/3$ における電荷整列相転移において一電子バンド幅を制御した $R_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ ($R = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd}$) 系ではイオン半径の減少に伴い格子歪み($\angle \text{Fe-O-Fe}$)が大きくなり、それに伴う O $2p$ 軌道と Fe $3d$ 軌道との混成の低下、または W が狭くなる。この W の減少は隣り合う軌道間に働く超交互相好作用(J_{AF})を弱め、磁気転移点(T_{N})を低温側に移動させると考えられる。しかし、バンド幅の増加が電荷整列相に得することは考えにくい、もし電荷整列相での $5+$ という普段考えにくい高い価数を持つ Fe イオンの存在を考慮すると、 $S=2/3$ の高い価電子状態はブリッジングモードの凍結のような構造転移のみならず強い $p-d$ 混成が与えた p -hole 性質を持つ Fe^{5+} サイトを安定化させることも考えられる。従って格子歪みの増加による $p-d$ 混成及びバンド幅の減少は電荷整列相を不安定化させ、 T_{CO} の低温側への移動及び消滅を示していると思われる。