

混合アニオン層状化合物 $\text{Sr}_2\text{CrFeAsO}_{3-\delta}$ の電子磁気相図Electronic and magnetic phase diagram of mixed anion layered compound $\text{Sr}_2\text{CrFeAsO}_{3-\delta}$ 山口道太郎^{a)}・藤岡弘孝^{a)}・大塚貴史^{a)}・瀬戸誠^{b)}・北尾真司^{b)}・的場正憲^{a)}・神原陽一^{a)†}^{a)}慶應義塾大学理工学部物理情報工学科, 神奈川県横浜市港北区日吉 3-14-1 (〒223-8522)^{b)}京都大学複合原子力科学研究所, 大阪府泉南郡熊取町朝代西 2-1010 (〒590-0494)M. Yamaguchi^{a)}, H. Fujioka^{a)}, T. Otsuka^{a)}, M. Seto^{b)}, S. Kitao^{b)}, M. Matoba^{a)}, and Y. Kamihara^{a)†}^{a)} Department of Applied Physics and Physico-Informatics, Faculty of Science and Technology, Keio Univ., 3-14-1 Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 223-8522, Japan^{b)} Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto Univ., 2-1010 Asashiro-Nishi, Kumatori-cho, Sennan-gun, Osaka 590-0494, Japan

An electronic and magnetic phase diagram of a mixed anion layered compound, $\text{Sr}_2\text{CrFeAsO}_{3-\delta}$, is demonstrated. $\text{Sr}_2\text{CrFeAsO}_{3-\delta}$ is composed by a carrier conducting FeAs layer and carrier blocking $\text{Sr}_2\text{CrO}_{3-\delta}$ layer. Polycrystalline $\text{Sr}_2\text{CrFeAsO}_{3-\delta}$ samples were prepared by solid-state reaction. The oxygen deficiency (δ) of the samples was determined using an assumption of a linear relation between δ and lattice volume (V). The δ - V relation was based on the V of several nominal compositions of polycrystalline samples with a smaller second phase. An electronic and magnetic phase diagram of $\text{Sr}_2\text{CrFeAsO}_{3-\delta}$ that considers δ and temperature (T) was created on the basis of electrical resistivity measurements and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy measurements. A magnetic Fe sublattice of $\text{Sr}_2\text{CrFeAsO}_{3-\delta}$ exhibited a stripe-type antiferromagnetic (AFM-s) phase for $0.124 \leq \delta \leq 0.210$ at $T < 60$ K and an internal magnetic field (H_{int}) distributed antiferromagnetic (AFM-DH) phase for $0.247 \leq \delta \leq 0.256$ at $T < 53$ K.

Keywords: mixed anion layered compounds, oxygen deficiency, antiferromagnetism, phase diagram, $\text{Sr}_2\text{CrFeAsO}_{3-\delta}$

1. 緒言

格子中に二種類のアニオンを含む層状化合物, すなわち混合アニオン層状化合物 (Mixed anion layered compound: MALC)¹⁾は, 透明半導体²⁾, 高温超伝導体線材材料^{3)~6)}, 反強磁性半導体^{7)~11)}, および酸素欠損誘起による高機能酸素発生反応電気触媒¹²⁾として, 既存の酸化物材料に迫る高い機能が着目されている. Fig. 1 に, その一つであるペロブスカイト関連混合アニオン層状化合物 $\text{Ae}_2\text{T}_\text{M}\text{FePnO}_{3-\delta}$ (Ae : アルカリ土類金属元素, T_M : 遷移金属元素, Pn : ニクトゲン元素) の結晶構造を示す. Fig. 1 に示された構造は, その化学組成比より 21113 系と呼ばれる. 21113 系の結晶構造は, Fe の周囲に Pn が四配位した FePn ($\text{Pn} = \text{P, As}$) 層のキャリア伝導層と $\text{Ae}_2\text{T}_\text{M}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ae} = \text{Ca, Sr}$, $\text{T}_\text{M} = \text{Sc, V, Cr}$) で表されるペロブスカイト類似のキャリアブロック層が積層して構成される. 酸素欠損が存在し, 二次元的な電子構造が期待される点において, 代表的な銅酸化物系超伝導体である $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ¹³⁾ と類似の構造といえる. Zhu らは, 21113 系の一つとして, 超伝導転移温度 (T_c) = 37.2 K の鉄系超伝導体である $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$ ¹⁴⁾ を報告した. Tojo らは, $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$ は, 酸素欠損量 (δ) ≤ 0.145 の化学組成において, $T_c = 30.2\text{-}37.1$ K のバルク超伝導を示す^{15), 16)} と報告した. 同じく Tojo らは, $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$ に含まれる Fe 副格子の磁性相は, $\delta \geq 0.267$ で常磁性相から内部磁場 (magnetic hyperfine field, または internal magnetic field) に分布のある反強磁性相 (Antiferromagnetic phase with distributed magnetic hyperfine field: AFM-DH) へ量子相転移する¹⁶⁾ ことを報告した.

V を Cr に置換した $\text{Sr}_2\text{CrFeAsO}_{3-\delta}$ は超伝導転移を示さない^{17)~19)}. Zhu らは, Cr サイトへの Ti 部分置換により $T_c = 29.2$ K の超伝導相を示す化学組成²⁰⁾ を報告した. また, Tegel らは, Fe 副格子の磁性が 20 K 以下で内部磁場を示す¹⁸⁾ ことを報告した. こ

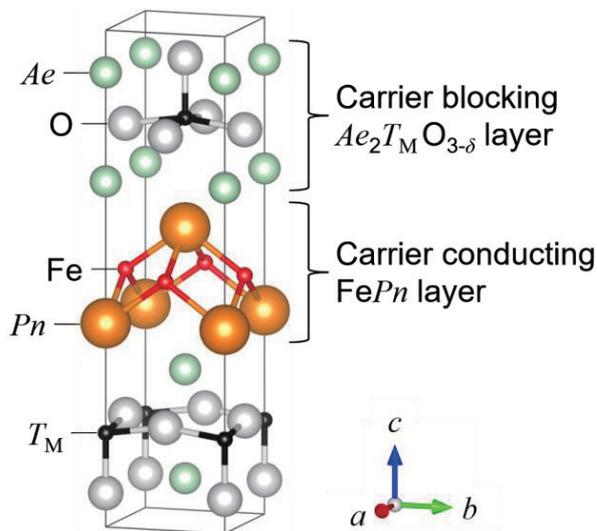


Fig. 1 Crystallographic structure in $\text{Ae}_2\text{T}_\text{M}\text{FePnO}_{3-\delta}$, so called “21113 system” with perovskite-type layers such as $\text{Ae}_2\text{T}_\text{M}\text{O}_{3-\delta}$, where Ae denotes alkaline earth metal (Ca, Sr), T_M denotes transition metal (Sc, V, Cr) and Pn denotes pnictogen (P, As).

のように, $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$ と $\text{Sr}_2\text{CrFeAsO}_{3-\delta}$ で超伝導発現に至る化学的機構が異なることは奇妙であり, 議論の対象といえる. しかしながら, $\text{Sr}_2\text{CrFeAsO}_{3-\delta}$ の δ の変化を無視せずに, 電子・磁気状態の変化を系統的に調べて報告した例は, 筆者の知る限り, 存在しない. 一方, $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$ は, 本研究と同じアプローチによる酸素欠損量の評価により化学組成が示され, その結果, 酸素欠損誘起の酸素発生反応触媒機能を持つことが明らかにされた¹²⁾.

我々は、酸素欠損量の異なる $\text{Sr}_2\text{CrFeAsO}_{3-\delta}$ を合成し、得られた試料の電気抵抗率温度依存性と元素選択的な Fe の磁気測定である ^{57}Fe Mössbauer 分光スペクトルを解析し、 $\text{Sr}_2\text{CrFeAsO}_{3-\delta}$ の電子・磁気状態相図を明らかにした。

2. 原理

2.1 ^{57}Fe Mössbauer 分光^{2,1)}

Mössbauer 分光は、反跳エネルギーを失うことなく、原子核が γ 線を放射し、もう一方の同じ原子核がその γ 線を共鳴吸収する現象である Mössbauer 効果^{2,2)} を利用した分光技術である。Mössbauer 効果が観測されている核種は限られる。

^{57}Fe Mössbauer 分光では、天然の Fe に含まれる 2.2% の ^{57}Fe が、線源として用いる ^{57}Co から放出される 14.4 keV の γ 線を共鳴吸収する。線源から放出される γ 線は単色光であるため、線源を振動させることで、Doppler 効果により γ 線のエネルギーに幅を持たせる。その γ 線を試料に照射し、透過してくる γ 線を検出器で観測することで、Mössbauer スペクトルを得る。この Mössbauer スペクトルにより、試料中に含まれる Fe 格子の電子状態や結晶場、異方性、内部磁場などが分かる。基準試料は純鉄が用いられる。

2.2 Mössbauer スペクトル

一般に、価電子の状態により決まる異性体シフト ($\text{IS}(T)$) は真性アイソマーシフト (IS_I) と二次 Doppler シフト ($\text{IS}_{\text{SOD}}(T)$) の和として式 (1) のように与えられる。

$$\text{IS}(T) = \text{IS}_I + \text{IS}_{\text{SOD}}(T) \quad (1)$$

IS_I は、吸収体と線源の原子の核位置での s 電子密度 ($|\psi_s^2(0)|$, $|\psi_s^2(0)|$) に依存し、式 (2) のように表される。

$$\text{IS}_I = \frac{2}{5}\pi Ze^2(R_c^2 - R_g^2)[|\psi_s^2(0)|^2 - |\psi_s^2(0)|^2] \quad (2)$$

ここで、 R_c , R_g は核子の励起状態と基底状態の有効半径であり、 IS_I は共有結合性の指標となる。 $\text{IS}_{\text{SOD}}(T)$ は、格子振動の Debye 近似によって、式 (3) のように Debye 温度 (θ_D) で表される。

$$\text{IS}_{\text{SOD}}(T) = -E_\gamma \left\{ \frac{2}{3} \frac{\hbar T}{Mc^2} \left[\frac{3}{8} \frac{\theta_D}{T} + 3 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right] \right\} \quad (3)$$

四極子分裂 (QS) は核四極子モーメント (Q) と非対称定数 (η) により式 (4) のように表される。

$$\text{QS} = \frac{1}{2}e^2QV_{zz} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2}e^2qQ \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

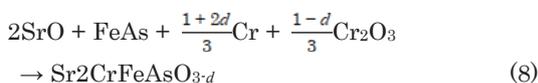
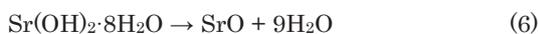
ここで V_{zz} ($=eq$) はデカルト座標 (x, y, z) での z 軸を最大の電場勾配の方向としたときの z 軸の電場勾配であり、このとき η は x 軸、 y 軸の電場勾配を V_{xx} , V_{yy} として式 (5) で定義される。

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (5)$$

3. 実験方法

3.1 試料合成

$\text{Sr}_2\text{CrFeAsO}_{3-\delta}$ の多結晶試料は固相反応により合成した。合成で用いた化学反応式を以下に示す。



仕込み組成の段階では $\text{Sr}_2\text{CrFeAsO}_{3-d}$ ($d = -0.10, 0.00, 0.15, 0.20, 0.40$) であった。式 (6) に示すように、 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (シグマアルドリッチジャパン; 99.995 wt.%) をアルミナ (Al_2O_3) のつぼに入れ、電気炉で 900°C , 10 h の熱処理を施して脱水し、 SrO を得た。式 (7) に示すように、Fe (高純度化学; 99.99 wt.%) および As (高純度化学; 99.9999 wt.%) を Ar 雰囲気 (O_2 , $\text{H}_2\text{O} < 1$ ppm) のグローブボックス (GB, 美和製作所) 内で秤量、混合、磨砕し、粉末試料を石英管に真空封管した。その後、電気炉で 400°C , 20 h, 600°C , 10 h の熱処理を施し、 FeAs を得た。式 (8) に示すように、 SrO , FeAs , Cr (高純度化学; 99.9 wt.%) および Cr_2O_3 (高純度化学; 99.9 wt.%) を GB 内で秤量、混合、磨砕し、粉末試料をペレット状に加圧成型した。原材料の SrO は石英管と反応するため、得られたペレット状試料をアルミナ管に置き、石英管に二重封管した。封管の二重目は真空とし、二重目は 0.2 atm の Ar 雰囲気に調整した。封管後、電気炉で 1030 - 1330°C , 20-40 h の熱処理を施し、 $\text{Sr}_2\text{CrFeAsO}_{3-\delta}$ の多結晶試料を得た。

3.2 試料評価

多結晶試料の結晶相は、X 線回折 (X-ray diffraction: XRD) 装置 (リガク; $\text{CuK}\alpha$ radiation) により評価した。回折角度 (2θ) は Si (NIST Standard Reference Material 640d) により校正した。

電気抵抗率の温度依存性は、ヘリウム循環式 Gifford-McMahon (GM) 冷凍機 (住友重機械工業) を用いた自作の電気抵抗率測定装置により、直流四端子法を用いて 4.3-300 K の範囲で測定した。

^{57}Fe Mössbauer 分光 (MS) は ^{57}Co を線源に用いた。 ^{57}Fe MS の測定方法の詳細は、Kitao らの報告^{2,3)}にて説明した。 ^{57}Fe MS による、Fe 副格子の電子状態、磁気秩序の解析には市販の解析ソフトウェアである Moss Winn^{2,4)}を用いた。

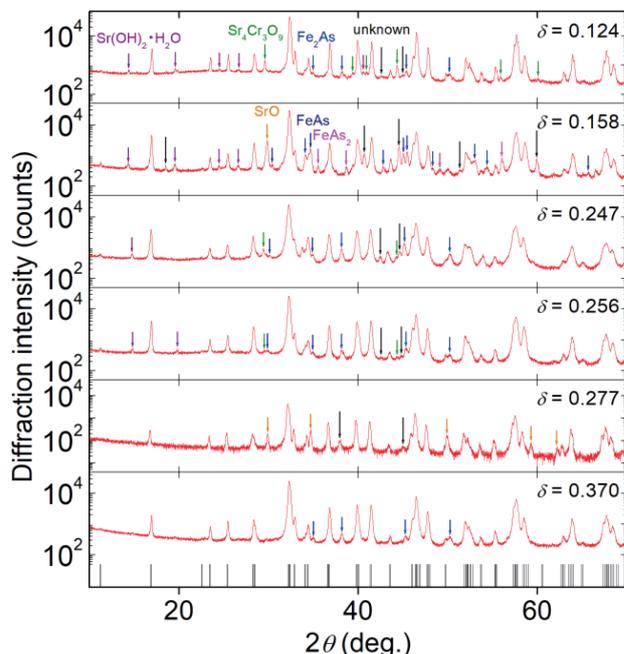


Fig. 2 XRD patterns of $\text{Sr}_2\text{CrFeAsO}_{3-\delta}$ samples with $\delta = 0.124, 0.158, 0.247, 0.256, 0.277$ and 0.370 . Vertical bars at bottom represent Bragg angles of diffraction for $\text{Sr}_2\text{CrFeAsO}_3$. Arrows represent Bragg diffractions assigned to second phases: unknown (black), FeAs (dark blue), FeAs₂ (blue), FeAs₂ (pink), Sr₄Cr₃O₉ (green), SrO (orange), and Sr(OH)₂·H₂O (purple).

4. 実験結果

4.1 結晶相同定および酸素欠損量の決定

合成した13個の多結晶試料のうち、代表的なXRDパターンをFig. 2に示す。いずれの試料においても、 $\text{Sr}_2\text{CrFeAsO}_{3-\delta}$ は主相であった。異相として、 FeAs 、 Fe_2As 、 FeAs_2 、 $\text{Sr}_4\text{Cr}_3\text{O}_9$ 、 SrO 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ が存在した。異相のうち、 $\text{Sr}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ は SrO が大気中で水分と反応して生成されたと考えられる。

得られたXRDパターンより、最小二乗法を利用して格子定数

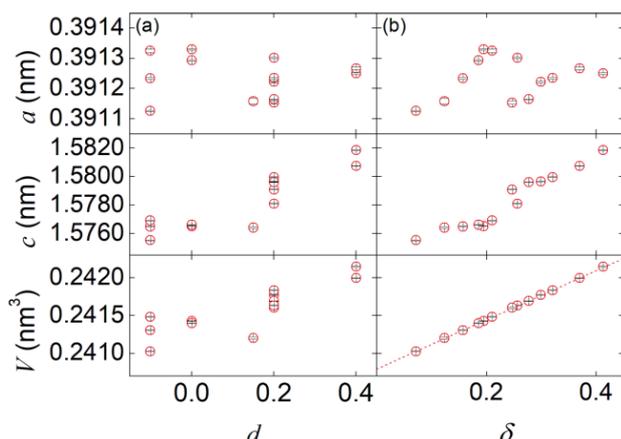


Fig. 3 Lattice constants (a , c , V) of $\text{Sr}_2\text{CrFeAsO}_{3-\delta}$ samples at room temperature as functions of (a) nominal oxygen deficiency (d) and (b) oxygen deficiency (δ) under the assumption of a linear relationship between V and δ . Small black lines in red circles show statistical errors. Other errors such as temperature fluctuation (< 1 K) should be considered.

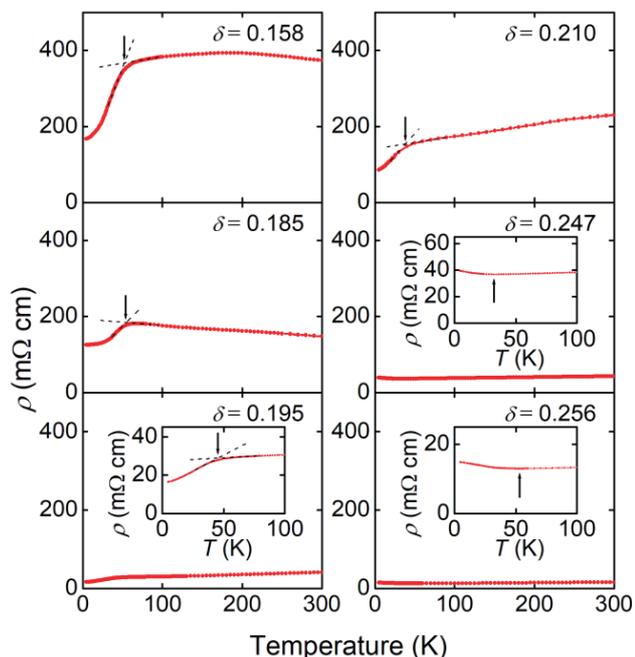


Fig. 4 Electrical resistivity (ρ) as function of temperature (T) for $\text{Sr}_2\text{CrFeAsO}_{3-\delta}$ samples with $\delta = 0.158, 0.185, 0.195, 0.210, 0.247,$ and 0.256 . Downward arrows indicate temperatures of anomalous kink (T_{anom}). Upward arrows indicate minimum temperatures (T_{min}). Insets show expanded view of figures.

(a , c), 格子体積 (V) を算出した。仕込み酸素欠損量 (d) に対する a , c , V の依存性を Fig. 3 (a) に示す。 d が増加するにつれて V も増加する傾向が見られた。XRD パターンにおいて $\text{Sr}_2\text{CrFeAsO}_{3-\delta}$ のメインピークである 104 面のピーク強度に対し、異相に帰属する最大ピーク強度が 3%未満である 3 個の試料の仕込み組成 ($d = 0.15, 0.20, 0.40$) を、この実験において信頼可能な化学組成の基準と定めた。次に、基準試料の δ と V の相関が線形であると仮定し、 δ - V 較正直線 (式 (9)) を得た。

$$\delta = 307.24 \cdot V - 73.981 \quad (9)$$

得られた δ - V 較正直線に各試料の V を代入し、それぞれの δ を算出した。基準試料は Fig. 2 における $\delta = 0.124, 0.256, 0.370$ である。 δ に対する a , c , V の依存性を Fig. 3 (b) に示す。 δ が増加するにつれて c は伸びた。 a の δ 依存性は c に比べて鈍感であった。

4.2 電気抵抗率測定

$\text{Sr}_2\text{CrFeAsO}_{3-\delta}$ ($\delta = 0.158, 0.185, 0.195, 0.210, 0.247, 0.256$) の電気抵抗率 (ρ) の温度依存性を Fig. 4 に示す。いずれの試料でも金属的な常伝導が観測された。 $\delta = 0.158, 0.185, 0.195, 0.210$ の試料では、52 K, 54 K, 45 K, 38 K 付近に矢印で示す kink が存在し、kink の温度 (T_{anom}) よりも低くなるにつれて ρ は減少した。また、 $\delta = 0.124$ の試料でも 30 K 付近に同様の kink が存在した。 $\delta = 0.247, 0.256$ の試料では、32 K, 53 K でそれぞれ極小をとり、極小の温度 (T_{min}) よりも低温側で ρ は増加した。

4.3 ^{57}Fe Mössbauer 分光測定

$\text{Sr}_2\text{CrFeAsO}_{3-\delta}$ ($\delta = 0.158, 0.247$) の各温度での Mössbauer スペクトルを Fig. 5 に示す。Fig. 5 の Mössbauer スペクトルに対して、異性体シフト (IS), 電場勾配による四極子分裂 (QS), 吸収線の半値幅 (LW), 内部磁場 (B_{int} : Internal magnetic field), 内部磁場の分布 ($W(B_{\text{int}})$) を考慮し、解析して得た Mössbauer パラメータ (IS, QS, LW) の温度依存性を Fig. 6 に示す。 $\delta = 0.158$ の試料は Fig. 2 より異相として FeAs を含むため、 $\text{Sr}_2\text{CrFeAsO}_{3-\delta}$ ($\delta = 0.158$) と $\text{FeAs}^{25)}$ の二相でパラメータ最適化を行った。300 K におけるパラメータ最適化より、 $\text{Sr}_2\text{CrFeAsO}_{3-\delta}$ ($\delta = 0.158$) と FeAs のモル分率はそれぞれ 74.0 mol.% と 26.0 mol.% と求まった。 $\delta = 0.247$ の試料は、内部磁場分布の影響により、全てのパラメータを最適化しようとする、LW の数値は収束しなくなった。そのため $\delta = 0.247$ の試料は、30 K 以下のパラメータ最適化において LW の値を固定した。

$\delta = 0.158$ の試料において、77-300 K では、QS による二重分裂 (doublet) のみを示し、LW の変化がないことから、Fe 副格子に内部磁場が生じていない非磁性の状態であり、磁気秩序は確認されない。66-77 K では、LW が増加したことから、磁気相転移が起こったと考えられる。4.2-40 K では、磁気分裂による六重分裂 (sextet) を示した。Tojo らの報告¹⁶⁾ と合わせて Fe 副格子は磁気モーメントの大きさが一原子毎に等しいストライプ型の反強磁性 (AFM-s) と考えられる。 B_{int} の温度依存性を Fig. 8 (a) に示す。

$\delta = 0.247$ の試料において、40-300 K では、doublet のみを示し、LW の変化がないことから、Fe 副格子に内部磁場が生じていない非磁性の状態であり、磁気秩序は確認されない。30-40 K では、LW が増加したことから、磁気相転移が起こったと考えられる。4.2-30 K では、LW は増加したが sextet を示さなかった。Fe 副格子は磁気

モーメントの大きさが一原子毎に異なる内部磁場に分布を持つ反強磁性、すなわちAFM-DHと考えられる。AFM-DHの秩序状態でのスペクトル解析は、0-15 Tの範囲で40個の異なる内部磁場が存在するとし、内部磁場に分布をつけて行った。得られた内部磁場分布の内部磁場依存性を Fig. 7 に示す。内部磁場の平均二乗振幅 ($\sqrt{\langle B_{\text{int}}^2 \rangle}$) を算出した。 $\sqrt{\langle B_{\text{int}}^2 \rangle}$ の温度依存性を Fig. 8 (b) に示す。

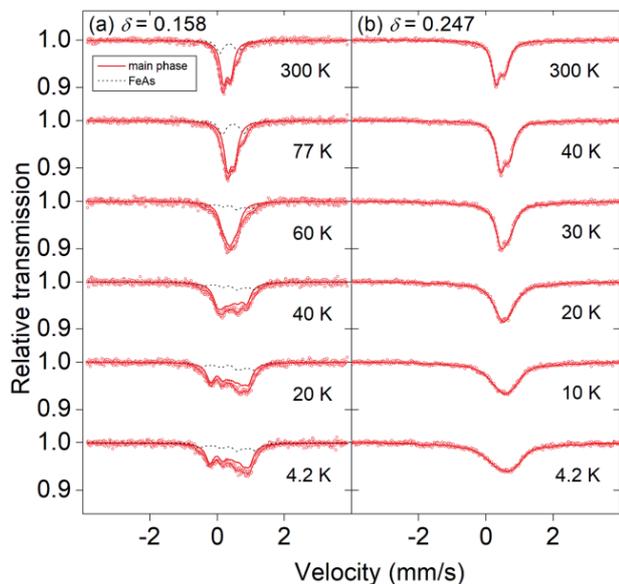


Fig. 5 ^{57}Fe Mössbauer spectrum of $\text{Sr}_2\text{CrFeAsO}_{3-\delta}$ samples at different temperatures indicated near plots. (a) $\delta = 0.158$ and (b) 0.247 . Red lines are fitted patterns, which are composed of two absorption lines for $\text{Sr}_2\text{CrFeAsO}_{3-\delta}$ (thick red lines) and FeAs (dashed lines) for $\delta = 0.158$ sample.

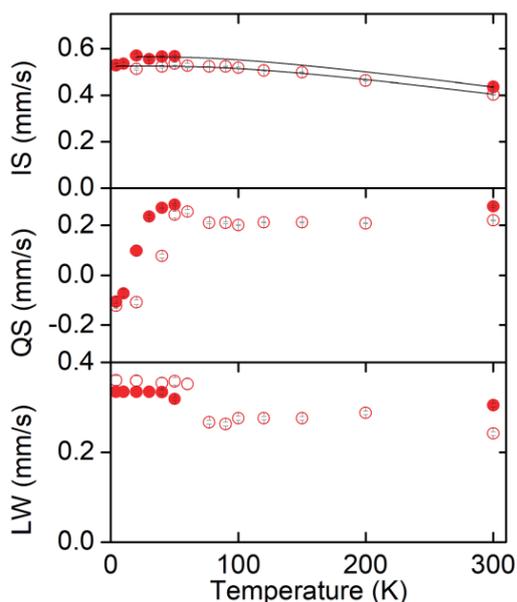


Fig. 6 Refined parameters for ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy measurements of $\text{Sr}_2\text{CrFeAsO}_{3-\delta}$ samples with $\delta = 0.158$ (red open circles) and 0.247 (red closed circles). IS: isomer shift, QS: quadrupole splitting, LW line width. QS and LW parameters were fixed at low temperatures for $\delta = 0.247$ sample. Small black lines in red circles show statistical errors. Dashed lines are fitted patterns.

$\delta = 0.158, 0.247$ の試料の Fe 副格子はそれぞれ AFM-s, AFM-DH と異なる磁性相を示すことから、Fe 副格子の磁気状態は δ に依存する。

Fig. 6 において、式 (1,3) によりフィッティングを行った。 $\delta = 0.158$ の試料では $IS_I = 0.535$ mm/s, $\Theta_D = 451$ K, $\delta = 0.247$ の試料では $IS_I = 0.674$ mm/s, $\Theta_D = 398$ K となった。

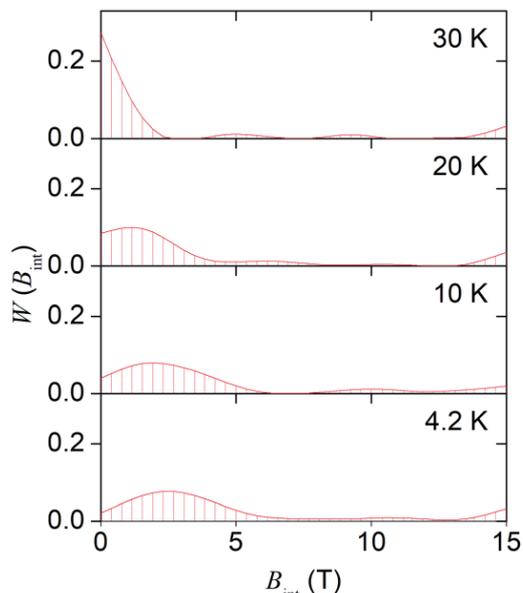


Fig. 7 Distributions (W) of internal magnetic fields (B_{int}) as function of B_{int} for $\text{Sr}_2\text{CrFeAsO}_{3-\delta}$ samples with $\delta = 0.247$ at different temperatures indicated near plots.

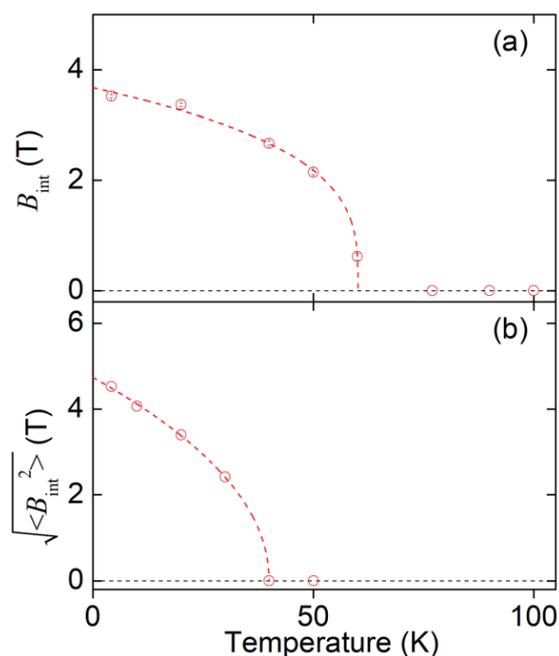


Fig. 8 (a) Temperature (T) dependence of internal magnetic fields (B_{int}) for $\text{Sr}_2\text{CrFeAsO}_{3-\delta}$ samples with $\delta = 0.158$. Small black lines in red circles show statistical errors. (b) T dependence of square root of mean squared amplitude of internal magnetic fields ($\sqrt{\langle B_{\text{int}}^2 \rangle}$), which is obtained from distributions of B_{int} for $\text{Sr}_2\text{CrFeAsO}_{3-\delta}$ samples with $\delta = 0.247$. Red dashed lines are fitted patterns.

Fig. 8において、式(10)の経験式^{2,6)}によりそれぞれの B_{int} に対して外挿を行った。

$$\sqrt{B_{int}^2} = B_0 \left(1 - \frac{T}{T_N}\right)^\alpha \text{ for } 0 \leq \frac{T}{T_N} \leq 1 \quad (10)$$

$\delta = 0.158$ の試料におけるAFM-sのNéel温度(T_{AFM-s})は60.1 K, $\delta = 0.247$ の試料におけるAFM-DHのNéel温度(T_{AFM-DH})は40.0 Kと求まった。0 K外挿による内部磁場は、 $\delta = 0.158$ の試料では3.67 T, $\delta = 0.247$ の試料では4.74 Tと求まった。純鉄の磁気モーメントと内部磁場の関係より見積もった変換係数15 T/ μ_B を用いてFe一原子当たりの磁気モーメントの大きさに変換すると、0 Kにおける内部磁場は、 $\delta = 0.158$ の試料では0.245 μ_B , $\delta = 0.247$ の試料では0.316 μ_B に対応する。これらの磁気モーメントの大きさは、鉄系超伝導体の母相としては典型的な実験値^{1,6), 2,3), 2,7), 2,8)}である。

5. 考察

5.1 化学組成に関する議論

本研究で用いた5元系化合物の場合、単相の多結晶を、仕込みでの化学組成を保って作成することは困難である。一方、異相を含む多結晶は、仕込み組成と異なる化学組成を示す。さらに、同一の仕込み組成・熱処理温度であっても、実験条件のわずかな差により、格子状態の異なる試料が得られる。すなわち、仕込み組成は真の化学組成とは異なる。そのため、これらの物理的性質は仕込み組成以外の基準を用いて整理する必要がある。我々は、酸素サイト以外に欠損がないと仮定し、格子定数を用いて酸素欠損量(δ)を決定した。この方法は、蛍光X線分析(X-ray fluorescence analysis: XRF), X線光電子分光(X-ray photoelectron spectroscopy: XPS), エネルギー分散型X線分光(Energy dispersive X-ray spectroscopy: EDX)の測定で求まる定量分析に比べ、表面の構造、Matrix効果、連続蛍光X線による影響がないため、系統だった電気的、磁気的性質の相図を求めるのに有効である^{1,6)}。この方法の信頼性は、密度汎関数理論による格子欠陥の生成エンタルピーの評価により、今後検証されると考えている。

5.2 異性体シフトと四極子分裂

Fig. 6において、 $\delta = 0.158$ の試料は20-40 K, $\delta = 0.247$ の試料は10-20 KにおいてQSの符号が逆転した。これは、電場歪みの変化を意味する。電場歪みは最近接の As^3- イオンの影響を大きく受けるため、 As^3- イオンの位置関係が変化したと考えられる。このことから、 $\delta = 0.158$ の試料は20-40 K, $\delta = 0.247$ の試料は10-20 Kにおいて $FeAs_4$ 分子構造の局所的な相転移が予想される。

室温付近でのISは、 $Sr_2VFeAsO_{3-\delta}$ や $FePn$ 相を持つ化合物 $LnFePnO$ のIS^{1,6), 2,3), 2,8)~3,1)}と近い値であった。Fig. 9に $FePn$ 相を持つ化合物の室温でのISを格子体積の逆関数として示す。 $LnFePnO$ 中のFeは、純鉄と同じく、共有結合、または金属結合的である^{3,2)~3,5)}。Fig. 9に示すように、 $Sr_2CrFeAsO_{3-\delta}$ のFeの化学結合状態も同様に、共有結合、または金属結合的である。

5.3 $Sr_2CrFeAsO_{3-\delta}$ の電子磁気状態相図

電気抵抗率測定より、 $\delta = 0.124-0.210$ の試料と $\delta = 0.247-0.256$ の試料でkink以下での $\partial\rho/\partial T$ の符号が異なったことから、 $0.210 \leq \delta \leq 0.247$ でキャリアの散乱機構が異なり、電子相の相転移が起きていると考えられる。電気抵抗率の温度依存とFe副格子に反強磁

性が生じる温度に相関があり、 T_{anom} と T_{min} を磁気転移温度の間接測定であると仮定した場合、 $0.124 \leq \delta \leq 0.210$ の試料のFe副格子はAFM-sで、 $0.247 \leq \delta \leq 0.256$ の試料のFe副格子はAFM-DHであると考えられる。この仮定を基に作成した $Sr_2CrFeAsO_{3-\delta}$ の電子・磁気状態相図をFig. 10に示す。

Tegelらは、nominal $Sr_2CrFeAsO_3$ において、電気抵抗率の温度依存性は極小をとり、Mössbauer分光測定において我々の $\delta = 0.247$ の試料と類似のスペクトルを報告した。式(9)の $\delta-V$ 校正直線よりTegelらの試料の δ を求めると、 $\delta = 0.234$ となった。Fig. 10はTegelらの過去の報告と矛盾しない。

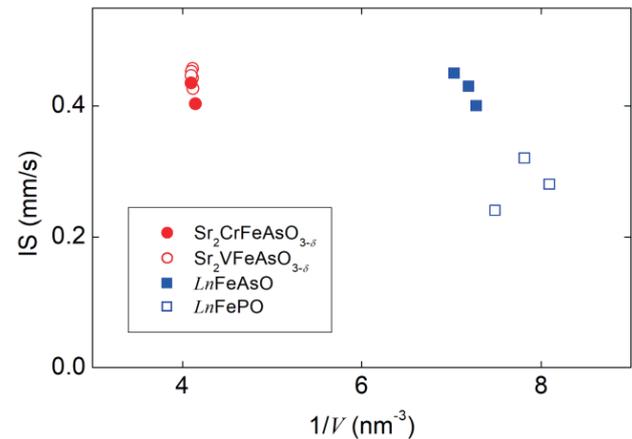


Fig. 9 Isomer shift (IS) of $Sr_2CrFeAsO_{3-\delta}$ (red closed circles), $Sr_2VFeAsO_{3-\delta}$ (red open circles), $LnFeAsO$ (blue closed squares), and $LnFePO$ (blue open squares) as function of inverse of lattice volume at room temperature^{2,9)}.

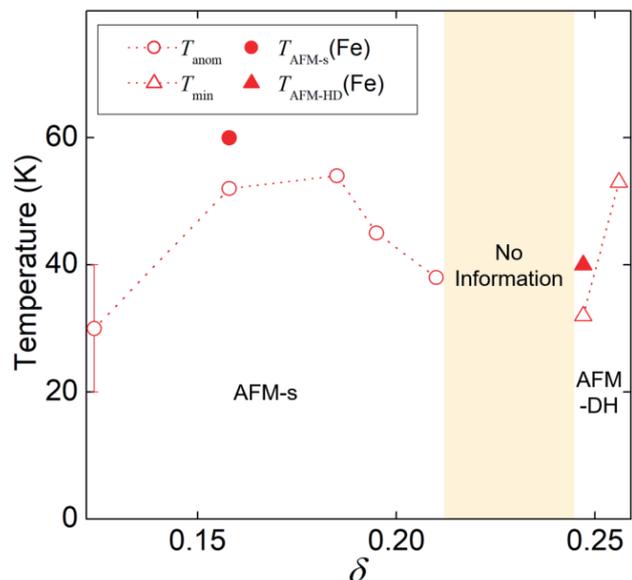


Fig. 10 Electronic and magnetic phase diagram of $Sr_2CrFeAsO_{3-\delta}$ considering δ and T . Open circles indicate temperatures of anomalous kink for $\rho-T$ curves (T_{anom}). Open upward triangles indicate minimum temperatures for $\rho-T$ curves (T_{min}). Closed circle indicates Néel temperature of stripe-type antiferromagnetic ordered Fe (T_{AFM-s}). Closed upward triangle indicates Néel temperature of internal magnetic field (H_{int}) distributed antiferromagnetic ordered Fe (T_{AFM-DH}). Shadow area denotes region in which crystallographic and/or compositional disorder exists.

6. 結言

我々は $\text{Sr}_2\text{CrFeAsO}_{3-\delta}$ の電子・磁気状態の酸素欠損依存性を明らかにすることを目的として、酸素欠損量の異なる $\text{Sr}_2\text{CrFeAsO}_{3-\delta}$ を合成し、電気抵抗率測定、 ^{57}Fe Mössbauer 分光測定を行い、その電子・磁気状態相図を作成した。 $0.124 \leq \delta \leq 0.210$ の試料の Fe 副格子はストライプ型反強磁性 (AFM-s) を示した。 $0.247 \leq \delta \leq 0.256$ の試料の Fe 副格子は内部磁場に分布のある反強磁性 (AFM-DH) を示した。 $0.210 \leq \delta \leq 0.247$ の化学組成において、 $\text{Sr}_2\text{CrFeAsO}_{3-\delta}$ の Fe 副格子は AFM-s から AFM-DH の相転移が生じると考えられる。

References

- 1) H. Hiramatsu and Y. Kamihara: Developments and Applications of Transparent Oxides as Active Electronic Materials, H. Hosono and M. Hirano, p. 71-93 (CMC publishing, Tokyo, 2006).
- 2) K. Ueda, H. Hiramatsu, H. Ohta, M. Hirano, T. Kamiya, and H. Hosono: *Phys. Rev. B*, **69**, 155305 (2004).
- 3) Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono: *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 3296-3297 (2008).
- 4) Y. Kamihara: *J. Cryo. Super. Soc. Jpn.*, **52**, 415-421 (2017).
- 5) S. Iwasaki, M. Matoba, and Y. Kamihara: *Mater. Sci. Tech. Jpn.*, **55**, 77-82 (2018).
- 6) X. Zhang, H. Oguro, C. Yao, C. Dong, Z. Xu, D. Wang, S. Awaji, K. Watanabe, and Y. Ma: *IEEE T. Appl. Supercon.*, **27**, 7300705 (2017).
- 7) T. Hanna, S. Matsui, K. Kodama, T. Otomo, S. Shamoto, and H. Hosono: *Phys. Rev. B*, **87**, 020401 (2013).
- 8) E. J. Wildman, J. M. S. Skakle, N. Emery, and A. C. McLaughlin: *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 8766-8769 (2012).
- 9) Y. Kamihara, M. Matoba, T. Kyomen, and M. Itoh: *J. Appl. Phys.*, **91**, 8864-8866 (2002).
- 10) Y. Shiomi, S. Ishiwata, Y. Taguchi, and Y. Tokura: *Phys. Rev. B*, **84**, 054519 (2011).
- 11) J. Naganuma, Y. Kamihara, and M. Matoba: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **26**, 376-379 (2002).
- 12) S. Hirai, K. Morita, K. Yasuoka, T. Shibuya, Y. Tojo, Y. Kamihara, A. Miura, H. Suzuki, T. Ohno, T. Matsuda, and S. Yagi: *J. Mater. Chem. A*, **6**, 15102-15109 (2018).
- 13) J. D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks, L. Soderholm, K. J. Volin, R. L. Hitterman, J. D. Grace, I. K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang, and M. S. Kleefisch: *Phys. Rev. B*, **36**, 3608-3616 (1987).
- 14) X. Zhu, F. Han, G. Mu, P. Cheng, B. Shen, B. Zeng, and H. Wen: *Phys. Rev. B*, **79**, 220512 (2009).
- 15) Y. Tojo, M. Matoba, and Y. Kamihara: *J. Appl. Phys.*, **113**, 17E157 (2013).
- 16) Y. Tojo, T. Shibuya, T. Nakamura, K. Shoji, H. Fujioka, M. Matoba, S. Yasui, M. Itoh, S. Iimura, H. Hiramatsu, H. Hosono, S. Hirai, W. Mao, S. Kitao, M. Seto, and Y. Kamihara: *J. Phys., Condensed Matter*, accepted for publication.
- 17) H. Ogino, Y. Matsumura, Y. Katsura, K. Ushiyama, S. Horii, K. Kishio, and J. Shimoyama: *Supercond. Sci. Technol.*, **22**, 075008 (2009).
- 18) M. Tegel, F. Hummel, S. Lackner, I. Schellenberg, R. Pöttgen, and D. Johrendt: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **635**, 2242-2248 (2009).
- 19) M. Tegel, F. Hummel, Y. Su, T. Chatterji, M. Brunelli, and D. Johrendt: *EPL*, **89**, 37006 (2010).
- 20) X. Zhu, F. Han, G. Mu, P. Cheng, B. Shen, B. Zeng, and H. Wen: *Sci. China Ser. G*, **52**, 1876-1878 (2009).
- 21) E. Fujita, S. Nasu, T. Nishida, and Y. Yoshida: Introduction of Mössbauer spectroscopy (Tokyo gijutsu kyokai, Tokyo, 2002).
- 22) R. L. Mössbauer: *Z. Phys.*, **151**, 124-143 (1958).
- 23) S. Kitao, Y. Kobayashi, S. Higashitaniguchi, M. Saito, Y. Kamihara, M. Hirano, T. Mitsui, H. Hosono, and M. Seto: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77**, 103706 (2008).
- 24) <http://www.mosswinn.com/> (As of October 30, 2018).
- 25) A. Blachowski, K. Ruebenbauer, J. Żukrowski, and Z. Bukowski: *J. Alloy. Compd.*, **582**, 167-176 (2014).
- 26) A. Blachowski, K. Ruebenbauer, J. Żukrowski, K. Rogacki, Z. Bukowski, and J. Karpinski: *Phys. Rev. B*, **83**, 134410 (2011).
- 27) M. Rotter, M. Tegel, and D. Johrendt: *Phys. Rev. B*, **78**, 020503 (2008).
- 28) Y. Kamihara, T. Nomura, M. Hirano, J. E. Kim, K. Kato, M. Takata, Y. Kobayashi, S. Kitao, S. Higashitaniguchi, Y. Yoda, M. Seto, and H. Hosono: *New J. Phys.*, **12**, 033005 (2010).
- 29) T. Nakamura, T. Yamamoto, M. Matoba, Y. Einaga, and Y. Kamihara: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **81**, 064714 (2012).
- 30) M. Tegel, I. Schellenberg, R. Pöttgen, and D. Johrendt: *Z. Naturforsch. B*, **63**, 1057-1061 (2008).
- 31) Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, Y. Kobayashi, S. Kitao, S. Higashitaniguchi, Y. Yoda, M. Seto, and H. Hosono: *Phys. Rev. B*, **78**, 184512 (2008).
- 32) W. Malaeb, T. Yoshida, T. Kataoka, A. Fujimori, M. Kubota, K. Ono, H. Usui, K. Kuroki, R. Arita, H. Aoki, Y. Kamihara, M. Hirano, and H. Hosono: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77**, 093714 (2008).
- 33) P. E. R. Blanchard, R. G. Cavell, and A. Mar: *J. Solid State Chem.*, **183**, 1477-1483 (2010).
- 34) Y. Zhang, Y. L. Chen, Y. J. Cui, C. H. Cheng, H. Zhang, and Y. Zhao: *Supercond. Sci. Technol.*, **22**, 015007 (2009).
- 35) Y. Kamihara, M. Hirano, H. Yanagi, T. Kamiya, Y. Saitoh, E. Ikenaga, K. Kobayashi, and H. Hosono: *Phys. Rev. B*, **77**, 214515 (2008).

2018年10月30日受理, 2018年12月19日再受理, 2019年1月10日採録