

O-44

BaFeO₃ の 2 段階の圧力誘起の磁気転移

Two pressure-induced magnetic transitions in BaFeO₃

○川崎愛¹, 田中秀明², 川上隆輝³, 渡邊喜貴², 林直顕⁴, 高野幹夫⁵
 Ai Kawasaki¹, Hideaki Tanaka², Takateru Kawakami³, Yoshitaka Watanabe², Naoaki Hayashi⁴, Mikio Takano⁵

Abstract: The electronic properties of a new cubic perovskite Fe⁴⁺-oxide, BaFeO₃ (BFO), under pressure in a diamond-anvil cell, were investigated using ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy, electrical resistance, and X-ray diffraction at up to 70 GPa. The crystal structure remained, but the magnetic properties underwent two transitions with increasing pressure. The first phase, below 3 GPa, was a semiconductor and a field-induced ferromagnet. The second phase, in the pressure range from 3 to 30 GPa changed to an antiferromagnet with two magnetic sublattices as found with Mössbauer spectroscopy in an external field of 3 T. In the third phase, above 30 GPa, a ferromagnetic metal was observed. Two pressure-induced magnetic transitions in cubic BFO have been discovered, which have never been observed in other perovskite iron oxides. The *P-T* magnetic phase diagram of BFO was constructed for the first time.

1. はじめに

高原子価 Fe⁴⁺を持つ単純ペロフスカイト鉄酸化物には CaFeO₃, SrFeO₃, BaFeO₃ などがある。これらの物質は電荷不均化 (2 Fe⁴⁺ → Fe³⁺ + Fe⁵⁺) に伴う金属-絶縁体転移や反強磁性金属などの興味深い物性を示す。BaFeO₃ は従来の合成法ではわずかに酸素欠損が残ってしまい、六方晶, 正方晶, 菱面体等の構造が知られている。中でも酸素欠損の少ない構造は, 六方晶であり, 低温で電荷不均化を示すことが報告されている [1]。

最近, オゾン酸化法を用いて酸素欠損のない BaFeO₃ が合成された。この BaFeO₃ は低温で, 電荷不均化を Fe⁴⁺の状態を保っている。BaFeO₃ は大気圧下では 111 K 以下で A 型のらせん反強磁性を示すことが報告されており, メスバウアー分光によるヘリウム温度近傍の内部磁場は 29.0 T である。また 4.2 K で 0.3 T の外部磁場を印加すると反強磁性転移し, 鉄の磁気モーメントは 3.5 μB であることが明らかにされた [2]。

立方晶 BaFeO₃ の磁気特性, 電気伝導, 結晶構造の圧力効果を調べるために, 高圧下でのメスバウアー分光, 電気抵抗, X 線粉末回折測定を行った。

2. 実験方法

常圧下でのメスバウアー分光では Rh 金属中の Co をガンマ線源とし試料を吸収体として用いる。通常の常圧下測定で用いる試料の大きさ・量および形状は厚さ数十 μm, 直径数 10 mm の円盤状である。ダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) を用いた高圧下メスバウアー分光測定では対抗した 2 つのダイヤモンドに挟まれたガスケットに穴が開けられた試料室になり, その

大きさは直径 100 から 500 μm である (Figure 1)。この試料室の内容積は極めて小さく, 少ない試料での長時間測定をよぎなくされる。質の良いスペクトルを得るためには試料中 Fe の 50 % (自然含有量は 2.17 %) を ⁵⁷Fe に富化してガンマ線のコリメータとしての機能も果たすレニウム Re 金属を用い, さらに線源として狭い面積に ⁵⁷Co をドーブした高密度線源を用いた。試料室内の圧力測定にはルビー蛍光法を用いるが, 特に試料室内に散布したルビー粉末をレーザー光をスキャンさせることによって蛍光線シフトの分布測定を行い試料室内での圧力分布を決定した。圧力媒体は Daphne7474 を用いた。用いた DAC はステンレス製および非磁性銅ベリリウム製であり, 外部磁場下での測定には銅ベリリウム製の小型 DAC を用いた。ガンマ線の伝播方向と外部磁場方向は常に平行方向にした。

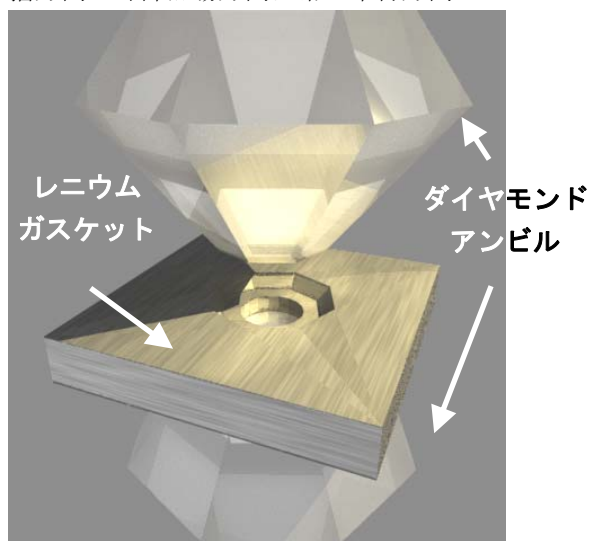


Figure 1. Diamond anvil high-pressure apparatus.

3. 結果と考察

立方晶 BaFeO_3 を高圧下で X 線粉末回折測定を行い 50 GPa までの圧力範囲で結晶構造の変化は見られず、体積弾性率 K_0 は 120 GPa であった。同じ結晶構造を持つ SrFeO_3 の体積弾性率 ($K_0 = 146$ GPa) より小さいことが明らかになった。

大気圧の BaFeO_3 の磁性は $T_N = 111$ K の A 型らせん反強磁性であることが知られており 0.3 T の外部磁場で強磁性転移することが明らかにされている。Figure 2 に 2 GPa の外部磁場を印加しないスペクトルと 1 T 印加したスペクトルを示す。その結果、大気圧下と同じように 1 T の外部磁場を印加することによって強磁性に転移することが明らかになった。

さらに圧力を 3 GPa まで加えると、2 GPa のヘリウム温度近傍の鉄の磁気モーメントに対応した内部磁場の値 29.4 T が、3 GPa で内部磁場の値が不連続に 5.4 % 増加して 31.0 T となった。その後、3 GPa から 30 GPa まで同じ傾向が続いた。同様に 20 GPa で外部磁場を 3 T 印加すると 2 GPa の外部磁場を 1 T 印加したスペクトルと異なることが明らかになった (figure 2)。スペクトルを解析したところ 20 GPa で 3 T の外部磁場を印加すると鉄の磁気モーメントは外部磁場に対して垂直方向に向き反強磁性相互作用が強くなったことが明らかとなった。

36 GPa まで圧力を加えるとヘリウム温度近傍の内部磁場の値が 27.1 T となり、25 GPa の内部磁場の値 31.9 T と比べて 15.6 % 急激に減少した。高圧下での電気抵抗測定の結果を考慮すると、30 GPa 前後で電気抵抗の振る舞いが半導体的な伝導から金属的な伝導に移っているため鉄に局在していた $3d$ 電子が遍歴化したためだと考えられる。36 GPa での外部磁場を印加したメスバウアー分光測定の結果、再び外部磁場下で鉄の磁気モーメントが外部磁場に平行に揃い強磁性的な振る舞いを示した。

立方晶 BaFeO_3 ($V = 0.06260 \text{ nm}^3$) は同じ構造を持つらせん反強磁性を示す SrFeO_3 ($V = 0.05707 \text{ nm}^3$) より体積が大きく、Fe-O-Fe 間の距離が長くなったため超交換相互作用が弱まり、外部磁場誘起の強磁性が現れたと考えられる。一方、30 GPa 以上の強磁性的な振る舞いは、発現メカニズムが異なり、金属的な電気伝導が強磁性を誘起していると思われる。

4. まとめ

大気圧から 3 GPa までは磁場誘起反強磁性—強磁性転移が見られた (Phase I)。3 GPa から 30 GPa までは 3

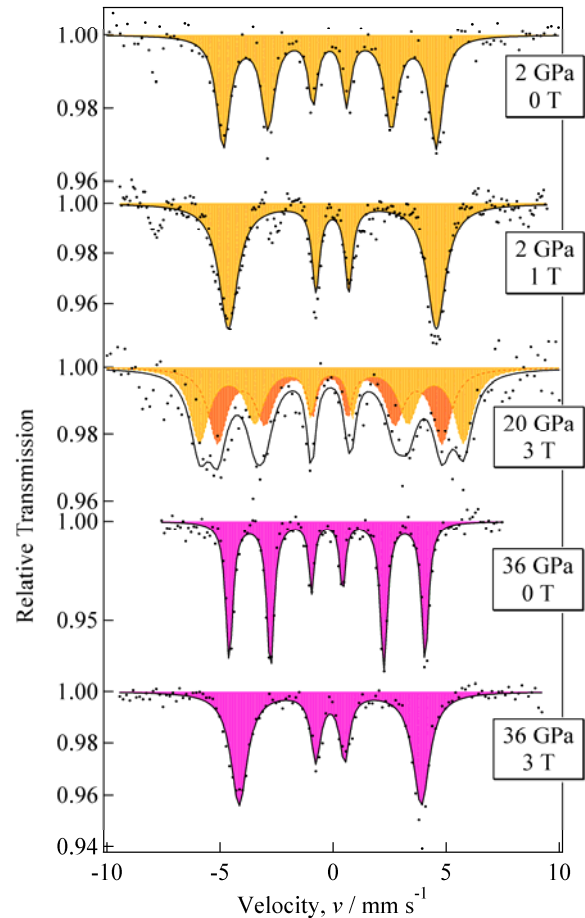


Figure 2. ^{57}Fe Mössbauer spectra of BaFeO_3 at 4.5 K under pressures 2 GPa, 20 GPa, and 36 GPa. An external field of 3 T was applied parallel to the direction of γ -rays.

T の外部磁場を印加しても鉄の磁気モーメントは外部磁場方向に揃わず、Phase I の磁性と異なり反強磁性相互作用が強い磁気構造が現れた (Phase II)。30 GPa 以上の圧力下では、再び外部磁場下で鉄の磁気モーメントが外部磁場方向に揃い、強磁性的な振る舞いを示した (Phase III)。 BaFeO_3 の Phase I の磁場誘起反強磁性—強磁性転移はこれまで見られなかった新しい現象であり、 SrFeO_3 の体積を膨張させることで現れる新しい相である。 BaFeO_3 を圧縮すると SrFeO_3 とよく似た状態図を描けることが明らかになった [3]。

5. 参考文献

- [1] S. Morimoto *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.*, **272-276**, 127 (2004).
- [2] N. Hayashi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, to be submitted.
- [3] T. Kawakami *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 33 (2003).