

## 新規機能性材料の圧力効果に対する微視的研究

Microscopic study of pressure effects for advanced functional materials

掛下 知行<sup>1)</sup>, 寺井 智之<sup>1)</sup>, 園村 浩介<sup>1)</sup>, 吉岡 直輝<sup>1)</sup>, 岡松 厚志<sup>1)</sup>, 長壁 豊隆<sup>2)</sup>

Tomoyuki KAKESHITA, Tomoyuki TERAJ, Hisosuke SONOMURA, Naoki YOSHIOKA, Atsushi OKAMATSU, Toyotaka OSAKABE

<sup>1)</sup>大阪大学大学院工学研究科 <sup>2)</sup>原子力機構

(概要)

新規機能性材料  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $0.307 \leq x \leq 0.350$ ) の基底状態における単結晶中性子回折を行い、その磁気構造を明らかにした。キーワード : ペロブスカイト型 Mn 酸化物、結晶磁気異方性、軌道自由度

## 1. 目的

層状ペロブスカイト型マンガン酸化物である  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $0.3 \leq x \leq 0.5$ ) は強相関電子系の物質であり、その物性は Mn イオンの 3d 電子の持つ「電荷」、「スピン」、「軌道」の間の強い相関によることが明らかになっている。特にその基底状態の磁気構造は MnO<sub>6</sub> 八面体の結晶場に強く依存することが示唆されている。これまでに我々は組成  $x = 0.3$  付近の磁気相図を明確にするために、 $x = 0.307$  の単結晶試料を用いて中性子回折実験を行い、励起状態における磁気構造を決定した。その結果、Mn イオンの磁気モーメントがキャントした CAFM (Canted-Antiferromagnetic) 構造が存在することが分かり、以前に報告された磁気相図<sup>1),2)</sup> は正確でないことを明らかにした。そこで本研究室では、新たに磁気相図を作成するために、組成  $x = 0.307, 0.315$  および  $x = 0.350$  の単結晶を用いて中性子回折実験を行い、基底状態における磁気構造を決定した。その結果、組成  $x = 0.307, 0.315$  の基底状態 (4 K) における磁気構造は、*c* 軸に磁化容易軸をもつ強磁性 ( $\text{FM}_{\text{uniaxial}}$ ) 構造であることが分かり、 $x = 0.350$  は、*ab* 面内方向に磁化容易軸をもつ強磁性 ( $\text{FM}_{\text{planar}}$ ) 構造であることが分かった。これは、Kubota らが報告する磁気相図<sup>2)</sup> と類似している。しかしながら、 $x = 0.315$  と  $x = 0.350$  の間の二種類の強磁性構造の境界については、未だに明確になっていない。そこで本研究では、二種類の強磁性構造の境界であると考えられる組成  $x = 0.318$  の単結晶試料を作製して中性子回折実験を行い、これらの境界の磁気構造について調査することを目的とした。

## 2. 方法

作製した試料は  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.318$ ) の単結晶である。原料は  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99.99%),  $\text{SrCO}_3$  (99.9%),  $\text{Mn}_2\text{O}_4$  (99.9%) の粉末で、大気中 553 K で 30 時間乾燥させた後、これらの粉末を乳鉢と乳棒を用いて 2 時間十分に混合した。次に大気中 1473 K で仮焼し、その後再び乳鉢と乳棒を用いて粉砕し、2 時間十分に混合した。これを棒状に圧粉した後、大気中 1773-1873 K で焼結し多結晶棒を作製した。この多結晶棒から Floating Zone (FZ) 法により単結晶を育成した。作製した単結晶の結晶方位は背面反射ラウエ写真により確認し、その組成は ICP 発光分光分析により確認した。また単結晶の一部を粉砕して粉末にし、室温における粉末 X 線回折を行った。その結晶構造は体心立方晶 ( $I4/mmm$ ) であり、格子定数は  $a = 3.68 \text{ \AA}$ 、 $c = 20.3 \text{ \AA}$  であった。

中性子回折実験は、日本原子力研究開発機構 JRR-3 号炉ガイドホール内の T2-3 実験孔に取り付けられた三軸型中性子分光器 (TAS-2) を用いた。回折には波長約 2.354 Å (TAS-1) および 2.444 Å (TAS-2) に単色化した非偏極中性子を用いた。測定は  $\omega - 2\theta$  scan で行い、コリメータおよびモノクロメータの設定はビーム入射側から  $80^\circ - \text{Spf-PGf} - 80^\circ - \text{Sample} - 80^\circ - 80^\circ$  とした。また、回折強度を測定した逆格子点はミラー指数  $hkl$  が  $11/(l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10)$ 、および  $00/(l = 6, 8, 12)$  のピークであり、測定温度範囲は 4K から 140K である。

## 3. 研究成果

中性子回折により得られた各温度の回折プロファイルをもとに各回折ピークの積分強度の温度依存性を求めた。その結果、回折ピークの指数の和  $h+k+l$  が奇数の逆格子点の磁気回折強度はゼロであった。結晶構造の消滅則を考慮すると磁気構造に反強磁性成分がないことがわかる。一方、図 1 に示すように指数の和が偶数の回折ピークは有限の磁気回折強度を持ち、温度の上昇とともにその強度が減少していること

がわかった。

得られた結果をもとに Mn の磁気モーメントが  $c$  軸から角度  $\theta$  だけ傾いているとして回折強度のフィッティングを行うと、磁気モーメントの大きさ  $S$  および角度  $\theta$  は図 2 および図 3 に示したようになった。図 2 には磁化曲線から求めた自発磁化の値を合わせて示している。この図からわかるように中性子回折より求めた結果とよく一致している。また、図 3 からわかるように基底状態においては Mn の磁気モーメントが  $c$  軸から約  $50^\circ$  傾いた磁気構造をとっており、温度の上昇とともに  $\theta$  が増加し、約 60K 以上においては磁気モーメントは  $ab$  面内を向いた磁気構造をとることがわかった

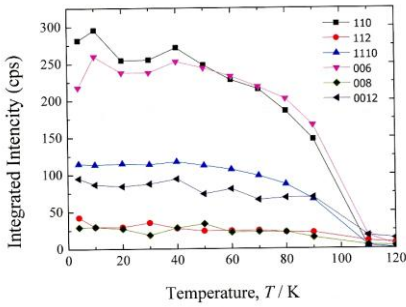


図 1 回折強度の温度依存性

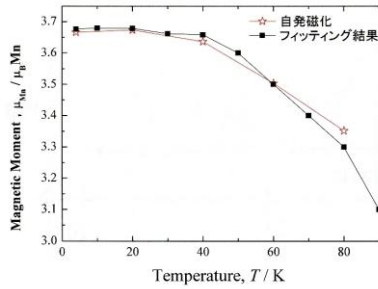


図 2 磁気モーメントの温度依存性

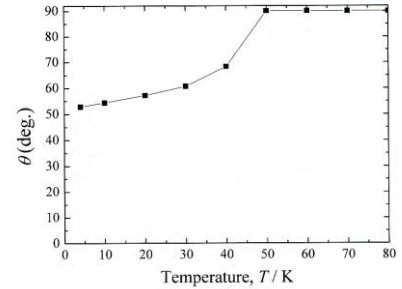


図 3 角度  $\theta$  の温度依存性

#### 4. 結論・考察

以前に得られた  $0.3 \leq x \leq 0.35$  の基底状態における磁気構造および今回得られた  $x=0.318$  の基底状態の磁気構造をもとに組成  $x$  に対する磁気モーメントの大きさ  $S$  および  $c$  軸となす角度  $\theta$  の変化をプロットすると、図 4 のようになる。図 (b) からわかるように角度  $\theta$  は組成  $x$  の増加とともに連続的に変化することがわかる。このことから  $FM_{\text{uniaxial}}$  構造から  $FM_{\text{planar}}$  構造への磁気変態は 2 次的な変態であることを示している。また、この 2 つの構造の間には  $c$  軸から角度  $\theta$  だけ傾いた中間的な磁気構造が存在するが、このような複雑な構造は単純にスピン軌道相互作用だけでは説明することが出来ず、磁気双極子相互作用など他の相互作用との釣り合いにより決まると考えられる。

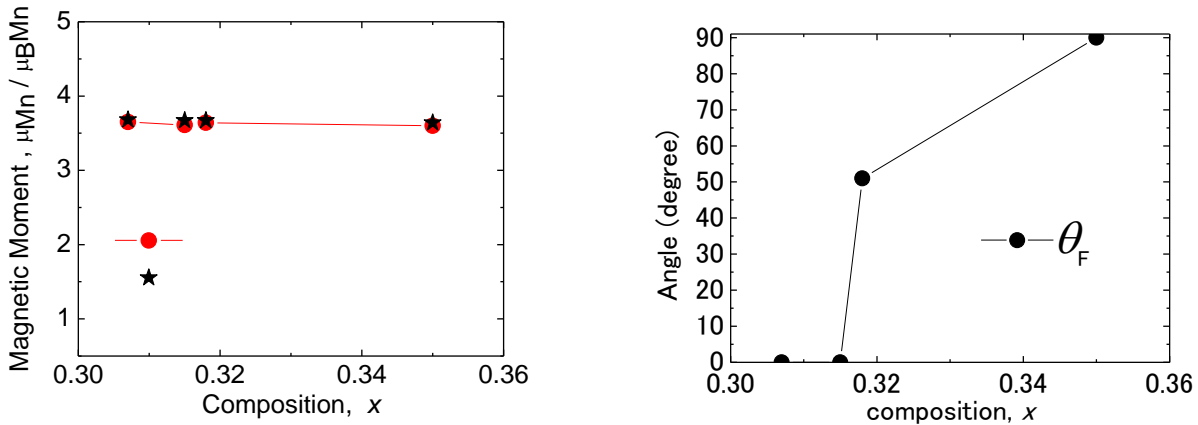


図 4 (a) 磁気モーメント  $S$  の組成依存性および (b) 角度  $\theta$  の組成依存性

#### 5. 引用(参照)文献等

- 1) Ling *et al.* : Phys. Rev. B 62, 15096 (2000).
- 2) Kubota *et al.* : J. Phys. Soc Jpn 69, 1606 (2000).