

Ho 固溶 SrFeO₂における圧力誘起スピン転移 Pressure-Induced Spin Transition in Ho-substituted SrFeO₂

山本 隆文*

京都大学工学研究科, 〒615-8510 京都市西京区京都大学桂

Takafumi Yamamoto*

Graduate School of Engineering, Kyoto University, Katsura, Kyoto, 615-8510, Japan

1 はじめに

2009年に川上らは平面四配位鉄を有する SrFeO₂ (図1)において、 $S=2$ から $S=1$ の圧力誘起中間スピン転移(相転移圧 $P_c=33$ GPa)が起こることを発見した[1]。このスピン転移は四配位の金属においてはじめて報告されたスピン転移であることから注目を集めた。またスピン転移が起こると同時に、絶縁体から金属、反強磁性体から強磁性体への転移も同時に起こることは興味深い。さらに2011年に著者らは同様の平面四配位鉄を有する Sr₃Fe₂O₅において、SrFeO₂とほとんど同じ圧力($P_c=34$ GPa)でスピン転移が起こることを報告した[2]。このことから平面四配位鉄酸化物における圧力誘起スピン転移の普遍性を明らかにした。また、両物質では P_c における面間距離がほぼ等しいことから、向かい合う FeO₄ユニット間に働く Fe-Fe 直接相互作用が重要であることが示唆された。

平面四配位鉄酸化物のスピン転移は通常物質のそれとは異なるメカニズムであることが分かっている[3]。八面体金属などで一般的に起こるスピン転移は、単一の八面体ユニットでの結晶場分裂の大きさと電子間反発の競合によって説明される。これとは対照的に、SrFeO₂や Sr₃Fe₂O₅では、単一のユニットでは説明がつかず、向かい合う二つの FeO₄平面四配位ユニットが“スピン転移の最小単位”となる。圧力の印加によって面間距離が減少すると、 d_{xz} および d_{yz} 軌道の混成(Fe-Fe 直接相互作用)が増強され、結合性軌道がより安定化し、反結合性軌道がより不安定化する。また、面内の Fe-O 距離が外部圧力により縮まることにより、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道は不安定化する。これらの軌道エネルギーが P_c にてクロスオーバーを起こし、 $(d_{xz})^2(d_{yz})^2(d_{xy})^1(d_{x^2-y^2})^1$ の高スピン状態から、 $(d_{xz})^2(d_{yz})^3(d_{xy})^1(d_{x^2-y^2})^0$ の中間スピン状態へと転移する。

最近著者らは SrFeO₂に Ln (Ln = Nd, Sm, Ho) を固溶させた物質を合成した[4]。これらの物質では Sr²⁺から Ln³⁺に価数が変化することを反映して、Fe の電荷を二価に保つように余分な酸素が面間に挿入されることが明らかとなった(図1)。このことにより面間の Fe-Fe 距離が SrFeO₂に比べ長くなる。上記で説明したように FeO₄ユニット間に働く Fe-Fe 直接相互作用がスピン転移にとって最も重要な因子と考

えると、Ln 固溶体のスピン転移圧は SrFeO₂に比べ上昇することが期待される。そこで本研究では、平面四配位鉄酸化物におけるスピン転移の面間距離の重要性を明らかにするために、Ho 固溶 SrFeO₂の高圧 X 線回折測定を行った。

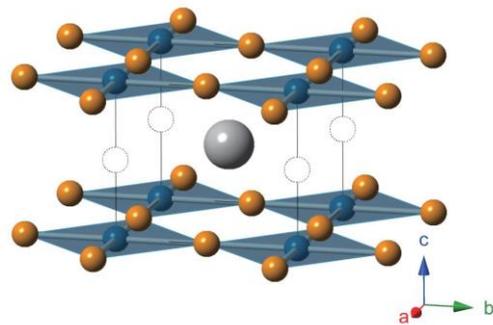


図1: SrFeO₂の結晶構造。灰色、青、オレンジの球がそれぞれ Sr, Fe, O の原子を表す。点線円は Ln 置換により余分に挿入される酸素サイトを示している。

2 実験

Ho25%固溶 SrFeO₂ (Sr_{0.75}Ho_{0.25}FeO_{2.125})の粉末試料において、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた高圧放射光 X 線回折実験を PF-AR NE1A で行った。入射光の波長は $\lambda=0.4130$ Åであり、ビームはコリメータを用いて 50 μ m に絞った。レニウムガスケットの約 120 μ m のサンプルホール内に入れた粉末試料の回折データを取得した。圧媒体はグリセリンを使用し、ルビー蛍光による圧力測定を行った。複数のルビーによる圧力測定から最高圧である 45GPa においても圧力勾配が 5GPa 以内であった。

3 結果および考察

図2に Ho25%固溶 SrFeO₂の高圧放射光 X 線回折パターンを示す。最高圧の 45GPa まで圧力の上昇に応じてピークが高角側にシフトしたが、ピークのパターンに変化はなかった。図3に Ho25%固溶体の格子定数の変化を SrFeO₂のデータとともに示す。図中の矢印はスピン転移に伴う体積現象を表している。Ho25%固溶体のスピン転移圧は 27GPa と実験結果が

ら決められた。予想とは異なり、Ho を固溶することによりスピンの転圧が減少している。このことは FeO_4 ユニット間に働く Fe-Fe 直接相互作用のみがスピンの転移圧を決めているのではないことを示している。ここで注目したいのは面内の相互作用である。先に示したようにスピンの転移は $d_{xz/yz}$ 軌道と $d_{x^2-y^2}$ 軌道のクロスオーバーにより起こる。 $d_{x^2-y^2}$ 軌道の不安定化は面内の Fe-O 距離が近づくほど顕著になる。Ho を置換すると Fe-O 距離が短くなるため (図 3a)、このことが転移圧を下げた可能性がある。すなわち、平面四配位のスピンの転移には面間の Fe-Fe 距離だけでなく面内の Fe-O 距離が重要な役割を果たしていることが示唆された。

4 まとめ

本研究では平面四配位鉄酸化物における圧力誘起スピンの転移の Ho 固溶の影響を調べた。その結果 Ho 固溶によりスピンの転移圧が下がることが分かった。このことは、スピンの転移に面間の Fe-Fe 距離だけでなく面内の Fe-O 距離も重要な役割を果たしていることを示唆している。より小さなランタノイド、例えば Lu の固溶体を作ればより転移圧を下げることもできるかもしれない。今後、転移を常圧にまで下げることができるようになれば、スイッチングデバイスなど新しい応用の道が開けるかもしれない。

参考文献

- [1] T. Kawakami *et al.*, *Nat. Chem.* **1**, 371 (2009).
- [2] T. Yamamoto *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 6036 (2011).
- [3] M. H. Wangbo and Köhler, *Nat. Chem.* **1**, 351 (2009).
- [4] T. Yamamoto *et al.*, *Inorg. Chem.* **55**, 12093–12099 (2016).

成果

T. Yamamoto *et al.*, *Inorg. Chem.* **55**, 12093–12099 (2016).

*yama@scl.kyoto-u.ac.jp

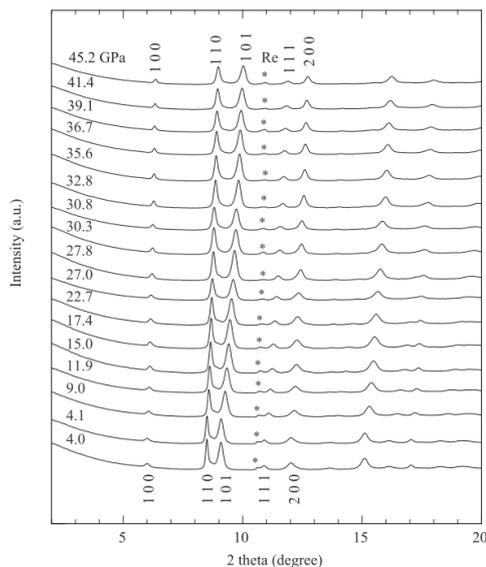


図 2 : Ho25%固溶 SrFeO₂ の高圧放射光 X 線回折パターン。

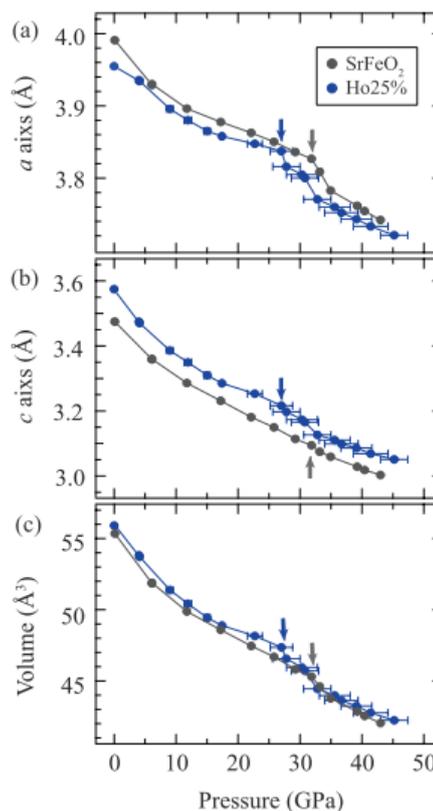


図 3 : Ho25%固溶 SrFeO₂ の格子定数の圧力依存性。