

# ペロブスカイト型遷移金属酸化物を用いた 光磁気機能材料の開発

柳沢 修実\*・吉田 正人\*\*

## Development of Photo-Magnetic Functional Device in Perovskite Transition-Metal Oxides.

Osami Yanagisawa\* and Masato Yoshida\*\*

### Abstract

In a past device, especially in the semiconductor, the signal is processed in an electronic group, and making of the device and minute speed-up have come to the limit. Then, if physical properties can be controlled by one photon and one electron (charge or spin), traversing this limit becomes possible.

In this research, the one that a cobalt oxide were baked as a sample by 1150 degrees was used. It was able to know the length of each axis of the crystal of each sample, the coordinates position, and the peak position, etc. by X rays diffracting the baked sample, and analyzing the result by the RIETAN program. As a result, it has been understood that cobalt is a perovskite type, a axis became a cobalt grating constant, and 4.95566 and b axis became and 4.95566

and c axis became 13.58417. and chrome is six Cata a axis became the grating constant of chrome, and 7.6282 and b axis became and 7.6282 and c axis became 15.3337..

Keywords : Magnetic materials., Chromates., Near-infrared light.

### 1. 緒 言

従来のデバイス、主に半導体においては信号を電子集団で処理しており、デバイスの微細化、高速化が限界にきている。そこで、一光子や、一電子（電荷またはスピン）で物性を制御することが出来ればこの限界を踏破するデバイスの作製が可能になる。

我々のグループが以前に行なった研究で、遷移金属酸化物の一つであるペロブスカイト型マンガン酸化物  $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$  において、低温、180K付近において（冷却に液体ヘリウムを必要とする温度領域）、近赤外パルスレーザー照射時に光誘起磁性と光誘起電荷整列（格子膨張）を発見した。<sup>[1-7]</sup>

光誘起磁性は電子スピン共鳴吸収によって見出され、光によって物質が磁石になったり、磁石でなくなったりする現象である。光誘起電荷整列はX線回折によって見出され、光によって物質内の  $e_g$  軌道の非局在電子が局在化・非局在化することにより、物質が収縮する現象である。

常温でこれらの光誘起現象の出現を目指し、遷移酸化物の中から磁気転移転（外部磁場に最も敏感）が室温に近いペロブスカイト型コバルト酸化物  $\text{Ln}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{CoO}_{3-\sigma}$  とクロム酸化物  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を選び粉末試料の作成を試みた。<sup>[8,9]</sup>

### 2. 実験方法

#### 試料作成

1. 炭酸ストロンチウム ( $\text{SrCO}_3$ )、酸化コバルト ( $\text{CoO}$ )、酸化イットリウム ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) の粉末のモル比をイットリウム0.33、ストロンチウム0.67、コバルト1となるように計算し、電子天秤を用いて正確に計量し乳鉢で混ぜ合わせ粉末試料を作成する。

また、クロムについては、試料の合成は行わず、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ のまま使用する。

2. 粉末試料を固形にするためにプレス機を用いて、約20トンの荷重をかけて固体試料を作成する。

\* 商船学科

\*\* 専攻科海上輸送システム工学専攻



図1 粉末試料

3. 卓上マッフル炉を用いて固体試料を焼成する。今回は、6時間かけて炉内温度を1150℃まで上げ、24時間焼成し、その後6時間かけて室温まで温度を下げるプログラムを組んだ。

<プログラム>

- 予約タイマー ; 0
- L温度 ; 0
- L係留 ; 0
- M速度 ; 3
- M温度 ; 1 1 0 0
- M係留 ; 2 4 : 0 0
- H速度 ; 3
- H温度 ; 1 5
- H係留 ; 0

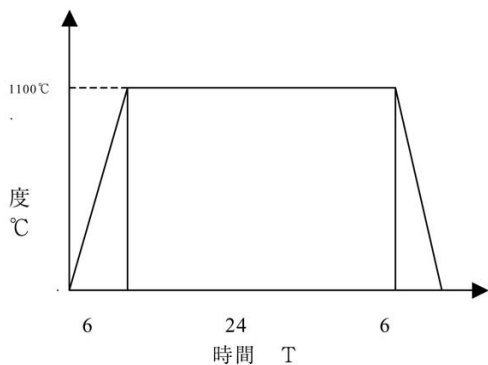


図2 卓上マッフル炉

4. 焼成した固体試料を乳鉢で粉末状態にしプレパラートに押し固めて、X線解析装置を使って回析を行う。

X線回折

X線回折をすることにより、結晶構造、原子の配置、また、それにより、全体の構造を知ることができる。

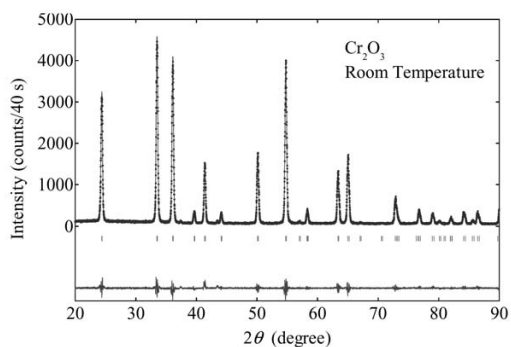
X線回折条件

- 電圧 40kv
- 電流 25mA
- レンジ 50kv
- タイムコンスタント 1秒
- ゴニオメーター 5~90°
- スキャンスピード 4°
- チャートスピード 20mm

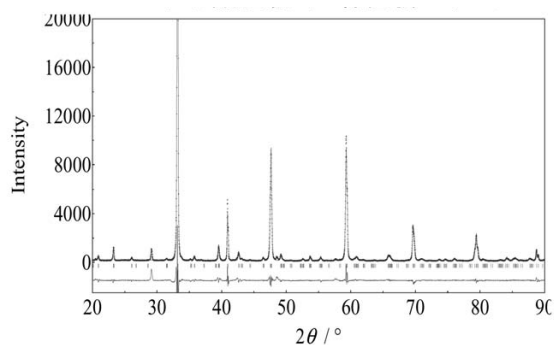


図3 X線回折装置

クロム酸化物のX線回折パターン



コバルト酸化物のX線回折パターン



5. リエタンプログラムを使って、リートベルト解析を行う。

リートベルト法

リートベルト法は、粉末X線回折や粉末中性子回折で得られた回折強度から、結晶の構造パラメータを精密化する方法である。測定された回折強度データと結晶の構造モデルを入力として与え、構造パラメータなどを動かすことで、計算された回折強度と測定された回折強度ができるだけ一致するように精密化する

リエタンプログラム

RIETANは、泉富士夫氏が作成した、Rietveld (リートベルト) 解析用プログラムのことで、粉末回折データを元に測定試料の格子定数、原子座標位置を算出することが出来る。ただ、Rietveld解析は万能な解析ではなく、与えた初期値に対して精密化を行う解析する。

リエタンプログラムの入力ファイル

- Cr2O3.bat : バッチファイル, プログラム
- Cr2O3.ins : 設定データ
- Cr2O3.int : X線実験データ

出力ファイル

- Cr2O3.lst : 出力ファイル
- Cr2O3.pat : X線計算結果
- Cr2O3.xyz : 原子座標位置

入力データ

- 回折実験の種類 粉末X線回折
- データ解析の種類 リートベルト解析
- 空間群 インターナショナルテーブルによる。
- 結晶のa,b,c軸の長さ・角度 d軸の角度
- イオンの占有率 ・x,y,z 座標

出力データ

- 最終信頼値 実験精度 計算の信頼値
- 各軸の長さ, 角度, 体積

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V
Cr2O3	4.95566	4.95566	13.58417	288.9127

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V
Y0.33Sr0.67CoO3	7.6282	7.6282	15.3337	892.27

座標位置

クロムと酸素

	neq	* g	= n	x	y
O	18	1.0000	18.0000	0.30543	0.00000
				0.00033	
Cr	12	1.0000	12.0000	0.00000	0.00000

z	B	U
25000	-0.128	-0.00162
	0.039	0.00050
0.34742	0.207	0.00262

コバルトと酸素

	neq	* g	= n	x	y
O	8	1.0000	8.0000	0.21694	0.00000
				0.00449	-
Co	8	1.0000	8.0000	0.24878	0.24706

z	B	U
0.00000	40.062	0.50740
-	2.046	0.02592
0.00000	1.264	0.01601

ピーク位置

クロム酸化物

No.	Phase	h	k	l	Code	2-theta	d	lobs	lcal
1	1	0	1	2	1	24.515	3.62813	67930	67924
2	1	0	1	2	2	24.577	3.62813	33599	33582

F(nucl)	F(magn)	POF	FWHM	m	Dd/d
95.6936	-	0.996	0.1604	6	0.01289
95.6936	-	0.996	0.1604	6	0.01285

コバルト酸化物

No.	Phase	h	k	l	Code	2-theta	d	lobs	lcal
1	1	0	0	2	1	11.577	7.63752	4294	2666
2	1	0	0	2	2	11.606	7.63752	2144	1318

F(nucl)	F(magn)	POF	FWHM	m	Dd/d
66.5841	-	1.247	0.1278	2	0.02201
66.5841	-	1.247	0.1278	2	0.02195

3. 実験結果

リエタンプログラムによるリートベルト解析の結果、各作成試料が単相試料になっていることが判った。

コバルトの格子定数は、a軸が4.95566, b軸が4.95566, c軸が13.58417となった。

クロムの格子定数は、a軸が7.6282, b軸が7.6282, c軸が15.3337となった。

また、コバルト試料はリートベルト解析の際最終信頼値 (Rwp) は13であった。

ペロフスカイト型結晶構造であり、また、クロム試料は六方晶になっていることがわかった。

4. 今後の課題

今後の課題は、近赤外線レーザー照射下に於ける、磁化率測定装置 (SQUID) による磁化率測定, 電子スピン共鳴装置 (ESR) によりスピンの配置を調べ、作成した試料の光磁気機能の可能性を探索する。

## 参考文献

- [1] Osami Yanagisawa, Mitsru Izumi, Kai-Hua Huang, Wei-Zhi Hu, Yi Shen, Kenji Nakanishi, Yoshihiro Takahashi, Hideo Nojima, 2000 Magnetic transitions in thin films of  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$
- [2] Osami Yanagisawa, Mitsru Izumi, Kai-Hua Huang, Wei-Zhi Hu, Yi Shen, Kenji Nakanishi, Yoshihiro Takahashi, Hideo Nojima, 2000 Comparative study of photo-induced effect on the charge-ordered state of  $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$  in powder and thin films
- [3] Yi Shen, Takahiro Nakayama, Masato Arai, Osami Yanagisawa, Mitsuru Izumi 2002 Magnetic phase transition and physical properties of spinel-type nickel manganese oxide.
- [4] Takahiro Nakayama, Osami Yanagisawa, Masato Arai, Mitsuru Izumi 2003 photo-induced effect on the electron-spin resonance in  $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CrO}_3$
- [5] Masato Arai, Takahiro Nakayama, Osami Yanagisawa, Mitsuru Izumi 2003 Structure and phase transitions of  $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$
- [6] Masato Arai, Takanobu Odagiri, Osami Yanagisawa, Mitsuru Izumi 2003 Photo-induced magnetism in  $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CrO}_3$
- [7] Osami Yanagisawa, Mitsuru Izumi, Wei-Zhi Hu, Kai-Hua Huang, Kenji Nakanishi, Hideo Nojima 1999 Evidence of photo-induced melting of the charge-ordered state in  $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$  by X-ray diffraction
- [8] R Mahendiran, A Kraychadhuri, A Chainani and D Sarna 1995 J.phys : Condens Matter 7 L561-L565
- [9] R.L Withers, M.James, and D.J. Goossen 2003 Journal of Solid Stat Chemistry 174 198-208