

# 新規な層状型物質 Ru 酸化物の結晶構造、輸送現象と磁気臨界現象の研究

## Study of crystal structure, transport properties and magnetic critical phenomena in novel layered Ru-oxides

プロジェクト代表者：片野 進（理工学研究所・教授）  
Susumu Katano (Graduate School of Science and Engineering・Professor)

### 1. 研究目的

本研究が対象とする層状ルテニウム酸化物は化学式で  $A_{n+1}Ru_nO_{3n+1}$  と表現される。ここで  $A$  はアルカリ土類金属の  $Ca$  または  $Sr$  である。この物質群では  $Ru$  元素の周りを  $O$ （酸素）が八面体的に取り囲んでおり、この八面体が二次元的に連なって層状構造を形作るという特徴的な結晶構造を持つ。上記の化学式で  $n$  は単位格子中の  $RuO_2$  面の数を表し、 $n$  が大きくなるほど結晶構造は二次元的から三次元的へと移行する。特に  $n=1$  の場合の  $Sr_2RuO_4$  は低温で超伝導を示すが、超伝導に参与する電子対の電子スピン磁気モーメントが平行な三重項を形成する特異な系であることが確実視されている。この超伝導の発見以来、この物質群の研究は活発に推進されて、輸送現象的には金属、絶縁体、金属-非金属転移や超伝導を示し、磁気的には強磁性、反強磁性、常磁性を示すなど多様な物性が出現することが明らかになってきた。

ここでは新しい系、 $n=2$  の  $A_3Ru_2O_7$  に注目する。この系は二層の  $RuO_2$  面を持つ擬二次元的な結晶構造を持つ。 $A$  が  $Sr$  の  $Sr_3Ru_2O_7$  では低温まで磁気的な秩序が観測されないが、電子間の強い相互作用のために低温で反強磁性的なスピンの揺らぎが存在することが示されている。一方、近年この系において、磁化が磁場の関数として 8 T（テスラ）付近で非線形的に急激に増大するメタ磁性と呼ばれる現象が観測された。このようなメタ磁性転移は極低温で起こり、絶対零度の低温下で磁場や圧力によって誘起される量子現象として捉えることができる。輸送現象としての電気伝導は全温度で金属的であり、結晶構造には特段の変化は起きない。

一方の  $Ca_3Ru_2O_7$  では 56 K の温度で  $Ru$  の磁気モーメントが二重層内では平行、 $c$  軸方向の層間では反平行にそろった反強磁性秩序を起こすとされている。さらに温度を下げると 48 K で擬二次元面内では結晶が伸びるが面間では縮むという構造相転移が起こる。これとともに面間の抵抗が急激に増大し、この方向では絶縁体的になるという強い異方性を示す。

本研究では、このように多様な物性を示す新規な層状物質  $Ru$  酸化物  $A_3Ru_2O_7$  系のスピン状態をミクロな立場から明らかにすること、輸送現象の異方性を詳しく調べ、これらと結晶構造との関連を示すことを目的とした。さらにこれら  $Sr$  系と  $Ca$  系の固溶体の研究に着手し、両者の物性の変化を明らかにするとともに未知の物性の探索を行なう。

### 2. 結果と考察

輸送現象や磁性などの異方性を明らかにするためにはその第一歩として純良な単結晶を

使用することが最も重要である。このため浮遊帯熔融法 (Floating Zone Method) を採用し単結晶育成を進めた。育成条件の探索の結果、不純物の混入のない良質で $\text{mm}^3$ 級の大きさの結晶が得られるようになり、物性の精密測定が可能になった。

まず $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ については上記のように磁場下でメタ磁性転移を起こすが、このときのスピンの動的な性質である磁気揺らぎを明らかにするために中性子散乱実験を行った。この実験ではこれまでよりもエネルギー分解能を上げ、より低温にした。この結果、磁化が急激に増大する磁場近辺で強磁性的な磁気揺らぎが大きく増大することが明らかになった。低磁場側では反強磁性的な磁気揺らぎを示す電子間相互作用の強いフェルミ液体状態を示していたが、これが磁場とともに壊れ強磁性ゆらぎが優勢になって非フェルミ液体状態という新しい相に変化することも明確になった。この物質の示す特異な磁性を理解する上で重要な結果である。

$\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ に対してはこれまで測定がなかった面間 ( $c$ 軸方向) の熱電能の測定を行った。擬二次元的な $ab$ 面内と $c$ 軸方向では、 $ab$ 面内の値が $c$ 軸方向の10倍程度大きく、結晶構造の次元性と対応して異方的な電子状態を有することを示した。ともに48 Kでの構造相転移に対応して大きな異常を示す。特に $ab$ 面内の熱電能は符号が正から負へ不連続に変化する。これはキャリアがホールから電子に変わったことを示している。得られた結果は今後定量的な解析を行うことによって電子状態の理解につなげていく。

この系では56 Kの温度で反強磁性転移を示す。これまでの多結晶による実験では前述のように、10 Kの低温ではRuの磁気モーメントが二重層内では平行、 $c$ 軸方向の層間で反平行にそろった構造をとることを提案してきた。これまでに得られた純良単結晶を用いて最近、中性子散乱実験によって反強磁性構造を調べた。この結果、詳細な磁気構造の決定は今後のデータ解析に待たなければならないが、概ねこれまで提案してきた磁気構造が成立していることが確かめられた。しかも低温では磁気モーメントは結晶の $b$ 軸方向を向いているが48 Kの構造相転移温度に上昇するとこの磁気モーメントの向きが $a$ 軸方向に向きを変えするという新しい結果が得られた。今後、実験結果を詳しく解析し、磁気構造の全体像を解明していく。

これらの結果を踏まえ、特徴ある結晶構造の異方性と電子状態や磁性の相関を探るために固溶体の研究に着手した。まず単結晶育成の経験の深いCa側から始め、 $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ にSrを置換することにした。現在まで固溶体 $\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ で $x=3.0$ から2.0近くまで、試行錯誤を繰り返しながら育成条件を探索してきた。X線回折によってこれらの試料の結晶性や不純物の有無を評価し、不純物のない純良な単結晶が得られていると結論できた。

室温でのX線回折によれば、 $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ では $ab$ 面での格子定数が異なっていたのが、Srの置換とともに等しくなってくることがわかった。これはRu-Oの作る八面体の歪み( $c$ 軸の周りの回転と傾き)が次第に小さくなってきたことを表している。

このような単結晶を用いて、これまで比熱、電気抵抗、磁化率などを測定してきた。結果は、Srの置換とともに反強磁性転移温度、構造相転移を示す温度がともに低下し、特に構造相転移温度での物性値の異常は大きく抑えられることがわかった。Ru-O八面体の歪みの解消と構造相転移とが密接に関連していることがわかる。実験結果はSr置換とともに電子構造の異方性が抑制されることを示している。