

氏名	岩田 広太郎
博士の専攻分野の名称	博士 (理学)
学位記号番号	博理工甲第 722 号
学位授与年月日	平成 21 年 3 月 24 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	層状ルテニウム酸化物 $\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ の構造と物性
論文審査委員	委員長 教授 片野 進 委員 教授 佐宗 哲郎 委員 教授 佐藤 一彦 委員 准教授 小坂 昌史

## 論文の内容の要旨

本研究の対象である層状ペロブスカイト型ルテニウム酸化物  $(\text{Sr,Ca})_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n=1,2,3, \infty$ ) の物質系では次元性や強磁性－反強磁性相関の競合から様々な物性を提供する。また、さらにこの物質系は外部パラメータ (磁場、圧力) や元素置換に対して敏感であることが知られている。 $n=2$  である  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  は常磁性金属であり、磁化測定や中性子非弾性散乱の結果から磁気相互作用の競合が強い系であることが明らかになっている。また、磁場誘起によるメタ磁性の近傍での量子臨界現象が近年盛んに議論されている。一方  $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  は 56K で反強磁性転移、48K で構造相転移を示し、基底状態では反強磁性擬二次元金属であることが最近の研究により明らかにされている。本研究ではこれら  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  と  $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  の混晶系である  $\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) を研究対象とした。この物質系は強磁性相互作用と反強磁性相互作用の競合、構造の歪みと物性の相関の観点から過去にもいくつか報告があるが、不純物の混入など試料に問題があり統一的な見解は得られていない。また、異方性の測定など精密な物性測定には大型の単結晶が不可欠であるため未だ報告はない。そこで我々はこの系の本質的な物性を得るべく、浮遊帯域熔融法 (FZ 法) を用いて純良な全置換領域の単結晶育成を行い、元素置換 (Sr から Ca) による結晶構造の歪みを連続的に変化させ、磁性や伝導の変化と新規相の探索を目的として研究を行った。さらに粉末中性子回折実験を行うことにより、結晶構造の変化、特に  $\text{RuO}_6$  八面体の歪みに注目しその変化を追うことにより、構造と磁性、伝導などの物性との相関について考察を行った。また、両エンド物質  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  と  $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  に対しても FZ 法により得た純良な単結晶を用いて未だ解明されていない磁気的性質について中性子散乱実験を行った。以下に実験内容と得られた結果、考察を記述する。

### ・ $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ の単結晶極低温磁場中における中性子非弾性散乱

$\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  の磁場誘起量子臨界現象における磁気揺らぎを観測するために米国 NIST において実験を行った。その結果、零磁場においては不整合な反強磁性揺らぎが優勢であったが、メタ磁性転移後においては強磁性揺らぎが優勢となっていくことが明らかになった。

### ・ $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ の単結晶磁気弾性散乱

$\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  の反強磁性秩序温度 (56K) 以下の磁気構造を調べるために日本原子力研究開発機構において実験を行った。その結果、磁気モーメントは 56K から 48K までは結晶の a 軸方向に、48K 以下では b 軸に向いていることが分かった。また、磁気モーメントの大きさは 10K では  $1.8\mu_B$ 、50K では  $1.1\mu_B$  であると決定した。

### ・ $\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ の単結晶育成、基礎物性測定、粉末中性子回折実験

FZ 法により  $\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  の単結晶育成を行った。この系の単結晶育成において問題となるのが原料のひとつである  $\text{RuO}_2$  が高温で蒸発しやすいということに起因した組成の変化である。これにより  $(\text{Sr},\text{Ca})_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$  の 1-1-3 相 ( $n=\infty$ )、2-1-4 相 ( $n=1$ )、4-3-10 相 ( $n=3$ ) などの不純物混入が考えられる。これらの不純物相には強磁性体が含まれており、わずかな混入においてもその物性に影響を及ぼす可能性があり、過去の報告においてもこれらが問題となっていた。これらの不純物相を極力なくするために育成条件である仕込み組成比、育成速度、育成雰囲気などを変化させ、最適条件を見出し、全置換領域における純良な単結晶を得ることができた。

得られた単結晶試料を用いて X 線回折、磁化、比熱、電気抵抗などの基礎物性測定を行い、それぞれの組成での物性を明らかにし過去の報告とは異なる温度組成相図を完成させた。その結果  $0.5 \leq x \leq 1.2$  に強磁性相関の強いクラスターガラス相、 $1.2 \leq x \leq 3.0$  に反強磁性 2 次元金属相が存在することが明らかになり、その境界  $x=1.2$  では格子定数の不連続な飛びが観測された。クラスターガラス相においては電子比熱係数が急激に増大し、約  $200\text{mJ}/\text{Ru mol K}^2$  にも達した。反強磁性 2 次元金属相においては Ca 濃度を増加すると相転移温度は上昇していき、また磁化容易軸の c 軸方向から ab 面内方向への連続的な変化が観測された。

これらの結果と構造との相関を調べるために粉末中性子回折による構造解析を行った。この系において物性に大きな影響を与えるのは  $\text{RuO}_6$  八面体の結晶軸に対する回転と傾きである。 $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  においては回転のみが、 $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  には回転と傾きが存在する。実験は  $x=1.0, 1.5, 2.0$  の単結晶試料を粉末にし、日本原子力研究開発機構において行った。得られたデータを解析した結果、以下のことが分かった。 $x=1.0$  の試料に関しては  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  と比較して  $\text{RuO}_6$  八面体の回転が大きくなっていった。理論による考察において回転が大きくなることによりバンド幅の減少、状態密度の上昇が予測されており、得られた結果は妥当であるといえる。 $x=1.5, 2.0$  では置換濃度  $x$  が大きくなるとともに  $\text{RuO}_6$  八面体の傾きが大きくなった。このことから傾きの大きさと反強磁性秩序に大きな相関があることが明らかになった。また、反強磁性秩序温度以下では磁気ブラッグ反射も観測され、その強度から置換濃度  $x$  が大きくなるとともに基底状態における磁気モーメントが大きくなっていくことが明らかになった。これは帯磁率、磁化過程の測定結果と一致する。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は、層状ルテニウム酸化物固溶体  $\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  の Sr と Ca の組成比を変化させ、磁化、比熱、電気抵抗などの基礎物性を精密に測定するとともに、代表的な試料に対して中性子回折実験を行い、結晶構造の微細な変化を詳細に調べたものである。これらの実験により両端物質が示す特徴的な物性が固溶体をつくることによって大きく変化し、新規な磁性相が出現し、熱特性や伝導特性が急激に変わることを明らかにした。これらの結果をまとめることによって正確な温度-組成相図を初めて示すとともに、これら電子状態の変化が結晶構造の微細な構造歪みに起因することを明らかにしたものである。

層状ペロブスカイト型ルテニウム酸化物  $(\text{Sr,Ca})_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$  (ここで  $n$  は 1,2,3, $\infty$  で Ru-O 面の層数を示す) は結晶構造の次元性や強磁性・反強磁性相関の競合から様々な物性を提供する。また、この物質系は外部パラメータ(磁場、圧力)や元素置換に対して極めて敏感であることが知られている。本論文に関係する  $n = 2$  である  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  は、強く増強された常磁性金属であるが、磁化測定や中性子非弾性散乱の結果から磁気相互作用の競合が強い特異な系であることが明らかになっている。また、8 テスラの磁場によってメタ磁性転移が誘起され、その磁場近傍での量子臨界現象は近年盛んに議論されてきた。一方  $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  は 56K で反強磁性転移、48K で構造相転移を示し、低温で軌道秩序状態の形成が示唆されている。電気伝導に関しては、基底状態で反強磁性擬二次元金属であることが最近の研究によって明らかになっている。

申請者は、本研究でこれら  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  と  $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  の固溶体である  $\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 3.0$ ) を研究対象とした。この物質系は上に述べたように強磁性相互作用と反強磁性相互作用の競合、構造の歪みと物性の相関の観点から興味深く、過去に報告があるが、不純物の混入など純良な単結晶の育成が困難なため統一的な見解は得られていなかった。また、異方性の測定などの精密な物性研究には大型の純良な単結晶が不可欠であるため未だ報告がない。申請者はこの系の本質的な物性を明らかにするために、浮遊帯域溶融法(FZ法)を用いて全置換領域で純良な単結晶の育成を行った。この系の結晶育成において問題となるのは原料のひとつである  $\text{RuO}_2$  が高温で蒸発しやすいということに起因した組成の変化である。これにより  $(\text{Sr,Ca})_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$  の 1-1-3 相 ( $n = \infty$ )、2-1-4 相 ( $n = 1$ )、4-3-10 相 ( $n = 3$ ) などの不純物混入が考えられる。これらの不純物相には強磁性体が含まれており、わずかな混入でも物性に重大な影響を及ぼす可能性がある。申請者はこれらの不純物相を極力なくすため育成条件である仕込み組成比、育成速度、育成雰囲気などを細かく変化させ、最適条件を見出し、全置換領域における純良な単結晶を得ることに初めて成功した。

こうして得られた単結晶試料を用いて、申請者は、X線回折、磁化、比熱、電気抵抗などの基礎物性測定を行い、それぞれの組成での物性を明らかにし、過去の報告とは異なる正確な温度-組成相図を完成させた。それによると  $0.5 \leq x \leq 1.2$  で強磁性相関の強い新規なクラスターガラス相、 $1.2 \leq x \leq 3.0$  で反強磁性二次元金属相が存在することが明らかになり、その境界  $x=1.2$  では格子定数の不連続な飛びが観測された。クラスターガラス相においては電子比熱係数が急激に増大し、約  $200 \text{ mJ/Ru mol K}^2$  にも達した。反強磁性二次元金属相においては Ca 濃度が増加すると転移温度は上昇していき、また磁化容易軸は  $c$  軸方向から  $ab$  面内方向へと連続的に変化することがわかった。

さらに申請者は、これらの結果と構造との相関を調べるために粉末中性子回折による構造解析を行った。この系において物性に大きな影響を与えるのは  $\text{RuO}_6$  八面体の結晶軸に対する回転と傾きである。 $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$

においては回転のみが、 $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  には回転と傾きが存在する。実験は  $x=1.0, 1.5, 2.0$  の単結晶試料を粉末にして行った。得られたデータを解析し、以下のことを明らかにした。 $x=1.0$  の試料に関しては  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  と比較して  $\text{RuO}_6$  八面体の回転が大きくなった。理論的考察においても回転が増大することによるバンド幅の減少、状態密度の上昇が予測されており、得られた結果は妥当であるといえる。 $x=1.5, 2.0$  では置換濃度  $x$  が増えるとともに  $\text{RuO}_6$  八面体の傾きが大きくなった。このことから傾きの大きさと反強磁性秩序に強い相関があることが明らかになった。また、反強磁性秩序温度以下では磁気ブラッグ反射も観測され、その強度から置換濃度  $x$  が増大するとともに基底状態における磁気モーメントが大きくなっていくことも明らかになった。これは帯磁率、磁化過程の測定結果と一致する。

以上のように、申請者はこれまで作製が困難であった純良な大型単結晶を全濃度領域で育成し、これらの単結晶を用いて精密な物性実験を行い電子状態の大きな変化を明らかにした。さらに得られた実験結果をまとめ正確な相図を完成させるとともに、結晶構造の僅かな歪みと電子構造の変化を関連付けた。これらの点が学位論文の審査において高く評価された。

本論文の基礎物性に関する研究成果は、査読制度のある国際学術誌に申請者が第一著者として1編が掲載されている。また本論分に関連して共著論文1編が国際学術誌に掲載されている。さらに査読制度のある国際会議の会議録に、第一著者として関連論文3編が掲載されている。成果発表は磁性国際会議、強相関電子系国際会議、低温物理学国際会議で行い、日本物理学会では複数回発表している。

以上から、本論文は学位論文に十分値すると判断され、学位論文審査委員会は全員一致して合格と判定した。