

新規強相関ペロブスカイト型 Ru 酸化物

$A_3\text{MgRu}_2\text{O}_9$ ($A = \text{Sr}, \text{Ca}$) における逐次磁気転移

Successive magnetic phase transitions of novel highly-correlated perovskite-type ruthenates $A_3\text{MgRu}_2\text{O}_9$ ($A = \text{Sr}, \text{Ca}$)

物理学専攻 相賀 拓郎

AIGA Takuro

1 はじめに

ペロブスカイト型 Ru 酸化物では、 $4d$ 軌道を持つ Ru の遍歴性と局在性に起因して多彩な物性が現れる。代表的な例として、 Sr_2RuO_4 のスピン 3 重項超伝導 [1]、 Ca_2RuO_4 の金属絶縁体転移がある [2]。さらに、 SrRuO_3 の遍歴強磁性や [3][4]、 CaRuO_3 の異常なパワリ常磁性も興味深い [4][5]。

本研究ではペロブスカイト型 Ru 酸化物 ARuO_3 に着目し、Ru サイトを非磁性の Mg で置換することで新たな Ru ネットワークを構築すること、 A サイトのイオン半径を変えることで電子状態を劇的に変化させることを目的とし、興味深い物性の発現を目指した。

2 実験方法

合成には水熱法を用いた。組成分析には卓上走査型電子顕微鏡 (JCM-6000 Plus) に付属するエネルギー分散型 X 線分光装置を使用した。単結晶 X 線構造解析にはデスクトップ単結晶 X 線構造解析装置 (XtaLAB mini) を用いた。さらに得られたデータは OLEX² で解析した。初期構造の決定には直接法のパッケージ (ShelxT) を、精密化には最小 2 乗法のパッケージ (ShelxL) を用いた。磁化の測定には SQUID 磁束計 (MPMS-XL) を使用した。電気抵抗率の測定はデジタル超高抵抗計/微小電流計 (AD-CMT, 5450)、あるいは定電流電源 (Keithley2400) と微小電圧計 (Keithley2182) を組み合わせて用い、温度制御には MPMS-XL の温度制御機能を使用して 2 端子法で行った。

3 結果

3.1 合成結果

水熱合成法により 2 つの新規 Ru 酸化物 $A_3\text{MgRu}_2\text{O}_9$ ($A = \text{Sr}, \text{Ca}$) の単結晶合成に成功した (図 1)。 $\text{Sr}_3\text{MgRu}_2\text{O}_9$ は SrO_2 , MgO_2 , RuO_2 , H_2O を金チューブに封入し、 650°C , 150 MPa の条件で 4 日間反応させることで得られた。 $\text{Ca}_3\text{MgRu}_2\text{O}_9$ は CaO , $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, RuO_2 , MgO_2 , H_2O を金チューブに封入し、 650°C , 150 MPa の条件で 4 日間反応させることで得られた。

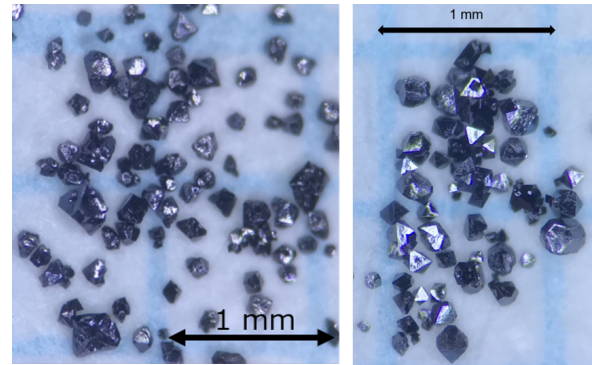


図 1: 結晶の光学顕微鏡写真。左が $\text{Sr}_3\text{MgRu}_2\text{O}_9$ で、右が $\text{Ca}_3\text{MgRu}_2\text{O}_9$ である。

3.2 $\text{Sr}_3\text{MgRu}_2\text{O}_9$ の結晶構造

$\text{Sr}_3\text{MgRu}_2\text{O}_9$ の単結晶 X 線構造解析を行った。その結果、結晶系は Trigonal, 空間群は $P\bar{3}m1$ (#164), 格子定数は $a = 5.5512(7)\text{ \AA}$, $c = 6.8237(10)\text{ \AA}$ であることがわかった。組成式より Ru の価数は 5 価と見積もられる。図 2(左) に a 軸方向から眺めた結晶構造を示す。 MgO_6 八面体と RuO_6 八面体が 1 : 2 の割合で c 軸方向に交互に積層しており、それらの間に

Sr^{2+} イオンが入り込むことによりペロブスカイト構造を形成していることがわかる。図 2(右) に c 軸方向から眺めた Ru と Mg のネットワークを示す。最近接の Mg どうしは三角格子を、最近接の Ru どうしはハニカム格子を形成している。このハニカム格子は同一平面上になく凹凸がある。

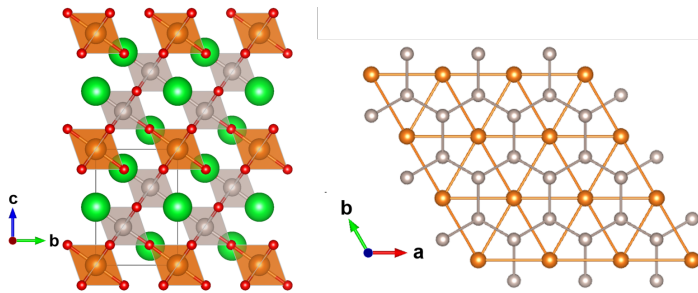


図 2: (左) a 軸方向から眺めた $\text{Sr}_3\text{MgRu}_2\text{O}_9$ の結晶構造。緑色球が Sr、灰色球が Ru、オレンジ球が Mg、赤色球が O を示している。(右) c 軸方向から眺めた $\text{Sr}_3\text{MgRu}_2\text{O}_9$ の Ru と Mg のネットワーク。Ru どうしは凹凸のあるハニカム格子を Mg どうしは三角格子を形成している。

3.3 $\text{Sr}_3\text{MgRu}_2\text{O}_9$ の磁性

図 3 に $\text{Sr}_3\text{MgRu}_2\text{O}_9$ の 1, 1.5, 2, 5, 7 T の磁場で測定した磁化率の温度依存性を示す。ただし、本論文では磁化を磁場で割ったものを磁化率と呼ぶことにする。1 T の磁化率は、310 K 付近に幅の広い極大を示し、270 K 付近で急激に立ち上がる磁気転移を示す。7 T の磁化率は 270 K 付近で下方向にわずかな折れ曲りを示している。

310 K 付近で幅の広い極大を示す挙動は、低次元反強磁性体において見られる挙動と類似している。これは本物質の 2 次元的な Ru の凹凸ハニカムネットワークに起因している可能性が考えられる。270 K 付近で急激に立ち上がる磁気転移は、磁化の大きさが非常に小さいこと、7 T の磁化率が 270 K 付近で下方向にわずかな折れ曲りを示していることから弱強磁性を伴う反強磁性転移によるものと考えられる。

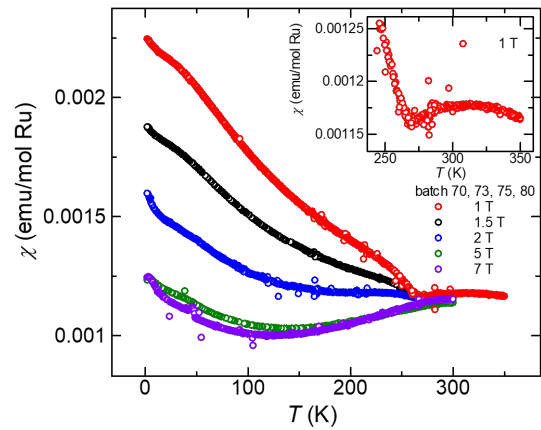


図 3: $\text{Sr}_3\text{MgRu}_2\text{O}_9$ の磁化率の温度依存性。印加した磁場は 1, 1.5, 2, 5, 7 T である。挿入図は高温部の拡大図。

3.4 $\text{Sr}_3\text{MgRu}_2\text{O}_9$ の電気抵抗率

図 4 に 2 端子法での $\text{Sr}_3\text{MgRu}_2\text{O}_9$ の電気抵抗率の温度依存性を示す。300 K での電気抵抗率の値は $\rho = 10 \text{ } \Omega\text{cm}$ 程度であった。バンドの占有率の観点からは金属的な導電性が期待されるが、本物質では温度の低下に伴い抵抗率が増加する非金属的挙動を示した。磁気転移温度付近には明確な異常は観測されなかった。電気伝導メカニズムを調べるために解析したところ、バリアブルレンジホッピング (VRH) 機構による電気伝導が実現している可能性が示唆された。

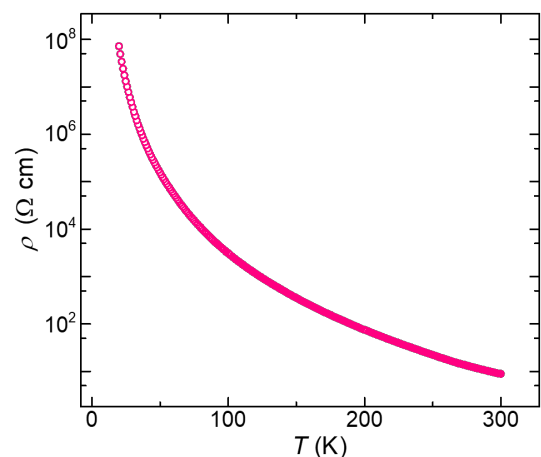


図 4: $\text{Sr}_3\text{MgRu}_2\text{O}_9$ の電気抵抗率の温度依存性。

3.5 $\text{Ca}_3\text{MgRu}_2\text{O}_9$ の結晶構造

$\text{Ca}_3\text{MgRu}_2\text{O}_9$ の単結晶 X 線構造解析を行った。その結果、結晶系は Orthorhombic, 空間群は $Pnma$ (#62), 格子定数は $a = 5.5290(6) \text{ \AA}$, $b = 7.6958(10) \text{ \AA}$, $c = 5.3938(7) \text{ \AA}$ であることがわかった。組成式より Ru の価数は 5 価と見積もられる。 $\text{Ca}_3\text{MgRu}_2\text{O}_9$ の結晶構造を図 5 に示す。この解析では Ru と Mg のサイトの区別はつかなかった。この物質では MgO_6 あるいは RuO_6 八面体が 1 : 2 の割合でランダムに存在し、3 次元的に頂点共有している。そしてその隙間に Ca^{2+} イオンが入り込むことで斜方晶系ペロブスカイト構造を形成している。この構造では Ca^{2+} イオンの半径が小さいため、八面体同士の結合が交互に折れ曲がっていることがわかる。この物質の構造は CaRuO_3 の Ru サイトの 1/3 を Mg でランダムに置換した構造とみることができる。

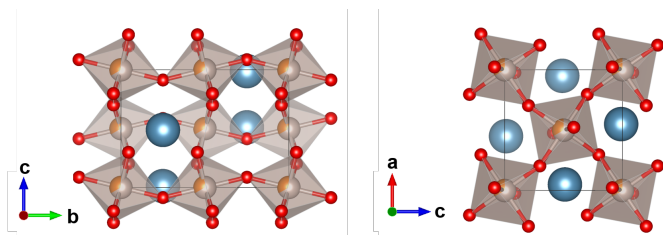


図 5: $\text{Ca}_3\text{MgRu}_2\text{O}_9$ の結晶構造。青色球が Ca, 灰色球が Ru, 橙色球が Mg, 赤色球が O を示している。左に示すのが a 軸方向から眺めた場合で、右に示すのが b 軸方向から眺めた場合である。

3.6 $\text{Ca}_3\text{MgRu}_2\text{O}_9$ の磁性

図 6 に $\text{Ca}_3\text{MgRu}_2\text{O}_9$ の 0.01 T, 0.1 T, 1 T, 5 T の磁場で測定した磁化率の温度依存性を示す。この物質は 2 段階の磁気転移を示す。磁化率は 300 K から温度の低下に伴いキュリー・ワイス則に従って増加していく。そして 140 K 付近で磁化が急激に立ち上がる転移を示す。この温度を T_{c1} と定義する。磁化率は約 35 K 以下でゼロ磁場冷却 (ZFC) 過程の場合と磁場中冷却 (FC) 過程の場合とで枝分かれしていることがわかる。この枝分かれが生じる温度を T_{c2} と定義する。 T_{c1} の磁気転移は磁化の大きさより弱強磁性を

伴う反強磁性転移だと考えられる。 T_{c2} の磁気転移はスピングラスだと考えられる。

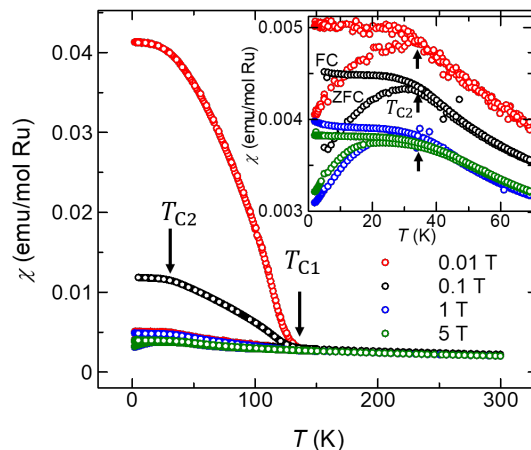


図 6: $\text{Ca}_3\text{MgRu}_2\text{O}_9$ の磁化率の温度依存性。印加した磁場は 0.01 T, 0.1 T, 1 T, 5 T である。挿入図は低温部の拡大図。

図 7 に $\text{Ca}_3\text{MgRu}_2\text{O}_9$ の 5 K, 50 K, 100 K, 150 K の温度で測定した磁化曲線を示す。印加磁場は $-7 \text{ T} < B < 7 \text{ T}$ である。5 K, 50 K, 100 K における磁化曲線はほぼ直線的な挙動を示し、自発磁化を持っている。150 K における磁化曲線は原点を通る直線的な挙動である。このことは、 T_{c1} の磁気転移が弱強磁性を伴う反強磁性転移であるという磁化率からの解釈を裏付けている。

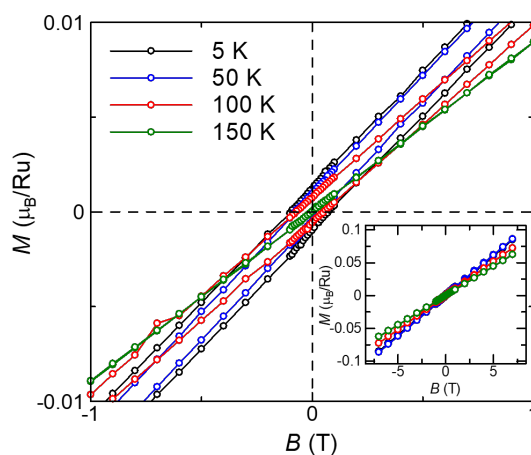


図 7: $\text{Ca}_3\text{MgRu}_2\text{O}_9$ の 5 K, 50 K, 100 K, 150 K における低磁場付近の磁化の磁場依存性 (磁化曲線)。挿入図は全磁場領域。

スピングラスにおいて通常みられる磁化の緩和現象が T_{c2} 以下で観測されるかを調べるために、磁化の時間依存性を測定した。測定条件を以下に示す。300 K から 80 K までゼロ磁場で冷却し、80 K で 7 T の磁場を印加した後、10 K まで降温する。10 K に達したら、 T_w の時間で保持した後、磁場を切り、その後の残留磁化の時間依存性を記録した。その結果を図 8 に示す。時間の経過に伴って磁化が緩和する挙動が観測された。これは T_{c2} の磁気転移がスピングラスであることを示唆する。しかし、通常のスピングラスでみられる T_w 依存性は明確に現れなかった。

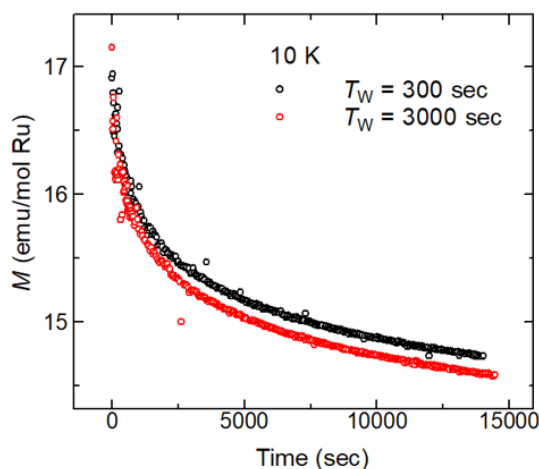


図 8: $\text{Ca}_3\text{MgRu}_2\text{O}_9$ における磁化の時間依存性。

3.7 $\text{Ca}_3\text{MgRu}_2\text{O}_9$ の電気抵抗率

$\text{Ca}_3\text{MgRu}_2\text{O}_9$ の 300 K での電気抵抗率の値は $\rho = 1 \text{ } \Omega\text{cm}$ 程度であった。電気抵抗率は温度の低下に伴い増加する非金属的な挙動を示した。

4 考察

$\text{Sr}_3\text{MgRu}_2\text{O}_9$ の電気抵抗率は 300 K で $\rho = 10 \text{ } \Omega$ と、ある程度の導電性があり、温度の低下に伴い抵抗率が増加する VRH 型を示した。磁性は $T_c = 270 \text{ K}$ 付近で弱強磁性を伴う反強磁性転移を示した。電気抵抗率が非金属的である要因の一つとして、構造の乱れが誘起するアンダーソン局在が起きていることが考えられる。さらに Ru の価数は 5 価であり Half-filled の状態であるため、Mott の機構による絶縁体化の可能性も考えられる。その結果、反強磁性秩序が形成され

ているのかもしれない。

$\text{Ca}_3\text{MgRu}_2\text{O}_9$ の電気抵抗率は非金属的な挙動を示した。磁性は T_{c1} で弱強磁性を伴う反強磁性転移、 T_{c2} 以下でスピングラスを示唆する多段階の磁気転移を示した。以上の結果を CaRuO_3 を母物質として Ru サイトの 1/3 を Mg でランダムに置換すると物性がどう変化するかという観点で考察を行ってみる。母物質である CaRuO_3 は常磁性金属である。しかし、キュリーワイス型の磁化率を示すことや、潜在的に強磁性的傾向を示すことから通常のパウリ常磁性金属とは大きく異なっている。 CaRuO_3 の Ru サイトを Mg で置換することで、Ru の価数が 4 価から 5 価に変化する。その結果、Mott 局在を誘起し、電気抵抗率が非金属的になったことが考えられる。さらに $\text{Ca}_3\text{MgRu}_2\text{O}_9$ では Ru サイトと Mg サイトにランダムネスが存在するため、構造の乱れによるアンダーソン局在が起きている可能性も考えられる。 T_{c2} のスピングラスを示唆する磁気転移は、 CaRuO_3 の潜在的な強磁性的傾向と、Mg 置換により Ru の局在性が強まったことによる反強磁性的傾向が競合していることが起源かもしれない。

5 おわりに

本研究で新たに発見した Ru 酸化物は、導電性と磁性が共存した興味深い物性を示す。特に、 $\text{Ca}_3\text{MgRu}_2\text{O}_9$ のスピングラス的な磁性の起源が遍歴強磁性と局在反強磁性の競合によるものだとすると大変興味深い。

参考文献

- [1] Y. Maeno *et al.*, *Nature* **372** (1994) 532.
- [2] C. S. Alexander *et al.*, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 8422.
- [3] A. Kanbayasi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **41** (1976) 1876.
- [4] R. J. Bouchard *et al.*, *Mat. Res. Bull.* **7** (1972) 873.
- [5] A. Koriyama *et al.*, *J. Alloys Compds.* **372** (2004) 58.