

氏名	木山隆
学位(専攻分野)	博士(理学)
学位記番号	理博第2065号
学位授与の日付	平成11年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	理学研究科化学専攻
学位論文題目	遍歴電子磁性体 (Sr-Ca)RuO ₃ の物性 Physical and chemical properties itinerant-electron magnetic system (Sr-Ca)RuO ₃ (主査)
論文調査委員	教授 小菅皓二 教授 高野幹夫 教授 新庄輝也

論文内容の要旨

高温超伝導体の発見以来、遷移金属酸化物の研究が活発に行われているが中でもRuの酸化物は非常に興味深い物質群である。例えばRuddlesden-Popper相(A_{n+1}B_nO_{3n+1})のn=1にあたる(Sr, Ca)₂RuO₄はAサイトをSrからCaに置換していくとバンド幅が変わることにより物性が変化することが報告されている。Sr₂RuO₄は超伝導体(Tc~1.5K)であるが、SrをCaで置換したCa₂RuO₄は反強磁性絶縁体となる。また、n=2の(Sr, Ca)₃Ru₂O₇はCa₃Ru₂O₇が基底状態では反強磁性絶縁体、CaをSrで置換していくと弱い強磁性を示しSr₃Ru₂O₇は強磁性に近い金属ではないかと議論されている。さらにパイロクロア構造をとる物質についてもTl₂Ru₂O₇は金属絶縁体転移を示す等非常に興味深い。本研究で取り上げた(Sr, Ca)RuO₃はRuddlesden-Popper相のn=∞にあたる。SrRuO₃は4d遷移金属酸化物としては極めて珍しくTc~160Kで強磁性を示す。もう一方のCaRuO₃は-150K程度の負の大きなWeiss温度をもつが低温までCurie-Weiss的な磁化率の温度変化を示し、また磁気秩序をもたないことが中性子回折、⁹⁹Ru Mössbauer測定により報告されている。CaRuO₃が大きな負のWeiss温度を示すことから局在モーメントモデルからは大きな反強磁性相互作用をもつことが示唆されるが、それにも関わらず低温まで磁気秩序をもたない原因についてGoodenoughら多くの人によって長い間議論されてきた。本研究では(Sr, Ca)RuO₃の系は遍歴電子磁性体の系として系統的に説明できると予想し、試料合成から低温X線回折測定、磁化率測定、強磁場磁化測定、比熱測定、¹⁷O-NMR測定、さらに弱い強磁性、強磁性に近い金属の動的な理論であるSCR理論による解析を行った。

まず、本研究のSr_{1-x}Ca_xRuO₃をRhodes-Wohlfarthプロット上にプロットした。Rhodes-Wohlfarthプロットは横軸に強磁性転移温度Tc、縦軸に常磁性磁化率から見積もった2Sの値と低温の強磁性状態での自発磁気モーメントの大きさPsの比2S/Psをさまざまな物質についてプロットしたものである。局在モーメント系、絶縁体の強磁性体ではTcの大きさに関わらず2S/Ps=1の直線上にのるが、遍歴電子磁性体では2S/Psは1より大きくなり一般にある曲線と2S/Ps=1の直線とで囲まれた領域に分布することが経験的に知られている。本研究のSr_{1-x}Ca_xRuO₃についてみるとこの図からSrRuO₃はNi等と同じ中間領域の遍歴電子磁性体、SrをCaで置換していくと弱い強磁性になっていることが予想される。さらにここから類推するとCaRuO₃では遍歴電子磁性体の強磁性発現の条件、いわゆるStoner条件を満たしていないために基底状態でも常磁性である交換増強された常磁性体、いわゆる強磁性に近い金属であると予想される。さらにCurie-Weiss的な磁化率は局在モーメント系のものでなくTiBe₂やY(Co_{1-x}Al_x)₂等の物質で高温で観測されているものと同様のものと考えられる。

このような遍歴電子磁性体の系では大きな磁気体積効果が期待されることから低温X線回折測定を行った。その結果CaRuO₃の体積の温度変化は一般に見られるような格子振動による熱膨張の振る舞いを見せた。それに対し、SrRuO₃は強磁性転移温度Tc~160K以下で明らかに異常を示し、体積がほとんど温度変化していない。これは、自発体積磁歪によって

格子体積が強磁性転移温度 T_c 以下で温度変化しないという、3d遷移金属のFe-Ni合金等で観測されているインバー効果を示していることになる。遷移金属酸化物でインバー効果が観測されたのは初めてのことである。局在モーメント系の磁性体ではこのような大きな自発体積磁歪を示さないことが知られており、このことから上の予想通りに $SrRuO_3$ は中間領域の遍歴電子磁性体であるということが結論される。

次に比熱測定を行った。その結果で特徴的なことは C/T を $T \rightarrow 0$ に外挿して見積もった見かけ上の電子比熱係数が $30 \sim 100 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$ と非常に増大していることと電子比熱係数が極大をとる組成 $x \sim 0.2, 0.4$ が強磁性相と常磁性相の臨界組成にあたることである。さらに重要なことは常磁性の試料である $CaRuO_3$ と $Sr_{0.2}Ca_{0.8}RuO_3$ では低温で C/T の上昇が見られるということである。これらの特徴は弱い強磁性体から強磁性に近い金属へ変わる $Y (Co_{1-x}Al_x)_2$ 等でも全く同様に観測されており、この系も弱い強磁性体から強磁性に近い金属へ変わっていることを強く支持している。さらに常磁性の試料である $CaRuO_3$ と $Sr_{0.2}Ca_{0.8}RuO_3$ の結果についてSCR理論により与えられている比熱の表式でフィッティングを行うと、実験結果を良く再現しさらに得られたパラメーターについてもバンド計算、熱膨張測定、NMR測定で得られたパラメーターと良い一致を示し定量的にもこの系がSCR理論で説明できるということが分かった。

さらに ^{17}O -NMRによってスピナー格子核磁気緩和率 $1/T_1$ を測定した。 $1/T_1$ は試料の組成に因らず高温では 200 sec^{-1} 程度の大きさの一定値を示した。この値について局在モーメントモデルでの理論値と比較すると実験結果は理論値よりもずっと小さく局在モーメントモデルでは説明できないことが分かった。次に $1/T_1T$ を静磁化率 χ に対して $\log\text{-}\log$ プロットすると直線の傾きは組成によらずほぼ1で、つまり $1/T_1T$ は χ の一次に比例することが分かった。この結果は強磁性相関が発達した遍歴電子系の動的磁化率をLorentz関数で表したモデルでの計算結果と一致する。局在モーメント系の T_c 以上で成り立つと考えられるスピン拡散モデルを用いるとこの結果は説明できない。これらのことからNMRの実験結果もこの系が強磁性相関の発達した遍歴電子磁性体の系であることを示していると考えられる。

最後に T_c 以下の磁化測定およびNMRによって得られたパラメーターを用いて、SCR理論によつて強磁性の試料の常磁性磁化率を計算した。その結果 $SrRuO_3$ は実験結果と計算結果は合わないが、 $Sr_{0.4}Ca_{0.6}RuO_3$ では良い一致を示した。この結果は $SrRuO_3$ は中間領域の遍歴電子磁性体であり弱い強磁性、強磁性に近い金属の理論であるSCR理論では説明できないが、 $T_c \sim 25 \text{ K}$ の $Sr_{0.4}Ca_{0.6}RuO_3$ は弱い強磁性の領域にありSCR理論で説明できるということを示していると考えられる。

論文審査の結果の要旨

申請者は $(Sr, Ca) RuO_3$ の合成、物性についてこれまで研究を行ってきた。 $(Sr, Ca) RuO_3$ の特に $CaRuO_3$ はCurie-Weiss的な磁化率の温度変化を示し、大きな負のWeiss温度をもつことから大きな反強磁性相互作用があることが示唆されるが低温まで磁気秩序を示さない。その原因について古くからGoodenoughらによって議論されてきた。申請者はこのような $CaRuO_3$ の磁性を含め $(Sr, Ca) RuO_3$ の系の磁性が遍歴電子磁性体として統一的に理解できるのではないかという今までの議論と全く違う解釈を予想し、実際定量的にもそのような解釈で良く説明できることを示した。これは長年謎とされてきた $CaRuO_3$ の磁性を説明する非常に重要な成果であると考えられる。

またその研究の中で $SrRuO_3$ が大きな磁気体積効果を持ちインバー効果を示すことを発見した。これは今までFe-Ni合金等遷移金属合金で知られていた現象で酸化物で発見したのは初めての例である。インバー効果等を含む大きな磁気体積効果が酸化物等も含め遍歴電子磁性体で一般に観測されるということを示した重要な結果であると考えられる。

さらに申請者は比熱測定や微視的測定である核磁気緩和率等の測定も行った。その結果定性的にもこの系が遍歴電子磁性体の系として理解でき、さらに定量的にもそのような解釈で説明できることを示した。このように様々な実験、解析から定性的、定量的にこの系が遍歴電子磁性体であると理解できることを示した。

さらに高温超伝導の発見以降特に遷移金属酸化物の強相関電子物性が注目されている。本研究の $(Sr, Ca) RuO_3$ も遷移金属酸化物であり、そのような系について遍歴電子磁性の観点から深く研究された例はほとんどなく遷移金属酸化物における遍歴電子磁性の研究という観点からも非常に重要な研究であると考えられる。

また最近 Sr_2RuO_4 が超伝導転移することが発見され活発に研究されているが Sr_2RuO_4 は $(Sr, Ca) RuO_3$ と同じRuddlesden-Popper相に属し、構造的に深く関連しその超伝導機構の研究の観点からも重要であると思われる。 Sr_2RuO_4 は強磁性

的電子間相互作用によりp波超伝導状態が実現しているのではないかと議論されており、また同じくRuddlesden-Popper相に属する $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ も強磁性に近い金属ではないかと思われるような磁性を示すことが分かっている。つまり一般にperovskite関連型構造を持つ金属的なRu酸化物について強磁性的電子間相互作用がその物性を強く支配しているのではないかと示唆されるが、本研究では $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{RuO}_3$ が強磁性相関の発達した遍歴電子磁性体として定量的にも説明できることを初めて明らかにし、広く遷移金属酸化物の理解において非常に重要な結果を与えたと考えられる。

これらは広く固体化学・固体物理の分野に貢献するものと期待される。よって本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値のあるものと認められる。

本申請論文に報告されている内容およびこれに関連した分野について諮問した結果、合格と認めた。