

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760516

研究課題名（和文） 遍歴性ルテニウム酸化物の強磁性ゆらぎに起因する量子相転移の研究

研究課題名（英文） Research on quantum phase transition by a ferromagnetic fluctuation of ruthenates

研究代表者

菊川 直樹 (KIKUGAWA NAOKI)

独立行政法人物質・材料研究機構・超伝導物性ユニット・主任研究員

研究者番号：00442731

研究成果の概要（和文）：

層状ペロフスカイト構造を有するルテニウム酸化物は、ルテニウムの縮退した t_{2g} 軌道に起因して、それぞれに磁性や超伝導など、多様な物性が見られる。本研究では、これらルテニウム酸化物の物性を明らかにすべく、特にカルシウム-ルテニウム酸化物に焦点を絞った研究をおこなった。とくに、二層系ルテニウム酸化物である $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ について、ルテニウム(Ru^{4+})を同じ価数であり、非磁性と考えられるチタン(Ti^{4+})に置換し、その金属-絶縁体転移を見だし、その新規な磁場応答を観測した。

研究成果の概要（英文）：

Layered perovskite ruthenates show a variety of novel physical properties, for instance, spin-triplet superconductivity and magnetism. In this study, we particularly focused on a bi-layered calcium-ruthenate, $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$, in order to clarify its fruitful phenomena originating from $4d$ degenerate t_{2g} orbitals. Surprisingly, we observed “metal-insulator transition” when we partly substitute nonmagnetic Ti^{4+} for Ru^{4+} . We also detected a novel magneto-transport property on this substituted system.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：ルテニウム酸化物、不純物置換効果

1. 研究開始当初の背景

層状ペロフスカイト構造をもつルテニウム酸化物 $A_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$) は、 A のイオン半径の違いや、次元性 n の違いにより、多様な基底状態に富む。例えば $A = \text{Sr}$ では Sr_2RuO_4 ($n = 1$) のスピン三重項超伝導や $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ ($n = 2$) の遍歴メタ磁性とそれに伴う

電子ネマティック相の発現、 SrRuO_3 ($n = \infty$) の遍歴強磁性、そして $A = \text{Ca}$ では Ca_2RuO_4 ($n = 1$) のモット絶縁体、 CaRuO_3 ($n = \infty$) の強磁性ゆらぎの増強した遍歴常磁性さらには遍歴強磁性などである。これらは、それぞれストイキオメトリーで発現しており、銅酸化物高温超伝導のように、母体のモット絶縁体

にキャリアドープをして超伝導を発現するのは一線を画している。つまり、ルテニウム系の豊かな物性は、縮退したルテニウム (Ru^{4+}) に起因する縮退した $4d$ 電子の t_{2g} 軌道が結晶の歪みや傾きにより再編成を受け、上のような豊かな物性が発現する。

その中で、本研究では、 $n=2$ である $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ に着目する。これまで、われわれは、 $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ について最も純度の高い単結晶を育成し、その基底状態が少数キャリア系の金属であることを決定した[図 1]。さらにその遍歴的起源として、縮退した t_{2g} 軌道のうち、 d_{yz} , d_{zx} のみが混成してフェルミエネルギーを横切る分散を構成し、それには結晶の伝導面の面内異方性が重要な役割を果たすことを見いだした。[Kikugawa *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** (2010) 024704.]

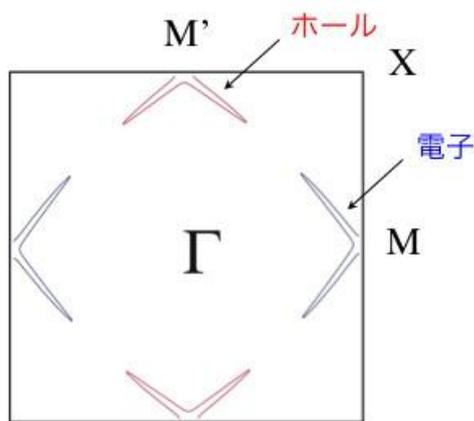


図 1. $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ の電子構造. ゾーン境界に、 k_x 方向には電子面、 k_y 方向にはホール面がある。

2. 研究の目的

上のように、 $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ の少数キャリア遍歴電子系についての理解は深まった。しかし、 $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ の物性はそれだけではなく、同じ Ru の縮退した $4d$ 電子に起因した、局在メタ磁性や、それに起因する伝導の変化など、多体系ならではの興味深い現象がこれまで報告されてきた。特に、二層系 $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ の磁性基底状態については、隣り合う RuO_2 面内では局在スピンの強磁性的にそろい、二層間同士では反強磁性的にそろった反強磁性状態であり、スピンは面内方向 (b 軸方向) を向いている。つまり、面間方向へのスピン成分は持たないことを反映して、局在メタ磁性は磁場を面内方向に印可した場合についてのみ発現する。 $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ の縮退した $4d$ 電子に起因する、これらの遍歴性、および局在性についてさらなる知見を得るため、 Ru^{4+} ($S=1$) を結晶中で同じ 4 価をもつ非磁性不純物チタン (Ti^{4+} : $S=0$) で一部置換した $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_7$ に着目し、特に磁場中輸送測定について研究をおこなった。

3. 研究の方法

Ru^{4+} ($S=1$) を結晶中で同じ 4 価をもつ非磁性不純物チタン (Ti^{4+} : $S=0$) で一部置換した $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_7$ 単結晶は、京都大学大学院理学研究科物理学第一教室 固体量子物性研究室にて、赤外線集中加熱炉を用いた浮遊帯域法にて育成した。育成した単結晶を背面ラウエ法により結晶軸を特定した。これらの結晶を用い、温度 2 ケルビンまでの電気抵抗、磁化率を、それぞれ物質・材料研究機構の PPMS、MPMS を用いて測定、評価した。

さらに低温での磁気抵抗は、同研究機構の ^3He クライオスタットと 20 テスラ超伝導マグネットを組み合わせたシステムを用いて測定した。なお、このシステムでは、プローブに一軸回転機構を有しており、磁場方向を RuO_2 面間から面内方向に連続的に変化できる。

あわせて、磁化測定も Quantum Design 社製の MPMS をもちいておこなった。

4. 研究成果

置換をしていない $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ は、温度を室温から下げていくと、56 ケルビンにて反強磁性秩序、さらに 48 ケルビンで 1 次の構造相転移を生じる。この構造相転移にて、一度電気抵抗は上昇するが、やがてさらに低温になると再び金属的伝導に戻る。

ところが、チタンを置換していくと、わずかに 0.2% にて、約 48 ケルビンの構造相転移に対応し、金属的伝導から絶縁体的伝導へと抵抗率が 3 桁以上も上昇することを見いだした。しかも、その転移温度は、チタン濃度とともに上昇していく。定量的理解のため、 $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ でわかった擬 2 次元フェルミ面の構造をもとに、チタンが不純物散乱としてユニタリ極限にあることを仮定しても、この大幅な電気抵抗の上昇は説明できない。このことから、わずかなチタンを置換することにより、 $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ の電子状態が大きく変化していることを強く示唆する。

さらに興味深いことに、誘起した絶縁体状態は、17.5 テスラまでの磁場印可により抵抗率が 4 桁以上も減少し金属状態になる、いわゆる巨大磁気抵抗効果もみいだした[図 2]。これまで置換をしていない $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ では、伝導面に平行に磁場を印可した場合のみ、局在メタ磁性に関連した電気抵抗の変化が見えていた。つまり、これは、上に述べたように $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ のスピン磁気構造が、 RuO_2 伝導面内方向を向くことに起因している。これに対し今回の結果の特徴は、チタン置換した $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ では、磁場方向が伝導面に垂直方向であることを含め、「どの方向に」磁場を印可しても巨大磁気抵抗効果が見られたことである。それにより、磁場方向に対する詳細

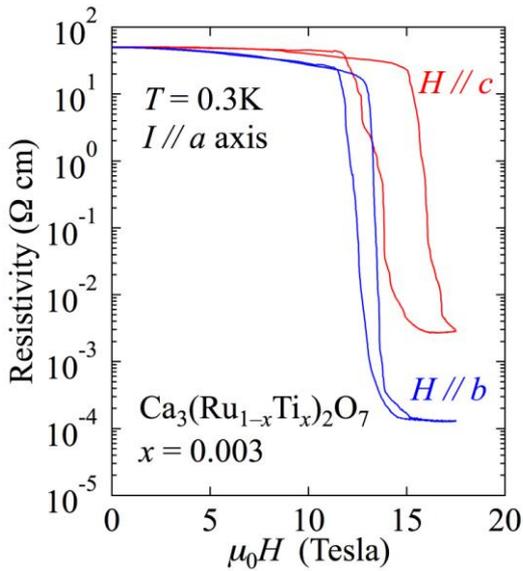


図 1. チタン置換した $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ でみられた巨大磁気抵抗. どの磁場方向に対しても巨大磁気抵抗効果が見られる.

な相図を得た[図 3]. また、ここで強調したいのは、今回見られた Ru 系での巨大磁気抵抗は、縮退した 4d 電子の t_{2g} 軌道に起因しており、Mn 酸化物で見られているような二重交換相互作用に起因する巨大磁気抵抗とは本質的に異なるであろう、という点である。これらの結果をふまえ、磁化測定もおこなった。置換した $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ では Ru に起因する局在スピンのみならず、伝導面間方向にも成分を持つことを見いだした。これは、置換をしていない系では伝導面内に張り付いた強磁性的スピン構造をもつこととはきわめて対照的である。しかも、面間方向にスピン成分を誘起する現象は、類似ルテニウム酸化物 Sr_2RuO_4 にチタンを置換した際にも見られる。類似物質とはいえ、異なる基底状態をもつ両者について、その非磁性不純物効果について普遍的振る舞いが見られることは非常に興味深い。一連の実験から、この系では磁場に敏感な系のスピン構造が伝導現象に極めて大きな影響を与えることを意味している。すなわち、磁性薄膜で見られるいわゆるスピンバルブ効果が、元素置換をしたバルクの強相関電子系物質 $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ でも見られたことから、機能性材料としての可能性を持つことを示唆している。ただし、ここで強調すべきことは、磁性薄膜でのスピンバルブは、スピン配向を担う電子は磁性層に局在しており、それによって挟まれた伝導層の電子が、磁性層のスピン配列に反応して伝導の On-Off が生じている。一方で、今回見いだした層状ペロフスカイト構造を有するルテニウム系での巨大磁

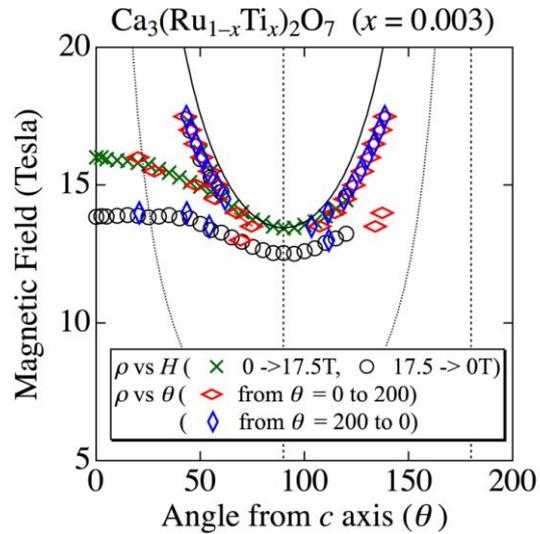


図 2. チタン置換した $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ でみられた巨大磁気抵抗効果から得られた磁場-磁場方向の相図.

気抵抗効果は、伝導面を担う RuO_2 面が同時に磁性を担う点である。これは、電子相関とともに、縮退した 4d 軌道に起因した現象として非常に興味深い。

この系について、チタン置換により発現した金属-絶縁体転移と、それにとともなう巨大磁気抵抗効果の起源について、現象そのものは明らかになった一方で、不明な点も多い。その機構がどのように理解できるのかが、その最たるものであろう。将来的な次世代機能性材料開発にもつながることから、これまでおこなってきた輸送測定、磁気測定に加え、熱測定や光学測定、さらには詳細な磁気構造、結晶構造測定を系統的におこなうことにより、この現象の統一的理解に向けてのさらなる研究が必要である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

① 著者: J. Cao, T. Kako, N. Kikugawa, J.H. Ye,
論文表題: Photoanodic properties of pulsed-laser-deposited $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ electrode,
雑誌名: Journal of Physics D-Applied Physics
査読有, 43 巻, 2010 年, ページ 325101

② 著者: Z.G. Yi, Zhiguo, J.H. Ye, N. Kikugawa, T. Kako, S.X. Ouyang, H.

Stuart-Williams, H. Yang, J.Y. Cao, W.J. Luo, Z.S. Li, Y. Liu, R.L. Withers,
論文表題: An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation
雑誌名: Nature Materials
査読有, 9 巻, 2010 年, ページ 559-564

③ 著者: W.J. Duncan, O.P. Welzel, D. Moroni-Klementowicz, C. Albrecht, P.G. Niklowitz, D. Gruner, M. Brando, A. Neubauer, C. Pfleiderer, N. Kikugawa, A.P. Mackenzie, F.M. Grosche
論文題目: Quantum phase transitions in NbFe_2 and $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$
雑誌名: Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics
査読有, 247 巻, 2010 年, ページ: 544-548

[学会発表] (計 3 件)

① 菊川 直樹, 小玉 恒太, 土屋 聡, 寺嶋 太一, 宇治 進也, 前野 悦輝, 非磁性不純物置換した $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ の金属-絶縁体転移, 日本物理学会第 67 回年年次大会, 2012 年 3 月 27 日, 関西学院大学

② 菊川 直樹, 小玉 恒太, 土屋 聡, 宇治進也, 前野 悦輝, A.P. Mackenzie, $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ の低キャリア性電子状態とその非磁性不純物効果, 日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月 21 日, 富山大学

③ N. Kikugawa, Z. Yi, T. Kako, S.X. Ouyang, J. Cao, N. Umezawa, and J.H. Ye [招待講演] Photo-induced oxidization properties of a silver orthophosphate under visible-light irradiation, 4th International Workshop on Advanced Ceramics, 2010 年 12 月 11 日, 名古屋工業大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菊川 直樹 (KIKUGAWA NAOKI)

独立行政法人物質・材料研究機構・超伝導物性ユニット・主任研究員

研究者番号: 00442731

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし