

別紙 4

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 面共有の RuO_6 構造を含む $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ と $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$ の
構造と機能の相関

氏 名 五十嵐 太一

論 文 内 容 の 要 旨

固体中の電子の間に働くクーロン反発が無視できない系は強相関電子系と呼ばれ、特に遷移金属酸化物は銅酸化物の高温超伝導やマンガン酸化物の巨大磁気抵抗効果の様な魅力的な現象から盛んに研究されている。そのような遷移金属酸化物の電子状態は電子がイオンに束縛されている局在模型から出発する考え方で理解される場合が多い。これまでに研究されてきた物質群は遷移金属イオンを取り囲んだ酸素八面体が頂点共有で結合している物質群が中心である。この八面体をひとつの構成単位と考える結晶場理論により、主に 3d 電子系の電子状態が理解されてきた。これに対して 4d や 5d 遷移金属は 3d 電子系よりも軌道の広がりが大きいために局在と遍歴状態の拮抗し、興味深い現象の観測が期待できる。

本研究では 4d 遷移金属酸化物であり、さらに八面体が面共有で結合した $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ に着目した。 $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ は面共有で 3 つの酸素八面体が結合した Ru_3O_{12} 三量体を内包している。三量体内の Ru-Ru 距離は金属 Ru のものより短いことが報告されており、単独の八面体を構成単位として考察することは難しい。よって局在模型を用いた電子状態の理解は進んでいない。また、この物質は 105 K で常磁性金属から反強磁性絶縁体へと相転移するがその機構についても解明されていない。

まず $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ の電子状態を明らかにする目的で単結晶試料を作製し、X 線回折を行った。構造解析により三量体の中心と端で Ru の価数が違うことを見出した。この結果を説明するために結晶場理論を用いた局在模型を用いた電子状態のモデルを構築した。さらにこのモデルを用いて $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ の相転移機構について考察し、この相転移機構が軌道秩序か磁気転移であることを提案した。

次に Ru サイトを Ir で部分置換した $\text{Ba}_4\text{Ru}_{3-x}\text{Ir}_x\text{O}_{10}$ を作製し、磁化率、比熱、電気抵抗率、ゼーベック係数を測定することで相転移機構の解明を試みた。磁化率と比熱の結果、相転移温度は通常の希釈効果よりもすばやく抑えられるが磁気相互作用の大きさは変化しないことが明らかになった。一方で電気抵抗率とゼーベック係数の測定からは電荷ギャップの残存が観測され、この系の相転移が軌道秩序由来であり、電子状態のモデルと矛盾しないことを議論した。

最後に面共有の Ru_2O_9 二量体を内包する $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$ に着目して研究した。この物質は M イオンの種類で基底状態が異なる。本研究では作成した多結晶試料において磁化率と比熱、放射光 X 線回折を行った。その結果、これらの基底状態の変化が二量体内と二量体間の磁気相互作用の拮抗により発生していること、 $\text{M} = \text{Zn}$ の場合ではスピン液体であることを提案した。