

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

五十嵐 太一

目次

第 1 章 序章	1
1.1 本研究の背景と位置づけ	1
1.2 本論文の構成	2
参考文献	3
第 2 章 $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$、$\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$ の先行研究	4
2.1 はじめに	4
2.2 三量体構造を内包する $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ の先行研究	4
構造解析と結晶構造	4
磁性と磁気構造	5
バンド計算による電子状態と磁気秩序の議論	6
輸送係数の測定と相転移の議論	7
2.3 二量体構造を内包する $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$ の先行研究	9
参考文献	12
第 3 章 $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ の単結晶 X 線構造解析	13
3.1 本研究の狙い	13
3.2 実験方法	13
X 線回折の原理	14
単結晶 X 線回折と結晶構造解析	15
Bond Valence Sum 法	16
3.3 結果	16
3.4 議論	21
3.4 まとめ	26
参考文献	27

第4章 Ba₄Ru_{3-x}Ir_xO₁₀の熱力学量と輸送特性	28
4.1 本研究の狙い	28
磁気秩序と不純物効果	28
軌道秩序の不純物効果	29
4.2 実験方法	31
4.3 結果	32
4.4 議論	35
4.4 まとめ	37
参考文献	39
第5章 Ba₃MRu₂O₉(M = Co²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, Zn²⁺)の基底状態の探索	40
5.1 本研究の狙い	40
5.2 実験方法	40
5.3 結果	40
5.4 議論	45
構造と機能の相関	45
電子相図	47
他の系との比較	48
5.5 まとめ	50
参考文献	51
第6章 まとめ	52
謝辞	54

第一章

序章

1.1 本研究の背景と位置づけ

我々が日常目にする固体には結晶、準結晶、アモルファス、ガラスなどが存在する。中でも結晶は並進対称性を持つため、他の物質群よりも実験的、理論的に発展してきた。周期ポテンシャル中の電子の厳密解であるブロッホ関数とそれに基づくバンド理論ではアルカリ金属、シリコンを代表とする半導体、多くの絶縁体の電子状態を記述することができる[1,2]。金属や半導体中の電子はしばしばブロッホ電子として扱われるが、一方で電子間のクーロン反発を無視できなくなる結晶も存在し、それらは強相関電子系と呼ばれている。遷移金属酸化物は強相関電子系の1つであり、電子物性を支配するd電子は強いクーロン相互作用を及ぼしあっている。d電子の持つ電荷、スピン、軌道の自由度の協調や競合によって、例えば銅酸化物の高温超伝導やMn酸化物の巨大磁気抵抗効果といった魅力的な現象が数多く発現することが知られている。

遷移金属酸化物では電子がイオンに束縛されている局在モデルから出発する方が理解しやすい場合が多い。局在モデルの一つに結晶場理論があり[3]、遷移金属はいくつかの電子が酸素原子に電荷移動してイオン化しており、その周りを酸素イオンが配位して多面体を形成した状況から構築されている。そのような結晶場を作用させてもd軌道の電子は相変わらず遷移金属に局在しており、d電子の持つ自由度から非閉殻なd軌道を持つNi酸化物の絶縁性やMn酸化物の磁性と伝導性等が定性的に理解されてきた[4]。これに対して4dや5d電子系では3d電子系と比較して軌道の広がりが大きいため、局在と遍歴状態の拮抗が発生し、興味深い現象が引き起こされている。

本研究では4d電子系であるRu酸化物に着目した。特にRuO₆八面体が面共有で結合した二量体や三量体(多量体)を内包する物質を対象とした。この様な面共有の多量体を内包する物質群では多量体の内部で遷移金属イオンどうしの距離が単体金属の金属間距離と同程度かそれよりも短いことが報告されており[5]、興味深い物性の発現が期待できる。Ru₃O₁₂三量体を内包するBa₄Ru₃O₁₀は、105 Kで常磁性金属から反強磁性絶縁体へと相転移し、同時に特異な磁気構造を示す[6]。この磁気構造の起源として多量体内部でのRuのd軌道混成が指摘されているが[7]、一方で相転移の起源は解明されていない。Ba₃MRu₂O₉ではRu₂O₉二量体がMO₆八面体で架橋されている。Mイオンが非磁性イオンでは非磁性絶縁体の基底状

態であり[8]、スピンモーメントを持つ場合には反強磁性絶縁体である[9]。二量体内の 200 K 程度の磁気相互作用に対して、Ru と M イオン間の磁気相互作用は 10 K 程度だと報告されており[9]、これらの基底状態の違いは明らかになっていない。

1.2 本論文の構成

本論文は 6 章から構成されており、以下に各章の内容を述べる。

第 1 章では研究の背景と論文の概要を述べた。第 2 章ではこれまで報告されている $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ 及び $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$ の構造、磁性、輸送現象や第一原理計算の結果を説明する。

第 3 章では $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ の電子状態に着目し、単結晶 X 線構造解析から特徴的な Ru_3O_{12} 三量体構造を調べた結果について述べる。特に三量体内の非等価な Ru サイトで Ru-O 距離の挙動が異なることについて示す。また、結晶場理論を出発点とした三量体の電子状態モデルを構築し、この系の相転移が磁気転移か軌道秩序によって駆動されていることを提案する。

第 4 章では提案した電子状態モデルによる相転移機構を検証するために、Ru サイトを Ir^{4+} で部分置換し、熱力学量と輸送係数を測定した結果を述べる。磁化率と比熱の温度依存性から、 $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ の相転移の不純物効果は、通常の希釈効果よりもすばやく抑制されることを見出した。また輸送係数の測定によって、置換によって秩序状態が短距離秩序でも電荷ギャップが残存していることを見出した。これらの結果から相転移機構を議論する。

第 5 章では $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$ の $\text{M} = \text{Co}^{2+}$ 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} で行った磁化率測定と放射光 X 線回折の結果を報告する。磁化率の測定から $\text{M} = \text{Co}^{2+}$ は反強磁性の、 $\text{M} = \text{Sr}^{2+}$ は非磁性の基底状態を示した。 Zn^{2+} は 600 - 2 K の温度範囲で相転移を示さないが、50 K 以下の磁化率で 10^{-3} emu/mol と $\text{M} = \text{Sr}^{2+}$ より 2 桁程の大きな値が観測された。構造解析からは二量体間の Ru-Ru 距離の違いが各イオンの大きさによることが明らかになった。これらの結果から各 M イオンの基底状態の違いについて議論する。

第 6 章で本研究のまとめを行う。

参考文献

- [1] 佐宗哲郎, 強相関電子系の物理 (日本評論社 2009 年) p. 15.
- [2] アシクロフト, マーミン, 固体物理の基礎 (吉岡商店 1982 年) p. 290.
- [3] 十倉好記, 強相関電子と酸化物 (岩波書店) p. 1.
- [4] B. Szymanik and A. Edgar, *Solid State Commun.* **79**, 355 (1991).
- [5] C. Felser and R. J. Cava, *Phys. Rev. B* **61**, 10005 (2000).
- [6] Y. Klein, G. Rousse, F. Damay, F. Porcher, G. André and I. Terasaki, *Phys. Rev. B* **84**, 054439 (2011).
- [7] S. V. Streltsov and D. I. Khomskii, *Phys. Rev. B* **86**, 064429 (2012).
- [8] J. T. Rijssenbeek, P. Matl, B. Batlogg, N. P. Ong and R. J. Cava, *Phys. Rev. B* **58**, 315 (1998).
- [9] S. V. Streltsov, *Phys. Rev. B* **88**, 024429 (2013).

第 2 章

Ba₄Ru₃O₁₀、Ba₃MRu₂O₉ の先行研究

2.1 はじめに

この章では本研究で着目した RuO₆ 八面体の面共有構造を内包する Ba₄Ru₃O₁₀ と Ba₃MRu₂O₉ の先行研究について述べる。従来の結晶場理論の考え方では、酸素八面体に囲まれた結晶場の影響で Ru の 5 重縮退した d 軌道は酸素方向を向いていない三重縮退した t_{2g} と酸素方向を向いた二重縮退した e_g 軌道に分裂する。Ru イオンは軌道の広がりから t_{2g} 軌道を電子が占有することが予想される。本研究で扱う物質群では面共有の多量体内での短い Ru-Ru 距離のために、Ru-Ru 方向を向いた t_{2g} 軌道の強い軌道混成や Ru-Ru の強い磁気相互作用が起こり、新規の秩序状態を取ることが期待できる。

2.2 三量体構造を内包する Ba₄Ru₃O₁₀ の先行研究

構造解析と結晶構造

Ba₄Ru₃O₁₀ は Dussarrat らによって最初に合成された[1]。当初この構造の空間群は多結晶試料での解析から単斜晶の P2₁/c であると提案されたが、のちの Carim らの単結晶構造解析で斜方晶の Cmca へと修正された[2]。また、Klein らは多結晶粉末中性子回折実験を 300 – 10 K の温度範囲で行っており、全ての温度範囲で空間群は Cmca であり、格子定数の温度依存

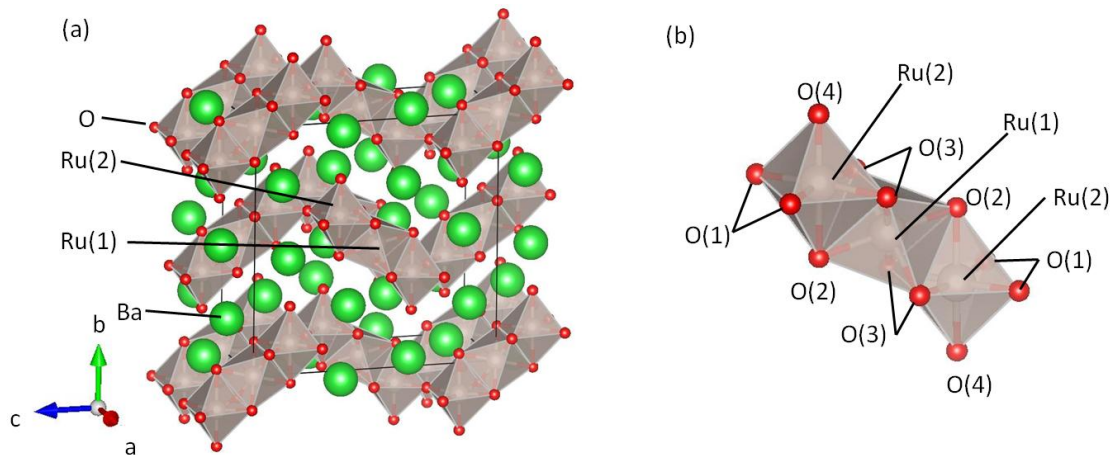


図 2.1 : (a)Ba₄Ru₃O₁₀ の結晶構造と (b)三量体内の非等価な Ru と O サイト。

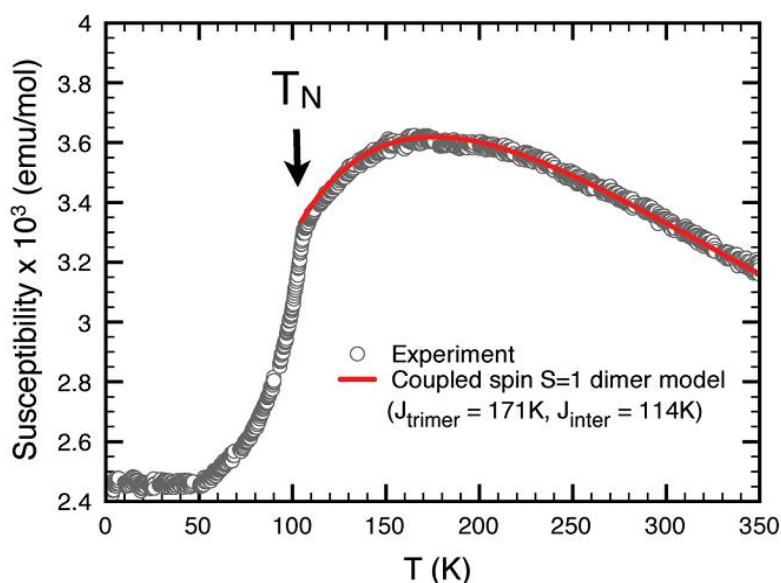


図 2.2 : (a)Ba₄Ru₃O₁₀ の磁化率の温度依存性。赤線は二量体モデルによるフィッティング [4]。

性は測定領域でなめらかであると述べている[3]。

Ba₄Ru₃O₁₀ の *Cmca* の結晶構造を図 2.1(a)に示す。この物質は RuO₆ 八面体が 3 つ面共有で結合した Ru₃O₁₂ 三量体を内包する。全ての Ru₃O₁₂ 三量体は等価であり、三量体の 4 つの酸素が頂点共有で他の三量体と結合し、波打った層状の構造を示している。図 2.1(b)に 1 つの三量体のみを取り出した構造を示す。三量体内には中央の Ru(1)と端の Ru(2)サイトが存在し、その周囲には 4 つの非等価な酸素サイトが配位している。面共有酸素八面体を含む Ru 酸化物では共有面を挟む Ru-Ru 距離は 2.60 Å であり、Ru 金属の Ru-Ru 距離(2.65 Å)よりも短いことが知られている。

磁性と磁気構造

Ba₄Ru₃O₁₀ の磁化率 χ は最初に Dussarrat らによって測定された[1]。彼らは 200 – 600 K でのキュリーワイス則による解析からこの系の相互作用が反強磁性的であることを述べている。そして Klein らの磁化率の温度依存性の測定により、105 K で反強磁性転移が引き起こされることが見出された[3]。図 2.2 には一番新しい Radtke らによって測定された磁化率の温度依存性を示す[4]。350 K から温度減少とともに磁化率が増大するが、180 K 付近からは減少し、105 K で反強磁性転移を示す。この磁化率は後述する Ru(2)サイトのみが磁気モーメントを持つ磁気秩序を説明するために二量体モデルによるフィッティングが行われている。105 – 350 K までの温度範囲で Ba₄Ru₃O₁₀ の磁化率とフィッティングがよく一致している。

Klein らは多結晶粉末中性子回折実験から各ピークの温度依存性を調べており [3]、T_N 以下

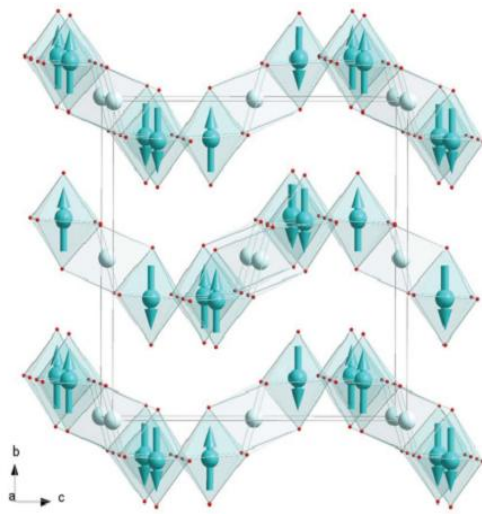


図 2.3 : $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ の提案された磁気構造。矢印はアップスピンとダウンスピンを示す[3]。

で磁気由来の(002)ブラッグ反射の成長を観測した。この反射以外は T_N 以下でピーク強度を増大しないことから、彼らは図 2.3 のような磁気構造を提案した。この磁気構造では Ru(2) サイトのみが局在モーメントを有しており、中央の Ru(1) サイトは局在モーメントを示さない。この磁気構造の由来について、(1)何らかの理由で Ru(1) サイトが常磁性、(2)あるいはランダムに凍ったガラス状態である、(3)またはスピン軌道相互作用によって角運動量 $J=0$ 状態が安定化していると提案された。

バンド計算による電子状態と磁気秩序の議論

Streltsov と Khomskii によって本研究と同時期に $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ の電子状態と磁気秩序を検証するためのバンド計算が行われた[5]。彼らは磁気秩序の再現のために最も重要な事は上記

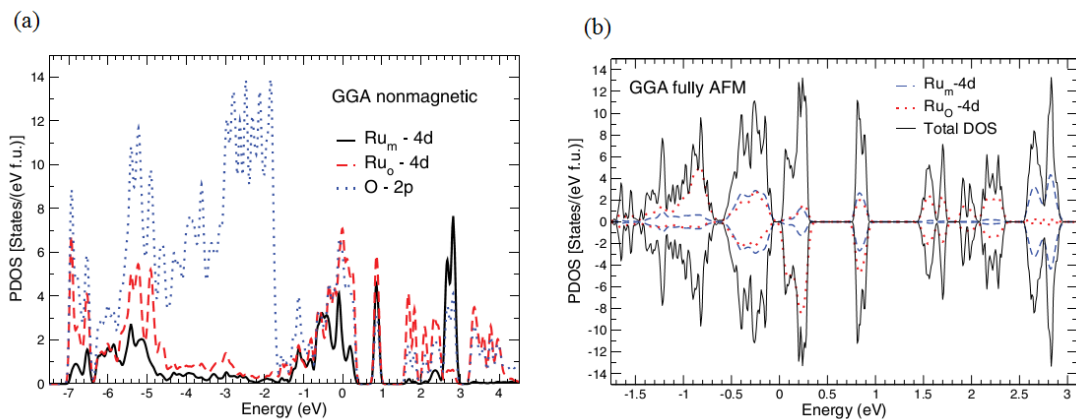


図 2.4 : (a)バンド計算による Ru と酸素の部分状態密度のエネルギー依存性。Ru_m は Ru(1) サイトを、Ru_o は Ru(2) サイトをそれぞれ示す。(b)図 2.3 の磁気秩序を仮定して計算された部分状態密度のエネルギー依存性[5]。

の3つではなく、Ru-Ru方向を向いた t_{2g} 軌道の混成による分子軌道を形成であると述べている。分子軌道の模型について以下に示す。三量体の Ru(2)、Ru(1)、Ru(2)サイトの Ru-Ru方向の軌道の波動関数を φ_1 、 φ_2 、 φ_3 と書き表す。最隣接のサイトに電子が移動するときのトランスファーエネルギー t を仮定するとハミルトニアンは

$$H = - \begin{pmatrix} 0 & t & 0 \\ t & 0 & t \\ 0 & t & 0 \end{pmatrix} \quad (2 \cdot 1)$$

と記述でき、このハミルトニアンを対角化することで、3つの分子軌道を得ることができる。それぞれの混成軌道は元の軌道を用いて、

$$\begin{aligned} \Psi_{AB} &= \frac{1}{2}(\varphi_1 - \sqrt{2}\varphi_2 + \varphi_3), \quad E_{AB} = t\sqrt{2} \\ \Psi_{NB} &= \frac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_3), \quad E_{NB} = 0 \\ \Psi_B &= \frac{1}{2}(\varphi_1 + \sqrt{2}\varphi_2 + \varphi_3), \quad E_B = -t\sqrt{2} \end{aligned} \quad (2 \cdot 2)$$

で書き表せる。 Ψ_{AB} 、 Ψ_{NB} 、 Ψ_B はそれぞれ反結合、非結合、結合軌道の波動関数である。

図 2.4(a) にバンド計算によって求められた Ru と O の部分状態密度 PDOS のエネルギー依存性を示す。0 eV はフェルミエネルギーを Ru_m は Ru(1)サイトを、 Ru_o は Ru(2)サイトをそれぞれ示す。Ru の t_{2g} 軌道は -2 - 1.5 eV に存在する。1 eV 付近の状態密度は Ψ_{AB} の寄与であり、-7 - -6 eV は Ψ_B の寄与だと考えられる。この t_{2g} の軌道の状態密度では、Ru(1)サイトの状態密度が Ru(2)サイトの状態密度よりもわずかに低エネルギー側にシフトしていることが示された。これは Ru(1)サイトには Ψ_{NB} の寄与がないため、Ru(2)サイトよりも電荷の重心が低エネルギー側に移動しているからだと述べられている。その結果として、Ru(2)サイトから Ru(1)サイトへ電子が移動し、0.53e だけ電荷の不均化が起きていると述べられている。この電荷不均化によって Ru(1)サイトはフェルミエネルギー近傍で Ru(2)サイトよりも小さな状態密度しか示さないため、磁気相転移を示さないだろうと予測されている。

次に彼らは磁気秩序を考慮したバンド計算を行っている。様々な磁気状態について検討した結果、中性子回折実験により提案されたモデルが一番低いエネルギーを示すことが明らかになった。図 2.4(b) にこの系の部分状態密度のエネルギー依存性を示す。図の上部はアップスピンを、下部はダウンスピンをそれぞれ示している。Ru(1)サイトはどのエネルギー領域でもアップスピンとダウンスピンの数が同数であり磁気秩序を示さないが、Ru(2)サイトは -1 eV 付近でアップスピンの数が多いため、磁気モーメントを持っている。この電子状態の計算ののちに Radtke らによって行われたスピン軌道相互作用を考慮して行われたバンド計算と定性的に一致する[4]。

輸送係数の測定と相転移の議論

図 2.5 に Klein らによって測定された $Ba_4Ru_3O_{10}$ の(a)電気抵抗率とゼーベック係数、(b)ホ

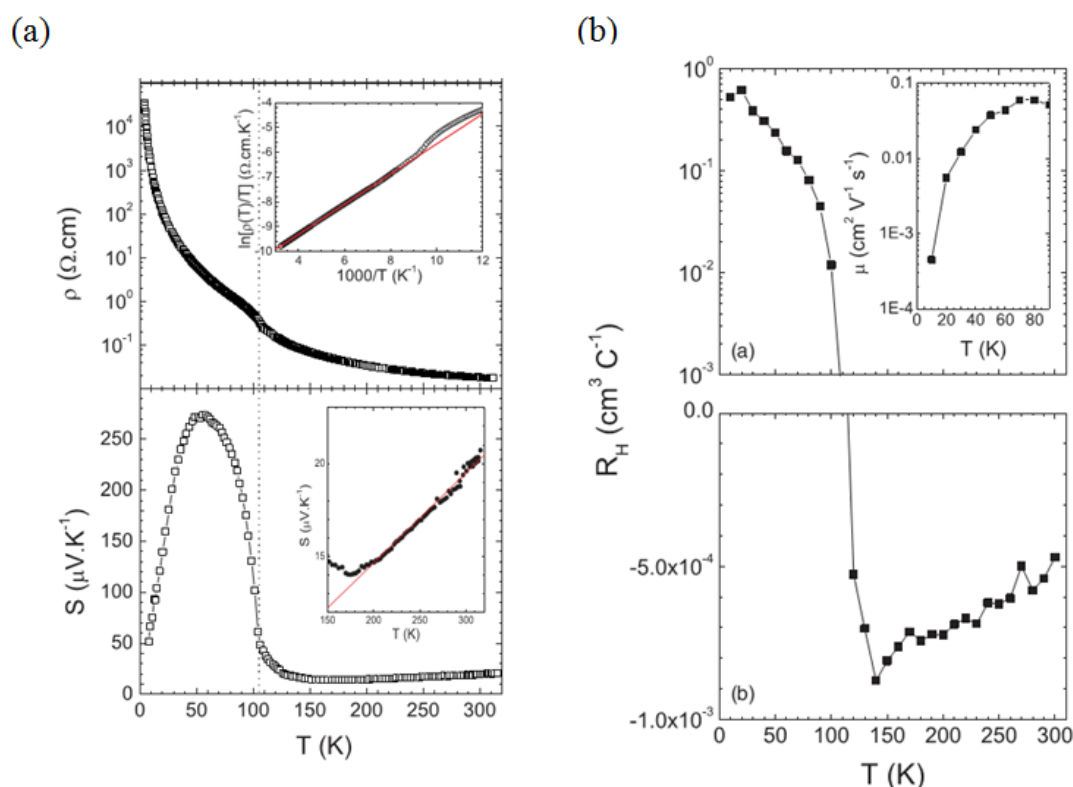


図 2.5 : $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ の(a)電気抵抗率 ρ 、ゼーベック係数 S と(b)ホール係数 R_H の温度依存性 [3]。

ール係数の温度依存性を示す[3]。電気抵抗率は 300 K から低温に向かって上昇する半導体的な温度依存性を持ち、反強磁性転移温度 T_N 付近で異常を示す。ゼーベック係数は 300 K で $20 \mu\text{V}/\text{K}$ であり、200 K までは温度に線形な金属的な温度依存性であるが、 T_N 近傍から急激な上昇を示す。50 K 付近でのゼーベック係数は $275 \mu\text{V}/\text{K}$ であり、30 K 以下では再び温度に比例して減少する。300 K でのホール係数は $-4.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{C}$ であり、140 K まではゆるやかに減少していく。一方で T_N 以下ではホール係数が突然符号を変え、温度減少と共に増加する。10 K でのホール係数は $8.3 \times 10^{-1} \text{ cm}^3/\text{C}$ であり、ゼーベック係数の 30 K 以下での温度依存性に対応する。 T_N 以上ではゼーベック係数は温度に比例した正の小さな値を、ホール係数は負の小さな値であり、電気抵抗率からはわずか 600 K のエネルギーギャップが見積もられた。これらの事実から電気抵抗率で観測されたギャップは移動度についての活性化エネルギーであり、この系は T_N 以上で移動度の低い複数キャリアの金属だと説明された。

磁性と輸送係数、中性子回折実験の結果を組み合わせると、 $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ は 105 K で常磁性金属から反強磁性絶縁体へと周期的格子歪みを伴わずに二次相転移を引き起こす系である。Ru 酸化物の金属絶縁体転移は $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_4$ の 360 K での Mott 転移[6]や $\text{Tl}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の 120 K での軌道秩序が知られているが[7]、これらの相転移は一次転移で発生しており、 $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ の相

転移の起源は解明されていない。

2.3 二量体構造を内包する $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$ の先行研究

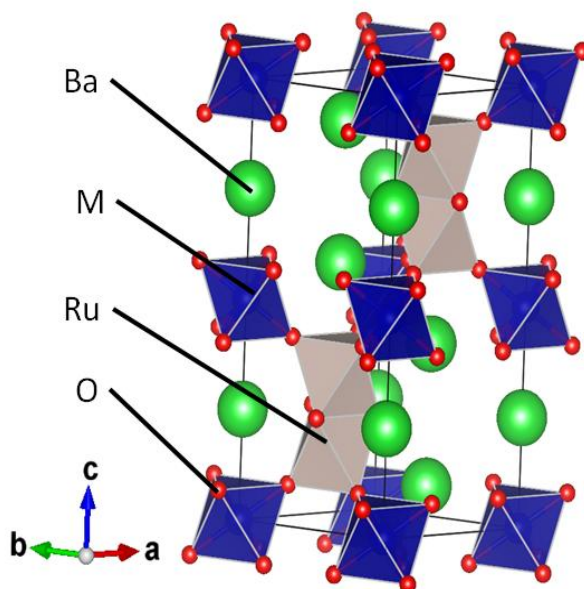


図 2.6 : $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$ の空間群 $P6_3/mmc$ の結晶構造。

図 2.6 に RuO_6 八面体が面共有で結合した二量体を含む $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$ の結晶構造を示す(M は 2 価の遷移金属やアルカリ土類金属である)。この構造は $6H$ ペロブスカイト構造であり、各二量体は MO_6 八面体と頂点共有で結合している。全ての M イオンで絶縁体であるが、一方で M イオンの種類によって異なる磁気秩序を持つことが磁化率や中性子回折から判明している。

図 2.7(a)に Darriet らによる $\text{Ba}_3\text{CaRu}_2\text{O}_9$ の磁化率の温度依存性を示す[8]。温度減少とともに磁化率が増大し、400 K 程度で最大値を示し、その後は温度減少によって 0 に向かって減少する。このような温度依存性は M サイトが非磁性の場合(M = Sr^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+})によく似た温度依存性が観測されている。Fernandez らによる 4.2 K における Ru サイトのメスバウアー分光測定からは、M = Ca^{2+} , Sr^{2+} でシングルピークが確認されている(図 2.7(b))[9]。これらの結果は $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$ が非磁性の基底状態であることを示している。X 線構造解析から M = Sr^{2+} では測定温度の 600 - 50 K で空間群は単斜晶の $C2/c$ であり、M = Cd^{2+} では 300 K 以下で六方晶の $P6_3/mmc$ から $C2/c$ への対称性の低下が観測されている[10]。M = Ca^{2+} は室温から 5 K まで $P6_3/mmc$ であり構造相転移を示さないが、(101)方向への局所的な単斜晶歪みを持っている[11]。磁性イオンが二量体を形成する $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ でも非磁性の基底状態や結晶対称性の低下が観測されており[12,13]、どちらの系でも二量体内でスピン一重項を形成し、非磁性の基

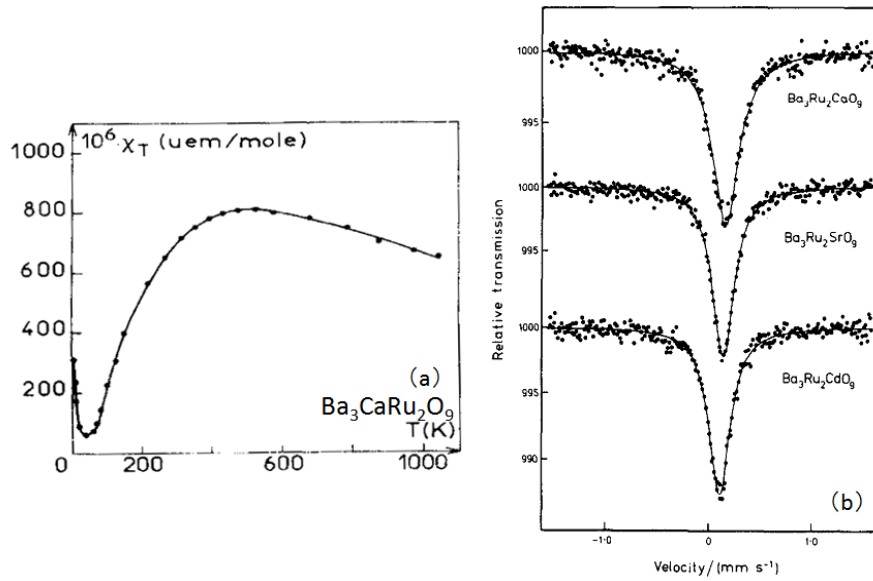


図 2.7 : (a) $\text{Ba}_3\text{CaRu}_2\text{O}_9$ の磁化率の温度依存性[8]。 (b) $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$) の 4.2 K での Ru サイトのメスバウアー測定[9]。

底状態であると説明されている。

これらのような非磁性イオンではなく、M サイトを Co^{2+} や Ni^{2+} といった磁性イオンにした $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$ の磁化率の温度依存性を図 2.8(a) に示す[14]。どの試料でも温度減少と共に磁

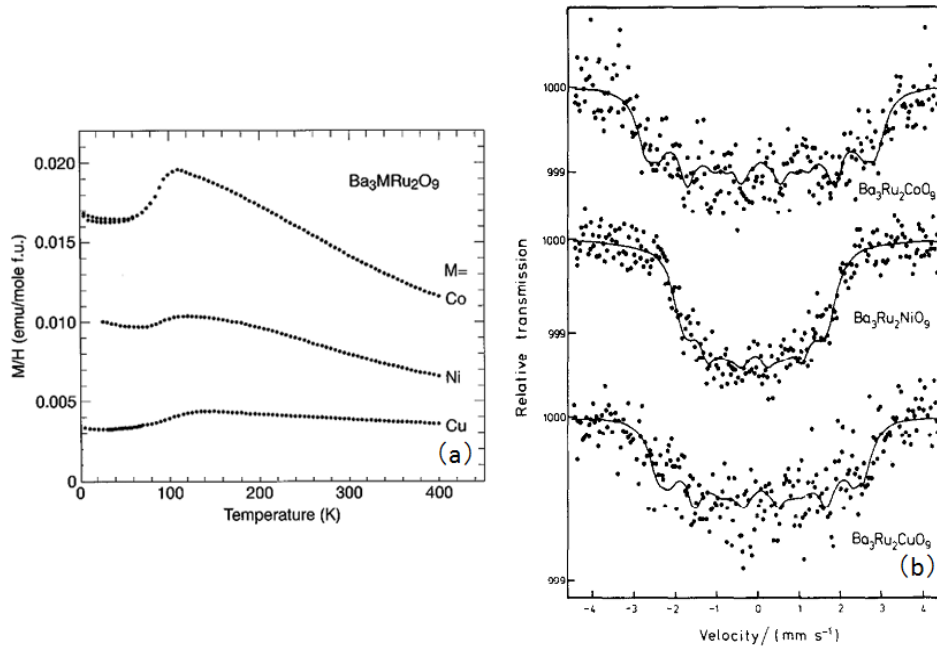


図 2.8 : (a) $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) の (a) 磁化率の温度依存性[15] と (b) 4.2 K での Ru サイトのメスバウアー測定[9]。

化率が増加し、100 K 程度で反強磁性へと転移する。図 2.8(b)に示すようにルテニウムの 4.2 K でのメスバウアー分光の結果では 6 本のピークが観測されており、基底状態が反強磁性であることと一致する[9]。Lightfoot と Battle による 5 K で行われた中性子回折実験では $M = \text{Co}^{2+}$ 、 Ni^{2+} で磁気ピークが観測された[15]。 $\text{Ba}_3\text{CoRu}_2\text{O}_9$ では Co^{2+} と Ru^{5+} の磁気モーメントがそれぞれ 2.71 と $1.44\mu_B$ であり、 $\text{Ba}_3\text{NiRu}_2\text{O}_9$ では Ni^{2+} と Ru^{5+} は 1.7 と $1.5\mu_B$ である。これは Co^{2+} が $S = 3/2$ の高スピン状態であることに対応しており、400 K での磁化率が Co^{2+} 、 Ni^{2+} ($S = 1$)、 Cu^{2+} ($S = 1/2$) の順で小さくなっていることに対応している。

この磁気秩序について Streltsov によって興味深いバンド計算が行われている[16]。 $\text{Ba}_3\text{CoRu}_2\text{O}_9$ の理論計算で求められた磁気モーメントは Ru^{5+} と Co^{2+} で 1.47 と $2.61\mu_B$ である。これらの結果は中性子回折実験の値と適合する。 Ru^{5+} の $S = 3/2$ のモーメントが半分程度になっていることは酸素軌道との混成か、あるいは $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ と同様に軌道混成に起因すると考えられている。一方で計算された磁気相互作用 J は Ru の二量体内で 211 K、二量体間では 30.4 K、30.4 K、16.6 K であり、 Ru^{5+} と Co^{2+} の磁気相互作用は 8 K を超えない。これは二量体内の磁気相互作用が非常に強く、二量体間の磁気相互作用は 1/5 程度であることを示している。 Ru^{5+} と Co^{2+} の磁気相互作用が一番小さく、これは非磁性イオンを磁性イオンに置換しただけではスピン一重項で非磁性の基底状態から転移温度 100 K の反強磁性への変化の由来について説明できない。

最後に $\text{Ba}_3\text{ZnRu}_2\text{O}_9$ に着目する。 $M = \text{Zn}^{2+}$ は非磁性イオンであり、磁化率の温度依存性が測定されていない。それにも関わらず、4.2 K での Ru のメスバウアー測定[9]と 5 K での中性子回折が行われている[15]。メスバウアー分光からは 6 本のピーク分裂が観測され、この系が 4.2 K で磁気モーメントを持つ秩序相であることを示している。一方で中性子回折実験からは磁気ピークの発達が観測されておらず、この系の基底状態については明らかにされていない。

参考文献

- [1] C. Dussarrat, F. Grasset, R. Bontchevb and J. Darriet, *J. Alloys Compd.* **233**, 15 (1996).
- [2] A. H. Carim, P. Dera, L. W. Finger, B. Mysen, C. T. Prewitt and D. G. Schlom, *J. Solid State Chem.* **142**, 137 (2000).
- [3] Y. Klein, G. Rousse, F. Damay, F. Porcher, G. André and I. Terasaki, *Phys. Rev. B* **84**, 054439 (2011).
- [4] G. Radtke, A. Saúl, Y. Klein and G. Rousse, *Phys. Rev. B* **87**, 054436 (2013).
- [5] S. V. Streltsov and D.I. Khomskii, *Phys. Rev. B* **86**, 064429 (2012).
- [6] O. Friedt, M. Braden, G. André, P. Adelman, S. Nakatsuji and Y. Maeno, *Phys. Rev. B* **63**, 174432 (2001).
- [7] S. Lee, J.-G. Park, D. T. Adroja, D. Khomskii, S. Streltsov, K. A. McEwen, H. Sakai, K. Yoshimura, V. I. Anisimov, D. Mori, R. Kanno and R. Ibberson, *Nat. Mater.* **5**, 471 (2006).
- [8] J. Darriet, M. Drillon, G. Villeneuve and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **220**, 213 (1976).
- [9] I. Fernandez, R. Greatrex and N. N. Greenwood, *J. Solid State Chem.* **34**, 121 (1980).
- [10] Y. Yanagida, J. Nakamura, K. Asai, N. Yamada, Y. Ohkubo, S. Ambe, T. Okada, F. Ambe, S. Uehara and Y. Kawase, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 4739 (1995).
- [11] M. S. Senn, A. M. Arevalo-Lopez, T. Saito, Y. Shimakawa and J. P. Attfield, *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 496008 (2013).
- [12] T. Nakajima, H. Mitamura and Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 054706 (2006).
- [13] Y. Okamoto, M. Nohara, H. Aruga-Katori and H. Takagi, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 137207 (2007).
- [14] J. T. Rijssenbeek, P. Matl, B. Batlogg, N. P. Ong and R. J. Cava, *Phys. Rev. B* **58**, 315 (1998).
- [15] P. Lightfoot and P. D. Battle, *J. Solid State Chem.* **89**, 174 (1990).
- [16] S. V. Streltsov, *Phys. Rev. B* **88**, 024429 (2013).

第3章

Ba₄Ru₃O₁₀ の単結晶 X 線構造解析

3.1 本研究の狙い

この章では Ba₄Ru₃O₁₀ の単結晶試料を作製し、X 線構造解析を行った結果についてまとめる。そして Ba₄Ru₃O₁₀ の理論的に提案された電荷の不均化について検証し、局在系から出発した電子状態モデルを作成する。直接法による構造解析で精密な原子位置をモデルフリーで決定し、Bond Valence Sum(BVS)法によって三量体内の二つの非等価な Ru サイトの価数について検討する。最後に結晶場理論を出発点として、三量体の電子状態モデルを構築し、105 K で起きる常磁性金属から非磁性絶縁体への転移の機構について議論する。

3.2 実験方法

固相反応法を用いて Ba₄Ru₃O₁₀ の単結晶試料を作製した。BaCO₃ (99.9%)と RuO₂ (99.9%)をメノウの乳鉢で混ぜ合わせ、大気中で 1000 °C で 12 時間焼結した。再び粉を混ぜ合わせて 1200 °C で 12 時間焼き、ペレット化したのちに 1400 °C で 24 時間焼いて多結晶試料を作った。そのペレットを 1400 °C で 192 時間アニールすることでペレットの内部に 200 μm 程度の単結晶が成長した。

本研究では得られた試料を用いて単結晶 X 線回折を行った。装置は 4 軸型自動回折計(ω , χ , ϕ , 2θ)を備えた Saturn Varimax (RIGAKU)を使用した。この装置の光源は二重集光した MoK α 線であり、平板 2 次元検出器として CCD カメラを備えている。管電圧、管電流はそれぞれ 50 kV と 24 mA に設定した。二つの試料 Sample1 と Sample2 を振動写真法で以下の条件で測定した。Sample1 は(χ , ϕ , 2θ) = (45 deg, 0 deg, 20 deg)を固定して ω を 0 から 180 deg まで $\delta = 0.5$ deg 間隔で動かした。Sample2 は $\chi = 45$ deg に固定したまま(ϕ , 2θ) = (0 deg, 20 deg), (90 deg, 20 deg), (180 deg, 70 deg), (270 deg, 70 deg)に設定した。 ω と δ は Sample1 と同じ設定である。露光時間は各試料共に 1 s に設定した。Sample2 は Sample1 の 4 倍の領域を測定したことに対応する。温度制御は窒素ガスの吹付けで行っており、実験結果で記載している温度は吹付けガスの温度であるが、試料と吹付けガスの温度差は 3 K 以下であると考えている。指数付けとその指数に対応した積分反射強度の計算、空間群、及び格子定数の決定は RIGAKU の Crystal Clear を用いて行った。結晶構造の決定は SHELX-97[1]と Yadokari-XG 2009[2]を使用

した。以下では X 線回折の基本的な原理と解析手法[3-5]、及び BVS 法について述べる。

X 線回折の原理

この項では X 線回折の基本的な原理を説明する。物質の中にある波長 λ の X 線が入射すると、物質中の電子によって X 線は散乱される。物質中には大量の X 線が入射するため、散乱された X 線同士が合成波を作ることによって干渉を引き起こし、回折パターンを形成する。例として図 3.1(a)の様に、2つの X 線が体積 V の試料に対して \mathbf{k} で入射し、試料内の電子雲 $n(\mathbf{r})$ によって散乱られ \mathbf{k}' 方向に散乱される場合を考える。互いに距離 r だけ離れていた二つの X 線の行路差 d は、

$$d = \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} \quad (3 \cdot 1)$$

で書き表せる。この行路差から合成波の位相差による因子(位相因子)は

$$\exp [2\pi i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}] \quad (3 \cdot 2)$$

である。試料中の電子雲からの散乱波の合成振幅は、 $n(\mathbf{r})dV$ と位相因子の積を結晶全体で積分した値で書き表される。その値を構造因子 F と定義すると、

$$F = \int dV n(\mathbf{r}) \exp [2\pi i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}] \quad (3 \cdot 3)$$

である。ここで逆格子の定義、ある波数ベクトル \mathbf{K} を持つ平面波がブラベー格子のすべての \mathbf{R} に対して周期性を持つこと、つまり $e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} = 1$ であることと構造因子を比較すると、波数ベクトルの変化 $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$ が逆格子ベクトル \mathbf{K} であれば散乱が干渉して強めあうことが分かる。

得られた構造因子を元に、X 線の回折について考える。図 3.1(b)のような逆格子空間と入射、散乱 X 線を考える。X 線回折は干渉した波による現象であり、弾性散乱で引き起こされる。つまり、入射 X 線と散乱 X 線は同じ振動数を持ち、それゆえ \mathbf{k} と \mathbf{k}' の大きさも等し

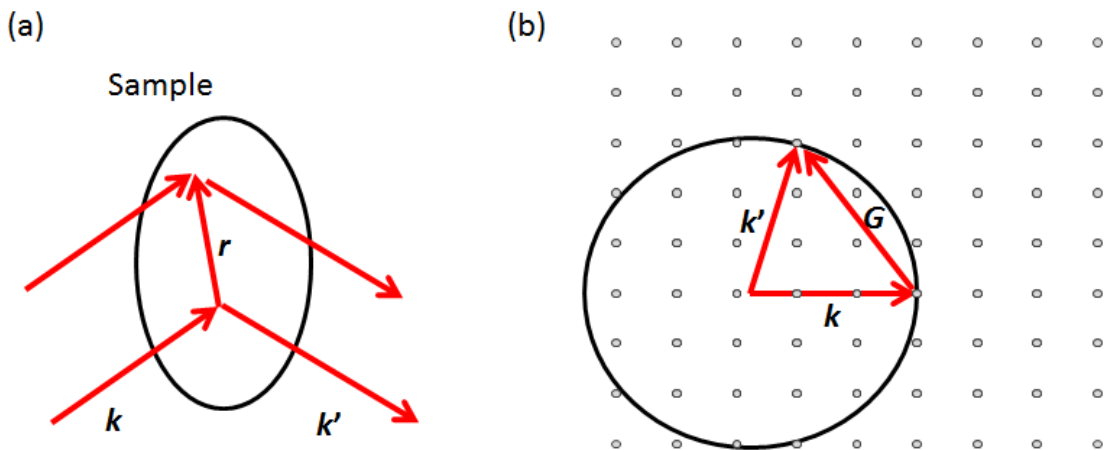


図 3.1 : (a)ある試料にベクトル \mathbf{k} で入射する X 線とベクトル \mathbf{k}' で散乱される X 線。2つの入射 X 線が試料内で r だけ離れた場所で独立に散乱されている。(b)逆格子空間で記述した散乱条件と半径 k のエワルト球。

い。この時に出来る半径 $|k|$ の球をエワルド球と呼ぶ。 $k - k' = K$ であれば散乱は強めあうが、この場合は、ある入射 X 線が逆格子点に入射した場合、エワルド球上にある別の逆格子点の方向に回折 X 線が現れることを意味している。この性質は、ある均一な逆格子空間を考えた場合には、運よく二つの逆格子点のエワルド球上に存在した場合にのみ、ある方向に回折点が現れることを示しており、回折点の探索が難しいことを示している。 k と k' のなす角を 2θ とすると K の長さは

$$K = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (3 \cdot 4)$$

であり、これは逆格子ベクトルの大きさがある面間隔 d' に対して $K = 1/d'$ であることを考慮するとブラッグの法則に対応する。

単結晶 X 線回折と結晶構造解析

本研究では振動写真法を用いて実験した。この手法はある波長を持つ単色の入射 X 線に垂直な一軸周りに結晶を微小角 $\delta\omega$ だけ振動させ、平板 2 次元検出器で反射点を記録する手法である。ひとつの測定が終了したら、微小振動角の終点を始点として測定する。結晶回転軸の回転は逆格子の回転と対応しており、エワルト球と交わることのできるすべての逆格子点を観測可能である。積分反射強度の計算や指数付けはすべてコンピュータ上で行った。

構造解析に用いた直接法を説明する。X 線回折で得られるのは積分反射強度 I であり、構造因子 F とは、

$$I = |F|^2 \quad (3 \cdot 5)$$

の関係が成り立つ。私達は構造解析によって原子位置を求めたいが、実験で得られる情報では位相項はわからない。この位相項を復元し原子座標の位置を探索する手法のひとつが直接法である。

直説法の基本的な考え方について述べる。私達が求めたい構造とはすなわち、電子密度 $n(\mathbf{r})$ であり、構造因子 F のフーリエ変換として

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{K}} F(\mathbf{K}) \exp(-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) \quad (3 \cdot 6)$$

と書き表せる。この式からただちに、逆格子点一点は実空間のすべての部分の構造に関係していることがわかる。すなわち、観測された独立な反射点が実空間の構造を通して何らかの関係を持っているはずである。例えば本研究の対象物質である $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ では、ユニットセル内に 8 個の原子が存在しており、独立なパラメータは多くても 50 を超えないが、それに対して観測点は 500 を超えているため、少なくとも 450 個の $F(\mathbf{K})$ は互いに独立でないことに対応する。実測した振幅成分を元にして位相の関係を見つけてことができれば位相を直接決定することができる。

そのような位相の関係式を導くために、単位格子に一個だけ原子がある一番簡単な場合

を考える。その原子の座標を \mathbf{r} とすると、構造因子は

$$F(\mathbf{K}) = f \exp(2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) \quad (3 \cdot 7)$$

と書くことができる。 f は原子散乱因子であり、指数関数の中の位相項を $\varphi = 2\pi \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}$ と定義すると、2つの逆格子ベクトル \mathbf{K}_1 、 \mathbf{K}_2 とその2つを足し合わせた逆格子点の位相項は、

$$\begin{aligned} \varphi(\mathbf{K}_1) &= 2\pi \mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{r} \\ \varphi(\mathbf{K}_2) &= 2\pi \mathbf{K}_2 \cdot \mathbf{r} \end{aligned} \quad (3 \cdot 8)$$

$$\varphi(\mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2) = 2\pi(\mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2) \cdot \mathbf{r} = \varphi(\mathbf{K}_1) + \varphi(\mathbf{K}_2)$$

であり、確かにそれぞれの位相項は独立ではなく和で表すことができる。もっと一般に N 個の原子が単位格子中にある時には、

$$F(\mathbf{K}) = \sum_{n=1}^N f_n \exp(2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_n) \quad (3 \cdot 9)$$

であるが、この場合でもある大きな $F(\mathbf{K})$ があると仮定すれば、先ほど記述した位相の関係式が成り立つ。従って、最低 3 つの構造因子に初期の位相を与えれば、新しい位相を計算することが可能であり、計算を繰り返すことによって原子位置を決定することができる。

Bond Valence Sum 法

Bond Valence Sum (BVS)法はある配位子場下での中心のイオンの価数を見積もる手法である。中心の陽イオンと周囲の配位子を球に見立てて、これがある線で結合していると仮定する。球同士は電子の持つクーロン力によって反発するだろう。従って陽イオンと配位子がある価数であれば、線同士の距離は一定であると期待できる。そこで陽イオンと配位子がある原子、価数であると仮定した時に決まる d_0 というパラメータを考え、陽イオンの価数が配位子の数 n 及び中心のイオンから配位子のイオンまでの距離 r のみに依存するとする。この時に価数 v は

$$v = \sum_{n=1}^n \exp\left(\frac{d_0 - r_n}{0.37}\right) \quad (3 \cdot 10)$$

で与えられる。 O^{2-} が配位する時は Ru^{4+} では $d_0 = 1.834 \text{ \AA}$ であり[6]、 Ir^{4+} の時は $d_0 = 1.87 \text{ \AA}$ である[7]。

3.3 結果

最初に X 線回折実験で得られた結果を元にこの系の空間群について検討する。Sample1 と Sample2 の両方の試料で 300 K で消滅則を調べたところ、 $Ba_4Ru_3O_{10}$ は $Cmca$ の空間群であることが明らかになった。これは Carim らの結果と一致する[8]。105 K での相転移と共に対称性の低下が起こるかを確認するために、78 K において消滅則の破れについて検討したが、Bragg ピークの 5 桁下の強度まで超格子反射はないことを確認した。これは T_N 以下でも $Cmca$ の対称性が保持されている事を示しており、格子の不安定性による相転移ではない

表 III.I: 試料 1 と試料 2 の構造解析の結果と原子間距離の温度依存性[10]。

		Sample1				Sample2		
		300 K	218 K	93 K	78 K	133 K	113 K	78 K
Cell parameters (Å)	a	5.7740(5)	5.7729(6)	5.7661(8)	5.7606(6)	5.7653(4)	5.7646(5)	5.7593(5)
	b	13.2571(10)	13.2472(10)	13.2326(11)	13.2284(12)	13.2332(13)	13.2291(13)	13.2223(15)
	c	13.0649(9)	13.0597(9)	13.0529(11)	13.0473(13)	13.0556(11)	13.0560(12)	13.0498(11)
Volume (Å ³)		1000.07(13)	998.74(15)	995.94(18)	994.25(17)	995.98(15)	995.66(16)	993.76(16)
No. of independent reflections		559	560	561	562	2195	2196	2191
Goodness of fit		0.820	0.836	0.837	0.859	0.944	0.928	0.99
Reliability factor R1	[F ₀ > 4σ(F ₀)]	0.0180	0.0171	0.0179	0.0180	0.0189	0.0178	0.0182
	(all data)	0.0188	0.0181	0.0188	0.0188	0.0193	0.0183	0.0185
Reliability factor wR2	(all data)	0.0843	0.0857	0.0862	0.0883	0.1034	0.1012	0.1081
Bond length (Å)								
Ru(1)-O(2)		2.043(5)	2.040(4)	2.043(5)	2.044(6)	2.044(2)	2.043(2)	2.040(3)
Ru(1)-O(3)		2.021(3)	2.013(3)	2.025(4)	2.025(4)	2.211(15)	2.0211(15)	2.0245(16)
Ru(2)-O(1)		1.9523(4)	1.9517(4)	1.9511(4)	1.9502(4)	1.95008(17)	1.95057(19)	1.94951(19)
Ru(2)-O(2)		2.130(5)	2.121(5)	2.117(5)	2.126(6)	2.113(2)	2.113(2)	2.107(3)
Ru(2)-O(3)		2.010(4)	2.011(3)	2.006(4)	2.007(4)	2.0109(15)	2.0104(15)	2.0069(16)
Ru(2)-O(4)		1.948(7)	1.951(6)	1.944(6)	1.943(7)	1.926(2)	1.924(2)	1.927(3)
Ru(1)-Ru(2)		2.5576(6)	2.5560(6)	2.5530(6)	2.5505(6)	2.5551(3)	2.5543(3)	2.5522(3)
Mean Ru(1)-O		2.028(4)	2.022(4)	2.031(5)	2.031(5)	2.029(2)	2.028(2)	2.030(2)
Mean Ru(2)-O		2.000(4)	2.000(3)	2.000(3)	1.997(4)	1.993(2)	1.993(2)	1.991(2)

ことを意味している。従って先行研究で観測された相転移温度以下での (002) ピークの増大[9]は磁気散乱に由来するものである。

表 III.I 上部に Sample1 と Sample2 の各温度における格子定数、格子体積、反射点数、信頼度因子を示す。Sample1 の室温での格子定数は $a = 5.7740(5) \text{ \AA}$, $b = 13.2571(10) \text{ \AA}$, $c = 13.0649(9) \text{ \AA}$ であり、先行研究の値と同程度である。反射点の総数は今回決定した原子位置の数の 10 倍以上あり、信頼度因子はどの試料でも 0.02 よりも小さい。このことから、構造解析では酸素の位置まで精密に決まっていることが期待できる。図 3.2 に Sample1 と Sample2 の格子定数と格子体積の温度依存性を Klein らによる多結晶試料での中性子回折実験の結果[9]と共に示す。すべての試料で温度減少と共に格子定数は減少する。300 K と 78 K での格子定数の違いは b 軸がその他の軸と比較して大きく、その差は 0.2% である。この原因は b 軸方向が層間の方向であり空隙が大きく、他の軸と比較して縮みやすいからだと考えられる。Sample1 と Sample2 の差は微小であり、この差は測定条件の違いにより生じたものである。中性子回折の結果と比較すると Sample1 と Sample2 共に格子定数が 1.7% 程度小さいが、この違いは多結晶試料と単結晶試料の違い及び測定系の違いが原因と考えられ、この系の

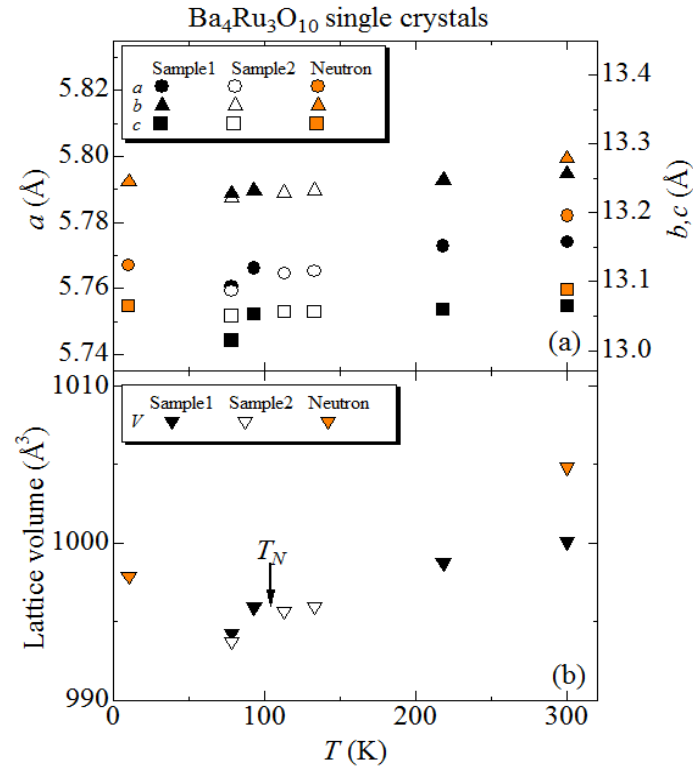


図 3.2 : (a) $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ の格子定数の温度依存性[10]。左軸が a 軸であり、右軸が b 、 c 軸である。(b) 格子体積の温度依存性。中性子回折によって決定された多結晶試料での結果[9]も併せて示す。

本質的な違いではない。

表 III.II に Sample1 で決定した $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ の 300 K での原子変位と温度因子を、表 III.I 下部に各試料、温度における Ru-O 距離と三量体内の Ru(1)-Ru(2)距離を示す。非等価な O と Ru サイトの位置は図 2.1(b)に記載されている。Sample1 の 300 K での Ru(1)-Ru(2)距離は $2.5576(6)$ Å であるが、この距離は室温での金属 Ru の Ru-Ru の距離(~ 2.65 Å)よりも短い[11]。これは三量体内の Ru-Ru 方向を向いた Ru の d 軌道の直接的な混成が強いことを示唆している。温度減少と共に Ru-Ru 距離は短くなることから、温度減少と共に混成も強くなることが予測される。

構造解析の結果得られた Ru-O 距離を調べたところ、他の Ru 酸化物の Ru-O 距離よりも長いことが明らかになった。表 III.I に記載されているように 6 つの Ru-O 距離を平均した平均 Ru(1)-O 距離と平均 Ru(2)-O 距離は 300 K でそれぞれ 2.028 と 2.000 Å であり、 Ru^{4+} を含む Sr_2RuO_4 や Ca_2RuO_4 の平均 Ru-O 距離は 300 K で 1.98 - 1.99 Å である[12]。個別に見てみると、O(2)や O(3)と Ru との距離が長いことを示している。これは三量体内の三つの Ru が近

表 III.II : $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ の 300 K での原子位置と温度因子 β [10]。

Atom	Site	x	y	z	β (\AA^2)
Ba(1)	8f	0	0.23970(3)	0.11143(3)	0.0106(3)
Ba(2)	8f	0	0.53555(3)	0.13884(3)	0.0082(3)
Ru(1)	4a	0	0	0	0.0058(3)
Ru(2)	8f	0	0.87538(4)	0.14943(4)	0.0052(3)
O(1)	8e	1/4	0.3784(4)	1/4	0.0118(13)
O(2)	8f	0	0.0360(4)	0.1521(4)	0.0061(12)
O(3)	16g	0.2736(6)	0.3901(2)	0.0347(3)	0.0072(8)
O(4)	8f	0	0.7285(5)	0.1482(4)	0.0141(14)

づいた結果、酸素八面体にひずみが生じ、間にある酸素が押し出されていることを示唆している。一方で二つの Ru サイト間での Ru-O 距離の長さの違いはこの酸素を押し出す効果だけでは説明することができない。これは後述する三量体構造を持つ BaIrO_3 の BVS 法の結

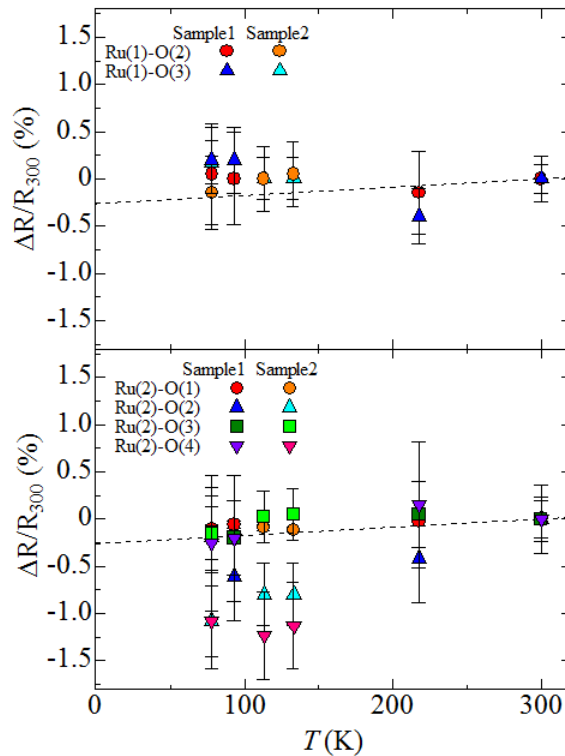


図 3.3 : $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ の Ru-O 距離 R の 300 K からの変化率の温度依存性[10]。点線は直線フィットによる体積の温度変化率の温度依存性。 R_{300} は 300 K での Ru-O 距離、 $\Delta R = R - R_{300}$ である。

果と比較することで説明する。

図 3.3 に Ru-O 距離 R の 300 K からの変化率 $\Delta R/R_{300}$ の温度依存性を示す。 ΔR と R_{300} はそれぞれ Ru-O 距離の 300 K からの変化量と 300 K での Ru-O 距離であり、点線は格子体積の温度依存性を直線でフィッティングして算出した平均化した格子定数の 300 K からの変化率である。Ru(1)-O、Ru(2)-O(1)、及び Ru(2)-O(3) 距離はおおよそ格子体積の縮み方と同程度の温度依存性を示す。一方で Ru(2)-O(2) と Ru(2)-O(4) 距離は格子体積の縮みよりも早く縮む。このことは Ru(2)O₆ 八面体の体積が Ru(1)O₆ 八面体の体積よりも大きく縮むことを意味している。O(2) と O(4) は b 軸方向に位置しており、他の酸素と比べより縮むことが出来ると考えられる。

Ru(1) と Ru(2) のそれぞれの価数を BVS 法の式(3.10)より決定した。 d_0 には Ru⁴⁺ の時に使われる 1.834 Å を使用した[6]。図 3.4 に二つの Ru サイトの価数の温度依存性を示す。300 K での Ru(1) と Ru(2) の価数はそれぞれ 3.55 と 3.88 である。これらの値が 4+ より小さい理由は平均 Ru-O 距離で議論した。ここで重要なのは 2 つの Ru サイトで価数が 0.33e も違うことである。BaIrO₃ について Siegrist らの構造解析の結果[13]を利用して三量体の中心と端の価数の違いを見積もったところ、三量体内部での価数の違いは 0.1e 程度であり、この価数の違いは酸素が押し出されたときに生じる効果であると考えられる。また Ba₄Ru₃O₁₀ で観測された価数の違いは電荷秩序下で観測される価数の違いよりも大きい。例えば Pr_{0.6}Ca_{0.4}MnO₃ で BVS 法により見積もられる価数の違いは 0.1e よりも小さく[14]、Fe₃O₄ では 0.28e だけ価数が異なると指摘されている[15]。これらの事実を考慮すると、Ba₄Ru₃O₁₀ では Ru(1) サイトと Ru(2) サイトで電荷の不均化が起きていることを意味している。局在モデルを考慮すると

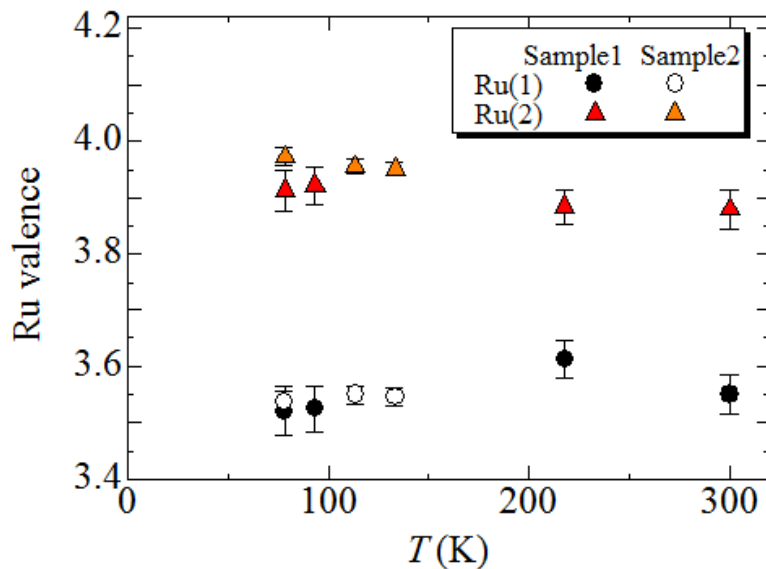


図 3.4 : Bond Valence Sum 法を用いて計算された Ba₄Ru₃O₁₀ の Ru(1) と Ru(2) サイトの価数の温度依存性[10]。

きには電荷秩序では1価の価数分離を考えており、 $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ でもモデル上では同等かそれ以上の価数分離を考えてもよいことを示している。

3.4 議論

Ru_3O_{12} の三量体の電子状態について議論する。前章で述べたように、StreltsovとKhomskii、そしてRadtkeらはバンド計算から $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ の電子状態が求めた[16,17]。どちらの論文でも電子状態は遍歴描像で記述されているが、本研究では三量体内のRuのd軌道のみを用いた局在描像で考える。このモデルでは定量的な価数分離については議論できないだろうが、電子状態の直感的な理解と相転移のモデルを記述するのに役に立つはずである。図3.5(a)に Ru^{4+} の t_{2g} 軌道を示す。 Ru^{4+} は $4d^4$ であり、 t_{2g} 軌道に4つの電子を持つ。この系の RuO_6 八面体は三量体のRu-Ru方向に押しつぶされており、その三方晶の歪みに応じて t_{2g} 軌道も一本の $a_{1g}(|d_z^2\rangle)$ と二本に縮退した e_g' 軌道($\sqrt{\frac{2}{3}}|d_{x^2-y^2}\rangle - \sqrt{\frac{1}{3}}|d_{xz}\rangle, \sqrt{\frac{2}{3}}|d_{xy}\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}}|d_{yz}\rangle$)に分裂する

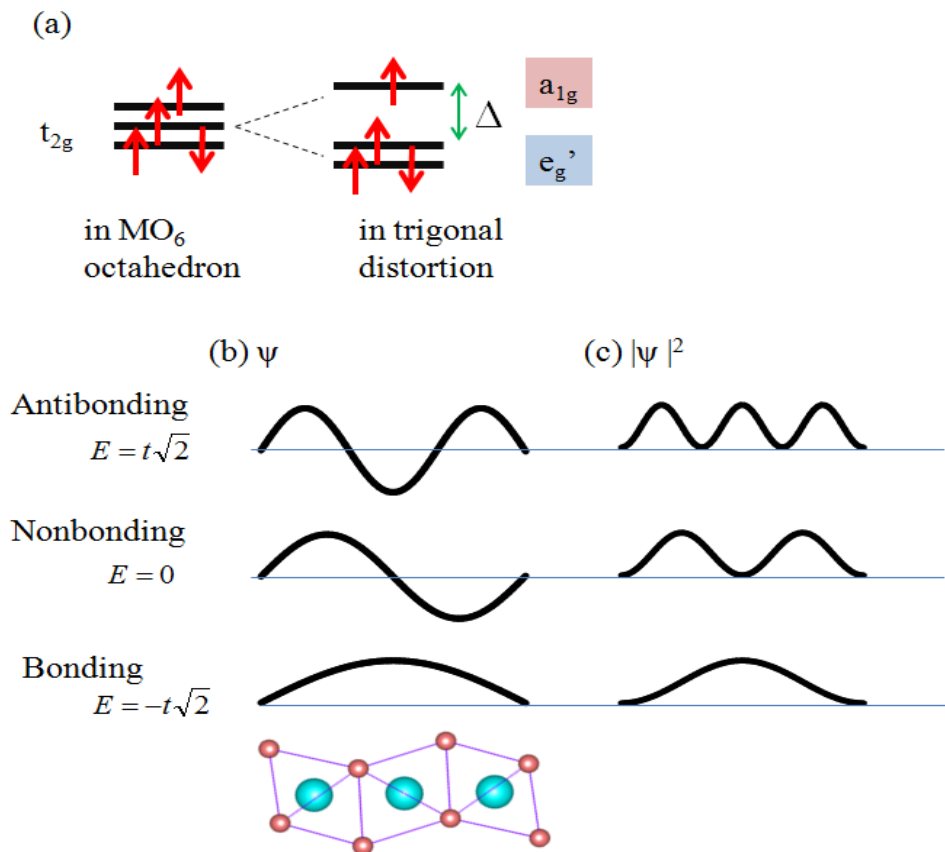


図 3.5 : (a) Ru^{4+} の t_{2g} 軌道への電子配置と三方晶歪みによる t_{2g} 軌道の a_{1g} 軌道と e_g' 軌道への分裂。分裂幅は Δ である。(b)三量体内部での混成軌道の波動関数 ψ と(c)電子の存在確率 $|\psi|^2$ の模式図。 R_3O_{12} 三量体の模式図も併記する。

[16]。その分裂幅を Δ と定義する。ここで量子化軸 z は三量体の Ru-Ru 方向であり、正八面体中での従来の軸方向とは異なる点に注意が必要である。三量体には 3 つの Ru サイトが存在し、各サイトの a_{1g} 軌道と e_g' 軌道の混成を考える。Ru-Ru 方向に向いた a_{1g} 軌道は Ru(2)-Ru(1)-Ru(2) が 180° であることから強い σ 混成を引き起こす。3 本の軌道が混成するため混成後には結合(B)、非結合(NB)、反結合(AB)軌道が構成される。ここで各サイトの電荷不均化について考察するために、混成した軌道の波動関数と電子の存在確率の模式図を図 3.5(b)、(c)にそれぞれ示す。正確な電子の分配量は式(2・2)から計算する。AB と B 軌道の電子は Ru(1)サイトと 2 つの Ru(2)サイトで同量だけ分配され(Ru(2) : Ru(1) : Ru(2) = 1 : 2 : 1)、

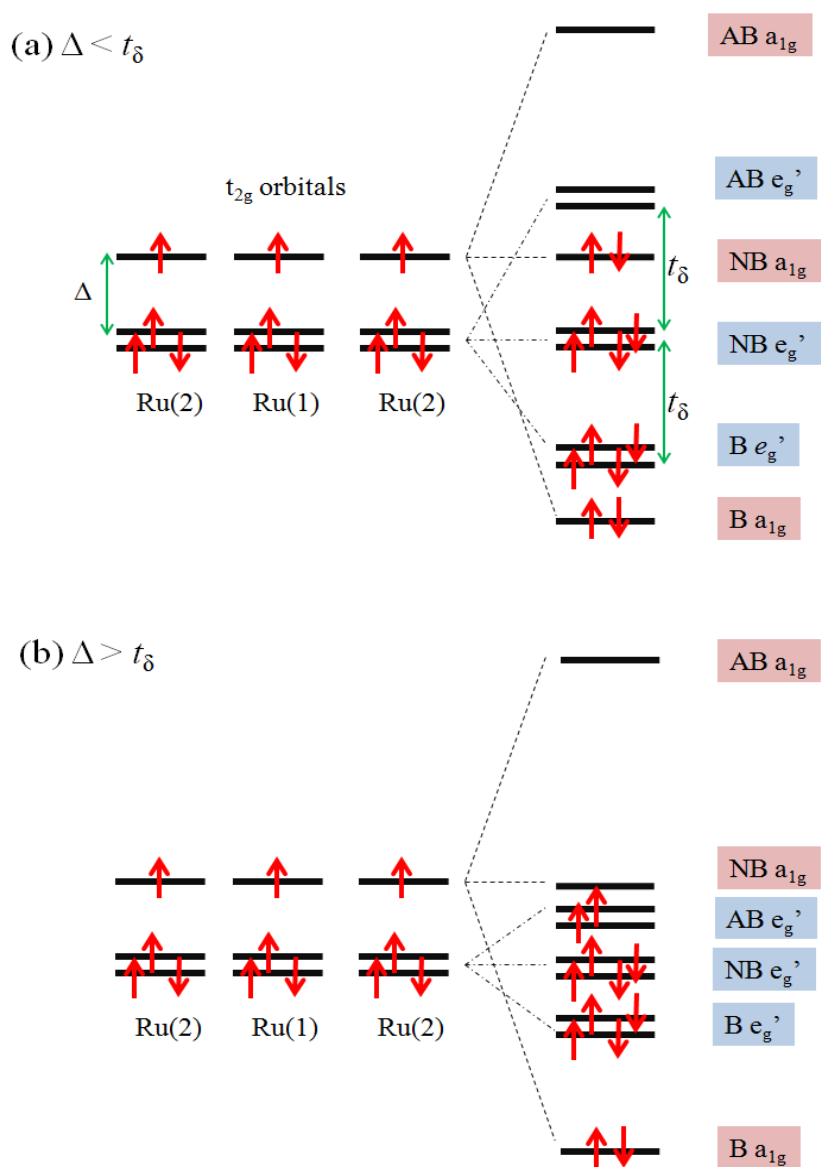
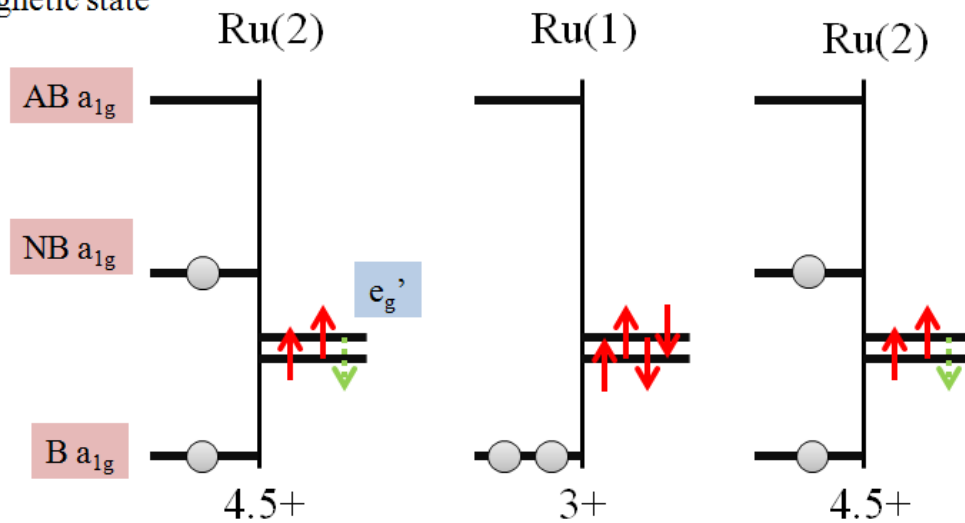


図 3.6 : (a)三量体内の 3 つの Ru サイトの t_{2g} 軌道(左側)。三量体内の t_{2g} 軌道が全て混成した場合の軌道(右側)。 a_{1g} 軌道と e_g' 軌道は反結合(AB)、非結合(NB)、結合(B)軌道を形成する。 $\Delta > t_\delta$ である。(b) $\Delta < t_\delta$ である。(a)と(b)のいずれのモデルも実験結果と矛盾する(本文参照)。

NB の軌道の電子は Ru(2)サイトのみに分配されることが分かる(Ru(2) : Ru(1) : Ru(2) = 1 : 0 : 1)。

二つのバンド計算では a_{1g} 軌道のみ混成が示されている[16,17]が、本研究ではまず e_g' 軌道も弱い δ 結合で軌道混成する場合を考える。図 3.6(a)の左側に三量体内部の t_{2g} 軌道を、右側に分裂幅 Δ が e_g' 軌道の三量体内のトランスファーエネルギー t_δ よりも小さい場合の混成軌道を示す。この時に下から電子を詰めていくと NB の a_{1g} 軌道まで閉殻である。この描

(a) nonmagnetic state



(b) magnetic state

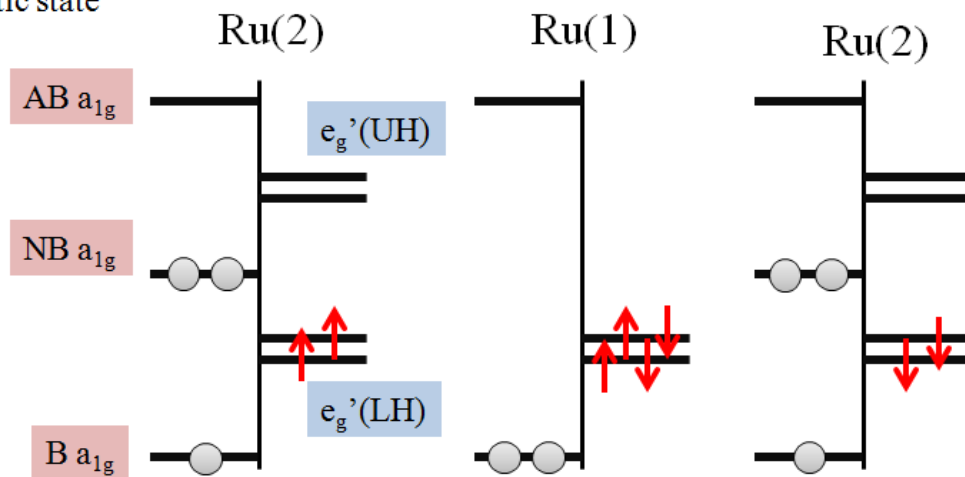


図 3.7 : (a) Ru-Ru 方向に伸びた a_{1g} 軌道のみ混成を考えた電子状態。3つの Ru サイトの左側に a_{1g} 軌道の寄与を、右側に e_g' 軌道の寄与を表す。0.5 個の電子のうち a_{1g} 軌道のものを丸で、 e_g' 軌道のものを点線の矢印で示す。(b) e_g' 軌道にオンサイトのクーロン力を考慮した $T < T_N$ での電子状態。(a)の状態は $T > T_N$ の局在磁性を説明できないため電子状態としては不適當であると考えられる。(詳細は本文に記載)

像ではどちらの Ru サイトも非磁性である。 Ψ_B と Ψ_{NB} の電子分配を考慮すると Ru(1)と Ru(2) の価数(電子数)はそれぞれ $5+(3e)$ と $3.5+(4.5e)$ であるため、このモデルは実験結果と一致しない。図 3.6(b)に $\Delta > t_\delta$ の場合を示す。AB の e_g' 軌道に電子が 2 つ占有しており、Ru(1)サイトが Ru(2)サイトよりも大きな磁性を持つ。これも実験と矛盾する。従って e_g' 軌道が軌道混成するモデルは成り立たない。

これらのモデルを修正するために先行研究と同様に a_{1g} 軌道のみを混成させる。図 3.7(a)に a_{1g} 軌道のみを混成させた Ru_3O_{12} 三量体の電子状態を示す。各 Ru サイトの左側が a_{1g} 軌道の、右側が e_g' 軌道の寄与をそれぞれ示している。 a_{1g} 軌道は三量体に広がる軌道であるため各サイトの電子数は式(2.2)から計算して分配した。このとき電子のスピンについては何も言えないので丸で示した。結合軌道の a_{1g} 軌道にある 2 個の電子は Ru(1)と Ru(2)サイトにそれぞれ 1 個と 0.5 個の電子ずつ分配される。同様にして NB の a_{1g} 軌道については各 Ru(2)サイトに 0.5 個の電子が配分される。Ru(1)サイトは NB の a_{1g} 軌道を持っていないため、Ru(1)サイトの電荷の重心は Ru(2)サイトのものよりも低くなる。従って、2 つの Ru(2)サイトの e_g' 軌道から 0.5 個ずつの電子が Ru(1)サイトの LH の e_g' 軌道へ移動した場合を考えると、Ru(1)サイトの e_g' 軌道が完全に占有される。このモデルでの各サイトの価数は Ru(1)サイトが $3+$ で Ru(2)サイトが $4.5+$ である。一見すると Ru(2)サイトの e_g' と非結合の a_{1g} 軌道が非閉殻であり、不自然なマルチキャリアであるが、酸素軌道との混成や三量体間のトランスファーの効果を取り入れてバンドの曲がりやを考慮すると解消すると考えられる。実際に先行研究の磁性を仮定しない電子状態のバンド計算の結果は本モデルと定性的に一致する[16,17]。Radtke らのバンド計算では、Ru(2)サイトの非結合の a_{1g} と e_g' 軌道がフェルミ面で状態密度が大きく、この系が Klein らの輸送現象[9]のようにマルチキャリアであることを示している。

次のこの系の基底状態の電子状態モデルを構築する。この系の基底状態は反強磁性絶縁体であるため、Ru(2)サイトの e_g' 軌道はオンサイトのクーロン力によって上部ハバード(UH)と下部ハバード(LH)の e_g' 軌道に分裂するだろう。反対に、 a_{1g} 軌道は三量体全体に広がっている軌道であるため、オンサイトのクーロン力は弱いと仮定する。図 3.7(b)に T_N 以下での電子状態を示す。図 3.7(a)で Ru(2)サイトの e_g' 軌道に占有された電子は UH の e_g' 軌道よりもエネルギーが低い非結合の a_{1g} 軌道に移動している。この状態では、非結合 a_{1g} 軌道よりエネルギーの低い各軌道が完全に占有されるため、基底状態は絶縁体である。また、Ru(2)サイトのみが磁気モーメントを持つ。この結果は $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ の磁気秩序を考慮した電子状態の計算結果と定性的に一致する。

ここで定性的にこの系の 105 K での常磁性金属から反強磁性絶縁体への相転移について電子状態モデルを用いて考察する。この系は周期的格子歪みを伴わない二次相転移であるため、電荷密度波やスピン密度波[18]、スレーター転移[19]の可能性は排除できる。1 つの可能性は軌道選択型 Mott 転移である[20]。先行研究では $T > T_N$ において、その磁化率はキュリーワイスの法則や二量体モデルといった局在模型で解析されている。従って、 $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$

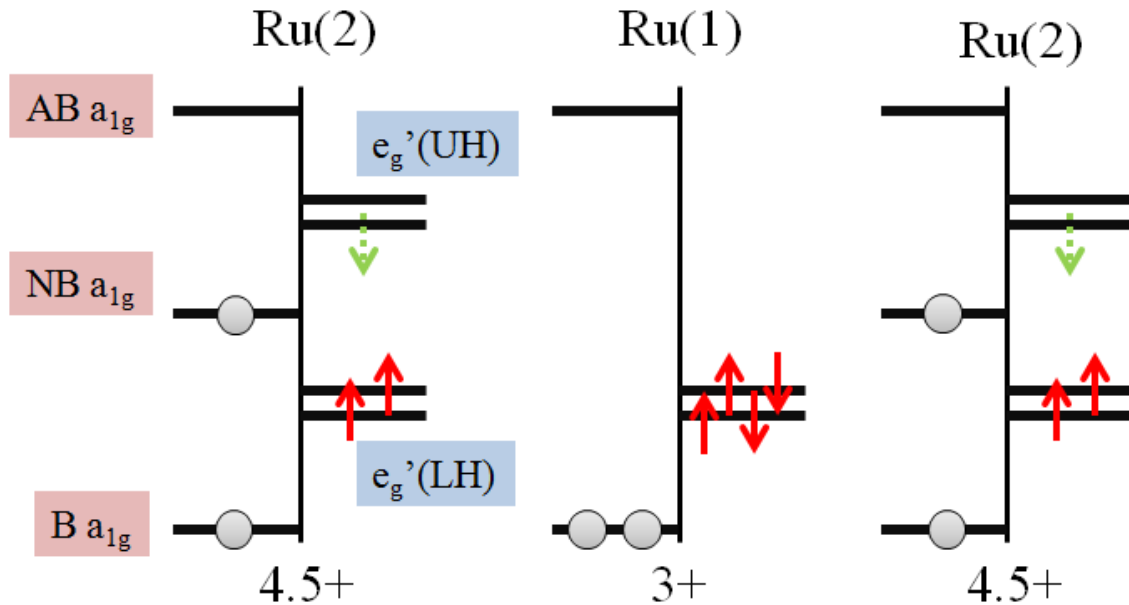


図 3.8: $T > T_N$ での電子状態のモデル。

では T_N 以上においても e_g' 軌道が UH と LH の e_g' 軌道に分裂していると考えられる。このような電子状態は二量体系の $\text{Ba}_3\text{BiRu}_2\text{O}_9$ [21] や $\text{Ba}_3\text{CoRu}_2\text{O}_9$ [22] で提案されており、その時も混成して非磁性的な a_{1g} 軌道と磁性を示す e_g' 軌道の存在が予測されている。以上より本研究で提案する $T > T_N$ での電子状態を図 3.8 に示す。先ほどの図 3.7(a) で議論したように、他の三量体との軌道混成によって NB の a_{1g} 軌道と UH の e_g' 軌道がフェルミ面を形成していると考えられる。

$T > T_N$ と $T < T_N$ の 2 つの電子状態モデルから $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ の相転移を提案する。NB の a_{1g} 軌道には T_N 以上で 1 つの電子が配置されている。この系は反強磁性絶縁体なので、 T_N で a_{1g} 軌道の 1 つの電子のスピンの向きが片方のサイトの LH の e_g' 軌道の電子と同じ向きに凍結する場合を考える。2 の Ru(2) サイトの磁気モーメントは反平行に整列しており、NB の a_{1g} 軌道の電子は他方の Ru(2) サイトの LH の e_g' 軌道の電子とは反平行のスピンの持つだろう。これはフントの規則に反するため、NB の a_{1g} 軌道の電子はフラストレーションを解消するために UH の e_g' 軌道から非結合の a_{1g} 軌道へと電子が移動し、基底状態は絶縁体になることが予想される。この相転移は他方で軌道秩序によって電子が移動したと考えても成立する。

以上で議論した三量体内での Ru^{3+} と $\text{Ru}^{4.5+}$ に電荷不均化した電子状態を用いると以下の実験結果について説明することができる。(a) X 線構造解析から見出された Ru(1) サイトと Ru(2) サイトの価数の違い、(b) 中性子回折から提案された Ru(2) サイトのみが磁気モーメントを持つ磁気構造、(c) T_N 以上で電荷ギャップが開いていないこと、(d) この系の T_N 以上の NB の a_{1g} 軌道と UH の e_g' 軌道が形成した幅の狭いバンドに起因する半導体的な電気抵抗率、

(e)正のゼーベック係数と負の Hall 係数が示す T_N 以上でのマルチバンド、の 5 つである。しかしながら、 T_N 以上での e_g 軌道の分裂については今後詳細な研究が必要である。

3.5 まとめ

$Ba_4Ru_3O_{10}$ の単結晶試料を作製し、300 K – 78 K の温度範囲で X 線回折実験を行った。すべての温度で空間群が $Cmca$ であり、反強磁性転移温度以下で対称性の破れがないことを確認した。構造解析では全ての温度において信頼度因子が 0.02 を下回り、精度よく構造を決定することができた。三量体に着目して Ru-O 距離を精査したところ、従来の Ru^{4+} の時の Ru-O 距離よりも長いことが判明した。これは BVS 法による解析では Ru の価数が 4 価よりも小さくなることを意味している。さらに、Ru-O 距離は三量体の Ru(1)と Ru(2)サイト間でも異なり、BVS 法から 300 K での Ru サイト間で $0.33e$ 程度の電荷不均化が発生していることが明らかになった。この実験結果を説明するために、局在モデルから出発して三量体の電子状態のモデルを構築した。その電荷の不均化には a_{1g} 軌道の混成が重要である。このモデルは様々な実験事実と整合しており、最後に相転移の起源についても提案した。

参考文献

- [1] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **64**, 112 (2008).
- [2] C. Kabuto, S. Akine, T. Nemoto and E. Kwon, *J. Cryst. Soc. Jpn.* **51**, 218 (2009).
- [3] 桜井敏雄, X線結晶解析の手引き (裳華房 1983).
- [4] 大橋裕二, X線結晶構造解析 (裳華房 2005).
- [5] X線回折ハンドブック (RIGAKU).
- [6] N. E. Brese and M. O’Keeffe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **47**, 192 (1991).
- [7] I. D. Brown Private communication.
- [8] A. H. Carim, P. Dera, L. W. Finger, B. Mysen, C. T. Prewitt and D. G. Schlom, *J. Solid State Chem.* **142**, 137 (2000).
- [9] Y. Klein, G. Rousse, F. Damay, F. Porcher, G. André and I. Terasaki, *Phys. Rev. B* **84**, 054439 (2011).
- [10] T. Igarashi, Y. Nogami, Y. Klein, G. Rousse, R. Okazaki, H. Taniguchi, Y. Yasui and I. Terasaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 104603 (2013).
- [11] J. O. A. Paschoal, H. Kleykamp and F. Thümmel, *J. Less Common Metals*, **98**, 279 (1984).
- [12] M. Braden, G. Andre, S. Nakatsuji and Y. Maeno, *Phys. Rev. B* **58**, 847 (1998).
- [13] T. Siegrist and B.L. Chamberland, *J. Less-Common Met.* **70**, 93 (1991).
- [14] A. Daoud-Aladine, J. Rodríguez-Carvajal, L. Pinsard-Gaudart, M. T. Fernández-Díaz and A. Revcolevschi, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 097205 (2002).
- [15] M. S. Senn, J. P. Wright and J. P. Attfield, *Nature* **481**, 173 (2012).
- [16] G. Radtke, A. Saúl, Y. Klein and G. Rousse, *Phys. Rev. B* **87**, 054436 (2013).
- [17] S. V. Streltsov and D. I. Khomskii, *Phys. Rev. B* **86**, 064429 (2012).
- [18] G. Gruner, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 1129 (1988).
- [19] Y. G. Shi, Y. F. Guo, S. Yu, M. Arai, A. A. Belik, A. Sato, K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi, H. F. Tian, H. X. Yang, J. Q. Li, T. Varga, J. F. Mitchell and S. Okamoto, *Phys. Rev. B* **80**, 161104 (2009).
- [20] V. I. Anisimov, I. A. Nekrasov, D. E. Kondakov, T. M. Rice and M. Sigríst, *Eur. Phys. J. B.* **25**, 191 (2002).
- [21] W. Müller, M. Avdeev, Q. Zhou, A. J. Studer, B. J. Kennedy, G. J. Kearley and C. D. Ling, *Phys. Rev. B* **84**, 220406 (2011).
- [22] S. V. Streltsov, *Phys. Rev. B* **88**, 024429 (2013).

第4章

Ba₄Ru_{3-x}Ir_xO₁₀ の熱力学量と輸送特性

4.1 本研究の狙い

この章では Ba₄Ru₃O₁₀ の前章で提案した相転移の起源を検討するために Ru サイトを Ir で置換し、磁化率、比熱、電気抵抗率、ゼーベック係数を測定した結果を議論する。Ru サイトの置換を試みた理由を2つ述べる。1つ目は Ba²⁺はこの系の骨格を形成しており、置換することは容易でないと考えられるためである。2つ目は Ir⁴⁺のイオン半径は0.63 Å であり[1]、Ru⁴⁺のイオン半径 0.625 Å と近く、Li₂Ru_{1-x}Ir_xO₃[2]や Sr₂Ru_{1-x}Ir_xO₁₀[3]で全律固溶が確認されているためである。さらに Ba₄Ru₃O₁₀ の Ru サイトを Ir⁴⁺で全置換した Ba₄Ir₃O₁₀ が存在し、これは相転移を示さない物質である[4]。不純物置換による秩序相の壊れ方を定量的に解析することにより、その発現機構について理論に制限を加えることができる。以下に磁気秩序と軌道秩序の不純物効果の先行研究結果を簡潔に示す。

磁気秩序と不純物効果

この項では典型的な磁気秩序と代表的な不純物効果である希釈効果について説明する。最初に磁性原子間に交換相互作用が働く場合を考える。この時のハミルトニアンは、

$$H = - \sum_{i \neq j}^N 2J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - g\mu_B \mathbf{h} \cdot \sum_i^N \mathbf{S}_i \quad (4 \cdot 1)$$

で与えられる。ここで J_{ij} はサイト i と j のスピン \mathbf{S}_i 及び \mathbf{S}_j に働く磁気相互作用、 g は g 因子、 μ_B はボーア磁子、 \mathbf{h} は外部磁場である。ここでスピンの向きに対して最も簡単なイジング模型を仮定し、平均場近似を用いる。最隣接サイトのみ交換相互作用が働き、 $J_{ij} = J$ 、隣接サイトの数を z としてハミルトニアンを変形すると、

$$H = -2Jz\langle S \rangle \sum_i S_i - g\mu_B \mathbf{h} \cdot \sum_i S_i \quad (4 \cdot 2)$$

である。

このハミルトニアンを用いて分配関数 Z を作り、自由エネルギー F について記述する。イジング模型ではスピンの成分は ± 1 なので、

$$Z = \exp\left(-\frac{J\langle S \rangle^2 z N}{k_B T}\right) \left[\exp\left(-\frac{\mathbf{h}\langle S \rangle}{k_B T}\right) + \exp\left(\frac{\mathbf{h}\langle S \rangle}{k_B T}\right) \right]^N \quad (4 \cdot 3)$$

$$\begin{aligned}
F &= -k_B T \ln Z + \frac{NZ}{2} 2Jz\langle S \rangle^2 \\
&= -Nk_B T \ln \exp\left(-\frac{h\langle S \rangle}{k_B T}\right) + \exp\left(\frac{h\langle S \rangle}{k_B T}\right) + NZJ\langle S \rangle^2
\end{aligned} \tag{4.4}$$

であり、最終的にスピンの平均値の極小値は $dF/d\langle S \rangle = 0$ より、

$$\langle S \rangle = -\tanh\left(\frac{h - 2zJ\langle S \rangle}{k_B T}\right) \tag{4.5}$$

である。 $h = 0$ の場合には $2zJ\langle S \rangle \geq 1$ であれば、自発磁化が発生する。その時の温度を T_c とすると、

$$T_c = \frac{2zJ}{k_B} \tag{4.6}$$

となる。

磁気相転移を示す物質の磁性イオンを非磁性イオンで置換する場合を考える。非磁性イオンへの置換では i サイト周りの磁性イオンが置換した分だけ減少するため、置換量の増大とともに J が線形に減少する。 T_c は J に比例しているため、 J の減少で線形に減少する。これを希釈効果と呼ぶ。実際に希釈効果の例として、 $\text{KMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{F}_3$ では置換量の小さなところでは確かに $T_c(x) = T_c(0)(1-x)$ に従う置換量依存性を示している[5]。

この項の最初に提示したハミルトニアンを利用して磁化率の解析に使用した二量体モデルを記述する。二量体モデルでは最隣接の二つの i, j サイトのみを取り出して考える。その時のハミルトニアンは、

$$H = -2J\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - g\mu_B \mathbf{h} \cdot (\mathbf{S}_i + \mathbf{S}_j) \tag{4.7}$$

である。個々のスピン S が $S = 1$ であるときの磁化率 χ_{dim} は

$$\chi_{\text{dim}}(T) = \frac{2N_A g^2 \mu_B^2 [1 + 5\exp(-2J/k_B T)]}{k_B T [3 + \exp(J/k_B T) + 5\exp(-2J/k_B T)]} \tag{4.8}$$

である。 N_A はアボガドロ数である。Miiller ら[6]が提案した様に、二量体間の磁気相互作用 J と温度に依存しない磁化率 χ_0 を考慮すると、最終的に磁化率は

$$\chi(T) = \frac{\chi_{\text{dim}}}{1 + \lambda\chi_{\text{dim}}} + \chi_0 \tag{4.9}$$

で書き表せる。この時、 $\lambda = J/N_A(g\mu_B)$ である。

軌道秩序の不純物効果

軌道秩序は遷移金属の t_{2g} 軌道や e_g 軌道の縮退が解けて電子が規則的に配列した状態である。 t_{2g} 軌道や e_g 軌道はそれぞれ 3 重や 2 重に縮退しており、軌道を占有する電子には軌道選択の自由度が存在する。そのような環境ではスピン自由度と同様に軌道自由度も長距離秩序を伴って相転移を引き起こすことが期待される。軌道の自由度を含む拡張されたハバードモデルは多軌道ハバードモデルと呼ばれる。簡単のため、2 重縮退した軌道の最隣接の

同じ軌道間のみでトランスファーが存在することを仮定する。その時のハミルトニアンは

$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\alpha=1,2} \sum_{\sigma} (c_{i\alpha\sigma}^{\dagger} c_{j\alpha\sigma} + c_{j\alpha\sigma}^{\dagger} c_{i\alpha\sigma}) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\alpha\beta\alpha'} \sum_{\sigma\sigma'} U_{\alpha\beta\alpha'} c_{i\alpha\sigma}^{\dagger} c_{i\beta\sigma'}^{\dagger} c_{i\beta\sigma} c_{i\alpha\sigma} \quad (4 \cdot 10)$$

で書き表される。各サイトに電子を一つだけ置いた場合に、トランスファー項を二次摂動で取り扱くとハミルトニアンに $(S_i \cdot S_j)(T_i \cdot T_j)$ を含む項が現れる。S はスピン演算子であり、T は軌道自由度を表す擬スピン演算子である。この項はスピンと軌道(擬スピン)の間に結合があり、スピンが反強磁性ならば擬スピンは強的な秩序をとることを意味している[7,8]。

KCuF₃ は軌道秩序を示し、Cu サイトを Zn²⁺ で置換した、軌道秩序に対する希釈効果が実験的[9]、理論的[10]に研究されてきた。図 4.1(a) にモンテカルロ法による各クラスターサイズ L と軌道秩序サイトの置換量 x の違いによる、m₀ の温度依存性を示す。m₀ は軌道秩序の秩序変数 M₀ を 1-x で割った量である。x = 0 は相転移温度で急峻な増加を示す。x = 0.1 では L を大きくすると T = 0 で m₀ が増大するため、長距離秩序を形成している。一方で x > 0.15 ではある温度以下で m₀ の成長が観測できるが、x = 0.1 の場合とは対照的に L の増加とともに m₀ がわずかに減少する。これは x > 0.15 では長距離秩序から短距離秩序へと変化したことを示唆している。この時の相転移温度の置換量依存性は磁気秩序よりも急峻に減少して

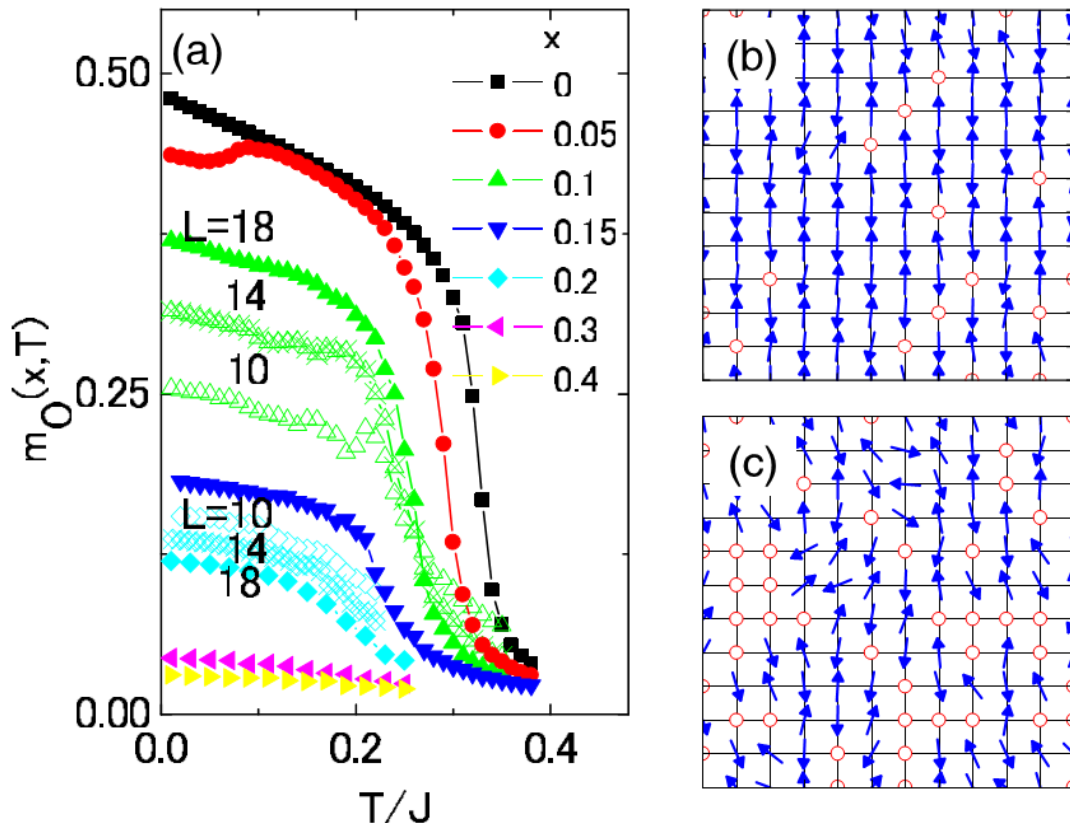


図 4.1 : (a)軌道秩序の規格化した秩序変数 $m_0(=M_0/(1-x))$ の温度依存性。 M_0 は秩序変数である。(b) $x=0.1$ 及び(c) $x=0.3$ の時のモンテカルロシミュレーションのスナップショット。矢印は擬スピンを、丸は不純物を示す[10]。

いき、 $x=0.4$ では観測できないことも述べられている。

この変化を詳細に考察するために図 4.1 に(b) $x = 0.1$ と(c) $x = 0.3$ の場合の各サイトの軌道秩序についてのスナップショットを示す。矢印は擬スピンの向きを示しており、丸は不純物サイトを示している。 $x = 0.1$ では軌道は反強的に整列しているが、不純物サイトの周囲で擬スピンベクトルが回転している。この回転は $x = 0.3$ では顕著になることから、軌道秩序が不純物による局所的な対称性の破れによって乱され、隣接サイトとの位相の不一致が秩序相の破壊の原因であることを示唆している。

4.2 実験方法

$\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ の Ru サイトを Ir で置換した試料を固相反応法で作成した。 BaCO_3 (99.9%)、 RuO_2 (99.9%)、Ir (99.9%) を目標物質のモル比に合わせて秤量し、 1000°C で 12 時間、 1200°C で 12 時間、 1400°C で 24 時間、大気中で焼結した。焼結と焼結の間には試料を混ぜ、最後の混合時に試料をペレットへと整形した。

試料の質を確かめるために 300 K で $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて X 線回折を測定した。磁化率は Quantum Design 社の MPMS を用いて 5 - 650 K までの温度範囲を 1 T で測定した。比熱は Quantum Design 社の PPMS を用いて 2 - 200 K までの温度範囲で測定した。電気抵抗率とゼーベック係数は 4.2 - 300 K までの温度範囲を 4 端子法と定常法を用いて測定した。

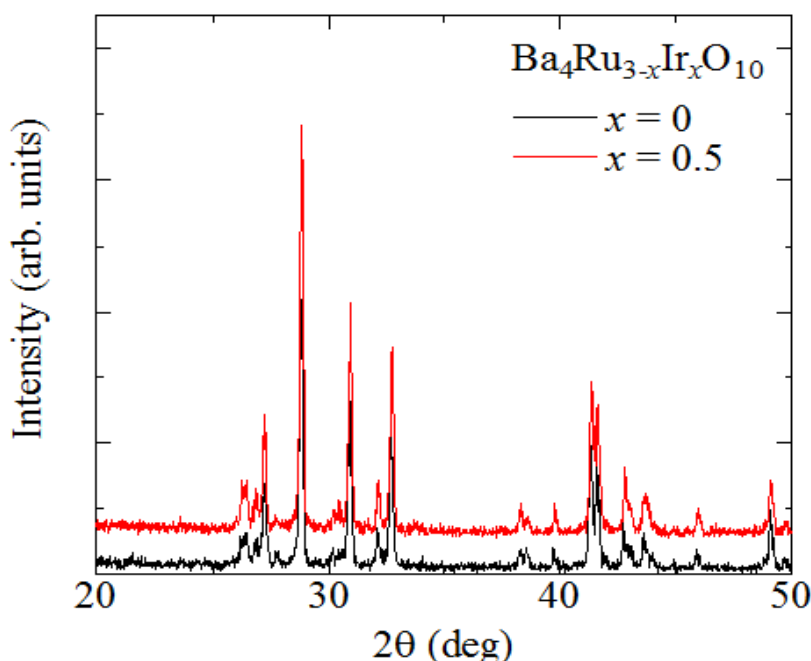


図 4.2 : $\text{Ba}_4\text{Ru}_{3-x}\text{Ir}_x\text{O}_{10}$ の $x = 0$ と $x = 0.5$ の粉末 X 線回折パターン。X 線には $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた。

4.3 結果

図 4.2 に $\text{Ba}_4\text{Ru}_{3-x}\text{Ir}_x\text{O}_{10}$ の $x = 0, 0.5$ の X 線回折パターンを示す。どちらの x においても不純物ピークが存在しないことを確認した。 $x = 0.5$ の試料でもピークの本数は増減せず、空間群 $Cmca$ ですべてのピークが指数付けできる。 $x = 0$ と 0.5 の格子定数はそれぞれ $a = 5.786 \text{ \AA}$ 、 $b = 13.08 \text{ \AA}$ 、 $c = 13.08 \text{ \AA}$ と $a = 5.786 \text{ \AA}$ 、 $b = 13.27 \text{ \AA}$ 、 $c = 13.10 \text{ \AA}$ と決定できた。2つの物質のわずかな格子定数の違いは Ru^{4+} と Ir^{4+} のわずかなイオン半径の違いで説明できる。

図 4.3 に磁化率 χ の温度依存性を示す[11]。この結果では磁場中冷却(FC)のみを示しているがゼロ磁場冷却 ZFC と FC の間に 150 K 以下で 1% 程度の温度履歴が観測された。この温度履歴はわずかであり、置換量に対して系統的に変化しなかったため、不純物に由来すると考えられる。 $x = 0$ の磁化率は温度減少と共に上昇を示し 180 K で最大値を持ち、 105 K で相転移を引き起こす。この温度依存性は先行研究で測定された磁化率と一致する。 180 K での磁化率の最大値は置換量の増加と共に僅かに低温側に移動する。これは磁気相互作用が Ir 置換によって僅かに減少することを示している。

二量体モデルを用いてこの磁化率を解析する。本研究で測定した磁化率は 300 K 以上で温度上昇とともに線形に減少しているため、先行研究で用いられたキュリーワイスの法則による解析[12]は使用できない。図 4.3 に二量体の磁化率の式(4-9)によるフィッティング曲線を実線で、表 IV.I に各パラメータを示している。 $x = 0$ の磁化率は 110 K 以上で良いフィッティングであり、 $J/k_B = 170 \text{ K}$ 、 $J'/k_B = 120 \text{ K}$ 、 $\chi_0 = 1.9 \times 10^{-4} \text{ emu/mol}$ である。 $x > 0$ の解析で

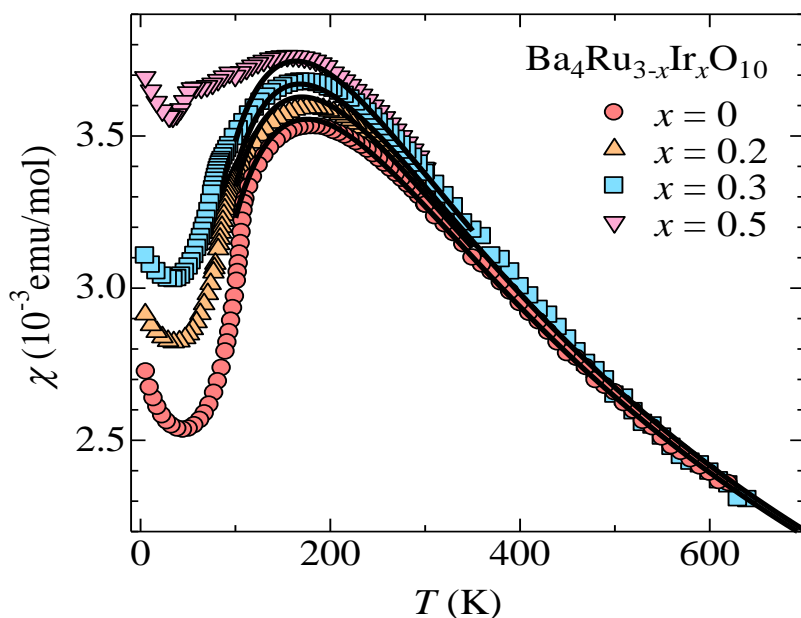


図 4.3 : $\text{Ba}_4\text{Ru}_{3-x}\text{Ir}_x\text{O}_{10}$ の各置換量 x における磁化率 χ の温度依存性[11]。直線は二量体モデルによるフィッティング (本文参照)。

表 IV.I: 磁化率の二量体モデルによるフィッティングから決定した J/k_B , J'/k_B 及び χ_0 [11].

x	J/k_B (K)	J'/k_B (K)	χ_0 (10^{-4} emu/mol)
0	170	120	1.9
0.2	166	120	1.9
0.3	164	119	1.9
0.5	160	117	1.9

は同じ χ_0 の値を用いて解析している。200 K 以上では各組成の実験値と計算値は一致しているが、磁化率の最大値を示す温度以下では x の増加とともにフィッティングが急速に悪くなる。この温度領域の磁化率の減少は短距離秩序の形成を指し示しており、置換量増加とともに相転移の体積分率が減少している可能性がある。 J/k_B は置換量増加とともに僅かに減少し、 J'/k_B はほとんど置換量に依存しない。 J/k_B の減少は磁化率が最大値を示す温度が減少することに対応している。最隣接の相互作用 J は三量体内の Ru-Ru 間の相互作用であり、Ir 置換によって三量体中の磁気相互作用が減少することを示している。

相転移温度を正確に決定するために比熱の温度依存性を測定した。図 4.4 に比熱 C を温度

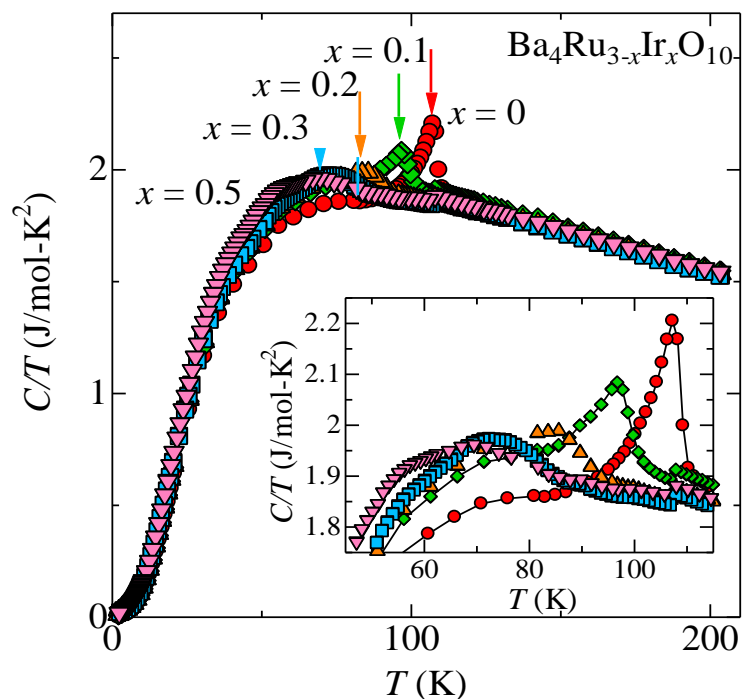


図 4.4: 比熱 C を温度で割った C/T の温度依存性[11]。挿入図は相転移温度付近の拡大図である。

で割った C/T の温度依存性を示す。 $x = 0$ の比熱での T_N のとびは相転移が二次相転移であることを示しており、多結晶試料での先行研究や第 3 章の単結晶試料で構造相転移がないことと一致する。挿入図は転移温度付近の C/T の温度依存性であり、矢印は T_N を示している。転移温度は置換量増加とともに低温へと移動し、そのとびも小さくなり、幅も広がっていく。また挿入図に示すように置換量増加によって $50 - 80 \text{ K}$ に広がる比熱の増大が観測され、 $x = 0.5$ の比熱からは相転移温度を決定することができなかった。このような幅の広い増大は $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_7$ でも観測されている[13]。これは不純物置換によってフォノンモードがわずかに低エネルギー側に移動するためだと考えられており、形成される増大はデバイ温度 Θ_D に対して $T = 0.2\Theta_D$ の位置に幅 $0.3\Theta_D$ で成長すると述べられている。本研究で観測された増大の中心温度は 60 K 程度であり、 $\Theta_D = 300 \text{ K}$ に相当する。 $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ の 7 K 以下で C/T と T^2 プロットから見積もったデバイ温度は $\Theta_D = 317 \text{ K}$ であり、比熱の増大から計算したデバイ温度と一致する。

図 4.5(a)に電気抵抗率の温度依存性を示す。矢印は比熱から決定した T_N を示す。全ての

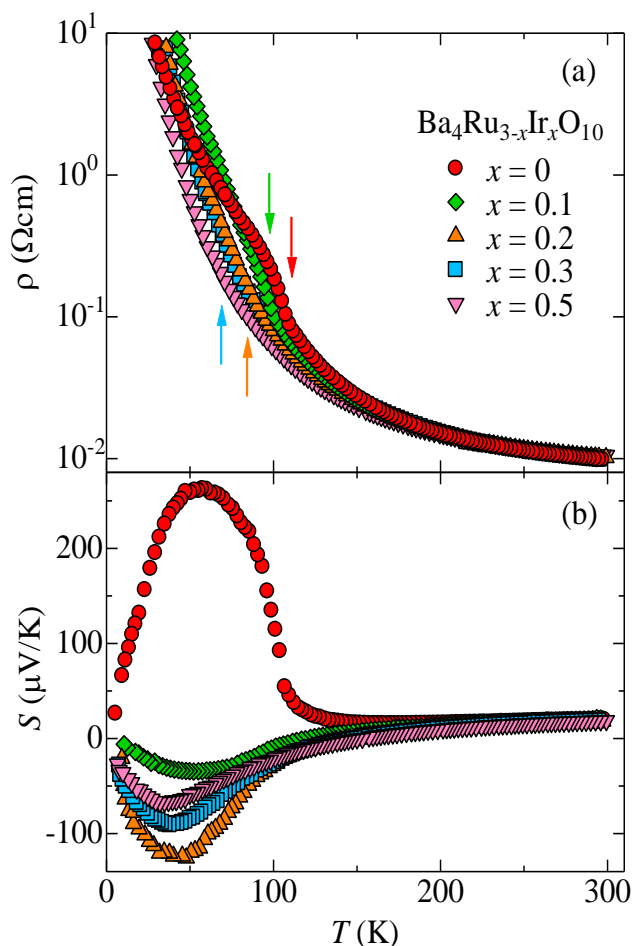


図 4.5 : 電気抵抗率 ρ とゼーベック係数 S の温度依存性[11]。矢印は比熱で決定した相転移温度を指し示す。

試料の抵抗率は測定温度領域で半導体的な温度依存性を示す。300 K での抵抗率はすべて $10^2 \Omega \text{cm}$ のオーダーであり、 T_N 以上では置換量に依存しない。これは Ir^{4+} が不純物散乱に寄与していないか、抵抗率が不純物散乱に鈍感であることを意味している。 $x=0$ は T_N 付近で相転移に伴う異常が観測できるが、 $x>0.2$ でその異常は観測できない。

図 4.5(b) にゼーベック係数の温度依存性を示す。300 K でのゼーベック係数はどの試料も $20 \mu\text{V/K}$ であり $x=0$ では 150 K 以下で増大を示す。しかしながら、Ir で置換した試料は同じ温度領域で負の値を示し、その絶対値の最大値は $x>0.2$ で、置換量増加とともに小さくなる。ゼーベック係数の増大がフォノンドラッグに由来するのであれば、1%の置換によって急速に抑制されるはずである[14]が、 $x=0.5$ でもこの増大は観測できる。300 K のゼーベック係数とホール係数が小さく、105 K 以下でホール係数が負から正へと変化することを考慮すると、この増大は電荷励起にギャップが開いたことを示唆している。30 K 以下での直線的なゼーベック係数はこの系に不純物によるホッピング伝導が存在することを示唆しており、この温度領域でホール係数の温度依存性がにぶくなり 4 K で $8.3 \times 10^{-1} \text{cm}^3/\text{C}$ を示すことと一致する[15]。

4.4 議論

磁化率と比熱の温度依存性から Ir の置換効果について議論する。図 4.6 に $\text{Ba}_4\text{Ru}_{3-x}\text{Ir}_x\text{O}_{10}$ の J/k_B 、 J'/k_B 、 T_N の置換量依存性を示す。二つ記載されている T_N は三角が C/T を逆三角が $d(\chi T)/dT$ からそれぞれ決められた量である。破線はそれぞれの値を直線近似した結果である。

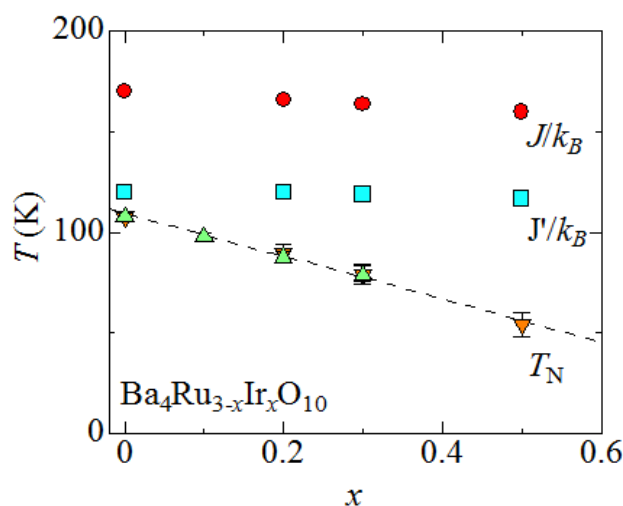


図 4.6 : $\text{Ba}_4\text{Ru}_{3-x}\text{Ir}_x\text{O}_{10}$ の置換量 x に対する温度相図[11]。 J/k_B は三量体内の Ru-Ru 間の磁気相互作用であり、 J'/k_B は三量体間の磁気相互作用である。三角は比熱から求めた相転移温度であり、逆三角は磁化率の微分から求めた相転移温度である。

J と J' は置換量にたいして数%しか減少しておらず、これは Ir 置換がスピンに関しては大きな影響を与えていない事を意味している。対照的に、相転移温度は $x = 1.0$ に向かって直線的に減少していく。イジング模型を利用した平均場近似の下で、磁気相転移の置換効果は $T_N(x) = T_N(0)(1-x/3)$ で与えられる。本研究の結果は T_N が $1-x$ で減少していくことから Ru_3O_{12} 三量体内のひとつの Ru サイトが Ir^{4+} で完全に置換された時に磁気転移が消失する結果である。これは一見すると三量体に対する希釈効果であると考えられる。しかしながら希釈効果では T_N と J の間にはおおまかに線形な関係があり、図中の T_N の置換量依存性の傾きは J の傾きより顕著に大きい。従って $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ の相転移は磁気相転移により駆動されていないと考えられる。

$\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ の置換効果と 160 K で強磁性へと転移する SrRuO_3 の Ru サイトを部分置換した系を比較する[16]。 $\text{SrRu}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ では $x \leq 0.5$ で磁化率の温度依存性から強磁性相転移が確認でき、その転移温度は置換量が小さい領域では $1-x$ に減少する[17]。 Mn^{4+} で 10% 置換した系では相転移温度が 120 K まで減少するが、 $\text{Ba}_4\text{Ru}_{3-x}\text{Ir}_x\text{O}_{10}$ とは異なり未だに明瞭な比熱のとびを確認できる[18]。

ここからは輸送係数について議論する。電気抵抗率とゼーベック係数の 300 K の値は置換量によって変化しない。 Ru^{4+} の Ir^{4+} 置換は電子をひとつドーピングすることに対応することから、これは $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ が 300 K では金属状態であることを示唆している。半導体的な電気抵抗率の温度依存性は移動度が低いために移動度が活性化型になることに起因していると考えられ、Klein らも $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ の 200 K 以上での温度に比例したゼーベック係数から T_N 以上では移動度の低い金属であると考えている[15]。また彼らはゼーベック係数が 300 K で $20 \mu\text{V}/\text{K}$ であり、ホール係数も 300 K で $-4.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{C}$ であるため、 T_N 以上でフェルミエネルギーに大きな状態密度があることを指摘しており、これらの結果は第一原理計算の結果からも予測されている[19,20]。電気抵抗率の相転移による異常は置換量を増やした $x > 0.2$ では観測できず、 $x = 0.5$ では比熱からも相転移の異常が観測できなかった。 Ru^{4+} の Ir^{4+} 置換による電子のドーピングは高温相を安定化させると考えられる。従って $x = 0.5$ は測定温度範囲内では無秩序金属であることを示唆している。磁気転移を示す SrRuO_3 は 10% 置換でも抵抗率に相転移温度で折れ曲がり観測でき [16]、電気抵抗率の結果も $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ の相転移が磁気転移でないことを示唆している。

次に輸送係数の T_N 以下での結果についても議論する。前章で考察した図 3.7(b)の電子状態を用いると、Ir 置換でドーピングされた電子は上部ハバード(UH)の e_g' 軌道を占有することが予想される。これは $x > 0.1$ のゼーベック係数が 150 K 以下での負であることと一致する。 T_N で電気抵抗率に異常がない $x \geq 0.3$ の 150 K 以下でのゼーベック係数の増大は図 4.7 に示す $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{6.72}$ ($\delta = 0.28$) のゼーベック係数の温度依存性とよく似ている[21]。4 本の実線は Zn 置換量 x に対応しており、上から $x = 0, 0.01, 0.03, 0.05$ である。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.72}$ は高温超伝導体であり、ゼーベック係数は擬ギャップの形成に起因して 160K 以下で増大する。300 K でのゼーベック係数は Zn の置換量に関わらず一定であるが、置換量増加とともに 160 K

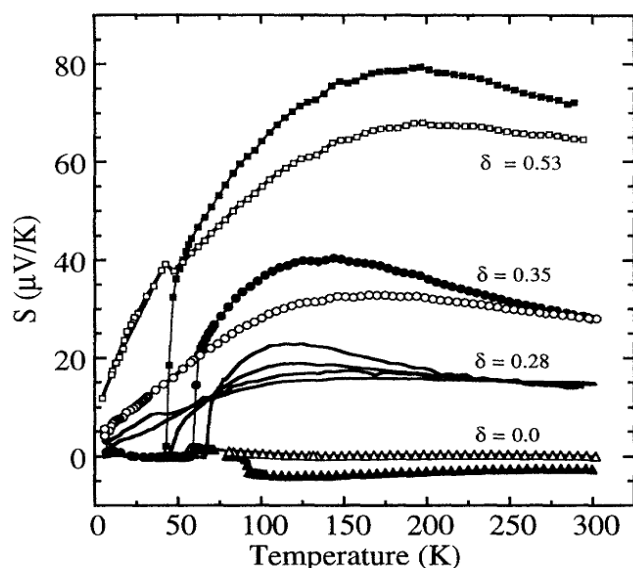


図 4.7 : $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ のゼーベック係数の温度依存性 [21]。黒は $x = 0$ を白は $x = 0.03$ を示す。実線は上から順に $x = 0, 0.01, 0.03, 0.05$ である。

でのゼーベック係数の増大が抑制される。この結果は、擬ギャップが Zn 置換した周囲で局所的に抑制され、Zn 原子間では生き残っている事を示唆している。同様の現象が $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ でも起きていると考えられる。 $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ は金属絶縁体転移で電荷励起にギャップが開く系であり、そのギャップは三量体内の局所的な領域で成長すると考えられる。 Ir^{4+} による置換は図 3.7(b) の UH の e_g 軌道に電子をドーピングするため、置換された三量体内のギャップ形成を妨げるが、他の三量体にはほとんど影響を及ぼさないことが提案できる。よって、この置換効果は秩序変数の量を抑制しているというよりは、 KCuF_3 の軌道秩序と同様に位相の均一性を消失させていると考えられる。

本研究で提案した電子状態モデルを用いた軌道秩序転移と KCuF_3 の軌道秩序に対する不純物効果を比較する。モンテカルロ計算により、軌道秩序は不純物置換によって相転移温度が磁気秩序に対する置換効果よりもすばやく抑制され、置換率が 15% 程度で長距離秩序が短距離秩序へと切り替わることが示され、これは局所的な対称性の破れが不純物により発生したことが原因であると考えられている[10]。これらの効果は $\text{Ba}_4\text{Ru}_{3-x}\text{Ir}_x\text{O}_{10}$ で観測された現象と定性的によく似ている。このような相転移の抑制は四重極子相転移を示す $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ でも観測されている[22]。この物質での相転移温度は $x \sim 0.3$ に向かってほぼ線形に減少するのが特徴である。

4.5 まとめ

$\text{Ba}_4\text{Ru}_{3-x}\text{Ir}_x\text{O}_{10}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)の多結晶試料を固相反応法で作製し、X線回折を行い、磁化率、比熱、電気抵抗率、ゼーベック係数の温度依存性を測定した。磁化率と比熱の測定からは、 $x = 1.0$ に向かった相転移温度の単調な減少が観測され、さらにこの相転移は $x = 0.5$ で短距離秩序へと移行した。これはこの系の相転移が Ir 置換に敏感であることを意味している。磁化率の二量体モデルでの解析では磁気相互作用が置換量に依存しないことが観測され、この系の相転移の起源が磁気相転移ではないことを示している。300 Kでの電気抵抗率やゼーベック係数は置換量に依存しないことから、 $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ は T_N 以上では金属であると示唆される。一方で105 Kでの相転移による電荷ギャップの形成に伴うゼーベック係数の増大が $x = 0.5$ でも観測された。このギャップは $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ 内で局所的に形成され、Ir置換によって相転移の位相が乱されていることを示している。これは本研究で提案した三量体内の Ru(2)サイトで軌道秩序が発生するモデルと定性的に一致する。

参考文献

- [1] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr., Sect. B* **25**, 925 (1969).
- [2] H. Lei, W.-G. Yin, Z. Zhong and H. Hosono, *Phys. Rev. B* **89**, 020409 (2014).
- [3] R. J. Cava, B. Batlogg, K. Kiyono, H. Takagi, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr., L. W. Rupp, Jr. and C. H. Chen, *Phys. Rev. B* **49**, 11890 (1994).
- [4] J. Wilkens and H. K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **592**, 79 (1991).
- [5] D. J. Breed, *J. Appl. Phys.* **41**, 1267 (1970).
- [6] W. Müller, M. Avdeev, Q. Zhou, A. J. Studer, B. J. Kennedy, G. J. Kearley and C. D. Ling, *Phys. Rev. B* **84**, 220406 (2011).
- [7] K. I. Kugel and D. I. Khomskii, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **64**, 1429 (1973).
- [8] 求 幸年, *物性研究* **89**, 863 (2008).
- [9] N. Tatami, Y. Ando, S. Niioka, H. Kira, M. Onodera, H. Nakao, K. Iwasa, Y. Murakami, T. Kakiuchi, Y. Wakabayashi, H. Sawa and S. Itoh, *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 787 (2007).
- [10] T. Tanaka, M. Matsumoto and S. Ishihara, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 267204 (2005).
- [11] T. Igarashi, R. Okazaki, H. Taniguchi, Y. Yasui and I. Terasaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 094601 (2015).
- [12] C. Dussarrat, F. Grasset, R. Bontchevb and J. Darriet, *J. Alloys Compd.* **233**, 15 (1996).
- [13] J. W. Loram, K. A. Mirza, J. R. Cooper, W. Y. Liang and J. M. Wade, *J. Supercond.* **7**, 243 (1994).
- [14] P. A. Schroeder, R. Wolf and J. A. Woollam, *Phys. Rev.* **138**, A105 (1965).
- [15] Y. Klein, G. Rousse, F. Damay, F. Porcher, G. André and I. Terasaki, *Phys. Rev. B* **84**, 054439 (2011)
- [16] L. Pi, A. Maignan, R. Retoux and B. Raveau, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 7391 (2002).
- [17] K. Yamaura, D.P. Young and E. Takayama-Muromachi, *Phys. Rev. B* **69**, 024410 (2004).
- [18] A. Yamaji, M. Yokoyama, Y. Nishihara, Y. Narumi and K. Kindo, *J. Phys.: Conf. Ser.* **200**, 012232 (2010).
- [19] S. V. Streltsov and D. I. Khomskii, *Phys. Rev. B* **86**, 064429 (2012).
- [20] G. Radtke, A. Saúl, Y. Klein and G. Rousse, *Phys. Rev. B* **87**, 054436 (2013).
- [21] J. Tallon, J. R. Cooper, P. S. I. P. N. de Silva, G. V. M. Williams and J. W. Loram, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4114 (1995).
- [22] M.-S. Kim, Y. Nakai, H. Tou, M. Sera, F. Iga, T. Takabatake and S. Kunii, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 064704 (2006).

第 5 章

$\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) の基底状態の探索

5.1 本研究の狙い

この章の目的は $\text{Ru}^{5+}(4d^3)$ から形成される面共有の Ru_2O_9 二量体を内包する $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) の基底状態の起源を明らかにすることである。この系は M イオンが非磁性の $\text{M} = \text{Sr}^{2+}$ と Ca^{2+} では Ru は二量体内でスピン一重項を形成し、非磁性の基底状態を [1]、磁気モーメントを持つ $\text{M} = \text{Co}^{2+}$ の時には相転移温度 $T_N \sim 90 \text{ K}$ 程度で Co^{2+} と Ru^{5+} のどちらのサイトも反強磁性で秩序化する基底状態が確認されている [2,3]。さらに $\text{M} = \text{Zn}^{2+}$ では磁化率の温度依存性が報告されておらず、その基底状態は詳細に調べられていない。このような M イオンの違いによる基底状態の違いは、わずかな磁気相互作用の違いに起因している可能性がある。本研究では磁化率と比熱の温度依存性、放射光 X 線構造解析から見積もった Ru-Ru 距離によりこれらの基底状態の違いを議論する。

5.2 実験方法

固相反応法により $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$ の多結晶試料を作製した。 BaCO_3 (99.9%)、 RuO_2 (99.9%)、 ZnO (99.99%)、 Co_3O_4 (99.9%)、 SrCO_3 (99.9%) を乳鉢で混合し、大気中で $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ で 12 時間、 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ で 72 時間焼結した。焼結の間には試料の混合とペレット化を行った。それぞれの試料に不純物がないことは X 線回折実験で確認した。

磁化率は Quantum Design 社の MPMS を用いて $2 - 600 \text{ K}$ の温度範囲で磁場 1 T で測定した。 $0.05 - 5 \text{ K}$ の極低温の磁化率は SQUID センサーを用いて測定した。比熱は Quantum Design 社の PPMS を用いて $2 - 100 \text{ K}$ の温度範囲で測定した。電気抵抗率は Agilent 社の E4980A で 10 kHz で $4.2 - 300 \text{ K}$ の温度範囲で測定した。放射光 X 線回折は KEK-PF の BL8 で 18 keV のエネルギーで測定し、温度制御は He ガスの吹付けで行った。解析には RIETAN-FP を使用した [4]。

5.3 結果

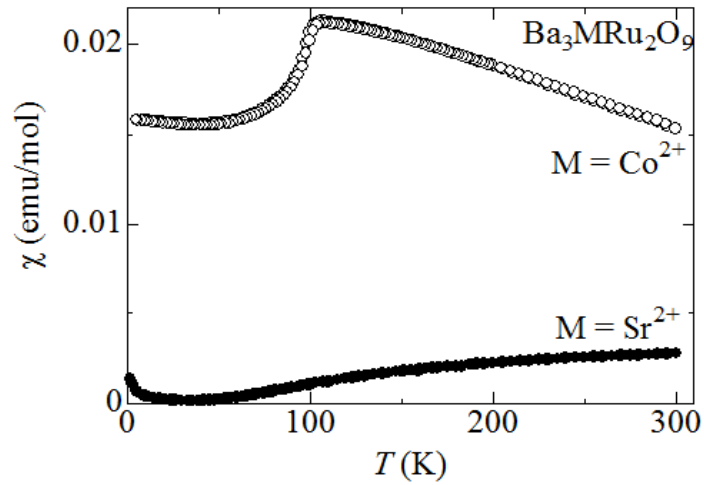


図 5.1 : $\text{Ba}_3\text{CoRu}_2\text{O}_9$ と $\text{Ba}_3\text{SrRu}_2\text{O}_9$ の磁化率の温度依存性。

図 5.1 に $\text{M} = \text{Co}^{2+}$ と Sr^{2+} の 300 K 以下の磁化率の温度依存性を示す。 $\text{M} = \text{Co}^{2+}$ の磁化率は 300 K から温度減少と共にほぼ単調に増加し、100 K で反強磁性相転移を引き起こす。一方で $\text{M} = \text{Sr}^{2+}$ の磁化率は 300 K から温度減少と共に減少する。50 K 以下のわずかな増大は不純物によるキュリー項である。どちらの試料でも ZFC と FC の間に温度履歴がないことを確認した。これらの磁化率は先行研究と一致する[1,2]。

図 5.2(a)に $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$ ($\text{M} = \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) の磁化率の温度依存性を示す。 $\text{M} = \text{Sr}^{2+}$ の磁化率は温度減少と共に上昇し、410 K から減少に反転する。50 K 付近で最小値を示しその値は 1.5×10^{-4} emu/mol を示す。50 K 以下では不純物の寄与によるキュリーの立ち上がりが見測された。 $\text{M} = \text{Ca}^{2+}$ と Zn^{2+} の 600 K での磁化率は $\text{M} = \text{Sr}^{2+}$ よりもわずかに小さいが同程度

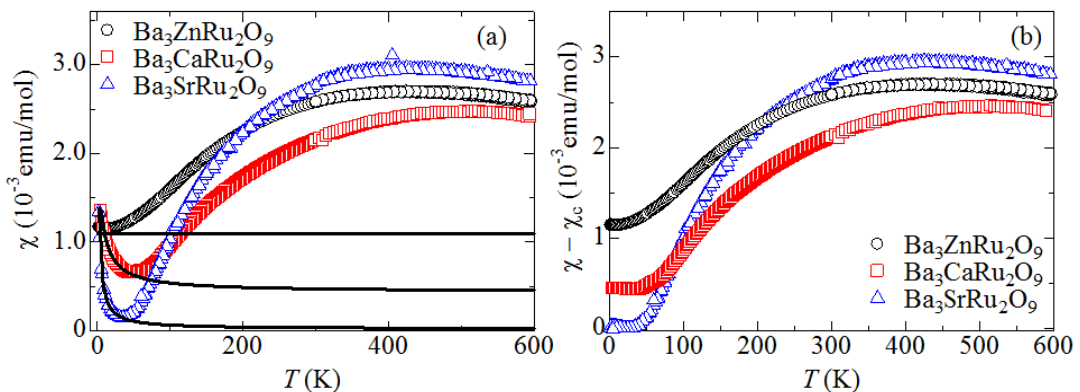


図 5.2 : (a) $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$ ($\text{M} = \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) の磁化率の温度依存性。実線はキュリー則による 50 K 以下のフィッティング。(本文参照)(b) 50 K 以下でのキュリー項 χ_c を差し引いた磁化率の温度依存性。

表 V.I: 50 K 以下の磁化率から決めた各 M イオンでのキュリー一定数 A と温度に依存しない磁化率 χ_0 .

M ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺	Zn ²⁺
A (emuK/mol)	4.4×10^{-3}	1.1×10^{-3}	-
χ_0 (emu/mol)	2.0×10^{-5}	4.4×10^{-4}	1.1×10^{-3}

の値を示している。これは 600 K での Ru が持つ磁気モーメントが同程度であることを示している。最大値を示す温度は M = Zn²⁺では 440 K、M = Ca²⁺では 450 K である。4 章で示した二量体モデル (4・8)、(4・9) では J_{intra} が小さくなるとピーク温度が減少するため、M = Ca²⁺ の二量体内の相互作用が一番強いことを表している。それぞれの磁化率を温度で微分した $d\chi/dT$ の温度依存性を確認したが相転移に起因する明確なとびは確認できなかった。50 K 以下において M = Sr²⁺ と Ca²⁺ ではキュリー項が顕著に現れているのに対して、M = Zn²⁺ の磁化率は温度にあまり依存しない磁化率を示す。

50 K 以下の磁化率を議論する。本研究では Ba₃ZnRu₂O₉ の磁化率が 50 K 以下で温度依存しないことから、全ての磁化率は 50 K 以下で温度依存しない磁化率 χ_0 とキュリー項 $\chi_c = A/T$ の和で書けると仮定した。ここで A はキュリー一定数である。その時に与えられる式は、

$$\chi = \frac{A}{T} + \chi_0$$

となる。図 5.2(a) にそれぞれの物質でのフィッティング曲線を実線で示した。得られたフィッティングパラメータ A と χ_0 を表 V.I に示し、図 5.2(b) に磁化率から χ_c を差し引いた $\chi - \chi_c$ の温度依存性を示す。2 K の磁化率は M = Zn²⁺ で 1.1×10^{-3} emu/mol であるのに対して M = Ca²⁺ と M = Sr²⁺ はそれぞれ 5.0×10^{-4} 、 2.0×10^{-5} emu/mol である。Ba₃SrRu₂O₉ の僅かな χ_0 はバンプレックの常磁性に起因していると考えられ Ru 二量体の基底状態が非磁性であることと矛盾しない。600 K の磁化率の値が同程度であることからどの試料でもバンプレックの常磁

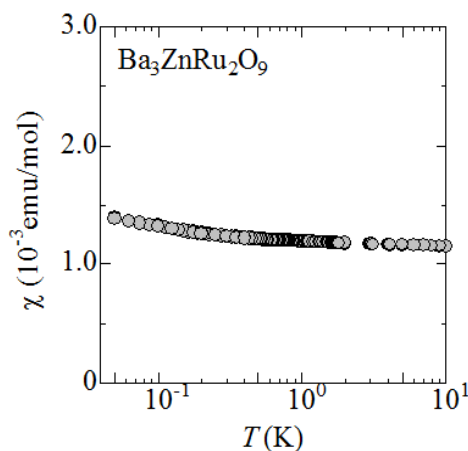


図 5.3: Ba₃ZnRu₂O₉ の磁化率の温度依存性。

性の効果は一様であると考えられる。一方で $\text{Ba}_3\text{ZnRu}_2\text{O}_9$ は 2 K での磁化率が $M = \text{Sr}^{2+}$ より一桁以上大きいことからスピナー重項の基底状態ではない。

図 5.3 に $\text{Ba}_3\text{ZnRu}_2\text{O}_9$ の 10 K 以下の磁化率の温度依存性を示す。50 mK まで相転移に起因するような不連続性やスピングラスに対応する温度履歴がないことを確認した。二量体内の相互作用 J_{intra} は 400 K 程度であり、磁気相互作用の 10000 分の 1 まで相転移がないことに対応する。これらの結果は $\text{Ba}_3\text{ZnRu}_2\text{O}_9$ の基底状態が量子スピン液体状態である可能性を示唆している。

図 5.4 に電気抵抗率の温度依存性を示す。電気抵抗率の値は室温で $3 \times 10^3 \Omega\text{cm}$ 程度であり、100 K で $10^8 \Omega\text{cm}$ に達する。100 K 以下では電気抵抗率の温度依存性が鈍くなるが、これは不純物によるホッピング伝導が引き起こされているためであると考えられる。電気抵抗率から $\text{Ba}_3\text{ZnRu}_2\text{O}_9$ は絶縁体であり、2 K の磁化率の値はパウリ常磁性に起因していないことが明らかである。100 K 以上では活性化型の電気抵抗率を示し、そのエネルギーギャップは約 2000 K であると見積もれる。 $\text{Ba}_3\text{CoRu}_2\text{O}_9$ のバンド計算でも同程度のエネルギーギャップが示されており [5]、電気抵抗率の結果と対応している。この分裂幅はバンド計算から Ru^{5+} のオンサイトのクーロン力に対応すると考えられる。オンサイトのクーロン力が磁気相互作用の 400 K よりも大きいため、電子は各イオン上に局在していると考えられる。

図 5.5 に $\text{Ba}_3\text{ZnRu}_2\text{O}_9$ と $\text{Ba}_3\text{CaRu}_2\text{O}_9$ の比熱 C の温度依存性を挿入図に C/T の T^2 依存性を示す。130 - 2 K の測定の結果、どちらの試料でも明確な相転移のとびがないことを確認した。それぞれのデバイ温度 Θ_D と電子比熱係数 γ を計算した。M = Ca^{2+} では $\Theta_D = 360$ K、 $\gamma = 17$ mJ/molK² であり、M = Zn^{2+} では $\Theta_D = 390$ K、 $\gamma = 3.7$ mJ/molK² である。M = Ca^{2+} のデバイ温度が M = Zn^{2+} より小さいことは 60 K 付近の M = Ca^{2+} の比熱が M = Zn^{2+} より大きいことと対応している。スピナー重項で非磁性の基底状態を持つ $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ では同様のフィッティ

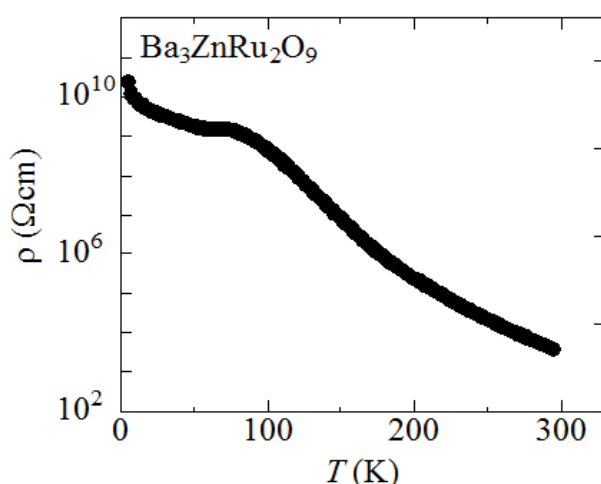


図 5.4 : $\text{Ba}_3\text{ZnRu}_2\text{O}_9$ の電気抵抗率の温度依存性。

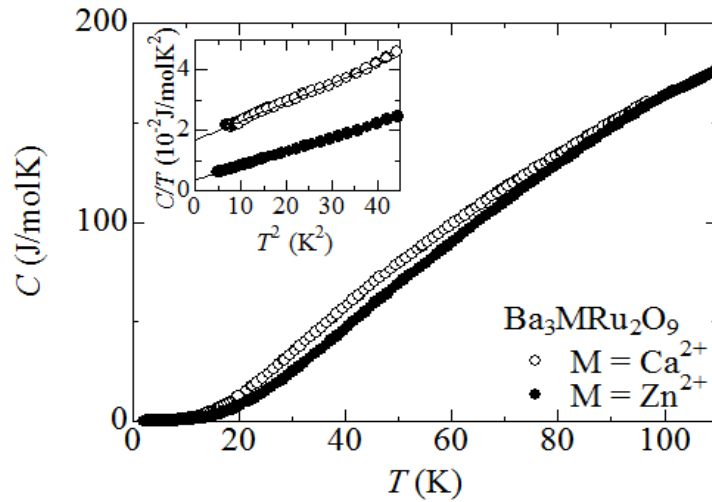


図 5.5 : $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) の比熱 C の温度依存性。挿入図は C/T の T^2 依存性を示す。直線は線形フィッティングの結果である。

ングから $\gamma = 0$ であり [6] スピン励起にギャップが開いていることと対応している。これは $\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ 共にスピン励起にギャップが開いておらず、両物質の基底状態が量子スピン液体であることを強く示唆している。

$\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) の構造解析の結果を示す。測定した全ての温度点でどちらの試料でも不純物由来のピークや $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$ で観測された $(10/3, 4/3, 3)$ のような超格子反射 [7] がないことを確認した (図 5.6(a))。 $\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ 共に空間群はすべての温度領域で $P6_3/mmc$

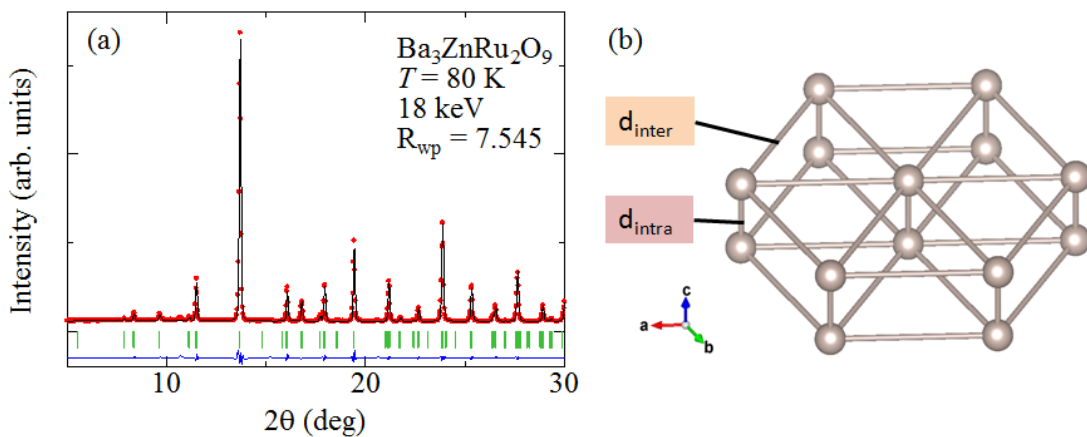


図 5.6 : (a) $\text{Ba}_3\text{ZnRu}_2\text{O}_9$ の 80 K での放射光 X 線回折の結果。(b) ab 面内の Ru-Ru 二量体を取り出した模式図。二量体内と二量体間の Ru-Ru 距離をそれぞれ d_{intra} と d_{inter} とした。

表 V.II : 二量体内と二量体間の Ru-Ru 距離 d_{intra} と d_{inter} の M イオン依存性。M = Ca²⁺, Zn²⁺ は本研究での測定結果であり、M = Co²⁺[3], Sr²⁺[7] は先行研究の結果を引用した。

M ²⁺	Ca ²⁺ (30 K)	Zn ²⁺ (80 K)	Co ²⁺ (5 K)	Sr ²⁺ (4.2 K)
space group	<i>P6₃/mmc</i>	<i>P6₃/mmc</i>	<i>Cmcm</i>	<i>C2/c</i>
ionic radius (Å)	1	0.74	0.745	1.18
d_{intra} (Å)	2.608	2.684	2.676	2.668
d_{inter} (Å)	5.877	5.758	5.730	5.937

であり、どちらの試料でも Ru と M サイトは秩序化している。信頼度因子は Ba₃ZnRu₂O₉ では 80 K で $R_{\text{wp}} = 7.545\%$, $R_{\text{B}} = 0.973\%$ であり、Ba₃CaRu₂O₉ では 30 K で $R_{\text{wp}} = 9.087\%$, $R_{\text{B}} = 1.108\%$ である。またそのときの格子定数は M = Zn²⁺ で $a = b = 5.758 \text{ \AA}$, $c = 14.14 \text{ \AA}$ であり、M = Ca²⁺ で $a = b = 5.877 \text{ \AA}$, $c = 14.52 \text{ \AA}$ である。M = Zn²⁺ は今回の測定条件では 80 K よりも下の温度で測定できなかつたが、本研究で決定した 80 K での格子定数の値は先行研究の中性子回折実験の 5 K での結果[3]と 0.1%未満の差であるため、Ba₃CaRu₂O₉ の 30 K の構造と十分に比較できると考えている。

図 5.6(b)に Ba₃MRu₂O₉ の結晶構造から取り出した *ab* 面内の二量体の Ru サイトを、表 V.II に各 M イオンにおける二量体内の Ru-Ru 距離 d_{intra} と *ab* 面内の二量体間の Ru-Ru 距離 d_{inter} をそれぞれ示す。それぞれのイオン半径と d_{inter} に着目する。反強磁性秩序を示す Ba₃CoRu₂O₉ は 5 K で $d_{\text{inter}} = 5.731 \text{ \AA}$ であり[3]、一方で非磁性の Ba₃SrRu₂O₉ では $d_{\text{inter}} = 5.937 \text{ \AA}$ である[8]。Ru₂O₉ の二量体は MO₆ 八面体によって架橋されているため、 d_{inter} の長さの違いは Sr²⁺ のイオン半径が 1.18 Å であり、Co²⁺ では 0.745 Å であることに対応している。Ca²⁺ のイオン半径は 1.0 Å であり、Sr²⁺ と Co²⁺ のイオン半径の間の値であることを反映して、二量体間の Ru-Ru 距離も 5.877 Å と両者の中間の値である。一方で M = Zn²⁺ では Zn²⁺ のイオン半径が 0.74 Å と Co²⁺ のイオン半径より小さいにも関わらず二量体間の Ru-Ru 距離が $d_{\text{inter}} = 5.758 \text{ \AA}$ と M = Co²⁺ のそれと比べてわずかに長いことが分かる。この違いにより M = Zn²⁺ の基底状態はスピン液体状態であると考えられる。次に d_{intra} に着目する。M = Zn²⁺ では $d_{\text{intra}} = 2.684 \text{ \AA}$ であり、M = Co²⁺ は $d_{\text{intra}} = 2.608 \text{ \AA}$ である。これらの値よりも M = Sr²⁺ の二量体間距離のほうが $d_{\text{intra}} = 2.668 \text{ \AA}$ と短い。 d_{inter} の距離が長い M = Sr²⁺ で d_{intra} が短いのはスピン一重項の非磁性基底状態を安定化させるためであると考えられる。例外的に M = Ca²⁺ では $d_{\text{intra}} = 2.608 \text{ \AA}$ と一番短い値を示すが、これは構造に歪みを伴ってスピン一重項の基底状態になりかかっているという Senn らの指摘[9]と対応していると考えられる。

5.4 議論

構造と機能の相関

構造解析より得られた d_{intra} と d_{inter} 及び Ba₃CoRu₂O₉ で計算された各磁気相互作用を用いて、

それぞれの基底状態について議論する。磁気相互作用は $J_{\text{intra}} = 211 \text{ K}$, $J_{\text{inter}} = 30.4, 30.4, 16.6 \text{ K}$, $J_{\text{co}} < 8 \text{ K}$ である[5]。ここで3つ記載されている J_{inter} は論文中で示されていないが、 a, b, c 軸方向に対応していると考えられる。 a, b 軸方向の J_{inter} を J_{inter1} 、 c 軸方向の J_{inter} を J_{inter2} として、この磁気相互作用を用いてそれぞれ相互作用の最近接サイトのみを考慮したハミルトニアンは、

$$H = \sum_j J_{\text{intra}} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \sum_k J_{\text{inter1}} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_k + \sum_l J_{\text{inter2}} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_l + \sum_m J_{\text{co}} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$$

と記述できる。量子効果やフラストレーション等を見捨て、一番簡単なモデルを考えると、 J_{intra} は二量体内の、 $6J_{\text{inter1}} + 3J_{\text{inter2}} + 3J_{\text{co}}$ は二量体間の交換相互作用である。 $M = \text{Co}^{2+}$ は反強磁性の基底状態を示すため、二量体内よりも二量体間の交換相互作用が優勢であると仮定する。 $M = \text{Sr}^{2+}$ では d_{inter} が大きいことから J_{inter} が小さくなり、構造相転移を伴って非磁性のスピナー重項の基底状態が形成されることが示唆される。本研究では $M = \text{Zn}^{2+}$ では J_{co} にあたる磁気相互作用がなく、 J_{intra} と J_{inter} が拮抗していると提案する。 $\text{Ba}_3\text{ZnRu}_2\text{O}_9$ は 5 K においても空間群が $P6_3/mmc$ であり、構造相転移を持たない。従って磁気相互作用の4桁下である温度 50 mK まで二量体内と二量体間の相互作用が競合しており、スピン液体の基底状態を示していることが予想される。

構造解析から基底状態を決定するのに重要なパラメータは二量体内と二量体間の Ru-Ru 距離であると予測されたため、 $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$ の相図を決定するために $\text{Ba}_3\text{ZnRu}_2\text{O}_9$ の Zn サイトを Ca^{2+} と Co^{2+} で置換した物質を作製し、 300 K で X 線回折を行い、磁化率の温度依存性を測定した。作成したすべての試料で不純物がないことを確認した。図 5.7(a) に $\text{Ba}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ru}_2\text{O}_9$ の、(b) に $\text{Ba}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_9$ の回折パターンを示す。すべての試料で X 線回折では構造相転移は確認できなかった。 $M = \text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x$ の試料では置換によるピーク位置の変化は僅かでありこれはイオン半径が僅かしか変わらないことに対応する。一方で $M = \text{Zn}_{1-x}\text{Ca}_x$

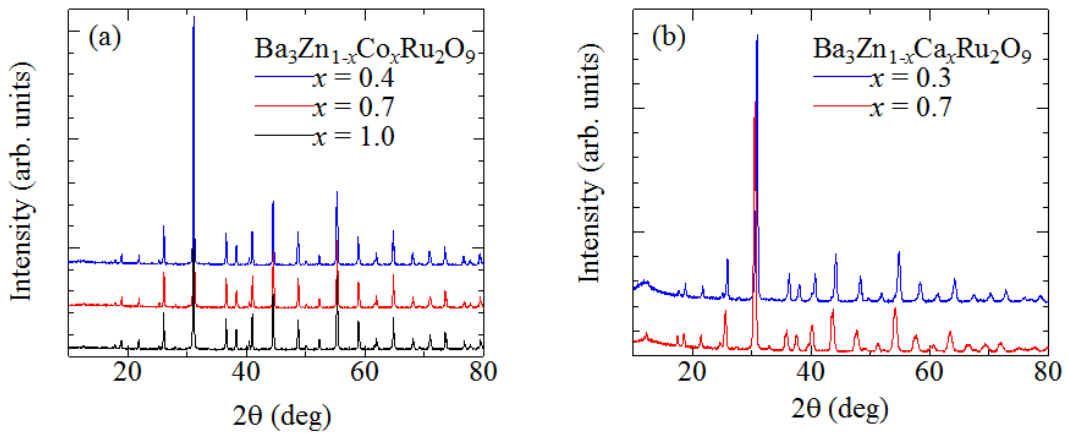


図 5.7 : (a) $\text{Ba}_3\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ru}_2\text{O}_9$ と (b) $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ru}_2\text{O}_9$ の 300 K での室内 X 線回折結果。CuK α 線を使用した。

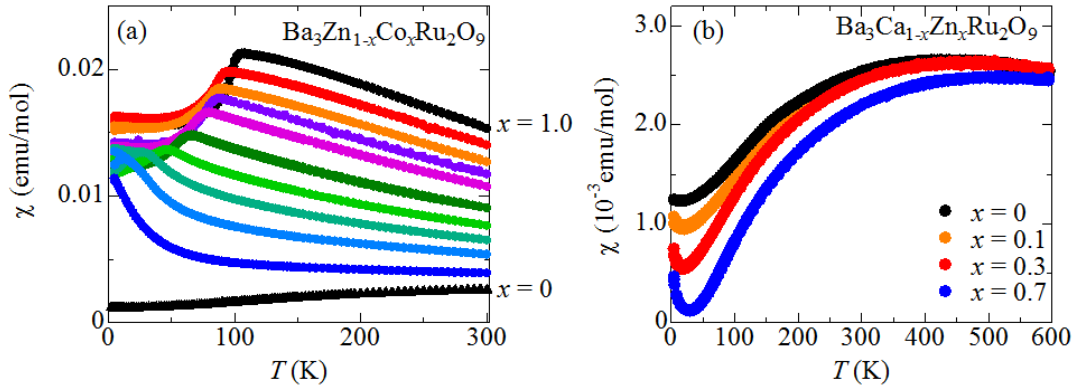


図 5.8 : (a)Ba₃Co_{1-x}Zn_xRu₂O₉ (x は 0.1 刻み)と(b)Ba₃Ca_{1-x}Zn_xRu₂O₉ の磁化率の温度依存性。

では x とともに回折角が低角にシフトし、その線幅は Co^{2+} 置換の試料よりも広いことが観測された。これは Zn^{2+} と Ca^{2+} のイオン半径の違いにより、置換量増加とともに格子定数が大きくなることと、置換したサイト周りの格子が局部的に歪み試料内に不均一が起こることを示唆している。

電子相図

図 5.8(a)に Ba₃Zn_{1-x}Co_xRu₂O₉ の、(b)に Ba₃Zn_{1-x}Ca_xRu₂O₉ の磁化率の温度依存性を示す。M =

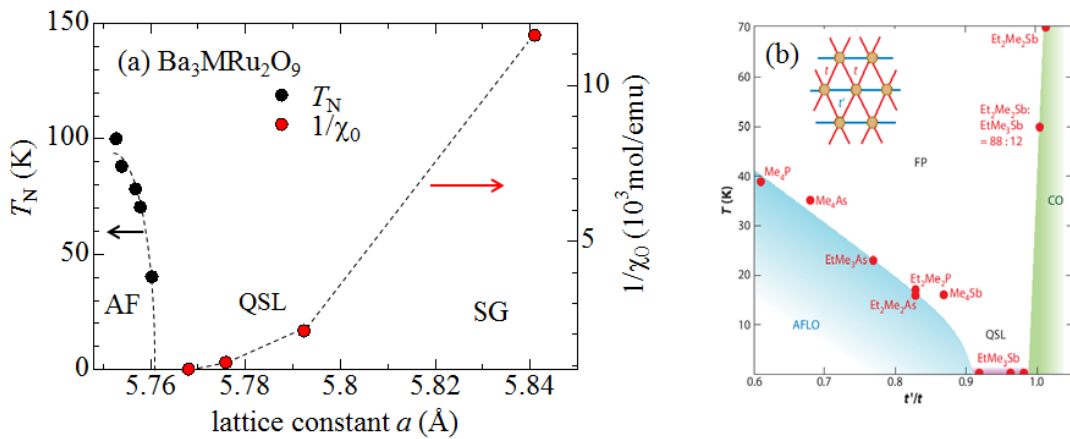


図 5.9 : (a)Ba₃MRu₂O₉ の状態図。左から M = Co, Co_{0.9}Zn_{0.1}, Co_{0.3}Zn_{0.7}, Co_{0.4}Zn_{0.6}, Co_{0.6}Zn_{0.4}, Zn, Zn_{0.9}Ca_{0.1}, Zn_{0.7}Ca_{0.3}, Zn_{0.3}Ca_{0.7} である。反強磁性 AF と量子スピン液体 QSL とスピンギャップ SG の基底状態を持つ。(b)Pd(dmit)₂ 系の状態図。横軸はフラストレーションパラメータであり、AFLO は反強磁性、CO は電荷秩序をそれぞれ示す。(本文参照)[10]

$\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x$ では置換量の増加とともに 300 K の磁化率が増加する。 $x = 0.2$ では 20 K でガラス転移と思われる相転移が観測できる。この相転移温度は置換量増加とともに増大する。 $\text{M} = \text{Zn}_{1-x}\text{Ca}_x$ では 600 K での磁化率の値は変化しないが、50 K 以下の違いが顕著であり、置換量の増加とともに磁化率の値が減少している。 $\text{Ba}_3\text{Ca}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Ru}_2\text{O}_9$ の 30 K での磁化率は 10^{-5} emu/mol 程度であり、その基底状態はスピン一重項である。この二つの置換効果はスピン液体状態から反強磁性とスピンギャップの基底状態への移り変わりを示している。

図 5.9(a)に相転移温度 T_N と温度に依存しない磁化率 χ_0 の逆数を X 線回折から求めた格子定数 a の関数として示す。点線は補助線であり、横軸の格子定数 a は d_{inter} に対応している。この状態図は a が大きくなるほど基底状態が反強磁性から量子スピンギャップ(SG)へと移り変わりスピン液体(QSL)相は 2 つの相の中間に位置していることを示している。この相図は有機化合物 $\text{X}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 系の状態図とよく似ている(図 5.9(b))[10]。 $\text{X}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 系は図中に示すような三角格子を有しており、三角格子内には異なる 2 辺の移動積分の値 t と t' が存在する。三角格子のフラストレーションパラメータは t'/t であり、 $t'/t = 1$ が正三角格子となってフラストレーション最大である。実際の物質では $t'/t \sim 0.95$ で量子スピン液体が実現しており、反強磁性長距離秩序(AFLO)から電荷秩序(CO)へと連続的に変化する中間相に量子スピン液体状態が現れている。本研究のフラストレーションパラメータは J_{inter} と J_{intra} だと考えられる。大まかな傾向として d_{inter} が長くなるほど d_{intra} は短くなるため、 $d_{\text{inter}}/d_{\text{intra}}$ を t'/t と同様の量だと仮定すれば相図の概観を比較できるかも知れない。しかしながら今後、相図を精査するためには二量体内の Ru-Ru 距離を構造解析から決定することが必要である。

他の系との比較

$\text{Ba}_3\text{ZnRu}_2\text{O}_9$ の基底状態をこれまでに調べられてきた量子スピン液体を示す物質と比較するために、ここで量子スピン液体の基本的な性質を述べる[11,12]。量子スピン液体は幾何学的なフラストレーションが効いている場合の基底状態だと考えられている。例として正三

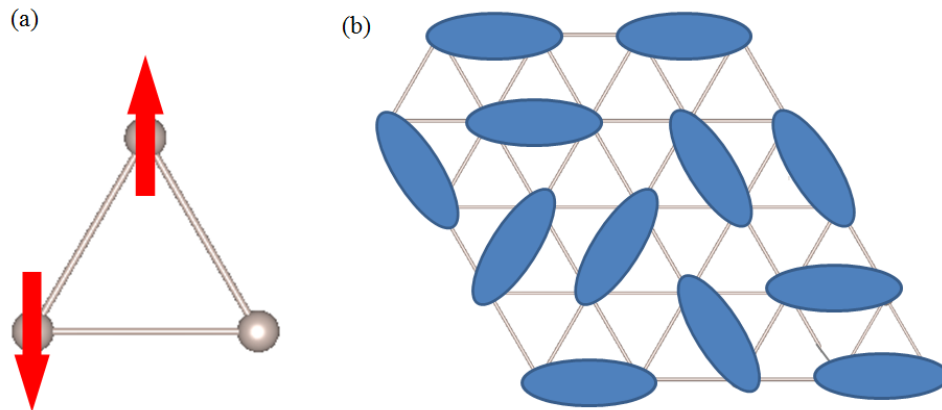


図 5.10 : (a)正三角格子のスピ系におけるフラストレーションと(b)正三角格子にスピン一重項の対を敷き詰めた概念図。青い楕円はスピン一重項を示す。

角形の格子点上にスピンの局在するスピン格子で、隣接したスピン間にイジング型の反強磁性相互作用が働く場合を考える(図 5.10(a))。スピン格子上的 2 つの頂点に反対向きのスピンを並べると、他の残りの 1 つのスピンはどちら向きのスピンであろうと磁気エネルギーが同じであり、スピンの向きは決められない。これがフラストレーションである。フラストレーションは三角格子の他にカゴメ格子、ハイパーカゴメ格子、パイロクロア格子等で起こる。この様なフラストレーションのある系では、二つのスピンの反強磁性の相互作用のためにスピン一重項を形成し、そのペアがスピン格子に敷き詰められた状況が実現する(図 5.10(b))。このスピン一重項の敷き詰め方は色々な可能性があり、それらの重ねあわせた状態が量子スピン液体状態である。

量子スピン液体状態を持つ候補物質には三角格子の κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃[13] や EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂[14] やカゴメ格子の Ba₃CuSb₂O₉ [7] やハイパーカゴメ格子の Na₄Ir₃O₈[15] 等が挙げられる。これらの物質では低温極限で温度に依存しない磁化率 χ_0 と低温で温度に比例した電子比熱係数 γ が観測されている。絶縁体であるにも関わらず量子スピン液体を示す物質は χ_0 と γ を持つため、スピン系が金属電子系のような基底状態を形成していることを示唆している。パウリ常磁性の磁化率と電子比熱係数は状態密度に比例するため、その比をウィルソン比 R_w として定義するとウィルソン比は、

$$R_w = \frac{4\pi^2 k_B^2 \chi_0}{3(g\mu_B)^2 \gamma}$$

で表される。電子相関のない金属の場合は $R_w = 1$ である。フェルミ液体において電子間のクーロン斥力 U が無限大の強結合極限では $R_w = 2$ であると計算されている[16]。有機物の κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃[17] や EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂[18] では実験からウィルソン比が 1.4 - 1.6 だと求められている。このウィルソン比 Ba₃CuSb₂O₉ ($R_w = 9.3$) [19] や Na₄Ir₃O₈ ($R_w = 70$) [15] では大きな値を示す。この様なウィルソン比の増大はスピン軌道相互作用によって χ_0 が増大しているからであり、Na₄Ir₃O₈ の巨大なウィルソン比の値は原子数の大きな Ir のスピン軌道相互作用が強いからであると考えられている[11]。

上記の物質群の量子スピン液体状態の発現にはスピン以外の自由度が協奏的に関わっている可能性が示されている。三角格子を有する EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ ではフラストレーションパラメータ t'/t が 0.92 で量子スピン液体状態が発現している[10]。正三角格子からの歪みにも関わらず、この物質が反強磁性秩序化を起こさずに量子スピン液体状態を実現しているのは、スピンの自由度が電荷や格子の自由度と結合している可能性があるからだと言われている[12]。一方でカゴメ格子[20,21]やハイパーカゴメ格子[22]の基底状態は理論計算からはスピン一重項の非磁性であることが期待されており、量子スピン液体状態はスピン一重項の基底状態がスピン軌道相互作用、サイトの無秩序性、遠いサイト間の磁気相互作用などによりかき乱された結果であると考えられている[11]。

Ba₃MRu₂O₉ の量子スピン液体状態がこれらの物質とは異なる点を以下に述べる。 χ_0 と γ から計算されるウィルソン比は $R_w = 22$ である。Ba₃ZnRu₂O₉ では Ru⁵⁺ は $S = 3/2$ であり軌道

自由度が存在しないため、この大きなウィルソン比の起源は明らかではない。X線回折からはRuとZnサイトの不均一性や温度変化による $P6_3/mmc$ からの構造歪みは確認されなかった。この系は三角格子を内包しているが、フラストレーションパラメータは有機物のような三角格子の歪み t'/t ではなく $J_{\text{inter}}/J_{\text{intra}}$ だと予想される。 J_{intra} と J_{inter} の競合によって、磁化率が有限の値でありギャップを持たない結果は、例えばスピンプラケットを内包する CaV_4O_9 の理論計算で予測されている[23]が、今後さらなる研究が必要である。

最後に $\text{Ba}_3\text{CaRu}_2\text{O}_9$ の基底状態について考える。この系の最低温度での $\chi - \chi_c$ の値は $\text{M} = \text{Zn}^{2+}$ と Sr^{2+} の間の値である。また Zn^{2+} との混晶系では $\text{M} = \text{Ca}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ の50 Kの磁化率の値は $\text{M} = \text{Ca}^{2+}$ の磁化率よりも小さな値を示す。比熱からは2 Kまでの測定では電子比熱係数の存在からスピンにギャップがないことを確認している。先行研究では単斜晶の局所歪みが指摘されているが構造相転移は引き起こさないことが確認されている[8]。これらの事実と置換交換の結果をあわせると $\text{Ba}_3\text{CaRu}_2\text{O}_9$ も量子スピン液体の基底状態であることが期待される。一方でメスバウアー測定ではシングルピークが観測されているため、今後2 K以下の領域での磁化率や比熱の測定が望まれる。

5.5 まとめ

本研究では $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$)の基底状態の違いについて明らかにするため、多結晶試料を作製し、磁化率、比熱を測定し、放射光X線回折を行った。磁化率の温度依存性から $\text{M} = \text{Co}^{2+}$ では100 Kで反強磁性相転移を引き起こす結果が得られた。 M が非磁性の物質で50 K以下のキュリー項を差し引いたところ、 $\text{M} = \text{Sr}^{2+}$ の磁化率の値は30 K以下で 10^{-5} emu/mol程度であるが、 $\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ではそれぞれ 10^{-4} と 10^{-3} emu/molであった。比熱の測定から $\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ は温度に比例する電子比熱係数項が存在することが明らかになり、スピン励起にギャップが開いていないことを示唆している。放射光X線回折では、それぞれのMイオンのサイズによって二量体間のRu-Ru距離が異なり、二量体間の磁気相互作用の大きさも変わることを示している。これらの測定の結果、Mイオン半径が大きな $\text{Ba}_3\text{SrRu}_2\text{O}_9$ の基底状態はスピン一重項であり、Mイオン半径の小さな $\text{Ba}_3\text{CoRu}_2\text{O}_9$ は反強磁性であり、Mイオン半径が両者の間にある $\text{Ba}_3\text{ZnRu}_2\text{O}_9, \text{Ba}_3\text{CaRu}_2\text{O}_9$ では基底状態が量子スピン液体であると予想される。

参考文献

- [1] J. Darriet, M. Drillon, G. Villeneuve and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **220**, 213 (1976).
- [2] J. T. Rijssenbeek, P. Matl, B. Batlogg, N. P. Ong and R. J. Cava, *Phys. Rev. B* **58**, 315 (1998).
- [3] P. Lightfoot and P. D. Battle, *J. Solid State Chem.* **89**, 174 (1990).
- [4] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.* **130**, 15 (2007).
- [5] S. V. Streltsov, *Phys. Rev. B* **88**, 024429 (2013).
- [6] S. Yogesh and D. C. Jhonston, *Phys. Rev. B* **76**, 012407 (2007).
- [7] S. Nakatsuji, K. Kuga, K. Kimura, R. Satake, N. Katayama, E. Nishibori, H. Sawa, R. Ishii, M. Hagiwara, F. Bridges, T. U. Ito, W. Higemoto, Y. Karaki, M. Halim, A. A. Nugroho, J. A. Rodriguez-Rivera, M. A. Green and C. Broholm, *Science* **336**, 559 (2012).
- [8] H. W. Zandbergen and D. J. W. IJdo, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **40**, 919 (1984).
- [9] M. S. Senn, A. M. Arevalo-Lopez, T. Saito, Y. Shimakawa and J. P. Attfield, *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 496008 (2013).
- [10] K. Kanoda and R. Kato, *Ann. Rev. Condens. Matter Phys.* **2**, 167 (2011).
- [11] L. Balents, *Nature*, **464**, 199 (2010).
- [12] 鹿野田一司・宇治進也, 分子性物質の物理 –物性物理の新潮流–(朝倉書店 2015年) p. 51.
- [13] Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato and G. Saito, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 107001 (2003).
- [14] T. Itou, A. Oyamada, S. Maegawa, M. Tamura and R. Kato, *Phys. Rev. B* **77**, 104413 (2008).
- [15] Y. Okamoto, M. Nohara, H. Aruga-Katori and H. Takagi, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 137207 (2007).
- [16] 佐宗哲郎, 強相関電子系の物理 (日本評論社 2009年) p. 191.
- [17] S. Yamashita, Y. Nakazawa, M. Oguni, Y. Oshima, H. Nojiri, Y. Shimizu, K. Miyagawa and K. Kanoda, *Nat. Phys.* **4**, 459 (2008).
- [18] S. Yamashita, T. Yamamoto, Y. Nakazawa, M. Tamura and R. Kato, *Nat. Commun.* **2**, 275 (2011).
- [19] H. D. Zhou, E. S. Choi, G. Li, L. Balicas, C. R. Wiebe, Y. Qiu, J. R. D. Copley and J. S. Gardner, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 147204 (2011).
- [20] J. B. Marston and C. Zeng, *J. Appl. Phys.* **69**, 5962 (1991).
- [21] R. R. P. Singh and D. A. Huse *Phys. Rev. B* **76**, 180407 (2007).
- [22] O. Cépas, C. M. Fong, P. W. Leung and C. Lhuillier, *Phys. Rev. B* **78**, 140405 (2008).
- [23] Z. Weihong, M. P. Gelfand, R. R. P. Singh, J. Oitmaa and C. J. Hamer, *Phys. Rev. B* **55**, 11377 (1997)

第6章

まとめ

本研究では酸素八面体が面共有で結合した多量体を内包する Ru 酸化物に着目した。多量体内部では Ru-Ru 間距離が金属 Ru のそれより短くなり、d 軌道混成や強い磁気相互作用が生じ、新しい秩序状態や基底状態が実現する。具体的には Ru_3O_{12} 三量体を含む $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ と Ru_2O_9 二量体を含む $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$ において X 線構造解析、磁性、比熱、輸送係数の測定を通じ、その電子状態や相転移および基底状態を議論した。得られた結果は以下のようにまとめられる。

第3章では $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ の単結晶 X 線構造解析から 105 K での常磁性金属-反強磁性絶縁体への相転移と、三量体の両端サイトのみが磁気モーメントを持つ磁気構造を議論した。構造解析の結果、三量体の端と中央で Ru-O 結合の平均距離の違いを見出し、三量体内部でのルテニウムの価数分離という概念を提案した。さらに局在電子軌道から三量体の電子状態を考察し、Ru-Ru 方向の軌道混成が重要であることを指摘し、Ru サイトの磁気モーメントの大きさについて中性子回折の測定と整合する結果を得た。本研究ではさらに $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ の相転移機構を議論し、相転移は三量体間の磁気相互作用か軌道間相互作用が誘起していると提案した。

第4章では Ru サイトの一部を Ir^{4+} で置換した $\text{Ba}_3\text{Ru}_{3-x}\text{Ir}_x\text{O}_{10}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) を作成し、熱力学量と輸送係数を測定・解析した。磁化率と比熱の測定から、 $x = 0.5$ で秩序状態が短距離秩序へと切り替わることを見出した。一方で $x = 0.5$ のゼーベック係数は 100 K 以下で電荷ギャップの形成に伴う増大が残っている。Ir 置換による不純物効果の解析から $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ の相転移は第3章で提案した軌道秩序とみなせること、Ir はその位相の長距離秩序を乱していることが判明した。

第5章では $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$ ($M = \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}$) の基底状態について磁性、比熱、構造解析から議論した。 $M = \text{Sr}^{2+}$ では二量体内の磁気相互作用の利得によってスピン-重項の基底状態を示すが、 $M = \text{Co}^{2+}$ では 100 K 以下で Ru と Co が反強磁性秩序を示すことが知られている。M イオンサイズが大きい物質ほど二量体間の Ru-Ru 距離 d_{inter} が大きくなり、スピン-重項が反強磁性より安定となる。中間的なサイズの M イオンである $M = \text{Ca}^{2+}$ や $M = \text{Zn}^{2+}$ では 2 K や 50 mK までスピン液体状態が実現している可能性を本研究で初めて指摘した。これらの基底状態の競合は二量体内の強い磁気相互作用と二量体間の磁気相互作用の拮抗から生じていると考えられる。

以上から多量体を内包する Ru 酸化物では多量体内での強い d 軌道混成や磁気相互作用等の内部自由度と多量体間の相互作用が重要であることが明らかになった。一方で本研究では以下に挙げる点は未解明である。まず、第 3 章での $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ の三量体内の価数分離について実験による定量的検証が必要である。また構築した電子状態モデルを基に軌道と磁気秩序が同時に起こる相転移を記述する理論を構築する必要がある。第 5 章で議論した二量体系では、Ru 同士の軌道混成やスピンモーメントの大きさについては議論していない。この系においても光学測定によるバンドギャップの見積もりや X 線角度分解光電子分光実験からバンド構造を検証することが重要である。本研究では $\text{Ba}_3\text{CaRu}_2\text{O}_9$ が 2 mK 以上でスピン液体状態であることを提案したが、より低温において測定を続ける必要がある。また $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$ の相図についてはさらなる構造解析から精査する必要がある。

謝辞

本研究は多くの人に支えられて行われてきました。本論文の最後にお世話になった方々に謝意を表したいと思います。

まず本学位論文を指導してくださった寺崎一郎教授に感謝の意を表します。私が学部 4 年で研究室に配属してから 6 年間指導して下さいました。論文の書き方、発表に対する心構え、実験の指導に留まらず、一人の研究者になるために必要な様々な事について丁寧に時間を掛けて教えていただきました。

岡山大学の野上由夫教授には X 線回折の基礎や測定手順といった知識を教えて頂きました。大阪大学の萩原政幸教授の元での強磁場下での測定は大変勉強になりました。名古屋大学の L 研の和田信雄教授には 4 K 以下の磁化測定や学校生活でお世話になりました。3 つの研究室では他のスタッフや学生にも大変お世話になりました。KEK-PF では中尾裕則准教授をはじめとした様々なスタッフに放射光実験について教えて頂きました。谷口博基准教授には物理の端的な表現の仕方を教えて頂きました。現在は明治大学におられる安井幸夫准教授や東京理科大学におられる岡崎竜二講師には研究についての多くの助言を頂きました。田辺賢士助教からは研究に対する姿勢を学ぶことができました。また IMPMC 所属の Yannick Klein 博士を始めとするフランスの共同研究者の皆様とは $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ に関して多くを議論しました。深く感謝申し上げます。

研究室の先輩や後輩、物性若手夏の学校で知り合った同期のおかげで研究に行き詰まった時でも乗り越える事ができました。また本研究は IGER や日本学術振興会から研究費を支援された上で行われました。ありがとうございました。

最後に精神面と健康面を支えてくれた家族に心から感謝します。ありがとうございました。