

博士論文（要約）

Exploration of Novel Magnetic Phases
in Cubic Perovskite-Type Oxides
with Unusually High-Valence Fe Ions
(異常高原子価鉄イオンを含む
立方晶ペロブスカイト型酸化物における
新奇磁気相の開拓)

木下 正貴

3d遷移金属を含む強相関酸化物は、特異な磁性に起因した巨大な交差相関応答を示す。特にペロブスカイト型酸化物 ABO_3 は、元素置換による磁性の大幅かつ系統的な制御が可能であることから、新奇磁気相開拓のための格好の舞台として盛んに研究されてきた。本博士論文で扱っているペロブスカイト型鉄酸化物 $SrFeO_3$ は、異常高原子価の Fe^{4+} を内包し、強い $p-d$ 混成に起因した磁気フラストレーションを有する。このため、シンプルな立方晶構造をもつにもかかわらず、基底状態はらせん磁性を示すことが知られており、最近ではトポロジカルに非自明かつ多彩ならせん磁性相をもつことが明らかになりつつある。一方、圧力印加や3d遷移金属の置換によって室温強磁性体になることから、その基底状態は強磁性状態と拮抗していることが予想される。本研究では、 $SrFeO_3$ が内包する新奇磁気相のさらなる開拓を進めるべく、4d遷移金属によるBサイト置換を行った。その結果、らせん磁性相と強磁性相がマイクロなレベルで共存した新たなクラスターガラス相を見だし、さらに磁気特性の巨大圧力応答を観測した。「異常高原子価鉄イオンを含む立方晶ペロブスカイト型酸化物における新奇磁気相の開拓」と題された本博士論文は、5章から構成されている。以下にその概要を述べる。

第一章では、研究背景としてMnペロブスカイトが示す巨大交差相関応答に関する先行研究に加えて、 $SrFeO_3$ が示す多彩な磁性に関する先行研究を紹介し、両者の比較を通じて、 $SrFeO_3$ が新奇磁気相および巨大交差相関応答の開拓に適した母物質であることを論じている。

第二章では、高圧合成を用いた試料合成の方法と、圧力下における磁化・電気抵抗測定をはじめとする物性測定手法について記述している。

第三章では、 $SrFeO_3$ のRhおよびRu置換系の磁性について記述しており、両者が対照的な振舞いを示すことを明らかにしている。まずRh置換系は、らせん磁性体 $SrFeO_3$ と常磁性体 $SrRhO_3$ の固溶系でありながら強磁性的振舞いを示す。一方Ru置換系は、強磁性体 $SrRuO_3$ との固溶系でありながらスピングラス状態を示す。電気伝導性も対照的で、Rh置換系が母物質同様、金属性を維持するのに対し、Ru置換系は絶縁体へと変化する。結果は図1(a)の通りである。室温メスバウアー測定の結果は、Rh置換系の磁性イオン価数が組成によらず(Fe^{4+} , Rh^{4+})であることを示唆している。他方Ru置換系では、らせん磁性金属状態を維持する低ドーピング組成では(Fe^{4+} , Ru^{4+})、スピングラス絶縁体となる組成では(Fe^{4+} , Fe^{3+} , Ru^{5+})の価数状態が示唆されている。この結果は格子定数の組成依存性とも整合する。後半では、RhとRuの固溶による磁性の変化を上記価数状態に基づき議論している。Ru置換系については、 Fe^{3+} と Ru^{5+} の生成によるBサイトの乱れ、および e_g 軌道の二重交換相互作用を媒介する p ホールキャリアの抑制が重要であると提案している。一方Rh置換系については、 Fe^{4+} と Rh^{4+} の間に働く t_{2g} 軌道の相互作用の重要性を指摘しており、 Rh^{4+} の固溶による反強磁性超交換相互作用の減少、さらに $t_{2g\downarrow}$ 遍歴電子が媒介する強磁性二重交換相互作用の発現が強磁性的振舞いに寄与することを提案している。

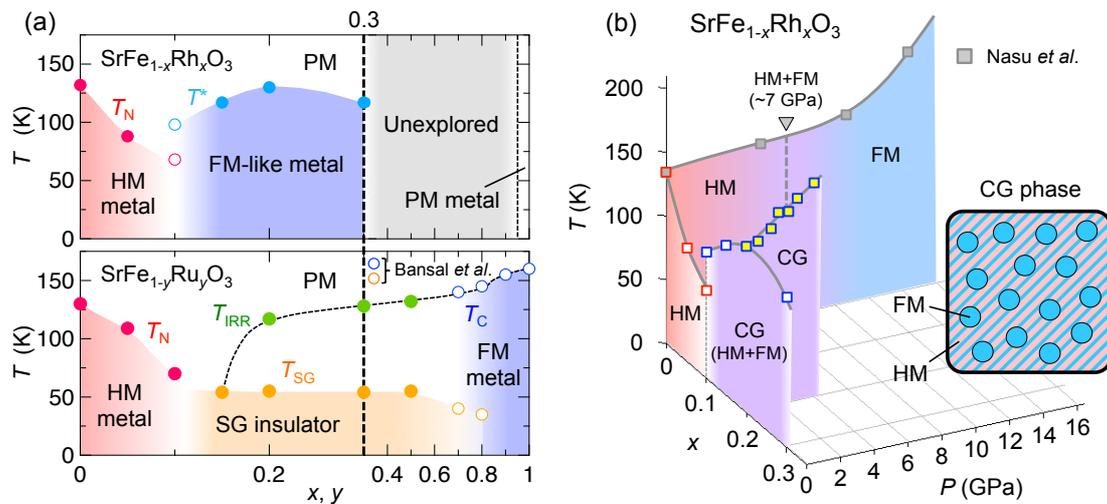


図1: (a) $\text{SrFe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ および $\text{SrFe}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$ の磁気相図。両者は、 $x, y \sim 0.2$ でそれぞれ強磁性的金属相・スピングラス絶縁体相という対照的な電子相を伴う。これは、 SrRhO_3 と SrRuO_3 がそれぞれ常磁性体・強磁性体であることをふまれば非自明な結果である。(b) $\text{SrFe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ の磁気相図に SrFeO_3 （先行研究）と $\text{SrFe}_{0.8}\text{Rh}_{0.2}\text{O}_3$ の圧力下磁気相を加えたもの。後者は挿入図のような、らせん磁性・強磁性が共存したクラスターグラス状態にあり、その出現温度 T^* は圧力印加に対し、 9.5 K/GPa の割合で急激な上昇を示す。

第四章では、強磁性的振舞いが顕著な $\text{SrFe}_{0.8}\text{Rh}_{0.2}\text{O}_3$ に焦点を当て、種々のプローブを用いた磁気基底状態の同定とその圧力応答の測定を行っている。交流磁化率測定・メスバウアー分光・粉末中性子回折を低温で系統的に行い、基底状態が単純な強磁性ではなく、クラスターグラスであることを明らかにしている。さらに、中性子回折パターンの磁気散漫散乱を解析することで、最低温において短距離らせん磁気秩序のマトリックス中に強磁性クラスターが散在するという描像を提案した。結果は図1(b)の通りである。Vogel-Fulcher則に基づく交流磁化率の周波数依存性の解析結果は、クラスター間に働く強い相関を示唆しており、らせん磁性マトリックスの存在を反映していると考えられる。一方、圧力下磁化測定により、このクラスターグラス相の出現温度 T^* が常圧付近においても $dT^*/dP \sim 9.5 \text{ K/GPa}$ という巨大圧力応答を示すことを明らかにした。圧力下における磁気輸送特性の測定結果もふまえ、圧力印加で強磁性クラスターの体積分率が増大することを論じている。また圧力による飽和磁化の低下から、結晶場分裂の拡大により $e_g \uparrow$ から $t_{2g} \downarrow$ に状態密度の移動が生じている可能性も指摘している。後半の考察部分では、 SrFeO_3 および $\text{SrFe}_{0.8}\text{Rh}_{0.2}\text{O}_3$ の常圧・高圧下における磁性の起源を、フェルミ面近傍における $e_g \uparrow \cdot t_{2g} \downarrow$ バンドの電子状態に基づき包括的に議論している。これらの考察を

通じ、 SrFeO_3 の高圧下および置換系で広く見られる強磁性には、 $t_{2g}\downarrow$ 電子の寄与が重要であることを提案している。

第五章では、研究で得られた成果についての総括を記述している。

以上をまとめると、本研究は SrFeO_3 を母物質としてBサイト置換を行うことで、様々な交換相互作用の拮抗と磁性サイトの乱れに由来する新奇なクラスターガラス相を開拓した。さらに多岐に渡る磁気測定を通じて、Rh置換系におけるクラスターガラス相発達のメカニズムや、その時間的・空間的揺らぎを明らかにした。また、ここで見いだされた巨大圧力応答はらせん磁性・強磁性混合状態に由来するものであり、本物質が新たな交差相関応答発現の舞台となることが示された。