

論文の内容の要旨

論文題目

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)

氏名 木下 正貴

本論文では、らせん磁性を示す立方晶ペロブスカイト SrFeO_3 を母物質とし、元素置換や圧力印加による新奇磁気相開拓を行った研究をまとめている。研究内容は2部構成となっており、それぞれの成果は以下の通りである。

- ① Rh, Ru置換系 $\text{SrFe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$, $\text{SrFe}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$ の作製に成功し、それぞれ強磁性金属・スピングラス絶縁体という対照的な特性を示すことを発見【図1(a)】。
- ② $\text{SrFe}_{0.8}\text{Rh}_{0.2}\text{O}_3$ の磁気基底状態が、強磁性・らせん磁性が共存するクラスターグラスであることを明らかにし、さらに巨大な圧力応答を示すことを発見【図1(b)】。

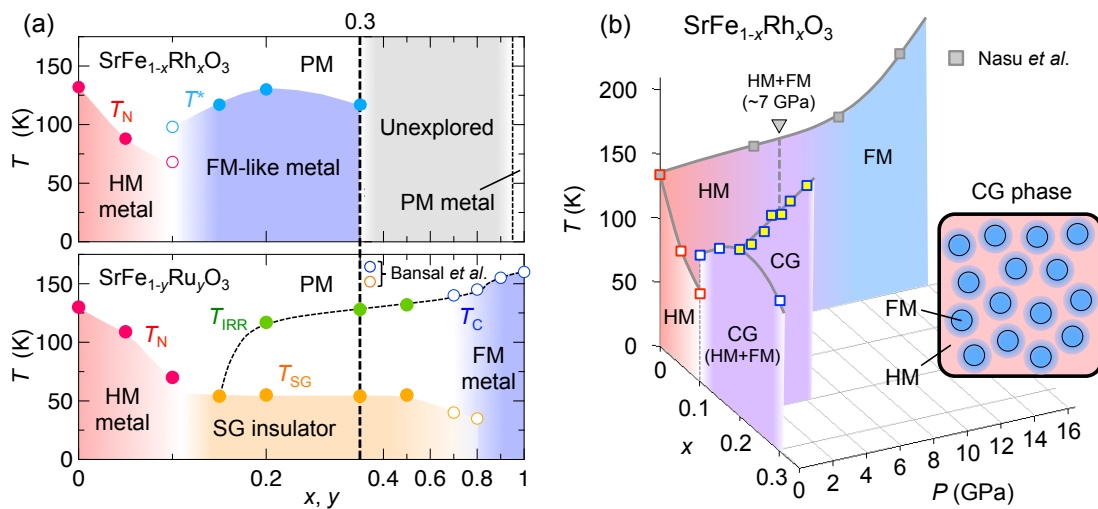


図 1 : (a) $\text{SrFe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$, $\text{SrFe}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$ の磁気相図。両者は $x, y \sim 0.2$ で強磁性的・スピングラスという対照的な磁性を示す。これは SrRhO_3 , SrRuO_3 がそれぞれ常磁性体・強磁性体であることをふまえれば非自明な結果である。(b) $\text{SrFe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ の磁気相図に SrFeO_3 (先行研究) と $\text{SrFe}_{0.8}\text{Rh}_{0.2}\text{O}_3$ の圧力下磁気相を加えたもの。後者は挿入図のような強磁性・らせん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。

本論文ではまず、「研究に至る背景」と「目的」および実験手法を述べ、そして上記結果を示した後、その「考察」と「結論」で締めくくる。以下では「」で示した各項目について、概要を記す。

(1) 研究に至る背景

ペロブスカイト型酸化物は、強相関電子系の代表格として古くから研究対象とされてきた物質群である。この系を特徴づける物性としては、電気磁気効果（磁場による電気分極制御）や巨大磁気抵抗効果（磁場による電気抵抗制御）といった「交差相関応答」が著名である。デバイス自由度拡大への期待から、こうした非共役な物理量同士の結合は近年注目されている。圧力による磁性制御も交差相関応答の一つである。この応答は臨界磁性相で特に大きくなることが知られている。例えば、**A**サイト無秩序型ペロブスカイト $L_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$ はランタノイド**L**のイオン半径を小さくすることで強磁性からスピングラスへと磁性が変化するが、その臨界領域に位置する**L=Nd, Sm**では磁気転移温度が約+20 K/GPaという巨大圧力応答を示し、スピングラス-強磁性転移を起こす[1]。

しかし最近、立方晶ペロブスカイト $Sr_{1-x}Ba_xCoO_3$ において、強磁性・らせん磁性の臨界組成 $x\sim 0.4$ で $L_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$ をはるかに上回る超巨大圧力応答（約+500 K/GPa）が見いだされた[2]。Mn-O-Mnボンド歪みの増大で生じる磁気フラストレーションによって強磁性からスピングラスに変化する $L_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$ とは異なり、この系は立方晶を保ったまま、格子の膨張だけで強磁性-らせん磁性転移を示すのが特徴である。この振舞いを理解するには、 Co^{4+} の異常高原子価状態を考慮する必要がある。この状態では**Co**の**d**準位が**O**の**p**準位直下に位置し、 $x<0.4$ の強磁性相では強い**dp**混成の下、強力な二重交換相互作用が働く。ところが、 x の増加で格子が膨張すると**d**、**p**バンド幅の縮小により両者の混成が弱まり、二重交換相互作用は抑制される。 $x\sim 0.4$ で見いだされた超巨大圧力応答は、相互作用の強さが**dp**混成強度に応じて鋭敏に変化することを反映している。

このように、異常高原子価遷移金属酸化物では**dp**混成に強く依存した磁氣的相互作用が内在するため、圧力によるバンド幅制御を通じた巨大交差相関応答や、元素置換による新奇磁気相開拓が期待できる。そこで、本研究では新たに立方晶ペロブスカイト**SrFeO₃**に着目した。この物質には、異常高原子価磁性イオン Fe^{4+} と酸素の強い**dp**混成に起因して、二重交換・超交換相互作用による複雑な磁気フラストレーションが内在する。それを裏付ける実験結果として、 $Sr_{1-x}Ba_xCoO_3$ ($x\geq 0.4$)同様、立方晶ペロブスカイトという対称性の高い結晶中でらせん磁性が生じるだけでなく、温度や磁場に応じて多彩ならせん磁気秩序が発現することが判明している[3]。次項では、**SrFeO₃**を起点とする本研究の目的を具体的に述べる。

(2) 研究の目的

SrFeO₃を母物質とした本研究は、それぞれ冒頭の成果①②に繋がる二つの目的に沿って行った。内容は以下の通りである。

- ① **SrFeO₃**に対し元素置換を行い、らせん磁性・強磁性の新奇臨界磁気相を開拓。
- ② その臨界磁気相において巨大圧力応答（交差相関応答）を実現。

目的①を設定した背景について触れておく。**SrFeO₃**を起点とする新奇磁気相開拓の試みは過去にいくつか例がある。**B**サイト置換の例としては、**Co**置換系 $SrFe_{1-x}Co_xO_3$ [4]

およびNi置換系 $\text{SrFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ [5]を開拓した研究があり、それぞれ約20, 40%以上の置換により磁気基底状態がらせん磁性から室温強磁性へ急激に変化することが明らかになっている。一方、Aサイト置換の例としてはBa置換系 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ [6]が開拓されている。こちらは、Baの置換に伴いらせん磁気秩序の周期が長くなり、 $q \sim 0.13$ のGタイプらせん磁性 (SrFeO_3) から $q \sim 0.06$ のAタイプらせん磁性 (BaFeO_3) へと変化する。この他、 SrFeO_3 の圧力下磁性もメスバウアー分光で調べられており[7]、7 GPa下でのらせん磁性・強磁性の相共存を経て、少なくとも13 GPa以上の圧力印加により強磁性に至ることがわかっている。先行研究[4]~[7]の結果をふまえると、 SrFeO_3 は強磁性に極めて近い基底状態を持つらせん磁性体である。しかし、巨大圧力応答が期待できる強磁性との臨界相は、7 GPaの高圧下でしか得られていない。この圧力域は詳細な磁化測定が困難であり、かつ応用上の観点からも好ましくない。したがって、本研究では元素置換により常圧で同様の臨界相を創成することを目指した。

目的①を達成するため、本研究ではBサイトのFeを4d遷移金属Rh, Ruで置換することを試みた。ペロブスカイト構造において、4d電子は広い結晶場分裂のために低スピン配置をとる。 e_g 軌道が空の Rh^{4+} , Ru^{4+} は、3d電子系の Co^{4+} , Ni^{4+} (いずれも中間スピン配置で e_g^1) と異なり Fe^{4+} との間に二重交換相互作用が働かないため、Co, Ni置換系にみられるような強磁性相への急激な転移を緩和できる可能性がある。特にRh置換系の場合は全置換体 SrRhO_3 が常磁性体[8]であるため (SrCoO_3 , SrRuO_3 は強磁性体、 SrNiO_3 も理論計算から強磁性体と予測[4,9,10])、緩やかな強磁性転移に伴うらせん磁性・強磁性臨界相の出現が期待できた。

以上のねらいの下で行ったRh, Ru置換系の開拓により、最終的に冒頭で示した成果①②を得た。Ru置換系では、 SrRuO_3 が強磁性体であるにもかかわらずCo, Ni置換系と異なりスピングラスが生じる。一方、常磁性体との固溶系であるRh置換系では強磁性的振舞いが誘起され、先行研究で示唆されていた SrFeO_3 の強磁性的不安定性を証明する結果となった。ただし、後者の強磁性的振舞いは室温強磁性を示すCo, Ni置換系と比べると顕著に低い温度 (Rh20%置換で約130 K) で現れ、かつ磁化率が低温で飽和せず低下する挙動がみられたことから、単純な強磁性とは異なることが予想された。そこで静磁場下の磁化測定に加え、交流磁化率測定やメスバウアー測定、粉末中性子回折実験などを行うことで詳細な磁気構造を調べた。その結果、磁気基底状態はクラスターグラスであり、強磁性クラスターが周期の不均一ならせん磁気秩序に囲まれていることがわかった。これは、 SrFeO_3 の高圧相でもみられた「らせん磁性・強磁性の相共存状態」、すなわち期待していた臨界相に他ならない。この臨界相に対し、さらに圧力セルを用いた磁化測定により圧力依存性を調べたところ、クラスターグラス相のオンセット温度 T^* は4 GPaの圧力印加で約130 Kから168 Kまで上昇し、 $dT^*/dP \sim 9.5$ K/GPaという巨大な応答が得られた。 $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{CoO}_3$ には及ばないものの、これは $\text{L}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($L=\text{Nd, Sm}$) に匹敵する値である。

(3) 結果の考察

成果①について : Rh, Ru置換系が磁性・伝導性ともに対照的振舞いを示す要因は、両者の磁性イオン価数の違いにある。メスバウアー測定の結果、両置換系の価数状態は20%置換でそれぞれ $\text{SrFe}^{4+}_{0.8}\text{Rh}^{4+}_{0.2}\text{O}_3$, $\text{SrFe}^{4+}_{0.6}\text{Fe}^{3+}_{0.2}\text{Ru}^{5+}_{0.2}\text{O}_3$ であることがわかった。Ru置換系では Fe^{3+} が生じるため、 SrFeO_3 において二重交換相互作用を通じ金属性と強磁性相関を媒介していたホールキャリアが抑制される。したがって、Ruの置換を増や

すにつれ系は絶縁体化し、さらに二重交換相互作用が反強磁性超交換相互作用と拮抗する程度にまで弱まることで磁性がスピングラスに変化すると考えられる。一方、Rh置換系においても e_g^0 イオンの固溶により二重交換相互作用は弱まる。しかし、 Rh^{4+} 由来の遍歴した $t_{2g}\downarrow$ 電子による強磁性二重交換相互作用、および t_{2g} モーメントの低下による反強磁性超交換相互作用の抑制が生じるため、金属性を保ったまま強磁性が支配的になると考えられる。この t_{2g} 軌道に働く二重交換相互作用は $SrCoO_3$ に関するDFT計算で既に提案されている[11]。

成果②について：上記考察をふまえると、Feサイト置換による強磁性転移は(I) e_g 軌道と(II) t_{2g} 軌道における強磁性二重交換相互作用、および(III) t_{2g} モーメント低下による反強磁性超交換相互作用の抑制、という三つの効果により説明できる。しかし、室温強磁性を示すCo, Ni置換系に対し、Rh置換系ではらせん磁性・強磁性の臨界相が誘起されることから、強磁性転移に主要な役割を果たすのはあくまで $SrFeO_3$ 自体に元々備わっている(I)の効果であることが示唆される。一方、 $SrFeO_3$ やRh置換系において高圧下で強磁性相関が発達する振舞いも上記(I)~(III)により理解できる。前者は既にDFT計算による再現がなされている[12]。格子圧縮に伴い結晶場分裂が広がることから、ある一定の圧力を超えたところで $e_g\uparrow$ バンドから $t_{2g}\downarrow$ バンドに電子が流れ、これにより(II)(III)の効果が発生する。いずれの効果もさらなる圧力印加で増大するため、最終的には強磁性に至ると考えられる。ちなみに、 $SrFeO_3$ では高圧 (~7 GPa) 印加で誘起される臨界相が、Rh置換系では常圧下で実現している。これは、後者では(II)(III)の効果が常圧で既に存在するためであると考えられる。

(4) 結論

らせん磁性を示す立方晶ペロブスカイト $SrFeO_3$ において、磁性を担う Fe^{4+} の異常高原子価状態に由来する複雑な磁気フラストレーションを活用し、元素置換と圧力印加による新奇磁気相の開拓、ならびに巨大交差相関応答(圧力による磁性制御)の発見に成功した。具体的には、高圧合成法によりFeサイトを4d遷移金属Rh, Ruで置換し、両置換系においてそれぞれ強磁性的金属相・スピングラス絶縁体相という、非自明かつ対照的な磁気相を見いだした。特に、従来では高圧下でしか得られなかったらせん磁性・強磁性の臨界相をRh置換により常圧下で安定化させることに成功し、この臨界相の圧力依存性を精密な磁化測定で調べることで、約+9.5 K/GPaという巨大な圧力応答を見いだした。また、それまで独立に議論されていたFeサイト置換と圧力印加による強磁性転移に対し、三種類の磁氣的相互作用(e_g および t_{2g} 軌道における二重交換相互作用・ t_{2g} 軌道における超交換相互作用)の変化に基づき、はじめて包括的な解釈を与えた。本研究は、異常高原子価遷移金属酸化物における磁性研究の自由度拡大に繋がることが期待される。

[1] Takeshita *et al.*, PRB **69**, 180405(R) (2004). [2] Yokoyama *et al.*, in preparation. [3] Ishiwata *et al.*, PRB **84**, 054427 (2011). [4] Kawasaki *et al.*, J. Solid State Chem. **121**, 174 (1996). [5] Seki *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. **55**, 1360 (2016). [6] Hayashi *et al.*, JPSJ **82**, 113702 (2013). [7] Kawakami *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **17**, 789 (2005). [8] Yamaura *et al.*, PRB **64**, 224424 (2001). [9] Callaghan *et al.*, Inorg. Chem. **5**, 1572 (1966). [10] Chen *et al.*, Proceedings of the International Conference on MEIC 2014, pp.746. [11] Kuneš *et al.*, PRL **109**, 117206 (2012). [12] Li *et al.*, PRB **85**, 134419 (2012).