

## 論文の内容の要旨

論文題目    **Re** 系二重整列ペロブスカイト酸化物の構造と物性  
氏    名    加藤久人

現代の情報化社会を支えているのはシリコン (Si) を中心とした半導体エレクトロニクス技術である。半導体エレクトロニクス技術では、キャリアである電子の電荷自由度を用いて情報の輸送や記憶を行い、またハードディスクなどは電子のスピン自由度を用いて情報を記憶している。近年、このような半導体エレクトロニクス技術に対して、キャリアである電子の電荷自由度だけでなくスピンの自由度も同時に利用して新しい機能を実現する試みが行われている。これがスピントロニクスと呼ばれる技術である。ハードディスクのヘッドとして既に実用化されている巨大磁気抵抗 (GMR) 素子やトンネル磁気抵抗 (TMR) 素子、また最近話題となっている不揮発性磁気メモリーMRAMなどがその例である。

スピントロニクスでは、素子の性能はキャリアのスピン偏極率に大きく依存することから、スピン偏極率の高い物質が必要となる。このような物質として期待されているのが  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$  に代表される二重整列ペロブスカイト酸化物である。 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$  は理論的にダウンスピンを持った電子のみが電気伝導に寄与しているハーフメタルである事が予言され、実際に粒界トンネリングタイプの磁気抵抗を示す事から、ハーフメタルである事が証明されている。またこれらの物質は非常に高い磁気転移温度をもっているため、室温において巨大な磁気抵抗が得られる物質として様々な方面から研究がなされている。しかしながら、この研究の中心は磁気転移温度が高く単結晶も合成可能な

$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  であり、同様な物性を持つ  $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$  に関しては単結晶の合成が難しいなどの理由によりあまり研究が進んでいない。本研究の目的は、このような Re 系二重整列ペロブスカイト酸化物の結晶構造、磁気物性、伝導性を体系的に研究して、特に磁性と伝導性との関連を明らかにすることにある。さらには、このような物質について、A サイトイオンを Sr からイオン半径の小さな Ca に変えて結晶を歪ませた時の物性変化についても検討を行っている。

本研究で得られた主な成果を下記に示す。

- $(\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y)_2\text{FeReO}_6$  が、 $y \geq 0.4$ 、 $T \leq 150\text{K}$  で 1 次相転移を起こし、強磁性金属（高温相）から強磁性絶縁体相（低温相）へと相転移する事を見出し、温度-組成平面における  $(\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y)_2\text{FeReO}_6$  の相図を完成させた。さらに、この転移において、 $\text{Re}^{5+}$  の  $t_{2g}$  軌道自由度が重要な役割を果たしている事を見出した。
- CrRe 系および FeRe 系において、A サイトを Sr から Ca へと変えてバンド幅を制御することで、電気伝導性は金属から絶縁体へと転移することを見出した。
- $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$  がペロブスカイト酸化物中最高の  $T_c$  をもつハーフメタルである事を見出した。
- 多種の Re 系二重整列ペロブスカイトの構造と物性を評価し、Re 系二重整列ペロブスカイト酸化物の結晶構造、磁気物性、伝導性を体系的に検討した。

ここでは、予備的に行った二重整列ペロブスカイト構造を用いた強誘電強磁性体の探索についても併せて以下に詳細を報告する。

## 1. Re 系二重整列ペロブスカイト酸化物の物性

様々な Re 系二重整列ペロブスカイト酸化物  $A_2M\text{ReO}_6$  ( $A=\text{Sr}, \text{Ca}$ ;  $M=\text{Mg}, \text{Sc}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) を合成し、その結晶構造と物性を調査した。結晶構造は基本的に  $A=\text{Sr}$  では正方晶であり、A サイトにイオン半径の小さな Ca、もしくは B サイトにイオン半径の大きな Sc, Mn, Zn などを用いることで結晶構造は単斜晶へと歪んでいく。また結晶構造から Bond-Valence Sum を見積もると、 $M=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$  は実験的に  $M=\text{Mg}$  と同様に  $\text{Re}^{6+}$  であり、 $M=\text{Cr}, \text{Fe}$  は実験的に  $M=\text{Sc}$  と同様に  $\text{Re}^{5+}$  である事が判明した。さらに、 $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$  では Re の価数が 5.3~5.4 と  $\text{Re}^{5.5+}$  に近い値を示しており、室温で金属性を示す事に対応している。また、磁気物性は A サイトイオンに関係なく  $M=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$  の時に強磁性となり、 $M=\text{Mg}, \text{Sc}, \text{Co}, \text{Zn}$  では反強磁性を示した。これらの酸化物のなかで、磁気転移温度の高い  $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$  のみ基底状態まで金属的な電気物性を示し、また粒界トンネリングによる磁気抵抗を示す事から、ハーフメタルである事を示した。そして、A サイトを Sr から Ca へと変えて結晶を歪ませる事により、CrRe 系, FeRe 系ともに金属から絶縁体へと変化し、バンド幅制御による金属絶縁体転移が観測された。

また CoRe 系では、 $A=\text{Sr}$  では  $\text{Ba}_2\text{CoReO}_6$  のらせん磁性 (<001>面内はフェリ的であり、面

間で 100 度回転している)と同様のらせん磁性であるが、Sr を Ca に置換し結晶を歪ませることにより、らせん磁性を形成しているスピンの傾いて強磁性的となることを見出した。

材料		結晶構造			磁気物性				伝導性	低温比熱	
A	B	結晶系	B order	Re価数	Ms	Mr	Hc	T <sub>c</sub> /T <sub>N</sub>		β	γ
			%		m <sub>B</sub>	m <sub>B</sub>	T	K		mJ/molK <sup>4</sup>	mJ/molK <sup>2</sup>
Sr	Mg	T	100	5.92		0	0.2	320	Insulator	1.35	0
Sr	Sc	M	100	5.00		0	0	75	Insulator	1.4	3±1
Sr	Cr	T	77	5.36	0.86	0.3	1.7	635	Metal	0.65	11±1
Sr	Mn	M	100	6.00	2.8	2.2	1.9	120	Insulator	0.81	1±1
Sr	Fe	T	100	5.30	2.6	1.6	0.2	400	Metal	0.27	18±1
Sr	Co	T	100	5.97		0	0	65	Insulator	0.8	0
Sr	Ni	T	100	5.80	1	0.8	0.3	20	Insulator	2.4	0
Sr	Zn	T+M	100	5.96		0.05	1.9	20	Insulator	1.9	5±2
Ca	Cr	M	86	5.11	0.8	0.43	3.1	360	Insulator	0.73	3±1
Ca	Mn	M	100	5.92	0.9	0.5	4	110	Insulator	1.5	0
Ca	Fe	M	100	5.37	2.2	1.6	0.8	525	M/I	0.28	4±1
Ca	Co	M	100	5.90		0.3	0.7	130	Insulator	0.3	4±1
Ca	Ni	M			0.2	0.1	2.8	140	Insulator	0.3	0

表 1 Re 系二重整列ペロブスカイト酸化物の構造と物性。ここで、T, Mはそれぞれ正方晶、単斜晶を示す。また、Ms, Mr, Hc, T<sub>c</sub>/T<sub>N</sub>はそれぞれ、5Tにおける磁化、残留磁化、抗磁界、磁気転移温度を示し、γは電子比熱係数を現す。

## 2. FeRe 系における金属絶縁体転移

FeRe 系において、Aサイトを Sr から Ca へと変える事により、バンド幅制御が小さくなり、系が金属から絶縁体へと変わっていく物理を詳細に検討し、(Sr<sub>1-y</sub>Ca<sub>y</sub>)<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub> (0 ≤ y ≤ 1)の相図を完成させた。その結果、Ca<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub> は、室温付近では電気伝導度スペクトルにドルーデ成分が観測されることから強磁性金属であり、150K 付近で 1 次相転移を起こしてほぼ直方晶から単斜晶へと変化し、低温において強磁性絶縁体となる事を見出した。さらに、この相転移 (金属絶縁体転移) は y>0.4 の試料すべてで観測され、y が小さくなるにつれて転移温度が低温にシフトしていく事が判明した。また基底状態では、y=0.4 付近を境に強磁性を維持したまま金属 (y<0.3) から絶縁体 (y>0.4) へと物性が変化しており、バンド幅を制御する事で金属から絶縁体へと転移する事を実証した。そしてこの相転移について、磁気物性、比熱、光学的伝導度スペクトルなどの結果から、電子相関、特に Re 原子の 5d t<sub>2g</sub> 電子の軌道自由度がこの相転移にとって重要な役割を果たしている事を見出した。

## 3. 高温ハーフメタル酸化物 : Sr<sub>2</sub>CrReO<sub>6</sub>

電気物性、光物性、磁気物性、比熱などの物性を詳細に検討し、Sr<sub>2</sub>CrReO<sub>6</sub> がペロブス

カイト酸化物中で最高の強磁性転移温度：635K を持った強磁性金属であり、かつハーフメタルである事を示した。また光物性から、この物質は金属と絶縁体との相境界のすぐ隣に位置するような、“bad metal” である事が示唆された。これに対し、 $\text{Ca}_2\text{CrReO}_6$  は強磁性転移温度 360K をもったモット絶縁体となっている。このように A サイト原子の種類を変え、1 電子のバンド幅を制御することで金属から絶縁体へと制御できる現象は、二重整列ペロブスカイト  $A_2\text{FeReO}_6$  ( $A=\text{Ca}, \text{Sr}$ ) と共通に見られる現象である。

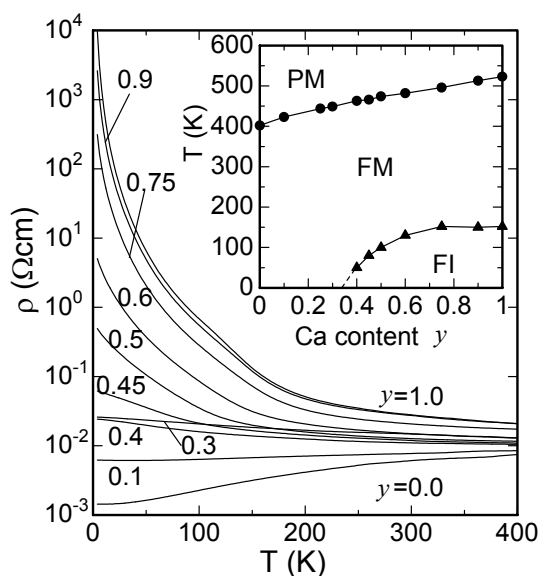


図1  $(\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y)_2\text{FeReO}_6$  の電気抵抗と相図  
PM、FM、FI はそれぞれ常磁性金属、強磁性金属、強磁性絶縁体を表す。

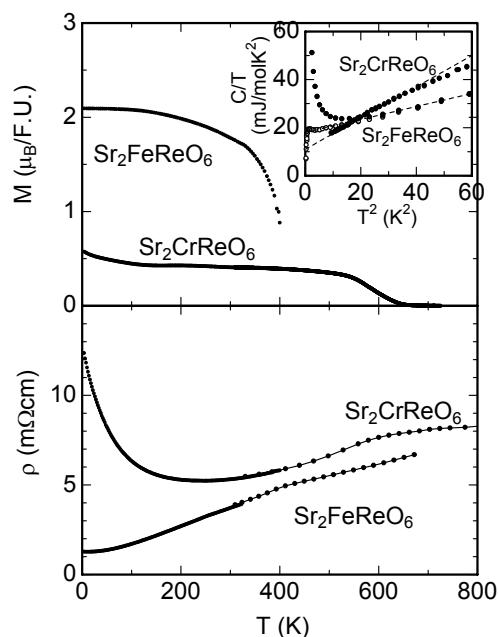


図2  $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ 、 $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$  の磁化、抵抗率の温度依存性。挿入図は  $C/T^2$  でプロットした低温比熱を示す。

#### 4. 強誘電強磁性体の検討

Re 系二重ペロブスカイトとは異なるものの、二重整列ペロブスカイト系において、磁場による誘電率制御、あるいは電界による透磁率制御を目的に、強磁性と強誘電性とを結合させることを試みた。今回、誘電性を持たせるために A サイトを  $\text{Pb}^{2+}$  とし、強磁性絶縁体となるように B サイトを  $\text{Fe}^{3+}$  と  $(\text{Mn}^{4+} + \text{W}^{6+})$  との二重整列ペロブスカイト構造とした物質： $\text{Pb}_2\text{FeMn}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_6$  を検討した。その結果、焼成雰囲気制御により強磁性、強誘電性を作り分けることができることがわかったが、強磁性と強誘電性とを結合させることはできなかった。また、誘電率の磁場依存性を検討した結果、2%酸素雰囲気で焼成した  $\text{Pb}_2\text{FeMn}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_6$  において、7 T の磁場印加で誘電率が約 0.2% 上昇することを報告した。