

## 研究課題別評価

1. 研究課題名： スピン - 軌道偏極固体材料の創製と物性制御

2. 研究者氏名： 朝光 敦 (東京大学低温センター研究開発部門助教授)

3. 研究のねらい：

スピン - 軌道偏極固体材料とは、固体中の伝導電子系のスピンあるいは軌道状態(軌道疑スピン)が偏極している物質を指す。さらに、輸送現象を担うフェルミ面上の電子が100%スピン偏極している物質をハーフメタルと呼ぶが、ペロブスカイト型マンガン酸化物  $R^{3+1-x}A^{2+x}MnO_3$  (R: 希土類イオン, A: アルカリ金属イオン) やルチル酸化物  $CrO_2$  などは、強磁性ハーフメタルとして多彩な物性を示すことは知られている。一方、反強磁性ハーフメタル(antiferromagnetic half metal、以下 AFHM)は、バンド計算などからはその存在を示唆されているものの、現在までにそのような物質が得られたという報告例はない。本研究は、上記性質を持つ AFHM 材料や軌道偏極した物質を創製し、その物性を制御することによって、スピン - 軌道偏極材料における新規物理現象を探索するとともに、将来的にスピントロニクス材料のひとつとして利用しようとするものである。

AFHM 材料は、スピン偏極電流固体素子として利用できることはいうまでもないが、反強磁性であるがゆえにマクロな磁化を示さないという特徴を有し、したがって、外部磁場に対して容易に影響を受けない、という性質が特徴的である。そこで、この物質をスピバルブ素子の中に組み込むと、磁場に対する非反転のスピン偏極電流源として利用することができる。つまり、従来の磁気抵抗素子やスピバルブ素子と組み合わせることにより高感度磁気記録読取などが可能になる。また、スピン偏極方向は結晶方位、あるいは反強磁性容易化軸に対して固定されると期待できるので、スピン走査型トンネル電子顕微鏡の探針として用いれば、高感度にスピン偏極度・方向を原子スケールで測定することも可能であろう。さらに、現在までの固体素子応用の中ではほとんど注目されていなかった軌道の自由度を制御できれば、興味深い新規物理現象 (たとえば、Single Spin Superconductivity; SSS) が発現する可能性が極めて高い。

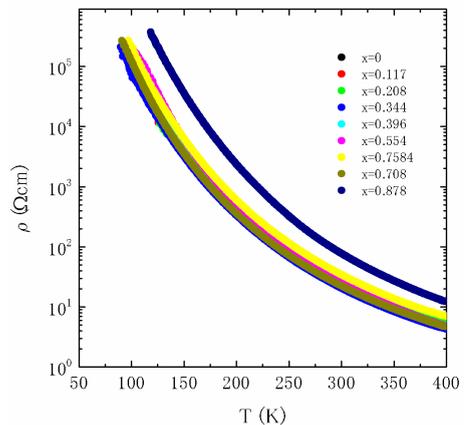
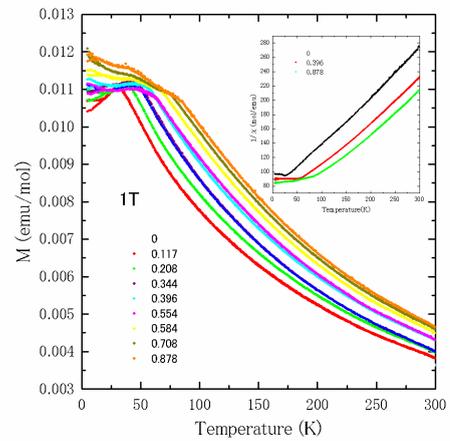
4. 研究結果：

4-1 2重秩序ペロブスカイト酸化物の創製と物性制御

2種類の異なった遷移金属元素を含むペロブスカイト型酸化物には、価数が大きく異なる、あるいはイオン半径が大きく異なる、というような適当な条件の下で、これらの遷移金属元素がペロブスカイト B サイト( $ABO_3$ )を空間的に交互に占有した(NaCl 型)、いわゆる二重秩序ペロブスカイト(Double ordered perovskite)と呼ばれる物質群が存在する。伝導電子系がスピン偏極した物質を作製するためには、系の磁性と伝導現象が強く結合していることが必要であるが、二重秩序ペロブスカイトを用いることによって、局在スピン系と伝導電子系の役割を、2種類の遷移金属元素に振り分けることが基本的なアイデアである。

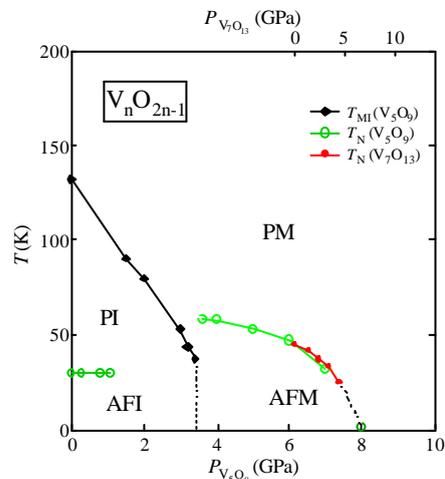
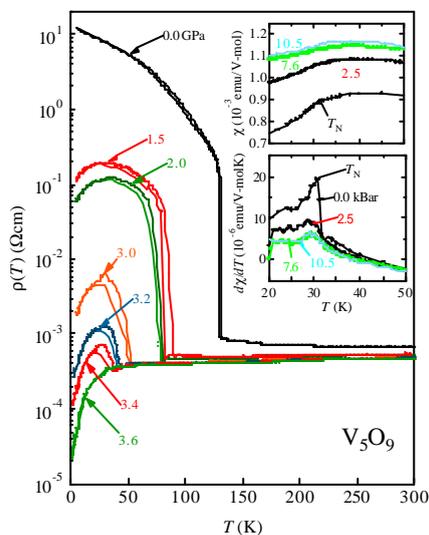
一例として、 $\text{La}_2\text{NiRuO}_6$  は二重秩序ペロブスカイトとして知られており、室温以上で比較的小さなエネルギーギャップ ( $E_g \sim 0.02$  eV) を持つ半導体であることが報告されている (F. Galasso et al., Inorg. Chem. 4, 71(1965))。  $\text{Ni}^{2+}$  は  $3d^8: t_{2g}^6 e_g^2$  の高スピン状態をとり  $S = 1$ 、 $\text{Ru}^{4+}$  は  $4d^4: t_{2g}^4$  の低スピン状態をとり  $S = 1$  であると考えられ、これらが反強磁性的に結合し、かつフェルミエネルギーの状態密度が Ru の d 軌道から優勢に構成されていれば AFHM となりうる可能性を秘めている。

上記試料を、固相反応法(焼結体)、フラックス法(単結晶)により作成し磁化率、電気抵抗率、比熱の測定などを行った。右図に磁化率、電気抵抗率の温度依存性を示す。約 25 K で反強磁性転移を示すが、La サイトを Sr で置換しキャリアドープを試みたが金属化にはいたらなかった。Ru イオンのスピンを解析するとキャリアドープとともにほとんど変化が見られず、したがって、ホールが Ru サイトよりも酸素サイトに局在しているためであると考えられる。また、次元制御という意味で層状物質  $(\text{Sr}_2\text{RuO}_4)_{1-x} + (\text{La}_2\text{NiO}_4)_x$  の試料も作成し電子磁気相図を完成した。こちらは、 $x < 0.1$  で金属的伝導を示すが、磁気的には Ru の伝導電子系が Ni の局在モーメントを RKKY 的に結合しスピングラス相が出現しているものと考えられる。



#### 4-2 スピンプラストレーション系における圧力誘起絶縁体 - 金属転移

本テーマでは、反強磁性金属相を実現できる系のひとつとしてマグネリ相バナジウム酸化物  $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$  を取り上げ、高圧下での輸送現象の測定を行った。下図に示すように圧力の印加とともに



絶縁体相がつぶれ約 3.6GPa 以上で反強磁性金属相が実現していると考えられる。また、この系では  $n$  によらないユニバーサルな電子磁気相図が得られ、約 8GPa に量子臨界点が存在すると考えられる。また、電気抵抗率の温度依存性から反強磁性金属相の振舞はスピネルバナジウム酸化物  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  で観測されている重い電子の挙動を示唆している。

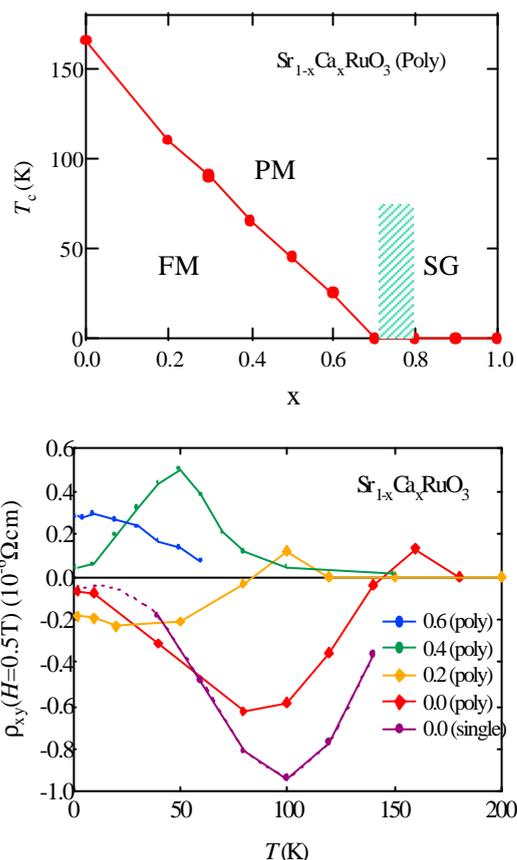
#### 4-3 強磁性金属酸化物 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ の異常ホール効果

最近、スピン - 軌道偏極した固体中の伝導電子

の振舞を定性的に、かつ定量的に劇的に変化させる一因として、カイラリティーによるベリー位相の効果を直接反映した物理現象に注目が集まっている。このベリー位相は伝導電子の波動関数の位相を変化させ、それゆえ数万テスラにも相当する有効磁場(ゲージ場)として作用すると考えられ、それに付随した新しい磁気伝導現象が異常ホール効果などに顕著に表れる。本テーマでは、強磁性金属酸化物

$\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  の単結晶、多結晶を作成し異常ホール効果の測定を行った。右図に電子磁気相図と異常ホール係数の温度依存性を示す。組成に対して異常ホール係数の温度依存性は系統的に変化し、さらに、絶対零度において極めて大きな異常ホール効果が観測される。また、通常観測される磁化の発生に伴う異常ホール効果の関係  $\rho_{xy} = R_H B + 4$

$M$  ではこれらの振舞が定量的に説明できないことが明らかになった。理論的には、ベリー位相の効果を取り入れた第一原理バンド計算によって、組成や温度による複雑な符号の変化、非対角電気伝導率の大きさなどが極めてよく説明できることが明らかになっている。



#### 5. 自己評価 :

本研究の最終目標は「反強磁性ハーフメタルという性質を持つ物質を作り出す」ことでありテーマ自身の設定は、(実現可能性を含めて)極めてチャレンジ性の強いものであった。しかしながら現実にそういう物質群が発見できれば、固体物質科学の新しいカテゴリーとして貴重であるとともに応用的にも大きな可能性が広がると考えられ、さきかけ研究「状態と変革」の 1 テーマとして適当なものであったと思われる。まった〈新しい物質のカテゴリーということもあって、物質設計の指針の確立が最優先課題であった。こういうねらいでこの物質探索をしている研究は私自身を含めそれほど多くないのではないかとその点では自負している。本研究では、若干の理論的研究および強磁性ハーフメタルの物質設計を手がかりに、2 種類の磁性金属イオンに電気伝導性と局在ス

ピンの性質を付与し、磁性と電気伝導の相互作用を介して反強磁性ハーフメタルを実現できないかと考えたわけであるが、結果として反強磁性ハーフメタルを実現することができなかった点で、内心忸怩たる思いがある。この「ダブルペロブスカイトを利用する」ということ自体は悪くないアイデアであると考えているが、いろいろ試してみた結果、そう簡単に実現できることではないことも明らかになった。特に、交互に2種類のイオンが整列していることが固体中の電子の遍歴性を減少させ、多くの場合、金属化することに困難を生じせしめる要因となっているのではないかと考えている。当たり前の事であるが、物質探索は実際に作って見ないと本当には何が起こるかわからないというのが難しさでもありまた面白さでもある。研究の途中から、反強磁性ハーフメタルを作る」ということを念頭におきつつも、ひとつのアイデアに固執することなくいろいろな系で現象を探してみようとしたのが、マグネリ相バナジウム酸化物やルテニウム酸化物の研究につながった。こういう自由度(度量)のあるさきがけ研究の趣旨にどれほど救われたかわからない。今後とも「反強磁性ハーフメタルの創製」という夢だけは大切に育てていきたい。

#### 6. 研究総括の見解：

銅酸化物高温超伝導体の発見(1986年)以来、3d電子系を含む膨大な種類の金属酸化物の新規な物性に関する意欲的な研究が現在も世界中で盛んに行われている。本研究者はこの分野でのわが国の少壮気鋭研究者の一人であり、「反強磁性半金属相」の実現とその応用の開拓という野心的目標を掲げて本領域に参加した。この分野では、研究者が直感に基づいて特定の物質群に狙いを定め、組成を連続的に変えた多量の試料を作製し、磁性、電導性などの物性測定を組織的に行うという鉅脈探索型の研究スタイルがとられている。本研究者の3年間の活動も、このような困難を極める探索研究の連続であった。その間の経緯は年度ごとの領域会議で詳細に報告され、その進展が注目されていたが、研究終了時点では残念ながら上記の目標を実現するには到らず、電子-スピン-軌道の自由度を有するこの種の物質系の複雑さをあらためて認識させた。しかし、3年間にわたる本研究者の不屈の研究は、最終目標の達成に不可欠な「さきがけ」的挑戦であり、大きな困難を伴う3d電子系物質の開拓に敢えて挑む姿勢と経験が今後の活躍の基盤になると期待できる。

#### 7. 主な論文等：

原著論文：

1. C. Urano, A. Asamitsu, N. Takeshita, N. Mori, M. Kosaka, and Y. Uwatoko, 'Universal Phase Diagram and Nontrivial Transport Phenomena around Quantum Critical Point in Magnetite Phase  $V_nO_{2n-1}$ ', to be submitted.

口頭発表：

1. 「マグネリ相バナジウム酸化物  $V_nO_{2n-1}$  の輸送現象」  
浦野千春、菊池善明、朝光敦、  
日本物理学会 第55回年会(新潟大学) 2000年3月

2. 「マグネリ相バナジウム酸化物  $V_nO_{2n-1}$  の高圧下輸送現象」  
浦野千春、菊池善明、朝光敦  
日本物理学会 第56回年会(中央大学) 2001年3月
3. 「 $La_{2-x}Sr_xNiRuO_6$  の単結晶作製及び物性測定」  
菊池善明、浦野千春、朝光敦  
日本物理学会 第56回年会(中央大学) 2001年3月
4. 「 $La_{2-x}Sr_xNiRuO_6$  の構造解析と物性測定」  
菊池善明、浦野千春、朝光敦  
日本物理学会 第56回分科会(徳島大学) 2001年9月