

## Y- Sr- Ti酸化物および近藤半導体CeRhAsの金属・非金属転移と電荷・格子異常

伊賀 文俊<sup>a</sup>, 内平 和幸<sup>a</sup>, 坪田 雅己<sup>a</sup>, 倉宗 一郎<sup>a</sup>, 田邊 裕樹<sup>a</sup>, 竹村 征樹<sup>a</sup>,  
笹川 哲也<sup>a</sup>, 梅尾 和則<sup>a</sup>, 高島 敏郎<sup>a</sup>, 西堀 英治<sup>b</sup>, 高田 昌樹<sup>b</sup>, 坂田 誠<sup>b</sup>,  
加藤 健一<sup>c</sup>, 青柳 忍<sup>c</sup>

<sup>a</sup> 広島大学大学院先端物質科学研究科, <sup>b</sup> 名古屋大学大学院工学研究科,  
<sup>c</sup> 高輝度光科学研究センター

### 背景

金属非金属転移 (MIT) の一種である巨大磁気抵抗を顕現するペロブスカイト型Mn酸化物系は、次世代の超高速素子の有力候補である。現在ナノテクノロジーの発展と共にスピントロニクスという新たな分野が学問的にも産業的にも興隆してきている。我々はペロブスカイト型Ti酸化物系のMITについて様々な物性研究を進めているが、強磁性転移によるMITを生じるMn系との違いは、常磁性であっても、150-200K前後の高い温度でのMITが生じることである。一般に強相関酸化物系では軌道、電荷、スピン、格子の4つの物理的自由度の絡み合いによって、巨大なMITが生じると理解されている。しかし、Ti系では格子と電荷の自由度だけでMITを説明できる。(Y, Ca)TiO<sub>3</sub>では電子相関によって保たれていた絶縁体状態が、キャリアドーピングによってその相関を弱めていく時に、臨界点で一気に金属相に移るのではなく、格子不安定性から空間的に2相分離が起こることが、我々の最近の研究により明らかになった。通常、このような相分離が起こる時は、大きな歪みの為に、履歴を繰返すことで試料全体にcrackが走り、物性の再現性を得にくいことが多い。しかし、(Y, Ca)TiO<sub>3</sub>の相分離は、格子歪みもわずかで、温度履歴に対して再現性があり、長寿命のスイッチング素子としての応用が期待される。今回はCaをよりイオン半径の大きいSr<sup>2+</sup>や、イオン半径も大きく価数も大きいLa<sup>3+</sup>で置換して、この相分離の

安定性と関連の深い2種類の格子歪み、TiO<sub>6</sub>八面体構造の伸び縮みを示すヤーンテラー歪み (JTD) と、Ti-O-Ti結合角の置換濃度による変化を調べる。これらの評価と、物性との比較を行っていき、相分離型スイッチング素子開発の指針を探る。

また、今回2次の金属非金属転移として知られる別のタイプの強相関半導体、近藤半導体CeRhAsの格子歪みについても調べた。この物質はもともと局在性の強いCeのf電子と伝導電子が混成することでエネルギーギャップを作る系である。室温よりわずかに高い360K以上でLiGaGe型六方晶で、それ以下ではε-TiNiSi型の斜方晶に構造相転移することが今回の研究で明らかになった。興味深いのは、この構造相転移がおこるときに2倍の長周期構造を伴うことである。更に低温にすると、230K、160Kで次々と3倍周期の様々なタイプの長周期構造を誘起する。それに伴ってエネルギーギャップも大きく発達していくように見える。近藤半導体で、格子歪みがエネルギーギャップ発達を增強すると思われる初めての例であり、これらの機構についても構造物性の観点から探っていく。

### 実験

実験は高分解能粉末X線回折を行えるBL02B2の大型デバイシェラーカメラを用いて行われた。粉末化する前のTi酸化物、CeRhAsはいずれも純良な単結晶であり、これらをアルミナ乳鉢などで粉碎し、アルコールを

用いた時間差沈澱法により、粒径の揃った微細粉末粒子を得た。それぞれの沈澱時間は、酸化物では30-60分程度の粉碎後、15-30分の沈澱による上澄みを用いたが、CeRhAsは金属間化合物のため軟らかく、粉碎時に歪みが生じやすい。15-30分の粉碎、5-10分の短時間沈澱上澄み液を用いることで歪みの影響を軽減させた。

粉末試料は0.3mm  $\phi$  のソーダガラス製キャピラリーチューブにしっかりとつめて、室温以下では液体窒素吹き付け、室温以上では高温バーナーであぶり、450K迄測定した。

使用した波長は、Ti酸化物系ではYの吸収端によるバックグラウンドの増大を避けるため、0.75Åで、CeRhAsはRhの吸収端を避けるため、0.55Åとした。

各温度での回折線はイメージングプレートに撮影し、回折線画像から1次元化したデータをRietveld解析によって構造を決め、格子定数の温度変化を求めた。

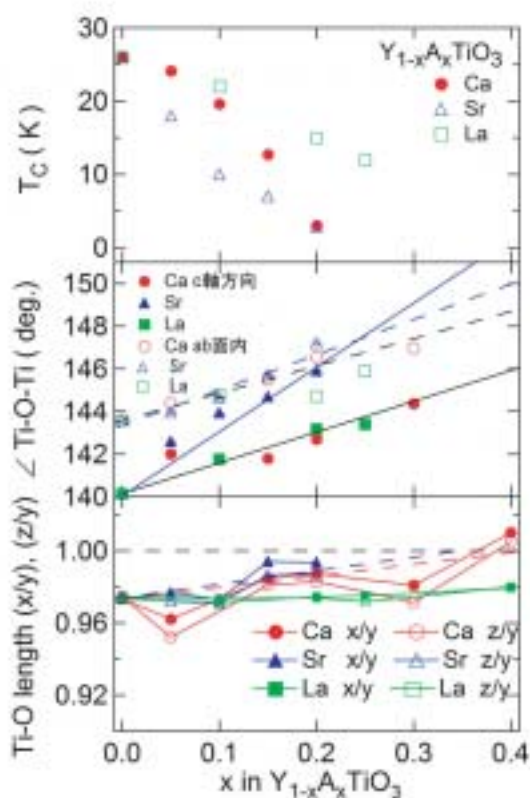


図 1

## 結果及び考察

### 1. 置換合金Ti-酸化物

構造解析の結果明らかとなった $YTiO_3$ のCa, Sr, La置換系のJTDと、Ti-O-Ti結合角の置換濃度による変化を図1に強磁性キュリー温度とともに示す。ここでJTDは、最も長いy軸Ti-O結合長で他の軸方向の結合長を規格化して表現した。

Ca, Srなどの2価イオン置換系では、JTDはMITを起こす濃度0.4で1に収束する振る舞いを示すことが分かる。 $YTiO_3$ の強磁性は置換量0.2でほぼ消えており、これはTi-O-Ti結合角が147.5度の時に対応している。

La置換系はキャリアドーブとならない置換系であるが、JTDは0.4迄置換しても殆ど変化していない。強磁性磁気秩序は弱められるものの、常磁性に変わるのではなく、反強磁性へと変化するところが、2価イオン置換系と大きく異なる点である。しかし、強磁性が消えるのはTi-O-Ti結合角が147.5度の時で、置換イオンの価数によらない。従って超交換相互作用で磁性が決まるといってよい。

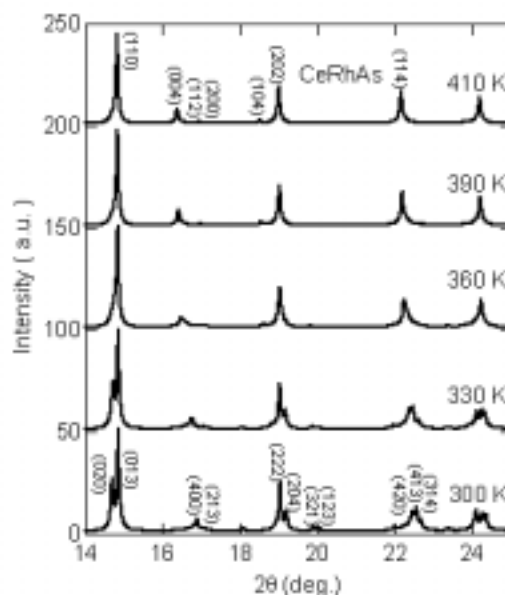


図 2

## 2. 近藤半導体CeRhAs

図2にCeRhAsの粉末X線回折パターンの温度変化を示す。300Kでの斜方晶 $\epsilon$ -TiNiSi型(空間群Pnma)のパターンは、 $T_1=360$ K以上では六方晶LiGaGe型(空間群P6<sub>3</sub>mc)のパターンに変化する。この構造相転移に伴って、a軸長が顕著に増大するが、3倍長周期構造を発生させる $T_2=235$ K、 $T_3=165$ Kでも不連続に変化する。 $T_1$ での伸びは $\epsilon$ -TiNiSi型におけるa軸方向のCe-原子のジグザグ鎖が、LiGaGe型では直線となることに起因する。

### 今後の課題

金属非金属転移(MIT)を利用したスイッチングは、トリガーとして電場や磁場を、環境によっては圧力(ニードル圧着による局所歪み等)を用いる事が考えられる。Ti酸化物系はスピン自由度を失っているため、強磁場下での磁気シールドフリーの素子として非常に有望である。しかし、ナノスケールでも相分離が安定に出現しうるのかまだ不明なので、この評価が今後必要である。CeRhAsは、今後長周期構造の形成機構を探っていく。

### 参考文献

1. K. Kato et al., J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 2082-2085 (2002).
2. T. Sasakawa et al., Phy. Rev. B **66**, 041103(R)1-4 (2002).

### 発表論文

日本物理学会(立命館大)で関連発表多数