

2005年度修士論文

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の金属-絶縁体転移
近傍におけるホール効果

理工学研究科 物理学専攻

博士前期課程

物質科学研究室

B0476011 中原 正道

目次

第 1 章	序論	3
1.1	緒言	3
1.2	本論文の構成	4
第 2 章	ペロブスカイト型マンガン酸化物の基礎物性	5
2.1	結晶構造	5
2.2	Mn の電子構造	6
2.3	Mott 絶縁体	8
2.4	バンド幅制御	8
2.5	フィリング制御	10
2.6	2重交換相互作用	11
2.7	超交換相互作用	12
2.8	$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の基礎物性	14
2.8.1	磁気および軌道秩序	14
2.8.2	$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の電子相図	15
第 3 章	実験方法	18
3.1	単結晶作製	18
3.2	結晶構造評価	20
3.2.1	粉末 X 線 Rietveld 構造解析	20
3.2.2	背面 Laue 法	23
3.3	電気抵抗率測定	24
3.4	Hall 抵抗率測定	25
3.5	磁化測定	28
第 4 章	金属-絶縁体転移点近傍 ($x=0.25$ 近傍) における Hall 効果	30
4.1	はじめに	30
4.2	強磁性体における Hall 効果	33
4.2.1	異常 Hall 効果	33
4.2.2	Hall 係数の導出	34
4.3	実験結果	36
4.3.1	金属-絶縁体転移点近傍 ($x=0.25$ 近傍) における Hall 効果	36
4.4	本章のまとめ	45

第 5 章	電荷軌道整列絶縁体転移点近傍 ($x=0.50$ 近傍) における Hall 効果	46
5.1	はじめに	46
5.2	実験結果	46
5.2.1	$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.50$)	46
5.2.2	電荷軌道整列絶縁体近傍	47
5.3	本章のまとめ	52
第 6 章	<i>A</i> -type 反強磁性相 ($x=0.55$ 、 0.60) における Hall 効果	53
6.1	はじめに	53
6.2	基礎物性	55
6.3	実験結果	58
6.3.1	$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.55$) における Hall 効果	58
6.3.2	$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.60$) における Hall 効果	63
6.4	本章のまとめ	66
第 7 章	本論文のまとめ	68
7.1	まとめ	68
7.2	今後の課題	69
参考文献		70
謝辞		73

第1章 序論

1.1 緒言

遷移金属や希土類金属においては、多数の電子が互いに強い相互作用を及ぼしあいながら存在しており、自由電子モデルは破綻している。このような電子集団を強相関電子系と呼び、電子の持つ電荷、スピン、軌道という3つの内部自由度が結晶の中で複雑に絡み合い、非常に興味深い物性を見せる。

強相関電子系物質の一つであるペロブスカイト型 Mn 酸化物についての研究の歴史は古く、1950年代から行われてきた [1, 2]。近年、銅酸化物における高温超伝導体の発見 [3] を契機にペロブスカイト型酸化物全般が見直され、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ において磁場印加により電気抵抗率が数桁も減少する超巨大磁気抵抗 (CMR: Colossal Magnetoresistance) 効果が発見されたことで [4, 5] 再び注目を集めるようになった。さらに、(反)強磁性と強誘電性を併せ持つ交差相関物質である希土類 Mn 酸化物 (RMnO_3 、 RMn_2O_5 : R は希土類) で電気磁気 (ME: Magnetoelectric) 効果を示すことも報告されている [6]。これらの現象は電子系の強相関効果によって引き起こされている。強相関電子系は CMR 効果や ME 効果などのように電場、磁場、応力、光といった外部からの刺激に対しても大きな応答を示すため、高感度の磁気センサー、HDD の磁気ヘッドの次々世代材料、大容量のメモリーなどへの応用が期待されている。

このようなペロブスカイト型 Mn 酸化物は浮遊帯域溶融法 (FZ 法) により比較的簡単に高品質な単結晶を作製することが出来る。また化学的に堅牢であるため結晶構造を崩すことなく元素置換が可能であり、希土類イオンをイオン半径や価数の異なるアルカリイオンなどで置換することで Mn の電子バンド幅制御やフィリング制御が出来る。そのため、試料パラメータを系統的に変化させて相制御を行うには適している。

上述のように強相関電子系における CMR 効果や金属-絶縁体相転移など多彩な現象において重要な役割を果たしているのがキャリアである。バンド幅制御やフィリング制御によってキャリアの性質は様々に変化する。そのキャリアの性質について調べることで CMR などの強相関電子物性を解明することができる。そこで本研究では、キャリアの性質を調べる一般的な方法である Hall 測定を、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶に存在する様々な相転移点近傍や磁気秩序相下において行うことで、スピン軌道とキャリアの相関を調べることを目的とした。

1.2 本論文の構成

- 第2章では本研究で扱うペロブスカイト型 Mn 酸化物の基礎物性について説明する。
- 第3章では本研究で用いた実験方法について説明する。
- 第4章では $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の金属-絶縁体転移点近傍 ($x=0.25$ 近傍) における Hall 測定の結果について述べる。
- 第5章では $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の電荷軌道整列絶縁体転移点近傍 ($x=0.50$ 近傍) における Hall 測定の結果について述べる。
- 第6章では $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の A-type 反強磁性相 ($x=0.55, 0.60$) における Hall 測定の結果について述べる。
- 第7章では今回の研究を通してのまとめと今後の課題について述べる。

第2章 ペロブスカイト型マンガン酸化物の基礎物性

2.1 結晶構造

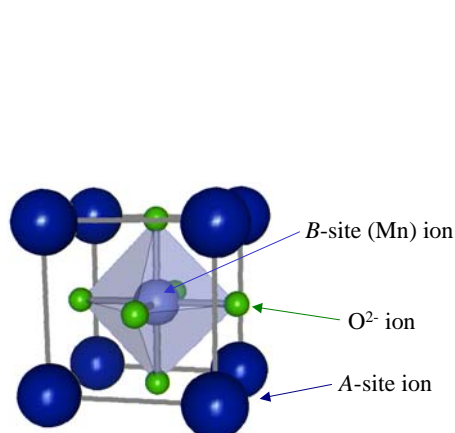


図 2.1: 単純ペロブスカイト型構造
(立方晶 $Pm\bar{3}m$)

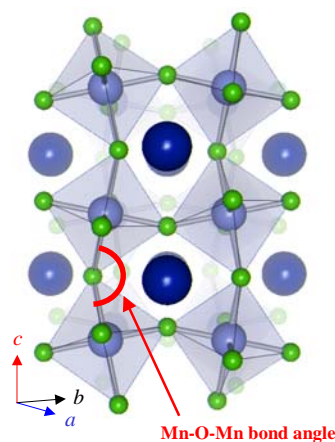


図 2.2: 歪んだペロブスカイト型構造
(斜方晶 $Pbnm$)

まず始めに、ペロブスカイト型 Mn 酸化物の結晶構造について述べる。ペロブスカイト型構造は一般的に ABX_3 (A, B : 陽イオン, X : 陰イオン) という化学式で表される。A サイトを希土類やアルカリ土類イオン、B サイトを $3d$ 、 $4d$ 遷移金属イオンなどが占有する。そして X サイトには酸素やハロゲンなどが入るのが普通である [7]。本研究の対象物質である $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ は、A サイトに 3 価の Nd イオンと 2 価の Sr イオン、B サイトに Mn イオン、X サイトに O イオンが入ったペロブスカイト型 Mn 酸化物である。図 2.1 は理想的なペロブスカイト型の構造であり、A サイトイオンが立方体の各頂点に位置し、その中心のサイトに B サイトイオン、立方体の各面の中心に酸素イオンが配列している。この 6 個の酸素イオンが B サイトイオンを囲むように BO_6 八面体を形成し、各八面体が頂点の酸素イオンを共有するようにして 3 次元的なネットワークを作っている。A サイトイオンは、これらの八面体を支える役目を担っているが、この BO_6 八面体のあいだを埋めるほど十分に大きなイオン半径を持つことは少なく実際には図 2.2 のように歪んだ形をとることが多い。この歪みにより B-O-B の結合角が理想的な 180° からずれてしまう。

ペロブスカイト型構造は化学的に堅牢であり、ペロブスカイトの基本構造を保ったまま、非常に広い組成範囲で A サイトイオンや B サイトイオン置換することが出来るという利点がある。イオン半径の異なる元素で A サイトイオンを置換すると Mn-O-Mn の結合

角が変化し(バンド幅制御)、その結果 Mn の e_g 電子が隣りのサイトへ飛び移る確率(トランスファー)も変化する。また3価の希土類イオンを2価のアルカリ土類イオンで置換すると Mn の価数を3価から4価に変化させることが出来(フィリング制御)、Mn にホール(正孔)をドーピングすることになる。詳しいバンド幅、フィリング制御については後述する。

2.2 Mnの電子構造

ペロブスカイト型酸化物においては、B サイトイオンの $3d$ 電子が電気伝導や磁性に重要な役割を果たしている。ここでは Mn イオンの電子構造を $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の母物質である NdMnO_3 結晶を例にして説明する。

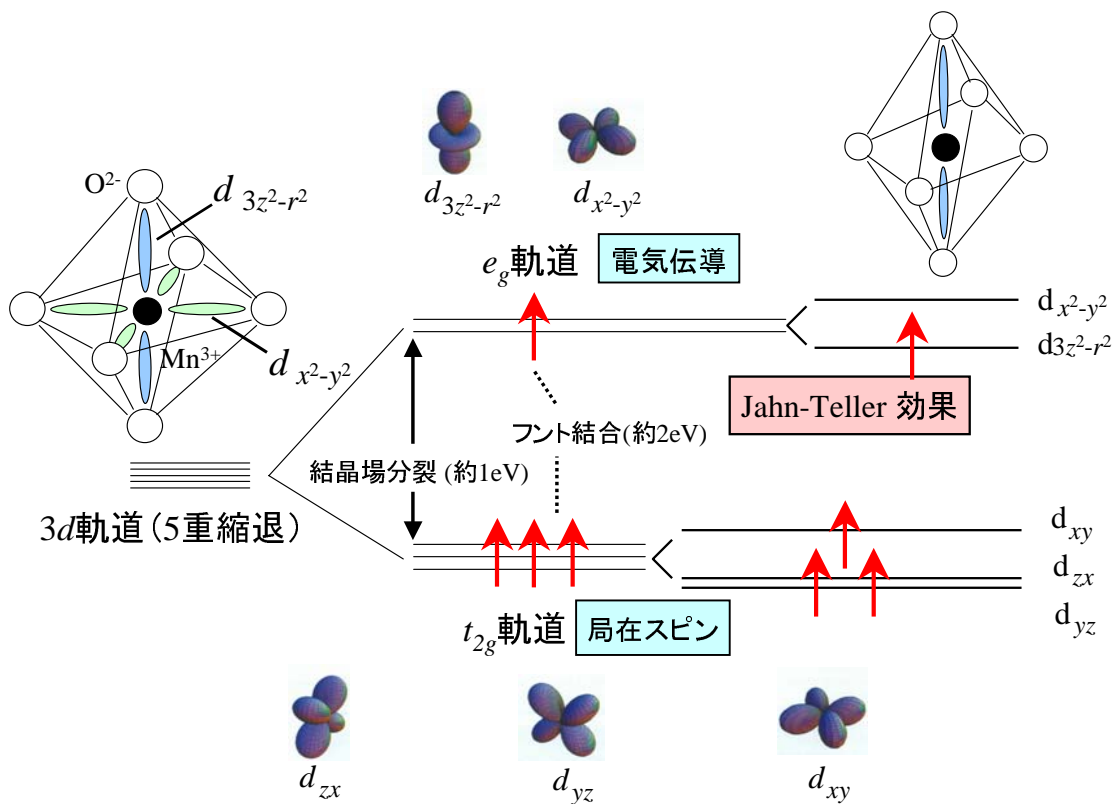


図 2.3: $\text{Mn}^{3+}(3d^4)$ イオンの $3d$ 軌道の電子状態の模式図

NdMnO_3 結晶中では、Nd イオンが+3 価、O イオンが-2 価となるので、Mn イオンは+3 価となる。 Mn^{3+} は最外殻の $3d$ 電子軌道に 4 個の電子が存在している。この Mn^{3+} がフリーな状態で存在している場合、 $3d$ 軌道は 5 重縮退 (スピンの向きも考えれば 10 重縮退) をしている。しかし、 NdMnO_3 結晶中では Mn^{3+} は O^{2-} が作る八面体の中心に存在しているため、結晶場分裂により $3d$ 軌道の 5 重縮退が解け、酸素が存在する方向に軌道が伸びている 2 重縮退した e_g 軌道 ($d_{x^2-y^2}$ 、 $d_{3z^2-r^2}$) と、酸素を避ける方向に軌道が伸びている 3 重縮退した t_{2g} 軌道 (d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx}) に分裂する。電子と O^{2-} はお互いに負の電荷をもつので Coulomb 反発力が発生するため、 e_g 軌道のほうが t_{2g} 軌道よりもエネルギーが高くなり、結晶場分裂による両軌道のエネルギー差は約 1eV 程度となる。

Mn^{3+} の $3d$ 軌道にある 4 つの電子はエネルギーの低いほうから入るため、 t_{2g} 軌道に 3 つの電子が入る。残りの一つは結晶場分裂エネルギーだけを考えればスピンの向きを反転させて t_{2g} 軌道に入るほうがエネルギー的に得である。しかし、実際はほとんどの $3d$ 遷移金属イオンの場合、図 2.4 のように全スピン数が最大になるようにスピンの向きを揃えて電子が配置される。これは Hunt 則による結合エネルギー (約 2eV) の方が、結晶場分裂エネルギー (約 1eV) よりも高いためである。実際の Mn^{3+} のスピン配列は図 2.3 に示しているように、 t_{2g} 軌道に 3 つ、 e_g 軌道に 1 つの電子がスピンを揃えて入った高スピン状態 ($S = 2$) をとる。 e_g 軌道の電子は O^{2-} の $2p$ 軌道との混成が強く、この酸素の $2p$ 軌道を介して Mn サイト間を動き回ることによって伝導を担う。一方、 t_{2g} 軌道の電子は O^{2-} の $2p$ 軌道との混成が小さいため Mn サイトに局在しやすく、 $S = 3/2$ の局在スピンを形成している。

MnO_6 八面体が正八面体の場合、 e_g 軌道は 2 重縮退している。しかしこの軌道に奇数個の電子、 Mn^{3+} の場合 1 個の電子が入るとき、対称性の高い格子が自発的に歪むことで対称性を下げ、自身のエネルギーを低くする Jahn-Teller 効果が起こる。この効果によって MnO_6 八面体が歪み、2 重縮退が解けエネルギーが低い軌道に電子が入る。図 2.3 では MnO_6 正八面体が z 軸方向に伸びることで $d_{x^2-y^2}$ 軌道よりも $d_{3z^2-r^2}$ 軌道の方が O^{2-} との重なりが小さくなるので、Coulomb 反発力が弱くなり、エネルギーが低くなった $d_{3z^2-r^2}$ 軌道に電子が入ることを示している。

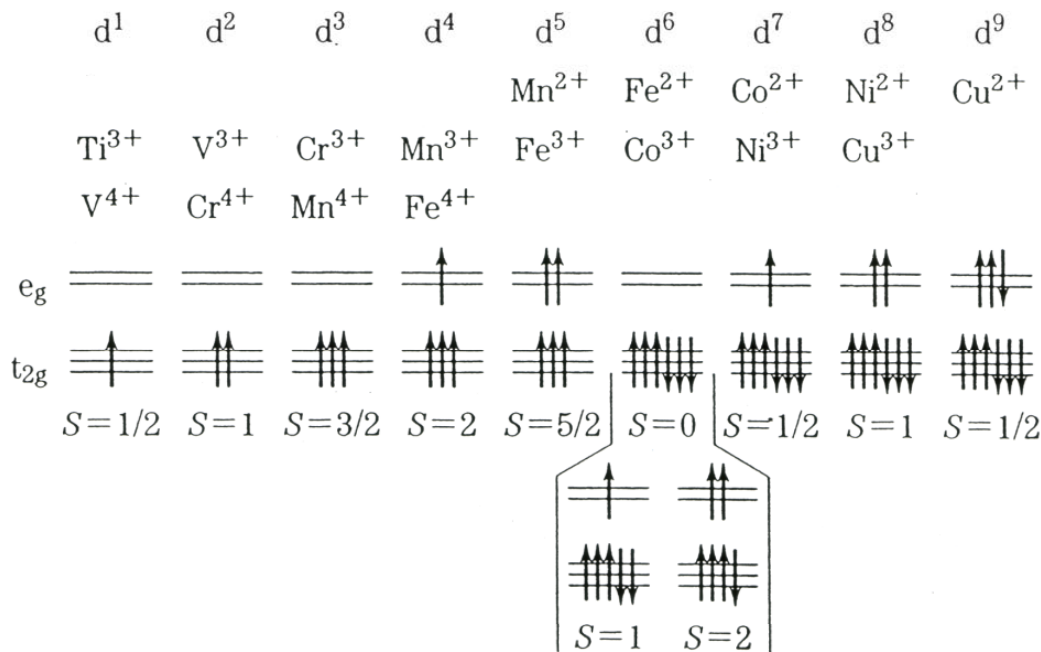


図 2.4: 遷移金属イオンの立方対称の結晶場における $3d$ 軌道の電子状態の模式図

2.3 Mott 絶縁体

Mott 絶縁体とはバンド理論では金属的と予想されるにもかかわらず電子間斥力の効果(電子相関効果)によって実現している絶縁体である。例えば、NdMnO₃ の場合を考える。スピンの向きを考えれば一つの軌道に2個の電子を収容することができるが、お互いのCoulomb 斥力によって e_g 軌道の電子は各 Mn サイトに1個存在するように局在しているので Mott 絶縁体となっている。このとき Mott 絶縁体となるか金属となるかは、Coulomb 斥力によるエネルギーを U 、電子の飛び移りやすさを計るエネルギーを t (電子トランスファー積分)とすると、おおまかに U と t の大小関係によって決まる。もし、 U が t の値を上回ると、電子は各原子サイト上に局在して原子軌道にいるのと似た状態になり、Mott 絶縁体となる。ところが t が大きくなって U の値を超えると電子は非局在化して金属に転移する。この電子相関に起因する絶縁体-金属転移は Mott 転移と呼ばれる。

2.4 バンド幅制御

Mott 絶縁体状態を壊して金属状態を得るにはバンド幅制御とフィリング制御の2通りの方法がある。バンド幅制御とは A サイトを化学置換などで $B-O-B$ ボンド角を調節することで、 t の大きさを制御する方法である。 t が大きくなると、各原子サイトに局在していた電子が波動性を回復し、結晶全体に広がり金属化する。ここでいうバンド幅とは、伝導電子バンドのエネルギー幅のことで、結晶構造や次元、 t などに依存する。

ペロブスカイト型構造に特徴的なバンド幅制御として A サイトイオンを価数を変えずにイオン半径が異なる元素で置換する方法がある。 A サイト置換は Mn-O-Mn の伝導を担うネットワークを直接的に壊すことがなく結晶の歪みをコントロールすることができる。このとき、どの程度理想的な立方晶ペロブスカイト型構造からずれているかを測る指標として、次式で定義される許容因子 (tolerance factor) f が使われている。

$$f = \frac{\langle r_A \rangle + r_O}{\sqrt{2}(r_{Mn} + r_O)} \quad (2.1)$$

$\langle r_A \rangle$ 、 r_{Mn} 、 r_O は各々 A サイトの平均イオン半径、Mn、O のイオン半径である。 f が1に近いほど理想的な立方晶に近くなる。 e_g 電子のトランスファー積分 t は e_g 軌道と酸素の $2p$ 軌道の混成 t_{pd} が重要である。この t_{pd} は Mn-O-Mn のボンド角 α に依存し、ボンド角が大きくなれば (180° に近づけば) トランスファー積分 t も大きくなる ($t \propto \cos^2 \alpha$)。図 2.5 に示すように A サイトのイオン半径を大きくするとボンド角が 180° に近くなり、その結果、 e_g 軌道と酸素の $2p$ 軌道の混成 t_{pd} が大きくなるため金属的になる。逆に、 A サイトのイオン半径を小さくすればボンド角も小さくなるので格子の歪みが大きくなり、 e_g 軌道と酸素の $2p$ 軌道の混成 t_{pd} は小さくなって絶縁体的となる。

図 2.6 はペロブスカイト型 $RNiO_3$ (R は3価の希土類、Ni の形式化数は3価) の許容因子(バンド幅)をパラメータとする電子相図である [8]。図 2.4 に示したように Ni^{3+} の電子状態は Mn の場合と少し異なり、Hunt 結合よりも結晶場分裂のエネルギーが大きいいため低スピン配置をとる。その結果、Ni の t_{2g} 軌道はすべて埋まり、 e_g 軌道に電子が1個存在している。 $R=La$ のときには全温度域で金属状態となっており、 $R=Pr, Nd$ では高温(約

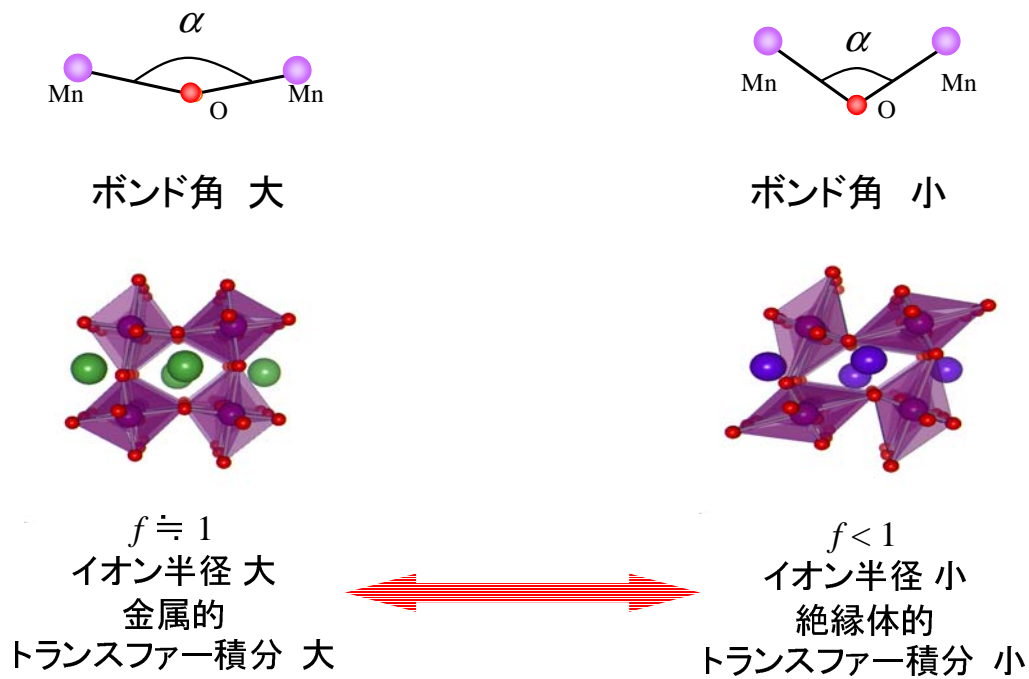


図 2.5: 異なるイオン半径による A サイト置換。イオン半径の大きい元素で置換すると金属的になり、イオン半径の小さい元素で置換すると絶縁体的になる。

100K 以上) で金属状態をとっているが温度を低下させるとある温度で金属-絶縁体転移を起こし、基底状態は反強磁性絶縁体となる。さらにイオン半径を小さくしていくと、すべての温度領域で絶縁体となる。この結果から分かるように、 $R\text{NiO}_3$ 系は典型的なバンド制御型 Mott 転移系である。

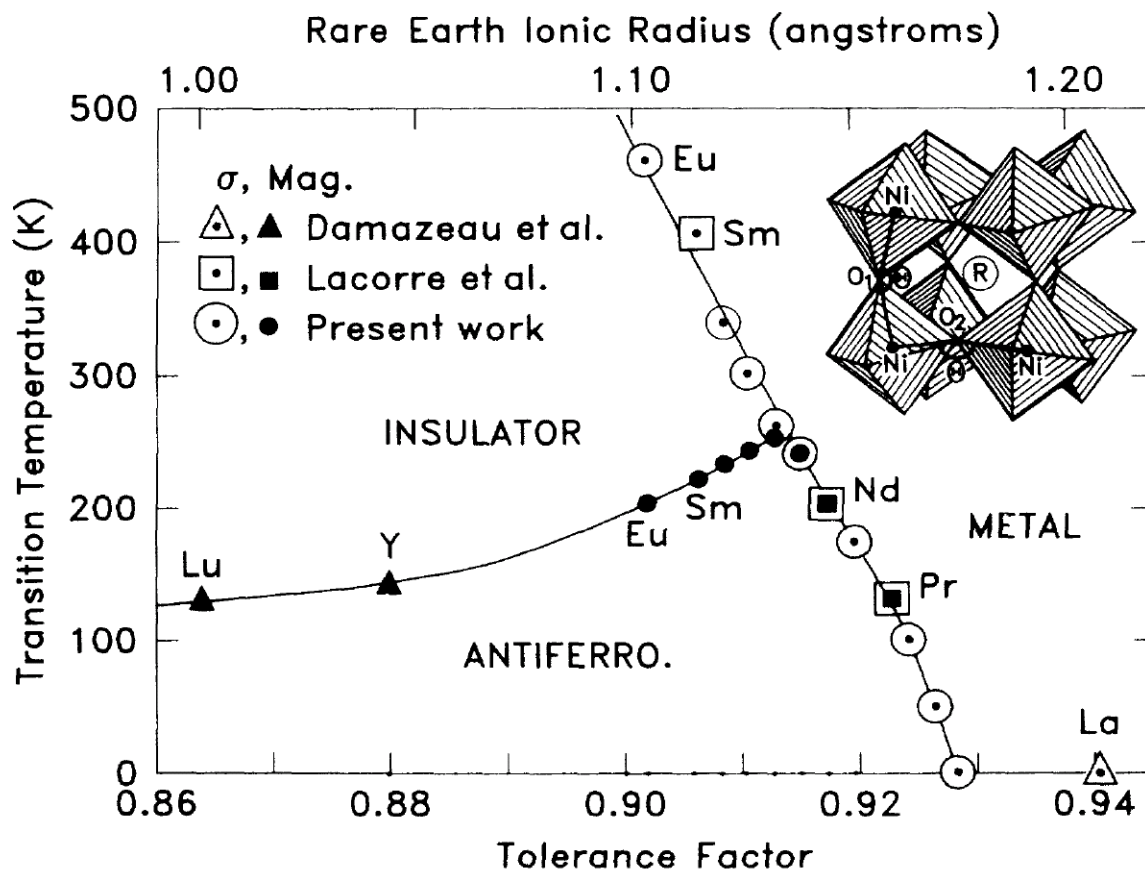


図 2.6: $RNiO_3$ (R は 3 価の希土類) の電子相図。横軸の許容因子はペロブスカイト構造の歪みを表わす指標である [8]。

2.5 フィリング制御

強相関電子系において絶縁体-金属転移を起こすもう一つの方法として、フィリング制御が挙げられる。フィリングとは、バンドの電子の充填の度合いを指す。

一つの軌道に一つの電子が存在する状況を考える (軌道の縮退はないものとする) (図 2.7(a))。この場合、各原子サイトに 1 個ずつの電子が存在し、サイト上の電子間の Coulomb エネルギー U がサイト間のホッピングエネルギー t よりも大きい場合、その基底状態は Mott 絶縁体となる。このとき、各原子サイト上に局在した電子は、 $J = 2t^2/U$ 程度の交換相互作用をもち、スピンの互いに逆を向いた反強磁性状態が安定化される (図 2.7(a))。この状態から電子のフィリングをわずかに減らすことは、図 2.7(b) に示すように、電子の穴 (ホール) を作ることに相当する。このプロセスは半導体におけるキャリアドーピングとの類推から「ホールドーピング」という言葉がしばしば用いられる。実際にホールをドーピングする手段としては A サイトイオンを価数の異なる元素で置換する方法が考えられる。例えば $NdMnO_3$ において A サイトの Nd^{3+} イオンを Sr^{2+} イオンで x ($0 < x < 1$) だけ置換すると、 Mn の平均価数が $3+$ から $3+x$ になる。つまり e_g 軌道に電子がない Mn^{4+}

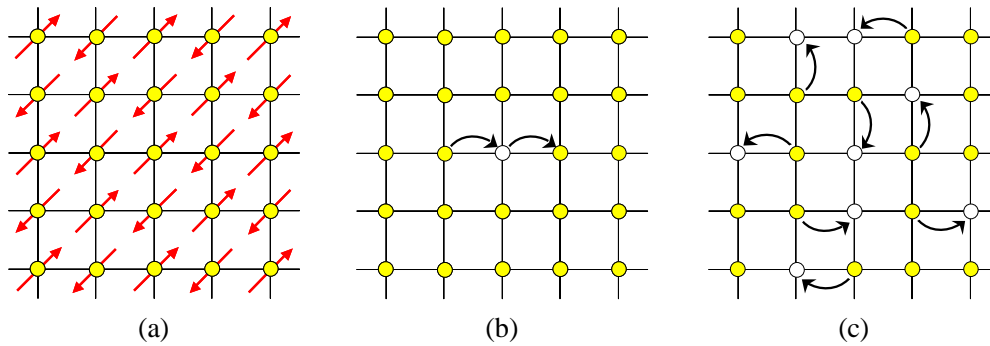


図 2.7: フィリング制御による Mott 絶縁体転移 (a): N 個の格子点にちょうど N 個の電子がある (ハーフ-フィリング) 場合には、Coulomb 斥力エネルギー U がサイト間のホッピングエネルギー t よりも十分大きい時、電子は局在化して (反強磁性的な) Mott-Hubbard 絶縁体となる (b): ホールドーピングによって隙間ができると電子はかろうじて動けるようになる (異常金属相) (c): さらにドーピングが進むと (フィリングが減少すると) バンド理論でよく記述される通常の金属となる [9]

イオンが出来るので、系にホールドーピングしたことになる。

図 2.7(b) のように電子を持たないサイトができると、Coulomb 斥力による束縛のバランスが崩れ、電子はかろうじて動ける様になる。つまり各原子サイトに局在した、電子の「結晶」がわずかな穴 (ホール) ができることによって、融解し、金属状態となるのである。これをフィリング制御型 Mott 転移と呼ぶ。さらにホールドーピングを進めると電子相関 U の効果が弱くなってゆき、通常の金属 (いわゆる Fermi 液体) と変わらなくなっていく (図 2.7(c))。

2.6 2重交換相互作用

2.3 でも説明したように NdMnO_3 は Coulomb 斥力により e_g 電子が Mn サイトに局在し、隣接した Mn サイトのスピンの向きが逆を向いた Mott 反強磁性絶縁体となっている (図 2.8(a))。 NdMnO_3 を Sr^{2+} で置換してホールドーピングをしてやると電子 (ホール) は運動エネルギーの利得を稼ぐために Mn サイト間を飛びまわろうとする。このとき e_g 電子のスピンの向きと t_{2g} のスピンの向きは Hund 則により強磁性的に結合しているため、隣り合う Mn サイトの局在スピンの方向が揃っていないと電子の飛び移りは許されない。その結果、伝導電子は局在スピンを強磁性的に揃えながら Mn サイト間を飛びまわることによって運動エネルギーを稼ぐことになる。これが伝導電子を介した局在スピン間の相互作用による強磁性金属相出現のシナリオであり、2重交換相互作用と呼ばれる [9]。

この2重交換相互作用を用いて Mn 酸化物の強磁性転移温度 (T_C) 近傍で観測される巨大磁気抵抗効果を説明する。隣接した Mn サイトへの電子トランスファー積分 t は局在 t_{2g} スピンのなす相対角度を θ とすると $t = t_0 \cos(\theta/2)$ で与えられる。局在スピンの方向がランダムな方向を向いている常磁性状態 (2.8(b)) では電子のトランスファーはスピン散乱のため小さい。しかし、温度を下げていき局在スピンの方向が強磁性的に整列すると (θ が小さくなれば

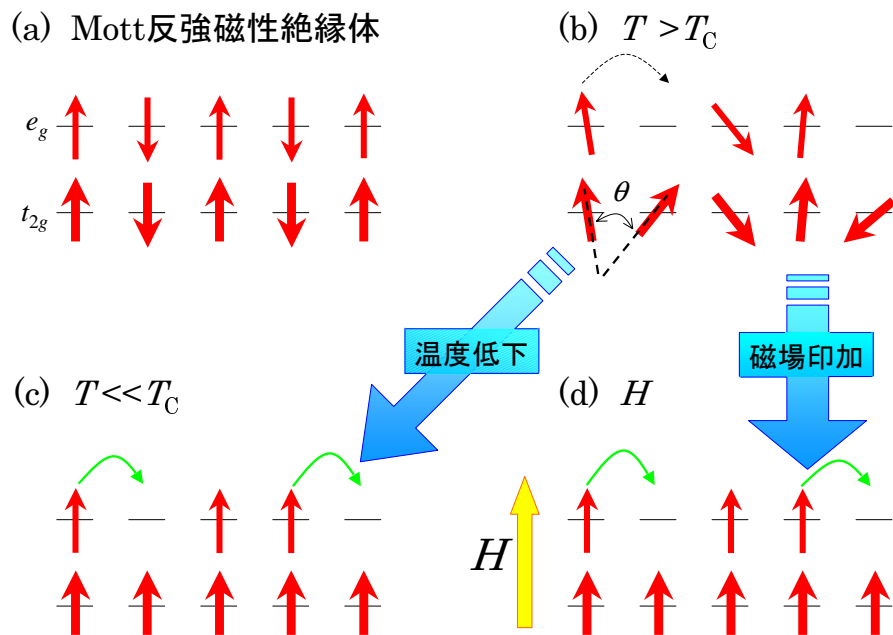


図 2.8: 二重交換相互作用の概念図 (a):ホールドープする前は Mott 反強磁性絶縁体となっている (b):常磁性状態は局在スピンのランダムネスのため電子が散乱されやすい (c):低温の強磁性状態 ($\theta \sim 0$) ではスピンによる散乱がないため伝導が良い (d):(b) に磁場を印加するとスピンの整列し伝導が良くなる

ば)、スピンによる散乱は減少し、その結果トランスファーが増大するので電気抵抗率は減少する(図 2.8(c))。図 2.8(b) の状態に磁場を印加するとランダムな方向を向いていた局在スピンの強磁性的に揃うので、やはり電気抵抗率が減少する(2.8(d))。これが、負の巨大磁気抵抗効果のメカニズムである。

この考え方は Zener [10] によって提案され、

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + h.c.) - J_H \sum_i \sigma_i \cdot S_i \quad (2.2)$$

のような式で表される 2 重交換モデルで簡潔にまとめられる。ここで $\langle i, j \rangle$ は最隣接原子間について和をとり、 J_H は Hunt 結合エネルギー、 σ_i は e_g 電子のスピン、 S_i は t_{2g} 電子のスピンを意味する。右辺の第一項は伝導を担う e_g 電子の隣接 Mn サイト間のトランスファー積分を表し、第二項は Mn サイト内の e_g 電子のスピン σ_i と t_{2g} 局在スピン S_i の間の強磁性的 Hunt 結合を表す。

2.7 超交換相互作用

超交換相互作用とは、Mn 酸化物などの遷移金属酸化物において O イオンを介して隣合う 2 つの局在した遷移金属上のスピン間に生じる相互作用のことである。多くの化合物において磁性原子間に非金属原子が介在するため、直接交換相互作用は小さいと考えられる。このような、磁性原子間に非金属原子が介在している場合でも、磁性原子間に中間の非金属原子を媒介とした交換相互作用がはたらく可能性を Kramers が提案し、Anderson

がその理論を展開し、Kanamoriらはそれをよりくわしく実際の磁性体に適用できる形で示した [11, 12]。

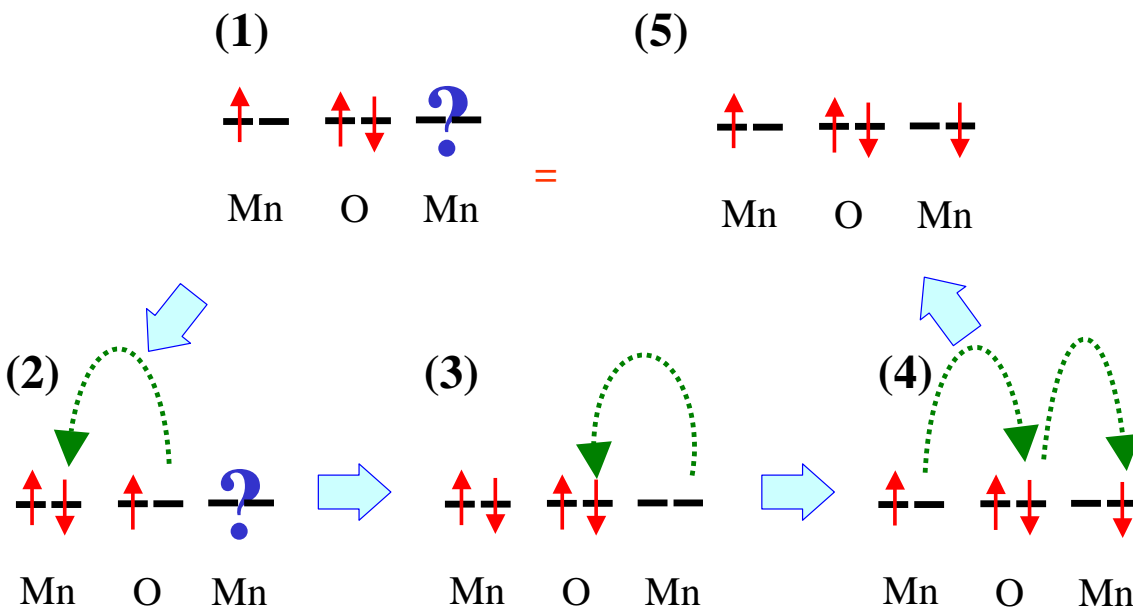


図 2.9: ペロブスカイト型 Mn 酸化物における超交換相互作用の説明

ここでは例として図 2.9 のような Mn-O-Mn の 180° 鎖の場合を用いて超交換相互作用について説明する。交換相互作用を引き起こすには図 2.9(1) の基底状態における配置から電子の移動が行われ、励起状態を作った後に再び基底状態に戻る過程が必要とされる。

まず、O イオンの軌道から左側の Mn イオンの軌道へ電子を 1 個移動させることを考える。すると、図 2.9(2) のような電子配置を持つ励起状態となる。このとき、O イオンの軌道には 2 個の電子が存在しているのだが、O イオンの軌道から Mn イオンの軌道へ移動できる電子は Hunt 則に従うスピンを持つものに限られる。つまりこの場合、Mn イオンの軌道の上向きスピンは埋まっているので移動するのは下向きスピンになる。次に O イオンの軌道から電子を 1 個移動させたので、O イオンの軌道が電子 1 個分空く。その空いた O イオンの軌道を埋めるために、右隣の Mn イオンの軌道から電子が飛び移る (図 2.9(3))。つまり、右隣の Mn イオンの軌道から移った電子は下向きスピンでなければならない。そして、右隣の Mn イオンの軌道に O イオンの軌道から電子が飛び移り、左隣の Mn イオンの軌道にいる電子が O イオンの軌道に飛び移る (図 2.9(4))。この一連の操作によって元の状態になる。つまり、隣り合った Mn イオンのスピンは反強磁性結合となる (図 2.9(5))。このような相互作用が系全体に発生することになり、最隣接 Mn イオン間のスピン結合は反強磁性となる。これが酸素イオンの軌道を介し、隣りあう Mn イオンのスピン間に働く反強磁性的超交換相互作用のシナリオである。

2.8 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の基礎物性

2.8.1 磁気および軌道秩序

2重に縮退した e_g 軌道に電子が1個あるとき、 e_g 電子には $d_{x^2-y^2}$ 軌道と $d_{3z^2-r^2}$ 軌道の2つの軌道のどちらに入るかという自由度がある。電子相関が強い場合には軌道がサイトごとに規則正しく整列することがある。その状態を軌道秩序 (または軌道整列) と呼ぶ。

スピンおよび軌道秩序の例として、 NdMnO_3 を挙げる。 NdMnO_3 は Jahn-Teller 効果によって軌道縮退が解け、図 2.10 のように $d_{3x^2-r^2}$ 軌道と $d_{3y^2-r^2}$ 軌道が ab 面内で交互に整列した配置をとる。 e_g 軌道が伸びている ab 面内では e_g 軌道間の超交換相互作用によりスピンの強磁性相互作用が働き、 e_g 軌道が伸びていない c 軸方向では t_{2g} 軌道間の超交換相互作用により反強磁性的にスピンの整列する。結局 NdMnO_3 はスピンの ab 面内で強磁性的に揃い、その強磁性面が c 軸方向に反強磁性的に結合した A -type 反強磁性型磁気構造を持つ。一方、軌道は ab 面内で反強磁性的で c 軸方向に強的に揃った軌道秩序構造を持つ [13]。

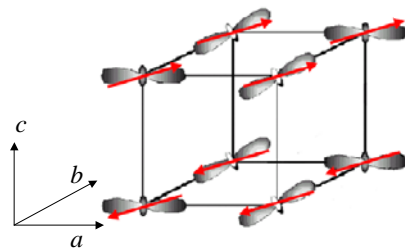


図 2.10: NdMnO_3 の軌道秩序と磁気秩序 (空間群: $Pbnm$)

しかしホールをドーピングした場合、 e_g 電子間の相関が大きくなり (同じサイト上 (オンサイト) の Coulomb 斥力は減少するが、サイト間 (インターサイト) の Coulomb 斥力が増加し)、運動エネルギーを稼ぐことによる得と Coulomb 斥力による損とのバランスにより新たな軌道秩序が実現する。例えば $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.50$) のように一電子バンド幅が比較的狭い系で、電子がちょうど2つの Mn サイトに1個存在するような場合、伝導電子間にはオンサイトのクーロン斥力だけでなく、インターサイトのクーロン斥力が強く働き、低温で電子がお互いを避けあうように局在し、 Mn^{3+} と Mn^{4+} が周期的に配列する。これを電荷整列と呼ぶ。このとき Mn^{3+} サイトの図 2.11 のように $d_{3x^2-r^2}$ 軌道と $d_{3y^2-r^2}$ 軌道に交互に入り八の字型 (ストライプ状) に整列する。この電荷軌道整列状態では伝導電子の遍歴性に起因する強磁性相互作用 (二重交換相互作用) は利かなくなっており、 e_g 軌道の八の字がつくるジグザグのラインに沿って強磁性的に結合し、そのジグザグの強磁性ライン同士は反強磁性的に結合した CE -type と呼ばれる磁気秩序をとる [14]。

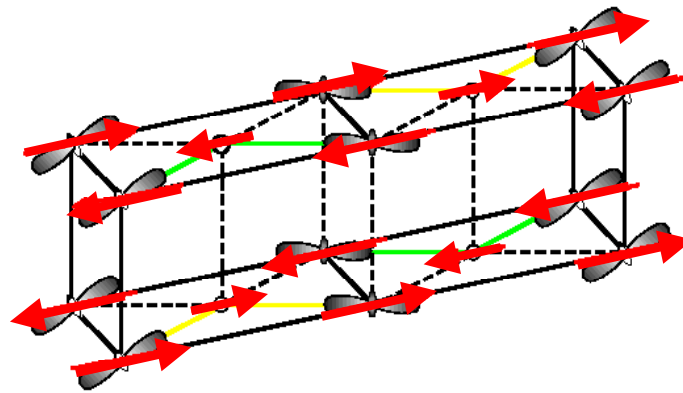


図 2.11: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.50$) 結晶の電荷・軌道・磁気秩序構造。 e_g 電子は $d_{3x^2-r^2}/d_{3y^2-r^2}$ 軌道を交互に占有し、 CE -type と呼ばれる反強磁性磁気秩序をとる。

一方、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶においてホールドーブ量 $x > 0.50$ のオーバードープ域では別の軌道秩序が現われる。例えば、 $x=0.55$ 近傍では $d_{x^2-y^2}$ 軌道が ab 面内に秩序化している (図 2.12(a))。このとき $d_{x^2-y^2}$ 軌道が秩序化している ab 面内を e_g 軌道は動き回ることができ、運動エネルギーを稼ぐことができる。 c 軸方向には軌道が伸びていないので、母物質である NdMnO_3 と同様な A -type 反強磁性体となっている。

0.63 x では図 2.12(b) のように $d_{3z^2-r^2}$ 軌道が整列し c 軸方向に伸びている。磁気秩序は c 軸方向には強磁性的に結合した強磁性チェーンを作り、隣のチェーンとは反強磁性的に結合しており、 C -type 反強磁性体となっている。

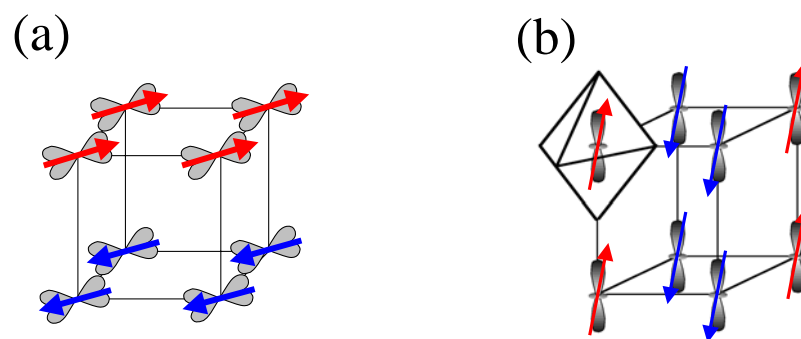


図 2.12: (a) $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.55$) における磁気・軌道秩序 (b) $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (0.63 x) における磁気・軌道秩序

2.8.2 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の電子相図

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ においてホール濃度を変化させることによってどのような電子状態が現われるのか、現在までに報告されている範囲でまとめておく。

図 2.13 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶のホール濃度 x に対する電子相図を示す [15]。各相転移

温度は電気抵抗測定および磁化測定から求めたものである。各結晶構造・磁気構造はX線、中性子回折実験によって決定されたものである [16]。

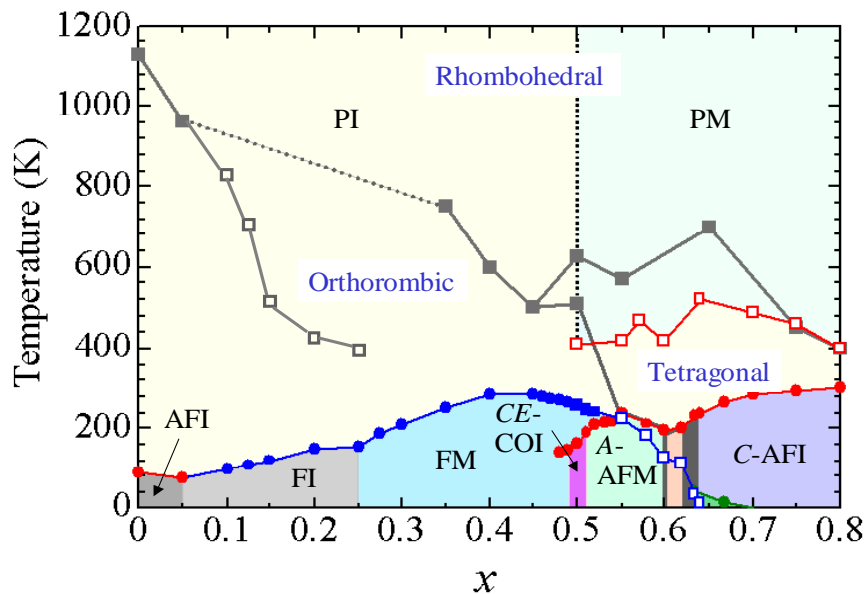


図 2.13: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の電子相図 [15]。図中の PM、PI、AFI、FI、FM、*CE*-COI、*A*-AFM、*C*-AFI はそれぞれ常磁性金属、常磁性絶縁体、反強磁性絶縁体、強磁性絶縁体、強磁性金属、*CE*-type 反強磁性電荷軌道整列絶縁体、*A*-type 反強磁性金属、*C*-type 反強時勢絶縁体を表す。

まず、母物質である NdMnO_3 はキャリアとしてホールが導入されていないため、電子の Coulomb 反発力の効果により反強磁性 Mott 絶縁体となっている。この時の e_g 電子の軌道は図 2.10 に示したように $d_{3x^2-r^2}$ 軌道と $d_{3y^2-r^2}$ 軌道が風車のように面内で交互に並び、 c 軸方向には同じ軌道が並び整列しているいわゆる軌道整列状態になっていることが知られている [17]。また磁気構造は面内では強磁性的に揃いその強磁性面が互いに逆向きに重なり合う層状 (*A*-type) 反強磁性磁気構造をとっている。

ホール濃度 $x=0.10$ 付近において、強磁性絶縁体相が出現し、 $x=0.25$ 近傍で 2 重交換相互作用による強磁性金属相になる。このときの電子軌道は等方的な液体状態にあり、 t_{2g} 局在スピンと結合しながら自由に e_g 電子は動くことができる。この領域において、典型的な 2 重交換相互作用に基づく負の巨大磁気抵抗効果が見られる。

$x=0.48$ 付近を境に強磁性金属から反強磁性絶縁体へと変化する。 $x=0.50$ 付近で観測される *CE*-type 反強磁性構造では $\text{Mn}^{3+}:\text{Mn}^{4+}=1:1$ の電荷整列を伴う。価数の異なる 2 つの Mn は ab 面でチェッカーボード状に交互に並び、 Mn^{3+} サイトの e_g 軌道が八の字型に整列し、その八の字が作るジグザグのラインに沿ってスピンは強磁性的に結合し、ジグザグの強磁性鎖間は反強磁性的に結合している (図 2.11 参照)。 ab 面の電荷軌道秩序は c 軸方向に同じ位相で積層するが、 c 軸方向のスピンの向きは反強磁性的に結合している。

$x=0.52$ から、 $x=0.62$ の組成域においては、母物質と同じ *A*-type 反強磁性磁気構造が現れる。この領域ではキャリアが強磁性的にスピンが揃った ab 面内において金属的伝導を示す、擬 2 次元的な金属相になっている (図 2.12(a) 参照)。

さらに、 $0.63 < x$ の領域では、 c 軸方向に伸びたロッド状の軌道 ($d_{3z^2-r^2}$) が整列した絶縁体となる。 c 軸方向に伸びた $d_{3z^2-r^2}$ 軌道と酸素の $2p$ 軌道の混成により、 c 軸方向に2重交換相互作用が働き強磁性チェーンを作り、隣り合うチェーン同士は反強磁性的に結合した C -type 反強磁性磁気構造をとる。(図 2.12(b) 参照)。

このようにホールドープ量の精密な制御によって、様々な秩序状態が出現し、さらに、これらの秩序状態は磁場、電場などの外場によっても制御可能である。このような多様な電子相が現れる根底には、今まで強く意識されてこなかった電子軌道の自由度が重要な役割を果たしていると考えられている [18]。

第3章 実験方法

この章では本実験で用いた試料の作成方法、および各実験の手法について述べる。

3.1 単結晶作製

本実験で使用した $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶試料は全て浮遊帯域溶融法 (FZ法: Floating Zone method) (図 3.3) により作製されたものである。そこでまず、単結晶作製方法について述べる。単結晶作製までの流れとしては図 3.1 のようになっている。

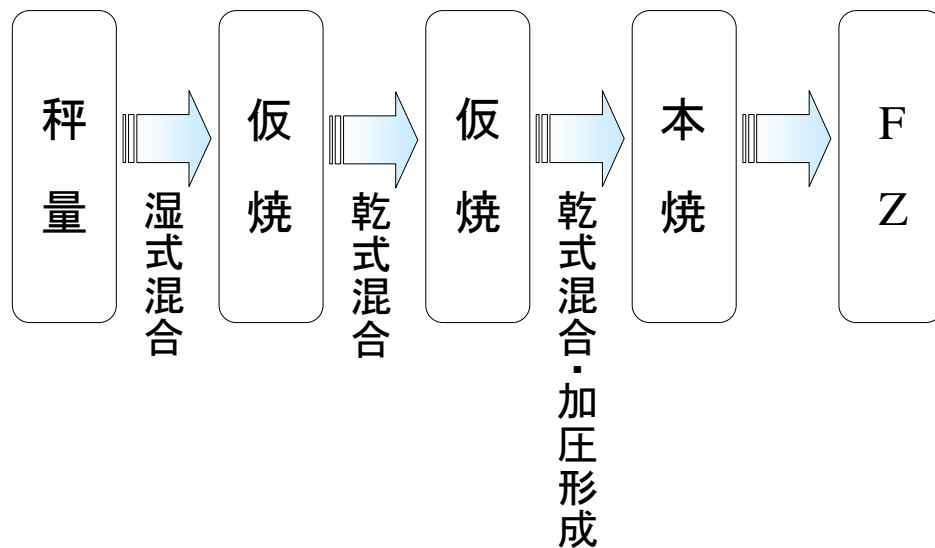


図 3.1: 単結晶作製までのシーケンス

1. 秤量および湿式混合

はじめに、原料となる Nd_2O_3 、 SrCO_3 、 Mn_3O_4 の粉末を電子天秤を用いて所定の比率に秤量する。このとき目的の組成とのずれを少なくするために、各原料粉末の重さの誤差が $\pm 0.0003\text{mg}$ 以内になるように注意しなければならない。秤量した原料粉末をメノウ乳鉢に入れ混合した。各原料粉末がよく混合されるようにここではエタノールを使用した湿式混合を行った。

2. 仮焼および乾式混合

エタノールが蒸発するまで原料粉末を十分混合させたら (約 30 分程度)、アルミナ製のるつぼに移し電気炉を用いて空気雰囲気中で 1000°C で約 15 時間仮焼を行った (図

3.2(a))。固相反応を均一にさせるために仮焼は2回繰り返し行い、仮焼と仮焼のあいだには乾式混合を行った。

3. 加圧形成

仮焼を2回行った粉末を電気炉から取り出し、乾式混合をしたあとゴム風船に詰め、油圧プレス機を用いて $300\sim 400\text{kgf/cm}^2$ 程度の静水圧をかけ、約 $100\text{mm}\times\phi 6\text{mm}$ くらいの棒状になるように加圧形成した。形成する前に原料棒が折れないようにするために、特定の個所に力がかからないようにゴム風船に詰めるとき均一に密に詰め、紙でゴム風船を巻いて圧力をかけた。

4. 本焼

加圧形成した原料棒を高温電気炉に移し、空気雰囲気中で 1400°C で約48時間本焼を行った(図3.2(b))。

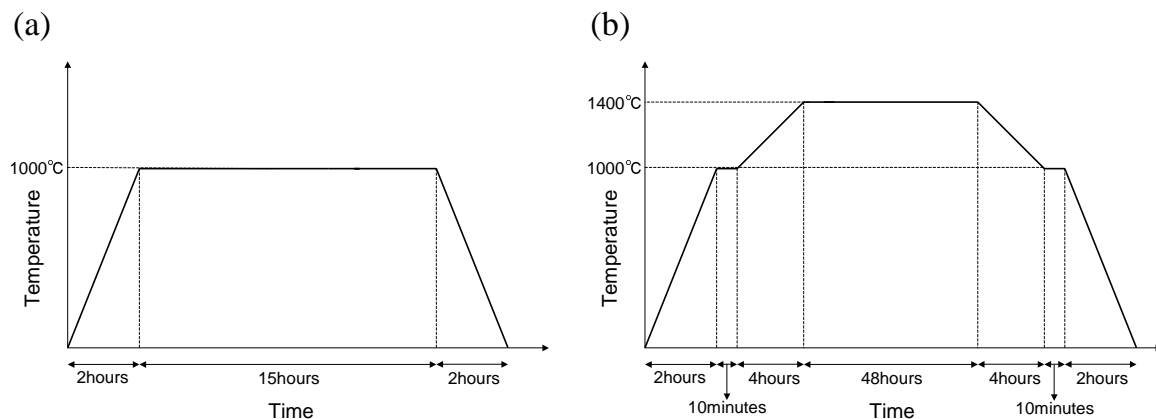


図 3.2: 仮焼 (a) および本焼 (b) のシーケンス

5. 結晶成長

本焼を終えた焼結棒から FZ 法を用いて単結晶試料を作製した。この FZ 法には NEC マシナリー製の赤外線加熱単結晶製造装置を使用した。ここで装置の構成および原理について簡単に説明する。本装置の主要部分は熱源であるハロゲンランプ、回転楕円面鏡、昇降回転機能を持ち試料を固定する上下の主軸で構成されている(図3.3)。回転楕円体の1つの焦点にハロゲンランプが、もう一つの焦点に試料が位置する。ハロゲンランプから出た赤外線が回転楕円体のもう一方の焦点に収束され、主軸に取り付けた試料が熱せられ溶ける。融液を下から種結晶で支えることにより溶融帯が形成される。この状態で上下の主軸を下に動かすことにより試料棒に対する溶融帯の位置が変化し、焦点からずれ冷えた部分は結晶化する。このとき上下の主軸は溶融帯を安定に保つため、および試料の不均一をなくすため互いに逆回転させている。溶融帯をそれと全く同じ組成の原料棒と種結晶で保持しているので、フラックス法などと異なり、るつぼなどからの不純物の汚染がない。また成長雰囲気ガスおよびガス圧を変えることができる。

今回の実験で使用した試料の結晶の成長条件はガス圧は1気圧、成長速度が $6\sim 10\text{mm/hour}$ 、回転速度が 20rpm 程度に設定した。成長雰囲気ガスは作製する試料によって変化さ

せ、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ $x = 0.35$ では Ar 雰囲気中、 $0.35 < x = 0.55$ では空気雰囲気中、 $0.55 < x$ では酸素雰囲気中で成長させた。

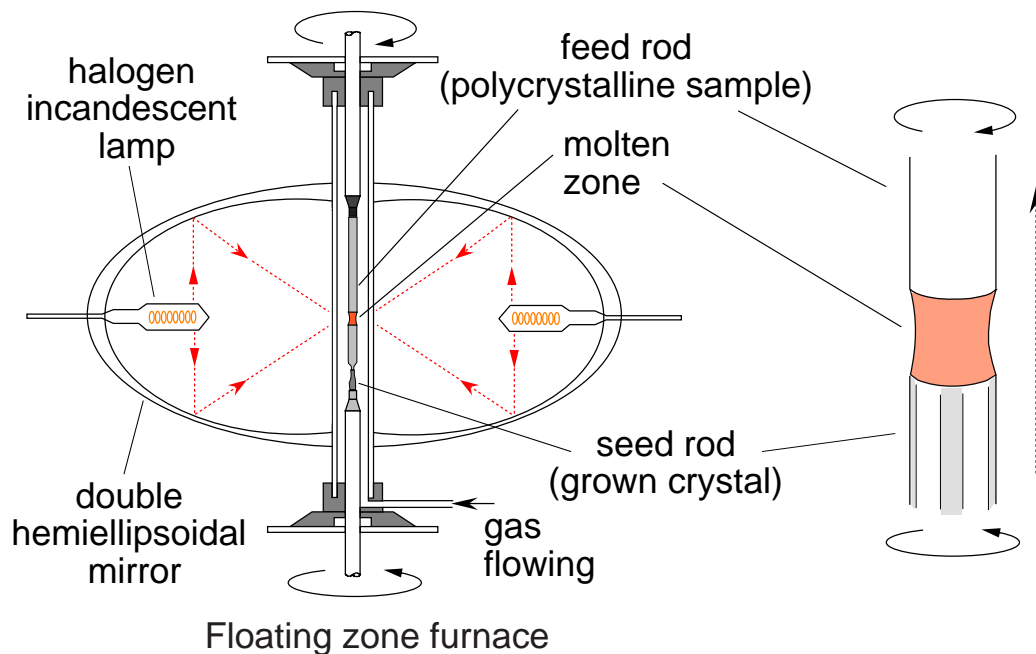


図 3.3: Floating Zone 炉概念図

3.2 結晶構造評価

FZ法により作製した単結晶試料は粉末 X 線回折パターンを測定し、Rietveld 法を用いて解析することで結晶性の評価を行った [19]。また、電気伝導の異方性の影響が強い結晶については背面 Laue 法を用いることで結晶軸に沿って試料の切り出しを行った。ここではそれらの測定方法や原理について説明する。

3.2.1 粉末 X 線 Rietveld 構造解析

実験で使用する単結晶試料に不純物が混入していないか、また結晶の結晶構造や格子定数を調べるために X 線回折装置 (リガク株式会社製 RINT2100) を使用し、粉末 X 線 Rietveld 解析を行った。

測定方法

単結晶試料をダイヤモンドカッターで数 mm 程度切り出し、メノウ乳鉢に入れ粉末状にした。このとき結晶性の破壊を防ぐために、また粉碎した結晶の粒形を揃えるためにエタノールを加えてすり潰した。粒形は出来るだけ細かくし、すり潰した粉末を試料ホルダーに均一になるように平らに敷き詰めた。測定条件は、管球に Cu を使用して、管電流 40mA、管電圧 40kV、ステップスキャン方式によるステップ幅 $0.02^\circ(2\theta)$ 、計測時間 1 秒、

測定角度範囲 $20^\circ \sim 110^\circ(2\theta)$ でスキャンを行い、ピーク強度を測定した。

粉末 X 線回折の原理

図 3.4 のように格子間隔 d をもつ結晶の格子面に波長 λ の単色 X 線を当てたとき、X 線の入射角 θ が Bragg の回折条件

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

を満たす場合、 θ 方向に回折する。また結晶格子の配向が完全にランダムな粉末試料に単色 X 線を入射させれば、いずれかの面が Bragg の条件反射を満たす。粉末 X 線回折法とはこの原理を利用し、無配向粉末試料に X 線を入射し、その回折強度を回折角度に対して測定することにより結晶構造に関する情報を得る方法である。

装置の概念図を図 3.5 に示す。加熱されたフィラメントから発生した電子が Cu ターゲットに衝突し X 線を発生させる。ターゲットから発生した X 線は、試料に対し角度 θ で入射する。 2θ 方向に散乱された X 線は、スキヤッタ・スリット、レシーピング・スリット (共に X 線の幅を制限) を通り湾曲単結晶に入射し、湾曲単結晶の格子定数と Cu K_α 線の波長から決まる回折方向 (θ_m) に散乱された X 線が計数管のカウンターに入射する。試料および計数管を回転させることによって角度 2θ に対する強度分布が観測される [20]。

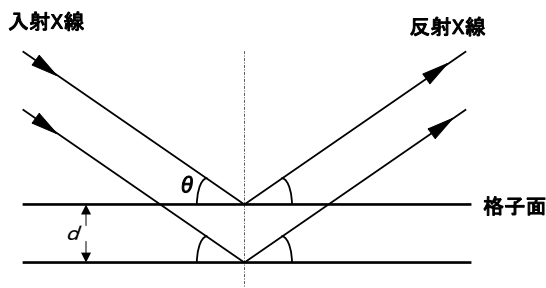


図 3.4: Bragg 反射

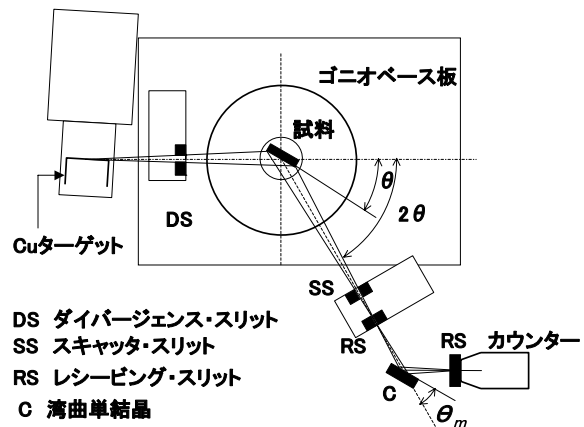


図 3.5: 粉末 X 線回折装置原理

Rietveld 解析

粉末回折パターンは多様な情報を含んでいる。例えば、ピーク位置から格子定数、回折プロファイルの面積 (積分強度) から結晶構造パラメータ (分極座標、占有率、原子変位パラメータ)、プロファイルの広がりから格子ひずみと結晶子サイズ、混合物中の各相の尺度因子から質量分率が得られる。Rietveld 法とはモデルとなる (予想される) 結晶構造から理論的に計算された回折パターンを、実際に観測された回折パターンに非線形最小自乗法を用いてカーブフィットすることにより、格子定数や原子位置などのパラメータを精密化する方法である。図 3.6 に実際測定した X 線回折パターンと Rietveld 法によって求めた理論曲線を示す。

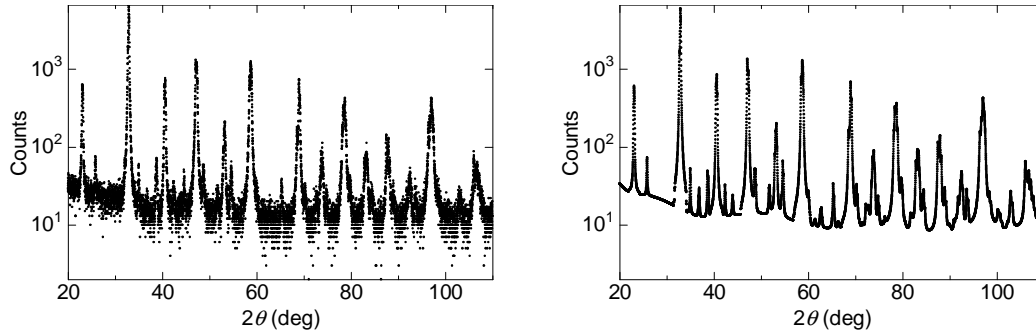


図 3.6: X線回折パターン (左:測定値 右:理論値)

Rietveld 解析では、全粉末回折パターンに含まれている情報を最大限に抽出するために、実測パターンを当てはめる [21]。すなわち、 i 番目の測定点 (回折角: 2θ) に対する観測強度を y_i 、計算強度を $f(2\theta_i; x_1, x_2, x_3, \dots) = f_i(x)$ 、統計的重みを $\omega_i (= 1/y_i)$ としたとき、残差二乗和 $S(x)$

$$S(x) = \sum_i \omega_i (y_i - f_i(x))^2 \quad (3.2)$$

を最小とする 1 組の可変パラメータ x を非線形最小二乗法により精密化する。

回折角 $2\theta_i$ における理論回折強度 $f_i(x)$ はブラッグ反射の強度とバックグラウンド関数 $y_b(2\theta_i)$ の和

$$f_i(x) = s S_R(\theta_i) A(\theta_i) D(\theta_i) \sum_K m_K |F_K|^2 P_K L(\theta_K) \phi(\Delta 2\theta_K) + y_b(2\theta_i) \quad (3.3)$$

に等しい。ここで s は回折装置や測定条件に依存する種々の定数を全て吸収させた尺度因子、 $S_R(\theta_i)$ は Bragg Brentano 光学系における平板試料表面の粗さの補正因子、 $A(\theta_i)$ は吸収因子、 $D(\theta_i)$ は Bragg Brentano 型光学系において照射幅が一定となるように発散角を可変にした自動発散スリットを利用したときの補正因子、 K は Bragg 反射強度に実質的に寄与する反射の番号、 m_K は Bragg 反射の多重度、 F_K は結晶構造因子、 P_K は試料の選択配向を補正するための選択配向関数、 $L(\theta_K)$ は Lorentz・偏光因子、 θ_K は Bragg 角、 $\phi(\Delta 2\theta_K) = \phi(2\theta_i - 2\theta_K)$ は回折プロファイル形を近似するためのプロファイル関数を示す。Rietveld 解析における観測強度と計算強度との一致の程度を見積もるための尺度 [22] として重要な因子を以下に示す。

$$R_{\omega p} = \left[\frac{\sum \omega_i \{y_i - f_i(x)\}^2}{\sum \omega_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (3.4)$$

$$R_e = \left[\frac{N - P}{\sum \omega_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (3.5)$$

$$S = \frac{R_{\omega p}}{R_e} = \left[\frac{\sum \omega_i \{y_i - f_i(x)\}^2}{N - P} \right]^{1/2} \quad (3.6)$$

N は測定データの数、 P は精密化するパラメータの数である。ここで最も重要な因子は、分子が残差二乗和 $S(x)$ に等しい $R_{\omega p}$ である。ただし、 $R_{\omega p}$ の分母は観測強度の総和に等

しいので、回折強度やバックグラウンド強度がこれらの値を大きく左右する。そこで、統計的に予想される R_{wp} の最小値 R_e と実際計算結果の R_{wp} とを比較するための指標 S がフィットの良さを示す実質的な尺度として役立つ。 $S=1$ は精密化が完璧であることを示し、 S が 1.3 より小さければ、満足すべき解析結果といて差し支えない。我々のデータでは、 $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ 結晶に対し $S=1.3\sim 2.5$ の値が得られており、実験室系の X 線源で取得したデータとしては比較的よいフィッティングが得られているといえる。

Rietveld 解析方法

実際の解析にはプログラム RIETAN-2000 を使用した。RIETAN-2000 は泉富士夫氏らが開発した角度分散型回折法によるデータから Rietveld 解析を行うプログラムである [23]。このプログラムでの解析の具体的手順を以下に簡単に示す。

1. 類似な結晶構造を持つ物質における解析結果を初期値として入力する。
2. 原子位置や熱振動パラメータなどの非線形なパラメータを一定にしたまま、格子定数や尺度因子などの線形なパラメータを精密化する。その際、ピークのプロファイルに関するパラメータだけは例外で、過去の解析から最も適当と思える数値を持ってきて一定の値に固定しておく。
3. 線形のパラメータがある程度収束したらば、線形パラメータを固定したまま非線形なパラメータを精密化する。
4. 線形、非線形パラメータが共に収束したらば、ピークのプロファイルに関するパラメータだけを精密化する
5. 一斉に全てのパラメータを精密化する。

3.2.2 背面 Laue 法

背面 Laue 法を用いて結晶軸の切り出した試料を用いて、物性の異方性測定を行った。X 線発生装置として粉末 X 線測定と同様のリガク株式会社製 RINT2100 を使用した。

背面 Raue 法の原理

単結晶試料にコリメーターで細かく絞った連続 X 線を試料に入射すると、結晶の各格子面に対する入射角はおのずから決まるのでブラッグ条件を満たすような波長の X 線が回折をする (図 3.7)。その結果、フィルム上に結晶の対称性を反映したラウエスポットと呼ばれる斑点群が形成される (図 3.8)。この回折斑点から、対応する格子面の方向を求めることができる。回折斑点の指数づけは回転結晶法など他の方法に比べて面倒であり、回折強度の評価は難しいので、構造が未知な物質の解析には用いることは難しいが、方法が簡便であるため結晶方位や対称性など調べるのによく用いられる。

測定方法

結晶軸の切り出しを行う単結晶試料をエレクトロンワックスを使ってカーボンプレートに固定し、いろいろな方向から結晶に連続 X 線を当てられるようにカーボンプレートごとゴニオメーターヘッドに取り付けた。試料に X 線が当たるように位置を調節し、ゴニオメーターヘッドを RINT2000 に設置した。測定条件は粉末 X 線解析のときとは異なり、

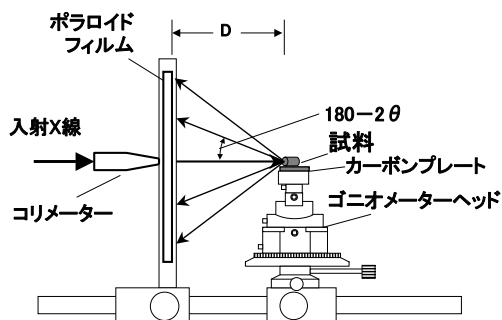


図 3.7: Laue 写真の測定配置

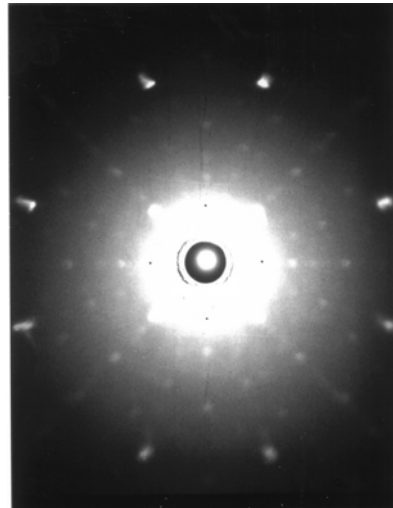


図 3.8: Laue 写真測定例

管球に連続 X 線の発生効率を大きくするため原子番号の大きい W を使い、管電圧 30kV、管電流 30mA、照射時間 50~80 秒とした。結晶軸を特定したらダイヤモンドカッターで結晶軸に沿って切り出しを行った。図 3.8 に実際に測定に用いた試料の結晶面を決定する際に取った Laue 写真を示す。これは $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ $x=0.55$ の $Pbnm$ setting の ab 面を表している。

3.3 電気抵抗率測定

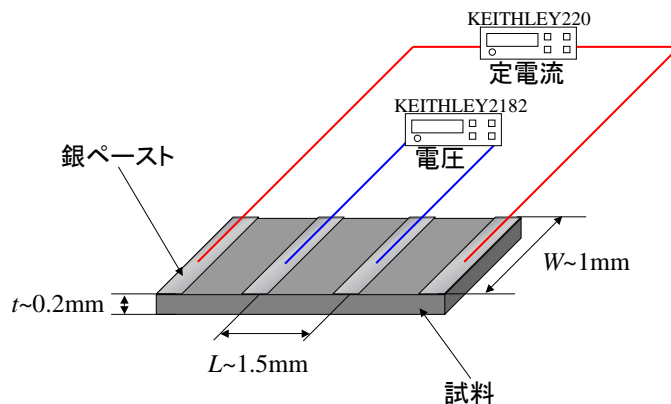


図 3.9: 四端子法概念図

試料をダイヤモンドカッターで $3\text{mm} \times 1\text{mm} \times 0.2\text{mm}$ 程度の大きさに切り出し、図 3.9 のように電極を配置し、接触抵抗による影響をなくするため 4 端子法を用いて測定を行った。プログラマブル電流源 (KEITHLEY220) から一定電流を試料に流し、電圧端子間の電圧をナノボルトメーター (KEITHLEY2182) で検出する方法を用いた。電流を反転させることで熱起電力をキャンセルし、スキャナー (Hewlett Packard 34970A) を用いることで同時に 4 個の試料の測定を可能にした。また、測定は LabVIEW® でプログラムを組む

ことで全自動測定で行った。GM 冷凍機を用いた液体ヘリウム・フリー・クライオスタット中にインサートを入れることで5K から 300K の範囲で測定を行った。サンプルの温度調節はクライオスタットおよびインサートに付いているヒーターを温度コントローラー (LakeShore340[®]) を用いて PID 制御することで行った。温度計測には磁場中でも温度誤差の少ない抵抗温度計 (CERNOX[®]) を用いた。また磁場下での測定は8Tまで印加することができるソレノイド型 (縦磁場) 超伝導磁石を有する液体 He フリー超伝導マグネットを使用した。外部磁場もプログラムにより自動運転で測定した。

3.4 Hall 抵抗率測定

本実験では、物質中のキャリアを調べるために Hall 抵抗率の測定するを行った。以下にその原理、測定方法を述べる。

Hall 効果

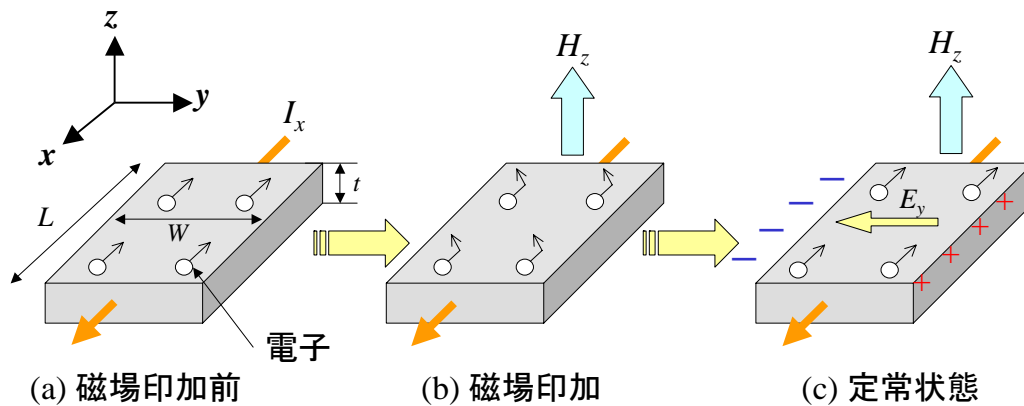


図 3.10: Hall 効果の概念図

Hall 効果とは、ある方向 (x) に電流を流し、それに垂直方向 (z) に磁場を印加すると電流と磁場に垂直な方向 (y) に電場が生じる現象のことをいう。まず図 3.10 のような、長さが L 、幅 W 、厚さが t の物質に電流 I を x 軸方向に流す場合を考える。物質中を流れるキャリアをここでは仮に電子とすると、磁場を印加する前は図 3.10(a) のように物質中を動いているが、磁場 H を z 軸方向に印加することによってキャリアが Lorentz 力を受けて図 3.10(b) のように左側に溜まる。その結果、電位差が生じるので図 3.10(c) のように y 方向に電場が発生する。Lorentz 力と電場による力が釣り合った時、定常状態となり、そのとき発生した電場を Hall 電場、電圧を Hall 電圧という。キャリアが hole の場合でも Lorentz 力によってキャリアが受ける方向は変わらないが発生する電場の向きは反対になるので Hall 電圧の符号でキャリアが電子か hole かを判別することが出来る。

電場ベクトル E と電流密度ベクトル J は抵抗率テンソルを用いて、

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_{xx} & \rho_{xy} & \rho_{xz} \\ \rho_{yx} & \rho_{yy} & \rho_{yz} \\ \rho_{zx} & \rho_{zy} & \rho_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

と表すことが出来る。定常状態では y 方向と z 方向に電流は流れず、 z 方向に電場も発生しないので $J_y = J_z = E_z = 0$ となるため Hall 電場は、

$$E_y = \rho_{yx} J_x \quad (3.8)$$

と展開できる。電場と電流密度は y 方向の電位差 V_{xy} を V_{Hall} とするとそれぞれ $E_y = V_{\text{Hall}}/W$ 、 $J_x = I_x/Wt$ と表せ、また対称性から $\rho_{xy} = -\rho_{yx}$ となるため、

$$\rho_{xy} = -\frac{E_y}{J_x} = -\frac{V_{\text{Hall}}/W}{I_x/Wt} = -\frac{V_{\text{Hall}}}{I_x} t \quad (3.9)$$

と Hall 抵抗率 ρ_{xy} を表せる。

一方、定常状態では Hall 電場から受ける力と Lorentz 力が等しいので、

$$eE_y = -ev_x B_z \quad (3.10)$$

という関係が成り立つ。ここで e は電荷素量、 v_x はキャリアの x 方向の速度、 B は内部磁場を表す。この式と電流密度 $J_x = n_e e v_x$ を (3.9) 式に代入して ρ_{xy} を求めると、

$$\rho_{xy} = -\frac{E_y}{J_x} = -\frac{-v_x B_z}{n_e e v_x} = \frac{B_z}{n_e e} \quad (3.11)$$

となる。磁場に対する ρ_{xy} の傾きを

$$R_H \equiv \frac{1}{n_e e} \quad (3.12)$$

と定義して、これを正常 Hall 係数と呼ぶ。(3.12) 式を見ると分かるように正常 Hall 係数の傾きからキャリアの有効密度 n_e が、符号からキャリアの判別をすることが出来る。

測定方法

ここでは Hall 抵抗率 ρ_{xy} の測定方法について述べる。作製した試料をダイヤモンドカッターで $3\text{mm} \times 1\text{mm} \times 0.2\text{mm}$ 程度の大きさに切り出し、銀ペーストと銅線を電極とし試料に取り付けた。このとき ρ_{xy} は電流と磁場に垂直な方向の電位差から求めるので電気抵抗率測定とは配置が異なり、図 3.11(a) のように電極を配置した。

電極付けした試料を Hall 抵抗率測定用インサートに取り付け、クライオスタットに入れた。 z 軸に磁場を印加し、 x 軸方向に電流を流すことで y 軸方向に発生する電位差 (Hall 電圧 V_{Hall}) を測定した。温度制御および磁場の印加は、電気抵抗率測定と同様に温度コントローラー (LakeShore340) と超伝導マグネットを使用し、LabVIEW® でプログラムを組むことで全自動測定で行った。なお電流の制御と V_{Hall} の測定には AC レジスタンスブリッジ Linear Research 社製 LR-700 を用いた。AC レジスタンスブリッジとは交流ブリッジ法により電気抵抗率を高精度に測定できる装置で、また交流 (16Hz) 動作のため、熱起電力による誤差はキャンセルされる。しかし、理想的には (3.9) 式のように測定する電圧は V_{Hall} のみなのだが、実際には図 3.11(b) に示すように Hall 電圧を測定するための電極が x 軸方向にずれてしまう。この電極の非対称性により縦 (磁気) 抵抗の成分 V_{xx} が含まれてしまうため測定電圧 V_{obs} は、

$$V_{\text{obs}}(+H) = V_{\text{Hall}}(+) + V_{xx}(+) \quad (3.13)$$

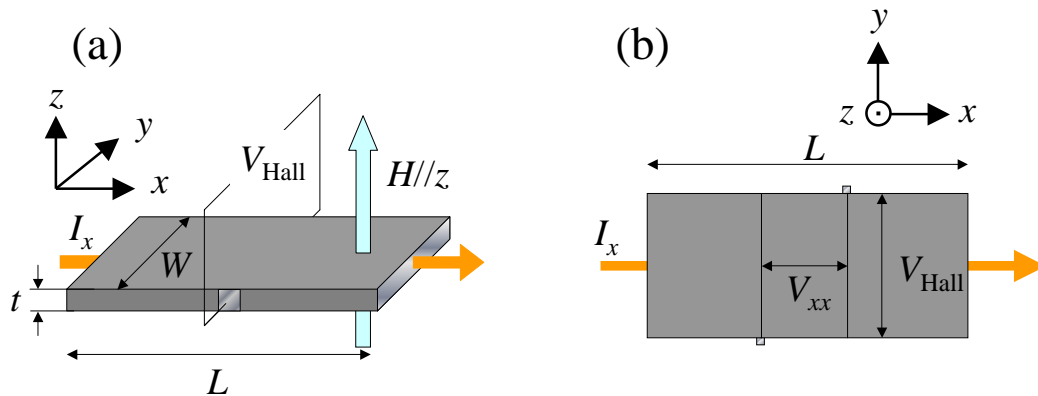


図 3.11: (a)Hall 抵抗率測定用試料図 (b) 電極の非対称性により V_{xx} 成分が含まれる

となってしまふ。そこで V_{xx} を除去するために磁場の反転をした。磁場に対して V_{xx} は偶関数、 V_{Hall} は奇関数なので、磁場を反転させて測定すると、

$$\begin{aligned} V_{\text{obs}}(-H) &= V_{\text{Hall}}(-) + V_{xx}(-) \\ &= -V_{\text{Hall}}(+) + V_{xx}(+) \end{aligned} \quad (3.14)$$

となるので、それぞれの測定の差を取って2で割れば

$$\begin{aligned} \{V_{\text{obs}}(+H) - V_{\text{obs}}(-H)\}/2 &= \{(V_{\text{Hall}}(+) + V_{xx}(+)) - (-V_{\text{Hall}}(+) + V_{xx}(+))\}/2 \\ &= V_{\text{Hall}} \end{aligned} \quad (3.15)$$

となり Hall 電圧のみを求めることが出来る。実際の測定結果を図 3.12 に示す。図 3.12(a) は磁場を -8T から 8T まで印加したときの測定電圧から求めた抵抗率である。しかし上記のように V_{obs} には V_{xx} 成分も含まれるので、 V_{Hall} を求めるために磁場を反転させた測定値との差分を取る。一見、磁場の反転に対して測定値は変わらないように見えるが、これは V_{Hall} 成分に対して V_{xx} 成分が大きいためである。図 3.12(b) はマイナス方向に磁場を印加したときの測定値とプラス方向に印加したときの測定値を並べたものだが、わずかに違いがあることがわかる。この差が求めたい ρ_{xy} であり、その値は図 3.12(c) のようになる。

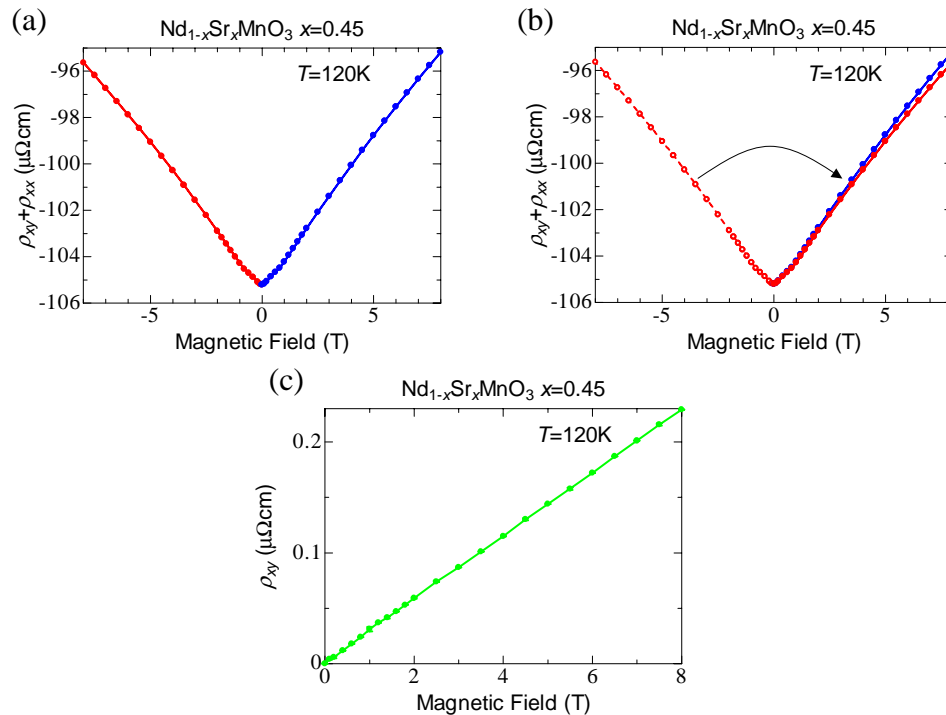


図 3.12: (a):測定電圧から求めた抵抗率。青いデータに対して赤いデータは印加磁場を反転させて測定。両方とも ρ_{xx} 成分が含まれている (b):青いデータと磁場を反転させた赤いデータを並べて示すと、わずかに値がことなっている (c):(b) で示した両方の差が求めたい Hall 抵抗率 ρ_{xy} となる

3.5 磁化測定

今回は、お茶の水女子大学古川研究室の Quantum Design 社製 SQUID (Superconducting Quantum Interference Devices) 帯磁率測定装置 MPMS-1S (Magnetic Property Measurement System) および、産業技術総合研究所 強相関電子技術研究センター十倉研究グループの PPMS-9 (Physical Property Measurement System) に付属の交流帯磁率測定装置、当研究室の PPMS-9 を使用し磁化測定を行った。

磁化測定の原理

磁化測定は、コイルの中で磁性体が動くときコイルを貫く磁束 Φ の変化によってコイルに発生する誘導起電力 V が変化すること ($V = -d\Phi/dt$) を利用し試料の磁化を測定する。図 3.13 に原理図を示す。いま磁場 H 中に置かれた試料 (磁化 M) を考える。試料をコイルの中で走査軸 x にそって動かすと、コイルに誘導される電圧が変化する。この時の微弱な電圧を検出し試料の位置の関数として求めることによって、磁化の値を計算することができる [24]。

磁化の測定方法

通常、磁化測定を行うときは反磁界係数を少なくするため図 3.14 試料形状 (a) のような形に試料を切り出して測定するが、今回は Hall 測定のために使用した試料と同じ反磁界

係数になるように図 3.14 試料形状 (b) のような試料の形にダイヤモンドカッターで切り出し、図 3.14 のような向きで、磁性を持たない磁化測定用のストローの中に挿入しワニスで固定した。このようにしてできたものを残った長いストローに挿入し、測定に適した位置にくるように調節した。そのストローを装置用のインサートにはめ込み、そのインサートを帯磁率測定装置 MPMS-1S および交流帯磁率測定装置 PPMS-9 に封入した。これらの測定機器はパソコン上でプログラムを組むことによって自動制御した。MPMS-1S および PPMS-9 には、超伝導マグネットが組み込まれており、MPMS-1S では磁場 $\pm 1\text{T}$ 、PPMS-9 では磁場 $\pm 9\text{T}$ まで印加でき、 1.8K から 400K までの範囲で温度調節が可能である。温度依存性は通常ゼロ磁場冷却 (ZFC) した後、磁場を印加し、昇温過程で測定を行った。また、磁化の磁場依存性は目標の温度まで ZFC し、温度が一定になってから磁場掃引を行った。

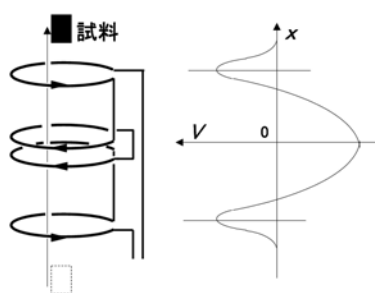


図 3.13: 磁化測定の原理

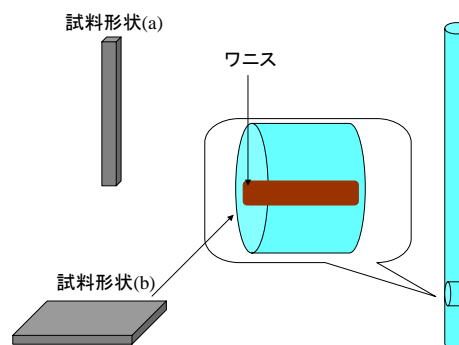


図 3.14: 磁化測定用試料の準備

第4章 金属-絶縁体転移点近傍 ($x=0.25$ 近傍) における Hall 効果

4.1 はじめに

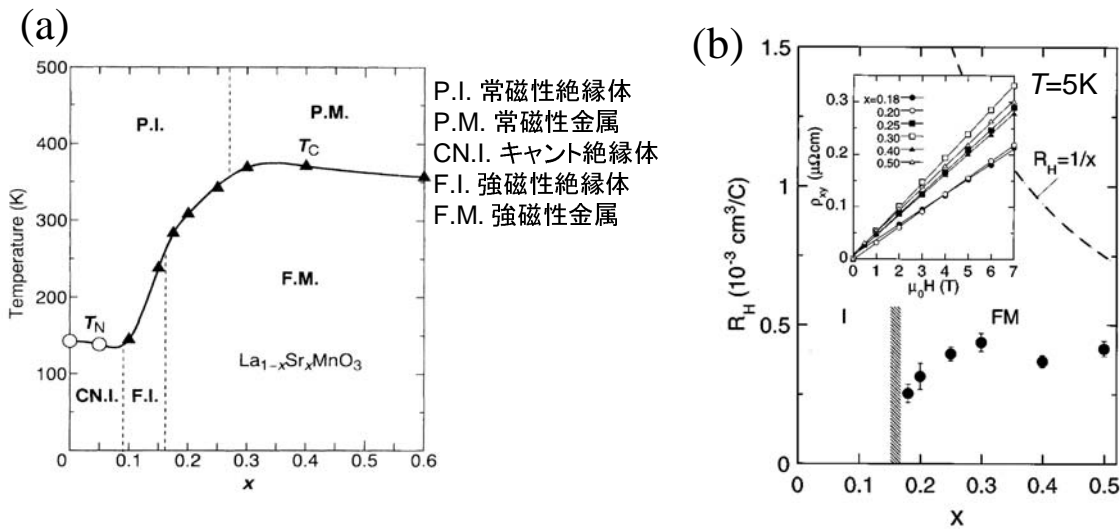


図 4.1: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶における (a):電子相図 [4] (b):正常ホール係数の組成依存性 [27]

前の章でも述べたように、物質中のキャリアの性質を調べるために Hall 効果の実験は古くから行われてきた。磁性体においては正常 Hall 係数だけでなくスピン系からの情報を含んだ異常 Hall 係数も同時に測定できることからスピングラスを持つ物質や noncolinear なスピン配置を持つ物質など、複雑な磁気構造を持つ物質を対象にした Hall 測定も行われている [25, 26]。

2章で述べたようにペロブスカイト型 Mn 酸化物である $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ や $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ではホールドープ量 x に対応して様々な磁気秩序や電気伝導性を示すことが知られている。図 4.1(a) を見ると分かるように $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶においては低ドープ領域 ($x=0.17$ 近傍) で強磁性金属-強磁性絶縁体転移が存在している [4]。そして強磁性金属相 ($0.18 < x < 0.50$) では、正常 Hall 係数から見積もったキャリアは正孔となり、 R_H は単純な価数計算から得られる $1/x$ に比例するような振る舞いはせず、組成に依存せず強磁性絶縁体相近傍まで組成を変化させてもほぼ一定になると報告されている (図 4.1(b)) [27]。

図 4.2 は $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.12$) の (a) 電気抵抗率の温度依存性・(b) 磁化の温度依存性・(c) 格子定数の温度依存性・(d) 145K 以下において考えられている軌道秩序のグラフであ

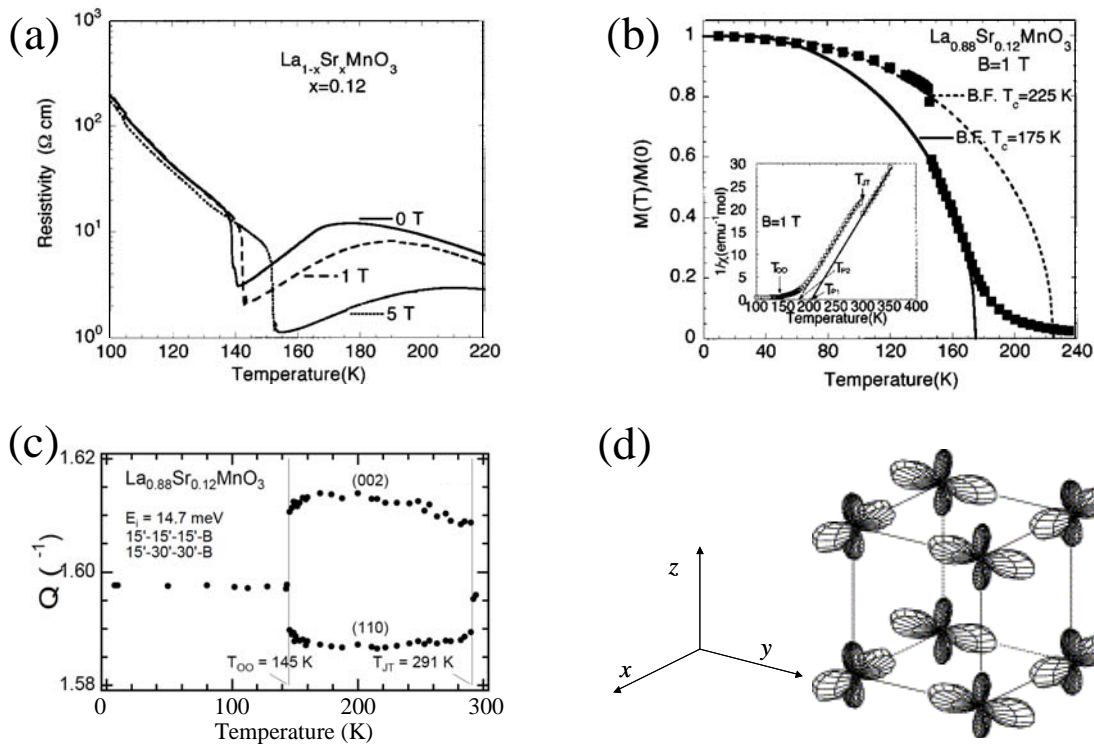


図 4.2: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.12$) の (a):磁場下の電気抵抗率の温度依存性 (b):磁化 M の温度依存性 (4.2K における磁化 $M(0)$ で規格化してある。実線、破線はそれぞれ $T_{\text{OO}}=145\text{K}$ より高温、低温でのブリルアン関数 (B.F.) によるフィット) (c):格子定数 Q の温度依存性 (d):145K 以下において考えられている軌道秩序 [28, 29]

る [28, 29]。この物質の強磁性転移温度 T_C は 172K で、温度低下に伴い絶縁体状態から金属状態に転移する。さらに温度を低下させると軌道秩序転移温度 $T_{\text{OO}}=145\text{K}$ で系は再び絶縁体に転移する。このとき図 4.2(c) の格子定数の温度変化から Jahn-Teller 的な歪みはほぼ消失していく様子が見られ、同時に磁化が急激に増加する (図 4.2(b) [28])。しかし、長距離的な軌道秩序が生じていることが共鳴 X 線散乱実験により示されている。そのため、この強磁性金属-強磁性絶縁体転移には軌道の自由度が関与していることが示唆されている [29]。 T_{OO} 以下で生じている長距離軌道秩序は図 4.2(d) にしめすような $d_{3z^2-r^2}$ と $d_{x^2-y^2}$ が混ざった $[(d_{3z^2-r^2}) \pm (d_{x^2-y^2})]/\sqrt{2}$ 軌道が ab 面内で風車のように交互に並んだ状態であるとされている [29]。さらに T_{OO} は磁場の印加により高温側にシフトするため、 T_{OO} 直上で正の磁気抵抗効果を示す物質として注目を集めている (図 4.2(a)) [28]。つまり、磁場の印加により強磁性的な超交換相互作用が強められ軌道秩序が安定化し絶縁体的な振る舞いを増強させるというものである。このような振る舞いは $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.10 < x < 0.14$) の範囲で観測されている。一方、2.8.2 節で示したように、本研究で注目した $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶においても図 2.13 のように $x=0.25$ 近傍で強磁性金属-強磁性絶縁体転移が存在する。しかし、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶と $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶では強磁性金属-強磁性絶縁体転移のメカニズムが異なることが明らかにされている [15]。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の強磁性絶縁相 ($0.10 < x < 0.25$) においては磁場の印加によって電気抵抗率が上昇する正の磁気抵抗効果は見

られず、広い温度範囲で負の磁気抵抗効果を示す (図 4.3)。また、歪み測定を行っても、温度変化による格子歪みが確認されないことから、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶とは強磁性絶縁相発現のメカニズムが異なり、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶では負の磁気抵抗効果を示すことからランダムポテンシャルにおける Anderson 局在によって強磁性絶縁相が発現すると考えられている [15]。

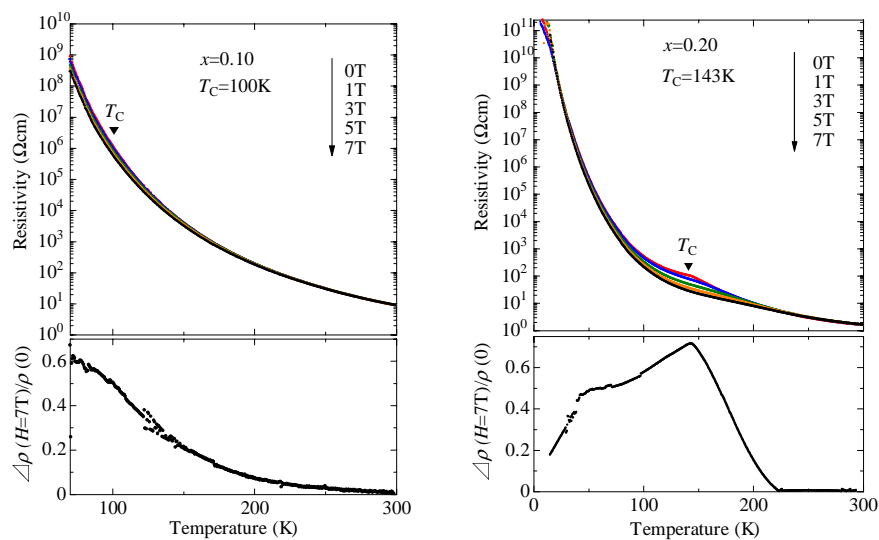


図 4.3: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.10, 0.20$) の磁場下の電気抵抗率および磁気抵抗率 [15]

そこで本研究では、強磁性金属-強磁性絶縁体転移近傍 ($x=0.25$ 近傍) の単結晶試料を製作し Hall 測定を行うことで、強磁性絶縁相発現のメカニズムが異なる $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ と違いはあるのか、また金属-絶縁体転移点に組成を近づけていくにつれてキャリアの振る舞いがどのように変化するかを明らかにすることを目的として研究を行った。

4.2 強磁性体における Hall 効果

4.2.1 異常 Hall 効果

実験結果を述べる前に強磁性体における Hall 効果について説明する。一般的な場合の Hall 効果は第3章で説明したように、Hall 抵抗率は磁場に比例する振る舞いを示すが、強磁性体中では、

$$\rho_{xy} = R_H B + R_S M \quad (4.1)$$

となることが知られており、正常 Hall 項だけでなく、異常 Hall 項と呼ばれる試料の磁化 M に比例した項が存在する。ここで R_S は異常 Hall 係数と呼ばれ、異常 Hall 項は量子力学的な効果によるものとされている。 R_S については様々な理論が提唱されているが、ここでは代表的なものとして Karplus と Luttinger らによるバンドモデルと Kondo による局在モデルについて説明する [30–32]。

スピンと電子の運動を結びつけるスピン軌道相互作用を取り扱う理論は古くから考えられていたが、Karplus と Luttinger らによって提唱された理論はさらにエネルギーバンドを取り入れ R_S を説明した。Karplus と Luttinger らは電荷を運ぶ電子は d 電子として、その d 電子が周期ポテンシャルの中を動くときの摂動エネルギーとしてスピン-軌道相互作用と電場エネルギーを考えた。摂動によって k の軌道状態の d 電子が n バンドから異なるバンド n' に遷移するという異なるバンド間遷移の効果を取り入れることで、

$$R_S = \gamma \rho_{xx}^2 \quad (4.2)$$

という式を導き出した。ここで ρ_{xx} は電流を流している方向の電気抵抗率であり、物質内の伝導性はあらゆる方向に等方的であると仮定している。 γ には n バンドと n' バンド間のエネルギー間隔、 (n, k) 状態の電子の電流方向への流れ速さの平均とその状態の平衡分布からのずれの積が含まれている。(4.2) 式から電気抵抗率が低くなれば R_S も低くなることがわかる。

一方、Kondo が考えた理論は、大部分の $3d$ 金属または化合物の d 電子や希土類金属の $4f$ 電子は局在していると考えられるため、局在電子 (d または f 電子) と伝導を担う s 電子を考え、この両者のあいだに s - d (または s - f) 交換相互作用を通して s 電子が k の軌道状態から k' の状態に遷移するとき、 d 電子は m の軌道状態から k' の状態に遷移するとした。そしてこれらの遷移の仲介をする s の伝導電子と d (または f) の局在電子の s - d (または s - f) 交換相互作用として、

$$2F_0 S_n \sigma + \frac{i}{2} F_1 L_n (\mathbf{k} \times \mathbf{k}') \quad (4.3)$$

を導いた。 F_0 、 F_1 は局在イオンの動径関数の積分項、 S_n は n 番目の原子の局在スピン、 σ は伝導電子のスピン、 L_n は n 番目の原子の軌道角運動量である。第一項は Kasuya 理論で既に示されている自発磁化に依存する異常磁気抵抗を与える項である。第二項が Kondo が新たに導いた項である。 $(\mathbf{k} \times \mathbf{k}')$ は伝導電子が k より k' に移るとき、磁界に垂直な平面内で右回りと左回りでその符号が逆になることを示している。このとき電場があると電子分布が電流に垂直な方向に偏位し異常 Hall 効果が期待できる。Kondo は高次のボルン散乱、 $k \rightarrow k'' \rightarrow k'$ という中間状態 k'' を介した散乱を取り入れ ρ_{xy} が

$$\rho_{xy} \propto \langle \delta M^3 \rangle \quad (4.4)$$

で表されることを示した。 $\langle \delta M^3 \rangle$ は n 番目の電子の磁化 M_n と系の磁化の平均 $\langle M \rangle$ の差の3乗である。(4.4) はスピンの整列するにつれ ρ_{xy} が減少することを示している。また、強磁性金属状態では低温にいくにつれ電気抵抗率は減少しスピンも整列するため、この2つの理論は共に低温で $R_S \rightarrow 0$ となることを与える。

4.2.2 Hall 係数の導出

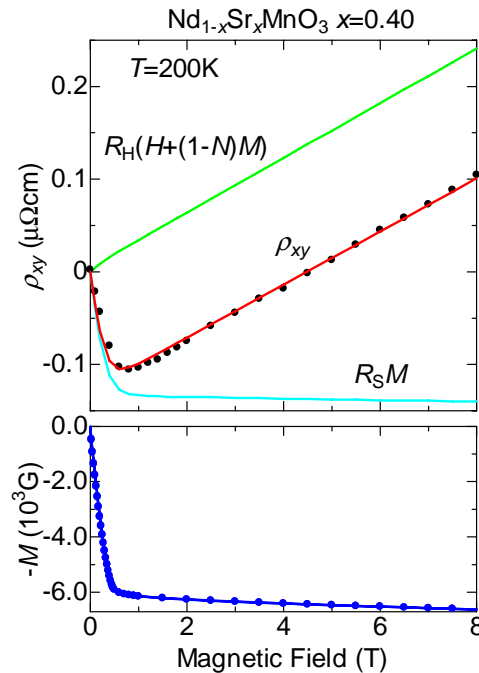


図 4.4: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.40$) 200K における ρ_{xy} および磁化 M の磁場 H 依存性。上段グラフの黒丸は ρ_{xy} の実測値、曲線はそれぞれ最小自乗法から求めた正常項 (黄緑)・異常項 (水色)・ ρ_{xy} (赤) となっている。

ここでは測定した結果から正常 Hall 係数および異常 Hall 係数を求める方法を述べる。一般に強磁性体中では ρ_{xy} は (4.1) 式で与えられるが、内部磁場 B は $B=H+(1-N)M$ と表せるので代入すると、

$$\rho_{xy} = R_H(H + (1 - N)M) + R_S M \quad (4.5)$$

と表すことが出来る。ここで N は反磁界係数と呼ばれ、試料の形状によって決まる係数である。反磁界とは磁化された磁性体が、磁性体内部に作る磁界のことで印加磁場と反対方向に働き有効磁場を減らす。磁化に対して反磁界がどれだけ働くかを表すのが反磁界係数である。面状の試料に磁場を印加した場合、 N は 1 に近づき、針状の試料に磁場を印加した場合、 N は 0 に近づく。正確な N の値は回転楕円体でしか定義できないが、試料の表面積と厚さから近似することができる [33]。今回測定した試料の場合は $N \sim 0.7$ 程度

である。(4.5) 式より、 ρ_{xy} は M と H の関数となっているが、 M の H 依存性を測定しその結果を用いて M を H の関数として求めることで、(4.5) 式の右辺を H だけの関数にすることができる。この関数を使用することで測定した ρ_{xy} の H 依存性のデータを、 R_H と R_S を 2 変数として最小二乗法で計算すれば、 R_H と R_S の値を求めることができる。図 4.4 は $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.40$) の 200K における ρ_{xy} および M の H 依存性のグラフである。図中の黄緑の曲線は Fit により求めた正常 Hall 項の成分を、水色の曲線は異常 Hall 項の成分を示している。2 つの成分の足し合わせが赤の曲線となっており測定結果とよく一致していることがわかる。

4.3 実験結果

ここでは実際に測定した Hall 抵抗率 ρ_{xy} の結果を示し、その結果について議論する。

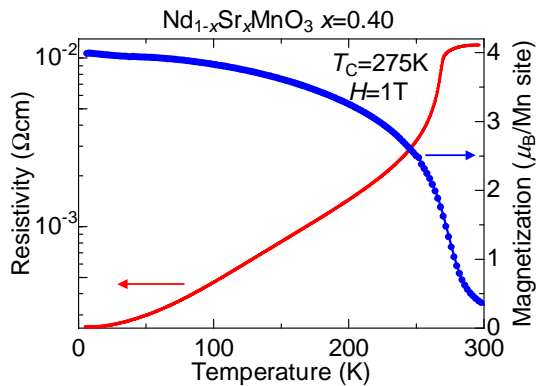


図 4.5: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 ($x=0.40$) の電気抵抗率および磁化の温度依存性

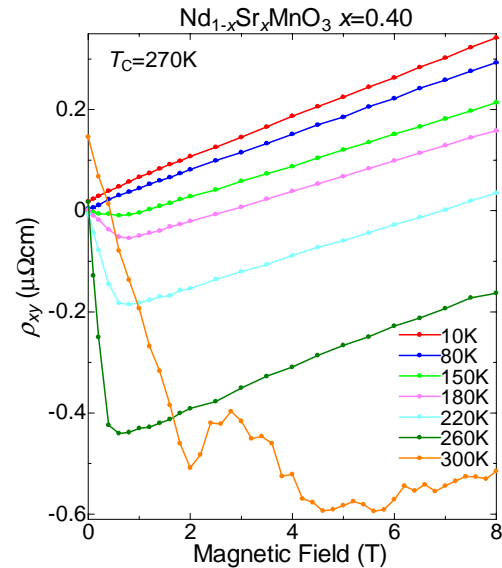


図 4.6: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.40$) の ρ_{xy} の磁場依存性

まず、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶において典型的な強磁性金属相の結果について説明する。図 4.5 は $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 ($x=0.40$) の電気抵抗率および磁化の温度依存性である。この図から、 $T_C=275\text{K}$ で強磁性金属に転移していることがわかる。図 4.6 は $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.40$) の ρ_{xy} の磁場依存性である。常磁性相 (300K) では磁場の印加に伴い、強磁性相に比べると比較的緩やかに ρ_{xy} は減少していき高磁場では正の傾きをとった。 T_C 直下の温度範囲では低磁場 ($\sim 1\text{T}$) で異常 Hall 項の影響により ρ_{xy} は急激に減少し、磁化が飽和する磁場より高磁場 ($>1\text{T}$) に着目すると、正常 Hall 項が支配的になり正の線形の傾きが観測された。異常 Hall 項に起因する ρ_{xy} の低磁場での減少は T_C 近傍で最大値となり、温度を下げていくと小さくなる。これは低温に向かいスピン偏極が大きくなるにつれスピン散乱による影響が小さくなるためと考えられる。 $T < 80\text{K}$ になると以上 Hall 項はほぼなくなって正常 Hall 項のみになり、線形な ρ_{xy} の磁場依存性のみが観測された。このような振る舞いは大まかに強磁性金属相 ($0.275 < x < 0.45$) において広く観測された。以下、 $x=0.25$ 近傍の金属-絶縁体転移点に組成を近づけていく場合について説明する。

4.3.1 金属-絶縁体転移点近傍 ($x=0.25$ 近傍) における Hall 効果

結果から述べると、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.45$) から金属-絶縁体転移点近傍に組成を近づけたときの Hall 抵抗率 ρ_{xy} の振る舞いは、全ての組成において負の異常 Hall 係数、正の正常 Hall 係数となった (図 4.7)。

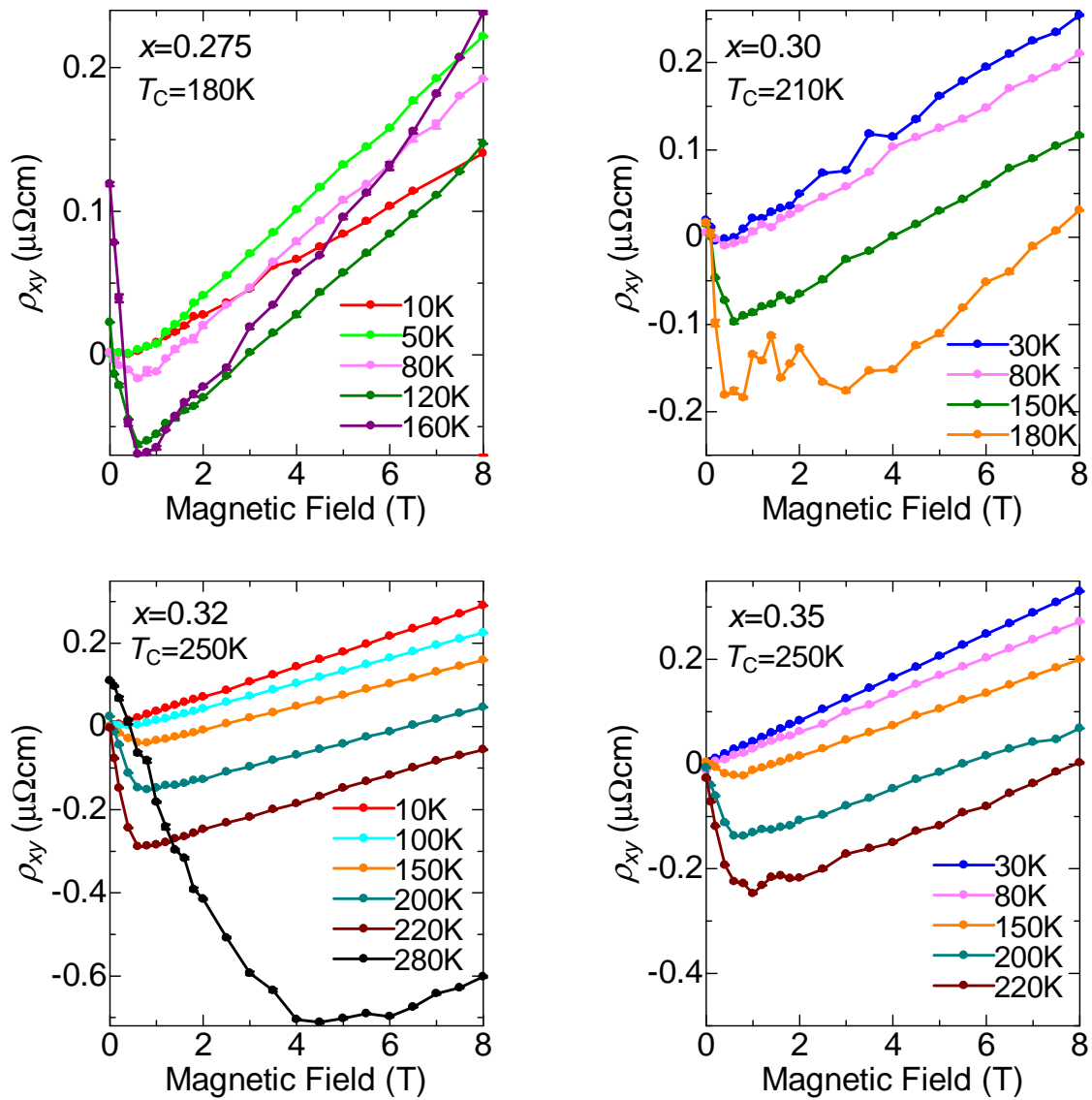


図 4.7: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 ($0.275 \leq x \leq 0.35$) における ρ_{xy} の磁場依存性

異常 Hall 項

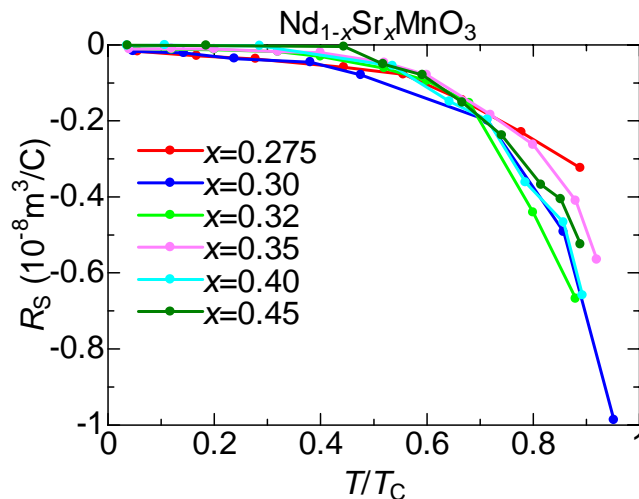


図 4.8: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 ($0.275 \leq x \leq 0.45$) における R_S の温度依存性 (温度は T_C で規格化)

まず $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.275 \leq x \leq 0.45$) の異常 Hall 項について説明する。強磁性転移後、低磁場で異常 Hall 効果による成分が観測され、温度低下とともに異常 Hall 係数の絶対値は減少していく振る舞いが全ての組成で確認された (図 4.8)。この低温で $R_S \rightarrow 0$ に近づく振る舞いは Karplus-Luttinger や Kondo らの理論と一致する。しかし、 $R_S \propto \rho_{xx}^\alpha$ とすべき乗 α を調べると組成によって異なり 4.9、1.35~1.91 と幅のある値をとった (図 4.9、4.10)。同様に $R_S \propto (M_S - M)^\gamma$ (M_S : 飽和磁化) とすべき乗 γ を調べると 1.11~1.85 とこちらも全ての組成を一つのべき乗で表すことが出来なかった (図 4.11、4.12)。これは不純物による散乱が寄与していると考えられる。Smit は磁化があることによって不純物散乱が右回りと左回りとで差が生じ、その確率が ρ_{xx} に比例 ($R_S \propto \rho_{xx}$) する skew scattering 効果を説明した [34]。一方、Berger は磁場がかかると、キャリアが進行方向に対して右か左の一方にのみジャンプしやすくなり、その確率が ρ_{xx}^2 に比例 ($R_S \propto \rho_{xx}^2$) する side jump 効果を説明した [35]。不純物散乱効果の場合、この 2 つの効果を足した

$$R_S = a\rho_{xx} + b\rho_{xx}^2 \quad (a, b : \text{比例定数}) \quad (4.6)$$

と表されるため、 ρ_{xx}^α に対して $\alpha=1\sim 2$ のあいだで比例する。このとき、skew scattering 効果と side jump 効果のどちらが重要になってくるかは不純物濃度により、その重要性はクロスオーバーする。今回の実験結果も $\alpha=1\sim 2$ の間の値をとり、ドーブ量の少ない方が α の値が小さくなっている (図 4.10)。不純物濃度については電気抵抗率の残留抵抗から推測できる。残留抵抗とは不純物や格子欠陥によって生じる絶対零度での抵抗のことである。つまり残留抵抗が大きいほど不純物や格子欠損が多いと考えられる。図 4.13 は各組成における電気抵抗率 ρ の温度依存性のグラフでありドーブ量が少ない組成の方が比較的残留抵抗の値が大きくなっていることがわかる。つまり、不純物が多いほど skew scattering 効果が重要になってくると考えられる。また、ペロブスカイト型 Mn 酸化物結晶では二重交換相互作用など電気伝導に磁性が非常に密接に関わっているので ρ_{xx} と $M_S - M$ に相関が

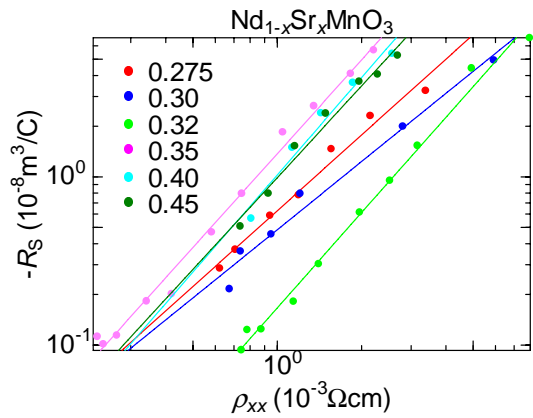


図 4.9: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 (0.275 x 0.45) における $R_S \propto \rho_{xx}^\alpha$ のべき乗フィット

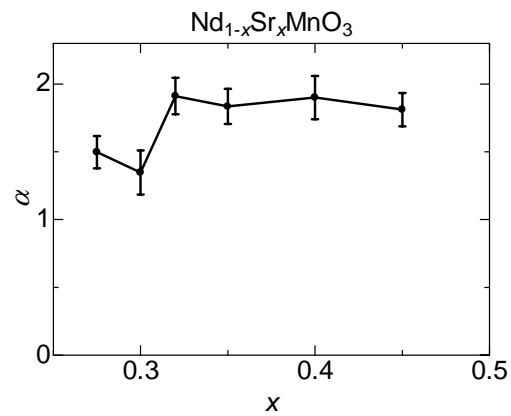


図 4.10: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 (0.275 x 0.45) における α の組成依存性

あると考えれば、 $\rho_{xy} \propto (M_S - M)^\gamma$ のべき乗が 3 から外れるのも不純物散乱によるものとして説明がつく。異常 Hall 係数 R_S の温度依存性が ρ_{xx} や $M_S - M$ に対して一つのべき乗に乗らないという振る舞いは $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ においても確認されている [27]。

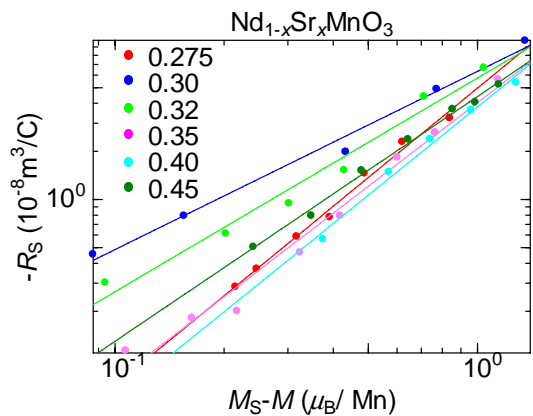


図 4.11: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 (0.275 x 0.45) における $R_S \propto (M_S - M)^\gamma$ のべき乗フィット

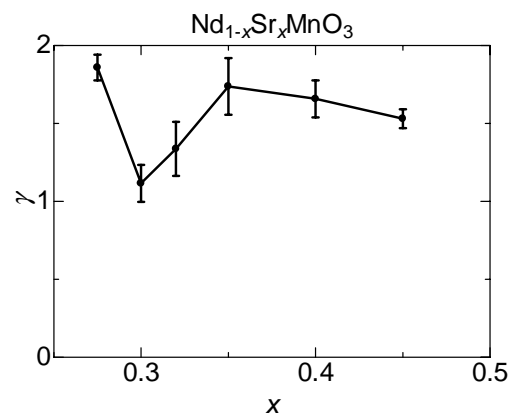


図 4.12: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 (0.275 x 0.45) における γ の組成依存性

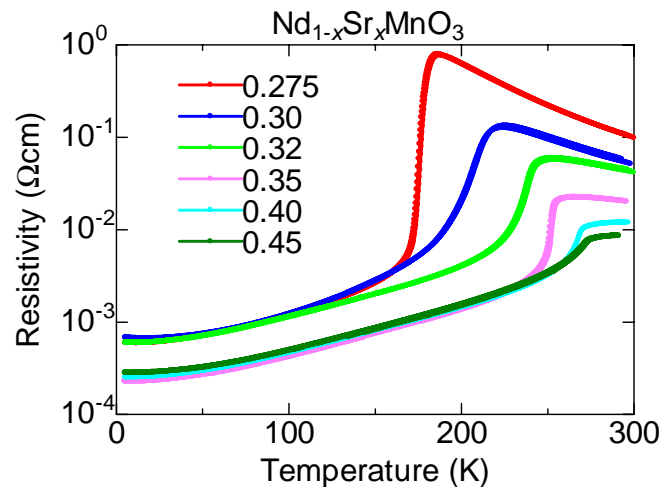


図 4.13: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 ($0.275 \leq x \leq 0.45$) における電気抵抗率の温度依存性

正常 Hall 項

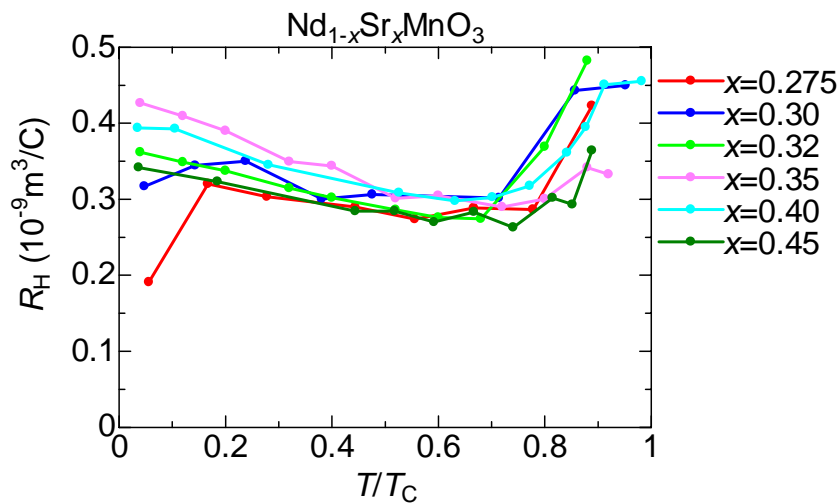


図 4.14: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 ($0.275 \leq x \leq 0.45$) における R_H の温度依存性

次に正常 Hall 項について議論する。図 4.14 は $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.275 \leq x \leq 0.45$) における正常 Hall 係数の温度依存性のグラフである。このグラフより R_H は $10^{-10}[\text{m}^3/\text{C}]$ オーダーで温度変化しているのがわかる。高温超伝導体として知られている $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の常伝導状態における正常 Hall 係数が $10^{-9}[\text{m}^3/\text{C}]$ オーダーで温度変化することを考えると $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ は温度変化しないと見ることがもできるが、 T/T_C でスケールすると全ての組成において同じような振る舞いを示していることから、わずかながらも温度変化しているのではないかと考えられる。その振る舞いは、 T_C 近傍では温度が低下するにつれて R_H は減少 (キャリアの有効密度 n_e は増加) した。これは、 T_C で常磁性絶縁体から強磁性金属相に転移直後はまだ転移前の絶縁体が短距離的に存在しているのではないかと考えられる。その短距離的な絶縁体が T_C より少し下の温度 ($T/T_C=0.7$ 前後) で完全に消失するため T_C 近傍ではこのような温度依存性を示すのではないかと考えることができる。そ

の後、さらに低温になると、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の常伝導状態とスケールは異なるが同様の振る舞いを示した。

R_H および n_e の組成依存性をグラフにすると図 4.15 のようになった。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ と同様に、単純な価数計算から得られる $1/x$ に比例する振る舞いからは大きく外れていた。 R_H は $x=0.45$ から 0.35 までは徐々に増加し、その後、 $x=0.35$ を境に金属-絶縁体転移点に向かうにつれて減少する振る舞いを示した。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ においてもそのような振る舞いが観測されていたが、その変化がわずかであるため組成に依存しないで一定とされていた [27]。しかし、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ と $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の 2 つの結晶において同様の振る舞いが見られることから、 R_H は組成に対し一定ではなく、組成に依存し変化すると考えられる。

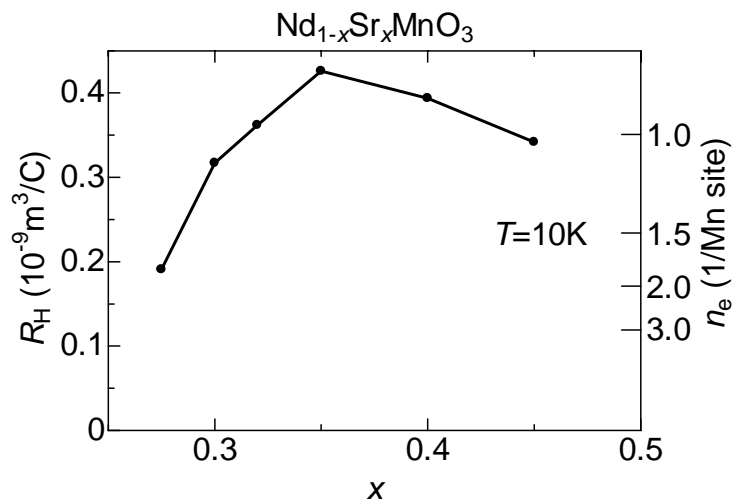


図 4.15: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 ($0.275 \leq x \leq 0.45$) における R_H および n_e の組成依存性

上記に示したように R_H はキャリアの有効密度 n_e の逆数に比例するため、 $x=0.35$ からは絶縁体に向かって n_e が増大していく振る舞いをしていることになる。このような奇妙な振る舞いを示す理由として、絶縁体に向かってキャリアの有効密度、有効質量ともに増加していくが、有効質量の増加のほうが支配的であるために結果として絶縁体になると考えられる。

Mattiesen の法則によると磁性体の場合の全電気抵抗率は、異なる散乱機構による電気抵抗率の和として、

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{ph}(T) + \rho_{e-e}(T) + \rho_{mag}(T) \quad (4.7)$$

の式で表される。ここで ρ_0 は残留抵抗、 ρ_{ph} は格子振動による散乱 (低温で T^5 に比例し、高温では T に比例)、 ρ_{e-e} は電子同士による散乱 (T^2 に比例)、 ρ_{mag} はマグノンによる散乱 ($T^{2/9}$ に比例) の抵抗をそれぞれ表す [4, 36]。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の強磁性金属相では低温で電子-電子散乱が支配的であるため、

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{e-e}(T) = \rho_0 + AT^2 \quad (4.8)$$

として Fit することが出来る。このときの T^2 の比例係数 A は、電子比熱係数 γ との間 $A/\gamma^2 = \text{constant}$ の関係が成り立つことが多くの強相関係物質で確認されており、Kadowaki-

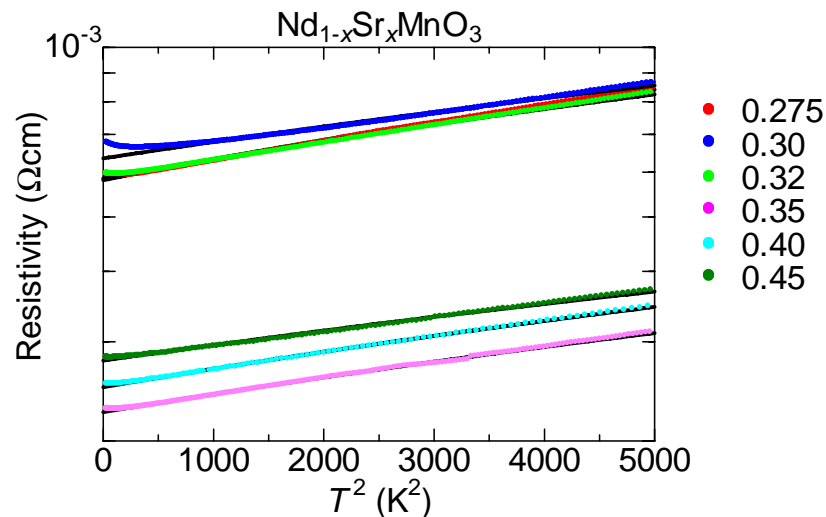


図 4.16: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.275, 0.30, 0.32, 0.35, 0.40, 0.45$) の $\rho-T^2$ 曲線

Wood 則として知られている。 γ は有効質量 m^* と比例関係にあるため $A \propto (m^*)^2$ が成り立つとされるので A の変化からキャリアの有効質量の変化を見積もれる (図 4.16)。

$\rho-T^2$ 曲線によって求めた A 係数の組成依存性は図 4.17 のようになった。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の値は [37] から引用した。

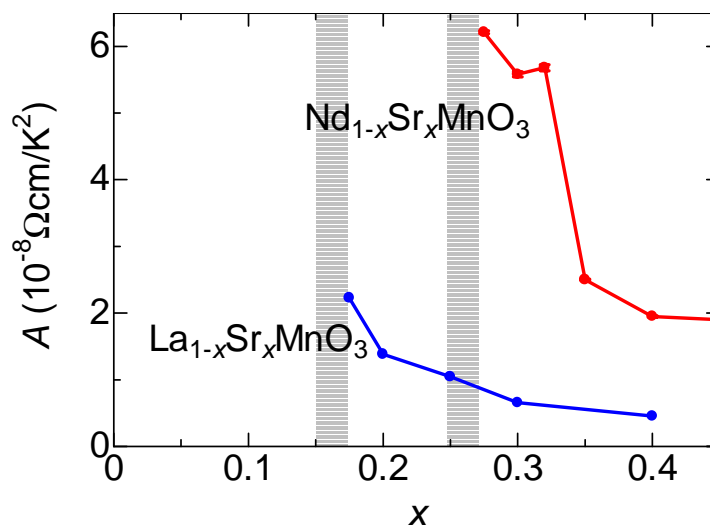


図 4.17: A 係数の組成依存性 ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ は [37] から引用)

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ も $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ も金属-絶縁体相転移点 (図中のグレーのライン) に向かうにつれて A 係数が増大、つまり有効質量 m^* が転移点に向かうにつれて発散していく様子が見てとれる。以上の結果から、これらの物質でキャリア密度は絶縁体に向かって増加していくが、それ以上に有効質量の増大の効果がキャリアの伝導に強く影響を及ぼすために絶縁体に転移するのではないかと考えられる。

Hall 測定によって得られる基本物理量として、キャリアの有効密度だけでなく Hall 移

動度がある。Hall 移動度とは、電気伝導率 σ と正常 Hall 係数 R_H を用いて、

$$\mu_H = \sigma R_H \quad (4.9)$$

という式で与えられるもので、キャリアがどれだけ動きやすいかを表わす。10K における Hall 移動度 μ_H を各組成について図 4.18 に示した。 $x=0.45$ から金属-絶縁体転移点に向かって組成を変化させていくと、 $x=0.35$ を境に急激に μ_H が減少していく。この μ_H の振る舞いから、 $x=0.25$ 近傍の金属-絶縁体転移点に近づけるとキャリアが動きにくくなっていることがわかる。

金属-絶縁体転移点に組成を近づけると、キャリア数は増えても有効質量 m^* の増大、Hall 移動度 μ_H の減少のためキャリア自体が動きにくくなることにより絶縁体転移を起こすのではないかと考えられる。

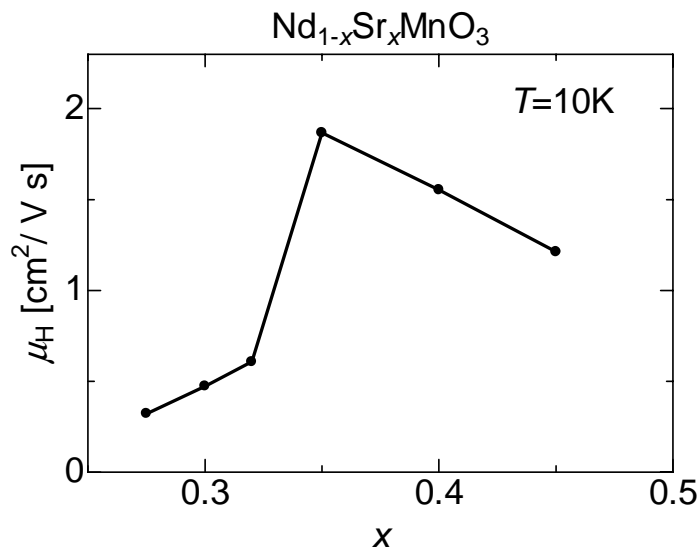


図 4.18: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 ($0.275 \leq x \leq 0.45$) の 10K における μ の組成依存性

Seebeck 係数との比較

物質内のキャリアを判別する方法として Hall 測定ほかに Seebeck 測定がある。Seebeck 効果とは金属や半導体などの試料の両端に温度差をつけると電圧が発生する効果のことで、1K の温度差をつけたときに発生する電圧を Seebeck 係数といい、その符号からもキャリアを判別することが出来る。図 4.19 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の低温 ($T=50\text{K}$) における Seebeck 係数を示す [40]。図 4.19 と今回 Hall 測定から得られた結果 (図 4.15) を比較すると、 $x=0.35$ よりドーパ量の少ない組成についてはどちらも正で一致しているのだが、 $x=0.35$ よりドーパ量が多くなると Seebeck 係数の符号が変化し、正常 Hall 係数と符号が異なっている。また $x=0.35$ は正常 Hall 係数の組成による増減が変化している組成ともなっているため、ここで伝導の機構に関して何か変化が起こっていると考えられる。正常 Hall 係数と Seebeck 係数の符号の違いの理由として、キャリアが正孔か電子のどちらか 1 つではなく、両方ともキャリアとして物質中を動き回っているのではないかと考えられる (2 キャリアモデル)。通常、正常 Hall 係数は R_H は $1/ne$ で表わされるが、2 キャリアモデルでは、Lorentz 力によりキャリアが受ける方向は正孔でも電子でも同じだが、発生した Hall 電場により働く

力は正孔と電子では逆向きになり、同時に Lorentz 力を打ち消すことができなくなる。このため R_H は単純な振る舞いではなくなる。2キャリアモデルの場合の R_H は、正孔のキャリア密度を n_p 、移動度を μ_p 、電子のキャリア密度を n_n 、移動度を μ_n と定義すると、

$$R_H = \frac{1}{e} \frac{n_p \mu_p^2 - n_n \mu_n^2}{(n_p \mu_p - n_n \mu_n)^2} \quad (4.10)$$

で与えられる [38,39]。もしこのようにキャリアが正孔と電子の両方であるならば、(4.10) 式からもわかるように R_H はもはや単純にキャリア密度に一致しない。つまり、 $n_p \mu_p^2$ と $n_n \mu_n^2$ のどちらが大きいかで R_H の符号は正にも負にもなる。すなわち、符号はキャリア密度の大小、もしくはキャリアの移動のしやすさで決まることになる。結果として、Hall 係数の測定ではキャリアが正孔的かあるいは電子のかどちらが伝導に支配的であるか程度しかわからなくなる。つまり $x=0.35$ から 2キャリアとなり、正孔が伝導に支配的であるため正常 Hall 係数は正となるが、電子も存在していて何らかの理由で Seebeck 測定では電子の流れを測定していた可能性が考えられる。

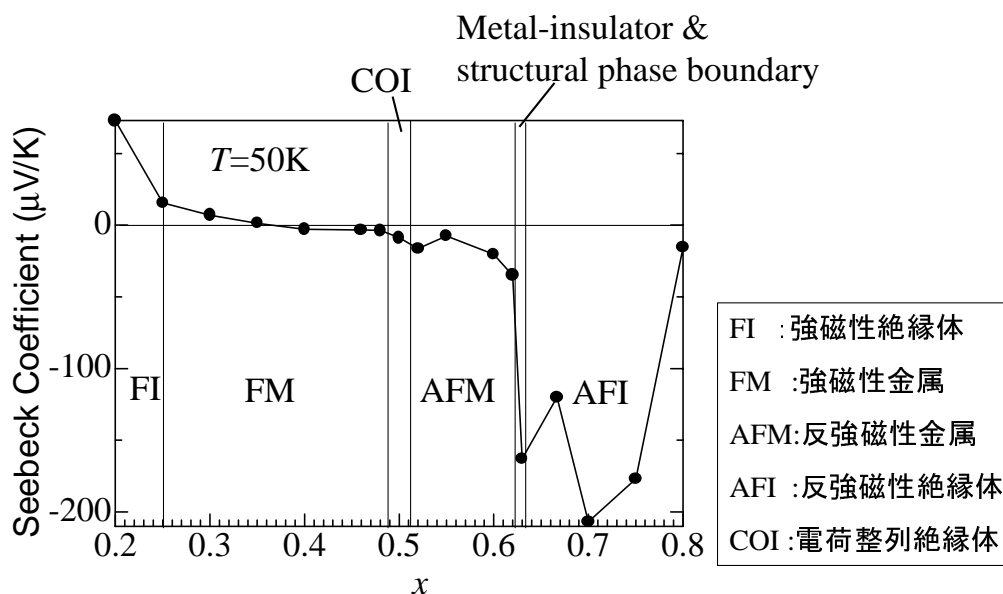


図 4.19: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 ($0.20 \leq x \leq 0.80$) の 50K における Seebeck 係数の組成依存性 [40]

4.4 本章のまとめ

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の強磁性金属相 ($x=0.275\sim 0.45$) において $x=0.25$ 近傍の金属-絶縁体転移点にむかって組成を変化させた場合において Hall 測定を行った。

- 強磁性絶縁体発現のメカニズムが異なる $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶との大きな違いは見受けられず、全ての試料において強磁性金属相では正常 Hall 係数 R_H は正と求められた。
- R_H はこれまで温度や組成に対してほぼ一定とされていたが、わずかながら温度依存性や組成依存性があることがわかった。温度依存性は、 $10^{-4}[\text{cm}^3/\text{C}]$ オーダーで変化し、その振る舞いはほとんどの組成において $T/T_C=0.7$ 近傍で最小値をとった。これは金属に転移した直後の T_C 近傍では、まだ短距離的に転移前の絶縁体の影響が残っていて、わずかながら動きにくくなっているが、 T_C より少し温度を下げることでその影響がなくなるのではないかと考えられる。
- 異常 Hall 効果は T_C 以下の温度において観測され、異常 Hall 係数 R_S は T_C において最大値をとり、低温に向かうにつれて減少していった。
- R_S を ρ_{xx} や $(M_S - M)$ のべき乗で表わすと ($-R_S \propto \rho_{xx}^\alpha$ 、 $-R_S \propto (M_S - M)^\gamma$)、 α は $1.35\sim 1.91$ 、 γ は $1.11\sim 1.85$ と幅のある値をとり、一つのべき乗で表わすことが出来なかった。これは物質内の不純物散乱効果によるもので、不純物の濃度の差がべき乗の差となって現われたと思われる。
- 組成依存性に関しては $0.35 < x < 0.45$ ではドーブ量 x の減少に伴い、 R_H は増加していくが、 $x < 0.35$ になると金属-絶縁体転移点に向かうにつれて R_H は減少していく、つまりキャリア密度が増大する振る舞いが観測された。それと同時に Hall 移動度 μ_H の減少や有効質量 m^* の増大も観測されたため、キャリアが動けなくなり絶縁体になる有効質量増大型の金属-絶縁体転移の可能性を示唆している。
- $x < 0.35$ では Seebeck 係数と符合が異なることから $x=0.35$ において、伝導機構が変化する可能性が考えられ、その一つとして 2 キャリアモデルが考えられる。

第5章 電荷軌道整列絶縁体転移点近傍 ($x=0.50$ 近傍)におけるHall効果

5.1 はじめに

前の章では $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の $x=0.25$ の金属-絶縁体転移近傍の Hall 測定の結果について述べた。しかし $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶には $x=0.50$ 近傍にも金属-絶縁体転移点が存在する。2章でも述べたが、 e_g 電子が2つの Mn サイトに1個存在するキャリア濃度の場合、伝導電子間には同じサイト上だけでなくサイト間の Coulomb 斥力が働き、低温で伝導電子がお互いに避けあうように局在し、 Mn^{3+} と Mn^{4+} が周期的に整列する。このとき軌道も秩序化しており、この電荷軌道整列により金属-絶縁体転移を起こす。そこで強磁性金属相から電荷軌道整列絶縁体転移点に組成を近づけて Hall 測定を行うことで組成変化および温度変化に対して電荷軌道整列の影響を調べた。

5.2 実験結果

5.2.1 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.50$)

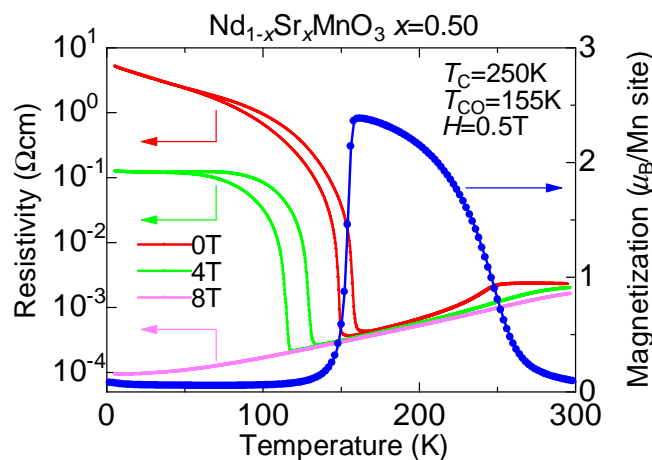


図 5.1: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.50$) における電気抵抗率と磁化の温度依存性のグラフ

まずはじめに、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.50$) における実験結果から述べる。図 5.1 は $x=0.50$ の電気抵抗率と磁化の温度依存性のグラフである。 $T_C=250\text{K}$ で2重交換相互作用に起因する強磁性金属相が出現する。しかし、 $T_{CO}=155\text{K}$ で電気抵抗率が急激に増加し、それ

と同時に強磁性相が消失し反強磁性相が現われる。この強磁性金属から反強磁性絶縁体への相転移は電荷軌道整列によるものである。この電荷軌道整列状態は磁場によって壊すことができる。Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ ($x=0.50$) の場合、磁場を 8T 印加して電気抵抗率を測定すると、電荷軌道整列絶縁体転移は起こらず、低温まで強磁性金属のままである。

次に $x=0.50$ において Hall 測定を行った結果を図 5.2 に示す。電荷軌道整列絶縁体転移する前 ($T_{CO} < T$) の強磁性相では測定でき (図 5.2(a)), 4 章でも示したような典型的な強磁性体の Hall 抵抗率の振る舞いを示した。しかし、電荷軌道整列絶縁体転移温度以下では図 5.2(b) になった。強磁性金属相における結果とは全く異なり、 ρ_{xy} が 10^3 オーダーで変化している。この結果は絶縁体に転移したことにより、 ρ_{xx} 成分が大きくなりすぎたことが原因と考えられる。3 章でも述べたように、測定値の ρ_{obs} には、電極の非対称性による ρ_{xx} 成分含まれてしまう。電荷軌道整列により絶縁体に転移したことで ρ_{xx} 成分が ρ_{xy} 成分に比べて非常に大きくなってしまい、磁場を反転させたときの微小な差を正確に測定できなくなってしまったことによるものと考えられる。

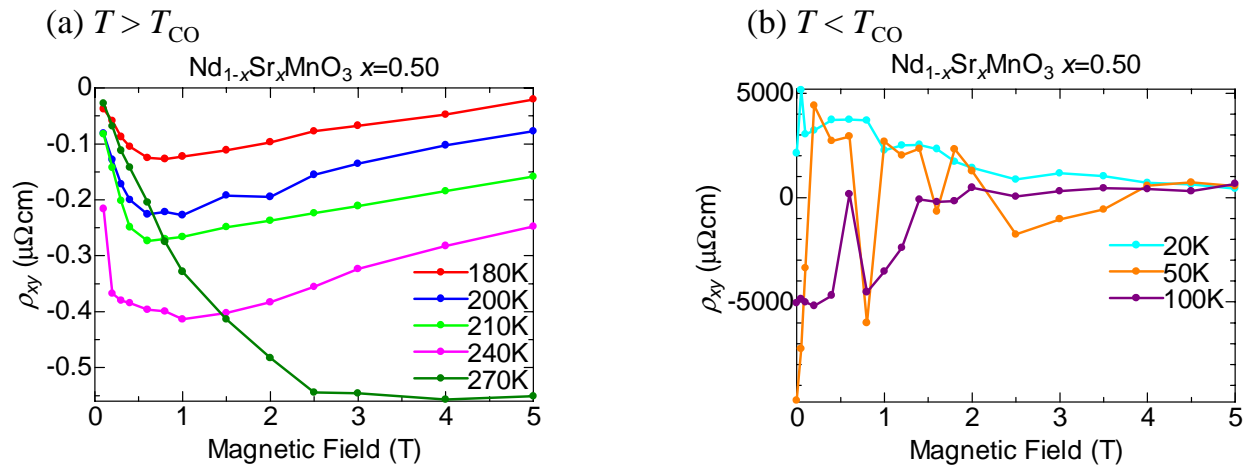


図 5.2: Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ ($x=0.50$) における Hall 抵抗率 (a): $T > T_{CO}$ (b): $T < T_{CO}$

$x=0.50$ については電荷軌道整列絶縁体転移による電気抵抗率の増加が大きすぎて、正確に測定できなかった。しかし、この電荷軌道整列絶縁体は組成をわずかにずらすだけで消滅し、電気抵抗率の上昇はなくなる。そこで次に組成を $x=0.50$ からずらした試料について述べる。

5.2.2 電荷軌道整列絶縁体近傍

図 5.3 は Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ ($x=0.45, 0.48, 0.485, 0.488$) の電気抵抗率および磁化の温度依存性のグラフである。これらのグラフをみると $x=0.45, 0.48, 0.485$ は $T_C=260K$ 前後で強磁性金属相に転移し、 $x=0.485$ の磁化の温度依存性に若干の減少は見られるものの、基本的には低温まで強磁性金属的な振る舞いを示した。一方、 $x=0.488$ では強磁性金属に転移後、さらに $T_{CO}=110K$ で、電荷軌道整列絶縁体に転移した。しかし、組成をずらした分、 $x=0.50$ に比べると電荷軌道整列による電気抵抗率の増加が少なくなっている。こ

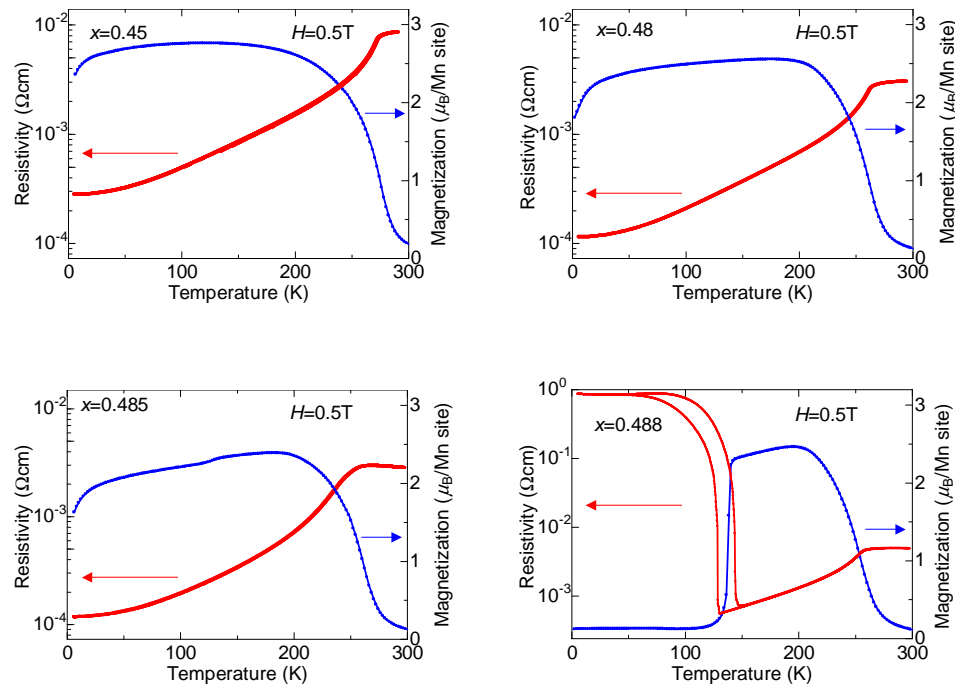


図 5.3: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.45, 0.48, 0.485, 0.488$) における電気抵抗率および磁化の温度依存性。磁化は ZFC 後、磁場を 0.5T 印加して昇温過程で測定

の結果から、電荷軌道整列絶縁相と強磁性金属相の境界は $x=0.485$ と $x=0.488$ のあいだにあることがわかる。

そこで、それぞれの組成において Hall 測定を行うことで、電荷軌道秩序の影響を調べた。図 5.4 がその結果である。各組成について Hall 抵抗率 ρ_{xy} の振る舞いを強磁性金属側から見てみると、 $x=0.45$ では全温度領域において典型的な強磁性体の ρ_{xy} の振る舞いを示した。 $x=0.48$ もほぼ典型的な強磁性体の振る舞いを示しているが、150K 以下の低温の低磁場 (2T 以下) に注目すると、 $x=0.45$ に比べわずかに測定結果がばらつく抵抗異常のようなものが観測された。 $x=0.485$ では低温・低磁場の抵抗異常が顕著に現われた。 $x=0.488$ では $x=0.50$ と同様に、電荷軌道整列絶縁体転移後は 10^3 オーダーで ρ_{xy} が変化しており、正確な測定ができなかった。電気抵抗率 ρ_{xy} の温度依存性で電荷軌道整列絶縁体が観測された $x=0.488$ では ρ_{xy} が正確に測定できないほど大きな抵抗変化が現われたが、 ρ_{xy} の温度依存性では金属的な振る舞いをした $x=0.48, 0.485$ においても抵抗異常が観測された。その抵抗異常は、組成が転移点に近いほど大きく、転移点から離れるに従いその抵抗異常が小さくなることから、電荷軌道整列絶縁体が ρ_{xy} の抵抗異常に影響を与えているのではないかと考えられる。

次に、 ρ_{xy} の抵抗異常が見られた温度 ($T=100\text{K}$) で電気抵抗率の磁場依存性の測定を行った結果を図 5.5 に示す。この図をみると、 $x=0.45, 0.48$ では電荷軌道整列絶縁体は観測されず強磁性金属の振る舞いを示した。また、 $x=0.488$ では電荷軌道整列絶縁体が磁場によって抑制されて強磁性金属相に転移する振る舞いが観測されていることから、ゼロ磁場では電荷軌道整列絶縁体が存在している。 $x=0.45, 0.48, 0.488$ の、この振る舞いは電気抵

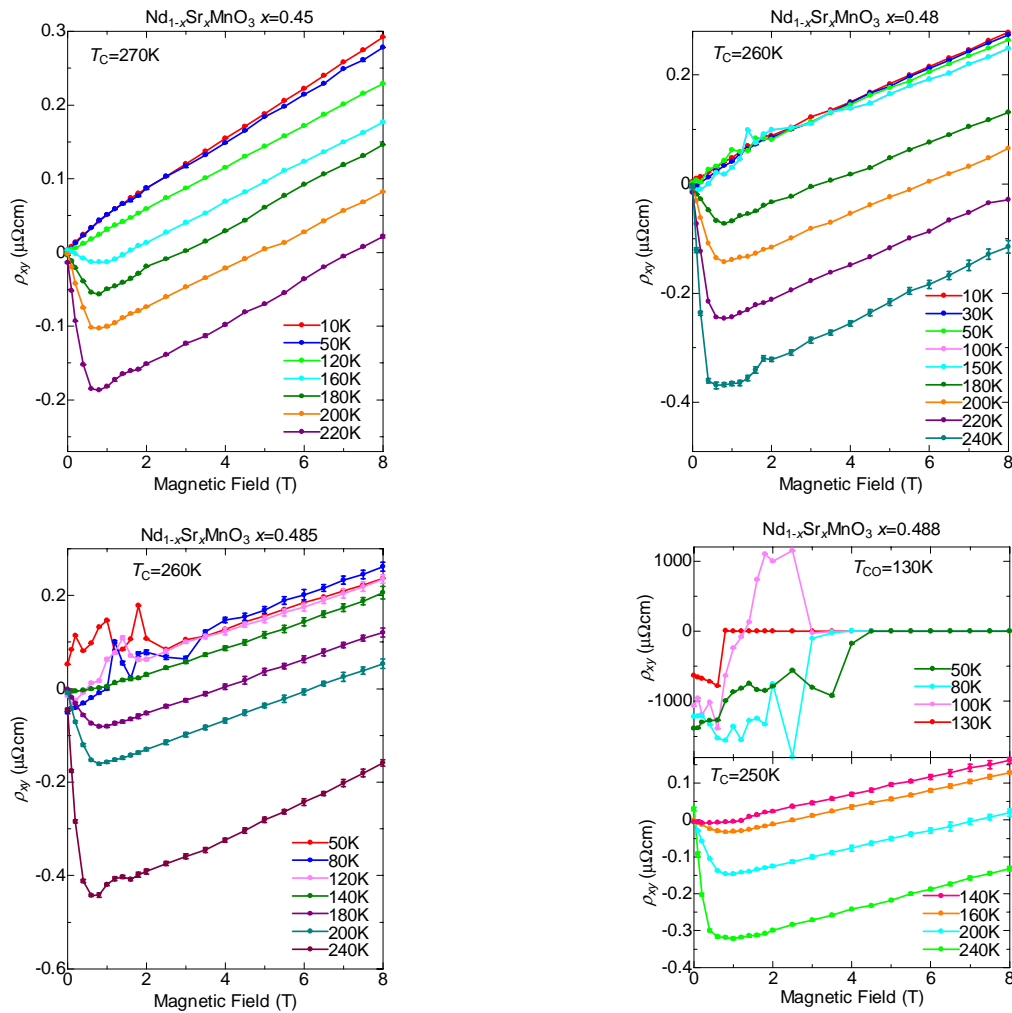


図 5.4: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.45, 0.48, 0.485, 0.488$) における Hall 抵抗率の温度依存性

抗率の温度依存性の結果とコンシステントである。しかし、 $x=0.485$ においても $x=0.488$ と同様に電気抵抗率の磁場依存性を通して転移が観測された (図 5.5 ($x=0.485$))。磁場の印加によって一次転移的に電気抵抗率が減少していることから、この転移は電荷軌道整列絶縁体から強磁性金属への転移と考えられる。つまり、ゼロ磁場では電荷軌道整列絶縁体となっている。しかし、電気抵抗率の温度依存性ではこの転移は観測されなかった (図 5.3 ($x=0.485$))。電気抵抗率の温度依存性でこの転移が観測されなかった理由として、図 5.5 ($x=0.485$) のグラフでもわかるように転移による電気抵抗率の変化のオーダーが小さかったためではないかと思われる。

次に異常ホール係数 R_S の温度依存性を各組成について調べた。低磁場で抵抗異常がある温度については、高磁場の抵抗異常がない領域で Fit を行った。また、 $x=0.488$ については、 T_{CO} 以下において電荷軌道整列絶縁体の影響により磁化 M を磁場 H の関数で上手く Fit することが出来なかったため、高磁場領域を直線で Fit したときの y 切片の値を R'_S として、 R_S の代わりに評価した。すると抵抗異常が現われる温度を境に符号が変化した。Hall 抵抗率の抵抗異常が現われる温度と一致していることからこの符号変化も電荷軌

道整列絶縁体によって起こったのではないか。

$x=0.485$ において電気抵抗率の磁場依存性によって電荷軌道整列絶縁相の存在が確認されたため、Hall 抵抗率 ρ_{xy} の抵抗異常や R_S の符号変化が電荷軌道整列絶縁相によるものとして説明がつく。一方、 $x=0.48$ においては ρ_{xy} では 150K 以下でわずかながら抵抗異常が見え、 R_S の符号変化も起こったものの、低温での電気抵抗率の磁場依存性においては典型的な強磁性体の振る舞いを示した。この理由として次のように考えた。 $x=0.50$ や $x=0.488$ では低温で電荷軌道整列絶縁状態が完全に発現し、電気抵抗率や磁化の温度依存性でその振る舞いが明らかに現われる。ところが、ドーピング量 x が 0.50 から遠ざかると電荷軌道整列絶縁体が試料全体に存在しているのではなく、長距離的な強磁性秩序の中に短距離的な電荷軌道整列秩序が存在しているような形になる。そのため電気抵抗率や磁化では電荷軌道整列絶縁体の振る舞いは見えなくなり全体として強磁性金属の振る舞いを示す。しかし、その短距離的な電荷軌道秩序状態が存在しているため $10^{-6} \sim 10^{-7} [\Omega\text{cm}]$ オーダーという精度で求められる Hall 抵抗率 ρ_{xy} にはその影響が現われるので、 $x=0.48$ においては電気抵抗率や磁化では全く電荷軌道整列絶縁体の影響は見られないが ρ_{xy} ではその影響が現われる。そして $x=0.45$ にまで組成が遠ざかると、短距離的な電荷軌道秩序は完全に消失し、低温まで完全な強磁性金属になるため ρ_{xy} に抵抗異常が現われなくなったのではないかと考えられる。

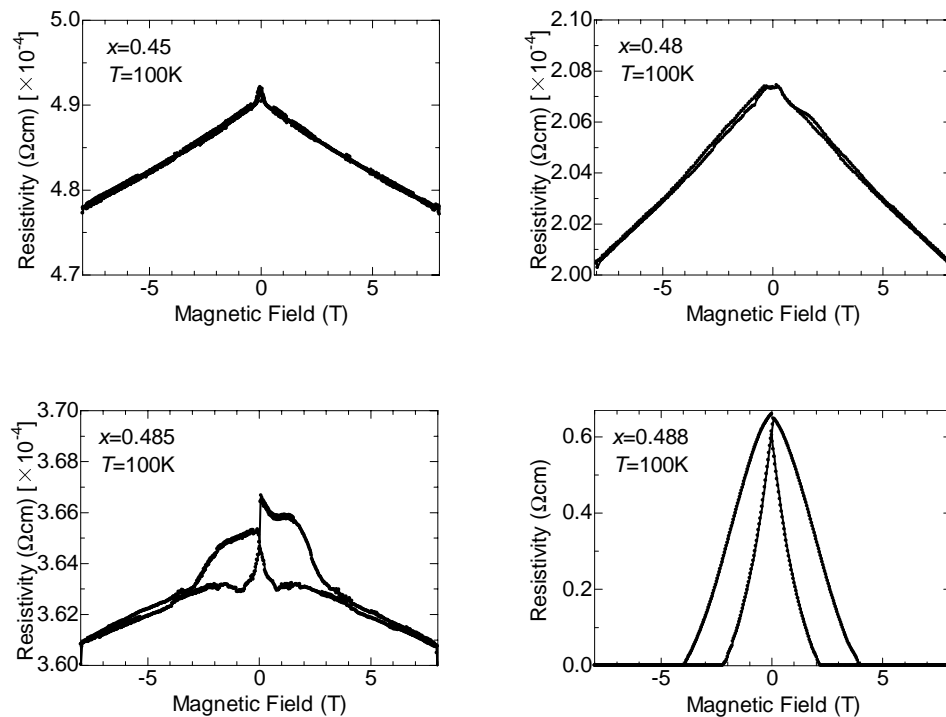


図 5.5: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.45, 0.48, 0.485, 0.488$) における電気抵抗率の温度依存性

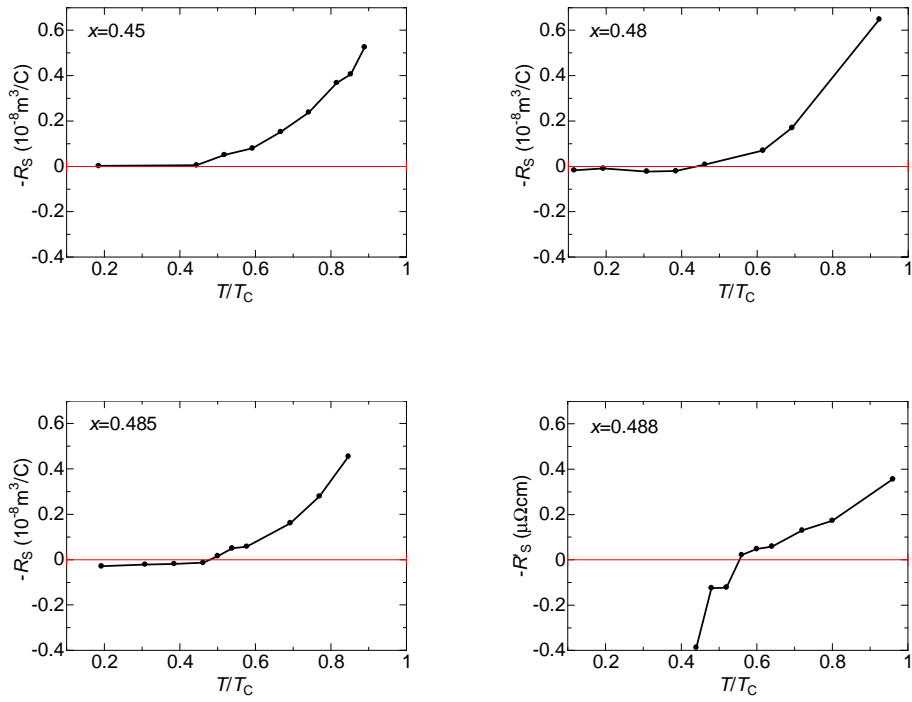


図 5.6: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.45$, 0.48 , 0.485) における R_S および $x=0.488$ における R'_s の温度依存性

5.3 本章のまとめ

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の強磁性金属相 ($x=0.45\sim 0.50$) において $x=0.50$ 近傍にある電荷軌道整列絶縁相に向かって組成を変化させた場合において Hall 測定を行った。

- R_H は転移点近傍まで組成を近づけても符号は変わらず正であった。
- 異常 Hall 効果は T_C 以下の温度において観測され、 R_S は T_C において最大値をとり、低温に向かうにつれて減少していった。
- $x=0.48$ 、 0.485 、 0.488 の低温において Hall 抵抗率 ρ_{xy} が抵抗異常を示す振る舞いが観測された。この抵抗異常はドーピング量 x が転移点近傍から遠ざかると、小さくなり、 $x=0.45$ になると ρ_{xy} の抵抗異常は観測されなかった。
- 抵抗異常が観測された温度で R_S を見積もると、符号が反転していることがわかった。大きさとドーピング量 x の依存性から電荷軌道整列絶縁体の影響によるものと考えられる。

第6章 A-type反強磁性相 ($x=0.55$ 、 0.60) における Hall 効果

6.1 はじめに

近年、パイロクロア型酸化物などにおいて、non-trivial なスピン構造を持った強磁性金属相における Hall 測定が行われ、その異常 Hall 効果について、スピнкаイラリティーやベリー位相、磁気単極子などのような科学的なトピックの観点から注目を集めている [41–44]。また4章および5章では、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の強磁性金属相における Hall 測定の結果について述べた。4章でも説明したように、ペロブスカイト型 Mn 酸化物である $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ や $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の強磁性金属相においては、一般的に強磁性体における Hall 抵抗率 ρ_{xy} は、(4.1) 式で表わされ、磁場に依存した正常 Hall 項と磁化に依存した異常 Hall 項の足し合わせになり、非線形な振る舞いを示すことが知られている。そして、異常 Hall 項については、局在スピンによる散乱の非対称性を起源とした様々な理論が導き出されている。このように、これまでに行われてきた Hall 測定の多くはドーブ量 $x \leq 0.50$ の強磁性金属相についての測定であり、 $x > 0.50$ のオーバードープ域の Mn 酸化物についての測定はほとんど行われていない。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ のオーバードープ域に注目すると、強磁性金属以外の様々な磁気秩序や軌道秩序が存在する。そこで本実験ではオーバードープ域の中でも A-type 反強磁性相である $x=0.55$ 、 0.60 の組成について実験を行うことで、軌道整列による影響や磁性の違いによる Hall 抵抗率の振る舞いを調べることを目的とした。

ペロブスカイト型酸化物では、母物質においては Mott 絶縁体となっているために単純にバンド理論からキャリアの符号を求めることができない。そこで、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ を例にとり、バンド描像の破綻により理解されるキャリアの符号について説明する。母物質である La_2CuO_4 は CuO 反結合軌道からなる伝導バンドを半分埋めた状態、いわゆるハーフフィルドになっている。Sr をドーピングした状態では Fermi 準位はバンド中央よりやや下に位置することになる (図 6.1 右 (a))。この場合、Cu あたり $1-x$ 個すなわち単位立方 cm あたり約 10^{22} 個もの電子が伝導に寄与することになるので、単純に考えると Hall 係数は負であり $R_H = 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{C}$ の程度となるはずである。しかしながら、実際の実験では低正孔濃度領域 ($x \leq 0.25$) において Hall 係数は正と求まっている。単純なバンド理論では説明されない以上のことを説明するために、Ong らによって以下のような考え方が提案された [48]。価数計算から得られる形式的な正孔数と Hall 係数から見積られるキャリア数の一致を額面どおり受け取って、図 6.1 右 (b) に模式的に示されているように Mott-Hubbard 絶縁体の下部 Hubbard バンドに形式的な正孔が x だけドーブされこれが伝導を担い、さらに簡単な計算から $R_H \propto 1/x$ という振る舞いを示すというものである。実際に図 6.1 左の $x \leq 0.25$ に $R_H \propto 1/x$ 的振る舞いを見ることができる。

ところが、ドーブ量が増えてくると Hall 係数の振る舞いは Mott-Hubbard 描像からずれてくると考えられている。実際の実験において $0.25 < x$ で Hall 係数は $R_H \propto 1/x$ という振る舞いからずれてきて、 $0.30 < x$ では Hall 係数は負の値を取る (図 6.1 左)。これはバンド描像あるいはあえて言えば Fermi 液体的な描像から予想される振る舞いと矛盾しない。これらのことをまとめると、ホール濃度を増加させることにより電子相関の効果が弱められ、Mott-Hubbard 描像からバンド描像へ移り変わるというシナリオが浮かび上がってくる。

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ではドーブ量 $x \sim 0.3$ で Mott-Hubbard 描像からバンド描像へ移り変わっている。しかし $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ においては 4 章や 5 章の結果からもわかるように $x=0.50$ までホールドーブを行っても Hall 測定によって求められたキャリアは正孔となっており、バンド描像への移り変わりによるキャリアの符号反転が見られていない。そこで $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ のオーバードープ域においてキャリアの符号はどうなっているのかを調べることも目的の一つとした。

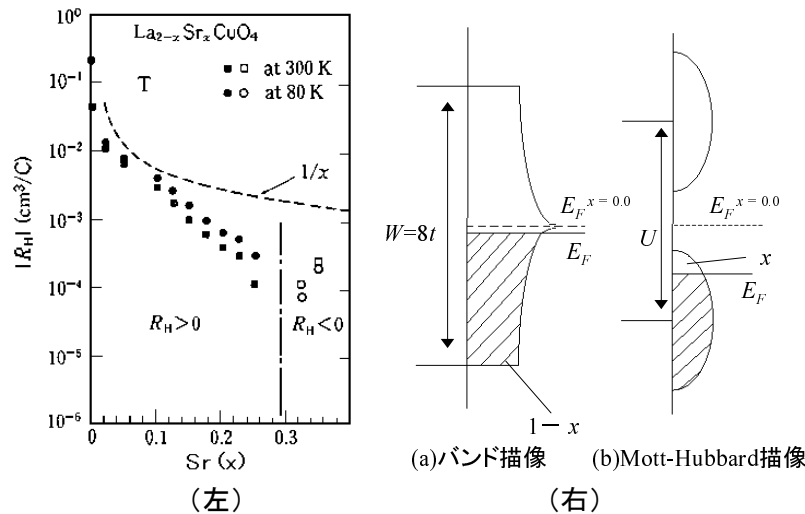


図 6.1: 高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ における正常 Hall 係数の正孔濃度 x 依存性 [46] (左) および $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の電子状態概念図 [47] (右)。右側の概念図の (a) はバンド描像を、(b) は Mott-Hubbard 描像を表している。

6.2 基礎物性

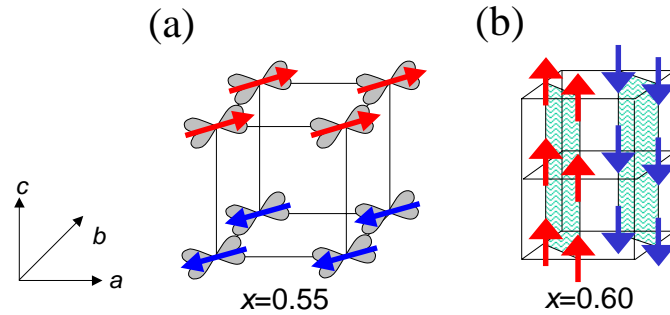


図 6.2: A-type 反強磁性相における磁気および軌道秩序 (a): $x=0.55$ (b): $x=0.60$

2.8.1 でも説明したように $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の $x=0.55$ における A-type 反強磁性相は、 e_g 軌道の 2 重縮退を解いて電子が $3d_{x^2-y^2}$ の軌道に入り、強磁性面 (ab 面) が c 軸方向に反強磁性的に積層した構造をとる (図 6.2(a))。ただし $x=0.60$ においては図 6.2(b) のように強磁性面が 90° ずれ、 c 軸方向に整列し、 (110) 方向に反強磁性的に積層することが中性子回折実験からわかっている [16]。このように A-type 反強磁性相は磁気構造、電子軌道ともに異方性がある。

図 6.3 は $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.55$) における磁化、格子定数、電気抵抗率の温度依存性である [45]。電気抵抗率の温度依存性のグラフを見ると、 ab 面内と c 軸方向には大きな

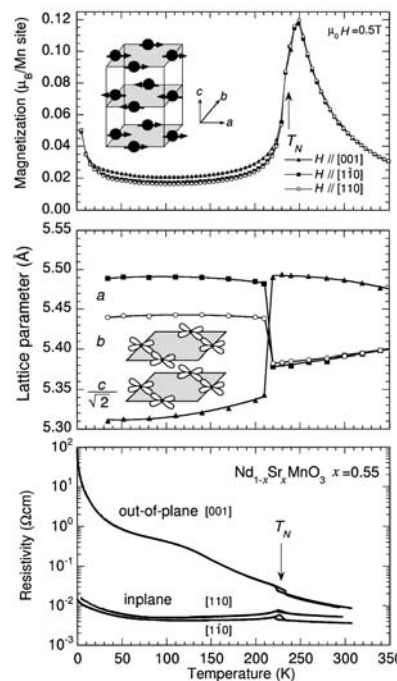


図 6.3: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.55$) における磁化の温度依存性 (上段)、格子定数の温度依存性 (中段)、電気抵抗率の温度依存性 (下段) [45]

違いがある (6.3(下段))。 ab 面内の電気抵抗率は半導体的であり、 c 軸方向の電気抵抗率は

絶縁体的となっている。また、室温における格子定数は a 軸と b 軸の長さがほぼ等しく、 c 軸に伸びた正方晶となっており、反強磁性転移温度以下では格子の長さが変わり斜方晶になっている (6.3(中段))。Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ 結晶の強磁性金属相では e_g 軌道の電子は等方的に広がっているため、電気伝導も 3 次的に伝わるので、 $x=0.55$ のような電気抵抗率の異方的な振る舞いは観測されない。

このように $x=0.55$ に代表される A-type 反強磁性体は異方的な振る舞いを示すことから、Hall 抵抗率にも異方性の影響があると考えられる。そこで、異方性を考慮した測定を行うために、背面 Laue 法で決定した結晶軸に沿って試料を切り出して測定を行った。粉末 X 線 Rietveld 解析から求められた Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ 結晶の各組成における室温での格子定数は図 6.4 のようになった。このグラフや先ほどの図 6.3 中段の格子定数のグラフからもわかるように、 $x=0.55$, 0.60 において室温では a 軸、 b 軸の長さがほぼ同じである。そのため Laue 写真から a 軸と b 軸、それぞれを判別することは困難である。だが、 ab 面と c 軸に平行な面の切り出しは可能であるため本実験ではそのように試料を切り出した。

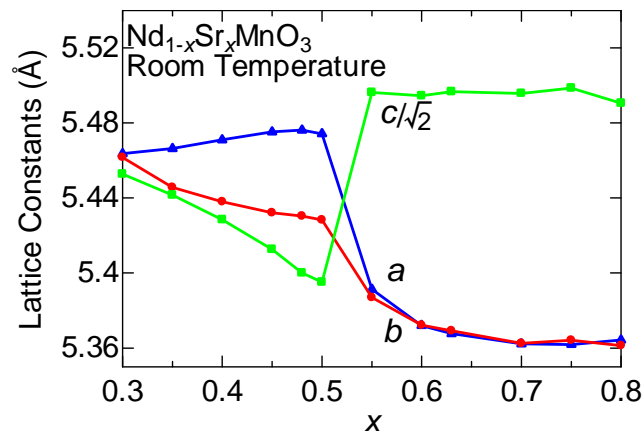


図 6.4: 粉末 X 線 Rietveld 解析から求められた Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ 結晶の各組成における室温での格子定数 (空間群は $Pbnm$)

また、これまでに Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ の $x=0.55$ および $x=0.60$ において、結晶軸を考慮しないでランダムカットした試料における Hall 抵抗率の結果が得られているので図 6.5、6.6 に示す。どちらの組成も Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ 結晶の強磁性金属相の結果とは異なる振る舞いを示しているものの、温度や磁場に対して統一的な振る舞いをしていない。例えば $x=0.55$ の 150K や $x=0.60$ の 5K など、ある温度で巨大な ρ_{xy} の振る舞いを示したり、温度や磁場によって符号が入れ替わったりしている。このようにランダムカットの試料では、不規則な振る舞いを示すという結果から考えても、やはり結晶軸に沿って試料を切り出して測定を行う必要があると考えられる。この結果を踏まえて結晶軸に沿って切り出した試料の結果を次節で述べる。

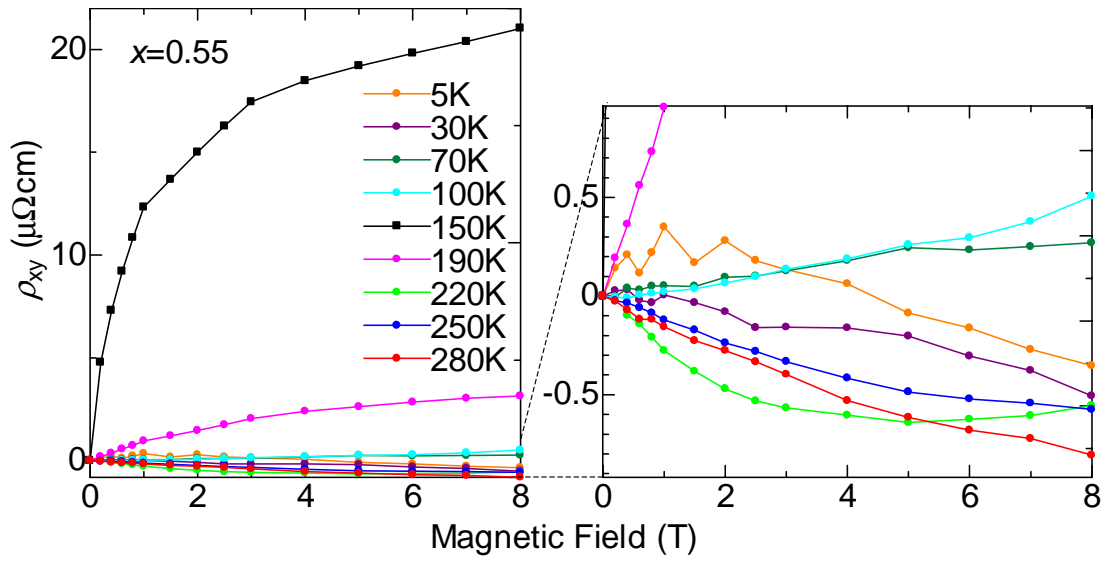


図 6.5: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.55$) のランダムカット試料における Hall 抵抗率の磁場依存性 (右図は拡大図)

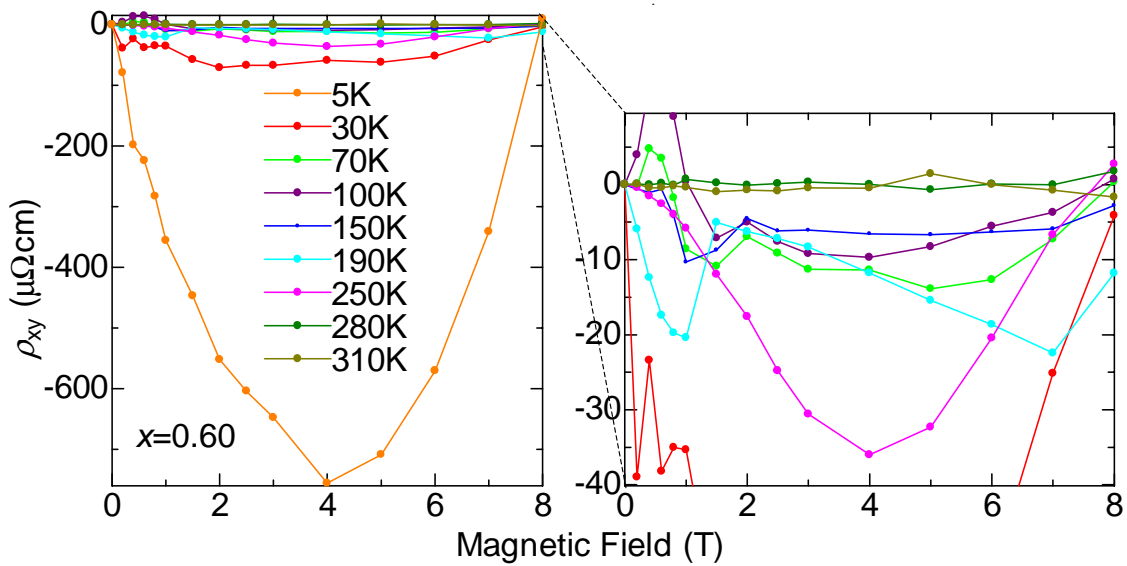


図 6.6: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.60$) のランダムカット試料における Hall 抵抗率の磁場依存性 (右図は拡大図)

6.3 実験結果

6.3.1 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.55$) における Hall 効果

図 6.7、6.8 は本実験で用いた $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.55$) の電気抵抗率および磁化の温度依存性のグラフである。 $T=220\text{K}$ で反強磁性転移をして磁化が急激に減少した。また、図 6.3(下段) に比べると異方性の差は少ないが、 ab 面内と c 軸方向の抵抗率に大きな異方性が確認された。この試料で Hall 測定を行った。

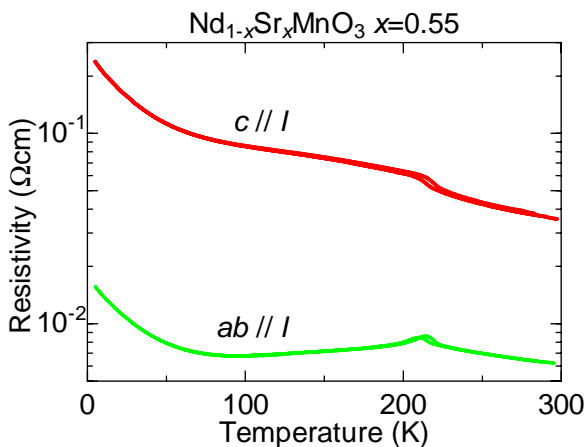


図 6.7: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.55$) における電気抵抗率の温度依存性

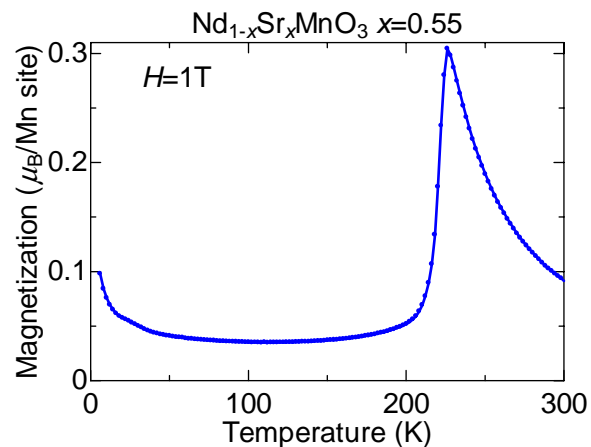


図 6.8: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.55$) における磁化の温度依存性

図 6.9 は Hall 抵抗率 ρ_{xy} の磁場依存性のグラフである。左図は ab 面に電流を流し磁場を c 軸方向に印加した場合 ($ab//I$, $c//H$)、中央図は電流も磁場も c 軸に対して垂直方向に印加した場合 ($c \perp I$, $c \perp H$)、右図は電流を c 軸方向に流した場合 ($c//I$) の各温度での Hall 抵抗率の磁場依存性のグラフである。結晶軸を考慮しないでランダムカットした試料における結果とは大きく異なった振る舞いを示した。結晶軸を切り出した試料の場合、反強磁性転移温度 ($T_N=220\text{K}$) 以上の常磁性相では低磁場で負の傾きをとり、高磁場で傾きが減少する非線形な振る舞いを示した。これに対し、反強磁性相では、全ての温度で磁場に対して、負の傾きをもった線形的振る舞いを示した。この反強磁性相の振る舞いは軸の切り方に関係なく、どの切り出し方においても確認された。これは、反強磁性相も磁性体の一つであるから、(4.5) 式のように磁場に依存した正常 Hall 項と、磁化に依存した異常 Hall 項の足し合わせで表わされると仮定すると、図 6.8inset のように反強磁性相では磁化が磁場に対して線形の振る舞いをするため、異常 Hall 項も直線になる。なので結局、 ρ_{xy} も線形になったのではないかと考えられる。正常 Hall 項も異常 Hall 項も線形ということは、 $M=a_0H$ (a_0 : 比例定数) となるから (4.5) 式は

$$\begin{aligned} \rho_{xy} &= (1 + (1 - N)a_0)R_H H + a_0 R_S H \\ &= (a_1 R_H + a_2 R_S) H \quad (a_1, a_2 : \text{比例定数}) \end{aligned} \quad (6.1)$$

となり、2つの成分を分離することが出来なくなる。つまり、図 6.9 のように ρ_{xy} が負の

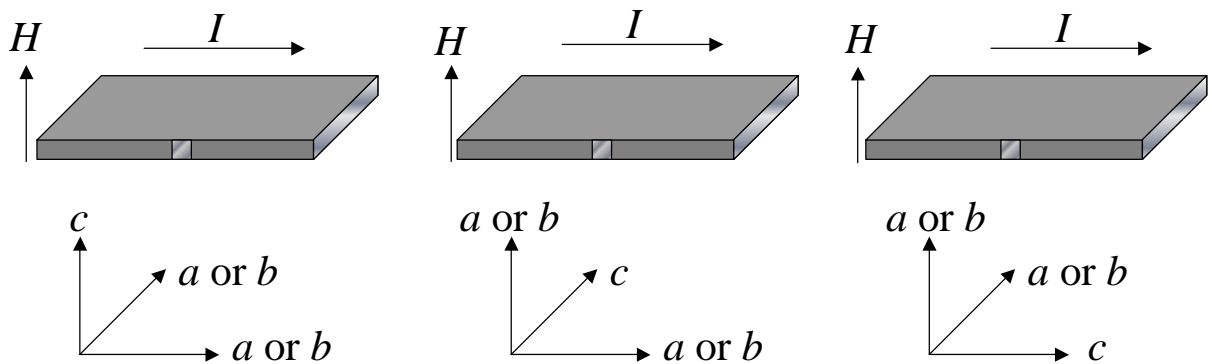
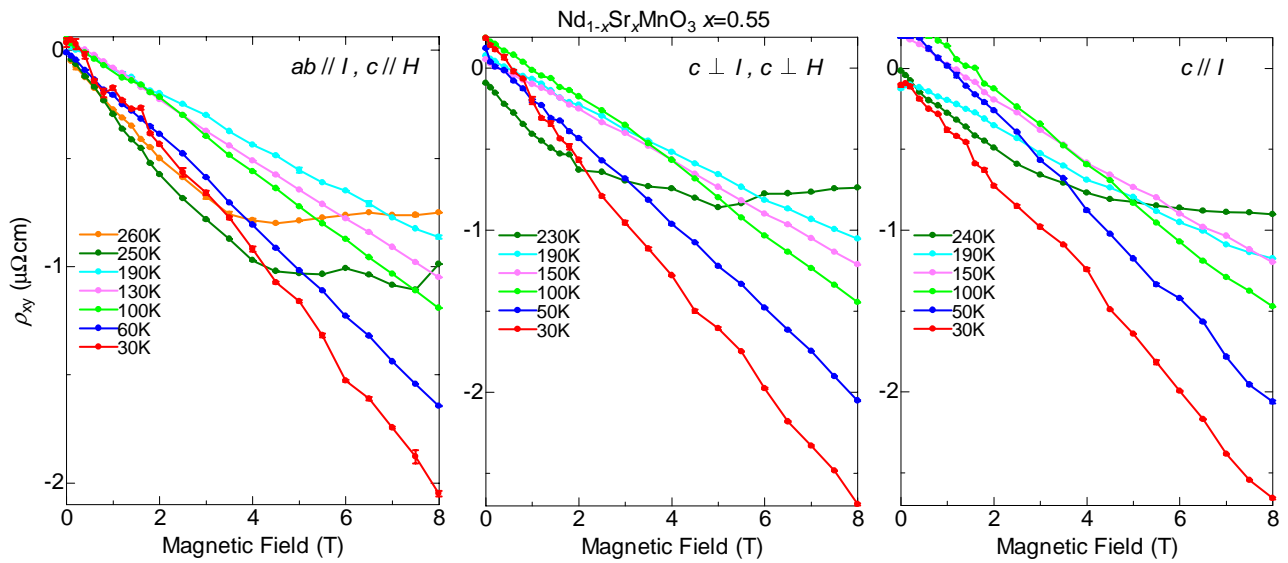


図 6.9: 結晶軸を切り出した $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.55$) における Hall 抵抗率 ρ_{xy} の磁場依存性。左図は電流を強磁性面 (ab 面) に流し磁場を c 軸方向に印加した場合、中央図は電流も磁場も c 軸に対して垂直方向に印加した場合、右図は電流を絶縁体方向 (c 軸方向) に流した場合。

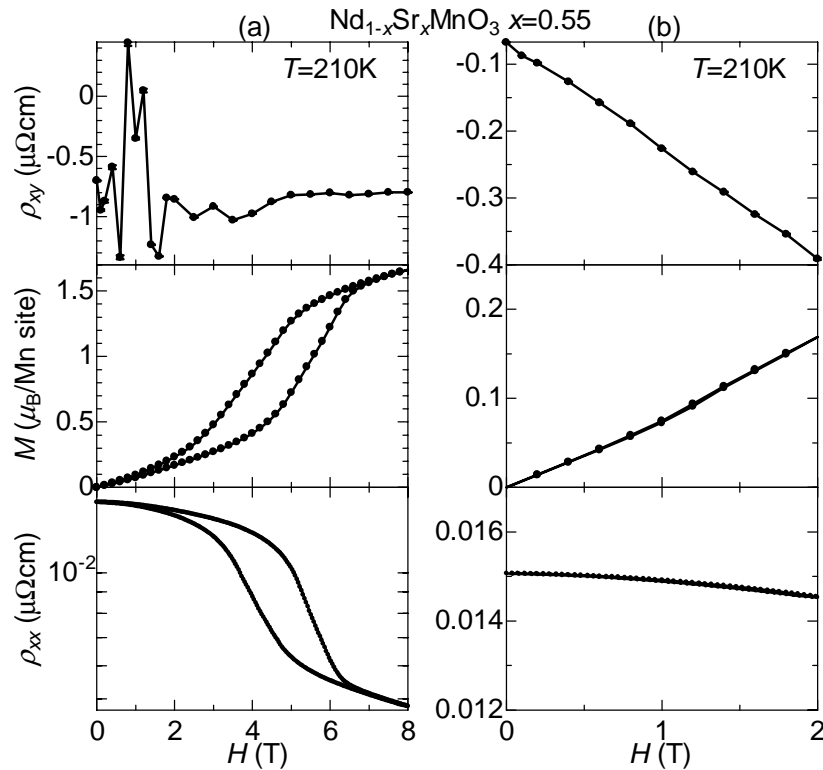


図 6.10: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.55$) の T_N 近傍 ($T=210\text{K}$) における ρ_{xy} (上段)、 M (中段)、 ρ_{xx} (下段) の磁場依存性。(a) はそれぞれ高磁場 (8T) まで印加して測定を行い、(b) は低磁場 (2T) まで印加して測定を行った。

傾きをしているから、物質中を動き回るキャリアは負であると単純に断定することは出来ない。単純に負の異常 Hall 係数と負の正常 Hall 係数の可能性も考えられるが、負の異常 Hall 係数と正の正常 Hall 係数だが足し合わせると負の傾きをとる、もしくはその逆の可能性も考えられる。しかし、 $x>0.50$ では Mott-Hubbard 描像でもバンド描像でもキャリアは電子で示されることや、図 4.19 で示したゼーベック係数の測定においても $x=0.55$ では負の値をとることから、正常 Hall 係数は負の値をとり、キャリアは電子であると考えるのが妥当である。

T_N 近傍 ($T=210\text{K}$) で磁場を 8T まで印加して Hall 測定を行うと図 6.10(a) 上段のようになり、低磁場で抵抗異常が観測された。これは転移点近傍で磁場を印加することによってメタ磁性転移が起こり (図 6.10(a) 中段)、同時に構造相転移により格子が変形し電気抵抗率が一次転移を起こす (図 6.10(a) 下段)。 ρ_{xy} はこの格子変位に関係しているため抵抗異常が起きたのではないかと考えられる。そこでメタ磁性転移を起こさない低磁場 (2T) で測定した結果が図 6.10(b) である。磁場を 2T まで印加した場合、メタ磁性転移および構造相転移による電気抵抗率の転移が確認されず (図 6.10(b)(中段)(下段))、高磁場まで印加したときに見られた抵抗異常が消失した (図 6.10(b)(上段))。このことから構造相転移が ρ_{xy} に何らかの影響を与えていると考えられる。

反強磁性相における ρ_{xy} の磁場に対する傾き ($d\rho_{xy}/dH$) の温度依存性をそれぞれの試料について調べると、図 6.11 のようになった。どの切り出し方についても T_N から低温にい

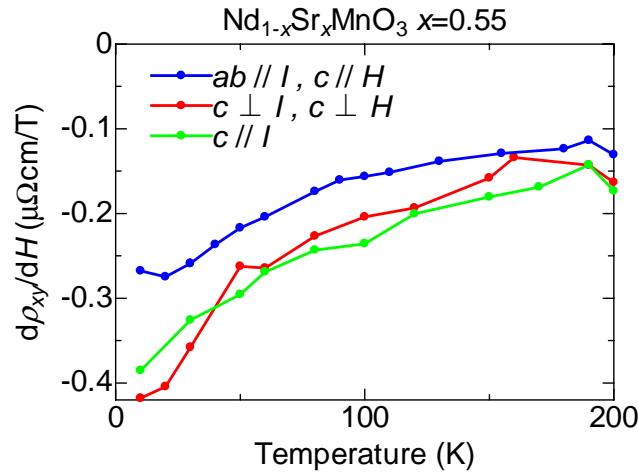


図 6.11: 結晶軸を切り出した $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.55$) における $d\rho_{xy}/dH$ の温度依存性

くに従い、 $d\rho_{xy}/dH$ の絶対値は徐々に増加していく振る舞いを示した。また切り出し方の違いによって $d\rho_{xy}/dH$ の大きさに違いが現われ、 ab 面 (強磁性面) 内に電流を流したときがどの温度においても絶対値が一番小さくなった。これは強磁性面に電流を流しているため、3つの試料の中で一番キャリアが動きやすいため、正常 Hall 係数が小さくなったからではないかと考えられる。また、異常 Hall 係数は Karplus と Luttinger による理論では (4.2) 式で表わされるとしたが、この式は物質内の伝導性が等方的であると仮定している場合である。異方性がある場合には

$$R_S = \gamma \rho_{xx} \rho_{yy} \quad (6.2)$$

で表わされる。つまり ρ_{xx}^2 となるのではなく $\rho_{xx} \rho_{yy}$ になるため、電気抵抗率に異方性がある $x=0.55$ では切り出し方によって R_S は変わることになる。強磁性面内に電流を流した試料では $\rho_{yy} = \rho_{xx}$ となり、どちらも電気抵抗率が低いため R_S も小さくなる。他の2つの試料においては ρ_{xx} もしくは ρ_{yy} が c 軸となり、もう一方が強磁性面内方向になる。 c 軸は絶縁体方向なので電気抵抗率が大きくなるため、 R_S も大きくなる。つまり、強磁性面内に電流を流した試料は他の2つに比べて R_S が小さくなると思われる。

次に R_H および R_S の温度依存性について議論する。先に述べたように正常 Hall 項も異常 Hall 項も線形であるため分離することは出来ないが、 R_H も R_S も負であると仮定するならばそれぞれの最大値を求めることは出来る。つまり、全てが正常 Hall 項もしくは全てが異常 Hall 項としたときの R_H および R_S を求める。

反強磁性相も磁性体の一つであるので (4.5) 式を用いる。 $R_S=0$ とすると、

$$\rho_{xy} = R_H(H + (1 - N)M) \quad (6.3)$$

となるので正常 Hall 係数 R_H が求められ、 $R_H=0$ とすれば

$$\rho_{xy} = R_S M \quad (6.4)$$

となり R_S が求められる。それぞれの式から求めた R_H および R_S の温度依存性は図 6.12、6.13 のようになった。温度減少とともに絶対値は増加する振る舞いを示した。 R_S の値は

$10^{-7}[\text{m}^3/\text{C}]$ オーダーとなっており、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の強磁性金属相における最大値と比べると2桁大きい値を示した。また R_H の値も $10^{-9}[\text{m}^3/\text{C}]$ オーダーとなっており、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の強磁性金属相に比べ1桁大きい値を示した。 R_H から計算した n_e の値は10Kにおいて $ab//I$, $c//H$ とした試料では $0.12[1/\text{Mn site}]$ 、 $c \perp I$, $c \perp H$ とした試料では $0.08[1/\text{Mn site}]$ 、 $c//I$ では $0.09[1/\text{Mn site}]$ となった。この値は、強磁性相で得られている $1.0[1/\text{Mn site}]$ 近傍からは大きく外れた。これは n_e の最小値を求めているので正確な値を求められていないのではないかと考えられる。もしくは2次元的な電気伝導をしているので、単純なパラボリックバンドとは異なるため、このキャリア数の求め方が当てはまらないのではないかと考えられる。

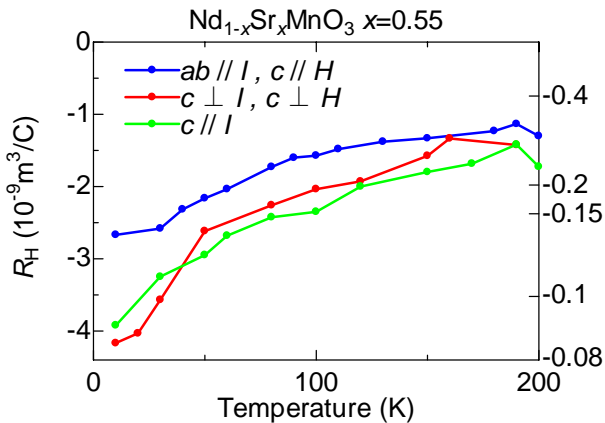


図 6.12: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.55$) における R_H の温度依存性

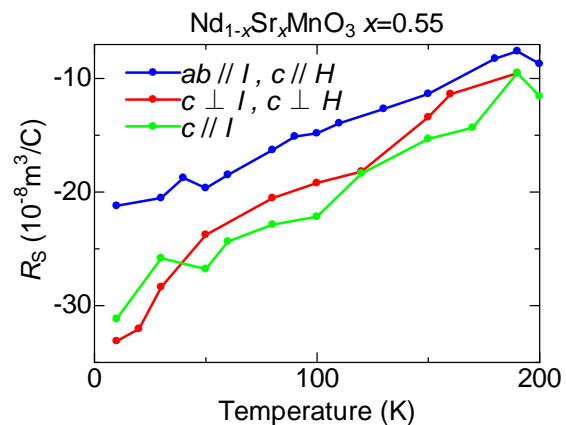


図 6.13: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.55$) における R_S の温度依存性

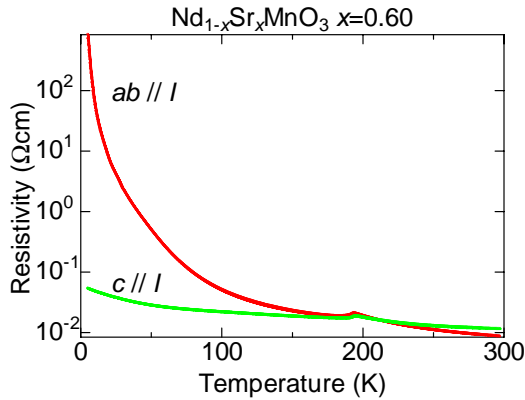
6.3.2 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.60$) における Hall 効果

図 6.14: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.60$) における電気抵抗率の温度依存性

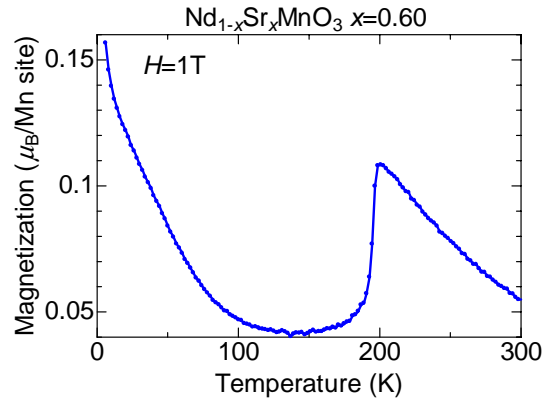


図 6.15: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.60$) における磁化の温度依存性

次に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.60$) の結果を示す。図 6.14、6.15 は電気抵抗率および磁化の温度依存性のグラフである。 $x=0.60$ も $x=0.55$ と同様に電気抵抗率に異方性が見られた。 ab 面内と c 軸方向の異方性を調べるために、電流および磁場を印加する方向を変えて測定を行ったのだが、絶縁体方向に電流を流した場合 ($ab//I$)、上手く Hall 抵抗率を測定することが出来なかった。これは電気抵抗率が高すぎたことが原因と思われる。よってここでは強磁性面内 (c 軸方向) に電流を流して Hall 測定を行った場合の結果だけを示す。

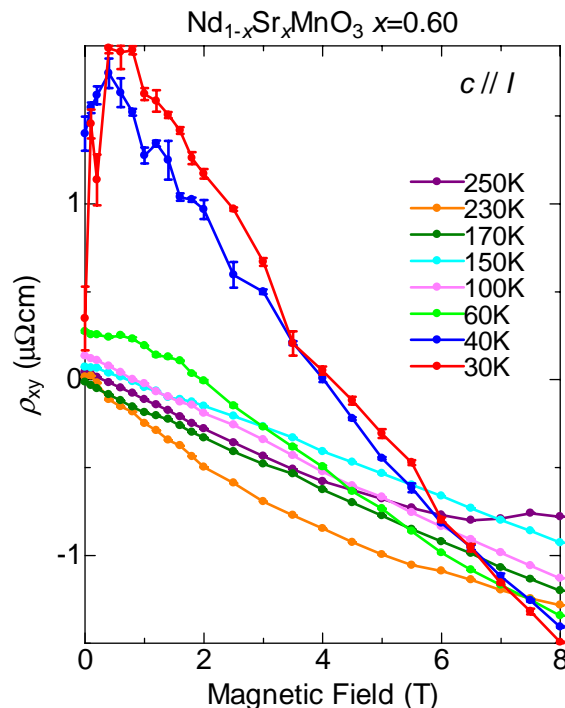


図 6.16: 結晶軸を切り出した $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.60$) における ρ_{xy} の磁場依存性

強磁性面内 (c 軸方向) に電流を流して測定した $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.60$) の Hall 抵抗率

の測定結果が図 6.16 である。常磁性相ではゆるやかな曲線を示しており、温度が低下して反強磁性相 ($T_N=200\text{K}$) になると、負の傾きをもった直線になった。 $x=0.55$ と同様の議論から $x=0.60$ もキャリアは負であると考えられる。しかし、その傾きの温度依存性は、 $x=0.55$ とは異なる振る舞いを示し、 $60\text{K} < T < 200\text{K}$ の範囲では温度に依存せずほぼ一定の値をとった。そしてさらに低温になると、低磁場において正の傾きが現われ始めた。その正の傾きは温度が下がるにつれて大きくなり、それとともにほぼ一定の値をとっていた高磁場の負の傾きの絶対値も増加していく振る舞いを示した。

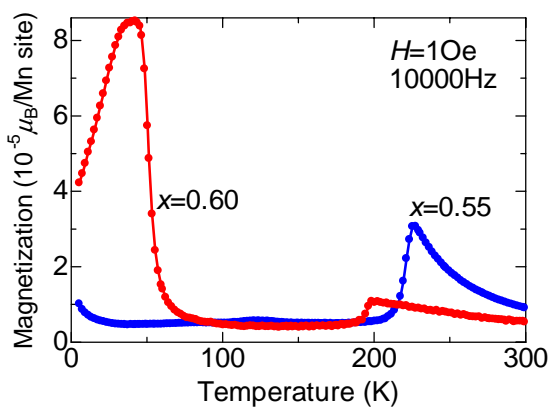


図 6.17: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.55$ 、 0.60) における交流磁化測定の結果の温度依存性

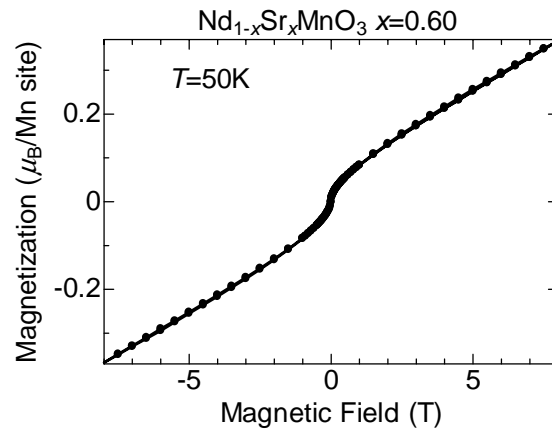


図 6.18: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.60$) の 50K における磁化の磁場依存性

この正の傾きおよび負の傾きの絶対値の増加はスピン構造の変化によるものと考えられる。図 6.8、6.15 から $x=0.55$ 、 0.60 とともに低温で磁化が上昇する振る舞いは見られるが、 $x=0.60$ の交流磁化測定を行うと、約 60K で転移が観測された (図 6.17)。そして、一次転移後の低温において $M-H$ 測定を行うと弱強磁性的な振る舞いが観測された (図 6.18)。この弱強磁性的な振る舞いは $x=0.55$ の低温においては観測されていないため、この弱強磁性転移がキャリアに影響を与えたと考えられる。しかし、強磁性相とは異なり、磁化が飽和する H の値と ρ_{xy} がピークをもつ H の値が一致していないので、組成をもっと細かく変化させた試料を用いるなどさらなる研究が必要である。 $x=0.55$ と同様に $R_H=0$ または $R_S=0$ と仮定することで、温度依存性を求めた結果が図 6.19、6.20 である。 60K まではほぼ一定となっているが、弱強磁性相の出現とともに絶対値が増加して、 30K で絶対値が最大となった。 30K における R_H および R_S の値を求めると、 $R_H=-4.7 \times 10^{-9}[\text{m}^3/\text{C}]$ となり $R_H=-60 \times 10^{-8}[\text{m}^3/\text{C}]$ となった。 $x=0.60$ も、強磁性金属相に比べて R_H 、 R_S とともに大きな値を示し、 30K において R_H から求めたキャリア密度 n_e は $0.07(1/\text{Mn site})$ であった。 $x=0.60$ の n_e が強磁性金属相に比べ小さな値をとった理由は $x=0.55$ と同様に、 n_e の最小値を求めているから、もしくは単純なパラボリックバンドとは異なるため、このキャリア数の求め方が当てはまらないのではないかと考えられる。

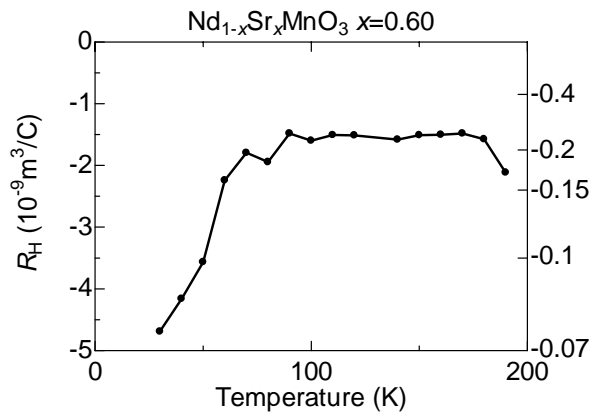


図 6.19: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.60$) における R_H の温度依存性

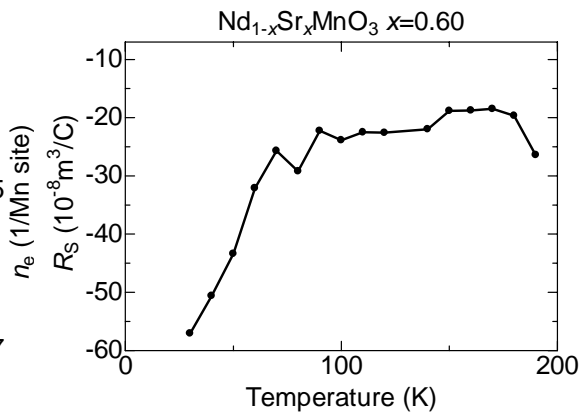


図 6.20: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.60$) における R_S の温度依存性

6.4 本章のまとめ

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の A-type 反強磁性 ($x=0.55, 0.60$) において、結晶軸に沿って試料を切り出し Hall 測定を行った。

$x=0.55$

- 結晶軸を考慮しないでランダムカットした試料とは異なり、負の傾きをもった直線となる振る舞いを示した。また、その傾きの温度依存性は低温にいくに従い大きくなる振る舞いを示した。
- 結晶軸に沿って切り出した試料において、電流や磁場を印加する方向を変えて測定すると、負の傾きの絶対値が異なる振る舞いを示した。
- T_N 近傍で磁場を高磁場 (8T) まで印加すると、磁化測定ではメタ磁性転移が観測され、電気抵抗率測定では構造相転移に伴う一次転移が観測され、Hall 測定を行うと低磁場で抵抗異常が観測された。しかし、メタ磁性転移や電気抵抗率の一次転移を起こさないような低い磁場 (2T) を印加して同様に測定を行うと、抵抗異常は観測されず、 ρ_{xy} は負の傾きをもった直線となった。このことからメタ磁性転移にともなう一次転移が ρ_{xy} に影響を与えたと考えられる。
- $R_H=0$ または $R_S=0$ と仮定して温度依存性を求めると、温度減少に伴いそれぞれ絶対値が増加する振る舞いを示した。また 10K においてそれぞれの絶対値の最大値を求めると、 ab 面に電流を印加したときは $R_H=-2.6 \times 10^{-9}[\text{m}^3/\text{C}]$ 、 $R_S=-22 \times 10^{-8}[\text{m}^3/\text{C}]$ となり、 R_H から計算されるキャリア密度 n_e は $0.12[1/\text{Mn site}]$ となった。 c 軸が電流および磁場に対して垂直になるように測定すると $R_H=-4.1 \times 10^{-9}[\text{m}^3/\text{C}]$ 、 $R_S=-33 \times 10^{-8}[\text{m}^3/\text{C}]$ となり、 n_e は $0.08[1/\text{Mn site}]$ となった。 c 軸に電流を印加すると $R_H=-3.9 \times 10^{-9}[\text{m}^3/\text{C}]$ 、 $R_S=-31 \times 10^{-8}[\text{m}^3/\text{C}]$ となり、 n_e は $0.09[1/\text{Mn site}]$ となった。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の強磁性相で得られた値と比べると R_H および R_S は 1 ~2 桁大きくなり、 n_e は 1 桁小さくなった。

$x=0.60$

- 結晶軸を考慮しないでランダムカットした試料とは異なり、負の傾きをもった直線となる振る舞いを示した。また、その傾きの温度依存性は 60K あたりまではほぼ一定となっているが、それより低温になると絶対値が増加する振る舞いを示した。
- 60K 以下で負の傾きが大きくなると同時に、低磁場で正の傾きが現われた。この正の傾きも低温にいくに従い大きくなる振る舞いを示した。この正の傾きおよび高磁場の負の傾きの絶対値が増加する温度で弱強磁性相が現われたため、この弱強磁性相が正の傾きの出現や負の傾きの絶対値の増加に影響を与えていると考えられる。

- $R_H=0$ または $R_S=0$ と仮定して温度依存性を求めると、60K まではほぼ一定の値をとっているが、60K 以下で急激に絶対値が増加した。また、30K においてそれぞれの絶対値の最大値を求めると、 $R_H=-4.7 \times 10^{-9}[\text{m}^3/\text{C}]$ 、 $R_S=-60 \times 10^{-8}[\text{m}^3/\text{C}]$ となり、 n_e は $0.07[1/\text{Mn site}]$ となった。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の強磁性相で得られた値と比べると $x=0.55$ と同様に、 R_H および R_S は 1~2 桁大きくなり、 n_e は 1 桁小さくなった。

$x=0.55$, 0.60 ともに ρ_{xy} の傾きが負の値を示しており、このことは Seebeck 測定によるキャリア判別の結果とも一致していることから、A-type 反強磁性相においてはキャリアは電子であると考えられる。

第7章 本論文のまとめ

7.1 まとめ

ペロブスカイト型 Mn 酸化物である $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の金属-絶縁体転移点近傍 ($x=0.25$ 近傍)、電荷軌道整列絶縁体転移点近傍 ($x=0.50$ 近傍) および A-type 反強磁性相 ($x=0.55$ 、 0.60) について Hall 測定を行った。

金属-絶縁体転移点近傍 ($x=0.25$ 近傍)

強磁性絶縁体発現のメカニズムが異なるとされている $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ との大きな違いは見受けられず、今回測定した全ての試料において正常 Hall 係数 R_H は正と求められた。しかしその値はこれまではほぼ一定とされていたが、わずかながら温度依存性や組成依存性があることがわかった。温度依存性では T_C でスケールすると、全ての組成において $T/T_C=0.6$ 近傍で R_H が最小値をとる振る舞いを示した。また組成依存性では $x=0.35$ で金属-絶縁体転移点に向かうにつれて R_H は減少していく、つまり電荷密度が増大する振る舞いが観測された。しかし、絶縁体転移点に向かうにつれて Hall 移動度 μ_H の減少や有効質量 m^* の増大も観測されたため、電荷が動けなくなり絶縁体に転移するのではないかと考えられる。また、 $x=0.35$ では Seebeck 係数と符合が異なることから 2 キャリアモデルの可能性が考えられる。

異常 Hall 効果は T_C 以下の温度において観測された。異常 Hall 係数 R_S は T_C において最大値をとり、低温に向かうにつれて減少していった。 $0.275 < x < 0.45$ の組成において R_S を ρ_{xx} や $M_S - M$ のべき乗で表わすと ($-R_S \propto \rho_{xx}^\alpha$ 、 $-R_S \propto (M_S - M)^\gamma$)、 α は $1.35 \sim 1.91$ 、 γ は $1.11 \sim 1.85$ と幅のある値をとり、一つのべき乗で表わすことが出来なかった。これは物質内の不純物散乱効果によるものと思われる。

電荷軌道整列絶縁体転移点近傍 ($x=0.50$ 近傍)

$x=0.50$ まで組成を変化させても正常 Hall 係数は正のままであることからキャリアは正孔であると考えられる。また、 $x=0.48$ 、 0.485 、 0.488 の低温において Hall 抵抗率 ρ_{xy} が抵抗異常を示す振る舞いが観測され、その温度で R_S を見積もると、符号が反転していることがわかった。これは電荷整列絶縁体の影響によるものと考えられる。

A-type 反強磁性相

結晶軸を考慮せずにランダムカットした試料においては規則性は見られなかったが、結晶軸に沿って試料を切り出した試料において ρ_{xy} は負の傾きをもった直線的な振る舞いを示した。その傾きの絶対値は温度依存性が見られ、 $x=0.55$ においては、 T_N 直下よりも低温のほうが大きくなった。また、電流や磁場を印加する方向にも依存し、Hall 電圧 V_{Hall} や電流を印加する方向を強磁性面内にするよりも絶縁体方向にしたほうが絶対値が大きくなった。また、 $x=0.60$ においては負の傾きの絶対値は 60K までは温度に依存せずほぼ一定の値を示したが、60K あたりで弱強磁性相が出現し、それに伴い ρ_{xy} の低磁場で正の傾きが確認され、負の傾きの絶対値も増加した。

7.2 今後の課題

- $x = 0.35 \sim 0.50$ においては正常 Hall 係数と Seebeck 係数の符号が異なっている結果となった。その原因を探るために Hall 測定や Seebeck 測定だけでなく、比熱測定など様々な測定方法でキャリアの振る舞いを調べる。
- オーバードープ域の A-type 反強磁性相では ρ_{xy} が負の傾きをとったことからキャリアは電子としたので、組成をずらしてキャリアが正孔から電子に変化する組成を見つける。また C-type 反強磁性相についても測定を行うことで、異なる type の反強磁性相による結果を比較する。

参考文献

- [1] H. Jonker and J. H. van Santen, *Physica* **16**, 337 (1950).
- [2] E. O. Wollan and W. C. Koehler, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).
- [3] J. G. Bednorz and K. A. Muller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- [4] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51**,14103 (1995).
- [5] Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Nature (London)* **380**,141 (1996).
- [6] T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K. Takahashi, K. Ishizaka, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **68**,060403(R) (2003).
- [7] 日本化学会, 季刊化学総説 ペロブスカイト関連化合物 機能の宝庫 (学会出版センター)
- [8] J. B. Torrance, P.Lacorre, and A. I. Nazzal, *Phys. Rev. B* **45**, 8209 (1992).
- [9] 十倉好紀, さまざまな物質系 1 強相関電子と酸化物 (岩波書店)
- [10] C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- [11] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
- [12] J. Kanamori *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 87 (1958).
- [13] 朝光敦, 沖本洋一, 十倉好紀, *固体物理* **32**, 258 (1997).
- [14] H. Kawano, R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.***78**, 4253 (1997).
- [15] 小玉修平, 修士論文, 上智大学 (2004).
- [16] 梶本亮一, 博士論文, 東京大学 (1999).
- [17] Y. Murakami, J. P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, I. Koyame, M. Tanaka, H. Kawata, T. Arima, Y. Tokura, K. Hirota, and Y. Endoh, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 582 (1998).
- [18] 桑原英樹, *アトムテクノロジーへの挑戦 2*, 日経 BP 社, p114 (2001).

- [19] 泉富士夫, Rietveld 解析システム RIETAN 使用手引書, 説明書番号 MJ201UR1.
- [20] 「X 線回折ハンドブック」リガク株式会社 (1998).
- [21] 中井泉, 泉富士夫, 「粉末 X 線解析の実際 リートベルト法入門」, 朝倉書店.
- [22] R. A. Young, The Rietveld Method, Oxford Univ. Press, Oxford Chap.1 (1993).
- [23] 泉富士夫, 多目的パターン・フィッティングシステム RIETAN2000 ユーザーガイド.
- [24] 小林 俊一, 「物性測定の進歩 II」, 丸善株式会社 (1996).
- [25] 芦川靖洋, 修士論文, 上智大学 (2002).
- [26] K. Oda, S. Yoshii, Y. Yasui, M. Ito, T. Ido, Y. Ohno, Y. Kobayashi, and M. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 2999 (2001).
- [27] A. Asamitsu, and Y. Tokura, Phys. Rev. **B 58**, 47 (1998).
- [28] H. Nojiri, K. Kaneko, M. Motokawa, K. Hirota, Y. Endoh, and K. Takahashi, Phys. Rev. **B 60**, 4142 (1999).
- [29] Y. Endoh, K. Hirota, S. Ishihara, S. Okamoto, Y. Murakami, A. Nishizawa, T. Fukuda, H. Kimura, H. Nojiri, K. Kaneko, and S. Maekawa, Phys. Rev. Lett **82**, 4328 (1999).
- [30] 平原栄治, 磁性体ハンドブック, 朝倉書店 (1976).
- [31] R. Karplus and J. M. Luttinger, Phys. Rev. **95**, 1154 (1954).
- [32] J. Kondo, Progr. theor. Phys. (Kyoto) **27**, 772 (1962).
- [33] 太田恵造, 磁気工学の基礎, 共立出版 (1973).
- [34] J. Smit, Physica **21**, 877 (1955).
- [35] L. Berger, Phys. Rev. **B2**, 4559 (1970).
- [36] 上田和夫, 大貫惇睦, 重い電子系の物理 (裳華房).
- [37] T. Okuda, Y. Tomioka, A. Asamitsu, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **61**, 8009 (2000).
- [38] Peter Grosse, 電子物性の基礎 (オーム社)
- [39] 大貫惇睦, 物性物理学 (朝倉書店)
- [40] 柿島彩, 修士論文, 上智大学 (2003).
- [41] Wei-Li Lee, S. Watauchi, V. L. Miller, R. J. Cava, and N. P. Ong, Phys. Rev. Lett. **93**, 226601 (2004).

- [42] Z. Fang, N. Nagaosa, Kei S. Takahashi, A. Asamitsu, R. Mathieu, T. Ogasawara, H. Yamada, M. Kawasaki, Y. Tokura, and K. Terakura, *Science* **302**, 92 (2003).
- [43] Y. Taguchi, Y. Oohara, H. Yoshizawa, N. Nagaosa, and Y. Tokura, *Science* **291**, 2573 (2001).
- [44] J. Ye, Y. B. Kim, A. J. Millis, B. I. Shraiman, P. Majumdar, and Z. Tesanovic, *Phys. Rev. Lett* **83**, 3737 (1999).
- [45] H. Kuwahara, T. Okuda, Y. Tomioka, A. Asamitsu, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4316 (1999).
- [46] T. Nishikawa, J. Takeda, and M. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 1441 (1994).
- [47] 高木英典, *固体物理* **25**, 736 (1990).
- [48] N. P. Ong, Z. Z. Wang, J. Clayhold, J. M. Tarascon, L. H. Greene, and W. R. McKinnon, *Phys. Rev. B* **35**, 8807 (1987).

謝辞

本研究を遂行するにあたって、いろいろな方々に大変お世話になりました。

指導教官である桑原英樹助教授には大学院生の時だけでなく学部生の頃から合わせて3年間辛抱強くご指導して下さり、心から感謝しております。物理学の知識に関することはもとより、一研究者として実験をするにあたっての姿勢など数多くのことを教えていただきありがとうございました。また、すばらしい研究環境を与えていただき充実した研究ができたことを深く感謝いたします。

赤星大介助手には1年間という短い間でしたが、修士論文作成や学会発表の際には貴重な意見をしていただき大変お世話になりました。また未熟な私の言葉にも耳を傾けて様々なアドバイスをしていただいたことは大変感謝しております。ありがとうございました。

研究室の先輩である廣部康宏さん、野田耕平さん、小玉修平さん、長山準さん、久保圭展さん、中村繁さんには大変お世話になりました。廣部さんには、物理学の知識に関してたくさんのお話を教えていただきました。また学会発表用のポスター作製時に発表直前まで一緒に遅くまで残ってアドバイスをしていただいたことは大変感謝しております。廣部さんのおかげで無事に発表をすることができました。野田さんには、Hall 測定の立ち上げの際にたくさんのお話を手伝っていただいただけでなく、実験に行き詰まったときには常に的確なアドバイスをしていただきました。そのおかげで数々の問題を解決することができました。また、常に研究室のことに気を配って実験装置の時間調整などをしていただいたおかげでスムーズに実験を行うことができました。ありがとうございました。小玉さんには、学部生のときにご指導していただきました。実験方法に関することや測定結果の理論的な解釈など、何も知らない私のどんな質問に対しても分かるまで親切に教えてください、大変感謝しております。長山さんには、研究室に入ってまだ何も分からなかった私に研究室全般におけること、装置の扱い方やプログラムの作り方など、一から教えていただき大変感謝しています。久保さんには、実験が苦しいときもその明るさのおかげで、何度も励まされました。中村さんと3人で一緒に行った青森の学会はとても楽しかったです。ありがとうございました。中村さんには、たくさん面倒を見ていただきました。学校に泊り込みでの実験をしたときには、よく一緒に泊まって実験を手伝っていただいたことは嬉しく思います。また、実験のことだけでなく、就職活動や私生活でもいろいろと相談に乗っていただき大変感謝しております。ありがとうございました。

同輩の平川基城君、小山雄也君、山内豊君とは実験を通じて苦労や喜びを分かち合えることができました。平川君と小山君とはともに研究室に入り、学部生の1年間だけでしたがその1年間は私にとって大変有意義な時間でした。また、山内君とは修士課程からの2年間を一緒に研究室で過ごしました。山内君のおかげで中間発表や修士論文作成など数々の苦難を乗り越えることができました。本当に感謝しています。

研究室の後輩である赤木暢君、橋浦朔君、畠山良太君、大久保哲君、佐藤智則君、星野美緒さん、岩堀晋也君、菊地寿幸君、中村文暁君にも大変お世話になりました。

お茶の水女子大学の古川はづき助教授および永田貴志様にはSQUIDのマシントイムを調節していただき誠に感謝しております。ありがとうございました。

産業技術総合研究所 強相関電子技術研究センター十倉研究グループの富岡泰秀先生にはPPMSのマシントイムを調節していただき、誠にありがとうございました。

東京大学の宮野健次郎教授および荻本泰史様、中村優男様にはお忙しい中、ディスカッションの時間を設けていただき、そして多大なる助言をいただいたことは大変感謝しております。ありがとうございました。

最後にこの3年間、学部・大学院での研究生生活を支えて下さった家族や友人に心から感謝します。