

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶におけるホール効果およびトンネル磁気抵抗効果

物質科学研究室 B9976007 川崎 隆一

目次

| | | |
|-------|--|----|
| 第1章 | 序論 | 4 |
| 1.1 | 緒言 | 4 |
| 1.2 | ペロブスカイト型 Mn 酸化物の基礎物性 | 4 |
| 1.2.1 | ペロブスカイト Mn 酸化物における Mn の電子構造と 2 重交換相互作用 | 4 |
| 1.2.2 | 巨大磁気抵抗効果 | 7 |
| 1.3 | ペロブスカイト型 Mn 酸化物 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 基礎物性 | 8 |
| 1.3.1 | 結晶構造 | 8 |
| 1.3.2 | バンドフィリング制御 | 9 |
| 1.3.3 | 電子相図 | 9 |
| 1.4 | 本論文の構成 | 10 |
| 第2章 | 実験 | 12 |
| 2.1 | 結晶成長 | 12 |
| 2.2 | X 線回折実験 | 13 |
| 2.3 | 電気抵抗測定および磁化測定 | 16 |
| 第3章 | ペロブスカイト型遷移金属酸化物におけるトンネル磁気抵抗効果 | 19 |
| 3.1 | はじめに | 19 |
| 3.2 | スピン分極率と磁気抵抗比の関係 | 20 |
| 3.3 | $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.48$) 焼結体多結晶試料におけるトンネル磁気抵抗効果 | 23 |
| 3.4 | ハーフメタル・ダブルペロブスカイト型 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 多結晶におけるトンネル磁気抵抗効果 | 25 |
| 3.4.1 | $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ の電子状態 | 26 |
| 3.4.2 | 試料作製 | 27 |
| 3.4.3 | トンネル磁気抵抗効果 | 29 |
| 3.5 | 本章まとめ | 30 |
| 第4章 | $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶における Hall 効果 | 31 |
| 4.1 | はじめに | 31 |

| | | |
|-------|---|----|
| 4.2 | Hall 効果 | 33 |
| 4.3 | 異常 Hall 効果およびその解析 | 37 |
| 4.4 | 測定結果 | 38 |
| 4.5 | 本章のまとめ | 43 |
| 第 5 章 | $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の高ホール濃度領域における金属 絶縁体転移 | 44 |
| 5.1 | はじめに | 44 |
| 5.2 | 測定結果 | 46 |
| 5.2.1 | 相境界近傍での電気抵抗率と磁化の温度依存性 | 46 |
| 5.2.2 | $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 $x = 0.62$ における相分離 | 48 |
| 5.2.3 | $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の $x = 0.62$ 周辺の電子相図 | 50 |
| 5.2.4 | $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の $x = 0.58$ から 0.67 までの磁気抵抗効果 | 51 |
| 5.3 | 本章のまとめ | 54 |
| 第 6 章 | まとめ | 56 |
| | 参考文献 | 58 |
| | 謝辞 | 61 |

第1章 序論

1.1 緒言

ペロブスカイト型 Mn 酸化物の研究は古くから行われており、1950 年代にまでさかのぼることになる [1–3]。そして近年、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ など巨大磁気抵抗 (Colossal Magnetoresistance, CMR) 効果が発見されたことが契機となって [4, 5]、ここ数年、膨大な数の理論的、実験的な結果が報告されている。その背景として 1986 年に層状ペロブスカイト型銅酸化物における高温超伝導体の発見がまず挙げられるであろう。この発見は、たんに高い温度で超伝導が得られるという点で注目を集める以外に、いわゆる強相関係、特に類似のペロブスカイト型構造をもつ酸化物の豊富な物性を再認識させ、さらに新規物性を期待させるものであった。また、銅酸化物の研究で培われた物性測定方法や理論的解釈は、ペロブスカイト型 Mn 酸化物にも応用され、大きな成果を築く基礎になっている。

ペロブスカイト型 Mn 酸化物は、浮遊帯域溶融法 (FZ 法) の導入により高品質な単結晶を作ることができるようになり、これまでの焼結体では粒界での電子の散乱などが原因しはっきりと見るができなかった結晶本来の性質があらわになった。さらに FZ 法では短時間で結晶を作製できるため、多種多量の試料を得ることができ、結晶試料の置換効果による諸物性の変化を系統的に見ることができるようになった。

本研究では、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系においてホール濃度 x を精密に制御した一連の結晶試料を作製し、種々の高確度の物性測定装置を用いて測定系を組み上げ、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系の $x < 0.50$ の低ドーピング領域 (強磁性金属相) におけるトンネル磁気抵抗効果と Hall 効果、および $0.55 \leq x$ の高ドーピング領域に存在する金属絶縁体転移について調べた。

1.2 ペロブスカイト型 Mn 酸化物の基礎物性

1.2.1 ペロブスカイト Mn 酸化物における Mn の電子構造と 2 重交換相互作用

典型的なペロブスカイト Mn 酸化物 (バンド幅が広い、 La^{3+} が f 電子を持たない) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系を念頭において話を進める。ペロブスカイト型 Mn 酸化物における Mn^{3+} の電子構造を説明するにあたり、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系の母物質である LaMnO_3 を典型物質と考え、その電子状態について説明する。図 1.1 の左上にあるように Mn^{3+} は周りを 6 つの

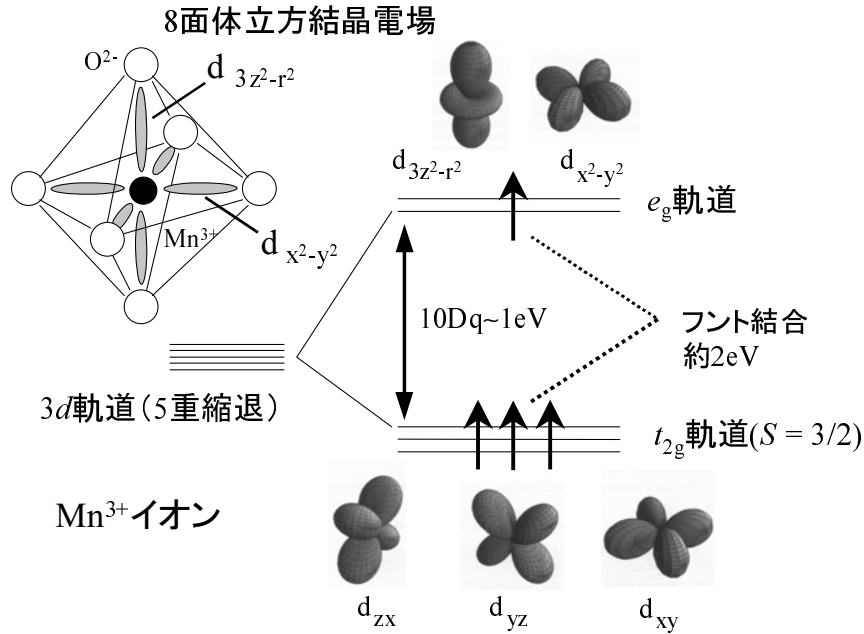


図 1.1: Mn^{3+} イオンの電子状態。 $3d^4:t_{2g}^3e_g^1$ 、 $S = 2$ の高スピン状態をとる。

O^{2-} で囲まれている。 Mn^{3+} がまったく自由な状態で存在していると $3d$ の 5 つの軌道は縮退しているが、図 1.1 左上のように酸素に囲まれるとその縮退が解ける（結晶場分裂）。 LaMnO_3 において、立方対称になるような位置に O^{2-} が来ることを仮定した時の Mn^{3+} の $3d$ の電子状態を図 1.1 に示す。8 面体立方対称の結晶場によって 5 重縮退していた $3d$ 軌道は、酸素方向を避けた 3 つの t_{2g} 軌道 (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) と酸素方向に伸びた 2 つの e_g 軌道 ($d_{x^2-y^2}, d_{3z^2-r^2}$) に約 1eV 程度の幅で分裂する。 $3d$ 遷移金属イオンの場合、通常、結晶場分裂 ($10dq \sim 1\text{eV}$) に比べて Hund 結合 ($J_H \sim 2\text{eV}$) の方がエネルギーが大きい。ここに 4 つの $3d$ 電子を Hund の規則に従って詰めてゆくと、 Mn^{3+} イオンの電子配置は $3d^4:t_{2g}^3e_g^1$ でスピン量子数は $S = 2$ (高スピン状態) となる。 t_{2g} 軌道は、エネルギー的に Fermi エネルギーからみて深い位置にあって酸素の $2p_\sigma$ 軌道との混成が小さいため、 t_{2g} 軌道に收容された電子はもっぱら Mn に局在し、局在スピン $S = 3/2$ 形成する。一方、 e_g 軌道は Fermi エネルギーと同じエネルギーレベルにあり、また酸素の $2p_\sigma$ 軌道とも強く混成しているので、 e_g 軌道に收容された電子は酸素の $2p_\sigma$ 軌道を介した Mn サイト間のホッピング過程を通して結晶中を動き回る。

つぎに、ペロブスカイト型 Mn 酸化物における強磁性金属相発現のシナリオ (2 重交換相互作用) について説明する (模式図 1.2)。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系の母物質である LaMnO_3 の電子状態は、図 1.2(a) のようになったいわゆる Mott 絶縁体となっていて、 e_g 電子は各 Mn サイトに局在している。これは e_g 電子の同じ Mn サイト上における大きなオンサイト

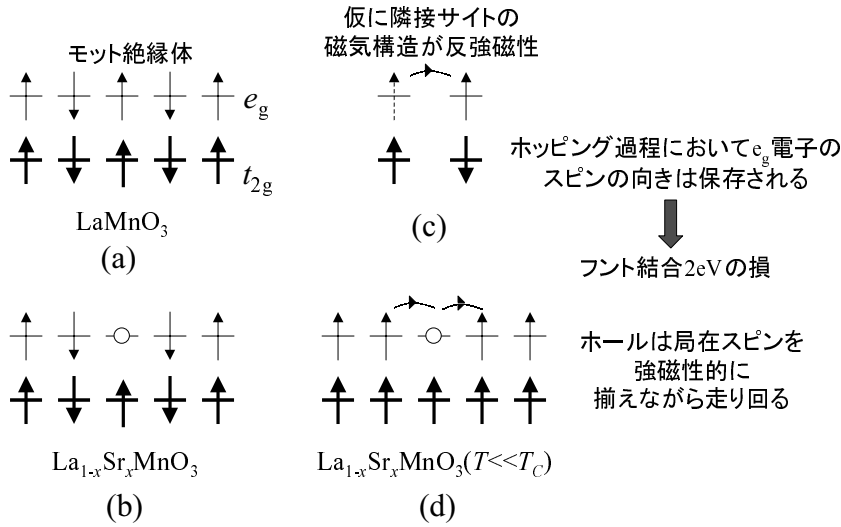


図 1.2: 2重交換相互作用の説明。母物質である LaMnO_3 結晶 (a) の e_g 軌道にホールをドーピングすると (b) のようになる。しかしながらこのままだと e_g 電子が隣接サイト間を動き回る際に Hund のエネルギー分だけ損をすることになるので (c)、結局 (d) のように強磁性的に局在スピンの揃う。

Coulomb 反発力によるものである。また、Mn の隣接サイト間の磁気構造は酸素を介した超交換相互作用によって反強磁性になっている。

La^{3+} を Sr^{2+} で置換し、ホールドーピングを行なった系は図 1.2(b) のようになっている。導入されたホールは自身の運動エネルギーを稼ぐためにサイト間を飛び移ろうとする。しかし仮に (b) の spin 状態のままホールが飛び移ると、 J_H ($\sim 2\text{eV}$) オーダーのエネルギー損失が生じてしまう。つまり、ホールが飛び移る、逆の視点から見て電子が飛び移る際に e_g 電子の spin の向きは保存されているので、隣接 Mn サイト間の t_{2g} 電子が作る局在 spin が反平行だと、 e_g 電子が飛び移った先の Mn サイト内で e_g 電子の spin と局在 spin が互いに逆を向いてしまい、Hund の結合エネルギー J_H 分の損失が生じるという事になる (図 1.2 の (c))。したがって、ホールは局在 spin を揃えながら飛び移り回ることになる (図 1.2 の (d))。これがペロブスカイト型 Mn 酸化物における強磁性金属相発現のシナリオ (2重交換相互作用) である。このような考え方は Zener [6] によって提案され、2重交換模型 (強磁性結合を持つ近藤格子模型) と呼ばれる次式に簡潔にまとめられる。

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + \text{h.c.}) - J_H \sum_i \sigma_i \cdot S_i \quad (1.1)$$

ここで右辺第1項は伝導を担う e_g 電子の隣接 Mn サイト間のホッピング過程 (t はトランスファー積分) を表し、第2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 Hund 結合 (J_H) を表す。

1.2.1

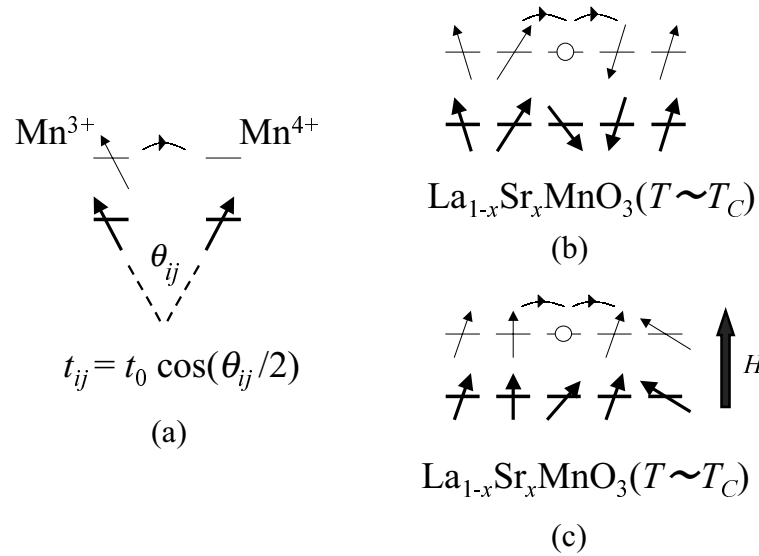


図 1.3: 巨大磁気抵抗効果の模式図。(a) e_g 電子の実効的なトランスファー積分。(b) 強磁性転移温度 T_C 近傍での Mn のスピン状態。(c) T_C 近傍で磁場を印加した時の Mn のスピン状態。

2重交換相互作用を Zener の模型から定量的に評価しようと試みたのが Anderson-Hasegawa [7] である。局在スピンを古典的スピンとして、 S_i と S_j が相対角度 θ_{ij} だけ傾いている時の e_g 電子の実効的なトランスファー積分は

$$t_{ij} = t_0 \cos(\theta_{ij}/2) \quad (1.2)$$

と表される (図 1.3 の (a))。

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の強磁性転移温度である T_C ¹近傍では、図 1.3 の (b) にあるように、隣接 Mn サイト間の局在スピンの相対角度 θ_{ij} は、適度にバラバラな大きさになっている。従って e_g 電子がトランスファーを稼ぎにくく、伝導が悪い。この状況で磁場を印加すると、局在スピンが強制的に 1 方向に揃えられて、隣接 Mn サイト間の局在スピンの相対角度が小さくなって ($\theta_{ij} \sim 0$)、トランスファーが大きくなり、伝導の良い状態が実現される

¹今後強磁性転移温度を T_C と表す。

(図1.3の(c))。これがペロブスカイト型 Mn 酸化物の T_C 近傍で、巨大磁気抵抗効果が観測されるシナリオである。

1.3 ペロブスカイト型 Mn 酸化物 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 基礎物性

1.3.1 結晶構造

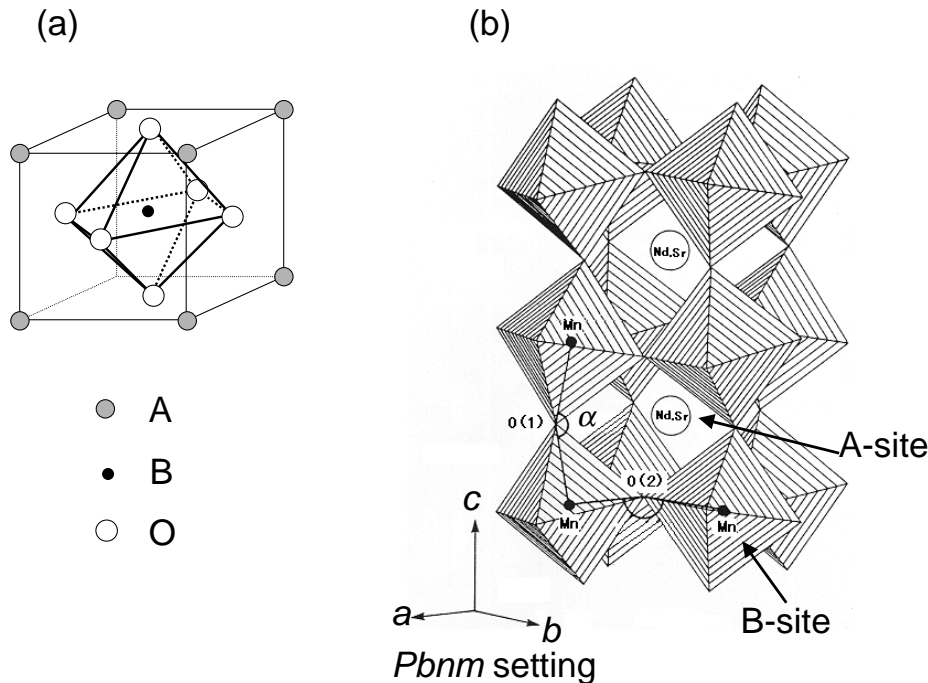


図 1.4: (a) 単純ペロブスカイト型構造。(b) $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の結晶構造。A サイトのイオン半径の大きさによって歪みが生じ対称性は斜方対称に落ちている。

ペロブスカイト型構造(図1.4(a))は化学的な固溶に対して堅牢で、幅広い固溶範囲を持っている。したがって、今回我々が行ったような幅広い組成域での物性測定実験において、ペロブスカイト型構造はたいへん有用である。

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の結晶構造を図1.4(b)に示す。Mn 原子を中心として6個のO原子が8面体 MnO_6 を形成し、それらが頂点を共有して繋がり、3次的ネットワークをつくりだしている。この MnO_6 の8面体の間(Aサイト)に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x$ という合成原子が位置し、 MnO_6 8面体のつくる隙間をうめている。しかしながら、多く場合 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x$ という合成

原子はその隙間をうめるのに十分なイオン半径をもっておらず、 MnO_6 8面体を支え切れなくなり、そのため Mn–O–Mn の結合角が 180° よりも小さくなり、歪みを持ってしまう。この歪みのため、ユニットセルが (a) の単純ペロブスカイトから (b) のようになり、対称性は斜方晶 (orthorhombic) となる。

1.3.2 バンドフィリング制御

母物質である NdMnO_3 (Mott 絶縁体) の Nd^{3+} を Sr^{2+} で x だけ置換することで、Mn の価数が $3+$ から $3+x$ と変化し、Mn の e_g 軌道にホールをドーピングすることができる。その際に Sr^{2+} が固溶されるのは、 MnO_6 8面体のつくる隙間の A サイトであり (図 1.4)、伝導を担う Mn–O–Mn のネットワークを直接的には壊すことがないということが大きな特徴である。

1.3.3 電子相図

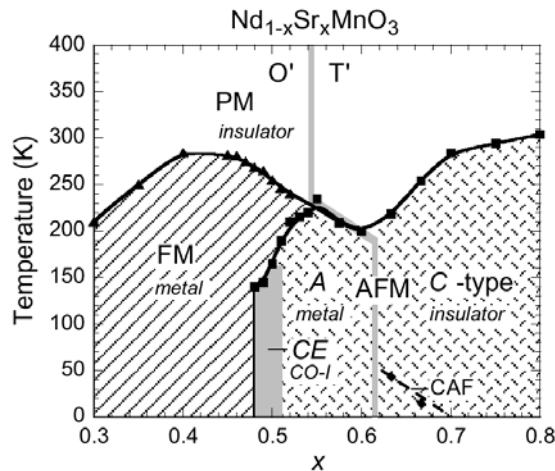


図 1.5: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の電子相図。AFM は反強磁性、A、C、CE はすべて反強磁性の磁気構造を区別する記号 (図 1.6 参照)。また、FM は強磁性、PM は常磁性、CAF はスピNCYANT 反強磁性、CO-I は電荷整列絶縁体を表す。図の真中を走る太線は構造相転移のライン。T' 相は O^\ddagger 相とも呼ばれ、今後は O^\ddagger 相で統一する。[8] から引用。

つぎに、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の電子相図 (図 1.5) について説明する。各転移温度は電気抵抗率および磁化測定によって求められたもので [8]、各磁気構造は中性子回折実験によって同定されたものである [9]。相図は結晶構造の違いによって大きく 2 つに分けるこ

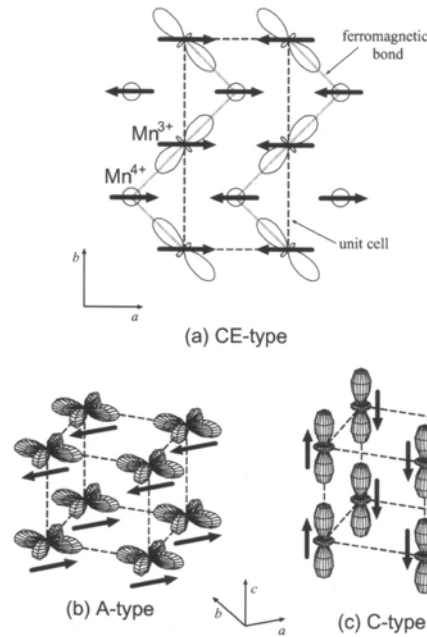


図 1.6: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系における各スピン秩序相の磁気構造および軌道整列の模式図。(a)CE タイプ反強磁性、(b)A タイプ反強磁性、(c)C タイプ反強磁性。[11] から引用。

とができる。図中に示してある太い階段状の線がその境界で、ホール濃度 x が低い側では斜方晶 (O' 相) となり、高い側では正方晶 (T' 相)²となる。格子定数の大小関係も両相で異なり、 O' 相では $c < a, b$ となっていて c 軸が一番短く、 O^\ddagger 相では $a = b < c$ となっていて c 軸が最も長い。一方磁気構造は、ホール濃度 x を高くしていくと、基底状態が $x \sim 0.48$ を境に強磁性から、 $x \sim 0.50$ の電荷整列相 [10] の CE タイプ反強磁性を挟んで、A タイプ層状反強磁性へと変化し、さらに $0.63 \leq x$ では C タイプロッド状反強磁性になる (図 1.6)。図 1.6 には磁気構造のほか軌道秩序も記されていて、各反強磁性秩序相における軌道秩序がそれぞれ異なっていることがわかる。電気伝導は、常磁性領域では絶縁体的、磁気秩序相においては磁気構造によってその振る舞いが異なり、強磁性相と A タイプ反強磁性相では金属的、C タイプ反強磁性相では絶縁体的になっている。

1.4 本論文の構成

- 第2章では結晶作製方法を含め実験的な手法について述べる。

² T' 相は O^\ddagger 相とも呼ばれ、今後は O^\ddagger 相で一貫させる

- 第3章では、強磁性金属相を発現する低ホール濃度域の $x = 0.48$ の試料において、焼結体多結晶試料を作製し、単結晶の T_C 近傍でのみ観測される磁気抵抗効果と比較しながら、焼結体多結晶試料の磁気抵抗効果について述べた。
- 第4章では、低ホール濃度域の試料が発現する強磁性金属相におけるキャリアーの振る舞いを、Hall 効果測定から得られた結果を通して説明する。その際、高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ でキャリアーの振る舞いを解釈する上で用いられた Mott-Hubbard 描像と照らし合わせながら議論する。
- 第5章では、高ホール濃度域の $x \sim 0.62$ 近傍にある金属絶縁体転移について、X 線回折実験などの結果を通して、相分離という観点から議論していく。
- 第6章では本論文のまとめを記す。

第2章 実験

2.1 結晶成長

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶は全て浮遊帯域溶融法 (FZ 法) を用いて作製した。今回我々が作製した試料にはマルチドメイン構造が残っている。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶は前章の図 1.4(a) からわかるように、その a 、 b および c 軸の格子定数の値が近く、それゆえ完全に 3 軸の方向が揃った単結晶を得ることは難しく、異方性の測定までには到らなかった。しかしながら、3 軸方向のモザイク自身は小さく、従来の酸化物セラミック試料で見られた結晶粒界の伝導電子の散乱などがないたため、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶本来の性質を見ることができたのではないかと考える。

典型的な結晶成長方法

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の典型的な作製手順を以下に示す。

1. 純度 99.9% の Nd_2O_3 、 SrCO_3 、 Mn_3O_4 の粉末を所定の比率に秤量し、メノウ鉢に入れ、エタノールを加え、よく湿式混合してからエタノールを蒸発させる。
2. アルミナ製のろつぼに粉末試料を入れ、電気炉を用い空気雰囲気の中 1000°C で 20 時間仮焼を行う。
3. 試料を乾式混合して、再び電気炉を用い空気雰囲気の中 1000°C で 20 時間仮焼を行う。
4. 試料を再び乾式混合した後、ゴム風船に均一な密度になるようにつめ、さらに曲がらないように紙で巻く。これに約 $200\text{kgf}/\text{cm}^2$ のコールドプレスを施し、直径 6mm、長さ 100mm のロッド状の原料棒を作製する。
5. 原料棒を電気炉を用いて空気雰囲気の中 1400°C で 40 時間本焼を行う。
6. 本焼された原料棒を FZ 法で溶融結晶化させる。

浮遊帯域溶融法 (FZ 法)

FZ 法による結晶成長には、双楕円型の反射鏡を持ち、2 つのハロゲンランプを光源とする赤外線集光加熱炉 (ニチデン機械 Model SC-M15HD) を用いた。この方法は 2000°C に近い温度を得ることができるだけでなく、加熱部の試料の融液を直前に出来上がったばかりの結晶で支えているので、フラックス法のようなろつぼからの污染がなく純度の高い結晶が得られやすいという特徴がある。FZ 炉の概念図を図 2.1 に示す。回転楕円体の鏡の一方の焦点から放射されたハロゲンランプの光はもう一方の焦点に集光される。そのもう

一方の焦点を焼結体原料棒が上から下に通り返けて溶融部より下に単結晶が生成されるという仕組みである。上下のシャフトは自由に昇降運動させることができ、またそれぞれを回転させることができる。結晶成長時には、上下のシャフトをおおまかに同じ速度で下に動かし、さらに上下のシャフトの回転は溶融部の均一化を促すために逆位相にしておく。

ハロゲンランプから放射された光のスペクトル分布を見ると、最高強度の波長は赤外領域にあり、金の皮膜の反射率が赤外領域付近では十分1に近いので、楕円型の反射鏡面は金メッキされている。双楕円型の反射鏡を使うということは次のいくつかの点において長所を持っている。

- ランプから放出される光はどの方向のものも全て有効に集光される。
- あらゆる方向から集光されて加熱が行われるので棒状の被加熱体の円周方向の温度分布が良くなる。
- 発光部の体積が大きく、焦点から少しずれた所から放出された光も鏡体内での複数回の反射の後に加熱部に到着する。

試料は石英管によって外気から遮断されており、試料の周囲の雰囲気を変更することができ、かつ石英管の肉厚を選ぶことで高圧力下の成長も可能である [12, 13]。

実際の $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の結晶成長における典型的な条件は、成長速度 9~10mm/hour、空気 1 気圧中というものである。ホール濃度が極めて低い領域 ($x \leq 0.40$) では結晶に過剰に酸素が入りやすいので還元雰囲気アルゴン 1 気圧中で成長を行い、ホール濃度が高い領域 ($0.55 \leq x$) では、逆に酸素が欠損しやすくなるので酸素 1 気圧中で成長を行った。ホール濃度が極めて高い領域 ($0.63 \leq x$) では、上部の焼結棒が加熱部の融液を吸い込みやすいので、上部シャフトの降下スピードを下部シャフトのそれに比べて大きくして¹成長を行った。

2.2 X線回折実験

FZ 法によって作製された結晶に不純物が含まれているかどうか、さらにその結晶の同定と格子定数の決定を行うために粉末 X 線 Rietveld 構造解析を行った。X 線回折装置にはヘリウム循環型冷凍機が付属している MAC Science 社製の M18XHF²² (JRCAT)、理学電機社製の RINT2000 (化学科板谷研) 及び 2100 (桑原研) を用いた。作製した結晶試料をメノウ鉢を用いてできるだけ細かくすりつぶし、試料ホルダーの上に均一にマウントする。その際、X 線が当たる表面はできるだけ平らにしておく。典型的な管球励起条件は 40kV、40mA。測定方法はステップスキャン法によりステップ幅 $0.02^\circ(2\theta)$ 、計測時間は 5 秒、 $20 - 120^\circ(2\theta)$ の範囲で回折強度を収集した。

¹~4mm/hour の相対速度

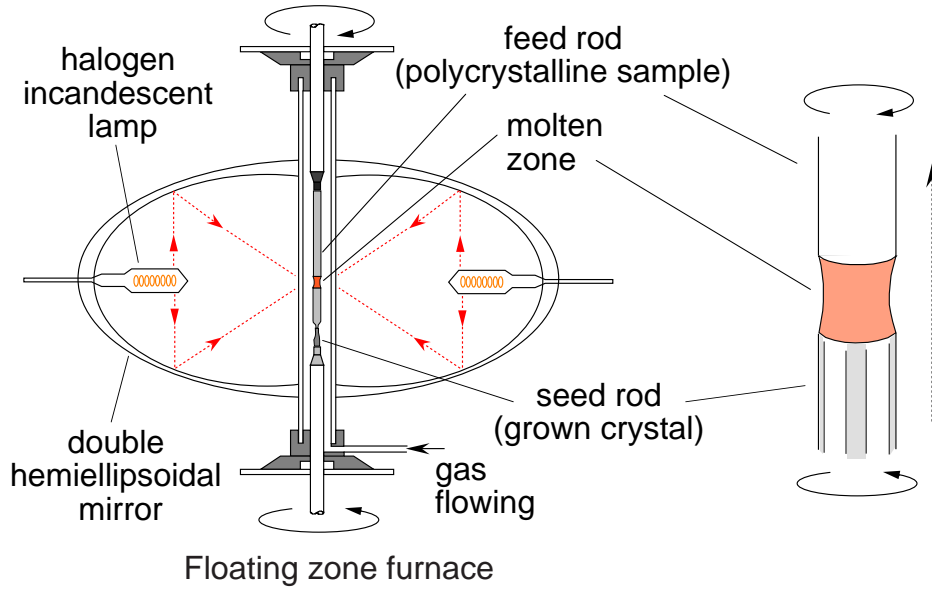


図 2.1: FZ 炉および結晶成長の概念図。

Rietveld 解析

Rietveld 法は、粉末回折パターンからできるだけ多くの情報を絞り出し、精度の高い構造パラメータを得ることを可能にした画期的な構造精密化法である [14]。当初は中性子回折データだけを対象にしていたが、1970 年代後半くらいから粉末 X 線回折データにも適用されはじめ、現在では多結晶体そのものの構造を調べる強力な手段となっている。しかしながら、粉末 X 線法では 3 次元の情報が 1 次元に集約されていて、まったく未知の構造を決定することはできないので、類似構造を持つ物質の構造パラメータが必要である。

Rietveld 法の原理

Rietveld 法では、仮定した構造モデルに基づいて計算した回折パターンに、角度分散型（波長一定、 2θ 可変）の X 線回折装置により、一定の 2θ 間隔で測定した一連の回折強度 $y_i (= 1, 2, 3, \dots)$ パターンの当てはめを行う。すなわち、 i 番目の回折点 $2\theta_i$ に対する計算強度を $f(\theta_i; x_1, x_2, x_3, \dots) \equiv f_i(\mathbf{x})$ 、統計的重みを $w_i (= 1/y_i)$ としたとき、重みつき残差自乗和

$$S(\mathbf{x}) = \sum_i w_i [y_i - f_i(\mathbf{x})]^2 \quad (2.1)$$

を最小とする一組の可変パラメータ \mathbf{x} を非線型最小自乗により精密化するのである。

$2\theta_i$ における粉末回折強度 $f_i(\mathbf{x})$ は Bragg 反射の強度とバックグラウンド強度 $y_b(2\theta_i)$ の和

$$f_i(\mathbf{x}) = s \sum_K m_K |F_K|^2 P_K L(\theta_K) \phi(\Delta 2\theta_{iK}) + y_b(2\theta_i) \quad (2.2)$$

に等しい。ただし s は装置や測定条件に依存する多くの定数をすべて吸収させた尺度因子、 K は y_i 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 は構造因子、 P_K は試料の選択配向を補正する関数、 θ_K は Bragg 角、 $L(\theta_K)$ は Lorentz 因子 $\phi(\Delta 2\theta_{iK})$ は回折ピークの形を近似するためのプロファイル関数を表す。X線の場合 $K_{\alpha 1}$ と $K_{\alpha 2}$ ピークの強度比は m_K の中に、偏向因子は $L(\theta_K)$ の中に吸収させている。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尺度として特に重要な3つの因子を以下に示す。

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i \{y_i - f_i(\mathbf{x})\}^2}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (2.3)$$

$$R_e = \left[\frac{N - P}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (2.4)$$

$$S = \frac{R_{wp}}{R_e} = \left[\frac{\sum w_i \{y_i - f_i(\mathbf{x})\}^2}{N - P} \right]^{1/2} \quad (2.5)$$

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。最も重要な因子は、分子が残差自乗和 $S(\mathbf{x})$ に等しい R_{wp} 因子である。ただし R_{wp} 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その値を左右する。そこで、統計的に予想される最小の R_{wp} に等しい R_e と 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に立つ。 $S=1$ は精密化が完璧であることを意味する。

実際の解析にはプログラム RIETAN-94 を使用した。RIETAN-94 は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泉によって開発された。このプログラムでの解析の手順を以下に簡単に示す [15]。

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. 線形のパラメータを固定したままで非線形なパラメータを精密化する。
4. 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。

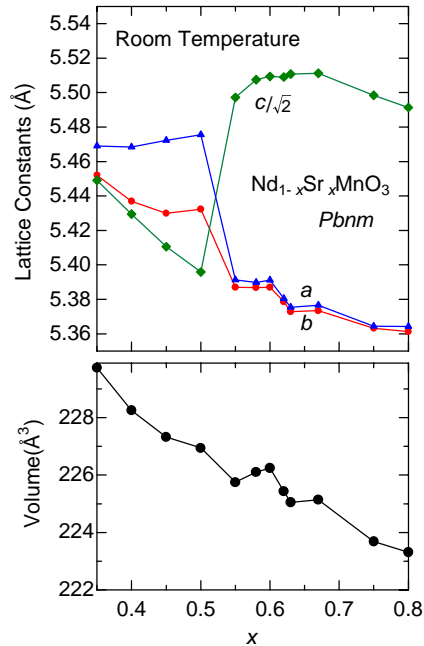


図 2.2: 粉末 X 線 Rietveld 構造解析から求められた $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の各組成における室温での格子定数（上段）およびユニットセルの体積（下段）。

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ では結晶性の良い領域 ($x = 0.45$ 周辺) において R_{wp} が 10% 代前半まで落ち、精度の良い一致が確認されたが、結晶性の悪い領域 ($0.60 < x$) においては 20% 程度までしか R_{wp} が落ちなかった。しかしながら、どの組成においても、全てのピークを指数付けすることができ、不純物相が含まれていないことが確認された。出発モデルの空間群として中性子回折実験から得られた斜方晶系の $Pbnm$ を用いたが、 $0.80 \leq x$ では菱面体晶系の $R\bar{3}c$ 相と $Pbnm$ 相の 2 相解析を行った [9, 16]。Rietveld 構造解析から求められた $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の室温での各組成における格子定数の値を図 2.2 に示す。系統的な格子定数の変化から置換が意図した通りに行われたものと思われる。

2.3 電気抵抗測定および磁化測定

磁場下での電気抵抗測定

FZ 法によって作製した試料をダイヤモンドカッターで適当な大きさに切り出し、電極には焼き付け銀ペーストを用いた。電気抵抗率の測定は通常の 4 端子法を用いた。プログ

ラマブル電流源から試料に一定の電流を流し、電圧端子間に発生した電圧をデジタルボルトメーターで検出した。その際電流を反転させることで熱起電力を除去した。スイッチユニットを用いて一度に4つのサンプルまで測定することができるようにした。JMT社製 GM 冷凍機型超伝導マグネット（最大 8T）を用いてサンプルに磁場を印加した。クライオスタットに合うようにインサートを設計・作製し、さらに LabVIEW™ をもちいて全自動で測定できるようにプログラミングも行った。温度調節は 2 台の Lake Shore 社製 340 Temperature controller を用いて、クライオスタットに付属のヒーターとインサートに巻いたマンガンヒーターの 2 段機構でおこない、両ヒーターとも PID 制御することによって試料の温度を数十 mK の精度で目的の温度に固定することができた。温度計には Lake Shore 社製 Cernox™ を採用し、試料のすぐ横に置くことによって、温度計の温度と試料の温度がずれないようにした。

Hall 電圧測定

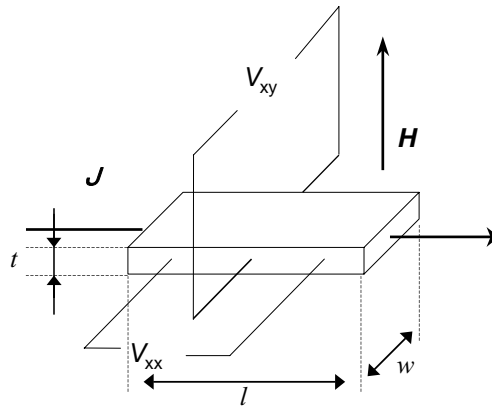


図 2.3: Hall 電圧測定用試料の電極配置。

Hall 電圧 V_{xy} (図 2.3) の電極の非対称性に伴うオフセット電圧²を除くための方法としては、磁場を固定したままで試料を回転させる方法と試料を固定しておき磁場を反転させる方法の 2 つがある。今回は後者のほうを採用した。オフセット電圧除去の原理を以下に簡単に示す。

正負それぞれの磁場を印加したときの実測 Hall 電圧 $V_{\text{obs}}(H)$ はそれぞれ

$$V_{\text{obs}}(+H) = V_{xy}(+H) + V_{\text{offset}}(+H) \quad (2.6)$$

$$V_{\text{obs}}(-H) = V_{xy}(-H) + V_{\text{offset}}(-H) \quad (2.7)$$

²オフセット電圧とは V_{xx} 成分のこと。

と表され、求めたい $V_{xy}(+H)$ のほかにオフセット成分 $V_{\text{offset}}(+H)$ がのっている。 $V_{xy}(H)$ は磁場の反転に対してその符号を変え、逆に $V_{\text{offset}}(+H)$ は符号を変えない。したがって、

$$V_{xy}(+H) = -V_{xy}(-H) \quad (2.8)$$

$$V_{\text{offset}}(+H) = V_{\text{offset}}(-H) \quad (2.9)$$

と表すことができ、

$$V_{\text{obs}}(+H) - V_{\text{obs}}(-H) = \{V_{xy}(+H) + V_{\text{offset}}(+H)\} - \{V_{xy}(-H) + V_{\text{offset}}(-H)\} = 2V_{xy}(+H) \quad (2.10)$$

となつて最終的には

$$V_{xy}(+H) = \{V_{\text{obs}}(+H) - V_{\text{obs}}(-H)\} / 2 \quad (2.11)$$

となり、この式 (2.11) からわかるように、正負両方に磁場を印加したときの実測電圧 $V_{\text{obs}}(H)$ の差分が Hall 電圧となる。

実際の測定における試料の典型的な大きさは $5(l) \times 2(w) \times 0.3(t) \text{ mm}^3$ であり (図 2.3)、電極には焼きつけ銀ペーストを用いた。実測 Hall 電圧 $V_{\text{obs}}(H)$ の測定には AC 電圧測定 ($\approx 7\text{Hz}$) を用いた。これは測定時に生じる熱起電力をキャンセルするためであり、熱起電力が電流の反転に符号を変えないという性質に基いている。 S/N 比を良くするために励起 AC 電流の大きさをできるだけ大きくした (100mA 以上)。20K 以下の低温では試料の Joule 熱が無視できなくなり温度がばらつき出すので、励起電流の大きさを温度が固定できる程度に落として Hall 電圧の測定を行った。温度の固定の方法は「磁場下での電気抵抗測定」の項で述べたのと同様である。

第3章 ペロブスカイト型遷移金属酸化物 におけるトンネル磁気抵抗効果

3.1 はじめに

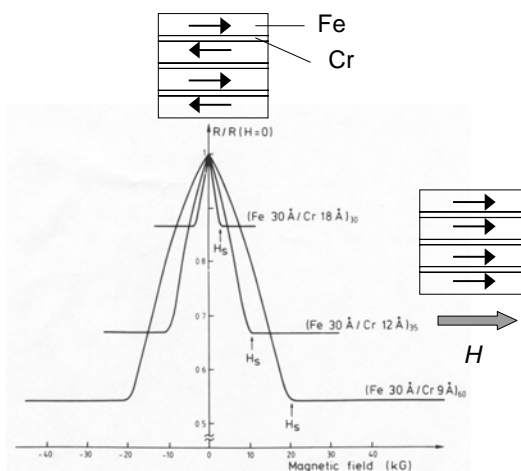


図 3.1: Fe/Cr 人工格子の 4.2K における磁気抵抗効果。電流と外部磁場の方向は面内の [110] 方向である。[17] からの引用。

1988年にフランスのグループが、FeとCrの人工格子（規則的に積層した多層膜）に外部磁場を加えた時、その電気抵抗に非常に大きな変化が生じることを発見し、巨大磁気抵抗効果（Giant Magnetoresistance、略してGMR）と名づけた。従来、強磁性体には異方性磁気抵抗効果（Anisotropic Magnetoresistance、略してAMR）、すなわち磁化方向と電流方向のなす角度に依存する現象が知られていたが、新しく見出されたGMRはメカニズムが異なり、抵抗変化はAMRよりもはるかに大きいものであったために「巨大」という表現が用いられた。図3.1はその時の実際のデータ[17]である。30ÅのFe層と9ÅのCr層を60回積層した人工格子、 $[\text{Fe}(30\text{\AA})/\text{Cr}(9\text{\AA})]_{60}$ 、の電気抵抗率は4.2Kで2Tの外部磁場を加えると約半分に減少している。Fe/Cr人工格子中の各Fe層は強磁性体であるが、Cr層を介して隣のFe層との間に働く反強磁性的層間相互作用によって1層ごとに磁化の向きが逆を向いていることが中性子回折実験からわかっており、いわば巨大反強磁性配列をとっている。層間結合に打ち勝つだけの外部磁場を加えると各Fe層の磁化が全て

平行に整列し強磁性的に飽和する。電気抵抗の減少は、磁気構造の反平行から平行への変化に伴って起きている。このGMRの発見が契機となり、スピン分極に依存する伝導現象が基礎および応用の両面から注目を集め、一大研究分野を築き上げるにいたっている。これまで、層間が反強磁性的に結合した超格子 [18]、グラニュー膜 [19]、スピンバルブ構造 [20] などさまざまな構造でGMRが観測されている。

GMR効果より長い研究の歴史を持つ強磁性トンネル接合（間に絶縁層）におけるスピン分極トンネル磁気抵抗（Tunneling Magnetoresistance、略してTMR）の研究もまた盛んである。TMRの基本的な物理も磁性人工格子膜の場合と類似していて、絶縁層の上下の強磁性層のスピンの方きの相対関係によって、伝導電子が絶縁層の障壁を透過する確率が変化することに起因している。図3.2は、Feからできた強磁性金属層で、絶縁体であり十分に薄い Al_2O_3 膜を挟み込んだサンドイッチ構造を持つ人工格子における室温での抵抗の磁場依存性である [21]。上下の強磁性層の保持力に差を持たすことによって、スピン平行状態と反平行状態がひとつのヒステリシスループ中に実現されている。上述したFeとCrの人工多層膜同様、スピン平行状態の時に抵抗が低くなり、反平行の時に高くなっている。そして低温になるにしたがってその磁気抵抗比は増大していく（理由は3.2節で説明する）。強磁性層をペロブスカイトMn酸化物で置き換えた類似した実験も行われていて同様な結果が得られている [24]。

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶は1章の相図1.5からわかるように、低ドーピング ($x \leq 0.48$) 領域に幅広い強磁性金属相を持ち、その組成域での結晶はいずれも T_C 近傍でのみ巨大磁気抵抗効果（1章の1.2.2）が見られる。今回は $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系で、強磁性金属相を発現し、比較的 T_C が高い $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.48$) 結晶を一度砕き再び焼き固めた焼結体において、その結晶粒界が強磁性トンネル接合における絶縁障壁と同様な役割を果たすだろうと考え、その場合のTMR効果がどのようなものであるかを単結晶の T_C 近傍のみで観察される従来型巨大磁気抵抗効果と比較することで詳しく調べた。

3.2 スピン分極率と磁気抵抗比の関係

スピン分極率とトンネル磁気抵抗の関係について式を用いて簡単に表すと、強磁性トンネル接合での磁気抵抗比は

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_a - R_p}{R_p} = \frac{2P_A P_B}{1 - P_A P_B} \quad (3.1)$$

と表される。 R_a と R_p は、それぞれ絶縁層を挟んだ上下の強磁性層のスピン関係が反平行および平行になっている時の抵抗である。 P_A および P_B は各強磁性層におけるスピン分極率であり、 \uparrow 、 \downarrow 電子の数をそれぞれ n_\uparrow 、 n_\downarrow とすると P は

$$P \equiv \frac{n_\uparrow - n_\downarrow}{n_\uparrow + n_\downarrow} \quad (3.2)$$

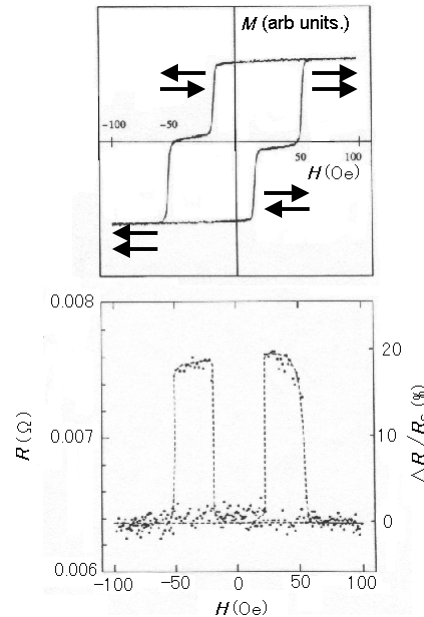


図 3.2: Fe(1000Å)/Al₂O₃/Fe(1000Å) トンネル接合における室温での抵抗 (下段) および磁化 (上段) の磁場依存性。上段のグラフにおける矢印は上下の強磁性層のスピンの状態を模式的に表したものである。R_S はスピン平行時の抵抗。ΔR はスピン平行時と反平行時における抵抗の差。[21] からの引用。

で与えられる。この 3.1 式から明らかなように、上下の強磁性金属層のスピン分極率が大きいほど、 R_a と R_p の差が大きくなり、つまりは磁気抵抗比が大きくなる。これは非磁性の絶縁障壁を電子が透過する際にスピンの向きは保存されるという制約に基いている。先ほどの Fe(1000Å)/Al₂O₃/Fe(1000Å) トンネル接合の磁気抵抗比の温度依存性が図 3.3 である。低温になるにしたがって磁気抵抗比が大きくなっている。低温に向かって上下の強磁性層のスピン分極率が増大し、3.1 式にしたがって磁気抵抗比が増大したと解釈される。

代表的な遷移金属のスピン分極率は、Tedrow-Meservey による強磁性金属/絶縁体/超伝導体という FM/I/S 接合を用いた電流-電圧測定から求められている [22]。それによると Fe~ 44%、Co~ 34%、Ni~ 11% という値が得られている。一方、強磁性金属相を発現するペロブスカイト Mn 酸化物は、その強い Hund 結合のため、低温でほぼ完全にスピン分極していると考えられていて、実際 2 重交換相互作用による強磁性を発現する典型的なペロブスカイト型 Mn 酸化物 La_{1-x}Sr_xMnO₃ 系において、Mn サイトあたりの飽和磁化の大きさが $\sim 4\mu_B$ と 100% スピン分極した場合に予想される値に近くなっている。また光学スペクトルの温度依存性から、低温での 100% スピン分極も示唆されている [23]。典型的な遷移金属のひとつである Ni とペロブスカイト型 Mn 酸化物 La_{1-x}Sr_xMnO₃ の Fermi 準位近傍の電子状態の違いを模式的に表したのが図 3.4 である。金属 Ni の場合、上向きお

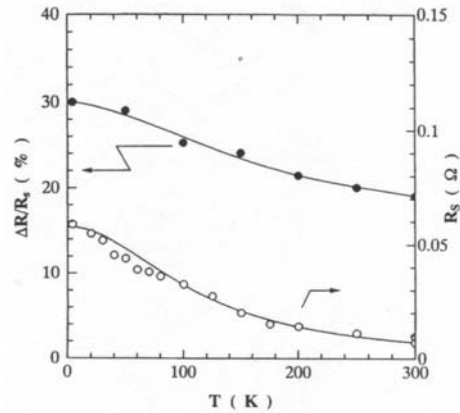


図 3.3: Fe(1000Å)/Al₂O₃/Fe(1000Å) トンネル接合における磁気抵抗比の温度依存性。R_S はスピン平行時の抵抗。ΔR はスピン平行時と反平行時における抵抗の差。黒丸は磁気抵抗比、白丸はスピン平行時の抵抗を表す。

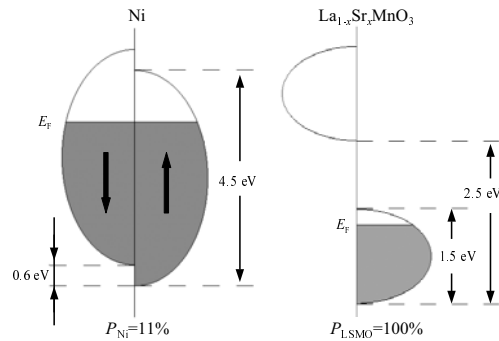


図 3.4: Ni と La_{1-x}Sr_xMnO₃ の Fermi 準位近傍での電子構造の模式図。

よび下向きスピンを持つ $3d$ 電子の伝導バンドが約 4.5eV という広いバンド幅を持つ。この伝導バンドが約 0.6eV という比較的小さな交換相互作用によって分裂する。その結果約 11% と比較的小さなスピン分極率を有する。一方、La_{1-x}Sr_xMnO₃ の場合、伝導バンド幅が 1.5eV と Hund の結合エネルギー約 2eV よりも小さい。このために電子はほぼ 100% スピン分極する。

3.1 式からわかる通り磁気抵抗比の大きさは上下両層のスピン分極率が大きければ大きいほど大きくなる。その意味で Mn 酸化物は遷移金属より大きな TMR 効果を示す物質として適していると考えられる。実際、La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃/SrTiO₃/La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ というトンネル接合の 4.2K における磁気抵抗比 [24] は、Fe(1000Å)/Al₂O₃/Fe(1000Å) トンネル接合の 4.2K におけるそれよりも大きな値を示している。また、室温で大きな磁気抵抗効果を望むなら室温でも十分スピン分極が残っている、すなわち T_C が室温よりも十分高い

物質が有望であるということも言える。ペロブスカイト Mn 酸化物で T_C が室温よりも遙かに高いものでトンネル接合を作れば、室温で動作する磁気抵抗素子が得られると考えられる。ペロブスカイト Mn 酸化物ではないが、 T_C が 410K–450K と高く、しかも計算から低温で 100% スピン分極が予想されるダブルペロブスカイト型構造を持つ $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 多結晶試料で、室温においても比較的大きな TMR 効果が報告されている [25]。

3.3 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.48$) 焼結体多結晶試料における トンネル磁気抵抗効果

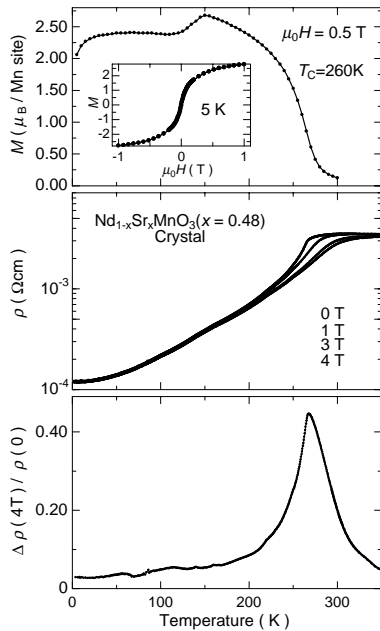


図 3.5: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.48$) 単結晶における磁化 (上段)、電気抵抗率 (中段) および磁気抵抗比 (下段) の温度依存性。上段挿入図は 5K における磁化過程を表す。 $\Delta\rho(\mu_0 H) \equiv \rho(0) - \rho(\mu_0 H)$ で定義した。

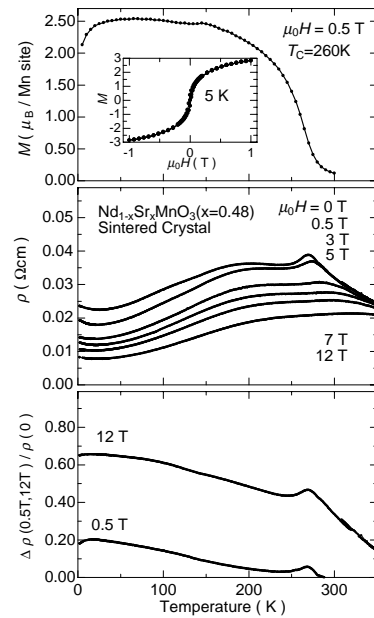


図 3.6: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.48$) 焼結体多結晶試料における磁化 (上段)、電気抵抗率 (中段) および磁気抵抗比 (下段) の温度依存性。上段挿入図は 5K における磁化過程を表す。 $\Delta\rho(\mu_0 H) \equiv \rho(0) - \rho(\mu_0 H)$ で定義した。

比較のためにまず単結晶試料における測定結果を示す。図 3.5 は $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.48$) 単結晶における磁化、電気抵抗率および磁気抵抗比の温度依存性である。磁気抵抗比と磁化のグラフから磁気抵抗効果が磁化の立ち上がる領域にのみあるのが見て取れる。これはペロブスカイト型 Mn 酸化物において見られる従来型の負の磁気抵抗効果であり、 T_C 近傍で熱揺らぎによってスピランダムな状態が、磁場の印加によってそのランダ

ムネスが押さえられ、伝導電子のスピンの散乱が減少し、トランスファーが増大することによるものである。したがって、Hall測定における異常項が低温に向かって消滅していくことからわかるように（章4参考）熱揺らぎによるスピンのランダムネスがなくなり強磁性磁気秩序がすでに充分発達している低温では、磁場を印加しなくても電子がトランスファーを稼ぎやすい状態が実現してしまっているため磁気抵抗効果は見られない¹。実際に等温磁気抵抗効果の測定においても T_C 近傍にだけ磁気抵抗効果が観測される（図3.8上段）。

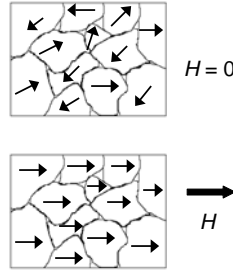


図 3.7: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.48$) 焼結体多結晶試料における低温でのドメイン構造の模式図。矢印はドメインごとの強磁性磁化の向きを表す。結晶を粉碎して多結晶を作製したので、強磁性ドメインの大きさは μm のオーダーと考えている。

一方、図3.6は $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.48$) 焼結体多結晶試料における磁化、電気抵抗率および磁気抵抗比の温度依存性である。磁気抵抗比のグラフからわかる通り 0.5T および 12T いずれの磁場下においても、 $\text{Fe}(1000\text{\AA})/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}(1000\text{\AA})$ トンネル接合（図3.2）同様、全温度域において磁気抵抗効果がある。260K 付近における小さいピークは、上述した単結晶においてみられる従来型磁気抵抗によるものである。単結晶の場合、低温に向かって熱揺らぎによるスピンのランダムネスが減少し、磁気抵抗効果も見られなくなる。一方、焼結体多結晶試料の場合、強磁性的に整列したドメインの隣接ドメインとの磁化の向きは揃っておらず、スピンランダムネス状態が低温まで残り²、さらに粒界がトンネル接合における絶縁体障壁と同様の役割を担い、電子の透過確率が小さくなってトランスファーを稼げにくい状態が実現している（図3.7上）。そこに磁場を印加することでドメイン間の磁化の向きの相対角度を小さくし（図3.7下）粒界を電子が透過する確率を増大させることで、伝導の良い状態が実現されると考えられる。このため低温まで TMR 効果が見られる。また、その磁気抵抗比は低温に向かって増大している。これは $\text{Fe}(1000\text{\AA})/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}(1000\text{\AA})$ トンネル接合と同様に解釈され、低温に向かってスピン分極率が増加したことに起因し

¹磁化過程からわかるように（図3.5上段挿入図）、非常にソフトな強磁性体なので保持力が小さく単結晶といえども磁場を印加しなければ磁区構造をとって全体で磁化は0になっている。しかしながら、磁区の境目はいわゆる Bloch 壁になっていて、スピンの向きは徐々に変化していくので電子の散乱はほとんどない。

²焼結体多結晶試料も単結晶同様非常にソフトで、0 磁場ではドメインごとの磁化の向きはバラバラな方向を向き全体で磁化は0になっている。

ていると考えられる。実際、等温磁気抵抗効果の測定からも 315K 以下の全温度域で磁気抵抗効果が見られ、その磁気抵抗が低温に向かって大きくなっているのがわかる（図 3.8 下段）。

図 3.6 の下段の磁気抵抗比のグラフの 4.2K に注目すると、高々 0.5T の磁場を印加しただけで、12T の磁場を印加した時に得られる磁気抵抗効果の約 3 割の値が得られている。また、図 3.8 の焼結体多結晶試料での 4.2K の等温磁気抵抗効果を見ると、弱磁場領域に鋭い抵抗率の落ちを見ることができる。焼結体多結晶試料の 4.2K における等温磁気抵抗効果を磁化過程と共にのせたグラフが図 3.9 である。抵抗率の鋭い落ちと磁化過程の鋭い飽和への変化は一致していると言うことができる。このような磁気抵抗効果と磁化過程の関係より、焼結体多結晶試料において弱磁場で発現する磁気抵抗効果は次ぎのようなメカニズムで理解される。焼結体多結晶試料において磁気抵抗効果は、強磁性的にスピンの整列しているドメインがそれぞれランダムな方向に磁気モーメントを向けていて、そこに磁場が印加されることでドメインの磁気モーメントが試料全体にわたって強磁性的に揃い、ドメインの磁化の相対角度に依存したトンネル確率が増大したことに起因している。このドメインごとに磁化の向きがランダムで電子の透過確率が低い状態から、磁場によって強磁性的に磁化が揃えられ電子の透過確率の高い状態への転移は、磁化過程に一致しており、磁化が非常にソフトで弱い磁場で飽和するならば、抵抗率も弱い磁場で減少する。磁化が飽和する以上に磁場を大きくしても、もはや磁気抵抗は得られない。この弱磁場で抵抗が鋭く落ちる現象は $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.48$) 焼結体多結晶試料において T_C 直上の 263K まで観測されたが、315K になると磁気抵抗自体は見られたが弱磁場での鋭い落ちは見られなくなった³（図 3.8 下段）。同様にスピン分極率の高い多結晶 Cr 酸化物薄膜を利用した類似の TMR 効果測定実験 [26] 等においても弱磁場における抵抗の急激な落ちは観測されていてソフトな磁性体多結晶試料における大きな特徴であるといえる。

3.4 ハーフメタル・ダブルペロブスカイト型 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 多結晶におけるトンネル磁気抵抗効果

このダブルペロブスカイト型構造は重要で、B サイトの組み合わせ如何で、さまざまな新規物性が期待される。今回扱った $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ は、非常に高い T_C とハーフメタル⁴という特異な電子状態を示し、その多結晶試料において TMR 効果を利用した室温動作の磁気抵抗効果が観測されている [25]。 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ という物質のもつ新しい物理は、これから作られるであろう新しいダブルペロブスカイト型酸化物の基礎になることは間違いないので $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ についてわかってきたこと [27]、多結晶試料で測定した磁気抵抗効果およびその試料作製方法について報告する。

³これはもちろん室温付近では熱揺らぎによって $M-H$ 曲線がなまってしまっていることに対応する。

⁴アップスピンバンドかダウンスピンバンドの一方だけが Fermi エネルギーを横切る。つまり、伝導電子がどちらかのスピンのみとなり、基底状態が 100% スピン分極した金属をこう呼ぶ。

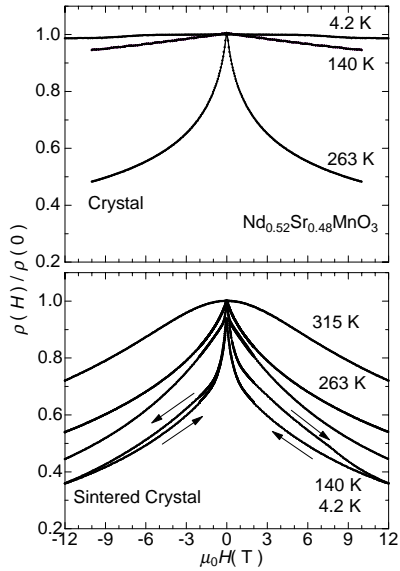


図 3.8: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.48$) 単結晶 (上段) および焼結体多結晶試料 (下段) における等温磁気抵抗効果。

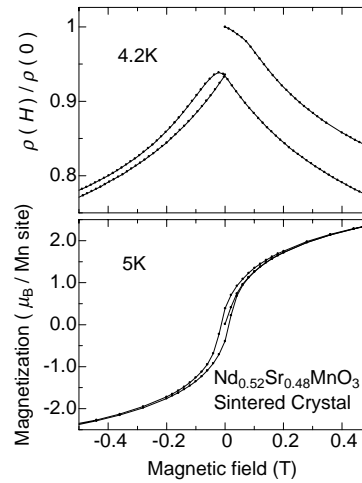


図 3.9: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.48$) 焼結体多結晶試料の 4.2K における等温磁気抵抗効果 (上段) および磁化の磁場依存性 (下段)。

3.4.1 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ の電子状態

T_C が 410K–450K と非常に高い $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ は、図 3.10 からわかるように B サイトに Fe^{3+} と Mo^{5+} が NaCl 型に交互に入り込んだダブルペロブスカイト型構造を持つ。このような秩序は Fe と Mo のイオン半径が大きく異なることに起因していると考えられている。澤田らのバンド計算によると、ダブルペロブスカイト型構造を持つ $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ は低温でほとんど完全にスピン分極した強磁性 (正確にはフェリ磁性) 金属であると予想されている。図 3.11 は計算によって得られた状態密度の模式図である。Fermi 面はダウンスピンを持つ Fe $3d t_{2g}$ と Mo $4d t_{2g}$ の混成バンドの位置にあるということがわかる。つまり、100%スピン分極している。また、この図から Fe、Mo の電子はそれぞれ局在的、遍歴的であると考えられる。すなわち、ペロブスカイト型 Mn 系と比較して説明すると、 Fe^{3+} は $3d^5$ でその電子状態は t_{2g}^3, e_g^2 、 $S = 5/2$ となっており、その t_{2g}^3, e_g^2 バンドいずれもが Fermi 面から遠くなっている、Mn 系でいう t_{2g}^3 電子と同じ役割を果たし局在スピンを生む。 Mo^{5+} は $4d^1$ でその電子状態は t_{2g}^1 、 $S = 1/2$ となっており、 $3d$ 軌道に比べて電子軌道は比較的広がっており、しかもその t_{2g}^1 バンドが Fermi 面にかかっている、Mn 系でいう e_g 電子と同様に解釈され、その電子は遍歴電子として働くと考えられる。図 3.11 からわかるように、 Fe^{3+} と Mo^{5+} はフェリ的に整列し、正味 $S = 4/2$ の強磁性成分を持つ。

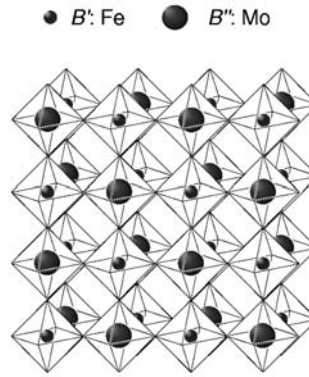


図 3.10: ダブルペロブスカイト型構造の模式図 ($\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$)。A サイト元素および酸素は省略してある。 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ の場合 B' 、 B'' の位置に Fe^{3+} と Mo^{5+} が位置する。

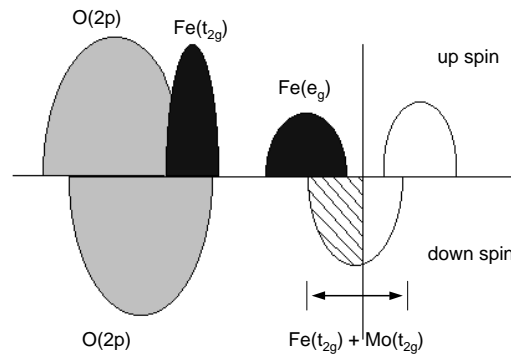


図 3.11: 澤田らの計算によって求められた $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ の状態密度の模式図。

3.4.2 試料作製

$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 多結晶試料の作製方法についてであるが、反応には通常の固相反応法を用いた。電子配列からわかるように、Mo は +6 価が安定なので +5 価を得るために還元雰囲気中で熱処理を行った。手順を以下に示す。

- Fe_2O_3 、 SrCO_3 、 MnO_3 を所定の比率に秤量し、メノウ鉢の中でエタノールを加え湿式混合を行い、メノウ棒でつよくこすりつけた時に SrCO_3 原料のかたまりの白い筋が出なくなるまで乾式混合する。
- 図 3.12 にあるように Ar 中で粉体のまま仮焼した後、再び乾式混合する。
- 整形器で矩形型に整形する。
- 図 3.12 にあるように流量 0.11% H_2/Ar 中で本焼をする。

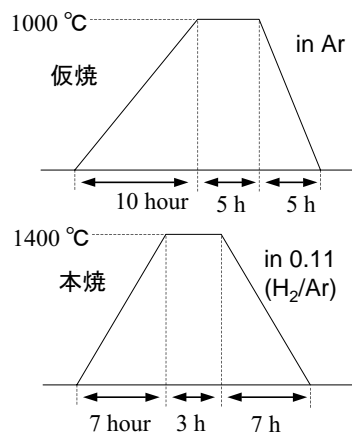


図 3.12: $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 多結晶試料の仮焼および本焼の温度シーケンス。

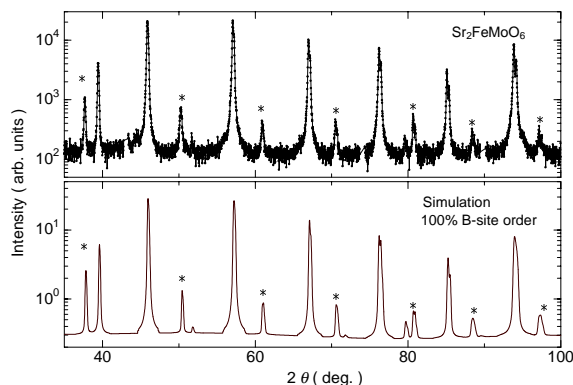


図 3.13: $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 多結晶試料の粉末 X 線回折パターン（上段）と B サイトが完全に整列した時のシミュレーション結果（下段）。* 印は B サイトの整列に伴う超格子のピークを表す。

図 3.13 の上段に $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 多結晶試料の粉末 X 線回折パターンを示す。下段は B サイトが完全に整列した時のシミュレーションの回折パターンである。B サイトの整列に伴う超格子のピークが良く一致していることがわかる。Rietveld 解析の結果から約 90%まで B サイトが整列していることがわかった。

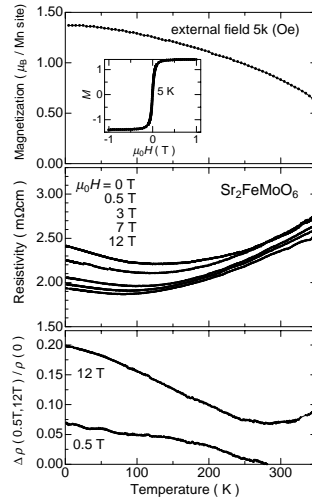


図 3.14: $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 多結晶試料における磁化（上段）、電気抵抗率（中段）および磁気抵抗比（下段）の温度依存性。上段のグラフ中の挿入図は 5K における磁化の磁場依存性を表す。 $\Delta\rho(\mu_0 H) \equiv \rho(0) - \rho(\mu_0 H)$ で定義した。

3.4.3 トンネル磁気抵抗効果

図 3.14 は $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 多結晶試料における磁化、電気抵抗率および磁気抵抗比の温度依存性である。磁化は室温（300K）においても飽和磁化の約半分程度の高いスピン分極率を示している。電気抵抗率はいずれの磁場下においても 350K から 100K まで単調にかつわずかつ減少していき、100K から低温までは逆に単調に増加していく。磁気抵抗比のグラフから 0.5T および 12T いずれの磁場下においても磁気抵抗効果が室温から低温までの全温度域に見ることができ、しかも低温に向かって増大していくのがわかる。等温磁気抵抗効果も実際に 315K 以下の全温度域で見ることができ、しかも磁気抵抗の大きさは低温に向かって増大している（図 3.15）。

図 3.14 の磁気抵抗比のグラフの 5K に着目すると、高々 0.5T の磁場を印加しただけで、12T の磁場を印加した時の磁気抵抗効果の約 3 割の値が得られている。また、4.2K における等温磁気抵抗測定で弱磁場で急激に落ちる抵抗率と磁化の飽和への急激な立ち上りを見ることができる（図 3.16）。3.3 節の $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.48$) 焼結体多結晶試料の所でも述べたが、強磁性多結晶試料での磁気抵抗効果（トンネル磁気抵抗効果）は、強磁性的にスピンの整列しているドメインがそれぞれランダムな方向に磁気モーメントを向けていて、そこに磁場が印加されることで強磁性的にドメインが揃って、磁気モーメントの相対角度に依存したトンネル確率が増大したことに起因している。したがって、非常に

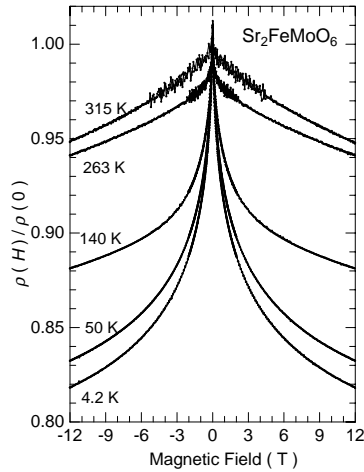


図 3.15: $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 多結晶試料のさまざまな温度における等温磁気抵抗効果。

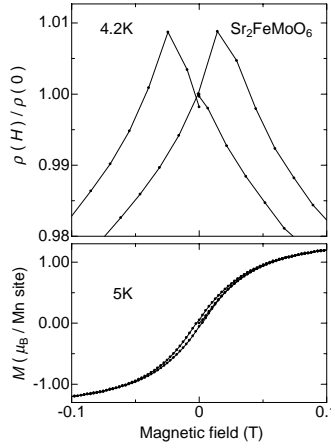


図 3.16: $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 多結晶試料の 4.2K における等温磁気抵抗効果（上段）および磁化（下段）の磁場依存性。

ソフトで保持力の小さい今回の試料⁵では弱磁場で磁気抵抗効果を得ることができた。さらに、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.48$) 焼結体多結晶試料とは異なり、室温以上の 315K においても弱磁場による抵抗率の落ちを見ることができるが（図 3.15）、これは T_C が非常に高く 315K でもスピン分極率が十分残っていることに起因している。

3.5 本章まとめ

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.48$) の焼結体多結晶試料において

- T_C 近傍から低温まで続く、しかも低温に向かって増大する磁気抵抗効果を観測した。
- 低温弱磁場で鋭く抵抗率が落ちることを観測した。

以上のことはいずれも、ペロブスカイト Mn 酸化物の T_C 近傍でのみ観測された磁気抵抗効果とは大きく異なる点であり、その温度特性がフラットなことと弱磁場動作可能な点から応用上有意義な結果を得ることができた。

$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 多結晶において、上記 Mn 系酸化物で問題となっていた低温動作の点を克服し、その室温以上においてもなお高く残るスピン分極率を利用した室温弱磁場動作の TMR 効果を観測することができた。

⁵図 3.16 の横軸の磁場のスケールが拡大しており、弱磁場を表していることに注意されたい。

第4章 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶における Hall 効果

4.1 はじめに

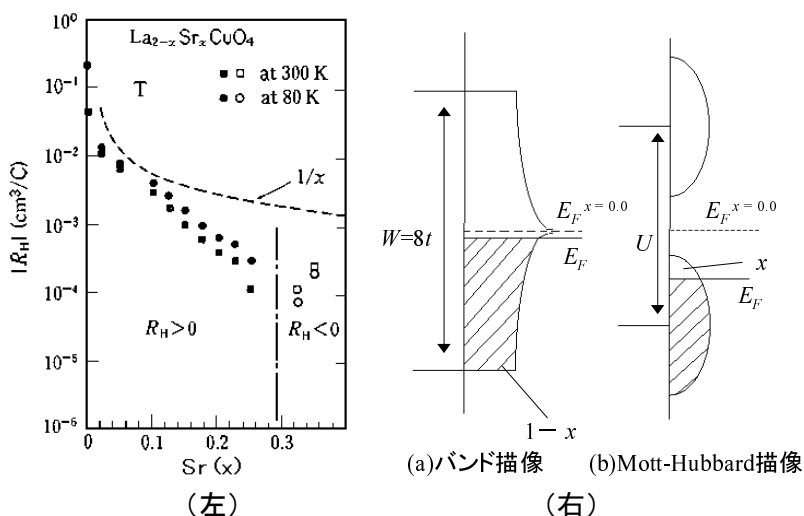


図 4.1: 高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ における正常 Hall 係数の正孔濃度 x 依存性 [28] (左) および $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の電子状態概念図 [29] (右)。右側の概念図の (a) はバンド描像を、(b) は Mott-Hubbard 描像を表している。

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系で伝導を担っているのは、高温超伝導体と同じ議論から、正孔であろうと考えられている。まず、高温超伝導体である $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系を例にとって、バンド描像の破綻という観点から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 4.1 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 [30]。価数計算から得られる形式的な正孔数と Hall 係数から見積られキャリアー数の一致を額面どおり受け取って、図 4.1 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 4.1 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 $0.25 \leq x$ で Hall 係数は $R_H \propto 1/x$ という振る舞いからずれてきて、 $0.30 \leq x$ では Hall 係数は負の値を取る (図 4.1 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。

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の母物質である NdMnO_3 は伝導 $3d e_g$ バンドがクォーターフィールドになっているので、単純なバンド理論からだ伝導が金属的でキャリアーは電子的であると予想されるが、実際には系は絶縁体となっていて、Mott-Hubbard 描像を仮定しないと説明がつかない¹。正孔をドーブした $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ でも、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系同様に、低正孔濃度域においては Mott-Hubbard 描像からキャリアーの振る舞いが正孔的であると、また高濃度域においてはバンド理論からキャリアーの振る舞いが電子的 [31] であると予測される。今回は、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系において上記した予想と実際のキャリアーの振る舞いを比較検証することを目的の 1 つとした。また、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系では、 $0.55 \leq x \leq 0.62$ の A タイプ層状反強磁性を発現する領域において $d(x^2 - y^2)$ 軌道の動的な軌道整列が、さらに $0.63 \leq x$ の C タイプロッド状反強磁性領域において $d(3z^2 - r^2)$ の静的な軌道整列が中性子回折実験から予想されていて [9]、そのような軌道整列状態におけるキャリアーの特性も大変興味深い。実際、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の電荷軌道整列相において熱電能の測定から、キャリアーの振る舞いはその符号 (電子的であるか正孔的であるか) さえ変化することが報告されている [32] (図 4.2)。

キャリアーの性質を調べるためには Hall 効果測定と熱測定の 2 つがあるが、今回は Hall 効果測定によって $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系のキャリアーの性質について調べた。何らかのノイズが原因して $0.63 \leq x$ の C タイプ反強磁性絶縁体領域における測定はたいへん難しく断念した。また、 $0.55 \leq x \leq 0.62$ の A タイプ反強磁性領域における Hall 効果測定では再現性を得ることができなかった。電気抵抗率はそれほど高いものではないが、その強い異方的電気伝導のせい、あるいは $0.55 \leq x \leq 0.62$ では構造相転移のラインが複雑に横切るために、単相の試料が得られなかったこと等が原因していると思われる。したがって今回

¹正確には酸素 $2p$ の準位が Hubbard ギャップの間に入り、銅酸化物高温超伝導体と同じ電荷移動型の Mott 絶縁体と考えられている。

は、強磁性金属相を示す $0.40 \leq x \leq 0.48$ についてのみ結果を記す。強磁性金属相においては正常 Hall 効果の他に異常 Hall 効果も観測されたのでそれについても説明する [33–37]。

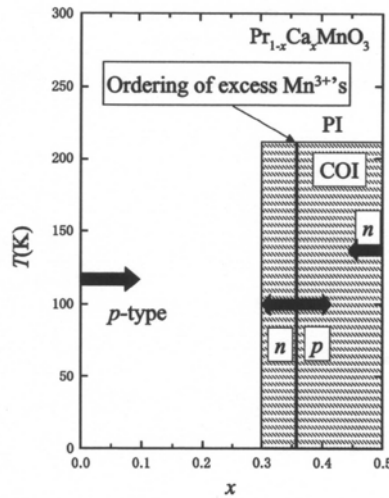


図 4.2: 熱電能の測定から求められたキャリアの符号を含む $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の電子相図。PI は常磁性絶縁体を、COI は電荷軌道整列絶縁体を、 n 、 p はそれぞれ電子ドーピング、正孔ドーピングを表す。[32] から引用。

4.2 Hall 効果

Hall 効果とは電流 J が磁場 H に直角に流れる時、 $J \times H$ の方向に電場が発生して起電力が現れる現象のことをいい、横磁気抵抗効果の一種である。図 4.3 のようなホールバー形状の試料に対して一定電流 I を流し、電流に垂直および平行な方向に現れる電位差 V_{xy} 、 V_{xx} を測定する。電流密度は $J = I/wt$ 、電場ベクトルの成分は $E_{xy} = V_{xy}/w$ 、 $E_{xx} = V_{xx}/l$ であるから、Hall 抵抗率および抵抗率はそれぞれ $\rho_{xy} = E_{xy}/J = (V_{xy}/I)d$ 、 $\rho_{xx} = E_{xx}/J = (V_{xx}/I)(wt/l)$ で与えられる。正常 Hall 係数は $R_H = \rho_{xy}/H$ 、Hall 角は $\theta_H = \arctan(E_{xy}/E_{xx})$ で定義される。

Boltzmann の輸送方程式から正常 Hall 係数 R_H および $\tan \theta_H$ の関係式を求める

電子系の分布が電磁場や温度勾配などの外場と電子散乱との兼ね合いによってどのように変化するかを扱うのが Boltzmann 方程式である。位置座標 $r = (x, y, z)$ と波数 $k = (k_x, k_y, k_z)$ を座標軸とした 6 次元空間を考える。ある時刻 t において、各電子の状態 (k, r) はこの位相空間のある点に対応する。全系はこれらの点の集合として位相空間のある領域

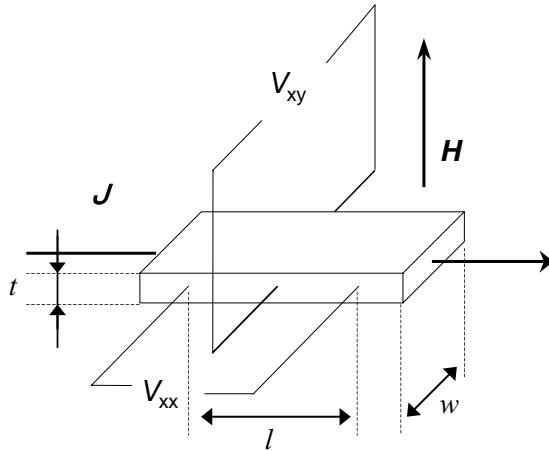


図 4.3: Hall 効果測定の実験配置。

を占める。位相空間内の電子の分布を $f(\mathbf{k}, \mathbf{r}; t)$ と表すことにする。 $f(\mathbf{k}, \mathbf{r}; t)$ の時間発展は

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{drift}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{diff}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \quad (4.1)$$

の3つの項で表される。右辺第1項はドリフト項と呼ばれ、外場 F のもとで電子の波数 k は運動方程式 $\hbar d\mathbf{k}/dt = \mathbf{F}$ に従って時間変化することによるものである。第2項は拡散項と呼ばれ、電子が速度 $\mathbf{v} = \hbar^{-1} d\varepsilon_{\mathbf{k}}/d\mathbf{k}$ を持っていて、時々刻々その位置座標 \mathbf{r} を変化させることによるものである。第3項は衝突項と呼ばれ、電子が種々の散乱によってその波数ベクトルを変化させることに対応するものである。

ひとまず衝突項を無視し、時刻 $t + \Delta t$ では $f(\mathbf{k}, \mathbf{r}; t + \Delta t) = f(\mathbf{k} - \frac{\mathbf{F}}{\hbar} \Delta t, \mathbf{r} - \mathbf{v} \Delta t; t)$ であるからドリフト項と拡散項は Taylor 展開を用いて

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{drift}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{diff}} = -\frac{\mathbf{F}}{\hbar} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} - \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \quad (4.2)$$

と求められる。衝突項は電子に対する散乱過程としてどのようなものがあるかに依存するので第1原理からそれを求めることは難しいが、緩和時間近似というものがしばしば用いられる。電子系の分布が熱平衡からずれたとする時の熱平衡への近づき方として、もっとも単純な指数関数型の緩和を仮定すると、衝突項は

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = -\frac{f - f_0}{\tau} \quad (4.3)$$

という形をとることになる。外場として電磁場を考慮して $F = e[\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{H}]$ とし、式 4.2、4.3 から Boltzmann 方程式は

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{e}{\hbar}[\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{H}] \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} + \frac{1}{\hbar} \frac{d\varepsilon_{\mathbf{k}}}{d\mathbf{k}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} = -\frac{f - f_0}{\tau} \quad (4.4)$$

という形に書き表される。これはある緩和時間 τ の時間スケールで熱平衡から分布のずれを引き戻す過程として現象論的に取り入れていることに相当する。定常状態 ($\partial f / \partial t = 0$) では式 4.4 は

$$\frac{e}{\hbar}[\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{H}] \left(\frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} \right) = -\frac{f - f_0}{\tau} \quad (4.5)$$

となる。ここで $f = f_0 + (\mathbf{g} \cdot \mathbf{v}) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}$ とおいて、 \mathbf{g} に対する方程式 (電場 \mathbf{E} の 1 次まで) を書くと、

$$\frac{e}{\hbar}[\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{H}] \left[\hbar \mathbf{v} \left(\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) + \mathbf{g} \cdot \frac{d\mathbf{v}}{d\mathbf{k}} \left(\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \right] = -\frac{\mathbf{g} \cdot \mathbf{v}}{\tau} \left(\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \quad (4.6)$$

ここで、 $d\mathbf{v}/d\mathbf{k}$ は一般にはテンソルであるが等方的な仮定することによると、 $d\mathbf{v}/d\mathbf{k} = \hbar/m^*$ となる。式 4.6 を整理すると、

$$\mathbf{g} = -e\tau \left[\mathbf{E} + \mathbf{H} \times \frac{1}{m^*} \mathbf{g} \right] \quad (4.7)$$

が得られる。Hall 効果の測定は先ほども述べたように横磁気抵抗効果測定であり、 $\mathbf{H} \perp \mathbf{E}$ なので $\mathbf{H} = (0, 0, H)$ 、 $\mathbf{E} = (E_x, E_y, 0)$ として式 4.7 を解くと

$$g_x = e\tau \frac{E_x + (\omega_c \tau) E_y}{1 + (\omega_c \tau)^2} \quad (4.8)$$

$$g_y = e\tau \frac{E_y - (\omega_c \tau) E_x}{1 + (\omega_c \tau)^2} \quad (4.9)$$

$$\omega_c = \frac{eH}{m^*} \quad (4.10)$$

が得られる。ここで得られた $\omega_c \tau = eH\tau/m^*$ は μH とも書けることに注意していただきたい。

縮退電子系の場合

この場合には、 τ として Fermi 準位での値を取ることによって、

$$J_x = \frac{ne^2}{m} \left(\frac{\tau}{1 + (\omega_c\tau)^2} E_x + \frac{\omega_c\tau^2}{1 + (\omega_c\tau)^2} E_y \right) \quad (4.11)$$

$$J_y = \frac{ne^2}{m} \left(-\frac{\omega_c\tau^2}{1 + (\omega_c\tau)^2} E_x + \frac{\tau}{1 + (\omega_c\tau)^2} E_y \right) \quad (4.12)$$

と表される。 $J_y = 0$ という条件から、

$$\tan \theta_H = \frac{E_y}{E_x} = \omega_c\tau \quad (4.13)$$

$$R_H = \frac{\rho_{xy}}{H} = \frac{1}{ne} \quad (4.14)$$

が得られる。

非縮退電子系の場合

この場合には、式4.11、4.12で、例えば $\frac{\tau}{1+(\omega_c\tau)^2}$ を $\left\langle \frac{\tau}{1+(\omega_c\tau)^2} \right\rangle$ に置き換えるなど、Maxwell 分布にわたる平均を使うことになる。もしも τ にエネルギー依存性がなければ、結局縮退電子系の場合と同じ表式になるわけであるが、一般的には次のような多少複雑な式になる。 $J_y=0$ であるから

$$\left\langle \frac{\omega_c\tau^2}{1 + (\omega_c\tau)^2} \right\rangle E_x = \left\langle \frac{\tau}{1 + (\omega_c\tau)^2} \right\rangle E_y \quad (4.15)$$

$$\tan \theta_H = \frac{E_y}{E_x} = \left\langle \frac{\omega_c\tau^2}{1 + (\omega_c\tau)^2} \right\rangle \left/ \left\langle \frac{\tau}{1 + (\omega_c\tau)^2} \right\rangle \right. \quad (4.16)$$

4.15 と 4.11 から

$$J_x = \frac{ne^2}{m} \left[\left\langle \frac{\tau}{1 + (\omega_c\tau)^2} \right\rangle + \omega_c^2 \frac{\left\langle \frac{\tau^2}{1 + (\omega_c\tau)^2} \right\rangle^2}{\left\langle \frac{\tau}{1 + (\omega_c\tau)^2} \right\rangle} \right] E_x \quad (4.17)$$

となる。ここで $\left\langle \frac{\tau}{1 + (\omega_c\tau)^2} \right\rangle = \langle \tau \rangle - \omega_c^2 \left\langle \frac{\tau^3}{1 + (\omega_c\tau)^2} \right\rangle$ であるから

$$J_x = \frac{ne^2}{m} \left[\langle \tau \rangle + \omega_c^2 \left[\frac{\left\langle \frac{\tau^2}{1 + (\omega_c\tau)^2} \right\rangle^2}{\left\langle \frac{\tau}{1 + (\omega_c\tau)^2} \right\rangle} - \left\langle \frac{\tau^3}{1 + (\omega_c\tau)^2} \right\rangle \right] \right] E_x \quad (4.18)$$

$R_H = E_y/J_x H$ の式に 4.18 を代入して

$$R_H = \frac{1}{ne} \frac{\left\langle \frac{\tau^2}{1+(\omega_c\tau)^2} \right\rangle}{\left\langle \frac{\tau}{1+(\omega_c\tau)^2} \right\rangle} \left[\langle \tau \rangle + \omega_c^2 \left[\frac{\left\langle \frac{\tau^2}{1+(\omega_c\tau)^2} \right\rangle^2}{\left\langle \frac{\tau}{1+(\omega_c\tau)^2} \right\rangle} - \left\langle \frac{\tau^3}{1+(\omega_c\tau)^2} \right\rangle \right] \right]^{-1} \quad (4.19)$$

弱磁場の極限 ($\omega_c\tau \ll 1$) では、

$$\tan \theta_H = \omega_c \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle} \quad (4.20)$$

$$R_H = \frac{1}{ne} \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2} \quad (4.21)$$

となる。強磁場の極限 ($\omega_c\tau \gg 1$) では、

$$\tan \theta_H = \omega_c \frac{1}{\langle 1/\tau \rangle} \quad (4.22)$$

$$R_H = \frac{1}{ne} \quad (4.23)$$

となる。弱磁場極限か強磁場極限かによって、異なる形の緩和時間の平均が求まるわけである [38–41]。

我々が扱っている $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系は、後の測定結果で述べるように、半導体などと比べ、 $10^{23}/\text{cm}^3$ 程度と非常に高いキャリア密度を持っていて Fermi 温度が数万度にも達し、室温では十分に縮退系として考えて良く、実際 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ で密度を見積もる際にはシングルバンドの $n = 1/eR_H$ を目安に用いた。

4.3 異常 Hall 効果およびその解析

図 4.4 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.40, 190\text{K}$) の強磁性金属相における典型的な Hall 抵抗率 ρ_{xy} の磁場依存性を示す。弱磁場領域に急激な ρ_{xy} の落ちを見ることができる。 ρ_{xy} の落ちは、1 章で説明した巨大磁気抵抗効果と同様に、局在スピンのランダムネスが大きく関係していると考えられ、図 4.4 の磁化との対比からわかるように、磁化が飽和しスピンのランダムネスが小さくなると ρ_{xy} の落ちも見ることができなくなる。よってこの効果は局在スピンによる e_g 電子の散乱に起因していると言うことができる。一般にこのような磁性体の磁化に比例した Hall 効果のことを異常 Hall 効果という。また、より磁場が大きくな

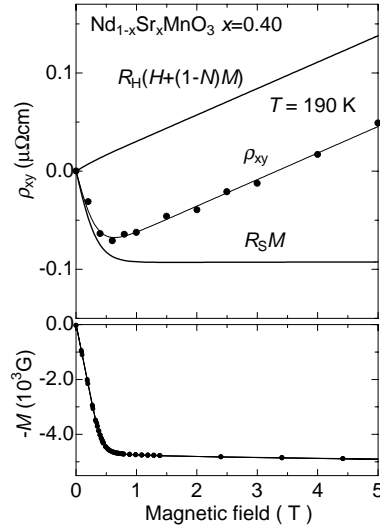


図 4.4: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.40, 190\text{K}$) における R_H と R_S の導出。上段: 黒丸は実測 Hall 抵抗率の外部磁場依存性。曲線は最小自乗法から求めた $R_H B$ 、 ρ_{xy} 、 $R_S M$ 項。下段: 磁化の外部磁場依存性。

ると ρ_{xy} は線形に上昇していく。これは単純に Lorentz 力によるもので正常 Hall 効果と呼ばれる。

一般的に、磁性体においては Hall 抵抗率は $\rho_{xy} = R_H B + R_S M$ という形で表される。ただし、 B は試料内部での磁束密度を表し $B = H + (1 - N)M$ であり、 M は磁化、 R_H は正常 Hall 係数、 R_S は異常 Hall 係数、 N は試料の形状から決まる値で反磁界係数と呼ばれている。面状になっている試料に垂直に磁場を印加したとき反磁界係数 N は 1 に近づき、針状になっている試料に平行に磁場を印加したとき反磁界係数 N は 0 に近づく。

測定結果について $\rho_{xy}(H)$ とさらに別に M を H の関数として求め、 $\rho_{xy} = R_H B + R_S M$ の右辺を H で表せば、 $\rho_{xy}(H)$ のデータは係数 R_H と R_S を 2 変数として最小自乗法からその値を決定することができる。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.40, 190\text{K}$) では、 R_H は正、 R_S は負と見積られる。このようにして見積られた R_H と R_S を用いて $R_H B$ と $R_S M$ の 2 項を測定結果 $\rho_{xy}(H)$ と同じグラフに載せたものが同じく図 4.4 であり、よくフィットしていることがわかる。

4.4 測定結果

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の強磁性金属相における典型的な Hall 抵抗率

図 4.5 は、典型的な強磁性金属である $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.40$) のさまざまな温度におけ

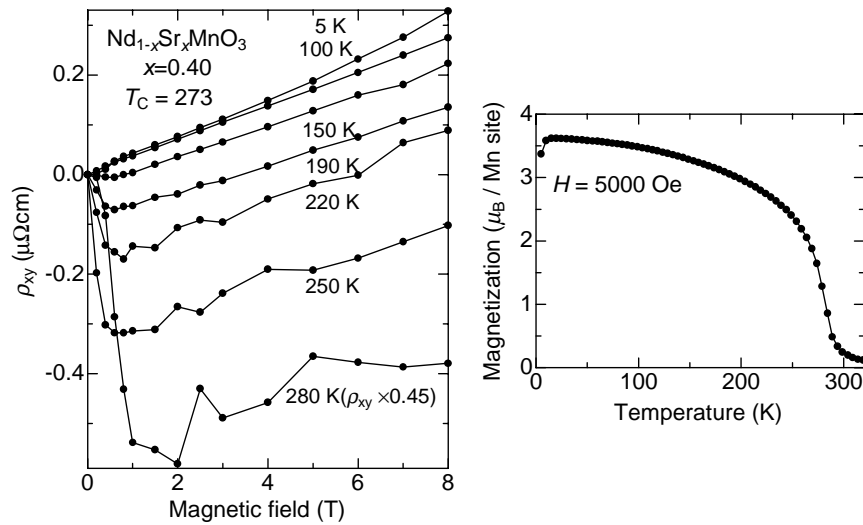


図 4.5: 典型的な強磁性金属である $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.40$) のさまざまな温度における Hall 抵抗率の磁場依存性 (左) および磁化の温度依存性 (右)。

る Hall 抵抗率の磁場依存性、および磁化の温度依存性である。磁化は 270K 付近で強磁性転移して急激に立ち上り、その後は低温まで緩やかに上昇していく。一方、Hall 抵抗率 ρ_{xy} は、磁化が立ち上る温度域において、弱磁場領域に異常項による急激な ρ_{xy} の落ちを見ることができ、その後磁場が増大するに従って線形に上昇していく。また、その異常項による ρ_{xy} の落ちは、温度が減少するにしたがって減少していく。そして磁化が飽和する 100K 以下になると、異常項による ρ_{xy} の落ちはほとんど見られなくなり、正常 Hall 効果による線形な上昇だけが見られるようになる。270K 以上の常磁性領域においては、何らかのノイズによって ρ_{xy} の測定精度が急激に落ち、さらに ρ_{xy} のプロファイルが強磁性領域と大きく異なり、 $\rho_{xy} = R_H B + R_S M$ を用いての正常項と異常項の分離が難しくなる。以上の振る舞いは測定を行った $0.40 \leq x \leq 0.48$ の全試料についても同様である。

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系 ($0.40 \leq x \leq 0.48$) の基底状態における正常 Hall 係数²

図 4.6 は $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の $0.40 \leq x \leq 0.48$ における基底状態の正常 Hall 係数である。先ほども述べたが $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系は $0.40 \leq x \leq 0.48$ の全領域において強磁性金属相を発現する。図からわかるように、 $0.40 \leq x \leq 0.48$ 全域で基底状態における正常 Hall 係数の符号は正であり、またその正常 Hall 係数の組成に対する系統的な変化は見られなかった。先ほど説明した高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の低濃度域 ($x \leq 0.25$) での Mott-Hubbard 描

²正常 Hall 係数の温度依存性は、 T_C 直下にピークを持ち、低温に向かって増大していくが、一般的な高温超伝導体の常伝導相における正常 Hall 係の温度依存性に比べると、その絶対値のオーダーが 1 桁小さく、正常 Hall 係数は T_C 以下でほとんど一定であるといえる。よってここでは基底状態のみを議論する。

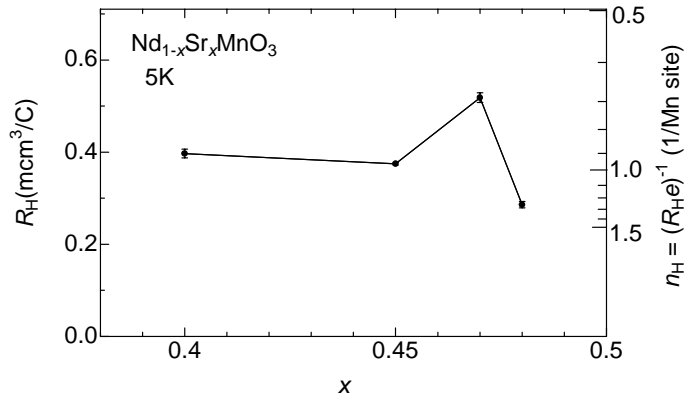


図 4.6: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.40 \leq x \leq 0.48$) における基底状態 (5K) の正常 Hall 係数、および $n = 1/eR_H$ を使って見積もった Mn サイトあたりのキャリアー密度。

像による解釈同様 (図 4.1 右 (b))、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.40 \leq x \leq 0.48$) の基底状態では、下部 Hubbard バンドに正孔が x だけドーピングされ、それが伝導を担っていると考えられる。しかしながら、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.40 \leq x \leq 0.48$) では正常 Hall 係数 R_H は、 $R_H \propto 1/x$ 的振る舞いはまったく見られず、むしろ $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ と比べると (図 4.1 左)、多少のばらつきはあるが、ほぼ一定であると考えられる。参考までに有効キャリアー密度を節 4.2 で求めた $n = 1/eR_H$ から見積もると、Mn サイトあたり約 1 個程度と見積もられ (図 4.6 の右軸)、予想される x 個にくらべて大きくなっている。

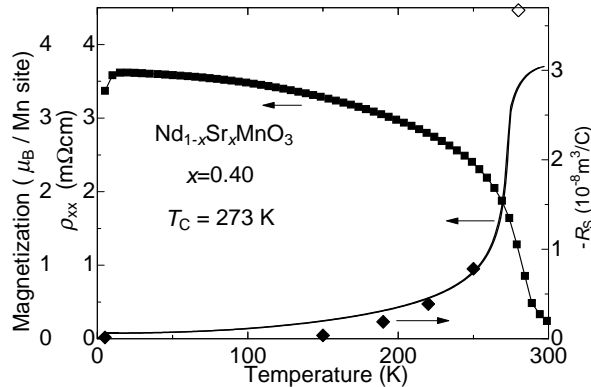
Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ 系 (0.40 ≤ x ≤ 0.48) における異常 Hall 係数

図 4.7: Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ ($x=0.40$) における異常 Hall 係数 $-R_S$ 、 ρ_{xx} および磁化の温度依存性。ダイヤは異常 Hall 係数 $-R_S$ 、正方形は磁化、曲線は ρ_{xx} を表す。なお、白抜きダイヤは T_C 以上の温度域にある異常 Hall 係数 $-R_S$ を表す。

図 4.7 は Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ ($x=0.40$) における異常 Hall 係数 $-R_S$ の温度依存性である。室温から温度が減少すると、磁化は飽和に向かっていくが、 $-R_S$ および ρ_{xx} は逆に減少していく。節 4.3 で記述したように、異常項は e_g 電子の局在スピンによる散乱に起因していると考えられ、また電流と平行な ρ_{xx} の振る舞いも同じメカニズムに起因していると考えられているので、スピンの熱揺らぎによるランダムネスが消失する低温に向かって $-R_S$ および ρ_{xx} は減少していったと考えられる。異常項 R_S と ρ_{xx} が同じメカニズムによることを、 $-R_S \propto \rho_{xx}^\alpha$ においてそのべき α を各組成 ($x=0.40, 0.45, 0.47, 0.48$) について調べたものが図 4.8 である。 α は 1.4 から 1.9 の幅のある値をとり、全組成がひとつのべき乗則にのるものではなかった³。

図 4.9 は Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ ($x=0.40, 0.45, 0.47, 0.48$) の $M_S - M$ (上段) と ρ_{xx} (下段) の還元温度 T/T_C の依存性である。ここで M_S は飽和磁化を表す。上段の $M_S - M$ のグラフに 0.47 と 0.48 がいないのは、それらの磁化曲線が $x=0.50$ 近傍における電荷整列現象の影響を受けて、磁化曲線が複雑になり、正確な飽和磁化の値を見積ることができなかったことによる。 $M_S - M$ も ρ_{xx} もそれぞれ、組成に関係なくひとつの曲線に乗っている事がわかる。少なくとも 0.40 と 0.45 では、 T/T_C を横軸にとった時の ρ_{xx} と $M_S - M$ の両方が組成にかかわらずその振る舞いがスケールしているため、 ρ_{xx} 対 $(M_S - M)$ のグラフを書いた時も 0.40 と 0.45 の曲線は同一の曲線になる。これは、 ρ_{xx} 、 $M_S - M$ 、 T/T_C のいずれもがスピンのランダムネスを反映していることに起因している。

図 4.8 においては ρ_{xx} をパラメータとして異常 Hall 係数 $-R_S$ とのべきをしらべたが、つ

³Karplus-Luttinger によると $R_S \propto \rho_{xx}^2$ [42] で今回得られた結果はそれとはいずれの組成においても異なった。同様に強磁性を発現する Fe では $R_S \propto \rho_{xx}^2$ でよく一致している。

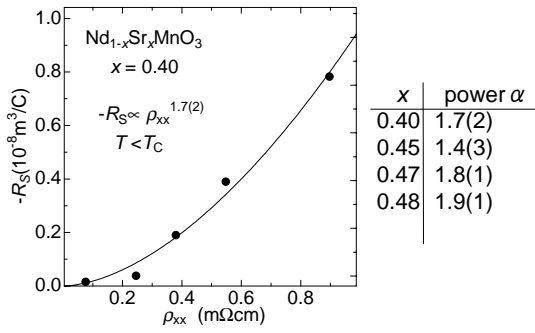


図 4.8: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.40, 0.45, 0.47, 0.48$) における異常 Hall 係数 $-R_S$ と ρ_{xx} の $-R_S \propto \rho_{xx}^\alpha$ における関係。

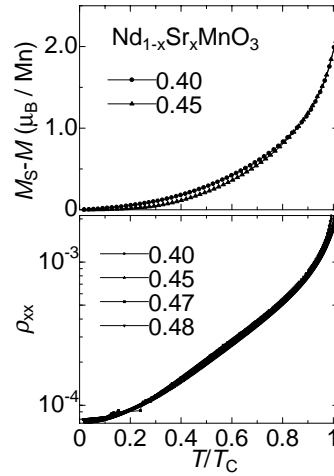


図 4.9: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.40, 0.45$) における $M_S - M$ の還元温度 (T/T_C) の依存性 (上段)。 M_S は飽和磁化を表す。下段は $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.40, 0.45, 0.47, 0.48$) における ρ_{xx} の還元温度依存性。

ぎでは $x=0.40$ と 0.45 において ρ_{xx} の代わりに $M_S - M$ を用いて異常 Hall 係数 $-R_S$ とのベキを調べてみた。図 4.10 は $-R_S \propto (M_S - M)^\gamma$ において各組成ごとにそのベキ γ を調べたものである。 0.40 と 0.45 はそれぞれ 2.2 、 1.7 と異なるベキを与え、これも図 4.8 と同様に全組成をひとつのベキ乗則で表すことはできなかった⁴。このことは、 0.40 と 0.45 で ρ_{xx} 対 $(M_S - M)$ のグラフが全組成域にわたって同一の曲線になる、つまり ρ_{xx} と $M_S - M$ は独立なパラメータではないことから考えれば、図 4.8 で $-R_S \propto \rho_{xx}^\alpha$ において 0.40 と 0.45 が異なるベキ α を与えていることと $-R_S \propto (M_S - M)^\gamma$ においてやはり異なるベキ γ を与

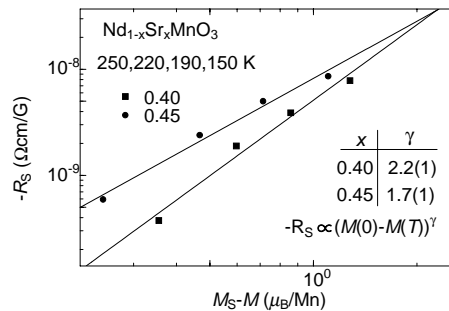


図 4.10: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.40, 0.45$) の比較的 T_C に近い温度域での $-R_S \propto (M_S - M)^\gamma$ における関係。

⁴Kondo モデルによると $R_S \propto (M_S - M)^3$ [43] と表されるがそれとも異なる。強磁性体の Fe や Ni の比較的 T_C に近い温度域においては Kondo モデルでよいフィットが見られている。

えていることはコンシステントであると言える。

異常 Hall 係数 $-R_S$ が ρ_{xx} と $M_S - M$ との関係において組成ごとに異なるベキを与えることから、異常 Hall 効果には局在スピンによる散乱だけでなく、各組成におけるキャリア密度など他の要因にも起因することが考えられる。実際、図 4.6 から各組成ごとの正常 Hall 係数にも多少のばらつきがみられ、異常 Hall 係数 $-R_S$ の組成ごとに異なる振る舞いは、このばらつきに起因していると考えられることもできる。

4.5 本章のまとめ

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系の強磁性金属相において Hall 抵抗率の測定を行った。

- $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系の強磁性金属相における基底状態の正常 Hall 係数は正と求まり、Mott-Hubbard 描像でないと説明されない。そしてその値はほぼ一定の値を取る。有効キャリア密度を 1 自由キャリアモデルから導き出された $n = 1/eR_H$ を用いて見積もると、Mn サイトあたり約 1 個 ($10^{23} / \text{cm}^3$) となった。
- $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系で強磁性金属相を発現する $0.40 \leq x \leq 0.48$ の結晶で T_C 以下の温度で異常 Hall 効果を観測した。異常項は低温に向かって消滅していき、磁化が飽和しだすとほとんど見られなくなる。また、異常項は以下の物理量のベキ乗則で表すことができ、 $-R_S \propto \rho_{xx}^\alpha$ での α は 1.4 から 1.9 と幅のある値をとり、また T_C 近傍で $-R_S \propto (M_S - M)^\gamma$ と表した場合、 γ の値は 1.7 および 2.2 と組成ごとに異なる値をとった。

第5章 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の高ホール濃度領域における金属 絶縁体転移

5.1 はじめに

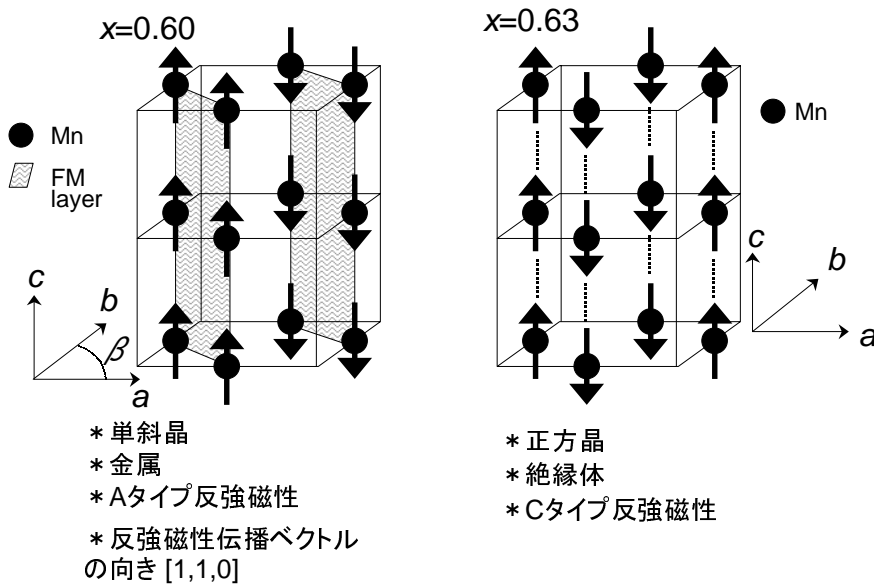


図 5.1: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の $x = 0.60$ 、 0.63 における T_N 以下の磁気および結晶構造の模式図。

1章の図 1.5 において $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶のホール濃度 x に対する相図を示した。構造相転移の太いラインが走っている $x \sim 0.62$ 近傍の基底状態に注目すると、その左右で構造が斜方晶 O' 相から正方晶 O^\ddagger 相へ相転移をしていることはもちろんだが、反強磁性秩序領域において、その境界線の左右で反強磁性秩序のタイプが異なり、低濃度側では A タ

イブ層状反強磁性となっており、高濃度側ではCタイプロッド状反強磁性となっている(1章図1.6も参照)。また、低温領域における電気抵抗率の振る舞いもその境界線の左右で異なり、低濃度側では金属的、高濃度側では絶縁体的となっている。つまり反強磁性秩序領域の $x \sim 0.62$ 近傍を縦に走るその境界線は、斜方晶 O' 相から正方晶 O^\ddagger 相、Aタイプ層状反強磁性からCタイプロッド状反強磁性、金属から絶縁体という3つの相転移のラインであると思われる。

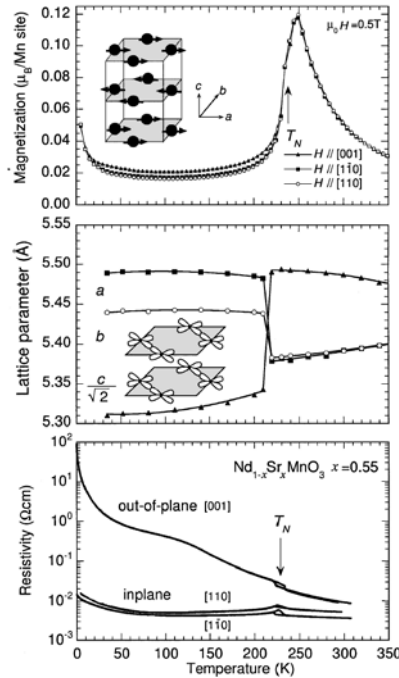


図 5.2: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の $x = 0.55$ における磁化 (上段)、格子定数 (中段) および電気抵抗率 (下段) の温度依存性。 ab 面内と面間 c 軸方向の電気抵抗率に異方性がある。[44] から引用。

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系では、最近、中性子回折実験から [9] 幅広い組成域においてその磁気及び結晶構造が明らかにされており、相図 1.5 の構造相転移ライン直左の $x = 0.60$ と直右の $x = 0.63$ での詳しい磁気および結晶構造が詳しくわかっている (図 5.1)。

$x = 0.60$ は反強磁性転移温度 T_N 以上では結晶構造が、 c が a, b 軸より長い正方晶 O^\ddagger 相となっている。 T_N 以下で結晶構造が単斜晶¹となっていて、 c 軸が最も長く、磁気構造は A タイプ反強磁性で、その強磁性面は (110) 面、反強磁性伝播ベクトルの向きは [110] となっている (図 5.1 左)。これは面内と面間で異方的な電気伝導を示す $x = 0.55$ [44] で

¹相図 1.5 では $x = 0.60$ の T_N 以下は斜方晶 O' 相に属しているとなっているが中性子回折実験から単斜晶とわかっている。

報告されている A タイプ反強磁性 [45] と比較すると、0.55 の強磁性面が (001) 面、反強磁性伝播ベクトルの向きは [001] であるから (図 5.2 の上段のグラフの挿入図)、反強磁性伝播ベクトルが 90° 回転していることになる。また $x = 0.60$ における Mn の電子軌道は $d(x^2 - y^2)$ 軌道が強磁性面の (110) 面に「寝る」形で整列していると考えられており、その影響で c 軸がのびた状態になっている。

一方、0.63 の結晶構造は、 T_N の上下で結晶対称性が変わることがなく正方晶で O^{\ddagger} 相に属する。磁気構造は T_N 以下で C タイプ反強磁性となっていて (図 5.1 右)、さらに 60K 以下の低温でスピニングがキャントする。

今回は $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系において 3 つの転移が同時に起こるのであろうと予想される高ホール濃度域 $x \sim 0.62$ に注目して、それぞれの転移について詳しく調べた。その結果、粉末 X 線回折実験から転移点近傍の $x = 0.62$ の試料において 2 相混合状態が観測された。この 2 相分離の状態が電気抵抗率や磁化の振る舞いに及ぼす影響についても議論する。さらに $x = 0.60$ において、典型的な 2 重交換相互作用に基く強磁性金属相 (低ホール濃度) では報告されていない正の磁気抵抗効果が観測されたのでそれについても報告する。

5.2 測定結果

5.2.1 相境界近傍での電気抵抗率と磁化の温度依存性

図 5.3 は $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の $x = 0.58$ から 0.80 における電気抵抗率と磁化の温度依存性である。 $x = 0.62$ 近傍を相境界として、 $x \leq 0.60$ と $0.63 \leq x$ とで抵抗率および磁化の振る舞いが異なる。

まず $x \leq 0.60$ について述べる。 $x = 0.58$ と 0.60 では A タイプ反強磁性物質 $x = 0.55$ で報告されている面内方向の電気抵抗率と類似したフラットな電気抵抗率の温度依存性を示した (図 5.2 下段)。磁化の温度依存性において $x = 0.58$ は 0.55 とほぼ同様な振る舞いを示し (図 5.2 上段)、2 重交換相互作用によって強磁性転移しかかっていたものが 220K 付近の反強磁性転移で押さえ込まれる形になっている。0.60 の磁化曲線も 0.55 に似ているが、0.58 に比べ T_N 以上での強磁性的な立ち上がり、後述する常磁性キュリー温度²が減少するのに伴って、弱くなり、それが反強磁性転移で押さえ込まれる形になっている。

さらに、オーバードープ領域の $0.63 \leq x$ について述べる。、0.63、0.75、0.80 の C タイプ反強磁性相における電気抵抗率は半導体的に低温に向かって増大していく。ただし $x = 0.80$ は、活性化エネルギー $d(\ln \rho)/d(T^{-1})$ の温度依存性のプロットで 300K 付近に大きなピークを持ち、単純な半導体的振る舞いではない。このような電気抵抗率の「飛び」は $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系で見られた電荷軌道整列 [46] を想起させ、実際、中性子回折実験からも、組成は多少異なるが、 $x = 0.75$ において Bragg 反射のピーク幅の異方的な増大から $d(3z^2 - r^2)$ および電荷整列の可能性が示唆されている [9]。磁化の温度依存性は、 $x = 0.63$

²0.55 $\leq x$ において常磁性キュリー温度は T_N の値より低く、しかも x が増加すると常磁性キュリー温度はさらに低下していく。

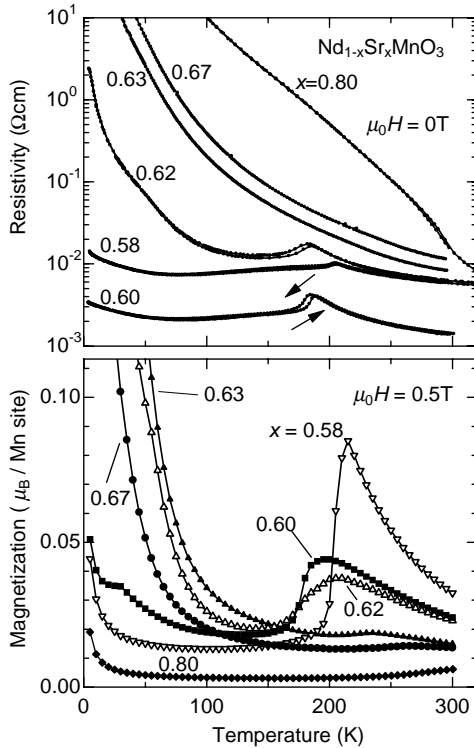


図 5.3: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の $x = 0.58$ から 0.80 の各組成における電気抵抗率（上段）と磁化（下段）の温度依存性。

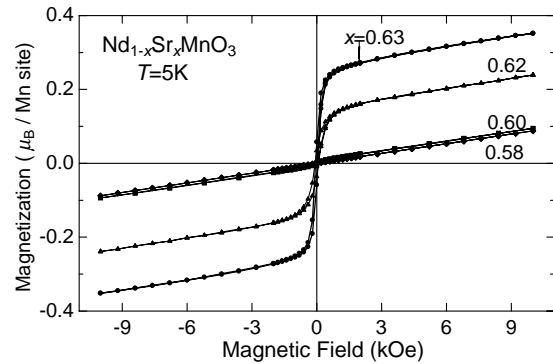


図 5.4: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の 5K における $x = 0.58$ から 0.63 の各組成における磁化の磁場依存性。0.62 と 0.63 においてスピンキャント相の存在がわかる。

と 0.67 の 90K 以下の低温にスピンキャント（図 5.4）に起因する磁化の増大を見ることができ、0.80 になるとそれは見られなくなる。また $x = 0.63, 0.67, 0.80$ とともに 200K 以上の温度域に磁化の小さなピークを作り、そのピークが C タイプ反強磁性相秩序の安定化に伴い x の増加に従って高温側へシフトしていく。

0.60 と 0.63 の中間にある 0.62 の電気抵抗率は低温に向かって増加するがその増加は $0.63 \leq x$ の 0.63 や 0.67 に比べると中途半端で、4K における電気抵抗率が $10^1 \Omega\text{cm}$ とその振る舞いは金属的であるといつてよい。一方、0.62 の磁化の温度依存性であるが 200K 付近に比較的大きなピークを持ち、さらに低温に向かってスピンキャントに起因する増大も見取れる。これは 0.60 と 0.63 の両者が混在しているプロファイルと見ることができる。

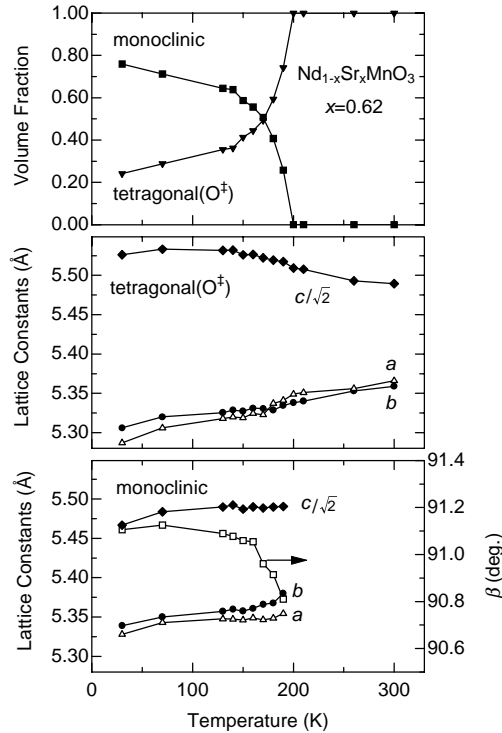


図 5.5: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.62$) 結晶における正方晶相 (O^{\ddagger} 相、空間群 $Pbnm$) と単斜晶相 (空間群 $P21/n$) の体積分率 (上段)、 O^{\ddagger} 相 (中段) および単斜晶相 (下段) の格子定数の温度依存性。

5.2.2 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 $x = 0.62$ における相分離

最近 $(\text{La,Pr,Ca})\text{MnO}_3$ において、強磁性金属相と電荷軌道秩序相のサブ μm 程度の巨大クラスターの共存状態が電子回折線で直接観測され [47]、さらに $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ の T_C 近傍で強磁性金属相と常磁性絶縁相の分布も走査型トンネル顕微鏡で直接観測され [48]、 Mn 酸化物の相転移点付近での相分離と巨大磁気抵抗効果との関連について理論・実験の両面から研究が進んできている。前節の電気抵抗率および磁化測定から相共存が示唆された構造相転移のライン上にある $x = 0.62$ について X 線回折実験から相分離が確認されたので、この 2 相分離の状態が電気抵抗率や磁化の振る舞いに及ぼす影響について説明する。

図 5.5 は $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 ($x = 0.62$) において粉末 X 線 Rietveld 解析から求められた低濃度側 ($x \leq 0.60$) の単斜晶相と高濃度側 ($0.63 \leq x$) の正方晶相の体積分率 (上段)、単斜晶相および正方晶相の格子定数の温度依存性 (下、中段) である。単斜晶相および正方晶相の両相とも Bragg ピークのブロードニングは小さく、長距離秩序が発達しており、

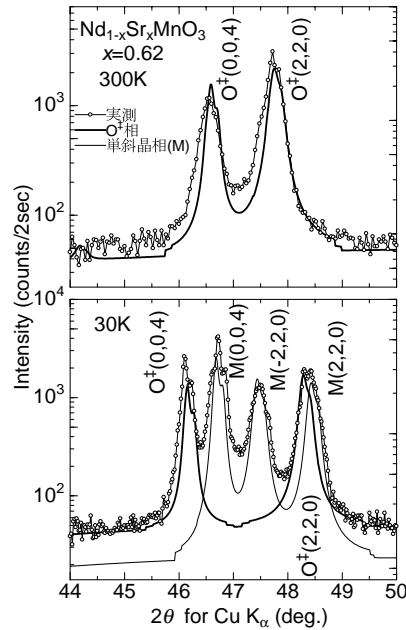


図 5.6: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 $x = 0.62$ の 30K において 2 相混合が最も顕著に表れる 47 度付近の粉末 X 線回折のプロファイルおよび Rietveld 解析のシミュレーションによる、 O^{\ddagger} 相および単斜晶相のプロファイル。単斜晶のピークを M、正方晶を O^{\ddagger} で表している。上段が 300K で O^{\ddagger} 相のみとなっており、下段が 30K で O^{\ddagger} 相と M 相の 2 相共存となっている。

ミクロスコピックな相共存ではなく μm オーダーでの 2 相共存と考えられる。200K 付近から正方晶相に単斜晶相が混ざりだし 180K 付近で体積比率が逆転し、30K においては正方晶相が 22%、単斜晶相が 78% という割合で存在している (図 5.6)。0.62 で観測された単斜晶相と正方晶相の 30K における格子定数は (図 5.5 の下、中段) 中性子回折実験から報告された 0.60 と 0.63 の 10K における値 [9] にそれぞれ近くなっている。0.62 での単斜晶相と正方晶相がそれぞれ、抵抗率が金属的な $x \leq 0.60$ と同じ単斜晶相、および絶縁体的な $0.63 \leq x$ と同じ正方晶相に属していると考えられる。このように 2 相混合を考えると 0.62 における中途半端な抵抗率の低温への増大と磁化のプロファイルを理解することができる。また、0.62 が 30K で単斜晶相 8 割、正方晶相 2 割という体積分率を持つことと 0.63 では正方晶相が単独で存在している [9] ことから、単斜晶相から正方晶相への構造相転移点は $0.62 < x < 0.63$ にあるということが出来る。

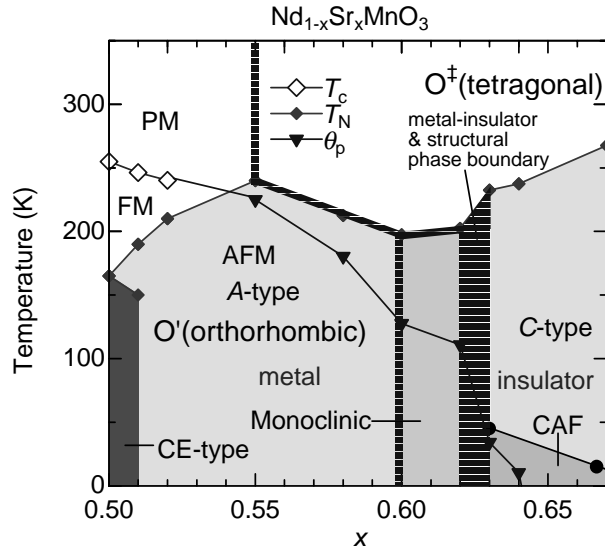


図 5.7: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 ($0.50 \leq x \leq 0.67$) の結晶構造、磁気構造および電子状態をまとめた相図。真中の階段状の太い線は構造相転移のライン。Monoclinic は単斜晶を表す。PM は常磁性、AFM は反強磁性、FM は強磁性、CAF はスピNCYANT 反強磁性相を表す。各温度の定義は本文参照。

5.2.3 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の $x = 0.62$ 周辺の電子相図

1章の図 1.5 に金属-絶縁体転移の境界、常磁性キュリー温度 Θ_P および単斜晶相を書き加えて、結晶構造、磁気構造および電子状態をまとめた相図を図 5.7 に示す。 T_C およびスピNCYANT 反強磁性のラインは図 1.5 と同様、 T_N は磁化曲線のピークの頂点温度で定義し、常磁性キュリー温度 Θ_P は常磁性領域における磁化の逆数の 0 への外挿直線が温度軸と交わった点で定義した。金属-絶縁体転移は電気伝導度 σ の絶対零度への外挿値 σ_0 が正の値を持つか持たないかで定義した。

金属絶縁体転移点も構造相転移点同様 $0.62 < x < 0.63$ の間にあるとわかった。磁気構造転移については磁化過程からでは正確なことは言えないが、その磁化温度依存性グラフにおいてプロファイルが $x = 0.62$ において 2 相混合的で 0.63 が単相的であることから、磁気構造の転移点が $0.62 < x < 0.63$ にあるといえる。

O' 相と単斜晶相の構造相転移のラインは、単斜晶相が $x \leq 0.60$ の T_N 以下の温度域にもまだ少し広がっていることと、 $x = 0.55$ の T_N 以下では O' 相が単相で存在していることから [9]、 0.55 から 0.60 の間にあるといえる³。

Θ_P は常磁性領域における強磁性相関の強さを表す量である。 0.55 から 0.62 までの間では Θ_P が比較的 T_N に近い正の値を持つが、絶縁体領域も 0.64 以上になるともはや定義さ

³相図 5.7 では $x = 0.60$ 上にラインを引いているが実際には 0.60 の T_N 以下は単斜晶相に含まれる。

れないものとなっている。絶縁体領域では e_g 電子が局在してしまっているので、 e_g 電子の遍歴性を介した局在スピンの強磁性相互作用が発達しないために、0.64 以上になると Θ_P が定義されないものとなる。

5.2.4 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の $x = 0.58$ から 0.67 までの磁気抵抗効果

図 5.8 と図 5.11 に $x = 0.58$ から 0.67 までの各組成の磁場下での電気抵抗率と磁気抵抗比の温度依存性を示す。磁気抵抗値は $\Delta\rho(12\text{T})/\rho(0) \equiv [\rho(0) - \rho(12\text{T})]/\rho(0)$ で定義した。

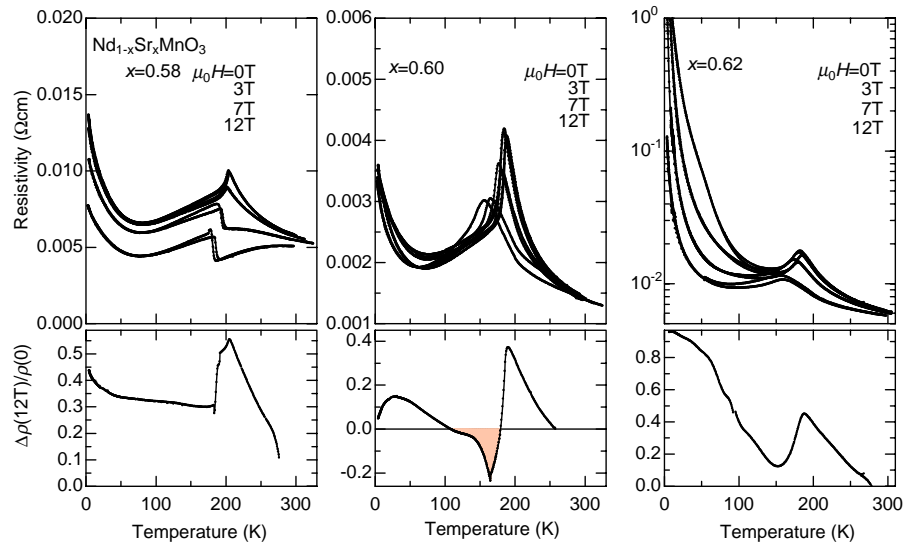


図 5.8: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 ($x = 0.58, 0.60, 0.62$) の磁場中の電気抵抗率の温度依存性および磁気抵抗比。

・ $x = 0.58$ について

$x = 0.58$ では (図 5.8 左) T_N 以上で磁場による伝導電子のスピン散乱の抑制に起因する磁気抵抗効果が見られ、 T_N 以下では 0.55 の T_N 以下で見られたのと同様なスピンプルブ型磁気抵抗効果が低温まで見られた (図 5.9)。スピンプルブ型磁気抵抗効果を簡単に説明する。例えば磁性金属多層薄膜で 1 層ごとに磁化の向きが反平行になっていて、いわゆるスピンプルブ構造になっていたとする。電子の透過確率が悪いこの状態に磁場を印加することでスピンを強制的に揃えて電子の透過確率を大きくして磁気抵抗効果が得られるというものである。今回の $x = 0.58$ ではスピンプルブ構造というところまではいかないが、磁場が層状反強磁性状態にあったスピンを磁場印加の方向に強制的にキャントさせ、その結果局在スピン間の相対角度 θ_{ij} が 180° より小さくなり c 軸方向の実効的なトランス

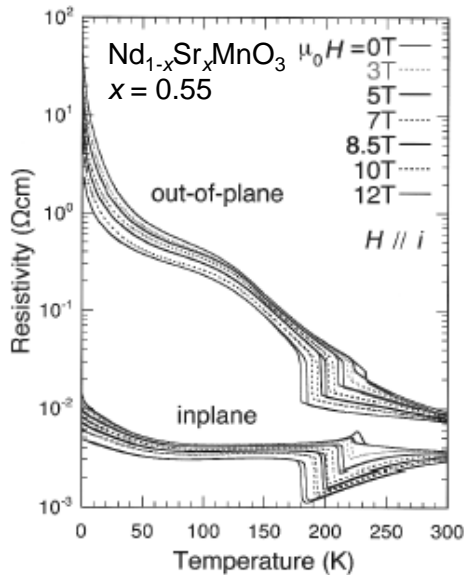


図 5.9: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 ($x = 0.55$) の磁場下での電気抵抗率の温度依存性。[44] から引用。

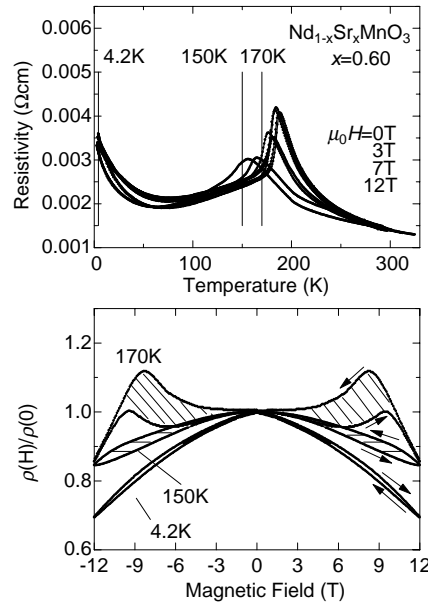


図 5.10: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 ($x = 0.60$) における等温磁気抵抗効果 (下段)。斜線はヒステリシス領域。上段のグラフは磁場下での電気抵抗率の温度依存性。縦線は等温磁気抵抗測定を行なった温度。

ファーが $t_{ij} = t_0 \cos(\theta_{ij}/2)$ に従って大きくなり、負の磁気抵抗効果が発現したと考えられる。12T の磁場下での電気抵抗率の温度依存性曲線に注目すると、室温から T_N 付近までの間で ρ が減少している。これは 0.55 の 3T 以上の磁場下においても見られる。相図 5.7 からわかる通り、0.55 と 0.58 は θ_P のラインが T_N のラインに近く、 T_N 直上の温度で比較的強く強磁性相関が残っており、そこに磁場を印加することによって見かけ T_N のラインを下げ、強磁性相互作用があらわになることに起因して 2 重交換相互作用により金属的になったものと思われる。

・ $x = 0.60$ について

0.60 では (図 5.8 中) T_N 以上では磁場によるスピン散乱の抑制に起因する磁気抵抗が見られるが、低温に向かったのスピンバルブ型磁気抵抗効果は非常に小さくなる。また磁場下における室温から T_N 付近までの電気抵抗率の減少も見られなくなる。これは、相図 5.7 の常磁性キュリー温度 θ_P からわかるように、0.60 は 0.55 や 0.58 に比べの強磁性相関が弱くなってきたことに起因していると考えられる。ひとつ特徴的な点は、 T_N 以下で、磁気抵抗値 $\Delta\rho(12\text{T})/\rho(0)$ において負の値を取る、つまり正の磁気抵抗効果が見られ

る領域が存在するということである（図 5.8 中グレー部分）。図 5.10 は 0.60 での等温磁気抵抗効果のグラフである。 T_N 直下の 170K において大きな正の磁気抵抗効果が観測された。磁場の印加により反強磁性スピン秩序の温度が低下し、それにより電子の常磁性的なスピン散乱が増大したことが原因と考えられる。強磁性相関と反強磁性相関が拮抗するこの領域のみで観測された現象である。

・ $x = 0.62$ について

0.62 では（図 5.8 右）、150K 以下の低温相で、後述する磁場による局在長の増大起因する磁気抵抗が見られ、 T_N 以上では磁場による伝導電子のスピン散乱の抑制に起因する磁気抵抗効果が見られた。

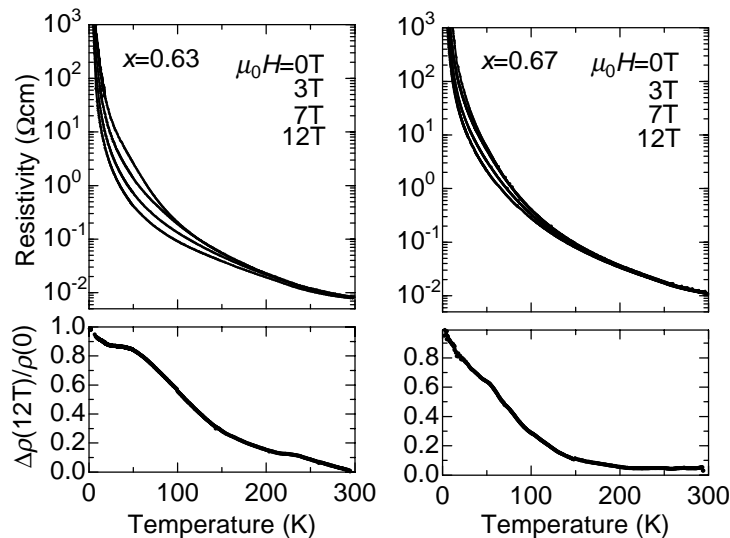


図 5.11: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 ($x = 0.63, 0.67$) の磁場中の電気抵抗率および磁気抵抗比の温度依存性。 $\Delta\rho(12\text{T})/\rho(0) \equiv [\rho(0) - \rho(12\text{T})]/\rho(0)$ で定義した。

・ $x = 0.63$ および 0.67 について

図 5.11 に 0.63 と 0.67 の磁場下での電気抵抗率と磁気抵抗値の温度依存性を示す。電気抵抗率は両試料とも低温に向かって半導体的に増大していくことがわかる。磁場下では 150K 以下に磁気抵抗効果が見られ、磁気抵抗比のグラフから負の磁気抵抗効果が低温に向かって大きくなっていくのがわかる。磁場下での抵抗率の低温への増大に variable range hopping (VRH) のメカニズムを想定した。0.63 と 0.67 の全ての磁場下において、約 2K から約 45K までの温度範囲で、電気抵抗の温度依存性は VRH のメカニズムでよくフィットすることができた（図 5.12）。伝導率 $\sigma \propto \exp[-(T_0/T)^{\frac{1}{d+1}}]$ から特性温度 T_0 を求め、さらに $T_0 \propto \alpha^{\frac{1}{d+1}}$ 、 $\xi \propto 1/\alpha$ を用いて局在長 ξ を求めたのが図 5.13 である。ただし d は次元を表し、今回の解析では $d=3$ とし、 α は波動関数の広がりを表す局在長の逆数である。0.63

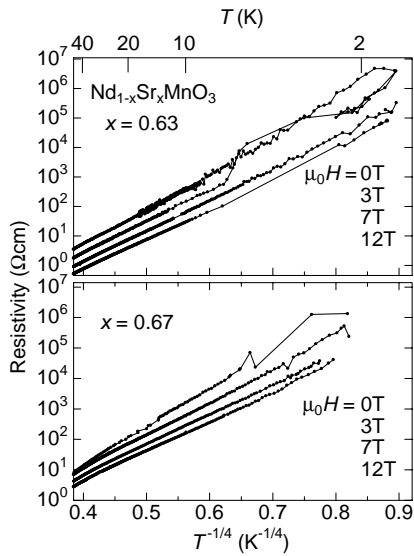


図 5.12: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 ($x = 0.63, 0.67$) の各磁場中での $\log(\rho)-T^{-1/4}$ 曲線。

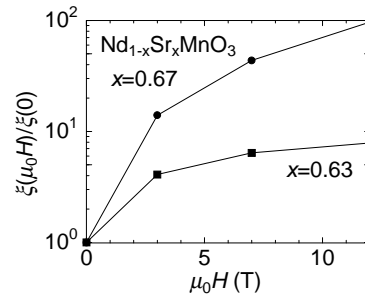


図 5.13: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 ($x = 0.63, 0.67$) における局在長 ξ の磁場依存性。求められた ξ は 0 磁場下での値で規格化した。

と 0.67 いずれにおいても磁場の増大と共に局在長が増大していることがわかる。磁場の印加は Zeeman シフトによって伝導帯と移動度端とのエネルギーギャップを小さくする効果があると思われる。

5.3 本章のまとめ

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系 $x \sim 0.62$ に着目して、金属-絶縁体、結晶構造、磁気構造転移について調べた。

- 金属-絶縁体、単斜晶-正方晶および A タイプ層状反強磁性- C タイプロッド状反強磁性の転移点が $0.62 < x < 0.63$ があることがわかった。
- 転移点近傍の $x = 0.62$ において X 線から相分離が確認された。
- $x = 0.60$ においてペロブスカイト Mn 酸化物では見られていない正の磁気抵抗効果が観測された。
- 0.63、0.67 の C タイプ反強磁性絶縁体領域において磁気抵抗効果が観測され、VRH を仮定して解析した結果、印加磁場の増大と共に電子の局在長が増大するという結

果が得られ、磁場の印加は Zeeman シフトによって伝導帯と移動度端のエネルギーギャップを小さくする効果があると思われる。

第6章 まとめ

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系の低ホール濃度領域においてトンネル磁気抵抗効果および Hall 効果の測定をし、さらに高ホール濃度領域にある金属-絶縁体転移について調べた。

トンネル磁気抵抗効果

強磁性金属を発現する $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.48$) において焼結体多結晶試料を作製し、電子の粒界における散乱を利用したトンネル磁気抵抗効果を観測することができた。単結晶の T_C 近傍で観測される磁気抵抗効果と異なる点は、 T_C 直上の温度から最低温までの全温度域で磁気抵抗効果が見られ、しかもその磁気抵抗は低温に向かって増大していく。さらに T_C 以下では弱磁場で抵抗率が落ちることがわかった。以上の結果と過去に行われたトンネル接合での結果を比較することで $x = 0.48$ 焼結体多結晶試料における磁気抵抗効果はスピン分極率に依存していて、さらに弱磁場での抵抗率の急激な減少は、磁化過程における飽和への急激な増加と一致していることが明らかになった。

強磁性金属相における Hall 効果

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 低ホール濃度領域 ($0.40 \leq x \leq 0.48$) の基底状態におけるキャリアーの振る舞いは、正常 Hall 係数の値から、正孔的であるとわかり、Mott-Hubbard 描像によって、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.40 \leq x \leq 0.48$) の基底状態では、下部 Hubbard バンドに正孔がドーブされ、それが伝導を担っていると考えられる。ただし、正孔濃度は組成 x によらずほぼ一定の値をとった。

また、低温から T_C に向かって増大する異常 Hall 効果が観測され、スピン散乱を表す以下のべき乗則にしたがっていることがわかった。 $-R_S \propto \rho_{xx}^\alpha$ でのべき α は 1.4 から 1.9 と組成ごとに幅のある値をとった。また、比較的 T_C 近傍の温度域で $-R_S \propto (M_S - M)^\gamma$ においてもべき γ の値は 1.7 および 2.2 と求まって、全組成にわたってひとつのべき乗則にのるというものではなかった。

高ホール濃度域における金属絶縁体転移

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系 $x \sim 0.62$ に着目して、金属絶縁体、結晶構造、磁気構造転移について調べた。

- 電気抵抗測定、磁化測定および粉末 X 線 Rietveld 解析から、金属-絶縁体、A タイプ層状反強磁性-C タイプロッド状反強磁性（低温ではキャント反強磁性）および単斜晶-正方晶の転移点が $0.62 < x < 0.63$ があることがわかった。

- 転移点近傍の $x = 0.62$ において X 線から相分離が確認され、2 相混合的な電気抵抗率と磁化の振る舞いを明らかにすることができた。
- $x = 0.58$ と 0.60 では系の 2 次元的な軌道秩序および磁気構造に起因するスピンバルブ的な磁気抵抗効果を T_N 以下の温度域から低温まで観測された。
- 0.60 の T_N 直下においてペロブスカイト Mn 酸化物では見られていない正の磁気抵抗効果を観測できた。相図 5.7 の Θ_P の値からわかるように強磁性相関が減少していき、代わりに反強磁性相関が増大してきて、両相関が拮抗していることが原因と考えられる。
- 0.63 、 0.67 の C タイプ反強磁性絶縁体領域においても負の磁気抵抗効果が観測され、Variable Range Hopping を仮定して解析した結果、磁場の増大と共に電子の局在長が増大し、磁場の印加は Zeeman シフトによって伝導帯と移動度端のエネルギーギャップを小さくす効果があると思われる。

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. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
- [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] C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- [7] P. W. Anderson and H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955).
- [8] 桑原 英樹, 博士論文, 東京大学 (1998).
- [9] R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **60**, 9506 (1999).
- [10] H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, and Y. Tokura, *Science* **270**, 961 (1995).
- [11] 梶本 亮一, 博士論文, 東京大学 (2000).
- [12] 北澤 宏一, 立木 秀康, *固体物理* **14**, 633 (1979).
- [13] 岡田 隆, 松海 紘一, 牧野 弘史, *固体物理* **6**, 170 (1971).
- [14] 泉 富士夫, Rietveld 解析システム REITAN 使用手引書 説明書番号 MJ201UR1.
- [15] 泉 富士夫, Rietveld 解析のノウハウとテクニック (東工大講義ノート), (1997).
- [16] 梶本 亮一, 修士論文, 東京大学 (1997).

- [17] M. N. Baibich, J. M. Broto, F. Nguyen Van Dau, and F. Petroff, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 2472 (1988).
- [18] S. S. P. Parkin, Z. G. Li, and D. J. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2710 (1991).
- [19] A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, B. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten, and G. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3745 (1992).
- [20] B. Dieny, V. S. Sperious, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit, and D. Mauri, *Phys. Rev. B* **43**, 1297 (1991).
- [21] T. Miyazaki and N. Tezuka, *J. Magn. Magn. Mater.* **139**, L231 (1995).
- [22] P. M. Tedrow and R. Meservey, *Phys. Rev. B* **7**, 318 (1973).
- [23] Y. Okimoto, T. Katsufuji, T. Ishikawa, A. Urushibara, T. Arima, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 109 (1995).
- [24] J. Z. Sun, W. J. Gallagher, P. R. Douncombe, L. Krusin-Elbaum, R. A. Altman, A. Gupta, Yu Lu, G. Q. Gong, and Gang Xiao, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3266 (1996).
- [25] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, *Nature (London)* **375**, 677 (1998).
- [26] H. Y. Hwang and S.-W. Cheong, *Science* **278**, 1607 (1997).
- [27] Y. Tomioka, T. Okuda, Y. Okimoto, R. Kumai, K.-I. Kobayashi, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **61**, 422 (2000).
- [28] T. Nishikawa, J. Takeda, and M. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 1441 (1994).
- [29] 高木 英典, *固体物理* **25**, 736 (1990).
- [30] N. P. Ong, Z. Z. Wang, J. Clayhold, J. M. Tarascon, L. H. Greene, and W. R. McKinnon, *Phys. Rev. B* **35**, 8807 (1987).
- [31] P. Wagner, D. Majilu, L. trappeniers, V. V. Moshchalkov, and Y. Bruynseraede, *Phys. Rev. B* **55**, R14721 (1997).
- [32] S. Yamada, T. Arima, and H. Ikeda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 1278 (2000).
- [33] P. Matl, N. P. Ong, and Y. F. Yan, *Phys. Rev. B* **57**, 10252 (1998).
- [34] S. H. Chun, M. B. Salamon, and P. D. Han, *Phys. Rev. B* **59**, 11155 (1998).
- [35] S. H. Chun, P. D. Han, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **61**, 9225 (2000).

- [36] G. Jakob, F. Martin W. Westerburg, and H. Adrian, Phys. Rev. B **57**, 10252 (1998).
- [37] A. Asamitsu and Y. Tokura, Phys. Rev. B **58**, 47 (1998).
- [38] 家 泰弘, 物性物理 (産業図書), p106.
- [39] 大坂 之雄, 電子物性 (コロナ社), p78.
- [40] 小林 浩一, 電気伝導入門 (裳華房), p140.
- [41] ピーター Y. ユー, マニユエル カルドナ, 半導体の基礎 (シュプリンガー・フェアラーク東京), p260.
- [42] R. Karplus and J. M. Luttinger, Phys. Rev. **95**, 1154 (1954).
- [43] J. Kondo, Progr. theor. Phys. (Kyoto) **27**, 772 (1962).
- [44] H. Kuwahara, T. Okuda, Y. Tomioka, A. Asamitsu, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **82**, 4316 (1999).
- [45] H. Kawano, R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **78**, 4253 (1997).
- [46] A. P. Ramirez, P. Schiffer, S.-W. Cheong, C. H. Chen, W. Bao, T. T. M. Palstra, P. L. Gammel, D. J. Bishop, and B. Zegarski, Phys. Rev. Lett. **76**, 3188 (1996).
- [47] M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen, and S.-W. Cheong, Nature (London) **399**, 560 (1999).
- [48] M. Fäth, S. Freisem, A. A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Arts, and J. A. Mydosh, Science **285**, 1540 (1999) .

謝辞

本研究は、桑原英樹助教授の指導のもとに行なわれました。桑原英樹助教授にはおきましては物性実験の素人である私に様々なことを基礎から懇切丁寧に教えて頂き、本当に感謝しております。また、この修士論文を書くにあたって数多くの助言をして頂きましたこと、本当にどうもありがとうございました。

JRCAT の富岡泰秀様、木村剛様（現在東大工）および十倉好紀教授には、JRCAT での磁化測定や X 線回折実験等におきまして、その手配から実際の実験まで様々なことでお時間をさいていただき、深く感謝いたしております。

東大工（十倉研）の田口康二郎様には十倉研での SQUID およびラウエ測定におきまして、様々な点で協力して頂きましてたいへん感謝しております。

お茶大の古川はづき助教授には、古川研の SQUID のマシンタイムを割いていただいたことにたいへん感謝しております。また、永田貴志様、梶本亮一様におきまして SQUID 測定の時にご協力頂きましたことに感謝しております。

東大低温センターの朝光敦助教授には LabVIEW のプログラミングでたいへんお世話になりました。おかげさまで、プログラムの素人である私にもそれなりのプログラムを組むことができました。

筑波大低温センターの池田博様には、帯磁率測定装置作製の際に、さまざま助言を頂きどうもありがとうございました。

上智物理の関根智幸教授には、超伝導マグネットを貸していただいたことに本当に感謝しております。

上智物理の田野倉先生には X 線のことですいろいろとお世話になりました。どうもありがとうございました。

クルップホールの佐藤さんやその他技術者の皆様には、暖かい雰囲気の中で工作物の相談ののって頂いた事に本当に感謝いたしております。

研究室の同胞である野田耕平君には、この3年間にあったすべてのことで感謝しております。

研究室の後輩である、芦川靖洋君、勝俣真君および足立成紀君には実験を手伝っていただいたことにたいへん感謝しております。特に修士にきた芦川君には、実験以外の面でも

たいへんお世話になりました。