

層状反強磁性体 $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ 結晶
における A サイト置換効果

B9976009

野田 耕平

2001年2月9日

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	2重交換相互作用	5
1.2.2	巨大磁気抵抗効果	6
1.3	A サイト置換効果	7
第2章	実験・解析方法	14
2.1	試料作製	14
2.1.1	原料焼結棒の作製	14
2.1.2	浮遊帯域溶融法 (Floating Zone method)	15
2.2	試料 (結晶) の評価	16
2.2.1	粉末 X 線回折実験	16
2.2.2	構造解析 - Rietveld 法	16
2.2.3	電気抵抗率測定	17
2.2.4	磁場下での測定	18
2.2.5	磁化測定	18
第3章	$Nd_{0.45}Sr_{0.55}MnO_3$ における A サイト置換効果	19
3.1	はじめに - $Nd_{0.45}Sr_{0.55}MnO_3$ の諸物性 -	19
3.1.1	磁気構造	19
3.1.2	結晶構造	20
3.1.3	電気伝導	22
3.1.4	磁気抵抗効果 (MR)	22
3.2	A サイト置換による金属 - 絶縁体転移	25
3.2.1	実験方法	25
3.2.2	実験結果	26
3.2.3	他の希土類イオンによる A サイト置換	39

3.3	A サイト置換による希土類磁気モーメント制御	42
3.3.1	実験方法	44
3.3.2	実験結果	45
3.4	まとめ	59

第1章 序論

1.1 緒言

近年、ペロブスカイト型類似構造を持つ銅酸化物高温超電導体の発見を契機に、ペロブスカイト型酸化物がいわゆる「強相関電子系（電子間の Coulomb 相互作用をあらわに考慮する必要がある系）」という現代物性物理学的視点から再考され、盛んに研究がなされるようになってきている。その結果、単結晶作製技術や薄膜成長技術及びその物性の評価手法、解析手法等が著しく発展を遂げ、それに伴い今まで知られていなかった物性が次々に発見されている。またペロブスカイト型酸化物が化学的固溶に対し堅牢であり、基本的な結晶構造をほとんど壊さずに「ホール濃度」や「1電子バンド幅」等の電子論的物質パラメータを精密に制御できるという特徴を持ち、物質設計を行う上で多くの自由度を持っていることも広く研究が行われるようになった要因の一つであると考えられる。

本研究では数桁にも及ぶ巨大磁気抵抗効果 [1] 等で知られているペロブスカイト型 Mn 酸化物に注目し研究を行った。Mn 酸化物の研究の歴史は古く四半世紀前からその磁気抵抗効果等が報告されており [2]、その微視的機構についても理論的解析が行われてきた [3]。最近になって巨大磁気抵抗のほかにも磁場による構造相転移の誘起等が発見され [4]、その磁場誘起物性に注目が集まっている。本研究では異方的電気伝導をもつことで知られている $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ に注目し、A サイト置換を施すことでホール濃度を変えることなく系統的に 1 電子バンド幅や希土類 (f 電子) 磁気モーメントを変化させ、その物性に及ぼす影響及び磁場誘起物性等について実験を行った。

1.2 ペロブスカイト型 Mn 酸化物の基礎物性

この節では本論文中で以後良く出てくるペロブスカイト型 Mn 酸化物における基礎物性について簡単に述べる。

1.2.1 2重交換相互作用

ペロブスカイト構造のように酸素イオンで作られた八面体の中心に位置した遷移金属の五重縮退した $3d$ 電子軌道は図 1.1 に示すように 2 つの軌道に結晶場分裂する。これらは配位した酸素方向に軌道が向いた e_g 軌道 (2 重縮退) と酸素を避けるような軌道を持つ t_{2g} 軌道 (3 重縮退) であり、通常 $10Dq$ と表記される約 1eV 程度の分裂幅を持つ。 Mn^{3+} イオンは 4 つの $3d$ 電子を持ち ($3d^4$)、それらは Hund の規則に従い 3 個は t_{2g} 軌道に同じ向きのスピンを持って収容され、残りの 1 個もやはりスピンの向きを揃えて高スピン状態で e_g 軌道に入る。このうち酸素方向に伸びた e_g 軌道の電子は酸素の $2p_\sigma$ 軌道との混成のため遍歴性が強い。それに対し t_{2g} 軌道の電子は局在性が強く近似的に $S = 3/2$ を形成する。したがって伝導電子である e_g 電子のスピンと t_{2g} 局在電子のスピン間には強い強磁性結合 (Hund 結合) が働き、この結合エネルギーは約 2eV にも及ぶ。

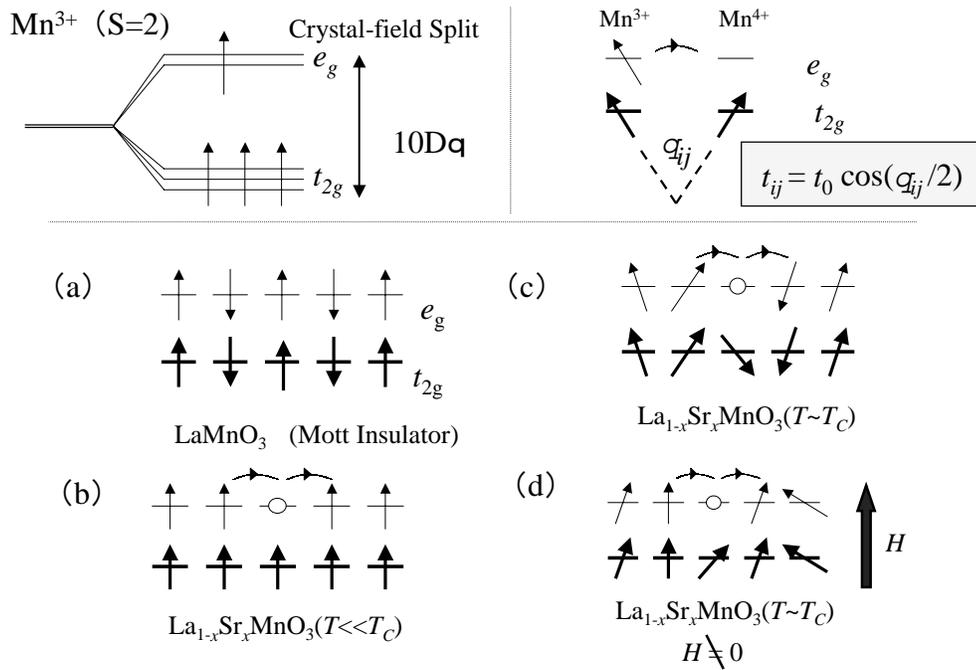


図 1.1: 上段左は Mn^{3+} イオンの結晶場分裂、上段右は $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$ サイト間の電子の移動の概念図と Anderson-Hasegawa が導き出した移動積分の表式 (本文参照)。下段は 2 重交換相互作用の説明: 母物質 LaMnO_3 (a) にホールをドーピングすると強磁性相が出現する (b)。しかし強磁性転移温度 (T_c) 近傍ではスピンに揺らぎや乱れが生じ e_g 電子のトランスファーが減少する (c)。磁場はその乱れを修復する働きがある (d)。

例として典型的な Mn 酸化物である LaMnO_3 を母物質として考える。 LaMnO_3 においては e_g 電子が各サイトに 1 個ずつあり、同一サイト上での強相関効果 (Coulomb 相互作用により強く互いを避けあう効果) によりサイト上に局在している、いわゆる Mott 絶縁体である。もともとの t_{2g} 局在スピン ($S = 3/2$) と局在化した e_g 電子のスピンが一緒になり $S = 2$ を形成した反強磁性状態となっている (図 1.1 (a) 参照)。この母物質の La^{3+} イオンを Sr^{2+} イオンで置換するとホールを導入するとができ、電子は伝導性を持つようになる。これは Sr 置換により e_g 軌道にホールが導入されると強いオンサイト Coulomb 相互作用が弱められ、ホールは自身の運動エネルギーを稼ぐために遍歴するようになり伝導が生じるためである (図 1.1 (b) 参照)。このとき強い Hund 結合の制約があるため局在スピンと伝導スピンの向きが同じ向きでなければ電子の飛び移りが許されないため、伝導電子が遍歴することで局在スピンは強磁性的に揃えられる。これが強磁性金属相発現のシナリオであり、2 重交換相互作用と呼ばれている [5-7]。このような状況は次式で表すことができる。このモデルは 2 重交換模型 (強磁性的結合を持つ近藤格子模型) と呼ばれている。

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

ここで第 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) 間の Hund 結合 (J_H) を表している。また 1 電子バンド幅 W はトランスファー積分を用いて $W = 2zt$ で表すことができる (z : 配位数)。一般的にマンガン酸化物では $J_H > W$ となり e_g 伝導電子は t_{2g} 局在スピンと強く結合していることになる。

1.2.2 巨大磁気抵抗効果

次に 2 重交換系に及ぼす磁場効果について述べる。2 重交換模型からスタートし電子 (ホール) の隣接サイトへのトランスファー t を求めると、次式のように表すことができる [6]。

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

θ_{ij} は局在スピン間のなす相対角度を表している (図 1.1 右上参照)。これより θ_{ij} が 0 度に近いほど (強磁性的にスピンが揃うほど) 電子のトランスファーは増大し、180 度に近いほど (反強磁性的にスピンが揃うほど) 電子のトランスファーはゼロに近づくことがわかる。2 重交換相互作用による強磁性金属の場合を例にとり考えると、常磁性状態では局在スピンはランダムな方向を向いているので電子のトランスファーは小さくなる (図 1.1 (c) 参照)。これはスピン散乱の効果である。強磁性転移温度 (T_c) 以下の低温になる

とスピンの向きが揃い始めるのでスピン散乱が減少しトランスファーが増大し電気抵抗が減少する（2重交換相互作用による強磁性金属の発現）。次に温度を下げる代わりに磁場を印加する場合を考える。 T_c 近傍のスピンの方向がランダムな方向を向いている状態に磁場を印加すると、それまでランダムな方向を向いていたスピンの方向により強制的に磁場の方向に整列させられる（図 1.1 (d) 参照）。そのためスピン散乱が減少し電子のトランスファーは増加する。このように理論的には磁場による電気抵抗の減少、つまり負の磁気抵抗効果が期待できる。実際にこのメカニズムによる T_c 近傍での巨大な負の磁気抵抗効果が観測されている [8] [9] ことから、2重交換相互作用を持つ典型的な Mn 酸化物での T_c 近傍での巨大磁気抵抗効果は以上のように定性的には理解できると考えてよい。

1.3 A サイト置換効果

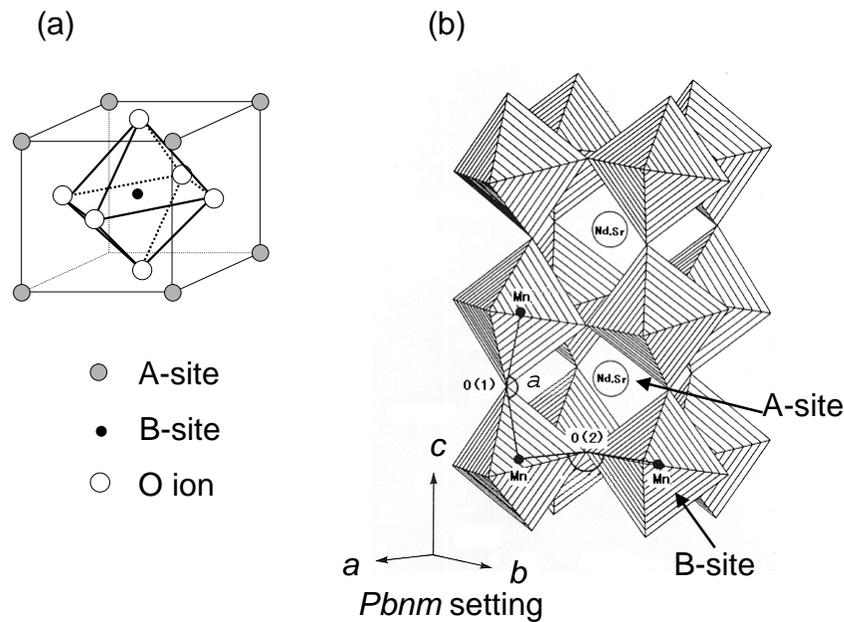


図 1.2: (a) 単純ペロブスカイト型構造 (立方晶)、(b) Orthorhombic 歪みを持つペロブスカイト型構造 (斜方晶)。

ペロブスカイト型結晶構造では酸素の八面体の 3 次元的な並びを支えているサイトが A サイト、八面体の中心に位置するサイトが B サイトと呼ばれている (図 1.2 (a)、(b) 参

照)。ペロブスカイト型 Mn 酸化物の A サイトは母体である希土類イオンとホールをドーピングするために導入したアルカリ土類金属イオンからなる。前述したように Mn 酸化物では容易に複数の電子論的物質パラメータを制御することが出来るが、複数のパラメータを同時に変化させると本質的な議論が出来なくなることから、本論文内において A サイト置換という場合には、異なる価数の置換（3 価の希土類イオンと 2 価のアルカリ土類金属イオンの置換）は意味せず、ホール数を固定し（つまり 3 価の希土類イオンと 2 価のアルカリ土類金属イオンの比は変化させず）希土類イオンのイオン種のみを置換することを意味することとする。Mn 酸化物は化学的固溶に対し堅牢であるので A サイトの平均イオン半径を変化させてもほとんどの場合そのペロブスカイト型結晶構造そのものを崩すことはない。

ペロブスカイト型 Mn 酸化物の理想形態は立方晶（1.2 (a)）であるが、実際には立方晶からずれて MnO₆ の八面体が図 1.2 (b) の様に 3 次元的に歪んだ斜方晶をとることが多い。そこで理想的形態である立方晶からのズレを測る指標の一つとして許容因子 (tolerance factor) f が使われることが多い。

$$f = \frac{\langle r_A \rangle + r_O}{\sqrt{2}(\langle r_{Mn} \rangle + r_O)} \quad (1.3)$$

$\langle r_A \rangle$ 、 r_O 、 $\langle r_{Mn} \rangle$ 、はそれぞれ A サイト、酸素、Mn の（平均）イオン半径である。 f が 1 に近いほど結晶構造の歪み（Mn-O-Mn の結合角 α の 180 °からのズレ）が小さく理想的な立方晶に近いことを示している。A サイトの希土類イオンを同じ価数を持つ他の希土類イオンで置換するとランタノイド収縮により $\langle r_A \rangle$ は変化するが r_O 、 $\langle r_{Mn} \rangle$ は一定のままであるので式 1.3 より、A サイト置換においては $\langle r_A \rangle$ の変化のみにより許容因子 f が変化することがわかる。つまり A サイト置換を行うことにより、ホール濃度を変化させることなく許容因子 f の値をほぼ連続的に変化させることが出来るのである¹。また図 1.3 に示すように A サイト置換により許容因子 f を変化させると Mn-O-Mn の結合角 α が変化することが中性子回折実験により求められている [10]。これより許容因子 f の変化に伴いほぼ線形に結合角 α も変化していることがわかる。

以下に A サイト置換がもたらす効果について簡単にまとめる。

電気伝導と A サイト置換 Mn-O-Mn の結合角が減少する（180 度から減少すると）とマンガンの 3d e_g 軌道と酸素の 2p 軌道の混成（重なり積分）も減少することが知られている。Mn 酸化物における電気伝導はマンガンの 3d e_g 軌道と酸素の 2p 軌道の混成に依

¹希土類イオンとアルカリ土類イオンのイオン半径が異なるので、ホール濃度を変化させた場合でも f の値は変化する。

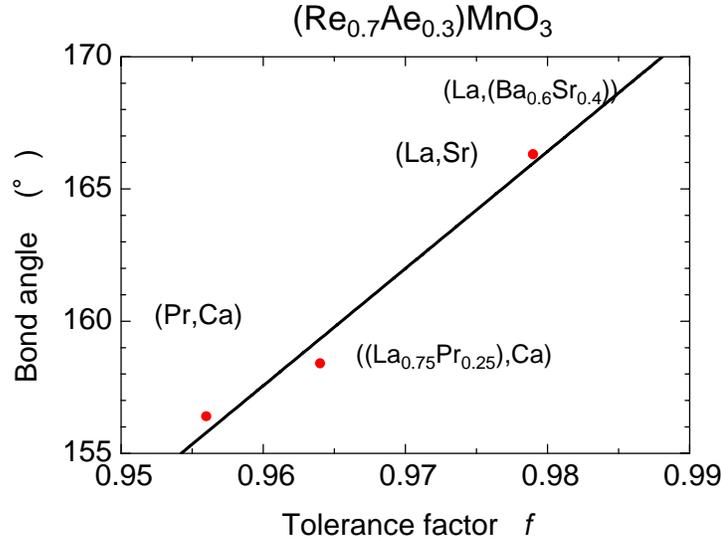


図 1.3: ペロブスカイト型 Mn 酸化物 $(\text{Re}, \text{Ae})\text{MnO}_3$ における許容因子 f と Mn-O-Mn の結合角 α の関係 [10]。ここで Re は希土類イオン、Ae はアルカリ土類金属イオンを表す。 f と α がほぼ比例関係にあることがわかる。

存するので、軌道の混成の減少は電子の遍歴性を阻害し系のトランスファー t を減少させる。つまり Mn-O-Mn の結合角の減少はトランスファーの減少につながる。Mn-O-Mn の結合角 α とトランスファー t は次のような関係式で結び付けることが出来ることが知られている。

$$t \propto \cos^2 \alpha \quad (1.4)$$

実際に実験においても A サイト置換により許容因子 (f) を減少させる (Mn-O-Mn の結合角 α を減少させる) と系のトランスファーが減少するという報告がなされている (図 1.4 左参照) [11]。

またこのような結晶の歪みによるトランスファーの減少は、Mn 酸化物において磁性を担うマンガンの t_{2g} 軌道に関しても同様に成り立つ。つまり結晶の歪みにより Mn イオンの t_{2g} 軌道と酸素イオンの $2p$ 軌道を介した超交換相互作用が弱まると考えられ、磁気転移温度の減少が予想される。このことに関して実際に実験的に t_{2g} 電子が 1 個存在する $\text{La}_y\text{Y}_{1-y}\text{TiO}_3$ 系において結晶構造の歪みの増大 (y の減少²) により磁気転移温度 T_N が系統的に減少するという報告が成されている (図 1.4 右参照) [10–14]。

² Y^{3+} イオンは La^{3+} イオンよりもイオン半径が小さい。

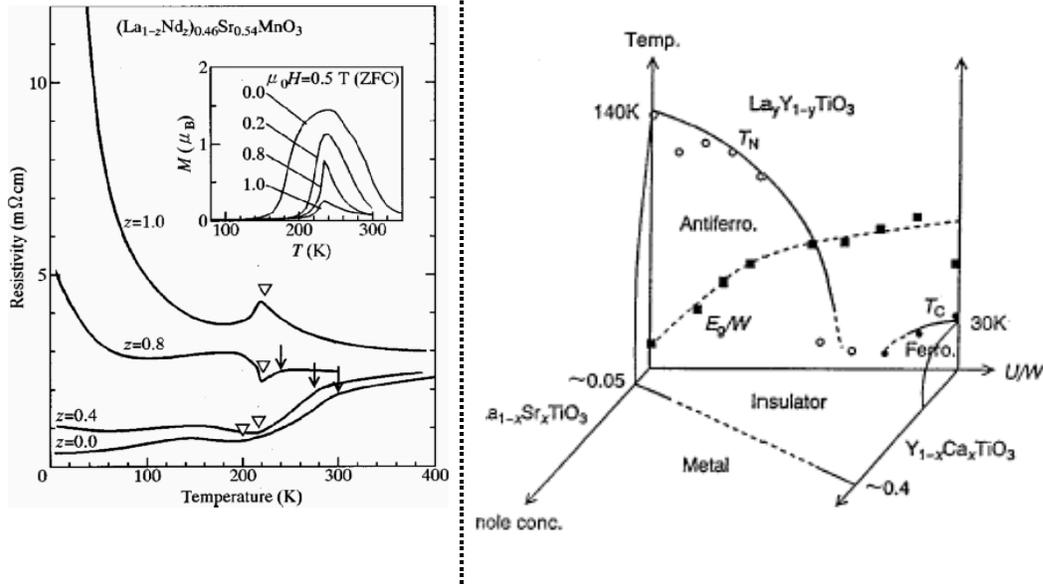


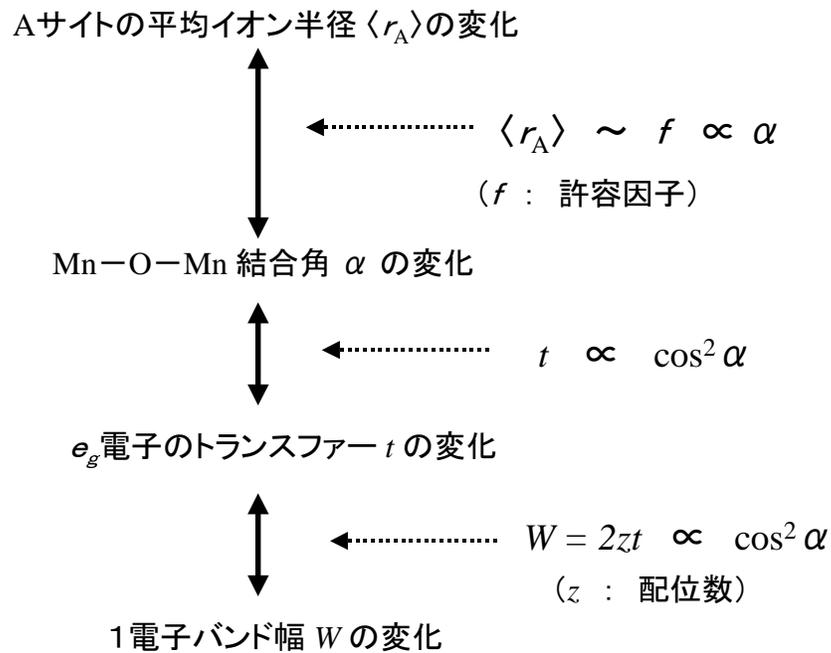
図 1.4: A サイトの平均イオン半径の減少に伴う e_g 電子のトランスファー (左) 及び磁気転移温度 (右) の減少。Nd³⁺ イオンのイオン半径は La³⁺ イオンのイオン半径よりも小さいため、Nd³⁺ イオンの置換量が増えると許容因子 f は減少することになる。左図より Nd イオン置換量の増加に伴い電気抵抗率が上昇していることから e_g 電子のトランスファーが減少していることがわかる [11] より引用。また右図よりバンド幅の減少 (y の減少) ともない強磁性転移温度 T_N が系統的に減少していることがわかる [14]。

1 電子バンド幅制御と A サイト置換 Mn 酸化物における 1 電子バンド幅 W は e_g 電子のトランスファー t を用い次式のように表せることが知られている。

$$W = 2zt \tag{1.5}$$

ここで z は配位数をあらわしている。先に述べたように A サイト置換により A サイトの平均イオン半径を制御することは、Mn-O-Mn の結合角 α を制御することに等しく、また e_g 電子のトランスファー t は α を用いて 1.4 式で表すことが出来ることから、A サイト置換を行うことで式 1.5 を通して 1 電子バンド幅 W を精密に制御することが出来ることがわかる。

A サイト置換効果のまとめ ここで、これまで述べてきた A サイト置換効果のつながりをまとめる。A サイト置換を施すことはつまり A サイトの平均イオン半径 $\langle r_A \rangle$ を制御することである。 $\langle r_A \rangle$ が変化すると結晶構造に立方晶からのずれ(歪み)が生じる。この歪みを表す指標として許容因子 f が用いられ、A サイト置換においては f は $\langle r_A \rangle$ のみの関数で表すことが出来る(式 1.3 参照)。また Mn-O-Mn の結合角 α は f にほぼ線形に変化することが知られている(図 1.3 参照)。 e_g 電子のトランスファー t は $\cos^2 \alpha$ に比例することから、A サイト置換はトランスファー t を制御することになる。1 電子バンド幅 W は e_g 電子のトランスファー t と $W = 2zt$ の関係にあることが知られていることから、A サイト置換は 1 電子バンド幅を制御することに等しいことがわかる。



イオン	f 電子の数	p (計算)	p (実験)
La ³⁺	0	2.54	-
Pr ³⁺	2	3.58	3.5
Nd ³⁺	3	3.62	3.5
Sm ³⁺	5	0.84	1.5
Eu ³⁺	6	0	3.4
Gd ³⁺	7	7.94	8
Dy ³⁺	9	10.63	10.6
Yb ³⁺	13	4.54	4.5

表 1.1: 希土類イオンの磁気モーメント。[15] よりデータを引用。

希土類の磁気モーメントと A サイト置換

希土類イオンは最外殻 ($4f$ 殻) に電子をもち内殻は中性キセノンと同じ電子配置である。そのため希土類イオンの磁氣的性質は $4f$ 電子に因るものとなり、 $4f$ 電子の数の違いがそのまま磁氣的性質の違いとなる。結晶場分裂やスピン軌道相互作用の影響を無視した自由な状態での希土類イオンの基底状態の磁気モーメントは次式で求めることができる。

$$p = g[J(J+1)]^{1/2} \quad (1.6)$$

J は全角運動量を示す。 g は Landè の g 因子であり以下のように求められる。

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (1.7)$$

L は全軌道角運動量、 S は全スピン角運動量である。式 1.6, 1.7 を用いて求めた磁気モーメントと実験的に求められたモーメントを表 1.1 に示す。両者は非常によく一致しており、どちらも $4f$ 電子の数の変化により系統的に変化していることがわかる。つまり Mn 酸化物において A サイトの希土類イオンを別の希土類イオンで置換すると、系全体の磁気モーメントのうち希土類の磁気モーメントの分のみを変化させることができる。これはあくまでも希土類イオンが自由イオン状態での場合の話であるため、Mn 酸化物結晶中でも同様の結果が成り立つかどうかは研究が行われていないため断言できない。しかし希土類の $4f$ 電子は Mn イオンの $3d$ 電子との相互作用が弱いことから A サイト置換 (希土類置換) を施せば同様に磁気モーメントを変化させることができると思われる。

基本的には Mn 酸化物における磁性は Mn イオンが担っており、希土類の磁気モーメントはあまり考慮されることはないが、実際には低温領域では希土類の磁気モーメントによ

る影響と考えられる変化が観測されている (図 1.5 参照)。このことについては 3 章後半で議論する。

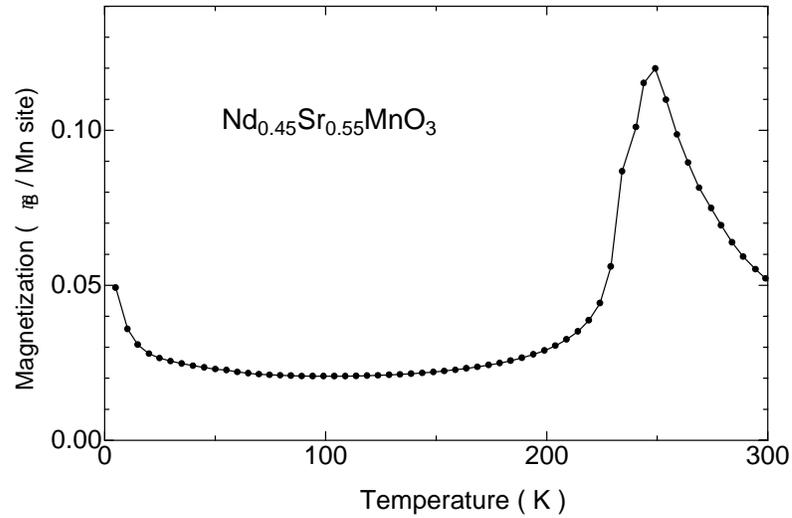


図 1.5: $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ における磁化の温度依存性測定。低温領域で Nd^{3+} イオンの $4f$ 電子の影響と考えられる Curie-Weiss 的磁化の立ち上がりが観測されている。このことから低温領域での Nd^{3+} イオンの $4f$ スピンは常磁性状態であると考えられる。低温領域での Nd^{3+} イオンの $4f$ 電子の振る舞いについては第 3 章で詳しく議論する。

第2章 実験・解析方法

2.1 試料作製

研究で用いた試料はすべて浮遊帯域溶融 (Floating Zone) 法により結晶成長を行った。今回注目した系 ($\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$) は結晶構造が 3 軸の格子定数に差がなく (ペロブスカイト型構造)、また Nd 系 Mn 酸化物の電子相図上で斜方晶と正方晶の構造相転移のライン上の系ため完全なシングルドメインの結晶を得ることは困難であったが、多少マルチドメインが残るものの比較的良質な結晶を作製することが出来た。このことにより従来酸化物セラミックス・多結晶焼結体で問題となっていた粒界の散乱などの影響がほとんどない測定を行うことが出来た。

ここでは今回研究に用いた $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の場合を例にとって結晶成長方法を説明するが、他の組成の結晶の場合であっても結晶成長方法にほとんど差は無く、仕込み組成の違いにあわせた焼結温度と成長条件 (雰囲気、温度、速度等) が若干異なるだけである。

2.1.1 原料焼結棒の作製

まず始めに浮遊帯域溶融 (Floating Zone) 法による結晶成長に用いる原料焼結棒を固相反応法で作製した。原料となる純度 99.9% の Nd_2O_3 、 SrCO_3 、 Mn_2O_3 の粉末を所定の比率に秤量し、エタノールを加えて湿式混合を行い、乾燥した後アルミナるつぼに移し約 1050 °C、空気雰囲気中で約 20 時間仮焼を行った。均一に化学反応させるために、仮焼した粉末を乾式混合し再びアルミナるつぼ中で約 1050 °C、空気雰囲気中で約 20 時間再仮焼を行った。以上の過程を通して得られた原料粉末を再び乾式混合し、風船細工用のゴム風船に均一な密度になるように袋詰にした。これに油圧式プレス器を用いて約 200kgf/cm² の静水圧を掛け棒状に整形した。このプレスされた原料棒を約 1400 °C、空気雰囲気中で約 40 時間本焼したものを浮遊帯域溶融法に用いる原料焼結棒とした。

2.1.2 浮遊帯域溶融法 (Floating Zone method)

結晶成長は双楕円型反射鏡を持ち光源にはハロゲンランプを持つ赤外集光加熱炉を用いて浮遊帯域溶融法で行った。図 2.1 に示すように赤外集光加熱炉はハロゲンランプからの光を双楕円型反射鏡を用いて集光することで焦点の温度を約 2000 近くまで加熱することができ、また試料を石英管中に配置することで結晶成長雰囲気制御することが可能である。原料焼結棒を Feed Rod と Seed Rod に分け、図 2.1 に示すように Feed Rod を上部に、Seed Rod 下部に配置し、同時に下方へ移動させることで焦点で Feed Rod が溶け、Seed Rod 上に結晶が成長していく。今回の研究では成長速度 8 ~ 10mm/h、酸素雰囲気中で行った。同じペロブスカイト型 Mn 酸化物でもホール濃度やイオン半径の組み合わせにより成長速度や、雰囲気が多少異なり、なかには作製困難なものもあるが、今回の研究ではおおむね容易に結晶成長でき、良質な結晶を得ることが出来た。このようにして得られた 70 ~ 100mm 程度の棒状の結晶からダイヤモンドカッターを用いて種々の測定に都合の良い形に切り出しを行った。今回注目した系 ($\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$) は後で述べるように異方的磁気構造・電気伝導を示し、異方性が重要となるが、先にも述べたように完全なシングルドメインを作製することができないため背面 Laue 法による結晶主軸 3 方位の切り出しは行わなかった。従って本研究では電流や磁場の印加方向は任意の結晶軸方向となっている。

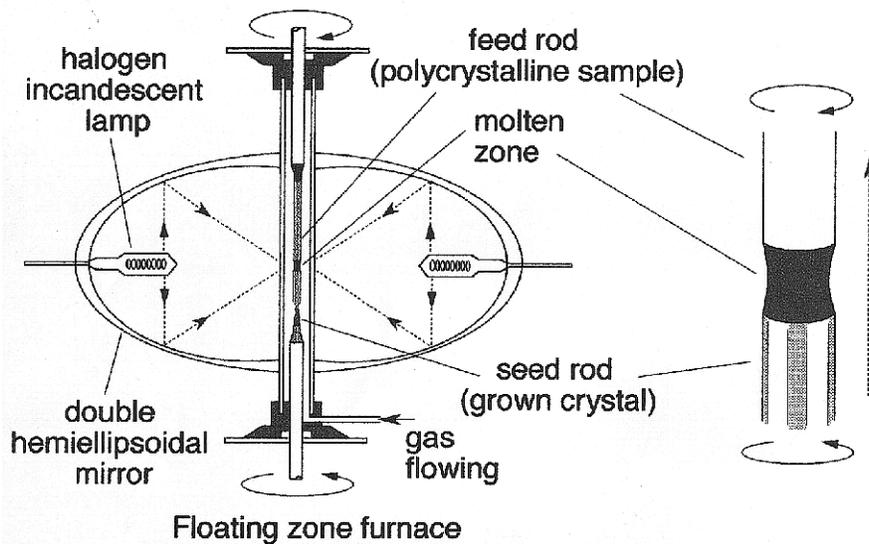


図 2.1: 赤外集光加熱炉 (Floating zone(FZ) 炉) 概念図。

2.2 試料（結晶）の評価

上記の様に得られた結晶を粉砕し粉末 X 線回折実験にかけ、得られたピーク強度データを粉末 X 線 Rietveld 法で解析することで結晶構造の確定、格子定数の決定及び不純物の検索などを行い試料（結晶）の評価とした。

2.2.1 粉末 X 線回折実験

浮遊帯域溶融法により得られた結晶を出来るだけ大きなサイズの結晶粒が残らないように粉砕し、均一に試料ホルダーの上にマウントした。今回の実験では典型的な測定条件として管電流 40mA、管電圧 40kV で使用した。ステップスキャン方式によりステップ幅 $0.02^\circ (2\theta)$ 、計数時間 5 秒で $20 \sim 110^\circ (2\theta)$ の範囲でスキャンを行いピーク強度データを収集した。Rietveld 法でより精密な構造解析を行うため、計数時間はピーク強度データのメインピークが 10000 カウントを超えるように設定した。また測定系のスリットは散乱スリットが 1° 、受光スリットが 0.3mm のものを使用した。

2.2.2 構造解析 - Rietveld 法

構造解析は粉末 X 線回折実験より得られたピーク強度データを基に粉末 X 線 Rietveld 法を用いて行った。一般的に粉末 X 線回折では、3 次元の情報を 1 次元の中に集約するため、個々の反射積分強度を測定することが難しく、また方位に関する情報が失われてしまう。この欠点を補い結晶構造を精密化する方法が Rietveld 法である。Rietveld 法とは強度データ（粉末回折パターン）全体から構造パラメータ（原子位置、占有率等）及び格子定数を直接精密化する方法で、実測値と構造モデルから計算された理論パターンがもっとも良くフィットするように構造モデルを非線型最小自乗法で精密化するパターンフィッティング法である。もともとは角度分散型中性子回折実験のデータ解析のために開発されたものだが、現在では中性子から放射光を含む X 線回折実験のデータ解析まで幅広く用いられている。

前述したように Rietveld 法では仮定した初期構造モデルに基づいてカーブフィッティングを行うため解析には構造パラメータの初期値が必要であり Rietveld 法だけでは未知の構造を解析することは出来ない。Rietveld 法はあくまで構造の精密化を行う方法である。そのため、構造パラメータの初期値を求める必要があるが、今回研究対象とした物質 ($\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$) は既に精密な結晶構造解析が行われている [16] ので、その文献値を初期値として用いて精密化を行った。

実際の解析には Izumi 氏らによって開発されたプログラム RIETAN 94 を使用した [17]。その結果、今回結晶成長により得られた試料は、信頼度因子 (R_{wp}) が 15 % 以下程度の

精度で良く一致していることや全ての回折ピークが指数付けされていること、解析後の構造パラメータが文献値 [16] と近い値になったことから判断して、単相で不純物が含まれていないことを確認した。

2.2.3 電気抵抗率測定

電気抵抗率の測定には電極の接触抵抗を無くするために四端子法を用いた。測定系は通常用いられているものと同様に、プログラマブル電流源から一定電流を試料に流し電圧端子間の電圧をデジタル・マルチメーター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、スキャナーを用いる事で同時に四個の試料を測定し、測定はLabVIEW[®]でプログラムを組む事で全自動で行った。液体 He-Free 超伝導マグネット (図 2.2) 中にインサートを入れる事で 3.8K から 310K の範囲でゼロ磁場下及び磁場下での測定を行い、温度計測は抵抗温度計 (CERNOX[®]) をインサートのサンプルスペースの近くにはめ込むことでより試料の温度に近い温度を測定 (Lake Shore 340 温度コントローラーを使用) した。



図 2.2: 液体 He-Free 超伝導マグネットの外観。写真下部が超伝導マグネット、その上部がクライオスタット。

2.2.4 磁場下での測定

磁場下での測定には 8T のソレノイド型（縦磁場）超伝導磁石を有する液体 He-Free 超伝導マグネット（図 2.2）を使用した。サンプル槽の温調はクライオスタットについているヒーターを温度コントローラー（Lake Shore 340）により PID 制御することで行った。温度計測にはインサートと同様に磁場の影響の少ない抵抗温度計（CERNOX[®]）を用いた。定磁場電気抵抗率測定では精密な温度コントロールを必要としないのでクライオスタットの温調のみで温度コントロールを行ったが¹、等温磁気抵抗測定においては正確に温度を一定に保つ必要があるためクライオスタットの温調の他にインサートのマンガン・ヒーターを温度コントローラー（Lake Shore 340）で PID 制御することで 2 重の PID 制御を行った。その結果数十 mK の精度で温度を一定に保つことが出来た。

2.2.5 磁化測定

試料の磁化測定には Quantum Design 社製の MPMS-5S 型 SQUID 帯磁率測定装置を用いた。この装置では磁場は $\pm 5\text{T}$ まで印加でき、1.8K から 400K の範囲で温調が可能である。磁化の温度依存性は通常ゼロ磁場で冷却（ZFC）した後、磁場を 0.5T 印加し昇温過程で測定を行った。磁化の磁場依存性測定に関しては目標の温度まで ZFC し、温度が一定になってから磁場掃引を行った。温度は誤差 $\pm 0.01\text{K}$ 程度で一定に保った。

¹温度のコントロールは必要ないが正しいサンプルの温度を測るために、もちろん温度計測はインサートのサンプル近くの温度計を用いて行った。

第3章 $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ における A サイト置換効果

すでに第1章で述べたように A サイト置換により A サイトの平均イオン半径を制御することは系の1電子バンド幅を制御することにつながる。また1電子バンド幅と電気伝導、A サイトの希土類イオンの種類と希土類磁気モーメントの関係についてもすでに述べた。本研究で注目した異方的金属として知られる $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ の諸物性について最初にまとめ、本系に対し A サイト置換を施すことで系の e_g 電子のトランスファー (3.3 節) や希土類イオンの $4f$ 電子の数を精密に制御し (3.4 節) その影響について調べた結果について議論する。

3.1 はじめに - $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ の諸物性 -

この節では今回注目した $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ の諸物性について紹介する。この物質は磁気構造及び軌道整列に起因する異方的電気伝導を持つことから注目を集めている。

3.1.1 磁気構造

$\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ は 220K 近傍に Néel 点 (T_N) を持ち、 T_N 以下では A タイプ層状反強磁性をとることが中性子回折実験により明らかにされている [18]。A タイプ層状反強磁性とは図 3.1 のように ab 面内では強磁性的にスピンの向きがそろっているのに対し、 c 軸方向では反強磁性的に (反平行に) スピンがそろっている異方的磁気構造のことを指す。このように ab 面内では強磁性的にスピンの向きがそろっているため (スピン間の相対角度は 0 度) 先に示したように 2 重交換相互作用モデルでは e_g 電子のトランスファーは $\cos(\theta_{ij}/2)$ (θ_{ij} : 局在スピン間の角度) に比例するような量として定義できることから e_g 電子のトランスファーは最大になっていると考えられる。それに対し c 軸方向ではスピンの向きが反強磁性的にそろっていることから (スピン間の角度は 180 度) e_g 電子のトランスファーは 0 となることが予想される [18] [19]。実際に $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ の A タイプ反強磁性相ではゼロ磁場下でスピンキャント相が見られないことから [13]、 c 軸方向の e_g 電子のトランスファー

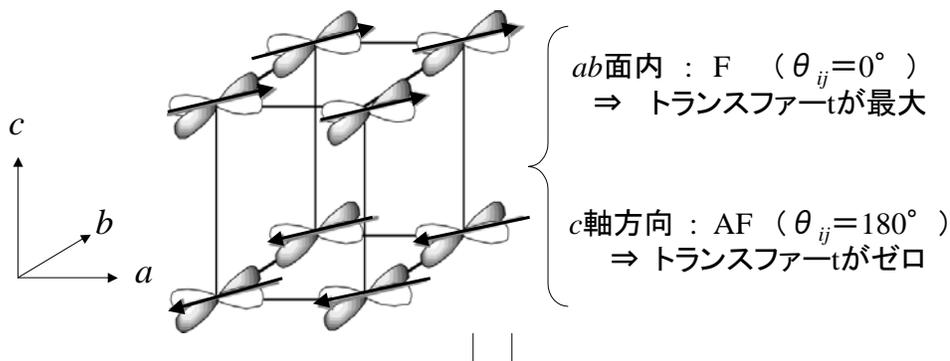


図 3.1: A タイプ反強磁性磁気構造及び $3d_{x^2-y^2}$ タイプ軌道整列の概念図。

はほぼゼロに近い状況になっていると言える。Nd_{0.45}Sr_{0.55}MnO₃ はこのような異方的磁気構造を持つため、その異方性を反映した異方的電気伝導を持つという特異的な物性を示すと考えられている。

磁化の温度依存性については図 3.2 上段に示す。これにより 2 重交換相互作用により強磁性転移しかかっていたものが反強磁性転移により押さえ込まれていることがわかる。このことから強磁性転移と反強磁性転移が T_N 近傍で拮抗していると考えられる。図 3.2 上段には磁気構造の異方性を考慮し垂直磁化と平行磁化の測定結果を示してあるが、垂直磁化の方が平行磁化よりも大きな磁化を示すという一般的な反強磁性の教科書振る舞いも観測されている。30K 以下の低温領域での Curie-Weiss 的磁化の立ち上がりは Nd³⁺ イオンの 4f 電子 (スピン) によるものである。このことについてはこの章の後半 (3.3 節) で触れることとする。

3.1.2 結晶構造

次に Nd_{0.45}Sr_{0.55}MnO₃ 結晶の結晶構造の温度変化について述べる。図 3.2 中段にゼロ磁場下での格子定数の温度変化を示す。図 3.2 上段と比較すると反強磁性転移に伴い強磁性面内 (ab 面内) が広がり、反強磁性的方向 (c 軸方向) に縮んでいることがわかる。このことは反強磁性転移に伴い ab 面内で $3d_{x^2-y^2}$ の軌道整列が発達することに起因すると考

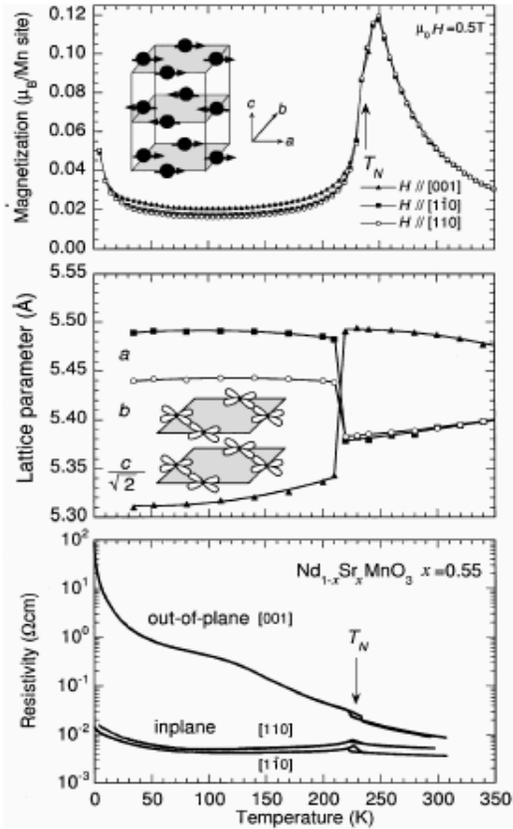


図 3.2: ゼロ磁場下における $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ 結晶の諸物性。上段：磁化の温度依存性, 中段：結晶構造の温度依存性, 下段：電気抵抗の温度依存性。上段挿入図は A タイプ層状反強磁性状態の概念図を、中段挿入図は ab 面内での $3d_{x^2-y^2}$ の軌道整列の概念図を表している。[19] から引用。

えられている [19]。つまり強磁性面内 (ab 面内) では e_g 電子が自身の運動エネルギーを最も有効に稼ぐため動き回り、その結果 $3d_{x^2-y^2}$ の軌道整列が発達し ab 面内が広がるのである (図 3.1, 図 3.2 中段挿入図参照)。それに対し c 軸方向には $3d_{3z^2-r^2}$ 軌道がほとんど存在せず、 $3d_{x^2-y^2}$ 軌道は ab 面内に「寝て」いるため c 軸方向では縮むことになる。また Néel 点と構造相転移点が一致していることからこの常磁性¹ - 反強磁性転移は 1 次の相転移であることがわかる。

¹厳密には先にも述べたように強磁性ゆらぎを持った常磁性。

3.1.3 電気伝導

図 3.2 下段に電気抵抗率の温度依存性を示す。先に述べたように磁気構造の異方性を考慮し強磁性面内 (ab 面内) と反強磁性方向 (c 軸方向) の測定結果が示してある。強磁性的である ab 面内では T_N 以下で 100K あたりまでは金属的に減少していくのに対し、反強磁性的である c 軸方向では T_N 以下で絶縁体的に電気抵抗率が上昇していくことがわかる。これは磁気構造及び $3d_{x^2-y^2}$ 軌道整列から予想される結果とコンシステントな結果となっている。つまり強い Hund 結合により反強磁性的に結合している方向 (c 軸方向) への e_g 電子の飛びは許されないのに対し、強磁性的に結合している方向では e_g 電子の移動が許されるためであると考えられる。また軌道整列の観点から考えると、 $3d_{x^2-y^2}$ 軌道整列が伸びている (寝ている) ab 面内では e_g 電子のトランスファーが存在するのに対し、 c 軸方向では $3d_{3z^2-r^2}$ 軌道がほとんど存在しないのでトランスファーが凍結されていると考えることができる。これより ab 面内で 2 次元的金属、 c 軸方向で絶縁体となっていることが予想されるが、完全な 2 次元系では金属状態をとることはあり得ないため、 ab 面内で金属、 c 軸方向で絶縁体という状況はあり得ない。また金属的な振る舞を示す ab 面内でも 100K 付近から若干の電気抵抗率の増加が見られていることから、これを 2 次元的な伝導の局在効果とみなすと基底状態 (絶対零度) では絶縁体である可能性が生まれる。そこで図 3.3 に ^3He - ^4He 希釈冷凍機温度 (数十 mK) までの測定結果を示す。これより ab 面内、 c 軸方向ともに有限な電気伝導を持つことがわかる。このことから基底状態は異方的 3 次元金属であることがわかる。 c 軸方向の電気伝導については斜方晶的な歪み (傾き) による軌道の重なり合いやマルチドメインによる電流のリークが原因ではないかと考えられている² [19]。

3.1.4 磁気抵抗効果 (MR)

次に磁場効果についてふれる。図 3.4 は強磁性面内 (ab 面内) と反強磁性方向 (c 軸方向) の磁場中での電気抵抗率の温度依存性を示したものである [19]。印加磁場の増大に伴い T_N は低温側にシフトしていき、シフトした T_N 直上では反強磁性相互作用によって押さえ込まれていた 2 重交換相互作用による強磁性金属相が現れてくることがわかる。このことは T_N 近傍では反強磁性のなかに僅か強磁性揺らぎが存在することに起因する [20]。つまり T_N 近傍では反強磁性磁気秩序及び $3d_{x^2-y^2}$ の軌道整列は強磁性揺らぎと熱擾乱により低温領域に比べると不安定な状態となっているため、数 T の印加磁場で簡単に崩れ

²また常磁性領域での異方性は電気伝導を担う Mn-O-Mn の結合角の違いによるものと考えられている。中性子回折測定では ab 面内で約 167° 、 c 軸方向で約 159° と求められている [16]。

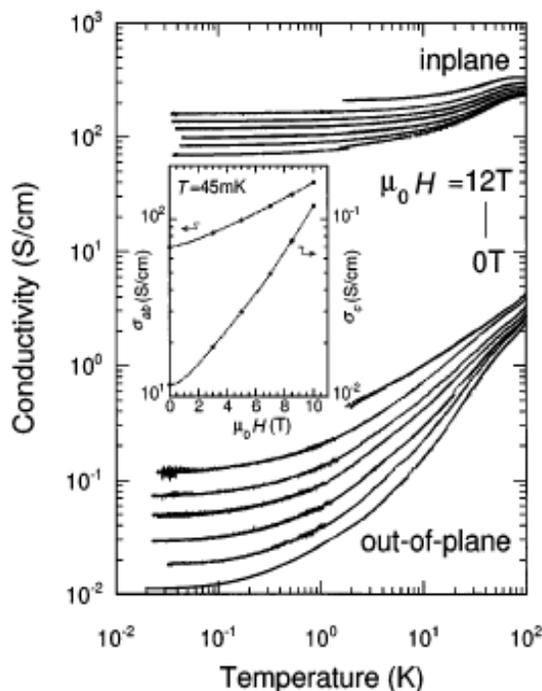


図 3.3: 極低温における電気抵抗の振る舞い。[19] より引用。

強磁性転移（メタ磁性転移）を起こすものと考えられる³。また ab 面内、 c 軸方向ともに広い温度範囲で比較的大きな負の磁気抵抗効果が見られている。 c 軸方向の負の磁気抵抗効果は強磁性面内（ ab 面内）に横たわっているスピンの印加により徐々に c 軸方向にキュントして行くことによると考えられる。つまり磁場により強制的にスピン・キュントが引き起こされ Mn イオンの e_g 電子のトランスファーが $t_{ij}=t_0 \cos(\theta_{ij}/2)$ (θ_{ij} : 局在スピン間の角度) に従い増大したためと理解できる。 ab 面内ではスピンがほとんど強磁性的に揃っているにもかかわらず負の磁気抵抗効果が観測されるのは一見不思議に感じられる。しかし、先に述べたように ab 面内の電気伝導の基底状態は異方的 3 次元金属状態で

³低温の軌道整列が安定した領域でメタ磁性転移を起こすためには数十 T の磁場（4.2K で約 34T）が必要であることが東大物性研三浦研との共同研究により明らかになった。詳しくは本章 3.2 節後半で述べる。

あり、強磁性面内に磁場を印加した場合でも c 軸方向の電気伝導は増加することから、擬2次元から3次元へのクロスオーバーがおり負の磁気抵抗効果が観測されたのではないかと考えられている。

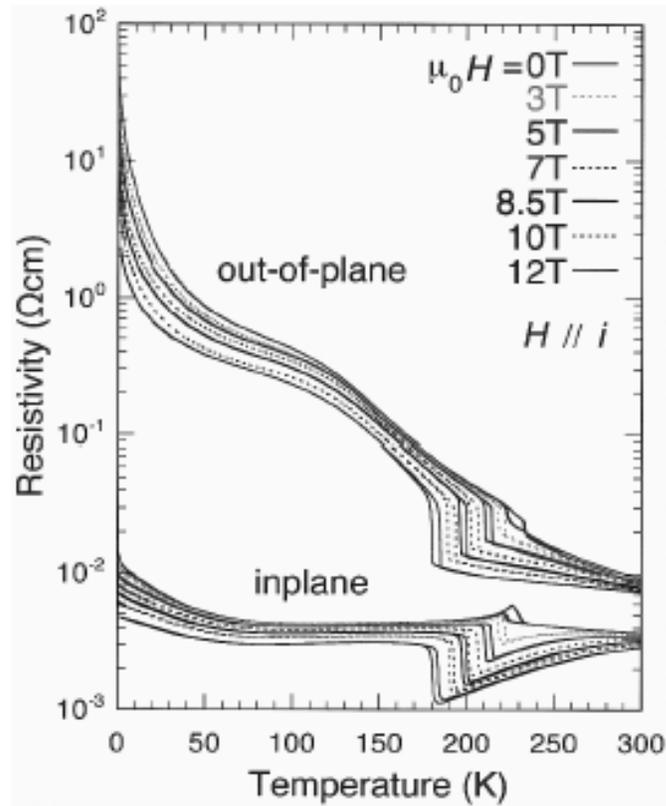


図 3.4: 磁場中での電気抵抗率の温度依存性。in-plane は強磁性面内 (ab 面内) out-of-plane は反強磁性面間 (c 軸方向) を示す。磁場は電流と同じ向きに印加した。[19] より引用。

3.2 A サイト置換による金属 - 絶縁体転移

A サイト置換による A サイトの平均イオン半径の変化は e_g 電子のトランスファーを制御することであることは先に述べた通りである。Mn 酸化物に限らず一般的にペロブスカイト型構造の A サイト置換による電子のトランスファーの減少に起因した金属 - 絶縁体転移が誘起されることは広く知られている。本研究に用いた $\text{Re}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系 (Re: 希土類イオン) のペロブスカイト型 Mn 酸化物においても、ホール濃度を $x = 0.54$ に固定した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ において La^{3+} イオンをイオン半径の小さい Nd^{3+} イオンで置換し A サイトの平均イオン半径を減少させることにより金属的電気伝導であったものが半導体的なものへ変化することが Akimoto らにより報告されている [11]。本研究で注目している $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ の物性は Akimoto らが研究で用いた $\text{Nd}_{0.46}\text{Sr}_{0.54}\text{MnO}_3$ の物性とほとんど差がないことが知られている [13] ことから、 $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ において A サイト置換により A サイトの平均イオン半径を減少させることで、 e_g 電子のトランスファーが減少し半導体的金属相から絶縁体相への金属 - 絶縁体転移が起きることが期待される。そこで $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ において Nd^{3+} イオンをよりイオン半径の小さい Sm^{3+} イオンで置換し組成を $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ とすることで精密な 1 電子バンド幅制御を行い、その物性に与える影響について調べることを目的とした。

3.2.1 実験方法

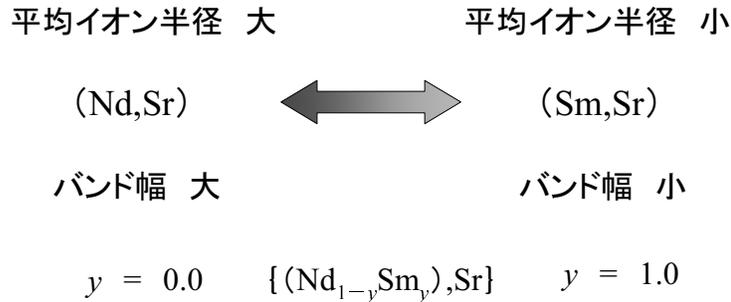


図 3.5: $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ 結晶における一電子バンド幅制御実験の概要。

ペロブスカイト型 Mn 酸化物 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶においてホール濃度を $x = 0.55$ に固定し、組成を A サイト置換を施した $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ とし Sm^{3+} イオン濃度 y を 0.1 間隔で制御することで精密な 1 電子バンド幅の制御を行った (図 3.5 参照)。結晶成長には FZ 法にを用い酸素雰囲気中で 10mm/h の成長速度で行った。得られた結晶は粉末 X

線 Rietveld 解析法により単一相であることを確認した。ゼロ磁場及び磁場下での電気抵抗率の測定には液体 He-Free 超伝導マグネット及び液体 He 冷媒超伝導マグネットを用い、液体 He-Free 超伝導マグネットでは 3.8K ~ 310K の温度範囲で 0T ~ 8T の磁場範囲で、液体 He 冷媒超伝導マグネットでは 1.8K ~ 300K の温度範囲で 0T ~ 12T の磁場範囲で測定を行った。

3.2.2 実験結果

以下に実験結果を述べる。先ず始めに A サイトの平均イオン半径の変化 (1 電子バンド幅の変化) に伴う結晶構造への影響を示し、次いで磁気構造への影響を示す。その後電気伝導への影響を示し、相図としてまとめ、本研究の考察を行う。

結晶構造への影響

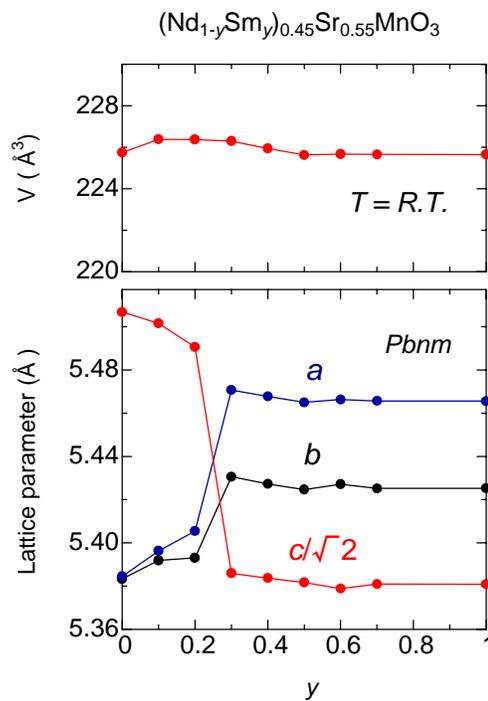


図 3.6: 室温における $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ 結晶 ($0.0 \leq y \leq 1.0$) の格子定数 (下段) 及びユニットセルの体積 (上段) の Sm 濃度 y 依存性。

FZ法により作製した各試料（結晶）に対し粉末X線Rietveld解析法を用いて構造解析を行い格子定数及び、ユニットセルの体積を求めた。

室温でのSm濃度 y の変化、つまりAサイトの平均イオン半径の変化（1電子バンド幅の変化）に伴う格子定数及びユニットセルの体積への影響を示したものが図3.6である。ユニットセルの室温での体積は Nd^{3+} イオンと Sm^{3+} イオンのイオン半径が近いことからAサイト置換による変化はほとんど見られなかった（図3.6上段）のに対し、結晶構造はSm濃度 y の増加により擬正方晶相（ $a \sim b < c/\sqrt{2}$ ）から $y = 0.3$ 以上で斜方晶的相（ $a > b > c/\sqrt{2}$ ）へと変化した（図3.6下段）。

次に結晶構造（格子定数）の温度変化を図3.7に示す。擬正方晶相の代表として $y = 0.2$ （図3.7左）を斜方晶相の代表として $y = 0.6$ （図3.7右）を選び、その結果を示す。 $y = 0.2$ では高温領域では擬正方晶なのに対し T_N を境に低温領域では斜方晶となる。これに対し $y = 0.6$ では高温領域から低温領域まで広く斜方晶となっている。両者を比較してみると高温領域では結晶構造は異なるものの低温領域における結晶対称性は等しく格子定数の値も近いことがわかる。つまり低温の基底状態では両者とも等しい結晶構造であると考えられる。この様に低温領域では ab 軸が拡がり c 軸が縮むことから、 $y = 0.6$ においても $y = 0.2$ （ $y = 0.0$ ）と同様に ab 面内で $3d_{x^2-y^2}$ タイプの軌道整列が起きていると推測される。

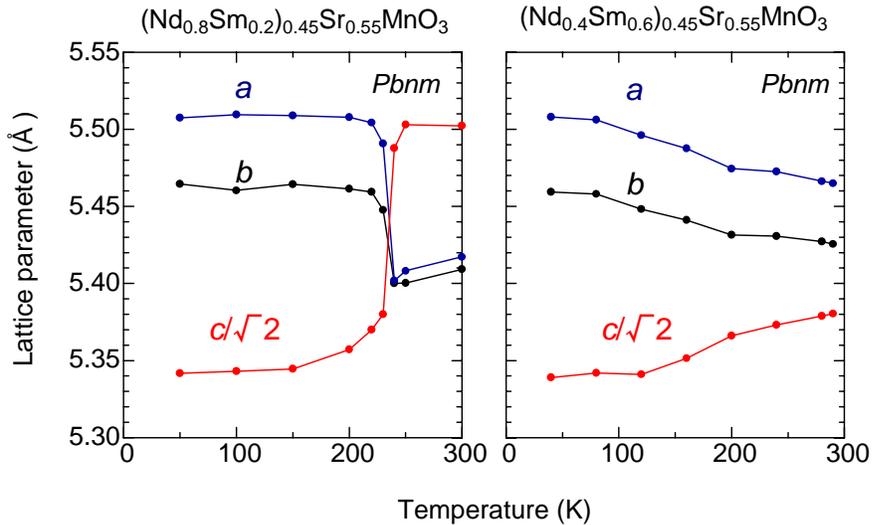


図 3.7: 格子定数の温度依存性の比較。左図に高温相で擬正方晶をとる領域の代表として $y = 0.2$ 結晶の温度依存性を、右図に高温相で斜方晶をとる領域の代表として $y = 0.6$ 結晶の温度依存性を示す。

磁化への影響

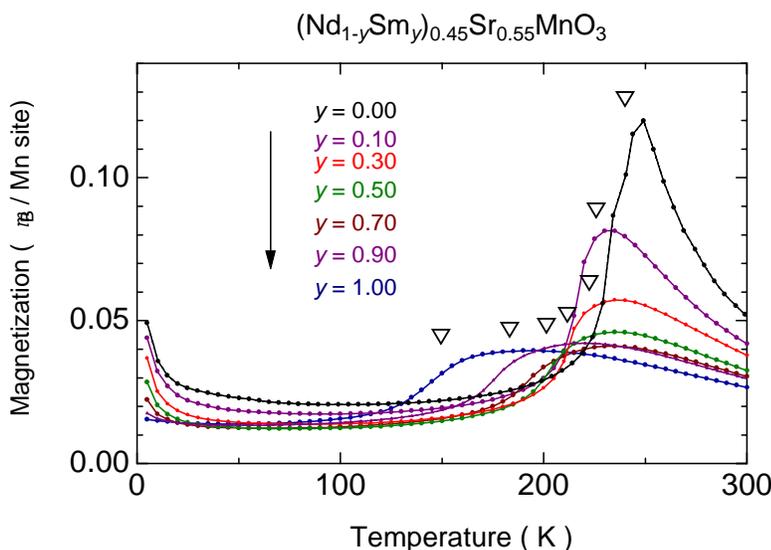


図 3.8: $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ 結晶 ($0.0 \leq y \leq 1.0$) の磁化の温度依存性。▽印は磁化の変化率が最大の点で T_N に対応している。

各試料の磁化の温度依存性を図 3.8 に示す。Sm 濃度 y の増加により 220 K 以上での Curie-Weiss 的磁化の立ち上がりが減少し、それに伴い T_N (図 3.8 中 ▽ 印) が低温側にシフトしていくことがわかる。特に $y = 0.5$ を過ぎたあたりからは急激な T_N の低温側へのシフトが見られる。この Sm 濃度 y の増加による T_N の減少は、先に述べたように磁性を担う t_{2g} 軌道の電子に関し、Sm 濃度 y の増加による立方晶からの歪みの増大 (許容因子 f の減少) が影響し超交換相互作用が弱まったためと考えられる [12]。また 220 K 以上での Curie-Weiss 的磁化の立ち上がりから常磁性キュリー温度 (Θ_p) を求めた。 Θ_p と T_N の許容因子 f 依存性を図 3.9 に示す。 y の増加つまり f の減少により T_N と同様に Θ_p も低温側にシフトしていくことがわかる。2 重交換系 Mn 酸化物において Θ_p は電気伝導と密接に関係した量となっており、この Θ_p の減少は期待した e_g 電子のトランスファーの減少 (バンド幅の減少) を反映したものだと考えられる。これは後に示すように電気伝導が f (バンド幅) の減少に伴い金属的な振る舞いから絶縁体的な振る舞いへと変化して行く測定結果ともコンシステントな結果となっている。図中 は Akimoto らの $\text{La}_{0.46}\text{Sr}_{0.54}\text{MnO}_3$ 結晶での研究結果を同じプロットにのせたものである。 $\text{Nd}_{0.46}\text{Sr}_{0.54}\text{MnO}_3$ と $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ の間に物性の差がほとんど無いことから、これらの値を本研究よりも f が大きな領域 (バンド幅の広い領域) での Θ_p (T_c) と T_N の振る舞いとして仮定すると、 f が大きな領域へ

と本研究のデータがなめらかにつながっているように見える。 Θ_p は強磁性転移を起こす系では T_c と等しくなる。つまり Θ_p は常磁性状態から強磁性状態への転移する温度の目安であり、このことから $\Theta_p(T_c)$ が反強磁性転移温度 T_N よりも高温に存在するならば、 $\Theta_p = T_c$ となり強磁性転移が観測されるものと思われる。実際 Akimoto らの研究では強磁性転移の振る舞いが観測されている (図 1.4 参照) [11]。

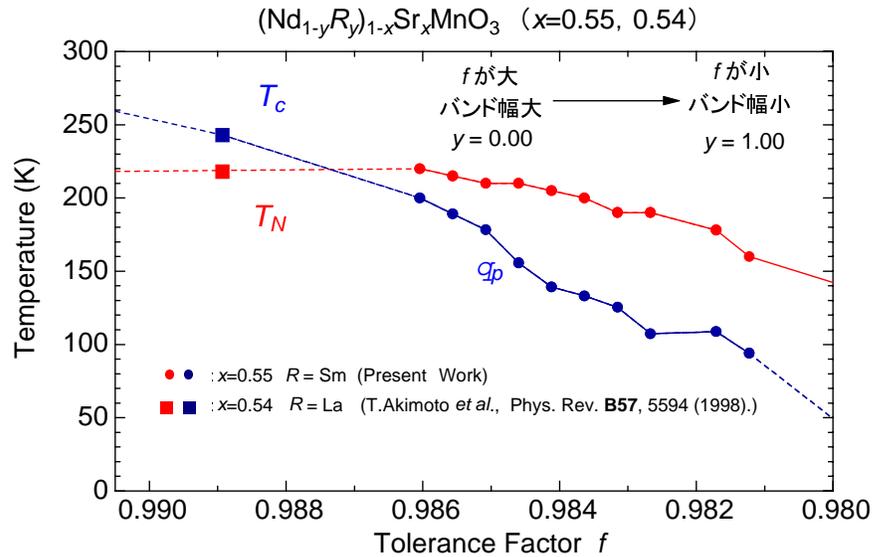


図 3.9: 反強磁性転移温度 T_N 及び常磁性キュリー温度 Θ_p の許容因子 f 依存性。今回の実験結果を [11] のデータとともに整理した。

電気伝導への影響

ゼロ磁場下での測定 ~ 反強磁性金属 - 反強磁性絶縁体転移

まず始めにゼロ磁場下での各試料の電気抵抗率の温度依存性測定の結果を図 3.10 に示す。図中 T_N は磁化測定より求めた各試料における T_N を示している。挿入図は電気抵抗率 ρ を電気伝導率 σ ($\equiv 1/\rho$) に焼き直し絶対零度へ線形に外挿することで求めた 0K での電気伝導率 σ_0 を Sm 濃度 y の関数としてプロットしたものである。ここでは σ_0 の値が負の値を取るものは $\sigma_0 = 0$ としてある。磁化及び格子の振る舞いから Nd エンドから Sm エンドまで全ての組成域で磁気構造が A タイプをとるのであろうと予想されるため、電気抵抗率の測定においては磁気構造及び $3d_{x^2-y^2}$ の軌道整列に起因した異方性が気になるところである。今回の測定では、この異方性を考慮し測定に用いた試料の大きさを大きめにラ

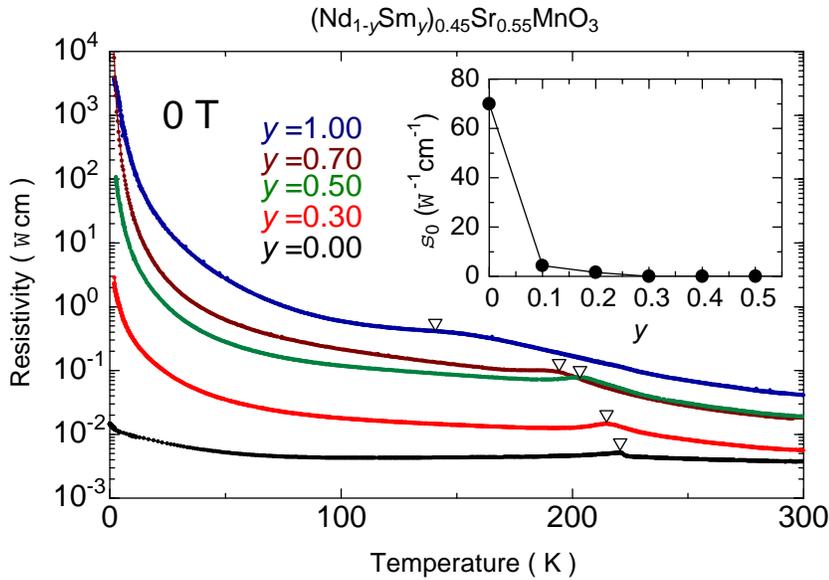


図 3.10: ゼロ磁場における電気抵抗率の温度依存性及び絶対零度における電気伝導率 σ_0 の Sm 濃度 y 依存性 (挿入図)。また ∇ 印は磁化測定により求めた反強磁性転移温度 T_N を示す。

ランダムカットで切り出すことで、電気伝導の良いパスの電気抵抗率の測定を行った。そのため今回の電気抵抗率の測定の結果は電気伝導の良いパス (おそらくは ab 面) の電気抵抗率を表していると考えられる⁴。

図 3.10 よりわかるように低温領域での電気抵抗率の振る舞いは Sm 濃度 y の増加とともに金属的なものから絶縁体的なものへと変化して行く。このことは期待した e_g 電子のトランスファーの減少が起きていることを支持する結果となっている。また先に述べた Θ_p の減少の結果ともコンシステントであると言える。ここで σ_0 の値が 0 となるもの (先に述べたように実際には σ_0 が有限温度で既に 0 を切り絶対零度では負の値となっているもの) を絶縁体、 $\sigma_0 \neq 0$ となるものを金属と定義する。つまり絶対零度で有限の電気伝導率を持つものを金属、そうでないものを絶縁体と定義した。この定義に従うと挿入図よりわかるように $y = 0.2$ と $y = 0.3$ の間で金属 - 絶縁体転移が起きている。図 3.7 からわかるように高温領域での結晶構造は異なるが、低温領域では結晶構造はほぼ等しくなっていることから、この金属 - 絶縁体転移が格子系からの影響によるものとは考え難い。また図 3.8 よりわかるように低温領域では磁化の振る舞いもほぼ等しいので、磁気構造もおそら

⁴実際に磁気構造及び軌道整列に起因した電気抵抗率の異方性うち電気伝導の悪い方向の電気抵抗率は、結晶軸を切り出した場合でも非常に小さく薄い試料でなければ測定できない。また経験的にランダムカットの試料と電気伝導の良い方向の電気抵抗率の振る舞いはほとんど変わらないといえる。

く等しい⁵と考えられることから磁性からの影響とも考えがたい。これらの事実よりこの金属 - 絶縁体転移は期待したとおり Sm 濃度 y の増加（バンド幅の減少）に伴う e_g 電子のトランスファーの減少に起因するものと考えられる。

図 3.11 はゼロ磁場下での電気抵抗率の温度依存性の測定結果及び磁化の温度依存性の測定結果を視覚的に理解しやすいように磁気及び電子相図としてまとめたものである。Sm 濃度 $y = 0.2$ と $y = 0.3$ の間のより精密な A サイト置換による 1 電子バンド幅制御を行った試料の作製を行っていないため、 $y = 0.2$ と $y = 0.3$ の間を相境界（Phase-Boundary）とした。これにより Sm 濃度 $y \leq 0.2$ の低温領域は反強磁性金属相（AFM）となり、Sm 濃度 y が $0.3 \leq y$ の低温領域は反強磁性絶縁体相（AFI）となるのがわかる。また高温領域では Sm 濃度 y に関係なく全組成で常磁性相（P）となる。ただし先に述べたように高温領域の常磁性相（P）には $y = 0.2$ と $y = 0.3$ の間に擬正方晶と斜方晶の結晶構造相転移のラインが存在する。しかし反強磁性転移後はどちらも斜方晶をとることから絶対零度の基底状態では結晶構造はほぼ等しくなるものと考えられる。

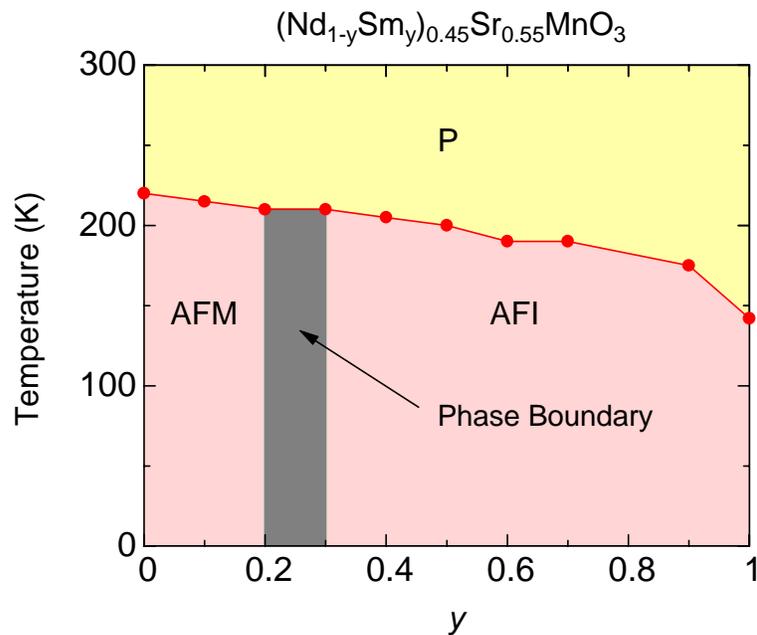


図 3.11: ゼロ磁場における磁気及び電子相図。略号は本文参照。

⁵Sm は中性子の吸収係数が大きく、中性子回折実験を行っていないため磁化の変化より推測した。

磁場下での測定 ~ 磁場誘起反強磁性絶縁体 - 金属転移

次に磁場下での各試料の電気抵抗率の温度依存性測定の結果を図 3.12 に示す。右図は磁場を 12T 印加したときの各試料の電気抵抗率の振る舞いを示したものである。また左図には比較のためゼロ磁場下での振るまいを示す。

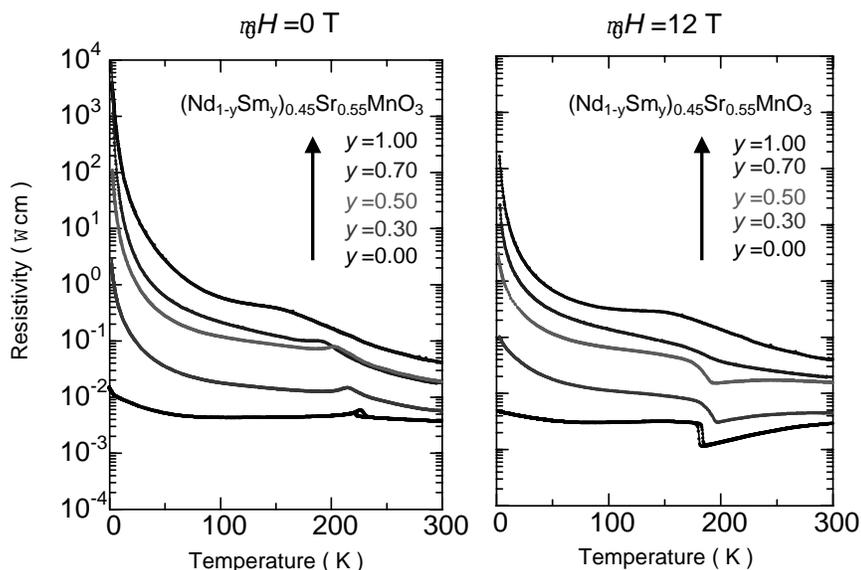


図 3.12: 磁場下での電気抵抗率の温度依存性。左図にゼロ磁場下での各試料の振るまいを示す。また右図に磁場を 12T 印加したときの振るまいを示す。

両者を比較すると各組成において低温領域で大きな(各組成とも 12T 印加して約 90% 強)負の磁気抵抗効果が存在することがわかる。このことは 3.1.4 章で述べた以下のメカニズムに起因すると考えられる。ゼロ磁場下では反強磁性のため図 3.13 上のように(c 軸方向では)スピン同士が反並行(スピン間の角度 $\theta_{ij} = 180$ 度)に並んでおり、つまりスピンバルブが閉まった状態であり、 e_g 電子のトランスファーは最小となっている。それに対し磁場を印加した状態では図 3.13 下のようにスピン同士の並びが反並行からずれ($\theta_{ij} < 180$ 度・スピンキャント) e_g 電子のトランスファーは $\cos(\theta_{ij}/2)$ に比例することから e_g 電子のトランスファーが増大し、その結果電気抵抗が減少し、そのためこのような大きな負の磁気抵抗効果が観測されたと考えられる。またこのスピンキャント角の大きさは $y = 0.6$ を例にとると 12T の磁場下で約 10 度(5K)と見積もられる(図 3.13 参照)。

また低温領域でこのような大きな負の磁気抵抗効果が存在することから、ゼロ磁場下での金属 - 絶縁体転移の相境界近傍($0.3 \leq y$)の絶縁体相では磁場の印加により絶縁体 - 金

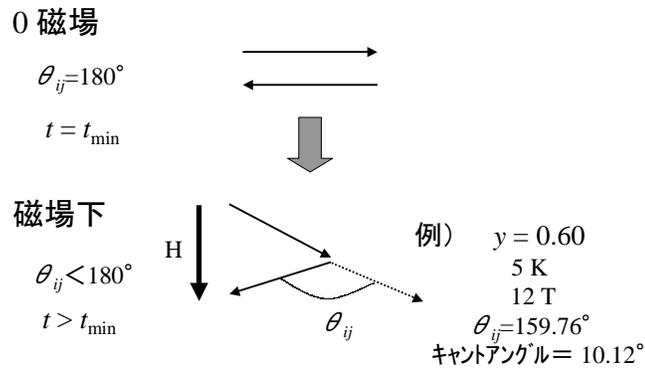


図 3.13: スピンキャントによる負の磁気抵抗の概念図

属転移を起こすことが出来るのではないかと期待される。なぜならばゼロ磁場下での金属 - 絶縁体転移は Sm 濃度 y の増加 (バンド幅の減少) に伴う e_g 電子のトランスファーの減少に起因したものであったからである。つまり絶対零度で有限の電気伝導を持つには e_g 電子のトランスファーが足らなくなったために系が絶縁体化したのであれば、磁場によりスピンキャントが起きトランスファーが増加すれば系が絶対零度で有限の電気伝導を持つのに十分なトランスファーを得ることが出来るのではないかと考えられるからである。そこで各磁場下での各組成の $\sigma_0(H)$ を求め、Sm 濃度 y 依存性を調べたものを図 3.14 に示す。これより磁場の印加により金属 - 絶縁体転移の相境界が高 Sm 濃度側へと押しやられていることがわかる。つまり磁場の印加により反強磁性金属相⁶が広げられ、反強磁性絶縁体相が狭められたことになる。このことは先に推測した結果とコンシステントな結果であるといえる。図 3.16 は各組成の σ_0 の印加磁場依存性を調べたものである。これより今回の印加磁場の範囲 (0 ~ 12T) では相境界の近傍 ($0.3 \leq y \leq 0.6$) でのみしか磁場誘起絶縁体 - 金属転移が観測されないことがわかる。しかし、より大きな磁場を印加することが出来れば高 Sm 濃度側でも絶縁体 - 金属転移が誘起できるのではないかと推測できる。このことについては次節で触れる。

また T_N 近傍に注目すると図 3.12 より Sm 濃度 y が小さい領域では T_N 近傍でも大きな負の磁気抵抗効果が見られるのに対し、Sm 濃度 y が大きい領域では T_N 近傍で負の磁気抵抗効果がほとんど見られないことに気がつく。そこで図 3.17 に各印加磁場下での y が小さい領域の典型的な磁場下での振る舞い ($y = 0.3$) と y が大きい領域での典型的な振る舞い ($y = 1.0$) を示す。下の図は各磁場下での電気抵抗率の変化分をゼロ磁場下での電気抵抗率で割った値 $\Delta\rho(H)/\rho(0)$ の温度依存性を示したもので、負の磁気抵抗効果の大

⁶より正確にはスピンキャント反強磁性金属相

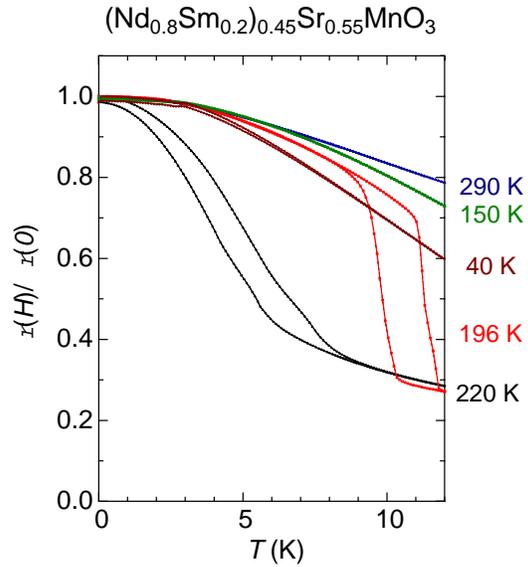
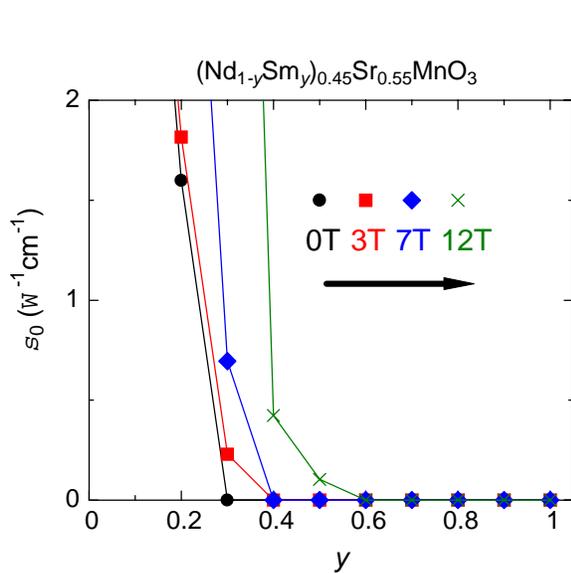


図 3.14: 各磁場における σ_0 の Sm 濃度 y 依存性。電気抵抗率の磁場依存性。 T_N 直下の 196K と 220K でヒステリシスをともなう電気抵抗率の急激な減少が観測されている。

きさを表している。これより y が小さい領域と y が大きい領域では T_N 近傍の振る舞いが異なることがわかる。このことは図 3.9 に示した T_N と Θ_p の関係から考えると理解しやすい。先に述べたように Θ_p は強磁性転移に関係する量であることから、 T_N と Θ_p の温度スケールが近い場合 Θ_p つまり強磁性的揺らぎが反強磁性転移の邪魔をし、 T_N 直下では $3d_{x^2-y^2}$ の軌道整列が安定しなくなるものと考えられる。この考えに基づくと T_N と Θ_p の温度スケールが近い Sm 濃度 y が小さい領域では T_N 直下で $3d_{x^2-y^2}$ の軌道整列が不安定な状態となっているために僅かな印加磁場でも強磁性転移（メタ磁性転移）を起こすことになり、電気抵抗率の減少つまり負の磁気抵抗効果がおきると考えらる。実際 Sm^{3+} イオン濃度 y が小さな領域では ($y \leq 0.3$) T_N 直下での磁化の磁場依存性測定においてヒステリシスをともなった（1次転移的な）磁化の増加（メタ磁性転移）が観測される。また T_N 直下の磁気抵抗効果のヒステリシスをともなった磁場誘起相転移的な電気抵抗の急激な減少を観測した（図 3.15）。また Sm 濃度 y が大きな領域では図 3.9 よりわかるように T_N と Θ_p の温度スケールが離れていることから T_N 近傍でも反強磁性状態は Θ_p の影響を（あまり）受けないので $3d_{x^2-y^2}$ の軌道整列が安定化するものと考えられ、そのため磁場を印加しても $3d_{x^2-y^2}$ の軌道整列が崩れることは無く、 T_N 近傍での負の磁気抵抗効果は起きなくなるものと考えられる。このように T_N と Θ_p の関係から y が小さい領域と y

が大きい領域での T_N 近傍の磁場下での電気抵抗率の振る舞いの差は定性的には説明できるともものと考えられる。また母物質である $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ においては中性子散乱実験により T_N 直上で強磁性揺らぎが存在することが知られているが [20]、これは今回の結果で言うところの T_N と Θ_p の温度スケールが非常に近いことから反強磁性状態 ($3d_{x^2-y^2}$ の軌道整列) が Θ_p (強磁性的ゆらぎ) の影響を受けているということもできる。これより $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ においても y が小さい領域では T_N 直上で強磁性揺らぎが存在し、 y が増加するとともにその強磁性揺らぎが抑制されていくと推測される。

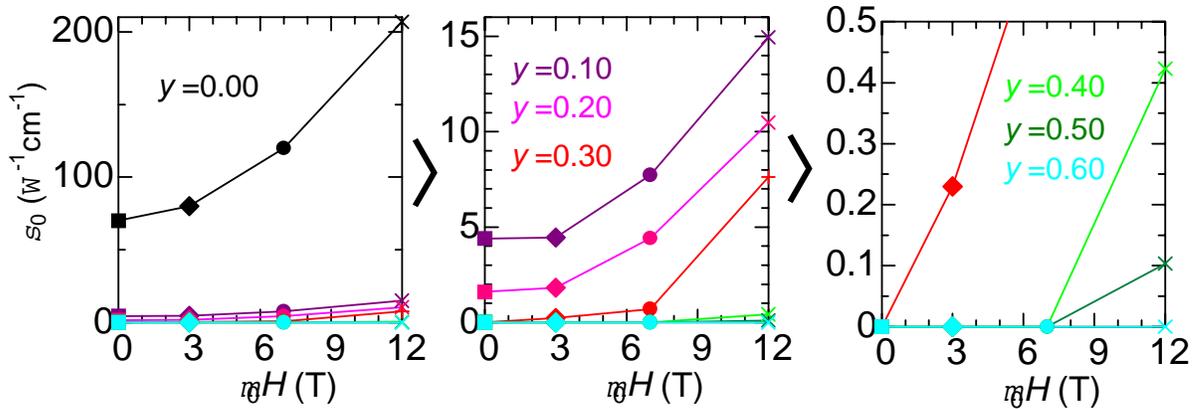


図 3.16: 各組成における σ_0 の印加磁場依存性。右にいくほど縦軸を拡大していることに注意されたい。

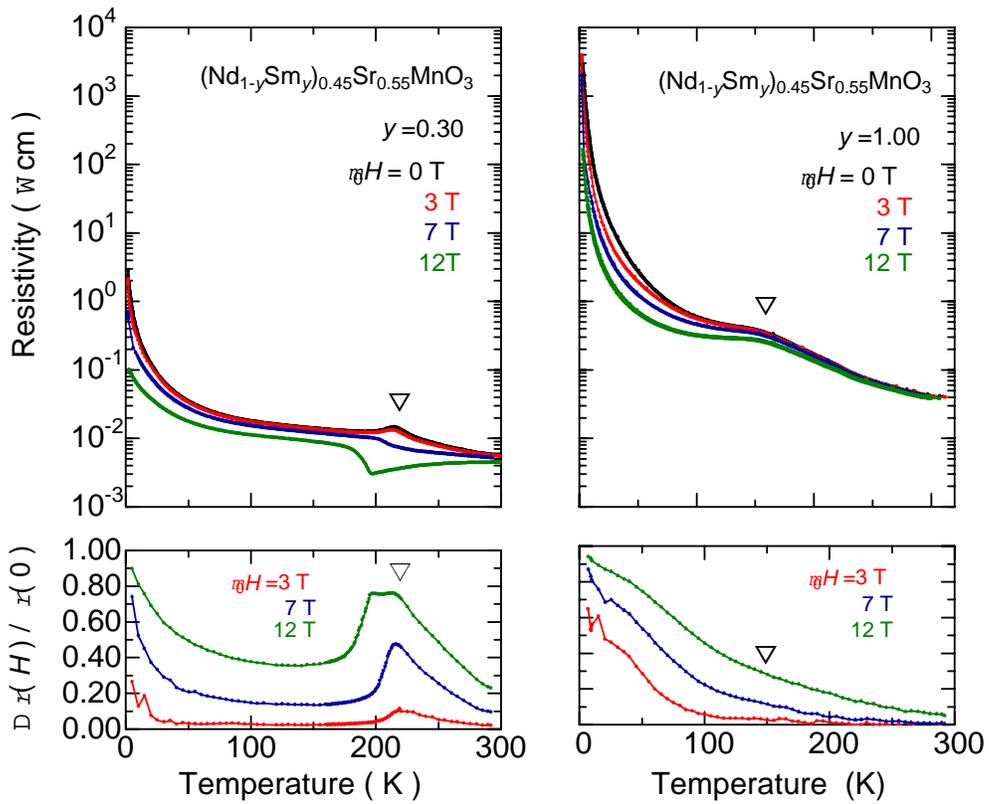


図 3.17: 上段: Sm 濃度 y が小さな領域 ($y = 0.3$, 左図) と大きな領域 ($y = 1.0$, 右図) での各磁場下での電気抵抗率の温度依存性。下段: それぞれの規格化された磁気抵抗比。 ∇ 印は磁化測定より決定した T_N を表す。

パルス超強磁場下での測定 ~ メタ磁性転移

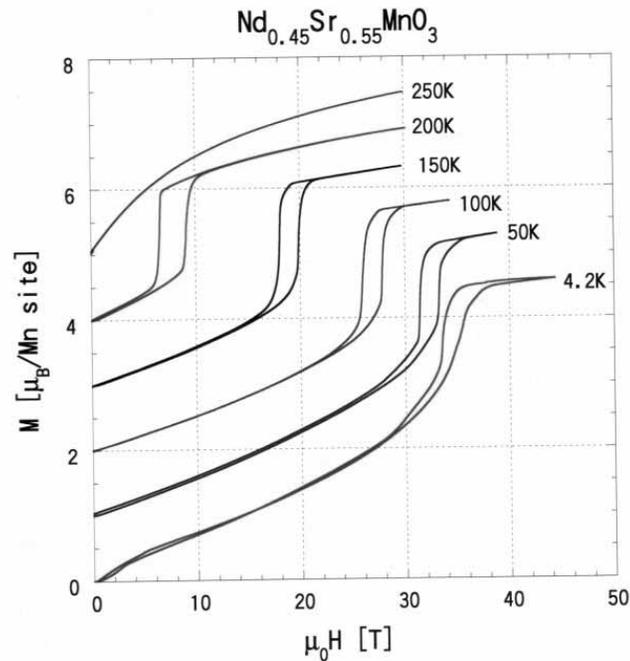


図 3.18: パルス超強磁場を用いた磁化の磁場依存性測定。 T_N 以下ではヒステリシスを伴うメタ磁性転移が観測された。東大物性研三浦研 Hayashi らによる測定結果より引用。

これまで議論してきた組成変化による金属 - 絶縁体転移や磁場誘起絶縁体 - 金属転移はすべて反強磁性（あるいはキャントした反強磁性）状態に限定しての話であった。そこで、この節では $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ におけるメタ磁性転移（反強磁性 - 強磁性転移）について議論する。今回我々が測定に用いた定常磁場の強度 ($0 \leq \mu_0 H \leq 12\text{T}$) では強磁性揺らぎにより軌道整列・反強磁性が安定していない (Sm 濃度 y が小さな領域の) T_N 直下ではメタ磁性転移を起こすことができたが、低温の軌道整列が安定化した領域ではスピントを起すことは出来るものの反強磁性を破り強磁性に転移させるには至らなかった。最近になり共同研究者の Hayashi らの研究によりパルス超強磁場を用いることにより軌道整列・反強磁性が安定した低温領域でもメタ磁性転移を引き起こすことが出来ることが明らかになった。その結果を図 3.18 に示す。磁化の磁場依存測定の結果であるが、軌道整列・反強磁性が安定した 4.2K でも 35T 近くの超強磁場を印加することで 1 次転移的に磁化が強磁性状態へと飛び飽和することが見て取れる⁷。この磁化の振る

⁷ここで飽和磁化が Mn イオンの 3d 電子のスピンの全てが強磁性的に揃ったとして期待される $3.45\mu_B/\text{Mn site}$ より大きく出ているのは後で述べるように Nd^{3+} イオンの 4f 電子（スピン）の影響と考えられる。

舞いは反強磁性状態が破れ強磁性状態に転移したことによるもので、これより軌道整列・反強磁性が安定した低温領域でも超強磁場を印加すればメタ磁性転移を起こすことが出来る⁸。逆に言えば $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ の低温領域での軌道整列・反強磁性は約 35T もの磁場を掛けなければ破ることが出来ないほど非常に安定していることになる。また図 3.19 は磁化の磁場依存性測定の結果及び電気抵抗率の磁場依存性測定の結果を基に作成された磁気相図である。 T_N から約 50K 位までは反強磁性 (AFM) と強磁性 (FM) を隔てるライン (相境界) は強磁場側に向かってなだらかに変化し、50K 以下位で相転移磁場が飽和している。我々の行った定常磁場 ($\mu_0 H \leq 12\text{T}$) での実験結果から推測すると T_N 直下でも $3d_{x^2-y^2}$ の軌道整列が安定している Sm 濃度 y が大きな領域では、メタ磁性転移を起こすには T_N 直下からより大きな磁場が必要になり、その結果、相境界のラインは強磁場側にシフトすると考えられる。高 Sm 濃度側でのパルス超強磁場測定は磁歪の測定とともに現在 Hayashi らにより進められている。

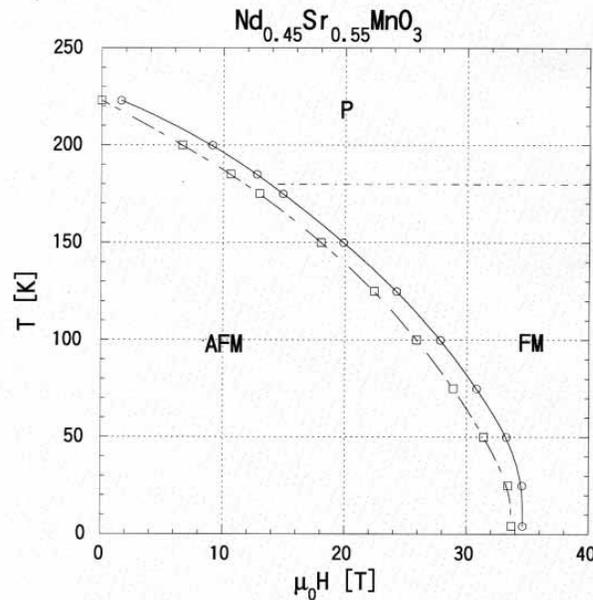


図 3.19: パルス超強磁場を用いた磁化及び電気抵抗率の磁場依存性測定を基に作製した磁気相図。東大物性研三浦研 Hayashi らによる測定結果より引用。

⁸厳密には 2 次元的な $d_{x^2-y^2}$ の軌道整列が溶けて 3 次元的な丸い軌道になっているかどうかは磁歪測定を行って、格子変形を測定しなければならない。磁歪測定については現在測定が行われている段階である。

3.2.3 他の希土類イオンによる A サイト置換

イオン	イオン半径	許容因子 f
La ³⁺	1.36	1.000
Pr ³⁺	1.3	0.991
Nd ³⁺	1.27	0.986
Sm ³⁺	1.24	0.981
Eu ³⁺	1.228	0.979
Gd ³⁺	1.215	0.977

表 3.1: $\text{Re}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ (Re = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) 結晶における許容因子 f の希土類イオン依存性。

これまでに $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ において Nd^{3+} イオンを Sm^{3+} イオンで置換することで 1 電子バンド幅 (許容因子 f) を $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ と $\text{Sm}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ の間で細かく変化させ、その影響について調べた結果について述べてきた。ここでは Nd^{3+} イオンを Sm^{3+} イオン以外の希土類イオン (Re=La, Pr, Eu, Gd) で置換した場合について述べる。A サイト置換による許容因子 f (1 電子バンド幅) の理論的な変化の様子を表 3.1 に示す。この表のとおり f が変化するのであれば $\text{La}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ のとき f はほぼ 1 であり (つまり理想的なペロブスカイト型構造 (立方晶) に近い結晶構造)、A サイトの平均イオン半径がいわゆるランタノイド収縮によって小さくなるにつれ f の値は 1 からはなれていく (立方晶からのずれが大きくなる) ことになる。これより組成を La 側から Gd 側へと変化させていくと f とともに e_g 電子のトランスファーが減少し電気抵抗の急激な増加が見られると予想される。図 3.20 左図に実際に各組成 (Re=Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) の電気抵抗率の温度依存性を測定した結果を示す。La (Pr) 側からイオン半径の小さな Gd 側へと変化させていくと低温での電気抵抗率は急激に増加し、金属的な振る舞いから絶縁体的な振る舞いへ変化していくことがわかる。この結果は f (1 電子バンド幅) の理論的な変化 (表 3.1) から予想される結果とコンシステントなものであり、先に述べた $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ 系での金属 - 絶縁体転移が f (1 電子バンド幅) の減少に伴う e_g 電子のトランスファー t の減少に起因するものであることを裏づける結果となっている。

また f の性質上、原子番号が隣り合う希土類イオンどうしの組み合わせだけでなく、離れた希土類イオンの組み合わせでも同じ f の値をとることがある。そこでほぼ同じ f の値を持つ $(\text{Nd}_{0.3}\text{Sm}_{0.7})_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ と $(\text{Nd}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ の電気抵抗率の温度依存性を図 3.20 右図に示す。これより高温領域では若干異なるものの、低温での電気抵抗率の温度依存性はほぼ等しくなることがわかる。このことより系の電気抵抗 (e_g 電子のトランスファー) の振る舞いは希土類イオンの種類よりも、その平均イオン半径に大きく

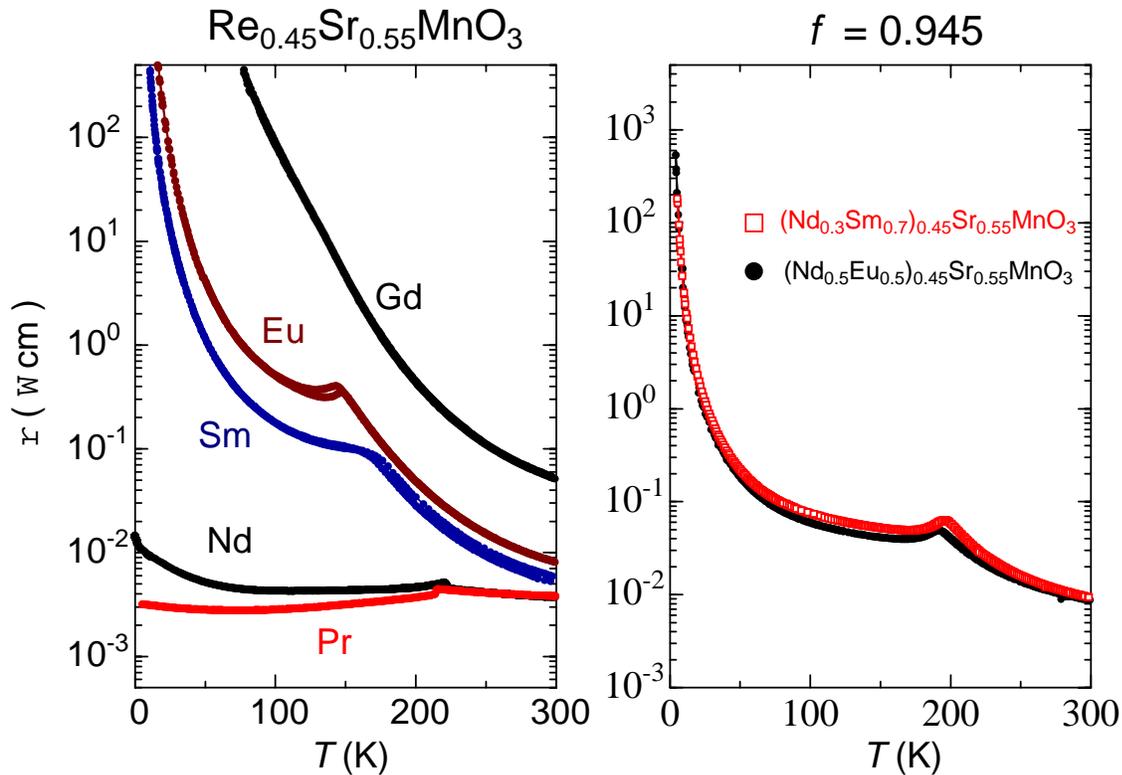


図 3.20: $\text{Re}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ ($\text{Re}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Er}, \text{Gd}$) 結晶における電気抵抗率の温度依存性 (左図) 及び同じ f の値を持つ異なる希土類イオンの組み合わせ組成 ($(\text{Nd}_{0.3}\text{Sm}_{0.7})_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ と $(\text{Nd}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$) における電気抵抗率の温度依存性の比較 (右図)。

依存していることがわかる。このことは確かに Mn 酸化物の電気伝導が Mn イオンの $3d e_g$ 軌道と酸素イオンの $2p_\sigma$ 軌道の混成によるものであり、Mn-O-Mn のつながり (結合角 α) 依っていることを示している。

次に反強磁性転移温度 T_N 近傍における振る舞いの組成による変化について述べる。図 3.21 は反強磁性転移温度 T_N 及び常磁性キュリー温度 Θ_p の f 依存性 ($\text{Re}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) を 3.2.2 節の結果とともに示したものであるが、これより La 側では Θ_p が T_N よりも高温に存在するのに対し、Eu 側では逆に T_N の方が Θ_p よりも高温に存在することがわかる。先にも述べたように Θ_p は強磁性的相互作用の強さの目安であり、 T_N は反強磁性的相互作用を直接あらわすことから、 Θ_p が T_N よりも高温に存在する La 側では反強磁性転移する前に強磁性金属的振る舞いを示すことが予想でき、実際 Akimoto らにより $\text{La}_{0.46}\text{Sr}_{0.54}\text{MnO}_3$ 結晶での測定において T_N より高温で強磁性金属への転移が報告されて

いる（図 1.4 参照）[11]。それに対し T_N の方が Θ_p よりも高温に存在する Eu (Gd) 側では T_N 近傍でも反強磁性絶縁体的な振る舞いを示すことが予想され、図 3.20 左図よりわかるように実際にそのような振る舞いが観測された。また Nd や Pr など T_N と Θ_p の温度が近い系では先述したように強磁性的相互作用と反強磁性的相互作用が拮抗しており、 T_N (Θ_p) 近傍の状態が不安定な状態となっていると考えられる。

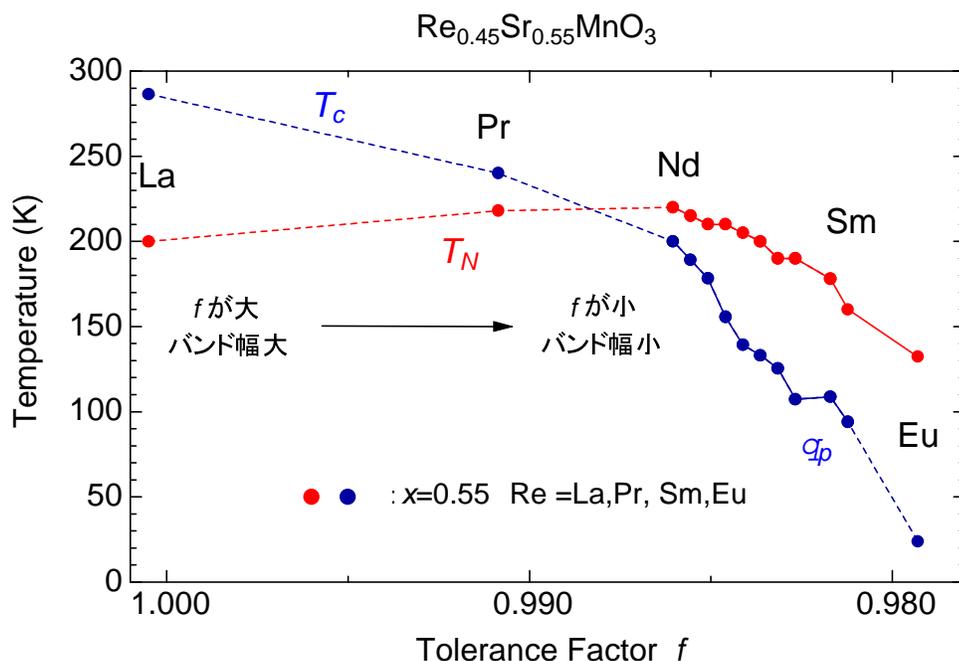


図 3.21: $\text{Re}_{0.5}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ 結晶における反強磁性転移温度 T_N 及び常磁性キュリー温度 Θ_p の f 依存性 (Re: 希土類イオン=La、Pr、Nd、Sm、Eu)。

3.3 A サイト置換による希土類磁気モーメント制御

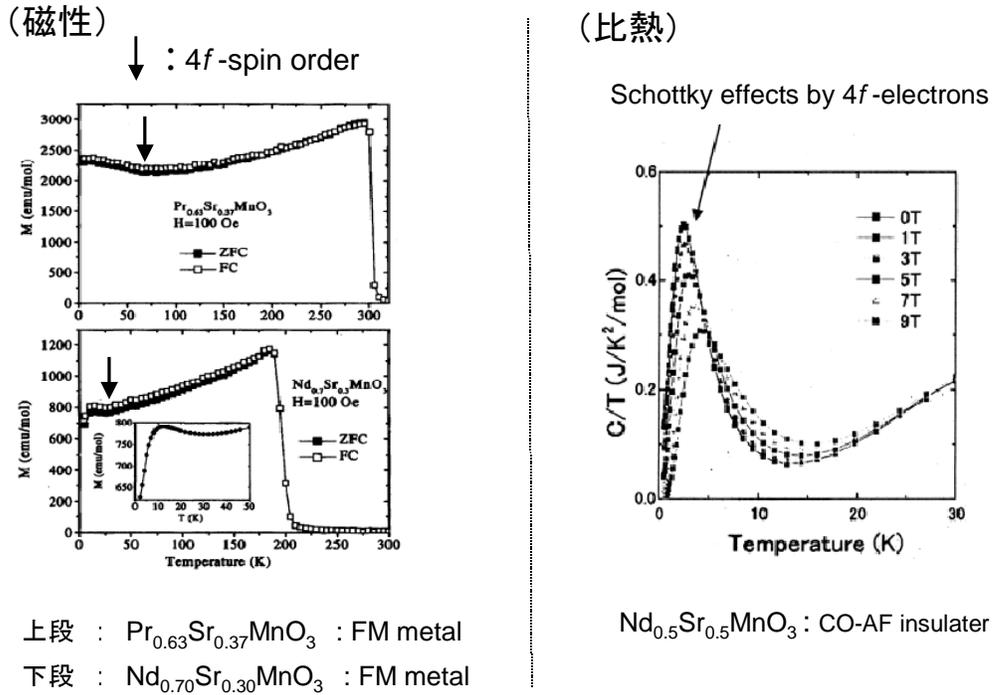


図 3.22: Mn 酸化物における 4f 電子に関連する物性。左図: $\text{Pr}_{0.63}\text{Sr}_{0.37}\text{MnO}_3$ (上段) 及び $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (下段) における磁化の温度依存性。矢印でしめす点からわずかではあるが 4f スピンに起因する磁化の発達が見られる [21] [22]。右図: 電荷整列反強磁性体 (CO-AF) $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ における比熱の温度依存性。Nd³⁺ の 4f 電子に起因するショットキー異常が見られる [23]。

第 1 章で述べたように Mn 酸化物における基礎物性は Mn イオンの 3d 電子と酸素イオンの 2p 軌道により定性的に説明が出来、希土類イオンの 4f 電子の振る舞いについての研究はこれまであまり行われてこなかった。しかし近年になり Mn 酸化物においても 4f 電子の強磁性整列に伴う磁気モーメントの発達が観測されたという報告 (図 3.22 左) [21] [22] や Nd³⁺ イオンの 4f 電子の縮退が解けた準位間の遷移に伴う比熱のショットキー異常が観測されたという報告 [23] (図 3.22 右) などがなされており、その振る舞いが明らかにされ始めている。本節ではペロブスカイト型 Mn 酸化物中の希土類イオンの 4f 電子が及ぼす電気抵抗率及び磁化への影響について調べた。また A サイト (希土類イオン) 置換により 4f 電子の数を制御したときの 4f 電子の及ぼす影響の変化についても研究を行った。

Nd 系 Mn 酸化物系では 4f 電子は極低温領域まで常磁性であると考えられていたが、先

に述べたように近年になり Nd 系 Mn 酸化物においても強磁性金属相 (FM metal) 及び電荷整列絶縁体相 (AF insulator) において希土類イオン Nd^{3+} の $4f$ 電子に関連する物性が報告されている [21] [22] [23]。しかし電子相図上ですぐ隣の (図 3.23) 層状反強磁性金属相 (AF metal: A タイプ) においては $4f$ 電子による影響は報告がなされていない。そこで本研究では層状反強磁性金属 $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ に焦点絞り、その $4f$ 電子による影響について調べた。先に示したように $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ では T_N 以下で Mn イオンの $3d$ 電子は反強磁性を示し、低温領域では Nd^{3+} イオンの $4f$ スピンによる Curie-Weiss 的な磁化の立ち上がりが観測されることから、 $4f$ スピンは常磁性状態であると考えられる。 $4f$ 電子による何らかの磁氣的相転移が存在するならば、何らかの変化がこの磁化の立ち上がりに重畳されて現れると考えられる。また $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ 結晶は $10^{-2}\Omega\text{cm}$ オーダーという中途半端な大きさの電気抵抗率を持つことから、極端な電気抵抗率を示す強磁性金属相 ($\rho \sim 10^{-4}\Omega\text{cm}$) や電荷整列反強磁性絶縁体相 ($\rho \sim 10^2\Omega\text{cm}$) では見られなかった電気抵抗率への影響も期待される (図 3.23 参照)。

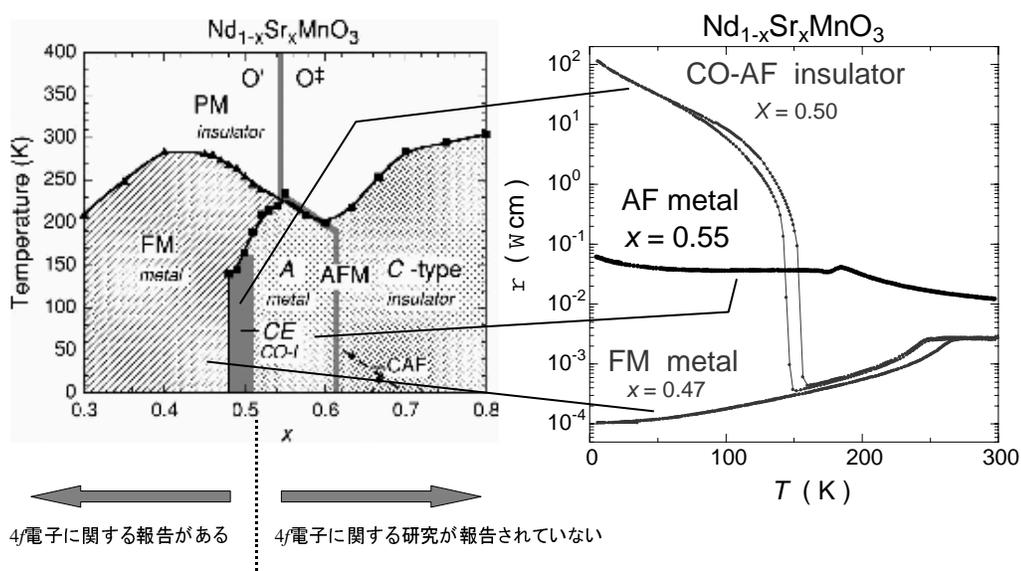


図 3.23: Nd 系 Mn 酸化物における $4f$ 電子の影響の研究状況 (相図 (左図) は [24] より引用)。右図は典型的な強磁性金属 ($x = 0.47$, FM metal)、反強磁性金属 ($x = 0.55$, AF metal: 本研究で対象とした系)、電荷整列反強磁性絶縁体 ($x = 0.50$, AF insulator) の電気抵抗の温度依存性を示している。 $x = 0.55$ が強磁性金属と反強磁性絶縁体の中間的な電気抵抗を持つことがわかる。

3.3.1 実験方法

$\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ を母物質として Nd^{3+} イオンを Sm^{3+} イオンで置換することで、系の希土類磁気モーメントを $3.58\mu_B \sim 0.84\mu_B$ (値は自由イオンの理論値) の間でコントロールした (図 3.24 参照)。試料は先の実験で作製したものをを用い、 $4f$ 電子系による物性異常が起きると期待される低温領域 ($1.8\text{K} \sim 30\text{K}$) で精密な電気抵抗率及び磁化の温度依存性測定、磁場依存性測定を行った。測定には液体 He-Free 超伝導マグネット及び SQUID 帯磁率測定装置を用いた。

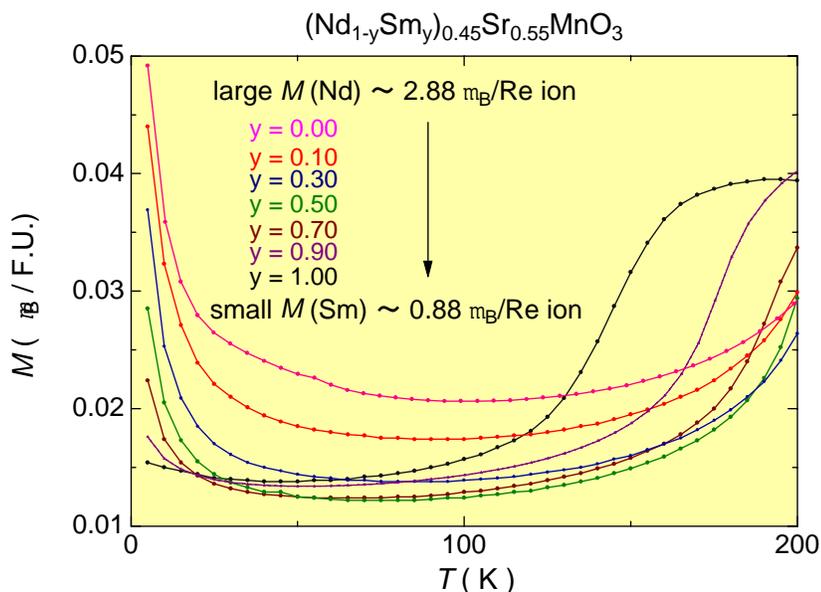


図 3.24: A サイト (希土類イオン) 置換による希土類磁気モーメントの変化 (磁化の温度変化の組成依存性)。 Nd^{3+} イオンを希土類磁気モーメントの小さな Sm^{3+} イオンで置換することで系全体の希土類磁気モーメントが希釈されていくことがわかる。図中の磁気モーメントの数値は温度に依らない Mn イオン $3d$ スピンの磁化の分を引いた Curie-Weiss プロットから求めた希土類イオン 1 個あたりの有効 Bohr 磁子数。 Nd^{3+} イオンは理論値 ($3.58\mu_B/\text{Re ion}$) よりも小さいが、 Sm^{3+} イオンは理論値 ($0.84\mu_B/\text{Re ion}$) とほぼ同じ値となった。

3.3.2 実験結果

最初に $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ における Nd^{3+} イオンの希土類磁気モーメント ($4f$ 電子) の影響にによると考えられる電気抵抗率の減少及び磁化の増加について述べ、その後 A サイト (希土類イオン) 置換により $4f$ 電子数 (希土類磁気モーメント) を制御したときの影響について述べる。

1. $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ における希土類磁気モーメントの影響

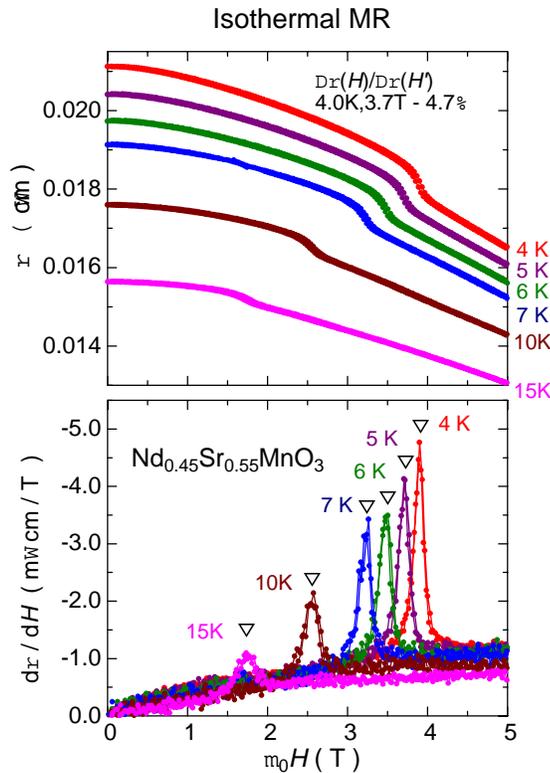


図 3.25: 低温領域での $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ の電気低効率の磁場依存性測定。小さな減少が各温度で見取れる。減少の大きさは 4K では約 3.7T 前後の磁場で約 4.7% の減少。下段は変化 (減少) をより強調するために傾きをとったものである。▽印は転移磁場を示す。

電気伝導への影響 図 3.25 に $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ の低温領域での電気抵抗率の磁場依存性測定の結果を示す。各温度で小さな、しかし急激な電気抵抗率の減少が観測されていることがわかる⁹。この電気抵抗率の減少は低温側ほど印加磁場が強磁場側で、高温側ほど弱

⁹この小さな電気抵抗率の変化が重畳されている大きな負の磁気抵抗効果のバックグラウンドは、先に述べた Mn イオンの $3d$ スピンの反強磁性状態からのスピントに起因するスピンプルブ的な磁気抵抗効果であると考えられる (図 3.4.3.13 参照)。

磁場側で観測されている。減少の割合を求めると例えば4Kで(約3.7T前後の磁場を印加したときに)4.7%の減少となっている。過去のNd_{0.45}Sr_{0.55}MnO₃における報告では、このような電気抵抗率の減少は報告されていないが、この電気抵抗率の減少の存在を意識して過去の論文 [19] や我々の実験結果を見直すと、同様の磁場でほんの僅かではあるが電気抵抗率の減少が存在していることが判明した。何度も述べているように、このような低温領域では基本的な物性を担っている Mn イオンの 3d 電子は非常に安定した軌道整列状態であり、また中性子散乱実験の結果から 3d スピンはほぼ完全に層状反強磁性磁気秩序を持つことから、このような異常を引き起こすことは考え難く、この電気抵抗率の減少は 4f 電子の振る舞いに起因するものと考えられる。しかし Mn 酸化物における電気伝導は先に述べたとおり Mn イオンと酸素イオンが担っており、エネルギーレベル的に考えても実空間分布的に考えても Mn イオンの 3d 軌道と Nd イオンの 4f 軌道が混成するとは考えがたく、4f 電子が直接的に電気伝導に寄与することは考えられない。これより 4f 電子は間接的に電気伝導へ影響を与えていると考えられる。4f 電子は磁化の振る舞いには影響を与えていることから(図 3.24 参照) 磁性を通して間接的に電気抵抗に影響を及ぼしているのではないかと予想できる。次節で 4f 電子の磁性に関して詳しく調べた結果について述べる。

磁化の磁場依存性への影響 まず最初に電気抵抗率の磁場依存性で異常が見られた低温領域 ($T \leq 15\text{K}$) に着目し磁化の磁場依存性を測定した結果を図 3.25 に示す。各温度の磁化の振る舞いに小さな、しかし急激な増加が存在する。電気抵抗率の減少のときと同様に、低温領域で Mn 系がこのような異常を引き起こすとは考えられないことから、この磁化の増加も 4f 電子の影響と考えられる¹⁰。実際に、この磁化の増加が見られる転移磁場は電気抵抗率の減少のときと同じで低温側ほど強磁場で、高温側ほど弱磁場で観測されており、電気抵抗率の減少を磁化の増加と同じ温度で比べると、全く同じ磁場のときに起きていることがわかった(3.29 参照)。また磁化の増加の割合は 2K で(約 3.8T の印加磁場で) 11.5% 程度の増加、5K で(約 3.5T の印加磁場で) 6.5% の増加となった。現象論的にバックグラウンドの Mn イオンの 3d 電子のスピンキャントによるスピンバルブ型磁気抵抗は $\rho = AM^\alpha$ というベキ乗則にのることが知られており、 $d\rho/\rho = \alpha(dM/M)$ となることから、Nd_{0.45}Sr_{0.55}MnO₃ の電気抵抗率の磁場依存性測定の結果と磁化の磁場依存性測定の結果から電気抵抗率と磁化の関係を求め、 $T \leq 15\text{K}$ の温度領域でカーブフィットを行った結果 $\alpha = 1.5(2)$ と求めた(図 3.27 参照)。dM/M が 6.5% 変化していることから dρ/ρ は 9.3~11.1% 程度になると予想されるが、先ほど示したように電気抵抗率の変化(磁気抵抗効果の大きさ)は約 4.7% 程度であり予想される大きさより小さな値となっている。この結果より今回の測定結果では磁化で観測された変化の大きさに比べ電気抵抗率は少しし

¹⁰Mn イオンの 3d スピンは反強磁性相からスピンキャント反強磁性となっている。つまり 5T 以下の印加磁場では磁化は印加磁場に比例するのみであると考えられる。

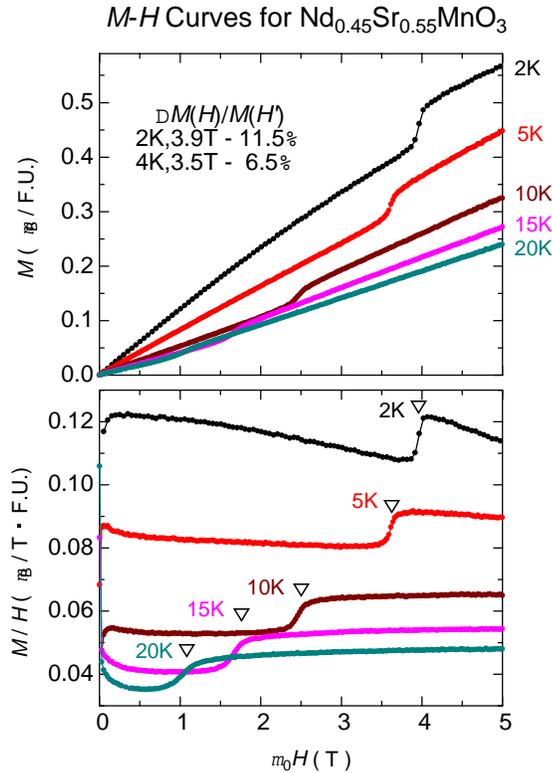


図 3.26: 低温領域での $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ の磁化の磁場依存性測定。小さな跳びが各温度で見取れる。跳びの大きさは 2K では約 3.8T の磁場で 11.5%、5K では約 3.5T で 6.5% の増加であった。下段は跳びをより強調するために帯磁率 (M/H) になおしプロットしたものである。▽印は転移磁場を示す。

か変化していないことがわかる。このことは図 3.27 において転移点近傍でユニバーサルカーブからのずれ(膨らみ)が存在していることに現れている。しかしサンプルによっては ($(\text{Nd}_{0.9}\text{Sm}_{0.1})_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ 結晶など) 綺麗にユニバーサルカーブに乗るものもあり、磁化の増加が、電気抵抗率の減少に影響を与えていることは確かであると考えられる。つまり磁化の増加が内部磁場として働き、Mn イオンの $3d$ 電子がその影響を受け負の磁気抵抗効果として電気抵抗の低下をもたらされたと考えてもいいように思われる。

図 3.25 下図は磁化を印加磁場で割ったもの(帯磁率)の磁場依存性を示している。度々述べるように基本的には Mn 酸化物の磁性は Mn イオンの $3d$ 電子が担っており、その変化の上に $4f$ 電子の影響と考えられる増加が重畳している形であることがわかる。また縦軸の原点からのずれは、Mn イオンの $3d$ スピンの分だけ原点からシフトしているためであ

ると考えられる。十数 K の温度領域においては磁化の増加が見られる点の前後の帯磁率の振る舞い、つまりベースとなっている Mn イオン 3d 電子の帯磁率の振る舞いはフラットな形となっており磁場にはほとんど依存していないことがわかる。このことは Mn イオンの 3d 電子の出す磁化¹¹がこの温度領域では磁場に線形に依存していることを表している。これに対しさらに低温の数 K の温度領域では磁化の増加が見られる点の前後の帯磁率の振る舞いは強磁場側に行くに従い右下がりになっており（つまり磁場に依存しており）この温度領域では Mn の 3d 電子の出す磁化が磁場に非線形に依存していると考えられる¹²。このことより数 K の極低温領域における磁性は Mn イオンの 3d 電子と Nd³⁺ イオンの 4f 電子の影響が絡み合った非常に複雑な状態になっていると考えられる。しかし Mn イオンの 3d 電子の出す磁化が磁場に非線形に依存したり温度に依存したままでは、全体の磁化から Nd³⁺ イオンの 4f 電子の出す磁化の分を求めることが困難なため、以後 Mn イオンの 3d 電子の出す磁化は磁場に線形に依存し、温度に依存しないものとして扱うことにする¹³。

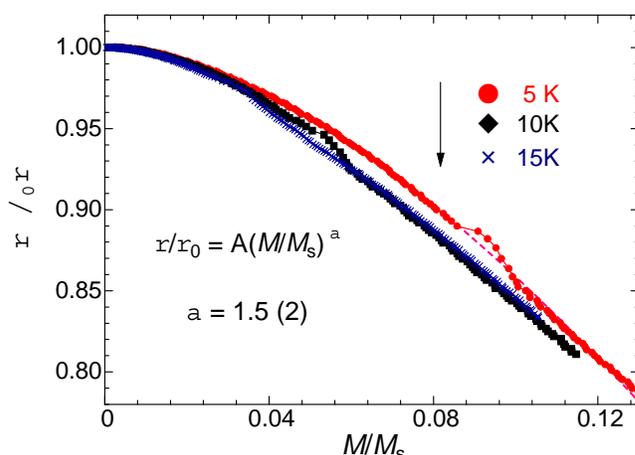


図 3.27: Nd_{0.45}Sr_{0.55}MnO₃ における電気抵抗率と磁化の関係。電気抵抗率はゼロ磁場下での値 (ρ_0) で割ることで規格化 (ρ/ρ_0) した。また磁化に関しては Mn イオンの飽和磁化 ($M_s=3.45\mu_B/\text{Mn ion}$) で割ることで規格化 (M/M_s) した。これより温度に依存しない磁化のみによるユニバーサルカーブの存在が示唆される。破線は $\rho/\rho_0 = A(M/M_s)^a$ でカーブフィットしたもの。

¹¹反強磁性ではあるが磁場により僅かにスピncyントが起きるため磁化（強磁性成分）が発生する。

¹²4f 電子の影響がベースとなる磁化の振る舞いにまで影響を与えるとは考えがたいため、この帯磁率の変化は Mn の 3d 電子によるものと考えた。

¹³本研究を通して Mn イオンの 3d 電子の出す磁化が磁場や温度に大きく影響を受けるのは 4K 以下の温度領域であり、本研究では主に 4K 以上の温度領域をあつかっていることから「Mn イオンの 3d 電子の出す磁化は磁場に線形に依存し、温度に依存しない」という仮定はそれほど悪いものではないと考えられる。

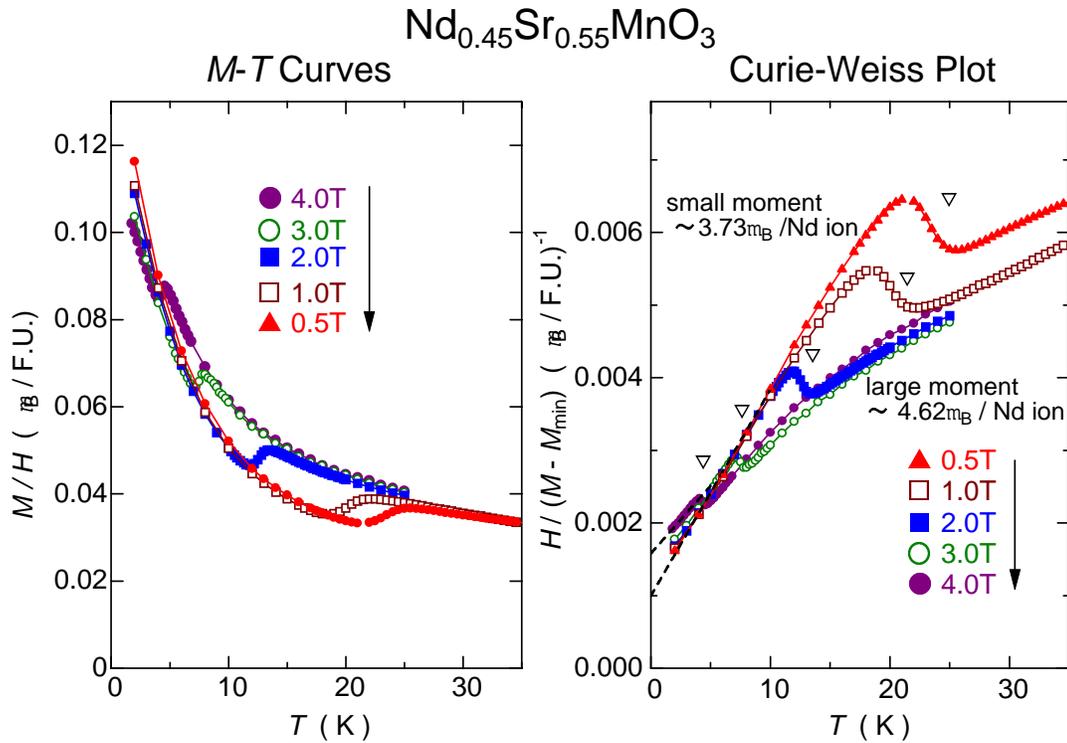


図 3.28: 印加磁場を変化させたときの低温領域での $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ の磁化の温度依存性測定。左図: 磁化の温度依存性を印加磁場で割ることで規格化したもの。右図: 磁化の温度依存性測定結果の最小磁化 M_{min} を Mn イオンの $3d$ スピンに起因する温度に依存しない磁化と考え、その分を差し引くことで Nd^{3+} イオンの $4f$ 電子による磁化 ($M(T) - M_{min}$) を求め、その磁化の逆数から Curie-Weiss プロットしたもの。▽印は転移温度を示す。

磁化の温度依存性への影響 すでに述べたように $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ においては磁化の温度依存性を測定すると低温領域で Curie-Weiss 的磁化の立ち上がりが観測される。このような低温領域では Mn イオンの $3d$ 電子系は安定した反強磁性状態¹⁴ (軌道整列状態) であることから、この磁化の立ち上がりは Nd^{3+} イオンの $4f$ 電子の影響によるものであると考えられた。ここではその Curie-Weiss 的磁化の立ち上がりに注目し精密な測定を行った。図 3.28 に Curie-Weiss 的磁化の立ち上がりが観測される温度領域の磁化の温度依存性を各印加磁場下で測定した結果を示す。図 3.28 左図は各磁場下での磁化の温度依存性 ($M(T, H)$) を印加磁場で割ることで規格化したものである。前節で述べたように磁化の磁場依存性の結果より少なくとも十数 K ~ 数十 K の温度領域では磁化はほぼ線形に磁場

¹⁴中性子散乱の反強磁性状態を示す磁気回折強度が十分飽和 (発達) している。

に依存することから、 $M(T, H)$ を印加磁場で割ることで 1T の磁場下での振る舞いに規格化することが出来る。実際に図 3.28 を見ても十数 K ~ 数十 K の温度領域では各磁場下での磁化の振る舞いがほぼ規格化されていることがわかる¹⁵。このように規格化してみると磁場中での磁化の温度依存性には 2 つのブランチが存在することがわかる。また、これらの 2 つのブランチはともに Curie-Weiss 的磁化の立ち上がりを示していることから、どちらの状態も常磁性的な状態であると考えられる。

そこで Brillouin 関数 (3.1 式) を用いてこの 2 つのブランチをカーブフィットすることを試みた。常磁性状態であるのは Nd^{3+} イオンの $4f$ 電子系のみであることから、Mn イオンの $3d$ 電子系の出す磁化の分は温度に依存しない量と仮定し、磁化の最小値 (M_{min}) を $3d$ 電子系の出す磁化の分として、全体の磁化 ($M(T)$) から引き、のこりを Nd^{3+} イオンの $4f$ 電子系の出す磁化の分 ($M(T) - M_{min}$) としてカーブフィットを行った。常磁性状態の磁化 M は Brillouin 関数 (3.1 式) を用いて 3.2 式のように表すことが出来る。

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \left[\frac{(2J+1)x}{2J} \right] - \frac{1}{2J} \coth \left[\frac{x}{2J} \right] \quad (3.1)$$

$$M = NgJ\mu_B B_J(x), \quad \left(x \equiv \frac{gJ\mu_B}{k_B T} \right) \quad (3.2)$$

ここで N は単位体積あたりの原子数、 g は Landè の g 因子 (1.7 式参照)、 J は角運動量子数、 μ_B は Bohr 磁子、 B は磁場、 k_B は Boltzmann 定数、 T は温度を表している。 J 、 g 、 B に理論値及び実験値を代入しカーブフィットを行った結果、高温側に存在する上のブランチはフィットすることが出来たが、低温側の下のブランチはフィットすることが出来なかった。これは先に述べたように数 K の低温領域では Mn イオンの $3d$ 電子系の出す磁化が磁場に比例していないため、Mn イオンの出す磁化を温度に依存せず一定とした仮定が破綻しており、そのため常磁性状態を書き下す 3.2 式では低温側の下のブランチがカーブフィットが出来なかったものと考えられる¹⁶。

今回測定に用いた磁場及び温度領域では $x \equiv \frac{gJ\mu_B}{k_B T}$ の値が 1 よりも十分小さくなることから以後 $4f$ 電子系の磁化の振る舞いについては Curie-Weiss の法則を用いて考えることとする。また、ここでも先ほどと同じように磁化の温度依存性測定の結果の最小磁化 M_{min} を Mn の発する磁化と仮定し、その分を差し引くことで Nd^{3+} イオンの $4f$ 電子の磁化 ($M(T) - M_{min}$) を求めることにする。以上の様にして求めた $4f$ 電子の出す磁化の逆数を Curie-Weiss プロットしたものが図 3.28 右図である。これより Nd^{3+} イオンの $4f$ 電子

¹⁵図 3.28 左図において高温領域では規格化されているのに対し、数 K の温度領域では印加磁場によるずれが生じている。このことは前節で述べたように、数 K の温度領域では磁化の振る舞いが印加磁場に非線形に依存していることに起因すると考えられる。

¹⁶高温側、つまり Mn イオンの $3d$ 電子系の出す磁化が温度に依存せず一定とした仮定が破綻していない温度領域に存在する上のブランチではカーブフィットできたことから、少なくとも上のブランチの領域では Nd^{3+} イオンの $4f$ 電子系は常磁性状態であることが確かめられた。

による磁気モーメントを算出すると、高温側の（図 3.28 左図で上の、右図で下の）ブランチで $4.62\mu_B/\text{Nd ion}$ 、低温側の（図 3.28 左図で下の、右図で上の）ブランチで $3.73\mu_B/\text{Nd ion}$ と求めた。このことから低温の Nd^{3+} イオンの $4f$ 電子系には同じ常磁性状態で磁気モーメントの大きさが異なる 2 つの状態が存在すると考えられる。ここで 2 つのブランチ（状態）に便宜上名前を付ける。以後、高温側のブランチを大きな磁気モーメントを持つことから LMS (Large Moment State)、低温側のブランチを SMS (Small Moment State) と呼ぶことにする。これまでの測定結果より各ブランチに対応した 2 つの磁気状態間 (LMS, SMS) での転移が存在すると考えられる。この 2 つのブランチ間での磁気相転移は印加磁場が大きいほど低温側で、印加磁場が小さいほど高温側で起きている。これらの相転移点（磁化の磁場依存性の各温度における転移磁場, 磁化の温度依存性における各磁場強度に対する転移温度）を電気抵抗率の磁場依存性測定における電気抵抗率の減少が起きる転移磁場と比較してみると、ほぼ同じ点であることがわかった（図 3.29 参照）。つまり先に述べた電気抵抗率の磁場に依存した減少や、磁化の磁場に依存した増加はこの 2 つの状態間の転移を表していると考えられる。これより弱磁場・低温側に希土類磁気モーメントの小さな状態 (SMS)、強磁場・高温側に希土類磁気モーメントの大きな状態 (LMS) の 2 つの状態が存在しており、それぞれの磁気状態に対応して電気抵抗が高く (SMS) あるいは低く (LMS) なっていると推測できる。先にも述べたが 2 つのブランチ (磁気状態) はどちらも Curie-Weiss 的磁化の立ち上がりを示していることから、どちらの状態も常磁性的な状態であると考えられる。

低温領域での Nd^{3+} イオンの $4f$ 電子に関する電子相図 ここまで $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ の低温領域における電気抵抗率、磁化の磁場依存性及び磁化の温度依存性に見られた異常 (LMS と SMS 間の転移) について述べてきたが、ここでそれらの振る舞いを相図としてまとめ、現象を整理する。磁場依存性測定における電気抵抗率の減少及び、磁化の増加、温度依存性測定における磁化の減少（高温側から見た場合）はほぼ同じ転移磁場及び転移温度で起きていた（図 3.29 参照）。図 3.30 は各測定結果から求めた転移点を縦軸を温度、横軸を磁場としてまとめた磁気及び電子相図である。電気抵抗率の磁場依存性における転移点は傾きを取ったときに見られるピークの頂点で定義した。磁化の磁場依存性については帯磁率 (M/H) の跳びの終点を転移点とし、温度依存性については Curie-Weiss プロットしたときの山のふもとを転移点として定義した。ここでグレーの領域は Nd^{3+} イオンの $4f$ スピンの磁気モーメントが小さな相 (SMS) であり高い電気抵抗率を持つ。それに対し白色の領域は Nd^{3+} イオンの $4f$ スピンの磁気モーメントが大きな相 (LMS) であり低い電気抵抗率を持っている状態に対応する。5K 以下あたりからは転移磁場が約 4T 程度で飽和し始める傾向にある。また 30K 以上の温度では SMS は無くなり LMS のみとなることがわかる。これより SMS は Nd^{3+} イオンの $4f$ 電子系における基底状態であり、LMS は磁場あるいは温度により励起された状態ではないかと推測できる。つまり以下の

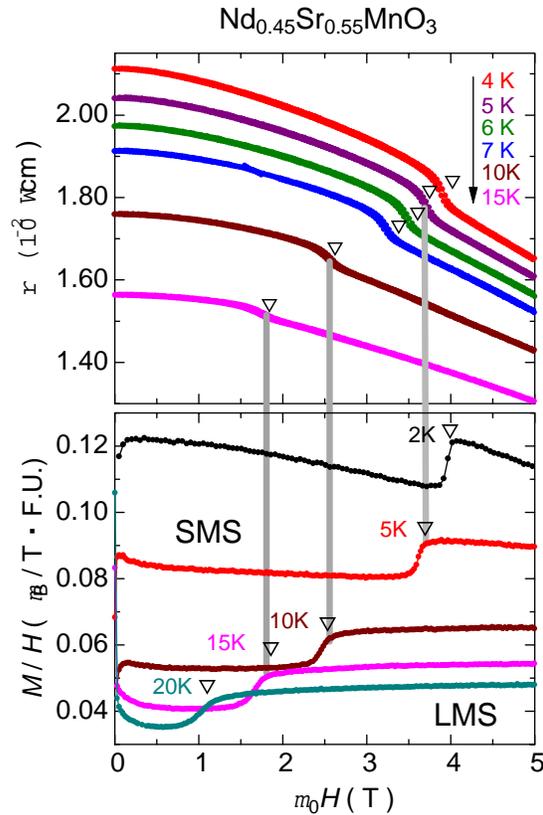


図 3.29: 電気抵抗率の磁場依存性(上段)と磁化の磁場依存性(下段)の比較。5K,10K,15K とそれぞれ比較してみると、同じ点で電気抵抗率の減少及び磁化の増加が起きていることがわかる。

ようなメカニズムが考えられる。30K 以上の温度領域では熱的ゆらぎが大きく磁場を印加しなくても LMS となっているが、30K 以下の温度領域に入ると熱的ゆらぎが小さくなり Nd^{3+} イオンの $4f$ 電子系は SMS (基底状態) に落ち着き始める。30K 以下の温度領域でも、30K 近傍ではまだ熱的ゆらぎが強く、 $4f$ 電子系は不安定な状態で SMS にいるので弱い印加磁場でも簡単に LMS へと転移してしまう。しかし温度がさらに下がると、熱的ゆらぎが弱まり $4f$ 電子系は SMS で安定化し始めるので LMS に転移させるにはより強い印加磁場が必要になる。4~5K 程度まで温度が下がると転移磁場が約 4T で飽和し始めることから、この温度領域以下では $4f$ 電子系はほぼ完全に SMS に安定化していると考えられる。

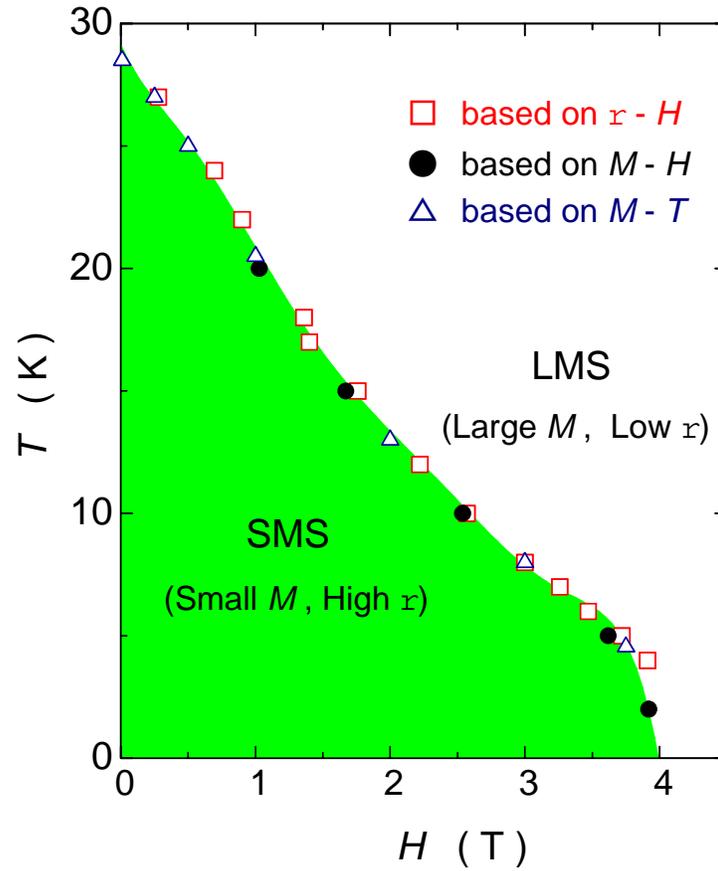


図 3.30: 低温領域での $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ の電子相図。電気抵抗率 (ρ) 及び磁化 (M) の磁場 (H) 依存性測定と温度 (T) 依存性測定の結果より転移点を定めそれぞれプロットした。プロットはそれぞれ \square : ρ - H 、 \bullet : M - H 、 \triangle : M - T 測定に対応している。

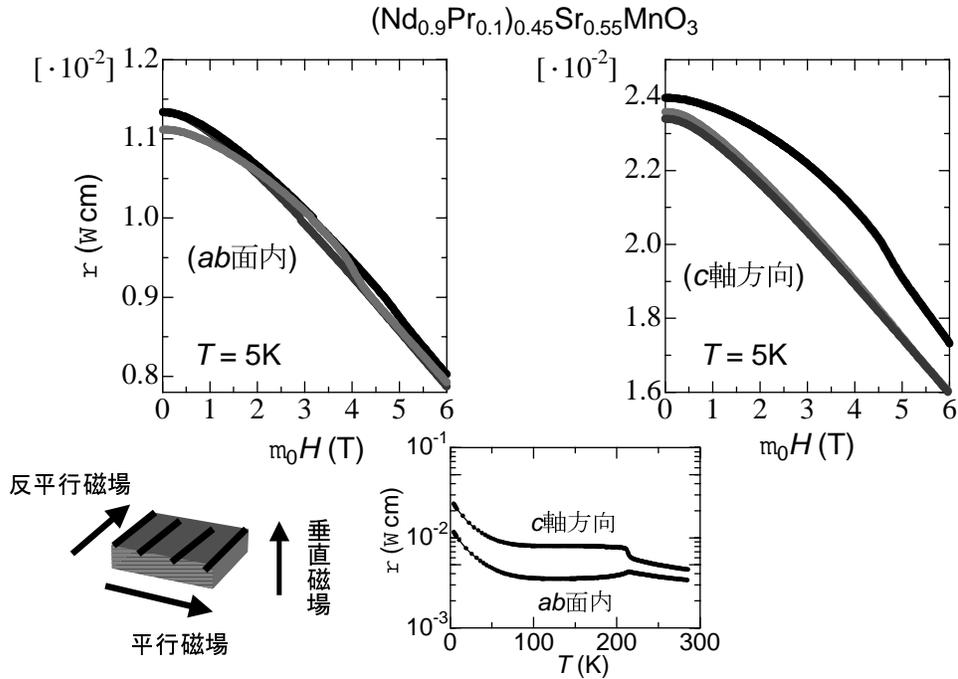


図 3.31: $(\text{Nd}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ における SMS から LMS への転移の異方性 (左右上段)。これより ab 面内において測定方向に平行に磁場を印加したときのみ SMS から LMS への転移が起きていることがわかる。真ん中下段は各試料のゼロ磁場下での電気抵抗率の温度依存性を示している。またここで言う ab 面内、 c 軸方向は伴に結晶軸の切り出しを行ったわけではなく、ランダムカットした試料の電気抵抗率の温度依存性から ab 面内的なものや c 軸方向的なものを選んで沿う呼ぶこととしたもの。ただしランダムカットではあるが各試料は垂直になるように切り出しを行っている。

SMS と LMS 間の磁気相転移の起源の考察 電気抵抗率の変化 (減少) は磁場の印加あるいは温度の上昇による SMS から LMS への磁気相転移に伴う負の磁気抵抗効果によるものであると考えられたが、最後にこの節では Nd^{3+} イオンの $4f$ 電子系の SMS から LMS への磁気相転移の起源について考察する。

まず初めに考え付くメカニズムとして $4f$ 電子系のオーダーと言う考え方がある。Nd 系 Mn 酸化物の強磁性金属領域では Nd^{3+} イオンの $4f$ 電子の強磁性のオーダーが発見されていることから、 $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ においても磁化の温度依存性からは Curie-Weiss プロットに乗ることから常磁性状態と考えられるが、実は常磁性状態の中に弱い反強磁性 (つまり磁化が小さくなる方向) のオーダーが発達している可能性が考えられる。SMS か

ら LMS へと転移していることから、磁場の印加により反強磁性が破れ、磁気モーメントが増加したと考えられ、転移磁場が低温ほど強磁場側にシフトしていることは、低温ほど $4f$ 電子系の反強磁性オーダーが安定するためではないかと推測できる。また図 3.31 に示すように、この転移には異方性があることが判っており、このことは何らかのオーダーの存在を示唆しているのではないかと考えられる。図 3.31 の例から考えると、 ab 面内¹⁷ で測定方向に平行に磁場を印加したときにのみ転移が起きていることから、 ab 面内で $4f$ 電子系は何らかの（恐らくは反強磁性）オーダーが存在すると考えられる。しかし、SMS の磁気モーメントの大きさ ($3.73\mu_B$) はフリーな Nd^{3+} イオンの希土類磁気モーメントの大きさ ($3.62\mu_B$) に近い値を示していることから、単純に考えると SMS で $4f$ 電子は常磁性状態（フリーな状態）と考えられる。このことは SMS が反強磁性という考え方と一致していない。つまり SMS が反強磁性状態、LMS が反強磁性状態の破れた状態（強磁性状態）と考える場合、この磁気モーメントの大きさの不一致を説明することが出来ないのである。この $4f$ 電子系のオーダーの可能性を検証するためには中性子散乱等の実験を行う必要がある。

次に磁気モーメントの増加と言う観点から考察する。 $\text{Nd}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_3$ における例では Nd^{3+} イオンの $4f$ 電子に起因する比熱のショットキー異常が見られおり、結晶場で分裂した基底状態と最低励起状態間での存在確立分布の変化が起きていることから説明されている [23]。この転移のメカニズムを元に考えを進めていく。 $\text{Nd}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_3$ では比熱のピーク温度（2準位間のギャップを与える目安）は磁場により高温側にシフトし、2状態間のエネルギー差は広がって行くことから、図 3.32 中の ΔA の間のエネルギー準位の転移ではないかと考えられている [23]。これに対し、今回の $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ における転移では転移温度は印加磁場の増加とともに低温側にシフトしていることから、磁場の印加により2つの状態間のエネルギー差は狭くなると推測される。また転移に伴い磁気モーメントが変化しなければならない。このような条件（Zeeman スプリットにより2準位間のエネルギー差が狭まり、かつ遷移により磁気モーメントが変化する2準位間）に当てはまる転移として図 3.32 中の ΔB の間の転移が考えられる。Zeeman スプリットにより $J = 11/2$ 状態の最低準位はエネルギー的に下にさがり、 $J = 9/2$ 状態の一番上の準位はエネルギー的に上にあがるのでこの2準位間のエネルギー差は磁場により狭くなる。また $J = 9/2$ 状態から $J = 11/2$ 状態へ転移することにより同じ常磁性状態でも磁気モーメントが増加する¹⁸ことになるので上の条件に当てはまる。 ΔB の大きさは0磁場下で約 20~30meV 程度

¹⁷ここで言う ab 面内はゼロ磁場下での電気抵抗率の温度依存性測定（図 3.31 真ん中下）の結果から、 T_N 近傍の振る舞いが金属的なことから ab 面内と判断したものであり、実際に結晶軸の切り出しを行って決定したのではない。図 3.31 真ん中下に示すように異方的な振る舞いが観測されており、これらの試料は垂直になるように切り出していることから、電気抵抗率の高いほうがより c 軸方向的な要素をもち、電気抵抗率の小さいほうがより ab 面内的要素を含んでいると考えられる。

¹⁸希土類の磁気モーメント p は自由イオンを仮定すると理論的には角運動量子数 J と Landè の g 因子を用いて $p = g[J(J+1)]^{1/2}$ と表すことが出来ることから、 J （もしくは g ）が変化すれば希土類の磁気モーメントも変化することになる。

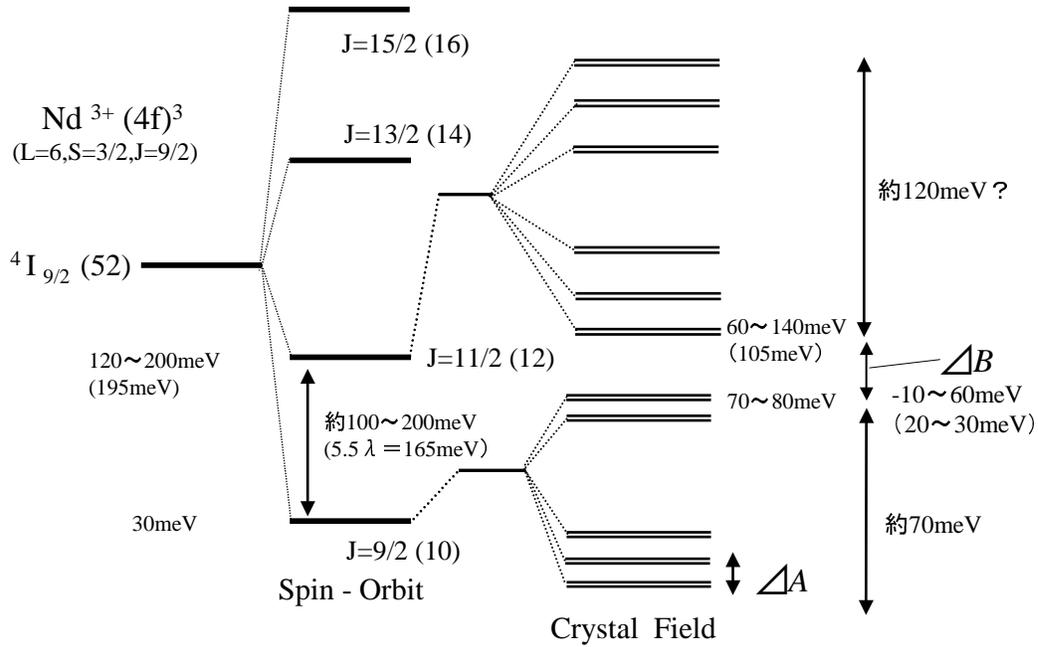


図 3.32: Nd^{3+} イオンにおいて予想されるエネルギー分裂。準位間のエネルギー差の値は [23] [25] [23] を参考に見積もった値である。また () の中の値は縮重度を表している。

と見積もることができる [25]。これを温度に換算すると $200\text{K} \sim 300\text{K}$ 程度となり、今回の測定は 30K 以下の低温領域で行っているので、単純に考えるとこのエネルギー差を数 T の印加磁場による Zeeman スプリットのみで埋めることはできないように思われる。しかし Mn 酸化物においては例えば 150K でおきる電荷整列反強磁性磁気秩序が 7T (温度に換算すると 7K 程度) の印加磁場で崩れるなど単純なエネルギースケールでは考えられないようなことがおきていることから、 ΔB のエネルギー差を飛び超えるような転移が存在する可能性を否定できないように思われる。このメカニズムの真偽を検証するためには比熱の測定等の実験を行う必要があると考えられる。

この様に SMS から LMS への転移のメカニズムはいろいろと考えることができるが、それらを検証するためには (非弾性) 中性子散乱や比熱測定等の実験を行う必要があり、現段階で転移のメカニズムを確定することは難しいと思われる。

2. A サイト置換による希土類磁気モーメント制御

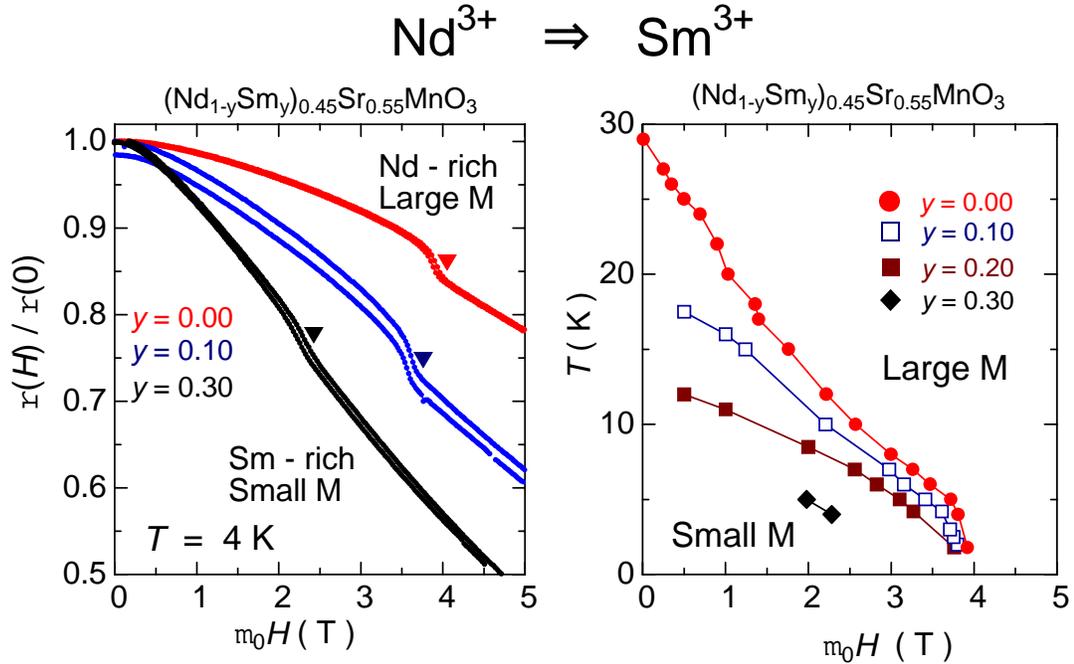


図 3.33: 低温領域での $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ ($y = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$) における磁化及び電気抵抗率異常の振る舞い。左図: 4.2K における Sm^{3+} イオン濃度 $y = 0.0, 0.1, 0.3$ の電気抵抗率の磁場依存性測定の結果。 y の増加とともに転移磁場が弱磁場側にシフトして行く。印は各組成の転移点。右図: 電気伝導率及び磁化の測定の結果をもと転移点を定め、各組成ごとにプロットし相図にまとめたもの。 y の増加とともに SMS が狭くなっていく。

次に $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ に A サイト (希土類) 置換を施すことで希土類イオンの $4f$ 電子の数を制御したときの SMS と LMS 間の磁気相転移に与える影響について述べる。図 3.33 左図に $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ ($y = 0.0, 0.1, 0.3$) の 4K での電気抵抗率の磁場依存性測定の結果を示す。印は各組成の転移点を示している。 Nd^{3+} イオンを Sm^{3+} で置換しても SMS から LMS への転移 (電気抵抗率の減少) は存在し、 Sm^{3+} イオン濃度 y の増加に伴い磁気転移磁場が弱磁場側にシフトしていることがわかる。同様の結果が他の温度

における測定においても得られており、相図としてまとめたものが図 3.33 右図である¹⁹。図 3.30 と同様にデータ点のラインよりも強磁場・高温領域が LMS であり、弱磁場・低温領域が SMS である。転移磁場は各組成共通して約 4T で飽和しているが、磁気相転移が起き始める温度は y が増加するにつれ系統的に低温側にシフトしている。つまり y が増加するに従い SMS が狭くなり、LMS が広がっていることがわかる。これは Nd^{3+} イオンを Sm^{3+} イオンに置換することにより SMS から LSM への磁気相転移が起こり易くなっていることを表している。このことは先ほど考えた $J = 9/2$ 状態から $J = 11/2$ 状態への転移のメカニズムとコンシステントな結果と言える。なぜならば Sm^{3+} イオンの基底準位 $J = 5/2$ とその上の最低励起準位 $J = 7/2$ のエネルギー差は Nd^{3+} イオンの基底準位 $J = 9/2$ と最低励起準位 $J = 11/2$ の差よりも小さく、そのため Sm^{3+} イオンが導入されると最低励起状態への励起エネルギーが小さくなるので、低温でも熱的ゆらぎの影響を受け安くなりより低温まで LMS となるようになり、また同じ温度でもより小さな磁場で転移が起こせるようになると考えられるからである。

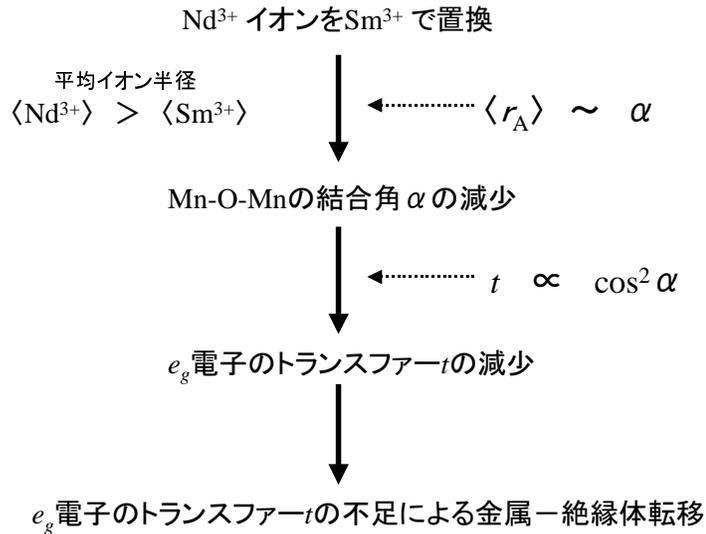
y の変化により系統的に SMS が狭くなっていくことから、SMS と LMS 間の転移に希土類イオンの $4f$ 電子が大きく関与していることは明らかであり、これまで議論してきた磁場依存性測定における電気抵抗率の減少や磁化の増加、温度依存性測定における磁化の減少（高温側から見て）が確かに $4f$ 電子系に起因するものであることを証明していると考えられる。

¹⁹ Sm^{3+} イオンが導入されても $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ のときと同様に電気抵抗率の変化と磁化の変化の点（温度・磁場）は一致している。

3.4 まとめ

本研究では $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ において A サイト置換により A サイトの希土類イオンの組み合わせを変えることで、A サイトの平均イオン半径を変化させ 1 電子バンド幅の精密な制御を行い、それに伴う系の e_g 電子のトランスファーや希土類イオンの $4f$ 電子の数の変化の物性への影響を明らかにした。

1 電子バンド幅制御による e_g 電子のトランスファー制御



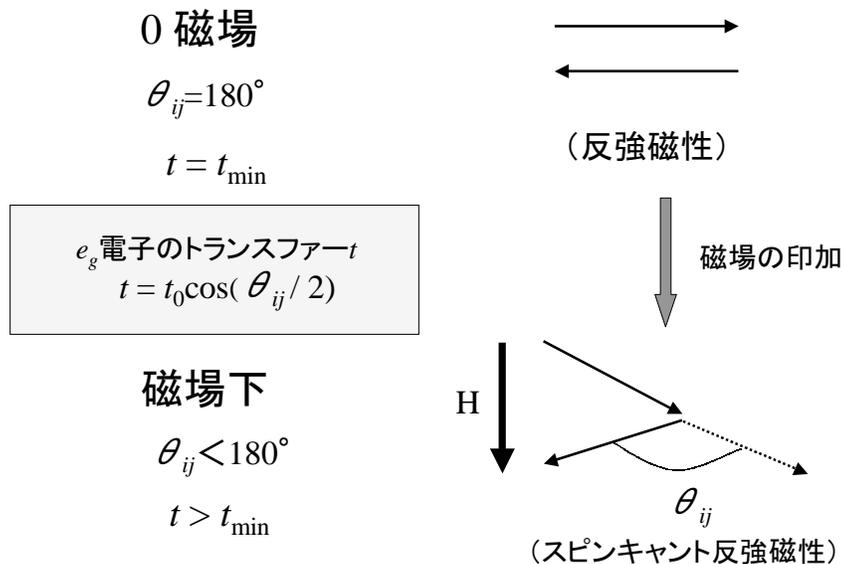
1. $\text{Re}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ において A サイト置換により 1 電子バンド幅を減少させて行った結果、 e_g 電子のトランスファーの減少に伴う急激な電気抵抗の上昇が観測された。また Nd^{3+} イオンと Sm^{3+} イオンの間で特に大きな変化が観測された。
2. Nd^{3+} イオンと Sm^{3+} イオンの間で ($(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$) 精密な 1 電子バンド幅制御を行った結果、Sm 濃度 $y=0.20$ と $y=0.30$ の間で金属 - 絶縁体転移が起きていることが明らかになった。

- 粉末 X 線 Rietveld 解析の結果、室温付近では Nd^{3+} イオン側と Sm^{3+} イオン側の途中で結晶構造相転移が見られ、結晶構造が異なるものの、金属 - 絶縁体転

移を定義した低温領域つまり基底状態では Nd^{3+} イオン側から Sm^{3+} イオン側まですべて同じ斜方晶をとり、また格子定数の値も近いことから、この金属 - 絶縁体転移に格子からの影響はないものと考えられる。

- 磁化測定の結果、基底状態では Nd^{3+} イオン側から Sm^{3+} イオン側まですべて反強磁性状態であることから、磁性からの影響も考えられない。
- 本実験で変化させた電子パラメータは1電子バンド幅と希土類の $4f$ 電子の数のみであり、希土類イオンの $4f$ 電子の磁気モーメントは全体の磁気モーメントのほんの十数%程度であることから $4f$ 電子の数の変化が金属 - 絶縁体転移のような大きな物性の変化に影響を及ぼすとは考えられない。
- 以上より、この金属 - 絶縁体転移は1電子バンド幅の減少に起因していると言える。つまり1電子バンド幅の減少に伴い系の e_g 電子のトランスファーが減少し金属相から絶縁体相へと転移したものと考えられる。

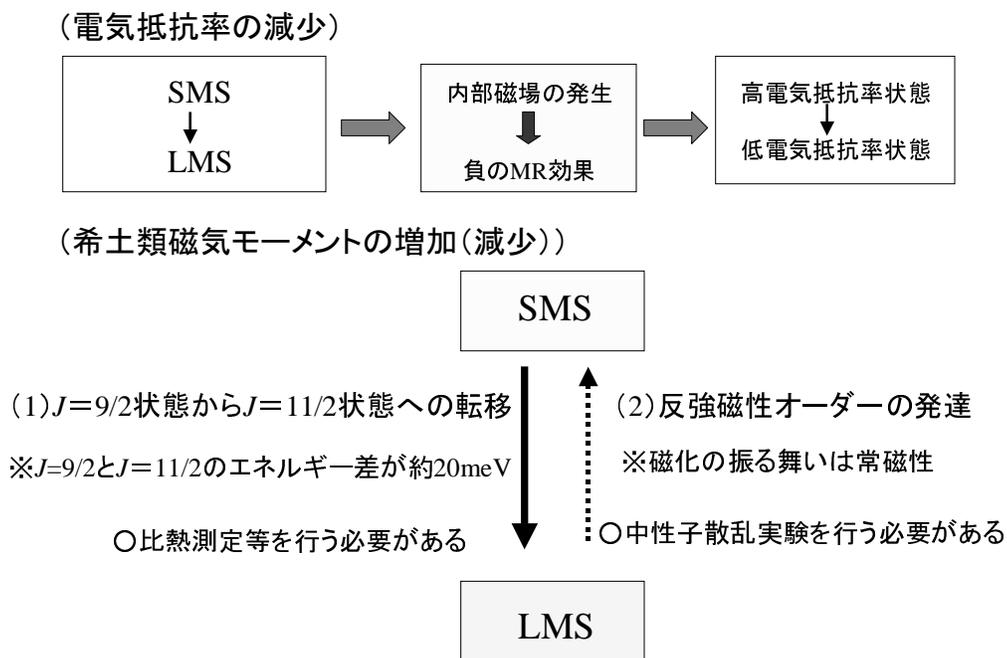
磁場による e_g 電子のトランスファー制御



1. 磁場下での測定を行った結果、磁場により金属 - 絶縁体転移の転移の起きる組成を高 Sm 濃度側へシフトさせることが出来た。つまり磁場誘起絶縁体 - 金属転移が観測された。

- 一般的に磁場は1電子バンド幅を広げる効果があるとされており、磁場の効果により1電子バンド幅が広げられ、転移組成がよりバンド幅の狭い高Sm濃度側にシフトしたものと考えられる。
- このことは磁場により反強磁性状態のスピンのキャントを起こしスピンキャント反強磁性状態となり e_g 電子のトランスファーが増加したためと考えられる。
- この結果から先の金属 - 絶縁体転移が1電子バンド幅の減少に伴うトランスファーの減少によるものであることがわかる。

4f 電子系による影響

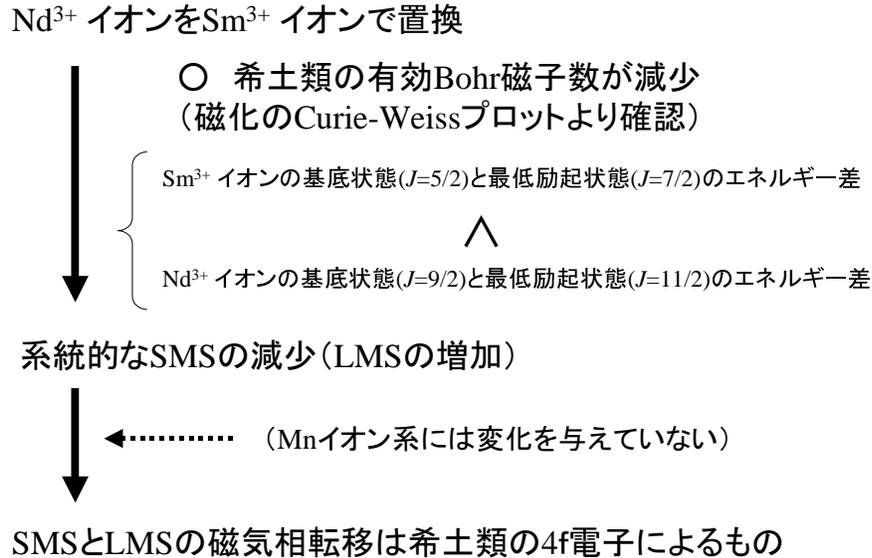


1. $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ において低温領域での電気抵抗率及び磁化の測定を行った結果、磁場依存測定において Nd^{3+} イオンの $4f$ 電子の影響と考えられる電気抵抗率の急激な減少と磁化の増加が、温度依存測定において磁化の急激な減少（高温側から見て）が観測された。

- 低温領域では Mn イオンの $3d$ 電子は非常に安定した反強磁性・軌道整列状態を取っていることから、このような異常を引き起こすとは考えられない。

- エネルギーレベル的にも実空間分布的にも Nd^{3+} イオンの $4f$ 軌道と Mn イオンの $3d$ 軌道が混成することは考えられないため、 Nd^{3+} イオンの $4f$ 電子が直接的に電気伝導に寄与することはない。このことより $4f$ 電子が間接的に影響を及ぼしていると考えられる。
 - Curie-Weiss プロットより転移の前後の状態の Nd^{3+} イオンの磁気モーメントを算出した結果、大きな磁気モーメント ($4.62\mu_B/\text{Nd}^{3+}$ ion) をもつ状態 (LMS) と小さな磁気モーメント ($3.73\mu_B/\text{Nd}^{3+}$ ion) を持つ状態 (SMS) の2つの状態が存在することがわかった。また、これらの2つの状態は Curie-Weiss プロットにきれいに乗ることからともに常磁性状態であると考えられる。
 - SMS から LMS への転移に伴い Nd^{3+} イオンの磁気モーメントの増加が起きていることから、この磁気モーメントの増加が Mn イオンの $3d$ 電子系に対し内部磁場として働き電気抵抗の減少 (負の磁気抵抗効果) が起きたものと考えられる。
2. 高温側から磁化の温度依存性を見ると磁化の減少が観測されていることから、 Nd^{3+} イオンの $4f$ 電子系に反強磁性のオーダーが発達している可能性も考えられる。
- SMS から LMS への転移には異方性が存在していることから、何らかのオーダーが存在している可能性が高い。またこの異方性より ab 面内に平行に磁場を印加した場合にのみ転移が起きることが確認された。
 - 実験結果より求めた磁気モーメントの値は、SMS で既にフリーな Nd^{3+} イオンの持つ希土類磁気モーメントに近い値であり、これより SMS が反強磁性状態と考えた場合磁気モーメントの測定結果と一致しないことになるという問題点がある。
 - このメカニズムを検証する為には中性子散乱実験を行う必要がある。
3. 常磁性状態のまま磁気モーメントを増加させる2状態間の転移 (SMS から LMS への転移) のメカニズムとして Nd^{3+} イオンの基底状態 ($J = 9/2$ 準位) から最低励起状態 ($J = 11/2$ 準位) への転移が考えられる
- 基底状態 ($J = 9/2$ 準位) と最低励起状態 ($J = 11/2$ 準位) のエネルギー差は大きく ($20\sim 30\text{meV}$)、この差を Zeeman Split 等で埋めることが出来るかと言う問題が残るが、Mn 酸化物においては例えば 150K でおきる電荷軌道整列反強磁性磁気秩序が 7T (温度に換算すると 7K 程度) の印加磁場で崩れるなど単純なエネルギースケールでは考えられないようなことがおきていることから、この程度のエネルギー差を飛び超えるような転移が存在してもおかしくはないと考えられる。
 - このメカニズムの検証するためには比熱の測定等を行う必要がある。

A サイト置換による $4f$ 電子系の制御



1. A サイト置換 (Nd³⁺ イオンを Sm³⁺ イオンで置換) により全体の $4f$ 電子の数を制御し、その変化が電気抵抗率及び磁化の測定で観測された $4f$ 電子の影響と考えられる SMS と LMS 間の磁気相転移にどのような影響を及ぼすかについて調べた。その結果 Sm³⁺ イオンを導入しても同様の転移が存在し、Sm³⁺ イオン濃度 y が増加するにともない SMS が系統的に狭くなっていくこと (LMS が広がっていくこと) がわかった。
 - 本実験で変化させた電子パラメータは 1 電子バンド幅と希土類の $4f$ 電子の数のみであり、1 電子バンド幅は Mn イオンの $3d$ 電子系には影響を与えるものの、Mn イオンの $3d$ 電子系は低温領域で安定した反強磁性・軌道整列状態にあり、このような異常を引き起こすとは考えられないため、この SMS と LMS 間の磁気相転移が $4f$ 電子の影響であることを裏付けるものと言える。
 - Sm³⁺ イオン濃度 y の増加に伴ない SMS が系統的に狭くなっていく結果を基底状態から最低励起状態への転移のメカニズムで考えると、Sm³⁺ イオンの基底準位 $J = 5/2$ と最低励起準位 $J = 7/2$ のエネルギー差が Nd³⁺ イオンのそれと比べ小さいことから、Sm³⁺ イオンの導入により、より容易に基底状態と最低励起状態間の転移が起こせるようになったためであると考えられる。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、多くの方々にお世話になりました。

指導教官の桑原英樹先生には学部生の頃から合わせて3年間、物理学はもとより様々なことについてご指導、ご鞭撻いただきありがとうございました。深く感謝しております。

研究室の同輩である川崎隆一君、後輩の芦川靖洋君には実験やデータ解析の際に有益な助言、手助けをして頂き、また実験以外に関してもいろいろとお世話になりました。たいへん感謝しております。また4年生の榎本君、鈴木君、山田君達には最後の詰めの実験の際にたいへんお世話になりました。

共同研究者である東大物性研三浦研の林崇さんには超強磁場下での測定を行っていただき、また研究に関する議論、助言等をしていただき深く感謝しております。

JRCAT 十倉グループの富岡泰秀様、木村剛様（現東大工講師）、奥田哲司様、十倉好紀様（東大工教授）にはFZ炉、電気炉、SQUID等の実験装置のマシントイムを調整していただき、また実験に関するご指導ご鞭撻をいただきたいへんありがとうございました。深く感謝しております。東大工学部十倉研の田口康二郎様には学部生の頃より他大学の生徒である私を親身にご指導ご鞭撻を頂き、またFZ炉、電気炉、SQUID等の装置のマシントイムを調整していただきに深く感謝しております。ありがとうございました。また十倉研の皆様にはFZ炉、電気炉、SQUID等実験装置のマシントイムを空けていただきありがとうございました。

東大低温センターの朝光敦助教授にはLabVIEW[®]のプログラムをご指導していただきました。おかげさまでLabVIEW[®]のプログラムができ上がりました。たいへん感謝しております。

御茶ノ水女子大学の古川はづき助教授、永田貴志様、梶本亮一様にはSQUIDのマシントイムを調整していただき、また実験に関するご指導ご鞭撻をいただきたいへんありがとうございました。深く感謝しております。またM1の土生田恵美さんにはマシントイムの調整の際にたいへんお世話になりました。ありがとうございました。

上智大学物理学科関根研の関根智幸教授、同輩の斎藤君には液体He冷媒超伝導マグネットをお貸しいただきたいへん感謝しております。

クルップホールの佐藤様はじめ技術者の皆様には実験装置作製の際設計の段階からご指導いただき、また無理な注文を聞いていただきありがとうございました。

参考文献

- [1] Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5108 (1995).
- [2] C. W. Searle and S. T. Wang, *Can. J. Phys.* **47**, 2023 (1969).
- [3] K. Kubo and N. Ohata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **33**, 21 (1972).
- [4] A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tomioka, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature*. **373**, 407 (1995).
- [5] C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- [6] P. W. Anderson and H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955).
- [7] P. -G. Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
- [8] Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, A. Asamitsu, T. Arima, G. Kido, and N. Furukawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 3931 (1995).
- [9] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995).
- [10] H. Y. Hwang, S. -W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio, and B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 914 (1995).
- [11] T. Akimoto, Y. Murayama, Y. Moritomo, A. Nakamura, H. Hirota, K. Ohoyama, and M. Ohashi, *Phys. Rev. B* **57**, 5594 (1998).
- [12] Y. Okimoto, T. Katsufuji, T. Arima, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51**, 9581 (1995).
- [13] 桑原 英樹, 博士論文, 東京大学 (1998).
- [14] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys* **70**, 1039 (1998).

- [15] C. Kittel, 第7版 固体物理学入门 下卷 (丸善), p129.
- [16] 梶本 亮一, 修士論文, 東京大学 (1997).
- [17] F. Izumi, A Rietveld-R refinement Program RIETAN-94 for Angle-Dispersive X-Ray and Neutron Powder Diffraction (Manual) .
- [18] H. Kawano, R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **78**, 4253 (1997).
- [19] H. Kuwahara, T. Okuda, Y. Tomioka, A. Asamitsu, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **82**, 4316 (1999).
- [20] H. Yoshizawa, H. Kawano, J. A. Fernandez-Baca, H. Kuwahara, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **58**, R571 (1998).
- [21] P. G. Radaelli, G. Iannone, D. E. Cox, M. Marezio, H. Y. Hwang, and S. -W. Cheong, Physica B **241-243**, 295 (1998).
- [22] J. -G. Park, M. S. Kim, H. -C. Ri, K. H. Kim, T. W. Noh, and S. -W. Cheong, Phys. Rev. B **60**, 14804 (1999).
- [23] A. Asamitsu, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura, (private communications).
- [24] R. Kajimoto, H. Yoshizawa, H. Kawano, H. Kuwahara, K. Ohoyama, M. Ohashi, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **60**, 9506 (1999).
- [25] S. Rosenkranz, M. Medarde, F. Fauth, J. Mesot, M. Zolliker, A. Furrer, U. Staub, P. Lacorre, R. Osborn, R. S. Eccleston, and V. Trounov, Phys. Rev. B **60**, 14857 (1999).