

2001年度修士論文

ペロブスカイト型 Mn 酸化物結晶における
ホール効果およびBサイト置換効果

理工学研究科 物理学専攻

博士前期課程

物質科学研究室

B0076002 芦川 靖洋

目次

第1章	はじめに	3
1.1	研究の背景	3
1.2	本論文の構成	4
第2章	Mn 酸化物の基礎物性と物質設計パラメータ	5
2.1	ペロブスカイト型 Mn 酸化物の基礎物性	5
2.2	物質設計による物性制御	9
第3章	実験方法	12
3.1	試料の作製	12
3.2	結晶構造評価	14
3.2.1	粉末 X 線構造解析	14
3.2.2	Laue 法による結晶面の決定	15
3.3	電気抵抗率の測定	16
3.4	磁化の測定	17
3.5	Hall 抵抗率の測定	18
第4章	層状 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 結晶における Hall 効果	20
4.1	はじめに	20
4.2	層状 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($0.3 \leq x \leq 0.4$) 結晶	20
4.3	$\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 結晶における Hall 効果	21
4.3.1	Hall 効果	21
4.3.2	Hall 係数の導出方法	24
4.3.3	実験結果	25
4.4	$\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 結晶における低温相の磁性 - スピングラス相	29
4.4.1	スピングラス	29
4.4.2	実験結果	33
4.5	本章のまとめ	37
第5章	B サイト置換 (Cr 置換) 効果	40
5.1	はじめに	40

5.2	Mn 酸化物結晶中の Cr	41
5.3	反強磁性 $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ 結晶における Cr 置換効果	42
5.3.1	A タイプ層状反強磁性 $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$	42
5.3.2	$\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3 (0 \leq y \leq 0.05)$ 結晶の作製	43
5.3.3	実験結果	43
5.3.4	本節のまとめ	46
5.4	層状 $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 結晶の強磁性相における Cr 置換効果	48
5.4.1	$\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_{2-2y}\text{Cr}_{2y}\text{O}_7 (0 \leq y \leq 0.1)$ 結晶の作製	48
5.4.2	トンネル磁気抵抗	48
5.4.3	実験結果	50
5.4.4	本節のまとめ	55
第 6 章 本論文のまとめ		56
参考文献		58
謝辞		60

第1章 はじめに

1.1 研究の背景

高温超伝導 $(\text{La,Sr})_2\text{CuO}_4$ 系や強誘電体 BaTiO_3 で知られる (層状) ペロブスカイト型遷移金属酸化物は半世紀以上の研究の歴史を持ちながら、今なお強相関電子系 (電子間のクーロン相互作用が強い系) として盛んに研究されている。その中で特に注目を集めているのがペロブスカイト型 Mn 酸化物である。その理由としてまず考えられるのが新材料としての可能性である。ペロブスカイト型 Mn 酸化物は巨大磁気抵抗効果を示し、また組成を変えることによって室温付近で動作させることも可能なことから、ハードディスクの読み取りヘッドや磁気メモリ (MRAM) 用の素子などの電子材料として有望視されている。しかしそれ以上に研究者の興味をを引き付けるのは、ペロブスカイト型 Mn 酸化物が示す多彩な物性であろう。ペロブスカイト型遷移金属酸化物は「電荷」と「スピン」という2つの自由度を持っている。ペロブスカイト型 Mn 酸化物はさらに伝導を担う Mn の $3d e_g$ 軌道の電子が「 $x^2 - y^2$ 」と「 $3z^2 - r^2$ 」のどちらの軌道に入るかという第三の自由度、「軌道」の自由度を持っている。これら3つの自由度が複雑に協同あるいは競合し合い多彩な物性を示す。

図 1.1 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の電子相図および磁気構造を示す [1]。キャリア濃度 x の違いによって、強磁性金属から反強磁性絶縁体と様々な磁気軌道構造を示す。この図を見てもペロブスカイト型 Mn 酸化物がいかに多彩な物性を示すかがわかる。この図を見てもう一つ気づくことは固溶範囲の広さであろう。ペロブスカイト型 Mn 酸化物は化学的な固溶に対して堅牢で、複数のイオンを同時に固溶させることができる。つまり組成の組み合わせは無限にあるといえる。これは物性に関わるパラメータを自分の思い通りに制御できるということである。最近の結晶作製技術の発展によりこれら意図する物質群を比較的容易に、しかも高精度に作製することができるようになったことも見逃せない要因である。

本論文の研究ではペロブスカイト型 Mn 酸化物が持つ固溶に対して堅牢な点を生かし、Mn サイトを他のイオンで置換した結晶や結晶構造の次元性を制御した結晶を作製し、磁気、輸送現象を以下に示す方法で調べた。

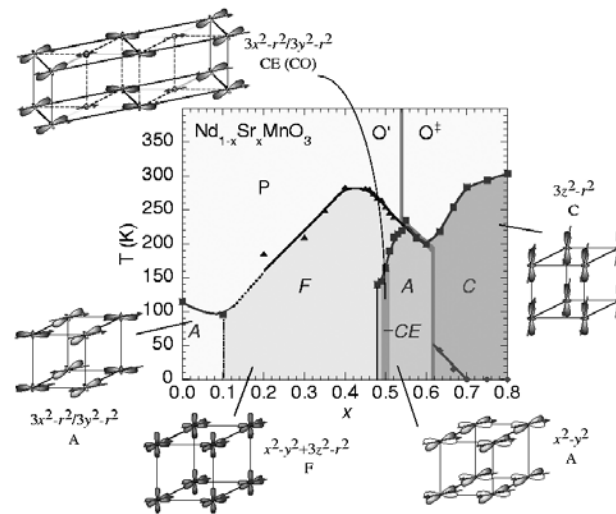


図 1.1: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶のキャリア濃度 x に対する電子相図および磁気、軌道、結晶構造。A, CE, C は図中矢印に示すような磁気構造を持つ反強磁性体、F は強磁性金属、CO は電荷整列、 O' , O^{\ddagger} はそれぞれ異なった結晶構造を表す [1]。

1.2 本論文の構成

(2章) 本論文における研究テーマであるペロブスカイト型 Mn 酸化物の物性について説明する。まず一般的に知られている性質について説明し、次に組成を変化させることによって物性を制御する方法について述べる。

(3章) 実験に用いた試料の作製・評価方法から電気抵抗、磁化、Hall 効果の測定方法について述べる。

(4章) 擬 2 次元層状 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.33, 0.36, 0.38$) 結晶強磁性相における Hall 効果の測定結果について述べる。また Hall 効果の実験結果と関連して、同様の組成について行なった低温低磁場下での磁化の測定結果についても述べる。

(5章) 3 次元ペロブスカイト型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.55$) 結晶 A タイプ層状反強磁性体および擬 2 次元層状 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.35$) 結晶強磁性体の Mn サイト (B サイト) を Cr で置換した結晶における、磁場下での電気抵抗率および磁化測定結果について述べる。

(6章) 今回の研究を通してのまとめを述べる。

第2章 Mn酸化物の基礎物性と物質設計パラメータ

2.1 ペロブスカイト型 Mn 酸化物の基礎物性

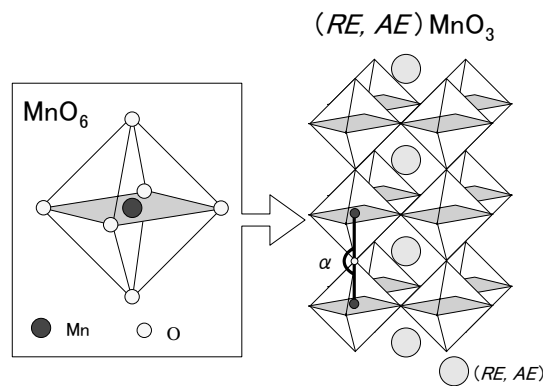


図 2.1: ペロブスカイト型構造。RE は希土類イオン、AE はアルカリ土類イオンを表す。

結晶構造

図 2.1 にペロブスカイト型 Mn 酸化物 $(RE, AE)MnO_3$ の結晶構造を示す。ここで RE は Nd、La などの+3 価の希土類イオン、AE は Sr、Ca などの+2 価のアルカリ土類イオンを表す。RE と AE の固溶比率によって、Mn の平均価数を+3 価から+4 価の間で制御することができる。これは高温超伝導 Cu 酸化物で一般的に行なわれているキャリアー (ホール) ドーピングと同じ手法である。 (RE, AE) サイトを A サイト、Mn サイトを B サイトと呼ぶ場合もある。Mn イオンを中心に結晶構造を見てみると、Mn イオンを取り囲む八面体の頂点位置に 6 個の O^{2-} イオンが配位しており、その MnO_6 八面体が 3 次元的に繋がっている。そしてその隙間を埋めるような位置に A サイトイオンが存在している。A サイトイオンは結晶歪み (Mn-O-Mn の結合角 α) を決める要因となっている。結晶歪みを表す指標である許容因子 T は

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

で表される。ここで r_A, r_{Mn}, r_O はそれぞれ A サイト, Mn, 酸素の平均イオン半径である。 $\Gamma = 1$ に対応するのが結晶歪みのない $\alpha=180^\circ$ の理想的な立方晶ペロブスカイト構造である。A サイトの平均イオン半径が小さくなるほど結晶歪みは大きく (Mn-O-Mn の結合角は 180° より小さく、 Γ は 1 より小さく) なり、立方晶 $Pm3m$ から対称性が落ちて斜方晶 $Pbmn$ となることが多い。 Γ が $0.8 \sim 1.0$ の範囲にあればペロブスカイト型構造を保つことができる。

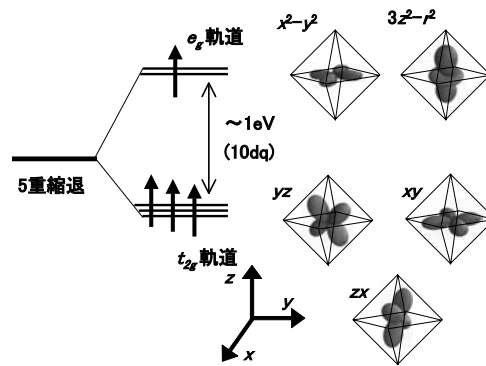


図 2.2: $REMnO_3$ 結晶中の Mn^{3+} イオンの $3d$ 軌道の電子状態。酸素が作る結晶場の影響で軌道縮退が解け、さらに強い強磁性的フント結合により高スピン状態 ($t_{2g}^3 e_g^1; S=2$) をとる。

Mn3d 軌道の電子状態

Mn イオンの $3d$ 軌道の電子が電気伝導および磁性に関して重要な役割を担う。 Mn^{3+} の $3d$ 軌道の状態を図 2.2 に示す。Mn の 5 重縮退した $3d$ 軌道は、結晶中では酸素が作る結晶場の影響を受け縮退が解ける。酸素イオンは負イオン (-2 価) であるため酸素方向に波動関数が広がった e_g 軌道 ($3z^2 - r^2, x^2 - y^2$) はエネルギーが高くなり、酸素を避ける方向に波動関数が広がった t_{2g} 軌道 (xy, yz, zx) はエネルギーが下がる。結晶場分裂のエネルギーは約 $1eV$ であり、フント結合のエネルギー (約 $2eV$) より小さいため高スピン状態 ($t_{2g}^3 e_g^1; S=2$) をとる。結晶構造が立方晶であれば e_g 軌道は 2 重に、 t_{2g} 軌道は 3 重に縮退してるが、さらに正方晶、斜方晶へと結晶の対称性が低下するにつれて e_g 軌道および t_{2g} 軌道の縮退も解ける。縮退が解けることによる系のエネルギーの低下と結晶の対称性の低下が協力的に起こることを Jahn-Teller 効果と呼び、母物質である $REMnO_3$ は Jahn-Teller 効果によっ

て結晶格子が歪んでいる。酸素方向に伸びた e_g 軌道の電子 (ホール) は酸素の $2p$ 軌道と混成することによって電気伝導を担う。一方 t_{2g} 軌道の電子は Mn サイトに比較的局在し局在スピン $S=3/2$ を形成する。

二重交換相互作用と超交換相互作用 [2], [3]

ペロブスカイト型 Mn 酸化物における強磁性相および反強磁性相の発現は、酸素を介した Mn 間の 2 つの相互作用 - 二重交換相互作用 (e_g 伝導電子を介した強磁性的相互作用) と超交換相互作用 (t_{2g} 局在スピン間の反強磁性的相互作用) - によっている。ここではその 2 つの相互作用について説明する。

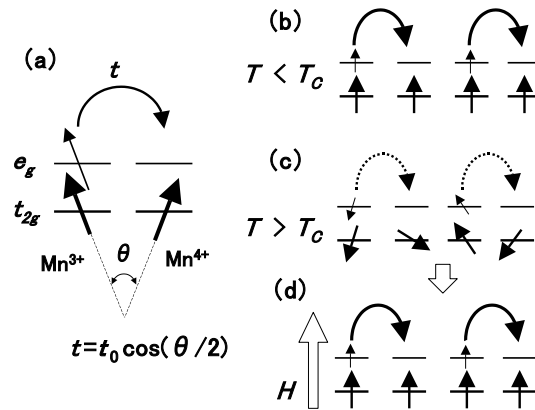


図 2.3: 二重交換相互作用の概念図。(a) スピン間の相対角度が θ の場合、飛び移り積分は $\cos(\theta/2)$ に比例する。(b) 強磁性状態 ($\theta \sim 0$) ではスピンによる散乱がないため伝導が良い。(c) 常磁性状態はスピンランダムネスのため伝導が悪い。(d) そこに磁場を印加するとスピンの強磁性的に整列し伝導が良くなる。

まず二重交換相互作用について説明する。電子は局在するよりも他の軌道と混成しバンド幅が広がった状態の方がエネルギーが低いことから、伝導電子である e_g 電子は結晶中を動き回ろうとする。ここで図 2.3(a) に示すようなスピン間の相対角度が θ である隣り合った Mn^{3+} イオンと Mn^{4+} イオン間における e_g 電子の飛び移りについて考える。 e_g 電子はスピンの向きを保存したまま Mn 間を飛び移るとすると、飛び移りの際 $\theta = 0$ ならエネルギーの損失はないが、 $\theta \neq 0$ だと同一サイト内のフント結合によりエネルギーの損失が起こるため Mn 間の飛び移り積分 t が減少する。つまり系の局在スピンが揃った状態 (強磁性) なら電子は飛び移り易く (図 2.3(b))、反平行 (反強磁性) もしくはランダム (常磁性) な状態なら飛び移りにくくなる (図 2.3(c))。これらの機構は Zenner のハミルトニアン H を用いて、

$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \text{h.c.}) - J_H \sum_i \boldsymbol{\sigma}_i \cdot \mathbf{S}_i \quad (2.2)$$

とかける。ここで σ_i は e_g 電子のスピン、 S_i は t_{2g} 電子の局在スピン、 J_H はフント結合のエネルギー、 $\langle ij \rangle$ は再隣接原子間について和をとることを意味する。第1項は e_g 電子の隣接 Mn サイト間の飛び移りによりエネルギーが下がること、第2項はフントの規則により e_g 電子スピン σ_i と t_{2g} 局在スピン(S_i)が強磁性的に同じ向きに揃っている方がエネルギーが下がることをあらわしている。つまりこの相互作用は伝導が良い状態を引き起こして強磁性的にスピンを揃えようとする相互作用であるといえる。ただし今回の説明では省略したが e_g 電子の飛び移りは酸素を介しており、その為「二重」交換相互作用と呼ばれる。

ペロブスカイト型 Mn 酸化物の強磁性転移温度近傍で観測される巨大磁気抵抗効果はこの二重交換相互作用の考え方をういて説明できる。スピランダムな状態(常磁性)に磁場を印加すると、強制的にスピン配列が強磁性的に揃えられ電気伝導が良くなる。これが巨大磁気抵抗効果、すなわち磁場の印加による大きな負の磁気抵抗効果(電気抵抗の減少)の仕組みである。ただしここでは便宜上電子をキャリアとして取り扱ったが、ペロブスカイト型 Mn 酸化物におけるキャリアは正孔の場合が多い。

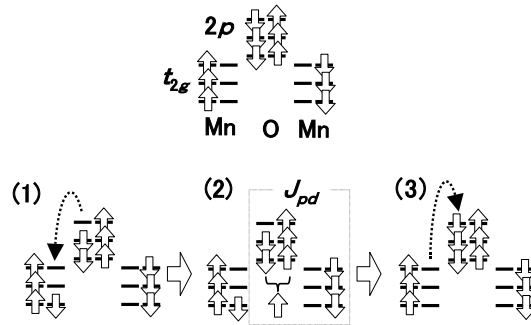


図 2.4: 超交換相互作用の概念図。

次に超交換相互作用について説明する。図 2.4 に示すような Mn t_{2g} -酸素 $2p$ -Mn t_{2g} 鎖を考える。酸素イオンの $2p$ 軌道の電子が左の Mn イオンの t_{2g} 軌道に飛び移ったとする。このとき酸素イオンに磁気モーメントが発生するため、酸素イオンの $2p$ 軌道と右の Mn イオンの t_{2g} 軌道との間に直接交換相互作用 J_{pd} が発生する。 J_{pd} の符号は $2p$ 軌道と t_{2g} 軌道が直交か非直交かで決まり、この場合は $J_{pd} < 0$ となり Mn t_{2g} -酸素 $2p$ 間のスピンの結合は反強磁性的となる。最初に左の Mn t_{2g} 軌道に飛び移った電子が元の酸素 $2p$ 軌道に

戻ったとき、Mn 間のスピンの結合は反強磁性的となっている。このような相互作用が系全体に発生することになり、最隣接 Mn 間のスピンの結合は反強磁性的となる。これが酸素の $2p$ 軌道を介し隣り合う Mn イオンの t_{2g} 局在スピン間に働く反強磁性的超交換相互作用の機構である。

2.2 物質設計による物性制御

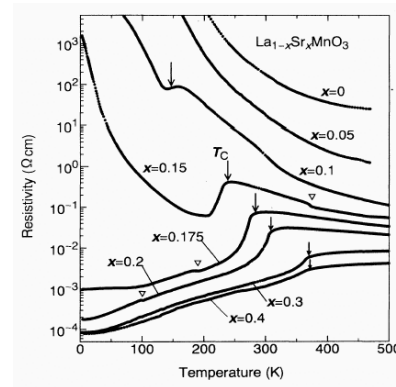
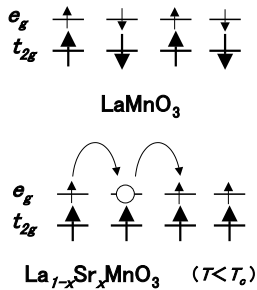


図 2.5: Mott 絶縁体 LaMnO_3 (上) と強磁性金属 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (下)。

図 2.6: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.40$) 結晶における電気抵抗率の温度依存性。↓は強磁性転移温度、 ∇ は高温菱面体晶 $R\bar{3}c$ から低温斜方晶 $Pbmn$ への構造相転移温度。 $0 \leq x \leq 0.15$ 結晶は絶縁体的、 $0.175 \leq x \leq 0.40$ 結晶は金属的な伝導を示す [4]。

バンドフィリング制御

典型的なペロブスカイト型 Mn 酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の母物質である LaMnO_3 について考える。 LaMnO_3 において結晶中の全ての Mn に対して e_g 電子が 1 つずつ存在することになる。一見 e_g バンドが完全に埋まっていない金属のように考えられるが、実際には同一 Mn サイトの電子間のクーロン反発力のため電子は動き回ることができず、 LaMnO_3 はいわゆる Mott 絶縁体となっている (図 2.5(上))。A サイトの La^{3+} を Sr^{2+} で置換することにより e_g 電子が存在しない Mn^{4+} を系に導入することができる。つまり Mn e_g 軌道にホールが導入されることになり、ホールがキャリアとなって金属的な伝導が系に生じるようになる (図 2.5(下))。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶では x が 0 から増大するにつれて 0.15 ~ 0.175 で絶縁体-金属転移を起こす (図 2.6) [4]。

フィリング制御に関する物性として電荷軌道整列現象について触れておく。 x が $1/2$ や $1/3$ のような整合的 (コメンシュレート) な値をとるとき、 e_g 電子が存在する Mn^{3+} と存在

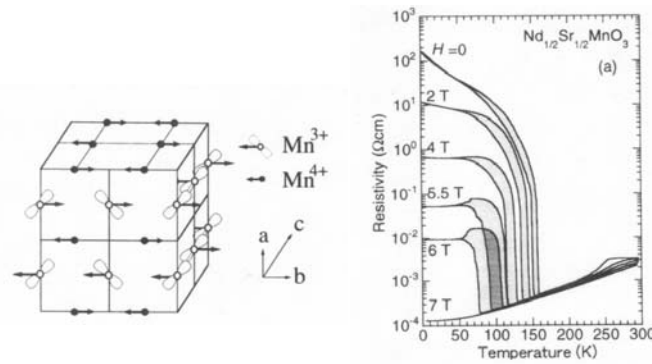


図 2.7: $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ における電荷軌道整列 [5] と磁場による電荷整列相の融解 [6]。

しない Mn^{4+} が交互に整列する場合がある (図 2.7 左)。これを電荷軌道整列と呼ぶ。電荷軌道整列を示す物質として $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 結晶などがあげられる。 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 結晶は 150K 以下で電荷軌道整列反強磁性絶縁体 (*CE* タイプ) である [5]。また磁場印加によって強磁性相を安定化することにより電荷整列相を融解させることができる。 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 結晶では 7T 磁場中冷却で電荷軌道整列相を完全に融解させることができる (図 2.7 右) [6]。

バンド幅制御

A サイトイオンの固溶は前述のホールを系に導入する効果以外に、結晶歪みをコントロールすることによって一電子バンド幅を制御する効果がある。一電子バンド幅は飛び移り積分 t に比例し、 t は $\cos^2\alpha$ に比例する。 Mn-O-Mn 結合角 α は A サイトの平均イオン半径に依存することから、A サイトイオンをイオン半径の異なるイオンで置換することはバンド幅を制御することに対応する。つまり A サイトの平均イオン半径が小さくなると格子歪みが大きく (α が 180° からずれ小さく) なり、バンド幅が狭くなる。

結晶の次元性制御

Mn 酸化物結晶が持つ特長の一つに、結晶構造の次元性の制御ができる点があげられる。通常の 3 次元ペロブスカイト型構造は MnO_6 八面体が 3 次的に繋がった構造 (図 2.8 右) をしているが、 MnO_2 シートが 2 次的に繋がった構造 (一般的な組成式で書くと $(RE, AE)_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$) を作ることができる。これは伝導を担う MnO_2 の n 重層と絶縁体的な $(RE, AE)_2\text{O}_2$ 層が交互に c 軸方向に繋がった構造になっている。高温超伝導で有名な $(\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_4$ は $n=1$ の場合の結晶構造 (図 2.8 左) に対応している。また今回の実験で作製した $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 結晶は $n=2$ に対応し、 MnO_2 の 2 重層と $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{O}_2$ 層が交互に積み重なった構造 (図 2.8 中) をしている。結晶の次元性は物性に大きな影響を与

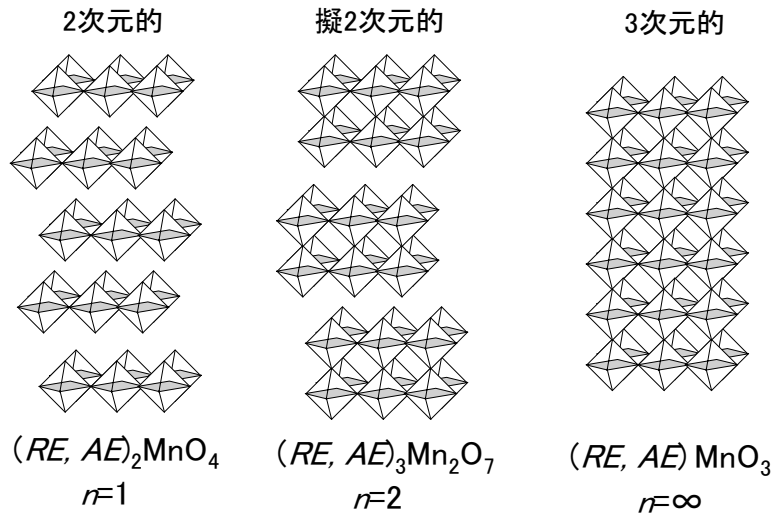


図 2.8: 層状ペロブスカイト型 Mn 酸化物 $(RE, AE)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$ の結晶構造。 n は MnO_2 シートの数を表す。 (RE, AE) イオンの位置は図 2.1 と同様なので省いた。

える事が知られており、例えば高温超伝導の発現には結晶の 2 次元性が重要な役割を担っていると考えられている。また $n=1$ の $La_{2-x}Sr_xMnO_4$ 結晶はその 2 次元性により伝導電子が局在するため $0 \leq x \leq 0.7$ で絶縁体であるが [7]、 $n = 2$ の $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ には金属相が存在する [8]。

第3章 実験方法

3.1 試料の作製

実験に使用した試料は全て浮遊帯域溶融法 (Floating Zone(FZ) method) を用いて作製した単結晶試料である。ここでは結晶試料の作製方法について述べる。これらの作業は図 3.1 に示す手順で行った。

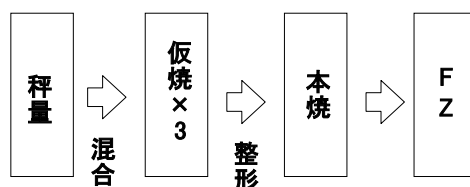


図 3.1: 試料作製の手順。

秤量および混合

まず原料となる Mn_3O_4 , Nd_2O_3 , La_2O_3 , Sr_2CO_3 粉末を目的の組成比となるよう秤量し、メノウ乳鉢に入れ混合する。混合はエタノールを用いた湿式混合法で行う。ただし La_2O_3 は水分を吸い易く秤量誤差を生じるため、1000 で 10 時間ほど仮焼し水分を蒸発させてから使用した。原料粉末を十分混合しエタノールを蒸発させた後アルミナ製のるつぼに移す。

仮焼

るつぼに移した原料粉末を電気炉中で加熱し固相反応させる。反応条件は 1000 空気雰囲気中で 24 時間程度である。ただし層状構造を持った Mn 酸化物を作製する場合は仮焼は 1400 空気雰囲気中で行う。これは 1000 で行うと目的の物質以外の相が生成されてしまうからである。また仮焼は 3 回程度行い、仮焼と仮焼の間の混合はエタノールを使わない乾式混合法で行う。

試料整形と本焼

仮焼を終えた原料粉末を $\phi 6\text{mm} \times 100\text{mm}$ 程度の大きさのロッド状に加圧整形する。その後再び電気炉に移し本焼を行なう。反応条件は 1400°C 空気雰囲気中で 48 時間である。ただし La は反応温度が高いため、La の入った試料を作製する場合の本焼は 1450°C で行う。

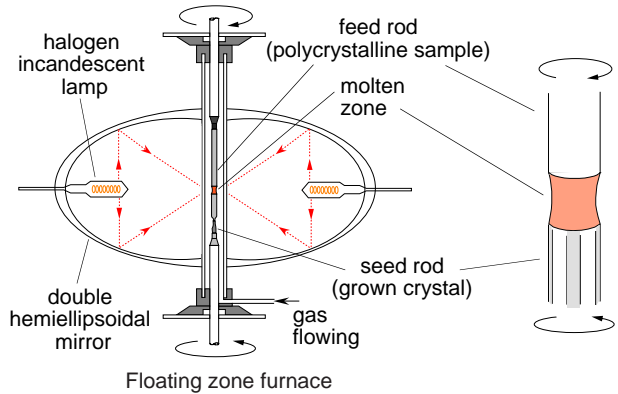


図 3.2: 赤外線加熱単結晶製造装置と結晶成長の概念図。

結晶成長

本焼を終えた原料棒から浮遊帯域溶融法を用いて単結晶試料を作製する。浮遊帯域溶融法には NEC マシナリー社製赤外線加熱単結晶製造装置 SC-M15HD を使用した。ここで装置の構成および原理について簡単に説明する。本装置の主要部分は熱源であるハロゲンランプ、回転楕円面鏡、昇降回転機能を持ち試料を固定する上下主軸で構成されている(図 3.2)。回転楕円体の 1 つの焦点にハロゲンランプが、もう一つの焦点に試料が位置する。ハロゲンランプから出た赤外線が回転楕円体のもう一方の焦点に収束され、主軸に取り付けた試料が熱せられ溶ける。溶けた部分を下から種結晶で支えることにより溶融帯が形成される。この状態で主軸を動かすことにより試料棒に対する溶融帯の位置が変化し、冷えた部分は結晶化する。このとき上下の主軸は溶融帯を安定に保つため、および試料の不均一をなくすため逆回転させている。溶融帯をそれと全く同じ組成の原料棒と種結晶で保持しているので、通常のフラックス法と異なるつぼからの不純物の污染がなく、また成長雰囲気ガスおよびガス圧を変えることができる。今回の実験で使用した試料の結晶の成長条件は 1 気圧酸素雰囲気中、成長速度が $8 \sim 12\text{mm/hour}$ 、回転速度が 20rpm 程度に設定した。

3.2 結晶構造評価

作製した結晶試料は粉末 X 線回折パターンを測定し Rietveld 法を用いて解析することによってその結晶性を評価した。また Hall 効果の測定に用いた試料は Laue 法により結晶軸を決定した。ここではその方法について述べる。

3.2.1 粉末 X 線構造解析

粉末 X 線回折パターンを測定し、その結果を Rietveld 法を用いて解析することにより作製した結晶の格子定数、結晶構造および不純物の有無を調べた。粉末 X 線回折パターンの測定には、理学電機製の RINT2100 を用いた。管球には Cu を使用し管電圧 40kV、管電流 40mA、測定角度範囲 20 ~ 110 度、ステップ幅 0.02 度の条件で測定を行った。

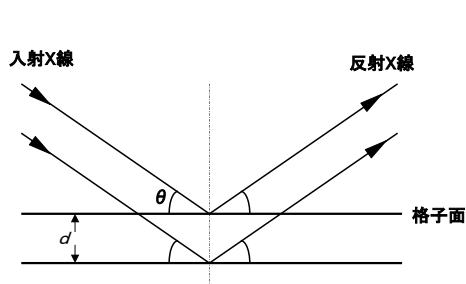


図 3.3: Bragg 反射。

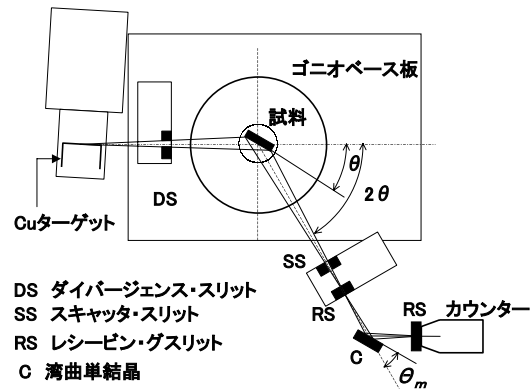


図 3.4: 粉末 X 線回折装置原理図。

粉末 X 線回折の原理

格子間隔 d の格子面に波長 λ の単色 X 線をあてると、入射角 θ が Bragg の回折条件

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

を満たす場合 θ 方向に回折される (図 3.3)。また結晶格子の配向が完全にランダムな粉末試料に単色 X 線を入射すれば、いずれかの面が Bragg の回折条件を満たす。粉末 X 線回折法とはこれを利用し、無配向粉末試料に X 線を入射しその回折強度を回折角度に対して測定することにより結晶構造に関する情報を得る方法である。装置の概念図を図 3.4 に示す。加熱されたフィラメントから発生した電子が Cu ターゲットに衝突し X 線が発生さ

せる。ターゲットから発生した X 線はダイバージェンス・スリット (X 線の水平方向に対する開き角を決定) を通り、試料に対し角度 θ で入射する。 2θ 方向に散乱された X 線はスキッター・スリット、レシービング・スリット (共に X 線の幅を制限) を通り湾曲単結晶に入射し、湾曲単結晶の格子定数と $\text{Cu K}\alpha$ 線の波長から決まる回折方向 (θ_m) に散乱された X 線が計数管のカウンターに入射する。試料および計数管を回転させることによって角度 2θ に対する強度分布が観測される [9]。

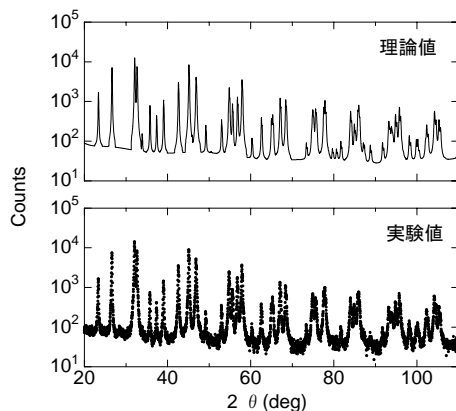


図 3.5: 粉末 X 線回折強度パターン。上段が理論曲線、下段が実測値を表す。

Rietveld 法による結晶構造解析

Rietveld 法とは結晶構造から理論的に計算された回折パターンを、実際に観測された回折パターンに非線形最小自乗法を用いてカーブフィッティングすることにより、格子定数や原子位置などのパラメータを精密化する方法である。図 3.5 に実際測定した X 線回折パターンと Rietveld 法によって求めた理論曲線を示す。

3.2.2 Laue 法による結晶面の決定

単結晶試料の結晶方位を背面式 Laue 法を用いて決定した。X 線発生には粉末 X 線測定と同様理学電機製の RINT2100 を用いた。測定条件は管電圧 30kV、管電流 30mA で管球にはタングステン (W) を用いた。

背面式 Laue 法の原理

W から出た白色 (連続) X 線がコリメーターでしぼられ単結晶試料に入射し、試料で散乱された X 線のうち波長および回折角が Bragg の回折条件を満たすものが、フィルム上に Laue スポットと呼ばれる斑点群を形成する (図 3.6)。斑点群は結晶の対称性を反映して

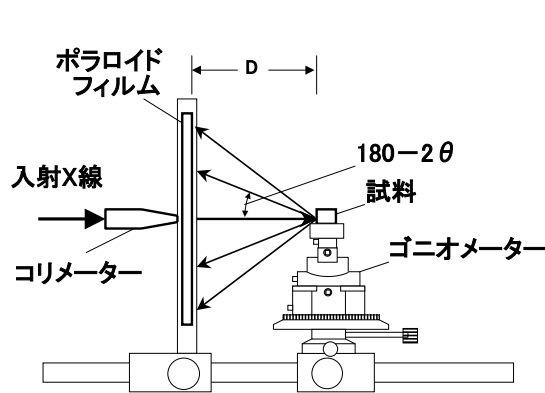


図 3.6: Laue 写真の測定配置

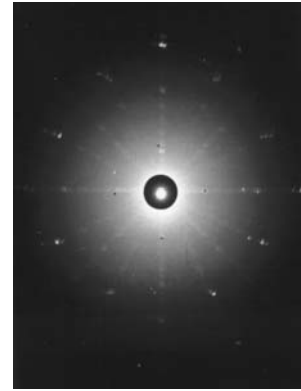


図 3.7: Laue 写真測定例。

いる。またゴニオメーターにより試料の方位を自由に変えることができる。図 3.7 に実際に Hall 効果測定用の試料の結晶面を決定する際に撮った Laue 写真を示す。 $I4/mmm$ の対称性を持つ結晶の ab 面からの反射 (4 回対称) を表している。

3.3 電気抵抗率の測定

ここでは磁場下での電気抵抗率 ρ の温度依存性の測定方法について説明する。 ρ の測定には直流四端子法を用いた。また試料の冷却には GM(Gifford-McMahon 型) 冷凍機を用い、磁場の印加には GM 冷凍機冷却型の超伝導マグネットを用いた。

測定試料の準備

作製した結晶をダイヤモンドカッターを用いて $4\text{mm} \times 2\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ 程度の大きさに切り出し、側面に電流を流すための電極を、表面に電圧測定用の電極を付けた (図 3.8)。なお電極として、試料に焼き付け銀ペーストを塗り、焼結 (550 30 分) 後に銅線をハンダ付けしたものを用いた。電気抵抗率 ρ は

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot \frac{L \cdot W}{L} \quad (3.2)$$

で与えられる (記号の意味は図 3.8 参照)。

電気抵抗率の測定

測定系の概念図を図 3.9 に示す。試料を取り付けたインサートを GM 冷凍機用クライオスタット (クライオスタットは超伝導マグネットに装着されている) に封入する。試料に

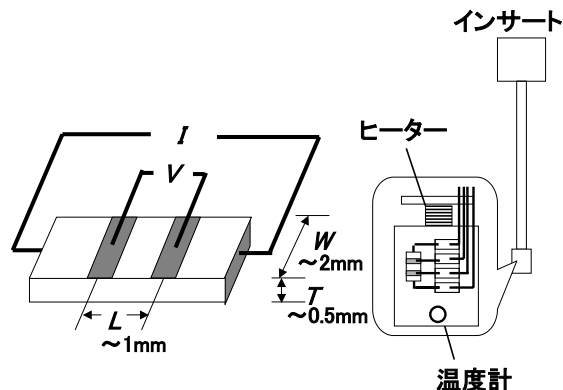


図 3.8: 電気抵抗率測定用試料の模式図。

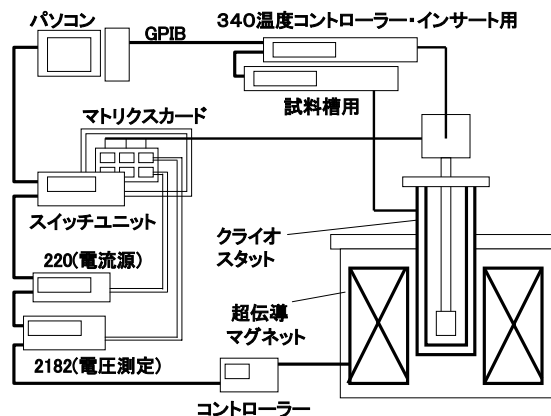


図 3.9: 電気抵抗率測定系

流す電流の制御には Keithley 社製 220 型 Current Source、電位差の測定には Keithley 社製 2182 型 Nanovoltmeter を用いた。試料はクライオスタットに備え付けられた GM 冷凍機によって約 4K まで冷却することができる。クライオスタットおよびインサートに備え付けられたヒーターに流す電流を Lake Shore 社製 340 型温度コントローラーで PID 制御することにより目的の試料温度を得た。磁場は超伝導マグネットを用いて、最大 8T まで印加した。また Hewlett Packard 社製 34970A 型スイッチユニットを用いることによって測定試料の切り替えを可能とし、最大で 4 個の試料を測定できるようにした。これらの測定機器および超伝導マグネットはパソコン上で走らせたプログラム (LabVIEW) で自動制御した。

3.4 磁化の測定

カンタムデザイン社製の MPMS (Magnetic Property Measurement System) を用いて磁化の測定を行った。MPMS は SQUID (Superconducting Quantum Interference Devices) 検出システムおよび超伝導マグネットが組み込まれており、5T 以下の磁場下で高精度の磁化測定を行うことができる。なお MPMS は JRCAT およびお茶の水女子大古川研のものを使用させてもらった。

SQUID の原理

SQUID 検出システムとはコイルの中で磁性体が動くときコイルを貫く磁束 Φ の変化によってコイルに発生する誘導起電力 V が変化すること ($V = -d\Phi/dt$) を利用し試料の磁化を測定するシステムである。図 3.10 に磁化測定の原理図を示す。いま磁場 H 中に置かれた試料 (磁化 M) を考える。試料を SQUID 検出ループの中で走査軸 x にそって動かす

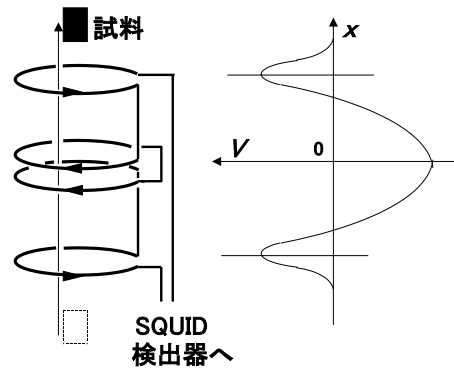


図 3.10: 磁化測定の方法

とコイルに誘導される電圧が変化し、システムに流れる電流は変化する。この時の微弱な電圧を増幅し、それを SQUID により検出し試料の位置の関数として求めることによって M の値を計算することができる [10]。

3.5 Hall 抵抗率の測定

ここでは Hall 抵抗率 ρ_{xy} の測定方法について説明する。 ρ_{xy} は電流に垂直な方向に磁場 H を印加し、それらに垂直な方向に発生する電圧 V_{xy} から求めた。

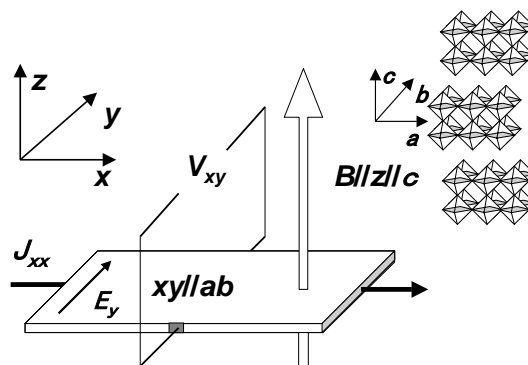


図 3.11: Hall 効果測定用試料配置。

測定試料の準備

Laue 写真によって結晶面を決定した試料を、ダイヤモンドカッターを用いて結晶軸にそって切り出し、さらに研磨することによって、 $5\text{mm} \times 2\text{mm} \times 0.25\text{mm}$ 程度の大きさに整形する。今回は試料の広い面が層状結晶の ab 面 (MnO_2 面) になるようにした。整形した試料に図 3.11 に示すような配置で電極を付ける。なお電気抵抗率の測定と同様、焼き付け銀ペーストに銅線をハンダ付けしたものを電極とした。

測定方法

試料を Hall 効果測定用インサートに取り付けクライオスタットに入れる。なお試料は磁場の方向が試料の電流、電圧測定方向 (xy 面) に垂直でかつ試料の c 軸 (MnO_2 層に垂直) に平行になるようにセットする。 z 軸方向に磁場を印加し x 軸方向に電流を流すことによって、 y 軸方向 (ab 面内) に発生する Hall 電圧 V_{xy} を測定する。なお電流の制御と V_{xy} の測定には AC レジスタンスブリッジ Linear Research 社製 LR-700 を用いた。AC レジスタンスブリッジとは交流ブリッジ法により電気抵抗率を高精度に測定できる装置で、また交流 (16Hz) 動作のため熱起電力による誤差はキャンセルされる。電極の非対称性によって発生する測定電圧に含まれる縦 (磁気) 抵抗の成分 V_{xx} は、磁場の偶関数であることから印加磁場を反転させその差を取ることによって除去する。なお ρ_{xy} は試料の厚さ T 幅 W を用いて

$$\rho_{xy} = \frac{E_y}{J_{xx}} = \frac{\frac{V_{xy}}{W}}{\frac{I_{xx}}{WT}} = \frac{V_{xy}}{I_{xx}} T \quad (3.3)$$

で与えられる。温度および磁場の制御は、電気抵抗率の測定と同様に行なった。

第4章 層状 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 結晶における Hall 効果

4.1 はじめに

Hall 係数を測定することは系の伝導キャリアの性質を調べる上で非常に有効な手段である。それはキャリアの符号および濃度に関する情報を含んだ正常 Hall 係数 R_H だけでなく、スピン状態からの寄与を含んだ異常 Hall 係数 R_s も同時に測定できるからである。我々が研究対象とするペロブスカイト型 Mn 酸化物においても多数の Hall 効果の実験が行なわれている。例えば 3 次元等方的な結晶構造を持つペロブスカイト型 Mn 酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.18 \leq x \leq 0.50$) 結晶 [11] や $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.40 \leq x \leq 0.47$) 結晶 [12] の Hall 係数が測定されており、それぞれの組成におけるキャリア濃度やキャリアが正孔であること、 R_s が強磁性転移温度近傍で増加することが報告されている。今回は従来 Hall 効果の測定が行われてきた 3 次元的な結晶構造を持つ物質ではなく、擬 2 次元的結晶構造を持つ物質 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 結晶 (図 2.8 の結晶構造を参照) に注目し Hall 効果の測定を行った。測定は強磁性を示す組成 ($x=0.33, 0.36, 0.38$) について行い、異方性を考慮した Hall 係数の測定を行った。結果として 3 次元的ペロブスカイト型 Mn 酸化物では観測されなかった低温に向かって増大する R_s を観測した。このような R_s の温度依存性は低温でスピン構造にフラストレーションを持つパイロクロア型 Mo 酸化物で観測された結果と似ている。この章ではまず $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.33, 0.36, 0.38$) 結晶における Hall 効果の測定結果を述べ、次に異常 Hall 効果の原因解明に関連して行なった低温低磁場下の磁化測定の結果について述べる。

4.2 層状 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($0.3 \leq x \leq 0.4$) 結晶

$\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($0.3 \leq x \leq 0.4$) 結晶は擬 2 次元的な結晶構造を持った強磁性金属であることが知られている。図 4.1(左) に $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0.35$) 結晶における ab 面内方向の電気抵抗率 ρ_{ab} 、 c 軸方向の電気抵抗率 ρ_c のおよび磁化 M の温度依存性を示す [8]。強磁性転移温度 T_c は約 110K であり、 c 軸方向に $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{O}_2$ 絶縁体層が存在するため ρ_c は ρ_{ab} に比べて大きく、最低温では三桁近い電気伝導の異方性がある。このような M と ρ の温度依存性は $0.3 \leq x \leq 0.4$ の組成範囲で同様に観測される。組成によって磁化容易軸が異なっており、 $x=0.3 \sim 0.32$ では磁化容易軸は c 軸方向を向いており、 $x=0.4$

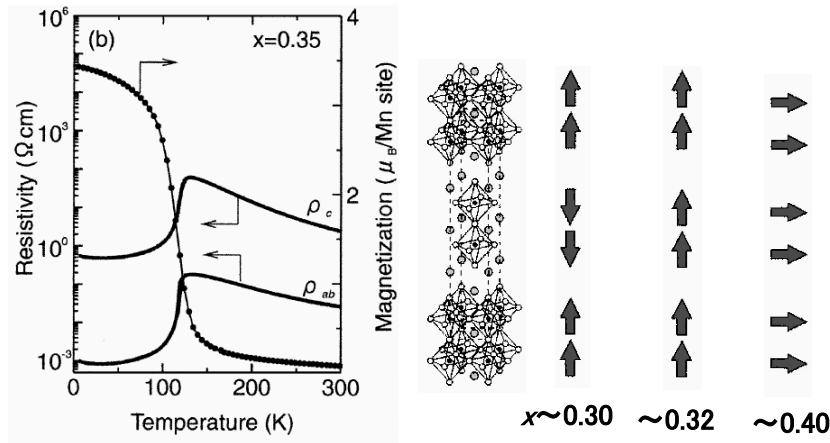


図 4.1: (左) $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.35$) 結晶における異方的電気抵抗率 ρ_{ab} 、 ρ_c および磁化 M の温度依存性。(右) $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0.30, 0.32, 0.4$) 結晶の結晶構造および磁気構造 [8]。

では ab 面内方向を向いている (図 4.1 右)。しかし $x=0.3$ および $x=0.4$ 結晶は磁気構造がやや複雑で、 $x=0.3$ 結晶では MnO_2 層間でスピンの反平行に結合する (図 4.1 右 $x \sim 0.30$) 温度領域が存在し、 $x=0.4$ 結晶は完全にスピンの平行でなくわずかに (6.3° 程度) スピンキャントしている [13]。今回はスピンの完全に一方向に揃った強磁性を示すと考えられる $x=0.33, 0.36, 0.38$ 結晶について Hall 効果の測定を行なった。

4.3 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 結晶における Hall 効果

4.3.1 Hall 効果

Hall 効果とは、板状の導体の x 軸方向に流れる電流 J_{xx} に垂直な方向 (z 軸方向) に磁場 B_z を印加したとき、磁場と電流の外積方向 (y 軸方向) に電位差 V_{xy} が生じる現象である (図 4.2)。 x 軸方向に速さ v で流れる電荷 q を持った粒子は y 軸方向に Lorentz 力

$$F_L = -qvB_z \quad (4.1)$$

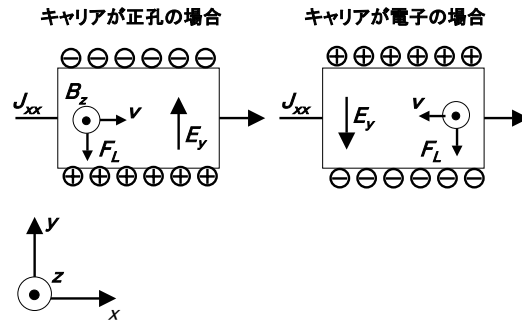


図 4.2: 導体における Hall 効果。導体中を運動するキャリアは磁場によって Lorentz 力 F_L を受ける。キャリアが正孔か電子でも F_L の向きは変わらないため、誘起される電場の向きはキャリアの符号によって変わる。

を受ける。この力によって試料の両端に電荷分極が生じ y 軸方向に電場 E_y が発生する。電荷が y 軸方向の電場から受ける力 qE_y と Lorentz 力 $F_L = -qvB_z$ がつりあう定常状態 ($F_L + qE_y = 0$) では

$$E_y = vB_z \quad (4.2)$$

の関係が成り立つ。電流密度 $J_{xx} = nqv$ (n はキャリア密度) を用いて Hall 抵抗率 ρ_{xy} は

$$\rho_{xy} = \frac{E_y}{J_{xx}} = \frac{vB_z}{nqv} = \frac{B_z}{nq} \quad (4.3)$$

と書ける。Hall 係数 R_H を磁場に対する ρ_{xy} の傾きで定義すると

$$R_H \equiv \frac{\rho_{xy}}{B_z} = \frac{\frac{B_z}{nq}}{B_z} = \frac{1}{nq} \quad (4.4)$$

となり、伝導に寄与する電荷の符号と密度を与える。

強磁性体中の Hall 効果 [14]

強磁性体中において ρ_{xy} の印加磁場 H 依存性は

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

と書ける。ここで M は試料の磁化、 N は試料の形状で決まる反磁界係数である (針状試料 ~ 0 , 平面状試料 ~ 1 , 今回の測定で用いた板状試料 ~ 0.8)。第一項は上記の古典的なローレンツ力で説明される正常項である。 R_H の符号から電気伝導に寄与するキャリアの符号が、絶対値からキャリア濃度を求めることができる。

第二項は量子力学的な効果からくる異常項である。 R_s は様々な理論によって説明されているが、そのうちの代表的なものを説明する。一つは Kapulus-Luttinger らによるバンドモデル的な取り扱いである。古くから R_s を説明する理論として伝導電子のスピンとその軌道の相互作用を古典的に取り扱う方法が提唱されていたが、Kapulus-Luttinger はさらにエネルギーバンドを考えに入れることで R_s を説明した。まず電荷を運ぶのは d 電子であるとし、 d 電子が周期ポテンシャル中を動く時の摂動としてスピン-軌道相互作用エネルギーと電場エネルギーを考える。摂動によって k の軌道状態の d 電子が n バンドから異なるバンド n' に遷移するという効果を取り入れることにより

$$R_s = \gamma \rho_{xx}^2 \quad (4.6)$$

という式を導き出した。ここで ρ_{xx} は通常の電気抵抗率であり、あらゆる方向に等方的であると仮定した。 γ には n バンドと n' バンド間のエネルギー間隔、 (n, k) 状態の電子の電流方向への流れ速さの平均とその状態の平衡分布からのずれの積が含まれている。

もう一つは Kondo による局在モデル的な取り扱いである。 s - d 交換相互作用によって伝導電子である s 電子が k の軌道状態から k' 状態へ遷移する際、局在電子である d 電子は m の軌道状態から m' 状態へ遷移するとする。そしてこれらの遷移を引き起こす s - d 交換相互作用として

$$F_0 S_n \sigma + \frac{i}{2} F_1 L_n (k \times k') \quad (4.7)$$

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

$$\rho_{xy} \propto \langle \delta I^3 \rangle \quad (4.8)$$

で表されることを示した。 $\langle \delta I^3 \rangle$ は n 番目の電子の磁化 I_n と系の磁化の平均 $\langle I \rangle$ の差の 3 乗である。2 つの理論は共に低温でほぼ完全にスピン整列した状態 (強磁性金属状態) で $R_s \rightarrow 0$ を与える。

4.3.2 Hall 係数の導出方法

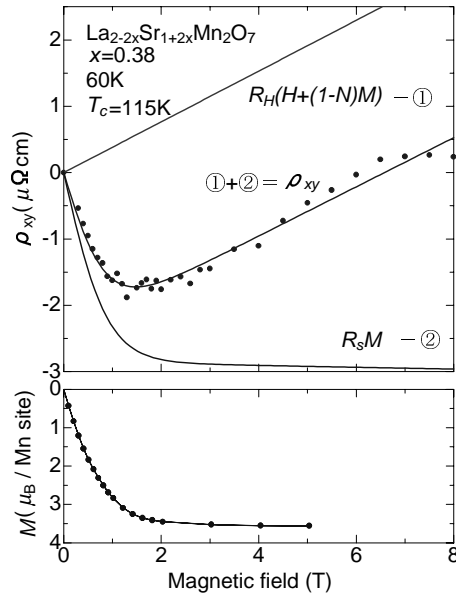


図 4.3: Hall 係数の導出方法。 M - H 曲線 (下段) を利用し ρ_{xy} - H 曲線 (上段) を ①(R_H に依存) と ②(R_S に依存) に分離することにより R_H と R_S を求めることができる。

各温度における ρ_{xy} -印加磁場 H 曲線から、正常 Hall 係数 R_H および異常 Hall 係数 R_S を求める方法について説明する。一般に強磁性体中で ρ_{xy} は (4.5) 式で与えられる。この式から ρ_{xy} (上段) と M (下段) を H の関数として表すことによって R_H および R_S を求めることができる。図 4.3 に ρ_{xy} および M の H 依存性を示す。まず実際に M の H 依存性を測定し、 M を H の関数として求める。求めた M - H 曲線を (4.5) 式に代入し ρ_{xy} を H だけの関数として表す。その式に係数 R_H および R_S を 2 変数として最小自乗法を適用することにより R_H および R_S が計算される。ただしここで一つ問題があった。それは M - H 曲線と ρ_{xy} - H 曲線の変曲点 (M - H 曲線でいうと M が飽和する点、 ρ_{xy} - H 曲線でいうと極小点) が温度によっては一致しないという問題である。そこで今回は 2 通りの方法を用いて ρ_{xy} を求めた。一つはここで説明した方法である。もう一つは変曲点の違いが M と ρ_{xy} を測定した試料の N の見積もりにあるとし、(4.5) 式の N も変数として取り扱うという方法である。結果を示す際には前述の方法で求めた値を黒丸、後述の方法で求めた値を白丸で表すことにする。

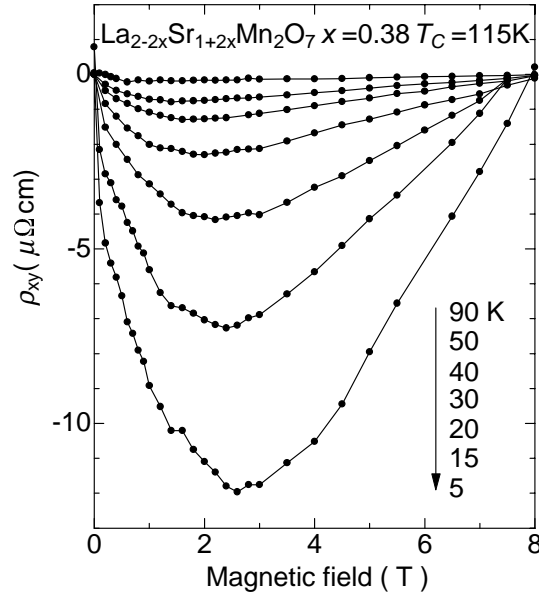


図 4.4: $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.38$) 結晶における強磁性転移温度 T_c ($= 115\text{K}$) 以下の各温度での Hall 抵抗率 ρ_{xy} の温度依存性。

4.3.3 実験結果

正常 Hall 効果

図 4.4 に $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0.38$) 結晶の T_c ($= 115\text{K}$) 以下の温度における Hall 抵抗率 ρ_{xy} の印加磁場 H 依存性を示す。まず正常項からの寄与について説明する。磁化 M が飽和した領域では R_s を含む異常項は一定値をとるため、 ρ_{xy} - H 曲線における高磁場側での振る舞いは R_H を含む正常項からの寄与が効いており、 ρ_{xy} の H に対する傾きが R_H を表している。 ρ_{xy} の H に対する傾きが正であることからキャリアが正孔であることがわかる。傾きの温度依存性を見てみると低温に向かうほど大きくなっていく。つまり R_H は低温に向かうほど大きくなる温度依存性を持っているということである。上記の方法から求めた R_H の温度依存性を図 4.6(左) に示す。温度は強磁性転移温度 $T_c = 115\text{K}$ で規格化した。右軸はパラボリックバンドを仮定して求めた Mn サイトあたりのキャリア数である。その値は 5K において約 0.03 (hole/Mn site) であり、仕込み組成から予想されるホールドーピング $x = 0.38$ とは一致していない。3 次元的な結晶構造を持つ $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.40 \leq x \leq 0.47$) 結晶においてはキャリア数にほとんど温度依存性はなく、また同様にキャリア数を見積もると 1 (hole/Mn site) 程度であり (図 4.6(右)) [12]、 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0.38$) 結晶における場合と異なっている。この原因としては測定の際に完全な ab 面// H が得られてい

ない、もしくは $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0.38$) 結晶のバンド構造が単純なパラボリックバンドとは大きく異なるため、このキャリア数の求め方が全く当てはまらないのではないかと考えられる。

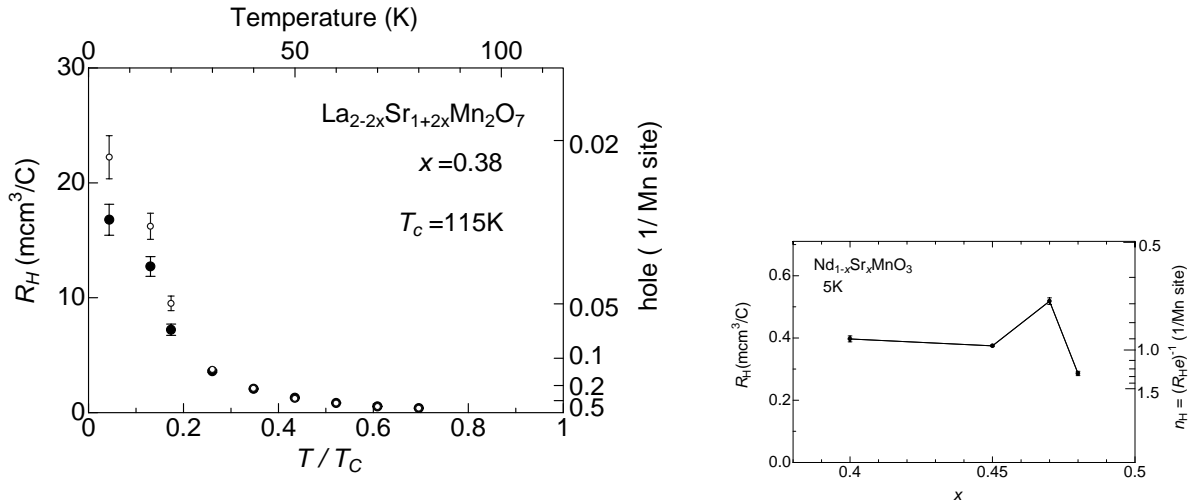


図 4.5: (左) $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0.38$) 結晶における正常 Hall 係数 R_H の温度依存性。温度は強磁性転移温度 T_c ($= 115\text{K}$) で規格化した。右軸はパラボリックバンド近似から見積もった Mn サイトあたりの正孔数。(右) $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.40 \leq x \leq 0.47$) 結晶の 5K における R_H (左軸) および Mn サイトあたりの正孔数 (右軸) のホール濃度 x 依存性 [12]。

異常 Hall 効果

次に異常項からの寄与について説明する。 ρ_{xy} - H 曲線の低磁場側で観測される H の増加に対する ρ_{xy} の減少は R_s を含む異常項からの寄与が大きく効いている。低温に向かうにつれ減少の度合いが大きくなることから、 R_s は低温に向かって増大する温度依存性を持っていることがわかる。図 4.6 に $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0.38$) 結晶における上記の方法で求めた R_s の温度依存性、および電気抵抗率 ρ_{xx} の温度依存性を示す。Kaplus-Luttinger の理論においては、 R_s は ρ_{xx} の 2 乗に比例すると考えられている (4.6 式)。しかし ρ_{xx} は 50K で極小値を持つのに対し、 R_s は 90K から低温に向かって上昇し続ける。すなわち R_s は ρ_{xx} のべき乗では表すことができない。また Kondo の理論によれば ρ_{xy} は磁化が飽和に近づく程ゼロに近づく。つまり単純な強磁性体は基底状態で R_s がゼロになるはずである。しかし単純な強磁性であると考えられている $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0.38$) 結晶の R_s の温度依存性はこれに当てはまらない。これに対し $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.40$) 結晶における R_s は ρ_{xx} が減少するのに伴って減少していく (図 4.6 右) [12]。つまり $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0.38$) 結晶における異常 Hall 効果は 3 次元的結晶構造を持つペロブスカイト型 Mn 酸化物 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.4$) 結晶とは異なる機構によって発現していると考えられる。

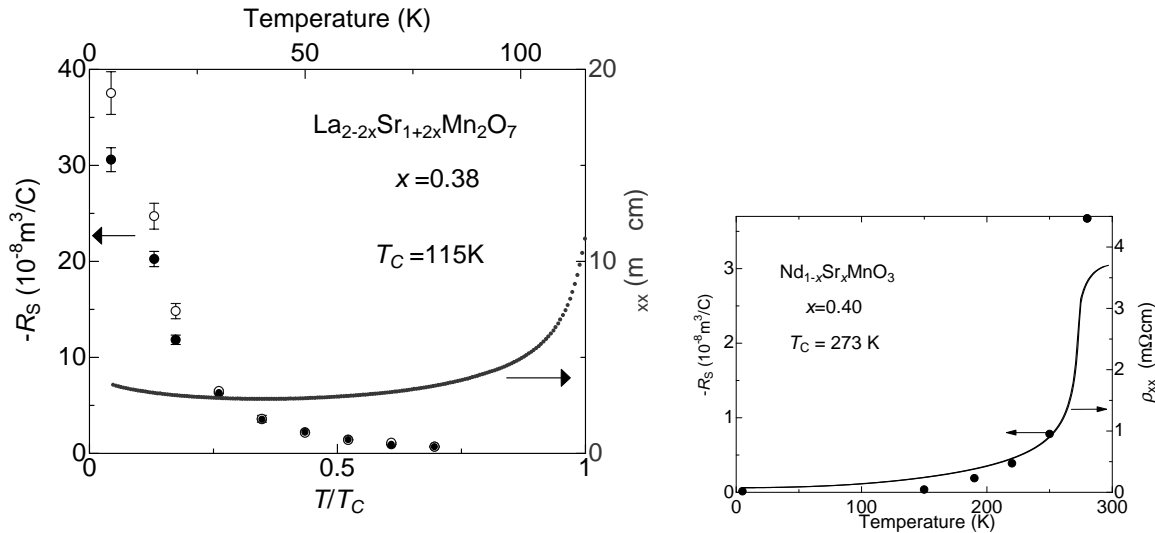


図 4.6: $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.38$) 結晶における異常 Hall 係数 R_s (左軸) および電気抵抗率 ρ_{xx} (右軸) の温度依存性 (左図)。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.4$) 結晶における電気抵抗率 ρ_{xx} 、磁化 M (左軸) および異常 Hall 係数 R_s (右軸) の温度依存性 [12]。

$x = 0.33, 0.36$ 結晶における Hall 係数

同様の方法で求めた層状 Mn 酸化物の他の組成 ($x = 0.33, 0.36$) における R_H および R_s を図 4.7 に示す。 $x = 0.38$ 結晶と同様に R_H 、 R_s 共に低温に向かって増加する温度依存性を持っている。

このように層状 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0.33, 0.36, 0.38$) 結晶において低温に向かうほど増大する異常 Hall 係数 R_s を観測した。3 次元ペロブスカイトと異なる R_s の振る舞いの原因はスピン状態と関係しているのではないかと考え、 $x=0.33, 0.36, 0.38$ 結晶について低温低磁場下で磁化測定を行った。その結果について次節で述べる。

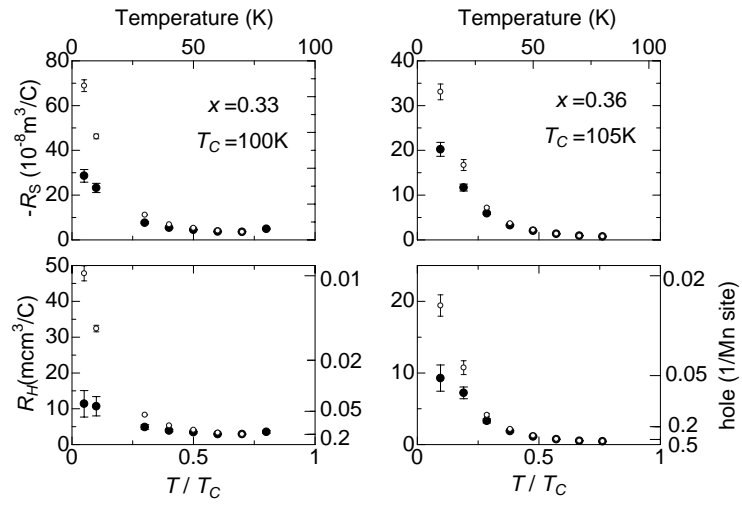


図 4.7: $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 結晶 ($x = 0.33$ (左), 0.36 (右)) における R_s (上段) および R_H (下段) の温度依存性。

4.4 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 結晶における低温相の磁性 - スピングラス相

$\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0.33, 0.36, 0.38$) 結晶の磁性をより詳しく調べるために低温低磁場で磁化測定を行った。その結果、低温相は単純な強磁性相ではなくスピングラス相であることを示唆する結果が得られた。本節ではその実験結果およびスピングラスに関して説明する。

4.4.1 スピングラス

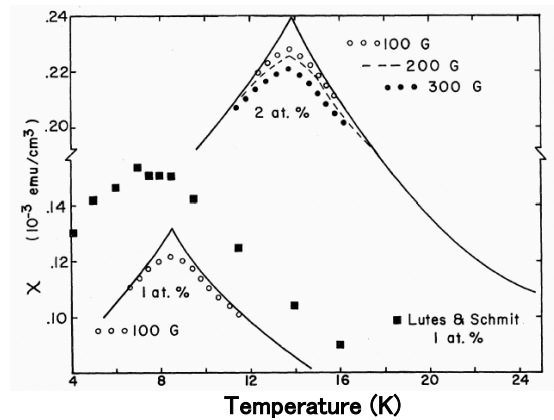


図 4.8: 希薄金属合金 AuFe (Fe 1 % と 2 %) における磁化率の温度依存性。測定磁場をゼロに外挿すると磁化率は鋭いカスプを示す [15]。

スピングラスとはお互いに異なる磁気モーメント間の相互作用が競合している磁気構造である。そこでは強磁性や反強磁性のような長距離秩序は存在せず、スピンはランダムな方向に凍結している [16]。スピングラスの研究は 1972 年に Cannella と Mydosh が希薄金属合金 AuFe の交流帯磁率がある温度で鋭いカスプを示すことを発見したことに端を発する (図 4.8) [15]。観測されたカスプの鋭さからスピンの磁場に対する応答を妨げる相互作用による新しい相転移ではないかと期待された。それを説明する理論として、1975 年に Edwards と Anderson によって強磁性相互作用と反強磁性相互作用がランダムに存在する磁性体における相転移としての理論 (E-A 理論) が提唱された。希薄合金 AuFe において、一つの鉄原子のスピン S_i は Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY) 相互作用によって別の鉄原子のスピン S_j に作用する。その交換相互作用の値 J_{ij} は

$$J_{ij} \propto \frac{1}{r_{ij}^3} \cos(2k_F r_{ij}) \quad (4.9)$$

と書ける。ここで r_{ij} は i 番目と j 番目の原子間の距離、 k_F は伝導電子のフェルミ波数である。鉄原子は空間的にランダムに分布していることから J_{ij} は正負いずれの値もとりうる。Edwards と Anderson はこのような相互作用のランダムネスがこの相転移の本質であると、次のような理論模型を考えこの相転移を説明した。まず結晶の各格子点にイジングスピンが存在し、交換相互作用 J_{ij} が隣接スピン間だけに働き、ハミルトニアン H が

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_i S_j \quad (4.10)$$

で表せる系を考える。 $\langle i,j \rangle$ は最隣接原子間のみ和を取ることを表す。このとき J_{ij} はガウス分布に従うとする。スピングラスに対応するのは平均値が分散に比べ十分小さい、 J_{ij} がランダムな値をとる場合である。このように相互作用がランダムな系を、レプリカ法と呼ばれる統計力学的手法を用いることにより強磁性体のような均一系に帰着させ、平均場的に取り扱うことによりスピングラス相転移の描像を示した。

スピングラスは実験的に以下のような振る舞いが観測されている。

(1) 熱力学量の温度変化

- 磁化率がある温度 T_g で鋭いカスプを示す。
- 非線形磁化率が T_g で発散する。
- 比熱が T_g よりわずかに高い温度で幅広いピークを持つ。

(2) 低温相においてはスピンのそろい方に空間的な規則性がない。

(3) T_g 以下の温度で不可逆性、履歴現象が見られる。

(4) T_g 近傍から低温にかけて遅い緩和現象が見られる。

- 磁場中冷却後、磁場を切ると残留磁化が緩やかに緩和していく。
- 交流磁化率のカスプが測定周波数が大きくなるほど鈍り、ピーク温度は高温にシフトする。

また、スピングラスが持つ自由エネルギーの多谷構造についても紹介しておく。強磁性体の低温秩序相における自由エネルギーを一様磁化 m の関数として表すと、図 4.9(左) に示すような 2 谷構造となる。2 つの極小状態では全スピンがお互いに逆転している。一方、スピングラスにおいては自由エネルギーは多数の局所的極小 (極小) 状態を持つ (図

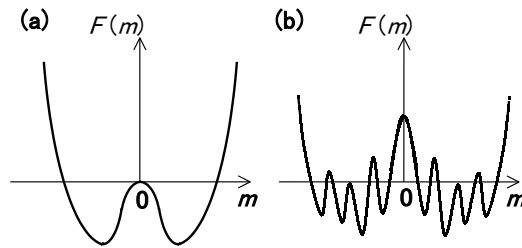


図 4.9: 自由エネルギー F の一様磁化 m 依存性 (a) 強磁性体の低温相の 2 谷構造。 (b) スピン間相互作用にランダムネスが存在する系の多谷構造。

4.9(右))。しかも、それぞれの極小状態からより低い極小状態へ移る際の自由エネルギーの障壁が十分高いため、系がいったんある谷に落ち込むともはやほかの谷に移れなくなり、自由エネルギー最小の状態 (絶対安定状態、秩序相) には到達できない。そのためスピングラスの相転移ではスピンはある方向に凍結し、またこのような多谷構造がスピングラス物質が示す履歴現象の原因となる。

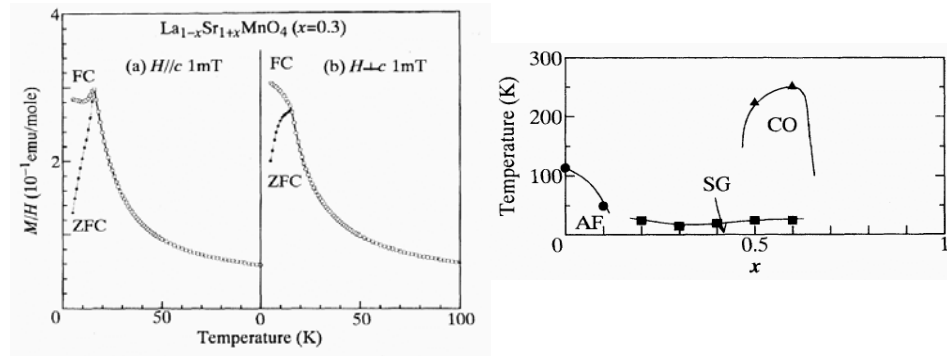


図 4.10: (左) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ ($x = 0.3$) 結晶における異方性を考慮した磁場中冷却 (FC) 磁化率とゼロ磁場中冷却 (ZFC) 磁化率の温度依存性。低温でスピングラスに起因すると考えられる履歴依存性が見られる。(右) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ 結晶における電子相図。AF は反強磁性相、CO は電荷整列相、SG はスピングラス相。0.2 \leq x \leq 0.6 の組成でスピングラス相が存在する [7]。

ペロブスカイト型 Mn 酸化物においては 2 次元的な結晶構造を持つ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ でスピングラス相が観測されている。図 4.10 に $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ ($x = 0.3$) 結晶における異方性を考慮した磁場中冷却 (FC) 磁化率とゼロ磁場中冷却 (ZFC) 磁化率の温度依存性を示す。FC の場合に比べ ZFC の場合の磁化率は低温で小さな値を示す。この履歴現象はスピングラスに起因していると考えられている。スピングラス相は $0.2 \leq x \leq 0.6$ の組成で観測されている (図 4.10 右)。ペロブスカイト型 Mn 酸化物は強磁性的二重交換相互作用と反強磁性的超交換相互作用を持っており、これらの競合でスピングラス相が発現したのではないかと考えられている [7]。

4.4.2 実験結果

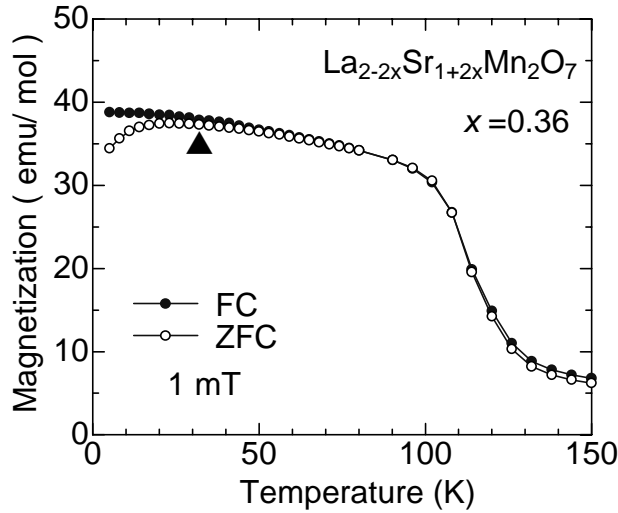


図 4.11: $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.36$) 結晶における磁場中冷却 (ZFC) 磁化とゼロ磁場冷却磁化 (ZFC) の温度依存性。 T_g はスピングラス相転移温度。

磁化の温度依存性

図 4.11 に $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.36$) 結晶の磁場中冷却 (FC) 磁化 (黒丸) とゼロ磁場冷却 (ZFC) 磁化 (白丸) の温度依存性を示す。印加磁場は弱磁場である 1mT である。2つの場合を比較すると、40K 以上においては磁化は同じ振る舞いを示している。しかし低温では FC の場合に比べ、ZFC の場合はより小さな磁化の値を示した。通常の強磁性体であれば自由エネルギー F は図 4.9(左) に示すような 2 谷構造を持ち、今回観測されたような履歴現象は示さないはずである。すなわちこの系の F は図 4.9(右) に示すような多谷構造を持っていると考えられる。つまりゼロ磁場で冷却した場合は系の自由エネルギーは真の安定状態ではなく局所的な準安定状態 (磁化 m 小) に落ち込み、磁場中冷却の場合は真の安定状態 (磁化 m 大) に落ち込んだため、履歴現象が観測されたと考えられる。

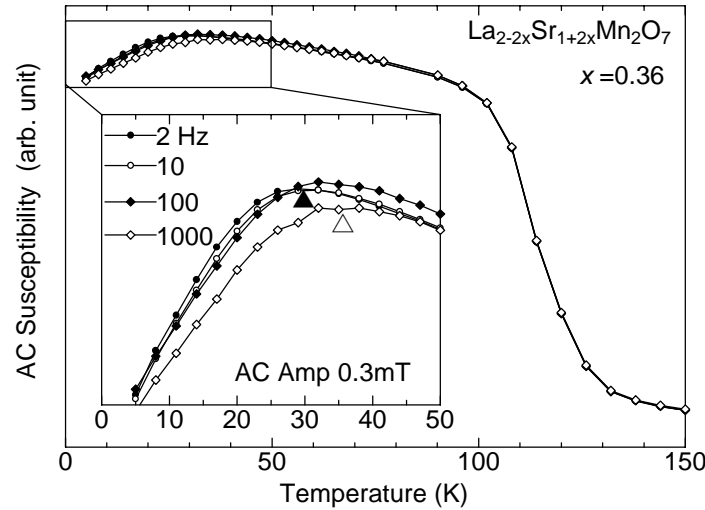


図 4.12: $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.36$) 結晶における交流帯磁率の周波数依存性。●は 2Hz、○は 1000Hz の場合の転移温度。

交流帯磁率の周波数依存性

図 4.12 に $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.36$) 結晶における様々な周波数 (2,10,100,1kHz) での交流帯磁率の温度依存性を示す。低温で交流帯磁率に周波数依存性が観測された。低温で周波数が大きくなるにつれ交流帯磁率の値は減少し、また交流帯磁率は減少に転じる温度が周波数が増加するにつれて高温側にシフトした。これらの振る舞いは系の緩和時間が低温に向かうにつれ増大したためではないかと考えられる。そのため周波数が増大するにつれ測定時間 ((周波数)⁻¹) が緩和時間より短くなりスピン反転が磁場反転に追いつけなくなったため帯磁率は小さな値を示すようになり、周波数が大きいほどより高い温度で測定時間が緩和時間を超えるため周波数が増大するごとに転移点が高温にシフトしたのではないかと考えられる。

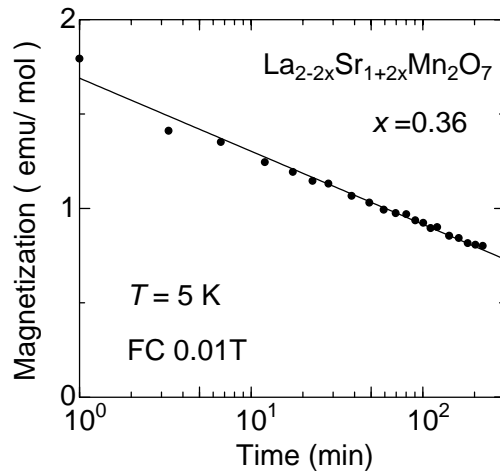


図 4.13: $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.36$) 結晶における残留磁化の時間依存性。測定は磁場中冷却 (10mT) 後磁場を切った時点から開始した。

磁化緩和の時間依存性

図 4.13 に $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.36$) 結晶における 5K での残留磁化の時間依存性を示す。10mT の磁場を印加しながら 5K まで冷却した後磁場を切り、ゼロ磁場にした時間を基準とし残留磁化の時間依存性を測定した。通常の強磁性体であれば磁化は単純な指数関数的に緩和するはずであるが、この物質においては対数関数的な緩和が観測された。これは準安定状態にある系がエネルギー障壁を越えながらゆっくり緩和していく過程を表していると考えられる。

磁化測定の解釈と $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ の磁気相図

$\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.33, 0.36, 0.38$) 結晶における磁化測定を行ったところ、次の 3 つの特徴的な振る舞いが観測された。

- 磁化が冷却過程に依存した振る舞いを示す (履歴現象)。
- 交流帯磁率が低温で周波数依存性を持つ (遅い緩和現象)。
- 磁場中冷却後磁場を切ると、残留磁化が時間に対し対数関数的に緩和する (遅い緩和現象)。

これらの実験結果はスピングラス物質に特有な現象であり、 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.33, 0.36, 0.38$) 結晶の低温領域でスピングラス相が存在することを示唆している。ス

ピングラス相は強磁性相互作用と反強磁性相互作用の競合によって生じると考えられているが、ペロブスカイト型 Mn 酸化物は二重交換相互作用と超交換相互作用という形でこの2つを持っている。今回実験に用いた強磁性 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.33, 0.36, 0.38$) からわずかに組成がずれた $0.4 \leq x$ の組成において反強磁性相が存在することから、強磁性相において強磁性相互作用と反強磁性相互作用は拮抗しているのかもしれない。また2次元的な結晶構造を持つ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ 結晶においてスピングラスが観測されていることから、低次元結晶構造が相互作用のフラストレーションを生じやすくしている可能性もある。

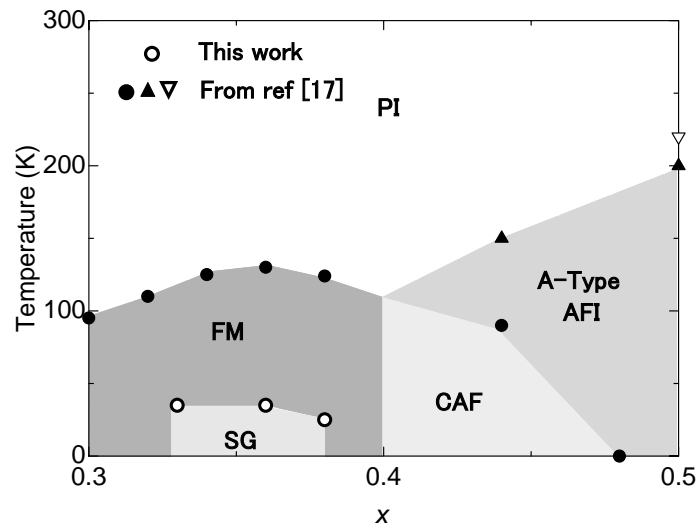


図 4.14: $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 結晶の磁気相図。PIは常磁性絶縁体、FMは強磁性金属、SGはスピングラス、CAFはカント反強磁性、A-TypeAFIはA型反強磁性絶縁体を表す。黒丸は強磁性転移温度、黒三角は反強磁性転移温度、白逆三角は電荷整列転移温度、白丸は今回観測したスピングラス転移温度。

また交流帯磁率 (2Hz) の温度微分が変化する点をスピングラス転移温度 T_g として定義し、新たに書き込んだ相図を図 4.14 に示す。黒点が今までにわかっている転移点、白丸が今回新たに発見したスピングラス転移点である。

4.5 本章のまとめ

$\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0.33, 0.36, 0.38$) 結晶の強磁性を示す温度領域において、 ab 面内方向の Hall 係数を測定し以下のような結果を得た。

- 正常 Hall 係数 R_H の符号は正 (キャリアは正孔) であり、低温に向かって増大していく。パラボリックバンドを仮定しキャリア密度を見積もったところ、5K において Mn サイト当たり約 0.03 (hole/Mn site) 程度である。
- 異常 Hall 係数 R_s は T_c 近傍から低温に向かって増大していく。

$\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0.33, 0.36, 0.38$) 結晶の低温低磁場の測定を行い以下のような結果を得た。

- 低温で磁化の履歴依存性や緩い緩和現象が観測された。これは低温相がスピングラスであることを示している。

今回観測された異常 Hall 効果の機構はまだ良くわかっていない。以下に現時点で考えられる異常 Hall 効果の原因について、低温磁気測定の結果をふまえて考察する。

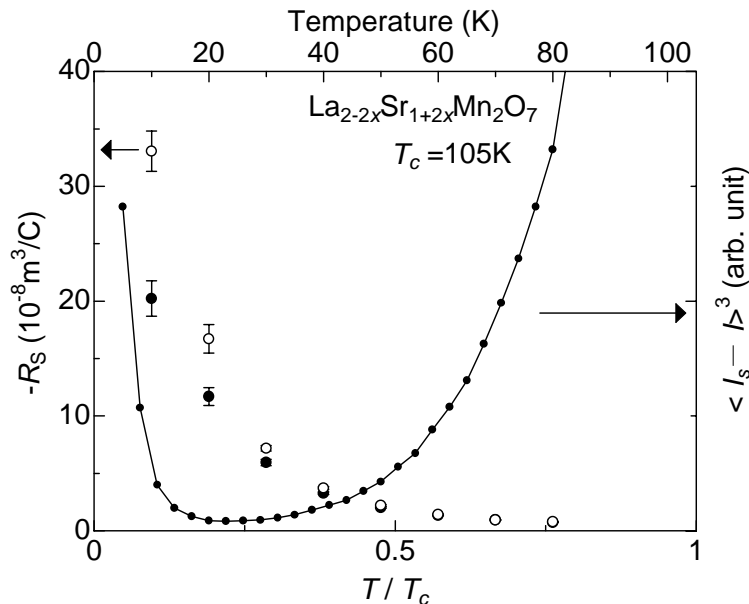


図 4.15: $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.36$) 結晶における異常 Hall 係数 R_s および $(I_s - I)^3$ の温度依存性。ここで I_s は 5K における磁場中 (10mT) 冷却磁化率、各温度における I はゼロ磁場冷却磁化率 (図 4.11 参照) を表す。

低温相がスピングラスであるということは、磁化が完全に飽和していないということである。つまり Kondo 理論による説明が可能ではないかと考えられる。Kondo 理論によ

ると R_s は飽和磁化とその温度における磁化の差の 3 乗に比例する。そこで 5K における磁場中冷却磁化率を飽和磁化 I_s 、ゼロ磁場冷却磁化率を各温度における磁化 I とみなし Kondo 理論との比較をおこなった (図 4.15)。温度が低温に向かうにつれ $(I_s - I)^3$ は、スピングラス転移温度より低温の 15K 近傍で急激に増加する振る舞いを示した。しかし温度が低温に向かうにつれての R_s の増加は $(I_s - I)^3$ の場合に比べると緩やかである。結局スピングラスを考慮しても Kondo 理論では今回観測された異常 Hall 効果を完全に説明できるとはいえない。

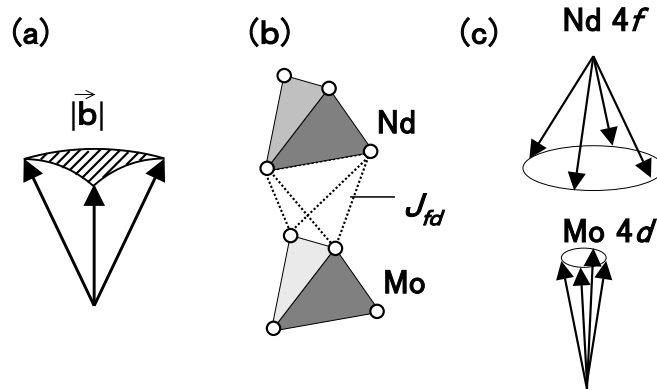


図 4.16: (a) スピカイラリティーとそれが作る仮想磁場。(b) $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 結晶において Nd および Mo はそれぞれ四面体を形成している。(c) 各サイトにおけるスピンベクトルの始点を同じにすると図のようなアンブレラ構造になっている [18]。

低温に向かうにつれて増加する R_s は、低温においてスピ構造に幾何学的なフラストレーションを持つ強磁性パイロクロア型モリブデン酸化物 $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ においても観測されている [18]。最近、スピカイラリティーが仮想磁場 $\vec{b} = \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \times \mathbf{S}_3$ を作り出し (図 4.16(a))、それが実際の磁場と同じように働き伝導電子に影響を与えるため R_s が低温で大きな値を持つという理論が提唱されてる [19]。パイロクロア構造の中で Nd と Mo は図 4.16(b) のような四面体配位をとり、それぞれのサイトのスピンは四面体の中心方向に 2 本入って 2 本出る向き (two-in, two-out) になっており、スピンベクトルの始点を同じにすると図 4.16(c) に示すような単純なフェリ構造ではなくアンブレラ構造と呼ばれる複雑な構造になる。このような幾何学的スピフラストレーションがスピカイラリティーにより仮想磁場を作り出し、それを感じながら伝導電子が動くことが異常 Hall 効果の原因であると考えられている。4.4 で述べたように $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 結晶において、低温相がスピングラスであることを示唆する結果が観測された。スピングラス相にフラストレーション系と同様の効果があるため低温で異常 Hall 効果が観測されるのではないかと考え

られる。

また、Mn $3d$ 軌道の e_g 電子は $x^2 - y^2$ と $3z^2 - r^2$ という2つの軌道自由度を持っているが、 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 結晶の強磁性相においてこの2つの軌道が線形結合した複雑な軌道が存在し、3次元系とは異なる強いスピン-軌道相互作用を持つことが異常 Hall 効果の原因ではないかとも考えられる。

第5章 Bサイト置換(Cr置換)効果

5.1 はじめに

先に述べたようにペロブスカイト型 Mn 酸化物において Mn は電気伝導および磁性に関して重要な役割を担う。もし Mn(B サイト) を他の遷移金属で置換すれば、物質の性質は大きく変わることになる。例えば電荷整列絶縁体 Mn 酸化物に Cr 置換を行なうと金属相が出現するという報告がなされている。例として $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 結晶の Mn を Cr 置換した結晶における実験について述べる [20]。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.5$) 結晶は非常に強固な電荷整列相を示し、この電荷整列相を磁場で融解させようとすれば約 20T もの磁場が必要であり、またバンドフィリングを 0.1 変えた $x = 0.4$ 結晶においても電荷整列相がまだ存在する [21]。しかし Cr 置換を行なうと Cr を核とした強磁性クラスターが出現し、強磁性クラスターを介したパーコレーション的な伝導が起こる。この物質は電荷整列絶縁体相と強磁性金属相の相分離という観点からも注目を集めている。その他の B サイト置換の例としては、二次元的結晶構造を持つ反強磁性絶縁体 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ 結晶の Mn サイトを Ru 置換すると強磁性を発現させることができることが報告されている [22] [23]。

今回 B サイト置換の対象とした物質の一つは層状反強磁性 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.55$) 結晶である。この物質は 220K 以下で A タイプと呼ばれる層状反強磁性 (強磁性層が反強磁性的に積層している (図 5.1)) であり、また Mn $3d$ の $x^2 - y^2$ 軌道が ab 面内方向に整列し、その軌道整列の影響で電気抵抗率は大きな異方性を持つことが知られている [24]。このように電荷整列は存在しないが軌道整列は存在する物質に不純物置換をおこなった場合、電荷軌道整列物質の場合と同じように金属相が出現するのか、それとも全く別の現象が生じるのか興味を持たれる。

また軌道整列や電荷整列が起こらない強磁性体にも B サイト置換をおこなった。この強磁性体に対する B サイト置換では、多結晶における粒界を利用したトンネル磁気抵抗 (Tunneling Magnetoresistance: TMR) と類似した現象が期待できる。TMR とは、2 つの強磁性金属層のスピンの配列によって伝導電子が層間の絶縁障壁をすり抜ける確率が変化することに起因して発現する磁気抵抗効果である。多結晶における TMR は強磁性グレイン間の粒界をトンネル障壁として利用することにより生じる。この場合グレイン間のスピンの配列が低磁場で揃う (ソフトな強磁性体である) ことから、低磁場で大きな磁気抵抗が得られる [25]。磁性体に Cr 置換を行なうと、置換された Cr が強磁性ドメイン間の結合を断ち切ることで低磁場で大きな磁気抵抗を発現させる効果が期待できる。今回は単に強磁性体であるだけでなく擬 2 次元的な結晶構造を持つ $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.35$) 結晶 (Hall 測定

を行った物質系)を母物質とし、Cr置換が擬2次元強磁性体に与える影響を磁場下での電気抵抗率および磁化の測定から調べた。

5.2 Mn酸化物結晶中のCr

3d遷移金属の中で電荷整列相への置換効果が最も顕著なのがCrであること [26]、およびCrとMnの平均イオン半径が同程度 (Cr^{3+} :0.615Å, Mn^{3+} :0.645Å [27]) のため固溶が比較的容易であることからBサイト置換をおこなう物質としてCrを選んだ。Crは結晶中では $\text{Cr}^{3+}(t_{2g}^3 e_g^0)$ として存在する。Crイオンの e_g 軌道はMnイオン e_g 軌道よりエネルギー準位が高いためCrサイトには e_g 電子が飛び移れない。そのため結晶中には空の e_g 軌道がランダムに存在することになる [20]。またMnイオンとCrイオン間のスピン結合は反強磁性的である [28]。

Cr置換を行なったとき結晶中のMnサイト当たりの平均ホール濃度 x' はどう変化するか考えてみる。Mnサイト当たりのCr置換量を y とすると、Crサイトには電子が飛び移れないため電子の動ける領域が $1 - y$ になると考えられる。またCrは Mn^{3+} と置き換わるため Mn^{4+} すなわちホールの数 x は変わらない。よって x' は

$$x' = \frac{x}{1 - y} \quad (5.1)$$

となる。したがってBサイト置換にはランダムネスを導入すると同時に見かけ上のホール濃度が高まる効果があることに注意が必要である。電荷軌道整列物質ではホール濃度がほんの0.01ずれただけで強磁性金属相が出現したりするので、特にこのホール濃度のずれが問題となる。本研究では x' と実際に x が x' に等しいCrを置換していない結晶を比較し、今回の実験結果が単にホール濃度変化によるものではないことを確認した。

5.3 反強磁性 $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ 結晶における Cr 置換効果

5.3.1 A タイプ層状反強磁性 $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$

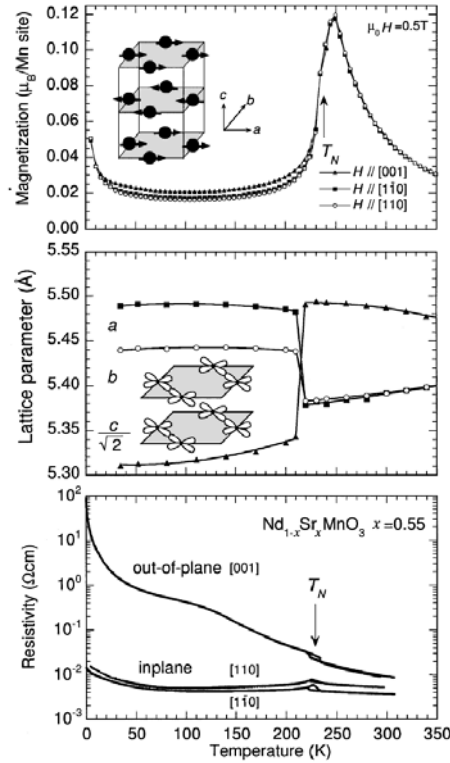


図 5.1: $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ 結晶における磁化 M (上段)、格子定数(中段)、および電気抵抗率 ρ (下段)の温度依存性 [24]。

図 5.1 に $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ 結晶の磁化 M 、格子定数および電気抵抗率 ρ の温度依存性を示す。 $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ 結晶は、225K 近傍で A タイプ反強磁性に相転移することが知られている [24]。A タイプ反強磁性とは、 ab 面内では強磁性的にスピンの向きが揃っており、 c 軸方向には反強磁性的にスピンの向きが揃った磁気構造である(図 5.1 上段挿入図)。反強磁性相において Mn $3d$ の $x^2 - y^2$ 軌道が ab 面内で軌道整列しており(図 5.1 中段挿入図)、軌道整列に伴い結晶格子が ab 方向に広がり c 軸方向に縮む。 ρ は磁気構造と軌道秩序を反映し ab 面内方向には金属的な伝導を、 c 軸方向には絶縁体的な伝導を示す(図 5.1 下段)。このように電荷整列は存在しないが軌道整列は存在する物質に対し Cr(不純物)置換を行なった場合、物質の性質がどのように変わるかを調べるのがこの実験の目的である。

5.3.2 $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 0.05$) 結晶の作製

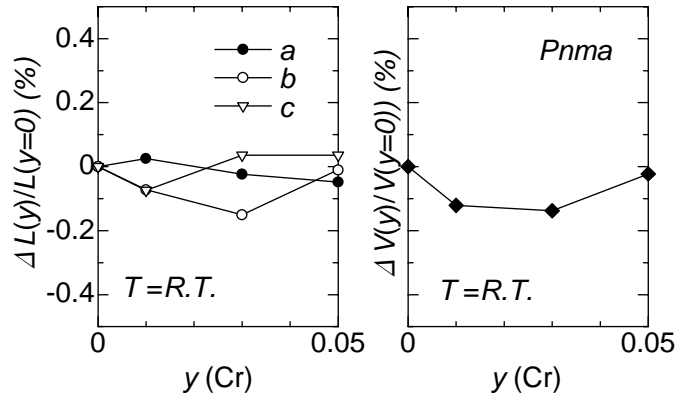


図 5.2: $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 0.05$) 結晶における室温での格子定数変化 $\Delta L/L$ および体積変化 $\Delta V/V$ の Cr 置換量 y 依存性。空間群は斜方晶 $Pnma$ 。 $a(y=0) = 5.38484(49)\text{\AA}$ 、 $b(0) = 7.76482(39)\text{\AA}$ 、 $c(0) = 5.38841(65)\text{\AA}$ 、 $V(0) = 225.3019\text{\AA}^3$ 。

浮遊帯域溶融法を用いて $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 0.05$) 結晶を作製した。 $y = 0.1$ になると溶融帯を保つのが困難で、上手く結晶化できなかった。作製した結晶の粉末 X 線回折パターンを測定し、Cr 化合物が析出していないことを確認した。Rietveld 法を用いて結晶構造を調べたところ、Cr 置換による格子定数の変化は 0.2 % 以下であった (図 5.2)。

5.3.3 実験結果

磁化の温度依存性

図 5.3(左) に $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y=0,0.01,0.03,0.05$) 結晶における磁化 M の温度依存性を示す。Cr 置換量 y の増加に伴って反強磁性相における印加磁場 0.5T に対する M の大きさが増大している。 $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y = 0.05$) 結晶の 5K および 30K における M の印加磁場 H 依存性を測定したところ (図 5.3(右)) 低磁場側でスピncyアント的な M の立ち上がりが観測された。母物質において存在する ab 面内方向の $x^2 - y^2$ の軌道整列が Cr 置換によって不安定になったため c 軸方向へのホッピングが回復し、二重交換相互作用によってスピncyが c 軸方向に傾きスピncyアント成分が発生したのではないかと

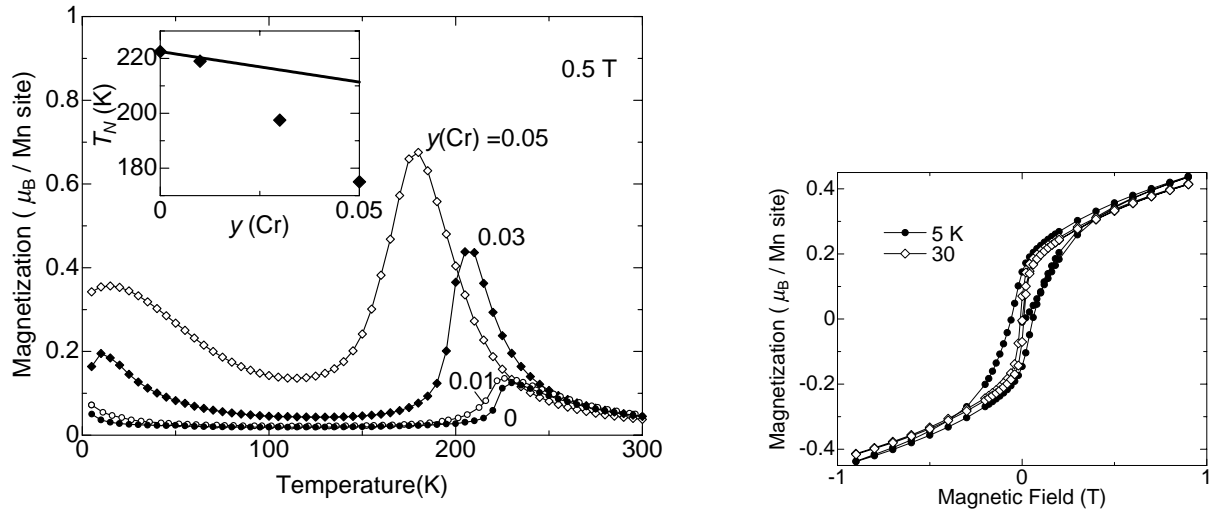


図 5.3: $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y=0, 0.01, 0.03, 0.05$) 結晶における磁化 M の温度依存性 (左)。挿入図は反強磁性転移温度 T_N の Cr 置換量 y 依存性。直線は $T_N^{(y)} = (1 - y)T_N^{(y=0)}$ 。 $y=0.05$ 結晶の 5K, 30K における M の印加磁場依存性 (右)。

考えられる。また Cr 置換量 y の増加に伴って 200K 近傍での強磁性的な立ち上がりが大きくなり、また反強磁性転移温度 T_N が低下した。 T_N は平均場近似の範囲内で

$$T_N = \frac{2zJ_{eff}S(S+1)}{3k_B} \propto zJ_{eff} \propto (1-y)z^{(y=0)}J_{eff} \quad (5.2)$$

と書ける。ここで z は隣接 Mn の配位数、 J_{eff} はスピン間の反強磁性的超交換相互作用、 S はスピン量子数、 k_B は Boltzmann 定数である。 z は Cr 置換によって $(1-y)z^{(y=0)}$ に減少する。挿入図中の直線は $T_N^{(y)} = (1-y)T_N^{(y=0)}$ 、 $T_N^{(y=0)} = 222.5\text{K}$ を表す。 T_N の減少が Cr 置換によって Mn の数が減ったこと、すなわち z が減ったことだけに依存するならば各 y における $T_N^{(y)}$ はこの直線に乗るはずである。しかし、その直線に乗っているといえるのは $y = 0.01$ 結晶のみで、 $y = 0.03, 0.05$ 結晶における T_N はそれより小さな値を示している。これは $y = 0.03, 0.05$ 結晶においては Cr 置換によって J_{eff} の大きさそのものが小さくなったことを示している。 $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ 結晶において観測させた Cr 置換による T_N の減少は、 z の減少だけでなく J_{eff} の減少による影響が大きいと考えられる。

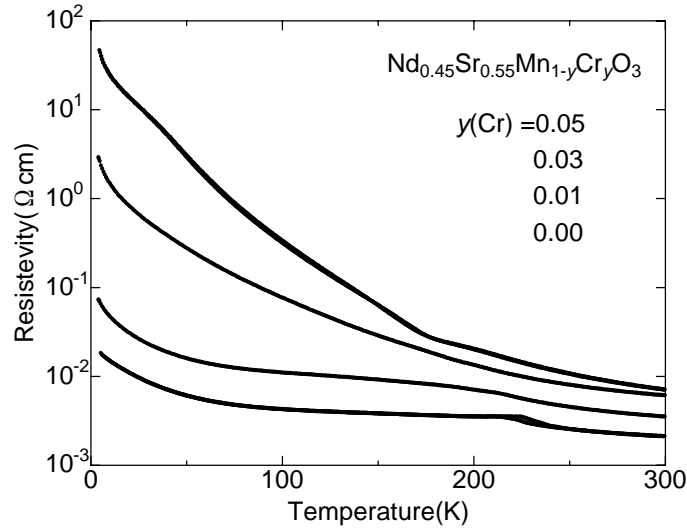


図 5.4: $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y=0,0.01,0.03,0.05$) 結晶における電気抵抗率 ρ の温度依存性。

電気抵抗率の温度依存性

図 5.4 に $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y=0,0.01,0.03,0.05$) 結晶における電気抵抗率 ρ の温度依存性を示す。全測定温度領域において、Cr 置換量 y の増加に伴う ρ の増加が観測された。特に T_N 以下で ρ は大きく増加した。これは M のスピncyント的な振る舞いから予想される c 軸方向への伝導の増加とは単純には一致していない。図 5.1 に示したように母物質の電気伝導には異方性があり、 c 軸方向の電気伝導は絶縁体的 (5K において約 $10^2 \Omega\text{cm}$) であるのに対し、 ab 面内方向の伝導は金属的 (5K において約 $10^{-2} \Omega\text{cm}$) である。Cr 置換により c 軸方向への伝導が増加したとしても、異方性を考慮していない今回の ρ の測定において観測されるのは c 軸方向より伝導の良い ab 面内方向の成分であると考えられる。つまり今回観測された Cr 置換量 y の増加に伴う ρ の増加は、Cr 置換量 y の増加に伴う ab 面内方向の ρ の増加を反映しているのではないかと考えられる。また、わずか 5% の不純物置換で ρ が 5K において 1000 倍以上にもなるのは、伝導の 2 次元性と関係しているのではないかと考えられる。

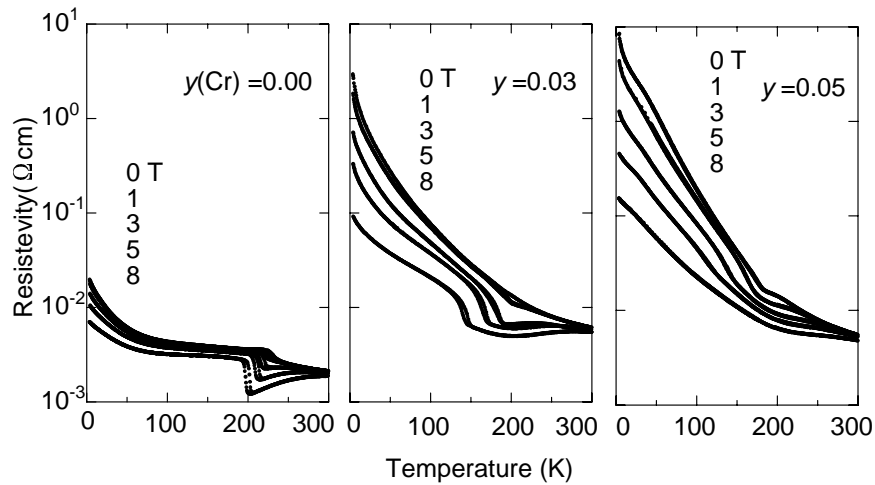


図 5.5: $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y=0, 0.03, 0.05$) 結晶における磁場下での電気抵抗率の温度依存性。

磁場下での電気抵抗率の温度依存性

図 5.5 に $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y=0, 0.03, 0.05$) 結晶における磁場下での ρ の温度依存性を示す。5K 近傍の低温側で観測される磁気抵抗の大きさが、同じ印加磁場で比較すると Cr 置換量の増加に伴って増加している。母物質の $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ における負の磁気抵抗効果のうち低温側で観測されるものは、磁場によって c 軸方向へスピンのキャントすることによる c 軸方向への伝導の増加と、 c 軸方向への伝導が増加することにより ab 面内方向の 2 次元的伝導が 3 次元的になるためであると考えられている [24]。Cr 置換を行なった結晶においてスピンキャント的な磁化の振る舞いが観測されていることから (図 5.3(右))、Cr 置換を行なった結晶は母物質と比べ磁場によって c 軸方向へのスピンの傾きやすいといえる。そのため Cr 置換を行なった結晶は磁場によって c 軸方向の伝導が増加しやすくなり、磁気抵抗が大きくなったと考えられる。

5.3.4 本節のまとめ

$\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 0.05$) 結晶を作製し、磁場下での磁化および電気抵抗率の測定を行った。

- Cr 置換による格子定数の変化は母物質 $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ に対し 0.2 % 以下であり、結晶構造は斜方晶のままであった。
- Cr 置換量の増加に伴って反強磁性転移温度 T_N が減少した。Cr 置換によって磁性元

素である Mn が減少したことと、反強磁性相互作用 J_{eff} が減少したことに伴うと考えられる。

- Cr 置換結晶 ($y = 0.05$) において低温でスピncyント的な磁化の振る舞いを観測した。Cr 置換が c 軸方向の伝導を増大させ、 c 軸方向への2重交換相互作用によって ab 面内方向に寝ていたスピncyが c 軸方向に傾いたのではないかと考えられる。
- 観測された電気抵抗率 ρ は c 軸方向より伝導のよい ab 面内方向の ρ を反映していると考えられ、観測された ρ は Cr 置換によって増大していることから ab 面内方向の ρ は Cr 置換によって増大したと考えられる。

今後の課題として、異方性を考慮した ρ の測定を行い、本当に c 軸方向の ρ が減少しているのか ab 面内方向の ρ が増加しているのか確かめる必要がある。

5.4 層状 $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 結晶の強磁性相における Cr 置換効果

5.4.1 $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_{2-2y}\text{Cr}_{2y}\text{O}_7$ ($0 \leq y \leq 0.1$) 結晶の作製

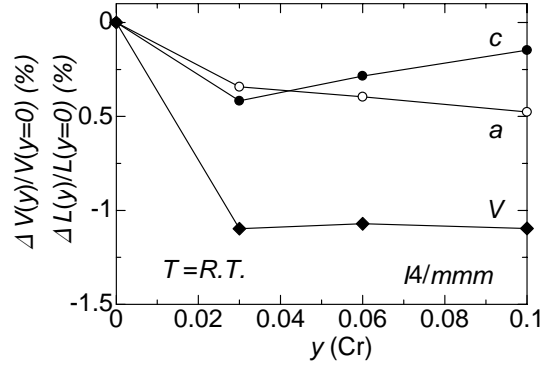


図 5.6: $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_{2-2y}\text{Cr}_{2y}\text{O}_7$ ($0 \leq y \leq 0.1$) 結晶における室温での格子定数変化 $\Delta L/L$ および体積変化 $\Delta V/V$ の Cr 置換量 y 依存性。空間群は正方晶 $I4/mmm$ 。 $a(y=0) = 3.8601(17)\text{\AA}$ 、 $c(0) = 20.2182(90)\text{\AA}$ 、 $V(0) = 301.264\text{\AA}^3$ 。

浮遊帯域溶融法を用いて $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_{2-2y}\text{Cr}_{2y}\text{O}_7$ ($0 \leq y \leq 0.1$) 結晶を作製した。この試料の Cr を置換する前の母物質はホール濃度 x は 0.35 で、典型的な強磁性金属である。Rietveld 法を用いて結晶構造を調べ、Cr 化合物が析出していないことを確認した。Cr 置換に対し結晶構造は正方晶のままであり、格子定数の変化は 0.5 % 未満であった (図 5.6)。

5.4.2 トンネル磁気抵抗

図 5.7(左) のような金属 A-絶縁体-金属 B 接合を考えたとき、金属間のスピンの向きによって絶縁体層を電子が通り抜ける確率が変化する。このことを利用した磁気抵抗効果がトンネル磁気抵抗 (TMR) である。このような強磁性トンネル接合における磁気抵抗の大きさ $\Delta R/R$ は

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{\downarrow\uparrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} = \frac{2P_A P_B}{1 - P_A P_B} \quad (5.3)$$

と書ける。 $R_{\downarrow\uparrow}$ はスピンの逆向きの場合のトンネル接合の抵抗値、 $R_{\uparrow\uparrow}$ はスピンの向きが揃っている場合の抵抗値、 P_A 、 P_B は各強磁性体のスピン分極率である。つまりスピン分

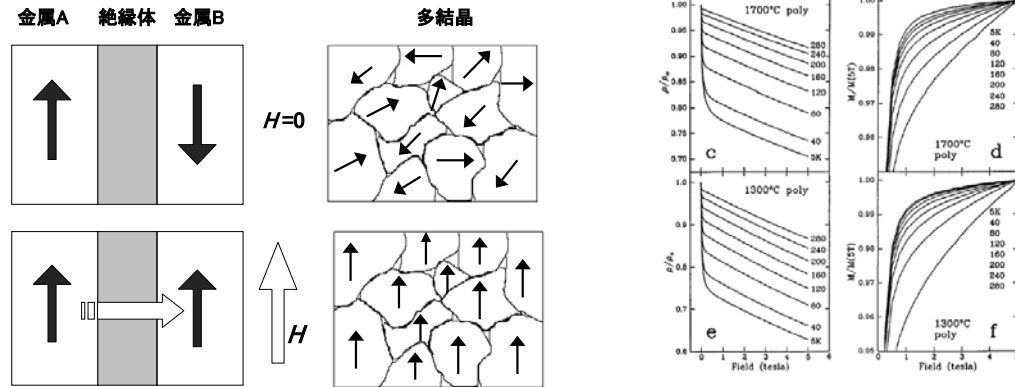


図 5.7: 金属-絶縁体-金属接合における TMR の模式図 (左図)。多結晶における TMR の模式図 (中図)。 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ ((上) 単結晶 (中) 1700 焼結多結晶 (下) 1300 焼結多結晶) の磁気抵抗 (左) および磁化 (右) の温度依存性 (右図) [25]。

極率が 1 (100 % スピン分極した状態) に近いほど大きな TMR が期待できる。強磁性ペロブスカイト型 Mn 酸化物においては、Mn サイト当たりの飽和磁化が完全にスピン分極したときの値に近いことから、低温においてほぼ 100 % スピン分極していると考えられる。これは他の遷移金属のスピン分極率 (Fe ~ 44 %、Co ~ 34 %、Ni ~ 11 %、Gd ~ 4.3 %) と比べて大きいと同時に、非常に大きな TMR (理想的には無限大) を期待できるということである。例えば強磁性 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -非磁性絶縁体 SrTiO_3 - $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ トンネル接合において非常に大きな TMR が観測されている [29]。

強磁性体の多結晶試料においても類似した現象が観測されている。強磁性体の多結晶試料の磁気構造を図 5.7 (中) に示す。ゼロ磁場中では各グレインのスピンの向きは一定ではないため、電子はグレイン境界で散乱される。これは反強磁性的に結合した金属-絶縁体-金属接合に相当する。磁場を印加するとスピンの向きが揃い電子の散乱が弱められる。これが多結晶における TMR の機構である。図 5.7 (右) に実際に $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 多結晶において観測されている実験結果を示す [25]。 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 単結晶試料 (上) の十分にスピンの強磁性的に分極した低温においては磁気抵抗効果は非常に小さいが、多結晶試料 (中、下) において磁化の飽和と対応する形で大きな磁気抵抗効果が観測される。これは粒界をトンネル障壁とする TMR であると主張されているが、本当に粒界が絶縁障壁になっているのか、あるいは非線形の I - V 特性からそのギャップエネルギーがいくらであるのか等はまだまだわかっていない。ただ TMR に類似する結果が得られていることは確かである。強磁

性体に不純物 (Cr) 置換を行なった場合、強磁性秩序を不純物により断ち切り、強磁性ドメイン間のスピンの向きを弱磁場で制御するという多結晶における TMR と類似した効果が期待できる。そこで今回は不純物置換強磁性体について、多結晶における TMR の観点から磁場下での磁化および電気抵抗率の測定を行なった。

5.4.3 実験結果

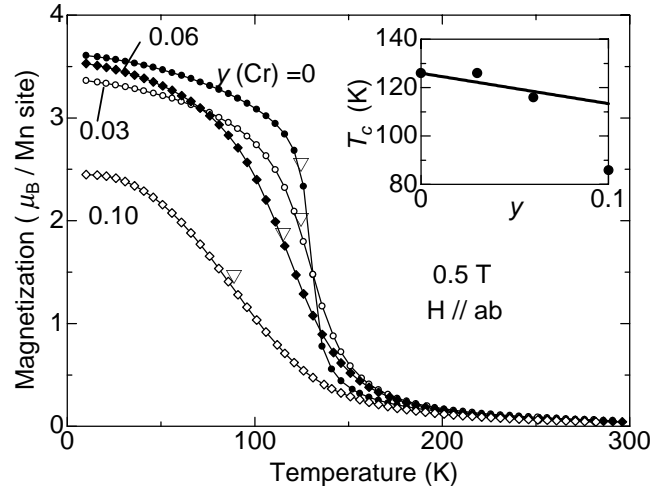


図 5.8: $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_{2-2y}\text{Cr}_{2y}\text{O}_7$ ($0 \leq y \leq 0.1$) 結晶における磁化 M の温度依存性。磁場は ab 面に垂直な方向に印加した。挿入図は強磁性転移温度 T_c の Cr 置換量 y 依存性。挿入図中の黒丸は実測値、直線は $T_c^{(y)} = (1 - y)T_c^{(y=0)}$ を表す。

磁化の温度依存性

図 5.8 に $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_{2-2y}\text{Cr}_{2y}\text{O}_7$ ($0 \leq y \leq 0.1$) 結晶における磁化 M の温度依存性を示す。なお磁場は ab 面に平行な方向に印加した。挿入図は強磁性転移温度 T_c の Cr 置換量 y 依存性である。どの Cr 置換量 y においても低温に向かうにつれて M の強磁性的立ち上がりが観測された。また y の増加に伴い強磁性転移温度 T_c は低温側にシフトした (図 5.8 挿入図)。 T_c は平均場近似の範囲内で式 (5.2) と同様にかける。挿入図中に T_c の変化が Mn の減少のみに依存する場合の式 $T_c^{(y)} = (1 - y)T_c^{(y=0)}$ を示す。 $y = 0.05$ までは T_c の y に対する変化がこの直線に一致していることから、Cr 置換によって単純に Mn イオンの数が $(1 - y)$ 倍に減少し、それが T_c を減少させる要因になっていると考えられる。 $y = 0.1$ になると T_c の値は直線から大きく下にずれる。 $y = 0.1$ 結晶において Cr 置換は Mn イオンの数を減少させるだけでなく、Mn e_g 電子による強磁性的な相互作用 J_{eff} も減少させたと考えられる。

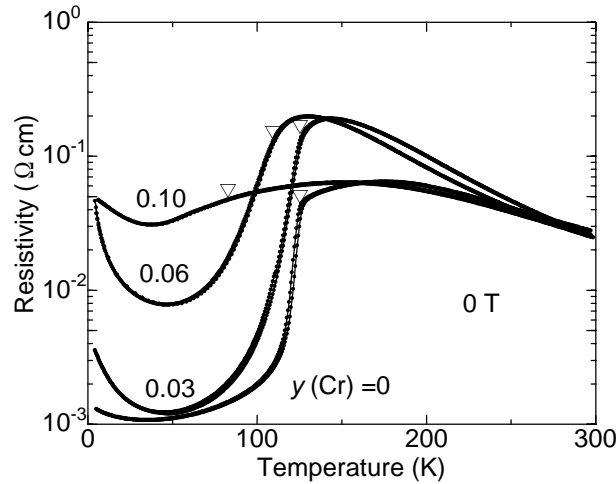


図 5.9: $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_{2-2y}\text{Cr}_{2y}\text{O}_7$ ($0 \leq y \leq 0.1$) 結晶における ab 面内方向の電気抵抗率 ρ の温度依存性。印は強磁性転移温度 T_c を表す。

電気抵抗率の温度依存性

図 5.9 に $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_{2-2y}\text{Cr}_{2y}\text{O}_7$ ($0 \leq y \leq 0.1$) 結晶におけるゼロ磁場下での電気抵抗率 ρ の温度依存性を示す。 y の増加に伴って強磁性相における ρ の値が増加していった。特に $y=0.10$ における ρ は $y=0$ と比べその増加が最大で 30 倍程度にも及ぶほど高くなっている。これは T_c の y 依存性から予想される J_{eff} の減少と矛盾しない。3 次元的な結晶構造を持つ典型的強磁性 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ においても Cr 置換が行なわれており ρ の増加が観測されているが、 T_c の変化は $y = 0.125$ までの範囲で $T_c^{(y)} = (1 - y)T_c^{(y=0)}$ の直線にほぼ一致する [5]。3 次元的な結晶構造を持つ場合に比べ、擬 2 次元的な結晶構造を持つ場合の方が不純物置換の効果が大きいといえる。これは c 軸方向に絶縁層が存在するため、同じ Cr 置換量においてもキャリアが感じる見かけ上の Cr 濃度が高いためではないかと考えられる。

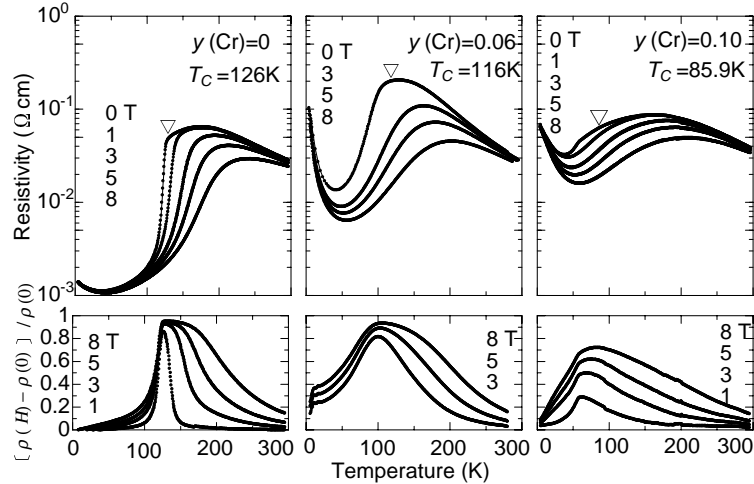


図 5.10: $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_{2-y}\text{Cr}_{2y}\text{O}_7$ ($y = 0, 0.06, 0.1$) 結晶における磁場下での電気抵抗率 ρ (上段) および磁気抵抗比 $[\rho(H) - \rho(H = 0)] / \rho(0)$ (下段) の温度依存性。印は強磁性転移温度 T_c を表す。

磁場下での電気抵抗率の温度依存性

図 5.10 に $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_{2-y}\text{Cr}_{2y}\text{O}_7$ ($y=0, 0.06, 0.1$) 結晶の磁場下での ρ (上段) および磁気抵抗比 $[\rho(H) - \rho(H = 0)] / \rho(0)$ (下段) の温度依存性について示す。 $y=0$ 結晶では T_c 以下ではほとんど磁気抵抗を示していない。これはすでに議論した通り通常単結晶強磁性体においては T_c より十分低温ではスピンの既に整列しているために磁場による効果はほとんど無いためである。一方 Cr 置換を行なった結晶は比較的大きな磁気抵抗を T_c 以下を含めた幅広い温度領域で示した。この結果が強磁性多結晶試料における TMR の考え方で説明できるとするならば、Cr 置換結晶における T_c 以下で観測された磁気抵抗は、Cr 置換によって強磁性的な磁区 (ドメイン) 構造が小さく多結晶的になったためだということになる。Cr 置換結晶における磁気抵抗比の温度依存性を見てみると、低温に向かうほど小さくなっている。強磁性多結晶試料においては低温に向かうほどスピン分極が増大する (磁化が大きくなる) ため、低温に向かうほど大きな磁気抵抗を示す。今回の実験結果はこの点で強磁性多結晶の場合には当てはまらない。

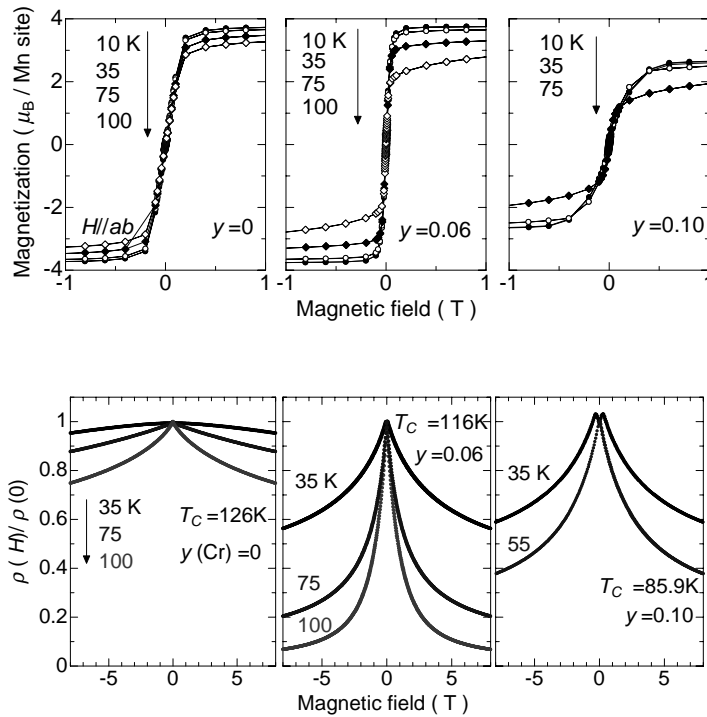


図 5.11: $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_{2-2y}\text{Cr}_{2y}\text{O}_7$ ($y=0, 0.06, 0.1$) 結晶における磁化 M (上段) および電気抵抗率 ρ の磁場依存性 (下段)。 ρ の値はゼロ磁場下での値で規格化した。

電気抵抗率および磁化の磁場依存性

図 5.11 に $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_{2-2y}\text{Cr}_{2y}\text{O}_7$ ($y=0, 0.06, 0.1$) 結晶における T_c 以下の温度での M (上段) および ρ (下段) の印加磁場 H 依存性について示す。なお H の範囲が上段と下段で異なっている。なお H はどちらの測定においても ab 面に垂直に印加し、 ρ の値はゼロ磁場下での値で規格化してある。磁場 M はどの組成に対しても低磁場で飽和している。例えば 35 K に注目すると M は 0.5 T 以下の低磁場でほぼ飽和している。しかし磁気抵抗も比較的低磁場側で起こっているが、 M の H に対する変化と比べると緩やかである。強磁性多結晶の場合は各グレインのスピンの向きが揃うことによる M の飽和と、グレイン間のスピン散乱の減少による ρ の減少が同じ H で起こっている (図 5.7)。つまり M および ρ の H 依存性の測定結果も、Cr 置換結晶における磁場効果が強磁性多結晶における磁場効果と異なる機構で発現していることを示している。

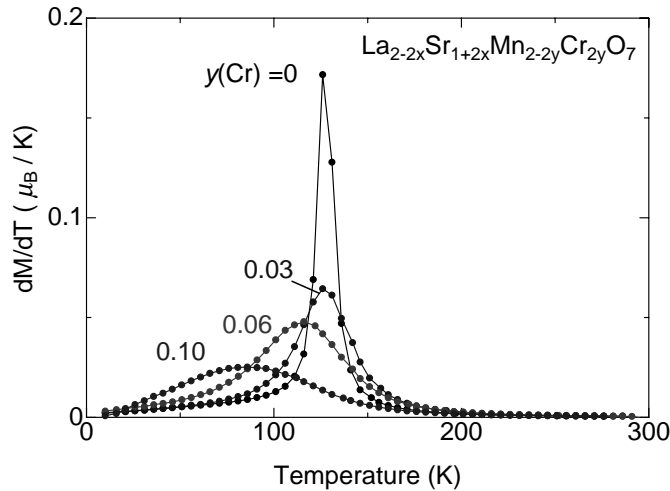


図 5.12: $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_{2-2y}\text{Cr}_{2y}\text{O}_7$ ($y=0, 0.06, 0.1$) 結晶における磁化 M の温度微分 (dM/dT) の磁場依存性。

磁化の温度微分の温度依存性

$\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_{2-2y}\text{Cr}_{2y}\text{O}_7$ ($y=0, 0.06, 0.1$) 結晶における磁場下での ρ および M の測定結果から、この物質における磁場効果は強磁性多結晶試料とは異なる機構で発現していることがわかった。この物質の性質を強磁性多結晶とは異なる観点から見てみるために、 M の温度微分 (dM/dT) の温度依存性について示す (図 5.12)。Cr 置換量が増加するにつれて、ピーク値が低温にシフトしながら転移幅が広がっていることがわかる。このような振る舞いは強誘電リラクサ - の誘電率が緩やかなピークを持つことに似ている。強誘電リラクサ - 特性は鉛ペロブスカイト型酸化物の B サイトを価数、イオン半径の異なる 2 種類の原子で置き換えた $\text{Pb}(\text{B}', \text{B}'')\text{O}_3$ に多くみられる。例えば B サイトに Zn と Nb が 1:2 で入る PZN 系においては、600K 付近の高温で Nb 濃度が高い領域に局所的な分極が発生し、温度の低下と共にそれが成長し、また Nb 濃度が低い領域も分極を持つようになるためとされている [30]。この考え方を今回の実験結果に当てはめると、温度が下がるにつれ Mn 濃度が高い領域から強磁性転移が起こり始め、その後徐々に Cr 濃度が高い領域が強磁性転移するため dM/dT が緩やかで幅広いピークを示すのではないかと考えられる。これは Mn 濃度が高い場所と低い場所で T_c が異なるということでもあり、このため単結晶において T_c 近傍で観測される磁気抵抗が幅広い温度領域で発現し、低温に向かうほど小さくなっていくのではないかと考えられる。次に M と ρ の H 依存性について考えてみる。Mn 濃度が高い領域は低磁場で飽和し ρ は低く、Mn 濃度が低い領域ではなかなか M が飽和しないため ρ が高い状態になると考えられる。そのため観測される M は低磁場で飽和したように見えるが、観測される ρ は M が飽和しないため ρ が高い場所の影響で M より緩

い H 依存性を示すのではないかと考えられる。

5.4.4 本節のまとめ

$\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_{2-2y}\text{Cr}_{2y}\text{O}_7$ ($0 \leq y \leq 0.1$) 結晶を作製し磁場下での電気抵抗率 ρ および磁化 M を測定した。

- Cr 置換による格子定数の変化は母物質 $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_2\text{O}_7$ に対し 0.5 % 以下であり、結晶構造は正方晶のままであった。
- Cr 置換量の増加に伴って強磁性転移温度 T_c が減少した。これは Cr 置換によって磁性元素である Mn が減少したことと、強磁性相互作用 J_{eff} が減少したことに伴うと考えられる。
- $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_{2-2y}\text{Cr}_{2y}\text{O}_7$ 結晶における磁場下での磁性および輸送現象は、Mn 濃度の不均一による効果であると考えられる。Mn 濃度の不均一は T_c の場所的な温度分布をもたらし、それが幅広い温度領域にわたる負の磁気抵抗効果をもたらししていると考えられる。また Mn 濃度の不均一によって磁場に対する応答が場所によって異なり、磁化が低磁場で飽和するのに対し電気抵抗率が磁場に対し緩やかに減少することをもたらししていると考えられる。

第6章 本論文のまとめ

層状 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0.33, 0.36, 0.38$) 結晶において Hall 効果および低温低磁場下での磁化の測定を行い、以下のことがわかった。

- 正常 Hall 係数 R_H の符号は正 (キャリアーは正孔) であり、低温に向かって増大していく (キャリアーは減少していく) 温度依存性を持つ。
- 異常 Hall 係数 R_s は T_c 近傍から低温に向かって増大していく温度依存性を持つ。
- 低温相はスピングラスであり、何らかの形で異常 Hall 効果に寄与していると考えられる。

$\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 0.05$) 結晶を作製し、磁場下での磁化 M および電気抵抗率 ρ の測定を行った。

- Cr 置換による格子定数の変化は母物質 $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ に対し 0.2 % 以下であり、結晶構造は斜方晶のままであった。
- Cr 置換量の増加に伴って反強磁性転移温度 T_N が減少した。その原因は Cr 置換によって磁性元素である Mn が減少したためだけでなく、反強磁性相互作用 J_{eff} が減少したためであると考えられる。
- Cr 置換結晶 ($y = 0.05$) において低温でキャント反強磁性的な磁化の振る舞いを観測した。Cr 置換が c 軸方向の伝導を増大させ、 c 軸方向への 2 重交換相互作用によって ab 面内方向に寝ていたスピンの c 軸方向に傾いたのではないかと考えられる。
- Cr 置換量の増加に伴って ρ が増大した。これは ab 面内方向の ρ が Cr 置換によって増大したことを反映していると考えられる。

$\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_{2-2y}\text{Cr}_{2y}\text{O}_7$ ($0 \leq y \leq 0.1$) 結晶を作製し磁場下での ρ および M を測定した。

- Cr 置換による格子定数の変化は母物質 $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_2\text{O}_7$ に対し 0.5 % 以下であり、結晶構造は正方晶のままであった。

- Cr 置換量の増加に伴って強磁性転移温度 T_c が減少した。これは Cr 置換によって磁性元素である Mn が減少したことと、強磁性相互作用 J_{eff} が減少したことに伴うと考えられる。
- $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_{2-2y}\text{Cr}_{2y}\text{O}_7$ 結晶における磁場下での磁性および輸送現象は、Mn 濃度の不均一による効果であると考えられる。Mn 濃度の不均一は T_c の場所的な温度分布をもたらし、それが幅広い温度領域にわたる負の磁気抵抗効果をもたらししていると考えられる。また Mn 濃度の不均一によって磁場に対する応答が場所によって異なり、磁化が低磁場で飽和するのに対し電気抵抗率が磁場に対し緩やかに減少することをもたらししていると考えられる。

参考文献

- [1] T. Okuda, T. Kimura, H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Okimoto, E. Saitoh, and Y. Tokura, *Materials Science & Engineering* **63**, 163 (1999).
- [2] 寺倉 清之, 方忠, 「アトムテクノロジーへの挑戦 2」 p.57 日経 BP 社 (2001).
- [3] 安達 健五, *固体物理* **33**, No. 8, 669 (1998).
- [4] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995).
- [5] 桑原 英樹, 博士論文, 東京大学 (1998).
- [6] Y. Tokura, H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tomioka, and A. Asamitsu, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3184 (1996).
- [7] Y. Moritomo, Y. Tomioka, A. Asamitsu, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51**, 3297 (1995).
- [8] T. Kimura and Y. Tokura, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 451 (2000).
- [9] 「X線回折ハンドブック」理学電機株式会社 (1998).
- [10] 小林 俊一, 「物性測定の進歩 II」丸善株式会社 (1996).
- [11] A. Asamitsu, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **58**, 47 (1998).
- [12] 川崎 隆一, 修士論文, 上智大学 (2001).
- [13] K. Hirota, Y. Moritomo, H. Fujioka, M. Kubota, H. Yoshizawa, and Y. Endoh, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 3380 (1998).
- [14] 平原 栄治, 「磁性体ハンドブック」 p950 朝倉書店 (1976).
- [15] V. Cannella and J. A. Mydosh, *Phys. Rev. B* **6**, 4220 (1972).
- [16] 高山 一, 「スピングラス」丸善株式会社 (1991).

- [17] C. D. Ling, J.E. Millburn, J. F. Mitchell, D. N. Argyriou, J. Linton, and H. N. Bordallo, *Phys. Rev. B* **62**, 15096 (2000).
- [18] Y. Taguchi, Y. Oohara, H. Yoshizawa, N. Nagaosa, and Y. Tokura, *Science* **291**, 2573 (2001).
- [19] K. Ohgushi, S. Murakami, and N. Nagaosa, *Phys. Rev. B* **62**, R6065 (1999).
- [20] T. Kimura, Y. Tomioka, R. Kumai, Y. Okimoto, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3940 (1999).
- [21] M. Tokunaga, N. Miura, Y. Tomioka and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **57**, 5259 (1998).
- [22] T. Kimura, K. Hatsuda, Y. Ueno, R. Kajimoto, H. Mochizuki, H. Yoshizawa, T. Nagai, Y. Matsui, A. Yamazaki, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **65**, 020407 (2001).
- [23] 木村 剛 他, 日本物理学会 2001 年秋季大会 20aTE-3 (2001).
- [24] H. Kuwahara, T. Okuda, Y. Tomioka, A. Asamitsu, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4316 (1999).
- [25] H. Y. Hwang, S-W. Cheong, N. P. Ong, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2041 (1996).
- [26] A. Barnabe, A. Maignan, M. Hervieu, F. Damay, C. Martin, and B. Raveau, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3907 (1997).
- [27] R. D. Shannon, *Acta. Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [28] C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, C. Autret, and B. Raveau, *Phys. Rev. B* **63**, 174402 (2001).
- [29] Sun, J., Gallagher, W.J., Duncombe, P.R., Krusin-Elbaum, L., Altman, R.A., Gupta, A., Lu, Y., Gong, G.Q., and Xiao, G., *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3266 (1996).
- [30] 上江州 由晃, *固体物理* **33**, No. 6, 498 (1998).

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。興味深い研究テーマや、最先端の研究に触れるという他では得がたい機会を与えて下さったこと、修士論文執筆などに関し数々の助言をして下さったことに感謝します。

研究室の先輩である川崎隆一、野田耕平両先輩には研究室に関するほぼ全てのことを教えて頂きました。ここまでやってこれたのはお二人のおかげです。大変感謝しております。

同期である足立成紀君、勝俣真君にも感謝しております。二人がいてくれたおかげで研究室のことなど何もわからなかった一年目を乗り切ることが出来ました。

後輩の榎本太郎君、鈴木崇君、山田茂君、今年一年一緒だった広部康宏さん、柿島彩さん、石黒正人君、小玉修平君、長山準君。皆さんのがんばりにはずいぶん励まされました。

固体物理研究室の関根智幸教授、黒江晴彦助手、田野倉淑子技官および田野倉敦技官には研究室の大切な実験装置を貸して頂いたり、実験に関しての助言を頂きました。大変感謝しております。

佐藤さんを始めとするクルップホールの皆さんには装置作製に関して何度もお世話になりました。大変感謝しております。

JRCATの富岡泰秀様、お茶大の古川はづき助教授にはSQUID測定に関して大変お世話になりました。大変感謝しております。