

2003 年度修士論文

$Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ 結晶における軌道秩序と

金属 - 絶縁体転移

理工学研究科 物理学専攻

博士前期課程

物質科学研究室

B0276005 小玉 修平

目次

第1章 序論	3
1.1 緒言	3
1.2 本論文の構成	3
第2章 ペロブスカイト型 Mn 酸化物の基礎物性	5
2.1 結晶構造	5
2.2 ペロブスカイト型 Mn 酸化物における Mn の電子構造	6
2.3 2 重交換相互作用と強磁性金属相発現のシナリオ	7
2.4 超交換相互作用	8
2.5 軌道秩序	11
2.6 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の基礎物性	13
第3章 実験	16
3.1 試料作製	16
3.2 浮遊帯域溶融法(FZ 法)	16
3.3 粉末 X 線 Rietveld 構造解析	17
3.4 電気抵抗率測定	19
3.4.1 低温 (5K~300K) での電気抵抗率測定	19
3.4.2 高温 (300K~1200K) での電気抵抗率測定	20
3.5 磁化測定	21
3.6 外部静水圧下での電気抵抗率と交流帯磁率測定	21
3.7 格子歪み測定	22
3.8 熱重量測定と示差熱分析	22
第4章 低ドーピング $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3(0.00 \leq x \leq 0.30)$ 結晶における金属-絶縁体転移	24
4.1 はじめに	24
4.2 電気抵抗率と磁化の温度依存性	27
4.3 外部磁場下での電気抵抗率の温度依存性	30
4.4 ランダムポテンシャルによる強磁性絶縁体相発現のメカニズム	33
4.5 フィリング制御型金属-絶縁体転移における有効質量の増大	36
4.6 バンド幅制御型金属-絶縁体転移	38
4.7 本章のまとめ	40
第5章 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3(0.00 \leq x \leq 0.80)$ 結晶の高温における短距離軌道秩序	41
5.1 はじめに	41
5.2 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3(0.00 \leq x \leq 0.25)$ 結晶の磁気相転移温度以上の 温度域における Jahn-Teller 歪みと軌道秩序	43

5.3	$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3(0.30 \leq x < 0.48)$ 結晶の磁気相転移温度以上の 温度域における短距離軌道秩序	47
5.4	$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3(0.64 \leq x \leq 0.80)$ 結晶の磁気相転移温度以上の 温度域における方向性秩序	53
5.5	$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3(x=0.55, 0.50)$ 結晶の磁気相転移温度以上の 温度域における短距離軌道秩序	60
5.6	本章のまとめ	66
第 6 章	まとめと電子・磁気・軌道相図	68
参考文献	70
謝辞	73

第 1 章 序論

1.1 緒言

ペロブスカイト型 Mn 酸化物の研究は古くから行われているが、近年、巨大磁気抵抗効果の発見[1,2]を契機として注目を集めている。また一方、高感度の磁気センサーや MR ヘッド開発の社会的要請からも巨大磁気伝導現象の物理とその応用が現在高い関心を集めており、その結果、Mn 酸化物の結晶・薄膜作製技術や強相関電子物理の理解が世界的な研究対象となっている。

またペロブスカイト型 Mn 酸化物をはじめ、強相関電子系の金属-絶縁体転移の臨界領域の金属相では通常の金属とは異なる異常な振る舞いを示し、Mn 酸化物の場合、この異常な金属相の原因の 1 つが短距離的な電荷/スピン/軌道秩序と考えられており、巨大磁気抵抗効果などの異常物性との関係から注目を集めている。金属-絶縁体転移は、バンド幅やキャリア濃度を変化させた時に、量子力学的ゆらぎのために絶対零度で生じる量子相転移である。この中に、バンド絶縁体への転移、乱れによる Anderson 転移とならんで、電子相関の効果が主役を演じる Mott 絶縁体への転移がある。この Mott 転移には、スピンや軌道の自由度が絶縁体相と金属相で示す秩序と揺らぎの型に依存して、キャリア数が消滅する型、有効質量が発散する型などの多様性がある。Mott 絶縁体近傍の金属は標準的な金属とかけ離れた性質を示すことが多い。特に重要な性質として、バンド絶縁体への転移とは対照的に、コヒーレンスの抑制、有効質量の増大など「悪い金属」としての特徴があり、超伝導や電荷/スピン/軌道秩序などへの強い不安定性を伴うことが知られている[3]。

本研究では、巨大磁気抵抗効果を示す Mn 酸化物の母物質である Mott 絶縁体 NdMnO_3 にホールを x だけドーピングすることによって絶縁体-金属転移などの様々な性質を示すことが知られる[4]ペロブスカイト型 Mn 酸化物 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ に注目し、ホールドーピング量 x を精密に制御して作製した $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の良質の単結晶試料と種々の実験手法により、金属-絶縁体転移とその臨界組成における「悪い金属」としての特徴について調べることで、また近年注目を浴びる要因の一つである巨大磁気抵抗効果の原因の 1 つと考えられている短距離的な電荷/スピン/軌道秩序が消失する時の物質の振る舞いについて調べることを目的とした。

1.2 本論文の構成

(2章) 本論文における研究対象物質であるペロブスカイト型 Mn 酸化物の基本的な性質について述べる。

- (3 章) 実験に用いた試料の作製と評価方法、および物性測定について述べる。
- (4 章) ペロブスカイト型 Mn 酸化物 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.00 \leq x \leq 0.275$) 結晶における電気抵抗率測定、磁化測定および $x=0.25$ における外部静水圧下における電気抵抗率測定と磁化測定の結果について述べる。
- (5 章) ペロブスカイト型 Mn 酸化物 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.00 \leq x \leq 0.80$) 結晶の磁気相転移温度以上の温度域における電気抵抗率測定、ストレインゲージを用いた格子歪み測定、X 線回折実験[5]、および TG-DTA の結果について述べる。
- (6 章) 今回の研究を通してのまとめと、今後の課題について述べる。

第2章 ペロブスカイト型 Mn 酸化物の基礎物性

2.1 結晶構造

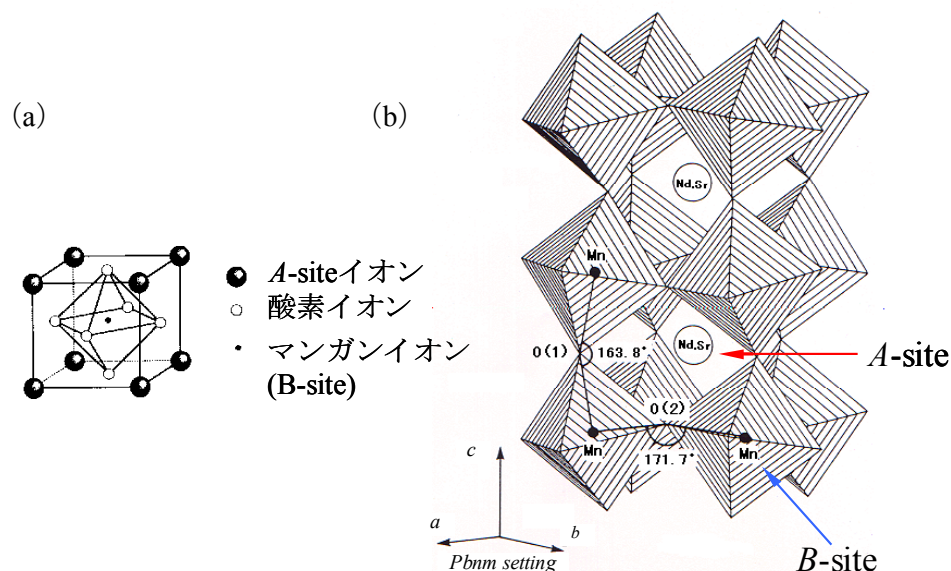


図 2.1: (a) 単純ペロブスカイト型構造 (立方晶($Pm\bar{3}m$))。 (b) $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ の結晶構造。 A サイトイオンが十分な大きさをもっていないため、歪んだ斜方晶 ($Pbnm$) となっている。

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。一般に(RE, AE)サイトを A サイト、Mn サイトを B サイトと呼ぶ。(a)は理想的なペロブスカイト型構造で、立方体の頂点に A サイトイオン、中心にマンガンイオン、面の中心に酸素イオンが配置された構造である。Mn イオンを中心として 6 個の O^{2-} イオンが正八面体 MnO_6 を形成し、それらが頂点を共有してつながり、3 次元的ネットワークを作り出している。実際はこの MnO_6 八面体間の空間を埋めるほど A サイトイオンは十分なイオン半径をもっていないため、理想的な立方晶($Pm\bar{3}m$)からずれ MnO_6 の八面体の結合角が(b)のように 180 度からずれ、歪んだ斜方晶系($Pbnm$)をとる場合が多くなる。

ペロブスカイト型構造は化学的な固溶に対して堅牢で、結晶構造を崩すことなく A サイトイオンを置換することが出来る。イオン半径の異なる元素で置換することによって Mn-O-Mn の結合角を制御し、 e_g 伝導電子の隣のサイトへのトランスファーを変化させたり (バンド幅制御)、また Nd^{3+} を Sr^{2+} で x だけ置換することで Mn の価数を 3+ から 3+x と変化

させ、Mn の e_g 軌道にホールをドーピングすることが出来る(バンドフィリング制御)。その際に Sr が固溶されるのは A サイトであり、伝導を担う Mn-O-Mn のネットワークを直接的には壊すことはないという利点がある。

2.2 ペロブスカイト型 Mn 酸化物における Mn の電子構造

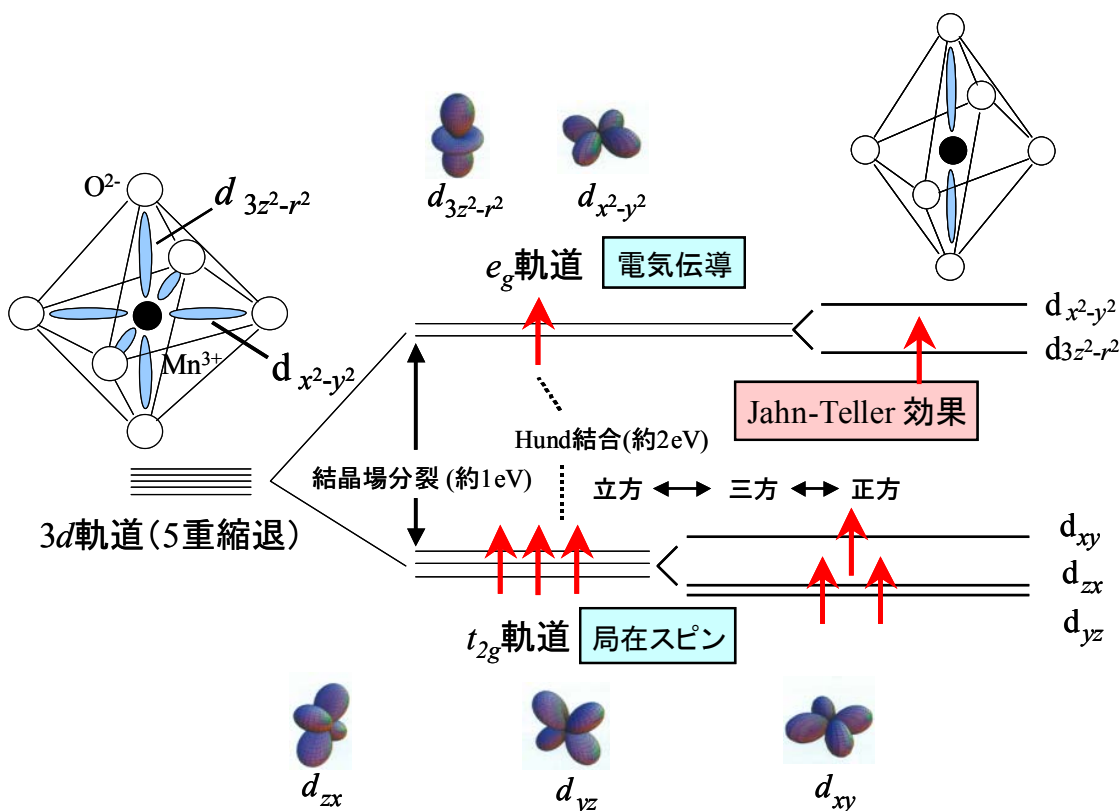


図 2.2: Mn³⁺(3d⁴)イオンの 3d 軌道の電子状態の模式図。結晶場の影響で縮退が解け、強い強磁性的 Hund 結合により高スピン状態を取る。

電気伝導および磁性に関して重要な役割を担っているのはペロブスカイト型 Mn 酸化物を構成している元素のうち Mn イオンの 3d 軌道の電子である。典型的なペロブスカイト型 Mn 酸化物である Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ 結晶の母物質である NdMnO₃ を例にして Mn³⁺の電子状態を説明する。図 2.2 に Mn³⁺(3d⁴)軌道の電子状態の模式図を示す。Mn³⁺の電子配置は 3d⁴で、3d 軌道は球対称のポテンシャル中では 5 重縮退している。しかし結晶中で図 2.2 のように酸素に囲まれると Mn³⁺の 3d 軌道の 5 重縮退が解け、酸素の方向に向いた 2 重縮退した e_g 軌道

$\{d(x^2-y^2), d(3z^2-r^2)\}$ 、酸素を避ける方向に向いた 3 重縮退した t_{2g} 軌道 $\{d(xy), d(yz), d(zx)\}$ に約 1eV の幅でいわゆる結晶場分裂を起こす。 e_g 軌道は酸素イオンの方向に伸びているため、 e_g 軌道に入る電子は負の電荷をもつ酸素イオンから Coulomb 反発力を受ける。一方、 t_{2g} 軌道は酸素イオンを避ける方向に伸びているため、Coulomb 力の影響は少ない。そのため、 e_g 軌道は t_{2g} 軌道よりもエネルギーが高くなっている。

Mn^{3+} の 4 つの 3d 電子は、Hund 結合エネルギーが上述した結晶場分裂幅($\sim 1\text{eV}$)より大きい ($\sim 2\text{eV}$)、Hund 則に従って全スピンの数が最大になるようにスピンそろえて各軌道に分配され、エネルギーの高い e_g 軌道にも電子が 1 個入った状態、すなわち高スピン状態 ($S=2$) となっている。また、 e_g 軌道に入った電子は酸素の $2p_o$ 軌道を介した Mn サイト間のホッピング過程を通して結晶中を動き回り伝導を担い、 t_{2g} 軌道に入った 3 つの電子は酸素の $2p_o$ 軌道との混成が小さいため Mn イオンに局在し、局在スピン $S=3/2$ を形成している。

MnO_6 八面体が正八面体の場合は e_g 軌道は 2 重縮退しているが、奇数個(今の場合 1 個)の電子が入る場合は、Jahn-Teller 効果によって縮退が解けエネルギーが低い軌道に入る。Jahn-Teller 効果とは、対称性の高い分子が自発的に歪むことによって自身のエネルギーを下げ、その対称性を低下させる効果のことで、これにより電子状態の縮退が除かれ電子の占有エネルギーをより低くすることができる。この効果により、図 4.2 に示したように MnO_6 正八面体が z 軸方向に伸びた菱面体に歪み、 $d(3z^2-r^2)$ 軌道の coulomb 反発力が弱まり、エネルギーが低くなりこの軌道に電子が入ることになる。

2.3 2 重交換相互作用と強磁性金属相発現のシナリオ

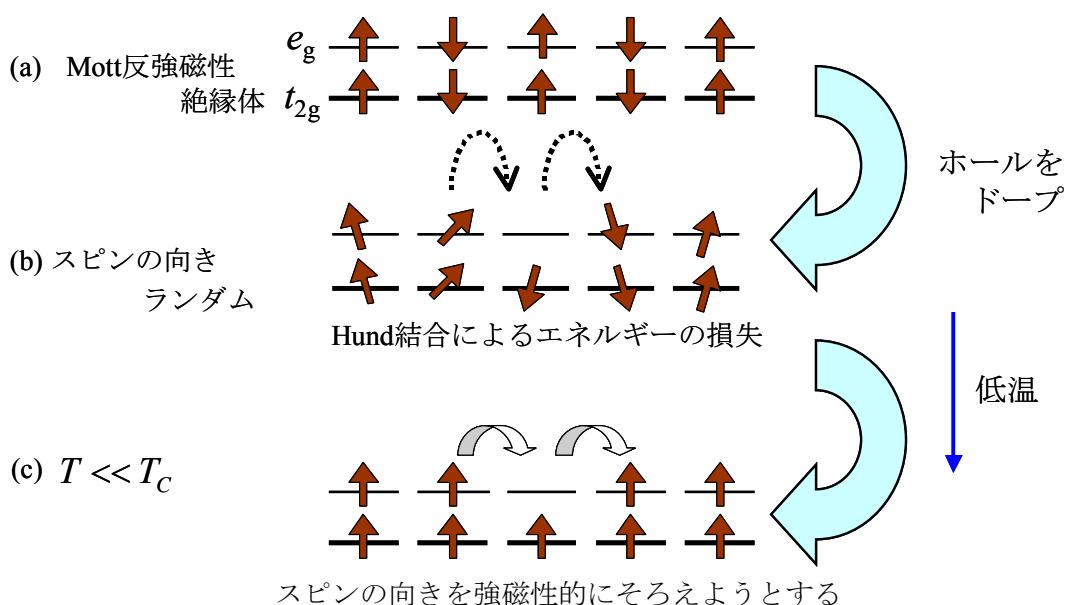


図 2.3: 2 重交換相互作用の説明

母物質である NdMnO_3 は、 e_g 電子が Mn サイト上における強いオンサイト Coulomb 反発力によって Mn サイトに局在し、また Hund の規則と t_{2g} 軌道における超交換相互作用によって、図 2.3 (a) のようないわゆる Mott 反強磁性絶縁体になっている。そこに Nd^{3+} を Sr^{2+} で置換し図 2.3 (b) のようにホールをドーブすると、ホール(電子)は自身の運動エネルギーを稼ぐために Mn サイト間を飛び移ろうとする。しかし仮にこのようにスピンのランダムな状態でスピンの向きを保ったままホール(電子)が飛び移ると、フント結合によるエネルギーの分だけ損が生じてしまう。したがって図 2.3(c) のように温度を下げてホール(電子)の運動エネルギーが増加すると、ホール(電子)は t_{2g} の局在スピンを揃えながら飛び移り回ることになる。これが伝導電子を介した 2 重交換相互作用による強磁性金属相の発現のシナリオである。またここで温度を下げるかわりに磁場を印加することによって強制的にスピンの乱れを減らすと、同様の議論から電気抵抗の減少が期待される。これが 2 重交換相互作用を持つ典型的な Mn 酸化物の T_C 近傍での負の巨大磁気抵抗効果の発現のメカニズムである。

このような考え方は Zener[6] によって提案され、2 重交換模型 (強磁性結合を持つ近藤格子模型) と呼ばれる次式に簡潔にまとめられる。

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + h.c.) - J_H \sum_i \sigma_i \cdot S_i \quad (2.1)$$

ここで右辺第 1 項は伝導を担う e_g 電子の隣接 Mn サイト間のホッピング過程 (t はトランスファー積分) を表し、第 2 項は Mn サイト内の e_g 電子のスピン σ_i と t_{2g} 局在スピン S_i 間の強磁性的 Hund 結合 $J_H > 0$ を表す。

2.4 超交換相互作用

ペロブスカイト型 Mn 酸化物における、図 2.4 のような $\text{Mn}^{3+} t_{2g} - \text{O}^{2-} 2p - \text{Mn}^{3+} t_{2g}$ の 180° 鎖の場合を例にとって超交換相互作用について説明する[7]。 O^{2-} を挟んで左側の $\text{Mn}^{3+} t_{2g}$ 局在スピンを S_1 、右側の $\text{Mn}^{3+} t_{2g}$ 局在スピンを S_2 として、 O^{2-} を介した $\text{Mn}^{3+} t_{2g}$ 局在スピン間に働く交換相互作用を考える。交換相互作用を引き起こすにはこの配置から電子の移動が行われ、励起状態を作ったあと再び基底状態に戻る過程が必要とされる。

まず、 $\text{O}^{2-} 2p$ 軌道から左側の $\text{Mn}^{3+} t_{2g}$ 軌道へ 1 個電子を移行させることを考える。すると ΔE だけ高いエネルギーを持つ励起状態は、図 2.4(2) のように $\text{Mn}^{2+} - \text{O}^- - \text{Mn}^{3+}$ の電子配置を持つ。そのとき $\text{O}^{2-} 2p$ から $\text{Mn}^{3+} t_{2g}$ へ移行出来る電子は、Hund の規則に従うスピンを持つものに限られる。全スピンに対してどちら向きのスピンが移行が可能かということ仮にボンド性と称する。全スピンに対して平行スピンの移行出来る場合はボンドの符号が負、反平行スピンの移行出来る場合は正であるとする。移行に要するエネルギーはトランスファー積分と呼ばれ、 t_{pd} で表される。図 2.4 のような場合、 $\text{O}^{2-} 2p$ 軌道から $\text{Mn}^{3+} t_{2g}$ 軌道へは全スピンに対して反平行のスピンが移行することになる。つまりボンドの符号は正である。

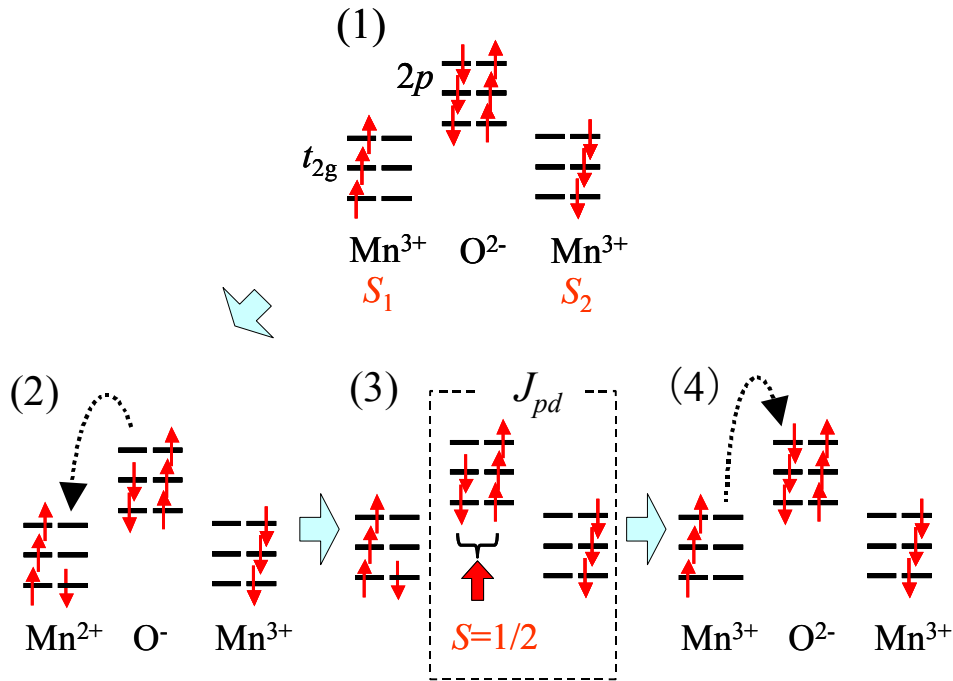


図 2.4: 超交換相互作用の説明図

そして O^{2-} $2p$ 軌道から左側の Mn^{3+} t_{2g} 軌道へ 1 個電子を移行した場合、図 2.4(3)のように O^{2-} $2p$ は 1 個のホールを持ち $S=+1/2$ を持つようになる。これと右側の Mn^{3+} t_{2g} が直接交換 $-2J_{pd}$ を行い、両スピン間の直接交換結合が生ずる。この時結合する O^{2-} $2p$ 軌道と Mn^{3+} t_{2g} 軌道の間の直交性が J_{pd} の符号を決定する。直交している時には J_{pd} の符号は正、非直交の時には負になる。つまり、図 2.4 のような Mn^{3+} $t_{2g} - O^{2-} 2p - Mn^{3+} t_{2g}$ 鎖の結合を考えた場合、 J_{pd} の符号が負になるということである。表 2.1 に 5 種の d 軌道を原点において直交座標の X, Y, Z 軸に p_x, p_y, p_z , および s 軌道を置いたときの直交性（直交 +, 非直交 -）を示す。

最後に図 2.4(4)のように再び O^{2-} $2p$ 軌道に電子を戻す。そのときのトランスファー積分は t_{pd}^* （複素共役）となる。この一連の電子の挙動によって、離れた Mn^{3+} 間に

$$-2J_{12}S_1 \cdot S_2 \quad (2.2)$$

の交換相互作用が発生する。このように、陰イオン (O^{2-} イオン) を介して両隣りにある磁性イオン (Mn^{3+} イオン) 間に働く間接交換相互作用を超交換相互作用と呼ぶ。ここで注意したいのは遍歴電子を介した 2 重交換相互作用とは異なり、超交換相互作用は局在電子間の仮想的な電子の交換を考慮するという点である。

以上の操作を 3 次摂動の計算式で与えると、符号も含め

$$J_{12} \sim (\pm)_{\text{ボンド}} \times \frac{2|t_{pd}|^2 J_{pd}}{(\Delta E)^2} \quad (2.3)$$

で与えられる。ここで、 $(\pm)_{\text{ボンド}}$ はボンド性の符号を表す。式(2.3)から分かるように、超交換相互作用の符号はボンド性と J_{pd} の直交性とで決定され、 $J_{12} > 0$ では強磁性的、 $J_{12} < 0$ では反強磁性的になる。従って図2.4のような $\text{Mn}^{3+} t_{2g} - \text{O}^{2-} 2p - \text{Mn}^{3+} t_{2g}$ 鎖ではボンド性が正、直交性が負になるので $J_{12} < 0$ となり、反強磁性的超交換相互作用が働く。

実際の磁性イオンについては、両側のイオンが非等価である場合もあり、 d 軌道の縮退も考慮すると様々な場合があり得る。例ではペロブスカイト型 Mn 酸化物における $\text{Mn}^{3+} t_{2g}$ 間での超交換相互作用を考えたが、伝導を担う e_g 電子の局在化が進むと e_g 軌道間でも超交換相互作用が効いてくる場合もある。それら一般的な場合における超交換相互作用の符号についての議論が金森と Goodenough によってなされており、Kanamori-Goodenough 則として知られている[8,9]。

d		p_x	p_y	p_z	s
$3z^2-r^2$	X	$-(\sigma)$	$+$	$+$	$-(\sigma)$
	Y	$+$	$-(\sigma)$	$+$	$-(\sigma)$
	Z	$+$	$+$	$-(\sigma)$	$-(\sigma)$
x^2-r^2	X	$-(\sigma)$	$+$	$+$	$-(\sigma)$
	Y	$+$	$-(\sigma)$	$+$	$-(\sigma)$
	Z	$+$	$+$	$+$	$+$
xy	X	$+$	$-(\pi)$	$+$	$+$
	Y	$-(\pi)$	$+$	$+$	$+$
	Z	$+$	$+$	$+$	$+$
yz	X	$+$	$+$	$+$	$+$
	Y	$+$	$+$	$-(\pi)$	$+$
	Z	$+$	$-(\pi)$	$+$	$+$
zx	X	$+$	$+$	$-(\pi)$	$+$
	Y	$+$	$+$	$+$	$+$
	Z	$-(\pi)$	$+$	$+$	$+$

表 2.1: d 軌道を原点において直交座標の X, Y, Z 軸に p 軌道および s 軌道を置いたときの直交性 (直交 $+$, 非直交 $-$)。 (σ) 、 (π) は σ および π 結合[7]。

2.5 軌道秩序

2.2でも述べたように、2重縮退した e_g 軌道に電子が1個入っている場合、Jahn-Teller 効果によって軌道の縮退が解けることがある。そのとき、1個の e_g 電子は $d(x^2-y^2)$ 軌道と $d(3z^2-r^2)$ 軌道のどちらに入るかという自由度が生じる。電子相関が強い場合には e_g 電子の入っている軌道がサイトごとに規則正しく配列することがあり、その状態を特に軌道秩序または軌道整列と呼ぶ。異方的な e_g 軌道が整列すると、隣り合う e_g 軌道の種類によって e_g 電子のトランスファーや e_g スピン間の超交換相互作用の符号、大きさにも異方性が生じる。

軌道およびスピン秩序状態の例として、母物質の Mott 絶縁体である NdMnO_3 で見られる A 型反強磁性(層状反強磁性)相が良く知られている。この場合は Jahn-Teller 効果によって軌道縮退が解け、図 2.5 のように $d(3x^2-r^2)$ 軌道と $d(3y^2-r^2)$ 軌道が ab 面内に交互に整列している。この時 MnO_6 八面体の Jahn-Teller 歪みは、ある Mn サイトで八面体が伸びる方向が隣りのサイトの八面体が縮む方向に対応することで長距離秩序となっているので、協力的 Jahn-Teller 効果と呼ばれる。 e_g 軌道が伸びている ab 面内のスピン間には e_g 軌道間の超交換相互作用によって強い強磁性的相関が働く。これに対し c 軸方向には e_g 軌道がほとんど伸びていないので、 t_{2g} 軌道間の弱い反強磁性的な超交換相互作用が働く。その結果、図 2.5 のような層状の反強磁性秩序(A 型反強磁性)が実現する。

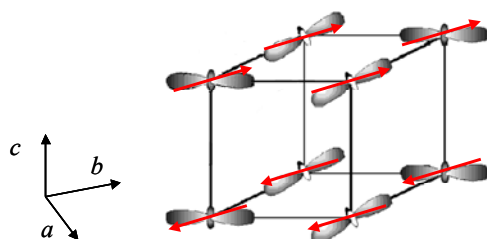


図 2.5: NdMnO_3 における軌道およびスピン秩序

NdMnO_3 のような静的・長距離的な Jahn-Teller 効果が存在しない時にも動的または短距離的な Jahn-Teller 効果は存在し得る。例えばホールが存在していても e_g 電子には Jahn-Teller 歪みを作って局在化しようとする不安定性が存在する。つまり e_g 電子が Jahn-Teller 効果を通して格子と結合したポーラロンの振る舞いを示すことになる。このような e_g 電子のポーラロンの振る舞いが Mn 酸化物の巨大な磁気抵抗効果の一因であるとする考えもある [10-15]。

NdMnO_3 の場合は軌道秩序は Jahn-Teller 効果と関連していた。それは NdMnO_3 は伝導キャリアのない Mott 絶縁体であることが反映されていると考えられる。しかしホールをドーピングした場合には e_g 電子間の相関が大きくなり(同じサイト上(オンサイト)の Coulomb 反発力は減少するがサイト間(インターサイト)の Coulomb 反発力が増加し)、運動エネルギーを稼ぐ

ことによる得と、Coulomb 反発力による損とのバランスによって新たな軌道配置が実現される。例えば、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3(x=0.50)$ 結晶のように 1 電子バンド幅が比較的狭い系で電子が丁度 Mn 2 サイトに 1 個存在するような整合的なキャリア濃度の場合、伝導電子間にはオンサイトだけでなくインターサイトの Coulomb 反発力が働き、低温で伝導電子がお互いを避けあうように局在し、 Mn^{3+} (e_g 電子 1 個) と Mn^{4+} (e_g 電子なし) が周期的に配列することがあり、これを電荷整列(秩序)と呼ぶ。また同時に Mn^{3+} サイトの e_g 電子は $3x^2-r^2/3y^2-r^2$ 軌道に交互に入りハの字型に整列する(図 2.6)。この時電子は広がって自身の運動エネルギーを得するよりも、局在化して Coulomb エネルギーを得する方が系のエネルギーが低く抑えられている。この電荷整列状態では伝導電子の遍歴性に起因する強磁性相互作用(2 重交換相互作用)が利かなくなって、反強磁性絶縁体となる[16]。

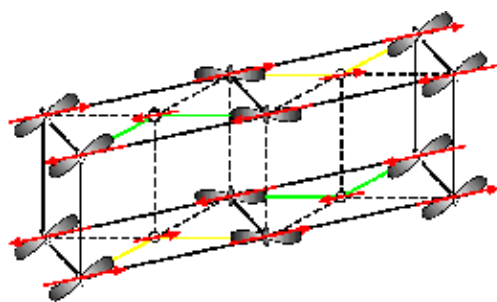


図 2.6: 電荷/軌道整列絶縁体相 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3(x = 0.50)$ 結晶のスピンの軌道秩序 [4]。この時の反強磁性磁気秩序は CE タイプと呼ばれている。

一方、図 2.7 のように $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の $x=0.55$ 近傍では $d(x^2-y^2)$ 軌道が ab 面内に動的に秩序化している。このとき軌道が秩序化している ab 面内を e_g 電子は動き回ることが出来、運動エネルギーを稼ぐことになる。 c 軸方向には軌道が伸びていないので、母物質である NdMnO_3 と同様な A タイプ(層状)反強磁性体となっている。電気伝導は同じ A タイプ(層状)反強磁性体でも母物質とは異なり軌道及び磁気秩序を反映した異方的な金属(強磁性的 ab 面内で金属的、反強磁性的 ab 面間で絶縁体的)となっている[16]。軌道秩序を通して電荷の自由度は格子系と結合するが、このような場合、電荷と格子の結合の起源は Jahn-Teller 効果とは異なり、強い電子相関によるものと考えられる。

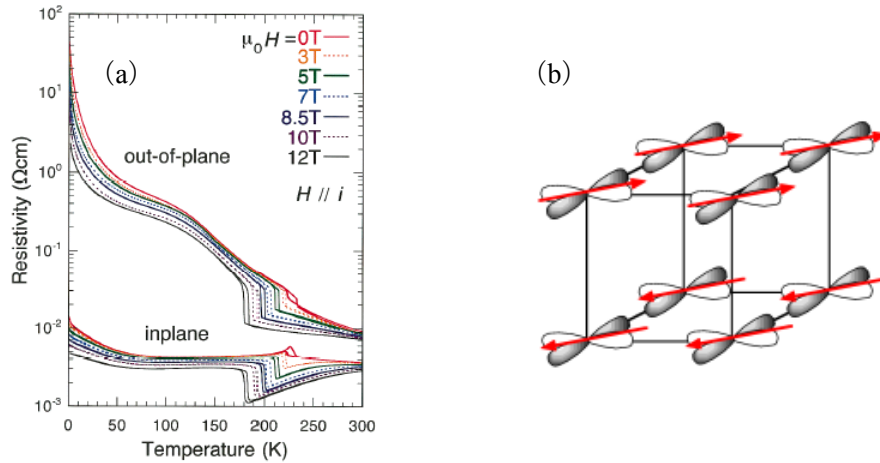


図 2.7: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.55$) 結晶における磁場下での電気抵抗率の温度依存性(a)[17]とスピン・軌道秩序(b)。 ab 面内で x^2-y^2 の軌道が動的に秩序化している。実際はホールが 0.55 入っているので、全ての Mn サイトに e_g 電子が存在しているわけではないことに注意。

2.6 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の基礎物性

既に述べたように、母物質である NdMnO_3 の Nd^{3+} を Sr^{2+} で置換することで、Mn の価数が $3+$ から $3+x$ と変化し Mn の e_g 軌道にホールをドーピングすることが出来る。このとき、基本的な結晶構造を変化させず、また伝導を担う Mn-O-Mn の 3 次元的なネットワークを壊すことなくホールを導入することが出来ることがペロブスカイト型構造の大きな特徴である。本研究ではホール濃度が広い ($0.00 \leq x \leq 0.80$) 範囲にわたる結晶試料を作製し、物性測定を行った。そこでまず、現在までに報告されている[4]範囲で、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶がホール濃度変化によってどのようにスピン・軌道状態が変化し、それを反映してどのように多様で多彩な電子状態を示すのか、その様子をまとめておくことにする。

図 2.8 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶のホール濃度 x に対する電子相図をスピン・軌道構造の模式図と共に示した[4]。各ホール濃度に対する相転移温度は電気抵抗率および磁化測定によって求められたもので、各磁気構造は中性子回折実験によって同定されたものである[18]。相図は結晶構造の違いによって大きく 2 つに分けることができる。図中の太線 ($x \sim 0.54$) が構造相転移の境界で、 O' 相は斜方晶 ($Pbnm$)、 O^\ddagger 相は正方晶 ($I4/mcm$) を表している。格子定数の大小関係も両相で異なり、 O' 相では $c < a, b$ で c 軸が一番短く、 O^\ddagger 相では $a = b < c$ で c 軸が一番長い。なお、図 2.8 では省略されているが O' 相と O^\ddagger 相の相境界付近に位置する $x = 0.60$ の反強磁性相の結晶構造は単斜晶構造 ($P21/n$) であることが知られている[19]。

まず、母物質である NdMnO_3 は既に何度も述べたようにキャリアとしてホールが導入されていないため、電子の Coulomb 反発力の効果により反強磁性 Mott 絶縁体となっている。

この時の e_g 電子の軌道は図 2.5 に示したように $3x^2-r^2$ 軌道と $3y^2-r^2$ 軌道が風車のように面内で交互に並び、面間では同じ軌道が並び整列しているいわゆる軌道整列状態になっていることが知られている[20]。またスピン構造は面内では強磁性的に揃いその強磁性面が互いに逆向きに重なり合う層状(Aタイプ)反強磁性磁気構造をとっている。

ホール濃度 $x=0.10$ 付近から 2 重交換相互作用による強磁性金属相が出現する。このときの電子軌道は 3 次元等方的液体状態にあり、 t_{2g} 局在スピンとの結合を持ちつつ比較的自由に e_g 電子は動くことができる。この領域において、典型的な 2 重交換相互作用に基づく負の巨大磁気抵抗効果が見られる。

$x=0.48$ 付近を境に強磁性金属から反強磁性絶縁体へと変化する。 $x=0.50$ で最も安定化する反強磁性的な電荷軌道整列相に近づくにつれ、強磁性転移は抑制されているように見える($x=0.40$ 付近を最高点として強磁性相転移温度が低下している)。 $x=0.50$ 付近で観測される CE タイプ反強磁性構造では $Mn^{3+}:Mn^{4+}=1:1$ の電荷整列を伴う。価数の異なる 2 つの Mn サイトは ab 面でチェッカーボード状に e_g 電子があるサイトとないサイトが交互に並び、 Mn^{3+} サイトの e_g 軌道がハの字型に整列し、そのハの字が作るジグザグのラインに沿ってスピンは強磁性的に結合する、ジグザグの強磁性のライン同士のスピン結合は反強磁性的である(図 2.6 参照)。この ab 面内の電荷(軌道)とスピンの配列は c 軸方向に層ごとに電荷は同じままスピンの向きだけを逆転させて繰り返す。

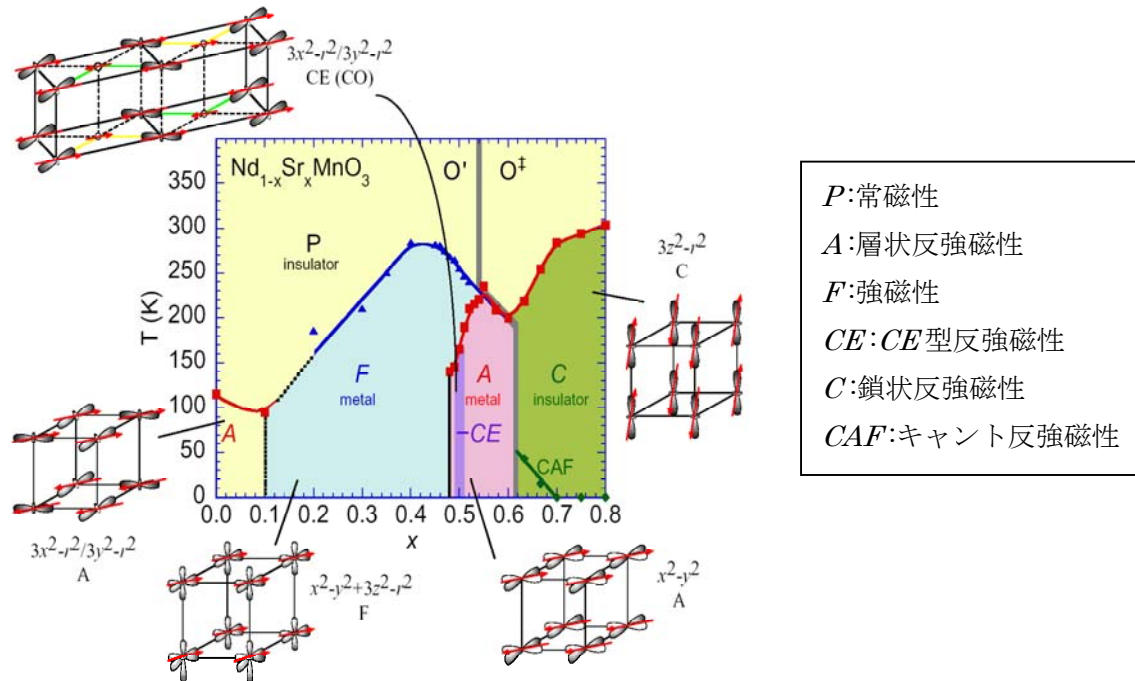


図 2.8: $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ 結晶の電子・磁気および軌道相図

周りの模式図はそれぞれの磁気および軌道構造を表す[4]。

$x=0.52$ をこえ、 $x=0.62$ までホールドーピングを進めると、母物質と同じ A タイプ反強磁性磁気構造が現れる。この領域ではキャリアが強磁性的 ab 面内に閉じ込められた、擬 2 次元な異方的金属相になっている(図 2.7 参照)[17]。

さらに、 $0.63 \leq x$ の領域では、一軸性を持ったロッド状の軌道($3z^2-r^2$)が整列した絶縁体となる。 c 軸方向に伸びた $3z^2-r^2$ 軌道と酸素の $2p_o$ 軌道の混成により、 c 軸方向に一次元的な 2 重交換相互作用が働き強磁性チェーンを作り隣のチェーンとは反強磁性的に結合している(C タイプ反強磁性)。

このようにホールドーピング量の精密な制御によって、スピン構造・電子状態の変化に加えて電子軌道整列のパターンを相図に示したようにある程度自由に制御でき、さらにそれらの状態は外部磁場によって制御可能である。このような多様で多彩な電子相図が現れる根底には今まで強く意識されてこなかった電子軌道の自由度が重要な役割を果たしていると考えられている[4]。

これまでに調べられている $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の様々な物性について電子相図を示しながら紹介してきた。しかし、 x が 0.30 以下の低ドーピング領域においては単結晶試料の作製が困難なためにこれまでセラミック(焼結体)のデータしか得られておらず、詳細な物性についてはまだわかっていない。そこで本研究では $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の低ドーピング領域($x < 0.30$)において良質の単結晶試料の作製を試み、その物性を精密に測定した結果を用いて予想された強磁性金属から強磁性絶縁体、さらに母物質 A タイプ Mott 反強磁性絶縁体への相転移のメカニズムを追及することを目的とした(第 4 章)。

また図 2.8 の $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の電子相図には 400K 以下の温度域における物性しか示されていないことから分かるように、磁気相転移温度以上の物性についてはこれまであまり注目されてこなかった。しかし、巨大磁気抵抗効果には磁気相転移温度以上の温度域に存在する「強磁性相互作用と反強磁性相互作用の競合した状態」や、一種の「軌道液晶状態」が重要な役割を果たすということが近年の研究によって理解されつつある。そこで本研究では、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3(0.00 \leq x \leq 0.80)$ 結晶の磁気相転移温度以上の温度域における短距離的な電荷/スピン/軌道秩序が物質の電子系や格子系に与える影響についても詳細に調べた(第 5 章)。

第3章 実験

3.1 試料作製

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。Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ 結晶の作成方法について以下に示す。

1、秤量、混合

原料となる Nd₂O₃、SrCO₃、Mn₃O₄ の粉末を所定の比率に秤量し、メノウ乳鉢に入れ、エタノールを加えよく湿式混合してからエタノールを蒸発させる。

2、仮焼

アルミナ製のるつぼに粉末試料を入れ、電気炉を用い空気雰囲気の中で 1000°C で 20 時間仮焼を行う。仮焼は 3 回行い、仮焼と仮焼の間に乾式混合を行う。

3、試料整形

乾式混合した後の試料を、ゴム風船に均一な密度になるように詰め、それを紙で巻いたものに約 1875kgf/cm² のコールドプレスを施し、直径約 6 mm、長さ約 100 mm のロッド状の原料棒を作製する。

4、本焼

原料棒を電気炉を用いて空気雰囲気中で 1400°C で 48 時間本焼を行う。

5、結晶成長

本焼を終えた原料棒を次節で述べる FZ 法で溶融結晶化させる。

3.2 浮遊帯域溶融法(FZ 法)

前節の結晶成長についてより詳しく述べる。結晶成長には赤外線集光加熱炉(NEC マシナリー, SC-M15HD) 、いわゆる FZ 炉を使用した。FZ 法は 2000°C に近い温度を得ることができ、試料を石英管中に配置することによって結晶成長雰囲気を制御することが可能である。また、溶融体をそれと同じ組成の原料棒と種結晶で保持しているため、通常のフラックス法と異なり、るつぼからの不純物の汚染が無いという特徴がある。FZ 炉の概念図を図 3.1 に示した。本装置の主要部分は熱源であるハロゲンランプ(1.5kW×2)、2つの回転楕円面鏡(双楕円型)、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。回転楕円面鏡の一方の焦点から放射されたハロゲンランプの光は焼結体原料棒上のもう一方の焦点に集光加熱される。焼結体原料棒を Feed Rod と Seed Rod に分け、図 3.1 に示すように Feed Rod を上部に、Seed Rod を下部に配置し、同時に下方へ移動させる。焦点で Feed Rod が溶け、焦点からずれた下部では溶融部が急冷され Seed Rod 上に結晶成長する。典型的な成長速度

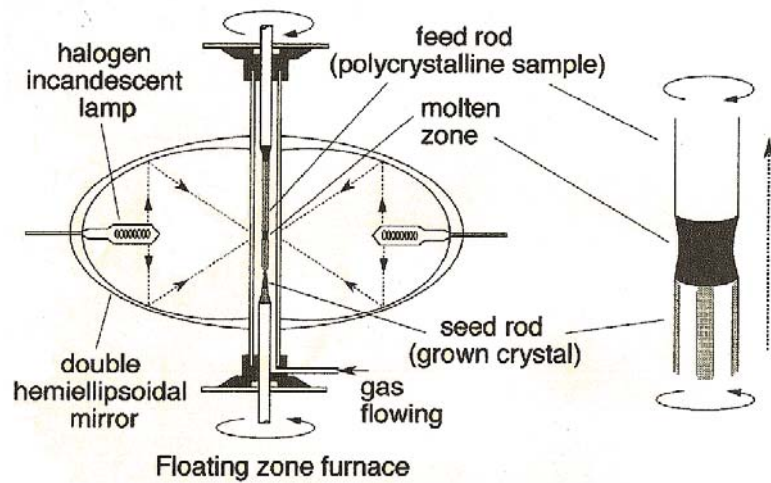


図 3.1 FZ 炉および結晶成長の概念図

は 5~12mm/h である。このときの上下の主軸は熔融体を安定に保つことと、試料の不均一を無くすために逆回転させている。

各組成における具体的な成長の条件は以下の通りである。

- $x \leq 0.15$

結晶に酸素が過剰に入りやすいため雰囲気はアルゴン 2 気圧中で、成長速度 6~8mm/h で行った。融液が非常に垂れ易いので、Feed Rod より Seed Rod を細く、また下降速度も Feed Rod よりも Seed Rod を速くすると成長させやすかった。

- $0.15 < x \leq 0.50$

雰囲気は空気 1 気圧中で、成長速度は 8~12mm/h で行った。

- $0.50 < x$

酸素が欠損しやすいため雰囲気は酸素 1 気圧中で、成長速度 6~8mm/h で行った。特にホール濃度が極めて高い領域 ($0.63 < x$) では、Feed Rod が融液を吸い込みやすいので、下降速度を Feed Rod よりも Seed Rod を遅くすると良い結晶が得られた。

3.3 粉末 X 線 Rietveld 構造解析

FZ 法によって作製した試料は粉末 X 線回折パターンを測定し、Rietveld 法で解析を行い結晶性を評価した[21]。X 線回折装置には理学電機社製の RINT2100 を用いた。作製した結晶試料をメノウ鉢を用いて細かく均一に粉碎し、試料ホルダーにのせ、管電流 40mA、管電圧 40kV で測定を行った。ステップ・スキャン方式によりステップ幅 0.02° (2θ)、計測時間 1~5 秒で $20 \sim 110^\circ$ の範囲でスキャンを行いピーク強度データを取得した。

<Rietveld 解析>

粉末回折パターンは実に多様な情報を含んでいる。数値データだけ取り上げてみても、ピーク位置から格子定数、回折プロファイルの面積(積分強度)から結晶構造パラメータ(分率座標、占有率、原子変位パラメータ)、プロファイルの広がりから格子歪みと結晶サイズ、混合物中の各相の尺度因子から質量分率が得られる。これらの物理量を同時に求め得る汎用粉末回折データ解析技術が Rietveld 法である。

Rietveld 解析では、全粉末回折パターンに含まれている情報を最大限に抽出するために、実測パターンと出来るだけよく一致するよう近似構造モデルに基づいて計算した回折パターンを当てはめる。すなわち、 i 番目の測定点(回折角 $2\theta_i$)に対する観測強度を y_i 、計算強度を $f(2\theta_i; x_1, x_2, x_3, \dots) \equiv f_i(\mathbf{x})$ 、統計的重みを $w_i (= 1/y_i)$ としたとき、残差 2 乗和

$$S(\mathbf{x}) = \sum_i w_i [y_i - f_i(\mathbf{x})]^2 \quad (3.1)$$

を最小とする 1 組の可変パラメータ \mathbf{x} を非線形最小 2 乗法により精密化する。

回折角 $2\theta_i$ における理論回折強度 $f_i(\mathbf{x})$ は Bragg 反射の強度とバックグラウンド関数 $y_B(2\theta_i)$ の和

$$f_i(\mathbf{x}) = s S_R(\theta_i) A(\theta_i) \sum_K m_K |F_K|^2 P_K L(\theta_K) \phi(\Delta 2\theta_{iK}) + y_B(2\theta_i) \quad (3.2)$$

に等しい。ここで s は回折装置や測定条件に依存する種々の定数を全て吸収させた尺度因子、 $S_R(\theta_i)$ は Bragg - Brentano 光学系における平板試料表面の粗さの補正因子、 $A(\theta_i)$ は吸収因子、 K は Bragg 反射強度に実質的に寄与する反射の番号、 m_K は Bragg 反射の多重度、 F_K は結晶構造因子、 P_K は試料の選択配向を補正するための選択配向関数、 $L(\theta_K)$ は Lorentz 偏光因子、 θ_K は Bragg 角、 $\phi(\Delta 2\theta_{iK}) \equiv \phi(2\theta_i - 2\theta_K)$ は回折プロファイル形を近似するためのプロファイル関数を示す。Rietveld 解析における観測強度と計算強度との一致の程度を見積もるための尺度[22]として重要な因子を以下に示す。

$$R_{WP} = \left[\frac{\sum w_i \{y_i - f_i(\mathbf{x})\}^2}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (3.3)$$

$$R_e = \left[\frac{N - P}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (3.4)$$

$$S = \frac{R_{WP}}{R_e} = \left[\frac{\sum w_i \{y_i - f_i(\mathbf{x})\}^2}{N - P} \right]^{1/2} \quad (3.5)$$

N は測定データの数、 P は精密化するパラメータの数である。ここで最も重要な因子は、分子が残差 2 乗和 $S(\mathbf{x})$ に等しい R_{WP} である。ただし R_{WP} の分母は観測強度の総和に等しいので、回折強度やバックグラウンド強度がこれらの値を大きく左右する。そこで、統計的に予想される最小の R_{WP} に等しい R_e と R_{WP} とを比較するための指標 S がフィットの良さを示す実質的な尺度として役立つ。 $S = 1$ は精密化が完璧であることを示し、 S が 1.3 より小さければ、満足すべき解析結果といて差し支えない。

実際の解析にはプログラム RIETAN-2000 を使用した。RIETAN-2000 は角度分散型解析法によるデータから Rietveld 解析を行うプログラムで、泉らによって開発された[23]。

本研究の $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ では、結晶性の良い領域 ($x=0.50$ 周辺) では R_{WP} が 10% 台前半まで落ち、精度の良い一致が確認されたが、結晶性の悪い領域 ($x \leq 0.30, 0.60 < x$) では 20% 程度までしか落ちなかった。しかしながら、どの組成においても全てのピークを指数付けすることが出来、不純物が含まれていないことが確認された。Rietveld 構造解析から求められた $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の室温での各組成における格子定数とユニット・セルの体積を図 3.2 に示す。系統的な格子定数の変化から置換が意図した通りに行われたものと思われる。

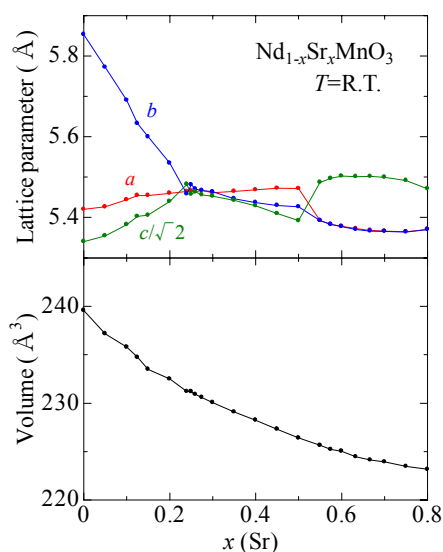


図 3.2: 粉末 X 線 Rietveld 解析から求められた $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の各組成における室温での格子定数 (上段) およびユニット・セルの体積 (下段)。空間群は $Pbnm$ 。

3.4 電気抵抗率測定

3.4.1 低温 (5K~300K) での電気抵抗率測定

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶における電気抵抗率測定の方法について述べる。電気抵抗率測定は 4 端子法を用いて行った。プログラマブル電流源(KEITHLEY220)から一定電流を試料に流し、電圧端子間の電圧をナノボルトメーター(KEITHLEY2182)で検出する方法を用いた。電流を反転させることで熱起電力をキャンセルし、スキャナー(Hewlett Packard 34970A)を用いることで同時に 4 個の試料を測定した。また、測定は LabVIEW®でプログラムを組むことで全自動で行った。GM 冷凍機を用いた液体ヘリウム・フリー・クライオスタット中にインサートを入れることで 4K から 300K の範囲で測定を行った。サンプルの温度調節はクライオスタ

ットおよびインサートに付いているヒーターを温度コントローラー(LakeShore340)を用いて PID 制御することで行った。温度計測には磁場中でも温度誤差の少ない抵抗温度計(CERNOX[®])を用いた。また磁場下での測定は 8T のソレノイド型(縦磁場)超伝導磁石を有する液体ヘリウムフリー超伝導マグネットを使用した。この外部磁場もプログラムにより自動運転で制御した。

3.4.2 高温 (300K~1200K) での電気抵抗率測定

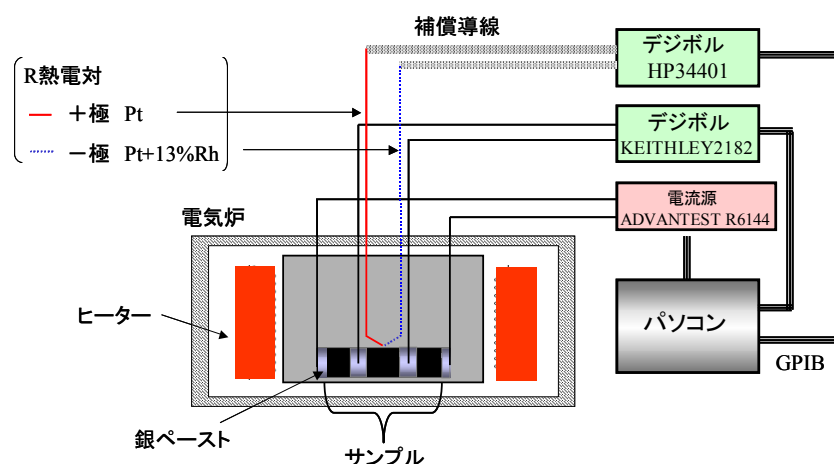


図 3.3: 高温での電気抵抗率測定系概念図

高温における電気抵抗率の測定方法について説明する。自作したインサートを電気炉に挿入し、電気炉の温度をコントロールする PID によって温度制御した。電極の形成には焼き付け金ペースト、もしくは焼き付け銀ペーストを用いた。電気抵抗率の測定は 4 端子法を使い、定電流源から一定の電流を流して電圧端子間に発生した電圧をデジタルボルトメータで検出する方法を用いた。熱起電力による誤差は電流反転によりキャンセルした。温度計測は白金-白金ロジウム合金 (Pt-Pt+13%Rh) の熱電対を用い、定点は室温とした。また、電気抵抗率と温度を自動計測出来るようなプログラムを LabVIEW[®]を用いて作成した。

試料位置と熱電対はわずかに離れているため、その温度差の較正を行った。100Ωの白金標準抵抗を試料位置にセットし、電気抵抗の温度依存性を 300K~900K の範囲で測定して JIS の白金標準抵抗の抵抗値と温度の表と比較することによって行った。その結果、昇温過程と降温過程では 2K 程度の温度差が生じることがわかった。しかし、昇温、降温過程共に熱電対による測定温度に対して 1%未満の温度差であることから、後述の議論をする上では問題にならないと判断した。図 3.4 に試料部と熱電対の温度差を示す。測定の際には、7 時間程度かけて昇温し、最高温で 1 時間保ったのち再び 7 時間程度かけて降温させた。また、Nd_{1-x}Sr_xMnO₃(0.60<x)結晶の電気抵抗率および格子歪み測定の際には、酸素の分解を避けるために測定雰囲気酸素雰囲気にした。

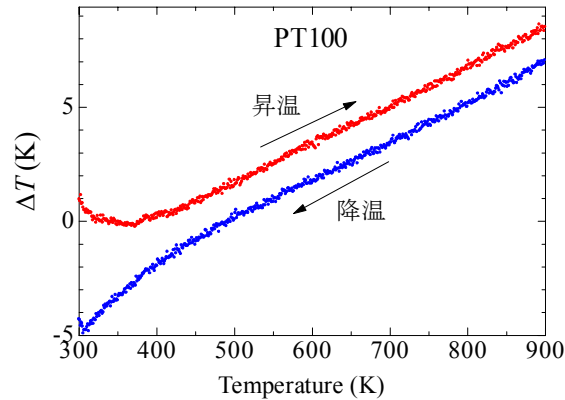


図 3.4: 試料部と熱電対の温度差

3.5 磁化測定

試料の磁化測定にはお茶の水女子大学古川研究室の SQUID 帯磁率測定装置(Quantum Design MPMS-1S)を用いた。この装置では磁場は±1T まで印加でき、1.8K から 400K までの範囲で温度調節が可能である。磁化の温度依存性は通常ゼロ磁場で冷却(ZFC)した後、磁場(5000Oe)を印加し、昇温過程で測定を行った。また、ある一定温度での磁化の磁場依存性は目標の温度まで ZFC し、温度が安定してから磁場掃引を行った。温度は誤差±0.01K 程度で一定に保った。

3.6 外部静水圧下での電気抵抗率と交流帯磁率測定

外部静水圧下での測定は、クランプ型ピストン・シリンダーセルを用いて行った。圧力媒体であるフロリナート液を満したテフロン・カプセルに試料を封入し、セルの中にセットして、油圧式プレス機を用いて静水圧を印加した。印加した圧力はピストンボルトを締めてクランプすることで保持した。本研究で表示した圧力は室温での値であり、低温では圧力媒体が凍り、10~20%表示圧力よりも低いと考えられる。しかし、後述の圧力下での物性の半定量的な議論には大きな影響は及ぼさないと考えられる。

温度は金鉄-クロメル熱電対を用い、氷点を基準にして計測した。電気抵抗率の測定は 3.4.1 と同様に、4 端子法を用いて行った。交流帯磁率の測定は、直径 2mm、長さ 8mm 程度の 1 次コイルと 2 次コイルを作製し、そのコイルをセルの中に試料と共に封入し、ロックイン・アンプを用いて測定した。

3.7 格子歪み測定

室温以上の高温での結晶構造変化を調べるために、歪みゲージを利用した。歪みゲージは共和電業社製 (KFU-2-120-C1-11) の高温用箔歪みゲージを用いた。歪みゲージは金属抵抗素子の電気抵抗変化により、機械的な微小変化 (歪み) を電気信号として検出するセンサである。薄く平面に切り出したサンプルに歪みゲージを専用の接着剤で加圧接着し固め、表面歪みを測定した。1軸方向の変位を検知することが出来るので、ゲージを貼り付ける方位を結晶軸に合わせることが望ましいが、多くの場合その変化だけを見ることにし、任意の方向に歪みゲージを貼り付けた。格子の相対変化量 $\Delta L/L$ は歪みゲージの抵抗変化 $\Delta R/R$ から

$$\frac{\Delta R}{R} = K_s \frac{\Delta L}{L} \quad K_s : 1.95 \pm 1.5\% (\text{ゲージ率}) \quad (3.6)$$

の関係式により導き出すことが出来る。ここで K_s はゲージ率といい、歪みゲージの感度を表す係数で、一般用の歪みゲージに用いられている銅・ニッケル系やニッケル・クロム系合金では2に近い値になる。ゲージ率の温度変化は各ゲージごとにグラフで与えられており、それを利用した。この歪みゲージを用いた方法は、比較的簡便でありながら 10^{-6} から 10^{-7} と高い測定感度を持つことから広く利用されている方法である。なお、高温用箔歪みゲージの使用温度範囲は、室温から 350°C (623K) である。

3.8 熱重量測定と示差熱分析

高温における構造相転移点を決定するために、熱重量測定 (ThermoGravimetry、以下略して TG) と示差熱分析 (Differential Thermal Analysis、以下略して DTA) を行った。装置は化学科板谷研究室の TG-DTA 測定装置 (Rigaku TG8120) を用いた。

昇温 (降温) 時の反応による重量変化を測定する方法が TG、熱量変化を測定する方法が DTA である。測定原理を簡単に説明する。熱的に不活性な基準物質 (本研究では Al_2O_3) とサンプルを炉内の対称位置に置き、それらを置く台が天秤になっていて、天秤の傾きを測ることによって質量変化を測定することが出来る。示差熱分析も同様に基準物質と試料を同一の熱的条件で加熱または冷却し、両者の間に生ずる温度差を熱電対で測定し、基準物質側の温度に対して記録する。この二つの測定を同時に行うことによって、ただ単に吸着水が気化したために質量変化や熱量変化があっただけなのか、それとも物質になにか相転

移が起こったのかということ判断することが出来る。さらに、磁化率、X線回折などの測定によって他の物性を測定し、また加熱残留物や発生ガスの分析を行うなどして変化過程をより詳しく調べると効果的である。

測定条件は、空気雰囲気です室温から1000℃まで昇温過程（昇温速度10℃/min）で行った。サンプルは粉末にし、30~40mg程度を用いた。

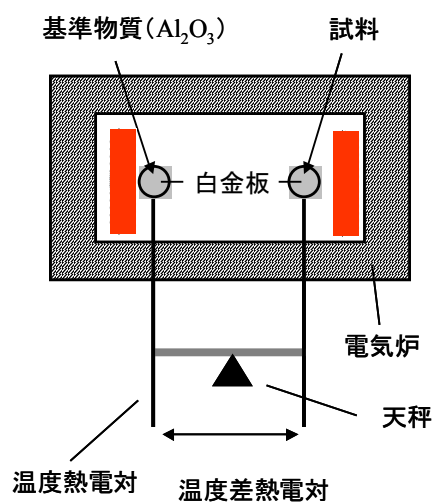


図 3.5: TG-DTA 装置の概念図

第4章 低ドーピング $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.00 \leq x \leq 0.30$) 結晶における金属-絶縁体転移

4.1 はじめに

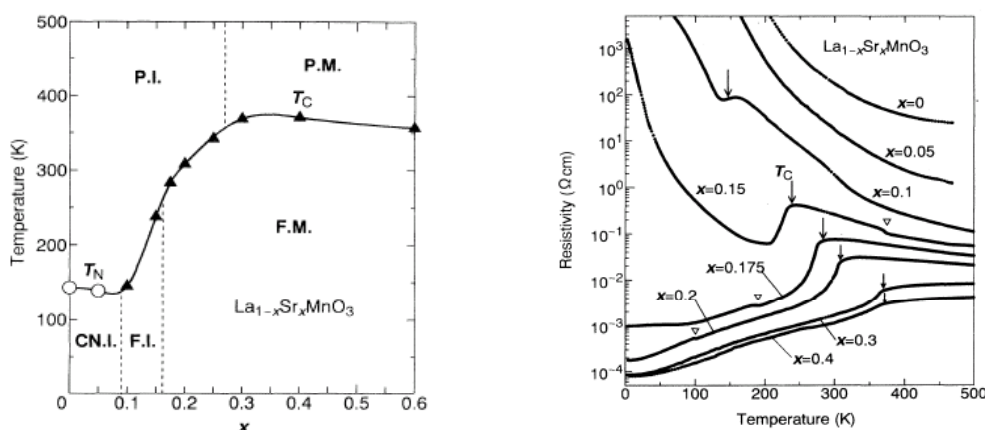


図 4.1: (a) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の電子相図と(b)電気抵抗率の温度依存性。PM, PI, FM, FI, CNI はそれぞれ常磁性金属、常磁性絶縁体、強磁性金属、強磁性絶縁体、スピncyント絶縁体を表す [1]。

結果を示す前に、この章で取り上げる研究の背景と目的をおさらいしておく。2.6 節において、これまでに調べられている $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の様々な物性について電子相図を示しながら紹介した。しかしながら、 $x < 0.30$ の低ドーピング領域においては単結晶試料の作製が困難なためにこれまでセラミック（焼結体）のデータしか得られていない。本章では $x < 0.30$ の低ドーピング領域において良質の単結晶試料の作製に成功し、その物性を精密に測定した結果を用いて、予想された強磁性金属から強磁性絶縁体、さらに母物質 A タイプ Mott 反強磁性絶縁体への相転移のメカニズムについて議論する。

まずは $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ よりバンド幅の広い $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の低ドーピング域での強磁性金属から強磁性絶縁体、そして母物質 A タイプ Mott 反強磁性絶縁体への相転移について、これまでに得られているデータをもとに説明する。図 4.1 に(a) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の電子相図と(b)電気抵抗率の温度依存性を示す[1]。この電子相図は電気抵抗率測定と磁化測定によって決定されたものである。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶は $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶に比べて低ドーピングまで結晶が得られやすく、広いドーピング域で電子相図が得られている。バンド幅の広い $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ では、

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ よりも幅広い組成域 ($0.17 \leq x \leq 0.50$) 及び高い温度域まで、2重交換相互作用による強磁性金属相が見られる。ホールドープ量が $x < 0.17$ になると、電気抵抗率の振る舞いは劇的に変化し強磁性絶縁体相が現れる (磁化測定データは省略)。さらにドープ量の少ない領域ではスピンキャスト反強磁性絶縁体相が現れるが、この領域については強磁性相と反強磁性相の共存した状態であるとする考えや、Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用による弱強磁性領域であるとする考えもあり [24,25]、今なお議論がなされている領域である。

また $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.00 \leq x \leq 0.14$) においては、共鳴 X 線散乱を用いることにより軌道秩序のホールドープ量 x 依存性が系統的に調べられている [26,27]。 $0.00 \leq x \leq 0.10$ の領域では軌道の秩序は Jahn-Teller 的な歪みが存在する温度領域で観測されている。そのため、軌道秩序の起源が Jahn-Teller 効果によるものなのか強い電子相関によるものかは未だ明らかにされていない。一方、 $0.10 < x \leq 0.14$ においては、Jahn-Teller 的な歪みが存在しない温度領域で軌道秩序が観測されている。このことから、 $0.10 < x \leq 0.14$ における軌道秩序の起源は、強い電子相関に起因した e_g 軌道間の強磁性的な超交換相互作用にあると考えられており、この強磁性的な超交換相互作用と軌道秩序による強磁性絶縁体相のメカニズムが提唱されている [27]。

軌道秩序に関連した物理量の異常が種々の実験手段により調べられている $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$ を具体例として挙げる [27, 28]。図 4.2 に $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$ 結晶の (a) 磁場下での電気抵抗率 (b) 磁化、(c) 格子定数、及び (d) 共鳴 X 線散乱における (030) 反射強度 (空間群 $Pbnm$) を示す [27,28]。この物質の強磁性転移温度 T_C は 172K であり、温度の低下に伴って T_C で系は一旦絶縁体状態から金属状態へと転移する。さらに低温の軌道秩序転移温度 $T_{00}=145\text{K}$ において再び絶縁体状態へと変化するが、これと同時に Jahn-Teller 的な歪みはほぼ消失し、また磁化は急激な増大を示す [28]。また T_{00} 以下では Jahn-Teller 的な歪みは消失しているにもかかわらず軌道の長距離秩序が生じていることが共鳴 X 線散乱実験により示され、この強磁性金属から強磁性絶縁体への相転移に軌道の自由度が本質的に関与していることが示唆されている。その際生じている長距離軌道秩序は、 $d(3z^2-r^2)$ と $d(x^2-y^2)$ が混ざった $\left[\left| d(3z^2-r^2) \right| \pm \left| d(x^2-y^2) \right| \right] / \sqrt{2}$ 軌道が ab 面内で風車のように交互に並んだ (反強磁的配列になった) 図 4.3 に示すような状態であると考えられている [27]。さらに T_{00} は磁場の印加により高温側にシフトすることから、この物質は T_{00} の直上の温度において正の磁気抵抗効果 (T_C 直上での負の磁気抵抗効果と符号が逆) を示す物質としても注目を集めている [28]。すなわち、磁場の印加によって強磁性的な超交換相互作用が強められ、図 4.3 に示すような軌道秩序が安定化し絶縁体的振る舞いを増強させるというものである。

このような振る舞いは、一見 $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$ に特有のもののように見えるが、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ における $0.10 < x \leq 0.14$ の広い領域で同様の現象が観測されている。また、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の強磁性絶縁体組成域である $x=0.25$ において中性子回折より同様な軌道秩序の存在が示唆されている [29]。このようなことから、 $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$ で見られたような軌道秩序無秩序相転

移はペロブスカイト型 Mn 酸化物の強磁性絶縁体相における一般的な性質であると考えられている。

そこで、本研究の対象物質である $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の $x < 0.30$ の組成において、強磁性金属相から強磁性絶縁体相を経て、母物質 A タイプ Mott 反強磁性絶縁体へと相転移するものかどうか検証し、もし存在すれば強磁性絶縁体相発現のメカニズムを解明することを目的として研究を行った。

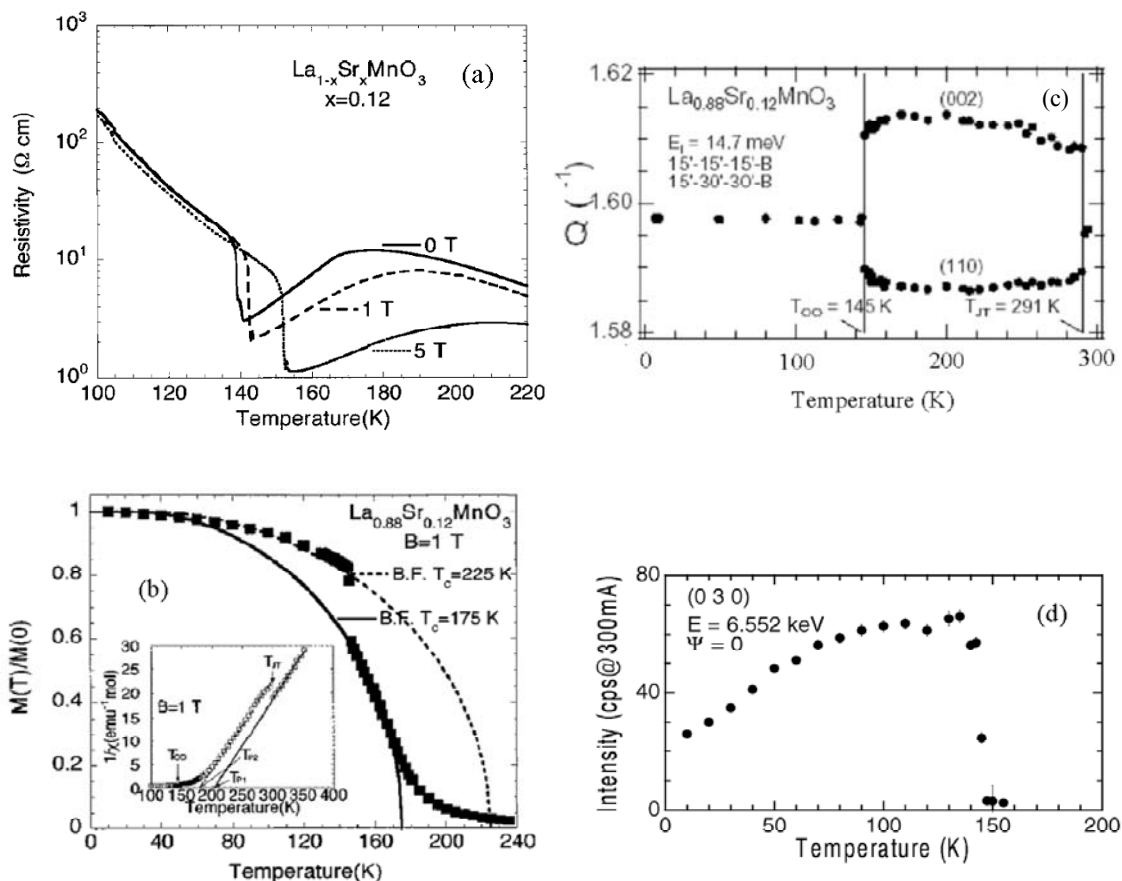


図 4.2: (a) $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$ 結晶の磁場下での電気抵抗率の温度依存性, (b) 磁化の温度依存性, (c) 格子定数の温度依存性, (d) 共鳴 X 線散乱における (030) 反射強度 [27,28]。 (b) 実線と点線は高温相と低温相における磁化曲線を Brillouin 関数でフィッティングしたものであり、低温相における強磁性的超交換相互作用が高温相におけるそれよりも大きいことがわかる。 (c) 145 K から 291 K の間における結晶構造は斜方晶 ($Pbnm$) であるが、145 K 以下で擬立方晶 (空間群は $Pbnm$ だが、格子定数がほぼ等しいので擬立方晶と呼んでいる) へ構造相転移を示す。 (d) (030) の反射は結晶学的に禁制であるが、145 K 以下では軌道の秩序化によって散乱強度が出現する。

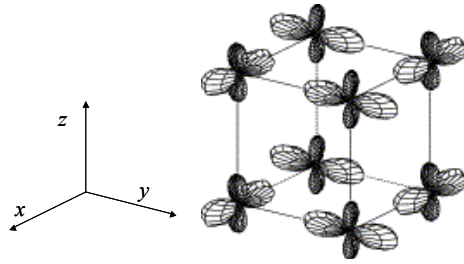


図 4.3: $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$ の 145K 以下の温度域において存在すると考えられている軌道秩序 $\left[\left| d(3z^2 - r^2) \right\rangle \pm \left| d(x^2 - y^2) \right\rangle \right] / \sqrt{2}$ が ab 面内で風車のよう
に交互に並んだ (反強的配列になった) 状態を模式的に表した[27]。

4.2 電気抵抗率と磁化の温度依存性

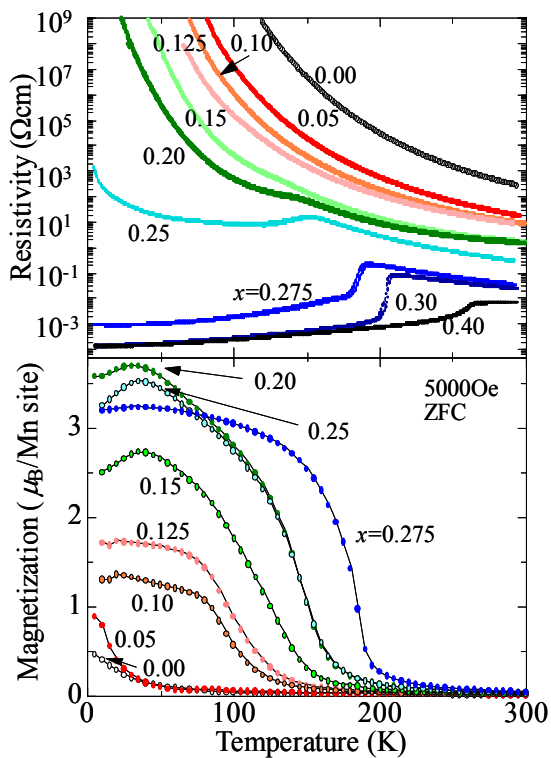


図 4.4: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の $x = 0.00$ から 0.40 の各組成における電気抵抗率 (上段) と $x = 0.00$ から 0.275 の磁化 (下段) の温度依存性。

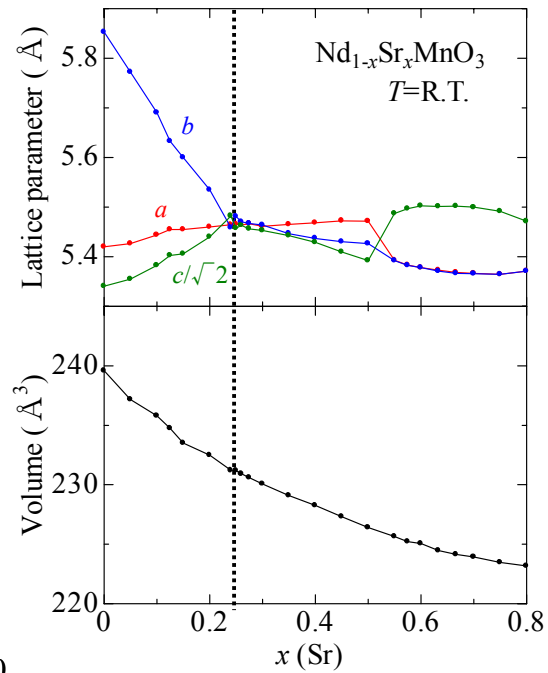


図 4.5: 粉末 X 線 Rietveld 解析から求められた $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の各組成における室温での格子定数 (上段) およびユニットセルの体積 (下段)。空間群は $Pbnm$ 。
(図 3.2 の再掲)

本節 4.2 と次節 4.3 で本研究で得られた結果を述べる。図 4.4 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の $x = 0.00$ から 0.40 の各組成における電気抵抗率(上段)と $x = 0.00$ から 0.275 の磁化(下段)の温度依存性を示す。ホールドーピング量 x の多い組成から見て、 $x = 0.275$ までは T_C において 2 重交換相互作用による典型的な強磁性金属としての振る舞いを示している。しかし $x = 0.25$ よりドーピング量が少ない組成では低温で電気抵抗率が増大し、しかし比較的大きな磁気モーメントを持つ強磁性絶縁体相が現れる。なぜキャリアが局在し、2 重交換相互作用が働かない絶縁体で強磁性が発現するかについては、4.4 節で考察する。また図 4.5 に示した、粉末 X 線 Rietveld 解析から求められた $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の各組成における室温での格子定数 (上段) からわかるように、強磁性金属相から強磁性絶縁体相に変化する $x = 0.25$ を境界に、室温での格子定数に大きく差が現れる。これは強磁性絶縁体組成域ではキャリアが局在し、Jahn-Teller 効果 によって MnO_6 八面体が歪んだためであると考えられる。また $x = 0.25, 0.20$ では、 T_C 直上まで電気抵抗率が上昇し、 T_C においていったん減少した後再び増大するという振る舞いを示している。この T_C 直上の電気抵抗率の増大は、強磁性金属組成域での同様な振る舞いから推察すると、 T_C 直上まで短距離電荷整列相が発達することによって電気抵抗率が上昇するが、 T_C 以下では短距離電荷整列相が消滅することによって伝導が回復するものと考えられる[30]。ここで言う短距離電荷整列相は、キャリア数から類推すると $x=0.50$ で見られた 1:1 のパターンとは異なると考えられるが、このことについては後で考察する。さらに低温域ではランダムなポテンシャルによって再び伝導が悪くなるものと考えられる。このことについては 4.3 節及び 4.4 節で詳しく議論する。

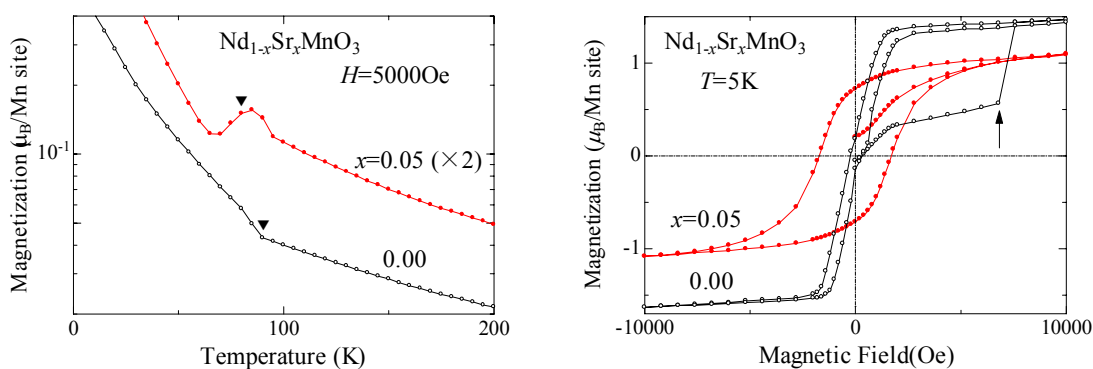


図 4.6: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 $x = 0.00, 0.05$ の 5000Oe での磁化の温度依存性(左)と 5K での磁化の外部磁場依存性(右)

次に磁化の温度依存性に注目すると、 $x=0.20$ 以下の強磁性絶縁体領域ではホールドーブ量 x が減少するに従って系統的に磁化が減少し、 $x=0.05$ 以下で反強磁性絶縁体に相転移していることがわかる。図 4.6 に反強磁性絶縁体組成域 $x = 0.00, 0.05$ の 5000Oe での磁化の温度依存性(左)と 5K での磁化の外部磁場依存性(右)を示した。 $x = 0.05$ と 0.00 においては反強磁性転移温度 T_N 以下で磁化の増大が見られる(図中▼印)。ヒステリシスを伴った弱い強磁性的な磁化の外部磁場依存性を示すことから、この T_N 以下での磁化の増大は Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用によるものと思われる。 $x = 0.00$ においては 7000Oe 付近で Nd の f 電子のモーメントに起因するスピントロポ的な振る舞いが見られた(図中矢印)。また、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 $x = 0.00$ の磁場中冷却(FC)およびゼロ磁場冷却(ZFC)での磁化の温度依存性(1000Oe)を図 4.7 に示した。磁場中冷却とゼロ磁場冷却では、 T_N 以下である 20K 付近から磁化に違いが現れ、スピングラス的な振る舞いが見られる。このスピントロップやスピングラス的な振る舞いは、 20K 付近で Nd^{3+} の f 電子がオーダーし、 Nd^{3+} と Mn^{3+} の磁気モーメントの相互作用によって異方的かつ複雑な磁性を示すという報告がされている [31]。

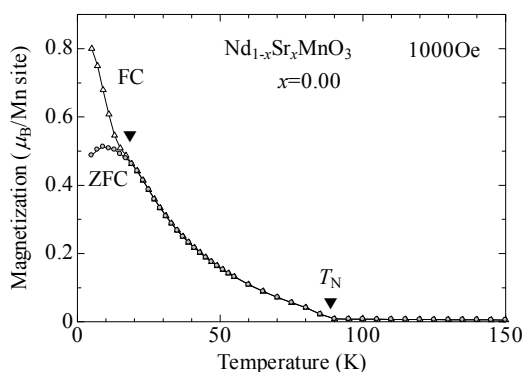


図 4.7: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 $x = 0.00$ の磁場中冷却(FC)およびゼロ磁場冷却(ZFC)での磁化の温度依存性(1000Oe)。

4.3 外部磁場下での電気抵抗率の温度依存性

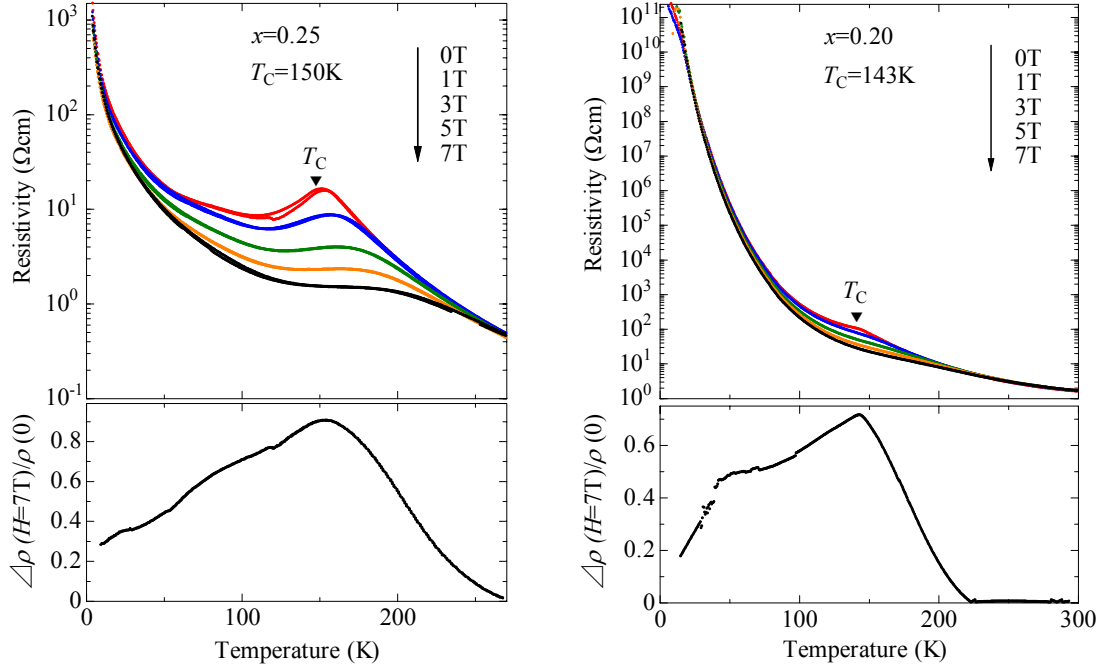


図 4.8: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 $x = 0.25$ (左), 0.20 (右) の外部磁場下での電気抵抗率(上)と磁気抵抗比(下)の温度依存性。

図 4.8 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 $x = 0.25$ (左) と 0.20 (右) の外部磁場下での電気抵抗率 (上) および磁気抵抗比(下) の温度依存性を示す。なお、磁気抵抗比は、 $\Delta\rho(7\text{T})/\rho(0) \equiv [\rho(0\text{T}) - \rho(7\text{T})]/\rho(0\text{T})$ で定義した。 $x = 0.25$ のゼロ磁場下での電気抵抗率の温度依存性では、高温から見て T_c 付近で電気抵抗率が上昇するが T_c 以下の温度でいったん減少し、さらに低温で再び増大するという振る舞いを示している。 $x = 0.20$ においては T_c 付近で電気抵抗率の増加が一度抑えられ、低温で再び増大している。磁場下では両組成とも T_c 付近での電気抵抗率の立ち上がりが減少していることがわかる。また低温まで広い温度範囲にわたって負の磁気抵抗効果が見られる。強磁性金属組成域においても T_c 付近での電気抵抗率の増大が磁場の印加によって抑えられ、負の巨大磁気抵抗効果を示すことが知られている。典型的な強磁性金属組成域($0.30 \leq x \leq 0.45$)では X 線散漫散乱の実験により T_c 付近で短距離電荷整列相に起因した散漫散乱が観測されており[32]、また、散漫散乱強度と電気抵抗率が同様な温度依存性および磁場依存性を示すことから、 T_c 直上での電気抵抗率の立ち上がりは短距離電荷整列相が発達するためであると考えられている[33]。

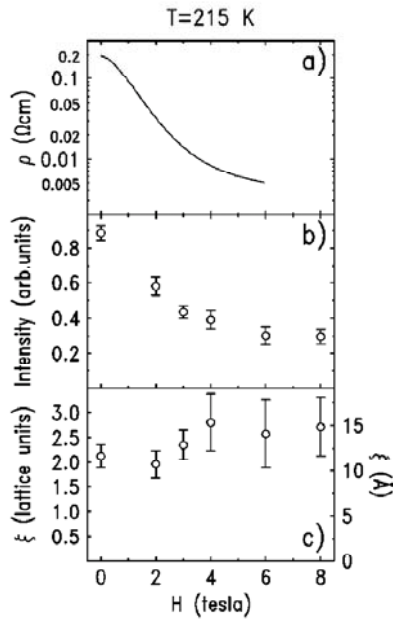


図 4.9: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.30$) 結晶の 215K (T_C 近傍)における (a)電気抵抗率, (b)短距離電荷整列相に起因する散漫散乱強度, および(c)散漫散乱強度の反値幅より求めた局在長の外部磁場依存性 [30]。

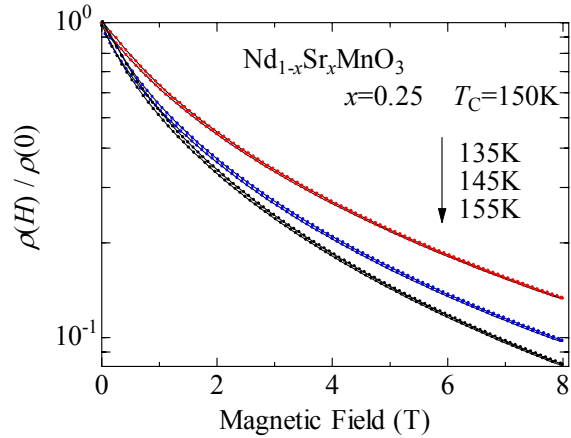


図 4.10: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.25$)結晶における等温磁気抵抗効果。縦軸は各磁場下での電気抵抗率 $\rho(H)$ をゼロ磁場下での電気抵抗率 $\rho(0)$ で規格化し、対数スケールにしてある。

図 4.9 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.30$)結晶の 215K (T_C 近傍)における (a)電気抵抗率、(b)短距離電荷整列相に起因する散漫散乱強度、及び(c)散漫散乱強度の半値幅より求めた局在長の外部磁場依存性を引用した[31]。また、比較のために図 4.10 に強磁性絶縁体組成 $x=0.25$ における等温磁気抵抗効果のグラフを示した。強磁性金属組成域と同様な外部磁場下での電気抵抗率の温度依存性および磁気抵抗効果が強磁性絶縁体 $x=0.25$ 、 0.20 の T_C 付近において見られることから、 $x=0.25$ 、 0.20 の T_C 付近での電気抵抗率の立ち上がりも短距離電荷整列相の発達によるものと考えられる。ここで言う短距離電荷整列相は、キャリア数から類推すると $x=0.50$ で見られた $1:1$ のパターンとは異なり、 $x=0.25$ では $3:1$ 、 $x=0.20$ では $4:1$ の電荷整列のパターンである可能性も考えられるが、このことについては今後中性子回折実験により厳密に調べる必要がある。磁場の印加によって 2 重交換相互作用による強磁性金属ドメインは広がり、絶縁体的短距離電荷整列相が減少したために T_C 付近で比較的大きな負の磁気抵抗効果が現れるものと考えられる。また強磁性金属領域で見られる通常の負の巨大磁気抵抗効果は T_C 近傍でのみ現れるのに対し、この低ドーピング域では T_C 以下の広い温度範

困で負の磁気抵抗効果が見られた。このことは4.4節で述べるように、 T_C 以下のランダムポテンシアルによってキャリアが局在した領域において、磁場の印加によって Fermi エネルギーと移動度端のエネルギーギャップが小さくなる Zeeman シフトによる効果であると考えられる。

次に、図 4.11 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 $x = 0.15$ 、 0.10 の外部磁場下での電気抵抗率の温度依存性および磁気抵抗比を示す。 $x = 0.15$ 、 0.10 では、両組成ともゼロ磁場において電気抵抗率は単調に増加していく。磁場下では 200K 以下に磁気抵抗効果が見られ、磁気抵抗比のグラフから負の磁気抵抗効果が低温に向かって大きくなっていくことがわかる。

このような $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の強磁性絶縁体組成域で見られる負の磁気抵抗効果は、磁場の印加によって強磁性的な超交換相互作用が強められ、軌道秩序が安定化することによって絶縁体的振る舞いを増強させるという $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の強磁性絶縁体領域での正の磁気抵抗効果とは全く異なっている。このことから、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ と $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ とでは違ったメカニズムによって強磁性絶縁体相が現れるものと考えられる。次節でさらに詳細に議論する。

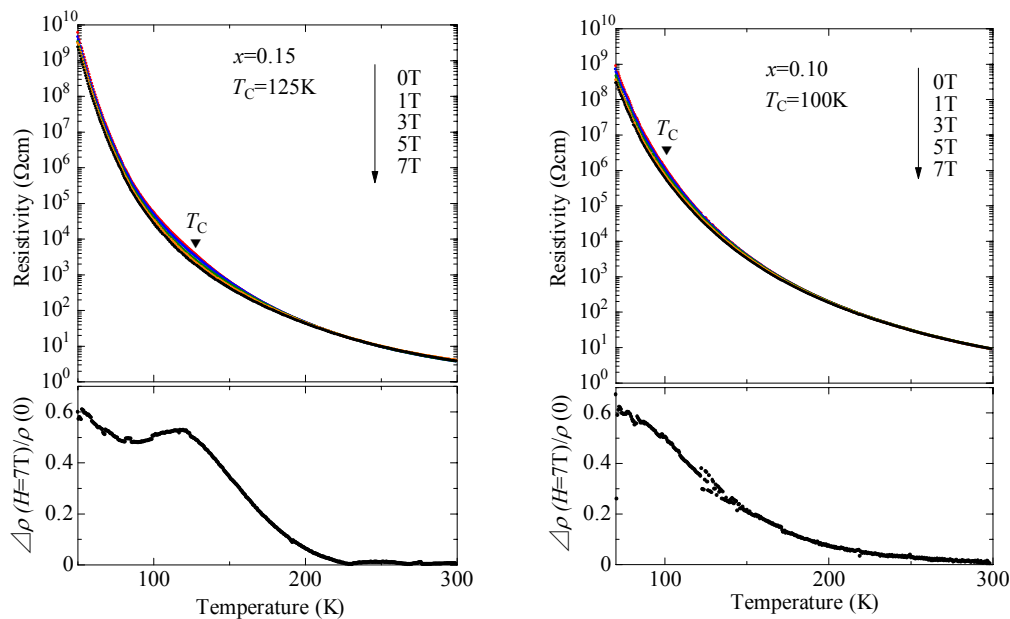


図4.11: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 $x = 0.15$ (左), 0.10 (右)の外部磁場下での電気抵抗率と磁気抵抗比の温度依存性。

4.4 ランダムポテンシャルによる強磁性絶縁体相発現のメカニズム

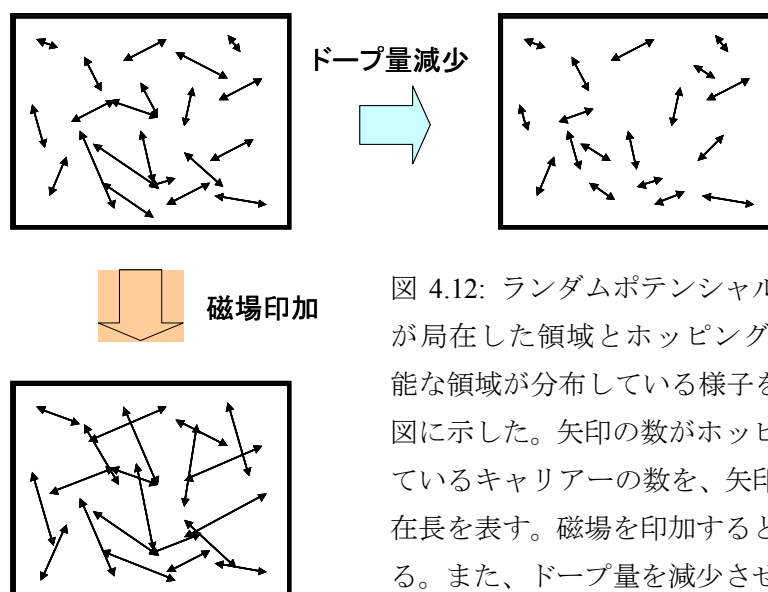


図 4.12: ランダムポテンシャルによって、電子が局在した領域とホッピングによる伝導が可能な領域が分布している様子を模式的に2次元図に示した。矢印の数がホッピング伝導を行っているキャリアの数を、矢印の長さがその局在長を表す。磁場を印加すると伝導領域が広がる。また、ドーピングを減少させると伝導領域が狭くなると模式的に捉えることが出来る。

4.2 節と 4.3 節において、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の強磁性絶縁体組成域ではホールドーピング x の減少に伴って系統的に磁化が減少することや、広い温度域で負の磁気抵抗効果が見られることを述べてきた。この結果は、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の強磁性絶縁体相では正の磁気抵抗効果を示すこととは逆の結果である。また、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の強磁性絶縁体組成域では歪みゲージによる歪み測定を行ったところ、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の軌道整列に伴う強磁性絶縁体相で見られるような格子系の変化は確認出来なかった。これらのことから、軌道秩序と e_g 軌道間に働く強磁性的超交換相互作用によって強磁性絶縁体相が発現する $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の場合と異なり、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ではランダムポテンシャルにおける Anderson 局在によって強磁性絶縁相が発現するものと考えた。図 4.12 にランダムポテンシャルにおけるキャリアが局在した様子を模式的に示した。図中の矢印は、その数がキャリア数を、長さが波動関数の広がり(局在長)を表現する。キャリアは隣接サイト間のポテンシャルの差が大きいと波動関数が広がらず(図 4.12 中、矢印同士が離れた部分)、隣のサイトに移動することが出来ずに局在化する。一方、隣接サイト間のポテンシャルの差が小さい領域ではキャリアの波動関数が短距離的に広がり(図 4.12 中、矢印が密になり繋がった部分)、隣のサイトに跳び移ることが出来る。跳び移りが可能な範囲内では、2重交換相互作用によって強磁性相を発現させる。しかし系全体を見た場合、波動関数が繋がっていないため絶縁体となる。磁場を印加すると、図 4.13 のように Zeeman シフトによって Fermi エネルギーと移動度端とのエネルギーギャップが小さくなり、波動関数の広がりが大きくなる(図 4.12 中、矢印の長さが長くなる)ことによって伝導がわずかに回復する。従って強磁性絶縁体組成域では低温まで負の磁気抵抗効果が見られたものと考えられる。またホールドーピングが減少するとキャリア数が減少する(図 4.12

中、矢印の数が減る)ことや、キャリア数の減少によってランダムなポテンシャルを強く感じ、波動関数の広がりが小さくなる(図 4.12 中、矢印の長さが短くなる)ため絶縁化が顕著になると考えられる。

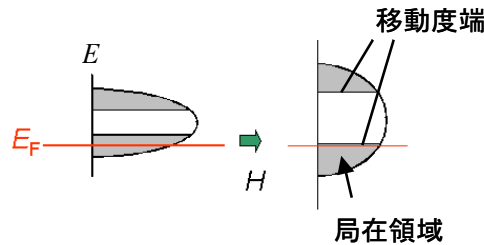


図 4.13: 磁場の印加によって Fermi エネルギーと移動度端のエネルギーギャップが減少する様子を模式的に表した。

このようなメカニズムを考えたが、どのような局在長を持つのか、その組成依存性及び磁場依存性はどのようになるのかを知るために、半定量的な解析を以下に行った。

解析には Anderson 局在の特徴として上げられる、variable range hopping (VRH) のメカニズムを想定して、波動関数の広がりを表す局在長 ξ を求めた。variable range hopping とは、Fermi エネルギー近傍にエネルギーを持つ局在した状態の間を格子振動(フォノン)の助けを借りて起こるホッピング伝導のモデルであり、電気伝導率 $\sigma(T)$ は

$$\sigma(T) = \frac{1}{\rho} \propto \exp[-(T_0/T)^{\frac{1}{d+1}}] \quad (4.1)$$

で表される。ここで T_0 は系によって決まる特性温度である。また、 d は次元を表し、今回の解析では $d=3$ とした。図 4.14 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 ($0 \leq x \leq 0.15$) の $\log(\rho) \cdot T^{1/4}$ 曲線を示した。全組成において、約 140K から $x=0.00$ の測定可能最低温 90K までの温度範囲で電気抵抗の温度依存性は VRH のメカニズムでよくフィットすることが出来た。この $\log(\rho) \cdot T^{1/4}$ 曲線の傾きから特性温度 T_0 を求め、さらに

$$T_0 \propto \xi^{-\frac{1}{d+1}} \quad (4.2)$$

の関係から波動関数の広がりを測る尺度である局在長 ξ を求めたのが図 4.15 である。 $x=0.15$ からホールドープ量 x の減少と共に局在長が小さくなり、絶縁性が強くなっていくことがわかる。また、図 4.16 に $x=0.15$ と 0.10 における局在長の磁場依存性を示した。 $x=0.15$ と 0.10 いずれにおいても磁場の増大と共に局在長が大きくなっていることがわかる。さきほど述べたように、磁場の印加は Zeeman シフトによって Fermi エネルギーと移動度端とのエネルギーギャップを小さくする効果があると思われる。

今後、より厳密に中性子散乱や共鳴 X 線散乱によって磁気秩序状態や軌道秩序、あるいは電荷秩序状態を調べ、議論する必要がある。

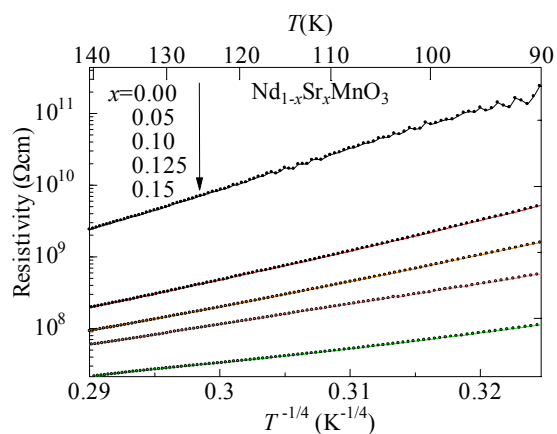


図 4.14: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶($0 \leq x \leq 0.15$)の $\log(\rho)-T^{-1/4}$ 曲線。

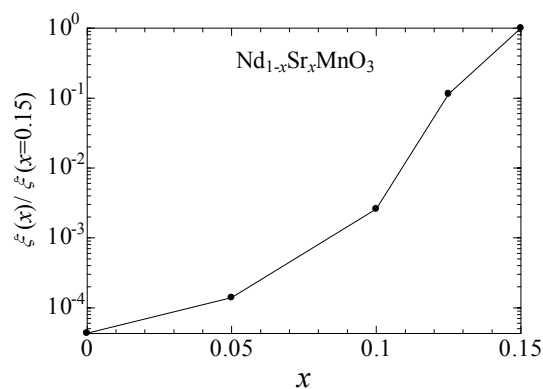


図 4.15: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶($0 \leq x \leq 0.15$)の局在長 ξ の組成依存性。求められた局在長は $x=0.15$ での値で規格化した。

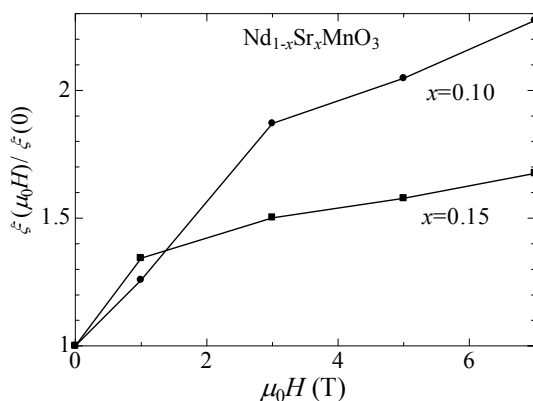


図 4.16: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶($x=0.15, 0.10$)の局在長 ξ の磁場依存性。求められた局在長はゼロ磁場下での値で規格化した。

4.5 フィリング制御型金属-絶縁体転移における有効質量の増大

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ や $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ など、多くのペロブスカイト型 Mn 酸化物においてフィリング制御やバンド幅制御によって実現する金属状態では、通常の金属とは異なり、強相関効果の効いた特異な状態としての性質を示す。そのひとつに金属-絶縁体転移近傍において見られる有効質量の増大がある[34]。

良く知られている通り、電気抵抗率の表式として Ohm の法則

$$J = \sigma E \quad (E = \rho J) \quad , \quad \frac{1}{\sigma} \equiv \rho \equiv \frac{m^*}{ne^2\tau} \quad (4.3)$$

が挙げられる。ここで、 J は電流密度、 σ は電気伝導率、 E は電場、 ρ は電気抵抗率、 n はキャリア数、 e は電荷素量、 m^* はキャリアの有効質量、 τ は緩和時間である。この式からわかるように、電気抵抗率が増大し絶縁体となるためには有効質量の増大やキャリア数の減少が理由の一つとして考えられる。また、磁性体の場合の全電気抵抗率は、異なる散乱機構による電気抵抗率の和として、

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{ph}(T) + \rho_{e-e}(T) + \rho_{mag}(T) \quad (4.4)$$

の式で表される (Mattiessen の法則)。ここで ρ_0 は不純物や格子欠陥による残留抵抗を指し、温度に依存しない。第 2 項 ρ_{ph} は格子振動による散乱(低温で T^5 に比例し、高温では T に比例)、第 3 項 ρ_{e-e} は電子同士による散乱(T^2 に比例)、第 4 項 ρ_{mag} はマグノンによる散乱の抵抗($T^{9/2}$ に比例)をそれぞれ表す[1, 35]。

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶($x=0.275, 0.30, 0.35, 0.40$)において、強磁性金属状態となった低温で Mattiessen の法則を用いてフィッティングを試みたところ、およそ 70K 以下では $\rho - T^2$ 曲線で比較的よい一致を示した(図 4.17)。 T^2 に比例する項は第 3 項の $\rho_{e-e}(T)$ であることから、

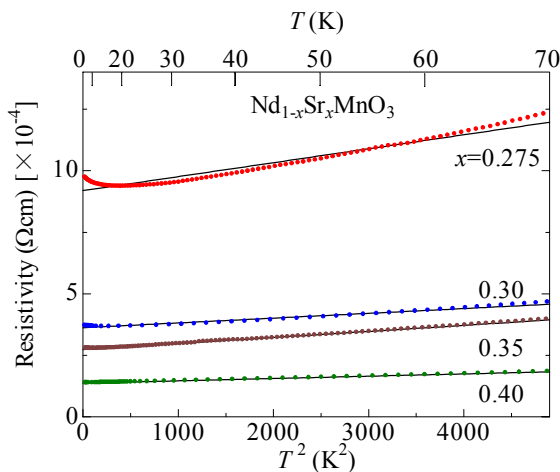


図 4.17: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶($x=0.275, 0.30, 0.35, 0.40$)の $\rho - T^2$ 曲線。

充分低温では電子-電子散乱が支配的であると考えられる。そこで、

$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{e-e}(T) = \rho_0 + AT^2$ として残留抵抗 ρ_0 と比例係数 A の値を求めた。ここで、

比例係数 A と電子比熱係数 γ の間には、 $A / \gamma^2 = \text{constant}$ の関係が成り立つことが多くの強相関係物質で確認されており、Kadowaki-Wood 則として知られる。この Kadowaki-Wood 則が $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の強磁性金属相においても成り立つと仮定すれば、電子比熱係数 γ は有効質量 m^* と比例関係にあるので $A \propto (m^*)^2$ の関係が成り立つと考えることが出来る。つまり比例係数 A の変化からキャリア有効質量の変化を見積もることが出来る。また、残留抵抗 ρ_0 は Fermi 面の表面積 S_F の逆数とキャリア散乱を引き起こす不純物濃度の積に比例するが、強相関係効果に特有な有効質量の繰り込み等には影響されないことが知られている[34]。

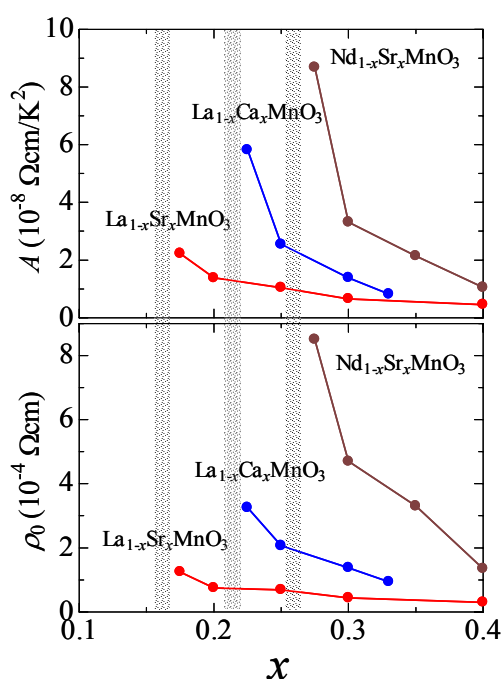


図 4.18: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶($x=0.40, 0.35, 0.30, 0.275$)の $\rho-T^2$ 曲線(図 4.15)より求めた比例係数 A と ρ_0 の組成依存性。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ と $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の値は文献[36]より引用。また、網掛けはそれぞれの組成における金属-絶縁体転移の相境界を表す。

図 4.18 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶($x=0.40, 0.35, 0.30, 0.275$)の $\rho-T^2$ 曲線より求めた比例係数 A と ρ_0 の組成依存性、及び文献[36]より引用した $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ と $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の A 係数と ρ_0 の値を示す。また、網掛けはそれぞれの組成における金属-絶縁体転移の相境界を表す。比例係数 A と ρ_0 共に、ホールドーブ量 x が減少し金属-絶縁体転移の相境界に向かうにつれ増大している。この結果から、金属-絶縁体転移の臨界組成では有効質量が増大していることがわかる。 ρ_0 の増大については、 ρ_0 は Fermi 面の表面積 S_F の逆数とキャリア散乱を引き起こす不純物濃度の積に比例することと、ホールドーブ量の減少に対して不純物濃度はほぼ一定であることを考えると[34,35]、Fermi 面の表面積が減少していることを反映していると考えられる。また、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ とバンド幅が狭くなるに従って有効質量の増大が顕著になっていくことがわかる。これは、バンド幅が狭くなるに従ってキャリアの局在性が高くなっていることに起因すると考えられる。

4.6 バンド幅制御型金属-絶縁体転移

Mn 酸化物系においては、外部静水圧の印加によって 1 電子バンド幅を増加させることが出来ることが知られている。これは Mn-O の結合長を短くする効果か、あるいは Mn-O-Mn の結合角を 180° に近く歪みを少なくする効果によって電子のトランスファーが増大するためであると考えられている。化学的な置換 (A サイトイオンを置換し結晶歪みを変化させる方法) によるバンド幅制御より、臨界的な相制御をするような微妙なバンド幅制御を行う場合には圧力印加によるバンド幅制御は有効である。また化学置換ではランダムネスを変化させてしまうのに対し、外部圧力は他のパラメータに影響が少ないという意味でも理想的であると考えられる。Mn 酸化物に外部静水圧を印加する実験によって、1 電子バンド幅を反映する T_C の増加が実際に報告されている[37,38]。そこで、金属-絶縁体転移の臨界組成 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の $x=0.25$ (強磁性絶縁体)に外部静水圧を印加することによってトランスファーの増大に起因した絶縁体-金属転移と T_C の増加が起こるものと考え、外部静水圧下での電気抵抗率測定と交流帯磁率測定を行った。また過去に当研究室で得られた $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の強磁性金属組成域 $x=0.30, 0.35, 0.40, 0.45$ における外部静水圧の印加による T_C の変化量を比較することによって電子-格子カップリングの強さの変化について議論する。

図 4.19 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 $x=0.275$ における外部静水圧下での電気抵抗率(左)、帯磁率(右)の温度依存性を示した。わずか 0.062GPa の圧力の印加で低温での電気抵抗率の立ち上がりが抑制され、金属的な振る舞いに変化していることがわかる。さらに圧力を高くすることで電気抵抗率が全温度範囲内で下がっている。また、圧力を高くするにしたがって、 T_C が系統的に高温側にシフトしていることがわかる。これは上述したように、圧力の印加によって Mn-O の結合長を短くする効果、あるいは Mn-O-Mn の結合角を 180° に近く歪みを少なくする効果によって電子のトランスファーが増大し、2 重交換相互作用による

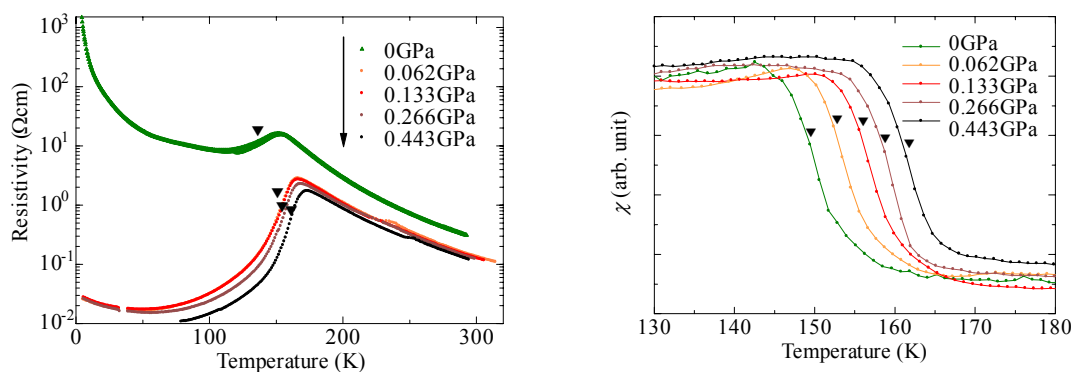


図 4.19: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 $x=0.275$ における外部静水圧下での電気抵抗率(左)と帯磁率(右)の温度依存性。

強磁性金属相が安定化したためだと考えられる。

次に、図 4.20 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の各組成における圧力 P に対する T_C の相対的な変化量 (左) と、圧力に対する T_C の相対的な変化量から求めた圧力と T_C のカップリング定数 C_P の組成依存性 (右) を示す。各組成で異なる T_C で規格化した T_C の相対的な変化量 $\Delta T_C(P)/T_C(0)$ と、圧力 P とそれに対する T_C の変化量のカップリング定数 C_P はそれぞれ $\Delta T_C(P)/T_C(0) \equiv [T_C(P) - T_C(0)]/T_C(0) \equiv C_P P$ で定義した。網掛けは $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶と $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶それぞれにおける金属-絶縁体転移の相境界を表す。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶における圧力と T_C のカップリング定数は文献[37]より引用した。左図の圧力に対する T_C の相対的な変化量を見ると、ホールドープ量が減るに従って T_C の変化量が大きくなっていることがわかる。圧力の印加は格子系に直接影響を及ぼすため、それによって電子系への影響が大きくなるということは、その二つの系の結合が強いということを示す。ゆえに、ホールドープ量の減少に従って格子系と電子系の結合(おそらく **Jahn-Teller** 歪みを介した結合)が強くなっていると考えられる。次に右図の圧力と T_C のカップリング定数 C_P の組成依存性を見ると、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶共に金属-絶縁体転移の相境界に向かってカップリング定数は増大し、また、バンド幅の狭い $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の方が $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶よりもカップリング定数の増大が顕著になっていることがわかる。これは丁度、前節 4.5 の図 4.18 に示したフィリング制御型金属-絶縁体転移の相境界で見られる有効質量の増大の結果とよく一致している。このことから、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の金属-絶縁体転移の相境界において見られる有効質量の増大には、**Jahn-Teller** 歪みを介した電子系と格子系の強い結合が関係し、それによって局在化が顕著になり金属-絶縁体転移が起こっているものと思われる。

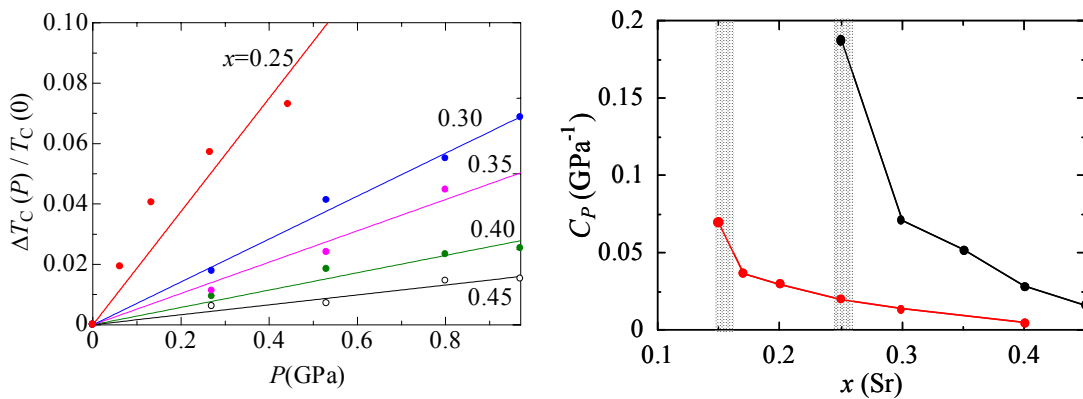


図 4.20: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の各組成で異なる T_C で規格化した T_C の相対的な変化量 $\Delta T_C(P)/T_C(0)$ (左) と、圧力とそれに対する T_C の変化量のカップリング定数 C_P の組成依存性 (右)。(それぞれ $\Delta T_C(P)/T_C(0) \equiv [T_C(P) - T_C(0)]/T_C(0) \equiv C_P P$ で定義)。網掛けは $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶と $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶それぞれにおける金属-絶縁体転移の相境界を表す(図 4.18 も参照)。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶における圧力と T_C のカップリング定数は文献[37]より引用した。

4.7 本章のまとめ

単結晶試料の作製が困難なためにこれまでセラミック（焼結体）のデータしか得られていなかった $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の $x < 0.30$ の低ドーピング領域において、良質の単結晶試料を作製し、基底状態の物性の変化について調べた。

- ・ホールドーピング量の多い側から見て、 $x=0.25$ 付近を境界に強磁性金属から強磁性絶縁体へ相転移していることがわかった。さらに $x=0.05$ 付近を境界に強磁性絶縁体から反強磁性 Mott 絶縁体へ相転移していることがわかった。
- ・強磁性絶縁体組成域 ($0.10 \leq x \leq 0.25$) において、 T_C 以下の広い温度範囲で負の磁気抵抗効果が観測された。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系よりもバンド幅の広い $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の強磁性絶縁体相では正の磁気抵抗効果が観測されていることから、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系と $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系とは異なるメカニズムによって強磁性絶縁体相が発現するものと思われる。
- ・金属-絶縁体相転移の原因としてランダムポテンシャルによる Anderson 局在を考え、variable range hopping を想定して解析した結果、ホールドーピング量の減少にしたがって電子の局在長が減少することがわかった。また、印加磁場の増大と共に電子の局在長が増大する結果が得られた。磁場の印加は Zeeman シフトによって Fermi エネルギーと移動度端のエネルギーギャップを小さくする効果があると思われる。
- ・強磁性金属組成域において、金属-絶縁体相転移の臨界組成 ($x=0.25$) に向かって有効質量の増大と Fermi 面の面積の減少が確認された。また、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ とバンド幅が狭くなるに従って有効質量の増大と Fermi 面の面積の減少が顕著になっていくことがわかった。
- ・強磁性絶縁体組成 $x=0.25$ において、圧力誘起金属-絶縁体相転移が観測された。また、 $x=0.40$ から 0.25 にホールドーピング量が減少するにしたがって、電子系と格子系のカップリングが強くなっていることがわかった。

第5章 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.00 \leq x \leq 0.80$) 結晶の

高温における短距離軌道秩序

5.1 はじめに

ペロブスカイト型 Mn 酸化物が注目を浴びる一つの要因に、巨大磁気抵抗 (Colossal MagnetoResistance, CMR) 効果があることを先に述べた。これは、2.3 節で述べた単純な 2 重交換相互作用だけでは説明がつかない。この CMR 効果には次に述べるような多くの自由度が競合する一種の複雑系としての振る舞いが関係しているということが近年の研究によって考えられている。

ホールがドーパされたペロブスカイト型 Mn 酸化物では、 e_g 伝導電子による 2 重交換相互作用 (強磁性相互作用) のほかに、 t_{2g} 電子局在スピン間には超交換相互作用による反強磁性相互作用が働き、両者はしばしば競合して興味深い磁気抵抗効果をもたらす。また、A サイトの希土類 3 価イオン (例えば Nd^{3+}) をイオン半径の小さな希土類 3 価イオン (例えば Sm^{3+}) で置き換えると、 e_g 伝導電子の隣のサイトへの飛び移り (トランスファー) が減少する。これは、 e_g 伝導電子による 2 重交換相互作用が弱められることを意味する。その結果、今まで隠れていた種々の競合する相互作用、例えば電荷・軌道整列反強磁性相互作用などの不安定性が現れてくる。また、 e_g 伝導電子のトランスファーが減少するのに伴って、Jahn-Teller 効果などが関連した、電子格子相互作用が重要となってくる。

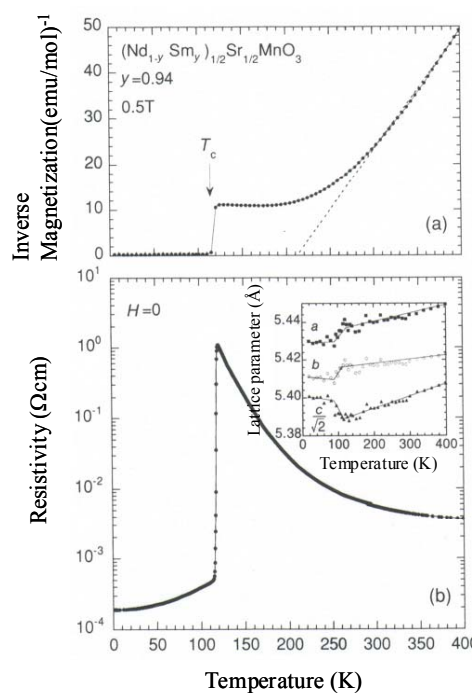


図 5.1: $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ ($y=0.94$) 結晶の磁化の逆数(a)と電気抵抗率(b)の温度依存性。破線は Curie-Weiss 則を示し、強磁性転移温度 T_c 直上でこの直線からのずれが顕著になり、これが反強磁性磁気揺らぎに起因すると考えられている。挿入図は格子定数の温度変化[39]

このような 2 重交換相互作用と反強磁性相互作用が競合する典型例を図 5.1 に引用した [39]。Nd_{1/2}Sr_{1/2}MnO₃ から出発し、ホール濃度を 1/2 に保ったままイオン半径がより小さな Sm³⁺ イオンの置換量を増加させるにつれて斜方晶歪みが増大し、e_g 伝導電子のトランスファーを反映した強磁性転移温度は減少することが知られている。競合が最も顕著な (Nd_{1-y}Sm_y)_{1/2}Sr_{1/2}MnO₃ (y=0.94) 結晶では、T_C 直上までの電気抵抗が熱活性化的に上昇して絶縁体化し、T_C で強磁性に転移すると同時に金属的な値まで急激に減少している。これは T_C 以上の温度領域で、2 重交換相互作用による強磁性転移が電荷・軌道整列相と関連する反強磁性的な揺らぎ（長距離秩序を持たない短距離秩序）によって抑えられており、その結果電子のトランスファーが著しく減じられキャリアーが局在化していると考えられている。図 5.1 上段に示されているように、T_C 以上での磁化は単純な Curie-Weiss 則（図中破線）から外れて異常なプラトーを示し、これに対応して電気抵抗の温度勾配が増加していることがわかる。同様の反強磁性的な揺らぎの効果は層状ペロブスカイト型 Mn 酸化物(La,Sr)₃Mn₂O₇ 結晶でも観測されており [40]、CMR 効果の起源の一つであると考えられている。また強磁性転移はヒステリシス・結晶構造の変化を伴った 1 次相転移として特徴づけられ、競合する秩序変数（この場合、強磁性・反強磁性相互作用）が存在する場合に見られる一般的特徴に合致している。

またキャリアーが局在化するのに伴い、e_g 伝導電子の軌道の方向秩序のみは長距離的に発達し、電子格子相互作用を通じて巨視的・異方的格子歪みを与えることが知られている。下段挿入図に示されているように、室温から T_C に向かって ab 面内方向に軌道が寝て面内が広がり、面間(c 軸)が縮む。この変化は $d(3x^2-r^2/3y^2-r^2)$ タイプの電荷・軌道整列相(図 2.6 参照)と関連があるが、この時、面内の軌道秩序は動的であり、また反強磁性磁気秩序と同様に数十 Å 程度の短距離秩序に留まっていることが X 線散漫散乱 [41]、ラマン散乱実験 [42] から明らかにされている。さらに低温にし、強磁性金属相に転移すると軌道無秩序あるいは「等方性液体」状態に変化して、方向性秩序(短距離軌道秩序)とそれに伴う結晶格子歪みが等方的に緩和され、ab 面内は縮み、面間(c 軸)は伸びていることも示されている。

このように e_g 伝導電子の軌道が完全に長距離秩序で固定化しているのではなく、電子軌道の方向秩序のみを有し動的に揺らいでいる状態は、電子の軌道自由度が作る一種の「液晶」状態に相当すると考えられている。

本章ではすでに述べた「軌道秩序(軌道結晶)状態」に加えて、ここで述べてきたような「強磁性相互作用と反強磁性相互作用の競合した状態」や、一種の「軌道液晶状態」が存在すると考えられる Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ 結晶の様々なホールドーピング量領域での T_C または T_N 以上の高温領域に注目し、種々の自由度が競合した状態が解消する時の物質の振る舞いを調べることを目的として電気抵抗率測定、歪み測定、X 線散乱実験、および TG-DTA を行った結果について述べる。

5.2 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.00 \leq x \leq 0.25$) 結晶の磁気相転移温度以上の温度域における Jahn-Teller 歪みと軌道秩序

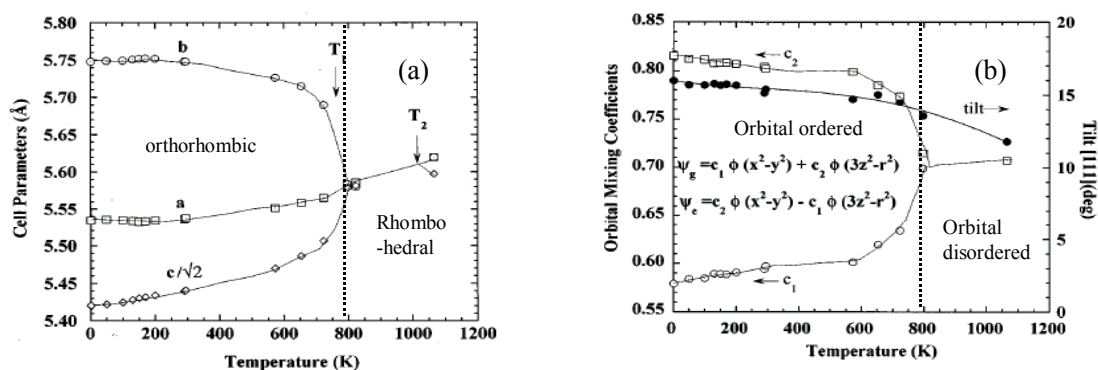


図 5.2: LaMnO_3 結晶における中性子散乱実験より得られた格子定数(a)と $d(3z^2-r^2/x^2-y^2)$ 軌道の存在確率を表す係数 c_1, c_2 (b)の温度依存性[43]。

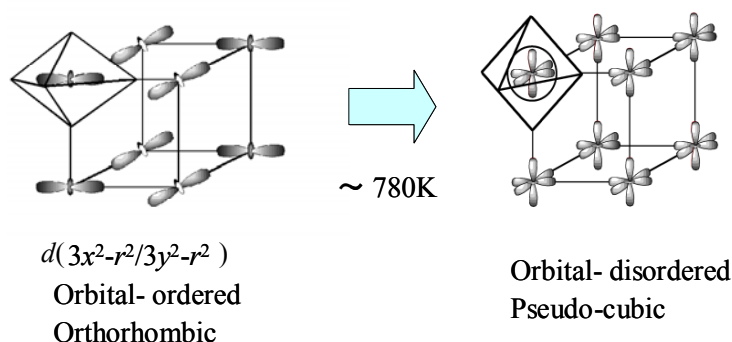


図 5.3: LaMnO_3 結晶における構造相転移と軌道秩序無秩序相転移の様子を模式的に表した。

ペロブスカイト型 Mn 酸化物の典型的母物質として知られる LaMnO_3 は、低温では協力的 Jahn-Teller 効果によって軌道縮退が解け、 $d(3x^2-r^2)$ 軌道と $d(3y^2-r^2)$ 軌道が ab 面内に交互に軌道整列した A 型反強磁性絶縁体である(図 2.5 および 5.3 参照)。また近年、磁気相転移温度以上の高温域でもこの協力的 Jahn-Teller 効果とそれに伴う軌道秩序状態が存在し、780K 以上の温度域において協力的 Jahn-Teller 効果と長距離軌道秩序が消失すると共に結晶構造も斜方晶($Pbnm$)から菱面体晶($R\bar{3}c$)へ構造相転移するという報告がされている[43]。図 5.2 に LaMnO_3 結晶における中性子散乱実験より得られた(a)格子定数と、(b) $d(3z^2-r^2/x^2-y^2)$ 軌道の存在確率を表す係数 c_1, c_2 の温度依存性を示す[43]。およそ 780K において低温の斜方晶から高温の菱面体晶へ構造相転移し、それに伴って $d(3x^2-r^2/3y^2-r^2)$ タイプの軌道整

列が消失していることがわかる。図 5.3 にはその構造相転移と軌道秩序無秩序相転移の様子を模式的に表した。また、母物質の LaMnO_3 にホールドーピングを行っても、 $0.00 \leq x \leq 0.14$ の領域では、すでに 4.1 で述べた低温における軌道秩序のパターンとは異なるが、磁気相転移温度以上の温度域で協力的 Jahn-Teller 効果によって結晶全体にわたって MnO_6 八面体が歪んでいるという報告がある[44]。

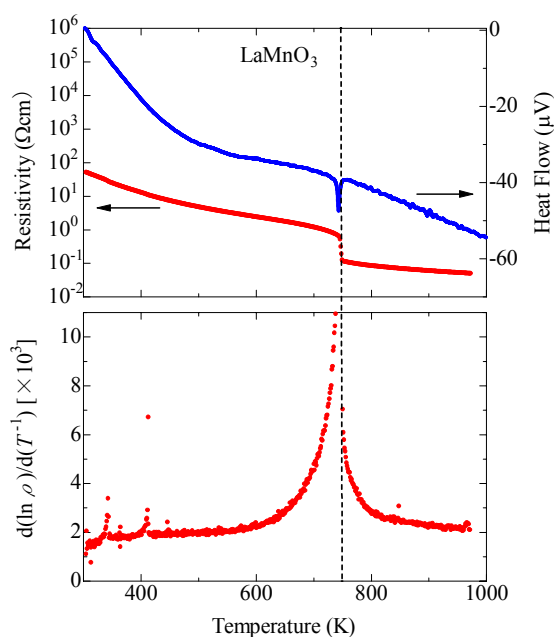


図 5.4: LaMnO_3 結晶における電気抵抗率(上段左)、熱量変化(上段右)および活性化エネルギー(下段)の温度依存性。

これらの報告をもとに、本研究で対象とした $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の実験を行う前に、典型的な母物質である LaMnO_3 結晶において室温以上の温度域で電気抵抗率の温度依存性および TG-DTA を行った。図 5.4 に LaMnO_3 結晶における電気抵抗率(上段左)、熱量変化(上段右)および電気抵抗率より求めた活性化エネルギー $d(\ln \rho)/d(T^{-1})$ (下段)の温度依存性を示す。構造相転移に対応して、750K 付近に電気抵抗率の不連続な変化、TG-DTA によって鋭い吸熱のピークが得られた。また、活性化エネルギーに大きなピークを持つことがわかった。この結果から、室温以上の高温域において構造相転移温度（あるいは軌道秩序無秩序相転移温度）を調べるのに、電気抵抗率測定と TG-DTA 測定は有効な実験手段だと考えられる。

本節では、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の反強磁性絶縁体組成域($x=0.00, 0.05$)および強磁性絶縁体組成域($0.10 \leq x \leq 0.25$)において、低温の斜方晶から高温の菱面晶へ構造相転移温度を決定するために行った電気抵抗率測定、TG-DTA および歪みゲージによる歪み測定の結果について述べる。

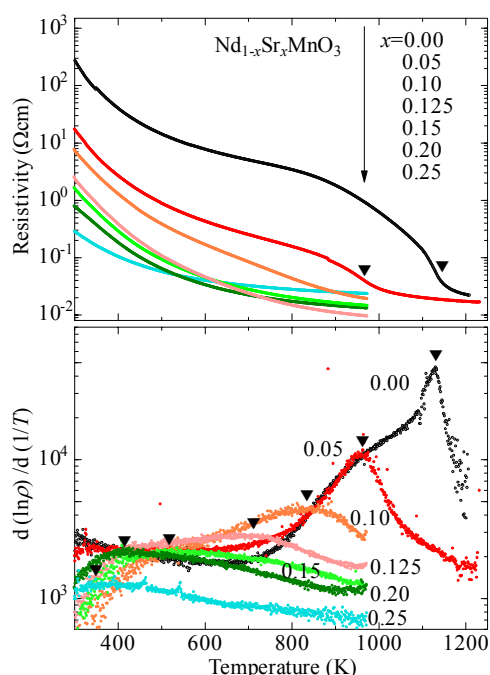


図 5.5: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶($0.00 \leq x \leq 0.25$)における電気抵抗率(上段)、および活性化エネルギー(下段)の温度依存性。▼印は活性化エネルギーの最大を示す温度を表す。

実験結果

これより本節の実験結果を示す。図 5.5 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶($0.00 \leq x \leq 0.25$)における電気抵抗率(上段)、および活性化エネルギー(下段)の温度依存性を示す。低温で強磁性絶縁体相を示す $0.10 \leq x \leq 0.25$ の組成域では、電気抵抗率は温度上昇に対して単調に減少する。また、活性化エネルギーにおいて鋭いピークではなく緩やかな極大値を示している(図 5.5 中の▼印)。しかし TG-DTA において、活性化エネルギーの極大値を示す温度やそれ以上の温度域(1250K まで)で構造相転移に対応した吸熱反応は見られなかった。また歪みゲージを用いた格子歪み測定においても、活性化エネルギーが極大値を示す温度で構造相転移に伴う不連続な格子歪みの変化は見られなかった。4 章で述べたように、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の強磁性絶縁体組成($0.10 \leq x \leq 0.25$)では、強磁性転移温度 T_C 以下の温度域において長距離軌道秩序に伴う格子歪みが観測されなかったことも含めて考えると、強磁性転移温度 T_C 以上の領域においても協力的 Jahn-Teller 効果による MnO_6 八面体の歪みとそれに伴う長距離軌道秩序は存在しないものと思われる。しかし、室温での $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の各組成における格子定数は $x=0.25$ 以下で大きく広がっていることから(図 4.5 参照)、局所的な Jahn-Teller 効果とそれに伴う短距離軌道秩序、あるいは方向性秩序が存在しているのではないかと考えられる。

一方、低温で反強磁性絶縁体相を示す $x=0.00, 0.05$ では、電気抵抗率の温度依存性においてそれぞれ 1130K、960K 付近に変曲点を持ち、活性化エネルギーの温度依存性では 1 次転移的に明確なピークを持つことがわかる。また、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 $x=0.00$ では TG-DTA

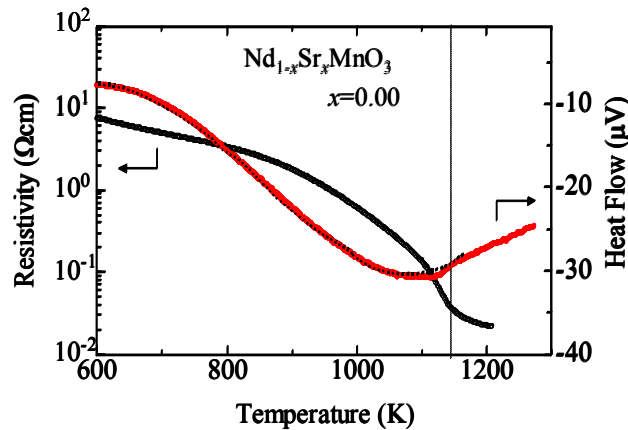


図 5.6: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 $x=0.00$ における電気抵抗率と熱量変化(DTA)の温度依存性。図中の熱量変化のグラフに重ねて表示した黒い曲線は物理的変化のない場合の熱量変化の温度依存性であり、その差分が総吸熱量を与える。縦の破線は構造相転移温度および軌道秩序の消失する温度を示す。

において明確な吸熱反応が見られた(図 5.6)。この結果から $x=0.00, 0.05$ の磁気相転移温度(それぞれ $T_N=90\text{K}, 80\text{K}$)以上の領域では、協力的 Jahn-Teller 効果によって結晶全体にわたって MnO_6 八面体が歪み、長距離軌道秩序が発達していると考えられる。そして $x=0.00$ では 1130K 、 $x=0.05$ では 960K 以上の温度域において協力的 Jahn-Teller 効果と長距離軌道秩序が消失すると共に結晶構造も斜方晶から菱面体晶へ構造相転移するものと考えられる。

また、 $0.00 \leq x \leq 0.25$ の全組成域において活性化エネルギーの極大値、および極大値を示す温度共に、ホールドーピング量が減少するにしたがって大きくなっていることが図 5.5 からわかる。以上の結果から、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶($0.00 \leq x \leq 0.25$)では、磁気相転移以上の高温域においてホールドーピング量が減少すると局在性が強まり短距離軌道秩序から徐々に長距離軌道秩序に変化していくものと考えられる。図 5.7 に活性化エネルギーの極大値を示す温度が軌道秩序無秩序相転移温度に対応するものとして $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶($0.00 \leq x \leq 0.25$)における軌道相図を示した。

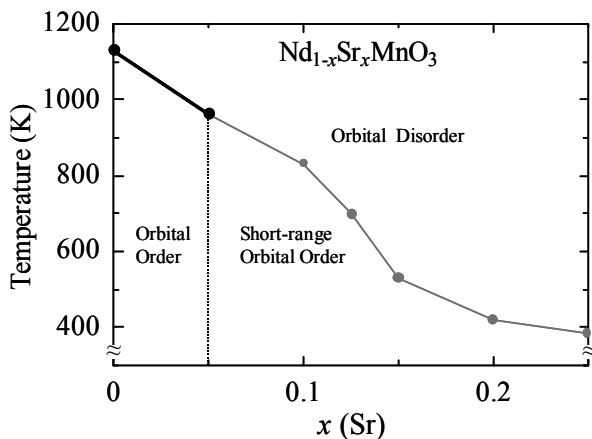


図 5.7: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 ($0.00 \leq x \leq 0.25$) における軌道相図。太線は明確な相転移を、細線はクロスオーバー的な転移を表している。

5.3 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.30 \leq x < 0.48$) 結晶の磁気相転移温度以上の温度域における短距離軌道秩序

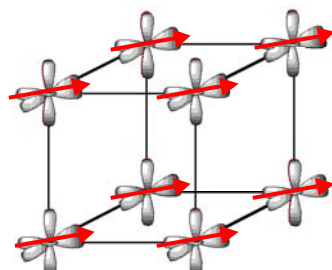


図 5.8: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の強磁性金属領域の T_C 以下で見られる磁気・軌道状態。

$0.30 \leq x < 0.48$ の領域の基底状態では、2重交換相互作用による強磁性金属相が出現する。このときの電子軌道は図 5.8 のような 3 次元等方的液体状態にあり、 t_{2g} 局在スピンとの結合を持ちつつ比較的自由に e_g 電子は動くことができる。この領域において、図 5.9 に示されているように典型的な 2 重交換相互作用に基づく負の巨大磁気抵抗効果が見られている[45]。しかし 5.1 節で述べたように、巨大磁気抵抗効果を説明するのに単純な 2 重交換相互作用だけでは充分ではない。 T_C 直上で大きく電気抵抗率が立ち上がる現象は、他のメカニズムを考慮する必要があり、次にそのメカニズムについて詳しく言及する。

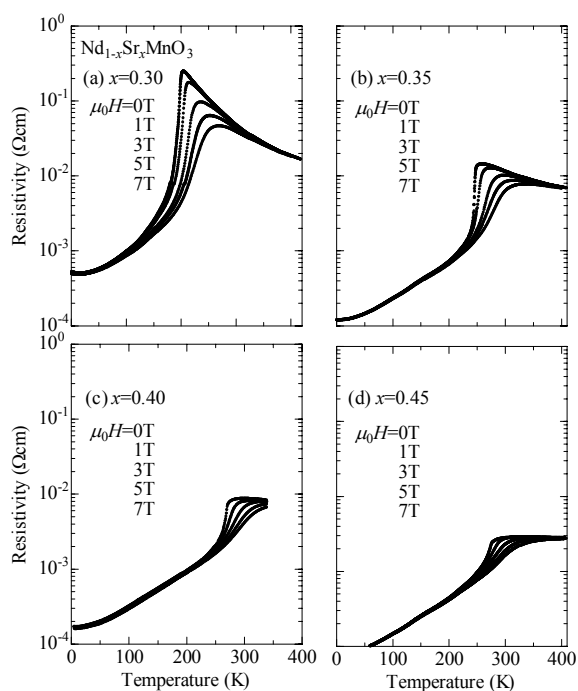


図 5.9: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 $x = 0.30$ (a) 、 $x = 0.35$ (b) 、 $x = 0.40$ (c) 、 $x = 0.45$ (d) における磁場下での電気抵抗率の温度依存性[45]。

低温で強磁性金属を示す $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ ($y=0.94$) 結晶において、 T_C 直上での電気抵抗率の急激な立ち上がりは短距離電荷・軌道秩序に関係することを 5.1 節ですでに述べた [39]。 $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ ($y=0.94$) 結晶は、短距離電荷・軌道秩序の発達が最も顕著な場合の例であるが、 $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ ($y=0.94$) 結晶と同様に巨大磁気抵抗効果を示す $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ や $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($y=0.45$) において、中性子散乱や X 線散乱の実験によって T_C 以上の常磁性相において短距離電荷・軌道秩序に起因する散漫散乱が確認されている [33,41,46,47]。 図 5.10 に $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($y=0.45$) 結晶における短距離電荷・軌道秩序に起因する散漫散乱強度(上段)、電気抵抗率(下段)の温度依存性[47]を示す。この図からわかるように、散漫散乱強度は室温付近では非常に弱いのにに対し、温度の減少に伴って T_C に向かって増加し、 T_C 以下の強磁性金属相において消滅して軌道無秩序状態になっている。またその振る舞いは、電気抵抗率と同様な温度依存性を示している。このことから、短距離電荷・軌道秩序が T_C 以上の常磁性絶縁体領域での電気伝導に大きく関与し、巨大磁気抵抗効果には T_C 直上で発達する短距離電荷・軌道秩序が本質的に関わるものと考えられる。

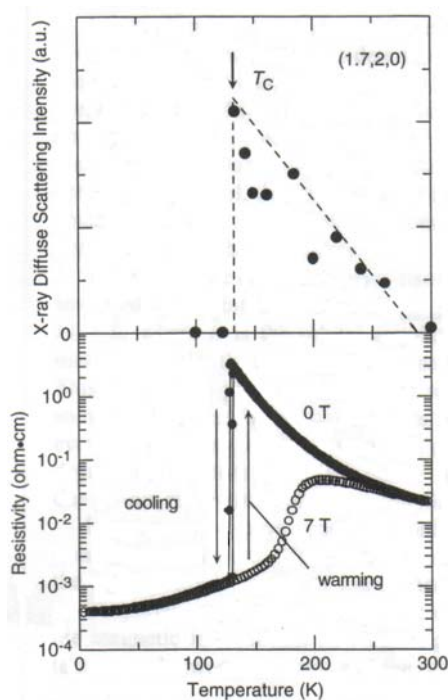


図 5.10: $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($y=0.45$) 結晶における短距離電荷・軌道秩序に起因する散漫散乱強度(上段)、電気抵抗率(下段)の温度依存性[47]。

このような散漫散乱は、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の強磁性金属領域である $x = 0.30, 0.45, (0.50)$ の T_C 以上の温度域においても X 線回折実験により得られている (図 5.11) [32]。この結果は、上述の議論と同様に常磁性絶縁体相において短距離電荷・軌道秩序の存在を示唆するものである。本節では $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 強磁性金属領域 ($0.30 \leq x < 0.48$) において、 T_C 以上の温度で存在すると考えられる短距離電荷・軌道秩序がやがて高温で消失する時の物質の振る舞いを調

べることを目的として行った電気抵抗率測定と歪み測定の結果について述べる。

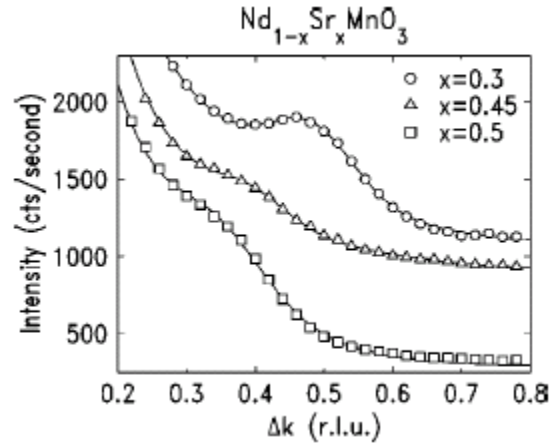


図 5.11: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.30, 0.45, 0.50$) の T_C 直上での散漫散乱強度 [32]。横軸 Δk は、Bragg ピークから逆格子空間 $k(010)$ 方向へのずれを表す。

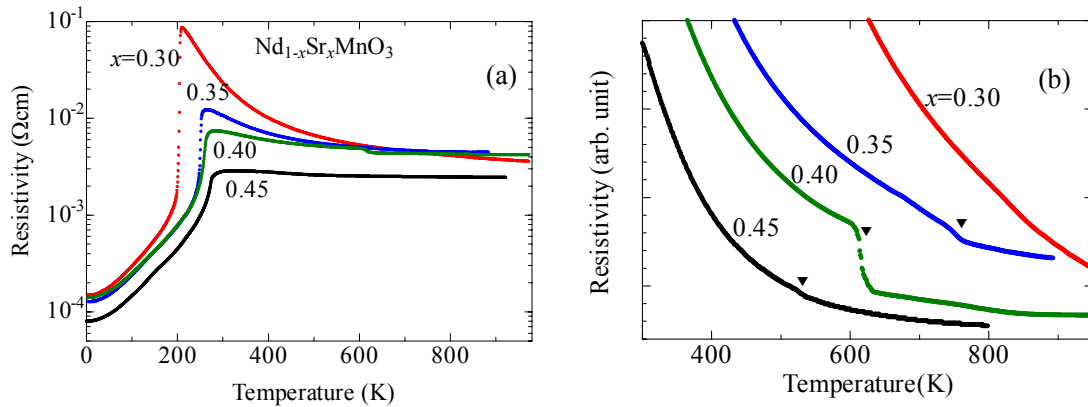


図 5.12: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶($0.30 \leq x < 0.45$)の電気抵抗率の温度依存性。(a) は 5K ~ 950K、(b)は 300K ~ 950K までの拡大図であり、電気抵抗率の値は任意の値になっている。

実験結果

これより、本節の実験結果を示す。図 5.12 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶($0.30 \leq x < 0.45$)の電気抵抗率の温度依存性を示す。(a) は 5K ~ 950K、(b)は 300K ~ 950K までの拡大図であり、電気抵抗率の値は比較しやすいように任意の値になっている。 $x=0.45, 0.40, 0.35$ では、図の矢印の示す温度で不連続な電気抵抗率の変化が見られた。またこの不連続な電気抵抗率の変化は、ホールドープ量の減少に従って系統的に高温側にシフトしていることがわかる。このことから、 $x=0.30$ では測定範囲温度よりさらに高温で電気抵抗率に変化が起こる可能性も考えられる。

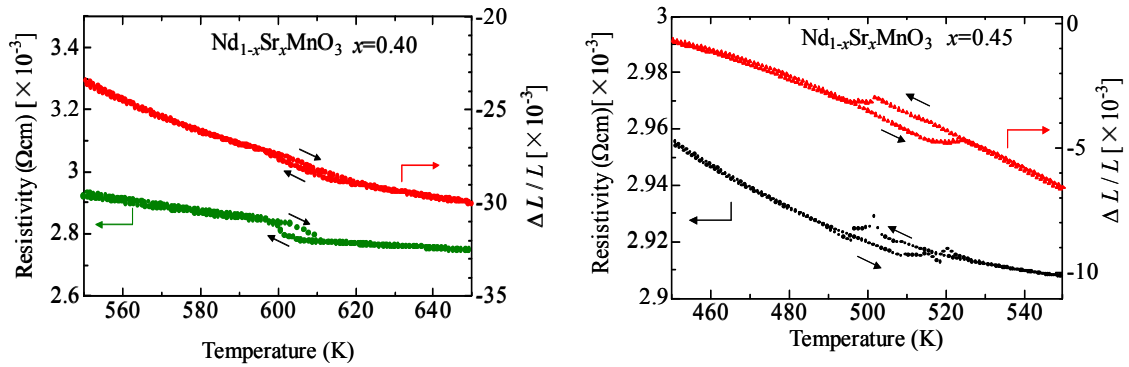


図 5.13: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 $x=0.40$ (左)と $x=0.45$ (右)の電気抵抗率(縦軸左)と歪み率(縦軸右)の温度依存性。

次に、図 5.13 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 $x=0.40$ (左)と $x=0.45$ (右)の電気抵抗率(縦軸左)と歪み率(縦軸右)の温度依存性を示す。両組成とも、電気抵抗率の変化が見られる温度($x=0.40$ では 610K、 $x=0.45$ では 510K)で、ヒステリシスをともなった 1 次相転移と思われる格子歪みが観測された。この結果から、電気抵抗率で不連続な変化が見られた温度は構造相転移温度に対応していると考え、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 $x=0.40$ において高温粉末 X 線構造解析を行った [5]。

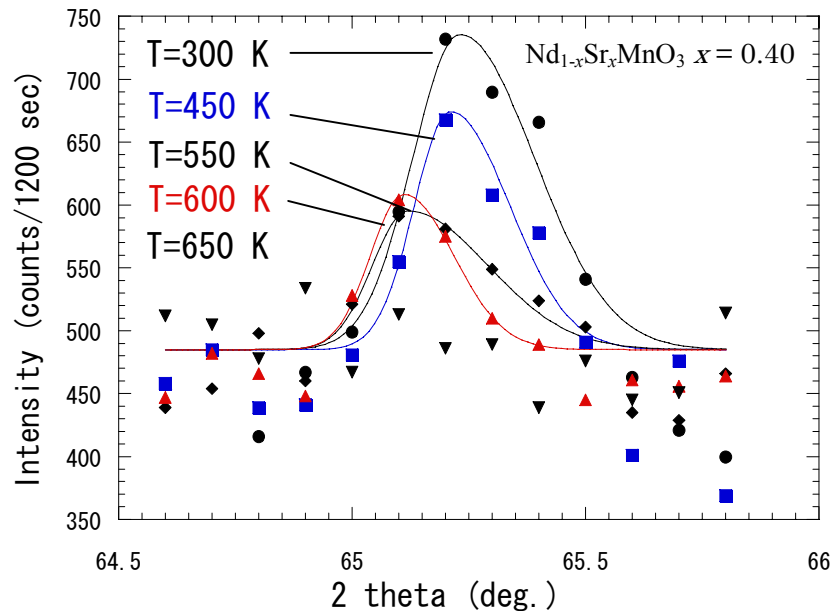


図 5.14: 各温度における(313)、(133)、(115)反射強度の変化[5]。
図中の曲線は、Rietveld 解析によるフィッティング曲線を表す。

300、450、550、600、650、700、725 K での粉末 X 線回折パターンを観測し、それぞれについて Rietveld 解析をおこなった。Rietveld 解析では、すべての温度で斜方晶 $Pbnm$ を仮定して解析をおこなった。しかし、高温で構造相転移した場合に予想される空間群、菱面体晶($R\bar{3}c$)については、プロファイル変化が極めて小さいため Rietveld 法では $Pbnm$ でも比較的良い精度が得られてしまう可能性がある。そこで、650K 以上の温度で消滅する反射のうち、 $2\theta = 65\text{deg}$. 付近の(313)、(133)、(115)反射に注目してその温度変化を測定した。その結果を図 5.14 に示す。(313)、(133)、(115)反射はピークが重なっており、分離することはできない。温度を 300 K から上昇させていくと、強度が徐々に減少し、650 K で完全に消滅していることがわかる。650K 以上の(313)、(133)、(115)反射強度の消滅を $R\bar{3}c$ で精度良くフィット出来たことことから、600K~650K の間で低温の斜方晶から高温の菱面体晶へ構造相転移していることが確認された。この結果は電気抵抗率測定と歪みゲージを用いた歪み測定の結果(図 5.13(左))に示した 610K で構造相転移に伴う歪みを観測した結果)と矛盾しない。

以上の結果から、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 $x=0.40$ では 610K で低温の斜方晶から高温の菱面体晶へ構造相転移していることがわかった。また、 $x=0.45$ については高温粉末 X 線構造解析を行っていないが、ヒステリシスの温度幅や歪み率のオーダーが $x=0.40$ と同程度であることから、510K で低温の斜方晶から高温の菱面体晶へ構造相転移していると推察される。 $x=0.35$ については、780K において電気抵抗率にヒステリシスを伴った変化が見られたが、歪みゲージの使用可能温度範囲を超えていたため歪み測定は出来なかった。しかし、 $x=0.40$ 、 0.45 と同様に斜方晶から菱面体晶への構造相転移である可能性は充分考えられる。また強磁性金属組成域($0.30 \leq x \leq 0.45$)では、全組成において TG-DTA では構造相転移に対応した熱量変化や重量変化は確認出来なかった。これは、TG-DTA で構造相転移に対応した熱量変化が観測された $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3(x=0.00)$ に比べ、強磁性金属組成域では構造相転移の際に原子位置があまり変化しないためであると考えられる。

次に、本研究で得られた構造相転移温度と、 T_C 付近で存在する短距離電荷・軌道秩序が消失する温度との対応について議論する。ホールドープ量の減少と共に電気抵抗率の T_C 付近での立ち上がりが顕著になっていくことや(図 5.9 参照)、 T_C 直上での散漫散乱強度が増加していること(図 5.11 参照[32])から、短距離電荷・軌道秩序はホールドープ量が少ない組成ほど発達していると考えられる。本研究で得られた構造相転移温度がホールドープ量の減少に伴い系統的に高温側にシフトしていくことは、短距離電荷・軌道秩序が発達しているほどそれが融解するのに多くの熱エネルギーが必要になるためであると考えられる。しかし後の 5.5 節に示すように、 A タイプ反強磁性金属組成 $x=0.55$ や CE タイプ反強磁性電荷・軌道整列組成 $x=0.50$ では、磁気相転移温度以上の温度域において短距離軌道秩序の消失に起因する絶縁体-金属転移が起きた後さらに高温で構造相転移するという結果が得られた。軌道秩序のみが先に消失し、その後さらに高温で電荷秩序が消失すると同時に構造相転移が起きるといった可能性も考えられるが、軌道秩序が消失しても電荷秩序が残っているなら金属的な伝導に変化するとは考え難い。また、 T_C 直上において局在が顕著な

(Nd_{1-y}Sm_y)_{1/2}Sr_{1/2}MnO₃(y=0.94)結晶では、 T_C 以下において軌道無秩序状態になると共に格子定数にも明確な変化が現れるが[39]、Nd_{1-x}Sr_xMnO₃の強磁性金属組成では T_C 以下においてクロスオーバー的に短距離軌道秩序が消失する。このことから、同様にクロスオーバー的に短距離電荷・軌道秩序が消失すると考えられる高温で、構造相転移という明確な変化と共に短距離電荷・軌道秩序が消失するとは考え難い。以上のことから、本研究で得られた構造相転移温度は短距離軌道秩序が消失する温度とは一致していないものと考えた。本節で扱った強磁性金属組成域($0.30 \leq x \leq 0.45$)において、後述の *A* タイプ反強磁性金属組成 $x=0.55$ や *CE* タイプ反強磁性電荷・軌道整列組成 $x=0.50$ 、*C* タイプ反強磁性絶縁体組成域($0.64 \leq x \leq 0.80$)のように軌道秩序の消失に伴う絶縁体-金属転移が見られなかった理由としては、軌道秩序が消失して 3 次元的な伝導が回復しても動き回るホールが少なくランダムネスの影響を強く受けるためか、クーロン反発力の影響を強く受けるためではないかと考えられる。

図 5.15 にまとめとして本研究で明らかになった Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ 結晶($0.30 \leq x \leq 0.45$)における低温の構造相転移温度の組成依存性を示す。この低温の斜方晶(*Pbnm*)から高温の菱面体晶(*R3c*)へ構造相転移と、短距離電荷・軌道秩序が消失する温度との対応については、今後中性子回折実験や X 線回折実験により明らかにする必要がある。

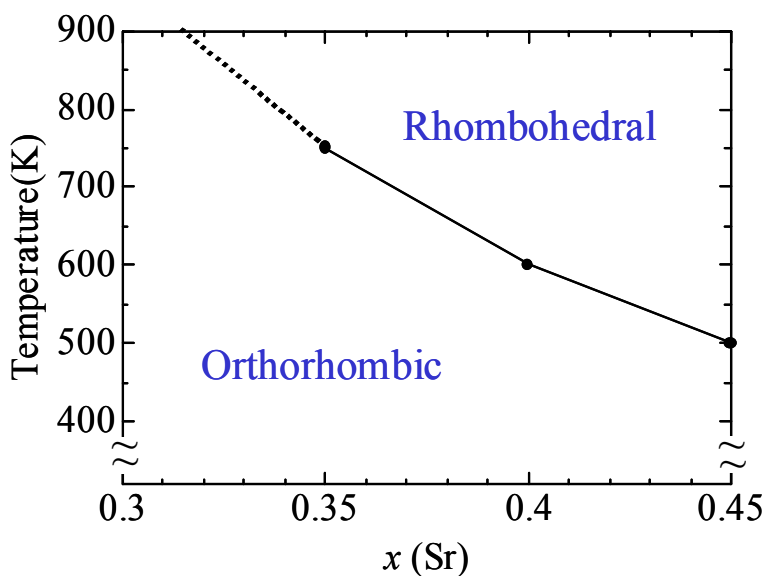


図 5.15: Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ 結晶($0.30 \leq x \leq 0.45$)における構造相転移温度の組成依存性。

5.4 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.64 \leq x \leq 0.80$) 結晶の磁気相転移温度以上の温度域における方向性秩序

2章の図 2.8 において $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶のホール濃度 x に対する相図を示した。 $0.64 \leq x \leq 0.80$ の領域では、基底状態は図 5.16 のような c 軸方向に一軸性を持った、ロッド状の軌道 ($3z^2-r^2$) が整列した C タイプ (鎖状) 反強磁性絶縁体となる。実際はこの図 5.16 のように e_g 軌道が全部あるわけではない。例えば $x=0.75$ であれば 8 個の軌道のうち 2 個の e_g 軌道しかなく、他の 6 個は Mn^{4+} で e_g 電子は存在しないため、このように e_g 軌道が全て整列しているわけではない。キャリアは e_g 軌道の伸びた c 軸方向にのみ短距離的に動き回ることが出来る、その c 軸方向に 2 重交換相互作用が働いて強磁性チェーンを形成している。図 5.17 は $x=0.75$ の (a) 磁気 Bragg 反射 (100) の強度と (b) 格子定数の温度変化である [48]。

高温側から見て、 $T_N = 300\text{K}$ で C タイプ反強磁性秩序が形成され、(100) 反射の強度が増加する。結晶構造は測定された温度範囲内で $c/\sqrt{2}$ が最も長い正方晶 ($I4/mcm$) であり、格子定数の差は温度の低下と共に増大し、($3z^2-r^2$) 軌道が安定化されていることを反映している。ここで注目したいのは、今度は逆に低温側から見ると格子定数の差は温度の増加とともに緩やかに減少するが、 T_N 以上の温度領域でも $c/\sqrt{2}$ が最も長い正方晶となっているということである。この T_N 以上の温度域での格子定数の差から、室温以上でも $d(3z^2-r^2)$ 軌道に電子は入りやすい状態が続いていることが示唆される。

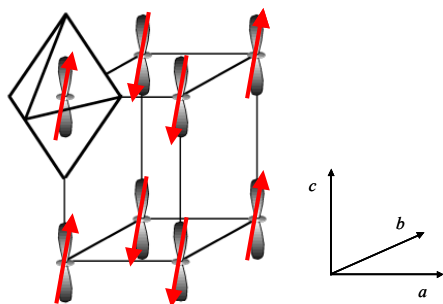


図 5.16: C タイプ鎖状反強磁性秩序及び $d(3z^2-r^2)$ 軌道秩序状態。

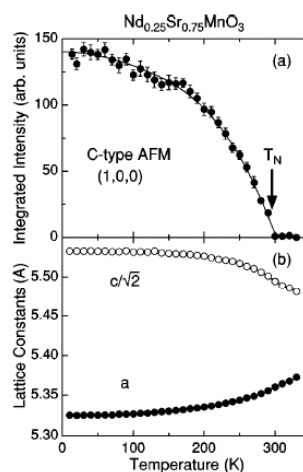


図 5.17: $x=0.75$ の (a) 反強磁性 Bragg 反射強度、(b) 格子定数の温度変化 [48]。

さらに近年、 $x=0.75$ と同じく C タイプ反強磁性絶縁体である $x=0.70$ の研究では次のような報告がされている[49]。図 5.18 に $x=0.70$ の(a)磁化(b)格子定数及び(c)1.5eV における有効電子数 N_{eff} の温度依存性を示した。挿入図はスピン・軌道秩序状態を示している。ここで有効電子数 N_{eff} は、あるエネルギー値 ω_c でまでの光学伝導度 $\sigma(\omega)$ の積分値に比例する値であり、

$$N_{\text{eff}}(\omega_c) = \frac{2m}{\pi e^2 N} \int_0^{\omega_c} \sigma(\omega) d\omega \quad (5.1)$$

で与えられる。この有効電子数 N_{eff} はキャリアの運動エネルギーの目安を与えることが知られている。 $N_{\text{eff}}[\parallel]$ は c 軸方向の、 $N_{\text{eff}}[\perp]$ は ab 面内方向の有効電子数である。図 5.18(b)を見ると、 T_N 以上の温度領域でも $c/\sqrt{2}$ が最も長い正方晶となっている。また図 5.18(c)を見ると、両方向の N_{eff} は低温で最も異方的であったものが温度上昇と共に $N_{\text{eff}}[\parallel]$ の減少、 $N_{\text{eff}}[\perp]$ の増加が見られ、 T_N で明瞭な変化を示すが T_N 以上の温度領域でも異方性が存在することがわかる。これはすなわち T_N 以上の高温領域でも、軌道が伸びた c 軸方向には電子は跳び移り易く、そうでない ab 面内方向には跳び移りにくいということである。これらの結果から、高ホール濃度 C タイプ反強磁性絶縁体領域では、反強磁性転移温度 T_N 以上でも $d(3z^2-r^2)$ 軌道秩序が残留していると考えられる。

ではどのような $d(3z^2-r^2)$ 軌道秩序状態が残っているのかをここからは議論する。 C 型反強磁性体での粉末中性子回折パターンの解析から次のような報告がある[48]。図 5.19 は $x=0.75$ の 10K での粉末回折パターンの一部である。実線は観測強度を Rietveld 法によってフィッティングして求めた強度とピーク位置の計算値である。正方晶 $I4/mcm$ の単相を仮定して

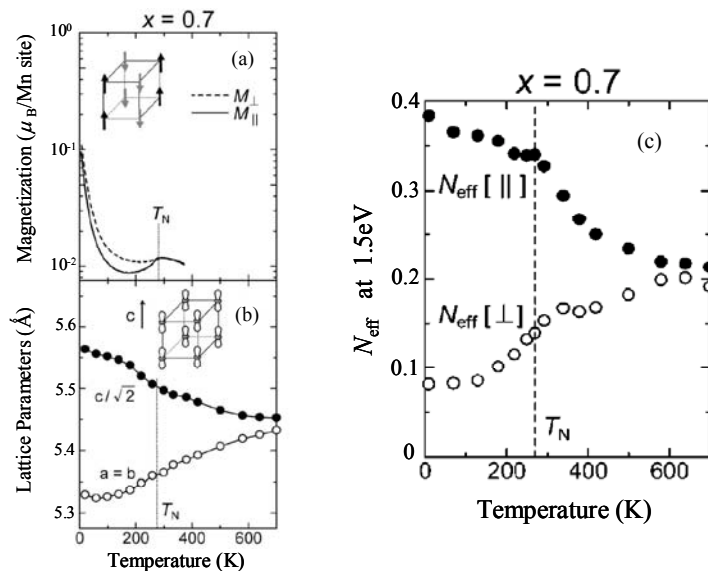


図 5.18: $x=0.70$ の磁化(a)格子定数(b)及び(c)1.5eV における有効電子数 N_{eff} の温度依存性。挿入図はスピン・軌道秩序状態を示している[49]。

フィッティングをした結果が図 5.19 (a)、(b)であり、 c 軸長の異なる 2 相 (e_g 電子を持つ Mn^{3+} と持たない Mn^{4+}) の存在を仮定してフィッティングをした結果が図 5.19 (c)、(d)である。 c 軸長の異なる 2 相モデルでのフィッティングでは、(004)反射と(206)反射のピーク幅の広がりやうまくフィットしていることがわかる。(004)という c 軸に垂直な面での反射には、対称性の低下によるブロードニングが現れないはずである。また一般に、構造がある平均構造の周りでランダムに乱れているとすると、乱れの効果は散漫散乱の形で現れるはずであり、Bragg 反射自身の幅を増大させることはない。Bragg 反射自身の幅が増大するには、平均構造とは異なる構造を持つ領域がある程度の大きさを持つ必要がある。低温の反強磁性相では、電荷が局在することによって Mn サイトに e_g 軌道を持つ Mn^{3+} のサイトと持たない Mn^{4+} のサイトが生じ、その結果 c 軸長にばらつきが生じる。そしてその Mn^{3+} サイトと Mn^{4+} サイトは、ランダムに分布しているのではなくある程度の規則性を持ってある大きさの範囲で存在しているということである。この結果は、長距離電荷・軌道秩序(e_g 軌道を持つ Mn^{3+} サイトと持たない Mn^{4+} サイトが 2 相に分離し、 Mn^{3+} のサイトでは軌道秩序状態が長距離で保たれた)状態の存在を示唆するものであると考えられている。また図 5.20 に(a) $x = 0.75$, (b) $x = 0.70$, (c) $x = 0.67$ についてピーク幅の増大が見られた(004)反射と、見られなかった(220)反射のピーク幅 (半値幅、FWHM) の温度変化を示す[48]。これらを見ると、低温では(004)反射のピーク幅と(220)反射のピーク幅が大きく異なっていたものが、 T_N 付近でほぼ一致していることがわかる。この結果から、低温ではある程度の規則性を持ってある大きさの範囲で存在していた Mn^{3+} サイトと Mn^{4+} サイトが、 T_N 以上の温度領域ではランダムに分布し平均化されたものと考えられる。しかしながら、 Mn^{3+} サイトでは e_g 電子が $d(3z^2-r^2)$ 軌道に入っているため、 c 軸長が長い正方晶となる。

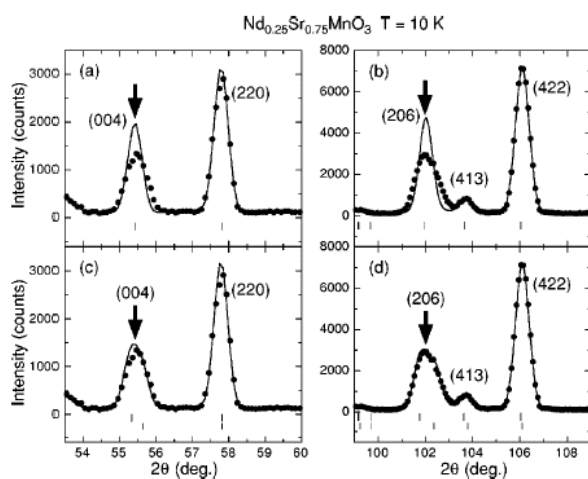


図 5.19: $x = 0.75$ の 10K での中性子粉末回折パターンの一部。実線と縦棒はそれぞれ Rietveld 解析によって求めた強度及びピーク位置の計算値。(a),(b) は単相でフィッティングした結果。(c),(d) は c 軸長の異なる二相を仮定してフィッティングした結果である[48]。

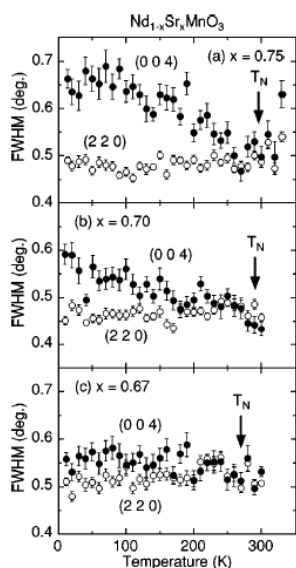


図 5.20: C タイプ反強磁性秩序を示す $x = 0.75$ (a), $x = 0.70$ (b), $x = 0.67$ (c)での(220),(004)反射の半値幅の温度変化 [48]。

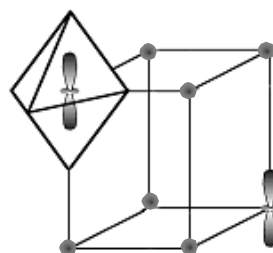


図 5.21: 方向性秩序状態の概念図。グレーの丸は e_g の存在しない Mn^{4+} を表す。実際は T_N 以上ではこの図のように静的に秩序化しているのではなく、 $Mn^{3+}(e_g$ 軌道あり)の位置はランダムに分布していると考えられる。

以上の議論から、高ホール濃度 C タイプ反強磁性絶縁体領域では、反強磁性転移温度 T_N 以上の領域において、 $d(3z^2-r^2)$ 軌道に e_g 電子を持った Mn^{3+} サイトと e_g 電子を持たない Mn^{4+} サイトがランダムに分布し、 e_g 電子軌道の方向性秩序 (directional orbital order) のみが長距離的に発達し、巨視的・異方的格子歪みを与えるが、軌道秩序は短距離に留まっている一種の「軌道液晶」状態となっていると考えられる。図 5.21 にその方向性秩序の概念図を示す。

本節では $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ 高ホール濃度 C タイプ反強磁性絶縁体領域 ($0.64 \leq x \leq 0.80$) において、低温の(2相に分離した)長距離軌道秩序状態から、室温付近で存在すると考えられる $d(3z^2-r^2)$ 軌道の方向性秩序を経て、やがて高温で完全に秩序状態が消失するという過程での物質の振る舞いを調べることを目的として行った電気抵抗率測定と歪み測定の結果について述べる。

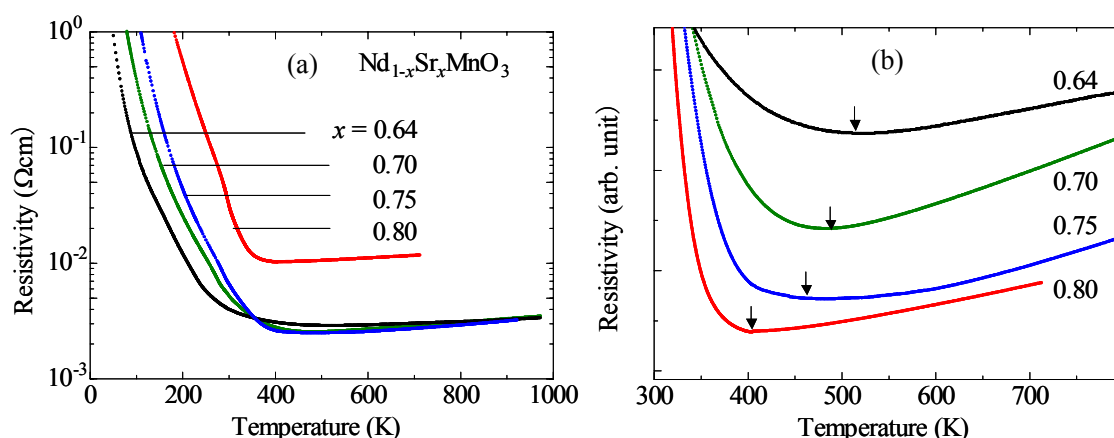


図 5.22: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 ($x = 0.64, 0.70, 0.75, 0.80$) の試料における電気抵抗率の温度依存性。(a) は 5K~1000K, (b) は 300K~800K の拡大図であり、電気抵抗率の値は任意の値になっている。

実験結果

これより、本節の実験結果を示す。図 5.22 に、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶、高ホール濃度 C タイプ反強磁性絶縁体領域 ($x = 0.64, 0.70, 0.75, 0.80$) の試料における電気抵抗率の温度依存性を示す。(a) は 5K~1000K までの電気抵抗率の温度依存性、(b) は 300K~800K の温度領域で拡大した図であり、電気抵抗率は任意の値になっている。図 5.22(b) からわかるように、室温付近では絶縁体的な電気伝導を示していたものが、それぞれ 400K~500K を境に金属的な伝導に変化していることがわかる。 $x = 0.70$ について言えば、この温度は図 5.18 (c) に示した N_{eff} の異方性が消失する温度(500K 付近)と一致している。これは、図 5.23 に示すように、 T_N 以上の温度領域で存在した方向性秩序が 400K~500K 付近で消失し、 Mn^{3+} サイトに

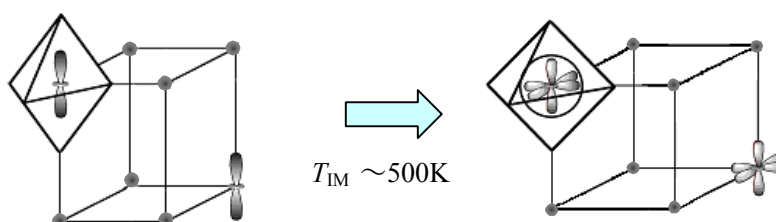


図 5.23: 方向性秩序が消失する前 (左) と消失した後 (右) の e_g 電子軌道図を模式的に示した。室温付近では Mn^{3+} サイトの e_g 電子は $d(3z^2-r^2)$ 軌道に入っていたが、500K 付近を境に $d(x^2-y^2)$ 軌道と $d(3z^2-r^2)$ 軌道が等価に混成した等方的な軌道に入り、3 次元的な伝導が回復する[50]。

において2つの e_g 軌道、すなわち $d(x^2-y^2)$ 軌道と $d(3z^2-r^2)$ 軌道が等価に混成した軌道を取ることで3次元的な伝導が回復したためであると考えられる[50]。

以上の議論から、電気伝導が絶縁体的振る舞いから金属的振る舞いに変化する、電気抵抗率の極小値を与える温度が方向性秩序の消失する温度であると考えられる。以下からはこの電気抵抗率の極小値を与える温度、すなわち方向性秩序の消失する温度を T_{IM} と呼ぶことにする。ホールドープ量が少なくなるにつれ、系統的に T_{IM} が増加していることがわかる。 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ の高ドープ電荷整列反強磁性絶縁体組成域における磁気相転移温度以上での電気抵抗率測定においても、同様な電気抵抗率の温度依存性の変化が報告されている[51]。この報告では、電荷秩序に起因する低温でのギャップ構造が形成される温度と T_{IM} が同様な組成依存性を示すことから、 T_{IM} は短距離電荷秩序が消失する温度であると解釈されている。一方、本研究対象物質である $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ の高ホール濃度反強磁性絶縁体領域では、 T_N 以下の低温において電荷整列に起因する超格子反射は見つかっていないが、先に述べたように e_g 軌道を持つ Mn^{3+} のサイトと持たない Mn^{4+} サイトが2相に分離し、 Mn^{3+} のサイトでは長距離で保たれた電荷および軌道秩序状態の存在が示唆されている [49]。方向性秩序が T_N 以下の低温で存在が示唆される電荷・軌道秩序に起因するものであるならば、 T_{IM} の系統的な変化は低温の電荷・軌道秩序の強さに関連があるものと考えられる。

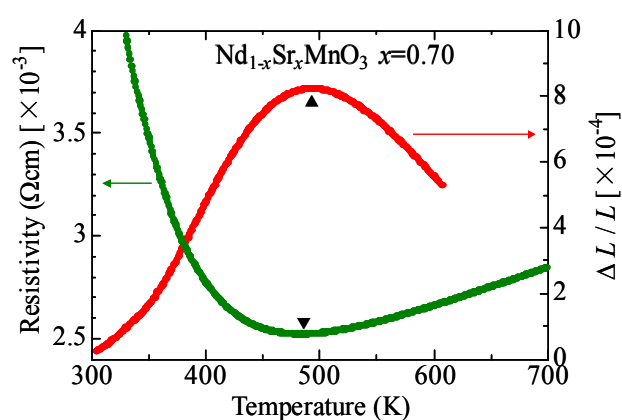


図 5.24: $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ 結晶 $x=0.70$ の電気抵抗率(縦軸左)と歪み率(縦軸右)の温度依存性。

次に、 T_{IM} と構造相転移温度の関係を見るためにストレインゲージを用いた歪み測定を行った。図 5.24 に $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ 結晶 $x=0.70$ の電気抵抗率(縦軸左)と歪み率(縦軸右)の温度依存性を示す。歪み率の温度依存性において、 T_{IM} とほぼ同じ温度で傾きの変化(極大値)が見られた。結晶軸に沿って切り出していないランダムカットのサンプルを測定で使用したことや、厳密にはバックグラウンド(この場合、歪みゲージ自身の電気抵抗の温度依存性を指し、温度の上昇と共に増大する)を引き算出来ないことを考慮すると、構造相転移温度と T_{IM} が一致しているとは断定出来ない。しかし、バックグラウンドとは明らかに異なる歪み率の温度依存性が観測されたことは、温度上昇に伴う結晶構造の変化が T_{IM} より低温側と高温側で僅かに異なっていることを示唆するものである。 $x=0.80$ 、 0.75 、 0.65 では X 線結晶構造解

析から得られた低温の正方晶から高温の菱面体晶への構造相転移が報告されており [5,52,53]、それらの報告による構造相転移温度と T_{IM} を比較すると $x=0.80$ 、 0.75 では良い一致を示している。しかし、 $x=0.65$ の X 線結晶構造解析から得られた構造相転移温度と、組成は僅かに異なるが $x=0.64$ の T_{IM} を比較すると大きく差がある。また後述するが、低温で電荷整列絶縁体相を示す $x=0.50$ や反強磁性金属相を示す $x=0.55$ では T_{IM} と構造相転移温度が異なるという結果が得られた。以上のことを考えると、 T_{IM} と構造相転移温度は必ずしも一致しないものと思われる。

図 5.25 に本研究で明らかになった $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3(0.64 \leq x \leq 0.80)$ 結晶の温度変化に伴う磁気・軌道秩序状態および結晶構造の変化を模式的に示した。 T_N 以上の温度領域で存在した方向性秩序が T_{IM} において消失し、 Mn^{3+} サイトにおいて 2 つの e_g 軌道、すなわち $d(x^2-y^2)$ 軌道と $d(3z^2-r^2)$ 軌道が等価に混成した軌道を取ることによって 3 次元的な伝導が回復し、電気抵抗率が絶縁体的振る舞いから金属的振る舞いに変化する。さらに高温で正方晶($I4/mcm$) から菱面体晶($R3c$)への構造相転移するものと考えられる。

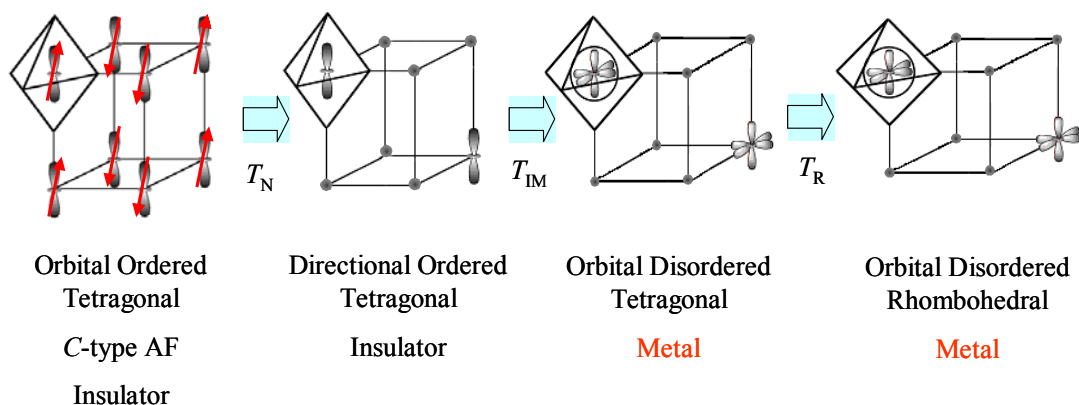


図 5.25: $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3(0.64 \leq x \leq 0.80)$ 結晶の温度変化に伴う磁気・軌道秩序状態および結晶構造の変化を模式図に示した。 T_{IM} は軌道秩序の消失する温度(電気抵抗率の極小値を与える温度)、 T_R は構造相転移温度を表す。

5.5 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.55, 0.50$) 結晶の磁気相転移温度以上の温度域における短距離軌道秩序

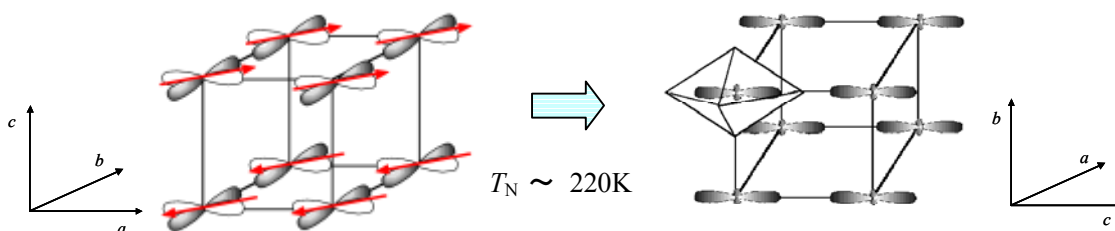


図 5.26: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.55$) 結晶において、 T_N 以下では $d(x^2-y^2)$ タイプの軌道整列によって ab 面内方向に格子が伸びた斜方晶であり、 T_N において c 軸方向に長い正方晶 ($I4/mcm$) へと構造相転移する様子を模式的に表した。

図 2.7 においてすでに示したように、低温で $d(x^2-y^2)$ タイプの軌道秩序に起因する異方的電気伝導を示す反強磁性金属 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.55$) 結晶においては、 T_N 直上で短距離電荷・軌道秩序に起因した散漫散乱の報告はされていないが、中性子散乱実験により強磁性揺らぎが存在することが知られている[54]。また結晶構造は図 5.26 に示したように T_N 以下では $d(x^2-y^2)$ タイプの軌道秩序によって ab 面内方向に格子が伸びた斜方晶であり、 T_N において c 軸方向に長い正方晶 ($I4/mcm$) へと構造相転移し、軌道秩序も $d(3z^2-r^2)$ タイプに変化する。

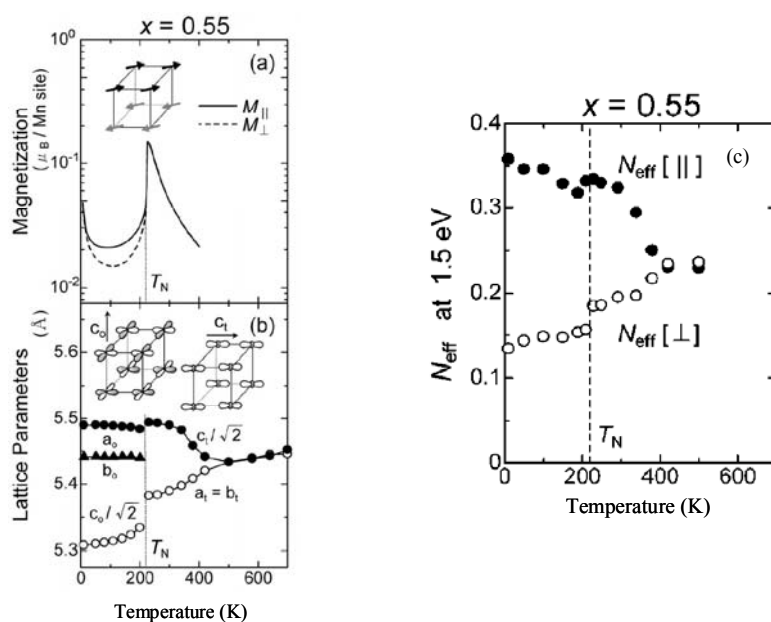


図 5.27: $x = 0.55$ の (a) 磁化、(b) 格子定数、及び (c) 1.5 eV における有効電子数 N_{eff} の温度依存性。挿入図はスピン・軌道秩序状態を示している[50]。

さらに高温の 500K 以上の温度域においては菱面体晶($R\bar{3}c$)となることが知られている[50]。また有効電子数 N_{eff} は T_N 以上でも異方性を示しており、400K 以上の温度域において異方性が消失している(図 5.27(c))。これらの報告と高ホール濃度 C タイプ反強磁性絶縁体領域での結果から、400K 付近において方向性秩序、あるいは短距離軌道秩序の消失に伴う電気伝導の絶縁体的振る舞いから金属的振る舞いへの変化が期待される。

一方低温で電荷・軌道整列絶縁体相を示す $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.50$) 結晶においては、すでに述べた通り電荷・軌道整列相転移温度 $T_{CO} = 150\text{K}$ 以下において CE 型反強磁性および Mn^{3+} サイトの e_g 軌道がハの字型に長距離で秩序化している。さらに T_C 以上では、前述の図 5.11 に示したように T_C 近傍の常磁性絶縁体相において短距離電荷・軌道秩序に起因した散漫散乱が確認されている。このことから、強磁性金属領域と同様な構造相転移、あるいは高ホール濃度 C タイプ反強磁性絶縁体領域で見られたような短距離軌道秩序の消失に伴う電気伝導の絶縁体的振る舞いから金属的振る舞いへの変化が期待される。

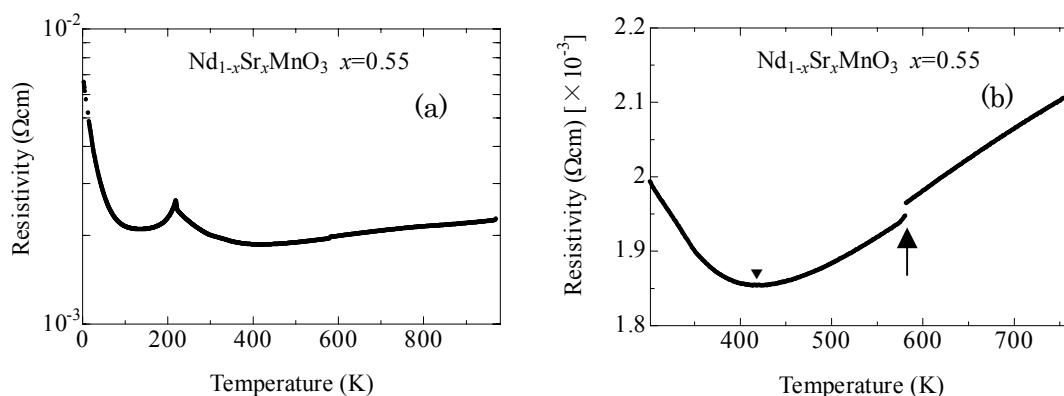


図 5.28: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 $x=0.55$ の電気抵抗率の温度依存性。(b)は 300K~780K までの拡大図。

実験結果

これより、本節の実験結果を示す。図 5.28 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶($x=0.55$)の電気抵抗率の温度依存性を示す。(b)は 300K~780K までの拡大図である。 T_N 以上の温度域では絶縁体的な電気伝導を示していたものが、410K 付近を境に金属的な伝導に変化していることがわかる。この絶縁体-金属転移温度 T_M は、図 5.27(c)に示した有効電子数 N_{eff} の異方性が消失する温度と良く一致している。この結果は高ホール濃度 C タイプ反強磁性絶縁体領域と同様に、 T_N 以上の温度領域で存在した $d(3z^2-r^2)$ タイプの方向性秩序が 410K 付近で消失し、 Mn^{3+} サイトにおいて $d(x^2-y^2)$ 軌道と $d(3z^2-r^2)$ 軌道が等価に混ざった軌道を取ることによって 3 次元的な伝導が回復したためであると考えられる。さらに 570K 付近において電気抵抗率の不連続な変化が見られた。そこで T_M と 570K 付近における変化について、結晶構造の変化を調べるために歪み測定を行った。

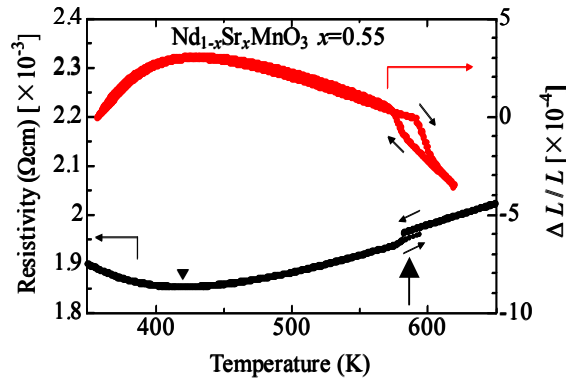


図 5.29: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 $x=0.55$ の電気抵抗率(縦軸左)と歪み率(縦軸右)の温度依存性。

図 5.29 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 $x=0.55$ の電気抵抗率(縦軸左)と歪み率(縦軸右)の温度依存性を示す。 T_{IM} (図中▼印)において、高ホール濃度 C タイプ反強磁性絶縁体領域と同様に歪み率の温度依存性に変化が見られた。また、電気抵抗率の不連続な変化が見られた 570K 付近において歪み率にもヒステリシスを伴った変化が見られた。この 570K 付近で見られたヒステリシスを伴った結晶格子の歪みは、図 5.27(b)に示されている正方晶($I4/mcm$)から高温の菱面体晶($R3c$)への 1 次構造相転移に対応していると考えられる。

次に、図 5.30 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶($x=0.50$)の電気抵抗率の温度依存性を示す。 T_c 以上の温度域では絶縁体的な電気伝導を示していたものが、410K 付近を境に金属的な伝導に変化していることがわかる。これは、 T_c 付近で存在する短距離電荷・軌道秩序が 410K 以上の温度域で消失することによって伝導が回復したためであると考えられる。さらに 520K 付近において電気抵抗率の不連続な変化が見られた。

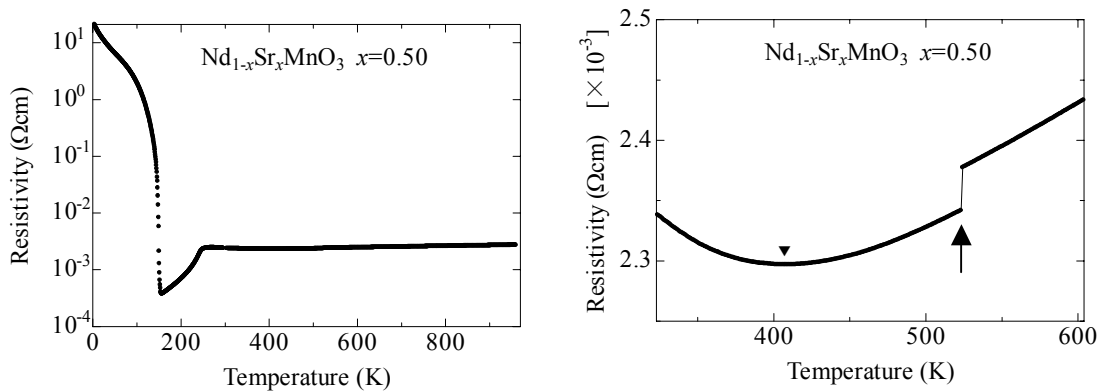


図 5.30: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 $x=0.50$ の電気抵抗率の温度依存性。(b)は 320K~620K までの拡大図。

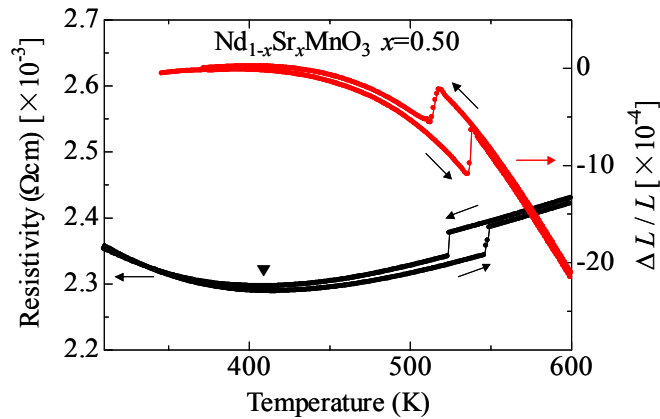


図 5.31: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 $x=0.50$ の電気抵抗率(縦軸左)と歪み率(縦軸右)の温度依存性。

そこで、 $x=0.55$ と同様に格子歪み測定を行ったところ、 T_{IM} において歪み率の傾きが変化したのち、さらに高温側の電気抵抗率が不連続な変化を示した温度で構造相転移を思わせるヒステリシスをともなった結晶格子歪みが観測された(図 5.31)。

このように、 T_{IM} と構造相転移温度がずれる点をさらに詳しく調べるために、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 $x=0.50$ において高温粉末 X 線構造解析を行った[5]。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ $x=0.50$ における Rietveld 解析では、すべての温度で斜方晶 $Pbnm$ を仮定して解析をおこなった。しかし、高温で構造相転移した場合に予想される空間群、菱面体晶 $R3c$ については、プロファイル変化が極めて小さいため Rietveld 法では $Pbnm$ でも比較的良い精度が得られてしまう可能性がある。そこで、空間群の対称性から $Pbnm$ ではピークが 2 本に分裂し、 $R3c$ ではピークが 1 本になる反射のうち、 $2\theta=47$ 度付近の (004)、(220) 反射に注目してその温度変化を測定した。図 5.32 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 $x=0.50$ の 300~725 K における空間群 $Pbnm$ での(004)、(220) 反射の温度依存性を示す[5]。実線は Rietveld 解析でフィッティングを行った結果である。低温から高温に向かって、(220) 反射のピーク位置はほとんど変化せず、(004) 反射が近づいていき、(220)反射に(004)反射が吸収される様子がわかる。625K 以上の温度では、(220) 反射と(004)反射が分離出来なくなる。また、図 5.33 に(220)面と(004)面の(a)面間隔、(b) (220) 反射と(004)反射ピーク強度の温度依存性を示す[5]。図 5.33(a)を見ると、(220)反射と(004) 反射が分離出来なくなる 625K 付近から(004)面間隔が広がり 700K では(220)面間隔と等しくなっていることがわかる。また図 5.33(b)を見ると、625K 付近から(004)反射強度が減少し、700K では(220)反射強度と(004)反射強度が分離出来なくなっていることがわかる。この結果から、675K~700K 付近(図 5.33 中矢印)の温度で低温の斜方晶から菱面体晶へ構造相転移していると考えられる。

しかし、電気抵抗率や歪み測定において不連続な変化が見えた温度(520K)では、X 線構造解析によるプロファイル変化は見られなかった。歪み率の変化のオーダーは 10^{-4} と非常に小さいものであり、X 線構造解析では 10^{-4} のオーダーのプロファイル変化はエラーバーの範囲

内に含まれてしまい判別することが不可能となる。 $x=0.40$ では 10^{-3} オーダーの歪み率の変化が $2\theta=65$ 度付近の(313)、(133)、(115)反射の消滅という形で X 線構造解析にも現れていたが、 $x=0.50$ ではさらに 1 桁小さな歪みであり、520K の前後で変化の現れる特徴的なピークの確認も出来なかった。格子定数の差が小さな斜方晶から正方晶への構造相転移はほんの僅かな原子位置の変化で起こることから、今回の歪み測定で見られた格子歪みは斜方晶から正方晶への構造相転移ではないかと推察した。また高温 X 線構造解析から、歪みゲージや電気抵抗率測定でヒステリシスを伴った変化が見えた点は、構造相転移点に対応することがわかった($x=0.50$ では低温の斜方晶($Pbnm$)から正方晶($I4/mcm$)さらに高温(675K 付近)で菱面体晶($R3c$)。しかし、短距離軌道秩序(方向性秩序)が消失する温度(T_{IM})は構造相転移温度より低温である結果が本研究では得られた。

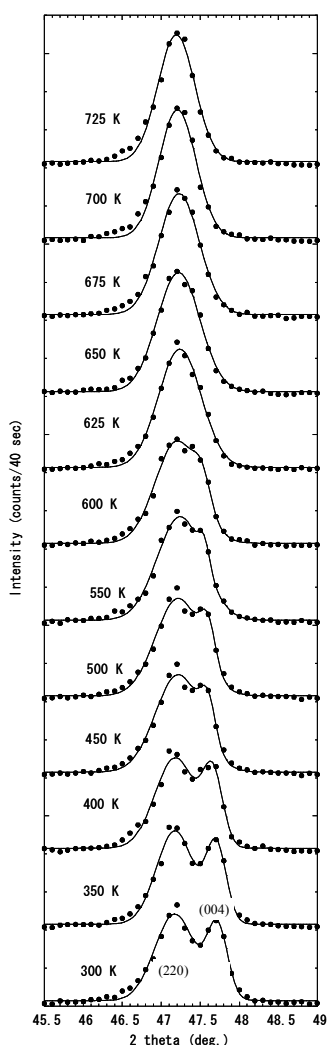


図 5.32: $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ 結晶 $x=0.50$ における(220),(004)反射の温度依存性 [5]。

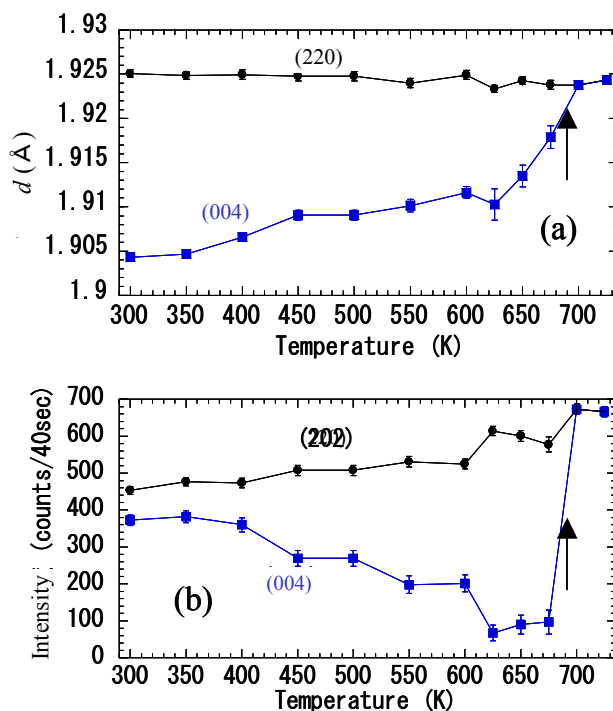


図 5.33: (a) (220)面と(004)面の面間隔 d 、(b) (220)反射と(004)反射のピーク強度の温度依存性[5]。

表 5.1 に、本研究で得られた $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3(x=0.50)$ 結晶における温度変化に伴う軌道秩序状態と結晶構造の関係を示した。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3(x=0.50)$ 結晶では、短距離軌道秩序(方向性秩序)が消失する温度(T_{IM})と構造相転移温度は一致しない結果が得られた。今後、中性子回折実験や X 線回折実験により T_{IM} と構造相転移温度との関係についてより詳細に調べると共に、短距離軌道(および電荷)秩序のパターンを明らかにする必要がある。

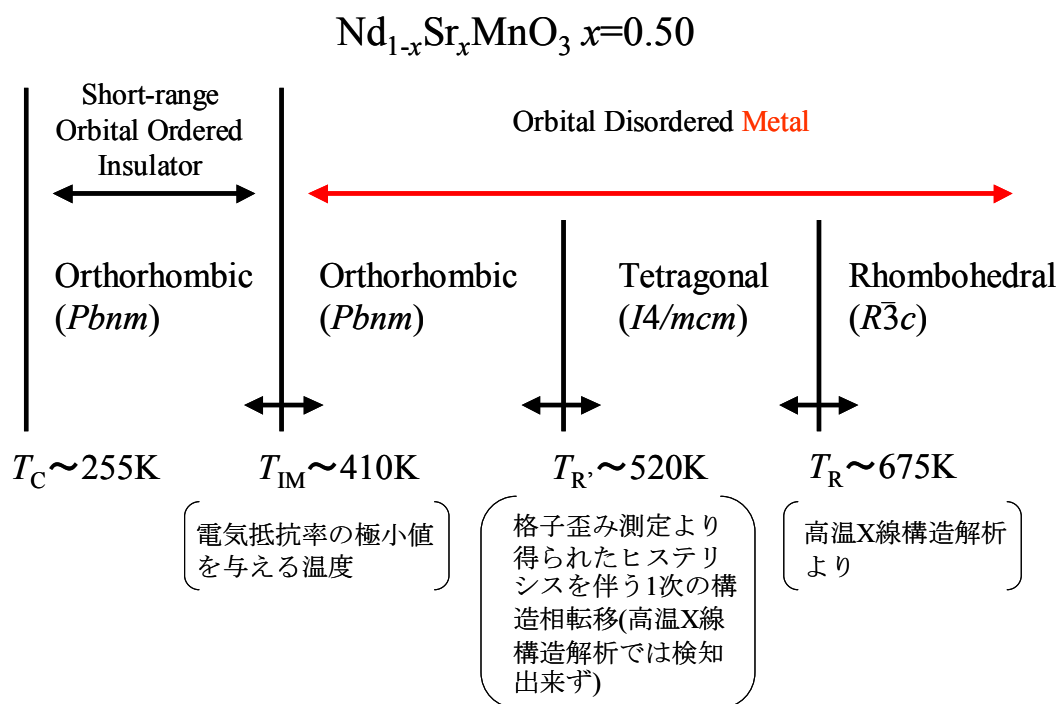


表 5.1: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3(x=0.50)$ 結晶における温度変化に伴う軌道秩序状態と結晶構造の関係。 T_{IM} は短距離軌道秩序の消失する温度(電気抵抗率の極小値を与える温度)、 T_R は正方晶($I4/mcm$)から菱面体晶($R\bar{3}c$)へ構造相転移温度、 $T_{R'}$ は斜方晶($Pbnm$)から正方晶($I4/mcm$)への構造相転移温度を表す。

5.6 本章のまとめ

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3(0.00 \leq x \leq 0.80)$ 結晶において、磁気相転移温度以上の温度域に存在すると考えられる短距離電荷・軌道秩序の消失する過程での物質の振る舞いを調べることを目的として、電気抵抗率測定、歪み測定、高温 X 線結晶構造解析、および TG-DTA を行った。

- 反強磁性絶縁体組成 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3(x=0.00, 0.05)$ 結晶

強磁性転移温度以上の高温域において、Jahn-Teller 歪みとそれに伴う長距離軌道秩序が存在すると考えられる。 $x=0.00$ では 1130K、 $x=0.05$ では 960K において低温の斜方晶($Pbnm$)から高温の菱面体晶($R3c$)へ相転移し、Jahn-Teller 歪みと軌道秩序が消失することがわかった。

- 強磁性絶縁体組成 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3(0.10 \leq x \leq 0.25)$ 結晶

強磁性転移温度以上の高温域において、短距離的な Jahn-Teller 歪みおよび軌道秩序が存在し、 $x=0.10, 0.125, 0.15, 0.20, 0.25$ ではそれぞれ 830K、700K、530K、420K、380K で消失すると考えられる。

- 強磁性金属組成 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3(0.30 \leq x < 0.48)$ 結晶

$x=0.45, 0.40$ ではそれぞれ 510K、610K において低温の斜方晶($Pbnm$)から高温の菱面体晶($R3c$)へ構造相転移していることがわかった。また、電気抵抗率や歪み率が 1 次転移的ヒステリシスを伴って変化する温度は、構造相転移温度に対応していることがわかった。

- C タイプ反強磁性絶縁体組成 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3(0.64 \leq x \leq 0.80)$ 結晶

反強磁性転移温度以上の高温域において存在する方向性秩序が 400K~500K 付近(T_{IM})で消失することがわかった。この時、電気抵抗率に絶縁体的振る舞いから金属的振る舞いへの変化が見られた。

- A タイプ反強磁性金属組成 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3(x=0.55)$ 結晶

反強磁性転移温度以上の高温域で存在する方向性秩序、あるいは短距離軌道秩序が 420K(T_{IM})付近で消失することがわかった。格子歪み測定と文献[50,53]による高温 X 線構造解析の結果が一致したことから、さらに高温の 570K 付近において低温の正方晶($I4/mcm$)から高温の菱面体晶($R3c$)へ構造相転移することがわかった。またこの結果から、方向性秩序、あるいは短距離軌道整列の消失する温度(T_{IM})と構造相転移温度は一致しないことがわかった。

- CE タイプ電荷・軌道整列絶縁体組成 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3(x=0.50)$ 結晶

強磁性転移温度以上の高温域で存在する短距離電荷・軌道秩序が 410K(T_M)付近で消失することがわかった。また電気抵抗率測定および結晶歪み測定において、さらに高温の 530K 付近においてヒステリシスを伴った不連続な変化が見られた。これは、低温の斜方晶 ($Pbnm$)から高温の正方晶($I4/mcm$)への構造相転移によるものと考えられるが、高温 X 線構造解析[5]からは検知出来なかった。また、さらに高温の 675K~700K 付近で正方晶から菱面体晶($R\bar{3}c$)へ構造相転移していることが高温 X 線構造解析[5]からわかった。

第6章 まとめと電子・磁気・軌道相図

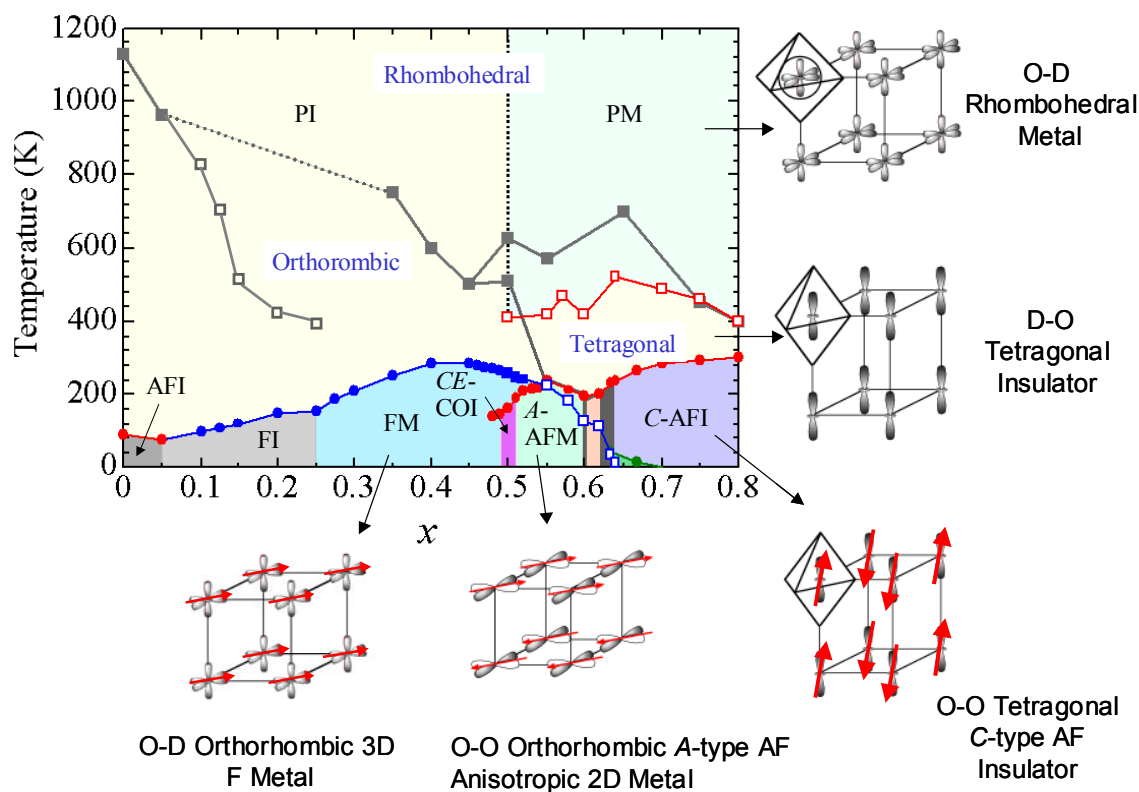


図 6.1: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.00 \leq x \leq 0.80$) 結晶の電子・磁気・軌道相図。また図中の黒いラインは構造相転移のラインを表す。PM, PI, AFI, FI, FM, CE-COI, A-AFM, C-AFI はそれぞれ常磁性金属、常磁性絶縁体、反強磁性絶縁体、強磁性絶縁体、強磁性金属、CE タイプ反強磁性電荷・軌道整列絶縁体、A タイプ反強磁性金属、C タイプ反強磁性絶縁体を表す。また、O-O は軌道秩序状態 (Orbital Order)、D-O は方向性秩序状態 (Directional Order)、O-D は軌道無秩序状態 (Orbital Disorder) を表す。

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.00 \leq x \leq 0.80$) 結晶の電子・磁気・軌道相図

本研究で得られた結果と過去のデータを共にまとめた $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.00 \leq x \leq 0.80$) 結晶の電子・磁気・軌道相図を図 6.1 に示す。

本研究は、ペロブスカイト型 Mn 酸化物の典型的な母物質のひとつである Mott 反強磁性絶縁体 NdMnO_3 にキャリアドーピングを行い、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 ($0.00 \leq x \leq 0.80$) の幅広い組成域にわたる良質の単結晶を作製し、 $x < 0.30$ 以下に存在する金属-絶縁体転移と、 $0.00 \leq x \leq 0.80$ における室温付近から 1200K までという幅広い温度域での短距離的な軌道秩序、あるいは方向性秩序が消失するときの物質の振る舞いについて調べたものである。以下に本研

究で得られた結果について電子・磁気・軌道相図を用いてまとめる。

- $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.00 \leq x \leq 0.05$) 結晶において、およそ 100K 以下の温度領域で反強磁性絶縁体相が現れることを見出した(図中、濃いグレーの領域)。またこの組成域では、およそ 1000K 付近の高温域までにわたり協力的 Jahn-Teller 効果とそれに伴う長距離軌道秩序が存在すると考えられる。そしてさらに高温の 1000K 以上の温度域では協力的 Jahn-Teller 効果と長距離軌道秩序が消失し、また結晶構造も低温の斜方晶から高温の菱面体晶へと変化する(図中、高温の黒いライン)。
- $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.10 \leq x \leq 0.25$) 結晶において、およそ 150K 以下の温度領域で強磁性絶縁体相が現れることを見出した(図中、グレーの領域)。強磁性絶縁体相発現のメカニズムとして、Anderson 局在のモデルを想定した。また、磁気相転移温度以上から図中細いグレーのラインが走る温度域まで、短距離的な軌道秩序の存在を示唆する結果が得られた。今後中性子回折実験や共鳴 X 線散乱実験を行い、低温域、高温域ともに軌道秩序のパターンを明らかにし、強磁性絶縁体相発現のメカニズムについて詳細に調べる必要がある。
- $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.30 \leq x \leq 0.50$) 結晶において、低温の斜方晶から高温の菱面体晶への構造相転移のラインを決定した。(図中、高温の黒いライン)。なお $x=0.50$ については、温度上昇に伴い低温の斜方晶から正方晶、さらに菱面体晶へと 3 段階の構造相転移であると考えられるが、今後より精度を高くして高温 X 線構造解析からその構造相転移を確認する必要がある。
- $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.50 \leq x \leq 0.80$) 結晶において、磁気相転移温度以上の温度域で存在する短距離軌道秩序、あるいは方向性秩序が消失するラインを決定した(図中 400~500K 付近の赤いライン)。

参考文献

- [1] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995).
- [2] Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Nature (London)* **380**, 141 (1996).
- [3] 今田正俊, 日本物理学会誌. **54**. 115 (1999).
- [4] 桑原英樹, アトムテクノロジーへの挑戦 2 (日経 BP 社), p114 (2001).
- [5] 慶応大学 田島研究室との共同研究; 熊澤誠子, 卒業論文, 慶応大学 (2003).
- [6] C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- [7] 安達健五, 化合物磁性 局在スピン系 (裳華房) p236.
- [8] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
- [9] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids*, **10**, 87 (1959).
- [10] Guo-meng Zhao, K. Conder, H. Keller, and K.A. Müller, *Nature (London)* **381**, 676 (1996).
- [11] J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, P. A. Algarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasco, J. García, A. del Moral, and Z. Arnold, *Nature (London)* **386**, 256 (1997).
- [12] M. Jaime, M. B. Salamon, M. Rubinstein, R. E. Treece, J. S. Horwitz, and D. B. Chrisey, *Phys. Rev. B* **54**, 11914 (1996).
- [13] B. Fisher, L. Patlagan, G. M. Reisner, and A. Knizhnik, *Phys. Rev. B* **55**, 9227 (1997).
- [14] T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, S-W. Cheong, B. R. Zegarski, P. Schiffer, and J. Zaanen, *Phys. Rev. B* **56**, 5104 (1997).
- [15] D. Louca, T. Egami, E. L. Brosha, H. Röder, and A. R. Bishop, *Phys. Rev. B* **56**, R8475; D. Louca and T. Egami, *Phys. Rev. B* **59**, 6193 (1999).
- [16] H. Kawano, R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4253 (1997)
- [17] H. Kuwahara, T. Okuda, Y. Tomioka, A. Asamitsu, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4316 (1999).
- [18] 梶本亮一, 博士論文, 東京大学 (1999).
- [19] 川崎隆一, 修士論文, 上智大学 (2000).
- [20] Y. Murakami, J. P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, I. Koyama, M. Tanaka, H. Kawata, T. Arima, Y. Tokura, K. Hirota, and Y. Endoh, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 582 (1998).
- [21] 泉富士夫, Rietveld 解析システム RIETAN 使用手引書, 説明書番号 MJ201UR1.
- [22] R. A. Young, *The Rietveld Method*, Oxford Univ. Press, Oxford Chap.1 (1993).
- [23] 泉富士夫, 多目的パターン・フィッティングシステム RIETAN2000 ユーザーガイド.
- [24] I. E. Dzyaloshinskii, *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241 (1958).
- [25] T. Moriya, *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960).
- [26] Y. Murakami, H. Kawada, H. Kawata, M. Tanaka, T. Arima, Y. Moritomo, and Y. Tokura, *Phys.*

- Rev. Lett. **80**, 1932 (1998).
- [27] Y. Endoh, K. Hirota, S. Ishihara, S. Okamoto, Y. Murakami, A. Nishizawa, T. Fukuda, H. Kimura, H. Nojiri, K. Kaneko, and S. Maekawa, Phys. Rev. Lett. **82**, 4328 (1999).
- [28] H. Nojiri, K. Kaneko, M. Motokawa, K. Hirota, Y. Endoh, and K. Takahashi, Phys. Rev. B **60**, 4142 (1999).
- [29] R. Kajimoto, H. Mochizuki, and H. Yoshizawa, Physica B, **329-333**, 738-739 (2003).
- [30] T. Y. Koo, V. Kiryukhin, P. A. Sharma, J. P. Hill, and S-W. Cheong, Phys. Rev. B **64**, 220405(R) (2001).
- [31] J. Hemberger, M. Brando, R. When, V. Yu. Ivanov, A. A. Mukhin, A. M. Balbashov, and A. Loidl, cond-mat/0311170 (2003).
- [32] V. Kiryukhin, T. Y. Koo, A. Borissov, Y. J. Kim, C. S. Nelson, J. P. Hill, D. Gibbs, and S-W. Cheong, Phys. Rev. B **65**, 094421 (2002).
- [33] C. P. Adams, J. W. Lynn, Y. M. Mukovskii, A. A. Arsenov, and D. A. Shulyatev, Phys. Rev. Lett. **85**, 3954 (2000).
- [34] 十倉好紀, 日本物理学会誌. **54**. 98 (1999).
- [35] 上田和夫, 大貫惇睦, 重い電子系の物理 (裳華房) p133.
- [36] T. Okuda, Y. Tomioka, A. Asamitsu, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **61**, 8009 (2000).
- [37] Y. Moritomo, A. Asamitsu, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **51**, 16491 (1995).
- [38] Y. Moritomo, H. Kuwahara, Y. Tomioka, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **55**, 7549 (1997).
- [39] H. Kuwahara, Y. Tomioka, Y. Moritomo, A. Asamitsu, M. Kasai, R. Kumai, and Y. Tokura, Science **272**, 80-82 (1996); Y. Tokura, H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tomioka, and A. Asamitsu, Phys. Rev. Lett. **76**, 3184 (1996); H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tomioka, A. Asamitsu, M. Kasai, R. Kumai, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **56**, 9386 (1997).
- [40] T. G. Perring, G. Aepli, Y. Moritomo, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **78**, 3197 (1997).
- [41] S. Shimomura, N. Wakabayashi, H. Kuwahara, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **83**, 4389 (1999).
- [42] E. Saitoh, Y. Tomioka, T. Kimura, and Y. Tokura, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 2403-2406 (2000); K. Yamamoto, T. Kimura, T. Ishikawa, T. Katsufuji and Y. Tokura, J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 2538-2541 (1999).
- [43] J. Rodríguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, A. H. Moudden, L. Pinsard, and A. Revcolevschi, Phys. Rev. B **57**, R3189 (1998).
- [44] R. Klingeler, J. Geck, R. Gross, L. Pinsard-Gaudart, A. Revcolevschi, S. Uhlenbruck, and B. Büchner, Phys. Rev. B **65**, 174404 (2002).
- [45] 桑原英樹, 博士論文, 東京大学 (1998).
- [46] Pengchen Dai, J. A. Fernandez-Baca, N. Wakabayashi, E. W. Plummer, Y. Tomioka, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **85**, 2553 (2000).
- [47] Y. Tokura, and N. Nagaosa, Science **288**, 462 (2000).

- [48] R. Kajimoto, H. Yoshizawa, H. Kawano, H. Kuwahara, Y. Tokura, K. Ohoyama, and M. Ohashi, Phys. Rev. B **60**, 9506 (1999).
- [49] K. Tobe, T. Kimura, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **67**, 140402 (2003).
- [50] H. Kuwahara, R. Kawasaki, Y. Hirobe, S. Kodama, and A. Kakishima, Physica B, **329-333**, 850-851 (2003).
- [51] K. H. Kim, S. Lee, T. W. Noh, and S-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **88**, 167204 (2002).
- [52] 梶本亮一, private communication.
- [53] Sh. Xu, Y. Moritomo, A. Machida, K. Ohoyama, K. Kato, and A. Nakamura, Phys. Rev. B **66**, 024420 (2002).
- [54] H. Yoshizawa, H. Kawano, J. A. Fernandez-Baca, H. Kuwahara, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **58**, R571 (1998).

謝辞

本研究は桑原英樹助教授の指導のもとに行われました。桑原英樹助教授におきましては、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いただきました。深く御礼申し上げます。

研究室の先輩である広部康宏さん、野田耕平さん、芦川靖洋さん、柿島彩さんには数多くのご指導、助言をいただきました。深く感謝いたしております。また、柿島さんには就職活動の際にも多くの助言をいただきました。一緒に学会に行った時は本当に楽しかったです。

後輩の久保圭展君、中村繁君、藤波毅君、宮下裕輔君、中原正道君、平川基城君、井川公孝君、小山雄也君にもお世話になりました。宮下君とはM1のころ一緒に実験をし、多くのデータを得ることが出来ました。中原君には最後の詰めの実験の際、たくさん手伝ってもらいました。また、修士課程に進学した久保君、中村君のがんばりには本当に励まされました。ありがとうございました。

同輩の長山準君、石黒正人君とは多くの苦労を共にしました。特に一緒に修士課程に進学した長山君との3年間は、文章に表せません。一緒に卒業出来ることを本当に嬉しく思います。ありがとうございました。

共同研究研究者である慶応大学田島研の熊澤誠子さん、下村晋先生には高温 X 線回折実験を行っていただきました。また、データの解釈の際には多くの有益な助言をいただき、誠にありがとうございました。

化学科無機工学化学研究室の板谷清司先生には、TG-DTA の測定の際に大変お世話になりました。

お茶の水女子大学の古川はづき先生、永田貴志様、梶本亮一様(現、高エネルギー加速器研究機構)には SQUID のマシンタイムを調整していただき、また実験に関するご指導、ご鞭撻をいただき誠にありがとうございました。

最後に、この3年間の研究生生活を支えて下さった多くの友人、家族に感謝いたします。