

2005年度修士論文

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

理工学研究科 物理学専攻

博士前期課程

物質科学研究室

B0476011 中原 正道

目次

第1章	序論	3
1.1	緒言	3
1.2	本論文の構成	4
第2章	ペロブスカイト型マンガン酸化物の基礎物性	5
2.1	結晶構造	5
2.2	Mn の電子構造	6
2.3	Mott 絶縁体	8
2.4	バンド幅制御	8
2.5	フィリング制御	10
2.6	2重交換相互作用	11
2.7	超交換相互作用	12
2.8	$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の基礎物性	13
2.8.1	磁気および軌道秩序	13
2.8.2	$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の電子相図	15
第3章	実験方法	18
3.1	単結晶作製	18
3.2	結晶構造評価	20
3.2.1	粉末 X 線 Rietveld 構造解析	20
3.2.2	背面 Laue 法	23
3.3	縦電気抵抗率測定	24
3.4	Hall 抵抗率測定	25
3.4.1	正常 Hall 効果	25
3.4.2	強磁性体における異常 Hall 効果	27
3.4.3	測定方法	28
3.4.4	正常および異常 Hall 係数の導出	30
3.5	磁化測定	31
第4章	金属-絶縁体転移点 ($x=0.25$) 近傍における Hall 効果	33
4.1	はじめに	33
4.2	実験結果	36
4.2.1	金属-絶縁体転移点 ($x=0.25$) 近傍における Hall 効果	36
4.3	本章のまとめ	46

第 5 章	電荷軌道整列絶縁体転移点 ($x=0.50$) 近傍における Hall 効果	47
5.1	はじめに	47
5.2	実験結果	47
5.2.1	$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3(x=0.50)$	47
5.2.2	電荷軌道整列絶縁体近傍組成	48
5.3	本章のまとめ	54
第 6 章	A-type 層状反強磁性相 ($x=0.55$ 、 0.60) における Hall 効果	55
6.1	はじめに	55
6.2	基礎物性	57
6.3	実験結果	60
6.3.1	$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3(x=0.55)$ における Hall 効果	60
6.3.2	$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3(x=0.60)$ における Hall 効果	66
6.4	本章のまとめ	70
第 7 章	本論文のまとめ	71
7.1	まとめ	71
7.2	今後の課題	72
参考文献		73
謝辞		76

第1章 序論

1.1 緒言

遷移金属酸化物や f 電子 (Heavy Fermion) 系物質においては、多数の電子が互いに強い相互作用を及ぼしあいながら存在しており、平均場近似に基づくバンド理論は破綻している。このような電子集団を強相関電子系と呼び、電子の持つ電荷、スピン、軌道という3つの内部自由度が結晶の中で複雑に絡み合い、非常に興味深い物性を見せる。

強相関電子系物質の一つであるペロブスカイト型 Mn 酸化物についての研究の歴史は古く、1950年代から行われてきた [1,2]。1986年の銅酸化物における高温超伝導体の発見 [3] を契機として、ペロブスカイト型酸化物全般が見直され、近年、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ において磁場印加により電気抵抗率が数桁も減少する超巨大磁気抵抗 (Colossal Magnetoresistance: CMR) 効果が発見されたことで [4,5] 再び注目を集めるようになった。さらに、(反)強磁性と強誘電性を併せ持つマルチフェロイック物質である希土類 Mn 酸化物 (RMnO_3 、 RMn_2O_5 ; R は希土類) で巨大電気磁気 (Magnetoelectric: ME) 効果を示すことも報告されている [6]。これらの現象は電子系の強相関効果によって引き起こされている。強相関電子系は CMR 効果や巨大 ME 効果などのように電場、磁場、応力、光といった外部からの刺激に対しても大きな応答を示すため、高感度の磁気センサー、ハードディスクの磁気ヘッドの次々世代材料、不揮発のメモリーなどへの応用が期待されている。

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

バンド幅制御やフィリング制御によってスピンおよび電荷の性質は様々に変化する。これらの性質について調べることで CMR などの強相関電子物性を解明することができる。本研究では、電荷の性質を調べる一般的な方法である Hall 測定を、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶における様々な相転移点近傍や磁気秩序相下において行うことで、スピンと電荷の相関を調べることを目的とした。

1.2 本論文の構成

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

第2章 ペロブスカイト型マンガン酸化物の基礎物性

2.1 結晶構造

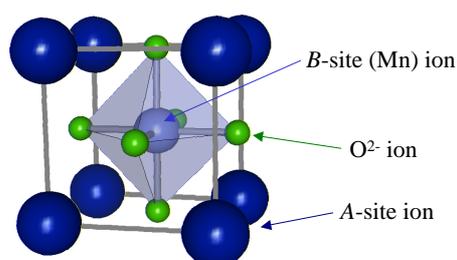


図 2.1: 単純ペロブスカイト型構造
(立方晶 $Pm\bar{3}m$)

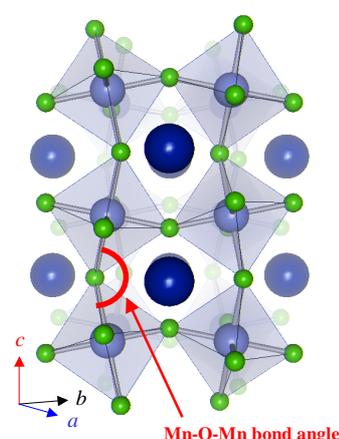


図 2.2: 歪んだペロブスカイト型構造
(斜方晶 $Pbnm$)

まず始めに、ペロブスカイト型 Mn 酸化物の結晶構造について述べる。ペロブスカイト型構造は一般的に ABX_3 (A, B : 陽イオン, X : 陰イオン) という化学式で表される。 A サイトを希土類やアルカリ土類元素、 B サイトを $3d$, $4d$ 遷移金属元素などが占有する。そして X サイトには酸素やハロゲンなどが入るのが普通である [7]。本研究の対象物質である $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ は、 A サイトに 3 価の Nd イオンと 2 価の Sr イオン、 B サイトに Mn イオン、 X サイトに O イオンが入ったペロブスカイト型 Mn 酸化物である。図 2.1 は理想的なペロブスカイト型構造であり、 A サイトイオンが立方体の各頂点に位置し、その中心のサイトに B サイトイオン、立方体の各面の中心に酸素イオンが配列している。この 6 個の酸素イオンが B サイトイオンを囲むように BO_6 正八面体を形成し、各正八面体が頂点の酸素イオンを共有するようにして 3 次元的なネットワークを作っている。 A サイトイオンは、これらの八面体を支える役目を担っているが、この BO_6 八面体のあいだを埋めるほど十分に大きなイオン半径を持つことは少なく実際には図 2.2 のように歪んだ形をとることが多い。この歪みにより $B-O-B$ の結合角が理想的な 180° からずれてしまう。

ペロブスカイト型構造は化学的に堅牢であり、ペロブスカイトの基本構造を保ったまま、非常に広い組成範囲で A サイトイオンや B サイトイオンを置換することが出来るという利点があり、 B サイトに Mn イオンを選んだ場合も A サイトイオンの組み合わせを広

く選ぶことができる。イオン半径の異なる元素で A サイトイオンを置換すると Mn-O-Mn の結合角は変化し (バンド幅制御)、その結果 Mn の e_g 電子が隣りのサイトへ飛び移る確率 (トランスファー) も変化する。また 3 価の希土類イオンを 2 価のアルカリ土類イオンで置換すると Mn の価数を 3 価から 4 価に変化させることが出来 (フィリング制御)、Mn にホール (正孔) をドーピングすることができる。バンド幅制御、フィリング制御については後で詳述する。

2.2 Mn の電子構造

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

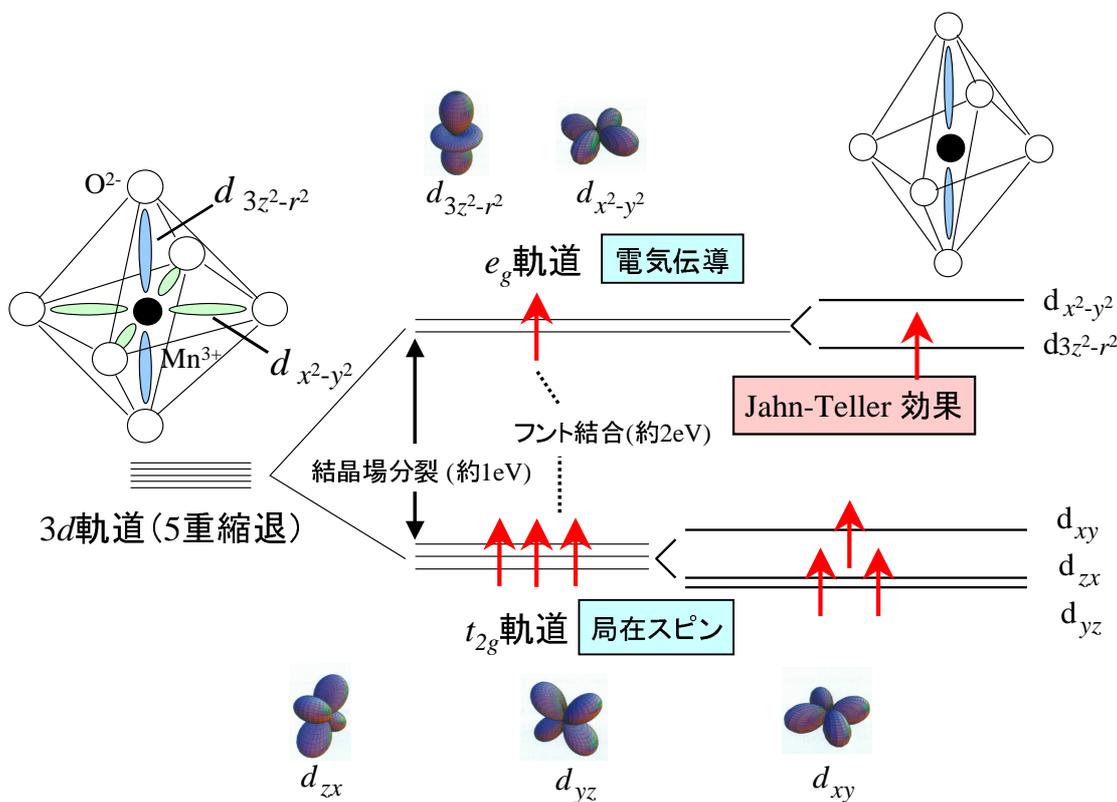


図 2.3: $\text{Mn}^{3+}(3d^4)$ イオンの 3d 軌道の電子状態の模式図

NdMnO_3 結晶中では、Nd イオンが +3 価、O イオンが -2 価となるので、Mn イオンは +3 価となる。 Mn^{3+} は最外殻の 3d 電子軌道に 4 個の電子が存在している。この Mn^{3+} が球対称ポテンシャル中で存在している場合、3d 軌道は 5 重縮退 (スピンの向きも考えれば 10 重縮退) をしている。しかし、 NdMnO_3 結晶中では Mn^{3+} は O^{2-} が作る正八面体の中心に存在しているため、結晶場分裂により 3d 軌道の 5 重縮退が解け、酸素が存在する方向に軌道が伸びている 2 重縮退した e_g 軌道 ($d_{x^2-y^2}$ 、 $d_{3z^2-r^2}$) と、酸素を避ける方向に軌道が伸びている 3 重縮退した t_{2g} 軌道 (d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx}) に分裂する。電子と O^{2-} はお互いに

負の電荷をもつので Coulomb 反発力が発生するため、 e_g 軌道のほうが t_{2g} 軌道よりもエネルギーが高くなり、結晶場分裂による両軌道のエネルギー差は約 1eV 程度となる。

Mn^{3+} の $3d$ 軌道にある 4 つの電子はエネルギーの低いほうから入るため、 t_{2g} 軌道に 3 つの電子が入る。残りの一つは結晶場分裂エネルギーだけを考えればスピンの向きを反転させて t_{2g} 軌道に入るほうがエネルギー的に得である。しかし、実際はほとんどの $3d$ 遷移金属イオンの場合、図 2.4 のように全スピン量子数が最大になるようにスピンの向きが揃った電子が配置エネルギー的に安定である [8]。これは Hund 則による結合エネルギー (約 2eV) の方が、結晶場分裂エネルギー (約 1eV) よりも大きいためである。実際の Mn^{3+} のスピン配列は図 2.3 に示しているように、 t_{2g} 軌道に 3 つ、 e_g 軌道に 1 つの電子がスピンを揃えて入った高スピン状態 ($S = 2$) をとる。 e_g 軌道の電子は O^{2-} の $2p$ 軌道との混成が強く、この酸素の $2p$ 軌道を介して Mn サイト間を動き回ることによって伝導を担う。一方、 t_{2g} 軌道の電子は O^{2-} を避ける方向に伸びており、 O^{2-} の $2p$ 軌道との混成が小さいため Mn サイトに局在しやすく、 $S = 3/2$ の局在スピンを形成している。

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

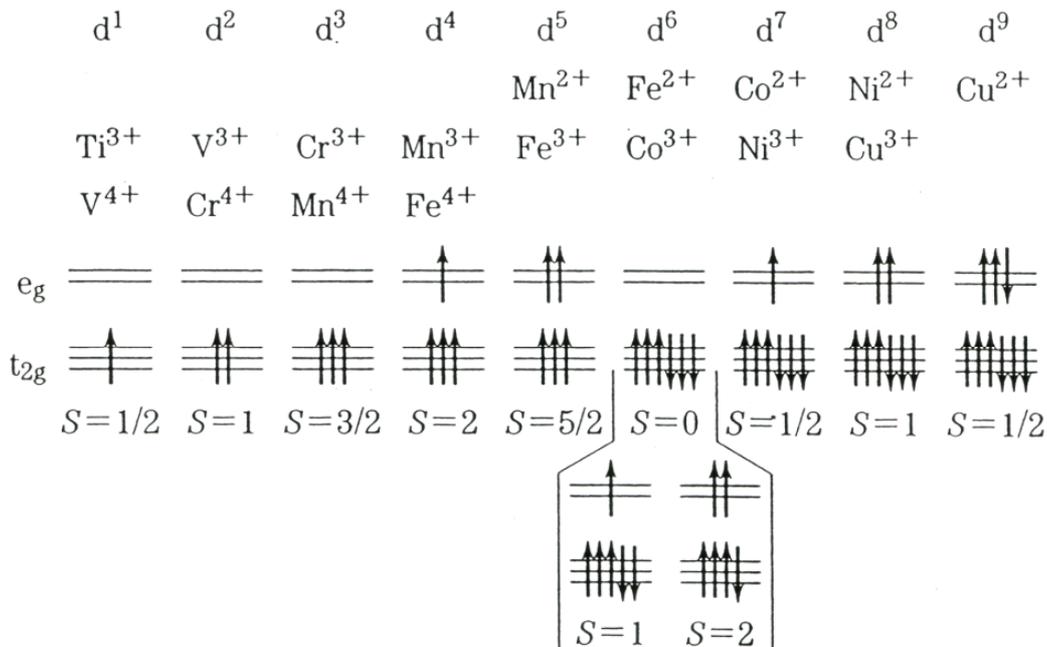


図 2.4: $3d$ 遷移金属イオンの立方対称の結晶場における d 軌道の電子状態の模式図 [8]

2.3 Mott 絶縁体

本研究では金属-絶縁体転移点 ($x=0.25$) 近傍について実験を行っている。しかし、ここでいう絶縁体とは真性半導体のように単純なバンド理論で説明されるバンド絶縁体ではなく、Mott 絶縁体となっている。Mott 絶縁体とはバンド理論では金属と予想されるにもかかわらずサイト上 (オンサイト) の電子間斥力の効果 (電子相関効果) によって実現している絶縁体である。例えば、 NdMnO_3 の場合を考える。スピンの向きを考えれば一つの軌道に2個の電子を収容することができるので、2重縮退した e_g 軌道には4個の電子が収容できる。 NdMnO_3 では e_g 軌道に電子が1個収容され1/4しかバンドが満たされず (クォーターフィールド)、金属となるはずである。しかしサイト上の電子間の Coulomb 斥力によって電子が局在化しているので Mott 絶縁体と考えられる。このとき Mott 絶縁体となるか金属となるかは、各サイト上の電子間の Coulomb 斥力によるエネルギーを U 、電子のサイト間 (インターサイト) の飛び移りやすさを計るエネルギーを t (電子トランスファー積分) とすると、おおまかに U と t の大小関係によって決まる。もし、 U が t の値を上回ると、電子は各原子サイト上に局在して原子軌道にいるのと似た状態になり、Mott 絶縁体となる。ところが t が大きくなって U の値を超えると電子は非局在化して金属に転移する。この電子相関に起因する絶縁体-金属転移は Mott 転移と呼ばれる。

2.4 バンド幅制御

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

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

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

$\langle r_A \rangle$ 、 r_B 、 r_O はそれぞれ A サイトの平均イオン半径、 B サイト、 O のイオン半径である。 f が1に近いほど理想的な立方晶に近いことを表わす。 Mn 酸化物の場合、 e_g 電子のトランスファー積分 t は e_g 軌道と酸素の $2p$ 軌道の混成 t_{pd} が重要である。この t_{pd} は Mn-O-Mn の結合角 α に依存し、結合角が大きくなれば (180° に近づけば) トランスファー積分 t_{pd} も大きくなる ($t_{pd} \propto \cos^2 \alpha$)。図 2.5 に示すように A サイトのイオン半径を大きくすると結合角が 180° に近くなり (f が1に近づき)、その結果、 e_g 軌道と酸素の $2p$ 軌道の混成 t_{pd} が大きくなるため金属的になる。逆に、 A サイトのイオン半径を小さくすれば結合角 α も

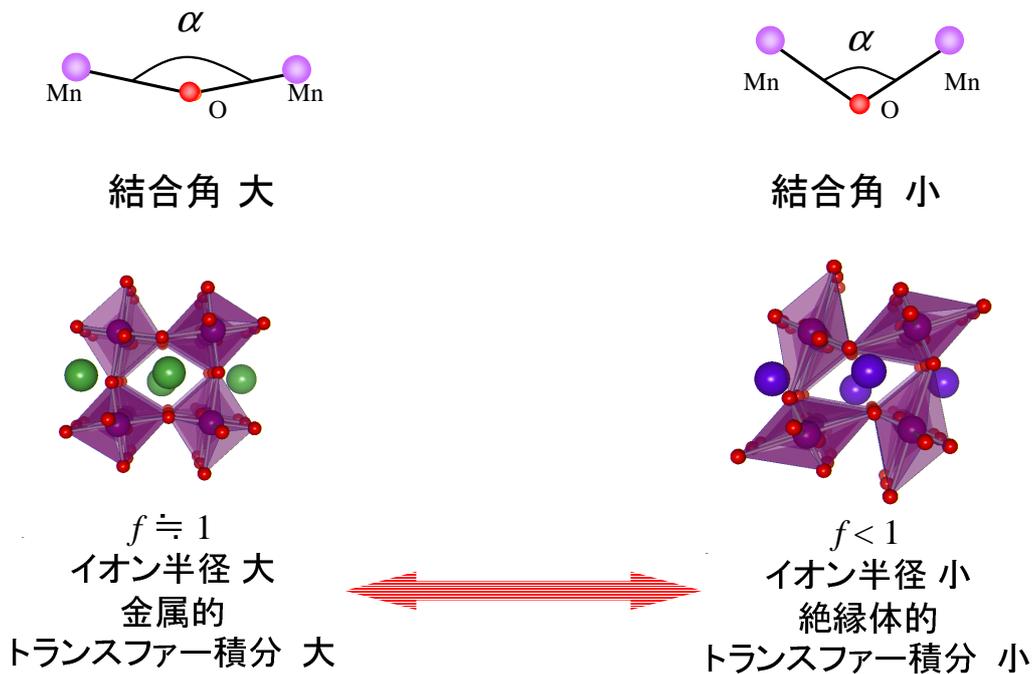


図 2.5: 異なるイオン半径を持つ元素による A サイト置換の概念図。イオン半径の大きい元素で置換すると金属的になり、イオン半径の小さい元素で置換すると絶縁体的になる。

小さくなる (f が 1 より小さくなる) ので格子の歪みが大きくなり、 e_g 軌道と酸素の $2p$ 軌道の混成 t_{pd} は小さくなって絶縁体的となる。

図 2.6 はペロブスカイト型 $RNiO_3$ (R は 3 価の希土類、Ni の形式価数は 3 価) の許容因子 f (バンド幅) をパラメータとする電子相図である [9]。図 2.4 に示したように Ni^{3+} の電子状態は Mn の場合と少し異なり、Hund 結合よりも結晶場分裂のエネルギーが大きいいため低スピン配置をとる。その結果、Ni の t_{2g} 軌道はすべて埋まり、 e_g 軌道に電子が 1 個存在している。最もイオン半径の大きい $R=La$ のときには全温度域で金属状態となっており、イオン半径が小さい $R=Pr, Nd$ では高温 (約 100K 以上) で金属状態をとっているが温度を低下させるとある温度で金属-絶縁体転移を起こし、基底状態は反強磁性絶縁体となる。さらにイオン半径を小さくしていくと、すべての温度領域で絶縁体となる。この結果から分かるように、 $RNiO_3$ 系は典型的なバンド幅制御型 Mott 転移系である。

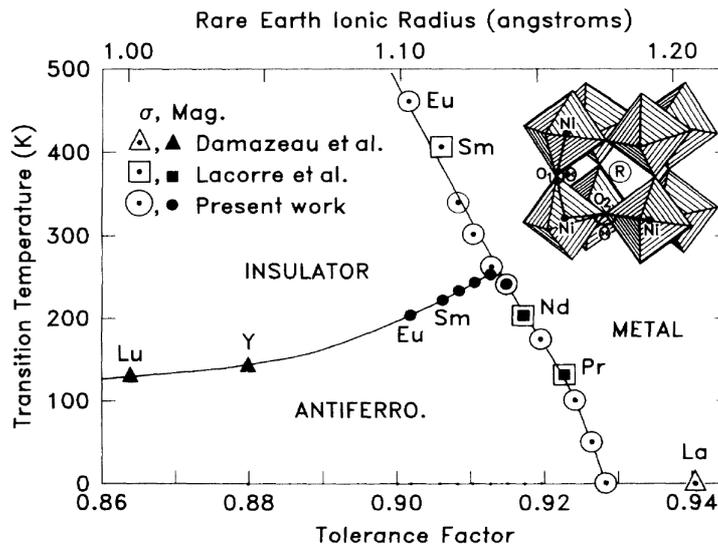


図 2.6: $RNiO_3$ (R は 3 価の希土類) の電子相図。横軸の許容因子はペロブスカイト構造の歪みを表わす指標である ((2.1) 式参照) [9]。

2.5 フィリング制御

強相関電子系において絶縁体-金属転移を起こすもう一つ方法として、フィリング制御が挙げられる。フィリングとは、バンドの電子の充填の度合いを指す [8]。

一つの軌道に一つの電子が存在する状況を考える (軌道の縮退はないものとする) (図 2.7(a))。2.3 の Mott 絶縁体でも述べたとおり、この場合、各原子サイトに 1 個ずつの電子が存在し、サイト上の電子間の Coulomb エネルギー U がサイト間のホッピングエネルギー t よりも大きい場合、その基底状態は Mott 絶縁体となる。このとき、各原子サイト上に局在した電子は、 $J = 2t^2/U$ 程度の交換相互作用をもち、スピンの互いに逆を向いた反強磁性状態が安定化される (図 2.7(a))。この状態から電子のフィリングをわずかに減らすことは、図 2.7(b) に示すように、電子の穴 (ホール) を作ることに相当する。このプロセスは半導体におけるキャリアドーピングとの類推から「ホールドーピング」という言葉がしばしば用いられる。実際にホールをドープする手段としては A サイトイオンを価数の異なる元素で置換する方法が考えられる。例えば $NdMnO_3$ において A サイトの Nd^{3+} イオンを Sr^{2+} イオンで $x(0 < x < 1)$ だけ置換すると、 Mn の平均価数が 3 から $3+x$ になる。つまり e_g 軌道に電子がない Mn^{4+} イオンが出来るので、系にホールドーピングしたことになる。

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

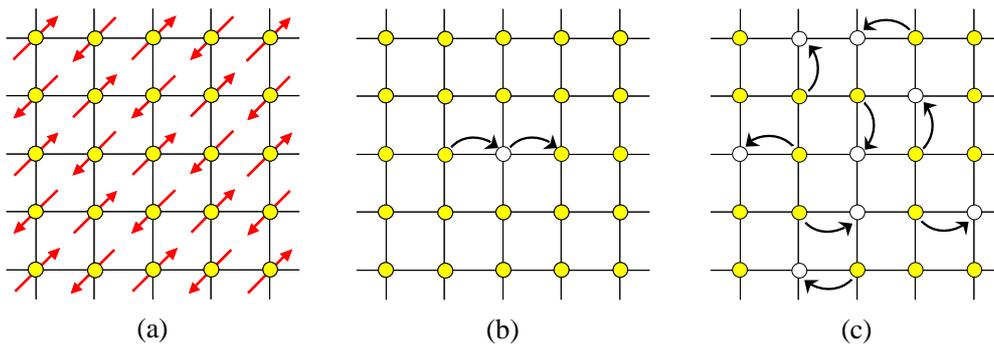


図 2.7: フィリング制御による Mott 絶縁体転移。(a) N 個の格子点にちょうど N 個の電子がある (ハーフフィリング) 場合には、Coulomb 斥力エネルギー U がサイト間のホッピングエネルギー t よりも十分大きい時、電子は局在化して (反強磁性的な) Mott 絶縁体となる (b) ホールドーピングによって隙間ができると電子はかろうじて動けるようになる (異常金属相) (c) さらにドーピングが進むと (フィリングが減少すると) バンド理論でよく記述される通常の金属となる [8]。

2.6 2重交換相互作用

2.3 節でも説明したように NdMnO_3 は Coulomb 斥力により e_g 電子が Mn サイトに局在し、隣接した Mn サイトのスピンの向きが逆を向いた反強磁性 Mott 絶縁体となっている (図 2.8(a))。 NdMnO_3 の Nd^{3+} を Sr^{2+} で置換してホールドーピングを施してやると電子 (ホール) は運動エネルギーの利得を稼ぐために Mn サイト間を飛びまわろうとする。このとき e_g 電子のスピンの向きと t_{2g} のスピンの向きは Hund 則により強磁性的に結合しているため、隣り合う Mn サイトの局在スピンの方向が揃っていないと電子の飛び移りは許されない。その結果、伝導電子は局在スピンを強磁性的に揃えながら Mn サイト間を飛びまわることによって運動エネルギーを稼ぐことになる。これが伝導電子を介した局在スピン間の相互作用による強磁性金属相出現のシナリオであり、2重交換相互作用と呼ばれる [10]。

この2重交換相互作用を用いて Mn 酸化物の強磁性転移温度 (T_C) 近傍で観測される巨大磁気抵抗効果を説明する。隣接した Mn サイトへの電子トランスファー積分 t は局在 t_{2g} スピン間のなす相対角度を θ とすると $t = t_0 \cos(\theta/2)$ で与えられる。局在スピンのランダムな方向を向いている常磁性状態 (2.8(b)) では電子のトランスファーはスピン散乱のため小さい。しかし、温度を下げていき局在スピンの向きが強磁性的に揃うと (θ が小さくなると)、スピンによる散乱は減少し、その結果トランスファーが増大するので電気抵抗率は減少する (図 2.8(c))。図 2.8(b) の常磁性状態に磁場を印加するとランダムな方向を向いていた局在スピンの向きが強磁性的に揃うので、やはり電気抵抗率が減少する (2.8(d))。これが、 T_C 近傍で観測される負の巨大磁気抵抗効果のメカニズムである。

2重交換相互作用の考え方は Zener [10] によって提案され、

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

の式で表される2重交換モデルで簡潔にまとめられる。ここで $\langle i,j \rangle$ は最隣接原子間について和をとり、 J_H は Hund 結合エネルギー、 σ_i は e_g 電子のスピンの向き、 S_i は t_{2g} 電子のスピンの向きを示すベクトルである。

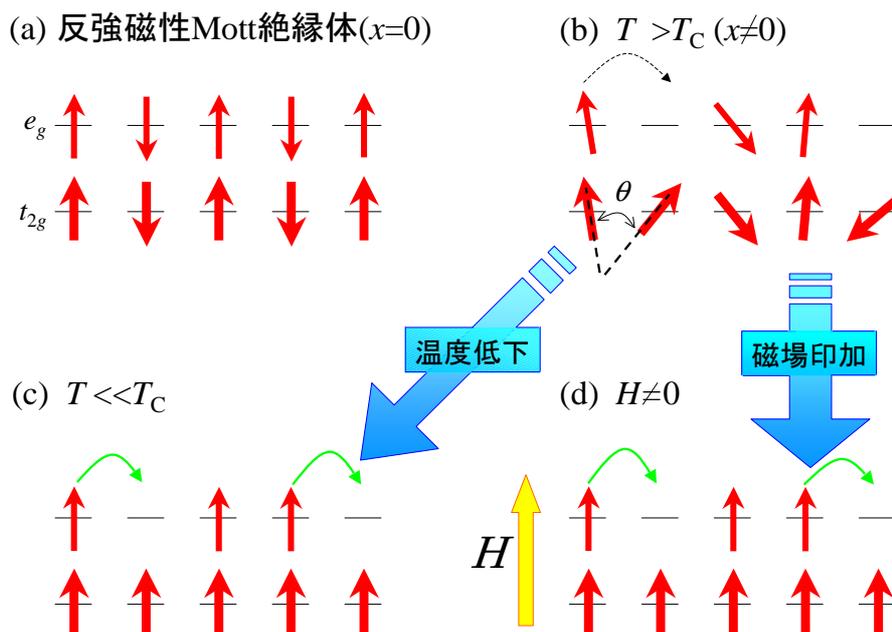


図 2.8: 二重交換相互作用の概念図。(a) ホールドープする前は反強磁性 Mott 絶縁体となっている (b) 常磁性状態は局在スピンのランダムネスのため電子が散乱されやすい (c) 低温の強磁性状態 ($\theta \sim 0$) ではスピンによる散乱がないため伝導性が高い (d) (b) に磁場を印加するとスピンの整列し伝導性が高くなる。

ンを意味する。右辺の第一項は伝導を担う e_g 電子の隣接 Mn サイト間のトランスファーを表し、第二項は Mn サイト内の e_g 電子のスピン σ_i と t_{2g} 局在スピン S_i の間の強磁性的 Hund 結合を表す。

2.7 超交換相互作用

超交換相互作用とは、Mn 酸化物などの遷移金属酸化物において O イオンを介して隣り合う 2 つの局在した遷移金属イオンのスピン間に生じる相互作用のことである。多くの化合物において磁性イオン間に非金属イオンが介在するため、直接交換相互作用は小さいと考えられる。このような、磁性イオン間に非金属イオンが介在している場合でも、磁性イオン間に中間の非金属イオンを媒介とした交換相互作用がはたらく可能性を Kramers が提案し、Anderson がその理論を展開し、Kanamori らはそれをよりくわしく実際の磁性体に適用できる形で示した [11, 12]。

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

まず、 O^{2-} イオンの Mn 方向に伸びた $2p_x$ 軌道から左側の Mn^{4+} イオンの t_{2g} 軌道へ電子を 1 個移動させることを考える。すると、図 2.9(2) のような電子配置を持つ励起状態となる。このとき、 O^{2-} イオンの $2p_x$ 軌道には 2 個の電子が存在しているのだが、 O^{2-} イオンの軌道から Mn^{4+} イオンの t_{2g} 軌道へ移動できる電子は Pauli の排他律に従うスピンを

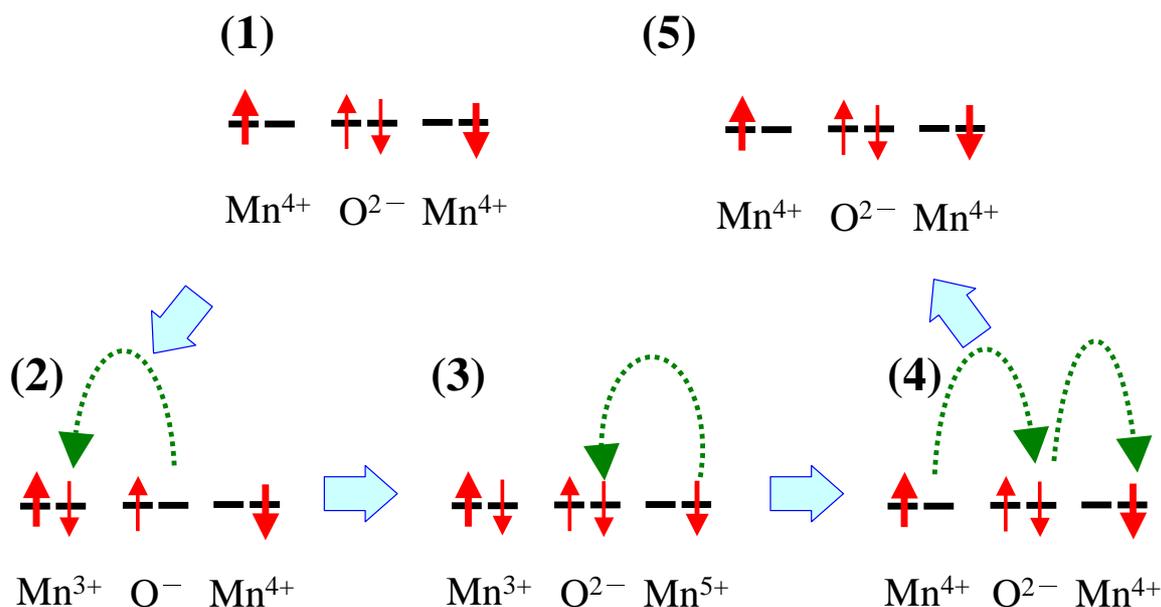


図 2.9: ペロブスカイト型 Mn 酸化物の t_{2g} 軌道における超交換相互作用の模式図

持つものに限られる。つまりこの場合、 Mn^{4+} イオンの t_{2g} 軌道の上向きのスピンは埋まっているので移動するのは下向きのスピンになる。次に O^{2-} イオンの $2p_x$ 軌道から電子を1個移動させたので、 O^- イオンの $2p_x$ 軌道が電子1個分空く。その空いた O^- イオンの軌道を埋めるために、右隣の Mn^{4+} イオンの t_{2g} 軌道から電子が飛び移る (図 2.9(3))。この時も、右隣の Mn^{4+} イオンの t_{2g} 軌道から移った電子は下向きのスピンでなければならない。そして、再び右隣の Mn^{5+} イオンの t_{2g} 軌道に O^{2-} イオンの $2p_x$ 軌道から電子が元に戻り、左隣の Mn^{3+} イオンの t_{2g} 軌道にいる電子が O^- イオンの $2p_x$ 軌道に戻る (図 2.9(4))。この一連の過程によって元の基底状態状態に戻る。結果的に、隣り合った Mn^{4+} イオンの局在スピンは反強磁性結合となる (図 2.9(5))。このような相互作用が系全体に発生することになり、最隣接 Mn^{4+} イオン間のスピン結合は反強磁性となる。これが O^{2-} イオンの軌道を介し、隣りあう Mn^{4+} イオンの t_{2g} 局在スピン間に働く反強磁性の超交換相互作用のシナリオである。

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

2.8.1 磁気および軌道秩序

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

スピンおよび軌道秩序の例として、 NdMnO_3 ($x=0$) を挙げる。 NdMnO_3 は Jahn-Teller 効果によって軌道縮退が解け、図 2.10 のように $d_{3x^2-r^2}$ 軌道と $d_{3y^2-r^2}$ 軌道が ab 面内で交互に整列した配置をとる。 e_g 軌道が伸びている ab 面内では e_g 軌道間の超交換相互作用に

よりスピンの強磁性的相互作用が働き、 e_g 軌道が伸びていない c 軸方向では t_{2g} 軌道間の超交換相互作用により反強磁性的にスピンの整列する。結局 NdMnO_3 はスピンの ab 面内で強磁性的に揃い、その強磁性面が c 軸方向に反強磁性的に結合した A -type 層状反強磁性型磁気構造を持つ。一方、軌道は ab 面内で反強的、 c 軸方向に強的に揃った軌道秩序構造を持つ [13]。

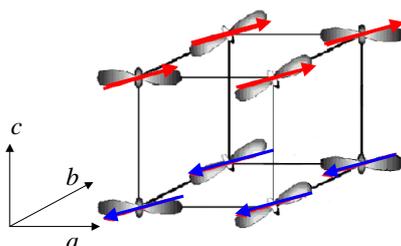


図 2.10: NdMnO_3 の軌道秩序と磁気秩序 (空間群: $Pbnm$)

バンド幅が狭い系にホールをドーピングした場合 ($x \neq 0$)、オンサイトの Coulomb 斥力は減少するが、インターサイトの Coulomb 斥力が増加し、運動エネルギーを稼ぐことによる得と Coulomb 斥力による損とのバランスにより新たな軌道秩序が実現する。例えば $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.50$) のように一電子バンド幅が比較的狭い系で、電子がちょうど 2 つの Mn サイトに 1 個存在するような場合、伝導電子間にはオンサイトのクーロン斥力だけでなく、インターサイトのクーロン斥力が強く働き、低温で電子がお互いを避けあうように局在し、 Mn^{3+} と Mn^{4+} が周期的に配列する。これを電荷軌道整列と呼ぶ。このとき Mn^{3+} サイトの e_g 電子は図 2.11 のように $d_{3x^2-r^2}$ 軌道と $d_{3y^2-r^2}$ 軌道に交互に入り八の字型 (ストライプ状) に整列する。この電荷軌道整列状態では伝導電子の遍歴性に起因する強磁性相互作用 (二重交換相互作用) は利かなくなっており、 e_g 軌道の八の字がつくるジグザグのラインに沿って強磁性的に結合し、そのジグザグの強磁性ライン同士は反強磁性的に結合した CE -type と呼ばれる反強磁性磁気秩序をとる [14]。

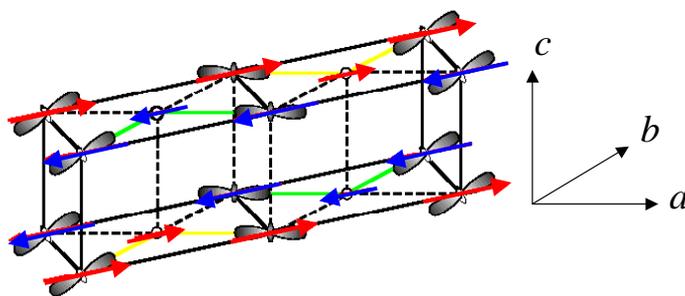


図 2.11: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.50$) 結晶の電荷・軌道・磁気秩序構造。 e_g 電子は $d_{3x^2-r^2}/d_{3y^2-r^2}$ 軌道を交互に占有し、 CE -type と呼ばれる反強磁性磁気秩序をとる。このとき、すべての Mn サイトに e_g 電子がいるのではなく、 e_g 電子のいる Mn^{3+} サイト (図中 軌道を表示) と e_g 電子のいない Mn^{4+} サイト (図中 丸印のみ) が周期的に配列している。

一方、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶においてホールドーブ量 $0.50 < x$ のオーバードープ域では別の軌道秩序が現われる。例えば、 $x=0.55$ 近傍では $d_{x^2-y^2}$ 軌道が ab 面内に秩序化している (図 2.12(a))。このとき $d_{x^2-y^2}$ 軌道が秩序化している ab 面内を e_g 軌道は動き回ることができ、運動エネルギーを稼ぐことができる。 c 軸方向には軌道が伸びていないので、 ab 面同士は反強磁性的に結合し、母物質である $\text{NdMnO}_3(x=0)$ と同様な A -type 層状反強磁性体となっている。

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

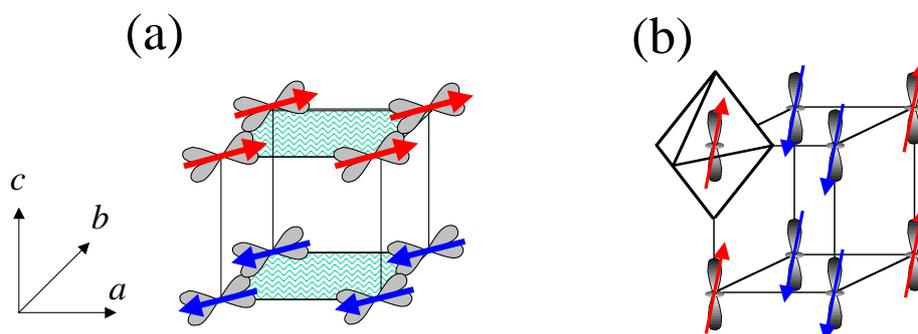


図 2.12: (a) $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3(x=0.55)$ および (b) $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3(0.63 < x)$ における磁気・軌道秩序

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

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

図 2.13 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶のホール濃度 x に対する電子相図を示す [15]。各相転移温度は電気抵抗測定および磁化測定から求めたものである。各結晶構造・磁気構造は X 線、中性子回折実験によって決定されたものである [16]。

まず、母物質である $\text{NdMnO}_3(x=0)$ はキャリアとしてホールが導入されていないため、電子のオンサイト Coulomb 反発力の効果により反強磁性 Mott 絶縁体となっている。この時の e_g 電子の軌道は図 2.10 に示したように $d_{3x^2-r^2}$ 軌道と $d_{3y^2-r^2}$ 軌道が風車のように面内で交互に並び、 c 軸方向には同じ軌道が並び整列しているいわゆる軌道整列状態になっていることが知られている [17]。また磁気構造は ab 面内では強磁性的に揃いその強磁性面が c 軸方向に互いに逆向きに重なり合う A -type 層状反強磁性磁気構造をとっている。

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

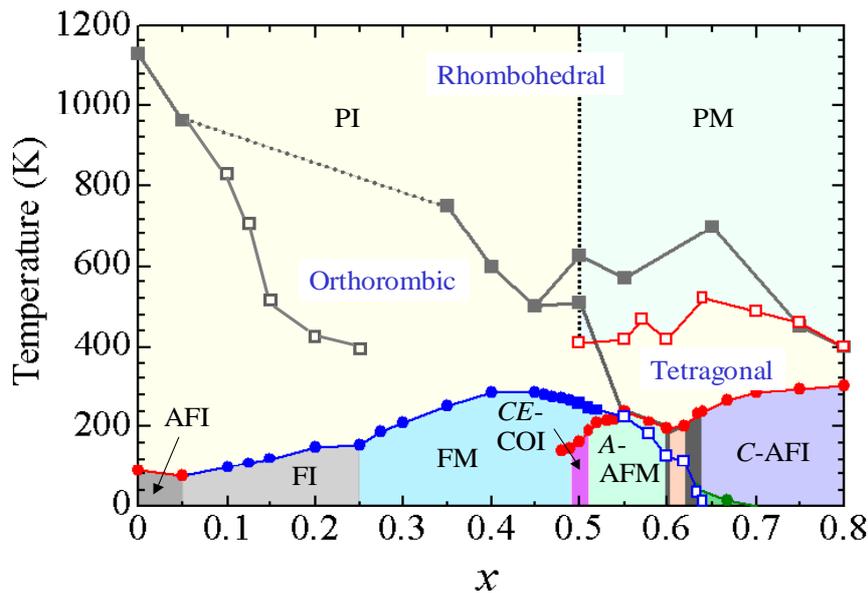


図 2.13: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の電子相図 [15]。図中の PM、PI、AFI、FI、FM、*CE*-COI、*A*-AFM、*C*-AFI はそれぞれ常磁性金属、常磁性絶縁体、反強磁性絶縁体、強磁性絶縁体、強磁性金属、*CE*-type 反強磁性電荷軌道整列絶縁体、*A*-type 層状反強磁性金属、*C*-type 鎖状反強磁性絶縁体を表す。

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

$x=0.52$ から、 $x=0.62$ の組成域においては、母物質と同じ *A*-type 層状反強磁性磁気構造が現れる。この領域では強磁性的にスピンが揃った *ab* 面内にキャリアが閉じ込められた擬 2 次元的な金属相になっている (図 2.12(a) 参照)。

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

このようにホールドーピング量 x の精密な制御によって、様々な秩序状態が出現し、さらに、これらの秩序状態は磁場、電場などの外場によっても制御可能である。このような多様で多彩な電子相が現れる根底には、電子軌道の自由度が重要な役割を果たしていると考えられている [18]。

本研究では $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶においてホールドープ量 x を精密に制御することで、軌道秩序や磁気秩序の異なる試料や相転移点近傍の試料を作製し、これらの違いがキャリアに与える影響を調べることを目的とし Hall 測定を行った。これまでに $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の強磁性金属相においては Hall 測定が行われている [19, 20]。しかし、相境界近傍や強磁性金属相以外の相においてはまだ Hall 測定は行われていない。そこで、金属-絶縁体転移点 ($x=0.25$) 近傍の組成の単結晶試料を作製し Hall 測定を行うことで、金属-絶縁体転移点に近づくとつれキャリアの振る舞いはどのように変化するのかを調べることや、金属-絶縁体転移のメカニズムが異なる $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶との違いを明らかにすることも目的の一つとして研究を行った (第4章)。また、電荷軌道整列絶縁体相転移点 ($x=0.50$) 近傍まで組成を変化させた試料を作製し、電荷軌道整列相が電荷に与える影響も調べた (第5章)。さらに、 $0.50 < x$ のオーバードープ域については Hall 測定を行った実験例がほとんどなくどのような振る舞いを示すか非常に興味深い。そこで *A*-type 層状反強磁性金属相 ($x=0.55, 0.60$) においても Hall 測定を行った (第6章)。

第3章 実験方法

この章では本実験で用いた試料の作成方法、および各実験の手法について述べる。

3.1 単結晶作製

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

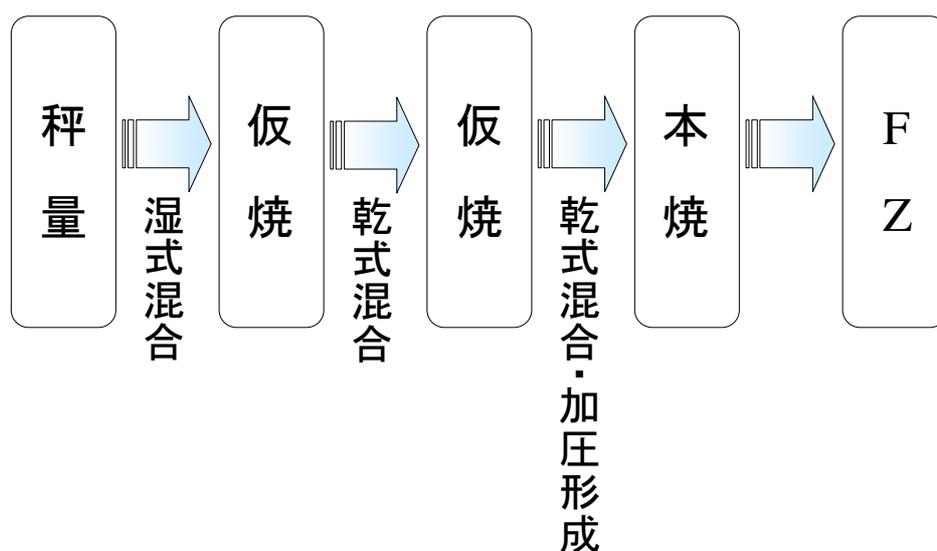


図 3.1: 単結晶作製までのシーケンス

1. 秤量および湿式混合

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

2. 仮焼および乾式混合

エタノールが蒸発するまで原料粉末を十分混合させたら（約30分程度）、アルミナ製のるつぼに移し電気炉を用いて空气中1000℃で約15時間仮焼を行った（図3.2(a)）。固相反応を均一にさせるために仮焼は2回繰り返し行い、仮焼と仮焼のあいだには乾式混合を行った。

3. 加圧形成

仮焼を2回行った粉末を電気炉から取り出し、乾式混合をしたあとゴム風船に詰め、油圧プレス機を用いて300~400kgf/cm²程度の静水圧をかけ、約100mm×6mmφの棒状になるように加圧形成した。形成する前に原料棒が折れないようにするために、特定の個所に力がかからないようにゴム風船に詰めるとき均一に密に詰め、紙でゴム風船を巻いて圧力をかけた。

4. 本焼

加圧形成した原料棒をゴム風船から取り出し、高温電気炉に移し、空気雰囲気中で1400℃で約48時間本焼を行った（図3.2(b)）。

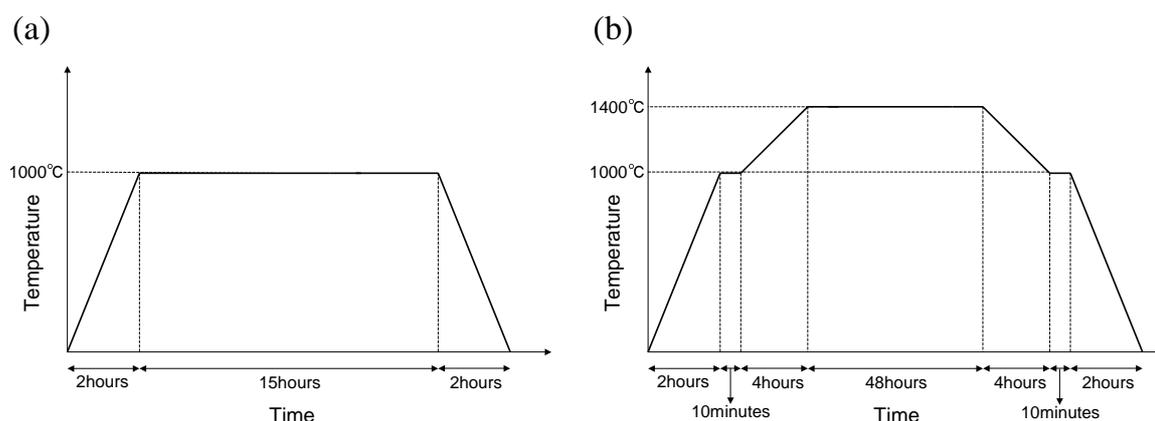


図 3.2: 仮焼 (a) および本焼 (b) のシーケンス

5. 結晶成長

本焼を終えた焼結棒から FZ 法を用いて単結晶試料を作製した。この FZ 法には NEC マシナリー製の赤外線加熱単結晶製造装置を使用した。ここで装置の構成および原理について簡単に説明する。本装置の主要部分は熱源であるハロゲンランプ、回転楕円面鏡、昇降回転機能を持ち試料を固定する上下の主軸で構成されている（図3.3）。回転楕円体の1つの焦点にハロゲンランプが、もう一つの焦点に試料が位置する。ハロゲンランプから出た赤外線が回転楕円体のもう一方の焦点に収束され、主軸に取り付けた試料が熱せられ溶ける。融液を下から種結晶で支えることにより溶融帯が形成される。この状態で上下の主軸を下に動かすことにより試料棒に対する溶融帯の位置が変化し、焦点からずれた部分は結晶化する。このとき上下の主軸は溶融帯を安定に保つため、および試料の不均一をなくすため互いに逆回転さ

せている。溶融帯をそれと全く同じ組成の原料棒と種結晶で保持しているので、フラックス法などと異なり、るつぼなどからの不純物の汚染がない。また成長雰囲気ガスおよびガス圧を変えることができる。

今回の実験で使用した試料の結晶の成長条件は成長速度が6~10mm/hour、ガス圧は1気圧、回転速度を20rpm程度に設定した。成長雰囲気は作製する試料のホールドープ量 x によって変化させ、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ $x = 0.35$ ではAr雰囲気中、 $0.35 < x < 0.55$ では空気雰囲気中、 $0.55 < x$ では酸素雰囲気中で成長させた。

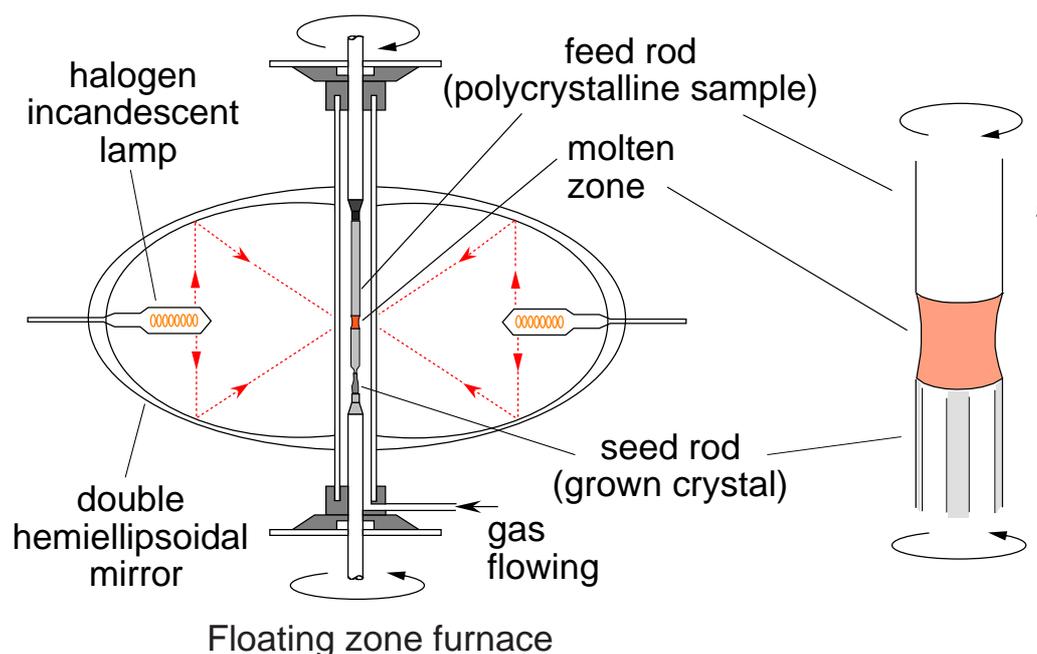


図 3.3: Floating Zone 炉概念図

3.2 結晶構造評価

FZ法により作製した単結晶試料は粉末X線回折パターンを測定し、Rietveld法を用いて解析することで結晶の評価を行った[21]。また、電気伝導の異方性の影響が強い結晶については背面Laue法を用いることで結晶軸に沿って試料の切り出しを行った。ここではそれらの測定方法や原理について説明する。

3.2.1 粉末X線 Rietveld 構造解析

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

測定方法

単結晶試料をダイヤモンドカッターで数 mm 程度切り出し、メノウ乳鉢に入れ粉末状にした。このとき結晶性の破壊を防ぐために、また粉碎した結晶の粒形を揃えるためにエタノールを加えてすり潰した。粒形は出来るだけ細かくし、すり潰した粉末を試料ホルダーに均一になるように平らに敷き詰めた。測定条件は、管球に Cu を使用して、管電流 40mA、管電圧 40kV、ステップスキャン方式でステップ幅 $0.02^\circ(2\theta)$ 、計測時間 1 秒、測定角度範囲 $20^\circ \sim 110^\circ(2\theta)$ でスキャンを行い、ピーク強度を測定した。

粉末 X 線回折の原理

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

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n : \text{整数}) \tag{3.1}$$

を満たす場合、 θ 方向に回折する (図 3.4)。また結晶格子の配向が完全にランダムな粉末試料に単色 X 線を入射させれば、いずれかの面が Bragg の条件反射を満たす。粉末 X 線回折法とはこの原理を利用し、無配向粉末試料に単色 X 線を入射し、その回折強度を回折角度に対して測定することにより結晶構造に関する情報を得る方法である。

装置の概念図を図 3.5 に示す。加熱されたフィラメントから発生した熱電子が Cu ターゲットに衝突し X 線を発生させる。ターゲットから発生した X 線は、試料に対し角度 θ で入射する。 2θ 方向に散乱された X 線は、スキヤッタ・スリット、レシーピング・スリット (共に X 線の幅を制限) を通り湾曲単結晶に入射し、湾曲単結晶の格子定数と Cu K_α 入射線の波長から決まる回折方向 (θ_m) に散乱され単色化された X 線 (Cu K_α 線) のみが計数管のカウンターに入る。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 [22]。

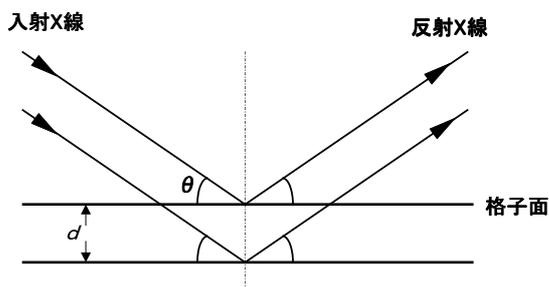


図 3.4: Bragg 反射 [22]

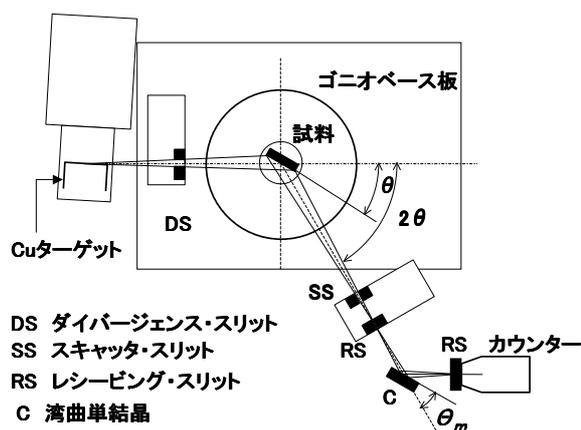


図 3.5: 粉末 X 線回折装置原理 [22]

Rietveld 解析

粉末回折パターンは多様な情報を含んでいる。例えば、ピーク位置から格子定数、回折プロファイルの面積 (積分強度) から結晶構造パラメータ (分極座標、占有率、原子変位パラメータ)、プロファイルの広がりから格子ひずみと結晶子サイズ、混合物中の各相の尺度因子から質量分率が得られる。Rietveld 法とはモデルとなる (予想される) 結晶構造から理論的に計算された回折パターンを、実際に観測された回折パターンに非線形最小自乗

法を用いてカーブフィットすることにより、格子定数や原子位置などのパラメータを精密化する方法である。図 3.6 に一例として実際に測定した $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ $x=0.40$ の X 線回折パターンと Rietveld 法によって求めたフィッティング曲線を示す。

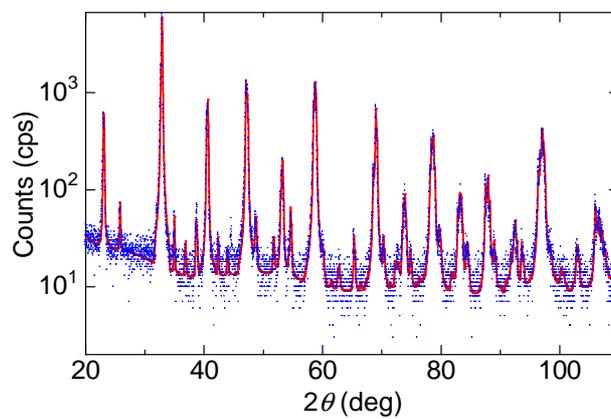


図 3.6: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ $x=0.40$ の X 線回折パターンおよびフィッティング曲線 (点線 (青): 測定値 実線 (赤): フィッティング曲線)

Rietveld 解析では、全粉末回折パターンに含まれている情報を最大限に抽出するために、実測パターンを当てはめる [23]。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 $f(2\theta_i; x_1, x_2, x_3, \dots) = f_i(x)$ 、統計的重みを $w_i (= 1/y_i)$ としたとき、残差二乗和 $S(x)$

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

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

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

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

に等しい。ここで s は回折装置や測定条件に依存する種々の定数を全て吸収させた尺度因子、 $S_R(\theta_i)$ は Bragg Brentano 光学系における平板試料表面の粗さの補正因子、 $A(\theta_i)$ は吸収因子、 $D(\theta_i)$ は Bragg Brentano 型光学系において照射幅が一定となるように発散角を可変にした自動発散スリットを利用したときの補正因子、 K は Bragg 反射強度に実質的に寄与する反射の番号、 m_K は Bragg 反射の多重度、 F_K は結晶構造因子、 P_K は試料の選択配向を補正するための選択配向関数、 $L(\theta_K)$ は Lorentz 偏光因子、 θ_K は Bragg 角、 $\phi(\Delta 2\theta_K) = \phi(2\theta_i - 2\theta_K)$ は回折プロファイル形を近似するためのプロファイル関数を示す。Rietveld 解析における観測強度と計算強度との一致の程度を見積もるための尺度 [24] として重要な因子を以下に示す。

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

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

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

N は測定データの数、 P は精密化するパラメータの数である。ここで最も重要な因子は、分子が残差二乗和 $S(x)$ に等しい R_{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 R_{wp} の最小値 R_e と実際の計算結果の R_{wp} とを比較するための指標 S がフィットの良さを示す実質的な尺度として役立つ。 $S=1$ は精密化が完璧であることを示し、 S が 1.3 より小さければ、満足すべき解析結果といって差し支えない。我々のデータでは、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶に対し $S=1.3\sim 2.5$ の値が得られており、実験室系の X 線源で取得したデータとしては比較的良好なフィッティングが得られているといえる。

Rietveld 解析方法

実際の解析にはプログラム RIETAN-2000 を使用した。RIETAN-2000 は泉富士夫氏らが開発した角度分散型回折法によるデータから Rietveld 解析を行うプログラムである [25]。このプログラムでの解析の具体的手順を以下に簡単に示す。

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

3.2.2 背面 Laue 法

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

背面 Laue 法の原理

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

測定方法

結晶軸の切り出しを行う単結晶試料をエレクトロンワックスを使ってカーボンプレートに固定し、いろいろな方向から結晶に連続 X 線を当てられるようにカーボンプレートごとゴニオメーターヘッドに取り付けた。試料に X 線が当たるように位置を調節し、ゴニオメーターヘッドを RINT2100 に設置した。測定条件は粉末 X 線解析のときとは異なり、管球に連続 X 線の発生効率を大きくするため原子番号の大きい W を用い、管電圧 30kV、管電流 30mA、照射時間 50~80 秒とした。結晶軸を特定したらダイヤモンドカッターで結晶軸に沿って切り出しを行った。図 3.8 に測定に用いた試料の結晶面を決定する際に実際に取った Laue 写真を示す。これは $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ $x=0.55$ の $Pbnm$ setting の ab 面の Laue 写真である。

3.3 縦電気抵抗率測定

試料をダイヤモンドカッターで $3\text{mm} \times 1\text{mm} \times 0.2\text{mm}$ 程度の大きさに切り出し、図 3.9 のように電極を配置し、接触抵抗による誤差をなくするため 4 端子法を用いて測定を行った。

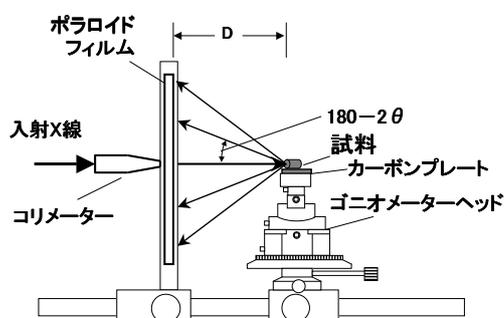


図 3.7: Laue 写真の測定配置 [22]

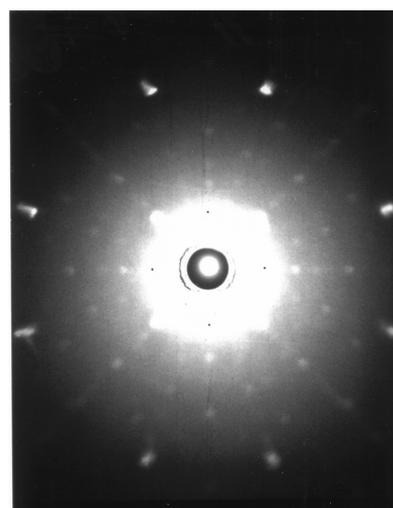
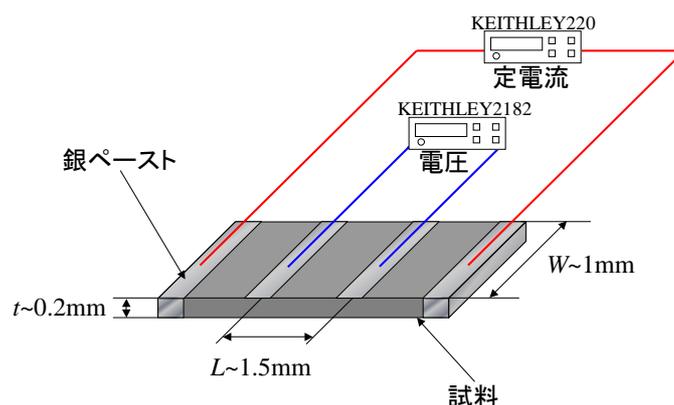
図 3.8: 背面 Laue 写真測定例
($\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ $x=0.55$)

図 3.9: 四端子法概念図

プログラマブル定電流源 (KEITHLEY220) から定電流を試料に流し、電圧端子間の電圧をナノボルトメーター (KEITHLEY2182) で検出する方法を用いた。電流を反転させることで熱起電力をキャンセルし、スキャナー (Hewlett Packard 34970A) を用いることで同時に4個の試料の測定を可能にした。また、測定は LabVIEW[®] でプログラムを組むことで全自動測定で行った。GM 冷凍機を用いた液体 He フリー・クライオスタット中にインサートを入れることで 5K から 300K の範囲で測定を行った。サンプルの温度調節はクライオスタットおよびインサートに付いているヒーターを温度コントローラー (LakeShore340) を用いて PID 制御することで行った。温度計測には磁場中でも温度誤差の少ない抵抗温度計 (CERNOX[®]) を用いた。また磁場下での測定は 8T まで印加することができるソレノイド型 (縦磁場) 超伝導磁石を有する液体 He フリー超伝導マグネットを使用した。外部磁場もプログラムにより自動で制御した。

3.4 Hall 抵抗率測定

本実験では、物質中のキャリアの性質およびスピンとの相関を調べるために Hall 抵抗率の測定を行った。以下にその原理、測定方法を述べる。

3.4.1 正常 Hall 効果

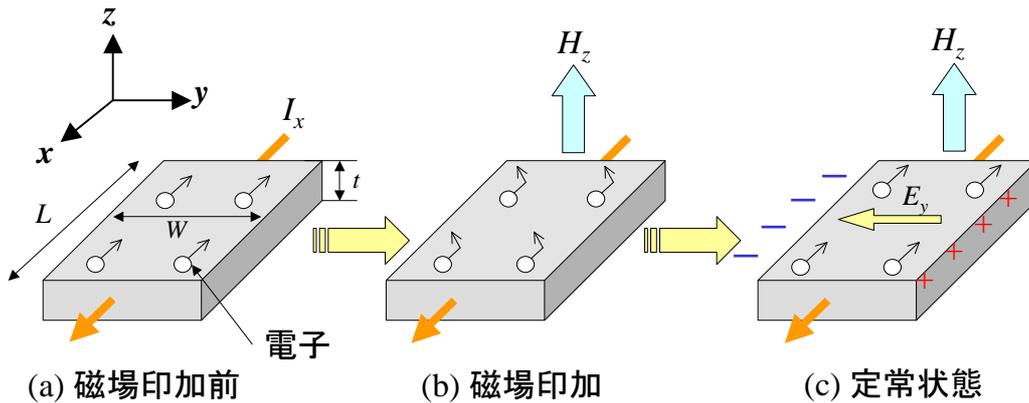


図 3.10: Hall 効果の概念図

Hall 効果とは、ある方向 (x) に電流を流し、それに垂直方向 (z) に磁場を印加すると電流と磁場に垂直な方向 (y) に電場が生じる現象のことをいう。まず図 3.10 のような、長さが L 、幅 W 、厚さが t の物質に電流 I を $+x$ 軸方向に流す場合を考える。物質中を流れるキャリアをここでは仮に電子とすると、電子は磁場を印加する前には図 3.10(a) のように物質中を動いているが、磁場 H を $+z$ 軸方向に印加することによって電子は Lorentz 力 ($qv \times B$ q :電荷素量 (正孔の場合 $q>0$ 、電子の場合 $-q<0$)、 v :キャリアの速度、 B :内部磁束密度) を受けて図 3.10(b) のように左側に溜まる。その結果、電位差が生じるので図 3.10(c) のように $-y$ 方向に電場が発生する。Lorentz 力と電場による力が釣り合った時、定常状態となり、そのとき発生した電場を Hall 電場、電圧を Hall 電圧という。キャリアが正孔の場合は、 q および v の符号が反転するので、結局 Lorentz 力によってキャリアが受ける方向 ($-y$ 方向) は変わらない。しかし、発生する電場の向きは反対になるので ($+y$ 方向)、Hall 電圧の符号でキャリアが電子か正孔かを判別することが出来る。

電場ベクトル E と電流密度ベクトル J は抵抗率テンソルを用いて、

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

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

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

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

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

と Hall 抵抗率 ρ_{xy} を表せる。つまり、 ρ_{xy} は測定した Hall 電圧 V_{Hall} 、流した電流値 I_x 、試料の厚さ t から求めることができる。

一方、キャリアが正孔でも電子でも一般的に、定常状態では Hall 電場から受ける力と Lorentz 力が等しいので、

$$qE_y = -qv_x B_z \quad (3.10)$$

という関係が成り立つ。この (3.10) 式と電流密度 $J_x = nqv_x$ を (3.9) 式に代入して ρ_{xy} を求めると、

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

となる。磁場に対する ρ_{xy} の傾きを

$$\frac{\rho_{xy}}{B_z} \equiv R_H = \frac{1}{nq} \quad (3.12)$$

と定義して、この R_H を正常 Hall 係数と呼ぶ。(3.12) 式を見ると分かるように正常 Hall 係数の絶対値からキャリアの有効密度 n を見積もることが出来、またその符号からキャリアの判別 (正のとき正孔、負のとき電子) をすることが出来る。

また、Hall 測定によって得られる基本物理量として、キャリアの有効密度だけでなく Hall 移動度がある。移動度 μ は、電荷素量 q 、ある衝突から次の衝突までの平均自由時間 τ 、有効質量 m^* を用いて、

$$\mu = \frac{|q|\tau}{m^*} \quad (3.13)$$

という式で表わされる。また、電気伝導率 σ (電気抵抗率 ρ の逆数) とのあいだに、

$$\sigma = n|q|\mu \quad (3.14)$$

の関係がある。

移動度を求める方法には正常 Hall 係数から求まるキャリア密度と電気伝導率から求める方法と、少数キャリア注入後の電流の時間変化を観測して直接求める方法があり、前者の場合は

$$\mu_H = \sigma R_H \left(\sigma R_H = n|q|\mu \times \frac{1}{n|q|} = \mu \right) \quad (3.15)$$

という式で与えられ Hall 移動度と呼ばれる。後者の方法で求める場合はドリフト移動度 μ_D と呼ばれる。Hall 移動度 μ_H とドリフト移動度 μ_D の比 $\delta = \mu_H / \mu_D$ はキャリアの統計的性質や散乱機構によって異なり、金属では $\delta=1$ 、半導体では格子散乱によるときは $\delta=1.18$ となりイオン化不純物散乱によるときは $\delta=1.93$ となる [26]。

3.4.2 強磁性体における異常 Hall 効果

非磁性物質の場合の Hall 効果は 3.4.1 で述べたように、Hall 抵抗率は磁場に比例する振る舞いを示すが ((3.11)、(3.12) 式参照)、強磁性体中では、

$$\rho_{xy} = R_H B + R_S M \quad (3.16)$$

となることが知られており、正常 Hall 項 $R_H B$ だけでなく、異常 Hall 項と呼ばれる試料の磁化 M に比例した項 $R_S M$ が存在する。ここで R_S は異常 Hall 係数と呼ばれ、異常 Hall 項は量子力学的な効果によるものとされている。 R_S については様々な理論が提唱されているが、ここでは代表的なものとして Karplus と Luttinger らによるバンドモデルと Kondo による局在モデルについて説明する [27–29]。

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

$$R_S = \gamma \rho_{xx}^2 \quad (3.17)$$

という式を導き出した。ここで ρ_{xx} は電流を流している方向の縦電気抵抗率であり、物質内の伝導性はあらゆる方向に等方的であると仮定している。 γ には n バンドと n' バンド間のエネルギー間隔、 (n, k) 状態の電子の電流方向への流れ速さの平均とその状態の平衡分布からのずれの積が含まれている。(3.17) 式から縦電気抵抗率が低くなれば R_S も低くなるのがわかる。

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

$$2F_0 S_n \sigma + \frac{i}{2} F_1 L_n (\mathbf{k} \times \mathbf{k}') \quad (3.18)$$

を導いた。 F_0 、 F_1 は局在イオンの動径関数の積分項、 S_n は n 番目の原子の局在スピン、 σ は伝導電子のスピン、 L_n は n 番目の原子の軌道角運動量である。第一項は Kasuya 理論で既に示されている自発磁化に依存する異常磁気抵抗を与える項である。第二項が Kondo が新たに導いた項である。 $(\mathbf{k} \times \mathbf{k}')$ は伝導電子が k より k' に移るとき、磁場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変位し異常 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 R_S が

$$R_S \propto \langle \delta M^3 \rangle \quad (3.19)$$

で表されることを示した。 $\langle \delta M^3 \rangle$ は n 番目の電子の磁化 M_n と系の磁化の平均 $\langle M \rangle$ の差の3乗の平均である。(3.19) はスピンの整列するにつれ R_S が減少することを示している。また、強磁性金属状態では低温にいくにつれ縦電気抵抗率は減少しスピンの整列するため、この2つの理論は共に低温で $R_S \rightarrow 0$ を与える。

3.4.3 測定方法

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

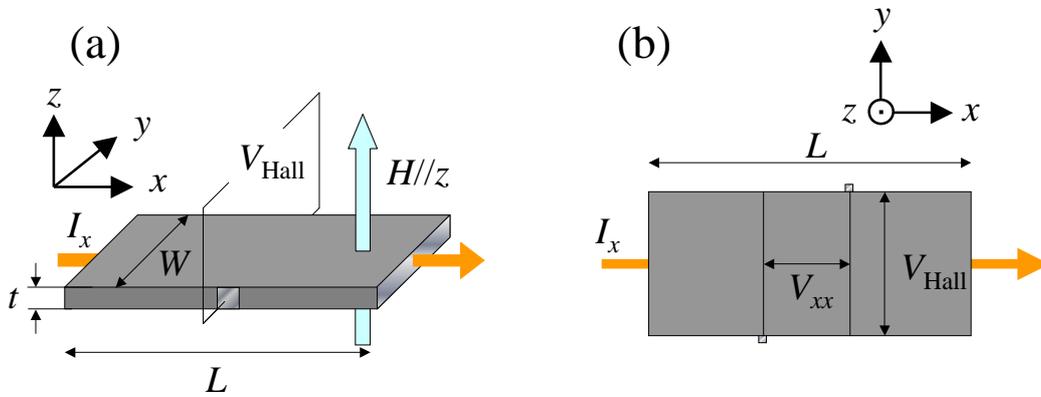


図 3.11: (a)Hall 抵抗率測定用試料 (b) 電極の非対称性により V_{xx} 成分が含まれる

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

$$V_{\text{obs}}(+H) = V_{\text{Hall}}(+H) + V_{xx}(+H) \quad (3.20)$$

となってしまう。そこで V_{xx} を除去するために磁場の方向を反転させて測定を行った。なぜなら磁場に対して V_{xx} は偶関数、 V_{Hall} は奇関数なので、磁場を反転させて測定すると、

$$\begin{aligned} V_{\text{obs}}(-H) &= V_{\text{Hall}}(-H) + V_{xx}(-H) \\ &= -V_{\text{Hall}}(+H) + V_{xx}(+H) \end{aligned} \quad (3.21)$$

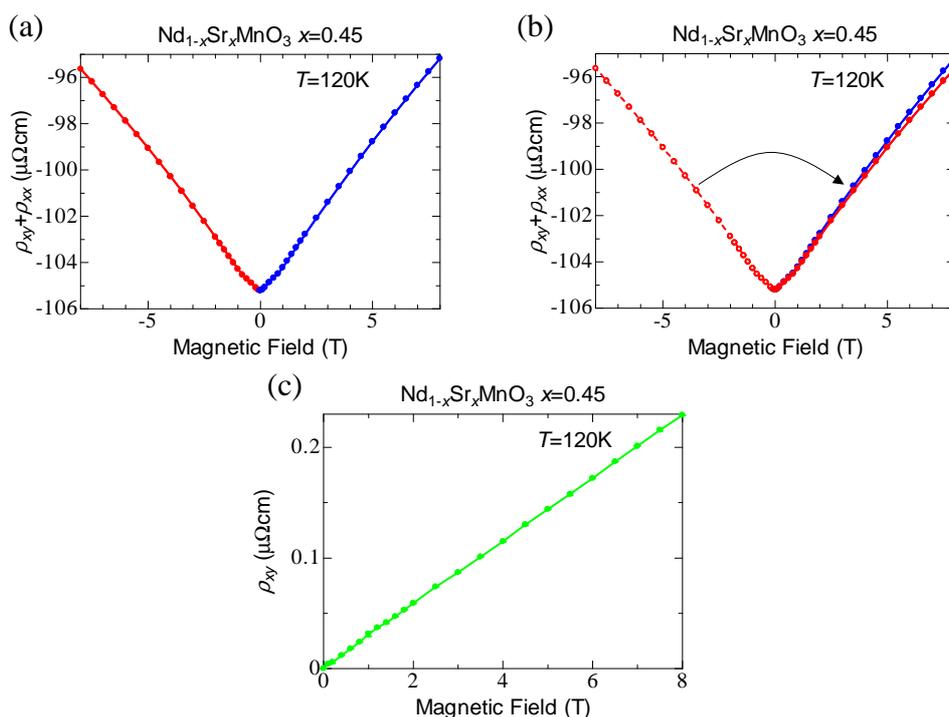


図 3.12: (a) 実際に観測した測定電圧から求めた抵抗率。赤い丸と線は印加磁場方向を反転させて測定したデータである。両方とも ρ_{xx} 成分が含まれている。(b) (a) を $H=0$ で折り返した図。(c) (b) で示した両方の差が求めたい Hall 抵抗率 ρ_{xy} となる。

となるので、それぞれの測定の差を取って 2 で割れば

$$\begin{aligned} \{V_{\text{obs}}(+H) - V_{\text{obs}}(-H)\}/2 &= \{(V_{\text{Hall}}(+H) + V_{xx}(+H)) - (-V_{\text{Hall}}(+H) + V_{xx}(+H))\}/2 \\ &= V_{\text{Hall}} \end{aligned} \tag{3.22}$$

となり Hall 電圧のみを求めることが出来る。実際の測定結果を図 3.12 に示す。図 3.12(a) は磁場を -8T から 8T まで印加したときの測定電圧から求めた抵抗率である。しかし上記のように V_{obs} には V_{xx} 成分も含まれるので、 V_{Hall} を求めるために磁場を反転させた測定値との差分を取る。一見、磁場の反転に対して測定値は変わらないように見えるが、これは V_{Hall} 成分に対して V_{xx} 成分が約 1000 倍も大きいためである。図 3.12(b) はマイナス方向に磁場を印加したときの測定値とプラス方向に印加したときの測定値を並べたものだが、わずかに違いがあることがわかる。この差が求めたい ρ_{xy} であり、その値は図 3.12(c) のように非常に小さな値であることがわかる。

3.4.4 正常および異常 Hall 係数の導出

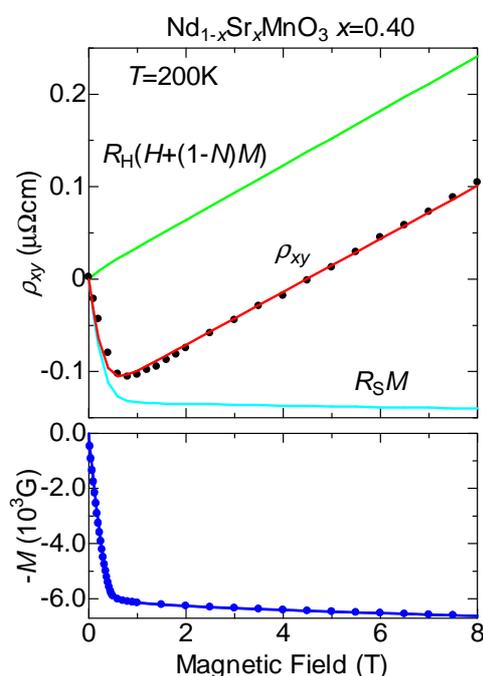


図 3.13: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.40$) 200K における ρ_{xy} (上段) および磁化 M (下段) の磁場 H 依存性。上段グラフの黒丸は ρ_{xy} の実測値、曲線はそれぞれ最小自乗法から求めた正常項 (黄緑)、異常項 (水色)、(正常項 + 異常項) (赤) のフィッティング結果となっている。

ここでは測定した結果から正常 Hall 係数 R_H および異常 Hall 係数 R_S を求める方法を述べる。一般に強磁性体中では ρ_{xy} は (3.16) 式で与えられるが、内部磁束密度 B は $B=H+(1-N)M$ と表せるので (3.16) 式に代入すると、

$$\rho_{xy} = R_H(H + (1 - N)M) + R_S M \quad (3.23)$$

と表すことが出来る。ここで N は反磁界係数と呼ばれ、試料の形状によって決まる係数である。反磁界とは磁化された磁性体が、磁性体内部に作る磁界のことで印加磁場と反対方向に働き有効磁場を減らす。磁化に対して反磁界がどれだけ働くかを表すのが反磁界係数である。面状の試料に垂直に磁場を印加した場合、 N は 1 に近づき、針状の試料に平行に磁場を印加した場合、 N は 0 に近づく。正確な N の値は回転楕円体でしか定義できないが、試料の表面積と厚さから近似することができる [30]。今回測定した試料の場合は $N \sim 0.7$ 程度である。(3.23) 式より、 ρ_{xy} は M と H の関数となっているが、図 3.13(下段) のように、 M の H 依存性を測定しその結果を用いて M を H の関数として求めることで、(3.23) 式の右辺を H だけの関数で表わすことができる。この関数を使用することで測定した ρ_{xy} の H 依存性のデータを、 R_H と R_S の 2 変数をパラメータとして最小自乗法で計算すれば、 R_H と R_S の値を独立に求めることができる。図 3.13 は $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.40$) の 200K における ρ_{xy} および M の H 依存性のグラフである。図中の黄緑の曲線はフィッティングにより求めた正常 Hall 項の成分を、水色の曲線は異常 Hall 項の成分を示してい

る。2つの成分の足し合わせが赤の曲線となっており測定結果とよく一致していることがわかる。

3.5 磁化測定

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

磁化測定の原理

磁化測定は、コイルの中で磁性体が動くときコイルを貫く磁束 Φ の変化によってコイルに発生する誘導起電力 V が変化すること ($V = -d\Phi/dt$) を利用し試料の磁化を測定する。図 3.14 に原理図を示す。いま磁場 H 中に置かれた試料 (磁化 M) を考える。試料をコイルの中で走査軸 x にそって動かすと、コイルに誘導される電圧が変化する。この時の微弱な電圧を検出し試料の位置の関数として求めることによって、磁化の値を計算することができる [31]。

磁化の測定方法

通常、磁化測定を行うときは反磁界係数を少なくするため図 3.15 試料形状 (a) のような形に試料を切り出して測定するが、今回は Hall 測定のために使用した試料と同じ反磁界係数になるように図 3.15 試料形状 (b) のような試料の形にダイヤモンドカッターで切り出し、図 3.15 のような向きで、磁性を持たない磁化測定用のストローの中に挿入しワニスで固定した。これを長いストローに挿入し、測定に適した位置にくるように調節した。そのストローを装置用のインサートにはめ込み、そのインサートを帯磁率測定装置 MPMS-1S および交流帯磁率測定装置 PPMS-9 に封入した。これらの測定機器はパソコン上でプログラムを組むことによって自動制御した。MPMS-1S および PPMS-9 には、超伝導マグネットが組み込まれており、MPMS-1S では磁場 $\pm 1\text{T}$ 、PPMS-9 では磁場 $\pm 9\text{T}$ まで印加でき、1.8K から 350K までの範囲で温度調節が可能である。温度依存性は通常ゼロ磁場冷却 (ZFC) した後、磁場を印加し、昇温過程で測定を行った。また、磁化の磁場依存性は目標の温度まで ZFC し、温度が一定になってから磁場印加を行った。

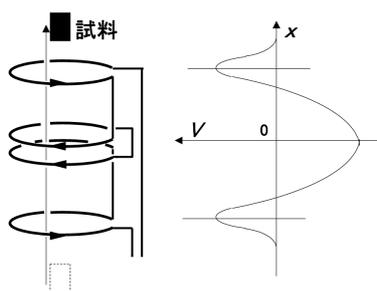


図 3.14: 磁化測定 of 原理 [31]

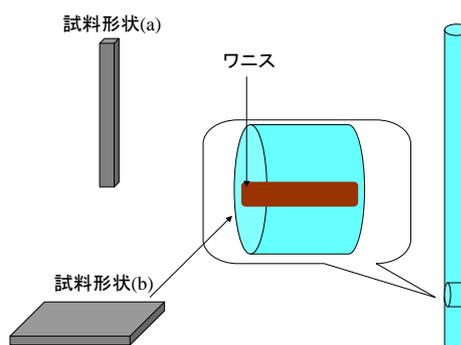


図 3.15: 磁化測定用試料の準備

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

4.1 はじめに

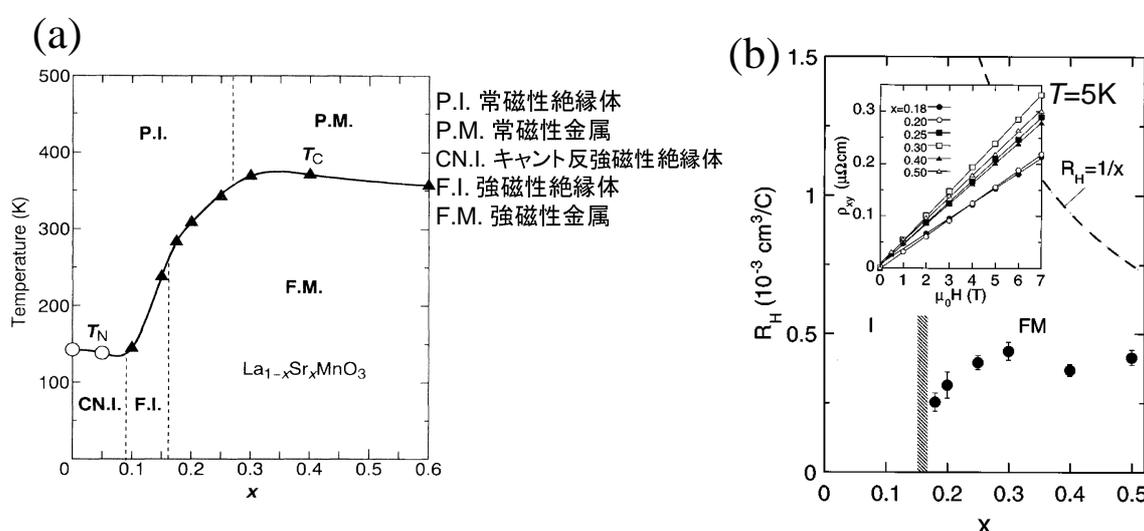


図 4.1: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶における (a) 電子相図 [4]、(b) 正常ホール係数の組成依存性 [35]。

3章でも述べたように、物質中のキャリアの性質を調べる手段として、Hall 効果の測定は古くから行われてきた。磁性体においては正常 Hall 係数だけでなく、スピン系からの情報を含んだ異常 Hall 係数も同時に測定できることからスピングラス相や noncollinear なスピン配置など、複雑な磁気構造を持つ物質を対象にした Hall 測定も行われている [32–34]。

2章で述べたようにペロブスカイト型 Mn 酸化物である $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ や $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ではホールドープ量 x に対応して様々な軌道・磁気秩序や電子状態を示すことが知られている。図 4.1(a) を見ると分かるように $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶においては低ドープ領域 ($x=0.17$ 近傍) で強磁性金属-強磁性絶縁体転移が存在している [4]。そして強磁性金属相 ($0.18 < x < 0.50$) では、正常 Hall 係数から見積もったキャリアは正孔となり、 R_H は単純な価数計算から得られる $1/x$ に比例するような振る舞いは示さず、強磁性絶縁体相近傍まで組成を変化させてもほぼ一定になると報告されている (図 4.1(b)) [35]。

図 4.2 は $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ $x=0.12$ の (a) 電気抵抗率の温度依存性、(b) 磁化の温度依存性、(c)(110),(002) 反射のピーク位置 Q の温度依存性、(d)145K 以下において考えられている軌道秩序のグラフである [36,37]。この物質の強磁性転移温度 T_C は 172K で、この温度を

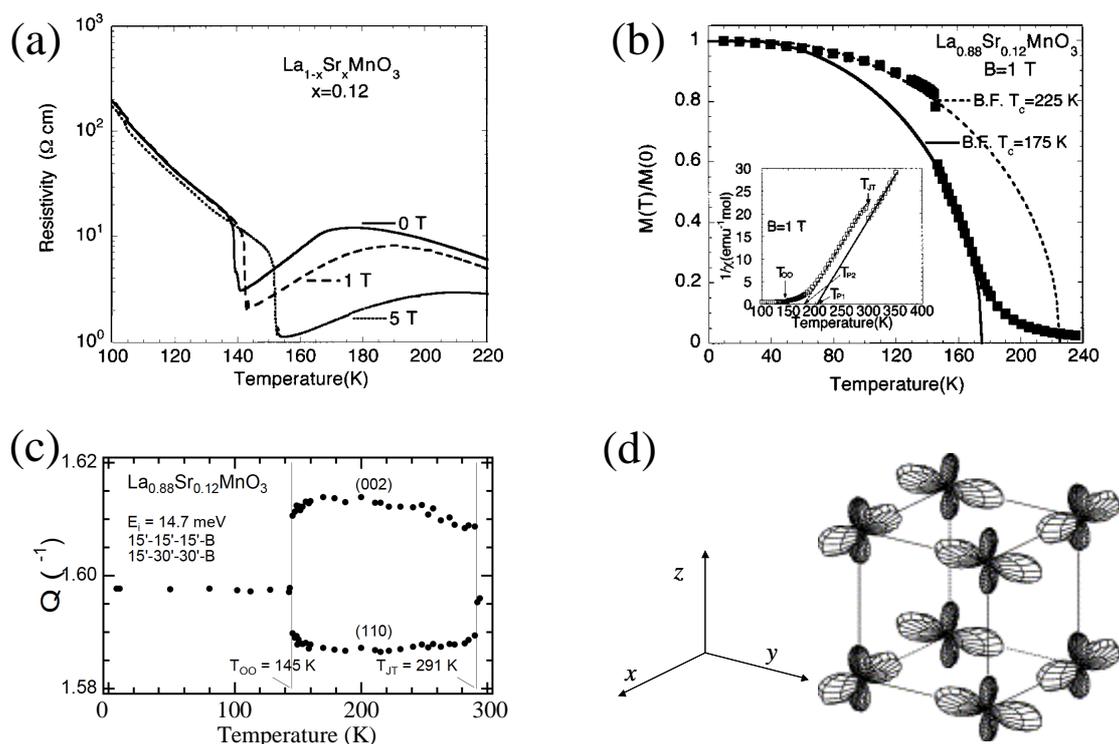


図 4.2: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ $x=0.12$ の (a) 磁場下の電気抵抗率の温度依存性、(b) 磁化の温度依存性 (4.2K における磁化 $M(0)$ で規格化してある。実線、破線はそれぞれ $T_{OO}=145\text{K}$ より高温、低温でのブリルアン関数 (B.F.) によるフィット)、(c) (110),(002) 反射のピーク位置 Q の温度依存性、(d) 145K 以下において考えられている軌道秩序 [36, 37]。

境に常磁性非金属状態から強磁性金属状態に転移する。さらに温度を低下させると軌道秩序転移温度 $T_{OO}=145\text{K}$ で系は強磁性絶縁体に転移する。このとき図 4.2(c) のピーク位置の温度変化から Jahn-Teller 的な歪みはほぼ消失していく様子が見られ、同時に磁化が急激に増加する (図 4.2(b) [36])。この磁化の増加は、長距離的な軌道秩序が生じ、電子が局在していることから、伝導電子を介した単純な 2 重交換相互作用による強磁性相転移によるものとは異なっていることが共鳴 X 線散乱実験により示されている。つまり、この強磁性金属-強磁性絶縁体転移には軌道の自由度が関与していることが示唆されている [37]。 T_{OO} 以下で生じている長距離軌道秩序は図 4.2(d) にしめすような $d_{3z^2-r^2}$ と $d_{x^2-y^2}$ が混ざった $[\frac{1}{\sqrt{2}}(d_{3z^2-r^2} \pm d_{x^2-y^2})]$ 軌道が ab 面内で風車のように交互に並んだ状態であると考えられている [37]。このような「反強的」軌道秩序の場合、2 重交換相互作用ではなく、「強磁性的」超交換相互作用によって強磁性が発現すると考えられている。さらに T_{OO} は磁場の印加により高温側にシフトするため、 T_{OO} 直上で正の磁気抵抗効果を示す物質として注目を集めている (図 4.2(a)) [36]。つまり、磁場の印加により強磁性的な超交換相互作用が強められ軌道秩序がより安定化し絶縁体的な振る舞いを増強させるといえる。このような振る舞いは $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.10 < x < 0.14$) の範囲で観測されている。

一方、2.8.2 節で示したように、本研究で注目した $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶においても図 2.13 のように $x=0.25$ 近傍で強磁性金属-強磁性絶縁体転移が存在する。しかし、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

結晶と $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶では強磁性金属-強磁性絶縁体転移のメカニズムが異なることが明らかにされている [15]。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の強磁性絶縁相 ($0.10 < x < 0.25$) においては磁場の印加によって電気抵抗率が上昇する正の磁気抵抗効果は見られず、広い温度範囲で負の磁気抵抗効果を示す (図 4.3)。また、格子歪み測定を行っても、温度変化による格子歪みが確認されないことから、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の軌道秩序に関連した強磁性絶縁相転移とはその発現メカニズムが異なり、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶では負の磁気抵抗効果を示すことからランダムポテンシャルにおける Anderson 局在によって強磁性絶縁相が発現すると考えられている [15]。

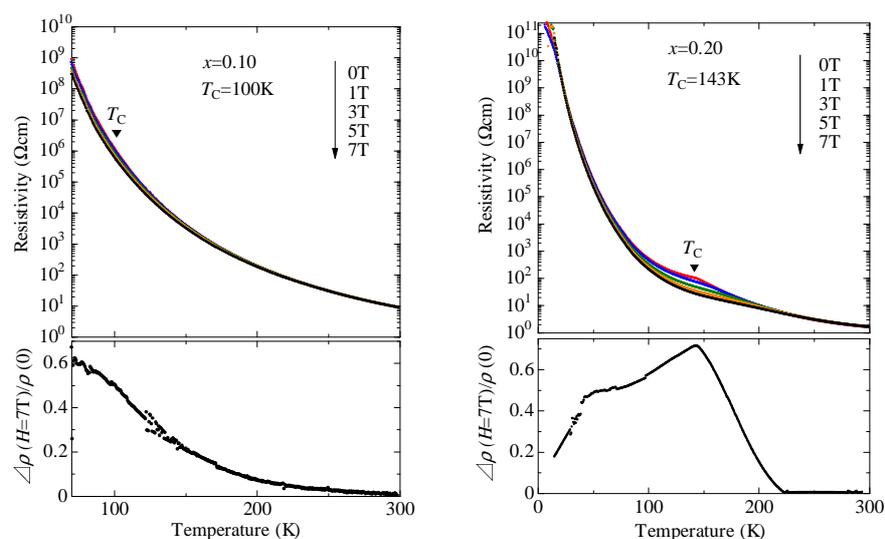


図 4.3: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ $x=0.10, 0.20$ の磁場下の電気抵抗率 (上段) および磁気抵抗 (下段) [15]

そこで本研究では、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の強磁性金属-強磁性絶縁体転移点 ($x=0.25$) 近傍の単結晶試料を作製し Hall 測定を行うことで、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ との違いはあるのか、また金属-絶縁体転移点に組成を近づけていくとキャリアの振る舞いがどのように変化するのかを明らかにすることを目的として研究を行った。

4.2 実験結果

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

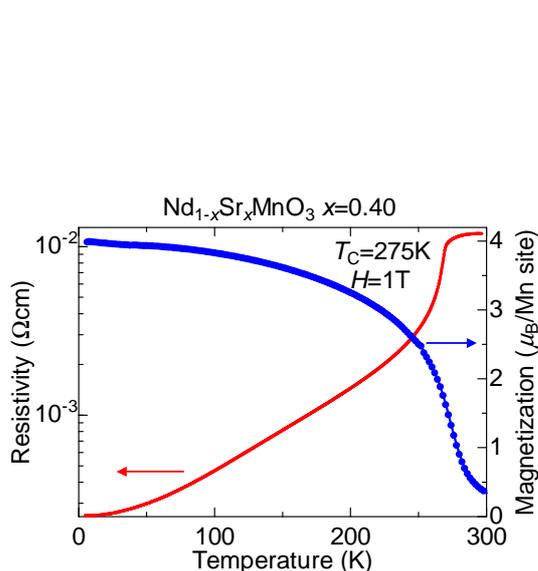


図 4.4: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.40$) の縦電気抵抗率および磁化の温度依存性

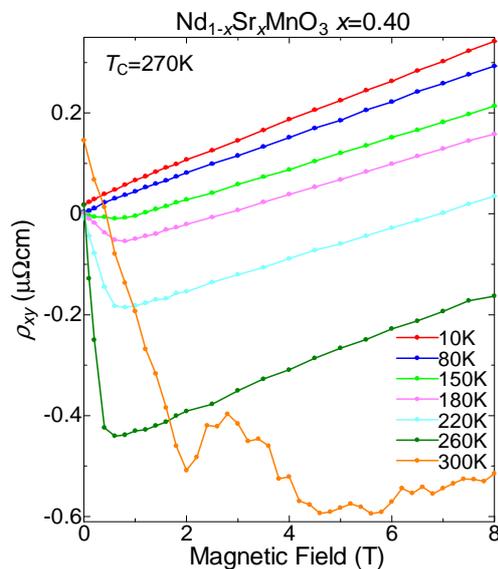


図 4.5: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.40$) の ρ_{xy} の磁場依存性の温度変化

まず、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ において典型的な強磁性金属相の結果について説明する。図 4.4 は $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.40$) の縦電気抵抗率および磁化の温度依存性である。この図から、 $T_C=275\text{K}$ で強磁性金属に転移していることがわかる。図 4.5 は同じ $x=0.40$ 試料の ρ_{xy} の磁場依存性である。常磁性相 (300K) では磁場の印加に伴い、強磁性相に比べると緩やかに ρ_{xy} は減少していき高磁場では正の傾きをとった。 T_C 直下の温度範囲では低磁場 ($\sim 1\text{T}$) で異常 Hall 項の影響により ρ_{xy} は急激に減少し、磁化が飽和する磁場より高磁場 ($>1\text{T}$) に着目すると、正常 Hall 項が支配的になり正の線形の傾きが観測された。異常 Hall 項に起因する ρ_{xy} の低磁場での減少は T_C 近傍で最大となり、温度を下げていくと小さくなる。これは低温に向かいスピン偏極が大きくなるにつれスピン散乱による影響が小さくなるためと考えられる (3.4.2 節参照)。 $T < 80\text{K}$ になると異常 Hall 項は消失して正常 Hall 項のみになり、線形な ρ_{xy} の磁場依存性のみが観測された。同様の振る舞いは強磁性金属相 ($0.275 < x < 0.45$) において広く観測された。正常 Hall 係数 R_H および異常 Hall 係数 R_S の温度依存性については後で他の x とともに議論する。以下、 $x=0.25$ 近傍の金属-絶縁体転移点に組成を近づけたときの Hall 測定結果について説明する。

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

結果から述べると、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.45$) から金属-絶縁体転移点近傍に組成を近づけたときの Hall 抵抗率 ρ_{xy} の振る舞いは、全ての組成において負の異常 Hall 係数、正の正常 Hall 係数となった (図 4.6)。

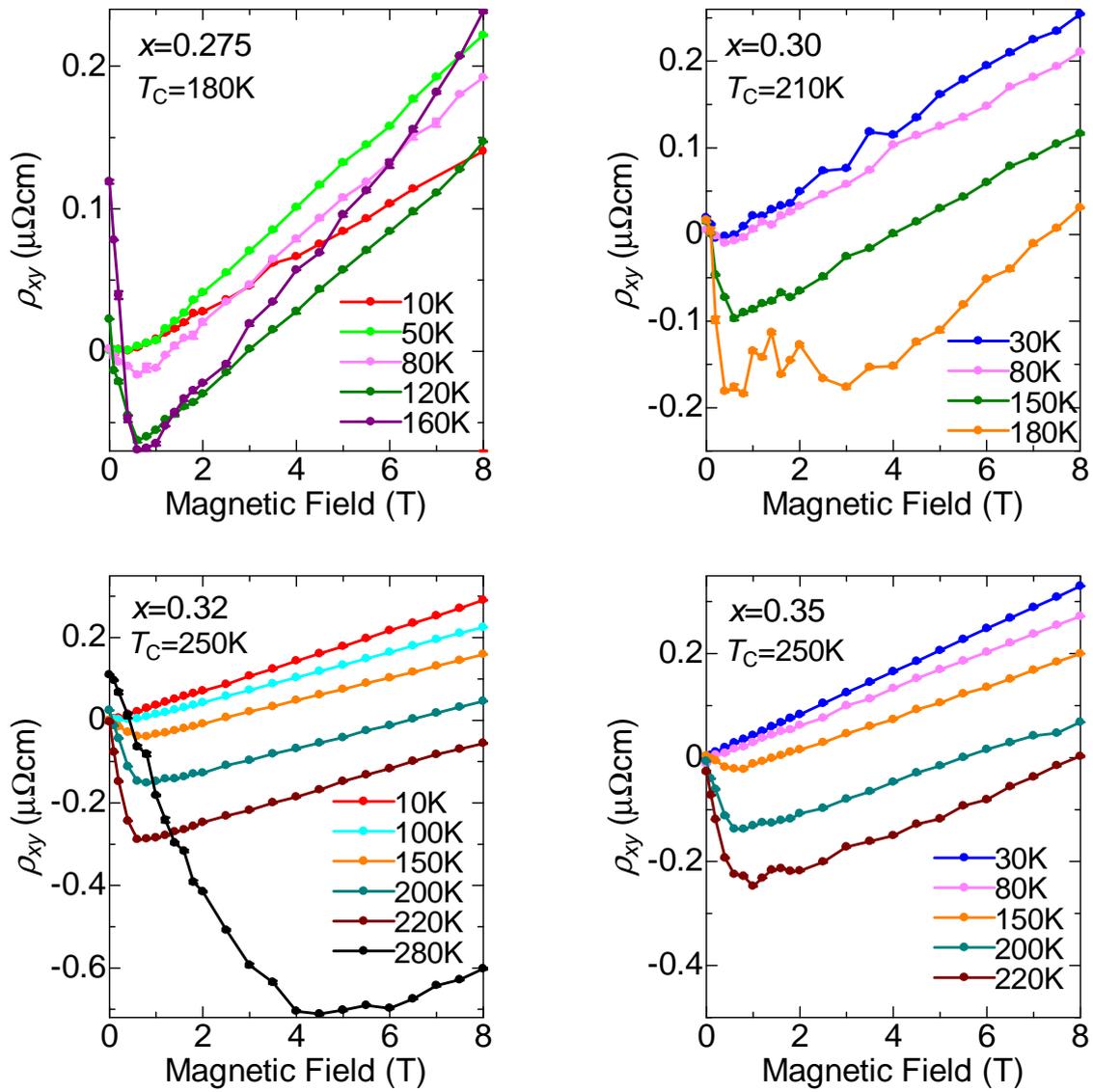


図 4.6: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 ($0.275 \leq x \leq 0.35$) における ρ_{xy} の磁場依存性の温度変化

異常 Hall 項

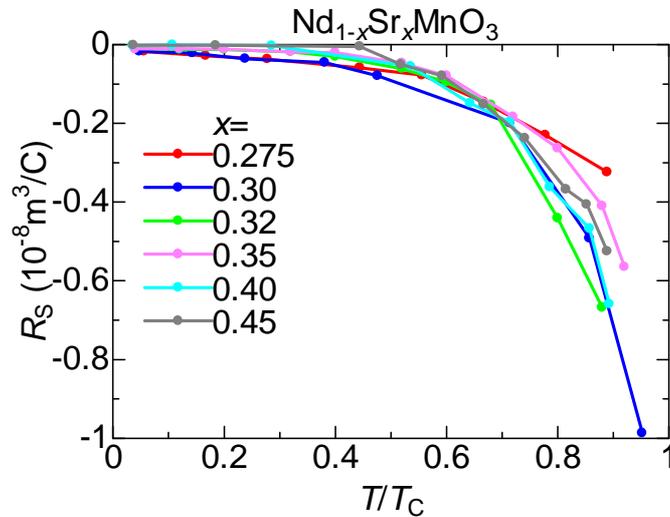


図 4.7: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 ($0.275 \leq x \leq 0.45$) における R_S の温度依存性 (温度は T_C で規格化)

まず $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.275 \leq x \leq 0.45$) の異常 Hall 項について議論する。強磁性転移後、低磁場で異常 Hall 効果による成分が観測され、温度低下とともに異常 Hall 係数 R_S の絶対値が減少していく振る舞いが全ての組成で確認された (図 4.7)。この低温で $R_S \rightarrow 0$ に近づく振る舞いは Karplus-Luttinger や Kondo らの理論と一致する。しかし、 $R_S \propto \rho_{xx}^\alpha$ とすべき乗 α を調べると組成によって異なり、1.35~1.91 と幅のある値をとった (図 4.8、4.9)。この値は Karplus-Luttinger が予想する $\alpha=2$ からずれている。同様に $R_S \propto (M_S - M)^\gamma$ (M_S : 飽和磁化) とすべき乗 γ を調べると 1.11~1.85 とこちらも全ての組成を一つのべき乗で表すことが出来なかった (図 4.10、4.11)。この値も Kondo が予想する $\gamma=3$ からずれている。これらのずれの原因を説明し得るモデルに以下の様なものが挙げられる。以下のモデルはいずれも不純物による散乱の寄与を考慮したものである。不純物による散乱の効果を説明するものとして Smit による skew scattering 効果と、Berger による side jump 効果がある [38, 39]。Smit は磁化があることによって不純物散乱が右回りと左回りとで差が生じ、その確率が ρ_{xx} に比例 ($R_S \propto \rho_{xx}$, $\alpha=1$) する skew scattering 効果を説明した。一方、Berger は磁場がかかると、キャリアが進行方向に対して右か左の一方にのみジャンプしやすくなり、その確率が ρ_{xx}^2 に比例 ($R_S \propto \rho_{xx}^2$, $\alpha=2$) する side jump 効果を説明した。不純物散乱の場合、これら双方の効果により、 ρ_{xx}^α に対して $\alpha=1\sim 2$ のあいだで比例する。このとき、skew scattering 効果と side jump 効果のどちらが重要になってくるかは不純物濃度によって決まる。今回の実験結果も $\alpha=1\sim 2$ の間の値をとっていることから、この不純物散乱による効果が効いたのではないかと考えられる。また、ペロブスカイト型 Mn 酸化物結晶では二重交換相互作用など電気伝導に磁性が非常に密接に関わっているので ρ_{xx} と $(M_S - M)$ に相関があると考えられる。それならば $\rho_{xy} \propto (M_S - M)^\gamma$ のべき乗 γ が 3 から外れるのも不純物散乱によるものとして考えられる。異常 Hall 係数 R_S の温度依存性が ρ_{xx} や $(M_S - M)$ に対して一つのべき乗に乗らないという振る舞いは $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ においても同様に確認されている [35]。

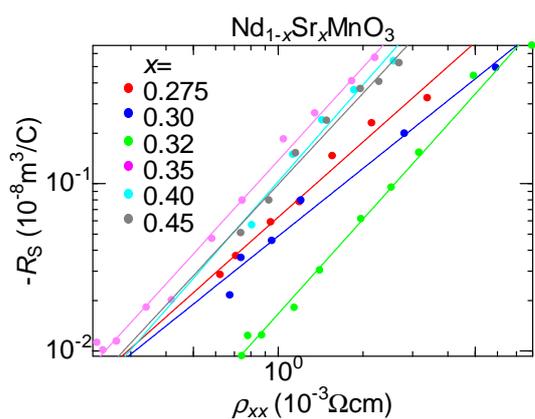


図 4.8: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 (0.275 x 0.45) における $-R_S \propto \rho_{xx}^\alpha$ のべき乗フィット

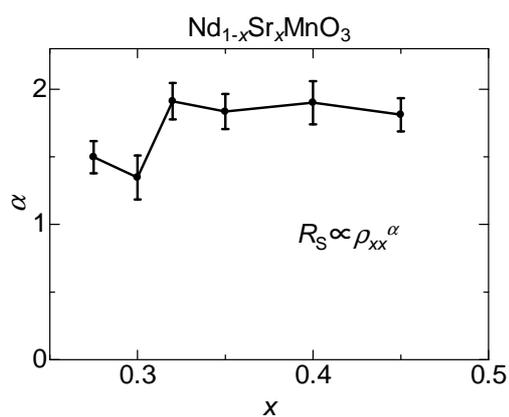


図 4.9: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 (0.275 x 0.45) における α の組成依存性

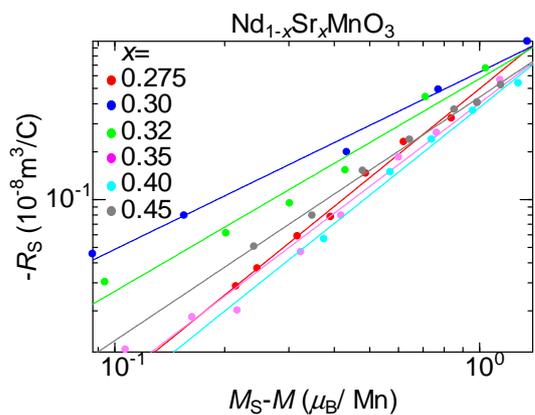


図 4.10: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 (0.275 x 0.45) における $-R_S \propto (M_S - M)^\gamma$ のべき乗フィット

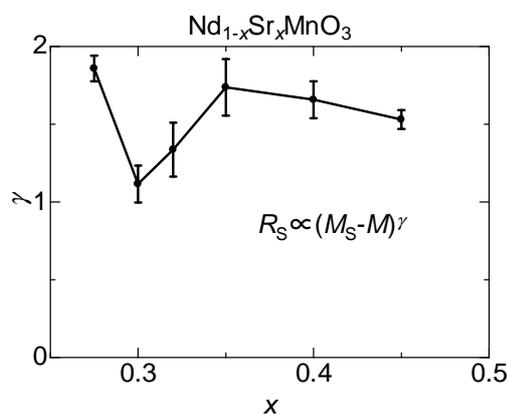


図 4.11: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 (0.275 x 0.45) における γ の組成依存性

正常 Hall 項

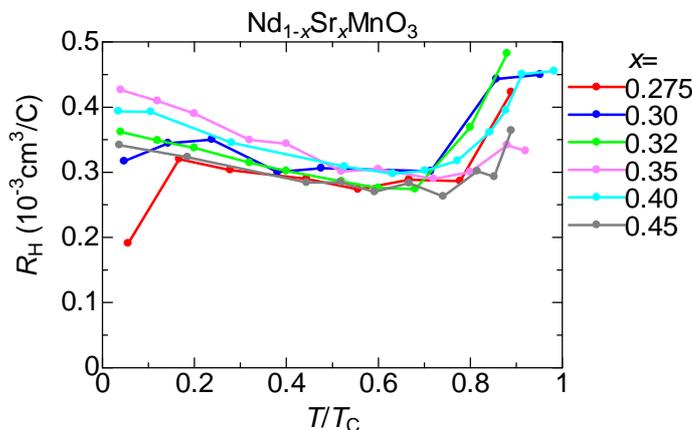


図 4.12: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 ($0.275 \leq x \leq 0.45$) における R_H の温度依存性

次に正常 Hall 項について議論する。図 4.12 は $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.275 \leq x \leq 0.45$) における正常 Hall 係数 R_H の温度依存性のグラフである。このグラフより R_H は $10^{-4}[\text{cm}^3/\text{C}]$ オーダーで温度変化しているのがわかる。高温超伝導体として知られている $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の常伝導状態における正常 Hall 係数が $10^{-3}[\text{cm}^3/\text{C}]$ オーダーで温度変化することを考えると $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ はほとんど温度変化しないと見ることがもできるが、 T/T_C でスケールすると全ての組成において同じような振る舞いを示していることから、わずかながらも温度変化しているのではないかと考えられる。その振る舞いは、 T_C 近傍では温度が低下するにつれて R_H は減少 (キャリアの有効密度 n は増加) した。これは、 T_C 以上で $R_H(n)$ が大きい (小さい) と考えられる常磁性絶縁体相から強磁性金属相に転移直後はまだ転移前の絶縁体が短距離的に存在しているのではないかと考えられる。その短距離的な絶縁体相が $T/T_C=0.7$ 前後で完全に消失するため T_C 近傍ではこのような温度依存性を示すのではないかと考えることが出来る。その後、さらに低温になると、徐々に $R_H(n)$ が増加 (減少) する振る舞いを示した。

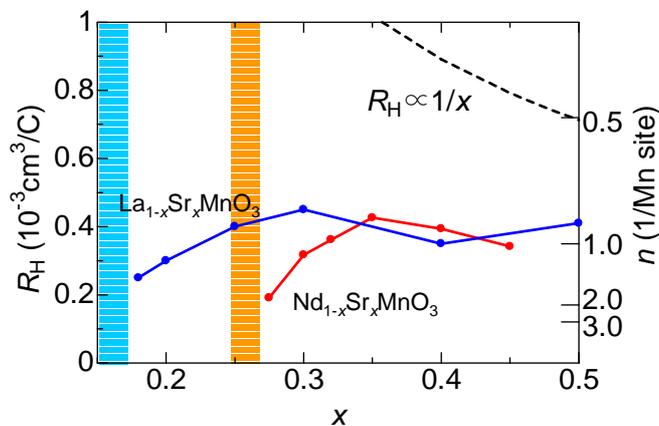


図 4.13: R_H および n の組成依存性 ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ は [35] から引用)

強磁性金属相の 10K における R_H および n の x 依存性をグラフにすると図 4.13 のようになった。比較のために $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の結果も図中に示した [35]。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ と同様に、単純な価数計算から得られる $1/x$ に比例する振る舞いからは大きく外れていた。 R_H は $x=0.45$ から 0.35 までは徐々に増加し、その後、 $x=0.35$ を境に金属-絶縁体転移点に向かうにつれて減少する振る舞いを示した。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ においてもそのような振る舞いが観測されていたが、その変化がわずかであるため組成に依存しないで一定とされていた [35]。しかし、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ と $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の 2 つの結晶において同様の振る舞いが見られることから、 R_H は組成に対し一定ではなく、組成に依存し変化すると考えられる。

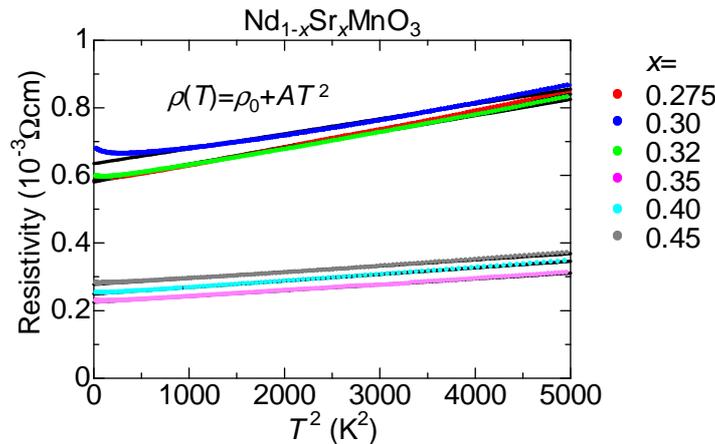


図 4.14: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.275 \leq x \leq 0.45$) の $\rho-T^2$ プロットとフィッティング直線

3.4 節で述べたようにシングルバンドで考えると R_H はキャリアの有効密度 n の逆数に比例するため、 $x=0.35$ からは絶縁体に向かって n が増大していく振る舞いをしていることになる。通常、絶縁体に向かうにつれて $\sigma \rightarrow 0$ になるので (3.14) 式からキャリアの振る舞いとしては $n \rightarrow 0$ もしくは $m^* \rightarrow \infty$ となるはずである (τ はほとんど変化せずほぼ一定と仮定)。しかし、 R_H から求めた n は逆の振る舞いをしている。このような振る舞いを示す理由として、絶縁体に向かってキャリアの有効密度、有効質量ともに増加していくが、有効質量の増加のほうが支配的であるために結果として絶縁体になると考えられる。

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

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{ph}(T) + \rho_{e-e}(T) + \rho_{mag}(T) \quad (4.1)$$

の式で表される。ここで ρ_0 は温度によらない残留抵抗、 ρ_{ph} は格子振動による散乱 (低温で T^5 に比例し、高温では T に比例)、 ρ_{e-e} は電子同士による散乱 (T^2 に比例)、 ρ_{mag} は強磁性相におけるマグノンによる散乱 ($T^{9/2}$ に比例) の抵抗をそれぞれ表す [4, 40]。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の強磁性金属相では低温で電子-電子散乱が支配的であるため、

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{e-e}(T) = \rho_0 + AT^2 \quad (4.2)$$

としてフィッティングすることが出来る (図 4.14)。このとき多くの強相関係物質で T^2 の比例係数 A は、電子比熱係数 γ との間に $A/\gamma^2 = \text{constant}$ の関係が成り立つことが確認されており、Kadowaki-Wood 則として知られている [41]。また γ は有効質量 m^* と比例関

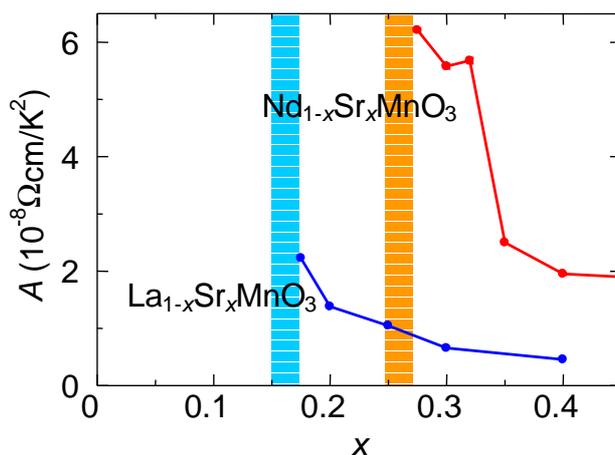


図 4.15: A 係数の組成依存性 ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ は [42] から引用)

係にあるため $A \propto \gamma^2 \propto (m^*)^2$ が成り立つので A 係数の変化からキャリアの有効質量の変化がある程度予想できる。

$\rho-T^2$ プロットによるフィッティングによって求めた A 係数の組成依存性は図 4.15 のようになった。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の値は [42] から引用した。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ も $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ も金属-絶縁体相転移点 (図中のライン) に向かうにつれて A 係数が増大、つまり有効質量 m^* が転移点に向かうにつれて発散していく様子が見てとれる。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の方が $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ よりも A 係数が大きくなっているのは $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の方が $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ に比べてバンド幅が狭くなっており、キャリアの局在性が高くなっていることを反映しているからである。

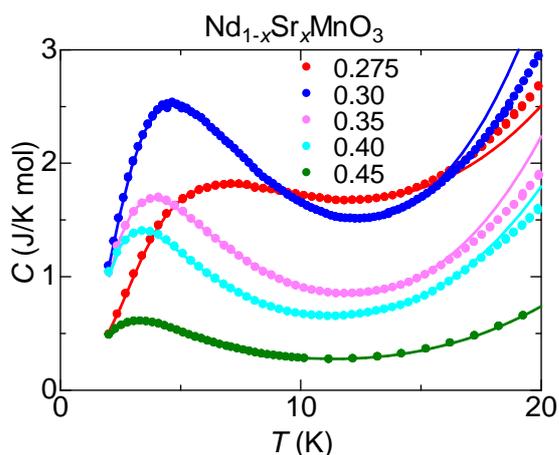


図 4.16: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 ($0.275 \leq x \leq 0.45$) における比熱の温度依存性およびフィッティング曲線 [43]

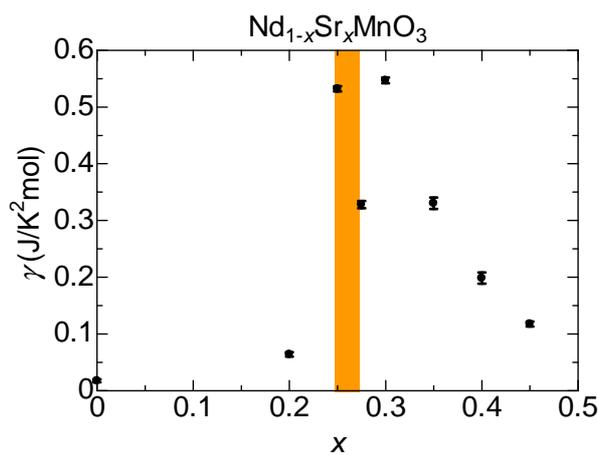


図 4.17: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 ($0 \leq x \leq 0.45$) における電子比熱係数 γ の組成依存性 [43]

A 係数からはキャリアの有効質量 m^* を間接的に求めたが、比熱測定を行うことで m^*

を直接求めることができる。Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ の場合、比熱 C は、

$$C = C_e + C_l + C_m + C_{Sch} \quad (4.3)$$

と表わされる。ここで C_e は電子比熱 (T に比例)、 C_l は格子比熱 (T^3 に比例)、 C_m は磁気比熱 (強磁性では $T^{3/2}$ に比例)、 C_{Sch} はショットキー比熱 ($4f$ 電子による影響) である。電子比熱は電子比熱係数 γ を用いて $C_e = \gamma T$ と表わすことができるので、測定した比熱 C に対してフィッティングを行うことで電子比熱係数 γ を求めることができる。また、比熱測定は金属相だけでなく絶縁体相においても測定を行うことができる。各組成において比熱測定を行い (図 4.16)、フィッティングから求めた γ が図 4.17 である [43]。金属-絶縁体転移点に近づくと γ が大きくなっていることから A 係数の結果と同様にキャリアの有効質量 m^* が増加している振る舞いを示した。そして $x=0.25$ で絶縁体に転移したことにより電子が動き難くなり、電子比熱係数 γ が急激に減少していることがわかる。以上のキャリア密度 n と有効質量 m^* の結果から、これらの物質でキャリア密度 n は絶縁体に向かって増加していくが、それ以上に有効質量 m^* の増大の効果がキャリアの伝導に強く影響を及ぼすために絶縁体に転移するのではないかと考えられる。

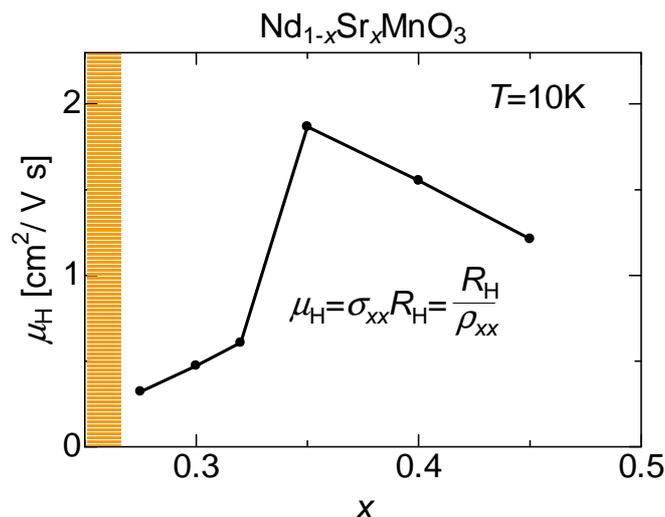


図 4.18: Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ 結晶 ($0.275 \leq x \leq 0.45$) の 10K における Hall 移動度 μ_H の組成依存性

また、10K における Hall 移動度 $\mu_H (= \sigma_{xx} R_H = R_{xx} / \rho_{xx})$ を各組成についてプロットしたものを図 4.18 に示した。 $x=0.45$ から金属-絶縁体転移点に向かって組成を変化させていくと、 $x=0.35$ を境に急激に μ_H が減少していく。 $x=0.35$ と $x=0.32$ の間で急激に減少しているのは、この間で縦電気抵抗率 ρ_{xx} が増加していることに対応している (図 4.19 参照)。そしてさらに金属-絶縁体転移点 ($x=0.25$) に向かって減少しているのは、 $x=0.32$ から $x=0.275$ の 10K における縦電気抵抗率 ρ_{xx} には組成による変化がほとんど見られないことから R_H の減少に対応していると考えられる。この μ_H の振る舞いから、 $x=0.25$ の金属-絶縁体転移点に近づけるとキャリアが動きにくくなっていることがわかる。

まとめると、金属-絶縁体転移点 ($x=0.25$) に組成を近づけるにつれ、キャリア数 n は増

加しても有効質量 m^* の効果が n の効果を上回って増大し、かつ Hall 移動度 μ_H の急激な減少のためキャリアが動きにくくなり絶縁体転移を起こすのではないかと考えられる。

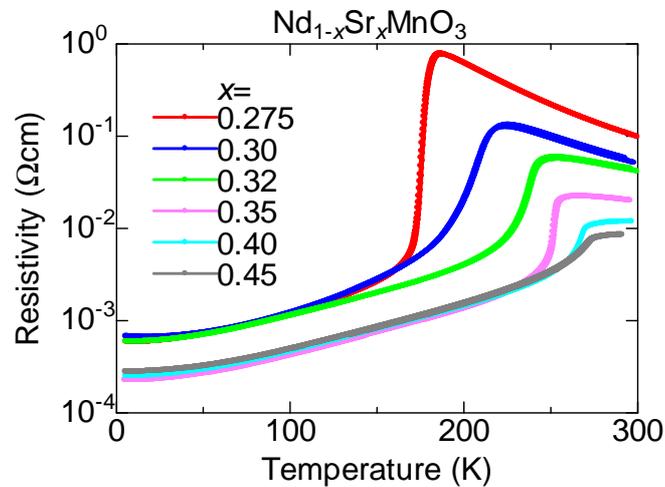


図 4.19: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 ($0.275 \leq x \leq 0.45$) における縦電気抵抗率の温度依存性

Seebeck 係数との比較

物質内のキャリアを判別する方法として Hall 測定のほか Seebeck 測定がある。Seebeck 効果とは金属や半導体などの試料の両端に温度差をつけると温度差に比例した電圧が発生する効果のことで、1K の温度差をつけたときに発生する電圧を Seebeck 係数といい、その符号からもキャリアを判別することが出来る。Seebeck 係数が正のときキャリアは正孔で、負のとき電子となる。図 4.20 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の低温 ($T=50\text{K}$) における Seebeck 係数の組成依存性を示す [44, 45]。図 4.20 と今回 Hall 測定から得られた結果 (図 4.13) を比較すると、 $x=0.35$ よりドーパ量の少ない組成についてはどちらも正で一致しているのだが、 $x=0.35$ よりドーパ量が多くなると Seebeck 係数の符号が変化し、正常 Hall 係数と符号が異なっている。また $x=0.35$ は図 4.13 にも示したとおり、正常 Hall 係数の組成依存性のピークを与える組成と一致しているため、ここで伝導の機構に関して何か変化が起きていると考えられる。正常 Hall 係数と Seebeck 係数の符号の違いの理由として、キャリアが正孔か電子のどちらか1つではなく、両方ともキャリアとして物質中に存在しているのではないかと考えられる (2 キャリアモデル [46, 47])。通常、正常 Hall 係数は R_H は $1/nq$ で表わされるが、2 キャリアモデルでは、Lorentz 力によりキャリアが受ける方向は正孔でも電子でも同じだが、発生した Hall 電場により働く力は正孔と電子では逆向きになり、同時に Lorentz 力を打ち消すことができなくなる。このため R_H は単純な振る舞いではなくなる。2 キャリアモデルの場合の R_H は、正孔 (電子) のキャリア密度を n_p (n_n)、移動度を μ_p (μ_n)、と定義すると、

$$R_H = \frac{1}{e} \frac{n_p \mu_p^2 - n_n \mu_n^2}{(n_p \mu_p - n_n \mu_n)^2} \quad (4.4)$$

で与えられる [46, 47]。もしこのようにキャリアが正孔と電子の両方であるならば、(4.4) 式からもわかるように R_H はもはや単純にキャリア密度に一致しない。つまり、 $n_p \mu_p^2$ と $n_n \mu_n^2$ のどちらが大きいかで R_H の符号は正にも負にもなる。すなわち、符号はキャリア密度の大小、もしくはキャリアの移動度の大きさで決まることになる。結果として、Hall

係数の測定ではキャリアが正孔的かあるいは電子的か、どちらが伝導に支配的であるか定性的にしかわからなくなる。つまり $x=0.35$ から 2 キャリアとなり、正孔が伝導に支配的であるため正常 Hall 係数は正となるが、電子も存在していて何らかの理由で Seebeck 測定では電子の流れを主に測定していた可能性が考えられる (もちろん、全組成域で 2 キャリアとなっていて、 $x < 0.35$ では正孔が支配的ということも考えられる)。

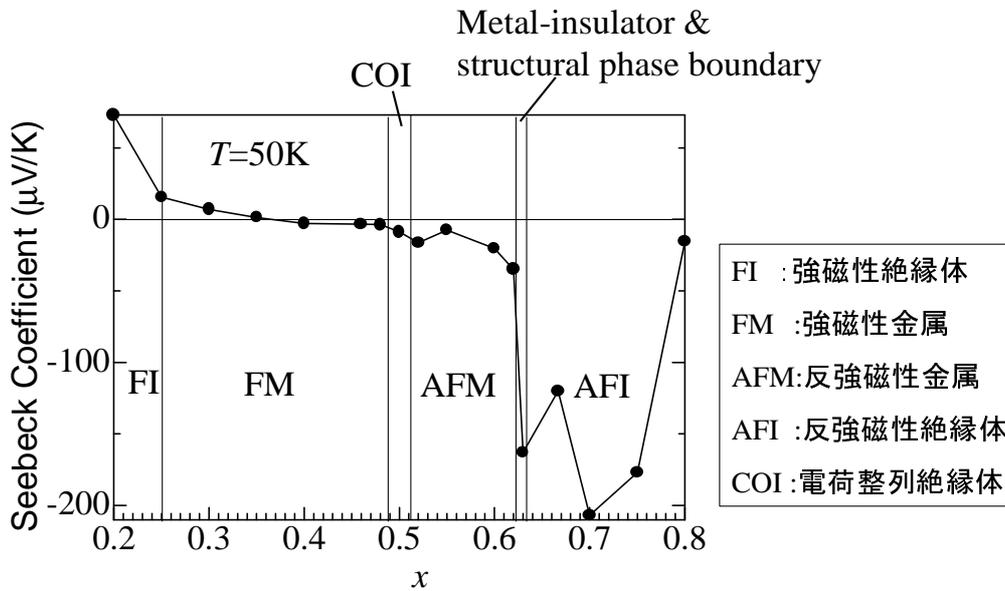


図 4.20: $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ 結晶 ($0.20 \leq x \leq 0.80$) の 50K における Seebeck 係数の組成依存性 [44, 45]

4.3 本章のまとめ

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の強磁性金属相 ($x=0.275\sim 0.45$) において縦電気抵抗率 ρ_{xx} と磁化の温度依存性、Hall 抵抗率 ρ_{xy} の磁場依存性、 M - H 曲線の温度変化および比熱の測定を行った。

- 異常 Hall 効果は T_C 近傍で顕著に見られ、異常 Hall 係数の絶対値 $|R_S|$ は T_C において最大値をとり、低温に向かうにつれて減少していく。
- R_S を ρ_{xx} や $(M_S - M)$ のべき乗で表わすと ($R_S \propto \rho_{xx}^\alpha$ 、 $R_S \propto (M_S - M)^\gamma$)、 x の変化に対して α は $1.35\sim 1.91$ 、 γ は $1.11\sim 1.85$ と幅のある値をとり、一つのユニバーサルなべき乗で表わすことが出来なかった。しかし $\alpha=1\sim 2$ のあいだにあることから、これは物質内の不純物による散乱効果によるものと考えられる。
- 金属-絶縁体転移点近傍においても、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶と正常 Hall 係数 R_H に大きな違いは見受けられず、全ての試料において強磁性金属相では正常 Hall 係数 R_H は正と求められた。
- R_H はこれまで温度や組成に対してほぼ一定とされていたが、わずかながら温度依存性や組成依存性があることがわかった。温度依存性は、 $10^{-4}[\text{cm}^3/\text{C}]$ オーダーで変化し、その振る舞いはほとんどの組成において $T/T_C=0.7$ 近傍で最小値をとった。これは金属に転移した直後の T_C 近傍では、まだ短距離的に転移前の常磁性絶縁体相の影響が残っていたものが、さらに温度を下げることでその影響がなくなるためと考えられる。
- 組成依存性に関しては $0.35 < x < 0.45$ ではドーパ量 x の減少に伴い、 R_H は増加していくが、 $x < 0.35$ になると金属-絶縁体転移点に向かうにつれて R_H は減少していく振る舞い、すなわちキャリア密度が増大する振る舞いが観測された。それと同時に Hall 移動度 μ_H の減少や、 A 係数および比熱測定から求めた有効質量 m^* の増大も観測されており、これは有効質量増大型の金属-絶縁体転移の可能性を示唆している。
- $x < 0.35$ では Seebeck 係数と符合が異なることから、 $x=0.35$ において伝導機構が変化している可能性があり、それを説明するモデルの一つとして 2 キャリアモデルが考えられる。

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

5.1 はじめに

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶には $x=0.50$ 近傍にも金属-絶縁体転移点が存在する。2.8.1 節でも述べたが、 e_g 電子が 2 つの Mn サイトに 1 個存在するキャリア濃度 ($x=0.50$) の場合、 e_g 電子間には同じサイト上だけでなくサイト間の Coulomb 斥力が働き、低温で電子がお互いに避けあうように局在し、 Mn^{3+} と Mn^{4+} が周期的に整列する (2.11 参照)。このとき e_g 軌道も秩序化し、この電荷軌道整列により金属-絶縁体転移を起こす。そこで強磁性金属相から電荷軌道整列絶縁体転移点 ($x=0.50$) に組成を近づけて Hall 測定を行うことで組成変化および温度変化に対して電荷軌道整列の影響を調べた。

5.2 実験結果

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

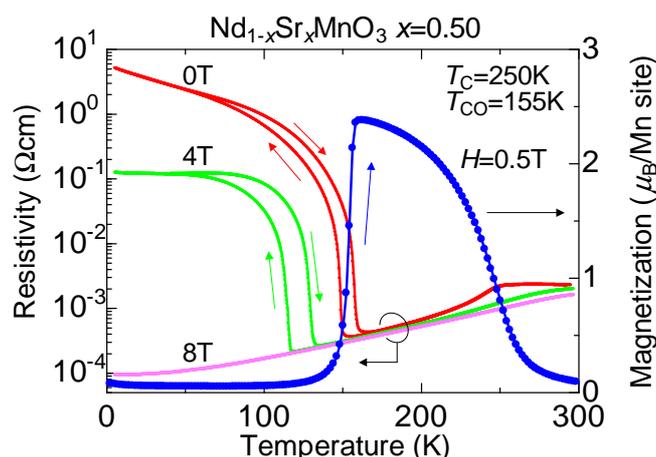


図 5.1: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3(x=0.50)$ における縦電気抵抗率 ρ_{xx} および磁化の温度依存性。磁化はゼロ磁場冷却 (ZFC) 後、磁場を 0.5T 印加して昇温過程で測定。

まずはじめに、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3(x=0.50)$ における基礎物性測定結果から述べる。図 5.1 は $x=0.50$ の磁場下の縦電気抵抗率 ρ_{xx} および磁化の温度依存性のグラフである。 $T_C=250\text{K}$ で 2 重交換相互作用に起因する強磁性金属相が出現し、 $T_{CO}=155\text{K}$ で電気抵抗率が急激に

増加し、それと同時に強磁性相が消失し反強磁性相が現われる。この強磁性金属から反強磁性絶縁体への相転移は電荷軌道整列によるものである。この電荷軌道整列状態は磁場によって壊すことができる。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.50$) の場合、磁場を 8T 印加した後、磁場中冷却 (FC) で電気抵抗率を測定すると、電荷軌道整列絶縁体転移は起こらず、低温まで強磁性金属のままとなる。

次に $x=0.50$ において Hall 測定を行った結果を図 5.2 に示す。電荷軌道整列絶縁体転移温度以上 ($T_{\text{CO}} < T$) の強磁性相では Hall 抵抗率 ρ_{xy} を精度よく測定でき (図 5.2(a))、4 章でも示したような典型的な強磁性体の Hall 抵抗率の振る舞いを示した。一方、 $T < T_{\text{CO}}$ では図 5.2(b) の結果が得られた。強磁性金属相における結果とは全く異なり、Hall 抵抗率 ρ_{xy} が 10^3 オーダーで変化している。この結果は電荷軌道整列絶縁体に転移したことにより、縦電気抵抗率 ρ_{xx} 成分が大きくなりすぎたことが原因と考えられる。3.4.3 節でも述べたように、 ρ_{xy} を求める基になる実測値の ρ_{obs} には、電極の非対称性による縦電気抵抗率 ρ_{xx} 成分含まれてしまう。電荷軌道整列により絶縁体に転移したことで縦電気抵抗率 ρ_{xx} 成分がホール抵抗率 ρ_{xy} 成分に比べて非常に大きくなってしまい、磁場を反転させたときの微小な差を正確に測定できなくなってしまったことによるものと考えられる。

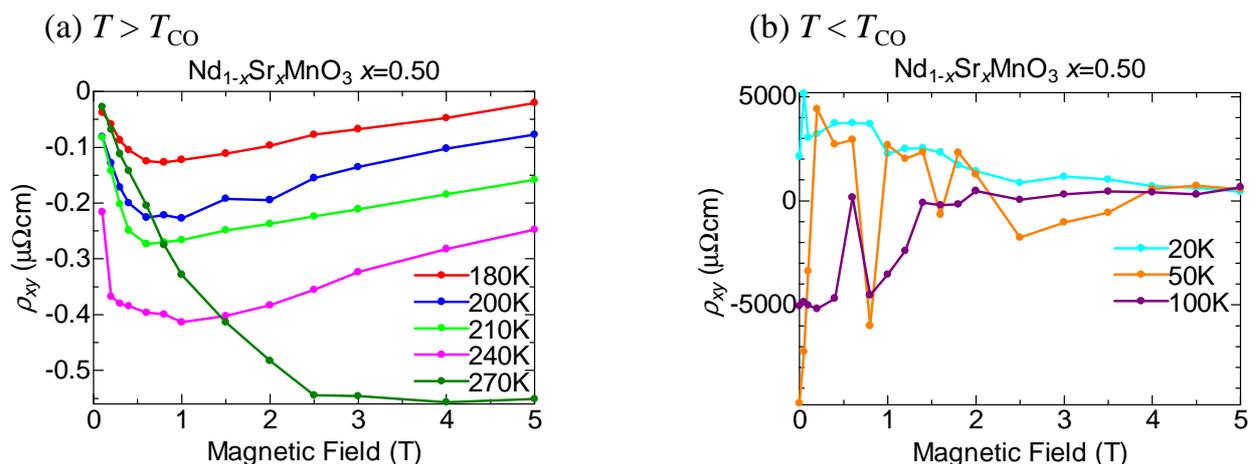


図 5.2: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.50$) における Hall 抵抗率 ρ_{xy} の磁場依存性の温度変化 (a) $T > T_{\text{CO}}$ (b) $T < T_{\text{CO}}$

上記のように、 $x=0.50$ の $T < T_{\text{CO}}$ の温度域については電荷軌道整列絶縁体相転移による縦電気抵抗率 ρ_{xx} の増加が大きすぎて、Hall 抵抗率 ρ_{xy} は正確に測定できなかった。この電荷軌道整列絶縁体は組成 x をわずかにずらすだけで消滅し、縦電気抵抗率 ρ_{xx} の上昇はなくなる。そこで次に組成を $x=0.50$ からほんの少しずらした試料の Hall 測定を行った結果について述べる。

5.2.2 電荷軌道整列絶縁体近傍組成

図 5.3 は $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.45, 0.48, 0.485, 0.488$) の縦電気抵抗率および磁化の温度依存性のグラフである。これらのグラフをみると $x=0.45, 0.48, 0.485$ は T_{C} (約 260K

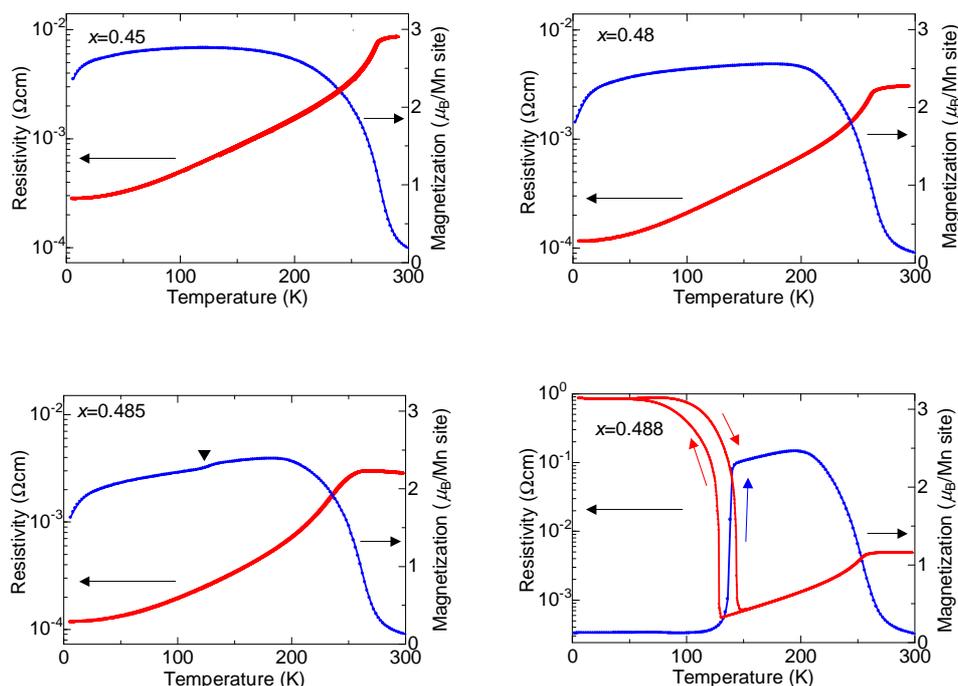


図 5.3: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.45$, 0.48 , 0.485 , 0.488) における縦電気抵抗率 ρ_{xx} および磁化の温度依存性。磁化は ZFC 後、磁場を 0.5T 印加して昇温過程で測定。

前後)で強磁性金属相に転移し、 $x=0.485$ の磁化の温度依存性に若干の減少は見られるものの(図5.3)、基本的には低温まで強磁性金属的な振る舞いを示した。一方、 $x=0.488$ では強磁性金属に転移後、さらに $T_{\text{CO}}=110\text{K}$ で、電荷軌道整列絶縁体に転移した。この $x=0.488$ 試料では、組成が $x=0.50$ からずれている分、 $x=0.50$ に比べると電荷軌道整列による電気抵抗率の増加が小さくなっている。この結果から、電荷軌道整列絶縁相と強磁性金属相の境界は $x=0.485$ と $x=0.488$ のあいだの組成にあることがわかる。

そこで、それぞれの組成において Hall 測定を行うことで、電荷軌道秩序の影響を調べた。図5.4がその結果である。各組成について Hall 抵抗率 ρ_{xy} の振る舞いを典型的強磁性金属相の $x=0.45$ から電荷軌道整列絶縁体相に近い $x=0.488$ へ順に見てみると、 $x=0.45$ では全温度領域において典型的な強磁性金属の ρ_{xy} の振る舞いを示した。 $x=0.48$ もほぼ同様の振る舞いを示しているが、 150K 以下の低温かつ 2T 以下の低磁場に注目すると、 $x=0.45$ に比べわずかに測定結果がばらつく抵抗異常が観測された。 $x=0.485$ では低温・低磁場の抵抗異常が $x=0.45$ より顕著に現われた。 $x=0.488$ では $x=0.50$ と同様に、電荷軌道整列絶縁体転移温度以下では 10^3 オーダーで ρ_{xy} が変化しており、正確な測定ができなかった。縦電気抵抗率 ρ_{xx} の温度依存性で電荷軌道整列絶縁体が観測された $x=0.488$ では $x=0.50$ と同様に ρ_{xy} が正確に測定できていないと判断されるほど大きな ρ_{xy} の抵抗異常が現われたが、 ρ_{xx} の温度依存性では金属的な振る舞いをした $x=0.48$, 0.485 においても ρ_{xy} 測定では低温・低磁場で抵抗異常が観測された。この ρ_{xy} の抵抗異常は、組成が転移点 ($x=0.50$)に近いほど大きくなることから、電荷軌道整列絶縁体相が ρ_{xy} の抵抗異常に影響を与えているのではないかと考えられる。

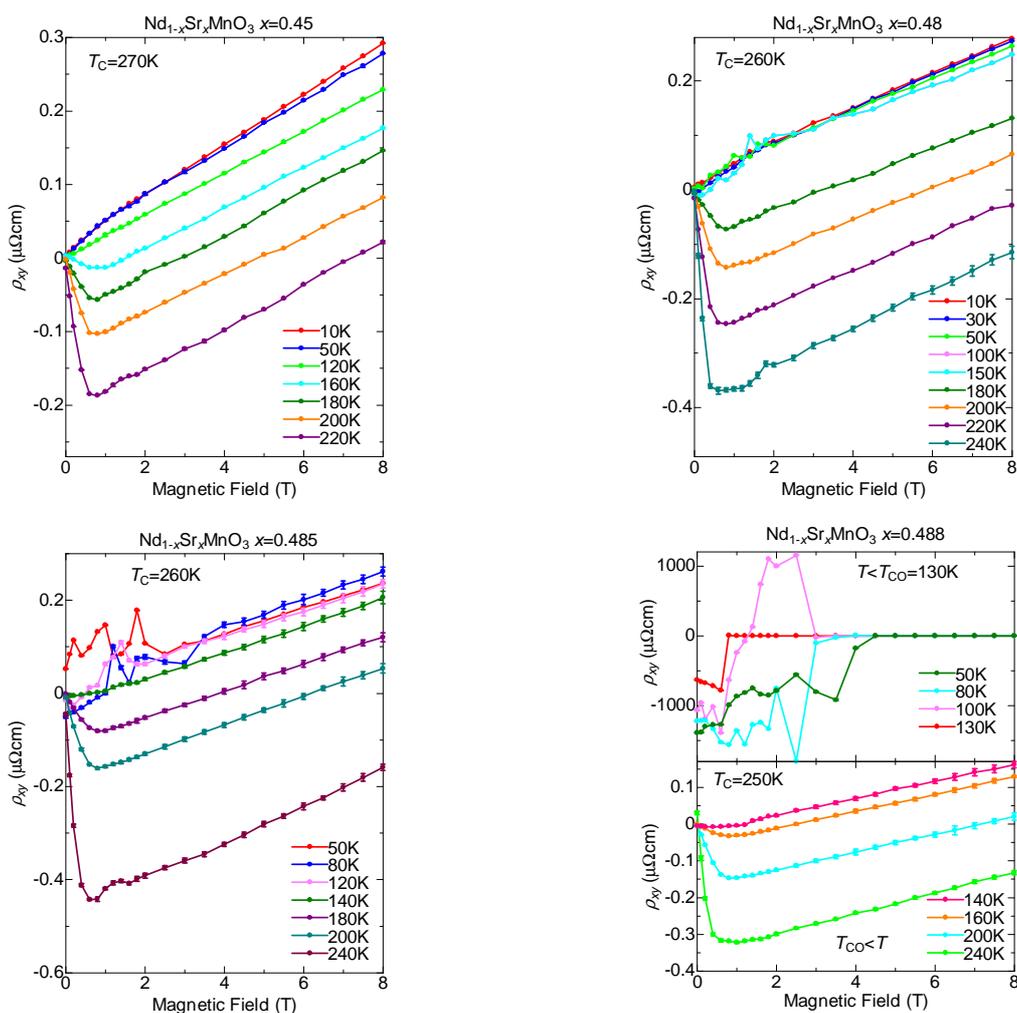


図 5.4: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.45, 0.48, 0.485, 0.488$) における Hall 抵抗率 ρ_{xy} の磁場依存性の温度変化。 ($x=0.488$ は T_{CO} 以下 (上段) と T_{CO} 以上 (下段) に分けて示した。)

次に、 ρ_{xy} の抵抗異常が見られた温度 ($T=100\text{K}$) で各組成の縦電気抵抗率 ρ_{xx} の磁場依存性測定 (縦磁気抵抗効果測定) を行った結果を図 5.5 に示す。この図をみると、 $x=0.45, 0.48$ では T_C 以下でスピンの充分揃っている低温では磁気抵抗効果がほとんどないという典型的な強磁性金属の振る舞いを示した。一方、電荷軌道整列絶縁相に近い $x=0.488$ では電荷軌道整列絶縁相が磁場によって融解されて強磁性金属相に磁場ヒステリシスを伴って転移する振る舞いが観測されていることから、ゼロ磁場では電荷軌道整列絶縁体が存在していると考えられる。 $x=0.45, 0.48, 0.488$ の、これらの振る舞いは縦電気抵抗率 ρ_{xx} の温度依存性の結果とコンシステントである。さらに相境界組成の $x=0.485$ においても縦電気抵抗率 ρ_{xx} の磁場依存性を見てみると、その変化率は $x=0.488$ ほどではない ($\sim 1\%$) もの磁場ヒステリシスが観測された。磁場の印加によってヒステリシスを伴って一次転移的に縦電気抵抗率 ρ_{xx} が減少していることから、この抵抗率変化は磁場の印加による電荷軌道整列絶縁体から強磁性金属への転移と考えられる。つまり、ゼロ磁場ではその体積分率は小さいものの電荷軌道整列絶縁体相が含まれていることを示唆する。縦電気抵抗率

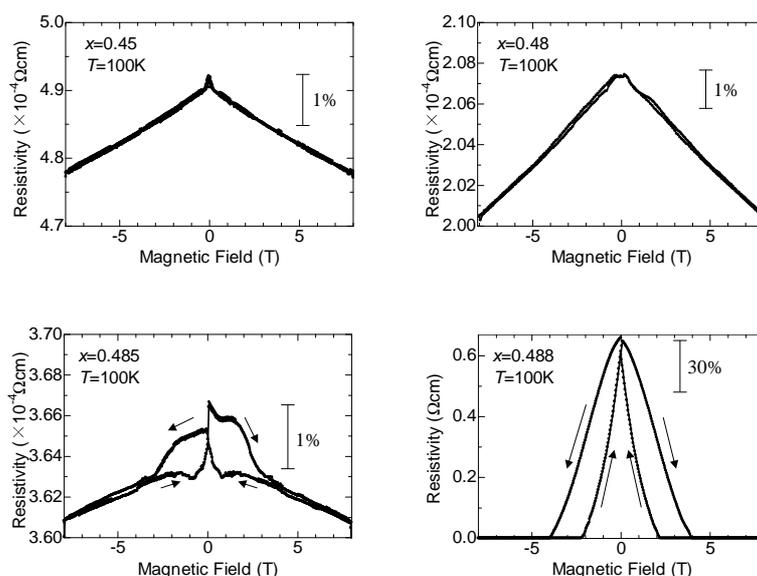


図 5.5: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.45, 0.48, 0.485, 0.488$) の $T=100\text{K}$ における縦電気抵抗率 ρ_{xx} の磁場依存性 (縦磁気抵抗効果)

ρ_{xx} の温度依存性 (図 5.3) ではこれに対応する抵抗率変化は観測されなかった。縦電気抵抗率 ρ_{xx} の温度依存性でこの磁気抵抗 (ρ_{xx} の磁場変化) および ρ_{xy} の抵抗異常に対応する転移が観測されなかった理由として、図 5.5 ($x=0.485$) のグラフでもわかるようにこの転移による縦電気抵抗率 ρ_{xx} の変化量が非常に小さかった ($\sim 1\%$) ためではないかと思われる。

次に異常ホール係数 R_S の温度依存性を各組成について調べた。低磁場で ρ_{xy} の抵抗異常がある温度については、高磁場の抵抗異常がない領域でフィッティングを行った。また、 $x=0.488$ については、 T_{CO} 以下において電荷軌道整列絶縁体の影響により磁化 M を磁場 H の関数でフィッティングすることが出来なかったため、高磁場領域を直線でフィッティングしたときの y 切片の値を $\rho_{xy}(H=0)$ として、 R_S の代わりに評価した (図 5.6)。すると ρ_{xy} に抵抗異常が現われる温度 (図中 印) を境に R_S および $\rho_{xy}(H=0)$ の符号が負から正へ変化していることがわかった。先に述べたように $x=0.488$ においては Hall 抵抗率 ρ_{xy} の抵抗異常が現われる温度は T_{CO} に一致し、さらに符号変化とも一致している。このことからこの符号変化もまた電荷軌道整列絶縁体に起因するものと考えられる。

相境界組成の $x=0.485$ の縦電気抵抗率 ρ_{xx} の磁場依存性 (図 5.5) によって電荷軌道整列絶縁相の存在が示唆されたため、Hall 抵抗率 ρ_{xy} の抵抗異常および R_S の符号変化が電荷軌道整列絶縁相によるものとして説明がつく。一方、より典型的な強磁性金属に近い $x=0.48$ においては ρ_{xy} では 150K 以下でわずかながら抵抗異常が見え、 R_S の符号変化も起こったものの、低温での縦電気抵抗率 ρ_{xx} の磁場依存性においては典型的な強磁性金属相の振る舞いを示した。この理由は次のように考えられる。電荷軌道整列絶縁体の $x=0.50$ やそれに近い組成の $x=0.488$ では低温で一定の比率で電荷軌道整列絶縁体状態が完全に発現し、電気抵抗率や磁化の温度依存性でその振る舞いが明らかに現われる。ところが、相境界組成の $x=0.485$ や $x=0.48$ のように、ドーブ量 x が 0.50 から遠ざかると電荷軌道整列絶縁体が試料全体に存在しているのではなく、長距離的な強磁性秩序の中に非常に小さな体積分

率で短距離秩序的な電荷軌道整列秩序が存在するようになる。そのためマクロな縦電気抵抗率 ρ_{xx} や磁化では電荷軌道整列絶縁体の振る舞いはあらわには見えなくなり全体として強磁性金属的な振る舞いを示す。しかし、短距離秩序的な電荷軌道秩序状態が存在しているため、 $10^{-6} \sim 10^{-7} [\Omega\text{cm}]$ という非常に微小な物理量である Hall 抵抗率 ρ_{xy} にはその影響が現われる。典型的な強磁性金属に近い $x=0.45$ にまで組成が遠ざかると、短距離的な電荷軌道秩序は完全に消失し、低温まで完全な強磁性金属になるため ρ_{xy} に抵抗異常が現われなくなったのではないかと考えられる。

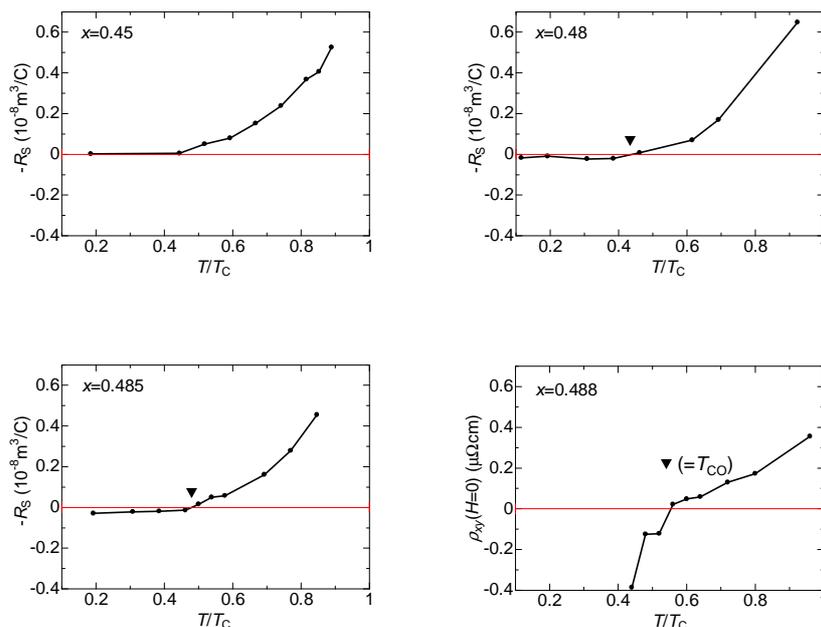


図 5.6: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.45, 0.48, 0.485$) における R_S および $x=0.488$ における $\rho_{xy}(H=0)$ の温度依存性

各組成における正常 Hall 係数 R_H の温度変化を図 5.7 に示す。 $x=0.488$ については T_{CO} 以下では精度よくフィッティングを行うことが出来なかったため T_{CO} 以上の温度のみ示す。 T_C 近傍では温度が低下するにつれて R_H は減少し $T/T_C=0.7$ 前後で最小値をとった。その後、さらに低温になると、徐々に R_H が増加する振る舞いを示した。また、 $x=0.48, 0.485$ において Hall 抵抗率 ρ_{xy} の抵抗異常が表れる温度周辺において特別な変化は見られなかった。これは $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.275 \sim 0.40$) と同様の振る舞いをしている (図 4.12 参照) ことから、電荷整列絶縁体近傍の組成まで近づけて、短距離的に電化整列絶縁相が存在している影響が R_H の温度変化には現われなかったと考えられる。

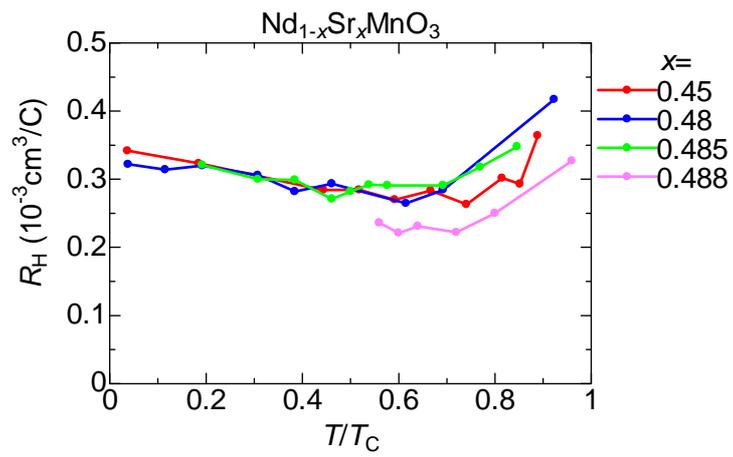


図 5.7: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.45, 0.48, 0.485, 0.488$) における R_H の温度依存性

5.3 本章のまとめ

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ $x=0.50$ 近傍にある電荷軌道整列絶縁相に向かって組成を変化させた場合の縦電気抵抗率 ρ_{xx} と磁化の温度依存性、縦磁気抵抗効果、Hall 抵抗率 ρ_{xy} の磁場依存性および $M-H$ 曲線の温度変化の測定を行った。

- 各組成における各測定結果は表 5.1 のようになった。

測定 \ x	0.45	0.48	0.485	0.488	0.50
$\rho_{xx}-T (H=0)$	典型的金属			電荷軌道整列絶縁体 (COI)	
$M-T (H=0.5T)$	典型的強磁性		強磁性 + 反強磁性	反強磁性	
$\rho_{xx}-H$ (縦磁気抵抗効果)	典型的強磁性金属		磁場ヒステリシス	磁場誘起COI融解	
$\rho_{xy}-H$	抵抗異常なし	抵抗異常 小		抵抗異常 大	

表 5.1: 測定のまとめ

- T_C 直下の温度では、 R_H は電荷軌道整列絶縁体転移点 ($x=0.50$) 近傍まで組成を近づけても符号は変わらず正であった。
- R_H の温度変化では電荷軌道整列絶縁体の影響を観測することは出来なかった。
- ρ_{xy} の抵抗異常が観測された温度で R_S の符号が反転していることがわかった。
- 異常 Hall 効果は T_C 近傍において顕著に見られ、異常 Hall 係数 R_S は T_C において最大値をとり、低温に向かうにつれて減少していった。

低温・低磁場の Hall 抵抗率 ρ_{xy} の抵抗異常や、異常 Hall 係数 R_S の符号反転の結果から $x=0.48$ と $x=0.485$ には縦電気抵抗率 ρ_{xx} の温度依存性、磁化の温度依存性で見られないものの短距離的な電荷軌道整列相が存在していると考えられる。

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

6.1 はじめに

近年、パイロクロア型酸化物などにおいて、non-trivial なスピン構造を持った強磁性金属相における Hall 測定が行われ、その異常 Hall 効果について、スピнкаイラリティーやベリー位相、磁気単極子などのような基礎科学的な観点から注目を集めている [48–51]。また4章および5章では、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の金属-絶縁体転移近傍および電荷軌道整列絶縁体近傍の強磁性金属相における Hall 測定の結果について述べた。3.4.2 節でも説明したように、ペロプスカイト型 Mn 酸化物である $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ や $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の強磁性金属相においては、Hall 抵抗率 ρ_{xy} は (3.16) 式で表わされ、磁場に依存した正常 Hall 項と磁化に依存した異常 Hall 項の足し合わせになり、非線形な振る舞いを示すことが知られている。そして、異常 Hall 項については、局在スピンによるキャリアの散乱の非対称性を起源とした様々な理論が導き出されている。このように、これまでに行われてきた Hall 測定の多くはドーブ量 $x < 0.50$ の強磁性金属相についての測定が多く [19, 20, 35]、 $x > 0.50$ のオーバードープ域の Mn 酸化物についての測定はほとんど行われていない。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ のオーバードープ域に注目すると、強磁性金属以外の様々な磁気秩序や軌道秩序が存在する。そこで本実験ではオーバードープ域の中でも A-type 層状反強磁性金属相 (図 2.12(a) 参照) である $x=0.55$ 、 0.60 の組成について実験を行うことで、 $3d_{x^2-y^2}$ 型軌道整列による影響や磁性の違いによる Hall 抵抗率の振る舞いの変化を調べることを目的とした。

ペロプスカイト型酸化物の多くは、母物質においては強相関効果によって反強磁性 Mott 絶縁体となっているために単純にバンド理論からキャリアの符号を求めることができない。そこで、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ を例にとり、バンド描像の破綻により理解されるキャリアの符号について説明する [52–54]。母物質である La_2CuO_4 は CuO 反結合軌道からなる伝導バンドを半分埋めた状態、いわゆるハーフフィルドになっている。 La^{3+} を Sr^{2+} で置換しホールドーブすると、 $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$ は $\text{Cu}^{2+x}(3d^{9-x})$ となり、Fermi 準位はバンド中央よりやや下に位置することになる (図 6.1 右 (a))。この場合、Cu あたり $(1-x)$ 個すなわち 1cm^3 あたり約 10^{22} 個もの電子が伝導に寄与することになるので、単純に考えると Hall 係数は負であり $R_H = -10^{-4} \text{ cm}^3/\text{C}$ 程度となるはずである。しかしながら、実際の実験では低正孔濃度領域 ($x < 0.25$) において Hall 係数は正と求まっている [52]。単純なバンド理論では説明されない以上のことを説明するために、Ong らによって以下のような考え方が提案された [54]。価数計算から得られる形式的な正孔数と Hall 係数から見積られるキャリア数の一致を額面どおり受け取って、図 6.1 右 (b) の Mott-Hubbard 描像に模式的に示されているように Mott 絶縁体の下部 Hubbard バンドに形式的な正孔が x だけドーブされ

これが伝導を担い、さらに簡単な計算から $R_H \propto 1/x$ という振る舞いを示すというものである。実際に図 6.1 左の $x = 0.25$ に $R_H \propto 1/x$ 的振る舞いを見ることができる。

ところが、実際の実験において $0.25 < x$ で Hall 係数は $R_H \propto 1/x$ という振る舞いからずれてきて、 $0.30 < x$ では Hall 係数は負の値を取る (図 6.1 左)。これはバンド描像あるいは Fermi 液体的な描像から予想される振る舞いと矛盾しない。これらのことをまとめると、ホール濃度を増加させることにより電子相関の効果は弱められ、Mott-Hubbard 描像からバンド描像へ移り変わるというシナリオとなる。

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

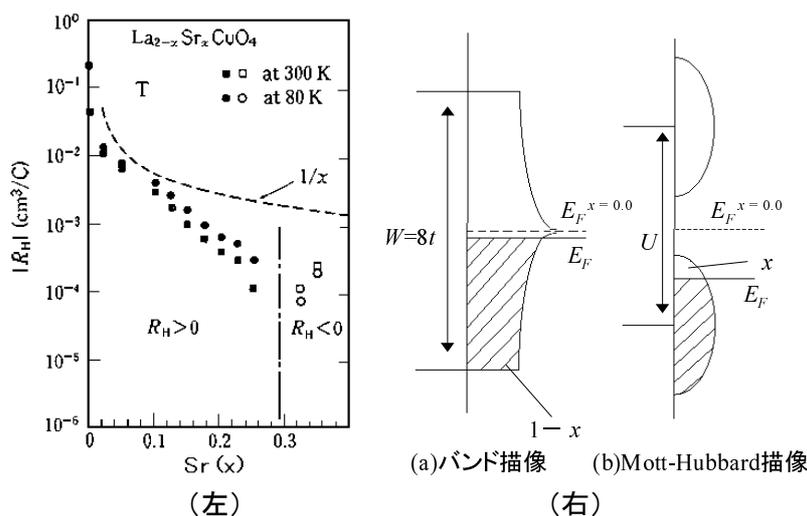


図 6.1: 高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ における正常 Hall 係数の正孔濃度 x 依存性 [52] (左) および $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の電子状態概念図 [53] (右)。右側の概念図の (a) はバンド描像を、(b) は Mott-Hubbard 描像を表している。

6.2 基礎物性

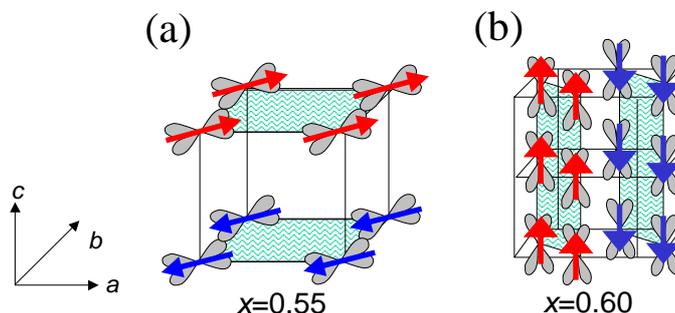


図 6.2: A-type 層状反強磁性相における磁気および軌道秩序 (a) $x=0.55$ (b) $x=0.60$

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

図 6.3 は $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.55$) における磁化、格子定数、電気抵抗率の温度依存性である [55]。電気抵抗率の温度依存性には、 ab 面内方向と c 軸方向には大きな異方性がある

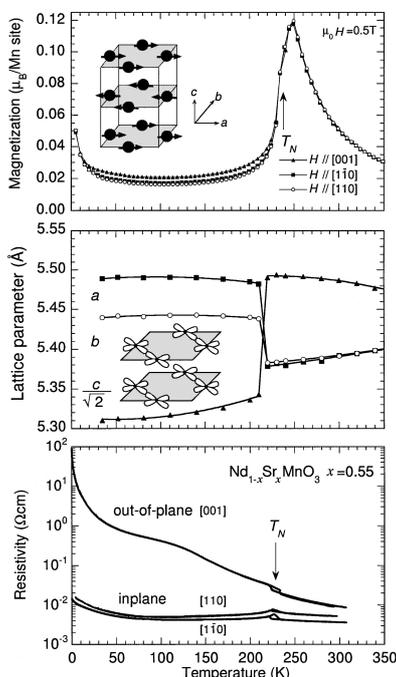


図 6.3: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.55$) における磁化 (上段)、格子定数 (中段)、電気抵抗率 (下段) の温度依存性 [55]

ある (6.3(下段))。 ab 面内の電気抵抗率は金属的であり、 c 軸方向の電気抵抗率は絶縁体

的となっている。また、室温における格子定数は a 軸と b 軸の長さがほぼ等しく、 c 軸に伸びた正方晶となっているが、反強磁性転移温度 (T_N) 以下では軌道整列により e_g 電子が $3d_{x^2-y^2}$ 軌道に入るため、 ab 面が広がって c 軸方向が縮むことにより斜方晶になっている (6.3(中段))。電気抵抗率に異方性が現われるのは、この軌道整列により c 軸方向に電子軌道が伸びなくなり、さらに局在スピンの反強磁性的に結合しているため c 軸方向に電子がホッピングする確率が減少し絶縁体的となり、一方、 ab 面内には $3d_{x^2-y^2}$ 軌道が伸びてさらに強磁性的に結合しているためホッピングしやすくなり金属的となっているためである。Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ 結晶の典型的強磁性金属相では e_g 電子は等方的に広がっているため、電気伝導も 3 次元的であるので、電気抵抗率の異方的振る舞いは観測されない。

このように $x=0.55$ に代表される A-type 層状反強磁性金属は擬 2 次元的な振る舞いを示すことから、Hall 抵抗率にも異方性の影響があると考えられる。そこで、異方性の測定を行うために、背面 Laue 法で決定した結晶軸に沿って試料を切り出して測定を行った。粉末 X 線 Rietveld 解析から求められた Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ 結晶の各組成における室温での格子定数は図 6.4 のようになった。このグラフで示されているとおり、 $x=0.55$ 、 0.60 において室温では a 軸、 b 軸の長さは同じである。従って、 ab 面と c 軸に平行な面の切り出した試料を用いて測定を行った。

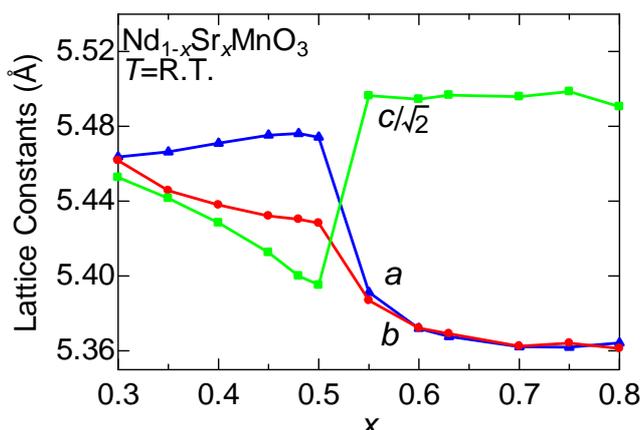


図 6.4: 粉末 X 線 Rietveld 解析から求めた Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ 結晶の各組成における室温での格子定数

まず最初に、Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ の $x=0.55$ および $x=0.60$ において、結晶軸を考慮しないでランダムカットした試料における Hall 抵抗率のこれまでに得られている結果を図 6.5、6.6 に示す [56]。どちらの組成も Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ 結晶の強磁性金属相の結果とは異なる振る舞いを示しているものの、温度や磁場に対して系統的な振る舞いをしていない。例えば $x=0.55$ の 150K や $x=0.60$ の 5K など、ある温度で巨大な ρ_{xy} の振る舞いを示したり、温度や磁場によって符号が入れ替わったりしている。このようにランダムカットの試料では、不規則な振る舞いを示すという結果から考えても、結晶軸に沿って試料を切り出して測定を行う必要があると考えられる。結晶軸に沿って切り出した試料の測定結果を次節で述べる。

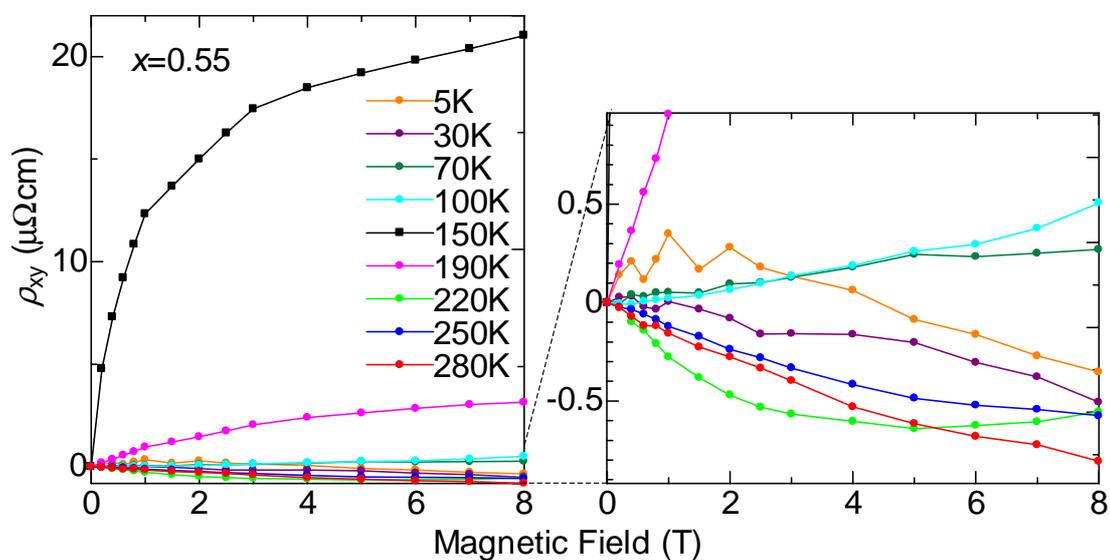


図 6.5: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.55$) のランダムカット試料における Hall 抵抗率の磁場依存性の温度変化 (右図は拡大図) [56]

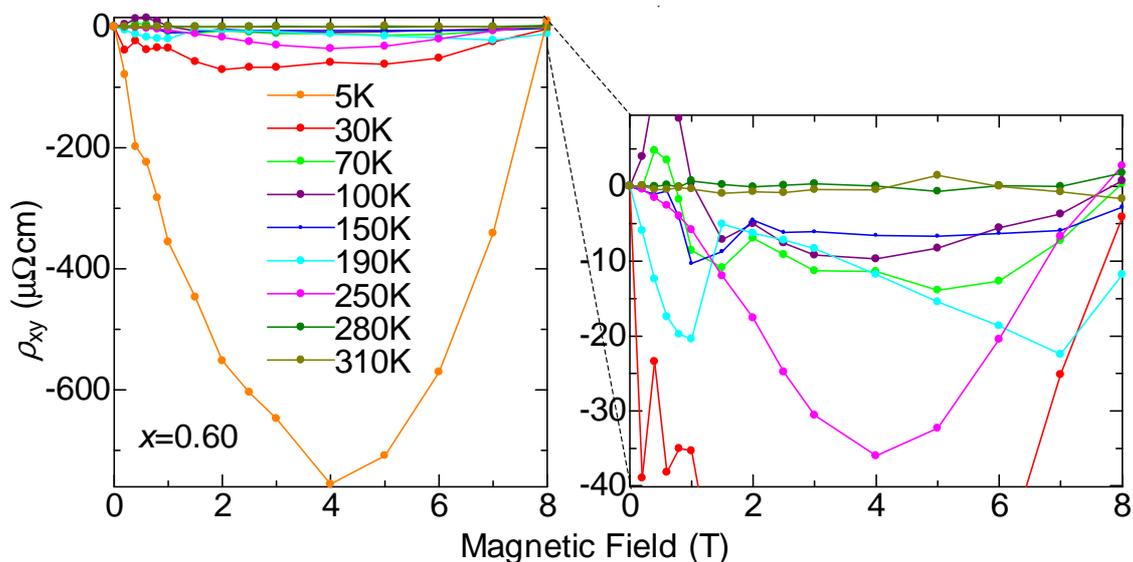


図 6.6: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.60$) のランダムカット試料における Hall 抵抗率の磁場依存性の温度変化 (右図は拡大図) [56]

6.3 実験結果

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

図 6.7、6.8 は本実験で用いた $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.55$) の縦電気抵抗率 ρ_{xx} および磁化の温度依存性のグラフである。 $T_N=220\text{K}$ で反強磁性相転移を起こして磁化が急激に減少する。また、図 6.3(下段) に比べると異方性の絶対値は小さいが、 ab 面内と c 軸方向の抵抗率に比較的大きな異方性 ($\rho_c/\rho_{ab} \approx 10$) が確認された。この異方性を考慮して結晶軸に沿って切り出した試料の Hall 測定を行った。

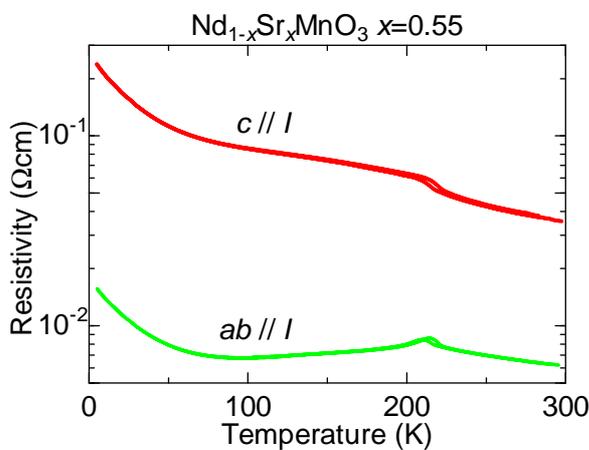


図 6.7: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.55$) における縦電気抵抗率 ρ_{xx} の温度依存性

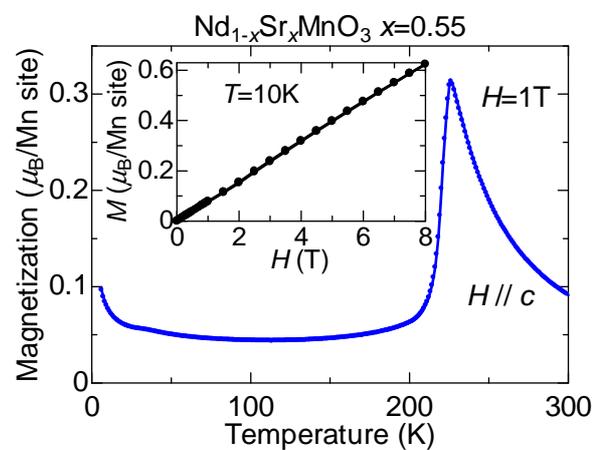


図 6.8: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.55$) における磁化の温度依存性 (挿入図は 10K における M - H 曲線)

図 6.9 は Hall 抵抗率 ρ_{xy} の磁場依存性の温度変化のグラフである。①は ab 面に電流を流し磁場を c 軸方向に印加した場合 ($ab//I, c//H$)、②は電流も磁場も c 軸に対して垂直方向に印加した場合 ($c \perp I, c \perp H$)、③は電流を c 軸方向に流し磁場を c 軸に対して垂直に印加した場合 ($c//I, c \perp H$) の各温度での Hall 抵抗率の磁場依存性のグラフである。結晶軸を考慮しないでランダムカットした試料における結果とは大きく異なった振る舞いを示した。結晶軸を切り出した試料の場合、 $T_N(=220\text{K})$ 以上の常磁性相では低磁場で負の傾きをとり、高磁場でその傾きの絶対値が減少する非線形な振る舞いを示した。これに対し、 T_N 以下の反強磁性相では、全ての温度で磁場に対して、負の傾きをもった線形的振る舞いを示した。この反強磁性相の振る舞いは結晶軸方位に関係なく、どの切り出し方においても確認された。反強磁性相も (3.23) 式のように磁場に依存した正常 Hall 項と、磁化に依存した異常 Hall 項の足し合わせで表わされると仮定すると、図 6.8 挿入図のように反強磁性相では磁化が磁場に対して線形の振る舞いをするため、異常 Hall 項も直線になる。それ故、観測されたように ρ_{xy} の磁場依存性も線形になったのではないかと考えられる。正常 Hall 項も異常 Hall 項も線形ということは、反強磁性相では $M=\chi H$ (χ : 磁化率) であるから (3.23) 式は

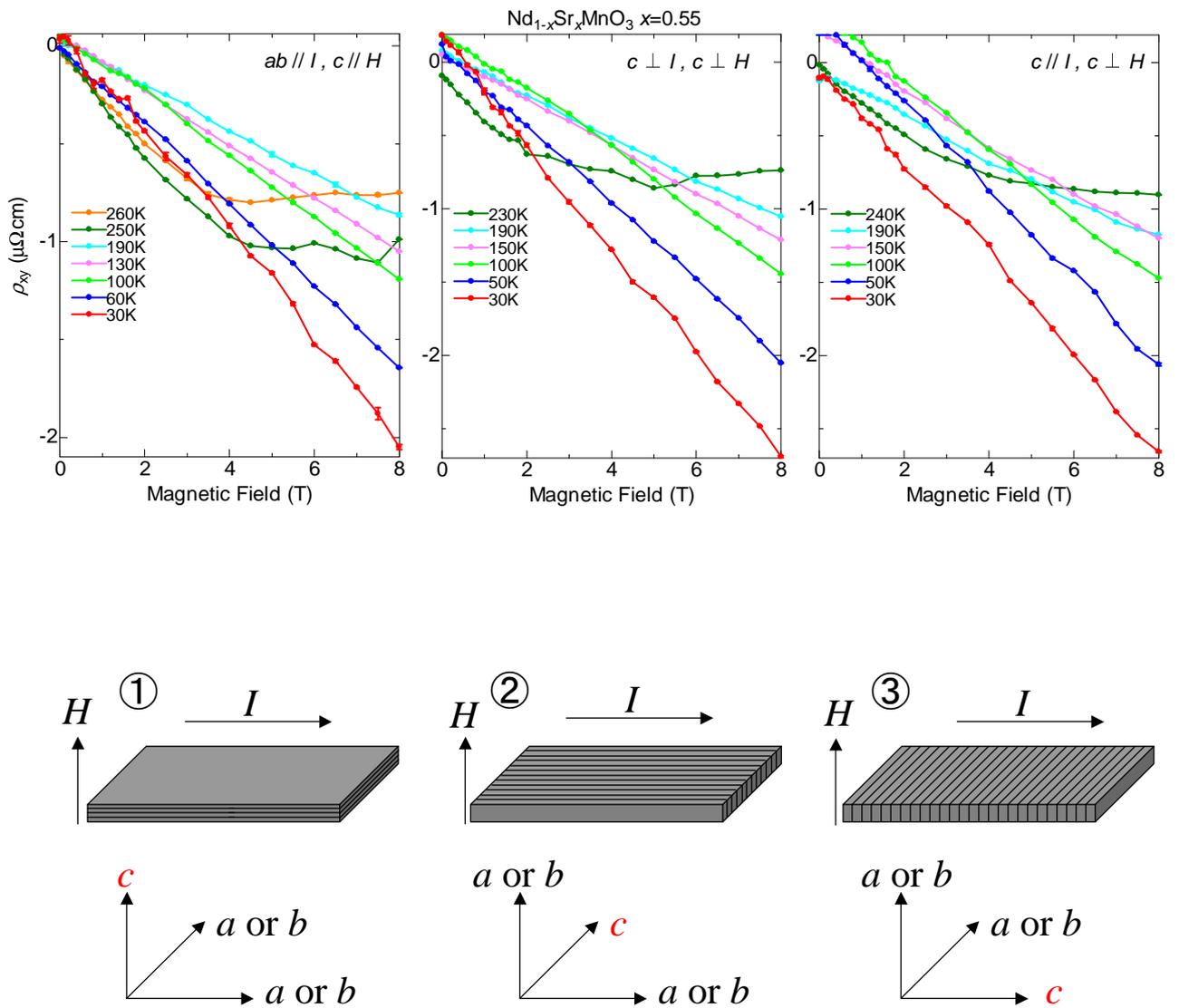


図 6.9: 結晶軸を切り出した $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.55$) における Hall 抵抗率 ρ_{xy} の磁場依存性の温度変化。下の模式図はそれぞれの測定条件を表わし、試料中の線は ab 面 (強磁性面) を表わしている。

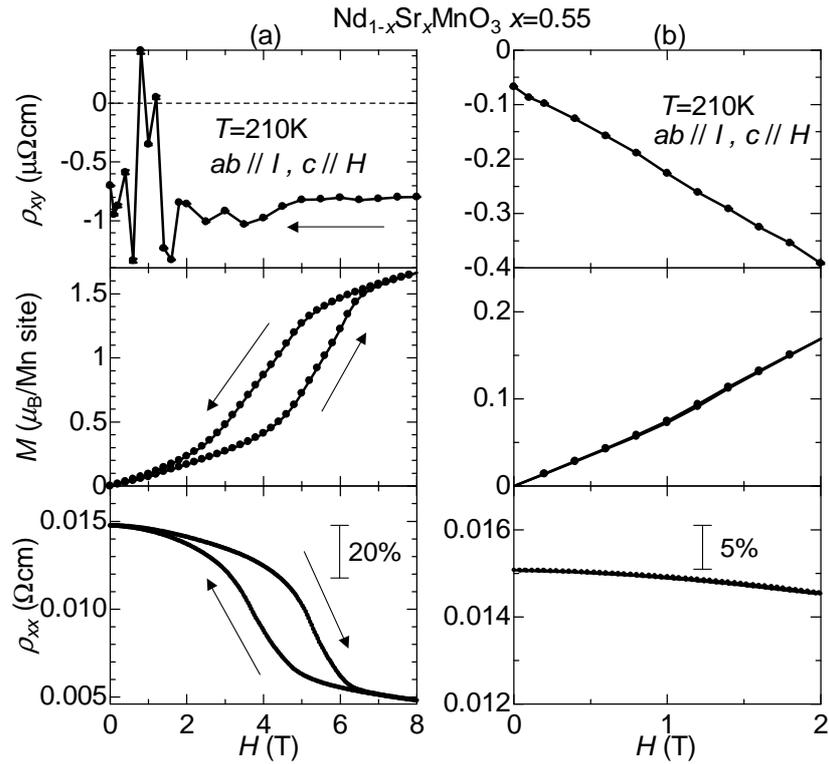


図 6.10: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.55$) の T_N 直下 ($T=210\text{K}$) における ρ_{xy} (上段)、 M (中段)、 ρ_{xx} (下段) の磁場依存性。(a) の ρ_{xy} は高磁場 (8T) まで印加し減磁過程で測定を行い、同様に (b) の ρ_{xy} は低磁場 (2T) まで印加して測定を行った。図 6.9①の配置で測定。

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

となり、2つの成分を独立に分離することが出来なくなる。つまり、図 6.9 のように ρ_{xy} が負の傾きを示しているから、物質中のキャリアは電子であると単純に断定することは出来ない。単純に負の異常 Hall 係数と負の正常 Hall 係数の可能性も考えられるが、負の異常 Hall 係数と正の正常 Hall 係数だが足し合わせると負の傾きをとる、もしくはその逆の可能性も考えられる。しかし、 $x > 0.50$ では Mott-Hubbard 描像でもバンド描像でもキャリアは電子で示されることや、図 4.20 で示したゼーベック係数の測定においても $x=0.55$ では負の値をとることから、正常 Hall 係数は負の値をとり、主たるキャリアは電子であると考えるのが妥当である。

図 6.9①の測定配置で T_N 直下 ($T=210\text{K}$) で磁場を 8T まで印加し減磁過程で Hall 測定を行うと図 6.10(a) 上段のようになり、 ρ_{xy} が低磁場で測定がばらつく抵抗異常が観測された。これは転移点近傍で磁場を印加することによって反強磁性-(弱)強磁性のメタ磁性転移が起こり(図 6.10(a) 中段)、同時に $3d_{x^2-y^2}$ の軌道整列も融解し、その構造相転移により格子が変形する。この一次相転移を反映して縦電気抵抗率 ρ_{xx} もヒステリシスを伴って大きな変化を示している(図 6.10(a) 下段)。Hall 抵抗率 ρ_{xy} はこの格子変位に関して抵抗

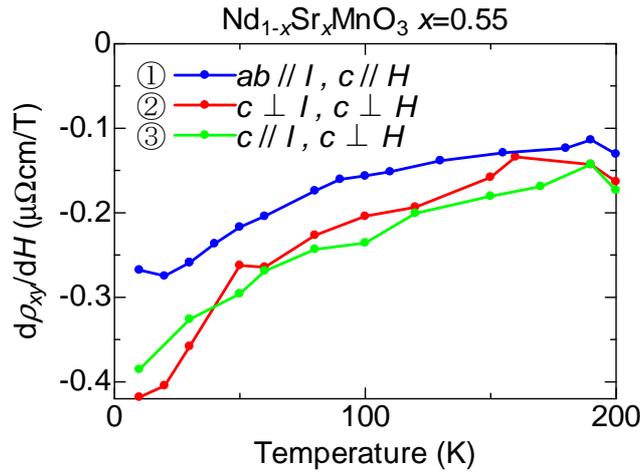


図 6.11: 結晶軸を切り出した $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.55$) における $d\rho_{xy}/dH$ の温度依存性

異常が起きたのではないかと考えられる。そこでメタ磁性転移を起こさない低磁場 (2T) の範囲内で測定した結果が図 6.10(b) である。磁場を 2T まで印加した場合、メタ磁性転移および構造相転移に起因する縦電気抵抗率 ρ_{xx} の転移が確認されず (図 6.10(b)(中段)(下段))、高磁場まで印加したときに見られた ρ_{xy} 抵抗異常が消失した (図 6.10(b)(上段))。このことから構造相転移が Hall 抵抗率 ρ_{xy} に何らかの影響を与えていると考えられる。

反強磁性相における ρ_{xy} の磁場に対する傾き ($d\rho_{xy}/dH$) の温度依存性をそれぞれの測定配置について調べると、図 6.11 のようになった。どの測定配置 (図 6.9 参照) についても T_N から低温にいくに従い、 $d\rho_{xy}/dH$ の絶対値は徐々に増加していく振る舞いを示した。また測定配置の違いによって $d\rho_{xy}/dH$ の絶対値に違いが現われ、 ab 面 (強磁性面) 内に電流を流したとき (①) がどの温度においても $|d\rho_{xy}/dH|$ が一番小さくなった。これは強磁性面に電流を流しているため、3つの試料の中で一番キャリア密度が多いため、正常 Hall 係数 R_H が小さくなったからではないかと考えられる。また、異常 Hall 係数 R_S は Karplus と Luttinger による理論では (3.17) 式で表わされるとしたが、この式では物質内の伝導性が等方的であると仮定している。異方性がある場合には

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

で表わされる (この γ は $(M_S - M)^\gamma$ の γ とは異なる)。つまり ρ_{xx}^2 となるのではなく $\rho_{xx}\rho_{yy}$ になるため、縦電気抵抗率に異方性がある $x=0.55$ では切り出し方によって R_S は変わることになる。強磁性面内に電流を流した試料 (①) では $\rho_{yy} = \rho_{xx}$ となり、どちらも縦電気抵抗率が低いため R_S も小さくなる。他の2つの試料 (②、③) においては ρ_{xx} もしくは ρ_{yy} のどちらか一方が c 軸となり、もう一方が強磁性面内方向になる。 c 軸は絶縁体方向なので縦電気抵抗率が大きくなるため、 R_S も大きくなる。つまり、強磁性面内に電流を流したとき (①) のみ他の2つの場合 (②、③) に比べて R_S が小さくなると思われる。 $d\rho_{xy}/dH$ は (6.1) 式を用い議論したように R_H 、 R_S の両方を含んでいるが、上記の議論より R_H 、 R_S 両方とも①の場合が小さくなると予想され、それは観測された①の $d\rho_{xy}/dH$ の絶対値が小さい結果をよく説明する。

次に R_H および R_S の温度依存性について議論する。先に述べたように正常 Hall 項も異

常 Hall 項も線形であるため独立に分離することは出来ないが、 R_H か R_S のどちらか一方をある値に固定すれば、もう一方の値を求めることが出来る。

極端な例として、 $R_S=0$ として (3.23) 式を用いると、

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

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

$$\rho_{xy} = R_S M \tag{6.4}$$

となり R_S が求められる (実際には有限のキャリアが存在するので $R_H=0$ (すなわち $n=\infty$) となることはない)。それぞれの式から求めた R_H および R_S の温度依存性は図 6.12、6.13 のようになった。図 6.11 の $\frac{d\rho_{xy}}{dH}$ の変化から容易に推察されるとおり、温度減少とともにその絶対値は増加する振る舞いを示した。 R_S の値は $-10^{-7}[\text{m}^3/\text{C}]$ オーダーとなっており、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の強磁性金属相における最大値と比べると 2 桁大きい値を示した。また R_H の値も $-10^{-3}[\text{cm}^3/\text{C}]$ オーダーとなっており、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の強磁性金属相に比べ 1 桁大きい値を示した。 R_H から計算した n の値は 10K において①の試料では $0.12[1/\text{Mn site}]$ 、②の試料では $0.08[1/\text{Mn site}]$ 、③の試料では $0.09[1/\text{Mn site}]$ となった。 $R_S=0$ と仮定したときに得られた値は強磁性相で得られている $1.0[1/\text{Mn site}]$ 近傍からは大きく外れた。これは単純に $R_S=0$ と仮定しているため $R_H(n)$ の最大 (最小) 値を求めていることになるので正確な値を求められていないと考えられる。あるいは 2 次元的な電気伝導をしているので、単純なパラボリックバンドとは異なるため、このキャリア数の求め方が当てはまらない可能性もある。

図 6.12、6.13 で求めた R_H 、 R_S の値は、他方を 0 と仮定しているが、実際は両方の成分が含まれていると考えられる。そこで温度を固定したときの R_H と R_S の可能な組み合わせを示す。図 6.14 は①の試料における 10K での R_H と R_S の組み合わせである。図 6.12、6.13 ではこの直線の両端の値を表わしているだけで、10K においてはこの直線上の R_H と R_S の組み合わせが考えられる。もちろんこれは他の温度や他の測定配置についても同様のことがいえる。

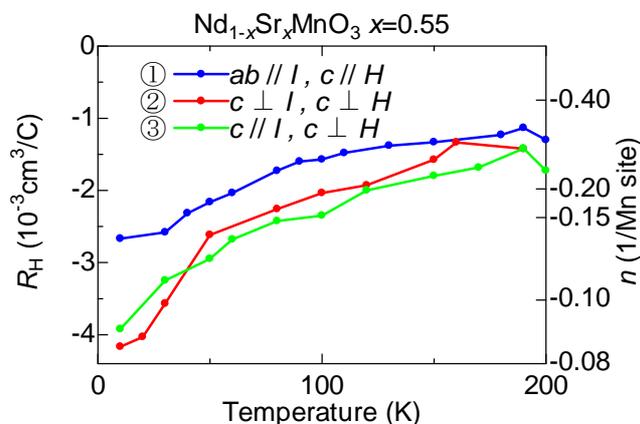


図 6.12: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.55$) における R_H の温度依存性 ($R_S=0$ と仮定)

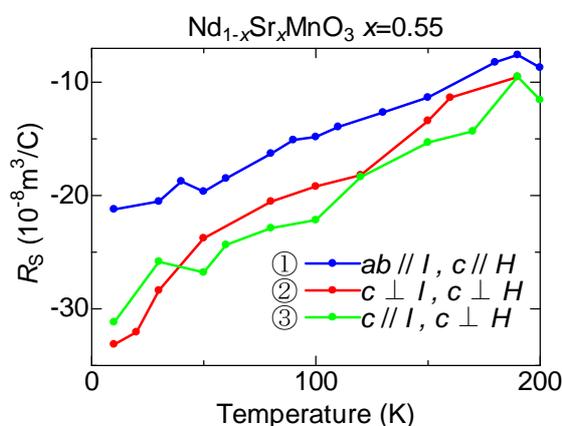


図 6.13: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.55$) における R_S の温度依存性 ($R_H=0$ と仮定)

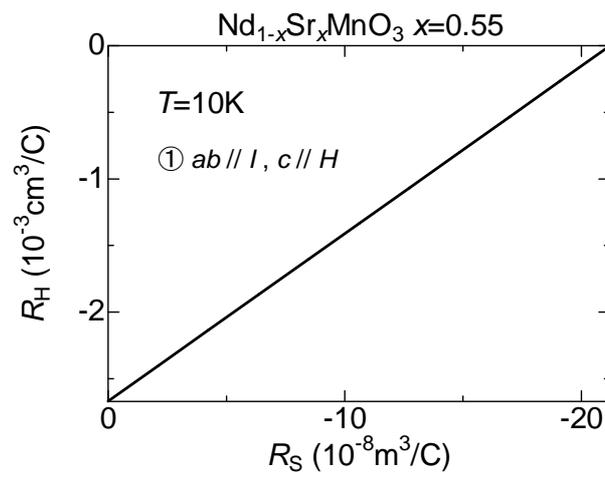


図 6.14: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.55$) の 10K における R_H と R_S の可能な組み合わせ (直線上の組み合わせが可能)

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

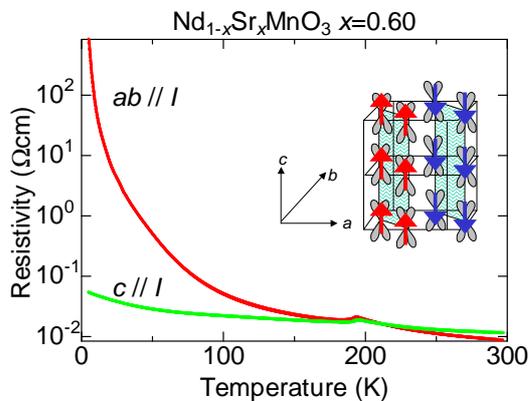


図 6.15: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.60$) における縦電気抵抗率 ρ_{xx} の温度依存性

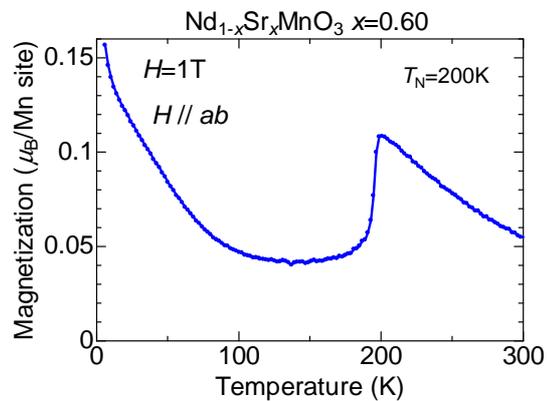


図 6.16: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.60$) における磁化の温度依存性

次に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.60$) の結果を示す。図 6.15、6.16 は縦電気抵抗率 ρ_{xx} および磁化の温度依存性のグラフである。 $x=0.60$ も $x=0.55$ と同様に電気抵抗率に異方性が見られた (図 6.2 および図 6.15 の挿入図に示したとおり $x=0.55$ と比較すると強磁性面が 90° ずれている点に注意)。 ab 面内と c 軸方向の異方性を調べるために、電流および磁場を印加する方向を変えて測定を行ったのだが、絶縁体方向に電流を流した場合 ($ab // I$)、Hall 抵抗率を精度よく測定することが出来なかった。これは電気抵抗率が高すぎたことが原因と思われる。よってここでは強磁性面内 (c 軸方向) に電流を流して Hall 測定を行った場合の結果だけを示す。

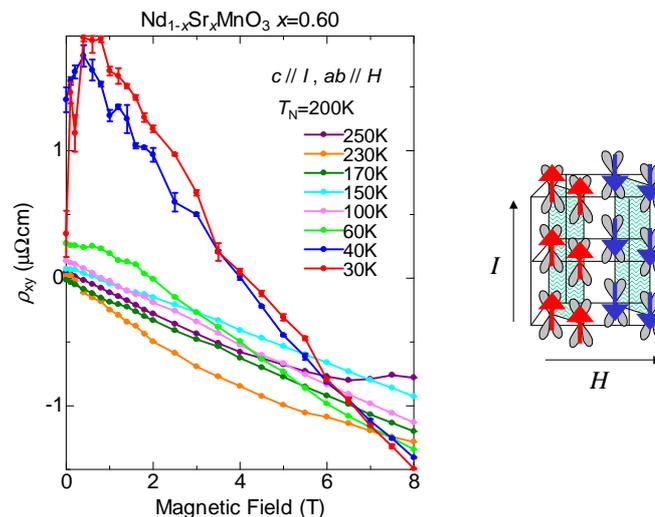


図 6.17: 結晶軸を切り出した $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.60$) における ρ_{xy} の磁場依存性。右は測定配置の模式図。

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

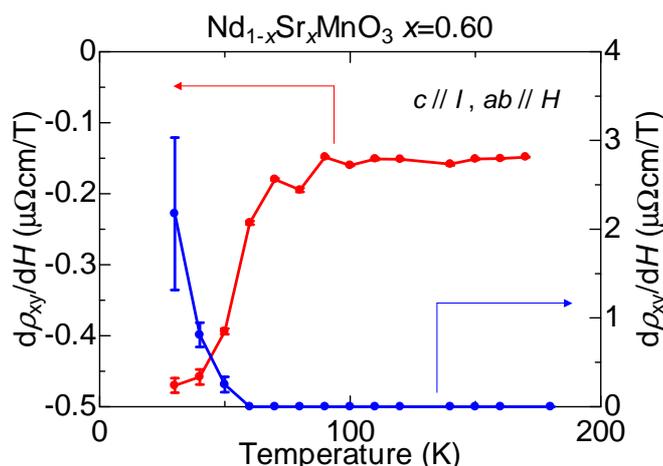


図 6.18: 結晶軸を切り出した $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.60$) における $d\rho_{xy}/dH$ の温度依存性。赤のプロットの 60K 以下の低温においては高磁場の $d\rho_{xy}/dH$ を用いている。青のプロットは低磁場の正の傾きを示す。

率の測定結果が図 6.17 である。 $x=0.55$ と同様に常磁性相では高磁場側で傾きがゆるやかになる曲線を示しており、温度が低下して反強磁性相 ($T_N=200\text{K}$ 以下) になると、負の傾きをもった直線になった。 $x=0.55$ と同様の議論から $x=0.60$ もキャリアは負であると考えられる。しかし、その傾きの温度依存性は、 $x=0.55$ とは異なる振る舞いを示し、 $60\text{K} < T < 200\text{K}$ の範囲では温度に依存せずほぼ一定の値をとった (図 6.18)。そして 60K 以下で低磁場 ($H < 2\text{T}$) と高磁場の傾きが異なり始め、 50K 以下になると、低磁場 ($H < 1\text{T}$) において正のすどい傾きが現われ始めた (図 6.18)。その正の傾きは温度が下がるにつれて大きくなり、それとともにほぼ一定の値をとっていた高磁場 ($1\text{T} < H$) の負の傾きの絶対値も増加していく振る舞いを示した。

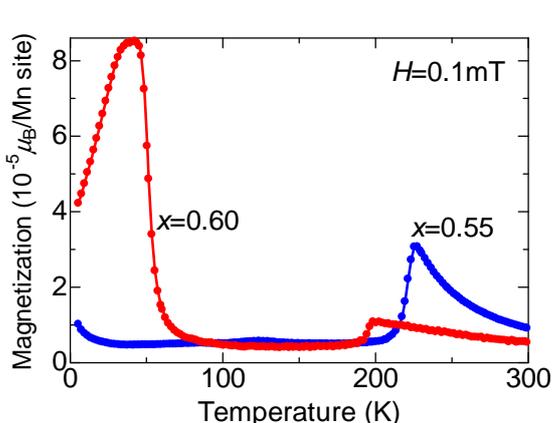


図 6.19: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.55$ 、 0.60) における磁化の温度依存性

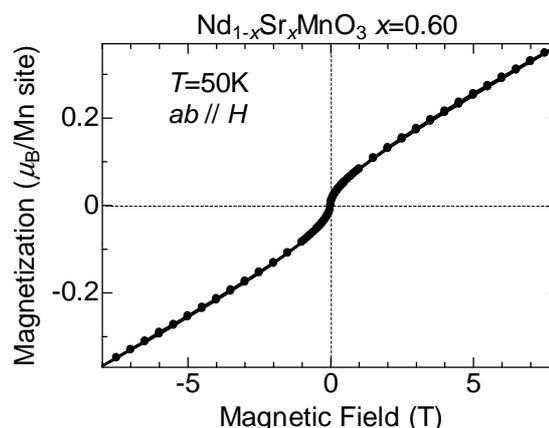


図 6.20: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.60$) の 50K における磁化の磁場依存性

この低温で見られた正の傾きおよび負の傾きの絶対値の増加はスピン構造の変化による

ものと考えられる。図 6.8、6.16 の M - T 曲線から $x=0.55$ 、 0.60 とも低温で磁化が上昇する振る舞いは見られるが、 $x=0.60$ の低磁場での磁化測定を行うと、約 60K で磁化の急激な立ち上がりが観測された (図 6.19)。その 60K 以下の低温において M - H 測定を行うと弱強磁性的な振る舞いが観測された (図 6.20)。この弱強磁性的な振る舞いは $x=0.55$ の低温においては観測されていないため、この弱強磁性転移がキャリアの運動に影響を与えたと考えられる。しかし、典型的な強磁性金属相とは異なり、磁化の急激な立ち上がりに対応する H の値と ρ_{xy} のピークに対応する H の値が一致していないので、組成をもっと細かく変化させた試料を用いるなどさらなる実験が必要である。

$x=0.55$ と同様に $R_H=0$ または $R_S=0$ と仮定することで、温度依存性を求めた結果が図 6.21、6.22 である (低温では高磁場側の直線部分を用いた)。60K まではほぼ一定となっているが、弱強磁性相の出現とともに絶対値が増加して、30K で絶対値が最大となった。30K における R_H および R_S の値を求めると、 $R_H=-4.7 \times 10^{-3}[\text{cm}^3/\text{C}]$ となり $R_H=-60 \times 10^{-8}[\text{m}^3/\text{C}]$ となった。 $x=0.60$ も、典型的な強磁性金属相に比べて R_H 、 R_S ともに大きな値を示し、30K において R_H から求めたキャリア密度 n は $0.07(1/\text{Mn site})$ であった。 $x=0.60$ の n が強磁性金属相に比べ小さな値をとった理由は $x=0.55$ と同様に、 n の最小値を求めているから、もしくは単純なパラボリックバンドとは異なるため、このキャリア数の求め方が当てはまらないのではないかと考えられる。また実際に $R_H=0$ や $R_S=0$ となるとは考えられず、図 6.23 の直線上の組み合わせで、0 から図 6.21、6.22 で求めた R_H および R_S の最大値のあいだの組み合わせをとると考えられる。

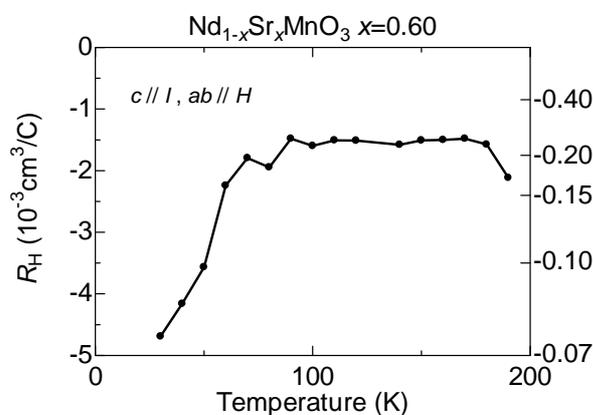


図 6.21: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.60$) における R_H の温度依存性 ($R_S=0$ と仮定)

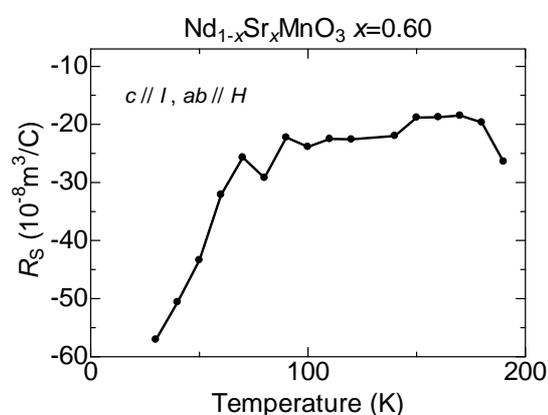


図 6.22: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.60$) における R_S の温度依存性 ($R_H=0$ と仮定)

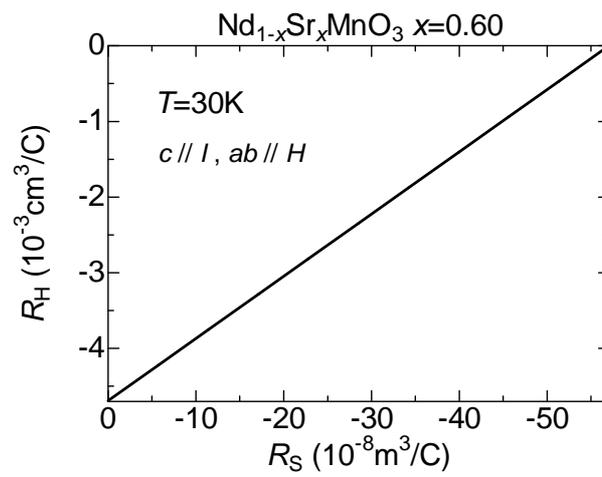


図 6.23: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.60$) の 30K における R_H と R_S の可能な組み合わせ (直線上の組み合わせが可能)

6.4 本章のまとめ

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の A-type 層状反強磁性相 ($x=0.55$, 0.60) において、結晶軸に沿って切り出した試料について縦電気抵抗率 ρ_{xx} と磁化の温度依存性、Hall 抵抗率 ρ_{xy} の磁場依存性および M - H 曲線の温度変化の測定を行った。

- $x=0.55$, 0.60 ともに、結晶軸を考慮しないでランダムカットした試料とは異なり、 ρ_{xy} は負の傾きをもった直線となる系統的な振る舞いを示した。また、その傾きの絶対値は $x=0.55$ では低温にいくに従い徐々に大きくなる振る舞いを示し、 $x=0.60$ では 60K まではほぼ一定で、 60K 以下になると急激に絶対値が増加した。
- $x=0.60$ において 60K 以下で $d\rho_{xy}/dH$ の負の傾きの絶対値が大きくなると同時に、低磁場で正の傾きが現われた。この正の傾きも低温にいくに従い大きくなる振る舞いを示した。この正の傾きおよび高磁場の負の傾きの絶対値が増加する温度で弱強磁性相が現われたため、この弱強磁性相が正の傾きの出現や負の傾きの絶対値の増加に影響を与えていると考えられる。
- 結晶軸に沿って切り出した試料において、電流や磁場を印加する方向を変えて測定すると、負の傾きの絶対値が異なる振る舞いを示した。
- T_N 近傍で磁場を高磁場 (8T) まで印加すると、磁化測定ではメタ磁性転移が観測され、電気抵抗率測定では構造相転移を伴う一次転移が観測され、Hall 測定を行うと ρ_{xy} が低磁場で測定がばらつく抵抗異常が観測された。メタ磁性転移を起こさない低い磁場 (2T) を印加して同様に測定を行うと、抵抗異常は観測されず、 ρ_{xy} は負の傾きを持つ直線となった。このことから高磁場を印加したことによる構造相転移が ρ_{xy} 測定に影響を与えたと考えられる。

$x=0.55$, 0.60 ともに ρ_{xy} の傾きが負の値を示しており、このことは Seebeck 測定によるキャリアの符号と一致していることから、A-type 層状反強磁性相においてはキャリアは電子であると考えられる。しかし、 R_H および R_S の値については一方を 0 と仮定した場合に求めた値であるので実際は幅広い範囲でいろいろな R_H および R_S の組み合わせを取りうる可能性がある。

第7章 本論文のまとめ

7.1 まとめ

ペロブスカイト型 Mn 酸化物である $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の金属-絶縁体転移点 ($x=0.25$) 近傍、電荷軌道整列絶縁体転移点 ($x=0.50$) 近傍および A-type 層状反強磁性相 ($x=0.55$ 、 0.60) について縦電気抵抗率 ρ_{xx} と磁化の温度依存性、縦磁気抵抗効果、Hall 抵抗率 ρ_{xy} の磁場依存性および M - H 曲線の温度変化の測定を行った。

金属-絶縁体転移点近傍 ($x=0.25$ 近傍)

強磁性絶縁体発現のメカニズムが異なるとされている $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ との大きな違いは見受けられず、今回測定した全ての試料において正常 Hall 係数 R_H は正と求められた。しかしその値はこれまではほぼ一定とされていたが、わずかながら温度依存性や組成依存性があることがわかった。温度依存性では T_C でスケールすると、全ての組成において $T/T_C=0.7$ 近傍で R_H が最小値をとる振る舞いを示した。また組成依存性では $x=0.35$ で金属-絶縁体転移点に向かうにつれて R_H は減少していく、つまりキャリア密度 n が増加する振る舞いが観測された。しかし、絶縁体転移点 ($x=0.25$) に向かうにつれて Hall 移動度 μ_H の減少や有効質量 m^* の増大も観測されたため、電荷が動けなくなり絶縁体に転移するのではないかと考えられる。また、 $x=0.35$ では Seebeck 係数と符号が異なることから 2 キャリアモデルの可能性が考えられる。

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

電荷軌道整列絶縁体転移点近傍 ($x=0.50$ 近傍)

$x=0.50$ まで組成を変化させても正常 Hall 係数は正のままであることからキャリアは正孔であると考えられる。縦電気抵抗率 ρ_{xx} からは $x=0.488$ の組成で電荷軌道整列絶縁体転移が確認された。また、 $x=0.48$ 、 0.485 、 0.488 の低温においてホール抵抗率 ρ_{xy} がばらつく抵抗異常が観測され、その温度で R_S を見積もると、符号が反転していることがわかった。これは電荷整列絶縁体相の影響によるものと考えられる。 $x=0.48$ 、 0.485 においては縦電気抵抗率 ρ_{xx} や磁化の温度依存性では典型的な強磁性金属的な振る舞いを示したこと

から、短距離的な電荷整列絶縁体相がこの2つの組成では存在しており、高い精度で測定することができる Hall 抵抗率測定によってその影響を観測したと考えられる。

A-type 層状反強磁性相

結晶軸を考慮せずにランダムカットした試料においては Hall 抵抗率 ρ_{xy} の磁場依存性に規則性は見られなかったが、結晶軸に沿って試料を切り出した試料において ρ_{xy} の磁場依存性は負の傾きをもった直線的な振る舞いを示した。その傾きの絶対値は温度依存性が見られ、 $x=0.55$ においては、 T_N 直下よりも低温のほうが大きくなった。また、電流や磁場を印加する方向にも依存し、電流を強磁性面内に流した場合がどの温度においても絶対値が小さくなる結果となった。また、 $x=0.60$ においては負の傾きの絶対値は 60K までは温度に依存せずほぼ一定の値を示したが、60K 以下で弱強磁性相が出現し、それに伴い ρ_{xy} の低磁場で正の傾きが確認され、高磁場の領域における負の傾きの絶対値も増加した。

7.2 今後の課題

- 0.35 x 0.50 においては正常 Hall 係数と Seebeck 係数の符号が異なっている結果となった。その原因を探るために Hall 測定や Seebeck 測定だけでなく、ネルンスト効果の測定や比熱測定など様々な測定方法でキャリアの振る舞いを調べる。
- $x=0.50$ 近傍の組成について、ホール抵抗率 ρ_{xy} がばらつく抵抗異常という形で電荷軌道整列絶縁体相の影響を観測できたが、もっと定量的な形でその影響を観測できるようにする。
- オーバードープ域の A-type 層状反強磁性相では ρ_{xy} が負の傾きをとったことからキャリアは電子とわかったので、キャリアが正孔から電子に変化する組成を見つける。また有効キャリア密度 n は今回の研究では正確に見積もることが出来なかったので、磁化が磁場に対して非線形になる領域についてさらに詳しく研究を行い有効キャリア密度 n を正確に見積もる。さらに C-type 鎖状反強磁性相についても同様の測定を行い、強磁性金属相や A-type 層状反強磁性層の結果と比較を行う。

参考文献

- [1] H. Jonker and J. H. van Santen, *Physica* **16**, 337 (1950).
- [2] E. O. Wollan and W. C. Koehler, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).
- [3] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys.* **B 64**, 189 (1986).
- [4] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B 51**, 14103 (1995).
- [5] Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Nature (London)* **380**, 141 (1996).
- [6] T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K. Takahashi, K. Ishizaka, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B 68**, 060403(R) (2003).
- [7] 日本化学会, 季刊化学総説 ペロブスカイト関連化合物 機能の宝庫, 学会出版センター.
- [8] 十倉好紀, さまざまな物質系 1 強相関電子と酸化物, 岩波書店.
- [9] J. B. Torrance, P. Lacorre, and A. I. Nazzari, *Phys. Rev.* **B 45**, 8209 (1992).
- [10] C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- [11] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
- [12] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 87 (1958).
- [13] 朝光敦, 沖本洋一, 十倉好紀, *固体物理* **32**, 258 (1997).
- [14] H. Kawano, R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4253 (1997).
- [15] 小玉修平, 修士論文, 上智大学 (2004).
- [16] 梶本亮一, 博士論文, 東京大学 (1999).
- [17] Y. Murakami, J. P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, I. Koyama, M. Tanaka, H. Kawata, T. Arima, Y. Tokura, K. Hirota, and Y. Endoh, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 582 (1998).
- [18] 桑原英樹, アトムテクノロジーへの挑戦 2, 日経 BP 社.
- [19] 川崎隆一, 修士論文, 上智大学 (2001).

- [20] H. Kuwahara, R. Kawasaki, Y. Hirobe, S. Kodama, and A. Kakishima, *J. Appl. Phys.* **93**, 7367 (2003).
- [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] X線回折ハンドブック, リガク株式会社.
- [23] 中井泉, 泉富士夫, 粉末 X線解析の実際 リートベルト法入門, 朝倉書店.
- [24] R. A. Young, *The Rietveld Method*, Oxford Univ. Press, Oxford Chap.1 (1993).
- [25] 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.
- [26] 物理学辞典編集委員会 編, 物理学辞典, 培風館.
- [27] 平原栄治 編, 磁性体ハンドブック p950, 朝倉書店.
- [28] R. Karplus and J. M. Luttinger, *Phys. Rev.* **95**, 1154 (1954).
- [29] J. Kondo, *Progr. Theor. Phys. (Kyoto)* **27**, 772 (1962).
- [30] 太田恵造, 磁気工学の基礎, 共立出版.
- [31] 小林 俊一, 物性測定の進歩 II, 丸善株式会社.
- [32] Y. Hirobe, Y. Ashikawa, R. kawasaki, K. Noda, D. Akahoshi, and H. Kuwahara, *Solid State Communications* **137**, 191 (2006).
- [33] 芦川靖洋, 修士論文, 上智大学 (2002).
- [34] K. Oda, S. Yoshii, Y. Yasui, M. Ito, T. Ido, Y. Ohno, Y. Kobayashi, and M. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 2999 (2001).
- [35] A. Asamitsu, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B 58**, 47 (1998).
- [36] H. Nojiri, K. Kaneko, M. Motokawa, K. Hirota, Y. Endoh, and K. Takahashi, *Phys. Rev.* **B 60**, 4142 (1999).
- [37] 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).
- [38] J. Smit, *Physica* **21**, 877 (1955).
- [39] L. Berger, *Phys. Rev.* **B2**, 4559 (1970).
- [40] 上田和夫, 大貫惇睦, 重い電子系の物理, 裳華房.
- [41] K. Kadowaki and S. B. Woods, *Solid State Commun.* **58**, 507 (1986).
- [42] T. Okuda, Y. Tomioka, A. Asamitsu, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B 61**, 8009 (2000).

- [43] 佐藤智則, (private communication).
- [44] H. Kuwahara, Y. Hirobe, J. Nagayama, S. Kodama, and A. Kakishima, *J. Magn. Magn. Mater.* **272**, e1393 (2004).
- [45] 柿島彩, 修士論文, 上智大学 (2003).
- [46] Peter Grosse 著, 金原稔 訳, *電子物性の基礎* p77, オーム社.
- [47] 大貫惇睦 編, *物性物理学* p62, 朝倉書店.
- [48] Wei-Li Lee, S. Watauchi, V. L. Miller, R. J. Cava, and N. P. Ong, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 226601 (2004).
- [49] Z. Fang, N. Nagaosa, Kei S. Takahashi, A. Asamitsu, R. Mathieu, T. Ogasawara, H. Yamada, M. Kawasaki, Y. Tokura, and K. Terakura, *Science* **302**, 92 (2003).
- [50] Y. Taguchi, Y. Oohara, H. Yoshizawa, N. Nagaosa, and Y. Tokura, *Science* **291**, 2573 (2001).
- [51] J. Ye, Y. B. Kim, A. J. Millis, B. I. Shraiman, P. Majumdar, and Z. Tesanovic, *Phys. Rev. Lett* **83**, 3737 (1999).
- [52] T. Nishikawa, J. Takeda, and M. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 1441 (1994).
- [53] 高木英典, *固体物理* **25**, 736 (1990).
- [54] N. P. Ong, Z. Z. Wang, J. Clayhold, J. M. Tarascon, L. H. Greene, and W. R. McKinnon, *Phys. Rev. B* **35**, 8807 (1987).
- [55] H. Kuwahara, T. Okuda, Y. Tomioka, A. Asamitsu, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4316 (1999).
- [56] 川崎隆一, (private communication).
- [57] H. Kuwahara, M. Nakahara, Y. Hirobe, K. Noda, and D. Akahoshi, *AIP Conference Proceedings* (in press).

謝辞

本研究を遂行するにあたって、いろいろな方々に大変お世話になりました。

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

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

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

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

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

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

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

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

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