

2006年度修士論文

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の x^2-y^2 , $3z^2-r^2$ 型
軌道秩序相境界における巨大応答

理工学研究科 物理学専攻

博士前期課程

物質科学研究室

B0576007 畠山良太

平成 19 年 4 月 2 日

目次

第1章	序論	1
1.1	緒言	1
1.2	本論文の構成	2
第2章	研究背景	3
2.1	緒言	3
2.2	結晶構造	5
2.2.1	ペロブスカイト型構造	5
2.2.2	結晶場中での d 電子軌道	6
2.3	交換相互作用	7
2.4	電子相制御法	11
2.4.1	B サイト価数 (ホールドープ量) 制御	11
2.4.2	一電子バンド幅制御	12
2.4.3	乱れの制御	14
2.5	超巨大磁気抵抗効果 (CMR 効果)	16
2.5.1	CMR 効果の起源	16
2.5.2	秩序相の揺らぎに起因する散漫散乱	18
2.6	$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の軌道秩序とその電子物性	19
2.7	本研究の目的	25
第3章	実験方法	27
3.1	単結晶作製	27
3.1.1	焼結棒の作製	27
3.1.2	単結晶育成	28
3.1.3	アニール	29
3.2	結晶性評価	30
3.3	物性測定	32
3.3.1	電気抵抗率測定	32
3.3.2	磁化測定	32
3.3.3	比熱測定	33
第4章	$3z^2-r^2$, x^2-y^2 型軌道秩序相における物性	35
4.1	緒言	35
4.2	$3z^2-r^2$ 型軌道秩序相	36
4.2.1	相境界近傍での磁化の増大	36

4.2.2	電気抵抗率と磁気抵抗効果	39
4.2.3	電気抵抗率の磁場依存性	40
4.3	x^2 - y^2 型軌道秩序相	41
4.3.1	緒言	41
4.3.2	磁化のホールドープ量 x 依存性	41
4.3.3	電気抵抗率と磁気抵抗効果	44
4.4	反強磁性二段転移	46
4.5	本章のまとめ	48
第 5 章	$3z^2-r^2$, x^2-y^2 型軌道秩序相境界における巨大応答	52
5.1	緒言	52
5.2	強磁性相関	52
5.3	透過型電子顕微鏡法による結晶構造観察	56
5.4	$3z^2-r^2$, x^2-y^2 軌道秩序の揺らぎの効果	59
5.5	$3z^2-r^2$, x^2-y^2 型軌道秩序相境界 ($x=0.625$) でのバンド幅制御	60
5.6	本章のまとめ	65
第 6 章	本論文のまとめ	67
6.1	まとめ	67
6.2	今後の課題	69
	引用文献	71
	謝辞	75

第1章 序論

1.1 緒言

20世紀初頭の物理学においては、低温での物理学はそれほど注目されていなかった。というのも、熱力学第3法則(1906年)が研究者の間で知られており、それによれば温度が低くなるに従い(0Kに近づくにつれ)物質の性質は次第に変化しなくなると見なされていたためである[1]。ところが1911年、液体ヘリウムの液化(1908年)に成功していたカマリン・オネスは、4.2Kにおいて水銀の電気抵抗に劇的な減少を観測した。これがかの有名な超伝導の発見である。

この例のように、意外なところに人間のイマジネーションを越えた物理学が隠されている。人々を驚かせる意外な、そして偉大な発見は物理学に新展開を施すが、そのような発見は研究者たちにさほど注目されていない分野・物質からなされることが近年では多く見受けられる。高温超伝導体や本研究の対象物質であるペロブスカイト型Mn酸化物がその好例である。

さて、本研究の対象物質であるペロブスカイト型Mn酸化物 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ においては、その興味深い性質からすでに多くの研究・報告がなされている。本研究が今回注目するのは、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の高ホールドープ領域に存在する二つの軌道秩序相が競合する相境界とその近傍である。両相はそれぞれ特徴的なスピン・軌道秩序を持ち、本論文のテーマにある「巨大応答」を示す特異な現象の発現を期待できる。しかしながら本研究の対象とする領域は、ペロブスカイト型Mn酸化物の中では研究例がさほどない。この領域には、はじめに述べたように注目されていない領域だからこそ存在する何かがあるかもしれない。本論文でこれから説明する相境界および軌道秩序の研究は基礎物理的および工学的な面で重要な研究対象である。本研究が強相関電子系の理解に一步でも近づき、工学的応用へとつながるものであれば幸いである。

1.2 本論文の構成

本論文の構成は以下のようになっている。

- 第2章では、ペロブスカイト型 Mn 酸化物に観測される超巨大磁気抵抗 (CMR) 効果発見までの流れを説明し、ペロブスカイト型 Mn 酸化物の電子物性について説明してから CMR 効果の起源に迫り、最後に本研究が対象とする $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の電子物性と、本研究の目的について説明する。
- 第3章では本研究で用いた実験方法について説明する。特に単結晶試料作製を詳述する。
- 第4章ではまず実験から得られた軌道・磁気・電子相図を示し、高ドーピング領域 ($0.52 \leq x$) に存在する $3z^2-r^2$ 軌道秩序相と x^2-y^2 軌道秩序相の物性について具体的な実験結果を示しながら説明し、確かに相境界 ($x=0.625$) が両相の間に存在することを示す。
- 第5章では相境界付近における軌道秩序相の競合が見せる強磁性相関と磁気抵抗効果の起源について、さらに詳細な実験結果を示しながら説明する。
- 第6章では本研究で得られた知識と考察をまとめ、より発展的な課題について説明する。

第2章 研究背景

2.1 緒言

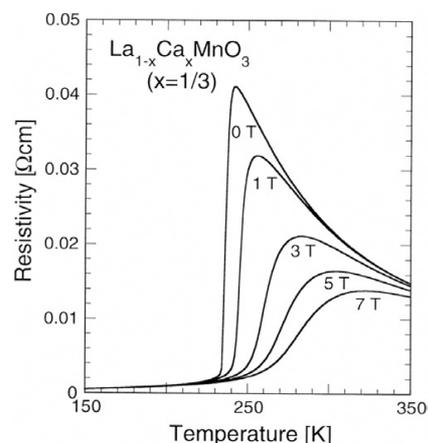
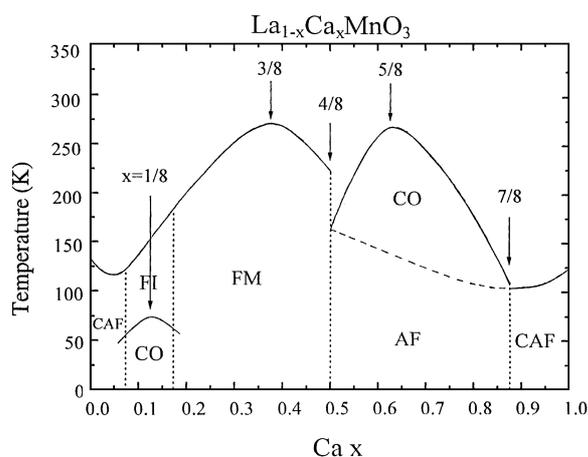


図 2.1 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 結晶の電子相図 [8]。図 2.2 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3(x=1/3)$ における一定磁場下での電気抵抗率の温度依存性 [19]。
FM:強磁性金属、FI:強磁性絶縁体、AF:反強磁性体、CAF:スピんキヤント反強磁性体、CO:電荷・軌道秩序相。

ペロブスカイト型 Mn 酸化物の研究は古く、混晶系物質 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ が強磁性金属相、および特異な電荷・スピン・軌道秩序相を持つことが1950年代から知られていた [2,3]。研究当初は二つの反強磁性体 $\text{LaMnO}_3(x=0)$ と $\text{CaMnO}_3(x=1)$ の混晶系からなぜ強磁性金属 ($0.3 \leq x \leq 0.5$) が発生するかについて疑問が持たれたが、Zener や De Gennes らにより理論的考察がなされ、二重交換相互作用による強磁性金属相の発現機構が提唱された [4-7]。

図 2.1 に、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 結晶の電子相図を示す [8]。 $0 \leq x \leq 0.075$ では、スピんキヤント反強磁性相 (CAF)、 $0.075 \leq x \leq 0.175$ で強磁性絶縁体相 (FI) が現れ、ホールドープ量 x の増加に伴い強磁性転移温度は150K 近傍まで上昇する。 $0.175 \leq x < 0.5$ では強磁性金属相 (FM) が支配的であり、 $x=3/8$ で最も強磁性転移温度が高くなる。 $0.5 \leq x$ で電荷・軌道秩序相 (CO) と反強磁性相 (AF) が現れ、電荷・軌道秩序相は $x=5/8$ で最も安定化される。さらにドープしていくと、 $7/8 \leq x$ で再びスピんキヤント反強磁性相が安定化される。

ペロブスカイト型 Mn 酸化物の興味深い現象は、これらの電子相同士が競合する臨界点付近で起こる。その代表例に、磁場の印加により電気抵抗率が数桁にわたって減少する超巨大磁気抵抗 (CMR: Colossal Magneto-Resistance) 効果¹がある。ペロブスカイト型 Mn 酸化

¹colossal は俗語で giant と同義語であるが、それまでの巨大磁気抵抗効果 (Giant Magneto-Resistance effect) の磁気抵抗値より大きい(約 2 桁以上の抵抗値変化) という意味で使われている。両者を区別する明確な定義はない。

物における巨大磁気抵抗効果の最初の研究報告は、1969年 Searle らによる (La,Pb)MnO₃ 結晶におけるものである [9]。1986年の高温超伝導体発見 [10] を契機にペロブスカイト型酸化物が再び見直され²、その後の集中的研究によって、(La,Pb)MnO₃ 結晶を凌ぐ数桁に及ぶ磁気抵抗効果を示す Mn 酸化物が数多く報告されるようになった [11–18]。

図 2.2 に La_{1-x}Ca_xMnO₃ ($x=1/3$) の一定磁場下における電気抵抗率の温度依存性を示す [19]。図 2.1 の相図に示したように、 $x=1/3$ においては約 250K で強磁性金属相へと転移する。零磁場における電気抵抗率の温度変化では、強磁性転移温度以上で半導体的挙動を示すが、強磁性転移と同時に電気抵抗率が急激に減少し金属的挙動を示す。これに磁場を印加すると、強磁性転移温度近傍において電気抵抗率の著しい減少が見られ、これを超巨大磁気抵抗効果と呼んでいる。

超巨大磁気抵抗効果は、結晶中の電子がクーロン斥力による強い相関により、かろうじて動き回ることができる悪い金属 (bad metal) 中で、磁性 (スピン)・伝導性 (電荷)・格子 (軌道) の結合が顕著に現れる特別な系 (強相関電子系) で起こる。超巨大磁気抵抗効果は二重交換相互作用モデルのみでは説明不可能であり、この起源については反強磁性電荷・軌道秩序絶縁体相や強磁性金属相の秩序相揺らぎや、磁場誘起の相転移に起因すると考えられている。

近年の躍進的な研究により、ペロブスカイト型 Mn 酸化物において観測される電気伝導や磁化の異方性や CMR 効果には、軌道の秩序状態が絡んでおり、Mn 酸化物の電子物性はまさに軌道の自由度により支配されていると広く考えられるようになってきた。電子軌道物理の研究は、CMR 効果の起源解明だけでなく強相関電子系全体の研究においても重要であるといえる。

²高温超伝導発見の背景には、結晶構造 (ペロブスカイト型類縁構造) に起因する強い異方性と、電子間の強い相互作用が絡み合う。このため同様の効果がその他の遷移金属酸化物に見られると期待された。

2.2 結晶構造

2.2.1 ペロブスカイト型構造

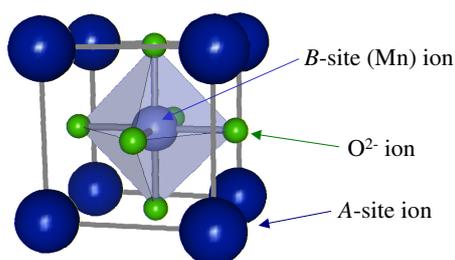


図 2.3 単純ペロブスカイト型構造
(立方晶 $Pm\bar{3}m$)。

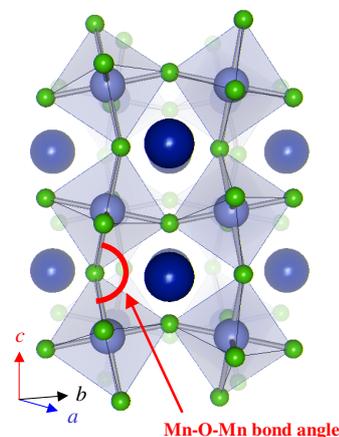


図 2.4 歪んだペロブスカイト型構造
(斜方晶 $Pbnm$)。

CMR 効果を示す Mn 酸化物は一般にペロブスカイト型構造を持つ。ペロブスカイト型酸化物は、一般式 ABO_3 (A, B :陽イオン、 O :酸素陰イオン) で記述され、 A, B サイトを占有する元素の組み合わせによって、Mott 絶縁体、強誘電体、強磁性金属、超伝導体など多様な状態を示す。図 2.3 に理想的な (単純立方晶) ペロブスカイト型構造を示す。立方体の各頂点の A サイトは希土類元素やアルカリ土類元素が占有し、体心の B サイトは $3d, 4d$ 遷移金属元素などが占有する。6 個の O^{2-} が B サイトを囲んで BO_6 正八面体を形成し、各 BO_6 八面体が頂点の O^{2-} を共有して 3 次元的なネットワークを形成する。このとき、理想的な立方晶ペロブスカイト構造をとるものは一部で、大部分のペロブスカイト型酸化物は立方晶から歪んだ斜方晶構造をとる (図 2.4)。この結晶構造を決定するパラメータは、許容因子 (tolerance factor) f と呼ばれ、以下のように定義される。

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

ここで $\langle r_A \rangle$ は A サイトの平均イオン半径、 $\langle r_B \rangle$ は B サイトの平均イオン半径、 r_O は O^{2-} のイオン半径を表す。

A, B の元素の組み合わせにより、 f の値は 0.7 から 1.0 までの間で変化する。 $f=1.0$ では立方晶構造を持つが、 f の値が小さくなる ($f < 1$) と結晶格子が歪んでいく。 $0.96 < f < 1$ では菱面体晶構造をとり、 $f < 0.96$ では斜方晶構造をとる。結晶格子の歪みが大きくなるに従って $B-O-B$ の結合角は 180° から減少し、その結果、 B サイトの電子が隣りのサイトへ飛び移る確率も減少する。この結合角の変化を利用することでバンド幅制御が可能である。また、 A サイトに 2 価、3 価のイオンを適当に組み合わせることで、 B サイトの平均価数制御 (ホールドーピング制御) が可能である。バンド幅制御、ホールドーピング制御に

については2.4節で詳述する。ペロブスカイト型 Mn 酸化物は化学的固溶に対して堅牢であるため柔軟で幅広い元素置換が可能であり、物性制御が容易である。

2.2.2 結晶場中での d 電子軌道

ペロブスカイト型 Mn 酸化物においては、 B サイトを占有する Mn 原子の $3d$ 電子が電気伝導や磁性に深く関与している。図 2.5 のように、孤立した Mn 原子の $3d$ 軌道は 5 重に縮退しており、スピンの自由度まで考慮に入れると $3d$ 軌道に最大 10 個の電子を収容できる。ペロブスカイト型構造においては、Mn 原子が 6 個の酸素原子に取り囲まれ、 MnO_6 八面体を形成している。Mn 原子は酸素原子から立方対称のポテンシャル (結晶場) の影響を受けることによって $3d$ 軌道の縮退が解け、二重縮退した $e_g(x^2-y^2, 3z^2-r^2)$ 軌道と三重

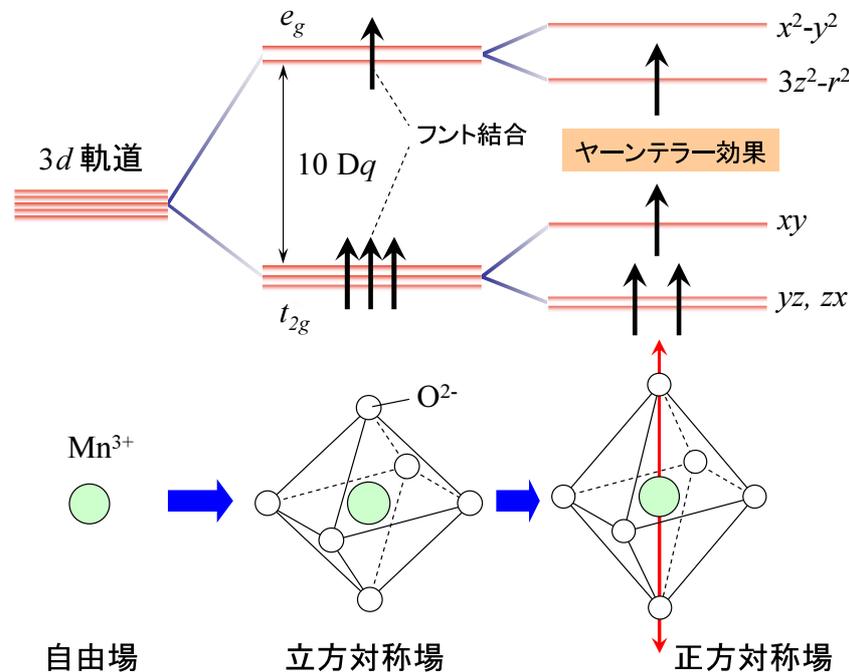


図 2.5 $\text{Mn}^{3+}(3d^4)$ の $3d$ 軌道の電子状態の概略図。結晶場の影響で $3d$ 軌道の縮退が解け、フント結合により高スピン状態を取る。ヤーンテラー効果により縮退が解け、立方晶 ($a=b=c$) から正方晶 ($a=b < c$) へと格子は変化する。

縮退した $t_{2g}(xy, yz, zx)$ 軌道に分裂する。 e_g は点群の既約表現 E_g (2重縮退) についての記号であり、同様に t_{2g} は既約表現 T_{2g} (3重縮退) についての記号である。軌道の配置と格子は点群によって簡潔に表されている。

e_g 軌道は O^{2-} 方向に伸びているため、 O^{2-} の $2p$ 電子とのクーロン相互作用による影響が強く軌道のエネルギー準位は高くなる。一方、 O^{2-} の隙間に伸びた t_{2g} 軌道は、クーロン相互作用の影響は小さく、 e_g 軌道よりもエネルギー準位は低くなる。このため e_g 軌道と t_{2g} 軌道で $10Dq$ のエネルギーギャップが生じる [20–22]。ここで $10Dq$ は近似計算によ

り見積もられたエネルギー差で、 D は点電荷の大きさに比例する量、 q は d 軌道の波動関数の広がりを表す。Mn 系において $10Dq$ は、大体 $1 \sim 2\text{eV}$ の値を示す。Mn³⁺ の $3d$ 電子のフント結合エネルギーは結晶場分裂幅 $10Dq$ よりも大きく、フント則に従って全スピンの数が最大となるようにスピンの向きを揃えて各軌道に分配され、その結果エネルギーの高い e_g 軌道に電子が 1 個入った配置をとる。

さらに、フント則の強い系において e_g 軌道に奇数個の電子が存在するとき、結晶は自発的に歪んで (図 2.5 において八面体の頂点に位置する酸素は z 方向に伸びて正方対称場を作る。) 対称性を下げることで軌道の縮退を取り去る (ヤーンテラー効果)。ヤーンテラー効果は格子の歪みによるエネルギー上昇よりも、軌道縮退の分裂による軌道エネルギー低下の効果が大きいときに発現する。ヤーンテラー効果は d^4 と d^9 の場合に顕著に現れる。

2.3 交換相互作用

Mn の $3d$ 電子が集団を形成すると結晶中の隣接およびその周辺の Mn 電子からのクーロン斥力や電子スピン間の交換相互作用が働き、軌道秩序および磁気秩序が形成される。

本節ではペロブスカイト型 Mn 酸化物の多様な軌道・磁気秩序相の発現を説明するために必要なスピン間相互作用の概念を、実例を用いて説明する。

超交換相互作用の磁性への効果

超交換相互作用とは、酸素などの陰イオンの p 電子軌道との混成を媒介することで、金属の局在スピン間に働く磁気的な相互作用である。最初は Kramers により提案され、その後 Anderson が Kramers の理論を展開し、Kanamori らによってより詳細に、実際の磁性体に適用できる形で示された [23–26]。超交換相互作用は、関与する磁性原子と非磁性原子の配置 (直線上に並ぶか直角に並ぶか等) や軌道の対称性 (隣接する軌道の直交性など) に依存することが知られているが、ここでは深く立ち入らず、ペロブスカイト型 Mn 酸化物の母物質 AMnO_3 で観測される磁性について超交換相互作用の概念を用いて簡潔に述べる。

単一バンド模型

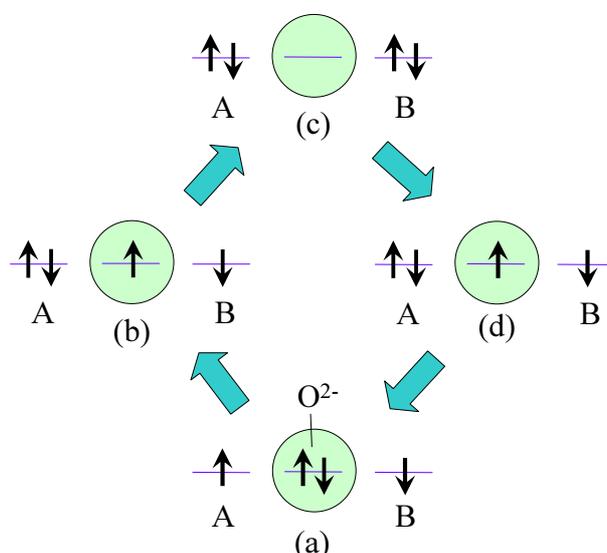


図 2.6 単一バンドを持つ原子に挟まれた陰イオンに働く超交換相互作用の概念図。

まず、図 2.6 のように単純なモデルとして、単一軌道を持つ原子 A、B とそれに挟まれた O^{2-} を考える [27]。始状態として A 軌道に up-spin が入り、B 軌道に down-spin が入るとする (図 2.6(a))。摂動状態を考えると、閉殻構造を持つ O^{2-} から電子が左側の原子 A へ仮想的に移動 (パウリの排他律により O^{2-} の down-spin が A 軌道へ入る) することが可能である (図 2.6(b))。さらに高次の摂動状態を考慮に入れると、 O^{2-} 上に残った up-spin 電子が右側の原子 B に移行する (図 2.6(c)) ことが可能であり、その結果左右の原子間に相互作用が働く (図 2.6(d))。仮に、始状態で両側の金属原子のスピンの平行であるならば、(a) から (d) までの過程はパウリの排他律に阻まれ不可能になる。以上から、単一バンドの場合では超交換相互作用によって A、B 原子のスピンの間に反強磁性的な相互作用が働く。

多バンド模型

次に軌道が縮退している (1 個の原子が複数の軌道を持つ) モデルを考える。ここでは、縮退した軌道を持つ Mn 原子 1、2 とその間に挟まれた酸素原子を考える (図 2.7)。始状態として、Mn1 は A 軌道 (上側) が空で B 軌道 (下側) に up-spin を一つ持ち、Mn2 は B 軌道 (上側) が空で A 軌道 (下側) に up-spin を一つ持った、反強的な軌道秩序を形成していると仮定する (図 2.7(a))。 O^{2-} から電子が左側の Mn1 へ仮想的に移動するとき、フント則により O^{2-} の up-spin が左側の Mn1 の A 軌道へ飛び移る (スピンを揃えて A 軌道へ入る) (図 2.7(b))。すると、今度は右側の Mn2 の up-spin が O^{2-} 軌道に飛び移り、結果的に左右の Mn1、Mn2 のスピンの間に相互作用が働く (図 2.7(c))。

以上から、 O^{2-} を挟む原子が縮退軌道を持ち B-O-B の結合角が 180° に近い場合では、超交換相互作用によって金属原子間のスピンの間に強磁性的な相互作用が働く。

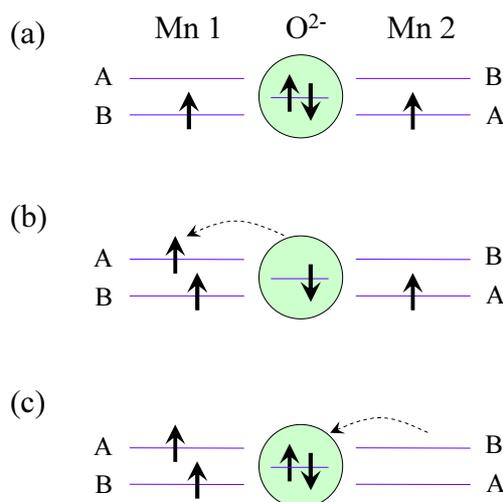


図 2.7 多バンドを持つ原子に囲まれた酸素に働く超交換相互作用の概念図。

この実例として、ペロブスカイト型 Mn 酸化物の母物質 $AMnO_3$ が挙げられる。 $AMnO_3$ は 2 種類の $3x^2-r^2$ 、 $3y^2-r^2$ 軌道が ab 面内で交互に並んでおり (反強的に並んでおり)、超交換相互作用が働いて ab 面内では強磁性的に揃えられ、この強磁性面は c 軸方向に反強磁性的に結合している。その結果、 $AMnO_3$ 結晶では A 型反強磁性的磁気構造 (2.6 節図 2.20 参照) をとる。

二重交換相互作用の磁性への効果

図 2.8 は、ペロブスカイト型 Mn 酸化物の母物質 $AMnO_3$ でのホールドーピング量制御により、 e_g 軌道にホールが注入されたときの単純なモデルである。一方の Mn 原子から他方の Mn 原子へ、ホール (e_g 電子) が 2 つの軌道のどちらかに移動するかは全体のスピン状態がとるエネルギーとの兼ね合いで決定される。図 2.8 では、フント結合により各 Mn 原子上でスピンが揃った方が得をするので、ホール (e_g 電子) は運動エネルギーの利得を稼ぐために局在スピンを一方向に揃えながら動きまわり、結果的に左右の Mn 原子間に強磁性相互作用が働く。この相互作用を二重交換相互作用と呼ぶ [27]。ホールドーピング量を増大させていくと二重交換相互作用モデルで説明されるような強磁性金属相が現れる。

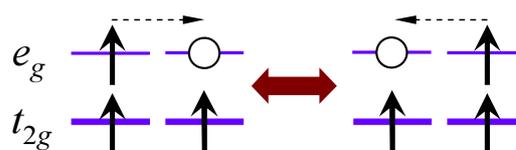


図 2.8 二重交換相互作用の概念図。

磁気抵抗効果との関連

この二重交換相互作用によりペロブスカイト型 Mn 酸化物に現れる強磁性金属相は、温度や磁場に対して敏感に反応する。その典型的な例に巨大磁気抵抗効果がある。

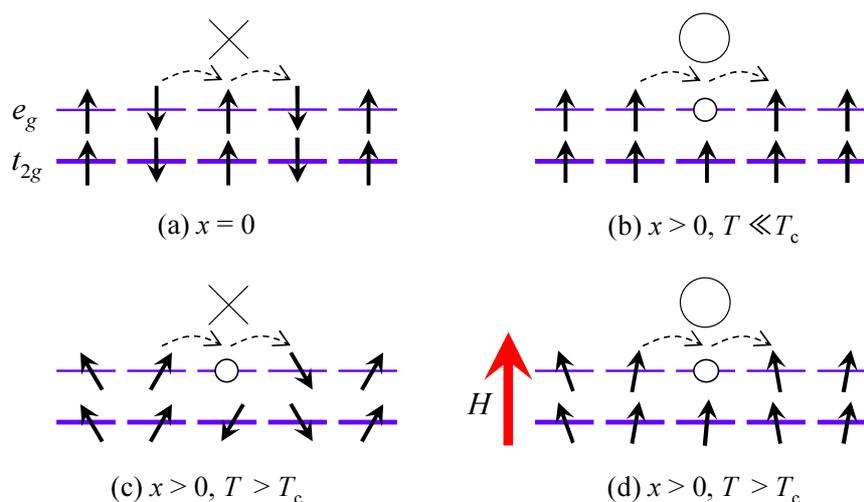


図 2.9 2重交換相互作用の概念図。ペロブスカイト型 Mn 酸化物の母物質 (a) にホールをドーピングすると、強磁性金属相が $T < T_c$ で出現する (b)。 $T > T_c$ になると、 t_{2g} スピンの乱れにより、 e_g 伝導電子が動きにくくなるが (c)、磁場 H はその乱れを修復する役目を果たし (d)、(b) を再現する。

その様子を図 2.9 に示す。 $x=0$ のときは、Mn イオンは全て 3 価であり、 e_g 電子は局在し、サイト内の e_g 、 t_{2g} スピンのペアはサイト間で反強磁性的に結合している (図 2.9(a))。 $0 < x$ かつ $T \ll T_c$ では隣接した t_{2g} スピンの向きが揃っており、電子は動き易い (図 2.9(b))。 $0 < x$ かつ $T_c \leq T$ では、隣接サイトの t_{2g} スピンの向きが揃っていないため、スピン散乱が大きくなり、電子は動きにくくなる (図 2.9(c))。ここで磁場を印加すると、磁場がスピンの向きを揃える結果、スピン散乱は減少し、電子は動き回りやすくなる (図 2.9(d))。このときの電気伝導度の変化が磁気抵抗効果として観測される。

2.4 電子相制御法

ペロブスカイト型 Mn 酸化物における Mn の $3d$ 電子が集団を形成することにより軌道・磁気秩序を形成し、物性に重要な役割を果たすことを 2.2.2 節、2.3 節で説明した。その基底状態はバンド幅やホールドーピング量などで決定される。以下、その電子相の制御法について述べる。

2.4.1 B サイト価数 (ホールドーピング量) 制御

ペロブスカイト型 Mn 酸化物の母物質 $AMnO_3$ (A サイトは希土類元素 RE^{3+}) においては、 B サイトである Mn イオンの平均価数は 3 価であり、各 Mn サイトの e_g 軌道に電子が一つ存在する。このとき、これらの電子はオンサイトクーロン斥力のため局在化し、反強磁性 Mott 絶縁体となる (図 2.10(a))。ここで、 A サイトの希土類元素 RE^{3+} をアルカリ土類元素 AE^{2+} で x だけ置換すると、Mn イオンの平均価数が $3+x$ になる。これは、 e_g 軌道にホールをドーピングしたことに相当する。ホールドーピング量の少ないとき、図 2.10(b) のように二重交換相互作用が働き、局所的な強磁性状態となる。ホールドーピング量を増大すると、二重交換相互作用が結晶全体に働き、強磁性金属状態を示す (図 2.10(c))。さらにホールドーピングを進めると、伝導電子 (e_g 電子) の数は減少し、二重交換相互作用よりも t_{2g} 電子の超交換相互作用が優位に働く結果、反強磁性絶縁体が現れる (図 2.10(d))。

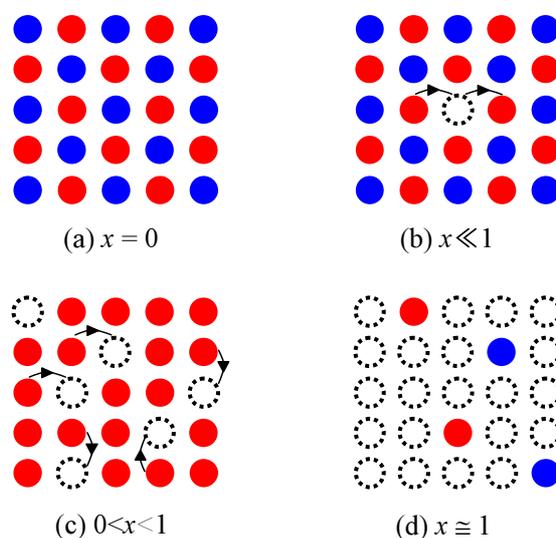
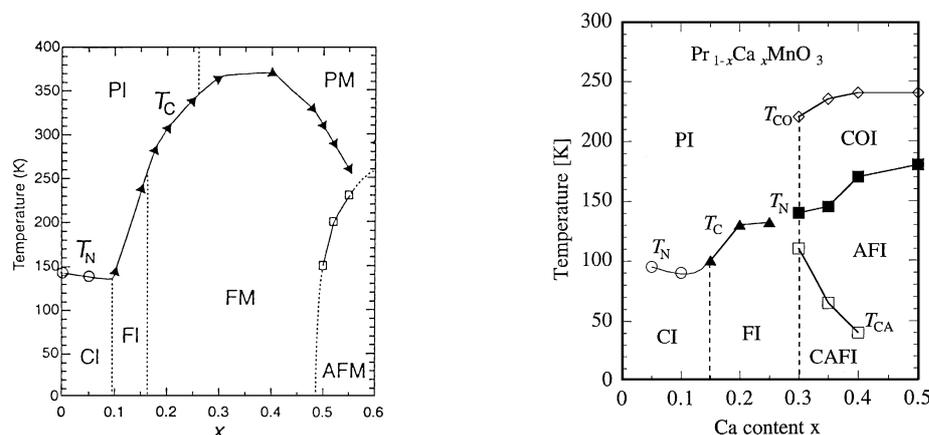


図 2.10 B サイト価数制御による絶縁体-金属転移を示した概念図。図中の丸印は原子位置を表し、赤丸は up-spin、青丸は down-spin、白抜きはホールを表す。

図 2.11 に Mn 系における B サイト価数制御の例を示す。図 2.11(a) の $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 結晶の電子磁気相図を見ると、価数制御により $0.17 \leq x \leq 0.50$ の幅広い領域、および高い温度域まで二重交換相互作用に起因する強磁性金属相が見られる。しかし、図 2.11(b) の

$\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 結晶では強磁性金属相は現れず、まったく異なった電子相が現れる。これは、一電子バンド幅の違いに起因する。次に一電子バンド幅の制御について説明する。

2.4.2 一電子バンド幅制御



(a) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 電子磁気相図 [16]。 (b) $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 電子磁気相図 [28]。

図 2.11 電子相はそれぞれ P:常磁性、F:強磁性、AF:反強磁性、CO: 電荷整列、CA: スピンキャント、M:金属、I:絶縁体で表現され、各々の組み合わせになっている。また、それぞれの相への転移温度は T_N などと表記されている。

2.2.1 節で述べたように、A サイトの平均イオン半径が小さくなると、ペロブスカイト型構造の斜方晶歪みが大きくなり、Mn-O-Mn の結合角が小さくなる。その結果、Mn の e_g 軌道と O の $2p$ 軌道の混成が小さくなり、 e_g 電子のトランスファーが小さくなる。

これを踏まえて図 2.11 を見ると、A サイトイオン半径の大きな組み合わせ (La:1.36Å、Sr:1.44Å) の $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶では一電子バンド幅は広く (歪みが小さく)、図 2.11(a) に示すように適度なホールをモット絶縁体へドープすることで e_g 電子が動き回り、強磁性金属相となって安定化する。一方、A サイトイオン半径の小さな組み合わせ (Pr:1.29Å、Ca:1.34Å) の $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 結晶では、一電子バンド幅は狭く (歪みが大きく)、図 2.11(b) に示すように、ホールのドープに関わらず系は絶縁体的となる。このとき、二重交換による強磁性相関は現れない。これはオンサイトのクーロン斥力のほかにインターサイトのクーロン斥力が効くために反強磁性電荷整列絶縁体状態が安定化するためである。

広いバンド幅と狭いバンド幅の間の、中間的なバンド幅の場合には強磁性金属と反強磁性電荷整列絶縁体の両者が安定化する。2.1 節図 2.1 で示した $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 結晶はその典型例である。

以上のことからまとめると、一電子バンド幅によって以下の傾向が見られる。

- 広いバンド幅では強磁性金属相が安定化する傾向が強い。
- 中間的なバンド幅では反強磁性電荷整列絶縁体相と強磁性金属相など多様な基底状態が安定化する。

- 狭いバンド幅では強磁性金属相は現れにくく絶縁体的となり、インターサイトクーロン斥力の影響があらわになり反強磁性電荷整列絶縁体相が安定化する傾向が強い。

2.4.3 乱れの制御

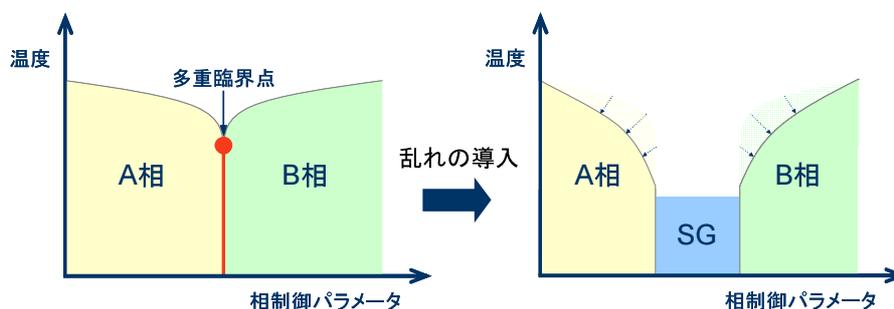


図 2.12 乱れの導入により A および B 相の秩序状態が解かれ、相の中間相にスピ
ングラス (SG) 相を形成する概念図。

2.11 節で A サイト平均イオン半径の大小で斜方晶歪みを制御できることを説明したが、A サイト平均イオン半径が同じでも構成元素のイオン半径の差が小さい場合と大きい場合とで物性は大きく異なる。このばらつきの尺度 (乱れ) をパラメータとして制御することも可能である。図 2.12 に示すように、乱れの導入によって A 相あるいは B 相の長距離秩序が解かれ、2 相の間にスピングラス相が形成される。これは、明らかに一電子バンド幅制御と違った振る舞いを示す。

ここでいう系の乱れとは分散値 σ^2 (標準偏差 σ) で定義され [29,30]、以下の式

$$\langle r_A \rangle = (1-x)r_{RE} + xr_{AE} \quad (2.2)$$

$$\sigma^2 = ((1-x)r_{RE}^2 + xr_{AE}^2) - \langle r_A \rangle^2 \quad (2.3)$$

で表される。ここで、 $\langle r_A \rangle$ は A サイトの平均イオン半径、 x はホールドープ量、 r_{RE} は RE^{3+} (希土類元素) のイオン半径、 r_{AE} は AE^{2+} (アルカリ土類元素) のイオン半径である。

図 2.13 に $RE_{0.55}AE_{0.45}MnO_3$ 結晶の基底状態において A サイトの平均イオン半径 (バンド幅) と分散値をパラメータとする電子相図を示す [31]。乱れが大きい $Gd_{0.55}(Ca_{1-y}Sr_y)_{0.45}MnO_3$ 結晶の場合 (図 2.13 中段の青いライン)、一電子バンド幅の広がり (Sr^{2+} の増加) と共に、基底状態は反強磁性電荷・軌道整列絶縁体 (CO/OOAFI) 相からスピングラス (SG) 相へと変化する。このとき図 2.13 上段から明らかなように反強磁性電荷・軌道整列絶縁体 (CO/OOAFI) 相と強磁性金属 (FM) 相はスピングラス (SG) 相に阻まれ、相境界 (二重臨界点) を形成できない。

一方、乱れの少ない $Pr_{0.55}(Ca_{1-y}Sr_y)_{0.45}MnO_3$ 結晶の場合 (図 2.13 中段の赤いライン)、一電子バンド幅の広がり (Sr^{2+} の増加) と共に、基底状態は反強磁性電荷・軌道整列絶縁体 (CO/OOAFI) 相から強磁性金属 (FM) 相へと変化する。このとき、電子相は相境界 (二重臨界点) を形成することができる。

図 2.13 において反強磁性電荷・軌道整列絶縁体 (CO/OOAFI) 相は乱れの小さい領域に限られ、乱れに対して敏感である。また、二重臨界点の形成にはホールドープ量、バンド幅、乱れの全てのパラメータが関与している。

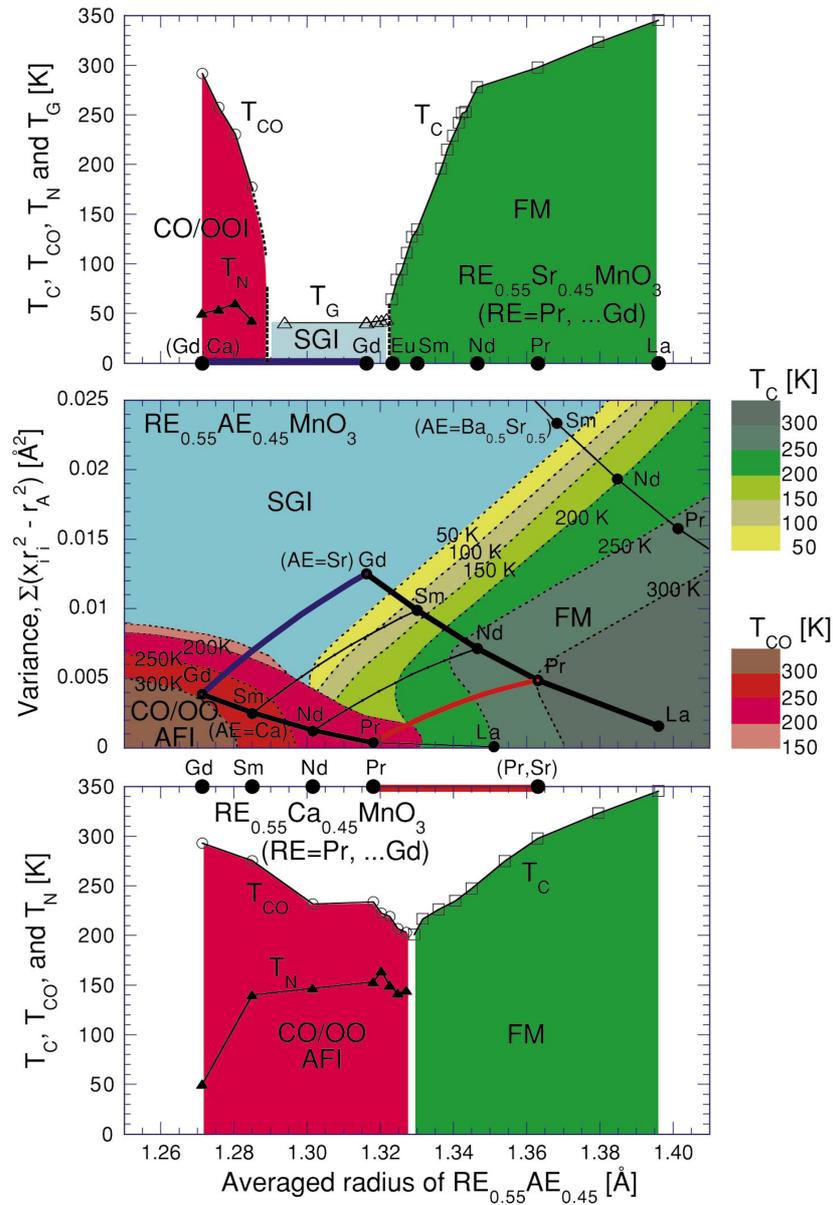


図 2.13 分散値、平均イオン半径をパラメータとする $RE_{0.55}AE_{0.45}MnO_3$ ($RE=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, AE=Ca, Sr, Ba_{0.5}Sr_{0.5}$) 結晶の電子相図 [31]。CO/OO:電荷・軌道整列相、AFI:反強磁性絶縁体相、SGI:スピングラス絶縁体相、FM:強磁性金属相。 T_C :強磁性転移温度、 T_{CO} :電荷・軌道整列転移温度、 T_N :反強磁性転移温度、 T_G :スピングラス転移温度。

2.5 超巨大磁気抵抗効果 (CMR 効果)

2つの電子相が競合する結果形成される相境界(多重臨界点)はCMR効果を引き起こすために必要な要素である。その多重臨界点は人工的に形成することが可能であり、ホールドープ量、一電子バンド幅、乱れの制御をいかに駆使するかが重要なポイントである。先ほど2.4.3節で示した図2.13のように、近年の研究の発展により、相境界の自在な創成が可能になってきている。

本節では、乱れの少ない領域で強磁性金属相と電荷・軌道整列絶縁体相がうまく競合し多重臨界点が形成された系において発現するCMR効果の2つの起源について説明する。

2.5.1 CMR効果の起源

磁場誘起絶縁体-金属転移と軌道秩序の揺らぎに起因するCMR効果

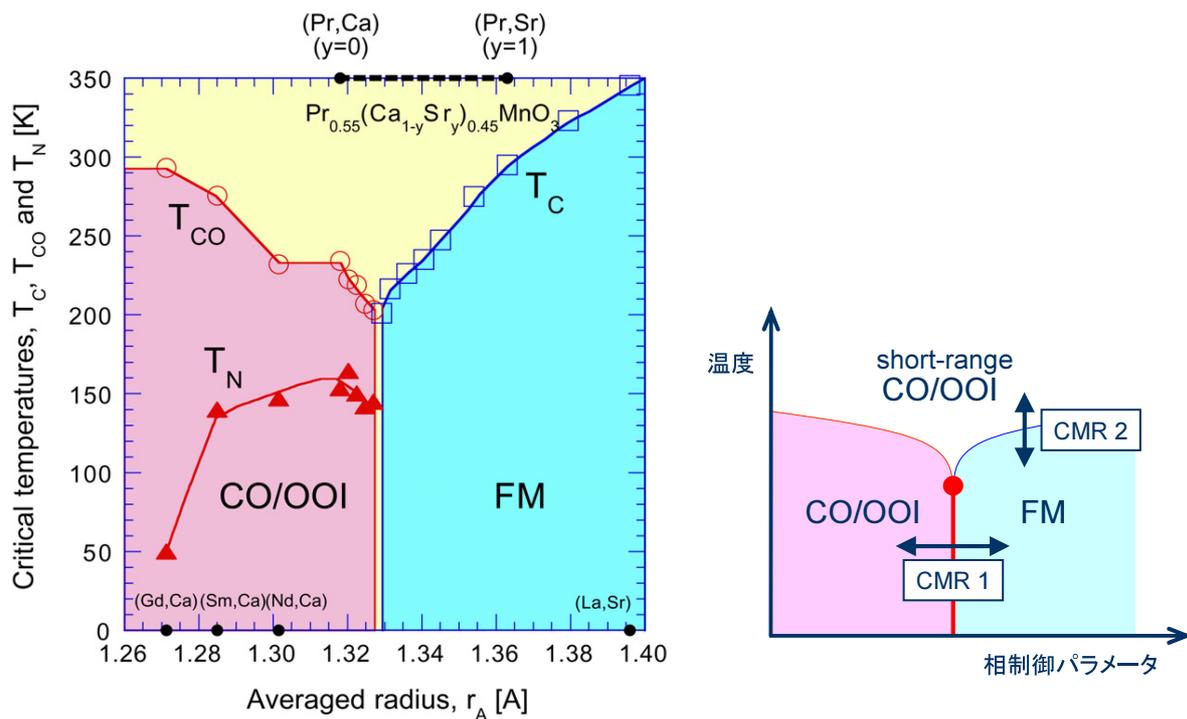


図 2.14 $RE_{0.55}(Ca_{1-y}Sr_y)_{0.45}MnO_3$ ($RE=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$) 結晶の電子磁気相図 [32](左) と、CMR効果の二つの起源を示した概念図(右)。CO/OOI:電荷・軌道整列絶縁体相、FM:強磁性金属相、 T_{CO} :電荷・軌道整列転移温度、 T_N :反強磁性転移温度、 T_C :強磁性転移温度。

図2.14の左図に、ペロブスカイトMn酸化物 $RE_{0.55}(Ca_{1-y}Sr_y)_{0.45}MnO_3$ ($RE=La, Pr, Nd, Sm, Gd$) 結晶の電子相図を示す [32]。横軸はAサイトの平均イオン半径であり、バンド幅が狭い側 ($y=0$) では、235K付近で電荷・軌道が秩序化し、抵抗率が急激に上昇し

絶縁的となり、さらに低温でスピンの CE 型反強磁性秩序構造を示す (2.6 節図 2.21 参照)。バンド幅を広げていくと、この電荷・軌道秩序が融解し、強磁性金属相に相転移する。二つの相が互いに抑制し合う結果、臨界的な揺らぎのために、多重臨界点の温度を降下させ、Y 字型の相図を形成する。

ここで図 2.14 左図の $\text{Pr}_{0.55}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.45}\text{MnO}_3$ 結晶の $y=0.2$ と $y=0.25$ に注目する。 $y=0.2$ では相境界のすぐ左側に位置しており、磁場による電荷・軌道整列絶縁体相から強磁性金属相への相転移が可能である。これは図 2.14 右図に示す CMR1 型の CMR 効果である。CMR1 型は図 2.15 [33] に示すように、200K よりも低温領域で、磁場が電荷・軌道整列の状態を融解 (いわば電子における氷の状態から水の状態への融解) させ、強磁性金属相へ相転移させることによって、電気抵抗率の劇的な減少を引き起こしている。

一方 $y=0.25$ では電荷・軌道秩序の短距離的な揺らぎ (電子の液晶的な状態) に起因する CMR 効果で、図 2.14 右図に示す CMR2 型の CMR 効果である。CMR2 型の場合は図 2.16 [33] に示すように、強磁性転移温度直上での磁場の印加により強磁性転移を引き起こしている。CMR1 型と比べて磁気抵抗効果は弱い。これは強磁性金属相転移の前駆現象であり、次の 2.5.2 節に示す X 線散漫散乱の実験により、電荷・軌道揺らぎに起因すると考えられている [34]。

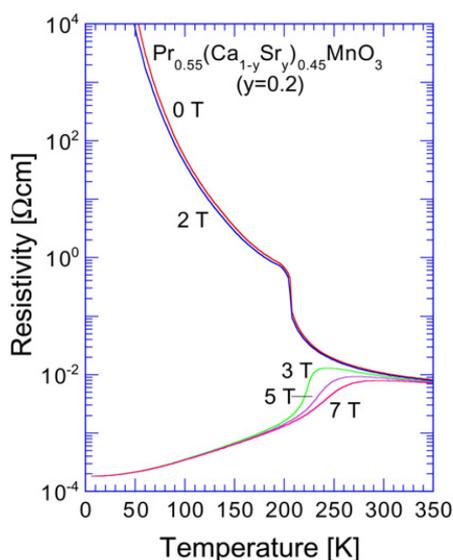


図 2.15 $\text{Pr}_{0.55}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.45}\text{MnO}_3$ ($y=0.2$) 結晶の磁場下での電気抵抗率の温度依存性 [33]。

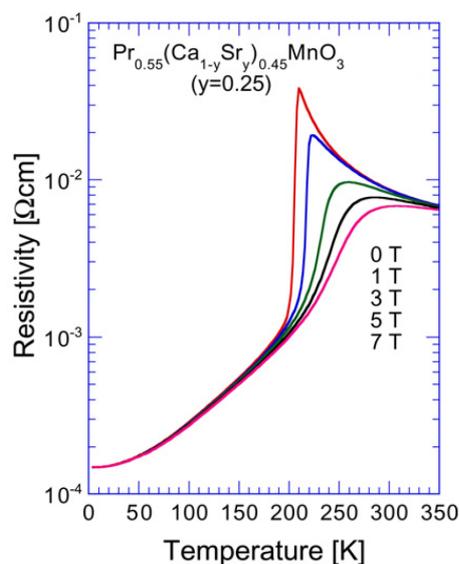


図 2.16 $\text{Pr}_{0.55}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.45}\text{MnO}_3$ ($y=0.25$) 結晶の磁場下での電気抵抗率の温度依存性 [33]。

2.5.2 秩序相の揺らぎに起因する散漫散乱

図 2.17 に $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.45$) 結晶の $(h, k, l)=(2, 2, 0)$ 点周辺の X 線散漫散乱強度の逆格子空間マッピング (A) と $(h, k, l)=(1.7, 2, 0)$ 点における散漫散乱強度の温度依存性 (B)、磁場下での電気抵抗率の温度依存性 (C) を示す [34]。まず図 2.17(C) に注目すると、零磁場下では温度降下に伴い強磁性転移温度 T_C 直上まで電気抵抗率は鋭く上昇する。さらに温度を降下させると、 T_C 以下で急激に電気抵抗率が数桁も減少し、系は強磁性金属となる。磁場 (8T) を印加すると同様に T_C 近傍で電気抵抗率が激減しており、典型的な CMR 効果を示している。これは先ほど図 2.16 で示した CMR2 型と同様の振る舞いである。

この CMR 効果が発現する 130K 付近で $(h, k, l)=(2, 2, 0)$ 点周囲では散漫散乱 (図 2.17(A) の赤い部分) が観測されている。その散漫散乱の強度は、強磁性転移温度 T_C 直上まで増大し、 T_C 以下で観測されなくなる (図 2.17(B))。これは、散漫散乱が電荷・軌道の短距離秩序に起因することを示している。散漫散乱強度が強くなるに従い磁気抵抗効果も大きくなり、散漫散乱が消えると同時に磁気抵抗効果も観測されなくなる。CMR2 型の CMR 効果は、このような電荷・軌道秩序の短距離的な揺らぎに起因し、その揺らぎの強さが大きいほど、より巨大な磁気抵抗効果が発現する。

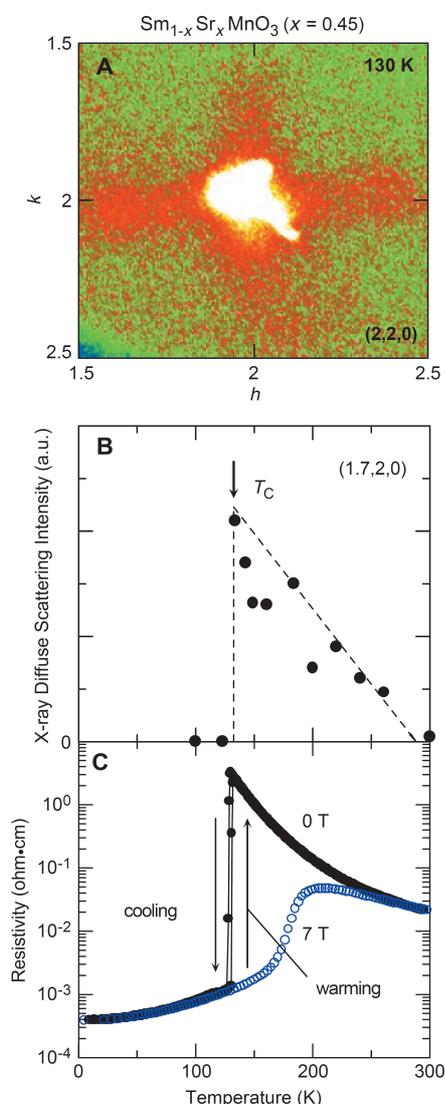


図 2.17 $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.45$) の上図の A は軌道/電荷秩序揺らぎによる X 線散漫散乱。下図の B は散漫散乱の温度依存性と C は零磁場および 7T の磁場下での電気抵抗率の温度依存性 [34]。

2.6 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の軌道秩序とその電子物性

さて、ここからは本研究の対象物質であるペロブスカイト型 Mn 酸化物 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の物性について説明する。CMR 効果を示すペロブスカイト型 Mn 酸化物の中でも、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶は多様な電子相を形成する。電子相はそれぞれ特定のスピン・軌道秩序構造を持ち、これを反映した電気伝導特性や磁気特性が観測される。

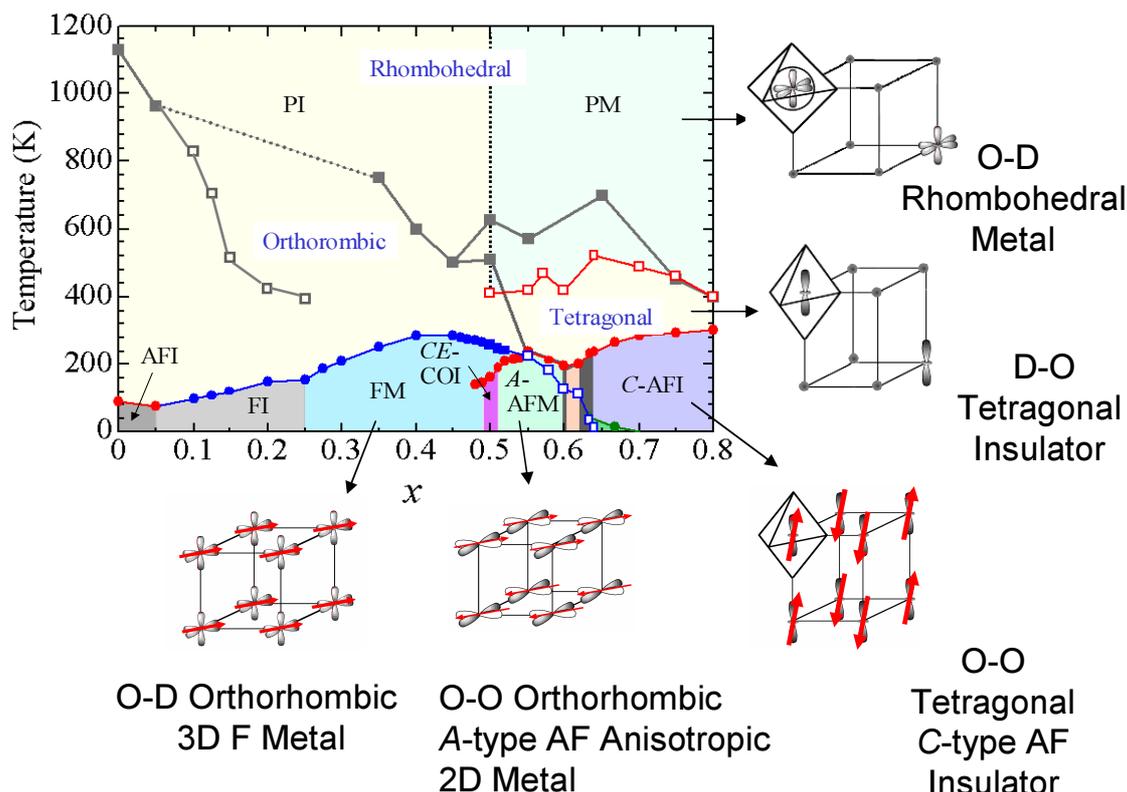


図 2.18 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.80$) 結晶の電子相図。PM:常磁性金属、PI:常磁性絶縁体、AFI:反強磁性絶縁体、FI:強磁性絶縁体、FM:強磁性金属、*CE*-COI:*CE* タイプ反強磁性電荷・軌道整列絶縁体、*A*-AFM:*A* タイプ反強磁性金属、*C*-AFI:*C* タイプ反強磁性絶縁体を表す。また、O-O:軌道秩序状態 (Orbital Order)、D-O:方向性秩序状態 (Directional Order)、O-D:軌道無秩序状態 (Orbital Disorder) を表す [35]。

図 2.18 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶のホールドーブ量 x に対する相図をスピン・軌道秩序構造の模式図と共に示す [35]。ホールドーブ量に対する各相転移温度は電気抵抗率測定および磁化測定によって求められている。図 2.18 に示されているように、短距離的な軌道秩序が高温域から発達し、基底状態でスピン・電荷・軌道秩序相が安定化している。ここで注目したいのは、軌道秩序と磁気秩序は別々の温度で秩序化しており、まず軌道が秩序化し、その次にスピンの秩序化することである。軌道の配列がスピン配列を決定付けている

との見方もできる。本節では、Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ 結晶に現れる電子物性を、ホールドープ量の少ないものから順を追って軌道秩序相を中心に説明していく。

$3x^2-r^2/3y^2-r^2$ 軌道秩序

$0 \leq x \leq 0.05$ では、A型反強磁性絶縁体相が基底状態である。図 2.20 に示すように、 e_g 電子の軌道秩序構造は $3x^2-r^2$ 軌道と $3y^2-r^2$ 軌道が風車のように ab 面内で交互に結合している (軌道が反強的に結合している)。 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。したがってこの磁気構造は、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積層した A 型層状反強磁性磁気構造となる。軌道秩序面は同じ位相 (c 軸方向に強磁的) で積層している。高温領域では協力的ヤーンテラー効果と長距離秩序相が消失し、結晶構造は低温領域の斜方晶から高温領域の菱面体晶へと変化する [35]。

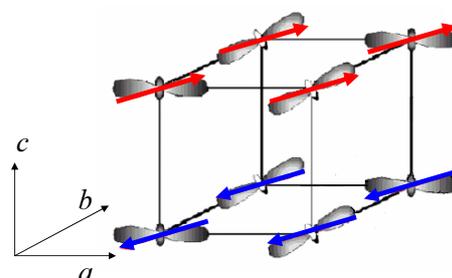


図 2.19 NdMnO₃ 結晶のスピンの軌道秩序構造 [35]。

強磁性絶縁体領域

$0.10 \leq x \leq 0.25$ では強磁性絶縁体相が基底状態である。この領域は反強磁性モット絶縁体と強磁性体との中間のホールドープ量領域に位置し、La_{1-x}Sr_xMnO₃ 結晶に関する報告 [36] にあるように、長距離軌道秩序として $[(3z^2-r^2) \pm (x^2-y^2)]/\sqrt{2}$ の可能性が示唆されたが、La_{1-x}Sr_xMnO₃ 結晶のように軌道秩序に伴う格子変化や正の磁気抵抗効果が観測されなかったことから、異なるメカニズムによって強磁性絶縁体相が発現することが考えられている [35]。また、強磁性転移温度以上から白抜きの四角いマークが示すグレーのラインで示された温度領域まで、短距離的な軌道秩序の存在が考えられている [35]。

$3z^2-r^2+x^2-y^2$ 軌道無秩序

$0.25 < x \leq 0.48$ では 2 重交換相互作用による強磁性金属相が基底状態である。このとき e_g 電子の軌道は 3 次元等方的液体状態 (軌道無秩序状態) にある。この領域において、2 重交換相互作用に基づく磁気抵抗効果が強磁性転移温度付近で観測されている [37]。また、強磁性転移温度直上での電気抵抗率の増大と図 2.17 に示したものと同様の短距離電荷・軌道秩序に起因する散漫散乱が X 線回折実験によって観測されている [38] ことから、ここで観測される磁気抵抗には短距離電荷・軌道秩序が大きく関与していると考えられている。

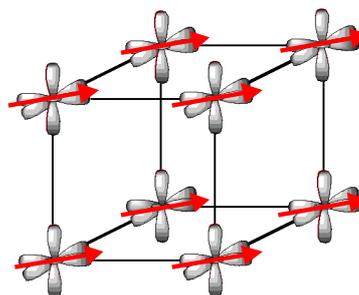


図 2.20 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶のスピンスピン強磁性・軌道無秩序構造 [35]。

$3x^2-r^2/3y^2-r^2$ 電荷・軌道秩序

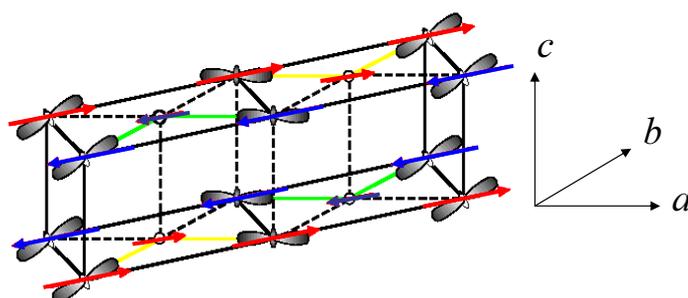


図 2.21 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3 (x=0.50)$ 結晶の電荷・軌道・スピンスピン秩序構造 [35]。

$x=0.50 \pm 0.02$ では、 CE 型反強磁性電荷・軌道整列絶縁体 (CE -COI) 相が基底状態である。図 2.21 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3 (x=0.50)$ 結晶の電荷・軌道・スピンスピン秩序構造を示す。 Mn^{3+} (e_g 電子あり)、 Mn^{4+} (e_g 電子なし) は ab 面でチェッカーボード状に整列し、 $3x^2-r^2/3y^2-r^2$ 軌道ストライプが交互に出現する。軌道の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同士のスピン結合は反強磁性的に結合する (CE 型反強磁性磁気構造)。この ab 面内の電荷 (軌道) の配列は c 軸方向に同じ位相で積層し、スピンの向きだけを逆転させて繰り返す。電荷・軌道秩序相はホールドーピング量の増大によりモット絶縁体で強く効いていたオンサイトクーロン斥力だけでなく、 e_g 伝導電子間のクーロン斥力 (インターサイトクーロン斥力) の増大が顕著になり、 e_g 伝導電子の運動エネルギーの得よりもクーロン斥力の損が上回ったとき、 e_g 伝導電子は局在化し CE -COI 相が発現する。電荷・軌道整列状態では e_g 伝導電子の遍歴性に起因する 2 重交換相互作用が効かなくなり、反強磁性絶縁体相が発現する [39]。

この組成の高温領域については明らかにされており、強磁性転移温度以上の高温域で存在する短距離電荷・軌道秩序が410K付近で消失する。さらに高温の530K付近で斜方晶から正方晶への構造相転移を起こすと予想されており、700K付近で正方晶から菱面体晶へと構造相転移することがX線構造解析により明らかにされている [35]。 $x=0.50\pm 0.02$ では反強磁性転移温度以上で三段階の構造相転移を伴う(高温から菱面体晶 → 正方晶 → 斜方晶) [35]。

x^2-y^2 型軌道秩序

$0.52 < x < 0.60$ では A 型反強磁性構造が基底状態である。図 2.22 に示すように、 x^2-y^2 型軌道秩序相は二次元平面 (ab 面) 内でスピンの強磁性的に整列し、強磁性面が面間方向 (c 軸方向) に反強磁性的に結合しながら積層している。 x^2-y^2 軌道が ab 面内に広がっていることと、サイト間で強磁性的に結合していることにより e_g 伝導電子はホッピングでき、 ab 面内で擬 2 次元の金属的挙動を示す。また、 ab 面に垂直な c 軸方向には軌道の広がりが少ないため、磁気的には反強磁性的に結合していることにより二重交換相互作用によるホッピングが抑制される結果絶縁体的な挙動を示す。

これを実験的に示した例として図 2.23 に Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ ($x=0.55$) 結晶の磁化 (上)、格子定数 (中)、電気抵抗率 (下) の温度依存性を示す [40]。磁化の温度依存性 (図 2.23 上) にはスピン構造に起因する異方性が確認されており、電気抵抗率の温度依存性 (図 2.23 中) には、大きな異方性がある。 x^2-y^2 軌道が面内に伸びている ab 面内で金属的であり、 ab 面間 (c 軸方向) で絶縁体的となっている。格子定数 (図 2.23 中) は室温において a 軸と b 軸の長さが等しく、 c 軸に伸びた正方晶となっており、反強磁性転移温度以下では ab 面が広がって c 軸方向が縮むことによって斜方晶になっている。このとき、軌道秩序は反強磁性転移温度以下では x^2-y^2 軌道が ab 面内に伸びていることで a 軸、 b 軸の格子が伸びている。一方、反強磁性転移温度以上では c 軸が伸びていることから、 $3z^2-r^2$ 様の軌道が c 軸方向に伸びている、あるいは x^2-y^2 様の軌道

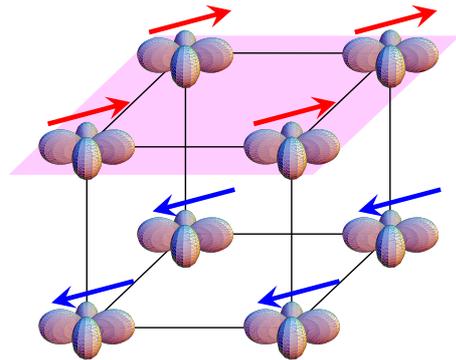


図 2.22 A 型反強磁性 x^2-y^2 型スピン・軌道秩序の概念図。

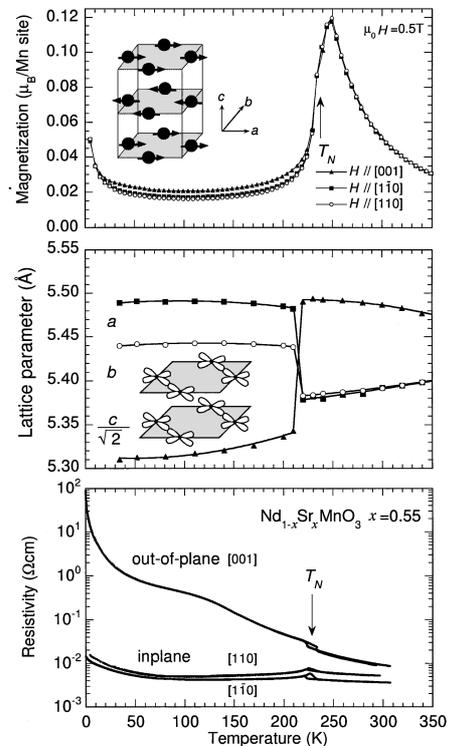


図 2.23 Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ ($x=0.55$) 結晶の磁化 (上)、格子定数 (中)、電気抵抗率 (下) の温度依存性 [40]。

が c 軸方向に立っていると考えられている [41, 42] が、軌道の形状についてはまだ明らかにされていない。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.55$) 結晶において反強磁性転移温度より十分高温での構造相転移も明らかにされており、420K において短距離軌道秩序が消失し、570K 付近の温度域において正方晶から菱面体晶へと構造相転移することが知られている [35, 43]。

$0.60 \leq x \leq 0.62$ では、反強磁性転移温度以上では結晶構造は c 軸が a 、 b 軸より長い正方晶となっている。これは、先ほど述べたように x^2-y^2 軌道が c 軸方向に伸びていることが推測されるが、その軌道の形は明らかにされていない。反強磁性転移温度以下では、結晶構造は単斜晶となっており、 c 軸が最も長く、その強磁性面は (110) 面、反強磁性伝播ベクトルの向きは [110] 方向となっている [44]。 $x=0.55$ で報告されている A 型反強磁性と比較すると、 $x=0.55$ の強磁性面が (001) 面、反強磁性伝播ベクトルの向きが [001] に対して反強磁性伝播ベクトルが 90° 回転していることになる (図 2.24 挿入図)。

図 2.24 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.60$) 結晶の電気抵抗率の温度依存性を示す [45]。強磁性面に垂直に電流を流した場合と平行に流した場合で電気抵抗率に異方性が見られる。 c 軸方向は金属的であり、 ab 面内の [110] 方向は絶縁体的である。これは前に述べたように、軌道が c 軸方向に伸び、 ab 面内の [110] 方向に伸びていないことに起因する。

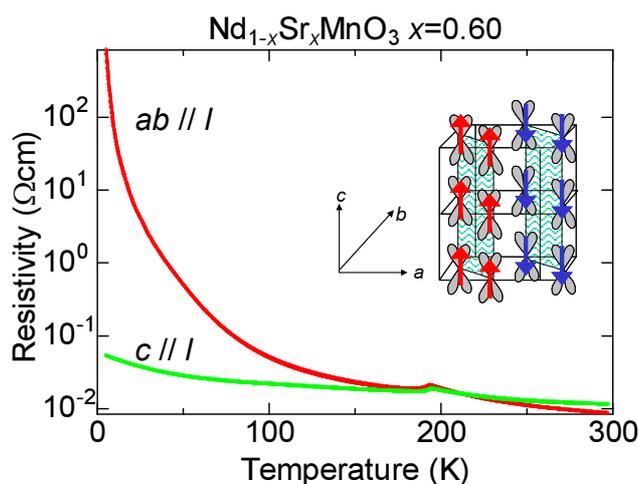


図 2.24 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.60$) 結晶の電気抵抗率の温度依存性 [45]。

3z²-r² 型軌道秩序

0.63 ≤ x ≤ 0.80 の領域では、一軸性を持ったロッド状の 3z²-r² 軌道が整列し、c 軸方向に伸びた 3z²-r² 軌道と酸素の 2p 軌道の混成により、c 軸方向に 1 次元的な交換相互作用が働き強磁性チェーンを形成し、最隣接するチェーンとは反強磁性的に結合したスピン秩序構造をなす C 型反強磁性絶縁体が基底状態である (図 2.25)。また、x²-y² 軌道秩序相と C 型反強磁性相が競合する相境界 (x ≈ 0.63) から 3z²-r² 軌道秩序相の x = 0.70 にかけて、低温領域にスピncyント相が存在していると考えられている [37, 44]。このスピncyント相は磁化の強磁性的な振り舞いから考えられている相だが、そのスピン・軌道構造についてはまだ明らかにはされていない。

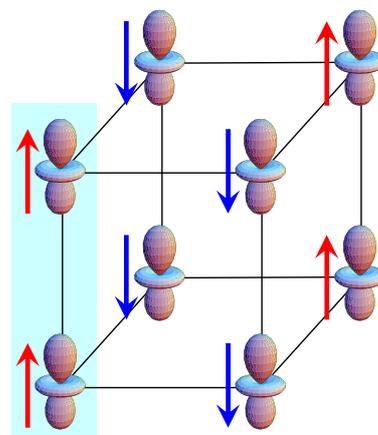


図 2.25 C 型反強磁性 3z²-r² 型スピン・軌道秩序の概念図。

図 2.26 は Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ (x = 0.70) 結晶の磁化の温度依存性である。c 軸方向に垂直に磁場を印加させたときの磁化 M_⊥ は、c 軸方向に平行に磁場を印加させたときの磁化 M_∥ よりも大きく (磁化容易軸は c 軸方向)、磁化の強い異方性が存在する。また、電気伝導の尺度となる光学伝導度 σ(ω) の異方性も確認されている [46]。ここで、光学伝導度 σ(ω) は ħω ≥ E_g (E_g はギャップエネルギー) の光を物質 (半導体や絶縁体) に照射することにより、物質の電気伝導率が変化することから決められる量である。図 2.27 は光学伝導度 σ(ω) から求められた有効電子数の温度依存性である。ここで有効電子数は、あるエネルギー値 ω_C までの光学伝導度 σ(ω) の積分値に比例する値であり、

$$N_{eff}(\omega_C) = \frac{2m}{\pi e^2 N} \int_0^{\omega_C} \sigma(\omega) d\omega \quad (2.4)$$

で与えられる。この有効電子数は伝導電子の運動エネルギーの目安である。図 2.27 において、N_{eff}[∥] は c 軸方向の、N_{eff}[⊥] は ab 面内方向の有効電子数を表している。T_N 以下では N_{eff}[⊥] よりも N_{eff}[∥] は大きく、c 軸方向の電気伝導性は大きい。これは、3z²-r² 軌道秩序では軌道が c 軸方向に伸びているため、O²⁻ との混成が強く、c 軸方向への電子のトランスファー成分は増大していることを示している。T_N 以上の温度でも有効電子数の異方性は残っており、3z²-r² 軌道秩序は 500K 付近まで残っていることを示している。しかし、高ホール濃度領域では、電子の局在性が高くなっていくことから、3z²-r² 軌道に e_g 電子を持った Mn³⁺ と、e_g 電子を持たない Mn⁴⁺ 電子がランダムに分布し、3z²-r² 軌道の方角性秩序 (D-O) のみが長距離的に発達し、格子歪みを与え、軌道秩序は短距離秩序を形成している [35, 44]。この短距離秩序は図 2.18 に示すように 400K から 500K の間で消失し、さらに高温で軌道無秩序状態へと変化する。

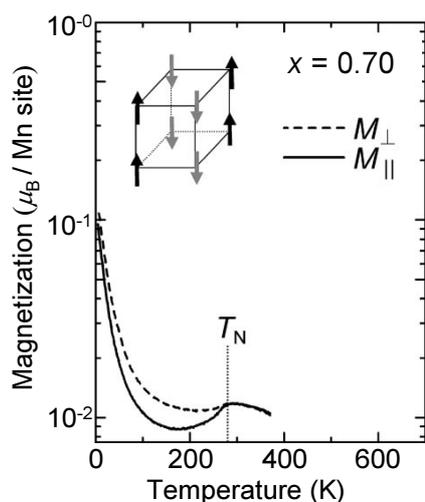


図 2.26 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.70$) 結晶の磁化の温度依存性 [41]。

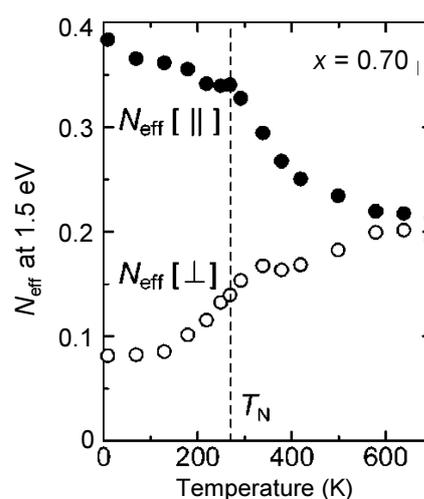


図 2.27 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.70$) 結晶の磁化の温度依存性 (上) と格子定数の温度依存性 (下) [41]。

2.7 本研究の目的

ペロブスカイト型 Mn 酸化物における CMR 効果や電荷整列の融解といった特異な現象には強磁性金属相が密接に関係しており、この相に隣接する電荷・軌道整列相との相境界の存在は CMR 効果発現のための一条件である。近年ではより高い強磁性転移温度での CMR 効果の発現が注目され、強磁性金属相と電荷・軌道整列相の形成する相境界についての研究が多くされがちである。しかし、多重臨界点を形成する相は必ずしも強磁性金属相と電荷・軌道整列相のペアによるものだけではなく、その他のスピン・軌道秩序相同士が競合して多重臨界点を形成するケースも数多く存在する。これは本研究の対象物質 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶においても例外ではない。CMR 効果の起源を解明し応用的研究へとつなげるためには強磁性金属相と電荷・整列相との相境界のみに注目するだけでは十分とは言えず、様々な相境界に着目し探索することが重要だと考える。

本研究の対象物質 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶においては前節で述べたように、反強磁性転移温度よりも十分高温の 400K 以上から軌道秩序がはじめに安定化され、次にそれより低温域の磁気転移温度で磁気構造が形成される。また、その基底状態において 2 つの電子相が競合して形成される相境界では、両相の混在による競合効果が顕著になる。これまで $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の強磁性金属相 ($0.25 < x \leq 0.48$) および電荷・軌道秩序絶縁体相 ($x=0.50 \pm 0.02$) の電子相とそれらが競合する相境界付近については多くの研究がなされているが、高ホールドープ領域 ($0.52 < x$) についてはさほど研究例がない。

本研究では、多彩な電子相を示す $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の高ホールドープ領域に存在する x^2-y^2 軌道秩序相と $3z^2-r^2$ 軌道秩序相とが競合する相境界 ($x \simeq 0.63$) に着目した。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶において形成される相境界の中でも二つの異なる反強磁性軌道秩序相が競合し形成されたものではなく、他の Mn 酸化物にもそれほど多くはない上、この相境界近傍における臨界的な挙動について詳細な物性測定は多くなされていない。また、前

述したように各スピン・軌道秩序相はスピン・軌道秩序に起因した磁化や光学伝導度の異方性が確認されており、反強磁性転移温度以上（室温以上の高温部）から短距離的な軌道秩序が発達していることが分かっている。また、相境界付近の低温領域に存在するスピントラント相においては、 x^2-y^2 軌道秩序相と $3z^2-r^2$ 軌道秩序相の競合から発現している可能性があり、その正体を探る上でも本研究の意義がある。

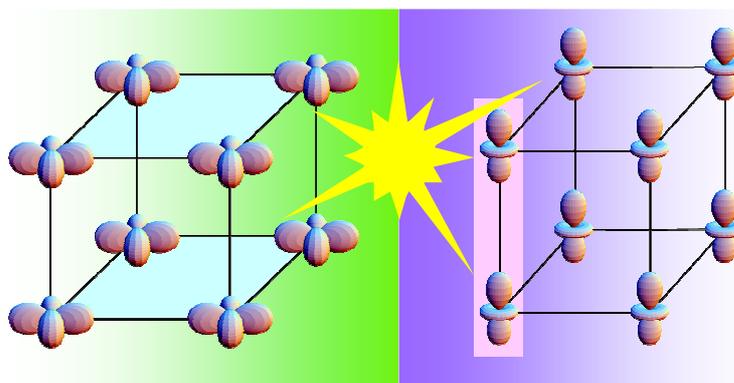


図 2.28 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶が x^2-y^2 軌道秩序と $3z^2-r^2$ 軌道秩序が $x=0.63$ 付近に存在する相境界で競合する様子を示した概念図。

以上のことから、軌道秩序が主に安定な状態であり、これが電荷やスピンのダイナミクスおよび異方性を決定づけていると考えられる。そしてこれら二つの軌道秩序相が競合する相境界近傍においては異方的な軌道秩序が絡んだ新たな現象の発現を期待できる。

本研究ではまず相境界近傍においてホールドープ量 x を細かく制御し、磁化・電気抵抗率の測定を行い、相境界の正確な位置を決定した（第4章）。その後臨界点近傍で観測された巨大な応答についてさらに詳細な研究を行った（第5章）。

第3章 実験方法

3.1 単結晶作製

ペロブスカイト型 Mn 酸化物の多結晶 (焼結体) は粒界散乱により物性への影響が強く現れてしまう。このため、多結晶の混入していないシングルドメインを持つ良質な単結晶の作製は物性評価においてきわめて重要である。しかし高ホールドープ領域においては酸素欠損による組成ずれが生じやすく、大きなシングルドメインを持つ単結晶試料の作製は困難であり、単結晶作製法に何らかの工夫が必要である。

図 3.1 に本研究で用いた単結晶作製法の流れを示した。本研究では、FZ 法での単結晶育成時の成長条件や、単結晶育成後のアニール処理などに工夫を加えながら単結晶作製を行ったので、以下その詳細について述べる。



図 3.1 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 単結晶作製までのシーケンス。

3.1.1 焼結棒の作製

単結晶育成の前段階として、固相反応法 (セラミックス法) を用いて焼結合成を行った。始めに、原料として 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。次に秤量した原料粉末をメノウ鉢に入れ混合した。各原料粉末が充分混合されるようにエタノールを使用した湿式混合を行った。

エタノールが蒸発するまで原料粉末を充分混合させ、アルミナ (Al_2O_3) 製のるつぼに移し、電気炉を用いて空气中 1000°C で 24 時間以上仮焼を行った。このとき、固相反応を均一にするため仮焼を 2 回に分けて行った (1 回の仮焼につき 12 時間以上)。ここで仮焼間に乾式混合を行った。

仮焼を 2 回行った粉末をさらに乾式混合した後、ゴム風船に詰め、油圧プレス機を用いて、 $300 \sim 400 \text{ kgf/cm}^2$ の静水圧を印加し、約 $100\text{mm} \times 6\text{mm}\phi$ の棒状になるように加圧粉形成した。このとき、試料棒の均一性を高めるため、ゴム風船に詰める段階から粉末を均一に詰め、極力真っ直ぐで直径を一様に調整した上で、紙でゴム風船を巻いて圧力をかけた。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°C で 48 時間以上の本焼を行った。

3.1.2 単結晶育成

本焼を終えた焼結棒から、Floating Zone 法 (FZ 法) を用いて単結晶試料を作製した。FZ 法は大きな結晶は得られにくく、また固液界面での温度勾配が比較的急峻なので転位などの構造欠陥が発生しやすいという短所があるが、フラックス法のようにフラックスや容器からの不純物混入はなく、成長条件に配慮すれば不純物の少ない良質な単結晶を得ることができる。

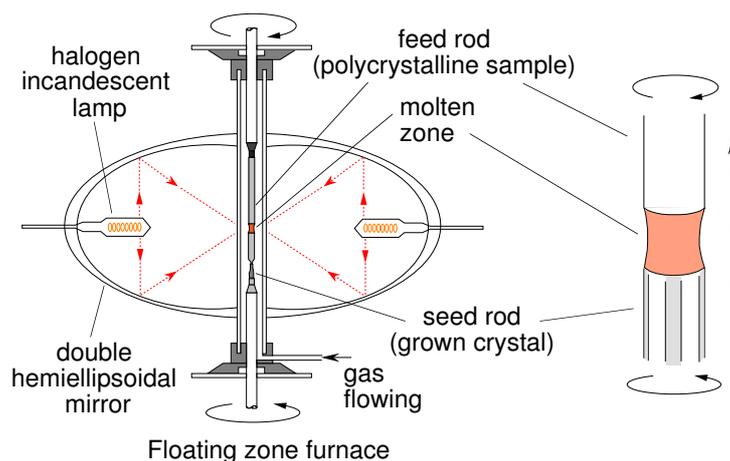


図 3.2 Floating Zone 炉の概念図 [37]。

結晶成長には雰囲気 (気体、圧力) 制御可能な赤外線集光加熱炉 (NEC マシナリ、SC-M15HD)、通称 FZ 炉を使用した。FZ 炉の概念図を図 3.2 に示す。本装置の主要部分は、熱源であるハロゲンランプ (1.5kW × 2)、2つの回転楕円面鏡 (双楕円型)、昇降回転機能を持ち試料を固定する上下主軸である。回転楕円面鏡の一方の焦点から放射されたハロゲンランプ光は回転楕円面鏡に反射され、焼結体試料棒上のもう一方の焦点に集光加熱され、2000 近くまで熱せられる。試料 (焼結棒) を feed rod と seed rod とに分け、図 3.2 に示すように feed rod を上部に、seed rod を下部に配置し、同時に下方へ移動させる。焦点で feed rod が融け、焦点から離れた下部では熔融部が急冷され seed rod 上に結晶成長する。このとき、試料の不均一を無くすため上下の rod は逆回転させる。

本研究では、結晶の転位化を防ぎ、広範囲のシングルドメイン結晶の育成を目標にした。そのために、単結晶試料のネッキング(しぼり部分)(図 3.3)を ϕ 0.5mm ~ 2mm に調整し、直径を徐々に大きくして ϕ 2.5mm ~ 3mm で安定成長させた。今回の実験で作製した試料の結晶成長条件は空気雰囲気中、成長速度は feed rod を約 5mm/hour、seed rod を約 10mm/hour に設定した。また、回転速度は feed rod を約 18rpm、seed rod を約 21rpm に設定した。Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ の高ホール濃度領域における単結晶作製で得られた経験的な知識を以下に記す。

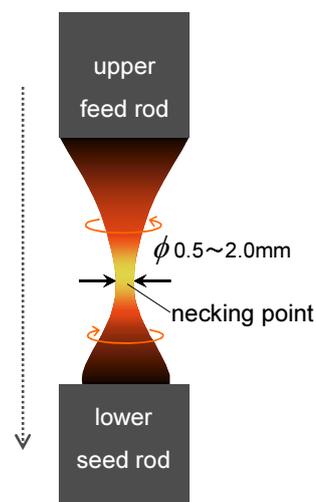


図 3.3 ネッキングの概念図。

- 融液の吸引が落ち着き、単結晶が安定成長するまで3、4時間を要した。これは結晶成長速度が10mmと速いためと考えられる。安定後、さらに良質な単結晶を得る目的で上下rodの降下速度比(上:下=1:2)を一定にして遅くすると、結晶性が悪くなりうまく成長できなくなった。
- 組成変化を極力少なくするため、融点を下げる目的で、最初に高速(約30mm/h)で焼結体を熔融させた後、その溶融体をfeed rodとして単結晶成長を行った。しかしその結晶性は悪くなった。これは二度の加熱によりMnの飛びが激しくなったため組成がずれてしまったためと考えられる。
- 酸素欠損を防ぐため、雰囲気酸素フロー、酸素圧力下で結晶成長を行うと結晶の融点が高くなり、その結果Mnの飛びが激しくなり、結晶性が悪くなった。酸素雰囲気中での良質な結晶成長は困難であると思われる。

3.1.3 アニール

アニール処理により、結晶中の乱れ(酸素欠損)や歪みを減らすことが可能である。本研究においては、単結晶を大気中で成長させたので、結晶中に多少の酸素欠損があると思われる。この酸素欠損をなくすため、酸素アニールを施した。成長させた単結晶を雰囲気制御可能な電気炉を用いて、酸素中、500 (約773K)から20hourで室温へ降温するアニールを行った。

3.2 結晶性評価

FZ 法により成長させた単結晶試料の結晶性を評価するために、粉末 X 線回折パターンを測定し Rietveld 法を用いて結晶構造解析を行った [47]。また、結晶性の確認および異方性測定用の試料作製には背面ラウエ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。X 線回折装置にはリガク社製の RINT2100 を用いた。ここでは、これらの測定方法や原理について説明する。

X 線回折の原理

多数の格子面からなる結晶に X 線を当てるとき、角度 θ で入射した単色 X 線が、たとえば結晶格子の第一面と第二面で反射し、その反射波の行路差が波長 λ の整数倍となるとき強め合う。このときブラッグの回折条件 $2d \sin \theta = n\lambda$ (格子間隔 d 、入射角 θ 、 n は整数、 λ は単色 X 線の一定波長) を満たす。したがって、結晶格子の配向が完全にランダムな粉末試料に単色 X 線を入射すれば、いずれかの結晶格子面がブラッグの回折条件を満たす。これにより、結晶の構造についての情報を得ることができる。

粉末 X 線 Rietveld 構造解析

作製した単結晶試料をメノウ鉢を用いて細かく均一に、乾式粉碎し、できるだけ細かく 20 分間ほどかけて充分すりつぶし、その粉末を試料ホルダーに敷き詰め、管電流 40mA、管電圧 40kV で測定を行った。ステップ・スキャン方式によりステップ幅 $0.02^\circ (2\theta)$ 、計測時間 1~10 秒の範囲でスキャンを行いピーク強度データを取得した。

Rietveld 解析

取得したピーク強度データを Rietveld 解析にかけ、結晶の様々な情報を引き出す。このピーク強度データは実に多様な情報を含んでおり、数値データだけ取り上げてみても、ピーク位置から格子定数、回折プロファイルの面積 (積分強度) から結晶構造パラメータ (分率座標、占有率、原子変位パラメータ)、プロファイルの広がりから格子歪みと結晶サイズ、混合物中の各相の尺度因子から質量分率が得られる。これらの物理量を同時に求める汎用粉末回折データ解析技術が Rietveld 法である。

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

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

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

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

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

に等しい。ここで s は回折装置や測定条件に依存する定数を全て吸収させた尺度因子、 $S_R(\theta_i)$ は Bragg-Brentano 光学系における平板試料表面の粗さの補正因子、 $A(\theta_i)$ は吸収因子、 K は Bragg 反射強度に実質的に寄与する反射の番号、 m_K は Bragg 反射の多重度、 F_K は結晶構造因子、 P_K は試料の選択配向を補正するための選択配向関数、 $L(\theta_K)$ は Lorentz 偏光因子、 θ_K は Bragg 角、 $\phi(\Delta 2\theta_{iK}) \equiv \phi(2\theta_i - 2\theta_K)$ は回折プロファイル形を近似するためのプロファイル関数を示す。Rietveld 解析における観測強度と計算強度との一致の程度を見積もるための尺度 [48] として重要な因子を以下に示す。

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

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

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

N は測定データの数、 P は精密化するためのパラメータの数である。ここで最も重要な因子は、分子が残差 2 乗和 $S(x)$ に等しい R_{WP} である。ただし R_{WP} の分母は観測強度の総和に等しいので、回折強度やバックグラウンド強度がこれらの値を大きく左右する。そこで、統計的に予想される最小の R_{WP} に等しい R_e と R_{WP} とを比較するための指標 S がフィットの良さを示す実質的な尺度として成り立つ。 $S=1$ 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っては差し支えない。

実際の解析には RIETAN-2000 を使用した。RIETAN-2000 は角度分散型解析法によるデータから Rietveld 解析を行うプログラムで、Izumi らによって開発された [49]。

本研究で作製した $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶では、 $S=1.8 \sim 3.0$ 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いフィッティングが得られたことを確認した。

3.3 物性測定

本研究では、Quantum Design 社製 PPMS(Physical Property Measurement System) を使用し電気抵抗率測定、磁化測定、比熱測定を行った。以下、その測定方法について述べる。

3.3.1 電気抵抗率測定

電気抵抗率の測定は 4 端子法を用いた。試料をダイヤモンドカッターで $3\text{mm} \times 1\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ 程度の大きさに切り出し、熱処理を要する DuPont 社製銀ペースト (酸化鉛 1-10%) を用いて電極を図 3.4 のように配置し、PPMS 専用の電気抵抗率測定用パックへ取り付けられた。PPMS では磁場を $\pm 90\text{kOe}$ まで印加でき、5K から 396K までの範囲で測定が可能である。本研究では、電気抵抗率の温度依存性では、零磁場下、磁場下で 5K から 396K の範囲で測定を行った。

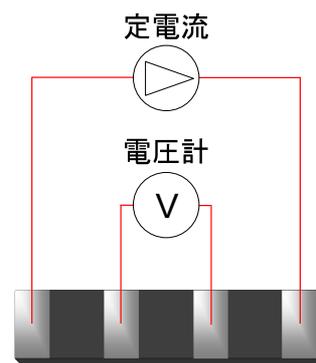


図 3.4 4 端子法の概念図。

3.3.2 磁化測定

DC 磁化測定

PPMS では磁場を $\pm 90\text{kOe}$ まで印加でき、1.8K から 350K までの範囲で DC 磁化測定が可能である。本研究では、DC 磁化の温度依存性は通常零磁場で冷却 (ZFC) した後、磁場 1000Oe を印加し、昇温過程で測定した。また降温過程の測定では磁場下 (1000Oe) で冷却 (FC) した。また、ある一定温度での DC 磁化の磁場依存性 (M - H 曲線) は目標の温度まで ZFC し、温度が安定してから磁場を $\pm 80\text{kOe}$ の範囲で調節した。

AC 磁化測定

物質中の動的な磁化およびその緩和過程について調べるために AC 磁化測定を行った。振動磁場を印加すると、物質中の電子のスピンがその振動磁場に追従できなくなる現象が起こる。

AC 磁化の大きさ M_{AC} は実数成分 M' 、虚数成分 M'' 、振動数を f 、 t を時間として以下の式

$$M_{AC} = M' \sin(2\pi ft) + M'' \cos(2\pi ft) \quad (3.6)$$

で表せる [50]。スピンが完全に追従するなら振動磁場 $H_0 \sin(2\pi ft)$ に対して磁化は実数成分のみの関数 $M_{AC} = M' \sin(2\pi ft)$ と表せるが、スピンが振動磁場に追従できなくなると式 (3.6) 中の虚数成分 M'' が大きくなる。PPMS では、振動磁場を $\pm 10\text{Oe}$ 、振動数を 10Hz

から 10kHz の範囲で測定可能である。温調範囲は DC 磁化と同様である。本研究では AC 磁化の温度依存性は 5K から 150K の温度範囲で、振動磁場 10e、周波数依存性を 10Hz から 10kHz の範囲で測定を行った。

3.3.3 比熱測定

格子変化や磁気相転移を調べるために比熱測定を行った。比熱測定を行う際は、測定値と理論値とのフィッティングを行う。比熱測定におけるフィッティングは緩和法を用いる。試料と試料台の熱的な接触が良くない場合、熱伝導グリスを用いて熱伝導を良くする。このとき、熱伝導グリスの比熱も試料の比熱と一緒に測定にかかってしまうため、この余分の比熱を全体の比熱から差し引かねばならない。しかしそれだけでは不十分で、試料台やワイヤーとの熱的交換も問題になる。以下に示すフィッティングの方法は、比熱パックの各 부품の測定値から試料の比熱への数値変換は以下の時間に依存した数学的モデルを用いて計算される。

単純なフィッティングモデル (単一緩和時間モデル)

単純なモデルは試料と試料台との熱的接触が良く、測定中に両者の温度が同じであるときに用いるモデルである。試料台の温度 T は時間 t の関数で表され、

$$C_{\text{total}} \frac{dT}{dt} = -K_w(T(t) - T_b) + P(t) \quad (3.7)$$

として表される。ここで C_{total} は試料と試料台の比熱の合計値、 K_w は試料台を支えるワイヤーの熱コンダクタンス、 T_b は熱浴の温度、 $P(t)$ はヒータからの熱量である。 $P(t)$ は昇温過程では有限の値 P_0 であり、降温過程ではゼロである。式 (3.9) の解はある一定の緩和時間 $\tau = C_{\text{total}}/K_w$ の指数関数で与えられる。本研究においてこの単純なモデルは試料なしの熱伝導グリスのみの測定の際に用いられる。

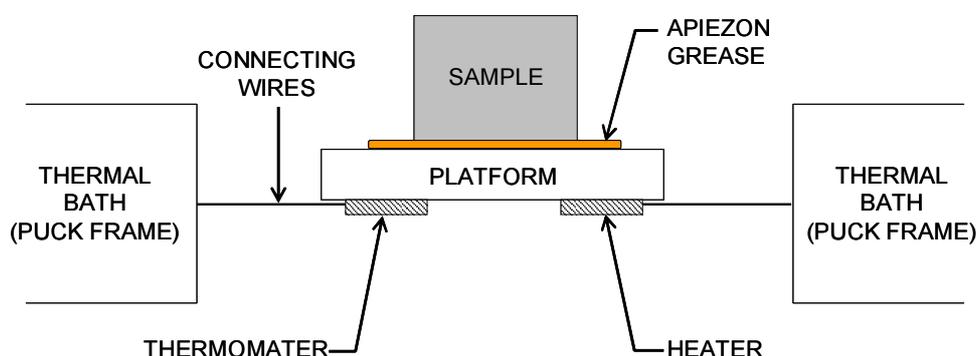


図 3.5 PPMS における比熱測定概念図。

2- τ モデル

試料と試料台の熱的接触が悪いとき、2つの間に温度差が生じてしまう。この問題に対処するため、試料と試料台の間と、試料台とパックとの熱流の効果を想定した数学的モデルが2- τ モデルである。2- τ モデルは以下の式

$$C_{\text{platform}} \frac{dT_p}{dt} = -K_w(T_p(t) - T_b) + C_{\text{sample}} \frac{dT_s}{dt} + P(t) \quad (3.8)$$

$$C_{\text{sample}} \frac{dT_s}{dt} = -K_g(T_s(t) - T_p(t)) \quad (3.9)$$

で表される。ここで、 C_{platform} は試料台の比熱、 C_{sample} は試料の比熱、 K_g は熱伝導グリスを介した試料と試料台との間の熱コンダクタンス、試料台と試料の温度の時間依存関数はそれぞれ $T_p(t)$ 、 $T_s(t)$ である。実際の測定では始めに測定値と単純なモデルの間でフィッティングが行われ、そのフィッティングに失敗した場合測定値と2- τ モデルとの間のフィッティングに切り替わる自動制御システムになっている。

PPMS では、磁場を 9T まで印加可能であり、1.8K から 396K までの範囲で測定が可能である。本研究では零磁場下、5K から 300K の温度範囲で測定を行った。熱伝導グリスとして熱伝導に優れ低温下での使用に適した APIEZON 社製 N グリスを用いた。

第4章 $3z^2-r^2$, x^2-y^2 型軌道秩序相における物性

4.1 緒言

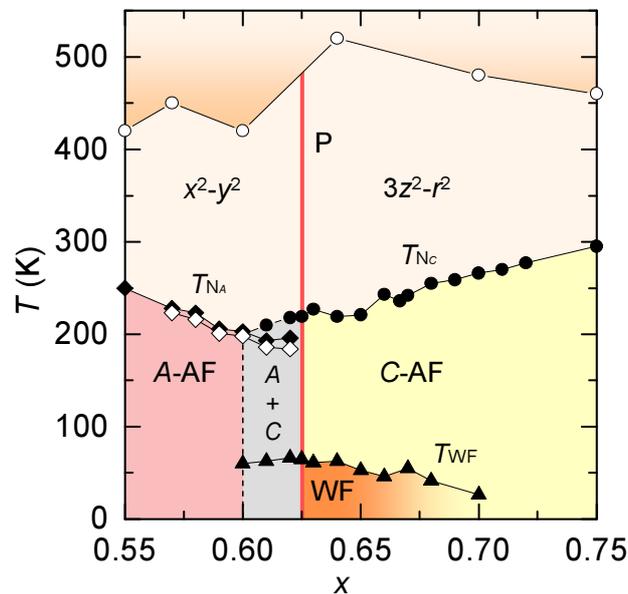


図 4.1 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.55 \leq x \leq 0.75$) 結晶の電子相図。P は常磁性相、A-AF は A 型反強磁性相、C-AF は C 型反強磁性相、A+C は A-AF と C-AF の 2 相混合相、WF は弱強磁性相を表す。また、軌道秩序転移温度 [35] を T_{ord} 、A 型反強磁性転移温度を T_{NA} (heating: \blacktriangle , cooling: \blacklozenge)、C 型反強磁性転移温度を T_{NC} (\bullet)、強磁性相関発達開始温度を T_{WF} (\blacktriangle) で表す。

図 4.1 は本研究で得られた軌道・磁気・電子相図である。第 2 章でも述べたように、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の高ホールドープ領域 ($0.52 \leq x$) では、反強磁性転移温度より十分高温 (400K 以上) から x^2-y^2 軌道と $3z^2-r^2$ 軌道が秩序化し、基底状態として A 型反強磁性相 ($0.52 \leq x < 0.60$)、A 型反強磁性相と C 型反強磁性相の 2 相混合相 ($0.60 \leq x < 0.63$)、C 型反強磁性相 ($0.63 \leq x \leq 0.80$) が存在する。ここでは特に、軌道秩序相とスピン秩序相は別々の温度で転移していることに注意してほしい。

本章ではまず $3z^2-r^2$ 軌道秩序相 (図 4.1 の右側) から説明していき、相境界がどのように決定されたのかを実験結果を用いて説明する。

4.2 $3z^2-r^2$ 型軌道秩序相

4.2.1 相境界近傍での磁化の増大

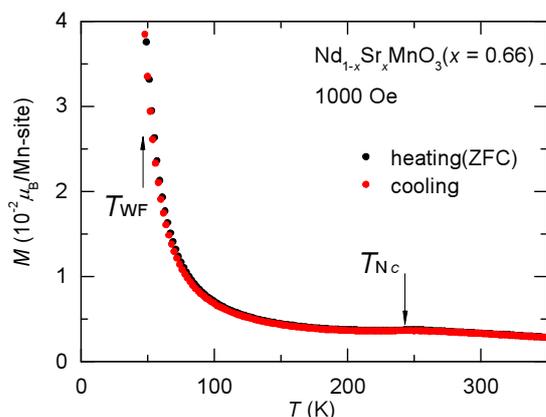


図 4.2 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.66$) 結晶の零磁場冷却 (ZFC) の DC 磁化の温度依存性。

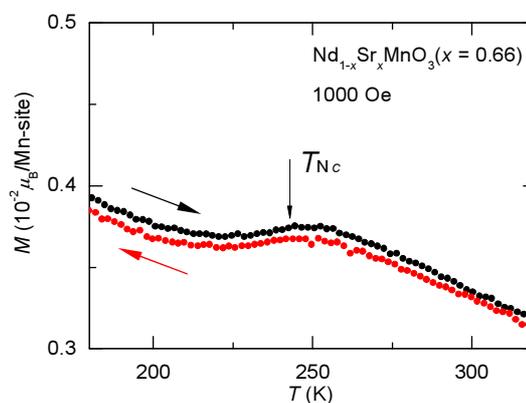


図 4.3 左図の C 反強磁性転移温度 (T_{Nc}) 周辺の拡大図。

まず始めに典型的な $3z^2-r^2$ 型軌道秩序相を持つ組成を見てみる。図 4.2 に、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.66$) 結晶の DC 磁化の温度依存性を示す。240K 付近の磁化の減少 (図 4.3 は反強磁性転移温度 (T_{Nc}) 付近の拡大図) は、 C 型反強磁性転移である。heating 過程と cooling 過程での磁気転移温度に温度ヒステリシスは見られず、これは二次相転移である。50K 以下で磁化に立ち上がりが見られ、最低温度まで磁化は増大し続ける。後ほど示すが、反強磁性転位温度 (T_{Nc}) より十分低温領域に見られる強磁性相関が現れ始める温度を T_{WF} と定義する。

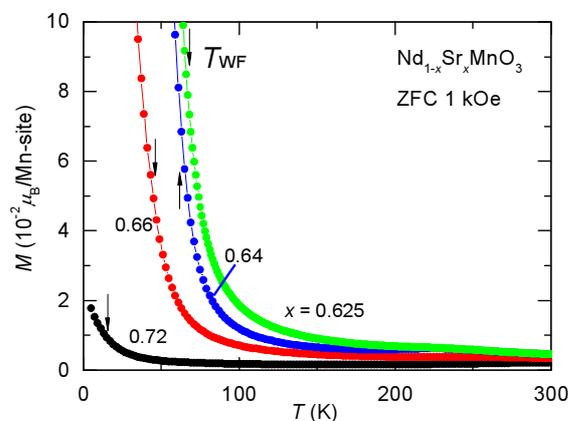


図 4.4 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.625 \leq x \leq 0.72$) 結晶の磁化の温度依存性。

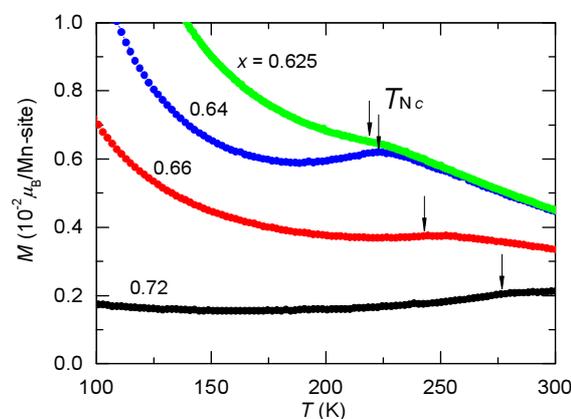


図 4.5 左図の反強磁性転移温度 (T_{Nc}) 周辺の拡大図。

図 4.4 に、ホールドーブ量 x を系統的に変化させた $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.625 \leq x \leq 0.72$) 結晶の DC 磁化の温度依存性を示す。 $x=0.72$ からドーブ量 x の減少と共に、反強磁性転移温度 (T_{NC}) は低温側に移動していく様子が分かる (図 4.5)。また、ホールドーブ量 x が小さくなるほど低温の強磁性相関は強くなり、立ち上がる温度も上昇する。強磁性的相関が現れる温度 T_{WF} を見積もると、 $3z^2-r^2$ 軌道秩序相では $x=0.625$ 付近で最大値をとる。この強磁性的相関が現れる温度をより正確に見積もるため、AC 磁化の実数成分の温度依存性を測定した。

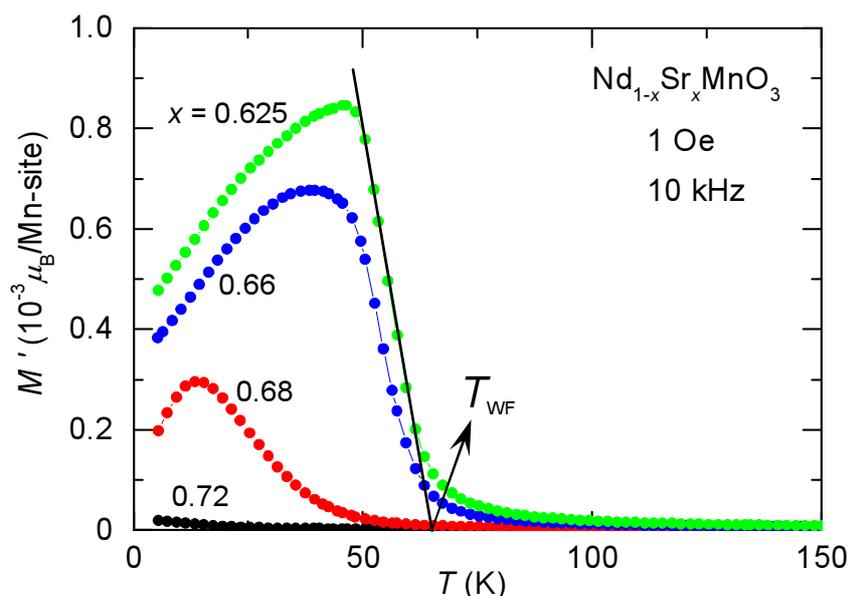


図 4.6 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.625 \leq x \leq 0.72$) 結晶の交流磁化の実数成分の温度依存性。

図 4.6 にホールドーブ量 x を系統的に変化させた $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.625 \leq x \leq 0.72$) 結晶の AC 磁化の実数成分 (M') の温度依存性を示す。図中の線で示したように、グラフの外挿と温度軸との交点を T_{WF} と定義している。 $x=0.72$ では AC 磁化の実数成分において、強磁性相関はほとんど観測されないが、ホールドーブ量 x の減少に伴い AC 磁化の実数成分は徐々に増大し、 T_{WF} は $x=0.625$ 付近で最大値をとる。

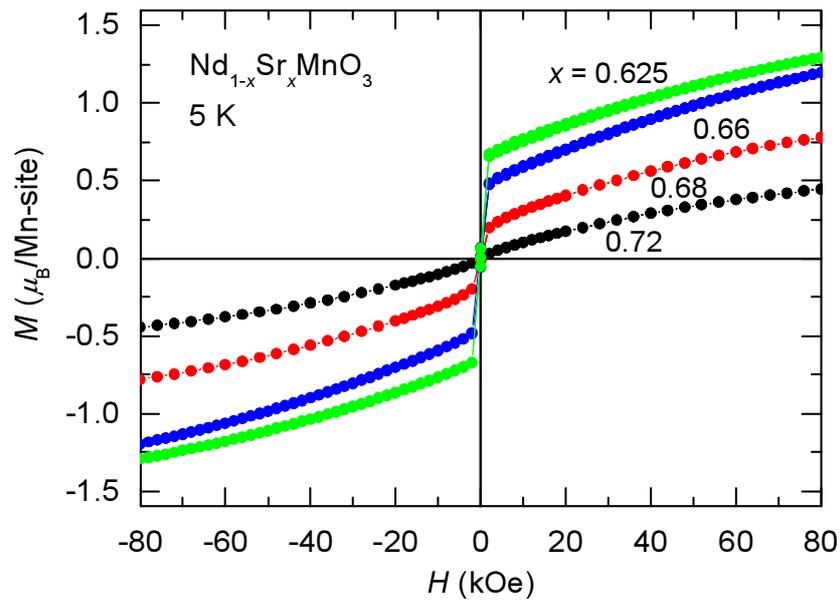


図 4.7 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.625 \leq x \leq 0.72$) 結晶の 5K における M - H 曲線。

図 4.7 に、ホールドーブ量 x を系統的に変化させた $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 ($0.625 \leq x \leq 0.72$) の 5K における M - H 曲線を示す。 $x=0.72$ では M - H 曲線に強磁性相関はほとんど観測されないが、ホールドーブ量 x の減少と共に低磁場側において磁化は増大していき、 $x=0.625$ で最大値をとる。飽和磁化の値が小さいことから、Mn のスピンは完全に偏極していない弱強磁性状態である¹。

¹Mn スピンが完全に偏極したときは $3.6 \sim 3.7\mu_B$ 。

4.2.2 電気抵抗率と磁気抵抗効果

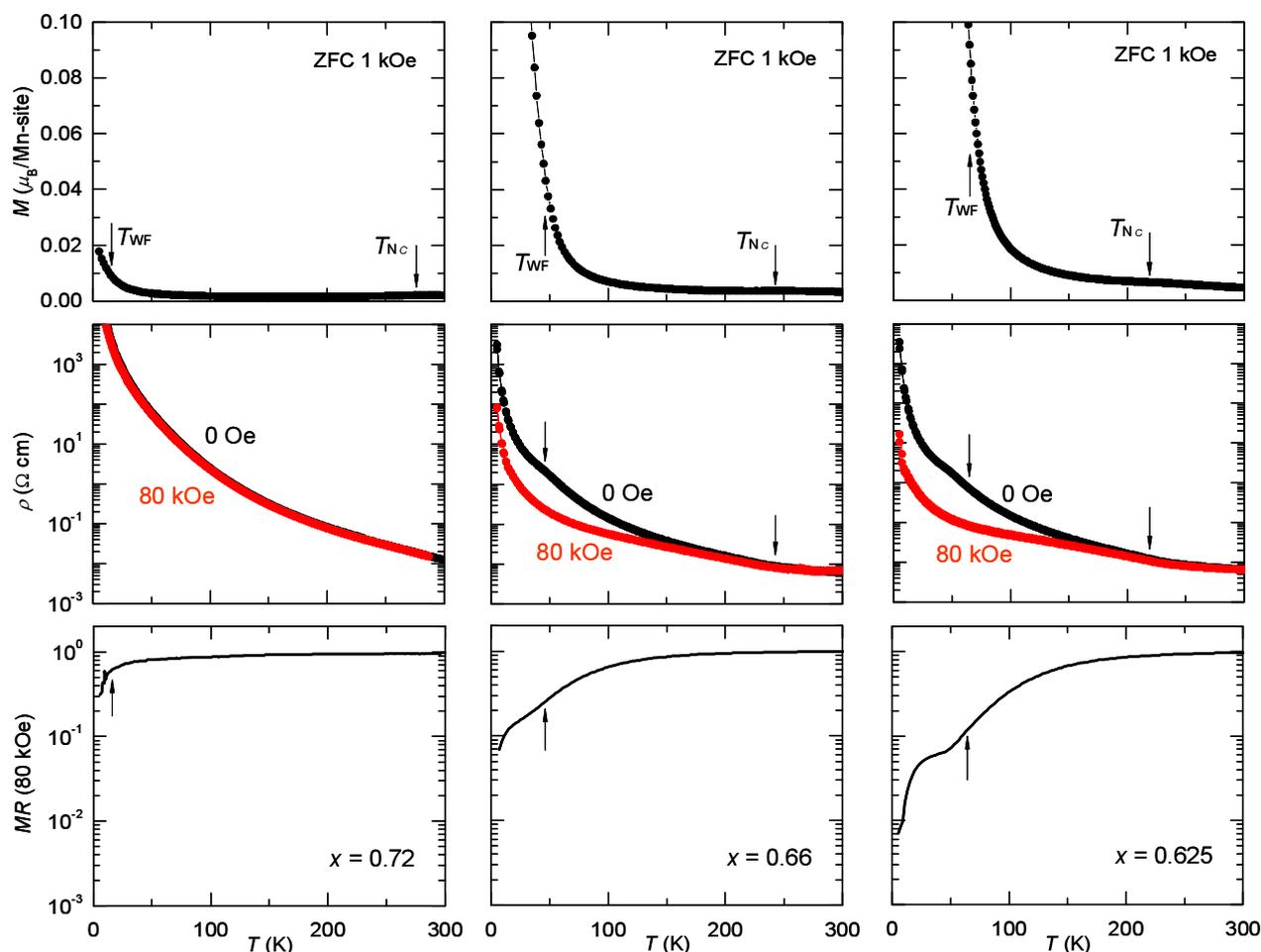


図 4.8 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 ($0.625 \leq x \leq 0.72$) の磁化 (上)、電気抵抗率 (中)、磁気抵抗値 (下) の温度依存性。

図 4.8 に、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.625 \leq x \leq 0.72$) 結晶の磁化 (上)、電気抵抗率 (中)、磁気抵抗値 (下) の温度依存性を示す。磁気抵抗値は $MR(80\text{kOe}) = \rho(80\text{kOe}) / \rho(0\text{Oe})$ で定義した。

$x=0.72$ では、すべての温度領域で、電気抵抗率は温度降下に伴い半導体的に増大する。零磁場と磁場下での電気抵抗率にほとんど差はなく、磁気抵抗効果は十分低温 (50K 以下) でわずかに観測される。 $x=0.66$ は $x=0.72$ に比べ大きな磁気抵抗が観測され、磁気抵抗効果は強磁性相関が発達し始める温度付近 (図中矢印) から強く観測される。 $x=0.625$ では、磁気抵抗効果が最も大きくなり、強磁性相関が現れる 50K 付近で磁気抵抗曲線にステップを形成し最低温に向けて磁気抵抗効果の強さは増大していく。

4.2.3 電気抵抗率の磁場依存性

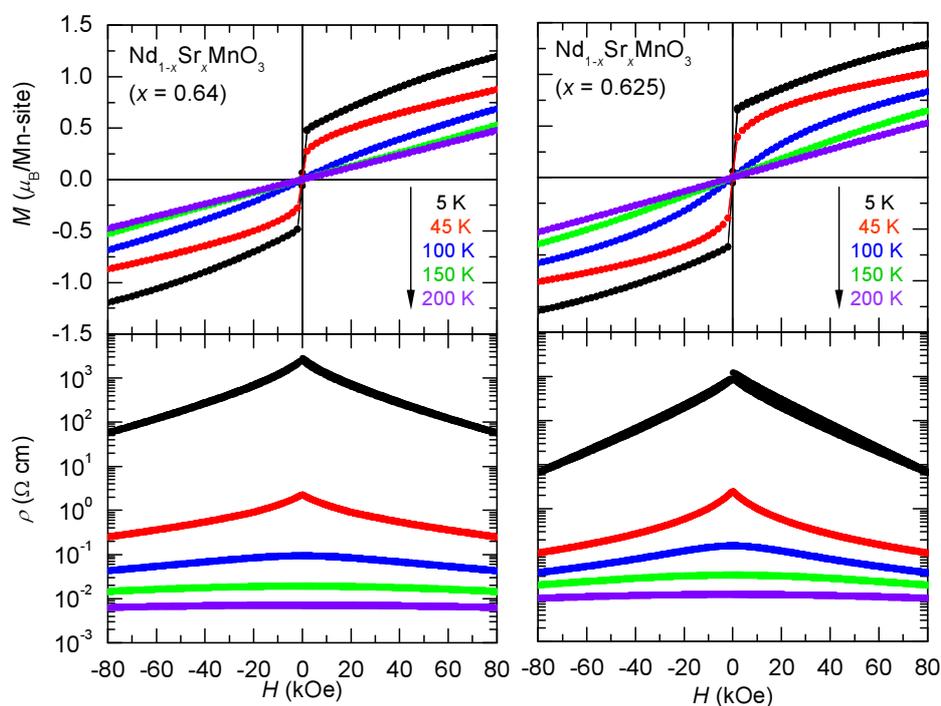


図 4.9 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.64$ (左)、 0.625 (右)) 結晶の各温度における M - H 曲線と電気抵抗率の磁場依存性。

図 4.9 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.64$ (左)、 0.625 (右)) 結晶の各温度における M - H 曲線と電気抵抗率の磁場依存性を示す。まず M - H 曲線に注目すると、100K 以上では反強磁性的で強磁性相関は観測されないが、45K 以下で強磁性相関が観測される。次に電気抵抗率の磁場依存性に注目すると、図 4.8 で示した磁気抵抗値の温度依存性で見たように、強磁性相関が現れる 50K 付近で、磁場の印加に伴い電気抵抗率の減少は大きくなる。この電気抵抗率の減少は最低温に向けて顕著になる。100K 以上の温度では電気抵抗率の減少はほとんど観測されない。

4.3 x^2-y^2 型軌道秩序相

4.3.1 緒言

第4章4.2節ではC型反強磁性を基底状態に持つ組成 $x=0.72$ からホールドープ量 x を減少させると、反強磁性転移温度 (T_{NC}) より十分低温領域において弱強磁性的な磁化と磁気抵抗効果の強さの急激な増大が観測された。

これらの増大は $x=0.625$ 付近でそれぞれ極大を示し、C型反強磁性を基底状態に持つ組成よりさらにホールドープ量 x を減少させた $0.60 \leq x \leq 0.62$ の組成では磁化に特異な振る舞いを観測した。この振る舞いはA型反強磁性相とC型反強磁性相の両相の特徴を併せ持つことから、両相の磁気的な2相共存領域であると推測される。これについて後ほど4.4節で詳しく説明することとして、まず、 $0.57 \leq x \leq 0.60$ の範囲の典型的なA型反強磁性相の振る舞いについて説明する。

4.3.2 磁化のホールドープ量 x 依存性

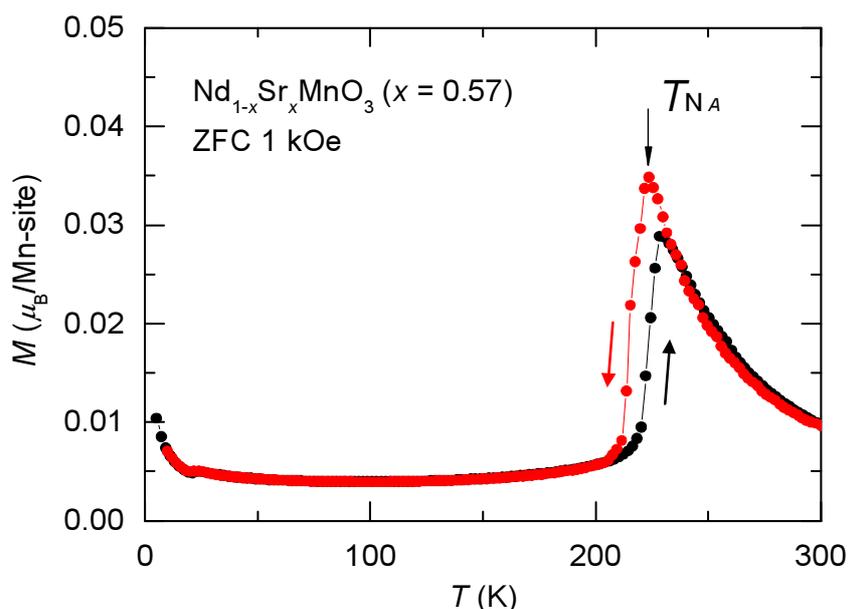


図 4.10 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.57$) 結晶の零磁場冷却 (ZFC) の DC 磁化の温度依存性。

図 4.10 に、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.57$) 結晶の DC 磁化の温度依存性を示す。220K 付近の磁化の急激な減少は A 型反強磁性転移によるものである。この転移には大きな温度ヒステリシスが見られ、一次相転移であることがわかる。低温領域では 20K 付近の磁化にわずかな増大が観測された。

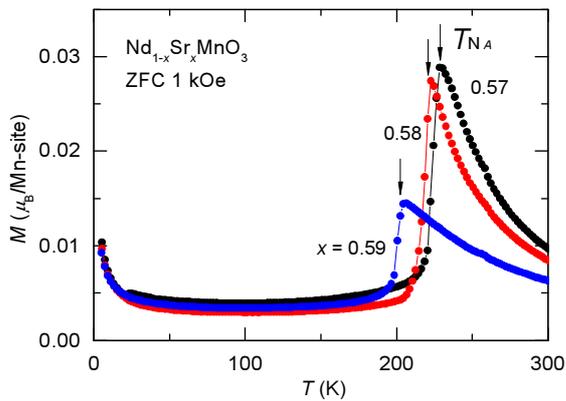


図 4.11 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.57 \leq x \leq 0.59$) 結晶の磁化の温度依存性。

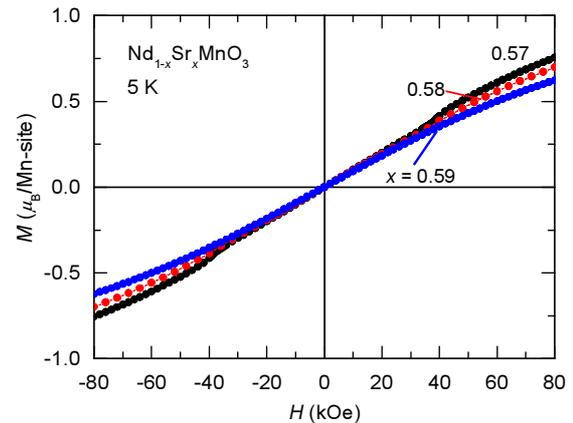


図 4.12 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.57 \leq x \leq 0.59$) 結晶の 5K における $M-H$ 曲線。

図 4.11 に、ホールドーブ量 x を系統的に変化させた $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.57 \leq x \leq 0.59$) 結晶の DC 磁化の温度依存性を示す。ここでは昇温過程のみ表示している。図 4.11 のカस्प上の矢印が示す反強磁性転移温度 (T_{NA}) で急激に磁化は減少する。ホールドーブ量 x の減少に伴い、反強磁性転移温度 (T_{NA}) は高温側に移動した。全てのホールドーブ量 x で、20K 以下の低温領域で磁化にわずかな増大が観測された。

図 4.12 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.57 \leq x \leq 0.59$) 結晶の 5K における $M-H$ 曲線を示す。反強磁性的で強磁性的相関は観測されない。

低温領域における強磁性相関は、 x^2-y^2 軌道秩序相側 (図 4.1 の左側) の相境界付近で突然現れる。そこで次に、低温での強磁性相関が現れる組成を x^2-y^2 軌道秩序相側に見出すために、さらに相境界に近い組成までホールドーピング量 x を増加させた場合を含む、 $0.57 \leq x \leq 0.60$ の範囲で AC 磁化測定を行った結果を次に説明する。

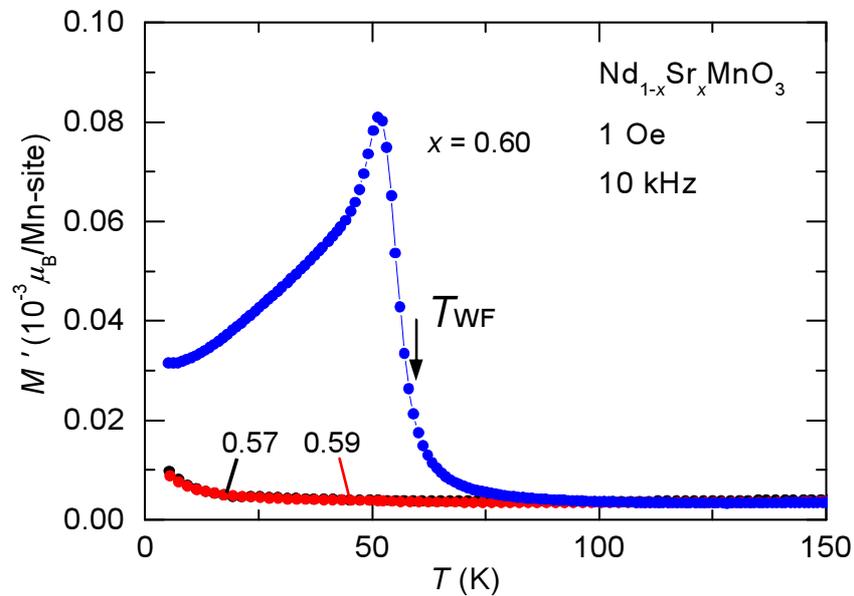


図 4.13 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.57 \leq x \leq 0.60$) 結晶の AC 磁化の実数成分の温度依存性。

図 4.13 にホールドーピング量 x を系統的に変化させた $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.57 \leq x \leq 0.60$) 結晶の AC 磁化の実数成分の温度依存性を示す。 $0.57 \leq x \leq 0.59$ の組成では強磁性相関は観測されないが、 $x=0.60$ では 70K 付近から強磁性相関が観測される。

4.3.3 電気抵抗率と磁気抵抗効果

図4.14に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.57$) 結晶の磁化率(上)、電気抵抗率(中)、磁気抵抗値(下)の温度依存性を示す。DC磁化率の温度依存性(上)を見ると、80kOeの磁場印加によって反強磁性転移温度 (T_{NA}) は低温側にシフトしている。これは反強磁性相互作用によって抑制されていた2重交換相互作用による強磁性相関が磁場の印加によって現れてくるためである [37]。この反強磁性転移温度 (T_{NA}) の低温側へのシフトは電気抵抗率の温度依存性(中)にも同様に観測される。零磁場下での電気抵抗率の温度依存性では、高温から220K付近の反強磁性転移温度 (T_{NA}) に向かって少しずつ電気抵抗率は増大し、反強磁性転移温度 (T_{NA}) で減少する。十分低温まで下げても電気抵抗率に変化はほとんど観測されないが、50K以下で電気抵抗率にわずかな増大が観測される。80kOeの磁場下での電気抵抗率は、室温から反強磁性転移温度 (T_{NA}) まで電気抵抗率が減少し(金属的挙動を示し)、零磁場下での電気抵抗率との差は増大する。このとき、反強磁性転移温度 (T_{NA}) は低温側に移動する。80kOeの磁場下での反強磁性転移温度 (T_{NA}) より低温になると、電気抵抗率は急激に増大し、零磁場下での電気抵抗率に近づく。50K以下の零磁場と同様に、電気抵抗率にわずかな増大が観測される。

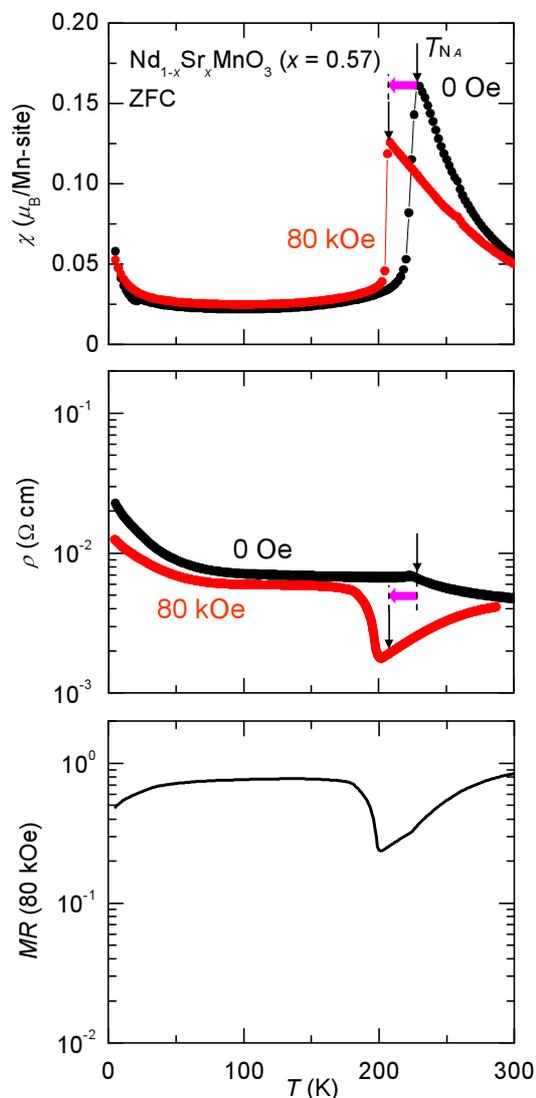


図 4.14 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.57$) 結晶の DC 磁化率(上)、電気抵抗率(中)、磁気抵抗値(下)の温度依存性。

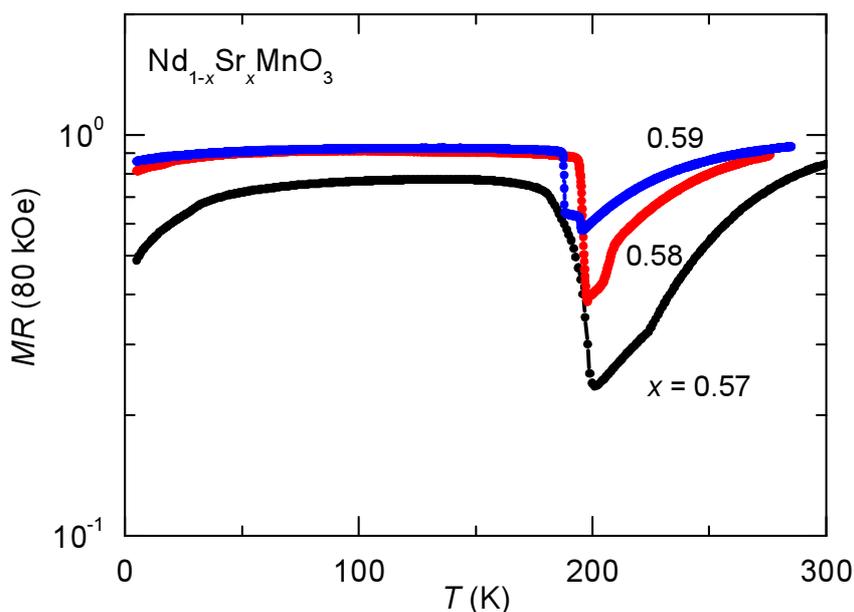


図 4.15 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.57 \leq x \leq 0.59$) 結晶の磁気抵抗値の温度依存性。

次に、図 4.15 に x を系統的に変化させた $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.57 \leq x \leq 0.59$) 結晶の磁気抵抗の温度依存性を示す。ホールドープ量 x を減少させると、反強磁性転移温度付近の磁気抵抗効果は増大するが、反強磁性転移温度より十分低温では磁気抵抗に大きな x 依存は見られなかった。

図 4.8 の $3z^2-r^2$ 軌道秩序相を持つ $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.625 \leq x \leq 0.72$) 結晶の低温域での磁気抵抗効果と比較すると、 x^2-y^2 軌道秩序相を持つ $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.57 \leq x \leq 0.59$) 結晶の低温での磁気抵抗効果は無視できるほど小さい。一方、反強磁性転移温度付近の磁気抵抗効果は、 x^2-y^2 軌道秩序相の方が大きい。

反強磁性転移温度付近および低温領域の磁気抵抗効果は x^2-y^2 軌道秩序相と $3z^2-r^2$ 軌道秩序相が競合する相境界 ($x=0.625$) から離れた $x=0.59$ では小さいが、 $x=0.59$ から x を減少させると共に x^2-y^2 軌道秩序相が安定化する傾向にあり、磁気抵抗は強くなる。

4.4 反強磁性二段転移

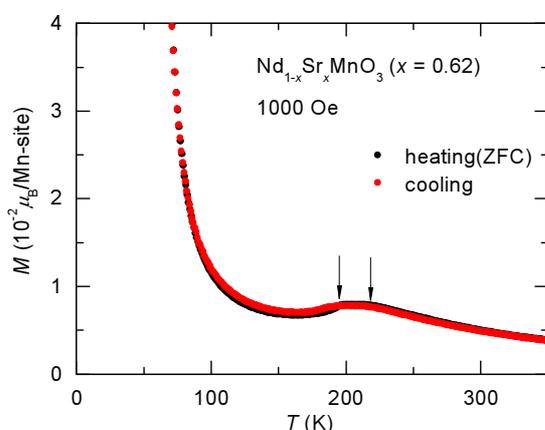


図 4.16 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.62$) 結晶の零磁場冷却 (ZFC) の DC 磁化の温度依存性。

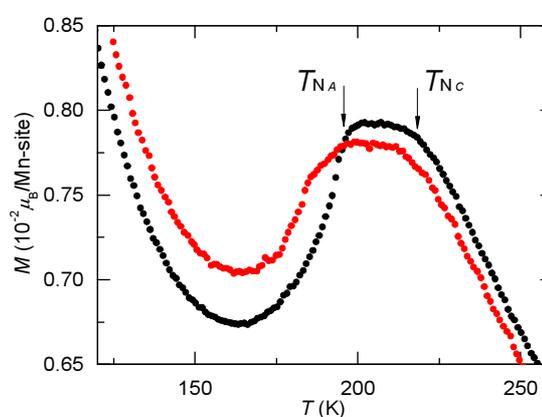


図 4.17 左図の反強磁性転移温度 (T_{NA}) 周辺の拡大図。

図 4.16 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.62$) 結晶の DC 磁化の温度依存性を示す。図 4.17 のように、反強磁性転移温度 (T_{NA}) 付近を拡大してみると、矢印で示した二つの転移 (低温側: T_{NA} 、高温側: T_{NC}) が見られる。高温側の転移点 T_{NC} 付近では温度ヒステリシスは見られず、これは二次相転移である。他方、低温側の転移 T_{NA} では温度ヒステリシスが見られ、これは一次相転移である。第 4 章 4.2.1 節で見たように、高温側の磁気転移は C 型反強磁性転移 ($0.625 \leq x \leq 0.72$) の示した特徴であり、低温側の磁気転移は A 型反強磁性転移 ($0.57 \leq x \leq 0.59$) の示した特徴であることが分かる。このような二段転移は $0.60 \leq x \leq 0.62$ で見られ、 $x=0.62$ で反強磁性転移温度間 (T_{NC} と T_{NA} との間) の差は最大になった。

$x=0.60$ は低温 (10K) で単斜晶 ($P21/n$) 構造を形成することが知られている [44]。また、 $x=0.55$ は基底状態が A 型反強磁性磁気構造で、 $(001)_p$ が強磁性面なのに対して、 $x=0.60$ では基底状態が同じ A 型反強磁性構造でも、 $(110)_p$ 面が強磁性面になっていることが中性子回折実験や電気抵抗率の異方性測定により報告されている [44, 45]。さらに、 $x=0.62$ においては、低温 (30K) における X 線回折実験で二相混合状態が観測されている [52]。図 4.18 は $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.62$) 結晶の 30K での 2 相混合が最も顕著に現れる 47° 付近の粉末 X 線回折ピーク及び Rietveld 解析シミュレーションによる正方晶 (O^\ddagger) 相及び単斜晶 (M) 相のフィッティング曲線である。上段の 300K のピークは O^\ddagger 相のみのピークからなるが、下段の 30K に見られる四つのピークは O^\ddagger 相と M 相のピークが混ざっており、2 相共存状態を示している。 O^\ddagger 相と M 相のピークは鋭く現れており (ブロードニングは小さく)、長距離秩序が発達しており、 μm オーダーでの相共存と考えられている。

この結果から、本研究で観測された磁化の二段転移は、2 相共存に起因すると考えられる。また、図 4.1 に示した相図中において、C 型反強磁性転移点 ($0.625 \leq x \leq 0.72$) の延長線上に $0.60 \leq x \leq 0.62$ の T_{NC} が、A 型反強磁性転移 ($0.57 \leq x \leq 0.59$) の延長線上に $0.60 \leq x \leq 0.62$ の T_{NA} が存在することから、この二段転移温度以下では両相のスピンの軌道構造が混成していると考えられる。

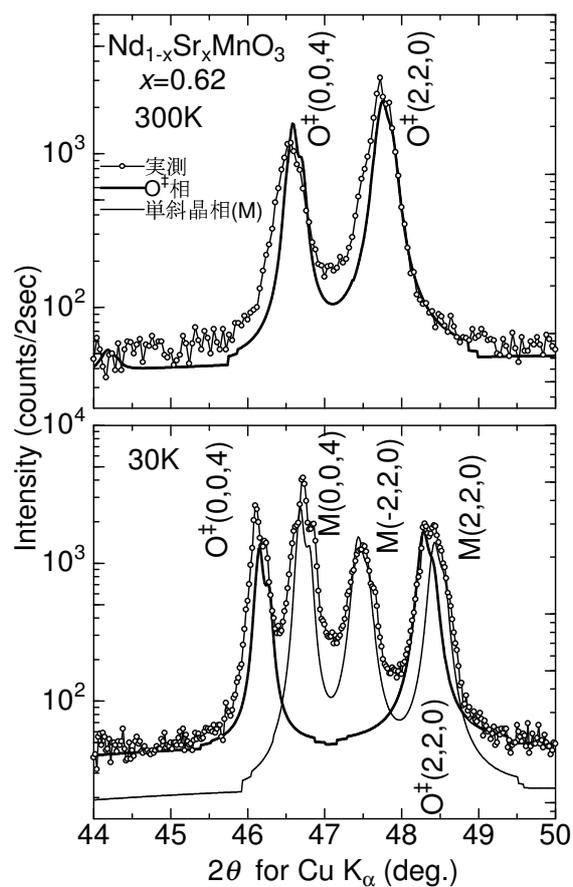


図 4.18 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の $x=0.62$ の粉末 X 線回折ピーク及び Rietveld 解析より得られた 47° 付近の正方晶相及び単斜晶相のフィッティング曲線 [52]。(300K(上)、30K(下)。) 正方晶を O^\ddagger で表し、単斜晶を M で表す。

4.5 本章のまとめ

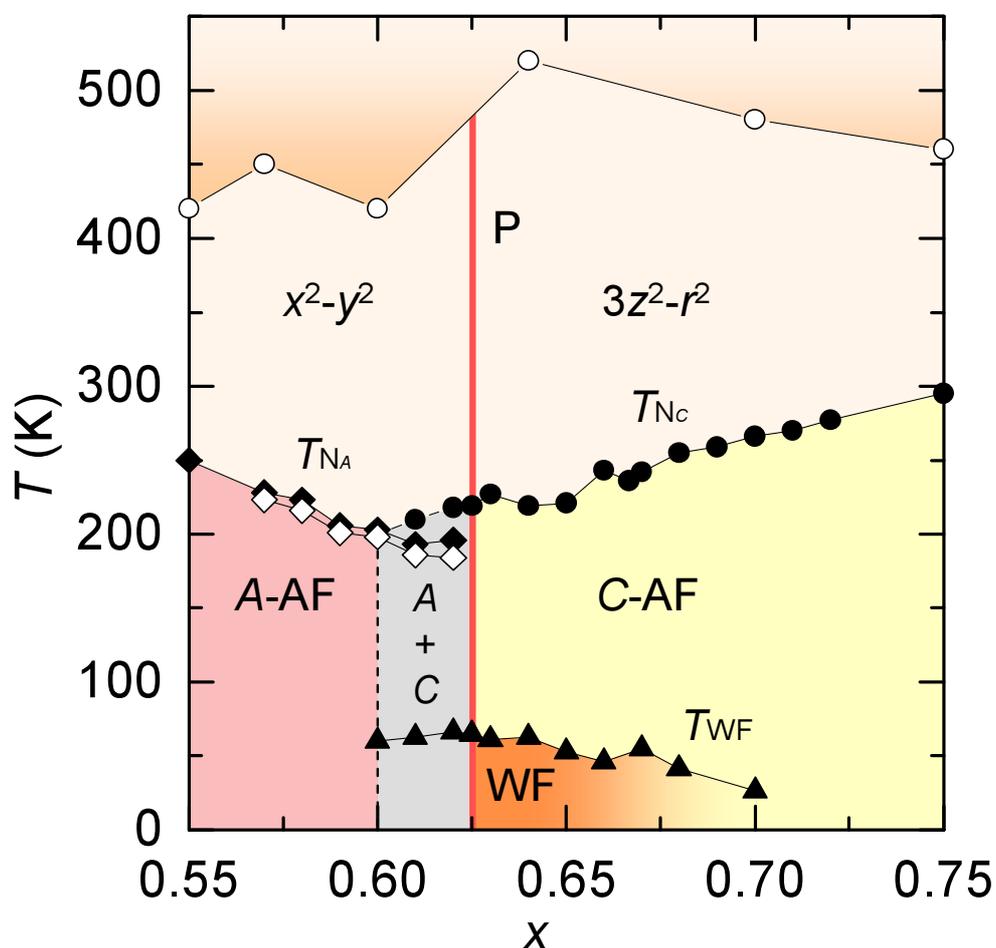


図 4.19 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.55 \leq x \leq 0.75$) 結晶の電子相図 (図 4.1 と同じ図)。P は常磁性相、A-AF は A 型反強磁性相、C-AF は C 型反強磁性相、A+C は A-AF と C-AF の 2 相混合相、WF は弱強磁性相を表す。また、軌道秩序転移温度 [35] を T_{O} ()、A 型反強磁性転移温度を T_{NA} (heating: \blacklozenge 、cooling: \blacklozenge)、C 型反強磁性転移温度を T_{NC} (\bullet)、強磁性相関発達開始温度を T_{WF} (\blacktriangle) で表す。

本研究で得られた結果を基に作成した軌道・磁気・電子相図を図 4.19 に示す。相図中の 400K 以上に存在する菱面体晶系から正方晶系への構造 (軌道秩序) 相転移のラインは文献 [35]、 $x=0.55$ における反強磁性転移温度は文献 [37] を参照している。

$3z^2-r^2$ 型軌道秩序相では、ホールドープ量 x の減少に伴い C 型反強磁性転移温度 (T_{NC}) は低温側に移行する。 T_{NC} においては磁化・電気抵抗率に温度ヒステリシスは見られず、第 4 章 4.2.1 で述べたようにこれは二次相転移である。 $x \leq 0.70$ では反強磁性転移温度 (T_{NC}) より十分低温領域において強磁性的相関が観測される。この相関が発達し始める温度 T_{WF}

を図 4.6 で示したように、AC 磁化測定から見積もった。 $x=0.70$ から T_{WF} は上昇していき、相境界 ($x=0.625$) 付近で最大値をとる。

さらにホールドープ量 x を減少させると、図 4.16 で示したように $0.60 \leq x \leq 0.62$ の DC 磁化の温度依存性に二段転移が観測された。この二段転移が観測される領域では磁氣的、結晶構造的な二相共存領域である (4.4 節)。

また、さらにホールドープ量 x を減少させると、 x^2-y^2 型軌道秩序相ではホールドープ量 x の減少に伴い、反強磁性転移温度 T_{NA} は高温側に移行する。また、第 4 章 4.3.2 で示したように T_{NA} において磁化、電気抵抗率の温度変化に温度ヒステリシスが見られ、これは一次相転移である。

x^2-y^2 型軌道秩序相と $3z^2-r^2$ 型軌道秩序相は互いに抑制し合う結果、二重臨界点 ($x=0.625$) 付近を中心に、第 2 章 2.5 節で述べたような、転移温度が Y 字型の相図を形成する。この軌道秩序相境界付近では、磁化や磁気抵抗に特異な振る舞いが見られたので次にこれについてまとめる。

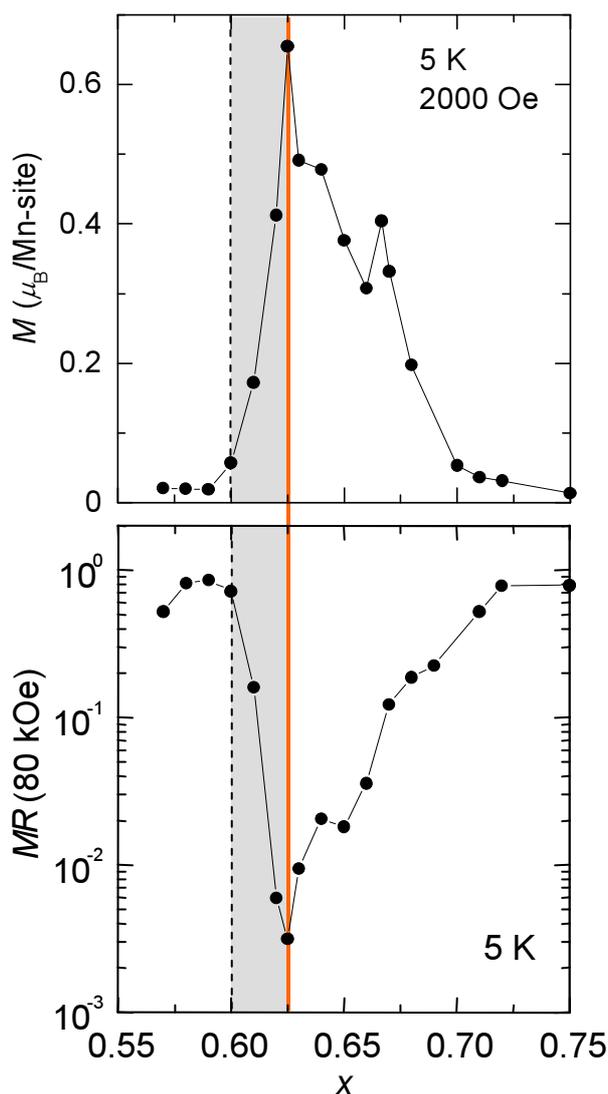


図 4.20 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.57 \leq x \leq 0.75$) 結晶の 5K、2000Oe での磁化 (上) と磁気抵抗値 (下) のホールドーピング量 x 依存性。

図 4.20 に、5K、2000Oe での磁化 (上) と磁気抵抗 (下) の x 依存性を示す。まず $3z^2-r^2$ 軌道秩序相側から見ると、 $x=0.72$ では磁化は非常に小さく、磁気抵抗はほとんど観測されない。ところがホールドーピング量 x を減少させ相境界に向かうにつれ、 $x \leq 0.70$ で磁化、磁気抵抗効果の強さは共に増大し始める。

$x=0.625$ で磁化は最大となり、負の磁気抵抗効果は最も大きくなる。この極値を越え 2 相共存領域 ($0.60 \leq x \leq 0.62$) に入ると、磁化、磁気抵抗効果は著しく弱まる。さらにホールドーピング量 x を減少させ 2 相共存領域を過ぎ、 x^2-y^2 軌道秩序相を持つ領域 ($x \leq 0.59$) に入ると、 $x=0.55$ 近傍の x^2-y^2 軌道秩序相が安定した領域では比較的大きな磁気抵抗効果を発現することが知られている [37]。

4 章までで、 $3z^2-r^2$ 軌道秩序相と x^2-y^2 軌道秩序相について、それぞれの物性について概観した。また、これら二つの反強磁性軌道秩序相の相境界近傍で強磁性相関が発達し、

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.625$) 結晶で磁化や磁気抵抗が極値を持つことが分かった。次章ではこの臨界的挙動の起源について、さらに詳細に検証し考察する。

第5章 $3z^2-r^2$, x^2-y^2 型軌道秩序相境界における巨大応答

5.1 緒言

第4章ではホールドーブ量 $x=0.625$ で磁化と磁気抵抗値が極値を持つことから、二重臨界点が $x=0.625$ にあることを見出した。本章では、二重臨界点 ($x=0.625$) で観測された強磁性相関についてさらに詳細な実験を行ったのでこれについて説明する。さらに、強磁性相関に伴う磁気抵抗効果の発現と、温度低下に伴う磁気抵抗効果の強度の増大について、その起源を考察する。

5.2 強磁性相関

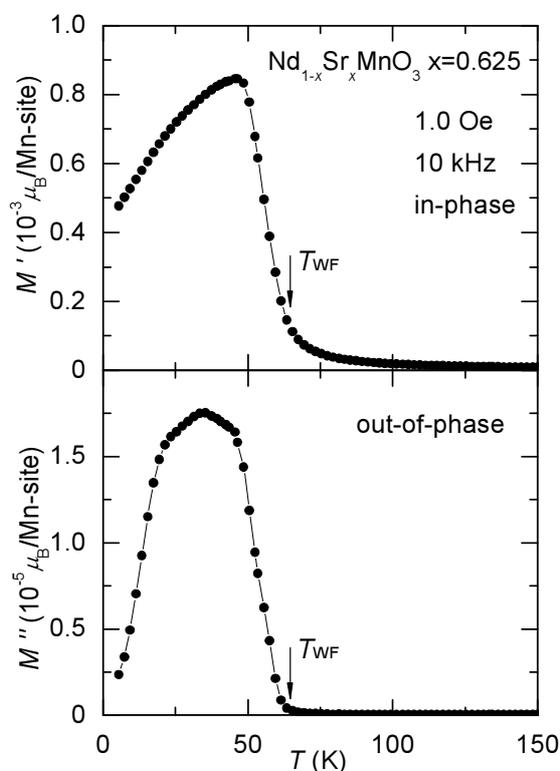


図 5.1 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.625$) 結晶の AC 磁化の実数成分 (in-phase)(上) と虚数成分 (out-of-phase)(下) の温度依存性。

図 5.1 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.625$) 結晶の AC 磁化の実数成分 (in-phase)(上) と虚数成分 (out-of-phase)(下) の温度依存性を示す。60K 付近の強磁性相関が現れ始める温度 (T_{WF}) から AC 磁化は急激に立ち上がり、弱強磁性相への転移を示唆している。虚数成分は実数成分に比べ二桁小さいことから、損失成分は非常に小さく、10kHz の振動磁場下では Mn のスピンは追隨している。

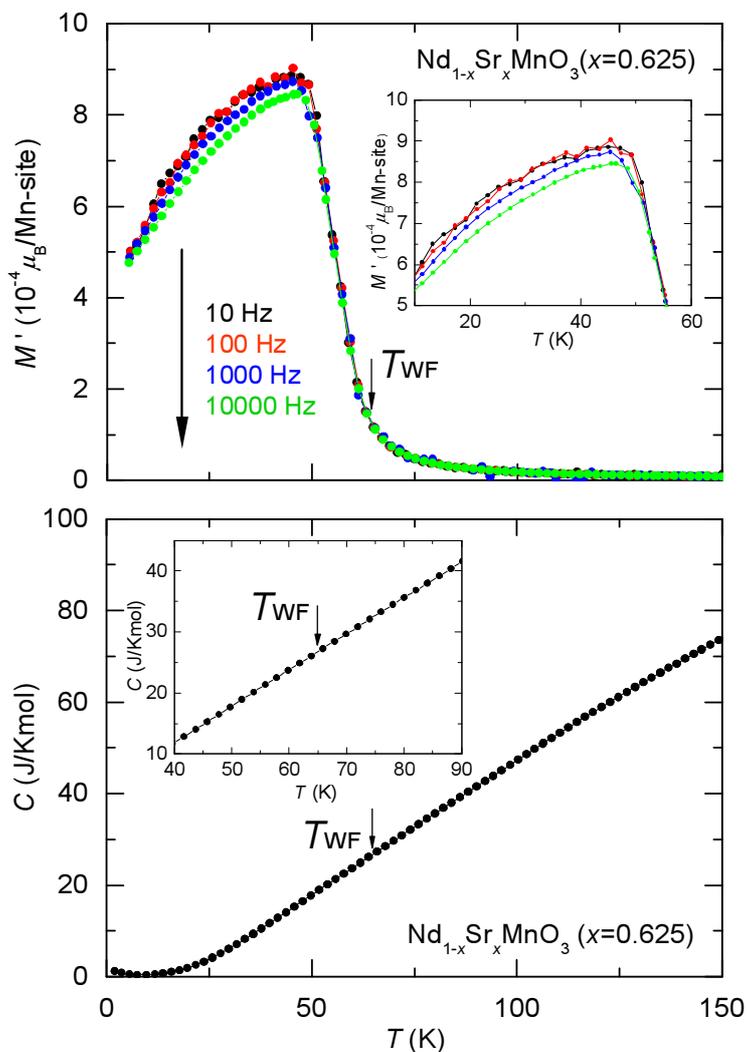


図 5.2 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.625$) 結晶の各周波数における AC 磁化の実数成分の温度依存性(上)(挿入図はカスプの拡大図)と比熱の温度依存性(挿入図は弱強磁性転移温度 (T_{WF}) 付近の拡大図)(下)。

図 5.2 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.625$) 結晶の各周波数における AC 磁化の実数成分の温度依存性(上)と、比熱の温度依存性(下)を示す。まず図 5.2(上)の各周波数における AC 磁化の実数成分の温度依存性を見ると、周波数の変化に対してカスプの位置は変化していないことがカスプの拡大図(図 5.2(上)挿入図)から分かる。スピングラスのような非平衡状態の場合、振動磁場の周波数が高くなるほどスピンの追隨できなくなるため、周波数が高いほどカスプの位置は高温側にシフトし、カスプの形はブロードになる。しか

し、そのような周波数依存性はほとんど観測されなかったので、 $x=0.625$ の基底状態はスピングラス相とは異なると考えられる。次に図5.2(下)の比熱の温度依存性を見ると、AC磁化測定で得られた強磁性相関が現れる温度(T_{WF})付近には比熱に異常は見られなかった。磁気秩序への相転移の場合、比熱に異常が観測されるはずである。したがってこの弱い強磁性相関の発達は長距離秩序を伴う相転移ではないと考えられる。

この挙動がスピングラスであるかどうかをより明確に示すために系が平衡状態に向かう緩和過程(エイジング現象)をDC磁化の時間依存測定を行い調べたので次にその結果を示す。

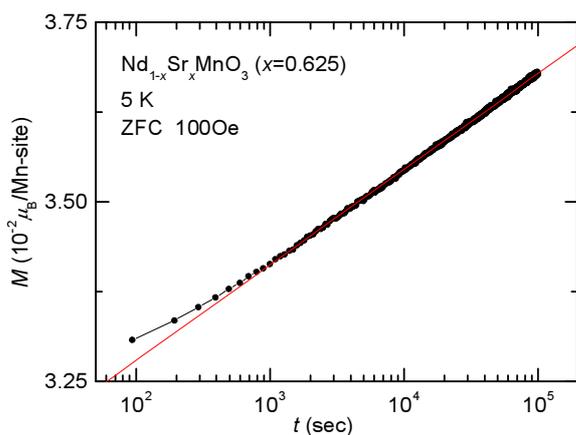


図 5.3 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.625$) 結晶の DC 磁化の時間依存性。

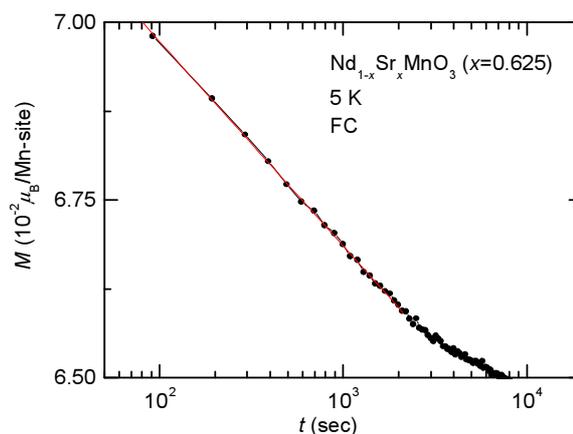


図 5.4 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.625$) 結晶の DC 磁化の時間依存性。

図5.3は $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.625$) 結晶の零磁場冷却(ZFC)後100Oeの磁場を印加したときの5KにおけるDC磁化の時間依存性である。時間の経過と共に、徐々にMnスピンの磁場の向きに偏極し、時間に対し対数関数的に偏極し続けている。図5.4は $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.625$) 結晶の磁場中冷却後磁場を取り去ったときの5KにおけるDC磁化の時間依存性である。時間の経過に対して磁化の緩和を観測できる。残留磁化は時間に対し対数関数的に緩和する遅い緩和現象を示す。これはスピングラス物質特有の磁化の振る舞いである。磁気抵抗が低温まで増大し続ける理由として、スピングラス相やスピんキャント相が大部分を占めていることは考えにくい。スピングラス的な状態が少し混ざり合っている状態と捉えられる。

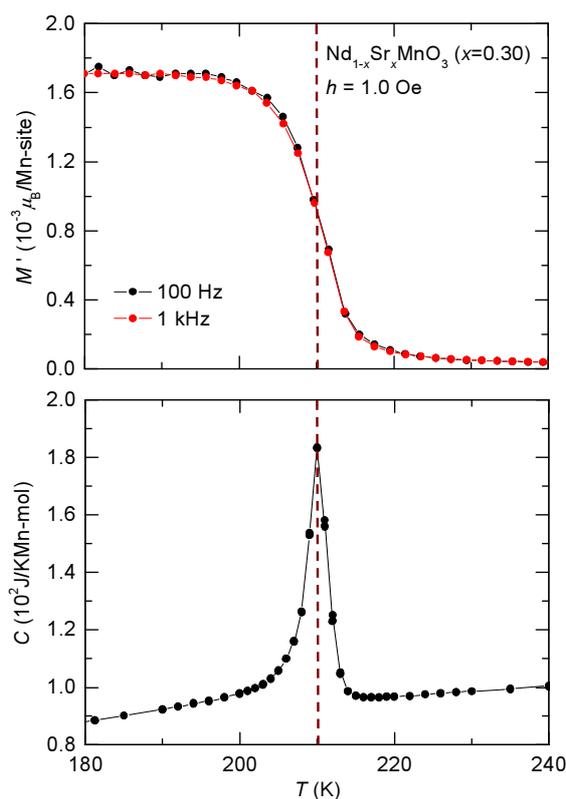


図 5.5 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.30$) 結晶の AC 磁化の実数成分 (上) と比熱 (下) の温度依存性。

補足として、典型的な 2 重交換相互作用による強磁性金属相へと転移する $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.30$) 結晶の AC 磁化の実数成分と比熱の温度依存性を示す。(図 5.5)。 $x=0.30$ では 200K 近傍で強磁性転移を起こすことが知られているが、図 5.5 を見ると、210K 付近で磁化に強磁性転移が観測され、この転移点で比熱の異常が観測された。また、このとき磁化の強磁性転移に周波数依存は見られなかった。

5.3 透過型電子顕微鏡法による結晶構造観察

図 5.6 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.625$) 結晶の 18K における $[010]$ 晶帯軸入射 (ac 面) から得られた電子回折パターンを示す [53]。すべての基本反射で十字型の散漫散乱が観察され、正方晶 ($I4/mcm$) 構造の禁制反射の位置 ($h, 0, l: h, l=\text{奇数}$) (図中の白い矢印) にスポットが見られる。

図 5.7 に、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.625$) 結晶の 18K における ac 面から得られた電子線回折の明視野像を示す [53]。白黒のコントラスト対 (ツイードコントラスト) が明瞭に観測されている。ツイードの幅は数 nm ~ 数 10nm と非常に狭い。ツイードは構造相転移の前駆現象として現れ、基本構造とこれに入り組む embedded 構造との混合が生じる結果現れる。したがって、図 5.6 に観測される散漫散乱の起源はツイード構造によることは明らかである。そこでこの散漫散乱 (ツイード構造) が何に起因するものなのか次に説明する。

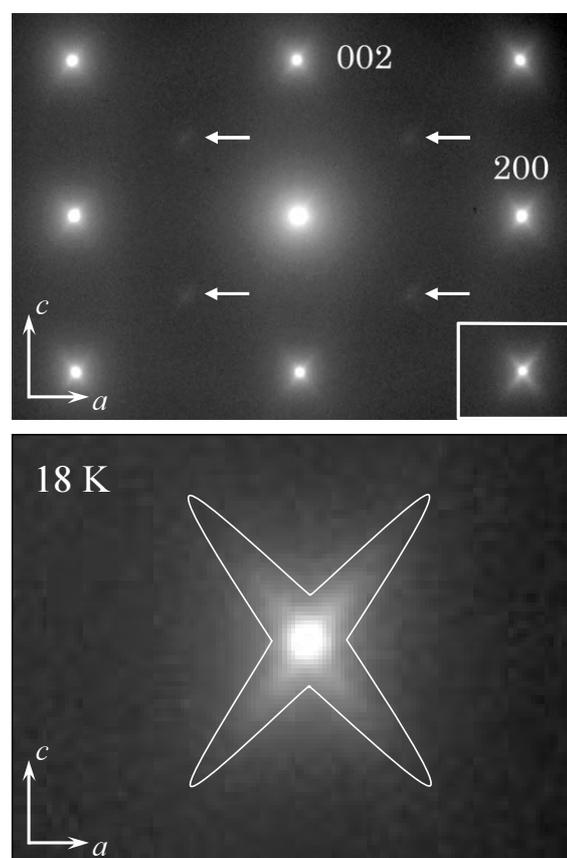


図 5.6 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.625$) 結晶の 18K における $[010]$ 入射電子回折パターン (上) とその十字型の散漫散乱の拡大図 (下) [53]。

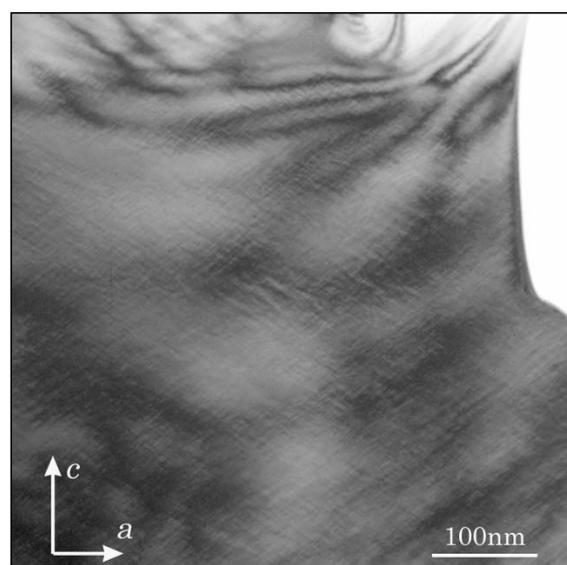


図 5.7 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.625$) 結晶の 18K における電子線回折の明視野像 [53]。

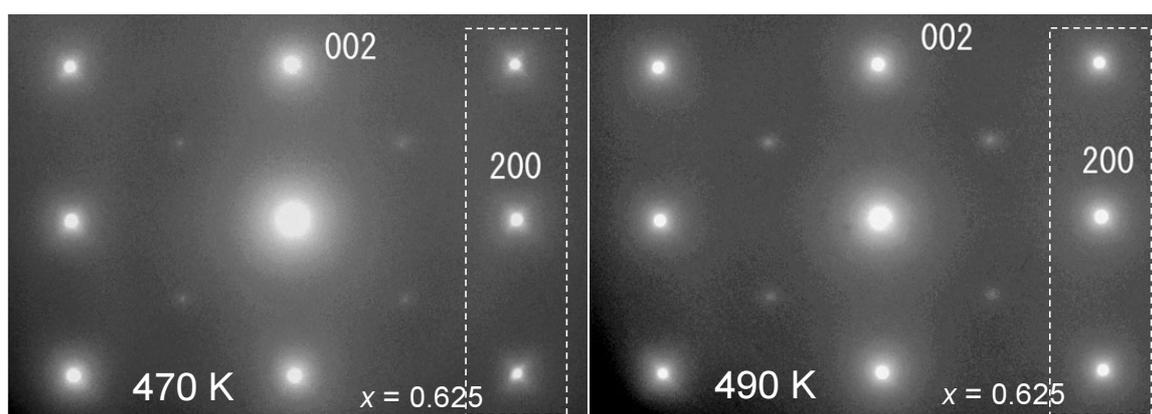


図 5.8 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.625$) 結晶の 470K(左)、490K(右) での [010] 晶帯軸入射 (ac 面) から得られた電子回折パターン [53]。

そこでまず、図 5.6 の電子回折パターンで観測された散漫散乱の温度依存性を見てみる。図 5.8 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.625$) 結晶の 470K(左)、490K(右) での [010] 晶帯軸入射 (ac 面) から得られた電子回折パターンを示す [53]。白の点線で囲った領域に注目すると、470K まで観測されていた十字型の散漫散乱が 490K では消失している。散漫散乱は 18K から 470K 付近までの広い温度領域で存在していることがわかる。この 490K 付近では、相図に示したように、軌道秩序転移が存在する。したがって 490K における散漫散乱の消失は、軌道無秩序相への相転移に起因するものである。

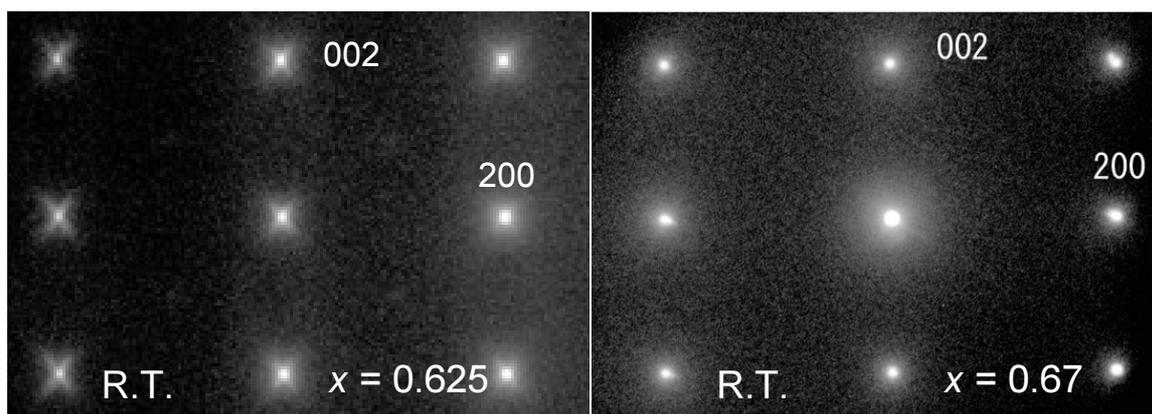


図 5.9 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.625$ (左)、 $x=0.67$ (右)) 結晶の室温 (R.T.) における [010] 入射電子回折パターン [53]。

次に図 5.6 の電子回折パターンで観測された散漫散乱の組成依存性を見てみる。図 5.9 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.625$ (左)、 $x=0.67$ (右)) 結晶の室温 (R.T.) における [010] 入射電子回折パターンを示す [53]。 $x=0.625$ (左) では散漫散乱が観測される。ところが、 $x=0.67$ (右) では散漫散乱は観測されない。この結果から、散漫散乱が $x=0.625$ 、すなわち相境界近傍で観測される特異な現象であることがわかる。

以上から、散漫散乱が軌道秩序転移温度 (490K 付近) 以上で消失する現象であることと、軌道秩序相境界 ($x=0.625$) で観測される現象であることを総合すると、この散漫散乱は x^2-y^2 軌道秩序と、 $3z^2-r^2$ 軌道秩序の競合に起因するものではないかと考えられる。したがって、構造相転移の前駆現象として現れるツイード構造は nm スケールでの x^2-y^2 、 $3z^2-r^2$ 軌道秩序の競合に起因するものではないかと考えられる。そしてこの軌道秩序の競合による軌道の揺らぎ状態が、低温まで観測される磁気抵抗の原因となっているのではないかと考えられる。

これらの結果から、ツイードの基本構造は正方晶 ($I4/mcm$) であり、 $3z^2-r^2$ 軌道秩序構造を持っている。また、第 4 章 4.4 節で説明したように、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の $0.60 \leq x \leq 0.62$ は 2 相共存領域であることを考えると、この embedded 相は x^2-y^2 軌道秩序相ではないかと考えられる。

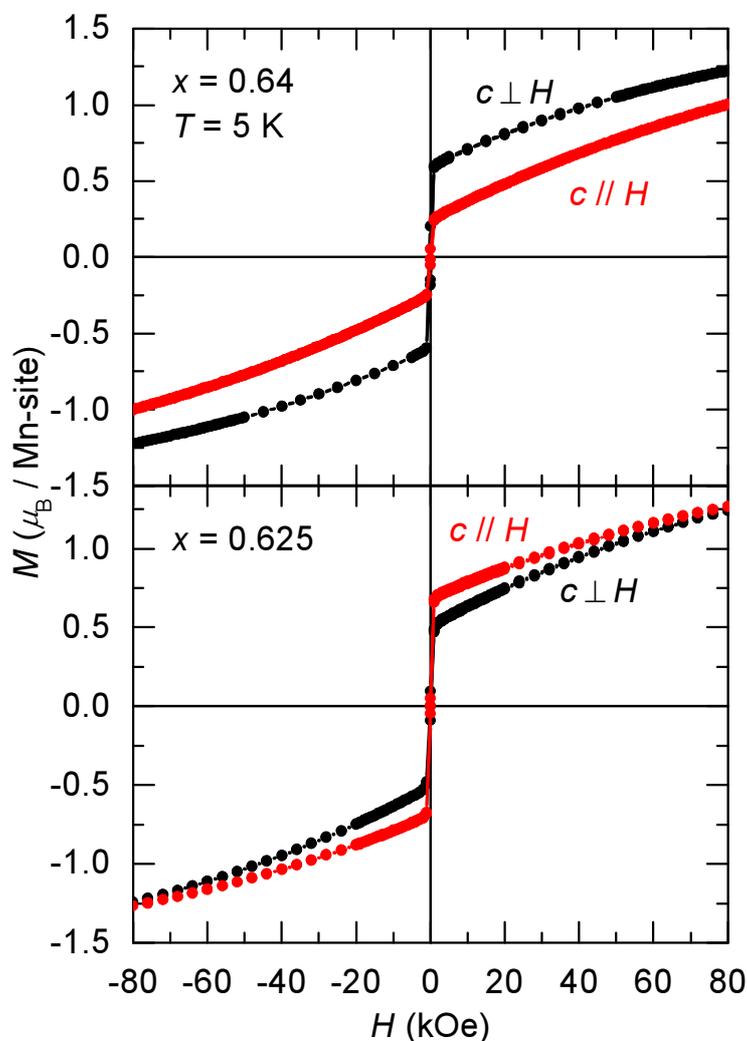
5.4 $3z^2-r^2$, x^2-y^2 軌道秩序の揺らぎの効果 M - H 曲線の異方性

図 5.10 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.64$ (上)、 0.625 (下)) 結晶の 5K における M - H 曲線の異方性。

図 5.10 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.64$ (上)、 0.625 (下)) 結晶の 5K における M - H 曲線の異方性を示す。図 5.10(上) の $x=0.64$ の M - H 曲線には異方性が観測される。 $c \perp H$ の磁化は $c \parallel H$ より大きく、磁化容易軸は c 軸である。これは文献 [44] で報告されているように、典型的な C 型反強磁性構造に起因する M - H 曲線の振る舞いである。

一方、図 5.10(下) の $x=0.625$ の M - H 曲線では、異方性は小さくなり、等方的な振る舞いを示している。これは相境界に近づくにつれ、 x^2-y^2 軌道と $3z^2-r^2$ 軌道の混成が強くなる結果、軌道の等方的な揺らぎが生じることで、等方的なスピン揺らぎを生み出すのではないかと考えられる。相境界 ($x=0.625$) から離れた $x=0.64$ では、 x^2-y^2 軌道の影響が弱まる結果、本来の $3z^2-r^2$ 軌道秩序が安定化していると考えられる。

5.5 $3z^2-r^2$, x^2-y^2 型軌道秩序相境界 ($x=0.625$) でのバンド幅制御

次に、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.625$) 結晶のホール濃度を保ったまま A サイトに位置する RE イオン (希土類元素 (Nd^{3+})) を他の希土類元素 (Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+}) で置換することにより、 A サイト平均イオン半径の変化がもたらす強磁性相関や磁気抵抗への影響について説明する。第2章 2.4.3 節で説明したように、乱れの効果も電子物性の制御因子として重要であり、乱れとバンド幅のバランスが物性に大きな影響を与える。本研究では A サイトの組み合わせ (RE , AE) の分散値を算出し考察する。相境界 ($x=0.625$) では非常にデリケートな組成であるため作製条件の違いにより多少の組成ずれが生じていると考えられるが、X線構造解析では良質な単結晶であることを確認している。

希土類イオンの置換に用いたイオン半径、および Sr^{2+} の平均イオン半径は表 5.1 のとおりである。

Pr^{3+}	Nd^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}	Sr^{2+}
1.29	1.27	1.24	1.23	1.44

表 5.1 ペロブスカイト型 Mn 酸化物における 12 配位の場合の各イオンのイオン半径 (単位は Å) [54]。

表 5.1 のイオン半径を用いて、 A サイト平均イオン半径 r_A と分散 σ^2 を第2章で示した式 (2.2)、(2.3) を用いて

$$\langle r_A \rangle = \frac{3}{8}r_{RE} + \frac{5}{8}r_{\text{Sr}} \quad (5.1)$$

$$\sigma^2 = \left(\frac{3}{8}r_{RE}^2 + \frac{5}{8}r_{\text{Sr}}^2 \right) - \langle r_A \rangle^2 \quad (5.2)$$

を計算すると、表 5.2 のようになる。 Sr^{2+} の濃度を保ったままで RE イオンを減少 ($\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$) させると、確かに乱れが大きくなることが分かる。

RE	$\langle r_A \rangle [\text{Å}]$	$\sigma^2 [\times 10^{-3} \text{Å}^2]$
Pr	1.384	4.5815
Nd	1.376	7.4615
Sm	1.365	9.3750
Eu	1.361	11.0165

表 5.2 $RE_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.625$) 結晶の A サイトイオン半径 $\langle r_A \rangle [\text{Å}]$ と分散値 $\sigma^2 [\text{Å}^2]$ 。

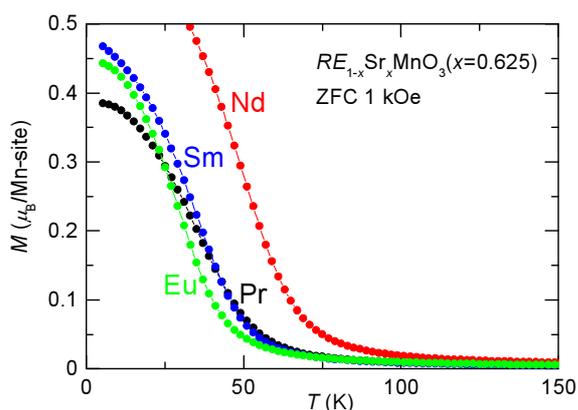


図 5.11 $RE_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x=0.625$) 結晶の DC 磁化の温度依存性。

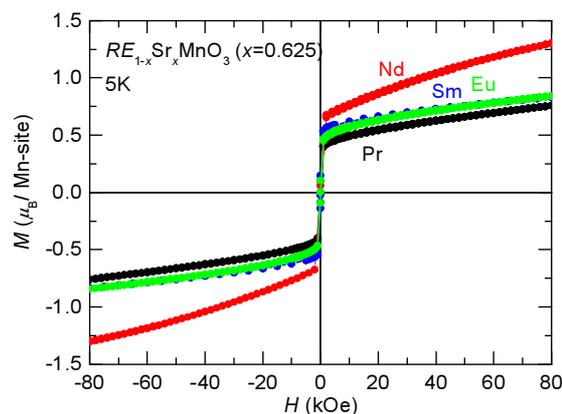


図 5.12 $RE_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x=0.625$) 結晶の 5K における $M-H$ 曲線。

図 5.11 に $RE_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x=0.625$) 結晶の DC 磁化の温度依存性を示す。反強磁性転移温度より十分低温における強磁性相関は、どの RE イオンとの組み合わせでも観測される。

図 5.12 に $RE_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x=0.625$) 結晶の 5K における $M-H$ 曲線を示す。強磁性相関は RE イオンによらず (バンド幅によらず) 観測される。 A サイトの (Nd,Sr) の組み合わせと同様に、他の組み合わせでも、飽和磁化 ($3.6 \sim 3.7\mu_B$) と比べて弱い強磁性状態が現れている。

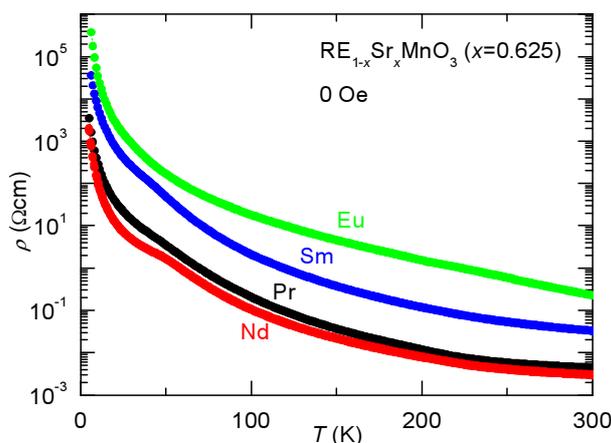


図 5.13 $RE_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x=0.625$) 結晶の電気抵抗率の温度依存性。

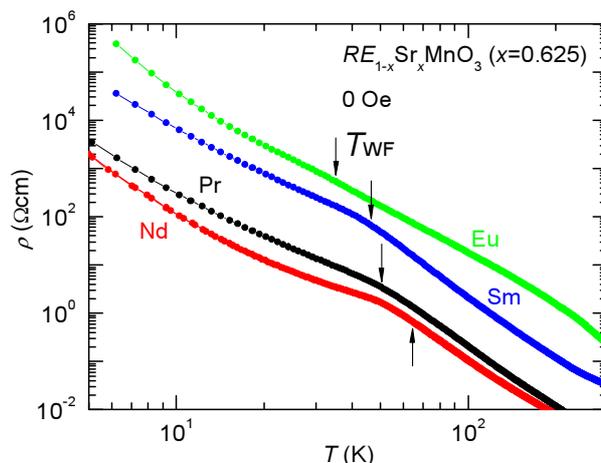


図 5.14 左図において、 $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x=0.625$) 結晶の強磁性相関が観測される 60K 付近を拡大した。

図 5.13 に $RE_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x=0.625$) 結晶の電気抵抗率の温度依存性を示す。電気抵抗率は低温に向けて半導体的に上昇していく。これは RE サイトによらず共通している。強磁性相関が観測される温度 T_{WF} 付近で、 $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x=0.625$) 結晶のデータに注目するとややブロードなステップを形成している。横軸温度の対数として強磁性相関が観測される T_{WF} 付近を拡大してみると、全ての物質で T_{WF} 付近に傾きの変化が観測された (図 5.14)。但し、ここで示した矢印の位置は AC 磁化測定から見積もった値である。全ての組み合わせで観測される強磁性相関は電気抵抗率にも同様に影響を及ぼしており、 A サイト平均イオン半径が二番目に大きい (Nd, Sr) の組み合わせのときに T_{WF} 付近のステップは大きく現れる。これは乱れの効果が影響を及ぼしていると考えられる。

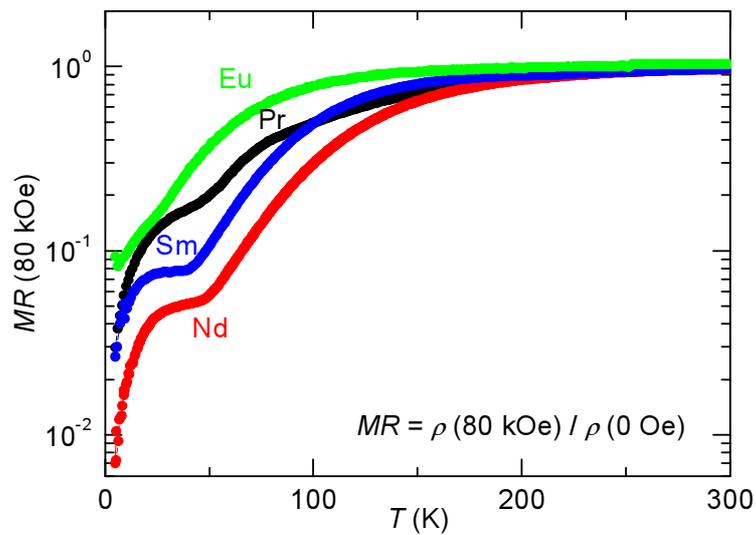


図 5.15 $RE_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x=0.625$) 結晶の磁気抵抗値の温度依存性。

図 5.15 に $RE_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x=0.625$) 結晶の磁気抵抗値の温度依存性を示す。磁気抵抗においても RE イオンによらず (バンド幅によらず) 発現し、低温に向けて磁気抵抗効果は増大する傾向にある。また、強磁性相関が観測される温度付近でのステップに RE イオン半径によって大きな違いが見られる。

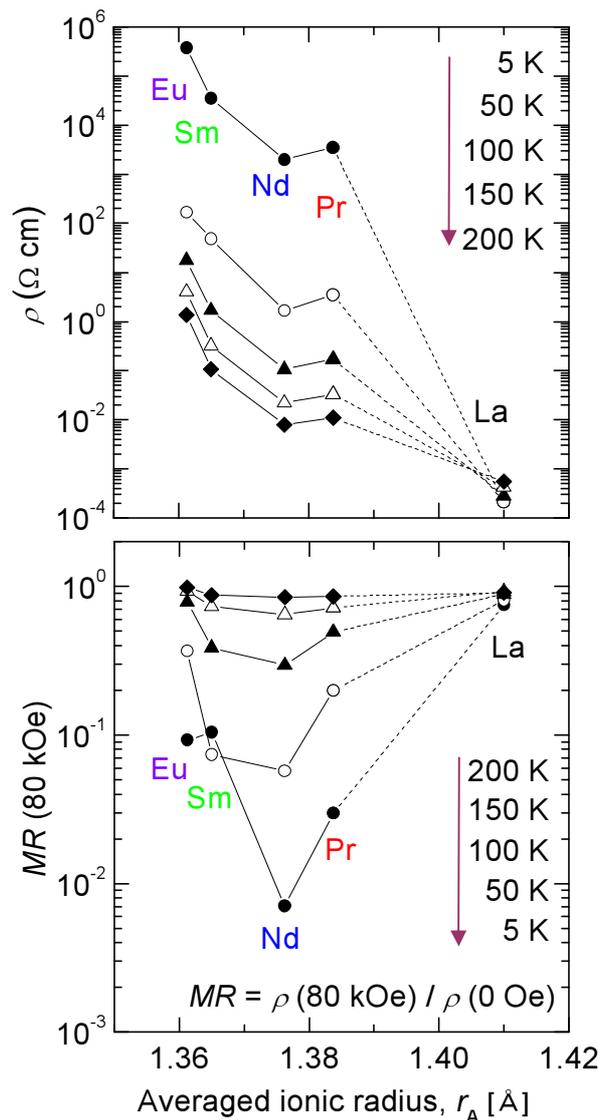


図 5.16 $RE_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x=0.625$) 結晶の電気抵抗率 (上) と磁気抵抗 (下) の A サイト平均イオン半径依存性。

図 5.16 に $RE_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x=0.625$) 結晶の電気抵抗率 (上) と磁気抵抗 (下) の A サイト平均イオン半径依存性を示す。前に述べたように、 A サイト平均イオン半径を大きくしていくと Mn 電子軌道と O^{2-} 電子軌道の混成は強まり伝導性は強くなる。磁気抵抗にも影響が現れるが、伝導性とは異なった振る舞いを示す。 A サイト平均イオン半径と伝導性は比例するが、磁気抵抗効果は RE サイトが Nd^{2+} のところで極小値を示した。これは乱れの効果に起因するものではないかと考えられる。(Nd,Sr) の組み合わせのとき、強磁性相関が現れる温度付近で大きな磁気抵抗効果を発現する。バンド幅、乱れのバランスが影響していると考えられる。

5.6 本章のまとめ

反強磁性転移温度より十分低温域で見られる強磁性的相関

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の x^2-y^2 軌道秩序と $3z^2-r^2$ 軌道秩序が競合する相境界 ($x=0.625$) 近傍での強磁性相関についてより詳細に調べる目的で、DC 磁化、AC 磁化、比熱測定を行った。

- AC 磁化の実数成分の温度依存性

5.2 節図 5.1 で示したように、60K 近傍で AC 磁化の実数成分 (M')、虚数成分 (M'') の立ち上がりが観測され、弱強磁性相への相転移が示唆された。5.2 節図 5.2(上) に示した AC 磁化の実数成分の温度依存性において、60K 付近に観測されるピークが周波数に依存しないことから、スピングラス的に非平衡状態のまま固化している状態ではないことを示している。

- 比熱の温度依存性

強磁性相関が現れる温度 T_{WF} (60K 付近) 近傍において、比熱に異常は観測されず、磁気転移は観測されなかった。この強磁性相関の発達は長距離秩序を伴う相転移ではないと考えられる。

- DC 磁化の時間依存性

DC 磁化の時間依存性は時間の対数に減少し、弱いスピングラス的な挙動を示した。

以上の結果から、強磁性的なスピンの揺らぎが 60K 以下で急速に発達し、これが巨大磁気抵抗の原因と考えられる。

透過型電子顕微鏡法による結晶構造観察

第 5 章 5.3 節の図 5.6 に示したように軌道秩序の短距離秩序に起因する散漫散乱が反強磁性転移温度より十分低温の 18K で観測された。この散漫散乱はツイード構造に起因するものである。この散漫散乱は室温でも観測されるが、490K 付近で消失する。490K 付近には軌道秩序転移温度が存在しており、散漫散乱の消失とほぼ一致している。また、相境界から離れた組成 ($x=0.67$) では散漫散乱は観測されなかった。

この散漫散乱が相境界でのみ現れ、軌道秩序転移温度で消失することを総合すると、この散漫散乱は x^2-y^2 軌道秩序と、 $3z^2-r^2$ 軌道秩序の競合に起因するものであり、nm スケールでの x^2-y^2 、 $3z^2-r^2$ 軌道秩序の競合に起因するものではないかと考えられる。そしてこの軌道秩序の競合による軌道の揺らぎ状態が、低温まで観測される弱強磁性相関および磁気抵抗の原因となっていると考えられる。ツイードの基本構造は正方晶 ($I4/mcm$) であり、 $3z^2-r^2$ 軌道秩序構造を持っている。また、第 4 章 4.4 節で説明したように、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の $0.60 \leq x \leq 0.62$ の領域が 2 相共存領域であることを考えると、基本構造に入り組んでいる embedded 相は x^2-y^2 軌道秩序相であると考えられる。

一つの考えられるモデルとして、基本構造 ($3z^2-r^2$ 軌道秩序構造) に入り組む embedded 相 (x^2-y^2 軌道秩序構造) のイメージを図 5.17 に示す。カラーで示した軌道のように、 $3z^2-r^2$

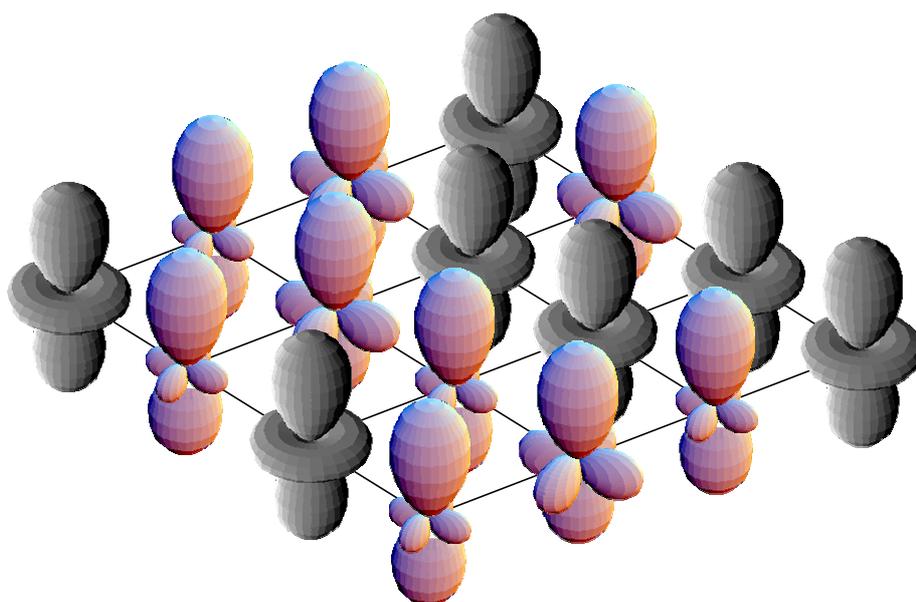


図 5.17 軌道揺らぎの概念図。基本構造の $3z^2-r^2$ 軌道秩序構造の中に、 x^2-y^2 軌道が混成している様子を示す。

軌道に x^2-y^2 軌道が量子的に混ざり合った状態をとる。しかしながら強磁性金属相のように両軌道が完全 (等価) に混ざり合った状態ではない。基本構造の $3z^2-r^2$ 軌道秩序構造に x^2-y^2 軌道秩序構造が入り込む形となるので $3z^2-r^2$ 軌道秩序が依然として強い。このために、系は強磁性金属にはならず、低温まで強磁性的揺らぎが残ると考えられる。

軌道揺らぎの効果

第 5 章 4.2.3 節の図 5.10 で示したように、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の $M-H$ 曲線の異方性から $x=0.64$ では典型的 C 型反強磁性構造の振る舞いが観測されたが、 $x=0.625$ では異方性は小さくなり、等方的な振る舞いを示した。この理由として、相境界 ($x=0.625$) に近づくにつれ、 x^2-y^2 軌道と $3z^2-r^2$ 軌道の混成が強くなる結果、軌道の等方的な揺らぎが生じることで、等方的なスピン揺らぎを生み出すのではないかと考えられる。相境界 ($x=0.625$) から離れた $x=0.64$ では、 x^2-y^2 軌道の影響が弱まる結果、本来の C 型反強磁性 $3z^2-r^2$ 軌道秩序が安定化していると考えられる。

$x^2-y^2, 3z^2-r^2$ 型軌道秩序相境界 ($x=0.625$) でのバンド幅制御

磁気転移温度より十分低温で観測される強磁性的相関や磁気抵抗がバンド幅の制御によりどのような変化を見せるかを、 Nd^{3+} を他の希土類 RE^{3+} イオンで置換することにより検証した。第 5 章 5.5 節の図 5.13 に示したように、バンド幅の影響は伝導性に及ぶが、磁気抵抗には違った振る舞いが見られた。これは、第 2 章 2.4.3 で説明したように、乱れの影響が効いているためではないかと考えられる。

第6章 本論文のまとめ

6.1 まとめ

ペロブスカイト型 Mn 酸化物 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の高ホールドープ領域に存在する x^2-y^2 軌道秩序相と $3z^2-r^2$ 軌道秩序相とが競合する相境界 ($x \simeq 0.63$) に着目し、相境界近傍においてホールドープ量 x を細かく制御し、詳細な物性測定を行った。その結果、相境界を見出し (第4章)、相境界近傍で観測された巨大な応答についてさらに詳細な研究を行った (第5章)。

x^2-y^2 , $3z^2-r^2$ 軌道秩序相境界 ($x=0.625$) における巨大応答

第4章ではまず、本研究から得られた相図を示し、相図の右側にある $3z^2-r^2$ 型軌道秩序相の物性から説明していき、ホールドープ量を減少させ左側の x^2-y^2 軌道秩序相の物性へと移っていった。

$3z^2-r^2$ 型軌道秩序相では、ホールドープ量 x の減少に伴い C 型反強磁性転移温度 (T_{N_C}) は低温側に移行する。 $x \leq 0.70$ から反強磁性転移温度 (T_{N_C}) より十分低温領域において強磁性的相関が観測され、この相関はホールドープ量 x の減少につれて強まり、相境界 ($x=0.625$) 付近で磁化 (5K、2000Oe) と磁気抵抗値 (5K) が極大値となることを観測した。

さらにホールドープ量 x を減少させると、 $0.60 \leq x \leq 0.62$ の磁化の温度変化において、二段にわたる磁気転移が観測された。この二段転移が観測される領域では、磁気転移温度以下において磁氣的、結晶構造的な二相共存領域である。

また、さらにホールドープ量 x を減少させると、 x^2-y^2 型軌道秩序相ではホールドープ量 x の減少に伴い、反強磁性転移温度 T_{N_A} は高温側に移行する。

以上の結果、 x^2-y^2 型軌道秩序相と $3z^2-r^2$ 型軌道秩序相は互いに抑制し合う結果、二重臨界点 ($x=0.625$) 付近を中心に Y 字型の相図を形成する。本研究では、磁化 (5K、2000Oe) や磁気抵抗 (5K) が極大をとる $x=0.625$ を相境界として見出した。この相境界 ($x=0.625$) を研究することで、第5章で強磁性相関と磁気抵抗の起源に迫った。

相境界 ($x=0.625$) に観測される強磁性相関と磁気抵抗の起源

AC 磁化測定、比熱測定の結果から、低温領域 (60K 以下) で観測される弱強磁性相は、長距離秩序相ではなく、強磁性的なスピンの揺らぎに起因すると考えられる。

強磁性相関の起源についてさらに詳細に調べるため、透過型電子顕微鏡法により結晶構造観察を行った。電子回折パターンには散漫散乱が観測された。この散漫散乱は相転移の前駆現象として現れるツイード構造に起因して現れ、低温の 18K から高温の 490K ま

での広い温度範囲にわたって観測された。また、散漫散乱は相境界 ($x=0.625$) で観測され、490K 付近の軌道秩序転移温度付近で散漫散乱が消失することから、この散漫散乱は x^2-y^2 、 $3z^2-r^2$ 軌道秩序の競合に起因しているのではないかと考えられる。この結果から、軌道秩序の競合は低温の 18K まで残存し続けており、競合による軌道の揺らぎが低温に観測される弱強磁性相関、および磁気抵抗の増大を引き起こしているのではないかと考えられる。

相境界 ($x=0.625$) における軌道の揺らぎの効果

また、電子回折パターンの明視野像から得られた結果から、ツイード構造の基本構造が正方晶 ($I4/mcm$) ($3z^2-r^2$ 軌道秩序構造) であることと、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の $0.60 \leq x \leq 0.62$ は 2 相共存領域であることを考えると、 $x=0.625$ においては $3z^2-r^2$ 軌道秩序に部分的に x^2-y^2 軌道秩序が入り込んでいることが考えられる。

磁化曲線の異方性の結果から、 $x=0.625$ において異方性が小さくなることが観測された。 x^2-y^2 軌道と $3z^2-r^2$ 軌道の混成が強くなる結果、軌道の等方的な揺らぎが生じることで、等方的なスピン揺らぎを生み出すのではないかと考えられる。相境界 ($x=0.625$) から離れた $x=0.64$ では、 x^2-y^2 軌道の影響が弱まる結果、本来の C 型反強磁性 $3z^2-r^2$ スピン・軌道秩序が安定化していると考えられる。

$x^2-y^2, 3z^2-r^2$ 型軌道秩序相境界 ($x=0.625$) でのバンド幅制御

バンド幅の影響は伝導性に及ぶが、磁気抵抗は伝導性とは異なる挙動が観測された。これは乱れの影響が効いていると考えられる。

6.2 今後の課題

今後の課題として、重要だと思われる課題をいくつか挙げる。まずはじめに相境界 ($x=0.625$) 付近の組成 ($x=0.64$) で観測された電気抵抗率の異常に関する検証を課題として挙げる。

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.64$) 結晶における電気抵抗率の異常

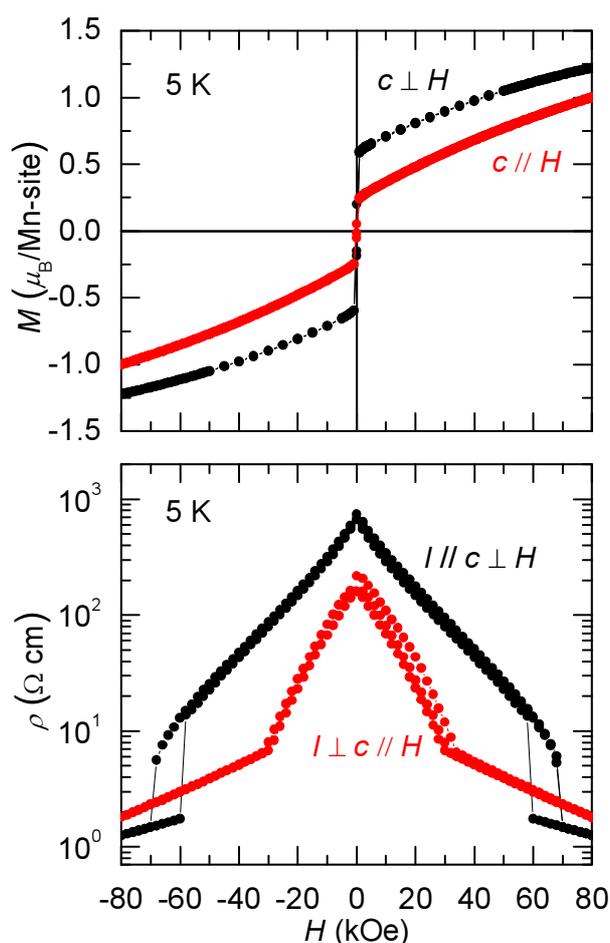


図 6.1 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.64$) 結晶の M - H 曲線 (上) と電気抵抗率の磁場依存性 (下)。

図 6.1 に、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.64$) 結晶の 5K における M - H 曲線 (第 5 章 5.4 節図 5.10 と同じ図) に対応する 5K における電気抵抗率の磁場依存性を示す。 $I \parallel c \perp H$ における電気抵抗率の磁場依存性に注目すると、磁場の増大に伴い、電気抵抗率は減少するが、60kOe 付近の一定磁場に達すると電気抵抗率は急激に減少する。この変化は磁場ヒステリシスを伴い一次転移的である。一方、 $I \perp c \parallel H$ における電気抵抗率の磁場依存性に注目すると、 $I \parallel c \perp H$ とは異なった振る舞いが観測された。磁場の増大に伴い電気抵抗率は減少するが、

30kOe 付近で急激に折れ曲がり、なだらかな減少に転じる。この変化は磁場ヒステリシスを伴わない。しかし電気抵抗率が急激に減少する印加磁場 (60kOe) 付近あるいは電気抵抗率の減少が抑制される 30kOe 付近において磁化曲線に変化は観測されない。これらの特異な変化は、相境界近傍の揺らぎの強い組成で観測されることから、磁場による軌道秩序のスイッチングに起因するのではないかと推察される。

図 6.2 に $3z^2-r^2$ 軌道秩序相の軌道スイッチングの概念図を示す。磁場の印加により、 $3z^2-r^2$ 軌道のスイッチングが引き起こされ (b)、それと同時に相境界 ($x=0.625$) 付近特有の軌道の揺らぎが何らかの影響を及ぼす。その結果隣接サイト間の軌道混成が強まり伝導が回復することが考えられる。

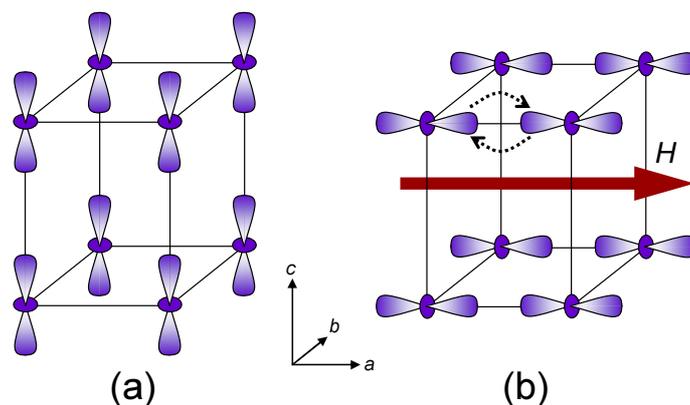


図 6.2 $3z^2-r^2$ 軌道秩序相 (a) の軌道スイッチングを示した概念図 (b)。

今後、今回観測された電気抵抗率の異常の再現性の確認と詳細な物性測定による検証が必要である。

引用文献

- [1] 黒沢達美, 物性論第 41 版, 裳華房, p.216 (2003).
- [2] E. O. Wollan and W. C. Koehler, Phys. Rev. **100**, 545 (1955).
- [3] H. Jonker and J. H. van Santen, Physica **16**, 337 (1950).
- [4] C. Zener, Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
- [5] P. W. Anderson and H. Hasegawa, Phys. Rev. **100**, 675 (1955).
- [6] K. Kubo and N. Ohata J. Phys. Soc. Japan. **33**, 21 (1972).
- [7] P. -G. De Gennes, Phys. Rev. **118**, 141 (1960).
- [8] E. Dagotto, Nanoscale Phase Separation and Colossal Magneto-resistance, Springer p.27 (2002).
- [9] C. W. Searle and S. T. Wang, Can. J. Phys. **47**, 2023 (1969).
- [10] J. G. Bednorz and K. A. Müller, Z. Phys. Rev. **B 64**, 189 (1986).
- [11] R. M. Kusters, J. Singleton, D. A. Keen, R. McGreevy, W. Hayes, Physica **B155**, 362 (1989).
- [12] R. von Helmolt, Phys. Rev. Lett. **71**, 2331 (1993).
- [13] K. Chahara, T. Ohno, M. Kasai, and Y. Kozono, Appl. Phys. Lett. **63**, 1990 (1993).
- [14] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, L. H. Chen, Science **264**, 413 (1994).
- [15] G. C. Xiong, Q. Li, H. L. Ju, S. N. Mao, L. Senapati, X. X. Xi, R. L. Greene, T. Venkatesan, Appl. Phys. Lett. **66**, 1427 (1995).
- [16] Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, A. Kido, and H. Furukawa, J. Phys. Soc. Jpn., **63**, 3931 (1994); A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, Phys. Rev. **B 51**, 14103 (1995).

- [17] H. Kuwahara, Y. Tomioka, Y. Moritomo, A. Asamitsu, M. Kasai, R. Kumai and Y. Tokura, *Science* **272**, 80 (1996); Y. Tokura, H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tomioka, and A. Asamitsu, *Phys. Rev. Lett.* **76**, No. 17, 3184 (1996); H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tomioka, A. Asamitsu, M. Kasai, R. Kumai and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B 56**, 9386 (1997).
- [18] Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Nature (London)* **380**, 141 (1996).
- [19] Y. Tokura, *Rep. Prog. Phys.* **69**, 797 (2006).
- [20] 上村洸, 菅野暁, 田辺行人, 配位子場の理論とその応用, 裳華房, p.31 (1969).
- [21] E. Dagotto, *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magneto-resistance*, Springer p.57 (2002).
- [22] 望月和子, 鈴木直, 固体の電子状態と磁性, 大学教育出版 (2003).
- [23] H. A. Kramers, *Proc. Amsterdam Acad. Sci.* **33**, 959; *Physica* **1** (1934).
- [24] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **79**, 350 (1950).
- [25] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
- [26] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 87 (1959).
- [27] 草部浩一, 青木秀夫, 多体電子論 I 強磁性, 東京大学出版会, p12 (1998).
- [28] Y. Tokura, Y. Tomioka, *J. Magn. Magn. Mater.* **200** 1 (1999).
- [29] L. M. Rodriguez-Martinez, J. P. Attfield, *Phys. Rev.* **B 54**, 15622 (1998).
- [30] L. M. Rodriguez-Martinez, J. P. Attfield, *Phys. Rev.* **B 63**, 024424 (2000).
- [31] Y. Tomioka and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B 70**, 014432 (2004).
- [32] Y. Tomioka and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B 66**, 104416 (2002).
- [33] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *J. Phys. Soc. Japan*, **66**, 302 (1997).
- [34] Y. Tokura and N. Nagaosa, *Science*, **288**, 462 (2000).
- [35] 小玉修平, 修士論文, 上智大学 (2003).
- [36] 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).
- [37] 桑原英樹, 博士論文, 東京大学 (1998).

- [38] V. Kiryukhin, T. Y. Koo, A. Borissov, Y. J. Kim, C. S. Nelson, J. P. Hill, D. Gibbs, and S-W. Cheong, Phys. Rev. **B 65**, 094421 (2002).
- [39] H. Kawano, R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **78**, 4253 (1997).
- [40] H. Kuwahara, T. Okuda, Y. Tomioka, A. Asamitsu, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **82**, 4316 (1999).
- [41] K. Tobe, T. Kimura, and Y. Tokura, Phys. Rev. **B 67**, 140402(R) (2003).
- [42] K. Knizek, J. Hejtmanek, Z. Jirak, C. Martin, M. Hervieu, B. Raveau, G. Andre, F. Bouree, Chem. Mater. **16**, 1104 (2004).
- [43] H. Kuwahara, R. Kawasaki, Y. Hirobe, S. Kodama, and A. Kakishima, Physica **B**, **329-333**, 850 (2003).
- [44] R. Kajimoto and H. Yoshizawa, Phys. Rev. **B 60**, 9506 (1999).
- [45] 中原正道, 修士論文, 上智大学 (2005).
- [46] K. Tobe, T. Kimura, Y. Tokura Phys. Rev. **B 69**, 014407 (2004).
- [47] 泉富士夫, Rietveld 解析システム RIETAN 使用手引書, 説明書番号 MJ201UR1.
- [48] R. A. Young, The Rietveld Method, Oxford Univ. Press, Oxford Chap.1 (1993).
- [49] 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.
- [50] D. Martien, AC Magnetic Measurements, Quantum Design.
- [51] Quantum Design, HARDWARE & OPTIONS MANUALS 11th ed.
- [52] 川崎隆一, 修士論文, 上智大学 (1999).
- [53] 長尾全寛, (private communication).
- [54] R. D. Shannon, Acta Crystallogr., **A 21** 751 (1976).

謝辞

本研究を遂行するにあたり、多くの方々の多大なご支援がありました。

指導教官である桑原英樹助教授には、4年間の学科担任と大学院での2年間、たいへんお世話になりました。特に大学院の2年間においては、実験を行う上での基本・心構えや物理学について、熱心に温かくご指導いただきました。実験に不自由せずのびのびと研究に打ち込めたことに心より感謝いたします。また、就職活動においてもたいへんお世話になりました。

赤星大介助手には試料作製、実験方法から学会発表、論文作成と、本研究を行う上でたいへん幅広くお世話になりました。良質な単結晶育成のための技術は目を見張るほどの手さばきであり、新鮮でした。また、学生への熱心なご指導に学生の身として感激いたしました。誠にありがとうございました。

研究室の先輩である廣部康弘さん、野田耕平さん、中村繁さん、久保圭展さん、中原正道さん、山内豊さんにはたいへんお世話になりました。廣部さんには Rietveld 解析法や FZ 法など実験全般についてのサポートや、研究室の維持・管理の大切さについてご指導いただきました。野田さんには測定データの解析や考察、学会発表の際たいへん有益なアドバイスを多くいただきました。また進路相談にも気軽に乘っていただきたいへんお世話になりました。中村さん、久保さんには短い間でしたが、桑原研究室入室前の実験や、研究室ゼミなどで強相関電子系の面白さや実験に関するいろいろなお話をしていただき大変参考にすることができました。中原さんには背面ラウエ法の実験を中心に、実験に関するアドバイス、学校に宿泊する際のご助言をいただき誠にありがとうございました。山内さんには各種実験機器の操作方法をご指導いただきお世話になりました。山内さんは学部時同じ理論研究室の先輩であり、M1 のときに実験をしていく上でたいへん心強く感じられました。同輩の赤木暢君、佐藤智則君とは2年間、実験を共に行いながら、多くの苦楽を共にすることができました。日々の生活から夏の学校、春および秋の学会などの学外での活動まで、様々な面でお世話になりました。また、大学は異なりますが同輩である早稲田大学の曾根原さんには PPMS での実験のため本学へ来校された際、V 化合物の面白さを語っていただけただけでなく、実験や就職活動に関するたいへん有用なアドバイスをいただきました。ありがとうございました。

後輩の岩堀晋也君、菊池寿幸君、中村文暁君、星野美緒さん、菅家慎也君、白石瑠里さん、福島瞬君にも大変お世話になりました。

物質・材料研究機構、電子顕微鏡グループの長尾全寛様、長井拓郎様、松井良夫博士には、豊富な電子回折データおよびこれに関する多くのたいへん有益なご助言をいただき、誠にありがとうございました。ナノ計測センターでのディスカッションの際は、お忙しい中時間を設けていただきありがとうございました。東北大学、多元物質科学研究所の有馬孝尚教授にはお忙しい中、ディスカッションの時間を設けていただき、そして貴重な助言

をいただいたことにたいへん感謝しております。

大槻東巳教授、坂間弘教授には本論文の副査をしていただき感謝しております。学部時の指導教官である大槻東巳教授には、理論研究室での1年間、ゼミや卒業研究の際たいへんお世話になりました。卒業後においても、就職活動の際ご助言をいただき感謝しております。坂間弘教授には学部時において多くの授業でお世話になりました。特に統計学の授業は印象深く参考になりました。ありがとうございました。

大学院から実験系の研究室へ飛び込み二年間、多くの方々の支えがありここまで研究することができました。最後に、この6年間の大学生活、ならびに実験生活を支えてくださった友人、家族に心より感謝します。