

2008年度修士論文

ペロブスカイト酸化物における
Aサイト規則配列の効果

理工学研究科 物理学専攻

博士前期課程

物質科学研究室

B0776003 福島 瞬

序論

1986年のJ. G. BednorzとK. A. Müllerによるペロブスカイト関連構造を持つLa-Ba-Cu-O系高温超伝導体の発見[1]を発端に、ペロブスカイト型遷移金属酸化物の研究は急速な進歩を遂げた。中でも $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ における超巨大磁気抵抗(CMR: Colossal Magnetoresistance)効果[2]や、 TbMnO_3 における「磁場による自発電気分極フロップ」の発見[3]は、多くの研究者の興味を引き、盛んに研究されている。これらに代表される強相関電子系物質は、物理学的な興味にとどまらず、次世代の電子デバイス材料への応用も期待されている。しかしながら、通常のペロブスカイト酸化物は結晶の乱れを含むために電子相転移温度が抑制され、応用を困難にしている。

かつてペロブスカイト酸化物のAサイトイオン(希土類, アルカリ土類)は、フィリングや一電子バンド幅を制御する目的で価数やイオン半径にばかり目を向けられていたが、近年Aサイトの乱れや配列が重要な役割を果たしていることが明らかにされた[4,5]。Aサイトイオンがランダムに配列したAサイト無秩序型では、化学的な乱れにより長距離秩序が抑制される。一方、Aサイトイオンが規則的に配列したAサイト秩序型では、長距離秩序が安定化され、高い電子相転移温度を持つとともに、複数の長距離秩序相が競合することが明らかにされている[5]。Aサイト秩序 無秩序の研究が丹念に行われるようになったのは21世紀に入ってからであり、比較的新しい研究領域である。Aサイト秩序型ペロブスカイトの魅力は、理想的に結晶の乱れが排除されたクリーン物質であること、カチオンがナノスケールで自己組織化したナノ構造物質であること、特異な構造を持つことで新規物性の発現が期待されることなどで、応用を含めた今後の物性物理学の有望な研究対象であると言える。実際にAサイト秩序型Mn酸化物を用い、精密な乱れの制御により、室温で1000%にも及ぶCMR効果を発現させた例もある[6]。

本論分は、Aサイト規則配列が物性に与える影響を調べることを主な目的として行った2つの研究についてまとめている。ひとつは、近年新しいAサイト秩序構造を持つ物質として報告され、室温強磁性体として着目されている $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ について、Aサイト秩序 無秩序効果を調べたものである。もうひとつは近年着目されている軌道の自由度に着目し、Aサイト秩序型 $\text{REBaMn}_2\text{O}_6$ (RE: 希土類)を利用して新規物性探索を行ったものである。ひとつの論文で少し異なった物質系を扱っているため、論文の構成が複雑になっている。まず第1章でペロブスカイト酸化物や秩序型ペロブスカイトの概要を説明した後、 $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ や $\text{REBaMn}_2\text{O}_6$ の過去の報告を紹介する。第2章では基本的な試料作製プロセスと構造解析や物性測定の方法について説明し、詳細な試料作製条件はそれぞれの結果の章(第3章, 第4章)で説明する。実験結果については第3章, 第4章で述べる。

本研究はまだ実験不十分なところが多いが、本研究の成果が A サイト秩序型ペロブスカイトをはじめとして、様々な物性の研究に有用な知見を与えられることを期待する。

目次

| | |
|---|----|
| 序論 | i |
| 第1章 導入 | 1 |
| 1.1 ペロブスカイト酸化物の基礎 | 1 |
| 1.1.1 結晶構造と主な特徴 | 1 |
| 1.1.2 $3d$ 遷移金属の電子状態 | 2 |
| 1.1.3 超交換相互作用 | 4 |
| 1.1.4 二重交換相互作用 | 6 |
| 1.2 Co 酸化物の基礎 | 7 |
| 1.3 Mn 酸化物の基礎 | 8 |
| 1.4 特殊なペロブスカイト構造 | 11 |
| 1.4.1 酸素欠損型ペロブスカイト構造 | 11 |
| 1.4.2 A サイト秩序型ペロブスカイト構造 | 12 |
| 1.5 研究背景 | 15 |
| 1.5.1 A サイト秩序型および無秩序型 $REBaMn_2O_6$ について | 15 |
| 1.5.2 A サイト秩序型 $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ について | 17 |
| 1.5.3 軌道揺らぎに起因する巨大磁気抵抗効果 | 19 |
| 1.6 本研究の目的 | 21 |
| 第2章 実験 | 23 |
| 2.1 試料作製 | 23 |
| 2.1.1 多結晶試料作製 | 23 |
| 2.1.2 単結晶試料作製 | 23 |
| 2.1.3 酸素量制御 | 24 |
| 2.2 結晶構造解析・酸素量分析 | 25 |
| 2.2.1 粉末 X 線構造解析 | 25 |
| 2.2.2 ヨウ素滴定 | 28 |
| 2.3 物性測定 | 30 |
| 2.3.1 磁化測定 | 30 |
| 2.3.2 電気抵抗率測定 | 31 |
| 2.3.3 外部静水圧下での電気抵抗率測定 | 32 |
| 2.3.4 格子歪み測定 | 32 |

| | | |
|------------------|--|-----------|
| 第 3 章 | $Y_{1/4}Sr_{3/4}CoO_{3-\delta}$ における A サイト秩序 無秩序効果 | 35 |
| 3.1 | 試料作製条件と酸素欠損量の決定 | 35 |
| 3.2 | $Y_{1/4}Sr_{3/4}CoO_{3-\delta}$ の結晶構造 | 36 |
| 3.3 | A サイト・酸素欠損秩序型 $Y_{1/4}Sr_{3/4}CoO_{3-\delta}$ の物性 | 38 |
| 3.4 | A サイト・酸素欠損無秩序型 $Y_{1/4}Sr_{3/4}CoO_{3-\delta}$ の物性 | 40 |
| 3.5 | A サイト秩序・酸素欠損無秩序型 $Y_{1/4}Sr_{3/4}CoO_{3-\delta}$ の物性 | 42 |
| 3.6 | 考察：A サイト秩序 無秩序効果について | 43 |
| 3.7 | $Y_{1/4}Sr_{3/4}CoO_{3-\delta}$ の弱強磁性相の振る舞い | 47 |
| 3.8 | 本章のまとめ | 49 |
| 第 4 章 | 秩序型 Mn 酸化物の高ドーブ域の物性 | 51 |
| 4.1 | 試料作製条件 | 51 |
| 4.2 | A サイトの秩序度評価 | 52 |
| 4.3 | 無秩序型 $Nd_{1-x}Ca_xBaMn_2O_6$ の物性 | 54 |
| 4.4 | 秩序型 $Nd_{1-x}Ca_xBaMn_2O_6$ の物性 | 56 |
| 4.5 | 秩序型 $Nd_{1-x}Ca_xBaMn_2O_6$ における外場応答 | 60 |
| 4.6 | 本章のまとめ | 62 |
| 第 5 章 | 本論文のまとめ | 63 |
| 5.1 | まとめ | 63 |
| 5.1.1 | $Y_{1/4}Sr_{3/4}CoO_{3-\delta}$ における A サイト秩序 無秩序効果 | 63 |
| 5.1.2 | 秩序型 Mn 酸化物の高ドーブ域の物性 | 63 |
| 5.2 | 今後の課題 | 64 |
| 参考文献 | | 65 |
| 発表論文・学会発表 | | 69 |
| 謝辞 | | 71 |

第1章 導入

1.1 ペロブスカイト酸化物の基礎

1.1.1 結晶構造と主な特徴

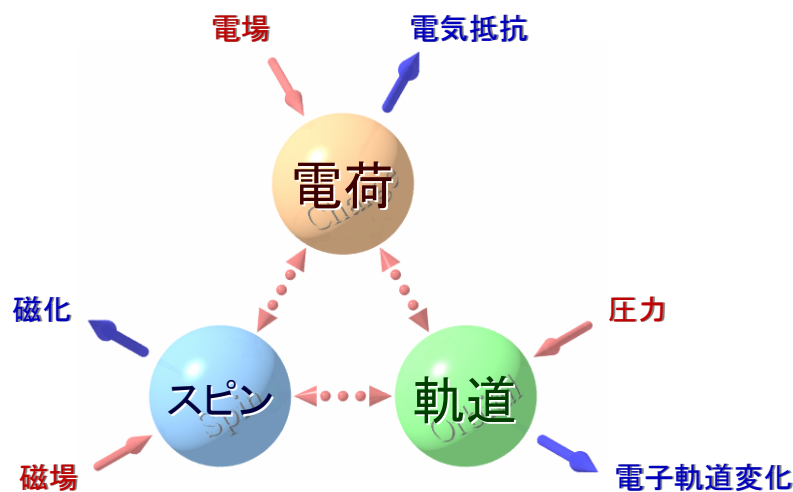


図 1.1 強相関電子系における交差相関のイメージ図。

固体中の電子が強いCoulomb反発力を感じながら運動する系（強相関電子系）では、従来のバンド理論が破綻し、多彩で興味深い物性が現れる。結晶中の電子は、電荷・スピン・軌道の3つの自由度を持つ。強い電子相関により、電子が局在あるいは局在しかかった状態になると、電子の持つ電荷の自由度が凍結しかけ、それまで隠れていたスピン・軌道の自由度が表に現れ、これら3つの自由度が強く結合する。その結果、電場による電流の変化や、磁場による磁化の変化、圧力による格子の変化といった自明な相関のみならず、図1.1に示すように磁場や圧力による電気抵抗の変化、電場による磁化の変化など自明でない相関が発現する。ペロブスカイト型遷移金属酸化物は強相関電子系の代表的な物質であり、以下にその構造と特徴を述べる。

ペロブスカイト構造と電子相制御パラメータ

ペロブスカイト酸化物は、 ABO_3 （ A ：希土類およびアルカリ土類， B ：遷移金属）の組成式からなる。その基本構造は図1.2aのように、 B サイト遷移金属イオンを6つの酸素イオンが取り囲んだ BO_6 八面体がコーナーシェアにより3次元ネットワークを形成し、この隙間を埋めるように A サイトイオンが配置された構造をしている。ペロブスカイト構造の基本格子は、 BO_6 八面体をひとつ含んだ立方体となる（図1.2a）。

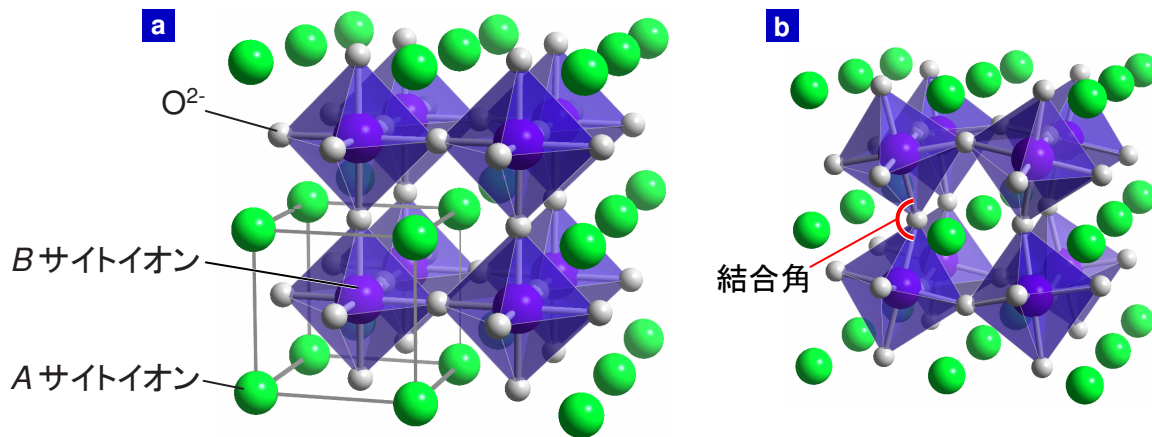


図 1.2 ペロブスカイト構造の模式図 . a : 単純ペロブスカイト構造 , b : 歪んだペロブスカイト構造 .

ペロブスカイト構造は化学的固溶に堅牢で、その構造を保ったまま、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できる利点がある。特に A サイトイオンの系統的な変化により、以下の2つの効果が得られることが知られている。

ひとつはバンド幅制御と呼ばれ、 A サイトイオンの平均イオン半径の操作による電子のトランスファーの制御である。理想的な立方晶ペロブスカイト構造からのずれを測る指標として、次の許容因子 f が用いられる。

$$f = \frac{\langle r_A \rangle + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1.1)$$

ここで $\langle r_A \rangle$, 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。 A サイトイオンの平均イオン半径 $\langle r_A \rangle$ が十分に大きく、許容因子 f が1に近いとき結晶は理想的な立方晶になる。 $\langle r_A \rangle$ が小さくなり $f < 1$ となると、図 1.2b のように結晶が歪み、 $B-O-B$ 結合角が 180° から減少し、電子のトランスファーが抑制される。

もうひとつはバンドフィリング（バンド占有率）制御と呼ばれ、 A サイトを価数の異なるカチオンで構成することによる、 B サイトイオンの平均価数の制御である。例えば、3価の希土類イオン RE を2価のアルカリ土類イオン AE で x だけ置換した $RE_{1-x}AE_xBO_3$ において B サイトイオンの形式価数は $3+x$ 価になり、 B サイトの遷移金属イオンに x だけホールをドーブしたことに相当する。このようにバンド幅とバンドフィリングを制御することで、遍歴と局在が競合した複雑な電子状態が実現する。

1.1.2 $3d$ 遷移金属の電子状態

孤立した遷移金属の d 軌道は5重に縮退しており、スピンの自由度を考慮すると最大10個の電子を収容できる。しかし、結晶中の遷移金属は、その周りを取り囲むアニオンによる結晶場の影響を受け、 d 軌道の縮退が解ける。ペロブスカイト酸化物の B サイト遷移金属イオンは6個の O イオンに囲まれて BO_6 八面体を形成し、 d 電子軌道はその結晶場の効果により、エネルギー準位の低い3重縮退した t_{2g} (xy , yz , zx) 軌道と、エネルギー準位の高い2重縮退した e_g ($3z^2 - r^2$, $x^2 - y^2$) 軌道の二つに分裂する（図 1.3）。こ

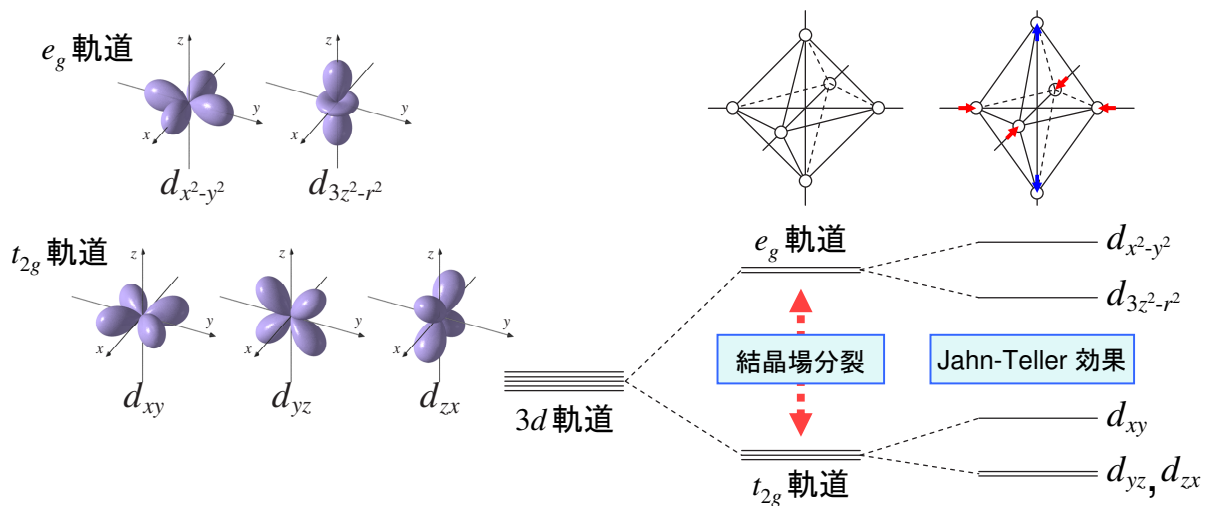


図 1.3 3d 軌道の形状（左）．軌道の模式図は確率振幅の等値面を表す．立方対称および正方対称配位場における 3d 軌道のエネルギー準位分裂の模式図（右）．

これは，O イオンの方向に電子雲が伸びた e_g 軌道は O イオンの電子雲との重なりが大きく，Coulomb 斥力の影響でエネルギー準位が高くなるのに対し，O イオンを避けるように電子雲が伸びた t_{2g} 軌道は O イオンの電子雲との重なりが小さく，相対的にエネルギー準位が低くなるためである． t_{2g} 電子は O イオンの $2p$ 軌道との混成が小さいため局在しやすく，磁気モーメントを担うのに対して， e_g 電子は O イオンとの混成が大きいため伝導を担う．

立方対称の結晶場における e_g 軌道は二重に縮退しているが， e_g 軌道に奇数個電子が収まった場合には，結晶構造の対称性を低下させることで二重縮退を解き，エネルギー的に安定化する Jahn-Teller 効果が現れることが知られている．この効果は格子が歪むことによる歪みエネルギーの上昇よりも，軌道が分裂することによる電子エネルギーの利得が大きい場合に起きる．図 1.3 のように BO_6 八面体が c 軸方向に伸び， ab 面内に縮んだ場合， c 軸方向に伸びた $3z^2-r^2$ 軌道と O イオンの電子軌道との重なりが小さくなるのに対し， ab 面内に伸びた x^2-y^2 軌道と O イオンの電子軌道との重なりは大きくなる．その結果， $3z^2-r^2$ 軌道のエネルギー準位は低くなり， x^2-y^2 軌道のエネルギー準位は高くなる． t_{2g} 軌道も同様に，O イオンとの重なりが小さくなる d_{yz} ， d_{zx} 軌道のエネルギー準位は低くなり，O イオンとの重なりが大きくなる d_{xy} 軌道はエネルギー準位が高くなる．

立方対称結晶場において，3d 軌道の電子配置は図 1.4 のようになる．まず電子は Hund 則^{*1}に従い，スピンの向きをそろえながら電子軌道を占有していく．しかし，結晶場分裂が Hund 結合のエネルギーより大きい場合には， S が小さい電子配置をとる．例えば， Co^{3+} や Fe^{2+} では結晶場によるエネルギーを稼ぐために， S を小さくして t_{2g} 軌道に入っていくことがある．これを low spin 状態と呼ぶが，詳細は 1.2 節で説明する．

また， Mn^{3+} ， Ni^{3+} ， Cu^{2+} などでは e_g 軌道に奇数個の電子が入るため，先に述べたように Jahn-Teller 効果によって格子を歪ませ，縮退の解けた $3z^2-r^2$ 軌道あるいは x^2-y^2 軌道に電子（もしくはホール）がひとつ収容される．

^{*1}Hund 則：縮退した電子軌道を電子が占有していくとき，Pauli 原理が許す限り，合計スピン数 S を最大にするように占有するという規則

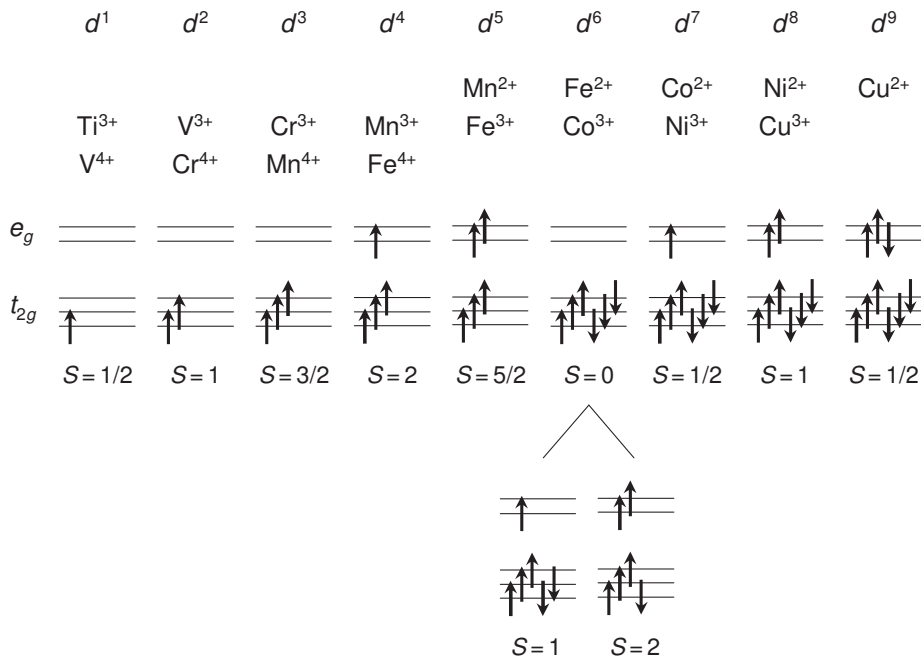


図 1.4 立方対称結晶場における $3d$ 遷移金属イオンの d 電子配置．矢印は電子と電子のスピンの向きを， S はスピン量子数を表す．

1.1.3 超交換相互作用

1.1.3, 1.1.4 節では B サイトイオン間に働く磁氣的相互作用について説明する．まず本節で扱う超交換相互作用とは，酸素などの陰イオンの p 電子軌道を媒介とすることで， B サイトイオンの局在スピン間に働く磁氣的な相互作用である．超交換相互作用が強磁性的になるか反強磁性的になるかは Goodenough-Kanamori 則として知られており，どの原子軌道が関与するかによっている [7,8]．ここではペロブスカイト酸化物において重要となる 3 つの場合の超交換相互作用について簡潔に述べる．

軌道が強的な場合（単一バンド模型）

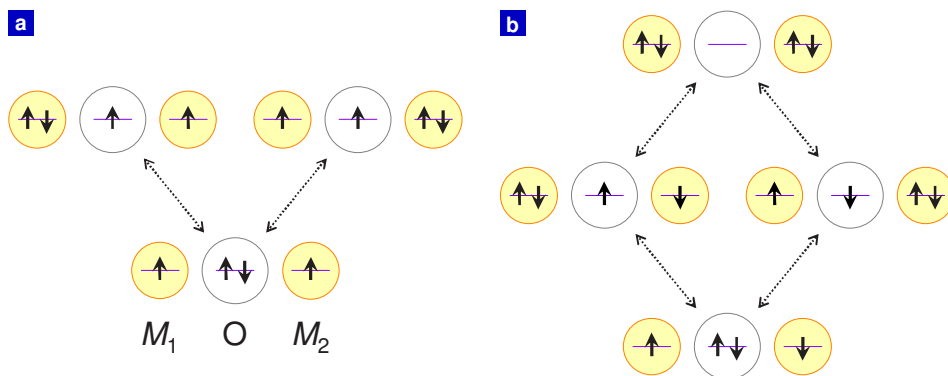


図 1.5 遷移金属 M_1, M_2 が単一バンドを持つときの $180^\circ M_1-O-M_2$ クラスタ・モデルにおけるスピンの向きに依存した電荷の摂動．**a**：強磁性的スピン配列．**b**：反強磁性的スピン配列．

まず単純なモデルとして、単一軌道を持つ遷移金属イオン M_1 , M_2 とそれには含まれた酸素イオンを考える (図 1.5). 始状態として, M_1 , M_2 とともに up-spin が入っていたとする (図 1.5a 下段). パウリ原理に従って, ひとつの電子軌道には up-spin と down-spin を 1 つずつ収容できるので, 酸素イオンの $2p$ 軌道に入った down-spin を M_1 , M_2 のいずれかに移行でき, 図 1.5a 上段に示す 2 つの摂動状態がある. 一方, 始状態として M_1 に up-spin, M_2 に down-spin が入っていたとすると (図 1.5b 下段), 酸素イオンの電子 1 つを M_1 , M_2 のいずれかに移行させた 2 つの摂動状態 (図 1.5b 中段) とさらに M_1 , M_2 の両方に電子を移行させた高次の摂動状態 (図 1.5b 上段) をとることができる. その結果, 反強磁性的スピン配列を採ったほうが安定で, 遷移金属イオン間には反強磁性的な相互作用が働く. 単一バンドモデルは, 隣り合った遷移金属イオン間で同じ軌道に電子が入っている場合, すなわち軌道が強的な場合に当てはめることができる.

軌道が反強的な場合

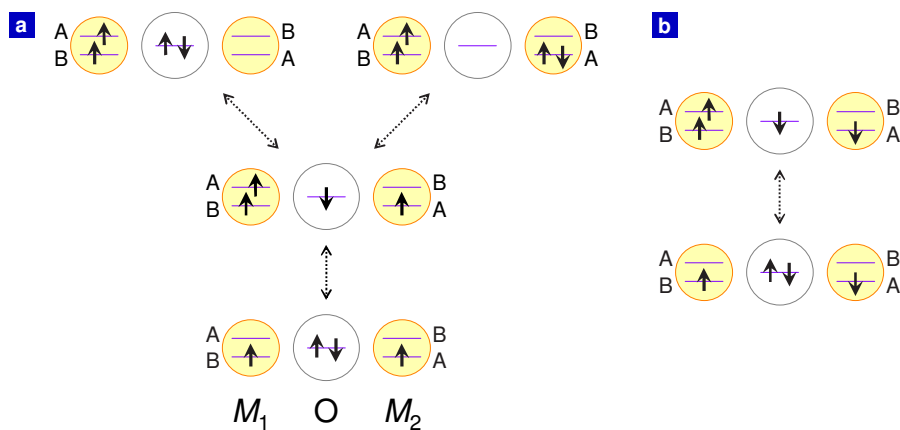


図 1.6 両遷移金属イオンの関与する d 軌道が異なる場合の $180^\circ M_1\text{-O-}M_2$ クラスター・モデルにおけるスピンの向きに依存した電荷の摂動. **a**: 強磁性的スピン配列. **b**: 反強磁性的スピン配列.

次に両遷移金属イオンの関与する d 軌道が異なる場合について考える. 図 1.6a, b 下段のように遷移金属イオン M_1 には軌道 B に, M_2 には軌道 A に電子が入っていると. また軌道 A は酸素イオンの方向に軌道が伸びており, 酸素イオンを介してもう一方の遷移金属イオンの軌道 A と混成できるが, 軌道 B は混成できず, 軌道 B に入った電子は局在したままであるとする. すると図 1.6a のように強磁性的スピン配列 (M_1 , M_2 とともに up-spin) のときには, 酸素イオンの up-spin の電子が M_1 の軌道 A に移動でき (図 1.6a 中段), さらに M_2 の up-spin の電子が空いた酸素イオンの $2p$ 軌道に移動することができる (図 1.6a 上段左). また, 酸素イオンの down-spin の電子が M_2 の軌道 A に移動することもできる (図 1.6a 上段右). 一方, 始状態が図 1.6b 下段のように反強磁性的スピン配列 (M_1 に up-spin, M_2 に down-spin) のときは, 酸素イオンの up-spin の電子が遷移金属イオン M_1 の軌道 A に移動することはできるが (図 1.6b 上段), パウリ原理により高次の摂動エネルギーは高くなる. したがって両遷移金属イオンで異なる d 軌道に電子が入っている場合, すなわち軌道が反強的な場合は強磁性的超交換相互作用が働く.

電子数が異なる場合

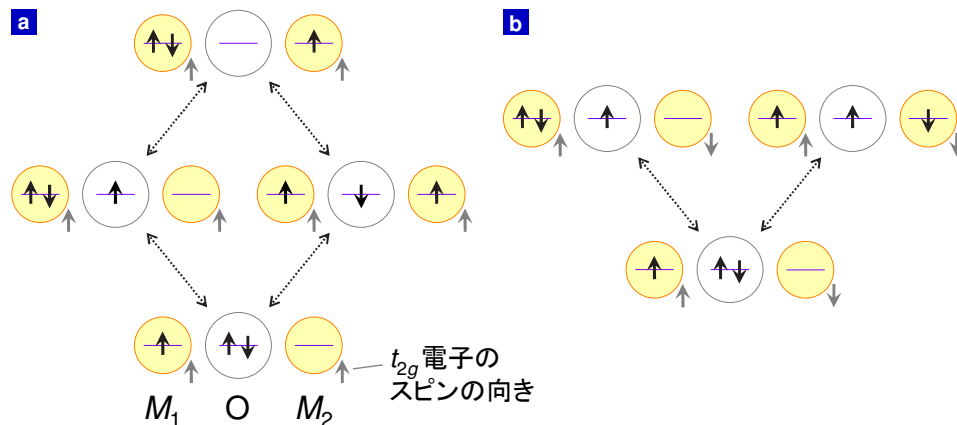


図 1.7 遷移金属 M_1 , M_2 の電子数が互いに異なるときの 180° M_1 -O- M_2 クラスタ・モデルにおけるスピンの向きに依存した電荷の摂動．**a**: t_{2g} 電子が強磁性的スピン配列の場合．**b**: t_{2g} 電子が反強磁性的スピン配列の場合． M_1 , M_2 の軌道の右下に記した矢印は t_{2g} 電子のスピンの向きを示す．

両遷移金属イオン間で電子数が異なる場合も超交換相互作用は強磁性的になる．図 1.7a では t_{2g} 電子が強磁性的に (M_1 , M_2 とも up-spin)，図 1.7b では反強磁性的に (M_1 は up-spin, M_2 は down-spin) スピン配列しているとする．つまり，フント結合により遷移金属イオン M_2 に移動できる電子は，図 1.7a では up-spin のみに，図 1.7b では down-spin のみに限られる．その結果，強磁性的スピン配列では図 1.7a のように高次の摂動状態をとれるのに対し，反強磁性的スピン配列では図 1.7b のように高次の摂動状態をとれない．したがって電子数が異なる場合は強磁性的超交換相互作用が働く．

1.1.4 二重交換相互作用

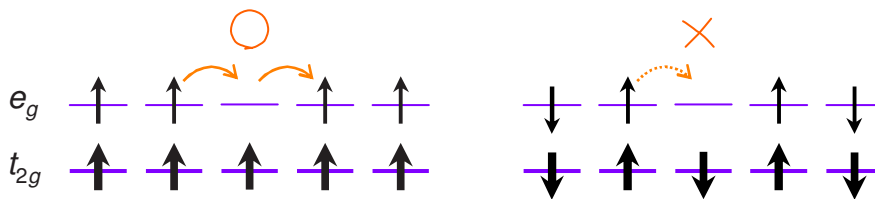


図 1.8 二重交換相互作用の概念図

遷移金属化合物において， d 電子が伝導も担っている場合，伝導電子あるいは伝導ホールが媒介となり，遷移金属イオンのスピン磁気モーメントを同じ向きにそろえようとする．これは二重交換相互作用と呼ばれ，遷移金属イオンのスピンの大きさが大きい場合に有効に働く．二重交換相互作用が強磁性をもたらすといわれている代表的な例として， Mn^{3+} と Mn^{4+} の中間原子価を持つ Mn 酸化物がある．ここでは酸素イオンを省略し，Mn イオンにのみ着目する．Hund 結合により，図 1.8a のように t_{2g} 電子のスピンの向きが平行にそろっている場合は，電子が飛び移ることができ，運動エネルギーを得る．一方，図 1.8b

のようにスピンの反平行に並んでいる場合は、電子は Hund 結合分のエネルギー損失があり、飛び移ることができない。これにより金属的電気伝導と強磁性が同時に出現することになる^{*2}。

1.2 Co 酸化物の基礎

ペロブスカイト酸化物の中でも Co 酸化物は多彩な物性を示すことが知られる。これは Co^{3+} のスピンの図 1.9 右図に示す複数のスピン状態をとることによる。本節では典型的な例として LaCoO_3 と Sr をドーピングした $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の物性およびスピン状態について説明する。

LaCoO₃ の電子物性

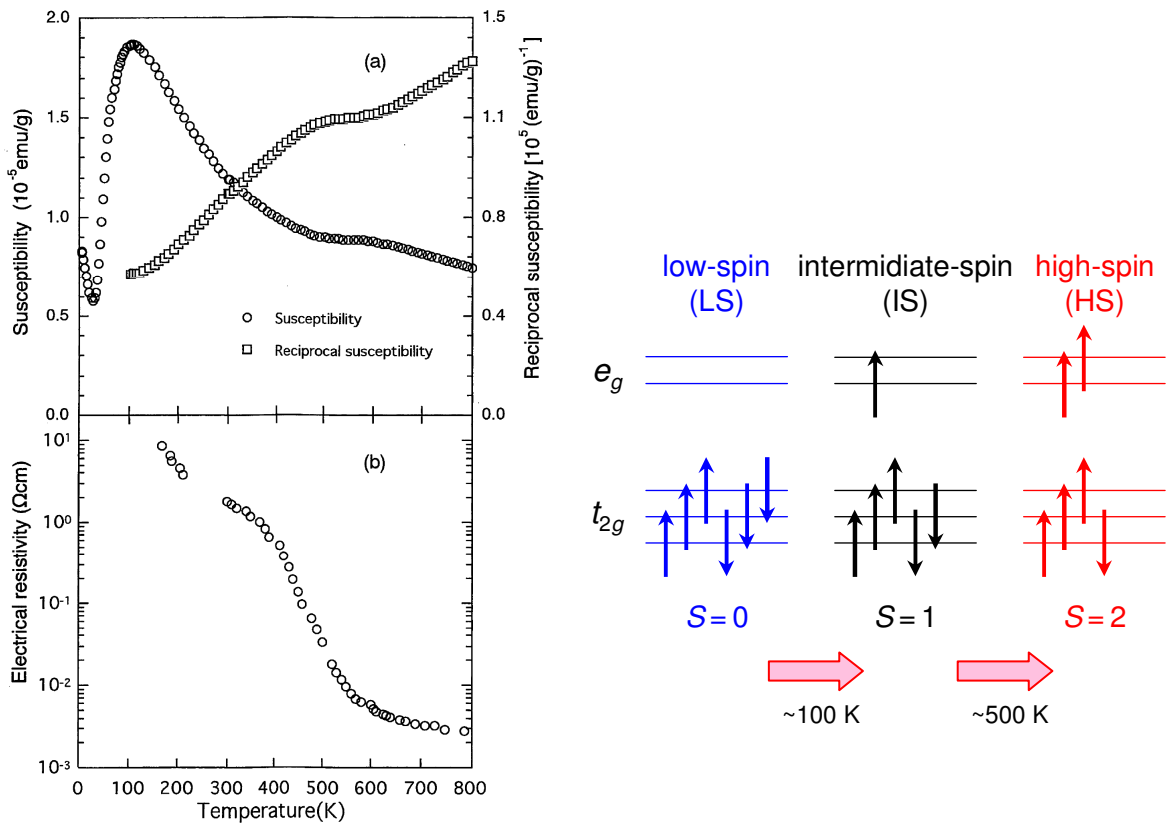


図 1.9 LaCoO_3 の (a) 帯磁率，逆帯磁率，および (b) 電気抵抗率の温度依存性 (左図) [11]。右図は Co^{3+} のスピン状態の模式図。

LaCoO_3 は古くから研究されており、スピン状態が温度により変化するという特異な現象を示し、スピン状態により様々な物性を示すことが知られている [9–11]。図 1.9 に

^{*2}よく似た相互作用に、酸素の p 軌道に入ったホールが伝導し、局在スピンを強磁性的にそろえていく $p-d$ 交換相互作用がある。ただし、本論文では二重交換相互作用と $p-d$ 交換相互作用の厳密な区別は行わない。

LaCoO₃ の (a) 帯磁率, 逆帯磁率, および (b) 電気抵抗率の温度依存性を示す. LaCoO₃ の基底状態は Co³⁺ が low spin (LS) 状態 (t_{2g}^6 , $S=0$) をとり, 非磁性絶縁体である. 温度を上げていくと 100 K 付近まで急激に帯磁率が上昇する. この帯磁率の増大は, Co³⁺ のスピン状態が LS 状態から intermediate spin (IS) 状態 ($t_{2g}^5 e_g^1$, $S=1$) に変化すること起因している. さらに温度を上げていくと, 500 K 付近で金属-絶縁体転移を起こす. これは 500 K 以上で Co³⁺ のスピン状態が IS と high spin (HS) ($t_{2g}^4 e_g^2$, $S=2$) 混合状態になり, 伝導に寄与する e_g 電子が増大したためと考えられる [11].

La_{1-x}Sr_xCoO₃ の電子物性

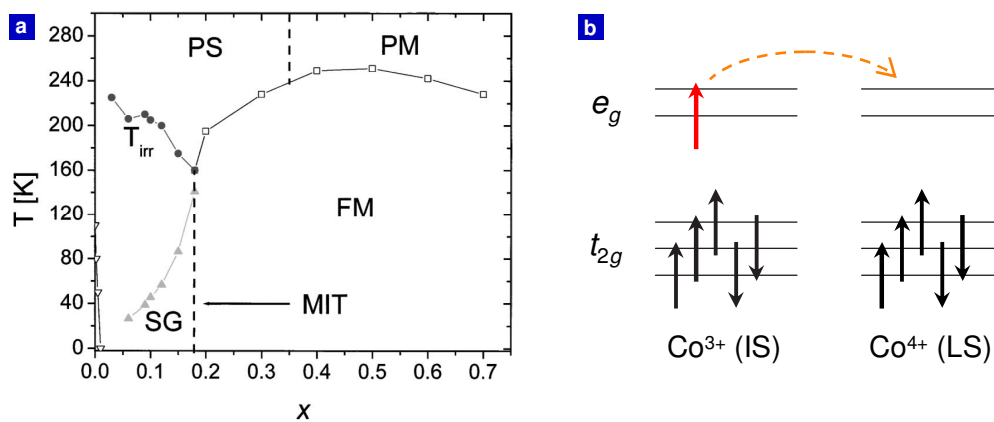


図 1.10 a: La_{1-x}Sr_xCoO₃ の電子相図 [13]. PS, PM, SG, FM はそれぞれ常磁性半導体, 常磁性金属, スピングラス, 強磁性金属相を表す. T_{irr} は FC (磁場冷却) と ZFC (ゼロ磁場冷却) の磁化に差が生じ始める温度を, ー は IS-LS 転移, MIT は金属絶縁体転移線をそれぞれ表す. b: La_{1-x}Sr_xCoO₃ における二重交換相互作用の概念図.

既に述べているように, LaCoO₃ の La³⁺ を Sr²⁺ で x だけ置換することにより, Co の平均価数は 3 価から $3+x$ 価と変化する. $x=0$ の基底状態では Co³⁺ が LS 状態をとるが, x の増加に伴い IS から LS 状態へのスピン転移温度が急激に低下する [13]. さらに x が増加していくと, $0.05 \leq x < 0.18$ にスピングラス相, $x \geq 0.18$ に強磁性金属相が出現する (図 1.10a) [12, 13]. この強磁性金属状態は, LS 状態の Co⁴⁺ (t_{2g}^5) と IS 状態の Co³⁺ ($t_{2g}^5 e_g^1$) 間の二重交換相互作用 (図 1.10b) により発現しているものと考えられている [14–17].

1.3 Mn 酸化物の基礎

1.1.2 項で説明したように, Mn³⁺ の 3d 電子状態は Hund 則に従い $t_{2g}^3 e_g^1$ となる (図 1.4). ただし, Jahn-Teller 効果により e_g 軌道の縮退が解け, $3z^2 - r^2$ 軌道もしくは $x^2 - y^2$ 軌道に電子がひとつ収容される. また Mn⁴⁺ の 3d 電子状態は t_{2g}^3 , すなわち e_g 軌道が空の状態である. 本節では多彩な電子相を持つ Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ を例として, Mn 酸化物の基礎物性を説明する.

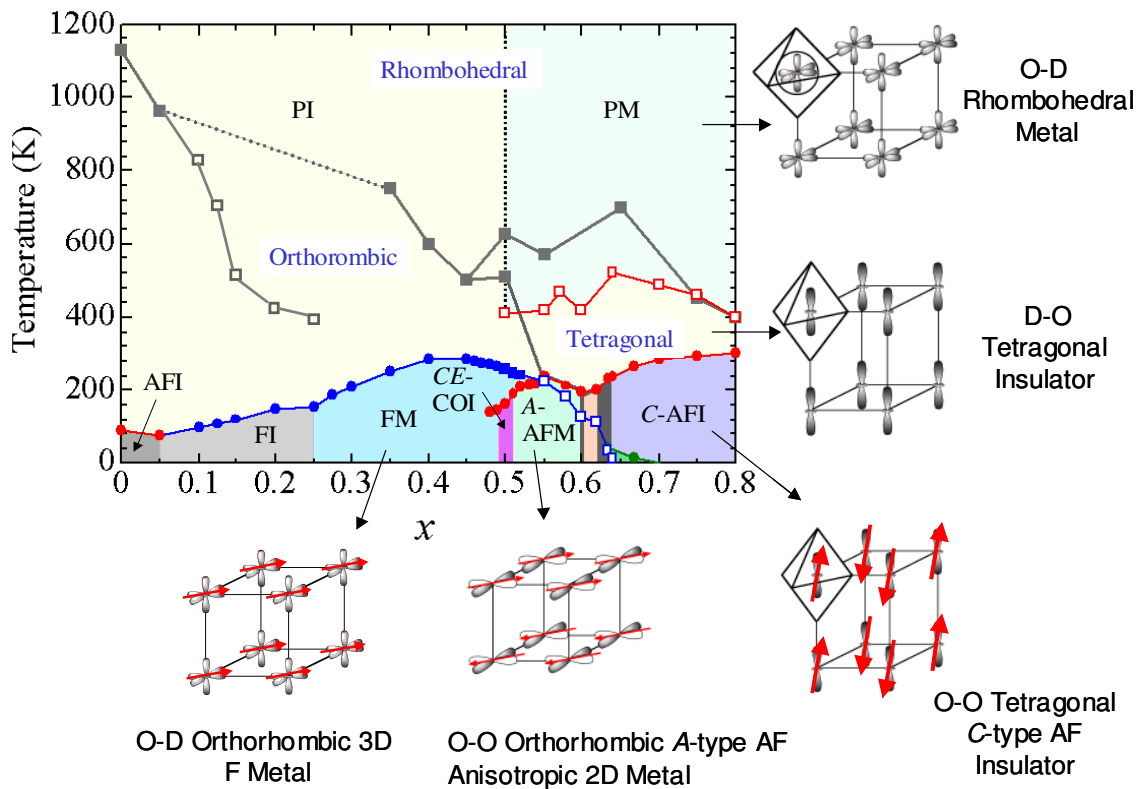


図 1.11 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の電子・磁気・軌道相図 [18]. PM, PI, AFI, FI, FM, *CE*-COI, *A*-AFM, *C*-AFI はそれぞれ常磁性金属, 常磁性絶縁体, 反強磁性絶縁体, 強磁性絶縁体, 強磁性金属, *CE* タイプ反強磁性電荷・軌道整列絶縁体, *A* タイプ反強磁性金属, *C* タイプ反強磁性絶縁体を表す. また, O-O は軌道秩序状態 (Orbital Order), D-O は方向性秩序状態 (Directional Order), O-D は軌道無秩序状態 (Orbital Disorder) を表す.

図 1.11 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の電子・磁気・軌道相図を示す [18]. $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ は全組成において高温で軌道が秩序した後, 低温でスピンの秩序していることがわかる. $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ に限らず, 多くの場合において軌道の配列がスピンの配列を決定付けている. ここでは $x \geq 0.5$ の電荷・軌道整列相, *A* タイプ反強磁性相, *C* タイプ反強磁性相の軌道およびスピンの秩序状態について説明する.

電荷・軌道整列相

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.5$) では電荷と軌道とスピンの複雑に絡み合った *CE* タイプと呼ばれるスピン秩序をもつ絶縁体状態が現れる [7, 19]. *CE* タイプ秩序における電荷・軌道・スピンの配列の様子を図 1.12 に示す. まず *ab* 面内の電荷秩序構造に着目すると, Coulomb エネルギーを低く抑えるように電荷が局在し, Mn^{3+} と Mn^{4+} , つまり e_g 電子が 1 ついるサイトと空のサイトがチェッカーボード状に並んでいる. 次に Mn^{3+} の e_g 軌道の配列を見ると, $3x^2-r^2$ 軌道と $3y^2-r^2$ 軌道が紙面の縦方向に 1 次元的なジグザグ鎖を作るように並んでいることがわかる. ジグザグ鎖の中では電子の飛び移りが大きく, 隣接した Mn サイト間の価数が異なるため二重交換相互作用によりスピンは強磁性的に揃う. また隣の鎖との間には t_{2g} 電子の反強磁性的超交換相互作用が働くため, スピンは反強磁性的

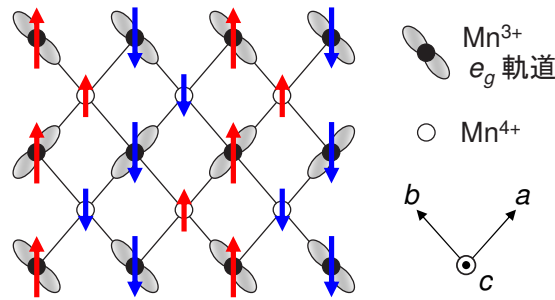


図 1.12 CE タイプ電荷・軌道・スピン秩序の ab 面内の構造．右に示した矢印 a, b, c は擬立方晶の結晶軸を示す．

に並ぶ． c 軸方向の秩序状態は，電荷・軌道が同位相で積み重なり，スピンの反強磁性的に秩序した状態になっている．

A タイプ反強磁性相

$0.52 \leq x \leq 0.60$ では A タイプ反強磁性を基底状態に持つ．図 1.13 に $0.52 \leq x \leq 0.60$ の A タイプ反強磁性相における軌道とスピンの秩序状態を示した．この相では 2 次元平面内に軌道が伸びた $x^2 - y^2$ 軌道秩序構造をとる．軌道の伸びた 2 次元平面内では， e_g 電子がホッピングし，二重交換相互作用により，スピンの強磁性的に秩序する．また面間方向には e_g 軌道の広がりが少ないため， t_{2g} 軌道同士の超交換相互作用により，スピンは反強磁性的に秩序し， A タイプ反強磁性を実現している．その結果 2 次元平面内では金属的，面間方向には絶縁体的な電気伝導を示す [20] ．

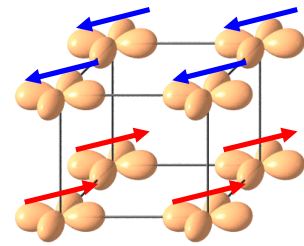


図 1.13 A タイプ反強磁性， $x^2 - y^2$ 軌道秩序の模式図．電荷の存在確率は全 Mn サイト等価である *3 ．

C タイプ反強磁性相

$0.63 \leq x \leq 0.80$ では C タイプ反強磁性を基底状態に持つ．この相では図 1.14 のように一軸性を持ったロッド型の $3z^2 - r^2$ 軌道が c 軸方向に伸びた $3z^2 - r^2$ 軌道秩序を示す． $3z^2 - r^2$ 軌道と酸素の $2p$ 軌道の混成により， c 軸方向に二重交換相互作用が働き 1 次元強磁性鎖を形成し， ab 面内では t_{2g} 軌道間に反強磁性的交換相互作用が働きチェッカーボード状に反強磁性秩序する (図 1.14) ．

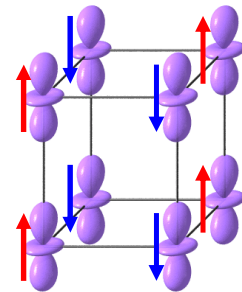


図 1.14 C タイプ反強磁性， $3z^2 - r^2$ 軌道秩序の模式図．電荷の存在確率は全 Mn サイト等価である *4 ．

*3 実際にはホールが入っているので，電子の存在確率は $x = 0.55$ で 0.45 である．

*4 電子の存在確率は $x = 0.70$ で 0.30 である．

1.4 特殊なペロブスカイト構造

これまでに ABO_3 の組成式で表される単純ペロブスカイトの構造と特徴について説明してきたが、本研究対象の A サイト秩序型 $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ および $REBaMn_2O_6$ はその派生構造をもつ。それらの構造と特徴を理解するために、本節ではペロブスカイトの派生構造について説明する。

1.4.1 酸素欠損型ペロブスカイト構造

酸素欠損の秩序

ペロブスカイトの派生構造のひとつに酸素欠損秩序型ペロブスカイト構造がある。B サイト遷移金属が高価数で不安定な場合や、試料作製雰囲気制御により、酸素が欠損する。酸素が欠損すると BO_6 八面体は、 BO_5 正方ピラミッドや BO_4 四面体などに変化する。酸素がわずかに欠損した $ABO_{3-\delta}$ では基本構造を保ったまま、ランダムなサイトの酸素が欠損するが、酸素欠損量 δ が大きくなると、多くの場合酸素欠損が規則的に配列する。酸素欠損構造は酸素欠損量はもちろんのこと、 A サイトイオンや B サイトイオンの種類によって大きく変化する。ここでは B サイトから見た酸素配位のパターンで分類し、それらの代表例を図 1.15 に示した。

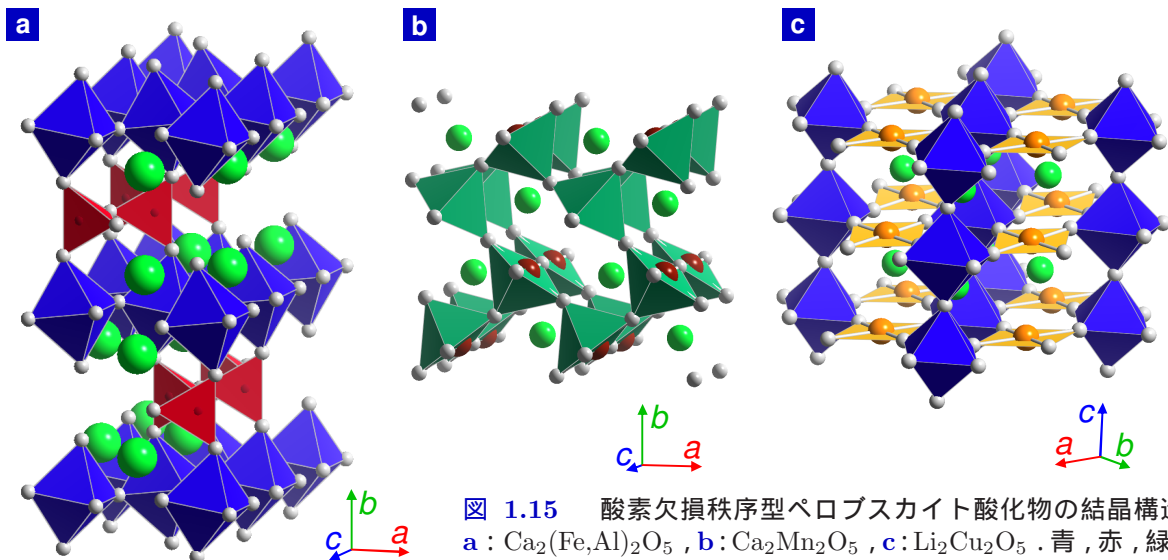


図 1.15 酸素欠損秩序型ペロブスカイト酸化物の結晶構造。a: $Ca_2(Fe,Al)_2O_5$, b: $Ca_2Mn_2O_5$, c: $Li_2Cu_2O_5$ 。青, 赤, 緑色の多面体および黄色の四角形は、酸素欠損のない BO_6 八面体, BO_4 四面体, BO_5 正方ピラミッド, BO_4 平面をそれぞれ示す。

図 1.15a に示した $Ca_2(Fe,Al)_2O_5$ は B サイトの Fe と Al が固溶し、どちらも 3 価が安定なため酸素欠損している ($Ca(Fe,Al)O_{3-\delta}$, $\delta = 0.5$)。酸素欠損層の B サイトは最近接の酸素 6 個のうち 2 つを失い 4 配位になり、 BO_4 四面体を形成している。この構造はブラウンミレライト構造として知られており、 $Ca_2(Fe,Al)_2O_5$ 以外にも $Ca_2Fe_2O_5$ や $Sr_2Fe_2O_5$, $Sr_2Co_2O_5$ など様々な組成でこの構造をとる。詳細な構造は後に説明する。

図 1.15b の $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ も同様に $\delta=0.5$ の酸素欠損量をもつが酸素欠損構造は大きく異なる。c 軸方向に酸素欠損チェーンが存在し、酸素欠損によりすべての Mn が 5 配位になり、 MnO_5 正方ピラミッドを形成する。

図 1.15c に示した $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ では LiO 面の酸素のうち 2 つに 1 つがチェッカーボード状に欠損する。酸素欠損層は同位相で積層し、Ni サイトは酸素欠損していない 6 配位のサイトと、上下 2 つの酸素が欠損した平面 4 配位のサイトに区別される。

以上の 3 つは、いずれも $\delta=0.5$ であるが、酸素欠損構造は大きく異なる。また 3 つの酸素欠損構造は B サイトにおける酸素配位のパターンで、 BO_5 正方ピラミッド配位、 BO_4 四面体 4 配位、 BO_4 平面 4 配位の 3 つに分類される^{*5}。これらの酸素配位のパターンの違いは主に B サイトイオンの Jahn-Teller 歪みの違いに起因するものと考えられている。

酸素欠損量による構造の変化 ($\text{Sr}_n\text{Fe}_n\text{O}_{3n-1}$)

次に酸素欠損量の違いによる酸素欠損構造の変化を見ていく。ここで例に挙げる $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ は δ の変化に対して、少なくとも 5 つの酸素欠損秩序構造を持つことが報告されている [24–26]。それらの構造の定比組成は $\delta=0, 0.125, 0.25, 0.5, 1$ で、それぞれ $\text{Sr}_n\text{Fe}_n\text{O}_{3n-1}$ の表記で $n=\infty, 8, 4, 2, 1$ ($\delta=1/n$) に対応している。これらの構造を図 1.16 に示す。

まず酸素欠損のない $\delta=0$ では通常のパロブスカイト構造を持つ。 $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$ ($n=8, \delta=0.125$, 図 1.16a) では、SrO 面の酸素が欠損している。ab 面では図 1.16B に示すように FeO_6 八面体と FeO_5 正方ピラミッドが向きを変えて配列し、この層 (B 層) と、B 層に ab 面で鏡映な B' 層が c 軸方向に交互に積層した酸素欠損秩序構造をとっている。

これより酸素欠損量の多い $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ ($n=4, \delta=0.25$, 図 1.16b) では、 $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$ の構造からさらに酸素を抜き取った構造をしている。SrO 面の酸素が a 軸方向に抜け FeO_5 正方ピラミッドを形成し、ab 面内で FeO_6 八面体と FeO_5 正方ピラミッドが交互に配列した図 1.16C のような構造をしている (C 層)。そして C 層と C 層に ab 面で鏡映な C' 層が c 軸方向に交互に積層している。

さらに酸素の欠損した $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($n=2, \delta=0.5$, 図 1.16c) ではこれまでと構造が大きく異なり、先にあげた $\text{Ca}_2(\text{Fe,Al})_2\text{O}_5$ と同様のブラウンミレライト構造をとる。まず $n=4, 8$ では SrO 面の酸素が欠損していたが、 $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ では FeO_2 面の酸素が欠損する。 FeO_2 面の酸素が a 軸方向に抜け FeO_4 四面体を形成し、a 軸方向にジグザグのチェーンを持つ (D 層, 図 1.16D)。酸素欠損した D 層と、D 層と位相がずれた D' 層、及び酸素欠損していない A 層が ADAD'... のように積層している。

もっとも酸素が欠損した SrFeO_2 ($n=1, \delta=1$, 図 1.16d) では SrO 層の酸素が完全に欠損し、Fe はすべて FeO_4 平面 4 配位になる。

1.4.2 A サイト秩序型パロブスカイト構造

A サイト置換を行った通常のパロブスカイト酸化物は、A サイトが固溶、すなわちランダムに配列している (A サイト無秩序型)。しかし、A サイトがイオン半径の大きく異なる

^{*5}2 配位や 3 配位の構造も存在する。

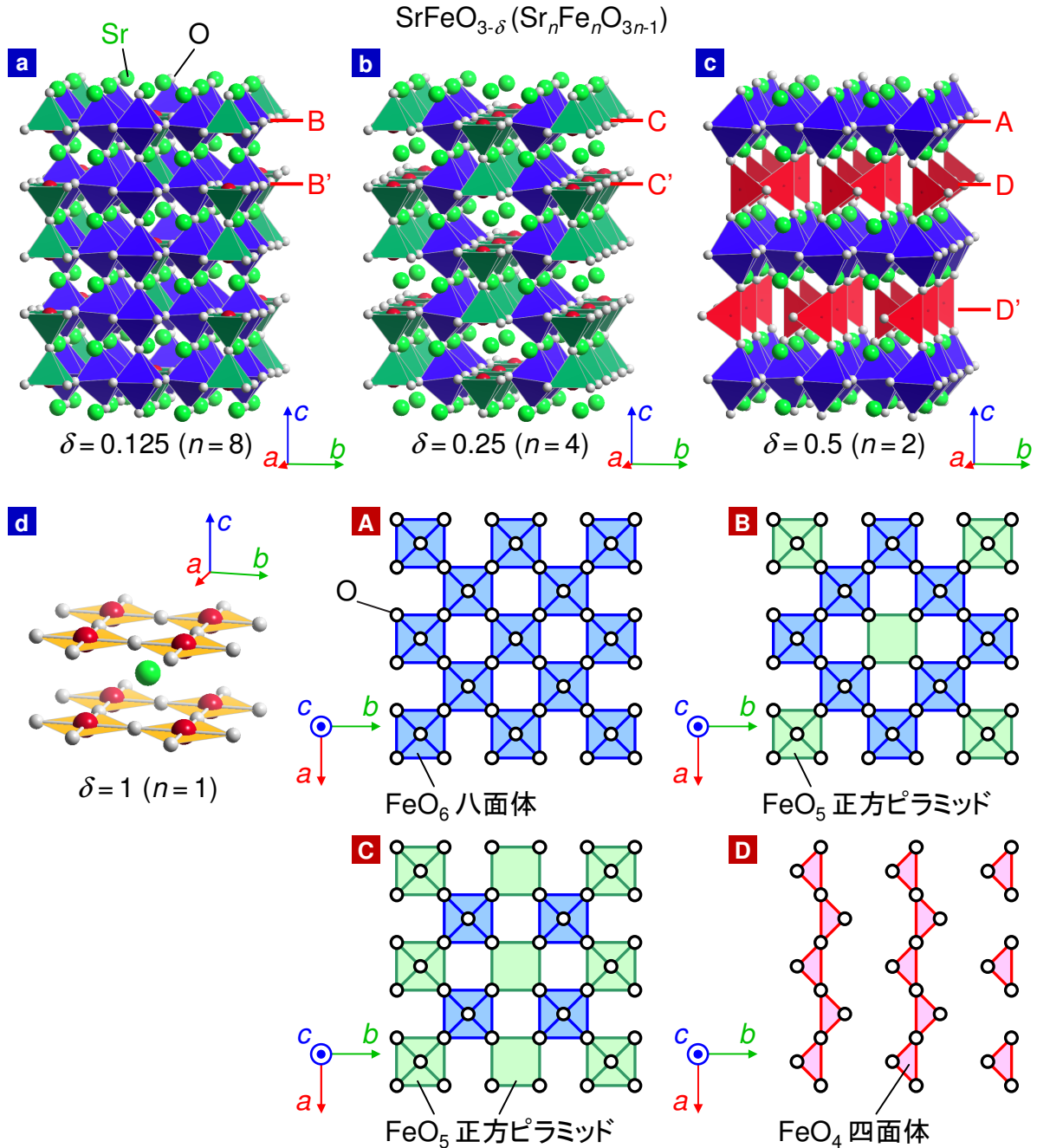


図 1.16 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ の結晶構造 [24-26] . a-d はそれぞれ $\delta = 0.125, 0.25, 0.5, 1$ の結晶構造を示す . A-D は ab 面の酸素欠損構造の模式図 . B' 層, C' 層はそれぞれ B 層, C 層を ab 面で鏡映したもの, B' 層は B 層の位相がずれたものである .

複数の元素で、なおかつ整数比で構成された場合に、それらのイオンが規則的に配列した秩序構造をとることがある（Aサイト秩序型）。

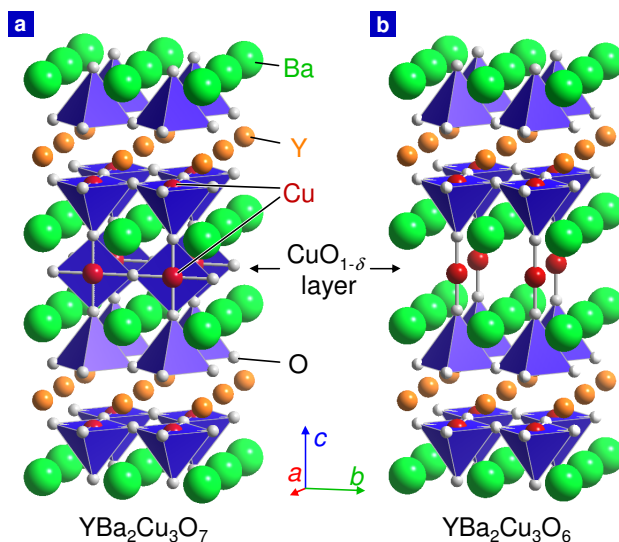


図 1.17 a: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, b: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ の結晶構造

Aサイト秩序型の有名な例は高温超伝導体の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ である。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ は、1.4.1節で述べた酸素欠損型ペロブスカイト構造と同様に、酸素欠損が秩序している。このときイオン半径の小さなYイオンは低い配位数^{*6}を好み8配位のサイトに入る。この結果、BaO層とY層が2:1の割合でc軸方向に交互に積層した構造をとっている。また、作製条件により酸素欠損量 δ を $0 < \delta < 1$ の範囲で変えることができ、このときBaO層に挟まれたb軸方向に伸びたCuO鎖の O^{2-} イオンが出入りする。この酸素欠損量 δ の減少はホールドープに相当し、伝導を担う CuO_2 面とホールドープを担うCuO鎖が離れていることから、伝導面にほとんど乱れを与えることなくホールドープが行える。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の超伝導転移温度は、 $\delta = 0.04$ のとき90Kと最も高くなる。

Aサイトに遷移金属イオンが入り秩序した $A'A''_3B_4\text{O}_{12}$ は近年盛んに研究されている。A''サイトにはCuやMnなどのJahn-Tellerイオンが入り、大きくペロブスカイト構造を歪ませ、A''サイトが平面4配位になることによってAサイトが秩序する(図1.18)。この組成式を持つ化合物は多彩で興味深い物性を示す。良く知られているのは $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ に見られる巨大誘電率である[27]。また $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ はAサイトCuスピンによる反強磁性を示し、BサイトをGe, Snで置換すると強磁性に変化する[28, 29]。さらに $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ではAサイトCuスピンとBサイトMnスピンによるフェリ磁性を示し、CaをLa, Biで置換するとハーフメタルになり負の磁気抵抗効果を示す[30, 31]。

^{*6}中心となるイオンに配位しているイオンの数。この場合 Y^{3+} イオンに隣接する酸素イオンの数。配位数が高くなるほど有効イオン半径は大きくなり、単純ペロブスカイト構造のAサイトは12配位である。

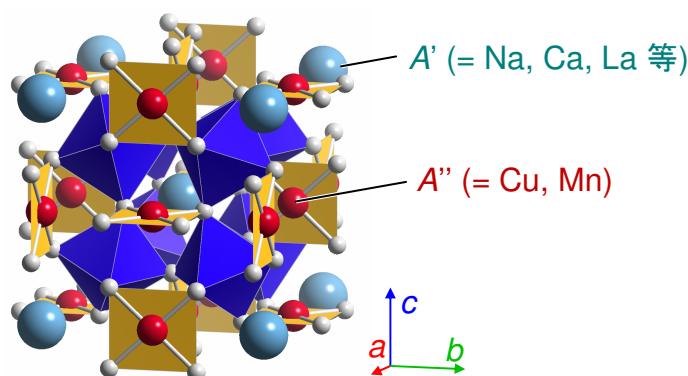


図 1.18 $A'A''B_4O_{12}$ の結晶構造

1.5 研究背景

この節では，本研究対象の物質系 A サイト秩序型 $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ と A サイト秩序型 $REBaMn_2O_6$ について説明するとともに，第 4 章で行った「秩序型 Mn 酸化物の高ドーブ域の物性」の研究背景として， $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ 高ドーブ域の物性について過去の報告を紹介する．

1.5.1 A サイト秩序型および無秩序型 $REBaMn_2O_6$ について

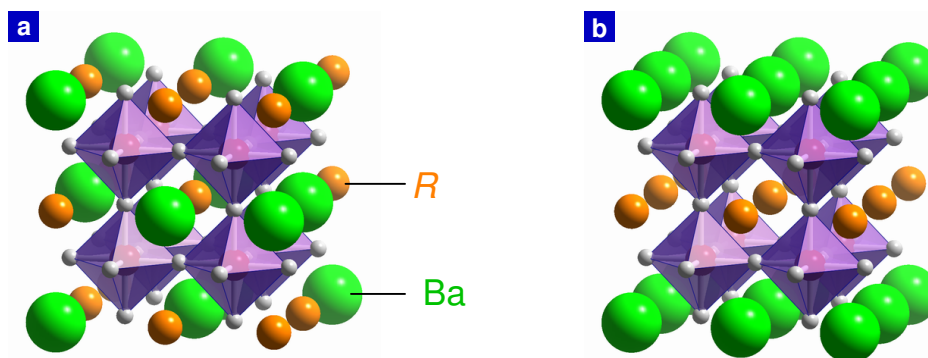


図 1.19 a: A サイト無秩序型，b: A サイト秩序型 $REBaMn_2O_6$ の結晶構造

A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物は，大きく 2 つの特徴を持つ．ひとつは非常に乱れの小さい系であること，もうひとつは A サイトイオンの規則配列による長周期構造や特異な格子歪を持つことである．

A サイト秩序・無秩序の効果は $REBaMn_2O_6$ ^{*7} において詳細に調べられている． A サイト無秩序型および秩序型 $REBaMn_2O_6$ は Millange らによって報告され，それぞれ図 1.19a,

^{*7}基本胞に含まれる原子の数を考慮すると，無秩序型は $RE_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$ ，秩序型は $REBaMn_2O_6$ の表記が正確だが，ここでは秩序型・無秩序型ともに $REBaMn_2O_6$ の表記に統一する．

bに示した構造をしている． A サイト無秩序型では RE イオンと Ba イオンが A サイトをランダムに占有し，局所的な格子歪，Coulomb ポテンシャルの大きな乱れを持つ．一方， A サイト秩序型では RE イオンと Ba イオンが規則的に層状に配列した構造を持ち，先に説明した化学的な乱れが殆どない．

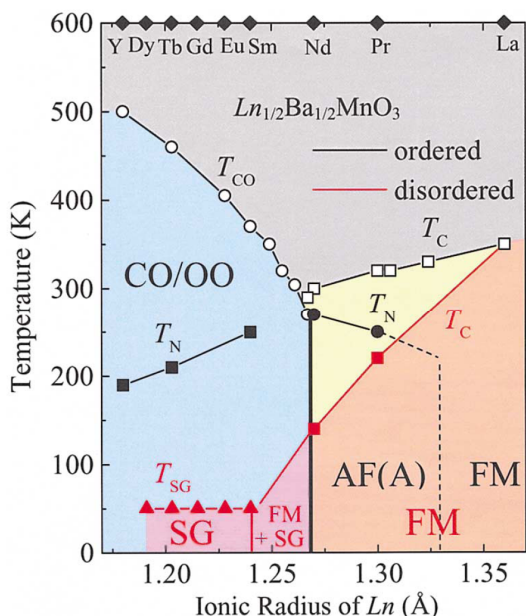


図 1.20 A サイト秩序型(黒の線とシンボル)および無秩序型(赤の線とシンボル) $REBaMn_2O_6$ の電子相図[5]. CO/OO, FM, SG は電荷・軌道整列, 強磁性金属, スピングラス状態を, T_{CO} , T_C , T_{SG} はそれぞれの転移温度を表す. 参考文献5では希土類を Ln と表記されているが, 本論文中の RE と同義である.

図 1.20 に示した A サイト秩序型および無秩序型 $REBaMn_2O_6$ の相図が Akahoshi らによって報告されている[5]. A サイト秩序型 $REBaMn_2O_6$ では, 化学的な乱れが殆どないため長距離秩序相が安定化され, $RE = Sm - Dy$, Y において, 通常のパロプスカイト Mn 酸化物に比べ非常に高い電荷・軌道整列転移温度を持つ[33,34]. さらに, 電荷・軌道整列絶縁体相, A タイプ反強磁性相, 強磁性金属相の3つの長距離秩序相が競合し, $RE = Nd$ 付近に多重臨界点を形成する[5]. 一方 A サイト無秩序型 $REBaMn_2O_6$ では, 化学的な乱れによりそれらの長距離秩序は抑制され, 相揺らぎが増大し, $RE = Nd$ においてCMR効果などの巨大応答を示す[5,35]. また $RE = Sm - Dy$, Y の基底状態はスピングラス相になる.

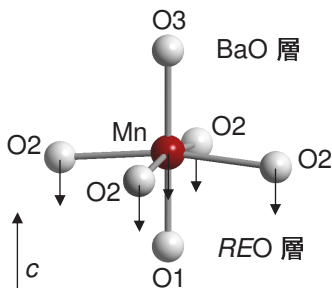


図 1.21 A サイト秩序型 $REBaMn_2O_6$ の格子歪の様子.

次に A サイト秩序型 $REBaMn_2O_6$ の格子歪について説明する．図 1.21 に A サイト秩序型の MnO_6 八面体の模式図を示した． A サイト無秩序型は立方晶であるが, A サイト秩序型

は ab 面に広がった正方晶歪みを持つ。また MnO_2 面の各イオンは、 Ba イオンに押されることで REO 面の方に変位する。結果的に Mn イオンと O イオン間の距離は $\text{Mn-O1} < \text{Mn-O3}$ となる (図 1.21)。つまり Mn イオン同士の距離に着目すると、 REO 面を挟んだ Mn-O1-Mn の距離は短いのに対し、 BaO 面を挟んだ Mn-O3-Mn の距離は長く、相互作用が異なると推測される。 Mn-O-Mn 結合角については c 軸方向 ($\angle \text{Mn-O1-Mn}$, $\angle \text{Mn-O3-Mn}$) では 180° であるが、 ab 面内 ($\angle \text{Mn-O2-Mn}$) では 180° より小さくなる。

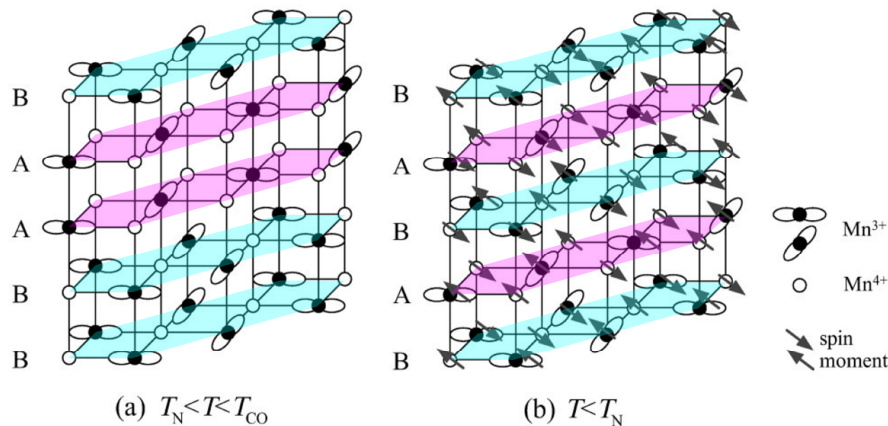


図 1.22 A サイト秩序型 $RE\text{BaMn}_2\text{O}_6$ ($RE = \text{Sm-Dy, Y}$) の電荷、軌道、スピンの秩序パターン模式図 [37]。a: $T_N < T < T_{CO}$, b: $T < T_N$ (T_N : 反強磁性転移温度, T_{CO} : 電荷・軌道整列転移温度)。黒丸、白丸はそれぞれ Mn^{3+} , Mn^{4+} イオンを表す。また Mn^{3+} の e_g 軌道が示されている。矢印は $\text{TbBaMn}_2\text{O}_6$ において推定されるスピンの向きを表す。色は本論文でつけたものである。

この正方晶歪みのため、 A サイト秩序型 $RE\text{BaMn}_2\text{O}_6$ ($RE = \text{Pr, Nd}$) では $x^2 - y^2$ 軌道秩序状態が安定化されているものと考えられる [36]。また、 A サイト規則配列に起因する c 軸方向の 2 倍の長周期構造により、 A サイト無秩序型の Mn 酸化物では見られない電荷・軌道・スピンの秩序構造が観測されている [37–40]。 A サイト秩序型 $RE\text{BaMn}_2\text{O}_6$ ($RE = \text{Sm-Dy, Y}$) では、 ab 面内で 1.3 節の図 1.12 に示した CE タイプの電荷・軌道・スピン秩序構造を持つ。反強磁性転移温度 (T_N) 以上では、この電荷・軌道秩序パターンが c 軸方向に同位相で 2 層、位相がずれて 2 層積層した $AABB$ タイプの積層構造を、 T_N 以下では 1 層ずつ位相がずれて積層した $ABAB$ タイプの積層構造をとる*⁸。これは通常の A サイト無秩序型 Mn 酸化物においては同位相で積層した $AAAA$ タイプの電荷・軌道積層パターンをとることと大きく異なる。特に $AABB$ タイプの電荷・軌道積層パターンは、 A サイトイオンが単純ペロプスカイトの 2 倍周期で積層した A サイト秩序型 $RE\text{BaMn}_2\text{O}_6$ 特有の物性といえる。

1.5.2 A サイト秩序型 $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ について

2003 年に Istomin ら [41] や Withers ら [42] によって新しい A サイト秩序構造を持つ $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ が報告された。図 1.23a に $x = 3/4$, $\delta = 0.5$ の結晶構造を図示した*⁹。 A サ

*⁸ $RE = \text{Sm}$ においては T_N と電荷・軌道秩序相転移温度 T_{CO} が分離して観測されている。

*⁹ Withers らは $x = 2/3$ において構造解析を行い、 A サイトの一部を固溶サイトとして報告しているが、固溶サイトを全て Sr に置き換えると図 1.23 に示した $x = 3/4$ の構造になる。

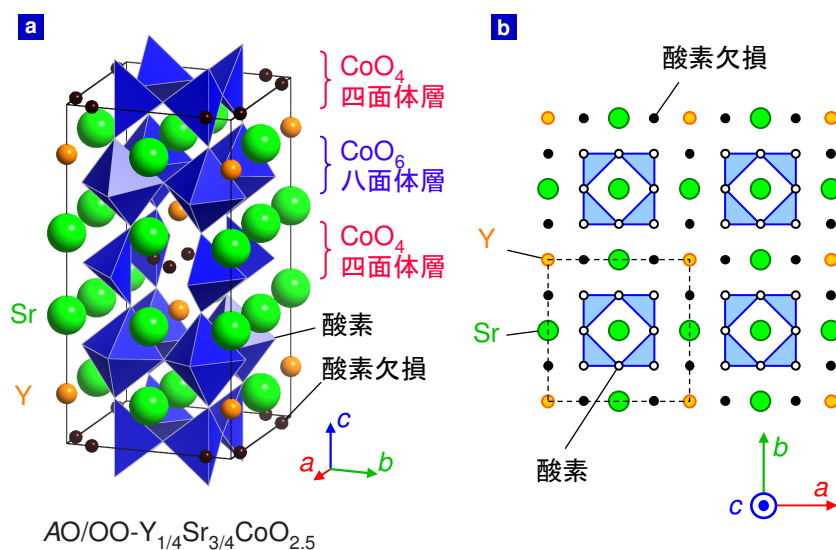


図 1.23 a,b: A サイト秩序型 $Y_{1/4}Sr_{3/4}CoO_{2.5}$ の理想的な結晶構造 (a) と酸素欠損層の構造と上下の Y, Sr イオンの配置の模式図 (b). a の多面体の頂点には酸素が存在する. a の実線と b の点線は単位格子を表す.

イト秩序型 $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ は $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ (a_p は擬立方晶のペロブスカイトの格子定数) の長周期を持つ. まず酸素欠損構造に着目すると, 酸素欠損した CoO_4 四面体層と, 酸素欠損の無い CoO_6 八面体層がある. CoO_4 四面体層とその上下の A サイトイオンの配列を図 1.23b に模式的に示した. CoO_4 四面体層では, 酸素欠損 (図 1.23a, b の黒丸) が秩序し, 4 つの酸素欠損がクラスターを形成している. 酸素欠損した CoO_4 四面体層と CoO_6 八面体層は c 軸方向に交互に積層し, このとき CoO_6 四面体層は位相が $\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \rangle$ ずつずれながら積層している. また CoO_4 四面体層の酸素欠損クラスターの上下に Y イオンが入り, A サイトが秩序している (図 1.23a, b). ここで酸素欠損の周りに Y イオンが入るのは 1.4.2 節で説明したように, イオン半径の小さな Y イオンが低い配位数を好むためである. 酸素欠損量 δ (≤ 0.5) は酸素欠損サイトの占有率で決まっている. 酸素欠損サイトが全て酸素で埋められると $\delta = 0$, つまり $Y_{1/4}Sr_{3/4}CoO_3$ になる.

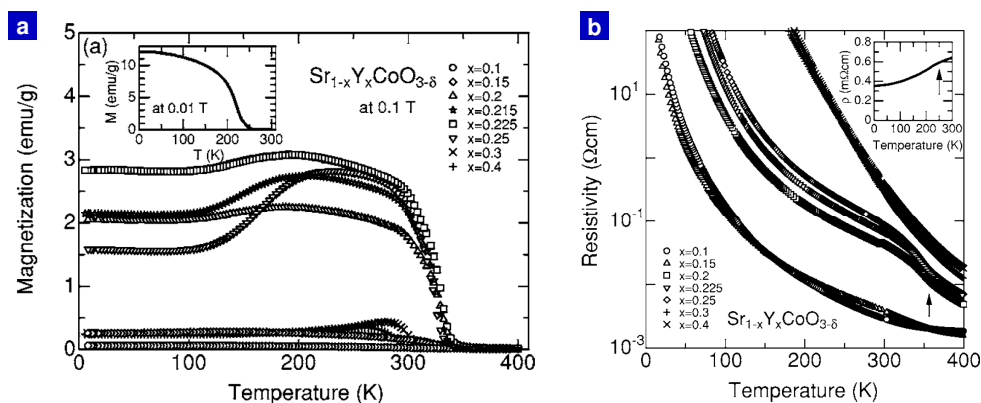


図 1.24 a,b: A サイト秩序型 $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ の磁化 (a) 及び電気抵抗率 (b) の温度依存性 [43]. 参考文献 43 では本論文と組成式の表記が異なっているので注意されたい. $1-x$ が本論文の x に対応する.

Kobayashi らによって $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ($0.6 \leq x \leq 0.9$) の物性が報告されている [43]. 図 1.24 にその磁化と電気抵抗率の温度依存性を示す. $0.75 \leq x \leq 0.8$ の組成範囲では 335 K で弱強磁性転移し (室温強磁性), x がわずかにずれると急激に磁化が抑制される. 電気抵抗率の振る舞いは全組成範囲で絶縁体的な振る舞いを示し, この強磁性は二重交換相互作用で発現している強磁性体 $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x \geq 0.18$) などとは異なるメカニズムで発現しており, A サイトの特異な秩序構造が室温強磁性の発現に寄与していると考えられている. また室温強磁性を示す $0.75 \leq x \leq 0.8$ では 360 K 付近に電気抵抗率の異常が観測され, これは軌道秩序を示唆するものであると考えられている (図 1.24b の).

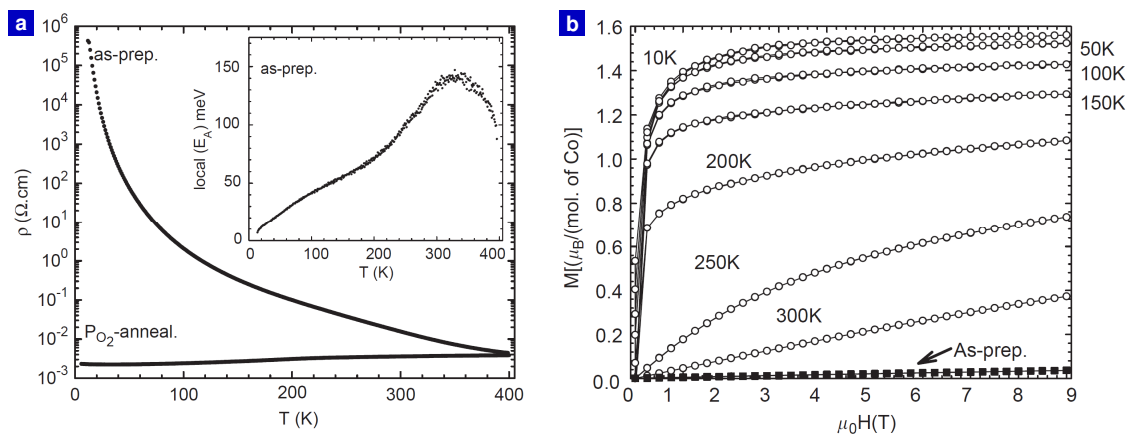


図 1.25 a,b: A サイト秩序型 $Y_{1/3}Sr_{2/3}CoO_{3-\delta}$ の電気抵抗率の温度依存性 (a) 及び磁化の磁場依存性 (b) [44]. as-prep. は空気雰囲気処理を行った試料 ($\delta=0.34$), P_{O_2} -anneal. は高酸素圧アニールを行った試料 ($\delta=0.30$) を示す. b の \circ は P_{O_2} -anneal. ($\delta=0.30$) のデータを, \square は as-prep. ($\delta=0.34$) の 10 K でのデータを示す.

また $x=2/3$ においては, δ の変化によって物性が大きく変化することが報告されている [44]. 図 1.25a に電気抵抗率の温度依存性, 図 1.25b に磁化の磁場依存性を示す. ここで図中の as-prep. は空気雰囲気処理を行った試料 ($\delta=0.34$), P_{O_2} -anneal. は高酸素圧アニールを行った試料 ($\delta=0.30$) を示す. δ がわずかに 0.04 変化しただけで反強磁性絶縁体から強磁性金属に変わっていることがわかる.

1.5.3 軌道揺らぎに起因する巨大磁気抵抗効果

1.1.1 項で説明したように強相関電子系は電子の持つ電荷・軌道・スピンの 3 つの自由度が強く結合した系である. この 3 つの自由度のうち電荷の性質は電流や電気分極として, スピンの性質は磁化として得ることができる. 一方で軌道の性質は格子歪や結晶体積変化として現れるものの, それをディテクトするのは困難である. しかしながら 1.3 節で説明したように, 軌道の秩序状態がスピンの秩序状態を決定付けている. 近年, 軌道の性質に着目した研究が盛んに行われており, 軌道の性質が引き起こす興味深い現象がいくつか報告されている. この項では, それらの研究のうち $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ の高ドープ域において観測される, 軌道秩序相の競合による新しいメカニズムの巨大磁気抵抗効果について説明する.

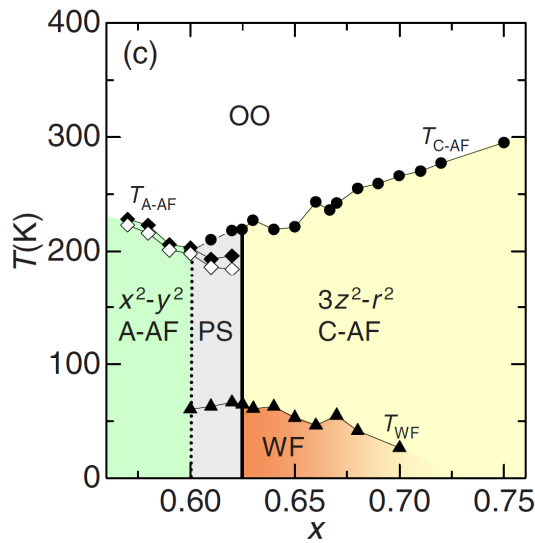


図 1.26 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.55 \leq x \leq 0.75$) 結晶の電子相図 [46]. OO, x^2-y^2 , $3z^2-r^2$, A-AF, C-AF, WF はそれぞれ電荷・軌道整列相, x^2-y^2 軌道秩序相, $3z^2-r^2$ 軌道秩序相, A タイプ反強磁性相, C タイプ反強磁性相, 弱強磁性相を表す. また T_{A-AF} は A タイプ反強磁性転移温度 (昇温過程: \blacktriangle , 降温過程: \blacklozenge), T_{C-AF} は C タイプ反強磁性転移温度, T_{WF} は弱強磁性転移温度をそれぞれ表す. PS は A-AF と C-AF の相分離状態を表す.

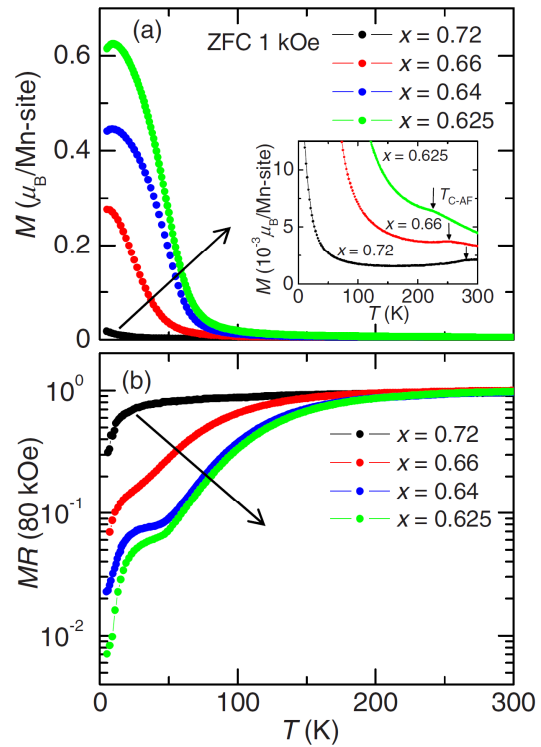


図 1.27 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.72, 0.66, 0.64, 0.625$) の (a) 磁化 (M) および (b) 磁気抵抗 [$MR(80 \text{ kOe}) = \rho(80 \text{ kOe}) / \rho(0 \text{ Oe})$] の温度 (T) 依存性 [46].

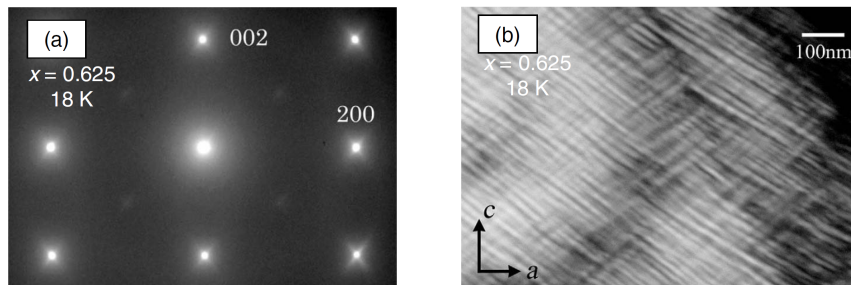


図 1.28 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ $x = 0.625$ の (a) [010] 入射の電子線回折パターンと (b) ac 面の暗視野像 [46].

1.3 節でも説明したように, $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ は高ドーブ域において基底状態が A タイプ反強磁性の $x^2 - r^2$ 軌道秩序相と, 基底状態が C タイプ反強磁性の $3z^2 - r^2$ 軌道秩序相を持ち, $x = 0.625$ に相境界を持つ (図 1.26) [45, 46]. 軌道秩序相境界付近では低温に強磁性相関が発現し, $x = 0.625$ において強磁性成分が極大を示すとともに, 2 桁にわたる負の巨大磁気抵抗効果が観測されている (図 1.27) ^{*10}.

この巨大磁気抵抗の発現起源は電子顕微鏡の実験により明らかにされている. 図 1.28 (a) に示すように, $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ $x = 0.625$ では電子線回折パターンにおいて基本反射

^{*10} 図 1.27 には $x < 0.625$ のデータを示していないが, x が 0.625 より減少しても, 増加する場合と同様に磁化, 磁気抵抗率とも急激に抑えられる.

の周りに相揺らぎを示唆する X 字型の散漫散乱が観測される．この散漫散乱は軌道整列転移温度の 470 K まで観測されることから軌道揺らぎによるものと考えられている．また図 1.28 (b) に示した暗視野像にツイード構造が見られる．ツイード構造は局所的な格子の不整合性により現れるもので， $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ $x=0.625$ の場合には， $3z^2-r^2$ 軌道秩序相に x^2-y^2 軌道秩序相が入り込むことで現れていると考えられる．このように軌道秩序相が競合することで部分的に軌道無秩序状態になり，強磁性金属の成分を持つとともに，巨大磁気抵抗効果を示していると考えられている [45, 46]．

1.6 本研究の目的

$\text{Y}_{1/4}\text{Sr}_{3/4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (第 3 章)

1.5.2 項で説明したように A サイト秩序型 $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ は $x=3/4$ 付近で室温強磁性を示す．室温強磁性の発現には A サイト秩序型 $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ の特殊な A サイト秩序構造が重要な役割をしているものと考えられている．そこで本研究では，A サイトの規則配列が物性に与える影響を調べるため，A サイト秩序型および無秩序型 $\text{Y}_{1/4}\text{Sr}_{3/4}\text{CoO}_{3-\delta}$ を作製し，結晶構造解析，物性測定を行った．なお A サイト無秩序型 $\text{Y}_{1/4}\text{Sr}_{3/4}\text{CoO}_{3-\delta}$ はこれまでに作製された報告が無いため，まず A サイト無秩序型 $\text{Y}_{1/4}\text{Sr}_{3/4}\text{CoO}_{3-\delta}$ の作製を試みた．

$\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ (第 4 章)

1.5.3 項で， $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の高ドープ域では，軌道秩序相の競合が巨大磁気抵抗効果を引き起こすことを説明した．また A サイト秩序型 $\text{REBaMn}_2\text{O}_6$ では，通常のペロプスカイト型 Mn 酸化物では見られない軌道秩序構造を持つことを説明した．そこで A サイト秩序型 Mn 酸化物の高ドープ域に着目し，軌道の性質に起因する新規物性の観測を目指した．しかしながら $\text{REBaMn}_2\text{O}_6$ の RE イオンと Ba イオンの比率を変えることでホールドープを行うと，A サイト秩序構造を保てなくなる．そこで本研究では，3 価の RE イオンをイオン半径の近い 2 価の Ca イオンで置換することにより，A サイト秩序構造を保ったままホールドープすることを試みた (図 1.29)．研究対象の母物質には x^2-y^2 軌道秩序

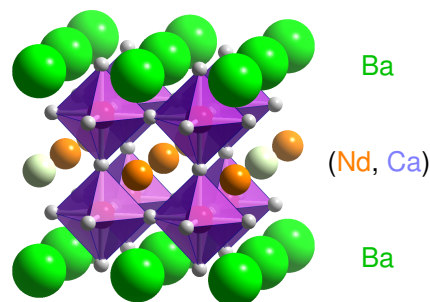


図 1.29 A サイト秩序型 $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ への Ca ドープ概念図．

を持つ $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ を選択した．また A サイト秩序配列の効果を調べるため，無秩序型の $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ も併せて作製し，物性の変化を調べた．

第2章 実験

2.1 試料作製

試料作製方法は物質系により大きく異なるため、ここでは原理と大まかな手順を述べるにとどめ、詳細な作製条件はそれぞれの結果の章で述べる。

2.1.1 多結晶試料作製

多結晶試料は概ね以下の方法で作製した。まず原料となる粉末試薬を目的の組成比になるように電子天秤を用いて秤量し、メノウ乳鉢に移し混合した。この際、混合および粉碎の効果を高めるためエタノールを加えて混合した（湿式混合）。調合した原料をアルミナ（SSA-S）製のるつぼに移し、適当な温度・雰囲気で12時間以上加熱し固相反応させた（仮焼成）。試料を均一にするため、必要に応じて仮焼成は複数回繰り返す。仮焼成と仮焼成の間の中間混合はエタノールを加えず乾式混合で行った。仮焼成後、再度原料を混合・粉碎し、圧粉金型を用いて直径約5.5 mmの円柱状に形成した。加圧形成したペレットをアルミナ製のポートに移し、それぞれの試料に適当な温度・雰囲気で焼成した（本焼成）。最後に所定の雰囲気でアニールを行い焼結体の試料を得た。

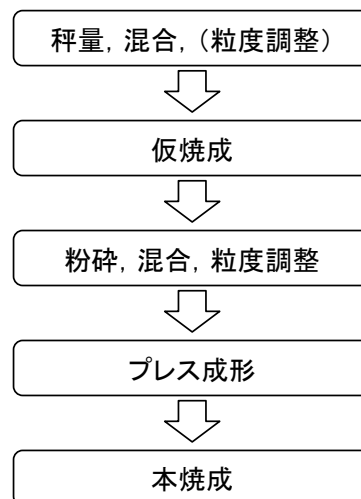


図 2.1 多結晶試料作製の流れ

2.1.2 単結晶試料作製

単結晶試料は浮遊帯域溶融法（FZ: Floating-Zone）法により作製した。多結晶試料と同様の方法で仮焼成まで行った後、粉末試料をゴム風船に詰めることで棒状に形成した。このとき、ゴム風船は表面をよく拭き裏返して使用した。油圧プレス機を用いて800~1000 kgf/cm²の静水圧を掛け、直径約6 mmの棒状に形成したものを本焼成し、焼結棒を作製した。FZにはNEC マシナリー社（現キヤノンマシナリー社）製の赤外線加熱単結晶製造装置（FZ炉）を使用した。図2.2にFZ炉の概念図を示した。FZ炉の主要部分はハロゲンランプ、回転楕円面鏡、昇降回転機能を持つ上下2本の主軸で構成されている。ハロゲンランプから発した赤外光は回転楕円面鏡により集光され、焦点温度は最高で約2000°Cまで到達する。また試料は石英管内に配置されており、結晶成長の雰囲気制御が可能である。

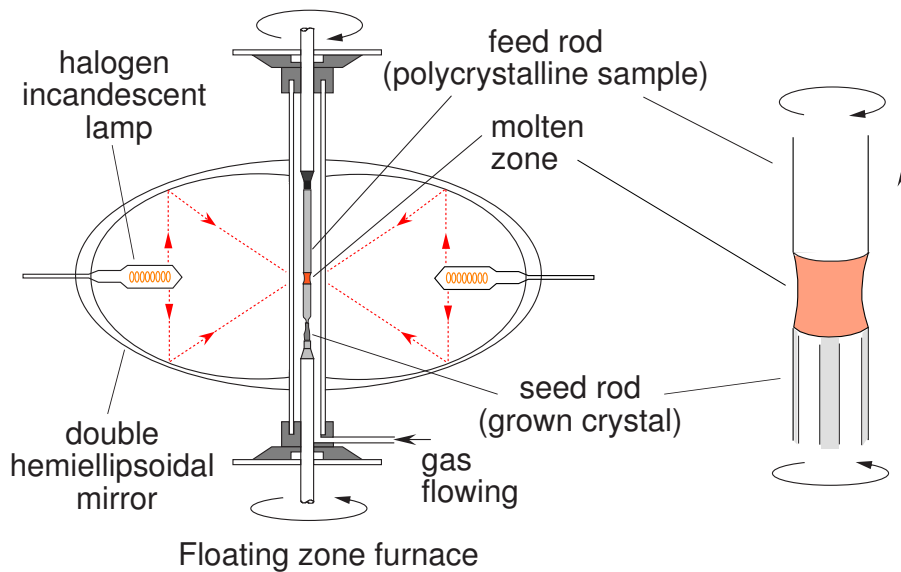


図 2.2 Floating Zone 炉概念図

上記方法で作製した焼結棒を Feed Rod と Seed Rod の2つに切断し，図 2.2 のように設置した．Feed Rod と Seed Rod の境界を溶融させ，上下主軸をゆっくり下に動かすことで単結晶を成長させた．このとき試料の不均一をなくすため上下主軸は逆回転させた．

2.1.3 酸素量制御

第3章で扱う $Y_{1/4}Sr_{3/4}CoO_{3-\delta}$ の酸素欠損量 δ は様々な雰囲気でアニール処理を行うことにより制御した．ここでは雰囲気制御高温炉によるアニール処理と熱間等方圧加圧装置（神戸製鋼社製 O_2 -Dr. HIP）による高酸素圧アニール処理について説明する．

雰囲気制御高温炉によるアニール処理

雰囲気制御高温炉は，筒状の炉芯管を囲うようにヒーターが取り付けられており，密閉した管の一方からガスを流すことでアニールの雰囲気制御を行うことができる．この炉を用いて，試料を特定の雰囲気中で熱処理することにより，酸素量の制御が行える．また，雰囲気制御高温炉の特性として，熱勾配の少ない温度制御が行える特徴がある．本研究では山田電機社製，横型管状炉 TSS-530 を用い，酸素量の制御を行った．アニール処理の雰囲気には酸化雰囲気として O_2 ，還元雰囲気として Ar，より強力な還元雰囲気として Ar 96 % + H_2 4 % 混合ガスの3種類を用いた．また，温度をゆっくり下げることで格子歪みを抑制する効果も期待できる．

高酸素圧処理

酸素圧が上がれば，試料により多くの酸素を取り込ませることができる．より δ の小さい試料を作製するため，本研究では O_2 -Dr. HIP を用いて高酸素圧下でアニール処理を行っ

た．O₂-Dr. HIP は Ar ガスおよび Ar+O₂ (O₂ は 20 % 以下) 混合ガスを最高 200 MPa まで加圧した雰囲気中で 1500 °C まで加熱することができる．本研究では Ar 80 % + O₂ 20 % 混合ガスを用い，最高温度で 200 MPa に到達するように室温で圧力を調整し，アニール処理を行った（このときの酸素分圧は 40 MPa になる）．なお試料は金チューブに閉じ込め，他の試料や炉壁と接触しないようにした．

2.2 結晶構造解析・酸素量分析

作製した試料の結晶構造解析は，粉末 X 線回折 (XRD : X-ray diffraction) 法により，酸素量の決定はヨウ素滴定により行った．

2.2.1 粉末 X 線構造解析

X 線回折の原理

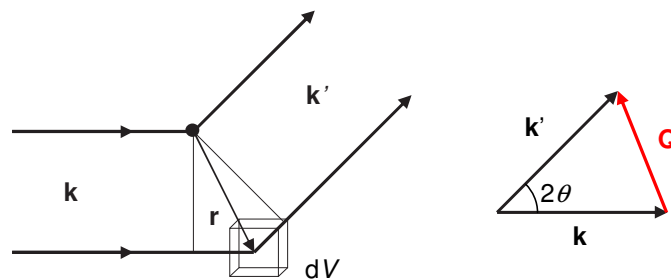


図 2.3 入射波 (入射ベクトル k) が， r の位置にある散乱体で散乱され，波数ベクトル k' の方向に出射していく様子 (波動的描像) ．

X 線を物質に入射すると，物質内の電子により X 線は散乱ベクトル Q で散乱される (図 2.3) ．電子が分布関数 $\rho(r)$ で分布しているとするとき，X 線散乱強度 I は次のようになる．

$$I = I_e |F(Q)|^2 \quad (2.1)$$

$$F(Q) = \int \rho(r) \exp(-iQ \cdot r) dV \quad (2.2)$$

ここで I_e は，電子 1 個による散乱強度であり (2.1) 式はそれが空間的に分布しているときには (2.2) 式で表される干渉効果，すなわち Q 依存性が現れることを示している．この $F(Q)$ は構造因子と呼ばれ，構造解析で最も重要となる物理量である．

結晶中の $\rho(r)$ は

$$\rho(r) = \sum_{\mathbf{G}} \rho_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.3)$$

で与えられる周期関数になっているので (2.2) 式は

$$F(Q) = \sum_{\mathbf{G}} \int \rho_{\mathbf{G}} \exp\{i(\mathbf{G} - \mathbf{Q}) \cdot \mathbf{r}\} dV \quad (2.4)$$

のように表される．これは $Q=G$ のときのみ有限の強度の反射が現れることを意味する．ここで G は結晶の周期性を表す逆格子ベクトルである．この反射条件を格子間隔 d , X 線の波長 λ を用いた形で書き表すと次式のようになり, Bragg 条件とよばれている．

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n: \text{整数}) \quad (2.5)$$

(以上, 参考文献 47)

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 (2.5) 式の Bragg 条件を満たす．XRD 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．

XRD パターンの測定

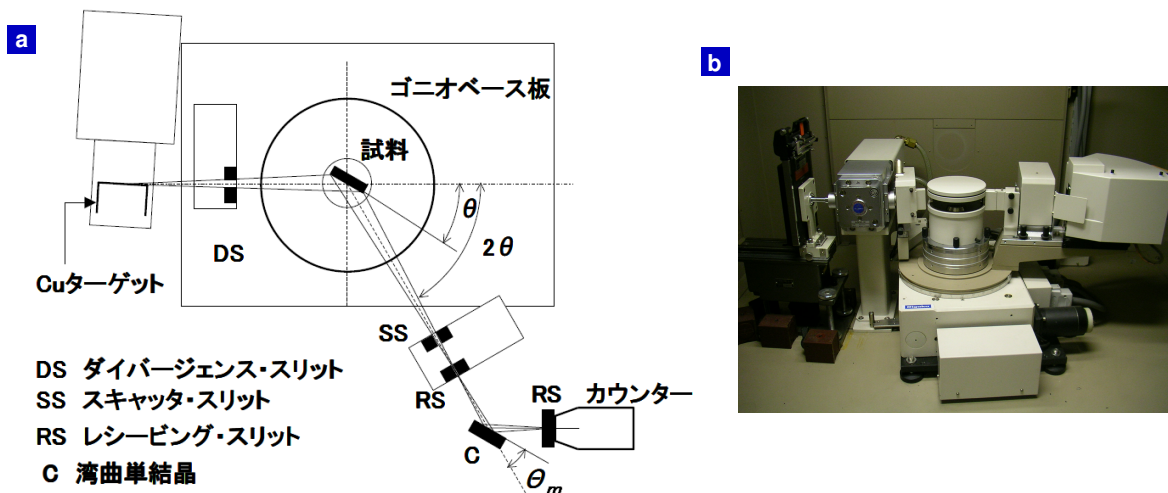


図 2.4 粉末 X 線回折装置の概要図 [48] (a) と写真 (b) .

XRD にはリガク社製 Rint-2100 ディフラクトメータを用いた．装置の概要図を図 2.4 に示す．加熱されたフィラメントから発生した電子がターゲットに (本研究では Cu を使用) 衝突し, X 線を発生させる．ターゲットから発生した X 線はダイバージェンス・スリット (X 線の水平方向に対する開き角を決定) を通り, 試料に対し角度 θ で入射する． 2θ 方向に散乱された X 線はスキャッタリング・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 $\text{CuK}\alpha$ 線の波長から決まる回折方向 (θ_m) に散乱され単色された X 線が係数カウンターに入射される．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．

粉末試料には, 作製した試料の一部をメノウ乳鉢に入れ粉碎し, エタノールを数滴加え, 磨り潰したものを使用した．用意した粉末試料をスライドガラスを用いてサンプルホルダーに均一に敷き詰め, XRD 測定を行った．

Rietveld 解析

XRD 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歪と結晶子サイズが得られる．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（Rietveld シミュレーション）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フィッティングすることにより，格子定数や原子位置などのパラメータを精密化する方法である．

Rietveld 解析では，全 XRD 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 [49]．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，残差自乗和

$$S(x) = \sum_i w_i (y_i - f_i(x))^2 \quad (2.6)$$

を最小とする 1 組の可変パラメータ 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 Bragg 反射の強度とバックグラウンド関数 $y_b(2\theta_i)$ の和

$$f_i(x) = s S_R(\theta_i) A(\theta_i) D(\theta_i) \sum_K m_K |F_K|^2 P_K L(\theta_K) \phi(\Delta 2\theta_K) + y_b(2\theta_i) \quad (2.7)$$

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補正因子， $A(\theta_i)$ は吸収因子， $D(\theta_i)$ は Bragg-Brentano 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 偏向因子， 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を近似するためのプロファイル関数である．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．

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i \{y_i - f_i(x)\}^2}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (2.8)$$

$$R_e = \left[\frac{N - P}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (2.9)$$

$$S = \frac{R_{wp}}{R_e} = \left[\frac{\sum w_i \{y_i - f_i(x)\}^2}{N - P} \right]^{1/2} \quad (2.10)$$

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自乗和 $S(x)$ 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える．本研究では，様々な試料の解析を行ったため， S の値がばらついてしまったが，標準的なもので $S < 2$ ，フィットの悪いものでも $S \sim 3$ 程度の値が得られており^{*1}，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たと言える．

実際の解析には泉富士夫らの開発した RIETAN-2000 を使用した [50]．このプログラムでの解析の大まかな手順を以下に示す．

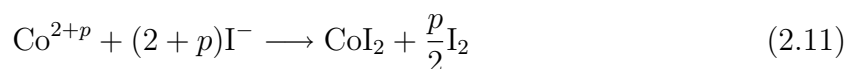
1. 類似の結晶構造を持つ物質における解析結果を初期値として入力する．
2. 原子位置や熱振動パラメータなどの非線形なパラメータを一定にしたまま，格子定数や尺度因子などの線形なパラメータを精密化する．この際，プロファイル関数に関するパラメータだけは例外で，過去の (Si の) 解析結果の値を入れ，固定しておく．
3. 線形のパラメータがある程度収束したら，線形パラメータを固定したまま，非線形なパラメータを精密化する．
4. 線形，非線形パラメータが共に収束したら，ピークのプロファイルに関するパラメータだけを精密化する．
5. 一斉に全てのパラメータを精密化する．

2.2.2 ヨウ素滴定

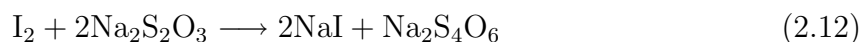
$Y_{1/4}Sr_{3/4}CoO_{3-\delta}$ の酸素欠損量 δ の決定にはヨウ素滴定を用いた．ヨウ素滴定は試料が酸性溶液に溶けきらないことや，溶ける途中で酸化還元反応を起こすことなどにより誤差を含む欠点がある一方，Rietveld 解析による酸素欠損量の解析より容易であり，熱天秤 (TG) 法よりはるかに安価で行えるなどの利点がある．以下にヨウ素滴定の原理と操作手順を述べる．

ヨウ素滴定における化学反応

Co を含む試料を過剰のヨウ化カリウム (KI) の下で酸性溶液に溶かすと，次の反応



が起こる．発生した I_2 は次の反応



を用いてチオ硫酸ナトリウム ($Na_2S_2O_3$) 溶液によって滴定する．

^{*1}特に無秩序型はフィットが悪い．

滴定の操作

実際の操作は以下のとおりである．

1. 薬さじ約 1/4 杯のデンプンを 50 ml 程度の純水に加え，煮沸して溶かした（デンプン液の作製）
2. 試料をメノウ乳鉢で粉碎した．
3. 0.01 mol/l チオ硫酸ナトリウム標準溶液を作製した．
4. 約 1 mol/l の塩酸を作製した．
5. 4 の塩酸にヨウ化カリウムを過剰に溶かし（薬さじ 1 杯程度），粉碎した試料 20 ~ 40 mg を測りとり，溶かした．このときヨウ素が発生し，水溶液は褐色になる（図 2.5a）．
6. 5 の水溶液に 3 で作製したチオ硫酸ナトリウム標準溶液を滴下した．
 - (a) 図 2.5b のように色が薄くなってきたところでデンプン液を薬さじ 1 杯程度加えた．このときヨウ素デンプン反応を起こし，デンプンが青紫色に呈色する（図 2.5c）．
 - (b) さらにチオ硫酸ナトリウム溶液を滴下し，デンプンの青紫色が消えたところを終点とした（図 2.5d）．この際，溶液の色は連続的に変化して見えるため，終点を見極めにくい，デンプンの粒子を見ると，図 2.5c, d 挿入図のように明らかに色が変化する点がある．

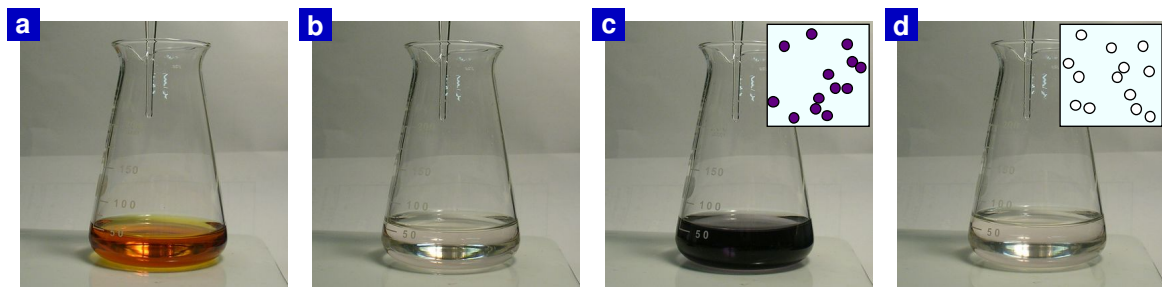


図 2.5 a: 滴下前: ヨウ素独特の褐色をしている．b: しばらく滴下した様子: ヨウ素の褐色が薄くなる．c: デンプン液を加えた様子: ヨウ素デンプン反応により青紫色に呈色する．挿入図はデンプンが青紫色に呈色した様子を模式的に表している．d: 終点: デンプンの青紫色が消える．全体的には薄い桃色をしている．

Co 価数は

$$\text{Co valence} = \text{滴下量 [ml]} \times 0.01[\text{mol/l}] \times \frac{\text{MW}[\text{g/mol}]}{m[\text{mg}]} + 2 \quad (2.13)$$

により求まる．ここで MW は試料の分子量， m は試料の質量である．しかし，Co 価数によって分子量も

$$\begin{cases} \delta = \frac{1}{2}[-3(1-x) - 2x - \text{Co valence}] - 3 \\ \text{MW} = [\text{Y}] \times (1-x) + [\text{Sr}] \times x + [\text{Co}] + [\text{O}] \times (3-\delta) \end{cases} \quad (2.14)$$

のように変化する（ $[X]$ は元素 X の 1 mol あたりの質量）．したがって (2.13) と (2.14) をセルフコンシスタントに解き， C_0 価数を求めた．

2.3 物性測定

2.3.1 磁化測定

磁化測定は Quantum Design 社製 PPMS-9 (Physical Property Measurement System) に付属の磁化測定システムを用いて行った．以下に測定原理と測定方法について述べる．

測定原理

静磁場中で磁性体の位置を変化させると，コイルを貫く磁束 Φ の変化によって誘導起電力 $V = -d\Phi/dt$ が発生する． $\Phi = kM$ であるから，試料の磁化 M は次式

$$M = \frac{1}{k} \int_0^t V dt \quad (2.15)$$

によって求められる．比例係数 k はピックアップコイルの形状等に依存する因子である [51]．PPMS-9 の磁化測定システムはこれを利用して磁化を測定する．図 2.6a に測定原理図を示す．逆向き等価に巻かれた上下一対のピックアップコイルの中で試料を上下させ，この往復運動時の磁束変化を検出する．静磁場中で試料位置を変動させ，電圧変化を試料位置に対して積分することで磁化の値を求める．PPMS-9 は磁場を 90 kOe まで印加でき 1.9 ~ 350 K までの範囲で磁化測定が可能である．

また 350 K 以上での磁化測定は Augsburg 大学所有の Quantum Design 社製 MPMS (Magnetic Property Measurement System) を用いて測定した．

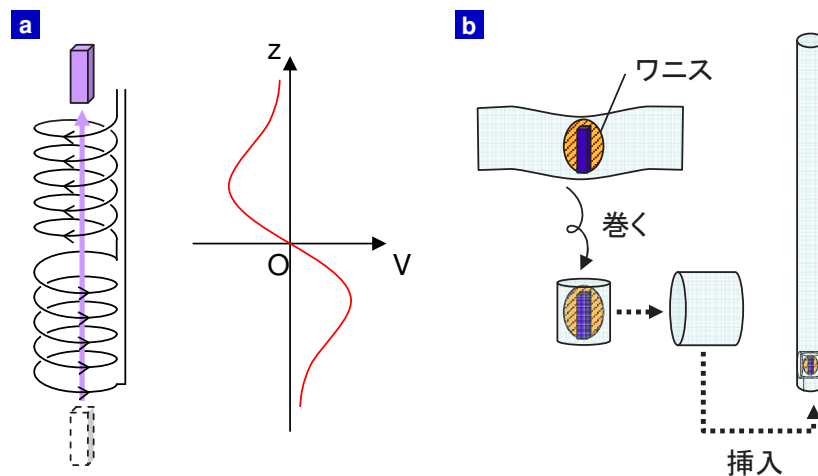


図 2.6 PPMS における磁化測定原理図 (a) と試料の準備 (b)

測定方法

質量が 50 ~ 100 mg 程度になるように、ダイヤモンドカッターを用いて試料を適当な形に切り出し、図 2.6b に示すように、接着剤（ニラコ社製 GE ワニス 7031）を用いてストローにセットした。試料がピックアップコイルの中心にくるようにストローの長さを調節し、PPMS-9 にセットした。測定はプログラムを組むことにより自動で行った。

2.3.2 電気抵抗率測定

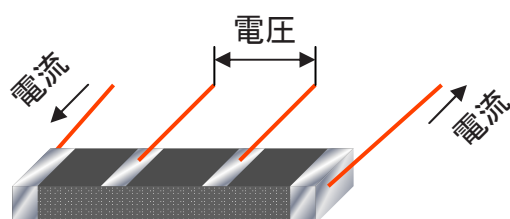


図 2.7 電気抵抗率測定（4端子法）の電極付け。

試料をダイヤモンドカッターで $4 \times 1 \times 0.5 \text{ mm}^3$ 程度の大きさに切り出し、図 2.7 のように電極を配置し、4端子法により電気抵抗率を測定した。4端子法では両端の端子から定電流を流し、間の2つの端子間の電圧を測定することで接触抵抗による誤差を無視できる。電流を反転させることで熱起電力をキャンセルし、電気抵抗率を求められる。 $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ の電極付けには、銀ペースト焼付け時の酸素欠損量変化を防ぐため室温銀ペースト（タ

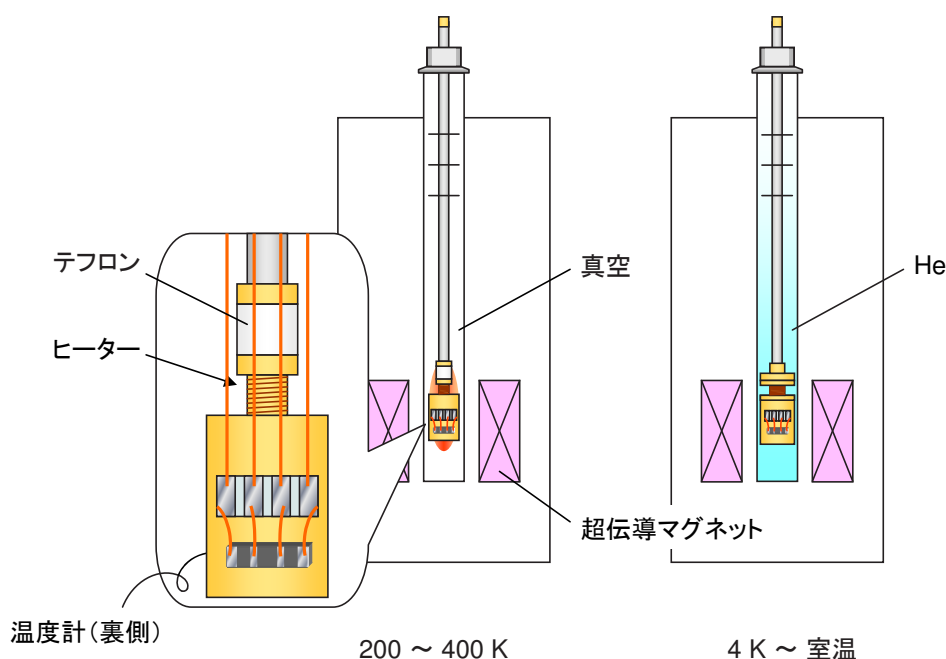


図 2.8 インサートの構造と室温以下および室温以上の温度調節の概念図。高温測定用のインサートはテフロンでインサートトップを断熱している。

ムラ化研社製 Arzerite VL-10) を用い, その他の試料には焼き付け銀ペースト (DuPont 社製 7095) を用い, 550 °C で電極付けを行った. 電流源としてプログラマブル定電流源 (KEITHLEY220) を, 電圧計としてナノボルトメーター (KEITHLEY2182) を用い, 測定は LabVIEW[®] でプログラムを組むことにより全自動で行った. 図 2.8 に温度調節の概念図を示す. GM 冷凍機を用いた液体 He フリー・クライオスタットを用い, 4~300 K の範囲ではチャンバー内に熱交換ガスとして He ガスを封入し, クライオスタットおよびインサートのヒーターを用いて温度コントローラー (LakeShore340) で温度制御した. また 200~400 K の範囲では同クライオスタットと高温測定用のインサートを用い, インサートとクライオスタットを真空 (10^{-2} Torr 以下) 断熱し, インサートのヒーターを用いて温度制御した. 温度計測には CERNOX[®] 抵抗温度センサ (4~300 K) 及び白金温度センサ (200~400 K) を用いた. またソレノイド型 (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により 0~8 T の範囲で磁場印加を行った.

電気抵抗率測定には以上の方法に加えて, AC レジスタンスブリッジ (Linear Research 社製 LR-700), PPMS に付属の電気抵抗オプションおよび AC トランスポート測定システムもあわせて用いた.

2.3.3 外部静水圧下での電気抵抗率測定

外部静水圧下での測定は, クランプ式ピストン・シリンダー圧力セル (図 2.9) を用いて行った. 圧力媒体にはフロリナート FC-70 と FC-77 を 1:1 で混ぜたものを使用し, これを満たしたテフロン・カプセルに試料を封入し, 圧力セルにセットした. 圧力印加には油圧プレス機を使用し, 加圧棒を押した状態でピストンボルトを締めることで, 圧力印加状態を保持した. 本研究の結果には, 室温で印加した圧力の値を表記しているが, 低温では圧力媒体が凍り, 表示の圧力よりも低くなっていると考えられる. しかしながら, 圧力を印加したときの傾向を調べるには大きな問題は無いと考えられる.

また電気抵抗率の測定自身は 2.3.2 項と同様に 4 端子法で測定した.

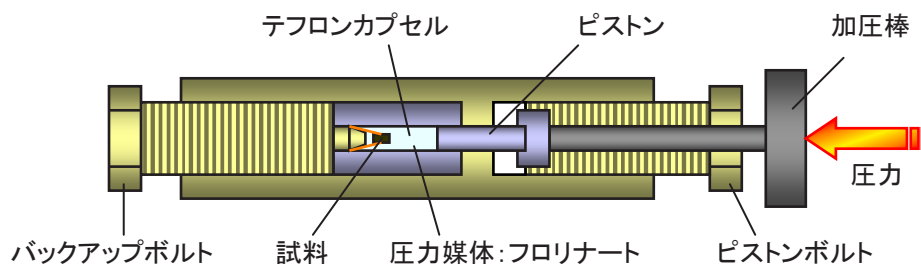


図 2.9 圧力セルの模式図.

2.3.4 格子歪み測定

結晶構造変化を調べるためストレインゲージ (共和電業社製 KFL-02-120-C1-11) を利用した. ストレインゲージは図 2.10 のような構造をしており, 金属抵抗素子の電気抵抗変化により機械的な微小変化 (歪み) を電気信号として検出するセンサである. 試料が

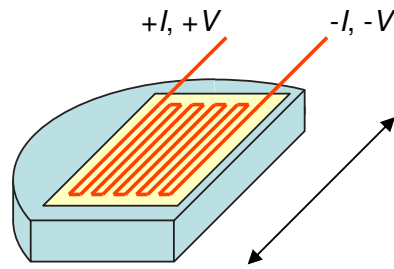


図 2.10 格子歪み測定概念図。

図 2.10 の矢印の方向に伸びると金属抵抗素子の断面積が小さくなり，全長も長くなるため電気抵抗が大きくなる．格子長の相対変化量 $\Delta L/L$ はストレインゲージの抵抗変化率 $\Delta R/R$ から

$$\frac{\Delta R}{R} = K_s \frac{\Delta L}{L} \quad (2.16)$$

の関係式により導くことができる．ここで K_s はゲージ率といい，ストレインゲージの感度を表す係数で，本研究で用いたストレインゲージでは $K_s = 2.01 \pm 0.015$ である．図 2.10 のように試料にストレインゲージを接着剤（共和電業社製 PC-6）で貼り付け電気抵抗の温度変化を測定した．ストレインゲージは素子固有の電気抵抗率の変化のため，見かけの歪が生じてしまう．今回は，ストレインゲージをカバーガラスに貼り付けたときの電気抵抗で規格化し，体積の変化率を求めた．なおストレインゲージの電気抵抗変化は微小なため PPMS 付属の AC トランスポート測定システムを利用して，交流電気抵抗測定により測定を行った．

第3章 $Y_{1/4}Sr_{3/4}CoO_{3-\delta}$ における Aサイト秩序 無秩序効果

本研究では A サイト秩序型および無秩序型 $Y_{1/4}Sr_{3/4}CoO_{3-\delta}$ (YSCO) を作製し、それらの結晶構造と物性について比較研究を行った。この章ではその結果について示すとともに、A サイトや酸素欠損の配列が $Y_{1/4}Sr_{3/4}CoO_{3-\delta}$ の物性に与える影響について議論する。議論を進めるにあたり、初めに略語を以下のように定義しておく。A サイト秩序を AO (A-site ordered)、A サイト無秩序を AD (A-site disordered)、酸素欠損秩序を OO (oxygen-vacancy ordered)、酸素欠損無秩序を OD (oxygen-vacancy disordered) と表記する。またこれらの表記を組み合わせ、AO/OO (A サイト秩序・酸素欠損秩序を表す) のように結晶構造を表記する。

3.1 試料作製条件と酸素欠損量の決定

表 3.1 アニール条件と YSCO の酸素欠損量 δ と Co 平均価数。

| (a) A サイト秩序・酸素欠損秩序型 (AO/OO) | | |
|--------------------------------------|-----------|----------|
| アニール条件 | δ | Co の平均価数 |
| 400 atm O ₂ 873 K | 0.302(17) | 3.15(3) |
| 1 atm O ₂ 773 K | 0.340(9) | 3.07(2) |
| Ar(6N) 1173 K | 0.437(3) | 2.88(1) |
| (b) A サイト無秩序・酸素欠損無秩序型 (AD/OD) | | |
| アニール条件 | δ | Co の平均価数 |
| 400 atm O ₂ 873 K | 0.152(6) | 3.45(1) |
| 1 atm O ₂ 773 K | 0.158(4) | 3.43(1) |
| H ₂ 4% + Ar 96% 423 K | 0.206(7) | 3.34(1) |
| H ₂ 4% + Ar 96% 473 K | 0.222(7) | 3.31(1) |
| H ₂ 4% + Ar 96% 523 K | 0.272(3) | 3.21(1) |
| H ₂ 4% + Ar 96% 573 K | 0.319(5) | 3.11(1) |
| (c) A サイト無秩序・酸素欠損秩序型 (AD/OO) | | |
| アニール条件 | δ | Co の平均価数 |
| H ₂ 4% + Ar 96% 573 K(6h) | 0.470(4) | 2.81(1) |

AOおよびAD-YSCOはともに固相反応法により作製した。出発物質には高純度化学社製 Y_2O_3 (純度: 99.9%), $SrCO_3$ (99.9%), フルウチ化学社製 CoO (99.9%) を用い、空気雰囲気中 1073 K で仮焼を2度行った後、空気雰囲気中 1423 K で本焼を行った。ここで、十分に酸素を欠損させ、Aサイトの秩序化を促進するため^{*1}, Ar 雰囲気中 1173 K でアニールを行った。この条件で得られた試料は $\delta=0.44$ で AO 構造を持つ。一方、AD-YSCO は 1473 K (空気雰囲気中) から 77 K (液体窒素) まで急冷することで得られた。急冷した試料は不安定で分解してしまうため、急冷直後に O_2 雰囲気中 773 K でアニールを行った。この方法で得られた試料を以降 RC-YSCO と呼ぶ。また、 δ はアニール条件により制御し、その値はヨウ素滴定により決定した (表 3.1)。

3.2 $Y_{1/4}Sr_{3/4}CoO_{3-\delta}$ の結晶構造

図 3.1a に AO-YSCO $\delta=0.34$ の X 線回折 (XRD) パターンを示す。 $2\theta=11.5^\circ$ 付近のピークは A サイトおよび酸素欠損の秩序を示唆する。図 3.1a の挿入図に矢印で示したピークを除くと、AO-YSCO $\delta=0.30$ と 0.44 の XRD パターンも $\delta=0.34$ (AO/OO) のものと類似しており、XRD プロファイルは全て 1.5.2 項の図 1.23 に示した AO/OO 構造 ($I4/mmm$) でフィッティングできる。ただし、本研究で作製した AO/OO-YSCO はすべて定比組成 ($\delta=0.5$) より δ が少なく、過剰酸素を持っている。XRD 測定の結果、過剰酸素は CoO_4 四面体層の酸素欠損サイトを部分的に占有し、基本的な OO 構造は図 1.23 に示した構造を維持していると考えられる。つまり、この OO 構造は δ の変化に対して安定であると言える。矢印で示した $\delta=0.34$ (AO/OO) の 8° 付近に見られるピークは $a_p \times a_p \times a_p$ (a_p は擬立方晶ペロブスカイトの格子定数) の軸の $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}0)_p$ ^{*2} で指数付けされ、 $[110]$ 方向に 4 倍の長周期構造を持つことを意味する。この 8° 付近のピークは $\delta=0.34$ (AO/OO) の XRD パターンのみで観測され、 δ の変化に対して過敏に変化するため、長周期構造は酸素欠損サイトを埋める過剰酸素の秩序に起因していると考えられる。これは AO-YSCO が $\delta=0.5$ だけでなく、 $\delta=0.34$ 付近にも酸素定比組成を持っていることを示唆する。また、 0.34 に近い有理数である $\delta=1/3$, あるいは $3/8$ が定比組成であると考えられる。同様の $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}0)_p$ ピークは AO- $Er_{0.22}Sr_{0.78}CoO_{2.63}$ ($\delta=0.37$) において放射光 X 線を用いた実験でも観測されており [52], $\delta=0.34$ (AO/OO) が AO- $Er_{0.22}Sr_{0.78}CoO_{2.63}$ と同様の長周期の酸素欠損秩序構造を持っていることを示唆する。ただし本研究で作製した試料の超格子反射の強度は AO- $Er_{0.22}Sr_{0.78}CoO_{2.63}$ の超格子反射強度より強く^{*3}, このことは本研究で作製した試料の酸素欠損量 δ がより定比組成に近いことを示唆している。 $\delta=0.34$ (AO/OO) の詳細な結晶構造は 3.6 節で議論する。

次に RC-YSCO $\delta=0.16$ の XRD パターンを図 3.1b に示す。AO-YSCO の XRD パターンとの大きな違いは、A サイト秩序や酸素欠損秩序に起因する $2\theta=11.5^\circ$ 付近のピークが完全に消失していることである (図 3.1b 挿入図)。この XRD パターンは単純立方構造 ($Pm\bar{3}m$) でよくフィットされ、これは Y イオンと Sr イオンが A サイトをランダムに占

^{*1}1.4.2 項で説明したように酸素欠損させると、Y イオンは低い配位数のサイトを選択的に占有する。

^{*2}添え字の p は擬立方晶ペロブスカイトの軸の指数であることを表す。

^{*3}参考文献 52 では超格子反射は高エネルギーの放射光 X 線源を用いて初めて観測されたものであるが、本研究では市販の X 線管球を用いて観測した。

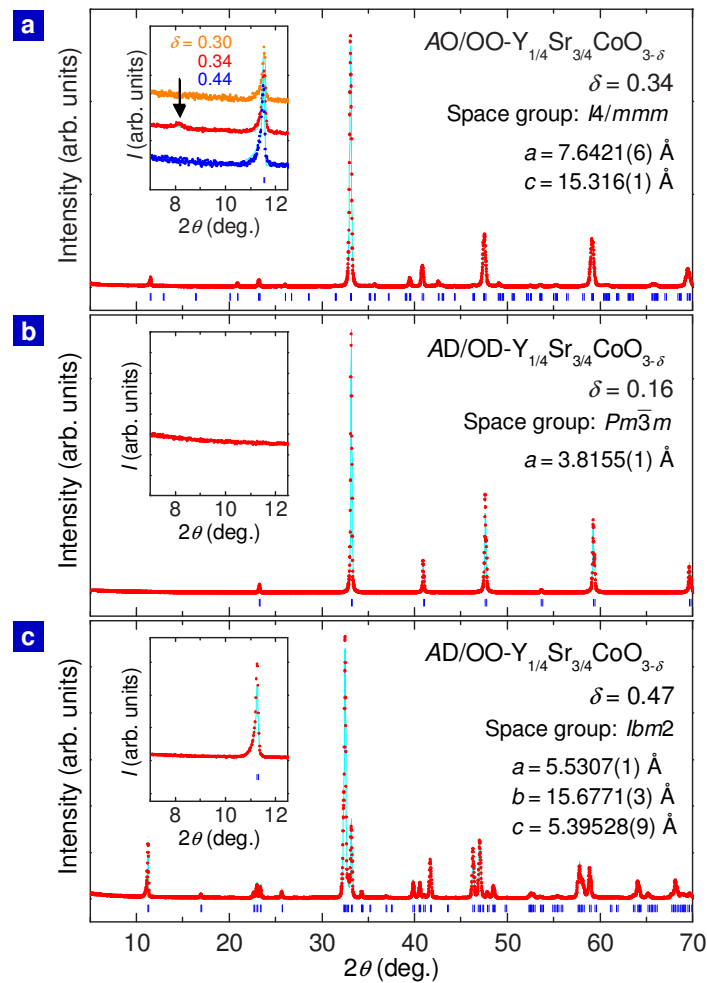


図 3.1 a-c: A サイト・酸素欠損秩序型 (AO/OO) $\text{Y}_{1/4}\text{Sr}_{3/4}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\delta=0.34$) (a), A サイト・酸素欠損無秩序型 (AD/OD) $\text{Y}_{1/4}\text{Sr}_{3/4}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\delta=0.16$) (b), A サイト無秩序・酸素欠損秩序型 (AD/OO) $\text{Y}_{1/4}\text{Sr}_{3/4}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\delta=0.47$) の X 線回折パターン (c). 回折プロファイルの実測値, 実線は Rietveld シミュレーションの結果を示す. 回折プロファイルの下の縦線はシミュレーションから求められたピーク位置を表す. 挿入図はそれぞれの回折プロファイルの低角側の拡大図. 比較のため a の挿入図に $\delta=0.30$ と 0.44 (AO/OO) の回折プロファイルを示してある.

有し、酸素欠損の配列がランダムになっていること、つまり RC-YSCO が AD/OD 構造を持つことを示す。RC-YSCO は $0.15 \leq \delta \leq 0.32$ の範囲で、RC-YSCO $\delta = 0.16$ と同様に AD/OD 構造を持つ。

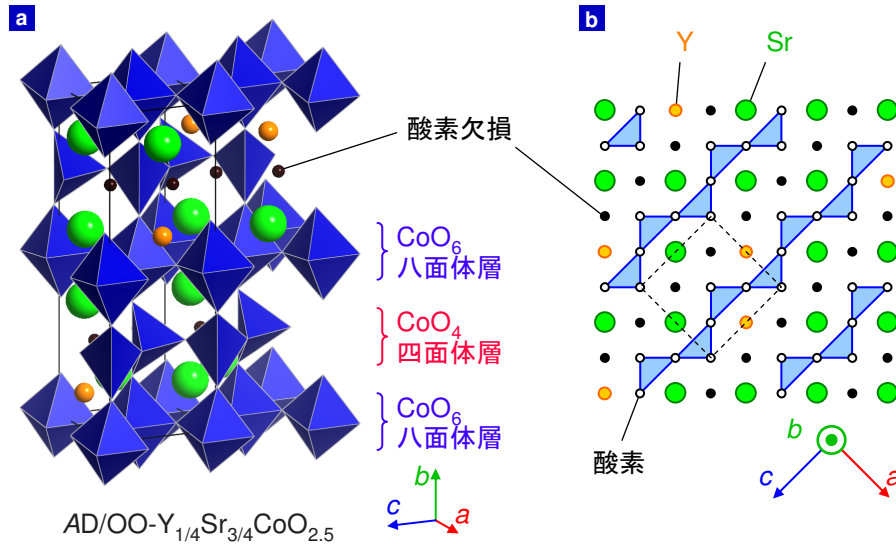


図 3.2 a : AD/OO- $Y_{1/4}Sr_{3/4}CoO_{2.5}$ の理想的な結晶構造 . b : 酸素欠損層の構造と、上下の Y, Sr イオンの配置の模式図 . a の実線と b の点線は単位格子を表す .

一方、RC-YSCO の $\delta = 0.47$ の XRD パターンは RC-YSCO の $0.15 \leq \delta \leq 0.32$ と大きく異なる (図 3.1c) . まず、A サイトもしくは酸素欠損の秩序を示唆するピークが $2\theta = 11.5^\circ$ 付近に観測される (図 3.1c 挿入図) . ここで注意されたいのが、RC-YSCO $\delta = 0.47$ は表 3.1 の作製条件に示してあるように、 $\delta = 0.16$ (AD/OD) を Y イオンと Sr イオンのランダムな配列が変わらないように低温 (573 K) でアニール処理することで作製した . RC-YSCO $\delta = 0.47$ を再度 O_2 雰囲気中、573 K でアニールすることにより、秩序構造に起因するピークが全て消失し、単純立方ペロブスカイト構造、すなわち AD/OD-YSCO に変化した . したがって RC-YSCO $\delta = 0.47$ の秩序構造を示唆する $2\theta = 11.5^\circ$ 付近のピークは酸素欠損秩序のみに起因するもので、RC-YSCO $\delta = 0.47$ は AD/OO 構造を持つことがわかる . Rietveld 解析から AD-YSCO $\delta = 0.47$ の酸素欠損秩序構造は AO/OO-YSCO のそれとは大きく異なり、ブラウンミレライト ($Ca_2(Fe,Al)_2O_5$, $Ca(Fe,Al)O_{2.5}$ ($\delta = 0.5$ に対応)) 型であることがわかった (図 3.2) .

この節では、YSCO が AO/OO, AD/OD, AD/OO 構造の 3 つの結晶構造に分類できることを説明した . 次の節より A サイトや酸素欠損の配列が物性に大きな影響を与えることを説明する .

3.3 A サイト・酸素欠損秩序型 $Y_{1/4}Sr_{3/4}CoO_{3-\delta}$ の物性

図 3.3a, b に AO/OO-YSCO ($0.30 \leq \delta \leq 0.44$) の磁化と電気抵抗率の温度依存性を示す . $\delta = 0.34$ (AO/OO) の磁化は、Kobayashi らによって報告されているように 330 K で弱強磁性転移を示す [43] . この弱強磁性 (室温強磁性) は Co イオンの $3d e_g$ 軌道の

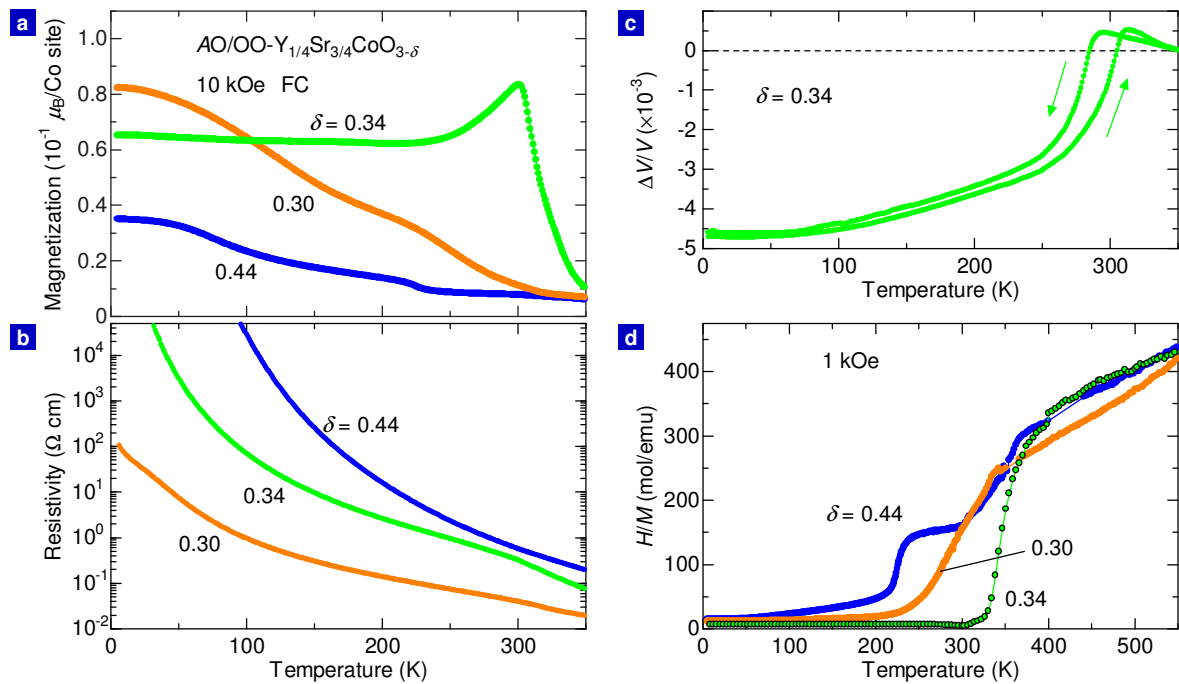


図 3.3 a,b,d : AO/OO- $Y_{1/4}Sr_{3/4}CoO_{3-\delta}$ ($0.30 \leq \delta \leq 0.44$) の磁化 (a), 電気抵抗率 (b), 逆帯磁率 (H/M) (d) の温度依存性 . c : $\delta = 0.34$ の体積変化率 ($\Delta V/V$) の温度依存性 .

秩序により引き起こされたキャント反強磁性もしくはフェリ磁性に起因するものであると示唆されている [52]. $\delta = 0.34$ (AO/OO) は 330 K で弱強磁性転移した後, 300 K 付近に磁気転移あるいはスピン転移を示唆する磁化の落ち込みが見られ, この磁化の異常と同時に体積も大きく減少している (図 3.3c). $\delta = 0.34$ (AO/OO) の電気抵抗率は磁化の異常と同様 300 K 付近に異常が見られ, 絶縁体的な振る舞いをしている . 図 3.3d に AO/OO-YSCO ($0.30 \leq \delta \leq 0.44$) の逆帯磁率 (H/M) の温度依存性を示す^{*4}. 全ての組成の逆帯磁率は 400 K 以上でおよそ Curie-Weiss 則に従い, 逆帯磁率の傾きから見積もった $\delta = 0.34$ (AO/OO) の Weiss 温度 T_W と有効磁気モーメント M_{eff} はそれぞれ -60 K と $3.3 \mu_B/\text{Co}$ である . 300 K に見られる磁化のカスプを除くと, これらの $\delta = 0.34$ (AO/OO) の振る舞いは Kobayashi らの報告 [43, 53] と殆ど一致している . この磁化のカスプの起源については 3.6 節で考察する .

次に $\delta = 0.30$ (AO/OO) の物性に着目する . まず $\delta = 0.34$ (AO/OO) において見られた室温以上の弱強磁性絶縁体相が大きく抑制されている . しかしながら温度が下がるにつれて $\delta = 0.30$ (AO/OO) の磁化は単調に増加し, 100 K 以下では $\delta = 0.34$ よりも強磁性相関が大きくなっている (図 3.3a, 3.4a). δ が 0.34 から 0.30 に減少すると T_W は -60 K から 60 K へと上昇する . つまり Co スピン間の反強磁性的相互作用が強磁性的相互作用に変化している . $\delta = 0.30$ (AO/OO) の電気抵抗率は $\delta = 0.34$ (AO/OO) に比べて全温度域で大きく減少している . これらの結果は, δ の減少 (すなわち Co 価数の増大) に伴い AO-YSCO が強磁性金属に近づいていることを示しており, $\delta = 0.30$ (AO/OO) では弱強磁性絶縁体相 ($\delta \approx 0.34$) と強磁性金属クラスター (酸素欠損の少ない領域 : $\delta \ll 0.34$) の

^{*4}400 K 以上では磁化は磁場に対して殆ど線形に変化するため, ゼロ磁場近傍の性質を見ていると考えてよい .

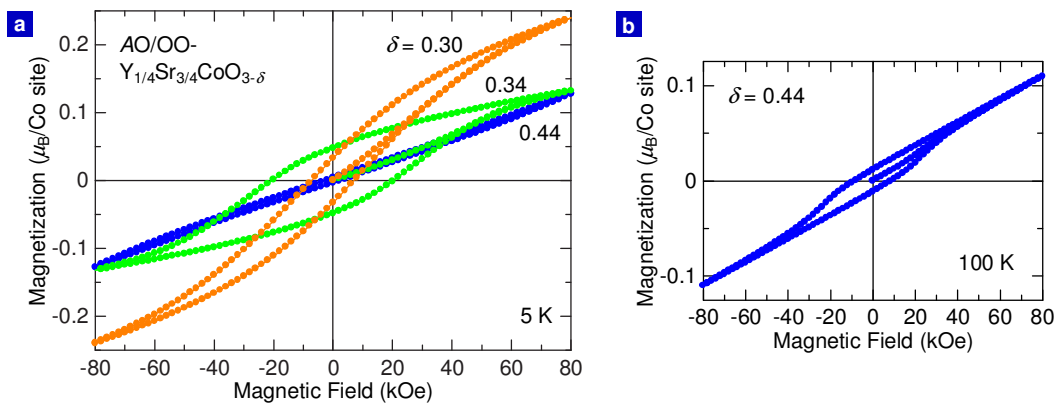


図 3.4 a : AO/OO- $Y_{1/4}Sr_{3/4}CoO_{3-\delta}$ ($0.30 \leq \delta \leq 0.44$) の 5 K における磁化の磁場依存性 ($M-H$) . b : $\delta=0.44$ の 100 K における $M-H$.

2 相共存状態になっていると考えられる .

今回は $\delta = 0.44$ (AO/OO) の物性に着目する . $\delta = 0.44$ (AO/OO) は $\delta = 0.5$ の定比組成に近く , 過剰酸素が酸素欠損サイトの 12 % をランダムに占有している . $\delta = 0.44$ (AO/OO) は 230 K 付近でわずかに磁化が上昇し , 弱強磁性相へ転移していると考えられる . $\delta = 0.44$ (AO/OO) の磁化の磁場依存性 ($M-H$) (図 3.4a) からわかるように強磁性成分は $\delta = 0.34$ (AO/OO) に比べてはるかに小さいが , 図 3.4b の 100 K での $M-H$ 曲線から強磁性成分を持つことがわかる^{*5} . 逆帯磁率は 350 K 付近に明確な異常を見せ , これは $\delta = 0.34$ (AO/OO) で見られる室温強磁性が残したものであると考えられる . これらの結果は , $\delta = 0.44$ (AO/OO) が過剰酸素により $\delta = 0.5$ の基本相に $\delta \approx 0.34$ の相が入り込んだ 2 相共存状態であるとして説明できる . おそらく , 230 K 以下の弱強磁性が基本相に由来する振る舞いである .

AO/OO-YSCO の物性についてまとめると , 室温強磁性は $\delta = 0.34$ (AO/OO) でのみ観測され , δ がわずかにずれると室温強磁性は急激に抑制される . 室温強磁性相が δ の変化に対して過敏であることも , 上述の AO/OO-YSCO が $\delta = 0.34$ で酸素の定比組成を持つことを支持している .

3.4 A サイト・酸素欠損無秩序型 $Y_{1/4}Sr_{3/4}CoO_{3-\delta}$ の物性

次に AD/OD の物性を示す . 図 3.5a, b に AD/OD-YSCO の磁化および電気抵抗率の温度依存性を示す . $\delta = 0.15$ (AD/OD) の電気抵抗率は低温でわずかに上昇している点を除くと殆ど金属的な輸送特性を示し , 残留抵抗は $\rho_r = 7.0 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ である . また磁化は 160 K 以下で急激な立ち上がりを見せる . 逆帯磁率 (図 3.5a の挿入図) から求めた T_W は 190 K で磁気転移温度 ($T_C = 160 \text{ K}$) に近い . 5 K において強磁性的な $M-H$ 曲線が観測され , 飽和磁化は $M_s = 1.2 \mu_B/\text{Co}$ である (図 3.6) . これらの結果は , $\delta = 0.15$ (AD/OD) が典型的な強磁性金属であることを意味している . このような強磁性金属的振る舞いは $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x \geq 0.18$) などの AD 構造を持つペロブスカイト Co 酸化物において観測さ

^{*5} $\delta = 0.44$ (AO/OO) は保磁場が大きいため , 5 K では磁化が反転しなかったものと考えられる .

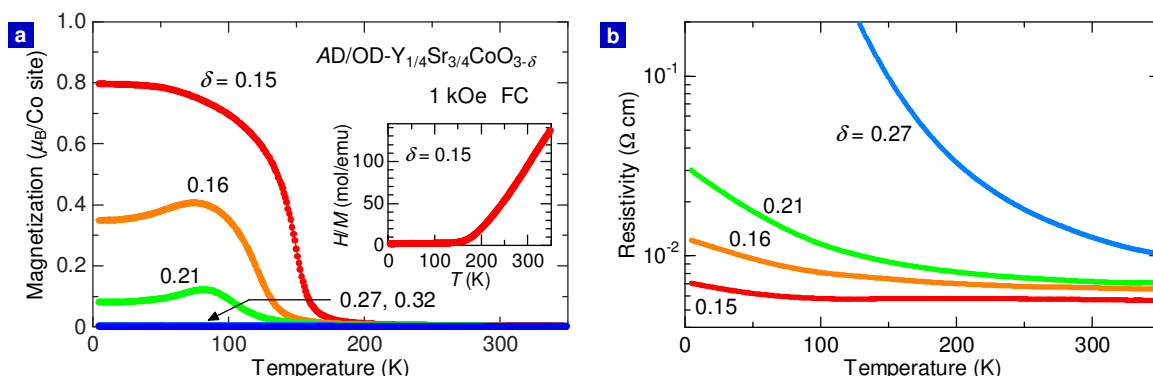


図 3.5 a : AD/OD- $Y_{1/4}Sr_{3/4}CoO_{3-\delta}$ ($0.15 \leq \delta \leq 0.32$) の磁化 (a) , 電気抵抗率 (b) の温度依存性 . a の挿入図は $\delta=0.15$ の逆帯磁率を示す .

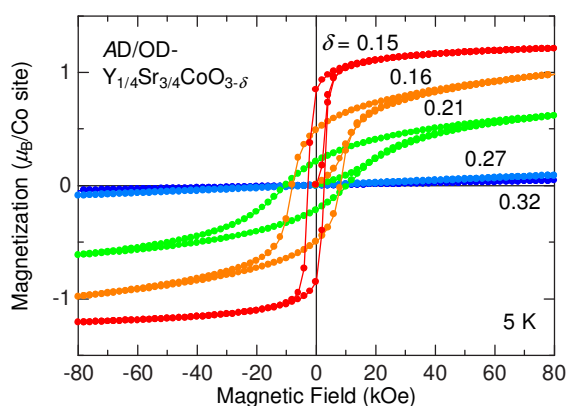


図 3.6 AD/OD- $Y_{1/4}Sr_{3/4}CoO_{3-\delta}$ ($0.15 \leq \delta \leq 0.32$) の 5 K における $M-H$.

れている [12, 13]. 1.2 節で説明したように $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ の強磁性金属は二重交換相互作用により発現しているものと考えられている [14–17]. $\delta=0.15$ (AD/OD) の飽和磁化と残留抵抗の値は $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ のそれ ($M_s \sim 1.3 \mu_B/Co$ (5 K) , $\rho_r \sim 10^{-3} \Omega cm$) に近く , $\delta=0.15$ (AD/OD) の強磁性状態における Co^{3+} と Co^{4+} の電子状態は , $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ と同様の電子状態を持っていることを示唆している . したがって , AD-YSCO の $\delta=0.15$ の強磁性金属相も二重交換相互作用により安定化されていると考えられる .

δ の増大とともに , 強磁性金属状態は急激に抑制される (図 3.5) . 磁化の温度依存性および $M-H$ 曲線を見てわかるように , $\delta=0.27, 0.32$ (AD/OD) において強磁性成分は殆ど消失している (図 3.5a, 3.6) . つまり $\delta=0.27, 0.32$ (AD/OD) は反強磁性 , あるいは常磁性状態にある*6 .

次に磁気抵抗効果について見ていく . 図 3.7a は AD/OD-YSCO ($\delta=0.16, 0.20, 0.22$) の磁気抵抗の温度依存性を示す . ここで磁気抵抗は 80 kOe の磁場中の電気抵抗率 $\rho(80 \text{ kOe})$ をゼロ磁場中の電気抵抗率 $\rho(0 \text{ Oe})$ で割った値で定義している . いずれの組成でも低温で負の磁気抵抗効果が観測される . これは反強磁性 (あるいは常磁性) 絶縁体相 ($\delta \gtrsim 0.27$) と強磁性金属相 ($\delta \lesssim 0.16$) の相揺らぎに起因する磁気抵抗効果であると考えられる . その

*6 $\delta=0.32$ (AD/OD) では T_W が負を示し , 反強磁性であることが示唆される .

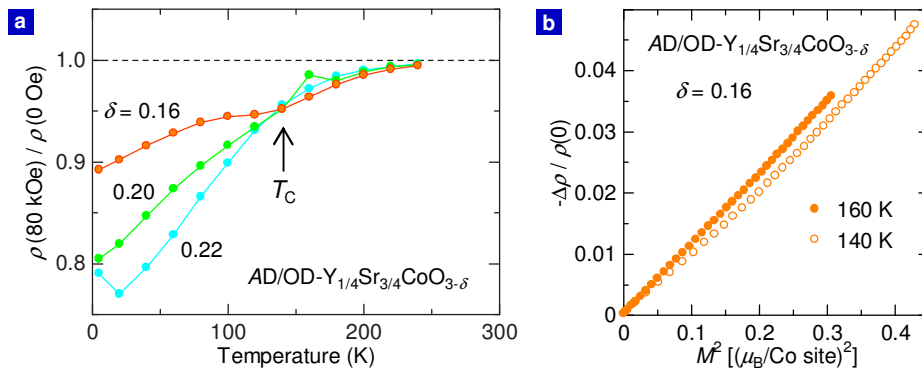


図 3.7 a : AD/OD- $Y_{1/4}Sr_{3/4}CoO_{3-\delta}$ ($\delta = 0.16, 0.20, 0.22$) の磁気抵抗の温度依存性．磁気抵抗は 80 kOe の磁場中の電気抵抗率 $\rho(80 \text{ kOe})$ をゼロ磁場中の電気抵抗率 $\rho(0 \text{ Oe})$ で割った値で定義している．b : $\delta = 0.16$ (AD/OD) の磁気抵抗対磁化の 2 乗 (M^2) のグラフ．磁気抵抗は $-\Delta\rho/\rho(0) = \{\rho(H) - \rho(0)\}/\rho(0)$ で定義している．

ため、殆ど強磁性金属である $\delta = 0.16$ (AD/OD) では磁気抵抗が小さく、2 相の間に存在する $\delta = 0.22$ (AD/OD) では磁気抵抗が大きく発現しているものと考えられる．注目すべきは $\delta = 0.16$ (AD/OD)^{*7} の T_C (= 140 K) 付近で磁気抵抗効果が局所的に大きくなっている点である．図 3.7b に $\delta = 0.16$ (AD/OD) の T_C 直上での磁気抵抗対磁化の 2 乗 (M^2) のグラフを示す．ここで磁気抵抗の定義を $\{\rho(H) - \rho(0)\}/\rho(0)$ ($\rho(H)$, $\rho(0)$ はそれぞれ磁場中、ゼロ磁場中の電気抵抗率) としている． $\delta = 0.16$ (AD/OD) の T_C 直上では磁気抵抗が磁場の 2 乗にほぼ比例していることがわかる．このような振る舞いは二重交換系の強磁性体 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ や $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ で観測されており [2, 15], この結果もまた、AD/OD-YSCO の強磁性相が二重交換メカニズムで発現していることを示唆する．

3.5 A サイト秩序・酸素欠損無秩序型 $Y_{1/4}Sr_{3/4}CoO_{3-\delta}$ の物性

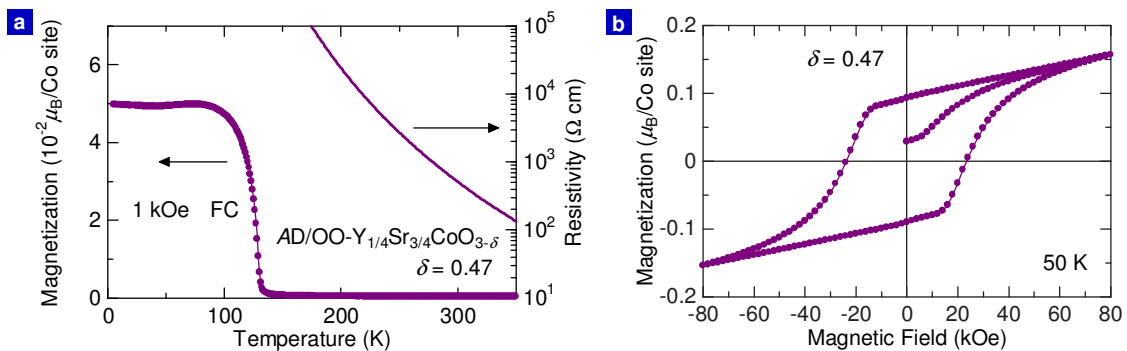


図 3.8 a : AD/OO- $Y_{1/4}Sr_{3/4}CoO_{2.53}$ ($\delta = 0.47$) の磁化 (), 電気抵抗率 (実線) の温度依存性．b : AD/OO- $Y_{1/4}Sr_{3/4}CoO_{2.53}$ ($\delta = 0.47$) の $M-H$ ．

^{*7} 典型的な強磁性金属相の $\delta = 0.15$ (AD/OD) のデータを示すべきだが、精度の高いデータが取れなかったため $\delta = 0.16$ (AD/OD) のデータで議論する．

3.2 節で説明したように，AD/OO-YSCO ($\delta=0.47$) はブラウンミレライト型の OO 構造を持つ．AD/OO-YSCO ($\delta=0.47$) の磁化および電気抵抗率の温度依存性を図 3.8a に示す．AD/OO-YSCO ($\delta=0.47$) の磁化は AD/OD-YSCO ($\delta=0.15$) (図 3.6) と類似した振る舞いを示し，130 K 付近で急激に上昇する．しかしながら，5 K，8 T の磁化で定義した飽和磁化の値 ($M_s=0.15 \mu_B/\text{Co}$) は，AD/OD-YSCO の $\delta=0.15$ の飽和磁化 ($M_s=1.2 \mu_B/\text{Co}$) と比べてはるかに小さい (図 3.6, 3.8b)．また，AD/OO-YSCO ($\delta=0.47$) の電気抵抗率は全温度域で絶縁体的な振る舞いを示す．AD/OO-YSCO の母物質であり，同様にブラウンミレライト型の酸素欠損構造を持つ $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ ($\text{SrCoO}_{2.5}$) は 537 K で G タイプ (スタッガード型) 反強磁性相に転移し，200 K で AD/OO-YSCO ($\delta=0.47$) に類似した弱強磁性転移を示す (図 3.9) [54]．このことから，AD/OO-YSCO ($\delta=0.47$) でも同様に，室温よりはるかに高温で G タイプ反強磁性相に転移している可能性が考えられる*8．注目すべきは AD/OO-YSCO ($\delta=0.47$) では， $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ より 10 倍以上大きな弱強磁性磁化を持っていることである (図 3.8b, 3.9b)． Co^{2+} と Co^{3+} の混合価数状態をもつ AD/OO-YSCO ($\delta=0.47$) では，130 K の磁気転移とともに電荷が整列することで，フェリ磁性モーメントを発現させている可能性が考えられる．

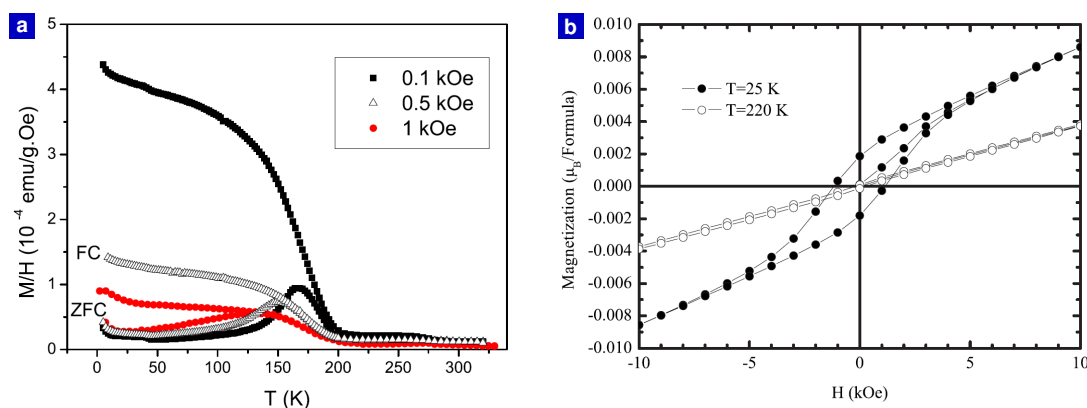


図 3.9 a,b: Muñoz らによって報告されたブラウンミレライト型 $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ の磁化の温度依存性 (a) と磁場依存性 (b) [54]．

3.6 考察：A サイト秩序 無秩序効果について

以上の結果を踏まえ，A サイトおよび酸素欠損の秩序・無秩序配列が YSCO の物性に与える効果を考察する．AO-YSCO は定比組成の $\delta=0.5$ で特異な OO 構造を持ち，CoO 面の 4 つの酸素欠損サイトが，隣接する $\text{Y}_{1/4}\text{Sr}_{3/4}\text{O}$ 面の Y イオンの近くにクラスターを形成する (図 1.23)．A サイトイオンの配列の乱れは酸素欠損の配列を大きく変える．AD-YSCO ($\delta=0.5$) はブラウンミレライト型の OO 構造 (図 3.2) をとり，これは $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($\text{SrFeO}_{2.5}$) [25]， $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($\text{CaFeO}_{2.5}$) [55]， $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ ($\text{SrCoO}_{2.5}$) [56] などの酸素欠損型のペロブスカイト酸化物でよく見られる構造である．これらの結果から，Y イオンと Sr イオンの秩序が特異な OO 構造を生じさせていることは明らかである．AO/OO-YSCO

*8 AD/OO-YSCO は化学的に不安定で，数日で分解してしまうため，高温での物性測定は行えなかった．

の OO 構造 (図 1.23) は非常に安定なため, δ の減少により生じる過剰酸素は酸素欠損サイトを部分占有し, 基本的な OO 構造は保持される. $\delta=0.34$ 付近では XRD パターンにおいて図 1.23 の構造よりもさらに長周期の $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}0)_p$ 反射が観測され, これは図 3.10 の赤の線で示した長周期の酸素欠損秩序構造があることを示唆する. この酸素欠損の長周期秩序構造については Ishiwata らによって図 3.11a に示した構造が報告されている [52]. しかしながら, Ishiwata らが提唱している結晶構造モデル (図 3.11a) では酸素イオンの占有率が 50% のサイトが存在し, 定比組成になっていない. また黄色の円で示した箇所の酸素欠損構造が同じため, 格子歪を無視すると矢印で示した並進対称操作があり, 酸素欠損秩序だけでは $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}0)_p$ 反射を説明できない. それに対して, 我々は図 3.11b のような酸素欠損構造モデルを立てた. この構造では同様に並進したときの酸素欠損構造が異なるため, 格子歪を考慮しなくても $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}0)_p$ 反射が現れ, 同時に $Y_2Sr_6Co_8O_{21}$ の定比組成 ($\delta=3/8$) になっている. 図 3.11b の結晶構造は $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}0)_p$ 反射の存在から推測した 1 つのモデルに過ぎない. AO-YSCO とは対照的に AD-YSCO の OO 構造 (図 3.2) は非常に不安定でわずかな過剰酸素によって壊れてしまう. そのため AD-YSCO において, OO 構造は $\delta=0.5$ の近傍でしか観測されない. AO-YSCO の OO 構造の安定性は A サイトイオンの規則配

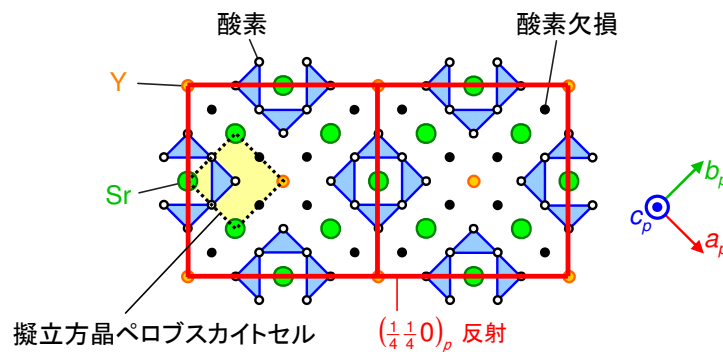


図 3.10 AO/OO-YSCO $\delta=0.34$ の $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}0)_p$ 反射について. 黒の点線で囲んだセルが擬立方晶ペロブスカイトの単位格子. 赤の実線で示した周期構造を持つと, $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}0)_p$ 反射が現れる. 右に示した矢印 a_p, b_p, c_p は擬立方晶ペロブスカイトの軸を表す.

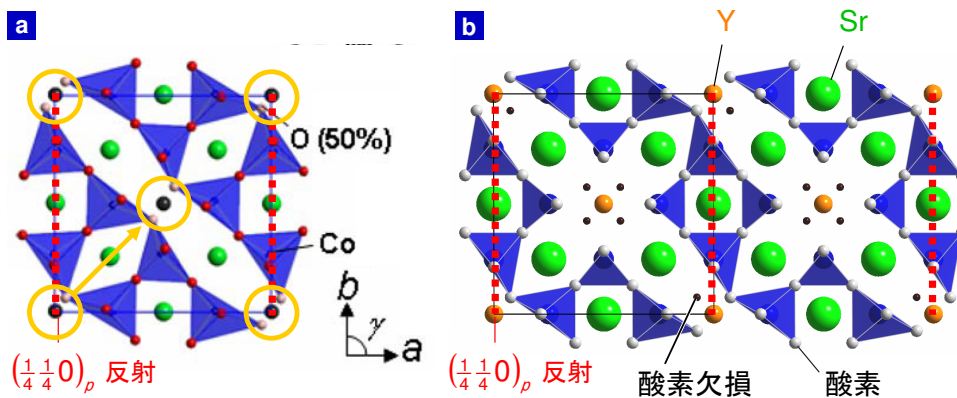


図 3.11 AO/OO-YSCO $\delta=3/8$ の酸素欠損層の構造モデル. **a**: Ishiwata らにより報告された結晶構造モデル*9 [52]. **b**: 本研究で提案する結晶構造モデル. 赤の点線は $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}0)_p$ 反射面を表す. 実線で示した枠は, 実際の単位格子を表す. 空間群はいずれも $A2/m$.

列による周期ポテンシャルに由来すると考えられる．

磁性については，3.3, 3.5 節で述べたように，酸素定比組成に近い値を持つ AO/OO-YSCO ($\delta = 0.34$) および AD/OO-YSCO ($\delta = 0.47$) とともに弱強磁性的な振る舞いをする．酸素定比組成を持ち，過剰酸素による超周期構造を持つ AO ペロブスカイト酸化物の $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ ($x=0.50, 0.44$) [57] や $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5+x}$ ($x=0.50$) [58] でも類似した弱強磁性的振る舞いが観測されている．例えば， $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ ($x=0.50$) では 290 K 付近で弱強磁性転移，270 K 付近で反強磁性転移を示し， x が定比組成からわずかにずれると転移温度が下がり，転移がブロードになる (図 3.12)．本研究の結果，および過去の報告を併せて考慮すると，酸素欠損 (あるいは過剰酸素) の秩序が弱強磁性発現に重要な役割を果たしているとは推定できる．

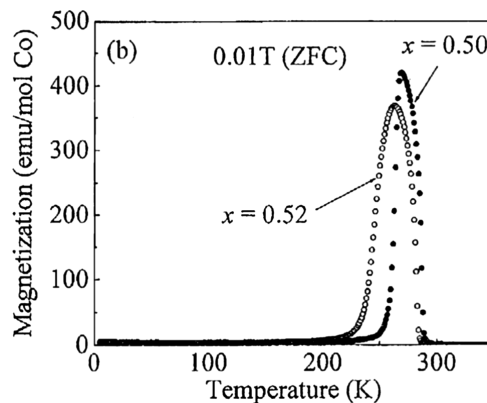


図 3.12 AO-YBaCo₂O_{5+x} ($x=0.50, 0.52$) の磁化の温度依存性 [57]．ZFC：ゼロ磁場冷却．

それでは，弱強磁性の起源について 1 つのモデルを考えてみる．これまで説明してきたように，AO/OO-および AD/OO-YSCO の弱強磁性相においては，負の T_W を持つことから，Co イオン間に反強磁性的相互作用が働いているものと考えられる．酸素欠損したペロブスカイト構造中の，隣り合った CoO_6 八面体と CoO_4 四面体 (あるいは CoO_5 ピラミッド) のペアを考えると，この 2 つの Co イオン間では反転中心が失われている．このとき，次式で表される Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用により 2 つの Co イオン間にスピントラップメントが発生すると考えられる [59, 60]．

$$\mathbf{d} \cdot (\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2) \quad (3.1)$$

(3.1) 式の \mathbf{d} は結晶の対称性によるものであり，磁性イオン間で反転中心があれば $\mathbf{d}=0$ である．例として，図 3.13a, b のように CoO_6 と CoO_4 のペアの間でスピンの反平行に並んでいたとする．Co-O-Co 結合で作られる平面 S を鏡映面であるとみなすと \mathbf{d} は S に垂直な成分を持つため [61]，スピンは図 3.13a, b のように傾く．また別の可能性として， CoO_6 と CoO_4 (あるいは CoO_5) のスピン状態が互いに異なり， CoO_6 - CoO_4 (あるいは CoO_5) のペアがフェリ磁性モーメントを持っている可能性も考えられる (図 3.13c)．OO 構造では CoO_6 - CoO_4 (あるいは CoO_5) のペアは規則的に並ぶため，その結果，局所モーメントも規則的に並び，結晶全体として (弱) 強磁性的モーメントを発現していると考え

*9室温では軌道秩序し，さらに長周期の構造を持つと報告されている．

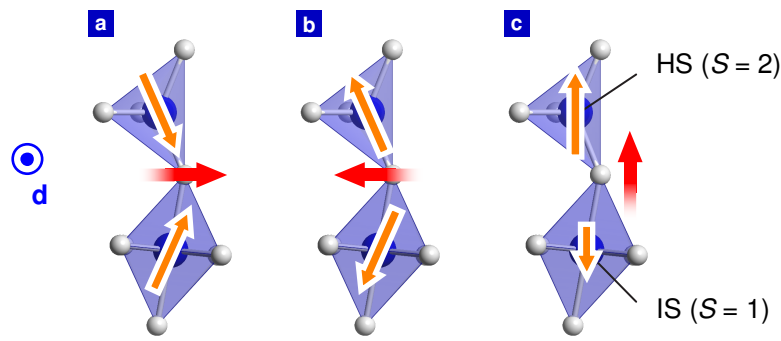


図 3.13 a-c: スピんキャント (a, b) とフェリ磁性 (c) の概念図 . HS : high-spin , IS : intermediate-spin .

られる．一方，OO 構造においても酸素定比組成から大きくずれ，過剰酸素がランダムに入っている場合には， CoO_6-CoO_4 （あるいは CoO_5 ）のペアの配列の不規則性が大きくなるため，強磁性モーメントが弱められると考えられる．AO/OO-YSCO の $\delta=0.44$ で強磁性成分がわずかにしか観測されなかったのは，酸素欠損サイトの 12 % を占める過剰酸素がランダムに入っているためと説明できる．

3.3 節で説明したように本研究で作製した AO/OO-YSCO の $\delta=0.34$ の磁化は 300 K 付近にシャープなカスプを示すが（図 3.3a），過去の報告ではこのような明確なカスプは観測されていない [43]．本研究で作製した AO-YSCO は Y と Sr の秩序化を促進するため Ar 雰囲気中で処理しているが，過去に報告されている試料では同様の処理は行われていない．その結果，過去に報告された試料よりも，今回作製した試料の方が Y と Sr の秩序度が高いため，明確な磁化のカスプが観測されたものと考えられる．また別の可能性として，本研究で作製した試料の方が，過去に報告された試料より酸素定比組成に近いことも考えられる．この磁化の温度依存性に見られるカスプは磁気転移あるいはスピん転移に起因するものと考えられる．3.3 節でも説明したとおり，このカスプの観測される温度で，電気抵抗率および体積変化にも異常が見られる．これらの振る舞いはスピん転移と考えると以下のように矛盾無く説明できる． CoO_6 八面体の体積が小さくなると， e_g 軌道と t_{2g} 軌道の結晶場分裂が大きくなり，Hund 則にしたがって S を最大にするよりも， t_{2g} 軌道に電子

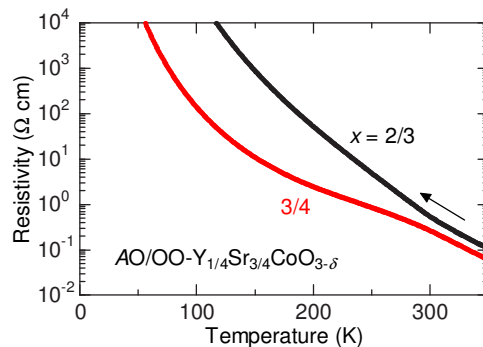


図 3.14 AO/OO- $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ($x=2/3, 3/4$) の電気抵抗率の温度依存性 [62]．いずれも O_2 雰囲気中で処理した試料 (δ は調べていないが， $x=3/4$ は本研究の $\delta=0.34$ (AO/OO) と本質的には変わらないと考えられる)． $x=2/3$ は大きな変化を示さないのに対し， $x=3/4$ は 300 K 以下で低抵抗な相に相転移しているように見える．

を入れた方がエネルギー的に安定になるため, high-spin (HS) から intermediate-spin (IS) 状態,あるいはIS から low-spin (LS) 状態へとスピン転移する. ゆえに 300 K では S を小さくするようにスピン転移が起きているものと考えられる. このスピン転移により,一部の Co の S が小さくなったと仮定すると^{*10}, 300 K 以下で磁化が小さくなっていることも説明できる. 電気抵抗率は 300 K を境に高温相は高抵抗な, 低温相は低抵抗な振る舞い変化している (図 3.14 参照). e_g 電子を持たない LS 状態の Co^{3+} は殆ど伝導に寄与しないため, IS から LS 状態へのスピン転移では電気抵抗率の振る舞いを説明できない. これらの結果から, AO/OO-YSCO の $\delta=0.34$ に見られる 300 K の磁化のカブは, Co^{3+} の HS から IS 状態へのスピン転移を反映したものであると考えて矛盾は無い.

3.7 $\text{Y}_{1/4}\text{Sr}_{3/4}\text{CoO}_{3-\delta}$ の弱強磁性相の振る舞い

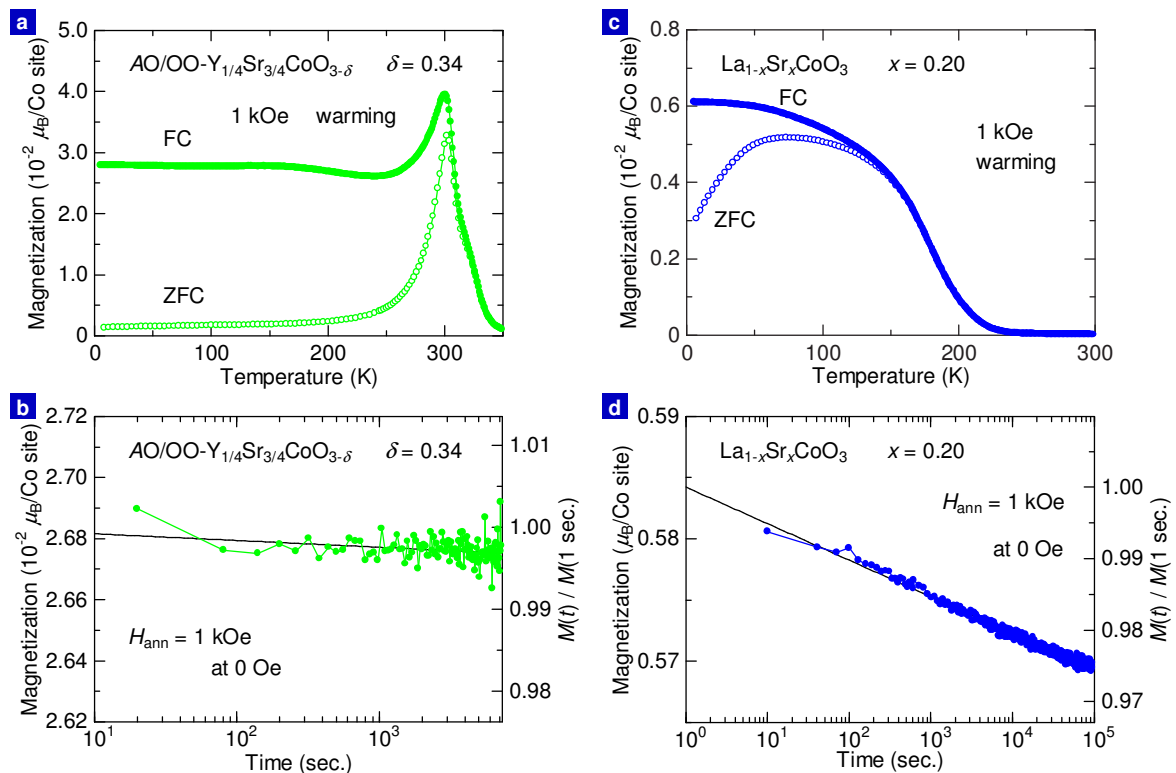


図 3.15 a,b: AO/OO-YSCO ($\delta=0.34$) の磁化の温度依存性 (a) と磁化の緩和 (b). c,d: $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ の磁化の温度依存性 (c) と磁化の緩和 (d). 磁化の緩和は 1 kOe で磁場冷却後, ゼロ磁場で測定した.

最後に AO/OO-YSCO の弱強磁性相について詳細な物性を示す. 図 3.15a に示したように, AO/OO-YSCO ($\delta=0.34$) の磁場冷却後 (FC) とゼロ磁場冷却後 (ZFC) の磁化は 300 K 以下で分裂する. 同様の振る舞いは異なる δ を持つ AO/OO-YSCO においても観測された. このような磁化の分裂はスピングラスやクラスターガラスにおいて観測され, AO/OO-YSCO ($\delta=0.34$) の場合には強磁性的振る舞いを示すことから, 強磁性クラスターがランダムに形成されたクラスターガラスの可能性もある. しかしながら, この磁化

^{*10} CoO_4 四面体は結晶場分裂が小さいため, 全ての Co でスピン転移が起きているとは考えにくい.

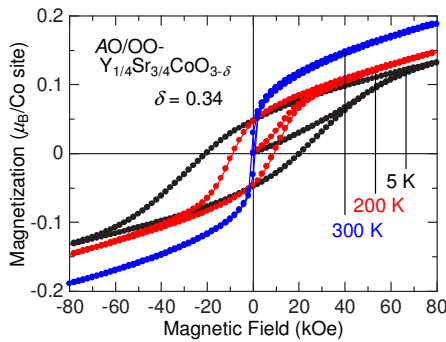


図 3.16 AO/OO-YSCO ($\delta=0.34$) の $M-H$.

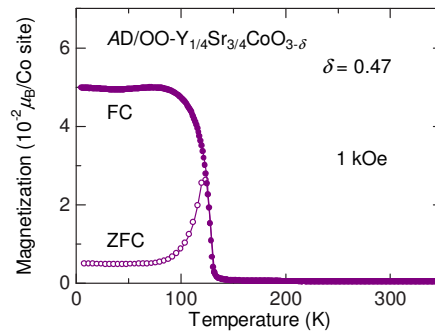


図 3.17 AD/OO-YSCO ($\delta=0.47$) の磁化の温度依存性 .

の振る舞いは、他のクラスターガラスの物質の振る舞いと少し異なっている．よく知られたクラスターガラス物質である $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ の磁化の温度依存性を FC と ZFC のデータを並べて図 3.15c に示した． $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ の ZFC の磁化は、最低温から FC と ZFC の磁化が分裂する温度まで上に凸の曲線を描きながら上昇する．一方、AO/OO-YSCO ($\delta=0.34$) の ZFC の磁化は最低温から 250 K 付近まで著しく抑制され、磁気転移温度付近で急激に上昇し、FC の磁化と重なる．次に AO/OO-YSCO ($\delta=0.34$) と $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ の磁化の緩和をそれぞれ図 3.15b, d に示す．図 3.15b, d とともに 1 kOe で磁場冷却した後、5 K で磁場を切り、測定したものである．典型的なクラスターガラスである $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ では対数関数的な遅い磁化の緩和が見られるのに対し、AO/OO-YSCO ($\delta=0.34$) ではそのような振る舞いは殆ど観測されない．磁化の緩和が見られないことも、クラスターガラスとは異なる振る舞いである．これらの結果から、AO/OO-YSCO ($\delta=0.34$) は殆どクラスターガラスの成分を持っていないと考えられる．

図 3.15a に見られる FC と ZFC の磁化の分裂の原因として、AO/OO-YSCO ($\delta=0.34$) の磁壁が硬いことが考えられる．図 3.16 に示したように、AO/OO-YSCO ($\delta=0.34$) は 5 K において 21 kOe、200 K において 9 kOe 程度と比較的大きな保持場を持つ．FC ではドメインがそろえられているのに対し、ZFC ではドメインがランダムに並び、磁壁が硬いために磁化が反転せず、FC と ZFC の磁化に差が見られたものと考えられる．磁壁の硬さは、スピンの磁化容易軸に向くときと磁化困難軸に向くときのエネルギー差に起因する．ひとつの可能性として、AO/OO-YSCO の場合には Co イオンの周りの結晶場に大きな異方性があるために、強固な磁壁を持っていることが考えられる．また FC と ZFC の磁化の分裂は、図 3.17 に示したように AD/OO-YSCO ($\delta=0.47$) でも観測され、AO/OO-YSCO ($\delta=0.34$) と類似した振る舞いであることがわかる．3.5 節の図 3.8b からわかるように、AD/OO-YSCO ($\delta=0.47$) も非常に大きな保持場をもつ．AD/OO-YSCO ($\delta=0.47$) の FC と ZFC の磁化の分裂も同様の議論で説明できる．

3.8 本章のまとめ

本研究では、様々な酸素欠損量 δ の A サイト秩序型 (AO) および A サイト無秩序型 (AD) $Y_{1/4}Sr_{3/4}CoO_{3-\delta}$ (YSCO) を作製し、結晶構造、物性の比較研究を行った。その結果を表 3.2 に簡単にまとめた。AO-YSCO ($\delta=0.44$) は A サイトの規則配列を反映し、特異な酸素欠損秩序 (OO) 構造を持ち、230 K 以下で弱強磁性的な振る舞いを示す。 δ が 0.5 から減少しても、基本的な OO 構造を保ちながら、過剰酸素は酸素欠損サイトを占有する。 $\delta=0.34$ (AO/OO) は $\delta=0.5$ とは別の酸素定比組成に近く、過剰酸素は酸素欠損サイトを規則的に占有し、これに伴い室温強磁性を発現する。一方、AD-YSCO は $\delta=0.5$ の近傍でのみ酸素欠損が秩序し、ブラウンミレライト型の OO 構造を持ち、130 K 以下で弱強磁性を示す。酸素欠損無秩序 (OD) の $\delta=0.15$ (AD/OD) は二重交換相互作用に起因した強磁性金属的振る舞いを示す。この強磁性金属相は δ の増大、すなわち Co 価数の減少に伴い抑制される。

本研究の主な結論は、まず 1 つ目に、A サイト秩序が特異な OO 構造を作り、その OO 構造は過剰酸素に対して安定であること。2 つ目は AO-YSCO においても、AD-YSCO においても、酸素欠損、あるいは過剰酸素の秩序が弱強磁性発現に重要な役割を担っているということである。

表 3.2 $Y_{1/4}Sr_{3/4}CoO_{3-\delta}$ の構造と物性

| 結晶構造 | δ | 物性 |
|-------------------------------|--|---------------------------|
| A サイト秩序・ 酸素欠損秩序型 (AO/OO) | $0.30 \leq \delta \leq 0.44$ $\delta=0.34^*$ | 弱強磁性 室温弱強磁性 |
| A サイト無秩序・ 酸素欠損無秩序型 (AD/OD) | $0.15 \leq \delta \lesssim 0.16$ $0.27 \lesssim \delta \leq 0.32$ | (二重交換) 強磁性 反強磁性あるいは常磁性 |
| A サイト無秩序・ 酸素欠損秩序型 (AD/OO) | $\delta=0.47^*$ | 弱強磁性 |

* 酸素定比組成に近い。

第4章 秩序型 Mn 酸化物の高ドーブ域の物性

本研究では A サイト秩序型（以下，単純に秩序型と表記する）NdBaMn₂O₆ の Nd サイトに Ca をドーブした秩序型 Nd_{1-x}Ca_xBaMn₂O₆ を作製し，秩序型 Mn 酸化物の高ドーブ域の物性を調べた．1.6 節で説明したように，Ca²⁺ は Nd³⁺ にイオン半径が近いいため，Nd サイトに入りやすく，A サイト秩序構造を保ったままホールドープすることができる．なお母物質の秩序型 NdBaMn₂O₆ は相図上で多重臨界点近傍の $x^2 - y^2$ 軌道秩序相（基底状態は A タイプ反強磁性相）に位置する．Nd_{1-x}Ca_xBaMn₂O₆ のホールドープ量 p は，Ca をドーブしていない NdBaMn₂O₆ では $p=0.5$ ，Ca を x ドープすると $p=0.5+x/2$ となり，Nd 全てを Ca で置換すると $p=1$ になる．

4.1 試料作製条件

本研究で作製した秩序型 Nd_{1-x}Ca_xBaMn₂O₆ は全て固相反応法により作製した多結晶試料である．作製方法概念図を図 4.1 に示した．出発物質には高純度化学社製 Nd₂O₃（純度：99.9 %），CaCO₃（99.99 %），およびフルウチ化学社製 BaCO₃（99.9 %），Mn₃O₄（99.9 %）を用いた．試料作製過程でできるだけ酸素を取り込ませないため，仮焼成は行わず，秤量・混合の後，ペレットにして 1673 K で 12 時間本焼成を行った．このようにして酸素を欠損させることで，1.4.2 項で説明した YBa₂Cu₃O₇ と同様にして A サイトが秩序化し，秩序型 Nd_{1-x}Ca_xBaMn₂O₅ ができる^{*1}．最後に A サイトが無秩序に再配列しないように，十分に低温の 873 K 空気雰囲気中でアニールすることにより酸素欠損の無い試料を作製した．

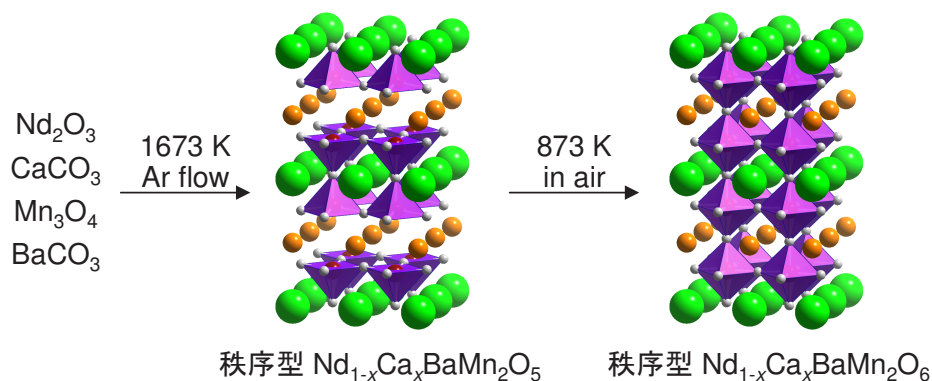


図 4.1 秩序型 Nd_{1-x}Ca_xBaMn₂O₆ の作製方法．

^{*1}酸素欠損量は厳密でない．わずかに過剰酸素を含んでいると考えられる．

また比較のため A サイト無秩序型 (以下, 単純に無秩序型と表記) $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ を FZ 法で作製した. 出発物質は秩序型と同じものを使い, 空気雰囲気中 1273 K で仮焼成 (12 時間) を 1 回行った後, 空気雰囲気中 1673 K で本焼成 (12 時間) を行った. FZ は O_2 雰囲気中, 成長速度 15 mm/h 程度で行った. 最後に格子欠陥を取り除くため, O_2 雰囲気中 973 K でアニールした. なお本研究では異方性測定は行っていない.

4.2 A サイトの秩序度評価

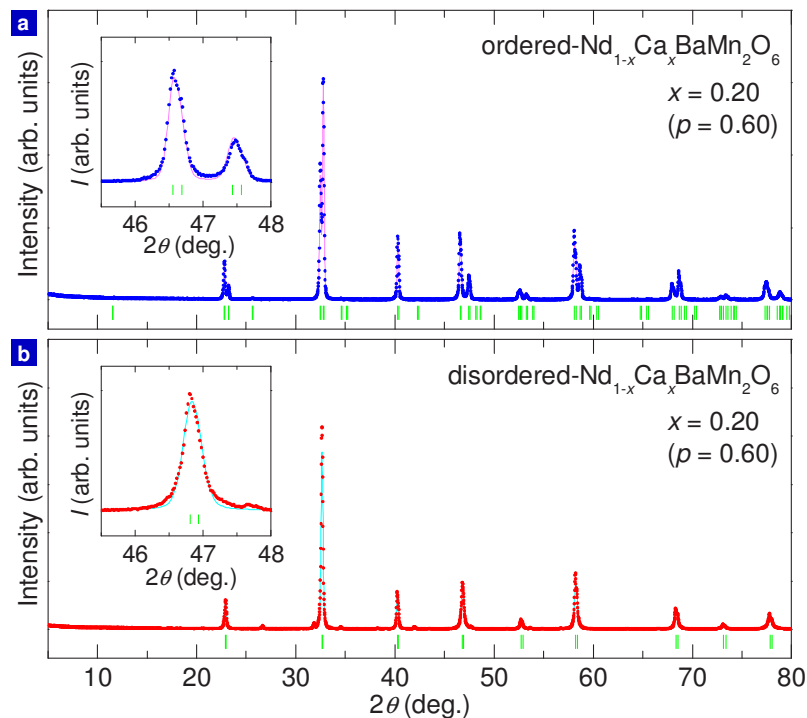


図 4.2 a-b: 秩序型 (a) および無秩序型 (b) $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ ($x=0.20 : p=0.60$) の XRD パターン. 〇は回折プロファイルの実測値, 実線は Rietveld シミュレーションの結果を示す. 回折プロファイルの下の縦線はシミュレーションから求められたピーク位置を表す. 挿入図はそれぞれの 47° 付近の XRD プロファイルを拡大したもの.

まず, $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ に Ca をドーブしても秩序構造を保っているか調べることを目的に, 粉末 X 線構造解析を行った. 秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ ($x=0.20 : p=0.60$) の XRD パターンを図 4.2a に示した. A サイト秩序の証拠となるピークは $2\theta = 11.5^\circ$ 付近に観測される (001) 反射, すなわち単純ペロブスカイトの 2 倍周期の反射である. この (001) 反射の拡大図を図 4.3a に示した. 図 4.3a からわかるように $x=0$ ($p=0.50$) では (001) 反射が明確に観測されているものの, $x=0.20$ ($p=0.60$) では殆ど観測されない. このピークの積分強度を図 4.3b に Rietveld シミュレーションの結果から求めた計算値とともに示した. 実験値はホールドープ量, つまり Ca のドーブ量が増えるにしたがって, 単調に減少していることがわかる. この原因は主に 2 つ考えられる. 1 つは単純に A サイトの秩序度が下がっているということである. もうひとつは $(\text{Nd}^{3+}, \text{Ca}^{2+})$ 層と Ba^{2+} 層の散乱因子の変化である. X 線の散乱因子は電子数に比例する. ここで A サイトイオンの電子数は Nd^{3+} が

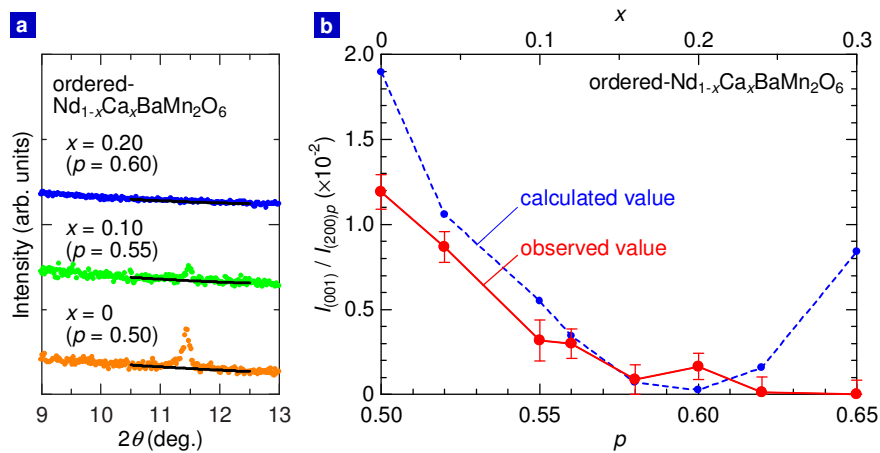


図 4.3 a: 秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ の $9 \sim 13^\circ$ の XRD パターン拡大図. b: 秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ の (001) 反射積分強度. 縦軸は擬立法晶ペロブスカイトの $(200)_p$ 反射積分強度で規格化している. 青の点線は Rietveld シミュレーションから求めた理想的な反射強度.

57, Ca^{2+} が 18, Ba^{2+} が 54 なので, $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ においては Nd^{2+} 層からの反射強度が, Ba^{2+} 層からの反射強度を上回ることによって長周期の (001) 反射が現れる^{*2}. Ca をドーピングすると, $(\text{Nd}^{3+}, \text{Ca}^{2+})$ 層と Ba^{2+} 層の散乱因子の差が小さくなり (001) 反射は弱くなる. さらに Ca をドーピングすると, 今度は $(\text{Nd}^{3+}, \text{Ca}^{2+})$ 層よりも Ba^{2+} 層からの反射強度が強くなることで再び (001) 反射が現れると推測される (図 4.3b の計算値, 青の点線). しかしながら, 実験値はこの振る舞いを示していないことから, $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ の A サイトは完全に秩序しているとは考えにくい (図 4.3b).

では再び図 4.2 に戻り, 秩序型と無秩序型の $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ ($x = 0.20 : p = 0.60$) の XRD パターンを比較する. 秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ は 47° 付近の $(200)_p$ ^{*3} ピークが 2 つに分裂し, 正方晶に歪んでいることを示唆する (図 4.2a 挿入図). この正方晶歪みは 1.5.1 項で説明したように, A サイトイオンの層状配列に起因するものである. また XRD

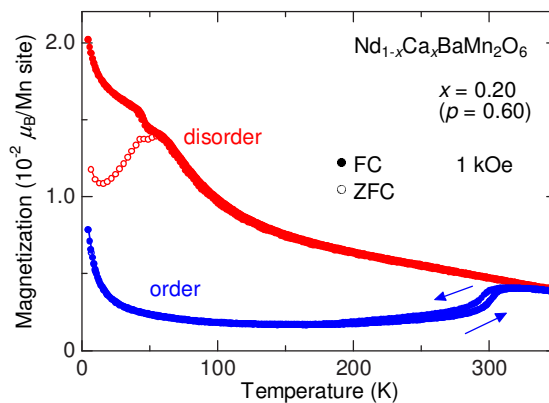


図 4.4 秩序型 (青) および無秩序型 (赤) $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ ($x = 0.20 : p = 0.60$) の磁化の温度依存性. 〇は磁場冷却 (FC), 〇はゼロ磁場冷却 (ZFC) の測定.

^{*2}実際には, (001) 反射は A サイトイオンの散乱因子の違いだけでなく, 周期的な格子歪みによっても生じている.

^{*3}添え字の p は擬立方晶ペロブスカイト構造の指数であることを意味する.

プロファイルは A サイト秩序型の結晶構造でよくフィッティングできる．一方，同じ組成を持つ無秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ の XRD パターンにおいては $(200)_p$ 反射は分裂しておらず，立方晶である．これらの結果から秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ は A サイト秩序構造を保っていると説明できる．

次に秩序型および無秩序型の磁化の振る舞いを比較する．図 4.4 に秩序型および無秩序型 $x=0.20$ ($p=0.60$) の磁化の温度依存性を示す．まず無秩序型は低温まで明確な磁気転移を見せず，60 K 以下でスピングラス的な振る舞いをする．一方，秩序型は 300 K 付近で磁気転移し，無秩序型に見らるスピングラス的な挙動は見られない．したがって秩序型の試料に無秩序型の相は混ざっていないと言える．

以上の結果から秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ は秩序度は 100 % でないものの， A サイト秩序構造を持ち，また不純物相として無秩序型の相は含まれていないことがわかる．

4.3 無秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ の物性

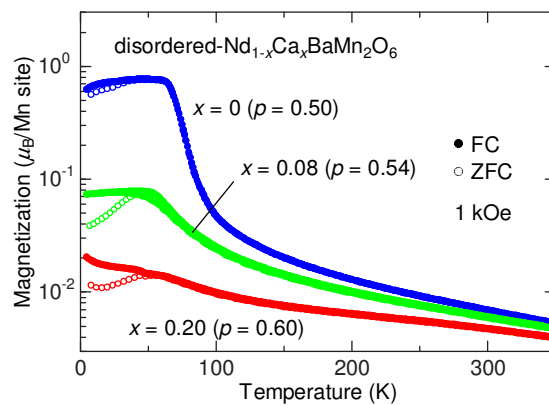


図 4.5 無秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ ($x=0, 0.08, 0.20$; $p=0.50, 0.54, 0.60$) の磁化の温度依存性．

まず無秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ ($x=0, 0.08, 0.20$; $p=0.50, 0.54, 0.60$) の磁化の温度依存性を図 4.5 に示す． $p=0.50$ ，つまり無秩序型 $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ は 80 K 付近で強磁性相に転移する．また低温で磁場冷却後 (FC) とゼロ磁場冷却後 (ZFC) の磁化にわずかに差が見られ，クラスターガラスであることを示唆する．Akahoshi らの報告では無秩序型 $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ は 140 K で強磁性転移し，FC と ZFC に殆ど差が無い [5]．この結果は Akahoshi らの試料に比べて強磁性が抑制されていることを示す．無秩序型 $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ は強磁性相とスピングラス相の相境界付近にあるため，わずかな組成比のずれや格子欠陥により物性が変化したものと考えられる．より詳細な磁化測定データを図 4.6 に示す．図 4.6a, b の $M-H$ 曲線，および磁化の温度依存性は磁場アニールを行った後に測定したものである [63]．まず，強磁性転移温度より上の 200 K で様々な大きさの磁場 H_{ann} を掛け，磁場が掛かった状態で 5 K まで温度を下げた．ここで $M-H$ は $+H_{\text{ann}} \rightarrow -H_{\text{ann}} \rightarrow +H_{\text{ann}}$ と磁場掃引することで測定した (図 4.6a 挿入図)．また磁化の温度依存性は 5 K で磁場を 1 kOe にセットし，昇温で測定した (図 4.6b 挿入図)．アニール磁場ごとに磁化の大きさが異なり，磁場を反転させても同じ $M-H$ 曲線を再現する (図 4.6a)．また磁気転移温度付

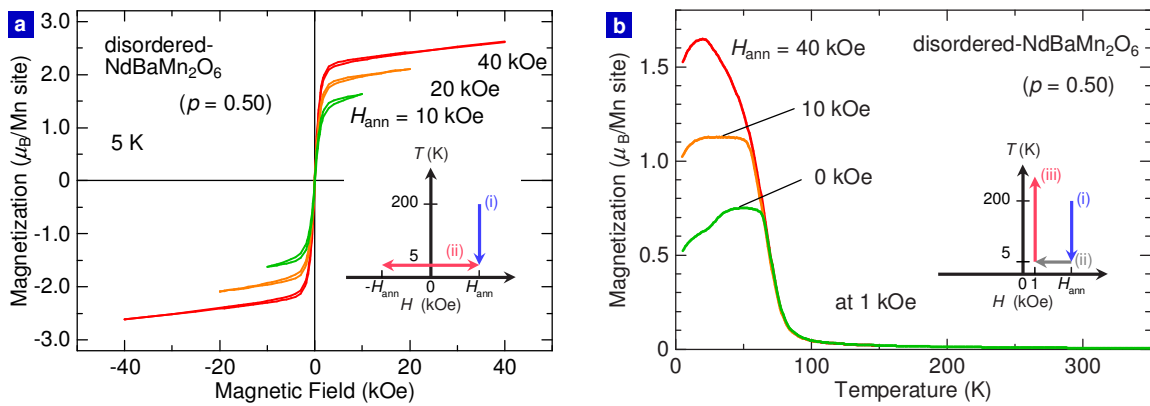


図 4.6 無秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ $x = 0$ ($p = 0.50$) における磁場アニール後の磁化の磁場依存性 ($M-H$) (a) および温度依存性 (b). 挿入図は磁場アニール過程を示す. a は 200 K から磁場 H_{ann} を掛けた状態で温度を下げ, 5 K で $M-H$ を測定した. b も同様に 200 K から磁場アニールした後, 5 K で 1 kOe にセットし, 昇温過程で磁化測定を行った.

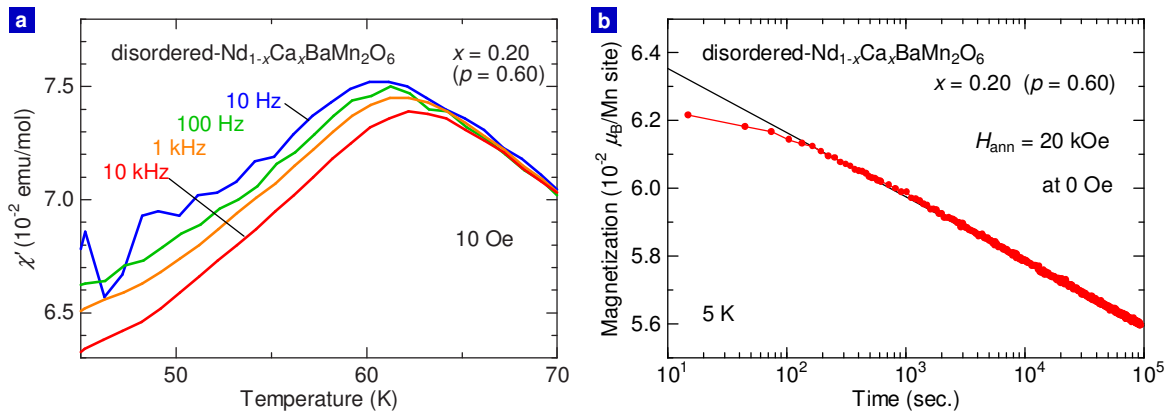


図 4.7 a,b: 無秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ $x = 0.20$ ($p = 0.60$) の周波数ごとの交流帯磁率 (実部, χ') の温度依存性 (a) と磁化の緩和 (b). 磁化の緩和は 20 kOe で室温から磁場冷却後, 磁場を取り去った状態での測定. 横軸は磁場がゼロになった瞬間からの時間.

近まで磁化の大きさに差が見られる (図 4.6b). これらの振る舞いは Mn サイトに不純物をドーブした $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{O}_3$ [63] や $(\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3})_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Mn}_{0.93}\text{Fe}_{0.07}\text{O}_3$ [64] においても観測されており, 磁気リラクサとして知られている. これらは軌道の乱れにより強磁性相互作用と反強磁性相互作用が競合し, 相分離状態となり, 磁場履歴により強磁性金属クラスターの大きさが変化した結果であると考えられている. 無秩序型 $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ においては, 局所的な格子歪の乱れにより同様の効果が発現しているものと考えられる.

Ca をドーブすると強磁性相は急激に抑制され, FC と ZFC の磁化の分裂が顕著になる (図 4.5). $x = 0.20$ ($p = 0.60$) では強磁性的な振る舞いを示さず, 60 K 以下で FC と ZFC の磁化が分裂している. 図 4.7a に交流帯磁率の実数成分 (χ') の各周波数における温度依存性を示す. 周波数が 10 Hz の時には 60 K にカスプを持つが, 周波数が大きくなるとカスプは高温側にずれ, 低温側では χ' が小さくなる. これはスピングラスに特有の振る舞いで, 非平衡状態のスピングラスでは交流磁場の周波数が高くなるとスピンの追従できなくなるために観測される現象である. また, 図 4.7b に室温から 20 kOe の磁場中で冷却後, 5 K で磁場を取り去った後の残留磁化の時間依存性を示す. 時間の経過に対して対数関数的に

磁化が緩和し、これもスピングラスに特有の振る舞いで、ランダムに凍結したスピンのゆっくりと安定状態に変化する過程を見ているものと考えられる。

無秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ の振る舞いをまとめると、 $x=0$ ($p=0.50$) ではクラスタガラス成分を含んだ強磁性的な振る舞いを示し、これは過去の報告に比べて、わずかに強磁性相関が抑制されたものである。 x が大きくなると、すなわち p が大きくなると強磁性相は急激に抑制され、スピングラス相に入ることがわかった。

4.4 秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ の物性

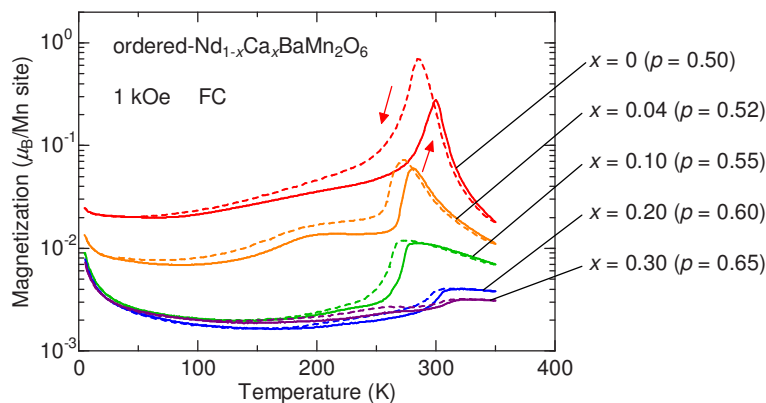


図 4.8 秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.30 : 0.50 \leq p \leq 0.65$) の磁化の温度依存性。

次に秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ の物性を見ていく。図 4.8 に秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ の磁化の温度依存性を示す。まず $x=0$ ($p=0.50$)、すなわち秩序型 $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ は室温付近で強磁性的な磁化の発達を示し、290 K 付近で大きな磁化の減少を見せる。この 290 K 付近の磁化の減少は A タイプ反強磁性転移によるものである [5]。ホールドープしていくと強磁性相関は急激に抑制されるものの、 $x=0.10$ ($p \leq 0.55$) では A タイプ反強磁性転移に類似した温度ヒステリシスを伴う大きな磁化の減少が観測される。さらにホールドープ量を大きくしていくと、 $x=0.20$ ($p=0.60$) では磁気転移に伴う磁化の変化が小さくなり、温度ヒステリシスも小さくなる。これと類似した磁化の振る舞いは通常は無秩序型 Mn 酸化物 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の C タイプ反強磁性相においても観測されており、秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ の $x=0.20$ ($p=0.60$) でも同様に C タイプ反強磁性相に転移している可能性がある。なお低温における磁化の上昇は Nd^{3+} の 4f モーメントに起因するものである。

秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ の逆帯磁率 (H/M) は室温付近の反強磁性転移温度以上で殆ど Curie-Weiss 則に従う (図 4.9 挿入図)。Curie-Weiss 則から見積もった Weiss 温度 T_W を x および p の関数として図 4.9 にプロットした。まず $x=0$ ($p=0.50$) では T_W は反強磁性転移温度に極めて近く 300 K である。つまり $x=0$ ($p=0.50$) では反強磁性転移温度より高温で強磁性的相互作用が働いている。この A タイプ反強磁性では、 ab 面内に二重交換相互作用が働き、 c 軸方向に t_{2g} 軌道間の弱い反強磁性的超交換相互作用が働いているため、正の Weiss 温度を矛盾無く説明できる。 x すなわち p の増大につれて T_W は徐々に減少し、

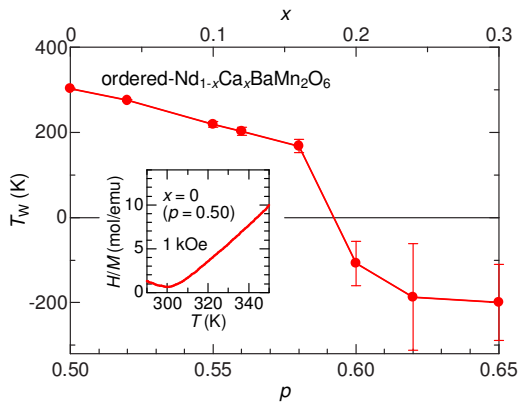


図 4.9 秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ の Weiss 温度—組成比 x (ホールドープ量 p) グラフ. 挿入図は $x=0$ ($p=0.5$) の逆帯磁率の温度依存性.

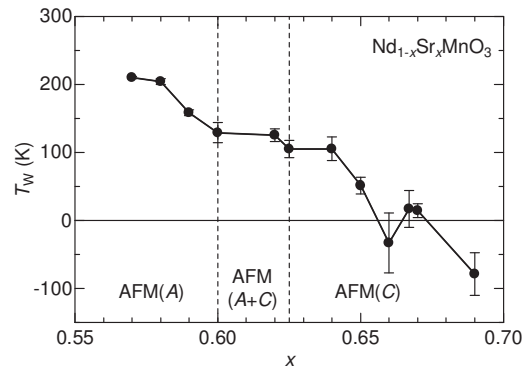


図 4.10 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の Weiss 温度—ホールドープ量 (x) グラフ (Weiss 温度は参考文献 45 のデータを基に本研究で計算したもの). AFM(A, C) はそれぞれ A 型, C 型反強磁性を示す.

$x \geq 0.20$ ($p \geq 0.60$) で T_W が負に変化する. つまり, 磁気転移温度以上での Mn イオン間の相互作用が, 強磁性的相互作用から反強磁性的相互作用に変化していることを意味し, この結果も秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ の $x \geq 0.20$ ($p \geq 0.60$) が C タイプ反強磁性相にあることを示唆する. 通常のパロブスカイト Mn 酸化物との比較のため, $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の T_W と磁気構造を図 4.10 に示した [45]. $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ においても T_W は A タイプ反強磁性相で正の値をとり, ホールドープ量 x が増えるにしたがって徐々に下がり, C タイプ反強磁性相に入った後に負の値に変化する. $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の T_W との比較からも, 秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ は x の増大, すなわち p の増大に伴って, A タイプ反強磁性相から C タイプ反強磁性相に転移していると考えられる. ここで $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ において, A タイプ反強磁性相と C タイプ反強磁性相の相境界と T_W の符合が変わる組成が一致していないが, これは相境界付近ではわずかに含まれる強磁性的相互作用により Weiss 温度が正になっているものと考えられる.

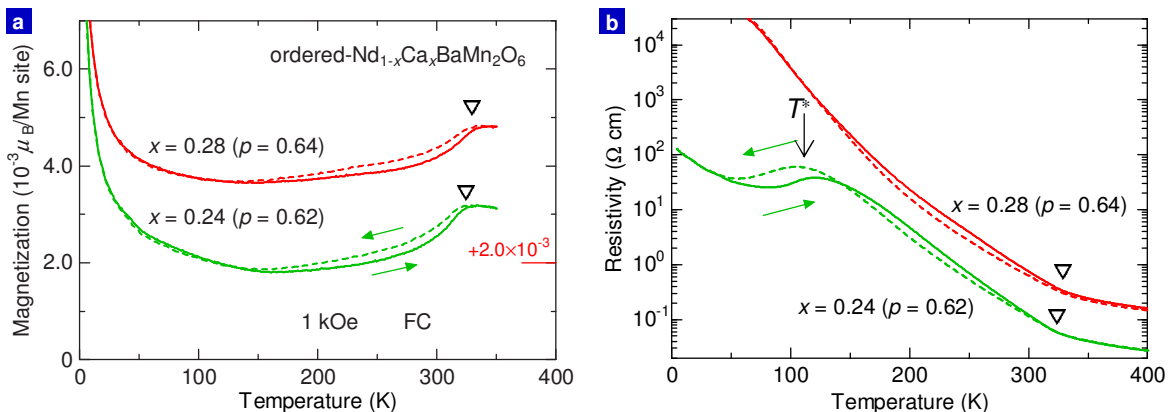


図 4.11 a,b: 秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ ($x=0.24, 0.28$; $p=0.62, 0.64$) の磁化 (a) と電気抵抗率 (b) の温度依存性.

図 4.11 に $x=0.24, 0.28$ ($p=0.62, 0.64$) の磁化 (a) と電気抵抗率 (b) の温度依存性を

示す. $x=0.24, 0.28$ ($p=0.62, 0.64$) の磁化の温度依存性においても, $x=0.20$ ($p=0.60$) と同様の C タイプ反強磁性転移を類推させる磁気転移が観測される (図 4.11a 印). 電気抵抗率の温度依存性はこの磁気転移温度付近に異常を示す (図 4.11b 印). $x=0.24$ ($p=0.62$) の電気抵抗率は 100 K 付近に温度ヒステリシスを伴った異常を示し, 電気抵抗率が減少する. この温度を T^* と定義する. しかしながら, 磁化の温度依存性の T^* 付近には殆ど異常は観測されない. この電気抵抗率の異常は $x=0.16, 0.20$ ($p=0.58, 0.60$) においても観測される^{*4}. 一方 $x=0.28$ ($p=0.64$) においては, $x=0.24$ ($p=0.62$) と同様の電気抵抗率の異常は観測されなかった.

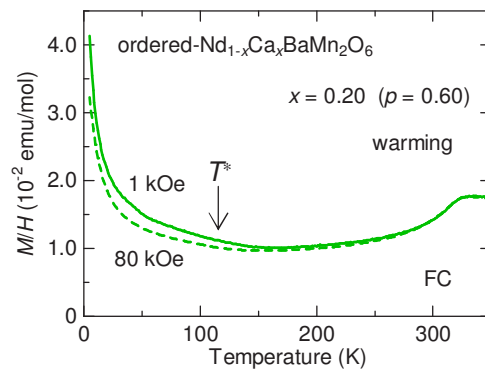


図 4.12 秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ $x=0.24$ ($p=0.62$) のゼロ磁場近傍 (1 kOe) と強磁場 (80 kOe) 下での磁化の温度依存性. 縦軸は磁化 M を印加磁場 H で割った値.

$\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ $x=0.24$ ($p=0.62$) の磁化の温度依存性を印加磁場を変えて測定したものを図 4.12 に示す. 図 4.12 の縦軸は磁化 M を印加磁場 H で割ったものである. 1 kOe での M/H の値と 80 kOe での M/H の値は, 325 K 以上の常磁性領域では殆ど完全に一致し, T^* 以上の反強磁性領域でも大きな差は見られない. しかしながら T^* 付近から低温では, 1 kOe での M/H に比べて 80 kOe での M/H が小さくなり, T^* 以下でわずかに強磁性相関を持つことがわかる^{*5}. したがって, 秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ の T^* 以下では, 強磁性的相互作用の強い A タイプ反強磁性的相関が発達していると考えられる. これは電気抵抗率が T^* 以下で減少していることと矛盾しない.

以上の結果を磁気相図にまとめると図 4.13 のようになる. $0 \leq p \leq 0.12$ ($0.50 \leq p \leq 0.56$) では $x=0$ ($p=0.50$) との系統性から, 基底状態は A タイプ反強磁性相であると考えられる. また, 磁化の温度依存性の振る舞いや T_W から $x > 0.12$ ($p > 0.56$) では C タイプ反強磁性をとると考えられる. ここで A タイプ反強磁性相と C タイプ反強磁性相の相境界は, 電気抵抗率の温度依存性の振る舞いから決定し, 反強磁性転移温度以下の電気抵抗率に異常が観測された組成では, T^* 以上に C タイプ反強磁性を持つとした. また T^* 以下ではわずかに強磁性相関を持つこと, 低抵抗な振る舞いに変化していることなどから考えて, A タイプ反強磁性的相関があると考えられる.

次にそれぞれの電子相の軌道秩序構造を考える. $0 \leq p \leq 0.12$ ($0.50 \leq p \leq 0.56$) の A タイプ反強磁性相では $x=0$ ($p=0.5$) との系統性から x^2-y^2 軌道秩序構造を持つと考えら

^{*4} $x=0.16, 0.20$ ($p=0.58, 0.60$) の電気抵抗率は絶対値の再現性が悪いため, 本論分には載せていない. しかしながら, $x=0.24$ ($p=0.62$) と同様の異常は明確に確認できた.

^{*5} 低温では $4f$ モーメントの効果で同様の振る舞いが観測されることがあるが, 50 K 以上では $4f$ モーメントの影響は無視できる.

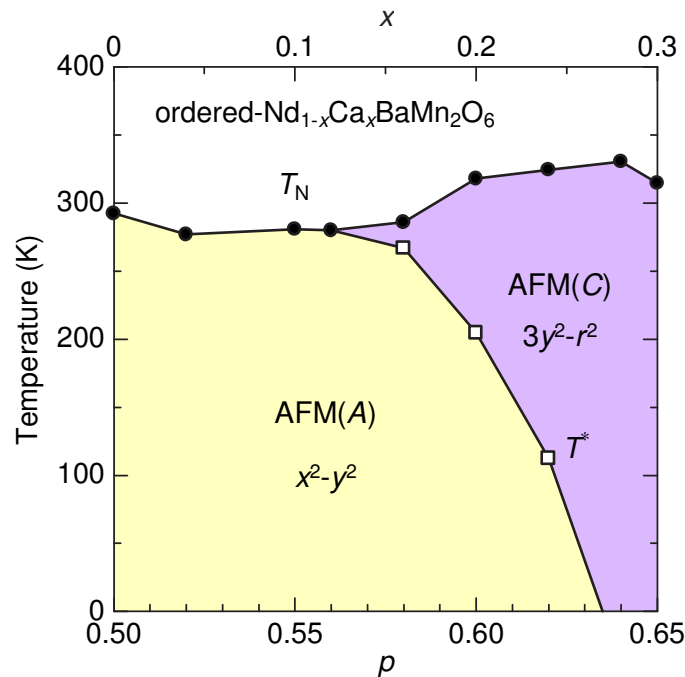


図 4.13 秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.30$; $0.50 \leq p \leq 0.65$) の軌道・磁気相図. T_N は反強磁性転移温度, T^* は電気抵抗率の異常が観測される温度^{*6}を表す. AFM(A), AFM(C) はそれぞれ A タイプおよび C タイプ反強磁性, x^2-y^2 , $3y^2-r^2$ はその軌道秩序構造を表す.

れる (図 4.14a). 次に $p > 0.12$ ($p > 0.56$) の C タイプ反強磁性相では, C タイプ反強磁性を実現する軌道秩序構造として $3z^2-r^2$ 軌道秩序相が考えられる. しかしながら, 秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ は c 軸に比べ a, b 軸が長いので, c 軸方向に軌道が伸びた $3z^2-r^2$ 軌道はエネルギーが高く, 実現しないと考えられる. そのため秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ の $p > 0.12$ ($p > 0.56$) では軌道が b 軸方向に伸びた $3y^2-r^2$ 軌道秩序構造になっているのではないかと考えられる (図 4.14b). また $0.12 < x \leq 0.24$ ($0.56 < p \leq 0.62$) の低温低抵抗相は, $0 \leq p \leq 0.12$ ($0.50 \leq p \leq 0.56$) の基底状態と同一の電子相であると考えられる.

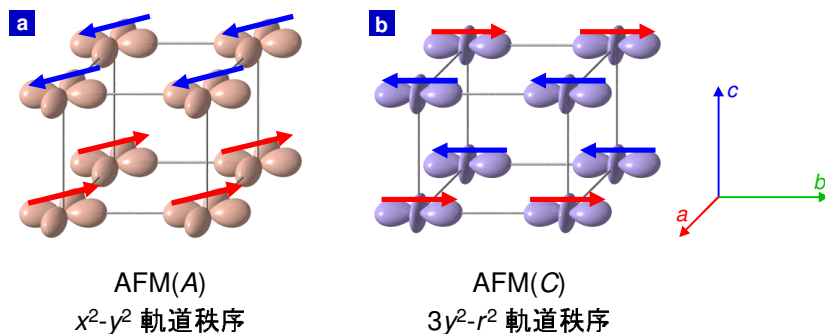


図 4.14 a, b: 秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ で推定される軌道秩序構造と磁気構造.

ここで推定した $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ の軌道秩序構造と, $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 高ドープ域の軌道秩序構造を比較する. 1.3 節で説明したとおり, $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の $0.52 \leq x \leq 0.60$ で

^{*6}軌道秩序転移温度と考えられる.

は、反強磁性転移温度以下で x^2-y^2 軌道秩序構造をとり、スピンは c 軸方向に反強磁性伝播ベクトルを持った A タイプ反強磁性である (図 4.15a) . $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ $x=0.60$ も A タイプ反強磁性相にあるが、反強磁性伝播ベクトルは $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 2a_p$ の軸の $[110]$ 方向、すなわち a_p 軸あるいは b_p 軸方向に変化している [65] . これは図 4.15b のように軌道が c 軸方向に立っていることを示唆する . また $x \geq 0.63$ では $3z^2-r^2$ 軌道秩序が生じ、 C タイプ反強磁性をとる (図 4.15c) . 図 4.14 と 4.15 を比べると、推定した $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ の軌道秩序構造は、ちょうど $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \geq 0.62$) の軌道秩序構造の c_p 軸を a_p 軸方向に回転させたものと一致する . 以上のことから、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ $x > 0.12$ ($p > 0.56$) が $3y^2-r^2$ 軌道秩序相にあるということは矛盾無く説明できる .

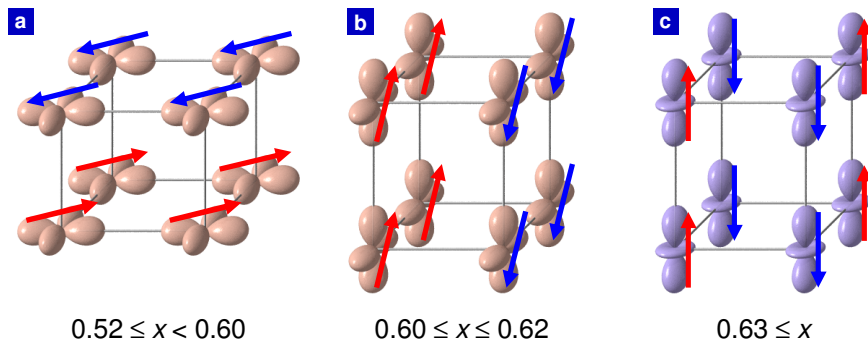


図 4.15 a-c : $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 高ドープ域の軌道秩序構造と磁気構造 .

4.5 秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ における外場応答

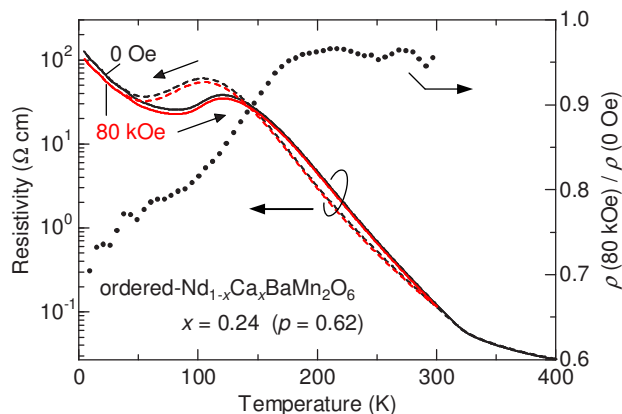


図 4.16 秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ $x = 0.24$ ($p = 0.62$) の磁場中電気抵抗率と磁気抵抗 [$\rho(80 \text{ kOe})/\rho(0 \text{ Oe})$] の温度依存性 . $\rho(80 \text{ kOe})$, $\rho(0 \text{ Oe})$ は 80 kOe の磁場中およびゼロ磁場中の電気抵抗率 .

秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ の $0.16 \leq x \leq 0.24$ ($0.58 \leq p \leq 0.62$) では軌道秩序相が競合し、外場誘起の軌道秩序相転移や、軌道秩序相揺らぎに起因した巨大応答を示す可能性がある . 1.6 節で説明したように、無秩序型の $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の軌道秩序相境界では軌道揺

らぎに起因した巨大磁気抵抗効果が観測されている [45, 46]. そこで今回は磁場と外部静水圧に対する $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ の物性の変化を調べた.

図 4.16 に $x=0.24$ ($p=0.62$) の磁場中の電気抵抗率と磁気抵抗の温度依存性を示す. 磁気抵抗は 80 kOe における電気抵抗率をゼロ磁場での電気抵抗率で割ったもので定義している. 磁場を印加しても, T^* の違いは殆ど無く, 低温, つまり A タイプ反強磁性相において 20~30% の負の磁気抵抗が観測される. T^* に殆ど変化が無いことや T^* 付近に局所的な大きな磁気抵抗が見られないことから, この磁気抵抗は軌道秩序相の競合に起因した磁気抵抗効果ではなく, A タイプ反強磁性相に固有の性質であると考えられ, $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の A タイプ反強磁性相においても同様の磁気抵抗効果が観測されている [67].

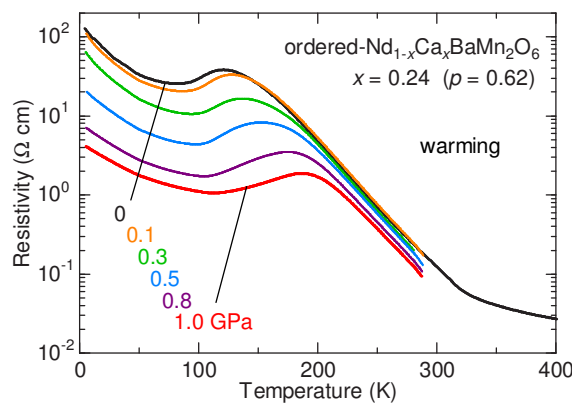


図 4.17 秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ $x=0.24$ ($p=0.62$) の外部静水圧下での電気抵抗率の温度依存性. 圧力は室温で掛けた値を示す.

次に $x=0.24$ ($p=0.62$) の外部静水圧下での電気抵抗率の温度依存性を図 4.17 に示す. まず, 低温相の A タイプ反強磁性相では 0 GPa での電気抵抗率に比べて, 1.0 GPa 下での電気抵抗率は 1 桁以上小さくなっている. これは, 外部圧力により体積が小さくなり, Mn の $3d$ 軌道と酸素の $2p$ 軌道の重なりが大きくなることで, $3d$ 電子がホッピングしやすくなったためと説明できる. さらに興味深いことは, 圧力印加により T^* が上昇していることである. つまり, 外部静水圧により C タイプ反強磁性 A タイプ反強磁性相転移が起きているものと考えられる. この圧力誘起相転移のメカニズムとして, Mn の $3d$ 軌道と酸素の $2p$ 軌道の重なりが大きくなることで, より高い電気伝導を持つ 2 次元金属の A タイプ反強磁性相に変化している可能性が考えられる.

外部圧力により低温相が安定化されていることから, 秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ の T^* 付近では x^2-y^2 軌道秩序相と $3y^2-r^2$ 軌道秩序相が強く競合しているものと考えられる. しかしながら無秩序型の $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の軌道秩序相境界で観測されたような巨大磁気抵抗効果は観測されない. これは単純に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の軌道秩序相境界では強磁性相関が発達していたのに対し, 秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ では強磁性相関が殆ど無いためと考えられる. $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の軌道秩序相境界では, x^2-y^2 軌道秩序状態と $3z^2-r^2$ 軌道秩序状態の競合により, 局所的に軌道無秩序 ($x^2-y^2/3z^2-r^2$ 軌道混合) 状態になっていると考えられている [46, 66]. ただし, 4.4 節で説明したように $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の A タイプ反強磁性相の高ドーピング側 ($x \geq 0.60$) では, c 軸方向に軌道が立っていると考えられる. したがって $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の軌道秩序相境界では, y^2-z^2 あるいは z^2-x^2 軌道秩序構造

と $3z^2-r^2$ 軌道秩序構造が競合していると考えたほうが自然である．ここで提案したいのが， $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ では図 4.18a に示すような $3z^2-r^2$ 軌道と y^2-z^2 軌道間の揺らぎ，および図 4.18b に示すような $3z^2-r^2$ 軌道と z^2-x^2 軌道間の揺らぎの2つが存在することで，局所的に軌道無秩序状態になっているということである．同様に考えると，秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ では図 4.19 に示すように $3y^2-r^2$ 軌道と x^2-y^2 軌道間の揺らぎしか存在しないと考えられる．そのため e_g 電子は c 軸方向に殆ど伝導できず，強磁性相関が発達しないものと説明できる．

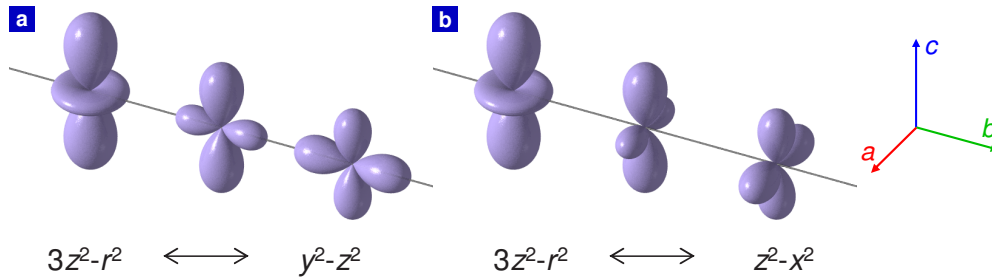


図 4.18 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の A タイプ反強磁性と C タイプ反強磁性の相境界における軌道揺らぎのモデル．a: $3z^2-r^2$ 軌道と y^2-z^2 軌道間の揺らぎ．b: $3z^2-r^2$ 軌道と z^2-x^2 軌道間の揺らぎ．それぞれの真ん中の模式図は軌道が混ざり合った状態を示している．

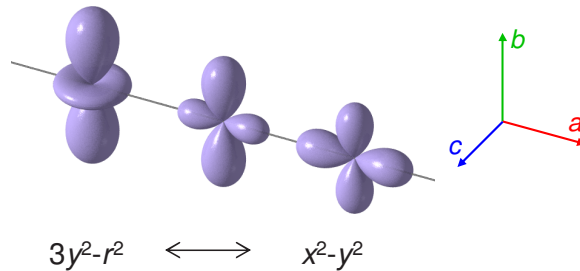


図 4.19 秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ の A タイプ反強磁性と C タイプ反強磁性の相境界における軌道揺らぎのモデル．真ん中の模式図は軌道が混ざり合った状態を示している．

4.6 本章のまとめ

本研究では，A サイト秩序型および無秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ を作製し，秩序型 Mn 酸化物におけるホールドープの効果調べた．まず無秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ では，Ca ドープ量 x の増大，すなわちホールドープ量 p の増大により強磁性（クラスターガラス）相からスピングラス相に変化し，秩序相は発現しなかった．一方，秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ では， x あるいは p の増大に伴い A タイプ反強磁性相から C タイプ反強磁性相に相転移しているような振る舞いを示した．この C タイプ反強磁性相では $3y^2-r^2$ 軌道秩序状態になっていると考えられる．高温に C タイプ反強磁性，低温に A タイプ反強磁性を持つと考えられる $x=0.24$ ($p=0.62$) では，外部静水圧により相制御することができた．

これらの結果は推論によるものが多く，今後，中性子散乱による磁気構造解析や低温 X 線構造解析，電子顕微鏡による軌道揺らぎを観測などが必要である．

第5章 本論文のまとめ

5.1 まとめ

5.1.1 $Y_{1/4}Sr_{3/4}CoO_{3-\delta}$ における A サイト秩序 無秩序効果

A サイト秩序型 (AO) $Y_{1/4}Sr_{3/4}CoO_{3-\delta}$ (YSCO) において観測される室温強磁性の発現メカニズム解明を目指し, A サイト秩序型および A サイト無秩序型 (AD) YSCO を作製し, 結晶構造と物性の比較研究を行った.

結晶構造

結晶構造に関しては以下のことがわかった. AO-YSCO は A サイトの規則配列を反映し, 酸素欠損量 δ の変化に対して安定な酸素欠損秩序 (OO) 構造を持つ. AD-YSCO は $\delta=0.5$ の近傍でのみ酸素欠損が秩序し, ブラウンミレライト型の OO 構造を持つが, δ がわずかに減少すると酸素欠損無秩序 (OD) 構造になる.

すなわち, A サイト秩序が特異な OO 構造を作り, AO/OO 構造は過剰酸素に対して安定である.

物性

物性については以下のことがわかった. AO, AD に関わらず, 酸素欠損が秩序すると弱強磁性が発現する. さらに AO-YSCO においては, 酸素定比組成に近い試料 ($\delta=0.34$) で弱強磁性相が安定化されることがわかった.

すなわち, 弱強磁性の発現には, A サイトの配列より酸素欠損の秩序が重要な役割を担っている.

5.1.2 秩序型 Mn 酸化物の高ドーブ域の物性

新規軌道秩序相および新規軌道物性の探索を目的に, A サイト秩序型 $NdBaMn_2O_6$ の Nd サイトを Ca で置換することにより, A サイト秩序型 Mn 酸化物の高ドーブ域の物性を調べた.

磁化や電気抵抗率の振る舞いから, A サイト秩序型 $Nd_{1-x}Ca_xBaMn_2O_6$ の高ホールドーブ域には A タイプ反強磁性相と C タイプ反強磁性相と考えられる相の 2 相が存在してい

ることがわかった．また， A タイプ反強磁性相では x^2-y^2 軌道秩序状態，高ドーブ側の C タイプ反強磁性的な相では $3y^2-r^2$ 軌道秩序状態になっていると考えられる．

この2相の相境界では，通常の A サイト無秩序型の $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の軌道秩序相境界において観測される磁気抵抗効果と同様の磁気抵抗効果を示さないものの，外部静水圧により C タイプ反強磁性相から A タイプ反強磁性相に相転移した．これは軌道揺らぎのパターンが， A サイト無秩序型の $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ と A サイト秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ で異なっているためと考えられる．

5.2 今後の課題

$\text{Y}_{1/4}\text{Sr}_{3/4}\text{CoO}_{3-\delta}$ においては，酸素欠損秩序が弱強磁性発現に重要な役割を果たしていることを明らかにした．弱強磁性の発現メカニズムとして，キャント反強磁性とフェリ磁性のモデルを提唱したが，精密な構造解析や物性測定によりそれらを明らかにしたい．放射光 X線などを用いることで，精密な酸素欠損構造を明らかにし，中性子散乱により基本的なスピン配列がわかれば，弱強磁性の発現メカニズムが明らかにできる．

A サイト秩序型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ において， C タイプ反強磁性と推定される電子相を発見した．私の把握している限りでは， A サイト秩序型 Mn 酸化物において C タイプ反強磁性相はこれまでに報告されていない．今後，中性子散乱により磁気構造を決定する必要があるが，本当に C タイプ反強磁性をとるならば，極めて新しい発見である．また，低温 X線構造解析や共鳴 X線による軌道秩序状態の決定や，電子顕微鏡を用いた実験により，軌道揺らぎを観測することも重要である．

参考文献

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- [2] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995).
- [3] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature* **426**, 55 (2003).
- [4] Y. Tomioka and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **66**, 104416 (2002).
- [5] D. Akahoshi, M. Uchida, Y. Tomioka, T. Arima, Y. Matsui, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 177203 (2003).
- [6] T. Nakajima and Y. Ueda, *J. Appl. Phys.* **98**, 046108 (2005).
- [7] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
- [8] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 87 (1959).
- [9] M. A. Señarís-Rodríguez and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **116**, 224 (1995).
- [10] M. A. Korotin, S. Yu. Ezhov, I. V. Solovyev, and V. I. Anisimov, *Phys. Rev. B* **54**, 5309 (1996).
- [11] K. Asai, A. Yoneda, O. Yokokura, J. M. Tranquada, G. Shirane, and K. Kohn, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 290 (1998).
- [12] M. A. Señarís-Rodríguez and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **118**, 323 (1995).
- [13] J. Wu and C. Leighton, *Phys. Rev. B* **67**, 174408 (2003).
- [14] M. Itoh, I. Natori, S. Kubota, and K. Motoya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 1486 (1994).
- [15] S. Yamaguchi, H. Taniguchi, H. Takagi, T. Arima, and Y. Tokura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 1885 (1995).
- [16] T. Saitoh, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda, and M. Takano, *Phys. Rev. B* **56**, 1290 (1997).

- [17] M. Kriener, C. Zobel, A. Reichl, J. Baier, M. Cwik, K. Berggold, H. Kierspel, O. Zabara, A. Freimuth, and T. Lorenz, *Phys. Rev. B* **69**, 094417 (2004).
- [18] 小玉修平, 修士論文, 上智大学, (2004)
- [19] E. O. Wollan and W. C. Koehler, *Phys. Rev. B* **100**, 545 (1955).
- [20] H. Kawano, R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4253 (1997).
- [21] A. A. Colville and S. Geller, *Acta. Crystallogr. Sect. B* **27**, 2311 (1971).
- [22] K. R. Poeppelmeier, M. Leonowicz, and J. M. Longo, *J. Solid State Chem.* **44**, 89 (1982).
- [23] T. Moriga, O. Usaka, T. Imamura, I. Nakabayashi, I. Matsubara, T. Kinouchi, S. Kikkawa, and F. Kanamaru, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **67**, 687 (1994).
- [24] J. P. Hodges, S. Short, J. D. Jorgensen, X. Xiong, B. Dabrowski, S. M. Mini, and C. W. Kimball, *J. Solid State Chem.* **151**, 190 (2000).
- [25] M. Harder and H. Müllerbuschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **464**, 169 (1980).
- [26] Y. Tsujimoto, C. Tassel, N. Hayashi, T. Watanabe, H. Kageyama, K. Yoshimura, M. Takano, M. Ceretti, C. Ritter, and W. Paulus, *Nature* **450**, 1062 (2007)
- [27] A. P. Ramirez, M. A. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt, and S. M. Shapiro, *Solid State Commun.* **115**, 217 (2000).
- [28] A. Collomb, D. Samaras, B. Bochu, and J. C. Joubert, *Phys. Status Solidi A* **41**, 459 (1977).
- [29] H. Shiraki, T. Saito, T. Yamada, M. Tsujimoto, M. Azuma, H. Kurata, S. Isoda, M. Takano, and Y. Shimakawa, *Phys. Rev. B* **76**, 140403(R) (2007).
- [30] Z. Zeng, M. Greenblatt, M. A. Subramanian, and M. Croft, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3164 (1999).
- [31] K. Takata, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, and Y. Shimakawa, *Phys. Rev. B* **76**, 024429 (2007).
- [32] F. Millange, V. Caignaert, B. Domengès, and B. Raveau, *Chem. Mater.* **10**, 1974 (1998).
- [33] T. Nakajima, H. Kageyama, and Y. Ueda, *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 913 (2002).
- [34] T. Nakajima, H. Kageyama, H. Yoshizawa, and Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 2843 (2002).

- [35] Y. Motome, N. Furukawa, and N. Nagaosa, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 167204 (2003).
- [36] T. Nakajima, H. Yoshizawa, and Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2283 (2004).
- [37] T. Arima, D. Akahoshi, K. Oikawa, T. Kamiyama, M. Uchida, Y. Matsui, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **66**, 140408(R) (2002).
- [38] A. J. Williams and J. P. Attfield, *Phys. Rev. B* **66**, 220405(R) (2002).
- [39] M. Uchida, D. Akahoshi, R. Kumai, Y. Tomioka, T. Arima, Y. Tokura, and Y. Matsui, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 2605 (2002).
- [40] H. Kageyama, T. Nakajima, M. Ichihara, Y. Ueda, H. Yoshizawa, and K. Ohoyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 241 (2003).
- [41] S. Ya. Istomin, J. Grins, G. Svensson, O. A. Drozhzhin, V. L. Kozhevnikov, E. V. Antipov, and J. P. Attfield, *Chem. Mater.* **15**, 4012 (2003).
- [42] R. L. Withers, M. James, and D. J. Goossens, *J. Solid State Chem.* **174**, 198 (2003).
- [43] W. Kobayashi, S. Ishiwata, I. Terasaki, M. Takano, I. Grigoraviciute, H. Yamauchi, and M. Karppinen, *Phys. Rev. B* **72**, 104408 (2005).
- [44] A. Maignan, S. Hébert, V. Caignaert, V. Pralong, and D. Pelloquin, *J. Solid State Chem.* **178**, 868 (2005).
- [45] 畠山良太, 修士論文, 上智大学, (2007)
- [46] D. Akahoshi, R. Hatakeyama, M. Nagao, T. Asaka, Y. Matsui, and H. Kuwahara, *Phys. Rev. B* **77**, 054404 (2008).
- [47] 藤井保彦 編, 実験物理学講座 5 構造解析 (丸善), p3 (2001)
- [48] X線回折ハンドブック (リガク株式会社)
- [49] 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), (2002)
- [50] F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum* **198**, 321 (2000).
- [51] 日本化学会, 実験化学講座 7 電気物性, 磁気物性 (丸善), (2004)
- [52] S. Ishiwata, W. Kobayashi, I. Terasaki, K. Kato, and M. Takata, *Phys. Rev. B* **75**, 220406(R) (2007).
- [53] W. Kobayashi, S. Yoshida, and I. Terasaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 103702 (2006).
- [54] A. Muñoz, C. de la Calle, J. A. Alonso, P. M. Botta, V. Pardo, D. Baldomir, and J. Rivas, *Phys. Rev. B* **78**, 054404 (2008).
- [55] A. A. Colville, *Acta. Crystallogr. Sect. B* **26**, 1469 (1970).

- [56] T. Takeda, Y. Yamaguchi, and H. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **33**, 970 (1972).
- [57] D. Akahoshi and Y. Ueda, *J. Solid State Chem.* **156**, 355 (2001).
- [58] M. Karppinen, H. Okamoto, H. Fjellvåg, T. Motohashi, and H. Yamauchi, *J. Solid State Chem.* **177**, 2122 (2004).
- [59] I. Dzyaloshinskii, *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241 (1958).
- [60] T. Moriya, *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960).
- [61] 永宮健夫, *磁性の理論* (吉岡書店), p69 (2002)
- [62] 佐藤智則, *修士論文*, 上智大学, (2007)
- [63] T. Kimura, Y. Tomioka, R. Kumai, Y. Okimoto, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3940 (1999).
- [64] H. Sakai, K. Ito, R. Kumai, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **76**, 155112 (2007).
- [65] R. Kajimoto, H. Yoshizawa, H. Kawano, H. Kuwahara, Y. Tokura, K. Ohoyama, and M. Ohashi, *Phys. Rev. B* **60**, 9506 (1999).
- [66] M. Nagao, T. Asaka, D. Akahoshi, R. Hatakeyama, T. Nagai, M. Saito, K. Watanabe, M. Tanaka, A. Yamazaki, T. Hara, K. Kimoto, H. Kuwahara, and Y. Matsui, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 492201 (2007).
- [67] H. Kuwahara, T. Okuda, Y. Tomioka, A. Asamitsu, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4316 (1999).

発表論文

- [1] S. Fukushima, T. Sato, D. Akahoshi, and H. Kuwahara: “Comparative study of ordered and disordered $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ”, J. Appl. Phys. **103**, 07F705 (2008).
- [2] M. Saito, K. Kimoto, T. Nagai, S. Fukushima, D. Akahoshi, H. Kuwahara, Y. Matsui, and K. Ishizuka: “Local crystal structure analysis with 10-pm accuracy using scanning transmission electron microscopy”, to be published in J. Electron Microsc.
- [3] R. Tasaki, S. Fukushima, M. Akaki, D. Akahoshi, and H. Kuwahara: “Cr-doping effect on the orbital fluctuation of heavily doped $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x=0.625$)”, to be published in J. Appl. Phys.
- [4] S. Fukushima, T. Sato, D. Akahoshi, and H. Kuwahara: “Order-disorder effect of A-site and oxygen-vacancy on magnetic and transport properties of $Y_{1/4}Sr_{3/4}CoO_{3-\delta}$ ”, submitted to J. Phys. Soc. Jpn.

学会発表

- [1] 佐藤智則, 福島瞬, 岩堀晋也, 赤星大介, 桑原英樹: “秩序型 $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-d}$ における格子欠損の精密制御と物性変化 (24aPS-42), 日本物理学会 2006 年秋季大会 (2006 年 9 月 千葉大学西千葉キャンパス)
- [2] 福島瞬, 佐藤智則, 赤星大介, 桑原英樹: “秩序型 $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ の酸素量および磁場による相制御 (P22), 特定領域 ”100 テスラ領域の強磁場スピン科学 ”第 3 回シンポジウム (2006 年 12 月 東京大学物性研究所)
- [3] 福島瞬, 佐藤智則, 赤星大介, 桑原英樹: “秩序型 $(Y_{1-x}Sr_x)_{1-y}CoO_{3-\delta}$ の Co 価数制御による物性変化 (19aPS-75), 日本物理学会 2007 年春季大会 (2007 年 3 月 鹿児島大学郡元キャンパス)
- [4] 佐藤智則, 福島瞬, 赤星大介, 桑原英樹: “秩序型 $(Y_{1-x}Sr_x)_{1-y}CoO_{3-\delta}$ における酸素欠損の秩序構造 (20aWG-5), 日本物理学会 2007 年春季大会 (2007 年 3 月 鹿児島大学郡元キャンパス)

- [5] S. Fukushima, T. Sato, D. Akahoshi, and H. Kuwahara: “ δ Dependence of Physical Properties of Ordered $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ”(1P24), 2007 CERC International Symposium (May 2007, Akihabara Convention Hall, Tokyo, Japan).
- [6] 福島瞬, 佐藤智則, 赤星大介, 桑原英樹: “秩序型 $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ における A サイトランダムネス効果 (22aWG-4), 日本物理学会 第 62 回年次大会 (2007 年 9 月 北海道大学札幌キャンパス)
- [7] S. Fukushima, T. Sato, D. Akahoshi, and H. Kuwahara: “Comparative Study of Ordered- and Disordered- $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ”(FR-14), 52nd Magnetism and Magnetic Materials Conference (MMM 2007) (November 2007, Tampa, Florida, USA).
- [8] 大原泰明, 久保田正人, 赤木暢, 中村文暁, 福島瞬, 赤星大介, 桑原英樹: “ $Nd_{0.33}Sr_{1.66}MnO_4$ の磁気構造 (26aYB-9), 日本物理学会 第 63 回年次大会 (2008 年 3 月 近畿大学本部 (東大阪) キャンパス)
- [9] 福島瞬, 宮内康広, 赤星大介, 桑原英樹: “多重臨界点近傍の秩序型 $NdBaMn_2O_6$ におけるホールドーブ効果 (20pPSA-5), 日本物理学会 2008 年秋季大会 (2008 年 9 月 岩手大学上田キャンパス)
- [10] 田先雷太, 福島瞬, 赤木暢, 山本啓太, 赤星大介, 桑原英樹: “ $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ 結晶の高ドーブ域における B-site 不純物置換効果 (21pQF-2), 日本物理学会 2008 年秋季大会 (2008 年 9 月 岩手大学上田キャンパス)
- [11] R. Tasaki, S. Fukushima, M. Akaki, D. Akahoshi, and H. Kuwahara: “Cr-doping Effect on the orbital fluctuation of heavily doped $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x \sim 0.625$)”(AP-06), 53rd Magnetism and Magnetic Materials Conference (MMM 2008) (November 2008, Austin, Texas, USA).
- [12] 福島瞬, 佐藤智則, 赤星大介, 板谷清司, 桑原英樹: “秩序型および無秩序型 $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ の酸素欠損構造と磁性 (28aTL-9), 日本物理学会 第 64 回年次大会 (2009 年 3 月 立教学院池袋キャンパス)
- [13] 久保田正人, 大原泰明, 小谷佳範, 小野寛太, 赤木暢, 中村文暁, 福島瞬, 赤星大介, 桑原英樹: “軟 X 線共鳴散乱を用いた強相関電子系遷移金属酸化物の電荷・軌道秩序研究” (28pTL-2), 日本物理学会 第 64 回年次大会 (2009 年 3 月 立教学院池袋キャンパス)

謝辞

本研究は桑原英樹教授と赤星大介講師の指導のもとに行いました。

桑原先生には学部4年次から合わせて3年間辛抱強くご指導いただき、心より感謝しております。物理学の知識、実験技術などに関することはもとより、社会人としての心構えなど多方面にわたってご指導してくださいました。何かと至らぬ点もあったと思いますが、辛抱強くご指導いただいたおかげで、自分を磨くことができました。

赤星先生にも3年間にわたり、ご指導いただきました。特に私は研究内容の関連性から赤星先生に直接ご指導いただくことが多く、先生の試料合成に関する知識や経験なしに本研究を進めることはできなかったと思います。またお忙しい中、投稿論文の添削に時間を割いていただき大変ご迷惑おかけいたしました。もちろん本修士論文の作成にあたっては、添削などで大変お世話になりました。ありがとうございました。

研究室の先輩である野田耕平さん、佐藤智則さん、赤木暢さん、畠山良太さん、中村文暁さんには大変お世話になりました。とくに佐藤さんには、ともに秩序型ペロブスカイトの研究を行っていたこともあり、実験についてはもとより、学会のアブストラクトやパワーポイントの添削などでお世話になりました。私が学部4年の12月に初めて学会発表した際には、夜遅くまでポスターの添削をしていただき、終電を逃してまで印刷を手伝ってくださいました。当時のことは今でも鮮明に覚えています。赤木さんにはインサートの作製について教えていただいたほか、物性測定において様々な指導・協力をいただきました。また赤木さんとは同じ会議で発表することが多くあり、独りで学会発表を乗り越えることは大変だったと思いますが、同じ研究室の先輩がいたことで乗り越えることができました。畠山さんには電極付けをはじめとして、電気抵抗率測定のテクニックを伝授していただきました。中村さんはメンテナンスに対する熱意が強く、良い環境で研究を続けてこられたのは中村さんが常日頃実験装置に気を配っていらっしゃったためであると思います。野田さんには半年間という短い期間でしたが、物性の基礎知識や実験装置の使い方、さらには一社会人としてのあり方など色々と教わったことを覚えています。また、野田さんの常に研究室のことに気を配り、率先して仕事をしていただいていた姿が印象的でした。研究室に配属されてからスムーズに研究生活に入れたのは野田さんのおかげです。

研究室の同輩の白石瑠里さん、菅家慎也さん、田先雷太君とは共に苦労し、喜びを分かち合いました。特に田先君は博士前期課程2年間の研究生活を共に過ごした仲間です。学部時代の研究室が異なることから、私とは違った知識を持っていて、同級生でありながら多くのことを学びました。なにより困難なことの多かったこの研究生活を彼なしでは乗り越えられなかったでしょう。一緒に夏の学校や学会に行ったことは思い出に残っています。

後輩の人見真旦君、戸澤純一郎君、江原瑞明君、井土ゆかりさん、宮内康宏君、中島健太郎君、中山隼吾君にもお世話になりました。彼らが実験装置の維持・管理を行って

くれていたことで研究がスムーズに進みました。また、彼ら自身の研究からヒントを得たことも多くあり、修士論文の作成にとっても役立ちました。

化学科の板谷清司教授には O_2 -Dr. HIP 装置の設置や運転についていろいろと手配していただきありがとうございました。東京大学物性研究所の上田寛教授、磯部正彦技官には酸素量制御のことについて有益な助言をいただき大変感謝しております。Augsburg 大学の Alois Loidl 教授、Dana Vieweg さんには MPMS での磁化測定および有益な議論をしていただき大変感謝しております。

鶴岡光義主任をはじめとする、クルップホールの皆さんには、装置作製の協力および指導をいただきありがとうございました。

上智大学の関根智幸教授、後藤貴行教授には、本論文をご審査いただき誠にありがとうございました。

最後に、学部・大学院での学生生活および研究生生活を支えて下さった家族や友人に心より感謝いたします。