

2008年度修士論文

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の高ドーピング域における
不純物置換効果

理工学研究科 物理学専攻

博士前期課程

物質科学研究室

B0776019 田先 雷太

目次

第1章	序論	1
1.1	諸言	1
第2章	研究背景	3
2.1	化学組成変化による物性制御	3
2.1.1	結晶構造 (ペロブスカイト型構造)	3
2.1.2	バンド幅制御	3
2.1.3	ホールドープ量制御	4
2.2	電子系の相互作用	5
2.2.1	結晶場中での d 電子軌道	5
2.2.2	2重交換相互作用	6
2.2.3	超交換相互作用	7
2.3	乱れの効果	9
2.3.1	相境界における乱れ	9
2.3.2	乱れの導入 (A サイト置換)	10
2.3.3	乱れの導入 (B サイト置換)	12
2.4	$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の基礎物性	14
2.5	本研究の目的	22
第3章	実験方法	23
3.1	単結晶作製	23
3.1.1	焼結棒の作製	23
3.1.2	単結晶育成	24
3.1.3	アニール	25
3.2	結晶性評価	25
3.2.1	粉末 X 線回折実験の原理及び測定	25
3.2.2	粉末 X 線 Rietveld 構造解析	26
3.3	物性測定	29
3.3.1	電気抵抗率測定	29
3.3.2	磁化測定	29
第4章	$x = 0.625$ における不純物置換効果	31
4.1	緒言	31
4.2	$x = 0.625$ における Cr 置換効果	32
4.2.1	Cr 置換 $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.125$) 結晶の作製	32

4.2.2	Cr 置換	$\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.05$)	32
4.2.3	Cr 置換	$\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$ ($0.05 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.125$)	34
4.2.4	$x = 0.625$ における Cr 置換効果のまとめ		39
4.3	$x = 0.625$ における Fe 置換効果		39
4.3.1	Fe 置換	$\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Fe}} \leq 0.10$) 結晶の作製	39
4.3.2	Fe 置換	$\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Fe}} \leq 0.10$)	40
4.4	本章のまとめ		43
4.4.1	$x = 0.625$ における不純物置換効果		43
4.4.2	乱れによる軌道のゆらぎの抑制 ($\text{Nd}_{0.35}\text{Sr}_{0.65}\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$)		45
4.4.3	$x = 0.625$ における不純物置換効果の磁気相図		47
第 5 章	$x = 0.55$ 近傍における不純物置換効果		49
5.1	緒言		49
5.2	$x = 0.55$ における Cr 置換効果		50
5.2.1	A 型反強磁性 $x = 0.55$ における基礎物性		50
5.2.2	$0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.10$ における結晶の作製		52
5.2.3	$0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.10$ における磁化と電気抵抗率の温度依存性		53
5.2.4	Cr 置換による A 型反強磁性相の変化		55
5.2.5	$x = 0.55$ における Cr 置換効果のまとめ		58
5.3	$x = 0.55$ における Fe 置換効果		59
5.3.1	$0 \leq y_{\text{Fe}} \leq 0.10$ における結晶の作製		59
5.3.2	$0 \leq y_{\text{Fe}} \leq 0.10$ における磁化と電気抵抗率の温度依存性		60
5.4	$x = 0.53$ における Cr 置換効果		62
5.4.1	$x = 0.55$ と $x = 0.53$ における基礎物性の比較		62
5.4.2	$0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.05$ における結晶の作製		63
5.4.3	$0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.05$ における磁化と電気抵抗率の温度依存性		64
5.4.4	Cr 置換による A 型反強磁性相の変化		65
5.4.5	$x = 0.53$ における Cr 置換効果のまとめ		67
5.5	$x = 0.50$ における Cr 置換効果		68
5.5.1	$0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.03$ における結晶の作製		68
5.5.2	$0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.03$ における磁化と電気抵抗率の温度依存性		69
5.6	本章のまとめ		69
第 6 章	本論文のまとめ		71
6.1	まとめ		71
6.2	今後の課題		73
参考文献			75
謝辞			78

第1章 序論

1.1 諸言

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

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

しかし、外場に対する巨大応答の一種である CMR 効果の起源については未だに全てが解明されたわけではない。だが、最近の実験結果から CMR 効果において”乱れ”が重要だということが解明されてきている。乱れを導入する方法としては、 A サイトを置換する方法と Mn サイトへ不純物を置換する方法の2つが主として用いられる。この Mn サイトへ不純物を置換する方法での実験結果は数多く報告されているが、それらの報告は基本的には大きな変化が予期されるハーフドープ域以下の強磁性金属相の近傍でのみで行われている。われわれの研究グループでは $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の高ドープ域において強磁性金属相から離れており、キャリア数が少ないにもかかわらず強磁性的相関が発達することを発見し、この強磁性相関の発現機構が軌道揺らぎであることが解明している [4-6]。そこで、この軌道揺らぎという興味深い現象に対し乱れを導入することで相場に対しより巨大な応答の実現が予期できる。このため本研究では、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶において高ドープ域の Mn サイトへ不純物を系統的に置換し、今まで注目されてこなかった高ドープ域における乱れの効果を詳細に調べることで、最終的に乱れを制御することによって実現する外場に対しての巨大応答の観測を目指した。

第2章 研究背景

2.1 化学組成変化による物性制御

2.1.1 結晶構造 (ペロブスカイト型構造)

ペロブスカイト型構造を持つ Mn 酸化物について説明する。ペロブスカイト型酸化物は、一般式 ABO_3 (A :陽イオン、 O :酸素陰イオン) で記述され、 A 、 B サイトを占有する元素の組み合わせによって、Mott 絶縁体、強誘電体、強磁性金属、など多様な状態を示す。図 2.1 に理想的な (単純立方晶) ペロブスカイト型構造を示す。立方体の各頂点の A サイトは希土類元素やアルカリ土類元素が占有し、体心の B サイトは $3d$ 、 $4d$ 遷移金属元素などが占有する。本研究では B サイトは Mn となっている。 BO_6 八面体は O^{2-} を共有して 3 次元的なネットワークを形成する。 A サイトのイオン半径が充分大きいとき、理想的な立方晶ペロブスカイト型構造をとる。この結晶構造を決定するパラメーターは、許容因子 (tolerance factor) f と呼ばれ、以下のように定義される。

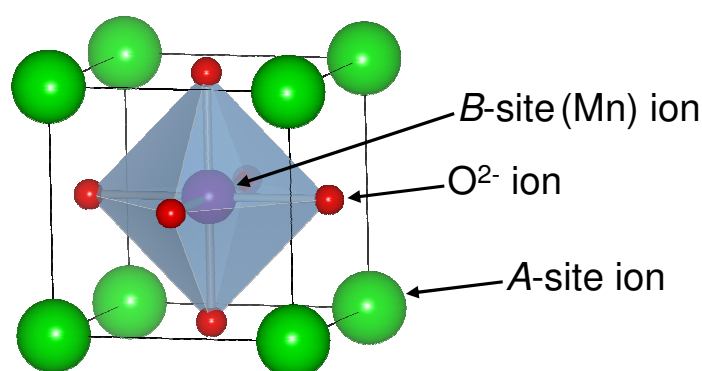


図 2.1: 単純ペロブスカイト型構造 (立方晶 $Pm\bar{3}m$)。

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

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

2.1.2 バンド幅制御

伝導電子のバンド幅は、酸素 p 軌道を介した d 軌道間のトランスファー積分 t によって決まり、このトランスファー積分 t は許容因子 f に依存する。結晶の歪みがない立方晶ペロブスカイト型構造では $B-O-B$ のなす角 α は 180° であり、 f は最大値である 1.0 となる。しかし、 f の値が小さくなるにしたがって結晶格子が歪んでいく。 $0.96 < f < 1$ では

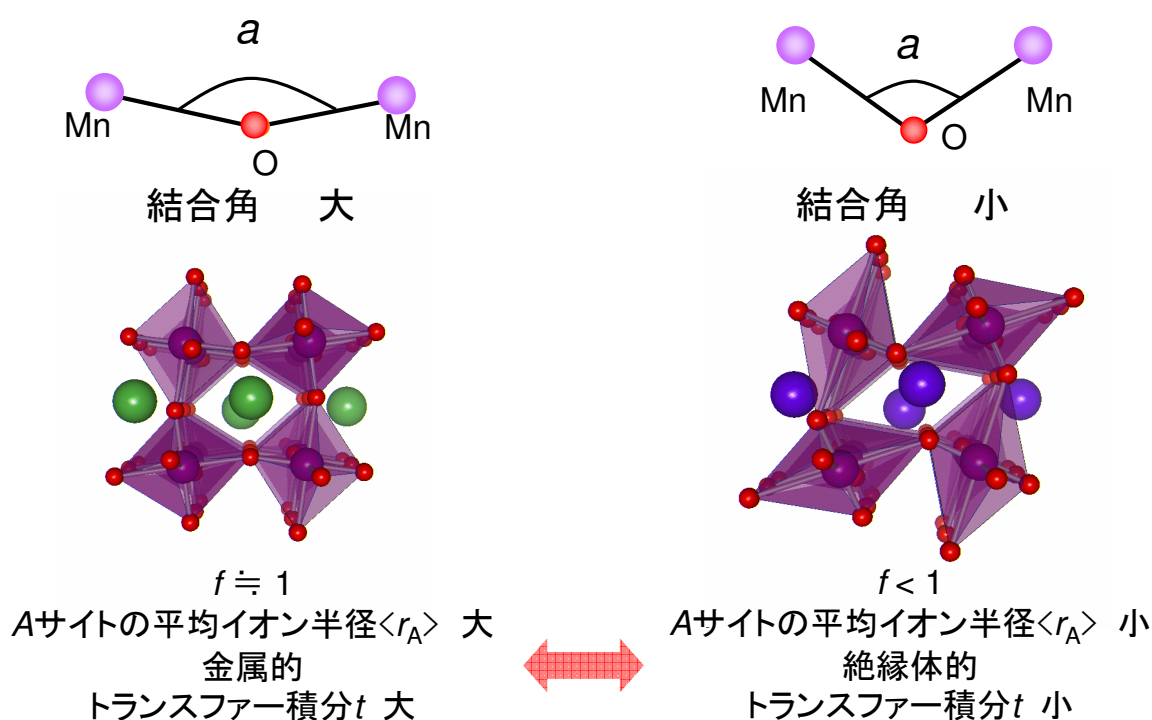


図 2.2: 異なる A サイト平均イオン半径を持つ元素による構造・物性変化の概念図

菱面体晶構造をとり、 $f < 0.96$ では斜方晶構造をとる。結晶格子の歪みが大きくなるにしたがって B-O-B の結合角は 180° から減少し、その結果としてトランスファー積分 t も小さくなるため B サイトの電子が隣のサイトへ飛び移る確率も減少する。図 2.2 に、異なる A サイト平均イオン半径を持つ元素による構造・物性変化の概念図を示す。結合角は A サイトイオンをイオン半径の異なるイオンで置換することによって制御することが可能である [7]。このため図 2.2 のように、A サイトイオンのイオン半径を変化させることで、結合角とトランスファー積分の制御が可能になるため、バンド幅の制御が可能となる。

2.1.3 ホールドーピング制御

ペロブスカイト型 Mn 酸化物の母物質 $AMnO_3$ においては、A サイトイオンが 3 価の希土類元素 RE^{3+} だとすると B サイトである Mn イオンの価数は 3 価となり、各 Mn サイトの e_g 軌道に電子が一つ存在する。このとき、これらの電子はオンサイトのクーロン反発力のため局在化し、反強磁性 Mott 絶縁体となる。ここで、A サイトの希土類元素 RE^{3+} をアルカリ土類元素 AE^{2+} で x だけ置換すると、Mn イオンの平均価数が $3+x$ になる。これは、 e_g 軌道にホールをドーピングしたことに相当する [8]。ホールドーピング量の少ないとき、図 2.3(b) のように 2 重交換相互作用が働き、局所的な強磁性状態となる。さらにホールドーピングを進めると、2 重交換相互作用が結晶全体に働き、強磁性金属状態を示す (図 2.3(c))。これよりホールドーピングを進めると、伝導電子 (e_g 電子) の数は減少し、2 重交換相互作用よ

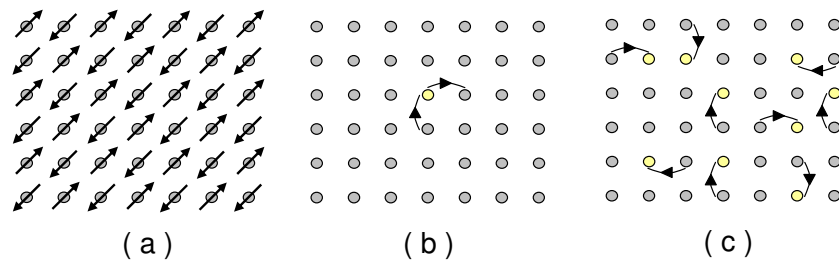


図 2.3: ホールドーピング量制御による Mott 絶縁体転移

(a): 同じ格子点に 2 個の電子 (上下) スピンが来た場合の Coulomb 斥力がサイト間のホッピングエネルギーよりも充分大きいとき、電子は局在化して反強磁性 Mott 絶縁体となる

(b): ホールドーピングによって隙間ができると電子はかろうじて動けるようになる

(c): さらにホールドーピングが進むとバンド理論でよく記述される通常の金属となる

りも t_{2g} 電子の超交換相互作用が優位に働く結果、反強磁性絶縁体相が現れる。

2.2 電子系の相互作用

2.2.1 結晶場中での d 電子軌道

ペロブスカイト型 Mn 酸化物では、Mn イオンの $3d$ 軌道電子が電気伝導及び磁性において重要な役割を担っている。図 2.4 は Mn イオンの $3d$ 軌道の一般的な状態を示したものである。通常、 $\text{Mn}^{3+}(3d^4)$ イオンの $3d$ 軌道は 5 重に縮退している。しかし、Mn イオンの周りにある酸素イオンから立方対称のポテンシャル (結晶場) の影響を受けるため酸素イオン方向に伸びる電子軌道を持つ 2 重に縮退した e_g 軌道 ($x^2 - y^2$, $3z^2 - r^2$) と酸素イオンを避ける方向に伸びる電子軌道を持つ 3 重に縮退した t_{2g} 軌道 (xy , yz , zx) に縮退が解ける。このとき結晶場分裂 ($\sim 1\text{eV}$) よりもフント結合 ($\sim 2\text{eV}$) の方が大きいためエネルギーの高い e_g 軌道のスピンの向きもそろい、高スピン状態 ($S = 2$) となる。 t_{2g} 軌道の 3 つの電子は酸素の $2p$ 軌道との混成が小さいため局在スピン ($S = 3/2$) となるのに対して、 e_g 軌道にある電子は酸素の $2p$ 軌道と混成することで電気伝導を担う [9–11]。

また、 MnO_6 八面体が正八面体の場合 e_g 軌道は 2 重に縮退しているが、奇数個 (今の場合 1 個) の電子が入る場合はヤーン・テラー効果により縮退が解け、電子の占有エネルギーが低くなる。このヤーン・テラー効果とは、対称性の高い分子が自発的に歪むことで対称性を崩し、エネルギーを低くする効果のことである。この効果により、図 2.4 に示したように結晶が歪むことで $3z^2 - r^2$ が感じる酸素イオンのクーロン反発力は $x^2 - y^2$ が感じるものより弱くなりエネルギーが低くなる。

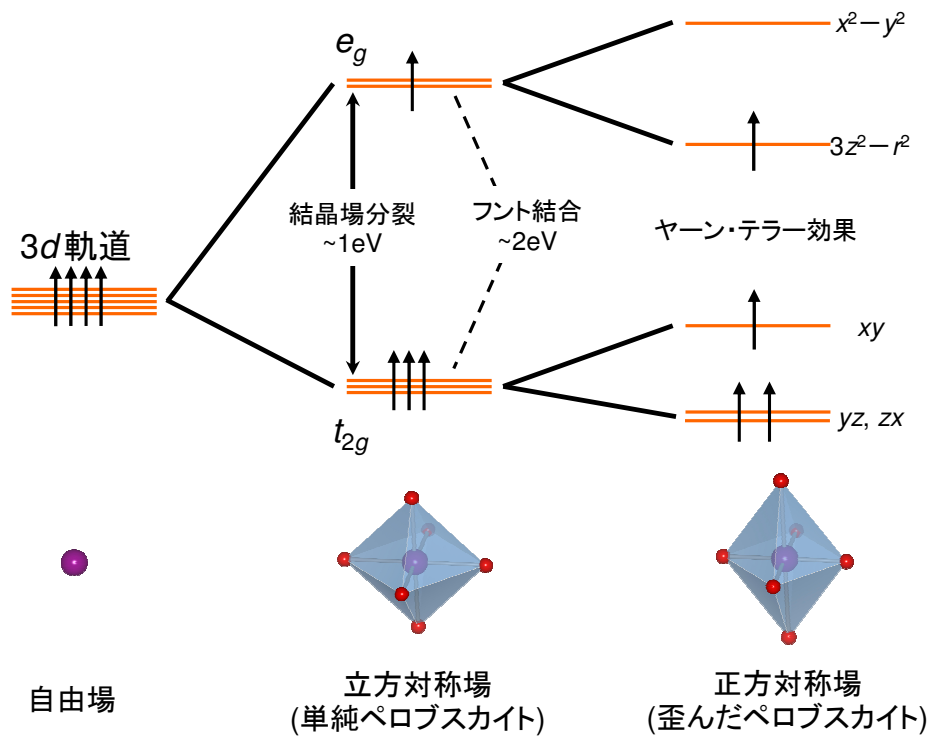


図 2.4: $\text{Mn}^{3+}(3d^4)$ の $3d$ 軌道の電子状態の概略図

2.2.2 2重交換相互作用

ペロブスカイト型 Mn 酸化物では、 d 電子のうち電気伝導を担う e_g 軌道の電子が一方の Mn 原子から他方の Mn 原子へ移動するかは、全体のスピン状態がとるエネルギーとの兼ね合いで決定される。図 2.5 に、ランダムなスピンの向きを持つ電子の飛び移りの模式図を示す。フント結合により各 Mn 原子上でスピンの揃った方が得をするので、 e_g 電子は運動エネルギーの利得を稼ぐため局在スピンを一方向にそろえながら動き周り、結果的に左右の Mn 原子間に強磁性相互作用が働く。この相互作用を 2重交換相互作用と呼ぶ [12]。この 2重交換相互作用によりペロブスカイト Mn 酸化物に現れる強磁性金属相は温度や磁場に対して敏感に反応する。その典型的な例が巨大磁気抵抗効果である。

その様子を図 2.6 に示す。 $x = 0$ のときは、Mn イオンはすべて 3 価であり、 e_g 電子は局在し、サイト内の e_g 、 t_{2g} スピンのペアはサイト間で反強磁性的に結合している (図 2.6(a))。 $0 < x$ かつ $T \ll T_C$ では隣接した t_{2g} の向きが揃っており、電子は動きやすい (図 2.6(b))。

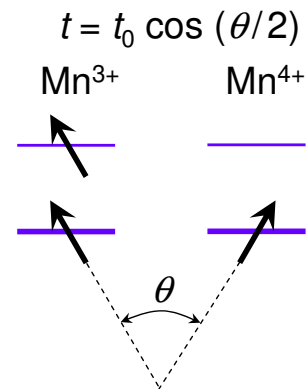


図 2.5: ランダムなスピンの向きを持つ電子の飛び移りの模式図

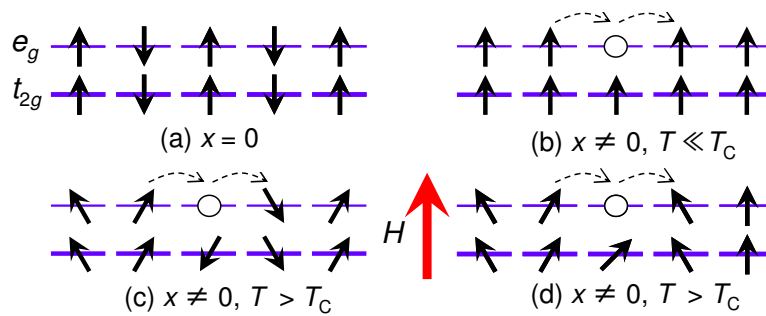


図 2.6: 2重交換相互作用の概念図

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

$0 < x$ かつ $T \geq T_C$ では、隣接サイト t_{2g} スピンの向きが揃っていないため、スピン散乱が大きくなり電子は動きにくくなる (図 2.6(c))。ここで磁場を印加すると、磁場がスピンの向きを揃える結果として、スピン散乱が減少し、電子は動き回りやすくなる (図 2.6(d))。このときの電気抵抗率の減少が負の磁気抵抗効果として観測される。

2.2.3 超交換相互作用

超交換相互作用とは、酸素などの陰イオンの p 電子軌道との混成を媒介することで、遷移金属イオンの局在スピン間に働く磁気的な相互作用である [13–16]。

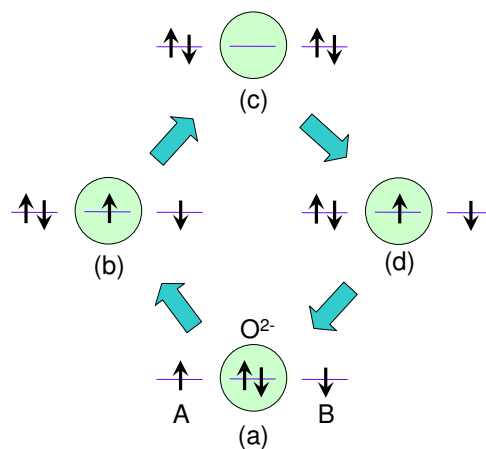


図 2.7: 単一バンドを持つ磁性原子にはさまれた酸素イオンを介して磁性原子間に働く超交換相互作用の概念図

まず、図 2.7 のように単純なモデルとして、単一軌道を持つ原子 A、B とそれに挟まれた O^{2-} を考える (2.7(a))。始状態として A 軌道に up-spin が入り、B 軌道に down-spin が入るとする。摂動状態を考えると、閉殻構造を持つ O^{2-} から電子が左側の原子 A へ仮想的に移動 (パウリの排他律により O^{2-} の down-spin が A 軌道へ入る) することが可能である (2.7(b))。さらに高次の摂動状態を考慮に入れると、 O^{2-} 上に残った up-spin 電子が右側の原子 B に移行する (2.7(c)) ことが可能であり、その結果左右の原子間に反強磁性相互作用が働く (2.7(d))。仮に始状態で両側の原子のスピンの平行であるならば、(a) から (d) までの過程はパウリの排他律に阻まれ不可能になる。以上から単一バンドの場合では超交換相互作用によって A、B 原子のスピンの間に反強磁性的な相互作用が働く。

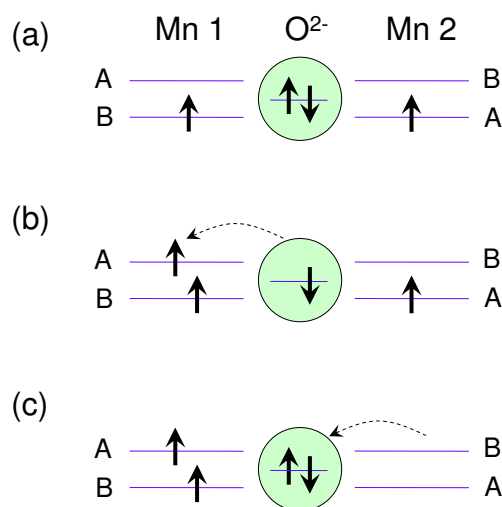


図 2.8: 多バンドを持つ磁性原子に囲まれた酸素イオンを介して磁性原子間に働く超交換相互作用の概念図

次に軌道が縮退している (1 個の原子が複数の軌道を持つ) モデルを考える。ここでは、縮退した軌道を持つ Mn 原子 1、2 とその間に挟まれた酸素イオンを考える (図 2.8)。始状態として、Mn1 は A 軌道 (上側) が空で B 軌道 (下側) に up-spin を一つ持ち、Mn2 は B 軌道 (上側) が空で A 軌道 (下側) に up-spin を一つ持った、反強的な軌道秩序を形成していると仮定する (図 2.8(a))。 O^{2-} から電子が左側の Mn1 へ仮想的に移動するとき、フント則により O^{2-} の up-spin が左側の Mn1 の A 軌道へ飛び移る (図 2.8(b))。すると、今度は右側の Mn2 の up-spin が O^{2-} 軌道に飛び移り、結果的に左右の Mn1、Mn2 のスピンの間に強磁性的相互作用が働く (図 2.8(c))。

以上から、 O^{2-} をはさむ原子が縮退軌道を持ち $B-O-B$ の結合角が 180° に近い場合では、超交換相互作用によって遷移金属イオンのスピンの間に強磁性的な相互作用が働く。

2.3 乱れの効果

2.3.1 相境界における乱れ

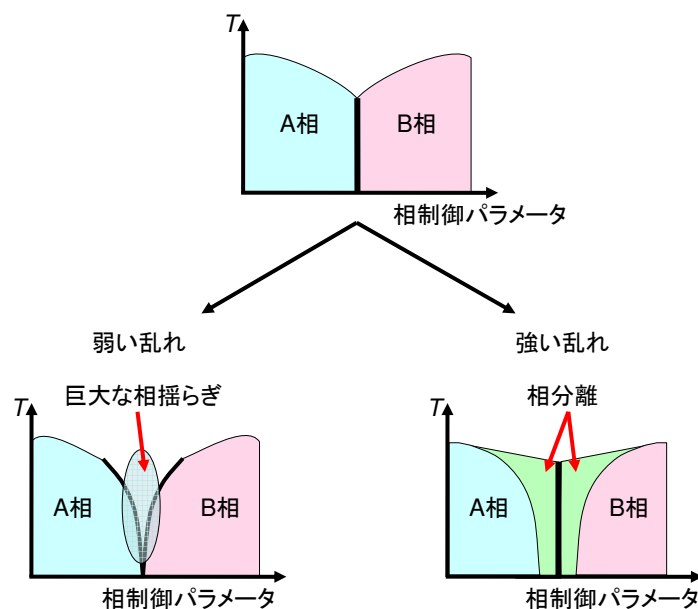


図 2.9: 乱れの導入の模式図

相境界における2重臨界点もしくは、多重臨界点において乱れを導入することで、興味深い現象を引き起こすことが知られている。また、乱れはCMRやそれに関係する現象において重要な役目をしている。乱れを導入する方法としては、 A サイトや B サイトの一部を異なる元素で置き換える方法がある。図2.9は、実際に2重臨界点に乱れを導入することによる効果を模式図で説明したものである。弱い乱れを導入すると、図2.9のように巨大な相揺らぎが起こるが、強い乱れを導入すると相分離が起こる。以上の効果を、 A サイトや B サイトを置換し乱れを導入したそれぞれの場合について説明する。

2.3.2 乱れの導入 (A サイト置換)

乱れを導入する方法の1つとして A サイト置換がある。2.1.2で A サイトの平均イオン半径の大小で斜方晶歪みを制御することでバンド幅を制御できることを説明したが、この時に起こる乱れの効果について考える [17–19]。 A サイト置換によって A サイトにイオン半径の異なる A' と A'' イオンの2種類のイオンがある一定の割合で固溶していると仮定する。この時、これらの A' と A'' イオンは、空間的にランダムに A サイトを占有していることになる。実際に結晶の中でおきていることをミクロスコピックに考えてみると、Mn イオンのおかれた環境、つまり周囲の A' 、 A'' イオンの配置の仕方によって、様々な要素がサイトごとに若干異なってくるのが容易に想像できる。しかもそれらの乱雑さ具合は、 A' と A'' イオンの組み合わせによって左右される。よって、単に A サイトの平均イオン半径の制御といえども異なるイオン A' と A'' を混ぜている場合には話は単純ではなく、イオン半径の平均値 $\langle r_A \rangle$ だけでは反映できないランダムネスの影響があることが想像できる。このため、乱雑さの度合いとして、イオン半径の平均値からのずれの2乗で定義される分散値を導入し、以下の式で表す。

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

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

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

図 2.10 に $RE_{0.55}AE_{0.45}MnO_3$ 結晶において A サイトの平均イオン半径 (バンド幅) と分散値をパラメータとする電子相図を示す [20]。乱れが大きい $Gd_{0.55}(Ca_{1-y}Sr_y)_{0.45}MnO_3$ 結晶の場合 (図 2.10 中段の青いライン)、一電子バンド幅の広がり (Sr^{2+} の増加) と共に、基底状態は反強磁性電荷・軌道整列絶縁体 (CO/OOAFI) 相からスピングラス (SG) 相へと変化する。このとき図 2.10 上段から明らかなように反強磁性電荷・軌道整列絶縁体 (CO/OOAFI) 相と強磁性金属 (FM) 相はスピングラス (SG) 相に阻まれ、相境界 (二重臨界点) を形成できない。

一方、乱れの少ない $Pr_{0.55}(Ca_{1-y}Sr_y)_{0.45}MnO_3$ 結晶の場合 (図 2.10 中段の赤いライン)、一電子バンド幅の広がり (Sr^{2+} の増加) と共に、基底状態は反強磁性電荷・軌道整列絶縁体 (CO/OOAFI) 相から強磁性金属 (FM) 相へと変化する。このとき、電子相は相境界 (二重臨界点) を形成することができる。

図 2.10 において反強磁性電荷・軌道整列絶縁体 (CO/OOAFI) 相は乱れの小さい領域に限られ、乱れに対して敏感である。また、二重臨界点の形成にはホールドーピング量、バンド幅、乱れの全てのパラメータが関与している。

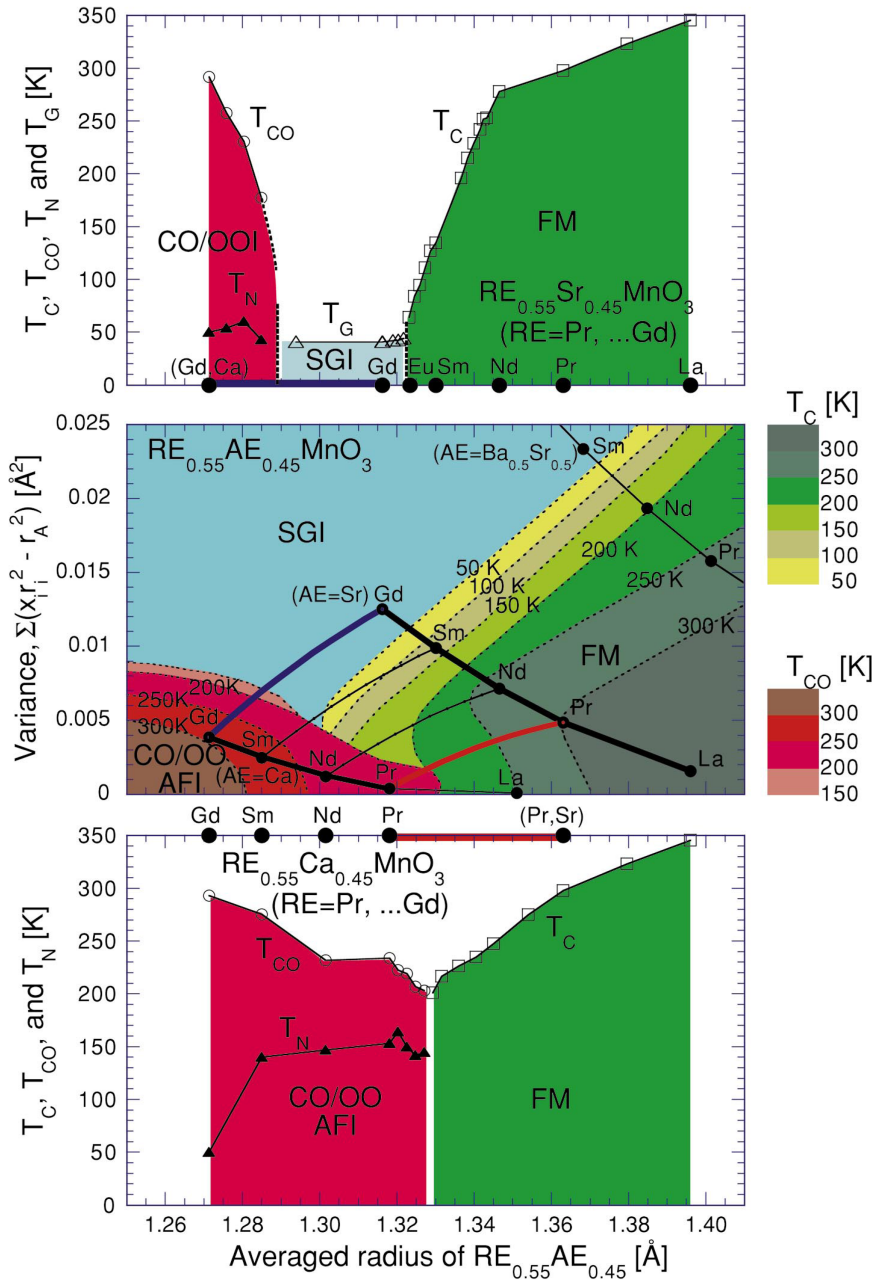


図 2.10: 分散値、平均イオン半径をパラメータとする $RE_{0.55}AE_{0.45}MnO_3$ ($RE=La,Pr,Nd,Sm, Eu, Gd$, $AE=Ca, Sr, Ba_{0.5}Sr_{0.5}$) 結晶の電子相図 [20]

CO/OO:電荷・軌道整列相、AFI:反強磁性絶縁体相、SGI:スピングラス絶縁体相、FM:強磁性金属相

T_C :強磁性転移温度、 T_{CO} :電荷・軌道整列転移温度、 T_N :反強磁性転移温度、 T_G :スピングラス転移温度

2.3.3 乱れの導入 (B サイト置換)

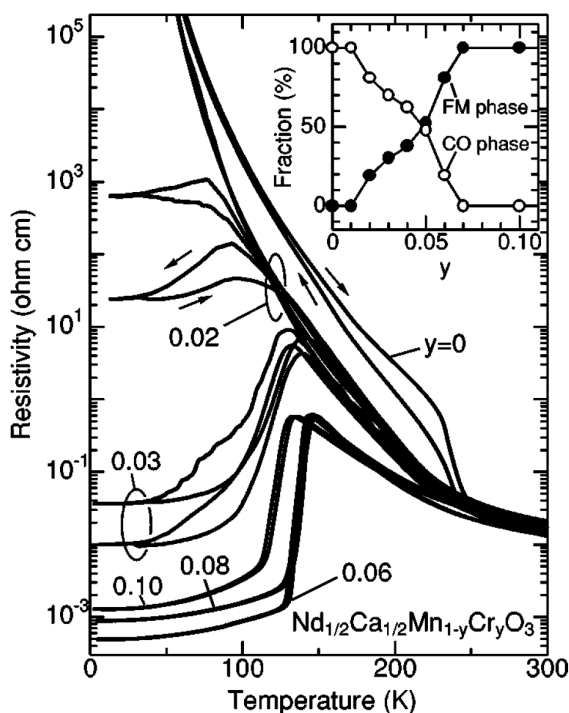


図 2.11: $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ の $y = 0 \sim 0.10$ の電気抵抗の温度依存性 [27]
 挿入図は、30K における粉末 X 線回折のプロファイルを Rietveld 解析することによって求めた電荷・軌道整列絶縁体相と強磁性金属相の質量分率の Cr 濃度 (y) 依存性

乱れを導入する代表的なもう 1 つの方法として、ペロブスカイト型 Mn 酸化物において B サイトである Mn へ他の遷移金属酸化物を不純物として置換する B サイト置換がある。不純物として既に Fe [21], Co [22], Ru [23] などが報告されているが、特に知られているのが Mn を Cr で置換した例である [24–28]。Cr の場合は、ペロブスカイト型構造中では 3 価のイオンが安定となるので、 $\text{Cr}^{3+}(t_{2g}^3 e_g^0)$ として存在し、 Mn^{4+} と同じ電子構造になっていると考えられる。このとき e_g 軌道上には電子が存在しないため、Cr 置換されたサイトは凍結した軌道欠損のランダム場として働くことが予想される。電荷・軌道整列絶縁体相である $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 結晶に対して、Mn サイトへ Cr による不純物置換を系統的に行った結果について説明する [26, 27]。 $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y=0$) の電荷・軌道整列絶縁体相は非常に安定であり、基底状態では約 200kOe の強磁場を印加しないと強磁性金属相へと転移しない。しかし、わずか 7% 程度の Mn サイトを Cr で置換してやることにより、試料の全域で電荷・軌道整列が融解し、強磁性金属相が出現する。図 2.11 に $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ の $y = 0 \sim 0.10$ の電気抵抗の温度依存性を示す [27]。 $y = 0$ の試料では、抵抗率は測定した全温度領域で絶縁体的な温度依存性を示すが、約 240K 付近に抵抗率の急激な上昇が見られる。この変化は電荷・軌道整列転移 ($T_{\text{CO}} \approx 240\text{K}$) に起因するものである。一方、Cr を 10% ドープした $y=0.10$ の試料では、 $T_{\text{C}} \approx 120\text{K}$ で強磁性金

属相への転移が見られ、 T_C 近傍で抵抗率が2桁以上もの大きな減少を示す。また、この試料の T_C 近傍で磁場を印加することによって、典型的な CMR 効果が観測される。図 2.11 の挿入図は、30K における粉末 X 線回折のプロファイルを Rietveld 解析することによって、それぞれの試料における電荷・軌道整列絶縁体相と強磁性金属相の質量分率を求め、その分率の Cr 濃度 (y) 依存性を示したものである。例えば $y=0.02$ の試料では、強磁性金属相の分率は約 19%、 $y=0.04$ の試料では約 38% と見積もれる。この結果から、不純物置換効果による電荷・軌道整列絶縁体相から強磁性金属相への転移は 2 相混合状態を経由するといえる。

このように、 B サイトにある Mn を数 % 不純物で置換することで乱れの強弱を制御でき、巨大な相揺らぎや相分離による 2 相混合状態を引き起こすことができる。

2.4 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の基礎物性

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

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

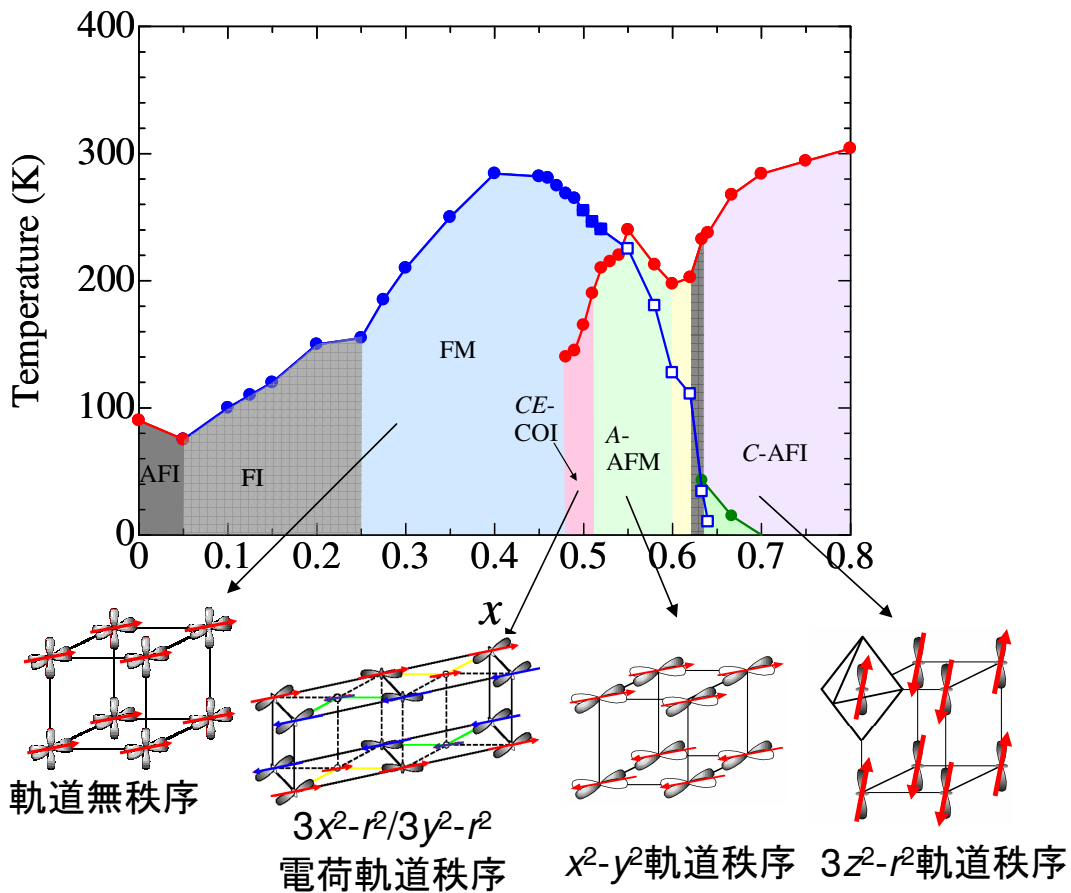


図 2.12: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の電子相図 [30]

AFI:反強磁性絶縁体、FI:強磁性絶縁体、FM:強磁性金属、CE-COI:CE タイプ反強磁性電荷・軌道整列絶縁体、A-AFM:A タイプ反強磁性金属、C-AFI:C タイプ反強磁性絶縁体を表す

図 2.12 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶のホールドーブ量 x に対する相図、およびスピン・軌道秩序の模式図を示す [30]。ホールドーブ量に対する各相転移温度は電気抵抗率測定および磁化測定によって求められている。本節では、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶における基礎物性を、低ドーブ域から順を追って説明していく。

A型反強磁性絶縁体相 ($0 \leq x \leq 0.05$)

ホールドープ量が $0 \leq x \leq 0.05$ の範囲では、A型反強磁性絶縁体相が基底状態である。図2.13に示すように、 e_g 電子の軌道秩序構造は $3x^2 - r^2$ 軌道と $3y^2 - r^2$ 軌道が風車のように ab 面内で交互に結合している (軌道が反強的に結合している)。 e_g 軌道が伸びている ab 面内では e_g 軌道間の超交換相互作用により、スピンの強磁性的相互作用が働き、 e_g 軌道が伸びていない c 軸方向では t_{2g} 軌道間の超交換相互作用により反強磁性的にスピンの整列する。したがってこの磁気構造は、スピンの強磁性的に揃い、その強磁性面が c 軸方向に反強磁性的に積層しており、このような磁気構造を A型反強磁性相と呼ぶ。

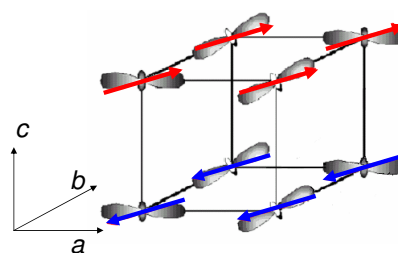


図 2.13: Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ ($0 \leq x \leq 0.05$) 結晶のスピンの軌道秩序構造

強磁性絶縁体領域 ($0.05 \leq x \leq 0.25$)

$0.05 \leq x \leq 0.25$ では強磁性絶縁体相が基底状態となっている。この領域は反強磁性モット絶縁体と強磁性体との中間のホールドープ領域に位置しており、La_{1-x}Sr_xMnO₃ 結晶に関する報告 [29] にあるように、長距離軌道秩序として $[\frac{1}{\sqrt{2}}(3z^2 - r^2) \pm (x^2 - y^2)]$ の可能性が示唆されたが、La_{1-x}Sr_xMnO₃ 結晶のように軌道秩序に伴う格子変化や正の磁気抵抗効果が観測されないことから、長距離秩序の $[\frac{1}{\sqrt{2}}(3z^2 - r^2) \pm (x^2 - y^2)]$ とは異なるメカニズムによって強磁性絶縁体相が発現することが考えられている [30]。

強磁性金属相 ($0.25 \leq x \leq 0.48$)

$0.25 \leq x \leq 0.48$ では2重交換相互作用による強磁性金属相が基底状態である。このとき e_g 電子の軌道は3次元等方的液体状態 (軌道無秩序状態) にある。この領域において、2重交換相互作用に基づく磁気抵抗効果が強磁性転移温度付近で観測されている [31]。また、強磁性転移温度直上での電気抵抗率の増大と短距離電荷・軌道秩序に起因する散漫散乱がX線回折実験によって観測されていることから [32]、ここで観測される磁気抵抗には短距離電荷・軌道秩序が大きく関与している。

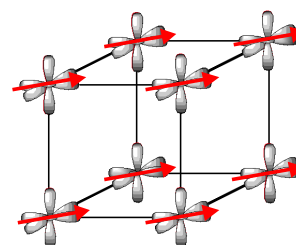


図 2.14: Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ ($0.25 \leq x \leq 0.48$) 結晶のスピンの強磁性・軌道無秩序状態

CE型反強磁性電荷・軌道整列絶縁体相 ($0.48 \leq x \leq 0.52$)

$0.48 \leq x \leq 0.52$ では、CE型反強磁性電荷・軌道整列絶縁体相が基底状態である。

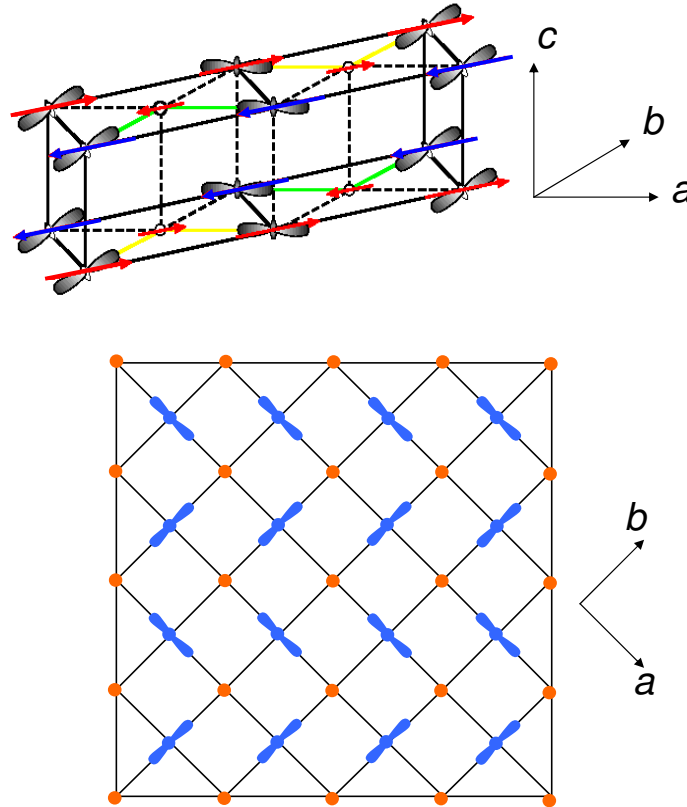


図 2.15: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.50$) 結晶の電荷・軌道・スピン秩序 (CE型)
上段の図の矢印はスピンを表す

図 2.15 に結晶の電荷・軌道・スピン秩序構造を示す。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶のように 1 電子バンド幅が比較的狭い系において、電子がちょうど Mn の 2 サイトに 1 個存在するような整合的なキャリア濃度の場合、伝導電子間には同じサイト上だけではなくサイト間のクローン反発力が働き、低温で伝導電子がお互いに避けあうように局在し、 Mn^{3+} (e_g 電子 1 個) と Mn^{4+} (e_g 電子なし) が周期的に整列する。この周期的な整列は、 Mn^{3+} (e_g 電子 1 個) と Mn^{4+} (e_g 電子なし) が、 ab 面内でチェッカーボード上に整列し、 $3x^2 - r^2/3y^2 - r^2$ 軌道ストライプが交互に出現するような形である。スピンは図 2.15 の上図のように軌道のジグザグのラインに沿って強磁性的に結合し、ジグザグの強磁性鎖同士のスピン結合は反強磁性的に結合する。このような磁気構造を CE 型反強磁性磁気構造と呼ぶ [33]。この ab 面内の電荷 (軌道) の配列は c 軸方向に同じ位相で積層し、スピンの向きだけが逆転している。

実際の基礎物性として、図 2.16 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.50$) 結晶の磁化 (上)、格子定数 (中)、電気抵抗率 (下) の温度依存性を示す [34]。図 2.16 の磁化 (上)、電気抵抗率 (下) の温度依存性から $T_C=256\text{K}$ 以下で 2 重交換相互作用に起因する強磁性相が出現するが、 $T_{CO}=150\text{K}$ 付近で CE 型反強磁性電荷・軌道整列絶縁体相転移が起こるため、電気抵抗率が 3 桁以上増加し、同時に強磁性的磁化が消失し反強磁性磁気秩序が現れることがわかる。

また、図 2.16 の格子定数 (中) の温度依存性から、 CE 型反強磁性電荷・軌道整列絶縁体相転移は格子定数の不連続な飛び (1% 程度) を伴う 1 次の相転移であることがわかる。この CE 型反強磁性電荷・軌道整列絶縁体相は磁場によって壊すことが出来る。

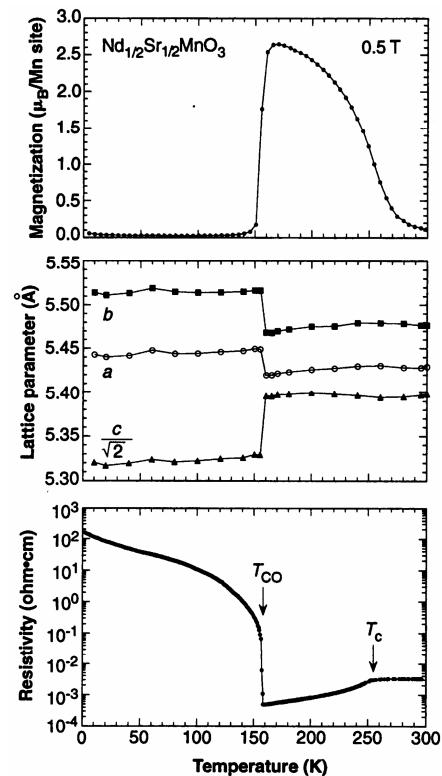


図 2.16: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.50$) 結晶の磁化 (上)、格子定数 (中)、電気抵抗率 (下) の温度依存性 [34]

図 2.17 に、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.50$) 結晶の磁場印加時の電気抵抗率の温度依存性を示す [35]。この図より、電気抵抗率の温度依存性において電気抵抗率の急激な増加点、すなわち CE 型反強磁性電荷・軌道整列絶縁体相への転移温度は、外部磁場の印加により徐々に低温へシフトしていき、70kOe の磁場の印加により CE 型反強磁性電荷・軌道整列絶縁体相は完全に消滅し、全温度領域で強磁性金属相が現れる。よって、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.50$) 結晶における CE 型反強磁性電荷・軌道整列絶縁体相は、電気抵抗においては 70kOe の磁場を印加することで壊せ、その結果として磁場印加による巨大応答が観測できることがわかる。

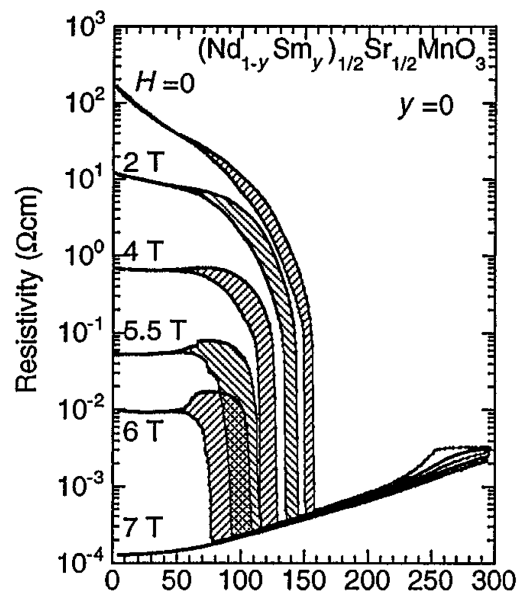


図 2.17: $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($y=0$) 結晶の磁場印加時の電気抵抗率の温度依存性 [35]

A型反強磁性金属相 ($0.52 \leq x \lesssim 0.625$)

$0.52 \leq x \lesssim 0.625$ では A 型反強磁性構造が基底状態である。図 2.18 に示すように、 $x^2 - y^2$ 軌道秩序相は 2 次元 (ab 面) 内でスピンの強磁性的に整列し、強磁性面が面間方向 (c 軸方向) に反強磁性的に結合しながら積層している。 $x^2 - y^2$ 軌道が ab 面内に広がっていることと、サイト間で強磁性的に結合していることにより e_g 伝導電子はホッピングでき、 ab 面内で擬 2 次元的な金属的挙動を示す。また、 ab 面内に垂直な c 軸方向には軌道の広がりが少ないため、磁気的には反強磁性的に結合していることにより 2 重交換相互作用によるホッピングが抑制される結果、絶縁体的な挙動を示す。

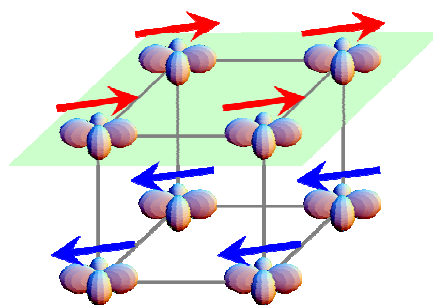


図 2.18: A 型反強磁性 $x^2 - y^2$ 型スピン・軌道秩序の概念図

実際の基礎物性として、図 2.19 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.55$) 結晶の磁化 (上)、格子定数 (中)、電気抵抗率 (下) の温度依存性を示す [36]。磁化の温度依存性にはスピン構造に起因する異方性が確認されている。また、電気抵抗率の温度依存性からも $x^2 - y^2$ 軌道が面内に伸びている ab 面内で金属的であり、 ab 面間 (c 軸方向) で絶縁体的になるという異方性が確認できる。そして、格子定数の温度依存性からは室温においては a 軸と b 軸の長さが等しく c 軸に伸びた正方晶となっており、反強磁性転移温度以下では ab 面が広がって c 軸方向が縮むことによって斜方晶となる。

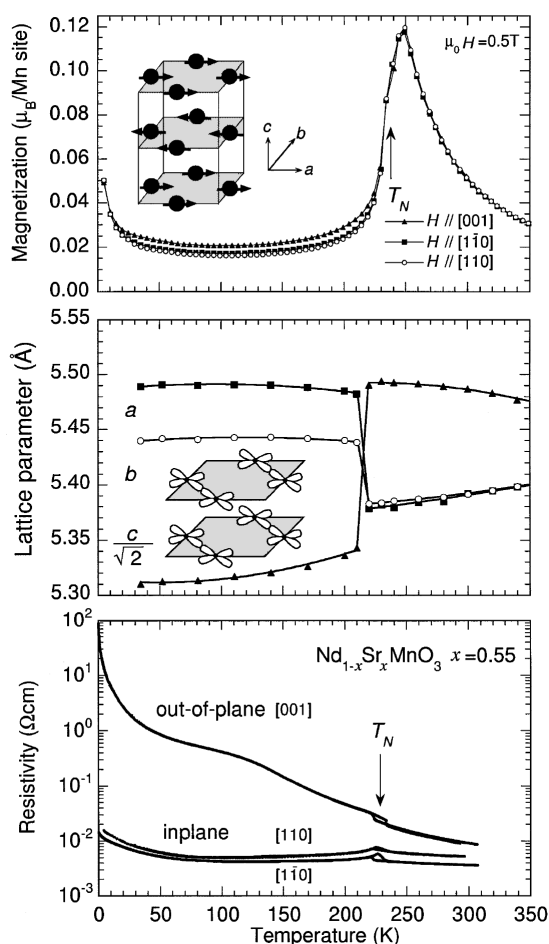


図 2.19: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.55$) 結晶の磁化 (上)、格子定数 (中)、電気抵抗率 (下) の温度依存性 [36]

次に、 $0.60 \leq x \lesssim 0.625$ では、反強磁性転移温度以上では結晶構造は c 軸が a 、 b 軸よりも長い正方晶となっている。これは、先ほど述べたように $x^2 - y^2$ 軌道が c 軸方向に伸びていることが推測されるが、その軌道の形は明らかになっていない。反強磁性転移温度以下では、結晶構造は単斜晶構造となっており、 c 軸が最も長く、その強磁性面は (110) 面、反強磁性伝播ベクトルの向きは $[110]$ 方向となっている [37]。これはつまり、 $x = 0.55$ で報告されている A 型反強磁性と比べて強磁性面・反強磁性伝播ベクトルが 90° 回転していることになる。

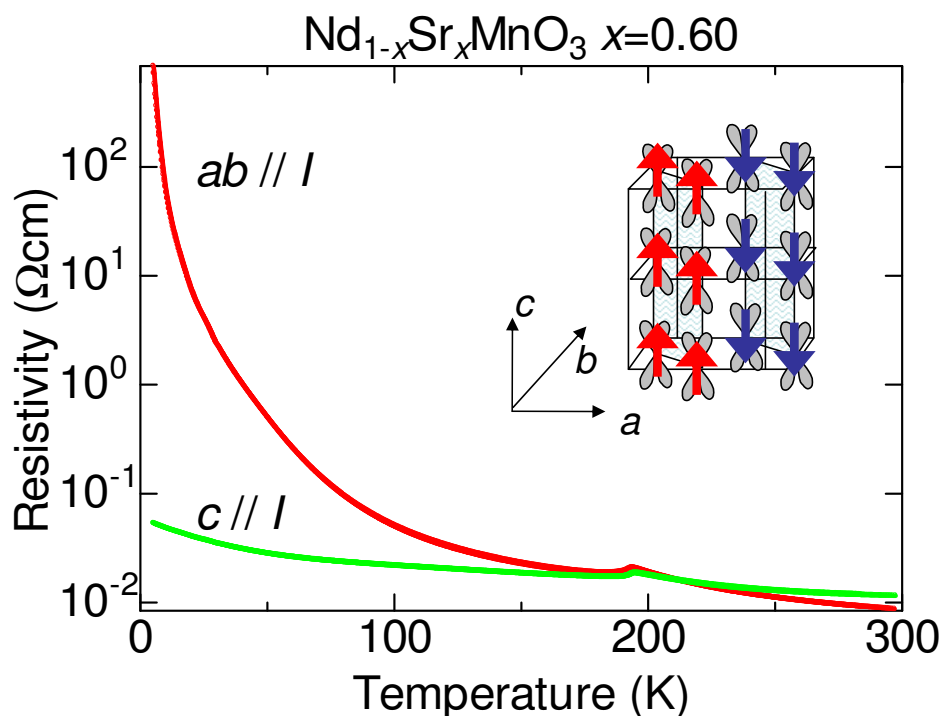


図 2.20: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.60$) 結晶の電気抵抗率の温度依存性 [38]

図 2.20 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.60$) 結晶の電気抵抗の温度依存性を示す [38]。強磁性面に垂直に電流を流した場合と平行に流した場合で電気抵抗率に異方性が見られる。

C型反強磁性絶縁体相 ($0.63 \leq x \leq 0.80$)

$0.63 \leq x \leq 0.80$ の領域では、ロッド上の $3z^2 - r^2$ 軌道が整列し、 c 軸方向に伸びた $3z^2 - r^2$ 軌道と酸素の $2p$ 軌道の混成により、 c 軸方向に1次元的な交換相互作用が働き強磁性チェーンを形成し、最隣接のチェーンとは反強磁性的に結合したスピン秩序構造をなす。このようなスピン秩序構造をC型反強磁性絶縁体という。

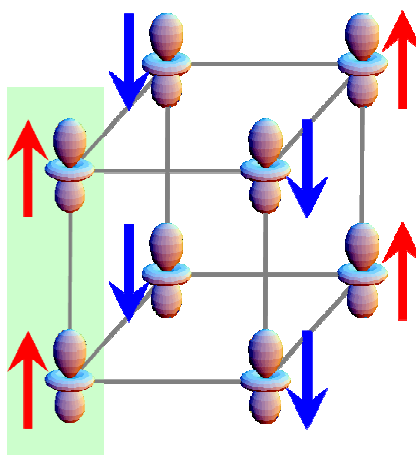


図 2.21: C型反強磁性 $3z^2 - r^2$ 型スピン・軌道秩序の概念図

$x^2 - y^2$ 、 $3z^2 - r^2$ 軌道秩序相境界 ($x=0.625$)

ここまで説明したように $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の高ドーブ域では、 $x^2 - y^2$ 、 $3z^2 - r^2$ 軌道秩序相が現れている。これらの軌道秩序相は相境界である $x=0.625$ で競合する [4-6]。図 2.22 に、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.625 \leq x \leq 0.72$) 結晶の磁化 (上) と磁気抵抗 (下) の温度依存性を示す。磁気抵抗は $MR(80\text{kOe}) = \rho(80\text{kOe}) / \rho(0\text{Oe})$ で定義した。

磁化 (上) の温度依存性からわかるように、相境界に近づくにしたがって、低温で強磁性相関が発達する。また、磁気抵抗 (下) の温度依存性から、この低温での(弱)強磁性的相関に付随する磁気抵抗も $x = 0.625$ で最も増大することがわかる。

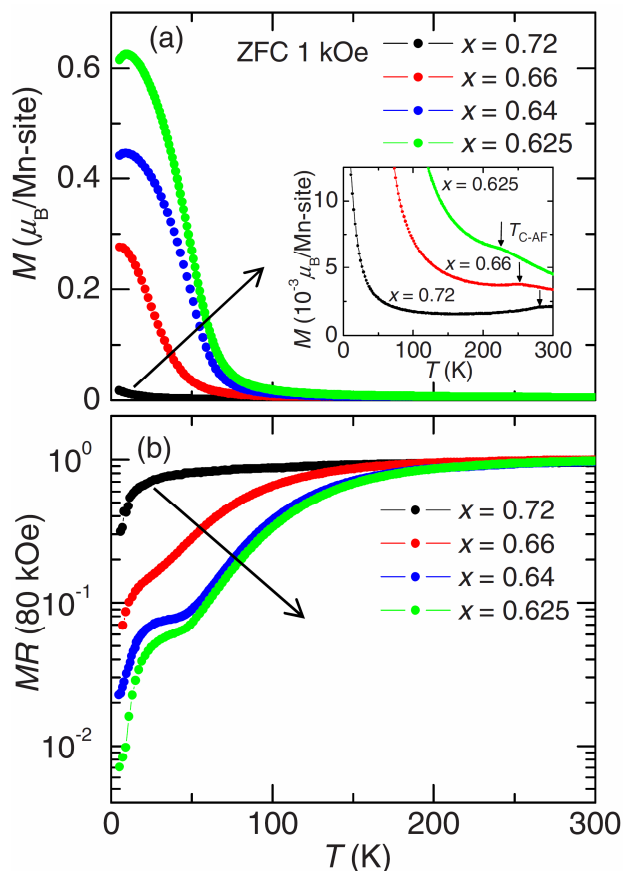


図 2.22: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.625 \leq x \leq 0.72$) 結晶の磁化 (上) と磁気抵抗 (下) の温度依存性 [4]

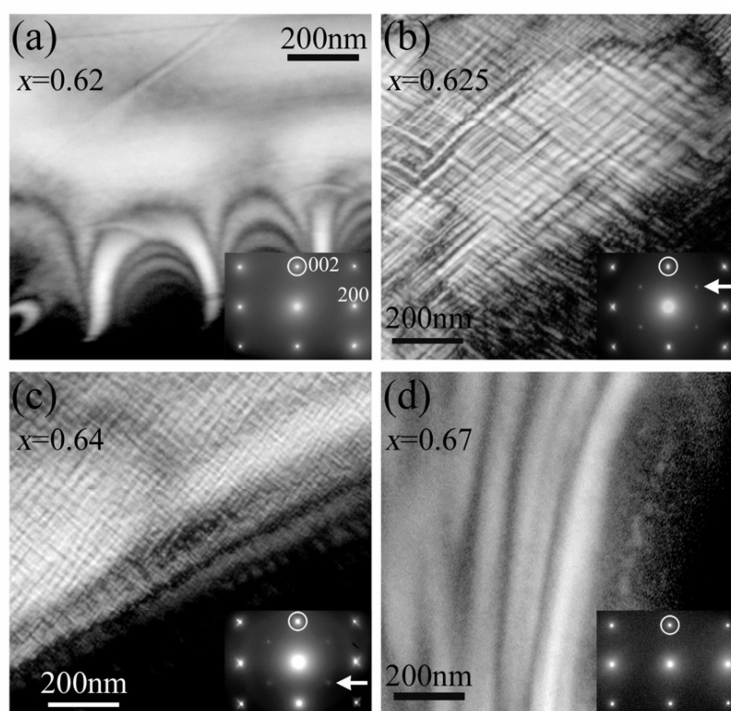


図 2.23: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.62, 0.625, 0.64, 0.67$) 結晶の 300K における電子線回折の暗視野像 [6]

この強磁性相関や磁気抵抗の発現機構は、比熱測定や電子線回折実験などの結果から理解されている。図 2.23 に、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.62, 0.625, 0.64, 0.67$) 結晶の 300K における電子線回折の暗視野像を示す [6]。図 2.23 において強磁性相関や磁気抵抗が観測される $x=0.625, 0.64$ において白黒のコントラスト対 (ツイードコントラスト) が明確に観測される。このツイード幅は数 nm ~ 数 10nm と非常に狭い。ツイードは構造相転移の前駆現象として現れ、基本構造 ($3z^2 - r^2$ 軌道秩序相) とこれに入り組む embedded 構造 ($x^2 - y^2$ 軌道秩序相) との混合の結果現れる。このツイードコントラストと同時に現れる散漫散乱が、軌道秩序転移温度 (490K 付近) で消失する。このことから、強磁性相関や磁気抵抗の発現機構は $x^2 - y^2$ 軌道秩序相 (embedded 相)、 $3z^2 - r^2$ 軌道秩序相との競合により生じた軌道の揺らぎに起因していると考えられる。秩序相揺らぎに起因する磁気抵抗は通常、強磁性金属転移温度近傍でのみ観測されるが、この場合は強磁性的相関が発達し始める温度近傍だけでなく最低温まで磁気抵抗が観測されるという特異な振る舞いを示す。これは、軌道の揺らぎにより引き起こされる強磁性相関の揺らぎが低温まで残存していることに起因すると考えられる。

2.5 本研究の目的

外場に対する巨大応答の一種である CMR 効果の起源において 2.3 で説明したように、CMR 効果は”乱れ”の効果が重要であるということが解明されている。また、乱れを導入する方法として、*B* サイトを占有する Mn を数 % 不純物で置換する方法を用いることで、乱れの強弱を制御でき、さらに相境界において巨大な相揺らぎや相分離による 2 相混合状態を引き起こすことが出来るため、非常に興味深い現象が起きる事が予想される。だが、このような Mn を数 % 不純物で置換する方法はほとんどが強磁性金属相の近傍でのみ行われているため、強磁性金属相から離れている高ドーブ域において、系統的に試料に不純物置換を行い、物性の変化を調べた報告例はほとんどない。

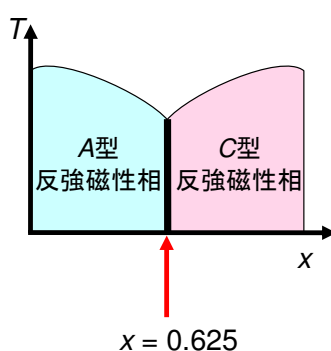


図 2.24: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の高ドーブ域における相境界の概略図

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶は、ホールドーブ量 x を変化させることで様々な電子相が出現し、その基礎物性はほぼ解明されている。その結果、高ドーブ域において、*C* 型反強磁性相と *A* 型反強磁性相の相境界 ($x = 0.625$) が存在することがわかっており、2.4 で説明したように軌道秩序の競合による軌道の揺らぎが観測されている。この相境界近傍にある $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の Mn を不純物で系統的に置換することで、乱れを制御でき、巨大な相揺らぎや相分離による 2 相混合状態を引き起こすことが出来ると予測される。そして最終的には、不純物置換を行い巨大な相揺らぎを引き起こすことによって、外場による巨大応答が観測出来ると期待される。

本研究では、イオン半径が Mn^{3+} (0.645\AA) に近い方が試料作製が比較的容易であると考え、 Cr^{3+} (0.615\AA) と Fe^{3+} (0.645\AA) を不純物に選択した。本論文では、*A* 型反強磁性相と *C* 型反強磁性相の相境界である $x = 0.625$ (第 4 章) と *A* 型反強磁性相である $x \approx 0.55$ (第 5 章) を中心に研究を行うことで、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の高ドーブ域における不純物置換効果を明らかにした。

第3章 実験方法

3.1 単結晶作製

ペロブスカイト型 Mn 酸化物の多結晶(焼結体)は粒界散乱により物性への影響が強く現れてしまう。このため、良質な不純物置換を行った単結晶の作製は物性評価においてきわめて重要である。図 3.1 に本研究における単結晶作製までの手順を示した。以下、本研究における単結晶作製までの手順について説明する。



図 3.1: 単結晶作製までの手順

3.1.1 焼結棒の作製

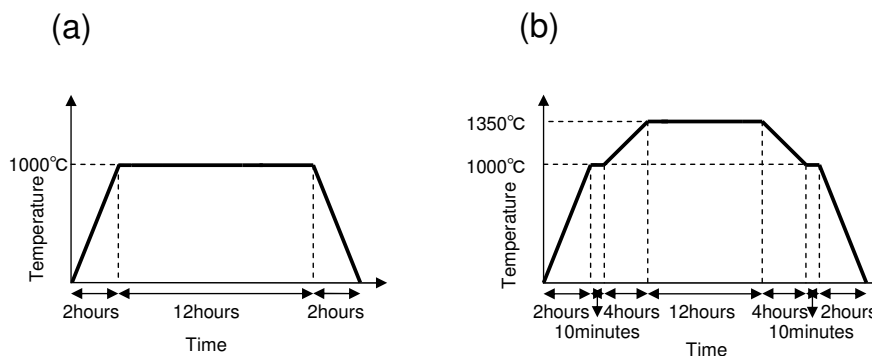


図 3.2: (a) 仮焼と (b) 本焼のシークエンス

単結晶育成の前段階として、固相反応法(セラミックス法)を用いて焼結合成を行った。始めに、原料として Nd_2O_3 、 SrCO_3 、 Mn_3O_4 を基にし、不純物として Cr_3O_4 、 Fe_2O_3 を選択し、それぞれの粉末を電子天秤を用いて所定の比率に秤量する。次に秤量した原料粉末をメノウ鉢に入れ混合した。各原料粉末が充分混合されるようにエタノールを使用した湿式混合を行った。

エタノールが蒸発するまで原料粉末を充分混合させ、アルミナ (Al_2O_3) 製のるつぼに移し、電気炉を用いて空气中 1000 で、24 時間仮焼を行った。図 3.2(a) に、仮焼のシーク

ンスを示す。固相反応を均一にするため、実際には1回につき1000 12時間として、このシーケンスのように仮焼を2回にわけておこなった。また、仮焼と仮焼のあいだには乾式混合を行った。

仮焼を行った粉末をさらに乾式混合した後に、粉末をゴム風船につめ、油圧プレス機を用いて200～300kgf/cm²程度の静水圧をかけ、約120mm×6mmφの棒状になるように加圧形成した。このとき、試料棒の均一性を高めるため、ゴム風船に詰める段階から粉末を均一につめ、紙でゴム風船を巻いて圧力をかけた。加圧形成した原料棒をゴム風船から取り出し、高温電気炉に移し、空気雰囲気中において1350 で12時間本焼を行った。図3.2(b)に本焼のシーケンスを示した。Nd_{1-x}Sr_xMnO₃結晶を作製する際には、通常は1400 で48時間以上の本焼を行うが、本研究では不純物置換を行うため、通常より低温、短時間で本焼を行うことで不純物が本焼中に失われないように工夫した。

3.1.2 単結晶育成

本焼を終えた焼結棒から、Floating Zone法(FZ法)を用いて単結晶試料を作製した。FZ法は大きな結晶は得られにくく、また固液界面での温度勾配が比較的急勾配のため転移などの構造欠陥が発生しやすいという短所があるが、フラックス法のようにフラックスや容器からの不純物混入は無く、成長条件に考慮すれば良質な単結晶を得ることが出来る。

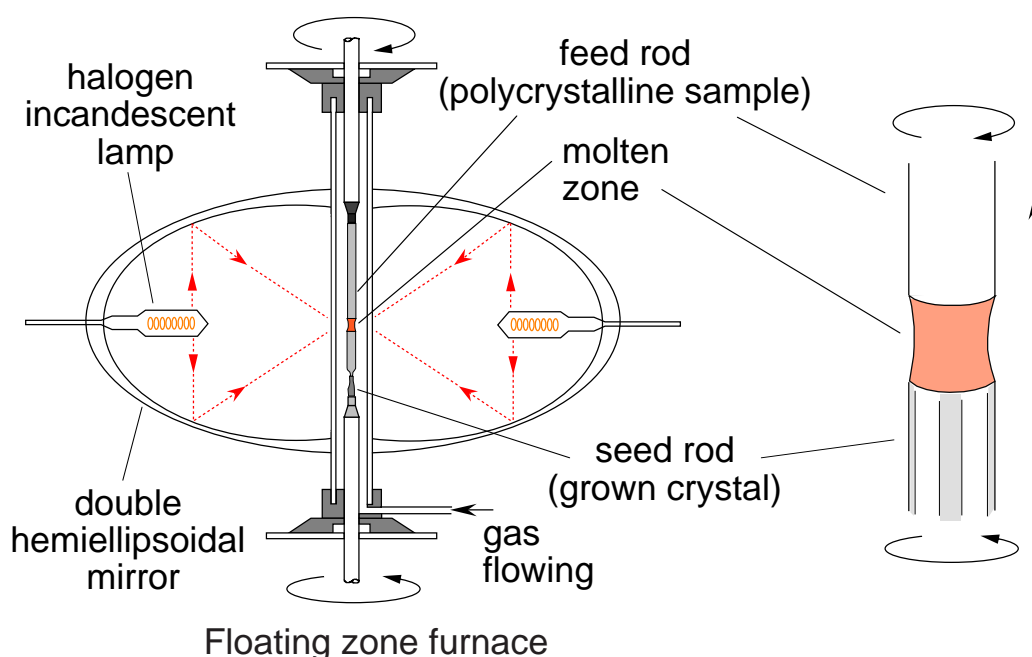


図 3.3: Floating Zone 炉の概念図

結晶成長には雰囲気(気体の種類、圧力)制御可能な赤外線集光加熱炉(キヤノンマシナリー、SCM15HD)、通称FZ炉を使用した。図3.3にFZ炉の概念図を示す。本装置の主要部分は、熱源であるハロゲンランプ(1.5kW×2)、2つの回転楕円面鏡(双楕円型)、昇降

回転機能を持ち試料を固定する上下主軸である。回転楕円面鏡の一方の焦点から放射されたハロゲンランプ光は回転楕円面鏡に反射され、焼結体試料棒上のもう一方の焦点に集光加熱され、2000℃ 近くまで熱せられる。試料(焼結棒)を feed rod と seed rod とにわけ、図 3.3 に示すように feed rod を上部に、seed rod を下部に配置し、同時に下方へ移動させる。焦点で feed rod が融け、焦点からずれた下部では熔融部が急冷され seed rod 上に結晶成長する。このとき、試料の不均一性をなくすため上下の rod は逆回転させる。

本研究では、結晶の転位化を防ぎ、不純物置換を行った良質な単結晶の育成を目標とした。そのため、単結晶のネックング(しぼり部分)を $\phi = 0.5\text{mm} \sim 2\text{mm}$ に調整し、直径部を徐々に大きくして安定成長させた。図 3.4 にネックングの概念図を示す。今回の実験で作製した試料の結晶成長条件は全て空気雰囲気中で行い、典型的な成長速度を feed rod は約 7mm/hour、seed rod を約 15mm/hour に設定した。また回転速度は feed rod、seed rod とともに約 25rpm に設定した。

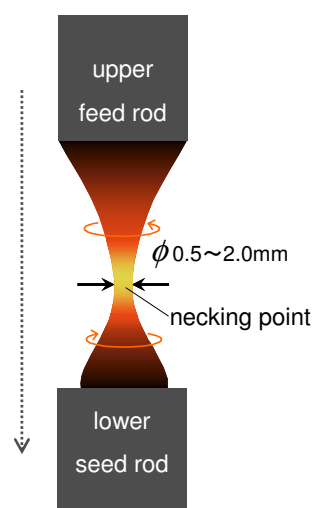


図 3.4: ネックングの概念図

3.1.3 アニール

アニール処理により、結晶中の乱れ(酸素欠損)や格子歪みを減らすことが可能である。本研究においては、単結晶を空気中で成長させたため、結晶中に多少の酸素欠損があると思われる。この酸素欠損をなくすため、酸素アニールを施した。アニールの方法は、成長させた単結晶を雰囲気制御可能な電気炉を用いて、酸素中において 700℃ から 20hour で室温まで降温させるものとした。

3.2 結晶性評価

FZ 法により作製した単結晶試料は粉末 X 線回折パターンを測定し、Rietveld 法を用いて解析することで結晶性の評価を行った。以下に、それらの測定方法や原理について説明する。

3.2.1 粉末 X 線回折実験の原理及び測定

理想的な結晶中では、各原子が規則正しく配列している。いま、この結晶中に格子間隔 d を持つ格子面が存在すると仮定する。このような格子面に波長 λ の単色 X 線を当てると、入射角 θ が Bragg の回折条件

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

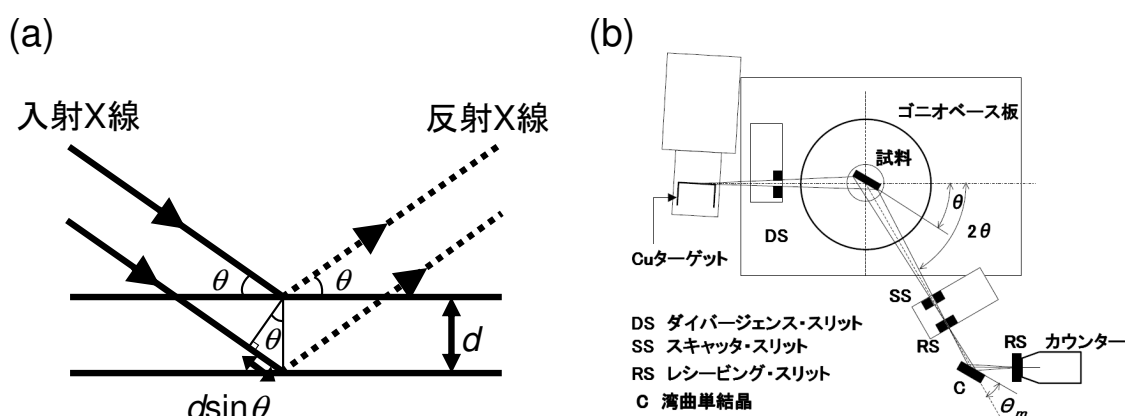


図 3.5: (a):X 線回折の原理 (Bragg の回折条件)
(b):粉末 X 線回折装置概念図

を満たす場合のみ、X 線は θ 方向に回折される。図 3.5(a) に X 線回折の原理を示した。

単結晶試料をすりつぶした粉末試料に単色 X 線を入射した場合は、粉末試料中では結晶格子の配向が完全にランダムになっているため、すべての格子面の情報を含んでいると考えられる。よって、X 線の入射角がいずれかの格子面の Bragg の回折条件を満たすとき、X 線は回折される。つまり、粉末試料に X 線を入射し、その回折強度を回折角度に対して測定することで、結晶構造 (各格子面) に関する情報を得ることが出来る。

X 線回折装置の概念図を図 3.5(b) 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 (本研究では Cu ターゲットを使用) に衝突し X 線を発生させる。ターゲットから発生した X 線はダイバージェンス・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 線はスキャッター・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) に散乱され単色化された X 線が係数カウンターに入射される。試料及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。本研究では、成長した単結晶の一部をメノウ乳鉢に入れ、できるだけ細かく粉末状に磨り潰したものを粉末試料として使用した。

3.2.2 粉末 X 線 Rietveld 構造解析

先に述べたように粉末 X 線回折パターンからは、結晶構造に関する様々な情報を得ることが出来る。例えば、ピーク位置からは格子定数、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みと結晶サイズ、混合物中の各相の尺度因子から質量分率などが得られる。Rietveld 法とは、予想される結晶構造のモデルから理論的に計算される回折パターンと実際に観測された X 線回折パターンを非線形最小 2 乗法を用いてカーブフィットすることにより、結晶構造モデルの格子定数や原子位置などのパラメータを精密化することで、得られた結晶試料の結晶構造を同定する方法である。図 3.6 に Rietveld 法によって求めた理論

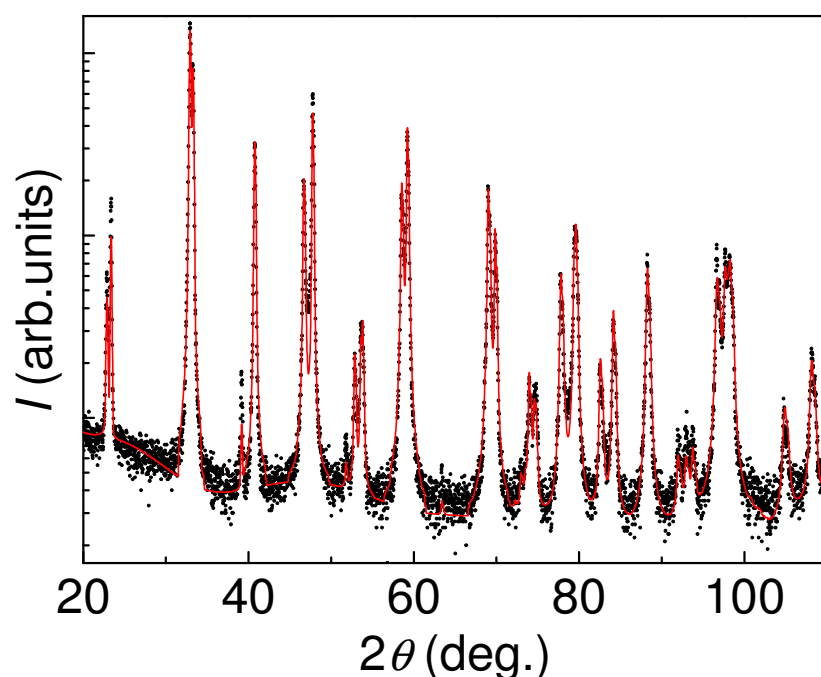


図 3.6: $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ 結晶における Rietveld 法により得られた理論曲線 (赤線) と実測による粉末 X 線回折強度パターン (黒丸) の比較

曲線と実際に測定した X 線回折パターンを示す。これより Rietveld 法による理論曲線が実際に測定した値とよく一致しているのがわかる。

次に、粉末 X 線 Rietveld 構造解析の原理について示す。

先に述べたように Rietveld 解析では、X 線粉末回折パターンに含まれている情報を最大限に抽出するために、実測パターンとの非線形最小 2 乗法によるフィッティングを行う。具体的には、 i 番目の測定点 (回折角: 2θ) 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 $\omega_i (= 1/y_i)$ としたとき、残差 2 乗和 $S(x)$

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

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

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

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

に等しい。ここで s は回折装置や測定条件に依存する様々な定数を全て吸収させた尺度因子、 $S_R(\theta_i)$ は Bragg-Brentano 光学系における平板試料表面の粗さの補正因子、 $A(\theta_i)$ は吸収因子、 $D(\theta_i)$ は Bragg-Brentano 型光学系において照射幅が一定となるように発散角を可変にした自動発散スリットを利用したときの補正因子、 K は Bragg 反射強度に実質的に寄与する反射の番号、 m_K は Bragg 反射の多重度、 F_K は結晶構造因子、 P_K は試料

の選択配向を補正するための選択配向関数、 $L(\theta_K)$ は Lorentz 偏光因子、 θ_K は Bragg 角、 $\phi(\Delta 2\theta_K) = \phi(2\theta_i - 2\theta_K)$ は回折プロファイル形を近似するためのプロファイル関数を示す。Rietveld 解析における観測強度と計算強度との一致の程度を見積もるための尺度 [39] としては以下に示す因子が用いられる。

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

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

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

N は測定データの数、 P は精密化するパラメータの数である。ここで最も重要な因子は、分子が残差 2 乗和 $S(x)$ に等しい R_{wp} である。ただし、 R_{wp} の分母は観測強度の総和に等しいので、回折強度やバックグラウンド強度がこれらの値を大きく左右する。そこで、統計的に予想される R_{wp} の最小値 R_e と実際計算結果の 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 3 より小さければ満足すべき解析結果といえる。実際の解析にはプログラム RIETAN-2000 を使用した。RIETAN-2000 は Izumi が開発した角度分散型回折法によるデータから Rietveld 解析を行うプログラムである [40]。

3.3 物性測定

本研究では、Quantum Design 社製 PPMS(Physical Property Measurement System) 及び自作のインサートを GM(Gifford-McMahon) 型冷凍機付き超伝導マグネットを使用し電気抵抗率測定、磁化測定を行った。以下に、その測定方法について述べる。

3.3.1 電気抵抗率測定

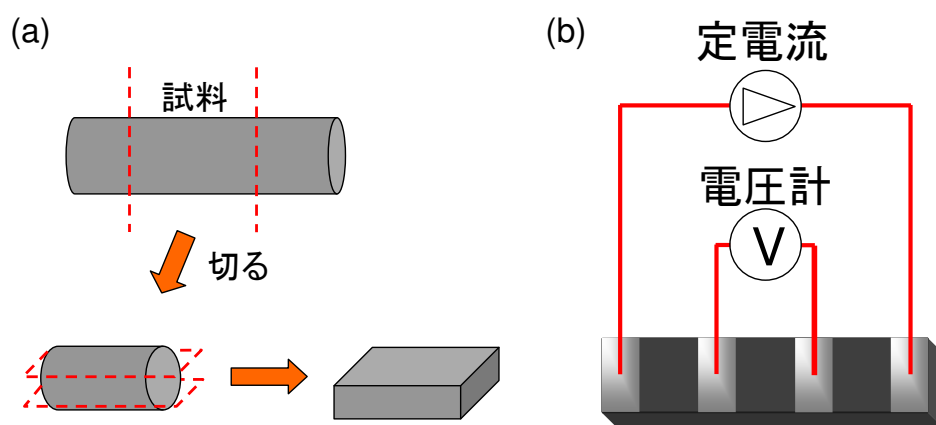


図 3.7: (a):電気抵抗率用試料の切り出しの概要図、(b):4 端子法の概念図

試料の電気抵抗率は 4 端子法により測定した。試料をダイヤモンドカッターで $3\text{mm} \times 1\text{mm} \times 1\text{mm}$ 程度の大きさに切り出す。図 3.7(a) にダイヤモンドカッターで切る際の概要図を示す。本研究においては不純物置換で結晶成長を行うため成長速度が通常よりも速くなっているため、結晶自体がもろくなり試料の不均一性がある。このため、図 3.7(a) の手順で試料を切り出すことで、結晶のもろさと試料の不均一性をなくすことを試みた。また、熱処理を要する DuPont 社製銀ペースト (酸化鉛 1-10%) を用いて電極を作製した。図 3.7(b) に 4 端子法の概念図を示す。電極を図 3.7(b) のように配置し、PPMS 専用の電気抵抗率測定用のパックや自作のインサートへ取り付けた。本研究において、電気抵抗率の温度依存性は、零磁場下、磁場下で 5K から 300K の範囲で測定を行った。

3.3.2 磁化測定

磁化測定には、PPMS の交流帯磁率測定オプションを使用した。

本研究で使用した磁化測定装置は、電磁誘導を測定原理に使用しており、ピックアップコイルの中で試料を動かし、このときに生じた微小な電圧の変化を検出し、磁化の大きさを見積もる。図 3.8(a) に測定原理の模式図を示す。コイルの中で磁性体が動くことによりコイルを貫く磁束 Φ が時間的に変化する。このときコイルに発生する誘導起電力 V の変化は $V = -d\Phi/dt$ と表すことが出来る。試料をコイルの中で走査軸 x に沿って動かした場合、コイルに誘導される電圧の変化は図 3.8(a) のようになる。この微小な電圧変化

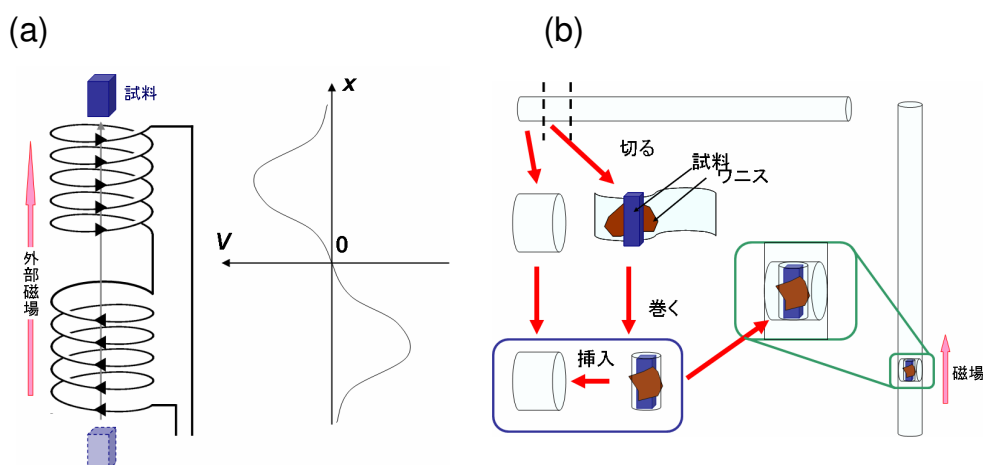


図 3.8: (a):磁化測定の原理
(b):磁化測定用試料の準備

を検出し、試料の位置の関数として求めることにより、試料の磁化の値を求めることができる。

図 3.8(b) に示すように、本研究では試料を非磁性のストローの中にワニスで固定したものを測定に用いた。測定は試料を固定したストローを磁化測定用のインサートに付け、PPMS にセットし行った。

直流磁化測定

PPMS では磁場を $\pm 90\text{kOe}$ まで印加でき、 1.8K から 350K までの範囲で直流磁化測定が可能である。本研究では基本的に、直流磁化の温度依存性は通常零磁場で冷却 (ZFC) した後に、磁場を 1kOe を印加し、昇温過程で測定した。

交流磁化測定

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

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

$$M_{AC} = M' \sin(2\pi ft) + M'' \cos(2\pi ft) \quad (3.7)$$

で表せる [41]。スピンが完全に追従するならば振動磁場 $H_0 \sin(2\pi ft)$ に対して磁化は実数成分のみの関数 $M_{AC} = M' \sin(2\pi ft)$ と表せるが、スピンが振動磁場に追従できなくなると式 (3.7) 中の虚数成分 M'' が大きくなる。PPMS では振動磁場を $\pm 10\text{Oe}$ 、振動数を 10Hz から 10kHz の範囲で測定可能である。温度範囲は直流磁化と同様である。

第4章 $x = 0.625$ における不純物置換効果

4.1 緒言

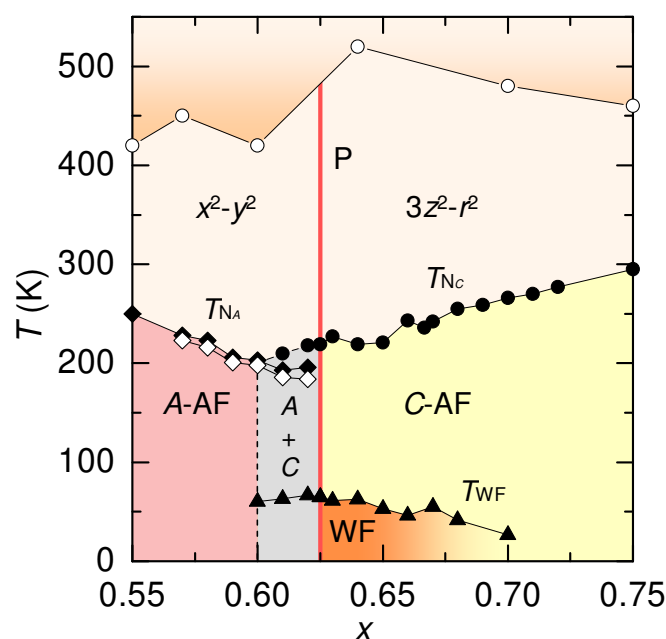


図 4.1: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の高ドープ域における軌道・磁気・電子相図 [5]

図 4.1 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の高ドープ域における軌道・磁気・電子相図を示す [5]。第 2 章でも述べたように、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.625$) において A 型反強磁性相を基底状態とする $x^2 - y^2$ 軌道秩序相と、C 型反強磁性相を基底状態とする $3z^2 - r^2$ 軌道秩序相の 2 つの軌道秩序相が競合している。この競合によって、 $x = 0.625$ 付近では軌道の揺らぎが起こり、その結果として低温で強磁性的相関や巨大磁気抵抗が観測されている。 $x = 0.625$ の Mn サイトを Cr、Fe などの不純物で置換することにより、大きく物性が変化することが本研究の結果からわかった。

本章では、まず Cr 置換の結果から説明していき、不純物置換によってどのような効果が観測されるかを実験結果を用いて説明する。なお、これ以降 $x = 0.625$ における不純物置換量を不純物が Cr の場合は y_{Cr} 、不純物が Fe の場合は y_{Fe} として、化学式を $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$ ($B = \text{Cr}, \text{Fe}$) として表す。

4.2 $x = 0.625$ における Cr 置換効果

4.2.1 Cr 置換 $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.125$) 結晶の作製

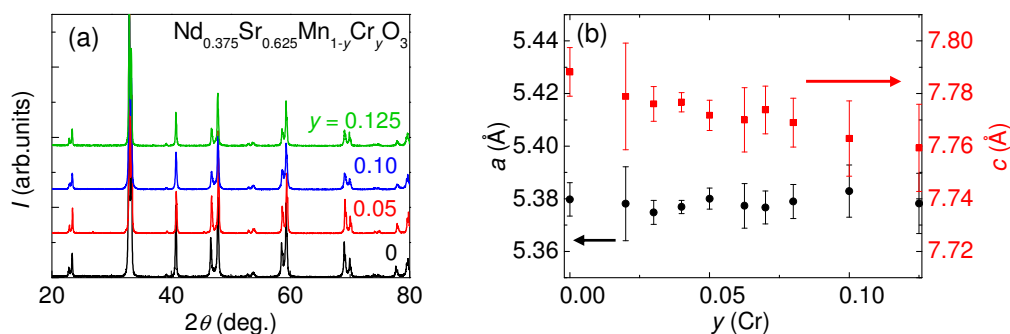


図 4.2: (a): $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.125$) の X 線回折パターンの y_{Cr} 依存性
(b):(a) の結果から Rietveld 法を用いて結晶構造を求めた a 軸長と c 軸長の y_{Cr} 依存性

浮遊帯域溶融法 (FZ 法) を用いて、不純物を Cr とした $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.125$) 結晶を作製した。全て結晶化することは出来たが、 y_{Cr} が大きくなるほど単結晶作成中に溶融体が垂れてしまい、結晶を棒状に維持するのが困難となった。溶融体が垂れる原因としては不純物が多いためだと考えられる。この解決法として成長速度を上げるのが 1 つの方法だが結晶性が悪くなるため、本研究では成長速度を上げず、 $0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.125$ の範囲で作製を行った。図 4.2(a) は $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 0.125$) における X 線回折パターンの y_{Cr} 依存性となっており、X 線回折パターン上では不純物相は観測されない。図 4.2(b) にこの X 線回折パターンから空間群を $I4/mcm$ として Rietveld 法を用いて結晶構造を求めた a 軸長と c 軸長を示す。図から Cr 置換によって結晶格子は、 a 軸長、 c 軸長ともにはばらつきが大きい、 a 軸長と比較すると c 軸長は系統的に変化している。

4.2.2 Cr 置換 $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.05$)

Cr 置換においては Cr 置換量 $y_{\text{Cr}}=0.05$ を境に大きく物性が変化するため、まず、 y_{Cr} の範囲が $0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.05$ における物性を説明する。

磁化の温度依存性

図 4.3(a) に $0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.05$ における磁化の温度依存性を示す。 $y_{\text{Cr}}=0$ においては 2 章で説明したように、軌道の揺らぎによる弱強磁性が観測されている。 y_{Cr} が増えていくにしたがって、磁化が抑制されていくのが図 4.3(a) を見るとわかる。図 4.3(b) は図 4.3(a) の

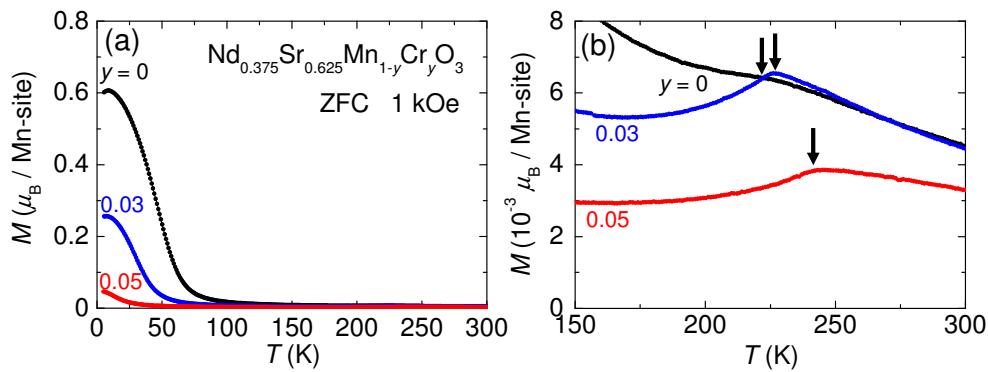


図 4.3: (a): $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.05$) 結晶の零磁場冷却 (ZFC) の磁化の温度依存性
(b):(a) の反強磁性転移温度 (T_N) 近傍の拡大図

反強磁性転移温度 (T_N) 近傍の拡大図である。 $y_{\text{Cr}}=0$ において反強磁性転移は C 型反強磁性転移であり、これは heating 過程と cooling 過程での磁気転移温度に温度ヒステリシスが見られない 2 次転移である。Cr を置換した際の反強磁性転移は $y_{\text{Cr}}=0$ と類似した転移であるため C 型反強磁性転移であると考えられる。また、図 4.3(b) からこの反強磁性転移温度は y_{Cr} が増えていくにしたがって高温側に移動していく様子が見られる。

磁化の磁場依存性

図 4.4 に、 $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.05$) の 5K における $M-H$ 曲線を示す。 $y_{\text{Cr}}=0$ においては軌道の揺らぎによる強磁性相関が観測されるが、 y_{Cr} が増えていくにしたがって強磁性相関が抑制されていく。以上の磁化の実験結果から、 y_{Cr} の範囲が $0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.05$ において、Cr 置換を行うことにより軌道の揺らぎが抑制されたと考えられる。また、ヒステリシスループが見られないことから最低温 (5K) における磁化は残留磁化ではないことがわかる。

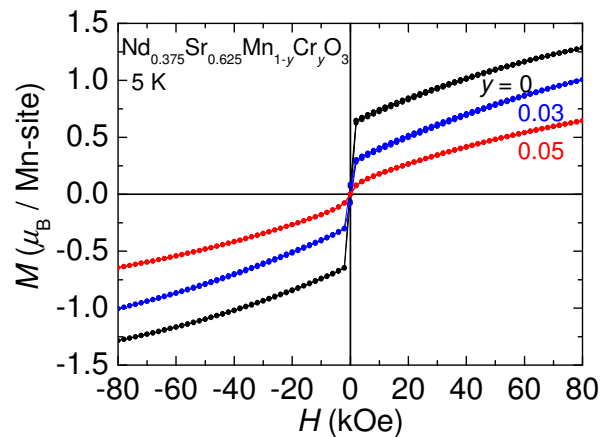


図 4.4: $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.05$) 結晶の 5K における $M-H$ 曲線

電気抵抗と磁気抵抗効果

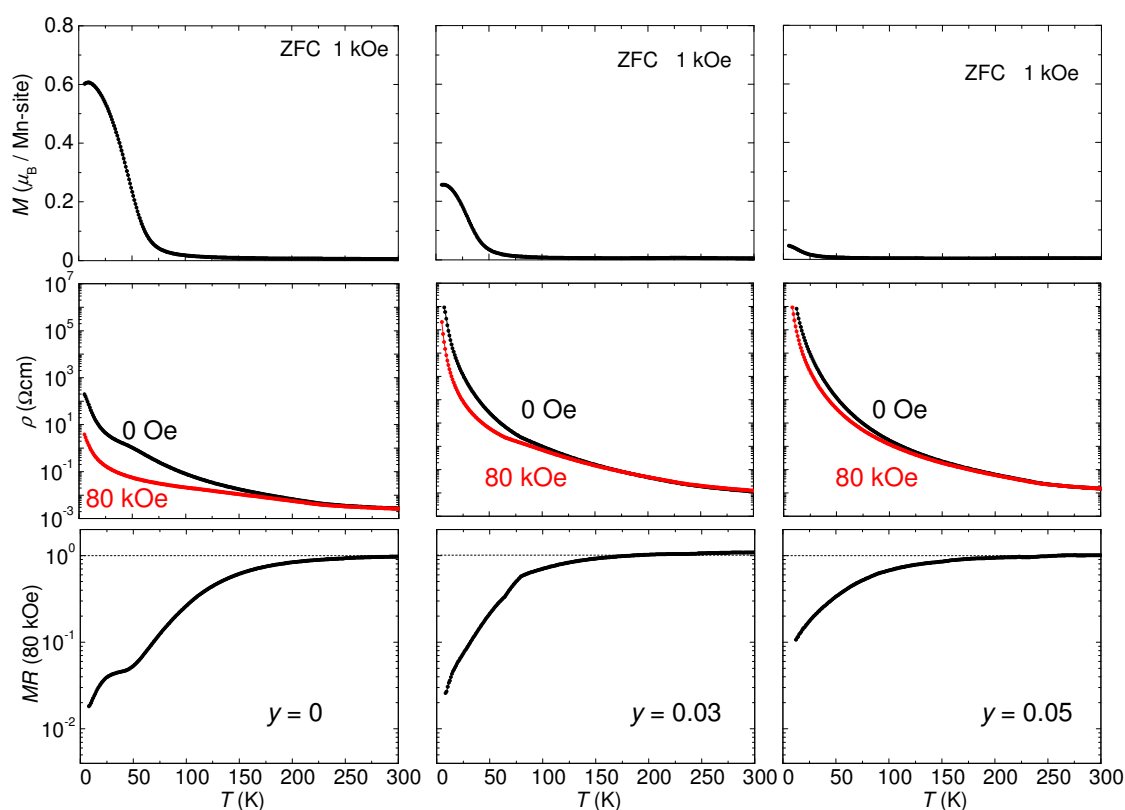


図 4.5: $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y_{\text{Cr}} = 0, 0.03, 0.05$) 結晶の磁化 (上)、零磁場および 80kOe 磁場下での電気抵抗率 (中)、磁気抵抗 (下) の温度依存性

図 4.5 に、 $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y_{\text{Cr}} = 0, 0.03, 0.05$) 結晶の磁化 (上)、零磁場および 80kOe 磁場下での電気抵抗率 (中)、磁気抵抗 (下) の温度依存性を示す。磁気抵抗は $MR(80\text{kOe}) = \rho(80\text{kOe}) / \rho(0\text{Oe})$ で定義した。軌道秩序相境界 $x = 0.625$ 近傍では軌道が揺らいでいるため、低温において強磁性相関が観測されると同時に、磁気抵抗が最低温まで観測される。このため低温において磁化が増大すると同時に、磁気抵抗も増大することになる。図 4.5 から $y_{\text{Cr}} = 0$ においては軌道秩序相境界のため、低温において磁化が大きく観測され、零磁場と磁場下での電気抵抗率には差があり、磁気抵抗に変換すると最低温では約 2 桁抵抗率が落ちていることがわかる。 y_{Cr} を増やしていくと、全ての温度領域において電気抵抗率は上昇する。また、零磁場と磁場下での電気抵抗率には差が無くなり、磁気抵抗効果は大きく抑制される。よって電気抵抗の実験結果からも、Cr 置換を行うことにより軌道の揺らぎが抑制されたと考えられる。

4.2.3 Cr 置換 $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$ ($0.05 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.125$)

次に、 y_{Cr} の範囲が $0.05 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.125$ における物性を説明する。

磁化の温度依存性

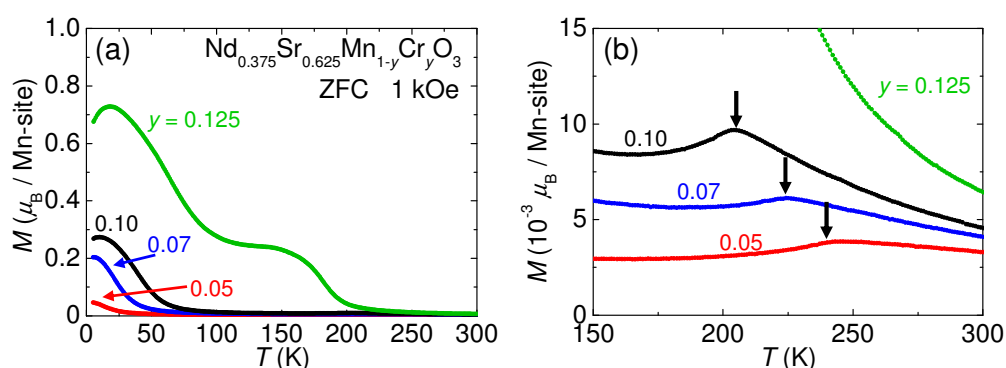


図 4.6: (a): $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($0.05 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.125$) 結晶の零磁場冷却 (ZFC) の磁化の温度依存性
(b): (a) の反強磁性転移温度 (T_N) 近傍の拡大図

図 4.6(a) に、 $0.05 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.125$ における磁化の温度依存性を示す。 $0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.05$ においては Cr を置換することによって低温の強磁性相関が抑制されていたが、不純物を $y_{\text{Cr}} = 0.05$ 以上入れると再び磁化が発達していくことが図 4.6(a) からわかる。特に、 $y_{\text{Cr}} = 0.125$ においては、 $y_{\text{Cr}} = 0$ と比べても磁化が大きくなっている。図 4.6(b) は、図 4.6(a) の反強磁性転移温度 (T_N) 近傍の拡大図である。この図から $y_{\text{Cr}} = 0.05$ 以下では Cr で置換することによって高温側へ移動していた反強磁性転移温度が、再び低温側へ移動していくのがわかる。

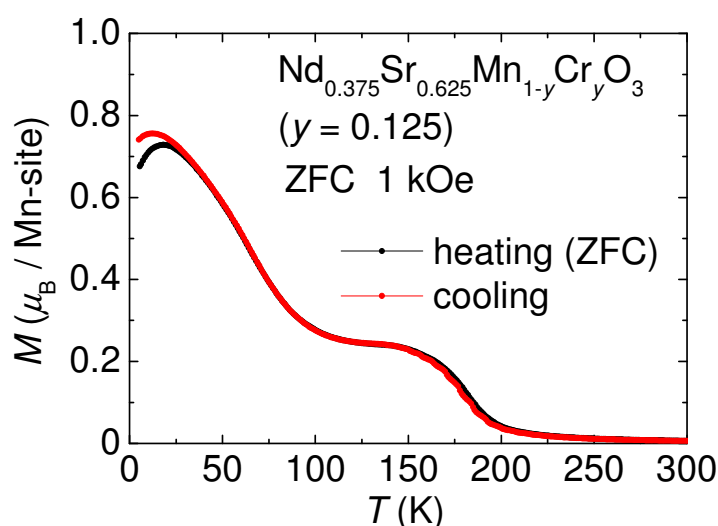


図 4.7: $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y_{\text{Cr}} = 0.125$) 結晶の磁化の温度依存性

図 4.7 に、 $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y_{\text{Cr}} = 0.125$) 結晶の磁化の温度依存性を示す。heating

過程と cooling 過程に大きな温度ヒステリシスは見られないため、 $y_{Cr}=0.125$ は C 型反強磁性を保ちながら、強磁性相関が発達していると考えられる。また、低温部分における温度ヒステリシスから、スピングラス的振る舞いが見られる。しかし、大きな温度ヒステリシスではないことからスピングラスが強磁性相関の主体ではないと考えられる。

磁化の磁場依存性

図 4.8 に、 $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($0.05 \leq y_{Cr} \leq 0.125$) の 5K における M - H 曲線を示す。 $y_{Cr}=0.05$ では M - H 曲線に強磁性相関はほとんど観測されないが、 y_{Cr} の増加とともに強磁性相関は増大していくことがわかる。また、 $y_{Cr}=0.125$ においては $y_{Cr}=0$ よりも強磁性相関が発達していることがわかる。しかし、 M - H 曲線から $y_{Cr}=0.125$ は飽和磁化の値が小さいことから、Mn のスピンは完全に偏極していないため強磁性相へ転移しているわけではないことがわかる。

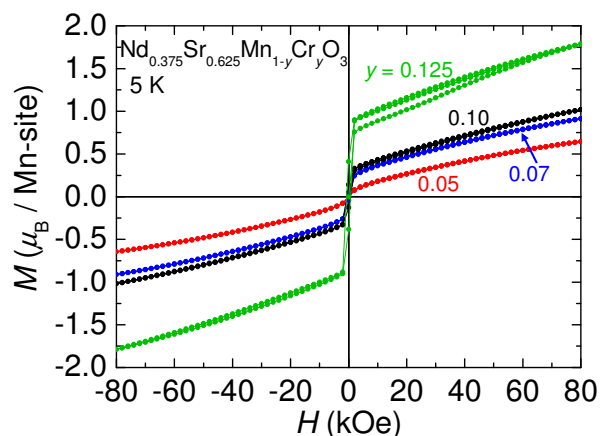


図 4.8: $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($0.05 \leq y_{Cr} \leq 0.125$) 結晶の 5K における M - H 曲線

電気抵抗と磁気抵抗効果

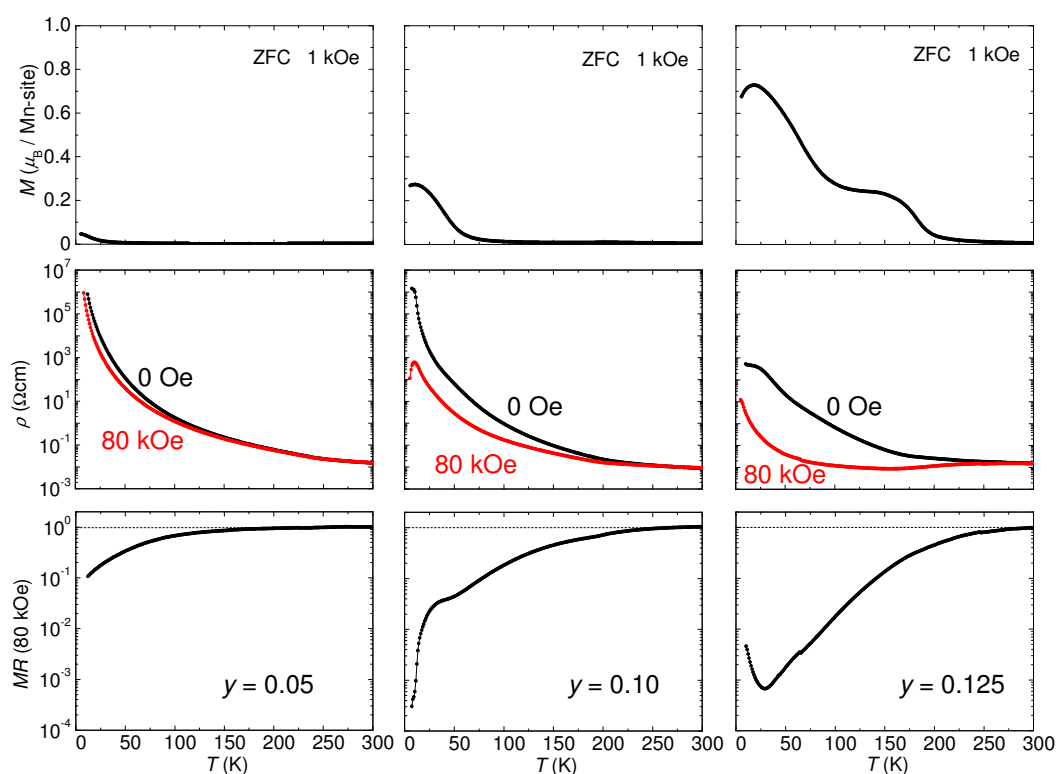


図 4.9: $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y_{\text{Cr}}=0.05, 0.10, 0.125$) 結晶の磁化 (上)、零磁場および 80kOe 磁場下での電気抵抗率 (中)、磁気抵抗 (下) の温度依存性

図 4.9 に、 $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y_{\text{Cr}}=0.05, 0.10, 0.125$) 結晶の磁化 (上)、零磁場および 80kOe 磁場下での電気抵抗率 (中)、磁気抵抗 (下) の温度依存性を示す。 $y_{\text{Cr}}=0.05$ から y_{Cr} を増やしていくにしたがって、低温における磁化の増大と同時に、 $y_{\text{Cr}}=0.05, 0.10$ の電気抵抗率と比べて、 $y_{\text{Cr}}=0.125$ においては電気抵抗率の絶対値が減少している。また、磁気抵抗は増大していく。 $y_{\text{Cr}}=0.125$ においては 80 kOe の磁場をかけることで電気抵抗率が 100K~250K で金属的になっていることがわかる。

$0.05 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.125$ において y_{Cr} を増やすにしたがって、強磁性相関が再び発達していくことがわかった。Cr を不純物として置換した時に、強磁性相関が発達していく効果としては、2章において説明した、Cr で置換した $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ における反強磁性絶縁体に強磁性金属クラスターを生成する効果 [26, 27] が考えられる。 $y_{\text{Cr}}=0.125$ の電気抵抗率が 80 kOe の磁場をかけることで 100K~250K で金属的になっていることから、この強磁性金属クラスターが生成される効果によって $y_{\text{Cr}}=0.125$ においては強磁性金属クラスターが十分に発達しており、その影響が支配的であると仮定できる。この推測を、磁化による実験結果から確かめる。

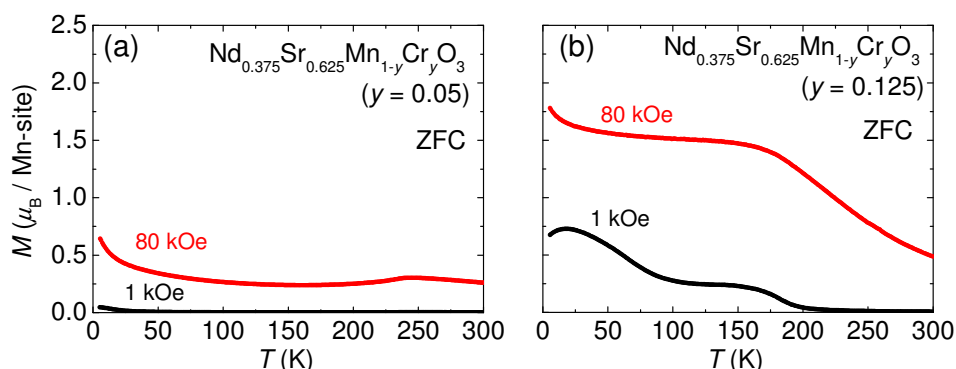


図 4.10: $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y_{\text{Cr}}=0.05, 0.125$) 結晶の磁場中における零磁場冷却 (ZFC) の磁化の温度依存性

図 4.10 に、 $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y_{\text{Cr}}=0.05, 0.125$) 結晶の磁場中における磁化の温度依存性を示す。 $y_{\text{Cr}}=0.125$ の場合は 200K 以下で強磁性的な振る舞いで強磁性金属クラスターが十分に発達しており、その影響が支配的であることがわかった。

図 4.11 に、 y_{Cr} を系統的に変化させた $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($0.05 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.125$) の 150K における M - H 曲線を示す。 $y_{\text{Cr}}=0.05$ においては 150K では強磁性相関が観測されないが、 $y_{\text{Cr}}=0.125$ では強磁性相関が発達していくことがわかる。このことから強磁性金属クラスターによる影響は、200K 付近からあると考えられる。

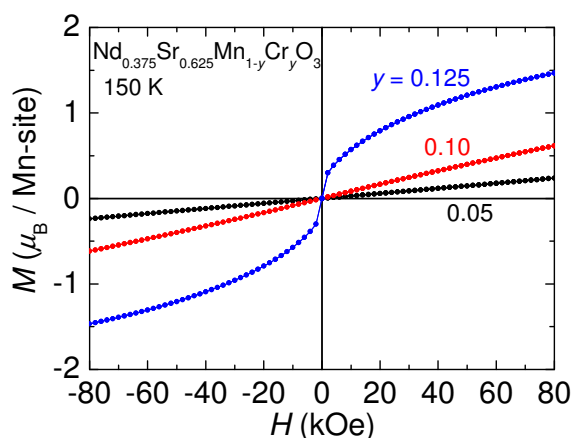


図 4.11: $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($0.05 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.125$) 結晶の 150K における M - H 曲線

このような強磁性金属クラスターによる効果をはっきりと観測されるのは、 y_{Cr} が充分大きい領域である $y_{\text{Cr}}=0.125$ のみであり、2章で説明した $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ に比べると Cr の置換量が多い。 $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ においては Cr を数%置換しただけ

で、強磁性金属相になるほど強い強磁性相関があった。しかし、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ は強磁性金属相はホールドーピング量 x が $0.25 \leq x \leq 0.48$ で観測されるため、 $x = 0.625$ からは非常に遠く、元の $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.625$) において強磁性相関は弱くなっている。このため Cr の置換量が多くなければ強磁性金属クラスターをはっきりと観測できなかったと考えられる。

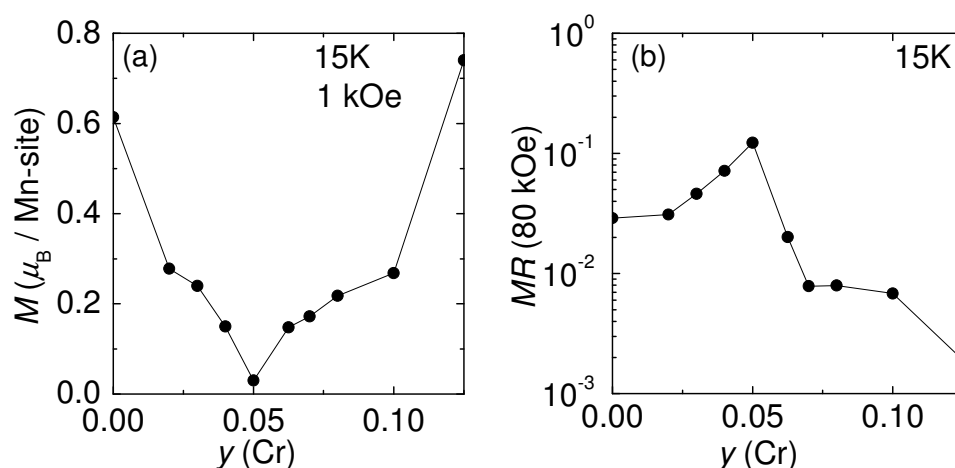


図 4.12: $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.125$) 結晶の 5K、1kOe での磁化 (a) と磁気抵抗 (b) の y_{Cr} 依存性

4.2.4 $x = 0.625$ における Cr 置換効果のまとめ

図 4.12 に、15K の 1kOe での磁化 (a) と磁気抵抗 (b) の y_{Cr} 依存性を示す。この図から、磁化と磁気抵抗は相関していることがわかる。まず、 $y_{\text{Cr}}=0$ において軌道の揺らぎの影響によって観測されていた低温での磁化と磁気抵抗が、 y_{Cr} を増やすにしたがって $0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.05$ の範囲では抑制されることがわかる。さらに Cr 置換を進めていくと、 $0.05 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.125$ では磁化と磁気抵抗が発達することがわかる。この y_{Cr} が 0.05 以上における磁化と磁気抵抗の発達、 $y_{\text{Cr}}=0.125$ における結果から強磁性金属クラスターの影響が支配的であると考えられる。

4.3 $x = 0.625$ における Fe 置換効果

Cr 置換の効果と比較研究を行うため、 $x = 0.625$ において Fe による置換を行った。

4.3.1 Fe 置換 $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Fe}} \leq 0.10$) 結晶の作製

浮遊帯域溶融法 (FZ 法) を用いて $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Fe}} \leq 0.10$) 結晶を作製した。Fe 置換の場合は、溶融体が垂れず、結晶を棒状に維持するのが容易であった。これはイオン半径が Cr^{3+} (0.615Å) に比べ、 Fe^{3+} (0.645Å) のほうが Mn^{3+} (0.645Å) に近いからだと考えられる。図 4.13(a) は $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Fe}} \leq 0.10$) における X 線回折パターンの y_{Fe} 依存性となっており、X 線回折パターン上では不純物相は観測されない。図 4.13(b) にこの X 線回折パターンから空間群を $I4/mcm$ として Rietveld 法を用いて求めた a 軸長と c 軸長の y_{Fe} 依存性を示す。図から Fe 置換によって結晶格子は、Cr の場合と同様に a 軸長、 c 軸長ともにばらつきが大きい、 a 軸長と比較すると c 軸長は系統的に変化している。

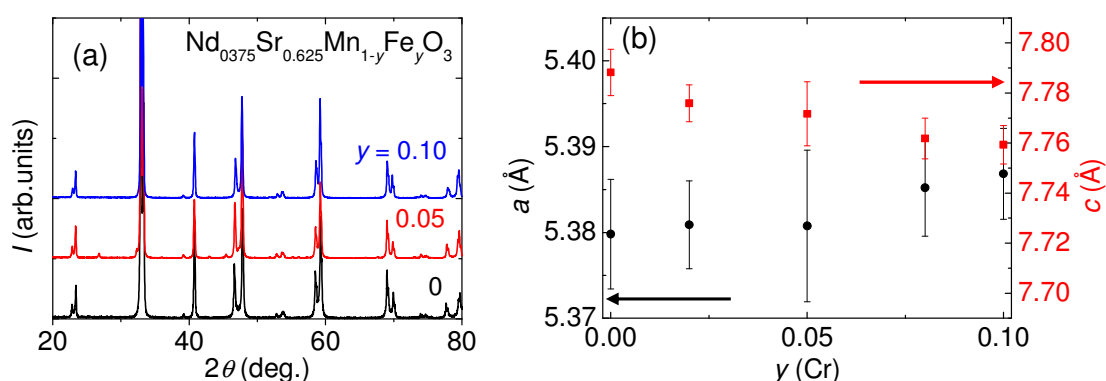


図 4.13: (a): $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Fe}} \leq 0.10$) における X 線回折パターン^の y_{Fe} 依存性
 (b):(a) の結果から Rietveld 法を用いて結晶構造を求めた a 軸長と c 軸長の y_{Fe} 依存性

4.3.2 Fe 置換 $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Fe}} \leq 0.10$)

磁化の温度依存性

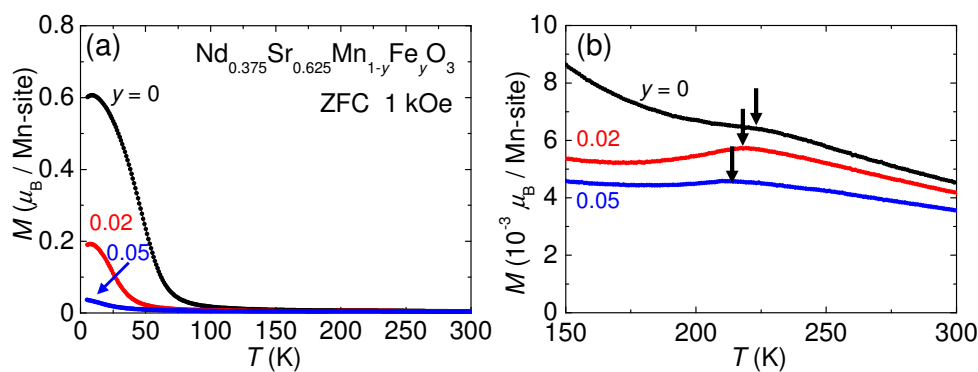


図 4.14: (a): $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Fe}} \leq 0.05$) 結晶の零磁場冷却 (ZFC) の磁化の温度依存性
 (b):(a) の反強磁性転移温度 (T_{N}) 近傍の拡大図

まず図 4.14(a) において、 y_{Fe} の範囲が $0 \leq y_{\text{Fe}} \leq 0.05$ における磁化の温度依存性を示す。 $y_{\text{Fe}}=0$ において低温で軌道の揺らぎによる弱強磁性が観測されており、Cr 置換の場合と同様に y_{Fe} が増えていくにしたがって、磁化が抑制されていくことがわかる (図 4.14(a))。図 4.14(b) に図 4.14(a) の反強磁性転移温度 (T_{N}) 近傍の拡大図を示している。図 4.14(b) から、反強磁性転移温度は y_{Fe} が増えていくにしたがって低温側に移動していく様子が見られる。

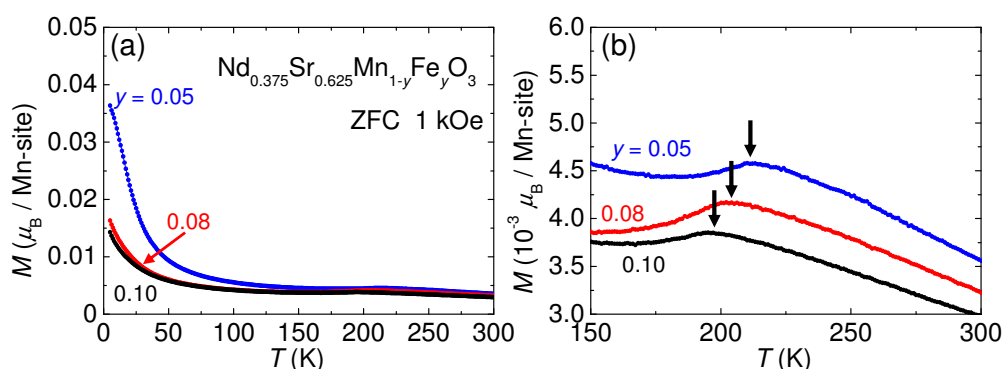


図 4.15: (a): $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0.05 \leq y_{\text{Fe}} \leq 0.10$) 結晶の零磁場冷却 (ZFC) の磁化の温度依存性
(b):(a) の反強磁性転移温度 (T_N) 近傍の拡大図

次に、図 4.15(a) に $0.05 \leq y_{\text{Fe}} \leq 0.10$ における磁化の温度依存性を示す。Cr 置換とは異なり、 $y_{\text{Fe}} = 0.05$ より増加しても、磁化が再び発達することは無く、抑制され続けることがわかる。図 4.15(b) に図 4.15(a) の T_N 近傍の拡大図を示している。この図 4.15(b) から同様に、反強磁性転移温度は y_{Fe} が増えていくにしたがって低温側に移動して続けていくことがわかる。

磁化の磁場依存性

図 4.16 に、 y_{Fe} を系統的に変化させた $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0.05 \leq y_{\text{Fe}} \leq 0.10$) の 5K における $M-H$ 曲線を示す。 $y = 0$ においては軌道の揺らぎによる強磁性相関が観測されるが、磁化の温度依存性の結果と同様に y_{Fe} が増えていくにしたがって強磁性相関が抑制されていくことがわかる。

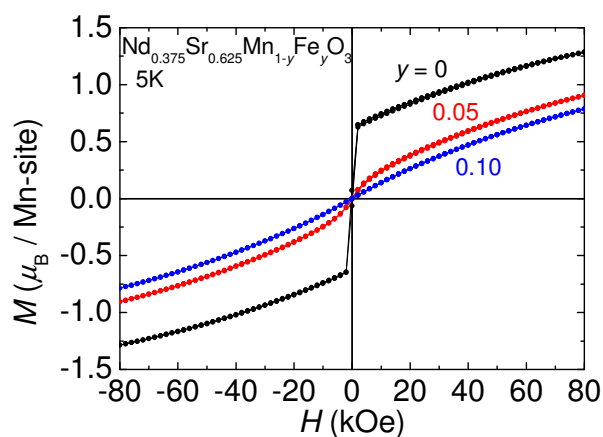


図 4.16: $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Fe}} \leq 0.10$) 結晶の 5K における $M-H$ 曲線

電気抵抗と磁気抵抗効果

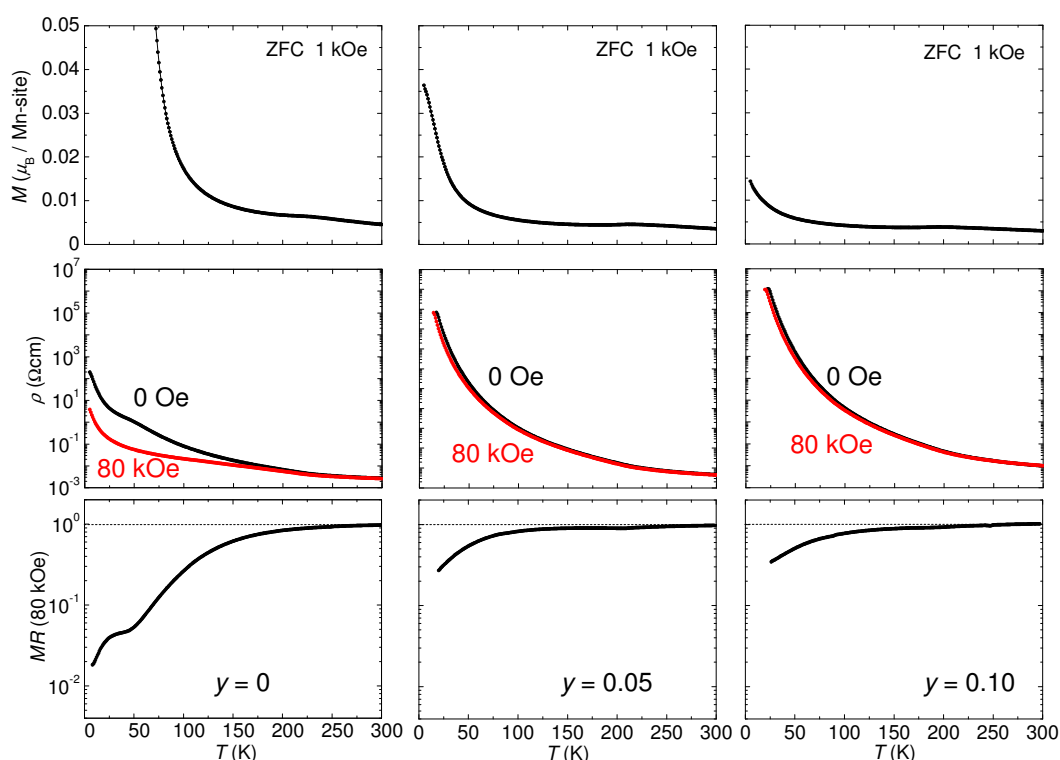


図 4.17: $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y_{\text{Fe}} = 0, 0.05, 0.10$) 結晶の磁化 (上)、零磁場および 80kOe 磁場下での電気抵抗率 (中)、磁気抵抗 (下) の温度依存性

図 4.17 に、 $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y_{\text{Fe}} = 0, 0.05, 0.10$) 結晶の磁化 (上)、零磁場および 80kOe 磁場下での電気抵抗率 (中)、磁気抵抗 (下) の温度依存性を示す。 y_{Fe} を増やしていくと、全ての温度領域において電気抵抗率は上昇する。また、Cr 置換の場合とは異なり、磁化が再び発達すると同時に、大きな磁気抵抗効果が観測されるようになることは無く、置換量を増やしていくにしたがって零磁場と磁場下での電気抵抗率は差が無くなり、磁気抵抗効果は低温においてわずかに観測される程度となる。

4.4 本章のまとめ

4.4.1 $x = 0.625$ における不純物置換効果

図 4.18 に $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$ ($B=\text{Cr}, \text{Fe}, 0 \leq y \leq 0.125$) 結晶の 5K の 1kOe における磁化の不純物置換 y 依存性を示す。 $y = 0$ において軌道の揺らぎにより観測される強磁性相関が、Cr、Feともに不純物量 y が 0.05 以下では抑制された。しかし、Fe の場合とは異なり、Cr の場合は y_{Cr} が 0.05 以上で再び強磁性相関が現れる。以上の点から、 $x = 0.625$ における不純物置換効果はどのような効果かを推測する。

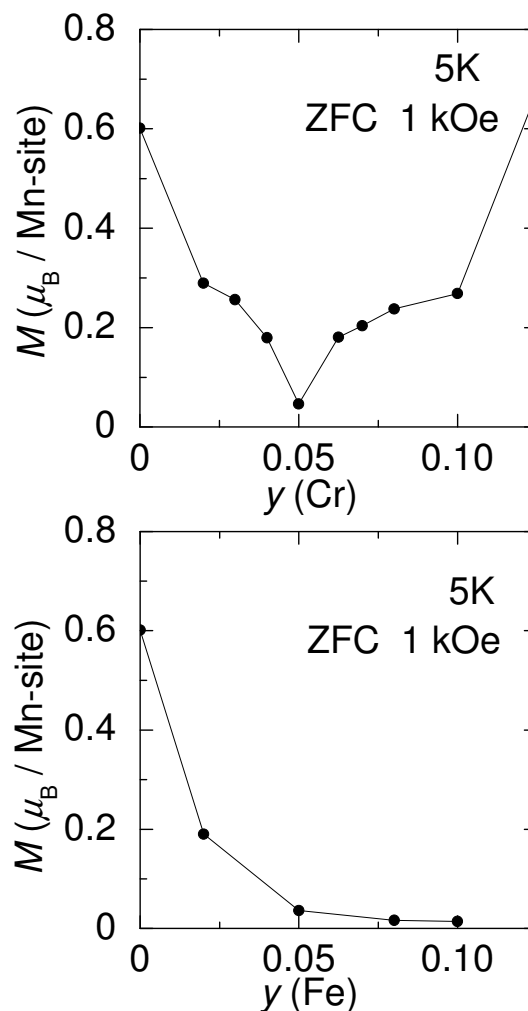


図 4.18: $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$ ($B=\text{Cr}, \text{Fe}, 0 \leq y \leq 0.125$) 結晶の 5K、1kOe での磁化の不純物置換 y 依存性

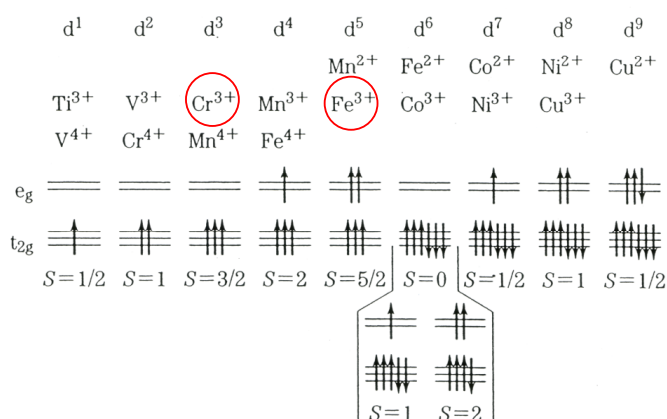


図 4.19: $3d$ 遷移金属イオンの立方対称の結晶場における d 軌道の電子状態の模式図 [8]

Cr、Fe の場合はペロブスカイト型構造では 3 価のイオンが安定となるので、Mn サイトに置換された Cr と Fe は 3 価で置換されていると考えられる。図 4.19 に $3d$ 遷移金属イオンの立方対称の結晶場における d 軌道の電子状態の模式図を示す [8]。この図から、 Fe^{3+} と Cr^{3+} の d 軌道の電子状態が大きく異なっていることがわかる。以上の 2 点を考慮したうえで、まず不純物量 y が 0.05 以下において、不純物が Cr、Fe とともに同じ傾向を示すことを考察する。 Fe^{3+} と Cr^{3+} の d 軌道の電子状態が大きく異なっており、また強磁性相関が抑制されるという同じ傾向を示すことから、この効果は Cr と Fe のそれぞれ特有の効果ではなく、2 つの不純物の共通の効果であると考えられる。また、軌道の揺らぎが抑制され、 C 型反強磁性相が安定化されるという効果は、図 4.1 からわかるようにホールドーブ量 x を増加させた効果と類似している。Cr、Fe が 3 価で置換されたときの実質の Mn の価数を α とすると、ホールドーブ量 x と不純物置換量 y を用いると、

$$\alpha = \frac{3 + x - 3y}{1 - y} \quad (4.1)$$

と表すことが出来る。これは例えば、ホールドーブ量 x と不純物置換量 y を $x = 0.625$ 、 $y = 0.10$ とすると実質の Mn の価数 α は、3.694 となり不純物置換を行う前の価数 3.625 よりも増える。よって、Mn サイトへ Fe と Cr が 3 価で置換されており、実質上の Mn の価数が増えるため、ホールドーブ量 x を増加させた効果と同等の効果が観測されたと考えることが出来る。このような効果は 3 価の不純物で置換を行う際に観測されると推測はされるものの、同様の効果が観測されたという報告はほとんど見られない。このため、この推測が正しいかを次節で検討する。

なお、不純物が Cr の場合は y_{Cr} が 0.05 以上で再び強磁性相関が現れることは、前節で述べたように y_{Cr} が 0.05 以上の場合の強磁性的な振る舞いは強磁性金属クラスターによる影響が支配的であると仮定できる。

4.4.2 乱れによる軌道のゆらぎの抑制 ($\text{Nd}_{0.35}\text{Sr}_{0.65}\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$)

前節において、Mn サイトへ Cr と Fe が 3 価で置換されることで、実質上の Mn の価数が増えて、ホールドープ量 x を増加させた効果と同等の効果を得るという推測をたてることが出来た。本節ではその推測が正しいかを検討するため、よりホールドープ量 x が多い $x = 0.65$ において Cr と Fe で不純物置換を行った。実験結果について Cr、Fe の順番で述べる。

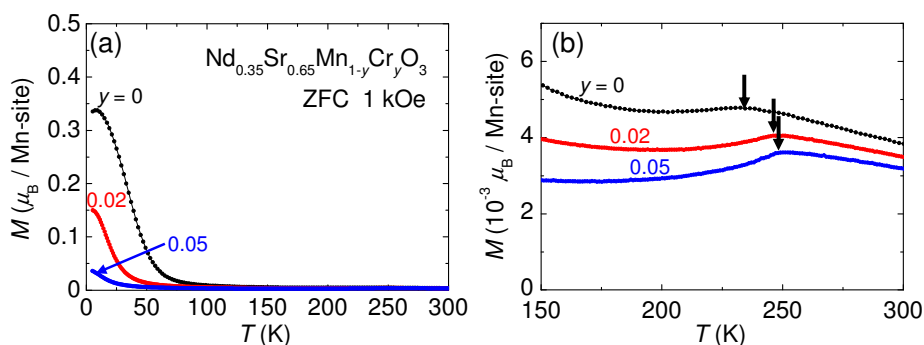


図 4.20: (a): $\text{Nd}_{0.35}\text{Sr}_{0.65}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.05$) 結晶の零磁場冷却 (ZFC) の磁化の温度依存性
(b):(a) の反強磁性転移温度 (T_N) 近傍の拡大図

図 4.20(a) において、 $\text{Nd}_{0.35}\text{Sr}_{0.65}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.05$) 結晶の零磁場冷却 (ZFC) の磁化の温度依存性を示す。 $y = 0$ において軌道の揺らぎによる弱強磁性が、 y_{Cr} が増えていくにしたがって抑制されていくのがわかる (図 4.20(a))。図 4.20(b) に図 4.20(a) の反強磁性転移温度 (T_N) 近傍の拡大図を示している。この図から、反強磁性転移温度は y_{Cr} が増えていくにしたがって高温側に移動していく様子が見られる。

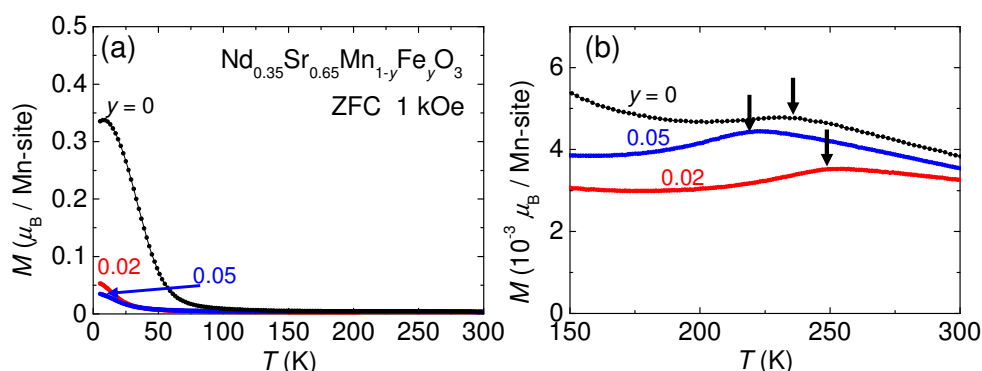


図 4.21: (a): $\text{Nd}_{0.35}\text{Sr}_{0.65}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Fe}} \leq 0.05$) 結晶の零磁場冷却 (ZFC) の磁化の温度依存性
(b):(a) の反強磁性転移温度 (T_N) 近傍の拡大図

図 4.21(a) において、 $\text{Nd}_{0.35}\text{Sr}_{0.65}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Fe}} \leq 0.05$) 結晶の零磁場冷却 (ZFC) の磁化の温度依存性を示す。 $y = 0$ における強磁性相関が、Cr 置換と同様に y_{Fe} が増えていくにしたがって、抑制されていくのが図 4.21(a) を見るとわかる。図 4.21(b) に図 4.21(a) の反強磁性転移温度 (T_N) 近傍の拡大図を示している。この図から、反強磁性転移温度は $y_{\text{Fe}}=0.02$ は高温側へ移動し、 $y_{\text{Fe}}=0.05$ は低温側に移動していくことから系統的に変化をしていない。

以上の結果から $x = 0.65$ においても $x = 0.625$ と同様に、Cr と Fe どちらの不純物であっても不純物置換量 y が 0.05 以下においては、軌道のゆらぎが抑制され、C 型反強磁性相が安定化することがわかった。よって、不純物が Cr と Fe の場合は不純物置換量が少ない領域において、ホールドープ量 x を増加させた効果と同等の効果を得るといえる。

また、 $x = 0.625$ の $y_{\text{Cr}} \geq 0.05$ で再び磁化が発達する現象を、 $x = 0.65$ の Cr 置換では観測することが出来なかった。この原因としては、Cr 置換量が少なかったことと、 $x = 0.625$ に比べて $x = 0.65$ では $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の強磁性金属相がより遠くなったためであると考えられる。

4.4.3 $x = 0.625$ における不純物置換効果の磁気相図

本研究で $x = 0.625$ において得られた結果を基に作成した磁気・電子相図を図 4.22 に示す。不純物が Cr、Fe とともに $y = 0.05$ 以下は、 $y = 0$ において軌道の揺らぎにより観測される弱強磁性相が抑制され、 C 型反強磁性相が安定化する。だが、不純物量 $y = 0.05$ を境として不純物が Cr の場合は再び弱強磁性相が現れるが、不純物が Fe の場合は $y = 0.05$ 以下と同様に C 型反強磁性相が安定化することがわかった。

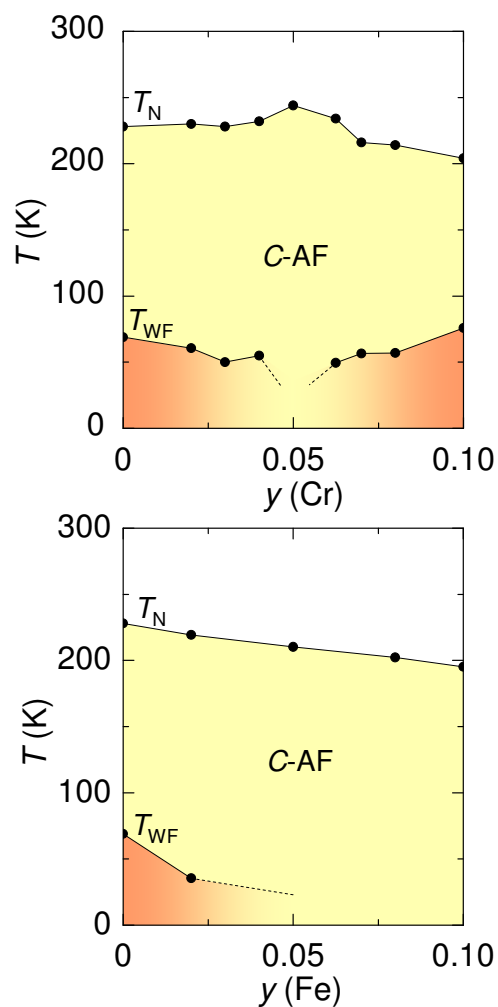


図 4.22: $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$ ($B=\text{Cr}, \text{Fe}$) 結晶の磁気・電気相図

第5章 $x = 0.55$ 近傍における不純物置換効果

5.1 緒言

2章でも説明したように、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の $0.52 \leq x \lesssim 0.625$ において見られる A 型反強磁性相は ab 面内方向で擬 2 次元的な金属的挙動を示すが、 ab 面間方向 (c 軸方向) に反強磁性的に結合していることにより 2 重交換相互作用によるホッピングが抑制される結果、絶縁体的な挙動を示す。

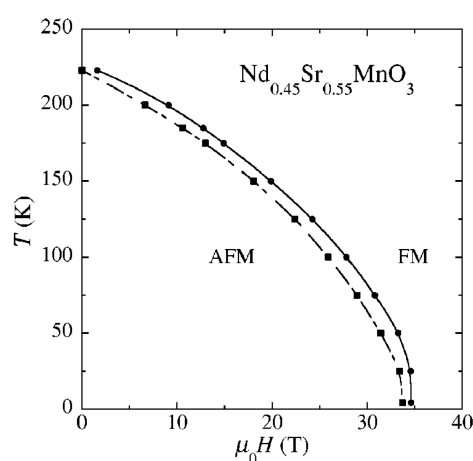


図 5.1: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.55$) 結晶における磁気相図 [43]

図 5.1 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.55$) 結晶における磁気相図を示す [43]。この図からわかるように、同じ $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ で $x \sim 0.50$ において観測される CE 型反強磁性相は約 110kOe で反強磁性秩序を壊すことが出来る [34] が、 $x = 0.55$ において存在する A 型反強磁性相は 350kOe という巨大な磁場をかけなくては、最低温での反強磁性秩序を壊すことが出来ない。

本章においては、このように強固な A 型反強磁性相において、Mn サイトに対して不純物である Cr と Fe で置換することにより、大きく物性を変化させることを目指した。

本章では 4 章と同様に、まず Cr から説明し、不純物置換によってどのような効果が観測されるかを実験結果を用いて説明する。なお、これ以降 $x = 0.55$ における不純物置換量を不純物が Cr の場合は y_{Cr} 、不純物が Fe の場合は y_{Fe} として化学式を $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$ ($B = \text{Cr}, \text{Fe}$) として表す。

5.2 $x = 0.55$ における Cr 置換効果

5.2.1 A 型反強磁性 $x = 0.55$ における基礎物性

図 5.2 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.55$) 結晶の磁化 (上)、電気抵抗率 (下) の温度依存性を示す。磁化の温度依存性 (上) で見られる、220K 付近の磁化の急激な減少は A 型反強磁性相への転移によるものである [36]。この転移には大きな温度ヒステリシスが見られ、1 次相転移であることがわかる。低温領域では 20K 付近の磁化にわずかな増大が見られた。温度ヒステリシスは電気抵抗率測定 (下) でも見られる。零磁場下での電気抵抗率の温度依存性では、高温から 220K 付近の反強磁性転移温度 (T_N) に向かって少しずつ電気抵抗率は増大し、反強磁性転移温度 (T_N) で急激に増大する。十分低温まで下げてても電気抵抗率に変化はほとんど観測されないが、50K 以下で増大が観測される。

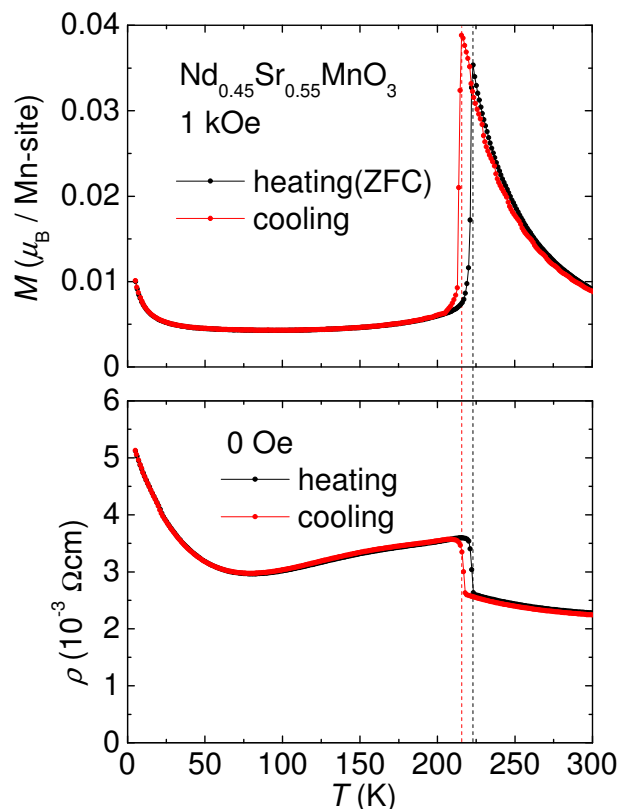


図 5.2: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.55$) 結晶の磁化 (上)、電気抵抗率 (下) の温度依存性

図 5.3 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.55$) 結晶の磁場印加時における零磁場冷却 (ZFC) の磁化率 (上)、電気抵抗率 (下) の温度依存性を示す。磁化率の温度依存性 (上) を見ると、1kOe における磁化の反強磁性転移温度 (T_N) は 80kOe の磁場印加によって低温側へシフトし、定性的には反強磁性相互作用によって抑え込まれていた 2 重交換相互作用による強磁性金属相が磁場の印加によって、現れてくる形になっている。この 80kOe の磁場印加によって反強磁性転移温度 (T_N) が低温側にシフトすることは、電気抵抗率の温度依存性測定 (下) においても同様に観測される。また、80kOe の磁場下での電気抵抗率は、室温から反強磁性転移温度 (T_N) まで減少し、金属的挙動を示すが、反強磁性転移温度 (T_N) より低温になると急激に増大し、零磁場下での電気抵抗率に近づく。

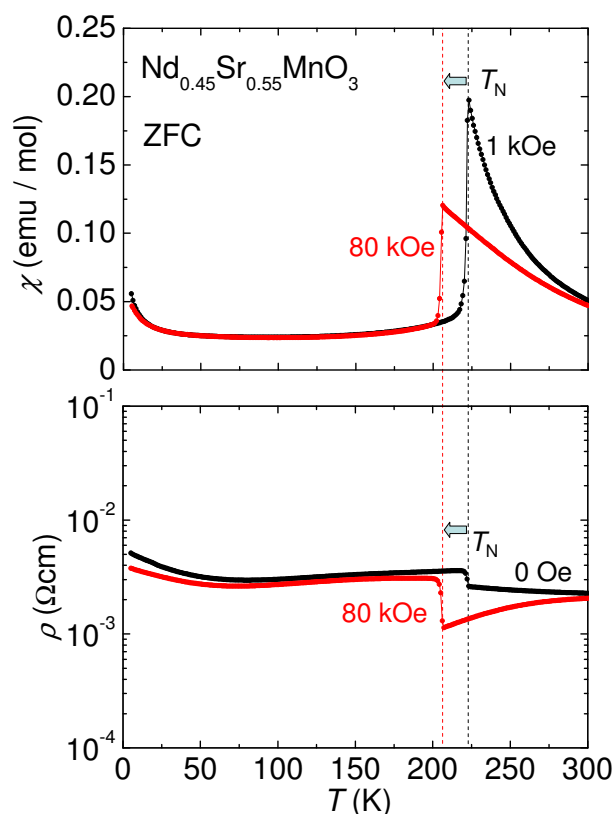


図 5.3: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.55$) 結晶の磁場印加時の零磁場冷却 (ZFC) の磁化率 (上)、電気抵抗率 (下) の温度依存性

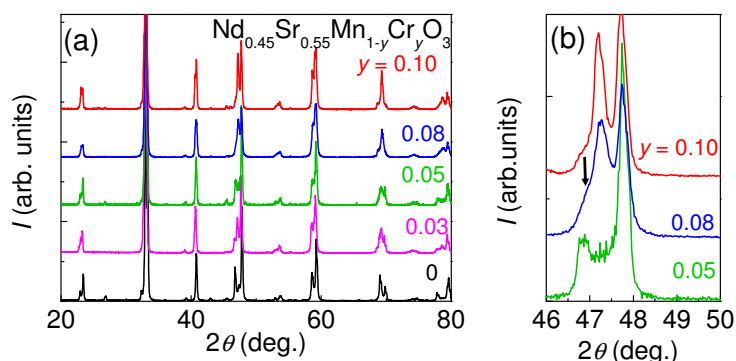
5.2.2 $0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.10$ における結晶の作製

図 5.4: (a): $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.10$) における X 線回折パターンの y_{Cr} 依存性
 (b):(a) の結果から Cr 置換量 $y = 0, 0.08, 0.10$ において $46^\circ \sim 50^\circ$ 付近のピークを拡大した X 線回折パターン

浮遊帯域溶融法 (FZ 法) を用いて、不純物を Cr とした $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.10$) 結晶を作製した。全て結晶化することは出来たが、 y_{Cr} が 0.05 から大きくなるほど結晶化は困難となった。図 5.4(a) は $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.10$) における X 線回折パターンの y_{Cr} 依存性となっており、X 線回折パターン上では不純物相は観測されない。図 5.4(b) にこの X 線回折パターンから Cr 置換量 $y = 0, 0.08, 0.10$ において、 $46^\circ \sim 50^\circ$ 付近のピークを拡大した X 線回折パターンを示す。 $46.5^\circ \sim 47.5^\circ$ におけるピークに着目する。 $y_{\text{Cr}} = 0.08$ においては、ピークが緩やかになっており、矢印で示す付近にかたのようなふくらみが見え、 $y_{\text{Cr}} = 0.08$ においては $y_{\text{Cr}} = 0.05$ と $y_{\text{Cr}} = 0.10$ におけるピークが交じり合っているように見える。このことから、 y_{Cr} が 0 から 0.05 までは同じ相なのに対して、 $y_{\text{Cr}} = 0.10$ は別の相となっていると考えられる。また、 $0.05 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.10$ の間は $y_{\text{Cr}} \leq 0.05$ までの相と $y_{\text{Cr}} = 0.10$ の相の 2 つの相が交じり合っていると考えられる。

5.2.3 $0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.10$ における磁化と電気抵抗率の温度依存性

まず、 y_{Cr} が $0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.05$ の磁化と電気抵抗率の温度依存性を見る。

図 5.5 に y_{Cr} を変化させた $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 0.05$) 結晶の磁化 (上)、電気抵抗率 (下) の温度依存性を示す。ここでは昇温過程のみを表示している。磁化の温度依存性 (上) を見ると、 y_{Cr} が増えていくにしたがって、強磁性的相関が急激に増加する。その結果として反強磁性転移温度 (T_{N}) 近傍の磁化は大きくなり、 T_{N} が低温側へ系統的に移動していることがわかる。電気抵抗率の温度依存性 (下) は、 y_{Cr} を増やすと、 T_{N} 近傍で電気抵抗率が変化するものの、基本的には y_{Cr} が 0 のときと比べ低温領域で絶縁体的振る舞いを示すようになる。特に $y_{\text{Cr}}=0.05$ において、最低温での電気抵抗率が 10^2 倍ほど高くなる。

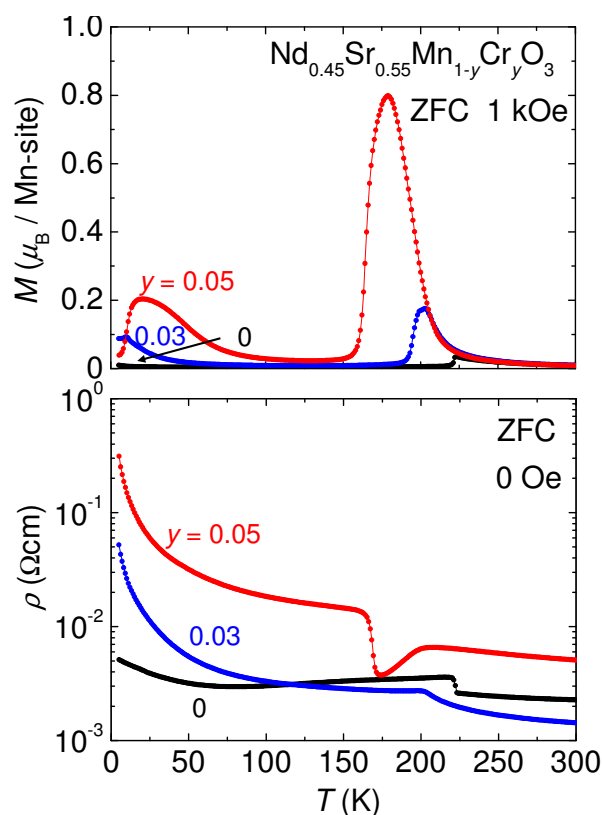


図 5.5: $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.05$) 結晶の磁化 (上)、電気抵抗率 (下) の温度依存性

次に、 y_{Cr} が $0.05 \leq y_{Cr} \leq 0.10$ の磁化と電気抵抗率の温度依存性を見る。

図 5.6 に y_{Cr} を変化させた $Nd_{0.45}Sr_{0.55}Mn_{1-y}Cr_yO_3$ ($0.05 \leq y_{Cr} \leq 0.10$) 結晶の磁化 (上)、電気抵抗率 (下) の温度依存性を示す。 y_{Cr} が 0.05 以下においては磁化が反強磁性転移温度 (T_N) 以下では抑えられていた。しかし、 y_{Cr} が 0.05 を超えると磁化の温度依存性 (上) において、 T_N 以下でも大きな磁化が観測される。また、 $y_{Cr}=0.07, 0.08$ に注目すると、 $y_{Cr}=0.05$ の磁化が T_N 以下では抑えられている効果と、 $y_{Cr}=0.10$ の約 180K 以下では強磁性相となっている効果が交じり合ったような振る舞いを見せている。この結果は X 線において $0.05 \leq y_{Cr} \leq 0.10$ は $y_{Cr} \leq 0.05$ までの相と $y_{Cr}=0.10$ の相の 2 つの相が交じり合っていた効果と同様の結果と言える。次に、電気抵抗率の温度依存性 (下) においては y_{Cr} を変化させると、 $y_{Cr} \leq 0.05$ においては電気抵抗率は T_N 近傍で金属的な振る舞いをしていたが、 y_{Cr} が 0.05 を超えると T_N 近傍において電気抵抗率は金属的な振る舞いではなくなる。

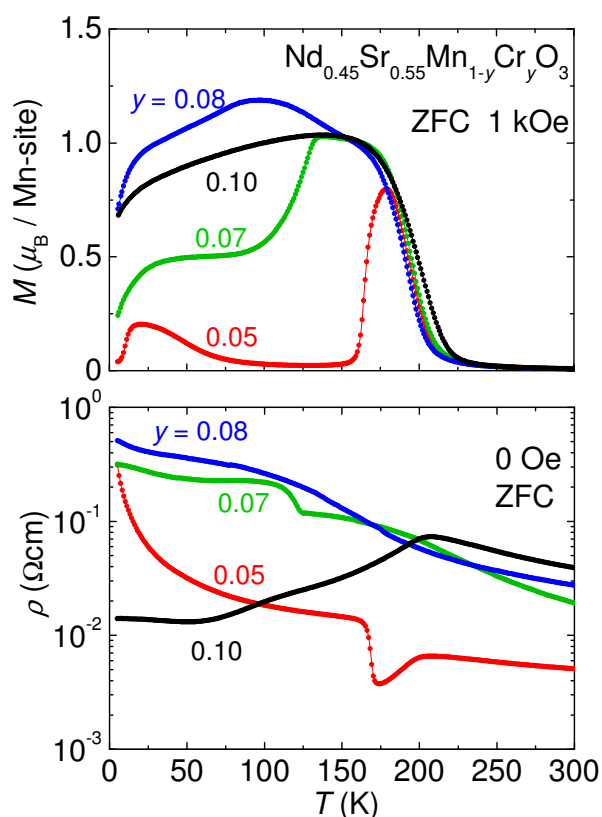


図 5.6: $Nd_{0.45}Sr_{0.55}Mn_{1-y}Cr_yO_3$ ($0.05 \leq y_{Cr} \leq 0.10$) 結晶の磁化 (上)、電気抵抗率 (下) の温度依存性

5.2.4 Cr 置換による A 型反強磁性相の変化

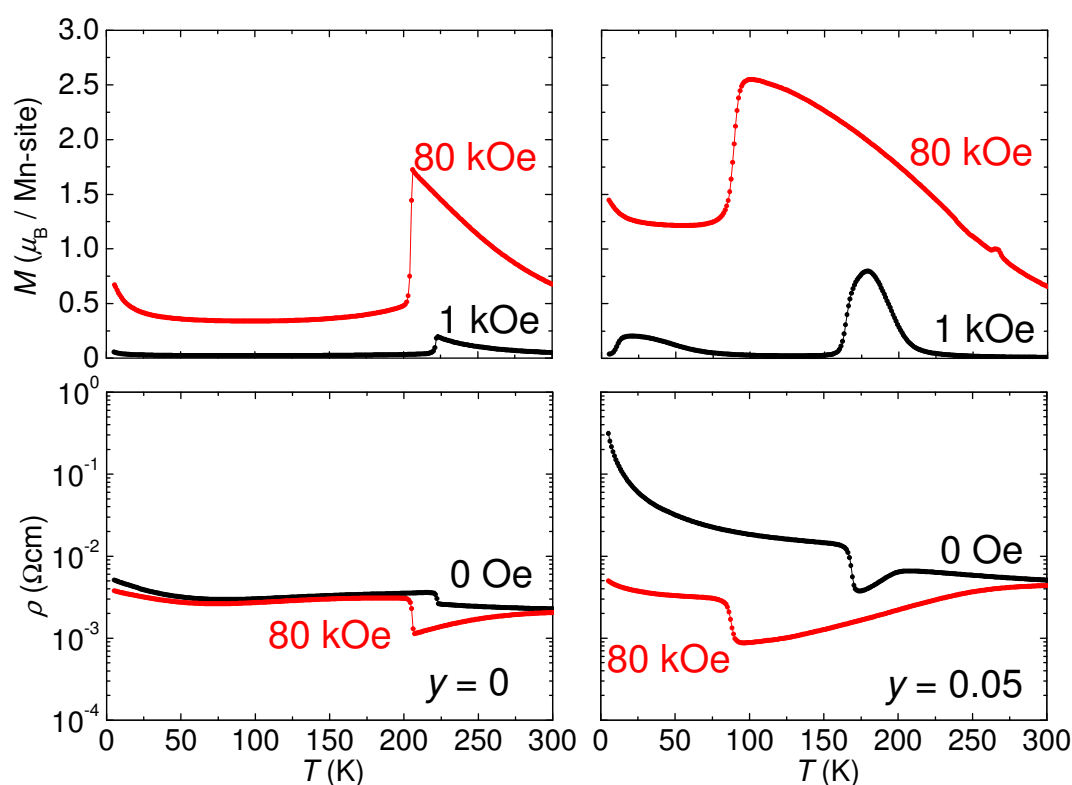


図 5.7: $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y_{\text{Cr}}=0, 0.05$) 結晶の磁場印加時における磁化(上)、電気抵抗率(下)の温度依存性

図 5.7 に、 $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y_{\text{Cr}}=0, 0.05$) 結晶の磁場印加時における磁化(上)、電気抵抗率(下)の温度依存性を示す。Cr 置換を行っていない $y_{\text{Cr}}=0$ においては 80kOe の磁場下では低温側へシフトする温度の幅は約 20K であった。しかし、 y_{Cr} が 0.05 においては T_{N} が磁場を 80kOe 印加することで磁化においては約 80K、電気抵抗率においては約 75K、低温側へシフトすることがわかる。このことは Cr を置換することによって、反強磁性相互作用が弱められ、磁場に対して A 型反強磁性相が不安定となった。このため、80kOe の磁場を印加することで、A 型反強磁性相から強磁性相関が発達し電気抵抗率は約 2 桁減少することから、強磁性金属相へ転移していると考えられる。よって、80kOe の磁場を印加することで、磁化が増大し同時に電気抵抗率が減少する巨大応答を観測した。

次に、磁場印加時における $y_{Cr}=0.05$ が A 型反強磁性相であるかを確認するため、1 次転移の A 型反強磁性相の特徴である温度ヒステリシスを見てみる。

図 5.8 に $Nd_{0.45}Sr_{0.55}Mn_{1-y}Cr_yO_3$ ($y_{Cr}=0.05$) 結晶における 90kOe の磁場印加時の磁化 (上)、電気抵抗率 (下) の温度依存性を示す。 $y_{Cr}=0.05$ の反強磁性転移には大きな温度ヒステリシスが見られ、1 次相転移であることから、磁場印加時における $y_{Cr}=0.05$ が A 型反強磁性相であることを確認出来た。また、90kOe の磁場印加時においては cooling 過程の T_N は、約 60K 程度となっており、最低温である 5K においては 90kOe の磁場印加によって反強磁性相互作用を壊すことで観測される巨大応答が観測されないことがわかった。

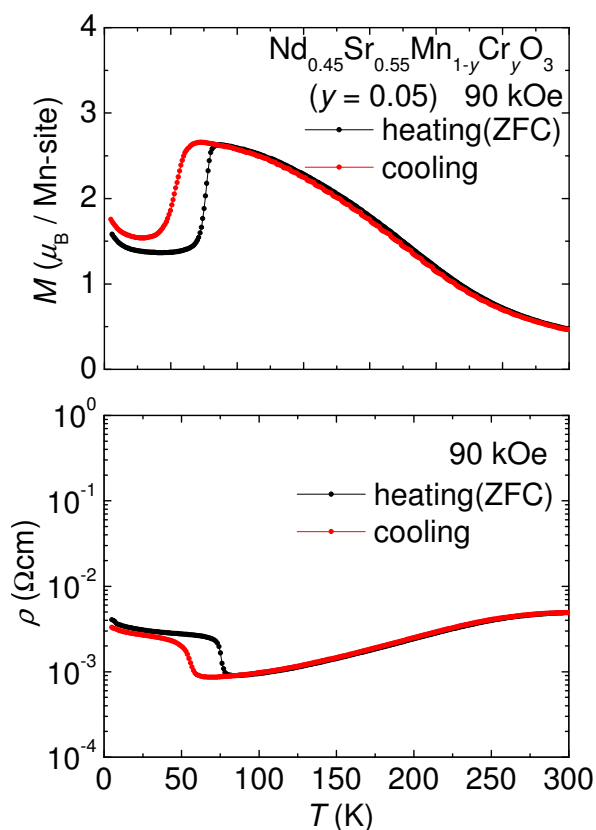


図 5.8: $Nd_{0.45}Sr_{0.55}Mn_{1-y}Cr_yO_3$ ($y_{Cr}=0.05$) 結晶における 90kOe の磁場印加時の磁化 (上)、電気抵抗率 (下) の温度依存性

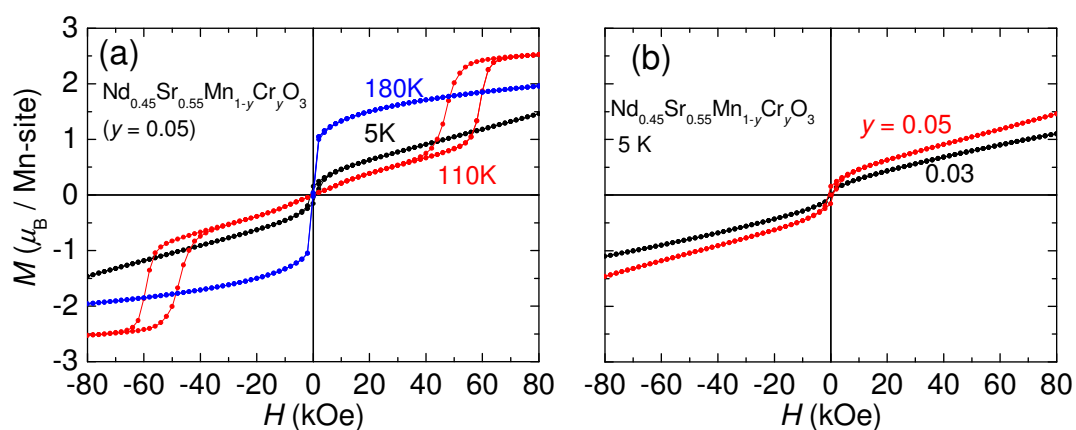


図 5.9: (a): $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y_{\text{Cr}}=0.05$) 結晶の 180K, 110K, 5K における M - H 曲線
 (b): $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ 結晶 ($y_{\text{Cr}}=0.03, 0.05$) の 5K における M - H 曲線

図 5.9(a) に、様々な温度 (180K, 110K, 5K) で測定した $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y_{\text{Cr}}=0.05$) 結晶における M - H 曲線を示す。110K では零磁場近傍では反強磁性を示すが、60kOe 付近を境に強磁性相に転移している。しかし、最低温である 5K においては、強磁性相には転移せず反強磁性を示すことがわかった。図 5.9(b) に、 y_{Cr} を系統的に変化させた $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ 結晶 ($y_{\text{Cr}}=0.03, 0.05$) の 5K における M - H 曲線を示す。この図からも Cr 置換量を増やすにしたがってわずかではあるが、強磁性相関が観測されるようになることがわかるが、 $x = 0.55$ における Cr 置換では、80kOe の磁場で最低温においては強磁性へ転移せず反強磁性を示す。

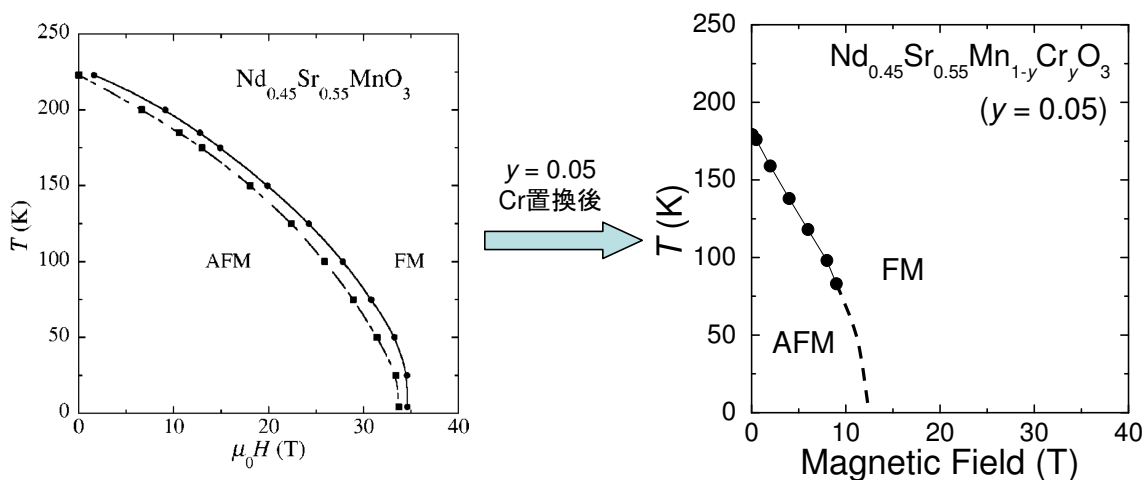
5.2.5 $x = 0.55$ における Cr 置換効果のまとめ

図 5.10: 左図: $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y_{\text{Cr}}=0$) の磁気相図 [43]

右図:磁化の昇温過程において得られた $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y_{\text{Cr}}=0.05$) の磁気相図

図 5.10 に $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y_{\text{Cr}}=0$) の磁気相図と本研究で磁化の昇温過程において得られた $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y_{\text{Cr}}=0.05$) の磁気相図を示す。なお、 $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y_{\text{Cr}}=0.05$) の磁気相図において点線は予想した転移磁場を表している。この図からわかるように Mn サイトへ Cr を 5% 置換することで、反強磁性相互作用が弱められ、転移磁場が大きく減少することがわかった。A 型反強磁性相が Cr で置換することにより磁場に対して不安定となるため、 M - H 曲線の結果を見てもわかるように 110K において零磁場近傍では反強磁性を示すが、60kOe 付近を境に強磁性相に転移する。また、磁化の増大と同時に電気抵抗率も減少し金属的な振る舞いをしていることから強磁性金属相へ転移していることがわかった。すなわち、磁場印加によって A 型反強磁性相から強磁性金属相へ転移することで、磁化が増大し、同時に電気抵抗率が減少する巨大応答を観測した。

5.3 $x = 0.55$ における Fe 置換効果

Cr 置換の効果と比較研究を行うため、 $x = 0.55$ において Fe による置換を行った。

5.3.1 $0 \leq y_{\text{Fe}} \leq 0.10$ における結晶の作製

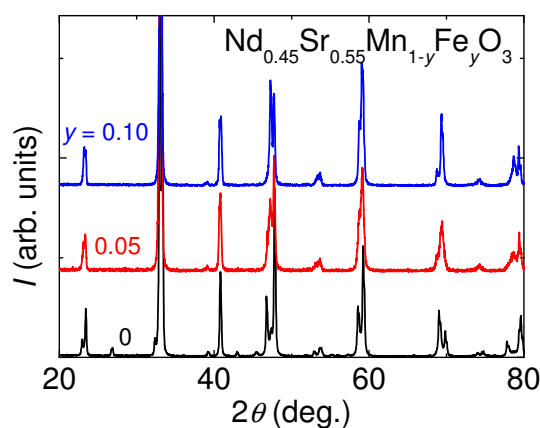


図 5.11: $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Fe}} \leq 0.10$) における X 線回折パターンの y_{Fe} 依存性

浮遊帯域溶融法 (FZ 法) を用いて、不純物を Fe とした $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Fe}} \leq 0.10$) 結晶を作製した。また、 $x = 0.625$ と同様に、Mn サイトへ不純物置換を行う場合は不純物が Cr の場合よりも Fe の場合のほうが作製は容易であった。図 5.11 は $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Fe}} \leq 0.10$) における X 線回折パターンの y_{Fe} 依存性となっており、X 線回折パターン上では結晶性はよく、不純物相は観測されない。

5.3.2 $0 \leq y_{\text{Fe}} \leq 0.10$ における磁化と電気抵抗率の温度依存性

図 5.12 に y_{Fe} を変化させた $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Fe}} \leq 0.10$) 結晶の磁化 (上)、電気抵抗率 (下) の温度依存性を示す。ここでは昇温過程のみを表示している。磁化の温度依存性 (上) を見ると、 $y_{\text{Fe}}=0$ において反強磁性転移温度 (T_N) 直下において A 型反強磁性相互作用による急激な磁化の減少が見られる。この急激な磁化の減少が $y_{\text{Fe}}=0.05$ においてはみられず、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の $0.60 \leq x \leq 0.62$ で観測されるような A 型反強磁性相と C 型反強磁性相の 2 段転移を思わせる緩やかな減少へと変化する。そして、 $y_{\text{Fe}}=0.10$ では反強磁性転移温度近傍の磁化の変化が C 型反強磁性に類似した転移へと変化する。電気抵抗率の温度依存性 (下) を見ると、 $y_{\text{Fe}}=0$ (A 型反強磁性相) では、電気抵抗率が反強磁性転移温度近傍で変化するのみで全体の温度依存性はほぼ一定である。 y_{Fe} を増加させるにしたがって、絶縁性が増していき $y_{\text{Fe}}=0.10$ においては、典型的な C 型反強磁性相の電気抵抗率の温度依存性で見られる、全ての温度領域で半導体的に増加する変化を見せている。以上のことから、 y_{Fe} が増加するにしたがって、A 型反強磁性相から C 型反強磁性相へと転移していると考えられる。

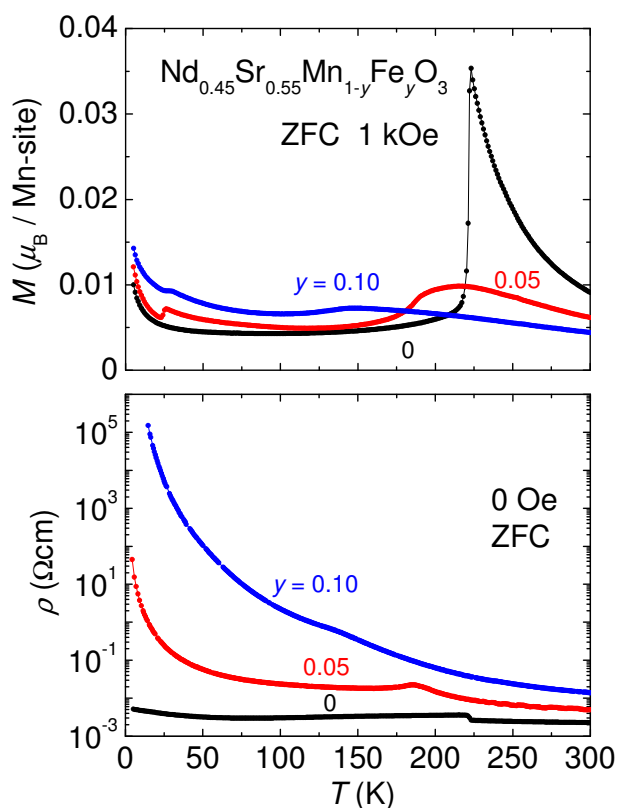


図 5.12: $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Fe}} \leq 0.10$) 結晶の磁化 (上)、電気抵抗率 (下) の温度依存性

Fe 置換による A 型反強磁性相から C 型反強磁性相への転移を確認するため、1 次転移の A 型反強磁性相の特徴である温度ヒステリシスを見てみる。

図 5.13 に $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y_{\text{Fe}}=0, 0.05, 0.10$) 結晶の磁化の温度依存性を示す。この図からわかるように y_{Fe} が増えていくにしたがって、1 次転移の A 型反強磁性相の特徴である温度ヒステリシスが観測されなくなる。このことから y_{Fe} が増加するにしたがって、 A 型反強磁性相から C 型反強磁性相へと転移していると考えられる。

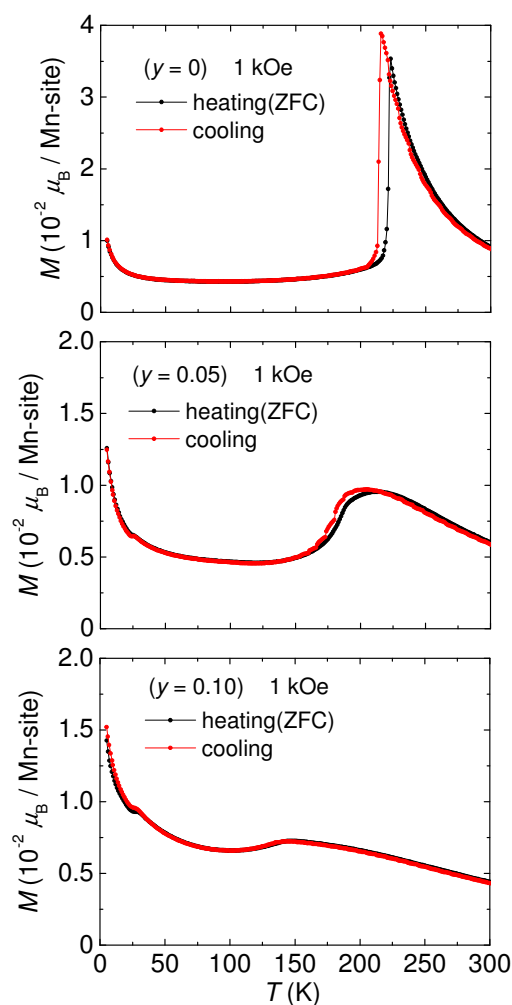


図 5.13: $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y_{\text{Fe}}=0, 0.05, 0.10$) 結晶の磁化の温度依存性

5.4 $x = 0.53$ における Cr 置換効果

前節において、 $x = 0.55$ において Mn サイトへ Cr を 5% 置換することで、反強磁性的相互作用が弱められ、その結果として A 型反強磁性相が磁場に対して不安定になり、磁化と電気抵抗率ともに磁場を印加することで巨大応答を観測した。しかし、 $x = 0.55$ の Cr ドープでは 90kOe の磁場を印加しても、最低温 (5K) において A 型反強磁性秩序を壊すことは出来ないため、最低温において巨大応答を観測できなかった。よって、 $x = 0.55$ に比べて A 型反強磁性的相互作用が弱い $x = 0.53$ において Cr を置換することで、最低温において磁場によって、A 型反強磁性秩序が壊れ強磁性金属相への転移が起きることを期待して実験を行った。

5.4.1 $x = 0.55$ と $x = 0.53$ における基礎物性の比較

まず、不純物を置換していない $x = 0.55$ と $x = 0.53$ における基礎物性を比較する

図 5.14 に、不純物を置換していない $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.53, 0.55$) 結晶の磁化 (上)、電気抵抗率 (下) の温度依存性を示す。磁化の温度依存性 (上) を見ると $x = 0.55$ に比べ $x = 0.53$ では反強磁性相互作用が弱くなると同時に、強磁性的相互作用は強くなる。これは、ワイス温度 (T_W) も $x = 0.55$ が $T_W =$ 約 217K であったのに対して $x = 0.53$ は $T_W =$ 約 221K となることからわかる。このため、反強磁性転移温度 (T_N) はほぼ同じ温度で観測されるが、 T_N 近傍の磁化はわずかに大きく観察される。また、電気抵抗率の温度依存性 (下) を見ると $x = 0.55$ に比べると $x = 0.53$ では、伝導性が悪くなっていることがわかる。

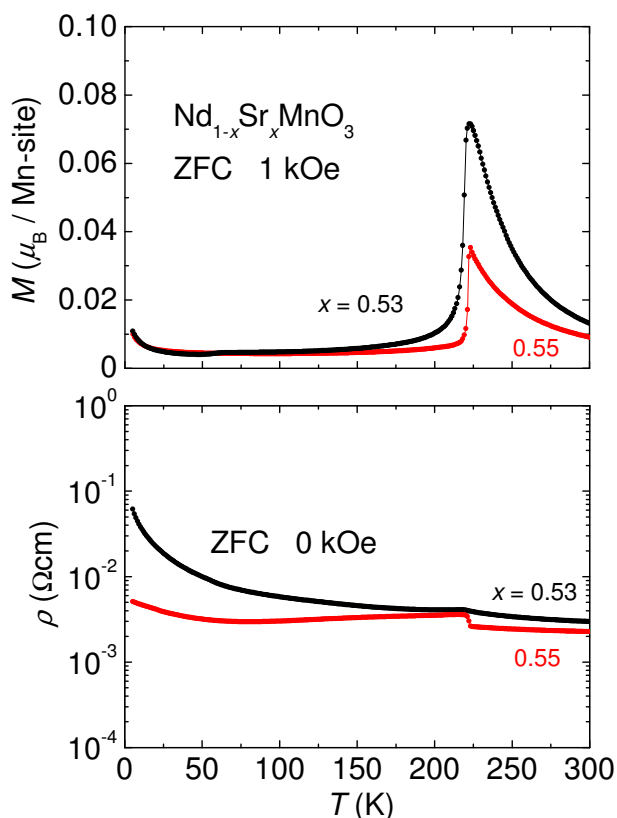


図 5.14: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.53, 0.55$) 結晶の磁化 (上)、電気抵抗率 (下) の温度依存性

図 5.15 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.53$) 結晶の磁場印加時における零磁場冷却 (ZFC) の磁化率 (上)、電気抵抗率 (下) の温度依存性を示す。磁化率の温度依存性 (上) を見ると、 $x = 0.55$ と同様に、80kOe の磁場印加によって反強磁性転移温度 (T_N) は低温側にシフトしている。また $x = 0.55$ は約 20K シフトしていたのに対して、 $x = 0.53$ は約 35K シフトする。このことから、 $x = 0.55$ に比べ $x = 0.53$ では反強磁性相互作用が弱くなっていることがわかる。また、80kOe の磁場下での電気抵抗率 (下) は、 $x = 0.55$ と同様に室温から T_N まで減少し、金属的挙動を示すが、 T_N より低温になると急激に増大し、零磁場下での電気抵抗率に近づくという振る舞いをする。

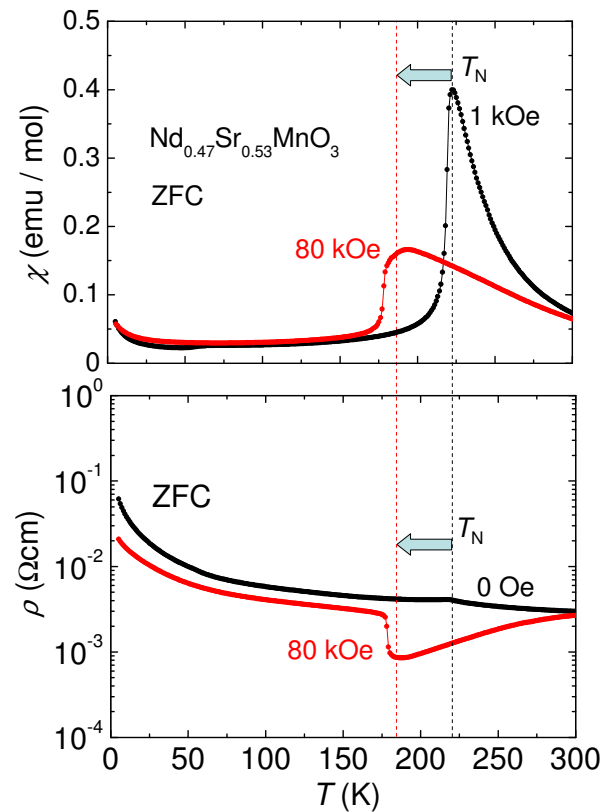


図 5.15: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.53$) 結晶の磁場印加時の零磁場冷却 (ZFC) の磁化率 (上)、電気抵抗率 (下) の温度依存性

5.4.2 $0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.05$ における結晶の作製

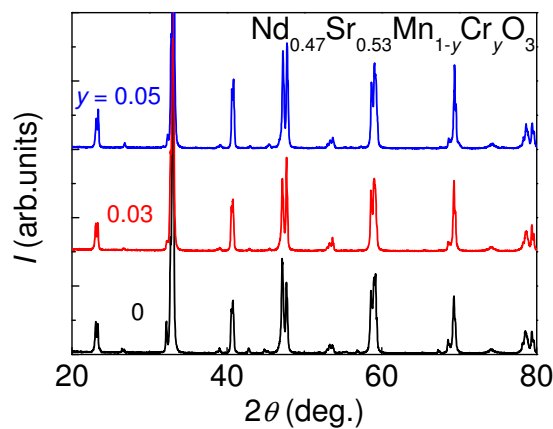


図 5.16: $\text{Nd}_{0.47}\text{Sr}_{0.53}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.05$) における X 線回折パターンの y_{Cr} 依存性

浮遊帯域溶融法 (FZ 法) を用いて、不純物を Cr とした $\text{Nd}_{0.47}\text{Sr}_{0.53}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.05$) 結晶を作製し、全て結晶化することが出来た。図 5.16 は $\text{Nd}_{0.47}\text{Sr}_{0.53}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.05$) における X 線回折パターンの y_{Cr} 依存性となっており、X 線回折パターン上では不純物相は見られない。しかし、 $y_{\text{Cr}}=0.03$ で結晶化は困難となり、 $y_{\text{Cr}}=0.05$ では試料において物性の場所依存性が見られた。

5.4.3 $0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.05$ における磁化と電気抵抗率の温度依存性

図 5.17 に y_{Cr} を変化させた $\text{Nd}_{0.47}\text{Sr}_{0.53}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.05$) 結晶の磁化 (上)、電気抵抗率 (下) の温度依存性を示す。ここでは昇温過程のみを表示している。磁化の温度依存性 (上) を見ると、 $y_{\text{Cr}}=0.03$ においては、 $y_{\text{Cr}}=0$ の時よりも急激に強磁性相互作用が強くなるため、反強磁性転移温度 (T_N) 近傍の磁化は大きくなる。また、同時に $y_{\text{Cr}}=0$ の時よりも反強磁性相互作用が弱くなるため、 T_N は低温側へ移動する。だが、 $y_{\text{Cr}}=0.05$ においては $y_{\text{Cr}}=0.03$ の T_N 以下でも強磁性相となっている。電気抵抗率の温度依存性 (下) は、 $y_{\text{Cr}}=0.03$ においては、強磁性相互作用が強くなったため、 T_N 以下では、 $y_{\text{Cr}}=0$ と比べると金属的な振る舞いをしている。しかし、 T_N 以上では絶縁体的振る舞いを示し、 $y_{\text{Cr}}=0$ のときと比べて伝導性も悪くなっている。 $y_{\text{Cr}}=0.05$ では低温において磁化と対応するように、金属的な振る舞いを見せている。この電気抵抗率の温度依存性の様子は $x = 0.55$ 、 $y_{\text{Cr}}=0.10$ と類似している。

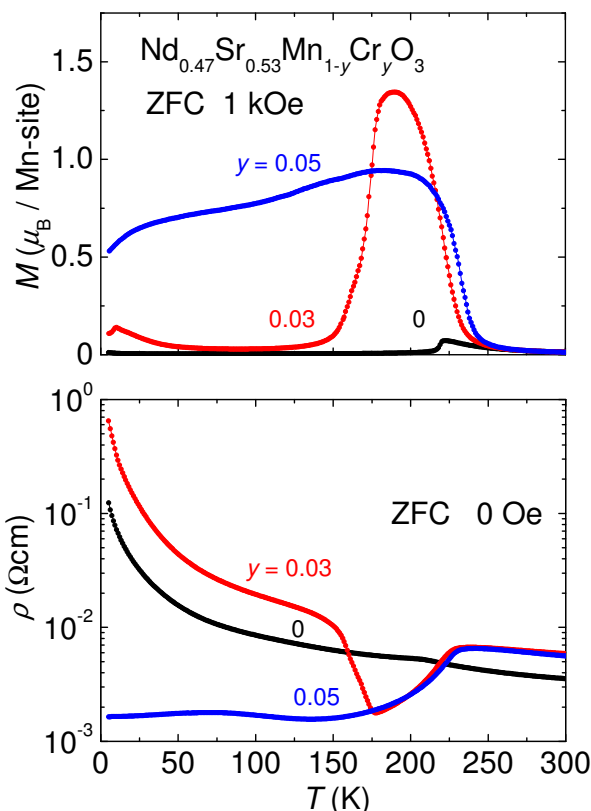


図 5.17: $\text{Nd}_{0.47}\text{Sr}_{0.53}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.05$) 結晶の磁化 (上)、電気抵抗率 (下) の温度依存性

5.4.4 Cr 置換による A 型反強磁性相の変化

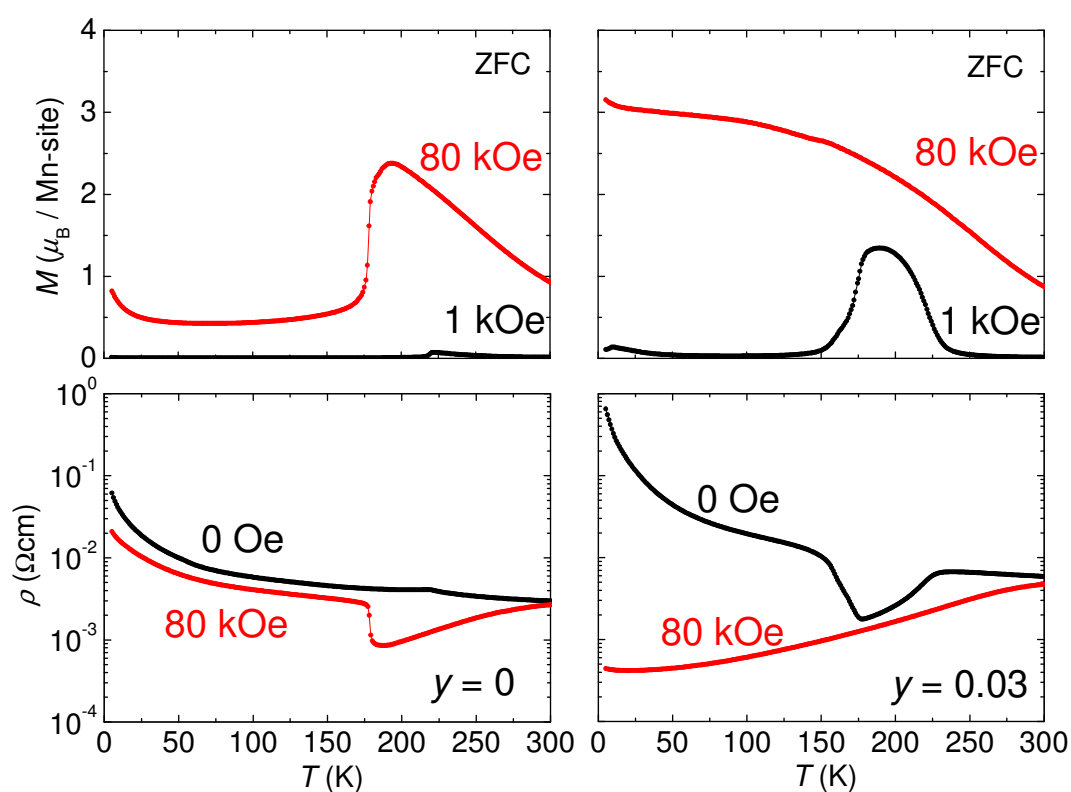


図 5.18: $\text{Nd}_{0.47}\text{Sr}_{0.53}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y_{\text{Cr}}=0, 0.03$) 結晶の磁場印加時における磁化(上)、電気抵抗率(下)の温度依存性

図 5.18 に、 $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y_{\text{Cr}}=0, 0.03$) 結晶の磁場印加時における磁化(上)、電気抵抗率(下)の温度依存性を示す。 $y_{\text{Cr}}=0.03$ においては磁場を 80kOe 印加すると、磁化において最低温まで反強磁性相互作用が壊れ、強磁性相へと転移していることがわかる。また、電気抵抗も同じく最低温において電気抵抗率が約 $10^{-4}\Omega\text{cm}$ と金属的な値を示している。よって、最低温において磁場を印加することで A 型反強磁性相から強磁性金属相へ転移し、電気抵抗率が約 $10^0\Omega\text{cm}$ から約 $10^{-4}\Omega\text{cm}$ へと変化する巨大応答の観測に成功した。

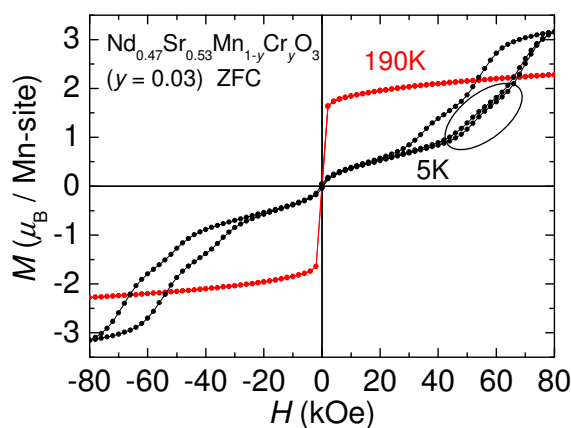


図 5.19: $\text{Nd}_{0.47}\text{Sr}_{0.53}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y_{\text{Cr}}=0.03$) 結晶の 190K、5K における M - H 曲線

図 5.19 に、190K、5K で測定した $\text{Nd}_{0.47}\text{Sr}_{0.53}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y_{\text{Cr}}=0.03$) 結晶における M - H 曲線を示す。最低温である 5K において M - H 曲線から、零磁場近傍では反強磁性を示すが、60kOe 付近を境に強磁性に転移している。しかし、黒い丸で囲まれた部分において 2 段転移していることから、 $y_{\text{Cr}}=0.03$ においては 2 相混合状態になっていることが示唆される。 $y_{\text{Cr}}=0.03$ における 2 相混合状態を確認するため交流磁化を測定した。

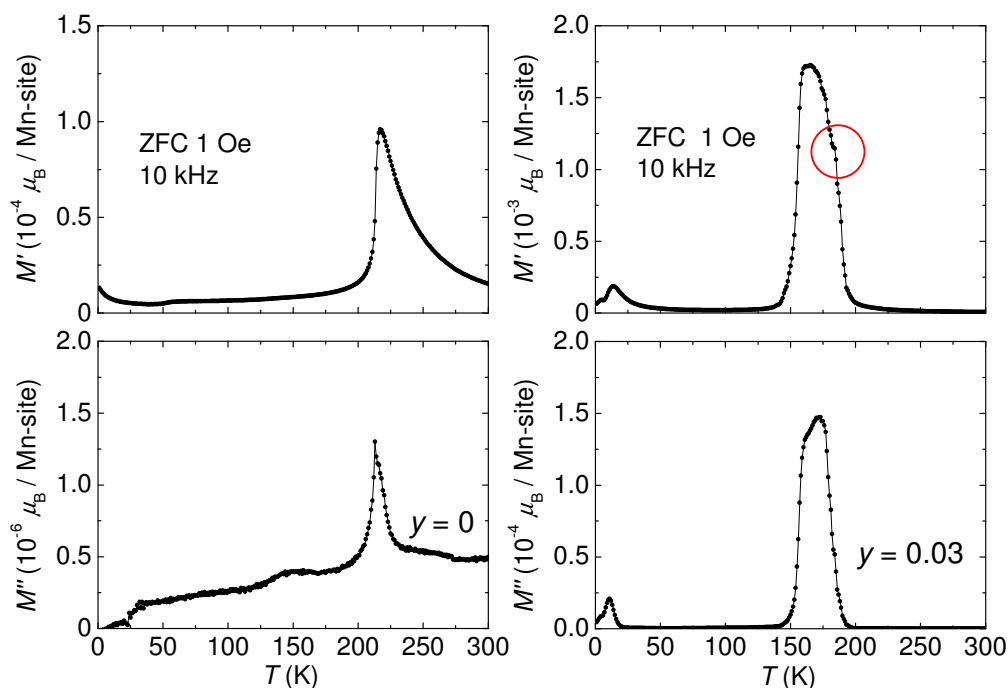


図 5.20: $\text{Nd}_{0.47}\text{Sr}_{0.53}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y_{\text{Cr}}=0, 0.03$) 結晶における交流磁化の温度依存性

図 5.20 に、 $\text{Nd}_{0.47}\text{Sr}_{0.53}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y_{\text{Cr}}=0, 0.03$) 結晶における交流磁化の温度依存性を

示す。図の $y_{Cr}=0.03$ から、赤い丸で囲まれた交流磁化において 2 段転移していることがわかる。また、このような 2 段転移は $y_{Cr}=0$ では見えないことから、Cr を置換したことで $y_{Cr}=0.03$ は 2 相混合状態になっていることが示唆される。この混合している 2 相は、Cr 置換を行っていない $x = 0.53$ で観測される A 型反強磁性相と、 $x = 0.53$ よりわずかに低ドープ領域 ($0.48 \leq x \leq 0.52$) で観測される CE 型反強磁性相の 2 つの相だと予測される。

5.4.5 $x = 0.53$ における Cr 置換効果のまとめ

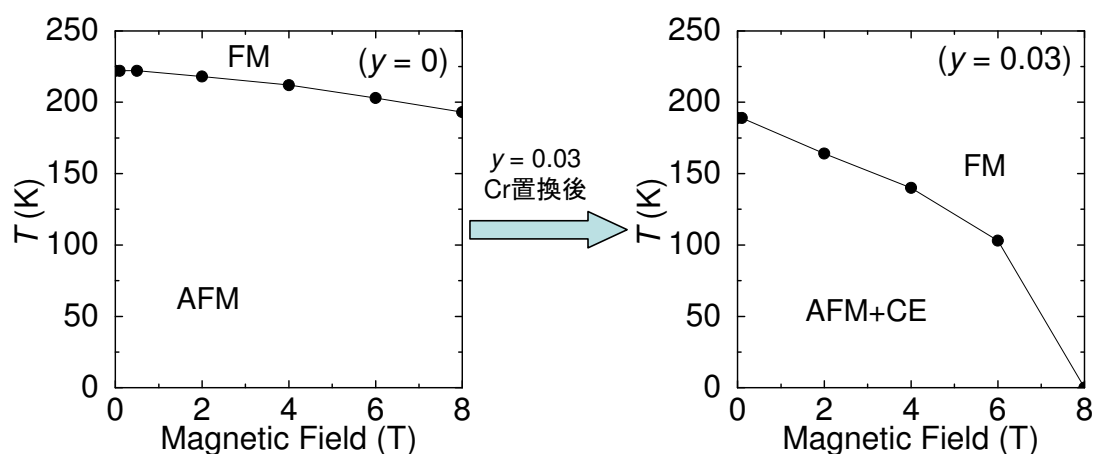


図 5.21: 左図: $\text{Nd}_{0.47}\text{Sr}_{0.53}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y_{Cr}=0$) の磁気相図
 右図:磁化の昇温過程において得られた $\text{Nd}_{0.47}\text{Sr}_{0.53}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y_{Cr}=0.03$) の磁気相図

図 5.21 に $\text{Nd}_{0.47}\text{Sr}_{0.53}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y_{Cr}=0$) の磁気相図と本研究において得られた $\text{Nd}_{0.47}\text{Sr}_{0.53}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y_{Cr}=0.03$) の磁気相図を示す。この図からわかるように Mn サイトへ Cr を 3% 置換することで、反強磁性相互作用が弱められ、その結果として最低温において 80kOe の磁場を印加することで反強磁性相互作用を破壊することで、巨大応答が観測された。しかし、 $y_{Cr}=0.03$ においては A 型反強磁性相と CE 型反強磁性相の 2 相混合状態が示唆される。

5.5 $x = 0.50$ における Cr 置換効果

前節において、 $x = 0.53$ 、 $y_{\text{Cr}} = 0.03$ において CE 型反強磁性相と A 型反強磁性相の 2 相混合状態の可能性が示唆された。このため、 CE 型反強磁性相を示す $x = 0.50$ において Cr 置換を行うことで CE 型反強磁性相が、Cr 置換に対して安定かどうかを調べた。

5.5.1 $0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.03$ における結晶の作製

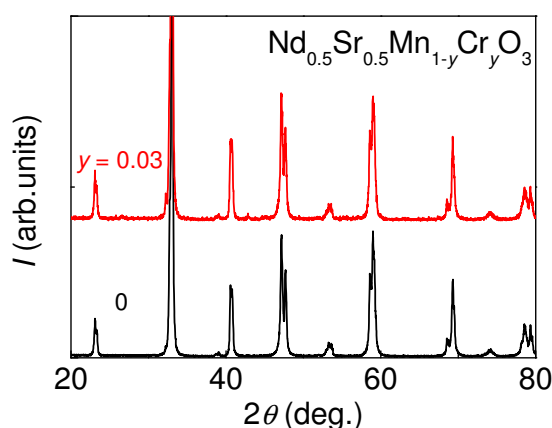


図 5.22: $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.03$) における X 線回折パターン
の y_{Cr} 依存性

浮遊帯域熔融法 (FZ 法) を用いて、不純物を Cr とした $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.03$) 結晶を作製した。 $y_{\text{Cr}} = 0.03$ は結晶化することは出来たが、 y_{Cr} が 0.03 よりも大きい試料は作製が出来なかった。 $x = 0.55$ からホールドープ量が小さくなるほど Cr 置換の試料を作製することは困難になることがわかった。図 5.22 は $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.03$) における X 線回折パターンの y_{Cr} 依存性となっており、X 線回折パターン上では不純物相は見られない。

5.5.2 $0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.03$ における磁化と電気抵抗率の温度依存性

図 5.23 に y_{Cr} を変化させた $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.03$) 結晶の磁化 (上)、電気抵抗率 (下) の温度依存性を示す。ここでは昇温過程のみを表示している。磁化の温度依存性 (上) を見ると、 $y_{\text{Cr}}=0.03$ において、低温で CE 型反強磁性相から強磁性相へ転移しているように見える。このことから、2章で説明した Cr を置換した $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ の場合と同様に、 Cr 置換によって CE 型反強磁性相は壊され強磁性相へと転移したものと考えられる。電気抵抗率の温度依存性 (下) において Cr 置換量 $y = 0.03$ は、金属的な振る舞いをしていることから、 Cr 置換によって強磁性金属相へ転移したと考えられる。以上の結果から CE 型反強磁性相が Cr 置換に対して安定ではないことがわかった。

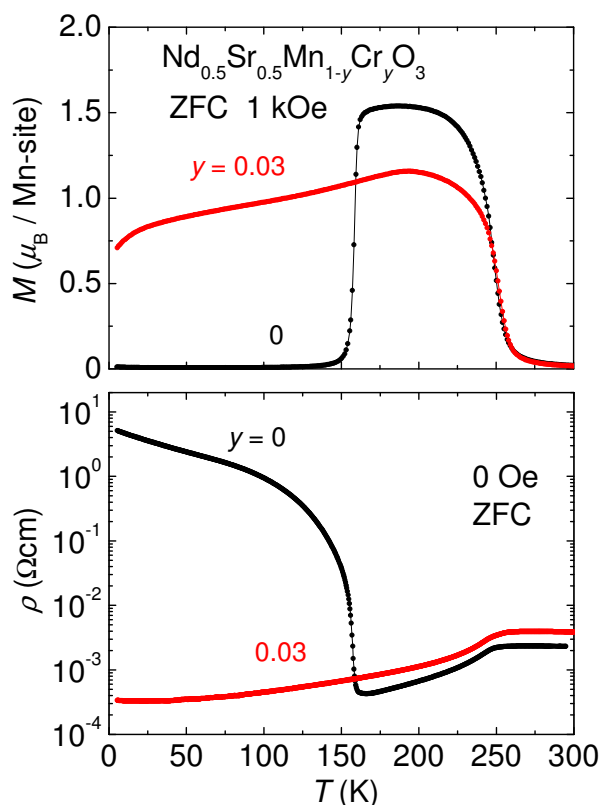


図 5.23: $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y_{\text{Cr}} \leq 0.03$) 結晶の磁化 (上)、電気抵抗率 (下) の温度依存性

5.6 本章のまとめ

A 型反強磁性相である $x = 0.55$ において Mn サイトへ Cr を 5% 置換することで、反強磁性相互作用が弱められ、磁気相図が大きく変化することがわかった。その結果として、 A 型反強磁性相が Cr を置換することにより磁場に対して不安定になり、磁化と電気抵抗率ともに磁場を印加することで巨大応答の観測を実現した。また $x = 0.55$ に Fe を置換した結果から、この反強磁性相互作用が弱められる効果は全ての不純物置換特有の効果ではないことがわかった。 $x = 0.55$ の Cr ドープでは 80 kOe の磁場を印加しても、最低温 (5 K) において A 型反強磁性秩序を壊すことは出来ないため、最低温においては巨大応答を観測できなかった。しかし、 $x = 0.55$ に比べて A 型反強磁性的相互作用が弱い $x = 0.53$ において Cr を 3% 置換することで、磁場の印加により A 型反強磁性秩序が壊れ強磁性金属相へ転移が起き、最低温における巨大応答を観測した。だが、 $M-H$ 曲線などの結果から $x = 0.53$ に Cr を 3% 置換した場合は、 A 型反強磁性相と CE 型反強磁性相の 2 相混合状態になっていることが示唆される。

第6章 本論文のまとめ

6.1 まとめ

ペロブスカイト型 Mn 酸化物 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ において C 型反強磁性相と A 型反強磁性相の相境界に着目し、Mn サイトに Cr と Fe を不純物として系統的に置換した試料を作製し、その物性を調べることで不純物効果を明らかにした。なお、以下では不純物置換量を y と定義した。本論文では、 A 型反強磁性相と C 型反強磁性相の相境界である $x = 0.625$ (第4章) と A 型反強磁性相である $x \approx 0.55$ (第5章) を中心に説明し、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の高ドーブ域における不純物置換効果を明らかにした。

C 型反強磁性相と A 型反強磁性相の相境界 ($x = 0.625$) における不純物置換効果

第4章では不純物を Cr、Fe の順番で説明していき、最後に不純物置換によって得られた相図を示した。

A 型反強磁性相を基底状態とする $x^2 - y^2$ 軌道秩序相と C 型反強磁性相を基底状態とする $3z^2 - r^2$ 軌道秩序相の相境界 ($x = 0.625$) 近傍において2つの軌道秩序相が競合し軌道の揺らぎが起こるため、低温で強磁性的相関や巨大磁気抵抗が観測されている。この $x = 0.625$ において不純物置換を行った結果、この強磁性相関と磁気抵抗が Cr、Fe ともに y が 0.05 以下では抑制され、 C 型反強磁性相が安定化する効果が現れた。また、Fe の場合とは異なり、Cr の場合は y_{Cr} が 0.05 以上で再び強磁性相関と磁気抵抗が現れる効果を観測した。

2つの効果のうち不純物量 y が 0.05 以下において、不純物が Cr、Fe ともに同じ傾向を示す理由を考えた。この軌道の揺らぎが抑制され、 C 型反強磁性相が安定化されるという効果は、ホールドーブ量 x を増加させた効果と類似している。よって、Fe と Cr が3価で置換されているため、実質上の Mn の価数が増えて、ホールドーブ量 x を増加させた効果と同等の効果が観測されたと考えることが出来る。この考えを確認するため、 $x = 0.65$ においても Cr、Fe による不純物置換を行い、同様の効果を示すことを確認した。

次に、不純物が Cr の場合は $y_{\text{Cr}} \geq 0.05$ で再び強磁性相関が現れることを考察した結果、 $y_{\text{Cr}} \geq 0.05$ の場合の強磁性的な振る舞いは、強磁性金属クラスターの影響に起因すると考えられる。また強磁性金属クラスターによる効果を、磁化や電気抵抗率の結果からも確認した。

A 型反強磁性相近傍 ($x \approx 0.55$) における不純物置換効果

第 5 章では $x = 0.55$ での不純物効果 (Cr, Fe)、 $x = 0.53$ での不純物効果 (Cr)、 $x = 0.50$ での不純物効果 (Cr) の順番で、A 型反強磁性相と CE 型反強磁性相の相境界における不純物置換効果を説明した。

A 型反強磁性相である $x = 0.55$ の Mn サイトへ Cr を 5% 置換することで、A 型反強磁性相が磁場に対して不安定となることがわかった。この結果として、80kOe の磁場を印加することで A 型反強磁性相が壊れ強磁性金属相へ転移するため、磁化と電気抵抗率ともに磁場に対する巨大応答の観測を実現した。

また $x = 0.55$ に Fe を置換した結果から、この A 型反強磁性相互作用が弱められる効果は全ての不純物置換特有の効果ではないことがわかった。

$x = 0.55$ の Cr ドープでは 80kOe の磁場を印加しても、最低温 (5K) においては A 型反強磁性秩序を壊すことは出来ないため、巨大応答を観測できなかった。よって、 $x = 0.55$ に比べて A 型反強磁性的相互作用が弱い $x = 0.53$ において Cr による不純物置換を行った。その結果、Mn サイトへ Cr を 3% 置換することで、最低温において 80kOe の磁場を印加時に A 型反強磁性秩序を壊し強磁性金属相への転移が起こり、磁化と電気抵抗率ともに磁場に対する巨大応答の観測を実現した。だが、 $M-H$ 曲線などの結果から $x = 0.53$ に Cr を 3% 置換した場合は、A 型反強磁性相と CE 型反強磁性相の 2 相混合状態になっていることが示唆される。

6.2 今後の課題

不純物置換効果によるホールドープ量の増大

C 型反強磁性相と A 型反強磁性相の相境界 ($x = 0.625$) において不純物置換効果によって、軌道の揺らぎが抑制され C 型反強磁性相が安定化する現象を観測した。この軌道の揺らぎが抑制され C 型反強磁性相が安定化する現象は、不純物であるCr、Feが3価で置換されているため、実質上のMnの価数が増えて、ホールドープ量 x を増加させた効果と同等の効果が観測されたと考えられる。

今後の課題としては、この効果を確認するためスピンの効果を排除できる非磁性の Al^{3+} で不純物置換を行うことで、不純物がCr、Feの場合と同様にホールドープ量の増大と同様の効果を得ることが出来るかを確認すべきことが挙げられる。また、非磁性の Ti^{4+} で置換を行い、これまでと逆の傾向であるホールドープ量の減少(電子数の増加)と考えられる結果を得ることが出来るかも確認すべきである。

$x = 0.53$ における2相混合状態の確認

$x = 0.53$ においてCrを3%置換することで、最低温(5K)において80kOeの磁場を印加時に A 型反強磁性秩序が壊れ強磁性金属相への転移が起き、磁化と電気抵抗率ともに磁場に対する巨大応答を実現した。しかし、 $x = 0.53$ にCrを3%置換した場合は、 A 型反強磁性相と CE 型反強磁性相の2相混合状態になっていることが示唆される。よって、低温における電子線回折やX線回折の実験などからこの2相混合状態を研究する必要がある。

参考文献

- [1] Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, A. Kido, and H. Furukawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63**, 3931 (1994);
- [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] D. Akahoshi, R. Hatakeyama, M. Nagao, T. Asaka, Y. Matsui, and H. Kuwahara, *Phys. Rev.* **B 77**, 054404 (2008).
- [5] 畠山良太, 修士論文, 上智大学 (2006).
- [6] 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)
- [7] J. B. Torrance, P. Lacorre, and A. I. Nazzari, *Phys. Rev.* **B 45**, 8209 (1992).
- [8] 十倉好紀, *さまざまな物質系 1 強相関電子と酸化物*, 岩波書店.
- [9] E. Dagotto, *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magneto-resistance*, Springer p.57 (2002).
- [10] Y. Tokura, *Rep. Prog. Phys.* **69**, 797 (2006).
- [11] 求幸年, *物性研究* **89**, 863 (2008)
- [12] 草部浩一, 青木秀夫, *多体電子論 I 強磁性*, 東京大学出版会, p12 (1998).
- [13] H. A. Kramers, *Proc. Amsterdam Acad. Sci.* **33**, 959; *Physica* **1**, (1934).
- [14] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **79**, 350 (1950).
- [15] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
- [16] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 87 (1959).
- [17] L. M. Rodriguez-Martinez, J. P. Attfield, *Phys. Rev.* **B 54**, 15622 (1998).

- [18] L. M. Rodriguez-Martinez, J. P. Attfield, Phys. Rev. **B 63**, 024424 (2000).
- [19] Attfield J P, Chem. Mater. **10**, 3239 (1998).
- [20] Y. Tomioka and Y. Tokura, Phys. Rev. **B 70**, 014432 (2004).
- [21] H. Sakai, K. Ito, R. Kumai, and Y. Tokura, Phys. Rev. **B 76**, 155112 (2007).
- [22] S. Hebert, C. Martin, A. Maignan, R. Retoux, M. Hervieu, N. Nguyen, and B. Raveau, Phys. Rev. **B 65**, 104420 (2002).
- [23] R. K. and S. S. Manoharan, J. Appl. Phys. **91**, 7517 (2002).
- [24] A. Barnabe, A. Maignan, M. Hervieu, F. Damay, C. Martin and B. Raveau, Appl. Phys. Lett. **71**, 3907 (1997).
- [25] B. Raveau, A. Maignan and C. Martin, J. Solid State Chem. **130**, 162 (1997).
- [26] T. Kimura, Y. Tomioka, R. Kumai, Y. Okimoto and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **83**, 3940 (1999).
- [27] T. Kimura, R. Kumai R, Y. Okimoto, Y. Tomioka and Y. Tokura, Phys. Rev. **B 62**, 15021 (2000).
- [28] T. Katsufuji, S-W. Cheong, S. Mori, and C. H. Chen, J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 1090 (1999).
- [29] Y. Endoh, K. Hirota, S. Ishihara, S. Okamoto, Y. Murakami, A. Nishizawa, T. Fukuda, H. Kimura, H. Nojiri, K. Kaneko, and S. Maekawa, Phys. Rev. Lett. **82**, 4328 (1999).
- [30] 小玉修平, 修士論文, 上智大学 (2003).
- [31] 桑原英樹, 博士論文, 東京大学 (1998).
- [32] V. Kiryukhin, T. Y. Koo, A. Borissov, Y. J. Kim, C. S. Nelson, J. P. Hill, D. Gibbs, and S-W. Cheong, Phys. Rev. **B 65**, 094421 (2002).
- [33] H. Kawano, R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **78**, 4253 (1997).
- [34] H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo and Y. Tokura, Science **270**, 961 (1995).
- [35] Y. Tokura, H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tomioka and A. Asamitsu, Phys. Rev. Lett. **76**, 3184 (1996).
- [36] H. Kuwahara, T. Okuda, Y. Tomioka, A. Asamitsu, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **82**, 4316 (1999).

-
- [37] R. Kajimoto and H. Yoshizawa, Phys. Rev. **B 60**, 9506 (1999).
- [38] 中原正道, 修士論文, 上智大学 (2005).
- [39] R. A. Young, The Rietveld Method, Oxford Univ. Press, Oxford Chap.1 (1993).
- [40] F. Izumi and T. Ikeda, Mater. Sci. Forum, 321-324 198 (2000).
- [41] D. Martien, AC Magnetic Measurements, Quantum Design.
- [42] Quantum Design, HARDWARE & OPTIONS MANUALS 11th ed.
- [43] T. Hayashi, N. Miura, K. Noda, H. Kuwahara, S. Okamoto, S. Ishihara and S. Maekawa, Phys. Rev. **B 65**, 024408 (2002).

謝辞

本研究を遂行するにあたって、いろいろな方々に大変お世話になりました。

指導教官である桑原英樹教授には大学院の2年間辛抱強くご指導くださり、心から感謝しております。物理学に関するだけでなく、研究者としてどうあるべきかといったことなど数多くのことを教えていただきありがとうございました。また、素晴らしい研究環境を与えていただき充実した研究ができたことを深く感謝いたします。

赤星大介講師には、未熟な私の言葉にも耳を傾けていただき、大変貴重なアドバイスをしていただいたことは大変感謝しております。赤星講師が忍耐強く指導してくださったおかげで、修士論文を書き上げることが出来ました。ありがとうございます。

研究室の先輩である赤木暢さん、中村文暁さんには、大変お世話になりました。赤木さんには実験装置の使い方を教えていただくと共に、実験に関する的確にアドバイスしていただきました。中村さんには、実験装置の使い方も含め、メンテナンスの方法を細かいことまで丁寧に教えていただきました。

また、光物理研究室の幸山和晃さんには学部のときから3年間にわたって指導していただきました。幸山さんから研究というもののあり方を教えていただき、公私にわたり支えていただいたことに心から感謝しております。

同輩の福島瞬君とは、実験を通じ苦労や喜びを分かち合えることができました。福島君のおかげで学会発表や修士論文作成など数々の苦難を乗り越えることができました。二人だけで一緒にすごした学会や夏の学校はいい思い出です。ありがとうございました。

研究室の後輩である裴明学君、山本啓太君、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、中山隼吾君にも大変お世話になりました。特に井土ゆかりさんには、本論文でのFe置換の試料作製・物性測定を全て行っていただき、誠にありがとうございます。

江馬一弘教授、坂間弘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。学部時の指導教官である江馬一弘教授には、光物理研究室での1年間、ゼミや卒業研究の際大変お世話になりました。卒業後においても、共同研究の際にお世話になり感謝しております。坂間弘教授には学部・修士時において多くの授業でお世話になりました。ありがとうございました。

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