

2010年度修士論文

秩序型  $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$  における  
 $A$ サイトランダムネス及びキャリアドーピング効果

理工学研究科 理工学専攻 物理学領域

博士前期課程

物質科学研究室

B0978093 宮内康宏

# 目次

第1章 序論	1
1.1 緒言	1
第2章 研究背景	3
2.1 強相関電子系物質	3
2.2 ペロブスカイト酸化物	4
2.2.1 結晶構造と特徴	4
2.2.2 電子状態	5
2.2.3 超交換相互作用	7
2.2.4 二重交換相互作用	9
2.3 ペロブスカイト Mn 酸化物について	10
2.3.1 キャリア制御	10
2.3.2 バンド幅制御	13
2.4 研究背景	15
2.4.1 A サイトランダムネス (乱れ) の導入	15
2.4.2 超巨大磁気抵抗効果	17
2.4.3 相境界における乱れの効果	19
2.4.4 A サイト秩序型及び無秩序 $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$ について	20
2.4.5 現状の超巨大磁気抵抗効果の問題点	23
2.5 研究目的	25
第3章 実験方法	29
3.1 試料作製	29
3.2 結晶構造解析	32
3.2.1 粉末 X 線構造解析	32
3.2.2 Rietveld 法解析	33
3.3 物性測定	35
3.3.1 磁化測定	35
3.3.2 電気抵抗率測定	36
第4章 $R$ サイトランダムネス効果 - $(Y_{1-y}La_y)\text{BaMn}_2\text{O}_6$ -	39
4.1 試料作製条件	39
4.2 結晶構造	40
4.3 $0 \leq y \leq 0.5$ の物性	41
4.4 $0.5 \leq y \leq 1$ の物性	43



4.5	外場応答 . . . . .	45
4.6	まとめ . . . . .	47
<b>第5章</b>	<b>Ba サイトランダムネス効果 - <math>\text{Nd}(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)\text{Mn}_2\text{O}_6</math> -</b>	<b>49</b>
5.1	試料作製条件 . . . . .	49
5.2	結晶構造 . . . . .	49
5.3	実験結果 . . . . .	51
5.4	まとめ . . . . .	53
<b>第6章</b>	<b>キャリアドーブ効果 - <math>R_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_6</math> -</b>	<b>55</b>
6.1	試料作製条件 . . . . .	55
6.2	キャリアドーブ効果 - 秩序型 $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_6$ - . . . . .	56
6.2.1	結晶構造 . . . . .	56
6.2.2	エレクトロンドーブ効果 ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) . . . . .	58
6.2.3	ホールドーブ効果 ( $-0.05 \leq x \leq 0$ ) . . . . .	61
6.2.4	キャリアドーブ効果のまとめ . . . . .	62
6.3	バンド幅制御、及びランダムネスの導入 . . . . .	64
6.3.1	バンド幅制御 - 秩序型 $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_6$ - . . . . .	64
6.3.2	ランダムネスの導入 - 秩序型 $(\text{Gd}_{0.4}\text{Pr}_{0.6})_{1.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_6$ - . . . . .	67
6.4	考察 . . . . .	68
6.5	まとめ . . . . .	73
<b>第7章</b>	<b>本論文のまとめ</b>	<b>75</b>
7.1	まとめ . . . . .	75
7.1.1	$R$ サイトランダムネス効果 - $(\text{Y}_{1-y}\text{La}_y)\text{BaMn}_2\text{O}_6$ - . . . . .	75
7.1.2	Ba サイトランダムネス効果 - $\text{Nd}(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)\text{Mn}_2\text{O}_6$ - . . . . .	76
7.1.3	キャリアドーブ効果 - $R_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_6$ - . . . . .	76
7.2	今後の課題 . . . . .	77
	<b>参考文献</b>	<b>79</b>
	<b>謝辞</b>	<b>82</b>



# 第1章 序論

## 1.1 緒言

3d 遷移金属酸化物や 4f 電子 (Heavy Fermion) 系物質は、多数の電子が互いに強い相互作用を及ぼし合いながら存在している。そのため、平均場近似に基づくバンド理論は適応が難しく、このような電子集団を強相関電子系と呼ぶ。この電子系は、電子の持つ電荷、軌道、スピンの 3 つの内部自由度が結晶の中で複雑に絡み合い、非常に興味深い物性を発現させることが知られている。

強相関電子系物質の代表的なものとしてペロブスカイト酸化物がある。ペロブスカイト酸化物は 19 世紀の中ごろに発見され、鉱物学者 Aleksevich von Perovski の名前にちなんで名づけられた。この物質は、1986 年に J.G.Bednorz と K.A.Müller によって発見された Ba-La-Cu-O 銅酸化物超伝導体 [1] を契機に、研究が急速に進歩を遂げることとなる。近年では、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  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 [2, 3] や、マルチフェロイック物質である希土類 Mn 酸化物 ( $\text{RMnO}_3$ ; R は希土類) で電気磁気 (Magnetoelectric:ME) 効果 [4] などを示すことが報告されている。これらに代表される強相関電子系ペロブスカイト酸化物は、物理学的な興味のみならず、高感度な磁気センサー、ハードディスクの磁気ヘッド、不揮発メモリなどへの応用上の観点からも非常に注目されている。特に、資源が乏しく電子機器を大量に生産する日本で盛んに研究されており、大学のみならず企業においても多くの研究成果が報告されている。このようにペロブスカイト酸化物は、金属や半導体に次ぐ新しい素材として期待されているにもかかわらず、実用化に至らない場合が多い。その理由は上記のような物性は全て室温以下で発現するからである。例えば、高温超伝導体における超伝導転移温度は、Hg-Ba-Ca-Cu-O 水銀系銅酸化物の 133.5 K (高圧下では 160 K) が最高記録である [5]。そのため、応用化のためにはこれらの発現温度を室温以上に上昇させることが重要となっている。

我々が本研究で着目した物質は、A サイト秩序構造を持つペロブスカイト酸化物である。この物質は各イオンが規則的に配列することにより、結晶内に格子歪やポテンシャルの乱れが無くなり、無秩序型に比べ高い電子相転移温度を持つことが報告されている [6, 7]。A サイトの秩序-無秩序の関係が注目されたのは 21 世紀に入ってからであり、比較的新しい研究領域となっている。中でも特に注目した物質は A サイト秩序型  $\text{RBaMn}_2\text{O}_6$  である。この物質は R の元素を変化させることで、電荷・軌道整列絶縁体相、A 型反強磁性相、強磁性金属相などの多彩な物性を示す [6]。またこれら電子相の転移温度は、殆どが室温以上であるため、室温付近での超巨大磁気抵抗効果発現を期待できる条件を備えている。しかし、この物質においても現在応用化はなされていない。その理由は、秩序構造は結晶内の乱れが無いために外場に対して安定であり、磁場印加による絶縁体-金属相転移が起こ

りにくいためである。つまり、室温で超巨大磁気抵抗効果を発現させるためには、秩序構造を維持し高い電子相転移温度を保ちつつ、構造内に微量の乱れを導入し磁場印加による絶縁体-金属相転移を実現させる必要がある。

本研究では *A* サイト秩序型  $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$  にイオン半径やキャリアによる乱れを導入することで室温において超巨大磁気抵抗効果の実現を目指すと共に、各乱れが物性に与える影響を詳細に調べた。本研究はまだ実験不十分ではあるが、今回の成果が *A* サイト秩序型ペロブスカイト酸化物の実用化に向けて、有用な知見を提供することを期待する。

## 第2章 研究背景

### 2.1 強相関電子系物質

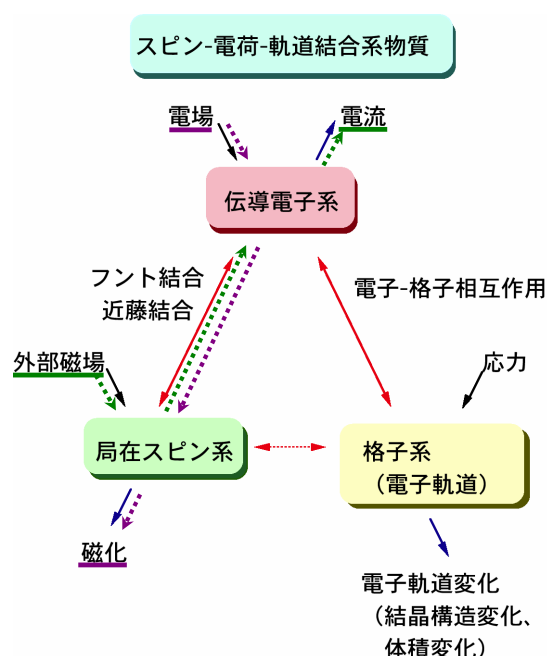


図 2.1: 強相関電子系における交差相関特性。

電子間の強いクーロン相互作用のため、従来のバンド理論が破綻した系のことを、強相関電子系と言う。強相関電子系物質中の電子は、互いに強い相互作用が存在するため金属中の電子のように自由に動き回ることができず局在性が強くなる。そのため、電子の持つスピン、電荷、軌道といった今まで隠れていた3つの自由度が表に現れ、強く結合する。その結果、電場による電流、磁場による磁化、圧力による格子制御など自明な相関のみならず、図 2.1 に示すような磁場による電気抵抗や電気分極制御（図 2.1 緑矢印）、電場による磁化制御（図 2.1 紫矢印）など自明でない相関（交差相関）が出現する。これらの相関により、超巨大磁気抵抗効果や電気磁気効果という興味深い物性が多く発現するため、応用上の観点から現在でも盛んに研究が行われている。その強相関電子系物質の代表的な物質がペロブスカイト酸化物である。

## 2.2 ペロブスカイト酸化物

### 2.2.1 結晶構造と特徴

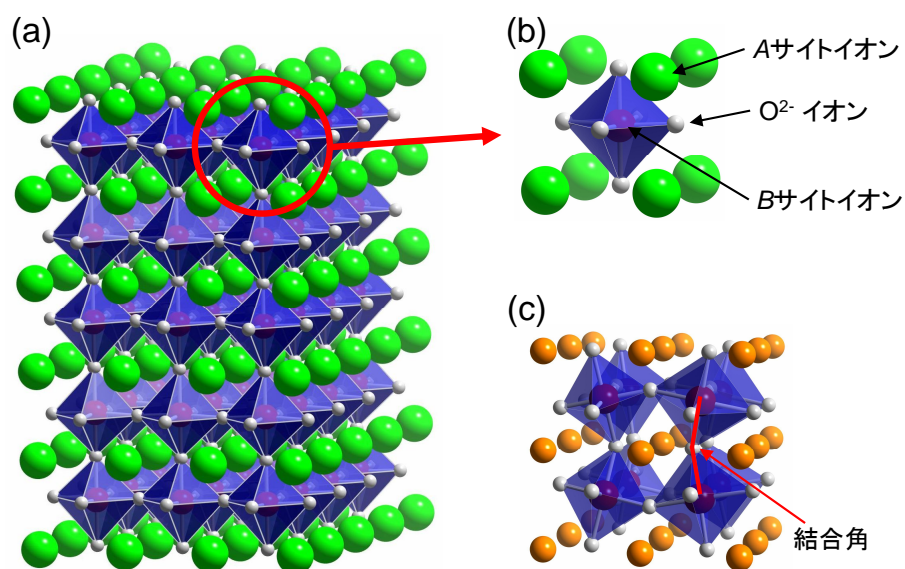


図 2.2: ペロブスカイト構造の模式図。(a) 単純ペロブスカイト構造、(b) 基本胞拡大図、(c) 歪んだペロブスカイト構造。

ペロブスカイト酸化物は、 $ABO_3$  ( $A$ : 希土類もしくはアルカリ土類金属、 $B$ : 遷移金属) の組成で表され、その基本構造を図 2.2 (a) に示す。基本構造は、 $B$  サイトの遷移金属イオンを 6 個の酸素イオンが規則正しく取り囲み、 $BO_6$  八面体を形成する。この八面体は、頂点にある酸素イオンを隣接する八面体と共有し、三次元的なネットワークを形成している。 $A$  サイトイオンは八面体の隙間を埋めるように配置されている。ペロブスカイト構造を扱う時は、このような八面体を 1 つ含む構造を基本胞 (Primitive Cell) としている (図 2.2 (b))<sup>1</sup>。

ペロブスカイト構造の利点は、化学的固溶に堅牢であり、その構造を保ったまま非常に広い組成範囲で  $A$  サイトイオンや  $B$  サイトイオンを置換することができるという点である。特に  $A$  サイトイオンを系統的に変化させることで、以下の 2 つの効果が得られることが知られている。

1 つ目はバンド幅制御と呼ばれており、八面体の結合角を変化させることで電子のトランスファーを制御できる。 $A$  サイトイオンの平均イオン半径が小さくなるように置換を行うことで、図 2.2 (c) のように結晶が歪み、その結果、八面体同士の  $B$ - $O$ - $B$  結合角が  $180^\circ$  より減少し、電子のトランスファーは小さくなる。この時、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、式 (2.1) で表される許容因子  $f$  が使われる。

<sup>1</sup>本研究対象である  $A$  サイト秩序型  $RBaMn_2O_6$  の単位胞 (Unit cell) は本来ペロブスカイト構造の基本胞 (Primitive Cell) を 2 つ重ねた構造 (Double Perovskite) を取る。しかし、本研究では基本胞を単位胞とし表記する。

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

$\langle r_A \rangle$ 、 $r_B$ 、 $r_O$  はそれぞれ  $A$  サイトの平均イオン半径、 $B$  サイト、 $O$  のイオン半径であり、許容因子  $f$  が 1 に近いほど理想的な立方晶に近い構造をとる。

2つ目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イオンで構成することにより、 $B$  サイトイオンの平均価数を制御することができる。例えば、 $A$  サイトの +3 価の希土類イオンを +2 価のアルカリ土類イオンで  $x$  だけ置換（ $0 \leq x \leq 1$  とし  $x = 1$  で全置換）すると、 $B$  サイトイオンの平均価数が  $+(3+x)$  価になり、 $B$  サイトの遷移金属イオンに  $x$  だけホールをドープしたことに相当する。このようなホールドープを行い  $B$  サイトの電子状態（電子数）を変化させることで、電子同士の相互作用を変化させることができる。このように遷移金属イオンのバンドフィリングを制御することで、局在と非局在が競合した複雑な電子物性の発現が可能となる。尚、本論文ではバンドフィリング制御をキャリア制御、バンドフィリングが物質に与える影響をキャリアドープ効果（エレクトロンドープ及びホールドープ）と呼称する。上記のバンド幅制御とキャリア制御に関しては、後の 2.3.2 節と 2.3.1 節で具体的な例を交え詳しく説明する。

### 2.2.2 電子状態

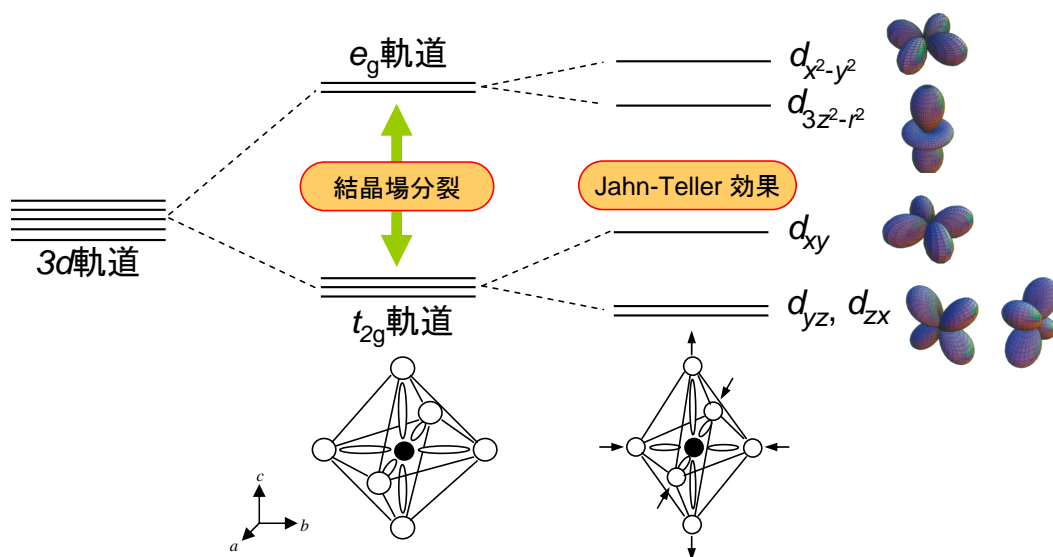


図 2.3: 遷移金属イオンの  $3d$  軌道のエネルギー準位の模式図。

孤立した遷移金属イオンの  $d$  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  $d$  軌道に収容できる。しかし、結晶中の遷移金属元素は、その周りを取り囲む陰イ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  $O^{2-}$  に囲まれて  $BO_6$  八面体を形成し、その結晶場の効果により 5 重縮退した  $d$  電子軌道はエネルギー準位の低い三重縮退した  $t_{2g}$  軌道と、エネルギー準位の高い二重縮退した  $e_g$  軌道の二つに分裂する (図 2.3)。  $e_g$  軌道 ( $d_{x^2-y^2}$ 、

$d_{3z^2-r^2}$  の電子雲は  $BO_6$  八面体の  $O^{2-}$  の方向に伸びているのに対し、 $t_{2g}$  軌道 ( $d_{xy}$ 、 $d_{yz}$ 、 $d_{zx}$ ) の電子雲は  $O^{2-}$  を避けるように伸びている。このため、 $O^{2-}$  の電子雲との重なりが大きい  $e_g$  軌道はクーロン斥力の影響を強く受けエネルギー準位が高くなり、 $O^{2-}$  の電子雲との重なりが小さい  $t_{2g}$  軌道はエネルギー準位が低くなる。 $t_{2g}$  電子は  $O^{2-}$  との混成が小さいため動きにくいので電子が局在化しやすく、磁気モーメントを形成するのに対し、 $e_g$  電子は  $O^{2-}$  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、二重縮退を解きエネルギー的に安定化しようとする Jahn-Teller 効果が発現す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こりえる。例えば、図 2.3 の様に格子が歪むことにより  $BO_6$  八面体が  $c$  軸方向に伸び  $ab$  面内で縮んだ正方対称の場合を考えてみる。 $BO_6$  八面体が縦に伸びたことで、 $d_{3z^2-r^2}$  軌道と  $O^{2-}$  の重なりが小さくなるのに対し、 $d_{x^2-y^2}$  軌道と  $O^{2-}$  の重なりは大きくなる。その結果、 $d_{3z^2-r^2}$  軌道のエネルギー準位は低くなり、 $d_{x^2-y^2}$  軌道のエネルギー準位は高くなる。 $t_{2g}$  軌道も同様に、 $O^{2-}$  との重なりが小さくなる  $d_{yz}$  軌道と  $d_{zx}$  軌道のエネルギー準位は低下し、 $O^{2-}$  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。

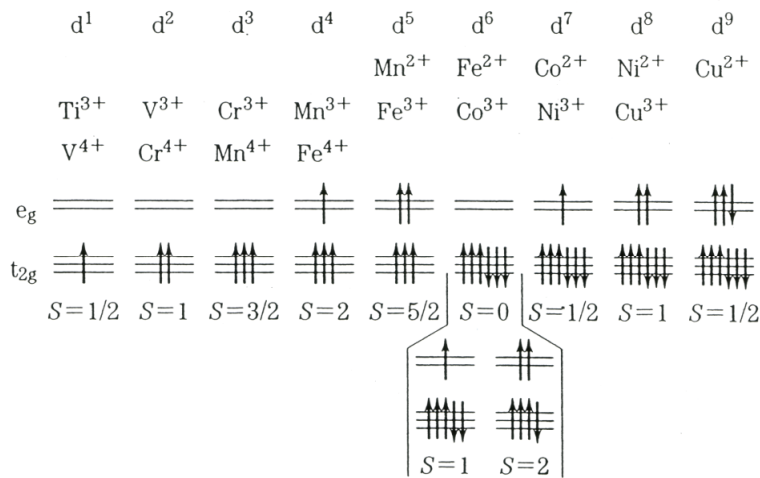


図 2.4: 立方対称結晶場における  $3d$  遷移金属イオンの  $d$  電子配置。矢印はスピンの向き、 $S$  はスピン量子数を表す [8]。

$3d$  軌道の立方対称結晶場における電子の状態を図 2.4 に示す。まず電子は Hund 則に従い、スピンの向きを揃えながら電子軌道を占有していく<sup>2</sup>。ここで、本研究対象である Mn について考えてみる。図 2.4 で表すように、 $Mn^{3+}$  の電子状態は Hund 則に従い  $t_{2g}^3 e_g^1$  となる。ただし Jahn-Teller 効果により  $e_g$  軌道の縮退が解けるため、 $d_{3z^2-r^2}$  軌道、もしくは  $d_{x^2-y^2}$  軌道に電子が 1 つ収容される。また、 $Mn^{4+}$  の  $3d$  電子状態は  $e_g$  軌道が空の状態となっている。上記のようなスピン状態を持つ Mn は、 $Mn^{3+}$  と  $Mn^{4+}$  の割合を変化させる

<sup>2</sup>Hund 則とは縮退した電気軌道を電子が占有していく時、Pauli 原理が許す限りは、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。



ことで様々な電子相が発現することが知られている。電子相発現の起源については 2.2.3 節と 2.8 節にて、具体的な物性については 2.3.1 節にて説明する。

### 2.2.3 超交換相互作用

本節と次節では  $B$  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。本節で扱う超交換相互作用とは、酸素などの陰イオンの  $p$  電子軌道が媒介となり、 $B$  サイトイオンの局在スピンの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、相互作用に關与する軌道の方向や種類、占有している電子数に依存する [9,10]。本節では、ペロブスカイト酸化物において重要となる相互作用を、3つの場合に分け簡潔に説明する。

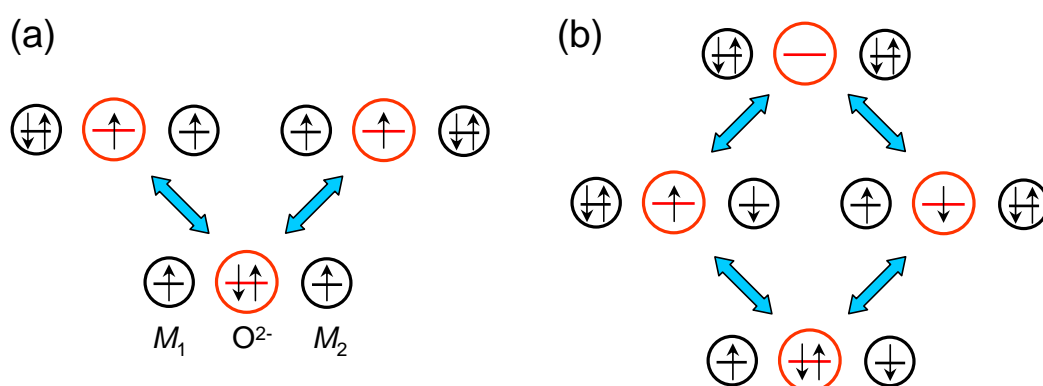


図 2.5: 同じ軌道間の電子による超交換相互作用の概念図。  $M_1$ -O- $M_2$  結合角は  $180^\circ$  となっている。(a) 強磁性的スピン配列、(b) 反強磁性的スピン配列。

初めに、単一軌道を持つ遷移金属イオン  $M_1$ 、 $M_2$  と、それにはさまれた酸素イオンを考える。これは、電子が  $M_1$  や  $M_2$  から  $O^{2-}$  に移動できる状態であり、このときの  $M_1$ -O- $M_2$  結合角は  $180^\circ$  となっている。図 2.5 に概念図を示す。始状態として、 $M_1$ 、 $M_2$  共に up-spin が入っていたと仮定する (図 2.5 (a) 下)。パウリ原理により、電子軌道には up-spin と down-spin を 1 つずつ収容することが可能であるため、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る。そのため、図 2.5 (a) 上段に示す 2 つの摂動状態が存在する。一方、始状態として  $M_1$  に up-spin、 $M_2$  に down-spin が入っていると仮定すると (図 2.5 (b) 下)、down-spin を  $M_1$  に、もしくは up-spin を  $M_2$  に移動するという 2 つの摂動状態 (図 2.5 (b) 中) をとり、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 2.5 (b) 上) を取ることができる。その結果、反強磁性的スピン配列を取った方が安定であるため、遷移金属イオン間には反強磁性的な相互作用が働く。これらの単一軌道を持つモデルは、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に当てはめることができる。

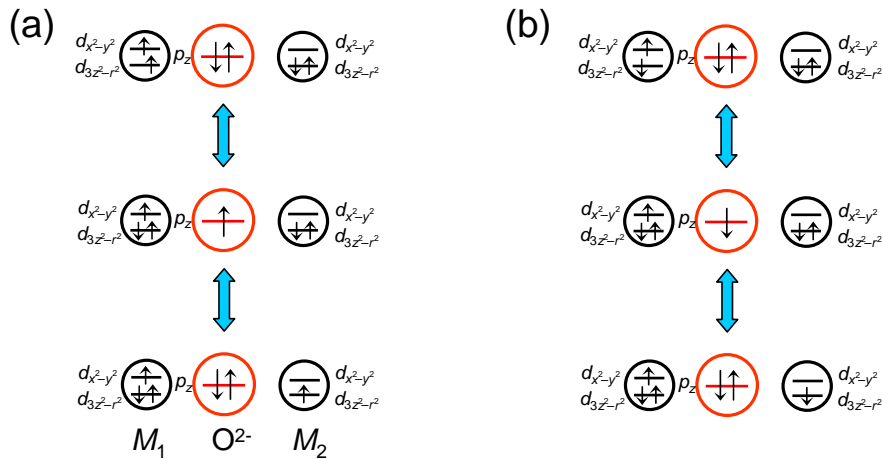


図 2.6: 関与する  $d$  軌道が異なる場合の超交換相互作用の概念図。  $M_1$ -O- $M_2$  結合角は  $180^\circ$  となっている。(a) 強磁性的スピン配列、(b) 反強磁性的スピン配列。

次に、相互作用に関与する両遷移金属の  $d$  電子軌道が異なる場合について考える。図 2.6 下段のように、 $M_1$  には  $d_{x^2-y^2}$  軌道に、 $M_2$  には  $d_{3z^2-r^2}$  軌道に電子が 1 つずつ入っていると、 $M_1$  の  $d_{3z^2-r^2}$  軌道には 2 つの電子が入っていると仮定する。この時、酸素イオンは  $d_{3z^2-r^2}$  軌道に限り混成できる  $2p_z$  軌道について考える。図 2.6 (a) 下段のように強磁性的スピン配列の場合には、 $2p_z$  軌道の down-spin が  $M_2$  の  $d_{3z^2-r^2}$  軌道に移動でき (図 2.6 (a) 中)、さらに  $M_1$  の  $d_{3z^2-r^2}$  軌道の down-spin を  $2p_z$  軌道に移行させた高次の摂動状態 (図 2.6 (a) 上) が可能である。一方、始状態が図 2.6 (b) 下段のように反強磁性的スピン配列の場合には、 $2p_z$  軌道の up-spin が  $M_2$  の  $d_{3z^2-r^2}$  軌道に移動でき (図 2.6 (b) 中)、さらに  $M_1$  の  $d_{3z^2-r^2}$  軌道から up-spin を移行させた摂動状態が可能であるが (図 2.6 (b) 上)、Hund 則の分だけ  $2p_z$  軌道のエネルギーが高くなってしまふ。そのため、軌道が異なる場合には、遷移金属イオン間にはより低いエネルギー状態である強磁性的な超交換相互作用が働くことになる。

遷移金属イオン間で電子数が異なる場合も、強磁性的な超交換相互作用が働く。本研究対象であるペロブスカイト Mn 酸化物がこれに当たり、今回は遷移金属イオンを  $Mn^{3+}$  と  $Mn^{4+}$  とし説明する。図 2.7 (a) 下段では、 $t_{2g}$  軌道の電子が強磁性的にスピン配列しているとする。この時、Hund 結合により Mn サイトに移動できる電子は up-spin のみとなるため、 $2p$  軌道の up-spin が  $Mn^{4+}$  に移動し (図 2.7 (a) 中)、その後  $Mn^{3+}$  の up-spin が  $2p$  軌道に移動することで高次の摂動状態 (図 2.7 (a) 上) が取れる。一方、 $t_{2g}$  軌道の電子が反強磁性的にスピン配列している図 2.7 (b) 下段においては、 $Mn^{3+}$  サイトには up-spin のみ、 $Mn^{4+}$  サイトには down-spin のみが移動できる。そのため、移動できる電子は  $2p$  軌道の down-spin のみに限られ高次の摂動状態 (図 2.7 (b) 上) を取れない。つまり、このように電子数が異なる場合は強磁性的な超交換相互作用が働くと考えられる。

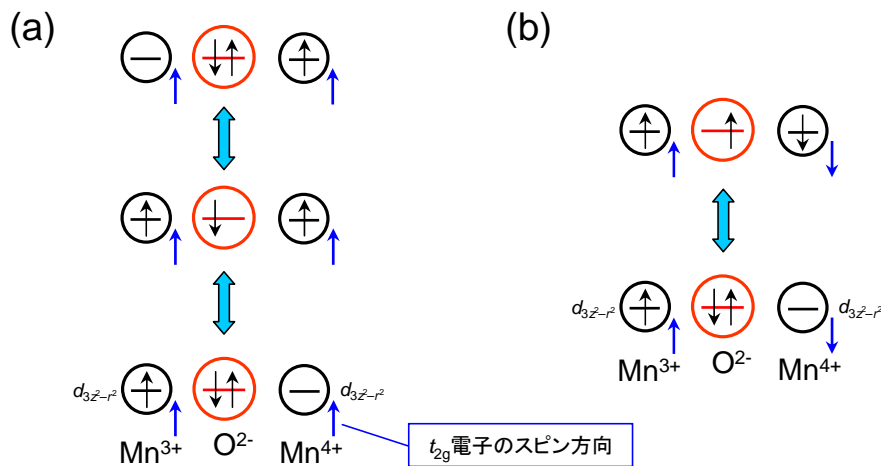


図 2.7: 電子数が異なる場合の超交換相互作用の概念図。  $M_1$ -O- $M_2$  結合角は  $180^\circ$  となっている。(a)  $t_{2g}$  軌道の電子が強磁性的スピン配列を持つ。(b)  $t_{2g}$  軌道の電子が反強磁性的スピン配列を持つ。軌道の右下に示した青矢印は  $t_{2g}$  軌道の電子のスピン方向を表す。

### 2.2.4 二重交換相互作用

遷移金属化合物において、 $d$  電子が伝導を担っている場合、伝導電子または伝導ホールが媒介となり、スピン磁気モーメントを同じ向きにそろえようとする力が働く。これを二重交換相互作用と呼び、特に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。強磁性をもたらす二重交換相互作用の例として、本研究対象である Mn 酸化物が該当する。 $e_g$  軌道に電子を 1 つ持つ  $Mn^{3+}$  に電子を持たない  $Mn^{4+}$  を置換することにより、 $e_g$  軌道にホールが導入され Mn サイトが双方の中間価数を取る (詳細は 2.3.1 節)。ここでは酸素イオンを省略し、Mn イオンにのみ着目すると図 2.8 左のように隣り合う  $t_{2g}$  軌道の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るため隣に飛び移ることができない。一方、図 2.8 右のように隣り合う電子が平行に並んで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する。これにより、金属的な電気伝導と強磁性が同時に出現することになる。尚、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っていない。

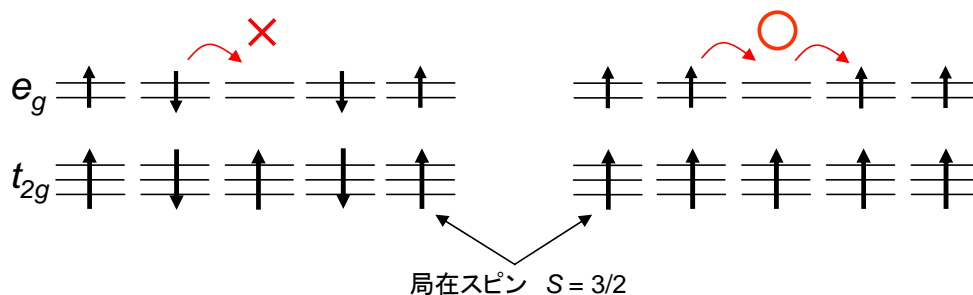


図 2.8: 二重交換相互作用の概念図。

## 2.3 ペロブスカイト Mn 酸化物について

本研究ではペロブスカイト酸化物の遷移金属元素を Mn としたペロブスカイト Mn 酸化物を研究対象としている。Mn 酸化物は超巨大磁気抵抗効果や、電気磁気効果などペロブスカイト酸化物の中でも多彩な物性を示すことが知られている。本節では Mn 酸化物の基礎と共に、2.2.1 節で述べたバンド幅制御とキャリア制御が Mn 酸化物に与える影響を説明していく。

### 2.3.1 キャリア制御

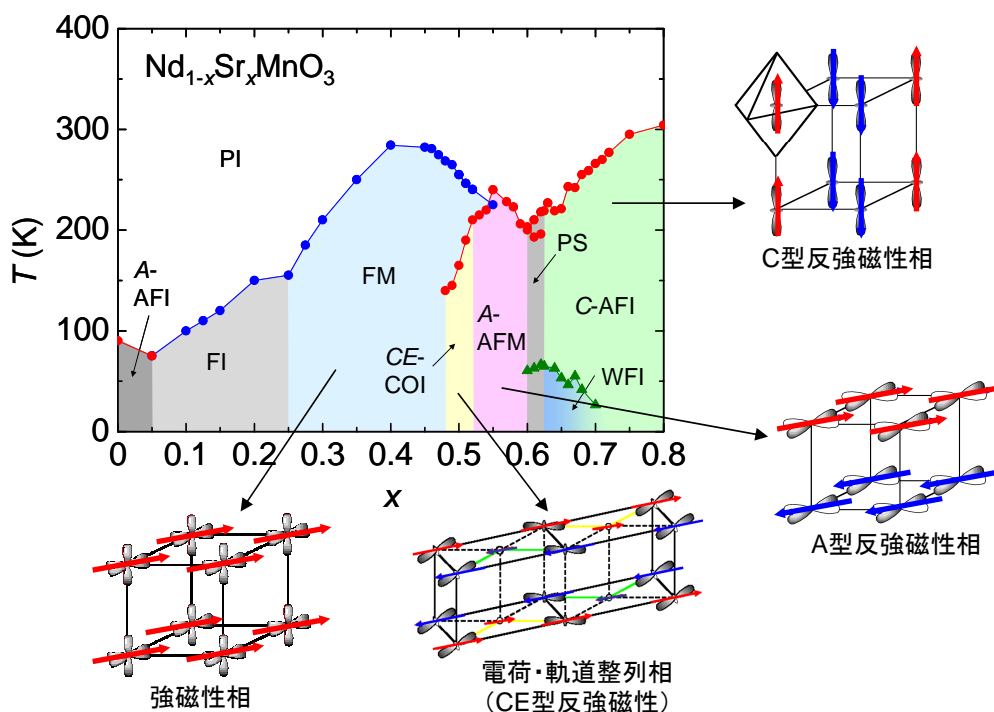


図 2.9:  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  結晶のホールドープ量をパラメータとする電子相図 [11]。AFI:反強磁性絶縁体、FI:強磁性絶縁体、FM:強磁性金属、 $CE$ -COI:CE 型反強磁性電荷・軌道整列絶縁体、A-AFM:A 型反強磁性金属、C-AFI:C 型反強磁性絶縁体を表す。

2.2.2 節で説明したように、 $\text{Mn}^{3+}$  は  $d_{3z^2-r^2}$  軌道、もしくは  $d_{x^2-y^2}$  軌道に電子が 1 つ収容され、また  $\text{Mn}^{4+}$  は  $e_g$  軌道が空の状態となっている。以上をふまえ、本節では多彩な電子相を持つ  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  を例にとり、Mn 酸化物に対するキャリア制御の効果について説明していく。

図 2.9 に  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  の電子相図を示す [11]。ホール濃度  $x$  を増加させる、つまり Mn の平均価数を +3 価から +4 価に増加させていくにつれ、様々なスピン秩序状態が現れていることがわかる。ここでは、 $0.25 \leq x \leq 0.6$  の強磁性相、電荷・軌道整列相、A 型反強磁性相の軌道及びスピンの秩序状態について説明する。

## 強磁性相

$0.25 \leq x \leq 0.48$  では二重交換相互作用による強磁性金属相が基底状態となる。このときの  $e_g$  電子の軌道は 3 次元等方的液体状態、つまり軌道が無秩序の状態にある。軌道が無秩序であるため、三次元的に軌道が伸びていると考えられ、 $e_g$  電子がホッピングし二重交換相互作用によりスピが一方向に整列する。この領域において、二重交換相互作用に基づく超巨大磁気抵抗効果が強磁性転移温度付近で発現することが知られている [12]。また、強磁性転移温度はホルの運動エネルギーを反映するためホルドープ量と共に上昇していることがわかる ( 図 2.9、FM 参照 )。

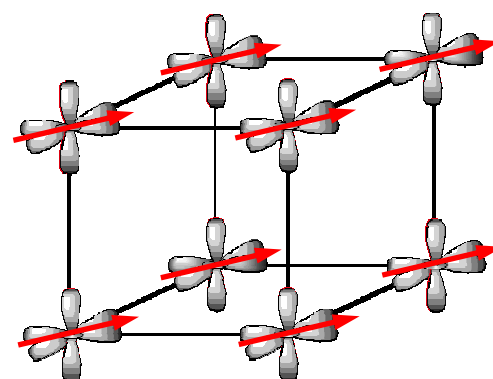


図 2.10: スピン強磁性、軌道無秩序の模式図。

## 電荷・軌道整列相

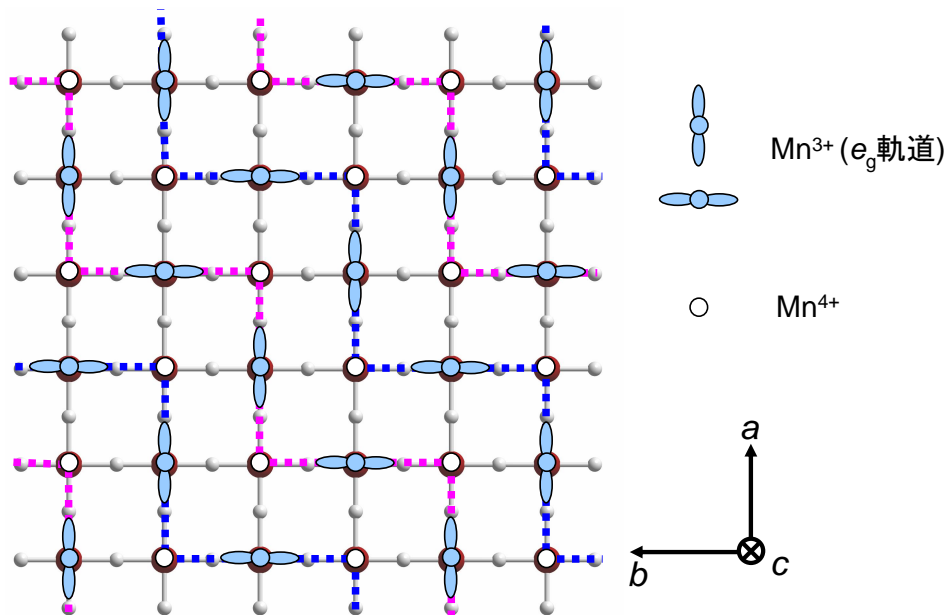


図 2.11: 電荷・軌道・スピン秩序の  $ab$  面内の模式図。同色の点線は同じスピン方向、隣の点線とは逆のスピン方向を持つ。右に示した矢印  $a, b, c$  は擬立方晶の結晶軸を示す。

$0.48 \leq x \leq 0.52$  では電荷と軌道とスピが複雑に絡み合った CE 型と呼ばれるスピン秩序を持つ絶縁体相が出現する [9, 13]。図 2.11 に CE 型反強磁性秩序状態における電荷・



軌道・スピン配列の様子を示す<sup>3</sup>。まず初めに電荷秩序について着目すると、Coulomb エネルギーを低く抑えるように電荷が局在し、 $\text{Mn}^{3+}$  と  $\text{Mn}^{4+}$  がチェッカーボード状に並んでいる。これは、 $e_g$  電子が1つ存在するサイトと空のサイトが交互に並んでいるということになる。次に電子軌道に着目すると、 $\text{Mn}^{3+}$  の  $e_g$  軌道が  $d_{3x^2-r^2}$  軌道と  $d_{3y^2-r^2}$  軌道が  $ab$  軸方向<sup>4</sup>にジグザグを作るように並んでいることがわかる。またスピンに関しては、電子軌道が整列しているジグザグの中では電子の飛び移りが大きく、隣接した Mn サイトは +3 価と +4 価が交互に並ぶため二重交換相互作用により強磁性的に振る舞う。一方、電子の飛び移りが少ない互いのジグザグ間では、 $t_{2g}$  電子の反強磁性的超交換相互作用が働くため、反強磁性的にスピンが整列する。また  $c$  軸方向に関しては、電荷・軌道が同位相で積み重なり、スピンが反強磁性的に秩序した状態になっている。電荷・軌道整列相は、上記のように電荷、軌道、スピンの複雑に絡みあい整列状態を形成しているため乱れに非常に弱いという特徴がある。例えば、格子に微少な歪が生じる事でチェッカーボード状の電荷整列が壊れてしまう。また、Mn の +3 価と +4 価が一对一に交互に並んでいるため Mn の平均価数が +3.5 価 ( $x = 0.5$ ) 付近でしか存在できず、キャリアが導入されると構造が保てなくなる。これらの乱れに弱いという特徴から、外部からの磁場や圧力による巨大応答（超巨大磁気抵抗効果など）が発現することが知られている（2.4.2 節）。

### A 型反強磁性相

$0.52 \leq x \leq 0.6$  では A 型反強磁性相を基底状態に持つ。A 型反強磁性相における軌道とスピンの秩序状態を図 2.12 に示す。この相では 2 次元平面内に軌道が伸びた  $d_{x^2-y^2}$  軌道秩序構造をとるため、軌道が伸びた 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が強磁性的に秩序する。一方、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、スピンが反強磁性的に秩序し A 型反強磁性相を実現している<sup>5</sup>。そのため、2 次元平面内では金属的、面間方向では絶縁体的な電気伝導を示す [14]。上記に示した通り、A 型反強磁性相は電荷・軌道整列相のように電荷や軌道などが複雑に絡み合って発現している相ではない。そのため、乱れに対して非常に堅牢である。例えば A サイトにイオン半径の異なる物質を導入する、また外部から磁場や圧力を印加しても殆ど変化しない。ただしホールドープ量 0.5 以下、つまり Mn の平均価数が +3.5 価以下の場合には殆ど存在し得ないことが知られている [15]。

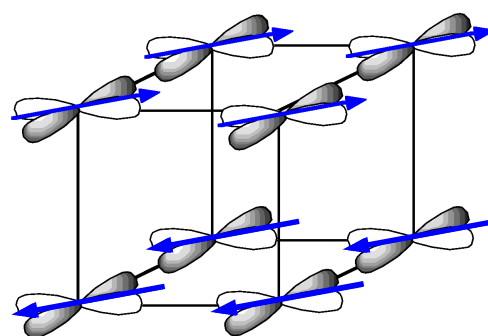


図 2.12: A 型反強磁性、 $d_{x^2-y^2}$  軌道秩序の模式図。

<sup>3</sup>実際は斜方晶歪があるので、擬立方晶の  $ab$  軸は斜方晶 ( $pbnm$ ) の  $ab$  軸が  $45^\circ$  ずれている。しかしここでは、本研究対象物質である秩序型  $\text{RBaMn}_2\text{O}_6$  の軸を示している。

<sup>4</sup> $pbnm$  の斜方晶対称性でいうと  $b$  軸方向。

<sup>5</sup>面内：強磁性、面間：反強磁性。

### 2.3.2 バンド幅制御

2.2.1 節では、A サイトイオンの平均イオン半径が小さくなるように置換を行うことで結晶構造が歪み、その結果、八面体同士の B-O-B 結合角が 180° より減少し、電子のトランスファーが小さくなる事を述べた。具体的に B = Mn の時を考えてみると、結合角の減少により、Mn の  $e_g$  軌道と O の 2p 軌道の混成が小さくなり、 $e_g$  電子のトランスファーが小さくなる。以下に具体的な例を示す。

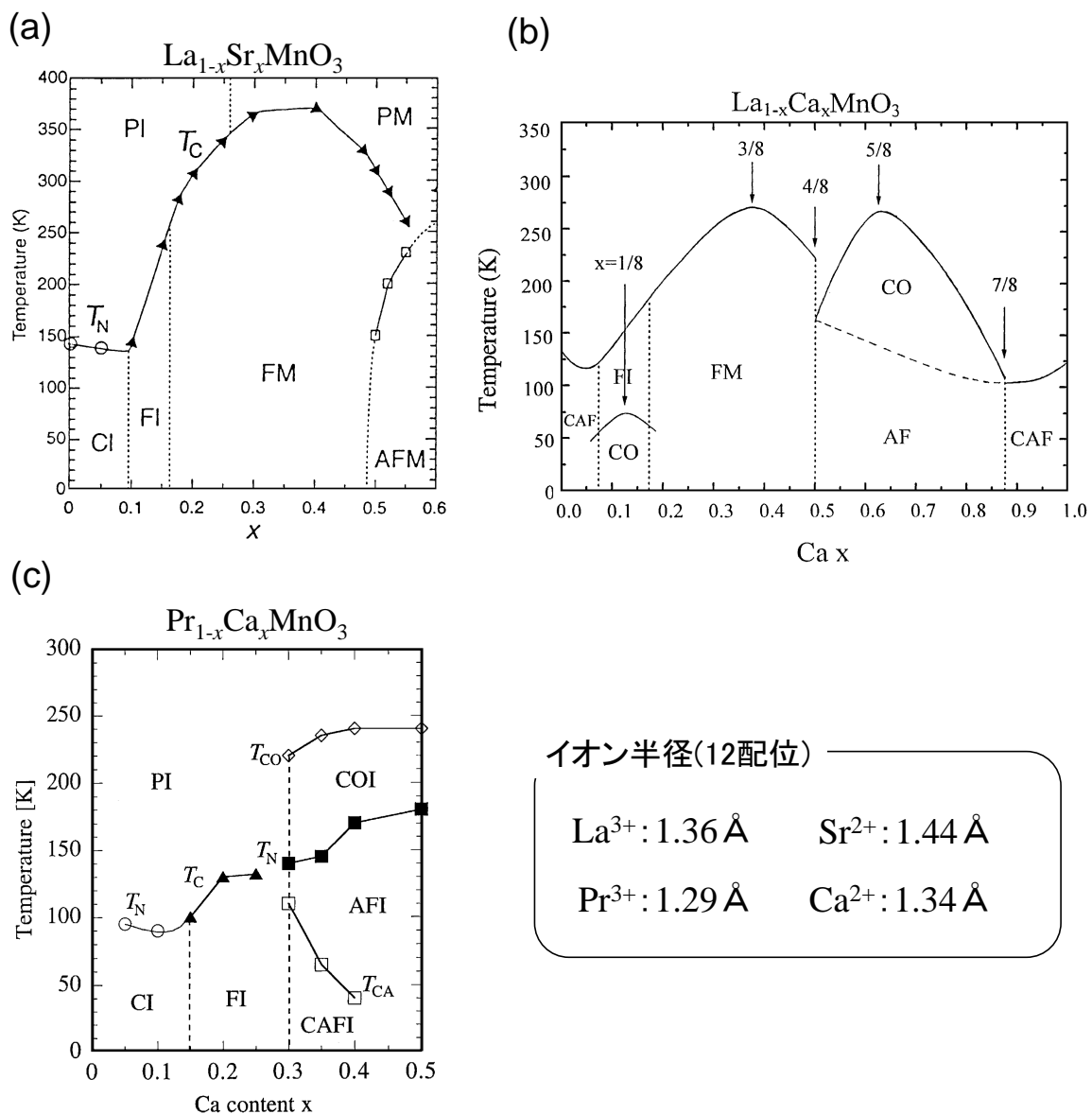


図 2.13: (a) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 、(b) $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 、(c) $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  のホールドープ量をパラメータとした電子相図 [15, 16]。P:常磁性、F:強磁性、AF:反強磁性、CO:電荷整列、C:スピンキャント、M:金属、I:絶縁体。 $T_C$ 、 $T_{CO}$ 、 $T_N$  などはそれぞれの電子相転移温度を示す。右下は La、Pr、Sr、Ca それぞれの 12 配位時のイオン半径を示す [15]。

図 2.13 に、(a) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 、(b) $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 、(c) $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  のホールドープ量をパラメータとした電子相図を示す。(a)(b)(c)の順で、平均イオン半径の大きさ、つまりバンド幅の広さ(歪みの小ささ)が、大(La:1.36Å, Sr:1.44Å)、中(La:1.36Å, Ca:1.34Å)、小(Pr:1.29Å, Ca:1.34Å)となっている。バンド幅が広い(歪みが小さい)系である $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ では、ホールドープ量を適度に増加させることにより、 $e_g$ 電子が動きやすくなる。その結果、強磁性金属相が安定化され、電子相転移温度も非常に高くなる。一方、バンド幅が狭い(歪みが大きい)系である $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ では、ホールドープ量にかかわらず絶縁体を示している。これは、電子のトランスファーが小さいため、ホールドープを行ったとしても二重交換相互作用による強磁性相が現れにくいためである。尚、上記2つの中間的なバンド幅を取る $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ においては、強磁性金属相と反強磁性絶縁体相の両者が安定していることがわかる。以上より、Mn酸化物ではバンド幅が広い時には強磁性金属相が安定化し、狭い時には二重交換相互作用は現れにくく絶縁体的振る舞いを示す。この時、スピン配列は同一軌道を持つ超交換相互作用により反強磁性的となる(2.2.3節図2.5参照)。また、中間相では強磁性金属相と反強磁性絶縁体相の両方が競合するという傾向があることがわかる。



## 2.4 研究背景

本節では、本研究対象物質である  $A$  サイト秩序型  $RBaMn_2O_6$  について詳しく説明すると共に、本研究の目的である超巨大磁気抵抗効果について言及する。

### 2.4.1 $A$ サイトランダムネス（乱れ）の導入

2.3.2 節では、 $A$  サイトの平均イオン半径を変化させることで斜方晶の歪を制御し、その歪によってバンド幅制御を行うことを説明した。本節ではこの時に同時に導入されるランダムネスについて説明する。 $A$  サイトをイオン半径の異なる2つのイオン、 $A_1$  と  $A_2$  で構成したと仮定する。これら2つのイオンは一定の割合で固溶しており、空間的にランダムに  $A$  サイトを占有している。このときの結晶構造を  $B$  サイトイオンを中心に考えると、周りの  $A$  サイトイオンの配置、つまり  $A_1$  と  $A_2$  イオンがどのような組み合わせで配置するかによって、結合角などの物性にかかわる要素が若干異なってくることが考えられる。しかし、通常は系全体で平均化されるため物性に殆ど影響を与えない。もう1つの仮定として、 $A$  サイトを構成する2つのイオンのイオン半径が大きく異なる、 $A'_1$  と  $A'_2$  で構成した場合を考える。イオン半径が大きく異なる場合でも、構成比率を調整することで平均イオン半径を変化させバンド幅制御が可能である。しかし、通常の場合に比べ  $A$  サイト元素のイオン半径の差が大きいため、 $A'_1$  と  $A'_2$  イオンの配置によって格子内の歪が局所的に異なり、物性に大きな影響を与える。つまり、 $A$  サイトの平均イオン半径の制御といえ、 $A'_1$  と  $A'_2$  イオンというイオン半径が大きく異なるイオンで構成されている場合は、通常のバンド幅制御に加え、局所的な格子歪の効果（ランダムネス効果）が導入されていると考えられる。上記のようなランダムネスを評価する指標として、イオン半径の平均値からのずれの2乗和で定義される分散値  $\sigma^2$  が導入されており、以下の式で示される。

$$\langle r_A \rangle = (1-x)r_{A'_1} + xr_{A'_2} \quad (2.2)$$

$$\sigma^2 = ((1-x)r_{A'_1}^2 + xr_{A'_2}^2) - \langle r_A \rangle^2 \quad (2.3)$$

ここで仮定した試料は  $(A'_1)_{1-x}(A'_2)_x\text{MnO}_3$  であり、 $\langle r_A \rangle$  は  $A$  サイトの平均イオン半径、 $x$  は置換量、 $r_{A'_1}$  は  $A'_1$  のイオン半径、 $r_{A'_2}$  は  $A'_2$  のイオン半径である。

ランダムネス効果の実例として、 $RE_{0.55}AE_{0.45}\text{MnO}_3$  結晶 ( $RE$ : 希土類、 $AE$ : アルカリ土類) における  $A$  サイト平均イオン半径 (バンド幅) と分散値をパラメータとする電子相図を図 2.14 に示す [17]。初めに、ランダムネスの小さい  $\text{Pr}_{0.55}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.45}\text{MnO}_3$  結晶を見てみると (図 2.14 中段の赤いライン)、バンド幅の広がり ( $\text{Sr}^{2+}$  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 2.14 下)。しかし、ランダムネスの大きい  $\text{Gd}_{0.55}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.45}\text{MnO}_3$  結晶においては (図 2.14 中段の青いライン)、バンド幅の広がり ( $\text{Sr}^{2+}$  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。この時、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、二相の相境界 (二重臨界点) を形成できない (図 2.14 上)。図 2.14 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ており、乱れに対し

て非常に敏感であると言える。また、二重臨界点の形成にはホールドープ量、バンド幅、乱れの全てのパラメータが関与していると考えられる。

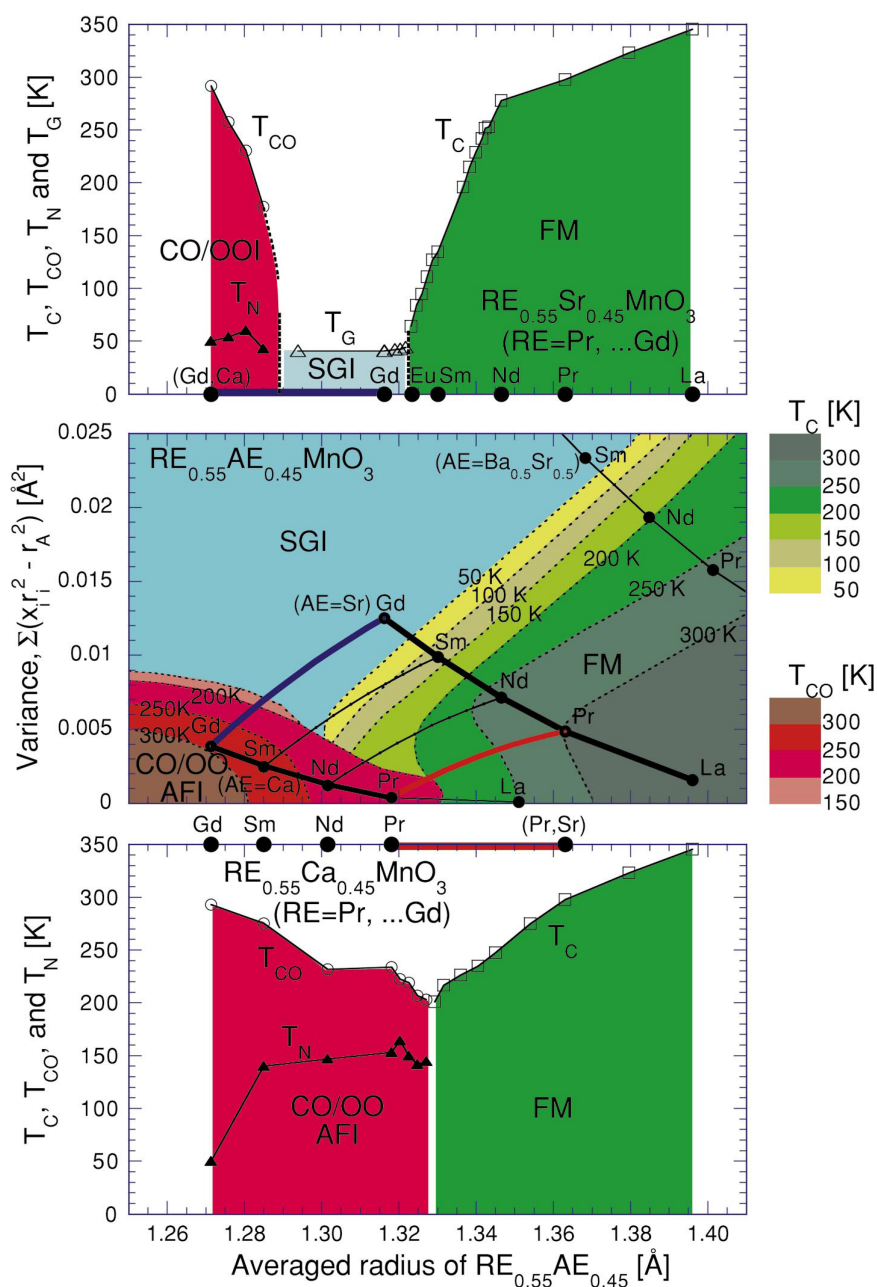


図 2.14: 分散値、平均イオン半径をパラメータとする  $RE_{0.55}AE_{0.45}MnO_3$  ( $RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$ ,  $AE = Ca, Sr, Ba_{0.5}Sr_{0.5}$ ) 結晶の電子相図 [17]。CO/OO:電荷・軌道整列相、AFI:反強磁性絶縁体相、SGI:スピングラス絶縁体相、FM:強磁性金属相。 $T_C$ :強磁性転移温度、 $T_{CO}$ :電荷・軌道整列転移温度、 $T_N$ :反強磁性転移温度、 $T_G$ :スピングラス転移温度。

### 2.4.2 超巨大磁気抵抗効果

超巨大磁気抵抗効果発現には2つのメカニズムが存在する。1つは絶縁体相から金属相への磁場誘起相転移に起因するものであり、もう1つは電荷・軌道秩序の短距離的な揺らぎ（電子の液晶的な状態）に起因するものである。本研究では主に磁場誘起相転移による超巨大磁気抵抗効果を扱うため、本節ではその原理を具体的な例を交え説明する。

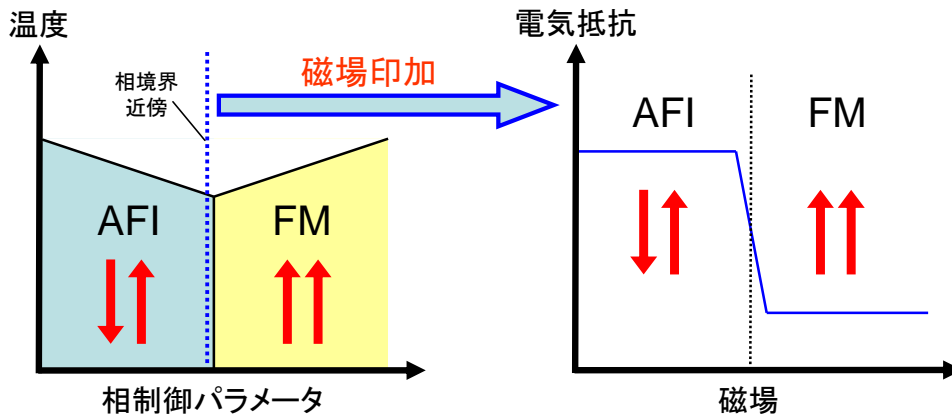


図 2.15: 反強磁性絶縁体 (AFI) 相と強磁性金属 (FM) 相の相境界近傍における磁場誘起による相転移現象の模式図。

図 2.15 に相境界近傍における磁場誘起相転移の模式図を示す。図 2.15 左のように反強磁性絶縁体 (AFI) 相と強磁性金属 (FM) 相が二重臨界点を形成している場合、相境界近傍の反強磁性絶縁体相に磁場を印加することで、図 2.15 右のように臨界点以上で AFI

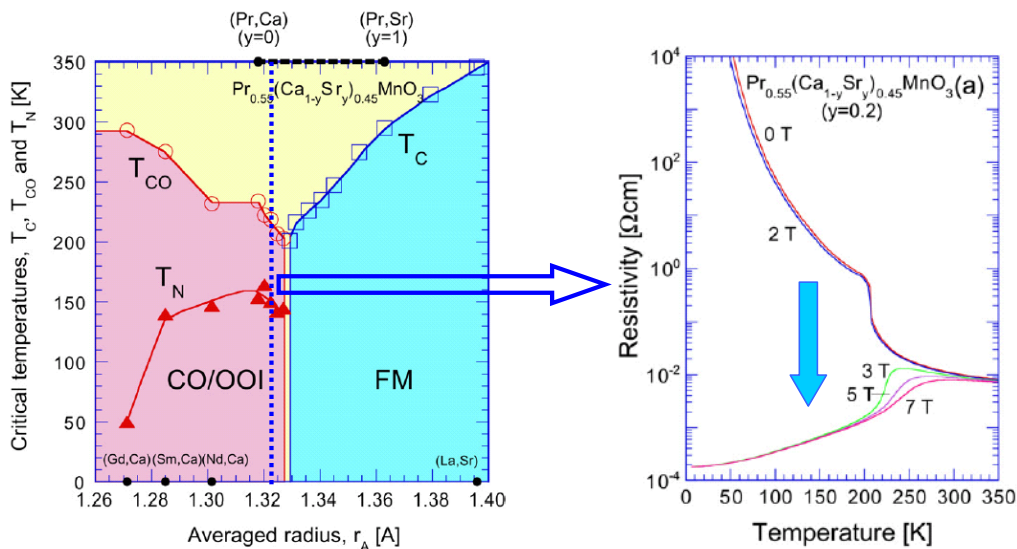


図 2.16:  $\text{Pr}_{1-x}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.45$ ) の CO/OOI-FM 相境界近傍における磁気抵抗効果。CO/OOI:電荷・軌道整列絶縁体相、FM:強磁性金属相、 $T_C$ :強磁性転移温度、 $T_{CO}$ :電荷・軌道整列転移温度、 $T_N$ :反強磁性転移温度 [18]。

相から FM 相へ磁場誘起相転移を起こす。絶縁体相から金属相であるため、電気抵抗率も臨界点前後で大きく変化する。以上の現象が、磁場誘起相転移による超巨大磁気抵抗効果である。

図 2.16 に  $\text{Pr}_{1-x}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.45$ ) のバンド幅をパラメータとする電子相図と  $y = 0.2$  の各磁場下における電気抵抗率の温度依存性を示す [18]。相境界近傍であり絶縁体相側の組成を持つ試料 ( $y = 0.2$ ) におけるゼロ磁場下での電気抵抗率はすべての温度範囲で絶縁体であり、200K 付近で電荷・軌道整列絶縁体転移による電気抵抗率の急激な増大が観測されている。この試料に、3 T 以上の磁場を印加した場合、電荷・軌道整列反強磁性列相の融解によって絶縁体相が消滅し強磁性金属相へと転移する (磁場誘起による電荷・軌道整列反強磁性絶縁体-強磁性金属相転移)。この磁場誘起相転移に伴い、数桁にも及ぶ超巨大磁気抵抗効果が観測される。

## 2.4.3 相境界における乱れの効果

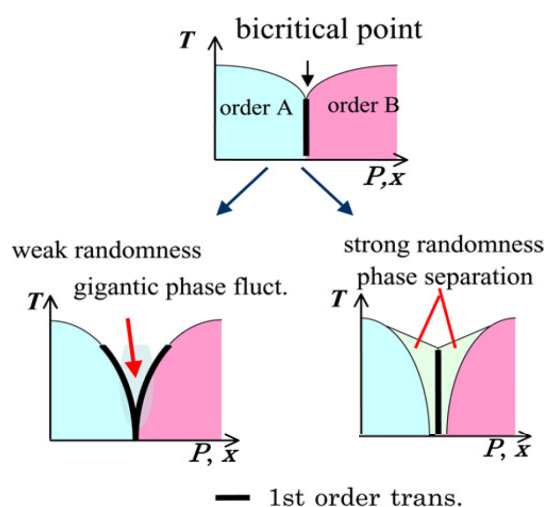


図 2.17: 乱れの導入の模式図 [15]。

2.4.1 節にて  $A$  サイトランダムネスの効果は物質に与える影響について言及した。図は、その乱れの効果を相境界近傍に導入した場合の概念図を示している。弱い乱れ、つまりランダムネスの小さい場合は相揺らぎが起こり、さらに強い乱れを導入したときは各相が離れる相分離を引き起こす。これらは、2.4.1 節で説明した  $RE_{0.55}AE_{0.45}MnO_3$  においても観測されている（図 2.14 参照）。ここで、2.4.2 節で説明した磁場誘起相転移（絶縁体-金属相転移）による超巨大磁気抵抗効果を考えてみる。超巨大磁気抵抗効果が発現した  $Pr_{1-x}(Ca_{1-y}Sr_y)_xMnO_3$  ( $x = 0.45$ ) は、 $Ca$  にイオン半径が大きい  $Sr$  を置換することにより、バンド幅制御を行うと同時にランダムネスが導入されている。その結果、上記で示したように電荷・軌道・スピン秩序相（2.3.1 参照）が揺らぎ、電荷・軌道整列絶縁体相の転移温度が低下していることがわかる（図 2.16）。しかし、ランダムネスが導入されている（格子内部の乱れが大きい）ため、磁場による巨大応答が発現しやすい（外場に対して反応しやすい）。つまり超巨大磁気抵抗効果が発現する。以上を踏まえると、超巨大磁気抵抗効果を発現しやすくするためにはランダムネスなどの乱れを導入すると良いが、同時に転移温度が低下することがわかる。その為現在では、超巨大磁気抵抗効果発現温度がデバイスなどの使用温度（室温）領域より大幅に低く、応用化のためには乱れを導入しつつ、相分離を抑える（転移温度の低下を抑える）という相反する効果を実現する必要がある。

次節では、室温付近での超巨大磁気抵抗効果を実現させるため、本研究で着目した  $A$  サイト秩序型  $RBaMn_2O_6$  について説明する。

#### 2.4.4 A サイト秩序型及び無秩序 $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$ について

A サイト置換を行った通常のペロブスカイト酸化物は、A サイトが固溶、つまりランダムに配置している (A サイト無秩序型)。一方、A サイトが複数の元素で、なおかつある一定の整数比で構成された場合、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)。A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物の代表的な物質は、高温超伝導体の  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  であり、このように A サイト秩序構造は無秩序構造では発現しなかった様々な物性を示すことが知られている [19]。本節では、本研究対象である A サイト秩序型 (以下秩序型)  $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$  ( $R$ : 希土類) について言及する。

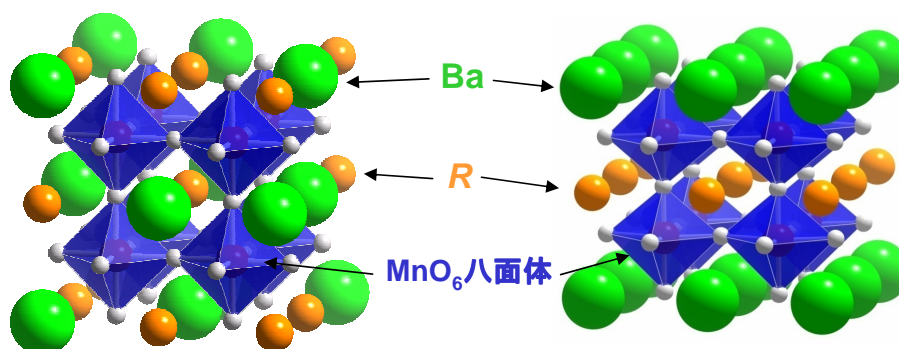


図 2.18: A サイト無秩序型 (左)、A サイト秩序型  $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$  (右) の結晶構造。

A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物の主な特徴は、結晶内部の乱れが非常に小さいことと、A サイトイオンの規則的な配列により長周期構造や特殊な格子歪を持つことである。図 2.18 に A サイト無秩序型 (以下、無秩序型) と秩序型それぞれの結晶構造を示す。無秩序型では、 $R$  イオンと Ba イオンが A サイトをランダムに占有し、局所的な格子の歪や、Coulomb ポテンシャルの大きな乱れを持つ。一方、秩序型では  $R$  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、上記のような化学的な乱れが殆ど無い。

図 2.19 に無秩序型及び秩序型  $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$  の電子相図を示す。イオン半径が小さい  $R = \text{Sm-Dy, Y}$  において、通常のペロブスカイト Mn 酸化物にくらべ非常に高い電荷・軌道整列相転移温度を持つ (図 2.20 左上)。これは、秩序構造のため内部に科学的な乱れが殆ど無く、長距離秩序相が安定化しているためである [21–23]。また  $R = \text{Nd, Pr}$  の基底状態は A 型反強磁性相を示すが、室温付近でのみ強磁性相が発現するという特徴がある (図 2.20 左下)。さらにイオン半径が大きい  $R = \text{La}$  では、350 K 付近の非常に高い温度で強磁性相転移を示し、基底状態も強磁性相となっている (図 2.20 右)。  $R = \text{Nd}$  付近においては、上記の電荷・軌道整列絶縁体相 (CO/OO)、A 型反強磁性相 (AF(A))、強磁性金属相 (FM) が室温付近で多重臨界点を形成している [6, 24]。この系に関しては、電子相がいずれも室温付近で発現しているため機能性材料として応用化が期待されている。

一方、無秩序型  $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$ <sup>6</sup> では、化学的の乱れ (結晶格子の乱れなど) のためにそれ

<sup>6</sup>基本胞に含まれる原子数を考慮すると、無秩序型は  $R_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ 、秩序型は  $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$  と分けて表記することが正確だが、本研究では無秩序型、秩序型共に  $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$  と表記する。



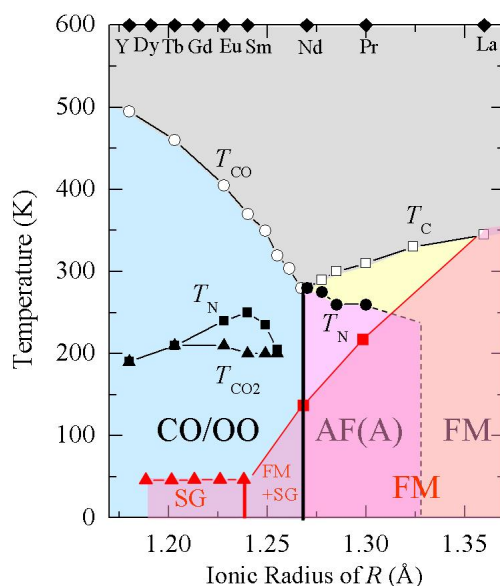


図 2.19: 秩序型 (黒の線とシンボル) と無秩序型 (赤の線とシンボル、及び赤い影の部分)  $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$  の平均イオン半径をパラメータとする電子相図 [6, 7]。CO/OO:電荷・軌道整列絶縁体相、AF(A):A型反強磁性相、SG:スピングラス状態、FM:強磁性金属相。 $T_{\text{CO}}$ :電荷・軌道整列転移温度、 $T_{\text{C}}$ :強磁性転移温度、 $T_{\text{N}}$ :反強磁性転移温度、 $T_{\text{SG}}$ :スピングラス転移温度。

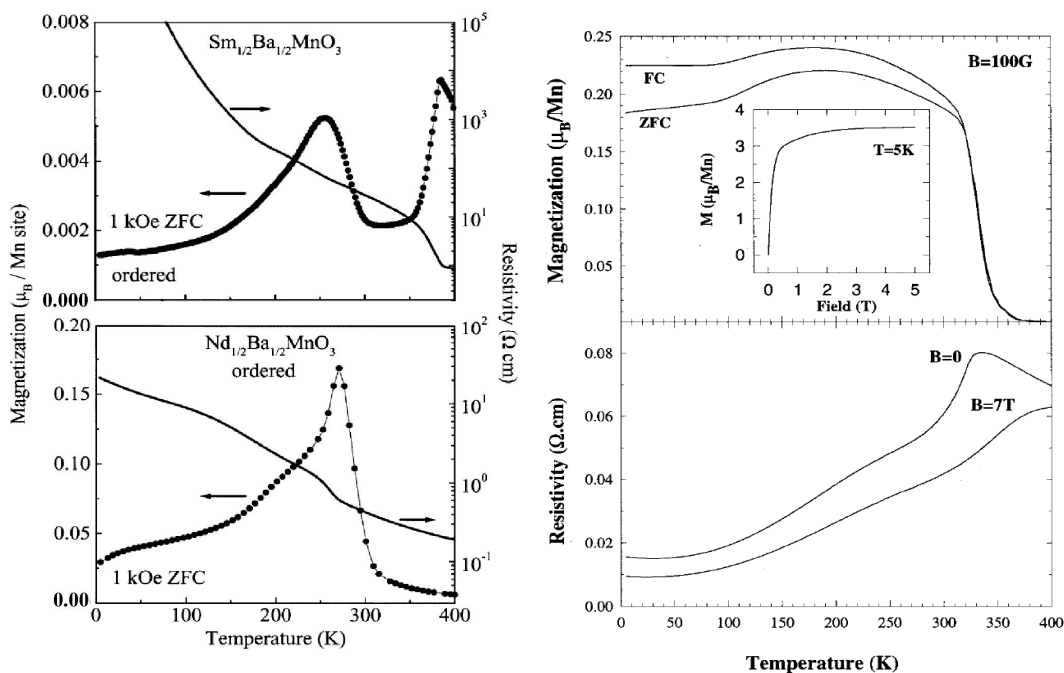


図 2.20: 秩序型  $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$  (左上)、秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  (左下)、秩序型  $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$  (右) の磁化と電気抵抗率の温度依存性 [6, 20]。

らの長距離秩序が抑制され、相揺らぎが増大し、 $R = \text{Nd}$  付近において超巨大磁気抵抗効果などの巨大応答を低温で示す [6, 25]。また  $R = \text{Sm-Dy}$ 、 $\text{Y}$  の基底状態はスピングラス相になっている。無秩序構造に関しては、構造上の乱れが大きいため、2.4.3 節で述べた通り転移温度が低下してしまう傾向が見られる。

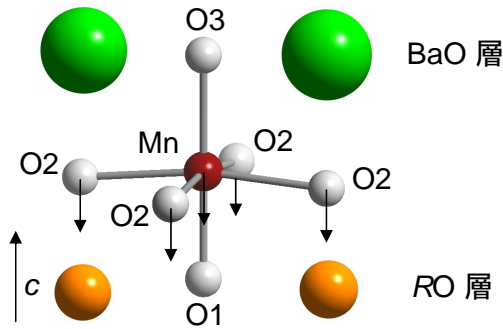


図 2.21: 秩序型  $\text{RBaMn}_2\text{O}_6$  の格子歪の模式図 [24]。

次に秩序型  $\text{RBaMn}_2\text{O}_6$  の格子歪について説明する。無秩序構造（通常のペロブスカイト酸化物）では  $A$  サイトのイオンがランダムに並ぶため、 $A$  サイトの平均イオン半径からくるバンド幅の効果が、結晶全体に影響を与える。しかし秩序構造に関しては、 $R$  と  $\text{Ba}$  が規則的に層を占有しているため、 $R$  層と  $\text{Ba}$  層の平均イオン半径の差によって格子の歪が決定され、物性に大きな影響を与えると考えられる。図 2.21 に秩序型の  $\text{MnO}_6$  八面体の模式図を示す [24]。無秩序型  $\text{RBaMn}_2\text{O}_6$  は立方晶構造を取るが、秩序型  $\text{RBaMn}_2\text{O}_6$  では  $ab$  面に広がった正方晶歪を持つ。その理由は、 $\text{MnO}_2$  の各イオンが、 $R$  に比べイオン半径の大きい  $\text{Ba}$  に押される形となり  $RO$  面の方に変位し、結果的に  $\text{Mn}$  イオンと  $\text{O}$  イオンの間の距離は  $\text{Mn-O1} < \text{Mn-O3}$  となるためである。つまり、 $RO$  面を挟んだ  $\text{Mn-O1-Mn}$  の距離は短くなり、対して  $\text{BaO}$  面を挟んだ  $\text{Mn-O3-Mn}$  の距離は長くなるため、相互作用が異なってくるのが推測できる。尚、結合角については  $c$  軸方向 ( $\angle \text{Mn-O1-Mn}$ 、 $\angle \text{Mn-O3-Mn}$ ) では、 $180^\circ$  であるが、 $ab$  面内 ( $\angle \text{Mn-O2-Mn}$ ) では  $180^\circ$  より小さくなる。

この正方晶歪のため、先で述べた長距離秩序相が安定していると考えられる。 $R = \text{Nd}$ 、 $\text{Pr}$  では、 $c$  軸方向の歪によって  $d_{x^2-y^2}$  軌道秩序状態が安定化され、面内強磁性、面間反強磁性の  $A$  型反強磁性相が発現する [24]。また、 $R = \text{Sm-Dy}$ 、 $\text{Y}$  においては、 $A$  サイトの規則配列に起因する  $c$  軸方向の 2 倍周期構造により、無秩序構造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 [21, 26–28]。電荷・軌道整列相では、 $ab$  面内で 2.3 節の図 2.11 に示した  $\text{CE}$  型の電荷・軌道・スピン秩序構造を示す。ここで  $c$  軸方向を見てみると、一回目の電荷・軌道整列転移温度 ( $T_{\text{CO}}$ ) から二回目の転移温度 ( $T_{\text{CO}2}$ ) の間の温度領域では、 $\text{CE}$  型のパターンが同位相で 2 層、位相がずれて 2 層積相した  $AABB$  タイプの積層構造を取る。また  $T_{\text{CO}2}$  以下では、1 層ずつ位相がずれて積層した  $ABAB$  タイプを取ることが報告されている [7]。通常は無秩序型  $\text{RBaMn}_2\text{O}_6$  では同位相に積層した  $AAAA$  タイプの電荷・軌道整列相パターンを取るため、上記のパターンはこの系の秩序構造特有の現象と言える。しかし、これらの系の電荷・軌道整列相は、従来報告されてきた  $d_{3x^2-r^2}$  軌道と  $d_{3y^2-r^2}$  軌道ではなく、 $d_{x^2-z^2}$  軌道と  $d_{y^2-z^2}$  軌道のジグザグ構造であると



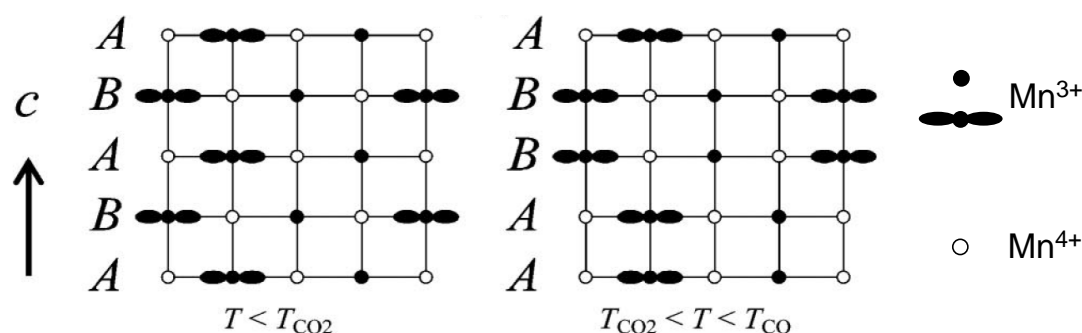


図 2.22: 秩序型  $RBaMn_2O_6$  ( $R = \text{Sm-Dy, Y}$ ) の各温度領域における電荷、軌道の秩序パターンの模式図 [7]。黒丸、白丸はそれぞれ  $Mn^{3+}$ 、 $Mn^{4+}$  を表し、 $Mn^{3+}$  は  $e_g$  軌道の方向を示している（黒丸は紙面手前と奥方向を向く）。

M.Garcia-Fernandez らによって報告されている。また積層構造においても、 $T_{CO_2}$  以下では従来の  $ABAB$  タイプではなく無秩序構造と同じ  $AAAA$  タイプであると報告されている [29]。そのため、これらの磁気秩序構造を解明するためには更なる研究を要するものと考えられる。尚、 $R=\text{La}$  の物性は、秩序型と無秩序型が共に強磁性金属相であり同様の振る舞いを見せているが、これは  $\text{La}$  のイオン半径が  $\text{Sm}$  などと比べ大きいため、 $\text{Ba}$  のイオン半径に近く格子歪の影響が小さいためである。

### 2.4.5 現状の超巨大磁気抵抗効果の問題点

2.4.3 節で示したように、現状の超巨大磁気抵抗効果は発現温度が室温領域ではないため、応用化に適していない。そこで注目された物質が秩序型  $RBaMn_2O_6$  であり、2.4.4 節で説明した通り、この物質は秩序構造を持つため室温以上の温度領域で絶縁体相を示し、さらに金属相と相境界を形成するため室温超巨大磁気抵抗効果発現が期待されてきた。しかし、秩序型  $RBaMn_2O_6$  にも問題があり、それは構造上の乱れが無いため外場に対して安定なことと、電荷・軌道整列絶縁体相と強磁性金属相との間に A 型反強磁性相が介在していることである。そのため、相境界近傍に磁場を印加しても絶縁体相から金属相への転移が起こらず超巨大磁気抵抗効果が発現しない（図 2.23）。

つまり、秩序型  $RBaMn_2O_6$  の系において室温で超巨大磁気抵抗効果を発現させるためには、以下を実現させる必要がある。

- (1). 外場応答を発現させる。
- (2). 電荷・軌道整列絶縁体相と強磁性金属相には影響を与えず、A 型反強磁性相のみを破壊し二相のみの相境界を創製する。

(3). (1)、(2) を実現させつつ、高い電子相転移温度を維持する。

上記を実現することで、室温超巨大磁気抵抗効果を実現し応用化が可能であると考える。

(1)、(2) に関しては、適切な乱れを選択し導入することが重要である。一方、(3) に関しては(1)、(2) で構造の乱れが導入されるため、通常は相分離が起こり転移温度が低下する。そのため本研究では、秩序型  $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$  の  $R/\text{Ba}$  の層状構造を保ち（秩序構造を保つ）、 $R$  サイトと  $\text{Ba}$  サイトのそれぞれに乱れを導入することで、高い電子相転移温度維持を目指した。具体的な方法については研究目的で述べる。

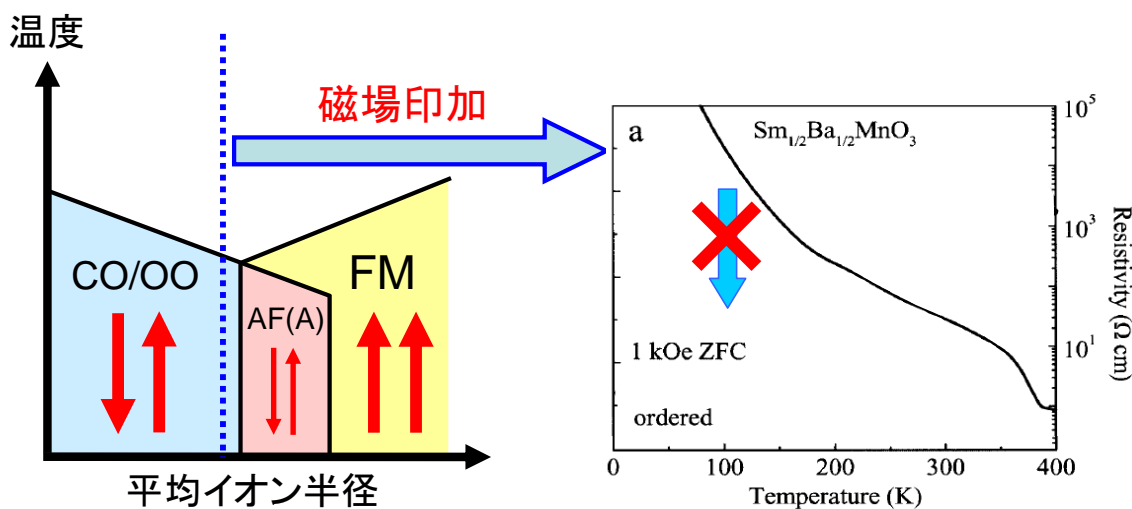


図 2.23: 秩序型  $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$  による超巨大磁気抵抗効果発現への問題点。右図は秩序型  $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$  の電気抵抗率の温度依存性 [6]。

## 2.5 研究目的

本研究の最終目的は室温超巨大磁気抵抗効果の実現である。本論文では、高い電子相転移温度を持つ秩序型  $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$  を出発物質とし、3つのアプローチ方法を用い2.4.5節で述べた問題の解決を試みる。以下に具体的な方法を述べる。

### 4章: $R$ サイトランダムネス効果 - $(Y_{1-y}\text{La}_y)\text{BaMn}_2\text{O}_6$ -

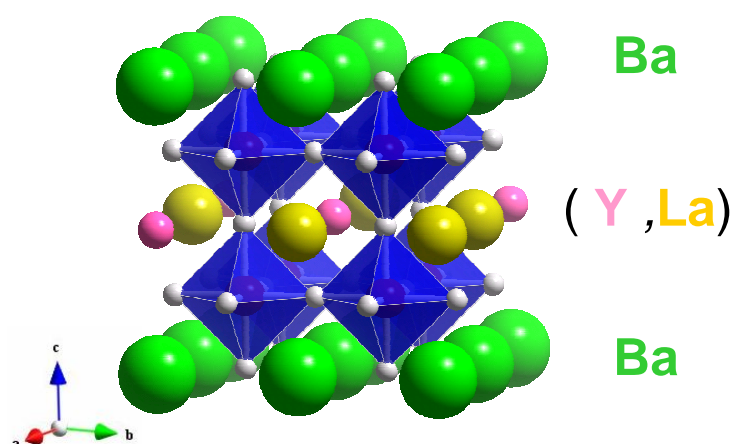
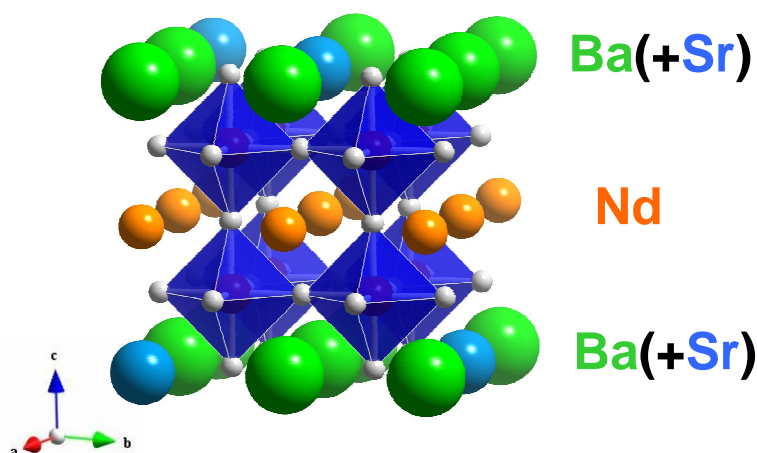


図 2.24:  $R$  サイトへランダムネスを導入した秩序型  $(Y_{1-y}\text{La}_y)\text{BaMn}_2\text{O}_6$  の概念図。

4章では、 $R$  サイトへ局所的な格子歪であるランダムネスを導入した秩序型  $(Y_{1-y}\text{La}_y)\text{BaMn}_2\text{O}_6$  について行った研究の結果を示す。 $R$  サイトをイオン半径の差が大きい  $Y$  ( $1.18\text{\AA}$ ) と  $\text{La}$  ( $1.36\text{\AA}$ ) で構成することにより、バンド幅の効果と同時にイオン半径の乱れ、ランダムネスを導入する。重要な点は、 $R/\text{Ba}$  の層状構造 (秩序構造) を保ちながら、 $R$  サイトのみに乱れを導入することである。試料全体の秩序構造を保ちつつ  $R$  サイトにのみ無秩序型を導入することで、高い電子相転移温度を保った状態で外場による巨大応答を実現する、すなわち秩序型と無秩序型の両方の利点を生かす物質の作製を目指した。

5章:Ba サイトランダムネス効果 -  $\text{Nd}(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)\text{Mn}_2\text{O}_6$  -図 2.25: Ba サイトへ Sr を導入した秩序型  $\text{Nd}(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)\text{Mn}_2\text{O}_6$  の概念図。

5章では、Ba サイトへランダムネスを導入した秩序型  $\text{Nd}(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)\text{Mn}_2\text{O}_6$  についての結果を示す。4章で述べる R サイトへのランダムネス導入と同様に、5章では Ba サイトにイオン半径が異なる Sr を置換することによりランダムネスを導入する。今回は、A 型反強磁性相への影響を詳細に測定するため、A 型反強磁性相を基底状態に持ち、相境界近傍である秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  を出発物質とし試料を作製した。また、現段階では秩序型  $\text{NdSrMn}_2\text{O}_6$  ( $y = 1$ ) が作製されたという報告はないため、Sr を固溶限界まで置換を行い、新規秩序構造探索を目的とし実験を行った。

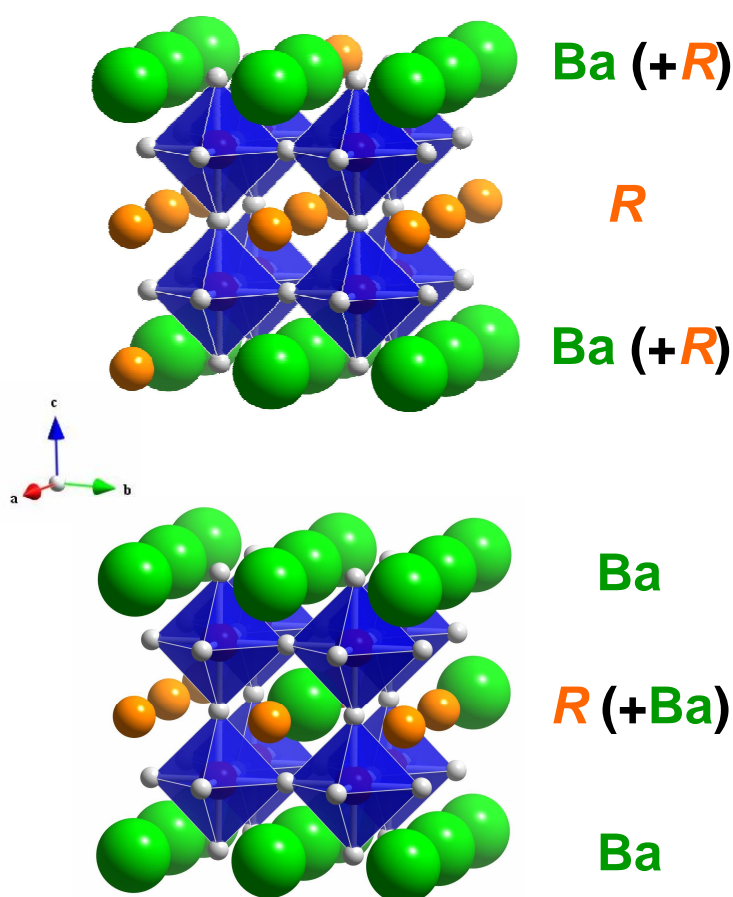
6章:キャリアドーブ効果 -  $R_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_6$  -

図 2.26: キャリアドーブ効果を導入した秩序型  $R_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_6$  の概念図。  
 (上) エレクトロンドープ ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) 時と、(下) ホールドープ  
 ( $-0.05 \leq x \leq 0$ ) 時を表している。

6章では、秩序構造にキャリアの効果を導入した秩序型  $R_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_6$  についての結果を示す。キャリアを導入する方法は  $B$  サイト置換などの方法があるが、今回は  $A$  サイトの組成比を変化させることで行う。異なる価数を持つ  $R^{3+}$  と  $\text{Ba}^{2+}$  の組成比を意図的に変化させることで、 $\text{Mn}$  の価数を  $+3.5$  価から変化させる。まず初めに、基底状態に  $A$  型反強磁性相を持つ秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  にキャリアドーブ ( $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_6$ ) を行うことで、キャリアドーブ効果が  $A$  型反強磁性相に与える影響を調べる。この時、 $\text{Nd}$  置換 ( $x$  が正) 時にはエレクトロンドープとなり、 $\text{Ba}$  置換 ( $x$  が負) 時にはホールドープとなる。キャリアドーブにより  $A$  型反強磁性相を除去し、その後バンド幅制御やランダムネス効果を導入することで、室温超巨大磁気抵抗効果の実現を目指した。



# 第3章 実験方法

## 3.1 試料作製

本研究で用いた試料は、全て固相反応法を用いて作製された多結晶試料である。試料の典型的な作製手順を図 3.1 (a)、仮焼及び本焼の反応条件を図 3.1 (b) に示す。以下本研究における A サイト秩序構造の作製条件について説明する。

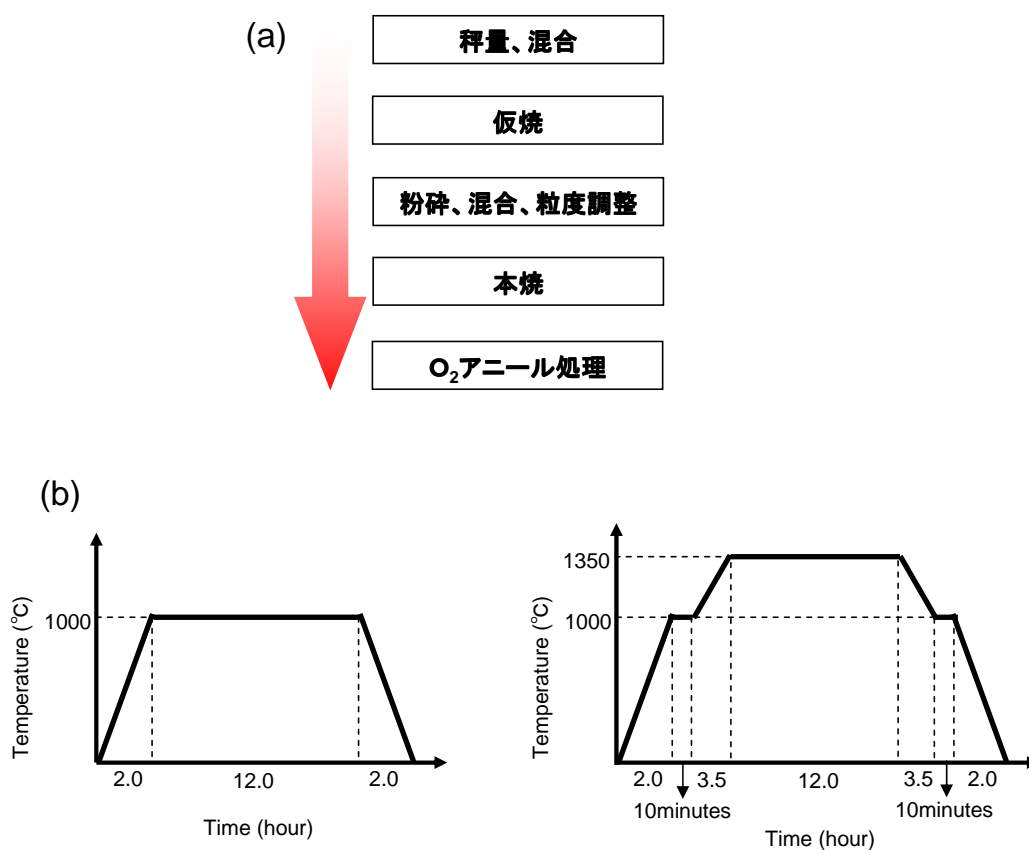


図 3.1: (a) 試料作製の流れ、(b) 仮焼及び本焼のシーケンス。

## 作製条件

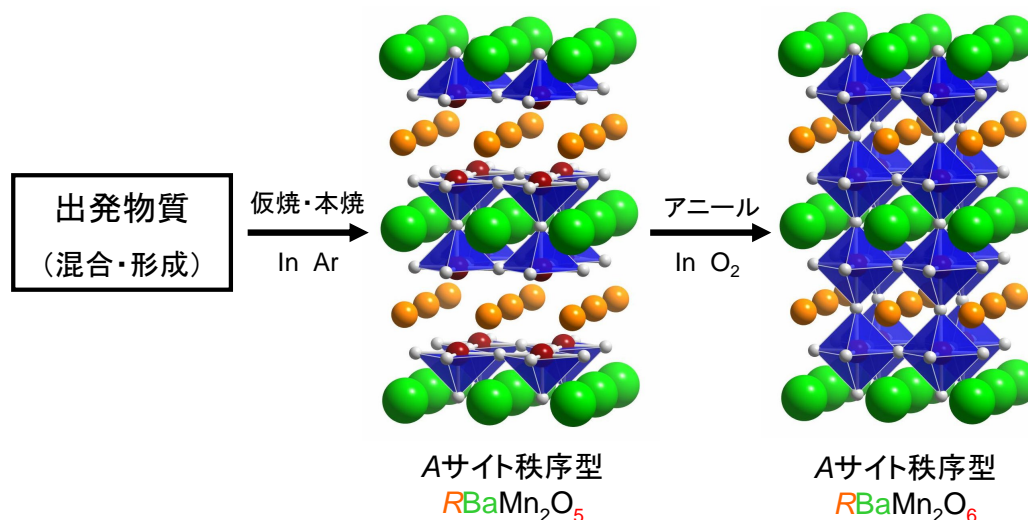


図 3.2: A サイト秩序型  $\text{RBaMn}_2\text{O}_6$  の作製方法の概念図。ただし酸素欠損量は厳密ではなく、わずかに過剰酸素を含んでいるものと考えられる。

本研究で作製した A サイト秩序構造を持つ試料は、秩序型  $(\text{Y}_{1-y}\text{La}_y)\text{BaMn}_2\text{O}_6$  (4 章)、秩序型  $\text{Nd}(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)\text{Mn}_2\text{O}_6$  (5 章)、秩序型  $\text{R}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_6$  (6 章) である。出発物質などの詳細な条件は各章で説明する。ここでは作製例として A サイト秩序型  $\text{RBaMn}_2\text{O}_6$  ( $R$ : 希土類) に着目し、その作製条件を示す。

まず原料となる粉末試薬を目的の組成比となるよう電子天秤を用いて秤量する。その後メノウ乳鉢に移し、混合及び粉砕の効果を高めるためエタノールを加えて混合した。十分に混合した原料をアルミナ (SSA-S) 製のボートに乗せ、Ar 雰囲気中 1273 K で 12 時間以上加熱し固相反応させた (仮焼)。このとき、Ar 雰囲気中の対流によって試料が飛ばないように富士ダイス社製圧粉金型を用いて直径約 15 mm の円柱状に形成した。仮焼後、再度原料を粉砕・混合し直径約 5.5 mm の円柱上に形成した。その後、アルミナ製のボートに乗せ、Ar 雰囲気中 1623 K で 12 時間以上加熱した (本焼)。最後に酸素雰囲気中 973 K でアニール処理を行い焼結体の試料を得た。

図 3.2 に作製法の概念図を示す。仮焼、本焼を Ar 雰囲気中で行うことにより酸素が欠損し、イオン半径の小さな  $R$  が配位数の低いサイトを選択的に占有し、A サイトが秩序化する。最後に A サイトが無秩序に再配列しないよう、充分低温にて酸素アニール処理を行うことにより酸素欠損を補い試料を作製した。



## 単結晶試料作製条件

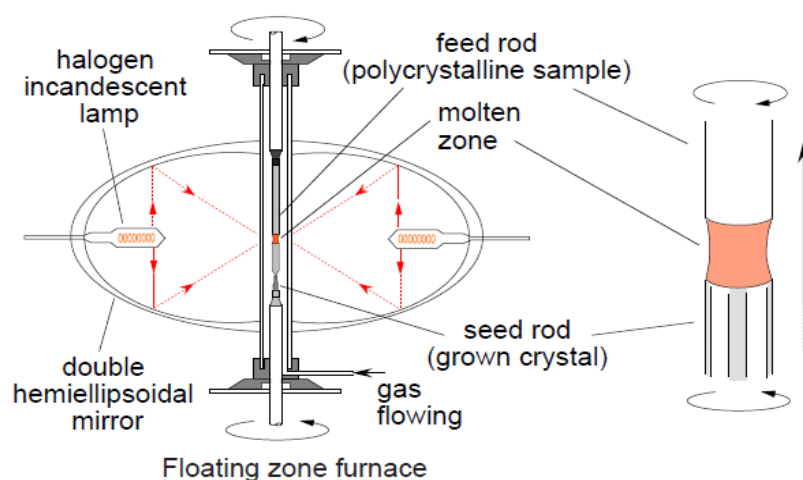


図 3.3: Floating Zone 炉の概念図。

本研究で作製した A サイト秩序構造は全て多結晶試料であるが<sup>1</sup>、結晶構造の比較のため A サイト無秩序構造を単結晶試料で作製した。本研究では浮遊帯域溶融法 (FZ: Floating-Zone) 法により作製した。空気中で仮焼まで行い、その後粉末試料をゴム風船に詰め棒状に形成した。この時ゴム風船はエタノールで汚れをふき取った。油圧プレス機を用い 800~1000 kgf/cm<sup>2</sup> の静水圧を掛け、直径約 6 mm の棒状に形成したものを仮焼と同様に空気中で本焼を行い、焼成棒を作製した。FZ は赤外線集光加熱炉 (キャノンマシナリー社製 SCM15HD)、通称 FZ 炉を使用して行った。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、2つの回転楕円鏡面、昇降回転機能を持ち試料を固定する上下 2本の主軸となっている。ハロゲンランプが発した赤外光が回転楕円鏡面によって試料に集光され、焦点温度は最高で約 2000 度まで上昇する。また、試料作製を石英管内で行うことにより、結晶成長の雰囲気制御や圧力制御が可能となる。しかし今回作製した A サイト無秩序型は、空気中大気圧で作製を行った。本焼後の焼成棒を Feed Rod と Seed Rod の 2つに分け図 3.3 のように設置し、2つの境界を融解させ上下主軸をゆっくり下に動かし単結晶を成長させた。このとき、上下の主軸は逆回転させ試料の不均一性をなくした。単結晶試料作製中は十分に高温で融解させるため一部酸素が欠損している可能性がある。酸素欠損を補うため、単結晶試料作製後に、多結晶と同様充分低温でアニール処理を行った。

<sup>1</sup>FZ 法により単結晶を作製する場合、試料を融解させる為高温まで熱する必要がある。その為、各層ごとに同一の元素が並ぶ秩序構造は作製が容易ではなく、本研究では安定して作製可能な多結晶試料を用いた。

## 3.2 結晶構造解析

作製した試料は粉末 X 線回折 (XRD:X-ray diffraction) 法により結晶構造解析を行った。また、格子定数や不純物の有無などの結晶性の評価は Rietveld 法を用い解析した。尚、粉末 X 線回折装置としては Bruker AXS 社製 NEW D8 ADVANCE を使用した。以下、測定方法や原理について示す。

### 3.2.1 粉末 X 線構造解析

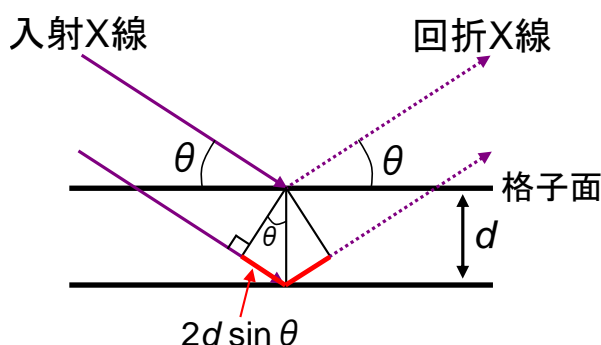


図 3.4: X 線回折の原理 (Bragg 反射) [30]。

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。その格子面に波長  $\lambda$  の単色 X 線を当てた時、X 線の入射角  $\theta$  が Bragg の回折条件

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

を満たす場合、 $\lambda$  方向に回折する (図 3.4)。粉末試料の場合、試料中の結晶粒子の数は十分多く、各格子面の方向はランダムである為、入射する X 線に対していずれかの面が Bragg の条件反射を満たす。粉末 X 線回折法とはこの原理を利用し、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応じ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。

図 3.5 (a) に、室温測定時の粉末 X 線回折装置の内部とその名称を示す。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 (X 線管球: 本研究では銅 (Cu) を使用) に衝突し X 線を発生させる。発生した X 線は発散スリット (X 線の水平方向に対する開き角を決定) を通り、回転試料ステージ上の試料に入射角  $\theta$  で照射される。 $2\theta$  方向に散乱された X 線は散乱防止スリット (X 線の幅を制限) を通り次元半導体高速検出器 (Lynx Eyc) に入射する。本研究では、作製した試料の一部をメノウ乳鉢にいれ、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。粉末試料を試料ホルダー ( $\Phi 20 \times 0.2 \text{ mm}^3$ ) に均一に敷き詰め、X 線が当たる表面をできるだけ平らにし測定を行った。尚、回転試料ステージは回転させず行った。

図 3.5 (b) に、温度調整測定時の粉末 X 線回折装置の内部とその名称を示す。温度調整測定時には、回転ステージを温度調整用ステージと交換する。ステージ内部は温度調整をしやすいよう真空状態 ( $10^{-2} \text{ Torr}$  以下) となっている。測定装置と試料に温度の誤差

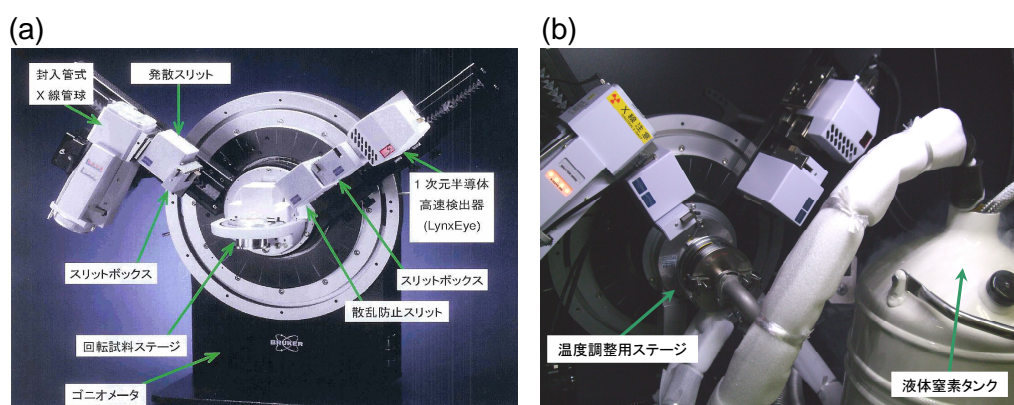


図 3.5: 粉末 X 線回折装置の内部とその名称。(a) 室温測定 [31]、(b) 温度調整測定。

を小さくするため、粉末試料につなぎとして APIEZON H GREASE を混ぜ込み、温度調整用試料ホルダー（ $14 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ ）に敷き詰めた。尚、つなぎによる不純物のピークは見られなかったため、解析はつなぎの影響を無視して行った。

### 3.2.2 Rietveld 法解析

粉末 X 線回折パターンは多様な情報を含んでいる。例えば、ピーク位置から格子定数、回折プロファイルの面積（積分強度）から結晶構造パラメータ（分極座標、占有率、原子変位パラメータ）、プロファイルの広がりから格子歪みと結晶子サイズ、混合物中の各相の尺度因子から質量分率などが得られる。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二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。Rietveld 法によって求めた理論曲線と実際に測定した X 線回折パターンを図 3.6 に示す。Rietveld 法による理論曲線が実測値とよく一致しているのがわかる。

Rietveld 解析では、全粉末回折パターンに含まれている情報を最大限に抽出するために、実測パターンを当てはめる [32]。すなわち、 $i$  番目の測定点（回折角： $2\theta_i$ ）に対する観測強度を  $y_i$ 、計算強度を  $f(2\theta_i; x_1, x_2, x_3, \dots) = f_i(\mathbf{x})$ 、統計的重みを  $w_i (= 1/y_i)$  としたとき、残差二乗和  $S(\mathbf{x})$

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

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

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

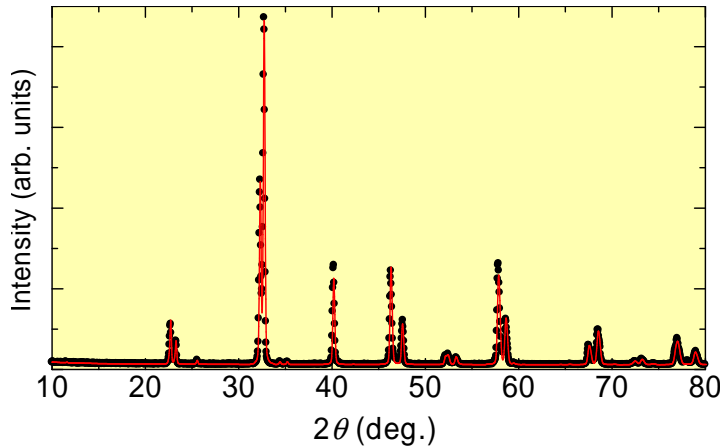


図 3.6: 秩序型  $(Y_{0.5}La_{0.5})BaMn_2O_6$  における Rietveld 法により得られた理論曲線 (赤線) と実測による粉末 X 線回折強度パターン (黒丸) の比較。

に等しい。ここで  $s$  は回折装置や測定条件に依存する種々の定数を全て吸収させた尺度因子、 $S_R(\theta_i)$  は Bragg Brentano 光学系における平板試料表面の粗さの補正因子、 $A(\theta_i)$  は吸収因子、 $D(\theta_i)$  は Bragg Brentano 型光学系において照射幅が一定となるように発散角を可変にした自動発散スリットを利用したときの補正因子、 $K$  は Bragg 反射強度に実質的に寄与する反射の番号、 $m_K$  は Bragg 反射の多重度、 $F_K$  は結晶構造因子、 $P_K$  は試料の選択配向を補正するための選択配向関数、 $L(\theta_K)$  は Lorentz 偏光因子、 $\theta_K$  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として重要な因子を以下に示す。

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

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

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

$N$  は測定データの数、 $P$  は精密化するパラメータの数である。ここで最も重要な因子は、分子が残差二乗和  $S(x)$  に等しい  $R_{wp}$  である。ただし、 $R_{wp}$  の分母は観測強度の総和に等しいので、回折強度やバックグラウンド強度がこれらの値を大きく左右する。そこで、統計的に予想される  $R_{wp}$  の最小値  $R_e$  と実際の計算結果の  $R_{wp}$  とを比較するための指標  $S$  がフィットの良さを示す実質的な尺度として役立つ。 $S = 1$  は精密化が完璧であることを示しており、 $S = 3$  以下であることが解析の基準となっている。

実際の解析には Izumi が開発した RIETAN-2000 [33] と BrukerAXS 社製 TOPAS を利用した。

### 3.3 物性測定

#### 3.3.1 磁化測定

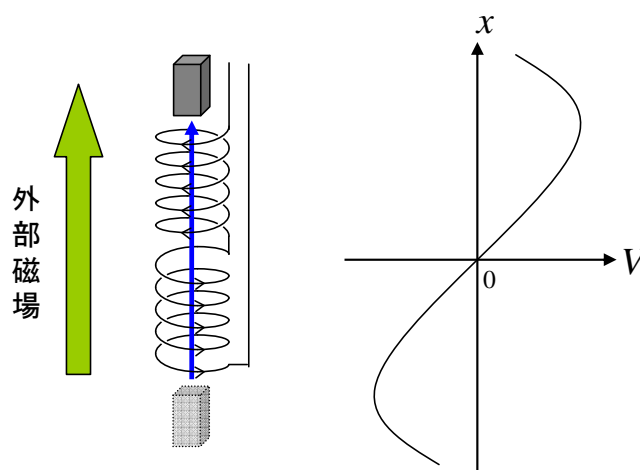


図 3.7: PPMS における磁化測定原理。

本研究の磁化測定は、Quantum Design 社製 PPMS (Physical Property Measurement System) に付属した磁化オプションを用いた。この装置は磁場印加が最高 90 kOe まで可能であり、測定温度領域は 1.8 K~350 K となっている。以下、測定原理と測定方法について述べる。

コイルの中で磁性体が動き、コイルを貫く磁束  $\Phi$  が変化する。その磁束の変化によってコイルに発生する誘導起電力  $V$  が変化する ( $V = -d\Phi/dt$ ) を利用し、磁化測定を行う。図 3.7 に実験装置の概略図を示す。装置内部に逆向きにまかれた 2 つのコイルが存在し、そのコイルの中心を試料が磁場方向に振動する。磁場  $H$  中に置かれた試料がコイルの中で走査軸に沿って動くことにより、コイルに誘導される電圧  $V$  が発生する。この時

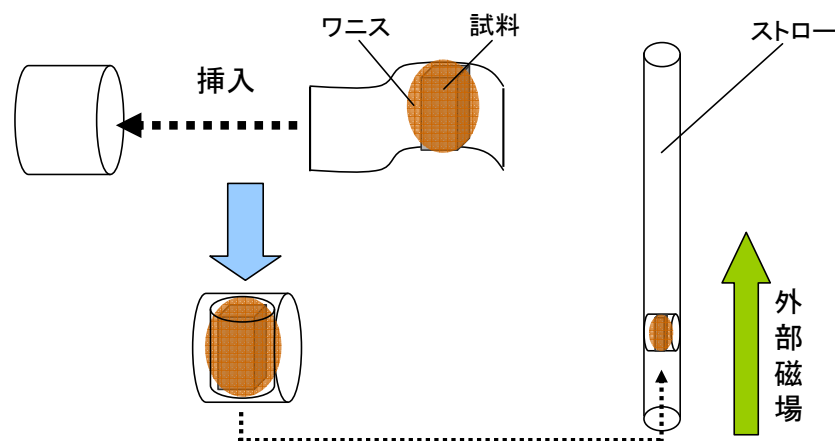


図 3.8: 磁化測定用試料の準備。



の微弱な電圧を検出し、試料の位置の関数として求めることによって、磁化の値を求めることができる。

図 3.8 に磁化測定用試料の概略図を示す。バルクの試料を約 100 mg 程度の大きさになるようニッパーで切り出し、非磁性の磁化測定用ストローで包み、接着剤（ニラコ製 GE ワニス 7031）で固定する。その後長いストローに挿入し、測定に適したコイルの中心に来るように調節した。このとき測定誤差が無いよう、中心からの試料のずれは  $\pm 1$  mm 未満とした。試料を装置に設置した後、測定プログラムを起動し自動測定を行った。この時、warming 測定は 2 K/min、cooling 測定は 4 K/min の速度で温度制御を行い、測定ポイントはそれぞれ 1 K ずつ、2 K ずつで行った。

### 3.3.2 電気抵抗率測定

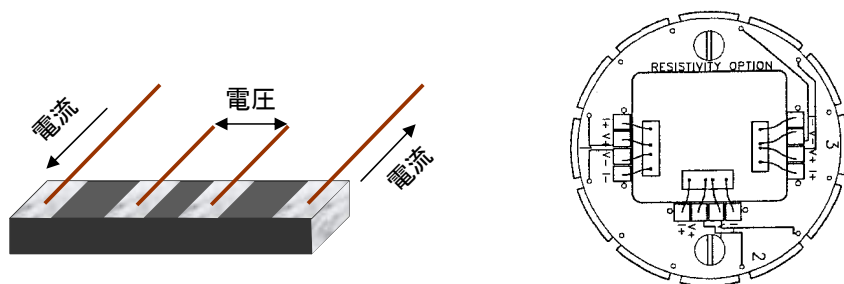


図 3.9: 4 端子法の概念図 (左) PPMS の電気抵抗率オプション (右)

電気抵抗率の測定は図 3.9 左のような電極付けを行い、4 端子法で測定した。4 端子法は両端の端子から定電流を流し、中の 2 つの端子間の電圧を測定することで接触抵抗を無視できるため、電気抵抗率測定として有効な手段である。試料の電極付けには焼き付け銀ペースト（Du Pont 社製 7095）を用い、823 K 空气中で焼き付けを行った。焼き付けされた銀ペーストの表面をきれいにはがし、直径 0.05 mm の銅線を半田付けして、その後測定用の自作インサートに取り付けた。温度調整の概念図を図 3.10 に示す。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 K~290 K の温度領域でサンプルチャンバー内に熱交換ガスとして He ガスを導入し、クライオスタットのヒーターを用い温度コントローラ（Lake Shore 340）で温度制御した。また 290 K~385 K の範囲では、インサートのヒーターを用い温度制御を行う。この時、クライオスタットの温度は 300 K に固定し、インサートとクライオスタットを真空 ( $10^{-2}$  Torr 以下) に断熱する必要がある。クライオスタットの温度制御の最高温は 300 K であるため、He が導入されていると周りから冷却されインサートのヒーターでは 385 K まで到達し得ないためである。温度計測には CERNOX 抵抗温度センサーを用いた。電流源としてプログラブル定電流源（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。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 kOe~80 kOe の範囲で磁場印加を行った。

電気抵抗率測定では上記の方法の他に、PPMS に付属の電気抵抗オプション（図 3.9 右）も合わせて使用した。PPMS における電気抵抗率測定は約 400 K までの測定が可能である。

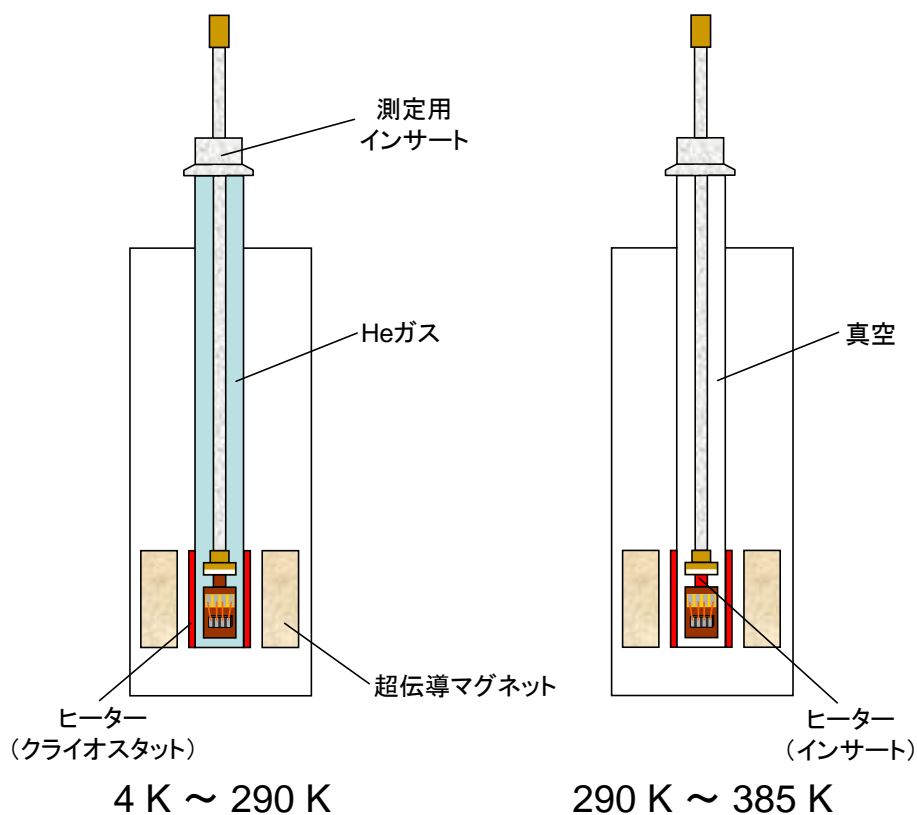


図 3.10: 電気抵抗率測定の室温以下（左）及び室温以上（右）の温度調節の概念図。





# 第4章 $R$ サイトランダムネス効果

## - $(Y_{1-y}La_y)BaMn_2O_6$ -

2.4.5 節で説明した通り、 $A$  サイト秩序型（以下、秩序型） $RBaMn_2O_6$  において超巨大磁気抵抗効果を実現するためには、結晶構造に乱れを導入し  $A$  型反強磁性相のみを取り除く必要がある。しかし、構造上の乱れが多すぎると秩序構造が保てなくなり、超巨大磁気抵抗効果は発現するものの転移温度が低下してしまう。つまり、秩序構造は保ちつつ構造に乱れを導入することが重要となっている。

本章では、秩序型  $RBaMn_2O_6$  の  $R^{3+}$  サイト（以下、 $R$  サイト）を  $Y^{3+}$  と  $La^{3+}$  で置換した、秩序型  $(Y_{1-y}La_y)BaMn_2O_6$  を作製した。 $Y^{3+}$  と  $La^{3+}$  は希土類元素の中で 12 配位時のイオン半径の差が最も大きい ( $Y^{3+}$ :1.18 Å、 $La^{3+}$ :1.36 Å) [15]。そのため、 $R = (Y,La)$  とすることで 2.4.1 節で説明したランダムネスを効率よく導入でき、かつ  $R/Ba$  の規則配列を保つことができれば室温付近での超巨大磁気抵抗効果の発現が期待できる。 $y = 0$  から 1.0 まで系統的に試料を作製することで、バンド幅制御と同時に  $R$  サイトランダムネスを導入し、 $R$  サイトにおけるイオン半径の違いによる乱れが秩序構造に与える影響を調べた。

### 4.1 試料作製条件

出発物質はフルウチ化学社製  $Y_2O_3$  (純度:99.9%)、 $La_2O_3$  (99.9%)、 $BaCO_3$  (99.9%)、 $Mn_3O_4$  (99.9%) を用いた。出発物質の中で  $La_2O_3$  に関しては、大気中の水分を取り込みやすく質量が変化するという性質があるため正確な秤量が難しい。本研究では、 $La_2O_3$  をあらかじめ 1273 K で 12 時間焼成することで水分を完全に除去し、その後すばやく秤量を行い質量の誤差を最小限に抑えた。以下、焼成条件などに関しては、3.2 項で説明した通りである。また比較のため、 $A$  サイト無秩序型（以下、無秩序型） $(Y_{1-y}La_y)BaMn_2O_6$ <sup>1</sup> を FZ 法で作製した。出発物質は秩序型と同じであり、空気雰囲気中 1273 K で 12 時間仮焼を行い、その後空気雰囲気中 1723 K で 12 時間本焼を行った。FZ 法は空気雰囲気中、成長速度は 15~20 mm/h 程度で行った。FZ 終了後、格子欠陥を取り除くため、 $O_2$  雰囲気中 873 K でアニール処理を行った。

<sup>1</sup>基本胞に含まれる原子数を考慮すると、無秩序型は  $(Y,La)_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$ 、秩序型は  $(Y,La)BaMn_2O_6$  と分けて表記することが正確だが、本研究では無秩序型、秩序型共に  $(Y,La)BaMn_2O_6$  と表記する。

## 4.2 結晶構造

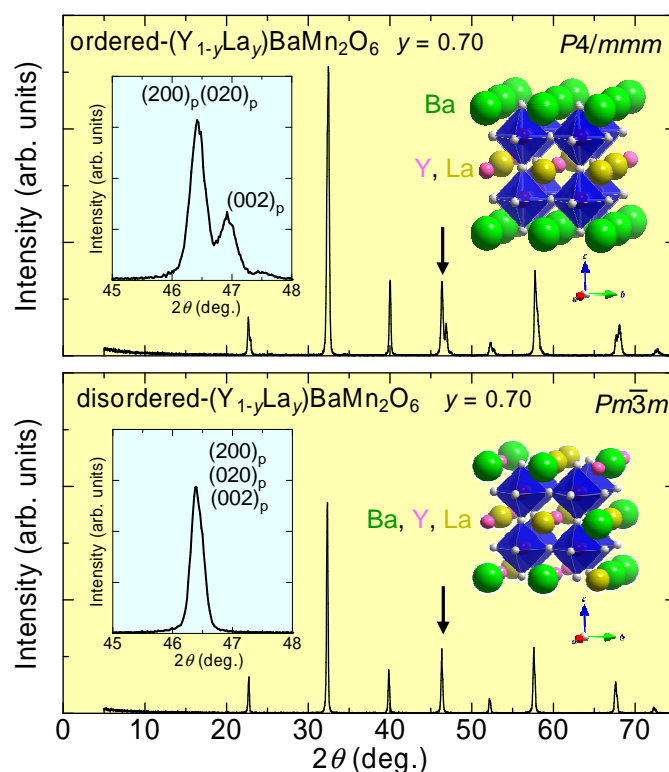


図 4.1: 秩序型（上）及び無秩序型（下） $(Y_{1-y}La_y)BaMn_2O_6$ 、 $y = 0.7$  の X 線回折パターン。挿入図は  $47^\circ$  付近のピークを拡大したものと各構造の概念図。

まず、A サイトへのランダムネスの導入後に秩序構造を保っているかを確認するため、粉末 X 線構造解析を行った。図 4.1 に秩序型（上）及びこれと比較するために作製した無秩序型（下） $(Y_{1-y}La_y)BaMn_2O_6$ 、 $y = 0.7$  の粉末 X 線回折（XRD）パターンを示す。秩序型の  $47^\circ$  付近の  $(2,0,0)_p$  のピークを見てみると、2 つに分裂していることがわかる<sup>2</sup>。秩序型のピークの分裂は、2.4.4 節で説明した A サイトイオンの層状配列による正方晶歪に起因したものである。また、XRD 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  $(Y_{1-y}La_y)BaMn_2O_6$  ( $y = 0.7$ ) の XRD パターンにおいては  $(2,0,0)_p$  反射は分裂していない。そのため無秩序型は立方晶であると考えられる。これらの結果から秩序型  $(Y_{1-y}La_y)BaMn_2O_6$ 、 $y = 0.7$  は結晶構造は正方晶であり、A サイト秩序構造が保れていると考えられる。

図 4.2 左に秩序型  $(Y_{1-y}La_y)BaMn_2O_6$  の  $a$  軸長と  $c$  軸長の  $y$  依存性を示す。 $y$  が増加する、つまり平均イオン半径の増加に伴い系統的に  $c$  軸長が増加していることがわかる。これは、図 4.2 の右図の秩序型  $RBaMn_2O_6$  の振る舞いと非常に類似している。これらの比較からも秩序型  $(Y_{1-y}La_y)BaMn_2O_6$  は秩序構造が保てており、また秩序型  $RBaMn_2O_6$  と同様のバンド幅制御が行われていると推測できる。

<sup>2</sup>A サイト秩序型  $RBaMn_2O_6$  の単位胞 (Unit cell) は本来ペロブスカイト構造の基本胞 (Primitive Cell) を 2 つ重ねた構造 (Double Perovskite) を取るが、本研究では基本胞を単位胞とし表記する。

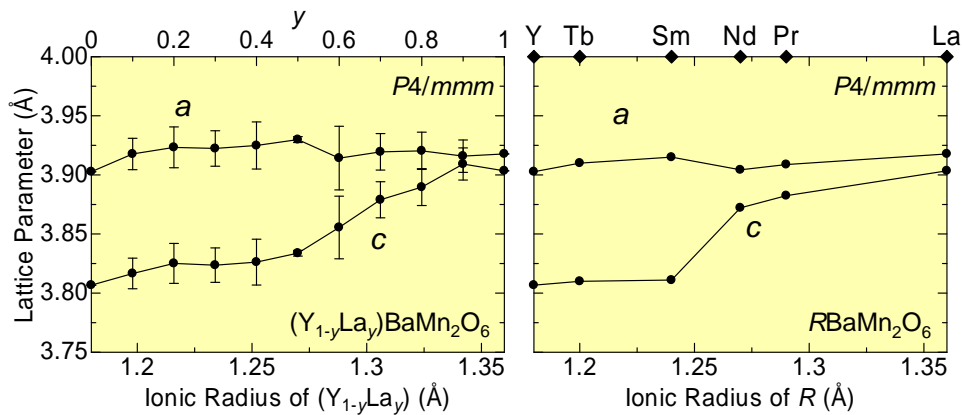


図 4.2: 秩序型  $(Y_{1-y}La_y)BaMn_2O_6$  (左) と秩序型  $RBaMn_2O_6$  (右) の  $a$  軸長と  $c$  軸長の  $y$  (イオン半径) 依存性。  $y = 0, 1$  及び右図の値は Arima ら、Nakajima らのデータを元にプロットした [24, 26, 34]。

### 4.3 $0 \leq y \leq 0.5$ の物性

初めに、秩序型  $(Y_{1-y}La_y)BaMn_2O_6$  ( $0 \leq y \leq 0.5$ ) の磁化と電気抵抗率の温度依存性を図 4.3 に示す。出発物質である秩序型  $YBaMn_2O_6$  ( $y = 0$ ) は、500 K 付近で電荷・軌道整列相転移、190 K 付近で反強磁性相転移を示すことが Nakajima らによって報告されている [35] (図 4.3 右)。磁化の値をしてみると、 $y = 0.4$  以上では温度が低下するにつれ磁化

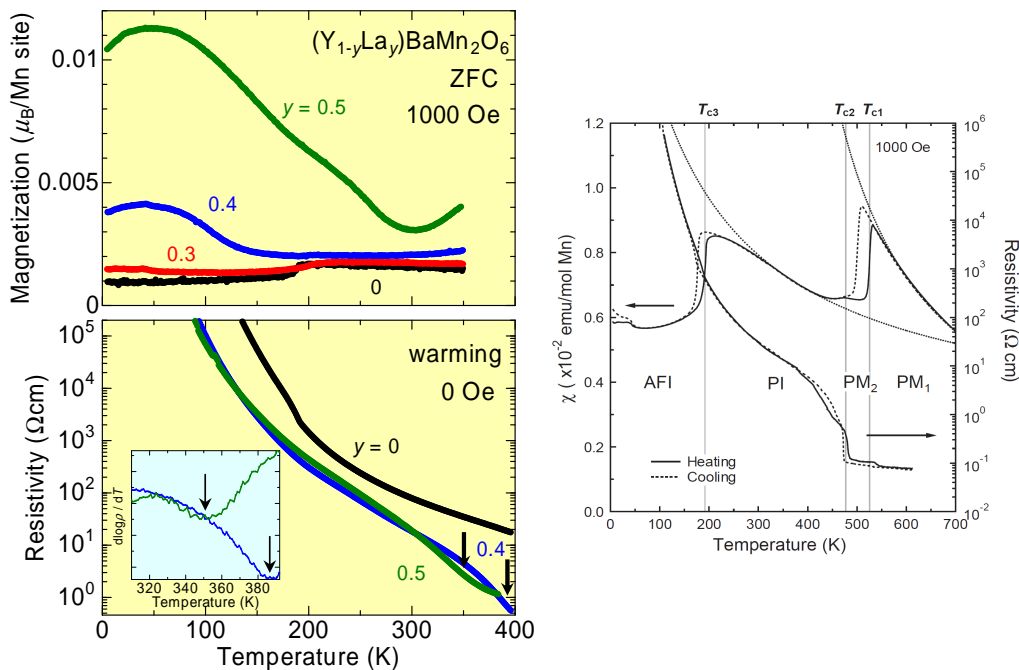


図 4.3: 秩序型  $(Y_{1-y}La_y)BaMn_2O_6$  ( $0 \leq y \leq 0.5$ ) の磁化 (左上) と電気抵抗率 (左下) の温度依存性。右図は  $YBaMn_2O_6$  の磁化と電気抵抗率の温度依存性 [35]。左下挿入図は電気抵抗率の微分値を示す。

が徐々に立ち上がっていることがわかる。これらの磁化の値から、 $y = 0.4$  以上では La 置換量を増加させることで、強磁性相関が徐々に発達していくものと考えられる。しかし電気抵抗率は、 $y = 0.4, 0.5$  共に絶縁体的振る舞いを示している。また、電気抵抗率の値を対数 (log) でとり、それを温度で微分した値を見てみると (図 4.3 左下挿入図)、350 K 以上の温度領域において、電荷・軌道整列絶縁体相転移を示唆する転移が観測された。

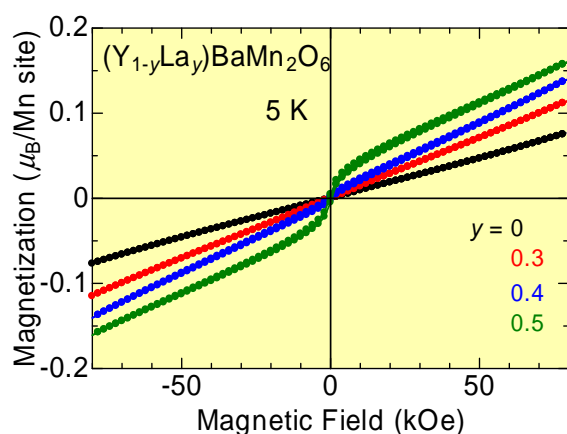


図 4.4: 秩序型  $(Y_{1-y}La_y)BaMn_2O_6$  ( $0 \leq y \leq 0.5$ ) の 5 K における  $M-H$  曲線。

図 4.4 に秩序型  $(Y_{1-y}La_y)BaMn_2O_6$  ( $0 \leq y \leq 0.5$ ) の 5 K における  $M-H$  曲線を示す。 $y = 0.5$  において、若干の強磁性的振る舞いが観測されるものの、磁化の値は小さく、全体としては反強磁性的な振る舞いを示している。以上の結果から、秩序型  $(Y_{1-y}La_y)BaMn_2O_6$  の  $0 \leq y \leq 0.5$  の範囲では、若干の強磁性相が混在している可能性はあるが、全体としては秩序型  $YBaMn_2O_6$  と同様に、電荷・軌道整列絶縁体相が支配的である。尚、 $y$  の増加に伴う電荷・軌道整列相転移温度の低下と CE 型反強磁性相転移温度の上昇は、Y に比べイオン半径の大きい La を置換することによるバンド幅制御の効果によって引き起こされているものと考えられる。

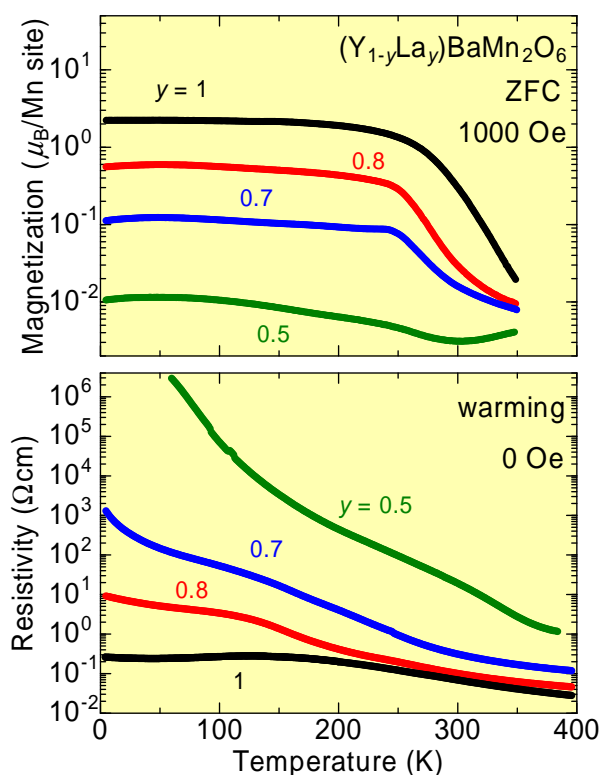
4.4  $0.5 \leq y \leq 1$  の物性

図 4.5: 秩序型  $(Y_{1-y}La_y)BaMn_2O_6$  ( $0.5 \leq y \leq 1$ ) の磁化(上)と電気抵抗率(下)の温度依存性。

次に、秩序型  $(Y_{1-y}La_y)BaMn_2O_6$  ( $0.5 \leq y \leq 1$ ) の範囲の物性を説明する。秩序型  $(Y_{1-y}La_y)BaMn_2O_6$  ( $0.5 \leq y \leq 1$ ) の磁化と電気抵抗率の温度依存性を図 4.5 に示す。La 置換量が増加していくにつれ、室温付近での磁化の立ち上がりは系統的に増大し、電気抵抗率の値が減少していることがわかる。これはイオン半径の大きい La を置換することにより、バンド幅が増加し強磁性相関が強くなっているものと考えられる。また、図 4.3 で観測された室温近辺での電気抵抗率の異常は今回観測されなかった。そのためこれらの範囲では、電荷・軌道整列絶縁体相が消滅したものと考えられる。

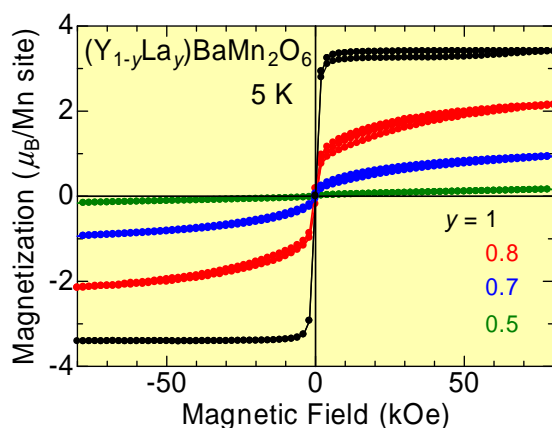


図 4.6: 秩序型  $(Y_{1-y}La_y)BaMn_2O_6$  ( $0.5 \leq y \leq 1$ ) の 5 K における  $M-H$  曲線。

図 4.6 に秩序型  $(Y_{1-y}La_y)BaMn_2O_6$  ( $0.5 \leq y \leq 1$ ) の 5 K における  $M-H$  曲線を示す。 $y > 0.5$  の範囲において強磁性成分が観測されていることがわかる。しかし、 $y = 0.7$ 、 $0.8$  においては、強磁性成分は観測されているが、磁化の値が  $Mn^{3.5+}$  の本来持っている飽和磁化 ( $3.5\mu_B/Mn\text{-site}$ ) の値に達していない。そのためこれらの範囲では、強磁性相に何らかの相が共存しているものと考えられる。

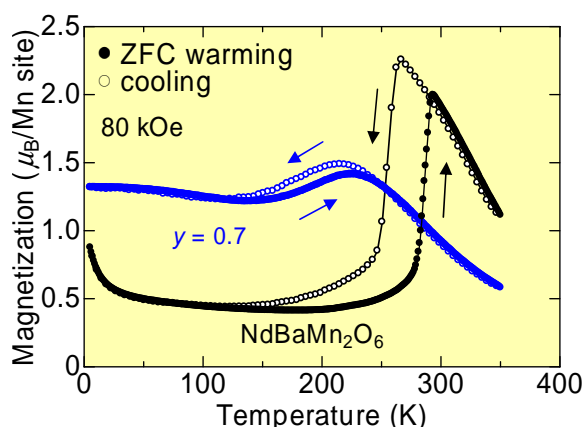


図 4.7: 秩序型  $(Y_{1-y}La_y)BaMn_2O_6$ 、 $y = 0.7$  と秩序型  $NdBaMn_2O_6$  の 80 kOe の磁場中における磁化の温度依存性の比較。

共存相を明らかにするため以下の追加実験を行った。

図 4.7 に秩序型  $(Y_{1-y}La_y)BaMn_2O_6$ 、 $y = 0.7$  と秩序型  $NdBaMn_2O_6$  の 80 kOe の磁場中における磁化の温度依存性を示す。秩序型  $NdBaMn_2O_6$  は、270 K 付近で A 型反強磁性相転移を、300 K 付近で強磁性金属相転移を示すことが知られている [6]。図 4.7 を見てみると、確かに室温付近で大きな磁化の立ち上がりが見られ、warming 測定と cooling 測定により 250 K から 300 K の間で大きな温度ヒステリシスが観測された。秩序型  $Y_{1-y}La_yBaMn_2O_6$ 、 $y = 0.7$  を見てみると秩序型  $NdBaMn_2O_6$  ほど大きいものではないものの、230 K 付近で同様の温度ヒステリシスが観測された。 $R = (Y_{0.3}La_{0.7})$  の平均イオン半径はおおよそ Nd と Pr の間の値を取る。秩序型  $RBaMn_2O_6$  は、 $R = Nd$ 、Pr は共に室温以下の温度において A 型反強磁性を示す為、それと同程度の平均イオン半径を持つ秩序型  $(Y_{1-y}La_y)BaMn_2O_6$ 、 $y = 0.7$  においても、同様に A 型反強磁性相が発現しているものと考えられる。

図 4.8 左に秩序型  $(Y_{1-y}La_y)BaMn_2O_6$ 、 $y = 0.7$  における格子定数の温度依存性を示す。右図の秩序型  $NdBaMn_2O_6$  は室温付近で A 型反強磁性相転移を示し、転移温度付近で格子定数が大きく変化することが知られている [34]。秩序型  $(Y_{1-y}La_y)BaMn_2O_6$ 、 $y = 0.7$  を見てみると、図 4.7 に示された 250 K 付近の A 型反強磁性相転移と見られる領域で、 $a$  軸が伸び、 $c$  軸が縮んでいることがわかる。秩序型  $NdBaMn_2O_6$  と同様の振る舞いが観測された事から、秩序型  $(Y_{1-y}La_y)BaMn_2O_6$ 、 $y = 0.7$  には A 型反強磁性相が混在しているものと考えられる。また、A 型反強磁性相ではなく電荷・軌道整列絶縁体相が混在し、秩序型  $RBaMn_2O_6$  ( $R = Sm-Dy, Y$ ) や  $0 \leq y \leq 0.5$  の範囲の物質の 190 K から 250 K で観測された CE 型反強磁性相転移が発現していることも考えられるが、電荷・軌道整列絶縁体相は電荷と軌道が交互に並ぶ精密な構造であるため乱れに弱く、イオン半径の大きな La が多く置換されている領域で観測されることは考えにくい。そのため強磁性相と A 型反強磁性相の二相共存状態が作られ、よって磁化の値が飽和しないものと考えられる。しかし、精密な構造解析は現段階では行えておらず、強磁性金属相と電荷・軌道整列絶縁体相



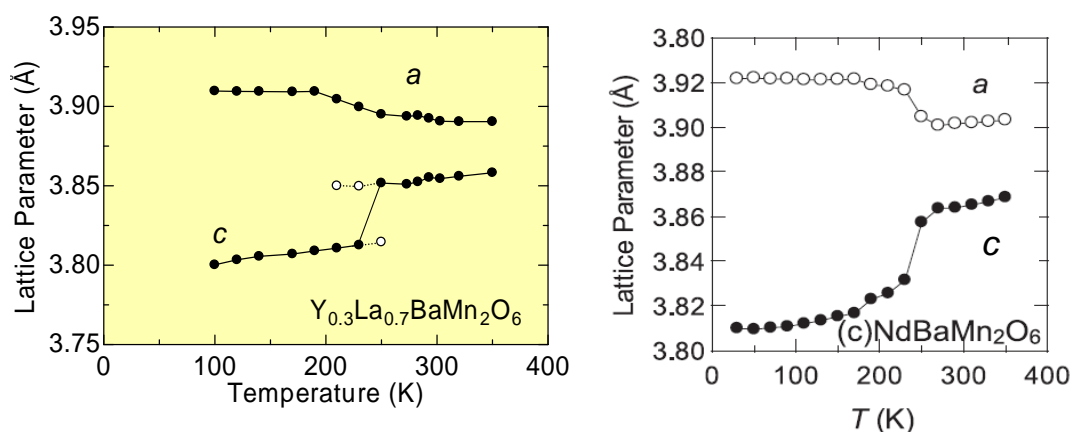


図 4.8: 秩序型  $(Y_{1-y}La_y)BaMn_2O_6$ 、 $y = 0.7$  における格子定数の温度依存性。右図は秩序型  $NdBaMn_2O_6$  [34]。格子定数は、粉末 X 線回折から正方晶歪に起因する  $47^\circ$  付近のピーク位置により見積った。はヒステリシス領域の相共存状態時に観測されたピーク。

の二相共存、もしくはさらに A 型反強磁性相が加わった三相共存状態である可能性も否定できない。よって、構造については更なる研究を要すると考えられる。

## 4.5 外場応答

2.4.4 節で説明した通り、秩序構造を持つ物質の秩序相は外場に対して安定であり、外場による超巨大磁気抵抗効果が発現しにくい。実際、電荷・軌道整列絶縁体相をもつ秩序型  $(Y_{1-y}La_y)BaMn_2O_6$  ( $0 \leq y \leq 0.5$ ) は外場を印加しても超巨大磁気抵抗効果は発現しなかった。しかし、秩序型  $(Y_{1-y}La_y)BaMn_2O_6$  ( $0.5 < y \leq 1$ ) においては、A 型反強磁性絶縁体相と強磁性金属相の二相共存状態であるため絶縁体-金属相転移による超巨大磁気抵抗効果を示す可能性がある。以下、外場に対する秩序型  $(Y_{1-y}La_y)BaMn_2O_6$  ( $0.7 \leq y \leq 1$ ) の振る舞いを示す。

図 4.9 の上図に秩序型  $(Y_{1-y}La_y)BaMn_2O_6$ 、 $y = 0.7, 1.0$  のゼロ磁場及び 80 kOe 下における電気抵抗率の温度依存性を示す。まず秩序型  $LaBaMn_2O_6$  ( $y = 1.0$ ) を見てみると、A サイトに乱れを導入していないにもかかわらず、低温において磁気抵抗効果が観測された。これは、秩序型  $LaBaMn_2O_6$  は室温以下で強磁性金属相を示すが、その中に微量の A 型反強磁性相も混在している為、この A 型反強磁性相が外場によって破壊され磁気抵抗効果が発現するものと考えられる [20]。次に秩序型  $(Y_{1-y}La_y)BaMn_2O_6$ 、 $y = 0.7$  を見てみると、秩序型  $LaBaMn_2O_6$  と同様に低温において磁気抵抗効果が発現している。しかし、磁気抵抗効果の大きさが秩序型  $LaBaMn_2O_6$  は一桁程度であることに対し、こちらは二桁程度と大きくなっていることがわかる。これ R サイトの乱れを導入することにより相揺らぎが増大し、外場に対して安定である秩序相が不安定となり、共存していた絶縁体相の一部が外場によって絶縁体-金属相転移を起こしたと考えられる。

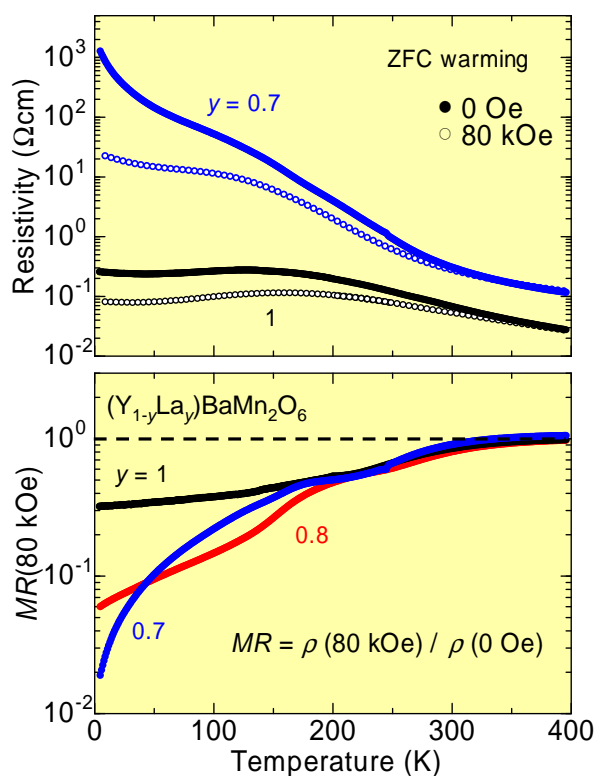


図 4.9: 秩序型  $(Y_{1-y}La_y)BaMn_2O_6$ 、 $y = 0.7$ 、 $1.0$  の磁場中の電気抵抗率の温度依存性比較 (上) 及び  $0.7 \leq y \leq 1$  の範囲における磁気抵抗  $[\rho(80 \text{ kOe})/\rho(0 \text{ Oe})]$  の温度依存性 (下)。

図 4.9 下に秩序型  $(Y_{1-y}La_y)BaMn_2O_6$  ( $0.7 \leq y \leq 1$ ) の磁気抵抗の温度依存性を示す。まず室温付近を見てみると、どの組成においても室温付近で小さな磁気抵抗効果が観測されている。しかし、これは R サイトランダムネス効果によるものではなく、多結晶試料の粒界の効果によるものと考えられる。そのため R サイトランダムネス効果は、各物質ごとに値が異なる約 200 K 以下の領域で現れていると考えられる。200 K 以下の値を見てみると、二相共存状態と思われる  $y = 0.7$ 、 $0.8$  では  $y = 1.0$  よりも大きな磁気抵抗効果を示す。しかし、従来観測されている  $Pr_{0.55}(Ca_{1-y}Sr_y)_{0.45}MnO_3$  ( $y = 0.2$ ) などと比べても磁気抵抗効果の大きさは小さく [18]、また発現温度領域も大きく低下している。そのため、秩序構造において A サイトの乱れの効果は、二相共存状態を創製し磁気抵抗効果を発現させるものの、A 型反強磁性相を破壊するほどの大きな乱れではないと考えられる。



## 4.6 まとめ

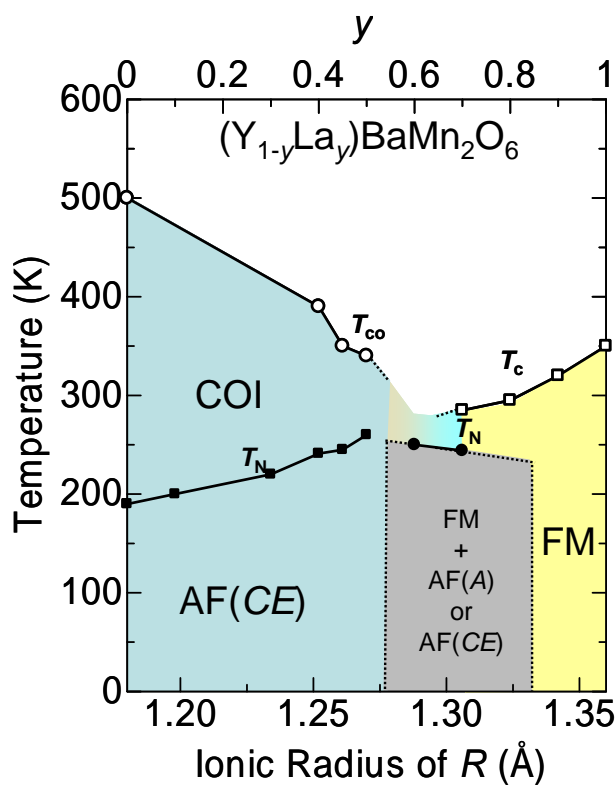


図 4.10: 秩序型  $(Y_{1-y}La_y)BaMn_2O_6$  の平均イオン半径をパラメータとする電子相図 [36]。縦軸は温度、横軸は  $R$  の平均イオン半径 (下) とそれに対応する La 置換量  $y$  の値 (上)。COI:電荷・軌道整列絶縁体相、AF(CE):CE型反強磁性相、AF(A):A型反強磁性相、FM:強磁性金属相、 $T_{CO}$ :電荷・軌道整列転移温度、 $T_C$ :強磁性転移温度、 $T_N$ :反強磁性転移温度。

本章では、 $A$  サイト秩序型  $RBaMn_2O_6$  の  $R$  サイトを  $Y^{3+}$  と  $La^{3+}$  の二種類の元素で置換した  $A$  サイト秩序型  $(Y_{1-y}La_y)BaMn_2O_6$  を作製し、 $R$  サイトへのランダムネス効果を調べた。 $0 \leq y \leq 0.5$  の範囲では電荷・軌道整列絶縁体を示し、 $(Y_{1-y}La_y)$  と平均イオン半径が一致する  $R$  の組成の物性とほぼ同じ振る舞いを示した (2.4.4 節図 2.19 参照)。また、この範囲では外場による磁気抵抗効果は発現しなかった。一方、 $0.5 < y \leq 1$  の範囲では強磁性相関が発達し磁化の値が大きくなった。しかし磁化の値は外場を印加しても飽和状態に達しないことから、これらの範囲では強磁性相と A 型反強磁性相の二相、もしくは電荷・軌道整列相が加わった三相共存状態であると考えられる。この範囲では低温において磁気抵抗効果が発現したものの、その大きさは小さく、また室温では発現しなかった。そのため、 $R$  サイトへ乱れの効果は、A 型反強磁性相を破壊するほど大きな効果はないと言える。図 4.10 に秩序型  $(Y_{1-y}La_y)BaMn_2O_6$  の電子相図を示す [36]。2.4.4 節で説明した秩序型  $RBaMn_2O_6$  の電子相図 (図 2.19) と似た振る舞いを示していることがわかる。

今後の課題としては、今回作製した試料は多結晶であるため、粒界の効果を無くした単結晶試料の作製を試みたいと思う。また、相共存状態については推論によるものが多いた

め、中性子回折実験による磁気構造解析などを行っていく必要がある。

# 第5章 Baサイトランダムネス効果

## - $\text{Nd}(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)\text{Mn}_2\text{O}_6$ -

4章ではAサイト秩序型(以下、秩序型)  $\text{RBaMn}_2\text{O}_6$  の  $R^{3+}$  サイト(以下、Rサイト)を  $\text{Y}^{3+}$  と  $\text{La}^{3+}$  で置換することにより、Rサイトランダムネス効果を調べた。本章では、秩序型  $\text{RBaMn}_2\text{O}_6$  の  $\text{Ba}^{2+}$  サイトを価数は同じでイオン半径の小さい  $\text{Sr}^{2+}$  で置換することにより ( $\text{Ba}^{2+}$ :1.61 Å、 $\text{Sr}^{2+}$ :1.44 Å) [15]、Baサイトへランダムネスを導入する。この時出発物質は、 $R = \text{Nd}$  とし、秩序型  $\text{Nd}(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)\text{Mn}_2\text{O}_6$  を対象物質とした。基底状態にA型反強磁性相を持ち、室温付近に相転移温度を持つ秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  にBaサイトへのランダムネスを導入することで、ランダムネスがA型反強磁性相に与える影響の詳細な観測が期待できる。また、現段階でAサイト秩序構造を持つ  $\text{NdSrMn}_2\text{O}_6$  ( $y = 1$  のエンド物質) は作製されていないため、この物質の作製も同時に目指し実験を行った。

### 5.1 試料作製条件

出発物質は高純度化学社製  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (純度: 99.9%)、 $\text{SrCO}_3$  (99.9%)、フルウチ化学社製  $\text{BaCO}_3$  (99.9%)、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (99.9%) を用いた。焼成条件などに関しては、3.2項で説明した通りである。ただし、本焼成に関しては、Baに比べSrはイオン半径が小さいため融点が低くなっており、そのため焼成温度を1573 K ~ 1623 Kとし、焼成時間は36時間とした。

### 5.2 結晶構造

初めに秩序構造を確認するため、粉末X線構造解析を行った。図5.1に秩序型  $\text{Nd}(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)\text{Mn}_2\text{O}_6$  のSr置換量  $y$  の値をそれぞれ変化させたX線回折パターンを示す。Aサイト秩序構造の明確な証拠となるピークは  $2\theta = 11.5^\circ$  付近に観測される  $(0,0,1/2)_p$  反射、つまり単純ペロブスカイトの  $c$  軸方向の2倍周期の超格子反射である<sup>1</sup>。この  $(0,0,1/2)_p$  反射の拡大図を図5.1の挿入図に示している。Srが置換されていない秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  (図5.1上)と同様に、Sr置換量  $y = 0.1$  (図5.1中)、 $y = 0.4$  (図5.1下)では明確に  $(0,0,1/2)_p$  反射が観測されている。また4.2節で述べた、正方晶歪に起因する  $47^\circ$  付近のピークの分裂も同時に観測されている。そのため、双方とも結晶構造は正方晶であり、Aサイト秩序構造が保てているものと考えられる。しかし、 $y = 0.4$  に関しては、秩序型

<sup>1</sup>Aサイト秩序型  $\text{RBaMn}_2\text{O}_6$  の単位胞 (Unit cell) は本来ペロブスカイト構造の基本胞 (Primitive Cell) を2つ重ねた構造 (Double Perovskite) を取るが、本研究では基本胞を単位胞とし表記する。

$\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  には見られない不純物のピークが観測された (図 5.1 下の )。これらのピークは無秩序型 (通常の)  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  に起因するピークであり、そのため  $y = 0.4$  は秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  と  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  の二相共存状態であると考えられる。尚、 $y \geq 0.4$  の範囲では同様の不純物のピークが観測された為、秩序型  $\text{Nd}(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)\text{Mn}_2\text{O}_6$  単相ではないと判断し、実験結果では単相試料が作製できた  $0 \leq y \leq 0.3$  の範囲で議論する。

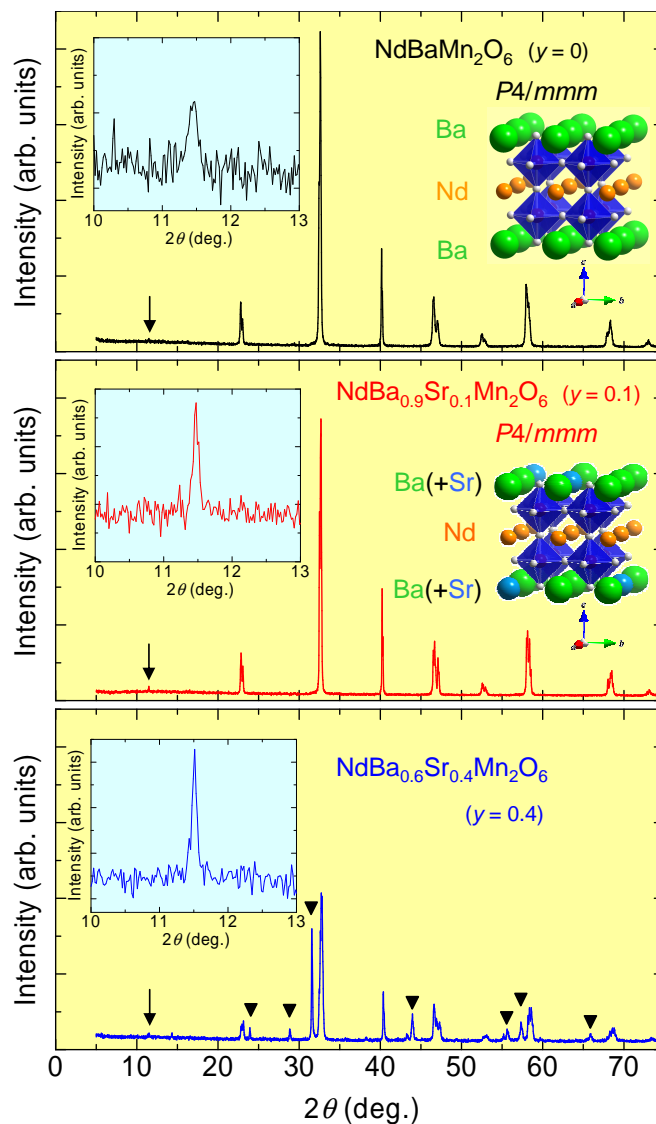


図 5.1: 秩序型  $\text{Nd}(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)\text{Mn}_2\text{O}_6$  の X 線回折パターン。上から  $y = 0$ 、 $0.1$ 、 $0.4$  を示している。挿入図は  $11.5^\circ$  付近のピークを拡大したものと各構造の概念図。  $\blacktriangle$  は不純物相を示す。

## 5.3 実験結果

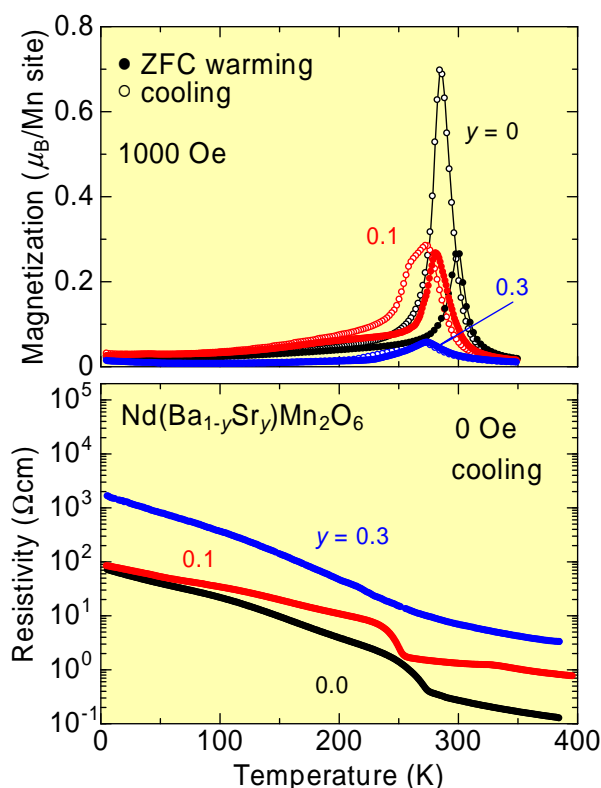


図 5.2: 秩序型  $\text{Nd}(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)\text{Mn}_2\text{O}_6$  ( $0 \leq y \leq 0.3$ ) の磁化 (上) と電気抵抗率 (下) の温度依存性。

図 5.2 に秩序型  $\text{Nd}(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)\text{Mn}_2\text{O}_6$  ( $0 \leq y \leq 0.3$ ) における磁化と電気抵抗率の温度依存性を示す。秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  ( $y = 0$ ) の磁化は Akahoshi らによって報告されているように 300 K 付近で強磁性相転移、270 K 付近で A 型反強磁性相転移を示す [6]。電気抵抗率においても磁化と同様に 270 K 付近に異常が観測され、絶縁体的な振る舞いを示している。秩序型  $\text{Nd}(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)\text{Mn}_2\text{O}_6$  を見ると、Sr 置換量  $y$  が増加するにつれ、秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  において 300 K 付近に観測された強磁性的な磁化の立ち上がりが大きく抑制されていることがわかる。また、強磁性相、A 型反強磁性相転移温度が共に秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  に比べ低下していることがわかる。電気抵抗率は絶縁体的振る舞いを示し、また秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  の 270 K 付近に観測された転移が、 $y$  の増加に伴い徐々に低温側にシフトしている事がわかる。また、 $y = 0.3$  においては、明確な電気抵抗率の異常が見られなくなった。この明確な転移の消滅は、強磁性相に加え、A 型反強磁性相も若干不安定となっていることを示唆している。

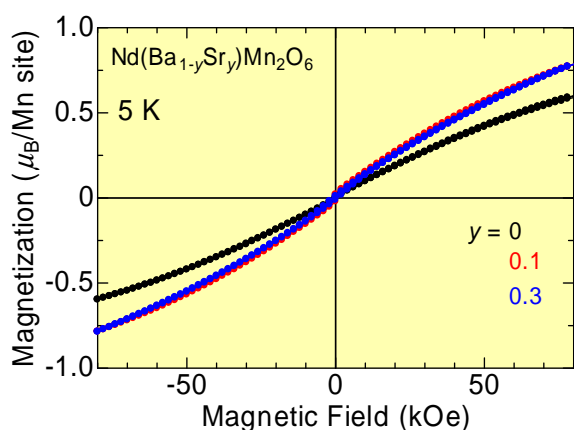


図 5.3: 秩序型  $\text{Nd}(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)\text{Mn}_2\text{O}_6$  ( $0 \leq y \leq 0.3$ ) の 5 K における  $M$ - $H$  曲線。

図 5.3 に秩序型  $\text{Nd}(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)\text{Mn}_2\text{O}_6$  ( $0 \leq y \leq 0.3$ ) の 5 K における  $M$ - $H$  曲線を示す。 $M$ - $H$  曲線も、 $y$  が増加しても殆ど変化は見られない。つまり、秩序型  $\text{Nd}(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)\text{Mn}_2\text{O}_6$  の基底状態は A 型反強磁性相であると言える。

以上の結果から、秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  の Ba サイトに Sr を導入すると、A 型反強磁性相が若干不安定になるものの殆ど影響は無く、逆に強磁性相が破壊されてしまうと考えられる。

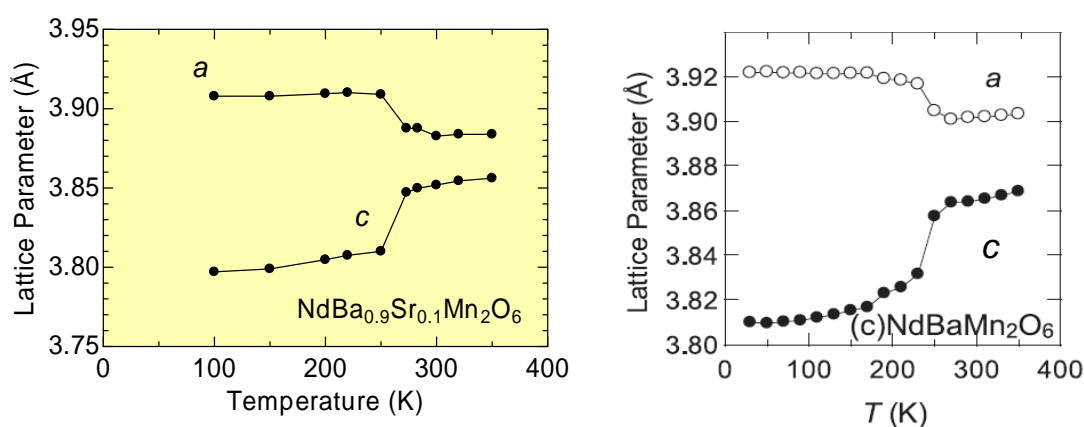


図 5.4: 秩序型  $\text{Nd}(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)\text{Mn}_2\text{O}_6$  における  $y = 0.1$  (左)、 $y = 0$  (右) [34] の格子定数の温度依存性。格子定数は、粉末 X 線回折から正方晶歪に起因する  $47^\circ$  付近のピーク位置により見積った。

磁化や電気抵抗率の値から、Ba サイトへのランダムネスの導入は、目的である A 型反強磁性相の破壊には至らないことが考えられる。上記の結果を確認するため、結晶構造の温度依存性測定を行った。秩序型  $\text{Nd}(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)\text{Mn}_2\text{O}_6$  が A 型反強磁性を示すならば、転移温度付近に A 型反強磁性相に付随する結晶構造変化が観測されるはずである。

図 5.4 左に秩序型  $\text{Nd}(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)\text{Mn}_2\text{O}_6$ 、 $y = 0.1$  の格子定数の温度依存性を示す。A サイト秩序型の結晶構造は正方晶であるため (図 5.1 参照)  $a = b$  であり、図には  $a$  軸と  $c$  軸の長さを表記する。また、右図には秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  ( $y = 0$ ) の格子定数を示している [34]。秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  は室温付近で A 型反強磁性相転移を示し、転移温度付近で格

子定数が大きく変化していることがわかる。これらの構造変化は A 型反強磁性相特有の変化であり、秩序型  $\text{Nd}(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)\text{Mn}_2\text{O}_6$ 、 $y = 0.1$  においても、室温付近で同様の構造変化が観測された。そのため、秩序型  $\text{Nd}(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)\text{Mn}_2\text{O}_6$ 、 $y = 0.1$  は秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  と同様に室温付近で A 型反強磁性相転移を持つと考えられる。以上の結果から、Ba サイトへのランダムネスの導入は A 型反強磁性相を破壊することができないことが確認された。

## 5.4 まとめ

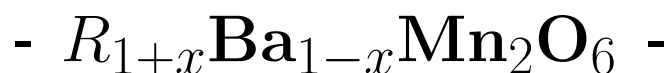
本章では、秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  の Ba サイトに Sr を置換した秩序型  $\text{Nd}(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)\text{Mn}_2\text{O}_6$  を作製し、Ba サイトへのイオン半径の乱れの効果について調べた。 $y$  の値、すなわち Sr 置換量を増加させると、秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  で観測された室温付近での磁化の立ち上がりが抑制され転移温度が低下した。そのため、強磁性相が破壊されたものと考えられる。この理由は、Ba サイトの局所的な歪によって二重交換相互作用が不安定化したためと考えられる。一方、A 型反強磁性相に関しては、A 型反強磁性相特有の構造変化が転移温度近傍で確認されたため殆ど影響を受けていないと考えられる。本章の主な結論は、Ba サイトにおけるイオン半径の乱れの効果は強磁性相を破壊するが、A 型反強磁性相には殆ど影響を与えることができないということである。今回、Ba サイトにイオン半径に近いアルカリ土類金属である Sr を置換し（ランダムネスが小さい）上記のような結果が観測されたため、仮にイオン半径の差が大きい物質（Ca など）を置換した場合に強磁性相が保てることは考えにくい。そのため Ba サイトランダムネス効果によって室温超巨大磁気抵抗効果を発現させることは難しいものと想像できる。

今後の課題としては、今回作製した試料は Sr 置換量  $0 \leq y \leq 0.3$  の範囲でのみしか作製できなかったため、 $y$  の値を大きくした試料を作製する必要があると考える。





## 第6章 キャリアドーブ効果



A サイト秩序型（以下、秩序型） $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$  において磁場誘起による超巨大磁気抵抗効果を実現させるためには、電荷・軌道整列絶縁体相と強磁性金属相の間に介在する A 型反強磁性相を除去する必要がある、そのため 4 章と 5 章ではイオン半径の乱れ（ランダムネス）の効果を導入した。本章ではそれらに加え、キャリア制御を行う。2.3 節で示した通り、ペロブスカイト Mn 酸化物はキャリアを制御することで様々な物性を示す。本論文で議論となっている A 型反強磁性相に関しても、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  や  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  など様々な系で発現することが知られている。このように多くの系で発現する A 型反強磁性相ではあるが、安定して発現する領域は限られており、殆どの場合 Mn の価数が +3.5 価以上の領域にて発現している [15]。つまり、A 型反強磁性相を不安定化させるためには、Mn の価数を +3.5 価以下にすること（エレクトロドーブ）が有効であると考えられる。今回はキャリアドーブの方法として、秩序型  $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$  の価数の異なる  $R^{3+}$  サイトと  $\text{Ba}^{2+}$  サイトの比を微少に変化させることでキャリアの導入を試みた。

本章の流れとしては以下のようになっている。まず初めに、キャリアドーブ効果が A 型反強磁性相にどのような影響を与えるか調べるため、室温付近で A 型反強磁性相転移を持つ秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  を選択しキャリアドーブを行った。A 型反強磁性相の除去のためにはエレクトロドーブが有効と考えられるが、比較のため価数が +3.5 価以上となるホールドーブも合わせて行う。またキャリアドーブ時には、 $R^{3+}$  と  $\text{Ba}^{2+}$  のイオン半径が異なるため、若干のランダムネス効果も同時に導入されるが、前章などと比較を行いキャリアドーブ効果を明らかにしていく。その後、バンド幅制御や A サイトランダムネスの導入を行い、室温付近での超巨大磁気抵抗効果発現を目指した。

### 6.1 試料作製条件

出発物質は高純度化学社製  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ （純度：99.9%）、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ （純度：99.9%）、フルウチ化学社製  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ （純度：99.9%）、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ （純度：99.9%）、 $\text{BaCO}_3$ （99.9%）、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ （99.9%）を用いた。焼成条件などに関しては、3.2 項で説明した通りである。本焼成に関しては、R サイトの平均イオン半径が Nd (1.27 Å) 以下のものは 1573 K から 1623 K で行い、以上のものは 1623 K から 1673 K で行った。

## 6.2 キャリアドープ効果 - 秩序型 $Nd_{1+x}Ba_{1-x}Mn_2O_6$ -

初めにキャリアドープ効果が A 型反強磁性相に与える影響を調べるため、秩序型  $Nd_{1+x}Ba_{1-x}Mn_2O_6$  を作製した。

$Ba^{2+}$  サイトに  $Nd^{3+}$  を導入した秩序型  $Nd_{1+x}Ba_{1-x}Mn_2O_6$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) においては、Mn の価数が +3.5 価以下となりエレクトロンドープ効果を示す。一方、 $Nd^{3+}$  サイトに  $Ba^{2+}$  を導入した秩序型  $Nd_{1+x}Ba_{1-x}Mn_2O_6$  ( $-0.05 \leq x \leq 0$ ) においては、Mn の価数が +3.5 価以上となりホールドープ効果を示している。本研究では  $x$  が正の時にエレクトロンドープ効果、負の時にホールドープ効果とする。初めに結晶構造、その後実験結果を示す。

### 6.2.1 結晶構造

キャリアドープ後も秩序構造を保っているかを確認するため、粉末 X 線構造解析を行った。図 6.1 に秩序型  $Nd_{1+x}Ba_{1-x}Mn_2O_6$  のエレクトロンドープ後、ホールドープ後それぞれの X 線回折パターンを示す。A サイト秩序構造の明確な証拠となる  $2\theta = 11.5^\circ$  付近に観測される  $(0,0,1/2)_p$  反射のピーク、つまり単純ペロブスカイトの  $c$  軸方向の 2 倍周期の超格子反射がキャリアドープ後の組成においても観測された<sup>1</sup>。そのため、キャリアドープを行っても秩序構造は保れていると言える。正方晶歪に起因する  $47^\circ$  付近のピークに関しては、ホールドープの組成 ( $Nd_{0.95}Ba_{1.05}Mn_2O_6$ ) においては明確に観測された。しかしエレクトロンドープの組成 ( $Nd_{1.05}Ba_{0.95}Mn_2O_6$ ) に関しては、ピークは観測されるものの  $a$  軸と  $b$  軸の長さが若干異なり、正方晶に近い斜方晶を持つものと考えられる。格子定数など詳しい値に関しては後ほど記述する。

また不純物のピークは観測されなかった為、今回作製した範囲に関しては結晶構造に問題はないと判断し実験を行った。

<sup>1</sup>A サイト秩序型  $RBaMn_2O_6$  の単位胞 (Unit cell) は本来ペロブスカイト構造の基本胞 (Primitive Cell) を 2 つ重ねた構造 (Double Perovskite) を取るが、本研究では基本胞を単位胞とし表記する。

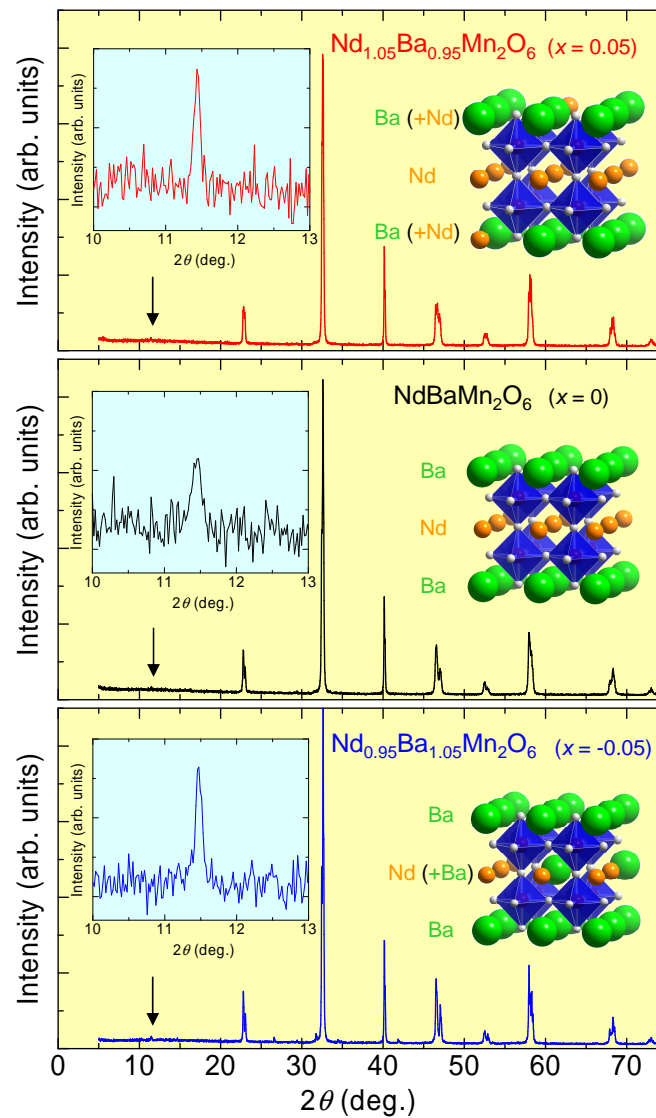


図 6.1: 秩序型  $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_6$  の X 線回折パターン。上から  $x = +0.05$  (エレクトロンドープ)、 $x = 0$ 、 $x = -0.05$  (ホールドープ) を示す。挿入図は  $11.5^\circ$  付近のピークを拡大したものと各構造の概念図。

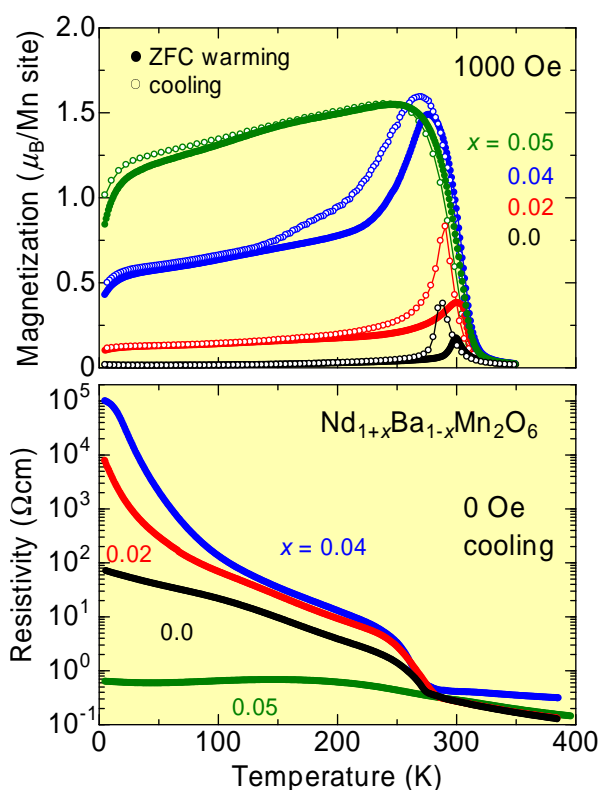
6.2.2 エレクトロンドープ効果 ( $0 \leq x \leq 0.05$ )

図 6.2: 秩序型  $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_6$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) の磁化 (上) と電気抵抗率 (下) の温度依存性。

図 6.2 上段に秩序型  $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_6$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) の磁化の温度依存性を示す。出発物質である秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ 、 $x = 0$  は、300 K 付近で強磁性的な磁化の立ち上がりを示し、270 K 付近で A 型反強磁性相転移による大きな磁化の減少を見せる [6]。  $x$  の値を増加、つまりエレクトロンドープを行うことで、300 K 付近の磁化の値が系統的に増大していることがわかる。また若干ではあるが強磁性相転移温度も上昇しており、これはエレクトロンドープによって強められた強磁性相が、乱れを導入することで起こる相分離の効果よりも強いため起こるものと考えられる。また、5 K における  $M-H$  曲線 (図 6.3 左) を見ても、エレクトロンドープ量の増加に伴い磁化の値が増大していることがわかる。これらの結果から、エレクトロンドープを行うことで A 型反強磁性相を不安定化し強磁性相を強める効果があると推測できる。

図 6.2 下段の電気抵抗率の温度依存性を見てみると、 $x = 0.04$  までは 270 K 付近に A 型反強磁性相による明確な絶縁体転移が存在し、低温での電気抵抗率の値が上昇している。それらの電気抵抗率の上昇は Ba サイトに Nd を置換したことによるランダムネスの効果が見られているものと考えられる。しかし  $x = 0.05$  においては、270 K 付近の絶縁体転移が消滅し、低温での電気抵抗率の値も大きく減少し金属的振る舞いを示していることがわかる。これらの結果は、ある一定以上のエレクトロンドープは A 型反強磁性相を破壊する効果があることを示している。この時、 $x = 0.05$  において電気抵抗率が理想的な金属的振る舞いではない理由は、多結晶の粒界の効果によるもの、または微量の A 型反強磁性

相が介在しているためと考えられる。

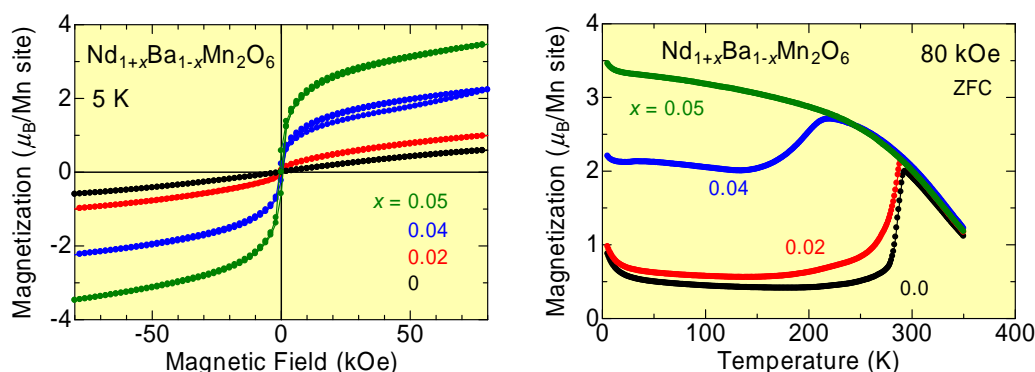


図 6.3: 秩序型  $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_6$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) の  $M$ - $H$  曲線 (左)、80 kOe 磁場下における磁場の温度依存性 (右)。

図 6.3 右は 80 kOe の磁場下における磁化の温度依存性を示す。 $0 \leq x \leq 0.04$  の範囲では 270 K 付近に A 型反強磁性相と思われる磁化の減少が観測されるが、 $x = 0.05$  では 270 K 付近の明確な転移が観測されなくなった。これは、エレクトロンドープにより A 型反強磁性相が破壊もしくは不安定となり、外場により強磁性相が安定化したため転移が消滅した可能性が考えられる。

以上の結果から、エレクトロンドープは強磁性相関を増大させ、A 型反強磁性相を破壊もしくは不安定化させる効果があることがわかった。ちなみに、エレクトロンドープ量を  $x = 0.05$  より増やしてみると、 $x = 0.12$  までは秩序構造を保てたものの  $x$  が増加するにつれ結晶自体が脆くなり詳細な物性測定が難しく<sup>2</sup>、磁化に関しては  $x = 0.05$  と殆ど変わりなかった。そのためこの物質群でエレクトロンドープ効果を調べるためには、 $x = 0.05$  が最良の置換量であると考えられる。

<sup>2</sup>空気中では保存不可能。

## Ba サイトランダムネス効果との比較

エレクトロンドープ効果は強磁性相を増大させ、A型反強磁性相を破壊すると述べたが、本実験ではイオン半径の大きいBa (1.61 Å) に小さいNd (1.27 Å) を置換することでエレクトロンドープを行っているため、エレクトロンドープ効果と同時にBaサイトへのランダムネス効果も導入されてしまう。そのため、上記の効果がランダムネスではなくエレクトロンドープによるものであることを検証するため、5章で示したBaサイトへのSr (1.44 Å) 置換によるランダムネス効果 ( $Nd(Ba_{1-y}Sr_y)Mn_2O_6$ ) との比較を行った。

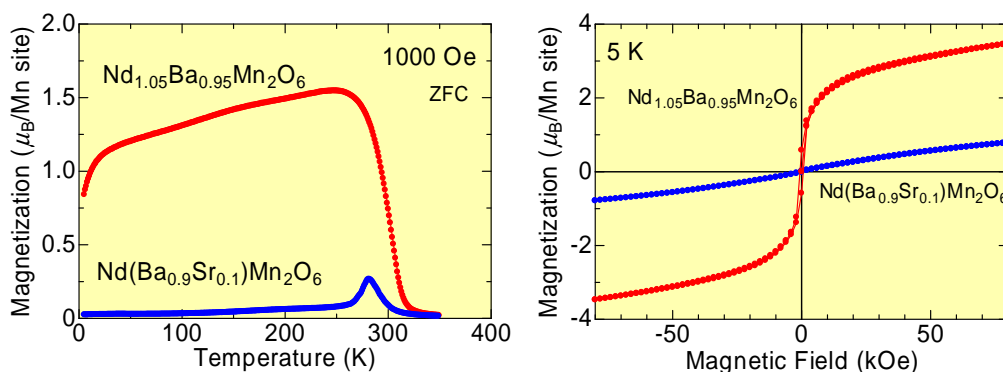


図 6.4: 秩序型  $Nd_{1+x}Ba_{1-x}Mn_2O_6$ ,  $x = 0.05$  と秩序型  $Nd(Ba_{1-y}Sr_y)Mn_2O_6$ ,  $y = 0.1$  の比較。磁化の温度依存性 (左) と  $M-H$  曲線 (右)。

A型反強磁性相の破壊が確認された秩序型  $Nd_{1+x}Ba_{1-x}Mn_2O_6$ ,  $x = 0.05$  との比較を考慮して秩序型  $Nd(Ba_{1-y}Sr_y)Mn_2O_6$ ,  $y = 0.1$  を選択した。上記二つは、Baサイトの平均イオン半径が同じ組成となっている。平均イオン半径は、Baのイオン半径を1.61 Å、Srを1.44 Å、Ndを1.27 Å [15] として計算を行った。Baサイトランダムネス効果は同じとし、秩序型  $Nd_{1+x}Ba_{1-x}Mn_2O_6$ ,  $x = 0.05$  はそれに加えエレクトロンドープ効果が導入されている。もし、秩序型  $Nd_{1+x}Ba_{1-x}Mn_2O_6$ ,  $x = 0.05$  がエレクトロンドープではなくBaサイトランダムネス効果の影響を強く受けているのならば、同様のランダムネスを持つ秩序型  $Nd(Ba_{1-y}Sr_y)Mn_2O_6$ ,  $y = 0.1$  も似た振る舞いを示すと考えられる。

実際の比較を図 6.4 に示す。左図が磁化の温度依存性、右図が  $M-H$  曲線となっている。磁化の値を見てみると双方の振る舞いが大きく異なっていることがわかる。秩序型  $Nd_{1+x}Ba_{1-x}Mn_2O_6$ ,  $x = 0.05$  は強磁性相が強まり、A型反強磁性相が消滅している。一方、秩序型  $Nd(Ba_{1-y}Sr_y)Mn_2O_6$ ,  $y = 0.1$  では、強磁性相は弱まり、A型反強磁性相も消滅していない。 $M-H$  曲線を見ても、秩序型  $Nd_{1+x}Ba_{1-x}Mn_2O_6$ ,  $x = 0.05$  は強磁性成分が現れているのに対し、秩序型  $Nd(Ba_{1-y}Sr_y)Mn_2O_6$ ,  $y = 0.1$  では殆ど見られない。つまり、秩序型  $Nd_{1+x}Ba_{1-x}Mn_2O_6$ ,  $x = 0.05$  で見られた磁化の振る舞いは、同量のBaサイトランダムネスが導入された秩序型  $Nd(Ba_{1-y}Sr_y)Mn_2O_6$ ,  $y = 0.1$  では殆ど観測されないことがわかる。



以上の結果から、強磁性相関の増大や A 型反強磁性相の消滅といった秩序型  $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_6$ 、 $x = 0.05$  の振る舞いは、Ba サイトのランダムネスが原因ではなく、エレクトロンドープによる効果が大きく働いているものと考えられる。

### 6.2.3 ホールドープ効果 ( $-0.05 \leq x \leq 0$ )

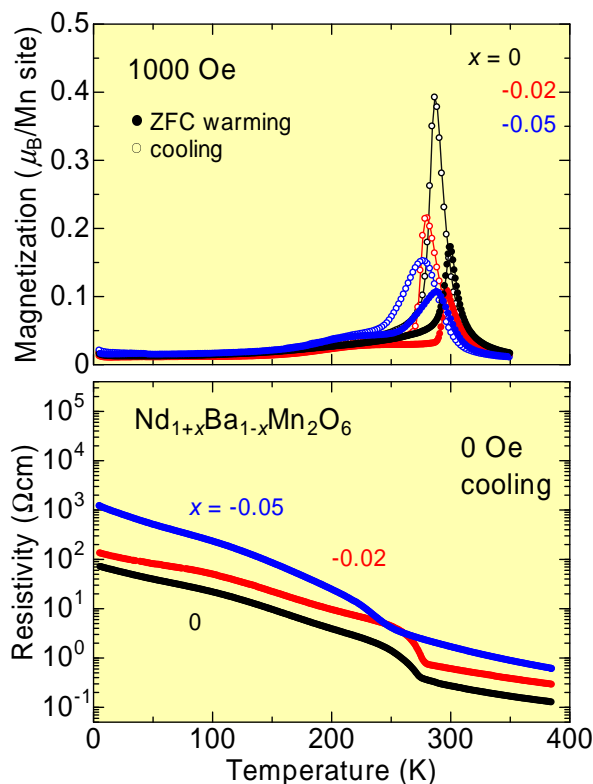


図 6.5: 秩序型  $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_6$  ( $-0.05 \leq x \leq 0$ ) の磁化 (上) と電気抵抗率 (下) の温度依存性。

次にホールドープ効果について示す。図 6.5 に秩序型  $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_6$  ( $-0.05 \leq x \leq 0$ ) の磁化と電気抵抗率の温度依存性を示す。磁化の値を見てみると  $x$  の減少、つまりホールドープ量の増加に伴い、室温付近の磁化の立ち上がりが減少していることがわかる。また、強磁性相転移温度もホールドープ量に伴い低下しており、強磁性相関が減少しているものと考えられる。電気抵抗率の値は、室温以上の領域においても絶対値が増大しており、これは R サイトへのランダムネスに加え、ホールドープにより Mn の価数が +3.5 価よりも上昇し絶縁体相が安定化したものと考えられる。またエレクトロンドープの際に消滅していた 270 K 付近の A 型反強磁性相転移は、転移温度が低下しているものの消滅はしていない。つまりホールドープを行っても A 型反強磁性相は消滅しないものと考えられる。 $M-H$  曲線 (図 6.6) を見ても磁化の値に強磁性成分は観測されておらず、秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ 、 $x = 0$  と同様の振る舞いを見せる。上記の結果から、ホールドープを行っても A 型反強磁性相は消滅せず、逆に強磁性相関が減少することがわかった。これらの結果は、2.3.1 節から予測された通りの結果となった。

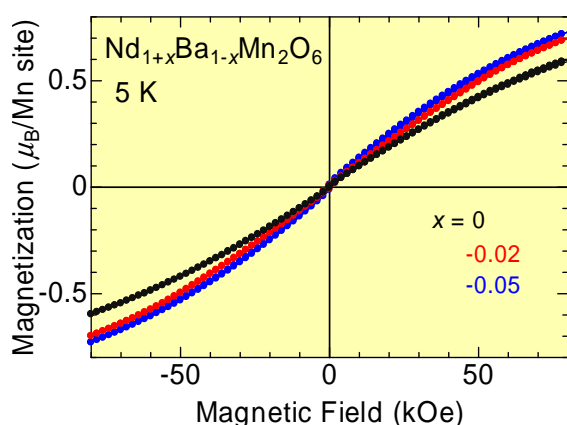


図 6.6: 秩序型  $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_6$  ( $-0.05 \leq x \leq 0$ ) の  $M-H$  曲線。

#### 6.2.4 キャリアドーピング効果のまとめ

磁化や電気抵抗率の値から、エレクトロンドーピング効果は予想通り強磁性相を増大させ、A型反強磁性相を除去、もしくは不安定化させる効果があることがわかった。また、エレクトロンドーピングとは逆に、ホールドーピング効果は強磁性相を減少させA型反強磁性相には殆ど影響が見られなかった。上記のキャリアの効果を確認するため、追加実験として結晶構造の温度依存性を測定した。A型反強磁性相は、転移温度付近に特有の構造変化を示すため、ホールドーピング時ではその変化が観測され、A型反強磁性相が消滅したと思われるエレクトロンドーピング時には変化が観測されないと想像できる。図 6.7 左に秩序型  $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_6$  における格子定数の温度依存性を示す<sup>3</sup>。また右図は秩序型  $\text{R}\text{BaMn}_2\text{O}_6$  において、強磁性相を持つ秩序型  $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$  と A型反強磁性相を持つ秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  を示している [34]。図 6.7 左上のエレクトロンドーピング時の格子定数の温度依存性を見てみると、室温以上の温度領域では、構造は恐らく正方晶であるが、温度が低下するにしたがって  $b$  軸が短くなり斜方晶に近くなる。しかし、 $b$  軸の長さの推移も 200 K 低下しても約 0.02 Å 程しか変化しておらず、 $a$ 、 $c$  軸に関しては殆ど変化していない。これは強磁性相を持つ秩序型  $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$  に近い振る舞いであり (図 6.7 右上)、この組成も約 0.02 Å 程しか格子定数が変化しない。一方ホールドーピング効果では、室温付近で格子定数が大きく変化し、 $c$  軸に関しては約 0.05 Å 程変化する。このような変化は、A型反強磁性相を持つ秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  においても見られることから、ホールドーピングを行っても、A型反強磁性相が存在していると考えられる。

以上の結晶構造解析の結果からも、エレクトロンドーピング効果は強磁性相が発達しA型反強磁性相を破壊するが、ホールドーピング効果ではA型反強磁性相に影響を与える事ができないことがわかった。

<sup>3</sup>左図の1目盛は上下とも 0.01 Å を示している。

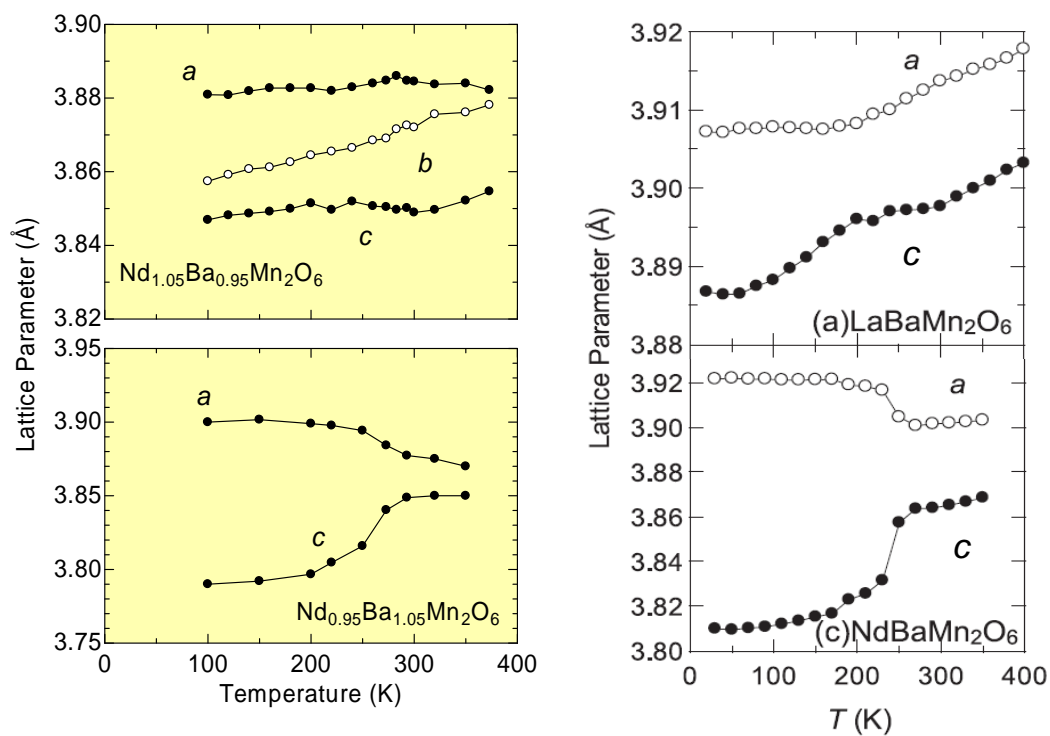


図 6.7: 秩序型  $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_6$  における格子定数の温度依存性。左上に  $x = +0.05$  (エレクトロンドープ)、左下に  $x = -0.05$  (ホールドープ) を示す。右上は室温付近で強磁性相転移を示す秩序型  $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$ 、右下は A 型反強磁性相を示す秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  [34]。格子定数は、粉末 X 線回折から正方晶歪に起因する  $47^\circ$  付近のピーク位置により見積った。

### 6.3 バンド幅制御、及びランダムネスの導入

6.2節でキャリアドーピングの効果を示し、エレクトロンドーピングを行うことでA型反強磁性相の消滅を確認した。本節ではそれらを元にバンド幅制御、及びAサイトランダムネスの導入を行い磁場誘起による絶縁体-金属相転移を実現させ、室温超巨大磁気抵抗効果の実現を目指す。6.2節でA型反強磁性相の消滅が確認された $x = 0.05$ (秩序型  $Nd_{1.05}Ba_{0.95}Mn_2O_6$ )を基準とし、 $x$ の値を固定、つまりエレクトロンドーピング量は固定する。エレクトロンドーピング量は固定しつつ、Ndをその他の希土類元素で置き換えることにより、バンド幅制御及びランダムネスの導入を行っていく。以下、具体的な方法と実験結果を示す。

#### 6.3.1 バンド幅制御 - 秩序型 $(Nd_{1-y}Sm_y)_{1.05}Ba_{0.95}Mn_2O_6$ -

磁場誘起による絶縁体-金属相転移を実現させるためには、ゼロ磁場下においては絶縁体相を示し、磁場を印加することで金属相へ転移させる必要がある。つまり、A型反強磁性相の消滅が確認され、強磁性金属相を示す秩序型  $Nd_{1+x}Ba_{1-x}Mn_2O_6$ 、 $x = 0.05$ を、バンド幅制御(バンド幅の減少)により絶縁体相を発現させ、その後磁場を印加し強磁性金属相へ転移させることが必要となる。バンド幅制御は、A型反強磁性相の消滅が確認された秩序型  $Nd_{1+x}Ba_{1-x}Mn_2O_6$ 、 $x = 0.05$ のNd(1.27 Å)サイトにNdよりもイオン半径の小さなSm(1.24 Å)を導入する( $(Nd_{1-y}Sm_y)_{1.05}Ba_{0.95}Mn_2O_6$ )ことで行う。キャリアドーピングが行われていない秩序型  $(Nd_{1-y}Sm_y)BaMn_2O_6$ では、イオン半径がNdより小さいSmを導入することで平均イオン半径が小さくなりバンド幅が減少することによって、300 K~370 Kの領域において電荷・軌道整列絶縁体相転移が発現することがAkahoshiらによって報告されている[6]。つまり、エレクトロンドーピング量を固定した秩序型  $(Nd_{1-y}Sm_y)_{1.05}Ba_{0.95}Mn_2O_6$ の $y$ の値を増加、つまりバンド幅を減少させていくことで、室温付近で電荷・軌道整列絶縁体相の発現が期待でき、また同時にエレクトロンドーピングの効果により磁場印加による電荷・軌道整列絶縁体相から強磁性金属相への超巨大磁気抵抗効果の発現が期待できる。以下、秩序型  $(Nd_{1-y}Sm_y)_{1.05}Ba_{0.95}Mn_2O_6$ で行った実験の結果を示す。

#### 実験結果

図6.8上段に秩序型  $(Nd_{1-y}Sm_y)_{1.05}Ba_{0.95}Mn_2O_6$ の磁化の温度依存性を示す。 $y$ の値を増加、つまりSmを導入しバンド幅を狭くしていくことで、室温付近の磁化の立ち上がりが徐々に抑制されていることがわかる。また、図6.8下段の電気抵抗率の温度依存性を見ると6.2.2節の  $Nd_{1+x}Ba_{1-x}Mn_2O_6$ ( $0 \leq x \leq 0.04$ )と同様に、室温付近で明確な転移が出現し、転移点より低温では絶縁体的振る舞いを示している。ここで注目すべきは絶縁体相がどのような磁気秩序および電子軌道を持っているかという点である。秩序型  $NdBaMn_2O_6$ は室温以下でA型反強磁性相を示すため、秩序型  $Nd_{1+x}Ba_{1-x}Mn_2O_6$ ( $0 \leq x \leq 0.04$ )はA型反強磁性相を示していると考えられる。しかし、秩序型  $(Nd_{1-y}Sm_y)_{1.05}Ba_{0.95}Mn_2O_6$ はエレクトロンドーピング量を $x = 0.05$ に固定し、バンド幅を狭くすることで絶縁体相が発現しているため、A型反強磁性相ではなくキャリアドーピングを行っていない秩序型  $(Nd_{1-y}Sm_y)BaMn_2O_6$ と同様の電荷・軌道整列相であることが考えられる。電気抵抗率の転移温度も $y$ の値の増

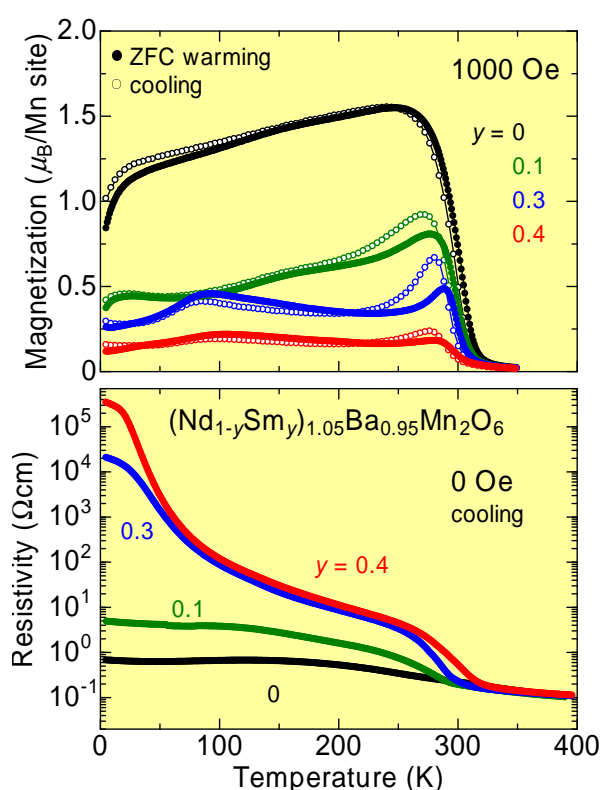


図 6.8: 秩序型  $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_6$  の磁化の温度依存性 (上) と電気抵抗率の温度依存性 (下)。

加と共に上昇しており、このような振る舞いも秩序型  $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)\text{BaMn}_2\text{O}_6$  において観測されている [6]。また、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  などの他のペロブスカイト Mn 酸化物の例からも、Mn の価数が +3.5 価から減少すると、A 型反強磁性相が存在し得ない。それゆえ、エレクトロンドープ量を変化させずにバンド幅を狭めた時に A 型反強磁性相が再び発現することは考えにくい。そのため、今回発現した絶縁体の電子状態は A 型反強磁性相ではなく電荷・軌道整列相であると考えられ、バンド幅制御の予想通りの振る舞いを示していると考えられる。しかし、この相が電荷・軌道整列相ではなく、A 型反強磁性相である可能性もあるため、磁気構造に関しては詳しい実験が必要であるが、本論文ではバンド幅を狭くして発現した相は電荷・軌道整列相とし議論する。

#### 外場応答

6.3.1 節において、室温付近で電荷・軌道整列絶縁体相転移が確認された。そこで、それら絶縁体相に磁場を印加することで、絶縁体-金属相転移が実現できるかどうか検証していく。図 6.9 に秩序型  $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_6$ 、 $y = 0.3$  のゼロ磁場近傍と強磁場 (80 kOe) 下での磁化と電気抵抗率の温度依存性を示す。磁化の値を見てみると、80 kOe では 1000 Oe 時に比べ大きな値を示していることがわかる。磁化が飽和磁化の値 ( $3.45\mu_B/\text{Mn-site}$ ) よりも若干小さいため、完全な強磁性相ではないと考えられるが、1000 Oe に比べ大きな差があるため、外場を印加することで強磁性相が安定化したものと考えられる。また、80 kOe の磁場印加時では、5 K から 280 K 付近の間に 1000 Oe 時では見られなかった大きな履歴現象を示していることがわかる。この履歴現象については後ほど議論していく。

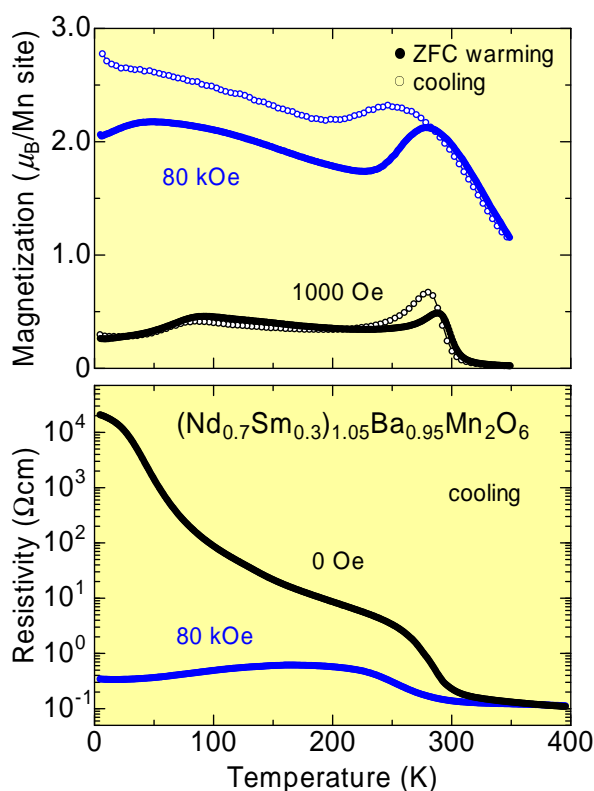


図 6.9: 秩序型  $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_6$ 、 $y = 0.3$  のゼロ磁場近傍と強磁場 (80 kOe) 下での磁化 (上) と電気抵抗率 (下) の温度依存性の比較。

図 6.9 下段の電気抵抗率の値を見ると、室温以上の高温領域は 0 Oe と 80 kOe に差は無いが、310 K 付近から両者に差が出始め絶対零度付近では約 5 桁程度の超巨大磁気抵抗効果が発現している。磁化の値も強磁性的な大きな値を示すことから、80 kOe の外場を印加することで絶縁体-金属相転移が発現したものと考えられる。また室温付近 (290 K) の  $\rho$ - $H$  曲線 (図 6.10) では印加磁場を大きくすることで電気抵抗率が減少し、約 40% の超巨大磁気抵抗効果が発現することが確認された。

以上の結果より、秩序型  $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_6$  のエレクトロンドープ量を固定しバンド幅制御を行うことで、磁場印加による電荷・軌道整列絶縁体相から強磁性金属相への転移を実現し、室温付近で超巨大磁気抵抗効果を発現させることに成功した。



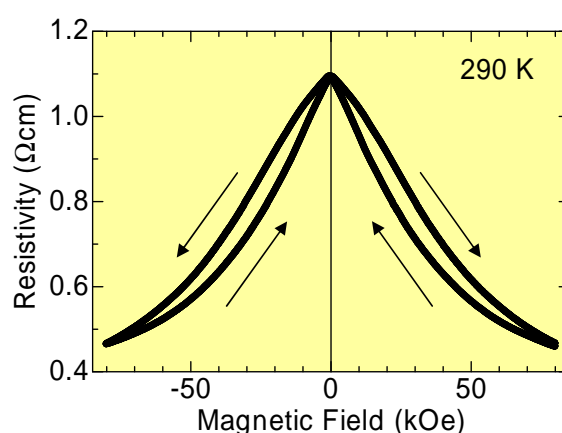


図 6.10: 秩序型  $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_6$ 、 $y = 0.3$  の 290 K における  $\rho$ - $H$  曲線。

### 6.3.2 ランダムネスの導入 - 秩序型 $(\text{Gd}_{0.4}\text{Pr}_{0.6})_{1.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_6$ -

6.3.1 節で説明した通り、エレクトロンドープとバンド幅制御を行った秩序型  $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_6$ 、 $y = 0.3$  において、室温付近で超巨大磁気抵抗効果が観測された。本節では、秩序型  $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_6$ 、 $y = 0.3$  の  $R$  サイトにランダムネスの導入を行い、室温付近でより低磁場（80 kOe 以下）において 40 % を超える超巨大磁気抵抗効果発現を目指す。具体的な方法としては、 $R$  サイトをイオン半径の大きく異なる Gd (1.21 Å) と Pr (1.29 Å) で構成し、かつ平均イオン半径が  $R = (\text{Nd}_{0.7}\text{Sm}_{0.3})$  と同程度になるような比率で作製する。上記の方法で試料を作製することにより、キャリアやバンド幅は変わらず、 $R$  サイトにランダムネスのみを導入することが可能である。今回は、 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}$  の平均イオン半径 1.261 Å に対し、Gd と Pr を 2:3 の比率で構成し、 $R$  サイトの平均イオン半径が 1.258 Å となる秩序型  $(\text{Gd}_{0.4}\text{Pr}_{0.6})_{1.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_6$  を作製し実験を行った。

#### 実験結果

図 6.11 に秩序型  $(\text{Gd}_{0.4}\text{Pr}_{0.6})_{1.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_6$  におけるゼロ磁場近傍と強磁場下 (80 kOe) での磁化と電気抵抗率の温度依存性を示す。磁化の値を見てみると、80 kOe の外場を印加した時、秩序型  $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_6$ 、 $y = 0.3$  と同様の履歴現象が 5 K から 300 K 付近で観測された。また電気抵抗率を見てみると、秩序型  $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_6$ 、 $y = 0.3$  と同様に、室温付近で超巨大磁気抵抗効果が観測された。上記のように、ランダムネスが導入されていない系と同様の効果が観測されたが、転移温度に殆ど変化は無く、また磁気抵抗効果を発現させるためには 80 kOe 以上の磁場印加が必要である。そのため、 $R$  サイトランダムネスの効果は超巨大磁気抵抗効果発現に殆ど影響を与えることができないことがわかった。また、磁化の温度依存性において 80 kOe の磁場印加時に観測された履歴現象については秩序型  $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_6$ 、 $y = 0.3$  と同様に後ほど議論する。



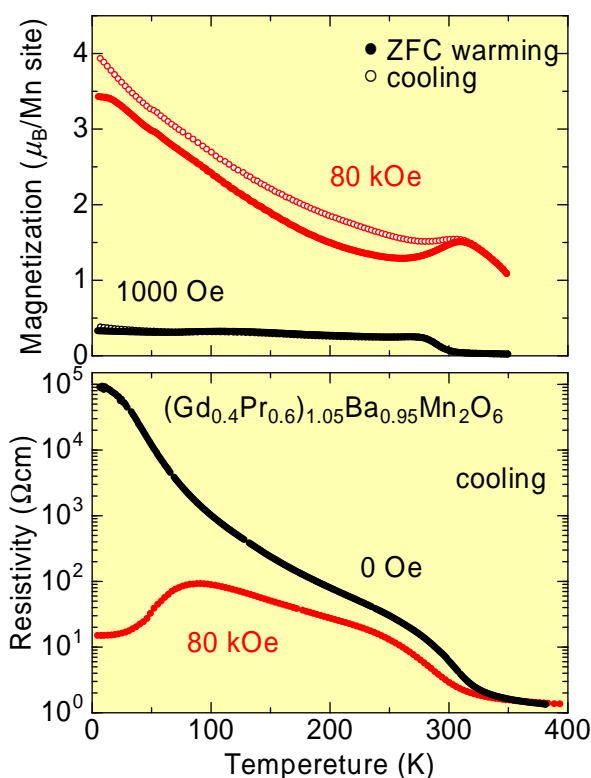


図 6.11: 秩序型  $(\text{Gd}_{0.4}\text{Pr}_{0.6})_{1.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_6$  のゼロ磁場近傍と強磁場 (80 kOe) 下での磁化 (上) と電気抵抗率 (下) の温度依存性の比較。

## 6.4 考察

ここで 6.3.1 節で説明した、履歴現象について考察していく。図 6.12 に秩序型  $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_6$ 、 $y = 0.3$  の 5 K における  $\rho$ - $H$  曲線を示す。図 6.12 の (a) と (b) は双方とも 80 kOe  $\rightarrow$  -80 kOe  $\rightarrow$  80 kOe と磁場を掃印することで測定したものである。ただし、図 6.12 (a) は室温から最低温 (5 K) までゼロ磁場冷却を行い、その後 0 Oe  $\rightarrow$  80 kOe の磁場印加を行い磁場を掃印したものである。一方、図 6.12 (b) に関しては、相転移温度以上 (350 K) で 80 kOe の磁場印加を行い、その後 5 K まで磁場を印加したまま温度を低下させ磁場の掃印を行った。両者を比較してみると、電気抵抗率の値に大きな差があることがわかる。磁場中冷却を行った図 6.12 (b) では、約  $10^0 \Omega\text{cm}$  程度であるのに対し、ゼロ磁場冷却後 80 kOe を印加した図 6.12 (a) においては、約  $10^2 \Omega\text{cm}$  程度までしか電気抵抗率が減少していない。このような磁場および温度変化のルートによって値が変化することは図 6.9 上段や図 6.11 上段の磁化の値でも観測されている。

これらの履歴現象は、より大きな超巨大磁気抵抗効果が観測された系において顕著に現れているため、通常とは異なるこれらの現象が室温超巨大磁気抵抗効果発現に大きな役割を果たしているものと考えられる。今回は室温超巨大磁気抵抗効果が観測された秩序型  $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_6$ 、 $y = 0.3$  と秩序型  $(\text{Gd}_{0.4}\text{Pr}_{0.6})_{1.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_6$  に関して以下の追加実験を行い、これらの履歴現象を詳細に調べた。

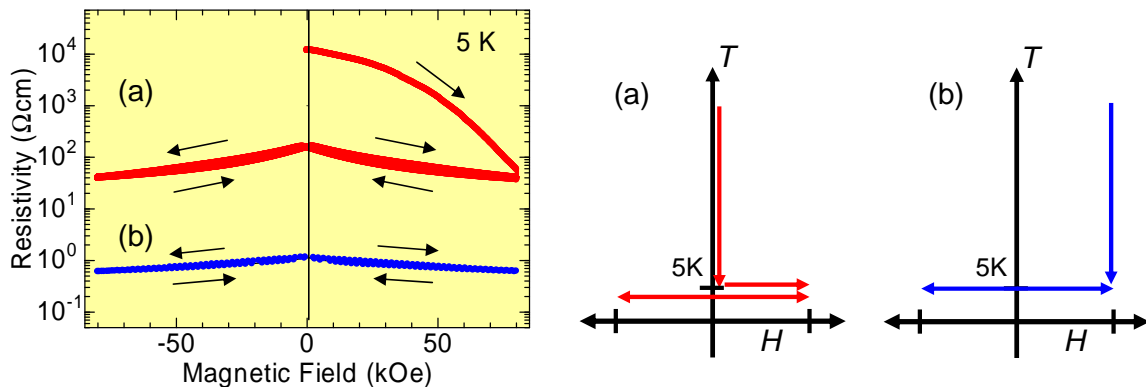


図 6.12: 秩序型  $(\text{Nd}_{0.7}\text{Sm}_{0.3})_{1.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_6$  の 5 K における  $\rho$ - $H$  曲線。  
 (a) はゼロ磁場冷却後高磁場 (80 kOe) まで磁場印加を行い、  
 (b) は室温以上で高磁場印加を行いその後 5 K まで磁場中冷却した。

図 6.14 の上段と中段に各組成の 5 K における  $M$ - $H$  曲線と  $\rho$ - $H$  曲線を示す。これらはまず 350 K で各アニール磁場  $H_{\text{ann}}$  を印加し、5 K まで磁場中冷却する。その後、 $\pm H_{\text{ann}}$  の間で磁場を掃引させ、磁化及び電気抵抗率を測定した。キャリアドープやランダムネスを導入していない通常の秩序型  $\text{RBaMn}_2\text{O}_6$  では、磁場アニールを行っても磁化や電気抵抗率の値は各磁場アニールの大きさに依存せず、磁場によって殆ど同じ値を示す (図 6.13 参照)。しかし、今回の組成においては、アニール磁場の大きさによって磁化の大きさが異なり、アニール磁場の増加と共に飽和磁化の値が増大している。また電気抵抗率は、20 kOe 時には秩序型  $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_6$ 、 $y = 0.3$  では  $10^4 \Omega\text{cm}$ 、秩序型  $(\text{Gd}_{0.4}\text{Pr}_{0.6})_{1.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_6$  では  $10^5 \Omega\text{cm}$  程度と高い値を示すが、80 kOe 時では約 4 桁以上も減少している。またアニール磁場によって低下した電気抵抗率は 5 K で磁場をゼロにしても、もとの高抵抗値に戻らず、各低抵抗状態を保持していることがわかる。図 6.14 の

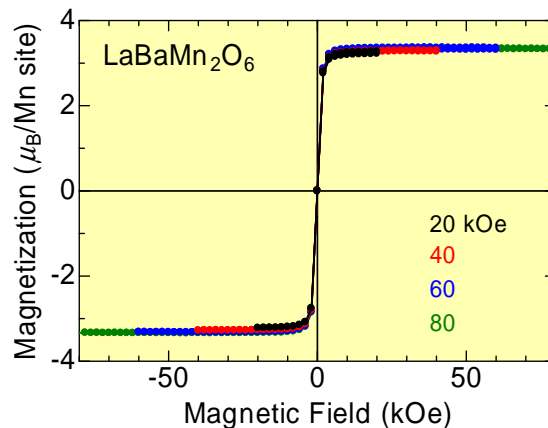


図 6.13: 秩序型  $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$  の  $M$ - $H$  曲線。各磁場を 350 K で印加しその後 5 K まで磁場中冷却、磁場掃引を行った。

下段に磁化の時間依存性を示す。これらの測定は、ゼロ磁場冷却後、各測定温度で 40 kOe の磁場を印加した直後から測定を開始した。磁化の値は時間の経過と共に徐々に増大し、ほぼ対数的な時間依存性を示している。このような現象も通常の秩序型  $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$  では観測されておらず、今回の組成特有の現象といえる。

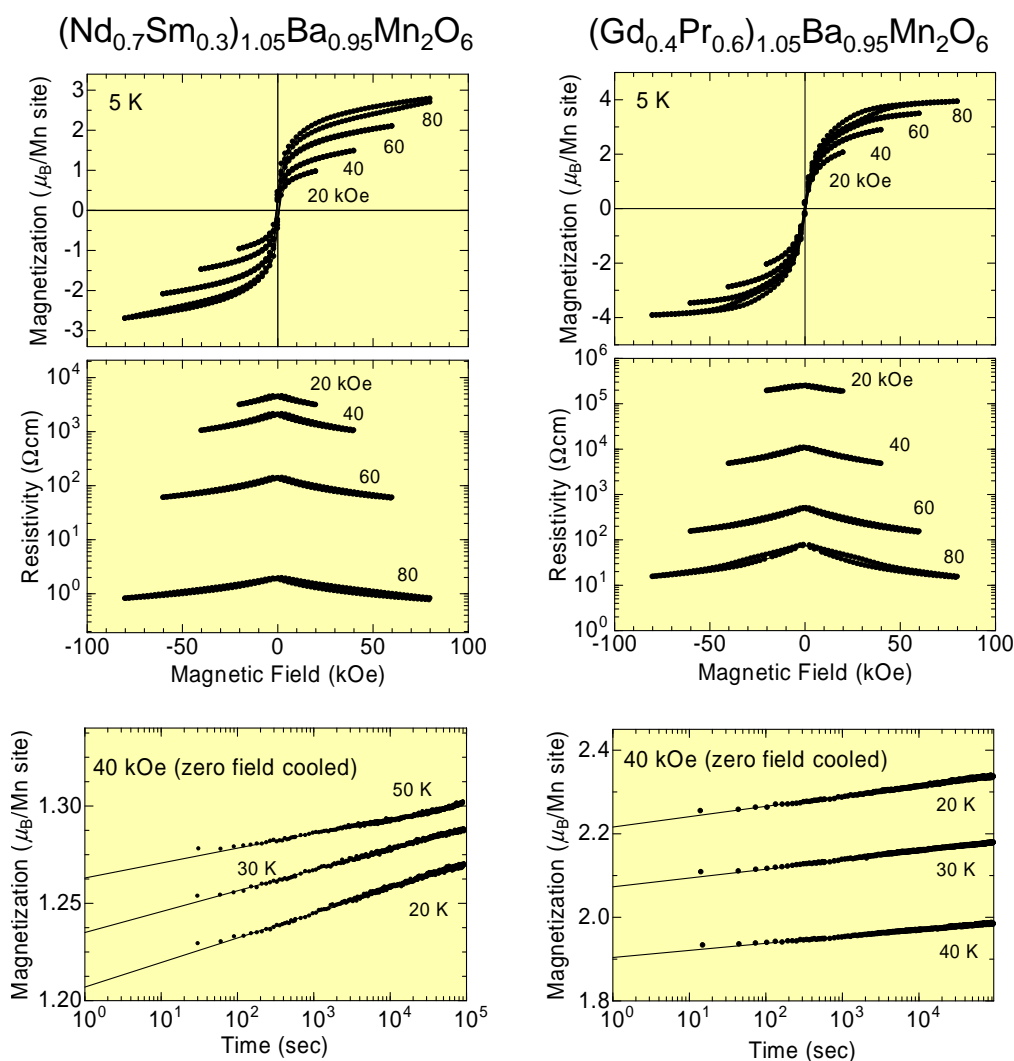


図 6.14: 秩序型  $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_6$ 、 $y = 0.3$  と秩序型  $(\text{Gd}_{0.4}\text{Pr}_{0.6})_{1.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_6$  における  $M$ - $H$  曲線 (上)、 $\rho$ - $H$  曲線 (中)、磁化の時間依存性 (下)。 $M$ - $H$  曲線、 $\rho$ - $H$  曲線は 350 K で各磁場を印加しその後 5 K まで磁場中冷却した。時間緩和はゼロ磁場冷却後、各測定温度で 40 kOe の磁場を印加した直後から測定を開始した。

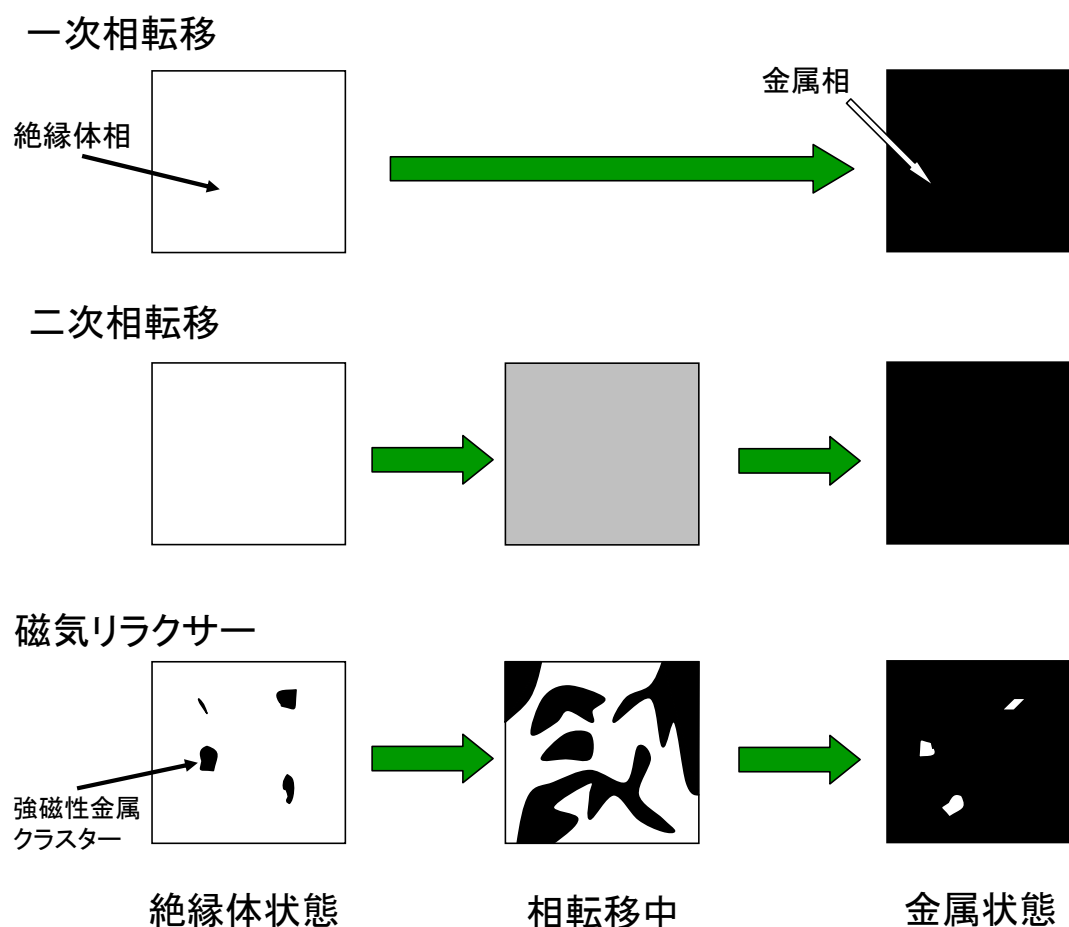


図 6.15: 相転移現象と磁気リラクサーの概念図。

通常の秩序型  $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$  では観測されない上記のような現象は、『磁気リラクサー』という概念として報告されている [37]。磁気リラクサーとは、強誘電リラクサーから派生した概念である。強誘電体リラクサーはナノメートルスケールの強誘電クラスター (Polar Nano Region) が常誘電体中に点在した二相共存状態であり、局所的な格子歪を有している現象を指す [38]。磁気リラクサーは上記の現象が磁氣的に観測された、つまり強磁性金属クラスターが常磁性相もしくは反強磁性絶縁体相中に点在した二相共存状態であり、局所的な格子歪を有している状態である。また、これらの現象は『一次相転移過程における二相共存状態の凍結』という点で共通している。図 6.15 に相転移現象と磁気リラクサーの概念図を示す。ある物質が温度変化もしくは磁場変化により、絶縁体-金属相転移を示すと仮定する。一次転移 (図 6.15 上) では、ある一定の温度や磁場で物質中の絶縁体相が全て金属相に転移する。一方、二次転移 (図 6.15 中) では絶縁体相と金属相の中間相が存在し、この中間相は広い範囲で存在するため緩やかに転移を起こす。上記を踏まえ磁気リラクサー (図 6.15 下) を見てみると、転移過程では絶縁体相と金属相の中間的振る舞いをし、なだらかに転移するため二次相転移的となる。しかし、結晶内部を見てみると、部分的に絶縁体相が金属相へ一次相転移を起こしており、双方の性質を示す中間相は存在しない。つまり、『一次相転移過程における二相共存状態の凍結』とは、結晶内部が部分的に一次相転移を起こすため、転移を起こしている部分と起こしていない部分の二相共存

状態となり、かつその二相が安定して存在している状態となる。このような振る舞いはスピングラス相と同様の現象であるが、磁気リラクサーの場合、結晶が、置換された物質によって局所的な格子の歪を有しているという特徴がある。この局所格子歪が基点となり、強磁性クラスターが創製される事が、部分的な一次相転移が起こり二相共存状態が安定化する要因である。

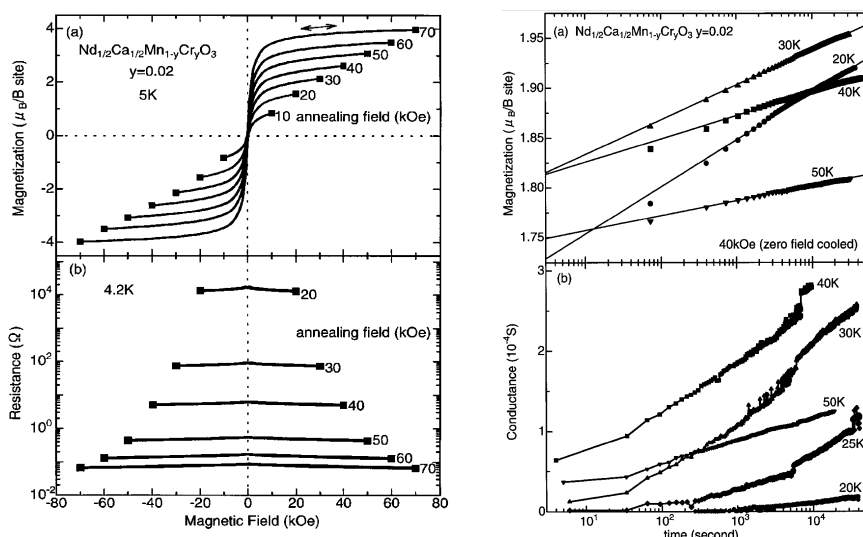


図 6.16:  $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ 、 $y = 0.02$  結晶の 5 K における  $M-H$  曲線 (左上)、4.2 K における  $\rho-H$  曲線 (左下)、40 kOe の磁場下各温度における磁化 (右上) と電気伝導度 (右下) の時間依存性 [37]。

具体的な現象を、 $B$  サイト置換による局所的な格子歪を持つ  $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ 、 $y = 0.02$  [39, 40] を例とし説明する。図 6.16 に  $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ 、 $y = 0.02$  の物性測定結果を示す。本研究の磁気リラクサーの測定 (図 6.14) は全て Kimura らの報告 [37, 41] を参考に測定を行った。磁場アニールを行った  $M-H$  曲線、 $\rho-H$  曲線においては、アニール磁場によって絶縁体相と金属相の割合が決定されるため、磁場が増大するにつれ金属的な振る舞いが大きくなっていく。また、二相の割合は凍結しているため、電気抵抗率は磁場をゼロに戻しても高抵抗状態に戻らず金属的な値を示していることがわかる。緩慢な相転移を示し、磁化と電気伝導度の長時間緩和現象も同時に観測されている (図 6.16 右)。磁化や電気伝導度が時間と共に増大し、対数的な時間依存を示していることがわかる。これらは、磁場下での強磁性金属クラスターの緩慢な成長に起因するものと考えられる。

上記の物質では、 $B$  サイトに置換された Cr が局所的な格子歪となり観測されている。しかし、これは  $B$  サイト置換のみの現象ではなく、 $A$  サイトのバンド幅制御やキャリアドーブを行った場合においても同様の現象が観測されている。例えば、電荷・軌道整列相と強磁性相の相境界近傍となるように  $A$  サイトの平均イオン半径を調節した  $(\text{La,Pr})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  などにおいても、 $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ 、 $y = 0.02$  と同様の現象を示している [42]。これらの結果から、本研究で室温付近で超巨大磁気抵抗効果が発現した

秩序型  $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_6$ 、 $y = 0.3$  と秩序型  $(\text{Gd}_{0.4}\text{Pr}_{0.6})_{1.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_6$  に関しては、A サイトの局所的な歪により磁気リラクサーの特徴を持つことがわかる。つまり、今回発現した室温超巨大磁気抵抗効果の起源は  $\text{Pr}_{0.55}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.45}\text{MnO}_3$ 、 $y = 0.2$  (2.4.2 節図 2.16 参照) に代表されるような、ある一定磁場で完全に絶縁体相から金属相へと転移する (一次相転移) 物質とは異なることがわかった。

## 6.5 まとめ

本章では  $R^{3+}$  サイトと  $\text{Ba}^{2+}$  サイトの比を微少に変化させた試料を作製し、キャリアの効果調べ室温付近での絶縁体-金属相転移による超巨大磁気抵抗効果の実現を目指した。

初めに A 型反強磁性相への影響を調べるため、室温付近で A 型反強磁性相転移を示す秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  にキャリアドーピングを行った秩序型  $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_6$  ( $-0.05 \leq x \leq 0.05$ ) を作製した。エレクトロンドープを行った系では A 型反強磁性相の破壊が確認され、強磁性相間が増大し転移温度が上昇した。一方、ホールドーピングでは A 型反強磁性相は殆ど変化が無く、強磁性相間が減少する結果となった。

次に A 型反強磁性相が消滅した秩序型  $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_6$ 、 $y = 0.05$  を基準とする、つまりエレクトロンドープ量を固定しバンド幅制御を行った試料 (秩序型  $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_6$ ) を作製し、室温付近で超巨大磁気抵抗効果発現を目指した。 $y$  の値 (Sm 置換量) を増加させることで、バンド幅が狭くなり電荷・軌道整列絶縁体相が安定化する。安定化が確認された秩序型  $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_6$ 、 $y = 0.3$  に 80 kOe の外場を印加することで、室温付近で 40 % 程度の超巨大磁気抵抗効果が発現した。秩序型  $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_6$ 、 $y = 0.3$  にランダムネスを導入した秩序型  $(\text{Gd}_{0.4}\text{Pr}_{0.6})_{1.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_6$  では超巨大磁気抵抗効果は発現したが、室温付近で 40 % を超える大きさでは発現しなかった。また、今回の実験で観測された室温超巨大磁気抵抗効果は高磁場でのみ発現しており、低磁場において発現させることはできなかった。

超巨大磁気抵抗効果が発現した系の起源は、磁気リラクサーの特徴を持つ事がわかった。

今後の課題としては、磁場中での X 線構造解析により二相共存状態の結晶構造を詳細に調べる必要がある。また、Sm 置換量やランダムネスの最適化を行い、単結晶試料を作製し、より大きく低磁場で発現する室温超巨大磁気抵抗効果を目指す。





# 第7章 本論文のまとめ

## 7.1 まとめ

本研究では、高い電子相転移温度を持つ A サイト秩序型（以下、秩序型） $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$  に着目した。この物質は、室温において絶縁体-金属相転移による超巨大磁気抵抗効果発現が期待されたが、秩序構造を持つため外場に対して安定であり、また電荷・軌道整列絶縁体相と強磁性金属相の間に A 型反強磁性相が介在するため、磁場印加による超巨大磁気抵抗効果が発現しない。そのため、秩序構造を保ち（高い電子相転移温度を保つ）、かつ結晶構造に乱れを導入し A 型反強磁性相のみを破壊し（絶縁体相と金属相の相境界の創製）、絶縁体-金属相転移を実現させる必要がある。今回は乱れとして、R サイトへのランダムネス（4章）、Ba サイトへのランダムネス（5章）、キャリアドーピング（6章）を選択し、実験を行った。

### 7.1.1 R サイトランダムネス効果 - $(Y_{1-y}\text{La}_y)\text{BaMn}_2\text{O}_6$ -

4章では、秩序型  $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$  の  $R^{3+}$  サイトをイオン半径の差が大きい  $Y^{3+}$  と  $\text{La}^{3+}$  で置換することにより、 $R^{3+}$  サイトへのランダムネスの導入を試みた。秩序型  $(Y_{1-y}\text{La}_y)\text{BaMn}_2\text{O}_6$  の  $y = 0$  から 1.0 まで系統的に試料を作製することで、バンド幅制御と同時に  $R^{3+}$  サイトランダムネスを導入し、R サイトにおけるイオン半径の乱れの効果が秩序構造に与える影響を調べた。

$$0 \leq y \leq 0.5$$

この範囲では電荷・軌道整列絶縁体相を示し、秩序型  $(Y_{1-y}\text{La}_y)\text{BaMn}_2\text{O}_6$  と平均イオン半径が一致する秩序型  $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$  の物性とほぼ同じ振る舞いを示した。また、電荷・軌道整列絶縁体相から強磁性金属相への転移を期待し磁場印加を行ったが、転移は起こらず磁気抵抗効果は発現しなかった。

$$0.5 < y \leq 1$$

この範囲では、強磁性相関が発達し磁化の値が大きくなった。しかし、磁化の値は 80 kOe の磁場においても飽和状態に達しないことから、強磁性相に別の相が混在していると考えられる。そのため、これらの範囲で結晶構造の温度依存性を測定したところ、250 K 付近で A 型反強磁性相を示唆する構造の変化が観測された。よって、この範囲では強磁性相と A 型反強磁性相の二相共存状態であると考えられる。しかし、電荷・軌道整列相も似

たような振る舞いを示すため、より詳細な実験が必要であると考えられる。二相共存状態を持つ組成に外場を印加したところ、低温において二桁程度の磁気抵抗効果が発現した。しかし、室温近辺では殆ど発現しなかったため、 $R$  サイトへのランダムネス効果は A 型反強磁性相を破壊するほどの大きな効果は無いことがわかった。

### 7.1.2 Ba サイトランダムネス効果 - $\text{Nd}(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)\text{Mn}_2\text{O}_6$ -

5 章では、秩序型  $\text{RBaMn}_2\text{O}_6$  の  $\text{Ba}^{2+}$  サイトをイオン半径の小さい  $\text{Sr}^{2+}$  で置換することにより、Ba サイトへのランダムネスの導入を試みた。この時  $R = \text{Nd}$  とし、A 型反強磁性相を持つ秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  に Ba サイトランダムネスを導入することで、A 型反強磁性相に与える影響を詳細に測定した。また、現段階では秩序型  $\text{NdSrMn}_2\text{O}_6$  は作製されていないため、この物質作製も目指し実験を行った。

秩序型  $\text{Nd}(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)\text{Mn}_2\text{O}_6$  の Sr 置換量を増加させると、秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  で観測された室温付近での磁化の立ち上がりが抑制され転移温度が低下したため、強磁性相が破壊されたものと考えられる。一方、A 型反強磁性相に関しては、相特有の構造変化が転移温度近傍で確認されたため殆ど影響を受けていないと考えられる。つまり、Ba サイトへのランダムネス効果は強磁性相を破壊するが、A 型反強磁性相には殆ど影響を与えることができないという事がわかった。また、今回作製に成功した試料は  $0 \leq y \leq 0.3$  の範囲であり、この範囲を超えると不純物相が観測され秩序構造を保つことが不可能であった。

### 7.1.3 キャリアドーブ効果 - $R_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_6$ -

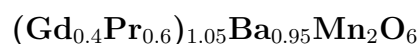
6 章では、 $R^{3+}$  サイトと  $\text{Ba}^{2+}$  サイトの比を微少に変化させた、秩序型  $R_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_6$  を作製し、キャリアの効果測定し室温付近での超巨大磁気抵抗効果発現を目指した。

#### $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_6$

キャリアドーブが A 型反強磁性相へ与える影響を調べるため、室温付近で A 型反強磁性相転移を持つ秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  にキャリアドーブを行った、秩序型  $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_6$  を作製した。エレクトロンドープを行った系では A 型反強磁性相の破壊が確認され、強磁性相関が増大し転移温度が上昇する。一方、ホールドーブでは A 型反強磁性相は殆ど変化が無く、強磁性相関が減少する結果となった。

#### $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_6$

A 型反強磁性相の消滅が確認された秩序型  $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_6$ 、 $x = 0.05$  を基準とし (エレクトロンドープ量を固定)、バンド幅制御を行った秩序型  $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_6$  を作製した。Sm を置換量を増加させることでバンド幅が狭まり電荷・軌道整列絶縁体相が発現する。電気抵抗率が絶縁体的振る舞いを示した秩序型  $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_6$ 、 $y = 0.3$  に 80 kOe の磁場を印加することで強磁性相に転移し、室温付近で 40 % 程度の超巨大磁気抵抗効果発現に成功した。



室温付近で超巨大磁気抵抗効果が発現した秩序型  $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_6$ 、 $y = 0.3$  の  $R$  サイト ( $\text{Nd}, \text{Sm}$ ) をイオン半径の大きく異なる  $\text{Gd}$  と  $\text{Pr}$  で構成することによりランダムネスを導入する。作製した試料 (秩序型  $(\text{Gd}_{0.4}\text{Pr}_{0.6})_{1.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_6$ ) は秩序型  $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Mn}_2\text{O}_6$ 、 $y = 0.3$  と同様に室温付近で超巨大磁気抵抗効果が発現したが、40 % を越える値は観測されず、低磁場において発現させることもできなかった。また、上記のような室温付近で超巨大磁気抵抗効果が発現した試料の起源は、磁気リラクサーの特徴を持つことがわかった。

## 7.2 今後の課題

秩序型  $(\text{Y}_{1-y}\text{La}_y)\text{BaMn}_2\text{O}_6$  においては、今回作製した試料は多結晶であるため、粒界の効果を無くした単結晶試料の作製を試みる。また、相共存状態については推論によるものが多く、 $A$  型反強磁性相と強磁性相の共存を明らかにするためには中性子散乱によって基本的なスピン配列などを明らかにする必要がある。

秩序型  $\text{Nd}(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)\text{Mn}_2\text{O}_6$  においては、基本的な物性以外にも詳細な磁気秩序などを明らかにする必要がある。また、今回作製に成功した試料は  $0 \leq y \leq 0.3$  の範囲のみであったため、より多くの  $\text{Sr}$  置換を行った試料作製を目指す。

キャリアドーブ、バンド幅制御、 $A$  サイトランダムネスの導入などを行った、秩序型  $R_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_6$  においては、導入した効果の最適化を図る必要がある。また、単結晶試料を作製し、より大きく低磁場で発現する室温超巨大磁気抵抗効果を目指す。



## 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] Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara, and Y. Tokura, Nature **380**, 141 (1996).
- [4] T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K. Takahashi, K. Ishizaka, and Y. Tokura, Phys. Rev. **B 68**, 060403(R) (2003).
- [5] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, and H. R. Ott, Nature **363**, 56 (1993).
- [6] D. Akahoshi, M. Uchida, Y. Tomioka, T. Arima, Y. Matsui, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **90**, 177203 (2003).
- [7] D. Akahoshi, Y. Okimoto, M. Kubota, R. Kumai, T. Arima, Y. Tomioka, and Y. Tokura, Phys. Rev. **B 70**, 064418 (2004).
- [8] 十倉好紀, 「強相関電子と酸化物」, 岩波書店 (2002).
- [9] J. B. Goodenough, Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
- [10] J. Kanamori, J. Phys. Chem. Solids **10**, 87 (1959).
- [11] 小玉修平, 修士論文, 上智大学 (2003).
- [12] 桑原英樹, 博士論文, 東京大学 (1998).
- [13] E. O. Wollan and W. C. Koehler, Phys. Rev. **100**, 545 (1955).
- [14] H. Kawano, R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **78**, 4253 (1997).
- [15] Y. Tokura, Rep. Prog. Phys. **69**, 797 (2006).
- [16] E. Dagotto, Nanoscale Phase Separation and Colossal Magneto-resistance, Springer p.27 (2002).
- [17] Y. Tomioka and Y. Tokura, Phys. Rev. **B 70**, 014432 (2004).
- [18] Y. Tomioka and Y. Tokura, Phys. Rev. **B 66**, 104416 (2002).

- [19] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
- [20] F. Millange, V. Caignaert, B. Domenges, and B. Raveau, *Chem. Mater.* **10**, 1974 (1998).
- [21] A. J. Williams and J. P. Attfield, *Phys. Rev.* **B 66**, 220405(R) (2002).
- [22] T. Nakajima, H. Kageyama, and Y. Ueda, *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 913 (2002).
- [23] T. Nakajima, H. Kageyama, H. Yoshizawa, and Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 2843 (2002).
- [24] T. Nakajima, H. Yoshizawa, and Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2283 (2004).
- [25] Y. Motome, N. Furukawa, and N. Nagaosa, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 167204 (2003).
- [26] T. Arima, D. Akahoshi, K. Oikawa, T. Kamiyama, M. Uchida, Y. Matsui, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B 66**, 140408(R) (2002).
- [27] M. Uchida, D. Akahoshi, R. Kumai, Y. Tomioka, T. Arima, Y. Tokura, and Y. Matsui, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 2605 (2002).
- [28] H. Kageyama, T. Nakajima, M. Ichihara, Y. Ueda, H. Yoshizawa, and K. Ohoyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 241 (2003).
- [29] M. García-Fernández, U. Staub, Y. Bodenthin, S. M. Lawrence, A. M. Mulders, C. E. Buckley, S. Weyeneth, E. Pomjakushina, and K. Conder, *Phys. Rev.* **B 77**, 060402(R) (2008).
- [30] X線回折ハンドブック, リガク株式会社 (1998).
- [31] NEW D8 ADVANCE マニュアル, ブルカー・エイエックスエス株式会社 (2010).
- [32] 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).
- [33] F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum* **198**, 321 (2000).
- [34] T. Nakajima, H. Kageyama, H. Yoshizawa, K. Ohoyama, and Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 3237 (2003).
- [35] T. Nakajima, H. Kageyama, M. Ichihara, K. Ohoyama, H. Yoshizawa, and Y. Ueda, *J. Solid State Chem.* **177**, 987 (2004).
- [36] Y. Miyauchi, S. Fukushima, J. Tozawa, H. Kuwahara, and D. Akahoshi, *J. Phys: Conf. Ser.* **200**, 012123 (2010).
- [37] T. Kimura, Y. Tomioka, R. Kumai, Y. Okimoto, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett* **83**, 3940 (1999).

- 
- [38] 上江洲由晃, 固体物理 **33**, 498 (1998).
- [39] M. Tokunaga, N. Miura, Y. Tomioka, and Y. Tokura, Phys. Rev. **B 57**, 5259 (1998).
- [40] T. Vogt, A. K. Cheetham, R. Mahendiran, A. K. Raychaudhuri, R. Mahesh, and C. N. R. Rao, Phys. Rev **B 54**, 15303 (1996).
- [41] 木村剛, 十倉好紀, 固体物理 **35**, 641 (2000).
- [42] M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen, and S. W. Cheong, Nature **399**, 560 (1999).



# 謝辞

本研究を遂行するにあたり、多くの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、学部4年次から合わせて3年間辛抱強くご指導していただき心から感謝しております。物理学についての知識や実験技術に加え、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。至らぬ点も多くあったとは思いますが、辛抱強くご指導いただき、またすばらしい研究環境を与えてくださったことに深く感謝いたします。

赤星大介講師（東邦大学）には学部からの2年間に渡りご指導いただきました。特に私の研究内容の関連性から直接ご指導いただくことが多く、先生の持つ知識や経験なくしては本研究を遂行することはできなかったと思います。また他大学へと赴任した後にも、論文添削や研究についてのディスカッションなど多くの時間を割いてくださりとても感謝しております。ありがとうございました。

研究室の先輩である赤木暢さん、福島瞬さん、田先雷太さん、戸澤純一郎さん、人見真旦さんには大変お世話になりました。特に赤木さんには学部からの3年間の間、装置の使用方法から研究室の運営まで様々なことを教えていただきました。困った時にすぐ近くで的確なアドバイスをいただけることは、大きな支えとなりました。また福島さんには学部4年次の1年間ではありましたが、実験の方法から卒研発表やポスターの添削まで幅広くお世話になりました。福島さんのおかげで研究における全ての基礎を学べたと思っております。ありがとうございました。

研究室の同輩の井土ゆかりさん、江原瑞明君、中山隼吾君、中島健太郎君とは研究を通して様々な苦労や喜びを共にできました。中島君とは学部生の1年間だけでしたが、その1年はとても有意義なものとなりました。井土さん、江原君、中山君には研究についてはもちろんのこと、公私にわたってお世話になりました。同輩の皆がいてくれたからこそ辛いことも乗り切ることができたと思っています。一緒に夏の学校や物理学会に行ったことはよい思い出です。

研究室の後輩である岩元広樹君、中村亮太君、富永奈穂子さん、川西庸平君、尾上慎太郎君、田所知也君、草野大悟君、渡邊拓郎君、真野昌平君、眞下優君にも大変お世話になりました。特に岩元君と中村君は、装置の維持や管理、メンテナンスや業者との取次ぎなどを行ってしてくれたため研究をスムーズに進めることができ、とても感謝しています。

坂間弘教授、櫻田英之助教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。

鶴岡光四義主任をはじめとするクラブホールの皆さんには、装置作製に関してお世話になりました。ありがとうございます。

化学研究科の板谷清司教授には装置の設置や運転について色々手配していただきました。また、学会発表では共同研究者としてアドバイスをいただきとても感謝しております。

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

2011年2月25日 宮内康宏