2011年度修士論文

層状ペロブスカイト型 $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ 単結晶における磁気輸送特性のx依存性

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

B1078582 中村亮太

目 次

第1章	序論	1
1.1	諸言	1
1.2	本論文の構成	2
第2章	導入	3
2.1	強相関電子系物質	3
2.2	ペロブスカイト型酸化物における物性制御	4
	2.2.1 化学組成变化	4
	2.2.2 バンド幅制御	6
	2.2.3 次元性制御	7
	2.2.4 フィリング制御	8
2.3	電子状態とスピン間相互作用	9
	2.3.1 3d 遷移金属の電子状態	9
	2.3.2 二重交換相互作用	11
	2.3.3 超交換相互作用	11
2.4	スピングラス	14
2.5	磁気リラクサー	16
第3章	磁気抵抗効果	18
3.1	磁気抵抗効果。	18
3.2	Mn 酸化物単結晶における超巨大磁気抵抗(CMR)効果	19
3.3	トンネル磁気抵抗(TMR)効果	21
	3.3.1 トンネル効果	22
	3.3.2 スピン偏極トンネリングと TMR 効果	22
	3.3.3 ハーフメタル特性とトンネル接合における界面の偏極率	24
3.4	327 型層状ペロブスカイト $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ における TMR 効果	26
3.5	Nd _{0.52} Sr _{0.48} MnO ₃ 多結晶セラミックの粒界における TMR 効果	28
第4章	研究背景	30
4.1	研究背景....................................	30
	4.1.1 $LaCoO_3 $ の物性	30
	4.1.2 母物質 $Sr_3Fe_2O_{7-\delta}$ (x = 0.0) の物性	33
	4.1.3 エンド物質 $Sr_3Co_2O_{7-\delta}$ (x = 2.0) の物性	35

	4.1.5	置換した固溶体	$\mathrm{Sr}_{3-y}Ln_y\mathrm{Fe}$	$e_{1.5}Co_{0.5}$	$\mathcal{D}_{7-\delta}$ (L	n = L	a, Nd,	and (Gd)	20
4.0	<u></u> ∔ र∏ रू									39
4.2	半 妍允	の日的								41
第5章	実験方	法								42
5.1	単結晶	試料の作製								42
5.2	结晶構	造解析 造解析					•••			45
0.2	521		····· (室温測定)			•••			45
	522	粉末 X 線回折実験	(温度変化)) · · · 測定)						46
	523	粉末 X 線 Rietveld	、⌒血/오攵/ロ/ ↓構诰解析							47
	5.2.0	背面反射 Laue 法Z	を用いた結晶	・・・・・ い い い	3出1,					49
	525	特別方面になる		а+щ ор ор	С					50
53	5.2.5 物性測	完								51
0.0	1701 1 77 1	<i>磁</i> 化測定								51
5.4	5.5.1									52
0.4	5/11	雪気抵抗測定					• • •			54
	0.4.1						• • •			04
第6章	X 線構	造解析								56
6.1	導入									56
6.2	高酸素	圧アニール効果 .								57
6.3	Co 置換	。 桑量依存性								58
	6.3.1	格子定数								58
	6.3.2	酸素欠損量								59
6.4	温度依	存性								60
	6.4.1	格子定数								60
6.5	本章の	まとめ.....								61
第7章	磁気特	性								62
7.1	導入									62
7.2	Sr_3Fe_2	$_{-x}\mathrm{Co}_{x}\mathrm{O}_{7-\delta} \ (0.0 \le 3)$	$x \le 0.5)$ の破	续特性						63
	7.2.1	磁化の温度依存性								63
	7.2.2	逆帯磁率の温度依	存性							64
	7.2.3	Curie-Weiss 温度0	D置換量依存	性...						65
	7.2.4	逆帯磁率曲線から	見積もったる	有効磁気	(モーメ)	ント .				65
	7.2.5	酸素欠損量 δ から	導出した有效	幼磁気モ	ーメン	F.				66
	7.2.6	交流帯磁率の温度	依存性							68
	7.2.7	磁化の磁場依存性								70
	7.2.8	5 K, 80 kOe にお	ナる磁化の置	換量依存	存性 .					71
7.3	時間緩	和........								72
	7.3.1	残留磁化の時間緩	和							72
	7.3.2	磁化の時間緩和 .								72
7.4	考察									74

	7.4.1 Sr ₃ Fe _{2-x} Co _x O _{7-δ} 単結晶の磁気転移	74
7.5	本章のまとめ	75
第8章	輸送特性	76
8.1	$Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ (0.0 $\leq x \leq 0.5$) の輸送特性	76
	8.1.1 電気抵抗率の温度依存性	76
	8.1.2 磁気抵抗の温度依存性	78
	8.1.3 磁気抵抗の磁場依存性	80
8.2	考察	83
	8.2.1 Sr ₃ Fe _{2-x} Co _x O _{7-δ} ($x = 0.3, 0.4, 0.5$) 単結晶試料における磁気抵抗	83
	8.2.2 Sr ₃ Fe _{2-x} Co _x O _{7-δ} ($x = 0.3, 0.4$) 単結晶試料における磁気抵抗	84
	8.2.3 $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ ($x = 0.5$) 単結晶試料における磁気抵抗	87
8.3	本章のまとめ、・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	90
第9章	総括	92
9.1	本論文のまとめ....................................	92
	9.1.1 X線構造解析	92
	9.1.2 磁気特性	92
	9.1.3 輸送特性	93
9.2	- 今後の課題 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	94
参考文	討	95
謝辞		100

第1章 序論

1.1 諸言

近年のコンピュータ技術の急速な発展に伴い、磁気記録媒体の記録密度及び動作速度の 向上が強く求められている。これらの要請を受けて感度の良い磁気ヘッドや、より高速で 大容量を処理できる不揮発性メモリの開発が著しい進展を見せている。その中でトンネ ル磁気抵抗(TMR: Tunneling Magneto-Resistance)効果を用いた TMR素子は、次世代 のスピントロニクス素子として大いに期待されている[1]。TMR素子は、主に鉄などの 強磁性金属層間に十分に薄い絶縁体層を挟んだ強磁性トンネル接合と呼ばれる構造をし ている。強磁性金属層のスピン配列を外部磁場で制御することにより、伝導電子が絶縁層 の障壁を「すり抜ける」(トンネル電流が流れる)確率が変化する。この様に外部磁場の 印加によってトンネル効果の起こる確率が変化することで大きな電気抵抗率変化、つまり TMR が発現する。磁気抵抗の大きさは磁気記録媒体の性能と密接に結びついており、重 要な指標の一つである。

層状ペロブスカイト型構造を持つ強磁性体 $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ 単結晶において、遷移 金属を用いた強磁性トンネル接合薄膜で観測されるものよりも遥かに大きな TMR の発 現が報告されている [2]。 $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ は、強磁性的な MnO_2 二重層と絶縁層であ る (La,Sr)₂O₂ 層が交互に積層した強磁性トンネル接合と類似した構造を持つ。そのため、 MnO₂二重層のスピン配列の変化により巨大な TMR が発現する。TMR では後述する様 に、スピン偏極率が大きいほどその値が大きくなる。La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn₂O₇ ではスピン偏 極率が100%であるため、TMR素材として非常に有望であることが分かる。またペロブ スカイト型構造の様にスピン・電荷・軌道の3つの自由度が強く結合した強相関電子系物 質では、磁場印加によるスピン配列の制御だけでなく様々な外場により磁気的な結合を変 化させることが可能である。実際に、 $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ では圧力印加により磁気的な 結合を変化させることで 4000 % もの巨大な TMR の発現に成功した報告例もある [3]。こ のように、 $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ での巨大なTMRの観測を契機として低次元強磁性体の探 索が盛んに行われてきた。しかし、現在までに層状ペロブスカイト型 Mn 酸化物以外の系 でのTMRの観測は報告されていない。その理由として、まず二次元的な層状ペロブスカ イト型構造では強磁性が発現しにくい点が挙げられる。さらに、層状ペロブスカイト型構 造では多結晶に比べ単結晶が作製できる組成範囲はかなり狭い点が挙げられる。この様な 理由から、低次元構造を持つ強磁性体の単結晶の作製は非常に困難であるとされている。

我々の研究グループが着目した 327 型層状ペロブスカイト $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ は、強磁性 金属相の発現が報告され、TMR の発現が期待される物質の一つである。 $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ は、Co の置換量が増加することで反強磁性絶縁体から強磁性金属へとその物性を変える。 但し、Co 置換量の増加に伴い多量の酸素欠損が生じてしまい、この酸素欠損による構造 的な乱れが物質本来の機能性を著しく阻害していることが考えられる。また、現在報告されている Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7- δ} に関するデータは多結晶によるものが殆どであり、単結晶を用いた報告は少ない。しかし Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7- δ} は層状構造を持つため、異方的な物性測定を行うことが重要である。そこで本研究では、酸素欠損を抑制した良質な単結晶を作製し、異方性測定を行うことで巨大な TMR の発現とそのメカニズム解明を目指した。

1.2 本論文の構成

第2章 導入

本研究対象であるペロブスカイト型酸化物とその物性に関わる電子系の相互作用につい て述べる。

第3章 磁気抵抗効果

これまでに層状ペロブスカイト型 Mn 酸化物で報告されている磁気抵抗効果について述 べる。

第4章 研究背景

本研究対象である $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ に関して、これまでの報告例と本研究の目的について述べる。

第5章 実験方法

実験方法の詳細について述べる。

第6章 X線構造解析

 $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ の結晶構造に関して、室温及び温度変化測定を行った結果について述べる。

第7章 磁気特性

 $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ の磁気特性に関して、その異方性測定のx依存性の結果について述べる。

第8章 輸送特性

 $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ の輸送特性に関して、その異方性測定のx依存性の結果について述べる。

第9章 総括

本論文のまとめと今後の研究課題について述べる。

第2章 導入

2.1 強相関電子系物質

電子間の強いクーロン相互作用により、従来のバンド理論が破綻した系を強相関電子系 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に金属中の電 子の様に自由に動き回ることが出来ず、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3つの自由度が表に現れ、それらが強く結合する。その結果 として電場による電荷、磁場による磁化、圧力による格子制御など自明な相関の他に、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。

強相関電子物質ではこの様な様々な相関により、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。そのため、応用上の観点から長きに渡り盛んに研究が 行われており、代表的な物質にペロブスカイト型酸化物がある。



図 2.1: 強相関電子系における交差相関特性の概念図。

2.2 ペロブスカイト型酸化物における物性制御

2.2.1 化学組成变化

図 2.2 に単純ペロブスカイト型酸化物 *ABO*₃の理想的な結晶構造の模式図を示 す。立方体の頂点位置の *A* サイトは *RE* (希土類元素)又は *AE*(アルカリ土類金 属元素)が占有し、体心位置の *B* サイトは *3d*,4*d* 電子を持つ*TM*(遷移金属元素)な どが占有する [4]。ペロブスカイト型構造 は化学的な固溶に対して堅牢であり、結晶 構造を壊すことなく *A* サイトや *B* サイト を様々な元素で置換することが出来る。ペ ロブスカイト型酸化物の物性は主に *B* サ イトの遷移金属元素によって決まるため、 *B* サイト置換を行うことで物性が大きく 変化する。一方、*A* サイトの*RE*,*AE* をイ オン半径の異なる元素で置換することで、



図 2.2: 単純ペロブスカイト型構造 (立方晶 Pm3m)の 結晶構造の模式図。

結晶構造の対称性や格子定数を制御することが可能となる。*A*サイトのイオン半径が十分 大きいときは、理想的な立方晶ペロブスカイト型構造が安定である。しかし、*A*サイトの イオン半径が小さくなると結晶構造の対称性が低下する。この対称性を決定するパラメー ター *t* は許容因子 (tolerance factor)と呼ばれ、以下の様に定義される。

$$t = \frac{\langle r_A \rangle + r_O}{\sqrt{2} \left(\langle r_B \rangle + r_O \right)} \tag{2.1}$$

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_0 は O²⁻ のイオン半径を表す。t = 1 に対応するのが格子歪みのない立方晶ペロブスカイト型 構造である。A サイトの平均イオン半径が小さく(B-O-B の結合角 α が 180° より小さく) なるほど t は小さくなり、立方晶から対称性が低下して菱面体晶(図 2.4 (a))や斜方晶 (図 2.4 (b))となることが多い。一般に t が 0.8 ~ 1.0 の範囲にあれば、ペロブスカイト型 構造を保つことが出来る。



図 2.3: A サイトの平均イオン半径の違いによる構造・物性変化の模式図。



図 2.4: (a) 菱面体晶 R3c、及び (b) 斜方晶 Pbnm の結晶構造の模式図。

2.2.2 バンド幅制御

3d電子は、B-O-Bネットワークを介しBサイト間を移動することが出来る。そのため、 格子歪み(B-O-Bの結合角 α)をコントロールすることで伝導電子バンド幅を制御する ことが出来る(図 2.3)。伝導電子バンド幅は、Bサイトイオンの 3d 軌道と O^{2-} の 2p 軌 道との混成の強さによって決まる。Bサイトイオンの 3d 軌道と O^{2-} の 2p 軌道の混成が強 くなると、電子が隣のサイトに飛び移り易くなるために電気伝導性が良くなる。つまり、 B-O-Bの結合角 α が 180° であれば電気は流れやすく、180° より小さくなるほど流れにく くなる。

強相関電子系では、クーロン反発力による電子の局在性とBO軌道間の混成による遍 歴性が競合している。そのためバンド幅制御により競合のバランスを制御することで、金 属-絶縁体(MI: Metal-Insulater)転移の様な電気伝導性の著しい変化がしばしば生じる。

ここでは、バンド幅制御による M-I 転移の例として $RENiO_3$ を説明する。図 2.5 は $RENiO_3$ の電子相図である [5]。Sm よりもイオン半径の小さい希土類元素 (RE) では、 バンド幅が狭いため全温度領域で絶縁体である。RE のイオン半径が Sm よりも大きくな るにつれてバンド幅が広がり、ある温度で M-I 転移が起こり、RE = La では全温度領域 で金属状態となる。



図 2.5: *RENiO*₃ の電子相図 [5]。横軸の許容因子はペロブスカイト型構造の歪みを表す指標であり、伝導 電子バンド幅の相対的な大きさを表している。右に行くほど歪みが小さく、バンド幅が広くなる。

次元性制御 2.2.3

ペロブスカイト型構造の特徴の一つとして、結晶構造の次元性を制御出来る点が挙げら れる。一般的な三次元ペロブスカイト型構造は、図 2.6 右端の様な BO₆ 八面体が三次元的 に繋がった構造をしている。しかし、BO6八面体が擬二次元的な層を形成した構造を持 $O A_{n+1}B_n O_{3n+1}$:Ruddlesden-Popper series (図 2.6) も存在する。これらは $BO_2 O n$ 重 層と絶縁体である A₂O₂ 層が、c軸方向に交互に積層した構造を持っている。結晶構造の 次元性は、物性に大きな影響を与える。その代表例に $(La,Sr)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$ がある。n=1の $La_{2-x}Sr_{x}MnO_{4}$ 結晶は全組成域において絶縁体であるが、 $n = 2 \sigma La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_{2}O_{7}$ 結晶では強磁性金属相が存在する [6]。



A:希土類,アルカリ土類金属 n:BO2層の数

 $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ (Ruddlesden-Popper series)

図 2.6: 層状ペロブスカイト型酸化物 A_{n+1}B_nO_{3n+1} の結晶構造の模式図。

2.2.4 フィリング制御

強相関電子系における M-I 転移を引き起こすもう一つの方法が、フィリング制御である [7]。フィリングとは、バンドの電子の充填度合いである。例としてペロブスカイト型酸化物 ABO_3 を考える。A サイトイオンが 3 価の RE^{3+} のみである場合、B サイトイオンの価数は 3 価となる。強相関電子系では、全てのB サイトに1 個の電子を持つ場合、電子が隣りのサイトに飛び移ろうとしても強いオンサイトクーロン反発力のために飛び移れず、電子は各サイト上に局在する。これを Mott 絶縁体という(図2.7(a))。このとき、原子サイト上に局在した電子はスピンが互いに逆を向いた反強磁性を示す。ここで、A サイトの RE^{3+} を AE^{2+} でxだけ置換した $RE_{1-x}AE_x$ MnO₃を考えると、B サイトイオンの平均価数は 3+x 価となる。これは、電子の穴(ホール)を作ることに相当する。図 2.7の黄丸は電子、白丸はホールを表す。ホールドープ量が少ない場合、図 2.7(b)の様に電子はかろうじて結晶内を動くことが出来る(電子相関の強い金属状態)。さらにホールドープ量を増やす(フィリングを減らす)と、全ての電子が結晶内を自由に動ける様になる(図 2.7(c))。



図 2.7: フィリング制御による金属-絶縁体 (M-I) 転移の概念図 [7]。黄丸は電子、白丸はホールを表す。

2.3 電子状態とスピン間相互作用

2.3.1 3*d* 遷移金属の電子状態

孤立した遷移金属イオンの d 軌道は五重に縮退しており、スピンの自由度を考慮すると 最大 10 個の電子を軌道内に収容出来る。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て、d 軌道の縮退が解ける。ペロブスカイト型 酸化物では、B サイト遷移金属イオンが 6 個の O²⁻ に囲まれて BO_6 八面体を形成してい る。その結晶場効果によって五重縮退した d 電子軌道は、エネルギー準位の高い二重縮退 した e_g 軌道と、エネルギー準位の低い三重縮退した t_{2g} 軌道の二つに分裂する(図 2.8)。 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 O²⁻ 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 O²⁻ を避ける様に伸びている。このため、O²⁻ の電子雲 との重なりの大きい 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、 O²⁻ 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 O²⁻ 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。 一方で、 e_g 電子は O²⁻ との混成が大きいために伝導を担う。



図 2.8: 遷移金属イオンの 3d 軌道におけるエネルギー準位の結晶場分裂の模式図。

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。 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みエネルギーの上昇よりも、軌道が分裂することによる電子エネルギーの利得が大きい場合に起こる。例えば図 2.8 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。その結果として $d_{3z^2-r^2}$ 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} 軌道の方も同様に、 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が高くなる。

図 2.9 に立方対称結晶場における 3d 遷移金属イオンの d 電子配置を、さらに図 2.10 に 本研究に関連する Fe 及び Co イオンの電子状態を示す。まず電子は Hund 則¹に従い、ス ピンの向きを揃えながら各電子軌道を占有していく。しかし結晶場分裂が Hund 結合のエ ネルギーよりも大きい場合には、S が最大にはならない電子配置をとる。例えば Co³⁺ は、 図 2.10 に示す様に high-spin (HS) 状態 (S = 2) だけでなく、intermediate-spin (IS) 状 態 (S = 1) や low-spin (LS) 状態 (S = 0) など様々な電子配置をとることが知られている。



図 2.9: 立方対称結晶場における 3*d* 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 [7]。



図 2.10: 立方対称結晶場における Fe, Co イオンの 3d 電子配置。矢印は電子のスピンの向きを、S はスピン 量子数を表す。

¹Hund 則とは縮退した電気軌道を電子が占有していくとき、Pauli 原理が許す限りは合計スピン数 S を 最大にする様に占有するという経験則である。

2.3.2 二重交換相互作用

本節では、Bサイトイオン間に働く磁気的相互作用について説明する。3d 遷移金属酸 化物では eg 軌道の遍歴電子が媒介となり、t2g 電子が形成する局在スピンの磁気モーメン トを同じ向きに揃えようとする強磁性相互作用が働く場合がある。この強磁性相互作用は 二重交換相互作用と呼ばれ、局在スピンの大きさが大きい場合に有効に働く [8]。図 2.11 (左)の様にスピンが反平行に並んでいる場合、電子は飛び移ろうとしても Hund 結合分 のエネルギー損失のために飛び移ることが出来ない。一方、図 2.11(右)の様に平行に並 んでいる場合は電子が隣りのサイトに飛び移ることが出来る。これにより金属的な電気 伝導と強磁性が同時に発現する。ペロブスカイト型 Mn 酸化物で見られる二重交換相互作 用に起因した強磁性金属相は、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(3.2節)である。



図 2.11: 二重交換相互作用の概念図。

また二重交換相互作用によく似た相互作用として、酸素の 2p 軌道に入ったホールが伝 導し、局在スピンを強磁性的に揃えていく p-d 交換相互作用がある。しかし二重交換相 互作用と p-d 交換相互作用の物性は非常に似ており、マクロな物性測定のみで区別する ことは非常に困難である。本論文で扱う Fe 酸化物等で見られる多くの強磁性相は、酸素 ホールによる p-d 交換相互作用に起因した強磁性であると考えられているが、本論文で は両者の厳密な区別は行なわず二重交換相互作用と呼ぶ [9]。

2.3.3 超交換相互作用

本項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間に働く磁気的な相互作用である [10]。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、相互作用に関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 [11,12]。本項では、ペロブスカイト型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。

軌道が強的な場合(単一バンド模型)

初めに、単一軌道を持つ遷移金属イオン TM_1 , TM_2 と、それに挟まれた酸素イオンを 考える(図 2.12)。これは電子が TM_1 や TM_2 から O^{2-} に移動出来る状態であり、このと きの TM_1 -O- TM_2 結合角は 180°となっている。始状態として、 TM_1 , TM_2 共に up-spin が入っていたと仮定する(図 2.12(a)下段)。Pauli 原理に従って、1つの電子軌道には 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 TM_1 , TM_2 のいずれかに移行出来る。そのため、図 2.12(a) 上段に示 す 2 つの摂動状態が存在する。一方で始状態として TM_1 に up-spin、 TM_2 に down-spin が入っていると仮定すると(図 2.12(b) 下段)、down-spin を TM_1 に、もしくは up-spin を TM_2 に移動するという 2 つの摂動状態(図 2.12(b) 中段)を取り、さらに TM_1 , TM_2 の両方に電子を移行させた高次の摂動状態(図 2.12(b) 上段)を取ることが出来る。(a), (b)の摂動状態を計算すると、(b)の方がエネルギーの低下が大きく安定であるため、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、すなわち軌道が強的な場 合に当てはめることが出来る。



図 2.12: 遷移金属 TM_1 , TM_2 が単一バンドを持つときの 180° TM_1 -O- TM_2 クラスター・モデルにおける スピンの向きに依存した電荷の摂動。(a) 強磁性的スピン配列、(b) 反強磁性的スピン配列。

軌道が反強的な場合

次に、相互作用に関与する両遷移金属イオンの d 電子軌道が異なる場合について考え る。図 2.13(a), (b) 下段の様に遷移金属イオン TM₁ の軌道 B に、TM₂ には軌道 A に電子 が1つずつ入っていると仮定する。この時、軌道 A は酸素イオンの方向に軌道が伸びて おり、酸素イオンを介してもう一方の遷移金属イオンの軌道 A と混成出来るが、軌道 B は混成出来ず、軌道 B に入った電子は局在したままであるとする。

まず、強磁性的スピン配列の場合(図 2.13(a)下段)には、酸素イオンの up-spin の電 子が TM_1 の軌道 A に移動する(図 2.13(a) 中段)。さらに TM_2 の up-spin の電子が、空い た酸素イオンの 2p 軌道に移動することが出来る(図 2.13(a)上段左)。また、酸素イオン の down-spin の電子が TM_2 の軌道 A に移動することも出来る(図 2.13(a)上段右)。一方 で始状態が反強磁性的スピン配列の場合(図 2.13(b)下段)には、酸素イオンの up-spin の電子が遷移金属イオン TM_1 の軌道 A に移動することは出来るが(図 2.13(b)上段)、 Pauli 原理により高次の摂動エネルギーは高くなる。従って両遷移金属イオンで異なる d電子軌道に電子が入っている場合、すなわち軌道が反強的な場合は強磁性的超交換相互作 用が働く。



図 2.13: 両遷移金属イオンの関与する d 軌道が異なる場合の 180° TM_1 -O- TM_2 クラスター・モデルにお けるスピンの向きに依存した電荷の摂動。(a) 強磁性的スピン配列、(b) 反強磁性的スピン配列。

電子数が異なる場合

最後に、単一軌道で両遷移金属イオン間で電子数が異なる場合について考える。図2.14(a) 下段では t_{2g} 電子が強磁性的に(TM_1 , TM_2 ともup-spin)、図2.14(b)下段では反強磁性的 に(TM_1 はup-spin, TM_2 はdown-spin)スピン配列していると仮定する。つまり、フン ト結合により遷移金属イオン TM_2 に移動できる電子は、図2.14(a)ではup-spinのみに、 図2.14(b)ではdown-spinのみに限られる。その結果、強磁性的スピン配列では図2.14(a) の様に高次の摂動状態を取れるのに対し、反強磁性的スピン配列では図2.14(b)の様に高 次の摂動状態を取れない。従って電子数が異なる場合でも、強磁性的超交換相互作用が 働く。



図 2.14: 遷移金属イオン TM_1 , TM_2 の電子数が互いに異なる場合の 180° TM_1 -O- TM_2 クラスター・モデルにおけるスピンの向きに依存した電荷の摂動。(a) 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。 TM_1 , TM_2 の軌道の右下に記した矢印は t_{2g} 電子のスピンの向きを示す。

2.4 スピングラス

希薄磁性合金の線形磁化率 χ_0 におけるカスプの観測以来、希薄磁性合金に限らず強磁 性体と反強磁性体を混ぜ合せた磁性混晶など、多種多様のランダム磁性体が精力的に調べ られてきた。その結果として、一連のランダム磁性体に共通する以下の様な振る舞いが明 らかとなった [13,14]。ここではそれらを一纏めにスピングラス現象と呼ぶことにする。



- 図 2.15: (a) 強磁性相転移、及び (b) スピングラスの温度変化の模式図 [15]。m は一様磁化(秩序変数) χ_0 は線形磁化率、 χ_2 は非線形磁化率、 $q_{\rm EA}$ は Edward-Anderson モデル²の秩序変数、C は比熱、 T_g はガラス転移点、 T_C はキュリー温度を示す。
- (1). スピングラスにおける代表的な熱力学量は、温度変化に対して次の様な特徴がある (図 2.15 (b))
 - $(I): \chi_0$ がある温度 T_q で鋭いカスプを示す。
 - (II): 比熱 C は、 T_g よりわずかに高い温度で幅の広いピークをもつが、 T_g でカスプ や発散などの異常はない [17]。
 - (III): 非線形磁化率 χ_{2n} 、すなわち一様磁化 m を外部磁場 h の関数として展開したと きの (2n+1) 次の係数が T_g で発散的な振る舞いを示す [18]。

典型的な磁気相転移(強磁性相転移)の場合、相転移温度(T_c)で巨視的な秩序(m) が出来始めるため、その前後で系のエントロピーは急激に変化し、それが比熱(C) の臨界異常として観測される($\boxtimes 2.15$ (a))。この従来の相転移描像と上記(II)の観 測結果は一致しない。一方で、 $\boxtimes 2.15$ (b)と強磁性相転移の図2.15(a)を比べると、 χ_2 の臨界異常が強磁性体の χ_0 の臨界異常に対応しており、 T_g で熱平衡相転移が生 じていることを強く示唆する。この様に、最も単純と思われる熱力学量の振る舞い からして、スピングラス転移は従来の強磁性相転移とは明らかに異なっている。

(2). 低温相においては、スピンの揃い方に空間的な規則性がない。より正確には、如何 なる波数ベクトル Q に対しても、

$$\boldsymbol{m}_{\boldsymbol{Q}} \equiv \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \langle \boldsymbol{S}_i \rangle_T e^{\boldsymbol{Q} \cdot \boldsymbol{R}_i} = \boldsymbol{0}$$
(2.2)

²金属中不純物の状態を記述する最も基本的なモデル [16]。不純物の d 電子が局在スピンを持つ場合も持たない場合も成立する。

となる。N はスピンの総数、 $< S_i >_T$ は各スピン S_i の熱(長時間)平均値、 R_i はスピン S_i の位置である。ちなみに、上式でQを結晶の逆格子ベクトルの半分にとれば、対応する m_Q は反強磁性秩序を表す秩序変数となる。

- (3). *T_g*以下の低温相で顕著な不可逆性、履歴現象が見られる。不可逆性とはエネルギーの散逸を伴う過程を意味し、具体的には線形交流磁化率の虚数部分が*T_g*以下で急激な増大を示す。履歴現象の最も典型的な例は、磁場中冷却磁化率とゼロ磁場冷却磁化率との*T_g*以下での不一致である。
- (4). T_g 近傍から低温にかけて、次の様な特徴的な遅い緩和現象("スロー"ダイナミックス)が見られる。例えば、磁場中冷却の後に磁場を切れば誘起された磁化は消失していくがその時間変化 m(t) は単純な指数関数ではなく、試料や温度領域の違いなどによって、時間 t の対数関数やべき関数、あるいは引き伸ばされた指数関数、

$$m(t) \propto \exp[-(t/\tau)^{\beta}] \tag{2.3}$$

などで表される。ここで τ は特性緩和時間、指数 β は $0 < \beta < 1$ の値をとる。この種 の緩和現象は通常のガラス物質が過冷却の液体状態からガラス状態に移行する過程 (ガラス転移)によく見られる。さらに式 2.3 の引き伸ばされた指数関数型の緩和現 象は、経験的な Kohlrausch 則として古くから様々な物質で観測されている [19,20]。



図 2.16: 希薄磁性合金 CuMn の交流線形磁化率 $\chi_0(\omega)$ の実数部分 χ' の測定周波数 ω 依存性 [21]。挿入図 は上から $\omega/2\pi = 2.6$,10.4,234,1330 Hz での結果。

 χ_0 を交流磁場で測定すると、測定周波数 ω が大きくなるほどカスプは鈍り、ピークの 温度は高温側にずれる(図 2.16)。この現象に対する一つの解釈は、スピングラスのスピン凍結過程は通常のガラス転移と同質な非平衡転移であるとする見方である。すなわち、 温度の低下に伴って系に固有な緩和時間は急速ではあるが連続的に増大しているだけで あり、 T_g 近傍で相転移現象の様に見えるのは、単にその温度近傍で緩和時間が測定時間 (\propto (測定周波数)⁻¹)を追い越したためにスピンが凍結して見えているにすぎないと考え る。一方、スピングラス転移が熱平衡相転移であれば、緩和時間は T_g をめがけて無限大 に発散する(臨界緩和)。この様な χ_0 の著しい測定周波数依存性もスピングラス転移の 特徴の一つである。

2.5 磁気リラクサー

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 はナノメーター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、局所的な格子歪みを有している現象を指す [22]。磁気リラク サーは上記の現象が磁気的に観測された、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、局所的な格子歪みを有している状 態である。また、この現象は『一次相転移過程における二相共存状態の凍結』という言い 方が出来る。これ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っており、かつその二相が安定して存在して いる状態であることを意味している。この様な振る舞いはスピングラス相(2.4節)と同 様の現象である。但し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格子 歪みを有しているという特徴がある。この局所的格子歪みが基点となり(言い換えれば、 置換した不純物の周りに)強磁性クラスターが創製される事によって、部分的な一次相転 移が起こり二相共存状態が安定化している。

図2.17に相転移現象と磁気リラクサーの概念図を示す。ここではある物質が温度変化、 又は磁場変化によって絶縁体-金属相転移を示すと仮定する。まず一次転移(図2.17上段) 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。次に二次転 移(図2.17中段)では、広範囲で存在する中間層のために絶縁体相から金属相への転移 は緩やかなものになる。上記2つの転移を踏まえて、磁気リラクサー(図2.17下段)の 転移過程を見てみる。磁気リラクサーでは、絶縁体相と金属相が混在しているためになだ らかな二次相転移的振る舞いを示す。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、二次転移の様に双方の性質を示す中間相は存在して いない。



図 2.17: 相転移現象と磁気リラクサーの概念図 [23]。

代表例として、Mn サイト Cr 置換による局所的な格子歪みを持つ Nd_{0.5}Ca_{0.5}Mn_{1-y}Cr_yO₃ (y = 0.02) [24] の実験結果について説明する。図 2.18 に Nd_{0.5}Ca_{0.5}Mn_{1-y}Cr_yO₃ (y = 0.02) の物性測定結果を示す。磁場アニールを行った磁化、電気抵抗の磁場依存性において、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、印加磁場が増大するに 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分かる (図 2.18 左上下段)。これと同時に、磁化と電気伝導度の長時間緩和現象も観測されてい る(図 2.18 右上下段)。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 ていることが分かる。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 るものであると考えられている。



図 2.18: Nd_{0.5}Ca_{0.5}Mn_{1-y}Cr_yO₃ (y = 0.02) 結晶の(左上段)5Kにおける磁化と(左下段)4.2Kにおけ る電気抵抗の磁場依存性、40 kOeの磁場下各温度における(右上段)磁化と(右下段)電気伝導 度の時間依存性 [24]。

第3章 磁気抵抗効果

3.1 磁気抵抗効果

磁気抵抗効果とは磁場印加によって電気抵抗が変化する現象であり、最も古くから知られているのはLorentz力による正の磁気抵抗効果である。

図 3.1 に InSb 板における Lorentz 力による磁気抵抗効果の概念図を示す。磁場が印加さ れなければ電流は InSb 板を直進するが、磁場印加すると Lorentz 力により電流の通路が 曲がる。電流通路が曲げられた分、距離が長くなり抵抗値は増大する。磁場印加時の抵抗 率 ρ_B は、ゼロ磁場下の抵抗率 ρ_0 に対して次の様に表される [25]。

$$R_B = R_0 \frac{\rho_B}{\rho_0} [1 + m(\mu B)^2]$$
(3.1)

ここで R_B は有磁界の抵抗値、 R_0 無磁界の抵抗値、B は磁束密度、m は形状効果係数で $m = \frac{L}{W}$ (図 3.1) μ は移動度で $\mu = \frac{qr}{m^*}$ であり、q は電荷、 τ は緩和時間、 m^* はキャリアの 有効質量を表す。Lorentz 力による磁気抵抗効果の大きさは試料の純度、磁場の強さ、温 度の条件によるが、それでもせいぜい数 % 程度の変化率しかない(図 3.2)。しかし、1990 年代の Mn 酸化物における超巨大磁気抵抗効果(CMR: Colossal Magneto-Resistance)や 磁性薄膜におけるトンネル磁気抵抗効果(TMR: Tunneling Magneto-Resistance)等、ス ピンの偏極による磁気抵抗効果の発見によりその変化率は数十 % から数十万 % 以上まで 及ぶ様になった。本章では、現在までに知られている様々なスピンの偏極による磁気抵抗 効果の中でも、本研究に関わりの深いものについて説明する。





図 3.2: 100 nm の Co 薄膜における Lorentz 力によ る正の磁気抵抗効果。電流と磁場は垂直に 向いている [26]。

図 3.1: InSb 板における Lorentz 力による磁気抵抗 効果の概念図 [25]。

3.2 Mn酸化物単結晶における超巨大磁気抵抗(CMR)効果

Nd_{0.5}Pb_{0.5}MnO₃ や La_{2/3}Ba_{1/3}MnO₃ 薄膜における負の巨大磁気抵抗効果の発見 [27,28] を発端として、Mn 酸化物の研究は 1990 年代に劇的な進歩を遂げた。図 3.3 に示す通り、 強磁性転移温度(~300 K)近傍で大きな磁気抵抗効果が観測され、低温になるほどその 効果は小さくなっていく。これらの磁気抵抗効果は二重交換相互作用によって次の様に解 釈出来る。図 3.4 (左)に示す様な強磁性転移温度以下の十分低温においては、各 t_{2g} 局 在スピンが整列しているために e_g 伝導電子のトランスファー t が大きく電気抵抗が低い。 この状態で磁場印加しても局在スピンは既に整列しているため、大きな抵抗変化は起きな い。一方、図 3.4 (右)に示す様な常磁性状態では各局在スピンはランダムな方向を向い ているために t が小さく電気抵抗は高い。ここで局在スピンが大きく揺らいでいる状態に 磁場印加すると、転移温度近傍において局在スピンは整列し、その結果 t が増大し電気抵 抗が減少する。これが二重交換相互作用による負の巨大磁気抵抗効果の解釈である。



図 3.3: 空気中 900 °C で熱処理された $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3$ 薄膜の磁場下での電気抵抗率と磁気抵抗効果 (MR) の温度依存性。磁気抵抗は $MR \equiv \frac{\rho(5 T) - \rho(0 T)}{\rho(0 T)}$ と定義した [28]。



図 3.4: 二重交換相互作用による巨大磁気抵抗効果の説明。(左)強磁性状態、及び(右)T_C 近傍における ゼロ磁場下での常磁性状態と磁場下でのスピン整列状態。

二重交換相互作用による磁気抵抗効果も充分巨大なものであるが、図3.5 に示す様に Mn 酸化物ではそれだけでは説明のつかないさらに大きな数桁に渡って抵抗が減少する超巨 大磁気抵抗 (CMR: Colossal Magneto-Resistance)効果を示す場合がある [29–31]。この CMR 効果は、電荷・軌道整列反強磁性絶縁体相が磁場印加により強磁性金属相へと相転 移することによって引き起こされるものだと、Y. Tokura らによって主張されている [32]。 この効果の発見によってスピン、電荷、軌道の3つの自由度が複雑に競合する強相関電子 系 (2.1 節)が大きく注目を集めることになった。



図 3.5: $(Nd_{1-y}Sm_y)_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ における CMR。強相関電子系における各相境界は揺らいでいるために、 その境界において外場に対して巨大な応答を示す。この場合、反強磁性絶縁体相と強磁性金属相の 競合が磁場によって制御され、抵抗が数桁に渡って激しく変化する [31]。

3.3 トンネル磁気抵抗 (TMR)効果

トンネル磁気抵抗(TMR: Tunneling Magneto-Resistance)効果は金属層(Metal: M)-絶縁体層(Insulator: I)-金属層(M)の様に、金属層と絶縁体層が交互に積層した三層 薄膜構造において観測されている。基本的にTMRデバイスの金属層には強磁性薄膜が、 絶縁体層には非磁性絶縁体膜が用いられる。図 3.7 にTMR 効果の概念図、図 3.6 に Mn 酸化物薄膜を用いたTMRデバイスの磁気抵抗曲線をそれぞれ示す。3.3.2 項で述べる様 に、強磁性層が絶縁体層を挟んで反平行に結合している方が抵抗は高い。形状異方性によ り保磁力に差をつけた強磁性薄膜を用いることで、mTオーダーの小さい磁場において抵 抗のピークをもつ磁気抵抗曲線が得られる。この効果はMRAMの様な不揮発性記憶デバ イスに応用出来る。他にもハードディスクの読み取りヘッドの様な磁気センサーとしての 応用も可能である。この様な応用価値の高さから、TMR 効果は現在でも精力的に理論と 実験が積み重ねられている研究対象である。その原理は量子力学的現象であるトンネル効 果に基づいている。



図 3.6: La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃-SrTiO₃-La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 構造における磁気抵抗曲線 [33] と測定過程におけるスピン偏極方向の概念図。強磁性層の保磁力に差をつけることでバタフライループと呼ばれるヒステリシスをもった磁気抵抗曲線が得られる。



図 3.7: TMR 効果の概念図 [34]。(上段) 強磁性層 A, Bの磁化曲線、(中段) 強磁性層 A+Bの 磁化曲線、及び(下段) 磁気抵抗曲線を表 す。強磁性層の保磁力は A の方が高く、A, B の偏極方向が反平行の時に抵抗が高い。

3.3.1 トンネル効果

まず、金属中自由電子のトンネル効果について簡単に説明する。図 3.8 に M-I-M 構造に おけるトンネル効果の概念図を示す。金属中の自由電子は図 3.8 (左)の様に、トンネル 効果により金属層から金属層へ絶縁体層を通り抜ける。その際に絶縁体層のポテンシャル 障壁によって反射される電子も存在するため、電子の波動関数 Ψ は指数関数的に減衰す る。つまり絶縁層のコンダクタンスは、絶縁層の厚さ *d* に対して指数関数的に減衰する。



図 3.8: 自由電子モデルにおける金属層(M)-絶縁体層(I)-金属層(M)構造の概念図 [35]。(左)電子が 絶縁障壁をトンネルする時、その波動関数 Ψ は指数関数的に減衰する。(右)M-I-M 構造のポテン シャルダイアグラム。斜線部分はバンドの満たされた状態、灰色の部分はバンドの禁則帯を表す。 は絶縁障壁の厚さ、φ は金属層のフェルミエネルギーと絶縁層の伝導帯との差、すなわち絶縁障壁 の高さを表す。

3.3.2 スピン偏極トンネリングとTMR効果

M-I-M 構造において、金属層がスピン偏極している場合を考える。1971年に Tedrow と Meservey の実験によって、トンネル過程において伝導電子のスピンフリップが起こらな いということが証明された [36]。この重要な実験結果は、金属層のスピンの向きを制御す ることにより抵抗を大きく変えられることを示している。金属層がスピン偏極した M-I-M 構造におけるトンネル効果をスピン偏極トンネリングと呼び、その磁場印加によって起こ る抵抗変化を TMR 効果と呼ぶ。

Tedrow と Meservey の実験に続いて、Julliere は TMR と接合界面のスピン偏極率の関 係式を提案した [37]。図 3.9 に金属層のフェルミ面の電子がスピン偏極している時の状態 密度模式図を示す。トンネル電流 *I* は、電子のエネルギーを *E*、左側と右側の金属層の状 態密度をそれぞれ $D_l(E)$ 、 $D_r(E)$ 、トンネル確率を *T*、バイアス電圧を *V* とすると、次の 様に表される。

$$I(V) = \int_{-\infty}^{+\infty} D_l(E) D_r(E) \mathcal{T}(E) f(E) [1 - f(E + eV)] dE$$
(3.2)

f(E)は Fermi 分布関数である。伝導電子が絶縁層をトンネルする時はスピンフリップが 起きない。よって伝導電子がトンネルする時は同一スピンの状態へしか飛び移れない。こ こで状態密度 D(E)の積を次の様に定義して表す。

$$D_l(E)D_r(E) \equiv D_{l\uparrow}(E)D_{r\uparrow}(E) + D_{l\downarrow}(E)D_{r\downarrow}(E)$$
(3.3)



図 3.9: 金属層(M)-絶縁体層(I)-金属層(M)構造において、金属層のフェルミエネルギー E_F 近傍の スピンが偏極している時の状態密度模式図 [35]。(上段)強磁性金属層が反平行に結合、及び(下 段)強磁性金属層が平行に結合。同一スピンの状態間においてのみ、トンネルが起きる。

 $D_{\downarrow} \geq D_{\uparrow}$ をそれぞれ下向きスピンと上向きスピンの状態密度を表す。また Julliere のモ デルにおいてはトンネル確率 T(E)を定数とおく。すなわち式 3.2 は同一のスピン状態間 のみ一定の確率で伝導電子のトンネルが起こることを表す。バイアス電圧 V と温度 T を ゼロの極限において、図 3.9 (上段)の様に強磁性金属層が反平行に結合している時コン ダクタンス $G_{\uparrow\downarrow}$ は次の様になる。

$$G_{\uparrow\downarrow} = G_{\uparrow} + G_{\downarrow} \propto 2D_{\rm maj} D_{\rm min} \tag{3.4}$$

 $D_{\text{maj}} \geq D_{\text{min}}$ はそれぞれスピンの多数側、少数側の状態密度を表す。 $G_{\downarrow} \geq G_{\uparrow}$ はそれぞれ下向きスピンと上向きスピンのコンダクタンスを表す。図 3.9(下段)の様に強磁性金属層が平行に結合している時コンダクタンス $G_{\uparrow\uparrow}$ は次の様になる。

$$G_{\uparrow\uparrow} = G_{\uparrow} + G_{\downarrow} \propto D_{\text{mai}}^2 + D_{\text{min}}^2 \tag{3.5}$$

式 3.4 と式 3.5 を比較すると、 $D_{maj} \neq D_{min}$ の場合、すなわち金属層がスピン偏極している場合は値が異なることがわかる。式 3.4 は図 3.9 (上段)の様に強磁性金属層が反平行に結合している時、接合のコンダクタンスが低い(抵抗が高い)ことを表す。式 3.5 は図 3.9 (下段)の様に平行に結合している時、接合のコンダクタンスが高い(抵抗が低い)ことを表す。金属層のスピンの状態密度の差が大きい場合、つまりスピン偏極率が高いほどコンダクタンスの差はより大きくなる。スピン偏極率 P を次の様に定義する。

$$P \equiv \frac{D_{\uparrow} - D_{\downarrow}}{D_{\uparrow} + D_{\downarrow}} \tag{3.6}$$

そして P を用いて TMR の大きさを表すと次の様になる。

$$\mathrm{TMR}|_{V=0:T=0} \equiv \frac{G_{\uparrow\uparrow} - G_{\uparrow\downarrow}}{G_{\uparrow\downarrow}} = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} = \frac{2P_l P_r}{1 - P_l P_r}$$
(3.7)

 $P_l \ge P_r$ はそれぞれ図 3.9 における左側と右側の強磁性金属層のスピン偏極率を表す。 $R_{\uparrow\uparrow}$ と $R_{\uparrow\downarrow}$ はそれぞれ強磁性金属層が平行、反平行に結合している時の抵抗を表す。式 3.7 は 単純ではあるが、TMR の測定値から逆にトンネル接合における強磁性金属層の界面のス ピン偏極率 ρ を評価するのに有効な式として知られている。

3.3.3 ハーフメタル特性とトンネル接合における界面の偏極率

フェルミエネルギーにおける状態密度が1つのスピン状態によって占められ、スピン偏 極率 P が 100 % となっている物質をハーフメタルと呼ぶ。ハーフメタルの存在は 1983 年 Groot らによって提唱された [38]。これまで、ホイスラー合金やクロム酸化物等様々な組 成がハーフメタル特性を示すと理論や実験から示唆されてきた [39,40]。ペロブスカイト 型 Mn 酸化物の強磁性金属相がハーフメタルであることは、Park らが光電子分光により 明らかにした [41]。図 3.10 に光電子分光によって得られた La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ の状態密度 概念図、図 3.11 にバンド計算によって得られた典型的な遷移金属の状態密度図を示す。



図 3.10: 光 電 子 分 光 に よって 得 ら れ た La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃の状態密度の概念 図 [41]。強磁性転移温度 $T_{\rm C}$ 以下でフェル ミエネルギー $E_{\rm F}$ における Mn のスピンが 完全に偏極している。



図 3.11: バンド計算によって得られた代表的金属 (Fe, Co, Ni, Cu)の状態密度図 [42]。

式 3.7 が示す通り、TMR はスピン偏極率 *P* が 100 % であれば理論的に ∞ の値が得られる。その予想される大きな TMR の発現を期待して、ハーフメタルを用いた TMR デバイスの作製が現在盛んに試みられている。しかし今までのところ ∞ の TMR が得られた報告はない。その理由は、界面の特性や接合面のラフネスなどによる *P* の低下によるものと考えられている。その中で現在比較的成功を収めていると言えるのが、Mn 酸化物 La_{1-x}Sr_xMnO₃($x \sim 0.3$)を用いた TMR デバイスであり、低温下で約 400 % の TMR が得られたことが報告されている [43–45]。この実測値から式 3.7 を用いて界面のスピン偏極率 *P* を逆に計算すると *P*_{LSMO} ~ 80 % の値が得られる。

トンネルデバイスにおける界面のスピン偏極率 P を評価する方法として、金属層(Normal metal: N)-絶縁体層(I)-超伝導層(Superconductivity: S)のトンネル接合を用いる方法もある。金属層(N)が Pの評価対象となる。1972年に Tedrow と Meservey によって N-I-S 構造において測定された Niの Pの値が報告された [46]。当時報告された値は $P_{\text{Ni}} = 7 \sim 8\%$ であったが、近年の試料作製技術の発達により乱れの少ない接合が作製出来る様になり、 $P_{\text{Ni}} = 31 \sim 33\%$ まで向上した [47]。なお、ペロブスカイト型Mn酸化物においても N-I-S 接合を用いた Pの値が報告されている。Worledge らによってLa_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃において $P_{\text{LSMO}} = 78\%$ の値が得られている [48]。表 3.1 に種々の金属において得られた Pの値を示す。

物質	$\mathbf{I} P (\mathbf{C})$	%)	物質	P(%)
Ni	$31 \sim$	33	$Ni_{95}Fe_5$	34
Co	42		$\mathrm{Co}_{40}\mathrm{Fe}_{60}$	51
Fe	$44 \sim$	45	$\mathrm{Co}_{50}\mathrm{Fe}_{50}$	$50 \sim 55$
Ni ₄₀ F	e ₆₀ 55		$\mathrm{Co}_{60}\mathrm{Fe}_{40}$	50
Ni ₈₀ F	e_{20} 45 ~	48	$\mathrm{Co}_{84}\mathrm{Fe}_{16}$	$52 \sim 55$
Ni ₉₀ F	e_{10} 36		$\mathrm{La}_{0.67}\mathrm{Sr}_{0.33}\mathrm{MnO}_3$	78

表 3.1: 種々の強磁性金属の FM-Al₂O₃-Al 接合において得られた界面のスピン偏極率 P の値 [35]。測定温 度は Al の超伝導転移温度 (1.2 K) 以下である。

3.4 327 型層状ペロブスカイト $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ におけるTMR効果

ペロブスカイト型関連構造を持つ酸化物の多結晶試料は、幅広い組成において合成が行われている。しかし、単結晶試料が得られる範囲は狭い。この傾向は、低次元ペロブスカイト型構造になるとより顕著になる。さらに、二次元性の高い構造に含まれた磁性イオンは、三次元構造中の磁性イオンに比べて磁気秩序が起こりにくい。そのため、低次元ペロブスカイト型構造をもつ強磁性体の単結晶の報告例は非常に少ない。ここでは、単結晶試料を用いた物性測定が行われている $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ (x = 0.3)を例に挙げ説明する [2]。

本研究対象と同じ 327 型層状ペロブスカイト型構造を持つ、 $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ (x = 0.3) において TMR 効果が報告されている [2]。327 型ペロブスカイト型構造を持つ $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ は、三次元ペロブスカイト型構造に比ベバンド幅が狭められることに より電子相関が強まり、多彩な物性を示すことが明らかにされている。 $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ の詳細な磁気構造はすでに報告されており、ホールドープ量 xを増加させることで磁気構 造が A-type AFM-II (反強磁性) —> FM (強磁性) —> Canted AFM —> A-type AFM-I へと変化する [49]。A-type AFM とは、スピンが面内で強磁性的に揃い、その強磁性面が 面間方向に反強磁性的に積層した磁気構造である。図 3.12 (右)中の AFM-I は MnO₂ 二 重層内のスピンが A-type の反強磁性的に、AFM-II は強磁性的に揃った MnO₂ 二重層が A-type 反強磁性的に秩序した磁気構造を表す。Canted AFM は、図 3.13 (下段)に示し た様にスピンが反強磁性配列から互いに傾くことで、打ち消し合わなくなり有限の磁化を 発現する磁気構造である。特に、強磁性金属相を基底状態に持つ x = 0.3 では、異方的な 結晶構造に起因した TMR を示すことが知られている。 $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ は、強磁性金 属層の MnO₂ 二重層と非磁性絶縁体層の (La,Sr)₂O₂ 層が c 軸方向に交互に積層した結晶 構造を持つ (図 3.12 左)。



図 3.12: La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn₂O₇ (x = 0.3)の(左)結晶構造の模式図、及び(右)磁気相図 [49]。

ー般的にトンネル電流が流れる確率は、 3.3.2 項で述べた様に強磁性金属層間の磁気 モーメントの向きが平行の場合には高く、反 平行の場合には低い。つまり、磁場によっ て隣接する強磁性金属層間の相対的なスピ ン配列を反平行から平行に変化させること が可能であれば、TMR が発現する。実際に $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ のx = 0.3 (FM-II 相) では、以下で述べる様にスピン配列の変化に 伴い巨大なTMR が観測されている。



図 3.13: (上段)AFM、及び(下段)Canted AFM の概念図 [50]。

図 3.14(左)に面間方向(c軸方向)に電流を流した場合の磁気抵抗及び磁化の磁場依存性を表す[2]。5Kにおいて0Oeから磁場を増大させていくと、8kOe付近で磁化の飽和に伴い磁気抵抗も一定値になる。この巨大な負の磁気抵抗は、図 3.14(右)に示す様な磁区構造の変化に起因している。ゼロ磁場下では隣接するMnO₂二重層間のスピン配列はある領域では反平行、またある領域では平行に配列する。しかし飽和磁場よりも強い磁場下では、すべてのMnサイトのスピンが磁場方向へと向き、スピンが平行配列する。このときの電気抵抗の減少がTMRとして観測される。



図 3.14: La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn₂O₇ (x = 0.3) のトンネル磁気抵抗効果 [2] とその模式図。

3.5 Nd_{0.52}Sr_{0.48}MnO₃多結晶セラミックの粒界におけるTMR 効果

先に示した様な従来型の TMR 効果は、強磁性金属層-絶縁体層-強磁性金属層の様に、 強磁性金属層と絶縁層が交互に積層した三層薄膜を積層成長することで得られてきた。し かし微小粒子が集積した試料(グラニュラー構造)においても、その微小粒子の界面(粒 界)スピン散乱の効果により TMR 効果が起こることが知られている [51]。この様なグラ ニュラー構造の粒界で発現する TMR 効果は、Mn 酸化物においても観測されている [52]。 TMR 効果が観測されるグラニュラー構造 Mn 酸化物は、µm オーダーの強磁性微小粒子 が集積した多結晶セラミックである。その微小粒子の隙間(粒界)が絶縁層として働くこ とで TMR が起こる。

図 3.15 に粒界効果による磁気抵抗効果の観測結果とその模式図を示す。強磁性転移温 度以下のゼロ磁場において各粒子内の磁化の方向は、粒子間スピンの相互作用が弱いため にランダムな方向を向いている。この系に電流を流すとその伝導電子は粒子から粒子へと 絶縁体層をトンネルする。3.3.2 節で述べた様に伝導電子のスピンはトンネルする際にス ピンフリップしないために、各粒子の磁化の向きが違うとトンネル出来ない。よってゼロ 磁場では系の抵抗は高くなる(図 3.15 左)。しかし磁場をかけると各粒子の磁化は磁場方 向に揃うため、伝導電子は各粒子間をトンネル出来る様になる。従って、系の抵抗は磁場 をかけると低くなる(図 3.15 右)。これが多結晶セラミック粒界における TMR 効果の原 理である。



図 3.15: 粒界効果による磁気抵抗効果の観測結果 [53] とその模式図。ゼロ磁場では各スピンはバラバラな 方向を向いているが、磁場をかけると各粒子内の磁化方向が揃う。これは前述の TMR と同様な効 果をもたらす。

図 3.16 に Nd_{0.52}Sr_{0.48}MnO₃ の単結晶と多結晶セラミックにおいて得られた磁気抵抗効 果を示す。図 3.16 (左)の単結晶試料において、強磁性転移温度である 260 K 近傍で巨大 磁気抵抗効果が観測されている。しかしそれ以下の温度ではスピンがほぼ完全に偏極して いるために、磁気抵抗効果はほとんど観測されていない。しかし図 3.16 (右)の多結晶セ ラミック試料においては、強磁性転移温度以下の広い温度範囲で大きな磁気抵抗効果が観 測されている。これは粒界における TMR 効果と考えられる。温度が低いほどその効果が 大きいのは、温度が低い方がスピン偏極率が高いためと解釈される。



図 3.16: (左) Nd_{0.52}Sr_{0.48}MnO₃単結晶、及び(右) Nd_{0.52}Sr_{0.48}MnO₃ 多結晶セラミックにおける磁場下 での(上段)電気抵抗、及び(下段)磁気抵抗の温度依存性 [53]。

第4章 研究背景

4.1 研究背景

本研究対象である 327 型層状ペロブスカイト $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ ($0 \le x \le 2.0$)は、酸素 欠損構造を持つ ($\delta = 0.07 \sim 0.4$)が、この酸素欠損量 δ を減少 (B サイトの平均価数を増 加) させることで、強磁性が発現することが報告されている。この強磁性は Fe^{4+} と Co^{4+} の組み合わせでのみ発現する特異なものであり、その発現メカニズムは明らかにされてい ない。本章では、 $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ に関する過去の報告について簡単に説明する。

まず最初に、三次元ペロブスカイト型 Co 酸化物が示す物性の報告について述べる。その後に、擬二次元 Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7- δ}の組成域両端の物質の物性について述べ、本研究対象である Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7- δ} ($0 \le x \le 2.0$) 固溶体の報告に移る。またここで報告されている物質は、特に断りがない限り全て多結晶である。

4.1.1 LaCoO₃の物性

三次元ペロブスカイト型酸化物の中でも Co酸化物は、多彩な物性を示すことで知られている。これは Coイオンが複数のスピン状態を取ることに起因している。ここでは、Co酸化物の典型例として La_{1-x}Sr_xCoO₃ について説明する。

LaCoO₃ は、Co³⁺のスピン状態が温度により変化するという特異な現象を示し、スピン状態により様々な物性を示すことが知られている [54–56]。図 4.1 (左)に LaCoO₃の 帯磁率、逆帯磁率及び電気抵抗率の温度依存性を示す。LaCoO₃の基底状態は、Co³⁺ が low-spin (LS)状態をとる非磁性絶縁体である。温度の上昇に伴い、50 K でスピン状態 が LS 状態から intermediate-spin (IS) 状態に変化することで、非磁性から常磁性へと変 化する。さらに温度を上昇させていくと、500 K 付近で M-I 転移を起こす。これは 500 K 以上で Co³⁺のスピン状態が IS と high-spin (HS)の混合状態になり、電気伝導に寄与する e_q 電子が増大したためだと考えられている [56]。



図 4.1: (左)LaCoO₃ の (a) 帯磁率と逆帯磁率、及び (b) 電気抵抗率の温度依存性 [56]。(右)は Co³⁺のス ピン状態の模式図。

LaCoO₃のLa³⁺をSr²⁺で*x*だけ置換することで、Coの平均価数は3価から3+*x*価へ と変化する。x = 0の基底状態はCo³⁺がLS状態をとる非磁性絶縁体であるが、*x*の増加 にともない0.05 $\leq x \leq 0.18$ ではスピングラス相が出現する[57,58]。スピングラスは、強 磁性相互作用と反強磁性相互作用が空間的にランダムに存在し、競合している状態であ る。ここでの強磁性相互作用とはLS状態のCo⁴⁺とIS状態のCo³⁺間の二重交換相互作 用であり、反強磁性相互作用はCo³⁺間に働く超交換相互作用である[60-63]。この2つの 相互作用の競合状態では図 4.2 (左)に示す様にゼロ磁場冷却(ZFC)と磁場冷却(FC) が大きく異なった振る舞いを示す。磁化の温度依存性の白丸と黒丸は、それぞれ ZFC と FCを表す。またスピングラス相の電気伝導は、絶縁体的である(図 4.2 右)。さらにSrの 置換量 *x*を増加(Co⁴⁺を増加)させると、 $x \geq 0.18$ ではクラスターグラス相が出現する。 このクラスターグラスは、先に述べた Co³⁺ とCo⁴⁺の二重交換相互作用により形成され る強磁性クラスターに起因しており、金属的な電気伝導を示す(図 4.2 右)。



図 4.2: La_{1-x}Sr_xCoO₃の(左)磁化と(右)電気抵抗率の温度依存性 [58]。磁化の温度依存性のとは、 それぞれゼロ磁場冷却 (ZFC)、磁場冷却 (FC)を表す。
同様の振る舞いは、結晶構造の次元性が低い擬二次元 214 型層状ペロブスカイト La_{1-x}Sr_{1+x}CoO₄ においても観測されている。図 4.3 に La_{1-x}Sr_{1+x}CoO₄($0 \le x \le 0.5$) 多結晶 [64] と Sr₂CoO₄ 薄膜 [65] の磁化及び電気抵抗率の温度依存性を示す。x = 0 から xを増加させていくと、La_{1-x}Sr_{1+x}CoO₄ は $x \ge 0.2$ において強磁性的な振る舞いを示す。 しかし La_{1-x}Sr_{1+x}CoO₄ のクラスターグラス相では、三次元ペロブスカイト型構造を持つ La_{1-x}Sr_xCoO₃ のクラスターグラス相とは異なり、2 Kまで絶縁体的な電気伝導を示す。 x > 0.5 においては、Co⁴⁺ の不安定さに起因した多量の酸素欠損により良質な多結晶試料 の作製が非常に困難になる。そのため、Sr₂CoO₄(x = 1) では薄膜試料を用いた物性測定 が行われている [65]。Sr₂CoO₄ 薄膜は図 4.3 (右)の磁化と電気抵抗率の温度依存性が示 す様に 250 K で強磁性転移が起こり、強磁性転移温度以下では面内と面間ともに金属的 な振る舞いを示す。さらに 5 K において面間方向に磁場印加した場合、22 kOe 付近で磁 場によるスピン反転に伴い 30 % 程度のトンネル磁気抵抗が観測されている。



図 4.3: (左) La_{1-x}Sr_{1+x}CoO₄(0 ≤ x ≤ 0.5) 多結晶 [64] と(右) Sr₂CoO₄ 薄膜 [65] の(上段) 磁化及び (下段) 電気抵抗率の温度依存性。

4.1.2 母物質 $Sr_3Fe_2O_{7-\delta}$ (x = 0.0) の物性

図 4.4 (右)は、本研究対象である擬二次元 327 型層状ペロブスカイト Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7-δ}の母物質である Sr₃Fe₂O_{7-δ}多結晶試料を用いて測定した帯磁率と電気抵抗率の温度依存性を示している。帯磁率の温度依存性から、 $T_{\rm N} = 120$ K 以下で反強磁性を示すことが分かる。電気抵抗率は 340 K 以上では金属的な振る舞いを示すのに対し、340 K 以下では絶縁体的な振る舞いを示す。この 340 K 付近での M-I 転移は Fe⁴⁺ が Fe³⁺ と Fe⁵⁺ に電荷分離し、局在化することに起因している。電荷分離が生じるためには隣のサイトの Fe に飛び移った e_g 電子が局在化しなければならない。電荷分離が生じた後の Fe³⁺ 及び Fe⁵⁺ の電子状態は、それぞれ $d^5 = t_{2g}^3 e_g^2$ 及び $d^3 = t_{2g}^3 e_g^0$ となる。そのため、Fe-O-Fe の結合角が小さくなる(つまり、Fe イオンの 3d 軌道と O²⁻の 2p 軌道の混成が弱まる)など電荷分離の発現は、結晶構造に大きく依存している。実際に、三次元ペロブスカイト SrFeO₃(立方晶 $Pm\overline{3}m$)では電荷分離は起こらないが、対称性の低下した CaFeO₃(斜方晶 Pnma)では電荷分離が生じることが分かっている。しかし、Sr₃Fe₂O_{7-δ}では 340 K 付近において結晶構造の相転移などは報告されておらず、電荷分離の発現メカニズムについては明らかでない。



空間群: *I4/mmm* (Tetragonal)

a = 3.8403 Å , c = 20.025 Å

図 4.4: $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ の(左)結晶構造の模式図、及び x = 0.0における(右上段)帯磁率と(右下段)電気抵抗率の温度依存性 [66]。

 $Sr_3Fe_2O_{7-\delta}$ では、圧力効果による M-I 転移も観測されている。この圧力誘起の M-I 転移も電荷分離に起因していると考えられ、多くのメスバウアー分光実験が行われている。 鉄 (⁵⁷Fe) は典型的なメスバウアー分光核種であり、その測定結果から試料中の Fe の電荷 状態や磁性を容易に議論できる。図 4.5 に、 $Sr_3Fe_2O_{7-\delta}$ の電気抵抗率と 50 K で測定され たメスバウアースペクトルの圧力変化を示す [67]。12 GPa 以上の圧力を印加することで 電荷分離が抑制され始め、20 GPa 以上の圧力下では Fe^{4+} の単一電荷となり金属状態に なる。



図 4.5: Sr₃Fe₂O_{7-δ}の(左)電気抵抗率、及び(右)50 K で測定されたメスバウアースペクトルの圧力変化。 左図の挿入図は、電気抵抗率の圧力依存性 [67]。

また、Sr₃Fe₂O_{7- δ}では単結晶試料 ($\delta = 0.2, 0.24$)を用いた物性測定も行われている。単 結晶試料の酸素量は、単結晶の成長速度により変化させることが可能である。図 4.6 に、面 内方向の磁化と電気抵抗率の温度依存性を示す [68]。 $\delta = 0.24$ の磁化の温度依存性は、低 温に向かって磁化が増大し、50 K 以下でスピングラス的な振る舞いを示す。一方 $\delta = 0.2$ では、 $T_3 = 148$ K で磁化の減少が見られ、さらに温度を下げた $T_2 = 115$ K において反 強磁性転移が起こる。 $\delta = 0.2$ の電気抵抗率は、350 K 以下では絶縁体的な振る舞いを示 し、磁気抵抗はほとんど観測されない。また単結晶試料 ($\delta = 0.2, 0.24$)では、多結晶試料 ($\delta = 0$)でみられる 340 K 付近の M-I 転移は起こらない。



図 4.6: $Sr_3Fe_2O_{7-\delta}$ の面内方向の(左)磁化 ($\delta = 0.2, 0.24$)、及び(右)電気抵抗率 ($\delta = 0.2$)の温度依存 性 [68]。

4.1.3 エンド物質 $Sr_3Co_2O_{7-\delta}$ (x = 2.0) の物性

 $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ のx = 2.0に対応するエンド物質 $Sr_3Co_2O_{7-\delta}$ の結晶構造は、酸素欠損量 δ の値が小さい時には正方晶系であるが、 δ の増加と伴に斜方晶系へと結晶構造が変化することが報告されている[69]。具体的には、 $\delta = 0.94$ のとき空間群は正方晶(I4/mmm)であるのに対して、 $\delta = 1.06, 1.22$ のとき空間群は斜方晶(Immm)となる。その際、酸素欠損は CoO_6 八面体に結合しているサイトにのみ生じ、b軸方向に3倍長の規則性を示す。その結果、 Co^{3+} は珍しい四角錐配置となる。



図 4.7: $Sr_3Co_2O_{7-\delta}$ (x = 0.94, 1.06, and 1.22) の粉末 X 線回折 [69]。

上記の様な報告があるが、 Co^{4+} が非常に不安定な高価数状態であるため、 $Sr_3Co_2O_{7-\delta}$ の作製は非常に困難である。そのため、 $Sr_3Co_2O_{7-\delta}$ の物性に関する報告は現時点ではない。但し、D.Pelloquin らによって作製された水和酸化物 $Sr_3Co_2O_5(OH)_2 \cdot xH_2O$ の磁性に関する報告がある [70]。この $Sr_3Co_2O_5(OH)_2 \cdot xH_2O$ の構造は、 $Sr_3Co_2O_{7-\delta}$ の構造と非常に近いものである。まず、磁化の温度依存性を見ると 160 K 以下で強磁性を示しており、低温での振る舞いは ZFC (ゼロ磁場冷却)とFC (磁場中冷却)で異なっている。 $5 \sim 400$ K での測定では、ZFC に比べ FC の方が転移温度が低温側にシフトしており、その振る舞いも異なっている (図 4.8 左上段)。一方で、 $5 \sim 250$ K での測定では ZFC も FC も同じ振る舞いを見せる (図 4.8 左下段)。この様な測定条件による異なる振る舞いは、室温以上での結晶構造内の H₂O の乖離に起因すると思われる。従って、結晶構造とCo の配位子場が変化して、低温での Co-O-Co 磁気相互作用を変化させたのだと考えられる。つまり、物性を正確に見るには 300 K を超えない温度範囲で測定する必要がある。次に磁化の磁場依存性を見ると、最大磁場の 5 T では磁化は飽和せず、反強磁性的振る舞いを示す。



図 4.8: Sr₃Co₂O₅(OH)₂・xH₂O の磁化の(左)温度依存性、及び(右)磁場依存性 [69]。左上段と左下段 では、測定温度範囲及び測定試料が異なる。

これらの結果から水和酸化物 Sr₃Co₂O₅(OH)₂・xH₂O も Sr₃Co₂O_{7- δ} と同様に、空気中で非常に不安定であることから、試料作製と共に正確な物性を測定することが難しいことが十分伺える。

4.1.4 固溶体 $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ (0.0 < x < 2.0) の物性

 ${\rm Sr_3Fe_2O_{7-\delta}}$ では、Bサイトの Fe を Co 置換することで強磁性が発現することが知られ ている [71–73]。図 4.9 に示す様に、 ${\rm Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}}$ 試料の Co 置換量 x を増やすこと で、x < 0.4の反強磁性(スピングラス)相から、 $x \ge 0.4$ の強磁性(クラスターグラス) 相へと物性が大きく変化する。しかし、 ${\rm Co^{4+}}$ は Fe⁴⁺ よりもさらに空気中で不安定であ るため、Co 置換量 xの増加に伴って酸素欠損量も増加する。この多量の酸素欠損による Fe 及び Co イオンの平均価数の減少は、著しく強磁性の発現を抑制することが知られて いる [74]。 ${\rm Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}}$ の強磁性は、先に述べた La_{1-x}Sr_{1+x}CoO₄ や Sr₂CoO₄ などの Co イオンに起因した強磁性に比べ、2.48 $\mu_{\rm B}/B$ -site (x=0.6)と非常に大きな磁気モーメ ントを示す。そのため、Fe⁴⁺ と Co⁴⁺の交換相互作用により強磁性が発現していると考え られている。実際に K. Kuzushita によるメスパウアー解析によって、Co 置換による Fe イオンの電荷分離の抑制が確認されている [75]。しかし、強磁性発現の詳細なメカニズム についてはまだ明らかにされていない。Sr_3Fe_2O_{7-\delta} では、多種の元素(Ti, Mn, Ni, Mo など)による B サイト置換が行われているが、Co 以外では強磁性の発現は確認されてい ない [76–79]。



図 4.9: Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7-δ}の(左) 帯磁率・逆帯磁率の温度依存性、及び(右) *M*-H 曲線 [71]。

次に、 $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ の電気伝導について説明する。図 4.10 は、 $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ の 電気伝導率の温度依存性とx = 0.6 試料の 5 K における磁気抵抗を示している。Co の置 換量の増加により、低温での電気伝導率の急激な減少が抑制される。さらに $x \ge 0.4$ では、 強磁性の発現により著しく電気伝導率が上昇している。一般に、強磁性相での電気抵抗率 は金属的な振る舞いを示す。しかし $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ ($0.4 \le x < 2.0$)の強磁性相は、2 K まで絶縁体的な振る舞いを示している。この特異な振る舞いは、酸素欠損による構造的な 乱れに起因していることが考えられる [80]。

また $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ では Co の置換量 x の増加により、磁気抵抗が発現する。この磁気抵抗は温度が低下するにつれ、増大していく傾向にある。



図 4.10: Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7-δ}の(左)電気伝導率の温度依存性、及び(右)x = 0.6 試料の5K における磁 気抵抗の磁場依存性 [71]。

4.1.5 置換した固溶体 $\mathbf{Sr}_{3-y}Ln_{y}\mathbf{Fe}_{1.5}\mathbf{Co}_{0.5}\mathbf{O}_{7-\delta}$ (Ln = La, Nd, and Gd) の物性

 $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ では、A サイトの Sr に対するランタノイド元素(Ln)置換効果の報告もされている[81]。先の述べた様に、 $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ の結晶構造内に生じる酸素欠損は、 $Fe^{4+} \& Co^{4+}$ が空気中で不安定であることに起因している。従って強磁性金属相である $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ (x = 0.5)に対して 2 価の A サイトの Sr を 3 価のランタノイド元素(Ln = La, Nd, and Gd)で置換し、B サイトの平均価数を下げることで酸素欠損が抑制され、電気伝導性が向上することが期待された。

図 4.11 は、Ln = La and Gd, y = 0.3)の磁化の温度依存性と 50 K での磁場依存性、及 び電気抵抗率と磁気抵抗の温度依存性を示している。まず磁化の温度及び磁化依存性を見 ると、Ln 置換した物質の方が母物質よりも強磁性相関が弱まっていることが分かる(図 4.11(a), (b))。さらに電気抵抗率の温度依存性を見ると、母物質に比べて 3 桁程度抵抗が 大きくなっており、絶縁性が大きく増していることが分かる(図 4.11(c))。磁気抵抗の温 度依存性を見ると、Ln = Gd において母物質を超える約 70 %の磁気抵抗が観測された (図 4.11(d))。これらの結果から、期待に反してLn 置換によりB サイトの平均価数が予 想よりも減少していることが確認された。つまりLn 置換による酸素量の変化は見られず、 Ln^{3+} の分だけB サイトの平均価数が減少した形となっている。



図 4.11: Sr_{3-y}Ln_yFe_{1.5}Co_{0.5}O_{7- δ} (Ln = La and Gd, y = 0.3)の磁化の (a) 温度依存性と (b)50 K での磁場 依存性、及び (c) 電気抵抗率と (d) 磁気抵抗の温度依存性 [81]。磁気抵抗は MR = $\frac{\rho(80 \text{ kOe}) - \rho(0 \text{ Oe})}{\rho(0 \text{ Oe})}$ と定義した。

但しLa 置換を行った試料において、 ± 16 kOe 付近でメタ磁性転移が観測されている (図 4.1.5(a))。このメタ磁性転移磁場において、磁気抵抗でも飛びが見られ約 10% 急激 に変化する新しいタイプの磁気抵抗効果が発見された(図 4.1.5(b))。このメタ磁性転移 の発現メカニズムは、次の様に考えられている。母物質である Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7- δ} は磁気 異方性が大きく、反強磁性クラスター中のスピンは磁化容易軸方向に反強磁性的な配列を している。その反強磁性配列の垂直方向に強磁場を印加することにより、スピンが反強磁 性配列から磁場方向にある角度傾いた状態へフロップする。このスピンフロップにより、 メタ磁性転移が発現していると推察されている。



図 4.12: Sr_{2.7}La_{0.3}Fe_{1.5}Co_{0.5}O_{7-δ} の5 K での (a) 磁化、及び (b) 磁気抵抗の磁場依存性 [81]。 矢印は測定過程の順序を示す。

4.2 本研究の目的

第6章

本研究対象である Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7- δ} はこれまでに様々な形でアプローチされているが、 これまでの報告は多結晶試料によるものが主で、単結晶試料を用いた結晶構造から推察さ れる異方性については報告されていない。そこで本研究では Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7- δ} の単結晶 試料を作製し、異方性測定を行うことを目的とした。但し、単結晶試料作製に当たり *B* サイトの Fe⁴⁺ と Co⁴⁺ が空気中で不安定であるために、結晶構造内に多量の酸素欠損が 生じてしまう問題がある。本研究では試料作製時に高酸素圧アニールを行うことで酸素欠 損を十分抑制し、この問題を解決した。

第6章では、作製した単結晶試料($0.0 \le x \le 0.5$)に対しX線構造解析を行うことで、 格子定数や酸素欠損量のCo置換量及び温度依存性を調べた実験結果について説明する。

第7章

本研究対象である Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7- δ} は Co 置換量 x の増加に伴い、反強磁性から強磁性 とその磁性を大きく変化させる。多結晶試料では幅広くまた様々な測定が行われているが、 詳細な磁性メカニズムは分かっていない。異方的な層状結晶構造を持つ Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7- δ} では、その磁気特性において異方性を持つことが期待される。

第7章では、 $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ の磁気特性について磁化の温度及び磁場依存性の異方性 測定を行った実験結果について説明する。

第8章

異方的な層状結晶構造を持つ $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ では、その輸送特性において大きな異方性を持つことが期待される。さらに、強磁性金属層と絶縁体相が交互に積層した構造を 持つ $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ は、Mn 系以外でのトンネル磁気抵抗効果の発現が期待される。

第8章では、 $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ の輸送特性について電気抵抗率や磁気抵抗の温度及び磁場依存性の異方性測定を行った実験結果について説明する。

第5章 実験方法

5.1 単結晶試料の作製

単結晶の作製には、図 5.1 のような工程を踏んでいる。まず固相反応法によって多結晶の焼結合成を行い、次に浮遊帯域溶融(FZ: Floating Zone)法によって単結晶の育成を行い、高酸素圧アニールを行った。以下に、それぞれの詳細を説明する。



図 5.1: 単結晶作製の手順。

① 秤量及び混合

純度 99.9 % の SrCO₃, Fe₂O₃, CoO の原料粉末を目的の組成比となる様に電子天秤を用 いて秤量し、メノウ乳鉢に入れ混合した。この混合には、原料粉末がよく混ざり合う様に エタノールを使用した湿式混合法を用い、20 ~ 30 分混ぜ続けることで各原料(各元素) が均一になる様に原料混合粉末を作製した。

2 仮焼

+分に混合した原料粉末をアルミナ製のるつぼに移し、電気炉を用いて空気雰囲気中 900°Cで12時間程度仮焼を行った。原料粉末を十分均一に反応させるため、この仮焼は2 回に分けて行い、仮焼と仮焼の間に行う混合はエタノールを用いない乾式混合法で行った。

③ 試料加圧形成·本焼

2度の仮焼の後、乾式混合を行い、密度が均一になる様にゴム風船に詰めた。まっすぐな 棒状にするためにこのゴム風船を紙で隙間無く巻き、油圧プレス機を用いて 300 kgf/cm² 程度の圧力をかけ、直径約6 mm、長さ約100 mm の棒状に加圧形成した。

その後原料棒を管状炉に移し、酸素雰囲気中1350°Cで30時間程度本焼を行い焼結棒 を作製した。 ④ 結晶成長

単結晶試料は、浮遊帯域溶融法により作製した。FZ法にはキヤノンマシナリー社製の 赤外線加熱単結晶製造装置(FZ炉)を使用した。図5.2に示した様にFZ炉の主要部分は ハロゲンランプ、回転楕円面鏡、昇降回転機能を持つ上下2本の主軸で構成されている。 ハロゲンランプから発した赤外光は回転楕円面鏡により集光され、中心温度は最高で約 2000°Cまで到達する。また試料は石英管内に配置されており、結晶成長の雰囲気制御が 可能である。

前述の方法で作製した焼結棒を Feed Rod と Seed Rod の2つに切断し、図 5.2の様に設置した。Feed Rod と Seed Rod の接着部を溶融させ、上下の主軸をゆっくり下に動かすことで単結晶を成長させた。このとき試料の不均一化を防ぐため、上下の主軸は逆回転させた。

本研究対象である $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ は焼結棒の融点が不均一であり溶融帯維持が非常に困難なため、次の点に注意して単結晶の作製を行った。

1. 主軸の回転速度を、上下それぞれ4~8 rpm 程度とする。

2. 酸素圧を 7.5 atm 以上に設定にする。(xの増加に伴い、酸素圧を上げると良い)

3. ハロゲンランプの電圧調整をこまめに行う。



図 5.2: Floating Zone 炉の概念図 [82]。

⑤ 高酸素圧アニール

本研究ではより酸素欠損量の少ない試料を作製するために、高酸素圧下でアニール処理 を行った。アニール処理は、熱間等方圧加圧(Hot Isostatic Pressing: HIP)装置(神戸 製鋼社製 O₂-Dr.HIP)と高温高圧反応容器(Parr 社製 Series4740)を用いて行ったので、 各装置の詳細について説明する。



図 5.3: (左) O₂-Dr.HIP [83] と(中央) Parr 社製高温高圧反応容器 Series4740、及び(右)アニール装置。

O₂-Dr.HIP

 O_2 -Dr.HIP はAr ガス及びAr+ O_2 (O_2 は20%以下)混合ガスを初期圧力(最高100 MPa) まで圧縮した雰囲気中で、1500°Cまで加熱することが出来る。到達圧力 P 及び到達温度 T(°C)と初期圧力 P_0 の関係式は以下の様に表される。

$$P_0 = \frac{330}{(1+\alpha)/2 \times (T+273)} \times P \tag{5.1}$$

 α は発熱体に依存した定数(白金合金=0.09、グラファイト=0.11、モリブデン=0.20)で ある。本研究では、試料に加圧した酸素分圧を到達圧力の20%に統一して見積もった。 O₂-Dr.HIPは高圧雰囲気中での高温合成に適している。しかし、本研究の様に高酸素圧ア ニール(高圧低温)処理の場合には非常に高コストな装置である。

Series4740

そこで本研究では、Parr 社製の高温高圧反応容器 Series4740 を用いたアニール装置を作 製した(図5.3 中央及び右)。高圧容器では Ar 及び O₂ ガス雰囲気中の、最高温度 550 °C, 到達圧力 40 MPa までの条件下でアニール処理を行うことが可能である。容器のシールに は、スクリューキャップクロージャーをボルトにより締め付ける方法が採用されており、 シール部分にはグラファイトガスケットを使用している。グラファイトガスケットは、ほ とんど温度制限がないためメタルガスケットより高温での使用が可能で、かつ幅広い腐食 耐性がある。実験上の注意点として、図 5.3(右)の様に管状炉に挿し込み使用する場合に は、シール部の焼付きを防ぐために容器の上部を冷却しながら、下部を加熱する必要があ る。なお試料は金チューブに閉じ込めることで、他の試料や炉壁と接触しない様にした。

5.2 結晶構造解析

本研究では粉末 X 線回折実験、粉末 X 線 Rietveld 構造解析を用いることで作製した試料の格子定数の同定、不純物の有無の確認、結晶性の評価を行った。また測定に用いた試料は、背面反射 Laue 法を用いることで結晶軸に沿って試料の切り出しを行った。X 線発生装置としては粉末 X 線回折実験、結晶方位の確認の際にはブルカー・エイエックスエス株式会社製 NEW D8 ADVANCE を使用し、背面反射 Laue 法による試料の切り出しの際にはリガク株式会社製 RINT2100 を使用した。

5.2.1 粉末X線回折実験(室温測定)

理想的な結晶中では、各原子が規則正しく配列している。この結晶中で格子間隔 d_{hkl} の 格子面を持つ結晶粒子が、入射 X 線に対して Bragg の回折条件 $(2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda)$ を満足 する角 θ だけ傾いていたとする。粉末 X 線回折実験では格子間隔 d_{hkl} を持つ格子面は角 度 θ で入射してくる X 線を、 $2\theta < 90^\circ$ の時は半頂角 2θ 、 $2\theta > 90^\circ$ の時は半頂角 $180^\circ - 2\theta$ の円錐の側面に沿う様に回折する。また粉末試料の場合、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ため、入射してくる X 線に対して回折条件を満た す格子面は多数存在する。粉末 X 線回折では試料による X 線の回折は半頂角の異なる多 数の円錐を形成することになり、この回折を平板上のフィルムでみると同心円状の回折模 様、デバイリングをみる事が出来る。今回の粉末 X 線回折実験では図 5.4(b)の様に検出 器を円周状に沿って走査する事により、各デバイリングの X 線強度を測定する事によって X 線回折パターンを得ている。



図 5.4: (a) 単一の結晶面 d_{hkl} による X 線回折、及び (b) 粉末 X 線回折実験の基本原理 [86]。

粉末 X 線回折装置の概念図を図 5.5 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 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(DS: X 線の水平方向に対する開き角を決定)を通り、試料に入射角 θ で照 射される。2 θ 方向に散乱された X 線は散乱防止スリット(SS: X 線の幅を制限)を通り、 一次元検出器に入射する。X 線源であるターゲットと検出器を回転することにより角度 2 θ に対する強度分布が観測される。実際の測定では、作製した試料の一部をメノウ乳鉢 を用いて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、測定は管電流 40 mA、 電圧 40 kV の条件で行った。強度データは Continuous scan モードにより、ステップ幅約 $0.02^{\circ}(2\theta)$ で $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$ の範囲で得た。



図 5.5: 粉末 X 線回折装置の(左)概念図、及び(右)写真 [86]。

5.2.2 粉末 X 線回折実験(温度変化測定)

D8 ADVANCEでは、温度変化測定の専用チャンバーを用いることで、 $82 \text{ K} \le T \le 724 \text{ K}$ での測定が可能である。図 5.6 に温度変化測定時の装置写真を示す。サンプルステージの 下の台には液体窒素を流すスペースとヒーターがあり、これらで温度調節を行っている。 測定試料の温度は、サンプルステージ内の Pt 温度計を用いて定めている。また、サンプ ルステージと粉末試料の熱伝導を良くするために、粉末試料にはアピエゾングリス¹を混 ぜて測定を行った。基本的な測定原理は、室温測定と同じである。



図 5.6: (左)温度変化測定時の X 線回折装置写真、及び(右)サンプルチャンバー内の写真 [87]。

¹100 K 以下での測定にはアピエゾン N グリスを、室温付近やそれ以上の高温での測定にはアピエゾン H グリスを使用した。

5.2.3 粉末X線Rietveld構造解析

粉末 X 線回折実験より得られた X 線データは、ピーク位置から格子定数、積分強度か ら分極座標、占有率、原子変位パラメータ、プロファイルの拡がりから格子歪み、結晶子 サイズ等の多くの情報を含んでいる。Rietveld 法は近似構造モデルに基づいて計算された 回折パターンを得られた粉末 X 線回折パターンに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、構造モデルの格子定数、原子位置等のパラメータを精密化する事で、 測定によって得られた粉末 X 線回折パターンから粉末試料の結晶構造を同定する方法で ある。

粉末 X 線 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二乗法によるフィッテングを行う。具体的には、*i* 番 目の測定点(回折角: 2 θ_i)に対する観測強度を y_i 、計算強度を $f(2\theta_i; x_1, x_2, x_3, ...) \equiv f_i(x)$ 、 統計的重み $\omega_i(=1/y_i)$ としたとき、残差二乗和 S(x) を最小とする 1 組の可変パラメータ x を非線形最小二乗法により精密化する。

$$S(x) = \sum_{i} \omega_{i} (y_{i} - f_{i}(x))^{2}$$
(5.2)

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

$$f_i(x) = sS_{\rm R}(\theta_i)A(\theta_i)D(\theta_i)\sum_K m_K |F(hkl)|^2 P_K L(\theta_K)G(\Delta 2\theta_{iK}) + y_b(2\theta_i)$$
(5.3)

に等しい。式 5.3 において *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、 $S_{\rm R}(\theta_i)$ 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 光学系において照射幅が一定となる様に発散 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(hkl) 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、 $G(\Delta 2\theta_{iK}) = G(2\theta_i - 2\theta_K)$ 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。

本研究では式 5.3の中でも以下のパラメータを精密化しフィッティングを行った。

1. 尺度因子 s

- 2. バックグラウンド関数 $y_b(2\theta_i)$ 内のバックグラウンドパラメータ b_i
- 3. ゴニオメータ軸からの試料表面のずれ d_s や、質量吸収係数 μ である試料の内部への X線浸透によるピーク位置のずれを補正するパラメータ D_s (試料変位パラメータ) T_s (試料透過パラメータ)

これらは式 5.3 の $A(\theta_i)$ に含まれる。ゴニオメータ円の半径を R_g とすると、 D_s , T_s は以下の様に表せる。

$$D_s = -\frac{2d_s}{R_q}, \ T_s = -\frac{1}{2\mu R_q} \tag{5.4}$$

4. 格子定数 a, b, c

5. Miller 指数 (*hkl*) 面に対応する結晶構造因子

$$F(hkl) = \sum_{m} g_{m} f_{m} T_{m} \exp[2\pi i (hx_{m} + ky_{m} + lz_{m})]$$
(5.5)

式 5.5 内における単位胞内 m 番目の原子の原子座標 x_m, y_m, z_m そして原子が一つのサイトをどの程度占有しているかを表す占有率 g_m また f_m 、 T_m はそれぞれ原子散乱因子、熱振動パラメータを表している。

6. 本研究ではプロファイル関数 $G(\Delta 2\theta_{iK})$ の形を Lorentz 関数と Gauss 関数の足し合わせた擬 Voigt 関数を用いている。その際に Lorentz 成分と Gauss 成分の比を決定するのが Lorentz 成分分率 η (H_{KL} , H_{KG}) である。 H_{KL} , H_{KG} はそれぞれ擬 Voigt 関数における Lorentz 成分と Gauss 成分の半値幅を表している。その時の H_{KL} を決定するパラメータ X, X_e , Y, Y_e 、 H_{KG} を決定する U, V, W



図 5.7: Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7-δ} (x = 0.5) 単結晶試料の 303 K における粉末 X 線回折実験より得ら れた実測値(赤丸)と Rietveld 法により得 られた理論曲線(青線)。

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 [84] としては、以下に示す信頼度因子が用いられる。

$$R_{\rm wp} = \left[\frac{\sum \omega_i \{y_i - f_i(x)\}^2}{\sum \omega_i y_i^2}\right]^{1/2}$$
(5.6)

$$R_{\rm e} = \left[\frac{N-P}{\sum \omega_i y_i^2}\right]^{1/2} \tag{5.7}$$

$$S = \frac{R_{\rm wp}}{R_{\rm e}} = \left[\frac{\sum \omega_i \{y_i - f_i(x)\}^2}{N - P}\right]^{1/2}$$
(5.8)

(5.9)

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、 R_{wp} だけでなく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-FT と TOPAS4 を使用した。Izumi が開発した RIETAN-FT は、 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 [85]。TOPAS4 は、BrukerAXS 社製 NEW D8 ADVANCE を用い観測した粉末 X 線回折パターンを利用 した解析に特化した Rietveld 解析プログラムである。

5.2.4 背面反射 Laue 法を用いた結晶軸の切り出し

得られた結晶試料は、物性測定を行いやすくするために平行平板に切り出す必要がある。本研究では単結晶試料において異方性測定を行うために、背面反射 Laue 法を用いて 試料内部での結晶軸の方向を同定し、結晶軸に沿う様に切り出しを行った。ここでは、その原理と方法について示す。



図 5.8: (左) Laue 写真の測定配置の概念図、及び(右) RINT2100、イメージングプレート及びゴニオメー タの写真 [86]。

まず、背面反射 Laue 法の原理について説明する。単結晶試料にコリメーターで細く絞っ た一定方向の連続 X 線を入射する場合、結晶のどの面に対しても Bragg 角 θ が一意に決 定する。この時、結晶内のそれぞれの面の d, θ に対して Bragg の回折条件を満たす様な波 長の線を選び出し回折する。そして回折ビームがフィルム上に回折ビームに対する結晶方 向の相対関係によって決定される Laue スポットと呼ばれる斑点群を形成する。この方法 では、各回折斑点に対応する格子面の方向はわかるが、格子面間隔を正確に決めることは 出来ない。回折斑点の指数付けは他の方法に比べ面倒であり、回折強度の評価は難しいの で、結晶構造が分からない物質の解析には用いない。しかし、実験が簡便であるために結 晶方位や対称性などを調べるのによく用いられる。また、Laue 法は結晶とフィルムの位 置関係によって透過法と背面反射法に分けられる。透過法により得られる Laue スポット は背面反射法に比べ短い露出時間で得られ、鮮明であるという利点を持つ。透過法では、 回折線が透過出来るような吸収の少ないまたは薄い試料を用いる。しかし、あまり薄すぎ ると回折強度が弱くなるため、 $\frac{1}{\mu}$ (μ : 線吸収係数)の2~3倍の厚さのものが適当であ る。一方、背面反射法は試料の表面による反射を用いるため、試料の厚みに制限はない。 実際の結晶軸の切り出しでは、まず入射 X 線に対し試料の方位、位置が可変可能な支 持台であるゴニオメータ・ヘッドに取り付けるカーボンプレート上に測定試料を固定す る。X 線発生装置には、リガク株式会社製 RINT2100 を使用した。また、X 線管のター ゲットは連続 X 線の発生効率が良い重金属のタングステン(W)を用いた。測定は管電 流 30 mA、菅電圧 30 kV、照射時間 3 ~ 5 分の条件で行った。

5.2.5 結晶方位の確認

本研究では、得られた劈開面に対してロッキングカーブ測定法を用いて結晶面のずれを 補正し、ステップスキャン法により結晶方位の確認を行った。X線発生装置は、粉末X線 測定と同様にX線回折装置 NEW D8 ADVANCE を使用した。



図 5.9: 試料の固定方法及び測定方法概念図。

まずは、ロッキングカーブ測定の簡単な原理を説明する。この測定法(θ スキャン)は、 2 θ/θ スキャン法の特徴を積極的に利用することで結晶の配向性を評価する測定法である。 簡単にいうと、2 θ 角を固定し、 θ 角を変化させて測定する方法である。2 θ 角を固定する ことで、特定の回折線(ロッキングカーブ:結晶の特定の格子面間隔からの回折線)を検 出出来る。 θ 角を変化させることで、Bragg条件を満足する結晶面は表面に対し θ_{α} だけ傾 くことになる。 θ 角の回転により、結晶面法線方向からの結晶方位のずれが測定出来る。

実際の測定では、切り出した結晶面にX線が当たる様に試料ホルダーにビニールテープ で固定した(図5.9)。このときに、テープに歪みがあると結晶面の誤差が大きくなるので 十分に注意する。まずロッキングカーブ測定法(θ スキャン)により、結晶面のずれを調 べた。X線の測定条件としては管球に銅(Cu)を使用し、管電流40 mA、管電圧40 kV、 ステップスキャン方式(ステップ幅0.02°(2 θ))、計数時間0.25~0.5秒でピークが検出さ れる測定角度範囲で θ スキャンを行いピーク強度データを収集した。測定方法としては、 結晶面を確認する試料のRietveld解析の結果から結晶面(*hkl*)に対する2 θ の結果を参考 にし、切り出した結晶面に起因するピーク角度に2 θ を固定し、そのピーク角度付近に対 し θ スキャンを行った。

5.3 物性測定

5.3.1 磁化測定

磁化測定には、Quantum Design 社製 PPMS(Physical Property Measurement System)-9T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た際に生じた微少な電圧の変化を検出し、磁化の大きさを見積もる。図 5.10(a) に磁化測定の概念図を示す。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 5.10(a) の様になる。この微弱な電圧変化を検出し、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出来る。

本研究では、図 5.10(b) に示す様に、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。試料を固定したストローを磁化測定装置用のインサートに付け、 PPMS-9T にセットし測定を行った。測定の温度範囲は 5 ~ 250 K とした。



図 5.10: (a) 磁化測定の概念図、及び (b) 磁化測定用試料の準備方法。

5.4 反磁界

有限の大きさの磁性体を外部磁場の中に入れると図 5.11の様に磁性体の端部に磁極が 生じる。この磁極によって磁性体の内部では外部磁場と反対方向の磁場が発生する。これ を反磁場 *H_d* と呼び、その強さは式 5.10 で示す様に磁気分極 *J* の大きさに比例する。

$$H_d = -\frac{N_d}{\mu_0} J = -N_d M$$
 (5.10)

ここで N_d は、反磁界係数³ と呼ばれる磁性体の形状に応じて決まる無次元の数値である。一般的に磁化方向と垂直な断面積が大きいほど、また磁化方向の厚みが薄いほど反磁場は大きくなる。従って磁性体に働く有効磁場は反磁場の分だけ減少することになり、磁性体の磁気分極も減少することになる。また、 N_d は無限に長い棒や板では無限遠方に極が出来ることになるため N=0 であるが、逆に無限に薄い板では $N_d = 1$ になる。また、球の場合には $N_d = \frac{1}{3}$ となる。



図 5.11: (左)面間方向、及び(右)面内方向の反磁界係数と測定試料の形状の模式図。

実際に任意の形状について反磁界係数を計算で求めることは難しいが、回転楕円体(図 5.12)については以下の様な正確な計算式が得られている [89]。 ここでは N_d の各方向成分を N_x , N_y , N_z とし、 $N_d = N_x + N_y + N_z$ とする。

a) 細長回転楕円体(葉巻型)

長径をx、厚みの方向の短径をy = zとし、その寸法比を $m \equiv \frac{x}{y}$ とすると、

$$N_x = \frac{1}{m^2 - 1} \left[\frac{m}{\sqrt{m^2 - 1}} \ln(m + \sqrt{m^2 - 1}) - 1 \right]$$
(5.11)

$$N_y = N_z = \frac{1}{2}(1 - N_x) \tag{5.12}$$

となる。 $m \gg 1$ の時は、上式は簡単になり

$$N_x \approx \frac{1}{m^2} (\ln(m^2 - 1))$$
 (5.13)

と近似される。

 $^{^{3}}$ 反磁場係数 N_{d} の代わりに、パーミアンス係数 $P_{c} = -\frac{B_{d}}{H_{d}}$ を使って磁場解析をすることがある。 B_{d} は磁束密度、 H_{d} は磁場強度を示す。

b) 偏平回転楕円体(円盤型)

長径をx = y、厚みの方向の短径をzとすると、

$$N_x = N_y = \frac{1}{2(m^2 - 1)} \left[\frac{m^2}{\sqrt{m^2 - 1}} \cos^{-1}\frac{1}{m} - 1\right]$$
(5.14)

$$N_z = 1 - N_x \tag{5.15}$$

で与えられる。



図 5.12: (左)細長回転楕円体(葉巻型) 及び(右)偏平回転楕円体(円盤型)の模式図 [89]。

従って外部磁場 H_{ex}を印加した測定においては、反磁界係数が限りなく0に近い試料以 外は、反磁界補正を行う必要がある。図 5.13 に、磁化の磁場依存性における反磁界補正 の模式図を示す。ここで H_{re} は、測定において有効であった外部磁場を示す。この様に反 磁界係数が大きい場合には、H_d分だけの反磁界の影響を考慮し、補正する必要がある。



図 5.13: 反磁界補正の模式図。黒破線が補正前、 赤実線が補正後を示す [89]。

5.4.1 電気抵抗測定

電気抵抗測定には、Quantum Design 社製 PPMS (Physical Property Measurement System) -9Tの電気抵抗率定オプションを使用した。

劈開した $4.0 \times 1.0 \times 0.5 \text{ mm}^3$ 程度の大きさの試料に対して、図 5.14 の様に電極を配置し、 二端子法及び四端子法を用いて電気抵抗率を測定した。四端子法では両端の端子から定 電流を流し、中央の 2 つの端子間の電圧を測定することで接触抵抗による誤差を無視出来 る。一般に、二端子法は高抵抗試料に用いられ定電圧を試料に印加し、電流の変化を測 定する。しかし、本研究では四端子法と同様に定電流を流し、電圧を測定する方法を用 いた。また、電流を反転させることで熱起電力をキャンセルした電気抵抗率を求めた。本 研究対象である $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ は、 $200 \,^{\circ}C$ 以上の高温下では酸素量が著しく変化する。 そのため、銀ペースト焼付け後 ($550 \,^{\circ}C$) には酸素量が大きく変化していることが容易に 推察される。そこで本研究では銀ペースト焼付け時の酸素量の変化を防ぐために、室温銀 ペースト(タムラ化研社製 Arzerite VL-10)を用いた。



図 5.14: (左)二端子法、(中央)四端子法の模式図、及び(右)PPMS 用電気抵抗率測定サンプルホルダー。

第6章 X線構造解析

6.1 導入



図 6.1: Sr₃Fe_{2-x}Ti_xO_{7-y} 多結晶の格子定 数 (a)a 軸、及び (b)c 軸の Ti 置換量 x 依存性 [76]。 が高酸素圧アニー ル前、 がアニール後を示す。 本研究対象と同様に、 $Sr_3Fe_2O_{7-\delta}$ を母物質とする $Sr_3Fe_{2-x}Ti_xO_{7-y}$ における高酸素圧アニール前後の格子定数の報告を示す。置換元素の違いはあるが、本研究においても同様の傾向が見られるはずである。

図 $6.1 \text{ Ic } \text{Sr}_3 \text{Fe}_{2-x} \text{Ti}_x \text{O}_{7-y}$ 多結晶の格子定数の Ti 置換量 x依存性を示す [76]。各軸は Ti 置換量 xの増加に伴い、長くなる。これは、Fe⁴⁺ に比べ て Ti⁴⁺ の方がイオン半径¹が大きいことに起因し ている。またxによらず、高酸素圧アニール後の各 軸は、アニール前に比べて短くなる。これは、酸 素欠損量が抑制されることで Fe³⁺ がよりイオン 半径の小さい Fe⁴⁺ へと変化したためである。この 様な傾向は $\text{Sr}_3 \text{Mn}_{2-x} \text{Fe}_x \text{O}_{7-y}$ でも報告されている が [77]、 $\text{Sr}_4 \text{Mn}_{3-x} \text{Fe}_x \text{O}_{10-\delta}$ では対照的な振る舞い を見せる [91]。

ここで格子定数の変化が置換量に線形に依存す ると仮定した場合、a軸長は結晶構造の面内方向の 金属 - 金属間平均距離に相当するため、組成式を $Sr_3Fe_{2-x-2y}^{4+}Fe_{2y}^{3+}Ti_x^{4+}O_{7-y}$ と考えることにより、式 6.1の様な計算式²を立てることが出来る。ここで

 γ は、 Fe^{4+} に対する Fe^{3+} の割合を表す。式を見ての通り、この計算では酸素欠損量 yの 増加が単純に Fe^{3+} の増加(γ の増加)になるとしている。これを用いることで、格子定数から結晶構造内の Fe^{3+} の割合 γ と酸素欠損量 yを推定することが出来る。

$$a = \frac{x}{2}a(\mathrm{Ti}^{4+}) + \left(1 - \frac{x}{2}\right) \left[\gamma a(\mathrm{Fe}^{3+}) + (1 - \gamma)a(\mathrm{Fe}^{4+}))\right]$$

$$\gamma \equiv \frac{2y}{2 - x}$$
(6.1)

本章では、本研究における高酸素圧アニールで作製した試料の評価を行うと共に、測定 温度を変化させた X 線構造解析を行うことで格子定数の x 依存性及び温度依存性を調べ た結果を述べる。

¹イオン半径はそれぞれ Ti⁴⁺: 0.605 Å, Fe³⁺: 0.645 Å, Fe⁴⁺: 0.585 Å [90]。

 $^{^{2}}a(\text{Ti}^{4+}), a(\text{Fe}^{3+}), a(\text{Fe}^{4+})$ はそれぞれ Sr₃Ti₂O_{7- δ}, Sr₃Fe₂O_{6- δ}, Sr₃Fe₂O_{7- δ} での a 軸長。

6.2 高酸素圧アニール効果

まず始めに、本研究に用いた試料に対して行った高酸素圧アニール効果について示す。 前述の様に本研究対象である Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7- δ} は、不安定な高価数状態である Fe⁴⁺ と Co⁴⁺ のために、酸素欠損量 δ が発生してしまう。この問題を解決するには常圧の酸素ア ニールでは殆ど効果が無く(時間経過による酸素欠損の進行を弱める程度)、高圧下で行 う必要がある。また、単結晶試料の方が多結晶試料よりもアニール効果が小さい(酸素が 入りづらい)ため [50]、酸素圧やアニール時間の工夫が求められる。試料によってアニー ルに用いた装置が異なる(5.1節)が、本章に示す様な結果に差異は見られず、また次章 以降に示す物性測定においても影響は見られなかった。

図 $6.2 \text{ Ic Sr}_3 \text{Fe}_{2-x} \text{Co}_x \text{O}_{7-\delta}$ (x = 0.3) 単結晶における X 線構造解析パターンを示す。図中の黒線が高酸素圧アニール前、赤線がアニール後を示し、青矢印は酸素欠損に起因する ピークの位置を示している。FZ 法により作製した直後の単結晶試料を測定すると、6°及び 12°付近にピークが観測される。一方で高酸素圧アニールを行った試料では、これらの ピークは観測されなかった。高酸素圧アニール後にピークが消失することから、これらの ピークは酸素欠損により生じた長周期構造に起因するピークであると考えられる。この様 なピークの変化は、本研究で作製及び測定を行った試料において、アニール装置や組成に よらず全て同様の傾向を示している。過去の報告例から見ても、酸素欠損量 δ が 0.20 未満 であれば、十分物性測定を行えると思われる。それでも、出来る限り酸素欠損を抑制する ことが望ましい。これらの結果から、本研究において行った高酸素圧アニールによって、 結晶構造中に存在する酸素欠損量を十分抑制した良質な試料を作製することが出来たこ とを確認した。



 図 6.2: Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7-δ} (x = 0.3) 単結晶におけ る X 線構造解析パターン。(下段) 黒線が高 酸素圧アニール前、(上段) 赤線がアニール 後を示す。青矢印は酸素欠損に起因する長 周期ピーク。

以降に示す実験結果は、全て高酸素圧アニールを行った後の試料を用いて測定を行なっている。本研究では試料作製に伴い、ヨウ素滴定法や示差熱熱重量天秤などを用いた詳細な酸素量(酸素欠損量)の評価³は行っていない。そのために試料の正確な酸素量は不明だが、上記の様な酸素欠損に起因する長周期ピークが見えないことから、酸素欠損を十分抑制している良質な試料であると言える。

³ヨウ素滴定では、溶液に試料が十分溶けないために満足な測定が行えなかった。示差熱熱重量天秤は装置不具合等で測定が行えなかった。

6.3 Co置換量依存性

6.3.1 格子定数

図 6.3 に Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7- δ} (x = 0.1, 0.5) 単結晶における X 線構造解析パターンと (0 0 10) ピーク ($K_{\alpha_1} \ge K_{\alpha_2}$) の拡大図を示す。図中の黒線が x = 0.1、赤線が x = 0.5 を示す。Co 置換量 x の増加に伴い、各ピークが高角側にシフトしている。各組成において、x の増加に伴う明確な不純物ピークの出現は見られなかったため、良質な 327 型ペロブスカイト試料を得ることが出来た事が分かる。



図 6.3: Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7- δ} (x = 0.1, 0.5) 単結晶における(左) X 線構造解析パターン、及び(右) (0 0 10) ピーク($K_{\alpha_1} \ge K_{\alpha_2}$)の拡大図。黒線が x = 0.1、赤線が x = 0.5 を示す。

 $\boxtimes 6.4$ | $\operatorname{Sr}_3\operatorname{Fe}_{2-x}\operatorname{Co}_x\operatorname{O}_{7-\delta}(0.0 \le x \le 1)$ (0.5)における室温での格子定数とx = 0を 基準とした格子定数変化率の Co 置換量 x 依存性を示す。 がa軸長、 が

c

軸長を 示し、変化率は $\frac{a,c(x)-a,c(x=0)}{a,c(x=0)}$ と定義した。 a,c(x=0)各軸長はCo置換量 xの増加に伴い、短く なる傾向にある。これは、Fe⁴⁺ に比べて Co⁴⁺の方がイオン半径が小さいことに起 因している(表 6.1)。この傾向は、先に 示した $Sr_3Fe_{2-x}Ti_xO_{7-y}$ の報告とも一致し ている。さらに格子定数変化率を見てみる と、a 軸長に比べてc 軸長の方がxの増加 に伴う変化率が大きいことが分かる。但し その変化率は1%未満の微小なものであ るため、 $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ の層状結晶構造 (二次元性)を大きく変える様な影響は見 られない。



図 6.4: $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ ($0.0 \le x \le 0.5$) における 室温での(上段)格子定数、及び(下段)x = 0を基準とした格子定数変化率の置換量依存性。 がa 軸長、 がc 軸長を示す。

6.3.2 酸素欠損量

ここでは、前述した式 6.1 を本研究結果に対して適用してみる。本研究対象である Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7- δ}を「Sr₃Fe⁴⁺_{2-x}Co⁴⁺_{x-2 δ}Co³⁺_{2 δ}O_{7- δ}」と言う形に書き換え、酸素欠損量 δ を 求める形にすると式 6.2 となる。今回の計算⁴では、Fe イオンは全て Fe⁴⁺ であり⁵、酸素 欠損量 δ の増加が単純に Co³⁺の増加になると仮定した。これにより、先ほど示した格子 定数 (a 軸長)から結晶構造内の酸素欠損量 δ (Co³⁺の割合)を推定した。

$$\delta = \frac{2a - (2 - x)a(\mathrm{Fe}^{4+}) - xa(\mathrm{Co}^{4+})}{2[a(\mathrm{Co}^{3+}) - a(\mathrm{Co}^{4+})]}$$
(6.2)

図 6.5 に a 軸長から求めた酸素欠損量 δ の Co 置換量 x 依存性を示す。黒丸は本研究で作 製した試料の a 軸長を基に式 6.2 を用いて求めた計算値、青丸 [71] は多結晶をヨウ素滴定 で、赤丸 [94] が単結晶を示差熱熱重量天秤で測定して求められた文献値を示している。式 6.2 を用いて計算した酸素欠損量は、0.08 ~ 0.16 となった。赤丸で示した報告における酸 素欠損量 δ は、本研究と同様の手法で作製された単結晶試料に対して示差熱熱重量天秤を 用いて測定されたものであり、その値は十分信頼がおけるものである。式 6.2 から導いた x = 0.2, 0.5 の値と比較すると、エラーバー内に収まる程度の値を示している事が分かる。 この結果から、式 6.2 を用いることで格子定数から結晶構造内の酸素欠損量 δ を簡易的に 推定することが可能であることが分かる。また文献値との比較により、高酸素圧アニール の条件次第では酸素欠損をさらに抑制することが可能であることが分かる。



イオン	イオン半径	
Fe^{4+}	0.585 Å	
Fe^{3+}	0.645 Å	
Co^{4+}	0.530 Å	
Co^{3+}	0.610 Å	

図 6.5: a 軸長から求めた酸素欠損量 δ の x 依存性。 黒丸は本研究で作製した試料の格子定数(a 軸長)を基に式 6.2 を用いて求めた計算値、 青丸 [71] は多結晶をヨウ素滴定で、赤丸 [94] が単結晶を示差熱熱重量天秤で測定して求 められた文献値。

表 6.1: Fe 及び Co イオンのイオン半径 [90]。

⁴計算に用いた各軸長は $a(\text{Fe}^{4+})=3.853$ Å [92], $a(\text{Co}^{4+})=3.830$ Å, $a(\text{Co}^{3+})=3.861$ Å [93] とした。 ⁵過去の報告から、Sr₃Fe₂O_{7- $\delta}$} (x = 0.0に対応) では $\delta = 0.08$ の場合、Fe⁴⁺: Fe³⁺ = 9:1 という比で存在している。

6.4 温度依存性

6.4.1 格子定数

図 6.6 に Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7- δ} (x = 0.5) 単結晶における 82 K, 303 K, 423 K での X 線構造 解析パターンとそれぞれの (0 0 10) ピーク ($K_{\alpha_1} \ge K_{\alpha_2}$)の拡大図を示す。図中の青線が 82 K、黒線が 303 K、赤線が 423 K での測定結果を示す。測定温度の上昇に伴い格子が 熱膨張しているため、各ピークが低角側にシフトしているが、温度変化による大きなピー クの変化は見られなかった。但し 423 K での測定後に 300 K で再度測定を行うと、図 6.2 に示した様な酸素欠損に起因するピークが見られた。このことから、Sr₃Co₂O_{7- δ} (4.1.3 項)と同様に Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7- δ} も室温以上では構造(酸素量)が非常に不安定であり、正 確な物性測定を行うには不向きな温度範囲であることが分かる。



図 6.6: Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7-δ} (x = 0.5) 単結晶における(左) X 線構造解析パターン、及び(右) (0 0 10) ピー ク(K_{α1} と K_{α2})の拡大図。青線が 82 K、黒線が 303 K、赤線が 423 K を示す。

図 $6.7 \text{ lc } \text{Sr}_3 \text{Fe}_{2-x} \text{Co}_x \text{O}_{7-\delta} (x = 0.5)$ で の格子定数と T = 303 K を基準とした 格子定数変化率の温度依存性を示す。

がa軸長、 がc軸長を示し、変化率は $\frac{a,c(T)-a,c(T=303 \text{ K})}{a,c(T=303 \text{ K})}$ と定義した。測定温度は それぞれ 82 K, 100 K, 150 K, 250 K, 303 K, 423 K である。各軸は室温に対して 低温側ではより短く、高温側ではより長く なる傾向にある。さらに格子定数変化率を 見ると、c軸長に比べてa軸長の方が温度 変化に伴う変化率が大きいことが分かる。 但し、その変化率は図 6.4 (下段)の Co置 換量依存性の格子定数変化率と同程度であ り、層状結晶構造 (二次元性)を大きく変 える様な影響は見られない。



図 6.7: Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7-δ} (x = 0.5) での(上段)格 子定数、及び(下段)x = 0を基準とした格子 定数変化率の温度依存性。 が a 軸長、 が c 軸長を示す。

6.5 本章のまとめ

高酸素圧アニール効果

FZ 法にて作製した単結晶試料に対して高酸素圧アニール(24 MPa in O₂, 240 h)を 行った結果、X 線構造解析パターンにおいて6°及び12°付近にアニール前に観測された ピークが、アニール後には消失した。従ってアニール前に観測されたこれらのピークは、 酸素欠損に起因する長周期ピークであると考えられる。十分アニールを行った良質な試料 にはこれらのピークが観測されないことから、これらを酸素欠損量に対する簡易的な評価 基準とすることが出来る。

Co 置換量依存性

Co 置換量 x の増加に伴い、各軸長は短くなる傾向を見せた。さらに格子定数変化率を 見ると、a 軸長に比べて c 軸長の方が変化率が大きいことが分かった。但し変化率は1 % 未満の微小なものであるため、層状構造(二次元性)を大きく変化させる様な影響は見ら れない。また、a 軸長から酸素欠損量 δ を推定した。その結果は多少の誤差はあれど、示 差熱熱重量天秤を用いて測定された報告と比較しても同程度の値であった。従って式 6.2 を用いることで、室温における $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ の酸素欠損量 δ を簡易的な導出が出来 ることが分かった。

温度依存性

測定温度の上昇に伴う結晶格子の熱膨張によって、X線構造解析パターンにおいて各 ピークが低角側にシフトした。但し、温度変化による大きなピークの変化は見られなかっ た。従って測定温度の変化に伴い、各軸長は室温に対して低温側ではより短く、高温側 ではより長くなる傾向を見せた。しかし 423 K での測定後に 300 K で再度測定を行うと、 酸素欠損に起因する長周期ピークが見られた。室温以上では構造(酸素量)が非常に不 安定であり、正確な物性測定を行うには不向きな温度範囲であることが分かった。さらに 格子定数変化率を見ると、*c*軸長に比べて*a*軸長の方が温度に伴う変化率が大きいことが 分かった。但し、温度依存性の変化率はCo置換量依存性の変化率と比較しても同程度で あった。

第7章 磁気特性

7.1 導入

図中模式図

第7章及び第8章では、結晶構造に対する外部磁場の印加方向や磁化や電気抵抗率の測 定方向を図示する際に、図7.1(右)に示した模式図を用いる。この図中の矢印により、 層状結晶構造に対して面間(c軸)方向又は面内(a軸)方向を示している。図7.1(右) では、面間(c軸)方向に対して磁場(H)を印加し、磁化(M)を測定したことを示し ている。



図 7.1: Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7-δ}単結晶の(左)結晶構造、 及び(右)図中の模式図。

反磁界係数

図 7.2 に、測定試料の寸法例の模式図を示す。本研究対象である $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ は、 劈開性があるため測定試料の大きさを均一に揃えるのは難しい。ここに記した数値は一例 ではあるが、およそ測定に用いた試料は下図の様な形状を取っている。つまり図 5.11 に 示す様に、面間方向への磁場印加の方が面内方向よりも大きな反磁場が発生することが分 かる。従って以降に示す磁気特性及び輸送特性の測定結果には、磁場印加方向に応じた反 磁界係数の影響が予想される。



図 7.2: 測定試料の寸法例の模式図。

図 7.2の測定試料の寸法を回転楕円体に当てはめて計算 (5.4節)を行うと、 $N_x = 0.151$, $N_y = 0.183$, $N_z = 0.665$ となる。

7.2 $\mathbf{Sr}_{3}\mathbf{Fe}_{2-x}\mathbf{Co}_{x}\mathbf{O}_{7-\delta}$ (0.0 $\leq x \leq 0.5$)の磁気特性

7.2.1 磁化の温度依存性

ゼロ磁場下で5Kまで温度を下げた後に、1kOeの外部磁場を印加し、磁化の温度依存 性を昇温過程で測定した(ZFC過程)。また、強磁性転移温度より十分に高温の300Kで 1kOeの外部磁場を印加し、そのまま5Kまで温度を下げた後に、磁化の温度依存性を昇 温過程で測定した(FC過程)。

図 7.3 に、Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7- δ} (0.0 $\leq x \leq$ 0.5) 単結晶における磁化の温度依存性を示す。 Co 置換量 x の増加に伴い、磁化の値は単調に増加する傾向にある。これは、Co 置換効果 による強磁性相関の発達を示唆している。50 K 以下では ZFC と FC で大きく異なる振る 舞い(スピングラス相において観測される典型的な振る舞い)が見られた。これは強磁性 相関と反強磁性相関が強く競合しているスピングラス相において、 ZFC と FC のそれぞ れの場合で落ち込んでいる準安定状態が異なることに起因している。この低温でのグラス 的な振る舞いは、x の増加に伴い大きくなる傾向にある。また全てのx において、面間方 向の方が面内方向よりも大きな磁化の値を持つことが分かる。面間方向に磁場印加した 場合は、110 K 付近で磁化に急激な増大が見られる。一方で面内方向に磁場印加した場合 は、面間方向で見られた強磁性的な磁化の立ち上がりは見られず、50 K まで単調な増加 を見せる。従って磁化容易軸は面間(c軸)方向であり、磁化困難軸は面内(a軸)方向 であることが分かった。



図 7.3: $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ ($0.0 \le x \le 0.5$) 単結晶における(\pm) 面間方向と(\pm) 面内方向の磁化の温度 依存性。図中の はゼロ磁場冷却(ZFC) は磁場冷却(FC)を示す。縦軸のスケールがそれぞ れ異なっている点に注意。

7.2.2 逆帯磁率の温度依存性

図 7.4 に、図 7.3 のデータを逆帯磁率 ($1/\chi$)の温度依存性でプロットした結果を示す。 x = 0.0 (Sr₃Fe₂O_{7- δ} に対応)は、反強磁性であるために Curie-Weiss 温度 (T_{CW})は負の値を示している。そこから Co 置換量 xの増加に伴い、x = 0.5 では T_{CW} は 250 K 付近まで上昇した。置換量 xの増加に伴い、単調に強磁性相関が発達していることが分かる。



図 7.4: $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ (0.0 $\leq x \leq 0.5$) 単結晶における(左)面間方向と(右)面内方向の逆帯磁率($1/\chi$)の温度依存性。Curie-Weiss 温度(T_{CW})は、 $250 \sim 350$ Kの高温側の逆帯磁率曲線から見積もった。

7.2.3 Curie-Weiss 温度の置換量依存性

図 7.5 に、図 7.4 から求めた Curie-Weiss 温度 (T_{CW})の Co 置換量 x 依存性を示す。 T_{CW} の値は、常磁性状態 ($250 \sim 350$ K) の逆帯磁率曲線の外挿から求めた。Co 置 換量 xの増加に伴って系統的に T_{CW} が増加 しており、面間・面内方向共に強磁性相関 が単調に発達していることが分かる。 T_{CW} の値は、磁化容易軸である面間方向の方が 面内方向よりも大きな値を示した。但し面 間方向と面内方向の差は大きくなく、同程 度の値を示した。



図 7.5: 面間方向と面内方向の Curie-Weiss 温度 (*T*_{CW})のCo置換量 *x* 依存性。

7.2.4 逆帯磁率曲線から見積もった有効磁気モーメント

図 7.6 に、常磁性領域での有効磁気モー メント (M_{eff})の Co 置換量 x 依存性を 示す。逆帯磁率曲線から求められた有効 磁気モーメントは、x = 0.0 では面間方 向は $4.4 \ \mu_B/B$ -site であり、面内方向では $4.2 \ \mu_B/B$ -site であった。Co 置換量 x の 増加に伴って系統的に減少する傾向を示 し、x = 0.5 ではそれぞれ $3.0 \ \mu_B/B$ -site $\geq 2.8 \ \mu_B/B$ -site となった。但しこの値は T_{CW} の導出から求めたものであるため、測 定試料の形状に依存した反磁界係数の違い による影響を受けていると思われる。



図 7.6: 面間方向と面内方向の常磁性領域での有効磁 気モーメント(*M*_{eff})のCo置換量 *x*依存性。 有効磁気モーメントは、250~350 Kの高温 側の逆帯磁率曲線から見積もった。

7.2.5 酸素欠損量 δ から導出した有効磁気モーメント

本項では、図 7.6 に示した有効磁気モーメントについて考察を行う。ここでは、文献や 実験を基に以下の点を仮定した。

- 1. 酸素欠損量 δ は、式6.2で計算した値を用いる。
- 2. $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ では酸素欠損量 δ の増加に伴い、 Co^{3+} のみが増加し、 Fe^{3+} は増加しないとする。
- 3. Sr₃Fe₂O_{7- δ} (x = 0.0 に対応) の Fe イオンの平均価数が +3.92 価(酸素欠損量 $\delta = 0.08$) であることから、Fe⁴⁺ : Fe³⁺ = 9 : 1 で存在するとし、全ての x において、Fe⁴⁺ と Fe³⁺ の存在比率は一定であるとする。
- 4. Fe イオンは high-spin(HS) 状態とする。
- 5. Co イオンは low-spin(LS) 状態とする。



図 7.7: Fe³⁺, Fe⁴⁺, Co³⁺, Co⁴⁺ のスピン状態。スピン状態はそれぞれ low-spin (LS), intermidiate-spin (IS), high-spin (HS) を示す。

まず酸素欠損量 δ は、6.3.2 項と同様に各組成における格子定数(a 軸)を基にして式 6.2 を用いることで求めた。これにより、 $Sr_3Fe_2O_{7-\delta}$ (x = 0.0 に対応)の酸素欠損量 δ から Fe^{4+} と Fe^{3+} の存在比率が9:1 だと分かる。 $x \ge 0.1$ での Fe^{4+} と Fe^{3+} の存在比率を x = 0.0 と同様の9:1 と仮定して、有効磁気モーメント(M_{δ})と Co イオンの各価数の存 在比率を計算した(表 7.1)。

上記の様な計算から、CoイオンはCo⁴⁺の方がCo³⁺よりも多く存在することが求められた。これは東京理科大学の齋藤研究室との共同研究で行った光電子分光の測定においても、CoイオンはCo⁴⁺の方が支配的であるという同様の結果が得られている。さらに酸素 欠損を抑制すれば、Co⁴⁺が増加して強磁性クラスターがより支配的になると考えられる。

表 7.1: Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7- δ} (0.0 \leq x \leq 0.5) の測定結果から計算したパラメータ。左から Co 置換量 x、酸素 欠損量 δ 、 B サイトイオンの平均価数、 δ から求めた有効磁気モーメント (M_{δ})、Co イオンの各価 数の存在比率。

x	δ	Average valence of B -site ions	$\frac{M_{\delta}}{(\mu_{\rm B}/B\text{-site})}$	Co^{4+} (%)	Co^{3+} (%)
0.0	0.08	+3.92	4.10	0.0	0.0
0.1	0.10	+3.90	3.93	89.7	10.3
0.2	0.11	+3.89	3.75	77.6	22.4
0.3	0.14	+3.86	3.58	65.5	34.5
0.4	0.15	+3.85	3.41	64.8	35.2
0.5	0.16	+3.84	3.24	64.3	35.7

図 7.8 に、酸素欠損量 δ から求めた M_{δ} 、及び δ の Co 置換量 x 依存性を示す。先に述べた様に、Co 置換量 x の増加に伴って系統的に酸素欠損量 δ は増加する。それに従い、有効磁気モーメントは δ (Co³⁺)の増加に伴って減少する。これは、図 7.6 に見られた傾向と同様のものである。



0.1 [∞] 図 7.8: (赤丸)酸素欠損量 δ から求めた有効磁気
 モーメント(M_δ)、及び(青丸)δの Co置
 換量 x 依存性。

図 7.9 に、逆帯磁率曲線から見積もった常磁性領域での有効磁気モーメント (M_{eff})及び酸素欠損量 δ から求めた M_{δ} のCo置換量x依存性を示す。両者を比較すると、非常に近い値を取ることが分かる。このことから、式 6.2を用いて導出した酸素欠損量 δ の有意性が伺える。



図 7.9: 逆帯磁率曲線から見積もった(白丸)面間方 向と(黒丸)面内方向の常磁性領域での有 効磁気モーメント(M_{eff})、及び(赤丸)酸 素欠損量 δ から求めた有効磁気モーメント (M_{δ})の Co 置換量x依存性。
7.2.6 交流帯磁率の温度依存性

 $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ において、 $0.0 \le x < 0.4$ はスピングラス相であり、 $x \ge 0.4$ はクラ スターグラス相であると報告されている(4.1.4項)。本項では組成域 $0.0 \le x < 0.4$ から x = 0.3を、 $x \ge 0.4$ からx = 0.5を両相の典型例として選び、周波数を変化させた交流帯 磁率(実部 χ)の温度依存性を測定した。

5 K まで温度を下げた後(ZFC)に周波数 f の交流磁場を印加し、交流帯磁率の温度依存性を昇温過程で測定した。

一般にスピングラス相での交流帯磁率の温度依存性で見られるカスプは、周波数が高く なれば高温側にシフトし抑制される。これはスピンがバラバラな方向に凍結した非平衡状 態のスピングラスでは、交流磁場の周波数が高くなるとスピンが磁場反転に追随出来なく なるために観測される現象である。

図 7.10 に、Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7- δ} (x = 0.3) における交流帯磁率(実部 χ ['])の温度依存性を示す。磁化の温度依存性において ZFC が極大値を持つ温度付近で、典型的なスピングラスで観測される明瞭なカスプが見られた。このカスプは周波数の増加に伴い小さくなり、周波数に依存した抑制が見られる。しかし周波数が変化してもカスプの位置は変化せず、温度上昇は見られなかった。これらの振る舞いは、磁場印加方向によらないものであった。これはx = 0.3 において、反強磁性相関が強いことを示している。このことからx = 0.3、並びに $0.0 \le x < 0.4$ は単純なスピングラスではなく、反強磁性相関の強いスピングラス相であると考えられる。



図 7.10: $\operatorname{Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}}(x = 0.3)$ 単結晶における(左)面間方向と(右)面内方向の(上段)磁化と (下段)交流帯磁率(実部 χ)の温度依存性。

 $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ ($x \ge 0.4$)の強磁性相では、磁化の温度変化において 50 K 以下で ZFC と FC が大きく異なった振る舞いを示した。この振る舞いは、強磁性クラスターの形成に 起因したクラスターグラスであることを示唆している。クラスターグラスはクラスター内 でスピンが強磁性的に揃って凍結しているため、交流帯磁率のカスプは周波数依存性を示 すことが知られている。

図 7.11 に、Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7- δ} (x = 0.5) における交流帯磁率(実部 χ ')の温度依存性を示す。x = 0.3とは異なり、緩やかなカスプが見られた。さらに、カスプは周波数の増加に伴い小さくなり、その位置を高温側にシフトしている。これは前述した様に、クラスターグラス相において観測される典型的な振る舞いである。このことからx = 0.5、並びに $x \ge 0.4$ は帯磁率や磁化の大きさも考慮に入れた上で判断すると、強磁性クラスターグラス相であると考えられる。



図 7.11: Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7- δ} (x = 0.5) 単結晶における(左)面間方向と(右)面内方向の(上)磁化と(下) 交流帯磁率(実部 χ)の温度依存性。

7.2.7 磁化の磁場依存性

5 Kまで温度を下げた後(ZFC)に、5 Kで $0 \text{ Oe} \rightarrow +80 \text{ kOe} \rightarrow -80 \text{ kOe} \rightarrow +80 \text{ kOe}$ と磁場掃引することで磁化の磁場依存性を測定した。

図 7.12 に、Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7- δ} (0.0 $\leq x \leq 0.5$) 単結晶における 5 K での磁化の磁場依存 性を示す。x = 0.0, 0.1 では磁場印加方向によらず、磁場の変化に対してほぼ直線的に増大 し、ヒステリシスの見られない反強磁性的振る舞いを示した。x = 0.2, 0.3 では、磁場印 加方向によって異なる振る舞いを示した。面内方向に磁場印加した場合にはx = 0.0, 0.1と同様に、磁場の変化に対してほぼ直線的な反強磁性的な振る舞いを見せた。しかし、面 間方向に磁場印加した場合には約 9 kOe の保磁力のヒステリシスが観測された。

x = 0.4では磁場印加方向によらず、面間方向と面内方向の両方でヒステリシスを示し、 保磁力はそれぞれ約9kOeと約6kOeであった。ヒステリシスは面間方向の方が面内方 向よりも大きく発達している。x = 0.5では、磁場印加方向によって大きく異なる振る舞 いを示した。面内方向では、これまでxの増加に伴った保磁力やヒステリシスの増大が 見られたが、x = 0.5では保磁力が約3kOeに減少する結果となった。一方で面間方向 は、磁気曲線がさらに強磁性的に振る舞い飽和に近い状態となり、80kOeでの最大磁化は 2.8 $\mu_{\rm B}/B$ -siteに達した。 $x \le 0.4$ までは異方性が弱まる傾向にあったが、x = 0.5では一変 して異方性が強まった。この様にxの増加に伴う異方的な磁気曲線が見られたが、80kOe での磁化の値は磁場印加方向によらず、面間方向と面内方向で同程度の値を示した。これ らのことは、7.2.1節の磁化の温度依存性から結論した「磁化容易軸は面間(c軸)方向で あり、磁化困難軸は面内(a軸)方向である」こととコンシステントであると言える。



図 7.12: Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7-δ} (0.0 ≤ x ≤ 0.5) 単結晶における(左)面間方向と(右)面内方向の5Kでの磁化の磁場依存性。

7.2.8 5 K, 80 kOe における磁化の置換量依存性

図 7.13 に、5 K, 80 kOe における磁化の値の Co 置換量 x 依存性を示す。Co 置換量 x の 増加に伴って系統的に磁化の値が増加しており、強磁性的相互作用が単調に発達している ことが分かった。これまでの結果から磁化容易軸は面間 (c軸)方向であり、磁化困難軸 は面内 (a軸)方向である。但し磁化の値は、図 7.6 の T_{CW} とは異なりバラついた結果を 示した。磁化困難軸である面内方向の値の方が、磁化容易軸である面内方向よりも大きく なる場合が見られた。これは、測定試料の形状に依存した反磁界係数の違いによる影響で あると思われる。



図 7.13: 5 K, 80 kOe における面間方向と面内方向 の磁化の値の Co 置換量 x 依存性。

また、最も強磁性的な振る舞いを見せた x = 0.5 の最大磁化の値に着目してみる。有効 磁気モーメントとの比較から、結晶内部には約72.3 ~ 81.5 % の強磁性クラスターが存在 していることが考えられる。ここで、実験値である最大磁化の値と計算した有効磁気モー メントの値とに生じた誤差の原因は、以下の2点が考えられる。まず、最大磁化が飽和磁 化に比べて小さい事。そして、酸素欠損を起因として反強磁性クラスターが生じた事(強 磁性金属クラスターが成長しなかった分)。従って、より強い磁場を印加するか酸素欠損 を抑制することにより、強磁性クラスターの成長を促すことが出来る。

7.3 時間緩和

7.2.6 項の結果から、 $0.0 \le x < 0.4$ は反強磁性相関の強いスピングラス相であり、 $x \ge 0.4$ はクラスターグラス相であることが示唆された。そこで、スピングラス的振る舞いとクラスターグラス的振る舞いを調べるために、残留磁化及び磁化の時間緩和を測定した。

本項では組成域 $0.0 \le x < 0.4$ から x = 0.3 を、 $x \ge 0.4$ から x = 0.5 を両相の典型例として選び、測定を行った。

7.3.1 残留磁化の時間緩和

強磁性転移温度より十分に高温の 300 K で 20 kOe の外部磁場を印加し、そのまま 5 K まで温度を下げた後に磁場を切り、その直後から測定を行うことで残留磁化の時間緩和を 測定した。

図 7.14 に Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7- δ} (x = 0.3)、及び (x = 0.5)の5 K における残留磁化の時間 緩和を示す。x の値によらず、図中赤線で示した様に残留磁化の時間経過に対する対数関 数的な緩和が観測された。この振る舞いはスピングラス特有のもので、ランダムに凍結し たスピンがゆっくりと絶対安定状態に変化していく過程であると考えられる。つまりこの 結果から、x = 0.3, 0.5 は低温域において共にグラス状態であることが分かる。



図 7.14: $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ (左) (x = 0.3)、及び(右) (x = 0.5) 単結晶の5 K における残留磁化の時間緩和。 が面内方向、 が面間方向を示す。横軸は磁場がゼロになった瞬間からの時間を表している。

7.3.2 磁化の時間緩和

5 K まで温度を下げた後(ZFC)に 20 kOe の外部磁場を印加し、その直後から測定を 行うことで磁化の時間緩和を測定した。

図 7.14 に $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ (x = 0.3)、及び (x = 0.5)の5 K における磁化の時間緩和 を示す。xの値によらず、図中赤線で示した様に磁化の時間経過に対する対数関数的な増 加が観測された。これは先に示した通り、グラス状態に見られる特徴である。但し時間経 過に対する磁化の値の変化は、x = 0.3ではそれほど見られず、x = 0.5では増加する傾向にある。x = 0.5で見られた振る舞いは、磁場下での強磁性クラスターの緩慢な成長に起因するものであると考えられる。つまりこの結果から、x = 0.5はクラスターグラスであることが分かる。



図 7.15: (左) (x = 0.3)、及び(右) (x = 0.5) 単結晶の 5 K における磁化の時間緩和。 が面内方向、 が面間方向を示す。横軸は磁場が 20 kOe になった瞬間からの時間を表している。

7.4 考察

7.4.1 Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7- δ}単結晶の磁気転移

本項では、 $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ 単結晶の磁化測定によって得られた結果を基に、Co置換 効果による磁気転移について考察する。ここでは、以下の点に着目した。

- Co 置換量 *x* の増加に伴ない、面間方向(*c* 軸方向)と面内方向(*a* 軸方向)の両方 で強磁性相関の単調な発達が見られた。
- 磁化容易軸は面間方向であり、磁化困難軸は面内方向である。
- 5 K, 80 kOe における磁化の値(図7.13)は、面間方向も面内方向も同程度だが、こ れは反磁界系数の違いによるものである。
- 〇 低温や交流帯磁率での振る舞いから、 $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ の基底状態はグラス状態である。
- $0.0 \le x < 0.4$ は反強磁性相関の強いスピングラス相であり、 $x \ge 0.4$ は強磁性クラ スターグラス相である。

 ${\rm Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}}$ における Co 置換効果による反強磁性-強磁性転移は図 7.16 の様な磁気リラクサー的な磁気転移であると考えられる。これは、結晶内における強磁性相関の発達が単調な増加を見せていること、低温でグラス的振る舞いが見られることなどから推察される。x=0.0においては反強磁性絶縁体相が結晶内に広がっており、そこから Co 置換量 xの増加に伴い、強磁性クラスターが部分的に発生していく。強磁性クラスターはxの増加や外部磁場印加によって徐々に成長し、その範囲を拡大していくことで結晶内において支配的になっていく。強磁性クラスターが十分に発達した時、 ${\rm Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}}$ の磁性は強磁性となる。この様に磁気リラクサー的に結晶内における強磁性成分が増加することで、 ${\rm Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}}$ の物性は強磁性的振る舞いを示しているのだと考えられる。但しx=0.5においても5 K, 80 kOe での磁化は飽和しておらず、その時の強磁性クラスターの展開度は 72.3 ~ 81.5 % 程度だと考えられる (7.2.5 節)。また酸素欠損によって強磁性クラスターの成長が抑制されるため、 $\delta \neq 0$ である試料にはその影響も現れていると考えられる。



図 7.16: 磁気リラクサー的磁気転移の概念図。

7.5 本章のまとめ

温度依存性

磁場印加方向によらず、磁化の値は Co 置換量 x の増加に伴って単調に増加する傾向に ある。これは Co 置換効果による強磁性相関の発達を示唆している。面間方向では、面内 方向には見られない磁化の急激な増大が見られた。従って磁化容易軸は面間 (c軸)方向 であり、磁化困難軸は面内 (a軸)方向であることが分かった。また、50 K 以下では ZFC と FC で大きく異なった振る舞い (グラス的振る舞い)を示した。 T_{CW} は Co 置換量 x の 増加に伴って単調に増加し、x = 0.5 では 250 K となった。

磁場依存性

x = 0.0, 0.1 では磁場印加方向によらず、反強磁性的振る舞いを示した。一方 $x \ge 0.2$ では Co 置換量 x の増加に伴ない、強磁性相関が単調に発達した。強磁性相関の発達は 面内方向よりも面間方向に著しく見られ、磁場印加方向による異方的な振る舞いを示した。x = 0.5 では、面間方向の磁気曲線が飽和に近い状態となり、80 kOe での最大磁化は 2.8 $\mu_{\rm B}/B$ -site に達した。但し全ての x において、5 K, 80 kOe での磁化の値は $T_{\rm CW}$ とは 異なりバラついた(磁化困難軸である面内方向の値の方が、磁化容易軸である面内方向よ りも大きくなる)結果を示した。これは、測定試料の形状に依存した反磁界係数の違いに よる影響であると思われる。

温度及び磁場依存性の結果から、磁化容易軸が面間(c軸)方向であり、磁化困難軸が 面内(a軸)方向であることが分かった。また Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7- δ} は全てのxにおいて、低 温域でグラス的振る舞いを示した。諸々の測定結果から、 $0.0 \le x < 0.4$ は反強磁性相関の 強いスピングラス相であり、 $x \ge 0.4$ は強磁性クラスター相であると考えられる。そして 最も強磁性的な振る舞いを見せた x = 0.5 では、5 K, 80 KOe での最大磁化の値から結晶 内には約 72.3 ~ 81.5 % の強磁性クラスターが存在していることが計算から求められた。 従って、酸素欠損量 δ の更なる抑制やより強い磁場印加によって、強磁性クラスターの成 長を促すことが出来ると考えられる。さらに Co イオンは、Co⁴⁺ の方が Co³⁺ よりも多く 存在することも計算で求められ、共同研究で行った光電子分光の測定においても同様の結 果が得られた。

第8章 輸送特性

8.1 $\mathbf{Sr}_{3}\mathbf{Fe}_{2-x}\mathbf{Co}_{x}\mathbf{O}_{7-\delta}$ (0.0 $\leq x \leq 0.5$) の輸送特性

8.1.1 電気抵抗率の温度依存性

ゼロ磁場下での測定は、ゼロ磁場下で5Kまで温度を下げた後に、電気抵抗率の温度依存性を昇温過程で測定した。また磁場下での測定は、ゼロ磁場下で5Kまで温度を下げた後に、80kOeの外部磁場を印加し、昇温過程で測定した。

図 8.1 に Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7-δ} (0.0 $\leq x < 0.4$)、図 8.2 に Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7-δ} ($x \geq 0.4$) におけ る電気抵抗率の温度依存性を示す。Co 置換量 x の増加に伴い、電気抵抗率は単調に減少 する傾向にある。これは Co 置換効果による、強磁性金属クラスターの発達を示唆してい る。全てのx において、磁化がスピングラス的な振る舞いを示す 50 K 以下では、電気抵 抗率の急激な立ち上がりを観測した。但し、x の増加に伴い低温での増大が抑制されてお り、絶縁体的振る舞いからより金属的振る舞いへと変化していることが分かる。さらに、 面内方向の電気抵抗率の方が、面間方向よりも1桁程小さい値を示すという異方的な振る 舞いが見られた。これは擬二次元的な層状結晶構造からも期待されていた通りであり、面 内方向の方が面間方向に比べて電気伝導性が良いことが分かる。また全てのx において、 磁場印加による負の磁気抵抗効果を観測した。磁場印加による電気抵抗率の変化は、面内 方向の方が面間方向よりも大きな値を示した。磁気抵抗は、低温に向かってのスピン偏極 率の増大に伴った増大が見られる。この様な振る舞いは、(多結晶粒界による)トンネル 磁気抵抗効果 (3.5節) に見られるものに類似している。



図 8.1: $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ ($0.0 \le x < 0.4$) 単結晶における(上段)面間方向と(下段)面内方向の電気抵抗率の温度依存性。磁場印加方向は、それぞれ(左)面間方向と(右)面内方向となっている。 がゼロ磁場下、 が磁場下を示す。



図 8.2: Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7-δ} (x = 0.4, 0.5) 単結晶における(左)面間方向と(右)面内方向の電気抵抗率の 温度依存性。

8.1.2 磁気抵抗の温度依存性

図 8.3 に Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7- δ} (x = 0.3, 0.4) 単結晶における磁気抵抗の温度依存性を示す。 測定方向や磁場印加方向によらず、共に負の磁気抵抗を示した。x = 0.3 では磁気抵抗は 100 K 以下でしか見られず、面間方向に測定した場合では 20 K 付近、面内方向に測定し た場合では 50 K 付近から大きな変化を示した。一方 x = 0.4 では磁気抵抗は 150 K 付近 から見られ、面間方向に磁場印加した場合では 20 K 付近で大きな変化を示し、面内方向 に磁場印加した場合では 150 K 付近から緩やかな変化を示した。-60 % 以上の負の磁気 抵抗が発現しているが、これは低温での電気抵抗率の値が高く、局在領域に対応するスピ ングラス相において、強磁性相関と反強磁性相関の競合が強いためだと考えられる。



図 8.3: $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ (x = 0.3, 0.4, 0.5) 単結晶における磁気抵抗の温度依存性。磁場印加方向は、(左) 面間方向と(右)面内方向。図中の は面間方向、 は面内方向での測定結果を示す。磁気抵抗は $MR \equiv \frac{\rho(80 \text{ kOe}) - \rho(0 \text{ Oe})}{\rho(0 \text{ Oe})}$ と定義した。

図 8.4 に Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7- δ} (x = 0.5) 単結晶における磁気抵抗の温度依存性を示す。x = 0.5 においても、測定方向や磁場印加方向によらない負の磁気抵抗を示した。磁場印加方向依存性は見られないが、測定方向依存性が顕著に現れている。これは他の組成には見られない、特異な振る舞いである。測定方向に着目すると、磁気抵抗は面内方向では最低温で約 -50 % であり、面間方向よりも 2 倍程度大きな磁気抵抗を示した。この磁気抵抗の異方性は、各方向における発現メカニズムの違いに起因していると考えられる。また磁気抵抗の発現温度はさらに室温に近づき、面間方向では 250 K 付近でも数 % の磁気抵抗を観測した。低温での振る舞いも x = 0.3, 0.4 とは異なり、低温域で急激に変化するのではなく、250 K 付近からほぼ一定の変化率で変化していることが分かる。



図 8.4: Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7-δ} (x = 0.3, 0.4, 0.5) 単結晶における磁気抵抗の温度依存性。磁場印加方向は、(左) 面間方向と(右)面内方向。

8.1.3 磁気抵抗の磁場依存性

5 Kまで温度を下げた後に、5 Kで $0 \text{ Oe} \rightarrow +80 \text{ KOe} \rightarrow -80 \text{ kOe} \rightarrow +80 \text{ kOe}$ と磁場 掃引することで磁気抵抗の磁場依存性を測定した。

図 8.5 に Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7- δ} (x = 0.3, 0.4) における磁化及び、磁気抵抗の磁場依存性を示 す。まず x = 0.3, 0.4 では、測定方向に着目すると、共に面内方向の磁気抵抗の方が面間 方向よりも大きな磁気抵抗を示した。一方で磁場印加方向に着目すると、x = 0.3 は面間 方向、x = 0.4 は面内方向に印加した場合に大きな磁気抵抗を示した。測定方向と磁場印 加方向の関係に着目すると、互いに直行や並行となることは磁気抵抗に対して大きな影響 が見られない。さらに磁気抵抗曲線には、磁気曲線が示す保磁力付近で最大値を持つバタ フライパターンが観測された。低温での電気抵抗率の値が局在領域を示すスピングラス相 では、強磁性相関と反強磁性相関の競合が強いために大きな磁気抵抗が発現していると考 えられる。

また今回測定を行っていないが、面内で測定方向と磁場印加方向が直行する場合が考え られる。但し今回の測定において直行性の優位が見られないため、面内で測定方向と磁場 印加方向が並行な場合(右下)とそれほど変わらない結果になると予想される。



図 8.5: $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ (x = 0.3, 0.4) 単結晶における(上段)磁化及び(中段、下段)磁気抵抗の磁場 依存性。磁気抵抗は(中段)面間方向と(下段)面内方向を示し、磁場印加方向は(左)面間方向 と(右)面内方向である。図中の破線は磁化の磁場依存性における保磁力の位置を示す。磁気抵抗 は MR $\equiv \frac{\rho(80 \text{ kOe}) - \rho(0 \text{ Oe})}{\rho(0 \text{ Oe})}$ と定義した。

また、図 8.6 に Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7- δ} (x = 0.5) における磁化及び、磁気抵抗の磁場依存性 を示す。x = 0.5 では、磁場印加方向によらない磁気抵抗が観測された。測定方向に着目 すると、80 kOe での磁気抵抗は面内方向では -40 % であり、面間方向では -20 % であっ た。つまり面内方向の磁気抵抗が、面間方向に比べて磁気抵抗が2倍程度大きいという輸 送的異方性が見られた。この磁気抵抗の異方性は、それぞれの発現メカニズムの違いに 起因していると考えられる。また磁気抵抗曲線には、磁気曲線が示す保磁力(面間方向: $H = \pm 6$ kOe、面内方向: $H = \pm 3$ kOe)付近で最大値を持つバタフライパターンが観測 された。



図 8.6: $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ (x = 0.5) 単結晶における(上段) 磁化及び(中段、下段) 磁気抵抗の磁場依存性。

8.2 考察

8.2.1 Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7- δ} (x = 0.3, 0.4, 0.5) 単結晶試料における磁気抵抗

図 8.7 に磁気抵抗と磁化の二乗の相関を示す。まず x = 0.3, 0.4 では、スピン偏極率が 小さいにも拘らず、大きな負の磁気抵抗を発現している。一方で x = 0.5 では、スピン偏 極率が大きく、それに伴った大きな負の磁気抵抗を発現している。従って x = 0.3, 0.4 と x = 0.5 では振る舞いが異なることから、両者の磁気抵抗の発現メカニズムが異なること が分かる。そこで 8.2.2 頃と 8.2.3 頃では、x = 0.3, 0.4 と x = 0.5 のそれぞれの場合におけ る磁気抵抗の発現メカニズムについて考察を行う。



図 8.7: Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7-δ} (x = 0.3, 0.4, 0.5) 単結晶 における磁気抵抗と磁化の二乗の相関。

8.2.2 Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7- δ} (x = 0.3, 0.4) 単結晶試料における磁気抵抗

本項は、 $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ (x = 0.3, 0.4)単結晶試料で見られた磁気抵抗について考察 する。まずスピングラス相である x = 0.3では、低温での電気抵抗率の値が局在領域を示 すため、強磁性相関と反強磁性相関の強い競合によって大きな磁気抵抗が発現していると 考えられる。一方で、x = 0.4は強磁性クラスターグラス相であるとされているが、本研 究における測定結果では x = 0.5よりも x = 0.3に類似した振る舞いを示している様に見 える。

図 8.8 にランダムポテンシャルにおけるキャリアが局在した様子を模式的に示す。図中の矢印は、その数がキャリア数を、長さが波動関数の広がり(局在長 ξ)を表現している。 キャリアは隣接サイト間のポテンシャルの差が大きいと波動関数が広がらず(図 8.8 左上 段、矢印同士が離れた部分)、隣のサイトに移動することが出来ずに局在化する。一方、 隣接サイト間のポテンシャルの差が小さい領域ではキャリアの波動関数が短距離的に広が り(図 8.8 左上段、矢印が密になり繋がった部分)、隣のサイトに跳び移ることが出来る。 つまり跳び移りが可能な範囲内では、二重交換相互作用によって強磁性相関を発現させ る。しかし系全体を見た場合、波動関数が繋がっていないため絶縁体的振る舞いを示す。 磁場を印加すると、図 8.9 の様に Zeeman シフトによって Fermi エネルギーと移動度端と のエネルギーギャップが小さくなり、波動関数の広がりが大きくなる(図 8.8 左下段、矢 印の長さが長くなる)ことによって伝導性が回復する。従って、電気抵抗率が高く局在領 域に対応する低温域において、大きな負の磁気抵抗効果が見られたものと考えられる。ま た Co 置換量 x の増加に伴い、キャリアの数が増加する(図 8.8 右上段、矢印の数が増え る)ことで、より大きな負の磁気抵抗が発現していると考えられる。



図 8.8: ランダムポテンシャルによって、電子が局在した領域とホッピングによる伝導が可能な領域の分布 の模式図 [95]。矢印の数がホッピング伝導を行っているキャリアの数を、矢印の長さがその局在長 ξを表す。Co置換量の増加、または磁場印加によって伝導領域が広がると模式的に捉えることが出 来る。



図 8.9: 磁場印加による Fermi エネルギーと移動度端のエネルギーギャップの減少の模式図 [95]。

この様なメカニズムを考えたが、局在長の広がりやその Co 置換量 x 依存性及び磁場依存性を考えるために、以下の様に半定量的な計算を行った。計算には Anderson 局在の特徴として上げられる variable range hopping (VRH)のメカニズムを想定して、波動関数の広がりを表す局在長 ξ を求めた。variable range hopping とは、Fermi エネルギー近傍にエネルギーを持つ局在した状態の間を格子振動 (フォノン)の助けを借りて起こるホッピング伝導のモデルであり、電気伝導率 $\sigma(T)$ は

$$\sigma(T) = \frac{1}{\rho} \propto \exp\left[-(\frac{T_0}{T})^{\frac{1}{d+1}}\right]$$
(8.1)

で表される。ここで T_0 は系によって決まる特性温度である。また d は次元を表し、今回の解析では d = 3 とした。図 8.10 に、Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7- δ} (x = 0.3) 単結晶におけるゼロ磁場化での $\log(\rho) - T^{-\frac{1}{4}}$ 曲線を示す。ここに示した以外の各組成・各測定においても同様に、2 K から 50 K までの温度範囲で電気抵抗率の温度依存性は VRH のメカニズムでよくフィットすることが出来た。この $\log(\rho) - T^{-\frac{1}{4}}$ 曲線の傾きから特性温度 T_0 を求め、さらに

$$T_0 \propto \xi^{-\frac{1}{d+1}} \tag{8.2}$$

の関係から波動関数の広がりを測る尺度である局在長 ξ を求めた。



図 8.10: $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ (x = 0.3, 0.4) 単結晶に おけるゼロ磁場化での $\log(\rho) - T^{-\frac{1}{4}}$ 曲線。 が面内方向、 が面間方向を示す。 図 8.11 に、 $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ (x = 0.3, 0.4) 単結晶における局在長 ξ の Co 置換量 x 依存 性を示す。x = 0.3 から x = 0.4 へと Co 置換量 x の増加に伴い、 ξ が大きくなり、金属性 (伝導性)が強くなっていくことが分かる。



図 8.11: Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7-δ} (x = 0.3, 0.4) 単結晶における局在長 ξ の Co 置換量 x 依存性。

図 8.12 に、 $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ (x = 0.3, 0.4)単結晶における局在長 ξ の磁場依存性を示 す。磁場の増大と共に局在長が大きくなっていることが分かる。先に述べたように、磁場 の印加は Zeeman シフトによって Fermi エネルギーと移動度端とのエネルギーギャップを 小さくする効果があると思われる。



図 8.12: Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7- δ} (x = 0.3, 0.4) 単結晶における局在長 ξ の磁場依存性。求められた ξ はH = 0 kOe での値で規格化した。

8.2.3 Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7- δ} (x = 0.5) 単結晶試料における磁気抵抗

本項は、 $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ (x = 0.5)単結晶試料で見られた磁場印加方向に依存しない 磁気抵抗について考察する。この異方的な磁気抵抗は、面内方向と面間方向における発現 メカニズムが異なることに起因していると考えられる。本項では面内方向と面間方向それ ぞれの発現メカニズムについて考察する。

 $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ (x = 0.5) における面内方向の磁気抵抗

これまでの面内方向に対する実験結果から以下の点に着目した。

- 温度低下に伴うスピン偏極率の増大によって、200 K 以下で金属的な振る舞いを示す。
- Co 置換量 *x* の増加(強磁性金属クラスターの増加)に伴い、電気抵抗率の低下や磁気抵抗発現温度の上昇が見られた。
- 80 kOeの磁場印加により、250 K 以下の広い温度範囲で負の磁気抵抗が発現した。
- 磁気リラクサー的な磁気転移(強磁性金属クラスターと反強磁性絶縁体相が混在) をしている。
- 強磁性金属クラスターは、結晶内に 72.3 ~ 81.5 % 存在する。

上記の点から、「粒界効果によるトンネル磁気抵抗効果(3.5節)」が面内方向の磁気抵抗の発現メカニズムであると考えられる。

図 8.13 に、面内方向のゼロ磁場中、及び 80 kOe の磁場中での磁気抵抗効果の模式図を 示す。模式図は、各磁場中での面内の強磁性金属クラスターの成長とスピンの向きを示し ている。まずゼロ磁場中では、反強磁性絶縁体相の中に強磁性金属クラスターが点在して いる。このとき、スピン散乱のためにスピン分極した電子が通過出来る経路は限定的であ る。一方で 80 kOe の磁場中では、磁場印加による強磁性金属クラスターの成長と、スピ ン偏極率の増大により、スピン分極した電子が通過出来る経路が増加する。この時、強磁 性金属クラスターと反強磁性絶縁相の間で粒界効果が起こり、トンネル磁気抵抗効果が発 現していると考えられる。これに加えて、Co 置換効果や酸素欠損により生じる結晶構造 の乱れに起因した低次元化の効果によって、より面内方向の磁気抵抗効果が強められてい ることも考えられる。このモデルを用いることで、面内方向における磁気抵抗の発現メカ ニズムを説明出来る。従ってこの様な「粒界効果によるトンネル磁気抵抗効果」により、 磁気抵抗が発現していると考えられる。



図 8.13: 面内方向の(左)ゼロ磁場中、及び(右)80 kOeの磁場中での磁気抵抗効果の模式図。図中の橙 矢印は強磁性金属クラスター内の電子のスピンの向きを示す。

 $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ (x = 0.5) における面間方向の磁気抵抗

これまでの面間方向に対する実験結果から以下の点に着目した。

- 結晶構造(金属層と絶縁層が交互に積層)の異方性から、面内方向よりも伝導性が 劣ることが推察される。
- 電気抵抗率は80 kOeの磁場中でも、絶縁体的な振る舞いを示す。
- 327型の層状ペロブスカイト型構造では、トンネル磁気抵抗が発現することが知ら れている。

上記の点から、「積層構造によるトンネル磁気抵抗効果(3.3節)」が面内方向の磁気抵抗の発現メカニズムであると考えられる。

図 8.14 に面間方向のゼロ磁場中、及び 80 kOeの磁場中での磁気抵抗効果の模式図を示 す。 $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ の例から、十分大きな磁気特性の発現が期待されたが、面間方 向で観測された磁気抵抗は面内方向の磁気抵抗の半分程度の大きさであった。これには 次の様な理由が考えられる。まず、結晶内に約20~30%の割合で存在している反強磁 性(非磁性)領域がトンネル効果を大きく阻害していることが考えられる。トンネル効果 は、絶縁層を挟んで強磁性金属クラスターが向き合っている部分でのみ発現する。しかし 70~80%の強磁性金属クラスターでは、トンネル磁気抵抗の発現には十分でも、大きな 磁気抵抗を発言するには強磁性金属クラスターの成長が不十分だと思われる。そのため、 $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ ではトンネル効果が起きる領域が狭く、その結果として面内方向で観測 される磁気抵抗よりも小さいのだと考えられる。実際に強磁性金属クラスターが面内全体 に十分発達した $La_{2-2r}Sr_{1+2r}Mn_2O_7$ (x = 0.3) では、面内方向の磁気抵抗よりも面間方向 のトンネル磁気抵抗の方が7倍程度大きく発現する(3.4節)。さらに、Co置換効果や酸 素欠損に起因した結晶構造の乱れによってトンネル効果が著しく阻害されていることが 考えられる。図6.4の結果において、Co置換効果による格子定数変化率はc軸(面間方 向)の方がa軸(面間方向)よりも大きいことが分かった。酸素欠損は強磁性金属層であ る (Fe,Co)O₂ 二重層の頂点位置の酸素に起こることが知られている。上記の様な面間方向 のトンネル磁気抵抗の改善には、酸素欠損量 δ の抑制や、80 kOe以上の磁場印加により 強磁性金属クラスターを十分に成長させることが求められる。



図 8.14: 面間方向の(左)ゼロ磁場中、及び(右)80 kOeの磁場中での磁気抵抗効果の模式図。図中の橙 矢印は強磁性金属クラスター内の電子のスピンの向きを示す。

8.3 本章のまとめ

温度依存性

電気抵抗率の値は Co 置換量 x の増加に伴って単調に減少する傾向にある。グラス的振る舞いを見せた 50 K 以下では電気抵抗率の急激な増大が見られたが、x の増加に伴い著しく抑制された。これらの結果は、Co 置換効果による強磁性金属クラスターの発達を示唆している。層状結晶構造から予想された通り、面内方向の方が面間方向よりも1桁以上小さな値を示しており、より金属的であることが分かった。また全てのx において、磁場印加による負の磁気抵抗効果を観測した。 $x \le 0.4$ では 50 K 以下で急激に変化し、最低温では最大約 70 % もの磁気抵抗を示した。一方でx = 0.5 では低温域で急激に変化するのではなく、250 K 付近からほぼ一定の変化率で変化した。この磁気抵抗の異なる振る舞いは、各方向における発現メカニズムの違いに起因していると考えられる。

磁場依存性

全てのxにおいて、面内方向の方が面間方向よりも大きな負の磁気抵抗を示した。また各磁気抵抗曲線には、磁気曲線が示す保磁力付近で最大値を持つバタフライパターンが観測された。スピン偏極率と磁気抵抗の関係から、スピングラス相とクラスターグラス相の発現メカニズムが異なることが分かった。まずx = 0.3, 0.4 では低温での電気抵抗率の値が局在領域を示しており、Co置換量xの増加や磁場の増大に伴って局在長 ξ が大きくなっている。従って「局在長の広がりによる磁気抵抗効果」が発現メカニズムだと考えられる。一方x = 0.5 では、強磁性金属クラスターの成長によってトンネル磁気抵抗効果が発現していると考えられる。但し層状構造のために、面内方向と面間方向では発現メカニズムが異なっている。つまり面内方向では「粒界効果によるトンネル磁気抵抗効果」、面間方向では「積層構造によるトンネル磁気抵抗効果」が発現メカニズムだと考えられる。磁気抵抗に大きな異方性が見られた理由には、結晶内に強磁性金属クラスターが十分に成長していないこと、Co置換効果や酸素欠損に起因した結晶構造の乱れによって面間方向のトンネル効果が著しく阻害されていることなどが考えられる。

第9章 総括

9.1 本論文のまとめ

9.1.1 X線構造解析

本研究では、FZ法にて作製した単結晶試料に対して高酸素圧アニール(24 MPa in O₂, 240 h)を行うことで、酸素欠損量を十分に抑制した良質な単結晶試料($Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$, 0.0 $\leq x \leq 0.5$)を作製した。Co 置換量 x の増加に伴い、格子定数は短くなる傾向を見せた。また測定温度の上昇に伴う結晶格子の熱膨張に依って、各軸は室温に対して低温側ではより短く、高温側ではより長くなる傾向を見せた。格子定数変化率は、Co 置換量 x 依存性では a 軸長に比べて c 軸長の方が大きく、温度依存性では c 軸長に比べて a 軸長の方が大きく、温度依存性では c 軸長に比べて a 軸長の方が大きな変化は見られず、層状結晶構造(二次元性)を大きく変える様な影響は見られなかった。さらに、式 6.2 を用いることで格子定数(a 軸長)から室温における $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ の酸素欠損量 δ の簡易的な導出が出来ることが分かった。

9.1.2 磁気特性

Co 置換量 x の増加に伴い、強磁性相関が単調に発達する傾向にあることが分かった。 温度及び磁場依存性において、どちらの場合も面間方向の方が面内方向よりも大きな磁 化を示す等の磁気異方的を示した。しかし磁場印加時には、測定試料の形状に依存した反 磁界系数の違いによる影響も見られている。全てのxにおいて、50 K 以下でグラス的振 る舞いを示すが、 $0.0 \le x < 0.4$ は反強磁性相相関の強いスピングラス相であり、 $x \ge 0.4$ は強磁性クラスター相であると考えられる。また 5 K, 80 KOe での磁化の値から、最も 強磁性的な振る舞いを見せた x = 0.5 では面内には約 72.3 ~ 81.5 % の強磁性金属クラス ターが存在すると考えられる。さらに Co イオンは、Co⁴⁺ の方が Co³⁺ よりも多く存在す ることも計算で求められ、共同研究で行った光電子分光の測定においても同様の結果が得 られた。

9.1.3 輸送特性

磁場印加方向によらず、Co置換量xの増加に伴い単調に強磁性金属クラスターが発達 する傾向にあることが分かった。層状結晶構造から推察される通り、面内方向の方が面間 方向よりも1桁以上小さな値を示しており、より金属的である等の輸送異方性を示した。 また全てのxにおいて、磁場印加に依る負の磁気抵抗効果を観測した。x = 0.5では磁場 印加方向に依存しない負の磁気抵抗という、他の組成には見られない特異な振る舞いを示 した。この磁気抵抗の異方性は、各方向における磁気抵抗の発現メカニズムの違いに起因 していると考えられる。磁気抵抗の発現メカニズムは、面内方向では「粒界効果によるト ンネル磁気抵抗効果」、面間方向では「積層構造によるトンネル磁気抵抗効果」だと考え られる。大きな異方性が見られた理由には、面内に強磁性金属クラスターが十分に広がっ ていないことや Co置換効果や酸素欠損に起因した結晶構造の乱れによって伝導が著しく 阻害されていることなどが考えられる。

9.2 今後の課題

x > 0.6 の単結晶試料の作製

 $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ における単結晶試料作製の報告は、現在 $x \le 0.5$ までとなっている。多結晶でしか得られていない組成域の単結晶を作製することで、現在明らかでない強磁性の発現メカニズムの解明が期待できる。そのため、 $x \ge 0.6$ の単結晶試料の作製が第一の課題とされる。

単結晶試料作製方法の改善

まず高酸素圧中で FZ 法を行うことで、より酸素欠損量の少ない単結晶試料の作製が 期待される。次に高酸素圧アニールをより高い圧力もしくは長時間行うことで、よ り酸素欠損量の少ない単結晶試料の作製が期待される。そして、作製した単結晶試 料は空気中では非常に不安定であるため、より良い保存方法を模索する必要がある。

磁化容易軸のより詳細な測定

回転インサートを用いて測定時に試料を回転させる等の方法を取り、磁化容易軸の 正確な方向を確かめる必要がある。

Break-Junction 法による磁気抵抗の測定

粒界効果による磁気抵抗を発現していると考えられる面内方向に対して、Break-Junction法¹を用いることでさらに巨大な磁気抵抗効果の発現が見込まれる[34]。

A サイトの Sr を欠損させた Sr_{3-u}Fe_{2-x}Co_xO_{7- δ} の作製

AサイトのSrを欠損させることにより、Aサイトの平均価数を減少させる(Bサイトの平均価数を増加させる)ことにより強磁性相関の向上が見込まれる。Aサイトに対してはホールドープ効果による酸素量制御が試みられたが、期待した結果は得られなかった。そのため、酸素量制御は高酸素圧アニールに任せてBサイトの平均価数の増加を行なうことで、物性の向上が期待できる。

94

¹試料を機械的に分断することでトンネル接合や微小接合を形成する方法。ジョセフソン接合やコンダク タンス量子化の実験等に用いられる。

参考文献

- [1] **独立行政法人産業技術総合研究所**, 磁気ヘッドに最適な高性能 TMR 素子を開発, http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2005/pr20050331/pr20050331.html
- [2] T. Kimura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, M. Tamura, and Y. Tokura, Science 274, 1698 (1996).
- [3] T. Kimura, A. Asamitsu, Y. Tomioka, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. 79, 3720 (1997).
- [4] 日本化学会, 季刊化学総説 ペロブスカイト関連化合物 機能の宝庫, 学会出版センター (1997).
- [5] J. B. Torrance, P. Lacorre, and A. I. Nazzal, Phys. Rev. **B45**, 8209 (1992).
- [6] Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara, and Y. Tokura, Nature **380**, 141 (1996).
- [7] 十倉好紀, 強相関電子と酸化物, 岩波書店 (2002).
- [8] C. Zener, Phys. Rev. 82, 403 (1951).
- [9] A. E. Bocquet, A. Fujimori, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame, S. Suga, N. Kimizuka, and Y. Takeda, Phys. Rev. B 45, 1561 (1992).
- [10] 安達健五, 化合物磁性 局在スピン系, 裳華房 (1996).
- [11] J. B. Goodenough, Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
- [12] J. Kanamori, J. Phys. Chem. Solids 10, 87 (1959).
- [13] 高山一, 都福仁編集, スピングラス, 日本物理学会 (1982).
- [14] K. Binder and A. P. Young, Rev. Mod. Phys. 58, 801 (1986).
- [15] 高山一, スピングラス, 丸善 (1991).
- [16] P. W. Anderson, Phys. Rev. **124**, 41 (1961).
- [17] L. E. Wenger and P. H. Keesom, Phys. Rev. **B13**, 4053 (1976).
- [18] S. Chikazawa, T. Saito, T. Sato, and Y. Miyako, J. Phys. Soc. Jpn. 47, 335 (1979).
- [19] K. L. Ngai, Comments Solid State Phys. 9, 127 (1979).

- [20] K. L. Ngai, Comments Solid State Phys. 9, 141 (1979).
- [21] C. A. M. Mulder. A. J. van Duyneveldt, and J. A. Mydosh, Phys. Rev. B23, 1384 (1981).
- [22] **上江洲由晃**, 固体物理 **33**, 498 (1998).
- [23] 宮内康宏, 修士論文, 上智大学 (2011).
- [24] T. Kimura, Y. Tomioka, R. Kumai, Y. Okimoto, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. 83, 3940 (1999).
- [25] 株式会社村田製作所,磁気抵抗効果素子の動作原理, http://www.murata.co.jp/products/sensor/principle/effect.html#model
- [26] Z. Thornton, "Spin Electronics", Springer (2001).
- [27] R. M. Kusters, J. Singleton, D. A. Keen, R. Mcgreevy, and W. Hayes, Physica B 155, 362 (1989).
- [28] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, Phys. Rev. Lett. 71, 2331 (1993).
- [29] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCorrnack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen, Science 264, 413 (1994).
- [30] Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Morimoto, H. Kuwahara, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. 74, 5108 (1995).
- [31] Y. Tokura, H. Kuwahara, Y. Morimoto, Y. Tomioka, and A. Asamitsu, Phys. Rev. Lett. 76, 3184 (1996).
- [32] Y. Tokura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, Y. Morimoto, and M. Kasai, J. Appl. Phys. 79, 5288 (1996).
- [33] T. Obata, T. Manako, Y. Shimakawa, and Y. Kubo, Appl. Phys. Lett. 74, 290 (1999).
- [34] 山内豊, 修士論文, 上智大学 (2005).
- [35] J. A. C. Bland, B. Heinrich, P. LeClair, J. S. Moodera, and H. J. M. Seagton, "Ultrathin Magnetic Stractures III", Springer (2005).
- [36] P. M. Tedrow and R. Meservey, Phys. Rev. Lett. 27, 919 (1971).
- [37] M. Julliere, Phys. Lett. **54A**, 225 (1975).
- [38] R. A. de Groot, F. M. Muller, P.G. van Engen, and K. H. J. Buschow, Phys. Rev. Lett. 50, 2024 (1983).

- [39] S. Ishida, S. Fujii, S. Kashiwagi, and S. Asano, J. Phys. Soc. Jpn. 64, 2152 (1995).
- [40] K. Schwarz, J. Phys. F: Met. Phys. 16, L211 (1986).
- [41] J. H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan, Nature 392, 794 (1998).
- [42] E. Hirota, H. Sakakima, and K. Inomata, "Giant Magneteto-Resistance Devices", Springer (2002).
- [43] Y. Lu, X. W. Li, G. Q. Gong, G. Xiao, A. Gupta, P. Lecoeur, J. Z. Sun, Y. Y. Wang, and V. P. Dravid, Phys. Rev. B 54, R8357 (1996).
- [44] M. Viret, M. Drouet, J. Nassar, J. P. Contour, C. Fermon, and A. Fert, Europhys. Lett. 39, 545 (1997).
- [45] J. O' Donnell, A. E. Andrus, S. Oh, E. V. Colla, and J. N. Eckstein, Appl. Phys. Lett. 76, 1914 (2000).
- [46] P. M. Tedrow and R. Meservey, Phys. Rev. Lett. 26, 192 (1971).
- [47] D. J. Monsma and S. S. P. Parkin, Appl. Phys. Lett. 77, 720 (2000).
- [48] D. C. Worledge and T. H. Geballe, Appl. Phys. Lett. 76, 900 (2000).
- [49] M. Kubota, H. Fujioka, K. Hirota, K. Ohoyama, Y. Moritomo, H. Yoshizawa, and Y. Endoh, J. Phys. Soc. Jpn. 69, 1606 (2000).
- [50] 戸澤純一郎, 修士論文, 上智大学 (2009).
- [51] J. S. Helman and B. Abeles, Phys. Rev. Lett. **37**, 1429 (1976).
- [52] H. Y. Hwang, S-W.Cheong, N. P. Ong, and B. Batlogg, Phys. Rev. Lett. 77, 2041 (1996).
- [53] 川崎隆一, 修士論文, 上智大学 (2000).
- [54] M. A. Señarís-Rodríguez and J. B. Goodenough, J. Solid State Chem. 116, 224 (1995).
- [55] M. A. Korotin, S. Yu. Ezhov, I. V. Solovyev, and V. I. Anisimov, Phys. Rev. B 54, 5309 (1996).
- [56] K. Asai, A. Yoneda, O. Yokokura, J. M. Tranquada, G. Shirane, and K. Kohn, J. Phys. Soc. Jpn. 67, 290 (1998).
- [57] M. A. Señarís-Rodríguez and J. B. Goodenough, J. Solid State Chem. 118, 323 (1995).

- [58] J. Wu and C. Leighton, Phys. Rev. **B** 67, 174408 (2003).
- [59] M. Itoh, I. Natori, S. Kubota, and K. Motoya, J. Phys. Soc. Jpn. 63, 1486 (1994).
- [60] D. Louca and J. L. Sarro, Phys. Rev. Lett. **91**, 155501 (2003).
- [61] S. Yamaguchi, H. Taniguchi, H. Takagi, T. Arima, and Y. Tokura, J. Phys. Soc. Jpn. 64, 1885 (1995).
- [62] T. Saitoh, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda, and M. Takano, Phys. Rev. B 56, 1290 (1997).
- [63] M. Kriener, C. Zobel, A. Reichl, J. Baier, M. Cwik, K. Berggold, H. Kierspel, O. Zabara, A. Freimuth, and T. Lorenz, Phys. Rev. B 69, 094417 (2004).
- [64] Y. Shimada, S. Miyasaka, R. Kumai, and Y. Tokura, Phys. Rev. **B** 73, 134424 (2006).
- [65] J. Matsuno, Y. Okimoto, Z. Fang, X. Z. Yu, Y. Matsui, N. Nagaosa, M. Kawasaki, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. 93, 167202 (2004).
- [66] K. Kuzushita, S. Morimoto, S. Nasu, and S. Nakamura, J. Phys. Soc. Jpn. 69, 2767 (2000).
- [67] G. K_H. Rozenberg, G. Y_U. Machavariani, M. P. Pasternak, A. P. Milner, G. R. Hearne, R. D. Taylor, and P. Adler, Phys. Stat. Sol. (b) **211**, 351 (1999).
- [68] A. Maljuk, J. Strempfer, C. Ulrich, M. Sofin, L. Capogna, C.T. Lin, and B. Keimer, J. Crystal Growth 273, 207 (2004).
- [69] S. E. Dann and M. T. Weller, J. Solid State Chem. **115**, 499 (1995).
- [70] D. Pelloquin, N. Barrier, A. Maignan, and V. Caignaert, Solid State Sci. 7, 853 (2005).
- [71] S. Ghosh and P. Adler, J. Mater. Chem. **12**, 511 (2002).
- [72] S. Ghosh and P. Adler, J. Solid Commun. **116**, 585 (2000).
- [73] Y. Breard, C. Michel, A. Maignan, B. Raveau, and P. Adler, J. Solid Commun. 118, 517 (2001).
- [74] T. Motohashi, B. Raveau, M. Hervieu, A. Maignan, V. Pralong, N. Nguyen, and V. Caignaert, J. Phys. Condens. Matter 18, 2157 (2006).
- [75] 葛下かおり, 森本正太郎, 那須三郎, 日本物理学会講演概要集 54, 392 (1999).
- [76] P. Adler, J. Mater. Chem. 9, 471 (1999).
- [77] M-S. Song, S-Y. kim, and J-Y. Lee, Ceramics Silikaty 48, 175 (2004).

- [78] L. Mogni, F. Prado, H. Ascolani, M. Abbate, M. S. Moreno, A. Manthiram, and A. Caneiro, J. Solid State Chem. 178, 1559 (2005).
- [79] L. W. Whaley, M. V. Lobanov, D. Sheptyakov, M. Croft, K. V. Ramanujachary, S. Lofland, P. W. Stephens, J-H. Her, G. V. Tendeloo, M. Rossell, and M. Greenblatt, Chem. Mater. 18, 3448 (2006).
- [80] Y. Breard, C. Michel, M. Hervieu, F. Studer, A. Maignan, and B. B. Raveau, Chem. Mater. 14, 3128 (2002).
- [81] J. Tozawa, M. Akaki, D. Akahoshi, H.Kuwahara, and K. Itatani , J. Phys.: Conf. Ser. 200, 012209 (2010).
- [82] 野田耕平, 修士論文, 上智大学 (2001).
- [83] 株式会社神戸製鋼所, 高温・高圧利用装置, http://www.kobelco.co.jp/machinery/products/ip/product/hip/hip_03.html
- [84] R. A. Young, The Rietveld Method, Oxford Univ. Press, Oxford Chap.1 (1993).
- [85] F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom. **130**, 15 (2007).
- [86] 江原瑞明, 修士論文, 上智大学 (2011).
- [87] 井土ゆかり,修士論文,上智大学 (2011).
- [88] 赤木暢, 修士論文, 上智大学 (2008).
- [89] 太田恵造, 磁気工学の基礎 I, 共立出版 (1973).
- [90] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. A32, 751 (1976).
- [91] Ian D. Fawcett, Gabriel M. Veith, and Martha Greenblatt, J. Solid State Chem. 115, 499 (1995).
- [92] S. E. Dannm, M. T. Weller, and D. B. Currie, J. Solid State Chem. 97, 179 (1992).
- [93] S. E. Dannm and M. T. Weller, J. Solid State Chem. **115**, 499 (1995).
- [94] D. Akahoshi, J. Tozawa, R. Nakamura, M. Akaki, and H. Kuwahara, J. Phys. Soc. Jpn. 80, 124702 (2011).
- [95] 小玉修平, 修士論文, 上智大学 (20031).
- [96] 山本格, 物理学辞典 縮刷版 改訂第4刷, 培風館 (1998).

謝辞

本研究を遂行するに当たり、多くの方々に長きに渡り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 下さり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渡りご指導頂きました。至らぬ点も多くありましたが、辛抱強くご 指導頂き、また充実した素晴らしい研究環境を与えて下さったことに深く感謝致します。

赤星大介講師(現東邦大学)には学部での1年間に渡り、卒業研究をご指導頂きました。 特に私の研究内容の関連性から直接多くのご指導を頂くことが多く、先生の持つ知識や経 験なくしては卒業研究を遂行することは出来ませんでした。また他大学へと異動された後 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頂き、原著論 文に共著として加えて頂き、大変感謝しております。有難う御座いました。

研究室の先輩である赤木暢さん、戸澤純一郎さん、人見真旦さん、井土ゆかりさん、江 原瑞明さん、中山隼吾さん、宮内康弘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頂き ました。困った時にすぐ近くで的確なアドバイスを頂けることは、研究活動を進める上で 大きな支えとなりました。また戸澤さんには学部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。修了後も研究・就 職活動に関して多くのアドバイスを頂くことが出来、充実した生活を送ることが出来まし た。中山さんには2年間で本当に多くのことを直接ご指導頂き、自身の研究活動の基礎を 築いて頂きました。井土さん、江原さん、宮内さんには研究へのアドバイスはもちろん、 研究室の運営に関して多くの指導を頂きました。先輩方の姿に大きな影響を受けたこと で、充実した生活を送れましたことを感謝しております。有難う御座いました。

研究室の同輩の岩元広樹君、富永奈穂子さん、川西庸平君、尾上慎太郎君とは研究を通 して様々な苦労や喜びを共に出来ました。富永奈穂子さん、川西庸平君、尾上慎太郎君と は学部生の1年間だけでしたが、慣れない研究活動を互いに協力して乗り越えたことで、 その1年はとても有意義なものでした。岩元君には研究についてはもちろんのこと、公私 に渡って大変お世話になりました。同輩の岩元君がいてくれたからこそ辛いことも乗り切 ることが出来ました。一緒に夏の学校や物理学会、北京での国際会議に行ったことは良い 思い出です。

研究室の後輩である田所知也君、草野大悟君、渡邊拓郎君、真野昌平君、眞下優君、出 井良昂君、関田想平君、中村優君、加野直明君にも大変お世話になりました。装置の維持 や管理、メンテナンスや業者との取次ぎなどの研究室の仕事を行っていてくれたため研究 をスムーズに進めることが出来、とても感謝しています。関根智幸教授、坂間弘教授には 本論文をご審査頂き誠に有難う御座いました。応用化学領域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頂きました。また、学会発表や論文添削では共同研究者と してアドバイスを頂きとても感謝しております。東京理科大学の齋藤智彦教授、大川万里 生助教、内藤理恵さん、小西康太さんには有益な議論をして頂き大変感謝しております。 最後に、この3年間の学部・大学院での研究生活を支えて下さった先生方、大学関係 者、また家族や友人に心から感謝します。

2012年2月25日 中村亮太