

2012年度修士論文

秩序型NdBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub>における  
Mnサイト不純物置換効果

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  
B1178026 出井良昂



# 目次

<b>第1章</b>	<b>序論</b>	<b>1</b>
1.1	緒言	1
<b>第2章</b>	<b>研究背景</b>	<b>3</b>
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	8
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
2.4	不純物置換による超巨大磁気抵抗効果	14
2.4.1	超巨大磁気抵抗効果	14
2.4.2	Mn サイトの不純物置換効果	15
2.4.3	相境界における乱れの効果	17
2.5	A サイト秩序型及び無秩序 $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$ について	18
2.6	秩序型 $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$ の問題点	21
2.7	秩序型 $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_6$ におけるキャリアドープ効果	22
2.8	研究目的	24
<b>第3章</b>	<b>実験方法</b>	<b>25</b>
3.1	試料作製	25
3.2	結晶構造解析	27
3.2.1	粉末 X 線構造解析	27
3.2.2	Rietveld 法解析	28
3.3	物性測定	30
3.3.1	磁化測定	30
3.3.2	電気抵抗率測定	31
<b>第4章</b>	<b>秩序型 <math>\text{NdBaMn}_2\text{O}_6</math> における Cr 置換効果</b>	<b>33</b>
4.1	秩序型 $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ の基礎物性	33
4.1.1	結晶構造	33
4.1.2	秩序型 $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ の物性	35
4.2	Cr による Mn サイト置換効果	37

4.2.1	Cr 置換による結晶構造 . . . . .	37
4.2.2	Cr 置換効果 . . . . .	38
4.2.3	A サイトにおけるホールドープ効果との比較 . . . . .	40
4.3	本章のまとめ . . . . .	40
<b>第 5 章</b>	<b>秩序型 NdBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> における Ti、Ru 置換効果</b>	<b>43</b>
5.1	Ti による Mn サイト置換効果 . . . . .	43
5.1.1	結晶構造 . . . . .	43
5.1.2	Ti 置換効果 . . . . .	44
5.1.3	Ti 置換による磁気リラクサー . . . . .	46
5.2	Ru による Mn サイト置換効果 . . . . .	48
5.2.1	結晶構造 . . . . .	48
5.2.2	Ru 置換による物性 . . . . .	48
5.2.3	Ru 置換による磁気リラクサー . . . . .	50
5.2.4	Ti 置換と Ru 置換の比較 . . . . .	50
<b>第 6 章</b>	<b>本論文のまとめ</b>	<b>53</b>
6.1	まとめ . . . . .	53
6.1.1	Cr 置換による効果 . . . . .	53
6.1.2	Ti 置換による効果 . . . . .	53
6.1.3	Ru 置換による効果 . . . . .	53
6.2	今後の課題 . . . . .	54
	<b>参考文献</b>	<b>55</b>
	<b>謝辞</b>	<b>58</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場合が多いからである。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。乱れを導入する方法の一つとして、Mnサイトに不純物を置換する方法がある。近年の研究では、Mnサイトにおいて不純物置換を行うことで、超巨大磁気抵抗効果の発現が観測されている。しかし、Aサイト秩序型  $RBaMn_2O_6$  の Mn サイトに対して不純物を置換した時の効果については研究報告がなく、そのため乱れの導入が物性にどのような影響をもたらすのかほとんど明らかにされていない。

本研究では A サイト秩序型  $RBaMn_2O_6$  の Mn サイトへ不純物を系統的に置換し、不純物イオンの価数や電子配置等が物性に与える影響を調べた。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

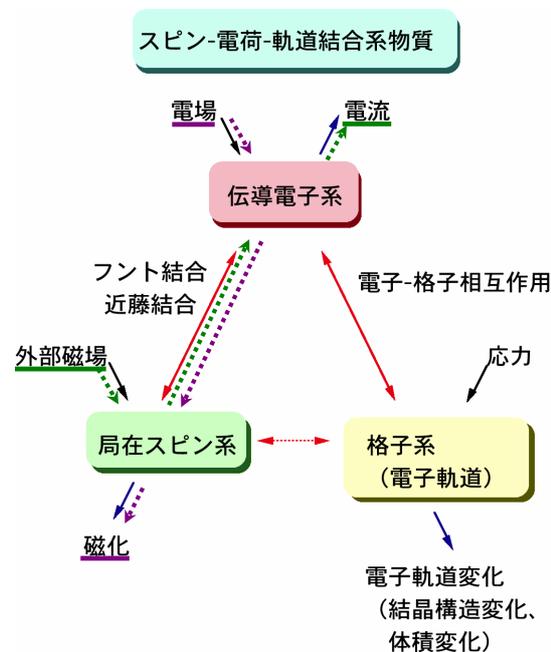


図 2.1: 強相関電子系における交差相関特性。

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

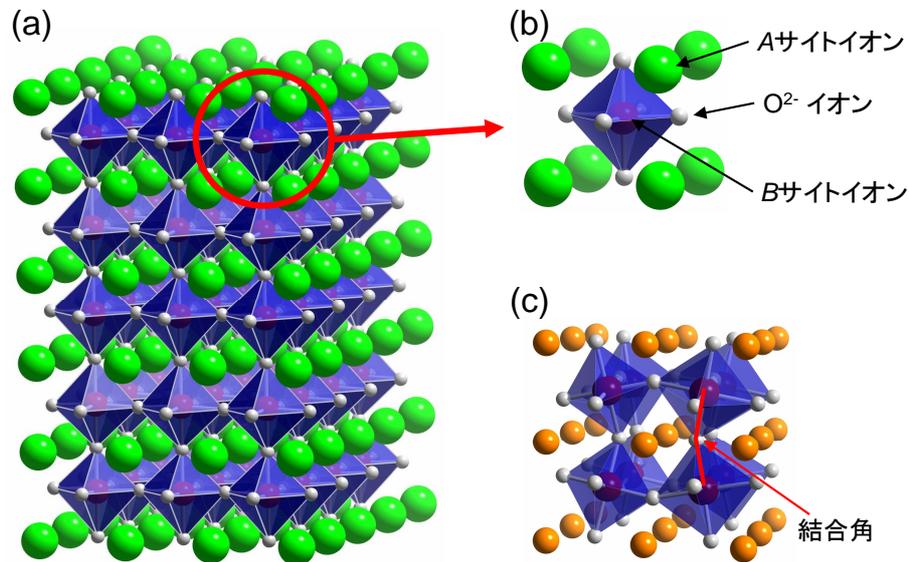


図 2.2: ペロブスカイト構造の模式図。(a) 単純ペロブスカイト構造、(b) 基本胞拡大図、(c) 歪んだペロブスカイト構造。

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るものである。 $A$  サイトイオンを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) のように結晶に歪みを持たせることが出来る。 $BO_6$  八面体同士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することが可能である。八面体同士の  $B$ -O- $B$  結合角が平均イオン半径の減少により  $180^\circ$  より小さくなると、電子のトランスファーもそれに対応して小さくなる。この時、理想的な立方晶

<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。

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。

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

$\langle r_A \rangle$ 、 $r_B$ 、 $r_O$  はそれぞれ  $A$  サイトイオンの平均イオン半径、 $B$  サイトイオン、 $O^{2-}$  イオンのイオン半径を表している。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。反対に  $f$  が小さくなるに従って結晶格子は歪みを生じるようになる。 $0.96 < f < 1$  では菱面体晶構造をとり、 $f < 0.96$  では斜方晶構造をとる。

2つ目はバンドフィリング (バンド占有率) 制御と呼ばれるものである。 $A$  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  $+(3+x)$  価になる。価数は電子の数の関係上整数値しかとることが出来ないため、平均価数が整数値でない場合は  $B$  サイトの遷移金属イオンが 3 価または 4 価の値を取り、それが平均価数の値を満たすような割合で物質内に存在している。置換による  $B$  サイトイオンの平均価数が  $+(3+x)$  価のとき、 $B$  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。

## 2.2.2 電子状態

ペロブスカイト型酸化物における結晶中の  $B$  サイトイオンの電子軌道について説明する。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  $O^{2-}$  との混成が小さく動きにくいいため電子が局在化しやすい。そのため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電気伝導を担う。

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、 $e_g$  軌道に電子が奇数個収まった場合には、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

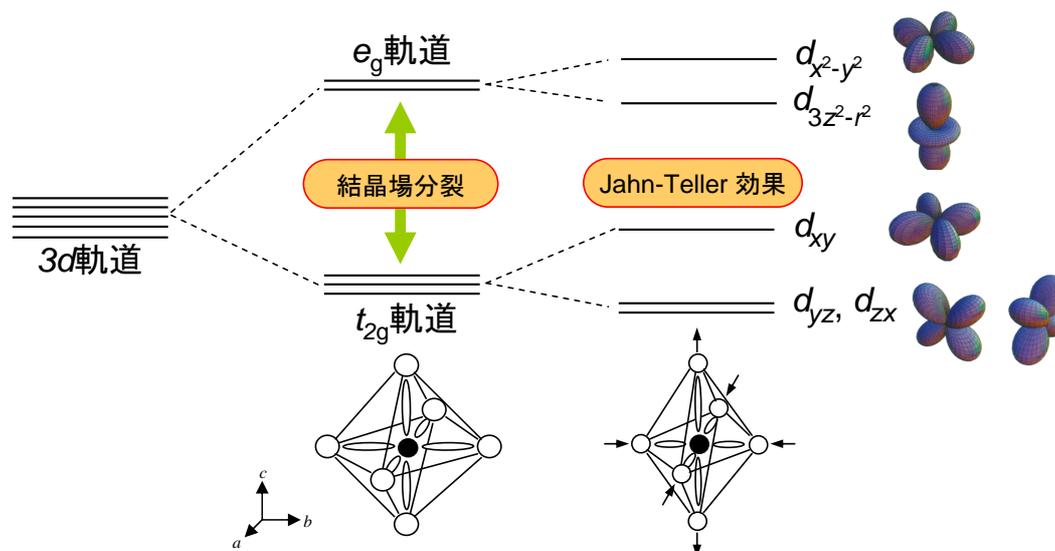


図 2.3: 遷移金属イオンの  $3d$  軌道のエネルギー準位の模式図。

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。

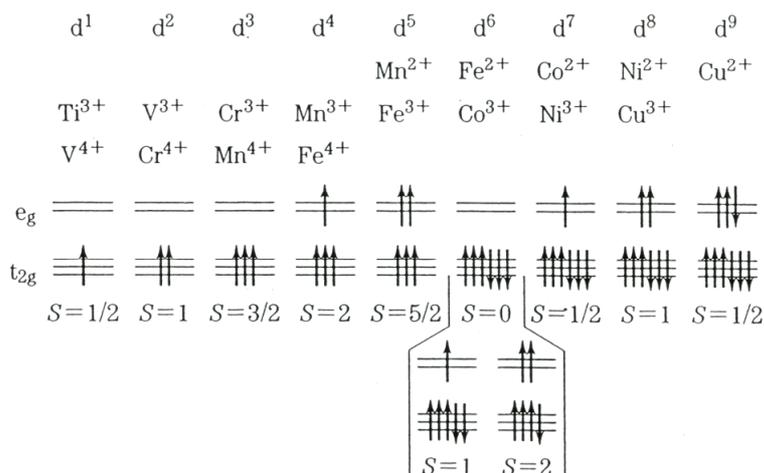


図 2.4: 立方対称結晶場における  $3d$  遷移金属イオンの  $d$  電子配置。矢印はスピンの向き、 $S$  はスピン量子数を表す [8]。

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<sup>3+</sup>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<sup>4+</sup>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<sup>3+</sup>とMn<sup>4+</sup>の割合を変化させる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2.2.4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[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。

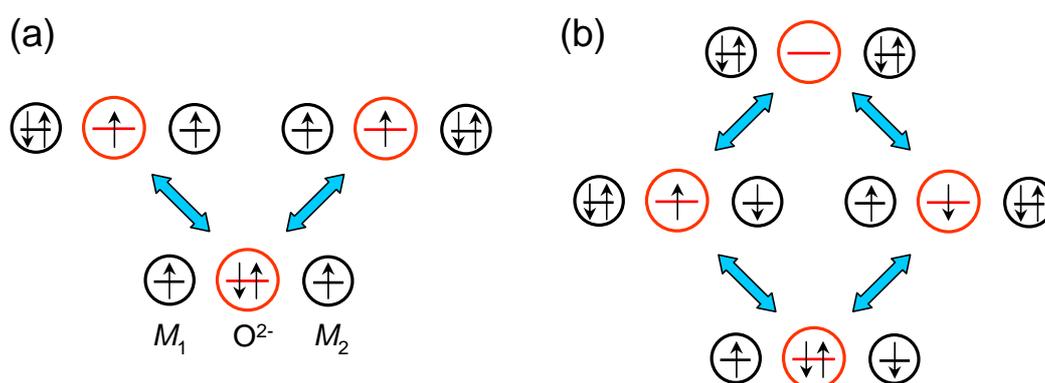


図 2.5: 同じ軌道間の電子による超交換相互作用の概念図。 $M_1$ -O- $M_2$  結合角は  $180^\circ$  となっている。(a) 強磁性的スピン配列、(b) 反強磁性的スピン配列。

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  $180^\circ$  になっているとする。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

<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。

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。

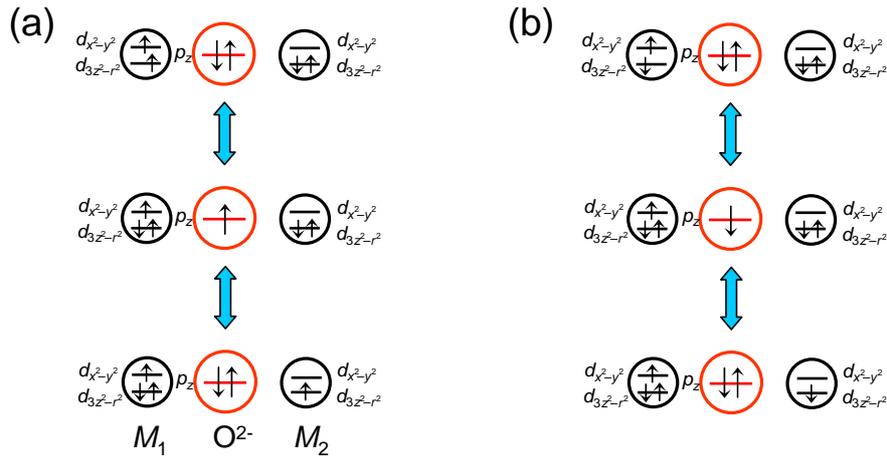


図 2.6: 関与する  $d$  軌道が異なる場合の超交換相互作用の概念図。  $M_1$ -O- $M_2$  結合角は  $180^\circ$  となっている。(a) 強磁性的スピン配列、(b) 反強磁性的スピン配列。

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し、 $M_1$  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 則の分だけ図2.6 (b) 左上の  $M_1$  のエネルギーが高くなってしまう。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。

## 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

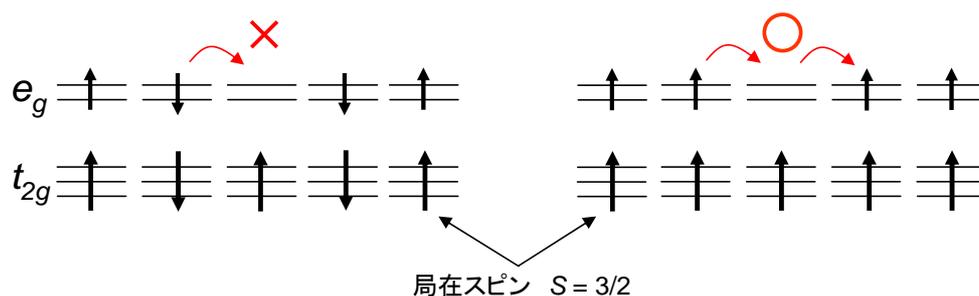


図 2.7: 二重交換相互作用の概念図。

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ることとなる。そのため、Mn サイトは双方の中間価数を取る (詳細は 2.3.1 節)。ここで酸素イオンを省略し、Mn イオンにのみ着目すると図 2.7 左のように隣り合う  $t_{2g}$  軌道のスピ  $n$  が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 2.7 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は運動エネルギーの利得を稼ぐため局在スピ  $n$  を一方向にそろえながら動き回る。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  $n$  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。

## 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における  $B$  サイトの遷移金属元素を 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。ペロブスカイト 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。後に述べる本研究対象である秩序型  $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$  は  $R$  イオンの種類に応じて電荷・軌道整列絶縁体相、A 型反強磁性相、強磁性金属相といった物性を示す。この秩序型  $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$  の詳しい説明は 2.5 節で説明することにし、本節では研究に関連した A サイト無秩序型の試料を例に用いてキャリア制御によって変化する電子相の性質について説明を行う。

### 2.3.1 キャリア制御

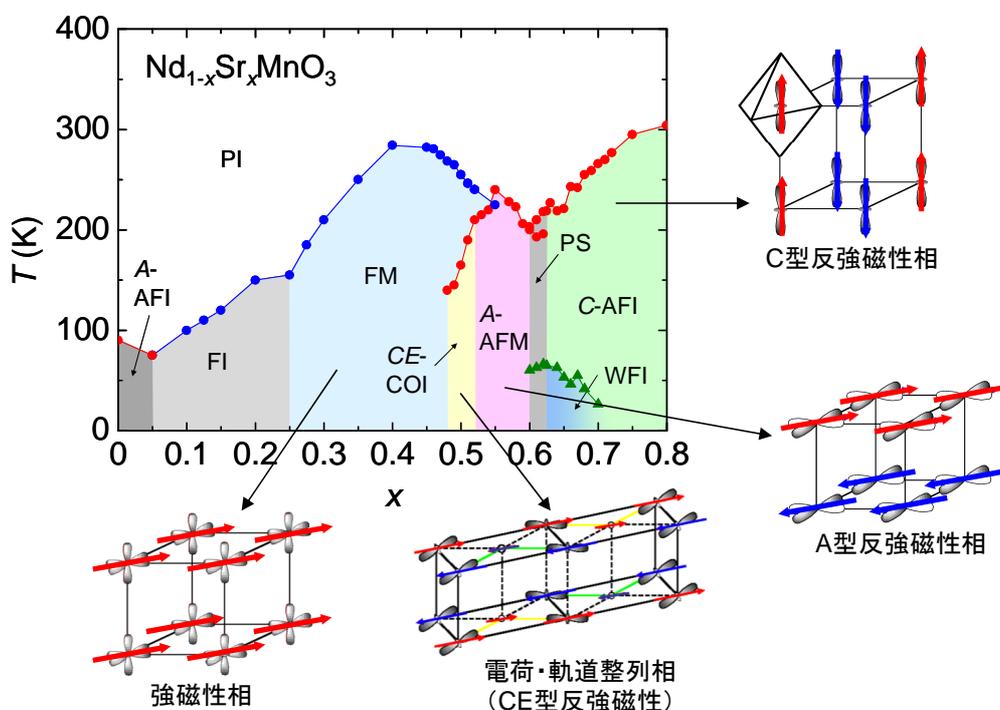


図 2.8:  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  結晶のホールドーピング量をパラメータとする電子相図 [11]。AFI:反強磁性絶縁体、FI:強磁性絶縁体、FM:強磁性金属、 $CE$ -COI:CE 型反強磁性電荷・軌道整列絶縁体、A-AFM:A 型反強磁性金属、C-AFI:C 型反強磁性絶縁体を表す。

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 A サイト無秩序型ペロブスカイト Mn 酸化物  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  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 2.8 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、多彩な電子相を形成する。電

子相はそれぞれ特定の軌道及びスピンの秩序構造を持ち、これを反映した電気伝導特性や磁気特性を観測することが出来る。ここでは、 $0.25 \leq x \leq 0.6$ における強磁性相、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ールの運動エネルギーを反映するためホールドープ量と共に上昇していることがわかる (図 2.8、FM 参照)。

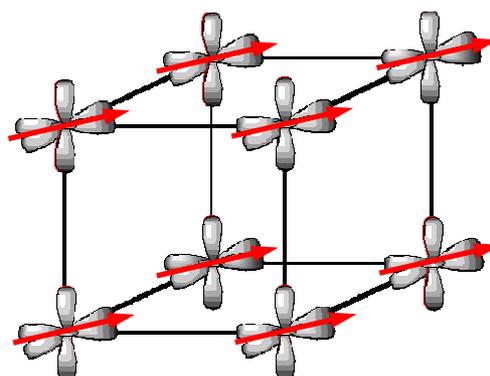


図 2.9: スピン強磁性、軌道無秩序の模式図。

### 電荷・軌道整列相

$0.48 \leq x \leq 0.52$ では電荷と軌道とスピンの複雑に絡み合った 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 2.10 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、クーロンエネルギーを低く抑えるように電荷が局在し、 $ab$ 面内で $Mn^{3+}$ と $Mn^{4+}$ がチェッカーボード状に交互に整列した電荷・軌道整列状態をとっている。この整列状態を Mn の $e_g$ 電子について見てみると、 $e_g$ 軌道に電子が1つ存在するサイトと電子が入っていない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、 $Mn^{3+}$ の $e_g$ 軌道における $d_{3x^2-r^2}$ 軌道と $d_{3y^2-r^2}$ 軌道が $ab$ 軸方向<sup>4</sup>に沿ってジグザグを作るように並んでいることがわかる。ここでスピンについて見てみると、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、ジグザグ状に1次元的につながった Mn サイトは+3価と+4価のイオンが交互に並び、波動関数の重なりが大きいいため二重交換相互作用により強磁性鎖として振る舞う。一方、波動関数の広がりが小さく電子の飛び移りが少ない二対のジグザグ状の強磁性鎖の間では、 $t_{2g}$ 電子の反強磁性的超交換相互作用が働くため、反強磁性的にスピが一方向に整列する。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、スピンの向きだけが逆転した状態となって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

<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 $RBaMn_2O_6$ 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。

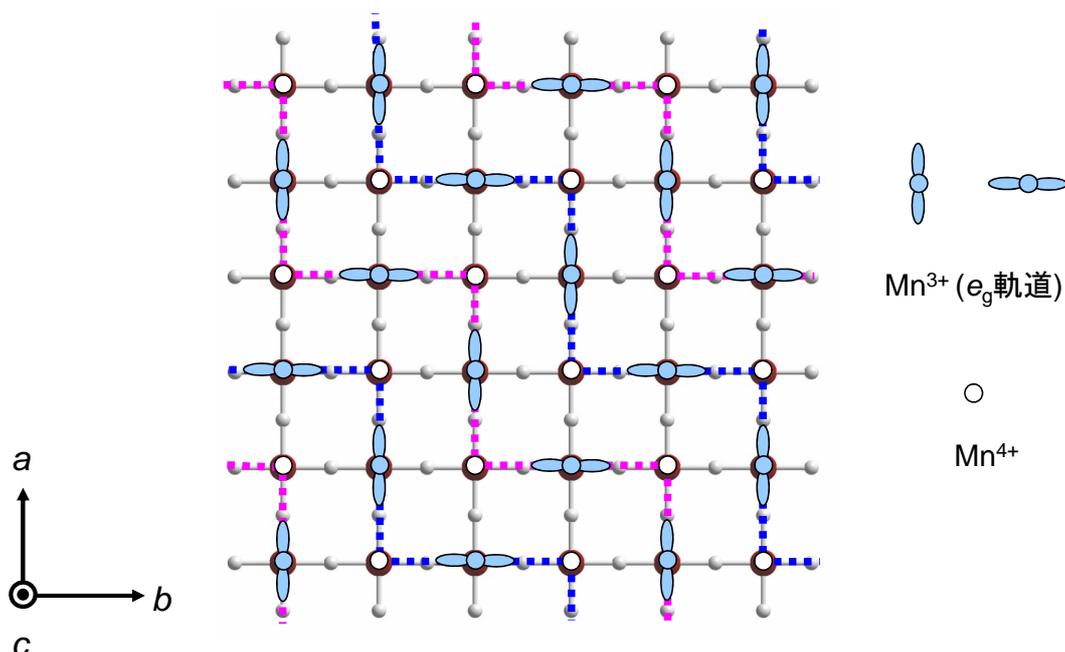


図 2.10: 電荷・軌道・スピン秩序の  $ab$  面内の模式図。同色の点線は同じスピン方向（強磁性ジグザクチェーン）、隣の点線とは逆のスピン方向を持つ。左に示した矢印  $a, b, c$  は擬立方晶の結晶軸を示す。

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価が一對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秩序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（2.4.1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2.11に示す。この相では $ab$ 面内に二次元的に軌道が伸びた $d_{x^2-y^2}$ 軌道秩序構造をとるため、軌道が伸びた $ab$ 平面内ではMnサイト間で $e_g$ 電子がホッピングし金属的挙動を示すと同時に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、 $c$ 軸方向には $e_g$ 軌道の広がりが少ないため $e_g$ 電子の飛び移りが起こらず、また、 $t_{2g}$ 軌道同士の超交換相互作用によってスピンが反強磁性的に秩序するためA型

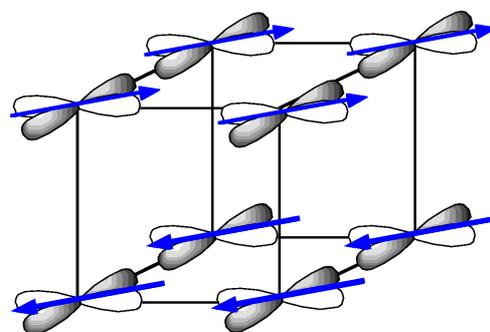


図 2.11: A型反強磁性、 $d_{x^2-y^2}$  軌道秩序の模式図。

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]。

---

<sup>5</sup>面内：強磁性、面間：反強磁性。

## 2.4 不純物置換による超巨大磁気抵抗効果

本研究の目的である超巨大磁気抵抗効果の発現メカニズムについて説明する。また、Mn サイト置換効果が物性に及ぼす影響について説明する。

### 2.4.1 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説明する。

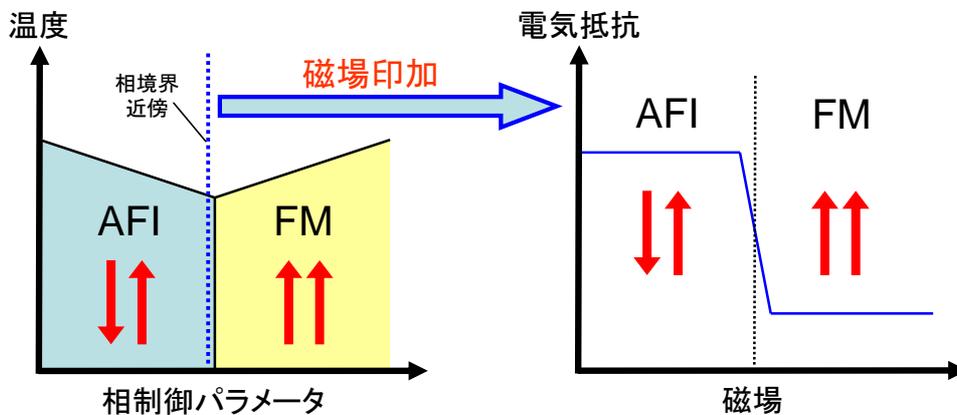


図 2.12: 反強磁性絶縁体 (AFI) 相と強磁性金属 (FM) 相の相境界近傍における磁場誘起による相転移現象の模式図。

図 2.12 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 2.12 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 2.12 右のように臨界点以上で AFI 相から FM 相へ磁場誘起絶縁体-金属相転移を起こす。絶縁体相から金属相への相転移であるため、電気抵抗率は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。

## 2.4.2 Mn サイトの不純物置換効果

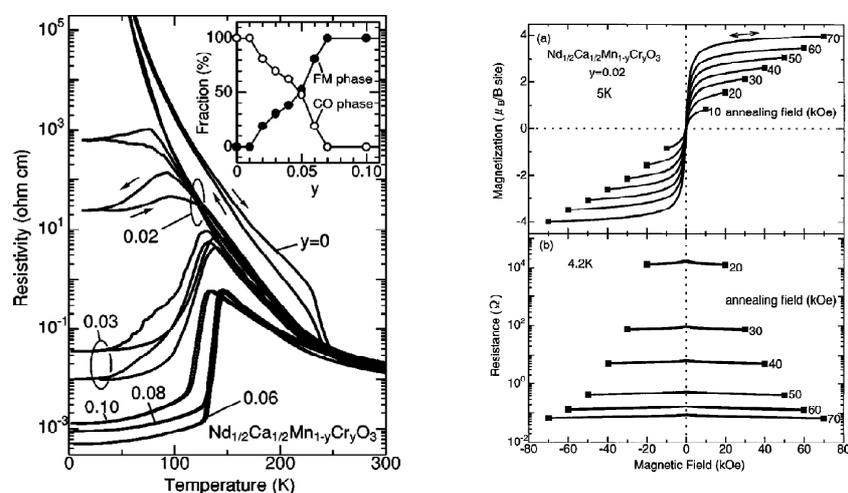


図 2.13:  $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$  ( $0 \leq y \leq 0.10$ ) の電気抵抗率の温度依存性 [21](左) 及び低温の磁化と電気抵抗率の磁場依存性 [22](右)。左図中の挿入図は、30 K における電荷・軌道整列絶縁体相と強磁性金属相の質量分率の Cr 置換量  $y$  依存性。

乱れを導入する代表的な方法として、ペロブスカイト型 Mn 酸化物において B サイトである Mn へ他の遷移金属酸化物を不純物として置換する方法がある。Mn は磁性や電気伝導特性に関して重要な役割を担っている。そのため、Mn サイトを他の不純物イオンによって置換すると、物性に大きな変化が起こる。不純物として既に Fe [16], Co [17], Ru [18] などが報告されているが、特に知られているのが Mn を Cr で置換した例である [19–23]。Cr の場合は、ペロブスカイト型構造中では 3 価のイオンが安定となるので、 $\text{Cr}^{3+}(t_{2g}^3 e_g^0)$  として存在し、 $\text{Mn}^{4+}$  と同じ電子構造になっていると考えられる。このとき  $e_g$  軌道上には電子が存在しないため、Cr 置換されたサイトは凍結した軌道欠損のランダム場として働くことが予想される。電荷・軌道整列絶縁体相である  $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  結晶に対して、Mn サイトへ Cr による不純物置換を系統的に行った結果について説明する [21, 22]。 $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$  ( $y=0$ ) の電荷・軌道整列絶縁体相は非常に安定であるため、電荷・軌道整列絶縁体相を磁場融解させ強磁性金属相へ転移させるには約 20 T の磁場の印加を必要とする。しかし、わずか 7% 程度の Mn サイトを Cr で置換してやることにより、試料の全域で電荷・軌道整列が融解し、強磁性金属相が出現する。図 2.13 に  $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$  の  $y = 0 \sim 0.10$  の電気抵抗の温度依存性を示す [22]。 $y = 0$  の試料では、抵抗率は測定した全温度領域で絶縁体的な温度依存性を示すが、約 240 K 付近に抵抗率の急激な上昇が見られる。この変化は電荷・軌道整列転移 ( $T_{\text{CO}} \approx 240\text{K}$ ) に起因するものである。一方、Cr を 10% ドープした  $y=0.10$  の試料では、 $T_{\text{C}} \approx 120\text{K}$  で強磁性金属相への転移が見られ、 $T_{\text{C}}$  近傍で抵抗率が 2 桁以上もの大きな減少を示す。また、この試料の  $T_{\text{C}}$  近傍で磁場を印加することによって、電荷・軌道整列絶縁体-強磁性金属相転移による典型的な超巨大磁気

抵抗効果が観測される。図 2.13(左) の挿入図は、30K における粉末 X 線回折のプロファイルを Rietveld 解析することによって、それぞれの試料における電荷・軌道整列絶縁体相と強磁性金属相の質量分率を求め、その分率の Cr 濃度 ( $y$ ) 依存性を示したものである。例えば  $y=0.02$  の試料では、強磁性金属相の分率は約 19%、 $y=0.04$  の試料では約 38% と見積もれる。この結果から、不純物置換効果による電荷・軌道整列絶縁体相から強磁性金属相への転移は 2 相混合状態を経由するといえる。

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

### 磁気リラクサー

$\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$  においては、磁場履歴依存性も観測されている。図 2.13 右図は、 $y = 0.02$  の磁場アニール効果を示したものである。これは、300 K で試料に磁場  $H_{\text{ann}}$  を印加し、5 K まで冷却した後磁場を  $+H_{\text{ann}}$  と  $-H_{\text{ann}}$  の間で挿引して、磁化と電気抵抗率を測定したものである。これを見ると、アニール磁場の大きさによって磁化も電気抵抗率も大きく変化していることがわかる。このような現象は、磁気リラクサーとして説明されており、Mn サイト置換物質では他に  $(\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3})_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Mn}_{0.93}\text{Fe}_{0.07}\text{O}_3$  でも観測されている [16, 24]。

リラクサー (relaxor) とは通常、主に  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3/5\%\text{PbTiO}_3$  等の誘電体で観測されるような、誘電特性が散漫相転移現象を示す物質のことを言う [25, 26]。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状態である [24]。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。

磁気リラクサーの現象は、例えば  $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$  の場合、図 2.14 のように説明される。ここでは、 $\text{Cr}^{3+}$  が凍結したランダム場として働くことにより、電荷・軌道整列反強磁性絶縁体相の中に強磁性金属クラスターが発生するとなっている。強磁性金属クラスターが温度変化や磁場変化によって大きくなる、すなわち結晶内部で部分的に一次相転移が起こると、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、かつその二相が準安定な状態となる。磁場アニール後の磁場依存性の結果が図 2.13(右) のようになるのは、アニール磁場の大きさによって強磁性クラスターの全体に対する分率をコントロールされ、クラスター間のパーコレーション転移が生じやすくなるためである。また、強磁性クラスターは磁場中の時間経過でも成長するとされていて、このため長時間緩和による磁化の増大も観測されている。

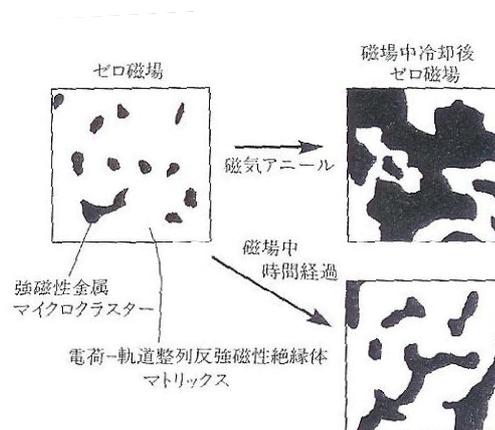


図 2.14: 磁気リラクサーの概念図 [24]。

## 2.4.3 相境界における乱れの効果

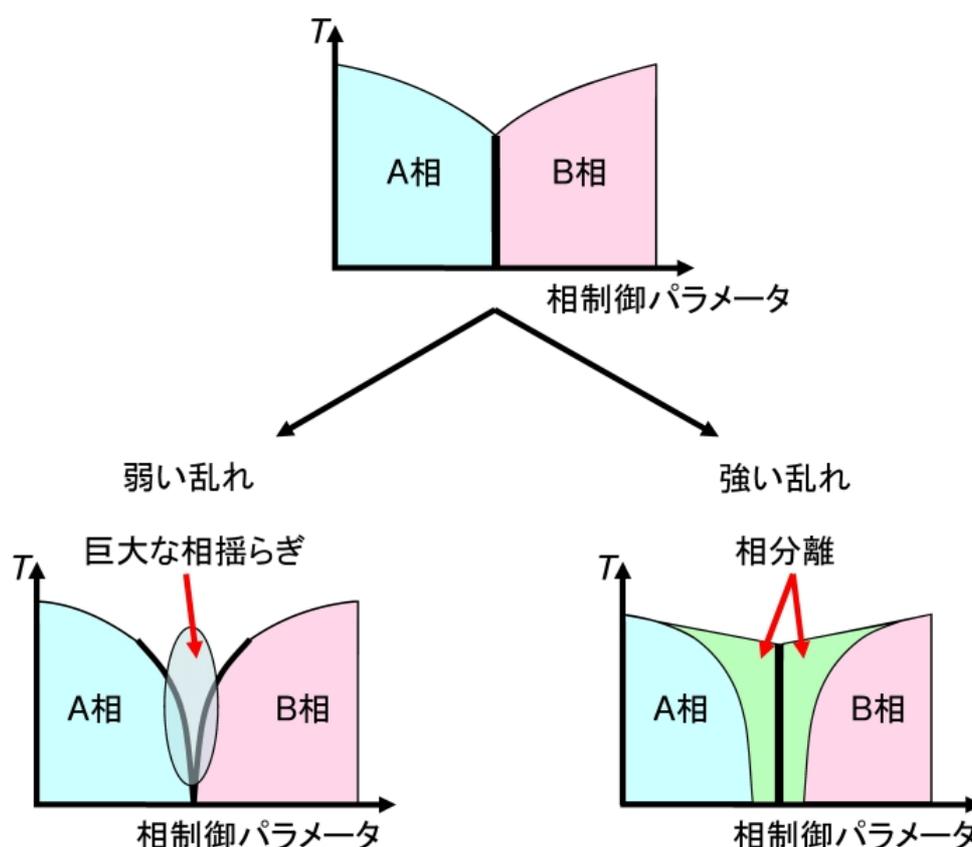


図 2.15: 乱れの導入の模式図

2.4.2 節にて Mn サイトに不純物を置換したときに物質に与える影響について言及した。Mn サイトに不純物を置換することは絶縁体相と金属相の間における臨界点に乱れを導入することとみなすことが出来る。図 2.15 は、実際に 2 重臨界点に乱れを導入することによる効果を模式図で説明したものである。母物質に対して不純物置換による弱い乱れを導入すると、図 2.15 のように巨大な相揺らぎが起こり、さらに強い乱れを導入すると相分離が起こる。Mn サイトの不純物置換効果節に見られるように不純物置換により乱れを導入することで超巨大磁気抵抗効果等の多彩な物性が発現されやすくなる。しかしその一方で相揺らぎによる転移温度の低下といった問題が見られる。 $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$  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）領域より大幅に低いため、応用化のためには乱れを導入しつつ、相揺らぎまたは相分離を抑えることで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。そこで、本研究では次節で紹介する秩序型  $\text{RBaMn}_2\text{O}_6$  について注目した。

## 2.5 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パ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 サイト秩序型パ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 [27]。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。

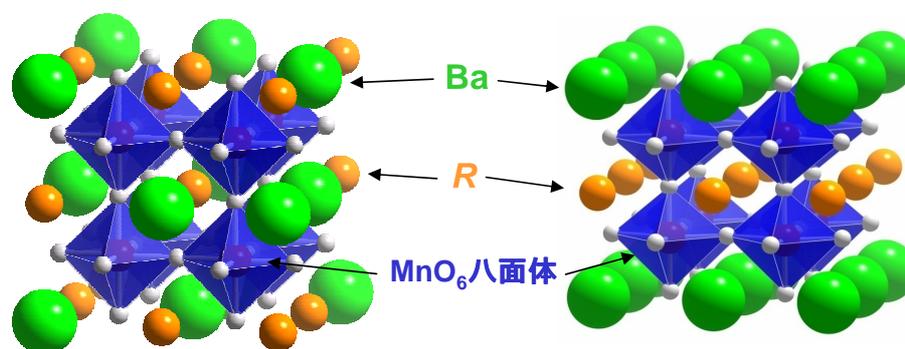


図 2.16: A サイト無秩序型 (左)、A サイト秩序型  $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$  (右) の結晶構造。

A サイト秩序型パロブスカイト酸化物は、結晶内部の乱れが非常に小さく、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といった特徴を有する。図 2.16 に A サイト無秩序型 (以下、無秩序型) (左) と秩序型 (右) それぞれの結晶構造を示す。無秩序型では、 $R$  イオンと  $\text{Ba}$  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、クーロン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  $\text{Ba}$  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 2.17 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、秩序型  $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$  は無秩序型パロブスカイト  $\text{Mn}$  酸化物に比べ非常に高い電荷・軌道整列相転移温度を持つ (図 2.18 左上)。これは、A サイトイオンの規則的な配列に起因する秩序構造を持つため内部に化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 [28–30]。また  $R = \text{Nd, Pr}$  の基底状態は室温付近で強磁性相が発現するが、室温以下では A 型反強磁性相を有するといった特徴がある (図 2.18 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 2.18 右)。 $R = \text{Nd}$  付近において、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, 31]。この系に関して、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。

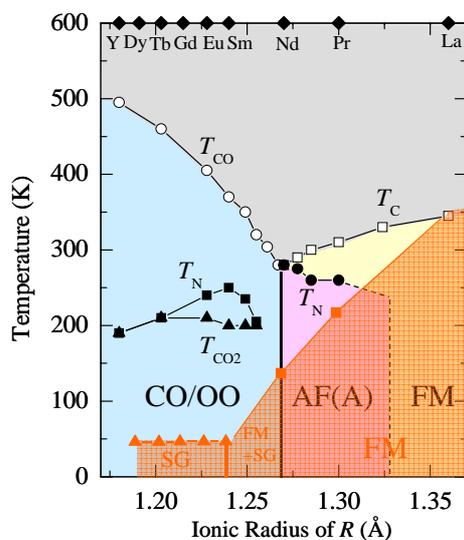


図 2.17: 秩序型（黒の線とシンボル） $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$  と無秩序型（オレンジの線とシンボル、及びオレンジの影の部分） $R_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$  の平均イオン半径をパラメータとする電子相図 [6,7]。CO/OO:電荷・軌道整列絶縁体相、AF(A):A 型反強磁性相、SG:スピングラス状態、FM:強磁性金属相。 $T_{\text{CO}}$ :電荷・軌道整列転移温度、 $T_{\text{C}}$ :強磁性転移温度、 $T_{\text{N}}$ :反強磁性転移温度、 $T_{\text{SG}}$ :スピングラス転移温度。

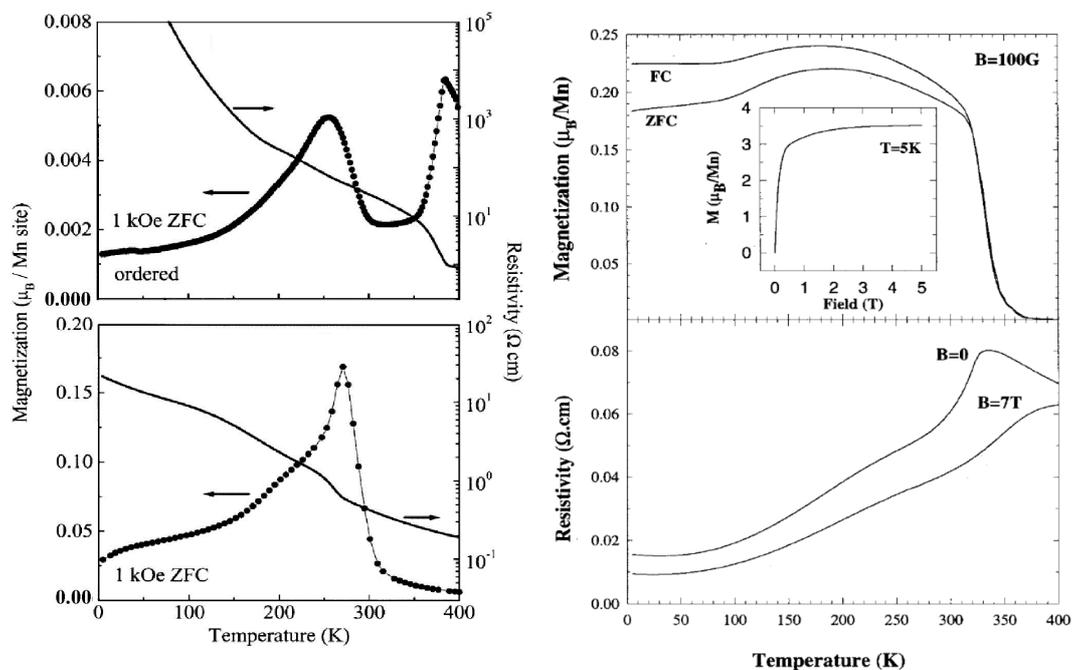


図 2.18: 秩序型  $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$ （左上）、秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ （左下）、秩序型  $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$ （右）の磁化と電気抵抗率の温度依存性 [6,32]。

一方、無秩序型  $R_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$ <sup>6</sup> では、化学的の乱れ（結晶格子の乱れなど）のためにそれらの長距離秩序が抑制され、相揺らぎが増大し、 $R = Nd$  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, 33]。また  $R = Sm-Dy$ 、 $Y$  の基底状態はスピンガ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。

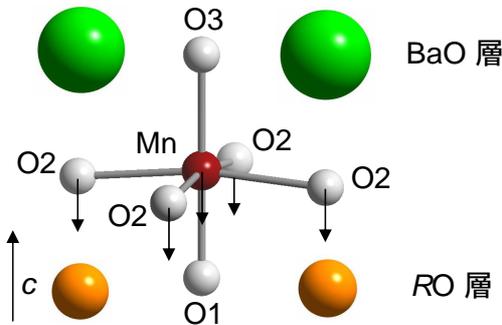


図 2.19: 秩序型  $RBaMn_2O_6$  の格子歪の模式図 [31]。

次に秩序型  $RBaMn_2O_6$ <sup>6</sup> の格子歪について説明する。無秩序構造（通常のパ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  $Ba$  が規則的に層を占有しているため、 $R$  層と  $Ba$  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 2.19 に秩序型の  $MnO_6$  八面体の模式図を示す [31]。無秩序型  $R_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$  は立方晶構造を取るが、秩序型  $RBaMn_2O_6$  では  $ab$  面に広がった正方晶歪を持つ。その理由は、 $MnO_2$  の各イオンが、 $R$  に比べイオン半径の大きい  $Ba$  に押される形となり  $RO$  面の方に変位し、結果的に  $Mn$  イオンと  $O$  イオンの間の距離は  $Mn-O1 < Mn-O3$  となるためである。つまり、 $RO$  面を挟んだ  $Mn-O1-Mn$  の距離は短くなり、対して  $BaO$  面を挟んだ  $Mn-O3-Mn$  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 ( $\angle Mn-O1-Mn$ 、 $\angle Mn-O3-Mn$ ) では、 $180^\circ$  であるが、 $ab$  面内 ( $\angle Mn-O2-Mn$ ) 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。 $R = Nd$ 、 $Pr$  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 [31]。また、 $R = Sm-Dy$ 、 $Y$  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 [28, 34-36]。電荷・軌道整列相では、 $ab$  面内で 2.3.1 節の図 2.10 に示した  $CE$  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 ( $T_{CO}$ ) から二回目の転移温度 ( $T_{CO2}$ ) の間の温度領域では、 $CE$  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  $T_{CO2}$  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  $RBaMn_2O_6$  では同位相に積層した

<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  $R_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$ 、秩序型は  $RBaMn_2O_6$  と分けて表記することが正確である。

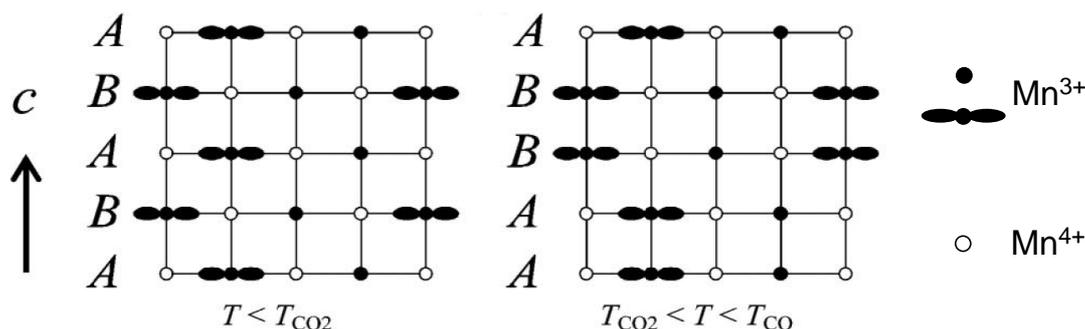


図 2.20: 秩序型  $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$  ( $R = \text{Sm-Dy, Y}$ ) の各温度領域における電荷、軌道の秩序パターンの模式図 [7]。黒丸、白丸はそれぞれ  $\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}$  を表し、 $\text{Mn}^{3+}$  は  $e_g$  軌道の方向を示している（黒丸は紙面手前と奥方向を向く）。

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 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、 $T_{\text{CO}_2}$  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 [37]。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 La のイオン半径が Sm などと比べ大きいため、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。

## 2.6 秩序型 $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$ の問題点

秩序型  $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$  は 2.5 節で説明したように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での超巨大磁気抵抗効果の発現が期待されてきた。しかし、秩序型  $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$  は構造上の乱れが無いため外場に対して非常に安定なことに加え、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という問題を有している。そのため、相境界近傍に磁場を印加しても A 型反強磁性相が存在するために電荷・軌道整列絶縁体-強磁性金属相転移が起こらず超巨大磁気抵抗効果が発現しない。そのため、超巨大磁気抵抗効果を発現させるためには A 型反強磁性相を取り除くことが重要となる。

## 2.7 秩序型 $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_6$ におけるキャリアドーピング効果

秩序型  $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$  は 2.5 節で説明したように  $R = \text{Nd}$  において室温付近で電荷・軌道整列絶縁体相、強磁性金属相、A 型反強磁性相が競合し多重臨界点を形成している。この秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  の A サイトの Nd と Ba の組成比を変化させ、秩序構造にキャリアを導入することで A 型反強磁性相を不安定化させることが報告されている [38]。

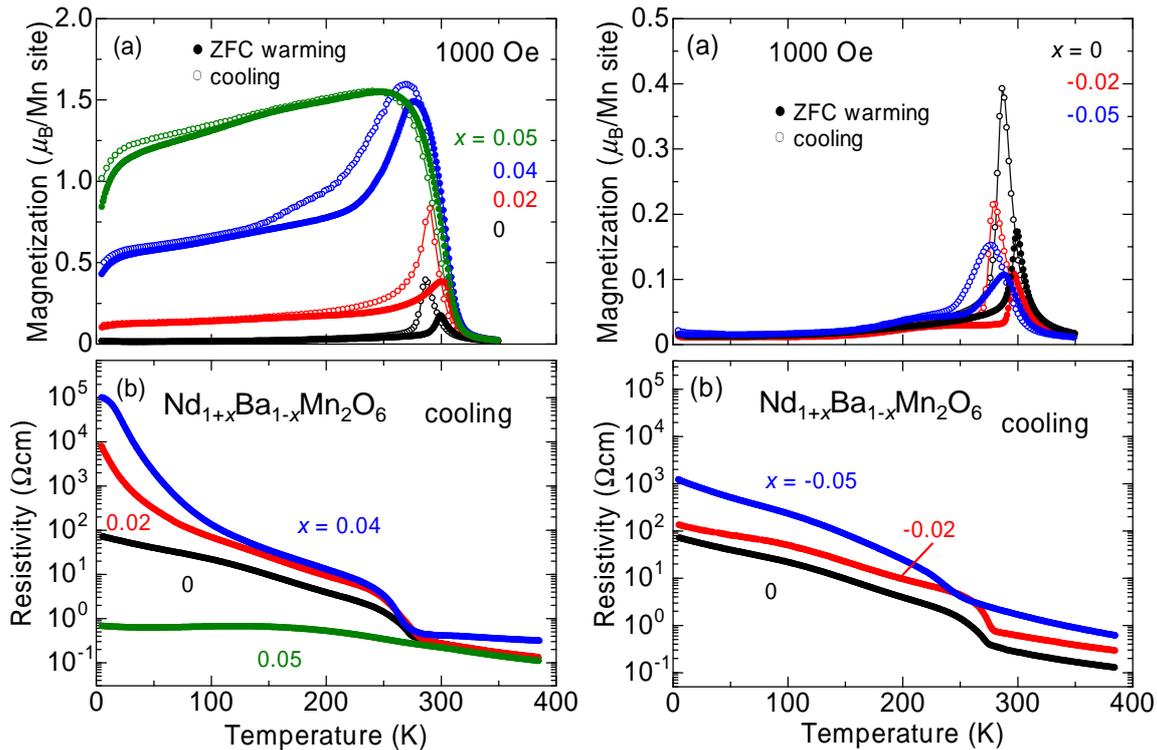


図 2.21: 秩序型  $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_6$  の  $-0.05 \leq x \leq 0.05$  における磁場 (a) 及び電気抵抗率 (b) の温度依存性 [38]。左は  $0 \leq x \leq 0.05$ 、右は  $-0.05 \leq x \leq 0$  の範囲。

図 2.21 にキャリアをドーピングした秩序型  $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_6$  の磁場 (a) 及び電気抵抗率 (b) の温度依存性を示す。Nd 置換 ( $x$  が正) の時はエレクトロンドープとなり、Ba 置換 ( $x$  が負) の時はホールドーピングとなっている。まず、図 2.21 左 (a) の Nd 置換による磁場の温度依存性から見ていくと、秩序型  $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_6$  ( $x = 0$ ) では、300 K 付近で強磁性的な磁化の立ち上がりを示し、280 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ているが、 $x$  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。図 2.21 左 (b) の電気抵抗率の温度依存性を見てみると、 $x = 0.04$  までは 280 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現れているものと考えられている。しかし  $x = 0.05$  においては、280 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おり、エレクトロンドープによる A 型反強磁性相の破壊が確認されている。

一方, 図 2.21 右のホールドーピングでは、磁化の値から  $x$  の減少、つまりホールドーピング量の増加に伴い、室温付近の磁化の立ち上がりが減少している (図 2.21 右 (a))。また、強磁性相転移温度もホールドーピング量に伴い低下しており、これは強磁性相関が減少しているものと考えられている。図 2.21 右 (b) の電気抵抗率の値は、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、ホールドーピングにより  $\text{Mn}$  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である。またエレクトロンドーピングの際に消滅していた 280 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おらず、ホールドーピングを行っても A 型反強磁性相は消滅しないことが確認されている。

## 2.8 研究目的

$\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$  のように、従来の無秩序型ペロブスカイト Mn 酸化物に対して Mn サイトに不純物を置換すると、磁場印加によって電荷・軌道整列反強磁性絶縁体-強磁性金属相転移による超巨大磁気抵抗効果が発現される。しかし絶縁体相と金属相の相境界が室温以下であり、さらに置換量に対応して転移温度も低下してしまうため応用に適さないといった問題がある。しかし、秩序型  $\text{RBaMn}_2\text{O}_6$  は構造上の乱れがほとんど無いいため外場に対して非常に安定なことに加え、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という問題を有している。そのため、相境界近傍に磁場を印加しても A 型反強磁性相が存在するために電荷・軌道整列絶縁体-強磁性金属相転移が起こらず超巨大磁気抵抗効果が発現しない。

この秩序型  $\text{RBaMn}_2\text{O}_6$  に関して A サイトにキャリアドープを行うことで A 型反強磁性相を不安定化させる効果が報告されているが、Mn サイトに不純物を置換した研究についての報告はされておらず、そのため不純物イオンの価数や電子配置等が秩序型  $\text{RBaMn}_2\text{O}_6$  に対してどのような影響を与えるかは明らかにされていない。そこで、本研究では  $R = \text{Nd}$  において室温付近で電荷・軌道整列絶縁体相、強磁性金属相、A 型反強磁性相が競合し多重臨界点を形成している秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  に着目し、Mn サイトに不純物を置換することで不純物イオンの価数や電子配置、局所的な乱れとしての効果を調べると共に、磁場誘起による室温付近での超巨大磁気抵抗効果の発現を目指した。Mn サイトに置換する不純物は Cr、Ti、Ru を選択した。ペロブスカイト型 Mn 酸化物中において不純物はそれぞれ  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Ru}^{4+}$  で存在すると考えられる。本研究では Mn サイトに価数の異なる遷移金属イオンを置換することで Mn の平均価数を変化させており、Mn の価数が不純物置換によって平均価数+3.5 価よりも大きくなることをホールドープ効果、小さくなることをエレクトロンドープ効果と定義し議論する。

# 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。

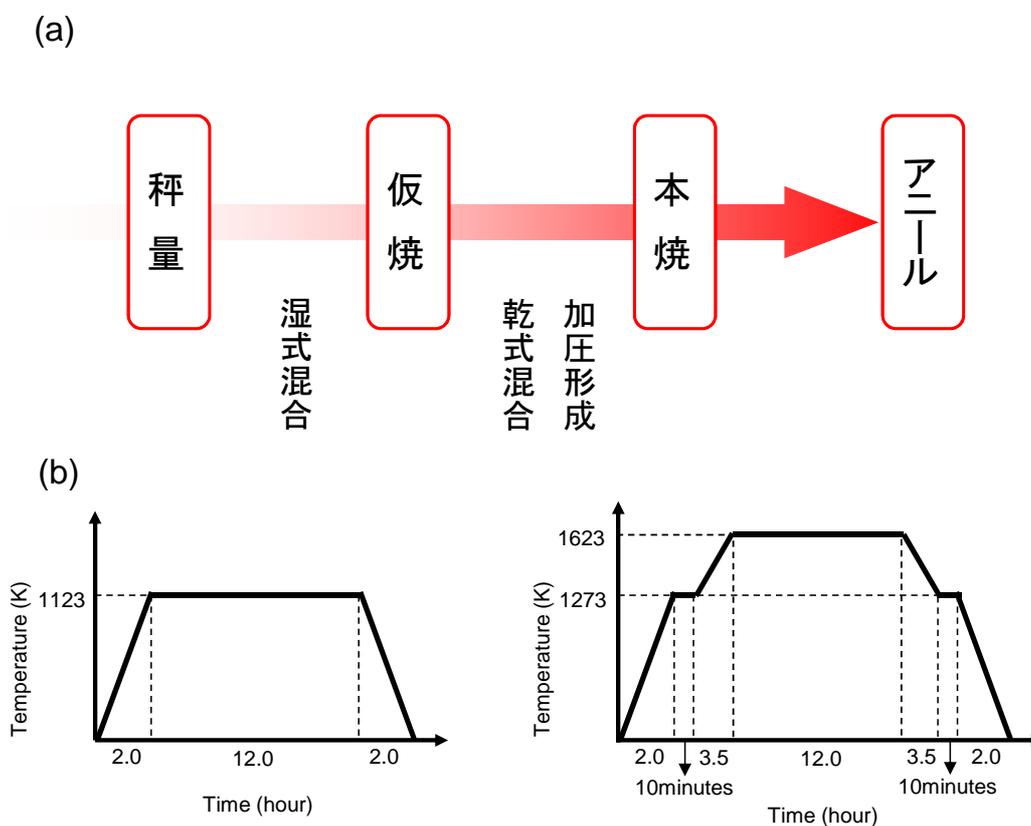


図 3.1: (a) 試料作製の流れ、(b) 仮焼及び本焼のシーケンス。

## 作製条件

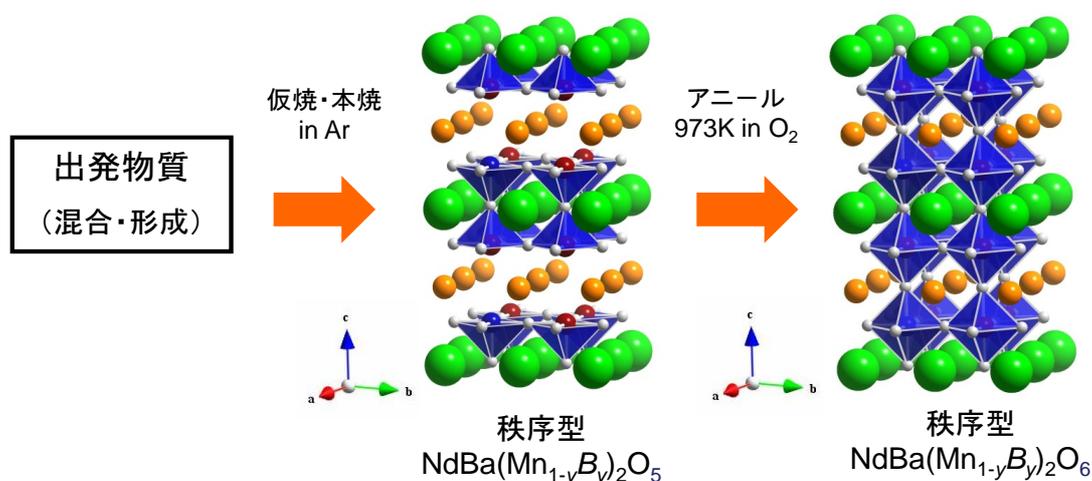


図 3.2: A サイト秩序型  $\text{RBa}(\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y)_2\text{O}_6$  の作製方法の概念図。ただし酸素欠損量は厳密ではなく、わずかに過剰酸素を含んでいるものと考えられる。

本研究で作製した A サイト秩序構造を持つ試料は、A サイト秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  を母物質として Mn サイトに不純物を置換した A サイト秩序型  $\text{NdBa}(\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y)_2\text{O}_6$  ( $B = \text{Cr}, \text{Ti}, \text{and Ru}$ ) である。出発物質は高純度化学社製  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (純度: 99.9%)、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (純度: 99.98%)、 $\text{TiO}_2$  (純度: 99.9%)、 $\text{RuO}_2$  (純度: 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。ここでは、A サイト秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  に Mn サイトに不純物を置換した際が多結晶試料の作製条件を示す。

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 1123 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。試料を均一にするため、必要に応じて仮焼は複数回繰り返す。仮焼から仮焼の間中間混合はエタノールを加えずに行った。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。

## 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

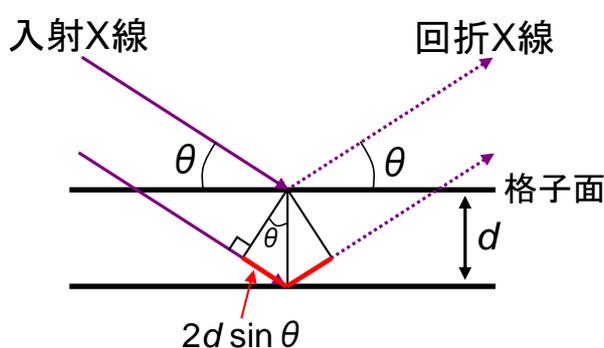


図 3.3: X 線回折の原理 (Bragg 反射) [39]。

X 線構造解析の原理について説明する。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 線が入射した時、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、入射した X 線は  $\lambda$  方向に回折する (図 3.3)。粉末試料では、試料中の結晶粒子の数が十分に多く、また各結晶粒子の格子面の方向はランダムであるため、入射する X 線に対していずれかの面が Bragg の反射条件を満たす。回折した X 線は試料中の結晶粒子の数の多さから粉末試料のすべての格子面の情報を含んでいると考えられる。この原理を利用した粉末 X 線構造解析では、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で結晶構造に関する情報を得ることが出来る。

図 3.4 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 線は散乱スリット (X 線の幅を制限) を通り一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 線があ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。

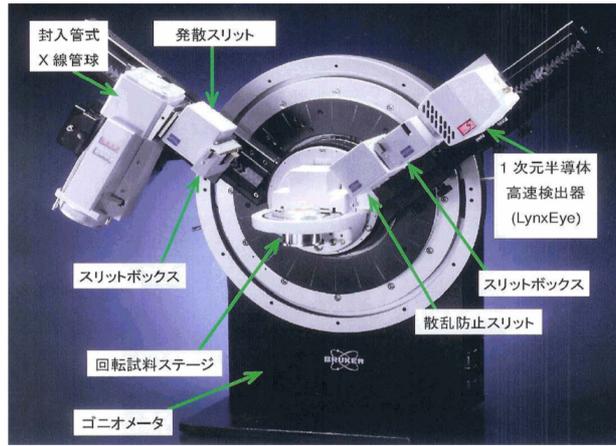


図 3.4: 粉末 X 線回折装置の内部とその名称。図は室温測定状態のものを示す [40]。

### 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 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 [41]。すなわち、 $i$  番目の測定点（回折角： $2\theta_i$ ）に対する観測強度を  $y_i$ 、計算強度を  $f(2\theta_i; x_1, x_2, x_3, \dots) \equiv f_i(\mathbf{x})$ 、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

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

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。

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

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

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

$N$  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  $S(\mathbf{x})$  に等しい  $R_{\text{wp}}$  である。ただし、 $R_{\text{wp}}$  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  $R_{\text{wp}}$  の最小値  $R_e$  と実際の計算結果の  $R_{\text{wp}}$  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。本研究で使用した試料はいずれも  $S = 2$  程度に収まっていたため、解析に支障がないと判断し解析を行った。実際の解析には BrukerAXS 社製 TOPAS を利用した。

### 3.3 物性測定

#### 3.3.1 磁化測定

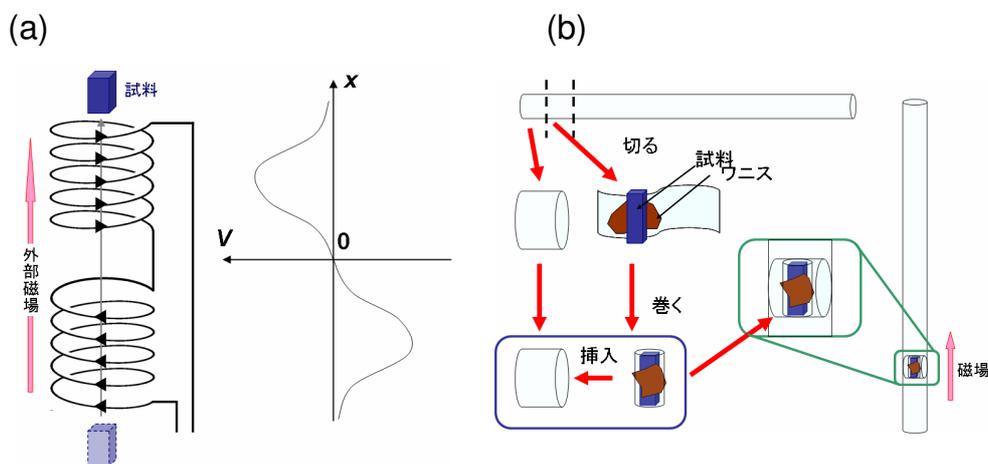


図 3.5: (a):測定装置による磁化測定の原理 (b):磁化測定用試料の準備

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。その磁束の時間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 3.5(a) に実験装置の模式図を示す。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 3.5(b) 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。

## 3.3.2 電気抵抗率測定

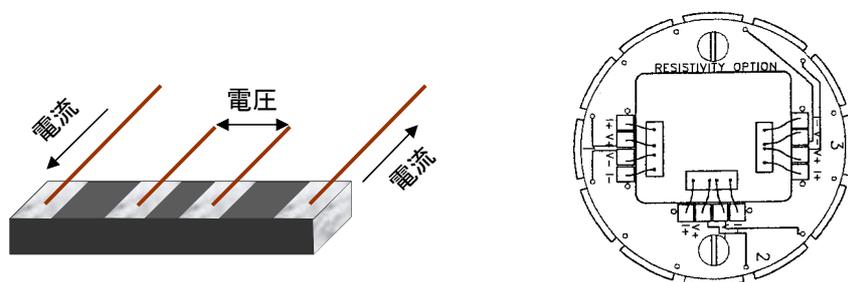


図 3.6: 4 端子法の概念図 (左)、PPMS の電気抵抗率オプション (右)。

電気抵抗率の測定は図 3.6 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酸化膜をきれいにはがし、直径 0.05 mm の銅線を半田付けして、その後測定用のインサートに取り付けた。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ー (Lake Shore 336) で温度制御した。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マブル定電流源 (KEITHLEY6221) 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 T~8 T 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 3.6 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。



# 第4章 秩序型 $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ における Cr 置換効果

2.6 節で説明した通り、A サイト秩序型（以下、秩序型） $\text{RBaMn}_2\text{O}_6$  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き、電荷・軌道整列絶縁体相を不安定化する必要がある。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  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  の Mn サイトに不純物として  $\text{Cr}^{3+}$ 、次章では  $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Ru}^{4+}$  をそれぞれ置換し、不純物の種類と置換量による乱れが物性変化に与える影響について報告する。

## 4.1 秩序型 $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ の基礎物性

### 4.1.1 結晶構造

秩序構造を確認するため、粉末 X 線構造解析を行った。まず始めに、母物質である秩序型  $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$  の結晶構造に関する X 線回折パターンを図 4.1 に示す。図 4.1 について、上段は本焼直後の酸素アニールを行っていない試料の結晶構造、中段は秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ 、下段は無秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  の結晶構造についての X 線回折パターンである。まず上段と中段の X 線回折パターンについて比べると、酸素アニール前と酸素アニール後で X 線回折パターンが変化していることが見て取れる。また、図 4.2 に秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  における Rietveld 法により得られた理論曲線を赤線で、実際の測定による X 線回折パターンを黒丸にして示す。黒丸で示された X 線回折パターンが理論曲線上に沿った状態で表れていることから、Ar 雰囲気焼結した試料に対して酸素アニールを行うことによって酸素欠損部分に酸素が補われていることが判断できる。続いて、図 4.1 の中段と下段の図について比較する。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。この  $(0,0,1/2)_p$  反射の拡大図を図 4.1 の左の挿入図に示している。下段の無秩序型試料では  $2\theta = 11.5^\circ$  付近でのピークは確認されていないが、中段の秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  の挿入図では、 $2\theta = 11.5^\circ$  付近で明確に  $(0,0,1/2)_p$  反射が観測されている。また、図 4.1 の右の挿入図に示すように、無秩序型  $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$  の X 線回折パターンに対して秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  の X 線回折パターンの  $47^\circ$  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。秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  のピークの分裂は、2.5 節で説明した A サイトイオンの層状配列による正方晶 ( $P4/mmm$ ) 歪に起因したものである。一方、無秩序

型  $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$  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 ( $Pm\bar{3}m$ ) であると考えられる。これらの結果から秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  は結晶構造は正方晶であり、A サイト秩序構造が保たれていると考えられる。

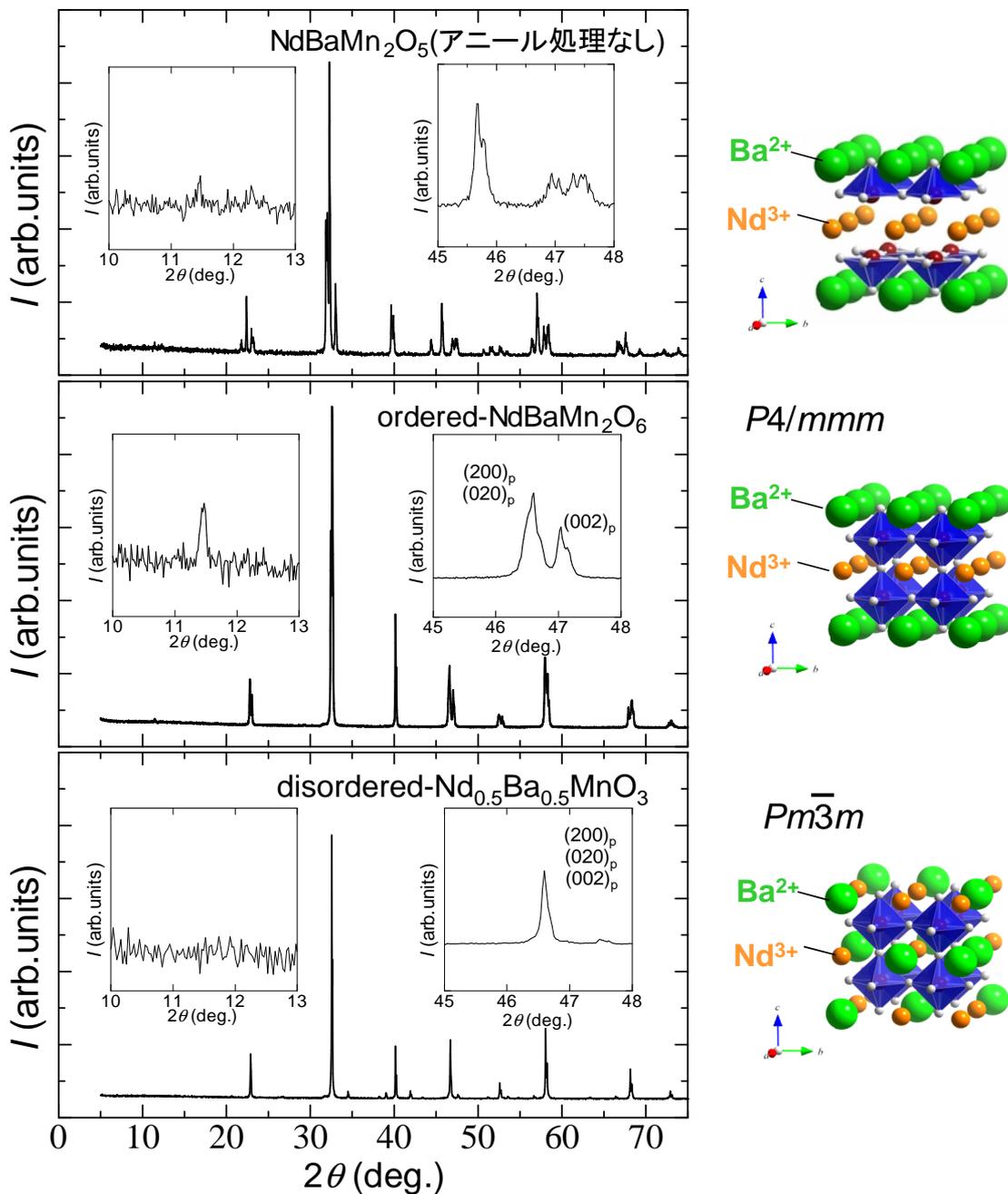


図 4.1: 上段は本焼直後のアニールを行っていない  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_5$ 、中段は秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ 、下段は無秩序型  $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$  の結晶構造についての X 線回折パターン及び構造の概念図。挿入図はそれぞれ  $11.5^\circ$  付近のピーク (左) と  $47^\circ$  付近のピーク (右) を拡大したもの。

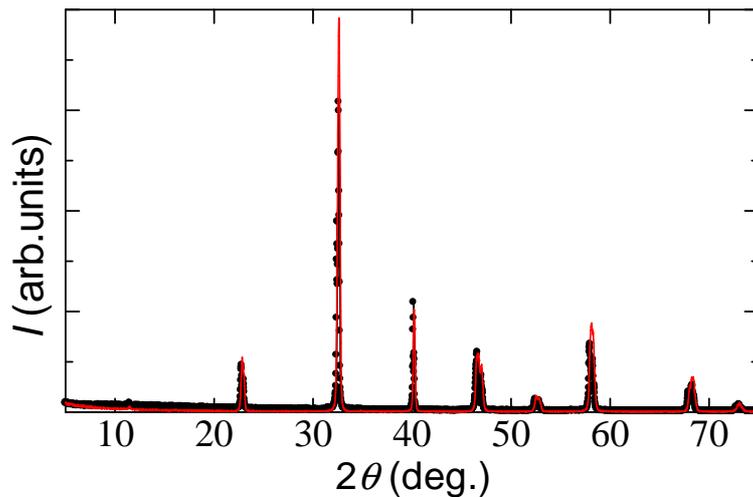


図 4.2: 秩序型 NdBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> における Rietveld 法により得られた理論曲線 (赤線)、実測で得られた X 線回折パターン (黒丸)。

#### 4.1.2 秩序型 NdBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> の物性

図 4.3 に *B* サイト置換する前の母物質である秩序型 NdBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> の磁化、電気抵抗率の温度依存性を示す。まず、磁化の温度依存性について述べる。0.1 T 印加時の磁化を見ると、降温過程において室温から反強磁性転移温度まで磁化が増大している。秩序型 NdBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> は 2.5 節で述べたように室温近傍で多重臨界点を形成しており、300 K 付近で常磁性相から強磁性相へ相転移するためこの強磁性相関が現れている。A 型反強磁性へと転移する 290 K 付近では、この強磁性相関が抑えられ急激に磁化が減少していることがわかる。またこの転移は、昇温過程と降温過程で温度ヒステリシスを伴う一次転移である。8 T 印加時の磁化の温度依存性においては 0.1 T 時より温度が 20 K ほど低い 270 K 付近での反強磁性相への転移が現れている。また、反強磁性転移温度以下の磁化に着目すると、8 T の磁場印加により磁化が 0.1 T より大きくなっていることがわかる。これは、磁場印加によりスピンのキャンテイングが起これ、その分 *c* 軸方向の磁化が増大したこ

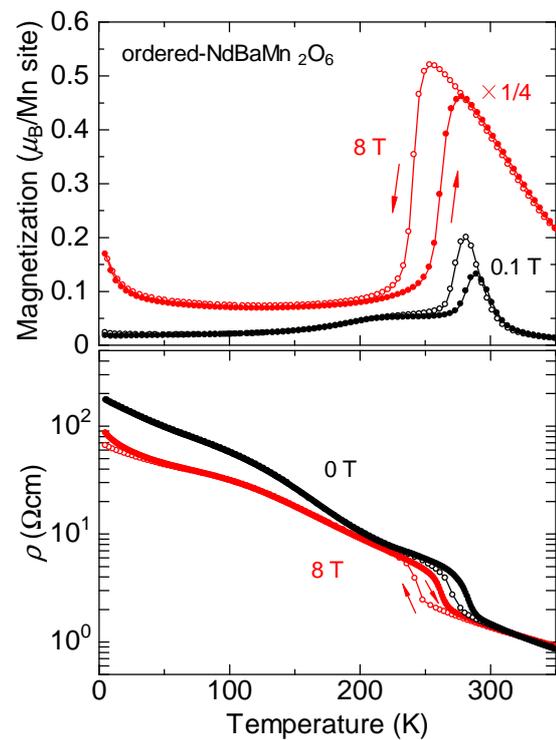


図 4.3: 秩序型 NdBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> の磁化 (上) 及び電気抵抗率 (下) の温度依存性。8 T の磁場下での磁化は、見やすさのため 1/4 倍してある。

とに起因する [12, 42]。次に、ゼロ磁場中の電気抵抗率を見ると、降温過程において A 型反強磁性転移温度付近で電気抵抗率が大きく上昇しており、A 型反強磁性相転移後は絶縁体のように振る舞っている。また、磁化の温度依存性と同じく昇温過程と降温過程での転移の際にヒステリシスを伴っている。また、8 T 印加時の電気抵抗率について、こちらでも A 型反強磁性相の転移温度が下がっていることが見て取れる。ゼロ磁場中の電気抵抗率と比べて A 型反強磁性転移温度以下の温度域では若干ではあるが電気抵抗率は低下しており、低温になるにつれてその差は大きくなる。この理由として、磁場印加によりスピンのキャンティングの分だけ  $c$  軸方向に二重交換相互作用が働くようになり、 $c$  軸方向へのトランスファーが増大したためと考えられている。

## 4.2 Cr による Mn サイト置換効果

2.2.1 節で A サイトのイオン構成による Mn サイトイオンの平均価数制御について、また 2.3 節では Mn サイトイオンの平均価数変化に関する効果の一例について述べたが、本研究では Mn サイトに価数の異なる遷移金属イオンを置換することで Mn の平均価数を変化させている。秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  では Nd と Ba の比率が 1 : 1 となっている。そのため Mn サイトの平均価数は +3.5 価に固定され、 $\text{Mn}^{3+}$  と  $\text{Mn}^{4+}$  は同じ数だけ試料中に存在している。ここで Mn サイトを 3 価の不純物イオン  $B^{3+}$  で  $y$  だけ置換した場合、Mn サイトの平均価数は固定されるため、秩序型  $\text{NdBa}(\text{Mn}_{1-y}B_y)_2\text{O}_6$  の Mn サイトに存在するイオンの比率は、 $B^{3+} : \text{Mn}^{3+} : \text{Mn}^{4+} = y : (0.5-y) : 0.5$  となる。これらの Mn の効果を一般化して式に表す。秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  において Mn サイトを 3 価の不純物イオンによって置換された時の Mn の平均価数を  $\alpha_3$  とすると、

$$\alpha_3 = \frac{3.5 - 3y}{1 - y} \quad (4.1)$$

と表すことができる。例えば、秩序型  $\text{NdBa}(\text{Mn}_{1-y}B_y)_2\text{O}_6$  において不純物置換を  $y = 0.05$  だけ行くと、Mn の平均価数は  $\alpha_3 = +3.526$  となり、不純物置換を行う前の価数 +3.5 より増加する。以降、Mn サイトの不純物置換により、Mn の平均価数が +3.5 価よりも大きくなることをホールドープ効果と定義する。Cr はペロブスカイト型構造中では 3 価のイオンが安定となるので、 $\text{Cr}^{3+}(t_{2g}^3e_g^0)$  として存在し、 $\text{Mn}^{4+}$  と同じ電子構造になっていると考えられる。このため、Mn サイトに Cr を置換することは Mn サイトイオンの平均価数が大きくなるホールドープ効果として機能する。また、キャリア数だけでなく Cr の電子配置やイオン半径による影響、加えて置換による局所格子歪など物性に影響する様々な効果が考えられる。それらを踏まえ、本節では Mn サイトに不純物として Cr を置換した時の効果について述べる。また、A サイトにキャリアを導入した際のホールドープ効果では A 型反強磁性相を強める効果の発現が観測されているが、Cr 置換による Mn サイトへのホールドープ効果がどのように異なるかも合わせて議論する。

### 4.2.1 Cr 置換による結晶構造

図 4.4 に秩序型  $\text{NdBa}(\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y)_2\text{O}_6$  ( $0 \leq y \leq 0.05$ ) の結晶構造についての X 線回折パターンを示す。??で秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  及び無秩序型  $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$  の結晶構造の特徴について述べたが、不純物を置換した試料についても同様に X 線回折パターンにおける秩序型の特徴について調べることで、秩序構造をとっているかどうかを確認した。図 4.4 から  $\text{NdBa}(\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y)_2\text{O}_6$  ( $0 \leq y \leq 0.05$ ) の組成において母物質である秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  の X 線回折パターンと同様に A サイト秩序型構造の明確な証拠となる  $2\theta = 11.5^\circ$  付近での  $(0,0,1/2)_p$  反射のピーク、即ち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観測された。加えて、正方晶歪に起因する  $47^\circ$  付近のピークに関して 2 つに分裂していることがわかる。そのため、Cr の置換量が  $0 \leq y \leq 0.05$  の範囲では秩序構造が保たれていると考えられる。また、不純物のピークは観測されなかったため、今回作成した範囲に関しては単相の結晶構造に問題はないと判断し実験を行った。

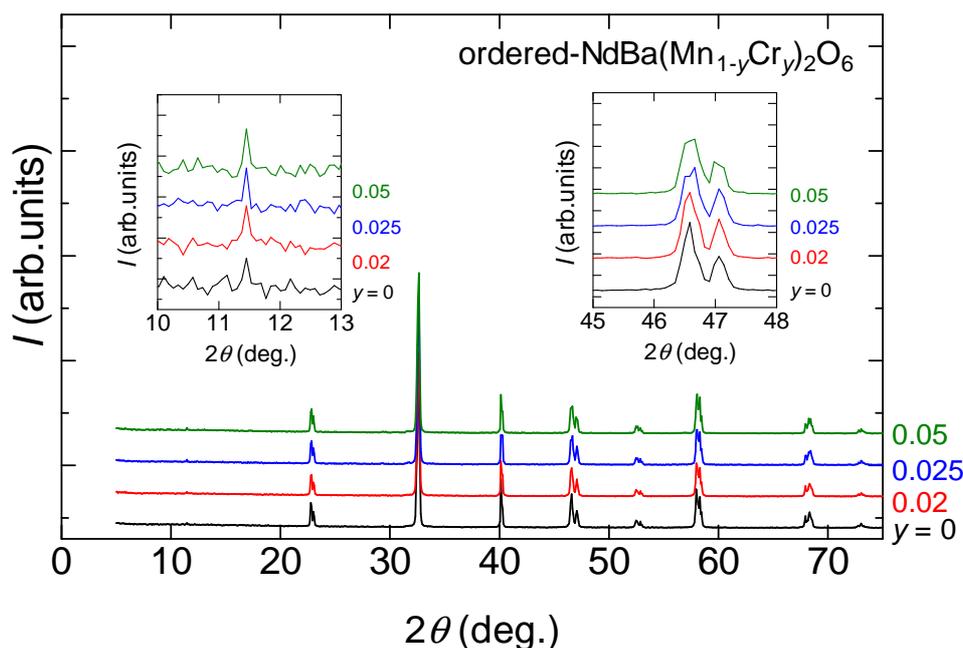


図 4.4: 秩序型  $\text{NdBa}(\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y)_2\text{O}_6$  ( $0 \leq y \leq 0.05$ ) の結晶構造についての X 線回折パターン。挿入図はそれぞれ  $11.5^\circ$  付近のピーク (左) と  $47^\circ$  付近のピーク (右) を拡大したもの。

## 4.2.2 Cr 置換効果

### 磁化と電気抵抗の温度依存性

図 4.5 に秩序型  $\text{NdBa}(\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y)_2\text{O}_6$  ( $0 \leq y \leq 0.05$ ) の磁化及び電気抵抗率の温度依存性と、反強磁性転移温度と逆帯磁率の温度依存性から見積もったワイス温度の置換量依存性を示す。出発物質である秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ 、 $y = 0$  は、300 K 付近で強磁性的な磁化の立ち上がりを示し、280 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]。母物質に対して  $y$  の値を増加させていくことで反強磁性転移温度直上の磁化の値が増大していることが見て取れる。また、反強磁性転移温度とワイス温度の置換量依存性を見ると置換量の増加と共に反強磁性転移温度は低下し、Cr の置換量が  $y = 0$  から  $y = 0.05$  では 31K 低下している。反強磁性転移温度の低下は、Cr を置換したことで  $x^2 - y^2$  軌道をもつ反強磁性相が不安定化されたために起きたものだと考えられる。一方でワイス温度は、Cr の置換量に依らずほぼ変わらないことがわかる。これらのことから、秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  に対して Mn サイトに Cr を置換すると、置換量が  $0 \leq y \leq 0.05$  の範囲では強磁性相関を弱めることなく、また A 型反強磁性相を不安定化させる効果があると推測できる。図 4.5 左下の電気抵抗率の温度依存性を見てみると、 $y = 0$  から  $y = 0.02$  までは昇温過程において A 型反強磁性相から常磁性金属相への明確な転移が存在し、電気抵抗率の値に大きな減少 (昇温だと) が生じている。しかし、 $x = 0.025$  では母物質の電気抵抗率に見られる 280 K 付近の転移が消滅していることが結果から見て取れる。低温での電気抵抗率の値も母物質と比べて 2 桁程減少していることがわかる。これらの結果は、ある一定以上の Cr 置換は A 型反強磁性相を不安定化させ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、A 型反強磁性相が介在し

ているためと考えられる。

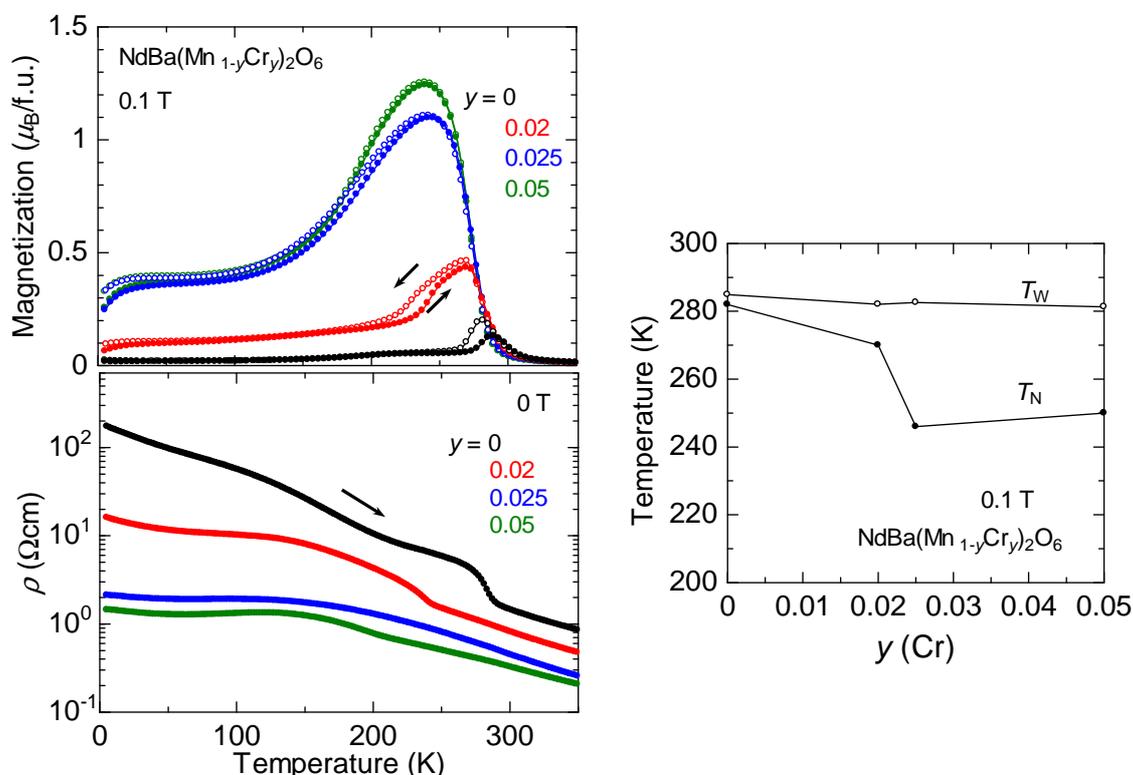


図 4.5: 秩序型  $\text{NdBa}(\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y)_2\text{O}_6$  ( $0 \leq y \leq 0.05$ ) の磁化 (左上) と電気抵抗率 (左下) の温度依存性及び反強磁性転移温度 ( $T_N$ ) とワイス温度 ( $T_W$ ) の Cr 置換量依存性 (右)。磁化の温度依存性は、ゼロ磁場下で温度を最低温 (5 K) まで下げた後、磁場を印加して昇温過程 (●) と降温過程 (○) を測定した。

### 磁場印加効果

続いて図 4.6 に秩序型  $\text{NdBa}(\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y)_2\text{O}_6$  ( $0 \leq y \leq 0.05$ ) の  $M$ - $H$  曲線と 8 T 磁場下における磁化の温度依存性を示す。 $M$ - $H$  曲線 (図 4.6 左) を見ても、Cr の置換量の増加に伴い磁化の値が増大していることが見てとれる。8 T の磁場下における磁化の温度依存性 (図 4.6 右) では、 $0 \leq y \leq 0.02$  の範囲では A 型反強磁性相と思われる磁化の減少が観測されるが、 $y$  の増加と共に転移温度が下がっていることが観測されている。また  $x = 0.025$  以上では明確な転移が観測されなくなった。これは、Mn サイトに Cr を置換したことにより 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、 $0 \leq y \leq 0.05$  における Mn サイトへの Cr 置換は強磁性相を増大させ、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。

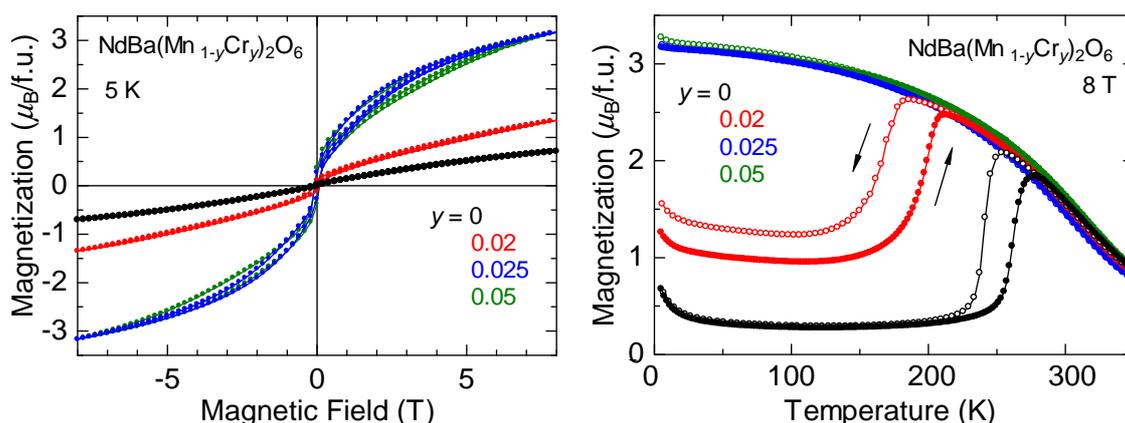


図 4.6: 秩序型  $\text{NdBa}(\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y)_2\text{O}_6$  ( $0 \leq y \leq 0.05$ ) の  $M$ - $H$  曲線 (左)、8 T 磁場下における磁場の温度依存性 (右)。

### 4.2.3 A サイトにおけるホールドープ効果との比較

2.7 節で触れた秩序型  $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_6$  ( $-0.05 \leq x \leq 0$ ) での A サイトによるホールドープ効果では A 型反強磁性相は消滅せず、強磁性相関が減少する効果を示している。それに対して今回 Mn サイトに Cr を置換することでホールドープを行った試料では、A サイトでのホールドープ効果とは異なり強磁性相関が増大していることが観測され、さらに 8 T の磁場印加によって  $y = 0.025$  以上の時に A 型反強磁性相が消滅している。この結果に対し、ホールドープによる Mn イオンの平均価数の変化について考えると、秩序型  $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_6$  ( $x = -0.05$ ) の時の Mn イオンの平均価数は +3.525 価に増加する。一方、Mn サイトに Cr を  $y = 0.05$  置換した時の Mn イオンの平均価数は約 +3.526 価となる。このため、秩序型  $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_6$  ( $x = -0.05$ ) と秩序型  $\text{NdBa}(\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y)_2\text{O}_6$  ( $y = 0.05$ ) の磁化の温度依存性が大きく異なっているのは、強磁性相関の増大に関する要因が単純にホールドープによる Mn の平均価数の増加ではないと推測される。Cr 置換による強磁性相関の発達に対して、電子配置について考える。Cr<sup>3+</sup> の 3d 軌道の電子配置は  $t_{2g}^3 e_g^0$  と表され、Mn<sup>4+</sup> と同じ電子配置を持つ。そのため、Cr<sup>3+</sup> の  $e_g$  軌道も電子のホッピングに利用され二重交換相互作用を妨げず、母物質の持つ強磁性相関を弱めないものと考えられる。ワイス温度が置換量に関わらずほぼ一定を保つのは、この効果を表していると言える。さらに、反強磁性転移温度の低下に見られるように、Cr<sup>3+</sup> は乱れとしての働きも持ち、反強磁性相を不安定化させる。すなわち、Cr<sup>3+</sup> 置換によって強磁性相関が発達して見えるのは、Cr<sup>3+</sup> が乱れとして働き反強磁性相関を弱めることによって、母物質において A 型反強磁性相に隠れていた強磁性相関が現れたものと考えられる。

## 4.3 本章のまとめ

本章では、秩序型  $\text{NdBa}(\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y)_2\text{O}_6$  ( $0 \leq y \leq 0.05$ ) を作製し、その磁化や電気抵抗率を測定することで、ペロブスカイト型 Mn 酸化物の Mn サイト不純物置換効果についてを明らかにしようと考えた。Cr を置換した試料では  $0 \leq y \leq 0.05$  において、置換量の増

加に伴い反強磁性相が不安定化された。一方でワイス温度はほぼ一定を保ち、強磁性相関は抑制されなかった。これは、 $\text{Cr}^{3+}$  の電子配置が  $\text{Mn}^{4+}$  と同じで、 $e_g$  電子のホッピングが可能であるためと考えられる。



# 第5章 秩序型NdBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub>における Ti、Ru置換効果

本章では Mn サイトに Ti、Ru を置換した試料の作製及び物性の測定結果を記述する。Ti、Ru は秩序型 NdBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 中ではどちらも 4 価のイオンが安定になると考えられている。ここで Mn サイトを 4 価の不純物イオン  $B^{4+}$  で  $y$  だけ置換した場合も、Mn サイトの平均価数は固定されている。4.2 節で示した 3 価の不純物イオンで置換した時と同様に考えると、秩序型 NdBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> において Mn サイトを 4 価の不純物イオンによって置換された時の Mn の平均価数を  $\alpha_4$  とすると、

$$\alpha_4 = \frac{3.5 - 4y}{1 - y} \quad (5.1)$$

と表すことができ、平均価数+3.5 価の Mn イオンを 4 価の不純物イオンで置換を行うことにより Mn 平均価数を+3.5 価より減少させることが出来る。例えば、秩序型 NdBa(Mn<sub>1-y</sub>B<sub>y</sub>)<sub>2</sub>O<sub>6</sub> において不純物置換を  $y = 0.05$  だけ行くと、Mn の平均価数は  $\alpha_3 = +3.526$  となり、不純物置換を行う前の価数+3.5 より増加する。以降、Mn サイトの不純物置換により、Mn の平均価数が+3.5 価よりも小さくなることをエレクトロンドープ効果と定義する。Ti は  $Ti^{4+}(t_{2g}^0 e_g^0)$  となりスピン量子数  $S = 0$  で非磁性であるのに対し、 $Ru^{4+}$  は  $S = 1$  となり磁性を持っている。また、不純物イオンの磁性に加えて電子配置やイオン半径による影響、加えて置換による局所格子歪など物性に影響する様々な効果が考えられる。それらを踏まえ、本研究では Mn サイトに非磁性イオンと磁性イオンの二つを別々に置換し、それぞれの不純物でのエレクトロンドープ効果を調べた。

## 5.1 TiによるMnサイト置換効果

### 5.1.1 結晶構造

Ti を Mn サイトに置換した試料において秩序構造が保たれているかを調べるため、Cr を置換した試料と同様に X 線による結晶構造解析を行った。図 5.1 に秩序型 NdBa(Mn<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>)<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ( $0 \leq y \leq 0.075$ ) の結晶構造についての X 線回折パターンを示す。図 5.1 からこの試料においても秩序型 NdBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> の X 線回折パターンと同様に A サイト秩序型構造の明確な証拠となる  $2\theta = 11.5^\circ$  付近での  $(0,0,1/2)_p$  反射のピーク、即ち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観測された。加えて、正方晶歪に起因する  $47^\circ$  付近のピークに関して 2 つに分裂していることがわかる。そのため、Ti の置換量が  $0 \leq y \leq 0.075$  の範囲では秩序構造が保たれていると考えられる。また、不純物の

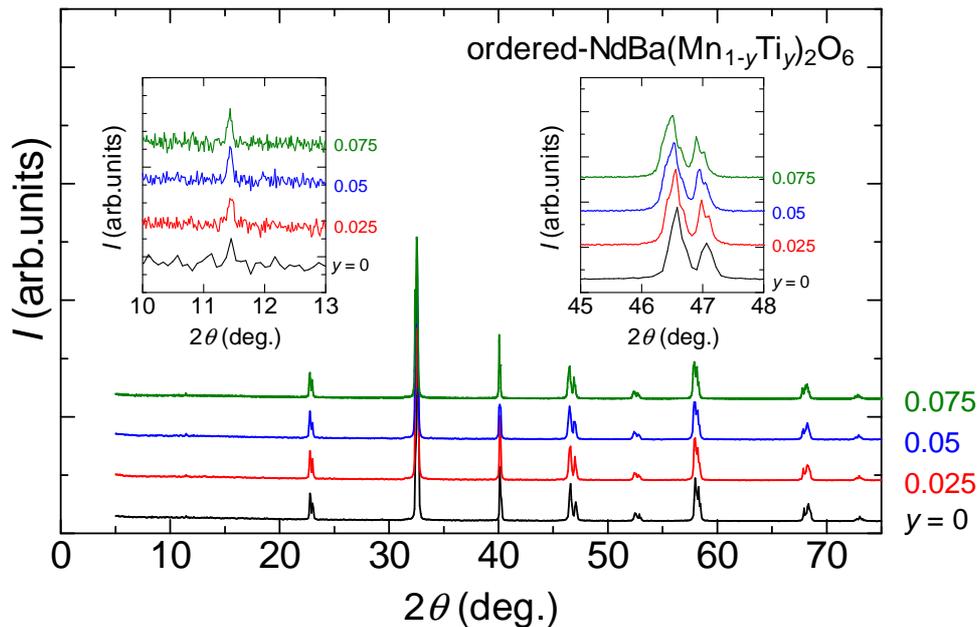


図 5.1: 秩序型  $\text{NdBa}(\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y)_2\text{O}_6$  ( $0 \leq y \leq 0.075$ ) の結晶構造についての X 線回折パターン。挿入図はそれぞれ  $11.5^\circ$  付近のピーク (左) と  $47^\circ$  付近のピーク (右) を拡大したもの。

ピークは観測されなかったため、今回作成した範囲に関しては単相の結晶構造に問題はないと判断し実験を行った。

### 5.1.2 Ti 置換効果

#### 磁化と電気抵抗率の温度依存性

図 5.2 に秩序型  $\text{NdBa}(\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y)_2\text{O}_6$  ( $0 \leq y \leq 0.075$ ) の磁化 (左上) 及び電気抵抗率 (左下) の温度依存性、反強磁性転移温度と逆帯磁率の温度依存性から見積もったワイス温度の置換量依存性 (右) を示す。母物質に対して  $y = 0.05$  までは置換量に対して磁化の値が系統的に増大していることが見て取れるが、 $y = 0.075$  では増加していた磁化の値が減少していることが見て取れる。150 K 以下の温度域では磁化の大きさは置換量と共に増大している。反強磁性転移温度の置換量依存性についてみると、置換量の増加に伴い両方共に下がっていく様子が見て取れる。特に  $y = 0.075$  では減少量が大きい。またワイス温度も置換量の増加に対して系統的に減少している。これらのことから、秩序型  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  に対して Mn サイトに Ti を置換すると、A 型反強磁性相転移温度を低下させる効果は強くなるが、同時に強磁性相も弱める効果があることが確認された。また、昇温過程と降温過程を比べると、いずれの置換量においても磁化の履歴現象が確認でき、置換量が増加するほどその履歴現象の差は大きくなっている。この履歴現象は Ti 置換によって強磁性金属クラスターが発生したことが原因ではないかと考えられる。

次に、図 5.2 左下の電気抵抗率の温度依存性を見てみると、置換量の増加に対して A 型反強磁性相による転移の温度が低下している。それに合わせて、置換量の増加に伴って A

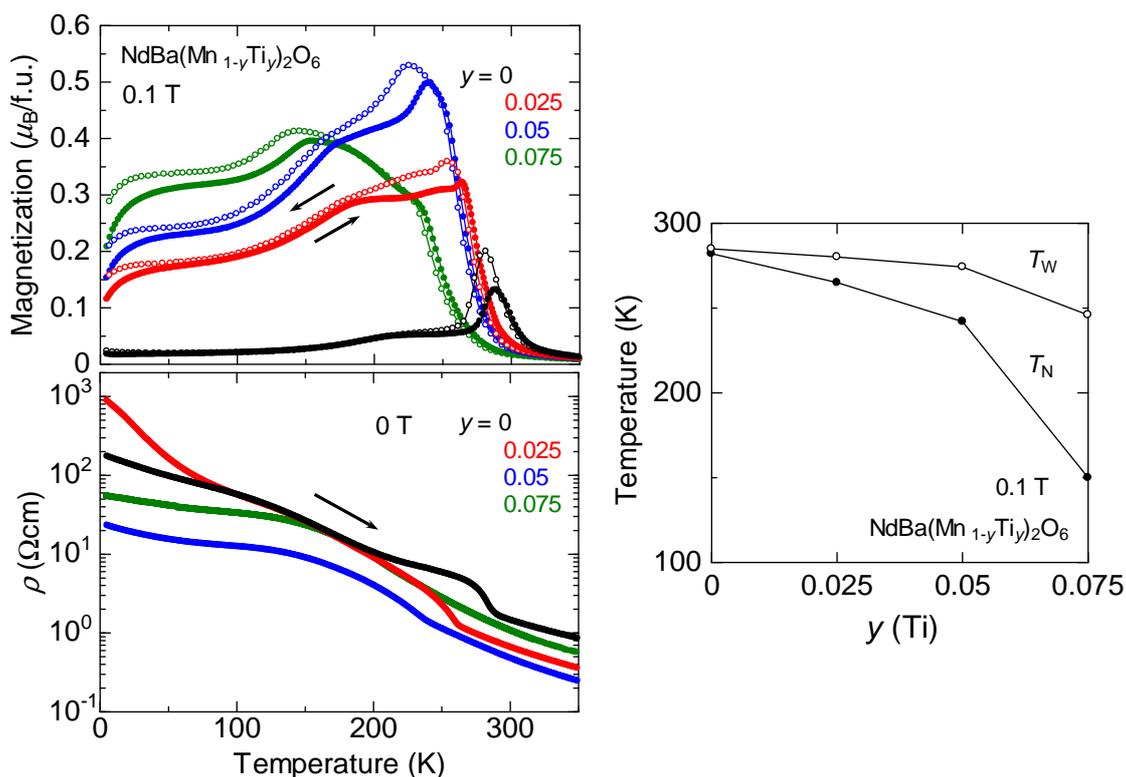


図 5.2: 秩序型  $\text{NdBa}(\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y)_2\text{O}_6$  ( $0 \leq y \leq 0.075$ ) の磁化 (左上) と電気抵抗率 (左下) の温度依存性及び反強磁性転移温度 ( $T_N$ ) とワイス温度 ( $T_W$ ) の Ti 置換量依存性 (右)

型反強磁性相に見られる転移温度での電気抵抗率の急な変化は緩やかになってはいるが完全に消去はされていないことがわかる。また、それぞれの置換量での電気抵抗率はどの試料も絶縁体的な振る舞いをしている。これらのことから、Ti 置換によって A 型反強磁性相が不安定になり転移温度も低下しているが、完全な消去は出来ていないと推測できる。

### 磁場印加効果

続いて図 5.3 に秩序型  $\text{NdBa}(\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y)_2\text{O}_6$  ( $0 \leq y \leq 0.075$ ) の 8 T 磁場下における磁化と電気抵抗率の温度依存性を示す。8 T の磁場下における磁化の温度依存性 (図 5.3 上) では、 $y$  の増加と共に A 型反強磁性相の転移温度が低くなっており、さらには  $y = 0.05$  で磁場印加によって A 型反強磁性相の消失が観測された。なお、こちらの図でも磁化の値に履歴現象が見られる。次に電気抵抗率の温度依存性 (図 5.3 下) では、8 T の磁場印加により  $y = 0.05$  で A 型反強磁性相に由来する抵抗の飛びがなくなっていることがわかる。以上の結果から、 $0 \leq y \leq 0.075$  における Mn サイトへの Ti 置換は強磁性相を増大させ、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。

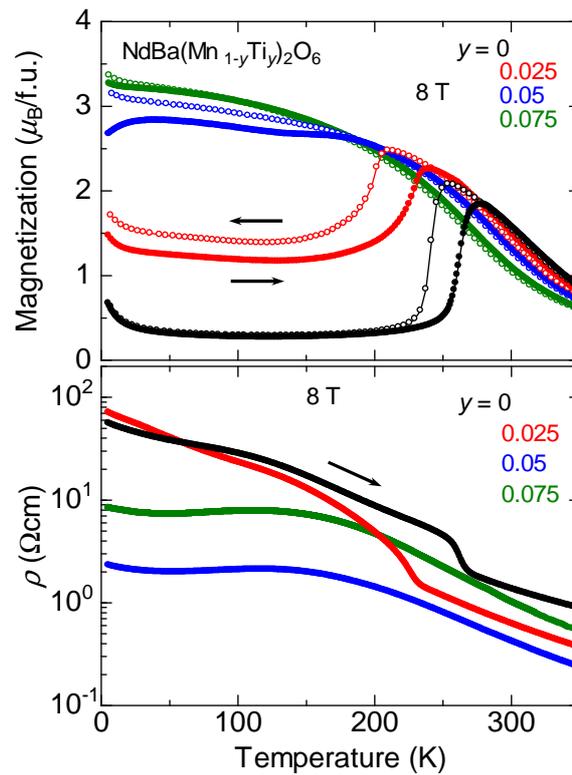


図 5.3: 秩序型  $\text{NdBa}(\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y)_2\text{O}_6$  ( $0 \leq y \leq 0.075$ ) の 8 T 磁場下における磁化 (上) 及び電気抵抗率 (下) の温度依存性。

### 5.1.3 Ti 置換による磁気リラクサー

磁化の温度依存性において、Ti 置換により母物質には見られない磁化の履歴現象が低温付近で見られた。これは履歴現象は磁場印加による一次転移を反映した通常の温度ヒステリシスとは考えにくい。そのため履歴現象の理由として時間緩和により強磁性相が磁場中で成長したことが考えられる。図 5.4 に秩序型  $\text{NdBa}(\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y)_2\text{O}_6$  ( $y = 0.075$ ) の 5 K における  $M$ - $H$  曲線及び  $\rho$ - $H$  曲線を示す。 $\rho$ - $H$  曲線はゼロ磁場で冷却後、磁場印加を行ったものである。 $M$ - $H$  曲線 (上) では 8 T 以下の磁場領域において 5 T 付近までヒステリシスを観測している。これに関して置換した Ti が物質中で強磁性金属クラスターとして働くため、磁場印加が 5 T までは A 型反強磁性相と強磁性相の二相が共存した状態になっていると考えられる。ZFC 過程では強磁性金属クラスターが十分成長していないために磁化が小さいが、8 T まで磁場を印加することで強磁性金属クラスターが成長する。その後の過程では磁場印加により成長した強磁性金属クラスターの効果が効くために、ZFC 過程より磁化は大きくなると考えられる。図 5.4 下の電気抵抗率ではアニール磁場が 2 T の時と 4 T の時を比べると、電気抵抗率が同じライン上に存在しないことがわかる。また、アニール磁場によって低下した 4 T 時の電気抵抗率は 5 K で磁場をゼロにしても元の抵抗値に戻らず、低抵抗状態を維持していることが見て取れる。4 T より高い磁場印加での電気抵抗率がほぼ同じラインに乗っている理由は、 $M$ - $H$  曲線でのヒステリシスにも見られたように 5 K 付近で強磁性クラスターが成長し切ったためと考えられる。この結果から、アニール磁場の大きさに対応した量で A 型反強磁性相と強磁性金属相の二相が共存

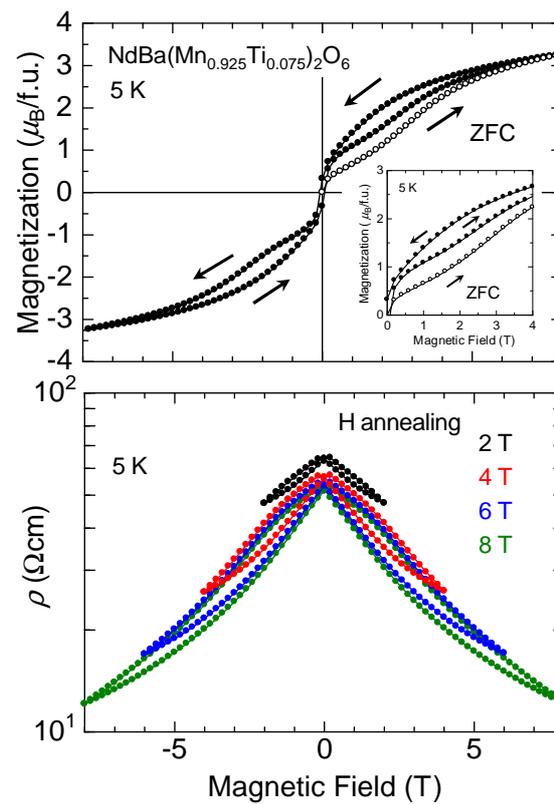


図 5.4: 秩序型  $\text{NdBa}(\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y)_2\text{O}_6$  ( $y = 0.075$ ) の 5 K における  $M$ - $H$  曲線 (上) 及び  $\rho$ - $H$  曲線 (下)。 $\rho$ - $H$  曲線は 300 K で各磁場を印加しその後 5 K まで磁場中冷却した。挿入図は 0 T から 4 T までの部分の磁化を示したもの。

し凍結した状態になっていると考えられる。

## 5.2 Ru による Mn サイト置換効果

### 5.2.1 結晶構造

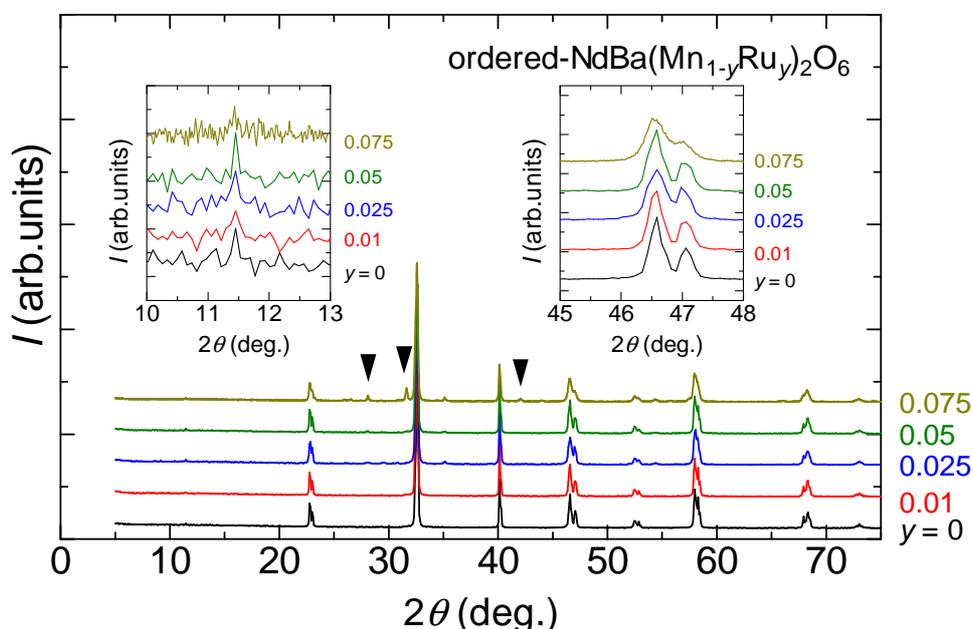


図 5.5: 秩序型  $\text{NdBa}(\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y)_2\text{O}_6$  ( $0 \leq y \leq 0.075$ ) の結晶構造についての X 線回折パターン。挿入図はそれぞれ  $11.5^\circ$  付近のピーク (左) と  $47^\circ$  付近のピーク (右) を拡大したもの。図中の矢印は不純物相を表している。

Ti 置換試料と同様に Ru を Mn サイトに置換した試料において秩序構造が保たれているかを調べるため、X 線による構造解析を行った。図 5.5 に秩序型  $\text{NdBa}(\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y)_2\text{O}_6$  ( $0 \leq y \leq 0.075$ ) の結晶構造についての X 線回折パターンを示す。図 5.5 から A サイト秩序型構造の明確な証拠となる  $2\theta = 11.5^\circ$  付近での  $(0,0,1/2)_p$  反射のピークが現れているが、 $y = 0.075$  においてはそのピークの大きさが他の試料と比べて小さく、また  $47^\circ$  付近の  $(2,0,0)_p$  のピークは分裂によるピークの谷がなくなっていることから、秩序型の超周期構造に崩れが生じていると思われる。加えて、 $y = 0.075$  では秩序型構造のピークに見られていない不純物のピークが見られているため  $y = 0.075$  では秩序構造に問題があるとし、Ru の置換量が  $0 \leq y \leq 0.05$  の範囲で作製した単相試料についてのみ測定を行った。

### 5.2.2 Ru 置換による物性

図 5.6 に秩序型  $\text{NdBa}(\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y)_2\text{O}_6$  ( $0 \leq y \leq 0.05$ ) の磁化 (左上) 及び電気抵抗率 (左下) の温度依存性、反強磁性転移温度と逆帯磁率の温度依存性から見積もったワイス温度の置換量依存性 (右) を示す。母物質に対して Ti と同様に  $y = 0.05$  までは置換量に対して磁化の値が系統的に増大していることが見て取れるが、 $y = 0.075$  では増加していた磁化の値が減少していることが見て取れる。また、置換量の増加に対して降温過程における A 型反強磁性相転移後の磁化の値は減少が緩やかになっていることから置換量に対応して A

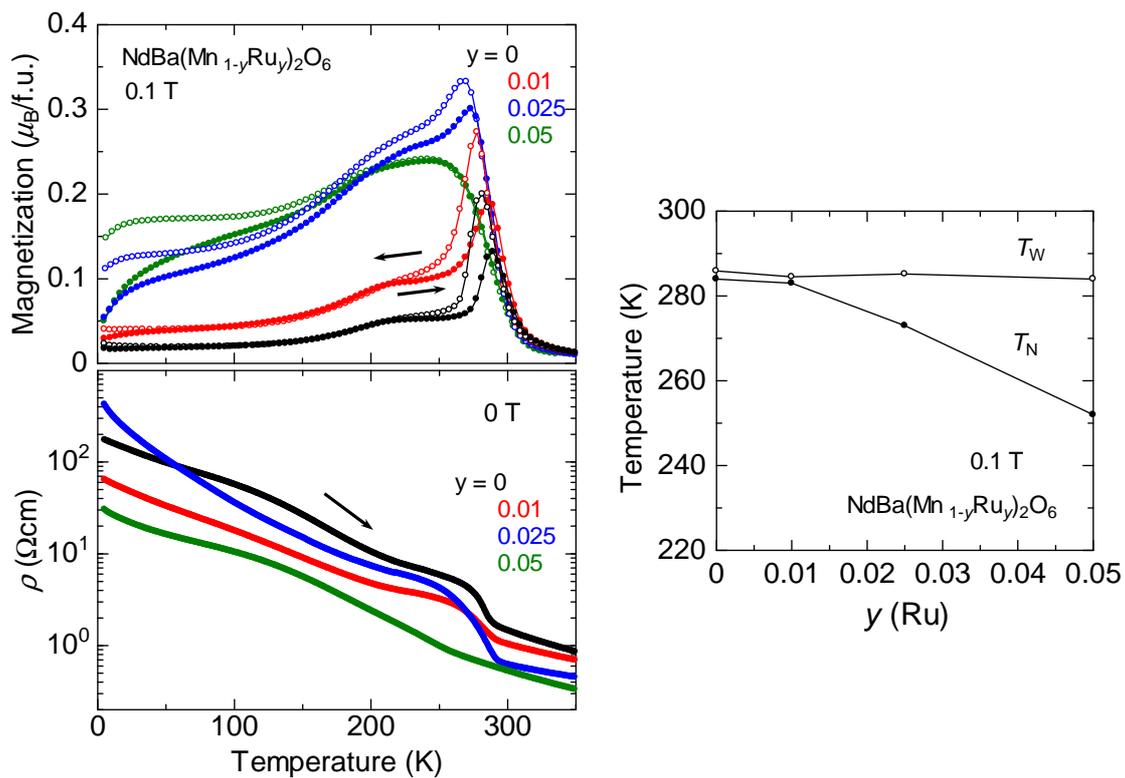


図 5.6: 秩序型  $\text{NdBa}(\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y)_2\text{O}_6$  ( $0 \leq y \leq 0.05$ ) の磁化 (左上) と電気抵抗率 (左下) の温度依存性及び反強磁性転移温度 ( $T_N$ ) とワイス温度 ( $T_W$ ) の Ru 置換量依存性 (右)

型反強磁性相を弱める効果があると考えられる。加えて、Ru 置換においても低温での磁化の履歴現象が確認でき、履歴による磁化の大きさは置換量と共に増大していることが観測された。反強磁性転移温度の置換量依存性について見ると、置換量に対し減少しているのが観測されることがわかる。一方ワイス温度はほとんど変化を見せていない。そのため、 $0 \leq y \leq 0.05$  の範囲では強磁性相を抑制させずに A 型反強磁性相のみを弱める効果があると推測できる。図 5.6 左下の電気抵抗率の温度依存性では、置換量の増加に対して A 型反強磁性相への転移温度は低下している。

### 磁場印加効果

続いて図 5.7 に秩序型  $\text{NdBa}(\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y)_2\text{O}_6$  ( $0 \leq y \leq 0.05$ ) の 8 T 磁場下における磁化と電気抵抗率の温度依存性を示す。8 T の磁場下における磁化の温度依存性 (図 5.7 上) では、降温過程における A 型反強磁性転移温度以下での磁化の値は置換量の増加と共に上昇していることがわかる。しかし、Ti 置換で確認されたような A 型反強磁性相の破壊には至っていない。また電気抵抗率の温度依存性 (図 5.7 下) では反強磁性転移温度付近での電気抵抗率の飛びが置換量の増加と共に見えにくくなっている。以上の結果から、 $0 \leq y \leq 0.05$  における Mn サイトへの Ru 置換は強磁性相を弱めずに、A 型反強磁性相を不安定化させる効果があることがわかった。

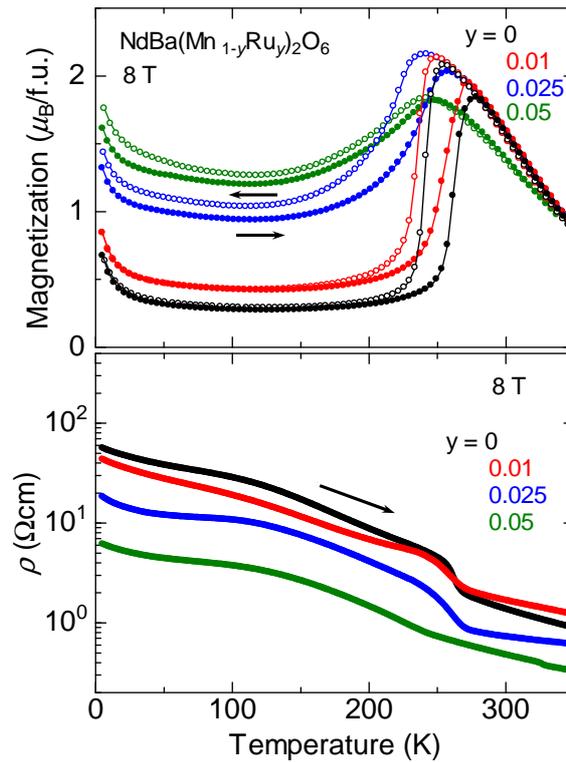


図 5.7: 秩序型  $\text{NdBa}(\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y)_2\text{O}_6$  ( $0 \leq y \leq 0.05$ ) の 8 T 磁場下における磁化 (上) 及び電気抵抗率 (下) の温度依存性。

### 5.2.3 Ru 置換による磁気リラクサー

図 5.8 に秩序型  $\text{NdBa}(\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y)_2\text{O}_6$  ( $y = 0.05$ ) の 5 K における  $\rho$ - $H$  曲線を示す。電気抵抗率は各磁場印加に対して系統的に低下している。また、Ti 置換の時に見られたように、電気抵抗率は磁場をゼロに戻してもゼロ磁場時での電気抵抗率の値に戻っていないことがわかる。このことから磁場印加により A 型反強磁性相と強磁性金属相が二相共存状態となり、また二相が安定して存在している状態となっていると考えられる。これは Mn サイトに置換した Ru によって結晶構造に局所的な歪を発生させ、局所格子歪を起点として強磁性金属クラスターが発生したものだと考えられる。

### 5.2.4 Ti 置換と Ru 置換の比較

Mn サイトに不純物として Ti と Ru を置換すると、共に A 型反強磁性相を不安定化させる効果を示したが、Ti 置換は強磁性相関が抑制される一方で Ru 置換では強磁性相関を弱める働きは見られなかった。ここでは Ti 置換と Ru 置換による影響の違いについての述べる。まず価数について述べると、Ti と Ru はどちらも 4 価が安定なイオンであり、Mn サイトに置換することで Mn の平均価数が +3.5 価から減少するエレクトロンドープ効果となる。2.7 節で A サイトにエレクトロンドープを行った秩序型  $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_6$  ( $x = 0.05$ ) において A 型反強磁性相を弱める報告があるように、Mn サイトの不純物置換によるエレクトロンドープ効果においても A 型反強磁性相を弱める効果があると推測できる。また、

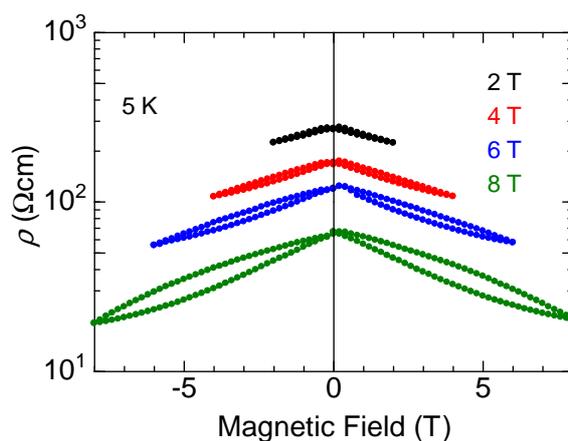


図 5.8: 秩序型  $\text{NdBa}(\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y)_2\text{O}_6$  ( $y = 0.05$ ) の 5 K における  $\rho$ - $H$  曲線。  $\rho$ - $H$  曲線は 300 K で各磁場を印加しその後 5 K まで磁場中冷却した。

A 型反強磁性相を不安定化させる効果においては同時に不純物置換による磁気リラクサーの発生についても考えられる。次に、電子配置について考える。  $\text{Ti}^{4+}$  は  $3d$  軌道電子を持ち、その配置は  $t_{2g}^0 e_g^0$  である。そのため Ti は閉殻構造をとるため電子の飛び移りが起きないために強磁性相関が発達せず、置換量の増加に伴い強磁性相関が抑制されるものと考えられる。一方、Ru は  $4d$  軌道電子を持ち、電子配置は  $t_{2g}^4 e_g^0$  となっている。強磁性相関が一定を保つのは Cr 置換と同じように  $e_g$  軌道のホッピングが起こるためではないかと考えられる。



# 第6章 本論文のまとめ

## 6.1 まとめ

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、 $R=\text{Nd}$  で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する必要がある。今回は Mn サイトに不純物を置換し乱れを導入することによる物性変化について測定した。不純物は Cr、Ti、Ru を選択し実験を行った。

### 6.1.1 Cr 置換による効果

置換量  $0 \leq y \leq 0.05$  において強磁性相関の増大を観測できた。また、反強磁性転移温度は置換量の増加に伴い低下した。電気抵抗率も置換量の増加と共に絶縁体的な振る舞いから金属的な振る舞いに近づいた。これは、 $\text{Cr}^{3+}$  の電子配置が  $\text{Mn}^{4+}$  と同じであるために、二重交換相互作用が妨げられないことが原因であると考えられる。さらに、Cr の置換量に伴い反強磁性転移温度の低下が見られたが、 $\text{Cr}^{3+}$  は乱れとしての働きも持ち、反強磁性相を不安定化させる。すなわち、 $\text{Cr}^{3+}$  置換によって強磁性相関が発達して見えるのは、 $\text{Cr}^{3+}$  が乱れとして働き反強磁性相関を弱めることによって、母物質において A 型反強磁性相に隠れていた強磁性相関が現れたものと考えられる。

### 6.1.2 Ti 置換による効果

置換量  $0 \leq y \leq 0.075$  において置換量の増加に伴いワイス温度は低下し、強磁性相関の抑制を確認した。一方で反強磁性転移温度も置換量の増加に伴い低下した。また、置換量の増加に伴って磁化の値は増加したが、 $y = 0.05$  で最大になりそれ以降は減少した。 $y = 0.05$  のとき 8 T の磁場印加で A 型反強磁性相の破壊を観測した。

### 6.1.3 Ru 置換による効果

置換量  $0 \leq y \leq 0.05$  において、置換量の増加に伴い反強磁性転移温度が減少した。ワイス温度は置換量にかかわらずほぼ一定を保った。 $y = 0.025$  において、5 K 付近で一桁

程度の磁気抵抗効果を観測した。この時、A型反強磁性相と強磁性金属相の2相共存状態となっていることが確認された。

## 6.2 今後の課題

秩序型  $\text{NdBa}(\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y)_2\text{O}_6$  ( $B = \text{Cr}, \text{Ti}, \text{Ru}$ ) において、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。

## 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] H. Sakai, K. Ito, R. Kumai, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B 76**, 155112 (2007).
- [17] S. Hebert, C. Martin, A. Maignan, R. Retoux, M. Hervieu, N. Nguyen, and B. Raveau, *Phys. Rev.* **B 65**, 104420 (2002).
- [18] R. K. and S. S. Manoharan, *J. Appl. Phys.* **91**, 7517 (2002).

- [19] A. Barnabe, A. Maignan, M. Hervieu, F. Damay, C. Martin and B. Raveau, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3907 (1997).
- [20] B. Raveau, A. Maignan, and C. Martin, *J. Solid State Chem.* **130**, 162 (1997).
- [21] T. Kimura, R. Kumai, Y. Okimoto, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B 62**, 15021 (2000).
- [22] T. Kimura, Y. Tomioka, R. Kumai, Y. Okimoto, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3940 (1999).
- [23] T. Katsufuji, S-W. Cheong, S. Mori, and C. H. Chen, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 1090 (1999).
- [24] 木村剛, 十倉好紀, *固体物理* **35**, 641 (2000).
- [25] Z. G. Lu and G. Calvarin. *Phys. Rev.* **B 51**, 2694 (1995).
- [26] 上江洲由晃, *固体物理* **33**, 498 (1998).
- [27] 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).
- [28] A. J. Williams and J. P. Attfield, *Phys. Rev.* **B 66**, 220405(R) (2002).
- [29] T. Nakajima, H. Kageyama, and Y. Ueda, *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 913 (2002).
- [30] T. Nakajima, H. Kageyama, H. Yoshizawa, and Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 2843 (2002).
- [31] T. Nakajima, H. Yoshizawa, and Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2283 (2004).
- [32] F. Millange, V. Caignaert, B. Domenges, and B. Raveau, *Chem. Mater.* **10**, 1974 (1998).
- [33] Y. Motome, N. Furukawa, and N. Nagaosa, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 167204 (2003).
- [34] T. Arima, D. Akahoshi, K. Oikawa, T. Kamiyama, M. Uchida, Y. Matsui, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B 66**, 140408(R) (2002).
- [35] M. Uchida, D. Akahoshi, R. Kumai, Y. Tomioka, T. Arima, Y. Tokura, and Y. Matsui, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 2605 (2002).
- [36] H. Kageyama, T. Nakajima, M. Ichihara, Y. Ueda, H. Yoshizawa, and K. Ohoyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 241 (2003).
- [37] 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).

- 
- [38] Y. Miyauchi, M. Akaki, D. Akahoshi, and H. Kuwahara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 074708 (2011).
- [39] X線回折ハンドブック, リガク株式会社 (1998).
- [40] 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).
- [41] 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).
- [42] H. Kuwahara, T. Okuda, Y. Tomioka, A. Asamitsu, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4316 (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、大学院生1年次から合わせて2年間辛抱強くご指導してくだ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。

赤木暢さんには大学院において1年間ご指導いただきました。私の研究内容について多くのアドバイスを与えてくださり、本研究を遂行する上で非常にお世話になりました。ありがとうございました。

研究室の先輩である岩元広樹さん、中村亮太さんには大変お世話になりました。お二方には大学院からの1年の間、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の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。ありがとうございました。

研究室の同輩の田所知也君、眞下優君、眞野昌平君、渡邊拓郎君とは研究を通して様々な苦労や喜びを共にでき、また公私にわたってお世話になりました。眞野君とは他研に移動した後も研究や就活について様々な情報のやり取りができ、大変感謝しております。同輩の皆がいてくれたからこそつらいことも乗り切ることができたと思っています。

研究室の後輩である関田想平君、中村優君、加野直明君、青鹿夏樹君、足立拓斗君、山内渡君にも大変お世話になりました。特に関田君と青鹿君は、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。

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、東邦大学理学部物理学科の赤星大介講師には、本研究の詳しい理論の説明などをして頂き非常にお世話になりました。お二方には、大学学会発表で共同研究者としてアドバイスをいただきましたことをとても感謝しております。

最後に、この2年間の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。

2013年3月25日 出井良昂