

2012年度修士論文

$(\text{Nd,Sr})_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2, \infty$ ) 結晶に  
おける Mn サイト Ru 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

B1178749 眞下 優



# 目次

<b>第1章</b>	<b>序論</b>	<b>7</b>
1.1	緒言	7
<b>第2章</b>	<b>研究背景</b>	<b>9</b>
2.1	化学組成変化による物性制御	9
2.1.1	結晶構造 (ペロブスカイト型構造)	9
2.1.2	バンド幅制御	10
2.1.3	バンドフィリング制御	11
2.1.4	次元性制御	12
2.2	電子系の相互作用	14
2.2.1	結晶場中での $3d$ 電子軌道	14
2.2.2	2重交換相互作用	15
2.2.3	超交換相互作用	16
2.3	スピングラス	18
2.4	超巨大磁気抵抗効果 (CMR 効果)	21
2.5	Mn サイトへの不純物置換効果	23
2.6	$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の基礎物性	27
2.7	$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶における Mn サイト不純物置換効果	31
2.7.1	$x = 0.625$ おける Al 及び Ti 置換効果	31
2.7.2	$x = 0.55$ おける Cr 置換効果	33
2.8	本研究の目的	35
<b>第3章</b>	<b>実験方法</b>	<b>37</b>
3.1	単結晶作製	37
3.1.1	秤量・混合	37
3.1.2	仮焼	37
3.1.3	試料整形と本焼	38
3.1.4	単結晶育成	38
3.1.5	アニール	39
3.2	結晶性評価	40
3.2.1	粉末 X 線回折実験の原理及び測定	40
3.2.2	粉末 X 線構造回折実験 (温度依存性測定)	41
3.2.3	粉末 X 線 Rietveld 構造解析 [51]	42
3.2.4	背面反射 Laue 法を用いた結晶軸の切り出し	43
3.2.5	結晶方位の確認	44

3.3	物性測定 . . . . .	46
3.3.1	磁化測定 . . . . .	46
3.3.2	反磁界 . . . . .	47
3.3.3	電気抵抗率測定 . . . . .	49
<b>第4章</b>	<b><math>\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3</math> (<math>x = 0.55</math>) 結晶における Mn サイト Ru 置換効果</b>	<b>51</b>
4.1	諸言 . . . . .	51
4.2	$x = 0.55$ における Mn サイト Ru 置換効果 . . . . .	52
4.2.1	$\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ 結晶の基礎物性 . . . . .	52
4.2.2	$\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$ 結晶の作製 . . . . .	53
4.2.3	$\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$ 結晶の磁化と電気抵抗率の温度依存性 . . . . .	54
4.2.4	$\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$ ( $y = 0.05$ ) 結晶の磁場印加効果 . . . . .	56
4.2.5	Ru 置換による結晶構造の変化 . . . . .	58
4.3	$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $x = 0.55$ ) 結晶における Ru 置換のまとめ . . . . .	60
<b>第5章</b>	<b><math>\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3</math> (<math>x = 0.67</math>) 結晶における Mn サイト Ru 置換効果</b>	<b>61</b>
5.1	諸言 . . . . .	61
5.2	$x = 0.67$ における Mn サイト Ru 置換効果 . . . . .	62
5.2.1	$\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{MnO}_3$ 結晶の基礎物性 . . . . .	62
5.2.2	$\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$ 結晶の作製 . . . . .	63
5.2.3	$x = 0.67$ における Ru 置換量依存性 . . . . .	64
5.2.4	$y = 0.10$ における 2 段転移 . . . . .	67
5.2.5	$y = 0.20$ における磁気抵抗効果 . . . . .	68
5.3	磁気抵抗効果発現のメカニズム . . . . .	71
5.4	$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $x = 0.67$ ) 結晶における Ru 置換のまとめ . . . . .	74
<b>第6章</b>	<b>擬 2 次元物質における Mn サイト Ru 置換効果</b>	<b>75</b>
6.1	諸言 . . . . .	75
6.2	$\text{Nd}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 結晶における Mn サイト Ru 置換効果 . . . . .	75
6.2.1	327 型層状ペロブスカイト型 Mn 酸化物 $\text{RE}_{2-2x}\text{AE}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ . . . . .	75
6.2.2	327 型 $x = 0.67$ の物性 . . . . .	77
6.2.3	327 型 $x = 0.67$ における Mn サイト Ru 置換効果 . . . . .	78
6.3	$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ 結晶における Mn サイト Ru 置換効果 . . . . .	83
6.3.1	214 型層状ペロブスカイト型 Mn 酸化物 $\text{RE}_{1-x}\text{AE}_{1+x}\text{MnO}_4$ . . . . .	83
6.3.2	214 型 $x = 0.67$ の物性 . . . . .	86
6.3.3	214 型 $x = 0.67$ における Mn サイト Ru 置換効果 . . . . .	88
6.4	Ru 置換効果の結晶構造における次元依存性 . . . . .	94
<b>第7章</b>	<b>本論文のまとめ</b>	<b>95</b>
7.1	まとめ . . . . .	95
7.1.1	$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $x = 0.55$ ) 結晶における Mn サイト Ru 置換効果 (4 章) . . . . .	95

7.1.2	$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $x = 0.67$ ) 結晶における Mn サイト Ru 置換効果 (5 章) . . . . .	96
7.1.3	擬 2 次元物質における Mn サイト Ru 置換効果 (6 章) . . . . .	96
7.2	今後の課題 . . . . .	97
	参考文献	99
	謝辞	102



# 第1章 序論

## 1.1 緒言

強相関電子系物質の研究は、その工業的な利用を目的として古くから研究が行われている。磁性体に磁場を印加することにより電気抵抗率が変化する現象、磁気抵抗効果 (magnetoresistance, MR) に関する研究も、約 150 年前に W. Thomson により発見されて以来、今日も多くの研究が進行中である。また、近年では特に大きな磁気抵抗を見せる超巨大磁気抵抗 (colossal magnetoresistance, CMR) 効果も発見され、磁気記録媒体等への応用という観点から、室温で CMR を発現する新規物質の探索も行われている。

強相関電子系物質の 1 つであるペロブスカイト型酸化物についての研究は古くから行われてきたが、1986 年の銅酸化物における高温超伝導体の発見を契機として、ペロブスカイト型酸化物全般が見直された。近年、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  において CMR 効果が発見された [1,2] ことで、再び注目を集めるようになった。また、擬 2 次元層状ペロブスカイト型構造を持つ強磁性体  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  単結晶においてトンネル磁気抵抗 (TMR: Tunneling Magneto-Resistance) の発現も報告されている [3]。これらの現象は、高感度の磁気センサー、ハードディスクの磁気ヘッドの次々世代材料、不揮発のメモリーなどへの応用が期待されている。

しかし、外場に対する巨大応答の一種であるこれらの効果の起源については未だに全てが解明されたわけではない。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、CMR の発現が観測されているが、不純物として用いるイオンの持つ性質 (電子配置や価数、イオン半径等) が、不純物置換効果にどのような影響をもたらしているかは、ほとんど明らかにされていない。物質の示す物性の精密な制御を可能にするには、不純物イオンの持つ性質が及ぼす影響について明らかにすることが非常に重要であると考えられる。

本研究では、今まで注目されてこなかった  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  結晶の高ホールドープ域において Mn サイトへの不純物として Ru を置換し、 $\text{Ru}^{4+}$  イオンのもつ役割を調べるとともに、巨大磁気抵抗効果を観測することを目指した。同時に、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擬 2 次元構造を持つ  $\text{Nd}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  結晶や  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  結晶の高ホールドープ域において Mn サイト Ru 置換を行うことで擬 2 次元構造を持つ強磁性体の単結晶の作製とともに、Ru 置換効果における結晶構造の次元性依存性を明らかにすることを目的とした。





## 第2章 研究背景

### 2.1 化学組成変化による物性制御

#### 2.1.1 結晶構造 (ペロブスカイト型構造)

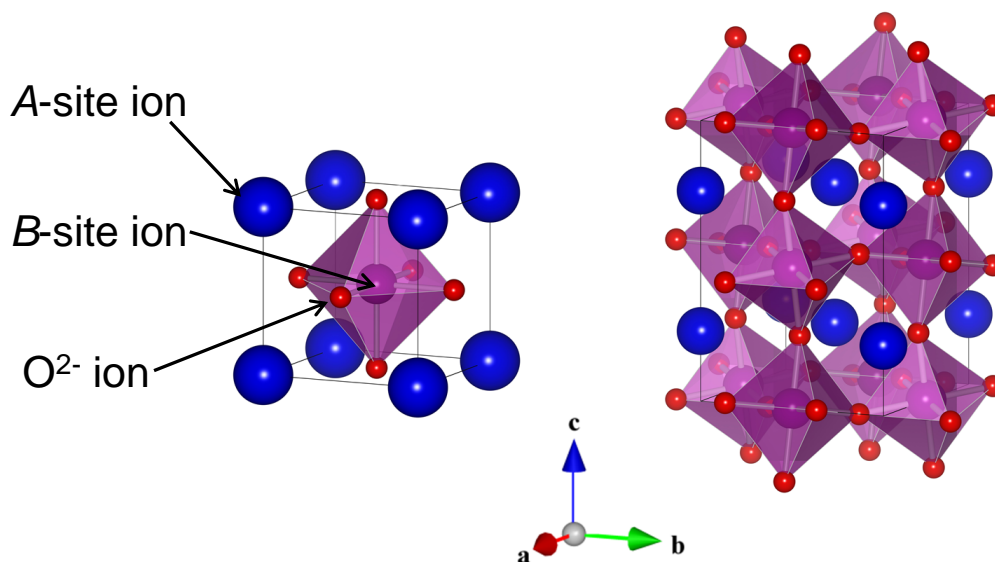


図 2.1: 単純ペロブスカイト型構造 (立方晶  $Pm\bar{3}m$ )(左) と歪んだペロブスカイト型構造 (斜方晶  $Pbnm$ )(右)。

ペロブスカイト型構造を持つ Mn 酸化物について説明する。ペロブスカイト型酸化物は、一般式  $ABO_3$  ( $A, B$ :陽イオン、 $O$ :酸素陰イオン) で記述され、 $A, B$  サイトを占有する元素の組み合わせによって、Mott 絶縁体、強誘電体、強磁性金属、など多様な状態を示す。図 2.1(左) に理想的な (単純立方晶) ペロブスカイト型構造を示す。立方体の各頂点の  $A$  サイトは希土類イオン ( $RE$ ) やアルカリ土類イオン ( $AE$ ) が占有し、体心の  $B$  サイトは  $3d, 4d$  遷移金属元素などが占有する。 $O^{2-}$  イオンは頂点を占め、遷移金属イオンを囲んで正八面体を形成している。この  $BO_6$  正八面体は  $O^{2-}$  を共有して 3 次元的なネットワークを形成する。 $A$  サイトのイオン半径が充分大きいとき、理想的な立方晶ペロブスカイト型構造をとる。しかし、このような理想的な立方晶をとるものは少なく、正方晶や斜方晶等の歪んだ構造をとるものが一般的である。この結晶構造を決定するパラメーター

は、許容因子 (tolerance factor)  $f$  と呼ばれ、以下のように定義される。

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

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

### 2.1.2 バンド幅制御

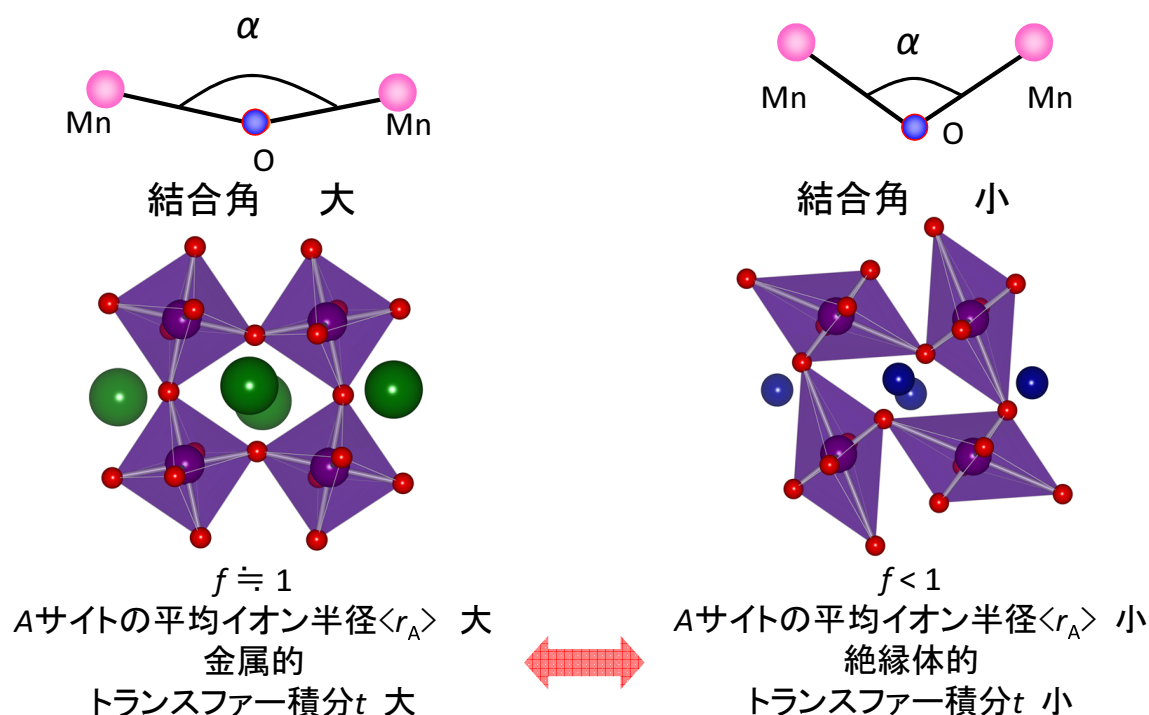


図 2.2: 異なる A サイト平均イオン半径を持つ元素による構造・物性変化の概念図

伝導電子のバンド幅は、酸素  $2p$  軌道を介した  $3d$  軌道間のトランスファー積分  $t$  によって決まり、このトランスファー積分  $t$  は結晶構造すなわち許容因子  $f$  に依存する。結晶の歪みがない立方晶ペロブスカイト型構造では  $B-O-B$  のなす結合角  $\alpha$  は  $180^\circ$  であり、 $f$  は最大値である 1.0 となる。しかし、 $f$  の値が小さくなるにしたがって結晶格子が歪んでいく。 $0.96 < f < 1$  では菱面体晶構造をとり、 $f < 0.96$  では斜方晶構造をとる。結晶格子の歪みが大きくなるにしたがって  $B-O-B$  の結合角は  $180^\circ$  から減少し、その結果としてトランスファー積分  $t$  も小さくなるため B サイトの電子が隣のサイトへ飛び移る確率も減少する。図 2.2 に、異なる A サイト平均イオン半径を持つ元素による構造・物性変化の概念図を示す。結合角は A サイトイオンをイオン半径の異なるイオンで置換することによって制御することが可能である [4]。このため図 2.2 のように、A サイトイオンのイオン半径を変化させることで、結合角とトランスファー積分の制御が可能になるため、バンド幅の制御が可能となる。

## 2.1.3 バンドフィリング制御

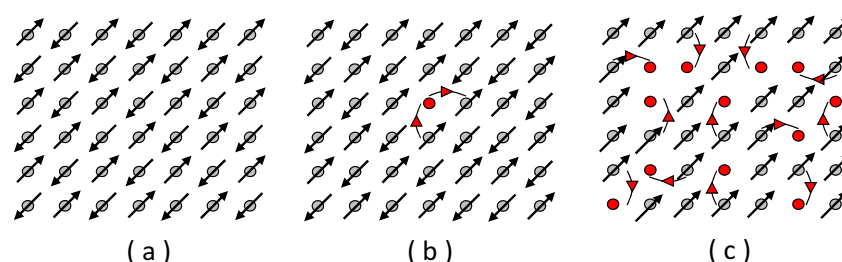


図 2.3: バンドフィリング制御による Mott 絶縁体転移 [5]

- (a): 同じ格子点に 2 個の電子 (up-spin, down-spin) が来た場合の Coulomb 斥力がサイト間のホッピングエネルギーよりも充分大きいとき、電子は局在化して反強磁性 Mott 絶縁体となる
- (b): ホールドーピングによって隙間ができると電子はかろうじて動けるようになる
- (c): ホールが適度にドーピングされるとバンド理論でよく記述される通常の金属となる

ペロブスカイト型 Mn 酸化物の母物質  $AMnO_3$  においては、 $A$  サイトイオンが 3 価の希土類元素  $RE^{3+}$  だとすると  $B$  サイトである Mn イオンの価数は 3 価となり、各 Mn サイトの  $e_g$  軌道に電子が一つ存在する。このとき、これらの電子はオンサイトの Coulomb 反発力のため局在化し、反強磁性 Mott 絶縁体となる。ここで、 $A$  サイトの希土類元素  $RE^{3+}$  をアルカリ土類元素  $AE^{2+}$  で  $x$  だけ置換すると、Mn イオンの平均価数が  $3+x$  になる。これは、 $e_g$  軌道にホールをドーピングしたことに相当する [5]。ホールドーピング量の少ないとき、図 2.3(b) のように 2 重交換相互作用が働き、局所的な強磁性状態となる。さらにホールドーピングを進めると、2 重交換相互作用が結晶全体に働き、強磁性金属状態を示す (図 2.3(c))。図 2.3(c) よりもさらにホールドーピングを進めると、伝導電子 ( $e_g$  電子) の数は減少し、2 重交換相互作用よりも  $t_{2g}$  電子の局在スピンの超交換相互作用が優位に働く結果、反強磁性絶縁体相が現れる。

## 2.1.4 次元性制御

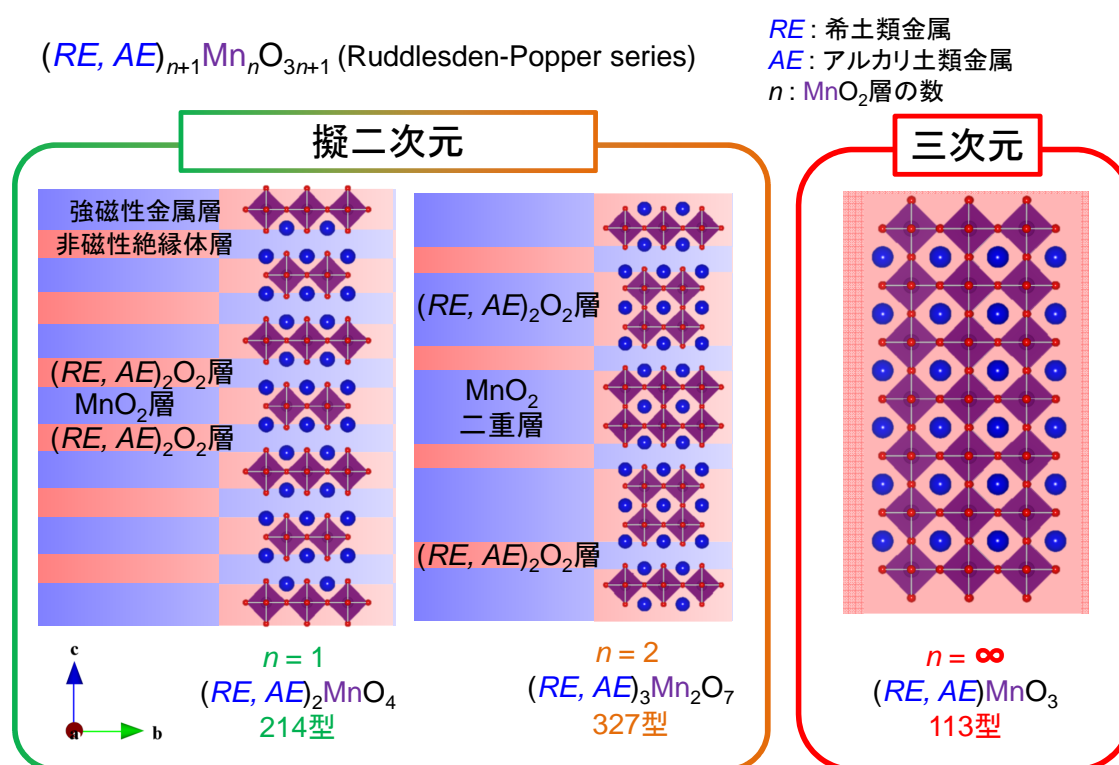


図 2.4: 層状ペロブスカイト型 Mn 線化物  $(RE, AE)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$  結晶の結晶構造の模式図。

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 Mn 構造は、図 2.4 右端の様な  $MnO_6$  八面体が三次元的に繋がった構造をしている。しかし、 $MnO_6$  八面体が擬二次元的な層を形成した構造を持つ  $(RE, AE)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$ : Ruddlesden-Popper series (図 2.4) も存在する。これらは強磁性金属層である  $MnO_2$  の  $n$  重層と非磁性絶縁体層である  $(RE, AE)_2O_2$  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。

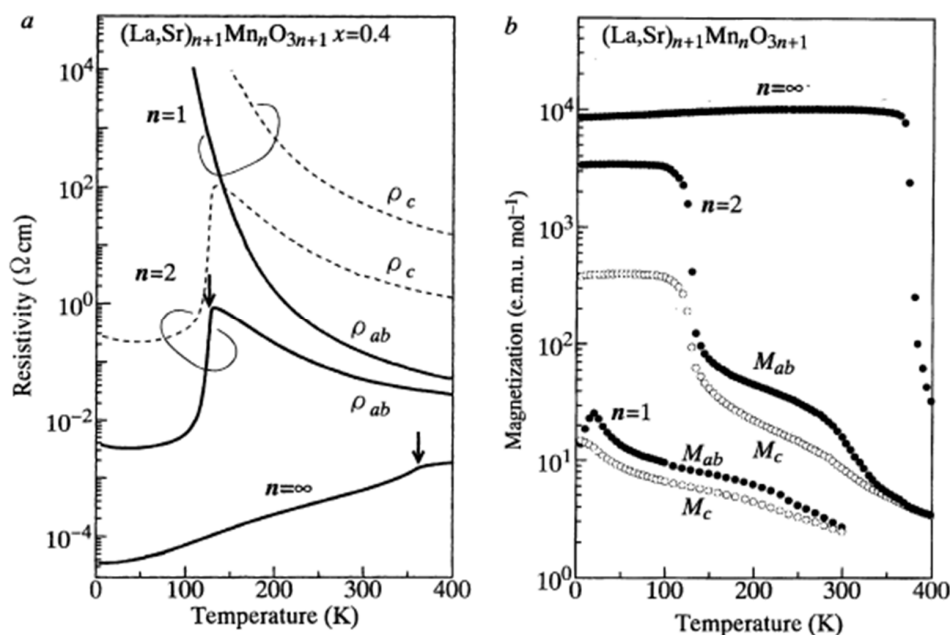


図 2.5: 層状ペロブスカイト型 Mn 線化物  $(\text{La,Sr})_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$  結晶の電気抵抗率 (a) と磁化 (b) の温度依存性 [6].

その代表例に  $(\text{La,Sr})_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$  結晶がある。図 2.5 に  $(\text{La,Sr})_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $x = 0.4$ ) 結晶の電気抵抗率 (a) 及び磁化 (b) の温度依存性を示す。  $n = \infty$  の  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  結晶においては室温以下全温度領域で強磁性金属を示す。また、  $n = 2$  の  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$  結晶では強磁性金属相が存在が  $n = \infty$  に比べその温度範囲は狭くなっており、  $n = 1$  の  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{MnO}_4$  結晶においては全温度領域において絶縁体を示す。これは、次元性が下がると強磁性金属層である  $\text{MnO}_2$  層の間に非磁性絶縁体層である  $(\text{RE,AE})_2\text{O}_2$  層が積層し、  $\text{MnO}_2$  層内の電子の波動関数の広がり狭まることで強磁性金属の発現が困難になっていることに起因する。図 2.5(b) を見ると  $n = \infty$  で約 400K の高温において、強磁性へ転移しているのに対して、  $n = 2$  では 150K 以下でのみ強磁性が発現し、さらに低次元の  $n = 1$  においては強磁性の発現が見られない。このことから、結晶構造の次元性が下がると強磁性の発現が困難であることが分かる。

## 2.2 電子系の相互作用

### 2.2.1 結晶場中での 3d 電子軌道

ペロブスカイト型 Mn 酸化物では、Mn イオンの 3d 軌道電子が電気伝導及び磁性において重要な役割を担っている。ここでは、典型的なペロブスカイト型 Mn 酸化物である  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  結晶の母物質である  $\text{NdMnO}_3$  を例にして  $\text{Mn}^{3+}$  の電子状態を説明する。

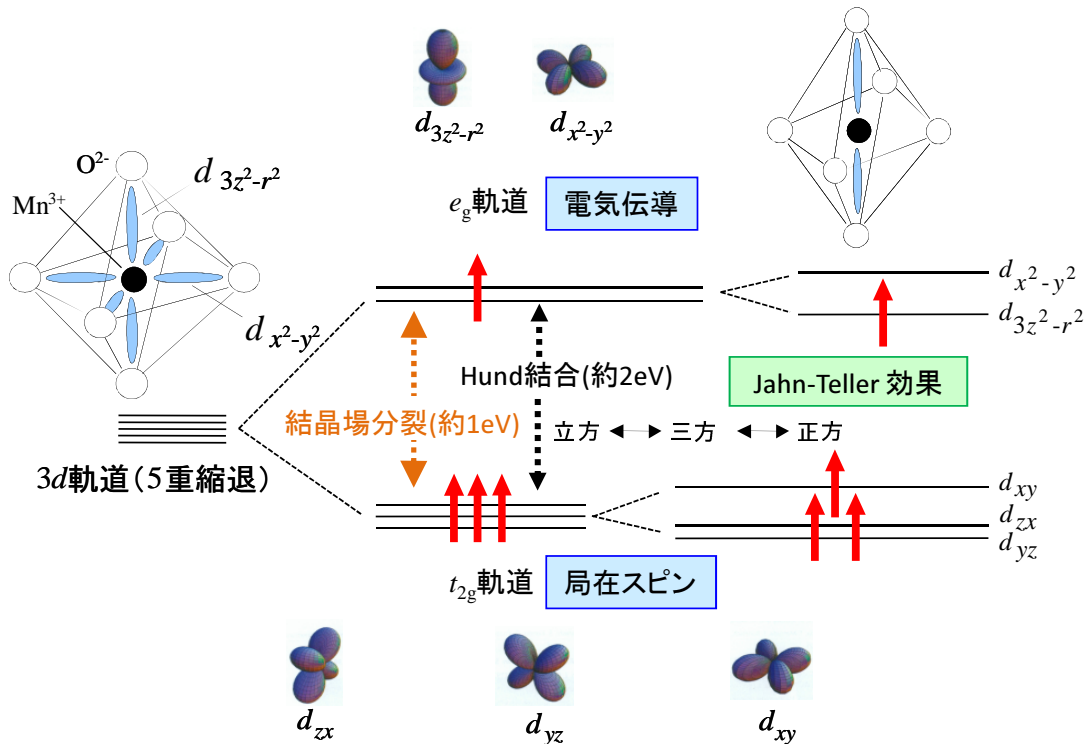


図 2.6:  $\text{Mn}^{3+}(3d^4)$  の 3d 軌道の電子状態の概略図。結晶場の影響で縮退が溶け、強い強磁性的 Hund 結合により高スピン状態をとる。

図 2.6 は  $\text{Mn}^{3+}(3d^4)$  イオンの 3d 軌道の状態を示したものである。通常、 $\text{Mn}^{3+}(3d^4)$  イオンの 3d 軌道は 5 重に縮退している。しかし結晶中で図 2.6 のように酸素に囲まれると  $\text{Mn}^{3+}$  の 3d 軌道の 5 重縮退が解け、Mn イオンの周りにある酸素イオンから立方対称の Coulomb ポテンシャル (結晶場) の影響を受けるため酸素イオン方向に伸びる電子軌道を持つ 2 重に縮退した  $e_g$  軌道 ( $x^2 - y^2$ ,  $3z^2 - r^2$ ) と酸素イオンを避ける方向に伸びる電子軌道を持つ 3 重に縮退した  $t_{2g}$  軌道 ( $xy$ ,  $yz$ ,  $zx$ ) に約 1eV の幅で結晶場分裂を起こす。 $e_g$  軌道は酸素イオンの方向に伸びているため、 $e_g$  軌道に入る電子は負の電荷をもつ酸素イオンから Coulomb 反発力を受ける。一方、 $t_{2g}$  軌道は酸素イオンを避ける方向に伸びているため、Coulomb 力の影響は少ない。そのため、 $e_g$  軌道は  $t_{2g}$  軌道よりもエネルギーが高くなっている。 $\text{Mn}^{3+}$  の 4 つの 3d 電子は、結晶場分裂 ( $\sim 1\text{eV}$ ) よりも Hund 結合 ( $\sim 2\text{eV}$ ) の方が大きいため、スピンの向きを変えて  $t_{2g}$  軌道に入る (低スピン状態) より、同じ向きで  $e_g$  軌道に入った方がエネルギーが得となり高スピン状態 ( $S = 2$ ) となる。 $t_{2g}$  軌道の 3

つの電子は酸素の  $2p$  軌道との混成が小さいため局在スピン ( $S = 3/2$ ) となるのに対して、 $e_g$  軌道にある電子は酸素の  $2p$  軌道と混成することで電気伝導を担う [7-9]。また、 $\text{MnO}_6$  八面体が正八面体の場合  $e_g$  軌道は 2 重に縮退しているが、奇数個 (今の場合 1 個) の電子が入る場合は Jahn-Teller 効果により縮退が解け、電子の占有エネルギーが低くなる。この Jahn-Teller 効果とは、対称性の高い分子が自発的に歪むことで対称性を崩し、エネルギーを低くする効果のことである。この効果により、図 2.6 に示したように結晶が歪むことで  $3z^2 - r^2$  軌道に入った電子が感じる酸素イオンからの Coulomb 反発力は  $x^2 - y^2$  軌道に入った電子が感じるものより弱くなりエネルギーが低くなる。

### 2.2.2 2重交換相互作用

ペロブスカイト型 Mn 酸化物では、 $3d$  電子のうち電気伝導を担う  $e_g$  軌道の電子が一方の Mn 原子から他方の Mn 原子へ移動する。これは、全体のスピン状態がとるエネルギーとの兼ね合いで決定される。図 2.7 に、ランダムなスピンの向きを持つ電子の飛び移りの模式図を示す。Hund 結合により各 Mn 原子上でスピンの揃った方が得をするので、 $e_g$  電子は運動エネルギーの利得を稼ぐため局在スピンを一方向にそろえながら動き回り、結果的に左右の Mn 原子間に強磁性相互作用が働く。この伝導電子を介した強磁性相互作用を 2 重交換相互作用と呼ぶ [10]。この 2 重交換相互作用によりペロブスカイト Mn 酸化物に現れる強磁性金属相は温度や磁場に対して敏感に反応する。その典型的な例が巨大磁気抵抗効果である。

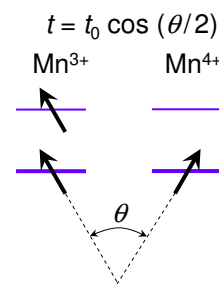


図 2.7: ランダムなスピンの向きを持つ電子の飛び移りの模式図。

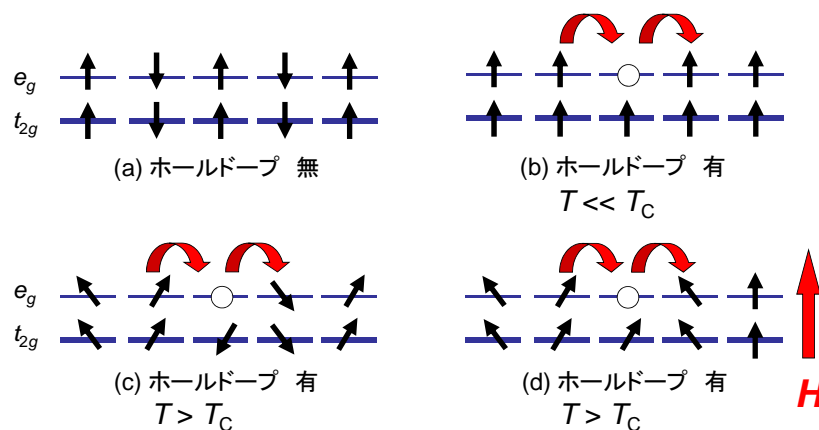


図 2.8: 2重交換相互作用の概念図。ペロブスカイト型 Mn 酸化物の母物質 (a) にホールをドーピングすると、強磁性金属相が  $T < T_C$  で出現する (b)。 $T > T_C$  になると、 $t_{2g}$  スピンの乱れにより、 $e_g$  伝導電子が動きにくくなるが (c)、磁場  $H$  はその乱れを修復する役目を果たし (d)、(b) を実現する。

巨大磁気抵抗効果発現の様子を図 2.8 に示す。ホールドープがされていないときは、Mn イオンはすべて 3 価であり、 $e_g$  電子は局在し、サイト内の  $e_g$ 、 $t_{2g}$  スピンのペアはサイト間で反強磁性的に結合している (図 2.8(a))。  $0 < x$  かつ  $T \ll T_C$  では隣接した  $t_{2g}$  の向きが揃っており、電子は動き易い (図 2.8(b))。  $0 < x$  かつ  $T \geq T_C$  では、隣接サイト  $t_{2g}$  スピンの向きが揃っていないため、スピン散乱が大きくなり電子は動きにくくなる (図 2.8(c))。ここで磁場を印加すると、磁場がスピンの向きを揃える結果として、スピン散乱が減少し、電子は動き回りやすくなる (図 2.8(d))。このときの電気抵抗率の減少が超巨大磁気抵抗 (CMR) 効果として観測される。

### 2.2.3 超交換相互作用

超交換相互作用とは、酸素などの陰イオンの  $p$  電子軌道との混成を媒介することで、遷移金属イオンの局在スピン間に働く磁気的な相互作用である [11–14]。

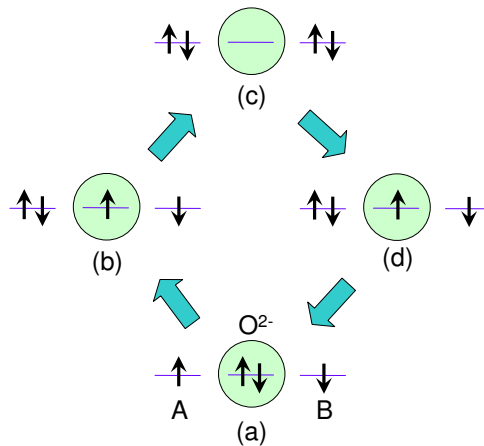


図 2.9: 単一バンドを持つ磁性原子にはさまれた酸素イオンを介して磁性原子間に働く超交換相互作用の概念図。

まず、図 2.9 のように単純なモデルとして、単一軌道を持つ原子 A、B とそれに挟まれた  $O^{2-}$  を考える (2.9(a))。始状態として A 軌道に up-spin が入り、B 軌道に down-spin が入るとする。摂動状態を考えると、閉殻構造を持つ  $O^{2-}$  から電子が左側の原子 A へ仮想的に移動 (Pauli の排他律により  $O^{2-}$  の down-spin が A 軌道へ入る) することが可能である (2.9(b))。さらに高次の摂動状態を考慮に入れると、 $O^{2-}$  上に残った up-spin 電子が右側の原子 B に移行する (2.9(c)) ことが可能であり、その結果左右の原子スピンの向きが反平行の場合、エネルギーが下がる (2.9(d))。仮に始状態で両側の原子のスピンの向きが平行であるならば、(a) から (d) までの過程は Pauli の排他律に阻まれ不可能になる。以上から単一バンドの場合では超交換相互作用によって A、B 原子のスピンの向き間に反強磁性的な相互作用が働く。

次に軌道が縮退している (1 個の原子が複数の軌道を持つ) モデルを考える。ここでは、縮退した軌道を持つ Mn 原子 1、2 とその間に挟まれた酸素イオンを考える (図 2.10)。始状態として、Mn1 は A 軌道 (上側) が空で B 軌道 (下側) に up-spin を一つ持ち、Mn2 は B 軌道 (上側) が空で A 軌道 (下側) に up-spin を一つ持った、反強磁性的な軌道秩序を形成して



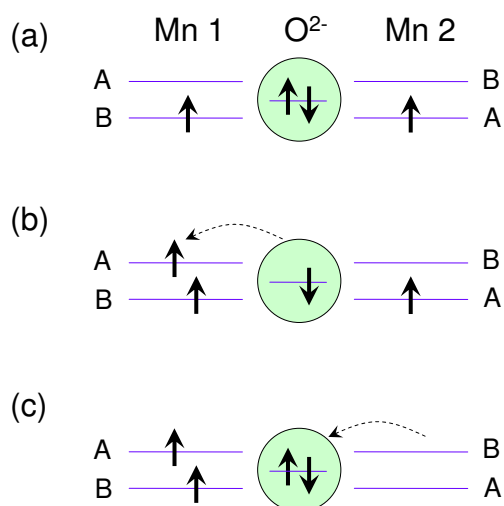


図 2.10: 多バンドを持つ磁性原子に囲まれた酸素イオンを介して磁性原子間に働く超交換相互作用の概念図

いと仮定する (図 2.10(a))。O<sup>2-</sup> から電子が左側の Mn1 へ仮想的に移動するとき、フント則により O<sup>2-</sup> の up-spin が左側の Mn1 の A 軌道へ飛び移る (図 2.10(b))。すると、今度は右側の Mn2 の up-spin が O<sup>2-</sup> 軌道に飛び移り、結果的に左右の Mn1、Mn2 のスピン間に強磁性的相互作用が働く (図 2.10(c))。このモデルにおいて、もし始状態でスピンが反並行であった場合 Pauli の排他律に反するためスピンの飛び移りは起こらない。

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

## 2.3 スピングラス

本研究において、低温付近で反強磁性相間と強磁性相関の競合が原因とみられる、スピニングラス相の発達が見られた。そのため、本節では、スピニングラス現象について詳しく説明する。

希薄磁性合金の線形磁化率  $\chi_0$  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わせた磁性混晶など、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ような振る舞いが明らかとなった [15,16]。ここではそれらを一纏めにスピニングラス現象と呼ぶことにする。

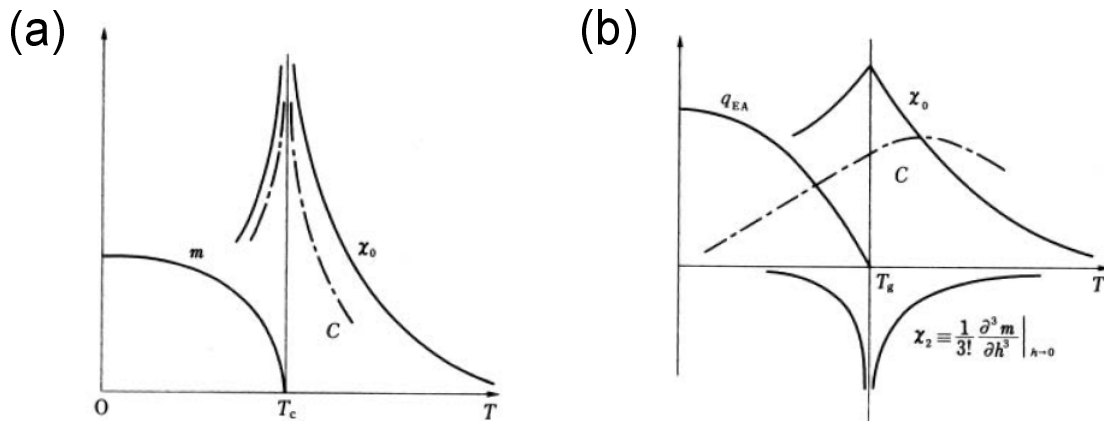


図 2.11: (a) 強磁性相転移、及び (b) スピングラスの温度変化の模式図 [17]。  $m$  は一様磁化（秩序変数）、 $\chi_0$  は線形磁化率、 $\chi_2$  は非線形磁化率、 $q_{EA}$  は Edward-Anderson モデル<sup>2</sup>の秩序変数、 $C$  は比熱、 $T_g$  はスピニングラス転移点、 $T_C$  はキュリー温度を示す。

(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 2.11 (b))。

- (I):  $\chi_0$  がある温度  $T_g$  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 [19]。
- (III): 非線形磁化率  $\chi_{2n}$ 、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 [20]。

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 (図 2.11 (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、図 2.11(b) と強磁性相転移の図 2.11(a) を比べると、 $\chi_2$  の臨界異常が強磁性体の  $\chi_0$  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、スピニ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。

<sup>2</sup>金属中不純物の状態を記述する最も基本的なモデル [18]。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。

- (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  $\mathbf{Q}$  に対しても、

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

となる。 $N$  はスピンの総数、 $\langle \mathbf{S}_i \rangle_T$  は各スピン  $\mathbf{S}_i$  の熱（長時間）平均値、 $\mathbf{R}_i$  はスピン  $\mathbf{S}_i$  の位置である。ちなみに、上式で  $\mathbf{Q}$  を結晶の逆格子ベクトルの半分にとれば、対応する  $\mathbf{m}_{\mathbf{Q}}$  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、

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

などで表される。ここで  $\tau$  は特性緩和時間、指数  $\beta$  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 [21, 22]。

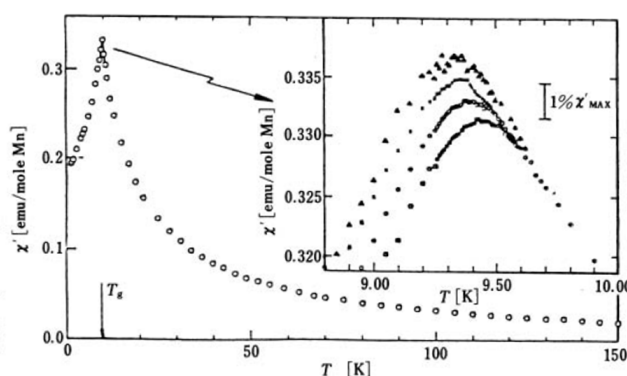


図 2.12: 希薄磁性合金 CuMn の交流線形磁化率  $\chi_0(\omega)$  の実数部分  $\chi'$  の温度変化の測定周波数  $\omega$  依存性 [23]。挿入図はピークの拡大図で上から  $\omega/2\pi = 2.6, 10.4, 234, 1330$  Hz の結果。

$\chi_0$  を交流磁場で測定すると、測定周波数  $\omega$  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 2.12）。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の凍結して見えているにすぎないと考えられる。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  $\chi_0$  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。

## 2.4 超巨大磁気抵抗効果 (CMR 効果)

2.2.2 節で 2 重交換相互作用を起因とした超巨大磁気抵抗 (CMR) 効果の発現メカニズムについて説明した。本節では、より具体的な例として電荷・軌道秩序の多重臨界点において存在する、2 種類の CMR 効果発現のメカニズムについて説明する。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揺らぎ (電子の液晶的な状態) に起因するものである。

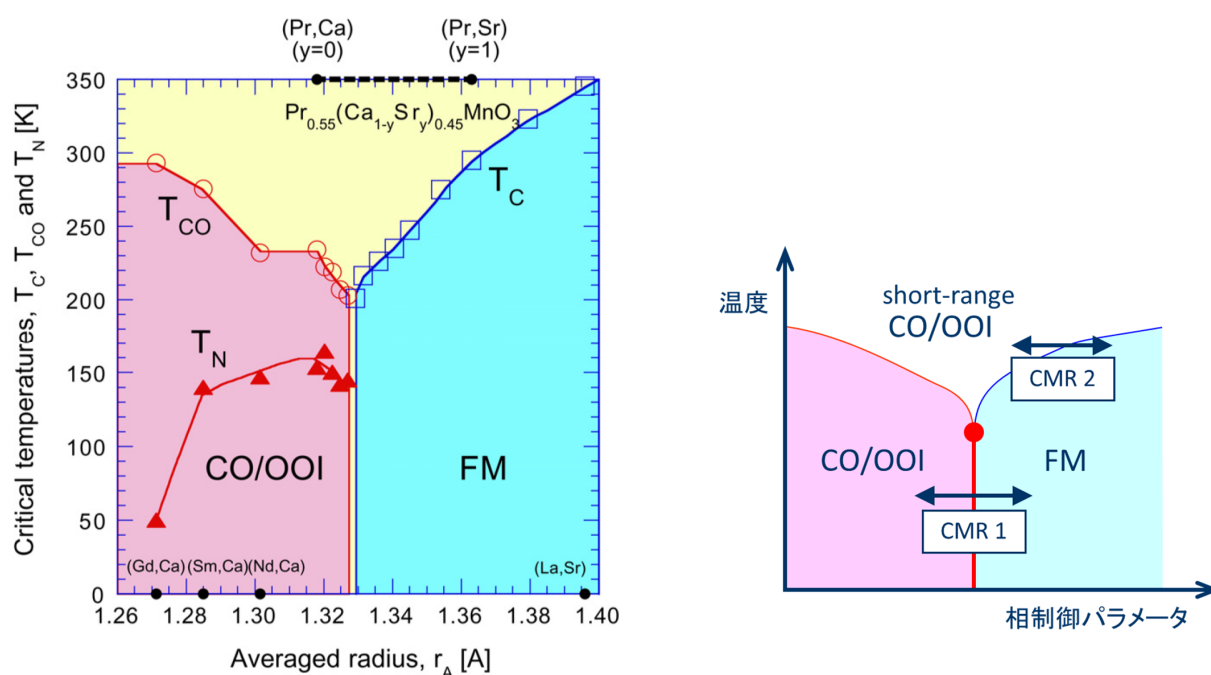


図 2.13:  $RE_{0.55}(Ca_{1-y}Sr_y)_{0.45}MnO_3$  ( $RE=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$ ) 結晶の電子磁気相図 [24](左図) と、CMR 効果の二つの起源を示した概念図 (右図)。CO/OOI:電荷・軌道整列絶縁体相、FM:強磁性金属相、 $T_{CO}$ :電荷・軌道整列転移温度、 $T_N$ :反強磁性転移温度、 $T_C$ :強磁性転移温度。

図 2.13(左図) にペロブスカイト型 Mn 酸化物  $RE_{0.55}(Ca_{1-y}Sr_y)_{0.45}MnO_3$  ( $RE=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$ ) 結晶の電子磁気相図を示す。横軸は A サイトの平均イオン半径であり、バンド幅が狭い側 ( $y = 0$ ) では、235K 付近で電荷・軌道が秩序化し、電気抵抗率が急激に上昇し絶縁的となり、さらに低温でスピンの CE 型反強磁性秩序構造を示す (図 2.20 参照)。バンド幅を広げていくと、この電荷・軌道秩序が融解し、強磁性金属相へ相転移する。2 つの相が互いに抑制しあう結果、臨界的な揺らぎのために、多重臨界点の温度を降下させ、Y 次型の相図を形成する。

ここで、図 2.13(左図) の  $Pr_{0.55}(Ca_{1-y}Sr_y)_{0.45}MnO_3$  結晶の  $y = 0.2$  と  $y = 0.25$  に注目する。 $y = 0.2$  は相境界のすぐ左側に位置しており、磁場による電荷・軌道整列絶縁体相から強磁性金属相へ転移が可能である。これは図 2.13(右図) に示す CMR1 型の CMR 効果である。CMR1 型は図 2.14 に示すように、200K よりも低温領域で、磁場が電荷・軌道整

列状態を融解 (いわば電子における固体の状態から液体の状態へ融解) させ、強磁性金属相へ相転移させることによって、電気抵抗率の劇的な減少を引き起こしている。

一方  $y = 0.25$  では、電荷・軌道秩序の短距離的な揺らぎ (電子の液晶的な状態) と 2.2.2 節において説明した 2 重交換相互作用に起因する CMR 効果が発現する。これは図 2.13 (右図) に示す CMR2 型の CMR 効果である。CMR2 型の場合は図 2.15 に示すように、強磁性転移温度直上における磁場の印加により強磁性転移を引き起こしている。また、CMR1 型と比べ磁気抵抗効果は小さい。これは、強磁性金属相転移の前駆現象であり、電荷・軌道揺らぎに起因すると考えられている [25]。

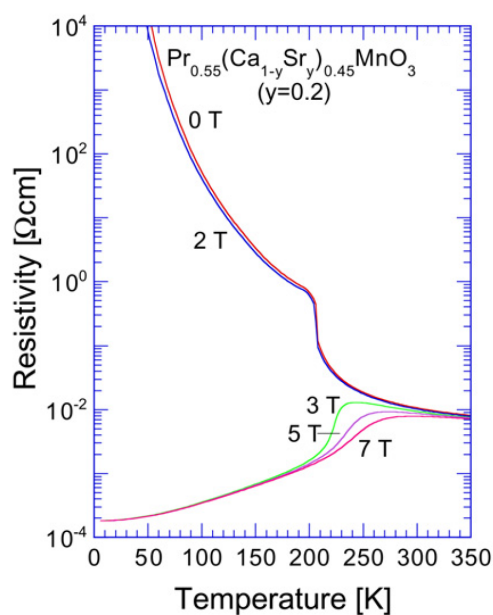


図 2.14:  $\text{Pr}_{0.55}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.45}\text{MnO}_3$  ( $y = 0.2$ ) 結晶の磁場化における電気抵抗率の温度依存性 [24]。

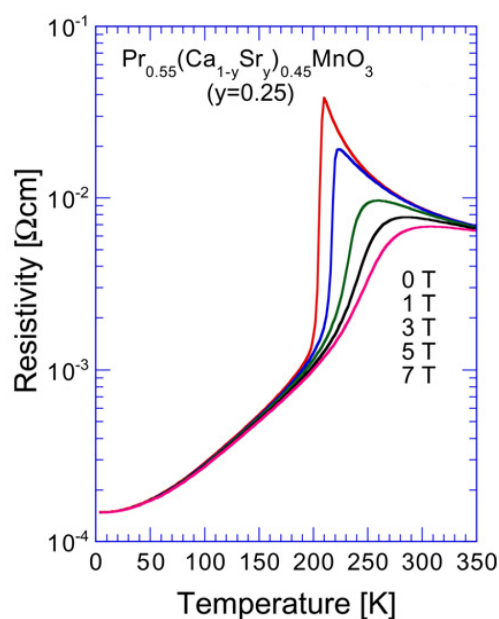


図 2.15:  $\text{Pr}_{0.55}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.45}\text{MnO}_3$  ( $y = 0.25$ ) 結晶の磁場化における電気抵抗率の温度依存性 [24]。

## 2.5 Mn サイトへの不純物置換効果

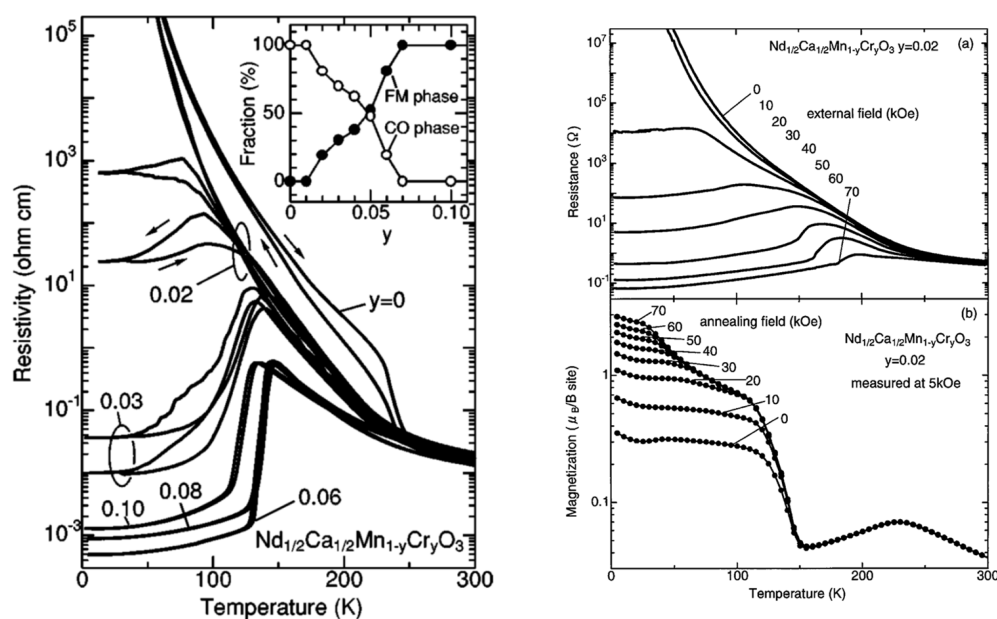


図 2.16:  $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$  ( $y = 0 \sim 0.10$ ) 結晶の電気抵抗の温度依存性 [26](左) 及び、 $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$  ( $y = 0.02$ ) 結晶の電気抵抗率及び磁化の温度依存性 (右) [27]。左図の挿入図は、30K における粉末 X 線回折のプロファイルを Rietveld 解析することによって求めた電荷・軌道整列絶縁体相と強磁性金属相の質量分率の Cr 濃度 ( $y$ ) 依存性。

本研究では、ペロブスカイト型 Mn 酸化物の Mn サイトを不純物で置換することで現れる物性の変化について議論している。そのため本節では、過去に行われた同様の研究について具体例を用いて説明する。

ペロブスカイト型 Mn 酸化物  $\text{RE}_{1-x}\text{AE}_x\text{MnO}_3$  結晶において、2.2.1 節で述べたように 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 サイトをほかの不純物イオンで置換することで物性を大きく変化させることができる。既に Mn サイトへの不純物置換効果に関する研究は多くなされており、Fe [28,29], Co [30], Ru [31] 等が不純物として多く用いられている。

図 2.16 に示した  $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$  は、Mn サイト置換効果に関する研究の代表例である [26, 27, 30, 32, 33]。母物質である  $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  結晶において、電気抵抗率は測定した全温度領域で絶縁体的な温度依存性を示すが、約 240K 付近に電気抵抗率の急激な上昇が見られる。この変化は電荷・軌道整列絶縁体相への転移 ( $T_{\text{CO}} \approx 240\text{K}$ ) に起因するものである。この電荷・軌道整列絶縁体相は磁場によって融解させるために約 200kOe もの磁場を印加する必要がある [34] しかし、図 2.16 が示すように、 $y = 0$  では室温から温度の低下に伴い上昇していた電気抵抗率が、Mn サイトを Cr で置換することにより低温で減少するようになる。これは、電荷・軌道整列絶縁体相が Cr 置換によって強磁性金属相

に変化することを表している。図 2.16(左) の挿入図からは、30K において Cr の置換量の増加に伴い二相共存状態を経由して、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。また、Cr 置換によって電荷・軌道整列絶縁体相が不安定化されたところに磁場を印加すると、強磁性金属相への転移が生じる。すると、この転移温度付近で典型的な CMR 効果が観測されるようになる。Cr を 2% 置換した場合 (図 2.16(右)) において CMR 効果が観測されているが、これは約 19% の強磁性金属相の質量分率が磁場印加によって拡大し、電荷・軌道整列絶縁体相から強磁性金属相へのパーコレーション転移を起こす。パーコレーション転移では、電荷・軌道整列絶縁体相中に出現した強磁性金属クラスターが隣接した部分を強磁性金属へ転移させることで、強磁性金属相を徐々に拡大させていく。ゼロ磁場中ではこの拡大は起こらないが、磁場を印加することで電荷・軌道整列相はより不安定化するため、印加磁場が大きいほどこの拡大は大きなものとなる。このパーコレーション転移は磁気リラクサーと呼ばれる現象に起因している。磁気リラクサーには磁場に対する履歴現象が見られるが、それも含め次節で詳しく説明する。

Mn サイト置換効果の研究の多くは、この例のように電荷・軌道整列絶縁体相を対象としたものであり、ホールドープ量が  $x \leq 0.5$  の低ドープ域におけるものが多い。Co や Ru による置換においては、 $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$  と同様に電荷・軌道整列絶縁体相が強磁性金属相へ変化するという効果が観測されている。



## 磁気リラクサー

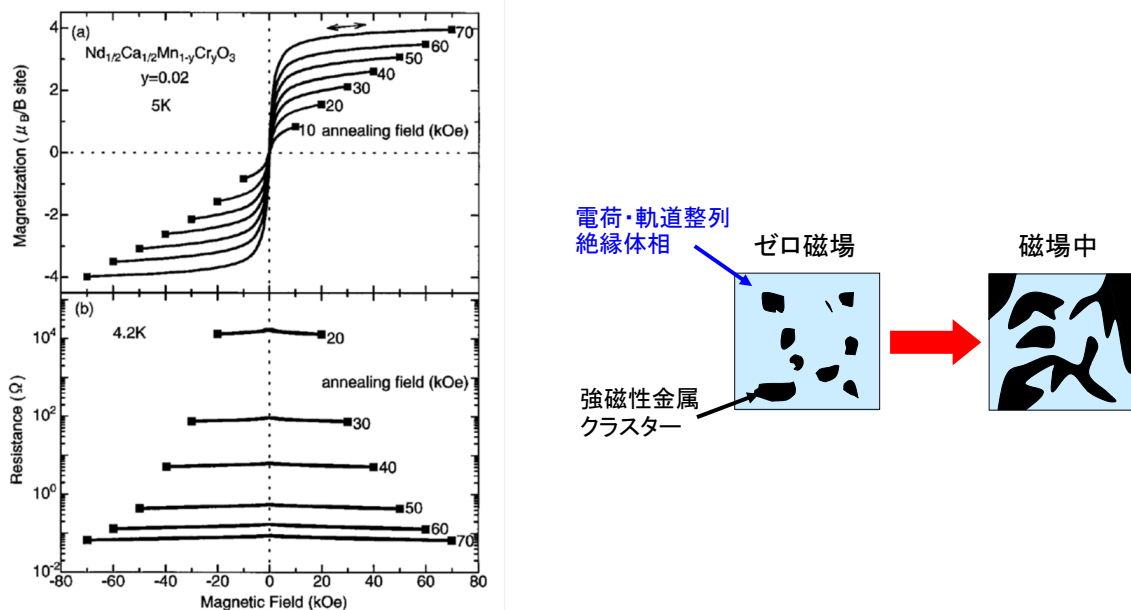


図 2.17:  $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$  ( $y = 0.02$ ) 結晶の低温における磁化と電気抵抗率の磁場依存性 (左) [27] 及び、磁気リラクサーの概念図。

先に述べたように、 $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$  ( $y = 0.02$ ) 結晶において磁気リラクサー現象が観測されている。図 2.17(左) に  $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$  ( $y = 0.02$ ) 結晶における磁場アニール効果を示す。これは、300K において試料に  $H_{ann}$  を印加し 5K まで冷却した後、磁場を  $+H_{ann}$  と  $-H_{ann}$  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。このような、磁場アニールを行った磁化、電気抵抗率の磁場依存性において、アニール磁場によって電荷・軌道整列絶縁体相と強磁性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。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ほかに  $(\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3})_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Mn}_{0.93}\text{Fe}_{0.07}\text{O}_3$  でも観測されている [35, 36]。

磁気リラクサーとは強誘電リラクサーから派生した概念である。強誘電体リラクサーはナノメートルスケールの強誘電クラスター (Polar Nano Region) が常誘電体中に点在した二相共存状態であり、局所的な格子歪みを有している現象を指す [37]。通常の誘電体では、誘電率 Curie-Weiss 則に従い、転移点に向けて急速に増大し、転移点で発散するが、強誘電リラクサーでは、強誘電リラクサー間でパーコレーション的な転移が生じることにより、明確な相転移が見られず、また誘電率は周波数依存性を持つという特徴を示す。

ここで磁気リラクサーと呼ばれる現象は、 $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$  ( $y = 0.02$ ) 結晶の場合、図 2.17(右) のような概念図で説明できる。ここでは、結晶が置換された不純物 ( $\text{Cr}^{3+}$ ) によって局所的格子歪みが生じ、この局所歪みが起点となり (言い換えれば、置換した不純物の周りに) 強磁性金属クラスターが創生されることによって、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。磁場アニール後の磁化、電気抵抗率の磁場依存性

が図 2.17(左) 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金属クラスターの全体に対する分率がコントロールされ、強磁性金属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、強磁性金属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、そのため長時間緩和による磁化の増大も観測されている。

## 2.6 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の基礎物性

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

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

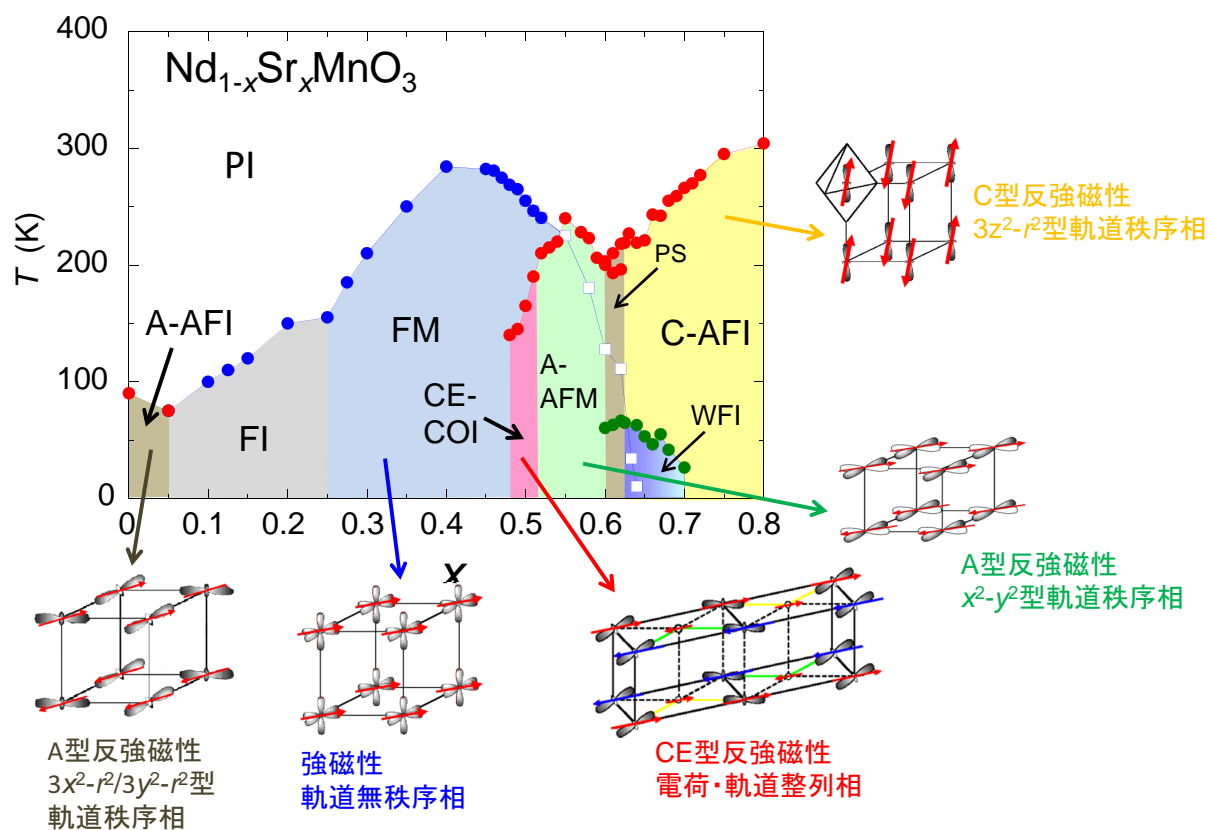


図 2.18:  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  結晶の電子相図 [38–41]。

PI:常磁性絶縁体相、A-AFI:A 型反強磁性絶縁体相、FI:強磁性絶縁体相、FM:強磁性金属相、CE-COI:CE 型反強磁性電荷・軌道整列絶縁体相、A-AFM:A 型反強磁性金属相、PS:A 型反強磁性金属相と C 型反強磁性絶縁体相の二相混合相、C-AFI:C 型反強磁性絶縁体相、WFI:弱強磁性絶縁体相を表す。

図 2.18 に  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  結晶のホールドーピング量  $x$  に対する相図、およびスピン・軌道秩序の模式図を示す [39]。ホールドーピング量に対する各相転移温度は電気抵抗率測定および磁化測定によって求められている。本節では、本研究において関わりの深い電子相について、低ドーピング域から順を追って説明していく。

### 強磁性金属相 ( $0.25 \leq x \leq 0.48$ )

$0.25 \leq x \leq 0.48$  では2重交換相互作用による強磁性金属相が基底状態である。このときホールドープによって軌道秩序が融解し、 $e_g$  電子の軌道は3次元等方的液体状態 (軌道無秩序状態) にある。この領域において、2重交換相互作用に基づく負の磁気抵抗効果が強磁性転移温度付近で観測されている [42]。また、強磁性転移温度直上での電気抵抗率の増大と短距離電荷・軌道秩序に起因する散漫散乱がX線回折実験によって観測されていることから [43]、ここで観測される負の磁気抵抗と短距離電荷・軌道秩序との関連も示唆されている [5]。

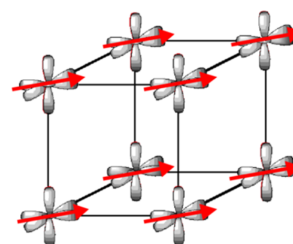


図 2.19:  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0.25 \leq x \leq 0.48$ ) 結晶の強磁性・軌道無秩序状態。

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

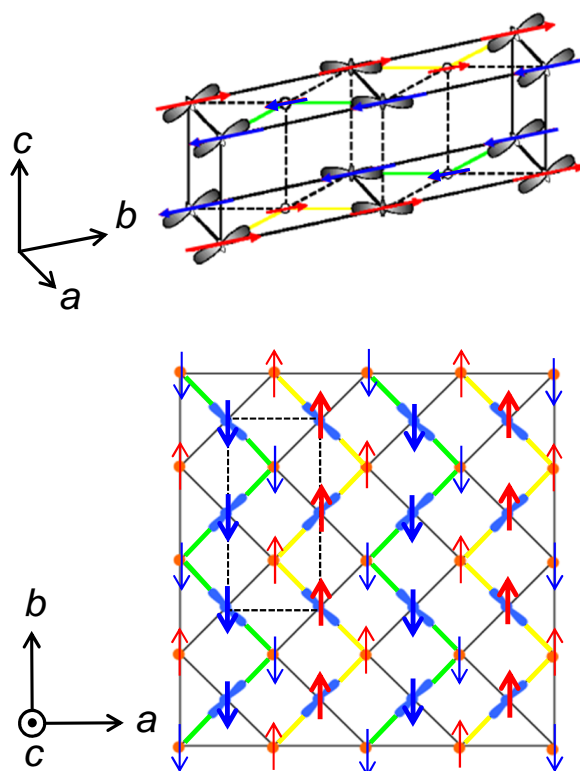


図 2.20:  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.50$ ) 結晶の電荷・軌道・スピン秩序 (CE 型) 構造 (上段) 及び  $ab$  面内における電荷・軌道・スピン秩序 (CE 型) 構造。

$0.48 \leq x \leq 0.52$  では CE 型反強磁性軌電荷・軌道整列絶縁体相が基底状態になっている。図 2.20 に結晶の電荷・軌道・スピン秩序構造を示す。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.5$ ) 結晶

では、 $e_g$  電子が局在し  $ab$  面内で  $Mn^{3+}$  と  $Mn^{4+}$  がチェッカー・ボード状に交互に並んで整列した電荷・軌道整列状態をとっている。 $ab$  面内に着目すると、 $Mn^{3+}$  に局在している  $e_g$  電子は  $3x^2 - r^2/3y^2 - r^2$  軌道に交互に入りハの字型に整列していることが分かる。軌道の伸びている方向のジグザグのライン (緑色、黄色のラインで示した) に沿ってスピンは強磁性的に結合しており、ジグザグのライン間は反強磁性的に結合している (CE 型反強磁性磁気構造)。一方、 $c$  軸方向では同じ電荷と軌道が並ぶが、スピンは反強磁性的に結合している。このような構造をとるのは、 $e_g$  電子間に Coulomb 反発力が働き、低温で  $e_g$  電子がお互いを避けあうように局在化するためである。つまり、この時  $e_g$  電子がサイト間を動き回ることによって得する運動エネルギーよりも、局在化することによって  $e_g$  電子同士の Coulomb 反発力によるエネルギーを得する方が系のエネルギーが低く抑えられている。そのため、この電荷・軌道整列状態では  $e_g$  電子の遍歴性に起因する 2 重交換相互作用が働かなくなり、反強磁性絶縁体となる [44]。

### A 型反強磁性金属相 ( $0.52 \leq x < 0.60$ )

$0.52 \leq x < 0.60$  では A 型反強磁性金属相が基底状態である。図 2.21 に示すように、 $x^2 - y^2$  軌道秩序相は  $ab$  面内でスピスが強磁性的に整列し、強磁性面が面間方向 ( $c$  軸方向) に反強磁性的に結合しながら積層している。 $x^2 - y^2$  軌道が  $ab$  面内に広がっている<sup>1</sup>ことと、サイト間で強磁性的に結合していることにより  $e_g$  伝導電子はホッピングでき、 $ab$  面内で擬 2 次元的な金属的挙動を示すと同時に 2 重交換相互作用によりスピスが強磁性的に整列する。一方、 $ab$  面に垂直な  $c$  軸方向には軌道の広がりがなく、反強磁性的に結合していることで 2 重の閉じ込め効果が効いており、 $e_g$  伝導電子のホッピングが起きない。そのため、結晶全体では絶縁体的挙動を示す。それと同時に、 $O^{2-}$  イオンを介した  $t_{2g}$  スピン間の超交換相互作用が働き、スピスは反強磁性的に整列する。実際の物性は 4.2.1 節で詳しく説明する。

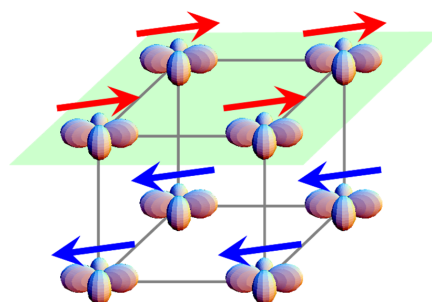


図 2.21: A 型反強磁性  $x^2 - y^2$  型軌道秩序の概念図。

<sup>1</sup>実際はホールドープされているため、すべての  $x^2 - y^2$  軌道に電子が収容されているわけではない。図 2.22 も同様。

### C 型反強磁性絶縁体相 ( $0.63 \leq x < 0.80$ )

$0.63 \leq x < 0.80$  では、C 型反強磁性絶縁体相が基底状態である。図 2.22 に C 型反強磁性  $3z^2 - r^2$  型軌道秩序の概念図を示す。この図に示される通り、 $3z^2 - r^2$  軌道が  $c$  軸方向に伸びて整列し、 $3z^2 - r^2$  軌道と酸素の  $2p$  軌道の混成により  $c$  軸方向に 1 次元的な 2 重交換相互作用が働き、強磁性チェーンが形成される。また、 $ab$  面内では  $e_g$  軌道は伸びていないため、反強磁性的な超交換相互作用が働き、最隣接のチェーンとは反強磁性的に結合したスピン秩序構造をなす。実際の物性は 5.2.1 節で詳しく説明する。

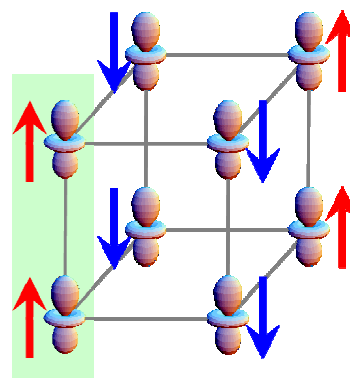


図 2.22: C 型反強磁性  $3z^2 - r^2$  型軌道秩序の概念図。

## 2.7 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶における Mn サイト不純物置換効果

### 2.7.1 $x = 0.625$ おける Al 及び Ti 置換効果

ここでは過去に行われた A 型反強磁性相と C 型反強磁性相の軌道秩序相境界である  $x = 0.625$  における Mn サイトへの非磁性イオン  $\text{Al}^{3+}$  及び  $\text{Ti}^{4+}$  置換効果について説明する。[41]

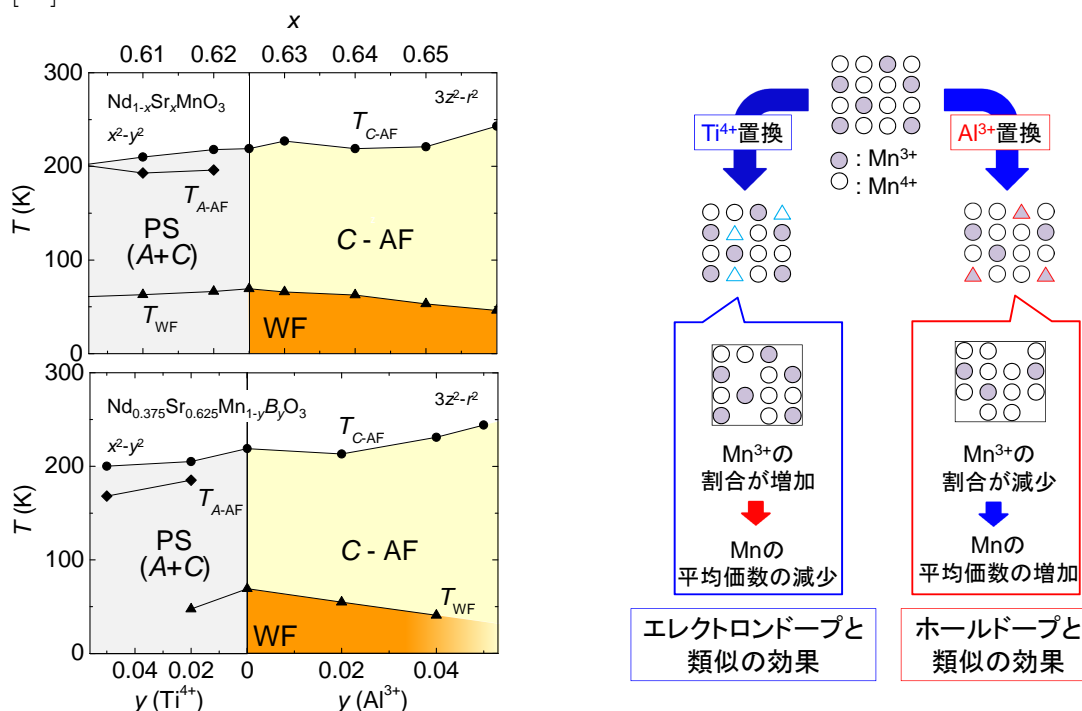


図 2.23: 左図： $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  結晶 [38](上) と  $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$  ( $B = \text{Al}, \text{Ti}$ ,  $0 \leq y \leq 0.05$ ) 結晶 (下) の磁気相図 [41]。

右図： $\text{Mn}$  サイトへの  $\text{Al}^{3+}$  及び  $\text{Ti}^{4+}$  置換効果概念図。

図 2.23(左図) に  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  結晶と  $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$  ( $B = \text{Al}, \text{Ti}$ ,  $0 \leq y \leq 0.05$ ) 結晶の磁気相図を示す。この図から、 $\text{Al}^{3+}$  で置換した場合は  $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{MnO}_3$  結晶にホールドープをし  $3z^2 - r^2$  軌道秩序相を安定化させる効果が、 $\text{Ti}^{4+}$  で置換した場合には  $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{MnO}_3$  結晶にエレクトロンドープをし  $x^2 - y^2$  軌道秩序相を安定化する効果が得られることが分かる。

これは、3 価の不純物イオンの場合 ( $\text{Al}^{3+}$ ) は、 $\text{Mn}^{3+}$  を置換するため、 $\text{Mn}$  サイト全体に対する  $\text{Mn}^{4+}$  の割合が多くなり、 $\text{Mn}$  の平均価数が置換により大きくなる (= ホールドープ) ことと同時に、4 価の不純物イオンの場合 ( $\text{Ti}^{4+}$ ) は、 $\text{Mn}^{4+}$  を置換するため、 $\text{Mn}$  サイト全体に対する  $\text{Mn}^{3+}$  の割合が多くなり、 $\text{Mn}$  の平均価数が置換により小さくなる (= エレクトロンドープ) ためである (図 2.23(右図))。

3 価の不純物イオン ( $\text{Al}^{3+}$ ) によって置換された時の Mn の平均価数を  $\alpha_3$  とすると、

$$\alpha_3 = \frac{3 + x - 3y}{1 - y} \quad (2.4)$$

と表すことが出来、置換量  $y$  を増加させると Mn の平均価数  $\alpha_3$  が増加する (ホールドープ)。また、4 価の不純物イオン ( $\text{Ti}^{4+}$ ) によって置換された時の Mn の平均価数を  $\alpha_4$  とすると、

$$\alpha_4 = \frac{3 + x - 4y}{1 - y} \quad (2.5)$$

と、表すことが出来、置換量  $y$  を増加させると Mn の平均価数  $\alpha_4$  が増減少する (エレクトロンドープ)。

このように、 $\text{Nd}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{MnO}_3$  結晶における Mn サイト不純物置換効果において、磁気相互作用に関与しない非磁性イオンを不純物として用いることで、Mn サイトのキャリアを制御することが出来る。



2.7.2  $x = 0.55$  おける Cr 置換効果

次に、A 型反強磁性金属相を基底状態にもつ  $x = 0.55$  における Mn サイトへの Cr<sup>3+</sup> 置換効果について説明する。[41]

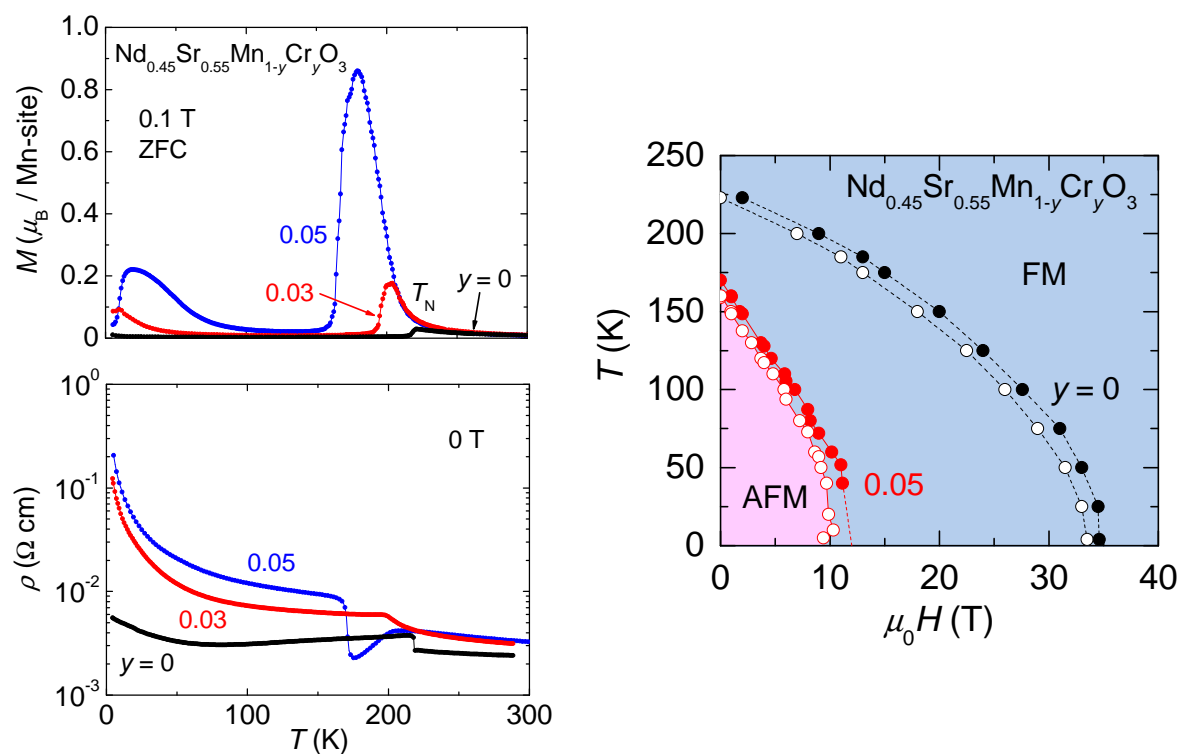


図 2.24: 左図 :  $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$  ( $0 \leq y \leq 0.05$ ) 結晶の磁化 (上)、電気抵抗率 (下) の温度依存性 [41]。右図 :  $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$  ( $y = 0$  [45],  $0.05$  [41]) 結晶の軌道・磁気相図。OD FM は軌道無秩序・強磁性相、OO AFM は軌道秩序・反強磁性相を表す。OD FM-OO AFM 相転移点は、OD FM から OO AFM への相転移を○、OO AFM から OD FM への相転移を●で示す。

図 2.24(左図) に  $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$  ( $0 \leq y \leq 0.05$ ) 結晶の磁化及び電気抵抗率の温度依存性を示す。磁化の温度依存性を見ると、Cr 増加量の増加に伴い反強磁性転移温度直上の磁化が増大する。また、置換量増加とともに反強磁性転移温度は低下し、Cr で 5% 置換することにより母物質より 44K 低下している。これは、Cr 置換により  $x^2 - y^2$  軌道秩序を伴う反強磁性相が不安定化され、反強磁性転移温度が低下するとともに、潜在的に存在していた軌道無秩序の強磁性相が見えるようになったことが原因である。電気抵抗率を見ると、反強磁性転移温度付近でどの置換量の場合も変化を見せる。 $y = 0.05$  では磁化が発達している温度領域 (160K ~ 220K) において金属的振る舞いを見せ、反強磁性へ転移し磁化が減少する温度付近において急激に電気抵抗率が増加する。また、どの置換量においても電気抵抗率は温度低下に伴い増加しており、置換量が多いほどその上昇の割合は大きくなっている。これは Cr が軌道秩序を乱す効果を持っており、 $ab$  面内における 2 重交換相互作用が減少したためである。

図 2.24(右図) に  $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$  ( $y = 0, 0.05$ ) 結晶の軌道・磁気相図を示す。 $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$  の Mn サイトを Cr で置換することにより軌道秩序を伴った反強磁性相関が大幅に弱められていることが分かる。 $y = 0$  と  $y = 0.05$  のどちらにおいても温度低下に伴い、軌道秩序・反強磁性-軌道無秩序・強磁性相転移の臨界磁場が大きくなっている。最低温における臨界磁場は  $y = 0$  の場合約 35T であるが  $y = 0.05$  の場合約 9T となり、Cr をわずか 5% 置換することで臨界磁場が約 26T 減少する。さらに、 $y = 0.05$  において、磁場印加による相転移によって磁化の増大と同時に電気抵抗率が大きく減少する巨大応答も観測された。また、ヒステリシス領域を見ると Cr 置換前も置換後も低温までほぼ一定で狭く、軌道秩序・反強磁性相、軌道無秩序・強磁性相のどちらも取れる準安定領域は非常に小さいことが分かる。

ここで強磁性相関が発達したように見えるのは  $\text{Cr}^{3+}$  が軌道秩序を乱し、反強磁性相関を弱めたことに起因する。すなわち、母物質では反強磁性相に隠れていた強磁性相関が表れているのである。この時、 $\text{Cr}^{3+}$  が  $\text{Mn}^{4+}$  と同様の電子配置 ( $t_{2g}^3 e_g^0$ ) をしているために、置換された際  $e_g$  電子のホッピングを抑制しない。そのため、不純物置換効果による乱れによって反強磁性相関は弱められるが、同時に 2 重交換相互作用は妨げられず、母物質の持つ強磁性相関は弱められないと考えられる。[41]

## 2.8 本研究の目的

ペロブスカイト型 Mn 酸化物における CMR 効果や電荷軌道整列の融解といった特異な現象は強磁性金属相が密接に関係しており、この相に隣接する電荷・軌道整列相の形成する相境界の存在は CMR 効果発現のための一条件である。そのため、Mn サイトを数% 不純物で置換するといった研究はそのような強磁性相に近い電荷・軌道整列相におけるものが多く、 $x \geq 0.5$  の高ホールドープ領域における不純物置換効果に関する研究例はあまりない。同時に、結晶構造の次元性に着目した研究もほとんど行われていない。

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  結晶において、 $x \geq 0.5$  の高ホールドープ領域に  $x^2 - y^2$  軌道秩序を伴う A 型反強磁性相と  $3z^2 - r^2$  型軌道秩序を伴う C 型反強磁性相が存在する。A 型反強磁性相が安定的な  $x = 0.55$  において Mn サイトを  $\text{Cr}^{3+}$  で置換することにより A 型反強磁性相を不安定化し強磁性金属相が出現した。その結果、CMR 効果が観測された。

本研究では Mn サイトへ置換する不純物として  $\text{Ru}^{4+}$  を選択した。

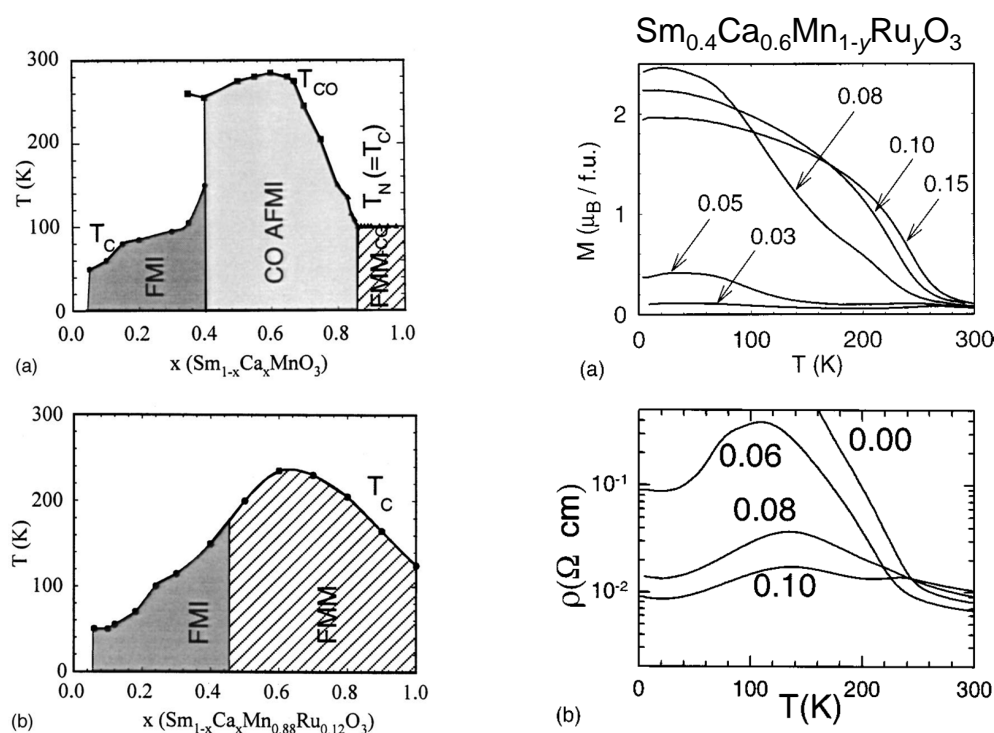


図 2.25: 左図 :  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ,  $y = 0$ (上),  $0.12$ (下)) 結晶の磁気相図。  
右図 :  $\text{Sm}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.15$ ) 結晶の磁化 (上) 及び電気抵抗率 (下) の温度依存性。[31]

図 2.25(左図) を見ると、Ru 置換により高ホールドープ領域の反強磁性絶縁体相が消失し、強磁性金属相の拡大していることが分かる。また、 $x = 0.6$  における物性 (図 2.25(右図)) を見ると Ru 置換量増加と共に強磁性金属的になっていることが分かる。このことから、高ホールドープ領域において Mn サイトを  $\text{Ru}^{4+}$  で置換することは強磁性相関を発達させるという点で大きな効果が期待できる。

そこで本研究では、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.55$ ) 結晶において Mn サイトを  $\text{Ru}^{4+}$  で置換することにより、強磁性相関のさらなる拡大と、CMR 効果の発現を目指した。また、さらにホールドープを行った  $x = 0.67$  においても同様に Mn サイトを  $\text{Ru}^{4+}$  で置換することにより C 型反強磁性相における不純物置換効果を調べるとともに、磁場に対する巨大応答の発現を目指した。

同時に、次元性を制御した層状ペロブスカイト型 Mn 酸化物である  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  結晶と  $\text{Nd}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  結晶における Mn サイトを  $\text{Ru}^{4+}$  で置換することで  $\text{Ru}^{4+}$  置換効果における結晶構造の次元依存性を調べることを目的とした。

# 第3章 実験方法

## 3.1 単結晶作製

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

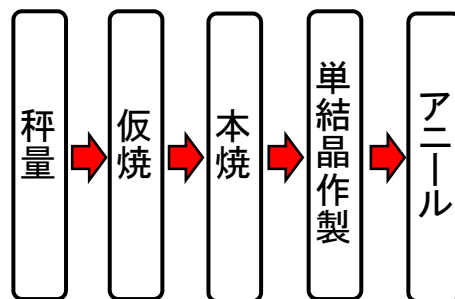


図 3.1: 単結晶作製までの手順。

### 3.1.1 秤量・混合

まず、電子天秤を使用して原料粉末を所定の比率に混合する。原料として  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  を基にし、不純物として  $\text{RuO}_2$  を用いた。秤量した原料粉末をメノウ乳鉢に入れ、各原料粉末が十分混合されるようにエタノールを使用した湿式混合を行った。混合はエタノールが蒸発するまで行った。

### 3.1.2 仮焼

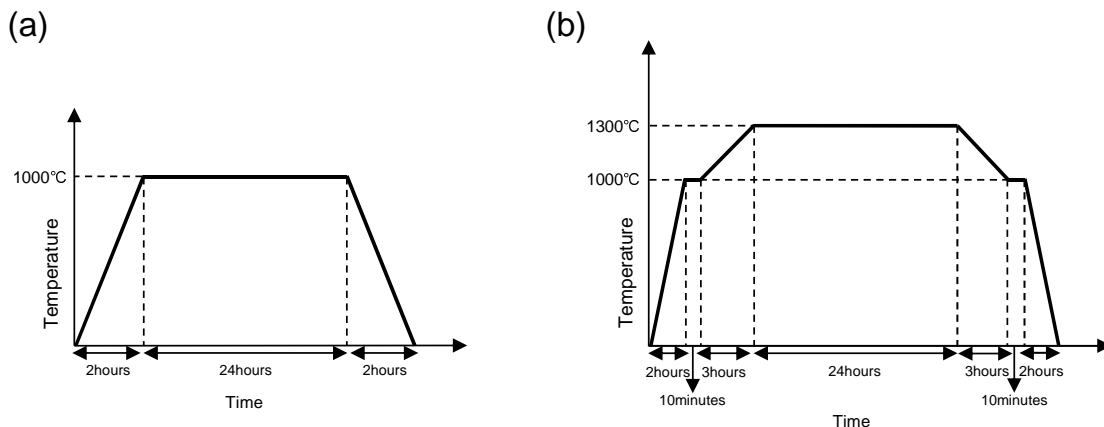


図 3.2: (a):三次元構造と (b):擬二次元構造における仮焼のシーケンス。

混合した原料粉末をアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 製のるつぼに移し、電気炉を用いて空气中  $1000^\circ\text{C}$  で、24 時間仮焼を行った。図 3.2(a) に、仮焼のシーケンスを示す。ただし、擬二次元構造を持つ層状 Mn 酸化物の場合は図 3.2(b) に示すように空气中  $1300^\circ\text{C}$  で、24 時間仮焼を行った。これは  $1000^\circ\text{C}$  で行うと目的の物質以外の不純物相が生成されてしまうからである。また、固相反応を均一にするため仮焼は 2 回にわけて行い、仮焼と仮焼のあいだにはエタノールを使用しない乾式混合を行った。

### 3.1.3 試料整形と本焼

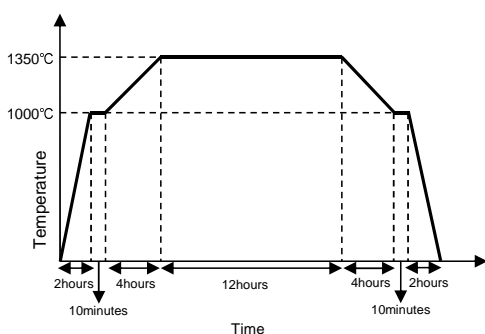


図 3.3: 本焼のシーケンス。

仮焼を行った粉末をさらに乾式混合した後に、粉末をゴム風船につめ、油圧プレス機を用いて  $200 \sim 300\text{kgf/cm}^2$  程度の静水圧をかけ、約  $120\text{mm} \times 6\text{mm}\phi$  の棒状になるように加圧形成した。このとき、試料棒の均一性を高めるため、ゴム風船に詰める段階から粉末を均一につめ、紙でゴム風船を巻いて圧力をかけた。加圧形成した原料棒をゴム風船から取り出し、高温電気炉に移し、空気雰囲気中において  $1350^\circ\text{C}$  で 12 時間本焼を行った。図 3.3 に本焼のシーケンスを示した。 $(\text{Nd,Sr})_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2, \infty$ ) 結晶を作製する際には、通常は  $1400^\circ\text{C}$  で 48 時間以上の本焼を行うが、本研究では不純物置換を行うため、通常より低温、短時間で本焼を行うことで不純物が本焼中に失われないように工夫した。

### 3.1.4 単結晶育成

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

結晶成長には雰囲気 (気体の種類、圧力) 制御可能な赤外線集光加熱炉 (キャノンマシナリー、SCM15HD)、通称 FZ 炉を使用した。図 3.4 に FZ 炉の概念図を示す。本装置の主要部分は、熱源であるハロゲンランプ ( $1.5\text{kW} \times 2$ )、2 つの回転楕円面鏡 (双楕円型)、昇降回転機能を持ち試料を固定する上下主軸である。回転楕円面鏡の一方の焦点から放射されたハロゲンランプ光は回転楕円面鏡に反射され、焼結体試料棒上のもう一方の焦点に集光加熱され、 $2000^\circ\text{C}$  近くまで熱せられる。試料 (焼結棒) を feed rod と seed rod とにわけ、図 3.4 に示すように feed rod を上部に、seed rod を下部に配置し、同時に下方へ移動させる。焦点で feed rod が融け、焦点からずれた下部では熔融部が急冷され seed rod 上に結晶成長する。このとき、試料の不均一性をなくすため上下の rod は逆回転させる。

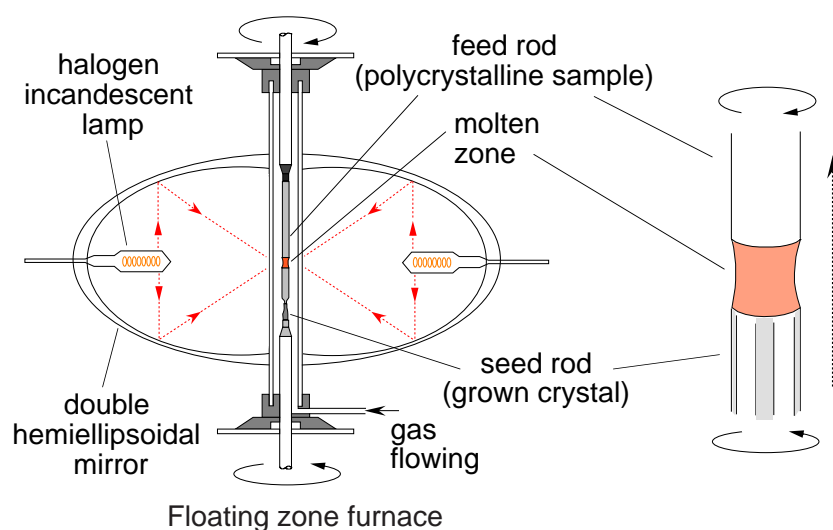


図 3.4: Floating Zone 炉の概念図。

本研究では、結晶の転位化を防ぎ、不純物置換を行った良質な単結晶の育成を目標とした。そのため、単結晶のネックング(しぼり部分)を  $\phi = 0.5\text{mm} \sim 2\text{mm}$  に調整し、直径部を徐々に大きくして安定成長させた。図 3.5 にネックングの概念図を示す。今回の実験で作製した試料の結晶成長条件は全て空気雰囲気、大気圧中で行い、典型的な成長速度を feed rod は約  $5\text{mm}/\text{hour}$ 、seed rod を約  $10\text{mm}/\text{hour}$  に設定した。また回転速度は feed rod、seed rod とともに約  $20\text{rpm}$  に設定した。

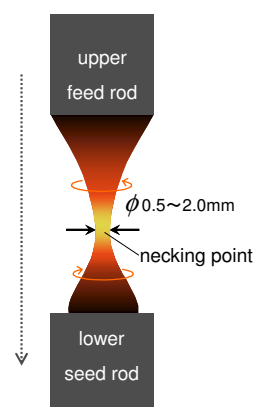


図 3.5: ネックング概念図。

### 3.1.5 アニール

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

## 3.2 結晶性評価

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

### 3.2.1 粉末X線回折実験の原理及び測定

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

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

を満たす場合のみ、X線は  $\theta$  方向に回折される。

図 3.6 に X 線回折の原理を示した。

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

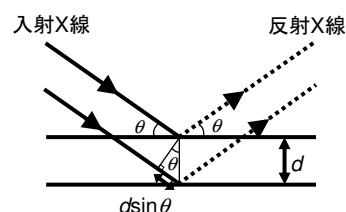


図 3.6: X 線回折の概念図 (Bragg の回折条件)。

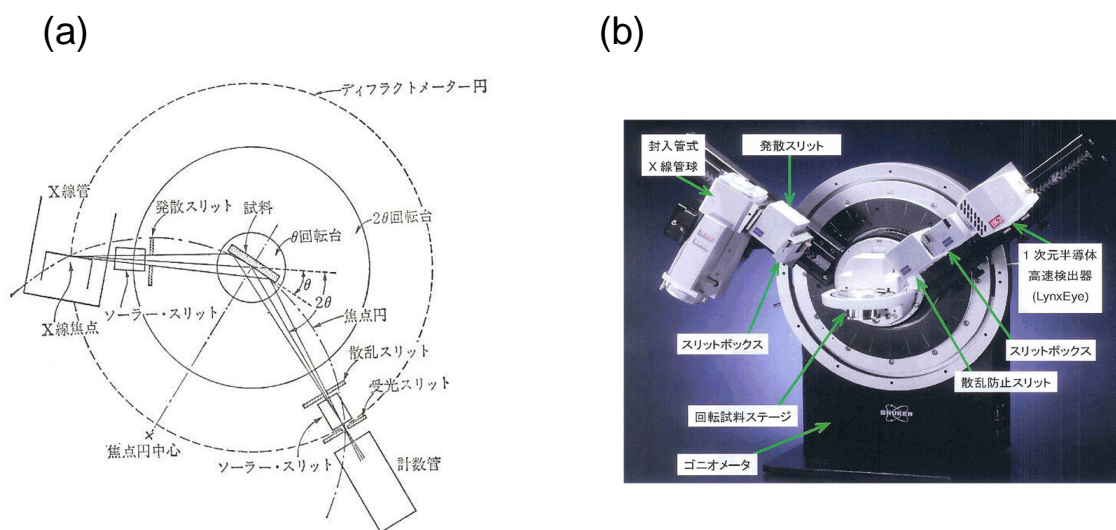


図 3.7: (a): デイフラクトメーターの概念図と (b): X 線回折装置。[46]



図 3.7(a) にディフラクトメーターの概念図を示す。X 線管から発生した X 線は、ソーラー・スリット (X 線の垂直方向の発散を制限する) と発散スリット (水平面内の発散を制限する) を通過し、試料に対して角度  $\theta$  で入射する [46]。 $2\theta$  方向に回折された X 線は、散乱スリット (空気散乱等の散乱 X 線が計数管に入るのを防ぐ) と二つ目のソーラー・スリット (中心部の X 線を取り出す) を通過後、受光スリットの位置に収束し、計数管に入射する。今回測定に用いた D8 ADVANCE (図 3.7(b)) では、試料ステージは固定されており、線源と計数管が動くことによって、角度  $2\theta$  に対する強度分布を測定している。

室温での測定には、単結晶試料の一部をメノウ乳鉢で粉碎し、エタノールを加え磨り潰したものをを用いた。この粉末試料は、専用のサンプルホルダーに均一に敷き詰めて測定した。

### 3.2.2 粉末 X 線構造回折実験 (温度依存性測定)

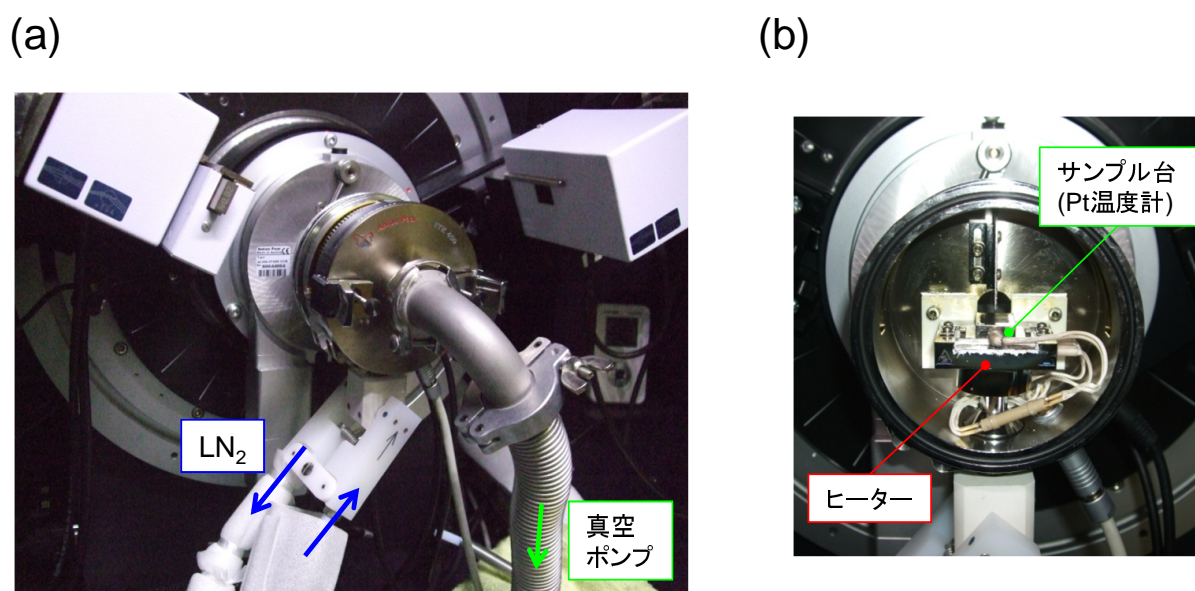


図 3.8: (a):温度調整測定時の X 線回折装置と  
(b):サンプルチャンバー内。

D8 ADVANCE では、温度調整測定の専用チャンバーを用いることで、 $82\text{ K} \leq T < 724\text{ K}$  での測定が可能である。図 3.8 に温度調整測定時の装置写真を示す。サンプル台の下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<sup>1</sup>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。

<sup>1</sup>100 K 以下における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における測定にはアピエゾン H グリスを使用した。

### 3.2.3 粉末 X 線 Rietveld 構造解析 [51]

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

次に、粉末 X 線 Rietveld 構造解析の原理について示す。

先に述べたように Rietveld 解析では、X 線粉末回折パターンに含まれている情報を最大限に抽出するために、実測パターンとの非線形最小 2 乗法によるフィッティングを行う。具体的には、 $i$  番目の測定点 (回折角:  $2\theta_i$ ) に対する観測強度を  $y_i$ 、計算強度を  $f(2\theta_i; x_1, x_2, x_3, \dots) \equiv f_i(x)$ 、統計的重み  $\omega_i (= 1/y_i)$  としたとき、残差 2 乗和  $S(x)$

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

を最小とする 1 組の可変パラメータ  $x$  を非線形最小 2 乗法により精密化する。

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

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

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

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

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

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

$N$  は測定データの数、 $P$  は精密化するパラメータの数である。ここで最も重要な因子は、分子が残差 2 乗和  $S(x)$  に等しい  $R_{wp}$  である。ただし、 $R_{wp}$  の分母は観測強度の総和に等しいので、回折強度やバックグラウンド強度がこれらの値を大きく左右する。そこで、統

計的に予想される  $R_{wp}$  の最小値  $R_e$  と実際計算結果の  $R_{wp}$  とを比較するための指標  $S$  がフィットの良さを示す実質的な尺度として役立つ。 $S = 1$  は精密化が完璧であることを示し、 $S$  が3より小さければ満足すべき解析結果といえる。今回作製した試料では3次元系の物質において  $S$  が3.27 と大きな値を示したものもあるがほとんどが3以下の値を示した。また、擬二次元系の物質では  $S$  が1.91 を示すなどすべての組成において3以下の値を示した。

### 3.2.4 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為に平行平板に切り出す必要がある。本研究では、 $Nd_{1-x}Sr_{1+x}Mn_{1-y}Ru_yO_4$  単結晶試料において異方性測定を行う為に、背面反射 Laue 法を用いて試料内部で結晶軸がどの方向に向いているのかを同定し、結晶軸に沿うよう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。

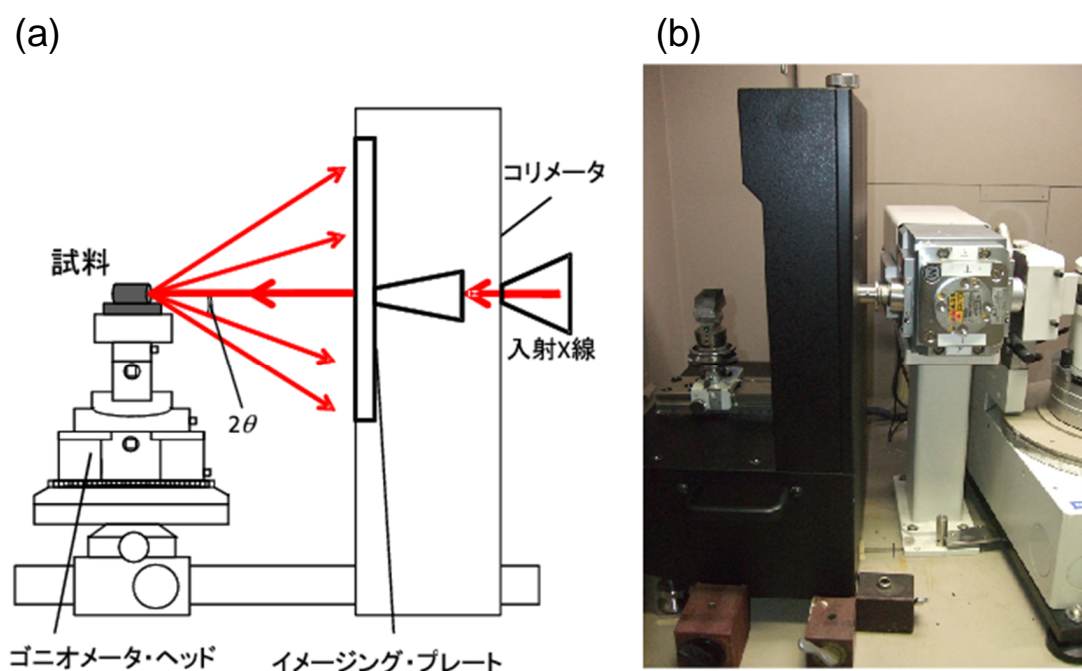


図 3.9: (a):Laue 写真の測定配置概念図と  
(b):RINT2100、イメージングプレート  
およびゴニオメータ。[52]

まずは背面反射 Laue 法の原理について説明する。X線源から発生した連続スペクトルが、固定されている単結晶試料に当たる場合、結晶のどの面に対しても Bragg 角  $\theta$  が一意に決定する。この時、結晶内のそれぞれの面間隔  $d_{hkl}$ 、 $\theta$  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。

この時、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が、回折線が透過する様な吸収が低く、厚すぎない試料を必要とする等の制約を受ける。一方背面反射法は試料の表面による反射を用いる為に試料の厚さが十分厚い場合でも問題は生じない。本研究では得られた単結晶から3つの結晶主軸方向に沿った試料を切り出す必要があり、試料に十分厚さが求められた為、背面反射法で試料の切り出しを行った。

実際の結晶軸の切り出しは、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事が可能なカーボン・プレート上にエレクトロン・ワックスを用いて試料を固定する。X線発生装置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 30mA、管電圧 30kV、照射時間 2~4 分の条件で行った。Laue 写真 (図 3.10) によって試料内の結晶面を確認した後に、ゴニオメータ・ヘッドをダイヤモンド・カッターに設置し試料面に沿った試料の切り出しを行った。

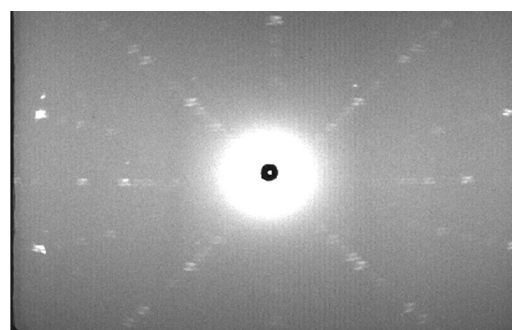


図 3.10:  $\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{1.67}\text{Mn}_{0.80}\text{Ru}_{0.20}\text{O}_4$  結晶の背面反射 Laue 写真。  
入射ビームは  $[001]$  に平行。

### 3.2.5 結晶方位の確認

切り出した試料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 を使用した。

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 ( $\theta$  スキャン) は、 $2\theta/\theta$  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、 $2\theta$  角を固定し、 $\theta$  角を変化させて測定する方法である。 $2\theta$  角を固定することで、ある特定の回折線、すなわちある結晶の特定の格子面間隔からの回折線、いわゆるロッキング・カーブを検出できることになる。 $\theta$  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  $\theta_\alpha$  だけ傾くことになる。 $\theta$  角の回転により、結晶面法線方向からの

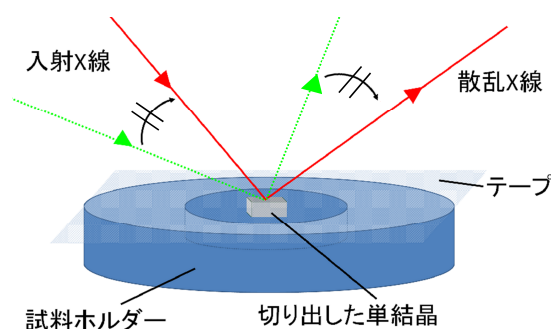


図 3.11: 試料の固定方法及び測定方法概念図。

結晶方位のずれが測定できる。

X線が試料にあたるように、試料ホルダーにビニールテープを歪まないように貼り、そのテープに結晶軸に沿うようにして切り出した結晶面を貼り付けて固定した(図3.11)。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注意する。まず、ロックンク・カーブ測定法( $\theta$  スキャン)により、結晶面のずれを調べた。このとき、X線の測定条件としては、管球に銅(Cu)を使用し、管電流40mA、管電圧40kV、ステップ・スキャン方式(ステップ幅 $0.02^\circ(2\theta)$ )、計数時間2~10秒で、ピークが検出される測定角度範囲で $\theta$  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 $2\theta$ の結果を参考にし、切り出した結晶面に対応するピーク角度に $2\theta$ を固定し、そのピーク角度付近に対し $\theta$  スキャンを行う。の際のピーク測定範囲内でピークが観測されたら、Rietveld解析から得られたピークの角度と $\theta$  スキャンで観測されたピークの角度のずれを求め、角度調整後、粉末X線と同様の $2\theta/\theta$ 測定を行った。その結果、図3.12のような $c$ 軸に垂直な格子面に対応する回折強度( $(00l)$ 反射)のみが観測された。

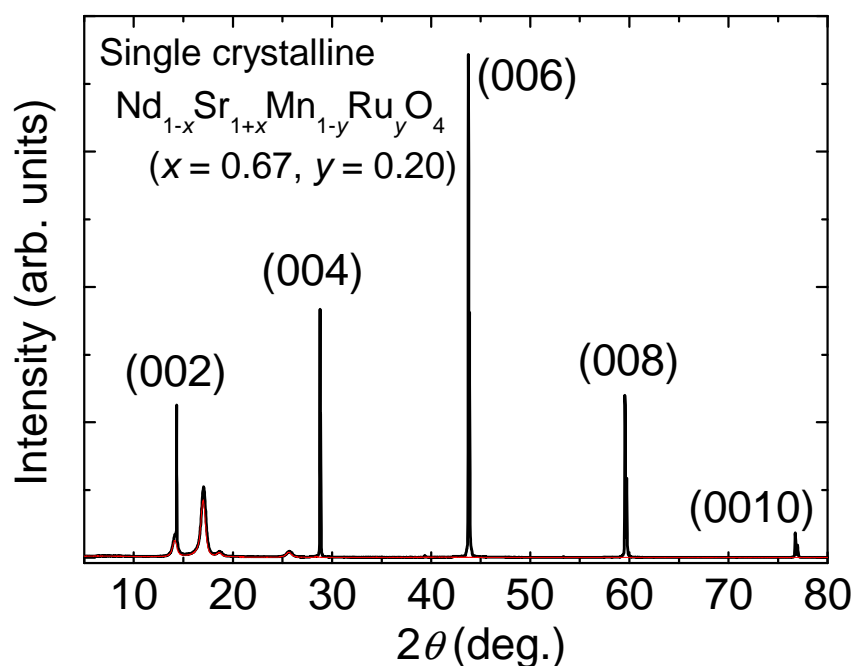


図 3.12:  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_4$  ( $x = 0.67, y = 0.20$ ) 単結晶試料の  $c$  軸方向に X 線を照射したときの回折パターン (赤いパターンはビニールテープによるもの)。

### 3.3 物性測定

本研究では、Quantum Design 社製 PPMS(Physical Property Measurement System) 及びインサートを GM(Gifford-McMahon) 型冷凍機付き超伝導マグネットを使用し磁化測定、電気抵抗率測定を行った。また、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$  ( $x = 0.55, 0.67$ ) 結晶及び  $\text{Nd}_{0.66}\text{Sr}_{2.34}\text{Mn}_{2-2y}\text{Ru}_{2y}\text{O}_7$  結晶では結晶構造の異方性を無視した測定を行ったが、 $\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{1.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_4$  結晶では異方性を考慮した測定を行った。以下に、その測定方法について述べる。

#### 3.3.1 磁化測定

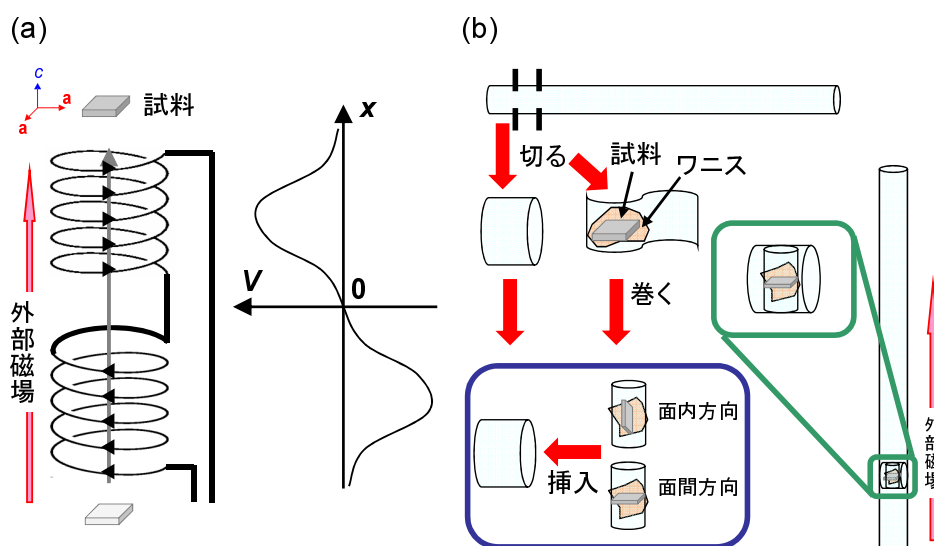


図 3.13: (a):磁化測定の原理と (b):磁化測定用試料の準備 [52]。

磁化測定には、PPMSの交流帯磁率測定オプションを使用した。本研究で使用した磁化測定装置は、電磁誘導を測定原理に使用しており、ピックアップコイルの中で試料を動かし、このときに生じた微小な電圧の変化を検出し、磁化の大きさを見積もる。図 3.13(a)に測定原理の模式図を示す。コイルの中で磁性体が動くことによりコイルを貫く磁束Φが時間的に変化する。このときコイルに発生する誘導起電力Vの変化は $V = -d\Phi/dt$ と表すことができる。試料をコイルの中で走査軸xに沿って動かした場合は、コイルに誘導される電圧の変化は図 3.13(a)のようになる。この微小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できる。

図 3.13(b)に示すように、本研究では試料を非磁性のストローの中にワニスで固定したものを測定に用いた。測定は試料を固定したストローを磁化測定用のインサートに付け、PPMSにセットし行った。

## 3.3.2 反磁界

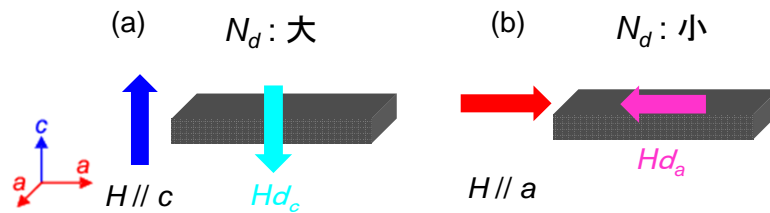


図 3.14: (a) 面間方向、及び (b) 面内方向の反磁界係数と測定試料の形状の模式図。

有限の大きさの磁性体を外部磁場の中に入れると図 3.14 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 3.7 で示す様に磁気分極  $J$  の大きさに比例する。

$$H_d = -\frac{N_d}{\mu_0} J = -N_d M \quad (3.7)$$

ここで  $N_d$  は、反磁界係数<sup>2</sup> 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となるため  $N_d=0$  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。

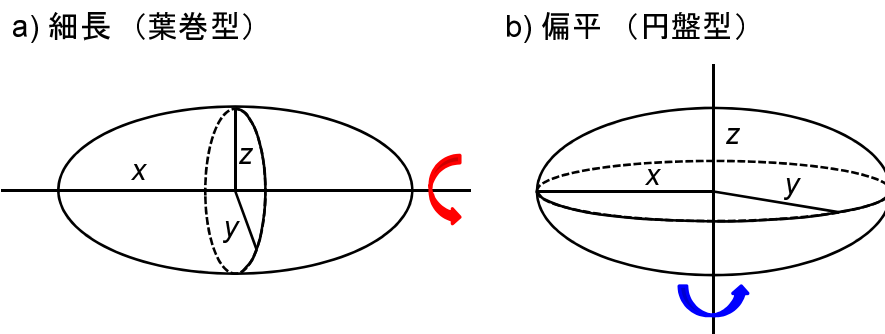


図 3.15: (a) 細長回転楕円体（葉巻型）、及び (b) 扁平回転楕円体（円盤型）の模式図 [47]。

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 3.15）については以下の様な正確な計算式が得られている [47]。

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）

<sup>2</sup>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。

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、

$$N_x = \frac{1}{m^2 - 1} \left[ \frac{m}{\sqrt{m^2 - 1}} \ln(m + \sqrt{m^2 - 1}) - 1 \right] \quad (3.8)$$

$$N_y = N_z = \frac{1}{2}(1 - N_x) \quad (3.9)$$

となる。 $m \gg 1$  の時は、上式は簡単になり

$$N_x \approx \frac{1}{m^2} (\ln 2m - 1) \quad (3.10)$$

と近似される。

### 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、

$$N_x = N_y = \frac{1}{2(m^2 - 1)} \left[ \frac{m^2}{\sqrt{m^2 - 1}} \cos^{-1} \frac{1}{m} - 1 \right] \quad (3.11)$$

$$N_z = 1 - 2N_x \quad (3.12)$$

で与えられる。これは同様に  $m \gg 1$  の時は簡単になり

$$N_x \approx \frac{\pi}{4m} \quad (3.13)$$

と近似される。

従って外部磁場  $H_{\text{ex}}$  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 3.16 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  $H_{\text{re}}$  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。

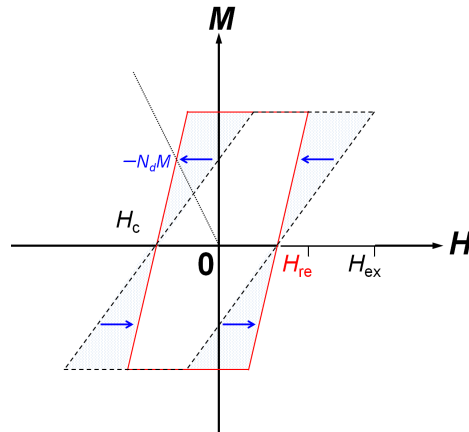


図 3.16: 反磁界補正の模式図。黒破線が補正前、赤実線が補正後を示す。[47]



## 3.3.3 電気抵抗率測定

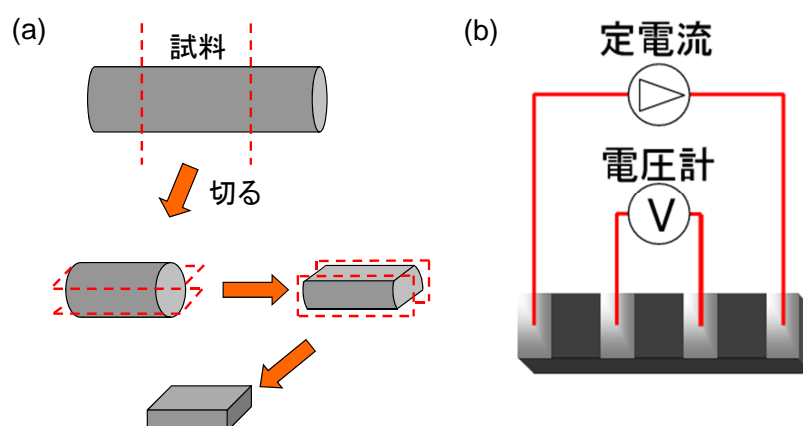


図 3.17: (a):電気抵抗率用測定試料の切り出しの概要図、(b):四端子法概要図。

試料の電気抵抗率は四端子法により測定した。試料をダイヤモンドカッターを用いて  $3\text{mm} \times 1\text{mm} \times 1\text{mm}$  程度の大きさに切り出す。図 3.17 にダイヤモンドカッターで切る際の概要図を示す。本研究においては不純物置換で結晶成長を行うため成長速度が通常よりも速くなっているため、結晶自体がもろくなり試料の不均一性がある。このため、図 3.17(a) の手順で試料を切り出すことで、結晶のもろさと試料の不均一性をなくすことを試みた。また、熱処理を要する DuPont 社製銀ペースト (酸化鉛 1-10%) を用いて電極を作製した。図 3.17(b) に四端子法の概念図を示す。四端子法では両端の端子から電流を流し、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。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。本研究では電極を図 3.17(b) のように配置し、PPMS 専用の電気抵抗率測定用のパックや自作のインサートへ取り付け測定を行った。

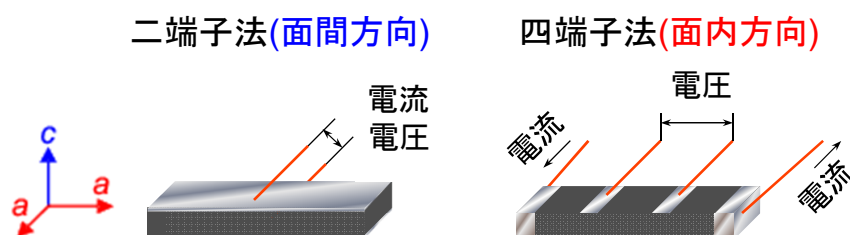


図 3.18: 異方性を考慮した場合の二端子法及び四端子法の概要図。

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_4$  試料において、異方性を考慮しなければならないため劈開した  $4.0 \times 1.0 \times 0.5 \text{ mm}^3$  程度の大きさの試料に対して、図 3.18 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。本研究では、二端子法においても四端子法と同様に電流を流し、生じた電圧を測定する方法を用いた。



# 第4章 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $x = 0.55$ ) 結晶 における Mn サイト Ru 置換効果

## 4.1 諸言

2.6 節でも説明したように、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  は  $0.52 \leq x < 0.60$  において A 型反強磁性を基底状態に持つ  $x^2 - y^2$  軌道秩序相が存在する。この相では  $ab$  面内方向で擬 2 次元的な金属的挙動を示すが、 $ab$  面間方向 ( $c$  軸方向) に反強磁性的に結合していることにより 2 重交換相互作用によるホッピングが抑制される結果、絶縁体的な挙動を示す。

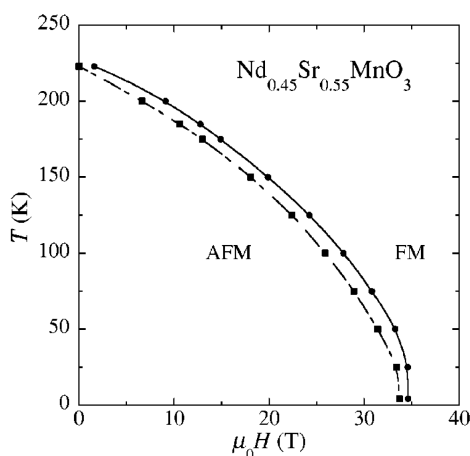


図 4.1:  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.55$ ) 結晶における磁気相図 [45]。

図 4.1 に  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.55$ ) 結晶における磁気相図を示す [45]。この図からわかるように、同じ  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  で  $x \sim 0.50$  において観測される CE 型反強磁性相は約 110kOe で反強磁性秩序を壊すことが出来る [48] が、 $x = 0.55$  において存在する A 型反強磁性相は 350kOe という巨大な磁場をかけなくては、最低温での反強磁性秩序を壊すことが出来ない。このことから、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.55$ ) 結晶における A 型反強磁性相の磁場に対する強固さがうかがえる。また、これまで行われてきた Mn サイトに対して不純物を置換した研究は、電荷・軌道整列相が不純物置換により強磁性金属に変化するといったものが多い。本章においては、このように強固な A 型反強磁性相において、Mn サイトに対して不純物である Ru を置換することにより、大きく物性を変化させることを目指した。なお、本章ではすべての結晶において異方性を無視した実験を行った。

## 4.2 $x = 0.55$ における Mn サイト Ru 置換効果

### 4.2.1 Nd<sub>0.45</sub>Sr<sub>0.55</sub>MnO<sub>3</sub> 結晶の基礎物性

まず、Ru を置換していない母物質の物性について詳しく述べる。図 4.2 に Nd<sub>0.45</sub>Sr<sub>0.55</sub>MnO<sub>3</sub> 結晶の磁化 (a)、電気抵抗率 (b) の温度依存性を示す。

1kOe 印加時の磁化を見ると、室温から反強磁性転移温度 ( $T_N$ ) まで温度の低下に伴い増大している。Nd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> は先に述べた通り  $0.25 < x \leq 0.48$  において強磁性相を持っており、Nd<sub>0.45</sub>Sr<sub>0.55</sub>MnO<sub>3</sub> を含む A 型反強磁性相においてこのように反強磁性転移温度以上で磁化が増大するのは、この強磁性相関が現れ始めているためである。磁化の温度依存性 (a) で見られる、220K 付近の磁化の急激な減少は A 型反強磁性相への転移によるものである [49]。この転移には大きな温度ヒステリシスが見られ、1 次相転移であることがわかる。低温領域では 20K 付近の磁化にわずかな増大が見られた。温度ヒステリシスは電気抵抗率測定 (下) でも見られる。零磁場下での電気抵抗率の温度依存性では、高温から 220K 付近の  $T_N$  に向かって少しずつ電気抵抗率は増大し、 $T_N$  で急激に増大する。十分低温まで下げても電気抵抗率に変化はほとんど観測されないが、50K 以下で増大が観測される。

80kOe の磁場を印加した場合の磁化と電気抵抗率も同図に赤色で示した。磁化の温度依存性 (a) を見ると、 $T_N$  は 80kOe の磁場印加によって低温側へシフトし、反強磁性相互作用によって抑え込まれていた 2 重交換相互作用による強磁性金属的振る舞いが現れている。また、 $T_N$  以下に着目すると、80kOe の磁場印加により磁化が増大していることが分かる。これは、磁場印加によりスピンのキャンティングが発生し、その分磁場印加方向への磁化が増大したことに起因する [42, 49]。同様に、電気抵抗率 (b) においても磁場印加により  $T_N$  が低温側へのシフトが見られる。また、電気抵抗率は室温から  $T_N$  まで減少し、金属的挙動を示す。これにより、負の磁気抵抗効果が観測される。

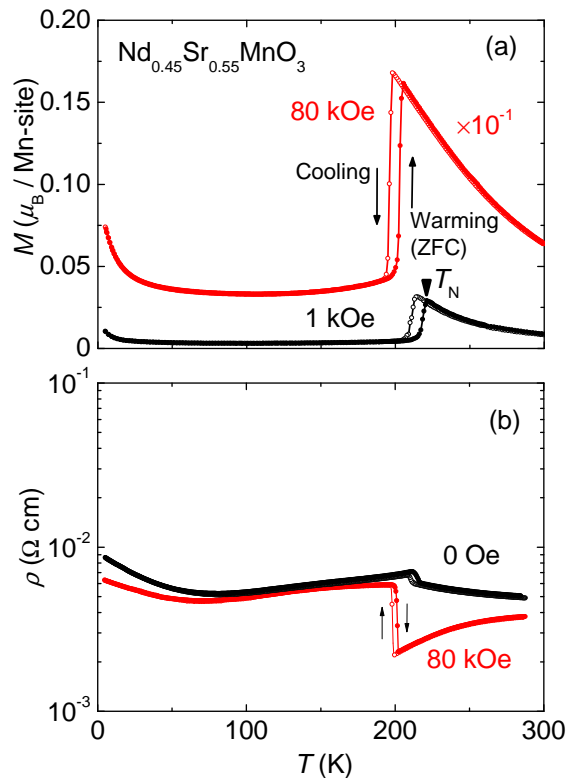


図 4.2: Nd<sub>0.45</sub>Sr<sub>0.55</sub>MnO<sub>3</sub> 結晶の磁化 (a) 及び、電気抵抗率 (b) の温度依存性。80kOe の磁場化における磁化は、見やすさのため  $10^{-1}$  倍してある。

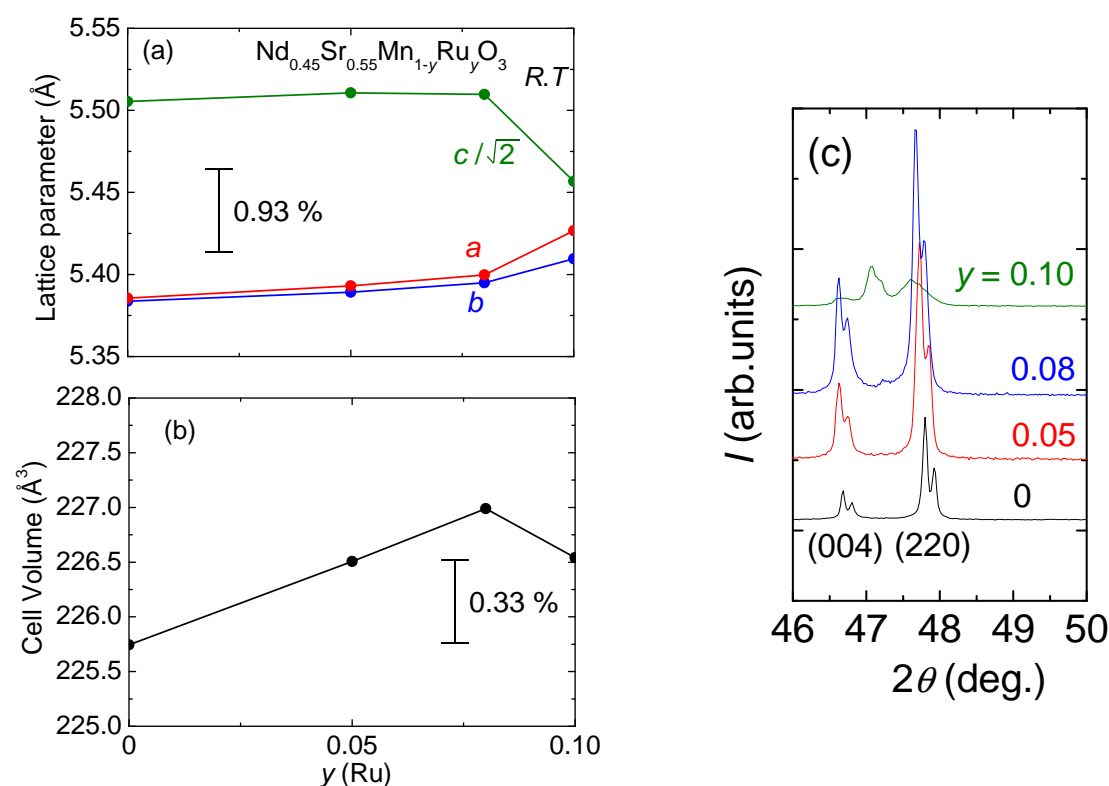
4.2.2  $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$  結晶の作製

図 4.3:  $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$  結晶 ( $0 \leq y \leq 0.10$ ) の室温での格子定数 (a) 及び、ユニットセルの体積 (b) の Ru 置換量  $y$  依存性。

(c):  $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$  結晶 ( $0 \leq y \leq 0.10$ ) の  $45^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$  のピークを拡大した X 線回折パターン。空間群を斜方晶  $Pbnm$  と仮定した。

浮遊帯域溶融 (FZ) 法を用いて、不純物を Ru とした  $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$  ( $0 \leq y \leq 0.10$ ) 結晶を作製した。X 線回折実験で得られた回折パターン上では不純物相は観測されなかった。図 4.3(a)、(b) に Rietveld 法を用いて求めた  $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$  結晶 ( $0 \leq y \leq 0.10$ ) 結晶の格子定数及びユニットセル体積の Ru 置換量  $y$  依存性を示す。 $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$  結晶の  $a$ 、 $b$  軸の長さはほぼ等しく、正方晶に近い構造である。Ru 置換量を増加させると格子定数は徐々に増大し、それに伴いユニットセル体積も大きくなる。これは、 $\text{Ru}^{4+}$  のイオン半径が  $\text{Mn}^{3.55+}$  のイオン半径に比べ大きいためと考えられる ( $\text{Ru}^{4+}:0.620\text{\AA}$  [50]、 $\text{Mn}^{3.55+}:0.582\text{\AA}$ )<sup>1</sup>。また、Ru 置換量増加とともに  $a$ 、 $b$  軸の格子定数が徐々に離れていき 3 軸の長さが異なる斜方晶の構造に近づいていることが分かる。さらに Ru 置換量を  $y = 0.10$  まで増加させると、3 軸の長さが近づいた立方晶の構造に近づく。図 4.3(c) で示した  $46^\circ \sim 50^\circ$  付近のピークにも  $y = 0.10$  において (004) と (220) を表すピークが近づく様子が観測される。これらのことから、室温における  $y = 0.10$  の相は  $0 \leq y \leq 0.08$  までの相と別の相であると考えられる。

<sup>1</sup> $\text{Mn}$  のイオン半径は  $\text{Mn}^{3+}$  が  $0.645\text{\AA}$ 、 $\text{Mn}^{4+}$  が  $0.530\text{\AA}$  [50]。よって、 $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$  結晶における  $\text{Mn}^{3.55+}$  イオンの平均イオン半径は、 $0.645\text{\AA} \times 0.45 + 0.530\text{\AA} \times 0.55 \approx 0.582\text{\AA}$  となる。

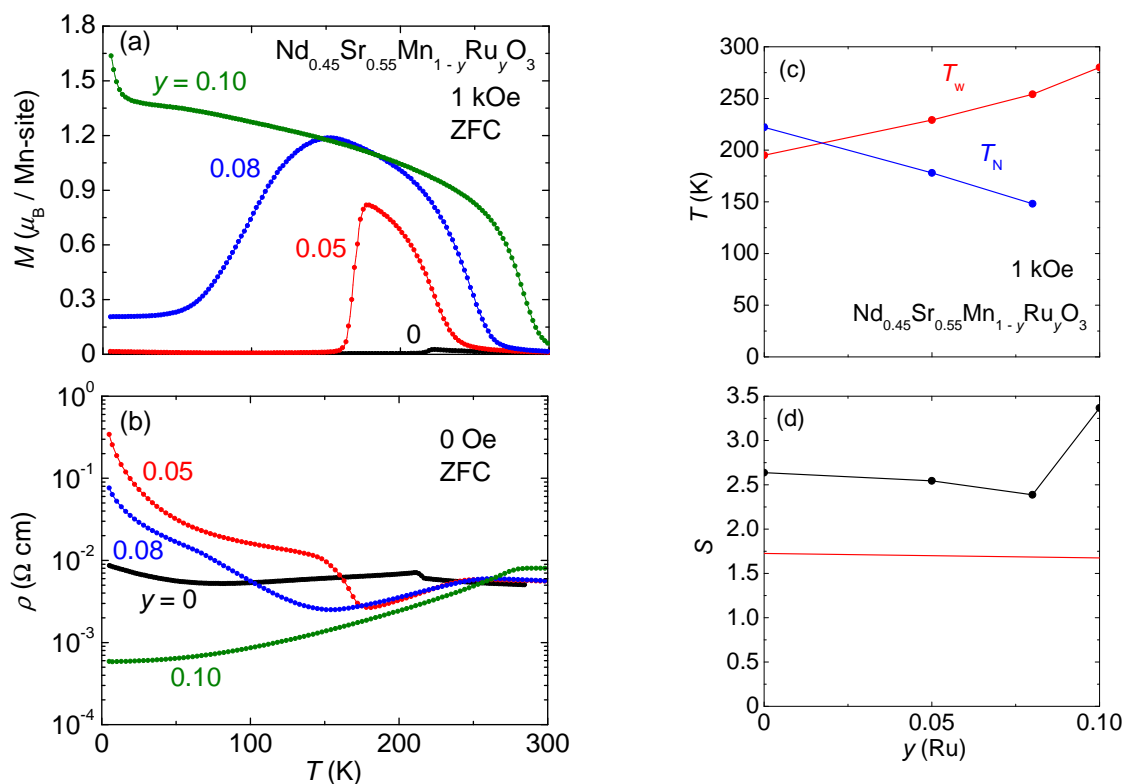
4.2.3 Nd<sub>0.45</sub>Sr<sub>0.55</sub>Mn<sub>1-y</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>3</sub> 結晶の磁化と電気抵抗率の温度依存性

図 4.4: Nd<sub>0.45</sub>Sr<sub>0.55</sub>Mn<sub>1-y</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>3</sub> ( $0 \leq y \leq 0.10$ ) 結晶の磁化 (a) 及び、電気抵抗率 (b) の温度依存性。

(c): 反強磁性転移温度 ( $T_N$ ) とワイス温度 ( $T_W$ ) の Ru 置換量  $y$  依存性。

(d): 式量当たりのスピン量子数  $S$  の  $y$  依存性。赤線は Mn<sup>4+</sup> が Ru<sup>4+</sup> に置換されていると考えた場合の計算値。  $T_W$  及び  $S$  は逆帯磁率の温度依存性から算出した。

図 4.4 に Ru 置換量  $y$  を変化させた Nd<sub>0.45</sub>Sr<sub>0.55</sub>Mn<sub>1-y</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>3</sub> ( $0 \leq y \leq 0.10$ ) 結晶の磁化 (a)、電気抵抗率 (b) の温度依存性を示す。ここでは昇温過程のみを表示している。磁化の温度依存性 (a) を見ると、置換量  $y$  が増えるにしたがって強磁性相関が増大していることが分かる。また、電気抵抗率の温度依存性 (b) を見ると、Ru を 5%、8% 置換した場合に磁化の発達している温度域において、温度低下とともに電気抵抗率が低下していく金属的挙動が観測される。このことから、Ru を置換することによって  $x^2 - y^2$  軌道秩序相が不安定化され、軌道無秩序相が表れ、強磁性 2 重交換相互作用が強まっていると考えられる。その結果、置換量  $y$  増加とともに反強磁性転移温度 ( $T_N$ ) の低下、ワイス温度 ( $T_W$ ) の上昇 (図 4.4(c)) が見られたと考えられる。スピン量子数  $S$  の Ru 置換量  $y$  依存性 (図 4.4(d)) を見ると、計算値<sup>2</sup>では Ru 置換量増加とともに若干の減少が見られ、逆帯磁率から算出した  $S$  の振る舞いも  $0 \leq y \leq 0.08$  まで減少している。このことから、電子配置は図 4.5 のようになっていると予想される。

<sup>2</sup>それぞれのイオンが図 4.5 のような電子配置をとっていると仮定し計算した。

また、Ru を 10% まで増加させると全温度領域で強磁性金属的な振る舞いが見られる。これは結晶構造にも見られ (図 4.3(a))、Ru を 10% 置換した場合に三軸が近づき  $e_g$  軌道が三次元等方的状態になることで強磁性金属状態になっていると考えられる。また、スピン量子数  $S$  の急激な上昇は反強磁性相関による揺らぎが混ざり過大に評価してしまっているためと考えられる。

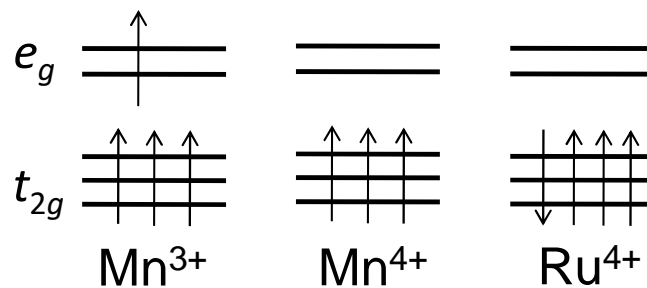


図 4.5: Mn<sup>3+</sup>、Mn<sup>4+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Ru<sup>4+</sup> の電子配置。

#### 4.2.4 Nd<sub>0.45</sub>Sr<sub>0.55</sub>Mn<sub>1-y</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>3</sub> ( $y = 0.05$ ) 結晶の磁場印加効果

次に Nd<sub>0.45</sub>Sr<sub>0.55</sub>Mn<sub>1-y</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>3</sub> ( $y = 0.05$ ) 結晶の磁場印加時における物性の詳細を示す。

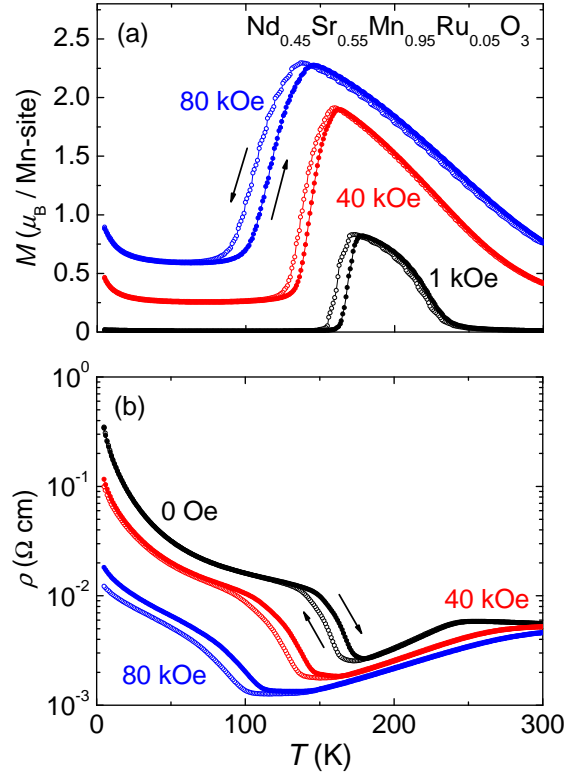


図 4.6: Nd<sub>0.45</sub>Sr<sub>0.55</sub>Mn<sub>1-y</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>3</sub> ( $y = 0.05$ ) 結晶の磁場印加効果。

各磁場化における磁化 (a) と電気抵抗率 (b) の温度依存性。ゼロ磁場下で温度を最低温 (5K) 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。

図 4.6 に Nd<sub>0.45</sub>Sr<sub>0.55</sub>Mn<sub>1-y</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>3</sub> ( $y = 0.05$ ) 結晶における磁化 (a) と電気抵抗率 (b) の磁場印加時の温度依存性を示す。1kOe の磁場を印加した際の磁化とゼロ磁場下における電気抵抗率の温度依存性に注目すると、170K 付近で軌道無秩序を伴った強磁性金属相から、 $x^2 - y^2$  軌道秩序を伴った A 型反強磁性相への転移が見られ、同時に電気抵抗率において金属-絶縁体転移が観測される。この転移の際に 1 次転移の特徴である温度ヒステリシスが見られる。印加磁場を大きくすると A 型反強磁性相への転移温度が低下しており、同時に 1 次転移によるヒステリシスの温度範囲が広がっていることが分かる。さらに、80kOe の磁場を印加した場合、転移温度は 120K 付近まで低下していることから A 型反強磁性相が磁場により不安定化していることが分かる。これにより、80kOe の磁場を印加することにより 150K における電気抵抗率が約 80% 低下する超巨大磁気抵抗効果が観測された。磁化の温度依存性に着目すると、転移温度以下で磁場印加の増加に伴い磁化が増大していることが分かる。これは母物質と同様、磁場によりスピンのキャンピングが生じ、磁化が増大したためである。また、Ru 置換により  $x^2 - y^2$  軌道秩序状態が不安定化し、磁場による影響が出やすくなると考えられる。母物質の場合より磁化の増大の割合が大きい



はそのためであると考えられる。同様に、電気抵抗率も印加磁場の増加に伴い減少している。これは2重交換相互作用による  $e_g$  電子のホッピングが  $c$  軸方向にも起こりやすくなることで軌道無秩序状態に近づいたためであると考えられる。

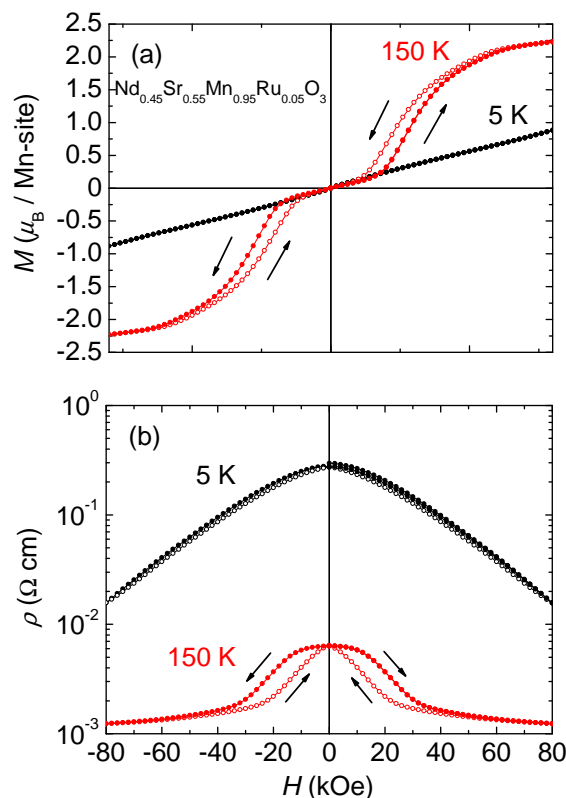


図 4.7:  $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$  ( $y = 0.05$ ) 結晶における磁化 (a) と電気抵抗率 (b) の磁場依存性。ゼロ磁場化で目的温度に設定した後、増磁場過程 (●) と減磁場過程 (○) の測定を行った。

図 4.7 に  $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$  ( $y = 0.05$ ) 結晶における磁化 (a) と電気抵抗率 (b) の磁場依存性を示す。磁化の磁場依存性 (a) を見ると、5K においてはゼロ磁場から 80kOe までほぼ直線になっており反強磁性的振る舞いが観測できる。150K ではゼロ磁場近傍では反強磁性的振る舞いを見せているが、印加磁場が増大すると 40kOe 付近を境に強磁性相へ転移するメタ磁性転移が見られた。この時、増磁過程と減磁過程で磁場ヒステリシスが見られた。電気抵抗率の磁場依存性 (b) を見ると、5K においては見られない磁場ヒステリシスが 150K ではメタ磁性転移と同じ転移磁場で観測され、絶縁体-金属転移していることが分かる。そのため 150K において電気抵抗率は約 80% 減少する CMR 効果が発現しているが、これは  $x^2 - y^2$  軌道秩序状態から軌道無秩序状態への磁場による相転移に起因しているものと考えられる。

## 4.2.5 Ru 置換による結晶構造の変化

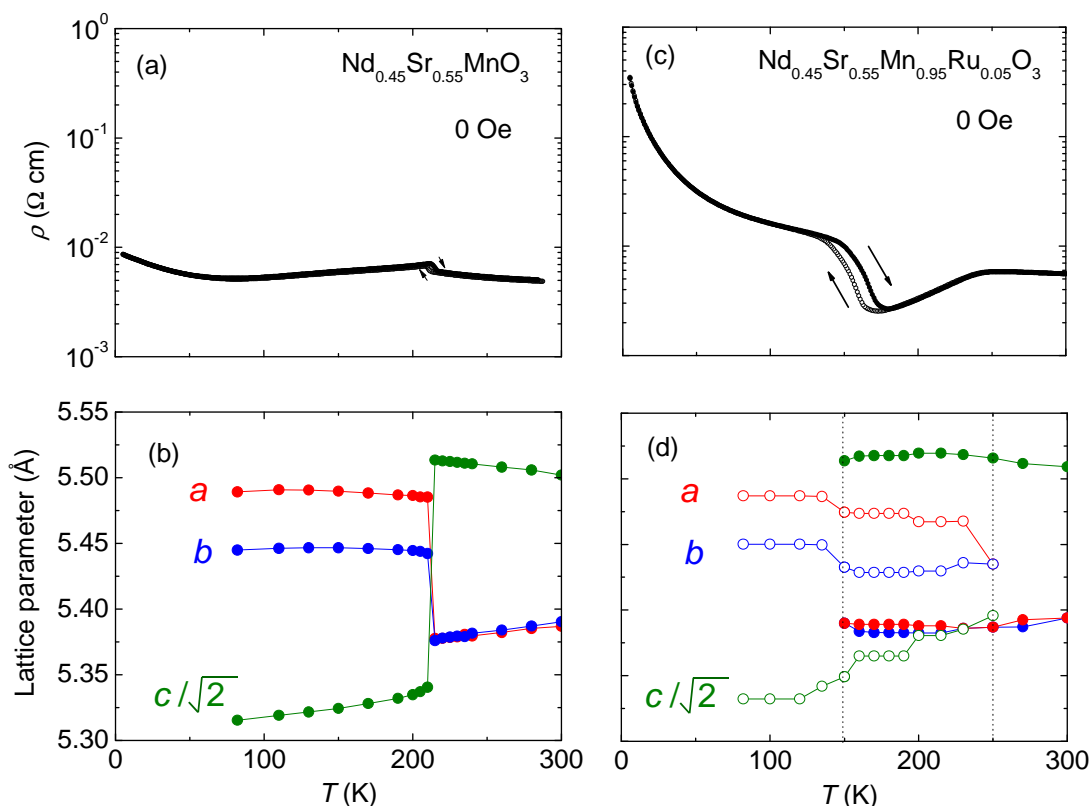


図 4.8: Nd<sub>0.45</sub>Sr<sub>0.55</sub>Mn<sub>1-y</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>3</sub> ( $y = 0, 0.05$ ) 結晶における電気抵抗率 (a),(c) と格子定数 (b),(d) の温度依存性。格子定数は昇温過程で測定した。空間群を斜方晶  $Pbnm$  と仮定。

図 4.8 に Nd<sub>0.45</sub>Sr<sub>0.55</sub>Mn<sub>1-y</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>3</sub> ( $y = 0, 0.05$ ) 結晶における電気抵抗率と格子定数の温度依存性を示す。 $y = 0$  の場合、電気抵抗率 (a) をみると 220K 付近で室温側の常磁性相から低温側の A 型反強磁性相への転移が見られる。また、格子定数の温度依存性 (b) をみると同じ温度域において室温側の  $a$  軸、 $b$  軸の長さがほぼ等しく、 $c$  軸方向に長い正方晶に近い構造から、低温側の  $ab$  面が広がり、 $c$  軸が縮んだ斜方晶の構造に変化している。これは、室温付近では Jahn-Teller 効果により単位格子が  $c$  軸方向に長くなっているが、A 型反強磁性相への転移温度以下では、 $x^2 - y^2$  軌道が  $ab$  面に広がる軌道秩序状態になるからである [49]。

Ru を 5% 置換した  $y = 0.05$  において、電気抵抗率 (c) では  $y = 0$  では見られなかった金属的挙動が 250K から 170K において見られる。また、この温度域における格子定数の温度依存性を見ると、室温側の  $a$  軸、 $b$  軸の長さがほぼ等しく、 $c$  軸方向に長い正方晶の構造 (●) と同時に斜方晶の構造 (○) が見られる。最低温 (82K) における格子定数を見ると、 $y = 0$  の最低温 (82K) における構造と近い構造であるが、若干 3 軸の長さが近くなっている。これは Ru を置換することで  $x^2 - y^2$  軌道秩序が乱されたためであると考えられる。電気抵抗が金属的挙動を示す 250K から 170K において見られる斜方晶の構造 (○) は

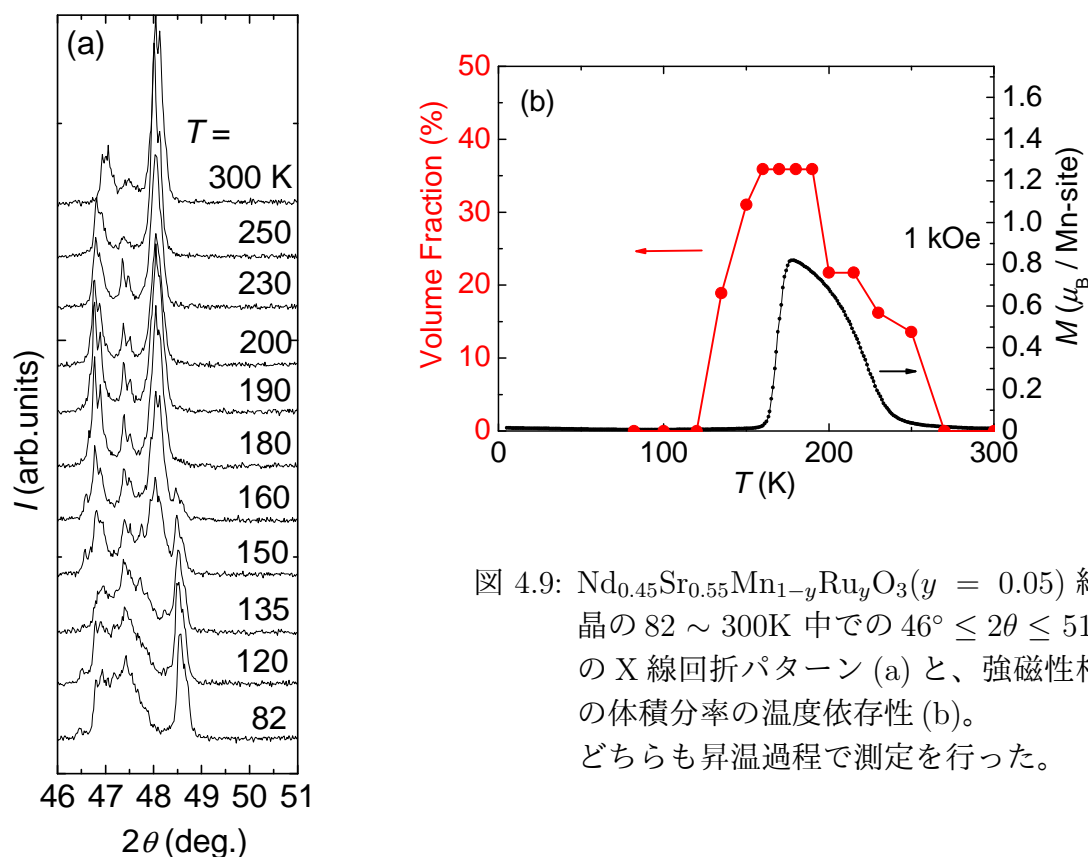


図 4.9:  $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$  ( $y = 0.05$ ) 結晶の 82 ~ 300K 中での  $46^\circ \leq 2\theta \leq 51^\circ$  の X 線回折パターン (a) と、強磁性相の体積分率の温度依存性 (b)。どちらも昇温過程で測定を行った。

最低温 (82K) で見られる構造と比べさらに 3 軸の長さが近づいている。これは、 $e_g$  電子の軌道が三次元等方的状態に近づいたためと考えられる。つまり、この温度域では軌道が混成し三次元等方的状態になることで強磁性・軌道無秩序状態を示す構造 (白抜き) の 3 軸が近い低温相が正方晶の構造と同時に観測されていると考えられる。したがって、室温側から 250K 付近までは常磁性相を示す正方晶の構造のみが表れ、250K から 170K までは常磁性相と同時に強磁性・軌道無秩序相を示す斜方晶の構造が表れ、二相共存状態になっていると考えられる。さらに 170K 以下では、Ru 置換効果により若干軌道秩序が乱された A 型反強磁性・ $x^2 - y^2$  軌道秩序相へ転移していると考えられる。

図 4.9 に  $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$  ( $y = 0.05$ ) 結晶の X 線回折パターン ( $46^\circ \leq 2\theta \leq 51^\circ$ ) と X 線構造解析により得られた強磁性相の体積分率を示す。X 線解析パターンを見ると、 $47^\circ$  付近のピークが低温になるにつれ徐々に小さくなり、 $47.5^\circ$  付近のピークが発達してきている。また、強磁性相 (白抜き) の 3 軸が近い低温相の体積分率 (b) を見るとこのピークが発達し始めた 250K 以下から図 4.8(d) に見られた強磁性・軌道無秩序状態を示す構造の割合が増加し始め、150K 付近から減少していることが分かる。また、X 線から求めた強磁性・軌道無秩序相を示すと考えられる構造の体積分率は、磁化から求めた体積分率の温度依存性に近い振る舞いをしていていることが分かる。

### 4.3 Nd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> ( $x = 0.55$ ) 結晶における Ru 置換のまとめ

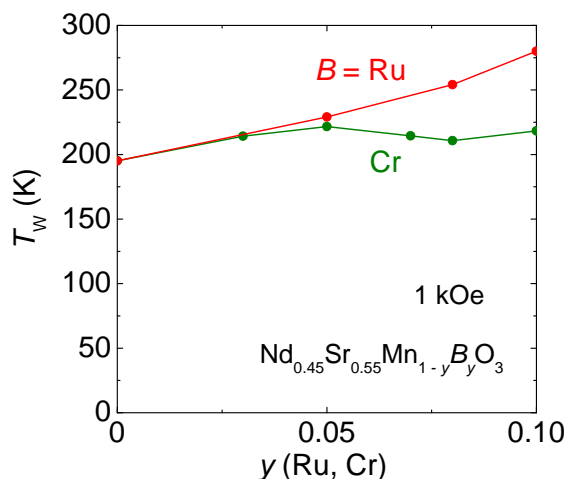


図 4.10: Nd<sub>0.45</sub>Sr<sub>0.55</sub>Mn<sub>1-y</sub>B<sub>y</sub>O<sub>3</sub> ( $B = \text{Ru, Cr}$  [41, 51]) におけるワイス温度 ( $T_W$ ) の置換量  $y$  依存性。

A 型反強磁性・ $x^2-y^2$  軌道秩序相である  $x = 0.55$  において、Mn サイトへ Ru を置換することで A 型反強磁性・ $x^2-y^2$  軌道秩序相が弱められ、 $y = 0.10$  では全温度領域で強磁性金属相へ転移することが分かった。また、Ru を 5% 置換した Nd<sub>0.45</sub>Sr<sub>0.55</sub>Mn<sub>1-y</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>3</sub> ( $y = 0.05$ ) 結晶において、A 型反強磁性・ $x^2-y^2$  軌道秩序相と強磁性・軌道無秩序相が混成することによって 150K において磁場印加により約 80% 電気抵抗率が減少する CMR 効果が観測された。

図 4.10 にワイス温度 ( $T_W$ ) の Ru と過去に報告されている Cr の置換量 ( $y$ ) 依存性を示す。置換量  $y \leq 0.05$  の範囲ではどちらも置換量増加とともに  $T_W$  が上昇し、強磁性相関が増大していることが分かる。置換量  $y \geq 0.05$  では、Cr を置換した場合は強磁性相関の増大は見られなくなる一方で、Ru を置換した場合は強磁性相関が増大し続けている。

2.7.2 節で説明したように、Cr 置換効果では母物質の反強磁性相に隠れている強磁性相関が Cr<sup>3+</sup> が Mn<sup>3+</sup> に置換されることで現れ、強磁性相関が発達したように見える。そのため、 $T_W$  もほとんど増大しない。一方、今回置換した Ru<sup>4+</sup> は Mn<sup>4+</sup> に置換されることで不純物としての乱れの効果とともに  $e_g$  軌道の電子数を増やすエレクトロンドープ効果<sup>3</sup>が得られる。この場合  $T_W$  の増大は、Ru 置換により強磁性相関が発達しているためであると考えられる。

<sup>3</sup>ここでは Mn<sup>3.55+</sup> に対して Ru<sup>4+</sup> を置換すると Mn イオンの平均価数が減少し、電子の数が増加する効果のことをいう。この時、Mn の平均価数を  $\alpha_4$  とすると  $\alpha_4 = \frac{3+x-4y}{1-y}$  と表すことができる。

# 第5章 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $x = 0.67$ ) 結晶 における Mn サイト Ru 置換効果

## 5.1 諸言

2.6 節でも説明したように、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  は  $0.63 \leq x < 0.80$  において C 型反強磁性を基底状態に持つ  $3z^2 - r^2$  軌道秩序相が存在する。この相では  $c$  軸方向に  $3z^2 - r^2$  軌道が伸びて整列しており、この  $3z^2 - r^2$  軌道が酸素の  $2p$  軌道と混成することで、 $c$  軸方向に 1 次元的な 2 重交換相互作用が働き強磁性チェーンが形成される。一方、 $ab$  面内では反強磁性的な超交換作用が働き、最隣接チェーンとは反強磁性的に結合している。

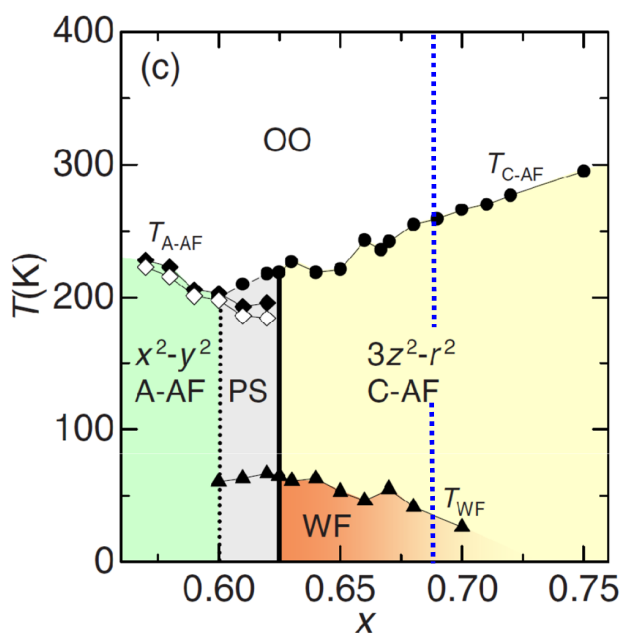


図 5.1:  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.67$ ) 結晶における磁気相図 [38, 40]。

これまでの Mn サイト不純物置換に関する研究は強磁性相に近い電荷・軌道整列相近傍におけるものが多かった。そのため本章では、これまであまり注目されてこなかった C 型反強磁性を示す  $x = 0.67$  に注目した。 $x = 0.67$  において  $\text{Mn}^{3+}$  と  $\text{Mn}^{4+}$  は 1 : 2 の割合で入っているため、高ホールドープ領域における電荷・軌道整列相といえる。そこで、Mn サイトを Ru で置換することにより C 型反強磁性相における Ru 置換効果を明らかにするとともに A 型反強磁性相における Ru 置換効果との比較を行った。

## 5.2 $x = 0.67$ における Mn サイト Ru 置換効果

### 5.2.1 Nd<sub>0.33</sub>Sr<sub>0.67</sub>MnO<sub>3</sub> 結晶の基礎物性

初めに Ru を置換する前の母物質である Nd<sub>0.33</sub>Sr<sub>0.67</sub>MnO<sub>3</sub> 結晶について説明する。図 5.2 に Nd<sub>0.33</sub>Sr<sub>0.67</sub>MnO<sub>3</sub> 結晶の磁化、電気抵抗率及び、格子定数の温度依存性を示す。

磁化の温度依存性 (a) を見ると約 290K で C 型反強磁性相への転移が見られる。また、C 型反強磁性相への相転移点直上の磁化を見ると、昇温過程と降温過程で温度ヒステリシスは生じていないことが分かる。これは、C 型反強磁性相への転移が 2 次転移であることを示している。C 型反強磁性相転移後の磁化は約  $3.0 \times 10^{-3} (\mu_B/\text{Mn-site})$  という非常に小さな値となっているが、低温の 50K 付近から急激な上昇が見られる。

電気抵抗率の温度依存性 (b) を見ると、電気抵抗率は温度低下に伴い緩やかに上昇している。これは、 $c$  軸方向では 2 重交換相互作用が働き 1 次元的な強磁性チェーンが形成されるが、 $ab$  面内では隣接した強磁性チェーン同士が反強磁性的に繋がることで結晶全体で反強磁性絶縁体的な振る舞いを示すためである。また、磁化が急激な上昇を示す 50K 付近から磁気抵抗効果が現れる。

格子定数の温度依存性 (c) を見ると、結晶構造は全温度領域で  $a$  軸、 $b$  軸がほぼ同じ長さの正方晶をしていることが分かる。また、温度が下がるにつれ  $a$  軸、 $b$  軸方向の長さは縮み、 $c$  軸方向に伸びる。これは、C 型反強磁性相転移に伴い、 $ab$  面内の電子軌道が縮み、 $c$  軸方向に  $3z^2 - r^2$  軌道が伸びて整列しているためであり、それが結晶構造にも表れていると考えられる。また、温度低下に伴い緩やかに変化していることから C 型反強磁性相転移は 2 次転移であるといえる。

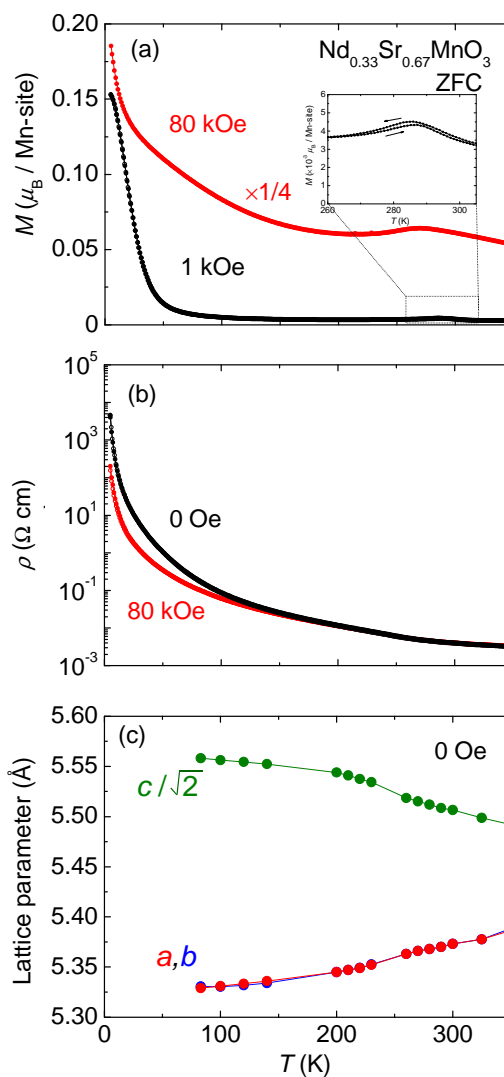


図 5.2: Nd<sub>0.33</sub>Sr<sub>0.67</sub>MnO<sub>3</sub> 結晶の磁化 (a)、電気抵抗率 (b) 及び、格子定数 (c) の温度依存性。

80kOe の磁場下における磁化は、見やすさのため 1/4 倍してある。空間群は斜方晶  $Pbnm$  と仮定した。図 (a) の挿入図は反強磁性転移温度付近を拡大したものである。

また、温度低下に伴い緩やかに変化していることから C 型反強磁性相転移は 2 次転移であるといえる。

### 5.2.2 $\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$ 結晶の作製

図 5.3 に粉末 X 線構造回折実験から Rietvelt 法を用いて求めた、 $\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$  ( $0 \leq y < 0.20$ ) 結晶の格子定数及び、ユニットセルの体積の Ru 置換量依存性を示す。空間群は  $Pbnm$  と仮定して計算を行った。

格子定数 ( $a$ ) を見ると、すべての組成で  $a$  軸、 $b$  軸の長さがほぼ等しく、正方晶に近い構造をとるが、Ru 置換量  $y$  を増加させるごとに 3 軸の長さが伸る。それに伴い、ユニットセルの体積 ( $b$ ) は徐々に大きくなる。これは、 $\text{Ru}^{4+}$  のイオン半径 ( $0.620\text{\AA}$  [50]) が  $\text{Mn}^{3.67}$  のイオン半径 ( $0.568\text{\AA}$ ) よりも大きいためである。格子定数とユニットセルの体積ではどちらも置換量増加に伴い系統的な変化をしている。また、X 線回折パターンからも不純物元素の化合物のピークが観測されなかったことから、不純物イオンが Mn サイトにしっかり置換され、意図した組成の良質な結晶が得られているものと考えられる。

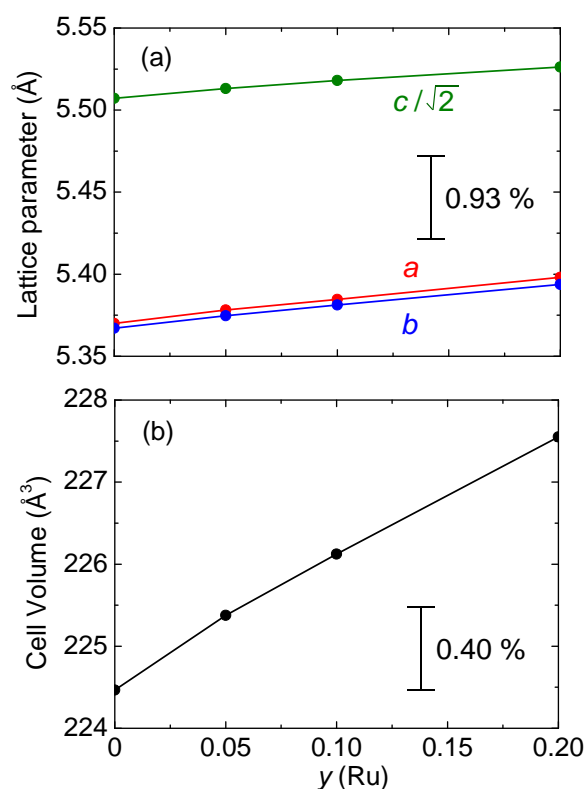


図 5.3:  $\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$  ( $0 \leq y < 0.20$ ) 結晶の格子定数 (a) 及び、ユニットセルの体積 (b) の Ru 置換量  $y$  依存性。空間群は斜方晶  $Pbnm$  と仮定。

<sup>1</sup>Mn のイオン半径は  $\text{Mn}^{3+}$  が  $0.645\text{\AA}$ 、 $\text{Mn}^{4+}$  が  $0.530\text{\AA}$  [50]。よって、 $\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{MnO}_3$  結晶における  $\text{Mn}^{3.67+}$  イオンの平均イオン半径は、 $0.645\text{\AA} \times 0.33 + 0.530\text{\AA} \times 0.67 \approx 0.568\text{\AA}$  となる。

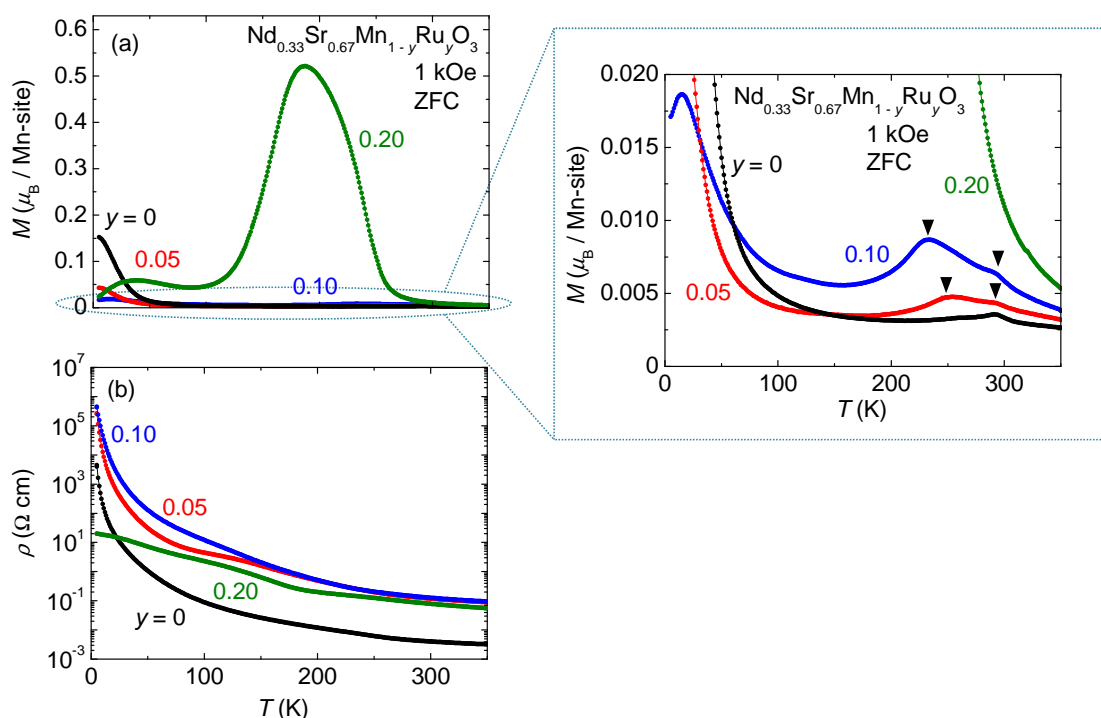
5.2.3  $x = 0.67$  における Ru 置換量依存性

図 5.4:  $\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$  ( $0 \leq y \leq 0.20$ ) 結晶における磁化 (左図 (a)) 及び電気抵抗率 (左図 (b)) の温度依存性。右図は磁化の温度依存性を拡大したもの。

図 5.4 に  $\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$  ( $0 \leq y \leq 0.20$ ) 結晶における磁化及び電気抵抗率の温度依存性を示す。磁化の温度依存性を見ると、Ru 置換量増加に伴い、強磁性磁化が急激な減少を見せる反強磁性相転移温度直上の磁化が上昇していることが分かる。また、 $y = 0.20$  において特に大きい磁化の立ち上がりが見られた。低温における磁化を見ると、 $y = 0$  では弱強磁性相転移による磁化の立ち上がりが見られるが Ru 置換量を増加していくごとに  $0 \leq y \leq 0.10$  の範囲では減少していき、 $y = 0.20$  では温度低下に伴い磁化が減少するという振る舞いが見られた。また、反強磁性相転移温度付近の磁化に注目すと  $y = 0.05$  及び  $0.10$  では 2 段転移 (図中三角印) が見られる。



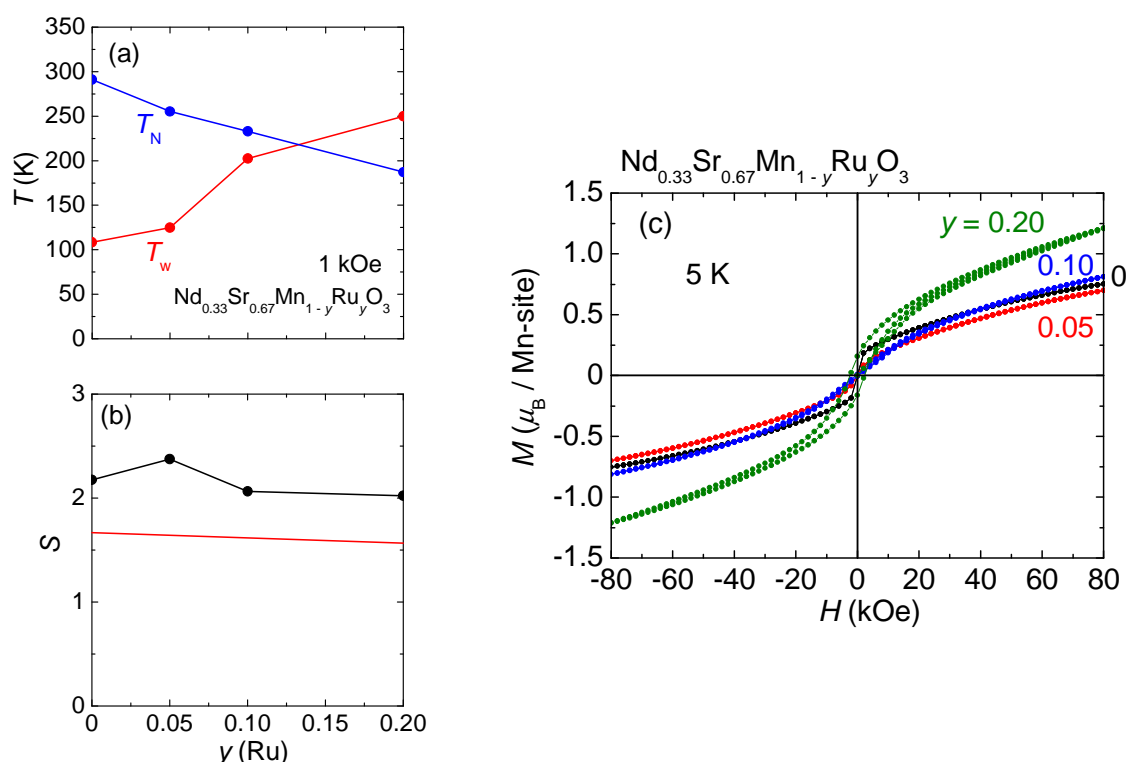


図 5.5:  $\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$  ( $0 \leq y \leq 0.20$ ) 結晶における反強磁性転移温度 ( $T_N$ ) とワイス温度 ( $T_W$ ) (a) 及びスピン量子数  $S$  (b) の Ru 置換量  $y$  依存性。

(c):  $\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$  ( $0 \leq y \leq 0.20$ ) 結晶の 5K における磁化の磁場依存性。 (b) の赤線は  $\text{Mn}^{4+}$  が  $\text{Ru}^{4+}$  で置換されていると考えた場合の計算値。

図 5.5(a) の  $\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$  ( $0 \leq y \leq 0.20$ ) 結晶における反強磁性転移温度 ( $T_N$ ) とワイス温度 ( $T_W$ ) の Ru 置換量  $y$  依存性を見ると、Ru 置換量を増加させていくごとに、 $T_N$  が低下している。これは Ru 置換によって  $3z^2 - r^2$  軌道秩序が乱されたことに起因していると考えられる。一方、 $T_W$  は上昇していることから Ru 置換効果には C 型反強磁性・ $3z^2 - r^2$  軌道秩序相において強磁性相関を強める働きがあると予測される。また、スピン量子数  $S$  (図 5.5(b)) を見ると、計算値<sup>2</sup>では Ru 置換量増加に伴い減少しているものの、逆帯磁率から見積もった  $S$  の値は  $y = 0.05$  では増加している。これは Ru 置換により結晶構造とともに結晶場が変化し、 $\text{Ru}^{4+}$  の  $S$  が変化したためであると考えられる。その後は Ru 置換量を増加させると計算値と同様な変化を見せる。

図 5.5(b) に  $\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$  ( $0 \leq y \leq 0.20$ ) 結晶の 5K における磁化の磁場依存性を示す。 $y = 0$  では弱磁場化において強磁性相関が現れる。Ru を置換した  $y = 0.05$  及び、 $y = 0.10$  では弱磁場における強磁性相関は見られなかったが、さらに置換量を増やした  $y = 0.20$  において、強磁性相関は観測でき、さらに  $y = 0$  では見られなかった磁場ヒステリシスが見られる。

<sup>2</sup>4.2.3 節参照

図 5.4(b) に示した電気抵抗率の温度依存性を見ると、 $y = 0.05$  及び、 $y = 0.10$  においては  $y = 0$  に比べ電気抵抗率が全温度領域で上昇していることが分かる。一方、 $y = 0.20$  においてはほかの物質と比べて、温度低下に伴い電気抵抗率が上昇する絶縁体的振る舞いが弱まっている。これらのことから、Ru 置換には C 型反強磁性・ $3z^2 - r^2$  軌道秩序を乱し、面内の 2 重交換相互作用を強める働きがあると考えられる。

5.2.4  $y = 0.10$  における 2 段転移

ここでは  $y = 0.05$  及び  $y = 0.10$  において、反強磁性転移温度付近に見られる 2 段転移について説明する。

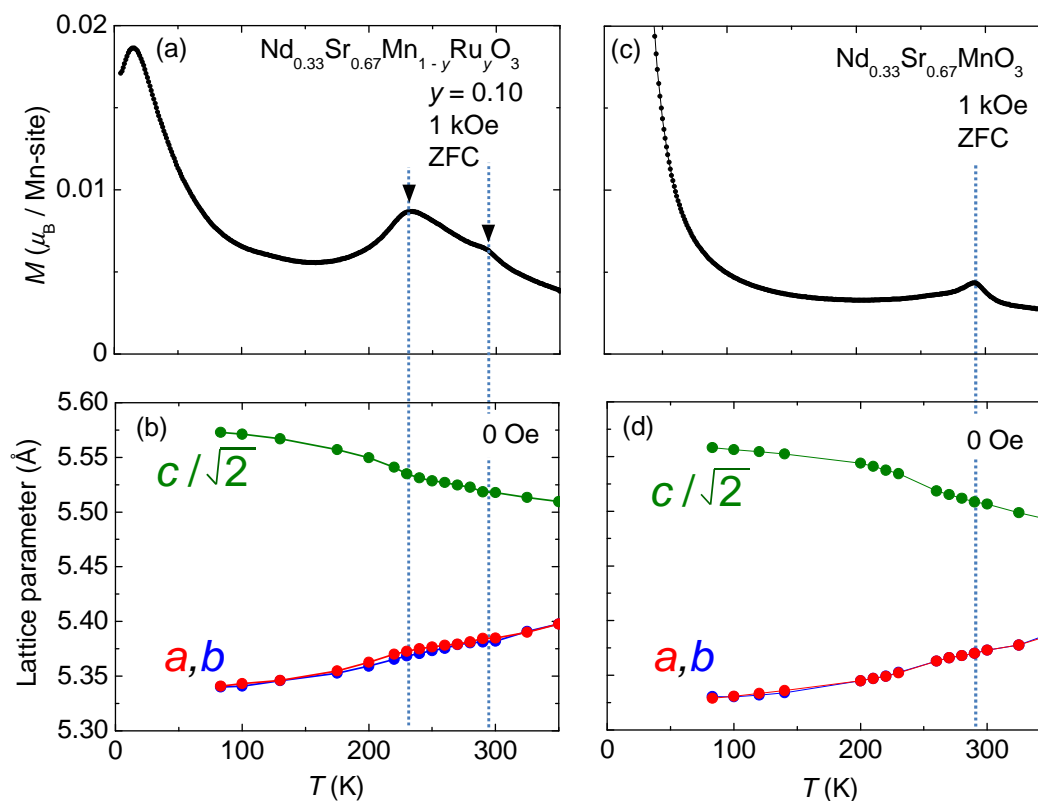


図 5.6: 左図:  $\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$  ( $y = 0.10$ ) 結晶の磁化 (a) 及び格子定数 (b) の温度依存性。  
右図:  $\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{MnO}_3$  結晶の磁化 (c) 及び格子定数 (d) の温度依存性。  
すべて昇温過程で測定した。

図 5.6 に  $\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$  ( $y = 0, 0.10$ ) 結晶の磁化 (上) 及び格子定数 (下) の温度依存性を示す。磁化の温度依存性を見ると、 $y = 0.10$  において 290K 付近で転移した後さらに磁化の上昇が見られ、230K 付近の転移で磁化が減少するという 2 段転移的な振る舞いが見られる。結晶構造の温度依存性を見ると、 $y = 0$  と同様に  $a$  軸、 $b$  軸は縮み、 $c$  軸は伸びる緩やかな転移が見られる。これは、 $y = 0$  の格子定数の温度依存性とほぼ同じ動きであることから、 $y = 0.10$  においても基底状態は  $C$  型反強磁性・ $3z^2 - r^2$  軌道秩序状態をとると考えられる。しかし、 $y = 0.10$  の格子定数の温度依存性において 200K~300K の範囲で  $a$  軸、 $b$  軸の長さのずれが大きくなっており、斜方晶に近づいていることがわかる。このことから、290K 付近から 230K 付近までの温度低下に伴う磁化の上昇は結晶構造の歪みにより  $x^2 - y^2$  方向にも軌道が伸び、 $ab$  面内の 2 重交換相互作用が若干強まったためと考えられる。

### 5.2.5 $y = 0.20$ における磁気抵抗効果

Ru 置換量が  $0 \leq y \leq 0.10$  の範囲では磁気抵抗の変化はほとんど見られず、最低温 (5K) 付近の狭い温度域でのみ観測されたのに対し、Ru 置換量が  $y = 0.20$  においては約 150K から最低温 (5K) までの広い温度域で磁気抵抗効果が観測された。ここでは、もっとも高い温度で磁気抵抗効果が観測された  $y = 0.20$  について議論する。

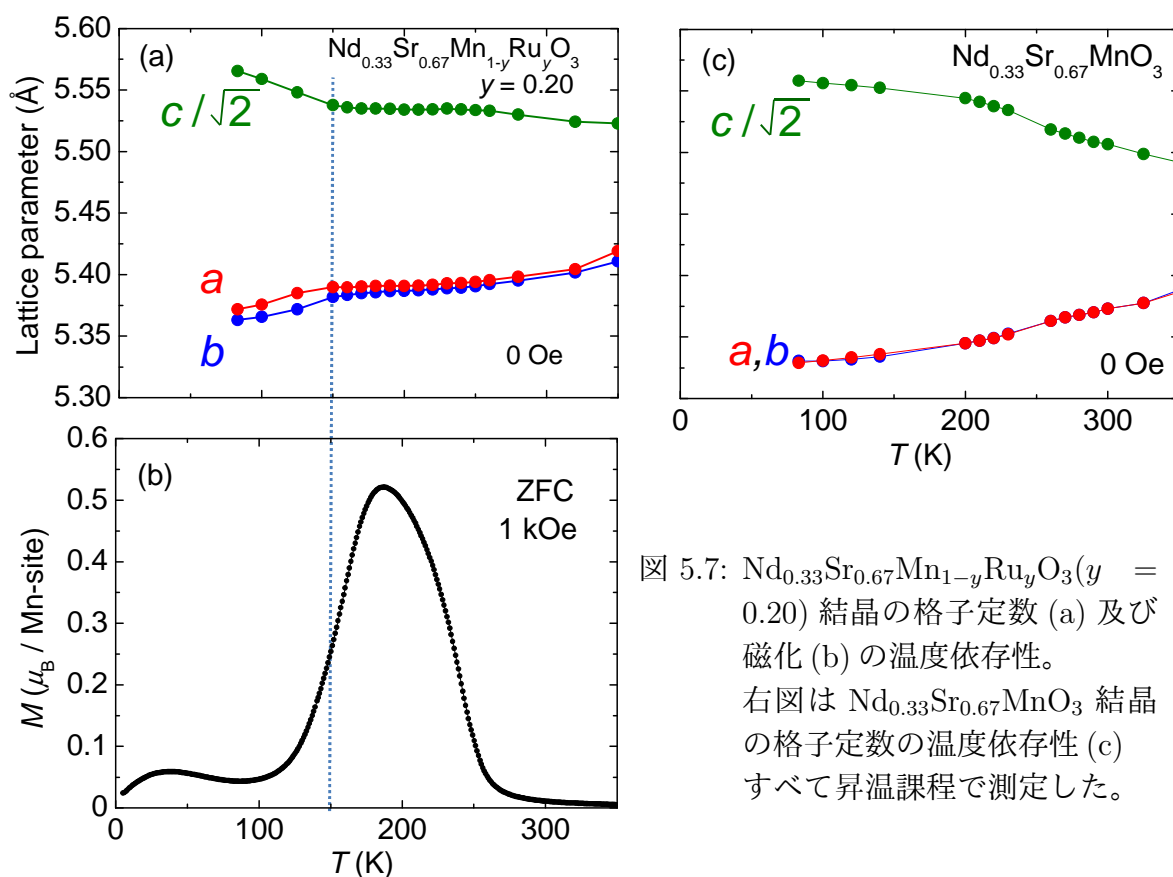


図 5.7: Nd<sub>0.33</sub>Sr<sub>0.67</sub>Mn<sub>1-y</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>3</sub> ( $y = 0.20$ ) 結晶の格子定数 (a) 及び磁化 (b) の温度依存性。右図は Nd<sub>0.33</sub>Sr<sub>0.67</sub>MnO<sub>3</sub> 結晶の格子定数の温度依存性 (c) すべて昇温課程で測定した。

図 5.7(a) に Nd<sub>0.33</sub>Sr<sub>0.67</sub>Mn<sub>1-y</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>3</sub> ( $y = 0.20$ ) 結晶の格子定数の温度依存性を示す。260K から 150K までは温度低下に伴う格子定数の変化はほとんど見られないが、150K から低温で  $a$  軸と  $b$  軸が縮み、 $c$  軸が伸びる緩やかな構造の変化が見られる。磁化の温度依存性 (b) と比較すると磁化の急激な減少が見られる温度で構造が変化していることが分かる。このことから、この構造の変化は C 型反強磁性相への転移に伴う構造の変化の表れであると考えられる。

Nd<sub>0.33</sub>Sr<sub>0.67</sub>MnO<sub>3</sub> 結晶の格子定数の温度依存性 (c) と比較すると、全温度領域で  $a$  軸と  $b$  軸の長さが異なり斜方晶に近づいており、150K 以下では特に斜方晶的な構造になっていることが分かる。また、 $a$  軸、 $b$  軸の長さも全温度領域で Ru を置換する前より長くなっている。これらのことから、150K から 250K 付近では Ru を置換したことで結晶構造が変化し、 $3z^2 - r^2$  軌道秩序が弱められたと同時に  $x^2 - y^2$  方向にも  $e_g$  電子の軌道が伸びているのではないかと予想される。

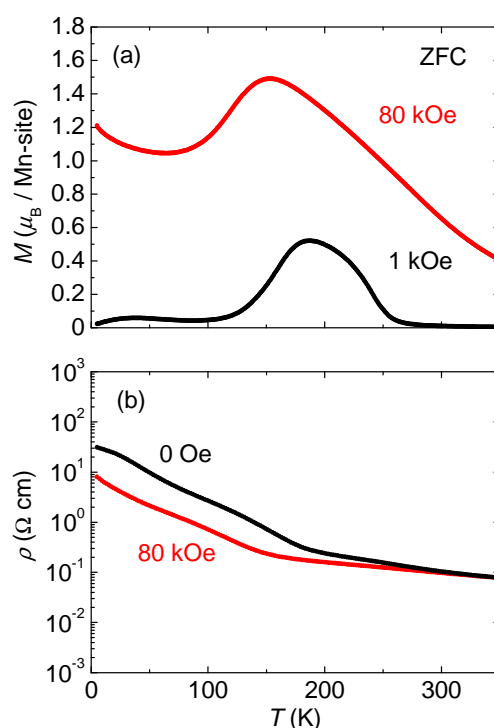


図 5.8:  $\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$  ( $y = 0.20$ ) 結晶の磁化 (a) 及び電気抵抗率 (b) の温度依存性。すべて昇温過程で測定した。

図 5.8 に  $\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$  ( $y = 0.20$ ) 結晶の磁化と電気抵抗率の温度依存性を示す。磁化の温度依存性 (a) を見ると、1kOe の磁場下で 250K 付近から温度低下に伴い磁化が大きく立ち上がっていることが分かる。また、180K 付近から磁化が急激な減少を見せる。これは、前に述べたように C 型反強磁性  $\cdot 3z^2 - r^2$  軌道秩序相への転移によるものと考えられる。また、80kOe の磁場を印加した場合、この反強磁性相への転移温度が低下し、転移による磁化の減少は抑えられている。さらに、50K 付近から最低温 (5K) にかけて磁化の上昇が見られる。

ゼロ磁場下での電気抵抗率の温度依存性 (b) を見ると、1kOe 下の磁化が急激な減少を見せる C 型反強磁性  $\cdot 3z^2 - r^2$  軌道秩序相転移点と思われる温度付近から低温にかけての電気抵抗率の勾配が大きくなっている。また、80kOe の磁場を印加した場合は 0Oe のときと比べ 250K から低温の電気抵抗率が低くなっている。このことから、磁場印加によって電子のホッピングが起きやすくなっていることが分かる。これは、結晶構造の変化 (図 5.7(a)) によって磁場印加の際にスピンのキャンテイングが起きやすくなり、 $ab$  面内にも 2 重交換相互作用が働き易くなったためと考えられる。

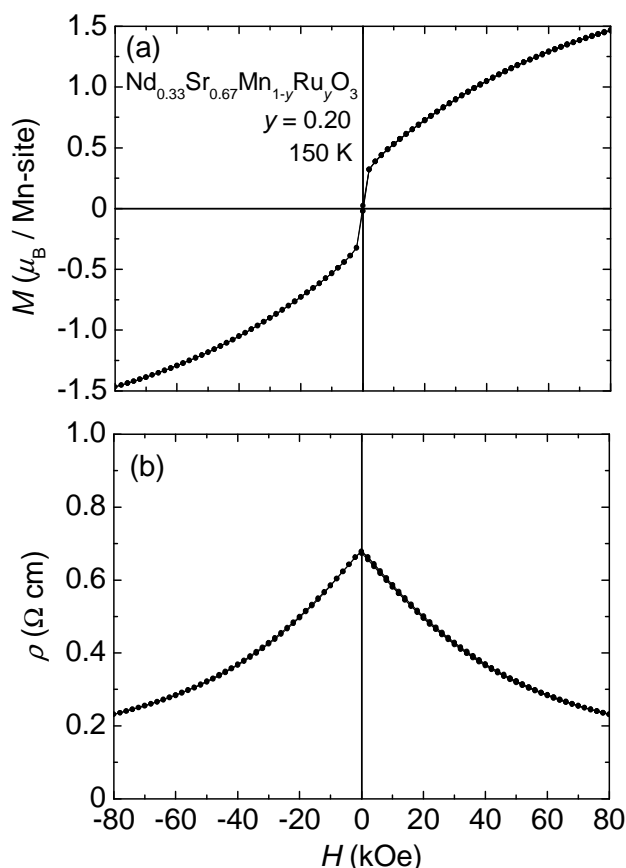


図 5.9: Nd<sub>0.33</sub>Sr<sub>0.67</sub>Mn<sub>1-y</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>3</sub> ( $y = 0.20$ ) 結晶の 150K における磁化 (a) 及び、電気抵抗率 (b) の磁場依存性。

Ru 置換量  $y = 0.20$  では低温付近だけでなく 150K 付近まで磁気抵抗効果が観測された。前に説明したように、この Nd<sub>0.33</sub>Sr<sub>0.67</sub>Mn<sub>1-y</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>3</sub> ( $y = 0.20$ ) 結晶では Ru を置換したことで結晶構造が変化し、 $3z^2 - r^2$  軌道秩序が弱められたと同時に  $x^2 - y^2$  方向にも軌道が伸びているのではないかと予想される。ここでは、結晶構造が変化し始める 150K に注目した。図 5.9 に Nd<sub>0.33</sub>Sr<sub>0.67</sub>Mn<sub>1-y</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>3</sub> ( $y = 0.20$ ) 結晶の 150K における磁化及び、電気抵抗率の磁場依存性を示す。そのため、母物質である Nd<sub>0.33</sub>Sr<sub>0.67</sub>MnO<sub>3</sub> 結晶と比べより高い温度で磁気抵抗効果の発現が見られた。ただし、磁化の磁場依存性ではメタ磁性転移的な振る舞いは見られず、電気抵抗率は非金属状態を保っている。

### 5.3 磁気抵抗効果発現のメカニズム

本項では  $\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$  ( $y = 0.20$ ) 結晶において見られた磁気抵抗効果の発現のメカニズムについて考察する。この系では  $x = 0.55$  における磁場印加による完全な強磁性金属相転移は見られないため、以下のように考察した。

図 5.10 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  $\xi$ ）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 5.10 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 5.10 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、2重交換相互作用によって強磁性金属を発現させる。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 5.11 の様に Zeeman シフトによって Fermi エネルギーと易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 5.10 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。[39, 52] 従って、 $\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{MnO}_3$  結晶では電気抵抗率が高く局在領域に対応する低温域において、磁気抵抗効果が見られたものと考えられる。また Ru 置換量  $y$  の増加に伴い、キャリアの数が増加する（図 5.10 右上段、矢印の数が増える）ことで、 $\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$  ( $y = 0.20$ ) 結晶ではよりの大きな磁気抵抗が発現していると考えられる。

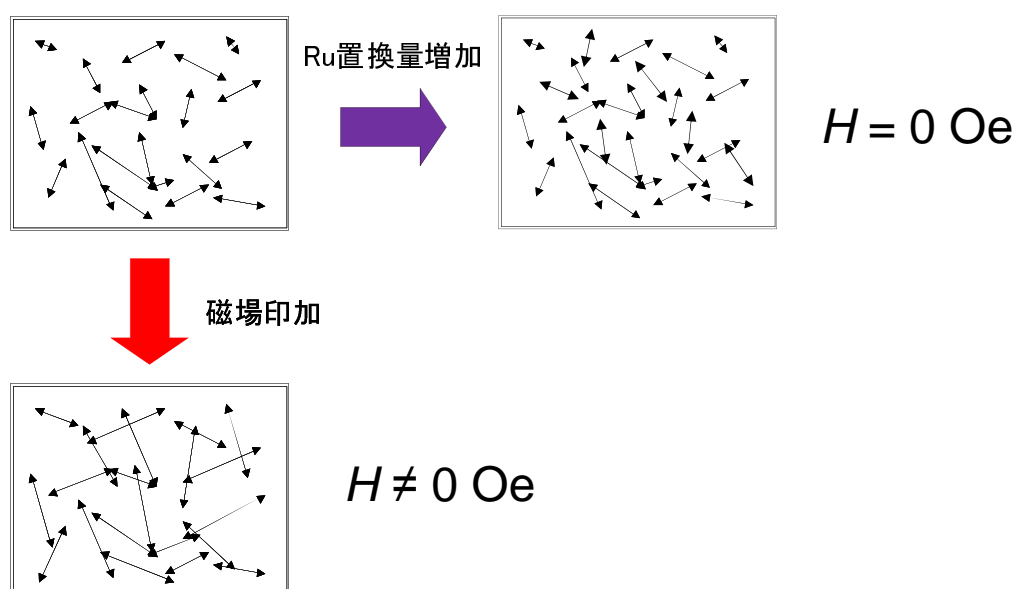


図 5.10: ランダムポテンシャルによって、電子が局在した領域とホッピングによる伝導が可能な領域の分布の模式図 [39, 52]。矢印の数がホッピング伝導を行っているキャリアの数を、矢印の長さがその局在長  $\xi$  を表す。Ru 置換量の増加、または磁場印加によって強磁性金属領域が広がると模式的に捉えることが出来る。

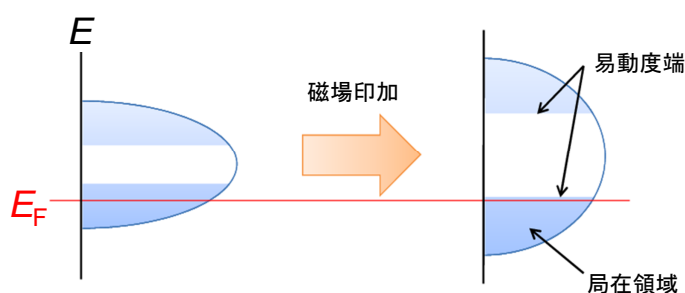


図 5.11: 磁場印加による Fermi エネルギーと易動度端のエネルギーギャップの減少の模式図 [39, 52]。

このようなメカニズムを考えたが、局在長の広がりやその Ru 置換量  $y$  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  $\xi$  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

$$\sigma(T) = \frac{1}{\rho} \propto \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{d+1}}\right] \quad (5.1)$$

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 5.3 に、Nd<sub>0.33</sub>Sr<sub>0.67</sub>Mn<sub>1-y</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>3</sub> ( $y = 0, 0.20$ ) 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、約 40K から 160K 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

$$T_0 \propto \xi^{-\frac{1}{d+1}} \quad (5.2)$$

の関係から波動関数の広がりや測る尺度である局在長  $\xi$  を求めた。[39, 52]

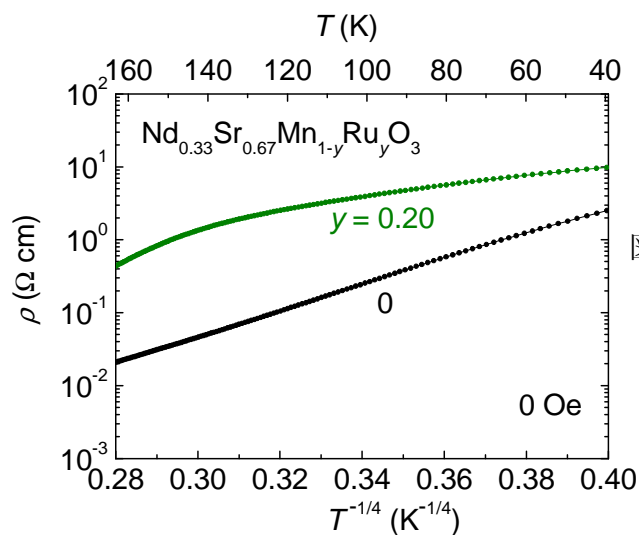


図 5.12: Nd<sub>0.33</sub>Sr<sub>0.67</sub>Mn<sub>1-y</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>3</sub> ( $y = 0, 0.20$ ) 結晶におけるゼロ磁場化での  $\log \rho - T^{-\frac{1}{4}}$  曲線。



$\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$  ( $y = 0.05, 0.10$ ) においても図 5.3 のような  $\log \rho - T^{-\frac{1}{4}}$  曲線が引けたため、 $0 \leq y \leq 0.20$  の作製した全組成で局在長  $\xi$  を求めることが出来た。図 5.13 に  $\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$  ( $0 \leq y \leq 0.20$ ) 結晶における局在長  $\xi$  の Ru 置換量  $y$  依存性を示す。ゼロ磁場、80kOe 中のどちらにおいても Ru 置換量  $y$  の増加とともに  $\xi$  が大きくなり、金属性 (伝導性) が強くなっていることが分かる。

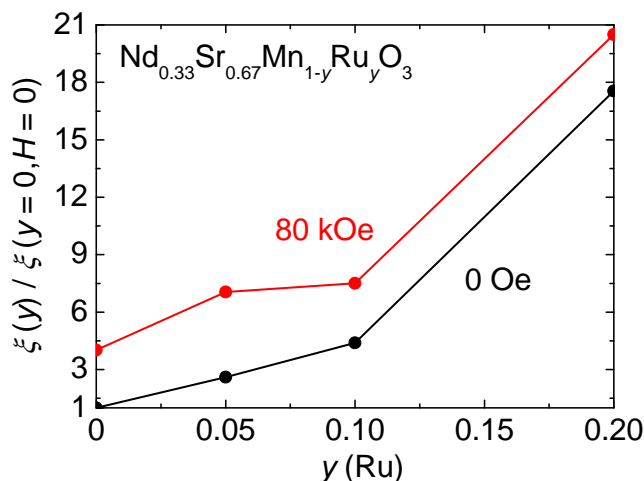


図 5.13:  $\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$  ( $0 \leq y \leq 0.20$ ) 結晶における局在長  $\xi$  の Ru 置換量  $y$  依存性。求められた  $\xi$  は  $y = 0$ 、 $H = 0$  の値で規格化した。

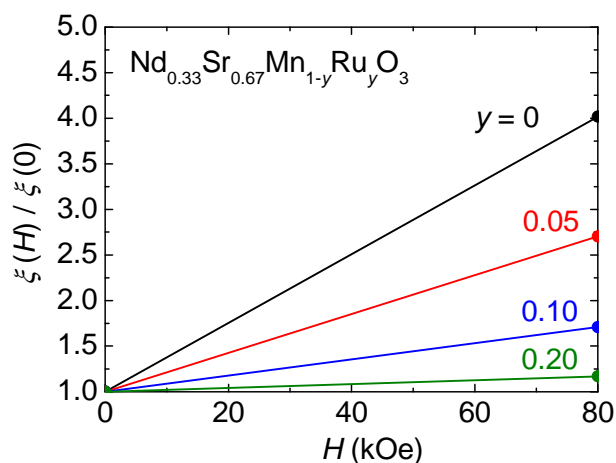


図 5.14:  $\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$  ( $0 \leq y \leq 0.20$ ) 結晶における局在長  $\xi$  の磁場依存性。求められた  $\xi$  は  $H = 0$  Oe での値で規格化した。

図 5.14 に  $\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$  ( $0 \leq y \leq 0.20$ ) 結晶における局在長  $\xi$  の磁場依存性を示す。磁場の増大と共に局在長  $\xi$  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 エネルギーと易動度端とのエネルギーギャップが小さくする効果があると思われる。また、Ru 置換量  $y$  の増加とともに磁場による局在長の変化が小さくなっていることから、Ru 置換量  $y$  と磁場印加による局在長の広がりには負の相関があると考えられる。

## 5.4 Nd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> ( $x = 0.67$ ) 結晶における Ru 置換のまとめ

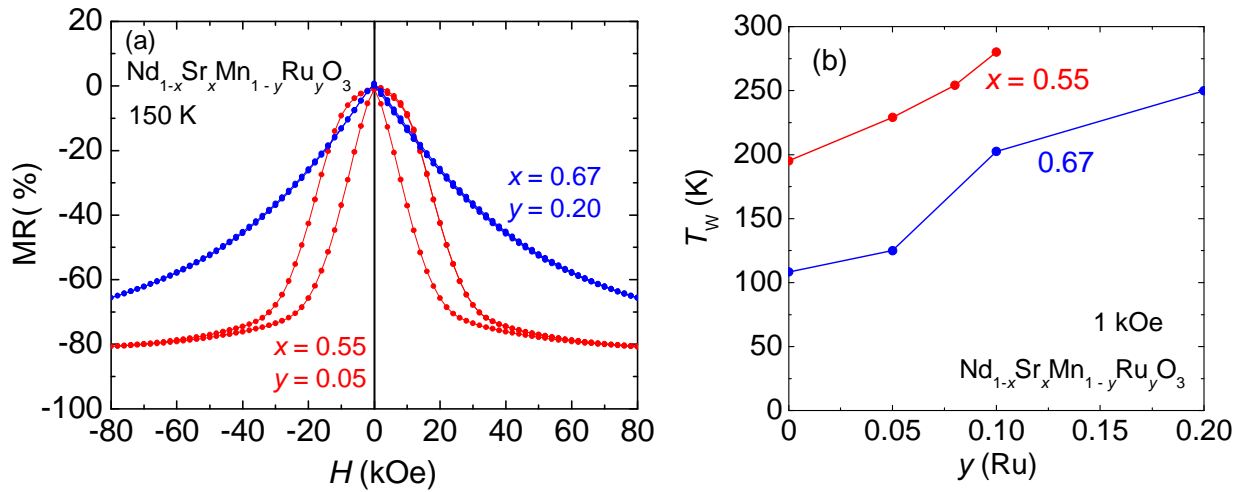


図 5.15: (a):Nd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Mn<sub>1-y</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>3</sub> ( $x = 0.55, y = 0.05$  及び  $x = 0.67, y = 0.20$ ) 結晶における磁気抵抗率の磁場依存性。磁気抵抗率は  $(\rho(0 \text{ Oe}) - \rho(H)) / \rho(0 \text{ Oe})$  から算出した。

(b):Nd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Mn<sub>1-y</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>3</sub> ( $x = 0.55, y = 0.05$  及び  $x = 0.67, y = 0.20$ ) 結晶におけるワイス温度 ( $T_W$ ) の Ru 置換量  $y$  依存性。

C 型反強磁性・ $3z^2 - r^2$  軌道秩序を示す、 $x = 0.67$  において Mn サイトを Ru で置換することで C 型反強磁性・ $3z^2 - r^2$  軌道秩序を弱め、強磁性相関の発達が観測された。これは、Ru を 20% 置換した Nd<sub>0.33</sub>Sr<sub>0.67</sub>Mn<sub>1-y</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>3</sub> ( $y = 0.20$ ) 結晶における格子定数の温度依存性の結果から、Ru 置換により  $x^2 - y^2$  方向にも  $e_g$  電子軌道が伸びたことが原因として考えられる。この構造の変化が、スピンのキャンティングを引き起こし易くし、2 重交換相互作用を強めたと予想される。また、Ru<sup>4+</sup> の電子軌道は 3d 軌道よりも空間的な広がりが大きい 4d 軌道であるため、この構造の変化は広い範囲で起こっているのではないかと考えられる。

また、Nd<sub>0.33</sub>Sr<sub>0.67</sub>Mn<sub>1-y</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>3</sub> ( $y = 0.20$ ) 結晶では 150K で約 67% の磁気抵抗効果が観測されている。ただし、 $x = 0.55$  で見られた強磁性金属相への転移による磁気抵抗効果 (図 5.15(a)) と異なり、キャリアの局在長が Ru 置換により伸びたことによるものである。そのため、印加磁場を 80kOe まで増加させても非金属状態を保っている。

図 5.15(b) にワイス温度 ( $T_W$ ) の Ru 置換量  $y$  依存性を示す。 $x = 0.55$  における Ru 置換効果と比べると  $T_W$  の増加の割合はほとんど変わっていない。そのため、C 型反強磁性・ $3z^2 - r^2$  軌道秩序相における Ru 置換効果は A 型反強磁性・ $x^2 - y^2$  軌道秩序相における Ru 置換効果と同じ割合で強磁性相関を発達させる効果があるといえる。また、A 型反強磁性・ $x^2 - y^2$  軌道秩序相における Ru 置換効果で見られた強磁性金属相への転移が C 型反強磁性・ $3z^2 - r^2$  軌道秩序相で部分的にしか見られなかったのは、 $x = 0.55$  は母物質が潜在的に強磁性金属相を持っていたのに対して、 $x = 0.67$  ではホール量が多くキャリアの伝導が起こりにくいことに起因しているためと考えられる。

# 第6章 擬2次元物質におけるMnサイトRu置換効果

## 6.1 諸言

これまでに行われてきた Mn サイト不純物置換効果に関する研究は 3次元物質におけるものがほとんどであり、擬2次元物質におけるものはほとんど行われていない。本章では、3次元物質である  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.55$  及び  $0.67$ ) おいて強磁性相関の発達という点で効果的であった Mn サイト Ru 置換を擬2次元物質である  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  及び  $\text{Nd}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  結晶で行い、Ru 置換効果の結晶構造における次元依存性を明らかにすることを目的とした。同時に、これまであまり報告例がなかった擬2次元物質における新たな強磁性材料の開発を目指した。

## 6.2 $\text{Nd}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 結晶における Mn サイト Ru 置換効果

### 6.2.1 327型層状ペロブスカイト型 Mn 酸化物 $\text{RE}_{2-2x}\text{AE}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$

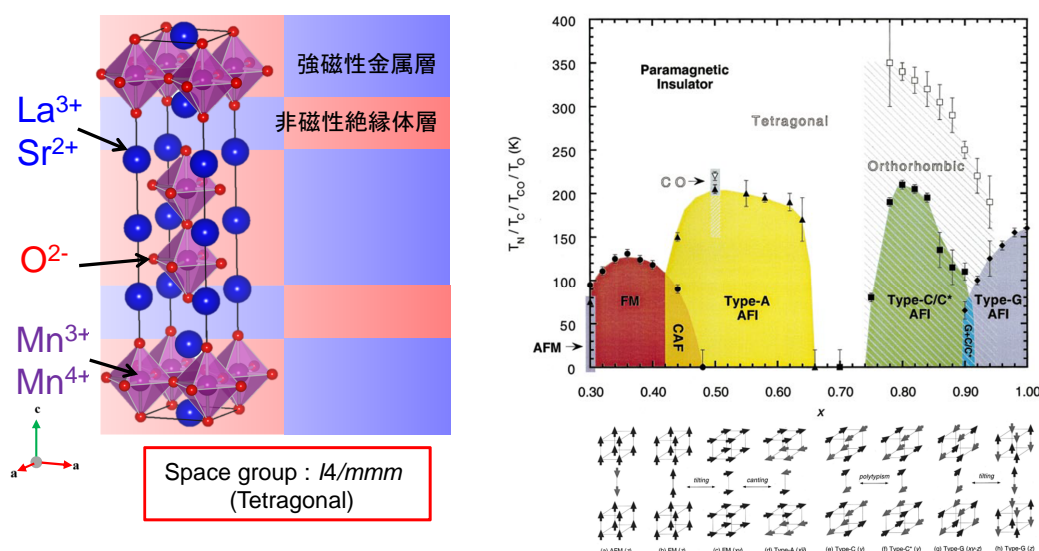


図 6.1:  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  結晶の結晶構造 (左) 及び、磁気相図 (右) [53]。

本研究対象である  $\text{Nd}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  結晶は 2.1.4 節で述べたように  $\text{MnO}_2$  の 2 重層を持つ ( $n = 2$ ) 327 型層状ペロブスカイト型と呼ばれる結晶構造をしている。ここでは、

$\text{Nd}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  結晶と同様の 327 型層状ペロブスカイト型構造をとり、これまでに多くの研究が報告されている  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  結晶を例に挙げ説明する。

図 6.1 に  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  結晶の結晶構造及び、磁気相図を示す。327 型層状ペロブスカイト型構造では強磁性金属層である  $\text{MnO}_2$  の 2 重層 ( $n = 2$ ) の間に非磁性絶縁体層である  $(\text{RE}, \text{AE})_2\text{O}_2$  ( $\text{RE} = \text{La}$ ,  $\text{AE} = \text{Sr}$ ) 層が積層した構造をとる。また、327 型層状ペロブスカイト型構造をもつ  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  は、3次元ペロブスカイト型構造に比べ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。この物質の詳細な磁気構造はすでに報告されており、ホールドーブ量  $x$  を増加させることで磁気構造が A-type AFM-II (反強磁性)  $\rightarrow$  FM (強磁性)  $\rightarrow$  Canted AFM  $\rightarrow$  A-type AFM-I  $\rightarrow$  C-type AFM  $\rightarrow$  G-type AFM へと変化する [53,54]。A-type AFM-I は、 $\text{MnO}_2$  2 重層内のスピンの A 型反強磁性的に、A-type AFM-II は強磁性的に揃った  $\text{MnO}_2$  2 重層間が A 型反強磁性的に秩序した磁気構造を表す。また、低ホールドーブ領域において強磁性金属相の存在も報告されている。

図 6.2 に  $\text{Nd}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.30, 0.40, 0.50$ ) 結晶の磁化の温度依存性を示す。 $x = 0.50$  では、反強磁性絶縁体を示すが、ホールドーブ量  $x$  を減少させた、 $x = 0.40$  において強磁性絶縁体的な振る舞いを示すと知られている。また、さらにホールドーブ量  $x$  を減少させた  $x = 0.30$  においては強磁性金属相への転移が見られる。これは、ホールドーブ量  $x$  の減少とともに反強磁性軌道秩序相が抑制され、キャント反強磁性相や弱強磁性相が表れるためであると報告されている。[55] この結果は  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  結晶における実験結果と類似した結果となっており、そのため、 $\text{Nd}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  結晶も図 6.1(右)の磁気相図とほとんど対応していると考えられている。

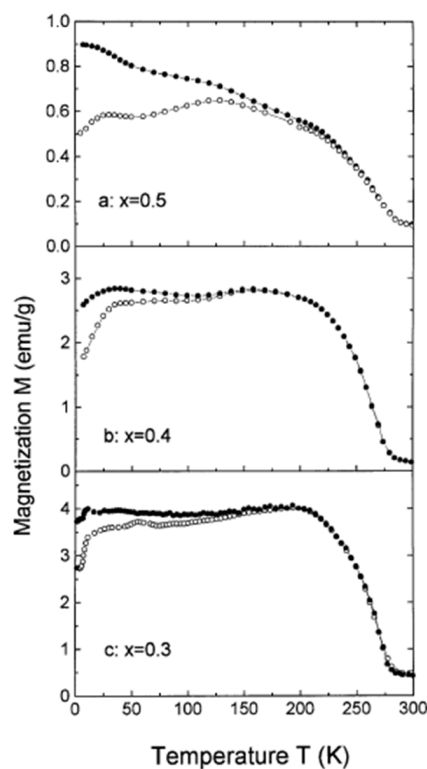


図 6.2:  $\text{Nd}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.30, 0.40, 0.50$ ) 結晶の磁化の温度依存性 [55]。

6.2.2 327 型  $x = 0.67$  の物性

本研究では、前章で報告した 3 次元ペロブスカイト型 (113 型,  $n = \infty$ )  $x = 0.67$  との比較のため、327 型 ( $n = 2$ ) においても Mn あたり同じホールドープ量で実験を行った。本節では、母物質である  $\text{Nd}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.67$ )<sup>1</sup> について説明する。

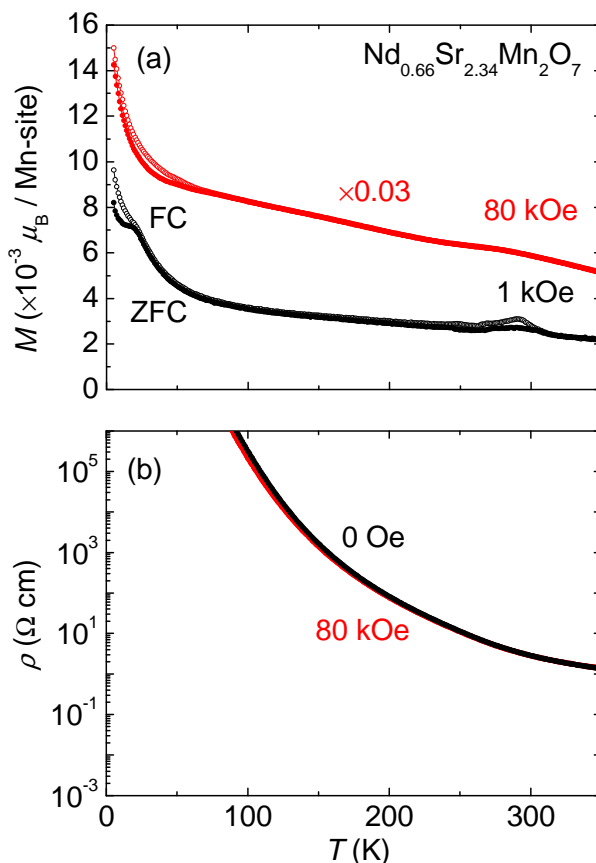


図 6.3:  $\text{Nd}_{0.66}\text{Sr}_{2.34}\text{Mn}_2\text{O}_7$  結晶の磁化 (a) 及び電気抵抗率の温度依存性 (b)。磁化の温度依存性では見やすさのため 80kOe 印加時のものを 0.03 倍した。磁化の温度依存性の●はゼロ磁場冷却 (ZFC)、○は磁場中冷却 (FC) を示す。すべて、昇温過程で測定したものを。

図 6.3(a) に磁化の温度依存性を示す。1kOe の磁場を印加した際の磁化の温度依存性を見ると、約 290K 付近に反強磁性転移と考えられる磁化の変化が見られる。また低温の磁化に着目すると、ゼロ磁場冷却と磁場中冷却における磁化で異なる振る舞いをしている。このことから、低温においてスピングラス相の存在が示唆される。また、80kOe の磁場下における磁化の温度依存性を見ると、290K 付近の反強磁性転移が消えており、低温におけるスピングラス的振る舞いも弱まっている。電気抵抗率の温度依存性 (図 6.3(b)) を見ると、温度低下に伴い電気抵抗率が上昇しており絶縁体的振る舞いをしている。また、磁場印加によって電気抵抗率の勾配が若干緩やかになっているものの、測定可能温度域では大きな違いは見られなかった。

<sup>1</sup>この表記は 113 型と同様に Mn あたり  $x$  のホールドープをしていることを表す。

### 6.2.3 327 型 $x = 0.67$ における Mn サイト Ru 置換効果

本節では、低ホールドープ領域において強磁性金属相を発現する  $\text{Nd}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  結晶の高ホールドープ領域である  $x = 0.67$  において Mn サイト Ru 置換を行うことで観測された強磁性の発現について報告する。

#### $\text{Nd}_{0.66}\text{Sr}_{2.34}\text{Mn}_{2-2y}\text{Ru}_{2y}\text{O}_7$ 結晶の作成

図 6.4 に Rietveld 解析から得られた  $\text{Nd}_{0.66}\text{Sr}_{2.34}\text{Mn}_{2-2y}\text{Ru}_{2y}\text{O}_7$  ( $0 \leq y \leq 0.20$ ) 結晶の格子定数及び、ユニットセルの体積の Ru 置換量  $y$  依存性を示す。

格子定数の  $y$  依存性を見ると  $a$  軸、 $c$  軸の長さは Ru 置換量  $y$  の増加とともに長くなっている。また、それに伴い、ユニットセルの体積も増加していることが分かる。これは、 $\text{Ru}^{4+}$  のイオン半径 ( $0.620\text{\AA}$  [50]) が  $\text{Mn}^{3.67+}$  のイオン半径 ( $0.568\text{\AA}$ ) より大きいためである。格子定数及びユニットセルの体積が Ru 置換量  $y$  に対して系統的な変化を示している。また、格子定数の変化率が 0.5% 未満で抑えられていることから  $\text{Nd}_{0.66}\text{Sr}_{2.34}\text{Mn}_2\text{O}_3$  結晶の層状構造 (2次元性) を大きく変えるような影響は見られず、意図した組成の良質な結晶が得られていると考えられる。

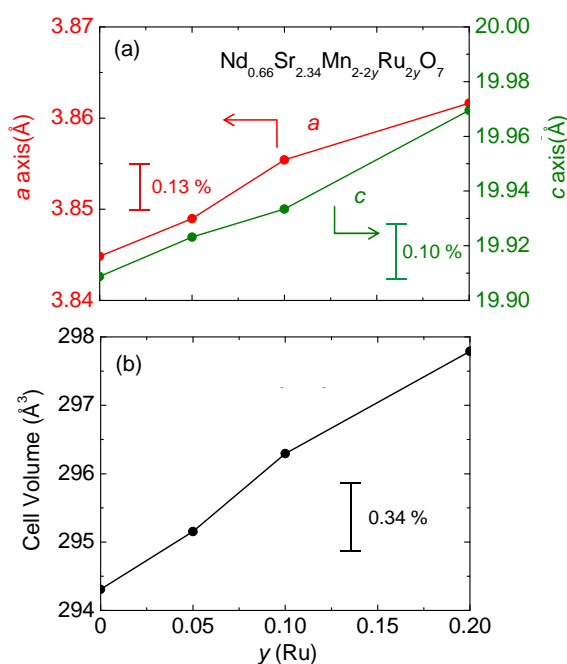


図 6.4:  $\text{Nd}_{0.66}\text{Sr}_{2.34}\text{Mn}_{2-2y}\text{Ru}_{2y}\text{O}_7$  ( $0 \leq y \leq 0.20$ ) 結晶の格子定数 (a) 及び、ユニットセルの体積 (b) の Ru 置換量  $y$  依存性。空間群は  $I4/mmm$  と仮定した。

<sup>2</sup> $\text{Nd}_{0.66}\text{Sr}_{2.34}\text{Mn}_{2-2y}\text{Ru}_{2y}\text{O}_7$  と表記するのは Mn1 個に対して Ru が  $y$  個置換されていることを分かりやすくするため。

<sup>3</sup>5.2.2 節と同様。

## 磁気特性

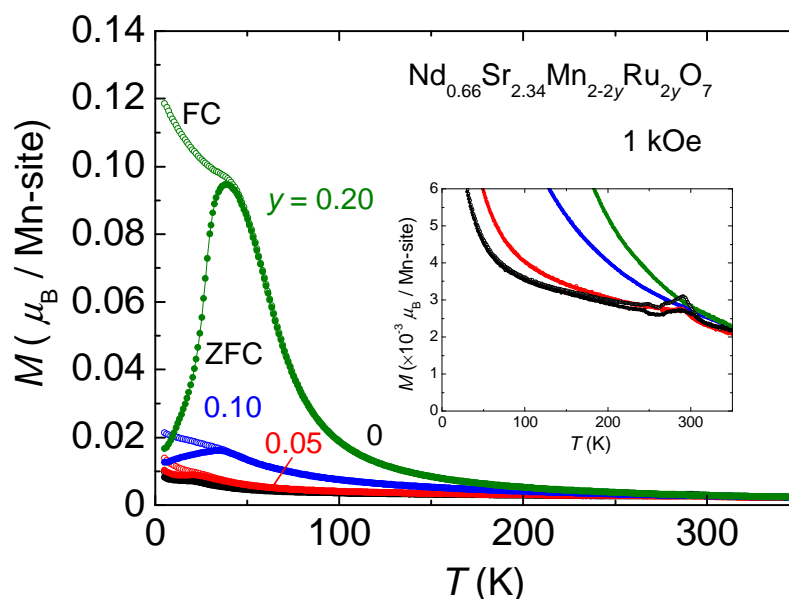


図 6.5:  $\text{Nd}_{0.66}\text{Sr}_{2.34}\text{Mn}_{2-2y}\text{Ru}_{2y}\text{O}_7$  ( $0 \leq y \leq 0.20$ ) 結晶の磁化の温度依存性。挿入図は磁化の温度依存性を拡大したもの。●はゼロ磁場冷却 (ZFC)、○は磁場中冷却 (FC) を示す。

図 6.5 に示した磁化の温度依存性を見ると、Ru 置換量  $y$  を増加させるごとに 100K 以下の磁化の立ち上がりが大きくなっていることが分かる。また、ZFC と FC で異なる振る舞いが見られ、Ru 置換によりその差が大きくなっていることが分かる。これは、スピングラス相に現れる典型的な振る舞いであり、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では、ZFC と FC のそれぞれで落ち込む準安定状態が異なることに起因している。また、挿入図を見ると  $y = 0$  の 290K 付近に見られた反強磁性転移と思われる磁化の変化が置換量を増加させるごとに弱められている。これらのことから、母物質である  $y = 0$  において支配的だった反強磁性相関が Ru 置換により希釈されることで 100K 以下の強磁性相関が強まったと考えられる。

反強磁性転移後、低温域において強磁性相関の増大が見られる。この強磁性相関が表れ始める温度を逆帯磁率の温度依存性の外挿値から求め、これを弱強磁性 (weak ferromagnetic) 相転移温度  $T_{WF}$  と定義した。また、磁化の温度依存性において ZFC と FC が分かれる温度をスピングラス相転移温度  $T_{SG}$  と定義した。

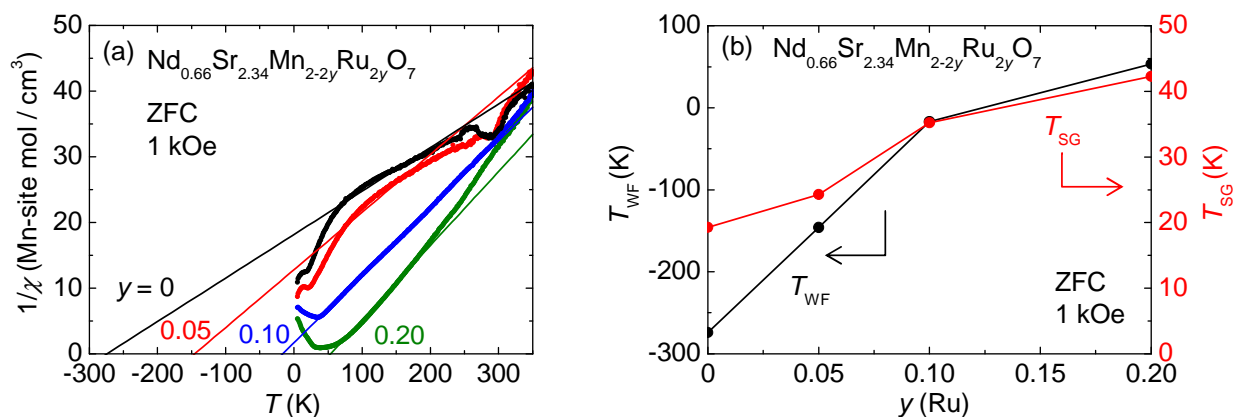


図 6.6:  $\text{Nd}_{0.66}\text{Sr}_{2.34}\text{Mn}_{2-2y}\text{Ru}_{2y}\text{O}_7$  ( $0 \leq y \leq 0.20$ ) 結晶の逆帯磁率の温度依存性 (a) 及び、 $T_{WF}$  と  $T_{SG}$  の Ru 置換量  $y$  依存性 (b)。  $T_{WF}$  は 50 ~ 200K の逆帯磁率曲線から見積もった。

図 6.6(a) に逆帯磁率の温度依存性を示す。  $0 \leq y \leq 0.10$  の範囲では反強磁性相関が支配的であるため、  $T_{WF}$  が負の値を示している。 Ru 置換量を増やした  $y = 0.20$  では、強磁性相関が発達し正の値を示している。 図 6.6(b) に図 6.6(a) から求めた  $T_{WF}$  の Ru 置換量  $y$  依存性を示す。 Ru 置換量  $y$  の増加とともに  $T_{WF}$  が系統的に増加していることが分かる。 また、  $T_{SG}$  も Ru 置換量増加とともに上昇を見せている。 これは、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まっているためと考えられる。

また、図 6.7 に示した 5K における磁化の磁場依存性を見ると、 Ru 置換量が増加するとともに 80kOe における磁化の増大とともに、強磁性的なヒステリシスループが観測されるようになった。

これらのことから、母物質である  $y = 0$  において支配的だった反強磁性相関が Ru 置換により希釈されることで 100K 以下の強磁性相関が強まったと考えられる。

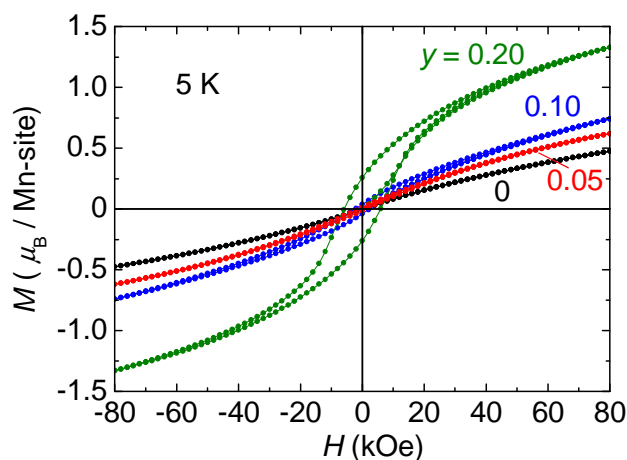


図 6.7:  $\text{Nd}_{0.66}\text{Sr}_{2.34}\text{Mn}_{2-2y}\text{Ru}_{2y}\text{O}_7$  ( $0 \leq y \leq 0.20$ ) 結晶の 5K における磁化の磁場依存性。



## 電気抵抗

図 6.8 に  $\text{Nd}_{0.66}\text{Sr}_{2.34}\text{Mn}_{2-2y}\text{Ru}_{2y}\text{O}_7$  ( $0 \leq y \leq 0.20$ ) 結晶における電気抵抗率の温度依存性を示す。全組成において電気抵抗率は絶縁体的な挙動を示した。また、Ru 置換量増加とともに電気抵抗率が減少していることが分かる。

Ru 置換量増加とともに電気抵抗率が系統的に減少していることから、この系においても電子の波動関数の広がり Ru 置換により広がっているのではないかと仮定し、波動関数の広がりを測る尺度である局在長  $\xi$  を求めた。

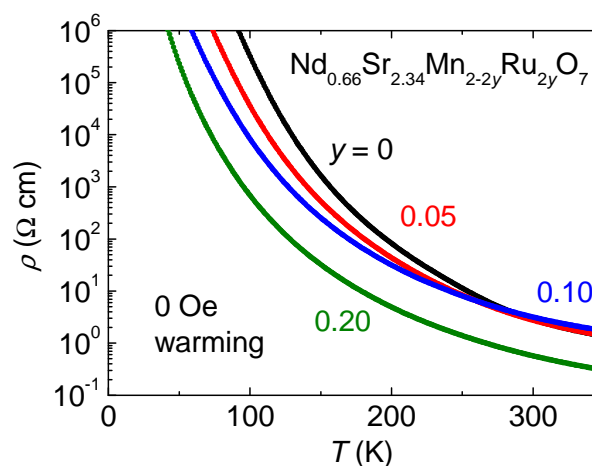


図 6.8:  $\text{Nd}_{0.66}\text{Sr}_{2.34}\text{Mn}_{2-2y}\text{Ru}_{2y}\text{O}_7$  ( $0 \leq y \leq 0.20$ ) 結晶のゼロ磁場中の電気抵抗率の温度依存性。昇温過程で測定した。

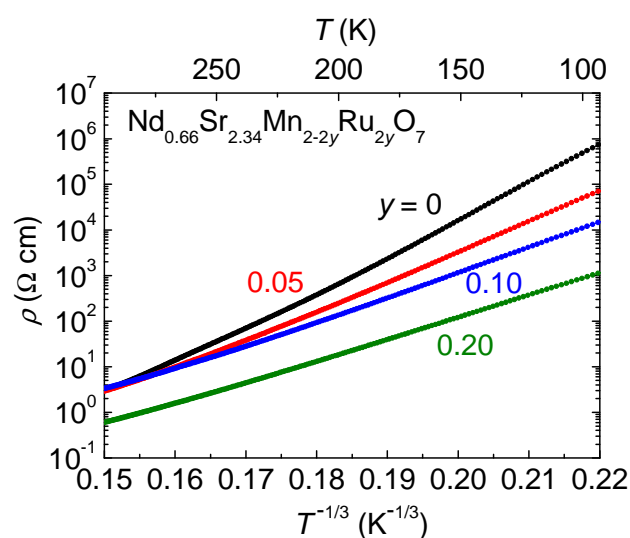


図 6.9:  $\text{Nd}_{0.66}\text{Sr}_{2.34}\text{Mn}_{2-2y}\text{Ru}_{2y}\text{O}_7$  ( $0 \leq y \leq 0.20$ ) 結晶におけるゼロ磁場化での  $\log \rho - T^{-1/3}$  曲線。

図 6.2.3 に  $\text{Nd}_{0.66}\text{Sr}_{2.34}\text{Mn}_{2-2y}\text{Ru}_{2y}\text{O}_7$  ( $0 \leq y \leq 0.20$ ) 結晶におけるゼロ磁場化での  $\log \rho - T^{-1/3}$  曲線を示す。全組成において約 300K から測定可能領域である 90K までの温度範囲で電気抵抗率の温度依存性は VRH のメカニズムで良くフィットすることが出来た。ここでは、2次元系の物質に対して計算を行うため  $d = 2$  とした (5.3 節参照)。

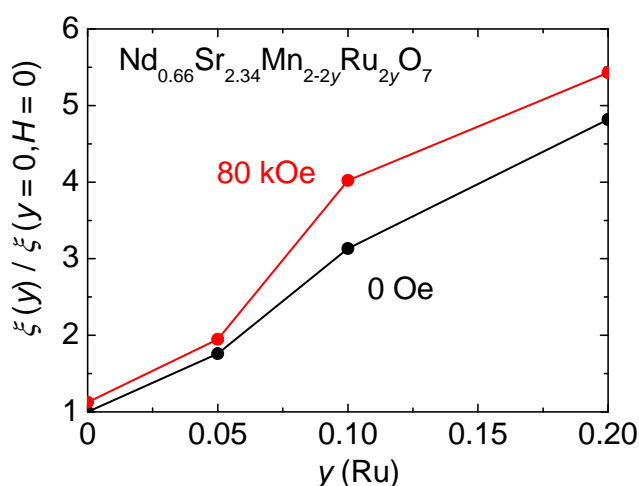


図 6.10:  $\text{Nd}_{0.66}\text{Sr}_{2.34}\text{Mn}_{2-2y}\text{Ru}_{2y}\text{O}_7$  ( $0 \leq y \leq 0.20$ ) 結晶における局在長  $\xi$  の Ru 置換量  $y$  依存性。求められた  $\xi$  は  $y = 0$ 、 $H = 0\text{Oe}$  の値で規格化した。

図 6.10 に  $\text{Nd}_{0.66}\text{Sr}_{2.34}\text{Mn}_{2-2y}\text{Ru}_{2y}\text{O}_7$  ( $0 \leq y \leq 0.20$ ) 結晶における局在長  $\xi$  の Ru 置換量  $y$  依存性を示す。局在長  $\xi$  はゼロ磁場中、80kOe 中どちらにおいても系統的に大きくなっており、Ru 置換によって伝導性がよくなっていることが分かる。

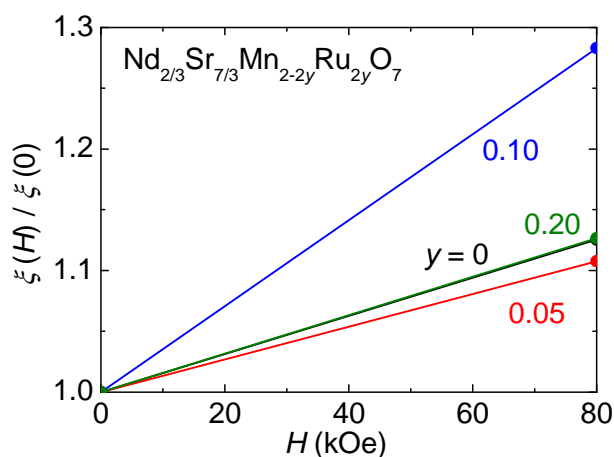


図 6.11:  $\text{Nd}_{0.66}\text{Sr}_{2.34}\text{Mn}_{2-2y}\text{Ru}_{2y}\text{O}_7$  ( $0 \leq y \leq 0.20$ ) 結晶における局在長  $\xi$  の磁場依存性。求められた  $\xi$  は  $H = 0\text{Oe}$  での値で規格化した。

図 6.11 に  $\text{Nd}_{0.66}\text{Sr}_{2.34}\text{Mn}_{2-2y}\text{Ru}_{2y}\text{O}_7$  ( $0 \leq y \leq 0.20$ ) 結晶における局在長  $\xi$  の磁場依存性を示す。全組成において、磁場印加により局在長  $\xi$  が大きくなっていることが確認できた。また、Ru 置換量  $y$  のに対する磁場印加による局在長  $\xi$  の拡大率に系統性は見られなかったため、この系において Ru 置換量  $y$  と局在長の広がりには相関関係がないと考えられる。

## 6.3 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ 結晶における Mn サイト Ru 置換効果

### 6.3.1 214 型層状ペロブスカイト型 Mn 酸化物 $\text{RE}_{1-x}\text{AE}_{1+x}\text{MnO}_4$

ここでは、214 型層状ペロブスカイト型構造を持つ物質について説明する。2.1.4 節で述べたように  $\text{MnO}_2$  層が 1 層の  $n = 1$  に対応する 214 型層状ペロブスカイト型構造は前で扱った  $n = 2$  に対応する 327 型層状ペロブスカイト型構造よりも構造の次元性が低く、それに伴い異方性による物性の違いも大きい。そのため、本研究では異方性を考慮して実験した。

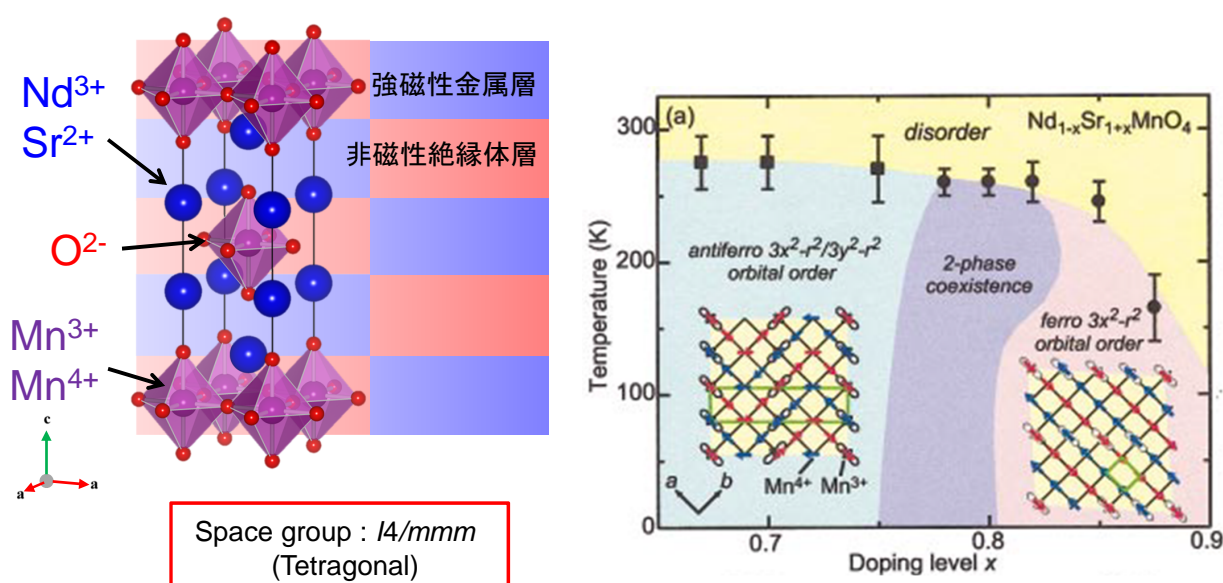


図 6.12:  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  結晶の結晶構造 (左) 及び、磁気相図 (右) [56]。

図 6.12 に  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  結晶の結晶構造及び、高ホールドープ領域における磁気相図を示す。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  結晶は、 $\text{Nd}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  結晶よりさらに結晶構造の次元性が低い 214 型層状ペロブスカイト型構造と呼ばれる構造をとる。この構造では図 6.12(左) に示すように、強磁性金属層である  $\text{MnO}_2$  単層 ( $n = 1$ ) と非磁性絶縁体層である  $(\text{RE}, \text{AE})_2\text{O}_2$  ( $\text{RE} = \text{Nd}$ ,  $\text{AE} = \text{Sr}$ ) 層が交互に積層した構造をしている。327 型層状ペロブスカイト型構造と比べると、 $\text{MnO}_2$  層は狭い。そのため強磁性相関が小さくなっており、その結果として磁性及び電気伝導性が小さくなっている。また、磁気相図を見ると 3 次元的な構造をしている  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  と比べ、高い温度で相転移をしていることが分かる。本研究で注目した  $x = 0.67$  では約 280K において反強磁性  $\cdot 3x^2 - r^2/3y^2 - r^2$  軌道秩序相への転移が見られる。

図 6.13 に  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0.67$ ) 結晶における反強磁性・ $3x^2 - r^2/3y^2 - r^2$  軌道秩序構造を示す。2.6 節で電荷・軌道整列構造を説明したが、この構造においても  $[110]$  方向のジグザグラインに沿ってスピンの強磁性的に整列している。ただし、 $x = 0.67$  においては  $\text{Mn}^{3+}$  と  $\text{Mn}^{4+}$  の割合が 1 対 3 の割合となっている。この構造においても  $e_g$  電子は局在化しており 2 重交換相互作用が働かないため、反強磁性絶縁体となる [58]。

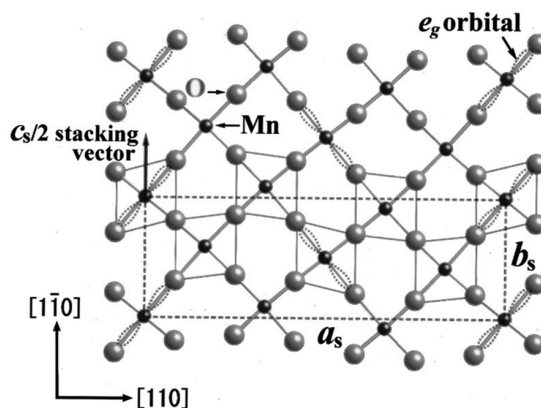


図 6.13:  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0.67$ ) 結晶における反強磁性・ $3x^2 - r^2/3y^2 - r^2$  軌道秩序構造 [57]。

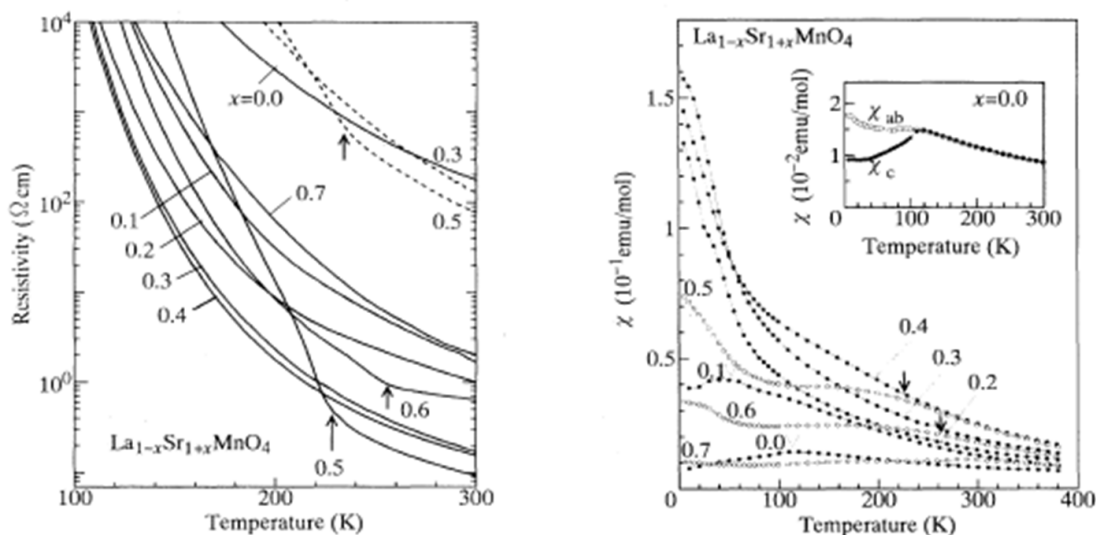


図 6.14:  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  結晶の電気抵抗率(左)及び帯磁率(右)の温度依存性。電気抵抗率の温度依存性における実線のデータは  $ab$  面内、点線のデータは  $c$  軸方向のもの。帯磁率は  $ab$  面内で測定したもの。[59]

図 6.14 に 214 型層状ペロブスカイト型構造である  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  結晶の電気抵抗率及び帯磁率の温度依存性を示す。327 型の結晶構造を持つ  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  結晶において強磁性金属相が低ホールドープ領域に見られていたのに対し、同じ組成の 214 型層状ペロブスカイト型構造を持つ  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  結晶では、全領域において反強磁性絶縁体的挙動を示していることが報告されている。このことから、結晶構造の次元性が持つ物性への影響は大きいことが分かる。また、この 214 型ペロブスカイト型構造を持つ物質では異方性も確認されており、この系においては  $c$  軸方向の電気抵抗率が  $ab$  面内における電気抵抗率よりも高いことが分かる。また、帯磁率を見ると若干ではあるが  $ab$  面内における

帯磁率の方が大きい (図 6.14(右) 挿入図)。これは、結晶構造において  $c$  軸方向に非磁性絶縁体層である  $(RE, AE)_2\text{O}_2$  ( $RE = \text{La}$ ,  $AE = \text{Sr}$ ) 層が積層しており、この層が  $c$  軸方向の 2 重交換相互作用を妨げるためである。そのため強磁性相関が小さくなっており、結果として磁性及び電気伝導性が小さくなっていると考えられる。

以上のようなことは同じ結晶構造を持つ  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  結晶等にも当てはまり、そのためこれまでの研究において、214 型層状ペロブスカイト型構造を持つ系において強磁性の発現はほとんど報告されていない。

### 6.3.2 214 型 $x = 0.67$ の物性

本研究では、前章までで報告した 113 型 ( $n = \infty$ ) 及び 327 型 ( $n = 2$ ) $x = 0.67$  との比較のため、214 型 ( $n = 1$ ) においても同じホールドープ量で実験を行った。本節では、母物質である  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0.67$ ) について説明する。また、この系においては異方性を考慮した実験を行った。

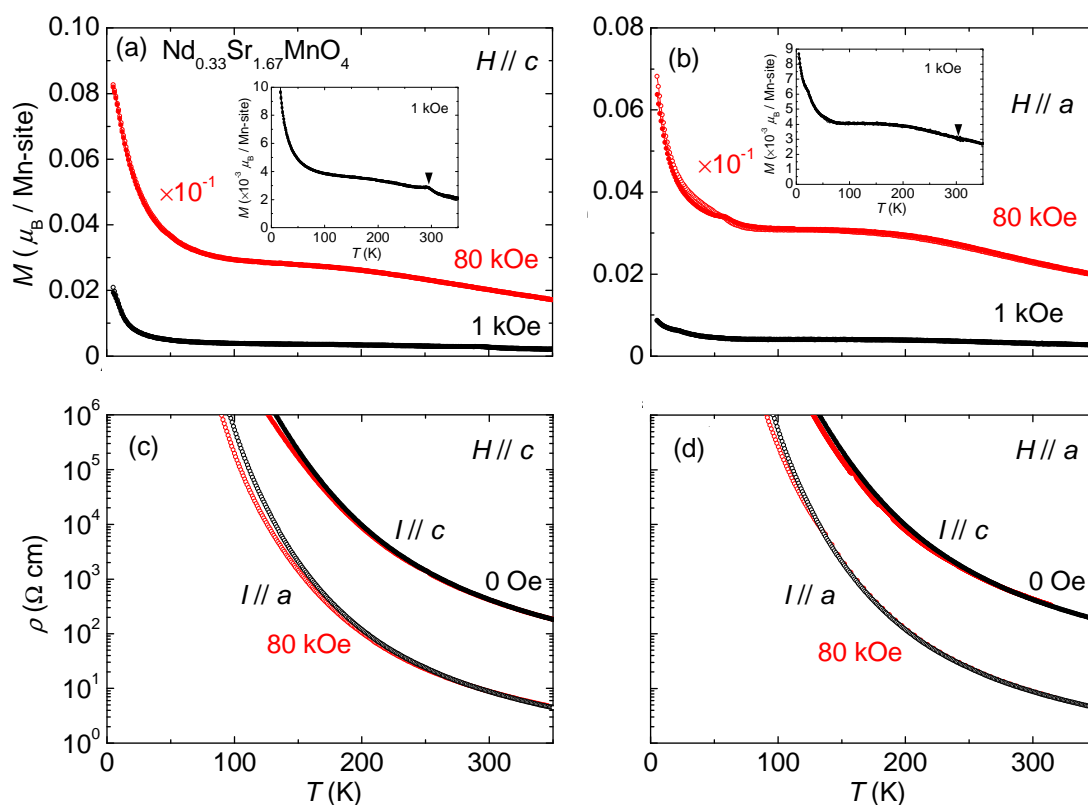


図 6.15:  $\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{1.67}\text{MnO}_4$  結晶の面間  $c$  方向の磁化 (a) と面内  $a$  方向の磁化 (b) 及び電気抵抗率の温度依存性 (c,d)。磁化の温度依存性では見やすさのため 80kOe 印加時のものを  $10^{-1}$  倍した。また、●はゼロ磁場冷却 (ZFC)、○は磁場中冷却 (FC) を示す。挿入図は 1kOe 印加時の磁化を拡大したもの。電気抵抗率の温度依存性の●は面間  $c$  方向、○は面内  $a$  方向の電気抵抗率を示す。すべて昇温過程で測定した。

図 6.15 に  $\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{1.67}\text{MnO}_4$  結晶の磁化と電気抵抗率の温度依存性を示す。磁化の温度依存性を見ると、全温度領域で反強磁性的振る舞いをしていることが分かる。また、1kOe の磁場を印加した際の磁化の温度依存性 (a, b の挿入図) を見ると 300K 付近に反強磁性・ $3x^2 - r^2/3y^2 - r^2$  軌道秩序相への転移と思われる磁化の変化が見られる。また、面内  $a$  方向の磁化に比べ面間  $c$  方向の磁化が大きいのは  $3x^2 - r^2/3y^2 - r^2$  軌道秩序が面内  $a$  方向の磁場印加に対して非常に強固であり、面間  $c$  方向のスピンのキャンティングによる影響が相対的に大きくなるためと考えられる。そのため面間  $c$  方向が磁化困難軸といえる。

電気抵抗率の温度依存性 (c, d) を見ると面間  $c$  方向、面内  $a$  方向ともに温度低下に伴い電気抵抗率が上昇していき、絶縁体的振る舞いをしていることが分かる。また、面内  $a$  方向に比べ面間  $c$  方向の電気抵抗率が大きいのは面間  $c$  方向に非磁性絶縁体層が積層してい

るためと考えられる。80kOe の磁場を印加した際に、低温の電気抵抗率の若干の減少が見られたが、大きな変化は観測されなかった。

### 6.3.3 214 型 $x = 0.67$ における Mn サイト Ru 置換効果

ここでは、327 型層状ペロブスカイト型 Mn 酸化物と同様に 214 型層状ペロブスカイト型 Mn 酸化物である  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0.67$ ) 結晶において Mn サイト Ru 置換を行った結果、強磁性の発現が観測されたため、その詳細を報告する。

#### $\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{1.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_4$ 結晶の作製

図 6.16 に Rietveld 解析から得られた  $\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{1.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_4$  ( $0 \leq y \leq 0.20$ ) 結晶の格子定数及び、ユニットセルの体積の Ru 置換量  $y$  依存性を示す。

格子定数の Ru 置換量  $y$  依存性を見ると、置換量  $y$  の増加とともに  $a$  軸、 $c$  軸ともに長くなっていることが分かる。それに伴い、ユニットセルの体積も Ru 置換量  $y$  の増加とともに大きくなっている。これは、前で述べたように、 $\text{Ru}^{4+}$  のイオン半径 ( $0.620\text{\AA}$  [50]) が  $\text{Mn}^{3.67+}$  のイオン半径 ( $0.568\text{\AA}$ ) より大きいためである。また、格子定数の  $c$  軸の長さが 327 型と比べ短い。このことから構造の次元性低下に伴い強磁性金属 ( $\text{MnO}^2$ ) 層が縮小していることが分かる。格子定数及びユニットセルの体積は、Ru 置換量  $y$  に対して系統的に変化しており、また、格子定数の変化率が 0.6% 未満で抑えられていることから  $\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{1.67}\text{MnO}_4$  結晶の層状構造 (2 次元性) を大きく変えるような効果は見られず、意図した組成の良質な結晶が得られていると考えられる。

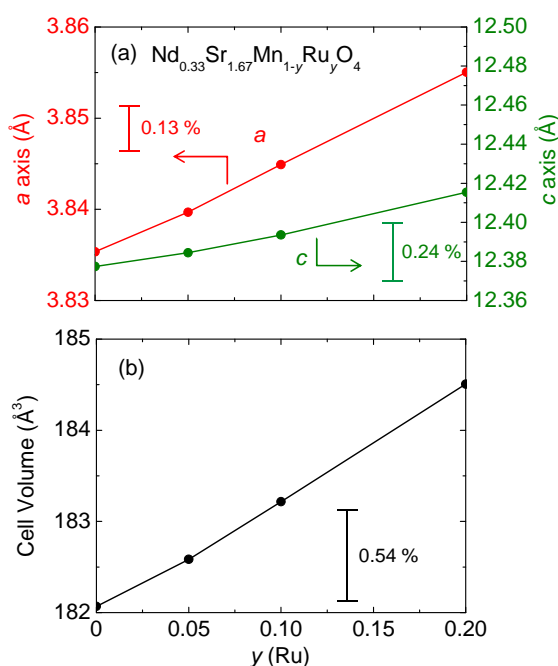


図 6.16:  $\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{1.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_4$  ( $0 \leq y \leq 0.20$ ) 結晶の格子定数 (a) 及び、ユニットセルの体積 (b) の Ru 置換量  $y$  依存性。空間群は  $I4/mmm$ 。



## 磁気特性

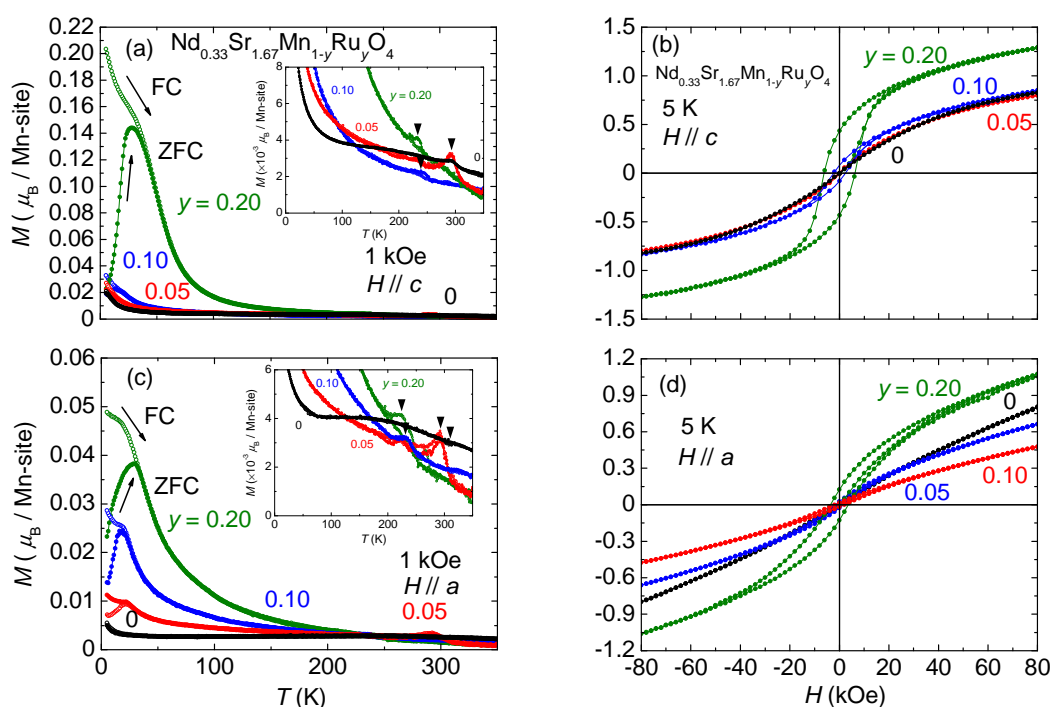


図 6.17:  $\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{1.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_4$  ( $0 \leq y \leq 0.20$ ) 結晶の面間  $c$  方向 (上) と面内  $a$  方向 (下) における磁化の温度依存性 (a, c) 及び、磁場依存性 (b, d)。磁化の温度依存性の●はゼロ磁場冷却 (ZFC)、○は磁場中冷却を示す。挿入図は磁化の温度依存性を拡大したもの。

図 6.17(a)(c) に  $\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{1.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_4$  ( $0 \leq y \leq 0.20$ ) 結晶の面間  $c$  方向及び、面内  $a$  方向における磁化の温度依存性を示す。面間、面内ともに低温側の磁化の立ち上がりが Ru 置換量  $y$  増加とともに大きくなっていることが分かる。また、この系においてもスピングラス的な振る舞いが見られ、Ru 置換量  $y$  の増加共にその振る舞いが大きくなっていることが見て取れる。また、挿入図を見ると Ru 置換量  $y$  の増加とともに反強磁性・ $3x^2 - r^2/3y^2 - r^2$  軌道秩序相への転移温度が減少している様子が見て取れる。

磁化の磁場依存性に着目すると、面間  $c$  方向 (b) の 80kOe における磁化は Ru 置換量が  $0 \leq y \leq 0.10$  の範囲ではほとんど変化が見られない。一方、面内  $a$  方向 (d) では Ru 置換量が  $0 \leq y \leq 0.10$  の範囲では 80kOe における磁化が減少を示している。しかし、低磁場付近に着目すると、面間、面内ともにヒステリシスの発達が観測でき、 $y = 0.20$  で強磁性的なヒステリシスループの観測が見られた。

また、面間と面内における磁化の大きさを比べると面間  $c$  方向の磁化が大きな値を示していることが分かる。これは、図 6.12 の磁気相図に見られるように、面内の軌道秩序が非常に強固であるために、面間  $c$  方向に磁場を印加することで生じるスピンのキャンティングの影響がより大きく観測できるためと考えられる。そのため面間  $c$  方向が磁化困難軸といえる。

この系においても 327 型と同様に、反強磁性転移後、低温域において強磁性相関の増大が見られる。この強磁性相関が表れ始める温度を  $T_{WF}$  と定義した。また、磁化の温度依存性において ZFC と FC が分かれる温度をスピングラス相転移温度  $T_{SG}$  と定義した。

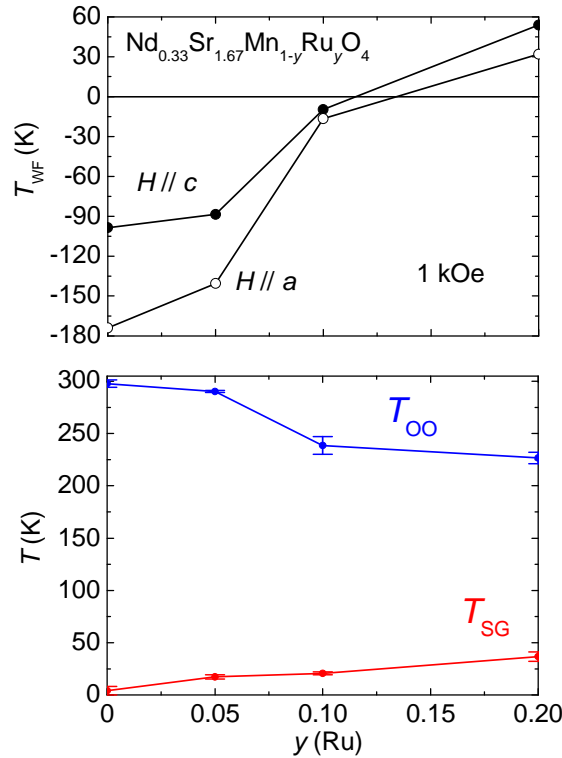


図 6.18: 上図:  $\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{1.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_4$  ( $0 \leq y \leq 0.20$ ) 結晶における面間  $c$  方向及び、面内  $a$  方向の  $T_{WF}$  の Ru 置換量  $y$  依存性。  $T_{WF}$  は 50 ~ 200K の逆帯磁率曲線から見積もった。  
下図: 磁化の温度依存性から見積もった反強磁性相転移温度  $T_{OO}$  及びスピングラス相転移温度  $T_{SG}$ 。エラーバーは異方性によるもの。

図 6.18(上図) に 50 ~ 200K の逆帯磁率曲線から見積もった  $T_{WF}$  の Ru 置換量  $y$  依存性を示す。Ru 置換量  $y$  の増加とともに  $T_{WF}$  が系統的に増加していることが分かる。全領域で磁化困難軸である面間  $c$  方向の  $T_{WF}$  が大きな値を示しているが、 $y = 0$  において見られる面間  $c$  方向と面内  $a$  方向との大きな差が Ru 置換量  $y$  の増加とともにその差小さくなっていることが分かる。また、 $y = 0.20$  において  $T_{WF}$  の値が正を示しており、強磁性相関が発達していることが分かる。図 6.18(下図) を見ると、反強磁性・ $3x^2 - r^2/3y^2 - r^2$  軌道秩序相への転移温度  $T_{OO}$ <sup>4</sup> が減少していると同時に、スピングラス相転移温度  $T_{SG}$  が増大している。このことから、Ru 置換により  $3x^2 - r^2/3y^2 - r^2$  軌道秩序が弱められたために反強磁性相関が支配的な低温域における強磁性相関が強められ、その結果スピングラス相が発達しているのではないかと考えられる。

<sup>4</sup>この温度で反強磁性相と  $3x^2 - r^2/3y^2 - r^2$  軌道秩序相への転移が同時に起きている。

## 電気抵抗

図 6.19 に  $\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{1.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_4$  ( $0 \leq y \leq 0.20$ ) 結晶の面間  $c$  方向及び、面内  $a$  方向における電気抵抗率の温度依存性を示す。全組成において面間  $c$  方向の電気抵抗率は面内  $a$  方向の電気抵抗率に比べ、大きくなっている。これは、前に述べたように 214 型ペロブスカイト型 Mn 酸化物において、面間  $c$  方向に電気伝導を妨害する形で非磁性絶縁体層が積層しているためであると考えられる。また、電気抵抗率は絶縁体的な挙動を示したが、Ru 置換量増加とともに低温側の電気抵抗率が減少していることが分かる。また、電気抵抗率の温度依存性において、反強磁性  $\cdot 3x^2 - r^2/3y^2 - r^2$  軌道秩序相への転移は観測できなかった。また、温度変化に対して電気抵抗率の異方性が小さくなっていることが分かる。

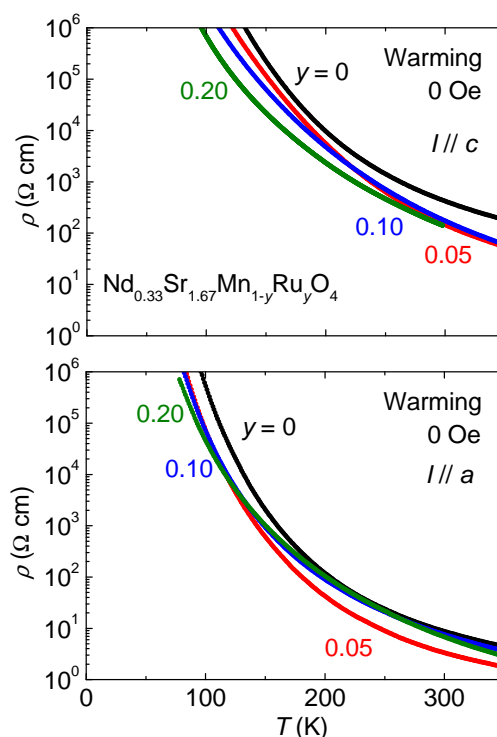


図 6.19:  $\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{1.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_4$  ( $0 \leq y \leq 0.20$ ) 結晶の面間  $c$  方向 (a) 及び、面内  $a$  方向 (b) におけるゼロ磁場中の電気抵抗率の温度依存性。すべて昇温過程で測定した。

Ru 置換及び、磁場印加が電気伝導性にどのような効果を表すか調べるために、局在長  $\xi$  を求めた。図 6.3.3 に  $\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{1.67}\text{MnO}_4$  結晶の面間  $c$  方向及び、面内  $a$  方向におけるゼロ磁場化での  $\log \rho - T^{-\frac{1}{3}}$  曲線を示す。ここで示した以外の各組成、各測定においても同様に、約 85 から 300K の範囲で電気抵抗率の温度依存性は VRH のメカニズムで良くフィットすることが出来た。ここでは、2次元系の物質に対して計算を行うため  $d = 2$  とした (5.3 節参照)。

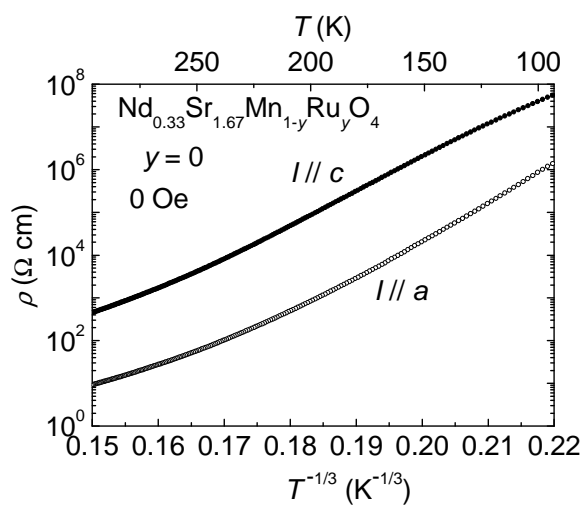


図 6.20:  $\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{1.67}\text{MnO}_4$  結晶の面間  $c$  方向及び、面内  $a$  方向におけるゼロ磁場化での  $\log \rho - T^{-\frac{1}{3}}$  曲線。

$y = 0$  以外の組成でも同様に  $\log \rho - T^{-\frac{1}{3}}$  曲線が良くフィットしていたため、局在長  $\xi$  をそれぞれ求めた。

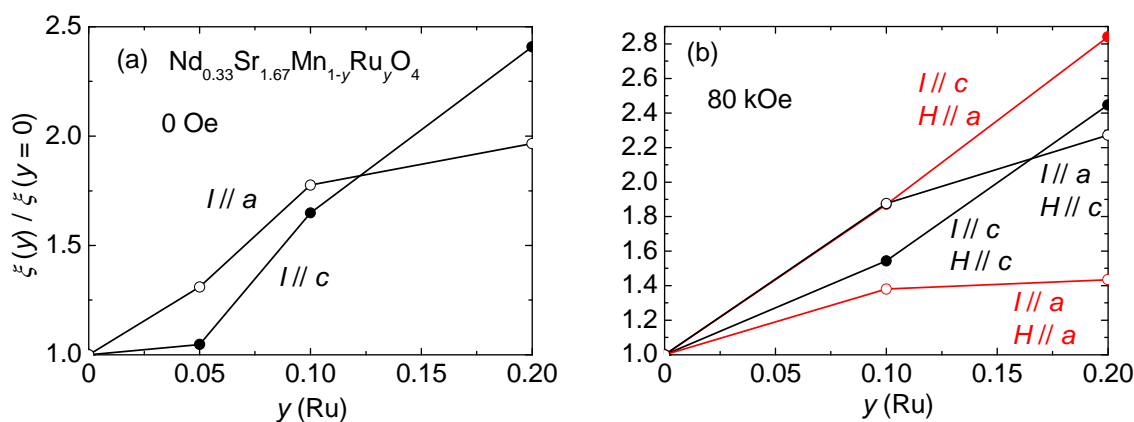


図 6.21: Nd<sub>0.33</sub>Sr<sub>1.67</sub>Mn<sub>1-y</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>4</sub> ( $0 \leq y \leq 0.20$ ) 結晶における局在長  $\xi$  の Ru 置換量  $y$  依存性。求められた  $\xi$  はそれぞれの軸方向の  $y = 0$  の値で規格化した。右図はさらにそれぞれの軸と  $H$  方向の  $y = 0$  規格化した。

図 6.21 に Nd<sub>0.33</sub>Sr<sub>1.67</sub>Mn<sub>1-y</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>4</sub> ( $0 \leq y \leq 0.20$ ) 結晶における局在長  $\xi$  の Ru 置換量  $y$  依存性を示す。局在長  $\xi$  はゼロ磁場中 (a)、80kOe 中 (b) どちらにおいても系統的に大きくなっており、Ru 置換によって伝導性がよくなっていることが分かる。

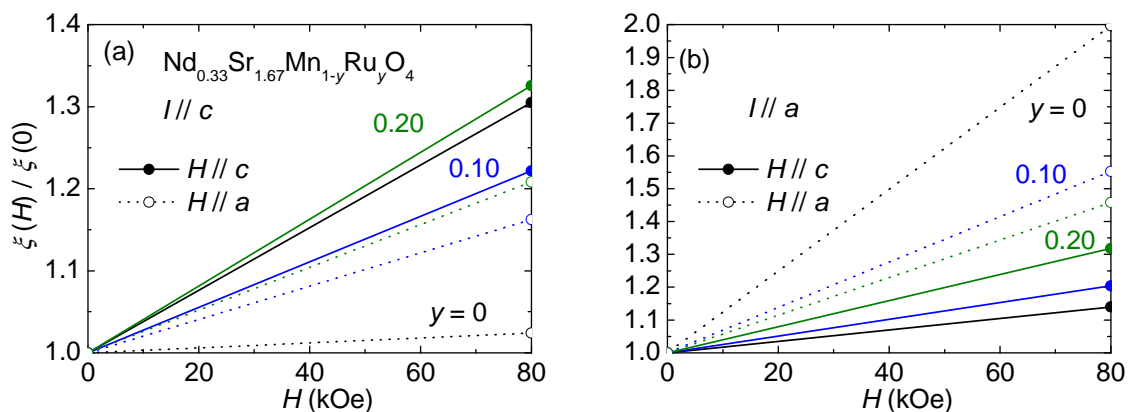


図 6.22: Nd<sub>0.33</sub>Sr<sub>1.67</sub>Mn<sub>1-y</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>4</sub> ( $0 \leq y \leq 0.20$ ) 結晶の局在長  $\xi$  の面間  $c$  方向 (a) 及び、面内  $a$  方向 (b) における磁場依存性。求められた  $\xi$  は  $H = 0$  Oe の値で規格化した。

図 6.22 に Nd<sub>0.33</sub>Sr<sub>1.67</sub>Mn<sub>1-y</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>4</sub> ( $0 \leq y \leq 0.20$ ) 結晶の局在長  $\xi$  の面間  $c$  方向及び、面内  $a$  方向における磁場依存性を示す。どの方向に磁場を印加しても、局在長  $\xi$  が大きくなり伝導性がよくなっていることが分かる。また、面間  $c$  方向の局在長  $\xi$  は面間  $c$  方向に磁場を印加した際に大きくなり、面内  $a$  方向の局在長  $\xi$  は面内  $a$  方向に磁場を印加した際に大きくなるという磁場に対する異方性も確認できた。

## 6.4 Ru 置換効果の結晶構造における次元依存性

本章のまとめとして、Ru 置換効果の結晶構造における次元依存性について考察する。

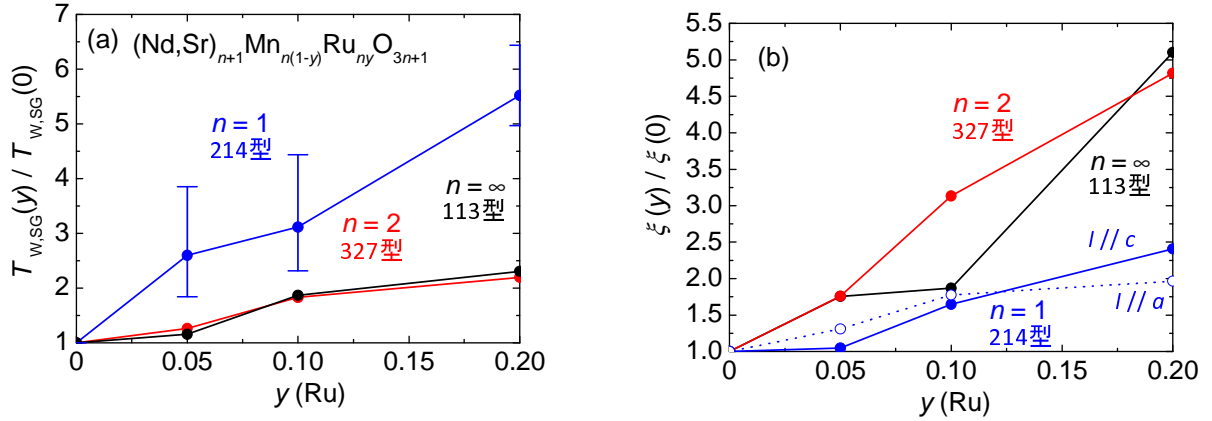


図 6.23:  $(\text{Nd,Sr})_{n+1}\text{Mn}_n(1-y)\text{Ru}_y\text{O}_{3n+1}$  結晶における Weiss 温度  $T_W$  とスピングラス相転移温度  $T_{SG}$  の増加割合 (a) 及び、局在長  $\xi$  (b) の Ru 置換量  $y$  依存性。(a) におけるエラーバーは異方性による最大値と最小値。

図 6.23 に  $(\text{Nd,Sr})_{n+1}\text{Mn}_n(1-y)\text{Ru}_y\text{O}_{3n+1}$  結晶における Weiss 温度  $T_W$  及び、スピングラス相転移温度  $T_{SG}$  の増加割合と局在長  $\xi$  の Ru 置換量依存性を示す。

$T_W$  及び  $T_{SG}$  はどの系においても Ru 置換量  $y$  の増加とともに上昇しており、強磁性相関が発達していることが分かる。強磁性相関の Ru 置換による増加率では特に 214 型構造において大きいことが分かる。これは、広い電子軌道 ( $4d$ ) を持つ Ru を置換したことで面内  $a$  方向における  $3x^2 - r^2/3y^2 - r^2$  軌道秩序を乱し、スピンのキャンティングによる強磁性相関の増大を促したためであると考えられる。一方で、局在長  $\xi$  は 214 型構造をとる  $\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{1.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_4$  ( $0 \leq y \leq 0.20$ ) 結晶では、他の次元の構造を持つ物質に比べ伸び率が小さい。これは、面間  $c$  方向の非磁性絶縁体層の影響によるものであると考えられる。また、327 型と 113 型において強磁性相関の増加割合と局在長  $\xi$  伸び率がほとんど変わらないのは、327 型において異方性を考慮していない測定データをもとに解析したためであると考えられる。

# 第7章 本論文のまとめ

## 7.1 まとめ

本研究では、高ホールドープ域において Mn サイト Ru 置換を行うことでその効果を調べるとともに、CMR 効果の発現を目指した。同時に、Ru 置換効果における結晶構造の次元依存性を明らかにすることを目的とした。

### 7.1.1 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $x = 0.55$ ) 結晶における Mn サイト Ru 置換効果 (4章)

#### 強磁性相関の発達

Ru 置換量を増加させると、A 型反強磁性  $\cdot x^2 - y^2$  軌道秩序相を不安定化すると同時に、強磁性相関の発達が見られた。その結果 Ru を 10% 置換することで全温度領域で強磁性金属的振る舞いを示すようになった。

#### 2 相共存状態

Ru を 5% 置換した  $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_3$  結晶において A 型反強磁性  $\cdot x^2 - y^2$  軌道秩序相と強磁性  $\cdot$  軌道無秩序相の X 線構造解析の温度変化から 2 相共存状態が確認された。これにより 150K の比較的高い温度において、磁場印加によって約 80% 電気抵抗率の減少する CMR 効果の発現が見られた。

#### Cr 置換効果との比較

過去に行われた Mn サイト Cr 置換効果と比べ、強磁性相関の増加が大きかった。このことから、Ru を置換効果には不純物としての乱れの効果とは別に、強磁性相関を増加させる効果があると考えられる。本研究では、Ru を置換することによって Mn の平均価数が減り、同時に  $e_g$  軌道の電子数が増えるエレクトロンドープ効果が働いているのではないかと考えた。

## 7.1.2 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $x = 0.67$ ) 結晶における Mn サイト Ru 置換効果 (5 章)

### 強磁性相関の発達

Mn サイトを Ru で置換することで C 型反強磁性・ $3z^2 - r^2$  軌道秩序を弱め、強磁性相関の発達が観測された。これは、Ru 置換により  $x^2 - y^2$  方向にも  $e_g$  電子軌道が伸びたことが原因として考えられる。この構造の変化は、空間的な広がりが大きい  $4d$  軌道に電子を持つ Ru を置換したことによるもので、スピンのキャンティングを引き起こし易くしていると考えられる。

### CMR 効果の発現

$\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$  ( $y = 0.20$ ) 結晶では 150K で約 67% の磁気抵抗効果が観測されている。ただし、磁場印加による強磁性金属相転移は部分的なものでありキャリアの局在長が伸びたことによる効果の方が大きい、そのため印加磁場を 80kOe まで増加させても非金属状態を保っている。

### $x = 0.55$ との比較

Ru 置換による強磁性相関の増加割合は  $x = 0.55$  は変化していない。 $x = 0.67$  において強磁性金属相が発現しなかったのは、 $x = 0.55$  とは異なり、母物質において強磁性相関を内在してはいるがキャリアの伝導が足りないためであると考えられる。

## 7.1.3 擬 2 次元物質における Mn サイト Ru 置換効果 (6 章)

### 強磁性相関の発達

327 型、214 型の結晶構造を持つ物質に対しても Ru を置換することで強磁性相関発達が見られた。その際、低温域におけるスピングラス相の増大が見られた。それに伴い、5K において磁化の強磁性的振る舞いが観測された。また、214 型構造においては、反強磁性・ $3x^2 - r^2/3y^2 - r^2$  軌道秩序相を乱す効果が観測された。

### 異方性

214 型では異方性による物性の違いが観測された。Ru を置換した物質においても異方性は確認されたが、Ru 置換による物性の変化率には異方性が見られなかった。



## 結晶構造の次元依存性

強磁性相関の Ru 置換による増加率は特に 214 型構造において大きかった。これは、広い電子軌道 ( $4d$ ) を持つ Ru を置換したことで面内  $a$  方向における  $3x^2 - r^2/3y^2 - r^2$  軌道秩序を乱し、スピンのキャンティングによる強磁性相関の増大を促したためであると考えられる。

## 7.2 今後の課題

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.55$ ) 結晶において Ru を置換することで 2 相共存状態に起因する CMR 効果の発現が見られた。この時、強磁性金属クラスターがどのように成長していくのか、磁場中の X 線構造解析によって明らかにする必要がある。また、A 型反強磁性相と C 型反強磁性相の相境界における Ru 置換効果についても調べる必要がある。

擬 2 次元構造においては、過去にほとんど研究が行われていなかったため、まずは母物質について異方性を考慮し丹念に研究する必要がある。また、今回不純物として Ru を用いたが他の不純物を用いた比較研究をする必要がある。



## 参考文献

- [1] Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, A. Kido, and H. Furukawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 3931 (1994).
- [2] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995).
- [3] T. Kimura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, M. Tamura, and Y. Tokura, *Science* **274**, 1698 (1996).
- [4] J. B. Torrance, P. Lacorre, and A. I. Nazzari, *Phys. Rev. B* **45**, 8209 (1992).
- [5] 十倉好紀, *さまざまな物質系 1 強相関電子と酸化物*, 岩波書店 (2002).
- [6] Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Nature* **380**, 141 (1996).
- [7] E. Dagotto, *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magneto-resistance*, Springer p.57 (2002).
- [8] Y. Tokura, *Rep. Prog. Phys.* **69**, 797 (2006).
- [9] 求幸年, *物性研究* **89**, 863 (2008).
- [10] 草部浩一, 青木秀夫, *多体電子論 I 強磁性*, 東京大学出版会, p12 (1998).
- [11] H. A. Kramers, *Proc. Amsterdam Acad. Sci.* **33**, 959; *Physica* **1**, (1934).
- [12] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **79**, 350 (1950).
- [13] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
- [14] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 87 (1959).
- [15] 高山一, 都福仁編集, *スピングラス*, 日本物理学会 (1982).
- [16] K. Binder and A. P. Young, *Rev. Mod. Phys.* **58**, 801 (1986).
- [17] 高山一, *スピングラス*, 丸善 (1991).
- [18] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **124**, 41 (1961).
- [19] L. E. Wenger and P. H. Keesom, *Phys. Rev. B* **13**, 4053 (1976).

- [20] S. Chikazawa, T. Saito, T. Sato, and Y. Miyako, *J. Phys. Soc. Jpn.* **47**, 335 (1979).
- [21] K. L. Ngai, *Comments Solid State Phys.* **9**, 127 (1979).
- [22] K. L. Ngai, *Comments Solid State Phys.* **9**, 141 (1979).
- [23] C. A. M. Mulder, A. J. van Duynveldt, and J. A. Mydosh, *Phys. Rev. B* **23**, 1384 (1981).
- [24] Y. Tomioka and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **70**, 014432 (2004).
- [25] Y. Tomioka and N. Nagaosa, *Science*, **288**, 462 (2000).
- [26] T. Kimura, R. Kumai, Y. Okimoto, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **62**, 15021 (2000).
- [27] T. Kimura, Y. Tomioka, R. Kumai, Y. Okimoto, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3940 (1999).
- [28] H. Sakai, K. Ito, R. Kumai, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **76**, 155112 (2007).
- [29] K. H. Ahn, X. W. Wu, K. Liu, and C. L. Chien, *Phys. Rev. B* **54**, 15299 (1996).
- [30] B. Raveau, A. Maignan, and C. Martin, *J. Solid State Chem.* **130**, 162 (1997).
- [31] C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, C. Autret, and B. Raveau, *Phys. Rev. B* **63**, 174402 (2001).
- [32] A. Barnabe, A. Maignan, M. Hervieu, F. Damay, C. Martin, and B. Raveau, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3907 (1997).
- [33] T. Katsufuji, S-W. Cheong, S. Mori, and C. H. Chen, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 1090 (1999).
- [34] M. Tokunaga, N. Miura, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **57**, 5259 (1998).
- [35] H. Sakai, K. Ito, R. Kumai, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **76**, 155112 (2007).
- [36] 木村剛, 十倉好紀, *固体物理* **35**, 641 (2000).
- [37] 上江洲由晃, *固体物理* **33**, 498 (1998).
- [38] D. Akahoshi, R. Hatakeyama, M. Nagao, T. Asaka, Y. Matsui, and H. Kuwahara, *Phys. Rev. B* **77**, 054404 (2008).
- [39] 小玉修平, 修士論文, 上智大学 (2003).
- [40] 畠山良太, 修士論文, 上智大学 (2006).
- [41] 井土ゆかり, 修士論文, 上智大学 (2010).

- 
- [42] 桑原英樹, 博士論文, 東京大学 (1998).
- [43] V. Kiryukhin, T. Y. Koo, A. Borissov, Y. J. Kim, C. S. Nelson, J. P. Hill, D. Gibbs, and S-W. Cheong, *Phys. Rev. B* **65**, 094421 (2002).
- [44] H. Kawano, R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4253 (1997).
- [45] T. Hayashi, N. Miura, K. Noda, H. Kuwahara, S. Okamoto, S. Ishihara, and S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **65**, 024408 (2002).
- [46] NEW D8 ADVANCE マニュアル, ブルカー・エイエックス株式会社 (2010).
- [47] 太田恵造, 磁気工学の基礎 I, 共立出版 (1973).
- [48] H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, and Y. Tokura, *Science* **270**, 961 (1995).
- [49] H. Kuwahara, T. Okuda, Y. Tomioka, A. Asamitsu, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4316 (1999).
- [50] R. D. Shannon, *Acta. Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [51] 田先雷太, 修士論文, 上智大学 (2008).
- [52] 中村良太, 修士論文, 上智大学 (2011).
- [53] C. D. Ling, J. E. Millburn, J. F. Mitchell, D. N. Argyriou, and J. Linton, *Phys. Rev. B* **62**, 015096 (2000).
- [54] M. Kubota, H. Fujioka, K. Hirota, K. Ohoyama, Y. Moritomo, H. Yoshizawa and Y. Endoh, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 1606 (1999).
- [55] J. Zhang, F. Wang, P. Zhang, X. Sun and Q. Yan, *J. Magn. Magn. Mater.* **190**, 166 (1998).
- [56] K. Hatsuda, T. Kimura, and Y. Tokura, *J. Appl. Phys.* **83**, 3329 (2003).
- [57] T. Nagai, T. Kimura, A. Yamazaki, T. Asaka, K. Kimoto, Y. Tokura, and Y. Matsui, *Phys. Rev. B* **65**, 060405 (2002).
- [58] T. Kimura, K. Hatsuda, Y. Ueno, R. Kajimoto, H. Mochizuki, H. Yoshizawa, T. Nagai, Y. Matsui, A. Yamazaki, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **65**, 020407 (2001).
- [59] Y. Moritomo, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Tokura, and Y. Matsui, *Phys. Rev. B* **51**, 003297 (1994).

# 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。

赤木暢講師（現東京大学）には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の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。有難う御座いました。

研究室の先輩である井土ゆかりさん、江原瑞明さん、中山隼吾さん、宮内康弘さん、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。特に井土さんには学部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。また、岩元さんには学部から2年間に渡り実験の方法や装置の管理方法等の研究に関するだけでなく、就職活動に関して多くのアドバイスを頂くことが出来、大変感謝しております。

研究室の同輩の草野大悟君、田所知也君、真野昌平君、渡邊拓郎君、出井良昂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。草野君と真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出来、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越えることが出来たと思っています。有難う御座いました。

研究室の後輩である関田想平君、中村優君、加野直明君、山内渡君、青鹿夏樹君、足立拓斗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。江馬一弘教授、大槻東巳教授には、本論文の副査を引き受けていただき大変感謝しています。有難う御座いました。

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。