



Title	重希土類を含むペロブスカイト型マンガナイトの電氣的磁氣的性質
Author(s)	寺井, 智之
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3184379
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

工 2778

重希土類を含むペロブスカイト型
マンガナイトの電氣的磁氣的性質

2001 年 3 月

寺井 智之

三

重希土類を含むペロブスカイト型 マンガナイトの電氣的磁氣的性質

2001 年 3 月

寺井 智之

目次

第 1 章 序論

1-1 本研究の背景.	1
1-2 マンガナイト $R_{1-x}A_xMnO_3$ の結晶構造.	2
1-3 磁氣的相互作用 (二重交換相互作用, 超交換相互作用) と 電荷整列現象.	4
1-4 Mn^{3+} と Mn^{4+} の比と電氣的磁氣的性質.	8
1-5 公差因子 t ならびに A サイトのイオン半径分布の 分散 σ^2 と電氣的磁氣的性質.	11
1-6 トンネル磁氣抵抗 (TMR).	13
1-7 本研究の目的.	15
参考文献.	16

第 2 章 $R_{0.7}A_{0.3}MnO_3$ ($Mn^{3+} : Mn^{4+} = 7 : 3$) の電氣的磁氣的性質

2-1 緒言.	19
2-2 実験方法.	20
2-3 結果.	24
2-3-1 結晶構造.	24
2-3-2 電氣的性質.	26
2-3-3 磁氣的性質.	35
2-3-4 超巨大磁氣抵抗 (CMR) ならびにトンネル磁氣抵抗 (TMR).	44
2-4 考察.	47
参考文献.	56

第 3 章 $R_{0.5}A_{0.5}MnO_3$ ($Mn^{3+} : Mn^{4+}=1 : 1$) の電氣的磁氣的性質	
3-1 緒言.	58
3-2 実験方法.	59
3-3 結果.	64
3-3-1 結晶構造.	64
3-3-2 電氣的性質.	66
3-3-3 磁氣的性質.	72
3-4 考察.	81
参考文献.	85
第 4 章 総括.	86
本研究に関する研究発表.	88
謝辞	

第 1 章 序論

1-1 本研究の背景

1950 年に Jonker と Santen^[1]は希土類金属イオン La^{3+} の 20~40% をアルカリ土類金属イオンの Sr^{2+} で置換したペロブスカイト型マンガナイト $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ において、強磁性金属—常磁性絶縁体転移が出現することを見い出した。また、1969 年に Searl と Wang^[2]はこの転移点付近で、負の超巨大磁気抵抗 (Colossal Magnetoresistance, CMR) が生じることを見い出した。これらの興味深い現象を説明するために、Zener^[3]はマンガナイトの Mn^{3+} と Mn^{4+} の間に働く新しい交換相互作用を提唱した。現在、この交換相互作用は二重交換相互作用 (double-exchange interaction) と呼ばれており、その理論は Anderson と Hasegawa^[4]ならびに、De Gennes^[5]により、さらに詳細に展開されている。

一方、1955 年に Wollan と Koehler^[6]は La^{3+} の 50% を Ca^{2+} で置換したペロブスカイト型マンガナイト $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ において、 Mn^{3+} と Mn^{4+} が規則的に配列する電荷整列現象を見い出した。この現象は彼らによって e_g 軌道電子間のクーロン相互作用で説明されている。

これらのペロブスカイト型マンガナイトは Mn^{3+} と Mn^{4+} の比を変えることで非常に多彩な物性が現われるため、これまで多くの研究^[7-24]がなされている。最近では、マンガナイトに現れる CMR およびトンネル磁気抵抗 (Tunneling Magnetoresistance, TMR) 現象を利用した次世代の磁気抵抗 (MR) ヘッド材料の開発が期待されており、マンガナイトの物性、特に電氣的磁氣的性質は、応用開発の観点^[25-53]からも精力的に研究されている。このため、それを支える基礎研究もますます必要になっている。

以下の節では、これまでに報告されているマンガナイトの研究 (結晶構造、磁氣的相互作用、電荷整列相転移、 Mn^{3+} と Mn^{4+} のイオン比と電氣的磁氣的性質の関係、公差因子および A サイトのイオン半径分布の分散と電氣的磁氣的性質) を総括するとともに、いまだ解決されていない問題ならびにそれに基づいた本研究の目的について述べる。

1-2 マンガナイト $R_{1-x}A_xMnO_3$ の結晶構造

本研究で調査するマンガナイト $R_{1-x}A_xMnO_3$ (R : 希土類金属イオン, A : アルカリ土類金属イオン) の結晶構造を、母物質である立方晶ペロブスカイト構造である $RMnO_3$ を用いて説明する。この $RMnO_3$ の結晶構造は図 1-1(a)に示すような希土類金属イオン R^{3+} が単位胞のコーナー (A サイト) を、Mn イオンが単位胞の中心位置 (B サイト) を、 O^{2-} イオンが単位胞の面心位置を占めている構造である^[54]。この構造において希土類金属イオンの一部をアルカリ土類金属イオンで置換したものが $R_{1-x}A_xMnO_3$ である。また、この構造は、図 1-1(b)に示すように、ペロブスカイト構造中の MnO_6 八面体が各コーナーの酸素イオンを共有し、三次元的なネットワークを組んだものとしても捉えることが出来る。

この MnO_6 八面体ネットワークは A サイトイオン (希土類金属イオンまたはアルカリ土類金属イオン) と酸素イオンの結合距離と Mn と酸素イオンの結合距離の比によって歪む。そこで MnO_6 八面体ネットワークの歪みを示す指標として、A サイトイオンと Mn イオンの結合距離と Mn と酸素イオンの結合距離の比を表わした公差因子 t (tolerance factor) が導入されている^[54]。それは次式で定義される。

$$t = \frac{(A \text{ サイトイオンと酸素イオンの結合距離})}{\sqrt{2}(\text{Mn イオンと酸素イオンの結合距離})} = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_{Mn} + r_O)},$$

ここで r_A , r_{Mn} , r_O はそれぞれ A サイトイオン、Mn イオン、酸素イオンのイオン半径である。剛体球近似が成り立つと仮定するならば、公差因子の値が $t = 1$ のとき、図 1-1(a)に示した立方晶系の構造をとり、A サイトイオンと Mn イオンの結合距離と Mn と酸素イオンの結合距離の比が $\sqrt{2}:1$ になる。このとき、Mn-O-Mn 結合角は 180° になる。しかしながら、公差因子が 1 から減少すると A サイトイオンと Mn イオン間の結合距離が相対的に短くなり、その間隙を埋めるように MnO_6 八面体のネットワークが歪むため対称性が低下する。そのため、 t が減少するにつれて、結晶構造は立方晶系の構造 (図 1-1(a)) から菱面体晶系の構造 (図 1-1(c)) へ変化し、さらに t が減少すると菱面体晶系の構造から斜方晶系の構造 (図 1-1(d)) へ変化することが知られている。

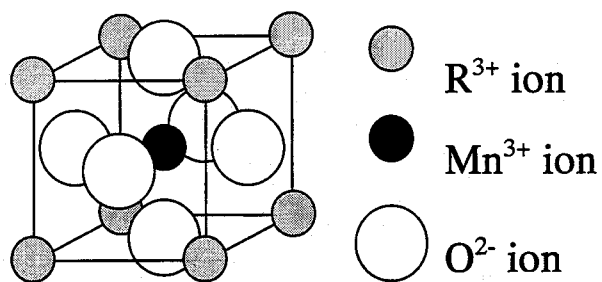


図 1-1(a) $RMnO_3$ の結晶構造
(立方晶ペロブスカイト構造)

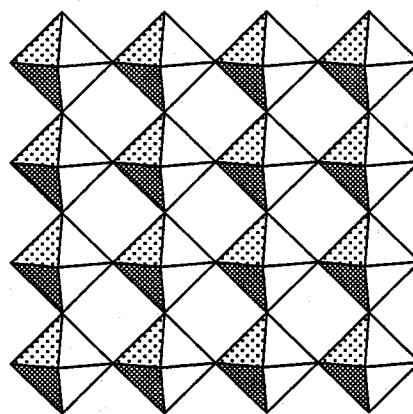


図 1-1(b) MnO_6 八面体のネットワーク

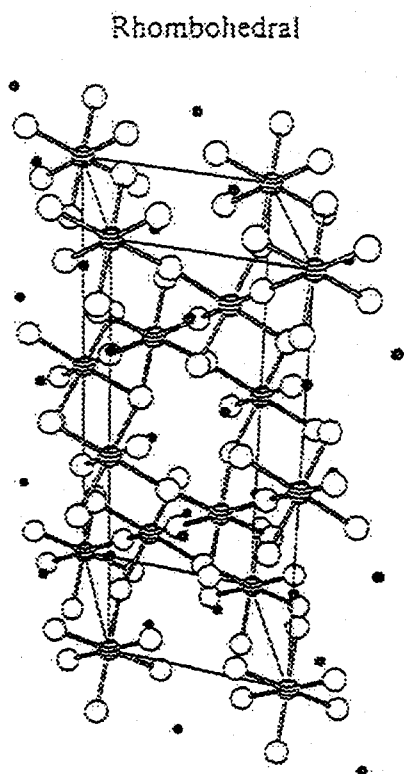


図 1-1(c) 菱面体晶ペロブスカイト構造

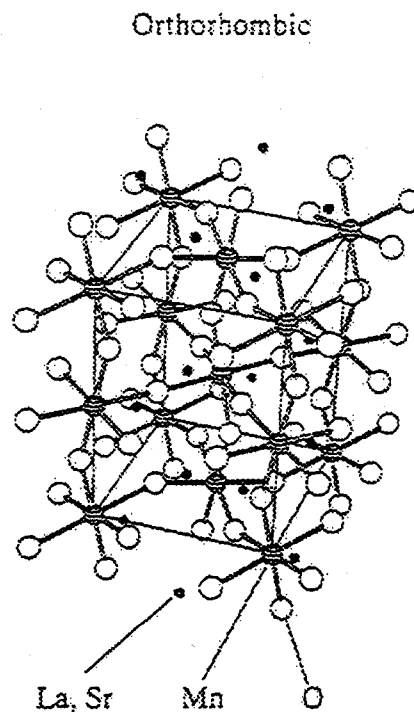


図 1-1(d) 斜方晶ペロブスカイト構造

(図はいずれも $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ の結晶構造^[33])

1-3 磁氣的相互作用（二重交換相互作用、超交換相互作用）と電荷整列現象

$R_{1-x}A_xMnO_3$ ($x = 0.2 \sim 0.4$) は 1-1 節で述べたように金属－絶縁体転移や超巨大磁気抵抗（CMR）現象を示す。これらの現象を説明する理論として、1951 年に Zener^[3]が Mn^{3+} と Mn^{4+} の間に働く二重交換相互作用（double-exchange interaction）を提唱した。この理論について以下に説明する。

立方晶系ペロブスカイト構造のマンガナイト $RMnO_3$ では、 MnO_6 八面体の中心位置に 3 価の Mn イオンのみが存在するが、このペロブスカイト構造の 3 価の希土類イオンの一部を 2 価のアルカリ土類金属イオンと置換したマンガナイト $R_{1-x}A_xMnO_3$ では、電氣的中性条件のために、アルカリ土類金属を置換した分だけ 3 価の Mn イオンは 4 価の Mn イオンになる。そのため、 Mn^{3+} と Mn^{4+} の比は、 $Mn^{3+} : Mn^{4+} = (1-x) : x$ となる。

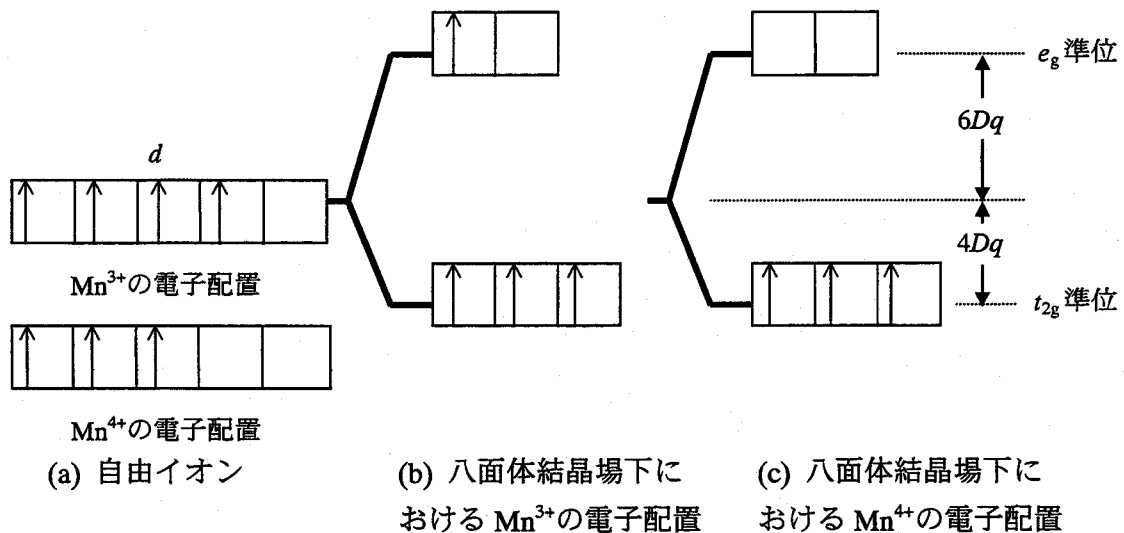


図 1-2 ペロブスカイト構造中の Mn イオンの電子配置

これらの Mn イオンの 3d 軌道は、自由イオン（一つのイオンが独立に存在している状態）の場合は図 1-2(a)のように 5 重に縮退しているが、ペロブスカイト構造中では酸素イオンの作る八面体結晶場のために、酸素方向を避けた 3 つの軌道（ ϕ_{xy} , ϕ_{yz} , ϕ_{zx} ）と、酸素方向に伸びた 2 つの軌道（ $\phi_{x^2-y^2}$, $\phi_{z^2-y^2}$ ）に分裂する。この分裂したエネルギー準位は t_{2g} 準位ならびに e_g 準位と呼ばれている。また、それらの準

位に属する軌道は t_{2g} 軌道ならびに e_g 軌道とも呼ばれている。ここで、 D および q はそれぞれ、 $D = 35e/2a^5$, $q = 2e/105r^4$ である (e : 電気素量, a : Mn イオンと酸素イオンの距離, r : 3d 動径関数の平均)。図からわかるように、 t_{2g} 準位と e_g 準位のエネルギーの差は $10Dq$ であり、それはフント結合エネルギー J_H より小さい。そのため Mn イオンの状態は高スピン状態になる。すなわち、 Mn^{3+} イオンは t_{2g} 軌道に電子が 3 個、 e_g 軌道に 1 個存在し、 $S=2$ となり (図 1-2(b))、 Mn^{4+} イオンは t_{2g} 軌道に電子が 3 個存在し、 $S=3/2$ となる (図 1-2(c))^[55]。

ところで t_{2g} 軌道はエネルギー的に深い位置にあり、酸素イオン O^{2-} の $2p$ 軌道との混成も小さいためにバンド幅も狭く、 $S=3/2$ の局在スピンを形成している。一方、 e_g 軌道は O^{2-} イオンの $2p$ 軌道と強く混成し、バンド幅が広がっている。このことは、 e_g 軌道電子がこの O^{2-} イオンを介して、隣接した Mn イオンサイト間をホッピング出来ることを意味する。このホッピングにより、系のエネルギーはおおよそ e_g 軌道電子の運動エネルギー分だけ減少し、この減少するエネルギーは移行積分 b (transfer integral, $\sim 0.1\text{eV}$ 程度) に対応する。このホッピングする e_g 軌道電子はホッピング先の Mn イオンの t_{2g} 局在スピン ($S=3/2$) との間に原子内交換相互作用 (intra-atomic interaction) を生じる。この原子内交換相互作用に対応するエネルギーの大きさ J_H は、先に述べたように $|J_H| \gg |b|$ なる関係がある。このために、隣接する Mn イオン間の t_{2g} 局在スピンの向きが平行の場合は、 e_g 軌道電子のホッピングは起きるが、反平行の場合には、 e_g 軌道電子のホッピングは起きないことになる。したがって基底状態は、 e_g 軌道電子が隣接 Mn サイト間をホッピングし、かつ隣接 Mn サイトの t_{2g} 局在スピンは平行に揃った状態である。言い換えると系は金属的な電気伝導を持ち、かつ強磁性を示すことになる。以上が二重交換相互作用理論の概要である。この理論はその後、Anderson and Hasegawa^[4] や De Gennes^[5]らによってさらに発展している。

上記したことをハバードハミルトニアンで表わすと次式となる。

$$H = -b \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i,\sigma}^* c_{j,\sigma} + \text{h.c.}) - J_H \sum_i \sigma_i \cdot S_i ,$$

ここで第1項は e_g 軌道電子の隣接 Mn サイト間のホッピング過程 (b は移行積分) を表わしており、h.c. は e_g 軌道電子間のクーロン相互作用を示している。第2項は Mn サ

イット内の e_g 軌道電子スピン (σ_i) と t_{2g} 局在スピン間 (S_i) のフント結合 (J_H) を表わす。また、 e_g 軌道の一電子バンド幅 W は tight-binding 近似^[56]を用いると、 $W=2Zb$ (Z は配位数) で表わされる。

一方、有限温度では、平行に揃ったスピン配列は熱により攪乱される。この攪乱のために e_g 軌道電子のホッピングは抑制され、電気抵抗が増加することになる。キュリー温度 T_C 以上では、スピンの配列が完全にランダムな状態になるため、金属的から半導体的な電気伝導に移行する。

しかしながら、有限温度で外部磁場を印加するとゼーマン効果により、スピン配列の攪乱は抑えられ、 e_g 軌道電子のホッピングは大幅に増加する。その結果として電気抵抗は大幅に減少することになる。この抵抗の減少効果はキュリー温度近傍で最も顕著となる。このような大きな抵抗減少は超巨大磁気抵抗 (Colossal Magnetoresistance, CMR) 効果と呼ばれている。

ところで、今述べたように Mn^{3+} イオンと Mn^{4+} イオンとの間には強磁性的な二重交換相互作用が働いているが、その他に Mn^{3+} イオン間ならびに Mn^{4+} イオン間にも他の交換相互作用が働いている。この交換相互作用はいわゆる超交換相互作用と呼ばれるもので、3d 軌道の電子数や格子定数によって交換相互作用の符号が異なる。以前の金森の研究等^[57-61]によると、 Mn^{3+} イオン間に働く超交換相互作用の符号は Mn-O-Mn 結合角が 180° の場合が正、 90° の場合が負になる。このため Mn-O-Mn 結合角 θ の減少とともに交換相互作用の大きさおよび符号が変化する。これらは渡辺ら^[8]によって $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ の磁化測定などから定量的に評価されており、格子定数 a (立方晶近似) が約 $3.86 \text{ \AA}$ 付近で、その符号が正から負へ変化し、格子定数が減少するにつれてその絶対値が急激に大きくなることが知られている。一方、 Mn^{4+} イオン間に働く交換相互作用の符号は、Mn-O-Mn 結合角 θ が 180° ならびに 90° の場合のいずれも負になり、その絶対値の大きさはほぼ $\cos^2 \theta$ に比例する。しかしながら、 $CaMnO_3$ から見積もられた絶対値の大きさは、前述した交換相互作用に比べるとやや小さい^[54]。

ところで、 e_g 軌道電子間にはクーロン相互作用が働いているため、 e_g 軌道電子が互いに避けるように整列した電荷整列 (charge ordering) と呼ばれる状態をとることがある。この現象は Mn^{3+} イオンと Mn^{4+} イオンの比が 1:1 の場合に見られる。また、同様の現象は、 Fe_3O_4 などでも報告されている^[62]。さらに、この電荷整列状態に外部磁場を印加

すると、磁気モーメントが揃い、 e_g 軌道電子間のホッピングが起きる。この現象を電荷整列の融解と呼んでいる。ある場合には電荷整列状態と反強磁性状態が同時に起こるので、この状態に外部磁場を印加するとメタ磁性的な現象が観察される。

上記した二重交換相互作用、超交換相互作用の大きさならびに電荷整列相転移の存在は Mn^{3+} イオンと Mn^{4+} イオンの比に依存する。そのため、この比を変化させることにより、ペロブスカイト型マンガナイトは多彩な電氣的磁氣的状態を取り得る。

1-4 Mn^{3+} と Mn^{4+} の比と電氣的磁氣的性質

前述したように、マンガナイトでは Mn イオン間に働く二重交換相互作用、超交換相互作用、ならびに e_g 電子間のクーロン相互作用が競合し、これら相互作用の大きさは、 e_g 軌道へのホールドーピング量 x の値すなわち Mn^{3+} と Mn^{4+} の比に強く依存する。ここではその例として Goodenough が $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の組成 x と出現する電氣的磁氣的基底状態の関係をこれまでになされた報告 (Wollan らの中性子線回折による研究^[6]) を考慮し、整理した研究^[63]を以下に述べる。

その研究で得られた結果を図 1-3 に示す。この図で実線は、実験で求めた飽和磁化 (M_s) を示している。破線は、軌道角運動量が消失したとして計算した Mn イオンの飽和磁化の値を示している。また、 $\alpha \sim \varepsilon$ の記号は電氣的磁氣的基底状態を、 $\alpha+\beta$, $\beta+\gamma$, $\gamma+\delta$, $\delta+\varepsilon$ はそれらの相が混在した状態を示している。

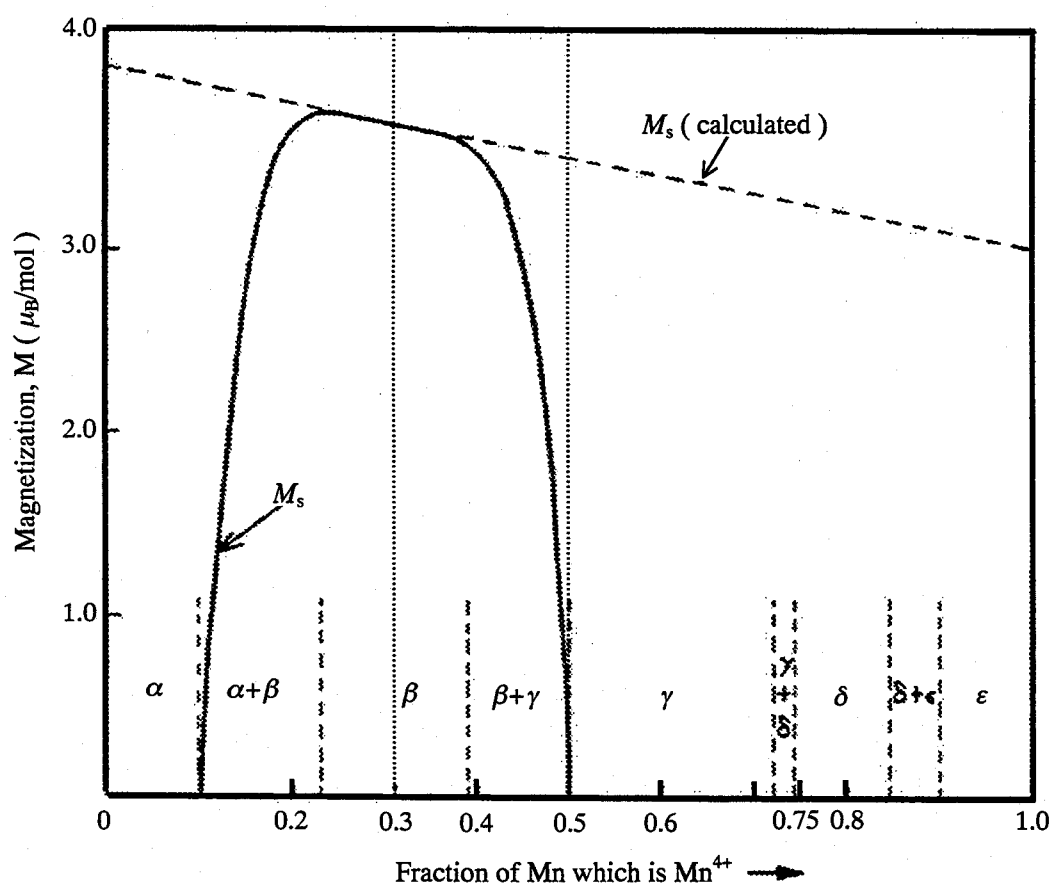


図 1-3 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の飽和磁化 M_s および電氣的磁氣的な基底状態^[63]

α ($0 \leq x \leq 0.1$) は、 Mn^{3+} イオンの e_g 軌道にホールがほとんどドープされていないため、 Mn^{3+} イオン間の反強磁性的な超交換相互作用により、各 Mn サイトに e_g 軌道電子が局在化した絶縁体である。この相のネール温度 T_N (LaMnO_3 で 140K) 以下の磁気構造は、図 1-4(a) に示したように、磁気モーメントが ab 面内で b 軸方向に揃い、ab 面間では反強磁性的 (AFM) に配列した、A-type と呼ばれる磁気構造をとる。また、 Mn^{3+} イオンは 2 重縮退した e_g 軌道に 1 個の電子があるので、結晶はヤーン・テラー (J-T) 効果のため歪んでいる。そのため e_g 軌道の縮退が解け、低エネルギーの e_g 軌道が ab 面内 ($z = 0, 1/2$) で $\langle 110 \rangle$ 方向に整列する、いわゆる軌道整列状態 (orbital ordering) をとる。この LaMnO_3 の電氣的磁氣的基底状態は反強磁性絶縁体相 (Antiferromagnetic Insulator, AFMI) と呼ばれる。

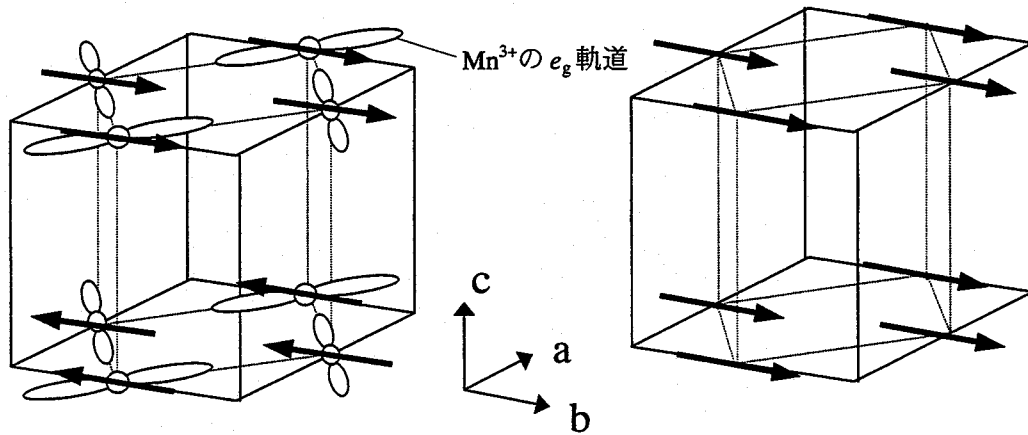


図 1-4 (a) LaMnO_3 ($x=0$) の A-type 磁気構造 図 1-4 (b) $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.25 \leq x \leq 0.375$) の磁気構造

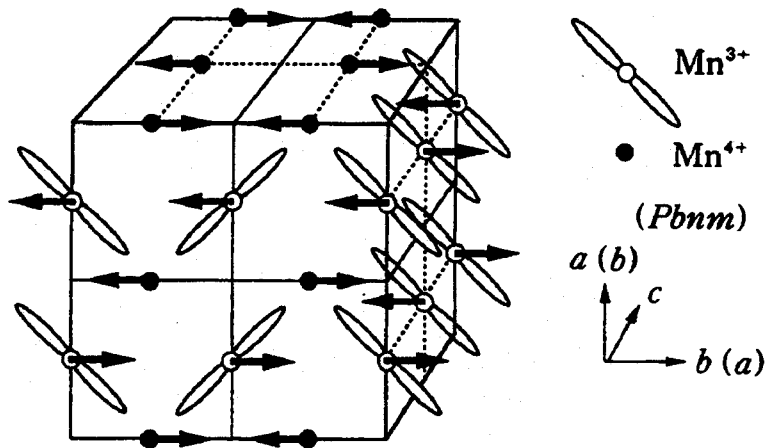


図 1-4(c) $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($x=0.5$) の CE-type 磁気構造

β ($0.25 \leq x \leq 0.375$)では、実験で求めた M_S が前述したように軌道角運動量が消失 ($L=0$) したとして計算したそれによく一致する。このことは Mn^{4+} が増加することにより、 Mn^{3+} と Mn^{4+} イオン間の二重交換相互作用が他の交換相互作用より大きくなることを示している。したがってこの組成の基底状態は図1-4(b)に示すように、強磁性金属相 (Ferromagnetic Metal, FMM) であり、キュリー温度 T_C 以上では常磁性絶縁体相 (Paramagnetic Insulator, PMI) となる。その相転移温度は x が0.3の時に最大 ($T_C \approx 250K$) となる。

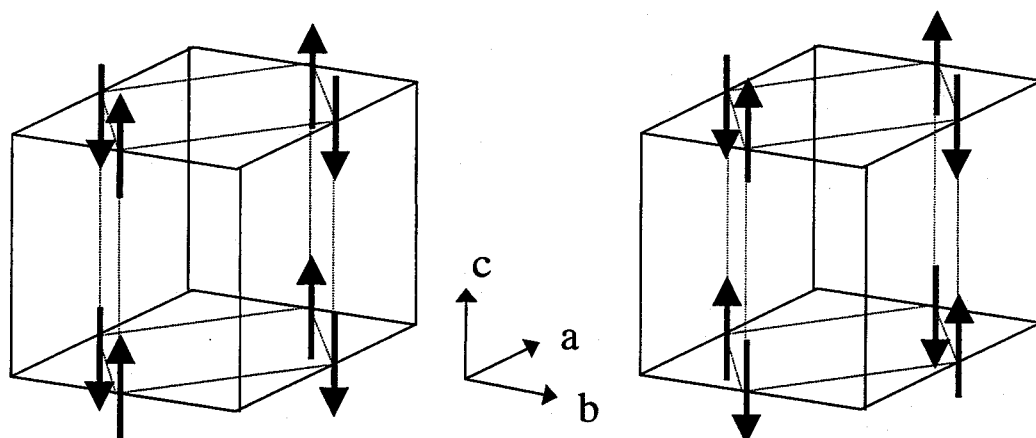


図 1-4(d) $La_{0.25}Ca_{0.75}MnO_3$ ($x=0.75$)の C-type 磁気構造 図 1-4(e) $CaMnO_3$ ($x=1$)の G-type 磁気構造

γ ($0.5 \leq x \leq 0.7$)は、CE-typeの反強磁性的な磁気構造を示し、 e_g 電子がMnサイトに規則的に配列した電荷整列反強磁性絶縁体相 (Charge Ordering Antiferromagnetic Insulator, CO-AFMI) である (図1-4(c))。

δ ($0.75 \leq x < 0.85$)は、図1-4(d)に示したようなC-typeの磁気構造を示す。また、低温で電荷整列状態を示し、基底状態はCO-AFMI相であると考えられている。しかしながら、その電荷配列の詳細は明確にされていない。

ε ($0.9 \leq x \leq 1$)は、図1-4(e)に示したように、G-typeの磁気構造を持つAFMI相である。

以上に述べたように、マンガナイトの電氣的磁氣的性質は、 e_g 軌道へのホールドーピング量 x 、すなわち Mn^{3+} と Mn^{4+} の比に強く依存することがわかる。

1-5 公差因子 t ならびに A サイトのイオン半径分布の分散 σ^2 と電氣的磁氣的性質

前節で述べたように、マンガナイトの電氣的磁氣的性質は Mn^{3+} と Mn^{4+} の比に依存する。しかしながら、Hwangら^[64]は電氣的磁氣的性質の違いが、その比を固定したとしても、ペロブスカイト構造の立方晶構造からのずれ、すなわち公差因子 t に依存することを指摘し、 $\text{Mn}^{3+}:\text{Mn}^{4+}=7:3$ に固定したペロブスカイト型マンガン酸化物 $(\text{La}_{1-x}\text{R}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($\text{R}; \text{Pr}^{3+}, \text{Y}^{3+}$) の電氣的磁氣的性質と t の関係を調べた。その結果をまとめたものが図1-5である。

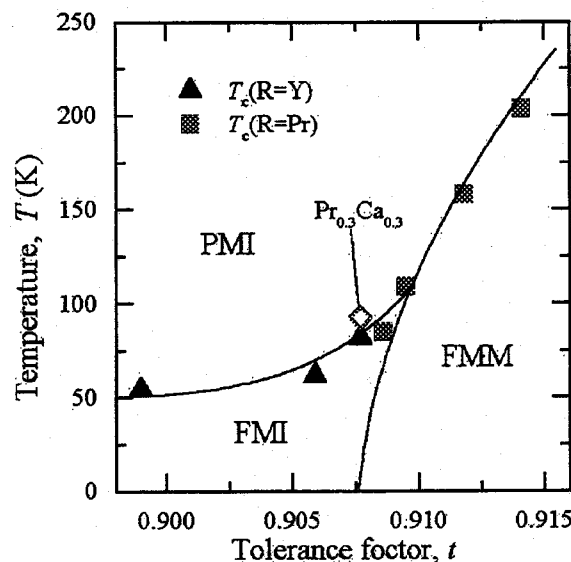


図 1-5 $\text{A}_{0.7}\text{A}'_{0.3}\text{MnO}_3$ の公差因子 t と温度についての相図
(Hwang *et al.* Phys. Rev. Lett. **75** (1995), 914-917^[64]より抜粋)

図からわかるように、 $(\text{La}_{1-x}\text{R}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ の電氣的磁氣的な状態は t に依存し、3つの相に分けることができる。それらはPMI相、FMM相、FMI相 (Ferromagnetic Insulator, 強磁性絶縁体) である。この図から t の減少につれて、 T_c が減少することがわかる。また、 t が約0.907以下の領域では低温相としてFMI相が現れる。このように Mn^{3+} と Mn^{4+} の比が一定であるにもかかわらず、 t により電氣的磁氣的性質の違いが見られる。Hwangらは、この公差因子 t で電氣的磁氣的性質が整理される理由を以下のように考えている。すなわち、 t は立方晶からのずれをあらわす指標として導入されたものであるが、それはマンガナイ

トの電氣的磁氣的性質を決めるMnイオン間の相互作用を支配する因子である Mn-O-Mn結合角 θ の大きさに対応するためであるとしている。すなわち、Mn-O-Mn結合角 θ は二重交換相互作用の移行積分 b と相関があり、 θ が小さくなると b も小さくなる。したがって、 t が減少するにつれて、 b も減少し、 T_C が低下するとしている。事実、 t とMn-O-Mn結合角が対応していることもHwangらによって報告されている。

しかしながら、Sunら^[65]は Mn^{3+} と Mn^{4+} の比ならびに公差因子を固定したペロブスカイト型マンガン酸化物 $La_{2/3-x}R_xCa_{1/3}MnO_3$ ($Mn^{3+} : Mn^{4+} = 2 : 1, t = 0.911$) において、置換する希土類を変えてキュリー点 T_C を測定した結果、それは最大で約110Kも変わることを指摘した。このことは、マンガナイトの電氣的磁氣的性質が単に公差因子で決まらないことを意味している。この実験事実を考慮して、Rodriguez-Martinezら^[66]は、マンガナイトの電氣的磁氣的性質が公差因子のみならずペロブスカイト構造におけるAサイトイオンのイオン半径分布の分散値 σ^2 にも依存する可能性を提唱した。この σ^2 は、Mnイオン間を支配する因子であるMn-O-Mn結合角の分布に対応すると考えることができる。

このイオン半径分布の分散は、次式で書き表される。

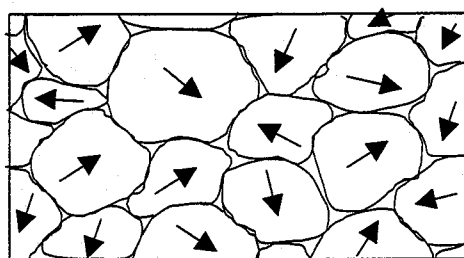
$$\sigma^2 = \sum_i y_i r_i^2 - \langle r_i \rangle^2,$$

ここで、 y_i はAサイトに入る各イオンのAサイトの占有率、 r_i は各Aサイトイオンのイオン半径、 $\langle r_i \rangle$ はAサイトイオンの平均である。

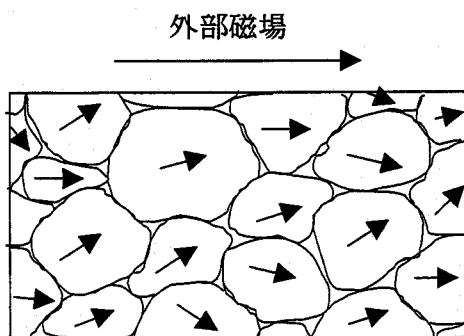
この提唱の妥当性に関する研究^[67]は現在のところほとんどなされておらず、それを明確にすることが今後の最重要課題になっている。

1-6 トンネル磁気抵抗 (TMR)

Mn^{3+} と Mn^{4+} の比が7:3のマンガナイトは金属-絶縁体転移を示し、キュリー温度近傍で負の超巨大磁気抵抗CMRを示すことが知られている。これはキュリー温度近傍におけるMnイオンのスピン配列の乱れが外部磁場の印加によって抑制されるために、 e_g 軌道電子のホッピングが増加するためである。しかしながら、多結晶試料では、キュリー温度よりずっと低い温度においても比較的大きな負の磁気抵抗が観察されていた^[2]。Hwangら^[68]はこの抵抗の減少が粒界に起因していると考え、 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ の単結晶試料ならびに焼結条件を変えた多結晶試料を作製し、磁気抵抗を調査した。その結果、すべての試料は、ほとんど同じ磁化曲線を示したにもかかわらず、多結晶試料は単結晶試料に比べ抵抗の減少が大きく、さらに多結晶試料の焼結温度が低くなるにつれて抵抗の減少が大きくなることがわかった。これらの結果より、Hwangらはこの磁気抵抗が結晶粒界をトンネル障壁とする強磁性トンネル接合によって生じていると考えた。



磁場印加前は磁気モーメントがランダムな方向を向いているので粒界をトンネルする確率が低い



磁場の印加で磁気モーメントの向きが揃い、粒界をトンネルする確率が大きくなる

図 1-6 トンネル磁気抵抗 (TMR; tunneling magnetoresistance) の機構

これを模式的に表わしたのが図 1-6 である。この図で示したようにキュリー温度よりずっと低い温度では個々の結晶粒内の Mn イオンのスピンの向きはほとんど揃っているにもかかわらず、結晶粒界のトンネル障壁の存在のため、隣接する結晶粒同士のスピンの向きは揃っていない。しかし外部磁場を印加すると粒界を挟んだ結晶粒のスピンの向きが揃うため、伝導電子が粒界をトンネルする確率が大きくなる。この磁気抵抗はグラニューラ薄膜や金属人工格子に見られる磁気抵抗^[69,70]と同様に、トンネル磁気抵抗 (Tunneling Magnetoresistance, TMR) と呼ばれている。しかしながら、このペロブスカイト型マンガナイトの TMR については、なぜ粒界がトンネル障壁の役割をするのかなど、その機構についてまだわかっていないことが多い。

1-7 本研究の目的

1-5節で述べたようにHwangら^[64]は希土類金属イオンの一部をアルカリ土類金属イオンで置換したペロブスカイト型マンガナイト($\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x$) $_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ の電氣的磁氣的性質は、公差因子 t (ペロブスカイト構造において理想的な立方晶構造からのずれの程度を示す指標) の大きさのみで整理されることを提唱した。しかしながら、この提唱が一般性を有するかどうかについては疑問がある。また最近、Rodriguez-Martinezら^[66]はマンガナイトの電氣的磁氣的性質は t のみならず、Aサイトイオンのイオン半径分布 σ^2 にも依存することを提唱した。これらの提唱の妥当性を調べるためには広い範囲の t および σ^2 を持つマンガナイトを作製し、それらの電氣的磁氣的性質を調べる必要がある。そのためには軽希土類金属イオンよりイオン半径の小さな重希土類金属イオンを含むマンガナイトの研究がきわめて重要になる。というのは、重希土類を含むマンガナイトを用いると軽希土類を含むマンガナイトよりもより広い範囲の公差因子を得ることができ、さらに同じ公差因子を持ちながら軽希土類を含むマンガナイトより σ^2 が大きなマンガナイトを作製できるからである。しかしながら、重希土類を含むマンガナイトの研究はこれまでほとんどなされていない。

そこで本研究では、 Mn^{3+} と Mn^{4+} の比が7:3および1:1のマンガナイトについて、軽希土類のLaを固定し、軽希土類のSmから重希土類のErまで系統的に置換したマンガナイトを作製し、それらの無磁場下および磁場下での磁性および電気伝導などを系統的に調べ (電気抵抗測定、磁化測定、磁気抵抗測定)、得られた電氣的磁氣的性質が、 t および σ^2 で整理されるか否かについて調べる。また、これらの結果と軽希土類のみのマンガナイトの結果を比較し、マンガナイトにおける相転移の起源について明確にすることを目的とする。さらに、多結晶マンガナイトに特有のトンネル磁気抵抗 (TMR) 現象を明確にするとともに、 Mn^{3+} と Mn^{4+} の比が1:1のマンガナイトに出現する電荷整列相の融解現象を確認し、その起源について明確にすることも目的とする。

参考文献

- [1] G. H. Jonker and J. H. van Santen, *Physica* **16** (1950), 337.
- [2] C. W. Searl and S. T. Wang, *Can. J. Phys.* **47** (1969), 2703.
- [3] C. Zener, *Phys. Rev.* **82** (1951), 403.
- [4] P. W. Anderson and H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **100** (1955), 675.
- [5] P.-G. de Gennes, *Phys. Rev.* **118** (1960), 141.
- [6] E.O. Wollan and W. C. Koehler, *Phys. Rev.* **100** (1955), 545.
- [7] G. H. Jonker, *Physica* **22** (1956), 707.
- [8] H. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **16** (1961), 433.
- [9] N. Furukawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** (1994), 3214.
- [10] A. J. Millis, P. B. Littlewood and B. I. Shraiman, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995), 5144.
- [11] N. Furukawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** (1996), 1174.
- [12] S. Satpathy, Z. S. Popovic and F. R. Vukajlovic, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996), 960.
- [13] I. Solovyev, N. Hamada and K. Terakura, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996), 4825.
- [14] S. Satpathy, Z. S. Popovic and F. R. Vukajlovic, *J. Appl. Phys.* **79** (1996), 4555.
- [15] L. Sheng, D. Y. Xing, D. N. Sheng and C. S. Ting, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997), 1710.
- [16] S. K. Mishra, R. Pandit and S. Satpathy, *Phys. Rev. B* **56** (1997), 2316.
- [17] K. H. Ahn and A. J. Millis, *Phys. Rev. B* **58** (1998), 3697.
- [18] H. Yi and J. Yu, *Phys. Rev. B* **58** (1998), 11123.
- [19] F. Zhong, J. Dong and Z. D. Wang, *Phys. Rev. B* **58** (1998), 15310.
- [20] M. Jaime, P. Lin, S. H. Chun, M. B. Salamon, P. Dorsey and M. Rubinstein, *Phys. Rev. B* **60** (1999), 1028.
- [21] I. Panagiotopoulos, C. Christides, M. Pissas and D. Niarchos, *Phys. Rev. B* **60** (1999), 485.
- [22] S. Ishizuka and S. Ishihara, *Phys. Rev. B* **59** (1999), 8375.
- [23] P. K. de Boer and R. A. de Groot, *Phys. Rev. B* **60** (1999), 10758.
- [24] P. Mahadevan, I. V. Solovyev and K. Terakura, *Phys. Rev. B* **60** (1999), 11439.
- [25] E. Pollert, S. Krupicka and E. Kuzmicová, *J. Phys. Chem. Solids* **43** (1982), 1137.
- [26] Z. Jiráček, S. Krupicka, Z. Simsa, M. Dlouhá and S. Vratilav, *J. Magn. Magn. Mater.* **53** (1985), 153.
- [27] K. Knížek, Z. Jiráček, E. Pollert, F. Zounová and S. Vratilav, *J. Solid State Chem.* **100** (1992), 292.
- [28] Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido and

- N. Furukawa, J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994), 3931.
- [29] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido and Y. Tokura, Phys. Rev. **B 51** (1995), 14103.
 - [30] R.von Helmolt, J. Wecker, T. Lorenz and K. Samwer, J. Appl. Phys. Lett. **67** (1995), 2093.
 - [31] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao and S-W Cheong, Phys. Rev. Lett. **75** (1995), 3336.
 - [32] P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio, S-W. Cheong, P. E. Schiffer and A. P. Ramirez, Phys. Rev. Lett. **75** (1995), 4488.
 - [33] A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tomioka, T. Arima and Y. Tokura, Nature **373** (1995), 407.
 - [34] Y. X.Jia, L. Lu, K. Khaseni, V. H. Crespi, A. Zettl and M. L. Cohen, Phys. Rev. **B 52** (1995), 9147.
 - [35] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Moritomo and Y. Tokura, Phys. Rev. **B 53** (1996), R1689.
 - [36] J. Barrat, M. R. Lees, G. Balakrishnan and D. Mck Paul, Appl. Phys. Lett. **68** (1996), 424.
 - [37] H. Yoshizawa, H. Kawano, Y. Tomioka and Y. Tokura, J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996), 1043.
 - [38] A.Maignan, Ch.Simon, V. Caignaert and B. Raveau, J. Magn. Magn. Mater. **152** (1996), L5.
 - [39] M. R. Lees, J. Barratt, G. Balakrishnan, D. Mck. Paul and M. Yethiraj, Phys. Rev. **B 52** (1996), R14303.
 - [40] A.H. Chen and S-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **76** (1996), 4042.
 - [41] M. Kasai, H. Kuwahara, Y. Tomioka and Y. Tokura, J. Appl. Phys. **80** (1996), 6894.
 - [42] P. G. Radaelli, G. Iannone, M. Marezio, H. Y. Hwang, S-W. Choeng, J. D. Jorgensen and D. N. Argyriou, Phys. Rev. **B 56** (1997), 8265.
 - [43] P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio and S-W. Cheong, Phys. Rev. **B 55** (1997), 3015.
 - [44] H. Kawano, R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, H. Kuwahara and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **78** (1997), 4253.
 - [45] H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tomioka, A. Asamitsu, M. Kasai, R. Kumai and Y. Tokura, Phys. Rev. **B 56** (1997), 9386.
 - [46] M. Tokunaga, N. Miura, Y. Tomioka and Y. Tokura, Phys. Rev. **B 57** (1998), 5259.
 - [47] S. V. Pietambaram, D. Kumar, R. K. Singh and C. B. Lee, Phys. Rev. **B 58** (1998), 8182.
 - [48] K. Ghosh, R. L. Greene, S. E. Lofland, S. M. Bhagat, S. G. Karabashev,

- D. A. Shulyatev, A. A. Arsenov and Y. Mukovskii, Phys. Rev. **58** (1998), 8206.
- [49] S. Mori, C. H. Chen and S-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **81** (1998), 3972.
- [50] M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen and S-W. Choeng, Nature **399** (1999), 560.
- [51] M. Ziese, Phys. Rev. **B 60** (1999), R738.
- [52] P. Raychaudhuri, K. Sheshadri, P. Taneja, S. Bandyopadhyay, P. Ayyub, A. K. Nigam, R. Pinto, S. Chaudhary and S. B. Roy, Phys. Rev. **B 59** (1999), 13919.
- [53] N. Moutis, I. Panagiotopoulos, M. Pissas and D. Niarchos, Phys. Rev. **B 59** (1999), 1129.
- [54] 近角聡信他 編集：磁性体ハンドブック (朝倉書店 1975).
- [55] 太田恵造著：磁気工学の基礎 —磁気の物理— (共立全書 1973).
- [56] 長岡洋介他著：局在・量子ホール効果・密度波 現代の物理学 18 (岩波書店 1993).
- [57] H. A. Kramers, Physica **1** (1934), 182.
- [58] P. W. Anderson, Phys. Rev. **79** (1950), 79.
- [59] J. Kondo, Progr. Theor. Phys. (Kyoto) **18** (1957), 541.
- [60] J. Kanamori, J. Phys. Chem. Solids **10** (1958), 87.
- [61] K. Motida and S. Miyahara, J. Phys. Soc. Jpn. **28** (1970), 1188.
- [62] E. J. W. Verway, J. Chem. Phys. **15** (1947), 181.
- [63] J. B. Goodenough, Phys. Rev. **100** (1955), 564.
- [64] H. Y. Hwang, S-W. Choeng, P. G. Radaelli, M. Marezio and B. Batlogg, Phys. Rev. Lett. **75** (1995), 914.
- [65] J. R. Sun, G. H. Rao and J. K. Liang, Appl. Phys. Lett. **70** (1997), 1900.
- [66] L. M. Rodriguez-Martinez and J. P. Attfield, Phys. Rev. **B 54** (1996), R15622.
- [67] F. Damay, C. Martin, A. Maignan and B. Raveau, J. Appl. Phys. **82** (1997), 6181.
- [68] H. Y. Hwang, S-W. Cheong, N. P. Ong and B. Batlogg, Phys. Rev. Lett. **77** (1996), 2041.
- [69] J. S. Helman and B. Abeles, Phys. Rev. **B 37** (1976), 1429.
- [70] S. Mitani, K. Takanashi and H. Fujimori, Solid State Phys. **32** (1997), 231.

第 2 章 $R_{0.7}A_{0.3}MnO_3$ ($Mn^{3+} : Mn^{4+}=7 : 3$) の電氣的磁氣的性質

2-1 緒言

3 価の希土類金属イオン La^{3+} の 20~40% を 2 価のアルカリ土類金属イオン Ca^{2+} で置換したマンガナイト $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.4$) は、電氣的中性条件のために、 Mn^{3+} と Mn^{4+} の比が $(1-x) : x$ になる^[1]。この組成領域のマンガナイトは二重交換相互作用により強磁性が現れ、そのキュリー温度 T_C は $x \sim 0.3$ の場合に最大になる^[2-4]。したがって、 $x = 0.3$ に固定したマンガナイト $R_{0.7}A_{0.3}MnO_3$ (R : 希土類金属イオン, A : アルカリ土類金属イオン) は公差因子 t ならびに Rodriguez-Martinez ら^[5] に提唱されている A サイトイオンのイオン半径分布の分散 σ^2 と電氣的磁氣的性質の関係を調べる上で、最適な系であると考えられる。しかしながら、これまで行われた研究は主に軽希土類を用いた系についてなされたものであるため、マンガナイトの電氣的磁氣的性質と公差因子 t および A サイトのイオン半径分布の分散 σ^2 との関係は、限られた t および σ^2 についてのみしか得られていない。

そこで本章では、より広範囲の t および σ^2 を持つ、様々な重希土類イオンを含むマンガナイト $R_{0.7}A_{0.3}MnO_3$ (R : La, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, A : Ca, Sr) を作製し、それらの電氣的磁氣的性質を調査することにする。さらに、得られた結果を以前に報告された軽希土類のみを用いたマンガナイトのそれと比較し、マンガナイトの電氣的磁氣的性質が t および σ^2 で整理され得るか否かについて調べ、Rodriguez-Martinez らの提唱の妥当性について明確にするとともに、ペロブスカイト型マンガナイトの電氣的磁氣的相図を確立することにする。

2-2 実験方法

本研究で用いたマンガナイトは $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ のLaの一部を他の希土類 (Sm, Gd, Dy, Ho, Er) で置換したもので組成は以下の通りになる。

- $(\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x = 0.115, 0.225$)
- $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x = 0.087, 0.121, 0.174, 0.296, 0.349$)
- $(\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.071, 0.143, 0.243, 0.286, 0.500$)
- $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x = 0.014, 0.061, 0.155, 0.268, 0.455$)
- $(\text{La}_{1-x}\text{Er}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x = 0.014, 0.059, 0.145, 0.224, 0.250, 0.497$)

以後、簡単のため、本研究では試料の区別を t または σ^2 の値で示すことにする。さらに、置換した希土類金属イオンの種類が同じ試料の組全体を指す時は、それぞれSm系、Gd系、Dy系、Ho系、Er系マンガナイトと呼ぶことにする。また、以下の組成を持つマンガナイトも合わせて作製した。

- $\text{La}_{0.7-x-y}\text{Er}_x\text{Sm}_y\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x = 0.246, y = 0.082$)

これら作製したすべての試料の公差因子 t 、ならびにAサイトのイオン半径分布の分散 σ^2 を表2-1のShannon^[6]の文献値を参照して求め、それらの値を表2-2にまとめて示した。

表 2-1. 各イオンの有効イオン半径

イオン	配位数	イオン半径(nm)	イオン	配位数	イオン半径(nm)
Mn^{3+}	6	0.0645	Pr^{3+}	9	0.1179
Mn^{4+}	6	0.0530	Sm^{3+}	9	0.1132
O^{2-}	6	0.140	Gd^{3+}	9	0.1107
Ca^{2+}	6	0.118	Dy^{3+}	9	0.1083
Sr^{2+}	6	0.131	Ho^{3+}	9	0.1072
La^{3+}	9	0.1216	Er^{3+}	9	0.1062

R. D. Shannon, Acta Cryst. A 32, 751(1976)より抜粋

表 2-2. 本研究で作製した $\text{Mn}^{3+}:\text{Mn}^{4+}=7:3$ の試料の t ならびに σ^2

試料名	x	t	$\sigma^2 (\text{nm}^2)$
$(\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	0.115	0.914	6.48×10^{-6}
	0.225	0.912	9.23×10^{-6}
$(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	0.087	0.914	8.09×10^{-6}
	0.121	0.913	9.89×10^{-6}
	0.174	0.912	1.26×10^{-5}
	0.296	0.908	1.75×10^{-5}
	0.349	0.907	1.89×10^{-5}
$(\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	0	0.916	2.72×10^{-6}
	0.071	0.914	9.65×10^{-6}
	0.143	0.912	1.58×10^{-5}
	0.243	0.908	2.28×10^{-5}
	0.286	0.907	2.53×10^{-5}
	0.5	0.899	3.29×10^{-5}
$(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	0.014	0.916	4.43×10^{-6}
	0.061	0.914	9.87×10^{-6}
	0.155	0.911	1.94×10^{-5}
	0.268	0.907	2.85×10^{-5}
	0.445	0.901	3.72×10^{-5}
$(\text{La}_{1-x}\text{Er}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	0.014	0.916	4.70×10^{-6}
	0.059	0.914	1.07×10^{-5}
	0.145	0.911	2.10×10^{-5}
	0.224	0.908	2.89×10^{-5}
	0.250	0.907	3.11×10^{-5}
	0.497	0.897	4.50×10^{-5}
$\text{La}_{0.372}\text{Er}_{0.246}\text{Sm}_{0.082}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$		0.901	3.72×10^{-5}

試料の作製には固相反応法を用いた。まず、原料となる $\text{La}_2\text{O}_3(3\text{N})$, $\text{Sm}_2\text{O}_3(3\text{N})$, $\text{Gd}_2\text{O}_3(3\text{N})$, $\text{Dy}_2\text{O}_3(3\text{N})$, $\text{Ho}_2\text{O}_3(3\text{N})$, $\text{Er}_2\text{O}_3(3\text{N})$, $\text{CaCO}_3(4\text{N})$, $\text{SrCO}_3(3\text{N})$, $\text{Mn}_3\text{O}_4(3\text{N})$ の粉末を 573K で 2h 以上乾燥させた。これらの粉末を所定の組成比になるように秤量した後に乳鉢と乳棒で十分に粉碎・混合した。この混合粉末を大気中 1273K で 12h 仮焼し、もう一度乳鉢と乳棒で粉碎・混合を行った。その後、この仮焼粉末を 0.2GPa で成型し、大気中 1623K で 48h 焼結した。

このようにして得た試料の一部を粉末 X 線回折測定用に乳鉢と乳棒で粉碎し、その他は直流電気抵抗、帯磁率、磁化、磁気抵抗測定に使用するためにダイヤモンド砥石で必要な形に切り出した。

作製した試料の結晶構造を調べるために、リガクの RINT2500 ディフракトメーター（回転対陰極）を用いて粉末 X 線回折を行った。その際にターゲットとして Cu を使用し、グラフィットアナライザーで $\text{K}\alpha$ 線に単色化した。管電圧ならびに管電流はそれぞれ 40~50kV、200mA で測定した。スリットは、それぞれ $\text{DS} = 1/2^\circ$, $\text{SS} = 1/2^\circ$, $\text{RS} = 0.15\text{mm}$ のものを用いた。また測定角範囲は $2\theta = 20^\circ \sim 70^\circ$ であり、シンチレーションカウンターの走査は FT 法を用い、ステップ幅 $0.02^\circ \sim 0.04^\circ$ で測定を行った。

電氣的性質を調べるために、直流電気抵抗測定を行った。その方法は以下の通りである。まず、焼結体より短冊状試料（幅約 1mm、厚さ約 0.5mm、長さ約 10mm）を切り出し、これらに銀ペーストを用いて端子の焼き付けをした（電圧端子間距離約 3mm）。抵抗は直流四端子法を用いて 1.5~330K の温度範囲を昇降温速度 1K/min で冷却・加熱の両過程について測定した。ジュール熱が大きくならないように（数 mW 以下）、測定電流の大きさは抵抗の大きさに合わせて変えた。また、電圧は、端子間の熱起電力等の誤差を取り除くために極性を変えて 2 度測定し、その平均値を取った。

試料の磁氣的性質を調べるために磁化測定を行った。磁化測定には、東英工業の VSM5-18 および Quantum Design 社の SQUID を使用した。磁化の測定は 2 通りの方法で行った。1 つ目はゼロ磁場中で 4.2K まで試料を冷却した後に 100Oe の磁場を印加し、300K（一部の試料は 400K）まで加熱しながら測定したもので、この測定を以後は ZFC（Zero Field Cooled run）と呼ぶことにする。2 つ目は

100Oe の磁場を印加したまま、試料を 300K から 4.2K まで冷却しながら磁化を測定したもので、FC (Field Cooling run) と呼ぶことにする。さらに $(\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ については、上記よりも高い磁場 ($H = 1.8 \times 10^4 \text{Oe}$) を印加して磁化測定を行った。その際の磁場の走査速度は 1 または $2 \times 10^4 \text{Oe/min}$ で行った。

磁気抵抗測定は Oxford 製の He クライオスタット ($8 \times 10^4 \text{Oe}$ の超伝導マグネット付き) を使用し、4.2, 77K でそれぞれ $0 \sim 8 \times 10^4 \text{Oe}$ の範囲で $0.5 \times 10^4 \text{Oe/min}$ の走査速度で印加磁場を増減させた。試料は直流電気抵抗測定と同様のサイズのものを用いた。抵抗測定は標準的な直流 4 端子法で行い、端子は銀ペーストを用いて試料表面に取り付けた。測定電流は磁場の印加方向と平行に流し、電気抵抗はデジタルマルチメータで測定した。試料の温度は抵抗温度計を用いて測定し、測定中の温度誤差は $\pm 0.25 \text{K}$ 以下になるように温度制御を行った。

2-3 結果

2-3-1 結晶構造

本研究で用いたすべての試料に対して粉末 X 線回折を室温で行った。典型例として、図 2-1 に $(\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ の粉末 X 線回折プロファイルを示した。

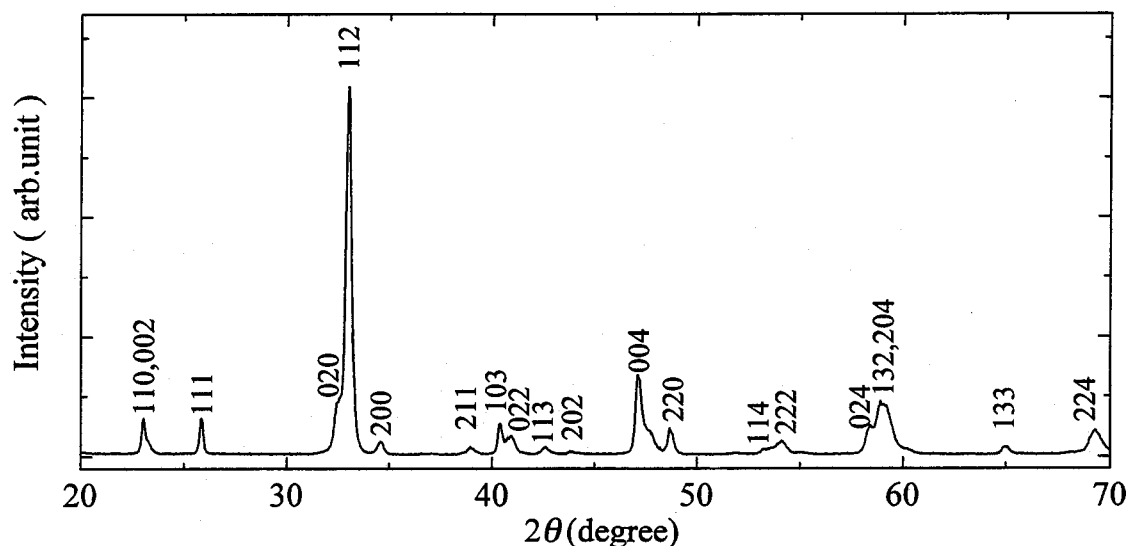


図2-1 $(\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x=0.5$)のX線回折プロファイル

それぞれの試料の回折ピークは斜方晶で指数をつけることができ、その格子定数は $a \approx b \approx c/\sqrt{2}$ である。また、表 2-3 に示したように、 Dy^{3+} の置換量が増加するにつれ、すなわち t が減少するにつれて、格子定数は減少する。置換する希土類金属イオンを変えても (Sm, Gd, Ho, Er)、格子定数は同様の変化を示す。

特徴的なことは、同じ t を持つ試料では σ^2 の値が異なるにもかかわらず、回折ピーク位置およびピークの積分強度比はほとんど変化しないことである。しかしながら、 σ^2 の値が約 $2.8 \times 10^{-5} \text{ nm}^2$ を超えた Er 系マンガナイトの一部の試料では、ピークの半値幅が急激に増加し、かつ、異なる格子定数をもつ斜方晶と擬立方晶の 2 相のピークが混在するようになる。これは A サイトに置換したイオン、すなわち希土類イオンとアルカリ土類イオンのイオン半径差があまりに

表 2-3. 室温における $R_{0.7}A_{0.3}MnO_3$ ($Mn^{3+} : Mn^{4+} = 7 : 3$) の格子定数

試料名	t	a (nm)	b (nm)	$c/\sqrt{2}$ (nm)	V (nm ³)
$(La_{1-x}Sm_x)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$	0.914	0.5448	0.5450	0.5445	0.2287
	0.912	0.5445	0.5443	0.5440	0.2281
$(La_{1-x}Gd_x)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$	0.914	0.5463	0.5496	0.5460	0.2305
	0.913	0.5450	0.5451	0.5448	0.2290
	0.912	0.5451	0.5448	0.5447	0.2288
	0.908	0.5455	0.5438	0.5447	0.2285
	0.907	0.5445	0.5438	0.5444	0.2276
$(La_{1-x}Dy_x)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$	0.916	0.5476	0.5486	0.5486	0.2331
	0.914	0.5472	0.5474	0.5481	0.2322
	0.912	0.5495	0.5421	0.5464	0.2301
	0.908	0.5432	0.5465	0.5466	0.2295
	0.907	0.5423	0.5467	0.5459	0.2289
	0.899	0.5362	0.5473	0.5459	0.2266
$(La_{1-x}Ho_x)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$	0.916	0.5471	0.5495	0.5492	0.2335
	0.914	0.5442	0.5443	0.5436	0.2278
	0.911	0.5450	0.5478	0.5463	0.2307
	0.907	0.5448	0.5461	0.5459	0.2297
	0.901	0.5415	0.5424	0.5418	0.2250
$(La_{1-x}Er_x)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$	0.916	0.5468	0.5479	0.5488	0.2325
	0.914	0.5448	0.5449	0.5443	0.2285
	0.911	0.5457	0.5471	0.5463	0.2307
$La_{0.372}Er_{0.246}Sm_{0.082}Ca_{0.3}MnO_3$	0.901	0.5414	0.5423	0.5418	0.2248

も大きいため、 Er^{3+} などイオン半径の小さな希土類イオンが過剰な領域と、 La^{3+} や Ca^{2+} などイオン半径の大きな希土類イオンおよびアルカリ土類イオンが過剰な領域に相分離したためと思われる。そこで、以後の電氣的磁氣的性質に関する測定は单相を示した試料に対してのみ行った。

2-3-2 電気的性質

作製した試料の電気的性質を調べるために直流電気抵抗測定を行った。得られた電気抵抗率と温度の関係を図 2-2 に示す。(a)は Sm 系、(b)は Gd 系、(c)は Dy 系、(d)は Ho 系、(e)は Er 系のマンガナイトの結果である。図の実線および破線はそれぞれ電気抵抗率の冷却過程ならびに加熱過程の温度依存性 (ρ - T 曲線)である。これらの図からわかるいくつかの特徴を(c)で示した Dy 系マンガナイトを例にとり、以下に説明する。Dy 系マンガナイトを例にとるのは、Dy 系マンガナイトの電気的性質が本研究での他の系で見られる特徴をすべて有しているからである。図(c)に示したように、Dy 系マンガナイトの $t=0.899$ の試料は、約 70K までの温度範囲で半導体的な電気伝導を示す。その抵抗率の温度変化は極めて大きく、69K と 300K の値を比べると約 10^7 も異なる。

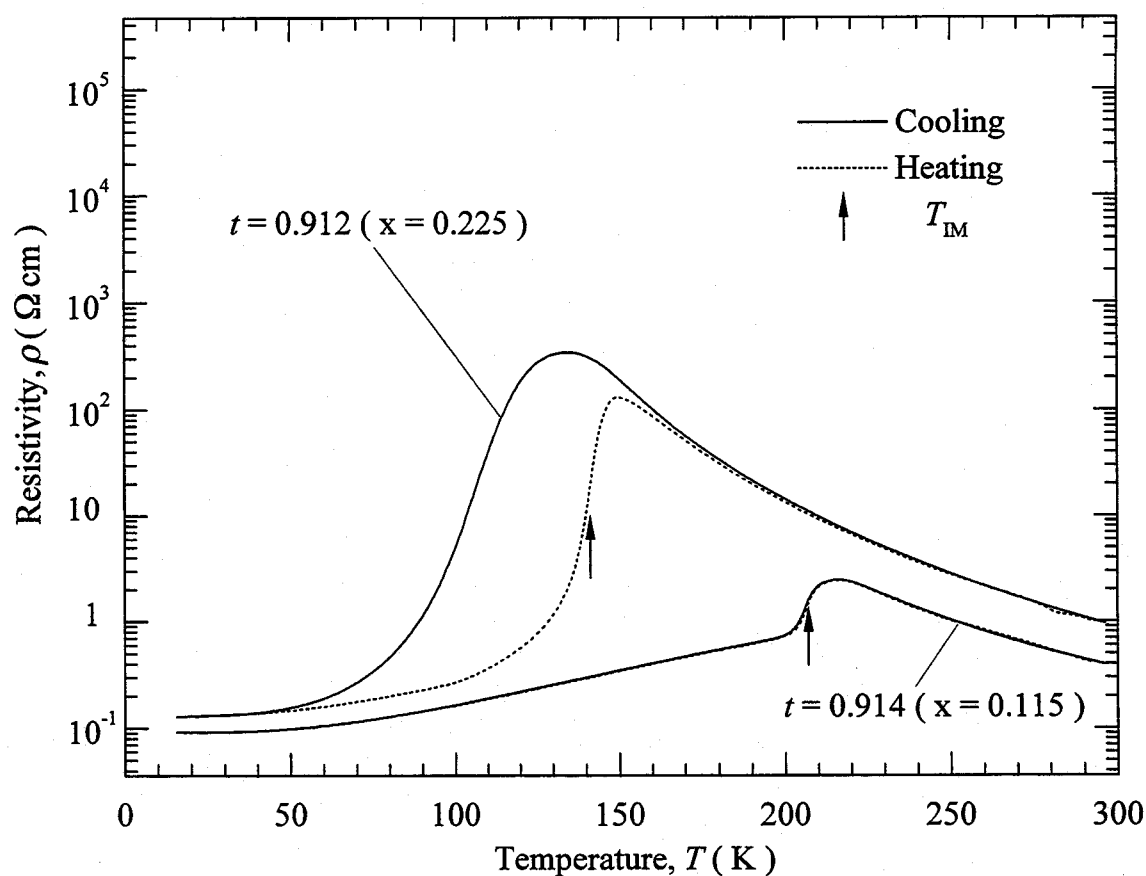


図2-2(a) $(\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ の電気抵抗率の温度依存性

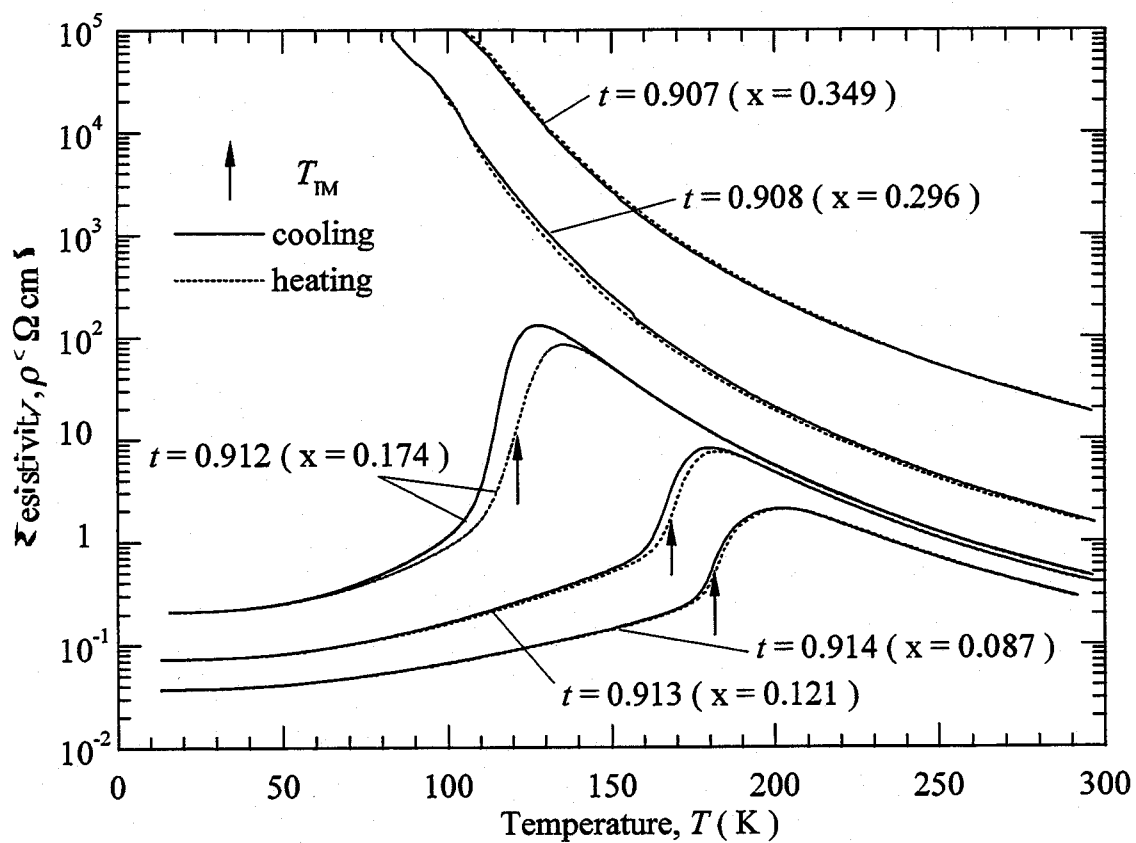


図2-2(b) $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ の電気抵抗率の温度依存性

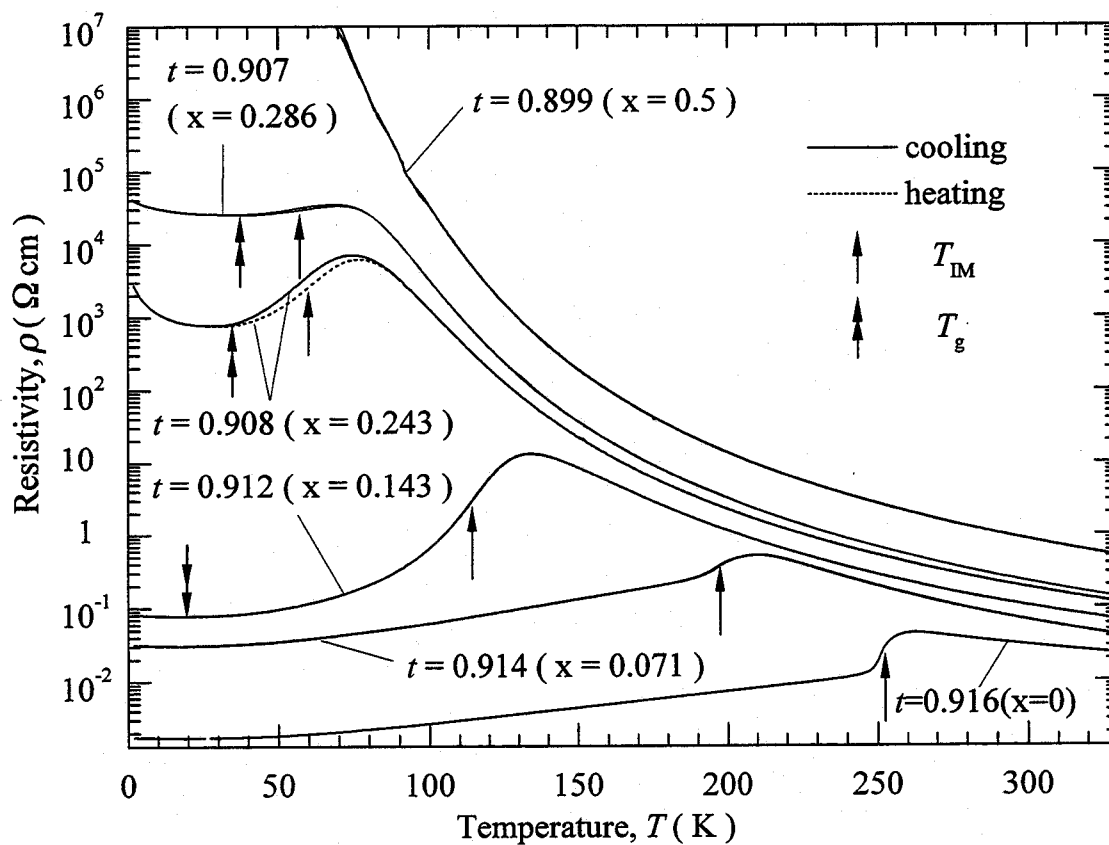


図 2-2(c) $(\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ の電気抵抗率の温度依存性

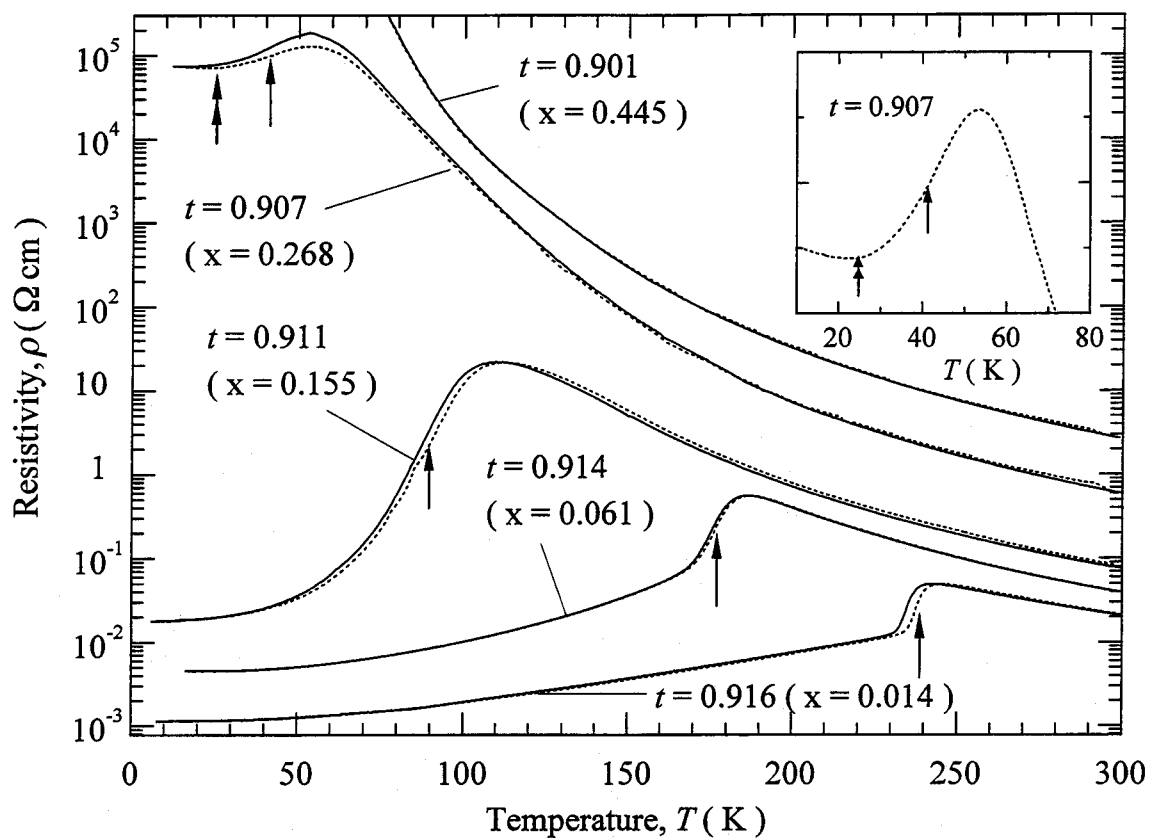


図2-2(d) $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ の電気抵抗率の温度依存性

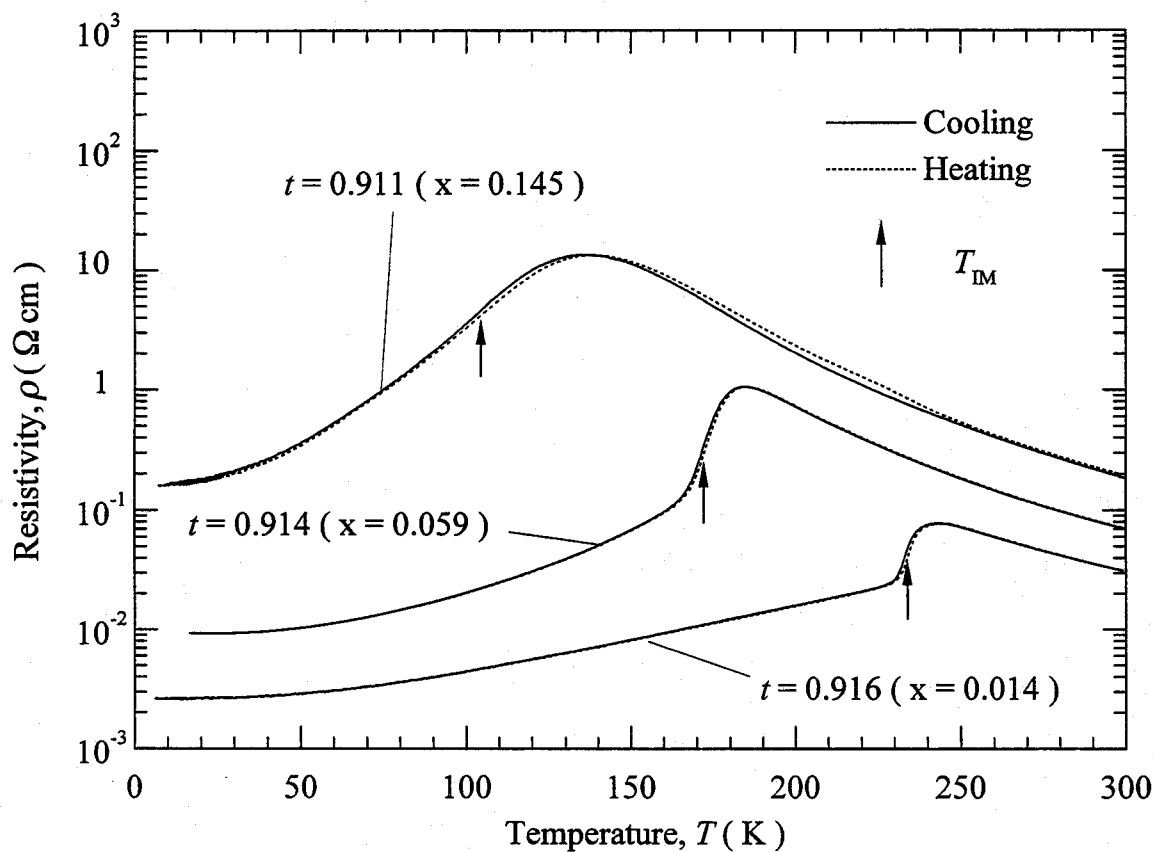


図2-2(e) $(\text{La}_{1-x}\text{Er}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ の電気抵抗率の温度依存性

一方、 t が 0.899 より大きな試料 ($t = 0.907, 0.908, 0.912, 0.914, 0.916$) では、 $t = 0.899$ の試料と同様に高温領域において半導体的伝導を示すが、低温側領域では金属的伝導に変わる。このために ρ - T 曲線にピークを生ずる。このことは、 t が 0.899 より大きな試料では局在した e_g 電子が二重交換相互作用により、ホッピング (遍歴) 状態へと移行する金属-絶縁体転移を示すことを意味している。この金属-絶縁体転移の転移温度 T_{IM} は、本研究では多結晶試料を用いているために、明確に決めることはできない。しかしながら、本研究と同じ Mn^{3+} と Mn^{4+}

表 2-4. $R_{0.7}A_{0.3}MnO_3$ ($Mn^{3+} : Mn^{4+} = 7 : 3$) の T_{IM} (T_C) ならびに T_g

試料名	t	T_{IM} (K)	T_g (K)
$(La_{1-x}Sm_x)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$	0.914	207	--
	0.912	123	--
$(La_{1-x}Gd_x)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$	0.914	182	--
	0.913	168	--
	0.912	118	--
	0.908	--	46
	0.907	--	50
$(La_{1-x}Dy_x)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$	0.916	251	--
	0.914	196	--
	0.912	115	20
	0.908	58	45
	0.907	57	43
	0.899	--	39
$(La_{1-x}Ho_x)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$	0.916	238	--
	0.914	176	--
	0.911	87	--
	0.907	41	33
	0.901	--	40
$(La_{1-x}Er_x)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$	0.916	234	--
	0.914	172	--
	0.911	104	--
$La_{0.372}Er_{0.246}Sm_{0.082}Ca_{0.3}MnO_3$	0.901	--	38

の比率を持つ Pr 系ならびに Y 系マンガナイト多結晶を用いた Hwang ら^[7]の研究によると、 T_M は $d \log \rho / dT$ が最大になる温度として評価されている。そこで、彼らの評価を踏襲し、本研究で用いた試料の T_M を決め、それを各試料の ρ - T 曲線に矢印($\uparrow$)で示した。得られた T_M を表 2-4 に示した。この T_M は後述する磁化測定より求めたキュリー温度 T_C とよい一致を示す。特徴的なことは T_M が t の減少とともに低下することであり、この結果は以前に調べられた Pr 系ならびに Y 系マンガナイトの結果と同様である。その詳細については考察において改めて議論する。

前述したように、Dy 系マンガナイトの $t = 0.899$ 以外の試料は、金属-絶縁体転移を示すが、そのなかで $t = 0.907, 0.908, 0.912$ の試料は $t = 0.914, 0.916$ とは異なり、 T_M 以下で一度減少した抵抗率が約 30K 付近で再び上昇する。この上昇を開始する温度を T_g とし、それを ρ - T 曲線に二重矢印($\uparrow$)で示した(この温度は後述するスピングラス転移点 T_g に対応する(表 2-4))。 T_g の t 依存性は、 T_M に対する t 依存性とは異なり、 t の変化に対してほぼ一定になる。この T_g の出現は、Hwang らが調べた Pr 系ならびに Y 系マンガナイト試料では観察されておらず、本研究において新しく見出されたものである。

以上に述べたように Dy 系マンガナイトの電気的性質は t に強く依存し、 t の増加に伴い、半導体的伝導が金属的伝導に移行する。この特徴は、本研究で用いた他のマンガナイトについても同様である。以下に、本研究で調べた Sm, Gd, Ho, Er 系マンガナイトの電気的性質の特徴を Dy 系マンガナイトのそれと比較して述べる。

図 2-2(a)に示した Sm 系マンガナイトの $t = 0.912, 0.914$ ならびに図(b)で示した Gd 系マンガナイトの $t = 0.912, 0.913, 0.914$ の試料は、Dy 系マンガナイトの $t = 0.914, 0.916$ の試料と同様に金属-絶縁体転移を示す。しかしながら、Dy 系マンガナイトの場合とは異なり、この転移による温度ヒステリシスが大きく、例えば、Sm 系マンガナイトの $t = 0.912$ の試料では約 36K にもなる。この場合の相転移温度 T_M は冷却、昇温過程において $d \log \rho / dT$ が最大値を取る温度の平均として求めることにした。また、得られた T_M を表 2-4 に示した。ところで、図(a)ならびに図(b)には、後に述べる磁化の温度依存性から得られる T_C と比較するた

めに昇温過程の $d \log \rho / dT$ が最大になる温度を矢印で示した。一方、Gd 系マンガナイトの $t = 0.907$ ならびに 0.908 の試料は、Dy 系マンガナイトの $t = 0.899$ の試料と同様に、約 70K までの温度範囲で金属－絶縁体転移を示さず半導体的な伝導を示す。

図(d)に示した Ho 系ならびに、図(e)に示した Er 系マンガナイトの公差因子 t に対する電気的性質は、Dy 系マンガナイトのそれと極めて似ている。すなわち、Ho 系マンガナイトの $t = 0.911, 0.914, 0.916$ ならびに、Er 系マンガナイトの $t = 0.911, 0.914, 0.916$ の試料は、金属－絶縁体転移を示し、その転移に伴う温度ヒステリシスは Dy 系マンガナイトと同様に極めて小さく、かつ、矢印で示した T_{IM} は t の減少とともに低下している。得られた T_{IM} をそれぞれ表 2-4 に示した。また、Ho 系マンガナイトの $t = 0.907$ の試料では、Dy 系マンガナイトの $t = 0.907, 0.908, 0.912$ の試料で観察されたように金属－絶縁体転移よりさらに低い温度でスピングラス転移が存在する (転移温度 T_g は図の二重矢印で示した)。さらに Ho 系マンガナイトの $t = 0.901$ の試料は 300K から 70K までの温度範囲で半導体的な伝導を示す。

以上に述べたように、イオン半径が異なる希土類イオンを含むマンガナイトの電気的性質は、希土類イオンの種類にかかわらず t に強く依存し、いずれの場合にも Dy 系マンガナイトで述べたように t の増加にともない、半導体的伝導が金属伝導に移行することになる。この詳細については考察において改めて述べる。

ところで前述したように、 T_{IM} 以上の温度領域で本マンガナイトは半導体的な電気伝導を示した。Khazeni ら^[8]は、 T_{IM} 以上の温度領域で観測されるマンガナイトの半導体的な電気伝導が、Mott^[9]により提唱された VRH (Variable-Range Hopping) と呼ばれるポーラロンの移動による伝導機構 ($\ln \rho \propto 1/T^{1/4}$) によるものであると考えた。彼らは $\text{Nd}_{0.62}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ 単結晶の抵抗測定を行い $\log \rho - 1/T^{1/4}$ の関係を調べ、 T_{IM} 以上ではその関係がよく成り立つことを示した。そこで本研究で得られた結果を Khazeni らと同様に $\log \rho - 1/T^{1/4}$ で整理した。その結果を図 2-3 に示す。(a)は Sm 系、(b)は Gd 系、(c)は Dy 系、(d)は Ho 系、(e)は Er 系のマンガナイトの結果である。

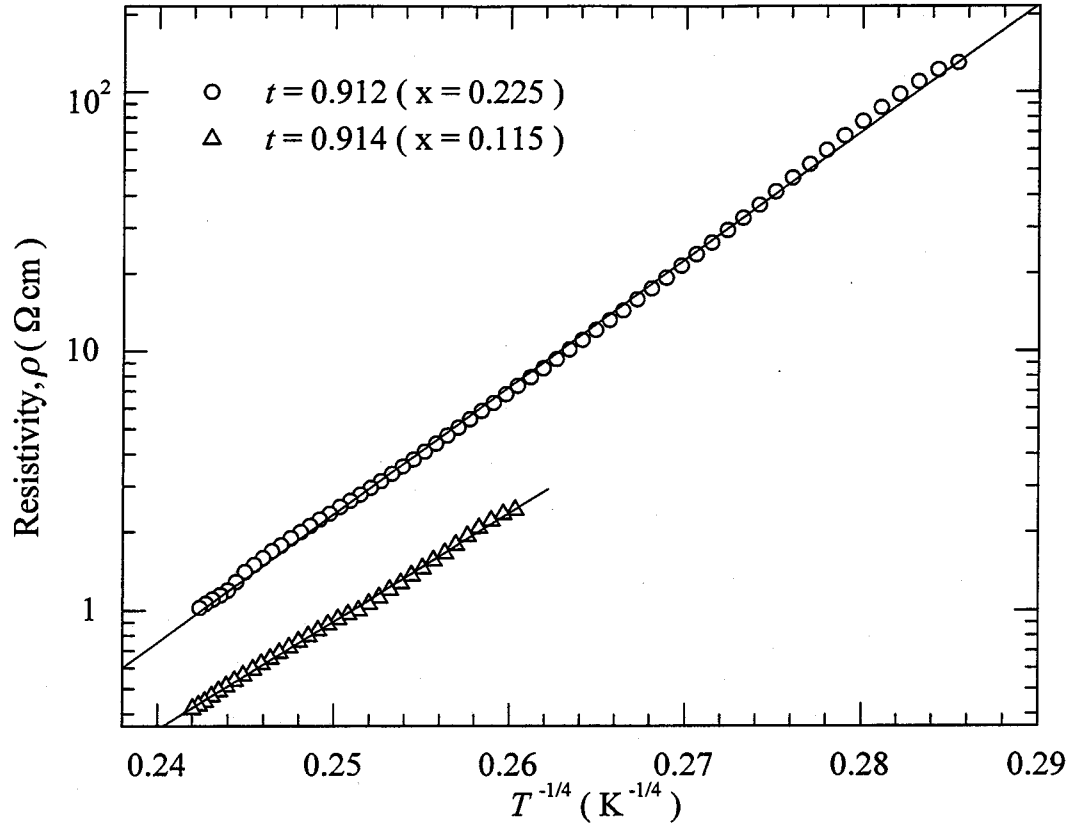


図2-3(a) $(\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ の ρ と $T^{-1/4}$ との関係

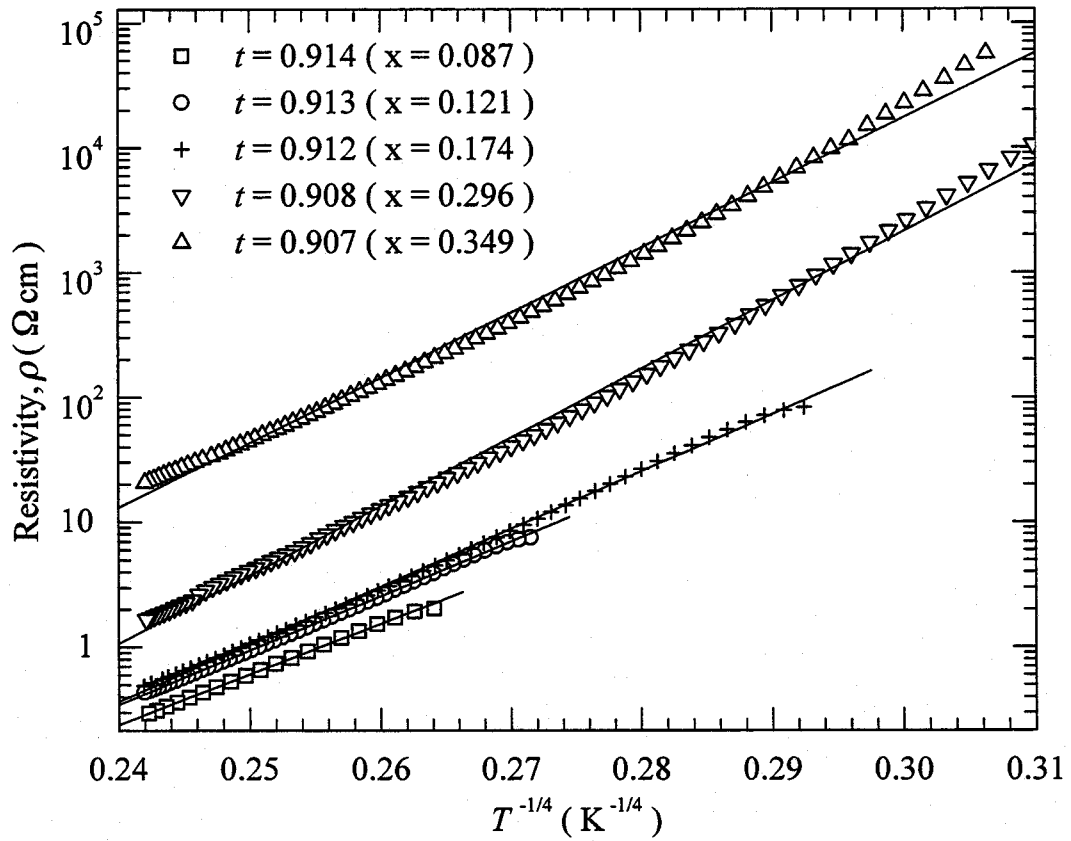


図2-3(b) $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ の ρ と $T^{-1/4}$ との関係

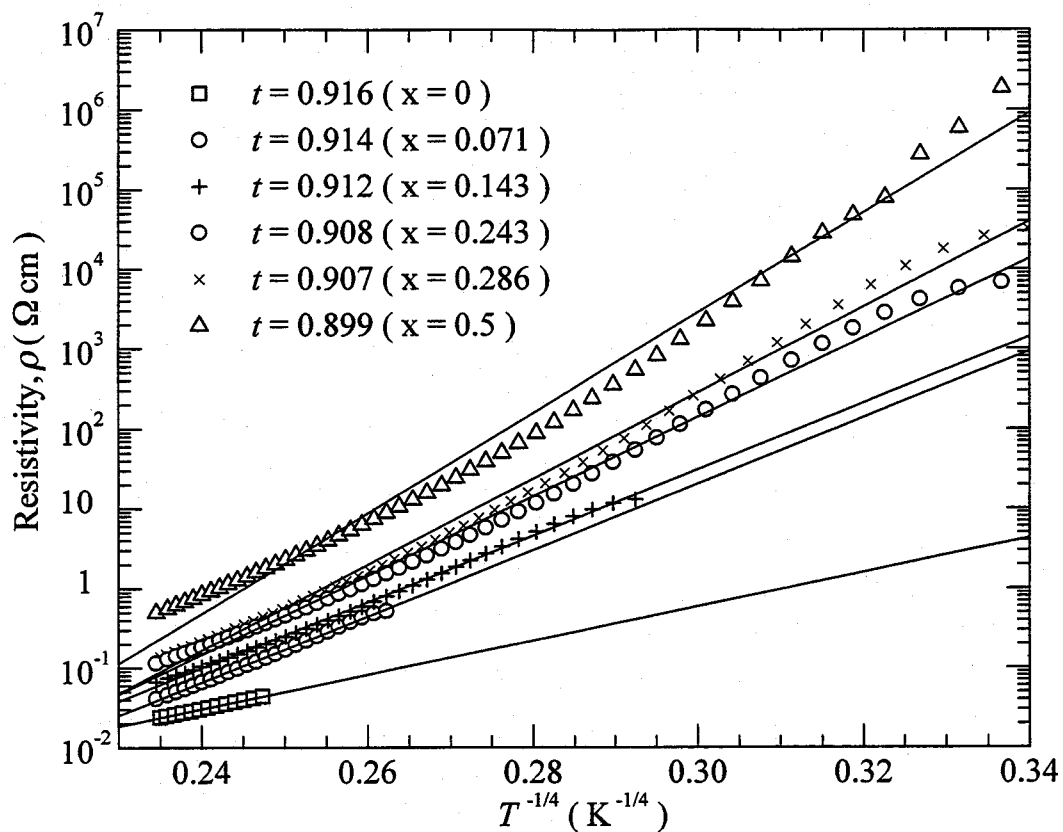


図 2-3(c) $(La_{1-x}Dy_x)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ の ρ と $T^{-1/4}$ との関係

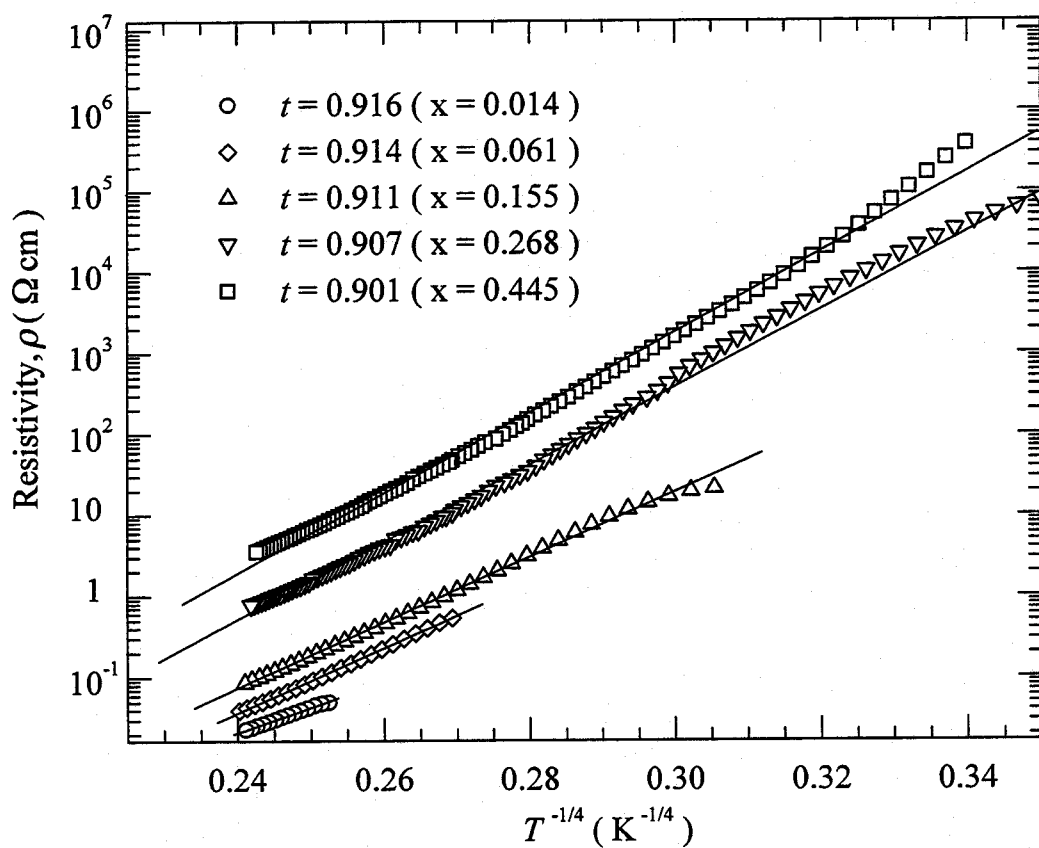


図 2-3(d) $(La_{1-x}Ho_x)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ の ρ と $T^{-1/4}$ との関係

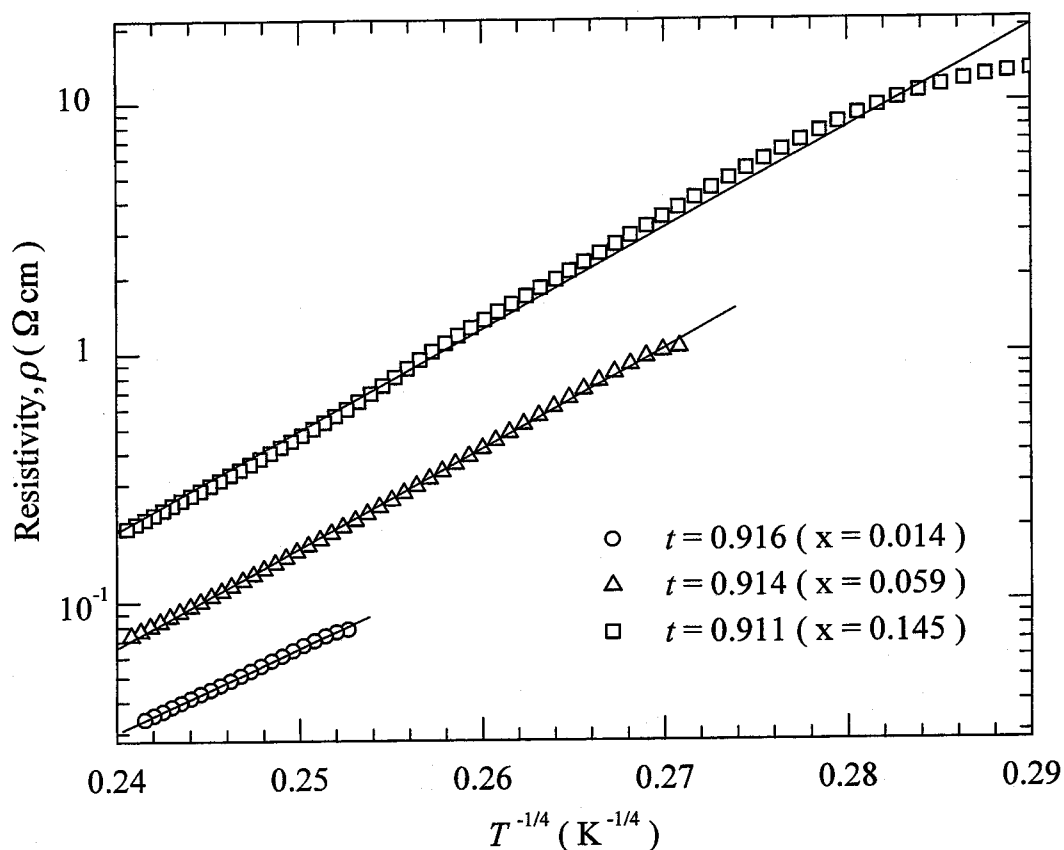


図2-3(e) $(\text{La}_{1-x}\text{Er}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ の ρ と $T^{-1/4}$ との関係

図 2-3 からわかるように、希土類イオンの種類にかかわらず、抵抗の温度依存性はほぼ $\log \rho \propto 1/T^{1/4}$ の関係を満たすことがわかる。しかしながら、詳しく見ると、 $\log \rho$ は $\log \rho \propto 1/T^{1/4}$ の関係からわずかにずれている。このずれの原因は不明であるが、ひとつの可能性として本研究で用いた試料が多結晶体であるために、結晶粒界による e_g 電子の散乱が付加されたためであると考えられる。この考えは後述する結晶粒界の存在に起因するトンネル磁気抵抗 (TMR) が本系で観測されること、ならびに、一部の系 ($\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$) では同じ組成の試料でも粒径を小さくする (単位体積当たりの粒界の面積を大きくする) とともに T_c は変わらないが、電気抵抗率が増加すると言う報告がなされているからである^[10]。その解明は今後の課題である。

2-3-3 磁氣的性質

作製した試料の磁氣的性質を調べるために、100Oe の磁場を印加して磁化 M の温度依存性を調査した。測定は 2 種類の方法で行った。すなわち始めにゼロ磁場下で冷却した後、磁場を印加して加熱しながら測定し (ZFC; Zero Field Cooled run)、次に磁場を印加しながら冷却して測定した (FC; Field Cooled run)。得られた磁化 M を磁場 H で割った M/H (常磁性を示す領域では帯磁率を意味する) と温度の関係を図 2-4 に示した。図 2-4(a) は Sm 系、(b) は Gd 系、(c) は Dy 系、(d) は Ho 系、(e) は Er 系のマンガナイトの結果である。また、各図の実線および破線は、それぞれ ZFC ならびに FC による測定の M/H - T 曲線である。これらの図からわかるいくつかの特徴を電気的性質の場合と同様に(c)の Dy 系マンガナイトを例にとり、以下に説明する。

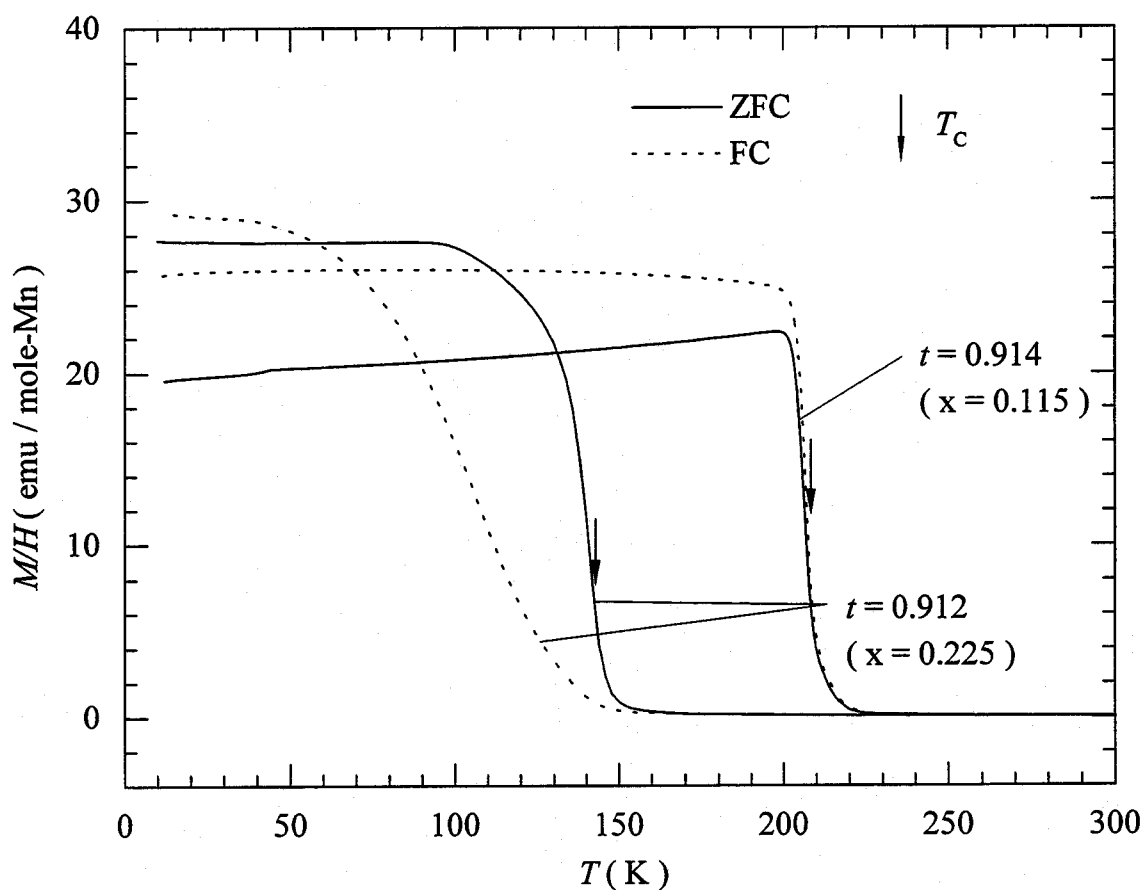


図2-4(a) $(\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ の M/H の温度依存性

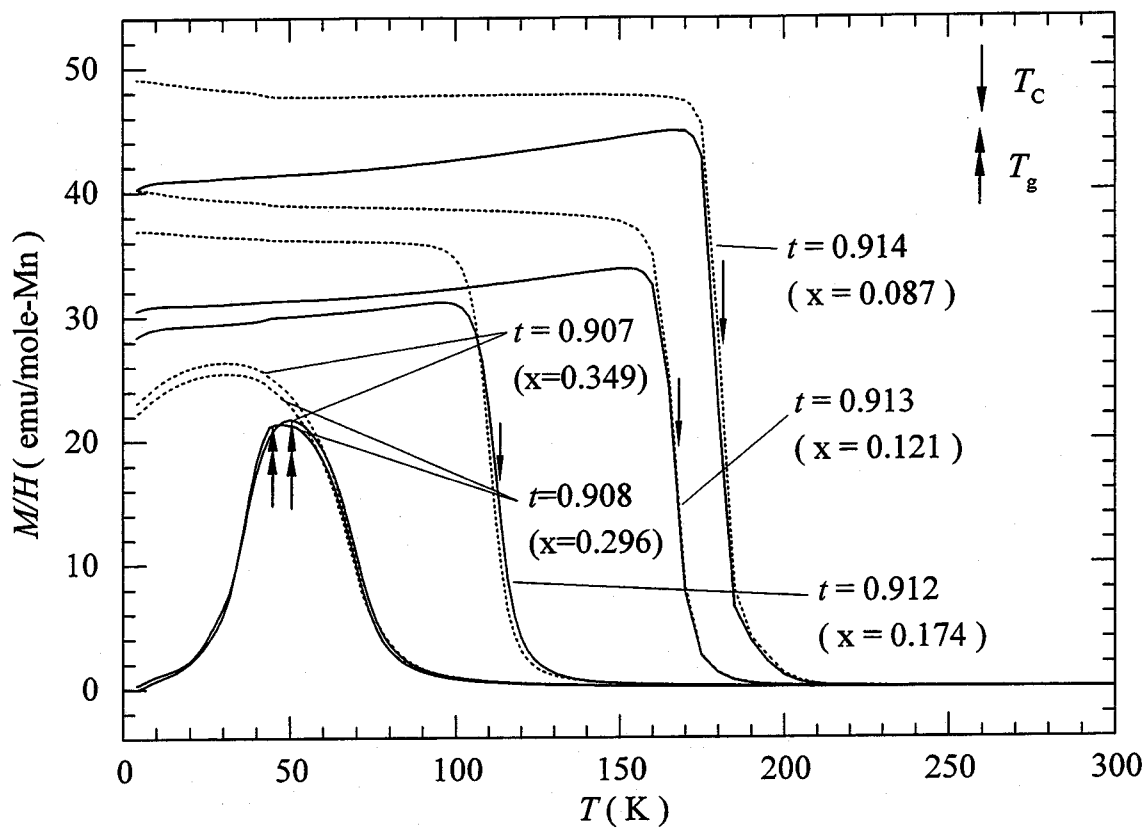


図2-4(b) $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ の M/H の温度依存性

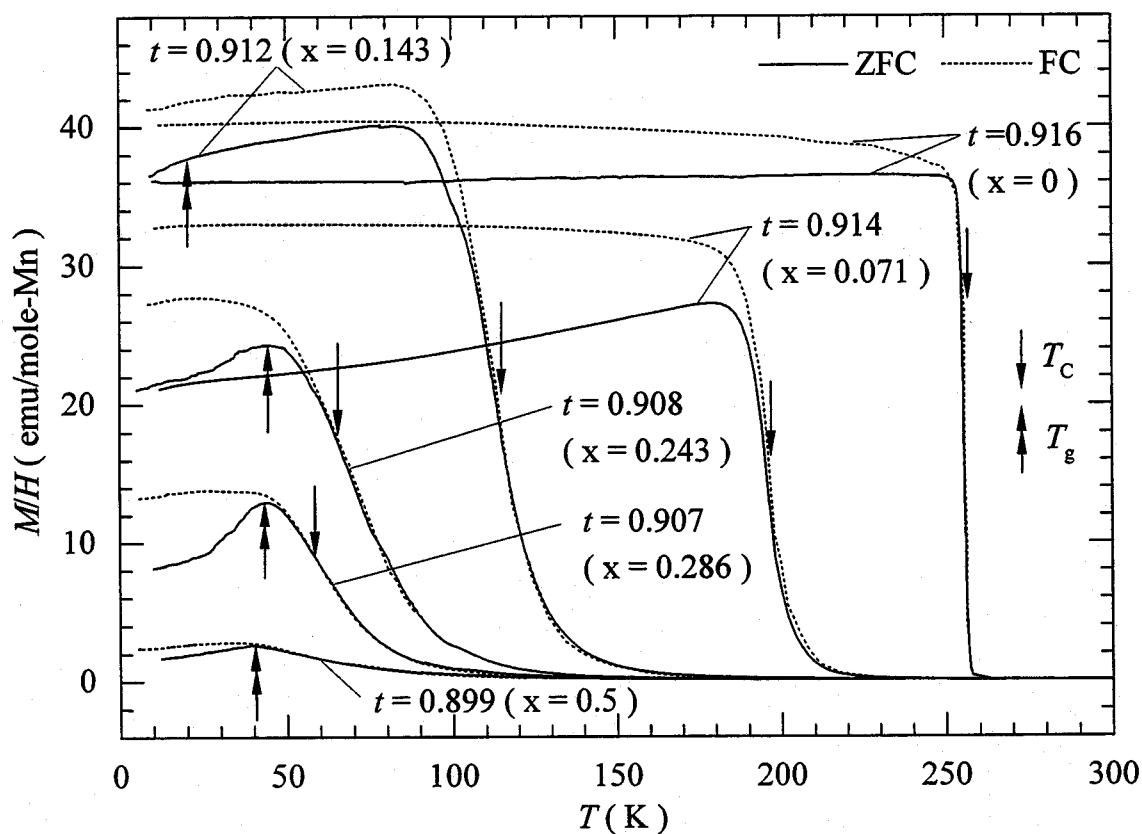


図2-4(c) $(\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ の M/H の温度依存性

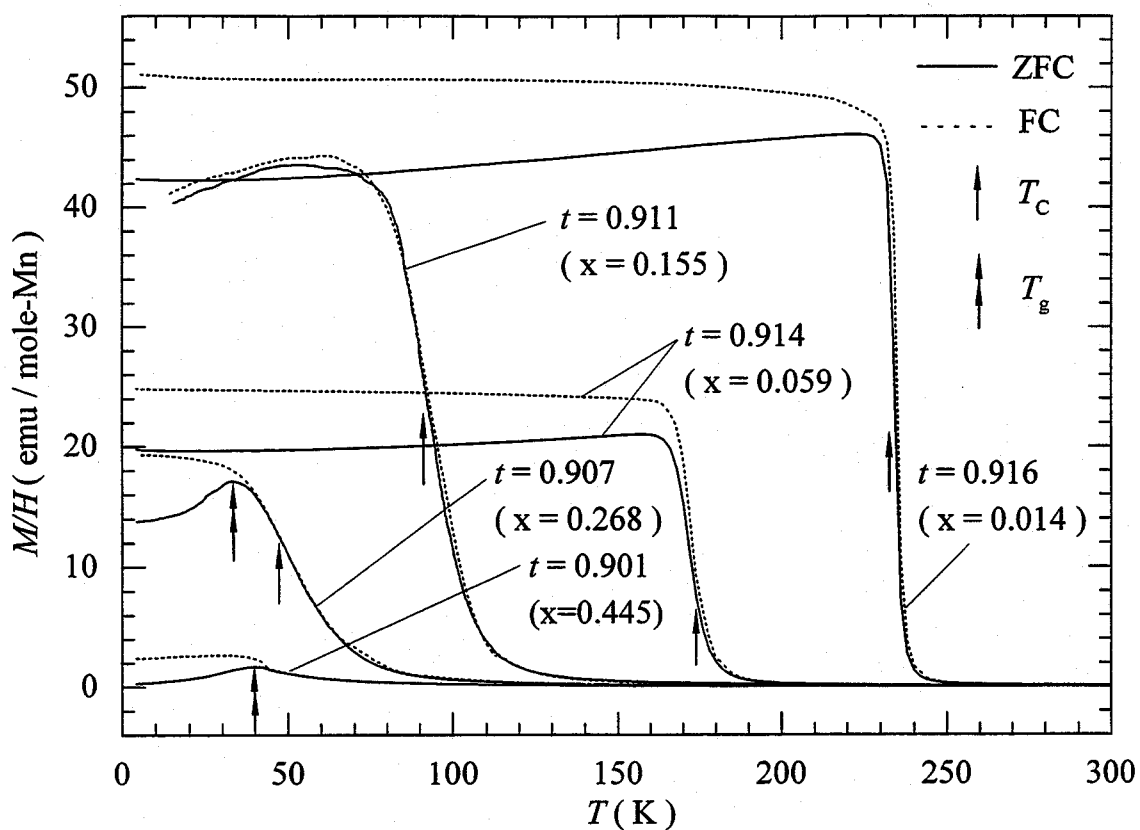


図2-4(d) $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ の M/H の温度依存性

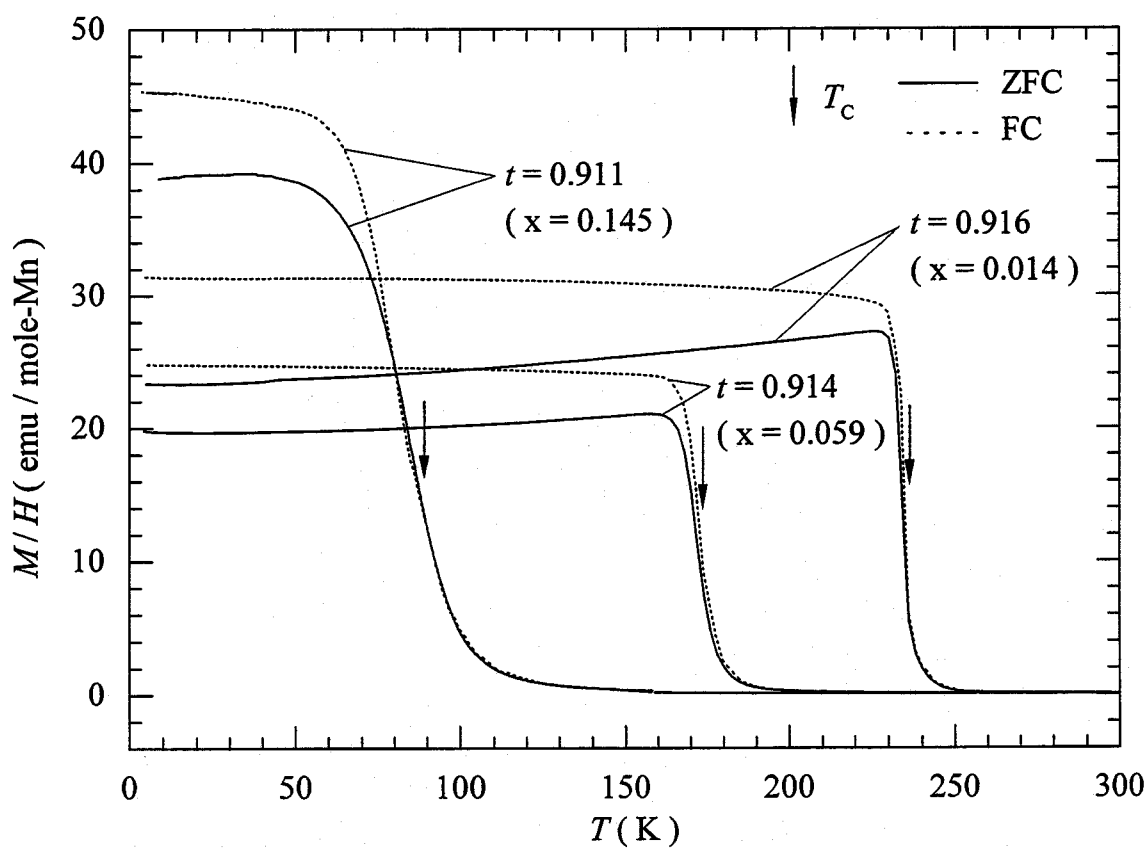


図2-4(e) $(\text{La}_{1-x}\text{Er}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ の M/H の温度依存性

Dy 系マンガナイトの $t = 0.916$ の試料 ($(\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x = 0$)) の ZFC による M/H の値は、低温ではほぼ一定であるが、約 250K 付近の温度で急激に減少する。これは以前の研究から強磁性－常磁性の磁気転移によるものであることが既に知られている。同様な強磁性－常磁性転移は、 $t = 0.899$ 以外の試料全てに見られる。それらの磁気転移温度 T_c を調べるために、 $5 \times 10^4 \text{Oe}$ までの磁化測定 (図 2-5(a)) を行い、アロットプロットによる解析を試みた。その結果の例として $t = 0.912$ の試料の場合を図 2-5(b) に示した。このプロットから転移温度は約 114K と求められる。この温度は Hwang ら^[7] が T_c を決める際に用いた $d(M/H)/dT$ が最小になる温度 (図 2-4(c) の ZFC の M/H 曲線上に矢印(↓)で示した) とよい一致を示している。このことはマンガナイト多結晶においては、Hwang らにより導入された T_c 、すなわち ZFC における $d(M/H)/dT$ が最小となる温度が、転移温度として十分に評価できることを意味している。そこで、本研究では Hwang らにより導入された温度を T_c とした。この T_c は前述したように ρ - T 曲線より求めた T_{IM} とよい一致を示しており、 t の減少とともに低下する。

図 2-4(c) で特徴的なことは、 $t = 0.899, 0.907, 0.908$ の試料の ZFC で測定した M/H - T 曲線には約 40K 付近にピークが見られるが、FC で測定したそれら M/H - T 曲線には見られないことである。また、このピークを示す温度から低温側の温度領域において、ZFC と FC で測定した M/H の値が異なり、ZFC で測定した M/H の値が FC で測定したそれよりも小さい。これらの特徴はスピングラス状態において見られるそれらと非常によく似ている。この T_g 以下での磁気状態をさらに調べるためにより高い磁場を印加して磁化測定を行った。その結果を図 2-6(a)～(c) に示す。図 2-6(a),(b) はそれぞれピークを示す試料の T_g 以上の温度と T_g 以下の温度における磁化曲線 (M - H 曲線) を示している。図からわかるように T_g 以上の温度では M - H 曲線にヒステリシスが見られないが、 T_g 以下の温度ではそれが見られる。このことは T_g 以下の温度では強磁性状態にあることを示唆している。しかしながら、図 2-6(c) のアロットプロットで整理した結果から、 T_g 以下の温度では自発磁化を持たないことがわかる。以上の結果はスピングラスの特徴とよく一致している。

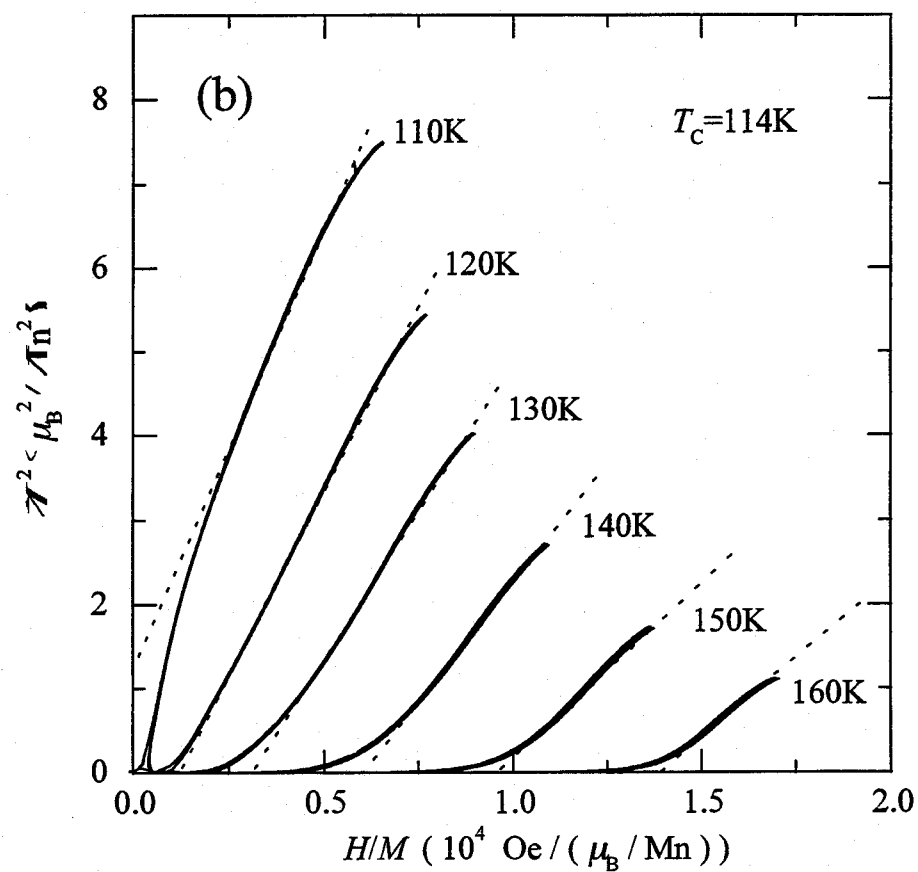
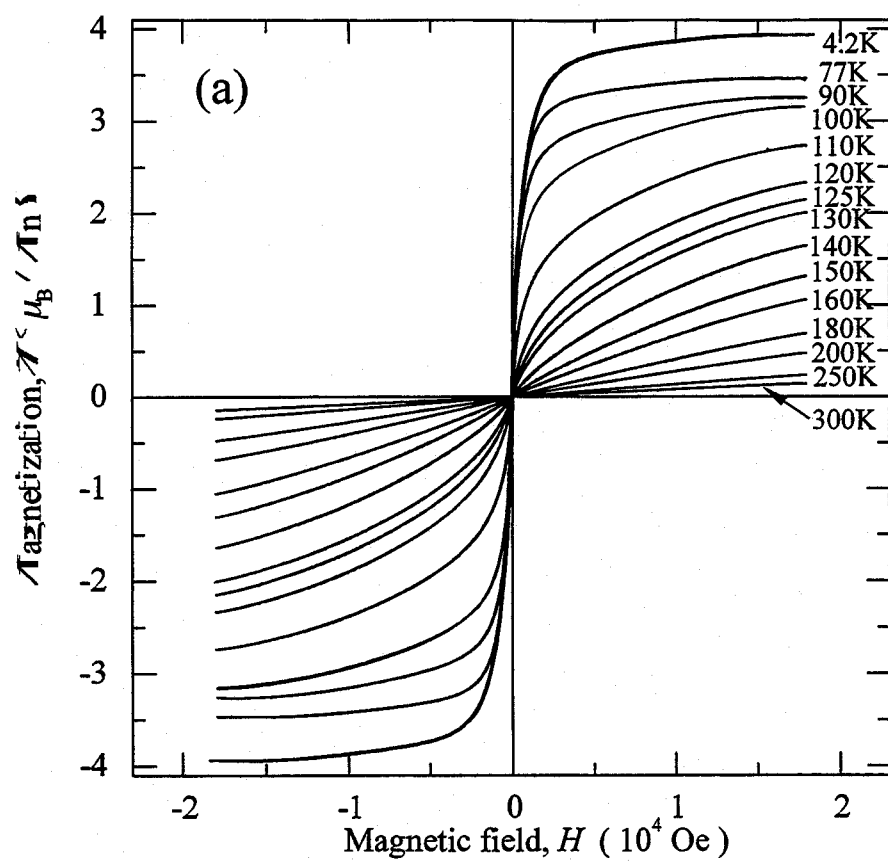


図2-5(a) $(\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($t = 0.912$) の磁化曲線
および(b)アロットプロット

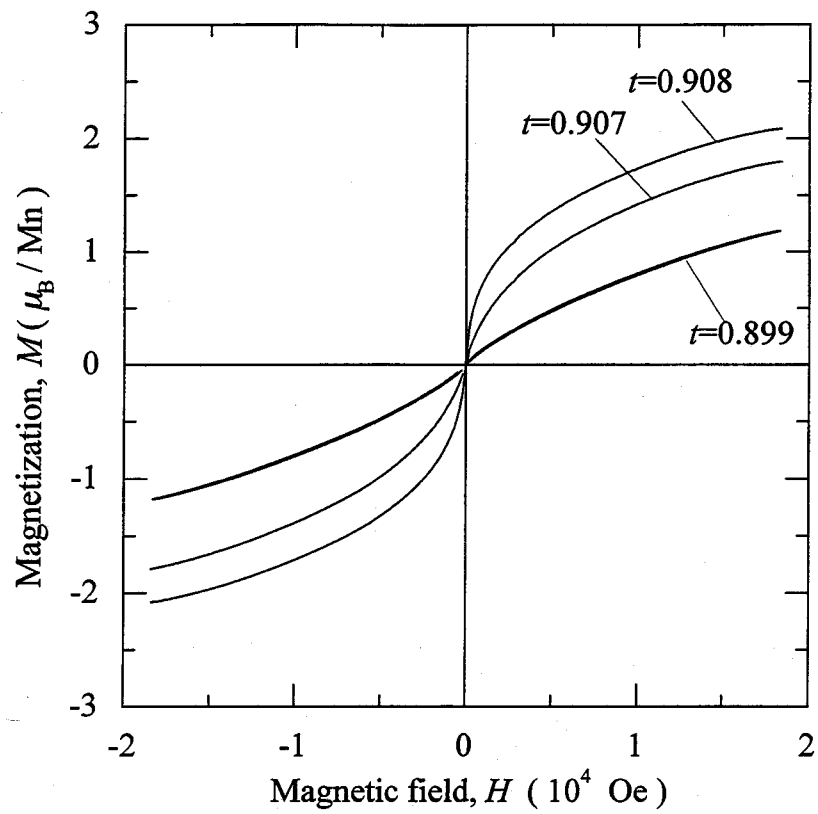


図2-6(a) $(\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ の77Kにおける磁化曲線

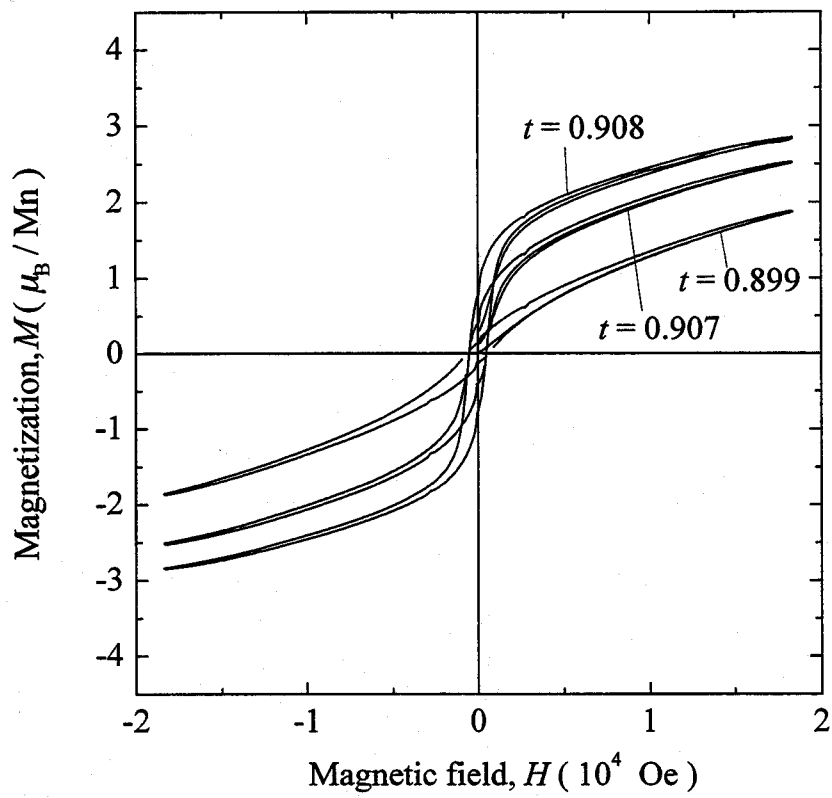


図2-6(b) $(\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ の4.2Kにおける磁化曲線

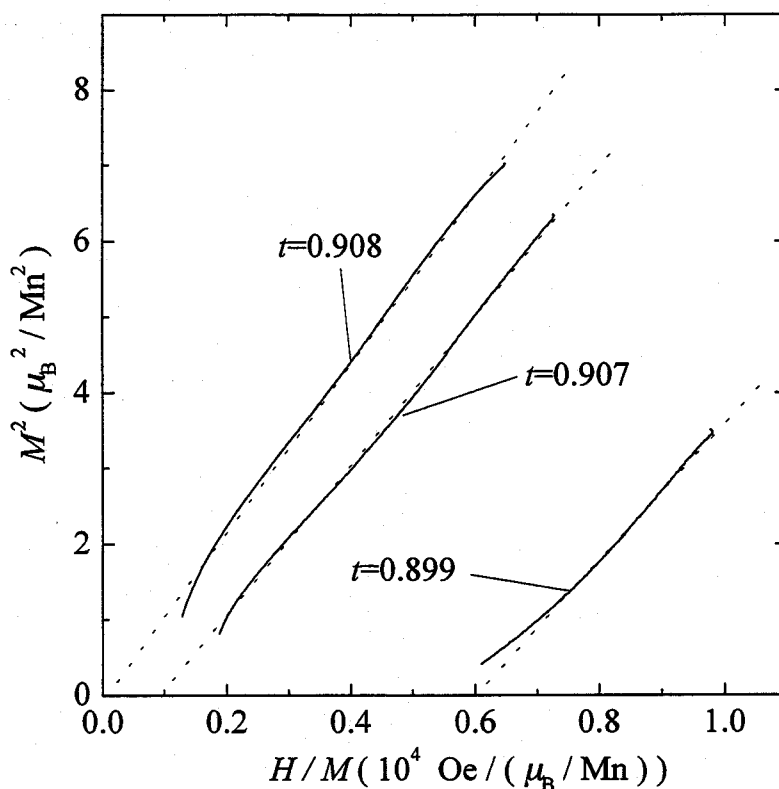


図2-6(c) $(\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ の4.2Kにおける磁化曲線のアロットプロット

以上のことから Dy 系マンガナイトの $t = 0.899, 0.907, 0.908$ の試料は低温でスピングラス磁性を示すと考えられる。スピングラスのガラス転移点 (T_g) を ZFC の M/H と温度の関係でピークを示す温度として評価すると、それは昇温過程の ρ - T 曲線において抵抗率が再上昇する温度と一致する。

一方、 $t = 0.912$ の試料の M/H - T 曲線は先に述べた $t = 0.899, 0.907$ ならびに 0.908 の試料の M/H - T 曲線と異なる。すなわち、FC で測定した M/H の値は T_c 以下の温度領域を ZFC で測定したそれと異なる。また、ZFC で測定した M/H の値は約 85K 以下の温度でゆるやかに減少し、約 20K 付近に屈曲が存在する (ZFC で測定した M/H - T 曲線上に矢印($\uparrow$)で示す)。この M/H - T 曲線は Au-Fe 系などで観察されるリエントラント型スピングラス^[11]のそれと非常によく似ている。このことならびに先の $t = 0.907$ ならびに $t = 0.908$ の試料がスピングラス転移を示すことを考慮すると、 $t = 0.912$ の試料は屈曲の温度でスピングラス転移していると考えられる。この温度は、図 2-2 からわかるように、電気抵抗率の再上昇する温

度に対応している。以上に述べたように Dy 系マンガナイトの磁氣的性質は t に強く依存し、強磁性－常磁性転移ならびにスピングラス転移が出現する。

他のマンガナイトについても ZFC と FC の測定で求めた M/H - T 曲線は、Dy 系マンガナイトで述べたそれらのいずれかに極めて似ている。以下に、系ごとの特徴を置換する希土類金属イオンのイオン半径が大きい順に述べる (Sm→Gd→Ho→Er)。

図 2-4(a)に示した Sm 系マンガナイトの $t = 0.912, 0.914$ のいずれの試料も Dy 系マンガナイトの $t = 0.916$ などと同様に矢印で示した T_C ($d(M/H)/dT$ が最小になる温度) で強磁性－常磁性転移を示す。この T_C は抵抗率の温度依存性から求めた T_M とよい一致を示す。特徴的なことは、 $t = 0.912$ の試料の ZFC で測定した M/H の値が約 150K から 60K の温度領域では、FC で測定した M/H の値よりも大きい、60K 以下の温度ではそれらが逆転していることである。この原因は、先にこの試料の抵抗率測定で示したように、相転移の温度ヒステリシスに起因すると考えられる。

図 2-4(b)に示した Gd 系マンガナイトの $t = 0.912, 0.913, 0.914$ の試料は Dy 系マンガナイトの $t = 0.916$ などと同様に T_C を有し、それは ρ - T 曲線から求めた T_M とよい一致を示す。一方、 $t = 0.907, 0.908$ の試料は Dy 系マンガナイトの $t = 0.899, 0.907, 0.908$ の試料と同様に ZFC で測定した M/H - T 曲線にピークが生じ、そのピークを示す温度以下の領域で ZFC と FC で測定した M/H の値に違いがある。すなわち、これらの試料はピーク温度 T_g でスピングラス転移を起こし、その T_g はどちらの試料もほぼ 50K である。

図 2-4(d), (e)に示した Ho 系ならびに Er 系マンガナイトの M/H と温度の関係は Sm 系ならびに Gd 系マンガナイトのそれらとは異なり、Dy 系マンガナイトの M/H と温度の関係とよく似ている。すなわち、Ho 系マンガナイトの $t = 0.901$ の試料は Dy 系のマンガナイトの $t = 0.899$ の試料と同様にスピングラス転移 (転移点 T_g) を示し、Ho 系マンガナイトの $t = 0.907$ の試料は Dy 系のマンガナイトの $t = 0.907, 0.908$ の試料と同様にリエントラント型スピングラス転移を示す。また Ho 系マンガナイトの $t = 0.911, 0.914, 0.916$ ならびに Er 系マンガナイトの $t = 0.911, 0.914, 0.916$ の試料は Dy 系マンガナイトの $t = 0.916$ の試料とよく似ており、

T_C を有する。これら T_C ならびに T_g はそれぞれ ρ - T 曲線から求めた T_{IM} ならびに抵抗率の再上昇温度とよい一致を示す。

以上に述べた結果から、本研究で調査したマンガナイトの T_C ならびに T_g と t の関係には、次のような特徴がある。すなわち、 T_C は希土類の種類にかかわらず、 t が減少するにつれて低くなり、また、 T_g は t の大きさにかかわらずほとんど一定である。

2-3-4 磁気抵抗測定

強磁性金属－常磁性絶縁体転移を示す軽希土類を含むマンガナイトは、外部磁場を印加することにより金属－絶縁体転移にともなう超巨大磁気抵抗 (CMR) が生じ、また、その多結晶体は粒界によるトンネル磁気抵抗 (TMR) が生じることが知られている。そこで同様の現象が重希土類を含むマンガナイトで現われるかどうか確かめるため、 $(\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ において、 $T = 77\text{K}$, 4.2K で磁気抵抗測定を行った。その結果を図 2-7(a)～(f)に示す。 77K では t が小さくなるにつれて $\rho_r = (H = 8 \times 10^4 \text{Oe}$ の抵抗率) / ($H = 0 \text{Oe}$ の抵抗率) の値が小さくなり、 $t = 0.908$ の試料で最小 ($\rho_r \approx 1 \times 10^{-3}$) になる。さらに t が小さくなると ρ_r の値は再び大きくなる。一方、 4.2K においても 77K と同様に t が小さくなるにつれて ρ_r の値が小さくなり、 $t = 0.908$ の試料で最小 ($\rho_r \approx 3 \times 10^{-3}$) になる。さらに t が小さくなると ρ_r の値は再び大きくなっている。ただし $t = 0.899$ の試料は 4.2K において抵抗率が大きすぎるため ($10^6 \Omega\text{cm}$ 以上)、測定することができなかった。以上の結果は本マンガナイトが CMR を有することを示している。

図からわかるように、測定した試料の内、最も抵抗変化が大きい試料は T_c が測定温度 (4.2K , 77K) の近傍にある $t = 0.908$ の試料 ($T_c = 71\text{K}$) である。1-6 節で述べたように CMR の大きさが T_c 直上で最大になることが理論的に説明され^[12-16]、軽希土類を含むマンガナイトの測定において確認されているが^[7,10,17-20]、上述の結果より、重希土類を含むマンガナイトにおいても同様であることが確認された。

特徴的なこととして、 $t = 0.907$, 0.908 の試料の 4.2K の磁気抵抗曲線は大きなヒステリシスを持つ。このヒステリシスが現われる理由はこれらの試料は 4.2K でスピングラス状態をとるためである。すなわち、磁場の印加により、磁気構造が印加前とは異なる準安定状態に移行し、磁場印加後も元の状態に戻らないからである。

ところで、 $t = 0.916$, 0.914 , 0.912 の試料の磁気抵抗曲線は図 2-7(a)～(c)に見られるように約 3000Oe 以下の低い磁場において急激に抵抗が減少した後、緩やかにほぼ一定の割合で減少を続ける。これらの試料の T_c は 100K 以上にあり、

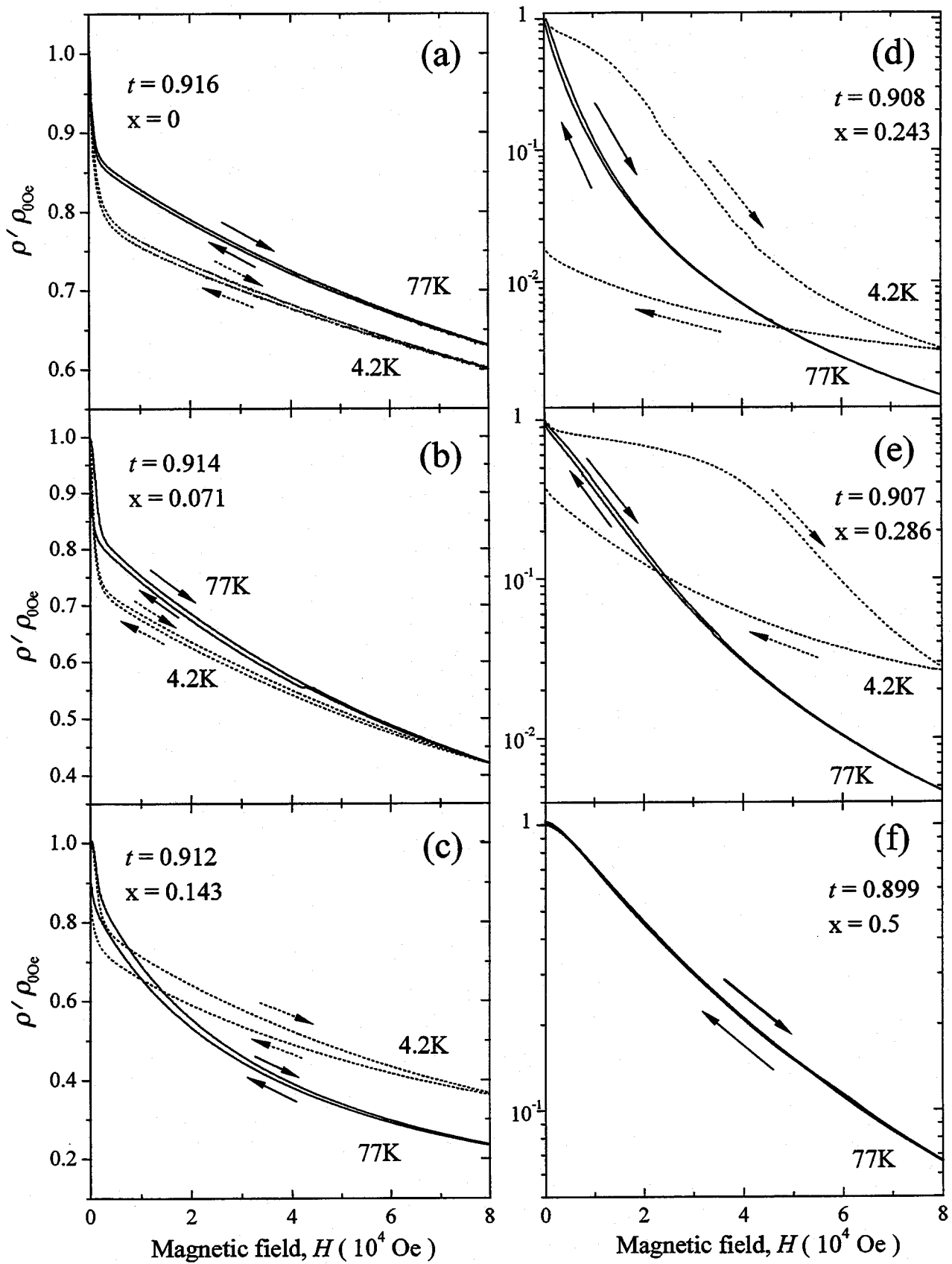


図2-7 $(La_{1-x}Dy_x)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ の磁気抵抗曲線

77K および 4.2K では Mn イオンの磁気モーメントの向きはほぼ平行に揃っているため、この抵抗の急激な減少は上述した CMR では説明できない。この磁気抵抗は序論でも述べたように結晶粒界に起因するトンネル磁気抵抗 (TMR) であると考えられる。この約 3000Oe 以下の磁場で生じる負の磁気抵抗は全ての試料に存在し、図からわかるように、この TMR による抵抗の減少は 00e の抵抗率の約 10~30% 程度であり、試料の公差因子の値による変化がほとんど見られない。また、いずれの試料の場合も 4.2K の方が抵抗の減少が大きい。

一方、 $t = 0.908, 0.907, 0.899$ の試料の磁気抵抗曲線は $t = 0.916, 0.914, 0.912$ の試料と同様に TMR による抵抗の減少が生じているが、CMR による抵抗の減少が非常に大きいため、図 2-7(d) ~ (f) の抵抗率曲線からは TMR による抵抗変化はほとんどわからない。

2-4 考察

本研究で得られたマンガナイトの T_C と T_g を公差因子で整理した。その結果を図 2-8 に示す。この図には、以前に Hwang ら^[7] が Pr 系, Y 系マンガナイトについて得た結果も合わせて示した。図中の T_C (◇) および T_g (○) は本研究のマンガナイトより得られた、キュリー温度およびスピングラス転移温度を示している。 T_C は前述したように冷却および加熱過程の ρ - T 曲線において $d\log\rho/dT$ が最大になる温度の平均として求めたものであり、 T_g は磁化測定 of ZFC で測定した M/H - T 曲線がピークを示す温度として求めている。一方、 T_C (■) および T_{CA} (▼) は Hwang らの Pr 系マンガナイトのキュリー温度およびキャント反強磁性への磁気転移温度を示している。また、この図には本研究で得られた各試料の電氣的磁氣的性質を考慮して得られた異なる 3 相を示した。それらの相は常磁性絶縁体 (Paramagnetic Insulator, PMI) 相、強磁性金属 (Ferromagnetic Metal, FMM) 相、スピングラス絶縁体 (Spin-glass Insulator, SGI) 相である。

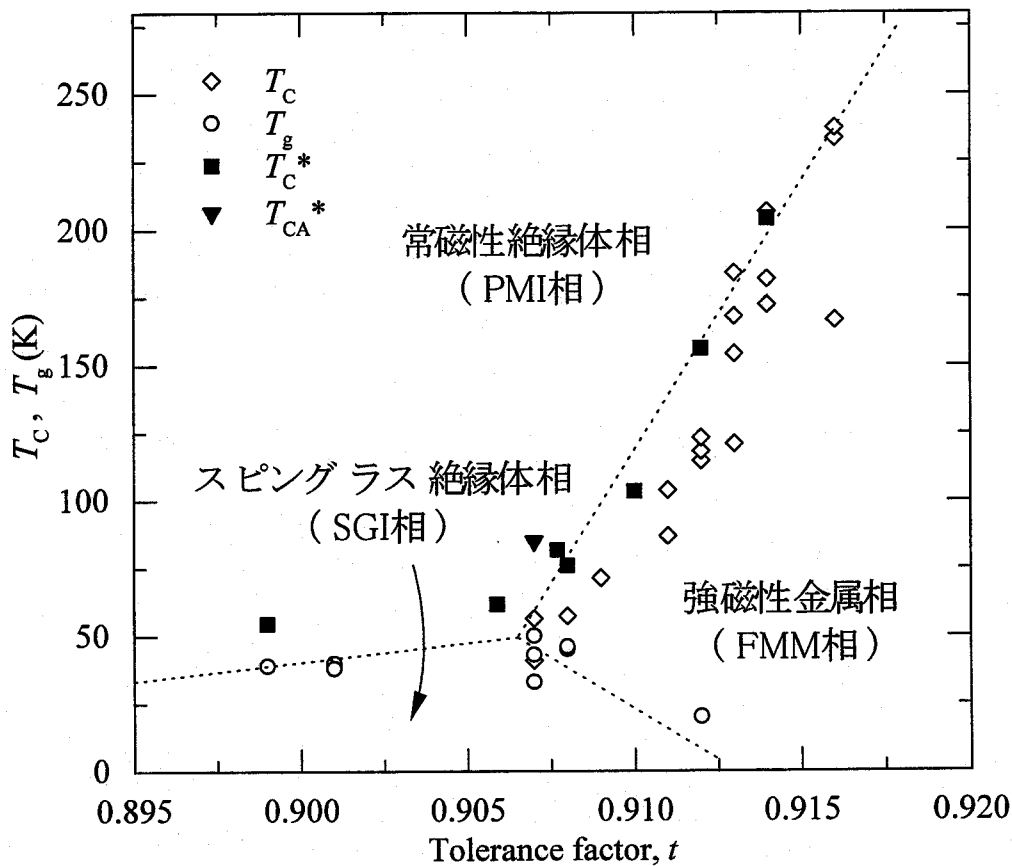


図 2-8 $R_{0.7}A_{0.3}MnO_3$ の公差因子 t に対する電氣的磁氣的相図

*Hwang *et al.* Phys. Rev. Lett. 75, 914(1995).

図からわかるように、 $t \geq 0.908$ において PMI 相から FMM 相への相転移温度 T_C は、公差因子 t が減少するにつれて低下している。このことは公差因子（A サイトのイオン半径）の減少に伴い、二重交換相互作用の大きさが減少することを意味している。しかしながら、公差因子 t が同じ試料の T_C を比較してみると、置換する希土類金属イオンの種類によって T_C の大きさにばらつきが見られる。また $t = 0.907$ の試料は置換する希土類金属イオンの種類によってスピングラスまたはキャント反強磁性転移を示す。これらの事実は、マンガンナイトの電氣的磁氣的性質が t のみでは整理できないことを示唆している。そこでマンガンナイトの電氣的磁氣的性質が t のみならず、イオン半径分布の分散 σ^2 にも依存するという Rodriguez-Martinez ら^[5]の提唱に基づいて、 σ^2 とこれらの相転移温度の関係を調べた。その関係のうち σ^2 と T_C の関係を図 2-9(a) に、 σ^2 と T_{CA} および T_g の関係を図 2-9(b) に示した。

図(a)から、 T_C は t の減少とともに低下するだけでなく、 t が一定の場合には σ^2 の増加にほぼ比例して低下していることがわかる。また、 σ^2 の増加に対する T_C の低下は t が大きいほど顕著になる。一方、図(b)から、 t が 0.908 以下では、 σ^2 が $1.7 \times 10^{-5} \text{ (nm}^2\text{)}$ よりも大きい場合にはスピングラス磁性を示し、それよりも小さい場合にはキャント反強磁性を示すことがわかる。

以上の事実は、ペロブスカイト型マンガンナイトの電氣的磁氣的性質が t のみならず σ^2 にも依存することを示しており、Rodriguez-Martinez らの提唱の妥当性を支持している。ところで、マンガンナイトの電氣的磁氣的性質が t および σ^2 のみで決まるならば、 t および σ^2 の値が同じマンガンナイトの電氣的磁氣的性質が同じになることが予想される。そこで t および σ^2 が同じマンガンナイトの組を作製し、その電氣的磁氣的性質を調査した。図 2-10(a), (b) はそれぞれ $t = 0.901$, $\sigma^2 = 3.72 \times 10^{-5} \text{ (nm}^2\text{)}$ を有するマンガンナイト $\text{La}_{0.37}\text{Er}_{0.25}\text{Sm}_{0.08}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ と $\text{La}_{0.39}\text{Ho}_{0.31}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ の電気抵抗ならびに磁化の温度依存性を示している。図からわかるように両マンガンナイトは、ほぼ同一の電気抵抗率ならびに磁化の温度依存性を示し、 T_g もほぼ等しい。このことは、マンガンナイトの電氣的磁氣的性質は t および σ^2 のみでほぼ決定されることを意味している。

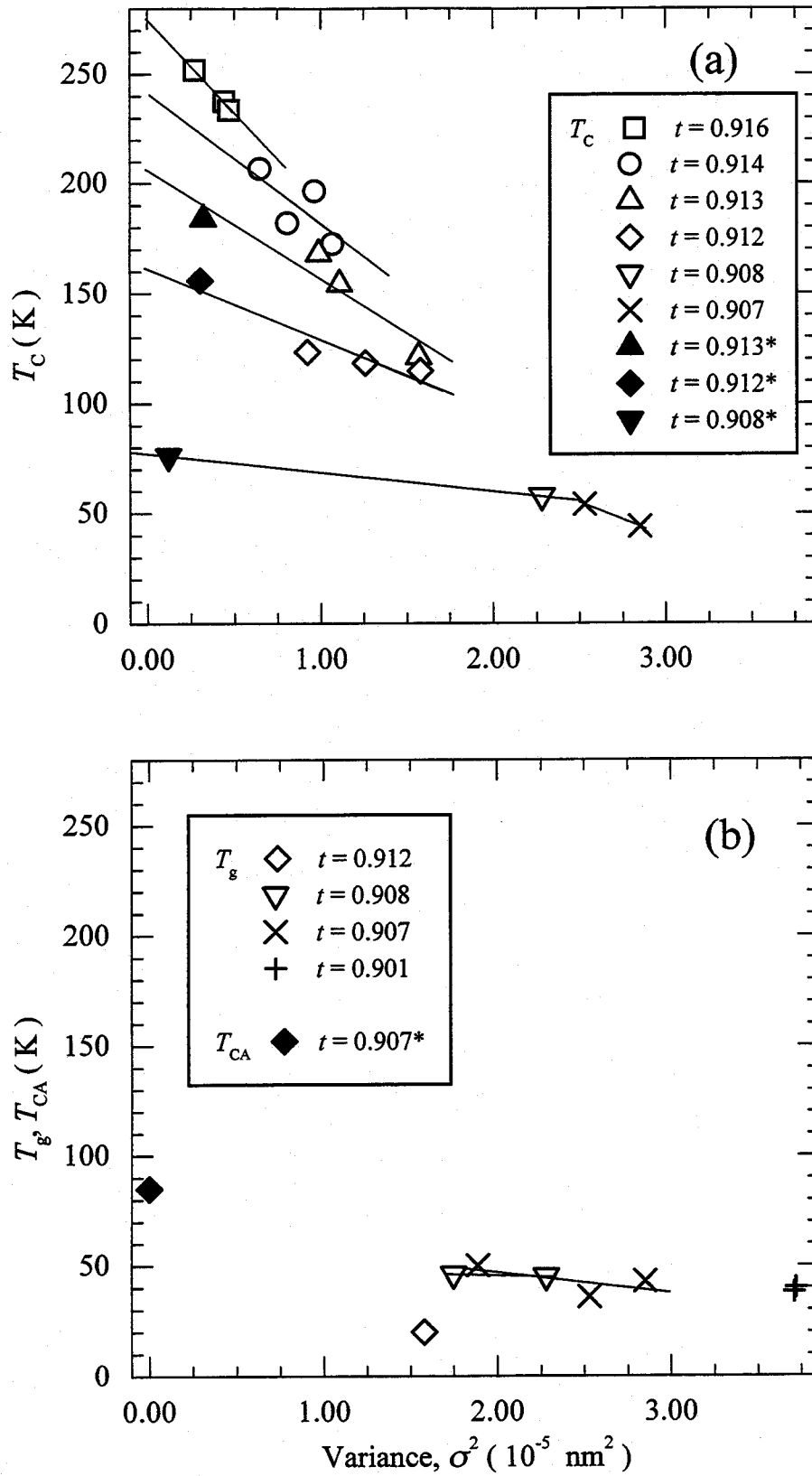


図2-9(a),(b) $R_{0.7}A_{0.3}\text{MnO}_3$ の σ^2 に対する T_c , T_g と T_{CA} の変化
 *黒塗りの点はHwang *et al.*^[7]のデータ

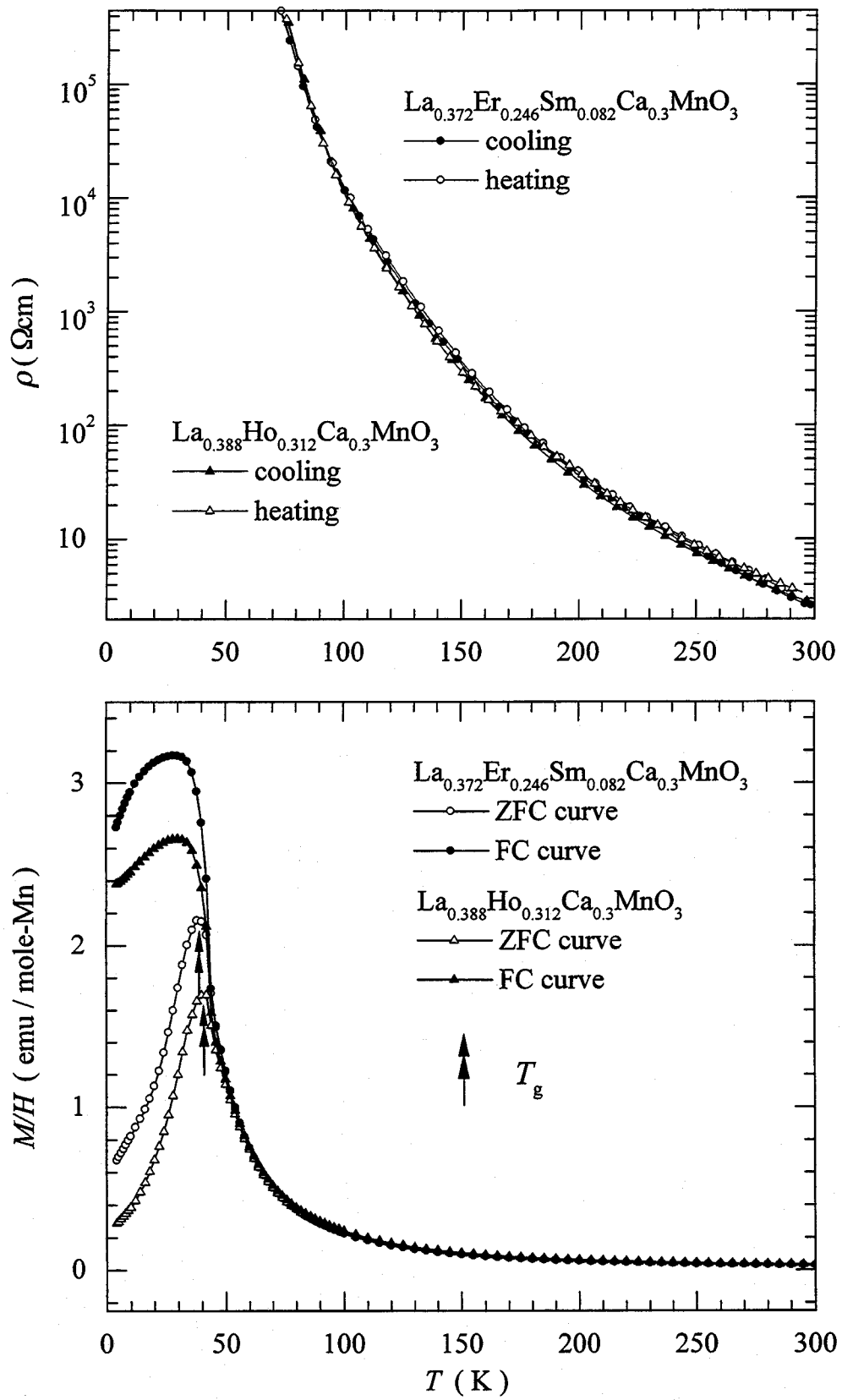


図2-10 (a),(b) t および σ^2 が同じ ($t = 0.901$ $\sigma^2 = 3.72 \times 10^{-5}$) マンガナイトの電気抵抗率および磁化の温度依存性

以上に述べたマンガナイトの電氣的磁氣的性質と t および σ^2 の関係の特徴をまとめると以下ようになる。

- (i) $t \geq 0.908$ の基底状態は強磁性金属状態であり、 t が減少するにつれて T_c は低下する。また、 t の値をこの範囲のある値に固定すると、 T_c は σ^2 が増加するにつれて T_c は低下し、その傾きの絶対値は t が減少するにつれて小さくなる。
- (ii) $t < 0.908$ の基底状態は、 σ^2 が小さいとキャント反強磁性絶縁体状態を示す。一方、 σ^2 が大きいとスピングラス絶縁体状態を示し、この T_g は t および σ^2 の値にかかわらずほぼ一定となる。

以下に、これら(i), (ii)の特徴を、 t および σ^2 の変化がマンガナイトの磁氣的相互作用に与える影響を考慮して説明する。

まず、(i)で述べた特徴のうち、基底状態が強磁性金属状態になる説明を以下に示す。本系のX線回折測定から、 $t \geq 0.908$ の試料の格子定数は $3.86 \text{ \AA}$ 以上であることがわかっている。この大きさの格子定数を有するマンガナイトでは、1-5 節で述べたように二重交換相互作用が Mn^{3+} 間および Mn^{4+} 間に働く超交換相互作用よりも大きくなる。したがって、基底状態が強磁性金属状態になることが説明される。

次に T_c の t 依存性について説明する。そのためには σ^2 による影響を取り除く必要がある。そこで図 2-9(a)に示した t を固定した T_c と σ^2 の関係に対して、 $T_c = A\sigma^2 + B$ (A, B は定数) の直線近似を行い、これから $\sigma^2 = 0$ の T_c を求めた。この t と $\sigma^2 = 0$ の T_c を図 2-11 に示した。また得られたパラメーター A と B を表 2-5 に示した。図 2-11 からわかるように、 T_c は t の減少に比例して低下している。先に述べたように、 t の減少は Mn-O-Mn 結合角 θ の平均が減少することに対応していることならびに T_c に比例する移行積分 b は $\cos^2 \theta$ ($90^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$) に比例していること^[21]を考慮すると、 t の減少とともに b が減少し、その結果、 T_c が低下することになる。以上が T_c の t 依存性の説明である。

ところで、 T_c は $T_c \sim 0.3b/k_B$ (0.3 はホールドーピング量) と近似できることが報告されている^[22]ので、移行積分 b の値が計算できる。この式を用いて $t = 0.916$ の b を求めると約 0.08 eV となった。また、この値を用いて e_g 軌道電子の一電子バンド幅 W ($W = 2Zb, Z = 6$) を計算すると約 0.96 eV となった。これら b および W の値は以前に報告されている値^[23]とほぼ同じである。

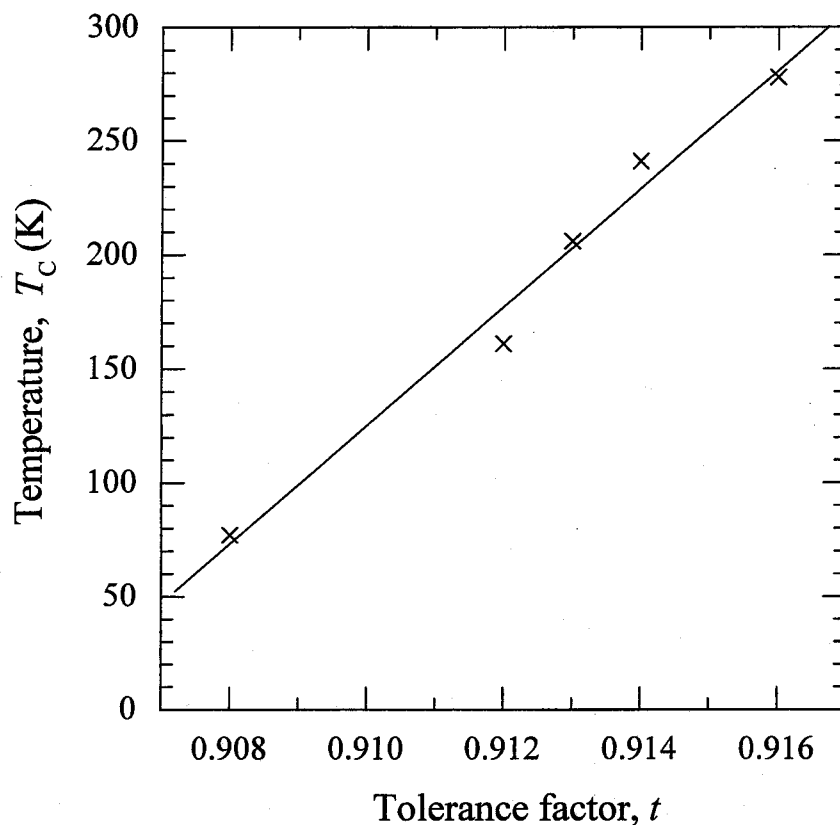


図 2-11 $\sigma^2 = 0$ の場合の t と T_C の関係

表 2-5. T_C と σ^2 の関係 ($T_C = A\sigma^2 + B$)

tolerance factor	A (K/nm ²)	B (K)
0.916	$-8.9_2 \times 10^6$	278
0.914	$-5.9_9 \times 10^6$	241
0.913	$-4.9_3 \times 10^6$	206
0.912	$-3.2_8 \times 10^6$	161
0.908	$-0.8_6 \times 10^6$	77

次に T_C と σ^2 の関係を以下に説明する。先に述べたように、 T_C は σ^2 にほぼ比例して低下するが、 t の減少とともにその傾きが小さくなり、 $t = 0.908$ の試料で最小となる特徴を有している。以前の研究によると、 $t = 0.908$ の試料は二重交換相互作用の大きさが Mn^{3+} 間に働く超交換相互作用のそれよりもわずかに大きく、その超交換相互作用の符号は負であることが報告されている^[24] (Mn^{4+} 間に働く超交換相互作用も反強磁性的であるが、 Mn^{4+} が互いに出会う確率が小さいため、この相互作用による影響をこ

ここでは無視する)。したがって、この状態にわずかな σ^2 を導入すると、二重交換相互作用の働くマトリックスに Mn^{3+} 間の超交換相互作用が働く領域が混在すると考えられる。この領域はいわゆる常磁性的なクラスターと見なすことができる。このことはわずかな σ^2 の導入により、多くの欠陥領域を導入していることに対応しており、これ以上 σ^2 が増加しても e_g 軌道電子の平均自由行程はほとんど減少しないと考えられる。このため、 T_c の σ^2 依存性は小さくなると推論される。また、この Mn^{3+} 間の超交換相互作用が働く領域は、ある温度以下でキャント反強磁性を示すと考えられる。事実、本研究では T_c 近傍の T_g 以下で強磁性クラスターとキャント反強磁性クラスターの混在によって生じたと考えられるリエントラントスピングラスが観測されている。さらにこの混在の確認は、本系とほぼ同様の t を有する $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ において中性子線回折測定によりなされている^[25]。一方、 $t \equiv 0.916$ では、二重交換相互作用の大きさが Mn^{3+} 間に働く超交換相互作用のそれよりもかなり大きく、また、 Mn^{3+} 間に働く超交換相互作用の符号も正である。この状態に σ^2 を導入しても $t \equiv 0.908$ の場合と異なり、 e_g 軌道電子のホッピングを妨げる常磁性的な領域ができにくいと考えらる。このことは σ^2 の導入による欠陥領域の量が少ないことに対応しており、 e_g 軌道電子の平均自由行程は欠陥領域の量に比例して減少すると考えられる。このため、 σ^2 の大きさ、すなわち欠陥領域の量に比例して T_c が低下していると推論できる。また、 $0.908 < t < 0.916$ では t が減少するにつれて σ^2 の導入による常磁性的なクラスターの存在が多くなるために、 T_c の低下が小さくなると考えられる。以上より、(i)で示したすべての特徴を t および σ^2 と磁氣的相互作用の関係から説明することができた。

次に(ii)に述べた特徴を以下に t および σ^2 と磁氣的相互作用の関係から説明する。前述したように、 $t \equiv 0.908$ では Mn^{3+} 間に働く超交換相互作用の符号が負であり、 t の減少とともにその大きさが増加する。このため、 $t < 0.908$ では Mn^{3+} 間に働く超交換相互作用の大きさが、二重交換相互作用のそれよりも大きくなっていると考えられる。このことから $t < 0.908$ では基底状態がキャント反強磁性絶縁体状態になることが説明できる。次にキャント反強磁性絶縁体状態を示す $t = 0.907$ において σ^2 の導入により、基底状態がキャント反強磁性絶縁体状態からスピングラス状態へ変化することを説明する。この状態に σ^2 を導入すると、キャント反強磁性のマトリックス中に二重交換相互作用が働く領域が混在すると考えられる。これは σ^2 の増加により欠陥領域、すなわち

Mn-O-Mn 結合角の大きな領域を導入したことに対応しており、この領域は常磁性的または強磁性的なクラスターと見なすことができる。さらに σ^2 が増加するにつれて、Mn-O-Mn 結合角 θ の大きい領域が増加し、強磁性的なクラスターも増加すると考えられる。このため、キャント反強磁性的なクラスターと強磁性的なクラスターの混在によりスピングラス状態が生じると考えられる。以上のことより本研究で観察された、 $\sigma^2 > 1.7 \times 10^{-5}(\text{nm}^2)$ において基底状態がキャント反強磁性絶縁体状態からスピングラス絶縁体状態へ変化することが説明できる。また、スピングラスを示す領域では、すでに十分な欠陥領域が導入された状態であると考えられるため、これ以上 σ^2 が増加してもその転移点はほとんど変化しないと考えられる。これらのことより(ii)で示したすべての特徴を t および σ^2 と磁氣的相互作用の関係から説明することができた。

最後に本研究で得られた結果をもとにマンガナイトの電氣的磁氣的な基底状態と t ならびに σ^2 の関係、さらに T_C ならびに T_g と、 t ならびに σ^2 との関係をそれぞれ、図 2-12 ならびに図 2-13(a), (b)に示した。

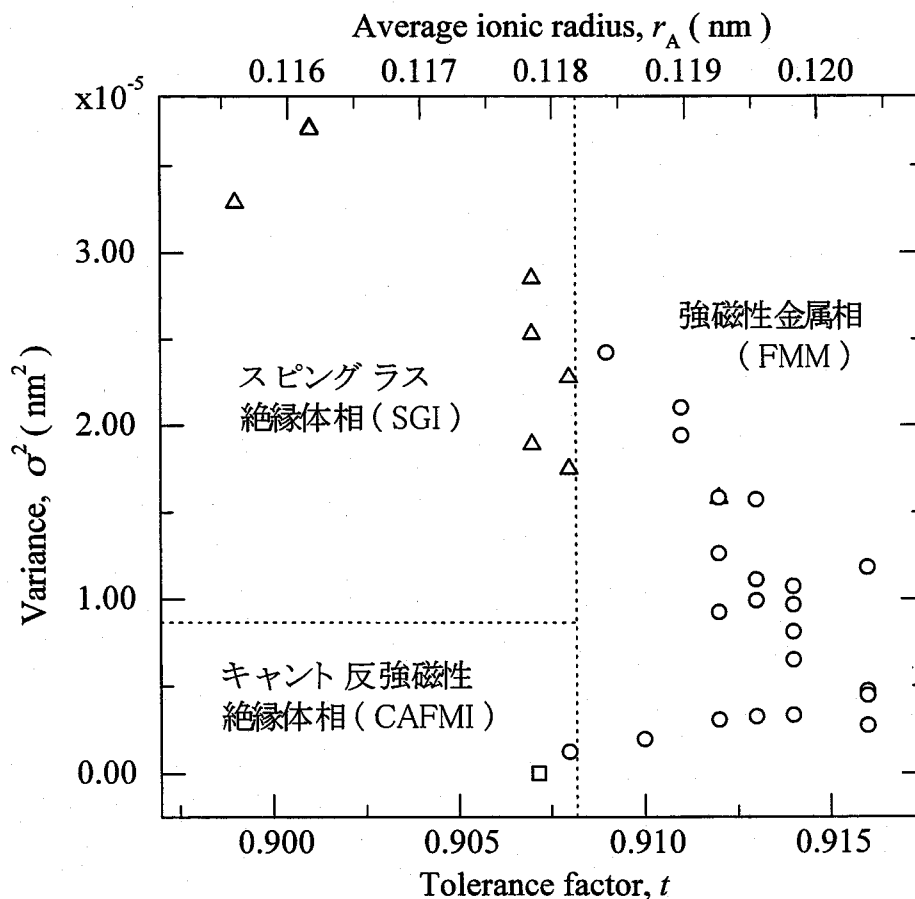


図2-12 $R_{0.7}A_{0.3}\text{MnO}_3$ の電氣的磁氣的な基底状態

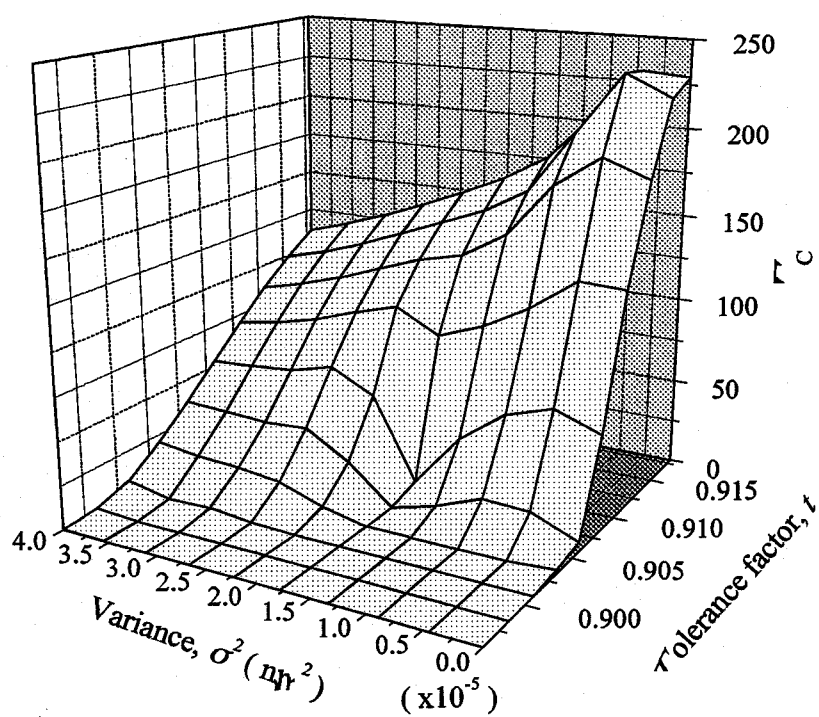


図2-13 (a) $R_{0.7}A_{0.3}MnO_3$ の t および σ^2 に対する T_c の変化

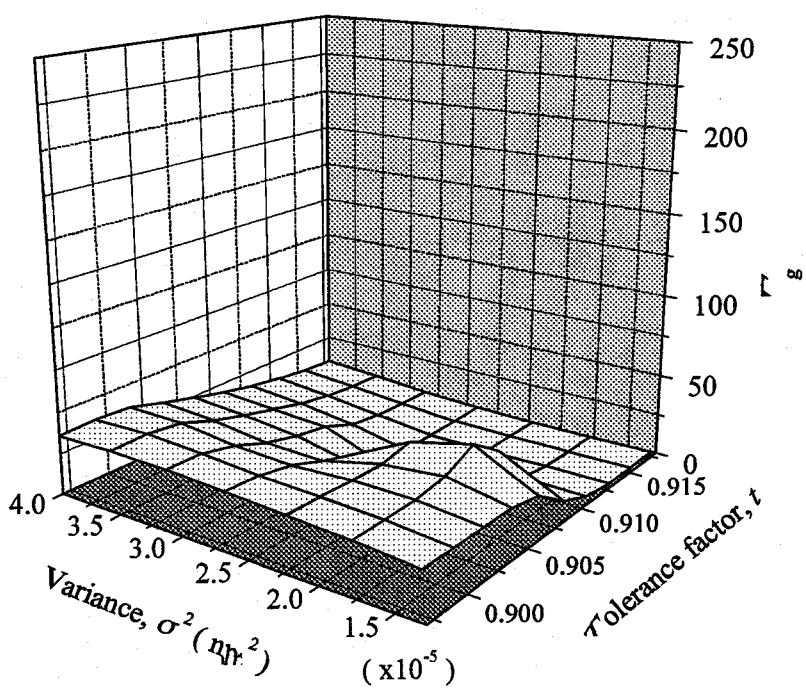


図2-13 (b) $R_{0.7}A_{0.3}MnO_3$ の t および σ^2 に対する T_g の変化

参考文献

- [1] G. H. Jonker and J. H. van Santen, *Physica* **16** (1950), 337.
- [2] G. H. Jonker, *Physica* **22** (1956), 707.
- [3] E. Pollert, S. Krupicka and E. Kuzmicová, *J. Phys. Chem. Solids* **43** (1982), 1137.
- [4] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao and S-W Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995), 3336.
- [5] L. M. Rodriguez-Martinez and J. P. Attfield, *Phys. Rev. B* **54** (1996), R15622.
- [6] R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32** (1976), 751.
- [7] H. Y. Hwang, S-W. Choeng, P. G. Radaelli, M. Marezio and B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995), 914.
- [8] K. Khazeni, Y. X. Jia, Vincent H. Crespi, L. Lu, A. Zettl and M. L. Cohen, *J. Phys.: Condens. Matter* **8** (1996), 7723.
- [9] N. F. Mott, *J. Non-Cryst. Solid* **1** (1968), 1.
- [10] H. Y. Hwang, S-W. Cheong, N. P. Ong and B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996), 2041.
- [11] B. R. Coles, B. V. B. Sarkissian and R. H. Taylor, *Phil. Magn.* **B 37** (1978), 489.
- [12] N. Furukawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** (1994), 3214.
- [13] N. Furukawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** (1996), 1174.
- [14] L. Sheng, D. Y. Xing, D. N. Sheng and C. S. Ting, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997), 1710.
- [15] M. Jaime, P. Lin, S. H. Chun, M. B. Salamon, P. Dorsey and M. Rubinstein, *Phys. Rev. B* **60** (1999), 1028.
- [16] S. Ishizuka and S. Ishihara, *Phys. Rev. B* **59** (1999), 8375.
- [17] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51** (1995), 14103.
- [18] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Moritomo and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **53** (1996), R1689.
- [19] P. Raychaudhuri, T. K. Nath, P. Sinha, C. Mitra, A. K. Nigam, S. K. Dhar and R. Pinto, *J. Phys.: Condens. Matter* **9** (1997), 10919.

- [20] C. Mitra, P. Raychaudhuri, S. K. Dhar, A. K. Nigam, R. Pinto and S. M. Pattalwar, *J. Magn. Magn. Mater.* **192** (1999), 130.
- [21] A. Asamitsu, Y. Okimoto and Y. Tokura, *Solid State Phys.* **32**(1997), 258.
- [22] P.-G. de Gennes, *Phys. Rev.* **118** (1960), 141.
- [23] N. Furukawa, *Solid State Phys.* **32**(1997), 284.
- [24] H. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **16** (1961), 433.
- [25] J. M. de Teresa, M. R. Ibarra, J. Blasco, C. Ritter, P. A. Algarabel, C. Marquina and A. del Moral, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996), 3392.

第3章 $R_{0.5}A_{0.5}MnO_3$ ($Mn^{3+}:Mn^{4+}=1:1$) の電氣的磁氣的性質

3-1 緒言

3 価の希土類金属イオンの 50% を 2 価のアルカリ土類金属イオンで置換したマンガンナイト ($La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$) は、電氣的中性条件のために、 Mn^{3+} と Mn^{4+} の比が 1:1 になる。この組成のマンガンナイトは二重交換相互作用と超交換相互作用の競合により、強磁性 (キュリー温度 T_C) が現れるだけでなく、反強磁性 (ネール温度 T_N) が現れる。さらに、クーロン相互作用により e_g 軌道電子が周期的に配列する電荷整列相転移 (T_{CO}) という現象も出現する^[1-10]。しかしながら、電荷整列相転移を示すマンガンナイトに関する研究のほとんどが軽希土類を用いた系のみについてなされたものであるため、マンガンナイトの電氣的磁氣的性質と公差因子 t および A サイトのイオン半径分布分散 σ^2 との関係は、限られた t および σ^2 についてのみしか得られていない。

そこで本章では、より広範囲の t および σ^2 を持つ、様々な重希土類イオンを含むマンガンナイト $R_{0.5}A_{0.5}MnO_3$ ($R: Gd, Dy, Ho, Er$, $A: Sr, Ca$) を作製し、それらの電氣的磁氣的性質を調査することにする。さらに、得られた結果を以前に報告された軽希土類のみを用いたマンガンナイトのそれと比較し、マンガンナイトの電氣的磁氣的性質が t および σ^2 で整理され得るか否かについて調べ、Rodriguez-Martinez ら^[11]の提唱の妥当性について明確にするとともに、本マンガンナイトの電氣的磁氣的相図を確立することにする。

3-2 実験方法

試料の作製には通常の固相反応法を用いた。まず、原料となる Gd_2O_3 (3N)、 Dy_2O_3 (3N)、 Ho_2O_3 (3N)、 Er_2O_3 (3N)、 SrCO_3 (3N)、 CaCO_3 (4N)、 Mn_3O_4 (3N) の粉末を 473~573K で 0.5~2h 乾燥させた。その粉末を所定の組成比になるように秤量した後、乳鉢と乳棒を用いて十分に粉碎・混合した。その混合粉末を大気中 1173~1273K で 12~15h 仮焼した後、再び粉碎した。その仮焼粉末を約 0.2GPa で圧粉成型した後、大気中 1653~1773K で 25~60h 焼結した。このようにして得た試料の一部を粉末 X 線回折測定用に乳鉢と乳棒で粉碎し、その他は直流電気抵抗、帯磁率、磁化、磁気抵抗測定に使用するためにダイヤモンド砥石で必要な形に切り出した。

作製した試料の組成は $\text{R}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($\text{R} = \text{Gd, Dy, Ho, Er}$; $\text{A} = \text{Sr, Ca}$) である。これらの試料の公差因子 t 、ならびに A サイトイオンのイオン半径分布の分散 σ^2 は Shannon^[12]の文献値を参照して求め、それらの値を表 3-1 にまとめて示した。以後、簡単のため、本研究では試料の区別を t または σ^2 の値で示すことにする。また、Sr イオンで置換した組成をまとめて Sr 系マンガナイト、Ca イオンで置換した組成をまとめて Ca 系マンガナイトと呼ぶことにする。

表 3-1. 作製した試料の t および σ^2

試料	t	$\sigma^2 (\text{nm}^2)$
$\text{Gd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$	0.928	1.03×10^{-4}
$\text{Dy}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$	0.924	1.29×10^{-4}
$\text{Ho}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$	0.922	1.42×10^{-4}
$\text{Er}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$	0.920	1.54×10^{-4}
$\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$	0.905	1.33×10^{-5}
$\text{Dy}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$	0.901	2.35×10^{-5}
$\text{Ho}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$	0.899	2.92×10^{-5}
$\text{Er}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$	0.897	3.48×10^{-5}

作製した試料の結晶構造を調べるため、全ての試料について室温で粉末 X 線回折を行った。測定条件は 2-2 節に詳述した条件と同じ条件で行った。

$\text{Gd}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}$) の格子定数の温度依存性を調べるために、77 ~ 400K で粉末 X 線回折を行った。測定にはマックスサイエンス社製の MXP³ システムを用いた。ターゲットは Cu を使用し、グラフィートアナライザーで $\text{K}\alpha$ 線に単色化した。管電流および管電圧はそれぞれ 30mA、40kV で行い、スリットは $\text{DS} = 1^\circ$, $\text{SS} = 1^\circ$, $\text{RS} = 0.3 \text{ mm}$ のものを用いた。測定は FT 法を用いてステップ幅 0.01° で行った。また系統誤差補正のため内部標準試料として、Si (5N) 粉末を用いて行った。

作製した試料の電気的性質および磁氣的性質を調べるため、全ての試料について直流電気抵抗測定ならびに磁化測定を行った。その測定は 2-2 節に詳述した通りの方法で行った。さらに $\text{Gd}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}$) については $1.8 \times 10^4 \text{ Oe}$ まで磁場を印加しながら磁化測定を行った。また磁場の走査速度は 1 または $2 \times 10^4 \text{ Oe/min}$ で行った。

強磁場の印加による電荷整列相の融解現象の観察は阪大極限科学研究センター強磁場部門の 1.25MJ コンデンサ・バンクを有する D-1 マグネットシステム、ならびに磁化測定システムを用いて行った^[13]。図 3-1(a)に測定装置全体の概要を示す。このシステムのロングパルスマグネットは内径 18mm の空間に、パルス幅 8msec で最大 $6 \times 10^5 \text{ Oe}$ (47.8MA/m) の磁場を発生させることができる。マグネットは電気抵抗を下げるために液体窒素で冷却している。試料の磁化測定には balanced ピックアップコイルが用いられている。ただし、Transient field によるバックグラウンドの磁束変化は、試料の磁化による磁束の変化の $10^4 \sim 10^5$ 倍大きいので、これを取り除く方法が重要なポイントである。図 3-1(b)にピックアップコイルの断面図を示す。ピックアップコイルは I, II, III の 3 つのコイルからなっている。コイル I は、測定試料を入れて試料の磁束変化を測定するためのものである。磁場が図のように印加されると、試料の磁化 M の時間変化 $dM(t)/dt$ による誘導起電力が端子 α , β 間に生じる。印加磁場の時間変化 $dH(t)/dt$ は、コイル I と同数逆巻きのコイル II によってほとんど打ち消される。加えて

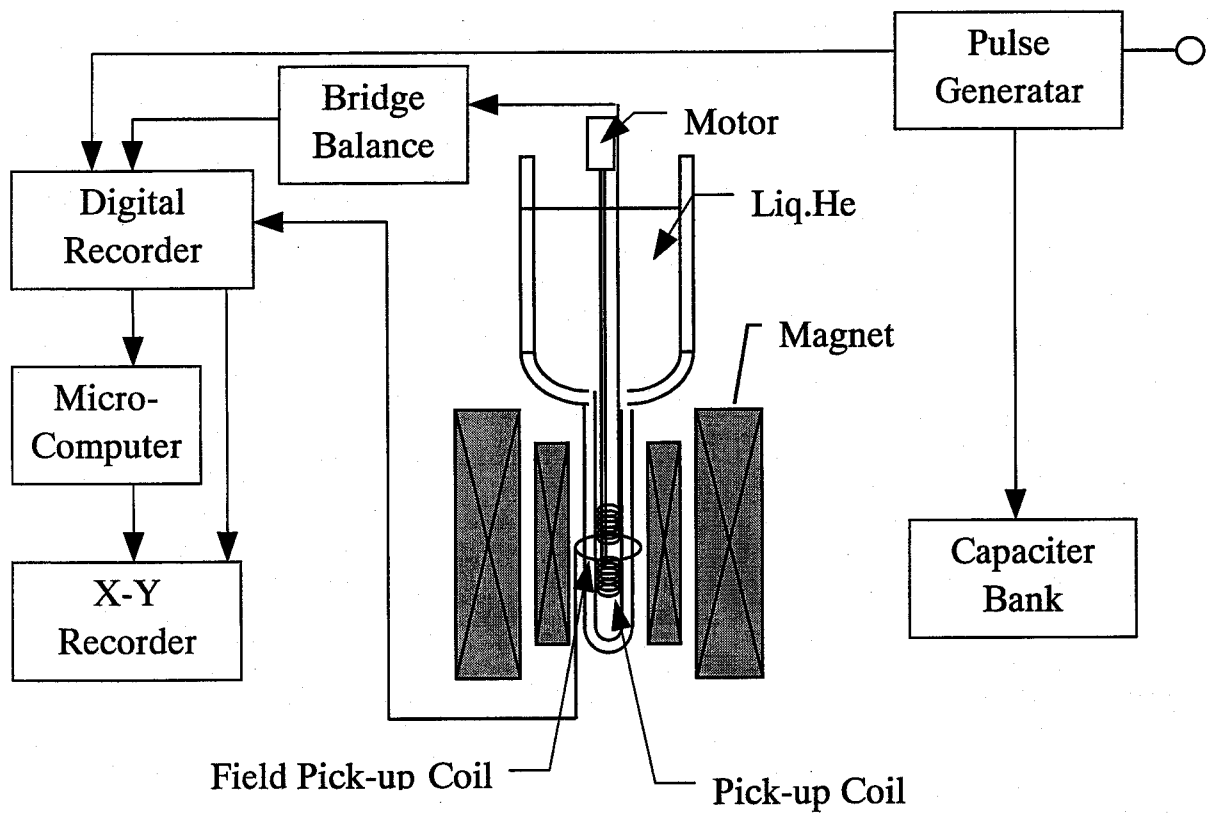


図 3-1 (a) パルス強磁場測定装置

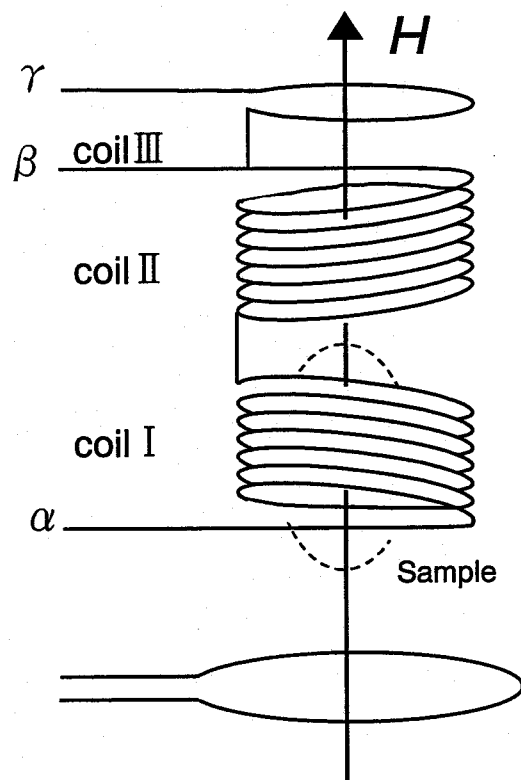


図 3-1 (b) ピックアップコイル

コイルⅢとバランス回路で出力を調整する。さらに試料をコイルから抜いた状態とコイルに入れた状態で2回磁場を印加することでバックグラウンドをより小さくする事ができる。また印加磁場の変化 $dH(t)/dt$ の測定には、別に単巻きのコイルを用意する。これらのコイルから得られた $dM(t)/dt$, $dH(t)/dt$ を transient recorder により互いのデータを時間的に同調させてから記録する。さらに、記録されたデータをパーソナルコンピュータによって $M(t)$, $H(t)$ に積分され、試料の磁化曲線に変換する。これによって得られた磁化の絶対値の校正には、VSM による磁化測定の結果を用いた。また、ピックアップコイルは He デュワーとマンガンヒーターによって温度制御を行う事ができる。試料温度の測定には、Au(Fe0.07%)-Ag 熱電対を用いた。

パルス磁場は非常に短い時間に大きな磁場変化が起きる点で定常磁場と異なり、そのためにパルス磁場特有のいくつかの問題点が生じる。

1つは、表皮効果によって試料内部へ不均一な磁束が浸透することである。一般的に磁場は試料表面から ($x = 0$) から $\exp(-x/\delta)$ に従って減少する。ここで δ は表皮厚さであり、次の式で表わされる。

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\omega\mu_0\sigma}} = \sqrt{\frac{T\rho}{\pi\mu_0}},$$

ここで ω は磁場の角振動数、 μ_0 は真空透磁率、 σ は電気伝導率、 T は磁場の周期、 ρ は電気抵抗率である。経験的に、試料の厚さが δ の 1/10 以下であれば、表皮効果は無視する事ができる。上述の式より、 $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ の δ を計算すると 4.2K~330K の範囲では約 0.5mm 以上になる。従って今回は試料厚さが約 0.5mm なので十分に表皮効果は無視できる。

2つ目は、渦電流によるジュール熱に起因する試料の断熱変化である。このジュール熱の大きさは、概算でおよそ $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{J}$ である。また試料のモル数は約 $0.3 \times 10^{-3} \text{mol}$ であり、定圧モル比熱は同じペロブスカイト型酸化物の TiMnO_3 (4.2~298K で、およそ 11~100J/Kmol) とほぼ同じと考えると、試料の断熱変化は 4.2K でも 0.1K 以下になる。

3つ目は、磁気モーメントの緩和時間に起因する試料の断熱変化である。これは緩和時間がマグネットのパルス幅に比べて非常に短ければ無視することができる。経験的に見てロングパルスマグネット（パルス幅数～数十 msec）では、磁気モーメントの緩和時間（ナノ～ピコ秒）に比べてパルス幅が長いためにこの問題を大体無視してもよいことが分かっている。

4つ目は、コンデンサが急激に放電することによる磁場の立ち上がり近傍のノイズがでることと、 $dM(t)/dt$ の積分によって $M(t)$ を求めるので強磁性体のような磁化の急激な立ち上がりのある物質は $dM(t)/dt$ が大きくなりすぎて積分値に誤差を生じることである。これは印加磁場を少しずつ大きくしながら数回磁化曲線を測定し、それらを繋ぎ合わせることで、定常磁場から得た磁化の値で磁化曲線の絶対値を補正することで信頼できる磁化曲線を得ることができる。

以上よりパルス磁場特有の問題点は無視でき、定常磁場とほぼ同様に磁化曲線を測定できる。

3-3 結果

3-3-1 結晶構造

本研究で用いたすべての試料に対して粉末 X 線回折を室温で行った。その結果、Sr 系マンガナイトでは Er 系を除くすべての回折ピークを擬立方晶で指数付けすることができた。例として $\text{Gd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ の回折プロファイルを図 3-2(a) に示す。また、これらの回折プロファイルより得られた格子定数を表 3-2 に示す。

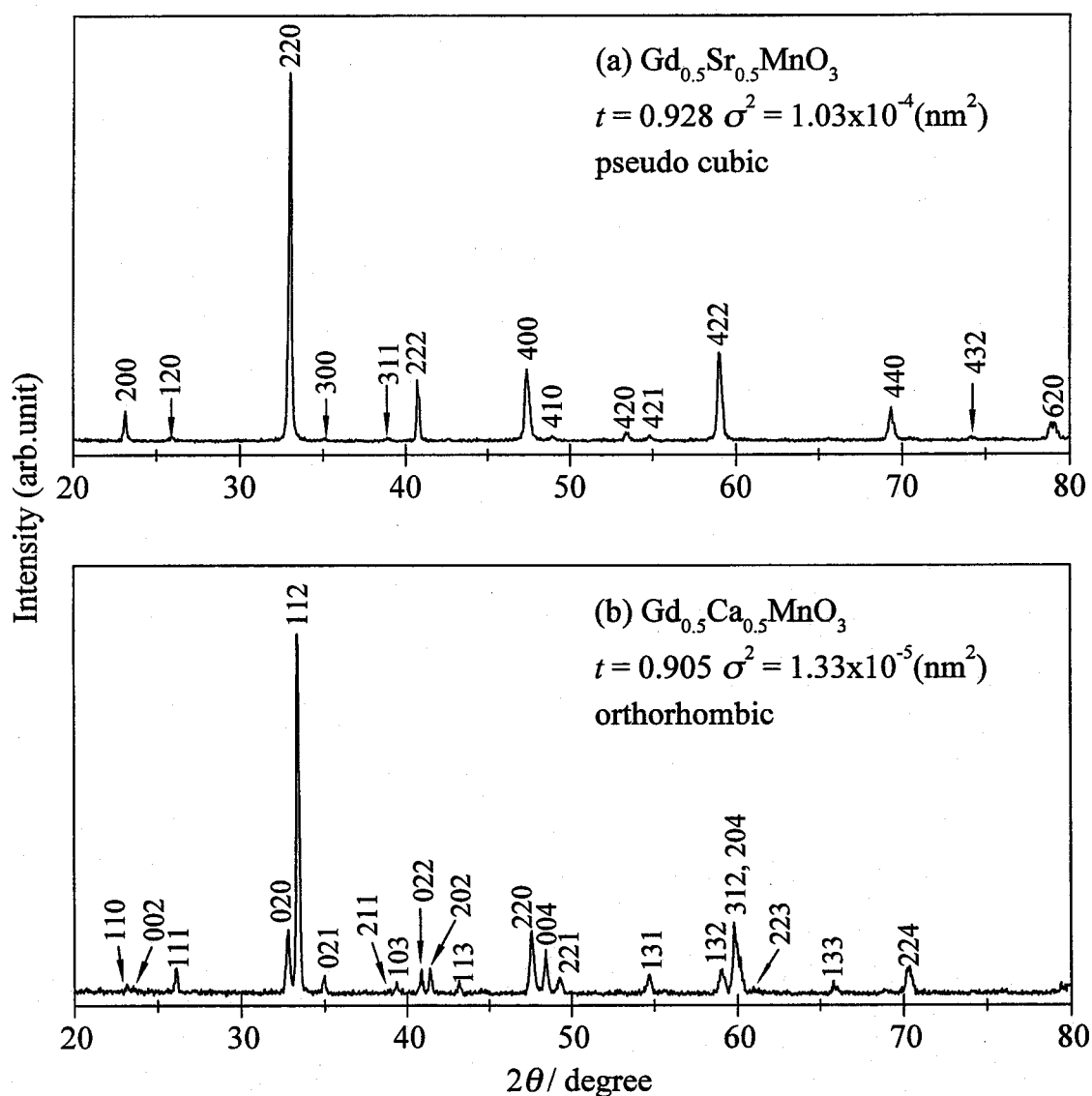


図3-2(a) $\text{Gd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ と(b) $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ の粉末X線回折プロファイル

表 3-2. 室温における $R_{0.5}A_{0.5}MnO_3$ ($Mn^{3+} : Mn^{4+} = 1 : 1$) の格子定数

試 料	t	$a(\text{nm})$	$b(\text{nm})$	$c/\sqrt{2}(\text{nm})$	$V(\text{nm}^3)$
$Gd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$	0.928	0.7659	--	--	0.4493
$Dy_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$	0.924	0.7646	--	--	0.4469
$Ho_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$	0.922	0.7632	--	--	0.4445
$Er_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$	0.920	0.7617	--	--	0.4418
$Gd_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$	0.905	0.5347	0.5444	0.5323	0.2191
$Dy_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$	0.901	0.5332	0.5473	0.5271	0.2175
$Ho_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$	0.899	0.5309	0.5474	0.5260	0.2162
$Er_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$	0.897	0.5305	0.5504	0.5252	0.2169

$Er_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ はほとんどの回折ピークを立方晶系の構造で指数付けできたが、強度の弱いピークの一部は立方晶で指数付けすることができず、六方晶系の構造を持つ $ErMnO_3$ で指数付けすることができた。このことから、 $Er_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ は立方晶系の構造の相にわずかな量の六方晶系の構造を持つ $ErMnO_3$ 相が混在していることがわかった。

一方、Ca 系マンガナイトは、すべての回折ピークを斜方晶で指数付けすることができた。例として $Gd_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ の回折プロファイルを図 3-2(b) に示す。Sr 系マンガナイトと同様に回折プロファイルより得られた格子定数を表 3-2 に示した。またこのプロファイルの解析からこれらの格子定数には $c/\sqrt{2} < a < b$ という関係が成り立つことがわかった。この関係を持つ斜方晶構造は O'-type 構造と呼ばれている^[4-6]。

3-3-2 電気的性質

本研究で用いた試料の直流電気抵抗を測定した。得られた結果を図 3-3(a)～(d)に示す。(a)は $\text{Gd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ならびに $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 、(b)は $\text{Dy}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ならびに $\text{Dy}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 、(c)は $\text{Ho}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ならびに $\text{Ho}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 、(d)は $\text{Er}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ならびに $\text{Er}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ の結果を示している。図(a)～(d)からわかるように Sr 系マンガナイトおよび Ca 系マンガナイトのすべての試料の電気抵抗率は測定温度範囲内で温度の降下とともに上昇する。また室温での抵抗率の大きさは $10^{-1}\Omega\text{cm}$ 程度であるのに対して 77K では $10^5\Omega\text{cm}$ に達していることから、これらの試料は半導体的な電気伝導を有する。

特徴的なことは、すべての Sr 系マンガナイトでは測定温度範囲内において ρ - T 曲線に異常は見られないが、Ca 系マンガナイトでは 246～314K の範囲で電気抵抗率の増加率に変化が見られることである。その変化の開始温度を図中に矢印(↓)で示す。これと同じような電気抵抗率の増加率の変化は以前研究された $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.3 \leq x \leq 0.5$) ならびに $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ においても見られており、この変化は電荷整列相転移によるものであることが中性子線回折によって確認されている^[2,5]。また、これらのマンガナイトの電荷整列相転移ではその転移温度近傍で格子定数の変化を伴うことが報告されている^[14]。そこで本研究の $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ における格子定数の温度変化を調べた。得られた結果を図 3-4(a)に示した。図からわかるように、 $\text{Gd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (図 3-4(b)) と異なり $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ は格子定数 $a, b, c/\sqrt{2}$ すべての値が約 270K～300K の間で大きく変化しており、変化の始まる温度は、図 3-3(a)に示した ρ - T 曲線に変化が見られる温度(↓)と対応している。この様子は他の Ca 系マンガナイトにおいても同様であった。

また、これらのマンガナイトが低温で電荷整列状態を示してるのならば、磁場を印加することにより e_g 軌道電子が Mn イオン間をホッピングする、電荷整列相の融解現象が観測されるはずである。このことを確認するために、 $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ に 200K と 4.2K で強磁場を印加した。その結果を図 3-5 に示す。図中に矢印で示したように磁化の急激な増加が、それぞれ 4.2K では $4.5 \times 10^5 \text{Oe}$ 、200K では $3.0 \times 10^5 \text{Oe}$ で観察された。また、それぞれの磁化曲線にはヒステリシスが見られ、200 Kの磁化曲線に比べて 4.2K

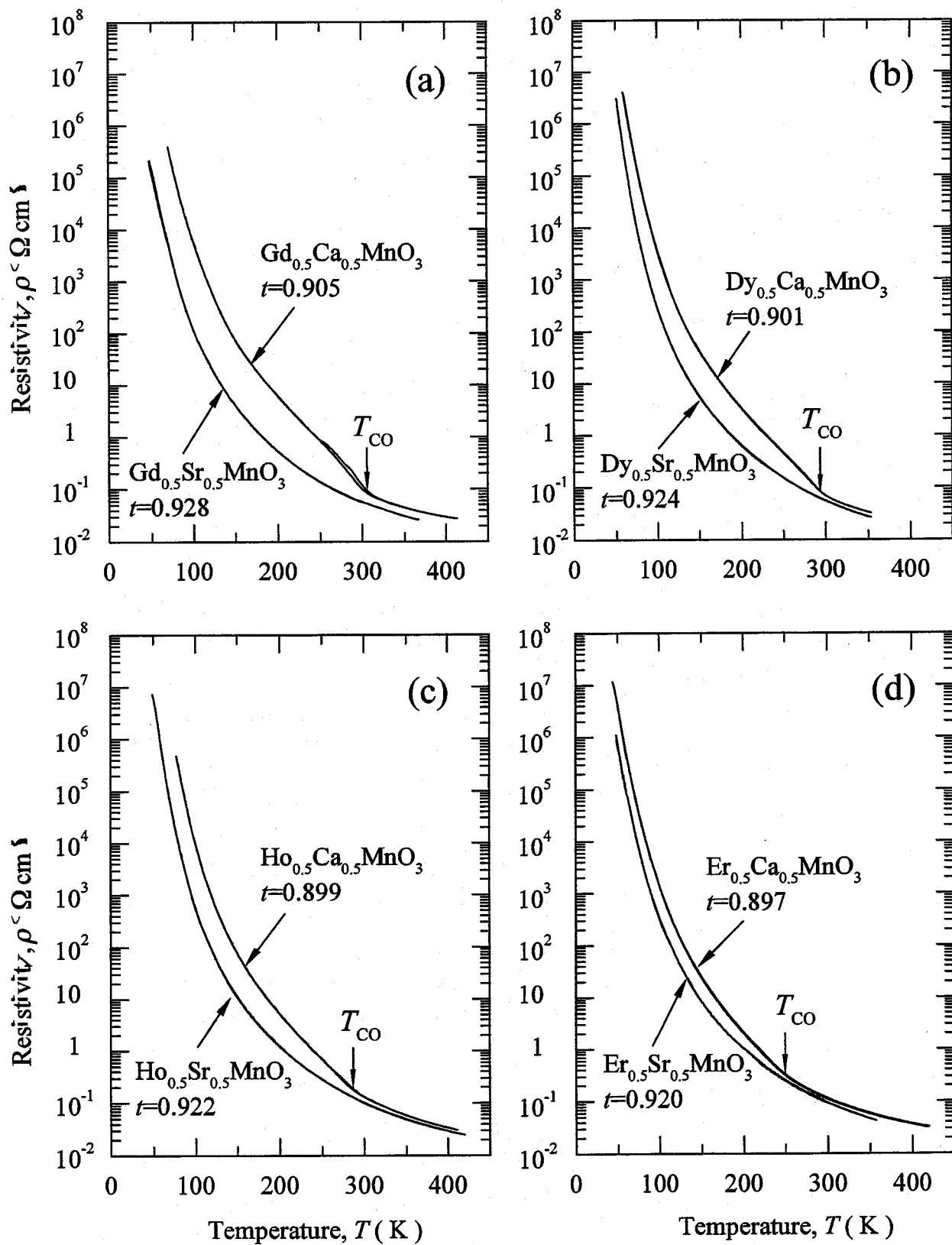


図3-3 (a)Gd系, (b)Dy系, (c)Ho系, (d)Er系マンガナイトの電気抵抗率の温度依存性

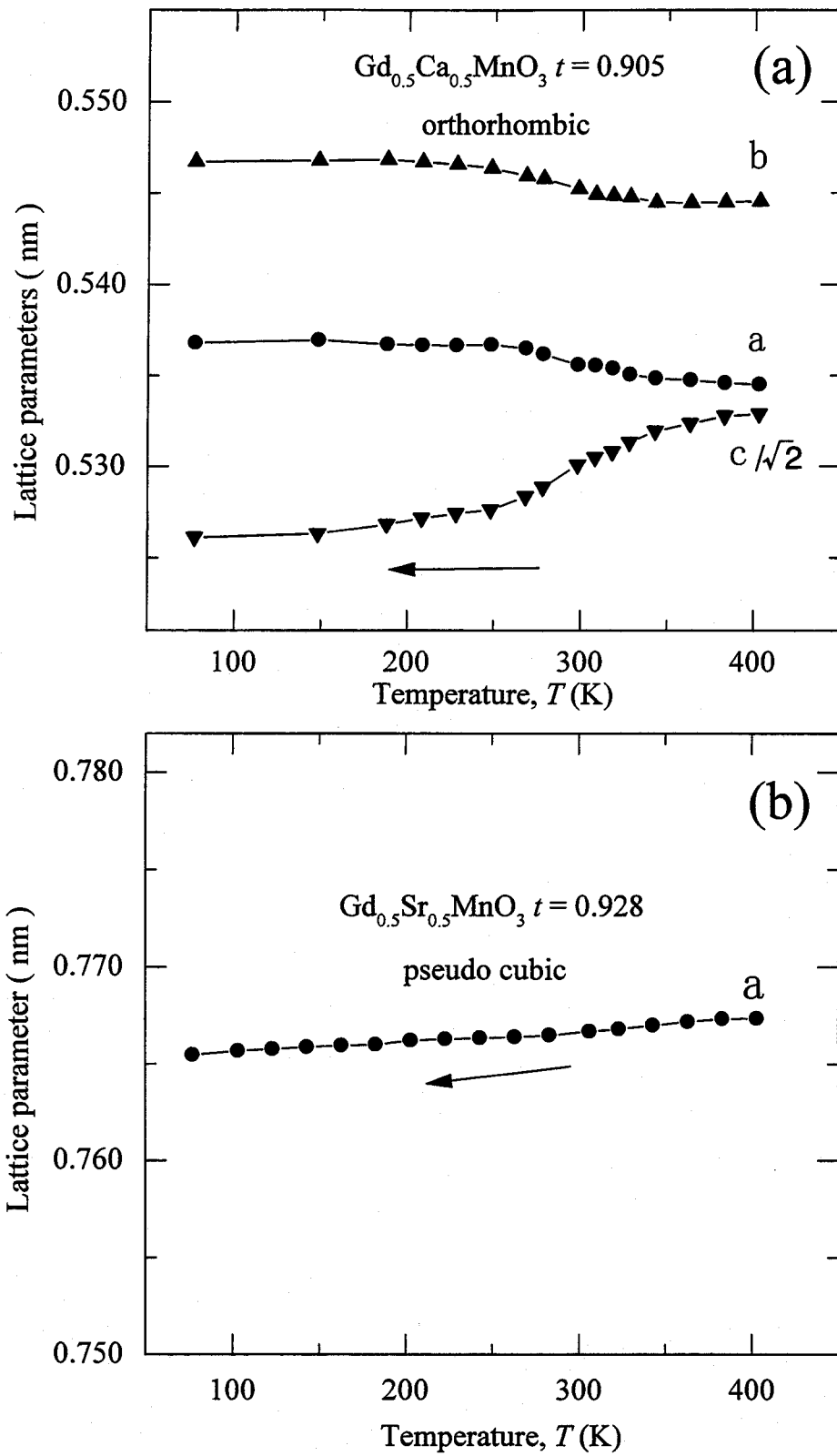


図3-4 (a) $\text{Gd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ および (b) $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ の格子定数の温度依存性

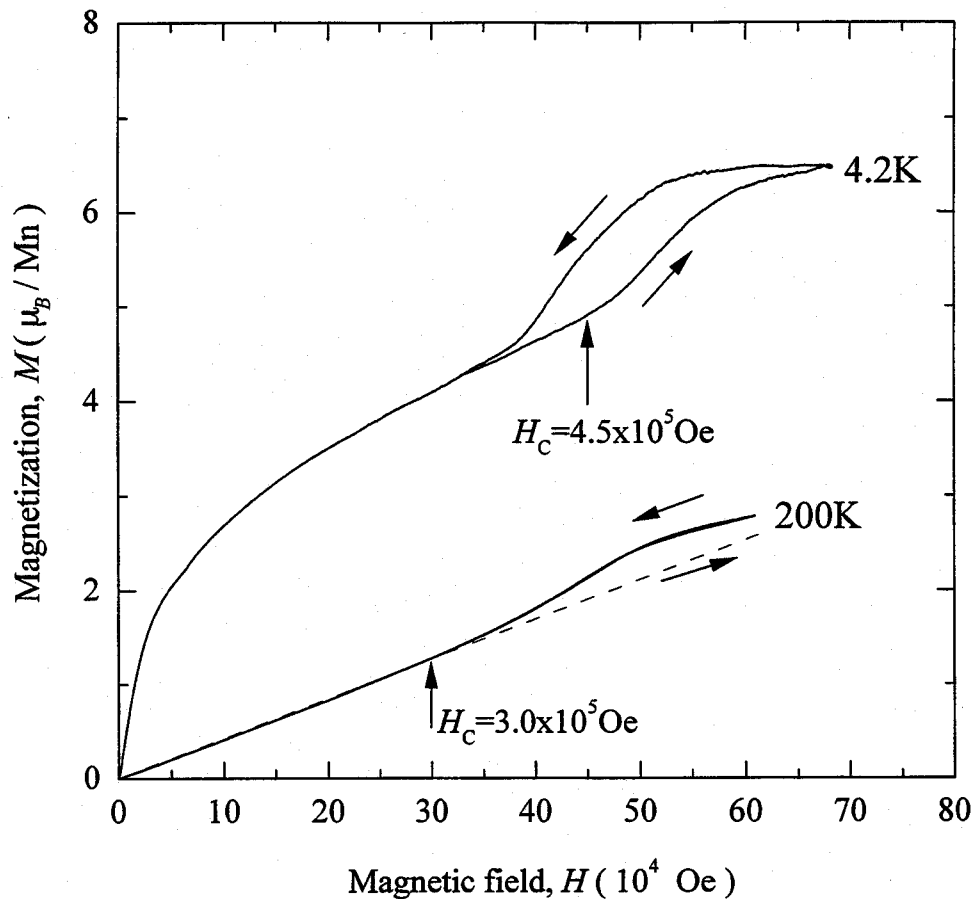


図3-5 $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($t = 0.905$) の磁化曲線

の磁化曲線のヒステリシスが大きいことがわかる。この磁場誘起された相の飽和磁気モーメントを4.2Kにおける $4.5 \times 10^5 \text{ Oe}$ 以上の磁化曲線の外挿によって求めたところ、約 $6.5 \mu_B$ であった。これは Mn^{3+} , Mn^{4+} , Gd^{3+} の飽和磁気モーメントをそれぞれ $3 \mu_B$, $4 \mu_B$, $7 \mu_B$ として $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ の式量あたりの飽和磁気モーメントを計算した値である $7 \mu_B$ とほぼ一致している。このことから、磁場を印加することによって磁気モーメントが平行な向きにそろった強磁性相へと相転移していることがわかり、その相転移の臨界磁場 H_c は温度が低いほど大きいことがわかった。

これらの事実から、Ca系マンガンナイトにおける電気抵抗率の増加率の変化が始まる温度は電荷整列相転移温度 T_{CO} であると考えられる。この T_{CO} は $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3 \rightarrow \text{Dy}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3 \rightarrow \text{Ho}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3 \rightarrow \text{Er}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ の順、すなわち、公差因子 t の減少につれて低下している。また、 $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ の電気抵抗率に温度ヒステリシスが

見られる。このことは電荷整列相転移が一次的であることを示唆している。

上述したように $\text{Mn}^{3+} : \text{Mn}^{4+} = 1 : 1$ のマンガナイトの電気伝導は、測定した温度範囲で半導体的な伝導である。ところで前述したように $\text{Mn}^{3+} : \text{Mn}^{4+} = 7 : 3$ のマンガナイトは T_c 以上の温度領域で半導体的な伝導を示し、これは Variable Range Hopping (VRH) と呼ばれる伝導機構で整理することができた。この機構が $\text{Mn}^{3+} : \text{Mn}^{4+} = 1 : 1$ のマンガナイトの場合にも当てはまるか否かについて調べるために、その機構から予想される $\log \rho$ と $1/T^{1/4}$ の比例関係を調べた。その結果を図 3-6 に示す。Ca 系マンガナイトの $\log \rho - 1/T^{1/4}$ 曲線には T_{CO} ならびに後述する T_{CA} を矢印(↓)で示している。図からわかるように、この場合も $\text{Mn}^{3+} : \text{Mn}^{4+} = 7 : 3$ の場合と同様に $\log \rho$ は $1/T^{1/4}$ におおむね比例しており、この機構でほぼ整理することができる。この関係から少し外れている理由は、 $\text{Mn}^{3+} : \text{Mn}^{4+} = 7 : 3$ の電氣的性質で述べたように結晶粒界による e_g 電子の散乱が付加されたためであると考えられる。

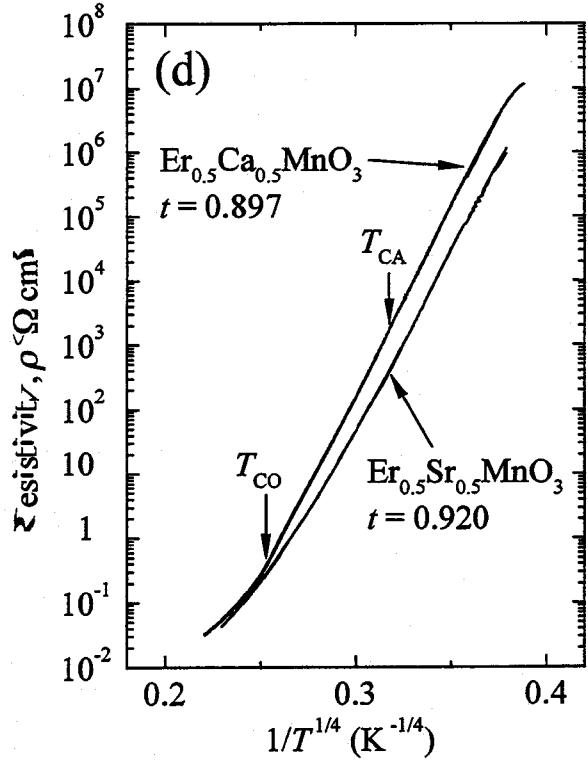
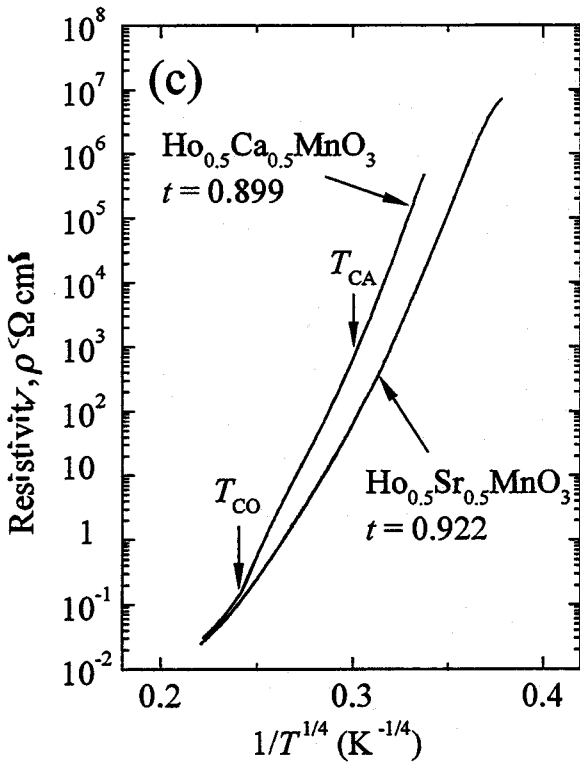
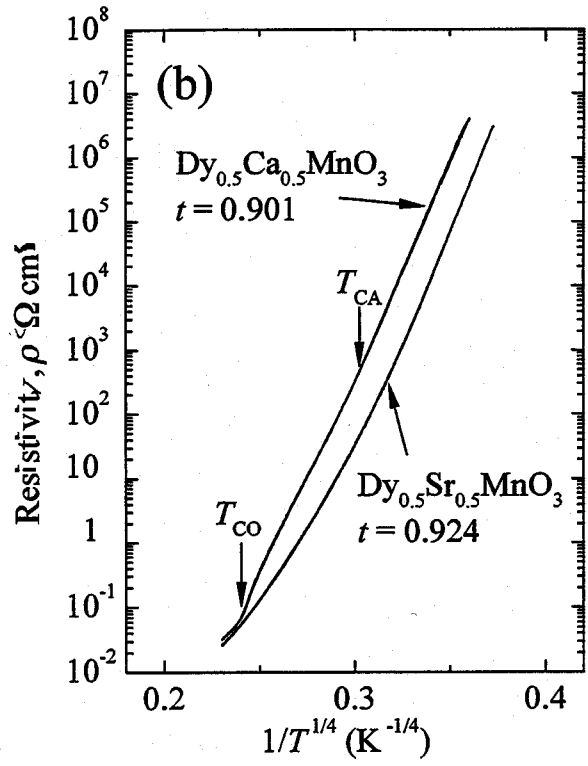
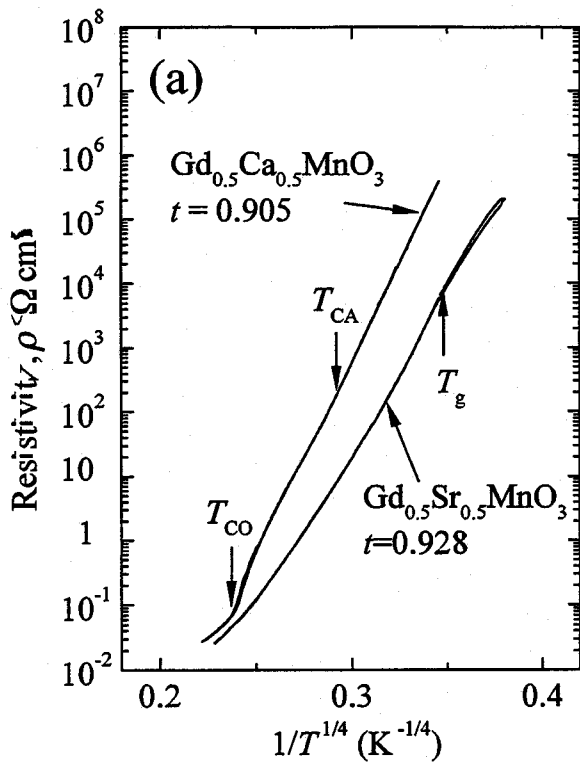


図3-6 (a)Gd系, (b)Dy系, (c)Ho系, (d)Er系マンガナイトの ρ と $T^{-1/4}$ の関係

3-3-3 磁氣的性質

本研究で用いた試料の磁氣的性質を調べるために磁化の温度依存性を測定した。測定は ZFC (Zero Field Cooled run) および FC (Field Cooled run) の両手段を用い、印加磁場範囲 $H = 3\text{Oe} \sim 5000\text{Oe}$ で行った。測定した磁化 M を H で割った M/H を温度に対して整理した。得られた結果のうち、Sr 系マンガナイトのそれを図 3-7(a)~(d)に示した。(a)が $\text{Gd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 、(b)が $\text{Dy}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 、(c)が $\text{Ho}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 、(d)が $\text{Er}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ の M/H - T 曲線を示している。図中の実線と点線はそれぞれ ZFC と FC で測定した結果である。図からわかるようにすべての Sr 系マンガナイトの M/H は矢印で示した温度 (T_g) より低温側で ZFC と FC の間に差異が見られる。この T_g 以下での磁気状態をさらに調べるために、より高い磁場を印加して磁化測定を行った。その例として図 3-8(a)に $\text{Gd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ のいくつかの温度における磁化曲線を示した。この図からわかるように T_g 以上の温度では磁化のヒステリシスは見られないが、 T_g 以下の温度ではそれが見られる。このことは T_g 以下で強磁性状態にあることを示唆している。しかしながら、図 3-8(b)に示した $\text{Gd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ のアロットプロットより、 $\text{Gd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ は T_g 以下の温度でも自発磁化を持たないことがわかる。また、図 3-9 に示したように、この試料に T_g 以下の温度 ($T = 4.2\text{K}$) で $6.0 \times 10^5\text{Oe}$ までの強磁場を印加した結果、印加磁場の大きさにより異なる磁化曲線を示すことがわかった。

以上に述べた現象は、Sr 系マンガナイトが T_g 以下の温度でスピングラス状態にあることを示唆している。この状態は、図 3-9 に示した磁化曲線からわかるように、ある磁場で磁気モーメントが急激に大きくなることを考慮すると、常磁性と強磁性クラスターが混在した状態であると考えられる。すなわち、外部磁場により強磁性クラスターの発生と成長が生じ、磁場の大きさがあるしきい値を超えたときに強磁性クラスター同士のつながりがパーコレートするために磁気モーメントの急激な増加が生じると考えられる。

一方、 T_g 以上では ZFC および FC に対する M/H の温度依存性に差異は見られず、かつ M/H が温度の増加に対して単調に減少していることから、この領域では常磁性であると考えられる。したがって Sr 系マンガナイトの M/H は通常の

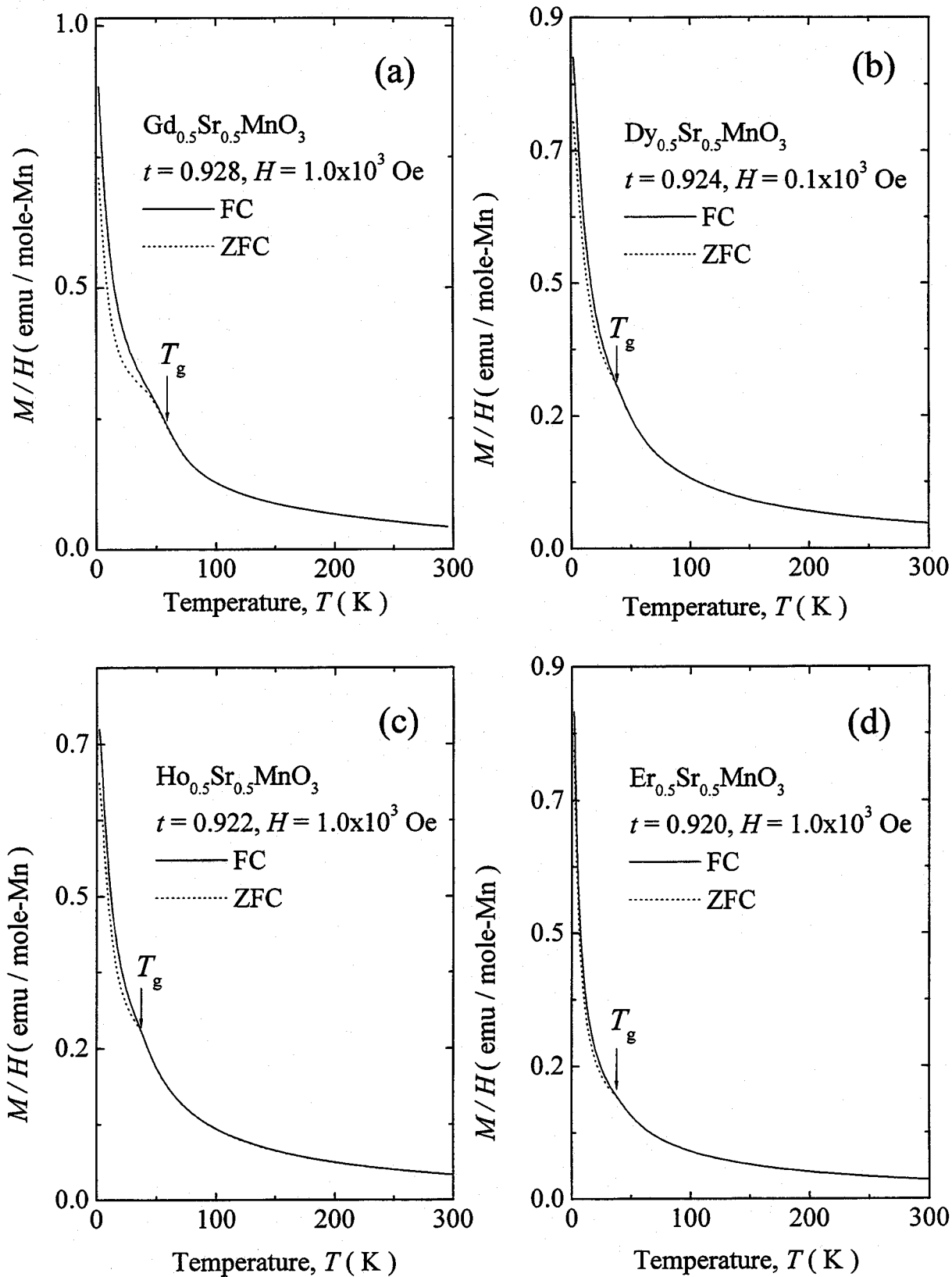


図3-7 $R_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ の M/H の温度依存性

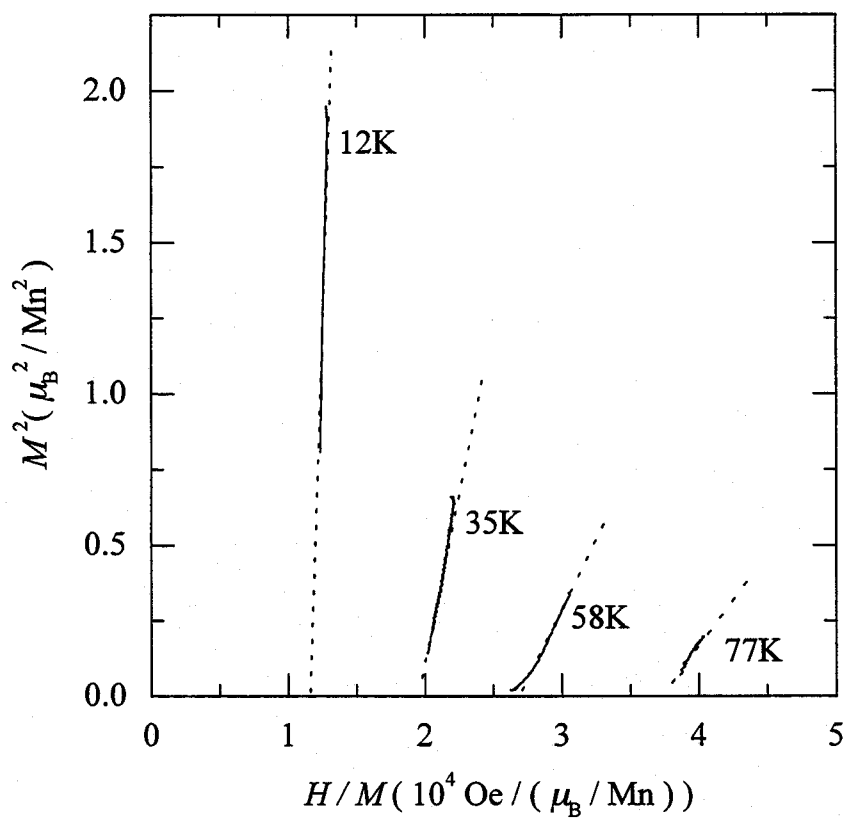
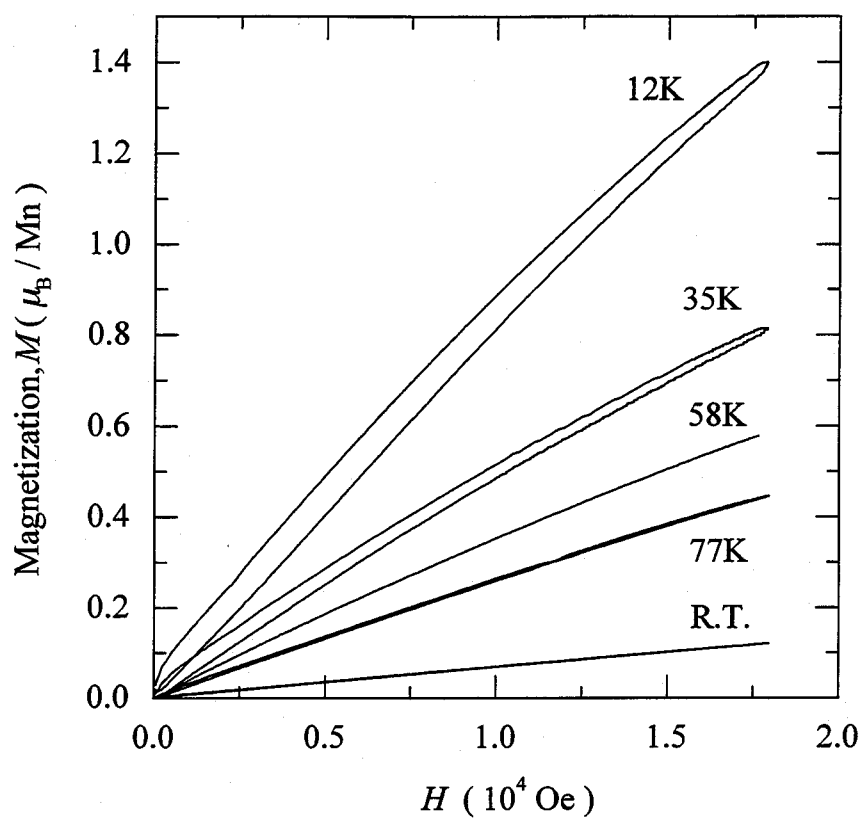


図3-8 (a) $\text{Gd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ の磁化曲線および、(b) そのアロットプロット

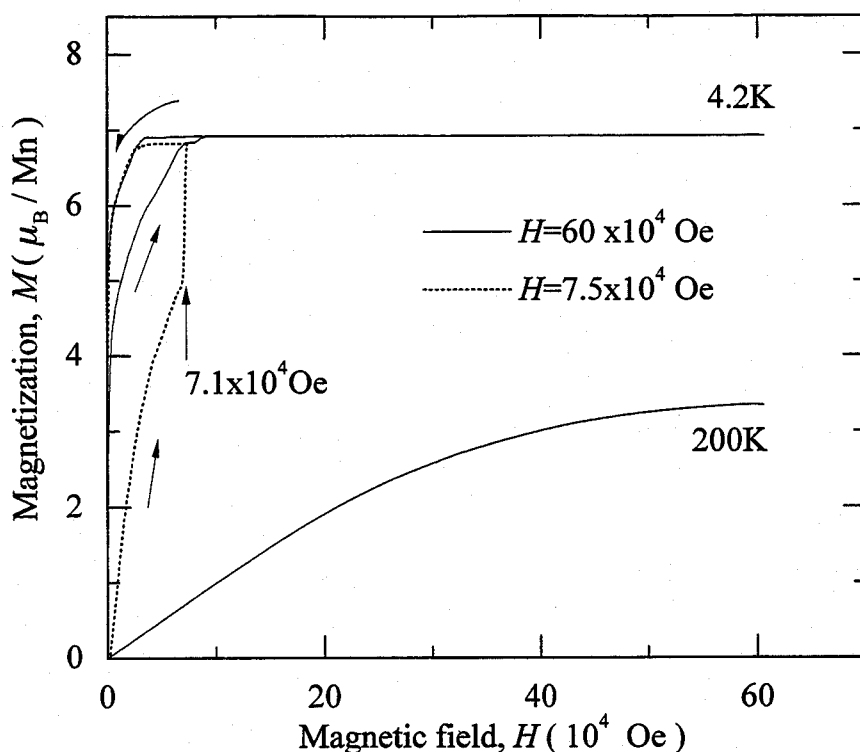


図3-9 $\text{Gd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($t = 0.928$) の強磁場磁化測定

帯磁率 χ に対応する。この χ の逆数と温度との関係を図 3-10(a)~(d) に示した。図からわかるようにすべての Sr 系マンガナイトにおける χ^{-1} は 100K 以上ではほぼ直線的に変化しており、キュリー・ワイス則を満たす。そこでこの関係からキュリー定数 C を求め、さらに次式によって磁性原子一個あたりの平均有効磁気モーメント p を求めた。

$$p = g_J \sqrt{J(J+1)} = \sqrt{\frac{C}{0.125}},$$

ここで g_J はランデの g 因子である。得られた結果を表 3-3 に示す。また、理論から有効磁気モーメントを計算した。その際、希土類金属イオンの磁気モーメントとして Gd^{3+} ; $7.94\mu_B$, Dy^{3+} ; $10.65\mu_B$, Ho^{3+} ; $10.60\mu_B$, Er^{3+} ; $9.58\mu_B$ を用いた。また Mn イオンは結晶場により軌道角運動量が消失しているとして、スピンのみの磁気モーメントを用いた。すなわち、 Mn^{3+} が $4.9\mu_B$ 、 Mn^{4+} が $3.88\mu_B$ とした。得られた結果を表 3-3 に合わせて示した。表からわかるように、これらの計算値は実験値とほぼ一致している。したがって、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 、希土類イオンが各々上述した局在磁気モーメントを持っていると言える。

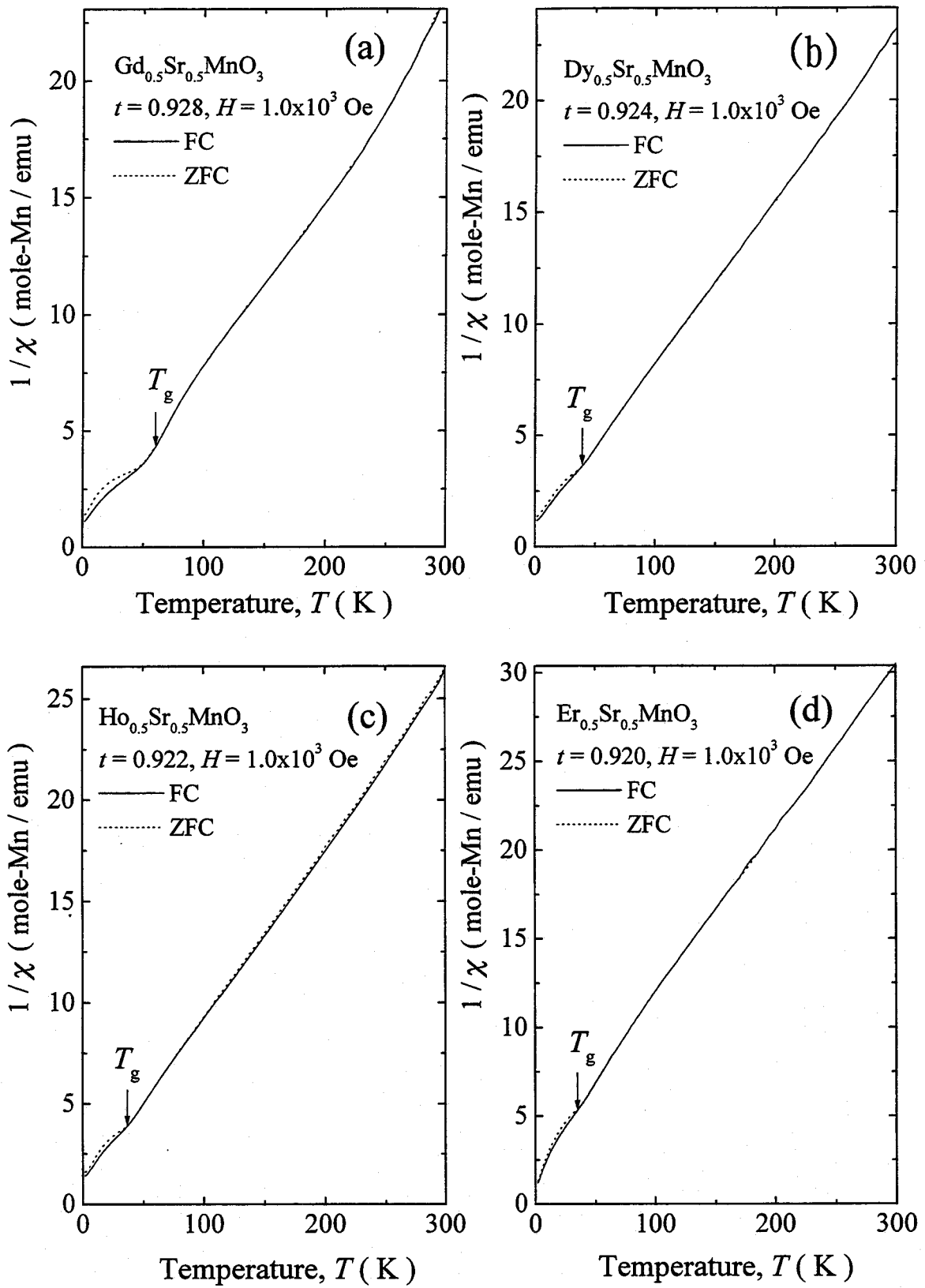


図3-10 $R_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ の χ^{-1} の温度依存性

表 3-3. $R_{0.5}A_{0.5}MnO_3$ ($R = Gd, Dy, Ho, Er, A = Sr, Ca$) の有効磁気モーメント

試料名	experimental (μ_B)	calculated (μ_B)
$Gd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$	8.6	8.4
$Dy_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$	9.9	9.7
$Ho_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$	10.0	9.7
$Er_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$	9.2	9.2
$Gd_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$	8.5	8.4
$Dy_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$	9.6	9.7
$Ho_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$	9.3	9.7
$Er_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$	9.2	9.2

Ca 系マンガナイトの $M/H-T$ 曲線を図 3-11(a)~(d)に示した。この曲線からわかるように、すべての Ca 系マンガナイトの M/H も Sr 系マンガナイトと同様に矢印で示した温度 (T_{CA}) より低温側で ZFC と FC で測定した M/H の間に差異が見られる。この T_{CA} 以下での磁気状態をさらに調べるために、より高い磁場を印加して磁化測定を行った。その例として図 3-12 に $Gd_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ の磁化測定を示した。この図から、 $Gd_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ は前述した $Gd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ の場合とは異なり、矢印の温度 T_{CA} 以下でも磁化曲線のヒステリシスがほとんど見られない。このことから Ca 系マンガナイトの T_{CA} 以下での磁氣的性質は Sr 系マンガナイトの T_g 以下でのそれと異なることを示している。さらに今回用いた Ca 系マンガナイト $R_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ ($R = Gd, Dy, Ho, Er$) とほとんど同じ t を持つ $Sm_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ が反強磁性磁気転移を示す^[15]ことを考慮すると、本研究で用いた Ca 系マンガナイトの T_{CA} 以下での磁性はスピングラスとではなく、むしろキャント反強磁性 (canted-antiferromagnetism) であると考えられる。

ところで、図 3-3 に見られるように、電荷整列相転移によって電気抵抗が明確に変化するにもかかわらず、ZFC および FC で測定した $M/H-T$ 曲線(図 3-11)には明確な変化が現れない。そこで電荷整列相転移による $M/H-T$ 曲線の変化を明確にするため、より高い磁場 ($H = 1.0 \sim 5.0 \times 10^3 Oe$) を印加して、 $M/H-T$ 曲線を測定した。その結果を図 3-11(a)~(d)の挿入図(inset)に示す。挿入図からわかるように、各マンガナイトの $M/H-T$ 曲線には矢印で示した温度 T_{CO} に明瞭なピーク

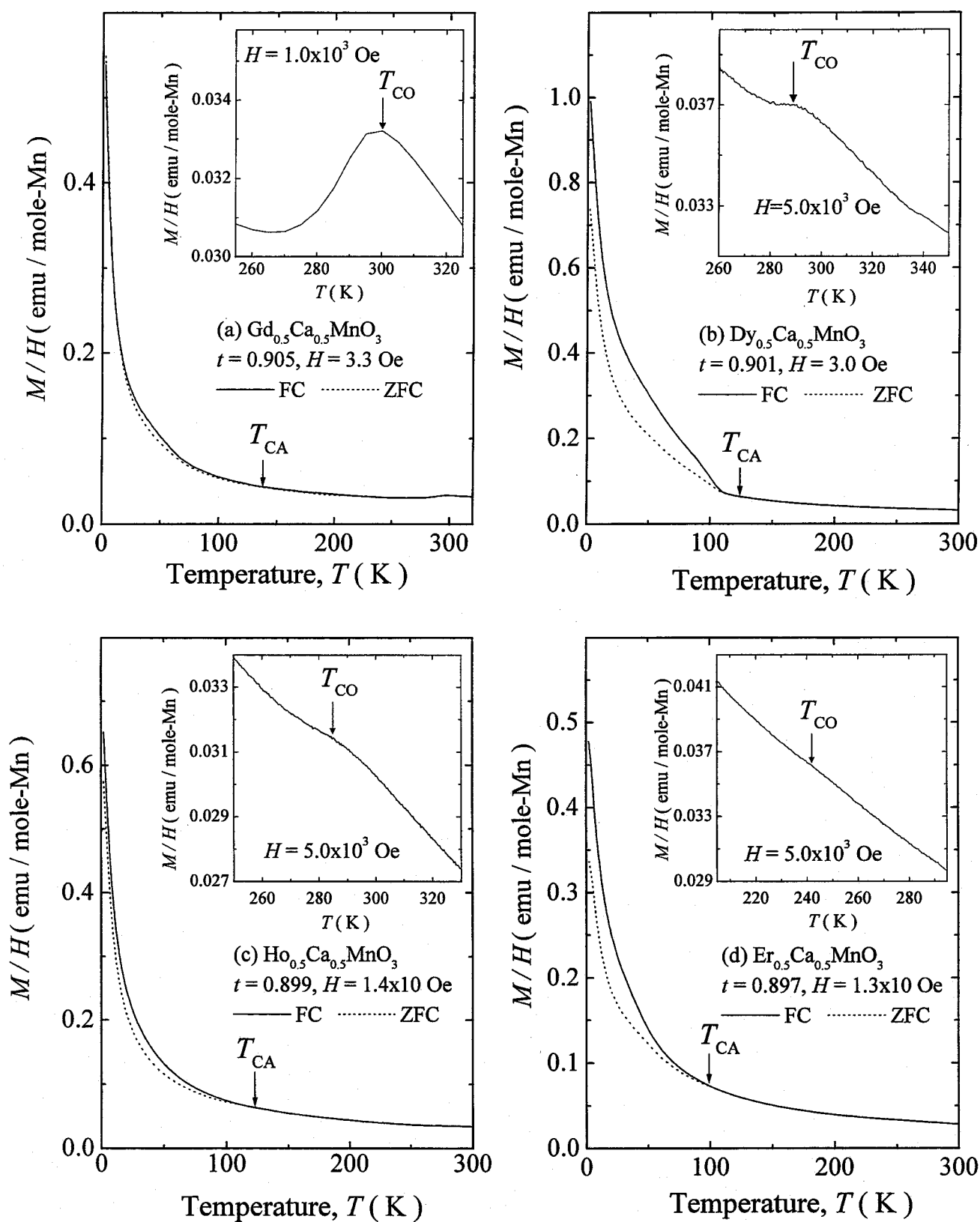


図 3-11 $\text{R}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ の M/H の温度依存性

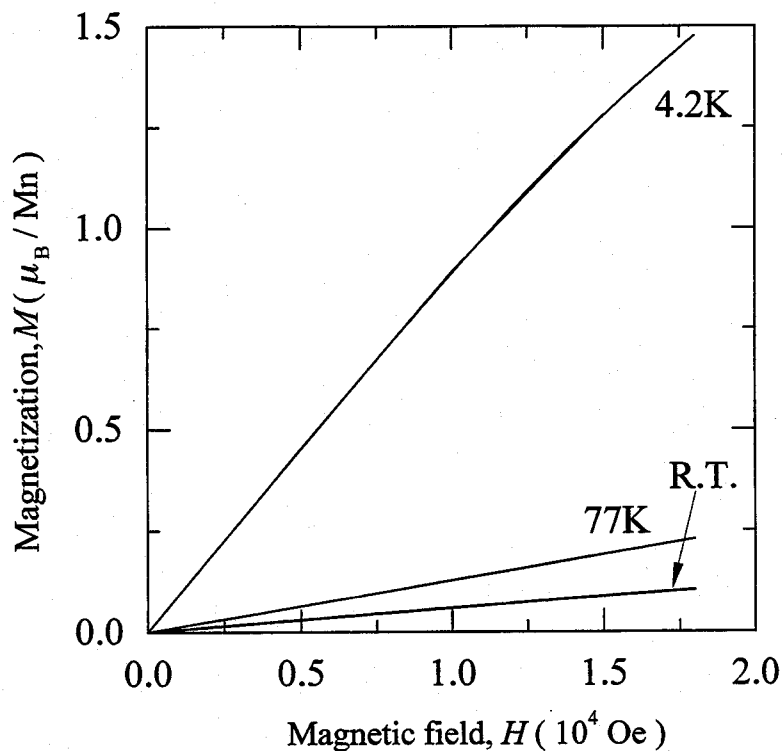


図3-12 $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ の磁化曲線の温度変化

が見られる。この T_{CO} は前述した ρ - T 曲線より求めた電荷整列相転移温度に一致している。また、置換する希土類のイオン半径が小さくなるにつれて ($\text{Gd} \rightarrow \text{Dy} \rightarrow \text{Ho} \rightarrow \text{Er}$)、 T_{CO} が低くなっていることがわかった。

一方、これらの Ca 系マンガナイトは T_{CA} 以上では FC および ZFC に対する M/H の温度依存性に差異は見られず、かつ M/H が温度の増加に対して単調に減少していることから、この領域では常磁性である。この常磁性を示す温度領域において、Sr 系マンガナイトと同様に、 χ^{-1} と温度の関係を整理し、それを図 3-13 に示した。図からわかるように、すべての Ca 系マンガナイトの χ^{-1} は 150K 以上ではほぼ直線的に変化している。この χ^{-1} - T 曲線の傾きから有効磁気モーメントを求め、表 3-3 に示した。合わせて、Sr 系マンガナイトで述べたように各イオンの磁気モーメントを仮定し、有効磁気モーメントを計算した結果も示した。表からわかるように、実験値と計算値はよい一致を示すことがわかる。したがって、Sr 系マンガナイト同様に Mn^{3+} , Mn^{4+} , 希土類イオンが上述した局在磁気モーメントを持っていると言える。

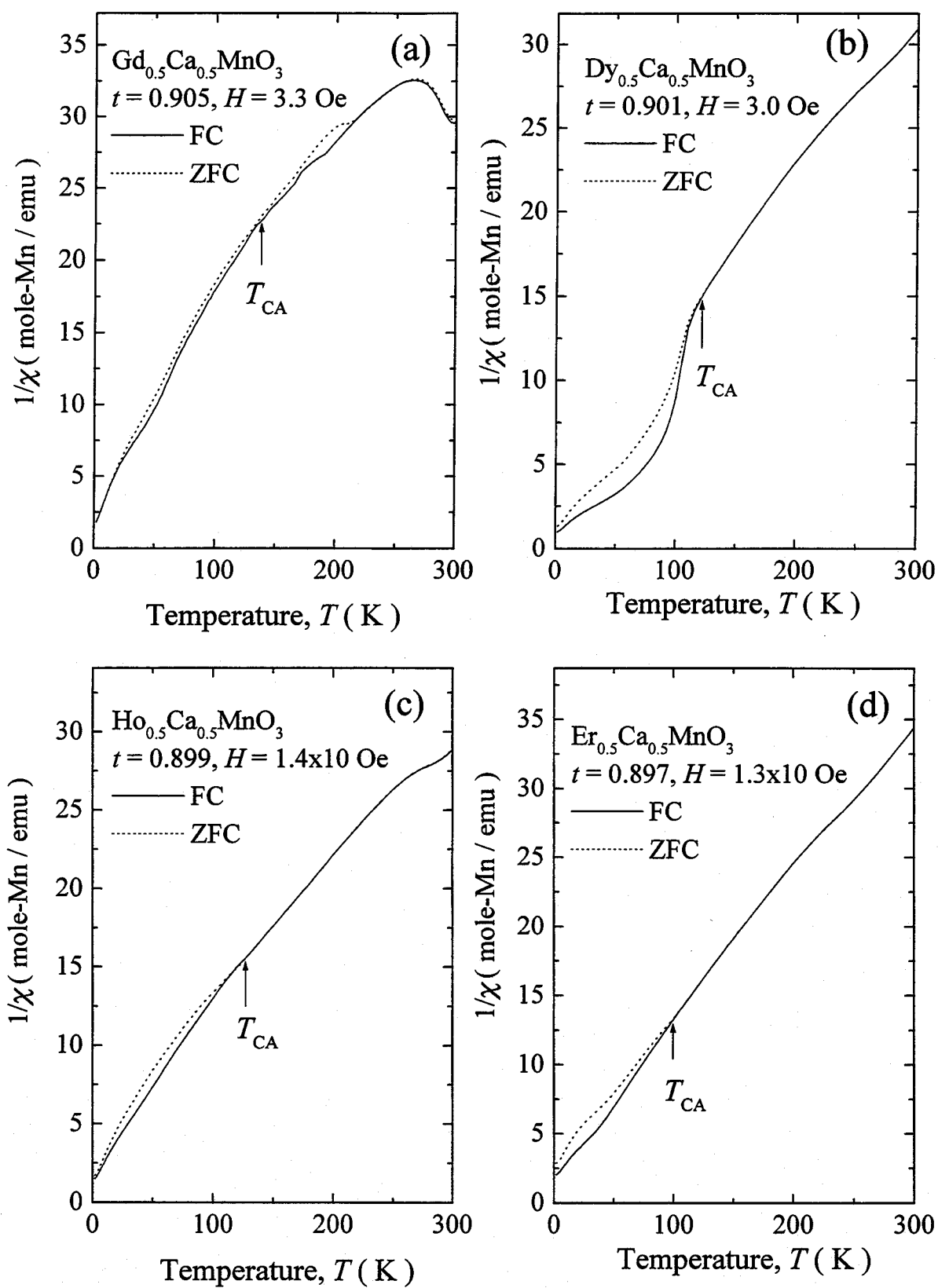


図3-13 $\text{R}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ の χ^{-1} の温度依存性

3-4 考察

本研究で得られたマンガナイトの T_{CO} 、 T_g 、 T_{CA} を表 3-4 にまとめて示した。

表 3-4. $R_{0.5}A_{0.5}MnO_3$ ($R = Gd, Dy, Ho, Er, A = Sr, Ca$) の T_g , T_{CO} および T_{CA}

試料名	t	T_g (K)	T_{CO} (K)	T_{CA} (K)
$Gd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$	0.928	62	--	--
$Dy_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$	0.924	40	--	--
$Ho_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$	0.922	38	--	--
$Er_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$	0.920	37	--	--
$Gd_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$	0.905	--	302	140
$Dy_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$	0.901	--	289	120
$Ho_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$	0.899	--	285	125
$Er_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$	0.897	--	246	100

さらに、これらの相転移温度を以前になされた研究 ($R_{0.5}A_{0.5}MnO_3$; $R = La, Pr, Nd, Sm, A = Sr, Ca$)^[7,14,16-22] の T_{CO} 、 T_C 、 T_N と合せて公差因子 t に対して整理した。その結果を図 3-14 に示す。図中の T_{CO} (□, ■)、 T_C (○)、 T_g (▼)、 T_N (△)、 T_{CA} (▲) はそれぞれ電荷整列相転移温度、キュリー温度、スピングラス転移温度、ネール温度、キャント反強磁性転移温度を表している。また、黒塗りの記号は本研究で得たデータであり、白抜きの記号が以前になされた研究のものである。図には電氣的磁氣的性質を考慮して得られた異なる 6 つの相を示している。それらの相はそれぞれ

- 常磁性金属 (Paramagnetic Metal, PMM) 相
- 常磁性絶縁体 (Paramagnetic Insulator, PMI) 相
- 強磁性金属 (Ferromagnetic Metal, FMM) 相
- 電荷整列反強磁性絶縁体 (Charge Ordered Antiferromagnetic Insulator, CO-AFMI) 相、または電荷整列キャント反強磁性絶縁体 (Charge Ordered Canted-antiferromagnetic Insulator, CO-CAFMI) 相
- 電荷整列常磁性絶縁体 (Charge Ordered Paramagnetic Insulator, CO-PMI) 相
- スピングラス絶縁体 (Spin-glass Insulator, SGI) 相

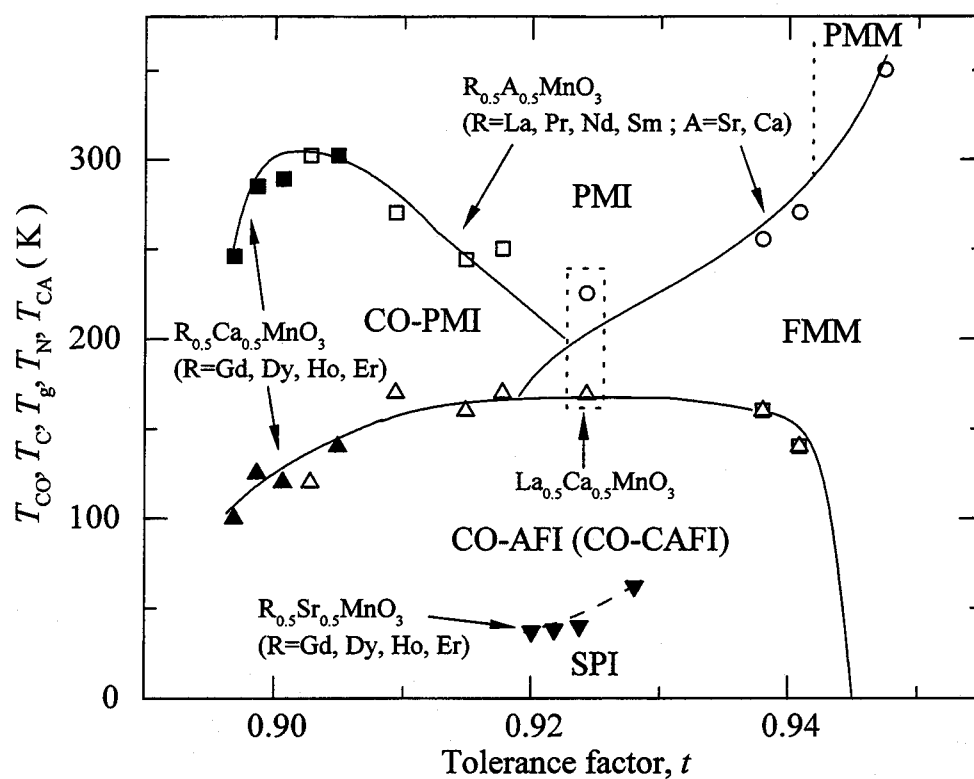


図3-14 $R_{0.5}A_{0.5}MnO_3$ の電氣的磁氣的相図

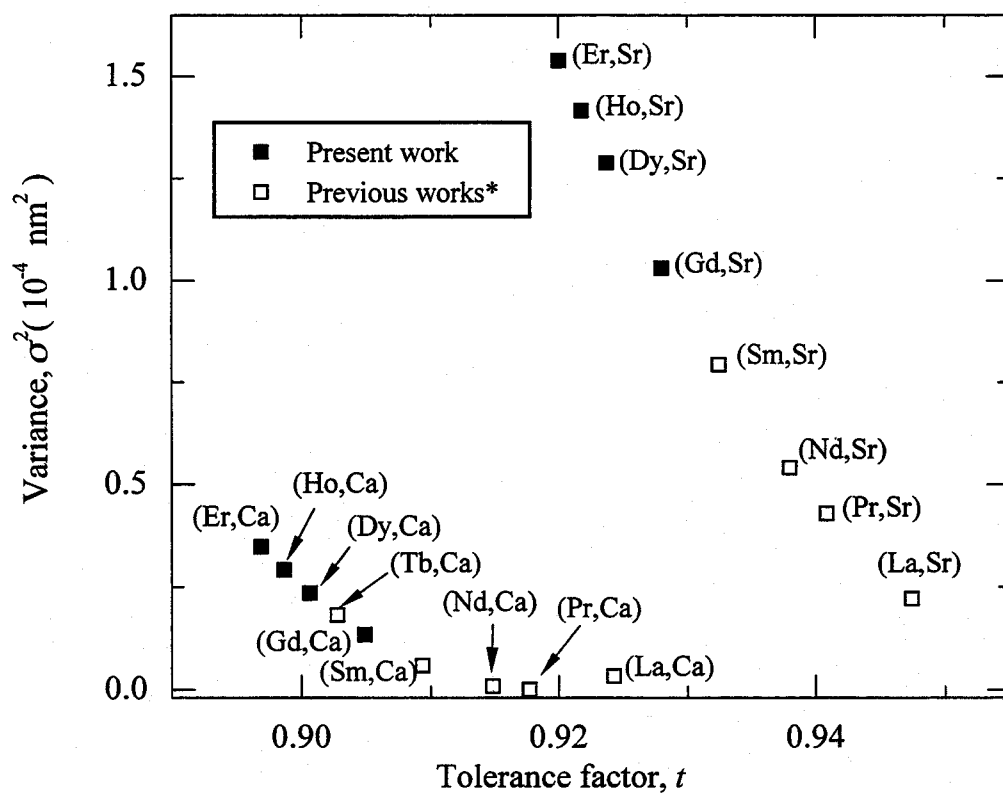


図3-15 $R_{0.5}A_{0.5}MnO_3$ の t および σ^2 の関係。括弧内はAサイトイオンの種類

*Ref. 7,14,16-22より抜粋

である。

図 3-15 には、本研究と以前なされた研究で用いられたマンガナイトの t および σ^2 の値を合せて示した。また、図中の黒塗りの記号は本研究で得たデータであり、白抜きの記号が以前になされた研究のものである。

図 3-14 および図 3-15 からわかるように以前研究された $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ とほとんど同じ t を持つが、異なる σ^2 を持つ $\text{R}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($\text{R} = \text{Gd, Dy, Ho, Er}$) は $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ と同じ電氣的・磁氣的性質を示さない。すなわち $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ は高温側から温度を下げるに従って常磁性絶縁体相から強磁性金属相 (T_C)、続いて電荷整列反強磁性絶縁相 (T_N) へと転移するが、 $\text{R}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($\text{R} = \text{Gd, Dy, Ho, Er}$) は常磁性絶縁相からスピングラス絶縁相 (T_g) へと転移する。この結果は Rodriguez-Martinez ら^[11]が提案したとおり、マンガナイトの電氣的・磁氣的性質が公差因子のみではなく、 σ^2 にも依存していることを示している。また σ^2 の値が大きいということは、Mn-O-Mn 間の結合角のばらつきが大きいことに対応するため、強磁性と反強磁性の共存状態が発生すると考えられる。すなわち比較的大きい σ^2 の値を持つ $\text{R}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($\text{R} = \text{Gd, Dy, Ho, Er}$) が低温でスピングラス状態になることは上記の理由から妥当である。

図 3-14 からわかるように、今回用いた Ca 系マンガナイトの T_{CO} と t の関係は以前研究された Ca 系マンガナイトのそれと全く異なっている。以前調べられた $\text{R}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($\text{R} = \text{La, Pr, Nd, Sm}$; $\text{A} = \text{Sr, Ca}$) の T_{CO} と t の関係は公差因子によって定性的に次のように説明されている。すなわち t が減少するにつれて Mn-O-Mn 間の結合角が減少、すなわち移行積分 b (Mn^{3+} と Mn^{4+} 間の e_g 軌道電子のホッピング) が減少するため、 e_g 軌道電子が遍歴状態から局在状態へと移行することになる。したがって、 t の減少に従って T_{CO} が増加することになる。しかしながら、今回用いた Ca 系マンガナイトの T_{CO} と t の関係は上記の説明に矛盾している。この矛盾もまた σ^2 によって説明されると考えられる。すなわち図 3-15 からわかるように、今回用いた Ca 系マンガナイトの σ^2 は t の減少に従って増加している。したがって、 e_g 電子が局在しにくくなり、 t の減少とともに T_{CO} の減少を引き起こしていると考えられる。また今回用いた Ca 系マンガナイトの T_{CA} と t の関係もまた、 σ^2 の増加に依存していると思われる。

以上の結果から、 $\text{Mn}^{3+}:\text{Mn}^{4+}=7:3$ のマンガナイトの場合と同様に A サイトのイオン半径の分布変数である σ^2 は公差因子と同様にマンガナイトの電氣的・磁氣的性質の決定に重要な役割を担っていると結論づけられる。

参考文献

- [1] G. H. Jonker and J. H. van Santen, *Physica* **16** (1950), 337.
- [2] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100** (1955), 564.
- [3] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Moritomo and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **53** (1996), R1689.
- [4] E. Pollert, S. Krupicka and E. Kuzmicová, *J. Phys. Chem. Solids* **43** (1982), 1137.
- [5] Z. Jirák, S. Krupicka, Z. Simsa, M. Dlouhá and S. Vratislav, *J. Magn. Magn. Mater.* **53** (1985), 153.
- [6] K. Knížek, Z. Jirák, E. Pollert, F. Zounová and S. Vratislav, *J. Solid State Chem.* **100** (1992), 292.
- [7] Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, H. Kuwahara and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995), 5108.
- [8] C. H. Chen and S-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996), 4042.
- [9] P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio and S-W. Cheong, *Phys. Rev. B* **55** (1997), 3015.
- [10] S. Mori, C. H. Chen and S-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998), 3972.
- [11] L. M. Rodriguez-Martinez and J. P. Attfield, *Phys. Rev. B* **54** (1996), R15622.
- [12] R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32** (1976), 751.
- [13] 伊達宗行著: 極限科学—強磁場の世界 パリティ物理学シリーズ(丸善 1993).
- [14] P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio, S-W. Cheong, P. E. Schiffer and A. P. Ramirez, *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995), 4488.
- [15] Y. Tomioka, H. Yoshizawa and N. Miura, *Solid State Phys.* **32** (1997), 326.
- [16] H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo and Y. Tokura, *Science* **270** (1995), 961.
- [17] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51** (1995), 14103.
- [18] Y. Tokura, H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tomioka and A. Asamitsu, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996), 3184.
- [19] Y. Moritomo, H. Kuwahara, Y. Tomioka and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **55** (1997), 7549.
- [20] J. Blasco, J. García, J. M. de Teresa, M. R. Ibarra, J. Perez, P. A. Algarabel, C. Marquina and C. Ritter, *J. Phys. : Condens. Matter* **9** (1997), 10321.
- [21] H. Kawano, R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, H. Kuwahara and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997), 4253.
- [22] H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tomioka, A. Asamitsu, M. Kasai, R. Kumai and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **56** (1997), 9386.

第4章 総括

希土類を含むペロブスカイト型マンガナイトは金属-絶縁体転移・電荷整列相転移・超巨大磁気抵抗(CMR)・トンネル磁気抵抗(TMR)など、興味深い電氣的磁氣的性質を示す物質として、基礎理論ならびに実用の両面から近年注目されている。本研究は、重希土類を含むペロブスカイト型マンガナイトの電氣的磁氣的性質を系統的に調べるとともに、従来から報告されている軽希土類の性質をあわせて、ペロブスカイト型マンガナイトの電氣的磁氣的性質を表わす普遍的な相図を確立し、これらの性質が現われる機構について考察したものであり、全体を4章で構成している。

第1章では、本研究の背景および目的について述べた。

第2章では、 Mn^{3+} と Mn^{4+} の比が7:3のマンガナイト $\text{R}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($\text{R} = \text{La, Pr, Sm, Gd, Dy, Ho, Er}$, $\text{A} = \text{Sr, Ca}$) について、 $0.897 \leq t \leq 0.916$, $2.7 \times 10^{-6} \leq \sigma^2 \leq 4.5 \times 10^{-5}$ の範囲における公差因子 t および A サイトのイオン半径分布の分散 σ^2 と電氣的磁氣的性質の関係を調べ、以前の結果と比較した。その結果、マンガナイトの電氣的磁氣的性質が t および σ^2 のみに依存することがわかり、それらを整理すると以下の通りとなった。

- (i) $t \geq 0.908$ の基底状態は、強磁性金属状態であり、 t が減少するにつれて T_C は低下した。また、 t の値をこの範囲のある値に固定すると、 T_C は σ^2 の増加にほぼ比例して低下し、その傾きの絶対値は t が減少するにつれて小さくなった。
- (ii) $t < 0.908$ の基底状態は、 σ^2 が小さいとキャント反強磁性絶縁体状態を示した。一方、 σ^2 が大きいとスピングラス絶縁体状態を示し、この T_g は t および σ^2 の値にかかわらずほぼ一定となった。

以上の結果より、 t に対する磁氣的相互作用の変化は、 t が減少するにつれて、二重交換相互作用が減少し、超交換相互作用と競合していることがわかった。これは、 t が Mn-O-Mn 結合角の平均に対応しており、この結合角の減少にともない、二重交換相互作用の移行積分 b が減少するためと考えられる。

一方、 σ^2 に対する磁氣的相互作用の變化は、 σ^2 が増加するにつれて長範圍の磁氣秩序が保てなくなり、転移温度の低下ならびに基底状態のスピンガラスへの変化を生じていることがわかる。これは σ^2 が Mn-O-Mn 結合角の分散に対応しており、 σ^2 が増加するにつれて、二重交換相互作用と超交換相互作用が共存した状態が出現するためと考えられる。

また、 $R_{0.7}A_{0.3}MnO_3$ ($R = La, Dy, A = Ca$) 多結晶体について磁氣抵抗測定を行い、それらが以前に行われたマンガナイトの磁氣抵抗測定と同様に CMR および TMR を示すことがわかった。また、CMR による抵抗の減少(ρ_r)が最大 10^3 にも達した。一方 TMR はすべての試料において、 $H = 3000Oe$ で 10%~30% 程度の減少を示した。

第 3 章では、 Mn^{3+} と Mn^{4+} の比が 1 : 1 のマンガナイト $R_{0.5}A_{0.5}MnO_3$ ($R = Gd, Dy, Ho, Er, A = Sr, Ca$) について、 $0.897 \leq t \leq 0.928, 1.33 \times 10^{-5} \leq \sigma^2 \leq 1.54 \times 10^{-4}$ の範圍における t および σ^2 と電氣的磁氣的性質の關係を調べ、以前の結果と比較した。その結果を整理すると以下の通りになった。

- (i) Sr を置換したマンガナイトは、ほぼ同じ t を持つ $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ ($t = 0.924$) と異なり、電荷整列相転移ならびに反強磁性転移を示さず、スピンガラス転移を示した。
- (ii) Ca を置換したマンガナイトは電荷整列相転移およびキャント反強磁性転移を示し、その転移点は σ^2 が大きくなるほど低くなった。また、この電荷整列相は磁場を印加することにより融解した。

これらの結果は Mn^{3+} と Mn^{4+} の比が 1 : 1 のマンガナイトにおいても Mn^{3+} と Mn^{4+} の比が 7 : 3 のマンガナイトと同様に、 t のみならず σ^2 が電氣的磁氣的性質の變化に重要な役割を果たしていることを示している。特に σ^2 が増加した場合には、 e_g 軌道電子の局在が起きにくくなり、 T_{CO} の低下ならびにスピンガラス状態を引き起こすことがわかった。

以上のように、本研究ではペロブスカイト型マンガナイトの電氣的磁氣的性質を広い範圍の t および σ^2 に対して系統的に調べることにより、普遍的な電氣的磁氣的相図を確立し、 t および σ^2 に対する電氣的磁氣的性質の關係を明確にした。

本研究に関する研究発表

投稿論文

- [1] “Electronic and magnetic properties of $(\text{La-Dy})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ”
T. Terai, T. Kakeshita, T. Fukuda, T. Saburi, N. Takamoto, K. Kindo and M. Honda
Physical Review B **58** (1998), 14908.
- [2] “Electronic and Magnetic Properties of $(\text{La-Dy})_{1-y}\text{A}_y\text{MnO}_3$ (A ; Ca^{2+} ($y = 0.3$), Sr^{2+} ($y = 0.5$))”
T. Terai, T. Kakeshita, T. Fukuda, T. Saburi, N. Takamoto, K. Kindo and M. Honda
Proceedings of the International Conference on Solid-Solid Phase Transitions '99 (JIMIC-3) Edited by M. Koiwa, K. Otsuka and T. Miyazaki, The Japan Institute of Metals, 1999, pp.1365.
- [3] “Electronic and magnetic properties of $\text{R}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{MnO}_3$ compounds (R = Gd, Dy, Ho, Er ; A = Sr, Ca)”
T. Terai, T. Sasaki T. Kakeshita, T. Fukuda, T. Saburi, H. Kitagawa, K. Kindo and M. Honda
Physical Review B **61** (2000), 3488.
- [4] “Electronic and Magnetic Properties of Perovskite Manganites Including Rare Earth Metal ions”
T. Terai, T. Kakeshita, T. Fukuda, M. Yamamoto, T. Saburi, H. Kitagawa, K. Kindo and M. Honda
Transactions of Materials Research Society of Japan **25** (2000), 217.
- [5] “Electronic and magnetic properties of $(\text{La}_{1-x}\text{R}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ compounds (R = Sm, Gd, Ho, Er) and their phase diagram”
T. Terai, T. Kakeshita, T. Fukuda, M. Yamamoto, T. Saburi, K. Kindo and M. Honda
(submitted to Physical Review B).
- [6] “Electronic and Magnetic Properties of $\text{R}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$ (R : La, Pr, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, A : Ca, Sr)”
T. Terai, T. Kakeshita, T. Fukuda, M. Yamamoto, T. Saburi, K. Kindo and M. Honda
(submitted to Transactions of Materials Research Society of Japan).

口頭発表

- [1] “ $(\text{La, Dy})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ の磁性と伝導”
寺井智之, 掛下知行, 福田隆, 佐分利敏雄, 高本尚起, 崔銀珠, 金道浩一, 本多亮
日本物理学会 1997 年秋の分科会, 神戸大学 1997 年 9 月.

- [2] “ $R_{1-x}A_xMnO_{3+\delta}$ の電気伝導と磁気相図”
寺井智之, 掛下知行, 福田隆, 佐分利敏雄, 高本尚起, 金道浩一, 本多亮
日本金属学会 1998 年春期大会, 工学院大学 1998 年 3 月.
- [3] “ $(La, Dy)_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0.3, 0.5$) の金属絶縁体転移と電荷整列相転移”
寺井智之, 掛下知行, 福田隆, 佐分利敏雄, 高本尚起,
金道浩一, 本多亮
日本金属学会 1998 年秋期大会, 愛媛大学 1998 年 9 月.
- [4] “ $(La_{1-x}R_x)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ ($R = Dy, Ho, Er$) の金属-絶縁体転移”
寺井智之, 掛下知行, 福田隆, 佐分利敏雄, 高本尚起,
金道浩一, 本多亮
日本金属学会 1999 年春季大会, 東京工業大学 1999 年 3 月.
- [5] “Electronic and Magnetic Properties of $(La-Dy)_{1-y}A_yMnO_3$ ($A; Ca^{2+}$ ($y = 0.3$), Sr^{2+} ($y = 0.5$))”
T. Terai, T. Kakeshita, T. Fukuda, T. Saburi, N. Takamoto, K. Kindo and M. Honda
International Conference on Solid-Solid Phase Transitions '99 (JIMIC-3), Kyoto Park Hotel, Kyoto, Japan, 1999 年 5 月.
- [6] “ $(La, R)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ ($R = Gd, Dy, Ho, Er$) の電気伝導および磁性”
寺井智之, 掛下知行, 福田隆, 山本雅彦, 佐分利敏雄,
北川廣基, 金道浩一, 本多亮
日本物理学会 1999 年秋の分科会, 岩手大学 1999 年 9 月.
- [7] “Electronic and Magnetic Properties of Perovskite Manganites Including Rare Earth Metal ions”
T. Terai, T. Kakeshita, T. Fukuda, M. Yamamoto, T. Saburi, H. Kitagawa, K. Kindo and M. Honda
Symposia of Materials Research Society of Japan, Kanagawa Science Park, Kawasaki, Japan, 1999 年 12 月.
- [8] “ $R_{0.5}A_{0.5}MnO_3$ ($R: Gd, Dy, Ho, Er, A: Ca, Sr$) の電氣的・磁氣的性質”
寺井智之, 掛下知行, 福田隆, 山本雅彦, 佐分利敏雄,
北川廣基, 金道浩一, 本多亮
日本物理学会 第 55 回年会, 関西大学 2000 年 3 月.
- [9] “ $R_{0.7}A_{0.3}MnO_3$ ($R: La, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, A: Ca, Sr$) の電気伝導と磁気相図”
寺井智之, 掛下知行, 福田隆, 山本雅彦, 佐分利敏雄,
金道浩一, 本多亮
日本金属学会 2000 年秋期大会, 名古屋大学 2000 年 10 月.

謝 辞

本研究を遂行と本論文の作成にあたり、終始懇切な御指導と御鞭撻を賜りました大阪大学大学院工学研究科教授 山本雅彦先生に心より感謝の意を表します。

また、本論文の作成にあたり、御多忙であるにもかかわらず有益な御教示と懇切な御高閲を賜りました大阪大学大学院工学研究科教授 白井泰治先生に厚く感謝の意を表します。

学部4年次に研究室に配属されて以来、博士後期課程1年次まで指導教官として終始、懇篤な御指導をして頂いた関西大学工学部教授 佐分利敏雄先生に心から感謝いたします。

日頃より種々有益なご助言を頂き、また討論をして頂いている大阪大学大学院工学研究科教授 掛下知行先生に心より厚く御礼申し上げます。

磁気抵抗・磁化測定に関して御協力を頂きました大阪大学極限科学研究センター強磁場部門助教授 金道浩一先生、同じく電気抵抗測定に関して御協力を頂きました鳴門教育大学助教授 本田亮先生に深く感謝いたします。

また、実際に実験を行なうにあたり、様々な助言をして頂いた大阪大学大学院工学研究科助手 福田隆先生ならびに同技官 川村良雄氏に心より感謝いたします。