



Title	層状ペロブスカイト型マンガン酸化物 $\text{La}_{1-n}\text{Sr}_n\text{MnO}_{3+n}$ ( $n = 1, 2$ )の磁性と中性子による磁気構造解析
Author(s)	園村, 浩介
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/27534">https://hdl.handle.net/11094/27534</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

博士学位論文

層状ペロブスカイト型マンガン酸化物

$\text{La}_{n-nx}\text{Sr}_{1+nx}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2$ ) の

磁性と中性子による磁気構造解析

園 村 浩 介

2013 年 1 月

大阪大学大学院工学研究科

博士学位論文

層状ペロブスカイト型マンガン酸化物

$\text{La}_{n-nx}\text{Sr}_{1+nx}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2$ )の

磁性と中性子による磁気構造解析

園 村 浩 介

2013 年 1 月

大阪大学大学院工学研究科

# 目次

## 第1章 序論

1.1. 本研究の背景	1
1.1.1. $\text{MnO}_6$ 八面体と $3d$ 軌道との関係	3
1.1.2. 層状ペロブスカイト型マンガン酸化物 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ( $n=2$ ) の磁気相図	7
1.1.3. 層状ペロブスカイト型マンガン酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ ( $n=1$ ) の磁気相図	8
1.2. 本研究の目的	11
1.3. 本論文の構成	12
参考文献	13

## 第2章 中性子回折による層状ペロブスカイト型マンガン酸化物 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ( $0.307 \leq x \leq 0.350$ ) の磁気相図

2.1. 緒言	15
2.2. 実験方法	16
2.2.1. 単結晶試料の作製	16
2.2.2. 中性子回折測定	17
2.2.3. 磁化測定	20
2.3. 実験結果	21
2.3.1. 磁気反射の温度依存性	21
2.3.2. 磁気構造の決定	27
2.4. 結言	40
参考文献	41

## 第3章 放射光粉末 X 線回折による $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ( $x=0.307$ ) の励起状態における結晶構造および電子密度分布ならびにそれらと磁気構造との関係

3.1. 緒言	42
3.2. 実験方法	43
3.2.1. 放射光粉末 X 線回折測定	43



3.2.2. 磁化測定	43
3.3. 実験結果および考察	44
3.3.1. Rietveld 解析	44
3.3.2. $\text{MnO}_6$ 八面体の歪みの温度依存性	51
3.3.3. MEM 電子密度分布解析	53
3.3.4. 一軸結晶磁気異方性エネルギーの評価	54
3.4. 結言	59
参考文献	60

#### 第4章 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ( $x = 0.315$ )の磁気構造に及ぼす静水圧の影響

4.1. 緒言	61
4.2. 実験方法	62
4.2.1. 中性子回折測定	62
4.2.2. 磁化測定	64
4.3. 実験結果	64
4.3.1. 静水圧下における磁気反射の温度依存性	64
4.3.2. 静水圧下における磁気構造の決定	71
4.4. 結言	78
参考文献	79

#### 第5章 層状ペロブスカイト型マンガン酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ ( $x = 0.268, 0.410$ ) の磁気的性質

5.1. 緒言	80
5.2. 実験方法	81
5.2.1. 単結晶試料の作製	81
5.2.2. 直流帯磁率の温度依存性	81
5.2.3. 磁化の磁場依存性	82
5.2.4. 交流帯磁率の周波数依存性	82
5.2.5. 静磁場中における交流帯磁率の周波数依存性	82
5.3. 実験結果および考察	83
5.3.1. 直流帯磁率の温度依存性	83
5.3.2. 磁化の磁場依存性	85

5.3.3. 交流帯磁率の周波数依存性	87
5.3.4. 交流帯磁率の解析	90
5.3.5. 非線形帯磁率	93
5.3.6. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ のスピングラスの構造	102
5.4. 結言	104
参考文献	105
 <b>第 6 章 総括</b>	 107
 <b>本研究に関する研究発表</b>	 110
 <b>謝辞</b>	 116

# 第 1 章 序論

## 1.1. 本研究の背景

典型的な強相関電子材料であるペロブスカイト型マンガン酸化物は、磁場、電場、圧力および光などのわずかな外場によって、電気的性質が劇的かつ超高速に変化することが知られており[1-9]、近年においては、その特異な性質を利用して磁気抵抗ランダムアクセスメモリ(MRAM; Magnetoresistive Random Access Memory)の磁気ヘッドに用いるトンネル磁気抵抗(TMR; Tunneling Magneto-Resistance)素子やスピン電界トランジスタなどへの研究開発が進められている[10-13]。これらのペロブスカイト型マンガン酸化物の中においても、特に 1996 年に Moritomo らによって報告された Ruddlesden-Popper 型の層状ペロブスカイト型マンガン酸化物  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $0.30 \leq x \leq 0.40$ )は[14]、従来の材料と比較して非常に大きな磁気抵抗比を示すことから応用面のみならず、物性物理の観点においても非常に興味深い材料である。なぜなら、この特異な性質は、 $\text{Mn}3d$  電子が持つ電荷、スピン、軌道の間の強い相関により発現することが示唆されており、それら相関に関する研究は、次世代スピントロニクス材料の開発に基礎的な知見を与えることが出来るからである。この相関関係には、ペロブスカイト構造内部における  $\text{MnO}_6$  八面体のネットワーク構造が大きく影響を与えることが、これまでの研究より明らかになっている[15-17]。これらペロブスカイト型マンガン酸化物のうち、灰チタン石(ペロブスカイト)と同様の構造を持つ  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  は、Fig.1-1 (a)に示すように、 $\text{MnO}_6$  八面体が 3 次元的なネットワークを組んだ構造をとっている。このペロブスカイト型マンガン酸化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  において  $\text{Mn}^{3+}$  はヤンテラー活性であるため、低温でヤンテラー歪みが生じ、隣接する  $\text{MnO}_6$  八面体との結合角が  $180^\circ$  から偏奇するため、 $\text{MnO}_6$  八面体はジグザグの鎖を形成している。また双晶を形成するため、磁気構造と  $\text{MnO}_6$  八面体および軌道との間の相関を精密に調査することができない[18]。一方、層状ペロブスカイト型マンガン酸化物は、Fig.1-1 の(b)および(c)に

示すように、 $\text{MnO}_2$  磁性金属層と NaCl 型の  $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{O}_2$  の非磁性絶縁層が  $c$  軸方向に交互に積み重なった構造を示す。この構造内においては、隣接する  $\text{MnO}_6$  八面体との結合角がほぼ  $180^\circ$  であり、さらに  $\text{MnO}_6$  八面体の形状も単位胞内において全て同一の歪み方をするため[19]、上述した相関を調査するには最適な物質である。しかしながら、層状ペロブスカイト型マンガン酸化物の相関については、最も基本的な情報であるそれらの磁気相図に矛盾する点や不明な点があり、未だに明確になっていない。以下に層状ペロブスカイト型マンガン酸化物の磁気構造に関する従来の研究についてその概要を説明し、本研究の目的を述べる。

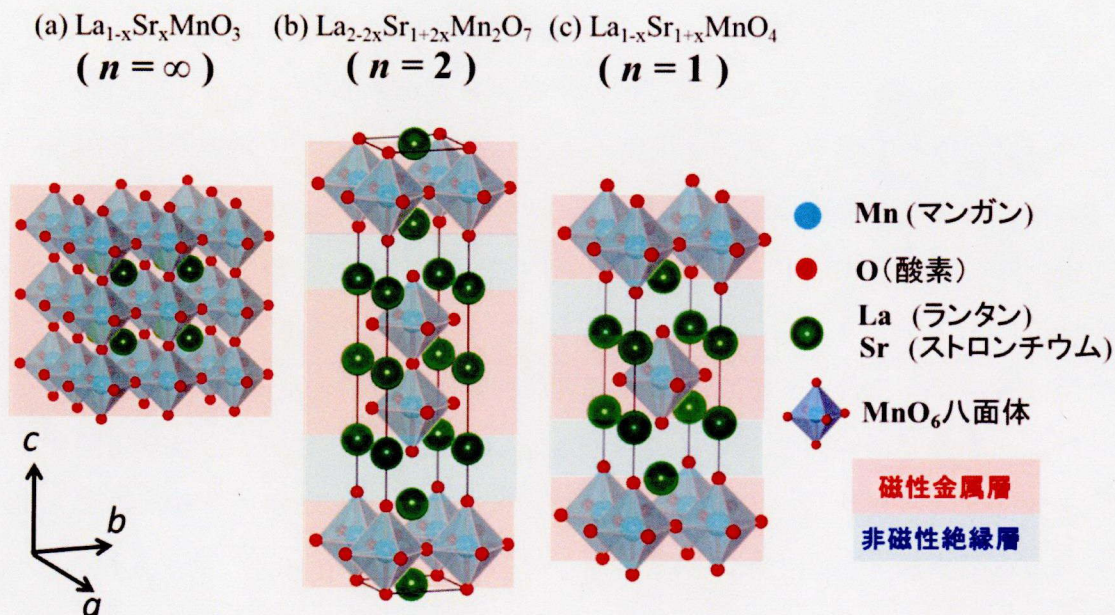


Fig.1-1 ペロブスカイト型マンガン酸化物 (a)  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $n = \infty$ ), 層状ペロブスカイト型マンガン酸化物 (b)  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $n = 2$ ) および (c)  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  ( $n = 1$ ) の結晶構造.



### 1.1.1. $\text{MnO}_6$ 八面体と $3d$ 軌道との関係

Figure 1-2 に示したように、Mn イオンの  $3d$  軌道は、自由イオンの状態においては、5 重縮退した状態であるが、ペロブスカイト型マンガン酸化物が立方晶構造をとり、構造内部の  $\text{MnO}_6$  八面体が正八面体である場合、O イオンが作る立方晶の八面体結晶場によって、Mn イオンの  $3d$  軌道は 3 重縮退と 2 重縮退に分裂する。さらに、八面体が歪んで Mn イオンが正方対称( $c/a > 1$ )の八面体結晶場内にある場合は、エネルギー準位はエネルギーの低い順から  $yz$  軌道と  $zx$  軌道の二重縮退、 $xy$  軌道、 $3z^2-r^2$  軌道、 $x^2-y^2$  軌道に縮退が解ける。ペロブスカイト型マンガン酸化物においては、二重交換機構により  $e_g$  電子が隣接した Mn イオンへと飛び移る。そのため、 $e_g$  軌道 ( $3z^2-r^2$  軌道、 $x^2-y^2$  軌道) はバンドを組んでおり、そのバンド幅は、tight binding model を考慮すると、 $w = 2zt$  になる[6]。(ここで、 $w$  はバンド幅であり、 $z$  は隣接する Mn イオンの数、 $t$  は移行積分である。)  $n = 2$  の層状ペロブスカイト型マンガン酸化物  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  においても、 $3z^2-r^2$  軌道と  $x^2-y^2$  軌道は互いにその一部は重なっていると考えられている。基底状態において  $e_g$  軌道の電子は、優先的にエネルギー準位の低い  $3z^2-r^2$  軌道に入ると考えられ、 $3z^2-r^2$  軌道の方が  $x^2-y^2$  軌道よりも電子の占有率が高いと考えられる。

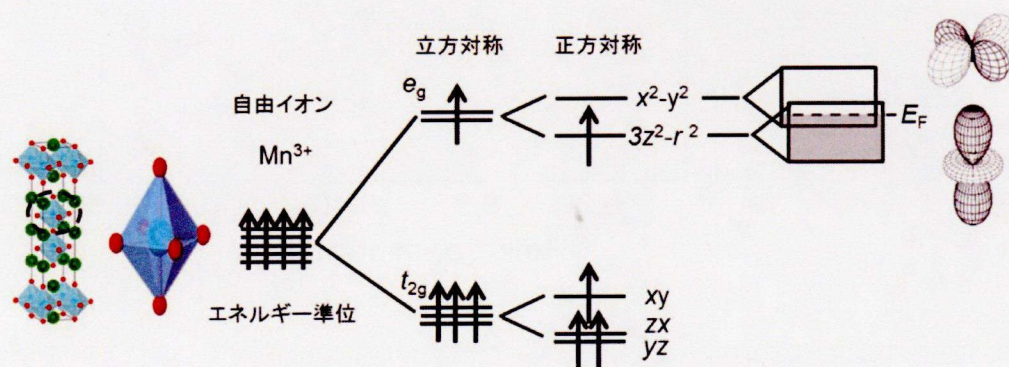


Fig.1-2  $\text{MnO}_6$  八面体と軌道の占有率の関係



実際には, Kubota らが  $n = 2$  の  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $0.30 \leq x \leq 0.50$ ) の基底状態 ( $T = 10 \text{ K}$ ) において中性子回折を行い,  $\text{MnO}_6$  八面体の歪みの組成依存性について調査を行っている (Fig.1-3) [19]. ここで,  $\text{MnO}_6$  八面体の歪み  $\Delta$  は Fig.1-3 の左側に示したように,  $d_{\text{Mn-O}_{1,2}}$  (Mn イオンと  $c$  軸方向における金属層側の酸素イオン  $\text{O}_1$  との間の距離と Mn イオンと  $c$  軸方向における絶縁層側の  $\text{O}_2$  との間の距離の平均値) を  $d_{\text{Mn-O}_3}$  (Mn イオンと面内上的にある酸素イオン  $\text{O}_3$  との間の距離) で割った値,  $\Delta = d_{\text{Mn-O}_{1,2}} / d_{\text{Mn-O}_3}$  で評価されている. 図からわかるように,  $\text{MnO}_6$  八面体の歪み  $\Delta$  は, 測定組成範囲においては 1 よりも大きく,  $c$  軸方向に伸びていることがわかる. また, その  $\Delta$  の値は La に対し Sr の置換量を増加させる (組成  $x$  を増加させる) と小さくなる. したがって, 組成  $x$  を増加させると,  $\text{MnO}_6$  八面体は  $c$  軸方向に相対的に縮み, 正八面体に近づく. 前述した結晶場内における軌道の分裂より  $\text{MnO}_6$  八面体が  $c$  軸方向に相対的に縮むと,  $3z^2-r^2$  軌道に対して  $x^2-y^2$  軌道の占有率は相対的に増加すると考えられている.

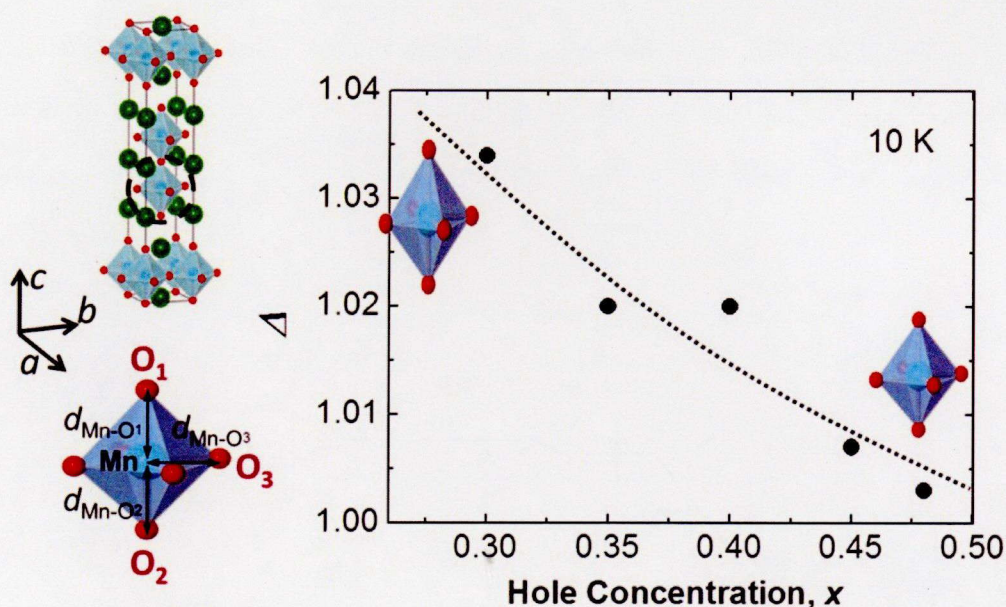


Fig.1-3 基底状態 ( $T = 10 \text{ K}$ ) での  $n = 2$  における  $\text{MnO}_6$  八面体の歪み  $\Delta$  の組成依存性 [19].



また彼らは、この軌道の占有率の変化によって磁気構造が変化すると報告している[19]. すなわち、Fig.1-4 に示すように、組成  $x$  を増加させると  $\text{MnO}_6$  八面体が相対的に  $c$  軸方向に縮むとともに、 $3z^2-r^2$  軌道に対して  $x^2-y^2$  軌道の占有率が相対的に増加し、磁気構造は磁気モーメントの向きが  $c$  軸方向を向いた強磁性構造から  $ab$  面内方向を向いた強磁性構造へと変化する.

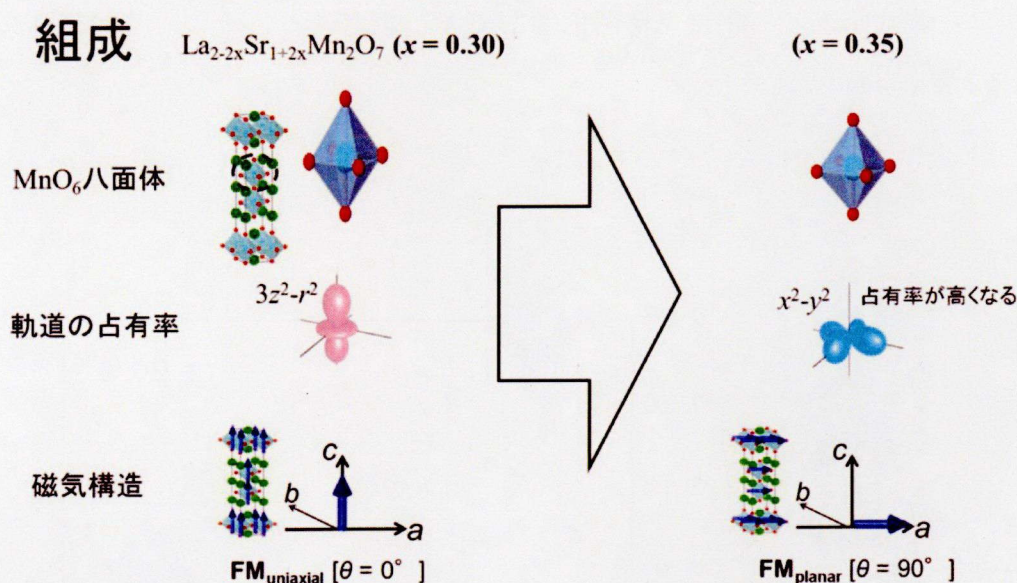


Fig.1-4  $n = 2$  の基底状態( $T = 10 \text{ K}$ )における  $\text{MnO}_6$  八面体の歪みおよび軌道の占有率と磁気構造との間の対応関係[19].

しかしながら、この磁気構造に関しては、Ling らのグループによって Kubota らとは全く異なる磁気構造が報告されており、この組成付近における磁気構造は明確ではない. それについては、次節において述べる. また、上述した対応関係が、励起状態においても成り立つか調査した報告はない.

一方、 $n = 1$  の層状ペロブスカイト型マンガン酸化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.60$ ) の  $\text{MnO}_6$  八面体の歪みについては、Senff らが基底状態( $T = 20 \text{ K}$ )において中性子回折を行い、 $\text{MnO}_6$  八面体の歪みの組成依存性について調査を行っている(Fig.1-5)[20].



ここで、 $\text{MnO}_6$  八面体の歪み  $\Delta$  は  $d_{\text{Mn-O1}}$  (Mn イオンと  $c$  軸方向にある酸素イオン O1 との間の距離) を  $d_{\text{Mn-O3}}$  (Mn イオンと面内上にある酸素イオン O3 との間の距離) で割った値、 $\Delta = d_{\text{Mn-O1}} / d_{\text{Mn-O3}}$  で評価されている。図に示すように、 $\text{MnO}_6$  八面体の歪み  $\Delta$  は測定組成範囲において 1 よりも大きく、 $n = 2$  と同様に  $\text{MnO}_6$  八面体は  $c$  軸方向に伸びている。また  $\Delta$  の値は、組成  $x$  を増加させると小さくなる。したがって、組成  $x$  を増加させると、 $\text{MnO}_6$  八面体は相対的に  $c$  軸方向に縮み、 $n = 2$  と同様に正八面体に近づく。 $n = 2$  と同様に  $n = 1$  も  $\text{MnO}_6$  八面体の歪みおよび軌道の占有率と磁気構造との間に対応関係があると予想される。その磁気構造については 1.1.3.節において述べる。

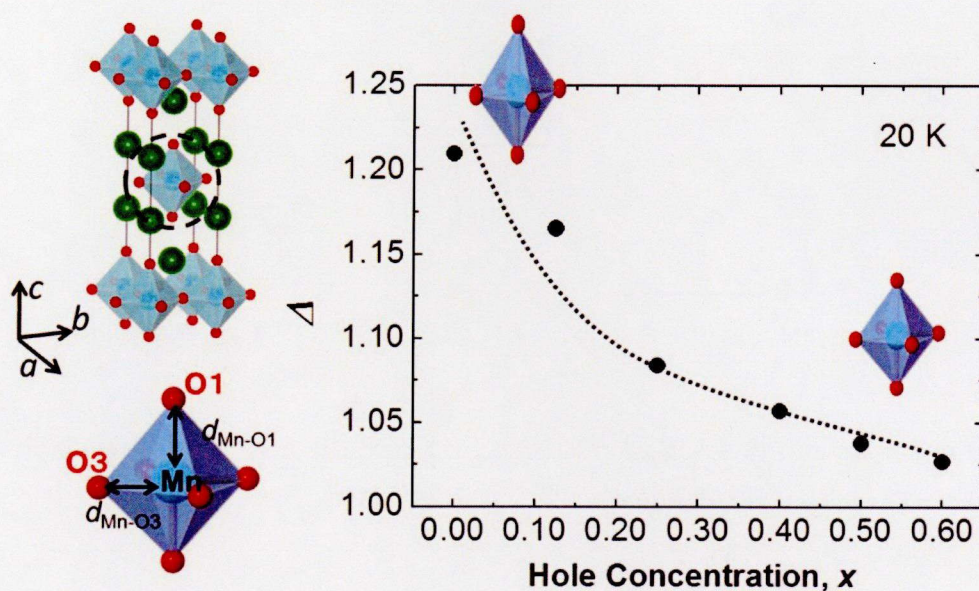


Fig.1-5 基底状態( $T = 20 \text{ K}$ )における  $n = 1$  における  $\text{MnO}_6$  八面体の歪み  $\Delta$  の組成依存性[20].

### 1.1.2. 層状ペロブスカイト型マンガン酸化物 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ( $n = 2$ ) の磁気相図

層状ペロブスカイト型マンガン酸化物は結晶構造に異方性を有するため、Mn イオン間の磁氣的交換相互作用の大きさおよび  $\text{MnO}_6$  八面体結晶場に一軸異方性が生じる。そのため、層状ペロブスカイト型マンガン酸化物は  $n = \infty$  の立方晶のペロブスカイト構造を持つマンガン酸化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  と比較してより複雑な磁気構造を示す。層状ペロブスカイト型マンガン酸化物  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $n = 2$ ) の磁気構造は、これまでに Kubota らおよび Ling らにより、ほぼ同時期に報告されているが (Fig.1-6), これらの組成  $x = 0.30$  付近の磁気相図には以下に示すような相違点や不明な点がみられる [21, 22].

- (i) 基底状態において、Kubota らは  $\text{FM}_{\text{uniaxial}}$  構造であると示しているが、Ling らは  $\text{AFM}_{\text{uniaxial}}$  構造であると示している。
- (ii) 励起状態において、Kubota らは 80 K にて  $\text{AFM}_{\text{planar}}$  構造に相転移すると示しているが、Ling らは 80 K において FM 構造に相転移すると示している。また、常磁性への転移温度もそれぞれ異なっている。

このような磁気構造の違いは、粉末試料で中性子回折実験を行ったことによって生じたと考えられる。この物質は、粉末にすると徐々に希土類酸化物および立方晶のペロブスカイト型マンガン酸化物に分解することが知られており、分解した物質は元の物質とほぼ同じ回折位置にピーク強度が現れるため、精密な磁気構造の決定には適さない [23]。正確な磁気構造を知るためには、粉末試料ではなく単結晶試料を用いて中性子回折測定を行う必要がある。



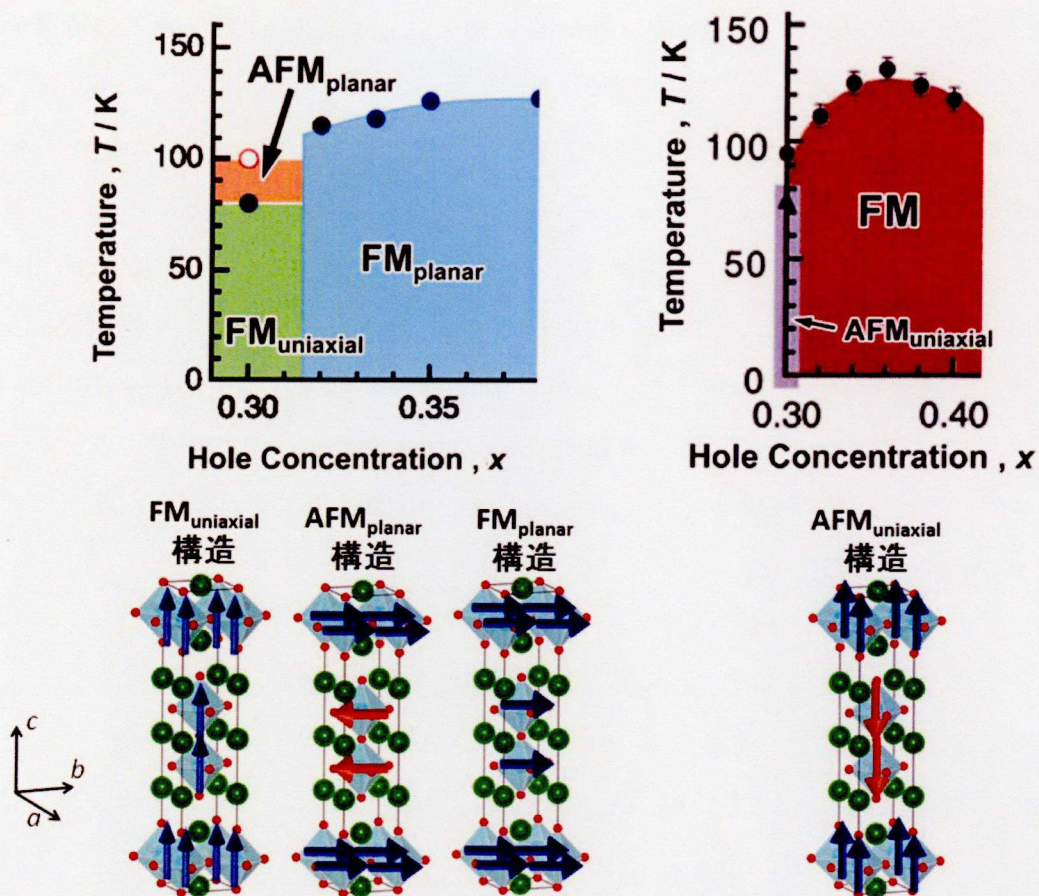


Fig.1-6 Kubota ら(左図), Ling ら(右図)による  $n = 2$  の磁気相図[21,22]. 相図の下側にそれぞれの磁気構造を示す.

### 1.1.3. 層状ペロブスカイト型マンガン酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ ( $n = 1$ ) の磁気相図

磁性金属層の厚さが半分になった  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  ( $n = 1$ ) の磁気構造は,  $n = 2$  の場合とは異なり, ごく限られた組成範囲, すなわち  $0 \leq x < 0.15$  および  $x \approx 0.50$  近傍の基底状態においてのみ反強磁性の長距離磁気秩序を示す(Fig.1-7)[24]. 他の組成範囲  $0.15 \leq x < 0.50$  においては, 強磁性および反強磁性相互作用の競合により, 各イオンの磁気モーメントの向きがランダムなまま凍結された状態, すなわちスピングラスを示す. この状態においては相反する相互作用が混在するため, 隣接イ



オン間の相互作用エネルギーの和を最小にするように磁気モーメントを配列すると、Fig.1-8 に示すように相互作用エネルギーが高くなるイオン対が必ず存在する [25].

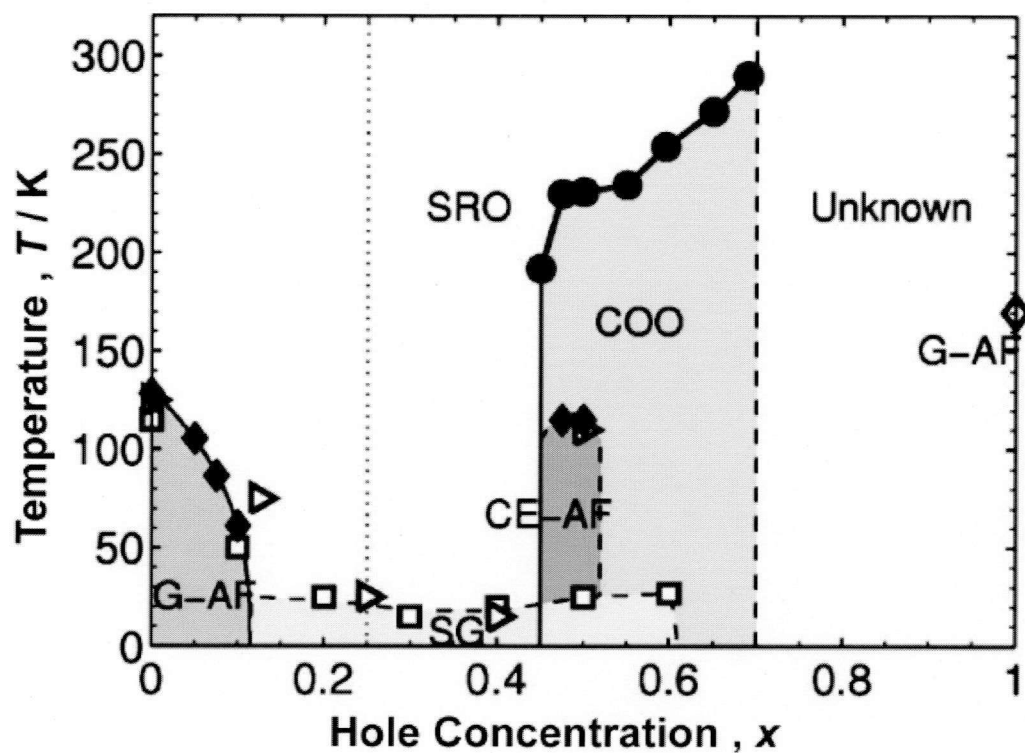


Fig.1-7 Larochelle らによる  $n=1$  の磁気相図[24]. G-AF は G 型反強磁性構造, SG はスピングラス, CE-AF は CE 型反強磁性構造, COO は電荷軌道整列, SRO は短距離軌道整列を表す.

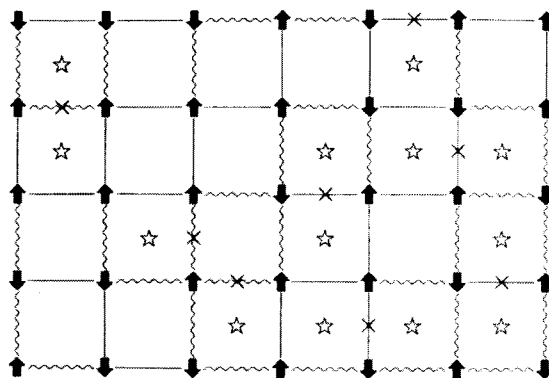


Fig.1-8 スピングラス模型．☆印を囲む四つの相互作用は互いに競合しており，図のスピンの配列では×印の相互作用が損を強いられている．実線（破線）は強磁性（反強磁性）相互作用を表す[25]．

スピングラスについては，1972 年に非磁性原子の Au に磁性原子の Fe を混ぜた希薄合金の帯磁率測定において，ある温度で鋭いカスプを示すことを Cannella と Mydosh によって見出されて以降，40 年以上にわたって研究がなされているが，その本質については未だに明らかにされていない[26]．その後，1982 年に Albrecht らによって，六方晶の金属 Zn, Cd, Mg に Mn の磁性不純物を加えると，Ising 型，XY 型および Heisenberg 型の三種類のスピングラスが観測されることが見出された[27]．これら異方的なスピングラスは，異方的な結晶構造および結晶場による 1 イオン異方性によって生じることが示唆されている[28]． $n = 1$  の層状ペロブスカイト型マンガン酸化物も，上述した六方晶の金属と同様に一軸性の異方的な結晶構造を有するため，磁氣的相互作用に異方性が生じる可能性があるが，詳細に調査されていない．また，この磁氣的相互作用の異方性と  $\text{MnO}_6$  八面体の歪みおよび軌道の占有率との間にどのような対応関係があるのか明確にされていない．

## 1.2. 本研究の目的

層状ペロブスカイト型マンガン酸化物  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $n = 2$ )における組成  $x = 0.30$  付近の磁気相図は、2つのグループによって報告されているが、彼らの磁気相図には、幾つかの相違点や不明確な点があり、正確な磁気相図は決定されていない。より正確な磁気構造を得るためには、単結晶試料を用いて中性子回折測定を行う必要があるが、このような研究は行われていない。そこで、本研究においては磁性金属層内の層の数が  $n = 2$  の単結晶を用いて中性子回折測定を行い、 $x = 0.30$  近傍の正確な磁気相図を作成することを目的とする。その上で、磁気構造と  $\text{MnO}_6$  八面体の歪みおよび  $3d$  軌道電子の  $e_g$  軌道の占有率との間の関係について実験を行い、その結果をもとに考察する。また、磁性金属層の厚さが半分になった層状ペロブスカイト型マンガン酸化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  ( $n = 1$ )は、単結晶試料を用いた中性子回折測定より磁気構造が報告されているが、スピングラスについては、Ising 型、XY 型および Heisenberg 型のうちのどの相互作用の型を持つスピングラスなのか調査されておらず明確になっていない。そこで、 $n = 1$  のスピングラスについて、どの相互作用の型を持つスピングラスなのかを明らかにすることを目的とする。

以上より、電荷、スピン、軌道の自由度の間に強い相関を持つペロブスカイト型マンガン酸化物において、 $\text{MnO}_6$  八面体のネットワークを3次元から2次元へ連続的に変化させた場合に生じる磁氣的性質の変化を磁氣的相互作用の異方性および結晶場の観点から議論する。

### 1.3. 本論文の構成

本論文は以下に示す 6 章により構成されている。

第 1 章の序論においては、以前に報告されている層状ペロブスカイト型マンガン酸化物の物性研究について概観し、未だ解決されていない問題点について明確するとともに、本研究の目的および意義について記述した。

第 2 章においては、 $n = 2$  の層状ペロブスカイト型マンガン酸化物  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.307, 0.315, 0.318, 0.350$ ) の単結晶試料を用いて中性子回折測定を行い、各組成の磁気構造を決定し、正確な磁気相図を作成する。

第 3 章においては、基底状態において報告された磁気構造と  $\text{MnO}_6$  八面体の歪みおよび  $e_g$  軌道の占有率との関係が、励起状態においても成立するか否かを確認する。すなわち、組成  $x = 0.307$  の試料を用いて、放射光粉末 X 線回折測定を行い、結晶構造解析ならびに MEM 解析を行う。

第 4 章においては、磁気構造と  $\text{MnO}_6$  八面体の歪みおよび  $e_g$  軌道の占有率との関係について、さらなる知見を得るために、組成  $x = 0.315$  の単結晶を用いて静水圧中において中性子回折を行い、磁気構造の静水圧依存性について調査する。

第 5 章においては、磁性金属層内の層の数が  $n = 1$  の層状ペロブスカイト型マンガン酸化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0.268, 0.410$ ) のスピングラスについて、Ising 型、XY 型および Heisenberg 型のうちのどの相互作用の型を持つスピングラスなのかを調査する。また、磁氣的性質と  $\text{MnO}_6$  八面体の歪みおよび  $e_g$  軌道の占有率との関係についても議論を行う。スピングラスの相互作用の型について調査するために、直流および交流帯磁率測定を行う。

第 6 章において、本研究により得られた結果を総括する。

## 参考文献

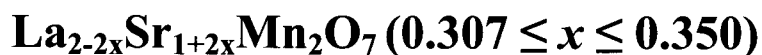
- [1] G. H. Jonker, and J. H. van Santen, *Physica* **16**, 337 (1950).
- [2] C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- [3] Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and N. Furukawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 3931 (1994).
- [4] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995).
- [5] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Moritomo, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **53**, R1689 (1996).
- [6] J. Coey, M. Viret, S. Von Molnar, *Adv. Phys.* **48**, 167 (1999).
- [7] Y. Tokura, Y. Tomioka, *J. Magn. Mater.* **200**, 1 (1999).
- [8] S. Okamoto, S. Ishihara, and S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **61**, 451 (2000).
- [9] Y. Tokura, *Rep. Prog. Phys.* **69**, 797 (2006).
- [10] Y. Ishii, H. Yamada, H. Sato, H. Akoh, Y. Ogawa, M. Kawasaki, and Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 042509 (2006).
- [11] M. Bowen, J.-L. Maurice, A. Barthélemy, M. Bibes, D. Imhoff, V. Bellini, R. Bertacco, D. Wortmann, P. Seneor, E. Jacquet, A. Vaurès, J. Humbert, J.-P. Contour, C. Colliex, S. Blügel, and P. H. Dederichs, *J. Phys.: Condens. Matter.* **19**, 315208 (2007).
- [12] M. Bibes and A. Barthelemy, *IEEE Trans. Electron Devices* **54**, 1003 (2007).
- [13] P. K. Siwatch, H. K. Siugh, O. N. Srivastava, *J. Phys. Condens. Matter.* **20**, 273201 (2008).
- [14] Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Nature (London)* **380**, 141 (1996).
- [15] P. G. Radaelli, M. Marezio, H. Y. Hwang, S. -W. Cheong, B. Batlogg, *Phys. Rev. B* **54**, 8992 (1996).
- [16] J. L. Cohn, J. J. Neumeier, C. P. Popoviciu, K. J. McClellan, Th. Leventouri, *Physical Review B* **56**, R8495 (1997).



- [17] S. Ishihara and S. Maekawa, Phys. Rev. Lett. **80**, 3799 (1998).
- [18] J. F. Mitchell, D. N. Argyriou, C. D. Potter, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen,  
and S. D. Bader, Phys. Rev. B **54**, 6172 (1996).
- [19] M. Kubota, H. Fujioka, K. Hirota, K. Ohoyama, Y. Moritomo, H. Yoshizawa,  
and Y. Endoh, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 1606 (2000).
- [20] D. Senff, P. Reutler, M. Braden, O. Friedt, D. Bruns, A. Cousson, F. Bourée,  
M. Merz, B. Büchner, and A. Revcolevschi, Phys. Rev. B **71**, 024425 (2005).
- [21] M. Kubota, H. Fujioka, K. Ohoyama, K. Hirota, Y. Moritomo, H. Yoshizawa,  
and Y. Endoh, J. Phys. Chem. Solids **60**, 1161 (1999).
- [22] C. D. Ling, J. E. Millburn, J. F. Mitchell, D. N. Argyriou, J. Linton,  
and H. N. Bordallo, Phys. Rev. B **62**, 15096 (2000).
- [23] R. Ganguly, I. K. Gopalakrishnan, J. V. Yakhmi, J. Phys. Condens. Matter  
**13**, 3805 (2001).
- [24] S. Larochelle, A. Mehta, L. Lu, P. K. Mang, O. P. Vajk, N. Kaneko, J. W. Lynn,  
L. Zhou, and M. Greven, Phys. Rev. B **71**, 024435 (2005).
- [25] 高山一: スピングラス パリティ物理学コース (丸善, 1991).
- [26] V. Cannella and J. A. Mydosh, Phys. Rev. B **6**, 4220 (1972).
- [27] S. Murayama, K. Yokosawa, Y. Miyako, and E. F. Wassermann, Phys. Rev. Lett. **57**,  
14 (1986).
- [28] S. A. Roberts and A. J. Bray, J. Phys. C, Solid State Phys., **15**, 527 (1982).

## 第2章 中性子回折による

### 層状ペロブスカイト型マンガン酸化物



### の磁気相図

#### 2.1. 緒言

序論において記述したように，層状ペロブスカイト型マンガン酸化物  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  の磁気構造は，これまでに Kubota ら[1]および Ling ら[2]により，ほぼ同時期に報告されているが，組成  $x = 0.30$  付近の磁気相図には相違点や不明な点が見られる．これは，彼らの研究において， $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  の焼結体もしくは単結晶を粉碎した粉末試料を用いたことによって生じたと考えられる．

したがって，正確な磁気構造を決定するためには，粉末試料の代わりに単結晶試料を用いて中性子回折測定を行う必要がある．そこで，組成  $x = 0.30$  付近の幾つかの単結晶試料を作製し，それらを用いて3軸中性子回折 ( $\omega-2\theta$  スキャン法) 測定を行い，組成  $x = 0.30$  付近の磁気相図を作成することを目的とする．

## 2.2. 実験方法

### 2.2.1. 単結晶試料の作製

作製した試料は  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.307, 0.315, 0.318, 0.350$ ) の単結晶である。原料は  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99.99 %),  $\text{SrCO}_3$  (99.9 %) ならびに  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (99.9 %) の粉末を用いた。 $\text{La}_2\text{O}_3$  は、吸水性が高いため大気中 1273 K で 24 時間乾燥させた。これを所定の組成になるように秤量し、残りの粉末を加え、乳鉢と乳棒を用いて 2 時間充分に混合した。続いて、混合した試料を大気中 1473 K で仮焼し、それを再び乳鉢と乳棒を用いて粉碎して、2 時間充分に混合した。これを細長型のゴム風船に入れて、最後に脱脂綿を詰めて内部の空気を抜いてから輪ゴムで閉じた。これに直径の合致したガイドをあてて、静水圧プレス容器を用いて約 140 MPa で加圧した。加圧後、プレス容器から成形体を取り出して、 $\phi 1.0 \text{ mm}$  のドリルを使用して、穴をあけて白金線のフックを取り付けた。これを回転昇降機付きの電気炉に吊るし、棒の熱履歴が均一になるように注意しながら、酸素雰囲気下 1873 K にて焼結し、多結晶棒を作製した。

この多結晶棒を原料棒とし、クリスタルシステム社製四楕円型浮遊体域溶融装置を用いて Floating Zone (FZ) 法により単結晶を育成した。育成条件は、ランプの出力を 750 W、雰囲気ガス( $\text{O}_2$  gas) 流量を 2.0 l/min とし、育成速度は 3.0 mm/h、上下のシャフトの回転速度は 30 rpm とした。育成に際して、原料棒をファインカッターで適当な大きさに切断し、グラインダーで形を整えて、一方を結晶育成の際の供給棒、他方を種結晶とした。

作製した単結晶の結晶方位は背面反射ラウエ写真により確認し、ICP 発光分光分析により試料組成は  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.307, 0.315, 0.318, 0.350$ ) であることを確認した。また単結晶の一部を粉碎して粉末にし、その直後に室温における粉末 X 線回折測定を行って、結晶構造が体心正方晶 ( $I4/mmm$ ) であることを確認した。

帯磁率測定結果より  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.307, 0.315, 0.318, 0.350$ ) の磁気転移温度は、それぞれ 100 K, 112 K, 116 K および 125 K であった。これらの転移温度は、以前に報告された値とほぼ一致する[3,4]。

### 2.2.2. 中性子回折測定

中性子回折測定には、日本原子力研究開発機構 JRR-3 号炉 2G 水平実験孔に取り付けられた三軸分光器(TAS-1)またはガイドホール of T2-3 実験孔に取り付けられた三軸型中性子分光器(TAS-2)を用いた。中性子線には、約 2.354 Å (TAS-1) および約 2.444 Å (TAS-2) に単色化した非偏極中性子線を用いた。測定は  $\omega - 2\theta$  scan で行い、コリメータおよびモノクロメータの設定はビーム入射側から 80' - Spf - PGf - 80' - Sample - 80' - 80' とした。測定ステップ幅は 0.2° であり、測定に用いた  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.307, 0.315, 0.318, 0.350$ ) における単結晶試料は、それぞれ (110),  $(\bar{1}10)$ , (001) 面から構成される約  $2.0 \times 2.0 \times 7.5 \text{ mm}^3$ , (100), (010), (001) 面から構成される約  $2.0 \times 2.0 \times 5.0 \text{ mm}^3$ , (110),  $(\bar{1}10)$ , (001) 面から構成される約  $1.5 \times 1.5 \times 5.0 \text{ mm}^3$  および (110),  $(\bar{1}10)$ , (001) 面から構成される約  $1.5 \times 1.5 \times 5.0 \text{ mm}^3$  である。測定温度範囲は  $4 \text{ K} \leq T \leq 160 \text{ K}$  である。組成  $x = 0.307$  において測定に用いた逆格子点は  $11l$  ( $l = 0, 1, 3, 7, 10$ ) および  $00l$  ( $l = 3, 5, 6, 7, 9, 11, 12$ ) であり、組成  $x = 0.315$  においての逆格子点は  $10l$  ( $l = 0, 1, 3, 4, 5, 6, 7$ ) および  $00l$  ( $l = 4, 5, 6$ ) であり、組成  $x = 0.318$  においての逆格子点は  $11l$  ( $l = 0, 10$ ) および  $00l$  ( $l = 8$ ) であり、組成  $x = 0.350$  においての逆格子点は  $11l$  ( $l = 0, 10$ ) および  $00l$  ( $l = 6$ ) であった。層状ペロブスカイト型マンガン酸化物  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.307, 0.315, 0.318, 0.350$ ) の結晶構造 ( $I4/mmm$ ) を考慮すると、 $h+k+l=2n$  ( $n$  は整数) を満たす逆格子点における反射は、核反射および（もしそれが存在するならば）強磁性構造に由来する磁気反射に対応し、一方、 $h+k+l=2n+1$  を満たす逆格子点における反射は、反強磁性構造に由来する磁気反射に対応する。

これら強磁性構造および反強磁性構造に由来する回折強度の温度依存性を調査するために、各逆格子点の積分強度を求める。回折強度の積分強度は、逆格子点を中心に  $\omega - 2\theta$  スキャン（ただし  $\omega = \theta$ ）し、測定より得られた回折プロファイルを用いて、以下の式により求める。

$$I_{\text{detected}} = \int_{2\theta_0 - \epsilon}^{2\theta_0 + \epsilon} R(2\theta) d2\theta \quad (2.1)$$

ただし、 $R(2\theta)$  は  $2\theta$  における単位時間当たりの中性子のカウント数からバックグラウン

ドを差し引いたものであり、 $2\theta_0$ は  $R(2\theta)$ が極大となるときの  $2\theta$ の値である。  $\varepsilon$ の値は  $R(2\theta - \varepsilon) = R(2\theta + \varepsilon) = 0$  が成り立つように十分大きな値( $\varepsilon \geq 2^\circ$ )とした。 また、  $h+k+l=2n$  ( $n$  は整数)を満たす逆格子点において、強磁性構造に由来した磁気反射による回折強度は、核反射による回折強度と同時に現れる。 そのため、磁気転移温度付近における核反射による積分強度の温度依存性が十分小さいことを考慮し、各測定温度で得られた積分強度から常磁性温度の核反射のみの積分強度を差し引くことにより、各測定温度における強磁性構造に由来した回折強度を求める。 その核反射のみの積分強度は、組成  $x=0.307$ ,  $0.315$ ,  $0.350$  は  $160\text{ K}$ 、組成  $x=0.318$  は  $140\text{ K}$  の積分強度を用いた。

また、本実験のように単結晶試料を用いる場合、消衰効果により回折強度がかなり小さくなる[5,6]。 この効果の補正および光学系に起因する比例定数を考慮するため、以下の式を用いて補正を行う。

$$I_{\text{corrected}} = \frac{I_{\text{detected}}}{A(1 - B \cdot I_{\text{detected}})} \quad (2.2)$$

ここで、 $A$  および  $B$  はパラメータである。 これら  $A$  および  $B$  は、計算された核反射による回折強度が  $I_{\text{corrected}}$  と一致すると仮定し、測定より得られた回折強度  $I_{\text{detected}}$  を  $I_{\text{corrected}}$  にフィッティングすることによって決定した。 ここで、核反射による回折強度の計算値は、核散乱断面積とローレンツ因子の積より求めた。 また、核散乱断面積を計算するための各原子の位置座標は、文献に記載されている組成  $x=0.30$  における室温の原子座標を用い、組成  $x=0.350$  の核散乱断面積を計算する際は、組成  $x=0.35$  における室温の原子座標を用いた[7]。 それらの各原子の位置座標を Table 2-1 に示す。 フィッティングの結果、得られた各組成の  $A$  および  $B$  を Table 2-2 に示す。 これらのパラメータを用いて、それぞれの測定温度の積分強度を補正する。



Table 2-1 結晶構造因子の計算に用いた（左） $x = 0.30$ における室温，  
（右） $x = 0.35$ における室温の各原子の位置座標.

atom	position		
	$x$	$y$	$z$
O	0	0	0
	0	0	0.198
	0	0	0.802
	0.5	0	0.0958
	0	0.5	0.0958
	0.5	0	0.9042
	0	0.5	0.9042
	0.5	0.5	0.5
	0.5	0.5	0.698
	0.5	0.5	0.302
	0.5	0	0.5958
	0	0.5	0.5958
	0.5	0	0.4042
	0	0.5	0.4042
	0	0	0.097
	0	0	0.903
Mn	0.5	0.5	0.597
	0.5	0.5	0.403
LaSr	0.5	0.5	0
	0.5	0.5	0.1828
	0.5	0.5	0.8172
	0	0	0.5
	0	0	0.6828
	0	0	0.3172

atom	position		
	$x$	$y$	$z$
O	0	0	0
	0	0	0.197
	0	0	0.803
	0.5	0	0.0946
	0	0.5	0.0946
	0.5	0	0.9054
	0	0.5	0.9054
	0.5	0.5	0.5
	0.5	0.5	0.697
	0.5	0.5	0.303
	0.5	0	0.5946
	0	0.5	0.5946
	0.5	0	0.4054
	0	0.5	0.4054
	0	0	0.097
	0	0	0.903
Mn	0.5	0.5	0.597
	0.5	0.5	0.403
LaSr	0.5	0.5	0
	0.5	0.5	0.1826
	0.5	0.5	0.8174
	0	0	0.5
	0	0	0.6826
	0	0	0.3174

Table 2-2 各組成のパラメータ A および B.

組成 $x$	A	B
0.307	11.0	$0.6 \times 10^{-4}$
0.315	5.0	$0.7 \times 10^{-4}$
0.318	0.4	$2.0 \times 10^{-4}$
0.350	9.0	$0.5 \times 10^{-4}$

### 2.2.3. 磁化測定

中性子回折測定より決定した磁気構造の妥当性を確認するために、磁化曲線を測定し、自発磁化を求めた。測定にはQuantum Design社製のSQUID(Superconducting Quantum Interference Device Magnetometer)を用いて測定した。測定試料は、中性子回折測定の試料と同じ単結晶棒から切り出した(110), ( $\bar{1}$ 10), (001) 面から構成される立方体試料(約  $1.0 \times 1.0 \times 1.0 \text{ mm}^3$ )を用いた。ここで、[110]方向は、*ab*面内方向で最も磁化しやすいため、この方向を選択した。この試料の反磁場補正には、長手方向を[110]方向に平行とし、その方向の反磁場係数をほぼ0とみなすことの出来る細長い直方体の試料(約  $1.0 \times 1.0 \times 8.0 \text{ mm}^3$ )を用いて磁化曲線を測定し、立方体のそれと比較することにより立方体試料の反磁場係数を評価した。

## 2.3. 実験結果

### 2.3.1. 磁気反射の温度依存性

Figure 2-1 に組成  $x = 0.350$  の典型的な回折プロファイルの例を示す. これら回折プロファイルは, 逆格子点の指数  $h + k + l$  の総和が偶数( $2n$ )と奇数( $2n+1$ )を示す点のうち逆格子点  $110$ ,  $005$  での磁気反射の温度依存性を示している.

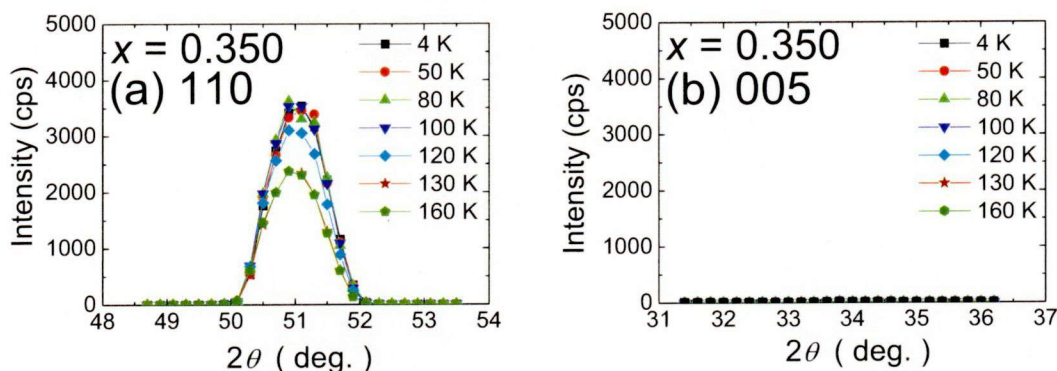


Fig. 2-1 組成  $x = 0.350$  における磁気反射の温度依存性.

Figure 2-1 (a)は,  $h + k + l = 2n$  の核反射および強磁性構造に由来する磁気反射である. これらの強度は, 磁気転移温度 125 K 未満においては温度上昇にともなって低下し, その磁気転移温度以上では変化が見られない. 一方, Fig.2-1 (b)は,  $h + k + l = 2n+1$  の反強磁性構造に由来する磁気反射であるが, この強度は見られない.

他の組成も同様に典型的な回折プロファイルの例を Fig.2-2 (a)-(f)に示す. ただし, 組成  $x = 0.315$  の回折プロファイルは, 単結晶試料が  $(100)$ ,  $(010)$ ,  $(001)$  面から構成されるため, 逆格子点  $105$ ,  $005$  での磁気反射の温度依存性を示している.

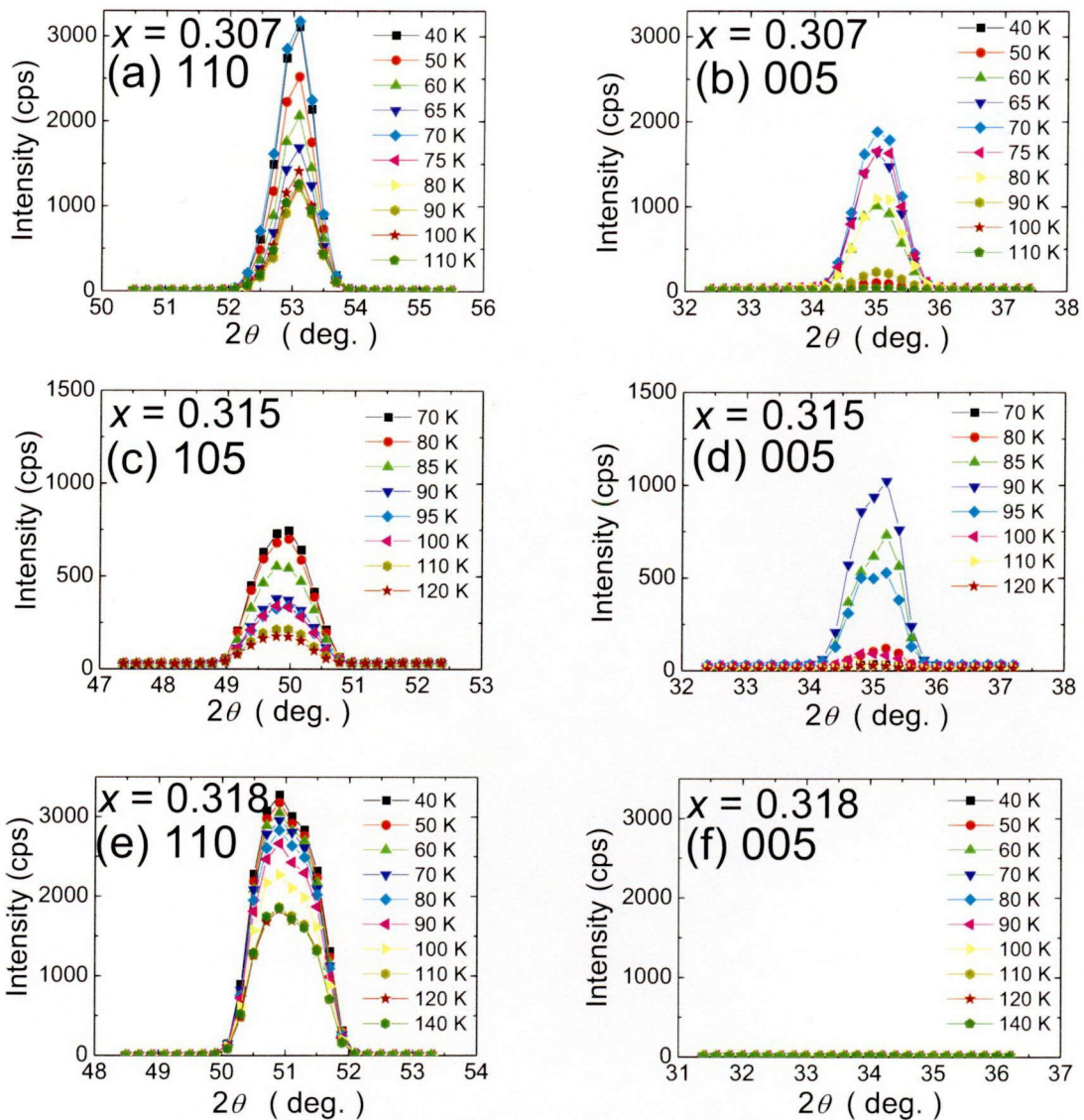


Fig. 2-2 (a, b) 組成  $x = 0.307$ , (c, d) 組成  $x = 0.315$  および (e, f) 組成  $x = 0.318$  における磁気反射の温度依存性.

Figure 2-2 (e,f)は、組成  $x = 0.318$  の回折プロファイルである。組成  $x = 0.350$  と同様に強磁性構造に由来する磁気反射は見られるが、各温度とも反強磁性構造に由来する磁気反射は見られない。また、Fig.2-2 (a,b)および(c,d)は、それぞれ組成  $x = 0.307$  と  $x = 0.315$  の回折プロファイルである。Figure 2-2 (b), (d)からわかるように、組成  $x = 0.318$ ,  $0.350$  では見られなかった反強磁性構造に由来する磁気反射が、それぞれ  $40 \text{ K} \leq T < 100 \text{ K}$  お

よび  $70 \text{ K} \leq T < 120 \text{ K}$  の範囲で見られる。

これら得られた結果をもとに、式(2.1)を用いて積分強度を求めた。 $h+k+l=2n$  を満たす逆格子点については、上述したように核反射による積分強度を差し引くことによって、強磁性構造に由来する磁気反射を求めて、反強磁性構造に由来する磁気反射とともに、式(2.2)を用いて回折強度を補正した。その補正した回折強度の温度依存性を Fig.2-3, Fig.2-4, Fig.2-5 および Fig.2-6 にそれぞれ示す。

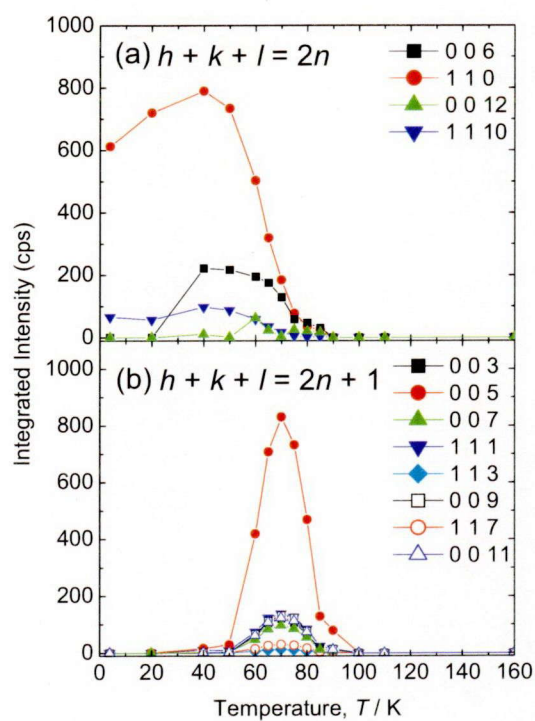


Fig. 2-3 組成  $x = 0.307$  における (a)  $h+k+l=2n$ , (b)  $h+k+l=2n+1$  の回折強度の温度依存性。

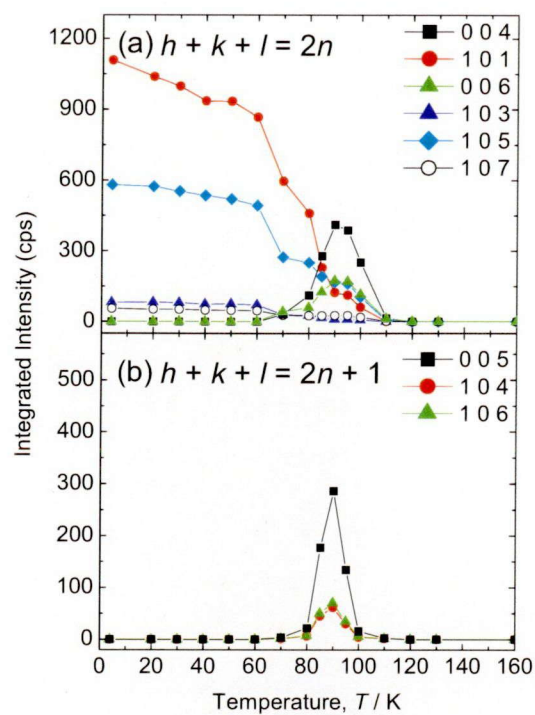


Fig. 2-4 組成  $x = 0.315$  における (a)  $h + k + l = 2n$ , (b)  $h + k + l = 2n + 1$  の回折強度の温度依存性.

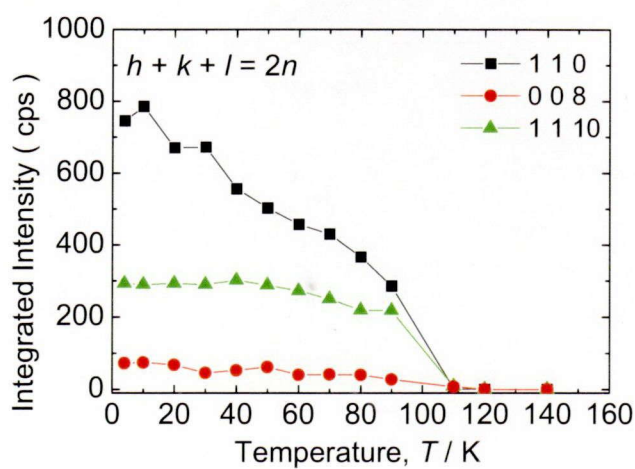


Fig. 2-5 組成  $x = 0.318$  における  $h + k + l = 2n$  の回折強度の温度依存性.



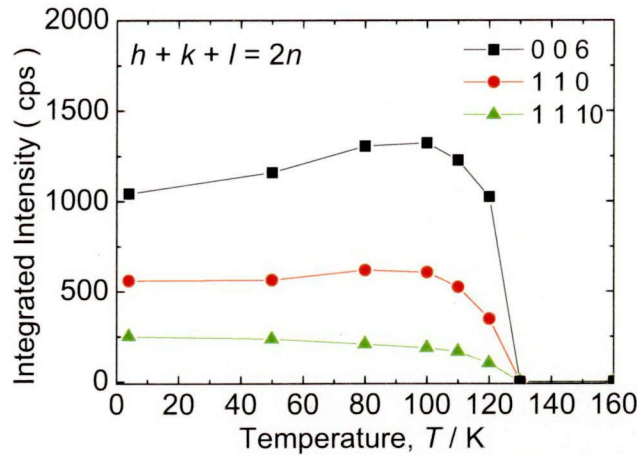


Fig. 2-6 組成  $x = 0.350$  における  $h + k + l = 2n$  の回折強度の温度依存性.

各組成における回折強度の温度依存性を以下に箇条書きで説明する.

- ① Figure 2-3 は, 組成  $x = 0.307$  の結果である. (a)からわかるように,  $4 \text{ K} \leq T < 40 \text{ K}$  において  $h + k + l = 2n$  の  $11l$  の強磁性構造に由来する磁気反射は存在するが,  $h + k + l = 2n$  の  $00l$  の磁気反射は存在しない. これについては, 次節にて議論する. 一方, (b)からわかるように, この温度範囲においては  $h + k + l = 2n+1$  の反強磁性構造に由来する磁気反射は存在しない.  $40 \text{ K} \leq T < 90 \text{ K}$  においては,  $h + k + l = 2n$  の強磁性構造および  $h + k + l = 2n+1$  の反強磁性構造に由来する磁気反射が存在し,  $90 \text{ K} \leq T < 100 \text{ K}$  においては  $h + k + l = 2n+1$  の反強磁性構造に由来する磁気反射のみが存在する. したがって, 基底状態は強磁性構造であり,  $40 \text{ K} \leq T < 90 \text{ K}$  においては, 強磁性および反強磁性構造の特徴を兼備した複雑な磁気構造であると考えられる.  $90 \text{ K} \leq T < 100 \text{ K}$  においては反強磁性構造であることがわかった.
- ② Figure 2-4 は, 組成  $x = 0.315$  の結果である. (a)からわかるように,  $4 \text{ K} \leq T < 70 \text{ K}$  において,  $h + k + l = 2n$  の  $10l$  の強磁性構造に由来する磁気反射は存在するが,  $h + k + l = 2n$  の  $00l$  の磁気反射は存在しない. 一方, (b)からわかるように  $h + k + l = 2n+1$  の反強磁性構造に由来する磁気反射は存在しない.  $70 \text{ K} \leq T < 120 \text{ K}$  においては,  $h + k + l = 2n$  の強磁性構造および  $h + k + l = 2n+1$  の反強磁性構造に由

来する磁気反射が存在する．したがって，基底状態は強磁性構造であり， $70\text{ K} \leq T < 120\text{ K}$  においては，強磁性および反強磁性構造の特徴を兼備した複雑な磁気構造であることがわかった．

- ③ Figure 2-5 は，組成  $x = 0.318$  の結果である． $4\text{ K} \leq T < 120\text{ K}$  において， $h + k + l = 2n$  の強磁性構造に由来する磁気反射は存在するが， $h + k + l = 2n + 1$  の反強磁性構造に由来する磁気反射は存在しない．したがって，基底状態および励起状態の磁気構造は，強磁性構造であることがわかった．

- ④ Figure 2-6 は，組成  $x = 0.350$  の結果である．組成  $x = 0.318$  と同様に  $4\text{ K} \leq T < 130\text{ K}$  において， $h + k + l = 2n$  の強磁性構造に由来する磁気反射は存在するが， $h + k + l = 2n + 1$  の反強磁性構造に由来する磁気反射は存在しない．したがって，基底状態および励起状態の磁気構造は強磁性構造であることがわかった．

これら得られた結果より，層状ペロブスカイト型マンガン酸化物  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.307, 0.315, 0.318, 0.350$ ) の磁気相図を決定し，Fig.2-7 に示す．ここで，CAF<sub>M</sub> (canted-antiferromagnetic) 構造は，上述した強磁性構造および反強磁性構造の特徴を兼備した複雑な磁気構造に対応し，この詳細については後に記述する．



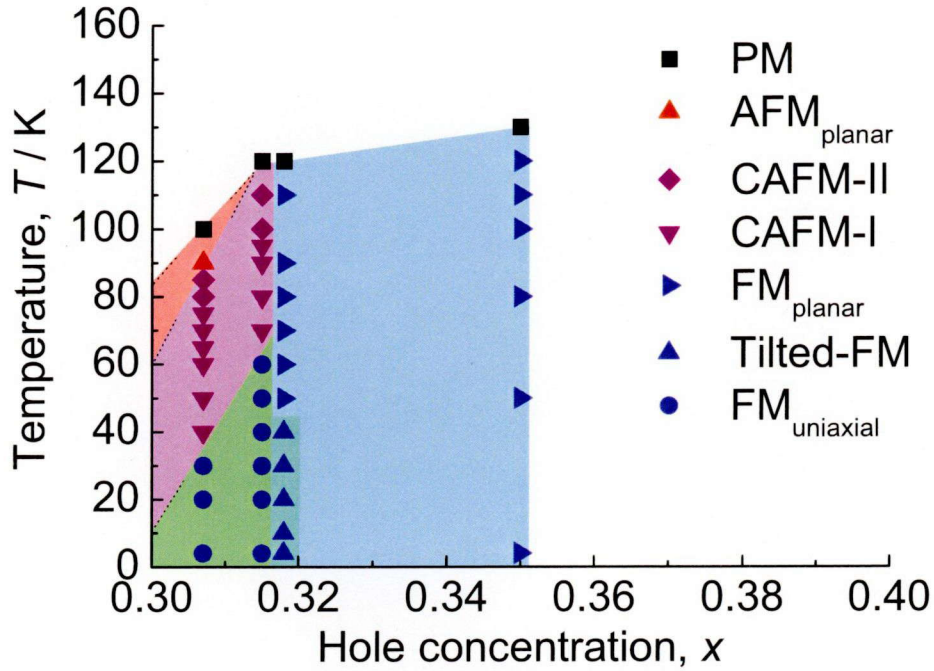


Fig.2-7 層状ペロブスカイト型マンガン酸化物  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $0.307 \leq x \leq 0.350$ ) の磁気相図.

### 2.3.2. 磁気構造の決定

本節においては、層状ペロブスカイト型マンガン酸化物  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.307, 0.315, 0.318, 0.350$ ) の磁気構造を以下のようなプロセスにて解析する.

一般に、非偏極中性子を用いて、測定して得られた回折強度は、散乱断面積に比例し、その大きさは核散乱断面積と磁気散乱断面積の和として、以下の式で表される[8].

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{d\sigma_{\text{nuc.}}}{d\Omega} + \frac{d\sigma_{\text{mag.}}}{d\Omega} \quad (2.3)$$

ここで、 $\frac{d\sigma_{\text{nuc.}}}{d\Omega}$  は核散乱断面積であり、 $\frac{d\sigma_{\text{mag.}}}{d\Omega}$  は磁気散乱断面積である. まず核散乱

断面積は、以下の式で書き表すことができる。

$$\frac{d\sigma_{\text{nuc.}}}{d\Omega} = N \frac{(2\pi)^3}{v_0} \left\{ \sum_{j=1}^n \langle b \rangle_j \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j) \right\}^2 \sum_{\boldsymbol{\tau}} \delta(\mathbf{Q} - \boldsymbol{\tau}) \quad (2.4)$$

ここで、 $N$ は結晶内の単位胞の数、 $v_0$ は単位胞体積、 $n$ は単位胞内の原子の数( $n=24$ )、 $\langle b \rangle_j$ は原子散乱振幅、 $\mathbf{Q}$ は散乱ベクトル、 $\mathbf{R}_j$ は単位胞内の一番目の原子核から  $j$  番目の原子核までの距離、 $\delta$ は Dirac の  $\delta$ 関数、 $\boldsymbol{\tau}$ は逆格子ベクトルである。

次に、磁気散乱断面積は、磁気構造の単位胞が結晶構造の単位胞と同じであると仮定すると、以下の式で書き表すことができる。

$$\frac{d\sigma_{\text{mag.}}}{d\Omega} = N \frac{(2\pi)^3}{v_0} \left\{ \sum_{j=1}^{n_m} p_j \mathbf{q}_j \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j) \right\}^2 \sum_{\boldsymbol{\tau}} \delta(\mathbf{Q} - \boldsymbol{\tau}) \quad (2.5)$$

$$p_j = \left( \frac{\gamma e^2}{m c^2} \right) \cdot M \cdot f_{\text{Mn}}(\mathbf{Q}) \quad (2.6)$$

$$\mathbf{q}_j = \hat{\mathbf{M}}_j - \left( \hat{\mathbf{M}}_j \cdot \hat{\mathbf{Q}} \right) \hat{\mathbf{Q}} \quad (2.7)$$

ここで、 $n_m$ は単位胞内の磁性原子の数( $n_m=4$ )、 $p_j$ は  $j$  番目の Mn 原子の磁気散乱振幅、 $q_j$ は  $j$  番目の Mn 原子の  $q$  因子である。 $\gamma$ は磁気回転比、 $e$ は電子の電荷、 $m$ は電子の質量、 $c$ は光速、 $M$ は磁気モーメントの大きさ、 $f_{\text{Mn}}(\mathbf{Q})$ は磁気形状因子、 $\hat{\mathbf{M}}_j$ は  $j$  番目の Mn 原子の磁気モーメント  $\mathbf{M}_j$ に平行な単位ベクトルである。 $\hat{\mathbf{Q}}$ は  $\mathbf{Q}$ に平行な単位ベクトルである。

式(2.6)と式(2.7)を式(2.5)に代入すると、磁気構造因子の項は、以下のように表すことができる。

$$\sum_{j=1}^{n_m} p q_j \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j) = 0.269 \times 10^{-12} f_{\text{Mn}}(\mathbf{Q}) \cdot M \cdot \sum_{j=1}^{n_m} q_j \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j) \quad (2.8)$$

ここで、Fig.2-8 に示すような磁気構造モデルを仮定する。このモデルにおいて  $\text{MnO}_6$  二重層内の磁気モーメントは同一方向を向いているとする。 $\text{Mn}$  サイト  $(0, 0, \pm Z_{\text{Mn}})$  の磁気モーメントを  $\mathbf{M}_{0,0,\pm Z_{\text{Mn}}}$  とすると、 $\theta$  は  $c$  軸と  $\mathbf{M}_{0,0,\pm Z_{\text{Mn}}}$  との間の角度である [ $Z_{\text{Mn}}$  は  $\text{Mn}$  原子の  $z$  ( $c$  軸) 方向の原子座標パラメータ]。また、結晶構造の対称性を考慮して、 $c$  軸と  $\mathbf{M}_{1/2,1/2,1/2 \pm Z_{\text{Mn}}}$  との間の角度も  $\theta$  になると仮定する。 $\chi$  は  $\mathbf{M}_{0,0,\pm Z_{\text{Mn}}}$  と  $\mathbf{M}_{1/2,1/2,1/2 \pm Z_{\text{Mn}}}$  との間の角度であり、以下のように書き表すことができる。

$$\chi = \cos^{-1} \left( \frac{\mathbf{M}_{0,0,\pm Z_{\text{Mn}}} \cdot \mathbf{M}_{1/2,1/2,1/2 \pm Z_{\text{Mn}}}}{M^2} \right) \quad (2.9)$$

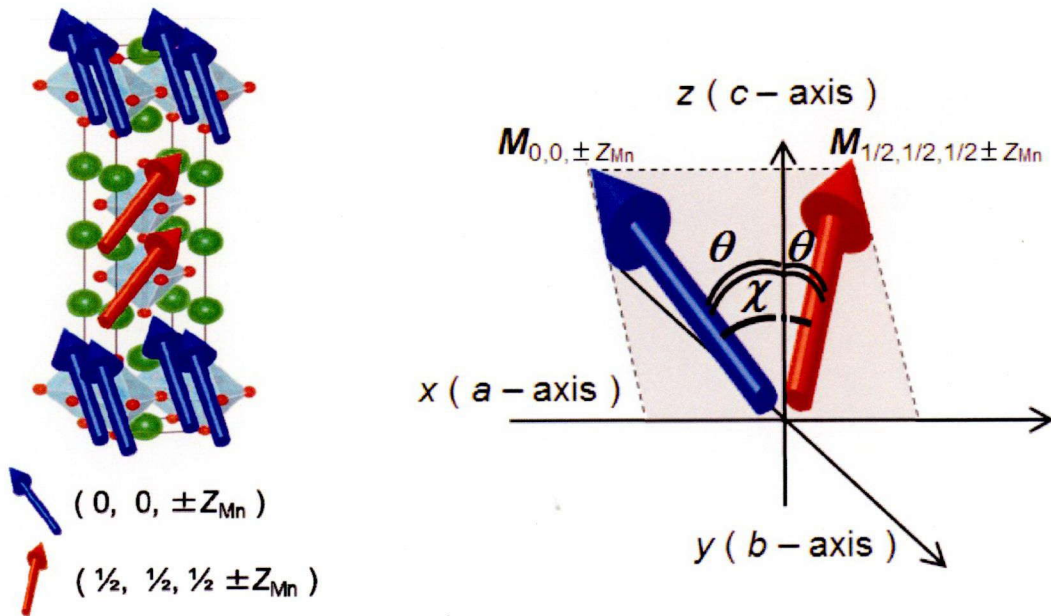


Fig.2-8 層状ペロブスカイト型マンガン酸化物  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  の磁気構造モデル。

磁気構造は、パラメータ  $M$ ,  $\theta$  および  $\chi$  によって決定される。このような条件下においては、式(2.8)は以下のように書き表すことができる。

$$\begin{aligned} & \sum_{j=1}^{n_m} p \mathbf{q}_j \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j) \\ &= 5.38 \times 10^{-13} f_{\text{Mn}}(\mathbf{Q}) \cdot M \cdot (\mathbf{q}_{0,0,\pm Z_{\text{Mn}}} + \mathbf{q}_{1/2,1/2,1/2 \pm Z_{\text{Mn}}}) \cdot \cos(2\pi Z_{\text{Mn}} l) \end{aligned} \quad (2.10)$$

また、式(2.10)を二乗すると、以下に示すようになる。

$$\begin{aligned} & \left\{ \sum_{j=1}^{n_m} p \mathbf{q}_j \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j) \right\}^2 \\ &= \left\{ 5.38 \times 10^{-13} f_{\text{Mn}}(\mathbf{Q}) \cdot M \cdot \cos(2\pi Z_{\text{Mn}} l) \right\}^2 \cdot (\mathbf{q}_{0,0,\pm Z_{\text{Mn}}} + \mathbf{q}_{1/2,1/2,1/2 \pm Z_{\text{Mn}}})^2 \end{aligned} \quad (2.11)$$

ここで、磁区が等価に存在していると仮定すると、以下のように書き表すことができる。

$$\begin{aligned} & \left\{ \sum_{j=1}^{n_m} p \mathbf{q}_j \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j) \right\}^2 \\ &= \left\{ 5.38 \times 10^{-13} f_{\text{Mn}}(\mathbf{Q}) \cdot M \cdot \cos(2\pi Z_{\text{Mn}} l) \right\}^2 \cdot \left\{ 1 - \left( \frac{1}{2} \frac{h^2 + k^2}{a^2} \sin^2 \theta + \frac{l^2}{c^2} \cos^2 \theta \right) d_{hkl}^2 \right\} \end{aligned} \quad (2.12)$$

この式(2.12)を式(2.5)に代入すると、磁気散乱断面積は、以下のように書き表すことができる。

$$\frac{d\sigma_{\text{mag}}}{d\Omega} = N \frac{(2\pi)^3}{v_0} \left\{ 5.38 \times 10^{-13} f_{\text{Mn}}(\mathbf{Q}) \cdot M \cdot \cos(2\pi Z_{\text{Mn}} l) \right\}^2 \cdot \left\{ 1 - \left( \frac{1}{2} \frac{h^2 + k^2}{a^2} \sin^2 \theta + \frac{l^2}{c^2} \cos^2 \theta \right) d_{hkl}^2 \right\} \quad (2.13)$$

したがって、計算された磁気反射による回折強度  $I_0(\mathbf{Q})$  は、ローレンツ因子を考慮して、以下のように書き表すことができる。

$$I_0(\mathbf{Q}) = \frac{d\sigma_{\text{mag.}}}{d\Omega} \cdot \frac{1}{\sin 2\Theta}$$

$$= N \frac{(2\pi)^3}{v_0} \left\{ 5.38 \times 10^{-13} f_{\text{Mn}}(\mathbf{Q}) \cdot M \cdot \cos(2\pi Z_{\text{Mn}} l) \right\}^2 \cdot \left\{ 1 - \left( \frac{1}{2} \frac{h^2 + k^2}{a^2} \sin^2 \theta + \frac{l^2}{c^2} \cos^2 \theta \right) d_{hkl}^2 \right\} \cdot \frac{1}{\sin 2\Theta} \quad (2.14)$$

ここで、 $1/\sin 2\Theta$  はローレンツ因子である。この計算による回折強度と測定によるそれ  
が一致するようにパラメータ  $M$ ,  $\theta$  および  $\chi$  を決定した。

Table 2-3 (a)-(d)に、各組成の典型的な温度においてフィッティングした結果を示し、  
Fig.2-9 (a)-(c)にフィッティングより得られた各組成におけるパラメータ  $M$ ,  $\theta$ ,  $\chi$  を示す。

Table 2-3 (a)  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.307$ )における回折強度(cps). 括弧内の数字は誤差を示している。

	$T = 4 \text{ K}$		$T = 60 \text{ K}$		$T = 90 \text{ K}$	
Reflection	$I_{\text{cal.}}$ (FM <sub>unaxial</sub> )	$I_{\text{exp.}}$	$I_{\text{cal.}}$ (CAFM)	$I_{\text{exp.}}$	$I_{\text{cal.}}$ (AFM <sub>planar</sub> )	$I_{\text{exp.}}$
0 0 6	0	0	203	195(18)	0	0
1 1 0	518	612(4)	486	503(11)	0	0
0 0 12	0	0	17	62(18)	0	0
1 1 10	96	66(1)	79	59(3)	0	0
0 0 3	0	0	46	60(2)	10	8(1)
0 0 5	0	0	407	419(6)	79	75(3)
0 0 7	0	0	50	48(2)	10	9(1)
1 1 1	0	0	73	74(3)	15	13(1)
1 1 3	0	0	6	7(1)	1	1(0)
0 0 9	0	0	65	67(3)	14	12(1)
1 1 7	0	0	16	15(1)	3	3(1)
0 0 11	0	0	76	62(2)	12	14(1)

Table 2-3 (b)  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.315$ )における回折強度(cps).

	$T = 4 \text{ K}$		$T = 80 \text{ K}$		$T = 100 \text{ K}$	
Reflection	$I_{\text{cal.}}$ (FM <sub>unaxial</sub> )	$I_{\text{exp.}}$	$I_{\text{cal.}}$ (CAFM)	$I_{\text{exp.}}$	$I_{\text{cal.}}$ (CAFM)	$I_{\text{exp.}}$
0 0 4	0	0	95	111(4)	199	250(4)
1 0 1	1220	1107(9)	442	458(8)	82	60(7)
0 0 6	0	0	73	59(9)	153	115(8)
1 0 3	68	81(4)	26	26(3)	7	6(3)
1 0 5	577	580(5)	242	250(4)	103	104(3)
1 0 7	56	55(3)	27	24(3)	16	17(3)
0 0 5	0	0	22	21(1)	19	16(1)
1 0 4	0	0	5	6(1)	4	4(1)
1 0 6	0	0	6	7(1)	5	5(1)

Table 2-3 (c)  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.318$ )における回折強度(cps).

	$T = 4 \text{ K}$		$T = 80 \text{ K}$	
Reflection	$I_{\text{cal.}}$ (Tilted-FM)	$I_{\text{exp.}}$	$I_{\text{cal.}}$ (FM <sub>planar</sub> )	$I_{\text{exp.}}$
1 1 0	748	745(32)	414	366(10)
0 0 8	9	72(26)	12	41(12)
1 1 10	179	293(13)	186	219(4)

Table 2-3 (d)  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.350$ )における回折強度(cps).

	$T = 4 \text{ K}$		$T = 80 \text{ K}$	
Reflection	$I_{\text{cal.}}$ (FM <sub>planar</sub> )	$I_{\text{exp.}}$	$I_{\text{cal.}}$ (FM <sub>planar</sub> )	$I_{\text{exp.}}$
0 0 6	1284	1042(10)	1306	1477(10)
1 1 0	541	560(4)	550	618(4)
1 1 10	217	251(8)	221	412(7)

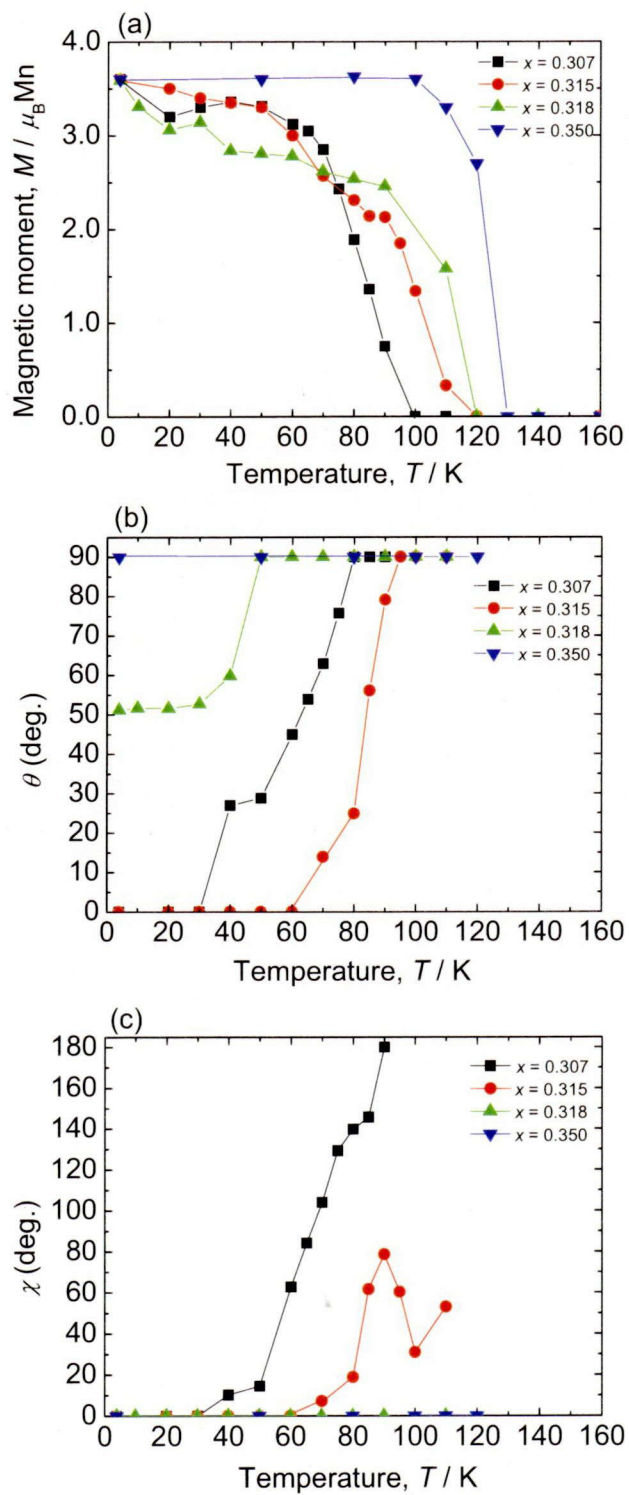


Fig.2-9 解析より得られた各組成におけるパラメータ  $M$ ,  $\theta$  および  $\chi$ .

解析より得られた  $M$ ,  $\theta$  および  $\chi$  の温度依存性を以下に箇条書きで説明する.

Figure 2-9 (a)は, 解析より得られた  $M$  の温度依存性である.

- ① 得られた磁気モーメントの大きさは, 磁化測定 of 自発磁化から得られた磁気モーメントの大きさと良い一致を示す.
- ② 組成  $x$  の増加にともなって, 磁気転移温度は上昇していることがわかり, これも磁化測定の結果と一致する.

Figure 2-9 (b)は, 解析より得られた  $\theta$  の温度依存性である.

- ① 組成  $x = 0.350$  における  $\theta$  は, 全温度範囲において  $90^\circ$  である.
- ② 組成  $x = 0.307, 0.315$  における  $\theta$  は, 基底状態において  $0^\circ$  であり, 温度上昇とともに大きくなり, それらはそれぞれ  $80\text{ K}$  および  $95\text{ K}$  で  $90^\circ$  になる.
- ③ 組成  $x = 0.318$  における  $\theta$  は, 基底状態において  $52^\circ$  であり, 温度上昇とともに大きくなり, それは  $50\text{ K}$  において  $90^\circ$  になる.

Figure 2-9 (c)は, 解析より得られた  $\chi$  の温度依存性である.

- ① 組成  $x = 0.318, 0.350$  における  $\chi$  は, 全温度範囲において  $0^\circ$  である.
- ② 組成  $x = 0.307$  における  $\chi$  は, 基底状態においては  $0^\circ$  であり, 温度上昇とともに大きくなり, それは  $90\text{ K}$  において  $180^\circ$  になる.
- ③ 組成  $x = 0.315$  における  $\chi$  は, 基底状態においては  $0^\circ$  であり, 温度上昇とともに大きくなり, それは  $90\text{ K}$  付近からわずかに小さくなる.

これら得られたパラメータをもとに磁気相図を作成した. その作成した磁気相図を Fig.2-7 に示した. 図からわかるように, 組成  $x = 0.307$  の基底状態( $T = 4\text{ K}$ )は  $\text{Mn}$  イオンの磁気モーメントが  $c$  軸方向を向いた強磁性( $\text{FM}_{\text{uniaxial}}$ )構造( $\theta = 0^\circ$ )であり, 約  $40\text{ K}$  にて  $\text{FM}_{\text{uniaxial}}$  構造は  $c$  軸方向から  $\theta$  だけ磁気モーメントが傾き, さらに  $\text{MnO}_2$  二重層間の磁気モーメントの間の角度が  $\chi$  であるキャント反強磁性( $\text{CAFM-I}$ )構造( $\theta \neq 0^\circ, \chi \neq 180^\circ$ )に転移する. さらに温度が上昇すると, 約  $80\text{ K}$  にて  $\text{CAFM-I}$  構造は  $ab$  面内にモーメントが含まれる反強磁性( $\text{CAFM-II}$ )構造( $\theta = 90^\circ, \chi \neq 180^\circ$ )に転移したのち, 約  $85\text{ K}$  にて面内の一軸に反平行な反強磁性( $\text{AFM}_{\text{planar}}$ )構造( $\theta = 90^\circ, \chi = 180^\circ$ )に転移し, 約  $100\text{ K}$  にて常磁



性となることがわかった．ここで述べたキャント反強磁性磁気構造を Fig.2-10 に示す．組成  $x = 0.315$  の基底状態( $T = 4$  K)は  $\text{FM}_{\text{uniaxial}}$  構造( $\theta = 0^\circ$ )であり，約 70 K にて  $\text{FM}_{\text{uniaxial}}$  構造は CAFM-I 構造( $\theta \neq 0^\circ, \chi \neq 180^\circ$ )に転移する．さらに温度が上昇すると，約 100 K にて CAFM-I 構造は CAFM-II 構造( $\theta = 90^\circ, \chi \neq 180^\circ$ )に転移し，その後，約 120 K にて常磁性となることがわかった．組成  $x = 0.318$  の基底状態( $T = 4$  K)は磁気モーメントが  $c$  軸から傾いた強磁性(Tilted-FM)構造( $\theta = 52^\circ$ )であり，約 50 K にて Tilted-FM 構造は  $ab$  面内にモーメントが含まれる強磁性( $\text{FM}_{\text{planar}}$ )構造( $\theta = 90^\circ$ )に転移し，約 120 K にて常磁性となることがわかった．組成  $x = 0.350$  の基底状態( $T = 4$  K)は  $\text{FM}_{\text{planar}}$  構造( $\theta = 90^\circ$ )であり，約 130 K にて常磁性となることがわかった．

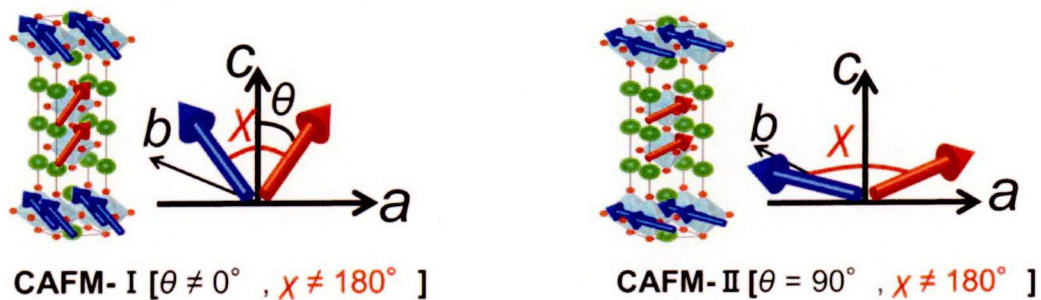


Fig.2-10 キャント反強磁性 (CAFM) 構造.

これまでに報告された Kubota らおよび Ling らの磁気相図と比較すると，基底状態において，組成  $x$  の増加にともなって，磁気構造が  $\text{FM}_{\text{uniaxial}}$  構造から  $\text{FM}_{\text{planar}}$  構造に変化する点や組成  $x = 0.307$  において，温度の上昇にともなって，磁気構造が基底状態の  $\text{FM}_{\text{uniaxial}}$  構造から  $\text{AFM}_{\text{planar}}$  構造に変化する点を考慮すると，我々の磁気相図は Ling らの相図とは異なり，Kubota らの相図と類似していることがわかる．しかしながら，厳密には Kubota らの磁気相図とも異なり，Tilted-FM 構造や CAFM 構造が存在していることがわかった．したがって，組成あるいは温度が変化するとともに，磁気構造が連続的に変化することがわかった．

ところで、本研究の中性子回折より得られた組成  $x = 0.318$  における基底状態( $T = 4$  K)の Tilted-FM 構造は、これまでに Kubota らや Ling らによって報告されていない新しい磁気構造である。そこで、磁気モーメントが傾いた磁気構造の妥当性について、磁化測定より一軸結晶磁気異方性係数  $K_{u1}$ ,  $K_{u2}$  を求めて、磁気モーメントの傾きについて検討した。Figure 2-11 に組成  $x = 0.318$  の  $T = 4$  K における磁化測定の結果を示す。点線は、磁場を  $c$  軸方向に印加した場合の結果であり、実線は、磁場を  $ab$  面内方向である[110]に印加した場合のものである。図からわかるように、基底状態においては  $c$  軸方向よりも  $ab$  面内方向に磁化されやすい。

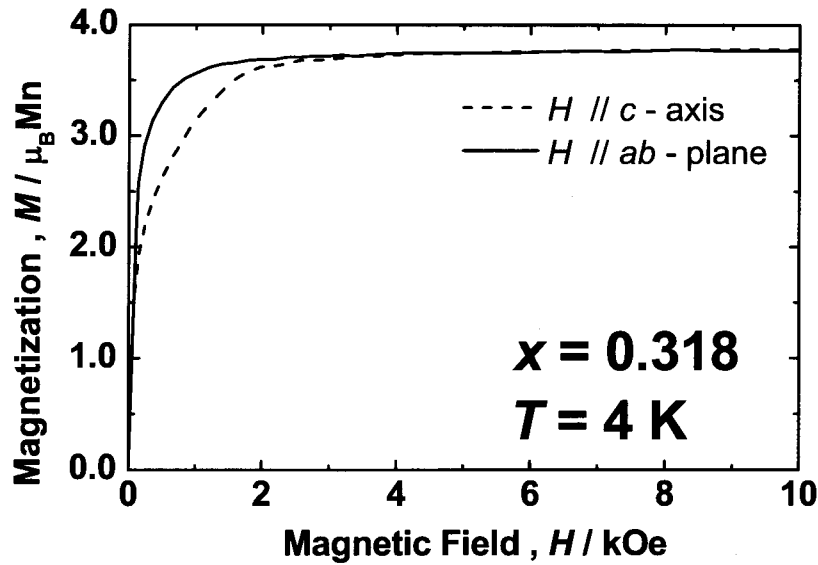


Fig.2-11 組成  $x = 0.318$  における  $T = 4$  K での磁化測定。

この磁化測定の結果を解析し、一軸結晶磁気異方性を仮定し、その係数( $K_{u1}$ ,  $K_{u2}$ )を求めて、磁気モーメントの傾きについて評価する。一軸結晶磁気異方性エネルギーは、以下のように表すことができる[9,10]。

$$E_A = K_{u1} \sin^2 \theta + K_{u2} \sin^4 \theta - M_s H \sin \theta \quad (2.15)$$

ここで、第1項および第2項は結晶磁気異方性エネルギーであり、第3項はゼーマンエネルギーである。ここでの異方性エネルギーは、4次の項まで考慮した。この $\theta$ は $c$ 軸と磁気モーメントの間の角度であり、 $M_s$ は飽和磁化である。エネルギーが最小になるような $\theta$ は、次のように表すことができる。

$$\frac{\partial E_A}{\partial \theta} = \cos \theta (2K_{u1} \sin \theta + 4K_{u2} \sin^3 \theta - M_s H) = 0 \quad (2.16)$$

ここで、 $\sin \theta = \frac{M_{ab-plane}}{M_s}$  ( $M_{ab-plane}$ は $M_s$ の $ab$ 面内成分)であることを考慮すると、

以下のように書き表すことができる。

$$H = \frac{2K_{u1}}{M_s^2} M_{ab-plane} + \frac{4K_{u2}}{M_s^4} M_{ab-plane}^3 \quad (2.17)$$

さらに、式(2.17)を $M_{ab-plane}$ で微分すると、以下ようになる。

$$\frac{dH}{dM_{ab-plane}} = \frac{2K_{u1}}{M_s^2} + \frac{12K_{u2}}{M_s^4} M_{ab-plane}^2 \quad (2.18)$$

この式を用いて解析を行った。ここでの $M_{ab-plane}$ の値は、磁場を[110]方向に印加した場合に得られた磁化の値を用いた。その解析をした図を Fig.2-12 に示す。

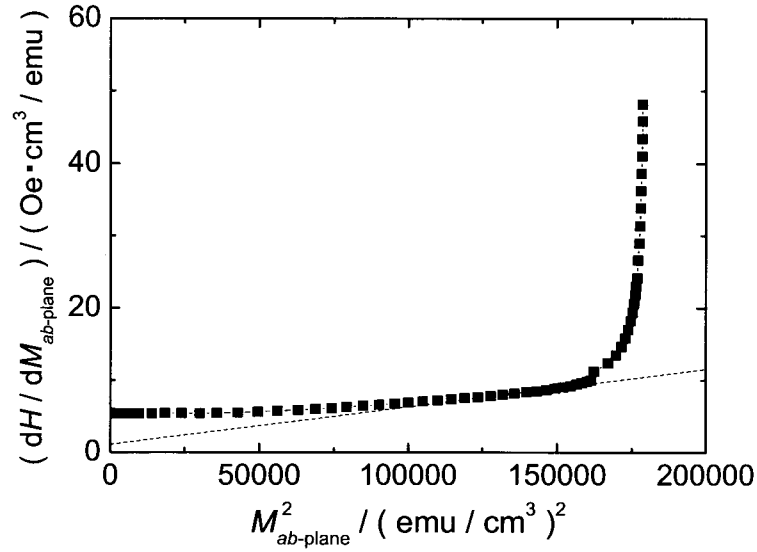


Fig.2-12 一軸結晶磁気異方性係数の解析.

近似直線は、磁壁の移動および磁化の飽和を考慮して磁気モーメントが回転する領域において最小自乗法によってフィッティングしたものである。近似直線の切片は、式(2.18)の右辺の第1項に相当し、近似直線の傾きは、第2項の係数に相当する。解析の結果、組成  $x = 0.318$  の一軸結晶磁気異方性係数( $K_{u1}$ ,  $K_{u2}$ )は、それぞれ  $-1.7 \times 10^4$  (erg/cm<sup>3</sup>) および  $1.3 \times 10^4$  (erg/cm<sup>3</sup>)であった。 $K_{u1} < 0$ ,  $K_{u2} > -K_{u1}/2$  の条件においては、磁気モーメントは  $c$  軸方向から傾いた状態が最もエネルギーが低い。その傾き角度  $\theta$  は、以下の式を用いて求めることができる。

$$\theta = \sin^{-1}(-K_{u1} / 2K_{u2})^{1/2} \quad (2.19)$$

この式より、組成  $x = 0.318$  の  $T = 4$  K においては、磁気モーメントが  $c$  軸方向から  $53^\circ$  傾いていることがわかった。この角度は  $T = 4$  K において中性子回折測定より得られた  $\theta = 52^\circ$  とほぼ一致している。したがって、中性子回折より得られた結果が妥当であることがわかった。

基底状態における対応関係に関しては、これまでに報告された  $\text{MnO}_6$  八面体の歪みを考慮すると[7]、基底状態において磁気モーメントが  $c$  軸方向を向いた強磁性構造から



$ab$  面内方向を向いた強磁性構造へと連続的に変化するとともに,  $\text{MnO}_6$  八面体が相対的に  $c$  軸方向に縮むことがわかった.

また本章にて得られた磁気相図より, 組成  $x = 0.307, 0.315$  も, 温度の上昇にともない磁気モーメントが  $c$  軸方向から  $ab$  面内方向へと連続的に変化していることがわかる. そこで次章においては, 放射光粉末 X 線回折測定を用いて励起状態における  $\text{MnO}_6$  八面体の歪みおよび軌道の占有率について調査を行い, 励起状態における磁気構造と  $\text{MnO}_6$  八面体の歪みおよび軌道の占有率との関係について明らかにする.

## 2.4. 結言

層状ペロブスカイト型マンガン酸化物  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $0.307 \leq x \leq 0.350$ ) の単結晶試料を用いて中性子回折測定を行い、各組成の磁気構造を調査し、以下の知見を得た。

- (i) 組成  $x = 0.307$  の基底状態は、 $\text{FM}_{\text{uniaxial}}$  構造( $\theta = 0^\circ$ )であり、約 40 K にて CAFM-I 構造( $\theta \neq 0^\circ, \chi \neq 180^\circ$ )に転移する。さらに温度が上昇すると、約 80 K にて CAFM-II 構造( $\theta = 90^\circ, \chi \neq 180^\circ$ )となり、約 85 K にて  $\text{AFM}_{\text{planar}}$  構造( $\theta = 90^\circ, \chi = 180^\circ$ )となり、約 100 K にて常磁性となることがわかった。組成  $x = 0.315$  の基底状態は、 $\text{FM}_{\text{uniaxial}}$  構造( $\theta = 0^\circ$ )であり、約 70 K にて CAFM-I 構造( $\theta \neq 0^\circ, \chi \neq 180^\circ$ )に転移する。さらに温度が上昇すると、約 100 K にて CAFM-II 構造( $\theta = 90^\circ, \chi \neq 180^\circ$ )となり、約 120 K にて常磁性となることがわかった。組成  $x = 0.318$  の基底状態は、Tilted-FM 構造( $\theta = 52^\circ$ )であり、約 50 K にて  $\text{FM}_{\text{planar}}$  構造( $\theta = 90^\circ$ )となり、約 120 K にて常磁性となることがわかった。組成  $x = 0.350$  の基底状態は、 $\text{FM}_{\text{planar}}$  構造( $\theta = 90^\circ$ )であり、約 130 K にて常磁性となることがわかった。
- (ii) 我々の磁気相図は、Ling らの磁気相図より Kubota らの磁気相図に類似していることがわかった。また、Kubota らの磁気相図においては見られなかった Tilted-FM 構造および CAFM 構造が存在していることを見出した。
- (iii) 基底状態において、磁気モーメントが  $c$  軸方向を向いた強磁性構造から  $ab$  面内方向を向いた強磁性構造へと連続的に変化すると、 $\text{MnO}_6$  八面体が相対的に  $c$  軸方向に縮むことがわかった。

## 参考文献

- [1] M. Kubota, H. Fujioka, K. Ohoyama, K. Hirota, Y. Moritomo, H. Yoshizawa, and Y. Endoh, *J. Phys. Chem. Solids* **60**, 1161 (1999).
- [2] C. D. Ling, J. E. Millburn, J. F. Mitchell, D. N. Argyriou, J. Linton, and H. N. Bordallo, *Phys. Rev. B* **62**, 15096 (2000).
- [3] T. Murata, T. Terai, T. Fukuda, and T. Kakeshita, *J. Mag. Mag. Mater.* **303**, 138 (2006).
- [4] T. Murata, T. Terai, T. Fukuda, and T. Kakeshita, *Mater. Sci. Forum* **512**, 183 (2006).
- [5] *Elements of X-Ray diffraction*, edited by B. D. Cullity (Addison-Wesley Publishing Company, 1956).
- [6] *The optical principles of the diffraction of X-rays*, edited by Sir L. Bragg (G. Bell and Sons Ltd., 1950).
- [7] M. Kubota, H. Fujioka, K. Hirota, K. Ohoyama, Y. Moritomo, H. Yoshizawa, and Y. Endoh, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 1606 (2000).
- [8] *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*, edited by G. L. Squires.
- [9] U. Welp, A. Berger, V. K. Vlasko-Vlasov, Qing'An Li, K. E. Gray, and J. F. Mitchell, *Phys. Rev. B* **62**, 8615 (2000).
- [10] U. Welp, A. Berger, V. K. Vlasko-Vlasov, H. You, K. E. Gray, and J. F. Mitchell, *J. Appl. Phys.* **89**, 6621 (2001).

# 第3章 放射光粉末X線回折による $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ( $x = 0.307$ )の励起状態における結晶構造 および電子密度分布ならびにそれらと 磁気構造との関係

## 3.1. 緒言

前章より，基底状態において磁気構造と  $\text{MnO}_6$  八面体の歪みおよび軌道の占有率との間には対応関係があることがわかった[1]．また得られた磁気相図より，組成  $x = 0.307$ ,  $0.315$  において磁気モーメントが，温度の上昇にともない  $c$  軸方向から  $ab$  面内方向へと連続的に変化していることがわかった．そこで，励起状態においても磁気構造と  $\text{MnO}_6$  八面体の歪みおよび軌道の占有率との間には対応関係があるかどうかを確かめるために，本章においては，組成  $x = 0.307$  を用いて，放射光粉末X線回折測定を行い， $\text{MnO}_6$  八面体の歪みおよび電子密度分布の温度依存性について調査し，励起状態における磁気モーメントの向きと  $\text{MnO}_6$  八面体の歪みおよび軌道の占有率との間の関係について確かめることを目的とする．



## 3.2. 実験方法

### 3.2.1. 放射光粉末 X 線回折測定

放射光 X 線回折測定は、大型放射光施設 Spring-8 の BL02B2 でデバイ・シェーラー光学系を用いて行った。測定は IP フィルムを用いた。試料は組成  $x = 0.307$  の単結晶棒の一部を粉砕して粉末にし、その後沈降法により粒径を揃えたものを使用した。試料を詰めたキャピラリーの内径は 0.2 mm、素材はリンデマンガラスを使用した。測定に用いた放射光の波長は、原子の吸収の効果や He ガス吹き付け装置の影響を考慮して十分な強度が得られる 0.413 Å (30 KeV) とした。コリメーターは  $5.0 \times 1.0 \text{ mm}^2$  に設定して、測定温度範囲は  $30 \text{ K} \leq T \leq 140 \text{ K}$  とした。  $30 \text{ K} \leq T < 80 \text{ K}$  の間は He ジェットを用いて He のみを吹き付けながら測定を行い、  $80 \text{ K} \leq T < 100 \text{ K}$  の間は He と N<sub>2</sub> を吹き付けながら測定を行い、  $100 \text{ K} \leq T \leq 140 \text{ K}$  の間は N<sub>2</sub> のみを吹き付けながら測定を行った。測定時間はそれぞれ 5 min とした。30 K、80 K および 140 K については MEM 電子密度分布解析も併せて行った。MEM 解析は十分な精度を得るために、最も強い回折ピークの強度が  $7 \times 10^5$  カウント程度必要である。そのため、30 K、80 K および 140 K の測定時間をそれぞれ 140 min、140 min、130 min とした。高角度側については、試料の上に He ガス吹き付け装置があり、入射波が遮られてしまうため、 $2\theta$  は 1.8° から 49.3° までの範囲にて測定を行った。また波長校正のための標準試料として CeO<sub>2</sub> 粉末を用いた。

### 3.2.2. 磁化測定

一軸結晶磁気異方性エネルギーを評価するために、組成  $x = 0.307$  の 30 K および 80 K における磁化の磁場依存性を調査した。測定には、2.2.3.節にて用いた試料と同じ試料を用いて、 $0 \text{ Oe} \leq H \leq 70000 \text{ Oe}$  の磁場範囲で測定した。

### 3.3. 実験結果および考察

#### 3.3.1. Rietveld 解析

Figure 3-1, Fig.3-2 および Fig.3-3 は, Rietveld 解析[2,3]によって精密化されたそれぞれ 30 K, 80 K および 140 K のプロファイルである. 空間群は各温度とも正方晶系,  $I4/mmm$  とした. 観測された強度  $I_{\text{obs}}$  を赤丸で示し,  $I_{\text{obs}}$  にフィッティングした計算強度  $I_{\text{cal}}$  を青色の実線で示す. 緑色の実線は  $I_{\text{obs}}$  と  $I_{\text{cal}}$  の差であり, 黒の棒線はブラッグピークの位置を示している. 解析の結果, 30 K における回折プロファイルには  $\text{N}_2$  の回折ピークが見られた (Fig.3-4). これは大気中で He を吹き付けながら測定した際に, 試料表面に  $\text{N}_2$  の結晶が付着したためである. また,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_4$  の不純物がモル比で 0.06 程度存在することがわかった.

30 K

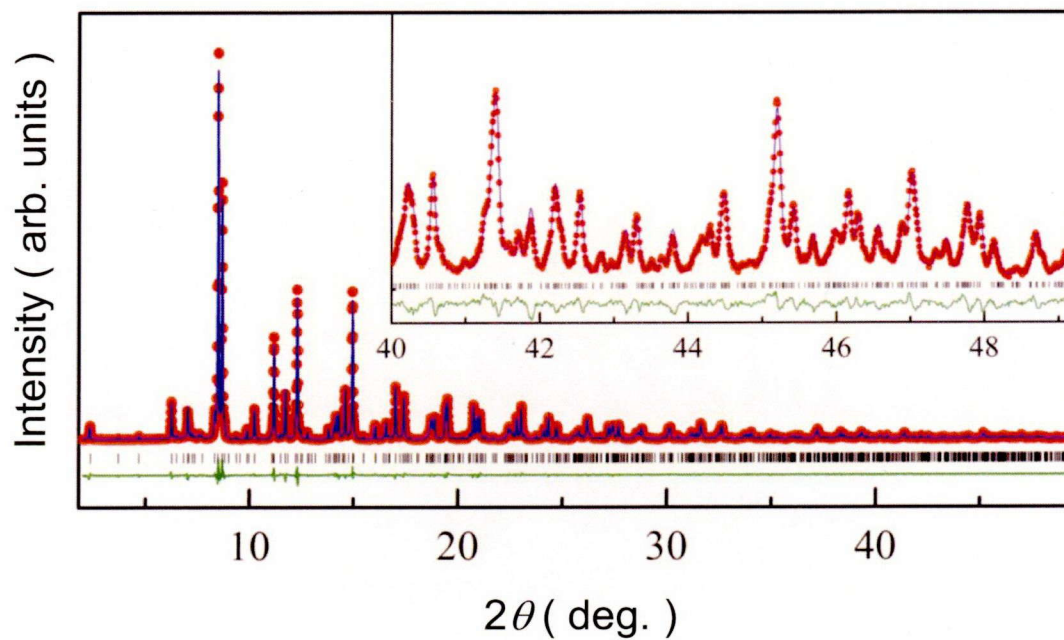


Fig.3-1 30 K における放射光粉末 X 線回折測定結果および Rietveld 解析結果. 観測された強度  $I_{\text{obs}}$  を赤丸で示し,  $I_{\text{obs}}$  にフィッティングした計算強度  $I_{\text{cal}}$  を青色の実線で示している. 緑色の実線は  $I_{\text{obs}}$  と  $I_{\text{cal}}$  の差であり, 黒の棒線はブラッグピークの位置を示している.

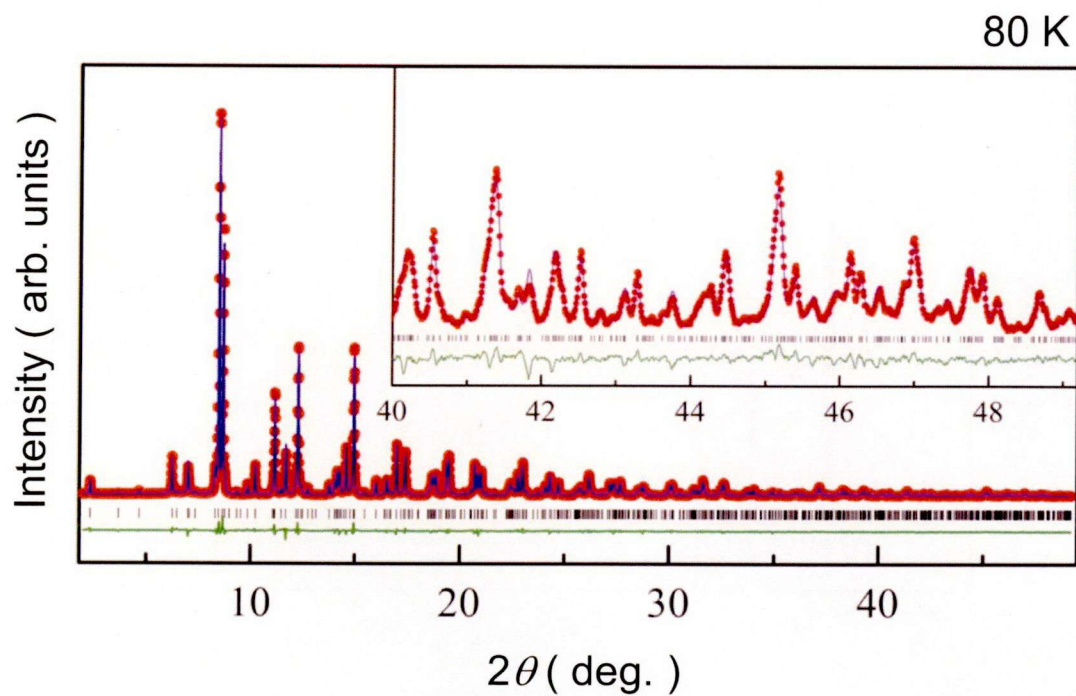


Fig.3-2 80 K における放射光粉末 X 線回折測定結果および Rietveld 解析結果.

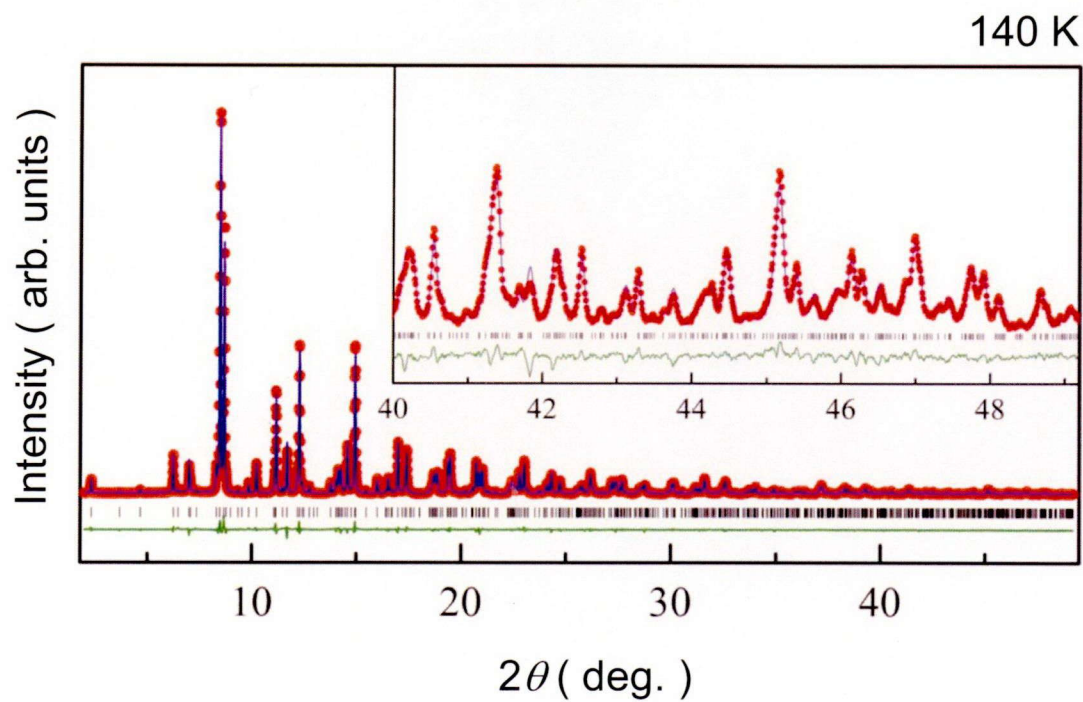


Fig.3-3 140 K における放射光粉末 X 線回折測定結果および Rietveld 解析結果.

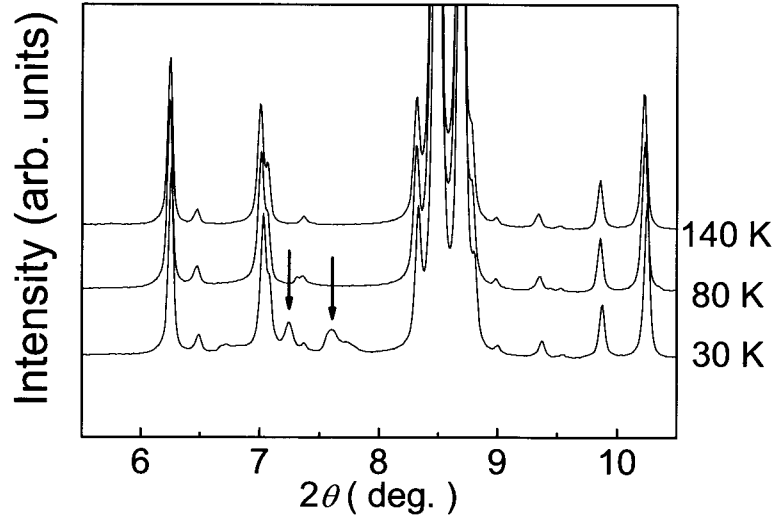


Fig.3-4 N<sub>2</sub> の回折ピーク.

Rietveld 解析は、わずかに N<sub>2</sub> および La<sub>1-x</sub>Sr<sub>1+x</sub>MnO<sub>4</sub> の回折ピークが含まれていたことを考慮して、30 K においては 3 相解析で、80 K および 140 K においては 2 相解析で行った。解析の結果、各温度とも  $I_{\text{obs.}}$  と  $I_{\text{cal.}}$  は全体的によく一致している。また各温度における解析誤差の指標となる因子  $R_{\text{wp}}$  (フィッティング強度の重み付き信頼度因子),  $R_{\text{I}}$  (積分強度の信頼度因子) および  $R_{\text{F}}$  (結晶構造因子の信頼度因子) は以下に示すように評価される。

$$R_{\text{wp}} = \left\{ \sum_i w_i [y_i - f_i(x)]^2 / \sum_i w_i y_i^2 \right\}^{1/2} \quad (3.1)$$

$$R_{\text{I}} = \sum_H |I'_{\text{obs.}}(H) - I_{\text{cal.}}(H)| / \sum_H I'_{\text{obs.}}(H) \quad (3.2)$$

$$R_{\text{F}} = \sum_H \|F'_{\text{obs.}}(H) - F_{\text{cal.}}(H)\| / \sum_H |F'_{\text{obs.}}(H)| \quad (3.3)$$



ここで、 $w_i (= 1/y_i)$  ( $i = 1, 2, 3, \dots$ ) は統計的重みであり、 $y_i$  は観測強度であり、 $f_i(x) \equiv f(2\theta_i; x_1, x_2, x_3, \dots)$  は  $i$  番目の測定点に対する計算強度である。また、 $I'_{\text{obs.}}(H)$  と  $I_{\text{cal.}}(H)$  はそれぞれブラッグ反射の積分強度の推定観測値と計算値であり、 $H$  は  $(hkl)$  である。  $F'_{\text{obs.}}(H)$  と  $F_{\text{cal.}}(H)$  はそれぞれブラッグ反射の結晶構造因子の推定観測値と計算値である。各温度における各  $R$  因子の値を Table 3-1 に示す。ここで結晶構造因子について観測値と計算値を比較した  $R_F$  因子に注目すると、いずれの温度においても 0.02 未満であり、Rietveld 解析によって十分に精密化されていることがわかる。

Table 3-1 各温度における  $R$  因子の大きさ。

$T$ [K]	$R_{\text{wp}}$	$R_{\text{I}}$	$R_F$
30	0.0341	0.0233	0.0189
80	0.0316	0.0226	0.0183
140	0.0267	0.0193	0.0167

解析の結果、層状ペロブスカイト型マンガン酸化物  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.307$ ) は正方晶、空間群  $I4/mmm$  に属することが確認された。また Fig.3-5 に測定時間 5 min のプロファイルから得られた格子定数の温度依存性を示す。図からわかるように、温度の上昇に伴って、 $c$  軸方向の格子定数は単調に増加する。一方で、 $a$  軸方向の格子定数は、 $60 \text{ K} \leq T < 100 \text{ K}$  の範囲に plateau が見られる。これは、磁気構造が変化したために生じたと考えられる。

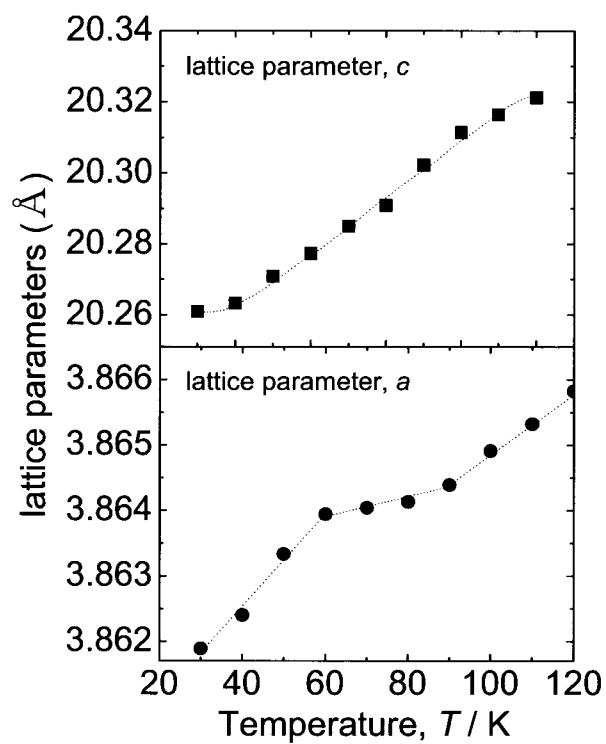


Fig.3-5 組成  $x = 0.307$  における格子定数  $c$  および  $a$  の温度依存性.

続いて、解析より得られた 30 K, 80 K および 140 K における結晶学的パラメータをそれぞれ Table 3-2, Table 3-3 および Table 3-4 に示す. また表には、結晶中における原子のサイト、原子の占有率  $g$ , 分率座標( $x, y, z$ )を示している.

Table 3-2 30 K における結晶学的パラメータ.

Atom	Site	$g$	$x$	$y$	$z$
La1	$2b$	0.55	0	0	0.5
Sr1	$2b$	0.45	0	0	0.5
La2	$4e$	0.418	0	0	0.31771(5)
Sr2	$4e$	0.582	0	0	0.31771(5)
Mn	$4e$	1	0	0	0.09735(5)
O1	$2a$	1	0	0	0
O2	$4e$	1	0	0	0.1990(2)
O3	$8g$	1	0	0.5	0.0967(1)

Table 3-3 80 K における結晶学的パラメータ.

Atom	Site	$g$	$x$	$y$	$z$
La1	$2b$	0.55	0	0	0.5
Sr1	$2b$	0.45	0	0	0.5
La2	$4e$	0.418	0	0	0.31773(4)
Sr2	$4e$	0.582	0	0	0.31773(4)
Mn	$4e$	1	0	0	0.09719(5)
O1	$2a$	1	0	0	0
O2	$4e$	1	0	0	0.1979(2)
O3	$8g$	1	0	0.5	0.0952(1)

Table 3-4 140 K における結晶学的パラメータ.

Atom	Site	<i>g</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
La1	2 <i>b</i>	0.55	0	0	0.5
Sr1	2 <i>b</i>	0.45	0	0	0.5
La2	4 <i>e</i>	0.418	0	0	0.31770(4)
Sr2	4 <i>e</i>	0.582	0	0	0.31770(4)
Mn	4 <i>e</i>	1	0	0	0.09713(4)
O1	2 <i>a</i>	1	0	0	0
O2	4 <i>e</i>	1	0	0	0.1985(2)
O3	8 <i>g</i>	1	0	0.5	0.0953(1)

### 3.3.2. MnO<sub>6</sub>八面体の歪みの温度依存性

解析より得られた結晶構造パラメータをもとに、層状ペロブスカイト型マンガン酸化物 La<sub>2-2x</sub>Sr<sub>1+2x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (*x* = 0.307) の MnO<sub>6</sub> 八面体の歪みの温度依存性について調査をした。Table 3-5 に各温度における Mn-O 間の距離を示す。

Table 3-5 各温度における Mn-O 間の距離 (Å).

Temperature	Mn-O1	Mn-O2	Mn-O3
30 K	1.9721(9)	2.056(4)	1.93083(4)
50 K	1.971(1)	2.042(4)	1.93097(5)
70 K	1.9704(9)	2.039(4)	1.93129(5)
80 K	1.971(1)	2.037(5)	1.93126(7)
100 K	1.974(1)	2.041(5)	1.93126(6)
120 K	1.973(1)	2.047(5)	1.93126(6)
140 K	1.9718(8)	2.058(5)	1.93131(4)

また  $\text{MnO}_6$  八面体の歪みは、以下の式で表される  $\Delta$  で評価することが出来る． $\text{MnO}_6$  八面体の歪み  $\Delta$  の温度依存性を Fig.3-6 に示す．

$$\Delta = \left\{ \frac{1}{2} (d_{\text{Mn-O1}} + d_{\text{Mn-O2}}) \right\} / d_{\text{Mn-O3}} \quad (3.4)$$

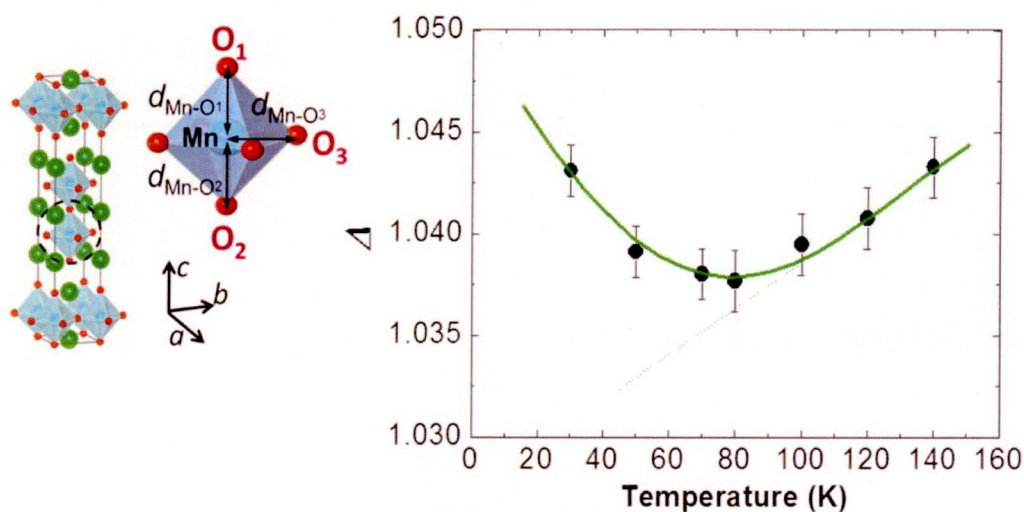


Fig.3-6  $\text{MnO}_6$  八面体の歪み  $\Delta$  の温度依存性．

図からわかるように、 $\text{MnO}_6$  八面体の歪み  $\Delta$  は、測定温度範囲においては 1 よりも大きく、 $c$  軸方向に伸びていることがわかる．また温度が上昇するにつれて、 $\Delta$  は減少し、磁気転移温度 100 K 以上においては増加する．したがって、基底状態から温度が上昇するにつれて、 $\text{MnO}_6$  八面体は  $30 \text{ K} \leq T < 100 \text{ K}$  の温度範囲において相対的に  $c$  軸方向に縮むように歪むことがわかった．第 2 章より組成  $x = 0.307$  における  $T = 30 \text{ K}$  の磁気構造は、磁気モーメントが  $c$  軸方向を向いた強磁性 ( $\text{FM}_{\text{uniaxial}}$ ) 構造 ( $\theta = 0^\circ$ ) であり、約 80 K においては  $ab$  面内にモーメントが含まれる反強磁性 ( $\text{CAFM-II}$ ) 構造 ( $\theta = 90^\circ$ ,  $\chi \neq 180^\circ$ ) である．したがって、温度上昇にともなって磁気モーメントが  $c$  軸方向から  $ab$  面内方向へと連続的に変化するとともに、 $\text{MnO}_6$  八面体が相対的に  $c$  軸方向に縮むこ



とがわかった。これは、基底状態で報告された磁気モーメントの向きと  $\text{MnO}_6$  八面体の歪みとの間の対応関係と同一である。

### 3.3.3. MEM 電子密度分布解析

放射光粉末X線回折測定によって得られた回折プロファイルからMEM電子密度分布解析を行った[4,5]. 解析によって得られた等電子密度分布を Fig.3-7 に示す. 図は  $0.53\text{e}\text{\AA}^{-3}$  の等電子密度面を示しており, 図中の赤枠にて示した  $\text{MnO}_6$  二重層の部分を描写している. 図からわかるように, 等電子密度面の表面は滑らかであり, 解析が十分に上手くいっていることがわかる.

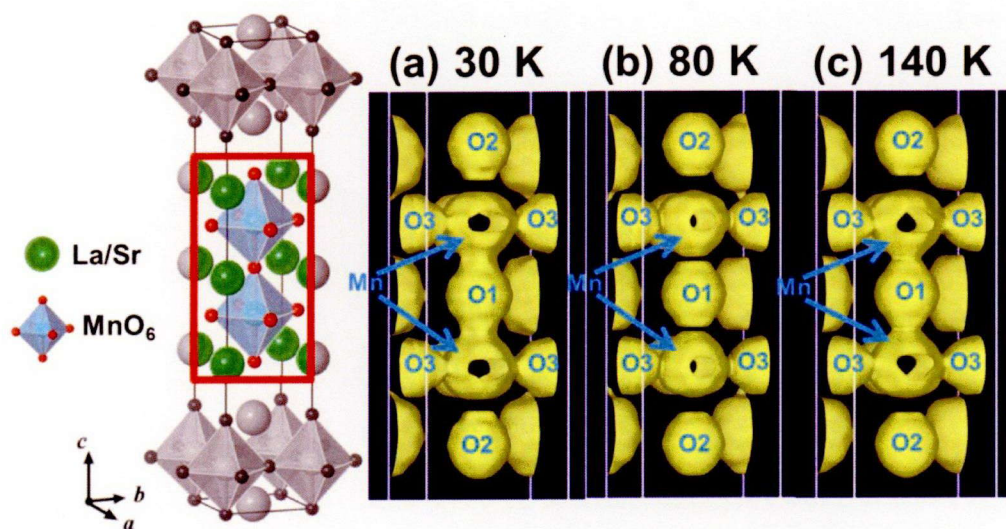


Fig.3-7 (a) 30 K, (b) 80 K および(c) 140 K における電子密度分布( $0.53\text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) 等電子密度面.

図の等電子密度面のうち, 特に  $\text{Mn-O1}$  間の結合部に注目すると, 30 K においては  $\text{Mn-O1}$  間の結合は 140 K に比べて強く結合しており, 80 K においては 140 K に繋がっ

ていた Mn-O1 間の結合が切れていることがわかる。Mn-O2 間の結合に関しては、いずれの温度においても結合は切れている。これは Mn-O2 間の距離が Mn-O1, Mn-O3 間に比べて長いためであると考えられる。一方、Mn-O3 間の結合はいずれの温度においても繋がっている。これは Mn-O3 間の距離が短く、Mn イオンの磁気モーメントが  $\text{MnO}_6$  二重層内において強く強磁性的に結合していることと矛盾しない。

また前節にて示した  $\text{MnO}_6$  八面体の歪みを考慮すると、140 K に比較して 30 K においては Mn-O1 間の距離が長くなっているにも関わらず Mn-O1 間は強く結合している。一方、140 K に比べて 80 K においては Mn-O1 間の距離が短くなっているにも関わらず、 $c$  軸方向に繋がっていた結合が 80 K において切れている。このことから、30 K においては、多くの  $e_g$  電子が  $3z^2-r^2$  軌道に占有しており、80 K においては  $x^2-y^2$  軌道に  $e_g$  電子が励起され、 $3z^2-r^2$  軌道に対し  $x^2-y^2$  軌道の占有率が相対的に増加していると考えられる。

以上の結果から、30 K においては、 $\text{MnO}_6$  八面体が  $c$  軸方向に伸びており、 $3z^2-r^2$  軌道の占有率が高く、磁気モーメントは  $c$  軸方向を向いている。一方、80 K においては、 $\text{MnO}_6$  八面体が 30 K と比べて相対的に  $c$  軸方向に縮んでおり、相対的に  $x^2-y^2$  軌道の占有率が高くなり、磁気モーメントは  $ab$  面内方向を向いていることがわかった。したがって、励起状態においても  $\text{MnO}_6$  八面体の歪みおよび軌道の占有率と磁気モーメントの向きとの間には対応関係があることがわかった。

#### 3.3.4. 一軸結晶磁気異方性エネルギーの評価

これまでの研究より、この層状ペロブスカイト型マンガン酸化物は正方晶の  $c$  軸とそれに垂直な方向 ( $ab$  面内方向) に対して強い磁気異方性を示すことが知られている[6]。このことから、この酸化物の磁気異方性は一軸結晶磁気異方性と近似できる。本節においては、前節までの実験により得られた結晶学的なパラメータをもとに一軸結晶磁気異方性エネルギーの評価を試みる。本物質における結晶磁気異方性の原因としては、磁気双極子相互作用が考えられる[6,7]。

この磁気双極子相互作用により、磁気モーメントが  $c$  軸方向を向いた場合と  $ab$  面内方向 ( $\langle 110 \rangle$  方向) を向いた場合のどちらが安定しているのか知るために、第 10 近接の Mn サイトまで考慮して、30 K における磁気双極子相互作用による静磁エネルギーを計算

した。この計算には、中性子回折より得られた磁気モーメントの大きさと Table 3-2 に示した結晶構造パラメータを用いた。その結果、30 K において磁気モーメントが  $c$  軸方向を向く場合の静磁エネルギーは  $0.14 \times 10^6$  (erg/cm<sup>3</sup>)であり、磁気モーメントが  $ab$  面内を向く場合は  $-0.92 \times 10^6$  (erg/cm<sup>3</sup>)であることがわかった。したがって、磁気双極子相互作用によって磁気モーメントが  $ab$  面内方向に向いた場合に静磁エネルギーが低い。また、磁気双極子相互作用による異方性エネルギー  $K_d$  は、磁気モーメントが  $c$  軸方向を向く場合の静磁エネルギーと磁気モーメントが  $ab$  面内方向を向く場合の静磁エネルギーの差で求めることが出来る。

その結果、30 K および 80 K における磁気双極子相互作用による異方性エネルギーは、以下のようになった。

- ・  $T = 30$  K において、 $K_d$  は  $-1.06 \times 10^6$  (erg/cm<sup>3</sup>)である。

- ・  $T = 80$  K において、 $K_d$  は  $-0.06 \times 10^6$  (erg/cm<sup>3</sup>)である。

これらの負の符号は、磁気モーメントが  $ab$  面内方向に向いた場合にエネルギーが低いことを示している。

次に、これら得られた磁気双極子相互作用による異方性エネルギーが本物質の一軸結晶磁気異方性エネルギーにどの程度寄与しているのか調査するために、30 K および 80 K において磁化測定を行い、その異方性エネルギーを実験的に求めた。それら磁化測定結果を Fig.3-8 および Fig.3-9 に示す。

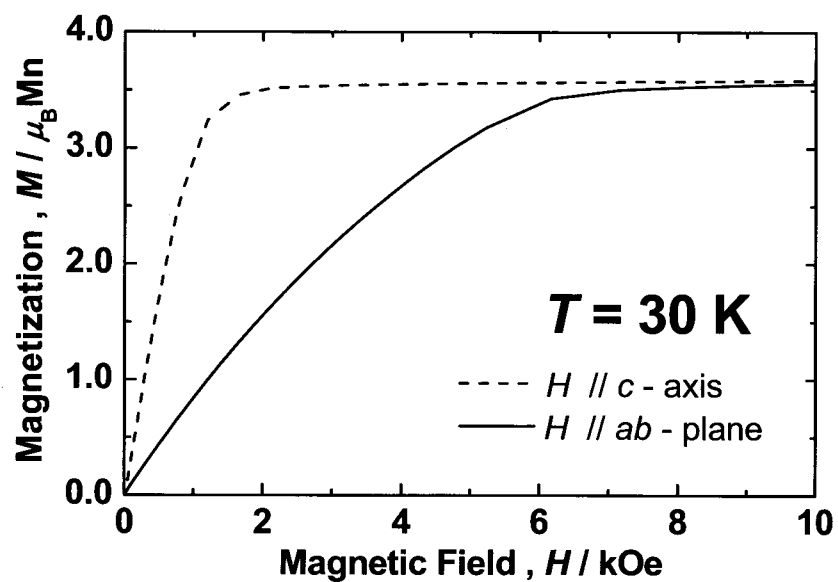


Fig.3-8 組成  $x = 0.307$  における  $30 \text{ K}$  の磁化過程. 図中の破線は  $c$  軸方向, 実線は  $ab$  面内の  $[110]$  方向の磁化曲線を示している.

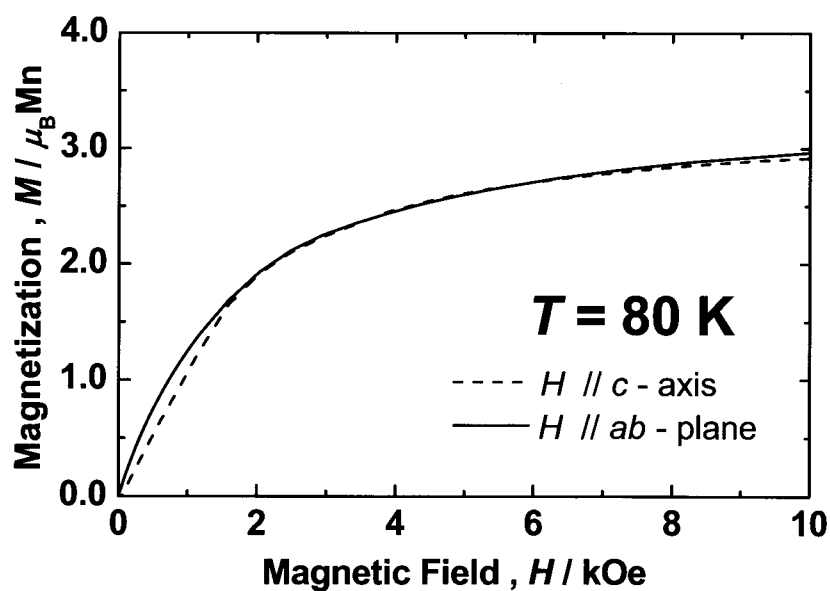


Fig.3-9 組成  $x = 0.307$  における  $80 \text{ K}$  の磁化過程. 図中の破線は  $c$  軸方向, 実線は  $ab$  面内の  $[110]$  方向の磁化曲線を示している.

一軸結晶磁気異方性エネルギー $K_u$ は、Fig.3-8 および Fig.3-9 に示した磁化曲線から求めることが出来る。この $K_u$ の値は、磁場を $c$ 軸方向に印加した場合の磁化曲線と $ab$ 面内方向（ $[110]$ 方向）に印加した場合の磁化曲線によって囲まれた面積に相当する。また $K_u$ の符号が正の場合は、磁気モーメントの容易軸が $c$ 軸方向であることを示しており、負の場合は $ab$ 面内方向であることを示している。Figure 3-8 からわかるように、30 Kにおいては、磁場を $c$ 軸方向に印加した場合の方が $ab$ 面内方向に印加するよりも磁化しやすく、磁化容易軸が $c$ 軸方向であることを示している。一方、Fig.3-9 に示したように、80 Kにおいては、磁場を $ab$ 面内方向に印加した場合が磁化しやすく、容易磁化方向が $ab$ 面内方向であることを示している。30 K および 80 K における一軸結晶磁気異方性エネルギーは、以下のようになった。

- $T = 30 \text{ K}$  において、 $K_u$ は $0.80 \times 10^6 \text{ (erg/cm}^3\text{)}$ である。

- $T = 80 \text{ K}$  において、 $K_u$ は $-0.01 \times 10^6 \text{ (erg/cm}^3\text{)}$ である。

これらの一軸結晶異方性エネルギーから先ほど求めた磁気双極子相互作用による異方性エネルギーを差し引くと、以下のような値になる。

- $T = 30 \text{ K}$  において、 $K_u - K_d$ は $1.86 \times 10^6 \text{ (erg/cm}^3\text{)}$ である。

- $T = 80 \text{ K}$  において、 $K_u - K_d$ は $0.05 \times 10^6 \text{ (erg/cm}^3\text{)}$ である。

この結果より、磁気双極子相互作用の他に同程度の磁気モーメントを $c$ 軸方向に向かせようとする相互作用が働いていると考えられる。その主な原因として、1 イオン異方性が考えられる[8-13]。1.1.1.節に示したように、正方対称の結晶場中において $yz$ 軌道と $zx$ 軌道は二重に縮退しており、軌道角運動量が残っている。そのため、スピン軌道相互作用が働き、磁気モーメントは $c$ 軸方向に向けられる。この異方性を $K_{LS}$ とすると、以下のようになる。



- ・  $T = 30 \text{ K}$  においては,  $K_{\text{LS}} > K_{\text{d}}$  である.

- ・  $T = 80 \text{ K}$  においては,  $K_{\text{LS}} < K_{\text{d}}$  である.

この結果より, 温度の上昇にともなって,  $|K_{\text{LS}}|$  の減少の方が  $|K_{\text{d}}|$  の減少よりも大きいことがわかる. この  $|K_{\text{LS}}|$  の減少が大きい原因としては, 次のようなことが推測される.

1.1.1. 節に示したように  $3z^2-r^2$  軌道と  $x^2-y^2$  軌道はバンドを組んでいるため, 基底状態において  $3z^2-r^2$  軌道に占有していた  $e_g$  電子が, 温度の上昇にともなって励起され, 相対的に  $x^2-y^2$  軌道に多く占有される. そのため, **Mn** イオンの周りの電子密度分布が球状に近づき,  $c$  軸方向に伸びていた **MnO<sub>6</sub>** 八面体が正八面体に近づくために, 電子雲分布の回転が容易になる. その結果, 磁気モーメントを  $c$  軸方向に配向させようとするスピン軌道相互作用が弱くなったと考えられる.

### 3.4. 結言

層状ペロブスカイト型マンガン酸化物  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.307$ ) を用いて、放射光粉末 X 線回折測定を行い、そのデータをもとに Rietveld 解析および MEM 電子密度解析を行って、 $\text{MnO}_6$  八面体の歪みおよび電子密度分布の温度依存性について調査した。以下に得られた結果を示す。

- (i)  $\text{MnO}_6$  八面体の歪み  $\Delta$  は、測定温度範囲においては 1 よりも大きく、 $c$  軸方向に伸びていることがわかった。また、温度の上昇にともなって、 $30\text{ K} \leq T < 100\text{ K}$  の温度範囲において  $\text{MnO}_6$  八面体は相対的に  $c$  軸方向に縮むように歪むことがわかった。
- (ii) 等電子密度分布に関して、 $\text{Mn-O1}$  間の結合部に注目すると、 $30\text{ K}$  において  $\text{Mn-O1}$  間の結合は  $140\text{ K}$  と比較すると強く結合しており、 $80\text{ K}$  においては  $140\text{ K}$  に繋がっていた  $\text{Mn-O1}$  間の結合は切れていることがわかった。このことは、 $30\text{ K}$  においては  $3z^2-r^2$  軌道に多くの  $e_g$  電子が占有しており、 $80\text{ K}$  においては  $3z^2-r^2$  軌道に対して  $x^2-y^2$  軌道の占有率が相対的に増加していることを示している。
- (iii)  $30\text{ K}$  においては、 $\text{MnO}_6$  八面体が  $c$  軸方向に伸びており、 $3z^2-r^2$  軌道の占有率が高く、磁気モーメントは  $c$  軸方向を向き、一方、 $80\text{ K}$  においては、 $\text{MnO}_6$  八面体が  $30\text{ K}$  と比べて相対的に  $c$  軸方向に縮んでおり、相対的に  $x^2-y^2$  軌道の占有率が高くなり、磁気モーメントは  $ab$  面内方向を向くことがわかった。
- (iv) 実験より得られた結晶構造パラメータをもとに磁気双極子相互作用による異方性エネルギーを計算し、磁化測定より実験的に求めた一軸結晶磁気異方性エネルギーと比較した。その結果、双極子相互作用とは他に磁気モーメントを  $c$  軸方向に配向させるような相互作用がほぼ同程度存在していることがわかった。

## 参考文献

- [1] M. Kubota, H. Fujioka, K. Hirota, K. Ohoyama, Y. Moritomo, H. Yoshizawa, and Y. Endoh, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 1606 (2000).
- [2] F. Izumi, “The Rietveld Method”, ed. R. A. Young, Oxford University Press, Oxford, Chap. 13 (1993).
- [3] Y.-I. Kim and F. Izumi, J. Ceram. Soc. Jpn. **102**, 401 (1994).
- [4] M. Takata, E. Nishibori, K. Kato, M. Sakata, and Y. Moritomo, J. Phys. Soc. **69**, 2190 (1999).
- [5] K. Kato, Y. Moritomo, M. Takata, H. Tanaka, and N. Hamada Phys. Rev. B **77**, 081101 (2008).
- [6] U. Welp, A. Berger, V. K. Vlasko-Vlasov, H. You, K. E. Gray, and J. F. Mitchell, J. Appl. Phys. **89**, 6621 (2001).
- [7] U. Welp, A. Berger, V. K. Vlasko-Vlasov, Qing’An Li, K. E. Gray, and J. F. Mitchell, Phys. Rev. B **62**, 8615 (2000).
- [8] S. Ishihara, S. Okamoto, and S. Maekawa, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 2965 (1997).
- [9] R. Maezono, S. Ishihara, and N. Nagaosa, Phys. Rev. B **58**, 11583 (1998).
- [10] A. Gukasov, F. Wang, B. Anighofer, L. He, R. Suryanarayanan, and A. Revcolevschi, Phys. Rev. B **72**, 092402 (2005).
- [11] R. Maezono, S. Ishihara, and N. Nagaosa, Phys. Rev. B **58**, 11583 (1998).
- [12] Y. Tawara and K. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. **18**, 773 (1963).
- [13] K. Sato, K. Adachi, and Y. Tawara, Memoirs of Faculty of Engineering, Nagoya Univ. **19**, 167 (1967).

## 第 4 章 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ( $x = 0.315$ ) の磁気構造に 及ぼす静水圧の影響

### 4.1. 緒言

第 2 章および第 3 章より、磁気構造と  $\text{MnO}_6$  八面体の歪みおよび軌道の占有率との間には対応関係があることがわかった。この結果より、組成もしくは温度の代わりに圧力などによって  $\text{MnO}_6$  八面体の歪みを制御すれば、磁気構造が変化すると予想される[1-6]。これまでの研究において、 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $n = 2$ ) に静水圧を負荷した場合、弾性率の異方性から  $\text{MnO}_6$  八面体が異方的に変化するという報告がなされている[7]。最近、村田らは組成  $x = 0.315$  においておよそ 1 GPa の静水圧を負荷し、 $\text{MnO}_6$  八面体を歪ませて、磁化測定より磁気構造がどのように変化するかについて調査した[8]。その結果、1 GPa の静水圧下の 100 K において、磁気構造が強磁性構造から反強磁性構造へと変化すると示唆した。しかしながら、それらの磁気構造の詳細および静水圧依存性について明確にされていない。そこで本章においては、静水圧下の磁気構造に関するより詳細な知見を得るために、静水圧を負荷して中性子回折測定を行い、 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.315$ ) の磁気構造を決定し、静水圧における磁気相図を作成するとともに、磁気構造と  $\text{MnO}_6$  八面体の歪みとの関係について、さらなる知見を得ることを目的とする。

## 4.2. 実験方法

### 4.2.1. 中性子回折測定

静水圧下における中性子回折測定は、他の中性子回折と同様に JAEA の JRR-3 にて行われた。0.4 GPa、0.6 GPa および 0.8 GPa における測定は JRR-3 の 2G 水平実験孔に取り付けられた三軸型中性子分光器 (TAS-1)、0.7 GPa および 0.75 GPa における測定は JRR-3 のガイドホール T2-3 実験孔に取り付けられた三軸型中性子分光器(TAS-2)を用いた。回折には波長約 2.354 Å (TAS-1)および 2.444 Å (TAS-2)に単色化した非偏極中性子を用いた。測定は $\omega$ -2 $\theta$ スキャンで行い、コリメータおよびモノクロメータの設定はビーム入射側から 80'-Spf-PGf-80'-Sample-80'-80'とした。静水圧の負荷には、ベリリウム銅製の常時加圧ピストンシリンダー式圧力セルを用いた。Figure 4-1 に圧力セルの模式図および概観図を示す。

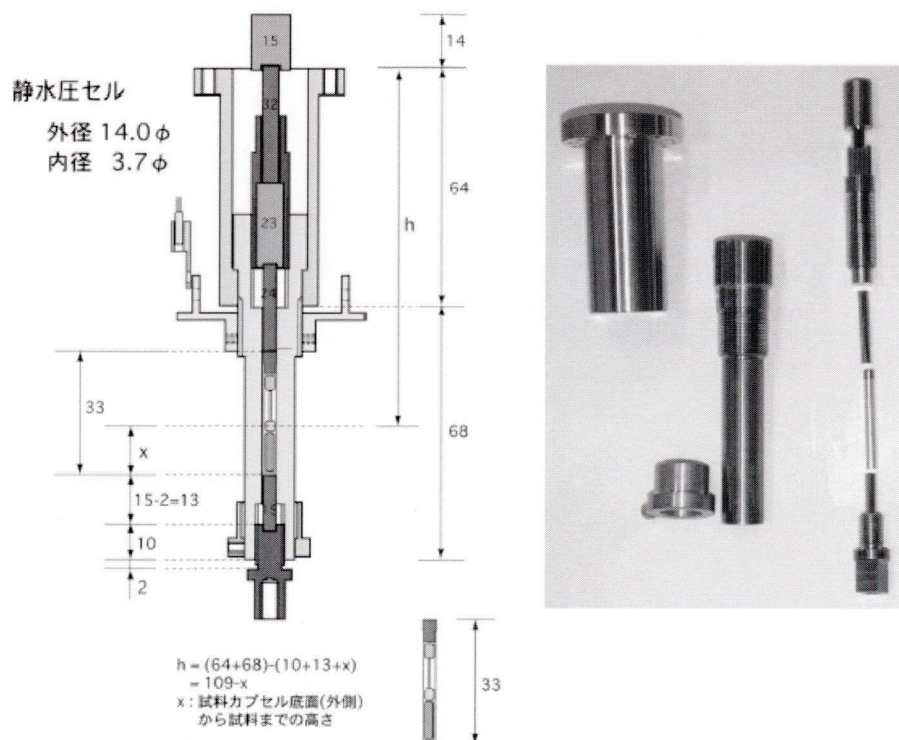


Fig.4-1 静水圧セルの模式図および概観図.



このセルに試料と圧力媒体を密封した内径 3 mm のテフロンカプセルを挿入した。このセルの上部から油圧ポンプを用いて荷重を負荷し、静水圧を発生させた。その際に、摩擦による損失のため、表示された荷重より見積もった静水圧と実際にセル内に発生した静水圧の値に差が生じる。そこで、発生した静水圧の値は、試料とともにセル中に密封した NaCl 単結晶の格子定数から評価した。

圧力媒体はフロリナート FC77 および FC90 の一対一混合液を用いた。これらの測定には、大気圧下にて中性子回折測定を行った試料と同一のものをそのまま用いた。また、測定は 10 l および 00 l の逆格子点について行った。第 2 章においても記述したように、 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.315$ ) の結晶構造 ( $I 4/m m m$ ) を考慮すると、 $h + k + l = 2n$  ( $n$  は整数) を満たす逆格子点における反射は、核反射および強磁性構造に由来する磁気反射に対応し、 $h + k + l = 2n + 1$  を満たす逆格子点における反射は、反強磁性構造に由来する磁気反射に対応する。単結晶試料を使用したことによって生じる消衰効果を補正するため、式(2.2)を用いて磁気反射を補正する。各静水圧下において磁気反射の補正に使用したパラメータを Table 4-1 に示す。

Table 4-1 補正に使用したパラメータ A, B.

Pressure (GPa)	A	B
0.4	1.5	$0.7 \times 10^{-4}$
0.6	1.5	$1.5 \times 10^{-4}$
0.7	0.2	$0.1 \times 10^{-4}$
0.75	0.2	$0.1 \times 10^{-4}$
0.8	1.1	$1.0 \times 10^{-4}$

#### 4.2.2. 磁化測定

中性子回折測定より決定した磁気構造の妥当性を確かめるために、静水圧下において磁化を測定した。静水圧は銅ベリリウム合金製クランプ式ピストンシリンダー圧力セルにより発生させた。圧力媒体にはダフニーオイル(Daphne7373)を用い、所定の圧力を負荷した圧力セルを SQUID 試料室に挿入し磁化測定を行った。また、発生した静水圧  $P$  の値は、あらかじめ試料とともにセル内に密封した Sn の超伝導臨界温度  $T_{sc}$  (K) を測定し、次の式により評価した。

$$P = (3.72 - T_{sc}) / 0.495 \quad (\text{GPa}) \quad (4.1)$$

#### 4.3. 実験結果

##### 4.3.1. 静水圧下における磁気反射の温度依存性

Figure 4-2 に  $P = 0.4$  GPa の静水圧下において得られた典型的な回折プロファイルの例を示す。これら回折プロファイルは、逆格子点の指数  $h+k+l$  の総和が偶数( $2n$ )と奇数( $2n+1$ )を示す点のうち逆格子点  $105$  と  $007$  の磁気反射の温度依存性を示している。

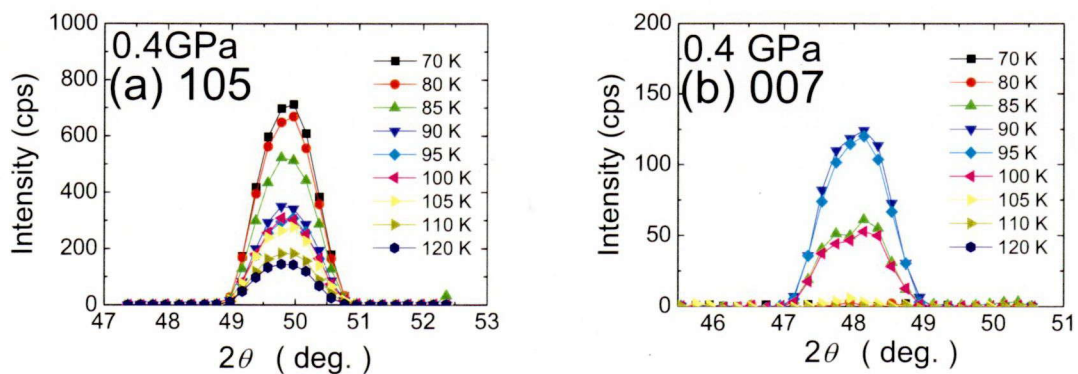


Fig.4-2 0.4 GPa の静水圧下における磁気反射の温度依存性.

Figure 4-2 からわかるように、逆格子点 1 0 5 の強度は、およそ 70 K から磁気転移温度  $T_c = 112$  K 以上の温度( $T = 120$  K)まで温度上昇とともに単調に減少している。一方、逆格子点 0 0 7 はおよそ 70 K 以上で磁気反射が現れ、その強度は 90 K において最大になり、120 K にて消失している。第 2 章の結果より、核反射による強度の温度依存性は極めて小さいことがわかっている。以上のことから、第 2 章を考慮すると、 $70 \text{ K} \leq T < 120 \text{ K}$  の温度範囲において磁気構造は、強磁性と反強磁性構造の特徴を兼ね備えた複雑な磁気構造、すなわちキャント反強磁性(CAFM)構造であると考えられる。

また他の圧力( $P = 0.6, 0.7, 0.75$  および  $0.8$  GPa)において得られた逆格子点 1 0 5 と 0 0 7 の磁気反射の温度依存性をそれぞれ Fig.4-3, Fig.4-4, Fig.4-5 および Fig.4-6 に示す。

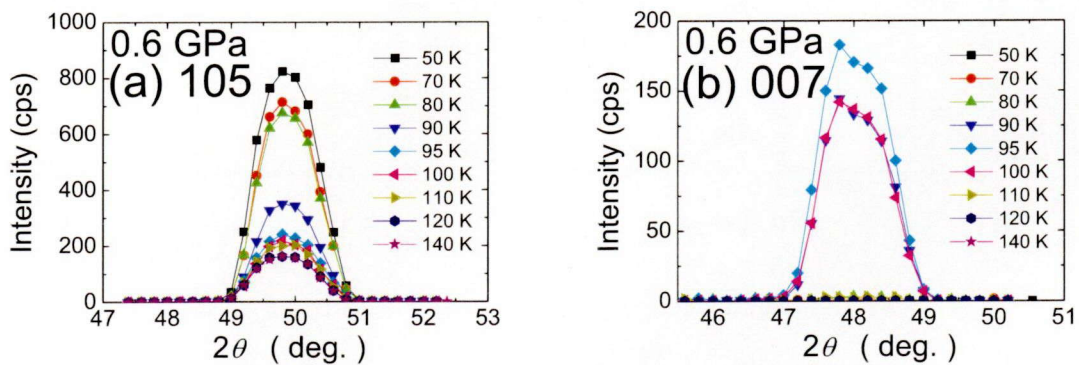


Fig.4-3 0.6 GPa の静水圧下における磁気反射の温度依存性。

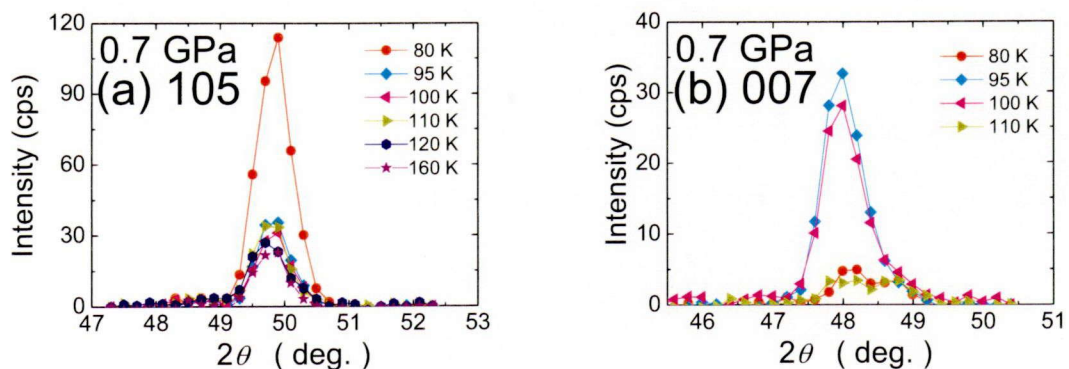


Fig.4-4 0.7 GPa の静水圧下における磁気反射の温度依存性。

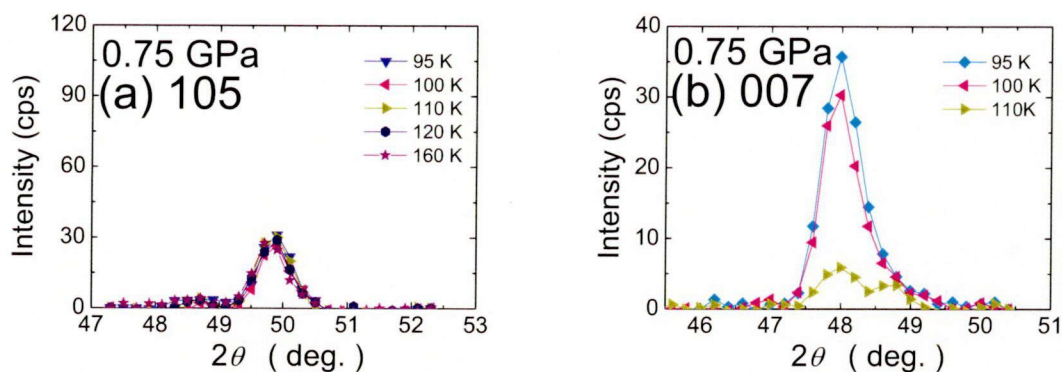


Fig.4-5 0.75 GPa の静水圧下における磁気反射の温度依存性.

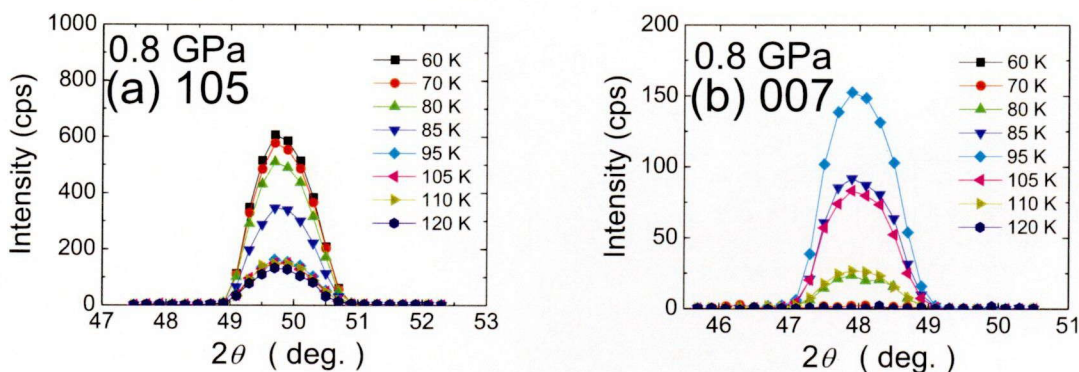


Fig.4-6 0.8 GPa の静水圧下における磁気反射の温度依存性.

それぞれの図の(a)からわかるように,  $0.6 \text{ GPa} \leq P \leq 0.8 \text{ GPa}$  の 95 K 以上において強度はほとんど変化しない. 一方, それぞれの図の(b)からわかるように, いずれの圧力下においてもおよそ 70 K から磁気反射が現れ, 温度の上昇とともにおよそ 95 K において強度が最大になり, 120 K にて消失している.

第 2 章と同様に, 測定した逆格子点の回折プロファイルの回折強度を積分し, その温度依存性を Fig.4-7, Fig.4-8, Fig.4-9, Fig.4-10 および Fig.4-11 に示す.



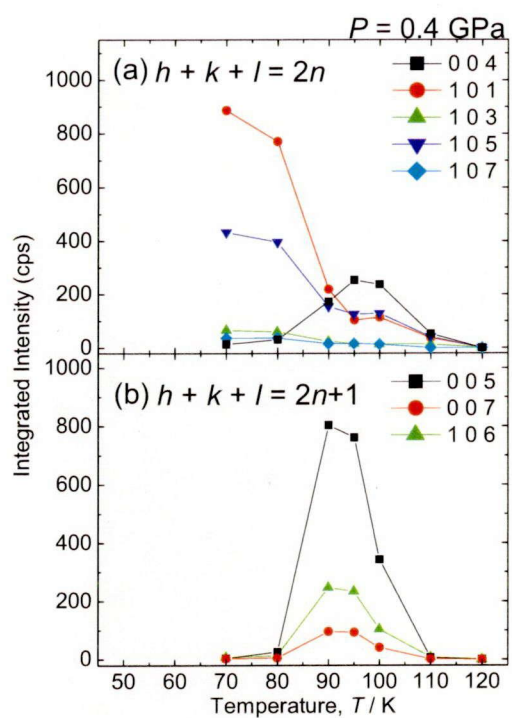


Fig.4-7 0.4 GPa の静水圧下における (a)  $h + k + l = 2n$ , (b)  $h + k + l = 2n+1$  の回折強度の温度依存性.

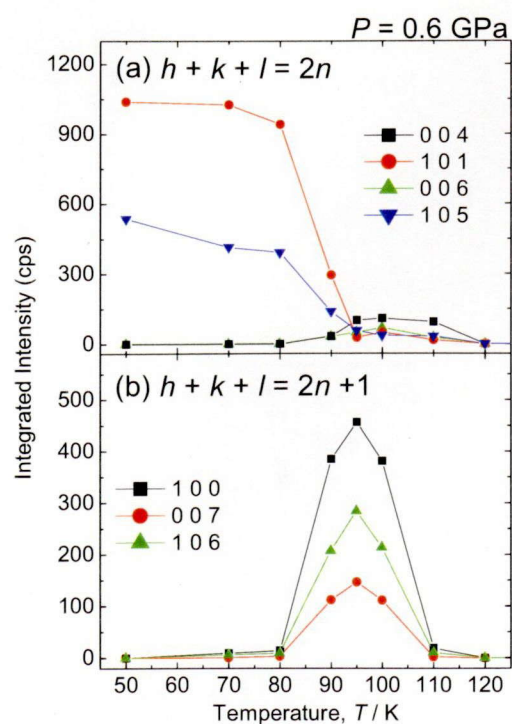


Fig.4-8 0.6 GPa の静水圧下における (a)  $h + k + l = 2n$ , (b)  $h + k + l = 2n+1$  の回折強度の温度依存性.

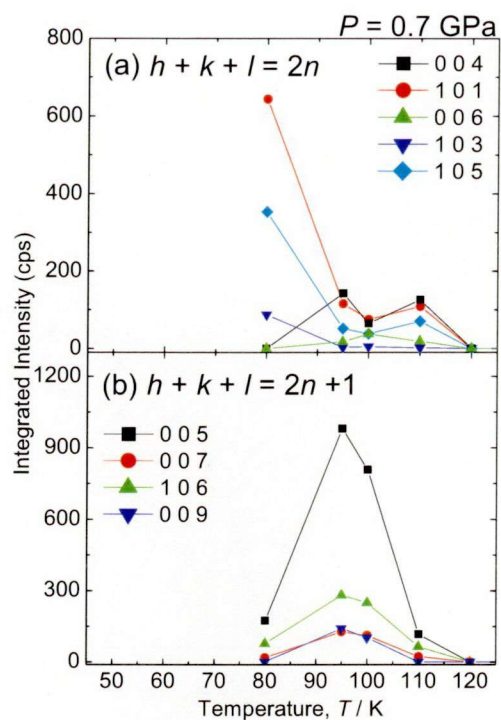


Fig.4-9 0.7 GPa の静水圧下における (a)  $h + k + l = 2n$ , (b)  $h + k + l = 2n + 1$  の回折強度の温度依存性.

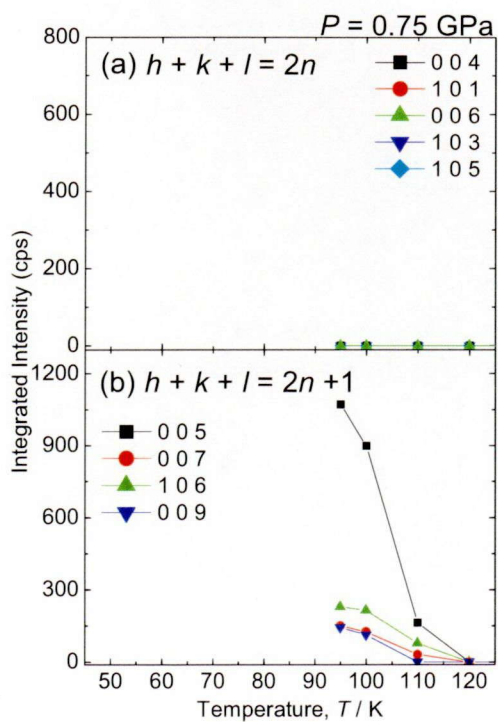


Fig.4-10 0.75 GPa の静水圧下における (a)  $h + k + l = 2n$ , (b)  $h + k + l = 2n + 1$  の回折強度の温度依存性.



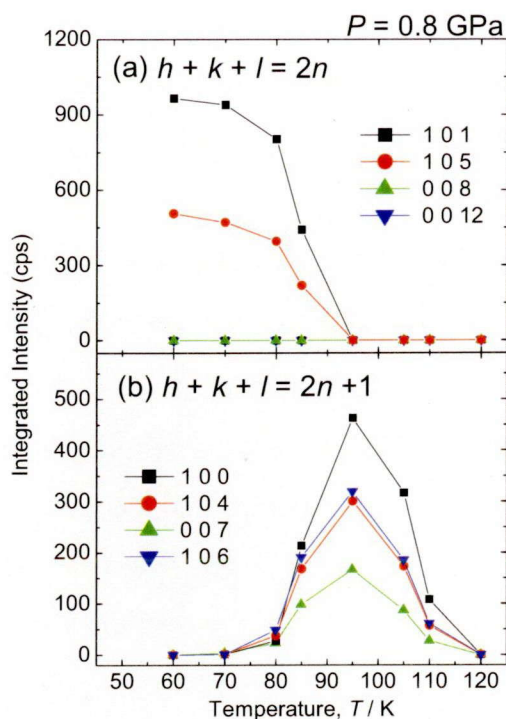


Fig.4-11 0.8 GPa の静水圧下における (a)  $h + k + l = 2n$ , (b)  $h + k + l = 2n + 1$  の回折強度の温度依存性.

各静水圧下における回折強度の温度依存性を以下に箇条書きで説明する.

- ① Figure 4-7 は, 0.4 GPa の静水圧下における結果である. (a)および(b)からわかるように,  $70\text{ K} \leq T < 120\text{ K}$  において,  $h + k + l = 2n$  の強磁性構造および  $h + k + l = 2n + 1$  の反強磁性構造に由来する磁気反射がともに存在する. したがって, 磁気構造は CAFM 構造であることがわかった.
- ② Figure 4-8 および Fig.4-9 は, それぞれ 0.6 および 0.7 GPa の静水圧下における結果である. これらの回折強度の温度依存性は, 0.4 GPa の静水圧下の結果とほぼ同じであり, 磁気構造は,  $T < 70\text{ K}$  では強磁性構造であり,  $70\text{ K} \leq T < 120\text{ K}$  では CAFM 構造であることがわかった.
- ③ Figure 4-10 は, 0.75 GPa の静水圧下における結果である. (b)からわかるように,  $95\text{ K} \leq T < 120\text{ K}$  においては,  $h + k + l = 2n + 1$  の反強磁性構造に由来する磁気反射

は存在するが、(a)から分かるように、 $h+k+l=2n$  の強磁性構造に由来する磁気反射は存在しない。したがって、この温度範囲の磁気構造は反強磁性構造であることがわかった。

- ④ Figure 4-11 は、0.8 GPa の静水圧下における結果である。(a)から分かるように、 $T < 70$  K において、 $h+k+l=2n$  の  $10l$  の強磁性構造に由来する磁気反射は存在するが、 $h+k+l=2n$  の  $00l$  の磁気反射は存在しない。また、(b)から分かるように、 $h+k+l=2n+1$  の反強磁性構造に由来する磁気反射も存在しない。 $70 \text{ K} \leq T < 95 \text{ K}$  においては、 $h+k+l=2n$  の強磁性構造に由来する磁気反射および  $h+k+l=2n+1$  の反強磁性構造に由来する磁気反射がともに存在する。 $95 \text{ K} \leq T < 120 \text{ K}$  においては、 $h+k+l=2n+1$  の反強磁性構造に由来する磁気反射は存在するが、 $h+k+l=2n$  の強磁性構造に由来する磁気反射は存在しない。したがって、磁気構造は、 $T < 70 \text{ K}$  においては強磁性構造であり、 $70 \text{ K} \leq T < 95 \text{ K}$  においては CAFM 構造、 $95 \text{ K} \leq T < 120 \text{ K}$  においては反強磁性構造であることがわかった。

これら得られた結果および第 2 章で得られた大気圧下の磁気構造より、層状ペロブスカイト型マンガン酸化物  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.315$ ) における磁気構造の静水圧依存性を Fig.4-12 に示す。

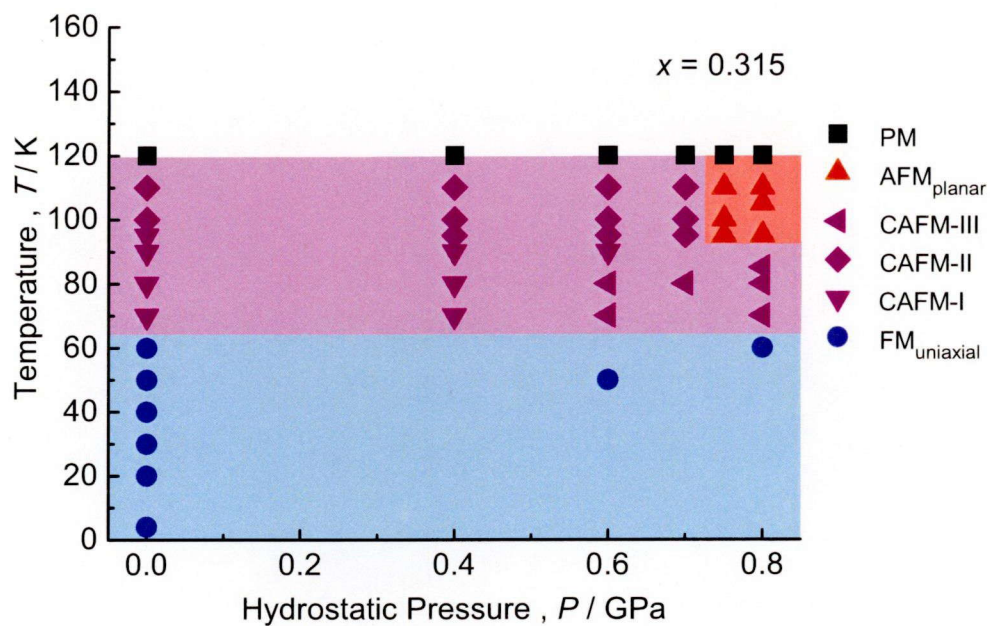


Fig. 4-12 層状ペロブスカイト型マンガン酸化物  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.315$ ) における磁気構造の静水圧依存性.

#### 4.3.2. 静水圧下における磁気構造の決定

磁気構造の解析プロセスは、第2章で記述したので割愛する．式(2.13)を用いて、実験結果に対してフィッティングを行い、パラメータ  $M$ 、 $\theta$  および  $\chi$  を得た．その各静水圧下の各温度においてフィッティングした結果の例を Table 4-2 (a)-(e)に示す．

Table 4-2 (a) 0.4 GPa の静水圧下における回折強度(cps). 括弧内の数字は誤差を示している.

	$T = 80 \text{ K}$		$T = 100 \text{ K}$	
Reflection	$I_{\text{cal.}}$ (CAFM)	$I_{\text{exp.}}$	$I_{\text{cal.}}$ (CAFM)	$I_{\text{exp.}}$
0 0 4	29	31(2)	231	238(6)
1 0 1	780	770(10)	95	114(4)
1 0 3	44	61(3)	8	14(1)
1 0 5	383	395(7)	120	128(4)
1 0 7	38	38(5)	19	14(1)
0 0 5	46	25(2)	440	342(7)
0 0 7	5	4(1)	54	40(2)
1 0 6	12	12(1)	70	48(3)

Table 4-2 (b) 0.6 GPa の静水圧下における回折強度(cps).

	$T = 50 \text{ K}$		$T = 80 \text{ K}$		$T = 100 \text{ K}$	
Reflection	$I_{\text{cal.}}$ (FM <sub>uniaxial</sub> )	$I_{\text{exp.}}$	$I_{\text{cal.}}$ (CAFM)	$I_{\text{exp.}}$	$I_{\text{cal.}}$ (CAFM)	$I_{\text{exp.}}$
0 0 4	0	0	0	0	95	108(8)
1 0 1	994	1038(19)	821	942(18)	39	49(16)
0 0 6	0	0	0	0	73	68(21)
1 0 5	476	537(10)	393	392(9)	49	35(6)
1 0 0	0	0	21	13(2)	379	380(7)
0 0 7	0	0	5	2(1)	99	111(6)
1 0 6	0	0	12	8(1)	225	213(5)

Table 4-2 (c) 0.7 GPa の静水圧下における回折強度(cps).

	$T = 100 \text{ K}$	
Reflection	$I_{\text{cal.}}$ (CAFM)	$I_{\text{exp.}}$
0 0 4	57	64(15)
1 0 1	23	74(35)
0 0 6	44	37(50)
1 0 3	2	4(15)
1 0 5	30	37(13)
0 0 5	878	808(27)
0 0 7	108	111(10)
1 0 6	245	249(15)
0 0 9	140	103(10)

Table 4-2 (d) 0.75 GPa の静水圧下における回折強度(cps).

	$T = 100 \text{ K}$	
Reflection	$I_{\text{cal.}}$ (CAFM)	$I_{\text{exp.}}$
0 0 4	0	0
1 0 1	0	0
0 0 6	0	0
1 0 3	0	0
1 0 5	0	0
0 0 5	952	898(27)
0 0 7	117	125(11)
1 0 6	266	214(14)
0 0 9	152	112(10)

Table 4-2 (e) 0.8 GPa の静水圧下における回折強度(cps).

	$T = 60 \text{ K}$		$T = 80 \text{ K}$		$T = 105 \text{ K}$	
Reflection	$I_{\text{cal.}}$ (FM <sub>uniaxial</sub> )	$I_{\text{exp.}}$	$I_{\text{cal.}}$ (CAFM)	$I_{\text{exp.}}$	$I_{\text{cal.}}$ (AFM <sub>planar</sub> )	$I_{\text{exp.}}$
1 0 1	994	964(21)	821	802(21)	0	0
1 0 5	476	506(11)	393	396(10)	0	0
0 0 8	0	0	0	0	0	0
0 0 12	0	0	0	0	0	0
1 0 0	0	0	86	27(2)	331	316(7)
1 0 4	0	0	46	36(3)	178	172(6)
0 0 7	0	0	22	22(2)	86	86(4)
1 0 6	0	0	52	56(3)	197	185(6)

Table 4-2 (a)-(e)からわかるように、各静水圧下の FM<sub>uniaxial</sub> 構造, CAFM 構造および AFM<sub>planar</sub> 構造の全てにおいて実験より得られた強度と計算して得られた強度は十分に一致している. また, Fig.4-13 (a)-(c)にフィッティングより得られたパラメータ  $M$ ,  $\theta$  および  $\chi$  を示す.



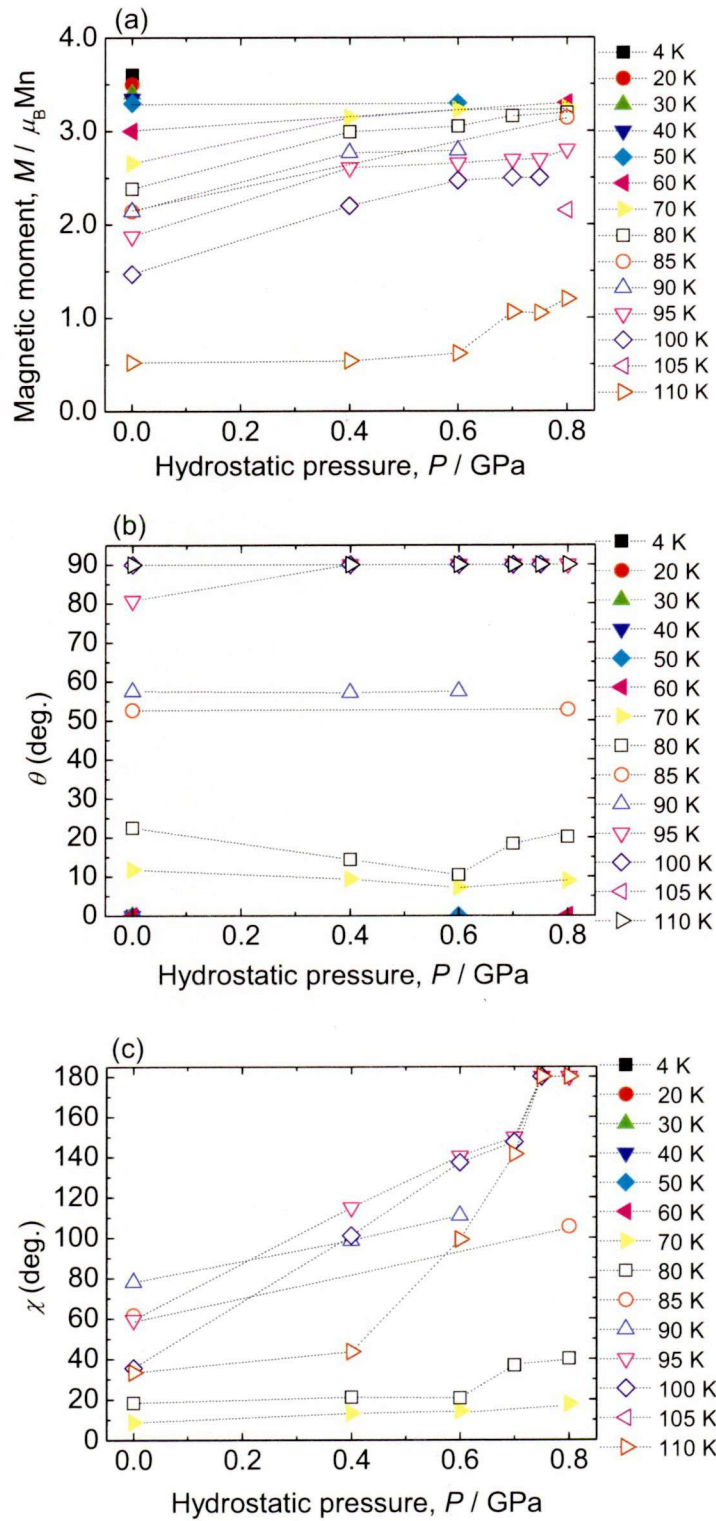


Fig.4-13 フィッティングより得られた各静水圧下におけるパラメータ  $M$ ,  $\theta$  および  $\chi$ .

Figure 4-13 (a)より、静水圧負荷によって、各温度とも磁気モーメントの大きさはわずかに増加している。これら得られた磁気モーメントの大きさは、磁化測定 of 自発磁化から求められた磁気モーメントの大きさと良い一致を示す。Figure 4-13 (b)より、 $\theta$  は 0.8 GPa までの静水圧負荷においては、ほぼ一定であることがわかる。Figure 4-13 (c)より、 $\chi$  は静水圧負荷に対して増加しており、特に磁気転移温度付近である  $95 \text{ K} \leq T < 120 \text{ K}$  において、 $\chi$  はおよそ 0.75 GPa にて  $180^\circ$  になることが分かった。この結果は、静水圧負荷によって、 $\text{MnO}_2$  二重層間の磁気的な相互作用が反強磁性的になっていることを示している。

これら得られたパラメータをもとに磁気相図を作成した。Figure 4-12 からわかるように、基底状態( $T = 4 \text{ K}$ )は、0.8 GPa までの静水圧下においては、 $\text{FM}_{\text{uniaxial}}$  構造( $\theta = 0^\circ$ )である。 $P < 0.6 \text{ GPa}$  の静水圧下において、基底状態の  $\text{FM}_{\text{uniaxial}}$  構造は約 70 K にて  $\text{CAFMI}$  構造( $\theta \neq 0^\circ, \chi \neq 180^\circ$ )へと変化する、その  $\text{CAFMI}$  構造は約 95 K にて  $\text{CAFMII}$  構造( $\theta = 90^\circ, \chi \neq 180^\circ$ )へと変化した後に、約 120 K において常磁性へと変化する。 $0.6 \text{ GPa} \leq P < 0.75 \text{ GPa}$  の静水圧下においては、基底状態の  $\text{FM}_{\text{uniaxial}}$  構造は約 70 K にて  $\text{CAFMIII}$  構造( $\theta \neq 90^\circ, \chi = 2\theta$ )へと変化する、その  $\text{CAFMIII}$  構造は、 $\text{CAFMI}$  構造を介して、約 95 K にて  $\text{CAFMII}$  構造へと変化した後に、約 120 K にて常磁性へと変化する。ここで新たに示した  $\text{CAFMIII}$  構造を Fig.4-14 に示す。 $0.75 \text{ GPa} \leq P \leq 0.8 \text{ GPa}$  の静水圧下においては、基底状態の  $\text{FM}_{\text{uniaxial}}$  構造は約 70 K にて  $\text{CAFMIII}$  構造へと変化する、その  $\text{CAFMIII}$  構造は約 95 K で  $\text{AFM}_{\text{planar}}$  構造へと変化した後に、約 120 K にて常磁性へと変化する。

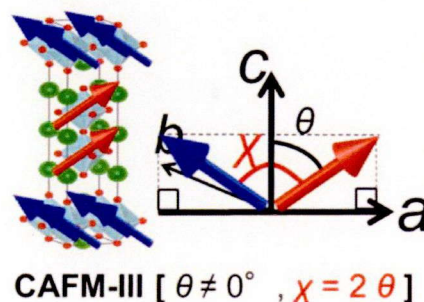


Fig.4-14 CAFMIII 構造.

これら得られた磁気構造と  $\text{MnO}_6$  八面体の歪みおよび  $e_g$  軌道の占有率との関係について議論する．実験結果より，0.8 GPa までの静水圧負荷によつては，測定した全ての温度範囲において  $\theta$  はほぼ変化しなかった．第 2 章および第 3 章にて述べたように，磁気モーメントの向きと  $\text{MnO}_6$  八面体の歪みおよび軌道の占有率との間に関係があるならば，0.8 GPa までの静水圧負荷によつて生じた  $\text{MnO}_6$  八面体の歪み  $\Delta$  は  $e_g$  軌道の占有率を大きく変化させていないと示唆される．実際，1.1.1.節に示した基底状態における組成変化 ( $x$  が 0.30 から 0.35 まで) による  $\Delta$  の値の変化は 1.35 % であり，3.3.2.節に示した温度上昇による変化 ( $T$  が 30 K から 80 K まで) による  $\Delta$  の値の変化は 0.57 % であることと比較して，Argyriou らによつて報告された組成  $x = 0.40$  における静水圧 (0.6 GPa まで) による  $\Delta$  の値の変化はわずか 0.1 % であり，変化の量はかなり小さい．このことから，本研究で用いた組成  $x = 0.315$  においても静水圧の負荷による  $\text{MnO}_6$  八面体の歪みは小さいということが予想され，磁気モーメントと  $c$  軸とのなす角  $\theta$  がほぼ変化しなかったと考えられる．

これとは対照的に， $\chi$  の値については，わずかな  $\text{MnO}_6$  八面体の歪みの変化でも大きく変化することがわかった．このことは，静水圧の負荷により隣接する  $\text{MnO}_2$  磁性層内の磁気モーメントが互いに平行から反平行へと変化していることを示している．すなわち， $\text{MnO}_2$  二重層間における磁気的な相互作用の符号は， $\text{MnO}_6$  八面体の歪みに対して非常に敏感であると言える．立方晶のペロブスカイト型マンガ氧化物の二重交換相互作用と同様に，この物質においても  $e_g$  電子の飛び移りにより強磁性的な相互作用が働くと仮定すると，静水圧負荷により  $3z^2-r^2$  軌道に対して  $x^2-y^2$  軌道の占有率が相対的に増加することによつて， $c$  軸方向の電子の飛び移りが抑制され， $\text{MnO}_2$  二重層間における強磁性相互作用が弱くなり，相対的に反強磁性相互作用の働きが優勢になると考えられる．

## 4.4. 結言

層状ペロブスカイト型マンガン酸化物  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.315$ ) の単結晶試料を用いて静水圧下において中性子回折測定を行い、磁気構造の静水圧依存性について調査し、以下の知見を得た。

- (i) 基底状態( $T = 4 \text{ K}$ )は、 $0.8 \text{ GPa}$  までの静水圧下においては、 $\text{FM}_{\text{uniaxial}}$  構造 ( $\theta = 0^\circ$ ) である。 $P < 0.6 \text{ GPa}$  の静水圧下においては、基底状態の  $\text{FM}_{\text{uniaxial}}$  構造は約  $70 \text{ K}$  にて  $\text{CAFMI}$  構造( $\theta \neq 0^\circ, \chi \neq 180^\circ$ )へと変化する、その  $\text{CAFMI}$  構造は約  $95 \text{ K}$  にて  $\text{CAFMI}$  構造( $\theta = 90^\circ, \chi \neq 180^\circ$ )へと変化した後に、約  $120 \text{ K}$  にて常磁性へと変化する。 $0.6 \text{ GPa} \leq P < 0.75 \text{ GPa}$  の静水圧下においては、基底状態の  $\text{FM}_{\text{uniaxial}}$  構造は約  $70 \text{ K}$  にて  $\text{CAFMI}$  構造( $\theta \neq 90^\circ, \chi = 2\theta$ )へと変化する、その  $\text{CAFMI}$  構造は、 $\text{CAFMI}$  構造を介して、約  $95 \text{ K}$  にて  $\text{CAFMI}$  構造へと変化した後に、約  $120 \text{ K}$  にて常磁性へと変化する。 $0.75 \text{ GPa} \leq P \leq 0.8 \text{ GPa}$  の静水圧下においては、基底状態の  $\text{FM}_{\text{uniaxial}}$  構造は約  $70 \text{ K}$  にて  $\text{CAFMI}$  構造へと変化する、その  $\text{CAFMI}$  構造は約  $95 \text{ K}$  にて  $\text{AFM}_{\text{planar}}$  構造へと変化した後に、約  $120 \text{ K}$  にて常磁性へと変化する。
- (ii)  $0.8 \text{ GPa}$  までの静水圧の負荷によつては、 $\text{MnO}_6$  八面体が  $e_g$  軌道の占有率を変化させるほど歪んでいないため、 $\text{Mn}$  イオンの磁気モーメントと  $c$  軸とのなす角  $\theta$  は、ほぼ一定であったと考えられる。
- (iii) 隣接する  $\text{MnO}_2$  二重層間の  $\text{Mn}$  イオンの磁気モーメントのなす角  $\chi$  は静水圧の負荷によつて互いに平行から反平行へと変化しており、 $\text{MnO}_2$  二重層間における磁気的な相互作用の符号は、 $\text{MnO}_6$  八面体の歪みに対して非常に敏感であると言える。

## 参考文献

- [1] S. Ishihara, S. Okamoto, and S. Maekawa, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 2965 (2000).
- [2] Y. Moritomo, K. Hirota, H. Nakao, T. Kiyama, Y. Murakami, S. Okamoto, S. Ishihara, S. Maekawa, S. Okamoto, S. Ishihara, and S. Maekawa, Phys. Rev. B **62**, 17 (2000).
- [3] M. Kubota, H. Fujioka, K. Hirota, K. Ohoyama, Y. Moritomo, H. Yoshizawa, and Y. Endoh, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 1606 (2000).
- [4] M. Kumaresavanji and M.B.Fontes, J. Magn. Magn. Mater. **322**, 2355 (2007).
- [5] L. Hao and J. Wang, Phys. Rev. B **76**, 134420 (2007).
- [6] K. Mydeen, S. Arumugam, D. Prabhakaran, R. C. Yu, and C. Q. Jin, J. Alloy. Compd. **468**, 280 (2009).
- [7] D. N. Argyriou, J. F. Mitchell, J. B. Goodenough, O. Chmaissem, S. Short, and J. D. Jorgensen, Phys. Rev. Lett. **78**, 1568 (1997).
- [8] T. Murata, H. Kushida, T. Terai, T. Kakeshita, J. Magn. Magn. Mater. **310**, 1555 (2007).

## 第 5 章 層状ペロブスカイト型マンガン酸化物

### $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ ( $x = 0.268, 0.410$ )の

### 磁氣的性質

#### 5.1. 緒言

1.1.節において記述したように，層状ペロブスカイト型マンガン酸化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  は， $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  と同様に一軸性の異方的な結晶構造を有する．しかしながら，Mn イオンの  $e_g$  軌道のバンド幅が  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  と比較して相対的に狭いため， $e_g$  電子が局在化して長距離の磁気秩序を示さず，基底状態においてスピングラスを示す[1]．しかしながら，このスピングラス状態において各 Mn イオンの磁気モーメントがどのような構造をとっているのか明確になっていない．そこで，スピングラス状態における磁気相互作用の型の違いに注目し，スピングラスについて詳細に調査することを目的とする．すなわち，スピングラスを示すと報告されている組成  $x = 0.30, 0.40$  付近の単結晶試料を作製して，直流帯磁率の温度依存性，交流帯磁率の温度および周波数依存性を調査し，層状ペロブスカイト型マンガン酸化物におけるスピングラスの相互作用の型を求め，Mn イオンの磁気モーメントと  $\text{MnO}_6$  八面体の歪みとの関係について知見を得る．



## 5.2. 実験方法

### 5.2.1. 単結晶試料の作製

作製した試料は  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0.268, 0.410$ ) の単結晶である。単結晶作製方法ならびに、組成および結晶構造の確認は、第 2 章で記述した  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  と同様の方法で行った。そのため、その詳細については割愛する。

### 5.2.2. 直流帯磁率の温度依存性

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0.268, 0.410$ ) の直流帯磁率の温度依存性について調査した。測定には、Quantum Design 社の磁気特性測定システム (MPMS) を用いた。スピングラスの帯磁率測定は、非常に低い磁場を印加して測定する必要があるため、MPMS 内部にあるマグネット本体および筐体を持つ残留磁化を考慮して、印加磁場を補正する必要がある。そこで、この補正值を得るために、以下に記述するような予備実験を行った。始めに MPMS 装置に 70000 Oe の磁場を印加し、MPMS 内部のマグネットを磁化した後に磁場を除加する。その後、4 K にて Pd の磁化の磁場依存性 ( $-20 \text{ Oe} \leq H \leq 20 \text{ Oe}$ ) を測定した。Pd は常磁性であるため、マグネットの磁化が無い場合、その磁化の磁場依存性は  $M-H$  平面の原点に対して反転対称になる。一方、マグネット自体が磁化している場合は、 $M-H$  曲線と  $x$  軸 (磁場) の交点が零から正負いずれかにシフトする。4 K における Pd の磁化測定の結果より、この装置のマグネット本体および筐体を持つ残留磁化による磁場は 10.5 Oe であった。この磁場を補正して、帯磁率測定を行った。

測定は室温から無磁場冷却した後、15 Oe の磁場を印加して加熱しながら測定した ZFC (Zero Field Cooling, 無磁場冷却) 過程と室温で 15 Oe の磁場を印加した状態で冷却した後、磁場を印加したまま加熱しながら測定した FC (Field Cooling, 磁場冷却) 過程の二通りで行った。また、磁場を印加する方向は試料の  $a$  軸および  $c$  軸方向とし、測定温度範囲は  $4 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$  とした。

### 5.2.3. 磁化の磁場依存性

スピングラスにおける磁化過程の異方性について調査するため、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0.268, 0.410$ )の磁化曲線を測定した。測定には、Quantum Design 社の磁気特性測定システム (MPMS) を用いた。測定温度は 4 K であり、 $0 \text{ Oe} \leq H \leq 70000 \text{ Oe}$  の磁場範囲において試料の  $a$  軸および  $c$  軸方向にそれぞれ磁場を印加して測定した。測定に用いた試料の形状は約 1.0 mm 角の立方体である。試料内部には反磁場が存在するため、縦横比が約 10 の直方体試料を用いて  $a$  軸方向の磁化測定を行い、反磁場係数の補正を行った。

### 5.2.4. 交流帯磁率の周波数依存性

スピングラスにおける磁気モーメントの緩和挙動について明らかにするため、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0.268, 0.410$ )の交流帯磁率の周波数依存性を調査した。測定には、Quantum Design 社の物性測定システム (PPMS) を用いた。PPMS 装置も MPMS 装置と同様にマグネット自体が磁化するので、残留磁化による磁場を補正する必要がある、MPMS 装置と同様な方法で補正を行った。その補正値は 5 Oe であった。測定は、試料の  $a$  軸および  $c$  軸方向に 10 Oe の交流磁場を  $10 \text{ Hz} \leq f \leq 10000 \text{ Hz}$  の振動数の範囲で印加し、それぞれ  $2 \text{ K} \leq T \leq 40 \text{ K}$  の温度範囲で測定した。

### 5.2.5. 静磁場中における交流帯磁率の周波数依存性

スピングラスの特徴として、非線形帯磁率の項、すなわち一様磁化を外部磁場の関数として展開したときの  $(2n+1)$  次の係数が  $T_g$  において発散的なふるまいを示す。そこで、非線形帯磁率について調査し、臨界指数を求めた。測定は各静磁場下 ( $H_{dc} = 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 130, 160, 200, 250, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1300, 1600, 2000, 2500, 3000, 4000, 5000 \text{ Oe}$ ) において、 $f = 50 \text{ Hz}$  の交流磁場を 5 Oe 印加し、 $21 \text{ K} \leq T \leq 31 \text{ K}$  の温度範囲で測定した。

### 5.3. 実験結果および考察

#### 5.3.1. 直流帯磁率の温度依存性

スピングラスの転移温度を調査するために、 $x = 0.268$  および  $x = 0.410$  の試料に  $H = 15$  Oe の直流磁場を印加し、帯磁率の温度依存性を調査した。その結果を Fig.5-1 および Fig.5-2 にそれぞれ示す。ここで、図中の ZFC および FC は、それぞれ無磁場冷却後の加熱過程および磁場中冷却後の加熱過程を示す。Figure 5-1 からわかるように組成  $x = 0.268$  の試料において、無磁場冷却した後、 $a$  軸および  $c$  軸に直流磁場を印加し、測定した結果、ともに 14.6 K 付近にて帯磁率が低下している。また、この温度以下にて ZFC と FC 過程の帯磁率の値に差が生じる。これはスピングラスの特徴である履歴現象によるものであり、この温度はスピングラス転移温度  $T_g$  に相当する。

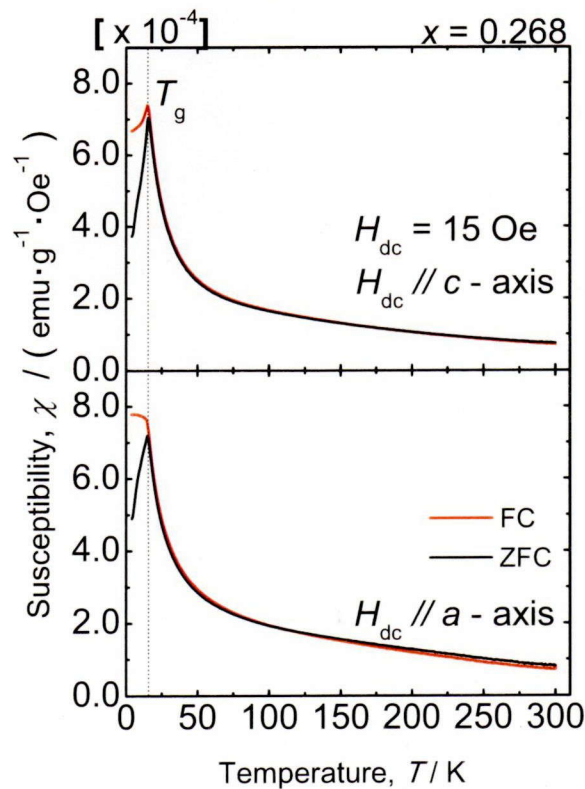


Fig.5-1 組成  $x = 0.268$  における直流帯磁率の温度依存性。(上図は、磁場を  $c$  軸方向に印加した場合の結果であり、下図は、磁場を  $a$  軸方向に印加した場合の結果である。)

また FC 過程の  $T < T_g$  の範囲において、磁場を  $a$  軸方向に印加した場合は、温度の低下に伴って帯磁率が上昇している。一方、 $c$  軸方向に印加した場合は、帯磁率が低下している。このような違いは、ゼーマンエネルギーと交換相互作用エネルギーの兼ね合いによって生じたと考えられる。すなわち、ある磁場によって生じたゼーマンエネルギーが交換相互作用エネルギーよりも大きい場合は、温度の低下に伴って帯磁率が上昇し、小さい場合は、帯磁率が低下する。

一方、組成  $x = 0.410$  の試料においては、磁場を  $a$  軸に印加した場合の ZFC において、18.6 K 付近で帯磁率が低下し、 $c$  軸方向に印加した場合は、5.6 K 付近で帯磁率曲線に折れ曲がりが見られた。このように、組成  $x = 0.410$  の試料においては異方性があることがわかった。これら 5.6 K および 18.6 K は、それぞれスピングラス転移温度  $T_{g1}$ ,  $T_{g2}$  に相当する。このようなスピングラスの異方的な挙動は、結晶構造に一軸異方性を有する六方晶の  $\text{ZnMn}$ ,  $\text{CuMn}$  および  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$  においても報告されている[2-4]。これらの報告を考慮すると、組成  $x = 0.410$  の試料において、基底状態は磁気モーメントが完全に凍結したスピングラスであり、 $5.6 \text{ K} < T \leq 18.6 \text{ K}$  の温度範囲においては磁気モーメントの  $ab$  面内方向の成分のみが凍結した状態、そして、 $T > 18.6 \text{ K}$  の範囲においては常磁性であると考えられる。

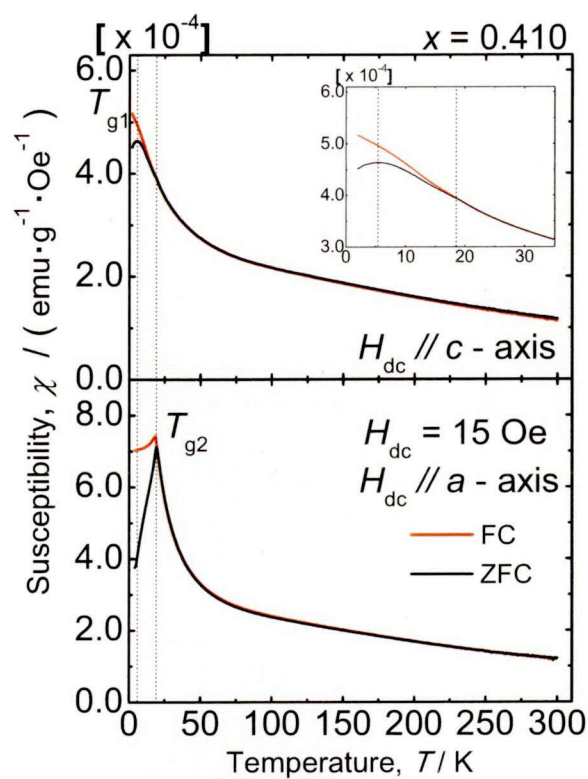


Fig.5-2 組成  $x = 0.410$  における直流帯磁率の温度依存性. (上図の挿入図は, 上図の一部を拡大したものである.)

### 5.3.2. 磁化の磁場依存性

前節より組成  $x = 0.410$  の試料については, 帯磁率の温度依存性に異方性があることがわかった. このことについて, さらなる知見を得るために,  $T = 2 \text{ K}$  において試料の  $a$  軸および  $c$  軸方向に  $H = 70000 \text{ Oe}$  まで直流磁場を印加し, 磁化曲線を測定した. 組成  $x = 0.268$  も同様に測定を行い, それらの結果をそれぞれ Fig.5-3 および Fig.5-4 に示す.

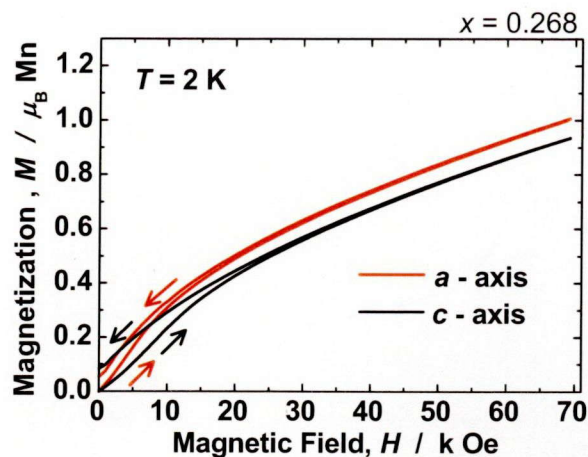


Fig.5-3 組成  $x = 0.268$  の  $T = 2$  K における磁化曲線.

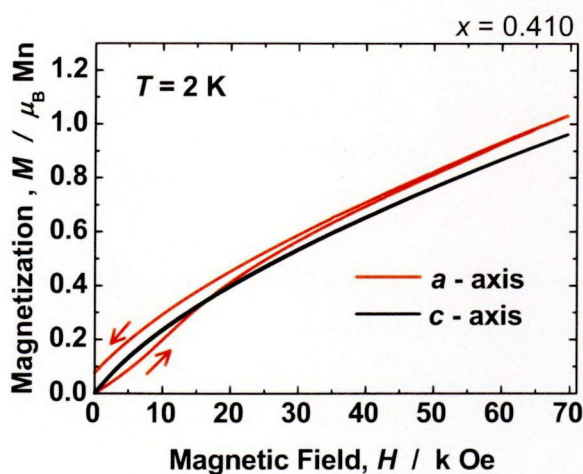


Fig.5-4 組成  $x = 0.410$  の  $T = 2$  K における磁化曲線.

Figure 5-3 および Fig.5-4 からわかるように、組成  $x = 0.268$  の試料は  $c$  軸に比べて  $a$  軸方向に磁場を印加した方が磁化しやすく、一方、組成  $x = 0.410$  の試料は、低磁場側においては  $c$  軸方向の方が磁化しやすく、高磁場側においては  $a$  軸方向の方が磁化しやすい。また、組成  $x = 0.268$  においては  $a$  軸および  $c$  軸方向ともに残留磁化が見られたが、組成  $x = 0.410$  においては  $a$  軸方向のみ残留磁化が見られた。 $c$  軸方向の磁化曲線はヒステリシスを示さず、その磁化過程は分子場理論に基づく常磁性の磁化曲線の挙



動と類似しているように見える。そこで、実験結果と Brillouin 関数を用いて計算して得られた磁化曲線を比較した。この結果を Fig.5-5 に示す。この図からわかるように、これらは互いに全く異なる磁化過程を示す。また実験結果の方が Brillouin 関数を用いて得られた磁化曲線よりも磁化しにくい。常磁性とスピングラスは、ともに磁気モーメントがランダムな状態ではあるが、これらは本質的に違うものであることがわかる。

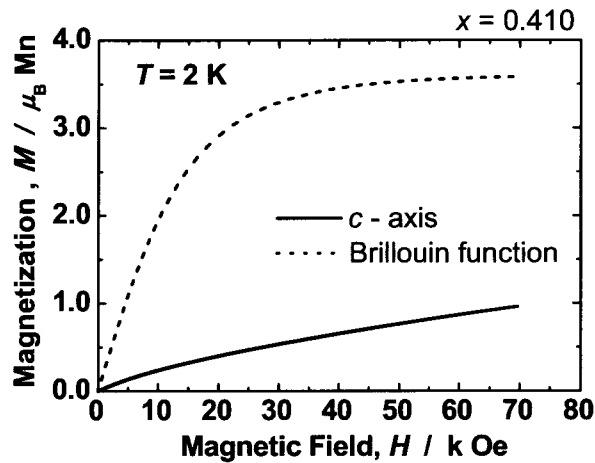


Fig.5-5 磁場を *c* 軸方向に印加した場合の磁化曲線と Brillouin 関数を用いて得られた結果の比較.

### 5.3.3. 交流帯磁率の周波数依存性

スピングラス転移温度近傍における磁気モーメントの緩和挙動について調査するため、試料の *a* 軸および *c* 軸方向に交流磁場を印加し、交流帯磁率を測定した。得られた交流帯磁率の周波数依存性をそれぞれ Fig.5-6 および Fig.5-7 に示す。縦軸の上図が交流線形帯磁率の実部  $\chi'$  であり、下図が虚部  $\chi''$  である。また、 $T_g$  あるいは  $T_{g1}$  および  $T_{g2}$  は直流帯磁率測定より得られたスピングラス転移温度を示し、 $T_f$  は磁場と磁気応答との位相の差が最も大きな温度を示している。

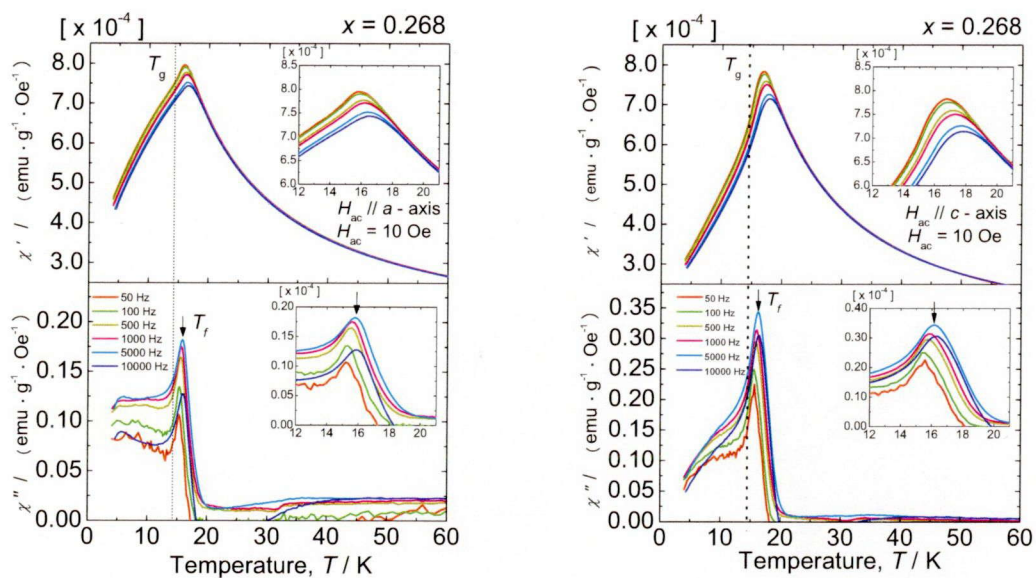


Fig.5-6  $a$  軸（左図）および  $c$  軸方向（右図）に交流磁場を印加した場合の交流帯磁率の周波数依存性.

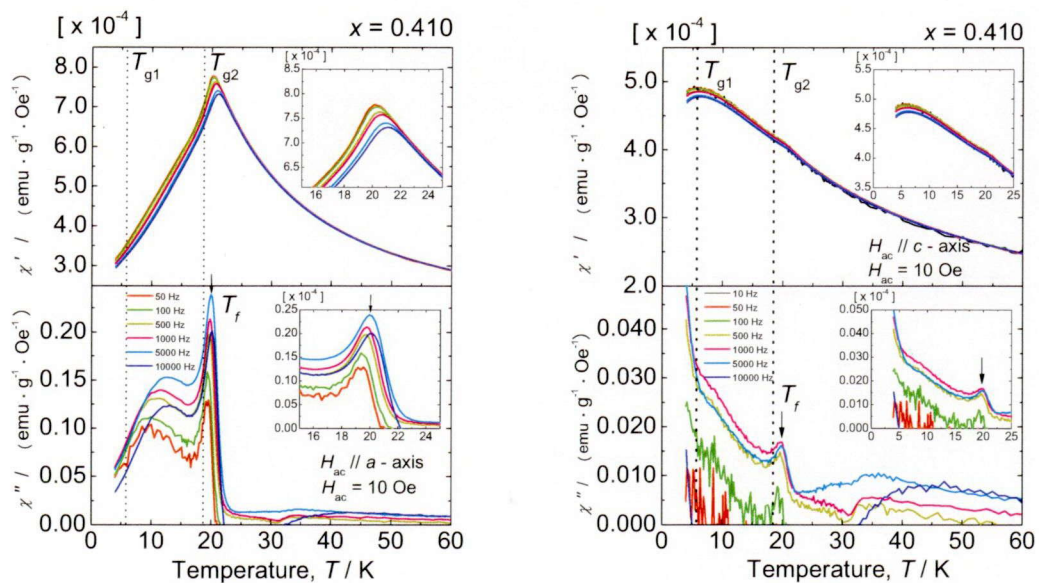


Fig.5-7  $a$  軸（左図）および  $c$  軸方向（右図）に交流磁場を印加した場合の交流帯磁率の周波数依存性.

Figure 5-6 の上図からわかるように, 組成  $x = 0.268$  の試料において,  $a$  軸および  $c$  軸方向に交流磁場を印加した場合, 直流帯磁率測定より得られた  $T_g$  近傍において, 交流帯磁率測定においても, 温度の低下とともに帯磁率が低下することを確認した. また, この温度近傍において, 周波数の増加にともない, 帯磁率の大きさは小さくなる. これは, スピングラスの特徴である緩和現象がこの酸化物においても現れていることを示している. スピングラスの平均場近似理論(Sherrington-Kirkpatrick 理論)によると, スピングラスの自由エネルギーは各スピンの磁化を変数とする多変数関数になり, その変数(位相)空間  $\{m_i\}$  で見れば複雑な多谷構造をしている(Fig.5-8) [5]. そのため, 周波数を増加させると, 交流磁場の周期の間に局所的最小状態の間に位置する自由エネルギーの障壁を超えて, より最小状態になる確率が低くなるため, 帯磁率の大きさが小さくなると考えられる.

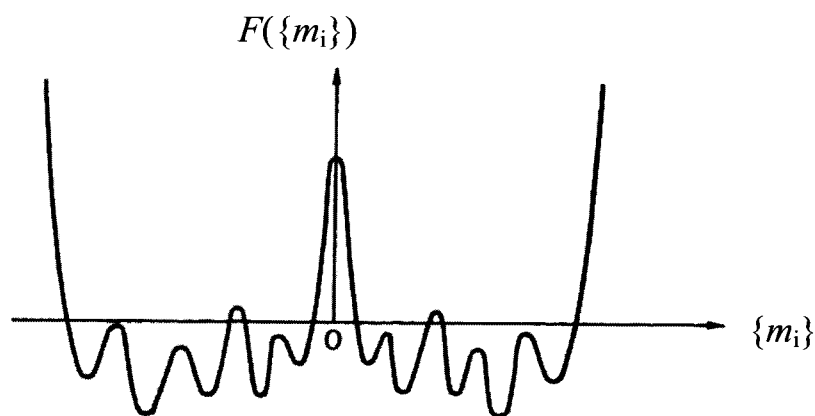


Fig.5-8 Sherrington-Kirkpatrick 模型の位相空間における自由エネルギー構造.

続いて, 下図からわかるように, スピングラス転移温度近傍において虚部の帯磁率にピークが現れる. この温度は, 交流磁場と磁気応答の位相差が最も大きな温度であり, 各周波数に対する虚部のピーク温度を凍結温度  $T_f$  と定義する. この  $T_f$  および  $T_g$  の値を用いて, スピングラス転移に関して次節にて議論する.

Figure 5-7 の上図からわかるように, 組成  $x = 0.410$  の試料においても,  $a$  軸および  $c$  軸方向に交流磁場を印加した場合, 直流帯磁率測定より得られた  $T_{g1}$ ,  $T_{g2}$  温度近傍にお

いて、交流帯磁率測定においても、帯磁率の低下および曲線の折れ曲がりがあることを確認した。また、組成  $x = 0.268$  と同様に、 $T_{g2}$  近傍の各周波数に対する虚部のピーク温度を凍結温度  $T_f$  とし、これらの値をもとに後節にて解析を行う。

#### 5.3.4. 交流帯磁率の解析

前節より、スピングラスを示すとして従来報告されている物質と同様に、この酸化物も交流帯磁率が周波数に依存することがわかった。これは、前述したように緩和現象が存在することを示している。このスピングラスにおける緩和現象に関しては、現在、以下に示す二通りの解釈がなされている。

- (i) スピングラス転移は熱相転移の一種である。
- (ii) スピングラスのspin凍結過程は通常のガラスのガラス転移と同質な非平衡転移である。

(i)の場合、緩和時間は帯磁率のピーク温度、すなわちスピングラス転移温度をめぐって無限大に発散する。(これは、臨界緩和と呼ばれている。)

(ii)の場合、緩和時間は温度の低下にともなって連続的に変化している。帯磁率のピークが観察されたのは、そのピーク温度近傍で緩和時間が測定時間  $[\propto (\text{測定周波数})^{-1}]$  を追い越したために磁気モーメントが凍結したように観察されたからである。

これまでに多くの研究者によって、スピングラスについて相転移の有無が議論されているが、現在においても明確になっていない。したがって、スピングラスの緩和時間の温度依存性については、(i), (ii)の両方の立場から考察されている[6,7]。そこで、得られた結果に対して、それぞれの解釈に基づいた解析を試みる。

< (i) の場合 >

スピングラス転移温度の直上においては、差渡しが相関長  $\xi$  程度のスピנקラスタ一が熱ゆらぎにより生成、消滅を繰り返している。その特性緩和時間  $\tau$  は  $\xi$  が増加するにつれて大きくなる。また、その  $\tau$  は転移温度の直上において  $\varepsilon^{-1}$  ( $\varepsilon$  は規格化した温度) のべき乗則に従うことが知られており、以下のように書き表すことができる。

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \varepsilon^{-zv} \quad (5.1)$$

$$\varepsilon = \frac{T_f - T_g}{T_g} \quad (5.2)$$

ここで、 $\tau_0$  はスピン間相互作用の特性時間であり、 $zv$  は動的臨界指数と呼ばれる。また、 $T_f$  は各周波数における交流帯磁率の虚部のピーク温度である。

この式(5.1)および式(5.2)を用いて、前節で得られた  $T_g$  ( $x = 0.410$  の試料は  $T_{g2}$  を用いる)および  $T_f$  の値を代入して解析する(Fig.5-9, Fig.5-10)。

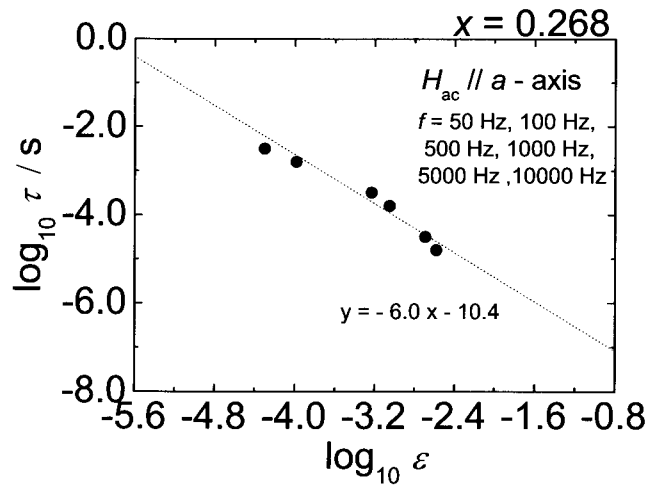


Fig.5-9 組成  $x = 0.268$  の試料におけるべき乗則による解析。

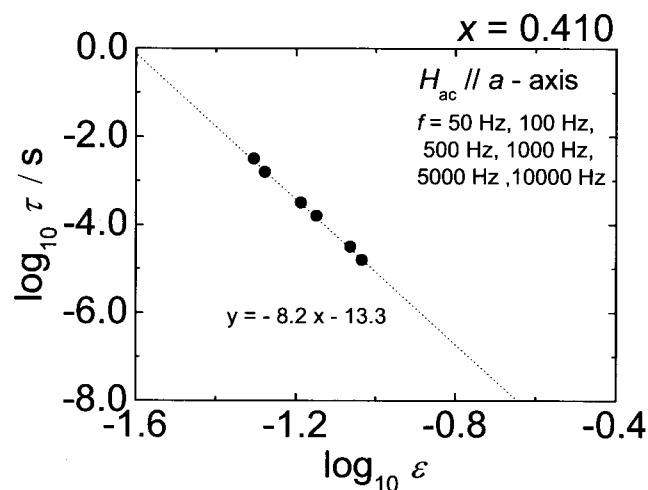


Fig.5-10 組成  $x = 0.410$  の試料におけるべき乗則による解析.

図に示す近似直線は、最小自乗法を用いてフィッティングにより得られたものであり、傾きおよび切片はそれぞれ  $zv$  および  $\log\tau_0$  に対応する。組成  $x = 0.268$  の試料において、 $zv$  の値は 6.0 であった。この値は、以前に報告された Heisenberg 型のスピングラスのそれと同程度である[8-12]。また、組成  $x = 0.410$  において、 $zv$  の値は 8.2 であった。また、組成  $x = 0.268$  の試料において  $\tau_0$  は  $10^{-10}$  s であり、組成  $x = 0.410$  においては  $10^{-13}$  s であった。このことより、一つの原子の磁気モーメントのスピンフリップ時間がおおよそ  $10^{-13}$  s 程度であることを考慮すると、組成  $x = 0.268$  の試料における緩和時間は、それよりも緩和時間が長く、組成  $x = 0.410$  においては、それと同程度である。したがって、組成  $x = 0.268$  の試料については、 $T_g$  近傍において、多数の Mn イオンの磁気モーメントからなる大きなスピングラスを形成している可能性がある。



< (ii) の場合 >

スピングラス転移を相転移ではなく“スロー”ダイナミクスであるという立場から考慮すると，系の緩和時間の温度依存性を説明する最も単純な機構として，以下に示すアレニウス則で記述される熱活性化過程が考えられる[7]．これは，帯磁率のピーク温度よりもかなり高温で形成されたスピנקラスタが，互いに影響し合うことなく，熱ゆらぎを受けて反転している過程であり，そのピーク温度より低温になると緩和時間は観測時間よりはるかに長い．

$$\ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right) = \frac{1}{T_f^{1+\psi\nu}} \quad (5.3)$$

$$\tau(T_f) = t_{\text{obs.}} \quad (5.4)$$

$\psi\nu$  は動的臨界指数であり， $\psi$  はクラスター反転するために必要なエネルギー障壁に対して相関長 $\xi$ がどの程度寄与するのかを決める指数 ( $E_B \sim \xi^\psi$ ) である．この式(5.3)および式(5.4)を用いて，前節より得られた数値をもとに解析する．特性緩和時間  $\tau_0$  は，一つの原子の磁気モーメントのスピンフリップ時間である  $10^{-13}\text{s}$  より必ず長くなることを考慮すると，組成  $x = 0.268$  において，磁場を  $a$  軸方向に印加した場合， $\psi\nu$  の値はそれぞれ 3.0 以上になる．また，組成  $x = 0.410$  において，磁場を  $a$  軸方向に印加した場合， $\psi\nu$  の値は 4.8 以上になる．しかしながら，これまでの報告によると， $\psi\nu$  の値はおおよそ 1.0 かそれよりも小さくなると知られている[7,12]．したがって，層状ペロブスカイト型マンガン酸化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0.268, 0.410$ ) のスピングラスは(ii)のスローダイナミクスを示すと報告されている物質とは大きく異なっていることがわかった．

### 5.3.5. 非線形帯磁率

前節より，本物質のスピングラス転移が熱相転移であるならば，臨界指数が存在する．そこで，臨界指数を得るために，静磁場中における交流帯磁率の周波数依存性を測定した．

スピングラスは、時間変化に対して磁化の揺らぎが大きいため、以下の式に示す線形帯磁率の項だけではなく、非線形帯磁率の項を考慮する必要がある。

$$M = \chi_1 H + \chi_3 H^3 + \chi_5 H^5 + \dots \quad (5.5)$$

ここで、 $\chi_1$  は線形帯磁率の項であり、 $\chi_3$  および  $\chi_5$  はそれぞれ 3 次および 5 次の非線形帯磁率の項である。スピングラスは、相転移近傍において  $\chi_1$  は発散せず、 $\chi_3$  および  $\chi_5$  などの非線形帯磁率の項は発散する[13]。その非線形帯磁率の臨界指数を求めるために、以下の式を用いて非線形帯磁率を求める。

$$\chi'_{nl} = \chi_1 - \frac{M}{H} \quad (5.6)$$

交流磁場を静磁場に重ねて（重畳直流磁場）印加した場合、磁場  $H$  は以下のように書き表すことができる。

$$H = H_{dc} + H_{ac} \exp(i\omega t) \quad (5.7)$$

式(5.7)を用いて、式(5.5)は次のように書き表すことができる。

$$M' = \chi_1 (H_{dc} + H_{ac} \cos \omega t) + \chi_3 (H_{dc} + H_{ac} \cos \omega t)^3 + \chi_5 (H_{dc} + H_{ac} \cos \omega t)^5 + \dots \quad (5.8)$$

$M'$  は交流磁化の実部である。 $H_{ac} \cos \omega t$  を  $h_{ac}$  と置くと

$$M' = \chi_1 (H_{dc} + h_{ac}) + \chi_3 (H_{dc} + h_{ac})^3 + \chi_5 (H_{dc} + h_{ac})^5 + \dots \quad (5.9)$$

$$\frac{\partial M'}{\partial H_{dc}} = \chi' = \chi_1 + \chi_3 (3H_{dc}^2 + 6H_{dc}h_{ac} + 3h_{ac}^2)$$

$$+ \chi_5 (5H_{dc}^4 + 20H_{dc}^3h_{ac} + 30H_{dc}^2h_{ac}^2 + 20H_{dc}h_{ac}^3 + 5h_{ac}^4) + \dots \quad (5.10)$$

ここで,  $h_{ac} / H_{dc} \ll 1$  という条件のとき, 式(5.10)は次のように書き表すことができる.

$$\chi' = \chi_1 + 3\chi_3 H_{dc}^2 + 5\chi_5 H_{dc}^4 + \dots \quad (5.11)$$

非線形帯磁率は, 式(5.6)より以下のように書き表すことができる.

$$\chi'_{nl} = \chi_1 - \frac{\partial M'}{\partial H_{dc}} \quad (5.12)$$

$$\chi'_{nl} = -3\chi_3 H_{dc}^2 - 5\chi_5 H_{dc}^4 - \dots \quad (5.13)$$

$H_{dc}$  が低い範囲においては, 非線形帯磁率は次に示すように近似することができる.

$$\chi'_{nl} \sim -3\chi_3 H_{dc}^2 \quad (5.14)$$

この式(5.14)の非線形帯磁率の項を得るため, 組成  $x = 0.268$ ,  $0.410$  の試料に重畳直流磁場を印加し, 交流帯磁率を測定した. その結果を Fig.5-11 および Fig.5-12 に示す.

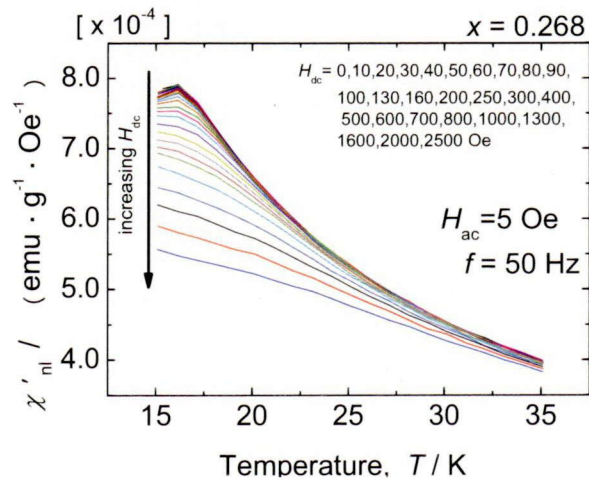


Fig.5-11 組成  $x = 0.268$  における各静磁場中の非線形帯磁率.

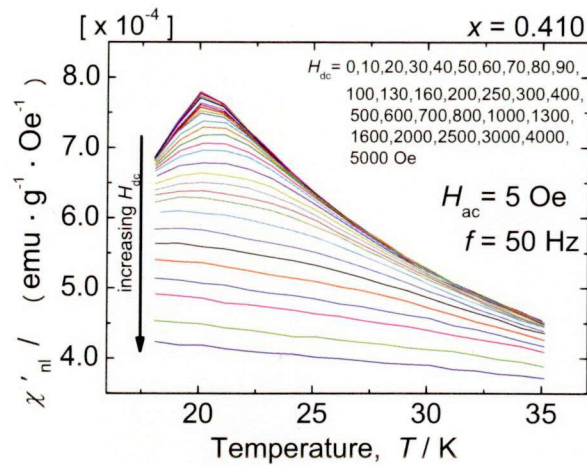


Fig.5-12 組成  $x = 0.410$  における各静磁場中の非線形帯磁率.

図からわかるように、両組成ともに帯磁率の大きさは、静磁場の増加にともなって減少することがわかる。続いて、縦軸を非線形帯磁率、横軸を静磁場に整理した図を Fig.5-13, Fig.5-14 に示す。

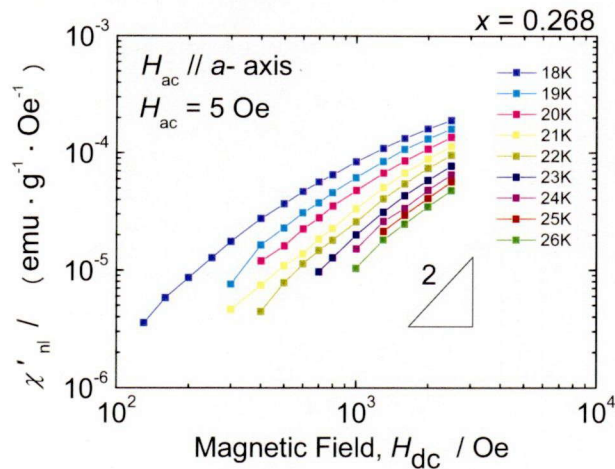


Fig.5-13 組成  $x = 0.268$  における非線形帯磁率の静磁場依存性. 図中の三角形は傾き 2 を示している.

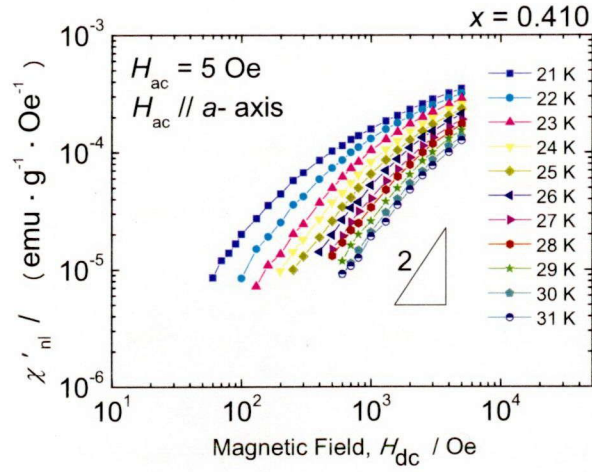


Fig.5-14 組成  $x = 0.410$  における非線形帯磁率の静磁場依存性.

図からわかるように、各温度とも低磁場領域において、非線形帯磁率は  $H_{dc}^2$  に比例する。すなわち、3 次の非線形帯磁率の項が支配的になる。一般に、スピングラス転移温度近傍において3 次の非線形帯磁率の項と温度との関係は、臨界指数  $\gamma$  を用いて、次のように書き表すことが出来ることが知られている。

$$\chi_3 \propto \varepsilon_\gamma^{-\gamma} \quad (5.15)$$

$$\varepsilon_\gamma = \frac{T - T_g}{T_g} \quad (5.16)$$

Figure 5-13, Fig.5-14 よりそれぞれ  $\chi_3$  を求め、その数値を式(5.15)に代入して解析を行った。その解析結果を Fig.5-15, Fig.5-16 に示す。

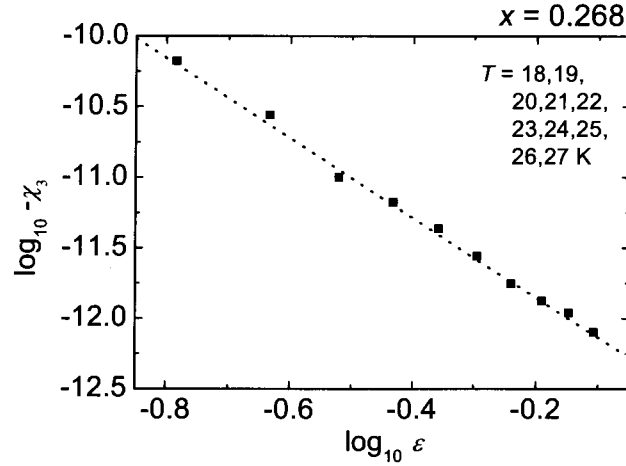


Fig.5-15 組成  $x = 0.268$  における3次の非線形帯磁率の項と温度との関係.

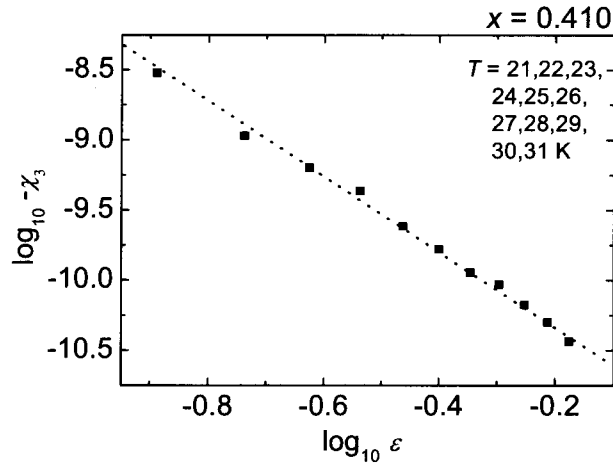


Fig.5-16 組成  $x = 0.410$  における3次の非線形帯磁率の項と温度との関係.

この近似直線の傾きから臨界指数  $\gamma$  を求めることができ、組成  $x = 0.268$  および  $0.410$  の試料の臨界指数  $\gamma$  は、それぞれ  $2.7$  と  $3.0$  であった.

続いて、以前に報告された非線形帯磁率と温度とのスケーリング関係を用いて、臨界指数  $\beta$  を決定する[14]. その関係式を以下に示す.

$$\chi'_{nl} = H_{dc}^{2\beta/(\gamma+\beta)} G[\varepsilon_y / H_{dc}^{2/(\gamma+\beta)}] \quad (5.17)$$



また、その解析した図を Fig.5-17, Fig.5-18 に示す.

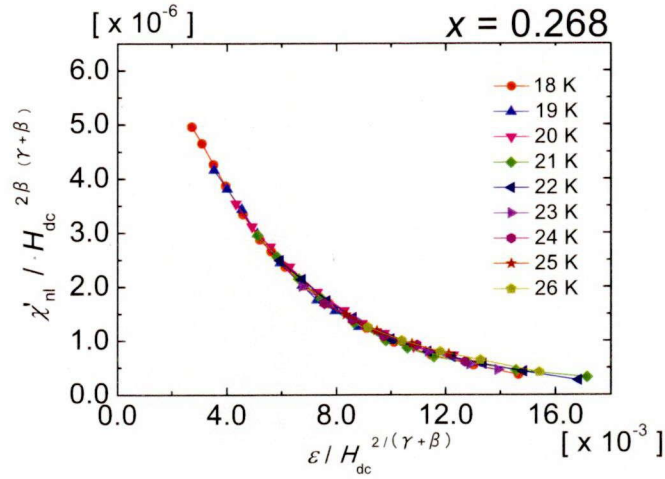


Fig.5-17 組成  $x = 0.268$  における非線形帯磁率と温度とのスケーリング関係.

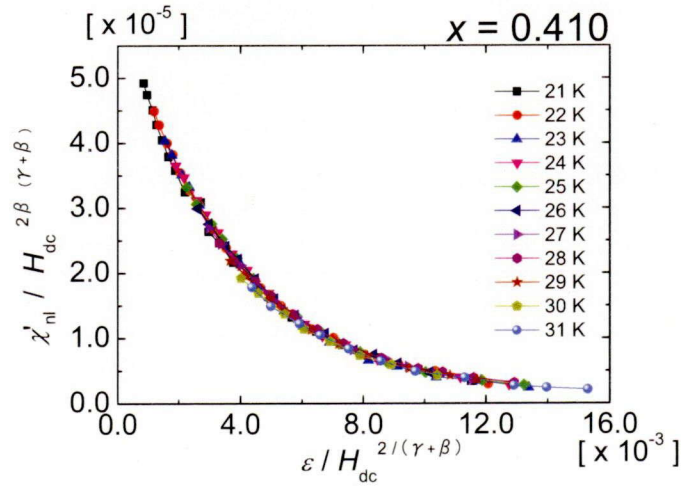


Fig.5-18 組成  $x = 0.410$  における非線形帯磁率と温度とのスケーリング関係.

解析の結果、組成  $x = 0.268$ ,  $0.410$  の臨界指数  $\beta$  はそれぞれ  $0.82$ ,  $0.39$  であった.

さらに、得られた臨界指数  $\beta$ ,  $\gamma$  から以前に報告された臨界指数のスケーリング関係を用いて、静磁場中における磁気比熱に関する臨界指数  $\alpha$ , 磁場による磁化の変化に

関する臨界指数  $\delta$ ，相関距離に関する臨界指数  $\nu$ ，対相関関数に関する臨界指数  $\eta$  を計算する[15].

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \quad (5.18)$$

$$\delta = \frac{\gamma}{\beta} + 1 \quad (5.19)$$

$$\nu = \frac{(2 - \alpha)}{d} \quad (5.20)$$

$$d(\delta - 1) = (2 - \eta)(\delta + 1) \quad (5.21)$$

$d$ は空間的な次元の数であり，バルク試料なので  $d = 3$  で計算する．これら計算して得られた臨界指数をまとめて Table 5-1 に示す．また，参考として以前に報告されたスピングラス模型の臨界指数を Table 5-2 に示す．

Table 5-1 組成  $x = 0.268, 0.410$  における各臨界指数の値．

	$x = 0.268$	$x = 0.410$
$\gamma$	2.7	3.0
$\beta$	0.82	0.39
$\alpha$	-2.3	-1.8
$\delta$	4.3	8.7
$\nu$	1.4	1.2
$\eta$	0.13	-0.38

Table 5-2 種々のスピングラスの各臨界指数の値.

	XY-SG[16]	Heisenberg-SG[9]	Ising-SG[10,11]
$\gamma$	3.0	2.3	4.0
$\beta$	0.5	0.9	0.54
$\alpha$	-2.0	-2.1	-3.0
$\delta$	7.0	3.3	3.3
$\nu$	1.3	1.3	1.3
$\eta$	-0.25	0.4	0.4

以前の報告と比較すると、組成  $x = 0.268$  の臨界指数は、Heisenberg 型のそれに比較的近く、組成  $x = 0.410$  の臨界指数は、XY 型のそれに近いと言える。このことより、組成  $x$  を増加させると、交換相互作用係数  $J_{xy}$  に対して  $J_z$  が相対的に小さくなったと考えられる。この原因としては、以下の二つの原因が考えられる。

- (i) 組成  $x$  を増加させると、電気的中性条件より  $\text{Mn}^{4+}$  が多くなる。それによって、 $e_g$  軌道の電子が少なくなり、Mn イオンと Mn イオンの直上にある O イオンとの間において直接的に相互作用する頻度が少なくなる。そのため、二重交換相互作用および超交換相互作用は弱くなったと考えられる。
- (ii) 以前の報告を考慮すると、組成  $x$  を増加させた場合、 $\text{MnO}_6$  八面体が相対的に  $c$  軸方向に縮む[17]。それにより、 $3z^2-r^2$  軌道と  $x^2-y^2$  軌道の準位の差が小さくなり、 $3z^2-r^2$  軌道の占有率に比べて  $x^2-y^2$  軌道の占有率が相対的に増加する。 $x^2-y^2$  軌道の占有率が増加した場合、Mn イオンと Mn イオンの直上にある O イオンとの間において電子の直接交換が働かなくなるため、 $c$  軸方向の相互作用が弱くなったと考えられる。

### 5.3.6. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ のスピングラスの構造

前節までの結果をもとに  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  のスピングラスの構造について考察する. 組成  $x = 0.268, 0.410$  の基底状態におけるスピングラスの構造は Fig.5-19 に示したような構造であると予想される.

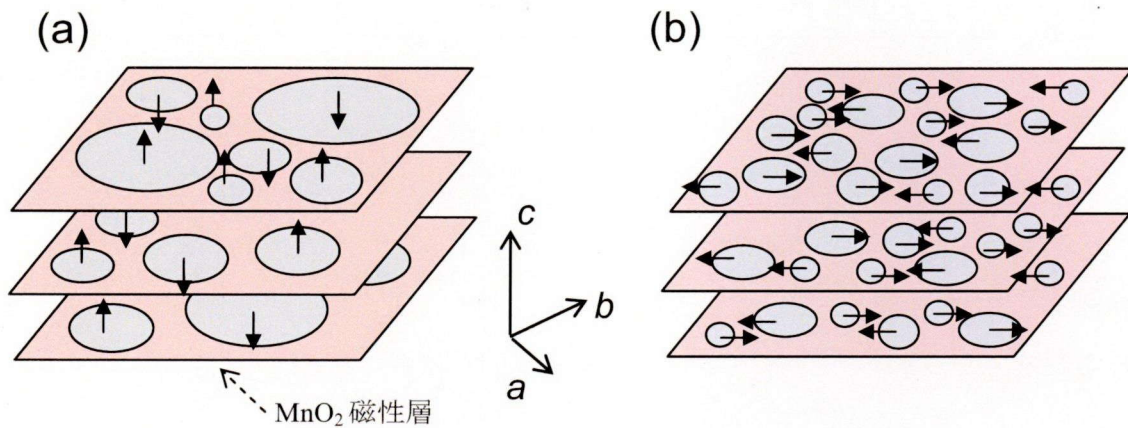


Fig.5-19 (a)  $x = 0.268$  および(b)  $x = 0.410$  の基底状態におけるスピングラスの構造. 図中の  $\text{MnO}_2$  磁性層内の赤い領域は Mn イオンの磁気モーメントが反強磁性的な配列をしており, 青い領域は強磁性的な配列を示している. 黒い矢印は強磁性的な領域内において磁気モーメントが向いている方向を示している.

図からわかるように, 組成  $x = 0.268$  の試料に関しては,  $\text{MnO}_2$  磁性金属層内において磁気モーメントが  $c$  軸方向を向いた磁氣的なクラスターが存在していると考えられる[18]. また組成  $x = 0.410$  の試料に関しては,  $\text{MnO}_2$  磁性金属層内において磁気モーメントが  $ab$  面内方向を向いた磁氣的なクラスターが存在していると考えられる[19].  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  と同様に一軸性の異方的な結晶構造を有する  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  の非弾性中性子散乱の結果より[20],  $c$  軸方向の Mn イオン間の交換相互作用係数は,  $ab$  面内方向のそれと比較して非常に弱いことが報告されている. このことを考慮すると,  $\text{MnO}_2$

磁性金属層内の磁氣的なクラスターは  $c$  軸方向にほとんど繋がっていないと考えられる。また交流帯磁率より求めたスピン緩和の特性時間より、組成  $x = 0.268$  の試料の方が  $x = 0.410$  よりも磁氣的なクラスターのサイズが大きいと考えられる。その原因としては、組成  $x = 0.268$  の試料の方が  $\text{Mn}$  イオンあたりの  $e_g$  軌道電子の数が多く、相対的に強磁性的な二重交換相互作用が強いためであると考えられる。

## 5.4. 結言

層状ペロブスカイト型マンガン酸化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0.268, 0.410$ ) のスピングラスについて詳細に調査するために、直流帯磁率の温度依存性および磁場依存性、交流帯磁率の周波数依存性を調査した。以下に得られた結果を示す。

- (i) 直流帯磁率測定の結果より、組成  $x = 0.268$  の試料は、 $T_g = 14.6 \text{ K}$  にてスピングラス転移を示す。組成  $x = 0.410$  の試料は、 $T_{g1} = 5.6 \text{ K}$  および  $T_{g2} = 18.6 \text{ K}$  にて転移を示し、帯磁率の温度依存性に異方性があることがわかった。
- (ii) 相互作用の型について調査するために、磁場を  $a$  軸方向に印加した場合の交流帯磁率の周波数依存性を調査し、臨界指数を求めた。その結果、組成  $x = 0.268$  の試料の臨界指数  $z\nu$ ,  $\gamma$  および  $\beta$  は、それぞれ 6.0, 2.7 および 0.82 であり、組成  $x = 0.410$  の試料の臨界指数はそれぞれ 8.2, 3.0 および 0.39 であった。

これらの結果より、組成  $x = 0.268$  のスピングラスは Heisenberg 型のスピングラスであり、組成  $x = 0.410$  のスピングラスは XY 型に近い Heisenberg 型のスピングラスであることがわかった。その違いは、 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  と同様に、組成  $x$  に対して  $\text{MnO}_6$  八面体の歪みが変化したことによって、 $e_g$  軌道 ( $3z^2-r^2, x^2-y^2$ ) の占有率が変化したために生じたと考えられる。

## 参考文献

- [1] S. Larochelle, A. Mehta, L. Lu, P. K. Mang, O. P. Vajk, N. Kaneko, J. W. Lynn, L. Zhou, and M. Greven, Phys. Rev. B **71**, 024435 (2005).
- [2] H. Albrecht, E. F. Wassermann, F. T. Hedgcock, and P. Monod, Phys. Rev. Lett. **48**, 819 (1982).
- [3] S. Murayama, K. Yokosawa, Y. Miyako, and E. F. Wassermann, Phys. Rev. Lett. **57**, 1785 (1986).
- [4] H. A. Katori, and A. Ito, J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 4488 (1993).
- [5] 高山一: スピングラス パリティ物理学コース (丸善, 1991).
- [6] P. C. Hohenberg and B. I. Halperin, Rev. Mod. Phys. **49**, 435 (1977).
- [7] D. Fisher and D. A. Huse, Phys. Rev. B **36**, R8937 (1987).
- [8] A. Malinowski, V. L. Bezusyy, R. Minikayev, P. Dziawa, Y. Syryanny, and M. Sawicki, Phys. Rev. B **84**, 024409 (2011).
- [9] L. P. Levy, Phys. Rev. B **38**, 4963 (1988).
- [10] K. H. Fisher and J. A. Hertz, *Spin Glasses* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1991).
- [11] K. Gunnarsson, P. Svedlindh, P. Nordblad, L. Lundgren, H. Aruga, and A. Ito, Phys. Rev. B **43**, 8199 (1991).
- [12] C. Djurberg, J. Mattsson, P. Nordblad, L. Hoines, and J. A. Cowen, J. Magn. Magn. Mater. **140-144**, 1721 (1995).
- [13] K. Gunnarsson, P. Svedlindh, P. Nordblad, and L. Lundgren, Phys. Rev. B **43**, 10 (1991).
- [14] S. Geschwind, D. A. Huse, and G. E. Devlin, Phys. Rev. B **41**, R2650 (1990).
- [15] L. P. Kadanoff, W. Götze, D. Hamblen, R. Hecht, E. A. S. Lewis, V. V. Parciauskas, M. Rayl, J. Swift, D. Aspnes, and J. Kane, Rev. Mod. Phys. **39**, 395 (1967).
- [16] R. Mathieu, A. Asamitsu, Y. Kaneko, J. P. He, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **72**, 014436 (2005).
- [17] D. Senff, P. Reutler, M. Braden, O. Friedt, D. Bruns, A. Cousson, F. Bourée, M. Merz,



- B. Büchner, and A. Revcolevschi, Phys. Rev. B **71**, 024425 (2005).
- [18] R. Mathieu, J. P. He, Y. Kaneko, H. Yoshino, A. Asamitsu, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **76**, 014436 (2007).
- [18] R. Mathieu, M. Uchida, Y. Kaneko, J. P. He, X. Z. Yu, R. Kumai, T. Arima, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Matsui, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **74**, 020404(R) (2006).
- [20] H. Fujioka, M. Kubota, K. Hirota, Y. Yoshizawa, Y. Moritomo, and Y. Endoh, J. Phys. Chem. Solids **60**, 1165 (1999).

## 第 6 章 総括

本研究では，層状ペロブスカイト型マンガン酸化物  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $n = 2$ ) および  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  ( $n = 1$ ) の磁氣的性質について詳細に調査した．以下にその研究成果について総括する．

第 1 章においては，本研究の背景を述べた後，目的と意義について述べた．

第 2 章においては，単結晶を用いた中性子回折測定より  $n = 2$  の層状ペロブスカイト型マンガン酸化物  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  の磁気構造を調査し，次の結果を得た．

- (i) 組成  $x = 0.307$  の基底状態は， $\text{FM}_{\text{uniaxial}}$  構造 ( $\theta = 0^\circ$ ) であり，約 40 K にて CAFM-I 構造 ( $\theta \neq 0^\circ, \chi \neq 180^\circ$ ) に転移する．さらに温度が上昇すると，約 80 K にて CAFM-II 構造 ( $\theta = 90^\circ, \chi \neq 180^\circ$ ) となり，約 85 K にて  $\text{AFM}_{\text{planar}}$  構造 ( $\theta = 90^\circ, \chi = 180^\circ$ ) となり，約 100 K にて常磁性となる．
- (ii) 組成  $x = 0.315$  の基底状態は， $\text{FM}_{\text{uniaxial}}$  構造 ( $\theta = 0^\circ$ ) であり，約 70 K にて CAFM-I 構造 ( $\theta \neq 0^\circ, \chi \neq 180^\circ$ ) に転移する．さらに温度が上昇すると，約 100 K にて CAFM-II 構造 ( $\theta = 90^\circ, \chi \neq 180^\circ$ ) となり，約 120 K にて常磁性となる．
- (iii) 組成  $x = 0.318$  の基底状態は，Tilted-FM 構造 ( $\theta = 52^\circ$ ) であり，約 50 K にて  $\text{FM}_{\text{planar}}$  構造 ( $\theta = 90^\circ$ ) となり，約 120 K にて常磁性となる．
- (iv) 組成  $x = 0.350$  の基底状態は， $\text{FM}_{\text{planar}}$  構造 ( $\theta = 90^\circ$ ) であり，約 130 K にて常磁性となる．

これらの結果より， $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $0.307 \leq x \leq 0.350$ ) の磁気相図において，新たに Tilted-FM 構造および CAFM 構造が存在していることを見出した．すなわち，基底状態において磁気構造は， $x$  の増加にともない，磁気モーメントが  $c$  軸方向を向いた  $\text{FM}_{\text{uniaxial}}$  構造から磁気モーメントが  $ab$  面内方向を向いた  $\text{FM}_{\text{planar}}$  構造へと Tilted-FM 構造を介して連続的に変化する．また，組成  $x = 0.307$  の励起状態においては， $\text{FM}_{\text{uniaxial}}$  構造から磁気モーメントが  $ab$  面内方向を向いた  $\text{AFM}_{\text{planar}}$  構造へと CAFM 構造を介して連続的に変化する．

第 3 章においては，励起状態における磁気構造と  $\text{MnO}_6$  八面体の歪みおよび軌道の

占有率との関係について調査するために、放射光粉末 X 線回折測定より  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.307$ ) の  $\text{MnO}_6$  八面体の歪みおよび電子密度分布の温度依存性について調査し、次の結果を得た。

- (i)  $\text{MnO}_6$  八面体の歪み  $\Delta$  は、測定温度範囲においては 1 よりも大きく、 $c$  軸方向に伸びている。また、温度の上昇にともなって、 $30 \text{ K} \leq T < 100 \text{ K}$  の温度範囲において  $\text{MnO}_6$  八面体は相対的に  $c$  軸方向に縮むことがわかった。
- (ii) 等電子密度分布に関して、 $\text{Mn-O1}$  間の結合部に注目すると、 $30 \text{ K}$  において  $\text{Mn-O1}$  間の結合は  $140 \text{ K}$  と比較すると強く結合しており、 $80 \text{ K}$  においては  $140 \text{ K}$  に繋がっていた  $\text{Mn-O1}$  間の結合は切れていることがわかった。このことは、 $30 \text{ K}$  においては  $3z^2-r^2$  軌道に多くの  $e_g$  電子が占有しており、 $80 \text{ K}$  においては  $3z^2-r^2$  軌道に対して  $x^2-y^2$  軌道の占有率が相対的に増加していることを示している。

これらの結果と第 2 章に示した磁気構造より、 $30 \text{ K}$  においては、 $\text{MnO}_6$  八面体が  $c$  軸方向に伸びており、 $3z^2-r^2$  軌道の占有率が高く、磁気モーメントは  $c$  軸方向を向いている。一方、 $80 \text{ K}$  においては、 $\text{MnO}_6$  八面体が  $30 \text{ K}$  と比較すると相対的に  $c$  軸方向に縮んでおり、相対的に  $x^2-y^2$  軌道の占有率が増加し、磁気モーメントは  $ab$  面内方向を向いている。これらのことより、励起状態においても  $\text{MnO}_6$  八面体の歪みおよび軌道の占有率と磁気モーメントの向きとの間には対応関係があることがわかった。

第 4 章においては、磁気構造と  $\text{MnO}_6$  八面体の歪みおよび軌道の占有率との間の関係について、さらなる知見を得るために、静水圧下において中性子回折を行い、組成  $x = 0.315$  における磁気構造の静水圧依存性について調査した。

- (i) 基底状態 ( $T = 4 \text{ K}$ ) は、 $0.8 \text{ GPa}$  までの静水圧下においては、 $\text{FM}_{\text{uniaxial}}$  構造 ( $\theta = 0^\circ$ ) である。
- (ii)  $P < 0.6 \text{ GPa}$  の静水圧下においては、基底状態の  $\text{FM}_{\text{uniaxial}}$  構造は約  $70 \text{ K}$  にて  $\text{CAFM-I}$  構造 ( $\theta \neq 0^\circ, \chi \neq 180^\circ$ ) へと変化し、その  $\text{CAFM-I}$  構造は約  $95 \text{ K}$  にて  $\text{CAFM-II}$  構造 ( $\theta = 90^\circ, \chi \neq 180^\circ$ ) へと変化した後に、約  $120 \text{ K}$  にて常磁性へと変化する。
- (iii)  $0.6 \text{ GPa} \leq P < 0.75 \text{ GPa}$  の静水圧下においては、基底状態の  $\text{FM}_{\text{uniaxial}}$  構造は約  $70 \text{ K}$  にて  $\text{CAFM-III}$  構造 ( $\theta \neq 90^\circ, \chi = 2\theta$ ) へと変化し、その  $\text{CAFM-III}$  構造は、 $\text{CAFM-I}$  構造を介して、約  $95 \text{ K}$  にて  $\text{CAFM-II}$  構造へと変化した後に、約  $120 \text{ K}$  にて常磁性へと変化する。

(iv)  $0.75 \text{ GPa} \leq P \leq 0.8 \text{ GPa}$  の静水圧下においては、基底状態の  $\text{FM}_{\text{uniaxial}}$  構造は約 70 K にて  $\text{CAF}\text{M-III}$  構造へと変化し、その  $\text{CAF}\text{M-III}$  構造は約 95 K にて  $\text{AFM}_{\text{planar}}$  構造へと変化した後に、約 120 K にて常磁性へと変化する。

これらの結果より、0.8 GPa までの静水圧の負荷によっては、 $\text{MnO}_6$  八面体が  $e_g$  軌道の占有率を変化させるほど歪んでいないため、Mn イオンの磁気モーメントと  $c$  軸とのなす角  $\theta$  は、ほぼ一定であったと考えられる。一方、隣接する  $\text{MnO}_2$  二重層間の Mn イオンの磁気モーメントのなす角  $\chi$  は静水圧の負荷によって互いに平行から反平行へと変化しており、 $\text{MnO}_2$  二重層間における磁氣的な相互作用の符号は、 $\text{MnO}_6$  八面体の歪みに対して非常に敏感であることがわかった。

第 5 章においては、磁性金属層内の層の数が  $n = 1$  の層状ペロブスカイト型マンガ氧化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0.268, 0.410$ ) において、広範囲にわたって存在するスピングラスが Ising 型、XY 型および Heisenberg 型のうちのどの相互作用の型を持つスピングラスなのかを調査した。

- (i) 直流帯磁率測定の結果より、組成  $x = 0.268$  の試料は、 $T_g = 14.6 \text{ K}$  にてスピングラス転移を示す。組成  $x = 0.410$  の試料は、 $T_{g1} = 5.6 \text{ K}$  および  $T_{g2} = 18.6 \text{ K}$  にて転移を示し、その挙動に異方性がある。
- (ii) 相互作用の型について調査するために、磁場を  $a$  軸方向に印加した場合の交流帯磁率の周波数依存性を調査し、臨界指数を求めた。その結果、組成  $x = 0.268$  の試料の臨界指数  $z\nu$ ,  $\gamma$  および  $\beta$  は、それぞれ 6.0, 2.7 および 0.82 であり、組成  $x = 0.410$  の試料の臨界指数はそれぞれ 8.2, 3.0 および 0.39 であった。

これらの結果より、組成  $x = 0.268$  のスピングラスは Heisenberg 型のスピングラスであり、組成  $x = 0.410$  のスピングラスは XY 型に近い Heisenberg 型のスピングラスであることがわかった。その違いは、 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  と同様に、組成  $x$  に対して  $\text{MnO}_6$  八面体の歪みが増加したことによって、 $e_g$  軌道 ( $3z^2-r^2, x^2-y^2$ ) の占有率が変化したために生じたと考えられる。

以上より、本研究において層状ペロブスカイト型マンガ氧化物における磁氣的性質を明確にすることができ、磁氣的相互作用の異方性および結晶場の観点から、その原因について明確にした。

# 本研究に関する研究発表

## 投稿論文

[1] Hirosuke Sonomura, Tomoyuki Terai, Tomoyuki Kakeshita, Toyotaka Osakabe, Kazuhisa Kakurai, Yoshihiro Kuroiwa, Chikako Moriyoshi, Toshinori Okubo, Jungeun Kim, Masaki Takata, and Kenichi Kato: “Neutron diffraction study on magnetic structure in layered manganite  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.307$ )”, Solid State Phenomena, Vol.172-174, pp.1301-1306, 2011, 査読あり.

[2] Hirosuke Sonomura, Tomoyuki Terai, Tomoyuki Kakeshita, Toyotaka Osakabe, Kazuhisa Kakurai, Yoshihiro Kuroiwa, Chikako Moriyoshi, Toshinori Okubo, Jungeun Kim, Masaki Takata, and Kenichi Kato: “Magnetic and structural studies in  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.307$ ) by neutron diffraction and synchrotron X-ray diffraction measurements”, Proceedings of ECO-MATES 2011, Vol. 2, pp.49-50, 2011, 査読あり.

[3] Hirosuke Sonomura, Tomoyuki Terai, Tomoyuki Kakeshita, Toyotaka Osakabe, and Kazuhisa Kakurai: “Neutron diffraction study on magnetic structures in  $\text{La}_{1.37}\text{Sr}_{1.63}\text{Mn}_2\text{O}_7$  single crystal under hydrostatic pressures of up to 0.8 GPa”, Submitted to Phys. Rev. B.

[4] Hirosuke Sonomura, Tomoyuki Terai, Tomoyuki Kakeshita, Toyotaka Osakabe, Kazuhisa Kakurai, Yoshihiro Kuroiwa, Chikako Moriyoshi, Toshinori Okubo, Kenichi Kato, Jungeun Kim, and Masaki Takata: “Synchrotron X-ray powder diffraction measurement of layered perovskite manganite  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x=0.307$ )”, to be submitted.

## 学会発表（国際会議）

[1] Tomoyuki Terai, Hirosuke Sonomura, Tomoyuki Kakeshita, Toyotaka Osakabe, Kazuhisa Kakurai: “Effect of Hydrostatic Pressure on Magnetic Structure of  $\text{La}_{1.37}\text{Sr}_{1.63}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ”, Joint AIRAPT-22 & HPCJ-50 International Conference, Tokyo, Japan, July, 2009, oral.

[2] Hirosuke Sonomura, Tomoyuki Terai, Tomoyuki Kakeshita: “Magnetic Structure in  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.315$ ) under Hydrostatic Pressure”, 5<sup>th</sup> Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka, Japan, September, 2009, poster.

[3] Hirosuke Sonomura, Tomoyuki Terai, Tomoyuki Kakeshita, Toyotaka Osakabe, Kazuhisa Kakurai, Yoshihiro Kuroiwa, Chikako Moriyoshi, Toshinori Okubo, Jungeun Kim, Kenichi Kato, Masaki Takata: “Neutron diffraction study on magnetic structure in  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.307$ )”, 11<sup>th</sup> Joint MMM-Intermag Conference, Washington, DC, USA, January, 2010, poster.

[4] Hirosuke Sonomura, Tomoyuki Terai, Tomoyuki Kakeshita, Toyotaka Osakabe, Kazuhisa Kakurai, Yoshihiro Kuroiwa, Chikako Moriyoshi, Toshinori Okubo, Jungeun Kim, Kenichi Kato, Masaki Takata: “Magnetic structure of the layered perovskite manganite  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.307$ ) determined by a neutron diffraction measurement”, International Conference on Core Research and Engineering Science of Advanced Materials & ICNDR-2010, Osaka, Japan, May, 2010, poster.

[5] Hirosuke Sonomura, Tomoyuki Terai, Tomoyuki Kakeshita, Toyotaka Osakabe, Kazuhisa Kakurai, Yoshihiro Kuroiwa, Chikako Moriyoshi, Toshinori Okubo, Jungeun Kim, Kenichi Kato, Masaki Takata: “Neutron diffraction study on magnetic structure in the layered manganite  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.307$ )”, PTM 2010, Avignon, France, Jun, 2010, poster.

[6] Hirosuke Sonomura, Tomoyuki Terai, Tomoyuki Kakeshita, Toyotaka Osakabe, Kazuhisa Kakurai, Yoshihiro Kuroiwa, Chikako Moriyoshi, Toshinori Okubo, Jungeun Kim, Kenichi Kato, Masaki Takata: “Magnetic and structural studies in layered perovskite manganite  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.307$ ) by neutron diffraction and synchrotron X-ray diffraction measurements”, ICOMAT 2011, Osaka, Japan, September, 2011, poster.

[7] Hirosuke Sonomura, Tomoyuki Terai, Tomoyuki Kakeshita, Toyotaka Osakabe, Kazuhisa Kakurai, Yoshihiro Kuroiwa, Chikako Moriyoshi, Toshinori Okubo, Jungeun Kim, Masaki Takata, and Kenichi Kato: “Magnetic and structural studies in  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.307$ ) by neutron diffraction and synchrotron X-ray diffraction measurements”, ECO-MATES 2011, Osaka, Japan, November, 2011, poster.



## 学会発表（国内会議）

[1] 寺井智之，山本将貴，園村浩介，掛下知行，大久保寿紀，森吉千佳子，黒岩芳弘，金延恩，加藤健一，高田昌樹

「 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.307, x = 0.318$ ) の MEM/Rietveld 法による軌道整列状態の解析」

日本金属学会 春季大会，東京工業大学，2009 年 3 月，口頭発表.

[2] 園村浩介，寺井智之，掛下知行，長壁豊隆，加倉井和久

「中性子回折による  $\text{La}_{1.386}\text{Sr}_{1.614}\text{Mn}_2\text{O}_7$  の磁気構造解析」

日本金属学会 秋季大会，京都大学，2009 年 9 月，口頭発表.

[3] 園村浩介，寺井智之，掛下知行，長壁豊隆，加倉井和久

「層状ペロブスカイト型マンガン酸化物  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.315$ ) の静水圧下における磁気構造」

日本磁気科学会，信州大学，2009 年 11 月，ポスター発表.

[4] 園村浩介，寺井智之，掛下知行，長壁豊隆，加倉井和久

「中性子回折による  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.307$ ) の磁気構造解析」

日本物理学会 春季大会，岡山大学，2010 年 3 月，口頭発表.

[5] 園村浩介，寺井智之，掛下知行，長壁豊隆，加倉井和久

「層状ペロブスカイトマンガン酸化物  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $0.307 \leq x \leq 0.350$ ) の基底状態における磁気構造の組成依存性」

日本金属学会 秋季大会，北海道大学，2010 年 9 月，口頭発表.

[6] 園村浩介，寺井智之，掛下知行，長壁豊隆，加倉井和久

「中性子回折による層状ペロブスカイトマンガン酸化物  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $0.307 \leq x \leq 0.350$ ) の基底状態の決定」

日本金属学会関西支部材料物性工学談話会，大阪大学，2011 年 1 月，ポスター発表.

[7] 園村浩介, 寺井智之, 掛下知行, 長壁豊隆, 加倉井和久

「層状ペロブスカイトマンガン酸化物  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $0.307 \leq x \leq 0.350$ ) の中性子回折による基底状態の決定」

日本金属学会 春期大会, 東京都市大学, 2011 年 3 月, 口頭発表.

[8] 園村浩介, 寺井智之, 掛下知行, 長壁豊隆, 加倉井和久

「層状ペロブスカイトマンガン酸化物  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $0.307 \leq x \leq 0.350$ ) の中性子回折による磁気構造の決定」

日本金属学会 秋季大会, 沖縄コンベンションセンター, 2011 年 11 月, ポスター発表.

[9] 園村浩介, 寺井智之, 掛下知行, 長壁豊隆, 加倉井和久

「中性子回折による層状ペロブスカイト型マンガン酸化物  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.307$ ) の磁気構造の決定」

日本金属学会関西支部材料物性工学談話会, 大阪大学, 2012 年 1 月, ポスター発表.

[10] 園村浩介, 寺井智之, 掛下知行

「層状ペロブスカイトマンガン酸化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  におけるスピングラス挙動」

日本金属学会 春期大会, 横浜国立大学, 2012 年 3 月, 口頭発表.

[11] 園村浩介, 寺井智之, 掛下知行

「層状ペロブスカイトマンガン酸化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0.18$ ) におけるスピングラス挙動」

日本金属学会 秋期大会, 愛媛大学, 2012 年 9 月, ポスター発表.

[12] 園村浩介, 寺井智之, 掛下知行

「層状ペロブスカイト型マンガン酸化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  のスピングラス」

日本金属学会関西支部材料物性工学談話会, 大阪大学, 2013 年 1 月, ポスター発表.



## 謝辞

本研究の遂行と本論文の執筆にあたり，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マテリアル生産科学専攻教授 掛下知行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，ご多忙中にもかかわらず有益な御教示と懇篤な御校閲を賜りました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻教授 中谷亮一先生，同工学研究科附属原子分子イオン制御理工学センター准教授 井藤幹夫先生に深く感謝し，厚く御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり，終始熱心な御指導，御協力ならびに叱咤激励を賜りました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻准教授 福田隆先生に厚く御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり，日頃より多大な御協力ならびに有益な御助言を賜りました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻講師 寺井智之先生に厚く御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり，有益な御助言ならびに御議論を賜りました大阪大学大学院工学研究科新日鐵住金（溶接・接合）共同研究講座特任教授 糟谷正先生に厚く御礼申し上げます。

中性子回折測定を行うにあたり，御協力ならびに御助言を戴きました日本原子力研究開発機構 加倉井和久様，長壁豊隆様に深く感謝いたします。また放射光粉末 X 線回折測定を行うにあたり，御指導ならびに解析結果に関して御助言を戴きました広島大学大学院理学研究科教授 黒岩芳弘先生，同准教授 森吉千佳子先生に心から感謝いたします。さらに極低温での実験を行うにあたり，継続的な液体ヘリウム供給に尽力して戴きました大阪大学低温センター技術専門職員 大寺洋様，同特例嘱託技術職員 牧山博美様に深く感謝いたします。

本研究に対する資金的援助を戴きましたグローバル COE プログラム『構造・機能先進材料デザイン教育研究拠点』関係各位に深く感謝の意を表します。

本研究に関して、有益な御意見、御協力を戴きました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻の先生方、同掛下研究室の諸先輩方、同輩、後輩に深く感謝いたします。特に、村田剛志氏（現 日立金属）、榎野寛之氏（現 トヨタ自動車）、西浦健介氏（現 三菱重工業）、吉岡直輝氏（現 トヨタ自動車）、射谷祐介氏（現 キーエンス）、岡松厚志氏には多大なる御激励ならびに御助言を戴きました。ここに深く感謝いたします。

