

論文の内容の要旨

論文題目 クラスターストラスの特性を持つ $\text{La}(\text{Mn},\text{Ni})\text{O}_3$ の巨大磁気抵抗効果

山本 晃生

ペロブスカイト型結晶構造を持つランタンマンガン系酸化物(LaMnO_3)は強相関電子系の物質であり、La の一部を 2 価のイオン(Sr や Ca など)で置換し Mn イオンの価数を制御することで、磁場を印加した際に負の超巨大磁気抵抗効果を示すことが知られている。またこの価数制御した材料は常磁性-強磁性転移を示す温度付近に金属絶縁体転移を持ち、この転移温度付近で最も磁気抵抗効果が大きくなることが知られている。また $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ の多結晶では多結晶材料特有の粒界の間で起こるトンネル磁気抵抗により低温で弱磁場でも負の大きな磁気抵抗が得られている。このような電磁気特性を有する Mn 系酸化物は次世代の磁気ディスクの読み出しヘッドとして、様々な創意工夫が行われ応用面での研究も行われている。しかし今だ Mn 系酸化物を用いた磁気ヘッドは実用化されていない。

以上から私は磁気転移温度の上昇や弱磁場での磁化の変化率の向上を図るための基礎的な研究を行っている。特に多結晶試料は単結晶試料と違い低温においても高い磁気抵抗を維持することができるが、その機構は十分解明されていない。巨大磁気抵抗効果を示す Mn 系酸化物では $\text{Mn}^{4+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{3+}$ 間の 2 重交換相互作用による電気伝導と磁性状態が重要であることを踏まえ、本研究は「La サイトには何も置換しない状態で Mn の一部に Ni を置換する」という操作で磁性状態と Mn イオンの価数を制御した多結晶材料における磁気抵抗効果について研究を行った。試料は固相反応法により作製した $\text{La}(\text{Mn},\text{Ni})\text{O}_3$ を用いた。

粉末 X 線回折法の結果作製した試料はどれもペロブスカイト構造を取っていることを確認した。また結晶構造は菱面体晶(単位格子の取り方によって六方晶に変換できる)であることがわかった。図 1 に Ni 置換や過剰酸素により Mn^{4+} を 18% 含んだ $\text{La}(\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})\text{O}_{3+\delta}$ の各温度における 5T の磁場を印加した際の磁気抵抗の結果を示す。室温ではほとんど磁気抵抗が得られていないが低温になると大きな負の磁気抵抗が得られているのがわかる。またこの試料には多結晶 $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ で見られる弱磁場での大きな抵抗の落ちは見られないのが分かる。図 2 の(a)にこの試料の比抵抗の温度依存性を示す。金属絶縁体転移は見られず低温になるにつれて比抵抗が増大しているのがわかる。図 2 の(b)に磁気抵抗効果の温度依存性を示す。磁気抵抗はゼロ磁場と 5T の磁場を印加したときの比抵抗の値から算出した。室温から低温にむけて磁気抵抗が大きくなり 160K 付近でピークを持っているのが分かる。またさらに低温になると一度小さくなった磁気抵抗が再度大きくなる興味深い振る舞いしているのがわかる。図 2 の(c)に磁化の温度依存性を示す。M_{ZFC} は室温から低温にゼロ磁場の状態で温度を下げた後(Zero Field Cooling)、5 T の磁場を試料に数秒印加し再度ゼロ

磁場まで磁場を下げて試料を着磁させ、700e の磁場を印加した状態で室温に向けて測定した磁化である。M_{FC} は700e の磁場中冷却(Field Cooling)を行いながら測定した磁化の温度依存性である。M_{ZFC} と M_{FC} で低温で磁化の大きさに違いが生じているのがわかる。これは Mn³⁺ 同士の超交換相互作用が導く反強磁性相互作用と Mn⁴⁺ と Mn³⁺ の間の 2 重交換相互作用が引き起こす強磁性相互作用、さらに Ni イオンと Mn イオン間の超交換相互作用が引き起こす強磁性相互作用の競合によりクラスターガラス的なスピンプラストレーションが起きているからだと判断できる。磁気抵抗の温度依存性と M_{ZFC} の温度依存性を比べると、キュリー温度付近で磁気抵抗が大きくなった後、またスピンプラストレーションが大きくなる温度領域に対応して磁気抵抗が大きくなっているのが分かる。図 2 の (d)には六方晶の格子定数比 c/a の温度依存性を示した。六方晶は格子定数比の c/a が 2.45 の値をとるとき単位格子の取り方が違うだけで立方晶と同じ結晶構造になることが知られている。つまり c/a が 2.45 の値に近づくほど結晶構造の対称性が良くなるといつてよい。M_{ZFC} の磁化の温度依存性と c/a の温度依存性を比べるとキュリー温度以下の温度領域において磁化が大きな温度領域では c/a が 2.45 の値に近づき、スピンプラストレーションが大きくなる低温になるにつれて c/a が 2.45 の値から離れて結晶構造の対称性が悪くなっているのがわかる。これは 2 重交換相互作用による強磁性相互作用が結晶構造の対称性が良いほど働きやすいために、結晶構造の対称性が良い温度領域では強磁性が強くなりスピンプラストレーションが弱くなることを意味すると考えられる。また磁気抵抗の温度依存性と c/a の温度依存性を比較するとキュリー温度以下の温度領域で結晶構造の対称性

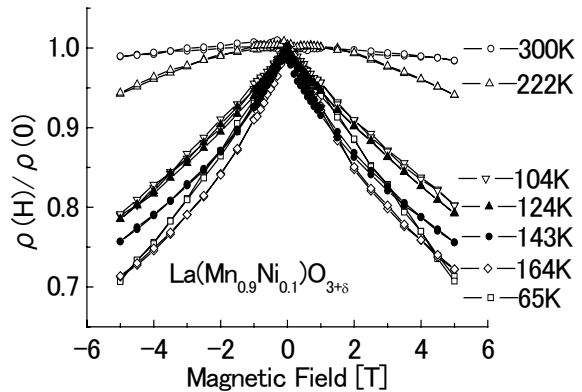


図1 Ni10%置換焼結試料の磁気抵抗

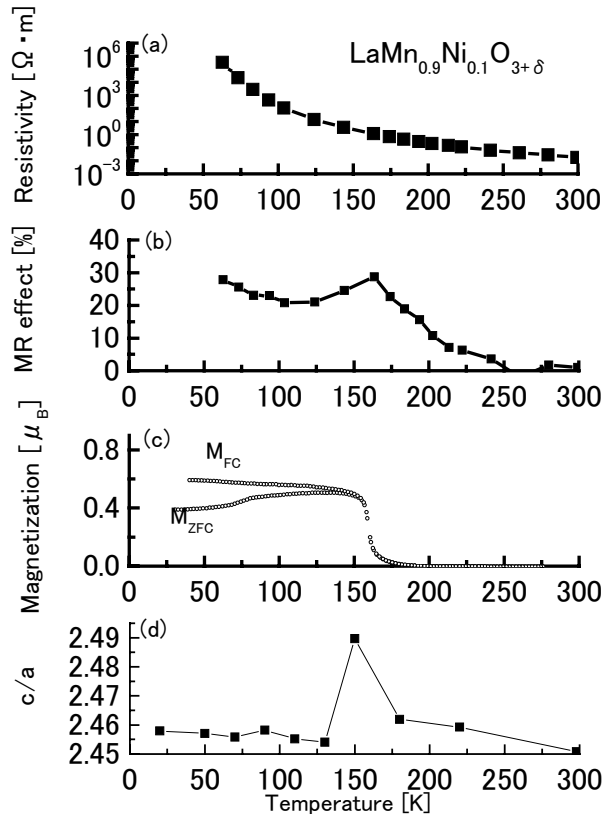


図2 LaMn_{0.9}Ni_{0.1}O_{3+δ}における(a)比抵抗 (b)磁気抵抗 (c)磁化 (d)c/aの温度依存性

が悪くなると磁気抵抗が大きくなっていくのがわかる。磁気抵抗の大きさは無磁場の状態での Mn サイトのスピンの向きと外部磁場を印加したときのスピンの向きのスピン変化率で決まるが、前述の結果を踏まえると、結晶構造の対称性が悪くスピンプラストレーションが大きく働いている温度領域では無磁場でのスピン方向が揃っていないので磁場を印加した際のスピン変化率が大きくなり磁気抵抗が大きくなる。逆に結晶構造の対称性が良くスピンプラストレーションが小さい温度領域では無磁場の状態ですでに強磁性的にスピン方向が揃っているために磁場を印加した際のスピン変化率は小さくなり磁気抵抗が小さくなったと考えることができる。つまりキュリー温度以下での磁気抵抗の増減はクラスターガラス的なスピンプラストレーションによる磁化(M_{ZFC})の振る舞いに対応していると結論付けることができる。図3に Ni1%置換試料と Ni3%置換試料の磁化と磁気抵抗の温度依存性を示す。Ni10%置換試料と同じくスピンプラストレーションが低温において磁気抵抗の大きさを左右している要因であることをうかがい知る事が出来る[1][2]。

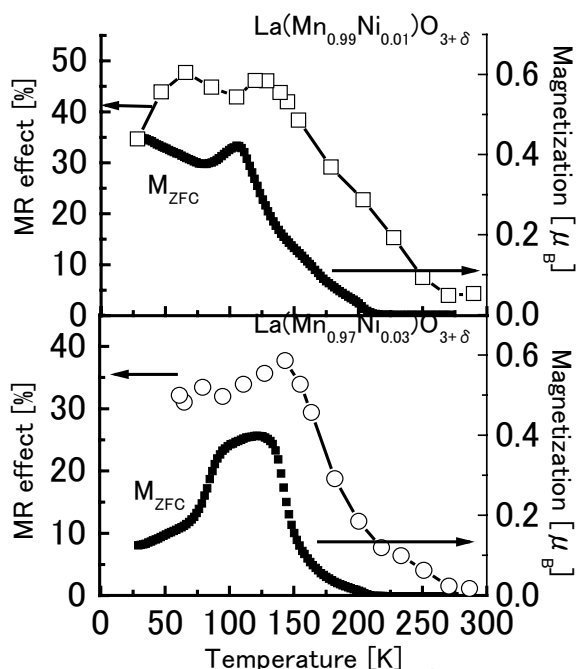


図3 M_{ZFC} とMRの温度依存性

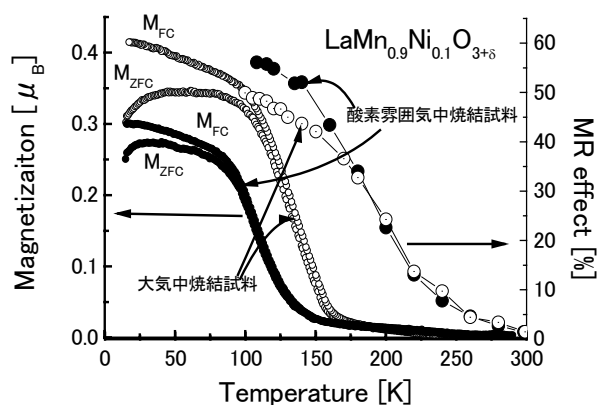


図4 700eの磁場を印加した際の磁化と磁気抵抗(5T)の温度依存性

次に過剰酸素の影響を調べるために新たに焼結雰囲気を大気中と酸素雰囲気中とで変えた $\text{LaMn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3+\delta}$ の試料を作製した。酸素雰囲気焼結の試料の方が大気中焼結試料より Mn^{4+} を多く含ませることができた。過剰酸素を多く含むということは La や Mn サイトにその分欠損を生じさせるということを意味する。よって Mn-O-Mn 間に働く 2 重交換相互作用などの強磁性相互作用を弱める働きをすることになる。図4に示すように酸素雰囲気焼結を行い Mn^{4+} を多く含んだ $\text{LaMn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3+\delta}$ はキュリー温度が低くなっているのがわかる。一方、キュリー温度付近の磁気抵抗効果は酸素雰囲気焼結試料の方が高くなっているのがわかる。この酸素雰囲気で焼結した試料の方が磁気抵抗が大きくなった理由は、欠損が多いため 2 重交換相互作用による強磁性領域が長距離に及ばず、短距離な強磁性領域

(クラスター)を作ったために、無磁場でのスピン方向が強磁性的に十分揃わず、外部磁場を印加した際のスピン変化率が大気中焼結の欠損が少ない試料に比べて大きくなるためだと考えられる。

以上のように存在が明らかになったクラスターガラス領域に働く強磁性的相互作用が熱に対してどのような挙動を示すかを調べるために、この Mn^{4+} 比が違う 2 種類の $\text{LaMn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3+\delta}$ の熱残留磁化の温度依存性を調べた。その結果熱残留磁化は温度変化に対しエクスポネンシャル的に減少することを確認した[3]。これは試料がクラスターガラスなスピンプラストラーションを持っていることを意味する。

また $\text{LaMn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3+\delta}$ の La サイトに一部 3 価の Y イオンを置換することで試料の結晶構造の対称性を上げ、キュリー温度の上昇と室温に向けての磁気抵抗を大きくすることができた。

以上をまとめると次のようになる。

結晶構造の対称性が上がると、2 重交換相互作用による強磁性配列が働きやすくなりキュリー温度が上昇するが、無磁場でスピン配列が揃っている分磁場を印加した際のスピン変化率が小さくなり磁気抵抗が小さくなってしまふことが分かった。逆に、結晶構造の対称性が多少悪くなると、2 重交換相互作用による強磁性配列が働きにくくなりキュリー温度が低下するが、一方で無磁場で強磁性的にスピン配列が揃っていない分磁場を印加した際のスピンの変化率は大きくなり磁気抵抗は大きくなることが分かった。また、スピンプラストラーションが強く働いている温度領域や、Mn サイトの欠損によって強磁性相互作用が長距離に及んでいない試料では、無磁場の状態で強磁性配列をとっている領域(クラスター)が小さいために、外部磁場を印加した時のスピン変化率が大きくなる結果、磁気抵抗効果が大きくなることが分かった。このキュリー温度以下の磁気抵抗の温度依存性がクラスターガラスのスピンプラストラーションの程度に左右されていることを突き止めることができたことは大きな成果だと思われる。

[1] A.Yamamoto and K.Oda : J.Phys.:Condens. Matter 14 (2002) 1075

[2] A.Yamamoto and K.Oda : J.Phys.:Condens. Matter 15 (2003) 4001

[3] A.Yamamoto and K.Oda : Rev.Adv.Mater.Sci.5 (2003) 34