

論文内容の要旨

A-site Order/Disorder Effect and Room Temperature Colossal Magnetoresistance in Perovskite Manganite

(ペロブスカイト Mn 酸化物の A サイト秩序/無秩序効果と室温巨大磁気抵抗)

中島智彦

[序]

ペロブスカイト型Mn酸化物は強磁性金属転移や電荷軌道整列転移、電子相分離、それに伴う巨大磁気抵抗(CMR)効果の発見によって多くの研究者の興味を惹き、これまでに膨大な数の実験的・理論的研究結果が報告されている。また、応用の面でもCMRを利用した次世代磁気ヘッドなどの開発が非常に盛んに行われている。一方、複雑な物性の発現機構は明らかでない部分も多く、未だ基礎研究の発展に対する期待は非常に大きい。ペロブスカイト型Mn酸化物における興味深い物性現象は $R^{3+}\text{MnO}_3$ の R^{3+} (希土類イオン)を A^{2+} (Ca^{2+} , Sr^{2+})で置換した系 $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ において現われる(R, A イオンが占めるサイトを以降、ペロブスカイト構造のAサイトと呼ぶ)。系の物性はAサイトを大きさ、価数の異なる種々のカチオンで置換していくことによる、Mnイオンの e_g 電子に関するバンドフィリングとバンド幅の制御により体系付けられてきた。しかし、Aサイトを無秩序に占める2種以上のカチオンによって構造・電荷のポテンシャルに大きな乱れが導入されることが予想され、複数の自由度が絡み合うこの系では、このランダムネスが物性を非常に大きく変化させる要因になることが考えられる。ところが、ランダムネスが具体的にどのように影響を与えるかという観点からの研究はほとんど行われてこなかった。また応用上の問題点として、室温付近で高いCMR効率を示す物質が全くないことについてもAサイトの乱れが原因であると考えられている。以上のように、基礎物性だけでなく応用の面からも非常に重要だと

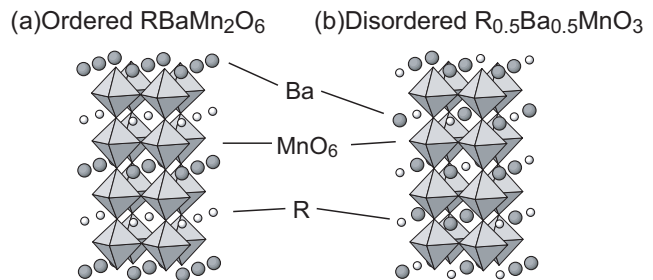


図1 (a) Aサイト秩序型 RBaMn_2O_6 の結晶構造 (b) Aサイト無秩序型 $\text{R}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ の結晶構造

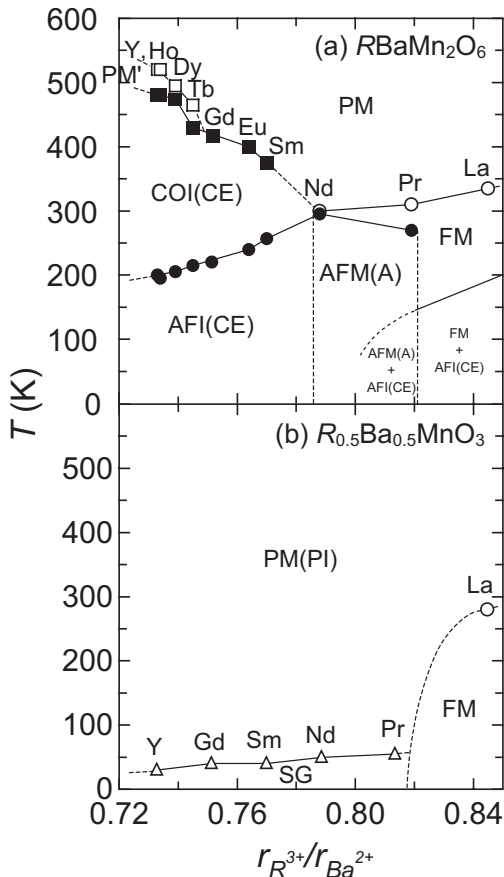


図 2 (a) 秩序型 $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$ / (b) 無秩序型 $R_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ の電子相図; PM: 常磁性金属相, PI: 常磁性絶縁体相, FM: 強磁性金属相, AFM(A): A型反強磁性金属相, COI(CE): CE型電荷整列絶縁体相, AFI(CE): CE型反強磁性絶縁体相, SG: スピングラス相. 横軸は R^{3+} と Ba^{2+} のイオン半径比

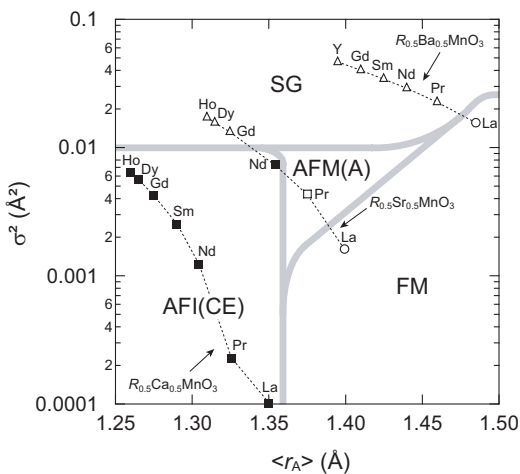


図 3 無秩序型 $R_{0.5}A_{0.5}\text{MnO}_3$ ($A=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) の $\langle r_A \rangle$ - σ^2 相図; FM: 強磁性金属相, AFM(A): A型反強磁性金属相, AFI(CE): CE型反強磁性絶縁体相, SG: スピングラス相

考えられるAサイトの乱れの効果を解明するために研究を行った。まずこれまでになかったAサイトが層状秩序し、系から乱れを取り除いた $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$ ($R=Y^{3+}$, 希土類イオン)(図 1(a))の合成に成功した。その結晶構造・物性を調べた結果、CE型電荷・軌道整列の転移温度が従来のAサイトが固溶した系 ($R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ ($A: \text{Ca}, \text{Sr}$)) と比較して非常に高温で起こること、またこれまででない構造相転移などを見出し、これらがAサイトから乱れを取り除いた結果起こることを明らかにした。さらに、この物質群について合成方法を工夫することでAサイトの乱れの大きさをコントロールし、乱れの大きさが具体的にどのように物性に影響を与えるか定量的に評価した。さらに、そこから得られた知見を用いて、Aサイトの秩序/無秩序を適切に制御することにより、これまで不可能であった室温でのCMR効果発現に成功した。

[A サイトの秩序/無秩序効果]

まず出発物質 $R_2\text{O}_3$ 、 BaCO_3 、 MnCO_3 を Ar(6N) 雰囲気下において 1300°C 、24 時間で反応させることによりAサイトが層状に規則配列しR層のみ酸素の欠損した $R\text{BaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ を合成した。次に、この母体構造を崩さない程度の低温 $300\sim 500^\circ\text{C}$ で酸素処理することによってR層に酸素がインターカレートされ、目的のAサイトからランダムネスを排除した $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$ (図 1(a)) を得ることに成功した。一方で、同じ出発物質を $1\% \text{O}_2/\text{Ar}$ 気流中で反応させたあと、 900°C で酸素処理することによってAサイトが完全に固溶した $R_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ (図 1(b)) の合成も行い、同一組成を持つ物質でAサイトの秩序度ののみが違うものを作り分けることに成功した。

まず始めにAサイト秩序型 $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$ の大きな特徴は電荷・軌道整列転移が非常に安定化されることである。 YBaMn_2O_6 では転移温度は 480K まで上昇している(図 2(a))。従来のAサイトが固溶し電荷・構造のランダムネスを内包した系では電荷秩序転移は最高でも 280K 程度であったので、ランダムネスの排除が電荷整列転移に多大な影響を与えていることが明らかとなった。また、 $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$ ($R=\text{Tb}\sim\text{Y}$) ではこれまででない軌道秩序によると思われる構造相転移を示すこと、 $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$ ($R=\text{Sm}\sim\text{Y}$) では電荷・軌道整列相が従来と異なる積層構造を持つことを見出した。これらは、Aサイトイオンの層状配列によりAサイトの電荷・構造歪

みの不均一がなくなり、Mnサイトの電荷整列がより促進されたと解釈される。

次に、Aサイトを無秩序化させた $R_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$ ではその結晶構造・物性はどうかを調べた。物性と格子定数の変化を図 2(b)に示す。結晶の平均構造は全て単純立方格子である。 $La_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$ を除く全ての化合物で磁気・電荷長距離秩序を示さず、スピングラス的振る舞いを示した。Aサイトを秩序化させた場合に起こる相転移(電荷・軌道・磁気秩序)、しかも室温よりはるかに高温で起こっていたものが、消えてしまうことが分かった。 $La_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$ では強磁性転移を示すものの、転移温度は $LaBaMn_2O_6$ と比較して 50 Kも低下している。これらは明らかにAサイトの無秩序化が原因であり、構造の乱れが電荷・スピンの長距離秩序の形成を妨げていると考えられる。このとき、構造の乱れをマイクロなスケールから評価するため、Aカチオンのイオン半径の分散という考えを導入する。

図 3 にAサイトカチオンのイオン半径の分散 σ^2 ($\sigma^2 = \sum_i y_i r_i^2 - r_A^2$, r_i :それぞれのイオン半径, y_i :占有率, r_A :平均イオン半径)とAサイトの平均イオン半径 $\langle r_A \rangle$ 、及びその基底状態との関係を示す。横軸 $\langle r_A \rangle$ はバンド幅に対応する。一方、縦軸 σ^2 は構造のランダムネスの大きさを表している。まず $R_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ はCaのイオン半径がSr、Baに比べてRイオンのそれに近いいため σ^2 の値は小さくなる。そのため構造のランダムネスによる効果は小さく、狭

いバンド幅に対応してCE型電荷・軌道整列が現れる。Srの場合には σ^2 の値が 10^{-2} 以下の範囲では長距離秩序を形成し、それぞれのバンド幅の大きさに対応して、強磁性相、A型反強磁性相、CE型反強磁性相が現れる。ただし σ^2 の値が 10^{-2} を越えると長距離秩序の形成が不利になり、スピングラス相となってしまふ。Ba系の物質では、 σ^2 の増大によって長距離秩序の形成は困難になり、 $La_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$ を除いてスピングラス相が支配的になっている。以上のことから明らかなように、Aサイト無秩序型ペロブスカイト型Mn酸化物では、従来のようにAサイトの平均イオン半径から考えるバンド幅だけでなく、Aサイトカチオンのランダムネスの影響を無視できない。それは、Aサイトランダムネスが磁気・電荷の長距離秩序の形成に多大な影響を与えているためである。

[ランダムネス効果の定量的評価]

このようにAサイトのランダムネスはペロブスカイト型Mn酸化物の物性をコントロールする上で非常に重要な要素であることが分かった。では、ランダムネス効果の程度問題はどうか。Aサイト秩序を持つ $RBaMn_2O_6$ を高温酸化雰囲気アニールすることによってAサイトが徐々に相互固溶することを明らかにし、温度と時間をコントロールすることで様々なAサイトの秩序度を持つ $RBaMn_2O_6$ の合成に成功した。その合成方法によって得られた様々なAサイト秩序度を持つ $PrBaMn_2O_6$ 、 $SmBaMn_2O_6$ について

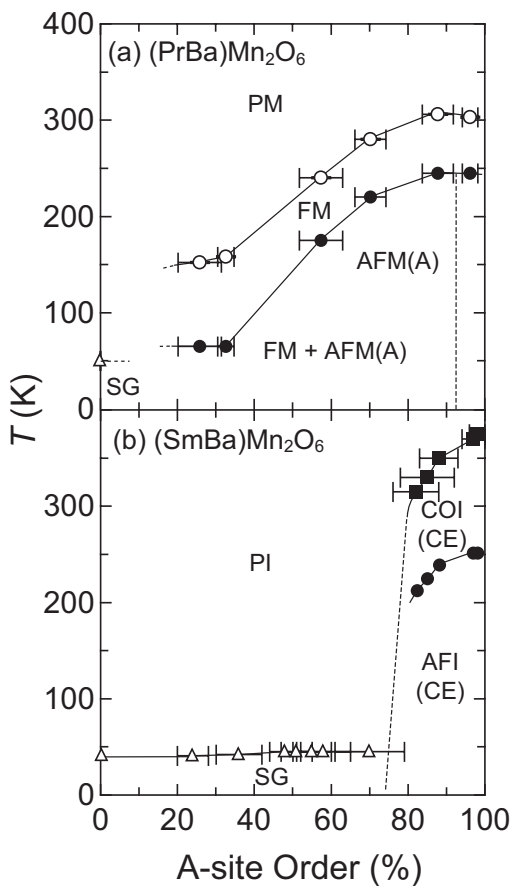


図 4 (a) $PrBaMn_2O_6$ (b) $SmBaMn_2O_6$ のAサイト秩序度に対する相図; PM:常磁性金属相, PI:常磁性絶縁体相, FM:強磁性金属相, AFM(A):A型反強磁性金属相, COI(CE):CE型電荷整列絶縁体相, AFI(CE):CE型反強磁性絶縁体相, SG:スピングラス相

電荷・磁気秩序相がランダムネスの導入によって受ける影響を調べた(図 4)。その結果、 $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ では強磁性及びA型反強磁性転移が乱れの導入とともに次第に抑えられていくことが分かった。そして、Aサイトが秩序化した場合には基底状態に電子相分離は見られないのに対し、乱れの導入に伴い、低温で電子相分離が現れ、磁気抵抗効果も顕著に増大することが明らかとなった。つまり、乱れの導入が磁気・電荷秩序のコヒーレンス長に大きな影響を与え、競合する2相(強磁性相・電荷整列相)の揺らぎを強くして電子相分離状態の形成を促す。これは、CMR効果の発現には乱れの導入が必要不可欠であることを示している。

では、電荷整列転移を示す $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$ ではどうか。この物質は室温以上で電荷整列転移を起こすことから、乱れの導入はCMR効果の発現を期待させる。 $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ と同様にAサイトの秩序度を変えていったところ、電荷整列は前述の磁気秩序に比して非常にAサイトの乱れ($\text{Sm}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$)に敏感であり、わずかな乱れの導入で長距離秩序の形成が困難になってしまうことが分かった。Aサイトに乱れを導入した場合、SmとBaの大きなイオン半径の差(大きな σ^2)は、大きな局所歪みを生んでいるため、電気伝導には必要以上に不利な状態をつくり、期待に反して磁場をかけても磁気抵抗効果は発生しなかった。乱れの導入(Aサイト秩序度の変化)は磁気抵抗効果に必要な要素となっているが、CMR効果の発現には局所的に見た場合の乱れ方の程度(この場合は σ^2)も考慮しなくてはならないことが分かった。

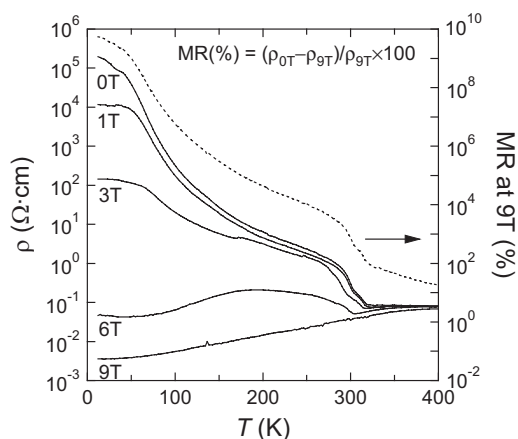


図 5 $\text{Sm}_{0.90}\text{La}_{0.24}\text{Ba}_{0.86}\text{Mn}_2\text{O}_6$ の零磁場及び磁場印加時の電気抵抗率と 9T印加時の磁気抵抗効果

[室温 CMR 効果の発現]

最後に、以上の研究結果を踏まえ、室温CMR物質の開発に取り組んだ。開発にあたって重要な点は次の3点である。(1)電荷整列転移温度を室温以上に保つ(R/Baの層状秩序を保つ)。(2)結晶中にCMR効果発現に必要な乱れを導入する。(3)乱れの導入にあたって σ^2 を可能な限り小さく抑える。この3点を同時に満たすことが鍵となる。本研究ではこれらの条件を満たすように、母物質にAサイトが層状秩序した $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$ を選び、乱れの導入についてはSm/Ba両サイトへのLaの置換を試みた。その結果、上記の条件を満たす $\text{Sm}_{0.90}\text{La}_{0.24}\text{Ba}_{0.86}\text{Mn}_2\text{O}_6$ において室温で1,000%に達する非常に大きなCMR効果を得ることに成功した(図 5)。これはバルクの遷移金属酸化物ではこれまでにない桁違いの大きさである。

以上のように本研究では、同一組成のAサイト秩序/無秩序型物質を合成し、その構造・物性を定量的に検証することによってペロブスカイト型Mn酸化物におけるAサイトランダムネスの問題を明らかにした。その結果をもとに、これまで不可能であった室温でのCMR効果の発現にも成功した。