

CrスピネルおよびMnペロブスカイト関連硫化物 の異常磁気物性と相関電子状態

Unusual Magnetic Properties and Correlated Electronic States

in Cr-spinel and Mn-perovskite Related Sulfides

2004年度

神原 陽一

目次

第1章	研究背景と目的	
	スピン電荷複合物性	
	Background and Motivation, Spin Electronics · Orbital Electorronics	5
1.1	背景	5
1.2	強相関電子系材料	8
1.2.1	モット絶縁体	11
1.2.2	ペロブスカイト型 Mn 酸化物	12
1.3	問題意識	17
1.3.1	古くて新しいスピントロニクス材料の探索	17
1.3.2	スピネル型カルコゲン化物について	17
1.4	本研究の対象物質, および関連する過去の報告	19
1.4.1	FeCr ₂ S ₄	19
1.4.2	Fe _{0.5} Cu _{0.5} Cr ₂ S ₄	19
1.4.3	Cu _{1-x} M _x Cr ₂ X ₄ (M = Non magnetic ions, X = S, Se)	21
1.4.4	Sr ₂ CuMnO ₃ S および Sr ₄ Cu ₂ Mn ₃ O _{7.5} S ₂	23
1.5	本研究の目的	25
第2章	実験方法	
	Experimental	32
2.1	サンプル合成	32
2.1.1	原料	32
2.1.2	Fe _{1-x} Mn _x Cr ₂ S ₄ の合成	32
2.1.3	Cu _{1-x} A _x Cr ₂ S ₄ (A = Mg, Ge) の合成	35
2.1.4	<i>p</i> 型, および <i>n</i> 型 Fe _{0.5} Cu _{0.5} Cr ₂ S ₄ の合成	35
2.1.5	Sr ₂ CuMn _{1-x} Zn _x O ₃ S の合成	37
2.1.6	Sr _{4-x} La _x Cu ₂ Mn ₃ O _{7.5} S ₂ の合成	37
2.1.7	X 線回折構造解析 (XRD)	37
2.1.8	Rietveld 解析	37
2.2	輸送現象測定	41
2.2.1	DC 電気抵抗率	41
2.2.2	AC 電気抵抗率	41
2.2.3	熱起電力測定	41
2.3	磁気測定	41

2.4	XPS	41
第3章	スピネル型硫化物 $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ における 巨大磁気抵抗効果	
	Properties of Giant Magnetoresistance of Spinel-Type $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$	44
3.1	はじめに	44
3.1.1	磁氣的性質	44
3.1.2	磁気ポーラロンによる磁気抵抗効果	49
3.1.3	FeCr_2S_4 における低温 ($T < 10$ K) での磁気異常および軌道秩序化	53
3.1.4	本章の目的	56
3.2	実験方法	57
3.3	実験結果と考察	57
3.3.1	$\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の結晶構造	57
3.3.2	$\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の磁性	59
3.3.3	$\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の磁気抵抗	64
3.3.4	T_g 以下の電気伝導モデルの解析	72
3.4	まとめ	76
3.4.1	磁気抵抗比 (MR) に対する Mn 置換効果	76
3.4.2	軌道秩序化の電気抵抗温度依存性に対する寄与	76
第4章	スピネル型 $\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Ge}$) における 異常磁気輸送現象	
	Unusual Magnetotransport in Spinel-Type $\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Ge}$)	79
4.1	はじめに	79
4.2	実験方法	80
4.3	$\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の結果及び考察	80
4.3.1	$\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の X 線構造解析	80
4.3.2	$\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の磁性	80
4.3.3	T_m 以下でのスピングラス的 (またはメタ磁性的) 挙動	86
4.3.4	$\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の磁気抵抗	88
4.4	$\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の結果及び考察	94
4.4.1	$\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の X 線構造解析	94
4.4.2	$\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の磁性	94
4.4.3	Ge 置換に対する T_c, T_m の変化	97
4.4.4	$x = 0, 1/15, 1/6$ での低温における磁気異常	99
4.4.5	$\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の輸送現象	107
4.4.6	$\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ における磁気相互作用	107
4.4.7	磁気輸送現象	113
4.5	まとめ	113
4.5.1	$\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$	116

4.5.2	$\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$	116
第 5 章	p 型および n 型 $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の巨大磁気抵抗効果と電子状態 Magnetic and electronic nature of p - and n -type spinel-type $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$	119
5.1	はじめに	119
5.2	実験方法	119
5.3	結果と考察	120
5.3.1	試料合成及び磁性	120
5.3.2	輸送現象	120
5.3.3	電子状態	126
5.4	まとめ	130
第 6 章	層状 Mn 酸化硫化物 $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ 及び $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$ における キャリアドーピング Carrier-doping Effects in $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ and $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$	134
6.1	はじめに	134
6.2	実験方法	134
6.3	実験結果と考察	136
6.4	まとめ	143
第 7 章	強相関電子系 $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ の電子状態 Electronic nature of $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$	146
7.1	はじめに	146
7.2	実験方法	146
7.3	結果と考察	146
7.3.1	配置間相互作用を含むクラスター計算	152
7.3.2	$\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ の電子構造	157
7.4	まとめ	158
第 8 章	結論, および今後の展望 Conclusion and prospect	160
8.1	この研究で得られた知見	160
8.1.1	スピネル型硫化物 $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ における巨大磁気抵抗効果	160
8.1.2	スピネル型硫化物 $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ における軌道秩序化	160
8.1.3	スピネル型 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ における金属非金属転移	161
8.1.4	p 型及び n 型 $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の巨大磁気抵抗効果と電子状態	162
8.1.5	層状 Mn 酸化硫化物 $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ 及び $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$ における不純物置換効果	162
8.2	総合討論	164

8.2.1	FeCr_2S_4 と CuCr_2S_4	164
8.2.2	$\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ における A サイトの秩序無秩序転移	164
8.2.3	バンドフィリング制御に対するサイトの影響	167
8.2.4	今後の展望	169

第1章 研究背景と目的

スピン電荷複合物性

Background and Motivation, Spin Electronics · Orbital Electronics

1.1 背景

いわゆる半導体エレクトロニクスは半導体中にある少数のキャリアー（電子, 正孔）の持つ、電荷としての自由度を利用する技術である。この技術体系では、*pn* 接合やホール効果などをもちいて、物質中の電子（又は正孔）の動きの制御を行い、トランジスタ増幅器やガウスメータ（磁気センサーの一種）として利用している [1, 2]。いわゆる Si や Ge の半導体中に存在する電子や正孔は電場によってのみ制御される。磁気テープなどの磁性材料のスピンは電磁石によって発生された磁場によって制御される。過去に一般的に用いられている電子材料では電子の持つ自由度である電荷やスピンを制御する場合、それぞれ別々の方法が必要である。近年、物質中の電子の持つ電荷以外の自由度、つまりスピン、軌道をも制御対象とした新しい技術”スピンエレクトロニクス・オービトロニクス”¹ (Fig. 1.1 と脚注参照) を創造しようという研究が盛んに行われている。これらの欲求をみたすために強相関電子系や希薄磁性半導体などの材料探索やトンネル伝導を用いたデバイス開発、またはそれらの複合技術の研究開発が集中的になされている。

スピンバルブ、トンネル型磁気抵抗 (TMR) 素子等の開発

Fig. 1.2 に示すような TMR 現象やスピンバルブ現象を引き起こす素子を、微細加工技術の蓄積の多い金属材料、絶縁体材料を用いて作成し、その量子機能を利用してデバイスとして利用する研究は世界中で非常に精力的に行われている。すでにスピンバルブを応用した磁気抵抗素子はハードディスクの読み取りヘッドとして実用化されており、一般にも広く出回っている。また、トンネル磁気抵抗 (TMR = Tunneling Magneto Resistance) 素子 [6, 7] を利用した MRAM (Magnetic Random Access Memory) [8, 9] が近年開発されており、その性能は日進月歩で向上しており、次世代不揮発高速メモリ材料として大きく期待されている。

¹Fig. 1.1 [3, 4, 5] の上部はスピン (Spin) と電荷 (Charge)、軌道 (Orbital) とそれぞれを制御する外部刺激 (磁場, 電場, 外部応力) を示す。また、スピンと電荷と軌道を結ぶ矢印はその自由度の相関を示す。これらの相関が強く、電荷の変化により、磁性や軌道秩序などを制御できる材料やデバイスが実用化されたならば、Fig. 1.1 の下部に示すような、(左から) 磁場による電気抵抗の制御、電場による磁化の制御、さらには光による磁性や電気抵抗の複合制御が行えるようになる。

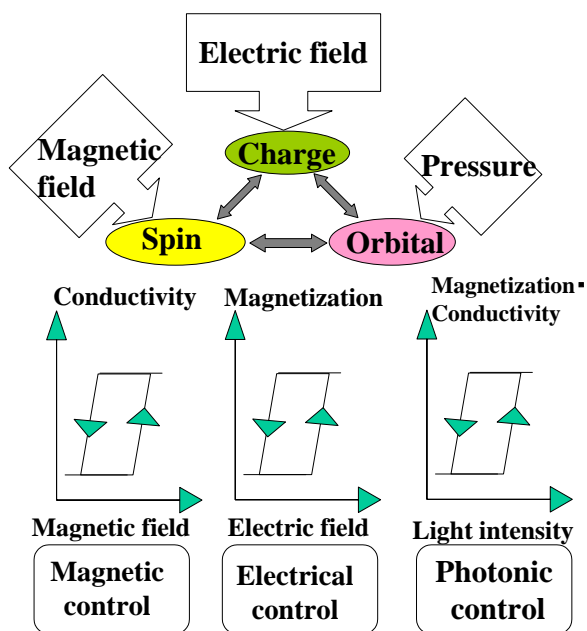


Fig. 1.1: Schematic diagram of charge-spin-orbital-electronics.

希薄磁性半導体の探索

微細加工に既存の技術を応用できる半導体に磁性イオンの注入を行い、強磁性状態を作り出し、キャリアのスピンの自由度を制御する試みは日本を中心として近年盛んになりつつある。主に $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ [10, 11, 12], $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ [13] のように、強磁性（スピン偏極状態）を示す半導体の探索、及び機能性向上が図られている。既に、低温においてはキャリアのスピン偏極状態を作り出せたとの報告があり、それらのデバイス化やスピン偏極の測定技術も進歩しつつある [14]。しかしながら、もっとも代表的な希薄磁性半導体である $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ でさえ最高の強磁性転移温度 (T_c) は 160 K 程度と室温をはるかに下回っているため、いまだ材料探索の余地がある。

現在までに、既存の工業利用されている半導体にて、磁性イオンドーピングによる室温強磁性を実現したとの報告が、いくつか存在する。半導体：ドーパされる磁性イオンとして、Si : Ce [15], TiO_2 : Co [16], GaN : Mn [17], GaN:Cr [18] などがある。また、古くから知られている ZnTe : Cr [19], ZnO : Co [20], カルコパイライト系物質 (CdGeTe_2 : Mn) [21] においても室温強磁性の報告がある。

このような希薄磁性半導体の探索は、薄膜化や微細加工（エッチング等）技術の蓄積が豊富であるため、室温で強磁性状態を保った信頼できる材料が開発されたり、磁性イオン注入率の均一性が非常に高くなるならば、原材料費等や加工において、もっとも安価で応用の広い技術となりうる。

問題点として現在の実験室レベルのサンプルの信頼性が挙げられる。例え

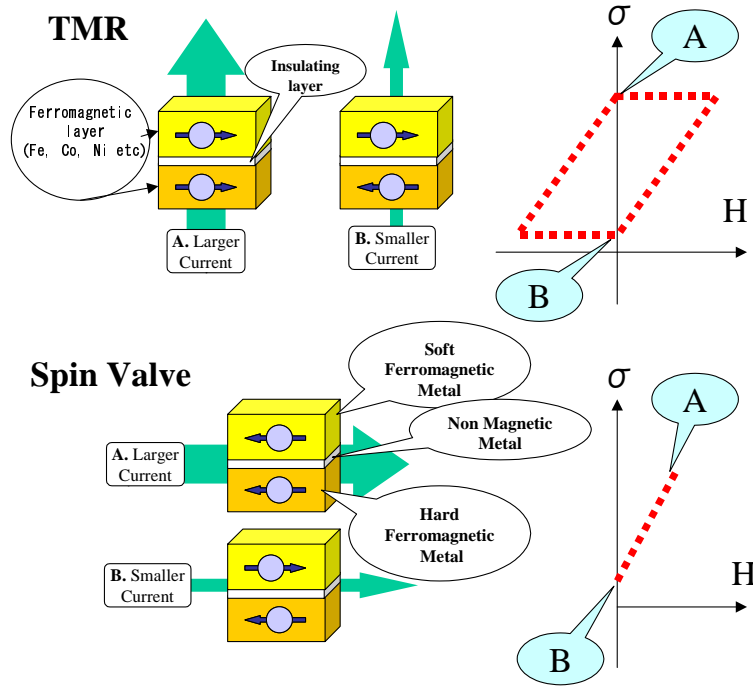


Fig. 1.2: Schematic diagram of TMR and spin valve. **TMR** : TMR effect is observed in the ferromagnetic layers separated by a thin nonmagnetic insulator through which electrons can tunnel. The magnetic orientation in the magnetic layers can be independently controlled by applying a magnetic field. When the magnetic layers have the same orientation (A), the tunnel probability between them and through the insulator is larger than when the orientations are opposite (B). TMR device is a bit cell in a MRAM. **Spin Valves** : Spin valve or Giant magnetoresistance (GMR) device consists of two ferromagnetic layers spaced by a layer of nonmagnetic metal. In presence of a saturating magnetic field (A), soft ferromagnetic metal layer has parallel alignment of adjacent hard ferromagnetic metal layer. In a absence of magnetic field (B), soft ferromagnetic metal layer has antiparallel alignment of adjacent hard ferromagnetic metal layer. Then the resistivity of A state is lower than B state in Spin Valve system.

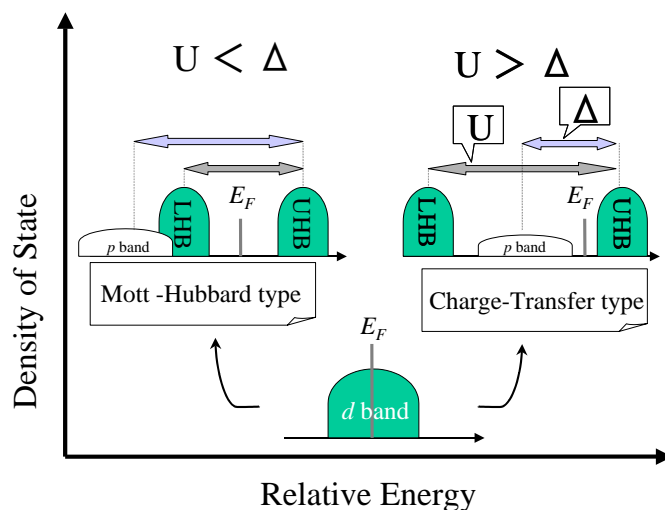


Fig. 1.3: Schematic band structure of Mott insulator (Mott-Hubbard type and Charge-Transfer type).

ば、室温で強磁性的な M-H カーブが得られたとの報告が存在しても、ドーピングする磁性イオンの割合が、～数%と非常に小さいため、本質（磁性半導体のバンド構造によるスピン偏極）でない場合も少なくない²。誤報もいくつか存在し、確実に室温強磁性を示す希薄磁性半導体はまだ数種しか存在しない。

1.2 強相関電子系材料

物質中の電子はクーロン反発力により、互いに相互作用しながら動き回っている。しかし、金属中では電子軌道の閉殻構造によるいわゆる「遮蔽効果」により実効的なクーロン相互作用が弱まっているため、アルカリ金属などでは、金属中の電子が自由電子模型である程度よく記述できる [23]。

しかし、遷移金属や希土類金属の化合物では、 d 電子や f 電子が不完全殻を形成し、物質の性質に大きく関与している。これらの電子は原子核に強く引っ張られて波動関数が局在し、遮蔽効果が十分に効かない。そのため、互いに強いクーロン反発力を感じた電子状態になる。このような状態の電子が存在する系を「強相関電子系」[4]と言う。いわゆるモット絶縁体 [24] は、このような強相関効果により絶縁体化した典型例である。さらに、高温超伝導体中の電子 [25] や、希土類化合物などで見られる”重い電子系” [26] (有効質量が通常の 100~1000 倍にもなる物質) などその顕著な例である。自由電子模型では説明できない物理的、工学的に興味深い物性が非常に多く報告されており、現代の物性物理における中心テーマの一つである。

²GaN : Mn は室温にて強磁性的なヒステリシスが観察されていても、不純物として混入する強磁性金属 (Fe, Co, Ni), またはその化合物の磁性を観察している可能性が非常に高い [22]。このような誤報が多い理由は、磁性イオンである $3d$ 遷移金属と半導体の固溶限が熱平衡状態では非常に小さいことがあげられる。

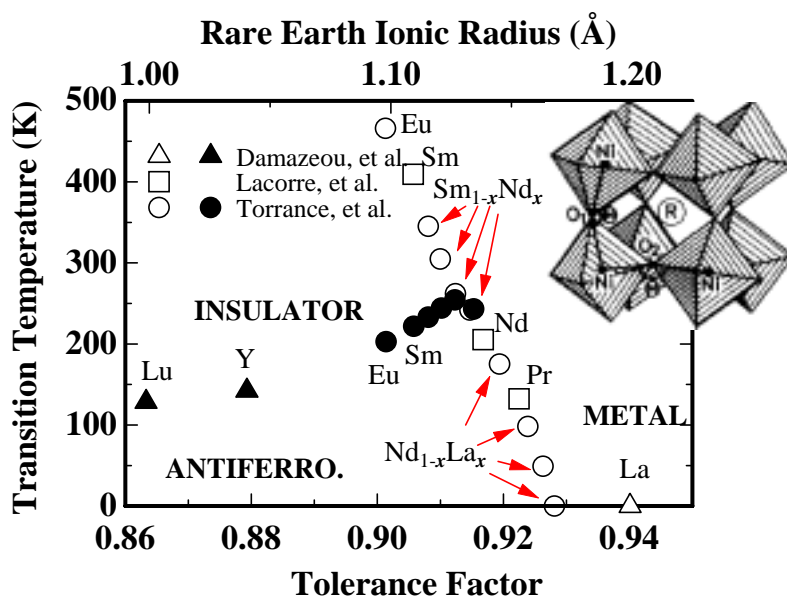


Fig. 1.4: Insulator-metal-antiferromagnetic phase diagram for RNiO₃ as a function of the tolerance factor (defined as Eq. 1.1 and equivalently the ionic radius of the rare earth (R)) (Torrance *et al.* [29]).

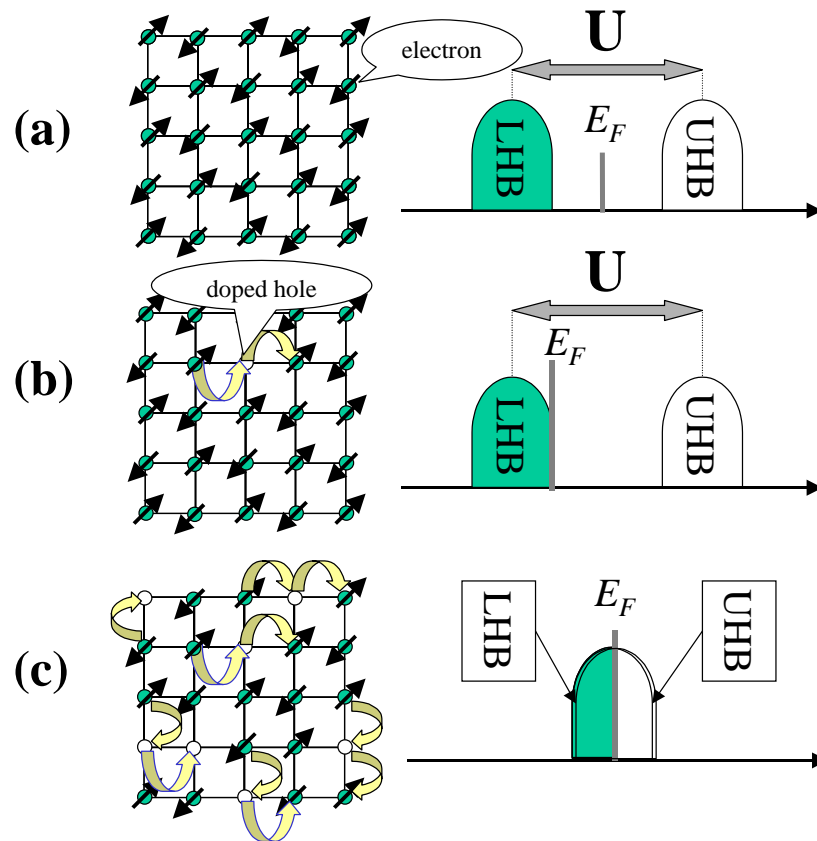


Fig. 1.5: Schematic diagrams of the band filling control of Mott insulator, (a) insulating state (non-doped), (b) anomalous-metallic state (small doped), (c) metallic state (over-doped) for correlated materials with magnetism.

1.2.1 モット絶縁体

バンド理論によれば、単位胞あたりの電子数が奇数の場合は、バンドは部分的にしか占有されないため、必ず金属的になるはずである。しかし Fe, Mn, Co 等を含む $3d$ 遷移金属酸化物、たとえば MnO などは閉殻構造をもたないにも関わらず On site クーロン相互作用 U が強いため、価電子体付近のフェルミ準位を横切る $3d$ バンド (Fig. 1.3 の下図) がクーロン相互作用により Fig. 1.3 上図のように、上部ハバードバンド (Upper Hubbard Band; UHB), 下部ハバードバンド (Lower Hubbard Band; LHB) に分裂する。そのため、いわゆるバンド理論的 (U を考慮に入れない場合) に金属であるにも関わらず、フェルミ面にバンドが存在しない絶縁体になる場合がある。これらのうち $U < \Delta$ (電荷移動エネルギー) の場合をモットハバード型絶縁体、 $U > \Delta$ の場合を電荷移動型絶縁体と分類できる [27]。このようなモット絶縁体はいわゆる既存の半導体材料 (Si, Ge, GaAs など) でみられない、以下のような性質を持つ。

バンド幅の変化による金属非金属転移

強相関物質では、電子間相互作用や電子格子相互作用のもたらす様々な秩序状態が競合する場合がある。Fig. 1.4³ に示すように、複数の状態の競合下にある系では、その電子状態が化学的圧力 (Fig. 1.4 では Tolerance factor = RNiO_3 の R サイトにはいる化学種のイオン半径が化学的圧力の指標と考えてよい) や力学的な圧力によってバンド幅等が劇的に変化すると期待でき、金属非金属転移が観察できる場合がある [28, 29]。

バンドフィリング制御による金属非金属転移

Fig. 1.5(a) に示すように、モット絶縁体は N 個の格子点に N 個の電子がある (half-filling) 場合、電子は局在化し反強磁性絶縁体となる。しかし、Fig. 1.5(b) のように電子数を減らす (図の白丸は格子に電子が無い状態 = 正孔が存在する状態) とかろうじて電子 (又は正孔) の移動が可能になる (異常金属相)。さらに Fig. 1.5(c) のように十分にバンドの占有 (band filling) を減少させるとバンド理論で理解される金属に近くなる。このようなバンドの占有の制御⁴ をバンドフィリング制御とよぶ。

これらの現象の研究は歴史的にはいわゆる半導体を用いた、トランジスタ等が発明される以前 (~1947年) より世界各地で行われていた。BaTiO₃ 等のペロブスカイト型誘電体の基礎物理研究やフェライト Fe₃O₄ を母結晶としたスピネル型の物質群などの機能性セラ

³tolerance factor = 許容因子 (t): ペロブスカイト型酸化物 (ABO_3) において A サイトイオンの半径 (= A_R) と酸素イオン (= O_R) の半径の和で決まる AO 面のサイズと B サイトイオンの半径 (= B_R) と酸素イオンの半径の和で決まる BO₂ 面のサイズとの比を定義した値。

$$t = \frac{A_R + O_R}{\sqrt{2}(B_R + O_R)} \quad (1.1)$$

⁴例えば、モット絶縁体である $\text{La}^{3+}\text{Ti}^{3+}\text{O}_3^{2-}$ の La^{3+} を Sr^{2+} で部分置換することで $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{1-x}^{3+}\text{Ti}_x^{4+}\text{O}_3^{2-}$ のように混合価数状態にすると金属化する [34]。

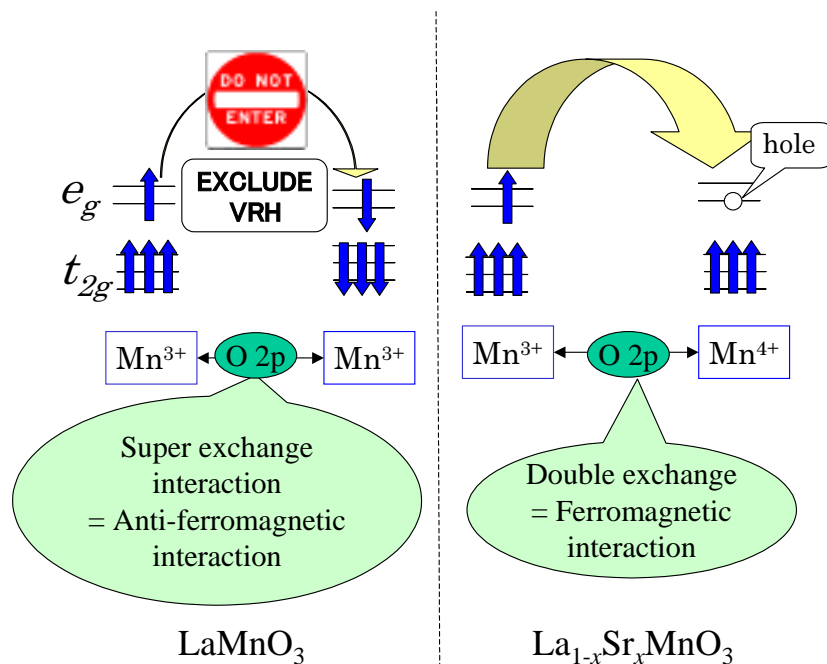


Fig. 1.6: Schematic diagram of double exchange interaction for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

ミック研究の傍流といえる。この分野に関する研究は以下に示すペロブスカイト型マンガン (Mn) 酸化物が示す巨大磁気抵抗などの特異な物性は磁気センサーへの応用の可能性から、非常に精力的に行われている。

1.2.2 ペロブスカイト型 Mn 酸化物

$(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ は電荷移動型モット絶縁体である LaMnO_3 の La^{3+} サイトに Sr^{2+} を部分置換することにより、Mn 3d 電子に正孔を導入する (バンドフィリングを制御する) ことで、



のように混合価数状態が実現され、金属化される。 $x \sim 0.175$ の場合、室温にて 2 重交換相互作用⁵ による金属-非金属転移、強磁性-常磁性転移が同時に生じ、それに付随して起こる負の巨大磁気抵抗効果等の興味深い物性が現れる。また、2 重交換相互作用と超交換相互作用が競合するような系 ($(\text{Nd}, \text{Sm})_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ など) では T_c 付近で強磁性転移と

⁵二重交換相互作用: この系の金属非金属転移は、Mn 3d e_g 軌道に導入された正孔が、Mn イオン間を酸素イオンを介して局在スピンのフント結合しながら伝導することで、Mn 3d t_{2g} 軌道に存在する局在スピンを揃える働き、つまり強磁性的な相互作用を引き起こしている、とのモデルで定性的に説明される。また、この相互作用は、酸素を介しての d 電子軌道に存在する正孔のホッピングに起因するため Zener によって二重交換相互作用となづけられた [35]。 (Fig. 1.6 参照) また、この系の T_c 付近で生じる巨大な磁気抵抗効果は T_c 付近での電子 (正孔) のトランスファー確率 t が

$$t = t_0 \cos(\theta/2) \quad (1.2)$$

のように Mn 3d による局在スピン同士の角度 (θ) に依存するために生じる。

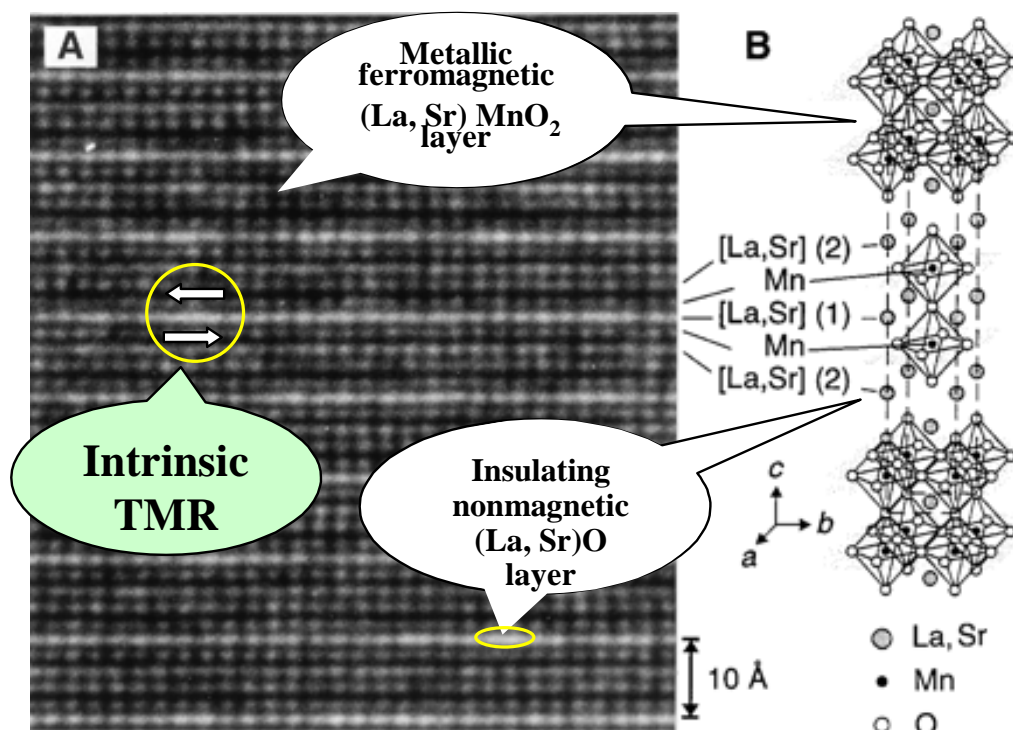


Fig. 1.7: (A) An High-Resolution Transmission Electric Microscope (HRTEM) lattice image along a [110] zone axis (left). (B) The crystal structure of $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$. The rectangular parallelepiped surrounded by broken lines indicates the unit cell. Shaded planes represent ferromagnetic-metalic- $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ planes. (Kimura *et al.* [36])

もに、結晶構造相転移（1次相転移）を伴うため、 T_c 付近で磁場誘起による1次相転移が生じ、0.4 Tの比較的低い磁場（磁束密度）で抵抗値が1000分の1に減じる超巨大磁気抵抗（2重交換相互作用による磁気抵抗よりも、さらに大きな磁気抵抗という意味で、Colossal magnetoresistance (CMR) と呼ぶ）が生じる [30]. このような結晶構造1次相転移と磁気転移が同時に生じる物質では電子軌道の秩序化も同時に生じていると考えられ、光誘起による軌道秩序の融解なども観察される (Fig. 1.8 参照).

これらの物性は外部からのわずかな刺激（外部応力、磁場、電場等）により電子状態が変化（相転移）することに起因する。強相関電子系において、これらの転移に要する時間がピコ秒 (10^{-12} [sec]) 程度であるため、高感度・高精度のスイッチング材料として工学応用の可能性がある。

現在、層状ペロブスカイト型マンガン酸化物

$(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2, \dots, \infty$; $\text{A} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ 等.)

をはじめとする物質群に対する機能性物質探求が現在盛んに行われている [31, 32, 33, 34].

ペロブスカイト型 Mn 酸化物の示す特異な物性を以下に示す.

- バンドフィリング制御による金属非金属転移

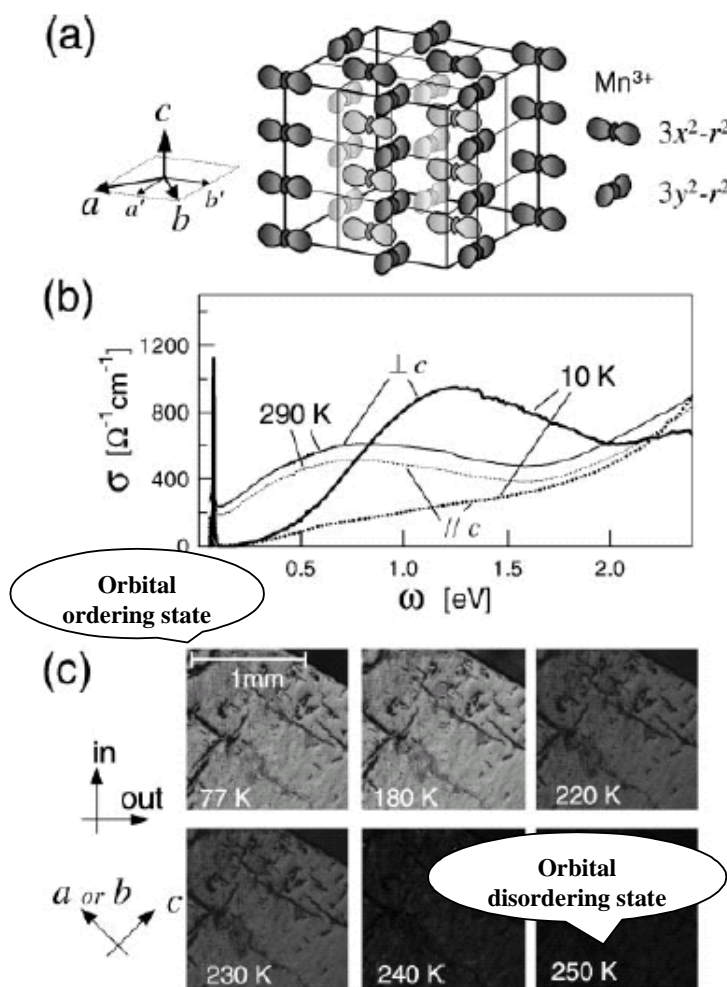


Fig. 1.8: (a) Schematic electronic structure of the charge (orbital) ordering. (b) Optical conductivity spectra for $\parallel c$ and $\perp c$ for the charge (orbital) ordered ($T = 10\text{ K}$) and disordered ($T = 290\text{ K}$) state. (c) Polarization microscope images of a single crystal of $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_3$. Bright images appear below orbital ordering temperature ($T_{OO} = 250\text{ K}$) due to enhancement of optical anisotropy by charge/orbital ordering. (Ogasawara *et al* [37])

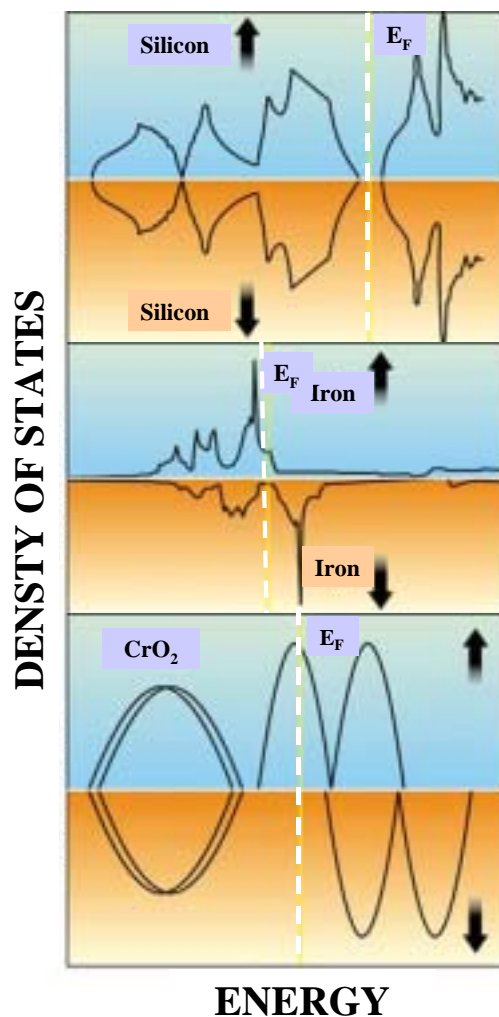


Fig. 1.9: The density of states of silicon is shown in the top panel. Si has a band gap between occupied and unoccupied states, but it is nonmagnetic so the spin-up and spin-down densities of states are identical. The Fermi energy (slashed line) lies in the gap. In the middle panel, the spin-up and spin-down densities of states of ferromagnetic iron are shown. Iron has no gap, although the density of states of the spin-up states at the Fermi energy is quite low. At the bottom is a model density of states for half metallic ferromagnet CrO_2 , which has an energy gap at the Fermi energy only in the spin-down states. (Pickett *et al.* [38])

- 2重交換相互作用に起因する巨大磁気抵抗効果
- 巨大磁歪に起因する超巨大磁気抵抗効果 (Colossal Magneto-Resistance; CMR)
- 天然の TMR 素子としての層状構造⁶
- 軌道光学効果 (光誘起による軌道無秩序化 [37], Fig. 1.8)
- 高スピン分極率を持つハーフメタル金属特性⁷ (Fig. 1.9)

このように希薄磁性半導体や既存の半導体・金属材料の素子化では実現が難しい室温ハーフメタル特性や天然のトンネル接合等も実現される。しかしながら、セラミックであるため、微細加工が非常に難しいことが最大の難点である。たとえば、(La, Sr)MnO₃ の高いスピン分極率 (~ 100 %), いわゆるハーフメタル特性は TMR 素子の強磁性層に最適である⁸。しかし、実際にペロブスカイト Mn 酸化物を利用した TMR 素子を作成しても、強磁性相と絶縁体相 (SrTiO₃) との接合界面に結晶欠陥などが混入し、電子状態が理想的にならないため (室温以上の T_c を持つにもかかわらず) 200 K 程度で TMR を示さなくなる [40]。以下にペロブスカイト Mn 酸化物の短所をまとめる。

- 原材料が高価 (特に La, Nd 等の希土類)
- 合成に大きなエネルギーが必要 (良質の多結晶サンプルを得るには約 1200 °C 以上のアニールが必要 [41])
- 強相関電子系同士の接合界面に微細加工の際様々な欠陥 (詳細は不明) が導入されやすい。
- 結晶の異方性が強く、微細化した際にクラックが入りやすい。

近年、より高温 ($400 \text{ K} < T_c < 620 \text{ K}$) でハーフメタル特性を示す秩序二重ペロブスカイト系酸化物, Sr₂FeMO₆ (M = Mo, W) [43] や Sr₂CrReO₆ [44] 等が見つかり関心を集めており、しばらくは精力的な研究が続くと考えられる。

⁶Fig. 1.7 に示すように、絶縁的な (Sr, La)O 層が 2 つの (La, Sr)MnO₂ 層によってサンドイッチされた結晶構造を持ち、天然のトンネル接続を形成する。そのため TMR 効果が観察され、c 軸方向でトンネル磁気抵抗比 ($\Delta\rho/\rho(H) \times 100 \%$) 4000 % に匹敵する抵抗の変化を示す。この TMR 効果は低温 (90 K 以下) にて実現される [36]。

⁷d 電子によるバンドがフェルミ準位 (E_F) を横切る金属伝導を担うバンドと、フェルミ準位 (E_F) 横切らない局在するバンドの 2 つにそれぞれスピンの偏極方向によって区別される状態をハーフメタルという [38, 39]。この場合、理想的には伝導キャリアは 100 % のスピン分極率を持つ。大抵の場合、飽和磁化から見積れる局在磁気モーメントを含むスピン分極率も非常に大きな値 (80 % 以上) を示す。ハーフメタルの典型例として Fig. 1.9 の CrO₂ があげられる。

⁸TMR 素子の性能は用いる強磁性層のスピン分極率に依存し、その磁気抵抗比は

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \quad (1.3)$$

(P_1, P_2 は絶縁層を挟む強磁性層のスピン分極率) となるため、スピン分極率の高い材料の利用はデバイス性能の向上につながる [42]

1.3 問題意識

1.3.1 古くて新しいスピネレクトロニクス材料の探索

スピネレクトロニクス・オービトロニクスの実現のため、磁性半導体、及び強相関電子系材料の研究は、非常に注目されている応用物理のトピックである。しかし、1960年代よりその基礎研究は行われており、特にペロブスカイト Mn 酸化物におけるバンドフィリング制御や金属非金属転移は古くから知られている。強相関電子材料は、いわば古くて新しいスピネレクトロニクス材料といえる。現在のところスピネレクトロニクス材料としての強相関電子系の研究は、近年ではペロブスカイト Mn 酸化物に対して非常に精力的に行われている。

しかし前項で述べたように、いくつかの短所も存在するため、ペロブスカイト以外の強相関電子材料 [34] に対する機能物性探求も同様に重要である。パイロクロア型酸化物 $Tl_2Mn_2O_7$ [45] やスピネル型カルコゲン (S, Se, Te 化合物の総称) 化合物 [33, 47] などがこれに当てはまる。これらの物質は金属非金属転移や非常に大きな負の磁気抵抗を示しペロブスカイト型 Mn 酸化物と同様な非常に様々な物性を示す強相関電子系といえる。

他方で、天然の TMR 素子である $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ と同様にペロブスカイトブロックが絶縁体層によりサンドイッチされた構造を持つ層状酸化硫化物 Sr_2CuMnO_3S [48] など、ホールドープにより天然の TMR 素子になる可能性を持つと考えられる。

本研究は、非ペロブスカイト Mn 酸化物系の電子スピン相関物性探求を主眼としており、そのなかでも特に、カルコゲン化合物に対する物質、及び物性探索をおこなった。

1.3.2 スピネル型カルコゲン化合物について

スピネル型化合物 スピネルは天然の $MgAl_2O_4$ の鉱物名である。また同じ結晶構造をもつスピネル族鉱物のグループ名も示し、磁鉄鉱 (Fe_3O_4) をふくむ非常に多くの物質がこれにふくまれる。 $MgAl_2O_4$ と同じ結晶構造を有するいわゆる正スピネルは AB_2X_4 の化学式で表され、立方晶スピネルの場合は Fig. 1.10 に示すように、X 元素は面心格子を形成し、その格子点には周囲の 4 個の X 元素によって正四面体的に囲まれた A の位置と 6 個の X 元素によって正八面体的に囲まれた B の位置が存在する。この結晶構造は非常に安定な構造であるため A, B には様々な金属元素非金属元素が入り、X の位置にはカルコゲン (O, S, Se, Te) やハロゲン (Br, Cl 等) が入る。

スピネル型 AB_2X_4 の多様な物性 AB_2X_4 (A = 遷移金属等, B = Cr, Ir 等, X = O, S, Se, Te) の物性は 1960 年代から、盛んに基礎研究、応用研究されていた [50, 51, 52, 53, 54]。特に、カルコゲンクロム (Cr) 化合物スピネル ACr_2X_4 (A = Fe, Mn, Co, Cu, Zn, Cd 等, X = O, Se, Te, Fig. 1.10 参照) は M の化学種の変化により磁性は反強磁性、フェリ磁性、強磁性、スピングラス等の多様な磁性が発現し、それと同時に導電性は絶縁体から金属にまたがる非常に広範囲な変化を示しスピンと電荷の相関が非常に強い系といえる。ペロブスカイト型 Mn 酸化物は $AMnO_3$ の A サイトに入る希土類元素やアルカリ土類金属によつ

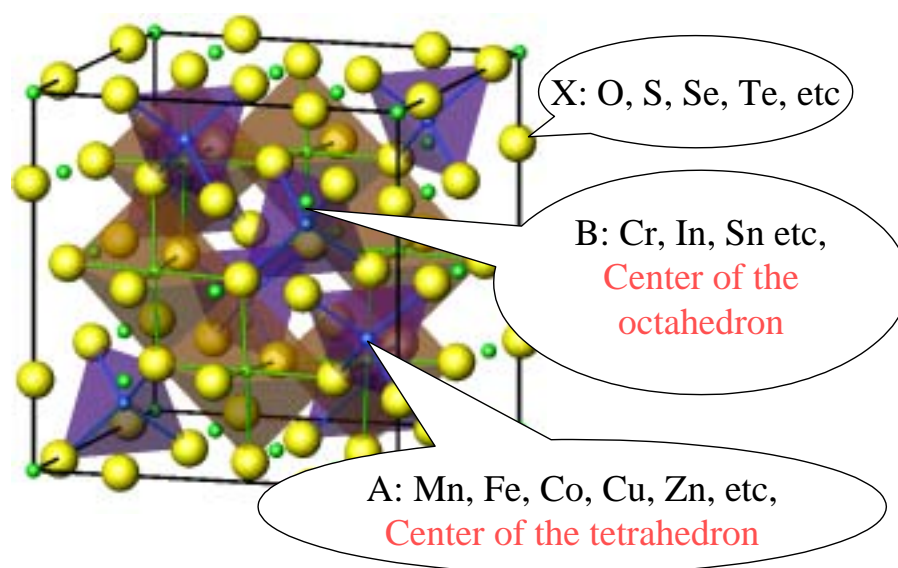


Fig. 1.10: Crystal structure of chalcogenide spinels AB_2X_4 .

て物性が変化するのに対し、スピネル型 Cr カルコゲン化物 ACr_2X_4 は A サイトに入る $3d$ 遷移金属等によって、物性が大きく変化する強相関電子系材料である。

特に $CdCr_2X_4$ ($X = S, Se, Te$) は国内外で磁性半導体 (半導体としての伝導や光学的性質と、磁性体としての強磁性秩序を兼ね備えた物質 [54]) としてさかんに研究された歴史がある。これまでに遷移元素や希土類元素の局在磁気モーメントと伝導キャリアの間に働く $s-d$, $p-d$ (または Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY)) 交換相互作用にもとづく強磁性や、巨大磁気抵抗効果、磁気光学効果等のさまざまな物理現象が報告されている。しかしながら、単結晶の作製が困難で、キャリアの移動度も小さく、さらに T_c も室温よりもはるかに下であった。その結果、際立った応用に結びつかないまま自然消滅に近い状態となった。

しかしながら、 AB_2X_4 ($X = O, S, Se, Te$) 化合物にはまだまだ未知の物性が発現する可能性が依然存在している。例えば近年見つかった、室温でスピネル型をとる $CuIr_2S_4$ [55] は約 230 K にて金属絶縁体転移を示し、電荷秩序化すると同時に抵抗が低温で急激に増加し、結晶構造も 1 次転移を起こす。この現象は CMR を示すペロブスカイト Mn 酸化物で観察される電荷秩序化や軌道秩序化と同様な現象である。 $CuIr_2S_4$ は電子の軌道を外部からのわずかな刺激 (磁場, 電場, 光照射等) で制御できる可能性のある物質といえる。

1.4 本研究の対象物質, および関連する過去の報告

1.4.1 FeCr_2S_4

この系は $\text{Fe}^{2+}\text{Cr}_2^{3+}\text{S}_4^{2-}$ という原子価状態にある. この場合 $3d$ 遷移金属の混合価数状態が存在しないためペロブスカイト型 Mn 酸化物と異なり 2 重交換相互作用を生じない. ところがフェリ磁性転移温度 ($T_c \sim 170$ K) 付近において, 以下の式で定義される磁気抵抗比 (MR) で 6 T で $MR = 0.2$ となる, 巨大な負の磁気抵抗を示すことが Ramirez らによって報告された [47].

$$MR = \frac{\rho(0) - \rho(H)}{\rho(0)} \quad (1.4)$$

この系で生じる磁気抵抗は T_c 近傍で生じる磁気ポーラロン伝導 (磁気秩序と相関する伝導, Fig. 1.11 は磁性イオンが整列している場合, 磁気ポーラロンは通常のキャリアと同様に隣のサイトへ移動できる. 秩序化していない場合は移動できない, または移動しにくくなることをあらわしている) と, 通常キャリアの伝導 (磁気秩序を伴わない伝導) の共存状態に起因するとの報告がある [56]. つまり, キャリアが磁気ポーラロンと通常キャリアのどちらの状態も取りえる場合, 外部磁場が存在しないときは, 磁気ポーラロン (通常キャリアよりも重い有効質量を持つ) がキャリアとして存在する. それに対し磁場中では局在磁気モーメントが秩序化することにより磁気ポーラロンが通常キャリアに変化する. このとき磁気ポーロンの重い有効質量が軽くなるため, 結果として電気抵抗が減少する負の磁気抵抗が生じる (Fig. 1.11 参照, このモデルでの MR の大きさは磁気ポーロンの有効質量とキャリア密度に依存する, 詳細は 3.1.2 にて説明する).

1.4.2 $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$

$\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ は室温 ($T_c = 340$ K) フェリ磁性を示す半導体であり, 化学量論比通りに完全に合成されるならば, $\text{Fe}_{0.5}^{3+}\text{Cu}_{0.5}^{1+}\text{Cr}_2^{3+}\text{S}_4^{2-}$ という電子状態をとり, FeCr_2S_4 と同様に混合価数が存在しないと報告されている. 興味深いことに室温を超える 340 K で $MR = 0.1$ 弱のバルクの半導体としては比較的大きな磁気抵抗を示す [47]. この磁気抵抗機構は FeCr_2S_4 同様に磁気ポーラロン伝導 [56, 57] によって良く説明されると考えられる. Lotgering 等の報告によると [53], この系は合成条件によってキャリアタイプが p 型 (以下 $p\text{-Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$), n 型 (以下 $n\text{-Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$) に変化する非常に興味深い特性を持つ. $\text{Fe}_{0.5}^{3+}\text{Cu}_{0.5}^{1+}\text{Cr}_2^{3+}\text{S}_4^{2-}$ における n 型伝導は Fe^{3+} サイトに Fe^{2+} が混在することに起因し, Fig. 1.12 に示すように Fe^{2+} が価電子帯の上部にバンドをつくることで説明される [53]. そのため正確な化学量論比で作られた $\text{Fe}_{0.5}^{3+}\text{Cu}_{0.5}^{1+}\text{Cr}_2^{3+}\text{S}_4^{2-}$ は本質的には p 型と考えるのが自然である. ところが近年報告されている $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の高磁場磁気抵抗は全て n 型のものである. また後述する, これらの系を含む, ACr_2S_4 ($A = \text{Transition Metal}$) [50] の A サイトに入る Cu の原子価が Cu^{1+} , Cu^{2+} のいずれをとるのかは未だ議論が必要な問題 [51, 52, 58, 59, 60, 61] (1.4.3 参照) である. そのため, $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の電子状態は未だ判然としていない.

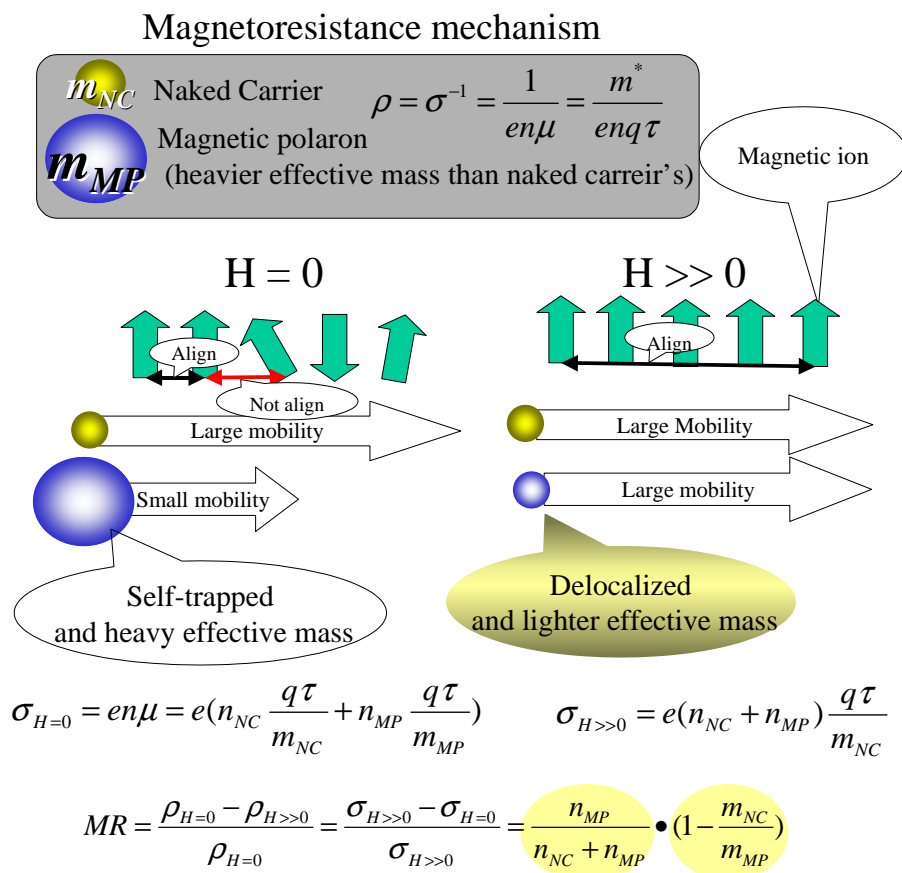


Fig. 1.11: Magnetoresistance mechanism in FeCr_2S_4 . m_{NC} , n_{NC} represent the effective mass and carrier concentration for the naked carrier, and m_{MP} , n_{MP} represent the effective mass and carrier concentration for the magnetic polaron. H represent the magnetic field. When the naked carrier and magnetic polaron coexist in FeCr_2S_4 . Magnetic polaron will be delocalized from the self-trapped state and turn into naked carriers (or lighter carriers) completely in sufficiently large magnetic field and an ideal ferrimagnetic order.

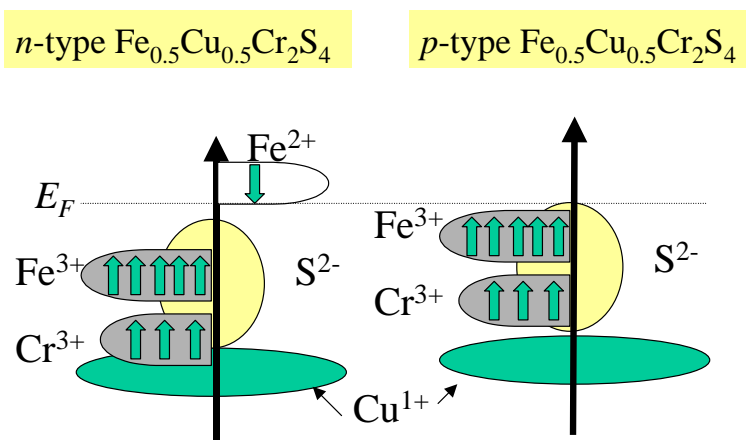


Fig. 1.12: Reported energy level schemes for p/n - $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ [53].

1.4.3 $\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{Cr}_2\text{X}_4$ ($\text{M} = \text{Non magnetic ions}, \text{X} = \text{S}, \text{Se}$)

CuCr_2S_4 は p 型の強磁性金属であり室温以上のキュリー温度 T_c (~ 377 K) を示し, その磁気モーメントは化学式単位あたり約 $5\mu_B$ である [38]. このように非常に大きな磁気モーメント及びスピン分極率を持つため, 磁気光学効果デバイスに有望であるとされる [52]. X線光電子分光 (XPS) による原子価数の測定によると, この系は $\text{Cu}^{1+}\text{Cr}^{3+}\text{Cr}^{4+}\text{S}_4^{2-}$ という Cr の混合価数状態であるとされ, CuCr_2S_4 の Cu^{1+} サイト (又は A サイト) を非磁性異価数イオンで部分置換することで, Cr の酸化状態をダイナミックに変化させることができる可能性が高い. いわゆるペロプスカイト Mn 酸化物で観察されるようなバンドフィリング制御 (Fig. 1.5) がこの系でも同様に実現でき, キャリア密度を連続的に変化させることによる T_c や磁気輸送現象の制御ができる可能性がある.

CuCr_2S_4 の電子状態を $\text{Cu}^{1+}\text{Cr}^{3+}\text{Cr}^{4+}\text{S}_4^{2-}$ とすると Fig. 1.13 の上図のように $\text{Cr}^{3+} : \text{Cr}^{4+} = 1 : 1$ なので Cr^{3+} と Cr^{4+} は隣り合う場合が多いと考えられる. このとき Cr^{4+} に存在する Cr $3d$ t_{2g} 軌道の空き (=正孔) に向かって隣り合う Cr^{3+} の t_{2g} 軌道に存在する電子が容易に移動 (正孔のホッピングといえる) できるため, 金属的な伝導 (太い矢印で表現) をする. この場合 Fig. 1.13 の下図のように, Cu^{1+} に 2 価以上の価数を持つ陽イオンを部分置換することで, t_{2g} 軌道に空きのある Cr^{4+} の量を減らし Cr $3d$ 軌道間をホッピングできる電子 (正孔) の濃度を減少させることができると考えられる. このようにキャリアの濃度の制御が可能な場合, CuCr_2S_4 の遍歴的な電気伝導性を局在化させる (細い矢印で表現) ことが可能となり, この系においてスピンと電荷の相関の強い, 異常金属状態を実現できる可能性がある.

CuCr_2Se_4 に関しては $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$, $\text{CuCr}_2\text{Se}_{4-x}\text{Br}_x$ などのいくつかの電子状態制御 (バンドフィリング制御) の報告が存在する. CuCr_2S_4 に関しては A サイトに Cd^{2+} , In^{3+} , Ge^{4+} , Ga^{3+} , Al^{3+} を部分置換した例がある [62, 63, 64]. しかしながら Mg や Ge を連続的に, バンドフィリングコントロール的に部分置換した結果はほとんど存在しない.

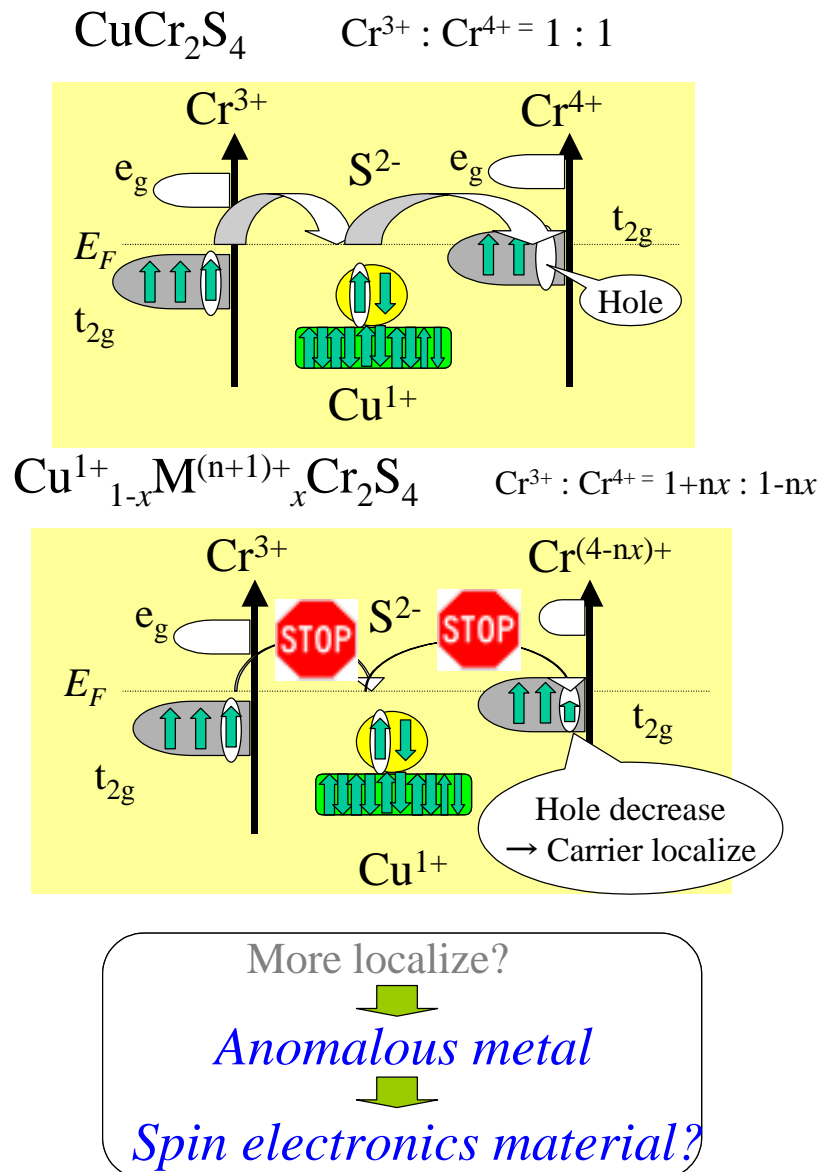


Fig. 1.13: Schematic band structure of $\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$.

注意すべき点 CuCr_2S_4 に含まれる Cu, Cr の価電子状態と強磁性発現機構は非常に長く未解決とされている問題である. Goodenough [51] は $\text{Cu}^{2+}\text{Cr}_2^{3+}\text{S}_4^{2-}$ という電子状態を提案し, 強磁性の発現要因を Cu $3d$ 軌道に存在する正孔と Cr $3d$ 電子で形成される局在磁気モーメントとの相互作用で生じる強磁性的な相互作用 (p - d 相互作用, または Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY) 相互作用) にあると考えた. 一方, Lotgering らは $\text{Cu}^{1+}\text{Cr}^{3+}\text{Cr}^{4+}\text{S}_4^{2-}$ という Cr の混合価数状態を考え [53, 65], 強磁性要因を Cr^{3+} と Cr^{4+} 間でホールのホッピングにより発生する 2 重交換相互作用とした. Cr^{3+} と Cr^{4+} が半分ずつ存在する電子状態では Fig. 1.13 の上図のように, Cr $3d t_{2g}$ 軌道に存在する正孔が Cr^{3+} と Cr^{4+} の間を自由に飛びまわれるため, 金属的な電気伝導を示していると考えられる.

CuCr_2X_4 ($X = \text{S}, \text{Se}$) の室温 Cu $2p$ XPS スペクトル [52, 66, 67] によると, Cu は 1 価を示すことが明らかのため, XPS 測定は Goodenough よりも Lotgering のモデルを支持する. そのため室温強磁性の要因としては 2 重交換相互作用が有力であった. ところが興味深いことに, 最近発表された軟 X 線 MCD (磁気円二色性分光, Magnetic Circular Dichroism) の Cu $2p$ MCD スペクトル [52] は CuCr_2S_4 の Cu サイトに少量の磁気モーメントの存在をしめした. このようにこの問題は複雑である.

Kovtun ら [68] は中性子線結晶構造解析により, 高温 ($T > 77 \text{ K}$) で CuCr_2S_4 中の Cu は 1 価であるのに対し, 低温 ($T \sim 4.2 \text{ K}$) では Cu の価数が 1 価と 2 価の混合となることを報告している. つまり, 低温では Cu, Cr イオン間で電子の再配分が生じると考えられ, 原子価状態を表す化学式は $\text{Cu}_{1-n}^{1+}\text{Cu}_n^{2+}\text{Cr}_{1+n}^{3+}\text{Cr}_{1-n}^{4+}\text{S}_4^{2-}$ (n は絶対温度が高くなるにつれて 0 に徐々に近づくパラメータ) という形のモデルがより正確なものと提案できる. よって, CuCr_2S_4 では RKKY 相互作用と二重交換相互作用が同時に働いていると考えられる.

1.4.4 $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ および $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$

層状 Mn 酸化硫化物 $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ および $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$ は 2 次元的な広がりを持つペロブスカイト関連型 SrMnO_x ($x = 2.5, 3$) 層が結晶構造中に存在し, 天然の TMR 素子を形成する層状ペロブスカイト酸化物 $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 2$) (p. 13, Fig. 1.7) に類似している. この系は層状の遷移金属酸化物と硫化物が互いに積層したいわば遷移金属化合物ハイブリット構造 (Fig. 1.14) を持ち, 積層構造間の相互作用や低次元構造による, 新物性の発現が期待される. このような層状化合物は超伝導体等 [25] でなされるような, 異価数イオンによるアルカリ金属の部分置換により, キャリアの導入できる可能性がある. さらに, これらの系は通常の TMR 素子をつくるためのスパッタ装置などを必要とせず, 固相反応で遷移金属化合物ハイブリット構造が得られるためコストや安定性で非常に優れた磁気抵抗デバイスにつながる可能性がある.

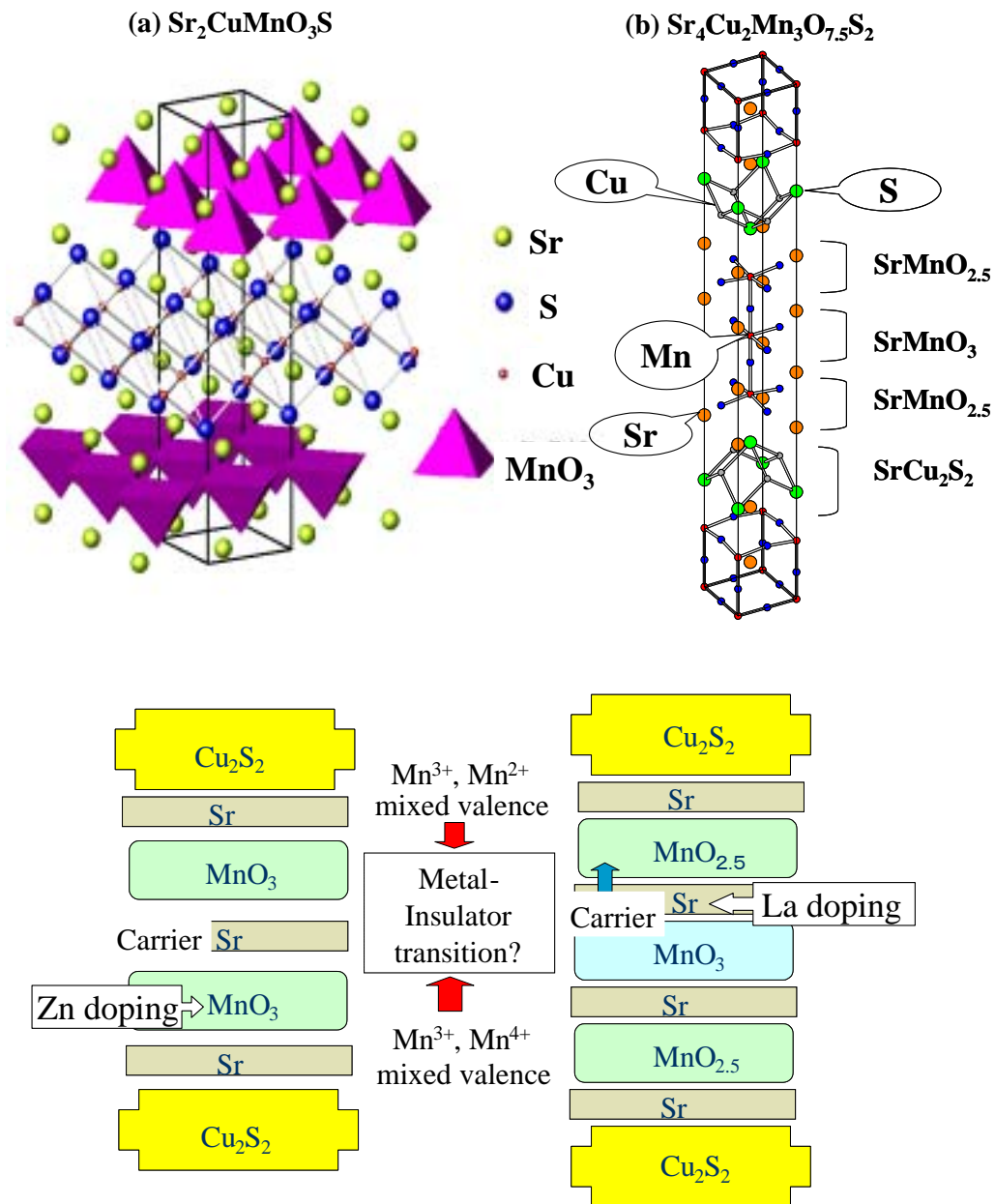


Fig. 1.14: Crystal structure of (a) $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ and (b) $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$, and schematic diagram of carrier doping.

1.5 本研究の目的

本研究ではスピネル型カルコゲン化合物, 及びペロブスカイト関連層状酸化硫化物に対しバンドフィリングの制御や異価数イオン置換を試み, ”古くて新しい”スピンエレクトロニクス材料の探索を行った. 本論文は以下のような構成で書かれている.

- 第2章では材料の合成条件と各物性測定方法を示す.
- 第3章では FeCr_2S_4 の Fe サイトへの Mn 置換効果を報告する.

Fig. 1.11 に示すように磁気ポーラロンによる伝導と通常キャリアによる伝導が共存する状態の場合, 磁気ポーロンの有効質量が通常キャリアに比べてより大きければ磁気抵抗はより大きくなると考えられる. そのため FeCr_2S_4 の Fe^{2+} サイトを Fe^{2+} に比べ磁気モーメントが大きいと考えられる Mn^{2+} イオンを置換し, 磁気ポーロンの有効質量と磁気抵抗の関係を示す. また低温での伝導機構と磁性の関係を議論する.

- 第4章では $p/n\text{-Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の磁気抵抗と電子状態を報告する.

$\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ 室温以上で強磁性を示し, T_c 付近で巨大磁気抵抗を示す. また合成条件により伝導キャリアが p/n と変化することは古くから知られていた. しかしその電子状態についてはいくつかの説が存在し不明である. また近年発表されている $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の磁気抵抗は全て n 型に対するもので, p 型に対する研究はほとんどなされていない. それらの不明な点を明らかにし, $p/n\text{-Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の電子状態と磁気抵抗, 及び物性制御要因について議論する.

- 第5章では室温強磁性金属 CuCr_2S_4 の Cu^{1+} サイトを2価以上の陽イオン (Mg^{2+} , Ge^{4+}) で置換し, Cr $3d$ 軌道のバンドフィリング制御を行った結果生じた, 金属非金属転移と強磁性発現機構の変化を報告する.

CuCr_2X_4 は $\text{Cu}^{1+}\text{Cr}^{3+}\text{Cr}^{4+}\text{S}_4^{2-}$ のように Cu サイトを Fig. 1.13 の下図に示すように異価数イオン (図中では $\text{M}^{(n+1)+}$) で部分置換することにより Cr^{4+} を連続的に減少させること (Cr $3d t_{2g}$ 軌道に存在する正孔の量を減らすこと), いわゆるバンドフィリング制御が可能と考えられる. そのため Fig. 1.5 に示すような異常金属状態を実現できる可能性が高い. 本章では置換による T_c の制御や磁気輸送現象 [69, 70] の制御を試み, バンドフィリング制御を施した CuCr_2S_4 の磁性と磁気輸送現象について議論する.

- 第6・7章では新規な層状磁性酸化硫化物の合成と磁性, 電気伝導性, 及びその電子状態について報告する.

層状 Mn 酸化硫化物 $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ および $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$ は2次元的な広がりを持つペロブスカイト関連型 SrMnO_x ($x = 2.5, 3$) 層が結晶構造中に存在し, 天然の TMR 素子を形成する層状ペロブスカイト化合物 $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 2$) (p. 13, Fig. 1.7) に類似している. しかし, ハイブリッド型酸化硫化物系に対してキャリア

ドーピングを行った報告は非常に少ない [48, 71, 72]. そのため, これらの化合物に対するキャリアドーピングの試みと, その結果得られた磁性, 電気伝導性, 及び電子状態変化について議論する.

- 第 8 章では以上の研究から得られた知見をまとめ, 総合討論を行う.

なお, 各章の冒頭にはより具体的な背景と研究動機を示す.

参考文献

- [1] 坂田 亮, 物性科学 (培風館, 1989) p. 125, 及び p. 154.
- [2] 例えば, <http://www.nanoelectronics.jp/dir/scbasics.htm> (閲覧日 2004.11.30)
- [3] 鯉沼 秀臣, アドバンストエレクトロニクス 酸化物エレクトロニクス (培風館, 2001) p. 309.
- [4] 十倉 好紀, 強相関電子と酸化物 (岩波書店, 2002) p. 53.
- [5] 例えば, <http://www.nanoelectronics.jp/kaitai/spintronics/index.htm> (閲覧日 2004.11.30).
- [6] J. S. Moodera, Lisa R. Kinder, Terrilyn M. Wong, and R. Meservey, Phys. Rev. Lett. **74**, 3273 (1995).
- [7] T. Miyazaki, and N. Tezuka, J. Magn. Magn. Mater. **139**, L231 (1995).
- [8] A. Ney, C. Pampuch, R. Koch, and K. H. Ploog, Nature **425**, 485 (2003).
- [9] 例えば, <http://pcweb.mycom.co.jp/news/2004/06/23/004.html> (閲覧日 2004.11.30).
- [10] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, A. Segmuller, L. L. Chang, and L. Esaki, Phys. Rev. Lett. **63**, 1849 (1989).
- [11] H. Munekata, H. Ohno, R. R. Ruf, R. J. Gambino, and L. L. Chang, J. Cryst. Growth **111**, 1011 (1991).
- [12] H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnar, and L. L. Chang, Phys. Rev. Lett. **68**, 2664 (1992).
- [13] H. Ohno, A. Shen, H. Munekata, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye, Appl. Phys. Lett. **69**, 363 (1996).
- [14] M. Tanaka and Y. Higo, Phys. Rev. Lett. **87**, 26602 (2001).
- [15] T. Yokota, N. Fujimura, T. Wada, S. Hamasaki, and T. Ito, J. Appl. Phys. **91**, 7905 (2002).

- [16] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, and H. Koinuma, *Science* **291**, 854 (2001).
- [17] S. J. Pearton, M. E. Overberg, G. T. Thaler, C. R. Abernathy, J. Kim, F. Ren, N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, and Y. D. Park, *Physica Status Solidi (a)* **195**, 222 (2003).
- [18] M. Hashimoto, Y. Zhou, Ma. Kanamura, and H. Asahi, *Solid State Commun.* **122**, 37 (2002).
- [19] H. Saito, V. Zayets, S. Yamagata, and K. Ando, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 207202 (2003).
- [20] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 988 (2001).
- [21] G. A. Medvedkin, T. Ishibashi, T. Nishi, K. Hayata, Y. Hasegawa, and K. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L949 (2000).
- [22] K. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 100 (2003).
- [23] P. A. Cox, *The electronic Structure and Chemistry of Solids* (Oxford university press, Oxford, 1987) Chap. 4.
- [24] N. F. Mott, *Metal-insulator transition*, (Taylor and Francis, London, 1974) p. 123.
- [25] 立木晶, 藤田敏三編, *高温超伝導の科学* (裳華房, 1999) Chap. 4.
- [26] J. Kondo, *Solid State Phys.* **23**, 184 (1969).
- [27] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985)
- [28] M. L. Medarde, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 1679 (1997).
- [29] J. B. Torrance, P. Lacorre, A. I. Nazzal, E. J. Ansaldo, C. Niedermayer, *Phys. Rev. B* **45**, 8209 (1992).
- [30] Y. Tokura, Y. Tomioka, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 1 (1999).
- [31] R. Von Helmolt, J. Wöcker, B. Holzapfel, M. Schultz, and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
- [32] K. Chahara, T. Ohono, M. Kasai, and Y. Kosono, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1990 (1993).
- [33] A. P. Ramirez, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 8171 (1997).
- [34] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
- [35] C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).

- [36] T. Kimura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, M. Tamura, Y. Tokura, *Science* **274**, 1698 (1996).
- [37] T. Ogasawara, L. Tobe, T. Kimura, H. Okamoto, Y. Tokura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 2380 (2002).
- [38] W. E. Pickett and J. S. Moodera, *Physics Today* **54**, 39 (2001).
- [39] J. H. Park, E. Vescovo, H. J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan, *Nature* **392**, 794 (1998).
- [40] L. Yu, X. W. Li, G. D. Gong, X. Gang, A. Gupta, P. Lecoeur, J. Z. Sun, Y. Y. Wang, and V. P. Dravid, *Phys. Rev. B* **54**, R8357 (1996).
- [41] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995).
- [42] R. Meservey and P. M. Tedrow, *Phys. Rep.* **239**, 174 (1994).
- [43] J. Linden, T. Yamamoto, J. Nakamura, M. Karppinen, H. Yamauchi, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2736 (2001).
- [44] H. Kato, T. Okuda, Y. Okimoto, Y. Tomioka, Y. Takenoya, A. Ohkubo, M. Kawasaki, Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 328 (2002).
- [45] Y. Shimakawa, Y. Kubo, and T. Manako, *Nature*, **379**, 53 (1996).
- [46] W. J. Zhu, P. H. Hor, *J. Solid State Chem.* **153**, 26 (2000).
- [47] A. P. Ramirez, R. J. Cava, and J. Krajewski, *Nature*, **386**, 156 (1997).
- [48] W. J. Zhu, P. H. Hor, *J. Solid State Chem.* **153**, 26 (2000).
- [49] D. B. Mitzi, L. L. Kosbar, C. E. Murray, M. Copel, and A. Afzali, *Nature*, **428**, 299 (2004).
- [50] R. J. Bouchard, P. A. Russo, and A. Wold, *Inorg. Chem.* **4**, 685 (1965).
- [51] J. B. Goodenough, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 261 (1969).
- [52] A. Kimura, J. Matsuno, J. Okabayashi, A. Fujimori, T. Shishidou, E. Kulatov and T. Kanomata, *Phys. Rev. B* **63**, 224420 (2001).
- [53] F. K. Lotgering, R. P. Van Staplele, G. H. A. M. Van Der Steen and J. S. Van Wieringen, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 799 (1969).
- [54] 宮谷 和雄, *固体物理*, **5**, 193 (1970).

- [55] P. G. Radaelli, Y. Horibe, M. J. Gutmann, H. Ishibashi, C. H. Chen, R. M. Ibberson, Y. Koyama, Y. S. Hor, V. Kiryukhin, S. W. Cheong, *Nature* **416**, 155 (2002).
- [56] Z. Yang, S. Tan, Z. Chen and Y. Zhang, *Phys. Rev. B* **62**, 13872 (2000).
- [57] Y. Kamihara, Y. Takeshita, M. Matoba, T. Kyomen and M. Itoh, *J. Magn. Soc. Jpn.* **28**, 347 (2004).
- [58] V. Tsurkan, M. Demeter, B. Schneider, D. Hartmann, and M. Neumann, *Solid State Commun.* **114**, 149 (2000).
- [59] E. Z. Kurmaev, A. V. Postnikov, H. M. Palmer, C. Greaves, St. Bartkowski, V. Tsurkan, M. Demeter, D. Hartmann, M. Neumann, D. A. Zatsepin, V. R. Galakhov, S. N. Shamin and V. Trofimova, *J. Phys. Condens. Matter* **12**, 5411 (2000).
- [60] J.S. Kang,¹ S. J. Kim, C. S. Kim, C. G. Olson, and B. I. Min, *Phys. Rev. B* **63**, 144412 (2001).
- [61] Y. Kamihara, M. Matoba, T. Kyomen, and M. Itoh, *Solid State Commun.* **132**, 247 (2004).
- [62] L. I. Koroleva, T. V. Virovets, A. I. Abramovich, and Y. A. Kesler, *Sov. Phys. Solid State* **33** 765 (1991); Original: *Fizika-Tverdogo-Tela.* **33**, 1355 (1991).
- [63] L. I. Koroleva, T. V. Virovets, and Y. A. Kesler, *Moscow-University-Physics-Bulletin.* **48**, 17 (1993); Original: *Vestnik-Moskovskogo-Universiteta,-Seriya-3-Fizika-Astronomiya.* **48**, 22 (1993).
- [64] K. P. Belov, L. I. Koroleva, M. A. Shalimova, V. T. Kalinnikov, T. G. Aminov, and G. G. Shabunina, *Sov. Phys. Solid State* **17** 2086 (1975); Original: *Fizika-Tverdogo-Tela. Nov.* **17**, 3156 (1975).
- [65] F. K. Lotgering and R. P. van Staple, *Solid State Commun.* **5**, 143 (1967).
- [66] J. C. Th. Holland, G. A. Sawatzky, and C. Haas, *Solid State Commun.* **15**, 747 (1974).
- [67] M. Lenglet, P. Foulatier, A. D’huysser, C. K. Jorgensen and J. Durr, *Chem. Phys. Lett.* **145**, 139 (1988).
- [68] N. M. Kovtun, E. P. Naiden, V. K. Prokopenko, and A. A. Shemyakov, *Sov. Phys. JETP* **50**, 207 (1979).
- [69] W. L. Lee, S. Watauchi, V. L. Miller, R. J. Cava, N. P. Ong, *Science* **303**, 1647(2004).

-
- [70] S. Iikubo, Y. Yasui, K. Oda, Y. Ohno, Y. Kobayashi, M. Sato and K. Kakurai, J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 2792 (2002).
- [71] Y. Kamihara, M. Matoba, T. Kyomen, M. Itoh, J. Appl. Phys. **91**, 8864 (2002).
- [72] J. Naganuma, Y. Kamihara, and M. Matoba, J. Magn. Soc. Jpn. **26**, 376 (2002).

第2章 実験方法

Experimental

2.1 サンプル合成

2.1.1 原料

サンプルの合成に用いた原材料を以下に示す.

Tab. 2.1: 合成に用いた原材料

化合物	純度 (%)	状態	製造所
S	99.99	粉末	高純度化学研究所
Cr	99.9	粉末	高純度化学研究所
Fe	99.99	粉末	高純度化学研究所
Cu	99.9	粉末	高純度化学研究所
Ge	99.99	粉末	高純度化学研究所
MnO	99.9	粉末	高純度化学研究所
MnO ₂	99	粉末	高純度化学研究所
CuO	99.9	粉末	高純度化学研究所
ZnO	99.9	粉末	高純度化学研究所
SrCO ₃	99.9	粉末	高純度化学研究所
La ₂ O ₃	99.9	粉末	高純度化学研究所
MgS	99.9	粉末	高純度化学研究所
Cr ₂ S ₃	99.9	粉末	高純度化学研究所
MnS	99	粉末	高純度化学研究所
SrS	99	粉末	高純度化学研究所

2.1.2 Fe_{1-x}Mn_xCr₂S₄ の合成

過去に報告された合成方法

Ramirez ら [1] による FeCr₂S₄ の合成手順を以下に示す.

1. S, Cr, Fe, Cu を化学量論比に秤量し, 良く混ぜ合わせ, 石英管に封入した.

2. 熱処理温度は最初は 723 K に設定し、これより 50 K づつ、1 週間以上かけて 1123 K まで上昇させた。
3. 熱処理後、磨砕を行い硫黄と原材料の金属の析出が目で確認できなくなるまで同じ条件で熱処理と磨砕を繰り返した。
4. プレス機でペレット状に加圧整形した。
5. 1223 K で 2 次熱処理を 72 時間行った。

この方法を実際に試行した結果、硫黄の析出が多く見られた。また Fig. 2.2(a) に示すように XRD パターンも強度の弱い、不純物を多く含む結果となった。また、出来上がったサンプルの電気抵抗の値は金属的で、Ramirez らの文献で示されるような挙動は示さなかった。この結果より Ramirez らが報告した方法では、焼成温度が高く、実験手順が多いため、硫黄の欠陥が非常に多く存在するサンプルしか得られないと考えられる¹。

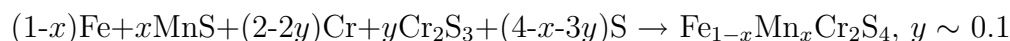
以上のように、過去の報告から単相のサンプル合成を行うのは困難であった。

本研究で用いた合成方法

硫黄の析出による硫黄欠陥の量を可能な限り小さくするため

- 可能な限り低温で合成する。
- 可能な限り短時間、かつ少ない手順で合成する。

の 2 点に注意しつつ試行を重ねた。その結果、以下の反応式で合成したサンプル ($\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$, $x = 0 \sim 0.5$)² を物性測定に用いた。



この化学反応では Cr_2S_3 が自己触媒となり、合成にかかる時間少なくなっていると考えられる。

合成手順

1. 原材料単体、化合物を化学量論比に秤量し、良く混ぜ合わせ、石英管に封入した。
2. Fig. 2.1 に示すように、673 K で 12 時間熱処理を行った後、連続して熱処理温度を 1173 K として 40 時間熱処理を行い、炉冷した。
3. 熱処理後、磨砕を行いプレス機でペレット状に加圧整形した。
4. Fig. 2.1 に示す熱処理を再び行った。

この方法で得られた FeCr_2S_4 の XRD パターンを Fig. 2.2 (b) に示す、少量の不純物ピークが観測されるが、Fig. 2.2 (a) よりも単相に近い多結晶が得られた。Mn 置換体の結果は Fig. 3.11 に示す。

¹しかし、同じ文献 [1] で示される抵抗や磁化はこの後議論する我々の結果とほぼ同じである。そのため、合成ノウハウを隠しているか、単純な誤報かは不明である

² $x = 1$ のサンプルは、熱処理温度を 1073 K として Fig. 2.1 に示す熱処理を行った。

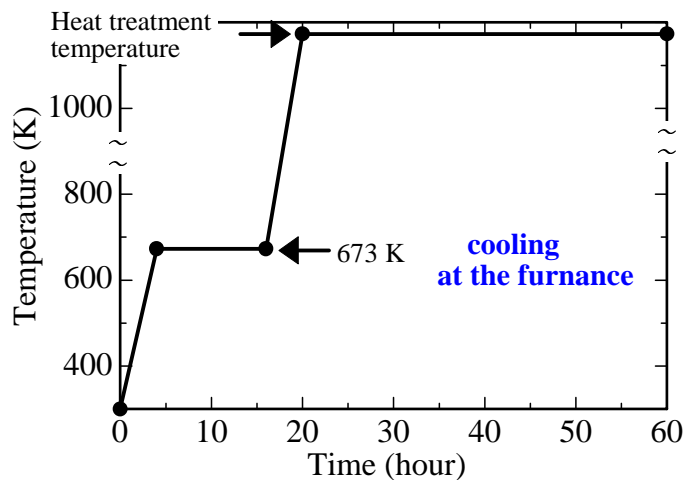
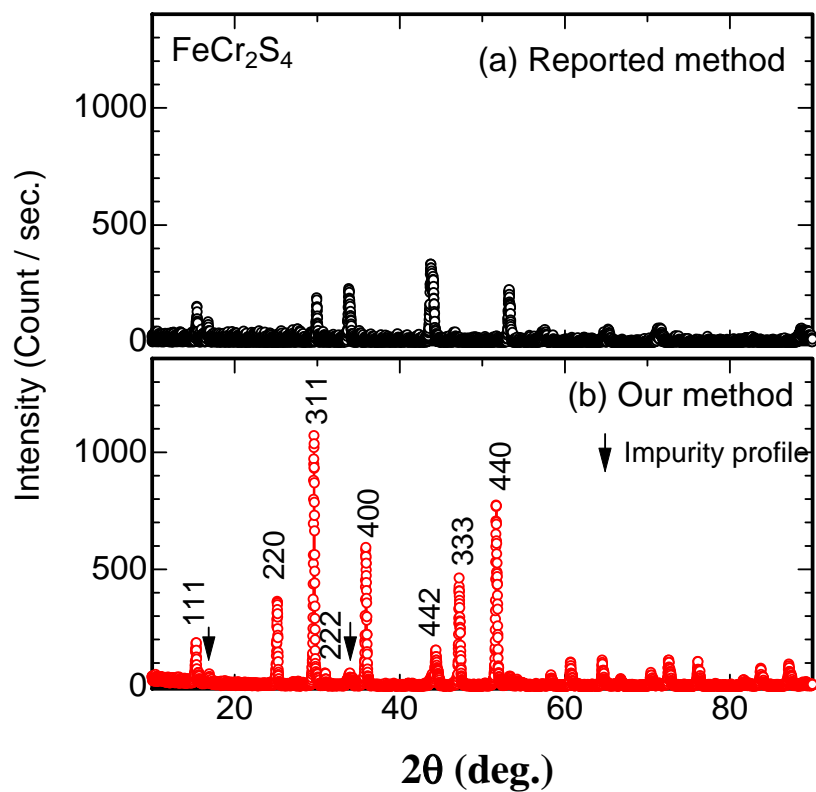
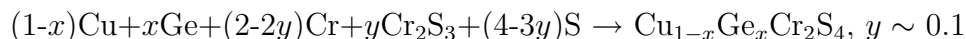
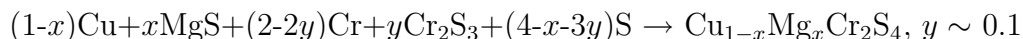


Fig. 2.1: Heat treatment (1).

Fig. 2.2: XRD patterns for FeCr_2S_4 prepared by (a) Reported method, (b) Our method.

2.1.3 $\text{Cu}_{1-x}\text{A}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($\text{A} = \text{Mg}, \text{Ge}$) の合成

以下の化学反応式, 手順で合成を行った.



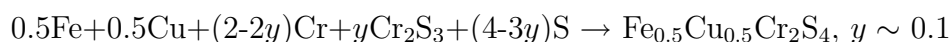
合成手順

1. 原材料単体, 化合物を化学量論比に秤量し, 良く混ぜ合わせ, 石英管に封入した.
2. Fig. 2.1 に示すように, 673 K で 12 時間熱処理を行った後, 連続して Mg 置換体は 923 K, それ以外は Tab. 4.1 に示す熱処理温度にて 40 時間熱処理を行い, 炉冷した.
3. 熱処理後, 磨砕を行いプレス機でペレット状に加圧整形した.
4. Fig. 2.1 に示す熱処理を再び行った.

各サンプルの X 線回折結果は Fig. 4.1, 4.9, 4.10 に示す.

2.1.4 p 型, および n 型 $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の合成

以下の化学反応式, 手順で合成を行った.



合成手順

1. 原材料単体, 化合物を化学量論比に秤量し, 良く混ぜ合わせ, 石英管に封入した.
2. 673 K で 12 時間熱処理を行った後, 連続して 1123 K にて 40 時間熱処理を行った.
3. 熱処理後, p 型 $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ は Fig. 2.3(2) に示すように 5 時間かけて炉冷し, n 型 $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ は Fig. 2.3 (3) に示すように急冷 (quench) した.
4. 磨砕を行いプレス機でペレット状に加圧整形した.
5. p 型 $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ は Fig. 2.3 (2) と同様な熱処理を再び行った. n 型 $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ は Fig. 2.3 (4) に示すような急加熱 (rapid heating) と急冷を伴う熱処理を行った.

各サンプルの X 線回折結果は Fig. 5.1 に示す.

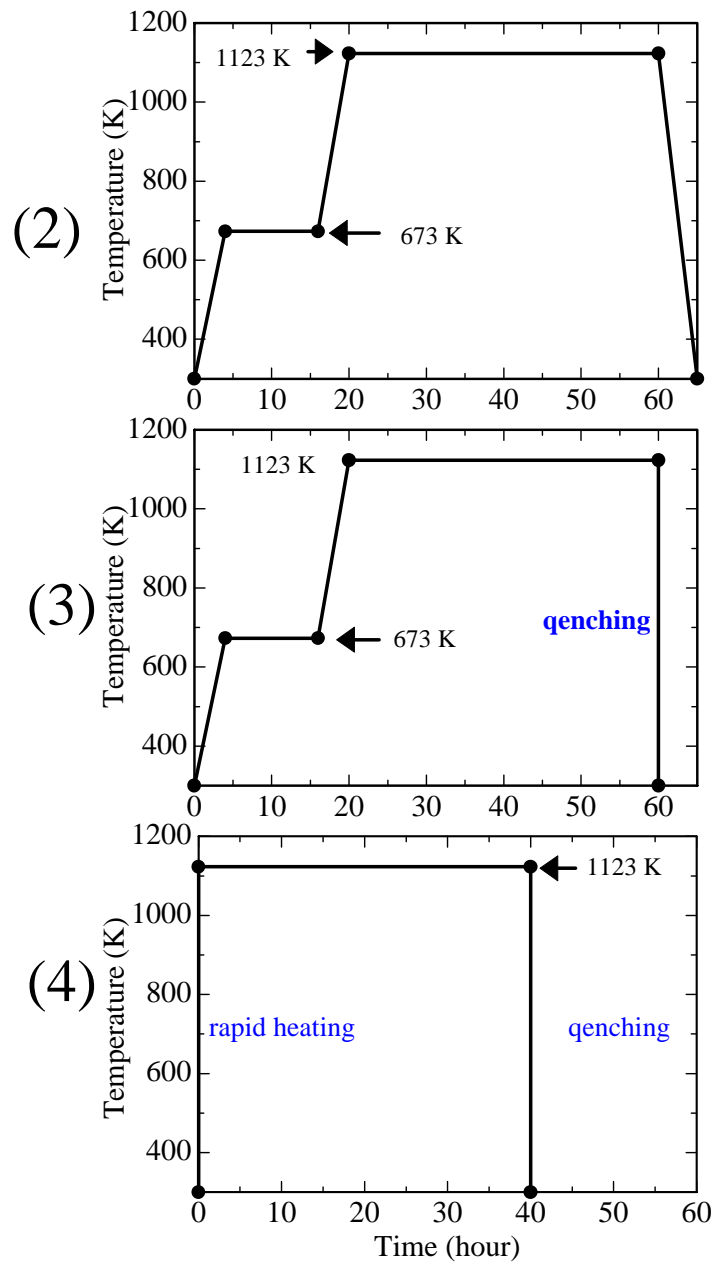
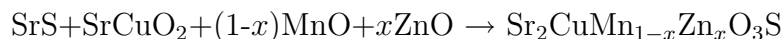


Fig. 2.3: Heat treatment (2), (3), (4).

2.1.5 $\text{Sr}_2\text{CuMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3\text{S}$ の合成

以下の化学反応式, 手順で合成を行った.

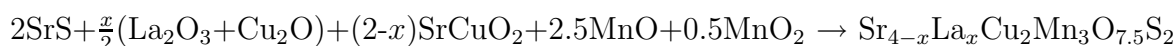


1. 所定の量の原料化合物を電子天秤によって測り取り, 空气中で乳鉢を用いて良く混ぜ合わせた³.
2. Ar 雰囲気中にて 1153 K で 12 時間 1 次熱処理を行った.
3. 再び乳鉢で良くすりつぶし, 油圧プレス機でペレット状に $1\text{ton}/\text{cm}^2$ で加圧整形した.
4. 1 次熱処理と同条件で 2 次熱処理を行った.

X 線回折結果は Fig. 6.2 に示す.

2.1.6 $\text{Sr}_{4-x}\text{La}_x\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$ の合成

以下の化学反応式, 手順で合成を行った.



1. 所定の量の原料化合物を電子天秤によって測り取り, 空气中で乳鉢を用いて良く混ぜ合わせた
2. アルミナボートに乗せ石英管に封入し, 1153 K にて 12 時間 1 次熱処理した. その際, 仕込み量の
3. 再び乳鉢で良くすりつぶし, 油圧プレス機でペレット状に $1\text{ton}/\text{cm}^2$ で加圧整形した.
4. 1 次熱処理と同条件で 2 次熱処理を行った.

サンプルの X 線回折結果は参考文献 [2] 参照のこと.

2.1.7 X 線回折構造解析 (XRD)

粉末 X 線回折は慶應義塾大学理工学部中央試験所の X 線回折装置 (Rigaku, Rad-C) を用いて, 以下の条件で測定を行った.

2.1.8 Rietveld 解析

Rietveld 解析は泉富士夫氏の作成した RIETAN2000 を用いて行った. リートベルト法は粉末 X 線回折法や中性子回折法によって得られた回折パターン全体に対して, 構造パラメーターと格子定数を直接精密化する巧妙な手法である. 1969 年 Rietveld が中性子回折のために考案した解析法であるが, 現在では粉末 X 線回折にも応用されている.

³原材料のうち, SrCuO_2 は $\text{SrCO}_3 + \text{CuO} \rightarrow \text{SrCuO}_2 + \text{CO}_2 \uparrow$ の化学反応式で 1123 K, 96 時間の熱処理を 2 回繰り返して得た.

Tab. 2.2: X線回折測定条件

target	Cu
filter	monochrometer
voltage	40kV
current	60mA
scanning speed	2°/min.
DS	1°
SS	1°
RS	0.15mm
MM	0.45
step angle	0.01°

角度分散型のX線あるいは中性子線回折装置により、一定の 2θ 間隔で回折強度 y_i ($i = 1, 2, 3, \dots$) スペクトルを測定した場合を考える。リートベルト法では、全粉末回折パターンに含まれている情報をできるだけ多く抽出するために、仮定した構造モデルに基づいて実測回折パターンの当てはめを行う。つまり、 i 番目の回折点 $2\theta_i$ に対する計算強度を $f(2\theta_i; x_1, x_2, x_3, \dots) \equiv f_i(x)$ 、統計的重みを $w_i (= 1/y_i)$ とした時の重み付き残差二乗和

$$S(x) = \sum_i w_i [y_i - f_i(\vec{x})]^2 \quad (2.1)$$

を最小にする一組の可変パラメーター \vec{x} を非線形最小二乗法により精密化するのである。

$2\theta_i$ における粉末回折強度 $f_i(\vec{x})$ はブラッグ反射の強度とバックグラウンド強度 $y_b(2\theta_i)$ の和として求まる。

$$f_i(\vec{x}) = s \sum_K m_K |F_K|^2 P_K L(\theta_K) \phi(\Delta 2\theta_{iK}) + y_b(2\theta_i) \quad (2.2)$$

ここで s は装置や測定に依存する尺度因子、 K は y_i に実質的に寄与する反射の番号、 m_K はブラッグ反射の多重度、 F_K は構造因子、 P_K は試料の選択配向を補正する関数、 $L(\theta_K)$ はローレンツ・偏光因子(中性子回折ではローレンツ因子のみ)、 θ_K はブラッグ角、 $\phi(\Delta 2\theta_{iK})$ は回折プロファイルを近似するためのプロファイル関数、 $\Delta 2\theta_{iK} = 2\theta_i - 2\theta_K$ 、 $y_b(2\theta_i)$ は 2θ を変数とした多項式である。

またさらに、

$$F_K = \sum_j g_j f_j T_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (2.3)$$

ここで j は単位胞の中の原子の番号、 g_j は占有率、 f_j は原子散乱因子(中性子回折では干渉性散乱径 b_{cj})、 T_j は温度因子、 x_j, y_j, z_j は分率座標である。

温度因子 T_j は等方性熱振動近似の場合、等方性原子変位パラメーターを B_j として

$$T_j = \exp \left[-B_j \left(\frac{\sin \theta_K}{\lambda} \right)^2 \right] = \exp \left(-\frac{B_j}{4d_K^2} \right) \quad (2.4)$$

異方性熱振動近似の場合, 異方性原子パラメーターを $\beta_{11j}, \beta_{22j}, \beta_{33j}, \beta_{12j}, \beta_{13j}, \beta_{23j}$ として

$$T_j = \exp[-(h^2\beta_{11j} + k^2\beta_{22j} + l^2\beta_{33j} + 2hk\beta_{12j} + 2hl\beta_{13j} + 2kl\beta_{23j})] \quad (2.5)$$

となる. ここで λ は X 線, 中性子線の波長, d_K は格子面間隔である. この等方性, 異方性原子変位パラメーターはいずれも原子 j の熱振動に関するパラメーターである.

リートベルト解析はこれらの計算を行って, 解析者が入力したパラメーターを初期値として非線形最小自乗法 (ガウス-ニュートン法, マルカート法等) によってパラメーターを精密化するのである. この際, 最小二乗法の信頼性の尺度 (R 因子) として以下の数式で表わされる値を目安としてパラメーターを収束させる.

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum_i w_i [y_i - f_i(\vec{x})]^2}{\sum_i w_i y_i^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.6)$$

$$R_e = \left(\frac{N - p}{\sum_i w_i y_i^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.7)$$

$$S = \frac{R_{wp}}{R_e} = \left\{ \frac{\sum_i w_i [y_i - f_i(\vec{x})]^2}{N - p} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.8)$$

ここで N は測定データ数, p は精密化するパラメーターの数である.

最も重要な R 因子は, 分子が残差二乗和の R_{wp} であるが, 分母が観測強度の総和であるために回折強度やバックグラウンド強度に大きく影響を受ける. そこで, 統計的に予想される R_{wp} の最小値に等しい R_e と R_{wp} の比である S (goodness-of-fit) を実質的な尺度とする.

合成したサンプルのリートベルト解析結果 本研究で合成したスピネル系化合物を S 値は 1.1~1.3 である. しかしながら, その R_{wp} は 20 前後の大きな値をとるため, リートベルト解析としての信頼性は低く, ここでは格子定数の最適化のみ行った. $\text{Sr}_2\text{CuMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3\text{S}$ の解析結果を Tab. 2.3 に示す. $\text{Sr}_{4-x}\text{La}_x\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$ の解析結果は参考文献 [2] 参照のこと.

Tab. 2.3: Rietveld refinement results for $\text{Sr}_2\text{CuMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3\text{S}$

x		0	0.05	0.1	0.2
a (\AA)		3.831	3.8404	3.8418	3.8512
c (\AA)		15.95	15.94	15.91	15.91
Sr(1)	x	0.5	0.5	0.5	0.5
	y	0	0	0	0
	z	0.1831	0.1831	0.1831	
Sr(2)	x	0.5	0.5	0.5	0.5
	y	0	0	0	0
	z	0.4163	0.4163	0.4163	0.4163
Cu	x	0	0	0	0
	y	0	0	0	0
	z	0	0	0	0
$\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x$	x	0	0	0	0
	y	0.5	0.5	0.5	0.5
	z	0.3038	0.3038	0.3038	0.3038
S	x	0	0	0	0
	y	0.5	0.5	0.5	0.5
	z	0.092	0.092	0.092	
O(1)	x	0	0	0	0
	y	0	0	0	0
	z	0.2852	0.2852	0.2852	0.2852
O(2)	x	0	0	0	0
	y	0.5	0.5	0.5	0.5
	z	0.4279	0.4279	0.4279	0.4279
R_{wp}		12.25	12.03	11.61	12.41
R_E		9.07	8.58	7.91	7.61
S		1.372	1.561	1.468	1.631

Space Group : $P4/nmm$ (I-129)

2.2 輸送現象測定

2.2.1 DC 電気抵抗率

$\text{Sr}_2\text{CuMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3\text{S}$, および $\text{Sr}_{4-x}\text{La}_x\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$ の電気抵抗率の温度依存性は 4 端子法を用いて測定した. ペレット状の試料に導線 (Cu) を銀ペーストを用いて取り付け, 装置の所定の所にハンダ付けし, これを試料管に入れ, 内部をヘリウムガスで置換した. 端子に定電流 ($0.5\sim 5\pm 0.02\text{mA}$) を交互に反転させながら流し, 電圧を測定し, 試料の電気抵抗率を求めた. 定電流源として横河 7651 PROGRAMABLE DC SOURCE を用いた. 電圧は Keithley 社 2182 NANOVOLTMETER を用いて測定した. 温度センサーは LAKESHORE 社 330 AUTOTUNING TEMPERATURE CONTROLLER と金-0.07 鉄熱電対を用いた. また液体窒素を冷媒として使用した.

磁気抵抗測定 PPMS (QUANTUM DESIGN) の DC 抵抗測定装置をもちいた.

2.2.2 AC 電気抵抗率

LCR メータ (HIOKI-353250, デジタルハイテスタ) をもちいて, 端子はペレットの両面に銀ペーストを塗り, 電極とし, これに 4 端子法を用いてインピーダンスを測定した. 抵抗とコンデンサの並列回路に測定されたインピーダンスを近似し, インピーダンスからキャパシタンスの寄与を除去することで交流電気抵抗とした.

2.2.3 熱起電力測定

多結晶焼結体試料に対して, 銅線を銀ペーストで取り付け, 2 対の金-0.07 鉄熱電対の温度差が $0.5\sim 1.2\text{ K}$ となるように熱電能 (S) を測定した. 定電流源として横河 7651 PROGRAMABLE DC SOURCE を用いた. 電圧は Keithley 社 2182 NANOVOLTMETER を用いて測定した. 温度センサーは LAKESHORE 社 330 AUTOTUNING TEMPERATURE CONTROLLER と金-0.07 鉄熱電対を用いた.

2.3 磁気測定

磁化率の測定は, SQUID 磁束計 (QUANTUM DESIGN, model 2000) を用いて行った. 試料は専用ストローにペレット 1 枚 (約 0.2g) を瞬間接着剤 (アロンアルファ) で固定した.

2.4 XPS

試料の電子状態は慶應義塾大学理工学部中央試験所の X 線光電子分光装置 (Kratos, XSAM800i) を用いて, 以下の条件で測定した.

ダイヤモンドファイリングで得た清浄表面を有するペレットを装置へ導入し, 10^{-7} Paの真空中で室温で測定した.

Tab. 2.4: XPSの測定条件

軌道	Target	測定範囲 (eV)	Step Energy (eV)	Dwell Time (ms)	Sweep	Pass Energy (eV)
Wide	Mg	1151.6 ~ -5.4	1.0	300	2	80
Wide	Al	1180.0 ~ -5.4	1.0	300	2	80
Cr 2 <i>p</i>	Al	570 ~ 600	0.05	300	40	40
Mn 2 <i>p</i>	Al	635 ~ 660	0.05	300	40	40
Fe 2 <i>p</i>	Al	500 ~ 730	0.05	300	40	40
Zn 2 <i>p</i>	Al	1015 ~ 1055	0.05	300	40	40
Cu2 <i>p</i>	Mg	960 ~ 270	0.05	300	20	40
Cu3 <i>s</i>	Mg	130 ~ 115	0.05	300	20	40
Cu3 <i>p</i>	Mg	85 ~ 70	0.05	300	30	40
O1 <i>s</i>	Mg	540 ~ 526	0.05	300	10	40
S2 <i>s</i>	Mg	233 ~ 220	0.05	300	10	40
S2 <i>p</i>	Mg	174 ~ 159	0.05	300	20	40
Sr3 <i>s</i>	Mg	370 ~ 350	0.05	300	10	40
Sr3 <i>p</i>	Mg	294 ~ 260	0.05	300	10	40
Sr3 <i>d</i>	Mg	143 ~ 130	0.05	300	20	40
Sr4 <i>p</i>	Al	30 ~ 15	0.05	300	20	40
Valence	Mg	20 ~ -5.4	0.05	300	20	40

参考文献

- [1] A. P. Ramirez, R. J. Cava, and J. Krajewski, *Nature*, **386**, 156 (1997).
- [2] 長沼順子, ”新規なハイブリッド型層状遷移金属硫化酸化物 $(\text{Sr, La})_4\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$ ” (慶應義塾大学修士論文, 2002), p. 48.

第3章 スピネル型硫化物

Fe_{1-x}Mn_xCr₂S₄における 巨大磁気抵抗効果

Properties of Giant Magnetoresistance of Spinel-Type
Fe_{1-x}Mn_xCr₂S₄

3.1 はじめに

スピネル型 FeCr₂S₄ は混合価数状態が存在しない Fe²⁺Cr₂³⁺S₄²⁻ [1] という原子価状態をとるため、ペロブスカイト型 Mn 酸化物と異なり二重交換相互作用が生じない系である。ところが 170 K 付近・外部磁場 6 T で MR 比 0.2 (MR=[$\rho(0) - \rho(H)$]/ $\rho(0)$ と定義) にも及ぶ巨大な負の磁気抵抗が発現する。

FeCr₂S₄ は ACr₂X₄ (A = 遷移金属, X = O, S, Se, Te, 等) で表わされる正スピネル構造を持つ物質群の内のひとつである [2]。

ACr₂X₄ 関連物質はその多様な物性 [3, 4, 5] から 1960 年代より盛んに研究された, しかし ACr₂X₄ 関連物質の磁気抵抗などのスピン電荷複合物性に対する研究は近年ではペロブスカイト型 Mn 酸化物 [6, 7, 8, 9] に比べ少ない。また以下に示すように, FeCr₂S₄ は低温での磁気異常などの不明な物性がまだ存在している。さらに A サイトに Fe と Mn などの 3d 遷移金属が同時に入る系 [10] に関する研究はほとんどなされていない。

FeCr₂S₄ の特徴

3.1.1 磁氣的性質

FeCr₂S₄ は $T_c \sim 170$ K のフェリ磁性体である。また低温 ($T < 60$ K = T_g) にてゼロ磁場冷却過程 (ZFC), 磁場中冷却過程 (FC) で履歴の生じる磁化の温度依存性 (Fig. 3.12 参照¹) を示し, スピングラス的な磁気秩序を示す [11, 12, 13, 14] ことが既に報告されている。

Fig. 3.2 に示すように超音波測定から求めた縦弾性係数の温度依存性には T_g にて縦

¹Fig. 3.1 に示すように現在までに報告されている FeCr₂S₄ の磁化の温度依存性は外部磁場が等しいにもかかわらず, Tsurkan らによる単結晶の測定結果 [11] と Yang らによる測定結果 [12] で履歴の振る舞いが異なる。Tsurkan らの結果では ZFC と FC の履歴は T_g 以下にて生じているのに対し Yang らの結果は T_c 以下ですでに履歴が生じてしまっている。この原因として測定サンプルの硫黄の不定比性が考えられる。Tsurkan らの単結晶サンプルの磁性と後述する我々の結果は非常に良い一致を示しているため, 我々が本研究で用いたサンプルは Tsurkan らの単結晶サンプルにより近い化学量論比であると考えられる。

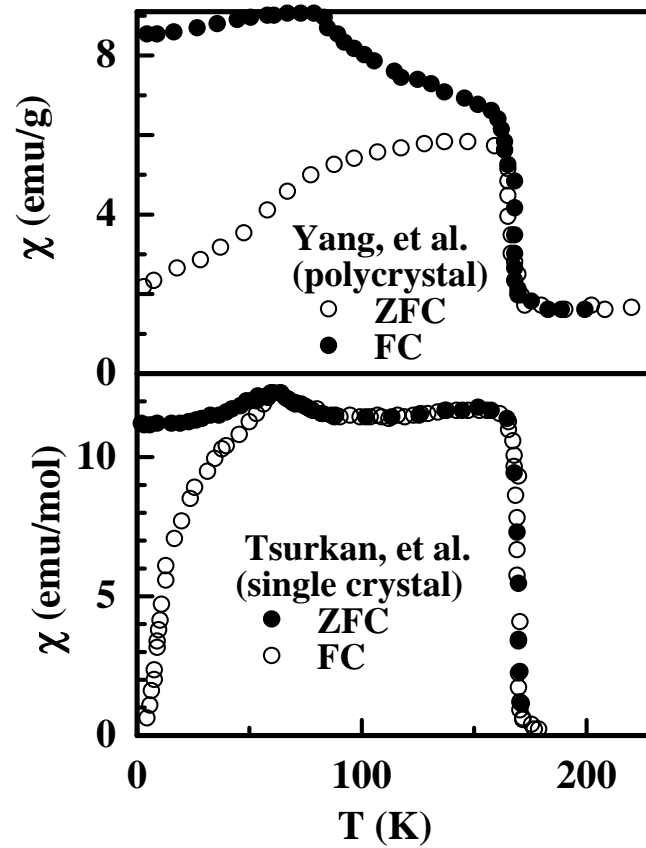


Fig. 3.1: The reported magnetic susceptibilities in a field of 0.01 T as a function of the temperature in FeCr_2S_4 (Tsurkan *et al.* [11], and Yang *et al.* [12]).

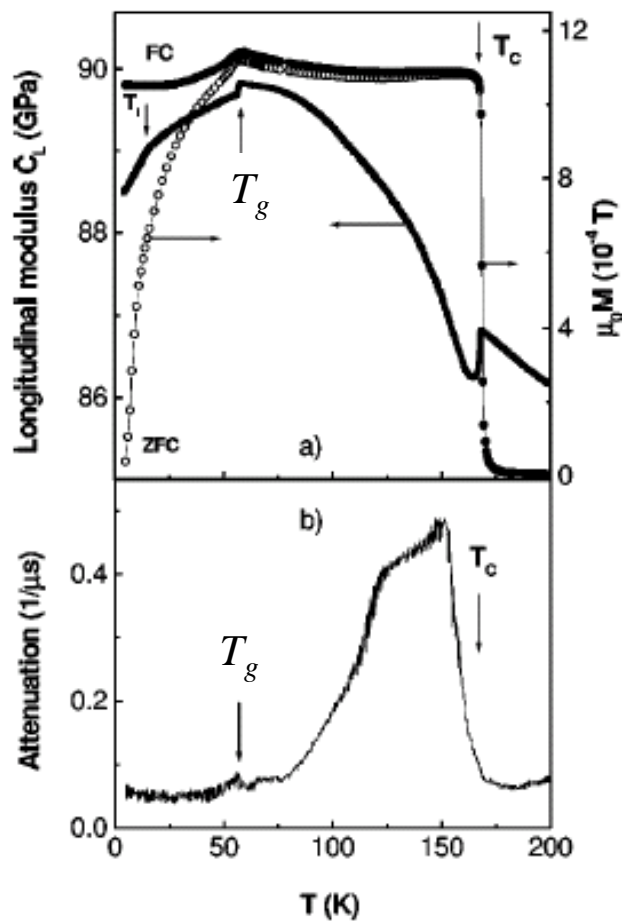


Fig. 3.2: (a) Temperature dependence of the longitudinal modulus, C_L , in the absence of a magnetic field (left scale), and of the zero field cooled [(ZFC) open symbols] and field cooled [(FC) closed symbols] magnetization M (right scale) in a field of 0.01 T for FeCr_2S_4 . Here $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ Vs/Am. All measurements performed along the $\langle 111 \rangle$ axis. (b) Temperature dependence of ultrasound attenuation for FeCr_2S_4 . (Maurer *et al.* [15])

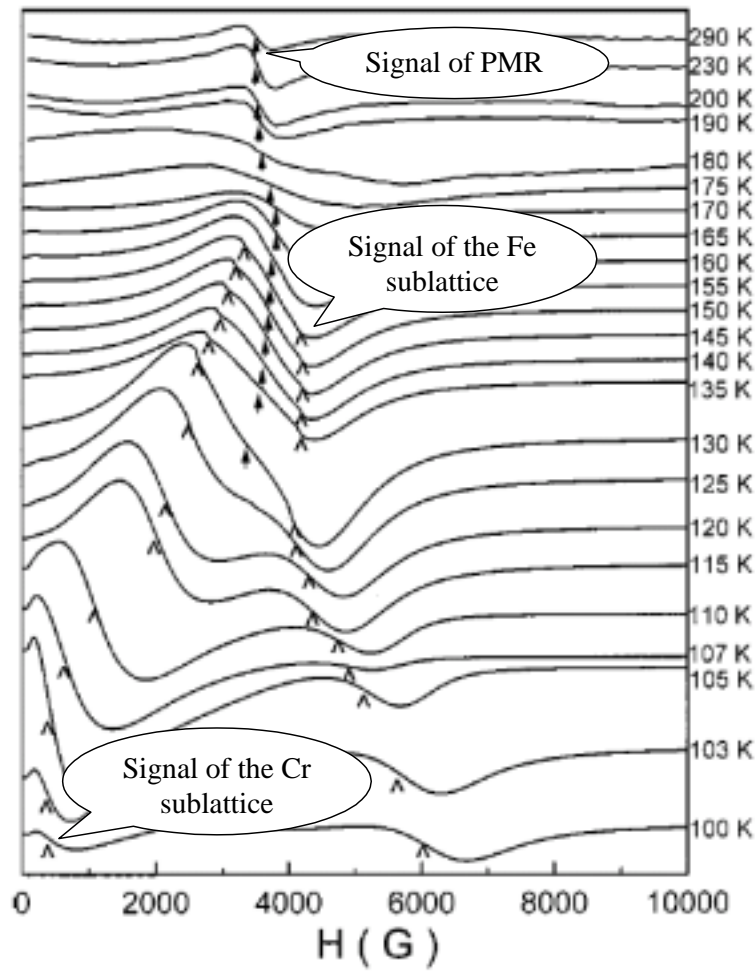


Fig. 3.3: ESR spectrum at different temperatures between 100 and 290 K for FeCr_2S_4 . \uparrow marks the PM peak, and \wedge marks the FMR peak. (Yang *et al.* [12])

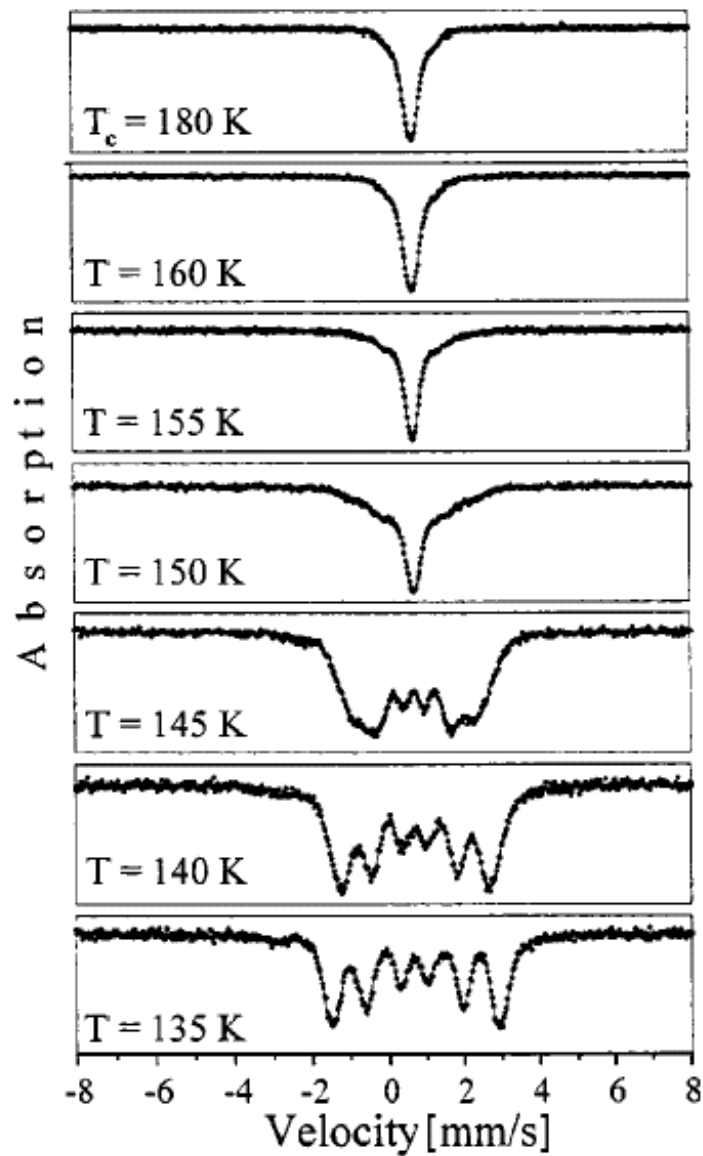


Fig. 3.4: ^{57}Fe Mössbauer spectra of taken at selected temperatures above and below the magnetic ordering temperature ($T_c \sim 170\text{ K}$) for FeCr_2S_4 . (Nath *et al.* [18])

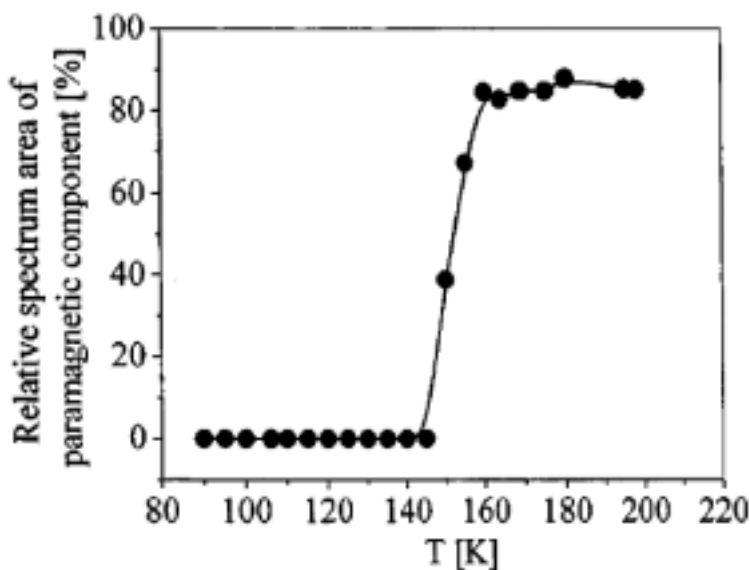


Fig. 3.5: The relative spectrum area of the superparamagnetically relaxed component as a function of temperature for FeCr_2S_4 . The uncertainty of the displayed values is below 3%. (Nath *et al.* [18])

弾性係数の不連続な異常が確認されている。磁性と縦弾性係数の転移温度 (T_g) が同じため、これらの変化は同一の物性制御要因により生じていると推測される。縦弾性係数の変化は何らかの相転移が生じていることを示し、 T_g と縦弾性係数の変化温度の一致の物性制御要因として、Maurer ら [15] は Fe 3d 軌道の秩序化を提案している。

3.1.2 磁気ポーラロンによる磁気抵抗効果

FeCr_2S_4 は T_c 付近で非常に大きな磁気抵抗 [1] を示す。一般的に、バルク固体で生じる負の磁気抵抗の原因として以下が考えられる。

1. 2重交換相互作用による金属絶縁体転移に起因する磁気抵抗 [8]
2. 界面粒界による TMR 効果 [16]
3. スピングラス的な磁気秩序が外部磁場の影響で強磁性的に揃うことで生じる負の磁気抵抗効果 [17]
4. 磁場印加による磁気ポーラロンの消失

しかし、 FeCr_2S_4 の原子価は $\text{Fe}^{2+}\text{Cr}_2^{3+}\text{S}_4^{2-}$ であり、混合価数が存在せず 2重交換相互作用が存在しないため上記のうち 1 による磁気抵抗は生じえない。

強磁性ハーフメタル金属 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [16] の多結晶サンプルにて生じる界面粒界による磁気抵抗は T_c 以下で生じ、スピン分極率が大きいほど磁気抵抗は巨大になる (Eq. 1.3)。そのため強磁性体であれば低温になればなるほど大きくなる。 FeCr_2S_4 はそれに対し、 T_c 付

近で最大の負の磁気抵抗を示すことが過去の研究 [1] で明らかである. また T_c 以上でも巨大な負の磁気抵抗が生じていることが本研究の実験結果 (Fig. 3.21 参照) から示される. そのため 2 のような界面粒界による TMR 効果の寄与もこの系での負の磁気抵抗の説明に不適切である.

3 のようなスピングラス的な (FC と ZFC で履歴の存在する) 挙動は T_c 以上では観測されない (Fig. 3.13 参照) また, グラス的な挙動は低温にて生じるにもかかわらず最大の MR は T_c 付近に存在するため, この場合も不適切である.

Yang ら [12] によると FeCr_2S_4 の磁気抵抗の起源を FeCr_2S_4 は T_c 付近にて生じる通常キャリア (磁性イオンの持つ局在磁気モーメントとの相互作用の無い, バンド伝導を示すキャリア) と磁気ポーラロン (局在磁気モーメントとの相互作用により通常キャリアよりも大きな有効質量をもつキャリア. 磁気秩序が壊れた状態で存在し, 磁場中で磁気秩序が生じると通常キャリアに近い有効質量となり, 磁場による抵抗の減少につながる) の混在によるものとしている. 実際に電気抵抗の温度依存性から求めた FeCr_2S_4 の活性化エネルギー (T_c 以上を E_H , T_c 以下を E_L) とゼーベック係数 (Seebeck Coefficient) から求めた活性化エネルギー (ゼーベック係数より求めたので E_S とおく) の 2 つの値は Yang らによると, それぞれ $E_H = 47$ meV, $E_L = 26$ meV, $E_S = 23$ meV [12] となり E_L が E_S に非常に近い値を示すのに対し, E_H は E_S に比べて 2 倍以上大きな値を示す. E_H が E_S , E_L に比べて大きい理由として, $T < T_c$ では通常キャリアが支配的に電気伝導に寄与しているのに対し, $T > T_c$ は格子によるポーラロン (格子と相互作用するポーラロン), または磁気ポーラロンによる伝導が支配的に生じているためと報告されている. FeCr_2S_4 ではヤーンテラー効果による結晶の歪みが生じていないため, この大きな E_H は磁気ポーラロンによる影響であると Yang らは結論している [8]. また Yang らによる FeCr_2S_4 の電子スピン共鳴スペクトル (ESR) (Fig. 3.3) は, T_c 以下 T_g 以上で, 常磁性的な (Paramagnetic = PM) な磁気秩序を示す PM ピークと強磁性的 (Ferromagnetic = FM) な磁気秩序 (Cr と Fe の副格子で 2 つ存在する, 低磁場側がより大きい磁気モーメントを持つ Cr 副格子の寄与, 高磁場側が Fe 副格子の寄与となる) を示す FMR ピークの混在が観測されており, $T_g \sim T_c$ での強磁性秩序と常磁性秩序の混在を示している. さらに Nath ら [18] は ^{57}Fe メスバウワー分光スペクトルの解析結果 (Fig. 3.4, 3.5) から T_c 以下でも常磁性秩序を保った領域が存在していることを明らかにしている. このようなフェリ磁性と常磁性の混在状態は磁気ポーロンが存在しやすい状態といえる.

磁気抵抗の理解

FeCr₂S₄ の電子構造 FeCr_2S_4 で生じる磁気ポーロンのメカニズムについて明確に言及した報告は存在しないが, 現在の我々の理解を Fig. 3.6 に示す. FeCr_2S_4 の原子価は $\text{Fe}^{2+}\text{Cr}_2^{3+}\text{S}_4^{2-}$ であり, この系の伝導は Fe^{2+} の e_g 軌道に存在する正孔が移動度端を形成して担っていると考えられる. 実際, FeCr_2S_4 のゼーベック係数は不純物半導体的な巨大な正の値を示す. Fig. 3.6 (a) に示すように, キャリアとなる正孔と Fe 3d 軌道に存在する上向き局在スピン 5 つとの間にフント結合が存在する. このとき正孔は Fig. 3.6 (b) のように Fe 3d 軌道に存在する隣合う局在スピン同士が整列している (強磁性的) 場合, 熱励起

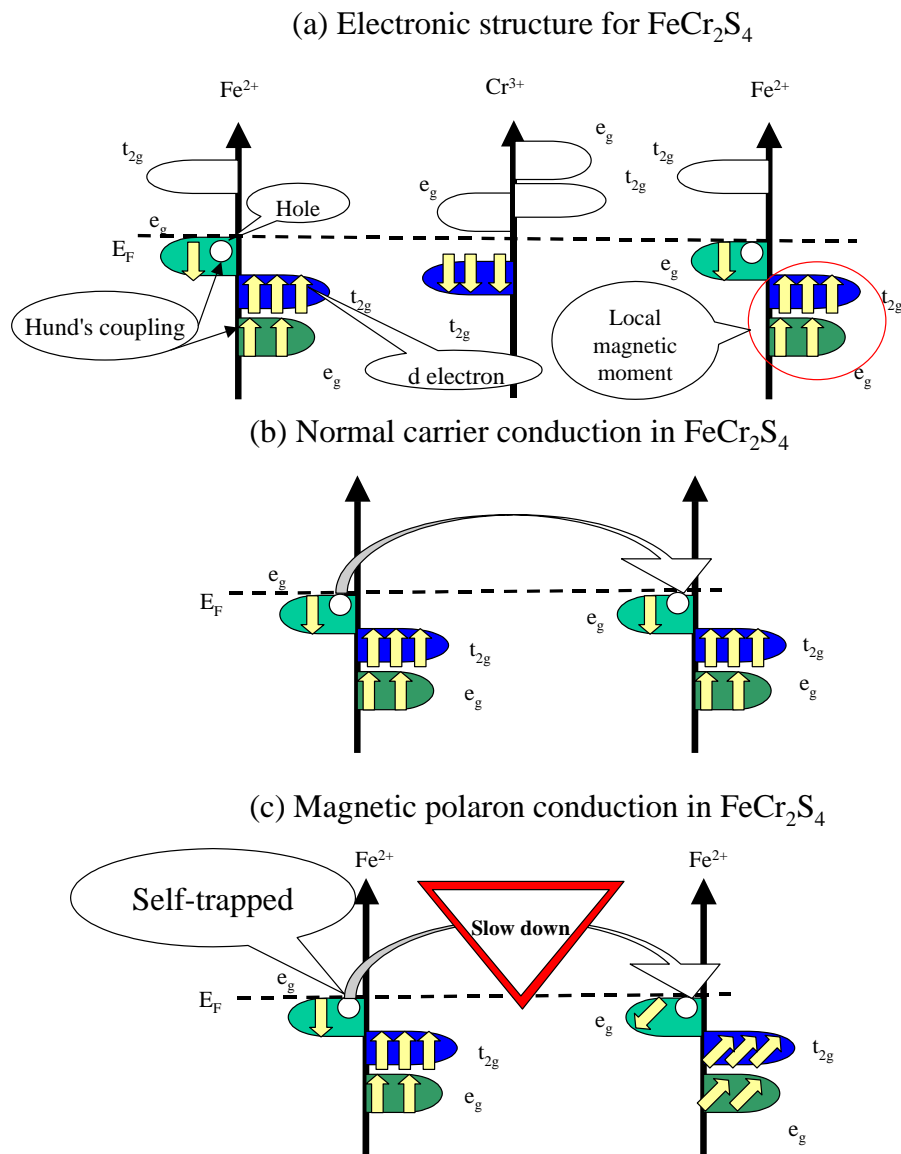


Fig. 3.6: (a) Schematic electronic structure of FeCr_2S_4 . (b) Schematic normal carrier conduction model, and (c) magnetic polaron conduction model for FeCr_2S_4 .

によるホッピングによって移動でき、通常キャリアとして振舞うと考えられる。Fe 3d 軌道に存在する局在スピン同士の秩序が乱れている（常磁性的）場合、Fig. 3.6 (c) に示すように、フント結合の影響で軌道間を移動しづらい（キャリアの有効質量が重くなる = 磁気ポーラロン）状態となる。この系の磁気抵抗は Fig. 3.6 の (b) の場合（通常キャリアによる伝導）と (c) の場合（磁気ポーラロンによる伝導）が混在している場合に生じていると考えている。

磁気ポーラロンと通常キャリアの共存による磁気抵抗 以上の説明を数式を用いてモデル化すると以下ようになる。電気抵抗率・伝導度 ($\rho = \sigma^{-1}$) と移動度 (μ), 緩和時間 (τ), およびキャリアの電荷 (q) と有効質量 (m) の関係を示す。

$$\rho = \sigma^{-1} = \frac{1}{en\mu} = \frac{m}{enq\tau} \quad (3.1)$$

T_c 付近では磁気ポーラロンと通常キャリアが混在しており、正孔はどちらの状態のキャリアにもなりうる。また、外部磁場の印加により局在磁気モーメントの秩序化が引き起こされた場合、磁気ポーラロンの質量は通常キャリアに近くなり、十分強い磁場中では等しくなると考えられる。このとき磁気ポーラロンの有効質量を m_{MP} 、通常キャリア (Naked Carrier と表現される) の質量を m_{NC} とすると、ゼロ磁場 ($H = 0$) と十分強い磁場 ($H \gg 0$) でのキャリアの有効質量と伝導度の関係は以下の式で表される。

$$\sigma_{H=0} = en\mu = e\left(n_{NC}\frac{q\tau}{m_{NC}} + n_{MP}\frac{q\tau}{m_{MP}}\right) \quad (3.2)$$

$$\sigma_{H>>0} = e(n_{NC} + n_{MP})\frac{q\tau}{m_{NC}} \quad (3.3)$$

この条件を MR の式に当てはめると、磁気抵抗は以下ようになる。

$$MR = \frac{\rho_{H=0} - \rho_{H>>0}}{\rho_{H=0}} = \frac{\sigma_{H>>0} - \sigma_{H=0}}{\sigma_{H>>0}} = \frac{n_{MP}}{n_{NC} + n_{MP}} \times \left(1 - \frac{m_{NC}}{m_{MP}}\right) \quad (3.4)$$

Eq. 3.4 から $n_{MP} = 0$ のとき $MR = 0$ となり、また $n_{NC} = 0$ の場合は $m_{MP} = m_{NC}$ で結局 $MR = 0$ になる、すなわち MR は通常キャリアと磁気ポーラロンの両方が存在できる状態で発生することがわかる。

Eq. 3.4 で求めた式はキャリア濃度 (n_{MP}, n_{NC}) からなる式と有効質量 (m_{MP}, m_{NC}) からなる式の積の形をしている。このときキャリア濃度からなる式 $\frac{n_{MP}}{n_{NC} + n_{MP}}$ は通常キャリアに対する磁気ポーラロンのキャリア濃度の増加が MR の増加となることを示している。また有効質量からなる式 $1 - \frac{m_{NC}}{m_{MP}}$ は磁気ポーラロンの有効質量の増加が MR の増加となることを示している。これら 2 つの方法が MR を大きくすると考えられる。実験的に Eq. 3.4 が成り立つか否かを確認するには、全ての磁気ポーラロンが通常キャリアになるほどの巨大な磁場をかけ、 MR の飽和する値を導かなければならないため、現時点では実証できない。しかしながら、Eq. 3.4 は負の磁気抵抗の発現機構を定性的に説明していると考えられる。

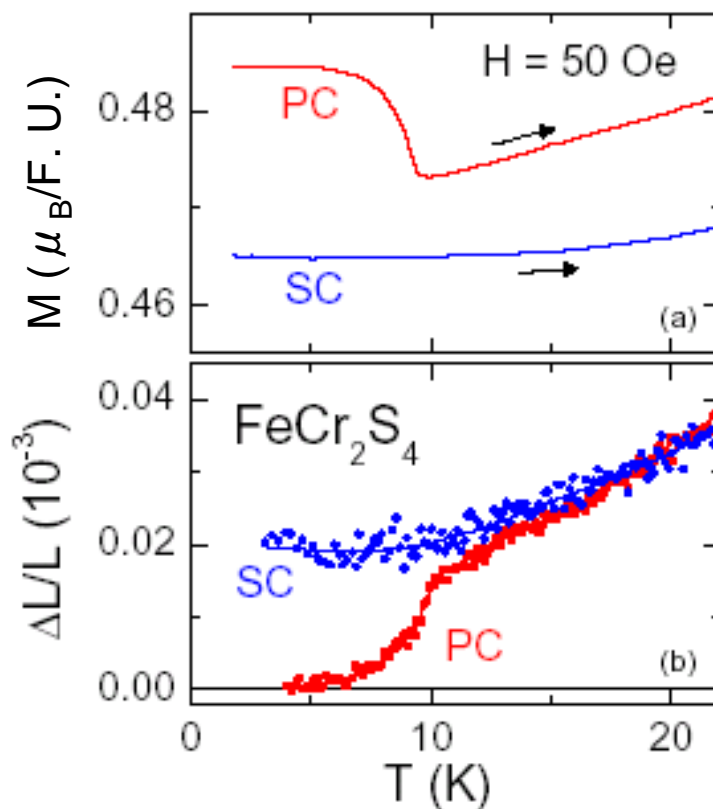


Fig. 3.7: Low-field (50 Oe) magnetization per formula unit (f. u.) (a) and thermal expansion (b) in ferrimagnetic FeCr_2S_4 single crystal (SC) and polycrystalline samples (PC). (Tsurkan *et al.* [19])

3.1.3 FeCr_2S_4 における低温 ($T < 10$ K) での磁気異常および軌道秩序化

Fig. 3.7 に示すように 10~13 K の温度領域にて $x = 0$ の系の多結晶体で 1 次転移的な磁気異常 [14, 19] が報告されている. また, Brossard ら [20] は多結晶 FeCr_2S_4 のメスバウアー分光スペクトルの解析から求められる超微細磁場 (H_{hf}) 等のパラメータが 13 K を境に不連続に変化するため, 13 K 以下で Fe 3d の軌道の秩序化 (動的ヤーンテラー効果から静的ヤーンテラー効果への転移ともいえる) がおきていると報告している. Tsurkan らによる FeCr_2S_4 (多結晶体, 単結晶体) の比熱温度依存性測定の結果を Fig. 3.8 に示す. 多結晶体の場合は明らかに比熱の飛びが約 10 K 付近に存在する. しかし, 単結晶の場合は, 比熱の飛びが存在しない. Tsurkan らはこの結果を T_g より低温側で Fe 3d 軌道は軌道液体状態 (Orbital Liquid, 軌道の相互作用が存在するが, 秩序化に至らない状態) になり, 10 K 付近で

単結晶の場合: 軌道ガラス (Orbital Glass) 状態に転移

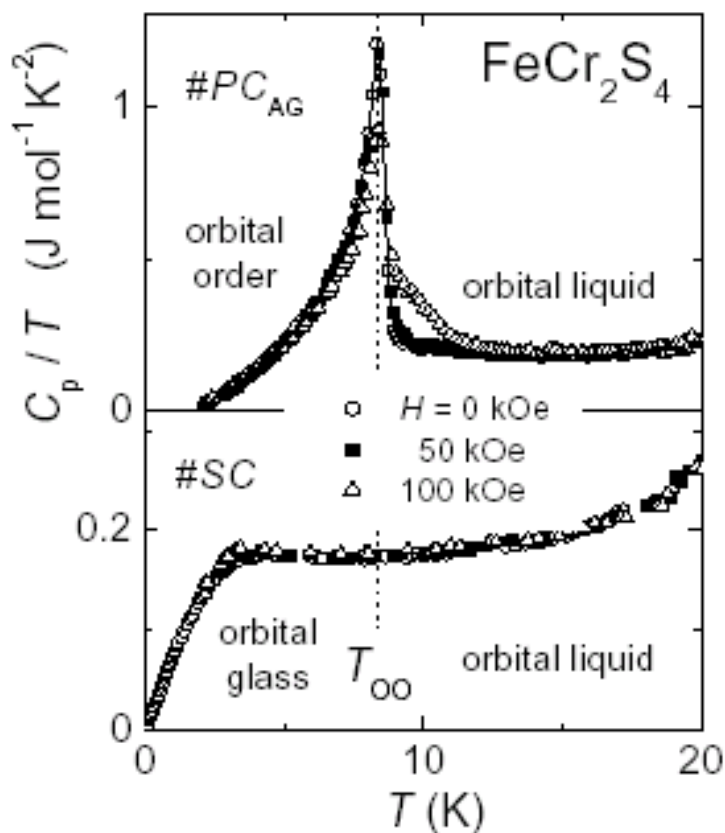


Fig. 3.8: Temperature dependence of C_p/T for the as-grown polycrystalline FeCr_2S_4 (PC_{AG} , upper frame) and single crystal (SC , lower frame) at several magnetic fields. The dashed line represents the T_{oo} for PC_{AG} . (Tsurkan *et al.* [19])

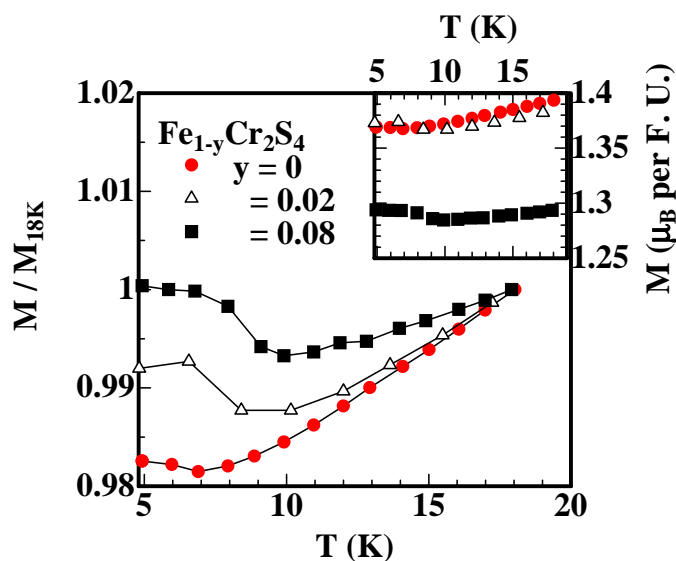


Fig. 3.9: Temperature dependence of normalized magnetization (M/M_{18K}) under external field 5 T for $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ $x = 0.0, 0.04, 0.08$. The inset shows the magnetization (M) between the temperatures 5 and 20 K. (Kim *et al.* [14])

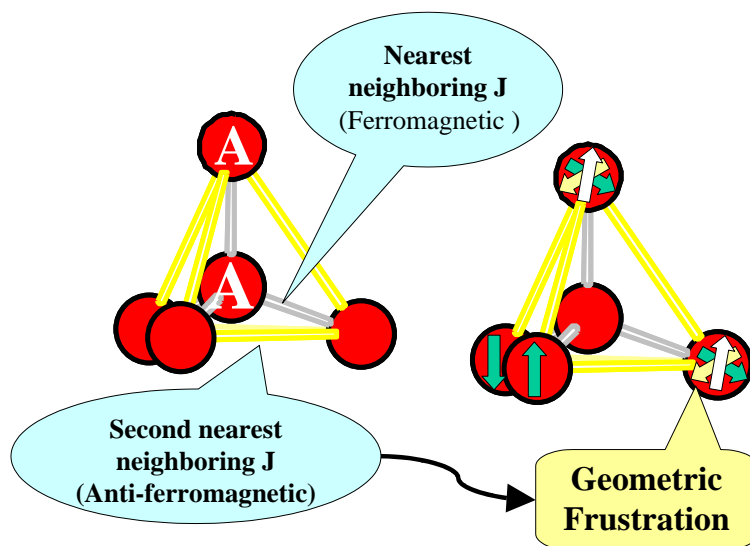


Fig. 3.10: Geometric frustration for A site in spinel-type FeCr_2S_4 .

多結晶の場合:軌道秩序 (Orbital Order) 状態に転移

とのシナリオを提示している (Fig. 3.8 参照). 単結晶の場合について軌道グラス² という表現を用いるのは単結晶の場合, 多結晶で観察される比熱の飛びが観察されないため, 軌道の秩序化がグラス的であると考えられるためである.

単結晶にて比熱のとびが観察されない (軌道秩序化が生じず軌道グラス化している) 理由として, AB_2S_4 タイプの結晶構造の A サイトに磁性イオンが存在する場合, 最近接の A サイトの磁性イオンと正四面体構造をとるため, Fig. 3.10 に示すような, 第 2 近接超交換相互作用による幾何学的フラストレーションが生じ, 軌道の秩序化を阻害していると考えられる. 同様な原因を持つと考えられる軌道グラスは FeSc_2S_4 においても観察されている [21].

以上のように FeCr_2S_4 の低温での挙動は, 軌道自由度の変化を示唆していることはほぼ間違いないが, 過去の研究例は非常に少なく, また多結晶と単結晶の違いに対する明確な説明 (おそらくは硫黄の不定比性によると考えられる) も現在までに存在しない.³ また, FeCr_2S_4 の軌道秩序化が電気伝導性に及ぼす影響についての報告も同様に存在しない.

3.1.4 本章の目的

Mn 置換による磁気抵抗比 (MR) の向上

FeCr_2S_4 の T_c 付近の磁気抵抗の起源は前述のとおり, 磁気ポーラロンと通常キャリアの混在によると考えられる.

Eq. 3.4 から磁気ポーラロンと通常キャリアの有効質量比が大きければ大きいほど MR は大きくなると考えられ, より大きな MR を得るためには磁気ポーロンの有効質量を大きくする手段が提案できる. このとき有効質量の大きな磁気ポーロンを得る手法として, フェリ磁性状態と共存する常磁性状態の増加や, より巨大な局在磁気モーメントのドーピングにより生じるより大きなランダムポテンシャルによって磁気ポーロンの質量を増加させる手段があげられる.

そのため本研究では, Fe^{2+} (d^6) よりも巨大な有効ポーア磁子数を持つと考えられる, Mn^{2+} (d^5) を FeCr_2S_4 に部分置換することでより巨大な MR を得ようと試みた.

軌道秩序化の電気抵抗温度依存性に対する寄与の解明

FeCr_2S_4 において, Fe $3d$ 電子軌道の自由度がスピンの自由度と相関していると仮定するならばこれらの現象は全て関連付けて説明可能となる.

² スピンや軌道の自由度が消失した秩序状態において, 短距離な秩序は存在するにも関わらず, 結晶全体に広がる長距離秩序は存在しない状態. 秩序化する温度 ($= T_g$) で判然とした比熱の飛びが存在しない.

³ Kim ら [14] は FeCr_2S_4 の A サイトに欠陥をつくった $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の低温での磁気異常を報告している, Fig. 3.7 に示すような磁気異常 (多結晶体の磁化率の増加) は Fe 欠陥が増えるほど顕著に出現することが Kim らの結果 (Fig. 3.9) からわかる. そのため化学量論比どおりの FeCr_2S_4 では転移が生じず, Fe や S の欠陥が存在する場合に軌道グラス状態が崩れ, 軌道秩序が生じ, 磁気異常を引き起こす要因になっていると考えられる.

言い換えるならば、スピン-電荷-軌道複合材料として期待されるペロブスカイト型 Mn 酸化物で観察されるような軌道の秩序化 [22] が FeCr_2S_4 でも生じている可能性が高いといえる。また、 T_g を軌道同士の相互作用が始まる (軌道秩序化が短距離的に生じる = 軌道液体化が始まる) 温度と仮定するならば、移動度端によるキャリアのホッピング伝導の抑制が予想される。この予想の正否について確かめるため、Mn 置換による T_g の温度変化 [10]、と電気抵抗の温度依存性の変化の観察を行い、低温での $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ における、スピン-電荷-軌道の相関の存在について検証を行った。

3.2 実験方法

$\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0 \sim 0.5$) の多結晶は、Fe, MnS, Cr, Cr_2S_3 , S を化学量論比に秤量磨砕し、石英管に真空封管した後、1173 K にて 40 時間 1 次熱処理した後、ペレット状に成型加工し、同様の 2 次熱処理を行い合成した。

$x = 1$ は Mn, Cr, Cr_2S_3 , S を化学量論比に秤量磨砕し、石英管に真空封管した後、1073 K にて 40 時間 1 次熱処理した後、ペレット状に成型加工し、同様の 2 次熱処理を行い合成した。

多結晶サンプルの純度と結晶構造の同定は、Cu-K α 線を用いた粉末 X 線回折 (XRD) 及び Rietan2000 [23] を用いたリートベルト解析により行った。

磁気抵抗特性は直流 4 端子法を用いて 20~400 K にて測定した。磁気測定では 10~300 K にて直流 SQUID 磁束計を用いて $H = 0.03$ T 中でゼロ磁場冷却過程 (ZFC) および磁場中冷却過程 (FC) にて磁化の温度依存性を測定し、80 K にて磁化磁場依存性を 0~5.5 T まで測定した。また AC 抵抗率は並列等価回路にて 100Hz で測定した。

3.3 実験結果と考察

不純物の磁化、導電性に対する影響 $x = 0 \sim 0.5$ の XRD パターンでは不純物 (Cr の硫化物と推測) 由来と考えられる XRD ピークがメインピークに比べ 1~2 % の大きさで確認されている。しかしながら Mn 置換による不純物ピークの数や大きさが増加は確認されていないため、Mn 置換はほぼ完全になされていると考えられる。不純物の磁化に対する影響は、仮に不純物が強磁性を示すとしてもフェリ磁性体である $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ に比べせいぜい 1/50 程度である。また Mn 置換による不純物量の変化はほとんど無いため、Mn 置換効果を論じるのに問題は無いと考えられる。また同様に伝導に対する影響も Mn 置換に比べ非常に小さいと考えられる。

3.3.1 $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の結晶構造

$\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の試料の XRD パターンとリートベルト解析プログラム Rietan2000 による XRD パターンの計算結果を Fig. 3.11 に示す。観測値と計算結晶の値に良い一致を得

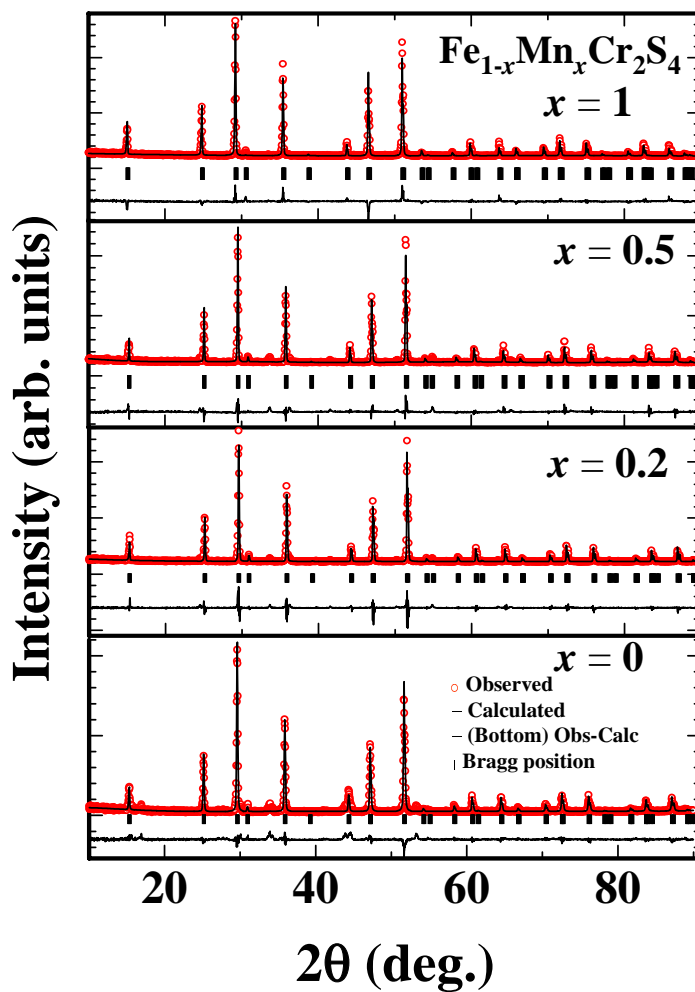


Fig. 3.11: Observed (symbols) and calculated (lines) XRD patterns for $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$. The vertical bars show the positions of Bragg reflection. The bottom curve shows the difference profile between the observed and calculated patterns.

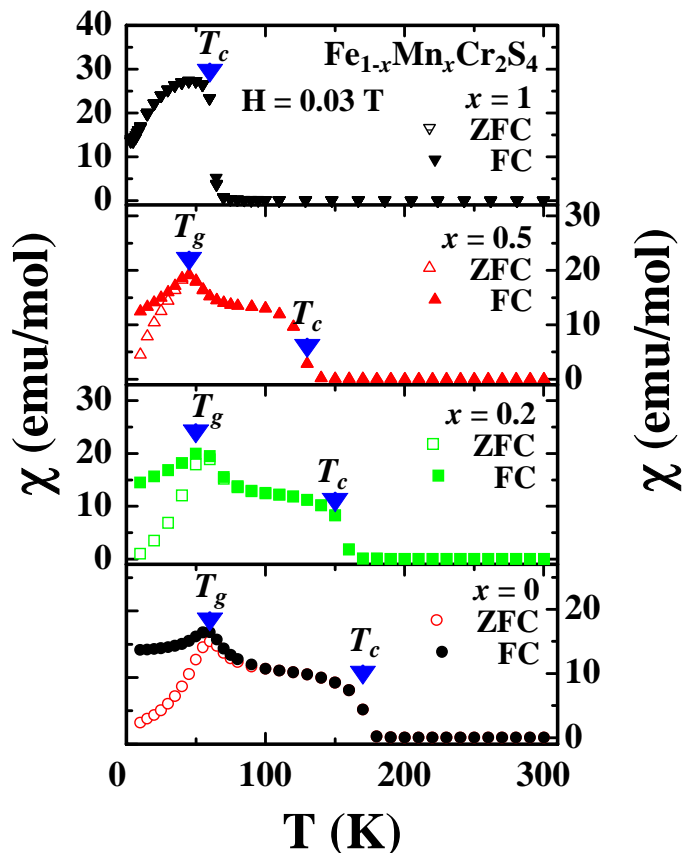


Fig. 3.12: Magnetic susceptibility in a field of 0.03 T as a function of the temperature in $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$. The arrows indicate the magnetic transition temperature.

ており、ほぼ式量どおりの単相サンプルが合成された。

Mn 置換効果 Fig. 3.14 (a) に示すように $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ は Mn のドーピング量とともに格子定数が増加する。これは、 Fe^{2+} よりも大きいイオン半径をもつ Mn^{2+} の部分置換が行われているためである。 $x = 0 \sim 0.5$ はベガード則のように直線的な格子定数の変化が観察されたが、 $x = 1$ は Fig. 3.14 (a) の図中に示した直線から外れている。これは $0.5 < x < 1$ の間に合成が不可能な相境界が存在する可能性が高いことを意味する。

3.3.2 $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の磁性

磁化の温度依存性 Fig. 3.12, 3.13 に磁化の温度依存性を示す。磁気転移温度 (T_c, T_g) は磁化率の温度微分 ($d\chi/dT$) より求めた。 $x = 0$ は 10~60 K でゼロ磁場冷却過程 (ZFC) と磁場冷却過程 (FC) で磁化率に履歴が生じるスピングラス的挙動を示し、磁化率の極大値

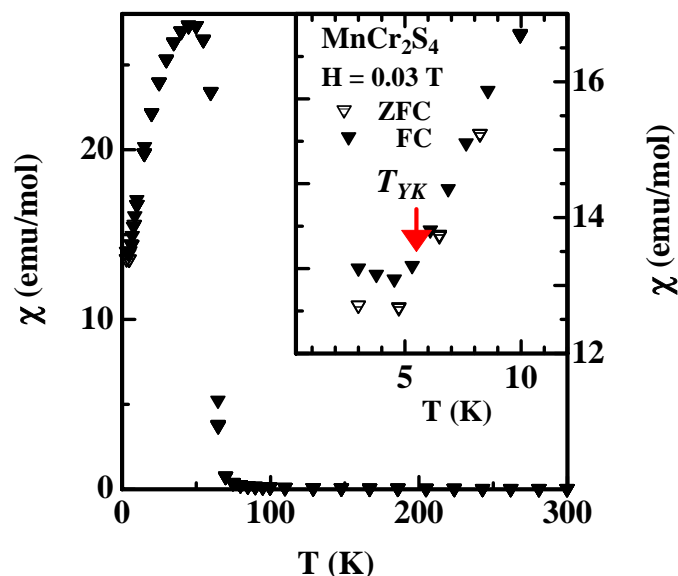


Fig. 3.13: Magnetic susceptibility in a field of 0.03 T as a function of the temperature in MnCr_2S_4 . The inset shows the magnetic susceptibility as a function of the temperature in a field of 0.03 T below 12 K.

はスピングラス転移温度 ($T_g \sim 60$ K) と考えられる。また 60~170 K でフェリ磁性的な挙動 ($T_c \sim 170$ K), 170 K 以上の高温で常磁性を示し, この結果は過去の報告と一致する [11, 13, 14, 12]. $x = 0.2, 0.5$ も同様な挙動を示すが置換量 x の増加とともに, スピングラス-フェリ磁性転移温度 (T_g), フェリ-常磁性転移温度 (T_c) ともに FeCr_2S_4 に比べ低温側にシフトした (Fig. 3.14 (b)).

$x = 1$ は $T_c = 60$ K のフェリ磁性体であるが, 低温での挙動は非常に複雑⁴ である [25].

磁化磁場依存性 Fig. 3.15 に $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の 80 K ($x = 0 \sim 0.5$ が全てフェリ磁性領域) での磁化磁場依存性を示す. $x = 0, 0.2, 0.5$ ともに 5 T の高磁場でも磁化率が飽和せず, 1 ~ 5 T で常磁性的な磁化率上昇を示すことが Fig. 3.15 の $M - H$ 曲線から確認でき, 少なくとも 80 K ~ T_c の間で $x = 0 \sim 0.5$ ともにフェリ磁性相と常磁性的な相の共存状態であると考えられる.

$\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の磁気構造は強磁性的にスピンの揃った Cr 副格子と Fe 副格子の 2 つの副格子が存在し, この 2 つの副格子同士が反強磁性的に揃った以下に示すフェリ磁性的モデルが考えられる.

$$\text{FeCr}_2\text{S}_4 \text{ 全体の磁化} = \text{Cr 副格子の磁化} - \text{Fe 副格子の磁化}$$

⁴Fig. 3.13 に示すように, MnCr_2S_4 は約 5.5 K ($= T_{YK}$) 以下でノンコリニアな磁気構造である Yafet-Kittel-タイプ ノンコリニア構造に転移する. この磁気構造ではいわゆる強磁性 (局在磁気モーメントが平行) や反強磁性 (局在磁気モーメントが反平行) と異なり, 局在磁気モーメント同士が非平行 (ノンコリニア) に, キヤント磁性的にそろう [24, 25].

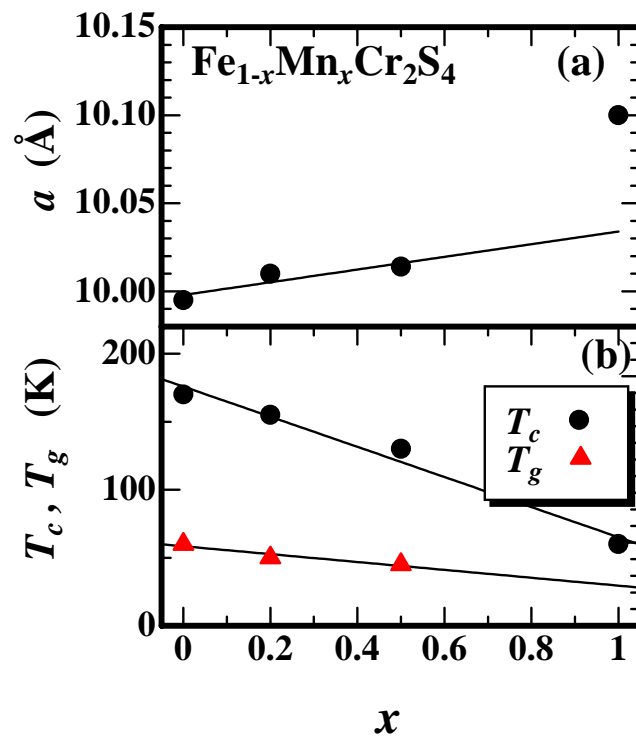


Fig. 3.14: (a) Lattice parameters a and (b) magnetic transition temperatures (T_c , T_g) of $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ as a function of x .

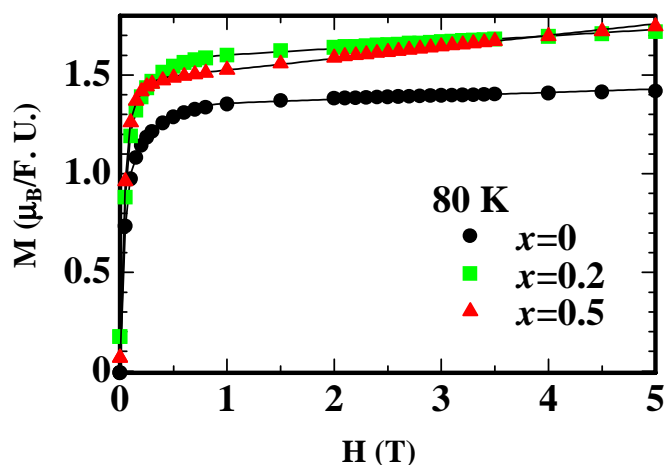


Fig. 3.15: Magnetization (M) per formula unit (F. U.) as a function of the magnetic field at 80 K for $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$. Solid line is $M(T)$ calculated from Eq. 3.7.

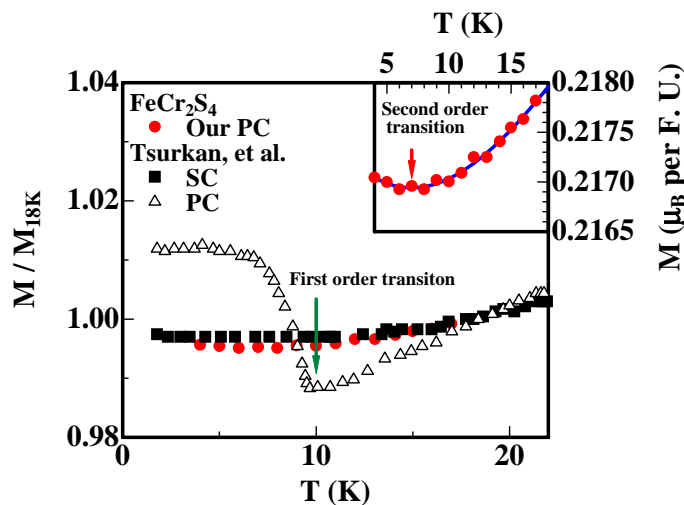


Fig. 3.16: Temperature dependence of normalized magnetization (M/M_{18K}) under external field 5 mT for FeCr_2S_4 for our polycrystalline data (PC), and Tsurkan *et al.*'s polycrystalline and single crystalline data (SC). (Tsurkan *et al.* [19]) The inset shows the magnetization (M) between the temperatures for our PC.

このとき Cr 副格子による磁気モーメント (化学式当り $7.74\mu_B$)⁵ が Fe 副格子の持つモーメント (化学式当り $4.90\mu_B$) よりも大きいと、フェリ磁性となっていると考えられる。Mn²⁺ は Fe²⁺ よりも大きい磁気モーメント (同様に $5.92\mu_B$) を持つと予想される。このとき Cr の磁気モーメントに対し反強磁性的な Fe サイトの磁気モーメントが Mn 置換により大きくなる場合、全体の磁化は

$$\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4 \text{ 全体の磁化} = \text{Cr 副格子の磁化} - \text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x \text{ 副格子の磁化}$$

のように負の働きをする $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$ 副格子の磁化が大きくなるため全体の磁化は小さくなると予想されるが、Fig. 3.12, 3.15 に示すように、実際はそれと矛盾し、Mn 置換されたサンプル ($x = 0.2, 0.5$) によるフェリ磁性状態 (80 K) での磁化率は、 $x = 0$ に比べ増大する。この矛盾は Mn 置換に伴って Fe 副格子の Cr 副格子に対する反強磁性的秩序の破壊が生じているためと考えられる。また、 $x = 0.2, 0.5$ で観察された常磁性的な相の増加が Fe 副格子の Cr 副格子に対する反強磁性的な秩序が Mn 置換により部分的に崩れて生じる常磁性的な相によるものと仮定すると、強磁性的な Cr 副格子に対する反強磁性的な磁気モーメントの減少と常磁性的な相の磁化率の増加が同時に生じるため、全体の磁化率が増加したと解釈できる。このような常磁性的な相と強磁性 (フェリ磁性) 相が共存する系の磁化磁場依存性は現象論的に以下のように表せる。

Eq. 3.5 の第 1 項は強磁性 (フェリ磁性) による寄与、第 2 項は常磁性による寄与を示す。この系は Fe, Cr それぞれの副格子が存在するため、Fe, Cr のそれぞれの強磁性項を単純に考慮すると Eq. 3.6 のように表現できる。 $M_{Fe}(H)$, $M_{Cr}(H)$ とともにブリュアン関数 (Brillouin function, Eq. 3.8) の形をとるため、Eq. 3.7 のように表せる。

$$M(H) = M_{\text{Ferr}}(H) + \chi H \quad (3.5)$$

$$\cong M_{Fe}(H) + M_{Cr}(H) + \chi H \quad (3.6)$$

$$\cong aBs_1(H) + cBs_2(H) + \chi H \quad (3.7)$$

$$Bs_i(x) = \frac{2J_i + 1}{2J_i} \coth\left(\frac{2+1}{2J_i}x\right) - \frac{1}{2J_i} \coth\left(\frac{x}{2J_i}\right) \quad (3.8)$$

$$\tanh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} \quad (3.9)$$

$$\coth(x) = \frac{1}{\tanh(x)} \quad (3.10)$$

ここでは現象論的な解析にとどめるため a, b, c, d, J_i ($i = 1, 2$), χ は単純なフィッティングパラメータとする。Eq. 3.7 を用いた $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の $M-H$ 曲線のフィッティング結

⁵自由イオンの Cr^{3+} の場合、ボーア磁子の有効数は $S = 3/2$, $p = 2[S(S+1)]^{1/2}$ より $3.87 (\mu_B)$ と計算される。このとき化学式当り $7.74 (\mu_B)$ となる。同様に Fe^{2+} , Mn^{2+} の場合それぞれ $S = 2, 5/2$ より、 $p = 4.90, 5.92 (\mu_B)$ (化学式当り同じ) となる。実験的に FeCr_2S_4 , MnCr_2S_4 の中性子回折の結果から、結晶中の Fe^{2+} イオンは $3.52\mu_B$ [14], Mn^{2+} イオンは $4.78\mu_B$ の磁気モーメントを持つ [26] と報告されているため、実際の結晶中では $p-d$ 混成により多少小さい値をとる。

Tab. 3.1: Fitting parameters in Eq. 3.7 for $M - H$ curve of $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ (Fig. 3.15)

x	J_1	J_2	χ	a	c
0	1.92×10^{-2}	1.50×10^{-1}	1.76×10^{-2}	9.34×10^{-1}	4.07×10^{-1}
0.2	1.18×10^{-1}	1.93×10^{-2}	3.22×10^{-2}	4.52×10^{-1}	1.12
0.5	6.50×10^{-2}	1.69×10^{-2}	5.86×10^{-2}	3.51×10^{-1}	1.12

果を Tab. 3.1, および Fig. 3.15 中の実線に示す. Tab. 3.1 から χ (常磁性的な磁化の寄与) が x とともに増加することが明らかであるため, Mn 置換による常磁性的な相の増加が確認できる.

$\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ で観察されるフェリ磁性と常磁性的な相の混在状態の詳細は現在不明である. 仮説として以下のようなモデルが考えられる.

$\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ のような対称心の存在しない, 2つの等価で無い副格子をもつような立方スピネルはフェリ磁性や傾角強磁性などの複数の磁気秩序が安定に存在する [27]. MnCr_2S_4 [25] や MnCr_2O_4 [28] はその典型的な例であり, これらは低温で円すいらせんスピン構造 (傾角 (反) 強磁性の一例) を示し, 温度が上昇するとスピンの傾角秩序がこわれフェリ磁性体になる. $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の $M - H$ 曲線の高磁場領域で観察される常磁性的な直線的な挙動は, ランダムな常磁性成分が存在するわけではなく, 磁場によってフェリ磁性から傾角 (反) 強磁性への転移が誘起されているとの解釈も可能である.

低温での磁化の温度依存性 本研究で得られた FeCr_2S_4 の多結晶と Tsurkan ら [19] の多結晶, 単結晶の低温領域での $M - T$ 曲線の挙動の対比を Fig. 3.16 に示す. Fig. 3.16 に示すように, 本研究で得られた FeCr_2S_4 の低温 ($4 \sim 20$ K), 低磁場 ($H = 5$ mT) での $M - T$ 曲線は 7 K 付近で挙動が 2 次転移的に変化することが確認できるが, この挙動は Tsurkan らの多結晶体にみられるような 1 次転移的な挙動と異なり, むしろ単結晶でみられる挙動に近い. このことは, Fig. 3.12, 3.1 で確認された FC, ZFC で履歴のある磁化の挙動との類似性と矛盾せず, 本研究で用いた多結晶が Tsurkan らの作成した単結晶の化学量論比により近いことを示す. さらに本研究で用いた FeCr_2S_4 は低温で Tsurkan らの単結晶と同様な軌道ガラス的挙動を示していると考えられる.

3.3.3 $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の磁気抵抗

活性化エネルギーの算出

抵抗の温度依存性の解析 Fig. 3.17 に抵抗の温度依存性を示す. $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0 \sim 0.5$) ではともに電気抵抗の温度依存性の異常が T_c 付近から低温側にかけて観察された. また負の磁気抵抗も同様の温度領域にて観察された. $H = 0$ T では FeCr_2S_4 は 150~170 K の間で温度に対し増加 ($dp/dT > 0$) する正の抵抗温度係数をもつ異常な温度依存性を示し, それ以外の温度領域では半導体的な負の抵抗温度係数をもつ温度依存性 ($dp/dT < 0$)

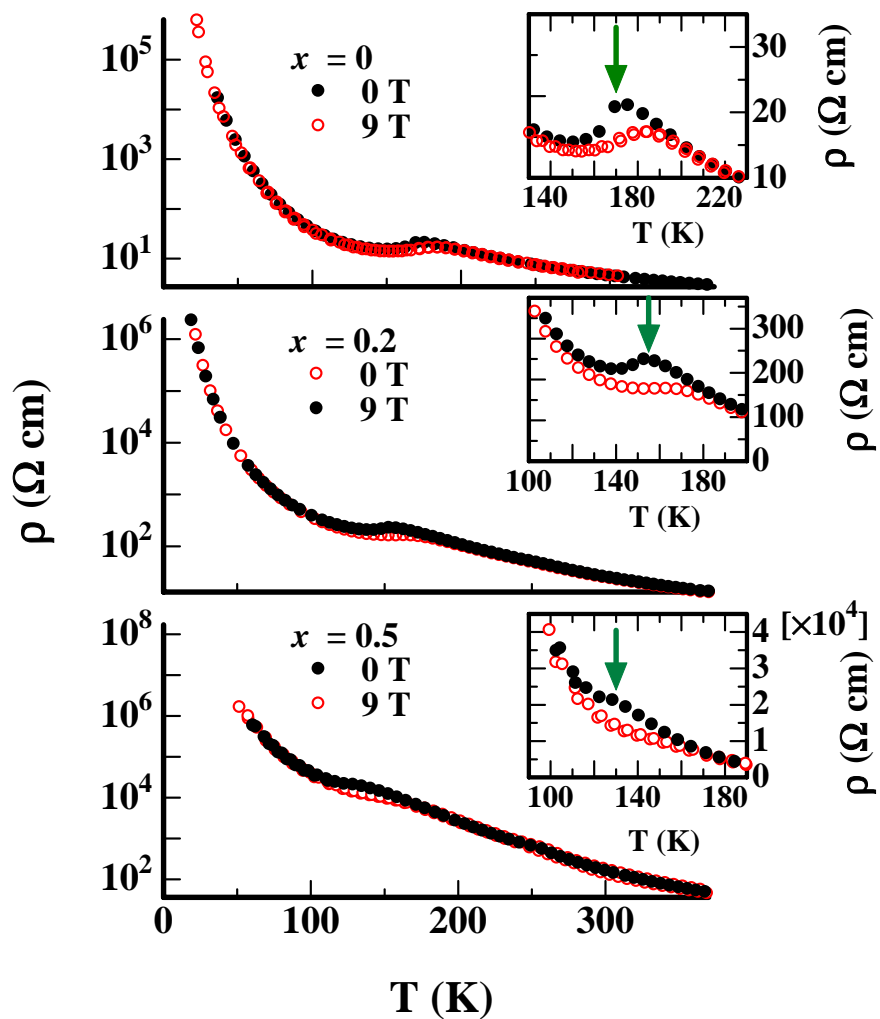


Fig. 3.17: Resistivity in a field of 0 and 9 T as a function of the temperature for FeCr_2S_4 . The insets show expanded graphs of $\rho(T)$ near the T_c , and the arrows indicate T_c .

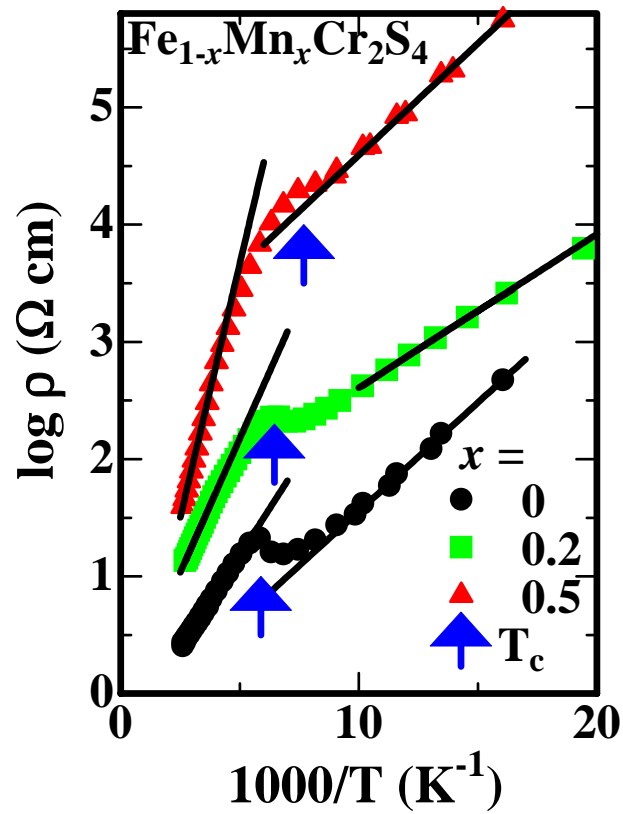


Fig. 3.18: Resistivity ($\log \rho$) as a function of the $1000/T$ for $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$.

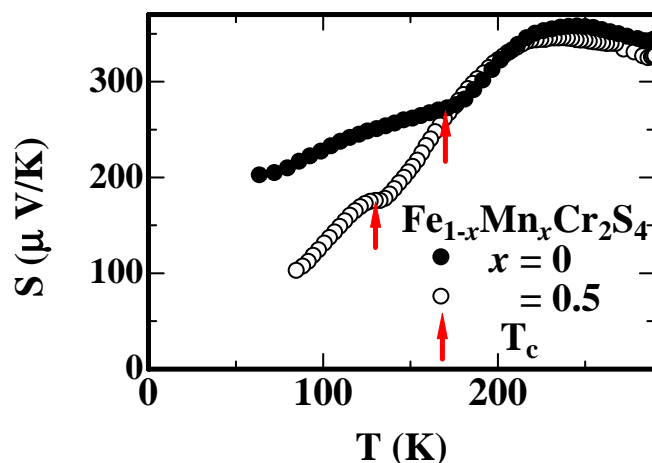


Fig. 3.19: Seebeck coefficients (S) as a function of the temperature for $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$.

を示す. $x = 0.2$ のサンプルでは同様な電気抵抗の異常が生じる温度領域が T_c とともに低温側へのシフトした. $x = 0, 0.2$ の Inset で $T < T_c$ (矢印で示す) の温度領域で現れる, 電気抵抗 $\rho(T)$ が正の温度係数となる挙動は $x = 0.5$ では消失したが矢印で示す温度依存性の異常が 130 K 周辺で存在する. 零磁場での抵抗の温度依存性から, キャリアの熱励起による活性化エネルギー (T_c 以上を E_H , T_c 以下を E_L) を $\rho = \rho_0 \exp(E_{L,H}/k_B T)$ へのフィッティングから求めた (Fig. 3.18, Tab. 3.2). 熱活性化のモデルを使用する理由は過去のデータとの比較のためである.

$x = 0$ の活性化エネルギーが過去の報告 ($E_L = 18$ meV, $E_H = 38$ meV [2], $E_L = 26$ meV, $E_H = 47$ meV [12]) と異なるのは熱処理温度の違いや, 仕込みの材料から生じた硫黄の不定比性によると推測される.⁶ Tab. 3.2 に示すように T_c の前後の二つの温度領域で活性化エネルギーが約 2 倍異なることが確認できる. これは T_c の前後でキャリアを動かすために必要なエネルギーが明らかに変化したことを意味する. T_c 直上の常磁性状態では, 局在スピンの短距離磁気秩序 (この系では T_c 以上の測定範囲全てで存在すると考えられる) が存在し, キャリアと相互作用 (フント結合) しているため, キャリアが局在磁気モーメントに, いわゆるポーラロンのように捕獲されたような伝導を示す磁気ポーラロン (Fig. 3.6) が生じる. その結果として伝導キャリアの有効質量が増加したと推測される. この伝導キャリアの有効質量の増加が E_H が E_L に比べ大きくなる原因であると考えられる. Tab. 3.2 に示すように, Mn 置換の増加により E_H/E_L が上昇することから Mn 置換は磁気ポーラロンの有効質量をさらに増加させていると推測される.

⁶ ACr_2S_4 のような多元系のカルコゲン材料は, 実験者によって合成温度や物性値の報告が異なることが多々ある. この系は仕込み材料によって得られるサンプルの硫黄欠陥が大きく変化し, 硫黄の化学量論比も合成温度に大きく依存する. 本研究では硫黄欠陥を極力さけるため合成温度をなるべく低く, 合成時間をなるべく短くするよう心がけた.

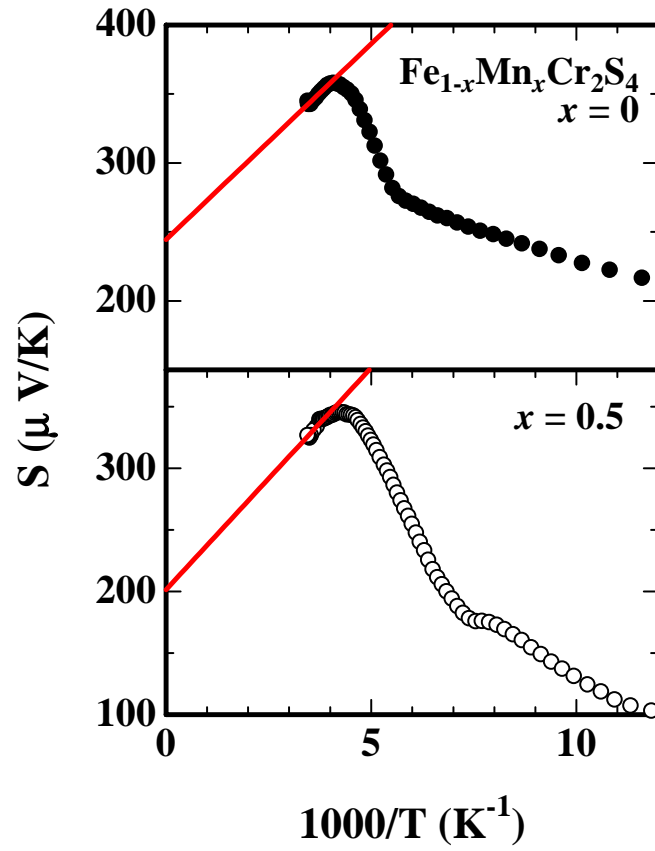


Fig. 3.20: Seebeck coefficients (S) as a function of the $1000/T$ for $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$.

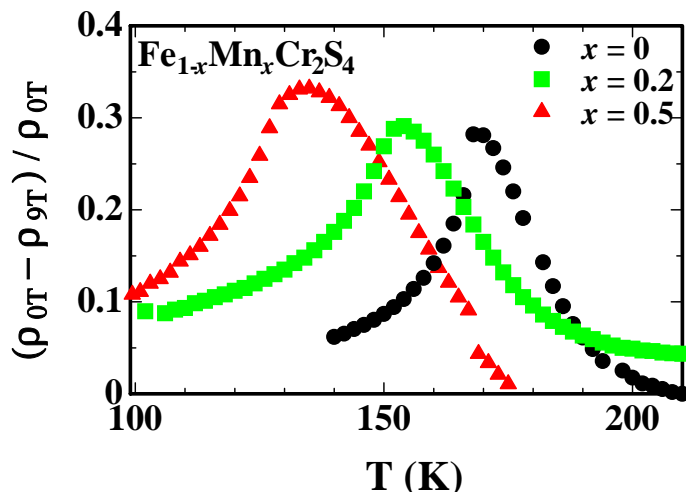


Fig. 3.21: MR values under 9 T as a function of the temperature for $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$.

ゼーベック係数の温度依存性の解析 $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0, 0.5$) のゼーベック係数 (S) の温度依存性を Fig. 3.19 に示す. $x = 0, 0.5$ とともに金属で見られるような小さな値 ($S < 10\mu\text{V}/\text{K}$) ではなく, p 型の不純物半導体に見られるような巨大な正のゼーベック係数 ($S > 100\mu\text{V}/\text{K}$) を示した. また, 約 250 K 以上の温度領域でゼーベック係数が温度とともに減少する傾向を示した. 一般的に幅の広いバンドを持つ半導体ではゼーベック係数の温度依存性は以下の Eq. 3.11 [12, 29] であらわされる.

$$S = \frac{k_B}{e} \left(a + \frac{E_S}{k_B T} \right) \quad (3.11)$$

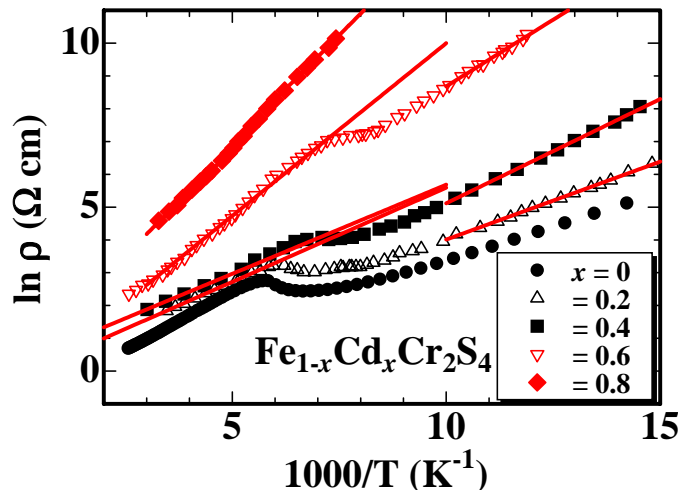
このとき a は適当なパラメータ, E_S は熱活性化エネルギーを表し E_L とほぼ同じ意味をもつ. 活性化エネルギー (E_S) を Eq. 3.11 へのフィッティング (Fig. 3.20) から求めた結果 (Tab. 3.2) から, $x = 0, 0.5$ の活性化エネルギーは $E_S = 28.4, 36.1$ (meV) となり電気抵抗の温度依存性より求めた E_L にほぼ近い値をとるのに対し, 同様に求めた E_H よりも非常に小さい値をとる. この E_S と E_H の値の差は通常キャリアによる伝導と磁気ポーラロンによる伝導の混在に起因すると考えられ, Yang らの結果 [12] を支持するものである. 磁気転移温度と活性化エネルギーの計算結果を Table 3.2 にまとめる.

磁気抵抗に対する Mn 置換効果 Fig. 3.21 に磁気抵抗比を示す. $x = 0, 0.2, 0.5$ とともに電気抵抗の温度依存性で正の温度係数をもつ, または異常が起こる領域 (T_c 近傍) にて最大の MR を持つ負の磁気抵抗を示した. $x = 0$ は $T = 170$ K, $H = 9$ T で $MR \sim 0.3$ の負の磁気抵抗を示す. さらに Mn の置換量の増加により, 最大の MR を示す温度は低温側にシフトすると同時に負の磁気抵抗はより大きくなることが明らかである.

$x = 0$ の負の磁気抵抗はフェリ磁性と常磁性的な磁気秩序の共存状態で生じる磁気ポー

Tab. 3.2: T_c , T_g , and Thermal activation energies (E_S , E_L , E_H) for $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$

x	T_c	T_g	E_S	E_L (T < T_c)	E_H (T > T_c)	E_H/E_L
0	170 (K)	60 (K)	28.4 (meV)	35.9 (meV)	62.7 (meV)	1.75
0.2	155	50	-	26.0	90.5	3.48
0.5	130	45	36.1	37.1	171.0	4.61

Fig. 3.22: Resistivity ($\ln \rho$) as a function of the $1000/T$ for $\text{Fe}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$. ($x = 0$ Kamihara *et al.* [10] and $x > 0.2$ Yang *et al.* [30])

ラロンが磁場を印加すると抑制され、キャリアの有効質量が減少し、移動度が大きくなるため発現すると推測される [12]. $x = 0.2, 0.5$ では Fig. 3.15 のとおり $x = 0$ に比べフェリ磁性相と共存する常磁性的な相が増加し、フェリ磁性と常磁性的な相の共存状態に由来する磁気ポーラロンが $x = 0$ よりも発生しやすいといえる。また、 Fe^{2+} よりも巨大な磁気モーメントを持つ Mn^{2+} を置換することでより有効質量の大きな磁気ポーロンが発生していると推測できる。そのため Eq. 3.4 に示すような、通常キャリアと共存する磁気ポーロンのキャリア濃度の増加、または磁気ポーロンの有効質量の増加が生じ、その結果として $MR = (\rho_{0T} - \rho_{9T})/\rho_{0T}$ が上昇したと考えられる。このことから、Mn 置換が FeCr_2S_4 の MR の向上に有効であることが分かる。

磁気抵抗に対する Cd 置換効果 FeCr_2S_4 の Fe を Cd 置換した過去の報告 [30] から読み取った $\ln \rho - 1000/T$ 曲線を Fig. 3.22 に示す。Fig. 3.22 から $\text{Fe}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の E_H , E_L を求めた結果、報告されている最大の磁気抵抗比 $MR (= MR_{MAX})$, および最大 MR の温度 ($= T_{MRMAX}$) を Tab. 3.3 に示す。Cd 置換による x の増大により E_L に対する E_H の大き

Tab. 3.3: Thermal activation energies (E_L , E_H), and Maximum MR at T_{MRMAX} for $\text{Fe}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$. (Yang *et al.* [30])

x	E_L	E_H	E_H/E_L	MR_{MAX}	T_{MRMAX}
0	35.9 (meV)	62.7 (meV)	1.75	0.153	173 (K)
0.2	40.9	49.5	1.21	0.251	159
0.4	54.8	46.9	0.86	0.330	144
0.6	70.1	90.5	1.29	0.465	135
0.5	110.0	113.0	1.03	> 0.6	-

さ (E_H/E_L) は母結晶に比べて全ての置換体で小さくなり, E_L/E_H の系統的な変化は Mn 置換の場合と異なり観察できない. また T_c 近傍で見られる $\ln(\rho) - T$ 曲線の異常を示す谷が小さくなった. しかしながら, MR の最大値は x とともに増加する. E_H の増大が観察されないことから Cd 置換は Mn 置換と明らかに異なる影響を MR に及ぼしていると考えられる.

Mn 置換効果と Cd 置換効果の解釈 もとめられた活性化エネルギーを磁気ポーラロンの運動エネルギーに比例するパラメータと解釈する場合 E_H/E_L の値は Eq. 3.4 における m_{MP}/m_{NC} と正の相関をもつパラメータととらえられる. Tab. 3.2 に示すように Mn 置換によって E_H/E_L は明らかに増加しているため, Mn 置換は通常キャリアの有効質量に対する磁気ポーラロンの有効質量を増加させる効果があり, それによって MR を増加させたと考えられる.

それに対し Cd 置換の場合, E_H/E_L の値に系統的な変化が見られないため, 別の効果を考える必要がある. 伝導に寄与している Fe^{2+} ($3d^6$) を閉殻構造をもつ Cd^{2+} ($4d^{10}$) で置換することにより, 伝導に寄与する Fe の $3d$ 電子は少なくなる. そのため Eq. 3.4 における n_{NC} , n_{MP} とともに減少することは明らかである. このとき n_{NC}/n_{MP} も減少すると仮定できるならば, Cd 置換は通常キャリアのキャリア濃度 n_{NC} を減少させることにより MR を大きくしていると解釈できる.

3.3.4 T_g 以下の電気伝導モデルの解析

Fig. 3.12 に示すように $x = 0 \sim 0.5$ とともに低温でゼロ磁場中冷却過程 (ZFC) と磁場中冷却過程 (FC) で磁化率に履歴が生じるスピングラス的挙動を示し、磁化率の極大値 (スピングラス転移温度) は $T_g \sim 60$ K ($x = 0$), 50 K ($x = 0.2$), 45 K ($x = 0.5$) であることが観察された. この挙動の原因は前述したように, Fe 3d 軌道の秩序化 [15] であると報告されている. しかしながら, 軌道の秩序化が生じるとされる T_g 以下の電気抵抗のモデルは現在報告されていない. 本項では T_g 以下の $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の電気抵抗の挙動を以下にあげる 3 つの半導体の伝導モデルによりフィッティングを行い, T_g 以下の電気抵抗率の変化を明らかにする.

半導体の伝導モデル

いわゆる半導体や絶縁体の電気伝導は, おおまかに熱活性化エネルギーによりキャリアが励起され移動度ギャップを飛び越えて伝導する熱活性化エネルギーによる (Thermal activation; TA) 伝導 (Eq. 3.12) と格子 (又は磁気格子) と相互作用をしながら伝導する小さいポーラロン (Small polaron; SP) 伝導, (Eq. 3.13, $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ においては磁気格子との相互作用のため生じる磁気ポーラロン (Magnetic polaron; MP) 伝導) 移動度端によるバンド伝導が存在せず, 様々な不純物準位間を熱活性 (フォノンの吸収) によりトンネル伝導する変長ホッピング (Variable Range Hopping; VRH) 伝導 (Eq. 3.14) の 3 種類が存在する.

$$\rho = \rho_0 \exp(E_a/T) \quad (3.12)$$

$$\rho = \rho_0/T \exp(E_a/T) \quad (3.13)$$

$$\rho = \rho_0 \exp[(T_0/T)^{1/4}] \quad (3.14)$$

$\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ では結晶構造転移や磁気転移により, 適切な伝導モデルは温度によって変化する.

Fig. 3.23~3.26 に $H = 0$ T での電気抵抗の温度依存性を TA 型, SP 型及び三次元 VRH 型にて最小自乗近似を用いてフィッティングした結果を示す. それぞれ低温では VRH 型伝導を示すことが明らかである. T_g 以上の複雑な ρ の温度依存性は磁気ポーラロン (Fig. 3.6, SP 伝導に類似) 型伝導を考えると良く説明できる. Fig. 3.26 より, T_g よりも低温では $\ln \rho - 1000/T$ グラフが非線型な挙動を示しはじめ, TA モデルではフィッティングできなくなることがわかる. それに対し, 低温領域 ($< T_g$) を $\rho = \rho_0 \exp[(T_0/T)^{1/4}]$ でフィッティングすると良い近似が得られることから $x = 0, 0.2, 0.5$ とともに低温では 3 次元型 変位長型ホッピング (VRH) 伝導を示すことわかる. また伝導の性質が TA 型から VRH 型に転移する温度は磁気転移温度付近に存在する. つまり熱活性化エネルギーを伴うバンド伝導が存在できなくなる温度とスピングラス転移温度 ($= T_g$) がほぼ同じ温度にある. さらに縦

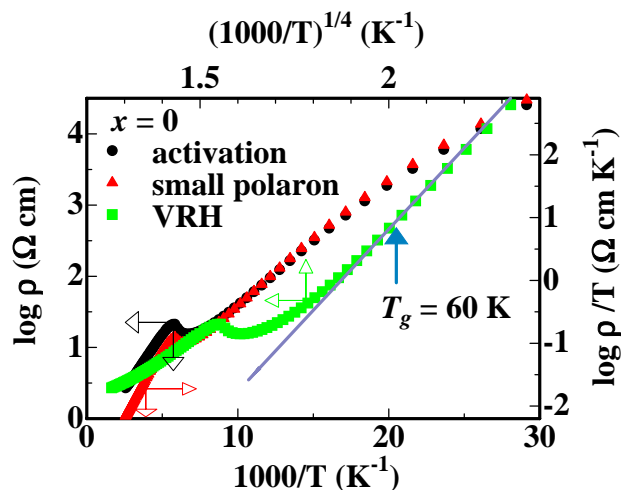


Fig. 3.23: The $\ln \rho$ as a function of the $1000/T$ (Activation model), $\ln \rho/T$ as a function of the $1000/T$ (small polaron model), and $\ln \rho$ as a function of the $(1000/T)^{1/4}$ (VRH model) for $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0$).

弾性係数の転移 (Fig. 3.2) がほぼ T_g と同じ温度にて起こることが報告されており, 軌道秩序状態 (この系の場合は軌道ガラス状態) への転移の始まり, つまり軌道液体状態への転移も同じ温度にて生じていると考えられる.

以上のことから $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ は軌道と電荷とスピンの相関の非常に強い系であり, 低温における TA 型伝導から 3次元 VRH 伝導への転移は, 軌道液体転移, 及びスピングラス転移と同じ温度領域で生じると考えられる. これらの結果は Tsurkan ら [19] のシナリオを支持するものであり, T_g 以下で軌道自由度が変化するとともに, 軌道液体へ変化し, さらに低温で軌道ガラスに転移すると推測される.

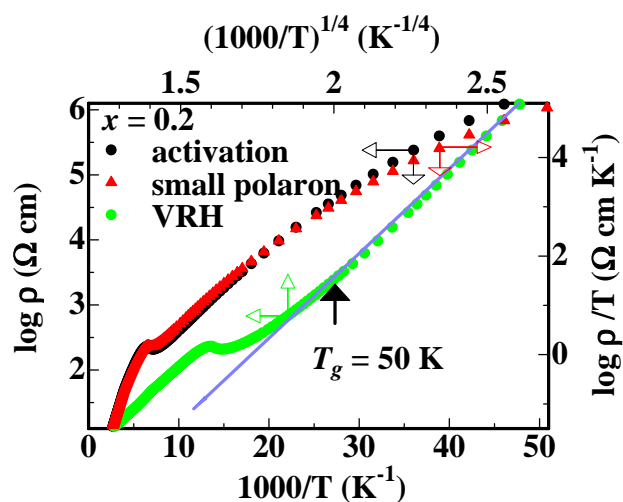


Fig. 3.24: The $\ln \rho$ as a function of the $1000/T$ (Activation model), $\ln \rho/T$ as a function of the $1000/T$ (small polaron model), and $\ln \rho$ as a function of the $(1000/T)^{1/4}$ (VRH model) for $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0.2$).

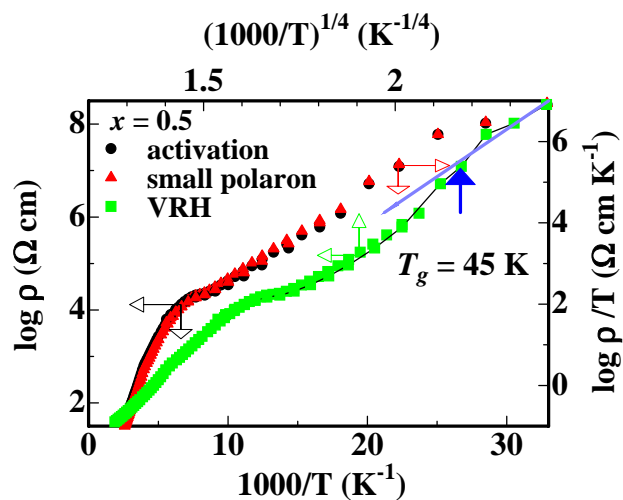


Fig. 3.25: The $\ln \rho$ as a function of the $1000/T$ (Activation model), $\ln \rho/T$ as a function of the $1000/T$ (small polaron model), and $\ln \rho$ as a function of the $(1000/T)^{1/4}$ (VRH model) for $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0.5$).

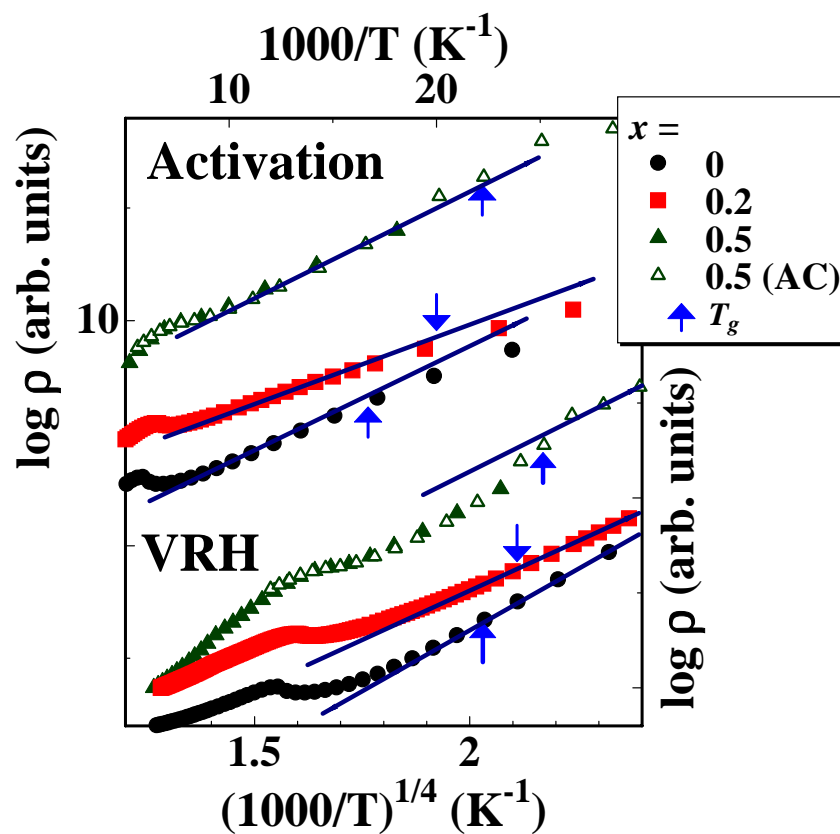


Fig. 3.26: The $\ln \rho$ as a function of the $1000/T$ (Activation model), and $\ln \rho$ as a function of the $(1000/T)^{1/4}$ (VRH model) for $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$.

3.4 まとめ

ペロブスカイト型層状マンガン酸化物と異なり、混合価数状態が存在しないにもかかわらず、巨大な磁気抵抗が発現するスピネル型硫化物 FeCr_2S_4 に着目し、 Fe^{2+} サイトの一部を Fe^{2+} に比べ巨大な磁気モーメントを有す Mn^{2+} に置換し、磁気抵抗特性の向上と電子状態制御を試みた。

Mn 置換量の増加とともに、スピングラス-フェリ磁性転移温度 (T_g)、フェリ-常磁性転移温度 (T_c) とともに低温側にシフトした。

$\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.5$) すべてがフェリ磁性を示す 80 K において、Mn 置換量が増加するとともに磁化が飽和しにくいことがわかった。フェリ磁性領域でフェリ磁性相に重なり共存する常磁性的な相が増加したためと考えられる。

FeCr_2S_4 で見られる 150~170 K の温度領域での電気抵抗温度依存性の異常は Mn 置換量の増加とともに T_c 同様、低温側にシフトした。 $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の負の磁気抵抗はフェリ磁性領域 ~ T_c 近傍で発生する磁気ポーラロンが外部磁場によって抑制されることで起こると推測される。

3.4.1 磁気抵抗比 (MR) に対する Mn 置換効果

$H = 9$ T で FeCr_2S_4 の最大の MR は 0.3 ($T = 170$ K) であるのに対し、 $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ では 0.35 ($T = 135$ K) に増加した。以上のことから Mn 置換は磁気抵抗の起こる温度領域を低下させるが、フェリ磁性領域でフェリ磁性相に重なり共存する常磁性的な相の割合を増加させると同時に磁気ポーロンの有効質量を増加させ、磁気抵抗性能を向上させた。

3.4.2 軌道秩序化の電気抵抗温度依存性に対する寄与

$\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の電気抵抗の温度依存性の変化を観察したところ、Activation 伝導から 3次元型変位長型ホッピング伝導 (3-d VRH) への転移を起こす温度は、すべてのサンプルで T_g とほぼ同じ温度で生じ、 T_g 以下では 3-d VRH を示す。超音波測定から T_g が軌道の秩序化が始まる温度 (軌道液体への転移温度) であることが既に報告されている。我々の電気抵抗温度依存性測定からも、 T_g 以下で生じる軌道の秩序化を示唆する結果が得られた。このことから $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ における T_g 以下の磁性、輸送現象、弾性率の転移は軌道の自由度の変化の影響によると考えられる。

参考文献

- [1] A. P. Ramirez, R. J. Cava, and J. Krajewski, *Nature* **386**, 156 (1997).
- [2] R. J. Bouchard, P. A. Russo, and A. Wold, *Inorg. Chem.* **4**, 685 (1965).
- [3] J. B. Goodenough, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 261 (1969).
- [4] A. Kimura, J. Matsuno, J. Okabayashi, A. Fujimori, T. Shishidou, E. Kulatov and T. Kanomata, *Phys. Rev. B* **63**, 224420 (2001).
- [5] F. K. Lotgering, R. P. Van Staple, G. H. A. M. Van Der Steen and J. S. Van Wieringen, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 799 (1969).
- [6] R. Von Helmolt, J. Wocker, B. Holzapfel, M. Schultz, and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
- [7] K. Chahara, T. Ohono, M. Kasai, and Y. Kosono, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1990 (1993).
- [8] A. P. Ramirez, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 8171 (1997).
- [9] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
- [10] Y. Kamihara, Y. Takeshita, M. Matoba, T. Kyomen and M. Itoh, *J. Magn. Soc. Jpn.* **28**, 347 (2004).
- [11] V. Tsurkan, M. Baran, R. Szymaczak, H. Szymczak and R. Tidecks, *Physica B* **196**, 301 (2001).
- [12] Z. Yang, S. Tan, Z. Chen and Y. Zhang, *Phys. Rev. B* **62**, 13872 (2000).
- [13] S. Wang, Y. Sun, W. Song, K. Li and Y. Zhang, *J. Magn. Mater.* **223**, 238 (2001).
- [14] S. J. Kim, W. C. Kim and C. S. Kim, *J. Appl. Phys.* **91**, 7935 (2002).
- [15] D. Maurer, V. Tsurkan, S. Horn and R. Tidecks, *J. Appl. Phys.* **93**, 9173 (2003).
- [16] K. I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, *Nature* **395**, 677 (1998).

- [17] T. K. Nath and A. K. Majumdar, Phys. Rev. B **57**, 10655 (1998).
- [18] A. Nath, Z. Klencsar, E. Kuzmann, Z. Homonnay, A. Vertes, A. Simopoulos, E. Devlin, G. Kallias, A. P. Ramirez, R. J. Cava, Phys. Rev. B **66**, 212401 (2002).
- [19] V. Tsurkan, V. Fritsch, J. Hemberger, A. Krimmel, M. Muecksch, N. Buettgen, H.-A. Krug von Nidda, D. Samusi, S. Koerner, E.-W. Scheidt, M. Honal, S. Horn, R. Tidecks, and A. Loidl, cond-mat/0407026 又は <http://xxx.lanl.gov/pdf/cond-mat/0407026> (To be accepted).
- [20] L. Brossard, J. L. Dormann, L. Goldstein, P. Gibart, and P. Renaudin, Phys. Rev. B **20**, 2933 (1979).
- [21] V. Fritsch, J. Hemberger, N. Buttgen, E.-W. Scheidt, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl and V. Tsurkan, Phys. Rev. Lett. **92**, 116401 (2004).
- [22] M. V. Zimmermann, J. P. Hill, Doon Gibbs, M. Blume, D. Casa, B. Keimer, Y. Murakami, Y. Tomioka and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **83**, 4872 (1999).
- [23] F. Izumi and T. Ikeda, Mater. Sci. Forum. **198**, 321 (2000).
- [24] 近 圭一郎, 安岡弘志編, 磁気測定 (丸善, 2000) p. 146.
- [25] V. Tsurkan, M. Muecksch, V. Fritsch, J. Hemberger, M. Klemm, S. Klimm, S. Korner, H.-A. Krug von Nidda, D. Samusi, E.-W. Scheidt, A. Loidl, S. Horn, and R. Tidecks, Phys. Rev. B **68**, 134434 (2003).
- [26] N. Menyuk, K. Dwight and A. Wold, J. Appl. Phys. **36**, 1088 (1965).
- [27] Y. Yafet and C. Kittel, Phys. Rev. **87**, 290 (1952).
- [28] 安達 健五, 化合物磁性 局在スピン系 (裳華房, 1996) p. 215.
- [29] 津田 惟雄, 那須奎一郎, 藤森 淳, 白鳥 紀一, 吉野 達治, 電気伝導性酸化物 (裳華房, 1983) p. 18.
- [30] Z. Yang, X. Bao, S. Tan, and Y. Zhang, Phys. Rev. B **69**, 144407 (2004).

第4章 スピネル型 $\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ge}$)における 異常磁気輸送現象

Unusual Magnetotransport
in Spinel-Type $\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ge}$)

4.1 はじめに

CuCr_2S_4 は p 型の強磁性金属であり室温以上の T_c (~ 377 K) を示し, その磁気モーメントは化学式単位当たり約 $5\mu_B$ である. この化合物での Cu, Cr の価電子状態は非常に長く未解決とされている問題である.

Goodenough は CuCr_2S_4 に対し, $\text{Cu}^{2+}\text{Cr}_2^{3+}\text{S}_4$ という電子状態を提案し, 強磁性の発現要因を Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY) 相互作用にあると考えた [1]. 一方, Lotgering らは $\text{Cu}^{1+}\text{Cr}^{3+}\text{Cr}^{4+}\text{S}_4^{2-}$ という混合価数状態と考え [2], 強磁性要因を Cr^{3+} と Cr^{4+} 間での二重交換相互作用と考えた.

実際には CuCr_2X_4 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) の室温 Cu 2pXPS スペクトル [3, 4, 5] は Cu が 1 価であるとの結果を示すため, XPS の結果は Goodenough よりも Lotgering のモデルを支持している. ところが興味深いことに, 最近発表された軟 X 線 MCD の Cu 2p MCD スペクトル [3] は CuCr_2S_4 の Cu サイトに少量の磁気モーメントの存在, つまり Cu の一部が Cu^{2+} となり, 不対電子が存在していることを観測したため, 問題はそれほど単純ではない. 他にも, Kovtun ら [6] は中性子線結晶構造解析により, 低温 (~ 4.2 K) にて Cu, Cr の価数の再配分が生じたとの報告をしている.

これらの過去の報告から, 低温においては イオン間で電子の揺らぎが生じているため, $\text{Cu}_{1-n}^{1+}\text{Cu}_n^{2+}\text{Cr}_{1+n}^{3+}\text{Cr}_{1-n}^{4+}\text{S}_4^{2-}$ という形のモデルがより正確なものと前章にて提案した. (n は絶対温度が高くなるにつれて 0 に徐々に近づくパラメータ) よって, CuCr_2S_4 では RKKY 相互作用, 2 重交換相互作用及び超交換相互作用等が同時に働いていると考えられる.

前述の問題が存在するため厳密ではないが, 少なくとも室温においては $\text{Cu}^{1+}\text{Cr}^{3+}\text{Cr}^{4+}\text{S}_4^{2-}$ という電子状態であると実験的には示されている. この前提を基に, CuCr_2S_4 中の Cu^{1+} サイトを異価数の正イオン (ここでは, Mg, Ge) にて置換することで, Cr^{3+} , Cr^{4+} の混合価数状態を変化させることが可能と考えられる. 金属強磁性体 CuCr_2S_4 ($\text{Cu}^{1+}\text{Cr}^{3+}\text{Cr}^{4+}\text{S}_4^{2-}$) では式あたり一個のホールが存在するが, スピングラス半導体 (絶縁体) $\text{Cu}_{2/3}\text{Ge}_{1/3}\text{Cr}_2\text{S}_4$ [7] では $\text{Cu}_{2/3}^{1+}\text{Ge}_{1/3}^{4+}\text{Cr}_2^{3+}\text{S}_4^{2-}$ となり, ホールが存在しなくなる. そのため CuCr_2S_4 の Cu^{1+} サイト (又は A サイト) を Ge や Mg で部分置換し, Cr の酸化状態を制御した $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$

の式であらわせる化合物ではキャリア濃度をダイナミックに制御 (= Cr の $3d$ バンドフィリング制御) できると考えられる。また, CuCr_2S_4 のキャリア濃度の変化と磁性 (T_c 等) を関連付けることにより, 室温強磁性の原因となるキャリアを媒介した相互作用 (例えば, p - d 相互作用, RKKY 相互作用, 二重交換相互作用 [8]) についての詳細を解明できると考えられる。

本実験の目的は Cr の混合価数状態, $\text{Cr}^{3+}:\text{Cr}^{4+}$ の比を変化させ, CuCr_2S_4 における, 磁性, 電気的性質への Cr $3d$ バンドフィリング制御の影響を明かにすることにある。

4.2 実験方法

$\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0, 0.2$) の多結晶は, Cu, MgS, Cr, Cr_2S_3 , S を化学量論比に秤量磨砕し, 石英管に真空封管した後, 873 K にて 40 時間 1 次熱処理した後, ペレット状に成型加工し, 同様の 2 次熱処理を行い合成した。 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の多結晶は, Cu, Ge, Cr, Cr_2S_3 , S を Mg 置換体と同様に固相反応で, Table 4.1 に示す各温度にて 40 時間 1 次熱処理した後, ペレット状に成型加工し, 同様の 2 次熱処理を行い合成した。多結晶サンプルの純度と結晶構造の同定は, Cu-K α 線を用いた粉末 X 線回折 (XRD) 及び Rietan2000 [9] を用いたリートベルト解析により行った。磁気抵抗特性 (MR) は直流 4 端子法を用いて 3~350 K にて測定した。磁化特性は 10~390 K にて直流 SQUID 磁束計を用いて $H = 0.03, 1$ T 中でゼロ磁場冷却過程 (ZFC) および磁場中冷却過程 (FC) にて温度の関数とみなして測定した。

4.3 $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の結果及び考察

4.3.1 $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の X 線構造解析

Fig. 4.1 に示すように $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ のほぼ単相が得られた。リートベルト法からピーク位置に関しては実験値と計算値の良い一致が得られた。それに対し, ピークの大きさは実験値と計算値で違いが存在する。この原因として測定サンプルの多結晶体に存在する配向性や, 原子配置のわずかな変化, 格子の歪みによる空間群の変化などが考えられるがそれらを定性的に証明する実験データはまだ得られていない。空間群は $Fd\bar{3}m$ で, 立方格子の格子定数はそれぞれ $a=9.82$ Å (CuCr_2S_4), 9.78 Å ($\text{Cu}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$) が最適であった。

4.3.2 $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の磁性

過去の報告との比較

Fig. 4.2 に $H = 0.03$ T, 1 T での磁化 (M) の温度依存性を示す。また, 過去に報告された CuCr_2S_4 の磁化温度依存性を Fig. 4.3 にしめす。今回得られた CuCr_2S_4 の $M_{ZFC}-T$ 曲線は定性的には同じ温度で合成された Haacke らの単結晶に近い挙動を示す。 CuCr_2S_4 は

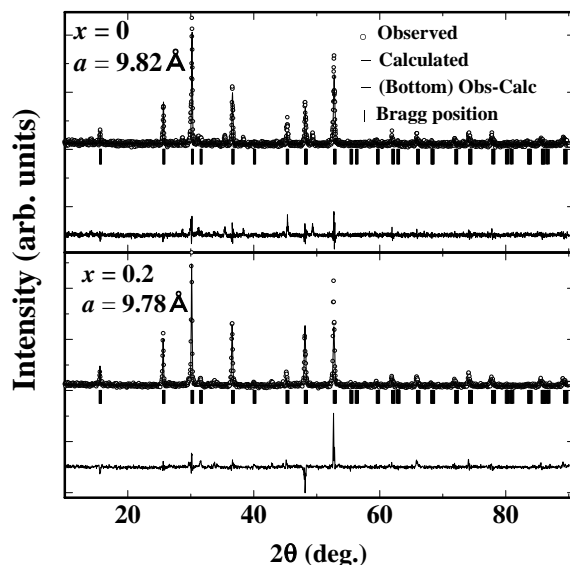


Fig. 4.1: Observed (symbols) and calculated (lines) XRD patterns for $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$. The vertical bars show the positions of Bragg reflection. The bottom curve shows the difference profile between the observed and calculated patterns. The lattice parameters a for $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ are shown as insets.

375 K ($= T_c$) にて強磁性-常磁性転移を示し、転移温度は dM/dT の極大値から求めた。 $H = 0.03$ T の低磁場での磁化の温度依存性で 84 K にて磁気転移温度 ($= T_m$) があり、 T_m 以下で ZFC 過程と FC 過程で明らかな履歴が生じることがわかった。この磁気転移温度 T_m は Oda ら [11] 等の報告による $M_{ZFC}-T$ 曲線 ($H = 1$ T) でも測定されている。しかしながら、Fig. 4.3 に示すように、Oda らのサンプル (943 K [11] で焼成) の $M_{ZFC}-T$ 曲線は T_m より低温で M の増加を示す。一方、873 K [12] で焼成された Haacke らのサンプルの $M-T$ 曲線 ($H = 1$ T) はそのような挙動は示さない。興味深いことに Oda らの $M_{ZFC}-T$ 曲線の磁気異常はむしろ Cr 3 d バンドフィリング制御を施した $\text{Cu}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$ に近い。ところで CuCr_2S_4 は合成条件、温度により、硫黄の化学量論比が異なると予想される。そのため、この違いは CuCr_2S_4 中の硫黄の不定比が一因を担うと考えられ、硫黄の不定比性は磁化の T_m 以下の挙動に変化をもたらしていると解釈できる。¹ これらの奇妙な振る舞いは T_m 以下で CuCr_2S_4 が特異な電氣的、磁氣的な性質² を持つことを示唆し、 T_m 以下の

¹Haacke らのデータは磁場 10 k (Oe) 下 (磁束密度 1 T の磁場下に等しい) でのグラム当りの磁化 (単位は Gcm^3/g と表記) を論文より抜き出し、ボア磁子の単位に変換したもの、Oda らのデータは $H = 1$ T でのグラム当りの磁化率 (単位は emu/g と表記) を同様に処理したものである。

今回得られたサンプルと磁化の大きさが若干異なるのは、引用元同士の実験環境の違いや硫黄の組成比の違いが関わっていると推測される。例えば、硫黄の欠陥を考慮した化学式 $\text{CuCr}_2\text{S}_{4-\delta}$ で Cu を 1 価と仮定する場合、電子状態は $\text{Cu}^{1+}\text{Cr}_{1+2\delta}^{3+}\text{Cr}_{1-2\delta}^{4+}\text{S}_{4-\delta}$ と表記できる。この時、 $\delta = 0.1$ の欠陥が生じると $\text{Cr}^{3+} : \text{Cr}^{4+} = 3 : 2$ となり $\text{Cu}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$ と同様の混合価数状態となる。

²Oda らは CuCr_2S_4 のホール抵抗が T_m 以下で $\rho_H = R_0H + 4\pi R_sM + aH^3$ (ここで R_0 は正常ホール定数、 R_s は異常ホール定数、 aH^3 項は現象論的に導入されたパラメータ) と表現されることを報告している。

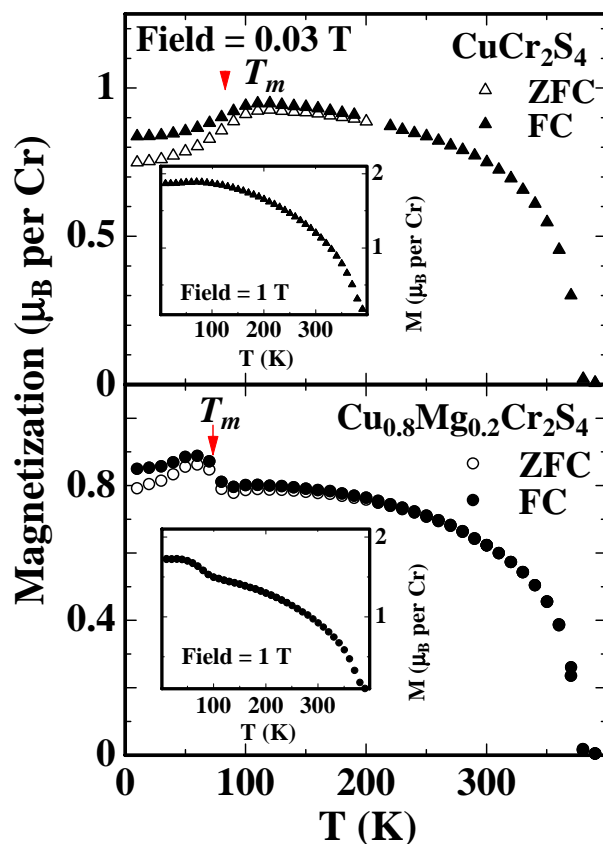


Fig. 4.2: Magnetization (M) in the field of 0.03 T as a function of the temperature for $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$. Arrows indicate the magnetic anomalous temperature (T_m). The insets show the temperature dependence of the ZFC and FC M of $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ in a field of 1 T. In a fields of 1 T, the irreversible magnetic effects of $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ below T_m were not observed.

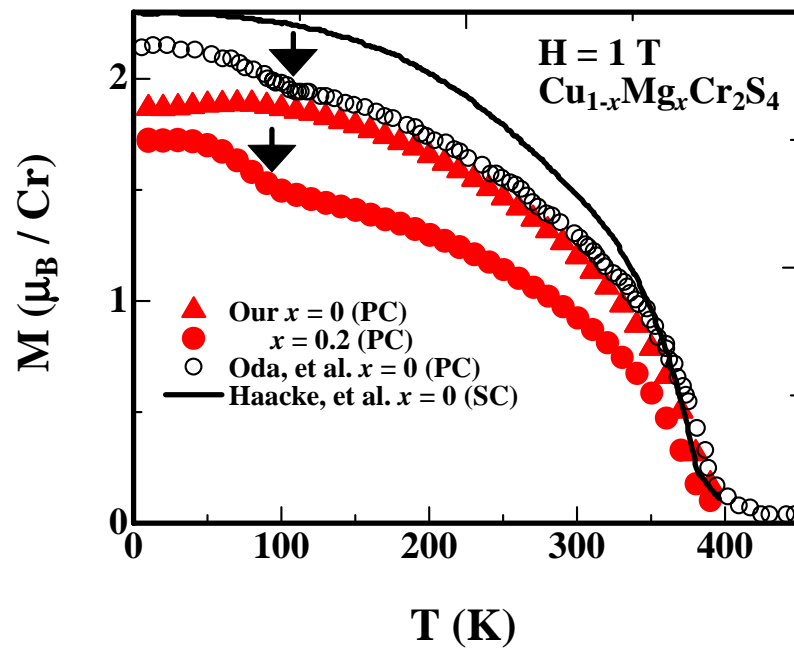


Fig. 4.3: Magnetization (M) in the field of 1 T as a function of the temperature for $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ and other reported magnetizations for polycrystalline (PC) [11] and single crystalline (SC) [12] CuCr_2S_4 . Arrows indicate the magnetic anomalous temperature (T_m).

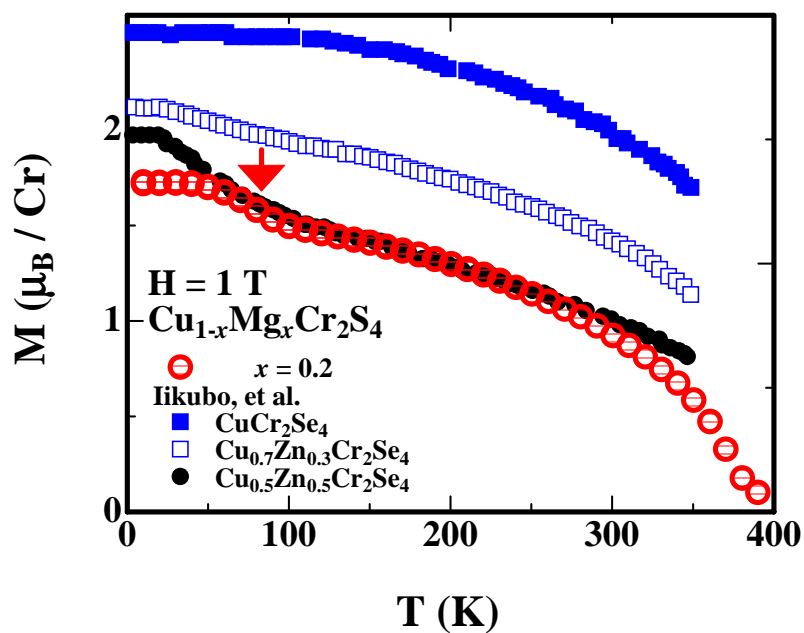


Fig. 4.4: Magnetization (M) in the field of 1 T as a function of the temperature for $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ and other reported magnetizations for $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($x = 0, 0.3, 0.5$) [22]. Arrow indicates the magnetic anomalous temperature (T_m).

不可逆的な磁性 (M - T 特性) はこの異常と関係すると考えられる.

T_m 以下での磁気異常

$\text{Cu}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の挙動は、同じ結晶構造を有する CuCr_2Se_4 の Cu^{1+} サイトに Zn^{2+} を部分置換し $\text{Cr}^{3+} : \text{Cr}^{4+}$ の比を変化させ、ホール濃度を制御した $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ [22] の挙動と非常に良く似ている (Fig. 4.4). CuCr_2Se_4 は T_m 以下での磁化上昇は示さないのに対し、 $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ は 100 K よりも低温で、 $\text{Cu}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$ や Oda らによる CuCr_2S_4 と同様な磁化 M が大きくなる異常を示している. そのため、 $\text{Cu}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$ や $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ でみられる磁気異常は同じ物性制御要因で起きていると予想される. Iikubo らは $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ の異常な磁化増加の原因として、低温で生じるノンコリニア (non-collinear) な磁気秩序の存在をあげている [23]. このノンコリニアな磁性の原因として $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ における Cr - Cr 間の第 2 近接超交換相互作用などの遠距離超交換相互作用の存在が挙げられる [24]. Iikubo らは中性子回折を用いた方法で長距離の磁気秩序を観測しており、 $\text{Cu}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の T_m 以下の異常な磁化率の増加 (磁気構造変化) の詳細は中性子回折などを使った磁気構造解析により解明可能と考えられる.

T_c, T_m に対する Mg 置換効果

CuCr_2S_4 は $T_c = 375$ K であり、84 K にて磁気転移温度 ($= T_m$) がある. 同様に $\text{Cu}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$ は $T_c = 372$ K, $T_m = 74$ K となり、20% の Cu を Mg で部分置換したことで T_c, T_m とともにわずかに減少した. ハイゼンベルグ型交換相互作用が 3 次元結晶に存在する局在スピン間に働く場合、磁気構造を決定するために次のハミルトニアン (Eq. 4.1) を仮定する.

$$H = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} S_i S_j \quad (4.1)$$

このとき i, j はそれぞれ格子点を指定するものであり、 S_i は i 番目の格子点にある原子の全スピンである. $\langle ij \rangle$ は相互作用をもつ全てのスピン対についての和をとることを意味する. このとき J_{ij} は相互作用の定数で交換積分に相当する.

CuCr_2S_4 で生じる強磁性の要因を局在磁気モーメント間に生じるキャリアを媒介する強磁性的な磁気相互作用 ($J_{ij} > 0$) に限定し、その他の磁気秩序の発生を無視できる場合、 T_c はキャリア濃度 ($N_{F(E_F)}$) と J_{ij} の積にほぼ比例 (または、互いに増加する) 関係にある. そのため、Mg 置換は以下の 2 つのメカニズムで T_c の大きさを変化させると考えられる.

1. 結晶格子の縮小によるキャリア濃度 ($N(E_F)$) 変化

Mg 置換により CuCr_2S_4 の結晶格子は縮む. 一般的に格子の縮小はキャリア濃度を上昇させ、それにより磁気モーメント同士のキャリアを媒介とした磁氣的相互作用³,

³例えば RKKY 相互作用 Eq. 4.2: J_{RKKYij} は局在スピン間の相互作用を表し、フェルミ波数 (k_F) に依存し、キャリア濃度 ($N(E_F)$) に比例する. ただし Eq. 4.2 の定義は正が反強磁性的相互作用、負が強磁性的

この場合, Mg 置換による結晶格子の縮小は $N(E_F)$ を上昇させ, T_c を上昇させる寄与があると推測される. 化学式当たり同じキャリア数であり, k_F の変化を無視できる場合, キャリア濃度は体積 (V) に反比例する. $x = 0, 0.2$ の体積比は $V_{0.2}/V_0 = (9.78 / 9.82)^3 \cong 0.988$ 程度であるため Mg 置換によりキャリア濃度は $1/0.988 = 1.02$ 倍となり, わずかながら T_c を大きくすると考えられる.

2. 3d バンドフィリングによるキャリア濃度 ($N(E_F)$) 変化

CuCr_2S_4 ($= \text{Cu}^{1+}\text{Cr}^{3+}\text{Cr}^{4+}\text{S}_4^{2-}$) で化学式当たり Cr 3d 軌道に 1 個のホールが存在する. このとき $\text{Mg}^{2+}\text{Cr}_2^{3+}\text{S}_4^{2-}$ で化学式当たりのホールが 0 個となると仮定すると, $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ では $N(E_F) \propto 1 - x$ となる. $x = 0.2$ の場合キャリア濃度は $x = 0$ に比べ $(1-0.2) / 1 = 0.8$ 倍となり, このとき Mg 置換は T_c を小さくすると考えられる.

このようにキャリア濃度 ($N(E_F)$) に与える影響は, 3d バンドフィリングによる化学式当たりのキャリアの減少に比べ Mg 置換による格子の縮小は非常に小さい. この系に対する磁性や磁気輸送現象に関する影響は結晶格子変化よりもむしろ, 3d バンドフィリングによるキャリアの減少による寄与がより大きいといえる. つまり, $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ において, T_c, T_m とともに, $\text{Cr}^{3+} : \text{Cr}^{4+}$ の比に大きく依存し, キャリア濃度が小さいほど T_c, T_m は小さくなる.

以上のように, $\text{Cu}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$ における T_c, T_m の低温側へのシフトは 3 d バンドフィリングの影響によると考えられる.

4.3.3 T_m 以下でのスピングラス的 (またはメタ磁性的) 挙動

$H = 0.03$ T の低磁場下では CuCr_2S_4 は T_m 以下で ZFC 過程と FC 過程で明らかな履歴依存性を生じる. 同様に $\text{Cu}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$ は不可逆的な $M - T$ 曲線が 74 K ($= T_m$) 以下で観察された. T_m 以下の特異な挙動が $\text{Cu}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$ と CuCr_2S_4 で大きく異なることから, T_m 以下の磁化率は Cr 3d のバンドフィリング ($\text{Cr}^{3+} : \text{Cr}^{4+}$ の比) の変化により敏感に変化すると考えられる. このスピングラス的な履歴は 1 T の磁場中では $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0, 0.2$) とともに消失する. さらに $\text{Cu}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の $M_{1T} - T$ 曲線において, T_m 以下の低温で異常に磁化 M が増加することから, スピングラス的 (またはメタ磁性的) な挙動が現れる. 以上のことから $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0, 0.2$) の磁性は T_m 以下, 低磁場でスピングラス的 (またはメタ磁性的 [13, 14]) な磁性と強磁性の両方が存在する 2 相状態であると

相互作用をあらわす. $|r_i - r_j|$ は磁気モーメント同士の距離をあらわし, J_{RKKYij} は空間的に振動する相互作用である.

$$J_{RKKYij} \propto N_F(E_F) \frac{2k_F |r_i - r_j| \cos 2k_F |r_i - r_j| - \sin 2k_F |r_i - r_j|}{k_F |r_i - r_j|^4} \quad (4.2)$$

また, $|r_i - r_j|^{-3}$ に比例して J_{RKKYij} は小さくなる. 本研究で用いる CuCr_2S_4 では最近接の Cr - Cr 間は約 0.348 nm であり, 第 2 近接は約 0.601 nm である. そのため最近接の J_{ij} に比べ第 2 近接は約 $(0.347/0.601)^3 = 0.192$ 倍の大きさとなり, 非常に小さい値となる. ここでキャリアを媒介した相互作用は全て強磁性的なものとして仮定し, また最近接以外の寄与を無視できると仮定するならば, この系ではたらく RKKY 相互作用の大きさはキャリアの濃度に比例する. この詳細は 4.4.6 で議論する.

考えられる。

CuCr_2S_4 の低温での磁気異常 Fig. 4.2 に示すように低磁場 ($H = 0.03 \text{ T}$) では CuCr_2S_4 の磁化 M は T_m から低温にかけて減少を示す。また、 T_m 以下の履歴は高磁場 ($\sim 1 \text{ T}$) で消失する。このような挙動はマグネタイト Fe_3O_4 で観察される電荷整列に起因するとされる磁気構造転移 (Verwey 転移 [16, 17, 18]) と非常に良く似ている。⁴ 現在までに Verwey 転移の際に生じる電荷整列を伴った構造変化の詳細について正確な記述は存在しない。また、現在得られている結果では CuCr_2S_4 の低磁場での T_m 以下の挙動を明らかにするには情報が乏しい。しかしながら CuCr_2S_4 は Anderson によって提唱された Anderson 条件 [26, 18]⁵ にあてはまるため、経験的に電荷整列 (単位格子の拡大) が生じやすい系であることは確かである。また Fe_3O_4 の T_v 以下で観測されるような電気抵抗の急激な減少は引き起こされないものの、後述するように T_m 付近で電気抵抗率の傾向が変化することが確認されている (Fig. 4.5, 4.20)。以上のように CuCr_2S_4 は低温で Verwey 転移のような電荷秩序化が生じている可能性があり、また、それが低温での磁気異常に関係している可能性が高い。

$x = 0.2$ のスピングラス (またはメタ磁性) 的挙動の起源 CuCr_2S_4 と異なり、 $\text{Cu}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の B サイトはパイロクロア格子を形成するものの、Anderson 条件には完全に当てはまらない。そのため、 T_m 以下での挙動の説明には別の起源を求める必要がある。

Balzer ら [13] は HgCr_2S_4 のメタ磁性は強磁性的な最近接超交換相互作用と反強磁性的な第 2 近接超交換相互作用との競合にあると結論している⁶。XRD の結果から $\text{Cu}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の多結晶は単相であり、正スピネル構造 (AB_2X_4) のうち A サイトの 80 % は Cu^{1+} 、残り 20 % は Mg^{2+} によって占有される。このとき $\text{Cu}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$ は正スピネルの A サイトに Cu^{1+} が入った単位格子と、同じく A サイトに Mg^{2+} が入った単位格子が 4 : 1 で界面 (結晶粒界) を作らずに同じバルク結晶 (多結晶中の単結晶の意味) を形成している状態であると考えられる。この場合、結晶構造的に単相であっても、A サイトに Cu^{1+} が入った単位格子では混合価数のため、Cr 3d 軌道に存在するキャリアがホッピングすることで生じる強磁性相互作用 (2 重交換, RKKY 相互作用など) が存在し強磁性相を形成すると考えられる。それに対し A サイトに Mg^{2+} が入った単位格子では Cr 3d 軌道にキャリアが存在しないことから超交換相互作用のみが働き、 HgCr_2S_4 のようなメタ磁性的な挙動を示すと仮定できる。

⁴スピネル型、混合価数の特徴を持つフェリ磁性体 ($T_c = 860 \text{ K}$) であるマグネタイト ($\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}\text{O}_4$) でみられる電荷整列を伴う構造相転移、 $T_v = 125 \text{ K}$ にて生じ、低磁場中では T_v 以下で磁化の減少が観察される。しかしながら高磁場中 ($\sim 1 \text{ T}$) では転移が消える。

⁵正スピネル型 AB_2X_4 の B サイトは、四面体を共有するダイヤモンド格子 (パイロクロア格子) を作る。このとき正四面体の一個当りの全電荷量が結晶中どこでも等しくなる得る条件を Anderson 条件と呼ぶ。例えば $\text{Fe}_3\text{O}_4 (= \text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}\text{O}_4)$ では正四面体を形成する 4 つの頂点に Fe^{3+} と Fe^{2+} が 2 つずつ配置されるともっともクーロンエネルギーが小さくなり安定となる。このとき正四面体一個当りの全電荷量は +5 (頂点を隣の四面体と共有しているため)、B サイトあたり 2.5+ となる。 $\text{Cu}^{1+}\text{Cr}^{3+}\text{Cr}^{4+}\text{S}_4^{2-}$ の場合は同様に四面体あたり 7+, B サイトあたり 3.5+ となる。つまり、正スピネルの B サイトが 1:1 の混合価数の場合これに当てはまる。

⁶ $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の Curie-Weiss 温度は、全ての磁気相互作用の総和に値する [24]。そのため、この第 2 近接超交換相互作用の存在を明らかにし、定量的に扱うには 400 K 以上の逆磁化率の温度依存性を測定し、キュリー-ワイス温度を求める手法がある。

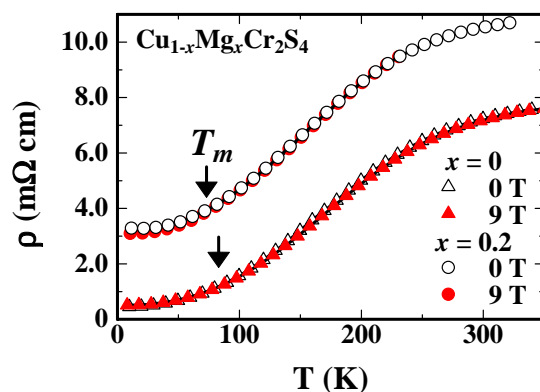


Fig. 4.5: Normalized electrical resistivity as a function of the temperature in a field of 0 and 9 T during cooling for $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$.

このとき, $\text{Cu}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の磁気構造は結晶構造と異なり, 強磁性相とスピングラス (又はメタ) 磁性相が混ざり合った非常に不均質なものとなると考えられる. Mg の量からスピングラス (またはメタ) 的磁性を示す領域は約 20 % 程度と見積もられる. 実際, Fig. 4.3 から, $x = 0$ の磁化は 100 K 付近の磁化は約 $1.87 \mu_B$, それに対し $x = 0.2$ の磁化は約 $1.49 \mu_B$ と読み取れる. $x = 0$ に比べて $x = 0.2$ の磁化の大きさは $1.49 / 1.87 \cong 0.797$ となり約 80 % の大きさとなり, 上記のモデルから見積もられる強磁性相 (A サイトに Cu^{1+} が入った単位格子により形成されると考えられる) の割合と非常に良い一致を示す. さらに, T_m 以下で生じる FC, ZFC により履歴を伴う磁性は T_m 以下で, A サイトに Mg^{2+} が入った単位格子が HgCr_2S_4 と同様なメタ磁性を示していると仮定するならば, 良く説明ができる.

4.3.4 $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の磁気抵抗

電気抵抗の温度依存性

Fig. 4.5 に $\text{Cu}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の磁気抵抗 (0, 9 T) の結果を示す. また, Fig. 4.6 に示すように, Mg 置換により電気抵抗の温度依存性と残留抵抗が変化し, $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ は磁気転移点 (T_m) の前後で, 磁気抵抗の傾向が変化することがわかる. CuCr_2S_4 は高磁場領域 (9 T) にて T_m 以上では負の磁気抵抗を示すが T_m 以下では正の磁気抵抗となり, $\text{Cu}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$ は T_m 以下で明かな負の磁気抵抗を示すようになる. Fig. 4.7 に 10 K, 300 K での磁気抵抗 ($\Delta\rho/\rho = (\rho_{\text{HT}} - \rho_{\text{0T}})/\rho_{\text{0T}}$) の磁場依存性を示す.

電気抵抗の磁場依存性

$\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ は 300 K で磁場 (H) に対し一次式で近似される依存性をもつ負の磁気抵抗を示す. それに対して T_m 以下の磁気抵抗は非常に特異的な挙動を示す. CuCr_2S_4 は

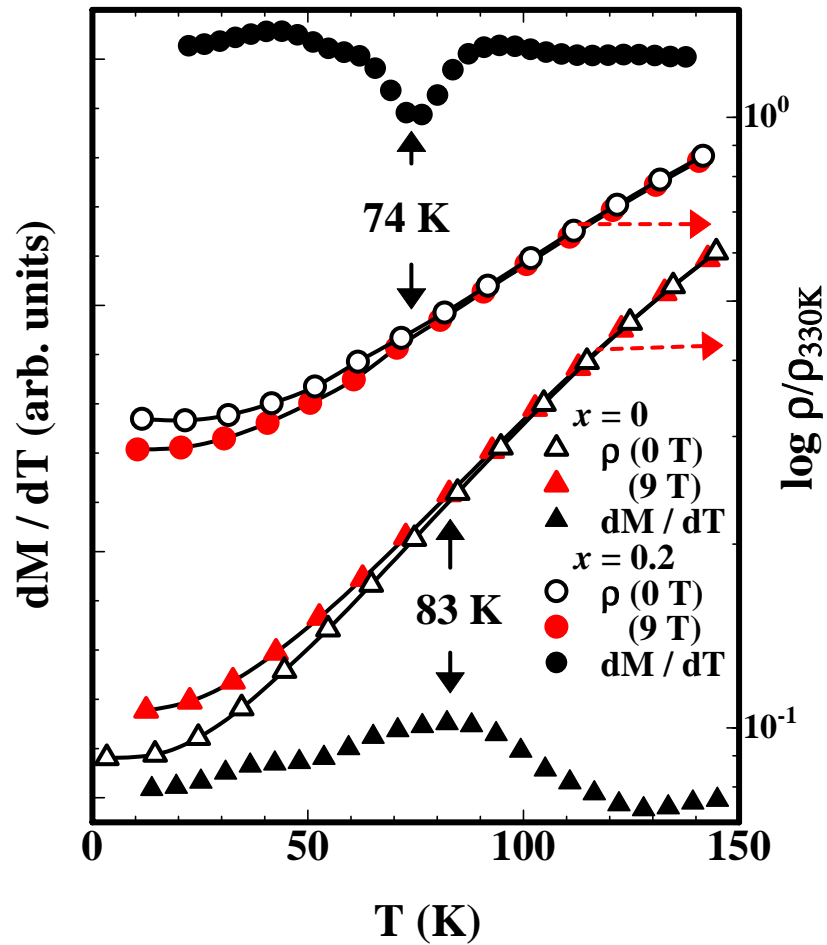


Fig. 4.6: Electrical resistivity and temperature derivative of magnetization (dM/dT) in a field of 0.03 T as a function of the temperature for $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$. Arrows indicate the magnetic anomalous temperature (T_m).

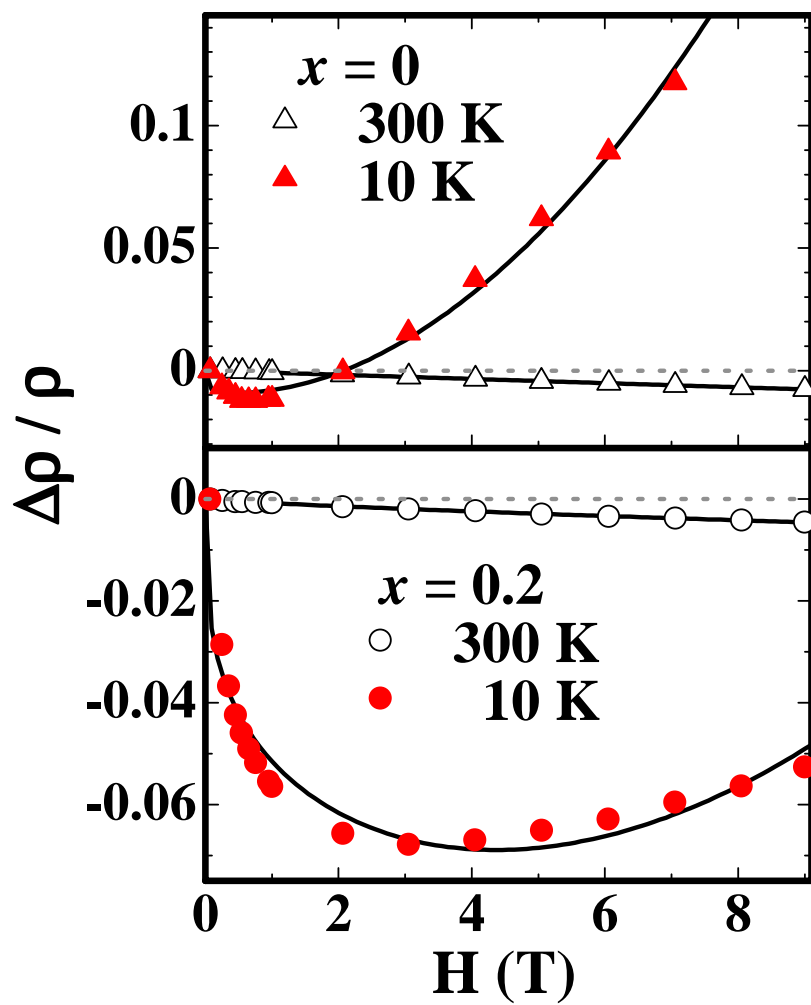


Fig. 4.7: Magnetoresistance as a function of the field for $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ at 10, 300 K.

10 K にて低磁場領域 ($H < 2 \text{ T}$) では負の磁気抵抗を示し、より高磁場 ($H \geq 2 \text{ T}$) では正の磁気抵抗を示す (Fig.4.7). 一方 $\text{Cu}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$ は全ての磁場領域で負の磁気抵抗を示す. 10 K において磁気抵抗の定義を $\Delta\rho/\rho_{0T} = (\rho_{HT} - \rho_{0T})/\rho_{0T}$ としたとき, $\text{Cu}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$ は最大 -0.07 (百分率であらわすと $\Delta\rho/\rho_{0T} \times 100 = -7\%$) という比較的大きな負の磁気抵抗を示す. しかし, この負の磁気抵抗は 3 T 付近で極小を取り, それ以上の磁場で負の磁気抵抗は小さくなる.

$\rho - H$ 曲線の現象論

これらの特徴的な磁気抵抗の挙動は現象論的に Eq. 4.3 で表せる.

$$\Delta\rho = aH^2 - bH^n \quad (4.3)$$

ここで, a, b, n は温度に依存するフィッティングパラメーターであり, H は磁場を表す, この式の第 1 項は磁場がキャリアを散乱することで生じる Kohlar 型 [21] の正の磁気抵抗的な寄与を現象論的に表わし第 2 項はスピンの揺らぎが外部磁場によって抑制されることによって生じる負の磁気抵抗の寄与を同じく, 現象論的に示すと考えられ, 厳密なメカニズムは現在不明である. このとき CuCr_2S_4 は $a = 2.779 \times 10^{-3}$, $b = 1.093 \times 10^{-2}$, $n = 1.512 \times 10^{-1}$, $\text{Cu}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$ は $a = 7.576 \times 10^{-4}$, $b = 5.188 \times 10^{-2}$, $n = 3.366 \times 10^{-1}$ とすると, 実験値と良く一致する磁気抵抗の磁場依存性が得られた. このような正と負の磁気抵抗の共存は T_m 以下で生じる強磁性相と部分的なスピングラス (またはメタ磁性) 的な相の共存に関係すると考えられる.

低温, 高磁場における, 負の磁気抵抗の消失は, スピングラス的 (またはメタ磁性的) な相の消失がキャリアの (磁気) 散乱の低下させると仮定するとよく理解できる. 一般的に, ランダムな方向を持った磁気モーメントによる伝導キャリアの散乱は磁場の印加により抑制される. しかし, 高磁場において, ランダムに Cr イオンのスピンの凍結した (スピングラス的な) 状態は強磁性的にそろろう. それゆえ, この系の磁気抵抗の負の項は, 外部磁場によりスピンのそろうことで生じる磁気散乱の減少に起因する. しかし, CuCr_2S_4 では高磁場において, 正の磁気抵抗の項が負の磁気抵抗の項より大きくなるため正の磁気抵抗を示す. それに対し, $\text{Cu}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$ では正の磁気抵抗の項 (a) は小さく, 負の磁気抵抗の項 (b) は大きく最適化された. そのため高磁場でも負の磁気抵抗を示す. これらの相違に対する物理的イメージは以下のように記述できる.

磁気抵抗特性に対する Mg 置換効果 バンドを形成する伝導キャリアは磁場により散乱されるため, 正の磁気抵抗を示す. Mg 置換は Cr 3d 軌道に存在する伝導キャリア (正孔) の量を減少させ, バンド伝導に起因する正の磁気抵抗の寄与を減少させる. 負の磁気抵抗の要因は前述のように T_m 以下で生じるスピングラス (またはメタ磁性) 的な磁気相の影響である. Mg 置換によりスピングラス (またはメタ磁性) 相が増加するため, 負の磁気抵抗の寄与は大きくなる. このことは Eq. 4.3 の a が Mg 置換により減少 (2.779×10^{-3} から 7.576×10^{-4}) し, b が増加 (1.093×10^{-2} から 5.188×10^{-2}) することから明らかである. また, 同様の結果がスピングラスと強磁性の混合系である Cr 合金, $\text{Fe}_{80-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_{20}$ ($14 \leq x \leq 30$) [15] におい

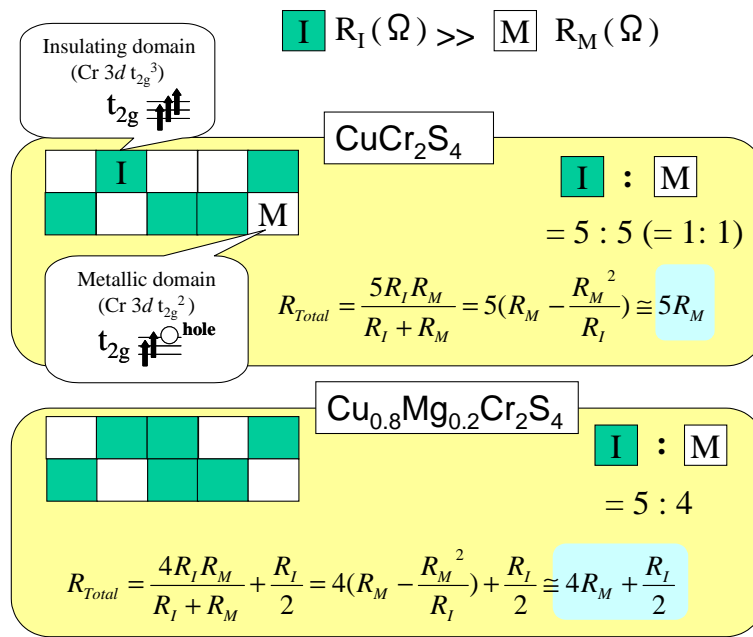


Fig. 4.8: Schematic diagram of Mg substitution effect

でも報告されている。以上の結果から Mg 置換は $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ においてバンドを形成する伝導キャリアを減少させ、Kohlar 型の正の磁気抵抗効果の寄与を小さくし相対的に負の磁気抵抗を大きくすることがわかった。 $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の低温における Cu, Cr 間の価電子の再配分とスピンの揺らぎが磁気抵抗にどのような影響を与えるかは今後の課題とする。

Mg 置換の概念図 Mg 置換による磁気抵抗の変化を定性的に説明するには Fig. 4.8 のようなモデルが考えられる。Cr 3d 軌道に正孔が入った領域 (M) はこれまでの議論から正スピネルの A サイトに Cu^{1+} が入った単位格子で形成され、強磁性を示すと考えられる。この領域 (M) の電気抵抗を R_M とする。同様に Cr 3d 軌道に正孔が存在しない領域 (I) はスピネルの A サイトに Mg^{2+} が入った単位格子で形成され、その電気抵抗を R_I とする。このとき正孔の入った領域の電気抵抗 R_M は金属的であり、Kohlar 型の正の磁気抵抗を示すと考えられる。また、これまでの議論より正孔の存在しない領域 (I) は領域 (M) に比べ非常に大きい電気抵抗 ($R_I \gg R_M$) があり、またスピングラス (またはメタ磁性) 的な磁性をもつため、外部磁場によってスピンの揃うことにより負の磁気抵抗を示すと考えられる。このとき 5×2 の 2 次元格子を考え、それぞれ M, I を 1:1 で配置した状態を CuCr_2S_4 にみたと、同様に M, I を 3:2 で配置した状態を $\text{Cu}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$ とみたとすると、それぞれの 2 次元格子の電気抵抗は

$$\text{CuCr}_2\text{S}_4: 5R_M$$

$$\text{Cu}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4: 4R_M + R_I$$

となる。つまり CuCr_2S_4 に比べ Mg 置換された $\text{Cu}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$ は正の磁気抵抗成分である R_M の項が減少し、負の磁気抵抗成分である R_I が増加するとの計算結果が求まった。このモデルは Mg 置換による電気抵抗の増加と正の磁気抵抗の減少と負の磁気抵抗の増加を良く表していると考えられる。

4.4 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の結果及び考察

4.4.1 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の X 線構造解析

Fig. 4.9, 4.10 に示すように $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の単相が $x = 0, 1/15, 1/8, 1/7, 1/6, 1/3$ で得られた, $x = 1/5$ は少量の不純物の混入が確認された. リートベルト法による解析から実験値と計算値の良い一致が得られた. 空間群は $Fd\bar{3}m$ で, 立方格子の格子定数 (a) の Ge 置換量増加による変化を Fig. 4.11 に示す. それぞれベガード則 (Vegard's law) 的に置換量にほぼ比例した挙動を示す.

Tab. 4.1: Heat treatment temperatures, estimated $\text{Cr}^{3+} : \text{Cr}^{4+}$ ratio, Magnetic transition temperatures for $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$. T_c, T_m are defined by the maximum or minimum of dM/dT .

x	Heat treatment Temperature (K)	Assumed ratio $\text{Cr}^{3+} : \text{Cr}^{4+}$	Magnetic Transition		note
			T_m (K)	T_c (K)	
0	873	1:1	83	375	
1/15	923	3:2	77	325	
1/8	923	11:5	None	270	
1/7	923	5:2	None	265	Very fragile
1/6	923	3:1	74	234	Very fragile
1/5	1273	4:1	None	145	Slight impurity
1/3	1123	1:0	Unknown	None	Slight impurity

4.4.2 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の磁性

Fig. 4.12 に $H = 0.03$ T (ZFC) での磁化率 (χ) の温度依存性を示す. Fig. 4.12 から明らかのように Mg 置換の場合と同様に, Ge 置換の増加とともに, T_c が連続的に減少する. Fig. 4.13 に示すように, $x = 1/3$ のみは 10 K で直線的な磁化温度依存性を示し, 強磁性を示さず, その他は全て強磁性, または飽和磁化の小さい弱強磁性を示した.

低温での磁化率の挙動 (ZFC, FC) を Fig. 4.14 に示す. $0 \leq x \leq 1/6$ では ZFC, FC で明らかなスピングラス的 (またはメタ磁性的) な履歴を示すことがわかる.

$x = 0, 1/15, 1/6$ では $74 < T < 83$ K にて磁化の温度微分 (dM/dT , Fig. 4.15) の極大 ($x = 0$ のみ, 高磁場では極大となる), 又は極小点から定義される磁気転移温度 ($= T_m$) が存在する. この転移温度 T_m は $\text{Cu}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$ [10] でも同様に観察されており, 4.3.3 で述べたようなスピングラス (またはメタ磁性) 相が存在していると考えられる. $x = 1/8, 1/7$ で低温にて発現する ZFC, FC の履歴の生じる不可逆的な磁性 (M - T 特性) はスピングラス (またはメタ磁性) 相の混在が要因と考えられるが, T_m のような明らかな磁気転移温度は $x = 1/8, 1/7, 1/5$ では観察されなかった.

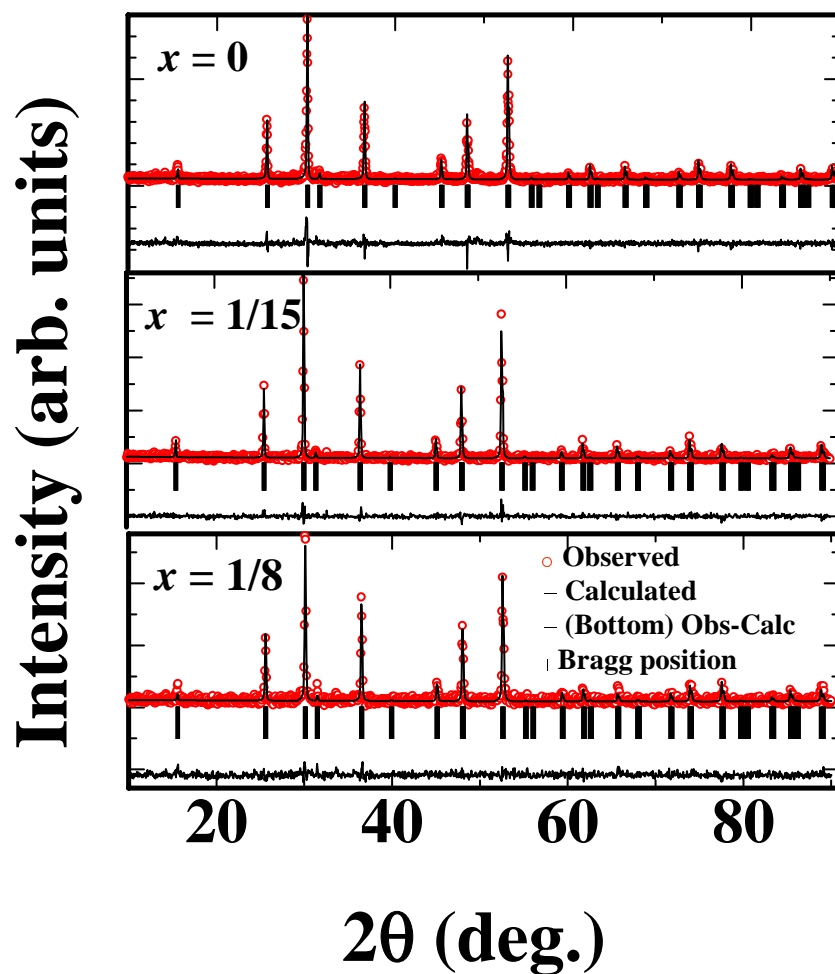


Fig. 4.9: Observed (symbols) and calculated (lines) XRD patterns for $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0 \sim 1/8$). The vertical bars show the positions of Bragg reflection. The bottom curve shows the difference profile between the observed and calculated patterns.

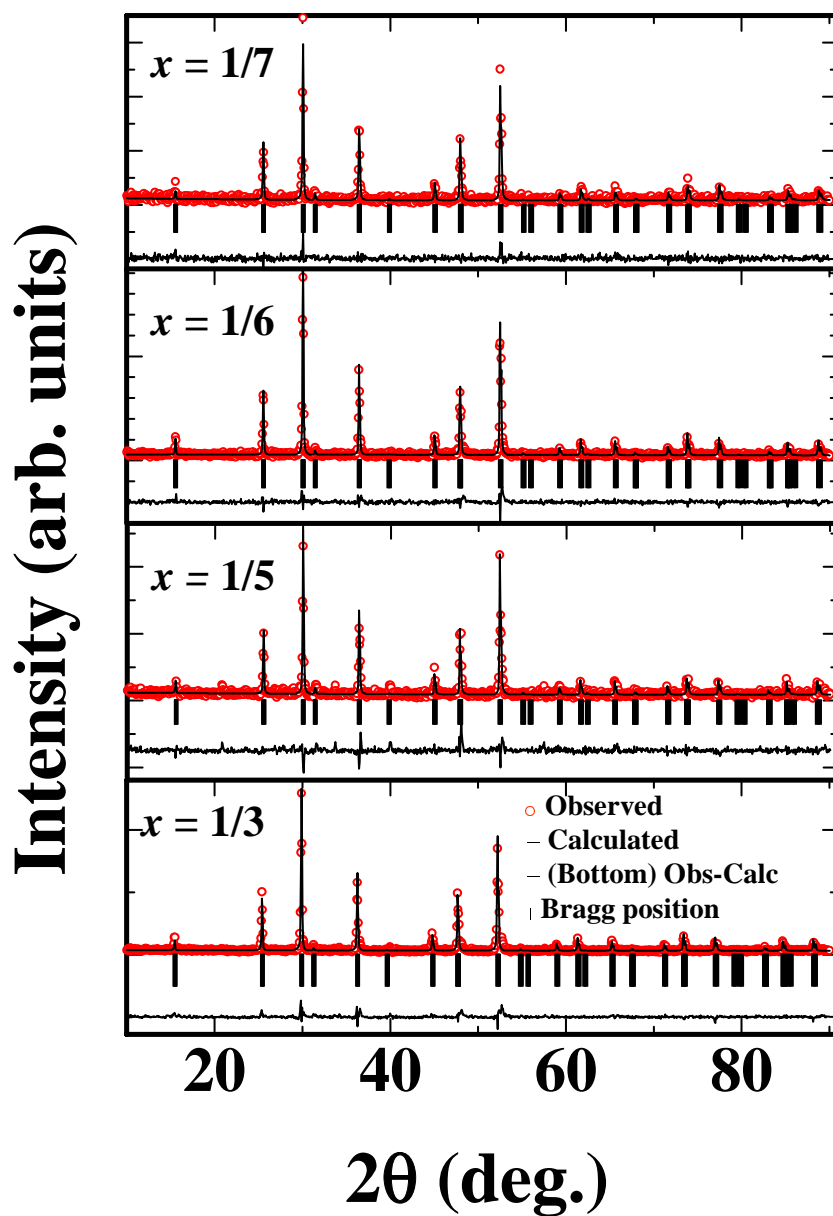


Fig. 4.10: Observed (symbols) and calculated (lines) XRD patterns for $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 1/7 \sim 1/3$). The vertical bars show the positions of Bragg reflection. The bottom curve shows the difference profile between the observed and calculated patterns.

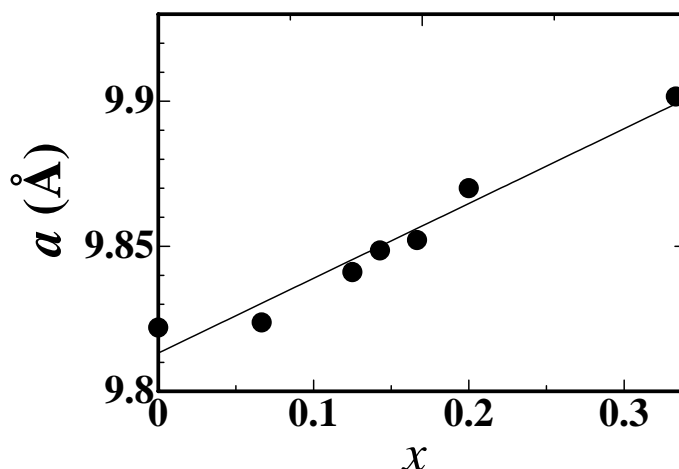


Fig. 4.11: The lattice parameter a as a function of x for $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$.

4.4.3 Ge 置換に対する T_c , T_m の変化

Fig. 4.16 に, $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($0 \leq x \leq 1/5$) における磁気転移温度 (T_c , T_m) の変化を示す. Cu を Ge で部分置換したことで T_c , T_m とともに減少傾向にあることが明らかであるが, T_c は 375 K ($x = 0$) \sim 145 K ($x = 1/5$) と非常に大きく変化するのに対し, T_m はせいぜい 10 K 程度, 84 K ($x = 0$) \sim 74 K ($x = 1/6$) しか変化しないため, この 2 つの変化要因は厳密には異なると考えられる.

T_c の温度変化 Ge 置換による T_c の減少が T_m に比べ非常に大きいことから, 3d バンドフィリングによるキャリアの減少によって引き起こされる, キャリアを媒介とした磁氣的相互作用の減少がより大きく T_c に影響している. キャリアが最も少なくなる (化学式あたり 0 個のホール) $\text{Cu}_{2/3}\text{Ge}_{1/3}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の $M - H$ カーブは線形となり, Cr^{4+} が存在しない場合, 強磁性的な挙動は見られなくなる. 以上のように $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ において T_c は Cr 3d バンドフィリング (またはキャリア濃度) に大きく依存し, Cr^{4+} が存在しない $x = 1/3$ になると強磁性的な挙動が消失することから, キャリアを媒介とする磁気相互作用が強磁性秩序に影響を及ぼしていることが確認された.

T_m の温度変化 Fig. 4.14 に示すように $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 1/15, 1/6$) の $\chi - T$ 曲線において, T_m 以下の低温で磁化 M が上昇する磁気異常が生じる. この挙動は, $\text{Cu}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$ [10] や, $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ [22] の挙動と非常に良く似ている. そのため, $\text{Cu}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$ や $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 1/15, 1/6$), $\text{Cu}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ でみられる低温での磁気異常と同様に第 2 近接超交換相互作用と超交換相互作用の競合により生じるメタ磁性が発現していると考えられる. 奇妙なことに $x = 1/8, 1/7, 1/5$ では T_m は判然としない. そのため T_m の物性制御要因は $\text{Cr}^{3+} : \text{Cr}^{4+}$ の比にも依存すると推測される (4.4.4 の項にて言及).

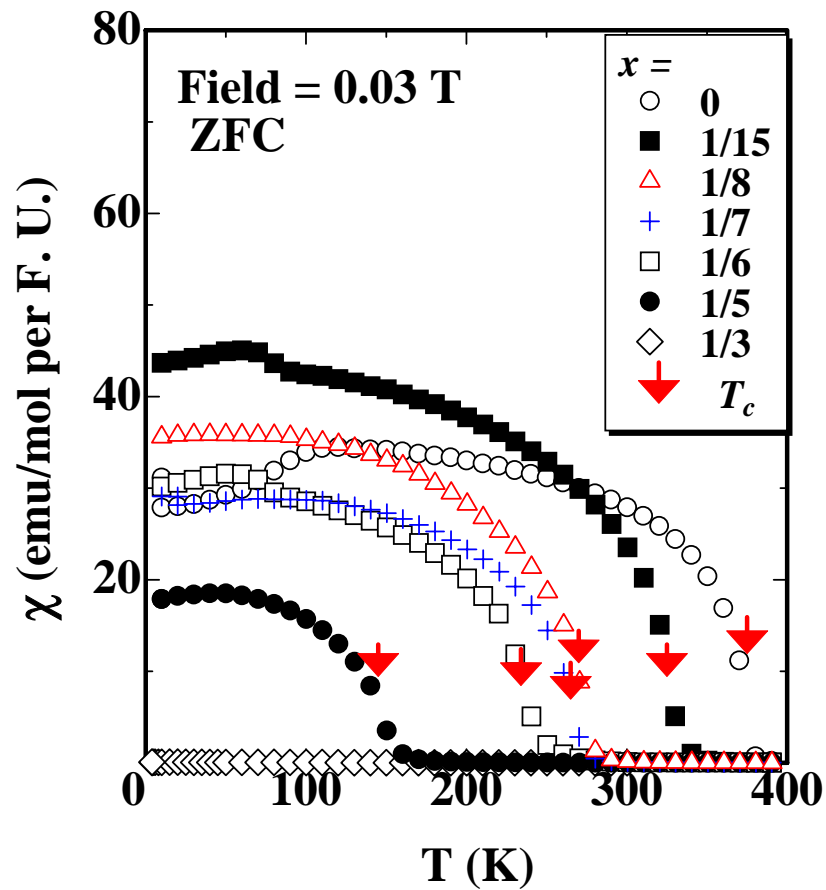


Fig. 4.12: Magnetic susceptibility (χ) in the field of 0.03 T as a function of the temperature for $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$. Arrows indicate the ferromagnetic transition temperature (T_c).

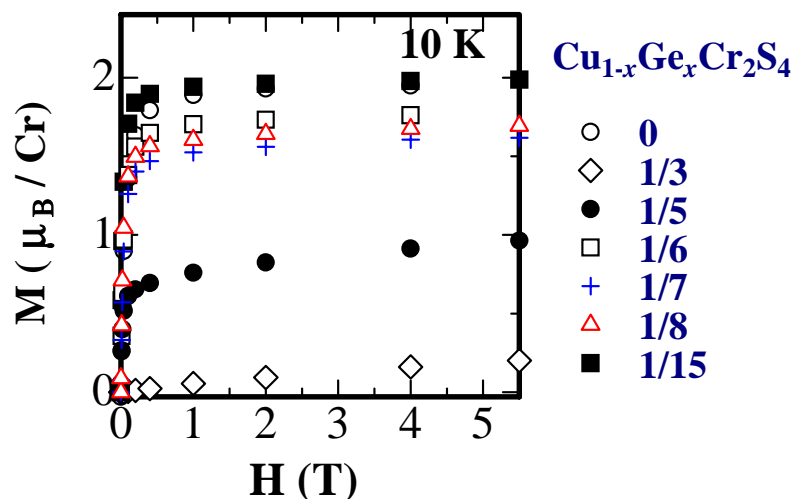


Fig. 4.13: Magnetization (M) of $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ at 10 K as a function of the magnetic field.

Mg 置換との相違 Mg 置換の場合と異なり, Ge 置換により CuCr_2S_4 の格子定数 a は増加する. 一般的には格子の拡大はキャリア濃度を減少させ, それにより磁気モーメント同士で生じるキャリアを媒介とした磁氣的相互作用 (RKKY 相互作用等) を弱くする. また, キャリアを媒介としない超交換相互作用も空間群や結晶構造が変化しない限り, 同様に弱まる傾向にある. そのため T_c, T_m がともに減少することは自然である. $\text{Cu}_{14/15}\text{Ge}_{1/15}\text{Cr}_2\text{S}_4$ 中の Ge を Ge^{4+} , Cu を Cu^{1+} とみなした場合, $\text{Cr}^{3+} : \text{Cr}^{4+}$ は 3:2 となり $\text{Cu}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$ とほぼ同じ Cr 3d 混合価数状態となる. しかしながら, Mg 置換は格子を小さくするのに対し, Ge 置換は格子を大きくする. そのため $\text{Cu}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の T_c ($= 372$ K) に比べ $\text{Cu}_{14/15}\text{Ge}_{1/15}\text{Cr}_2\text{S}_4$ では $T_c = 325$ K と小さい値を示した.

4.4.4 $x = 0, 1/15, 1/6$ での低温における磁気異常

Fig. 4.16 に示すように, $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ において T_m を持つ物質は全て, $\text{Cr}^{3+} : \text{Cr}^{4+}$ が簡単な整数比と考えられる. この要因は現在不明であるが以下に関連現象をあげる.

カゴメ格子, パイロクロア格子

スピネル型 AB_2X_4 において, A サイトが非磁性イオン, B サイトが磁性イオンの場合, スピネルの B サイトは磁気パイロクロア格子 (Fig. 4.17) を形成する. また, この構造の (111) 面はカゴメ格子 (Fig. 4.18 [26]) を形成する. これらの構造は 3 角形を基本とするため, 磁氣的な幾何学的フラストレーションによって長距離秩序が抑えられ, 量子揺らぎが

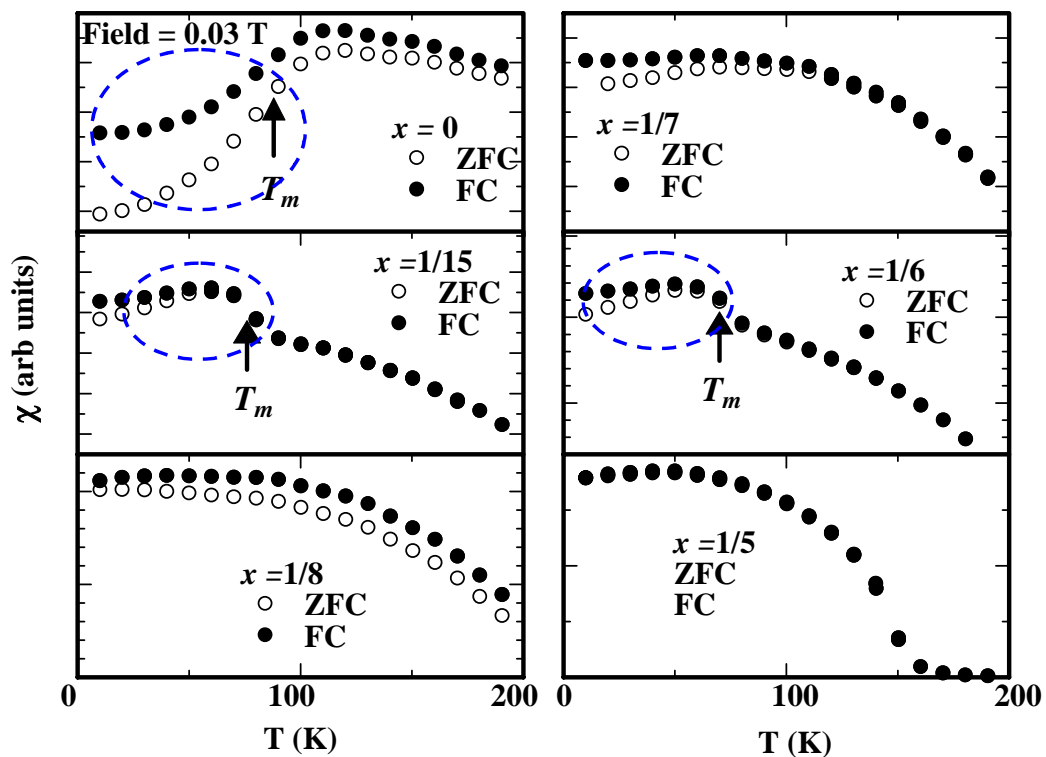


Fig. 4.14: Magnetic susceptibility (χ) in the field of 0.03 T as a function of the temperature for $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$. ($T < 200$ K) Arrows indicate the magnetic anomalous temperature (T_m).

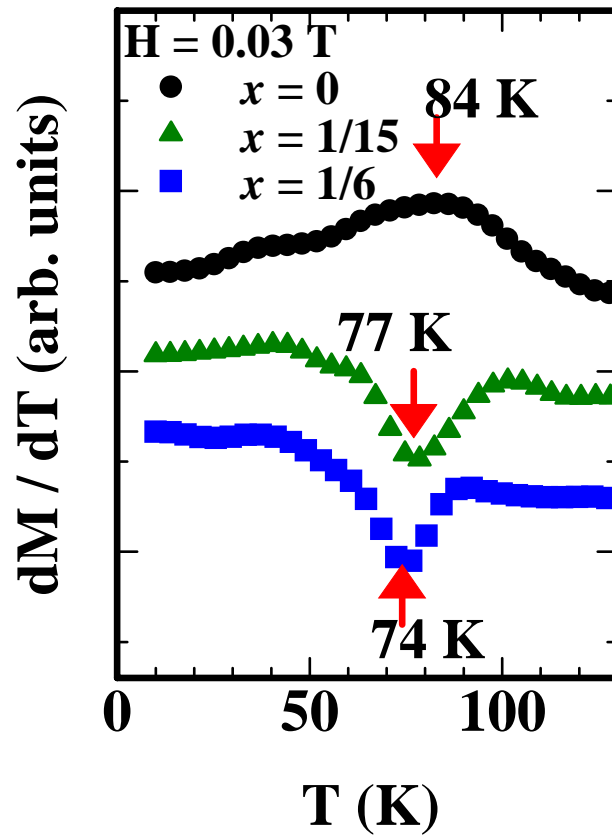


Fig. 4.15: Temperature derivative of magnetization (dM/dT) (ZFC in a field of 0.03 T) as a function of the temperature for $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$. Arrows indicate the magnetic anomalous temperature (T_m).

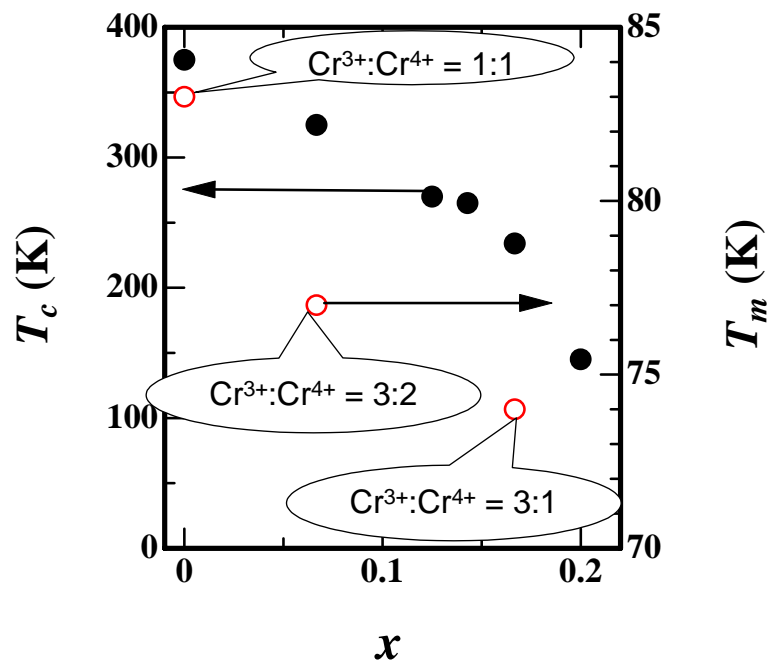


Fig. 4.16: Magnetic transition temperatures (T_c , T_m) of $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ as a function of x .

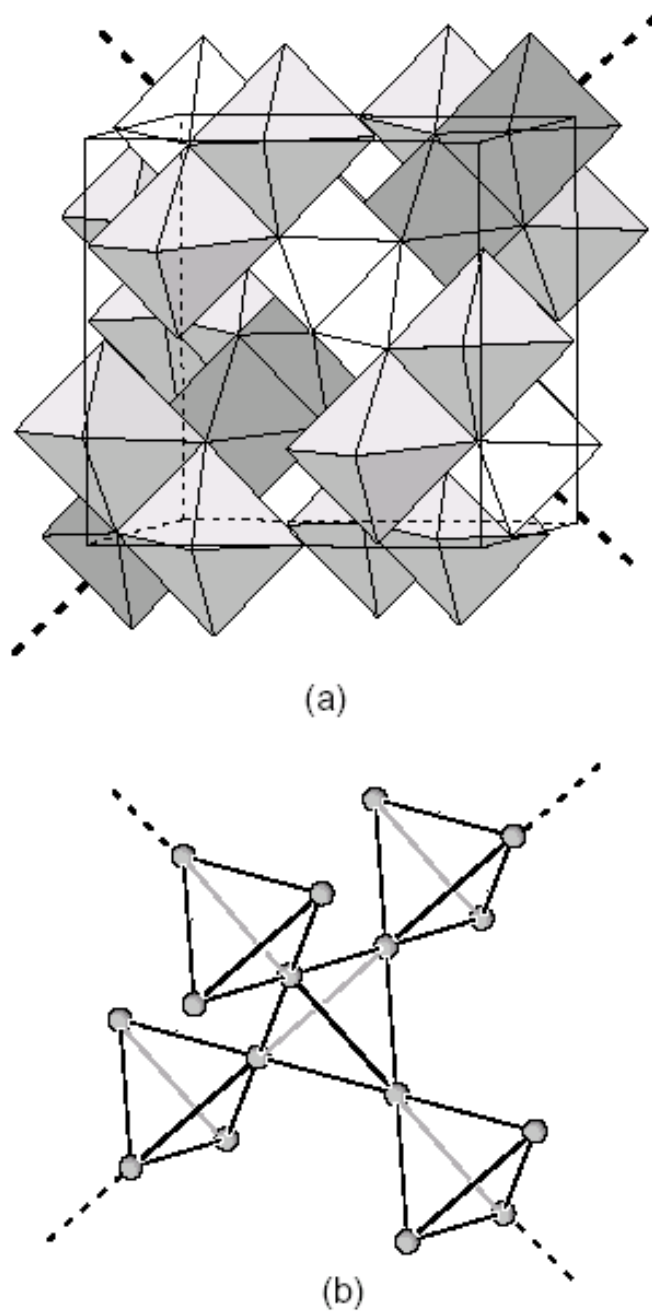


Fig. 4.17: (a) The schematic illustration of the spinel structure composed of BX_6 octahedra in AB_2X_4 . A-cations are omitted for convenience. The dotted line indicates a certain chain of edge-sharing BX_6 octahedra. (b) The three-dimensional network of corner-sharing tetrahedra formed by B cations (pyrochlore lattice) [25].

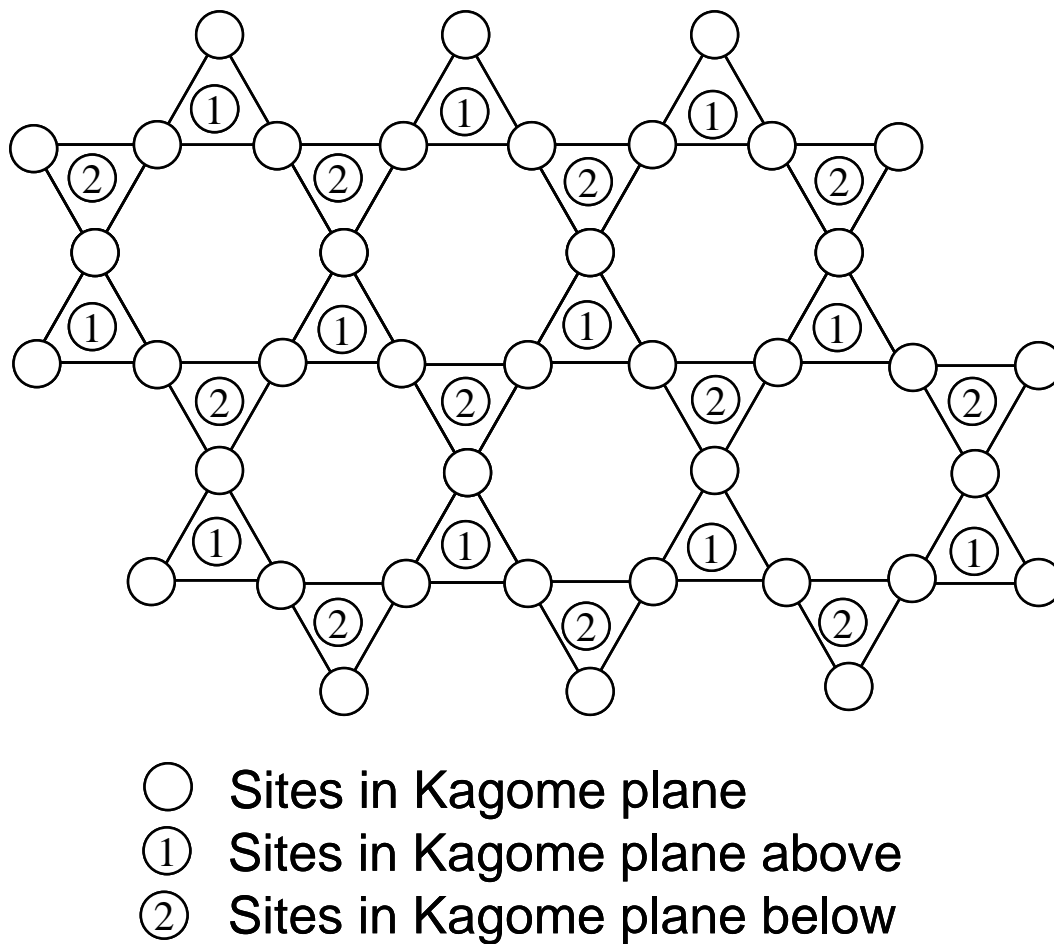


Fig. 4.18: The (111) projection of the lattice of octahedral sites, showing the "kagome" plane lattice and adjacent sites. (Anderson [26])

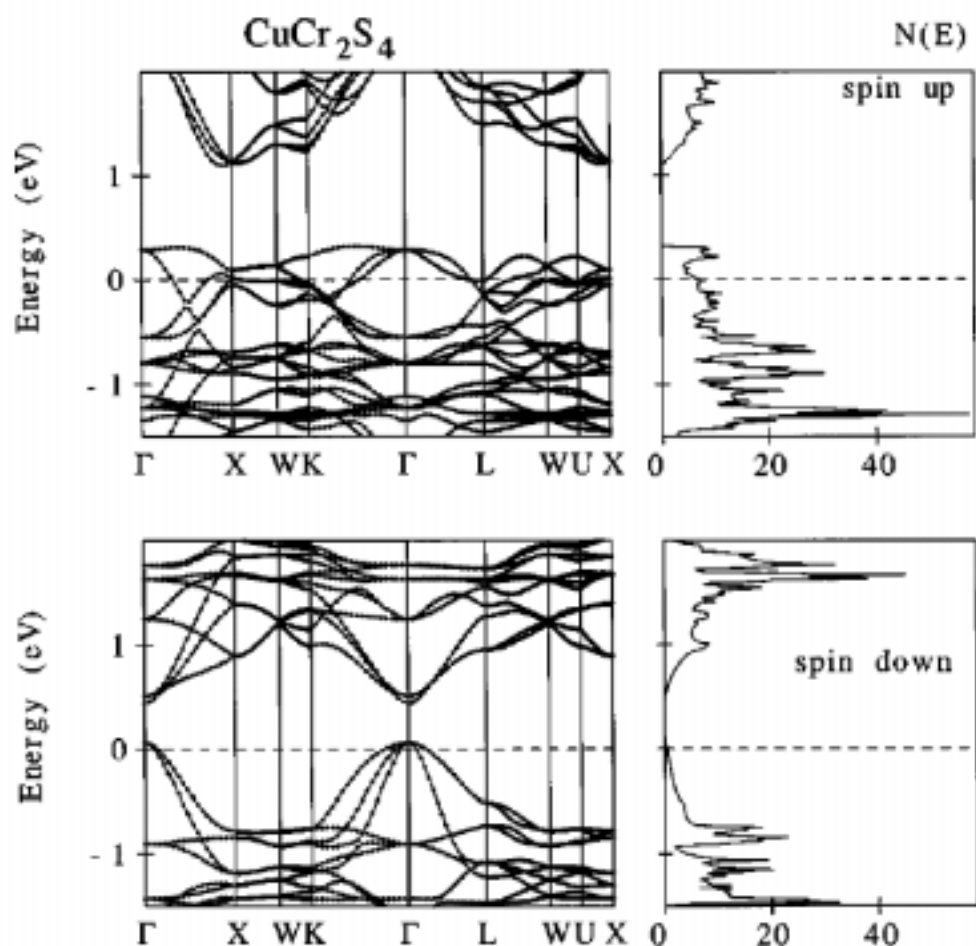


Fig. 4.19: Spin-projected semirelativistic energy band structure and total DOS [in states / (unit cell eV spin)] of CuCr_2S_4 . (Antonov *et al.* [20])

効いた新規な基底状態 (例えば無秩序な軌道状態やスピン状態 = 軌道ガラス, スピングラス) が発現する可能性が高い。

混合価数状態における軌道秩序化, 電荷秩序化

重い電子系である LiV_2O_4 [27] や電荷秩序化による金属非金属転移を示す AlV_2O_4 [28], 超伝導体である LiTi_2O_4 [29] は, それぞれ B サイトによるパイロクロア格子を構成する. また B サイトの原子価が全て混合価数状態 ($\text{Li}^{1+}\text{V}^{3+}\text{V}^{4+}\text{O}_4$, $\text{Al}^{3+}\text{V}^{2+}\text{V}^{3+}\text{O}_4$, $\text{Li}^{1+}\text{Ti}^{3+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_4$) である.

このようにパイロクロア格子を持ち, かつ混合価数状態である場合, 系は非常に複雑な基底状態を取り, 外部からの刺激 (温度, 圧力, 磁場, 電場 etc) により様々な転移 (磁気, 構造, 金属非金属, 超伝導) を引き起こすことが報告されている.

$\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の特異な結晶構造, 電子状態

$\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ はスピネル型硫化物 ($= \text{AB}_2\text{S}_4$) であり, A サイトは非磁性の正イオンで占められるため, B サイトのみが磁性を担う (少なくとも液体窒素温度以上では Cu^{1+} であるとの報告 [6] が存在する.) ため, B サイトによる磁気パイロクロア格子を形成すると考えられる.

また, Cr は Cr^{3+} , Cr^{4+} の混合価数状態を示すため, 上記の例にあるようなフラストレーションと混合価数に起因する非常に複雑な基底状態をもちうる.

現時点では推測に過ぎないが, 現象的には, T_m 以下の磁気異常は単純な整数比で表される混合価数状態や幾何学的フラストレーションが多分に影響していると考えられる. さらに, 後述するように, T_m は抵抗や磁気抵抗の温度依存性に異常が起こる温度と一致し, 伝導キャリアの挙動と磁性が強く相関している.

$\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ge}$) で観察される T_m 以下での磁気異常は, 上記に示したパイロクロア格子によるフラストレーションと, 混合価数状態で生じる電荷や軌道の秩序化に関係すると推測される⁷.

⁷ CuCr_2S_4 自身が 4.3.3 でふれたように経験的には電荷整列の起こりやすい結晶構造と電子状態をしている. CuCr_2S_4 は Fig. 4.19 に示すような複雑なバンド構造をしており, 複数のバンドがフェルミ準位を横切るため, 複数の伝導パスが存在する. また実験的に T_m の前後で, 電気伝導, 磁気抵抗, 磁性に異常が生じることは既に確認されている. これらの現象を説明するアイデアとして”温度変化によって結晶構造や磁気構造に格子の歪みによる単位格子の拡張などが生じ, 動的または静的ヤーンテラー効果を引き起こすことで, いくつかのフェルミ準位を横切るコヒーレントなバンド (伝導パス) が壊れ $3d$ 電子が局在し, 新たな基底状態を形成 (ネステイング = 一種の相転移) している仮説もあげられる. この実証は今後の研究課題として興味深い.

4.4.5 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の輸送現象

Fig. 4.20, 4.21, 4.22 に $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の電気抵抗の温度依存性を示す. もっともキャリア濃度が大いと考えられる CuCr_2S_4 (式量あたり, 1つのホール) と Ge 置換によりキャリアがもっとも減少したと考えられる $\text{Cu}_{2/3}\text{Ge}_{1/3}\text{Cr}_2\text{S}_4$ (式量あたり, 0個のホール) では, 室温で3桁以上異なる電気抵抗率を示すことが確認された. また, Ge 置換により明らかに電気抵抗の温度依存性は変化し, $x = 0, 1/15$ では低温 (~ 10 K) まで金属的 ($d\rho/dT > 0$) な挙動を示すのに対し, $x > 1/8$ では低温または室温以上にて非金属化 ($d\rho/dT < 0$) する.

4.4.6 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ における磁気相互作用

Fig. 4.23 に, 式量あたりの T_c のキャリア濃度 ($N_p = 1 - 3x$ とした推測値) 依存性を示す. 金属状態 ($x < 1/8$) では T_c はキャリア濃度 (N_p) に比例するが, 非金属状態 ($x \geq 1/8$) ではキャリア濃度の $1/2$ 乗 ($(N_p - e)^{1/2}$) にほぼ比例する挙動を示す.⁸ この挙動は, $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ において支配的な強磁性相互作用が $x = 1/8$ におけるキャリア濃度の前後で変化していることを示唆する.

一般的に, 強磁性転移温度 ($T_c \cong \theta$) は系に働く磁気相互作用全ての和に比例すると考えられる [13]. また, この系の強磁性相互作用には伝導キャリアを介さない超交換相互作用 (super exchange interaction, $J_{\text{S.E.ij}}$) や, キャリア濃度 c の $1/2$ 乗に比例する二重交換相互作用 (double exchange interaction, $J_{\text{D.B.ij}} \propto c^{1/2}$ [30]), キャリア濃度に比例する RKKY 相互作用 ($|J_{\text{RKKYij}}| \propto c$) などが存在すると考えられる.

簡単のため, 反強磁性的な超交換相互作用を考慮に入れない場合, T_c と各磁気相互作用は以下のような関係と考えられる. このとき J_{RKKY} にマイナス (-) がつくのは Eq. 4.2 の定義では正が反強磁性的になり, 負が強磁性的となるためである.

$$T_c \propto - \sum_{\langle ij \rangle} J_{\text{RKKYij}} S_i S_j + \sum_{\langle ij \rangle} J_{\text{D.B.ij}} S_i S_j + \sum_{\langle ij \rangle} J_{\text{S.E.ij}} S_i S_j \quad (4.4)$$

CuCr_2S_4 における RKKY 相互作用の計算

E_F : Antonov *et al.* [20] の報告より見積もった CuCr_2S_4 のフェルミエネルギー (= 9.2329×10^{-12} erg (0.42373 Ry))

m : 電子の静止質量 (= 9.109389×10^{-28} g)

h : プランク定数 (= $6.6260755 \times 10^{-27}$ erg·s)

$$k_F = \sqrt{\frac{2mE_F}{\hbar^2}} \quad (4.5)$$

⁸Fig. 4.23 で $x < 1/8$ にて $T_c = d(N_p - e)^{1/2}$ の式を外挿すると N_p 軸切片 $e \cong 0.33$ (単純立方格子のサイト過程浸透閾値に非常に近い) となる. また金属非金属の挙動変化は N_p は約 0.62 ($x = 1/8$) で生じる. これらの値が, スピネルの B サイトにより構成されるパイロクロア格子の強磁性や金属伝導のパコーレーション閾値と関係すると仮定すると非常に興味深い [31].

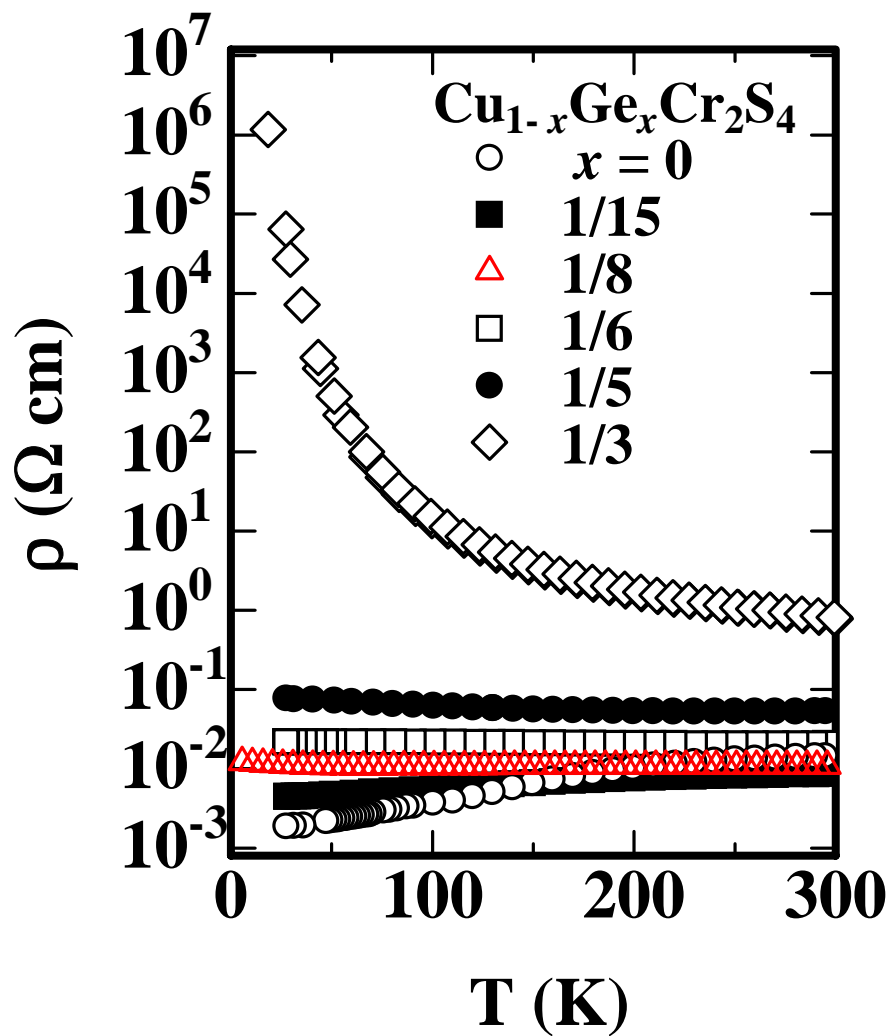


Fig. 4.20: Electrical resistivity (ρ) as a function of the temperature for $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$.

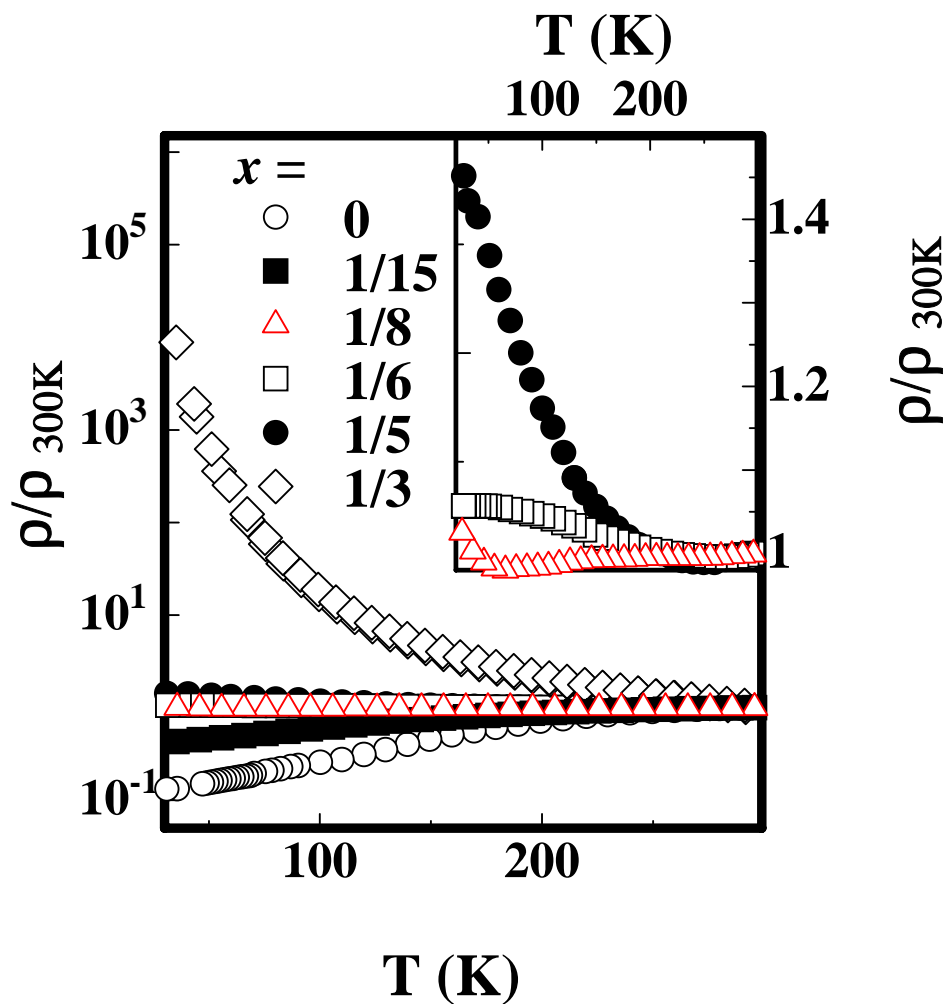


Fig. 4.21: Normalized electrical resistivity ($\rho/\rho_{300\text{K}}$) as a function of the temperature for $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$.

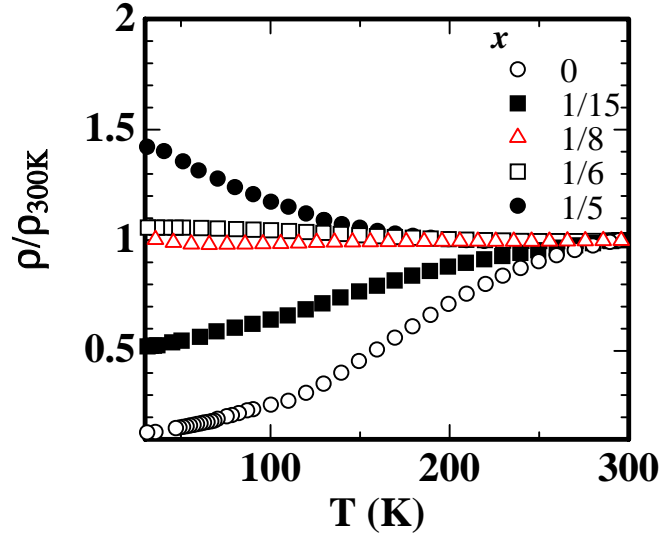


Fig. 4.22: $\rho/\rho_{300\text{K}}$ as a function of the temperature for $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($0 \leq x \leq 1/5$).

このとき $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ として Eq. 4.5 に代入すると、フェルミ波数 (k_F) は $1.2299 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$ ともとまる。RKKY 相互作用 ($J_{\text{RKKY}ij}$) はフェルミ準位付近のキャリア濃度 ($= N_F(0) = c$) に比例した Eq. 4.2 で与えられる。実際に k_F を代入して計算した結果を Fig. 4.24 に示す。

ところで Ge 置換によるフェルミ準位 (E_F) の変化は Cr 3 d 軌道に対するバンドフィリングのみに影響し Fig. 4.19 における Spin down の軌道に電子が入ることでフェルミ準位を上昇させると考えられる。このとき、 E_F に与える影響は空いている Spin down の軌道が全て電子埋まった場合でも大きく見積もっても +0.5 eV 程度と考えられる。CuCr₂S₄ の E_F に 0.5 eV を足して求めた E_F を Cu_{2/3}Ge_{1/3}Cr₂S₄ のフェルミ準位と見積もって計算した Cu_{2/3}Ge_{1/3}Cr₂S₄ に働く RKKY 相互作用も同時に Fig. 4.19 に示す。

CuCr₂S₄ の最近接と 2 次近接の磁気モーメント間距離は Cr 同士の距離となり、結晶構造からそれぞれ $r_{ij} \cong 0.348 \text{ nm}, 0.601 \text{ nm}$ である。また Fig. 4.11 より Cu_{2/3}Ge_{1/3}Cr₂S₄ の格子定数 $a = 9.9$ ($= 0.99 \text{ nm}$) は CuCr₂S₄ の $a = 9.82$ ($= 0.982 \text{ nm}$) に比べて 1/100 程度増加する程度であるため、Cu_{2/3}Ge_{1/3}Cr₂S₄ の最近接及び 2 次近接の磁気モーメント間距離は Fig. 4.24 の矢印の幅に収まる程度の値をとる。Fig. 4.24 から明らかなように最近接にせよ 2 次近接にせよ、CuCr₂S₄ にせよ Cu_{2/3}Ge_{1/3}Cr₂S₄ にせよ J_{RKKY} は負の値をとる。3 次近接以降は距離の 3 乗に反比例して小さくなるため無視できる。以上のことから Cu_{1-x}Ge_xCr₂S₄ で働く RKKY 相互作用は強磁性的であると考えられる。

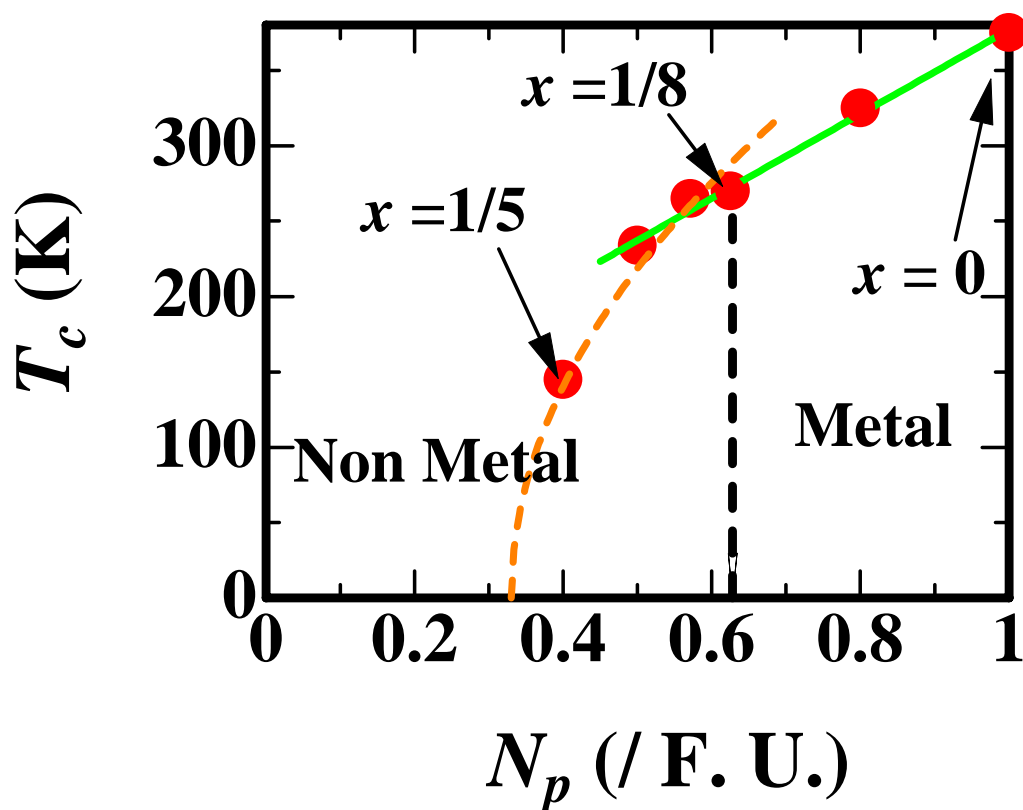


Fig. 4.23: Magnetic transition temperatures (T_c) of $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ as a function of the estimated number (N_p) of the holes per formula units. Solid line is described as $T_c = aN_p + b$, dotted light line is described as $T_c = d(N_p - e)^{1/2}$, (a, b, d, e are appropriately refined parameters).

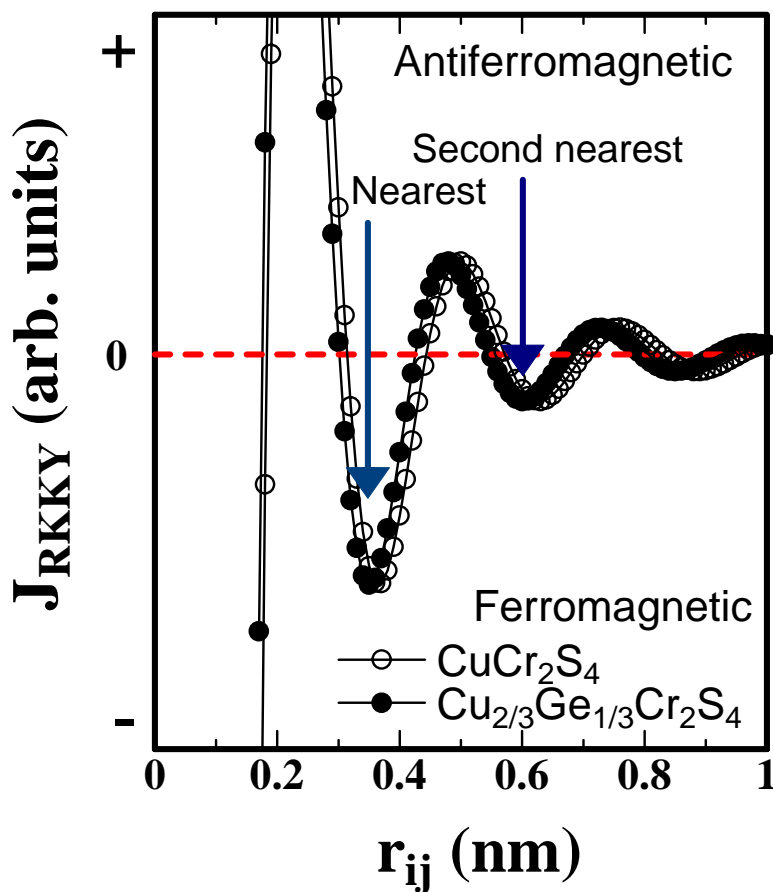


Fig. 4.24: Calculated qualitative RKKY exchange interactions (J_{RKKYij}) as a function of the atomic distance ($r_{ij} = |r_i - r_j|$) for $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0, 1/3$). Arrows indicate the nearest and the second nearest Cr-Cr lengths in CuCr_2S_4 . $J_{RKKYij} < 0$ indicates that the J_{RKKYij} is ferromagnetic interaction, and $J_{RKKYij} > 0$ indicates that the J_{RKKYij} is antiferromagnetic interaction.

キャリア濃度による磁気相互作用の変化

$\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x < 1/8$) では、伝導キャリアが結晶全体に遍歴している。そのため伝導キャリアを介した強磁性的な RKKY 相互作用が支配的に存在する。このとき T_c はキャリア濃度に比例する RKKY 相互作用に依存している。それに対し $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x \geq 1/8$) ではキャリアが少なくなり、非金属状態になるため伝導キャリアを介した RKKY 相互作用は適用できなくなる。このとき $c^{1/2}$ に比例する二重交換相互作用や、伝導キャリアを介さない超交換相互作用が強くなり、 $x = 1/8$ の前後でキャリア濃度に対する T_c の挙動の変化が生じていると考えられる。

4.4.7 磁気輸送現象

本研究で用いたいくつかのサンプルは Table 4.1 に示すように非常にもろく、高磁場での磁気抵抗効果の測定中に、ペレットが崩れることが多く、 $x = 0, 1/15, 1/8$ のみ、高磁場下で再現性のある磁気抵抗が測定できた。 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0, 1/15, 1/8$) の磁気抵抗 (0, 9 T) の結果を示す。 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0, 1/15$) は Fig. 4.25, 4.26 に示すように、低温領域で抵抗 ($\log(\rho)$) の温度依存性が変曲点 ($d \log \rho / dT$ が極値) をとる。また、この変曲点は $d\chi/dT$ によって定義される T_m とほぼ一致する。

磁気抵抗磁場依存性

Fig. 4.27 に示すように $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0, 1/15, 1/8$) の低温 (= 10 K) での磁気抵抗磁場依存性には、前章にて報告した $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ (Fig. 4.7) の場合と同様の複雑な挙動が観察される。 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0, 1/15, 1/8$) の場合にも 4.3.4 に示す Mg 置換体と同様な解析が可能である。Tab. 4.1 で明らかのように Mg 置換に比べ、Ge 置換は Cr 3d の混合価数状態をほぼ完全に制御できる。そのため、Mg 置換に比べてより多くのスピングラス (またはメタ磁性) 相の導入が可能であり、 $x = 1/8$ ではほとんど正の磁気抵抗の寄与が見られない。以上の結果から Ge 置換は $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ において Mg 置換と同様にバンドを形成する伝導キャリアを減少させ、Kohlar 型の正の磁気抵抗効果の寄与を小さくし相対的に負の磁気抵抗を大きくすることがわかった。

4.5 まとめ

$\text{A}(\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{4+})_2\text{S}_4$ (A は非磁性イオン) 系において Cr^{4+} の割合を制御するために、本研究では $\text{Cu}_{1-x}\text{A}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ (A = Mg, Ge) の電気磁気特性の実験的な研究を行った。 CuCr_2S_4 は p 型金属であり $T_c = 375$ K の室温強磁性を示し、83 K (= T_m) 以下にて異常な磁気転移が存在し、 T_m 以下、磁場 $H = 0.03$ T において、ZFC と FC で違いが生じる磁化の履歴が存在する。

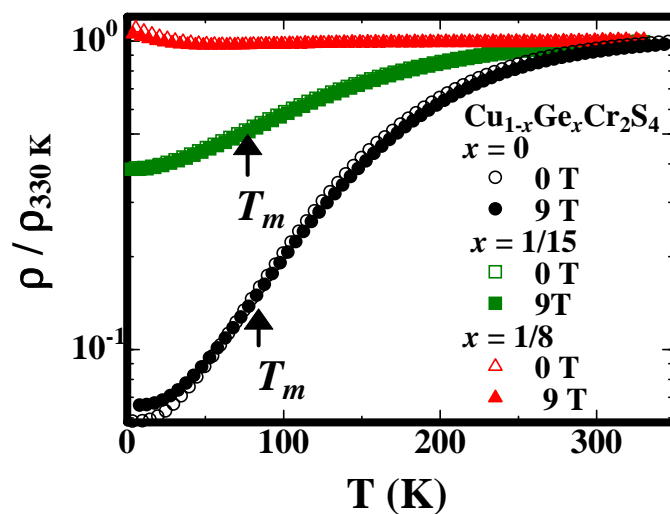


Fig. 4.25: Normalized resistivity ($\rho/\rho_{330\text{K}}$) in fields of 0 and 9 T as a function of the temperature for $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0, 1/15, 1/8$).

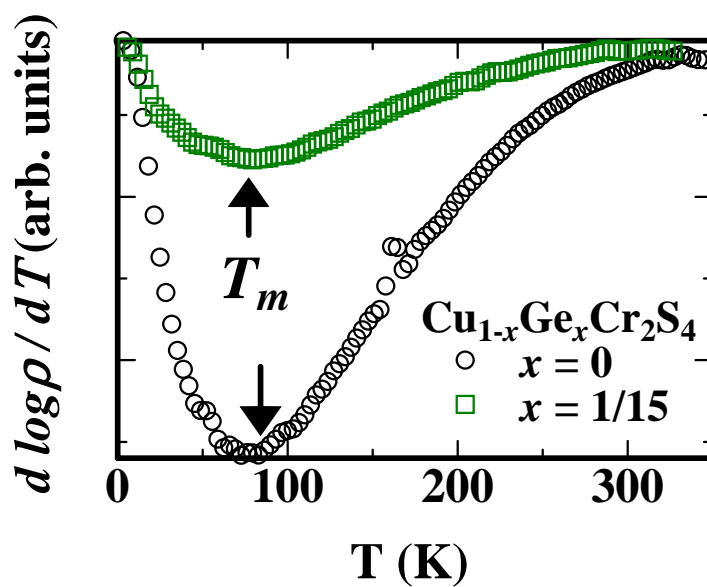


Fig. 4.26: Temperature derivative of resistivity ($d \log \rho / dT$) in fields of 0 T as a function of the temperature for $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0, 1/15$).

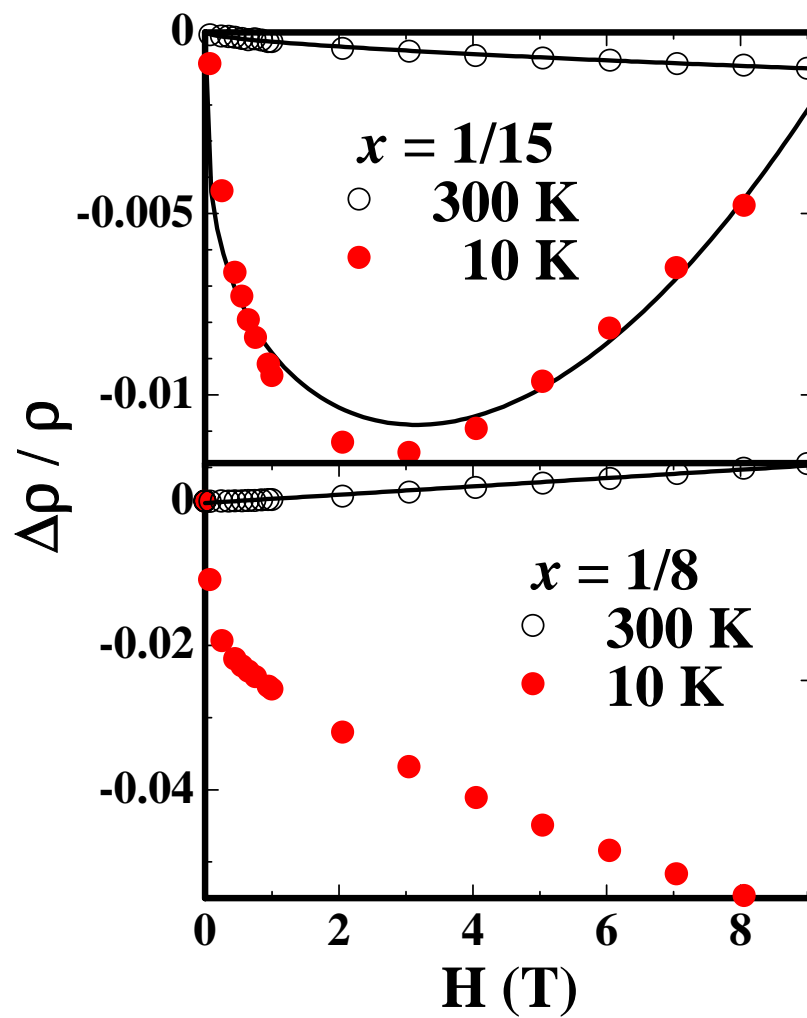


Fig. 4.27: Magnetoresistance as a function of the field for $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 1/15, 1/8$) at 10, 300 K.

4.5.1 $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$

$\text{Cu}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$ は $T_c = 373 \text{ K}$, $T_m = 74 \text{ K}$ である。Mg 置換により, T_c , T_m が共に低下した。 T_m 以下の $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ はスピングラス (またはメタ磁性) 的な磁気相と強磁性相の共存状態であると考えられる。また, これら系の磁気抵抗は $\Delta\rho = aH^2 - bH^n$ の式で表わされ a , b , n は温度に依存するパラメータである。この式の第1項は Kohler 型の正の磁気抵抗, 第2項はスピン散乱が磁場により抑制されるために生じる負の磁気抵抗を示す。この特性はスピングラス的 (またはメタ磁性的) 磁性相 (スピネルの A サイトに Mg^{2+} が入った単位格子で形成されると推測される) と強磁性相 (スピネルの A サイトに Cu^{1+} が入った単位格子で形成されると推測される) の磁気 2 相状態に由来すると考えられる。Mg 置換では伝導キャリアが減少するため, キャリアの散乱は外部磁場によるスピンの整列により抑制され, キャリアの散乱が抑えられ, $\text{Cu}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$ は相対的に負の磁気抵抗が大きくなる。そのため 10 K で最大 7% の負の磁気抵抗を示すようになった。

4.5.2 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$

T_m に比べ, T_c は Ge 置換により大きく値が変化するため, Fig. 1.13 にしめすような Cr 3d バンドフィリング制御の影響が非常に大きい。過去の報告とバンド計算結果からみつかった CuCr_2S_4 のフェルミ波数から計算した RKKY 相互作用の結果は Cr-Cr 間でキャリアを媒介した相互作用は強磁性的であるとわかった。キャリア濃度と T_c の関係から, $0 < x < 1/8$ では良く遍歴した伝導キャリアを媒介とした強磁性的相互作用が支配的であり, $1/8 \leq x$ では 2 重交換相互作用や超交換相互作用による寄与が相対的に大きくなることがわかった。 T_m 以下の $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ はスピングラス (またはメタ磁性) 相と強磁性相の共存状態であると考えられる。 $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ と同様に, $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の磁気抵抗磁場依存性は $\Delta\rho = aH^2 - bH^n$ の式で表わされる。Ge 置換は伝導キャリアを減少させるため, 外部磁場による伝導バンドの散乱が抑えられることで Ge 置換量の大きいサンプルにおいて相対的に負の磁気抵抗が大きくなる。

これら結果は Cr 3d バンドフィリング制御により CuCr_2S_4 は巨大な磁気抵抗等の機能性を発現する可能性があることを示唆する。

参考文献

- [1] J. B. Goodenough, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 261 (1969).
- [2] F. K. Lotgering and R. P. van Staple, *Solid State Commun.* **5**, 143 (1967).
- [3] A. Kimura, J. Matsuno, J. Okabayashi, A. Fujimori, T. Shishidou, E. Kulatov and T. Kanomata, *Phys. Rev. B* **63**, 224420 (2001).
- [4] J. C. Th. Holland, G. A. Sawatzky, and C. Haas, *Solid State Commun.* **15**, 747 (1974).
- [5] M. Lenglet, P. Foulatier, A. D’huysser, C. K. Jorgensen and J. Durr, *Chem. Phys. Lett.* **145**, 139 (1988).
- [6] N. M. Kovtun, E. P. Naiden, V. K. Prokopenko, and A. A. Shemyakov, *Sov. Phys. JETP* **50**, 207 (1979).
- [7] L. I. Koroleva, T. V. Virovets, and Y. A. Kesler, *Moscow-University-Physics-Bulletin.* **48**, 17 (1993); Original: *Vestnik-Moskovskogo-Universiteta-Seriya-3-Fizika-Astronomiya.* **48**, 22 (1993).
- [8] C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- [9] F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum* **198**, 321 (2000).
- [10] Y. Kamihara, M. Matoba, T. Kyomen, and M. Itoh, *Solid State Commun.* **132**, 247 (2004).
- [11] K. Oda, S. Yoshii, Y. Yasui, M. Ito, T. Ido, Y. Ohno, Y. Kobayashi and M. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 2999 (2001).
- [12] G. Haacke and L. C. Beegle, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 1699 (1967).
- [13] P. K. Baltzer, P. J. Wojtowicz, M. Robbins, and M. Lopatin, *Phys. Rev.* **151**, 367 (1966).
- [14] M. Gabay and G. Toulouse, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 201 (1981).
- [15] T. K. Nath and A. K. Majumdar, *Phys. Rev. B* **57**, 10655 (1998).

- [16] E. J. W. Verwey and P. W. Haaymann, *Physica* **8**, 979 (1941).
- [17] E. J. W. Verwey, P. W. Haaymann, F. C. Romeijn, *J. Chem. Phys.* **15**, 174, 181 (1941).
- [18] 津田 惟雄, 那須奎一郎, 藤森 淳, 白鳥 紀一, 吉野 達治, 電気伝導性酸化物 (裳華房, 1983) p. 304.
- [19] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **102**, 1008 (1956).
- [20] V. N. Antonov, V. P. Antropov, B. N. Harmon, A. N. Yaresko and A. Ya. Perlov, *Phys. Rev. B* **59**, 14552 (1999).
- [21] J. M. Ziman, *Electrons and Phonons*, (Clarendon, London, 1963) p.492.
- [22] S. Iikubo, Y. Yasui, K. Oda, Y. Ohno, Y. Kobayashi, M. Sato and K. Kakurai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 2792 (2002).
- [23] S. Iikubo, Y. Ohno, Y. Kobayashi, Y. Yasui, M. Ito, M. Soda, M. Sato and K. Kakurai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 1023 (2004).
- [24] J. Krok, J. Spalek, S. Juszcyk and J. Warczewski, *Phys. Rev. B* **28**, 6499 (1983).
- [25] M. Isobe, Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 1848 (2002).
- [26] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **102**, 1008 (1956).
- [27] S. Kondo, D. C. Johnston, C. A. Swenson, F. Borsa, A. V. Mahajan, L. L. Miller, T. Gu, A. I. Goldman, M. B. Maple, D. A. Gajewski, E. J. Freeman, N. R. Dilley, R. P. Dickey, J. Merrin, K. Kojima, G. M. Luke, Y. J. Uemura, O. Chmaissem, and J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3729 (1997).
- [28] K. Matsuno, T. Katsufuji, S. Mori, Y. Moritomo, A. Machida, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, N. Yamamoto, and H. Takagi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 1456 (2001).
- [29] D. C. Johnston, *J. Low Temp. Phys.* **255**, 145 (1976).
- [30] K. Sato, P. H. Dederichs, H. Katayama-Yoshida, J. Kudrnovsky, *Physica B.* **31** 863 (2003).
- [31] 小田垣 孝, つながりの科学 (裳華房, 2000).

第5章 p 型および n 型 $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の 巨大磁気抵抗効果と電子状態

Magnetic and electronic nature of p - and n -type

spinel-type $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$

5.1 はじめに

$\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ は混合価数状態が存在しない $\text{Fe}_{0.5}^{3+}\text{Cu}_{0.5}^{1+}\text{Cr}_2^{3+}\text{S}_4^{2-}$, という原子価状態をとるとの報告 [1, 2] がある. $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ は $\text{Fe}^{2+}\text{Cr}_2^{3+}\text{S}_4^{2-}$ と同様に 2 重交換相互作用が生じず, 2 重交換系と呼ばれるペロブスカイト型 Mn 酸化物 [3, 4, 5, 6] と磁気抵抗発現機構が異なる系であると報告されている. FeCr_2S_4 は $T_c = 170$ K 付近, 外部磁場 $H = 6$ T で $MR = 0.2$ ($MR = [\rho(0) - \rho(H)]/\rho(0)$ と定義) にも及ぶ巨大な負の磁気抵抗を発現し, 同様に $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ は $T_c \sim 340$ K で 0.1 弱の MR を示す. この磁気抵抗機構は磁気ポーラロン伝導 [7, 8] によって良く説明されると考えられる. $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ は焼成条件の違いにより, キャリアタイプが p 型, n 型 (それぞれ $p\text{-Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$, $n\text{-Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ とする) に変化する非常に興味深い特性を持つことが, Lotgering ら [9] によって報告されている. $\text{Fe}_{0.5}^{3+}\text{Cu}_{0.5}^{1+}\text{Cr}_2^{3+}\text{S}_4^{2-}$ における n 型伝導は Fe^{3+} サイトに Fe^{2+} が混在することに起因し, Fe^{2+} が価電子帯の上方にバンドをつくることで説明される. 逆にいうならば, Fe^{2+} が存在しない場合は p 型となり, 化学量論比どおりに作成された $\text{Fe}_{0.5}^{3+}\text{Cu}_{0.5}^{1+}\text{Cr}_2^{3+}\text{S}_4^{2-}$ は p 型と考えるのが自然である. ところが近年報告されている $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の高磁場磁気抵抗は, 筆者の知る限り, 全て n 型であり p 型に対する報告は近年存在しない.

これらの系を含む, ACr_2S_4 ($A = \text{Transition Metal}$) [10] の A サイトに入る Cu の原子価が Cu^{1+} , Cu^{2+} のいずれをとるのは未だ議論が必要である [11, 13, 12, 14, 15, 16]. それにも関わらず, 過去に論文では Cu を 1 価と結論している場合が多い. このように $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の電子状態と伝導キャリアタイプは現在不明な点が多く過去の報告にも矛盾が存在する. そこで同化学量論比の $p/n\text{-Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ を作成し, その磁気輸送現象, 及び電子状態を観察した.

5.2 実験方法

$\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の多結晶は, Fe, Cu, Cr, Cr_2S_3 , S を化学量論比に秤量磨砕し, 石英管に真空封管した後, 1123 K にて 40 時間 1 次熱処理した後次のような処理を行った.

$p\text{-Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ は放冷後、ペレット状に成型加工し、同様の 2 次熱処理を行い、再び放冷した。

$n\text{-Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ は 1 次熱処理後に急冷 (quench) し、ペレット状に成型加工後、1123 K の炉に急加熱 (rapid heating) し、40 時間の熱処理の後、再び急冷した。

多結晶サンプルの純度と結晶構造の同定は、Cu-K α 線を用いた粉末 X 線回折 (XRD) 及び Rietan2000 [17] を用いたリートベルト解析により行った。熱起電力特性は Cu を端子として測定した。磁気抵抗特性は直流 4 端子法を用いて 10~370 K にて測定した。直流 SQUID 磁束計を用いて $H = 0.03$ T 中でゼロ磁場冷却過程 (ZFC) および磁場中冷却過程 (FC) にて磁化の温度依存性 (10~400 K)、磁化の磁場依存性 (0~5.5 T) を測定した。X 線光電子分光 (XPS) 測定を Al 光源にて、ダイヤモンドヤスリで削った多結晶サンプルの清浄面に対して行った。

5.3 結果と考察

5.3.1 試料合成及び磁性

$p\text{-Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の XRD パターンとその計算値を Fig. 5.1 に示す。観測値と計算値は非常に良い一致を得ており、ほぼ式量どおりの単相サンプルが合成された。Fig. 5.2 に磁化の温度依存性を、その挿入図 (Inset) に 300 K での磁化磁場依存性を示す。¹ サンプルは p/n 型ともに 340 K 付近に T_c を持つフェリ磁性体であり、この結果は過去の報告と一致する [1, 9, 18]。 p/n 型ともに 100 K 付近で磁気異常が存在しており FC と ZFC で履歴が生じるスピングラス的な領域が強磁性とともに混在している。低温での磁気異常は CuCr_2S_4 , FeCr_2S_4 でも観測されている [12, 19]。

5.3.2 輸送現象

Fig. 5.3 に $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の熱起電力を示す。熱処理によってキャリアの種類が大きく変化することがわかる。

$n\text{-Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ では Fig. 1.12 に示すように、 Fe^{2+} の $3d$ 軌道と S^{2-} の $3p$ 軌道が混成してフェルミ準位の上方に形成される伝導帯 ($\text{Fe}^{2+}\text{-S}$ バンド) に電子が存在し、それが伝導を担うことが過去に報告されている [22]。一方 p 型のサンプルではフェルミ準位の下方に形成される価電子帯付近に存在する $\text{Fe}^{3+}\text{-S}$ バンドのホールがキャリアとなる。 $p/n\text{-Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の磁場中電気抵抗温度依存性を Fig. 5.4 に示す。 $p/n\text{-Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ともに Fig. 5.4 で矢印で示す T_c 付近よりも約 10 K 高温側に極大を持つ $\rho - T$ 特性を示す。この挙動は過去の報告から T_c 近傍から高温側で発生する磁気ポーラロン伝導に起因すると

¹ $H = 0.03$ T での磁化率温度依存性で、 n 型が p 型よりも小さい値をとる理由として Fe の原子価が n 型では少量の Fe^{2+} が Fe^{3+} に混ざった混合価数になっているため、均一な系に比べて磁場に対する応答が鈍くなっていると考えられる。

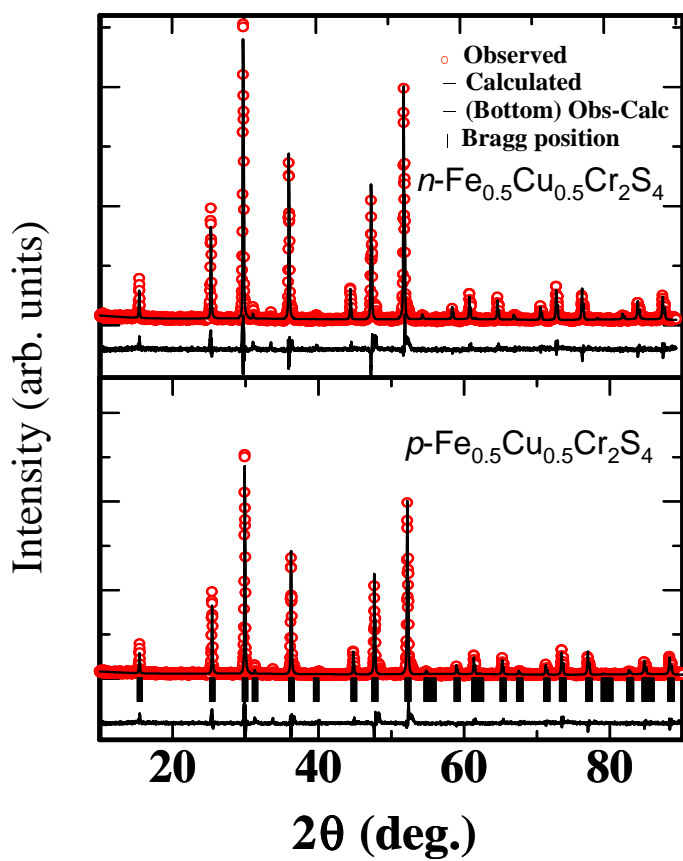


Fig. 5.1: Observed (symbols) and calculated (lines) XRD patterns for p - and n - $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$. The vertical bars show the positions of Bragg reflection. The bottom curve shows the difference profile between the observed and calculated patterns.

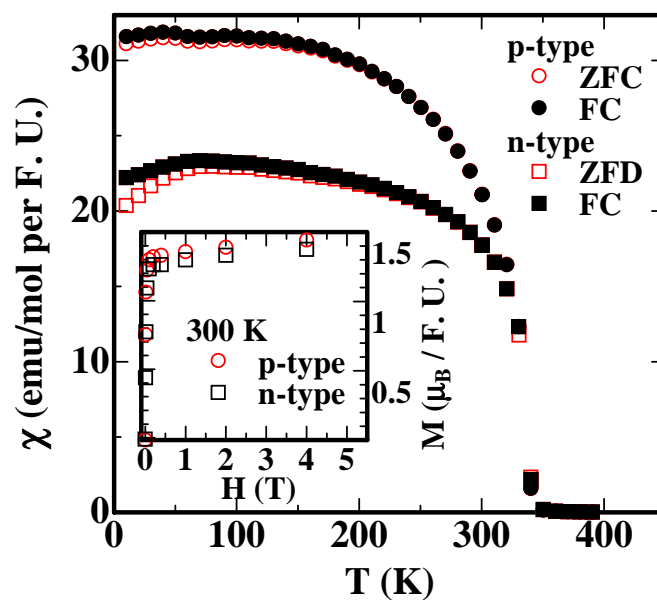


Fig. 5.2: Magnetic susceptibility in a field of 0.03 T as a function of the temperature in p - and n -type $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$. The inset shows those magnetization as a function of the magnetic field.

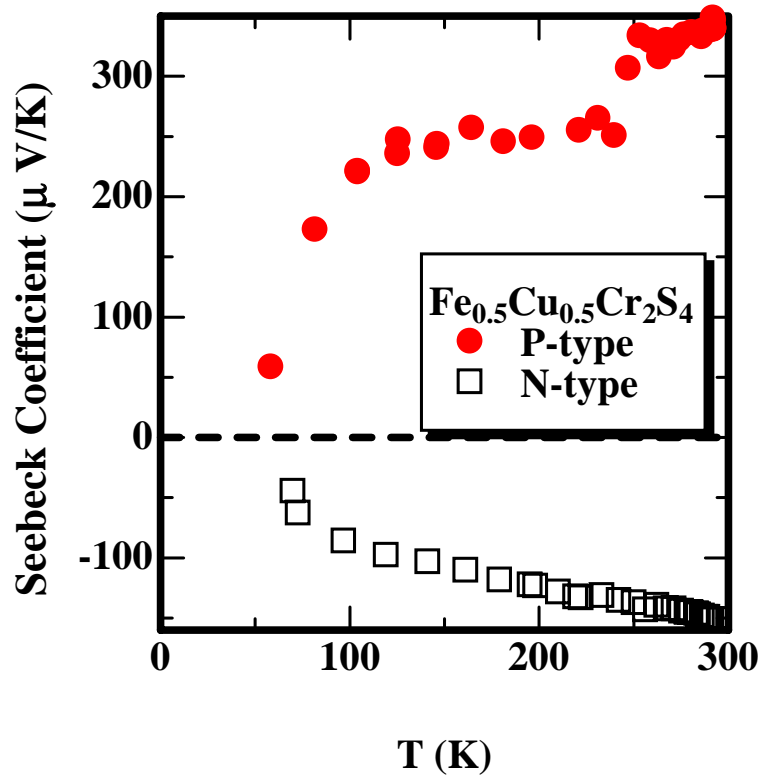


Fig. 5.3: Seebeck coefficient as a function of the temperature for p - and n -type $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$.

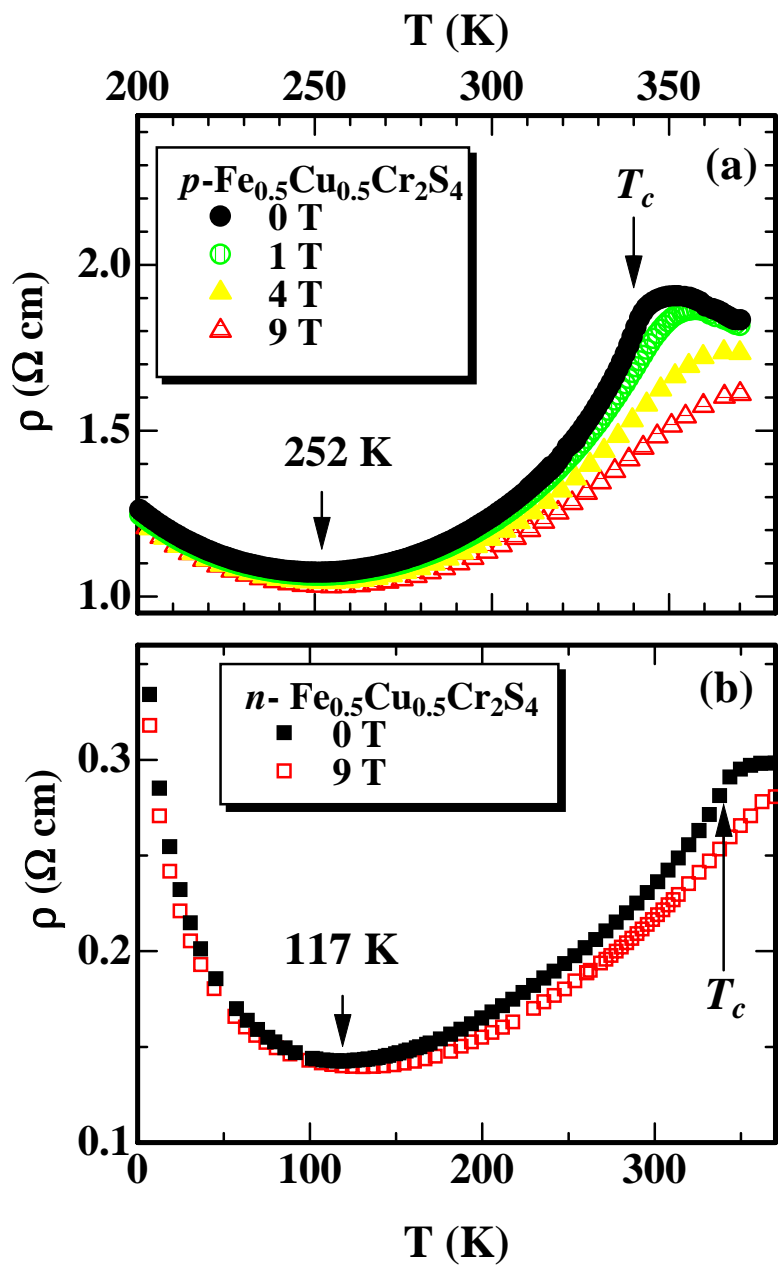


Fig. 5.4: Electrical resistivity as a function of the temperature in a field of 0 and 9 T during cooling for (a) p - and (b) n -type $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$.

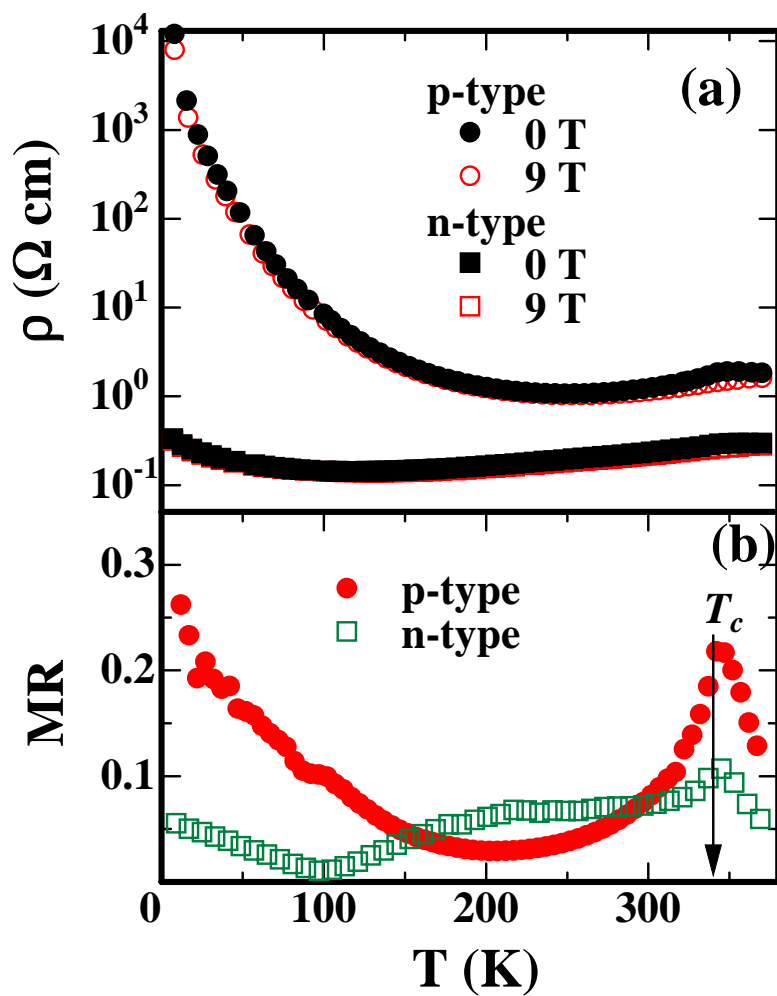


Fig. 5.5: (a) Electrical resistivity as a function of the temperature in a field of 0 and 9 T during cooling, and (b) MR values under 9 T as a function of the temperature for p - and n -type $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$

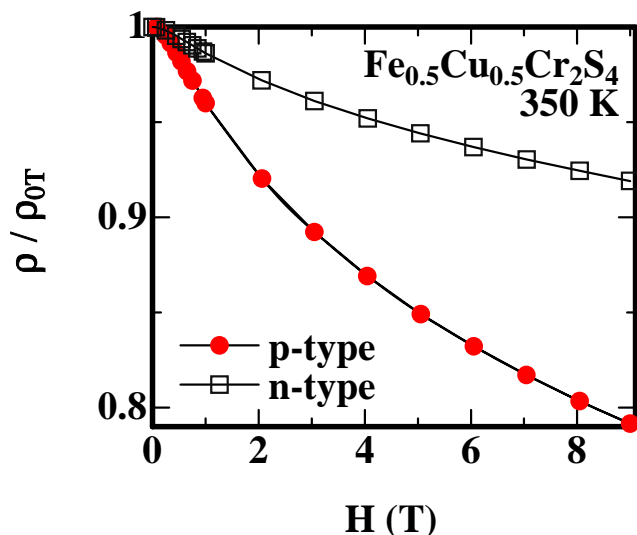


Fig. 5.6: Magnetoresistance (ρ/ρ_{0T}) as a function of the field for p - and n -type $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ at 350 K.

推測される [1, 7, 8]. 低温にて半導体的な負の温度依存性 ($d\rho/dT < 0$) を示しはじめる温度が n 型では 117 K であるのに対し, p 型では 252 K となり, 明らかに抵抗の温度依存性が異なっている. また p/n 型ともに T_c 付近で磁気抵抗が顕著に現れていることがわかる. Fig. 5.5 に 0, 9 T での抵抗と磁気抵抗比 ($MR = (\rho_0 - \rho_H)/\rho_0$) の温度依存性を示す. 最大の MR を示す温度は n 型・ p 型ともに 340~350 K ($= T_c$) に存在する. Fig. 5.6 に示すように, n 型の抵抗磁場依存性は 350 K で Ramirez らの示した結果 [1] である約 $\rho_H/\rho_{0T} = 0.9$ とほぼ等しい値をとる. 興味深いことに p 型はその約 2 倍の磁気抵抗性能を示した, このことは Fe^{2+} 3d 軌道と S 3p 軌道の混成したバンドを通るキャリア (電子) に比べ Fe^{3+} の 3d 軌道と S 3p 軌道の混成したバンドを通るキャリア (ホール) の方が, 通常キャリアの有効質量 (m_{NC}) に比べ, より大きな有効質量 (m_{MP}) をもつか, もしくは T_c 近傍での通常キャリアに対する磁気ポーラロンの濃度 (n_{MP}/n_{NC}) が多いか, もしくはその両方と考えられる. 言い換えるならば, $MR (= \frac{n_{MP}}{n_{NC}+n_{MP}} \times (1 - \frac{m_{NC}}{m_{MP}}), \text{Eq. 3.4 より})$ の大きな伝導機構を示していると考えられる [8].

5.3.3 電子状態

$\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ に Fe^{2+} が存在すると n 型伝導を示すと過去に報告されている [9, 22]. Fe^{2+} の混入要因として Ramirez, Ando らは Fe がわずかに過剰であるためとしている. しかし, 今回用いたサンプルでは n 型 p 型ともに同じ仕込み比で合成しており, FeCr_2S_4 - CuCr_2S_4 は完全に固溶するため, Fe が過剰になることは考えにくい. そのため Fe^{2+} の出

現理由として、それ以外の要因を考える必要がある。² この問題を明らかにするため、Cu の電子状態を XPS を用いて調べた。

Al 光源をもちいて測定した Cu 2p_{3/2} のスペクトルを Fig. 5.7 に示す。今回合成した p-Fe_{0.5}Cu_{0.5}Cr₂S₄ の Cu 2p_{3/2} スペクトルは明らかに Cu₂¹⁺O のスペクトルに類似し、物質中の Cu がほぼ 1 価のみで存在していることがわかる。それに対し、n-Fe_{0.5}Cu_{0.5}Cr₂S₄ の Cu 2p_{3/2} スペクトルでは p-type では観測できない小さな電荷移動サテライトの存在が確認される。また n 型 Cu 2p_{3/2} スペクトルから p 型 Cu 2p_{3/2} スペクトルの形状を差し引いた差分 ((n-type) - (p-type)) から、n 型 Fe_{0.5}Cu_{0.5}Cr₂S₄ に Cu²⁺ が存在していることが明らかであるため、n 型 Fe_{0.5}Cu_{0.5}Cr₂S₄ の Cu は 1 価と 2 価の混合価数であることがわかる。³ Fe_{0.5}Cu_{0.5}Cr₂S₄ に Fe²⁺ が生成される原因は複数報告されており、実験方法によってそれぞれ異なると考えられる。以下に推測される化学式と Fe²⁺ 生成要因を示す。

1. Fe_{0.5-δ}³⁺Fe_{2δ}²⁺Cu_{0.5-δ}¹⁺Cr₂³⁺S₄²⁻: Cu に比べわずかに Fe が多く存在する場合に Fe²⁺ が生じ、n 型の伝導を起こす場合。Ando ら [22] の報告がこのケースである。
2. Fe_{0.5-2δ}³⁺Fe_{2δ}²⁺Cu_{0.5}¹⁺Cr₂³⁺S_{4-δ}²⁻: S の不定比性による Fe²⁺ の発生、報告された焼成温度が我々に比べて高温である Ramirez ら [1] はこの場合に当てはまると考えられる。
3. Fe_{0.5-δ}³⁺Fe_δ²⁺Cu_{0.5-δ}¹⁺Cu_δ²⁺Cr₂³⁺S₄²⁻: Cu が多数の 1 価と少数の 2 価イオンで共存しているため、補償として Fe²⁺ が発生する。今回合成したサンプルはこの場合であると考えられる、また Lotgering らの結果 [9] もこの場合であると推測される。

今回合成した例では急冷したサンプルが n 型を示すことから、急冷によって生じる硫黄の欠陥により Fe_{0.5-x}³⁺Fe_x²⁺Cu_{0.5-y}¹⁺Cu_y²⁺Cr₂S_{4-δ} の電子状態となる場合も考えられるが、硫黄欠陥 (陰イオン欠陥) が存在するサンプルで Cu の酸化状態が大きくなり、Cu²⁺ の導入を引き起こすことは補償の関係上考えにくい。そのため今回合成したサンプルでの Fe²⁺ 混入要因は 3. と考えるのが妥当である。

Fe²⁺ の混入を確認するため、p- / n- Fe_{0.5}Cu_{0.5}Cr₂S₄ の Fe 2p_{3/2} スペクトルの測定結果、及び解析結果を Fig. 5.8, Tab. 5.1 に示す。図中に示した実線は対称型ガウス-ローレンツ関数 (= Symmetrical Gauss-Lorentz function : SGL 関数 5.1 [23]⁴) より求めた XPS ス

²本論文はこの系の空間群は F $\bar{4}3m$ としている、この場合スピネルの A サイトは 1 つのサイトしか存在せず、バンド理論的には 1 つのサイトで 2 つの価数を取る状態は想定できない。しかしながら、この電子配置は Fe と Cu が別々のサイトを取りえる状態ならば、いいかえるとこのスピネルが、A サイトが 2 つのサイトをとりえる順序良く隣り合い秩序化された空間群 (F $\bar{4}3m$) をとる場合ならば、オーダーディスオーダー転移を考慮すると実現可能と考えられる。詳細は結論にて述べる。

³スピネル型 ACr₂S₄ (A = 遷移金属) で、A サイトに入る Cu にて 2 価的な挙動が XPS スペクトルより示されたのはこの結果が初めてである。

⁴

$$GL(x, p, w, h, m) = h \left\{ \frac{e^{-(1-m) \cdot \ln(2) \cdot Q}}{1 + m \cdot Q} \right\} \quad (5.1)$$

このとき

$$Q = \left[\frac{x - p}{w} \right]^2 \quad (5.2)$$

h: ピークの高さ, *x*: *E_B* (Binding Energy), *m*: ガウス-ローレンツ関数の割合 (*m* = 0 で 100 % ガウス関数, *m* = 1 で 100 % ローレンツ関数), *p*: ピーク位置, *w*: FWHM/2.

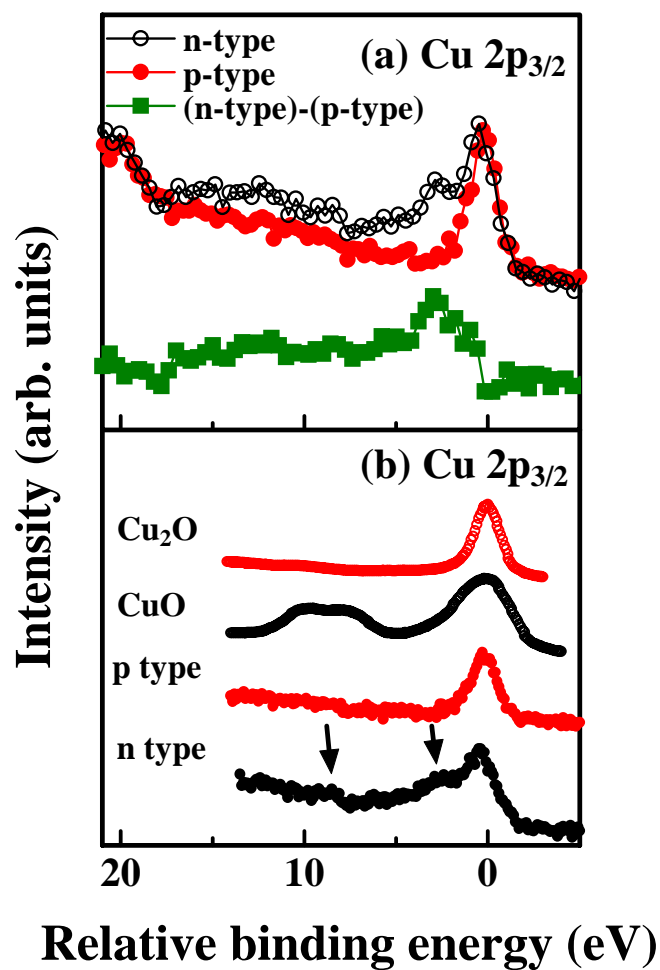


Fig. 5.7: (a) Cu 2p XPS spectra of p and n -type $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$, and those differential spectrum. (b) Cu 2p XPS spectra of $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ in comparison with those of reference compounds [20]. Arrows indicate the spectrum of Cu^{2+} contribution.

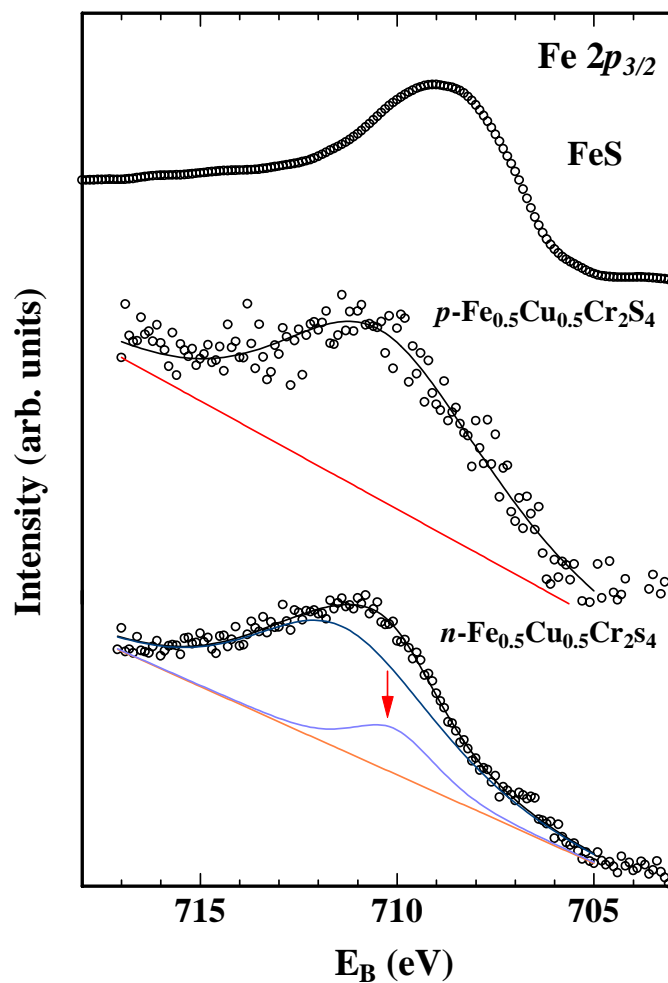


Fig. 5.8: Fe $2p_{3/2}$ XPS spectra of p - and n -type $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$, and those calculated spectra in comparison with those of FeS ($\text{Fe}^{2+}\text{S}^{2-}$) as reference compounds. Arrows indicate the spectrum of Fe^{2+} contribution.

Tab. 5.1: Symmetrical Gauss - Lorentz function fitting parameters for Fe $2p_{3/2}$

p - $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ Fe $2p_{3/2}$				
Peak number	E_B (eV)	GL(%)	Area (arb. units)	FWHM
1	710.46	0.4	1.5428×10^4	6.05
2	710.60	0.4	2.4300×10^{-1}	1.02
3	705.68	0.4	1.0000×10^{-1}	11.624
n - $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ Fe $2p_{3/2}$				
Peak number	E_B (eV)	GL (%)	Area (arb. units)	FWHM
1	710.08	0.4	3.9252×10^4	5.388
2	711.42	0.4	7.6286×10^3	2.715
3	711.29	0.4	1.1100×10^{-1}	0.5

ベクトルの計算値である。

各パラメータは $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の Fe $2p_{3/2}$ スペクトルに 3 つのピークを仮定して最小 2 乗法で最適化した値である。ピーク番号はピークの大きさの順番を示す。Tab. 5.1 で peak 2 の大きさ (Intensity, Area) は p -type では peak 1 に比べ非常に小さい値 (Area 比で 1 / 10000 以下) であるのに対し, n -type では明らかに大きな値 (Area 比で約 1 / 5) を示す。 p -type の Fe $2p$ スペクトルがほぼ 1 つ SGL 関数で再現され, それに対し n -type の Fe $2p$ スペクトルは 2 つの SGL 関数で再現されることがわかる。さらに peak 2 が peak 1 (Fe^{3+} の Fe $2p_{3/2}$ ピーク) に比べよりフェルミ準位に近い低 E_B 側にあることから, peak 2 は Fe^{3+} に比べ化学シフトの小さな Fe^{2+} によるピークと考えられ, n -type で観測される peak 2 の大きさは Fe^{3+} 以外の電子状態の混在を示唆する。以上の結果から, Cu の価数も考慮すると p -type $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の Fe は 3 価であり, n -type $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の Fe は多数の 2 価と少数の 3 価の混合価数であることが明らかである。これらの結果から 1123 K から急冷を施した $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ (n - $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$) 中の $3d$ 遷移金属化学種は混合価数で存在することがわかった。

5.4 まとめ

1123 K から急冷した $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ は n 型伝導を示す, それに対しゆっくり冷却したものは p 型に変化する。 p 型では Cu, Fe とともに均一な価数をとるのに対し n 型は価数が複数存在している。 n 型サンプルの Cu $2p$ XPS スペクトルは Cu^{1+} , Cu^{2+} の混合価数を示し, n 型伝導は Cu, Fe の混合価数に起因する。 350 K では p 型が n 型よりも 2 倍の MR を示す。これは p 型の磁気ポーラロンが n 型に比べて大きな MR ($= 1 - m_{NC}/m_{MP}$, Eq. 3.4) を持つことを示唆する。このことから $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の磁性, 輸送現象は原子価の混合状態に非常に敏感であるといえる。 $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ は, 不純物ドーピング等を行わなくとも, 同一組成にて熱処理の違いにより, p/n の変化を導入できる可能性のある非常に興味深い室温ス

ピン偏極 (強磁性) 半導体である.

参考文献

- [1] A. P. Ramirez, R. J. Cava, and J. Krajewski, *Nature* **386**, 156 (1997).
- [2] E. Z. Kurmaev, A. V. Postnikov, H. M. Palmer, C. Greaves, St. Bartkowski, V. Tsurkan, M. Demeter, D. Hartmann, M. Neumann, D. A. Zatsepin, V. R. Galakhov, S. N. Shamin and V. Trofimova, *J. Phys. Condens. Matter* **12**, 5411 (2000).
- [3] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
- [4] K. Chahara, T. Ohono, M. Kasai, and Y. Kosono, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1990 (1993).
- [5] A. P. Ramirez, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 8171 (1997).
- [6] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
- [7] Z. Yang, S. Tan, Z. Chen and Y. Zhang, *Phys. Rev. B* **62**, 13872 (2000).
- [8] Y. Kamihara, Y. Takeshita, M. Matoba, T. Kyomen and M. Itoh, *J. Magn. Soc. Jpn.* **28**, 347 (2004).
- [9] F. K. Lotgering, R. P. Van Staple, G. H. A. M. Van Der Steen and J. S. Van Wieringen, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 799 (1969).
- [10] R. J. Bouchard, P. A. Russo, and A. Wold, *Inorg. Chem.* **4**, 685 (1965).
- [11] J. B. Goodenough, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 261 (1969).
- [12] Y. Kamihara, M. Matoba, T. Kyomen, and M. Itoh, *Solid State Commun.* **132**, 247 (2004).
- [13] V. Tsurkan, M. Demeter, B. Schneider, D. Hartmann, and M. Neumann, *Solid State Commun.* **114**, 149 (2000).
- [14] E. Z. Kurmaev, A. V. Postnikov, H. M. Palmer, C. Greaves, St. Bartkowski, V. Tsurkan, M. Demeter, D. Hartmann, M. Neumann, D. A. Zatsepin, V. R. Galakhov, S. N. Shamin, and V. Trofimova, *J. Phys. Condens. Matter* **12**, 5411 (2000).

- [15] A. Kimura, J. Matsuno, J. Okabayashi, A. Fujimori, T. Shishidou, E. Kulatov and T. Kanomata, Phys. Rev. B **63**, 224420 (2001).
- [16] J.S. Kang, S. J. Kim, C. S. Kim, C. G. Olson, and B. I. Min, Phys. Rev. B **63**, 144412 (2001).
- [17] F. Izumi and T. Ikeda, Mater. Sci. Forum **198**, 321 (2000).
- [18] K. Ando, Y. Nishihara, T. Okuda and T. Tsushima, J. Appl. Phys. **50**, 1917 (1979).
- [19] V. Tsurkan, J. Hemberger, M. Klemm, S. Klimm, A. Loidl, S. Horn, and R. Tidecks, J. Appl. Phys. **90**, 4639 (2001).
- [20] S. Hüfner, *Photoelectronspectroscopy*, (Springer-Verlag, Berlin, 1995) p. 226.
- [21] A. E. Bocquet, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame, and A. Fujimori, Phys. Rev. B **46**, 3771 (1992).
- [22] K. Ando, T. Okuda and T. Tsushima, Bulletin of the Electrotechnical Laboratory **42**, 89 (1978).
- [23] R. W. M. Kwok, "Using XPSPEAK Version 4.1", 例えは <http://www.phy.cuhk.edu.hk/surface/XPSPEAK/> (2004. 1. 27 閲覧).

第6章 層状Mn酸化硫化物

$\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$

及び $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$ における キャリアドーピング

Carrier-doping Effects in $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ and $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$

6.1 はじめに

ペロブスカイト型構造を有する層状マンガン酸化物 $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2, \dots, \infty$; $\text{A} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ etc.) は金属-非金属転移や付随して起こる負の巨大磁気抵抗 (CMR) 効果等の興味深い物性を示し, その工学応用の可能性から集中的な物質・物性探求 [1, 2, 3, 4] が行われている. それらの現象は, Mn の混合価数状態に起因する二重交換相互作用が関与しており, マンガン酸化物層の低次元性が CMR 現象の温度依存性と大きさに影響を与えるとの結果が報告されている [5].

本研究で扱う層状 Mn 酸化硫化物 $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ および $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$ は 2 次元的な広がりを持つペロブスカイト関連型 SrMnO_x ($x = 2.5, 3$) 層が結晶構造中に存在し, CMR 関連物質である $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ に類似している. また, この系は層状の遷移金属酸化物と硫化物が互いに積層したいわば遷移金属ハイブリッド構造 (Fig. 6.1) を持ち, 積層構造間の相互作用による性能の向上や新機能の発現が期待できる. しかしながら, このようなハイブリッド型酸化硫化物系に対してキャリアドーピングの研究例はまだ少ない [6, 7, 8]. そこで, 我々は新規な層状 CMR 材料の創製を目指してキャリアドーピングによる Mn の混合価数状態の発現を試みている. 本章では, $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ および $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$ の磁性及び電子状態に対するキャリアドーピング効果を報告する.

6.2 実験方法

$\text{Sr}_2\text{CuMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3\text{S}$ の多結晶は, SrS , SrCuO_2 , MnO , ZnO を化学量論比に秤量磨砕し, Ar 雰囲気 (1 atom) 中で 1153 K にて 12 時間 1 次熱処理した後, ペレット状に成型加工し, 同様の 2 次熱処理を行い合成した. $\text{Sr}_{4-x}\text{La}_x\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$ の多結晶は, SrCuO_2 , SrS , MnO , MnO_2 , S , La_2O_3 , Cu_2O を化学量論比に秤量磨砕し, アルミナボートに乗せ石英管に封入し, 1153 K にて 12 時間 1 次熱処理した後, ペレット状に成型加工し, 同様の 2 次熱処理を行い合成した. 多結晶サンプルの純度と結晶構造の同定は, Cu-K α 線を用いた

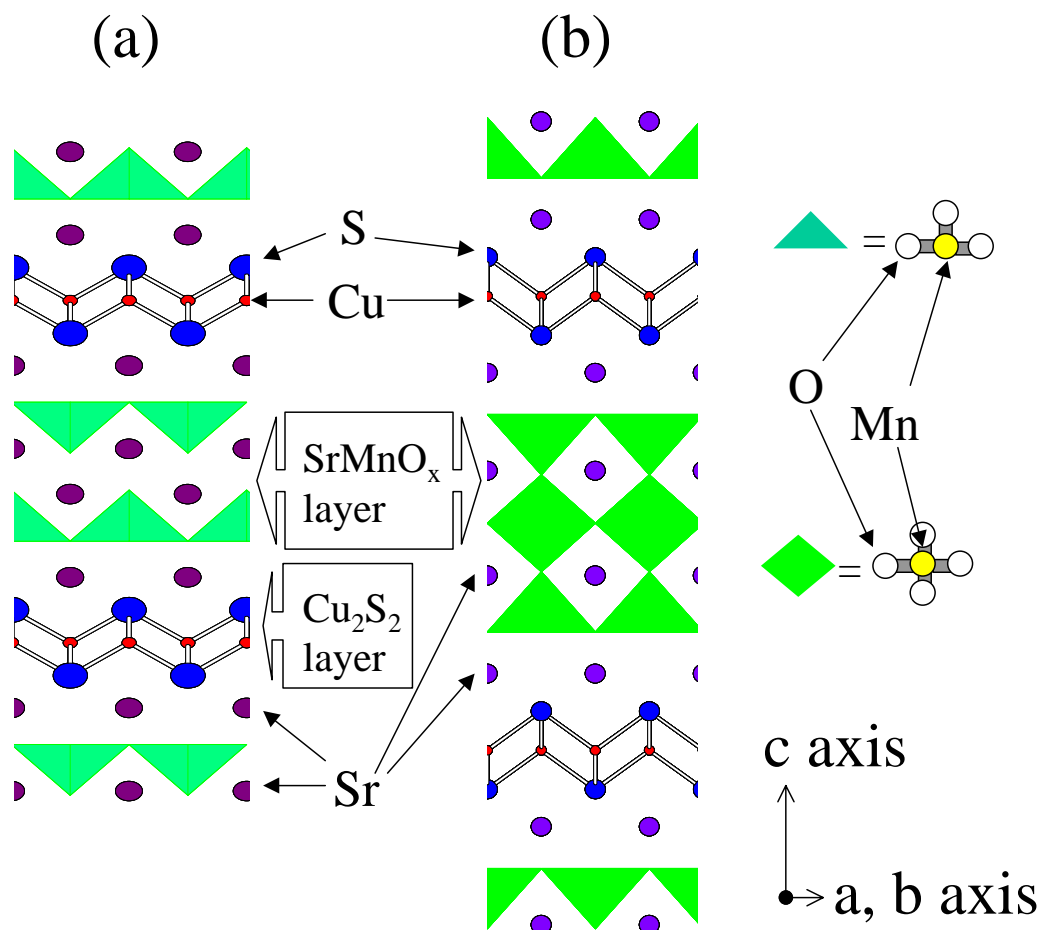


Fig. 6.1: Crystal structure of (a) $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ and (b) $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$.

粉末 X 線回折 (XRD) 及び Rietan2000 [9] を用いたリートベルト解析により行った。

電気抵抗特性は直流 4 端子法を用いて 150~350 K にて測定した。熱起電力の正負から伝導キャリアの種類を見積もった。磁化特性は、低温域 (10~300 K) では直流 SQUID 磁束計を用いて 0.3 kOe 中でゼロ磁場冷却過程および磁場中冷却過程にて測定し、高温域 (300~1000 K) では磁気天秤を用いて測定した。X 線光電子分光 (XPS) 測定は、Mg 光源を用いて、ダイヤモンドヤスリで削った多結晶サンプルの清浄面に対して行い、物質中の Cu, Mn イオンの価数の決定を他の酸化物の電子状態との対比により行った。

6.3 実験結果と考察

3.1 サンプル合成及び結晶構造変化

$\text{Sr}_2\text{CuMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3\text{S}$ の試料の XRD パターンとリートベルト解析プログラム Rietan2000 によるシミュレーション結果を Fig. 6.2 に示す。($\text{Sr}_{4-x}\text{La}_x\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$ に関しては参考文献 8) 参照) 観測値に理論値が非常に良い一致を得ておりほぼ式量どおりのサンプルが合成されたことがわかる。 SrSO_4 が不純物として極微量 (~0.5%) 認められるが非磁性絶縁体であるため磁性や導電性に対する寄与はほとんど無視できると判断した。Fig. 6.3 に示すように $\text{Sr}_2\text{CuMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3\text{S}$ は Zn の置換量増加による結晶の a , b 軸方向への膨張と c 軸方向への縮小が明らかである。これは強力な Jahn-Teller 歪みを引き起す Mn^{3+} が、Zn 置換 (= ホールドープ) に伴う Mn^{4+} の増加により、減少したため、Jahn-Teller 歪みが弱まったと考えられる。 $\text{Sr}_{4-x}\text{La}_x\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$ は La 置換量増加に伴い結晶の a , b , c 軸方向への縮小傾向が見られたが、これは Sr^{2+} のイオン半径 (約 1.32Å) に比べ La^{3+} のイオン半径 (約 1.17Å) が小さいことによる。

3.2 導電性

$\text{Sr}_2\text{CuMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3\text{S}$ は p 型のモット絶縁体であり、Fig. 6.4 に示すように変長型ホッピング伝導 (Variable range hopping) が支配的である。Zn 置換による電気抵抗の低下は見られず、抵抗が直流 4 端子で測定不能なほど絶縁体化した。 $\text{Sr}_{4-x}\text{La}_x\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$ は n 型のモット絶縁体であり、La 置換により電気抵抗率の低下が (Fig. 6.5) 確認された。

3.3 光電子分光測定による価数の決定

$\text{Sr}_2\text{CuMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3\text{S}$, $\text{Sr}_{4-x}\text{La}_x\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$ 及びその比較対象物質である CuO, Cu_2O の Cu $2p_{3/2}$ XPS スペクトルを Fig. 6.6 に示す。 $\text{Sr}_2\text{CuMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3\text{S}$ の Cu $2p_{3/2}$ XPS スペクトルは、 Cu_2^+O (d^{10}) の XPS ピークに類似しており、 Cu^{2+}O (d^9) に見られるメインピークに付随した電荷移動サテライトピークが存在しないことから、 $\text{Sr}_2\text{CuMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3\text{S}$ の Cu の価数は +1 価であるといえる。 $\text{Sr}_2\text{CuMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3\text{S}$ に含まれるイオンの状態を Sr^{2+} , Zn^{2+} , O^{2-} , S^{2-} と仮定すると Mn の価数は +3 価, +4 価の混合状態と考えるのが自然である。一方、 $\text{Sr}_{4-x}\text{La}_x\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$ の Cu $2p_{3/2}$ の XPS スペクトルには明らかにサテライトが存在しており、母物質自体の持つ酸素欠陥の補償として Cu イオンが Cu^{1+} , Cu^{2+} の混合状態になっていることを示唆している。電子ドーピングとなる La 置換量の増加とともに電荷移動

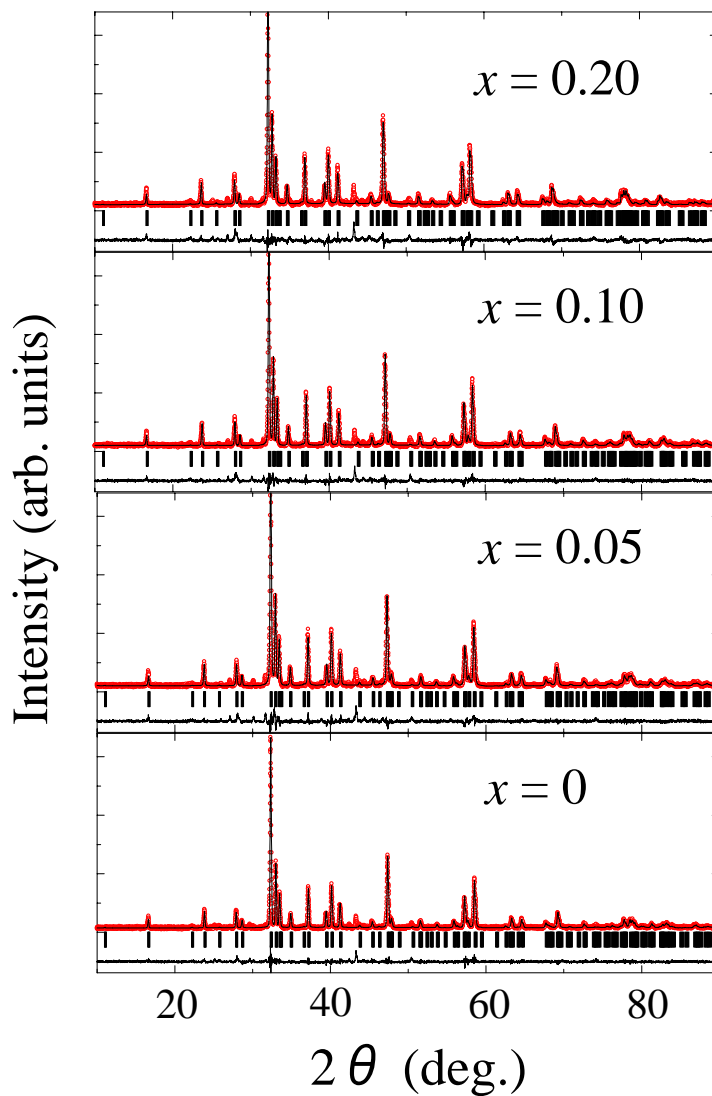


Fig. 6.2: Observed (symbols) and calculated (lines) XRD patterns for $\text{Sr}_2\text{CuMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3\text{S}$. The middle bars show the position of Bragg reflection. The bottom curve shows the difference profile between the observed and calculated patterns.

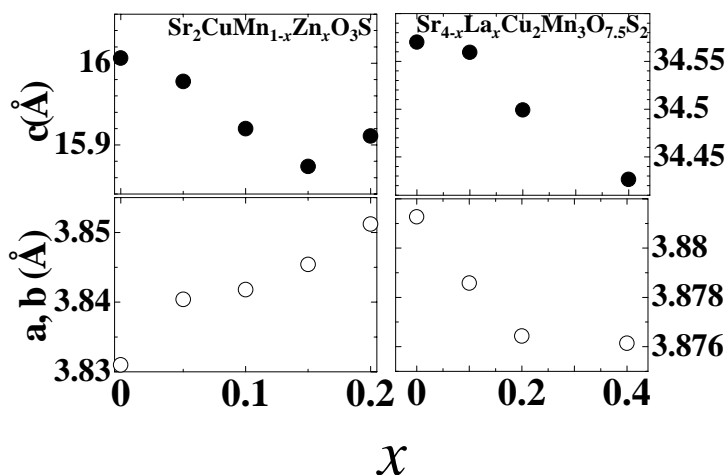


Fig. 6.3: Alternation of the lattice parameters a , b , and c for $\text{Sr}_2\text{CuMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3\text{S}$ and $\text{Sr}_{4-x}\text{La}_x\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$.

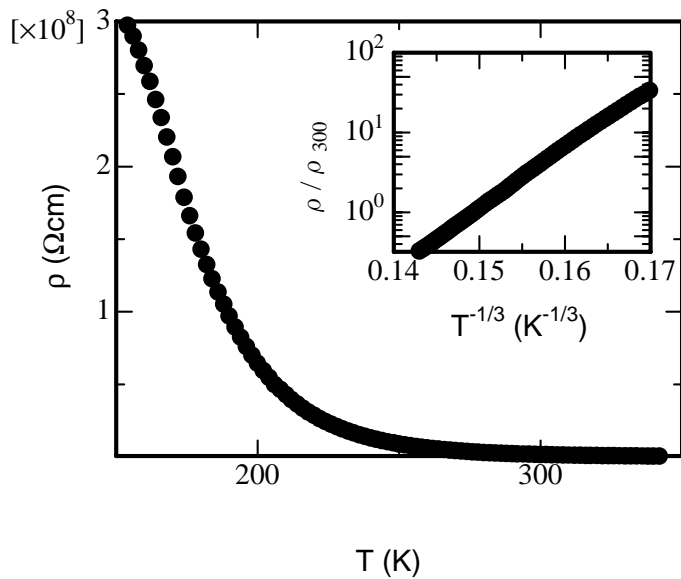


Fig. 6.4: Electrical resistivity as a function of temperature in $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$. The inset shows the so-called $\rho - T^{1/3}$ plot.

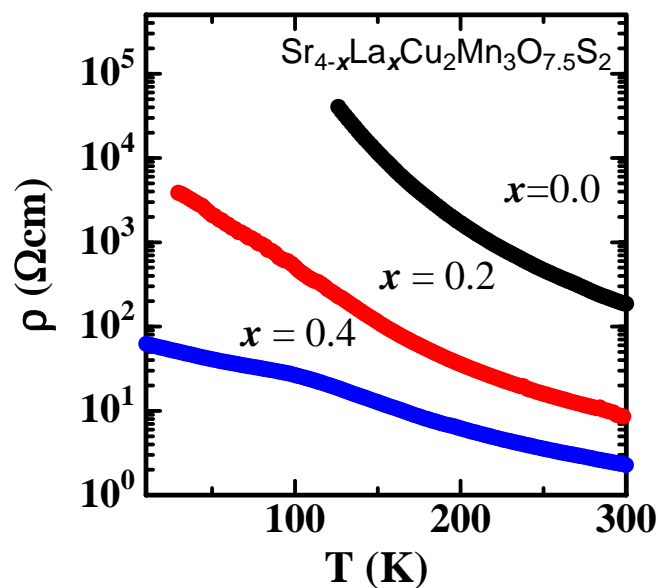


Fig. 6.5: Electrical resistivity as a function of temperature in $\text{Sr}_{4-x}\text{La}_x\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$.

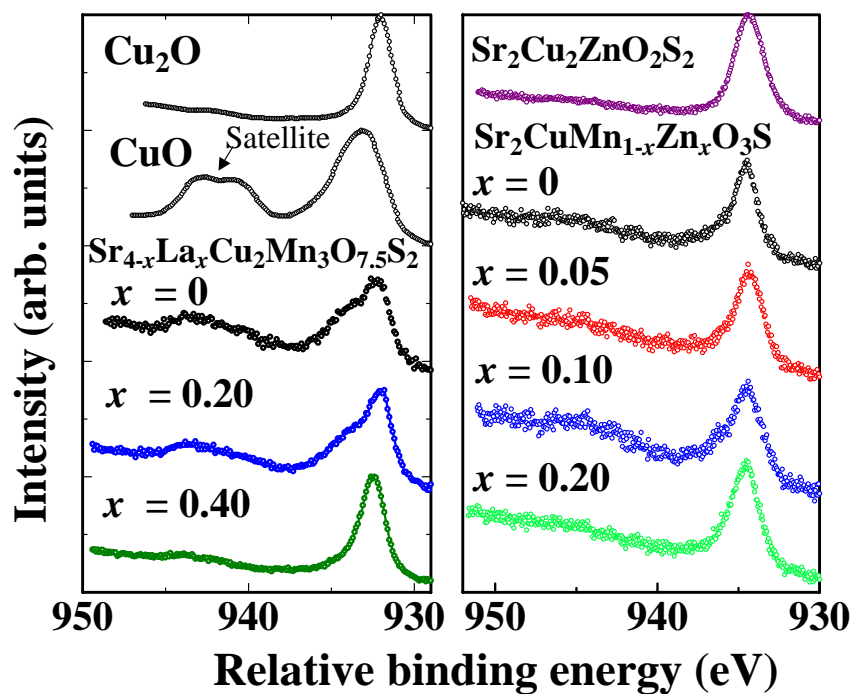


Fig. 6.6: Cu $2p$ XPS spectra of $\text{Sr}_2\text{CuMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3\text{S}$ and $\text{Sr}_{4-x}\text{La}_x\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$ in comparison with those of reference compounds [10, 13].

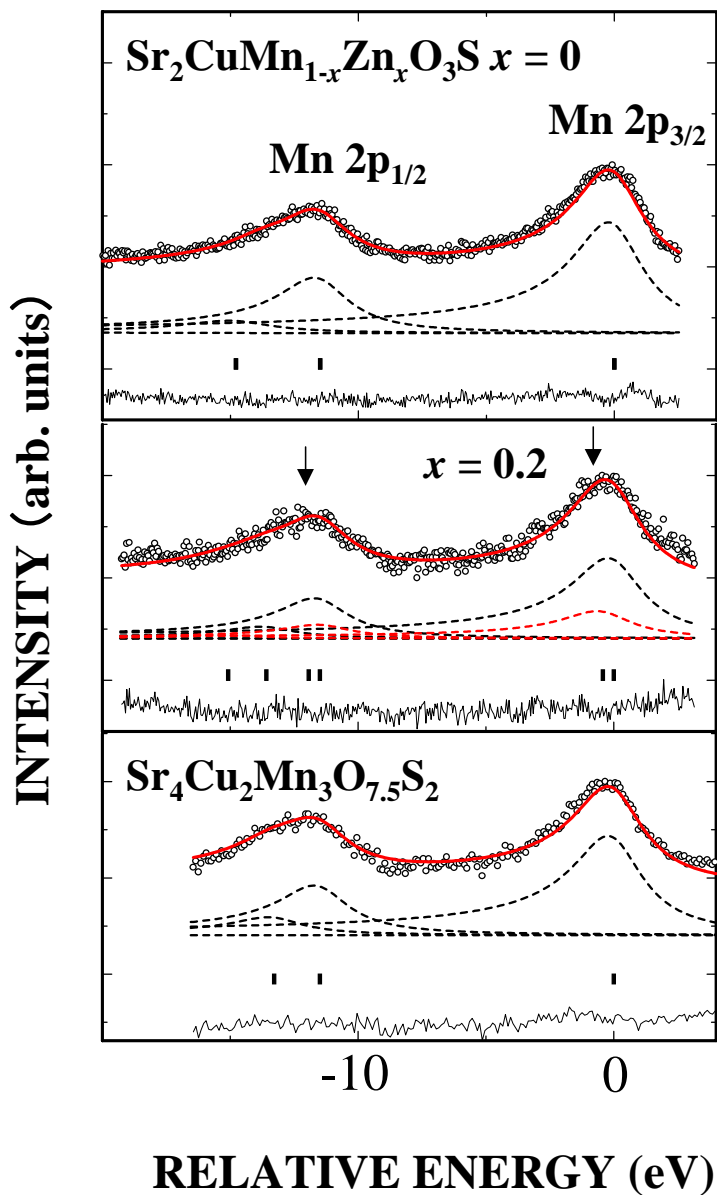


Fig. 6.7: Observed (symbols) and calculated (lines) Mn $2p$ XPS spectra of $\text{Sr}_2\text{CuMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3\text{S}$ ($x = 0, 0.2$) and $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$. The middle broken lines and solid bars show theoretical (main, satellite, and $2p_{1/2}$ spin-orbit) peaks and the positions of these peaks. The bottom curve shows the difference profile between the observed and calculated patterns.

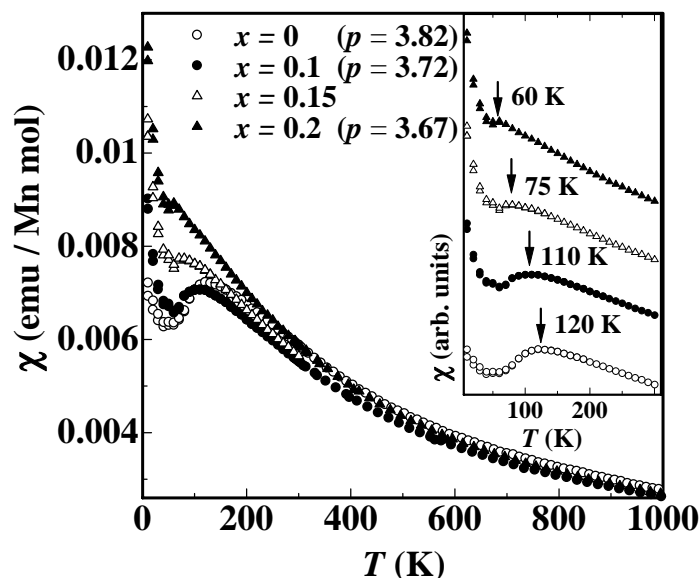


Fig. 6.8: Magnetic susceptibility as a function of the temperature for $\text{Sr}_2\text{CuMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3\text{S}$. The arrows indicate the Néel temperatures T_N .

サテライト強度の減少が認められているため、Cu サイトへの電子ドーピングがなされていると考えられる。

$\text{Sr}_2\text{CuMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3\text{S}$ (母物質 $x = 0$ 及び Zn20% 置換体 $x = 0.2$), 母物質 $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$ の Mn 2p XPS スペクトルは, Doniach-Sunjic 関数¹¹⁾を用いてフィッティングできる (Fig. 6.7). $\text{Sr}_2\text{CuMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3\text{S}$ ($x = 0$) 及び $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$ はいわゆる電荷移動型モット絶縁体^{12,14)}であるため, Mn 3d のバンドは上部ハバードバンドと下部ハバードバンドに分裂し, Mn 2p の XPS スペクトルはメインピークと電荷移動サテライトに分裂した形となる. このことを考慮すると, Mn 2p の XPS スペクトルは, 高結合エネルギー側より, 電荷移動サテライト, Mn $2p_{1/2}$, Mn $2p_{3/2}$ をピークとして, フィッティングすることができ, 計算値と理論値の良い一致が得られる. $\text{Sr}_2\text{CuMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3\text{S}$ ($x = 0$) 及び $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$ の Mn 2p XPS スペクトルは, Mn³⁺ に由来する Mn 2p XPS ピークのみでフィッティングできたことから, 母物質の Mn は Mn³⁺ の状態で存在していると考えられる. 一方, $\text{Sr}_2\text{CuMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3\text{S}$ ($x = 0.2$) においては, 図中の矢印が示すように, Mn $2p_{1/2}$, Mn $2p_{3/2}$ のピークの左肩に Mn⁴⁺ の混在を示唆する盛り上がりが見られ確認できる. そのため, Mn⁴⁺ に起因する電荷移動サテライト, Mn $2p_{1/2}$, Mn $2p_{3/2}$ も考慮し (Fig. 6.7 に薄い破線で示す), 同様なフィッティングをした結果, Fig. 6.7 に示す良い理論曲線を描くことができた. これは $\text{Sr}_2\text{CuMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3\text{S}$ ($x = 0.2$) の Mn が混合原子価状態にあることを示唆している.

3.4 磁性

3.4.1 $\text{Sr}_2\text{CuMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3\text{S}$

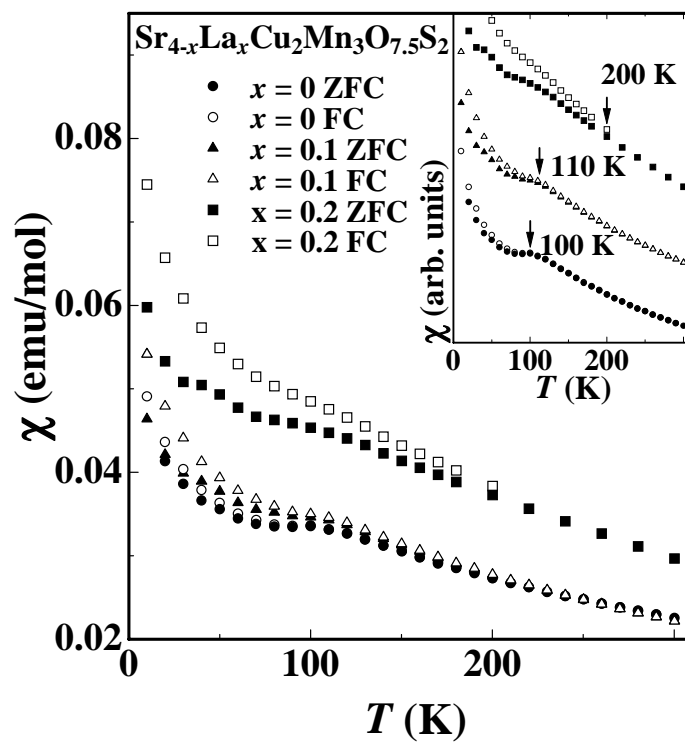


Fig. 6.9: Magnetic susceptibility as a function of the temperature for $\text{Sr}_{4-x}\text{La}_x\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$. The arrows indicate the Néel temperatures T_N .

$\text{Sr}_2\text{CuMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3\text{S}$ の磁化率の温度依存性を、Fig. 6.8 に示す。Fig. 6.8 の挿入図のように、低次元性反強磁性秩序の存在を示唆する磁化率の極大値が、Zn 置換の増加により低温側に移動していることがわかる。ここではこの極大値を示す温度をネール温度 T_N と定義した。さらに、全サンプルにおいて、50 K より低温側での磁化率の増加が観測できる。また、この磁化率の増加を示す傾きは置換量の増加と共により急峻になる傾向を示すことは、Fig. 6.8 の挿入図より明らかである。この系が反強磁性と強磁性的な長距離秩序が共存している複雑な磁性と仮定した場合、Zn 置換によって反強磁性的秩序が弱まり、相対的に常磁性的秩序が混ざってきていると解釈できる。Fig. 6.8 の図中に示すように、キュリー-ワイズ則によるフィッティングから求めた Mn の有効ボーア磁子数 p (μ_B) は Zn 置換の増加と共に減少傾向にある。この結果は、 Mn^{3+} に比べて小さいボーア磁子を有する Mn^{4+} の増加を示唆し、上記の光電子分光実験結果と矛盾しない。

3.4.2 $\text{Sr}_{4-x}\text{La}_x\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$

母物質 $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$ は、低次元反強磁性的な性質を示している (Fig. 6.9)。ところが、La 置換体 $\text{Sr}_{4-x}\text{La}_x\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$ では、ゼロ磁場冷却 (ZFC) 磁化率と磁場中冷却 (FC) 磁化率に履歴が存在するスピングラス的挙動を示すようになる。これは、La 置換がもたらすキャリアドーピングにより、Mn の価数が多数の Mn^{3+} と微量の Mn^{2+} の混合原子価状態になり、Mn-O-Mn 間で生じる反強磁性的な超交換相互作用と強磁性的な二重交換相互作用の競合によってスピングラス相が現われたと推定できる。上記の光電子分光実験結果で述べたように、 $\text{Sr}_{4-x}\text{La}_x\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$ では、 Cu_2S_2 層も Cu^+ と微量の Cu^{2+} の混合原子価状態をとるため、 Cu_2S_2 層にも磁性が発現している可能性があり、中性子散乱実験による La 置換体の磁気構造の精密決定が必要不可欠である。

6.4 まとめ

CMR 関連物質である $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ に類似した SrMnO_x ($x = 2.5, 3$) 層を有する層状 Mn 酸化硫化物 $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ および $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$ に対して、キャリアドーピングを試み、それに伴う電子状態や磁性の変化を調べたところ、以下のような結果が得られた。

$\text{Sr}_2\text{CuMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3\text{S}$ の Mn^{3+} サイトへの Zn^{2+} 置換を試みたところ、ホールドーピングがなされ、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} の混合原子価状態が出現していることが、XPS スペクトル解析や磁化率の解析などから確認された。しかしながら、導電性は絶縁体のままであった。非磁性 Zn^{2+} イオンの置換量増加に伴い、低次元反強磁性秩序が弱まりネール温度の低下が見られたが、50 K 以下にみられる磁化率の増加はむしろ置換量増加とともに急峻になることから、この系は常磁性秩序と反強磁性秩序が同時に存在する複雑な系であると推測される。

$\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$ の Cu イオンは、 Cu^{1+} 、 Cu^{2+} の混合原子価状態にあり、Sr を La で置換した際には電子がドーパされ電気抵抗率が減少し、キャリア濃度の増加が見られた。しかしながら La 置換の増加と共に Cu^{2+} の量が減少することが、XPS スペクトル解析から確認された。 $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$ では、非占有 Mn 3d 軌道が、同じく非占有 Cu^{2+} に比べ上

部に存在しており, Mn $3d$ 軌道のみへの選択的な電子ドーピングは不可能であることが判明した. この系は, La 置換量の増加と共に, 低次元反強磁性からスピングラス的磁性に変化してゆくが, この原因は Mn-O-Mn 間に働く超交換相互作用とわずかな価数混合により生じる二重交換相互作用の競合に起因すると推測できる. $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ の Mn サイト置換では抵抗は絶縁化したのに対し, $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$ の Sr サイト置換の場合, キャリアドーピングに成功した. この 2 つの場合の差について総合討論にてふれる.

参考文献

- [1] R. Von Helmolt, J. Wocker, B. Holzapfel, M. Schultz, and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
- [2] K. Chahara, T. Ohono, M. Kasai, and Y. Kosono, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1990 (1993).
- [3] A. P. Ramirez, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 8171 (1997).
- [4] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
- [5] R. Mahesh, R. Mahendiran, A. K. Raychaudhuri, and C.N.R. Rao, *J. Solid State Chem.* **122**, 448 (1996).
- [6] W. J. Zhu and P. H. Hor, *J. Solid State Chem.* **153**, 26 (2000).
- [7] Y. Kamihara, M. Matoba, T. Kyomen and M. Itoh, *J. Appl. Phys.* **91**, 8864 (2002).
- [8] J. Naganuma, Y. Kamihara, and M. Matoba, *J. Magn. Soc. Jpn.* **26**, 376 (2002).
- [9] F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum* **198**, 321 (2000).
- [10] S. Hüfner, *Photoelectron spectroscopy* (Springer-Verlag, Berlin, 1995) p. 226.
- [11] S. Doniach and M. Sunjic, *J. Phys. Condens. Matter* **3**, 285 (1970).
- [12] J. Zaanen, G.A. Sawatzky, and J.W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985).
- [13] A. E. Bocquet, A. Fujimori, T. Mizokawa, and H. Namatame, *Phys. Rev. B* **46**, 3771 (1992).

第7章 強相関電子系 $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ の電子状態

Electronic nature of $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$

7.1 はじめに

これまで $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ [5] の電気伝導性や磁性について調べてきた。これらの物性はエネルギーバンドにおける価電子帯付近の電子状態と非常に強く関わっている。そのため今後の物質設計を行うには荷電子帯付近の電子状態についての詳細な情報が必須となる。本章では結晶構造中 (Fig. 7.1) のピラミッド型 MnO_5 構造を $[\text{Mn}^{3+}\text{O}^{2-}_5]^{7-}$ クラスタモデルで取り扱って、配位子場理論による Mn $2p$ 内殻光電子スペクトル解析を行い荷電子帯付近のバンド構造を明らかにしたい。

7.2 実験方法

本研究では XPS スペクトルの測定は Kratos 社製の Xsam800i を用いて行った。 E_{kin}^v を発生した光電子のエネルギー、 $h\nu$ を入射した X 線のエネルギー、 E_b を電子の試料中の結合エネルギー、試料の仕事関数を ϕ とすると光電現象は次式で表される。

$$E_{kin}^v = h\nu - E_b - \phi \quad (7.1)$$

測定原理の模式図を Fig. 7.2 に示す。測定装置を Fig. 7.3 に示す。Fig. 7.2 からわかるように観測される電子のエネルギー分布は物質の内殻や価電子帯の情報を持っている、従って仕事関数を基準とし $h\nu$ 一定とすれば電子の結合エネルギー (E_B) がもとまる。また各軌道電子の結合エネルギーは元素ごとに異なるので既知のデータより元素の同定が可能となる。さらに同一元素の同一軌道の結合エネルギーは注目している原子の周囲の状態により微妙に変化をするのでこの変化量を測定することによって元素の状態分析が可能となる。測定条件を Table 7.1 に示す。

7.3 結果と考察

Fig. 7.4 に示すように O $1s$ のピークは 2 種類の酸素のサイトの存在 (Fig. 7.7) を反映し 2 つに分離している、化学量論的に O(1) が O(2) の 2 倍存在することから、高エネルギー側の大きい方が O(1)、低エネルギー側の小さい方が O(2) サイトに由来するピークと考え

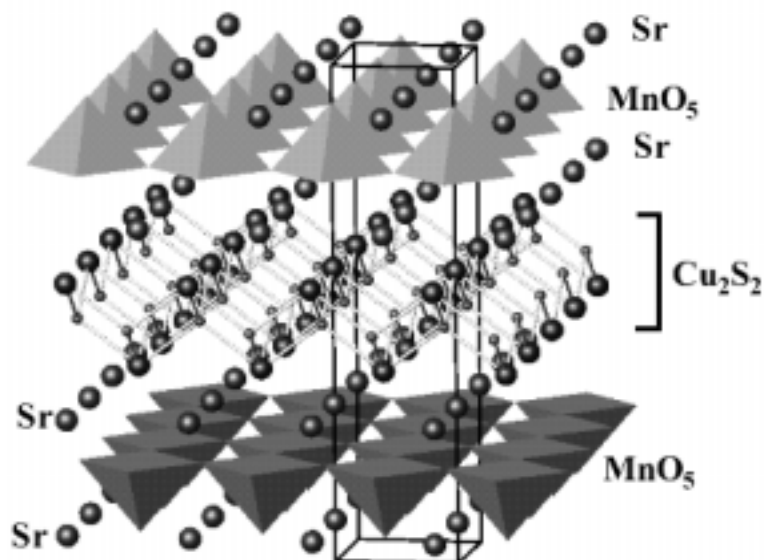


Fig. 7.1: Crystal structure of $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$. Outline shows the crystallographic unit cell. The atoms and layer are identified on the side of figure.

Tab. 7.1: XPS measurement condition, X-ray: Mg K . Dwelltime=300ms, Step Energy=0.05eV, under a vacuum of $\sim 1.0 \times 10^{-10}$ (Torr)

Orbit	Range (eV)	Sweep	Pass Energy (eV)
O $1s$	526 ~ 540	20	40
Sr $3d$	260 ~ 300	20	40
S $2p$	159 ~ 174	20	40
Mn $2p$	635 ~ 660	20	40
Cu $2p$	929 ~ 960	20	40
Valence	-5.4 ~ 20	20	40

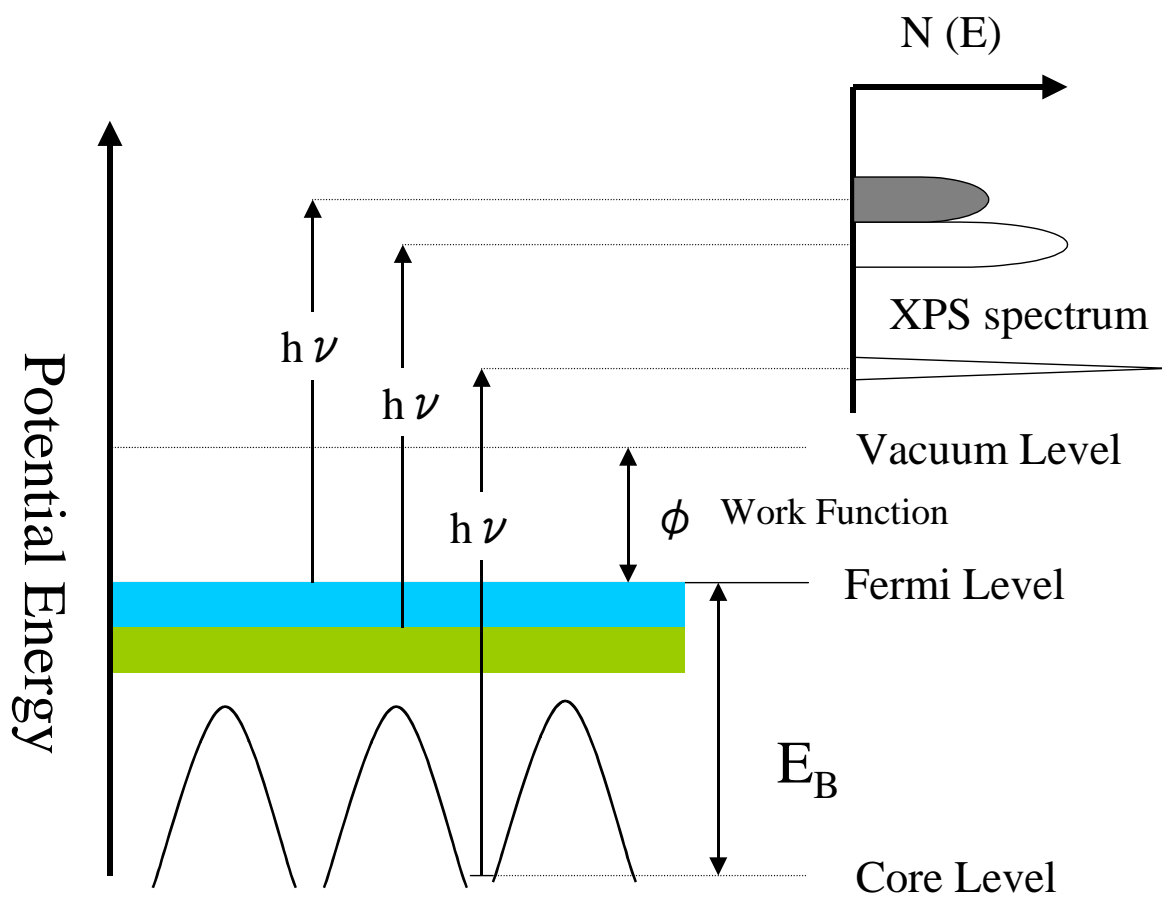


Fig. 7.2: Model of X-ray Photoemission from Solid State.

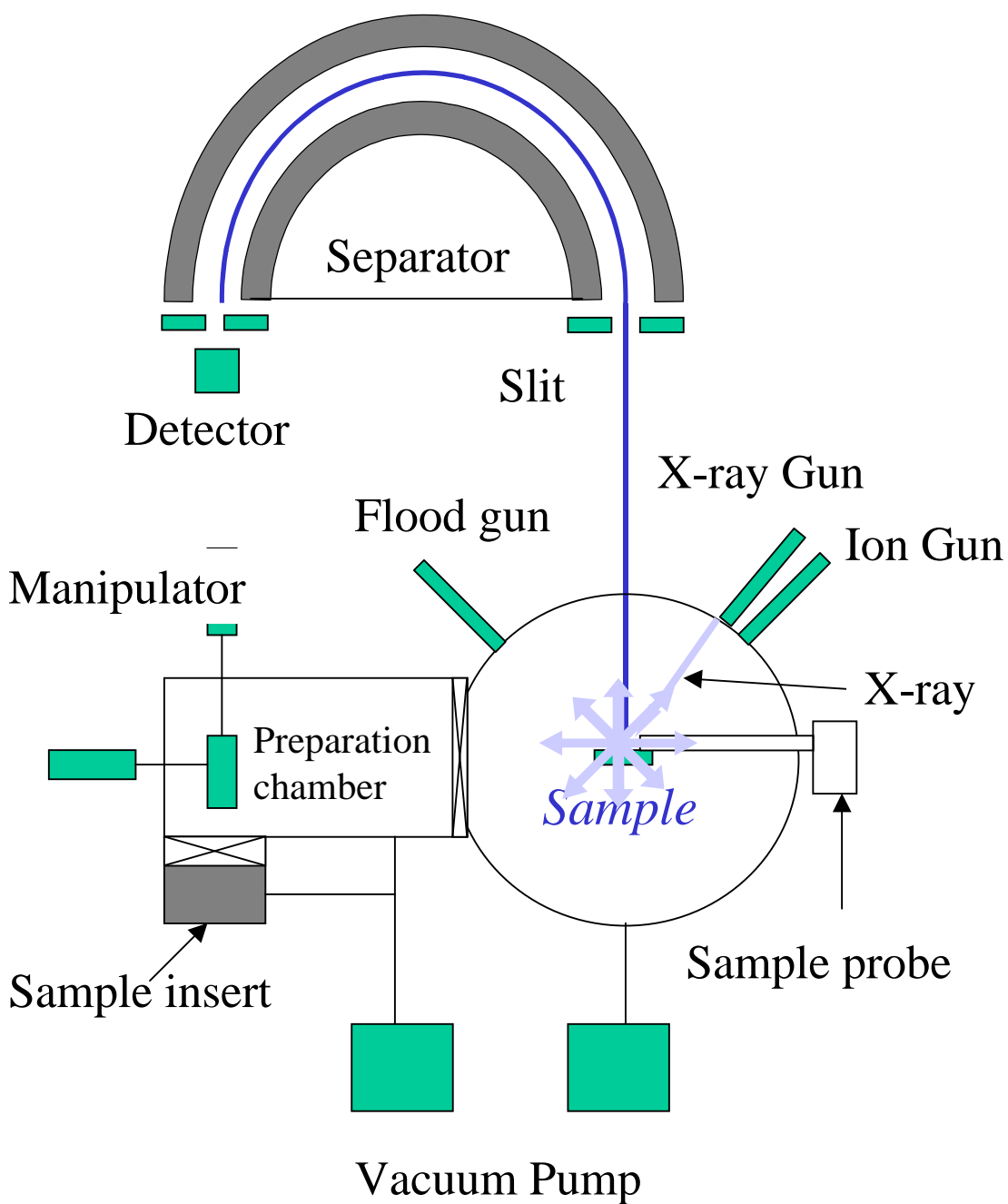


Fig. 7.3: XPS equipment

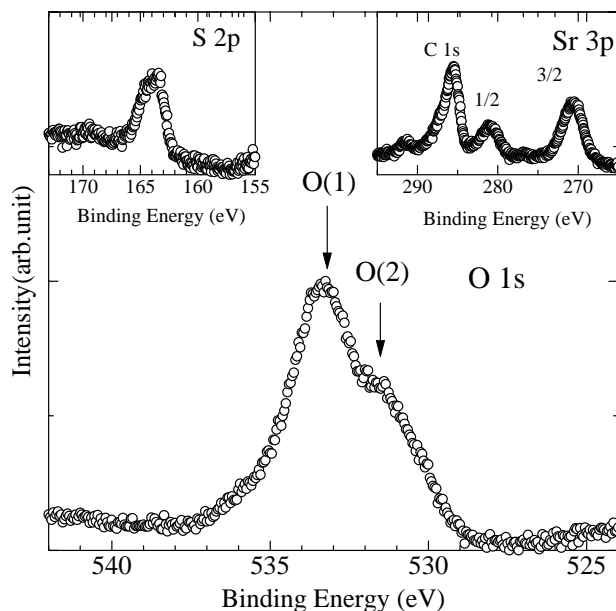


Fig. 7.4: O 1s, S 2p (inset left) and Sr 3p (inset right) XPS spectra of $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$.

られる。S 2p, Sr 3p (及び同時に測定した表面吸着 C 1s スペクトル) の XPS スペクトルの様子をそれぞれ示す。Fig. 7.5 より Cu 2p は閉殻構造をとる Cu^{1+} , Mn 2p はハイ-spin 状態をとる CMR 物質の母結晶となる LaMnO_3 [1, 2, 3, 4] 中の Mn^{3+} にそれぞれ非常によく似た形状をしているため $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ を $\text{Sr}^{2+}_2\text{Cu}^{1+}\text{Mn}^{3+}\text{O}^{2-}_3\text{S}^{2-}$ と考えることができる。 $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ の価電子帯付近 (Fig. 7.6) では Filled States (y 軸に対応) の低束縛エネルギー側 (低 Binding Energy 側) への緩やかな減少がみられ, Mn 3d バンド中にフェルミ面が存在する金属 Mn のフェルミ準位 (Binding Energy=0) での急峻な Density of State の減少と対照的である。このことから $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ は絶縁体的な電気伝導性を示すことが容易に予想ができ, このことは実験的 [9] にも明らかである。以上の結果をもとに Mn 2p 内殻 XPS スペクトルについて配置間相互作用を考慮したクラスター計算 [6] を行った。

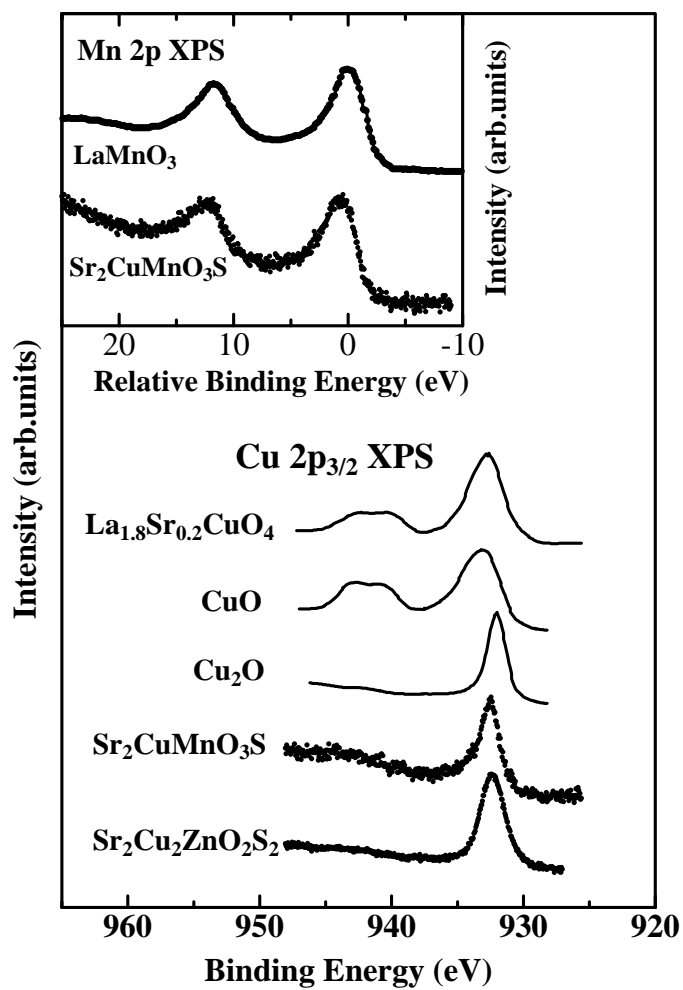


Fig. 7.5: Cu 2p [7] and Mn 2p XPS spectra (inset) of $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ in comparison with those of reference compounds [8, 9].

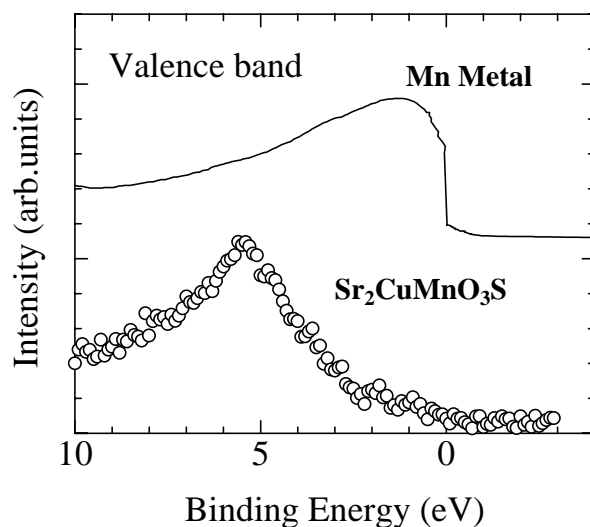


Fig. 7.6: Valence-band XPS spectrum of $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ with reference of Mn Metal.

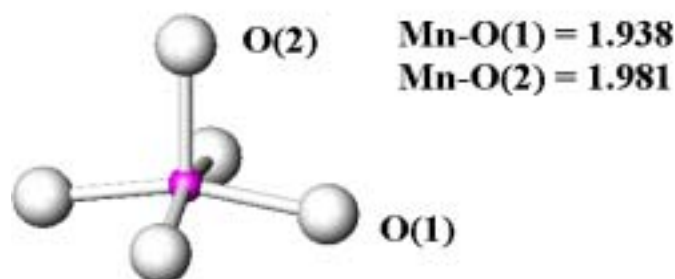


Fig. 7.7: MnO_5 cluster in $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$.

7.3.1 配置間相互作用を含むクラスター計算

$\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ 結晶中のピラミッド型の MnO_5 クラスタ (Fig. 7.7) を $\text{Mn}^{3+}\text{O}^{2-}_5$ として考えるとその電子状態 (n 電子系) を表す関数は式 7.2 で表せる. 第 2, 3 項は O $2p$ -Mn $3d$ 電子の混成を示し電荷移動による共有結合性を表す. ($d^n \underline{L}^m$ は p 軌道から d 軌道に電子が m 個移動した結果, d 軌道に n 個の d 電子が存在し, p 軌道に m 個の正孔が生じた状態の波動関数を示す.)

$$|\Psi\rangle = a_1 |d^4\rangle + a_2 |d^5 \underline{L}\rangle + a_3 |d^6 \underline{L}^2\rangle \quad (7.2)$$

始状態のハミルトニアン

d^4 電子系の始状態 (光電子が発生する前の状態, 基底状態に等しい) は Eq. 7.3 と表せる.

$$|\Psi_g\rangle = a_1 |d^4\rangle + a_2 |d^5 \underline{L}\rangle + a_3 |d^6 \underline{L}^2\rangle \quad (7.3)$$

ただし $n_d:d$ 電子数 $n_d = 4a_0^2 + 5a_1^2 + 6a_2^2$ このシュレディンガー方程式を解けばこの系 ($\text{Mn}^{3+}\text{O}^{2-}_5$ クラスタ) の基底状態のエネルギー固有値, 固有ベクトルがもとまる. この始状態のハミルトニアン (H_g) は $T : p-d$ 移動積分を用いて一般的に次のように導かれる.

$$\langle d^n | H_g | d^{n+1} \underline{L}\rangle = \sqrt{10-n}T \quad (7.4)$$

$$\langle d^{n+1} | H_g | d^{n+2} \underline{L}^2\rangle = \sqrt{2(9-n)}T \quad (7.5)$$

$$\langle d^n \underline{L}^m | H_g | d^n \underline{L}^m\rangle = n\varepsilon_d + {}_n C_2 U - m\varepsilon_p \quad (7.6)$$

ただし ε_d : d 電子の電子親和準位, ε_p : p 電子のイオン化準位である.

$$H_g \equiv \begin{bmatrix} \langle d^4 | H_g | d^4\rangle & \langle d^4 | H_g | d^5 \underline{L}\rangle & \langle d^4 | H_g | d^6 \underline{L}^2\rangle \\ \langle d^5 \underline{L} | H_g | d^4\rangle & \langle d^5 \underline{L} | H_g | d^5 \underline{L}\rangle & \langle d^5 \underline{L} | H_g | d^6 \underline{L}^2\rangle \\ \langle d^6 \underline{L}^2 | H_g | d^4\rangle & \langle d^6 \underline{L}^2 | H_g | d^5 \underline{L}\rangle & \langle d^6 \underline{L}^2 | H_g | d^6 \underline{L}^2\rangle \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} 4\varepsilon_d + {}_4 C_2 U & \sqrt{6}T & 0 \\ \sqrt{6}T & 5\varepsilon_d + {}_5 C_2 U - \varepsilon_p & \sqrt{10}T \\ 0 & \sqrt{10}T & 6\varepsilon_d + {}_6 C_2 U - 2\varepsilon_p \end{bmatrix} \quad (7.7)$$

このとき

$$E_g = 4\varepsilon_d + 6U = H_{g11} = 0 \quad (7.8)$$

$$\Delta = E_g + (\varepsilon_d + 4U - \varepsilon_p) = H_{g22} \quad (7.9)$$

と代入すると結局 H_g は式 7.10 となる.

$$H_g = \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{6}T & 0 \\ \sqrt{6}T & \Delta & \sqrt{10}T \\ 0 & \sqrt{10}T & 2\Delta + U \end{bmatrix} \quad (7.10)$$

終状態のハミルトニアン

終状態の波動関数は式 7.11 で表される. (\underline{c} は光電子放出の結果作られた内殻正孔を表す, $-U_{cd}$ は内殻正孔と外殻電子のクーロン相互作用)

$$\Psi_f^j = b_{1j} |\underline{c}d^4\rangle + b_{2j} |\underline{c}d^5 \underline{L}\rangle + b_{3j} |\underline{c}d^6 \underline{L}^2\rangle \quad (7.11)$$

よって終状態のハミルトニアン (H_f) は E_g^f を基準として

$$E_g^f = H_{f11} = 4(\varepsilon_d - U_{cd}) + {}_4C_2U = 0 \quad (7.12)$$

$$H_{f22} = E_f + (\varepsilon_d + 4U - \varepsilon_p) - U_{cd} = \Delta - U_{cd} \quad (7.13)$$

と考えると式 7.15 の形でもとまる.

$$H_f \equiv \begin{bmatrix} \langle \underline{cd}^4 | H_g | \underline{cd}^4 \rangle & \langle \underline{cd}^4 | H_g | \underline{cd}^5 \underline{L} \rangle & \langle \underline{cd}^4 | H_g | \underline{cd}^6 \underline{L}^2 \rangle \\ \langle \underline{cd}^5 \underline{L} | H_g | \underline{cd}^4 \rangle & \langle \underline{cd}^5 \underline{L} | H_g | \underline{cd}^5 \underline{L} \rangle & \langle \underline{cd}^5 \underline{L} | H_g | \underline{cd}^6 \underline{L}^2 \rangle \\ \langle \underline{cd}^6 \underline{L}^2 | H_g | \underline{cd}^4 \rangle & \langle \underline{cd}^6 \underline{L}^2 | H_g | \underline{cd}^5 \underline{L} \rangle & \langle \underline{cd}^6 \underline{L}^2 | H_g | \underline{cd}^6 \underline{L}^2 \rangle \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} 4(\varepsilon_d - U_{cd}) + {}_4C_2U & \sqrt{6}T & 0 \\ \sqrt{6}T & 5(\varepsilon_d - U_{cd}) + {}_5C_2U - \varepsilon_p & \sqrt{10}T \\ 0 & \sqrt{10}T & 6(\varepsilon_d - U_{cd}) + {}_6C_2U - 2\varepsilon_p \end{bmatrix} \quad (7.14)$$

$$H_f = \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{6}T & 0 \\ \sqrt{6}T & \Delta - U_{cd} & \sqrt{10}T \\ 0 & \sqrt{10}T & 2(\Delta - U_{cd}) + U \end{bmatrix} \quad (7.15)$$

内殻光電子スペクトルの理論計算

$H\psi = E\psi$ を解くにはある行列 A を用いて H を対角化する.

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} \quad (7.16)$$

$$A^T H A = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 \end{bmatrix} \quad (7.17)$$

このときエネルギー固有値 ε_i ($i = 1, 2, 3$) の固有ベクトルは (a_{1i}, a_{2i}, a_{3i}) である. ε_i の中で最小のエネルギー固有値に対応する固有ベクトルが基底状態に対応し次式で表される.

$$\psi_g = a_{1i} |d^4\rangle + a_{2i} |d^5 \underline{L}\rangle + a_{3i} |d^6 \underline{L}^2\rangle \quad (7.18)$$

$$\equiv a_{1g} |d^4\rangle + a_{2g} |d^5 \underline{L}\rangle + a_{3g} |d^6 \underline{L}^2\rangle \quad (7.19)$$

光電子放出後 (イオン化後, $n-1$ 電子系) のエネルギー準位は d 電子間の強いクーロン相互作用により, 大きく変化するが終状態の固有値, 固有ベクトルも同様に求まり波動関数は

$$\psi_f^j (j = 1, 2, 3) = b_{1j} |\underline{cd}^4\rangle + b_{2j} |\underline{cd}^5 \underline{L}\rangle + b_{3j} |\underline{cd}^6 \underline{L}^2\rangle \quad (7.20)$$

となる.

Tab. 7.2: Refined Parameters of calculated XPS spectrum

U (eV)	Δ (eV)	T (eV)	U_{cd} (eV)	α	$\gamma(\underline{cd}^4)$	$\gamma(\underline{cd}^5\underline{L})$	$\gamma(\underline{cd}^6\underline{L}^2)$
6.06	4.38	3.28	7.57	0.18	1.9	1.4	1.5

内殻光電子放出スペクトルの形状 1. ガウスローレンツ混合関数 内殻光電子放出スペクトルは内殻正孔が有限の寿命値を持つためある程度の広がりをもって観測される. そのため Eq. 7.19, 7.20 をもちいて Eq. 7.21 で描ける (a_c : 内殻電子の消滅演算子, E_B : 結合エネルギー (Binding Energy), ε_f^j : 終状態のエネルギー固有値, $\delta(E)$: ガウス-ローレンツ混合関数¹).

$$F(E_B) = \sum_{j=1}^3 \left| \langle \psi_f^j | a_c | \psi_g \rangle \right|^2 \delta(E_B - \varepsilon_f^j + E_g) \quad (7.21)$$

内殻光電子強度は突然近似 (Sudden Approximation) により次式で求まる.

$$I_j (j = 1, 2, 3) = \left| \langle \psi_f^j | a_c | \psi_g \rangle \right|^2 = |a_{1g}b_{1j} + a_{2g}b_{2j} + a_{3g}b_{3j}| \quad (7.22)$$

内殻光電子放出スペクトルの形状 2. ドニアック・スンジクの式 より厳密な内殻光電子スペクトルの形状はローレンツ関数 (Eq. 7.23, ただし γ =ピークの半値幅/2) と非対称性分布関数 (Eq. 7.24, ただし $\Theta(x_0 - x)$: ステップ関数, α : 非対称性指数) を畳み込んで得られるドニアック・スンジク (Doniac-Sunjic) の式, Eq. 7.25 [10] で描ける. 実際に観測されるスペクトルはこの式にさらに分光器の透過特性や光源の広がり (= ガウス関数的な広がり) が畳み込まれたものになる.

$$I(E) = I_0 \frac{\Upsilon}{\pi} \frac{1}{(E - \varepsilon_j^f + E_g)^2 + \Upsilon^2} \quad (7.23)$$

$$I_c(E) = |E - \varepsilon_j^f + E_g|^{\alpha-1} \Theta(E - \varepsilon_j^f + E_g) \quad (7.24)$$

$$I(E) = \frac{\Gamma(1 - \alpha) \cos\left\{\frac{\pi\alpha}{2} + (1 - \alpha) \arctan\left(\frac{E - \varepsilon_j^f + E_g}{\Upsilon}\right)\right\}}{\{(E - \varepsilon_j^f + E_g)^2 + \Upsilon^2\}^{\frac{1-\alpha}{2}}} \quad (7.25)$$

このとき $\Gamma(1 - x)$: ガンマ関数

クラスターモデルによる Sr₂CuMnO₃S の Mn 2p スペクトルの解析

Sr₂CuMnO₃S は Mn-O(1), Mn-O(2) の 2 種類の p - d 混成 (Fig. 7.7, 7.4) が存在するため 2 種類の電荷移動ポテンシャル Δ を考えた Mn 2p スペクトルについて考える必要がある.

¹光電子スペクトルには光電子放出の結果できた正孔の寿命によるローレンツ関数的 (Eq. 7.23) な広がりだけでなく, 装置の分解能によるガウス関数的な広がり等も反映される.

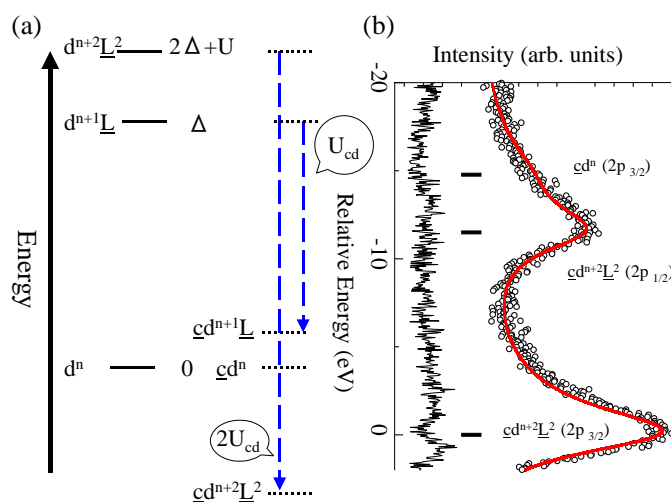


Fig. 7.8: (a) Schematic energy-levels for the ground and XPS final states. Here, U_{cd} denotes the Coulomb interaction energy in the final state. U and δ are defined in the text. (b) Observed (symbol) and calculated (line) Mn $2p$ XPS spectrum for $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$. The middle bars show position of XPS peak. The left curve shows the difference profile between observed and calculated spectrum.

そのため真のスペクトルは2種類の Δ について別々に求めたスペクトルを $O(1), O(2)$ の割合を考慮して和をとったものに等しい。また d 軌道が e_g, t_{2g} の2つの準位に分裂することを考えると、スピンの向きを考慮した、より複雑な場合に分けて考えなければならない。しかし今回は簡単のため $p-d$ 混成を1種類と考えスピンの配置による分類を無視する。

Mn $2p$ スペクトルはスピン軌道相互作用により $2p_{3/2}$ スペクトルとその半分の大きさで約12 eV内殻側にずれて現れる $2p_{1/2}$ スペクトルの2種類が存在する。この系においてはMn $2p_{1/2}$ のメインピークとMn $2p_{3/2}$ のサテライトピークが前後しているため、Mn $2p_{1/2}$ スペクトルも考慮し計算する必要があった。

以上の方法で理論値と実験値を用いて最少2乗法による U, Δ 等のパラメータ最適化を行った。Mn $2p$ における始状態と終状態のエネルギー準位変化の概略図をFig. 7.8 (a)に、式7.25を用いて描いたXPSスペクトルの理論値と実験値の比較をFig. 7.8 (b)に、パラメータの最適値をTable 7.2示す。Fig. 7.8 (b)より理論値と実験値は非常に良く一致しており適切なパラメータが得られたと考えられる。Mn $2p_{1/2} c_d^6 L^2$ とMn $2p_{3/2}$ の c_d^4 のピークが非常に近いこと、Mn $2p_{3/2}$ の $c_d^5 L$ ピークはグラフ外となる内殻側に存在するが、そのピークはMn LMV(2次電子放出)スペクトルの中に隠れているためフィッティングなかった。

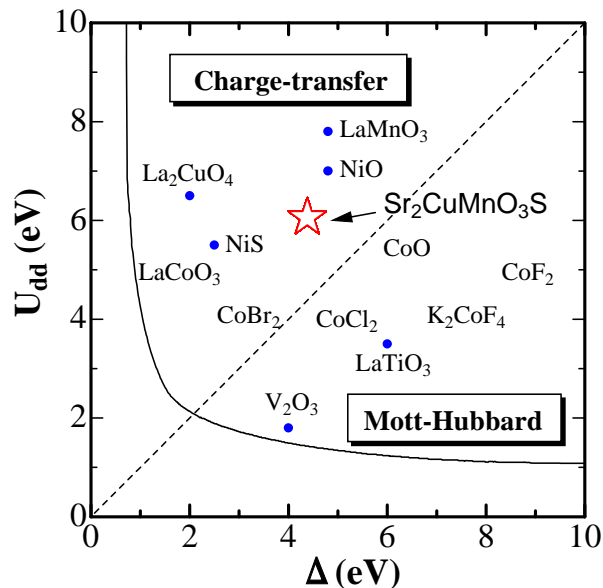


Fig. 7.9: Zaanen-Sawatzky-Allen diagram [6].

7.3.2 $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ の電子構造

Fig. 1.3 に示すように、クーロン相互作用 U の強い Fe, Mn, Co 等を含む $3d$ 遷移金属酸化物は価電子帯付近の $3d$ バンドがクーロン相互作用により 2 つの上下ハバードバンド (UHB, LHB) に分裂する。そのため、バンド理論的 (U を考慮しない場合) には金属であるにも関わらず、フェルミ面にバンドが存在しない絶縁体になる場合がある。これらのうち $U < \Delta$ (電荷移動エネルギー) の場合をモットハバード型絶縁体、 $U > \Delta$ の場合を電荷移動型絶縁体と分類される。 $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ は 7.3.1 での考察からクーロン相互作用 $U=6.06$ eV, 電荷移動エネルギー $\Delta=4.38$ eV のため、電荷移動型絶縁体となる。Zaanen-Sawatzky-Allen Δ - U 相図 (Fig 7.9) から $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ は巨大磁気抵抗効果 (CMR) を示す LaMnO_3 とほぼ同じ領域に分類されており、その電子構造は非常に似ていると考えられる。

$\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ における Mn^{3+} の電子状態はフント則により $t_{2g}^3 e_g^1$ の電子配置をとるが、3 つの t_{2g} 電子はバンド間の分裂が狭いために局在スピン $S = 3/2$ のように振る舞うのに対し、 σ 結合を担う 1 つの e_g 電子は O $2p$ 軌道と強く混成し、また d 電子間に働くオンサイト (On-site) クーロン反発力 (強相関効果) によって局在化していると考えられる。そのため $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ にホールをドーピングする事で、 $\text{Mn}^{3+}(t_{2g}^3 e_g^1)$ と $\text{Mn}^{4+}(t_{2g}^3 e_g^0)$ の混合価数状態を作り出し、 e_g 電子のホッピングによって強磁性相と巨大磁気抵抗効果が発現する可能性がある。

7.4 まとめ

$\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ の電気伝導性や磁性はエネルギーバンドにおける価電子帯付近の電子状態と非常に大きく関わっている。それらを明らかにするため XPS による電子状態の測定を行い解析した。Cu $2p$ スペクトルから $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ 中の Cu はサテライトピークがほとんど無い状態であり Cu^{1+} の d^{10} 閉殻構造をとることが確認できた。そのためこの物質中の Mn は Mn^{3+} の状態で存在すると考えられる。それを基に物質中の Mn イオンを Mn^{3+} と仮定して MnO_5 クラスタモデルとその配位子場を考えた解析 (Ligand Field Theory) を Mn $2p$ スペクトルについて行った。Mn $2p$ スペクトルの理論値と実験値から最少 2 乗法による計算パラメータの最適化を行ったところ、 d 電子間に働くクーロン相互作用は $U = 6.06$ eV, 電荷移動エネルギー $\Delta = 4.38$ eV と求まり、 $U > \Delta$ のため $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ は電荷移動型絶縁体であるとわかった。Zaanen-Sawatzky-Allen Δ - U 相図上では $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ は CMR を示す Mn 酸化物群の代表的な母結晶である LaMnO_3 に非常に近い位置にあり、電子状態が非常に良く似ていると考えられる。そのためこの系の Mn サイトに p 型あるいは n 型のキャリアドープを行うことで (Mn^{4+} , Mn^{3+}) あるいは (Mn^{2+} , Mn^{3+}) の混合価数状態を作りだし、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ に見られるような酸素イオンを介した二重交換相互作用系を実現できれば巨大磁気抵効果が発現する可能性があるといえる。

参考文献

- [1] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, Phys. Rev. Lett. **71**, 2331 (1993).
- [2] K. Chahara, T. Ohono, M. Kasai, and Y. Kosono, Appl. Phys. Lett. **63**, 1990 (1993).
- [3] A. P. Ramirez, J. Phys. Condens. Matter **9**, 8171 (1997).
- [4] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).
- [5] W. J. Zhu and P. H. Hor, J. Solid State Chem. **153**, 26 (2000).
- [6] A. E. Bocquet, A. Fujimori, T. Mizokawa, and H. Namatame, Phys. Rev. B **46**, 3771 (1992).
- [7] S. Hüfner, *Photoelectron spectroscopy* (Springer-Verlag, Berlin, 1995) p. 226.
- [8] Y. Kamihara, S. Okada, and M. Matoba, J. Magn. Soc. Jpn. **25**, 739 (2001).
- [9] Y. Kamihara, M. Matoba, T. Kyomen, and M. Itoh, J. Appl. Phys. **91**, 8864 (2002).
- [10] 日本表面科学会編, X線光電子分光法, (丸善, 1998) p. 12.

第8章 結論, および今後の展望

Conclusion and prospect

8.1 この研究で得られた知見

8.1.1 スピネル型硫化物 $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ における巨大磁気抵抗効果

ペロブスカイト型層状マンガン酸化物と異なり, 混合価数状態が存在しないにもかかわらず, 巨大な磁気抵抗が発現するスピネル型硫化物 FeCr_2S_4 に着目し, Fe^{2+} サイトの一部を Fe^{2+} に比べ巨大な磁気モーメントを有す Mn^{2+} に置換し, 磁気抵抗特性の高機能化と電子状態制御を試みた. その結果, 以下の事が明らかになった.

- Mn 置換量の増加とともに, スピングラス-フェリ磁性転移温度 (T_g), フェリ-常磁性転移温度 (T_c) とともに低温側にシフトした.
- フェリ磁性領域で共存する常磁性相とフェリ磁性相のうち, 常磁性相が増加した.
- 電気抵抗温度依存性の異常は Mn 置換量の増加とともに T_c 同様, 低温側にシフトした.
- Mn 置換とともにフェリ磁性領域で共存する常磁性的な相の割合が増加すると同時に磁気ポーラロンの有効質量が増加し, 磁気抵抗性能が向上した.

8.1.2 スピネル型硫化物 $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ における軌道秩序化

FeCr_2S_4 の Fe^{2+} サイトに d 電子数の異なる Mn^{2+} イオンを置換により T_g を変化させ, それに伴う, $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の電気抵抗の温度依存性の変化を観察したところ, 以下のことが明らかになった.

- キャリアが移動度端を飛び越えるによる Activation 伝導 (バンド伝導) から 3次元型変位長型ホッピング伝導 (3-d VRH) への転移を起こす温度は, すべてのサンプルで T_g とほぼ一致した.
- 過去に報告されている, 超音波測定で観察される軌道の秩序化を示唆する温度 (= T_g) と VRH への転移温度も一致した.

- T_g 以下では, 移動度端による Activation 伝導が消失することから, Fe 3d 軌道が軌道液体状態に転移していると考えられる.
- Tsurkan *et al*らの結果と整合すると, $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ は T_g 以下にて, 軌道の整列の影響による磁性, 輸送現象, 弾性率の変化が生じたといえる.
- 低温にて, スピングラスや軌道グラスをとる原因のひとつにスピネル A サイト間の第 2 近接超交換相互作用による, 幾何学的フラストレーションがあげられる.

8.1.3 スピネル型 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ における金属非金属転移

$\text{A}(\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{4+})_2\text{S}_4$ (A は非磁性イオン) 系において $\text{Cr}^{3+} : \text{Cr}^{4+}$ の割合を制御するために, 本研究では $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の電気磁気特性の実験的な研究を行ったところ以下のことがわかった.

- Ge 置換は Cr 3d バンドフィリング制御が可能である.
- $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0, 1/15, 1/6$) は低温にて磁気異常温度 (T_m) が存在し, T_m 以下の温度領域では $H = 0.03$ T において, ZFC と FC で違いが生じる磁化履歴依存性が存在する.
- Ge 置換により, T_c, T_m が共に低下するが, T_m に比べ, T_c は Ge 置換ととみに大きく値が変化するため, Cr 3d バンドフィリング制御の影響を強く受ける.
- キャリア密度と T_c の関係から, $0 < x < 1/8$ では良く遍歴した伝導キャリアを媒介とした RKKY 相互作用による強磁性的相互作用が支配的であり, $1/8 \leq x$ では 2 重交換相互作用や超交換相互作用による寄与が相対的に大きくなることがわかった.
- T_m 以下での $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ はスピングラス的 (メタ磁性的) な磁気秩序と強磁性の共存状態にあると考えられる.
- $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の磁気抵抗磁場依存性は $\Delta\rho = aH^2 - bH^n$ の式で表わされ, この挙動はスピングラス的な挙動と強磁性の共存に起因する. (a, b, n は温度に依存するパラメータ)
- Ge 置換は伝導キャリアを減少させるため, 外部磁場による伝導キャリアの散乱が抑えられ, Ge 置換量の大きいサンプルでは相対的に負の磁気抵抗が大きくなる.

この結果から Cu サイトに対する Ge 置換により, 式量あたりのキャリアの数が 0~1 と変化し, 非常にダイナミックな Cr 3d バンドフィリング制御可能であり, 金属非金属転移が実現できることがわかった. また同様な結果が Cu サイトに対する Mg 置換体 ($\text{Cu}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$) から得られており, 3d バンドフィリング制御が CuCr_2S_4 の磁気輸送現象に新たな機能性を与える可能性があることが示唆される.

8.1.4 p 型及び n 型 $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の巨大磁気抵抗効果と電子状態

室温強磁性を示す $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ は熱処理により, p 型, n 型両方に変化することが過去に報告されている. $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ は化学量論比通りに作成した場合 p 型になり, n 型の伝導は Fe^{2+} の混入によるとされる. 近年, n 型 $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ が 340 K にて $\text{MR} = 0.1$ の比較的, 大きな負の磁気抵抗を示すことが報告された. しかし, p 型の高磁場中での磁気抵抗は, 未報告である. さらに, 過去の発表にて Fe^{2+} の混入条件は完全に解明されていなかった. そのため, 実際に合成及び磁気輸送現象の測定を行い, 以下のことが確認された.

- 1123 K から急冷した $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ は n 型伝導を示す, それに対しゆっくり冷却したものは p 型に変化する.
- p 型では Cu, Fe とともに均一な価数をとるのに対し, n 型では価数が不均一に存在している.
- 350 K では p 型が n 型よりも 2 倍の MR を示し, これは p 型の磁気ポーラロンが n 型に比べて大きな有効質量を持つことを示唆する.
- 過去の発表では Fe^{2+} の混入要因として, Fe がわずかに Cu が多いことがあげられていたが, 本研究により, 遷移金属の価数を不均一に制御することによっても Fe^{2+} が導入できることがわかった.
- $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ は, 不純物ドーブ等を行わなくとも同一組成にて熱処理の違いにより, p/n の変化を導入できる可能性がある室温スピン偏極 (強磁性) 半導体である.

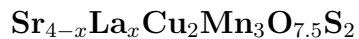
8.1.5 層状 Mn 酸化硫化物 $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ 及び $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$ における不純物置換効果

CMR 関連物質である $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ に類似した SrMnO_x ($x = 2.5, 3$) 層を有する層状 Mn 酸化硫化物 $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ および $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$ に対して, キャリアドーピングを試み, それに伴う電子状態や磁性の変化を調べたところ, 以下のような結果が得られた.

$\text{Sr}_2\text{CuMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3\text{S}$

- $\text{Sr}_2\text{CuMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3\text{S}$ の Mn^{3+} サイトへの Zn^{2+} 置換を試みたところ, ホールドーピングがなされ, Mn^{3+} , Mn^{4+} の混合原子価状態が出現することが, XPS スペクトル解析や磁化率の解析などから確認された.
- 導電性は絶縁体のままであった.
- 非磁性 Zn^{2+} イオンの置換量増加に伴い, 低次元反強磁性秩序が弱まりネール温度の低下が見られた.

- この系は常磁性秩序と反強磁性秩序が同時に存在する複雑な系であると推測される.



- La 置換量の増加と共に, 低次元反強磁性からスピングラス的磁性に変化した.
- La 置換による導電性の向上が観測された.
- スピングラス的磁性の混入原因は Mn-O-Mn 間に働く超交換相互作用とわずかな価数混合により生じる二重交換相互作用の競合に起因すると推測される.

8.2 総合討論

8.2.1 FeCr_2S_4 と CuCr_2S_4

$\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の磁気抵抗現象を明らかにする過程で, これらの系で観測される負の磁気抵抗効果が磁気ポーラロンと通常キャリアの混在に起源をもつ可能性が非常に高いことがわかった. さらに, Fe サイトに対する異価数イオンの部分置換が, 磁気抵抗の向上に有効であることがわかった.

CuCr_2S_4 の Cu サイトを Ge, Mg で置換することでペロプスカイト Mn 酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ と同様に, ほぼ完全な Cr 3d バンドフィリング制御が可能であり, Ge 置換により金属非金属転移を引き起こせることがわかった. さらに, CuCr_2S_4 の電子状態の推測から, 少なくとも 4.2 K の低温は Cu の 1 価と 2 価の混合価数状態が存在している可能性が高いことがわかり, スピネル型 Cr カルコゲン化物 ACr_2S_4 の A サイトに入る Cu が 2 価の基底状態を持ちうるという知見を得た.

これらのスピネル型カルコゲン化物は例外なく, 低温にて ZFC, FC において履歴が生じるスピングラス的な磁性を示す. このガラス的な挙動は正スピネル型 AB_2X_4 の A サイト同士又は B サイト同士にて生じる第 2 近接超交換相互作用による幾何学的フラストレーションに起因すると考えられる.

これらの知見は CuCr_2S_4 と FeCr_2S_4 のハイブリッド化合物といえる室温強磁性半導体 p/n - $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ において生じる新奇な物性の理解につながった. これらの知見を基盤として Fe, Cu の混合価数状態やキャリアタイプの変化による磁気抵抗の増大を理解が可能となり, 室温以上の温度領域で p - $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ が n - $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の約 2 倍の磁気抵抗比 (MR) を示すことを明らかにするに至った. 本研究であつかったスピネル型 Cr カルコゲン化物 (ACr_2S_4 A = Fe, Cu, Mn, Ge, Mg) は 1960 年代より研究されている古いスピニエレクトロニクス材料であるが, 本稿でこれより述べるような未知の機能性や物理が隠れていると確信している.

8.2.2 $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ における A サイトの秩序無秩序転移

$\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ において熱処理等によりキャリアの種類 (電子, 正孔) が激しく変化する現象 (Fig. 8.1) の物性制御要因に対して, 解決すべき不明な点がいくつか残されている.

例えば, 同じ結晶構造で同じ化学量論比, かつ同じサイトに由来するバンドが焼成条件によって導入された混合価数によってキャリアの種類が変化することは非常に不可解な現象である. これまでの研究で, スピネル型 ACr_2S_4 の A サイトに Cu が入った場合, 混合価数をとりえるとの知見を得ているが, 混合価数状態実現に対するより詳しい説明が求められる.

これに対する一つのシナリオとして A サイトにおける Fe, Cu の秩序無秩序転移があげられる. 本研究であつかったスピネル型 ACr_2S_4 (A = Cu, Fe, Mn) で A サイトに 1 種の陽イオンしか入らない系の結晶構造因子は Tab. 8.1 であらわされる (全て本研究で求めた値). このとき, A に入る化学種のサイトは 1 つしか考慮していない.

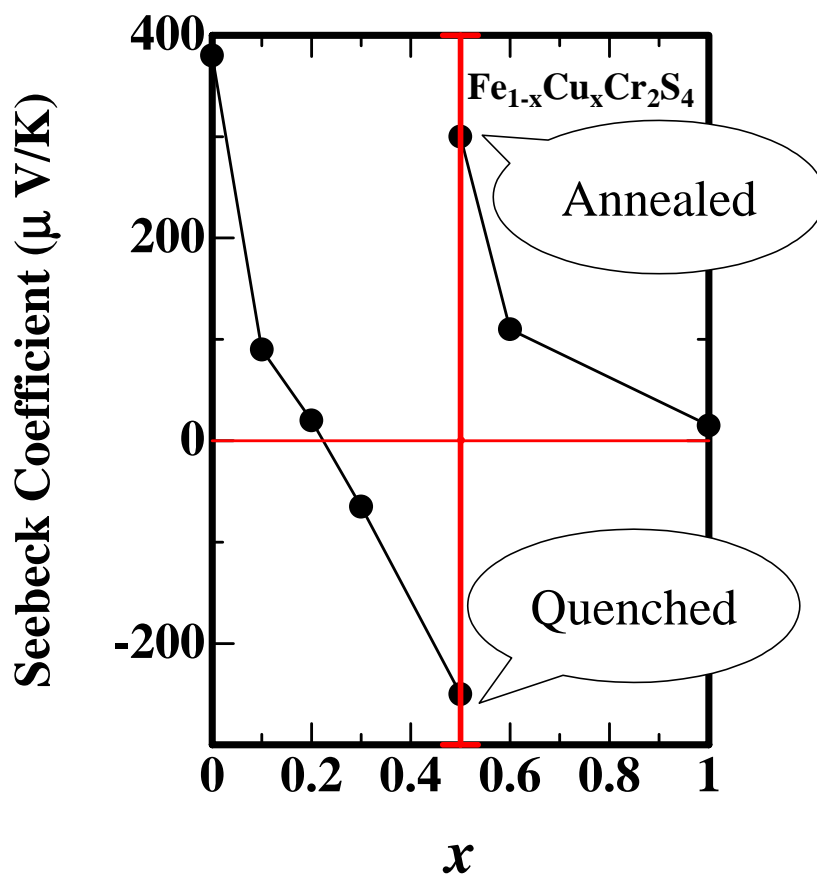


Fig. 8.1: Seebeck coefficient at 300 K as a function of x for $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$. (Lotgering *et al.* [1])

Tab. 8.1: Lattice constant (a), Space group (S. G.) and coordination (x, y, z) of atoms for spinel- type ACr_2S_4 ($A = Cu, Fe, Mn$) at room temperature

S. G.: I-227-2 ($Fd\bar{3}m$)	Coordinates		
Atoms	x	y	z
A	0.125	0.125	0.125
Cr	0.500	0.500	0.500
S	U	U	U

A site atom	U	a (\AA)
Mn	0.2674	10.1000
Fe	0.2584	9.9940
Cu	0.2576	9.8200
$Fe_{0.5}Cu_{0.5}$	0.2584	9.8910

Tab. 8.2: Lattice constant (a), Space group (S. G.) and coordination (x, y, z) of atoms for spinel- type $Fe_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2S_4$ at room temperature. (Sadykov *etal.* [2])

S.G. : I-216 ($F4\bar{3}m$)	Coordinates		
Ion	x	y	z
Cu^{1+}	0.000	0.000	0.000
Fe^{3+}	0.250	0.250	0.250
Cr^{3+}	0.632	0.632	0.632
S^{2-} (1)	0.380	0.380	0.380
S^{2-} (2)	0.867	0.867	0.867

$$a = 9.896 \text{ \AA}$$

しかしながら, A サイトに 2 種類の遷移金属イオンが入る $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の空間群は A サイトに Fe と Cu がランダム (無秩序化して) に入ったとする結晶構造 (空間群: $Fd\bar{3}m$) とは異なり, Fe と Cu が互いに隣り合った A サイトに順序良く 3 次元的に積層 (秩序化) している結晶構造 (空間群: $F4\bar{3}m$) をとるとの主張が存在した. 20 世紀中はこの秩序化を示す実験結果は存在していなかったため, この説は不完全であったが, 近年, 中性子回折による A サイトの秩序化 (空間群の $F4\bar{3}m$ への変化) が超格子ピークの存在と格子定数の最適化により確認された [2]. この測定により $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ は Tab. 8.2 のように A サイトが実は秩序化した 2 つのサイト持っているとして報告されている.¹ この報告を考慮すると $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ のキャリアタイプの変化に関するシナリオがより具体的に提案できる.

$p\text{-Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ では Cu イオンと Fe イオンが欠陥無く隣り合って整列した (秩序化) した結晶構造 (Tab. 8.2) をとると仮定できる. このとき Fe は 3 価, Cu は 1 価をとると考えられる. 伝導を担うバンドは Fe^{3+} の $3d$ 軌道と S^{2-} の $3p$ 軌道によって作られた価電子帯に存在するバンドとなる.

$n\text{-Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ は高温のエントロピーの高い状態を急冷して得られた準安定な状態で存在している. 空間群 $F4\bar{3}m$ では Fe と Cu は別々に定義されるサイトに存在するが, それらのサイト間でイオンの一部交換 (無秩序化) が生じた状態が存在すると仮定できる. このとき, Cu^{1+} サイトに進入した Fe イオンが周囲の硫黄に奪われる電子の数は, Fe^{3+} サイトよりも少なくなると考えられ, おそらく Fe^{3+} に比べ電子の 1 つ多い Fe^{2+} として Cu^{1+} のサイトに進入し準安定化している.

それに対し, Fe^{3+} サイトに進入した Cu イオンが周囲の硫黄に奪われる電子の数は, Fe イオンの場合とは逆に Cu^{1+} サイトよりも多くなると考えられ, Cu^{1+} に比べ 1 つ電子の少ない Cu^{2+} として Fe^{3+} のサイトに進入し同様に準安定化していると考えられる.

このような Fe と Cu のイオンの一部交換 (秩序無秩序転移) のシナリオならば, Fe^{3+} と Fe^{2+} によって形作られるバンドは由来の異なるバンドとなり, 同じ化学量論比で, 正負のキャリアをとりえてもより違和感の無いイメージとなる. このアイデアは現在のところ実験的な証明はなされていない. この仮説を明らかにするためには $p\text{-}, n\text{-Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の 2 つの系に対する中性子回折などの結晶構造解析を用いた超格子ピークの増減の確認などが望まれる. また, このような秩序無秩序転移 (Order - disorder transition) が輸送特性を左右するモデルに対する過去の議論は非常に少ないため, 今後の展開として実に興味深い.

8.2.3 バンドフィリング制御に対するサイトの影響

CuCr_2S_4

Cu サイト Ge 置換によるほぼ完全な Cr $3d$ 軌道のバンドフィリングコントロールに本研究で成功した.

¹報告者である Sadykov *et al.* は測定した $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の合成方法やキャリアのタイプを明確にしておらず, 測定サンプルのキャリアタイプの正負は不明である.

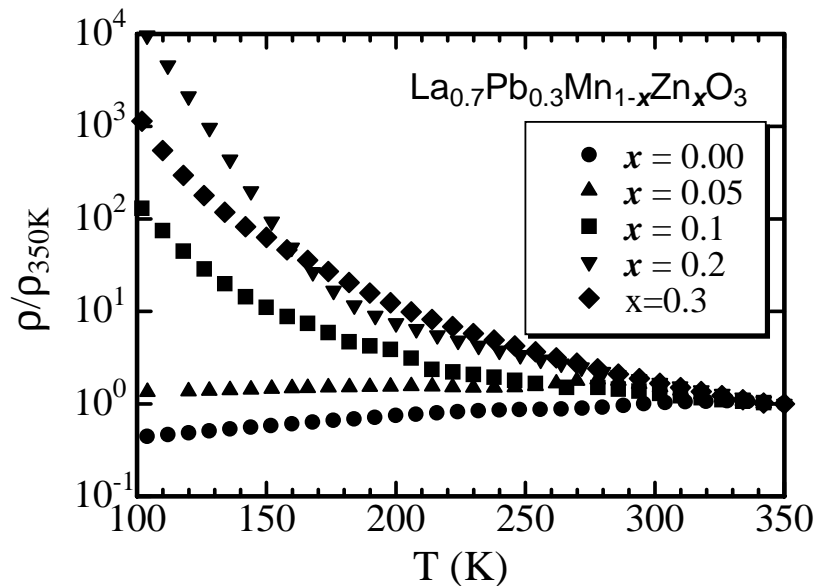


Fig. 8.2: Normalized electrical resistivity (ρ/ρ_{300K}) as a function of the temperature for $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$. (Kano *et al.* [3])

$\text{Sr}_2\text{CuMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3\text{S}$ と $\text{Sr}_{4-x}\text{La}_x\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$

Sr サイト $\text{Sr}_{4-x}\text{La}_x\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$ において, キャリアのドーピングに成功した. しかしながら, Mn サイトの完全なバンドフィリングコントロールはまだ成功しておらず, 今後の課題となる.

Mn サイト $\text{Sr}_2\text{CuMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3\text{S}$ において, Mn^{3+} , Mn^{4+} の混合価数状態は実現したものの導電性はむしろ絶縁化した.

上記の層状酸化硫化物において, Sr サイトを置換した場合にキャリアのドーピングに成功し, Mn サイトの置換では混合価数状態が実現されたにもかかわらず, むしろ絶縁体化した. この矛盾する結果の詳細は不明であるが, 以下の例に挙げるような現象と推測している.

参考: $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ハーフメタル金属である $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}^{3+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}\text{O}_3$ の Mn サイトに Zn を置換した結果を Fig. 8.2 に示す. この系において Zn^{2+} 置換は Mn に正孔をドーピングし, 導電性をあげると期待されたが結果はその逆であり, Zn の増加に伴い, 急激に電気抵抗が上昇し絶縁体化した. この現象の詳細は不明であるが, 伝導を担うと考えられる Mn サイトに対する不純物置換によりキャリア密度の上昇とともに移動度の低下が生じたことは間違いない. この現象は, 伝導を担うサイト以外を置換した $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ や $\text{Sr}_{4-x}\text{La}_x\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$ では顕著に現れなかった現象であり, 不純物置換により結晶構造中に導入されたクーロンポテンシャルの乱れがキャリアの移動度 (散乱, 有効質量) に影

響し, 不純物置換するサイトによって, その影響が大きく変化することを示している.

8.2.4 今後の展望

カルコゲン化合物では一般に酸化物に比べ焼成温度が低いため合成コストがペロブスカイト Mn 酸化物に比べ安価である場合が多い. さらに最近, スピンコート法を利用した (スパッタ, 蒸着などに比べて) 低コスト, 低エネルギーのカルコゲン化合物半導体 (例えば SnS_2) の薄膜化技術の研究も進み大規模な装置や高い熱処理温度を必要としないナノ構造薄膜の作成が可能となりつつある [4]. この技術は様々なカルコゲン化合物に対する非常に強力な微細加工法となり得る. さらに本研究で扱うカルコゲン系のスピネルは立方対称, もしくは限りなく立方対称に近い結晶構造であり, $(\text{La}, \text{Ca})\text{MnO}_3$ などのペロブスカイト型酸化物に比べ異方性が小さい場合も少なくないため薄膜化等の微細加工の際にクラックが入りにくい利点があると考えられる. さらに本研究で扱った層状ペロブスカイト型 Mn 酸化硫化物は薄膜化などの加工を施す必要なく超格子的な構造を有している. このような薄膜合成技術の発展や物質探求により, ペロブスカイト系よりもコストや加工性の優れたカルコゲン化合物スピネレクトロニクス材料が生まれる可能性がまだ残されており, カルコゲン化合物の磁性や磁気輸送現象を探求する強い動機となる. 現時点では妄想ではあるが, スピンコート法を用いて, 室温強磁性 (さらには室温ハーフメタル) を示す, CuCr_2S_4 や $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ のナノ構造を構築することが可能となるならば, ペロブスカイト Mn 酸化物を利用したデバイスよりも工業的価値の高いものが生まれる可能性がある.

参考文献

- [1] F. K. Lotgering, R. P. Van Stapele, G. H. A. M. Van Der Steen and J. S. Van Wieringen, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 799 (1969).
- [2] R. A. Sadykov, V. N. Zaritskii, J. Mesot, and F. Fauth, *Crystallography Reports* **46**, 21 (2001).
- [3] T. Kanoh, Y. Kamihara, and M. Matoba, *J. Magn. Soc. Jpn* **26**, 368(2002).
- [4] D. B. Mitzi, L. L. Kosbar, C. E. Murray, M. Copel, and A. Afzali, *Nature* **428**, 299 (2004).

研究業績リスト

Results List

公刊論文

I. 主論文に関連する原著論文

1. "多元系層状磁性半導体 $\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2\text{S}_2$ の物性", 日本応用磁気学会誌: Y. Kamihara, S. Okada, M. Matoba, J. Magn. Soc. Jpn. 25, 739-742 (2001). [in Japanese]
2. "層状 Mn 酸化硫化物 $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ の物性", 日本応用磁気学会誌: Y. Kamihara, M. Matoba, T. Kyomen, M. Itoh, J. Magn. Soc. Jpn. 26, 372-375 (2002). [in Japanese]
3. "新規な無機ハイブリッド型層状遷移金属硫化酸化物 $\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{Fe}, \text{Ga})\text{O}_3\text{S}$ および $(\text{Sr}, \text{La})_4\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$ の合成と評価", 日本応用磁気学会誌: J. Naganuma, Y. Kamihara, and M. Matoba, J. Magn. Soc. Jpn, 26, 376-379 (2002). [in Japanese]
4. "Magnetic and electronic nature of layered manganese oxysulfide $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ ", Journal of Applied Physics: Y. Kamihara, M. Matoba, T. Kyomen, M. Itoh, J. Appl. Phys. 91, 8864-8866 (2002).
5. "層状 Mn 酸化硫化物 $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ 及び $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$ における不純物置換効果" 日本応用磁気学会誌: Y. Kamihara, J. Naganuma, K. Yasunaka, M. Ishii, H. Ueno, M. Matoba, J. Magn. Soc. Jpn. 27, 666-669 (2003). [in Japanese]
6. "スピネル型硫化物 $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ における巨大磁気抵抗効果" 日本応用磁気学会誌: Y. Kamihara, Y. Takeshita, M. Matoba, T. Kyomen, and M. Itoh, J. Magn. Soc. Jpn. 28, 347-350 (2004). [in Japanese]
7. "Transport properties of $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ", Physica B: Y. Kamihara, Y. Takeshita, M. Matoba, T. Kyomen, and M. Itoh, Physica B (In press).
8. "Magnetoresistance in spinel-type $\text{Mg}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ " Solid State Communications: Y. Kamihara, Matoba, T. Kyomen, and M. Itoh, Solid State Comm. 132, 247-251 (2004).

II. その他の論文

1. "Magnetism of novel layered cobalt oxysulfide $\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{CoO}_2\text{S}_2$ with Strongly Correlated CoO_2 Square-Planes", Physica B: M. Matoba, T. Takeuchi, Y. Kamihara, M. Itoh, K. Ohoyama, and Y. Yamaguchi, Physica B. 312-313, 630 (2002).
2. "Magnetic properties of layered oxysulfide $\text{Sr}_2\text{Cu}_2(\text{Co}, \text{Cu})\text{O}_2\text{S}_2$ with Cu-doped

- CoO₂ square-planes”, Journal of Applied Physics: S. Okada, M. Matoba, S. Fukumoto, S. Soyano, Y. Kamihara, T. Takeuchi, H. Yoshida, K. Ohoyama, and Y. Yamaguchi, J. Appl. Phys. 91, 8861-8864 (2002).
3. ”La_{0.7}Pb_{0.3}(Mn,Zn)O₃における金属-絶縁体転移と Zn による磁気希釈”, 日本応用磁気学会誌: T. Kanoh, Y. Kamihara, and M. Matoba, J. Magn. Soc. Jpn, 26, 368-372 (2002). [in Japanese]

学会発表

I. 国際会議

1. ”Magnetic and electronic nature of novel layered manganese oxysulfide Sr₂CuMnO₃S”
Y. Kamihara, M. Matoba, T. Kyomen, M. Itoh, The 46th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materilas (Seattle, Washington, USA, Nov 16, 2001).
2. ”Magnetic and electronic nature of (Sr, La)₂Cu(Mn, Zn)O₃S and (Sr, La)₄Cu₂Mn₃O_{7.5}S₂”
Y. Kamihara, J. Naganuma, K. Yasunaka, M. Ishii, H. Ueno, and M. Matoba, The 47th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materilas (Tampa, Florida, USA, Nov. 13,2002).
3. ”Electronic and transport properties of large magnetoresistive spinel Fe_{1-x}Mn_xCr₂S₄”,
Yoichi Kamihara, Yukinori Takeshita, Masanori Matoba, Toru Kyomen, Misturu Itoh, The international conference on strongly correlated electron systems SCES'04 (Karlsruhe, German, July 27, 2004).

II. 国内会議

1. ”多元系層状層状磁性半導体の設計” 神原 陽一, 的場 正憲, 伊藤 満, 平成 12 年度日本材料科学会学術講演大会 (工学院大学, 2000 年 5 月 26 日).
2. ”多元系層状磁性半導体 Sr₂Cu₂Zn_{1-x}Mn_xO₂S₂ の物性”, 神原 陽一, 的場 正憲, 伊藤 満, 第 24 回日本応用磁気学会学術講演大会 (早稲田大学大久保キャンパス, 2000 年 9 月 12 日)
3. ”Sr₂Cu₂Co_{1-x}Ru_xO₂S₂ の熱電特性”, 神原 陽一, 河合 正人, 岡部 博孝, 岡田 悟志, 的場 正憲 熱電変換シンポジウム 2001(TEC2001) (工学院大学, 2001 年 8 月 9 日).
4. ”層状 Mn 酸化硫化物の機能性探求”, 神原 陽一, 的場 正憲, 京免 徹, 伊藤 満, 第 25 回日本応用磁気学会学術講演大会 (秋田大学, 2001 年 9 月 26 日).
5. ”層状 Mn 酸化硫化物 (Sr, La)₂Cu(Mn, Zn)O₃S 及び (Sr, La)₄Cu₂Mn₃O_{7.5}S₂ の磁性と電子状態解析”, 神原 陽一, 長沼 順子, 安仲 健太郎, 石井 守, 上野 広伸, 的場 正憲, 第 26 回日本応用磁気学会学術講演大会 (東京農工大学, 2002 年 9 月 17 日).
6. ”スピネル型硫化物 Mg_{0.2}Cu_{0.8}Cr₂S₄ における負の磁気抵抗”, 神原 陽一, 的場 正憲, 京免 徹, 伊藤 満, 第 27 回日本応用磁気学会学術講演大会 (大阪大学, 2003 年 9 月 17 日).
7. ”スピネル型硫化物 Fe_{1-x}Mn_xCr₂S₄ における巨大磁気抵抗”, 竹下 之典, 神原 陽一, 的場 正憲, 京免 徹, 伊藤 満, 第 27 回日本応用磁気学会学術講演大会 (大阪大学,

- 2003年9月17日).
8. "CoO₂ 平面を有する層状オキシ硫化物 (Sr, Ca)₂Cu₂CoO₂S₂ の物性", 伊藤 花奈, 神原 陽一, 的場 正憲, 鬼頭 聖, 和田 敏美, 第 28 回日本応用磁気学会学術講演大会 (沖縄コンベンションセンター, 2004 年 9 月 23 日).
 9. "スピネル型硫化物 Co_xFe_{1-x}Cr₂S₄ の磁性と巨大磁気抵抗", 野田 隆一郎, 神原 陽一, 的場 正憲, 第 28 回日本応用磁気学会学術講演大会 (沖縄コンベンションセンター, 2004 年 9 月 23 日).
 10. "スピネル型硫化物 (Cu, Ge)Cr₂S₄ の金属非金属転移", 神原 陽一, 的場 正憲, 京免 徹, 伊藤 満, 第 28 回日本応用磁気学会学術講演大会 (沖縄コンベンションセンター, 2004 年 9 月 23 日).

謝辞

Acknowledgement

本研究を進めるにあたり、指導教員である慶應義塾大学の的場正憲助教授には常日頃より懇切丁寧にご指導をしていただいたばかりでなく、終始暖かな励ましやご助言を頂きました。また、本論文の不備をご指摘いただき、議論を展開する上で非常に有益なご意見をいただきました。

また研究について有益な助言を数多くくださった本塾理工学部物理情報工学科 安西修一郎名誉教授、椎木一夫教授、太田英二教授、佐藤徹哉教授に深く感謝しております。

特に安西名誉教授には本研究であつかったカルコゲンスピネルの貴重な資料や有形無形の知識を賜り、結果として、それが本研究を博士論文としてまとめる根幹となりました。

東京工業大学の伊藤満教授、助手の京免徹博士のお二方には、共同研究を通して PPMS, SQUID, 磁気天秤の使用をさせていただいたばかりでなく、物性物理学に関しての知識を非常に多くご教授いただきました。

産業技術総合研究所の鬼頭聖博士には、化合物新磁性研究会を始めとするさまざまな機会において大変貴重なご意見、ご助言をいただきました。

松下電器先端技術研究所の岡田悟志博士をはじめとする的場研究室の先輩および後輩の方々には様々なご意見をいただき、大変励みになりました。特に、論文を共著しました石井 守氏、上野広伸氏、長沼順子氏、安仲健太郎氏、竹下之典氏、そして苦楽を合計 6 年間苦楽を共にし、常日頃助けていただいた岡部 博孝氏には至極感謝しております。また、2004 年度の的場研究室所属の修士課程の皆様の色々なご助力により本稿の完成に至りました。XRD, XPS 測定の際には、XSAM 担当の加藤氏をはじめとする中央試験場の方々には多大なご協力をいただいたこと感謝しております。

また多数の方々からご支援をいただくことにより本研究を行うことが出来ました。ここに記して感謝いたします。

最後に、つっこみどころ満載である私を面倒見ていただいた両親と妹に、そして 2001 年 3 月 27 日にて天逝した高校時代の恩師であり、物理学の最初の師匠であった故 岩谷尚之教諭にこの論文を捧げます。