

氏 名	伊 村 正 晴		
授 与 学 位	博 士 (工 学)		
学 位 授 与 年 月 日	平 成 8 年 3 月 26 日		
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項		
研 究 科 , 専 攻 の 名 称	東 北 大 学 大 学 院 工 学 研 究 科 (博 士 課 程) 材 料 物 性 学 専 攻		
学 位 論 文 題 目	希 土 類 金 属 マ ン ガ ネ ー ト の 磁 気 抵 抗 効 果 に 関 す る 研 究		
指 導 教 官	東 北 大 学 教 授 岡 田 益 男		
論 文 審 査 委 員	東 北 大 学 教 授 岡 田 益 男	東 北 大 学 教 授 本 間 基 文	
	東 北 大 学 教 授 平 井 敏 雄		

論 文 内 容 要 旨

第 1 章

1988年にFe/Cr金属人工格子において4.2Kで-40%に達する巨大磁気抵抗効果[GMR] (Giant Magneto Resistance) 効果が見いだされ、以来、理論・応用の両面から精力的に研究が行われている。GMR効果を示す強磁性・非磁性人工格子やナノグラニューラに対する研究が数多く行われていた中で、1993年にペロブスカイト型マンガン酸化物である $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ 薄膜において-53%もの磁気抵抗効果が見いだされ一躍脚光を浴びた。その後の研究により、現在では人工格子やナノグラニューラなどのGMR効果を示す物質よりもさらに数桁大きな $\Delta R/R_H = -127000\%$ という磁気抵抗効果が報告されている。最近ではこのようなペロブスカイト型Mn酸化物の非常に大きな磁気抵抗効果はGMRに対してCMR (Colossal Magneto Resistance) と呼ばれている。

母体となる LaMnO_3 は強相関電子系の物質で反強磁性・絶縁体であるが、Aサイト La^{3+} の一部を Ca^{2+} 、 Sr^{2+} や Ba^{2+} といった2価金属イオンで置換する、すなわちホールをドーピングすると電気的中性を保つために Mn^{3+} の一部が Mn^{4+} となり強磁性・金属へと変化する。このような反強磁性・絶縁体から強磁性・金属への変化は重交換相互作用により説明がなされている。

これまでに磁気抵抗効果の報告がされたのは La^{3+} の一部を Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、特に Ca^{2+} で置換した組成のものが大部分を占め、しかもより大きな磁気抵抗比を狙ったエピタキシャル成長薄膜あるいは配向薄膜の試料が用いられている。したがって組成を広範囲で変化させ、その時の結晶構造や電気・磁氣的性質の変化、あるいは両者の関連を取り扱ったような報告はほとんどなく、ペロブスカイト型Mn酸化物の磁気抵抗効果は十分に調べられているとは言えない。

そこで本研究では、希土類金属マンガネートバルク試料において、今までよりも大きな磁気抵抗効果を発現する組成の可能性の有無、ならびに結晶構造と電気・磁氣的性質の関連についての知見を得ることを目的として、(1)La以外の希土類金属を用いた焼成体、(2)BサイトMnの一部を他の3d遷移金属で置換した焼成体、(3)Laの一部を1価アルカリ金属で置換した焼成体の電気・磁氣的性質の測定ならびに結晶構造の解析を行った。

第 2 章 実験方法

実験試料組成を以下に示す。

1. $\text{RE}_{1-x}\text{AE}_x\text{MnO}_3$ (RE=La,Pr,Nd,Sm; AE=Ca,Sr,Ba)
2. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.99}\text{TM}_{0.01}\text{O}_3$ (TM=Ti,V,Cr,Fe,Co,Ni,Cu)
3. $\text{La}_{1-x}\text{AM}_x\text{MnO}_3$ (AM=Na,K,Rb,Cs)

バルク試料は通常の固相反応法により作製され、仮焼は1273K, 36ks, 大気中、焼成は1473~1573K, 7.2~54ks, 大気中で行われた。相の同定ならびに結晶構造の解析はX線回折法により行われた。キュリー温度および磁化曲線はVSMおよび磁気天秤により、比抵抗および磁気抵抗効果は77K~300Kの温度範囲で4端子法により測定された。磁気抵抗比は次式により評価された。

$$\text{MR ratio (\%)} = \Delta \rho / \rho_0 = (\rho_H - \rho_0) / \rho_0 \times 100$$

このとき最大印加磁界は1.5T, 電流方向と磁界印加方向は平行とした。一部の試料の組成はICPならびにフレイム分光分析法により決定された。

第3章 RE_{1-x}AE_xMnO₃ (RE=La,Pr,Nd,Sm;AE=Ca,Sr,Ba) 焼成体の磁気抵抗効果

本章では希土類金属元素としてLa, Pr, Nd, Sm, 置換元素としてCa, Sr, Baを選択し, これらを組み合わせたマンガン酸バルク試料における磁気抵抗効果の測定およびそれらの結晶構造と電気・磁氣的性質の関係について検討した。

X線回折の結果, 作製された試料の結晶構造は立方晶(Pm3m), 三方晶(R $\bar{3}c$) および斜方晶(Pbnm or Ibmm)のいずれかであった。ペロブスカイト構造の許容係数(t)および平均のAサイトイオン半径(r_A)と結晶系との関係を調べたところ, $t < 0.91, r_A < 0.120\text{nm}$ では対称性の低いPbnmの構造になることが判明した。

つぎに試料の電気・磁氣的性質の測定を行ったところ, RE_{1-x}Ca_xMnO₃ (RE=Pr,Nd,Sm) および Sm_{1-x}Ba_xMnO₃ はアルカリ土類金属置換量 x の値が大きくなるほど Curie 温度は低下し, また比抵抗の温度依存性は半導体的挙動を示し反強磁性・絶縁化した。キュリー温度は希土類金属を固定すると Sr>Ba>Ca の順に高く, アルカリ土類金属を固定すると La>Pr>Nd>Sm の順に高くなる傾向が見られた。

磁気抵抗効果の測定を行ったところ, 室温近傍の $T=295\text{K}$, $H=1.5\text{T}$ では Pr_{0.667}Sr_{0.333}MnO₃ が $\Delta R/R_0 = -12\%$ を示し, 温度を限定しない場合には低温の120Kで Sm_{0.600}Sr_{0.400}MnO₃ が $\Delta R/R_0 = -70\%$ の本実験中で最も大きい値を示した。図1は磁気抵抗効果の温度依存性に極大が見られた試料において, その温度と比抵抗および磁気抵抗比の関係をまとめたものである。線上の測定点は比抵抗の温度依存性にも極大が見られた試料であり, 強磁性・金属になった試料である。一方, 斜線を施した部分の測定点は, 比抵抗に極大が見られなかった試料で, 十分に強磁性・金属でないため高比抵抗を示し, また1.5Tの外部磁界を印加してもスピンを揃えることが出来ず大きな磁気抵抗比が得られなかったものと考えられる。

$x=0.333$ 試料については, Mn-Mn間距離が0.386nmより大きく, また希土類金属イオンとアルカリ土類金属イオン半径の違いが4%付近のときに, 高いCurie温度が得られることが判明した。

図2は $x=0.333$ 試料の許容係数(平均のAサイトイオン半

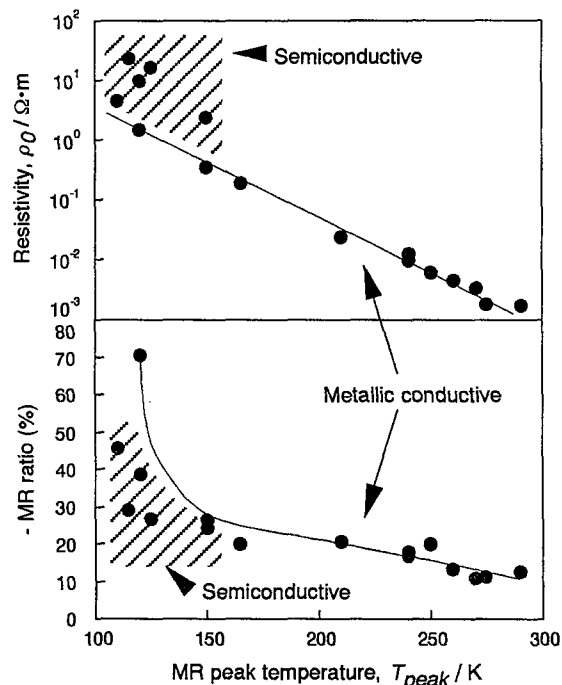


図1 RE_{1-x}AE_xMnO₃ (RE=La, Pr, Nd,Sm;AE=Ca, Sr, Ba) の磁気抵抗効果が極大となる温度と比抵抗および磁気抵抗比の関係

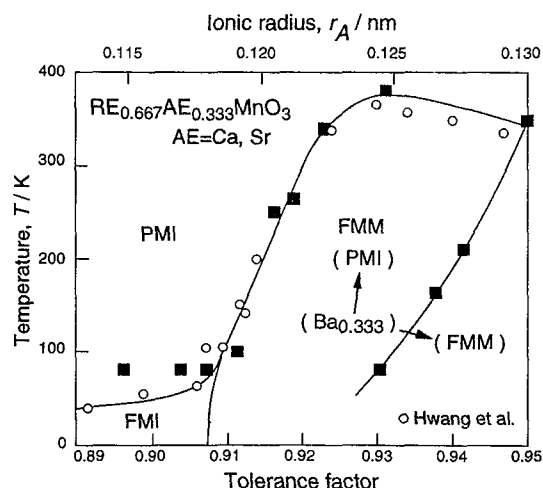


図2 RE_{0.667}AE_{0.333}MnO₃ (RE=La, Pr, Nd, Sm; AE=Ca, Sr, Ba) の磁気相図

径)と温度からなる磁気相図である。Ca, Srで置換した試料と, Baで置換した試料では強磁性・金属相と常磁性・絶縁体の境界に違いが見られた。これは, アルカリ土類金属イオン半径と希土類金属イオン半径に関連して, Baで置換した場合には単位胞体積が増加するのに対し, Ca, Srで置換した場合には単位胞体積が減少することに起因していると考えられる。

第4章 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.80}\text{TM}_{0.20}\text{O}_3$ (TM=Ti,V,Cr,Fe,Co,Ni,Cu) 焼成体の磁気抵抗効果

$\text{LaMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ は強磁性を示すが, これは重交換相互作用によるものではなく Mn^{3+} と Cr^{3+} の 180° 超交換相互作用が強磁性的である為である。このようなBサイトMnの一部を他の3d遷移金属元素で置換したペロブスカイト型Mn酸化物のいくつかは強磁性を示すが, これらの酸化物の磁気抵抗効果についての報告はこれまでにない。本章ではMnの80%を3d遷移金属で置換した試料において, Curie温度近傍で磁気抵抗効果が発現する可能性について検討した。

AサイトはLaのみでBサイトMnの一部を置換した試料においては, V, Cr, CoおよびNi置換試料のCurie温度が約150K~200Kと比較的高かった。また, これら4つの試料はCurie温度より15~30K低温側で磁気抵抗効果の極大が認められ, その時の磁気抵抗比は-12~23%であった。

次に, さらにAサイトLaの1/3をSrで置換した試料を作製した。第3章において, Sr置換試料のCurie温度はCaあるいはBa置換試料のCurie温度より高いという結果が得られている。Sr置換によりCurie温度は室温以上に上昇したが, 磁気抵抗効果の測定を行ったところ77K~300Kの温度範囲においては, 遷移金属で置換した試料は $\text{La}_{0.667}\text{Sr}_{0.333}\text{MnO}_3$ を越える磁気抵抗効果を示さなかった。

また, いずれの試料も比抵抗の温度依存性は半導体的でありCurie温度近傍での比抵抗の極大は認められなかった。

第5章 $\text{La}_{1-x}\text{AM}_x\text{MnO}_3$ (AM=Na,K,Rb,Cs) 焼成体の磁気抵抗効果

反強磁性・絶縁体 LaMnO_3 のLaの一部を2価イオンで置換すると, すなわちホールを導入すると Mn^{3+} の一部が Mn^{4+} へと変化し強磁性・金属となる。しかしホールを導入するには必ずしも2価金属イオンを用いる必要はなく, 電気的中性を保つために1価金属イオンで置換することによっても可能である。本章では1価アルカリ金属で置換した試料が2価アルカリ土類金属で置換した試料のように大きな磁気抵抗効果を示すかどうかについて検討した。

試料作製中のアルカリ金属の蒸発が認められたが, いずれの試料も77K, 1.5Tにおける磁化の値は2価金属イオンで置換した試料とほぼ同等であった。また $x=0.167, 0.333$ 試料のCurie温度はNa, K置換試料の場合は約350K, Rb, Cs置換試料の場合は約260Kであった。

比抵抗および磁気抵抗比の温度依存性を測定したところ, $x=0.167$ 試料はいずれもCurie温度近傍で比抵抗の異常および急峻な磁気抵抗効果のピークが見られ, 磁気抵抗比の値は同じ温度で比較すると2価金属イオンで置換した系よりも大きな値であった。特に, 図3は $\text{La}_{0.833}\text{K}_{0.167}\text{MnO}_3$ の結果を示したものであるが, 室温(300K), 印加磁界1.5Tの条件で $\Delta R/R_0 = -22\%$ が得られた。この値はこれまでに報告された等方性・多結晶試料の磁気抵抗効果としては同条件で最も大きいものである。

ところで, 一般にペロブスカイト型Mn酸化物の磁気抵抗効果は次式で表される。

$$-\frac{\Delta \rho}{\rho_0} = C \left[\frac{M}{Ms} \right]^2$$

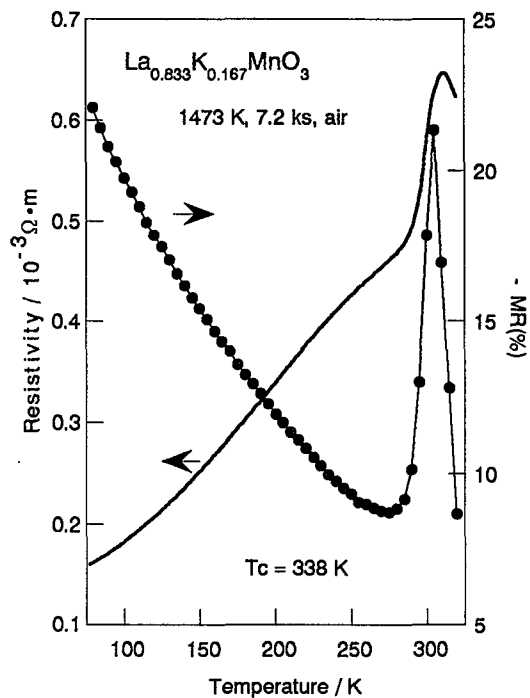


図3 $\text{La}_{0.833}\text{K}_{0.167}\text{MnO}_3$ の比抵抗および磁気抵抗効果の温度依存性

ここでCは定数, Mは磁化, M_s は飽和磁化の値である。ホールが十分に導入された金属相の場合には $C \approx 1$ となるが, 図4を見てわかるように, 第3章で得られた $\text{Pr}_{0.667}\text{Sr}_{0.333}\text{MnO}_3$ はこの場合に相当すると考えられる。一方 $\text{La}_{0.83}\text{K}_{0.10}\text{Mn}_{0.92}\text{O}_z$ 試料は $C \approx 2$ なので十分に強磁性・金属相になっていないと判断される。 $\text{La}_{0.83}\text{K}_{0.10}\text{Mn}_{0.92}\text{O}_z$ 試料において大きな磁気抵抗比が得られたのは, 試料の無磁界中の比抵抗が高いことと, 1.5Tの小さな印加磁界である程度スピンを強磁性的に揃えることができたためであると推察される。

第6章 総括

本章は総括であり, 第3章～第5章において得られた結果を要約して述べている。

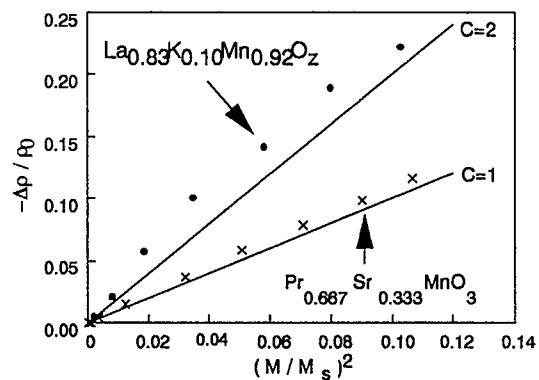


図4 $\text{La}_{0.83}\text{K}_{0.10}\text{Mn}_{0.92}\text{O}_z$ と $\text{Pr}_{0.667}\text{Sr}_{0.333}\text{MnO}_3$ の磁気抵抗効果と磁化との関係

審査結果の要旨

現在、超高密度磁気記録用ヘッドとしてMRヘッドが有望視されており、また新しい高性能MRセンサー、MRメモリーへの応用の可能性のため磁気抵抗材料に関する研究が盛んに行われている。磁気抵抗効果を示す物質についてここ数年注目を集めているものの一つに、室温においても大きな磁気抵抗効果を発現するペロブスカイト型Mn酸化物がある。しかし磁気抵抗効果の測定はごく限られた組成においてしかなされておらず、また結晶構造と電気・磁氣的性質の関係には未知の部分が多い。本論文は、いままでよりも大きな磁気抵抗効果を発現する組成の可能性の有無、さらに結晶構造と電気・磁氣的性質の関連についての知見を得ることを目的とした研究についてまとめたもので、全編6章よりなる。

第1章は序論である。

第2章は実験方法であり、試料作製法、磁気特性測定法や磁気抵抗効果測定法などについて述べている。

第3章は希土類金属元素としてLa, Pr, NdおよびSmを、アルカリ土類金属元素としてCa, SrおよびBaを選択し、これらを組み合わせた希土類金属マンガネートの磁気抵抗効果の測定ならびに結晶構造と電気・磁氣的性質の関連について述べている。新しい組成である $\text{Sm}_{0.667}\text{Sr}_{0.333}\text{MnO}_3$ が温度120K、印加磁界1.5Tで $\Delta\rho/\rho_0 = -70\%$ の大きな磁気抵抗効果を示すことを見出した。また、頂角 α とキュリー温度との関係、さらにペロブスカイト構造の許容係数と温度からなる磁気相図などを明らかにした。

第4章では、これまでに磁気抵抗効果の報告例の全くない、ペロブスカイト ABO_3 のAサイトはLaのみでBサイトMnの一部を他の3d遷移金属元素で置換した試料の磁気抵抗効果について述べている。V, Cr, CoおよびNi置換試料がそれぞれのキュリー温度より約15~30K低温側で $\Delta\rho/\rho_0 = -12\sim 23\%$ の磁気抵抗効果の極大を示すことを明らかにした。

第5章はAサイトLaの一部を一価アルカリ金属元素で置換した試料の磁気抵抗効果について述べている。これまでに報告のない組成である $\text{La}_{0.83}\text{K}_{0.10}\text{Mn}_{0.92}\text{O}_z$ が室温300K、印加磁界1.5Tで $\Delta\rho/\rho_0 = -20\%$ を示すことを見出した。この値は等方性・多結晶試料の磁気抵抗効果としてはこれまで報告された値の中で最も大きなものである。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、広組成範囲の希土類金属マンガネートの磁気抵抗効果を調査し、今までよりも大きな磁気抵抗効果を発現する新しい組成を見出し、さらには結晶構造と電気・磁氣的性質の関連について新たな知見を与えたもので、材料物性学の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。