

機関番号：13301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20612005

研究課題名（和文）局所場観察によるマンガン酸化物の超巨大磁気抵抗発現機構の解明

研究課題名（英文）Local fields in a colossal magnetoresistive manganite observed by a nuclear technique

研究代表者

佐藤 渉 (SATO WATARU)

金沢大学・物質化学系・准教授

研究者番号：90333319

研究成果の概要（和文）：ペロブスカイト型希土類マンガン酸化物の $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ は巨大磁気抵抗効果を発現する物質として知られている。本研究ではこの酸化物の磁気的な性質を原子レベルで理解することを目的として、格子位置における局所構造の温度変化を γ 線摂動角相関法で調べた。希土類サイトを不純物として占有する Ce 原子は Mn からの transferred field を感じているのに対して、非磁性不純物の Cd は磁気転移点以下でも磁場を感じていないことが明らかとなった。これらの実験結果は、Ce 原子核位置での局所磁場は自身のもつ 4f 電子のスピンの偏極に由来することを示唆している。

研究成果の概要（英文）：Perovskite manganese oxides are known to exhibit the effect of colossal magnetoresistance, a phenomenon that electrical resistivity undergoes a drastic change at the transition temperature. Because of this unique physical property, much attention has been given to these oxides aiming at wide industrial applications. In order to realize practical use of these compounds, it is of importance to obtain information on local fields in the material as well as macroscopic quantities such as resistivity and magnetization. From this point of view, we have applied the time-differential perturbed angular correlation (TDPAC) method to a study of a perovskite $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($T_c \sim 245$ K). The TDPAC spectra show that Ce ions introduced into the La (Ca) site as impurities feel transferred field from Mn ions, whereas no internal field impinges on Cd ions at the substitutional La (Ca) site. These observations suggest that the magnetic field on the Ce nucleus arises from the spin polarization of a 4f electron as in the trivalent state.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：核物性

科研費の分科・細目：量子ビーム科学

キーワード：超微細相互作用、超巨大磁気抵抗、RI ビーム、摂動角相関、ペロブスカイト、マンガニ酸化物

1. 研究開始当初の背景

1994年にペロブスカイト型マンガニ酸化物(マンガナイト, ABO_3 組成)がCMR効果を示すことが報告されて以来、この現象と物質群に関して、主にアメリカ、ヨーロッパ、日本を中心に世界的規模で実験と理論の両側面から活発に研究が行われている。2007年のノーベル物理学賞でも脚光を浴びた巨大磁気抵抗効果とは、磁気転移にともなって電気抵抗が大きく変化する現象であり、金属人工格子においては磁気転移にともなって数十パーセントも変化を示す。本研究で対象とするペロブスカイト型マンガナイトは、さらに急激な磁気抵抗効果(最大 $10^5 \sim 10^6$ 倍)を示すので、ハードディスクの読み取りヘッド等、次世代の機能性材料への応用が期待されている。これらの化合物の中には室温付近で常磁性絶縁体-強磁性金属相転移を起こすものも存在するので、実用の可能性が高く、ここ十数年来、凝縮系物性研究の中で特に注目されている物質の一つである。マンガナイトの実用のためには、CMR効果発現のメカニズムに関する試料の磁氣的性質についての理解が必要不可欠である。これまで磁場や温度に対する電気抵抗率、磁化率の変化等、巨視的な物理量を中心に議論が展開されているが、構成原子位置での微視的な直接情報が少ないのが現状である。

2. 研究の目的

CMR効果を発現するペロブスカイト型のマンガナイトの多くは $AMnO_3$ 組成の A サイトを希土類元素とアルカリ土類金属元素が様々な比率で占有する構造をもつ。これまでの研究において一般的にCMRの発現機構は $Mn^{3+}-Mn^{4+}$ 間の e_g 電子を介した二重交換相互作用によって説明されている。しかし一方では、二種類の希土類元素から生成した $R^1_x R^2_y B_z MnO_3$ 様の化合物 (R は希土類元素、 B はアルカリ土類金属元素、 $x+y+z=1$) では、 $Mn^{3+}-Mn^{4+}$ 間の距離が小さいほど金属-絶縁相転移温度が低くなるという報告もある。従って、電気抵抗や磁化率測定等によって従来得られているバルクの情報に加えて、個々の構成原子位置における電氣的・磁氣的環境を原子レベルで微視的に観察することが、この現象をさらに詳しく調べるためのブレークスルーとなり得る。本研究ではマンガナイトの中でCMR効果を示す $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ を研究対象とする。 A サイトを占有する希土類原子と Ca 原子位置に極微量のプロープ原子 ($^{111}Cd(\leftarrow^{111}In)$, $^{111}Cd(\leftarrow^{111m}Cd)$) を様々な手法を用いて導入・置換して、 γ 線摂動角相関法によってプロープ原子核位置での超微細場を直接観察する。核外場との超微細相互作用によって生じるプロープ原子核スピンの挙動から、転移温度付近での各プロープ原子位置での内部磁場を測定し、微視的な観点からCMR効果に通じるマンガナイト試料の磁氣的性質を調べる。

3. 研究の方法

本研究では研究目的の達成に向けて次の5項目に関して3カ年計画で実験を行った。

- 1) 測定設備の充実と動作試験
- 2) マンガナイト試料の合成
- 3) RI ビームとしての $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{In})$ プローブのインプランテーションによる γ 線摂動角相関測定実験
- 4) $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{In})$ プローブの固相拡散による γ 線摂動角相関測定実験
- 5) $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111m}\text{Cd})$ プローブの固相拡散による γ 線摂動角相関測定実験。

4. 研究成果

はじめに $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{In})$ プローブの導入法として RI ビームのインプランテーション法を採用した。固相反応で合成した $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ に核反応生成物 (^{111}Sb , ^{111}Sn , ^{111}In) のビームを照射した後、試料を焼鈍して γ 線摂動角相関測定を行ったところ、スペクトルは単一の電場勾配を仮定して解析できることが分かった。しかしこの場合、プローブがビームの照射によって生成された格子欠陥を捕獲している可能性がある。このことを確認するため、試料に塩化インジウム (^{111}In) 溶液を滴下し、焼成後、 $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{In})$ をプローブとする γ 線摂動角相関測定を行った。得られたスペクトルは RI ビーム照射によって得られたスペクトルをよく再現しており、RI ビームによって生成された可能性のある格子欠陥をプローブが捕獲しているのではないことが示唆された。

しかし上記の両導入方法において、磁気転移点前後でスペクトルに顕著な変化はなく、内部磁場の影響は観測されなかった。この結果は La(Ca) サイトに存在する ^{140}Ce をプローブとした先行研究の結果と相反しており、非

磁性のプローブに特有な情報が得られている可能性がある。従ってさらに本研究では、イオン半径と価数の観点から La(Ca) サイトを確実に置換すると考えられる $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111m}\text{Cd})$ をプローブとして試料に導入して γ 線摂動角相関測定を行ったが、 $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{In})$ プローブの場合と同様に転移点前後でスペクトルに変化は見られなかった。これらの実験結果から、La(Ca) サイトを占有する Ce 原子核位置での局所磁場は自身のもつ 4f 電子のスピン偏極に由来することが示唆された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計9件)

- ① W. Sato, Y. Ohkubo, Y. Itsuki, S. Komatsuda, D. Minami, T. Kubota, S. Kawata, A. Yokoyama, and T. Nakanishi
“Electric field gradient at impurity sites in Ga-doped ZnO”
Radiochimica Acta, in press. (査読有)
- ② T. Nagatomo, Y. Kobayashi, M. K. Kubo, Y. Yamada, M. Mihara, W. Sato, J. Miyazaki, S. Sato, A. Kitagawa
“Remarkable improvement of the signal-to-noise ratio of ^{57}Mn in-beam Mössbauer spectroscopy”
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **269**, 455-459 (2011).
(査読有)
- ③ Y. Kobayashi, T. Nagatomo, Y. Yamada, M. Mihara, W. Sato, J. Miyazaki, S. Sato, A. Kitagawa, and M. K. Kubo
“Anticoincidence measurement of ^{57}Fe Mössbauer spectra obtained after ^{57}Mn implantation: Application to Fe in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ”
Hyperfine Interactions **198**, 173-178 (2010).
(査読有)
- ④ W. Sato, Y. Itsuki, S. Morimoto, H. Susuki,

S. Nasu, A. Shinohara, and Y. Ohkubo
“Local fields and conduction-electron behavior at impurity sites in indium-doped ZnO”

Physical Review B **78**, 045319(1-5) (2008).
(査読有)

- ⑤ W. Sato, A. Shinohara, and Y. Ohkubo
“Rattling motion of ^{140}Ce ($\leftarrow ^{140}\text{La}$) confined in the hexaboride cage”
Physical Review B **78**, 012301(1-4) (2008).
(査読有)

- ⑥ Wataru Sato, Hideki Ueno, Hiroshi Watanabe, Hisanori Miyoshi, Akihiro Yoshimi, Daisuke Kameda, Takashi Ito, Kenzi Shimada, Jou Kaihara, Shinichi Suda, Yoshio Kobayashi, Atsushi Shinohara, Yoshitaka Ohkubo, and Koichiro Asahi
“Temperature-dependent behavior of impurity atoms implanted in highly oriented pyrolytic graphite — An application of a new online TDPAC method”
Journal of the Physical Society of Japan **77**, 095001(1-2) (2008). (査読有)

[学会発表] (計 20 件)

- ① W. Sato, S. Komatsuda, Y. Itsuki, and Y. Ohkubo
“Local fields at impurity sites in ZnO observed by the TDPAC method”
2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Dec. 18, 2010, Hilton Hawaiian Village (USA).
- ② 佐藤 渉、小松田沙也加、今川恵里、大久保嘉高、山田康洋
「 ^{111}Cd プローブを用いた酸化亜鉛の局所場観察」
「短寿命核および放射線を用いた物性研究 (III)」専門研究会、2010 年 11 月 25 日、京都大学原子炉実験所事務棟 (大阪府)
- ③ 佐藤 渉、南 大地、長 明彦、佐藤 哲也、大久保嘉高

「ペロブスカイト型マンガン酸化物の超微細場測定」

2010 日本放射化学会年会、2010 年 9 月 28 日、大阪大学銀杏会館 (大阪府)

- ④ 佐藤 渉、大久保嘉高、小松田沙也加、南 大地、窪田瞳子、山田康洋、横山明彦、中西 孝
「第 13 族元素をドーピングした酸化亜鉛中の局所場観察」

「短寿命核および放射線を用いた物性研究 (II)」専門研究会、2009 年 12 月 17 日、京都大学原子炉実験所事務棟 (大阪府)

- ⑤ 佐藤 渉、大久保嘉高、横山明彦、中西 孝
「不純物をドーピングした酸化亜鉛中の局所場観察」
2009 日本放射化学会年会、2009 年 9 月 28 日、日本大学文理学部百周年記念館 (東京都)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 渉 (SATO WATARU)
金沢大学・物質化学系・准教授
研究者番号：90333319

(2) 研究分担者

大久保 嘉高 (OHKUBO YOSHITAKA)
京都大学・原子炉実験所・教授
研究者番号：70201374

上野 秀樹 (UENO HIDEKI)
理化学研究所・仁科加速器研究センター・専任研究員
研究者番号：50281118

(3) 連携研究者

今井 伸明 (IMAI NOBUAKI)
高エネルギー加速器研究機構・素粒子原子核研究所・助教
研究者番号：80373273