

# ペロブスカイト系物質の輸送現象

いわき明星大学 片岡光生

## 1 はじめに

ペロブスカイト型結晶構造を持つ酸化物は、誘電体、磁性体、金属、超伝導体等の様々な相を示し、現在まで物性論の多くの研究の対象となって来た。10年前に発見されたペロブスカイト型銅酸化物における高温超伝導はこの物質群の持つ物性を一層豊かにすると同時に、現在の物性論に多くの課題を提供することとなった。

この物質群が何故そのように豊かな性質を示すのであろうか？ その理由の一つは、この物質群を構成する遷移元素の豊かさに加えて、この元素間に介在する酸素の2p電子と遷移元素のd子との混じり具合が絶妙であって、金属、非金属等の諸相がエネルギー的に接近した結果、電子相関はもとより、スピン、電荷、格子などの自由度のわずかな変化が物性に決定的な役割を果たすからであると言えよう。このように考えると、銅酸化物における高温超伝導が、反強磁性絶縁相と常磁性金属相の境界付近で出現している事実は興味深い。このサブゼミナールで取り上げるペロブスカイト型Mn酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (Aは主として+2価のアルカリ土類金属元素イオン)もxの増加により反強磁性絶縁相より強磁性金属相へ転移し、そのとき特異な磁氣的、電氣的性質を示す物質である。実はこの物質は1950年にJonkerとvan Santenによって調べられており、その興味深い磁氣的性質はZenerやAnderson-Hasegawaによる二重交換相互作用の概念が生まれる契機を与えたのである。しかし最近になって高温超伝導酸化物の参照物質として、また磁性多層膜に発見された巨大磁気抵抗 (giant magnetoresistance: GMR) より更に大きな超巨大磁気抵抗 (colossal magnetoresistance: CMR) を示す物質として多くの研究者達の関心を集めている。

このサブゼミナールでは、この物質の多彩な物性を網羅的に述べるのではなく、輸送現象、特にCMRに焦点を絞る。これらの実験データに基づいて理論の立場から何が言えるかを話し、併せて若い研究者が輸送現象を考える一つの機会にしたい。

## 2 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ の電子状態と磁性

母物質 $\text{LaMnO}_3$ は図1に示すようなペロブスカイト構造を取り、スピンの面内は強磁性的に、面間は反強磁性的に配列した (いわゆるA型<sup>1)</sup>) 反強磁性絶縁体である。 $\text{Mn}^{3+}$ イオンは酸素イオンによって構成される歪んだ八面体によって囲まれており、隣り合うMnイオンは八面体の一つの頂点酸素を共有する。

この物質の電子状態はHamada et al<sup>2)</sup>、Satpathy et al<sup>3)</sup>によって得られたバンド計算結果から理解できる。彼等のバンド構造によると、Mnイオン内の大きな原子内交換相互作用 $J$ (~1eV)のために高スピン状態が実現されており、その結果生じた $e_g$ 軌道に入っている電子はJahn-Teller効果(JT効果)活性であり、Mnを囲む八面体を歪ませて自分自身のエネルギー準位を下げる。このJT歪みは縮退していた二つの $e_g$ 軌道を分裂させてフェルミ

準位のところにギャップを開き、その結果絶縁体状態となる (図2)。JT歪みは異方的な電荷分布を持つ  $e_g$  軌道の配列を決定し、これはまた超交換相互作用に影響を与えて観測されている A 型磁気構造を安定化させている。Satpathy et al<sup>3)</sup> は Hubbard 近似で電子相関を取り入れたバンド計算 (LDA+U) も同時に行っている。その結果によると  $\text{LaMnO}_3$  においては Mott 分裂した  $e_g$  軌道の間に入り込み実際には電荷移動型絶縁体となることが示唆されている (図2)。

一方の母物質  $x = 1$  の例として  $\text{CaMnO}_3$  を考える<sup>3)</sup>。この場合は  $\text{LaMnO}_3$  と比べて価電子が一個減少し Mn は +4 価となる。このとき  $e_g$  軌道には電子はいなくなるために JT 不活性であり、またフェルミ準位は結晶場分裂した  $t_{2g}$  準位と  $e_g$  準位の間に位置するので再び絶縁体となる (図2)。3 個の  $t_{2g}$  軌道にはそれぞれ一個の電子が入るために電荷分布は等方的になり、このことを反映してスピンの面内面間ともに反平行に向く G 型反強磁性体<sup>1)</sup>となっている。

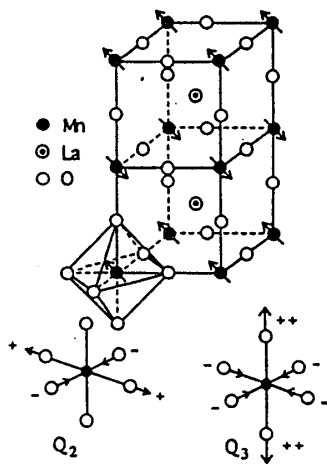


図1. ペロブスカイト型  $\text{LaMnO}_3$  の結晶構造。主軸および酸素八面体は歪んでいる。

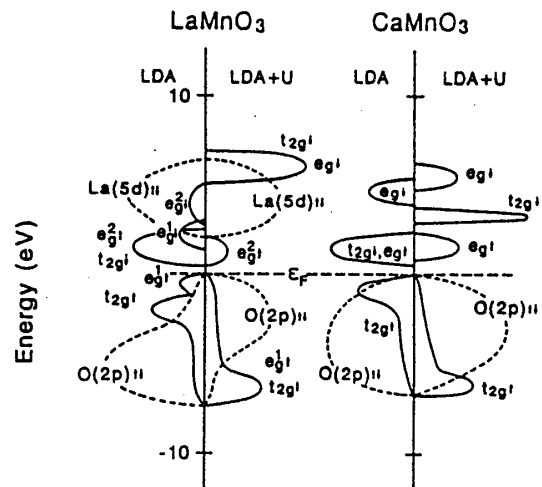


図2. LDA および LDA+U バンド計算による電子状態密度 (模式図)<sup>3)</sup>

次に  $\text{La}^{3+}$  を  $\text{A}^{2+}$  で置換して行くことを考えよう。このような置換はペロブスカイト構造を維持しながら、また Mn を囲む八面体のネットワークを損なうことなく行われるので第一近似として  $\text{LaMnO}_3$  における  $\text{Mn}^{3+}$  は  $\text{Mn}^{4+}$  に変化する、言い換えると Mn サイトにホールがドーピングされると見てよい。Satpathy et al による (LDA+U) 計算の結果に基づいて考えると、最初 ( $x = 0$ ) に  $\text{O } 2p$  準位の下に位置していた  $e_g$  バンドはこれにホールが入るとき  $\text{O } 2p$  と強く混成しながら、ついには空の  $e_g$  バンドへと移行することになる。1950年に Jonker and van Santen<sup>4,5)</sup> は、 $0.15 < x < 0.4$  の濃度範囲で強磁性が現われ金属となることを見出した。注目すべきことはこの強磁性相は金属でありながら Mn イオンのほぼ全磁気モーメントが発生しているということである。この劇的な反強磁性絶縁体から強磁性金属への転移を説明する機構として二重交換相互作用 (Double exchange interaction) が Zener, Anderson and Hasegawa によって提案、定式化された。その詳しい導出は他に譲ることにして、その要点は次のようなものである。スピンスを持つ電子 (またはホール) が充分長い局在スピン  $S$  を持つ二つの磁性イオン間を、原子内交換相互作用  $-J(S_i \cdot s)$  をし

ながら移動するとき次の形の運動エネルギー  $E_{DE}$  を得する。

$$E_{DE} = -t \cos\left(\frac{\theta_{ij}}{2}\right), \quad (1)$$

ここで  $t (> 0)$  は移動積分、 $\theta_{ij}$  は二つの局在スピンの相対角度である。 $E_{DE}$  はスカラー積 ( $S_i \cdot S_j$ ) では表わせないということ、スピンを強磁性的に揃えようとすることを留意すべきである。併せてこの強磁性的二重交換相互作用が働いているとき、ホールは多かれ少かれ非局在的になっていることも留意すべきである。

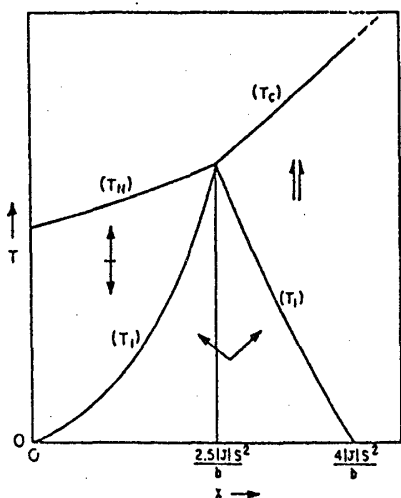


図3. 二重交換相互作用系の磁気相図.<sup>6)</sup>

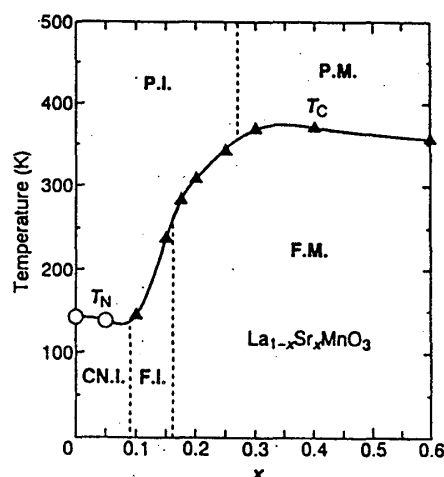


図4.  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  の相図. F.M. 強磁性金属、CN.I. スピンキャスト絶縁体、P.M. 常磁性金属、P.I. 常磁性絶縁体.<sup>7)</sup>

de Gennes<sup>6)</sup> は 1960 年に二重交換相互作用を A 型反強磁性体に適用し、温度  $T$ —濃度  $x$  相図において反強磁性相、スピンキャスト相、強磁性相が出現することを示した (図 3)。最近 Urushibara et al<sup>7)</sup> が  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  について得た相図を図 4 に示す。これと de Gennes の得た相図を比べてみると両者の一致は必ずしも良くないが、スピンキャスト相や強磁性相の出現を再現することに成功している。しかし、Matsumoto<sup>8)</sup> も既に 1970 年に指摘しているように、理論が予想したスピンキャスト相—反強磁性相転移やスピンキャスト相—強磁性相転移は実験的には観測されないという不一致もある。この問題については現在もお未解決のままである。そもそも de Gennes が採用した基本的な仮定は、任意の濃度  $x$  でホールは常にバンド状態になっておりドーパされたホールはこのバンドの底に分布しているとしたことであつた。移動積分  $t$  が約 1 eV という大きな値を持っていながら、強磁性転移温度  $T_c$  と反強磁性転移温度  $T_N$  が拮抗できるのは二重交換相互作用を得しているホールの数  $Nx$  が少ないためである。しかし、このドーパされたホールがその数に依らず常にバンドを形成すると仮定するのは大変粗い近似である。実は後で見ると、ホールが遍歴的であるか或いは局在的あるかが次に述べる輸送特性と直接関係しているのである。

### 3 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ の伝導特性

1970年にSearle and Wang<sup>9)</sup>は $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ の電気抵抗を磁場下で測定し、 $T_c$ 近傍で非常に大きな負の磁気抵抗があることを発見した。von Helmolt et al<sup>10)</sup> 及びJin<sup>11)</sup> は磁性多層膜で発見されたGMRに刺激されて、それぞれ $A=\text{Ba}$ ,  $A=\text{Ca}$ の場合について電気抵抗を測定しそのCMRを報告した。一方Tokura et al<sup>12)</sup>は高温超伝導酸化物の対比物質として $A=\text{Sr}$ の場合にその電気的磁気的性質を調べCMRを見い出している。彼等の得た $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の電気抵抗の温度変化 $\rho(T)$ を図5に示す。またSchiffer et al<sup>13)</sup>も $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ について同様の報告をしている(図6)。これから $MR = \{\rho(0) - \rho(H)\} / \rho(0)$ が80%にも達していることがわかる。これらの図から磁性と伝導性に関する次のような特徴が読み取れる。

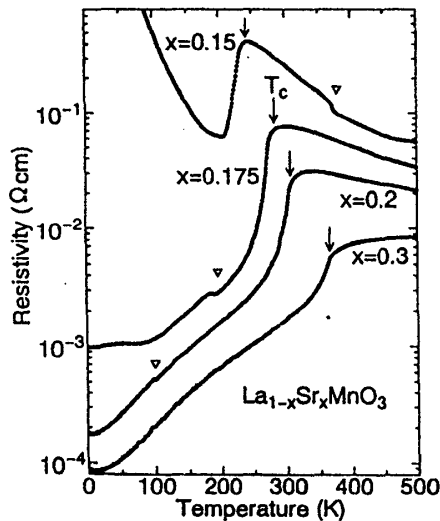


図5.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ における電気抵抗の温度依存性.<sup>12)</sup>

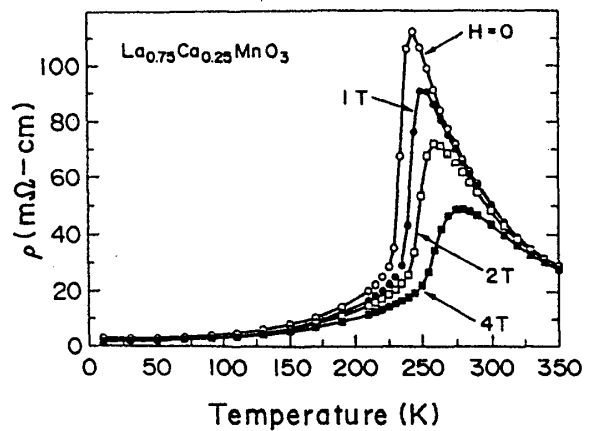


図6.  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ における電気抵抗の磁場依存性.<sup>13)</sup>

第一の特徴は、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ において $x=0$ 近くの絶縁体状態が $x$ を増加するとともに不連続的な金属-絶縁体転移をすることなく、滑らかに $x=0.4$ 付近の金属状態に移行して行くということである。同様に温度変化においても、 $T_c < T$ における $(\frac{d\rho}{dT}) < 0$ を示す半導体のように振る舞う相は、特殊な場合を除いて連続的に $T < T_c$ における $(\frac{d\rho}{dT}) > 0$ を示す金属相へと移行する。このように伝導的性質が連続的に変化する時に、我々はどこで金属と絶縁体を判別したらよいのだろうか？ 図4では $(\frac{d\rho}{dT}) = 0$ を金属相と絶縁体相の境界としているが、このような判別は便宜的であって根拠がない。

この疑問については、光電子分光実験によるフェルミエッジの観測やフェルミ準位での電子状態密度 $n(E_F)$ の観測が明快な答えを与えてくれるはずのものである。図7はPark et al<sup>14)</sup>が得た $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $A=\text{Ca}, \text{Pb}$ )の光電子分光スペクトラムである。これによると $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ の場合、 $T \ll T_c$ で見られる $n(E_F)$ が $T_c < T$ で非常に小さくなっている。このことを強磁性相で金属であったものが常磁性相で絶縁体に転移したものであると解釈すると、 $(\frac{d\rho}{dT})$ が $T \sim T_c$ で符号を変えることと矛盾がない。ところが同じくCMRを示

すA=Pbの場合については、 $n(E_F)$ は $T_c < T$ においても有限に残っているように見える。また、McIlroy et al<sup>15)</sup>は彼等の光電子分光スペクトラムの測定結果から、大きな磁気抵抗を示す $\text{La}_{0.65}\text{Ba}_{0.35}\text{MnO}_3$ は $T_c$ の上下で金属であると主張している。このようにCMRを示

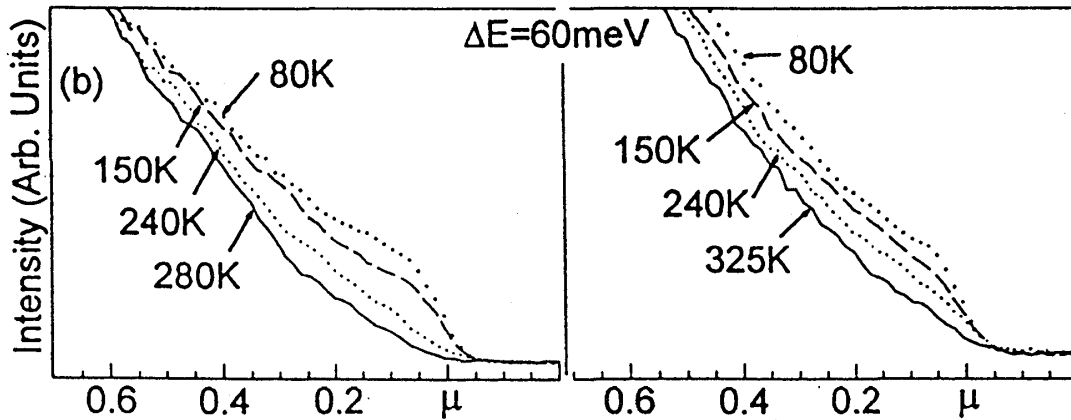


図7.  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  (左) および  $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$  (右) の光電子分光スペクトラム.<sup>14)</sup>

す物質であっても異なった電子状態の様相を示しており、 $(\frac{d\rho}{dT})$ の符号と金属-絶縁体転移との関係は光電子分光実験もなお決め手になっていない。従って $(\frac{d\rho}{dT}) < 0$ を持つ常磁性相を、いつでも絶縁体相と見るのは注意を要する。

ところで明らかに電荷整列が起こり絶縁体になるものがある。 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ は $x > 0.3$ の濃度領域で温度低下とともに先ず電荷整列絶縁体相が現われ、次に反強磁性相が現われる。この反強磁性状態を磁場によって強制的に強磁性状態にすると、整列していた電荷は融解して金属となる。この磁場誘起絶縁体-金属転移は強い一次転移となる<sup>16)</sup>。この現象は次のように理解できる。常磁性状態において無秩序な方向をもつスピンの海の中では、キャリアは強い原子内交換相互作用に妨げられて動くことが難しい。このとき運動エネルギーを十分得ることができないので、むしろ局在化し且つ整列して長距離クーロン相互作用を得しようとする。磁場によってスピンの揃えられると運動エネルギーの利得がクーロンエネルギーの利得を凌駕することにより金属状態がより安定となる。このような磁場誘起転移が起こることは、電荷整列相と強磁性相のエネルギーが非常に接近しているそのエネルギー差がせいぜいゼーマンエネルギー程度であることを意味している。この事実は電荷整列相が現われていない物質を考えるうえで次のような示唆を与えてくれる。即ち、電荷整列転移温度が強磁性転移温度 $T_c$ より低ければ、電荷整列した絶縁相は現われる機会を失うということである。このことはCMRを考えるうえで重要である。

第二の特徴は菱面体 (Rhombohedral) 相 (R相) - 斜方晶 (Orthorhombic) 相 (O相) の構造相転移と電気抵抗との相関にある。図5において▽印は構造相転移温度 $T_s$ を示すが $x=0.17$ 付近で $T_c$ と $T_s$ がほぼ等しくなる。このとき構造相転移が一次であることに引きずられて、電気抵抗も $T_c$ 付近でヒステリシスを示すことが分かっている<sup>17)</sup>。また磁場はO相を抑制しR相を相対的に安定化させるので、再び磁場誘起構造相転移が見られる。これらの事実は確かにキャリアと格子系が強く結び付いていることを示している。しかし、この強いキャリアと格子との結合は $T_c$ と $T_s$ が接近している極く限られた濃度領域で生じ

ており、 $T_c$ と $T_s$ が離れるに従い伝導性と構造相転移の相関は急速に失われるように思える。事実 $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ のCMRには最早 $T_s$ の影響を見ることは出来ない。このことはCMRの起源を構造相転移、従って $e_g$ 軌道のJT効果に求めることの妥当性を見つけることは難しいことを意味している。CMRとJT効果との関連については後で述べるポーラロンモデルのなかで再び議論する。

第三の特徴は $x \geq 0.18$ で電気抵抗は通常の金属磁性体のような温度変化を示すことである。Endoh et al<sup>18)</sup>は $x=0.3$ の試料を用いて中性子散乱実験を行い、スピン波エネルギーを測定した。これによると低温でのスピン波分散関係はFeのような遍歴磁性体のものとよく似ている。また低濃度領域では磁気構造の異方性を反映して異方的であった分散関係は金属領域で等方的なものへと移る。従って、少なくともCMRを起こさない高濃度領域での電子状態は通常の金属強磁性体とあまり違わないと言える。このことと図4に示されている相図、図5のいろいろな $x$ での電気抵抗の温度変化、光電子分光スペクトラム等を考え合わせると、CMRを起こす濃度領域と起こさない領域とで画然とした電子状態の不連続性は見出すことは出来ない。

$\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ のCMRに関連して、パイロクロア型酸化物 $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ で見い出される抵抗異常は興味深い<sup>19)</sup>。この結晶構造においてもペロブスカイト型構造と同様に $\text{MnO}_6$ の八面体が頂点を共有しながら連なっているが、その連なり方はより複雑である。 $T_c = 142\text{ K}$ 以下で強磁性金属であるが、この相での電子状態はペロブスカイト型Mn化合物の場合とかなり異なっており、 $\text{Tl } 6s$ 状態がフェルミ準位近傍に来ている。仮に、 $\text{Tl}$ を+3価とするとMnは+4価となり $e_g$ 軌道に電子を持っていない。このことはMnはこれを取り囲む酸素の八面体が歪んでいなくてもJT活性ではないことを予想させる。図8はこの物質のいろいろな磁場のもとで測った電気抵抗の温度依存性を示したものである<sup>19)</sup>。図からわかるように、抵抗は $T_c$ 近くで極大を示し、この極大は磁場により容易に抑えられてCMRが生ずる。この物質のCMRがペロブスカイト型Mn化合物の場合と特に異なる点は、 $(\frac{d\rho}{dT}) < 0$ は $T_c$ 直上に限られており強磁性相、常磁性相ともに金属であるということである。

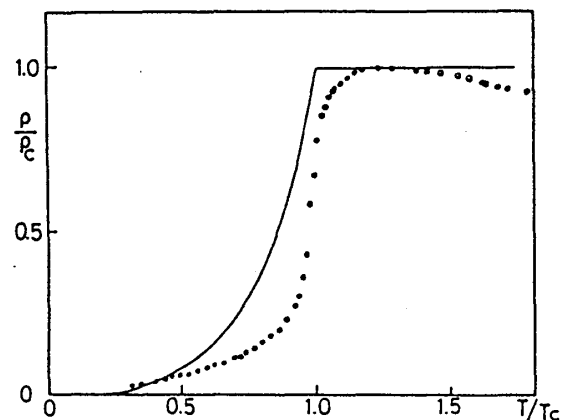
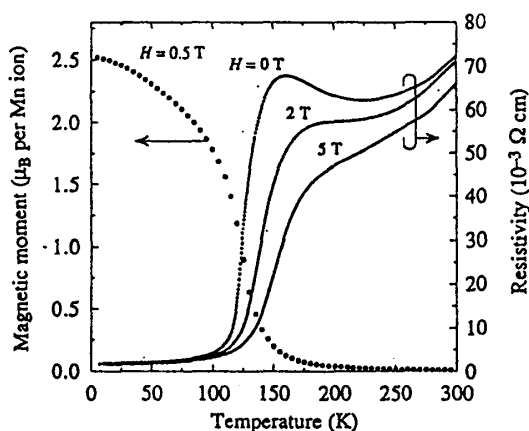


図8.  $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ の磁化および電気抵抗の温度依存性.<sup>19)</sup> 図9. Kubo-Ohata 理論による二重交換相互作用系の電気抵抗.<sup>21)</sup>

## 4 超巨大磁気抵抗 (CMR) の理論

この節では現在までに提案されているペロブスカイト型 Mn 化合物における CMR の理論的モデルを概観する。

### 4.1 磁気ポーラロンモデル

van Helmolt et al<sup>10)</sup> は  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$  における CMR の報告のなかで  $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Se}$  の場合の磁気ポーラロンをこの物質にも適用し、次のように考えた。  $T \ll T_c$  では  $t_{2g}$  軌道にある電子の局在スピンは  $e_g$  電子が十分に遍歴しており強磁性的に揃えられている。このときキャリアは磁気ポーラロンの性質はない。しかし、  $T \gg T_c$  ではスピンは無秩序になっているので  $e_g$  電子は動きにくくなるが、それでもある範囲内を動きながら周りの  $t_{2g}$  軌道にある電子の局在スピンを揃える。これは磁気ポーラロンであるが事実上局在化している。磁場  $H$  は無秩序である局在スピンを揃えるのでポーラロン形成を難しくして  $e_g$  電子を動き易くする。 Varma<sup>20)</sup> も本質的にこれと同じ考え方で CMR を定性的に議論している。彼によるとこの場合の電気伝導は、ポーラロンが局在スピンによって乱された移動積分によってホッピングしながら動くことから生ずる。このとき電気伝導度  $\sigma$  は

$$\sigma \propto \exp[-(T_0(H)/T)^{1/2}], \quad (T_0(H) \approx e^2/\kappa l(H)) \quad (2)$$

によって与えられる。ここで  $l(H)$  は波動関数の拡がりを表わす局在長であり、磁場  $H$  とともに増加するので CMR が出現する。

この機構は合理的に見えるが、Eu カルコゲナイドにおいても磁気ポーラロンの実験的な確証が得られていないことに加えて、次の点で問題がある。Eu カルコゲナイド化合物におけるキャリア数 ( $n \sim 10^{19}\text{cm}^{-3}$ ) に比べて  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  の CMR 領域ではドーブされたホール数は格段に多い。例えば  $x = 0.2$  のとき、最小のポーラロンでさえ、そのポーラロンの範囲にあるいずれかの局在スピンは近隣のポーラロンにも共有されることになる。  $T > T_c$  でスピンは無秩序であるため、このように高い密度のポーラロンはお互い潰し合うことになる。これを避けるためにポーラロンの半径を余りにも小さくすると二重交換相互作用が働かなくなってしまう。このような状況のなかで果たして磁気ポーラロン描像が成立し得るのかどうか、もっと検討を重ねる必要がある。

### 4.2 局在スピン-伝導電子スピン 強結合理論

そもそもこの物質の際立った特徴は、原子内交換相互作用  $J$  と伝導電子の移動積分  $t$  が同程度の大きさであり、このために二重交換相互作用等の特別の状況が生じたことであった。従って通常の金属でなされる  $J \ll t$  の場合の理論は不十分であって、異なった理論的取扱をしなければならない。このことをいち早く問題にして、一つの理論的試みを提出したのは Kubo and Ohata<sup>21)</sup> であった。彼等の取り扱ったハミルトニアンは次式で与えられ、通常の  $s-d$  模型のものとは何れも等変わりはない。

$$H_{s-d} = -J \sum_i (\mathbf{S}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\sigma,\sigma'}) c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma'} + \sum_{i,j} \sum_{\sigma} t_{i,j} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma'} \quad (3)$$

ここで  $S_i, \sigma$  はそれぞれ  $t_{2g}$  軌道にある電子の局在スピン、 $e_g$  軌道にある伝導電子のスピンであり、 $c_{i\sigma}$  は電子の消滅演算子である。第二項に対して第一項を摂動として取り扱わないことが重要である。

$T \ll T_c$  においてはよく発達した強磁性状態であるので局在スピンが完全に揃った時の電子バンド状態から出発すれば、局在スピンの乱れはスピン波近似で取り扱うことが出来る。しかし  $T_c$  近傍や常磁性状態ではスピンの乱れが大きすぎるので、この領域ではスピン仮想結晶近似 (virtual crystal approximation) を使う。この近似では伝導電子は乱れたまま固定された局在スピンの海の中をブラウン運動のように流れて行く。このとき摩擦係数  $1/\tau$  は

$$\frac{1}{\tau} = m^* \langle \Delta t_{ij}^2 \rangle \left( \frac{a}{k_F} \right), \quad (4)$$

と書ける。ここで  $\langle \Delta t_{ij}^2 \rangle$  は隣接する局在スピンの相対的角度の乱れによる移動積分のゆらぎである。この近似による抵抗の温度変化を図 9 に示す。また  $T_c$  直上の磁気抵抗は次式で与えられる。

$$\frac{\Delta \rho}{\rho_c} \propto - \left( \frac{H}{T - T_c} \right)^2. \quad (5)$$

この CMR は大きすぎて  $T = T_c$  で負に発散している。Furukawa<sup>22)</sup> は無限次元  $D = \infty$  で正しい結果を与える動的平均場理論を用いて古典的スピン  $S = \infty$  の場合を調べた。Kubo-Ohata に比較し、 $\rho$  の磁化  $M$  依存性は改善されたものの  $\rho$  の温度依存性は定性的には同じである。

Kubo and Ohata, Furukawa の理論は  $J \sim t$  の場合における輸送理論の試みとして意義深いのが、実際の  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  で見られる電気抵抗の振る舞いを十分には説明出来ない。特に理論によって得られた  $\rho(T)$  は  $T > T_c$  において一定であり、観測されているような  $T_c$  付近での  $\rho$  の極大は再現出来ない。Kubo-Ohata の理論による  $1/\tau$  の考え方は秩序度が温度変化している合金のものとおなじであり、まだ取り込められていない二重交換相互作用系の特徴があるものと思われる。Furukawa の理論は動的平均場理論を使っているためにサイト間の電子およびスピンの相関は無視されている。実際の CMR 物質では平均自由行程が格子間距離程度になっているためにこの近似は正当化されると考えるのだが、後で述べるように CMR 機構には空間的な相関こそが重要な役割を果たしているのかも知れない。

### 4.3 ヤーン・テラー ポーラロンモデル

前にも述べたように酸素の八面体によって囲まれた  $\text{Mn}^{3+}$  は JT 活性であって、JT 歪みを引き起こす。Millis<sup>23)</sup> はこのことに着目して JT ポーラロンモデルを提案した： $T > T_c$  では局在スピンが乱雑であるために電子は運動エネルギーを十分得できない。この時  $e_g$  電子は局所 JT 歪みを伴って局在する。一方、 $T < T_c$  では運動エネルギーを得するために、弱められた局所歪みを伴いつつも非局在となる。彼の用いたハミルトニアンは次式で与えられる。

$$H = H_{\text{band}} + H_{\text{d-ex}} + H_{\text{el-ph}} + H_{\text{ph}}, \quad (6)$$

$$H_{\text{band}} = - \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{ab, \sigma} t_{ij}^{ab} d_{ia\sigma}^\dagger d_{jba} - \mu \sum_{ia\sigma} d_{ia\sigma}^\dagger d_{ia\sigma}, \quad (7)$$



$$H_{d-ex} = -J \sum_i \sum_{\alpha\beta} \mathbf{S}_i \cdot d_{i\alpha}^\dagger \sigma_{\alpha\beta} d_{i\beta}, \quad (8)$$

$$H_{el-ph} = g \sum_i \sum_{ab\alpha} \mathbf{r}_i \cdot d_{i\alpha}^\dagger \tau_{ab} d_{i\beta\alpha}, \quad (9)$$

$$H_{ph} = \sum_i \frac{1}{2} k r_i^2. \quad (10)$$

ここで $\alpha, \beta$ は電子の $\uparrow, \downarrow$ スピン状態を表わし、 $\sigma$ はパウリスピン演算子である。また $a, b$ は二つの $e_g$ 軌道状態を表わし、 $\tau$ は偽パウリスピン演算子である。さらに $r_i$ はイオンの変位であり、フォノン分散を持たないと仮定している。Millisは協力JT効果は起こらないという仮定のもとで動的平均場理論を用いて図10、図11に示されている結果を得た。抵抗の濃度依存性(図5)、磁気抵抗(図6)ともに実験結果を再現することに成功している。

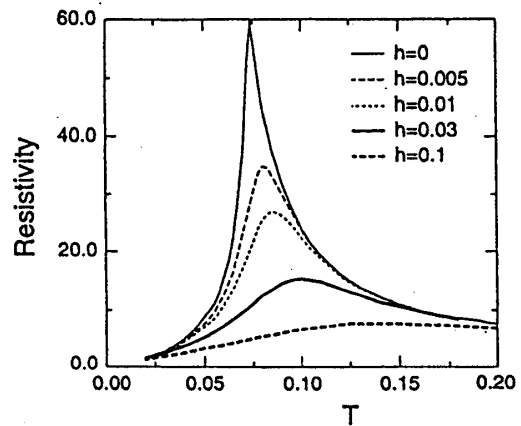
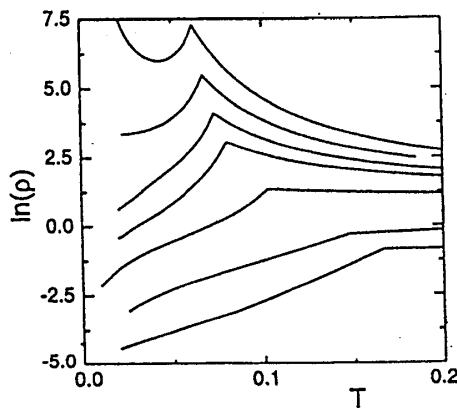


図10. ヤーンテラー ポーラロンモデルによる電気抵抗の温度依存性.<sup>23)</sup> ホール濃度は $x=0.5$ である。曲線は下から $\lambda=0.32, 0.71, 1, 1.08, 1.12, 1.15, 1.20$ に対応する。

図11. ヤーンテラー ポーラロンモデルによる電気抵抗の磁場依存性.<sup>23)</sup> 磁場 $h=0.01$ は $1.5\text{T}$ に相当する。

しかしこのJTポーラロンモデルは次に述べるような疑問点が残っている。

(i) 用いられたJT結合定数 $g$ は大変大きいもので、協力JT効果を起こさないという仮定と両立出来ない可能性がある。Millisは $\rho(T)$ をいろいろな電子-格子結合パラメータ $\lambda(=g/\sqrt{kt})$ の値について計算し、CMRは $\lambda > 1.4$ の場合に起こることを明らかにしている。この時、JT歪みを起こして得するエネルギーは

$$E_{JT} = \frac{g^2}{2k} = \frac{1}{2} \lambda^2 t \sim t, \quad (11)$$

となる。従って $E_{JT}$ も $1\text{ eV}$ という大きな値になるが、この値そのものはHamada<sup>2)</sup>が得た $e_g$ 分裂の大きさ $1.2\text{ eV}$ と比べて不都合ではない。しかし磁気ポーラロンのところで述べたように、例えば $x=0.2$ の場合にはポーラロンの密度は高いうえに、Mnの周りの大きな歪み場は本来長距離に広がっている。このことを考えると歪み場はお互い影響しあっているはずであり、協力JT効果を見捨てることは出来ない<sup>24)</sup>。

(ii) このモデルによると、 $T < T_c$ では電子は移動によって運動エネルギーを利得するためにJT歪みはむしろ弱まっている。ところがこの予想に反して、 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ の相図(図4)をみるとJT効果によって安定化されると考えられているO相が金属強磁性相で現われている。

(iii)  $T_c$ 近くの常磁性状態ではスピンは無秩序であるといえども相関長は充分長い。従って近隣のMn位置への移動は可能であって、 $e_g$ 電子の移動は必ずしもホッピングによるものではない。そうであるとするときJTポーラロンが崩れ始める温度が $T_c$ に一致するとは限らない。

#### 4.4 巨大スピンゆらぎモデル

通常の磁性金属においては、スピン散乱による電気抵抗の磁気抵抗は $T_c$ においてさえ大きくないことがよく知られている。しかし、スピンゆらぎに特別のことが起きていれば抵抗に異常性が現われても構わない。図3, 4に示されている磁気相図をみると、二重交換相互作用によって安定化されていた金属強磁性はホール濃度減少とともに不安定となり、超交換相互作用による反強磁性が現われる。この磁氣的相変化が起こる臨界濃度 $x_c$ 付近の混晶においては、 $T_c$ 付近で通常より更に大きな巨大スピンゆらぎが起こるのであろう。Kataoka<sup>25)</sup>はこのことに着目し、この巨大スピンゆらぎが伝導電子を散乱することによってCMRを引き起こす可能性があることを明らかにした。

今、 $t_{2g}$ 軌道にある電子の局在スピン間に働く交換相互作用のエネルギーを次のように書く。

$$\begin{aligned} H_{\text{ex}} &= J_{\text{SE}} \sum_{ij} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) - \frac{t}{S^2} \sum_{ij} (S_i S_j) \cos\left(\frac{\theta_{ij}}{2}\right) \\ &= -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} J_{\mathbf{q}}^{\text{eff}}(x) (\mathbf{S}_{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{S}_{-\mathbf{q}}). \end{aligned} \quad (12)$$

ここで $\mathbf{S}_{\mathbf{q}}$ は $\mathbf{S}_i$ のフーリエ成分であり、 $\mathbf{q}$ はその波動ベクトルである。また $J_{\mathbf{q}}^{\text{eff}}(x)$ は超交換相互作用 $J_{\text{SE}}$ と二重交換相互作用の両方を含めた有効交換相互作用である。スピンの長波長ゆらぎに対して $J_{\mathbf{q}}^{\text{eff}}(x)$ は次式で近似できる。

$$J_{\mathbf{q}}^{\text{eff}}(x) = \frac{t}{8S^2} \left\{ (4x - x_c) - \frac{1}{2}(x - x_c)(aq)^2 + \frac{1}{24}\left(\frac{1}{4}x - x_c\right)(aq)^4 + \dots \right\}, \quad (13)$$

これを用いると $T > T_c, x > x_c$ のときのスピン相関関数は

$$\chi_{\mathbf{q}} \propto \left\{ T - T_c(x) \left[ 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{x - x_c}{4x - x_c} \right) (aq)^2 + \dots \right] \right\}^{-1}, \quad (14)$$

となる。(14)は $x \sim x_c, T \sim T_c$ において巨大なスピンゆらぎがおこることを示している。このような巨大スピンゆらぎがある系でスピン散乱をボルン近似で計算した結果を図12に示す。この図を図6と比較してみると、このモデルによる $\rho$ の温度変化は $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ で観測されているものをよく再現している。特に常磁性領域での $\left(\frac{d\rho}{dT}\right) < 0$ 、 $T_c$ 直下での急激な減少、 $\rho$ の折れ曲がり(elbow)等が金属-非金属転移を仮定することなく現われている

ことは注目すべきである。図13には計算された $(\rho(0) - \rho(H))/\rho(0)$ を示したが、これも $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ で実験的に得られたもの<sup>13)</sup>にたいへんよく似ている。

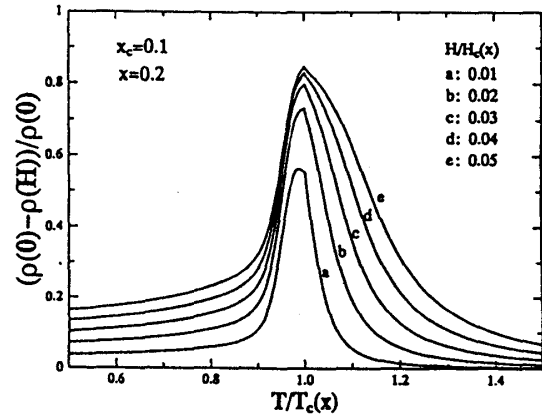
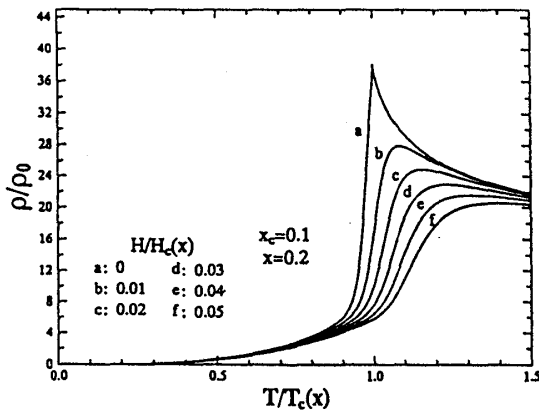


図12. 巨大スピンゆらぎモデルによる電気抵抗の温度および磁場依存性。<sup>25)</sup> 図13. 巨大スピンゆらぎモデルによる磁気抵抗比。<sup>25)</sup>

さてこの理論にも疑問点がある。その一つは原子内交換相互作用 $J$ が移動積分 $t$ と同程度の大きさでありながら、 $J$ による散乱を摂動で扱っていることである。このように大きな $J$ は $e_g$ バンド状態を大きく変えるはずであり良く定義されたバンド電子が局在スピンスピンによって散乱されるという見方は単純すぎる。しかし $e_g$ 軌道の波動関数が重なりあつてとにかくバンド状態を形成しているならば、散乱をボルン近似で扱うことによってCMRの機構を探ることは出来るであろう。もう一つの疑問はこの理論がFisher and Langer<sup>26)</sup>の主張と相容れないようにみえることである。彼等は電気抵抗は短距離スピンゆらぎによって支配されるので、de Gennes and Friedel<sup>27)</sup>が得た $T_c$ でのカスプ型の温度変化は正しくないと主張する。その根拠は電子の平均自由行程は $T_c$ においてさえ有限に止まるので、 $\chi(\mathbf{R}_i)$ の長距離部分が $\rho$ の温度変化を決めるはずはないというのである。このことを言いかえると、電気抵抗にはさまざまな散乱の積分が効くのでその温度変化は二体の相関関数の長波長部分だけでは決定できないという事であつて、長波長部分が $\rho$ に寄与できないということではない。しかしいま考えているモデルのようにスピンゆらぎの長波長部分が異常に大きいとき、その異常性が $\rho$ の温度変化に反映することはあり得ることである。いずれにせよ、このような巨大スピンゆらぎが本当にあるならば、他の物理量、例えば中性子散乱、音波吸収、比熱等によって観測されなければならない。

## 5 おわりに

2-4において、 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ で見い出されているCMRの起源について、この物質についての実験結果を参照しながら主として理論の立場より述べた。ここではこの混晶系の相図や電気抵抗等の主として熱力学的側面に焦点を当てたが、これは片手落ちであり靴下搔痒の感がある。今後、光学伝導度、中性子散乱、音波吸収、ホール抵抗等の実験結果も

考慮にいれて、近い将来にペロブスカイト系物質の異常輸送現象の本質が明らかにされることを期待したい。

この小文で述べたことは、未だ研究途上のものであり必ずしも明快であったり理路整然としたものではない。物性研究は、過去のどの研究もそうであったように、混沌とした自然現象のなかから新しい概念を発見してきた。若い研究者がこのような自然という密林を臆することなく探検し、そこできらりと光る美しい真理を発見する喜びを味わって頂きたい。

## References

- [1] E. O. Wollan and W. C. Koehler: Phys. Rev. 100(1955)545.
- [2] N. Hamada, H. Sawada, and K. Terakura: *Spectroscopy of Mott Insulators and Correlated Metals*, ed. A. Fujimori and Y. Tokura (Springer-Verlag, Berlin, 1995) p. 95.
- [3] S. Satpathy, Z. S. Popovic and F. R. Vukailovic: Phys. Rev. Lett. 76(1996)960.
- [4] G. H. Jonker and J. H. van Santen: Physica XVI(1950)337.
- [5] G. H. Jonker: Physica XXII(1956)707.
- [6] P. G. de Gennes: Phys. Rev. 118(1960)141.
- [7] A. Urushibara et al: 51(1995)14103.
- [8] G. Matsumoto: J. Phys. Soc. Jpn. 29(1970)606.
- [9] C. W. Searle and S. T. Wang: Can. J. Phys. 48(1970)2023.
- [10] R. von Helmolt et al: Phys. Rev. 82(1993)2331.
- [11] S. Jin et al: Science 264(1994)413.
- [12] Y. Tokura et al: J. Phys. Soc. Jpn. 63(1994)3931.
- [13] P. Schiffer et al: Phys. Rev. Lett. 18(1995)3336.
- [14] J. H. Park et al: Phys. Rev. Lett. 76(1996)4215.
- [15] D. N. McIlroy et al: Phys. Rev. 54(1996)17438.
- [16] Y. Tomioka et al: J. Phys. Soc. Jpn. 64(1995)3626.
- [17] A. Asamitsu et al: Nature(London)373(1995)407.
- [18] Y. Endo et al: private commun. in Workshop at Jrcat, 1996.
- [19] Y. Shimakawa, Y. Kubo and T. Manako: Nature 379(1996)53.
- [20] C. M. Varma: Phys. Rev. B54(1996)7328.
- [21] K. Kubo and N. Ohata: J. Phys. Soc. Jpn. 33(1972)21.
- [22] N. Furukawa: J. Phys. Soc. Jpn. 64(1995)3164.
- [23] A. J. Millis, R. Mueller and B. I. Shraiman: Phys. Rev. B54(1996)5405.
- [24] M. Kataoka and J. Kanamori: J. Phys. Soc. Jpn. 32(1972)113.
- [25] M. Kataoka: Czechoslovak J. Phys. 46(1996)S4, 1857.
- [26] M. E. Fisher and J. S. Langer: Phys. Rev. Lett. 20(1968)665.
- [27] P. G. de Gennes and J. Friedel: J. Phys. Chem. Solids 4(1958)71.