ペロブスカイト型 Mn 酸化物におけるスピン電荷軌道整列と磁場効果

工業技術院産業技術融合領域研究所　アトムテクノロジー研究体　富岡　泰秀

1 はじめに

3*d* 遷移金属酸化物や 4*f* 電子系の化合物では、その 3*d* 軌道や 4*f* 軌道が秩序化して、軌道整列状態や四重極秩序状態がしばしば現れる。4*f* 電子系の化合物に見られる四重極秩序に関しては、(前々回の物理学会の予稿集等を見てみると)、極子間の相互作用や、多重 *k* ベクトルをもった秩序状態、そして近藤効果との競合等が興味深い点として注目されているようである。

3*d* 遷移金属酸化物では、例えば、$LaVO_3$, YVO_3, $RNiO_3$ (R = Pr, Nd), $R_{1-x}A_xMnO_3$ などでの軌道整列が挙げられる。$LaVO_3$ は、140K で斜方晶から単斜晶への構造転移を起こし、磁気的にも常磁性から反強磁性への転移を起こすが [1]、この時、長い V-O 結合と短い V-O 結合を形成しながら、V^{3+} ($3d^2$; t_{2g}^2) の t_{2g} 軌道が秩序化することが、理論計算から示唆されている [2]。YVO_3 でも、77K で格子定数に変化が見られ、反強磁性秩序が C-type から G-type へと変化し [3]、$LaVO_3$ の場合と同様に、この時距離の異なる二種類の V-O 結合が形成され、t_{2g} 軌道が秩序化することが示されている [2]。両者では、この二種類の V-O 結合の並び方が異なるため、軌道整列のパターンは異なってくる [2]。図 1 には、$LaVO_3$, YVO_3 の結晶構造 [2] とそれぞれにおける V-O 結合の並び方を示す。

$RNiO_3$ (R = Pr, Nd, Sm, Eu) では、ある温度で金属絶縁体転移が起き、その低温側に存在する絶縁体相において Ni^{3+} ($3d^7$; $t_{2g}^6 e_g^1$) の e_g 軌道の秩序化が起きる [4,5]。図 2 には、$RNiO_3$ (R = Pr, Nd, Sm, Eu) の電子相図 [4] と、スピン軌道秩序の模式図 [5] を示した。さらには V_2O_3 でも金属絶縁体転移に伴って、その絶縁体相において軌道の秩序化が起きていることが示唆されている [6,7]。

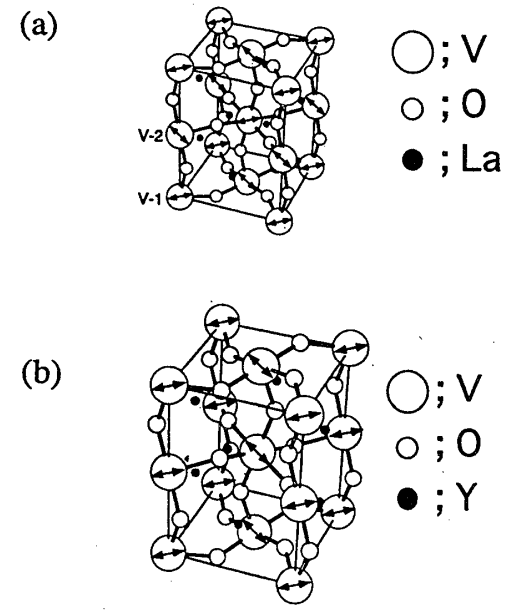

図 1. (a); $LaVO_3$, (b); YVO_3 における結晶構造。矢印は V と O の最長の結合を表す [1]。$LaVO_3$ では、最長の結合が結晶中に互い違いに並んでいる (G-type) のに対し、YVO_3 では、c 方向には、同じ向きで並んでいる (C-type)。

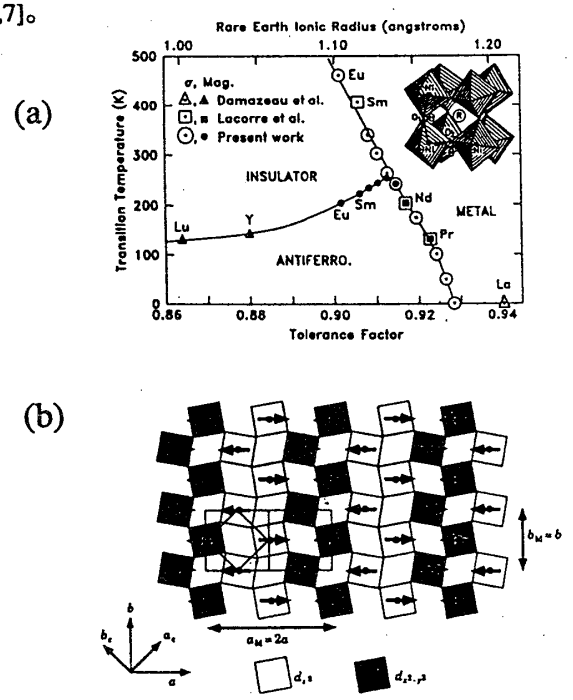

図 2. (a); $RNiO_3$ における絶縁体金属転移温度と相図 [3]。(b); 反強磁性絶縁体相でみられるスピン軌道秩序の模式図 [4]。

さらに 3*d* 遷移金属酸化物に特徴的な現象としては、上記のような金属絶縁体転移を中心とした話題以外に、Fe_3O_4 における Verwey 転移 [8] を始めとして、$La_{2-x}Sr_xNiO_4$ (x = 1/3, 1/2) [9], $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ (x = 2/3) [10,11], $(La_{1-y}Nd_y)_{2-x}Sr_xCuO_4$ (x = 1/8) [12] などに見られる電荷整列転移が挙げられる。これまで軌道整列は、どちらかといえば絶縁体金属転移や、電荷整列転移に付随して起こる現象として捉えられ、軌道整列だけが注目されてきた例はあまり多くなかった様に思われる。

ペロブスカイト型 Mn 酸化物では、二重交換相互作用や巨大磁気抵抗効果の名前で知られるように、スピンに依存した伝導現象がとりわけ注目されてきたが、この物質系では、もともとスピン、電荷、格子(軌道)間の結合が強いため、磁場の効果は、スピン、電荷のみならず格子 (軌道) にもしばしば大きな影響を与える。さらに最近の理論 [13,14] では、軌道の自由度をあらわに取り入れて、スピンの秩序状態等を決定していく研究も行われている。このテキストでは、ペロブスカイト型 Mn 酸化物における軌道整列に注目しながら、この物質系における最近の話題を提供したいと思う。2 では二重交換系の基本的な物性について、3,4 では静的な軌道秩序とその磁場による効果について、5 では、強いて言えばこれは動的な軌道秩序と関連すると思われるが、層状反強磁性と関連した異方的な物性について解説したい。

2 ペロブスカイト型 Mn 酸化物の基本的性質 ---- $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ の物性

2.1 $LaMnO_3$ (x=0) のスピン電荷軌道秩序

図 3(a)は、立方晶ペロブスカイト構造を模式的に示したものである。$LaMnO_3$では、MnO_6八面体の中心に位置する Mn^{3+} ($3d^4$) の 3*d*軌道は、酸素イオンの作る結晶場のために、酸素方向を避けた 3 つの t_{2g} 軌道と、酸素方向にのびた 2 つの e_g 軌道に分裂する。このとき結晶場分裂 ($10Dq$) に比べてフント結合 (J_H ~ 2 - 3 eV) の方がエネルギーが大きいため、Mn^{3+} ($3d^4$; $t_{2g}^3\ e_g^1$) なる電子配置 (高スピン状態) をとる (図 3(b))。t_{2g}軌道は、酸素イオンの 2*p*軌道との混成も小さいのでバンド幅が狭く、それゆえ S=3/2 の局在スピンを形成し、一方、e_g軌道は酸素イオンの 2*p*軌道と強く混成し、主にその電子が Mn サイト間のホッピング過程により遍歴性を獲得し電気伝導を担うと考えられる。

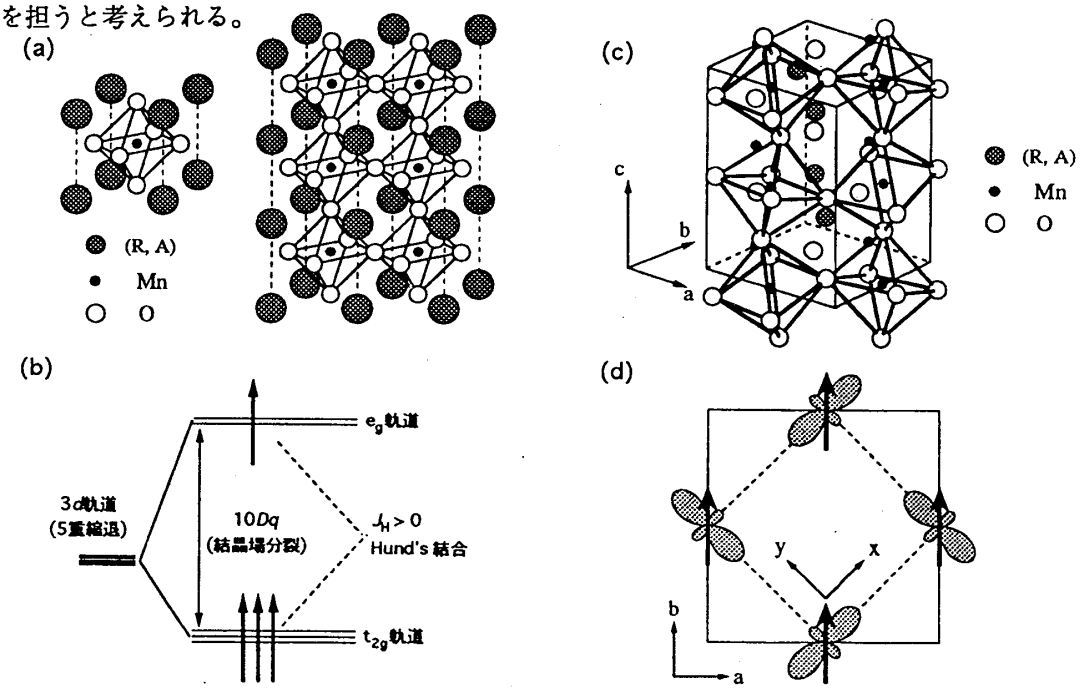

図 3. (a); 立方晶ペロブスカイト (ABO_3) の単位格子と 3 次元的なネットワークの模式図。(b); MnO_6八面体の結晶場に置かれたMn^{3+}の電子状態。$3d^4$ ($t_{2g}^3e_g^1$), S = 2 の高スピン状態をとる。(c); 斜方晶にひずんだペロブスカイト構造の結晶格子の模式図。(d); $LaMnO_3$で見られる $3z^2-r^2$ 軌道の整列と磁気秩序 (ab 面内)。c方向には軌道整列のパターンは変わらず、スピンの向きは反対になる。

実際の $LaMnO_3$ では各 Mn サイトあたりちょうど1つの伝導電子があることに相当し、同一 Mn サイト上で感じるクーロン反発力 (on-site U)、つまり強い電子相関効果のために、$T_N \sim 150$K を持つ反強磁性絶縁体である。さらに Mn^{3+} はもともと二重縮退した e_g 軌道に1個の電子を持つため、MnO_6 八面体の Jahn-Teller 歪みに対して不安定 (J-T活性) で、この J-T 歪みを伴って結晶構造は斜方晶 (orthorhombic) に歪んでいる (図 3(c))。これに対応して e_g 軌道も秩序化を起こす [15,16]。斜方晶の ab 面内では Mn から見て2つの酸素方向のボンド長が異なり、酸素方向に伸びた2つの軌道 ($3x^2$-r^2 軌道と $3y^2$-r^2 軌道) が各サイトごとに交互に整列した状態となっている。一方、c 軸方向には同じ軌道秩序のパターンを持った面が重なって、軌道のストライプ構造ができる (図 3(d))。このとき磁気構造は ab 面内で強磁性であり、面間方向 (c 軸方向) に反強磁性となり、いわゆる A-type と呼ばれる層状反強磁性 (layered antiferromagnetic) 構造を持つ。

2.2 ホールドーピングと二重交換相互作用

$La_{1-x}Sr_xMnO_3$ という形で La^{3+} を Sr^{2+} で置換させると、形式的には、Mn^{4+} ($3d^3$; t_{2g}^3) が x だけ生成され、e_g 軌道にキャリア (ホール) を導入することができる。図 4(a) に $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ の x をパラメータとした相図を示す [17]。図 4(a) では、$0 \le x \le 0.1$ で反強磁性絶縁体 (AFI)、$0.1 \le x \le 0.17$ で強磁性絶縁体 (FI) を経て、$x \ge 0.17$ で強磁性金属 (FM) 相があらわれる。その後、x の増加とともに T_C は上昇し、$x = 0.3 \sim 0.4$ で $T_C \sim 380$K にまで達する。また、結晶構造は斜方晶 (orthorhombic; O相) から菱面体晶 (rhombohedral; R相) へと、より格子歪みの少ない対称性の高い相へと移り変わり、その高温R相から低温O相への構造相転移温度 T_S は FM 相が出現し始める $x \sim 0.17$ 近傍で急速に減少し、$x > 0.25$ では全温度領域で R 相となる。組成 x に対する電気抵抗率の温度依存性は図 4(b)のようになる。図中の矢印及び三角印は、T_C および T_S を表す。

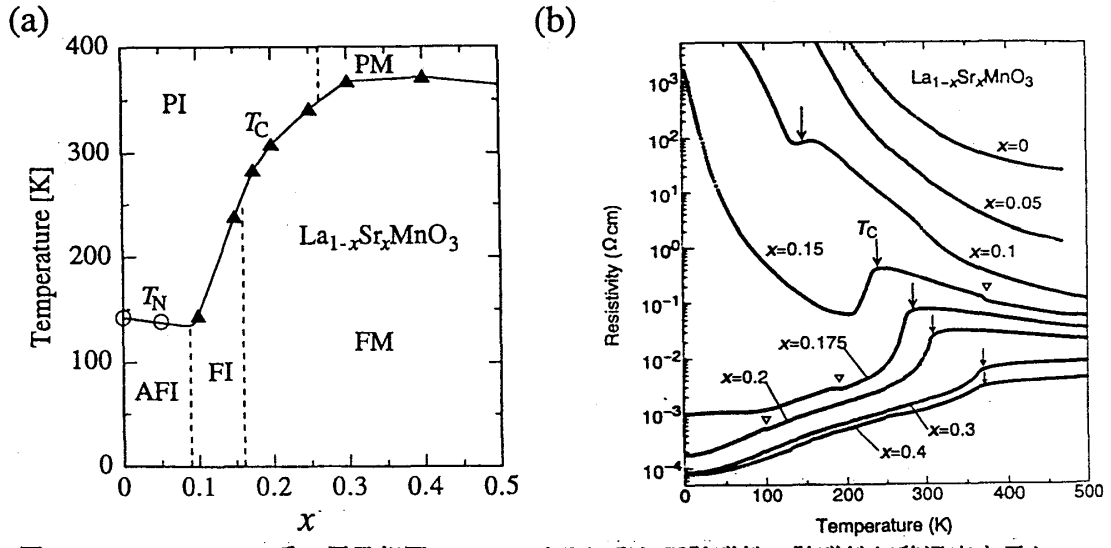

図 4. (a); $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 系の電子相図。T_N, T_C はそれぞれ反強磁性、強磁性転移温度を示し、PI、PM、AFI、FI、FM はそれぞれ常磁性絶縁体相、常磁性金属相、反強磁性絶縁体相、強磁性絶縁体相、強磁性金属相を表す。(b); $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 結晶の電気抵抗率の温度依存性。図中の矢印および三角印は強磁性転移温度 T_C と構造転移温度にそれぞれ対応する。

図 5 に模式的に示すように、ホールドーピングによる FM 相の出現は、定性的にいえば、Mn の e_g 軌道に導入されたホールの運動エネルギーの利得をはかるために、ホールが各 Mn サイトの局在 t_{2g} スピンをそろえて (強磁性)、動きまわること (金属化) による (図 5(b))。仮に局在スピン同士が揃っていなければ、ホッピング過程でスピンの向きは保存されるので、e_g 電子が飛び移った際に J_H のエネルギー損失が生じ、e_g 電子にとってはランダムなポテンシャルとなる (図 5(c))。

以上のような状況は、次式で表される強磁性的結合をもつ近藤格子模型 (二重交換模型 [18]、または s-d 模型) に簡潔にまとめることができる。

$$H = -t \sum_{<i,j>,\,\sigma} (c^{\dagger}_{i,\sigma} c_{j,\sigma} + \text{h.c.}) - J_H \sum_i \sigma_i \cdot S_i \qquad (1)$$

第1項はe_g伝導電子の隣接Mnサイト間のトランスファー積分、第2項はMnサイト内のe_g伝導電子スピン(σ)と局在t_{2g}スピン (S_i) 間のフント結合を表す。一電子バンド幅Wとは、$W = 2z\,t$ (zは配位数) の関係がある。Mn酸化物系では$J_H >> W$の強結合の状況にある。

いいかえると、外部磁場によって局在スピンを強制的に揃えてやれば、伝導電子のスピン散乱が減少し移動度が著しく上昇する (図5(d))。これが$La_{1-x}Sr_xMnO_3$系における巨大磁気抵抗効果の主な起源であると考えられている。(1)式に即していえば、第1項の一次摂動として生じるスピン間の相互作用が二重交換相互作用になる。このとき局在スピンを古典的スピンとして、S_iとS_jが角度θだけ傾いているときの実効的なトランスファー積分は

$$t_{ij} = t \cos(\theta_{ij}/2) \qquad (2)$$

に減少する (図5(e))[19,20]。二重交換系の特徴としてT_Cは第一近似でおよそtの大きさでスケールされ、キャリアーの運動エネルギーを表現している。

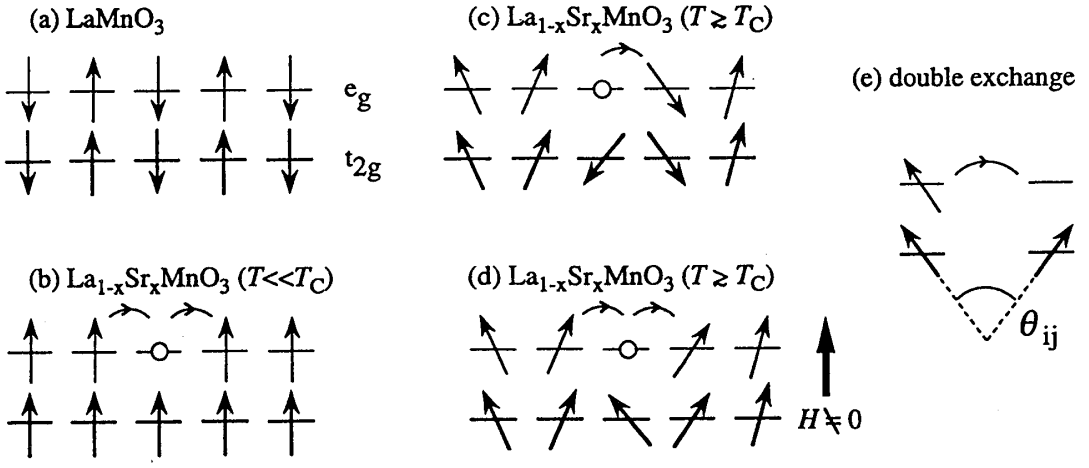

図5. 二重交換相互作用による強磁性金属相の発現と巨大磁気抵抗効果の模式図。(a); $LaMnO_3$における反強磁性絶縁体状態、(b); $T << T_C$における強磁性金属状態、(c); 強磁性転移近傍におけるt_{2g}スピンの揺らぎとそれに伴ってe_g伝導キャリアが散乱される様子、(d); 巨大磁気抵抗効果、(e); t_{2g}スピンの揺らぎのある場合のe_g伝導キャリアの実効的なトランスファー積分。

3 $R_{1-x}A_xMnO_3$ (x=0.5) の軌道秩序と磁場効果 (I) ------ 比較的バンド幅の広い場合

3.1 格子歪みとバンド幅

キャリアドープしたペロブスカイト型Mn酸化物は、より一般的には$R_{1-x}A_xMnO_3$ (R; rare earth elements, A; alkiline eath ones) と表されるが、(R, A) の平均イオン半径は、MnO_6八面体のtiltingの度合いに影響し、イオン半径の大きい (La, Sr) 等では歪みも小さく隣り合うMnO_6八面体間でのMn-O-Mnの結合角も180度に近いが、イオン半径の小さい (Pr, Ca) 等では歪みも大きくこの結合角も180度からより大きくずれてくる。(R, A)を構成するイオンのイオン半径を変えることは、このような格子歪みの変化を通じて、伝導キャリアのトランスファーすなわち一電子バンド幅を変えることになる[4]。すなわちe_g電子のトランスファー積分tは、O2p軌道との混成からMn-O-Mnの結合角ϕに対して$t \sim |\cos\phi|^2$と変化するので、歪みが小さくϕが180°に近いほどtは大きくなる。大まかにはイオン半径が大きい場合にはバンド幅が大きく、小さいとバンド幅は小さいということができる。二重交換相互作用による強磁性金属状態は、その強磁性転移温度がバンド幅でスケール

されるため、バンド幅の減少とともに不安定になることが予想される。

3.2 $R_{1-x}A_xMnO_3$ (x=0.5) におけるスピン電荷軌道秩序

キャリア間のクーロン反発力 (on site Couromb; U または intersite Couromb; U_{int}) が変化しないとすると、バンド幅の減少は、U/W (または U_{int}/W) の増加をもたらし金属状態が不安定になる。ペロブスカイト型Mn酸化物で、例えばSrの変わりにイオン半径の小さいCaを用いた$La_{1-x}Ca_xMnO_3$では、x = 0.5では基底状態は反強磁性の非金属になる[21,22]。図6は、$La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (x=0.5) とほぼ同様のバンド幅を持つと考えられる$Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ (x=0.5) の磁化、格子定数、電気抵抗の温度依存性を示す [23]。T_C = 255Kでは二重交換相互作用による強磁性金属相への転移が見られるが、T_{CO} = 158K付近で、抵抗率は3桁以上増加し、磁化も急激に消失する。すなわちバンド幅を小さくしたことによって、強磁性金属状態が不安定になり Mn^{3+}, Mn^{4+}の秩序化した非金属状態へと転移するようになる。この$T < T_{CO}$では、Mn^{3+}, Mn^{4+}はab面内ではNaCl型に周期的に整列し、c方向には同一価数のイオンが整列する構造をとっている(図 7)。磁気秩序の単位格子は、斜方晶の単位格子の2×2×1 ($a \times b \times c$) 倍になり、このab面内でスピンがキャンセルされている。この反強磁性構造はCE-type [21] と呼ばれる。

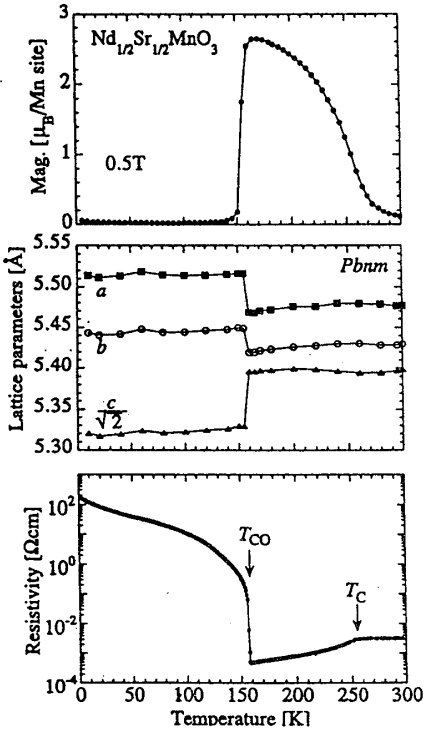

図 6 . $Nd_{1/2}Sr_{1/2}MnO_3$ の磁化 (上段)、格子定数 (中段) 及び抵抗率 (下段) の温度依存性。強磁性転移温度 (T_C) は約 255K、電荷軌道整列転移温度 (T_{CO}) は約 160K。格子定数は、*Pbnm*の対称性で付けてある。

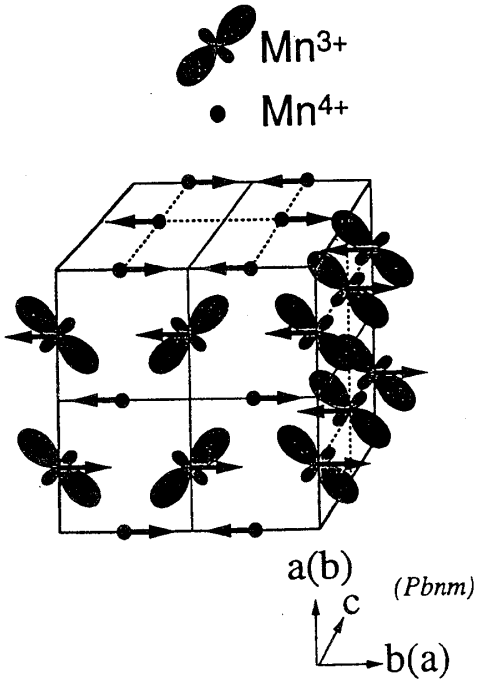

図 7 . 多くの$R_{1/2}A_{1/2}MnO_3$でみられる Mn^{3+}/Mn^{4+} = 1/1 において見られるスピン電荷軌道整列状態。CE-typeの反強磁性秩序、 Mn^{3+}, Mn^{4+}の秩序化、Mn^{3+} の e_g軌道の軌道整列が起きている。この図には、斜方晶の単位胞が4つ分あり、Mnのサイトだけを取り出して描いてある。Mn^{4+}のサイトは、黒丸で示されている。

図6の$T = T_{CO}$では、格子定数の変化から示唆されるようにMn^{3+}の軌道も整列する (図7)。図7でMn^{3+}の軌道をみると、a (b) 方向にそっては軌道の向きが同方向、もう一つのb (a) 方向にそっては向きが互い違いになり、軌道秩序の単位格子 (orbital lattice) は、b (a) 軸方向にそって、斜方晶の結晶格子の2倍になる。

ここで、キャリア間のクーロン反発力だけすなわち電荷秩序だけを考えた場合は、Mn^{3+}, Mn^{4+}がNaCl型に秩序化したフェリ磁性の状態がエネルギー的に有利であると考えられるが、実際は、多くの場合、図7 に示

されているようなCE-typeの反強磁性となる。これは暗に軌道の秩序化が重要な役割を果たしていることを示している。

3.3 磁場誘起相転移 (低温における一次相転移)

図6の$T < T_{CO}$における状態に磁場を印加するとどうなるか？ 図8は、この$Nd_{1/2}Sr_{1/2}MnO_3$において141Kで得られた磁化、抵抗率の磁場依存を示す。磁化曲線には、反強磁性状態から強磁性 (スピン平行) 状態への転移が見られ (メタ磁性転移)、抵抗率にも対応した数桁にわたる変化があり、増磁、減磁過程で履歴が見られる。バンド幅の小さい反強磁性状態ではキャリア間のクーロン反発に起因するエネルギー損失が重要で非金属状態が安定だが、磁場の印加によりスピンが揃えられてバンド幅が大きくなると、キャリアが拡がることによって運動エネルギーの利得がクーロン反発に起因するエネルギー損失を上回り、この結果、磁場誘起絶縁体金属転移が起きると言える。強磁性金属相は自発磁化を持つので磁場を印加した状態では、$-MH$で示されるZeeman項によるエネルギー利得がもたらされ、反強磁性の電荷軌道整列状態に比べ自由エネルギーが下がり強磁性 (スピン平行) 金属状態への転移が起きる。図8はこの両状態が、数テスラの磁場で制御できる程度にエネルギー的にほとんど縮退していることを示している。

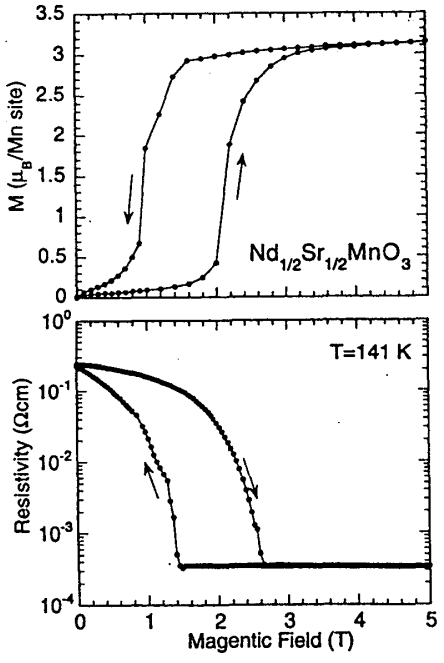

図 8. $Nd_{1/2}Sr_{1/2}MnO_3$ のT=141Kにおいて測定された、磁化 (上段)、抵抗率 (下段) の磁場依存性。磁化曲線はメタ磁性転移を示し、これに対応して、抵抗率にも数桁にわたる変化がある。また増磁過程、減磁過程で履歴が見られる。

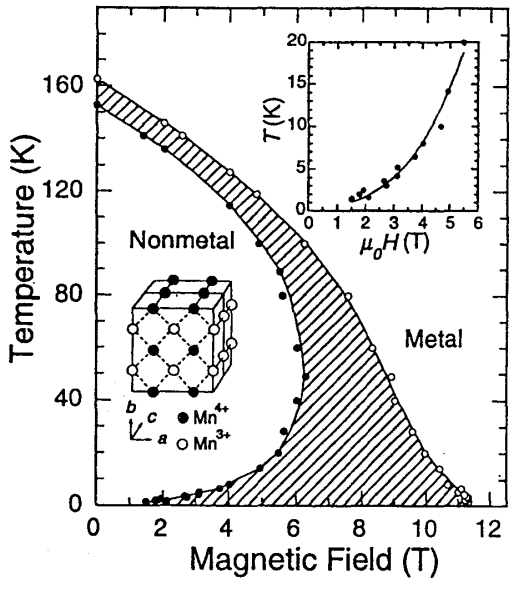

図 9. $Nd_{1/2}Sr_{1/2}MnO_3$ 結晶について、一定温度下での抵抗率の磁場依存性測定から、電荷軌道整列相から強磁性金属相へ (強磁性金属相から電荷軌道整列相へ) の転移磁場を求め、磁場温度平面上に相図として示したもの。斜線部分は履歴を表す。約50K以下になると履歴の増大が顕著になる。挿入図は、20K以下での、強磁性金属相から電荷軌道整列相への転移磁場(H_c; 黒丸)と、$\{H_c - H_{c0}\} = k\ T^{\alpha}$ ($\alpha = 4/15$) (実線)を比較したもの。

図9は、図8のような一定温度での磁場依存性を様々な温度で行い、得られた転移磁場を磁場温度平面上にプロットしたものである [23]。図の白丸は反強磁性電荷軌道整列相から強磁性金属相への、黒丸は強磁性金属相から電荷整列相への転移磁場をそれぞれ表す。斜線で示された領域は履歴を表し、温度の低下と共に

次第に大きくなり、50K以下位では特に顕著になる。一次相転移では、準安定状態から安定状態への転移は、あるポテンシャル障壁を乗り越えることによって起き、液滴モデルでは、この障壁は、ある臨界的な大きさの安定相からなる核を生成させるエネルギーに対応する。比較的高温の場合は、熱エネルギーも大きく、この熱エネルギーによる核生成が起こるため、準安定状態から安定状態への転移を比較的小さな磁場で起こすことができる。しかし、低温になると熱エネルギーが小さくなり、障壁を乗り越えるためにはより大きな磁場が必要になる。挿入図は、金属相から電荷整列相への転移磁場 (図中黒丸; H_cとする) の温度依存性を

$$\{H_c - H_{c0}\} = k\,T^{\alpha} \quad (H_{c0}\text{; 障壁が零となる磁場, } k\text{; 定数}) \qquad (3)$$

と比較したもので、液滴モデルでは $\alpha = 4/15$ が結論され、実験結果は $1/4 < \alpha < 1/3$ の範囲に収まる [23]。

4 $R_{1-x}A_xMnO_3$ (x=0.5) の軌道秩序と磁場効果 (II) --- よりバンド幅の狭い場合

4.1 $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$のスピン電荷軌道秩序 (不整合な軌道秩序)

$Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$になると、一電子バンド幅は$La_{1-x}Ca_xMnO_3$よりもさらに小さくなり、二重交換相互作用は相対的にさらに弱まる。Z. Jirak らの中性子回折結果によると [24,25]、$Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($0 < x < 1$) の磁気的性質その他の物性は、軌道秩序のパターンから、大きく $0 < x < 0.3$, $0.3 \le x < 0.75$, $0.75 < x < 1$ の3つに分類できる。すなわち $0 < x < 0.3$ では$PrMnO_3$ ($x = 0$) (図3(a)) と同様の、 $0.3 \le x < 0.75$ では$Pr_{1/2}Ca_{1/2}MnO_3$ ($x = 0.5$) (図7) と同様の軌道整列が起きる。さらにこの $0.3 \le x < 0.75$ における軌道整列温度は約230Kで、$La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x \sim 0.5$) や、$Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0.5$) の場合に比べ高温になる。このため$Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$では、強磁性金属相は存在しない。

$Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$よりもバンド幅が比較的広い場合、例えば (Nd, Sr) 等では、$x < 0.48$ とすると直ちに $x = 0.5$ の軌道秩序は壊され強磁性金属状態が現れてくるが、$Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$では図7の秩序状態は、$0.3 \le x < 0.75$ の間で基本的には壊されない。しかしxを0.5から減らす (または増やす) と、図7の秩序状態が少しずつ変化していく [25]。

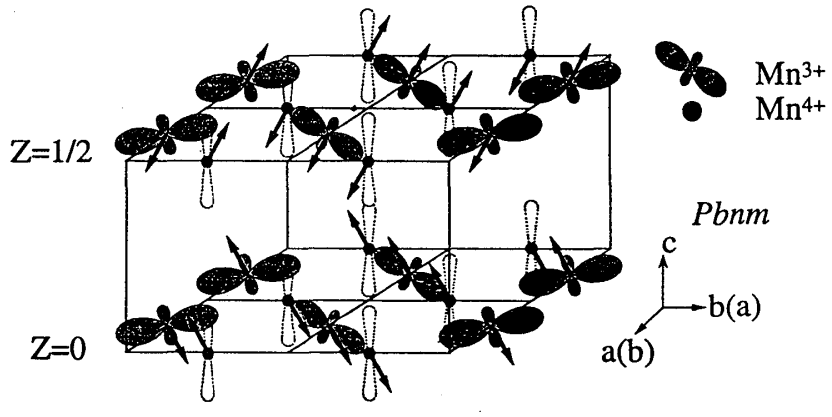

図 10. $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 0.4$) の反強磁性転移温度以下における、スピン、電荷、軌道の整列状態。図には斜方晶の単位胞の半分 ($Z = 0$ から $Z = 1/2$) を4つ分示してあり、$Z = 0$, 1/2 の面内における整列状態が描かれている。Mn^{3+}のサイトでは、$x = 0.5$ の場合と同じ軌道整列 (図7) が生じ、Mn^{4+}のサイトには占有率が1に満たないe_g軌道が存在する (図中点線)。この軌道整列状態は $Z = 0$, 1/2 で同じである。スピン構造は、基本的にはCE-typeだが、図に示されているように、スピンはab面に平行ではなくなり、c軸方向にそっての結合も完全な反平行から少し傾くようになる。

図7ではスピンはb (a) 軸に平行で、c軸方向にそっては反強磁性的に結合しているが、$x < 0.5$ となると、スピンはab面内から立つようになり、c軸方向にそっての結合も、完全な反強磁性から少し傾きを持つように

なる (図 10)。この傾きは x が 0.5 をはずれるに従って著しくなり、$x = 0.3$ では平行 (強磁性的) になる [26]。

これは、キャリア濃度が $x = 0.5$ から減っている場合は、Mn^{4+} のサイトに電子がドープされていることになり、占有率が零ではない e_g 軌道が存在して (図 10)、このため c 軸方向にキャリアトランスファーがあり、この過程による二重交換相互作用が c 軸方向に働くためと考えられている [25]。

4.2 $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($0.3 \leq x < 0.5$) における磁場誘起相転移

$Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ に見られる図 10 に示されているような秩序状態は、磁場の印加によって壊され、強磁性金属の状態へ変化させることができる [26-28]。図 11 は、$Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ (x=0.3) の 4.2K における抵抗率の磁場依存性と 5K における磁化曲線を示す。零磁場で冷却された状態は、cant した反強磁性の非金属であるが、磁場の印加とともに cant した反強磁性から強磁性への転移が起こり、これに対応して抵抗率にも何桁にもわたる減少がみられ金属への転移が起こっている [27]。

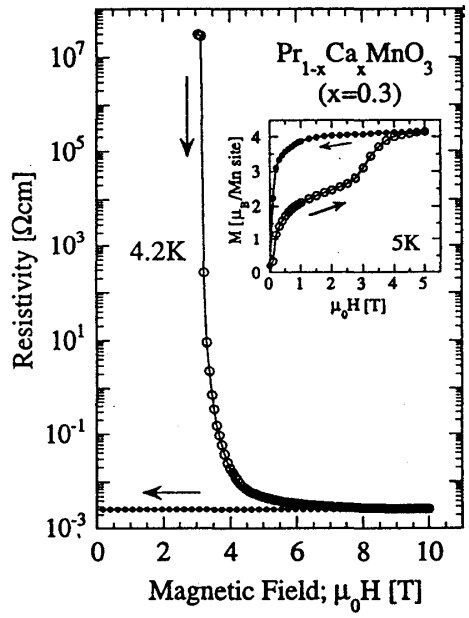

図 11. $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ (x=0.3) 結晶の T=4.2K において測定された磁化 (挿入図)、と抵抗率の磁場依存性。磁化曲線には、3 - 4 T に cant した反強磁性から強磁性への変化がみられ (図 12 参照)、これに対応して抵抗率曲線にも 3 T 付近から抵抗率が急激に減少し、10 T では、10^{-3} Ωcm 程度にまで減少する。また減磁過程では、磁化曲線、抵抗率曲線とも強磁性金属状態のまま零磁場へと戻る様子を示す。これは、この転移が一次相転移であるため、低温になるとヒステリシスが顕著になり転移が不可逆になるためである。

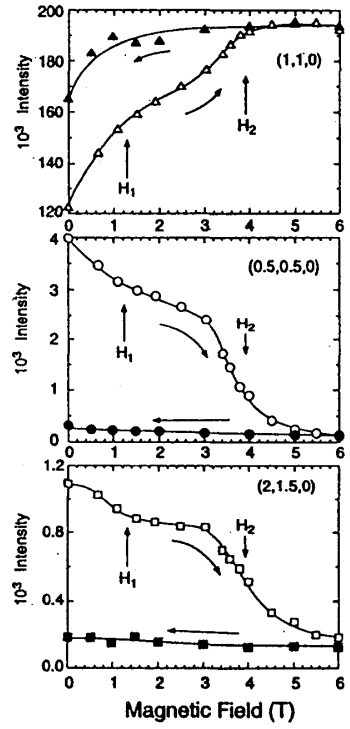

図 12. 中性子回折から得られた $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ (x=0.3) 結晶の T = 5K における強磁性磁気反射; (1, 1, 0) (上段)、反強磁性磁気反射; (1/2, 1/2, 0) (中段)、軌道整列に伴う超格子反射; (2, 3/2, 0) (下段)、各強度の磁場依存性。磁場の増大とともに強磁性成分の増大、反強磁性成分の減少が見られ、H_2 以上では、反強磁性成分が殆ど消失し強磁性状態へ転移したことがわかる。また H_2 では、軌道整列にともなう超格子反射成分も急激に減少する。減磁過程では反強磁性成分、超格子反射成分は、ほとんど消失したまま零磁場にもどる。H_1 は、超格子反射成分の強度が、一時的に一定となり始める磁場を示している。

図 12 は、中性子回折により、5K における強磁性 (1 1 0)、反強磁性 (1/2 1/2 0)と軌道整列に伴う超格子反射 (2 3/2 0)、それぞれの成分の磁場依存性を調べた結果である [26]。約 4T 付近 (= H_2) に見られる強磁性成分の増大、反強磁性成分の減少に伴って超格子反射成分が減少し、また減磁過程では、反強磁性成分、超格子反射成分は減少したままで零磁場に戻ってくることがわかる。これは一次相転移のために低温ではヒステリシスが顕著になって不可逆な変化になるためだが、図 11 の抵抗率、磁化の挙動と良く一致している。これらの

結果は、磁場の印加によって絶縁体金属転移がおこっており、これに伴い軌道整列も壊されていることを明確に示している。図11に示されているような測定を、$Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ (x=0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5) 各組成について行い、磁場中における軌道整列相の安定性を温度磁場平面上にまとめてみたのが図13である [28,29]。x=0.5, 0.45 の場合、軌道整列状態を壊すのに要する臨界磁場は温度の低下とともに単調に大きくなり、全体的な相境界の形状は定性的には図9の $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ (x=0.5) の場合の相図と同様である。しかしながら x = 0.4, 0.35, 0.3 と、x = 0.5 からのずれが大きくなるに従い、今度は、約170K以下では温度の低下とともに臨界磁場が小さくなっていく振る舞いを示し、相境界の形状が変化してくる。

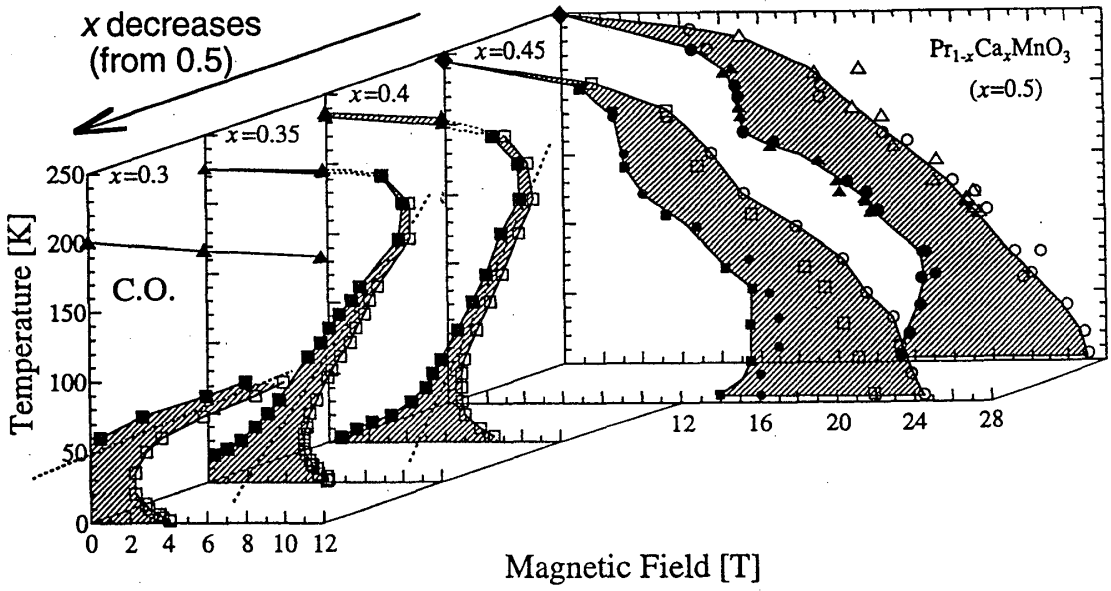

図 **13.** $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ (x = 0.5, 0.45, 0.4, 0.35, 0.3) 各結晶の、それぞれの電荷軌道整列相を磁場温度平面上にまとめたもの。x = 0.45, 0.5 についての相図は、40T までの強磁場を用いることによって得られた [29]。この図は、一定磁場下における抵抗率の温度依存性や、第11図に示されているような一定温度下で測定された磁気抵抗曲線から、それぞれある磁場下における転移温度 (図中三角)、ある温度における転移磁場 (図中四角) を求めることによって得られた。図中の斜線はヒステリシスを表わす。

5 $R_{1-x}Sr_xMnO_3$ (x≥0.5) (R = Pr, Nd) における2次元強磁性金属

3,4では、$R_{1-x}A_xMnO_3$ の x = 0.5 におけるスピン電荷軌道秩序について、すなわち静的なスピン電荷軌道秩序について解説してきた。いっぽうさらに x を増やしていくと、$Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ (x = 0.5, 0.55) や、$Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ (x = 0.55) では、磁気構造としては、$LaMnO_3$ の場合と同様の層状反強磁性の状態が再び現れる [30]。図14は、$Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ (x = 0.55) の、強磁性秩序を示す ab 面内に電流を流したとき、またその面に垂直 (c軸方向) に電流を流したときの、それぞれの抵抗率の温度依存性と磁化の温度依存性を示す (反強磁性転移温度 T_N は、約220K)。$T < T_N$ では、この層状反強磁性の出現に伴い、強磁性秩序を示す面内では、抵抗率が低くかなりの低温まで金属的挙動を示しているのに対し、c軸方向では T_N 直下では半導体的挙動を示している。

理論計算によると、$0.3 < x < 0.8$ では、t_{2g} 局在スピン間の反強磁性相互作用 J_a を強くしていくと、強磁性から層状反強磁性 (A-type) へと変化していくことが示されている [31]。この層状反強磁性の状態は、面内では、$x^2 - y^2$ 軌道を介した伝導キャリアのトランスファーが考えられており、$LaMnO_3$, $R_{1-x}A_xMnO_3$ (x = 0.5) の場合と異なる点は、Jahn-Teller 効果を考えなくてもこの様な層状の反強磁性状態が実現されていることである。

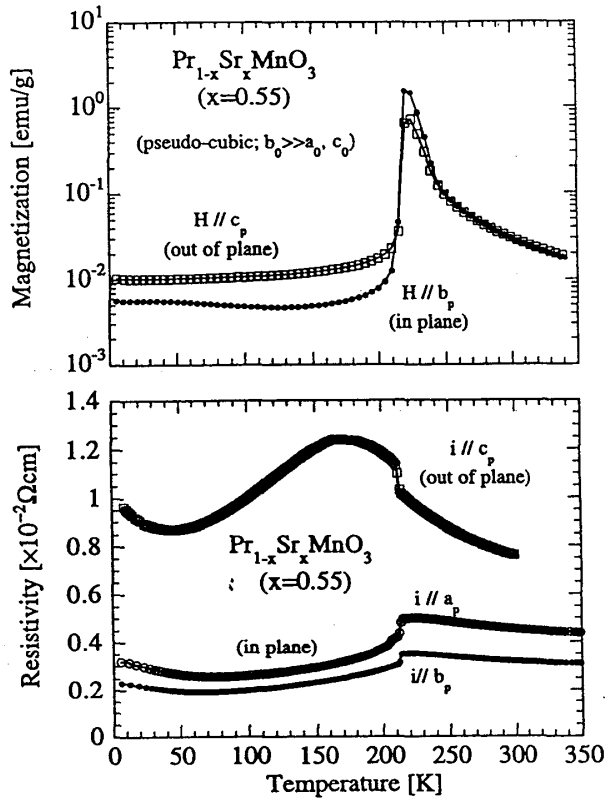

図 14. $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0.55$) の強磁性層内 (ab面内) および面間 (c方向) に電流を流した時の抵抗率の温度依存性 (下段)と、磁化の温度依存性 (上段)。a_p, b_p, c_p はそれぞれ擬立方晶の軸を表す ($b_p >> a_p$, c_p)。

6 おわりに

ペロブスカイト型 Mn 酸化物の電荷軌道整列に関連して、その磁場による融解や、低温における一次相転移、不整合効果を解説してきた。ふりかえってみると、ペロブスカイト型 Mn 酸化物系ほど軌道の自由度や、軌道の秩序化についてまで研究されている例はあまりないように思えてきた。この物質系は、ともかくスピン、電荷、格子(軌道)の 3 つが強く結合しているため、とくに磁場によって 3 者の状態をいろいろに変化させることができ、実験としては非常に面白い。しかし、現在の問題点としては、軌道整列に由来する異方性の測定等がまだ十分でない点が挙げられると思う。また、磁場誘起相転移の理論的解明等も未解決のまま残されている。このテキストでの内容も、ペロフスカイト型 Mn 酸化物の示す非常に多くの現象のほんの一部でしかなく、今後さらに新しい理解が進むと思われる。

上記の内容は、十倉好紀(東大-融合研)、朝光敦(融合研)、桑原英樹(JRCAT-ATP)、守友浩(現名古屋大)、吉沢英樹(東大物性研)、川野はづき(東大物性研、現理研)、梶本亮一(東大物性研)、三浦登(東大物性研)、徳永将史(東大物性研、現理研)各氏との共同研究の結果で、NEDO(新エネルギー産業技術総合開発機構)から委託をうけて実施したものです。

References

[1] P. Bordet, C. Chaillout, M. Marezio, Q. Huang, A. Santro, S-W. Cheong, H. Takagi, C.S. Oglesby and B. Batlogg, J. Solid State Chem. **106**, 253 (1993).
[2] H. Sawada, N. Hamada, K. Terakura and T. Asada, Phys. Rev. B **53**, 12742 (1996).
[3] H. Kawano, H. Yoshizawa and Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 2857 (1994).
[4] J.B. Trrance, P. Laccore, A.I. Nazzal, E.J. Ansaldo and Ch. Niedermayer, Phys. Rev. B**45**, 8209 (1992).
[5] J.L. Garcia-Munoz, J. Rodrigues-Garvajal and P. Lacorre, Europhys. Lett. **20**, 241 (1992).
[6] D.B. McWahan, J.P. Remeika, T.M. Rice, W.F. Brinkman, J.P. Maita and A. Menth, Phys. Rev. Lett. **27**, 941 (1971).
[7] W. Bao, C. Broholm, G. Aeppli, P. Dai, J.M. Honig and P. Metcalf, Phys. Rev. Lett. **78**, 507 (1997).
[8] E.J.W. Verwey, P.W. Haayman and F.C. Romeijin, J. Chem. Phys. **15**, 181 (1947).
[9] C.H. Chen, S-W. Cheong and S.A. Cooper, Phys. Rev. Lett. **71**, 2461 (1993).
[10] P.D. Battle, T.C. Gibb and P. Lightfoot, J. Solid State Chem. **84**, 271 (1990).
[11] J.Q. Li, Y. Matsui, S.K. Park and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **79**, 297 (1997).
[12] J.M. Tranquada, B.J. Sternlieb, J.D. Axe, Y. Nakamura and S. Uchida, Nature **375**, 561 (1995).
[13] W. Koshibae, Y. Kawamura, S. Ishihara, S. Okamoto, J. Inoue and S. Maekawa, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 957 (1997).
[14] S. Ishihara, J. Inoue and S. Maekawa, Phys. Rev. B**55**, 8280 (1997).
[15] J. Kanamori, J. Appl. Phys. Suppl. **31**, 14S (1960).
[16] G. Matsumoto, J. Phys. Soc. Jpn. **29**, 606 (1970).
[17] A. Urushihara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido and Y. Tokura, Phys. Rev. B**51**, 14103 (1995).
[18] C. Zener, Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
[19] P.W. Anderson and H. Hasegawa, Phys. Rev. **100**, 675 (1955).
[20] P.-G. de Gennes, Phys. Rev. **118**, 141 (1960).
[21] E.O. Wollan and W.C. Koehler, Phys. Rev. **100**, 545 (1955).
[22] P. Schiffer, A.P. Ramirez, W. Bao and S.-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **75**, 3336 (1995).
[23] H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo and Y. Tokura, Scence **270**, 961 (1995).
[24] Z. Jirak, S. Krupicka, V. Nekvasild, E. Pollert, G.Villeneuve and F. Zounova: J. Mag. Mag. Mat. **15-18**, 519 (1980).
[25] Z. Jirak, S. Krupicka, Z.Simsa, M. Dlouha and Z. Vratislav: J. Mag. Mag. Mat. **53**, 153 (1985).
[26] H. Yoshizawa, H. Kawano, Y. Tomioka and Y. Tokura, Phys. Rev. B**52**, R13145 (1995).
[27] Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo and Y. Tokura, J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 3626 (1995).
[28] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Moritomo and Y. Tokura, Phys. Rev. B**53**, R1689 (1996).
[29] M. Tokunaga, N. Miura, Y. Tomioka and Y. Tokura, Phys. Rev. B, submitted.
[30] H. Kawano, R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, H. Kuwahara and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **78**, 4253 (1997).
[31] R. Maezono, S. Ishihara and N. Nagaosa, preprint.