
修士論文 (1998年度)

光学的手法による二重交換系マンガン酸化物の 電子構造の研究

名古屋大学大学院 工学研究科 町田 晃彦

目次

第1章	序論	908
1.1	緒言	908
1.2	研究の目的	909
1.3	論文の構成	909
第2章	ペロフスカイト型遷移金属酸化物	910
2.1	ペロフスカイト型 $3d$ 遷移金属酸化物	910
2.1.1	結晶構造	910
2.1.2	遷移金属酸化物の電子構造	910
2.1.3	価数制御と化学圧力効果	912
2.2	ペロフスカイト型マンガン酸化物	913
2.2.1	マンガン酸化物の電子状態	913
2.2.2	マンガン酸化物における光学的研究	916
第3章	実験方法	919
3.1	試料作製	919
3.1.1	酸化物薄膜の作製	919
3.1.2	レーザーアブレーション法	920
3.1.3	レーザーアブレーションの装置について	920
3.1.4	試料の作製方法	922
3.2	試料評価	922
3.2.1	X線回折	922
3.2.2	抵抗測定	924
3.2.3	磁化測定	925
3.2.4	SEMによる膜厚の決定	927
3.3	光吸収スペクトルの測定	928
3.3.1	反射スペクトルと透過スペクトル	928
3.3.2	測定系	929

3.3.3 データの処理	930
第4章 結果と考察	930
4.1 Exchange-gap 間の光学遷移	930
4.1.1 光吸収スペクトルの温度依存性	930
4.1.2 二重交換系と Mott 系	933
4.1.3 スペクトル強度の変化の定量的考察	934
4.2 スペクトルの成分	935
4.2.1 スペクトルの成分の分離	935
4.2.2 CT 遷移による吸収	938
4.3 電子構造の一電子バンド幅依存性	939
4.3.1 バンド幅の変化と光スペクトル	939
4.3.2 Exchange-gap 間遷移の一電子バンド幅依存性	941
4.3.3 バンド計算との比較	944
4.4 絶縁体相における局在状態	944
第5章 結論	948
謝辞	950
参考文献	951

第 1 章

序論

1.1 緒言

ペロフスカイト型遷移金属酸化物の研究は古くから行われており、強誘電性を示す BaTiO_3 や SrTiO_3 はその代表的なものである。本研究で扱うペロフスカイト型マンガン酸化物の研究もその歴史は古く、1950 年代に Jonker, Van Santen により、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ にホールドーピングを行うと強磁性金属相が出現することが示された [1] ことに端を発する。これら $3d$ 遷移金属酸化物は電子

間の相互作用の強い系, すなわち強相関電子系である。この系は電子相関の効果を理論的に取り扱うことが困難であるなどの理由からその物性研究はあまり進展しなかった。しかし近年, ペロフスカイト類似構造を持つ銅酸化物における高温超伝導体の発見が契機となり, 遷移金属酸化物の研究が実験・理論ともに精力的に行われるようになった。中でもペロフスカイト型マンガン酸化物では, 強磁性転移温度 T_C 近傍で起こる巨大磁気抵抗効果 (Colossal Magnetoresistance: CMR) [2-4] が応用上期待されている。また, この物質系は電子系, 格子系, スピン系とが複雑に絡み合っているために多彩な物性を示す。様々な角度から多くの研究がなされているが, バンド幅の変化による電子構造の変化や, その変化と光学遷移との関係など未だ不明な点が多いのが現状である。

1.2 研究の目的

本研究は光学的手法というアプローチによりペロフスカイト型マンガン酸化物の電子構造を明らかにすることを目的としている。光学測定は物質の電子構造を調べる上で有力な手段である。この光学測定には大きく分けて反射率測定と透過率測定の2つの方法がある。遷移金属酸化物の光学測定において, 前者は主に単結晶などバルク試料に対して, 後者は主に薄膜試料の測定に用いられる。本研究では, R -site を系統的に変化させて $R_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ ($R=\text{La, Nd, Sm}$) の薄膜試料を作製し, 透過率(光吸収率)の測定を行った。 R -site を変えることによって一電子バンド幅を変えることができるので, 実験結果よりマンガン酸化物の電子構造について考察する。

1.3 論文の構成

本論文は5章から構成される。次の第2章ではペロフスカイト型3d遷移金属酸化物の概観とマンガン酸化物の物性について述べる。また, 他のグループの光学的手法による研究の現状について簡単に述べる。第3章では, 薄膜試料の作製方法と作製した薄膜の評価法, そして光学測定方法について述べる。まずは薄膜試料の作製法であるレーザーアブレーション法について述べる。そして, 本研究で行ったX線回折, 抵抗率, 磁化率による試料評価について述べる。第4章では, 実験結果と考察を述べる。4.1節ではExchange-gap(後述)間の光学遷移と, その遷移強度の温度依存性について述べる。4.2節では得られたスペクトルを3つの成分に分離し, それぞれの成分について考察を加える。また, マンガン酸化物ではA-siteの平均イオン半径(r_A)を変え, e_g 電子の一電子バンド幅 W を制御できる。この W の変化に伴う電子構造の変化を4.3節で述べる。さらに4.4節では, 光スペクトルの立場からマンガン酸化物の絶縁体-金属転移について言及する。第5章において, 本研究における結論を述べる。

第 2 章

ペロフスカイト型遷移金属酸化物

2.1 ペロフスカイト型 3d 遷移金属酸化物の概観

2.1.1 結晶構造

ペロフスカイト型 3d 遷移金属酸化物は、3d 遷移金属、酸素に加えて希土類金属イオン等から成る。組成は一般的に $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ で表わされ、 A -site が希土類金属等、 B -site が 3d 遷移金属で構成される。 $n = \infty$ の時は立方ペロフスカイト型 ABO_3 という構造をとり、本研究を始め多くの研究がなされている。 $n=1, 2$ は層状ペロフスカイト型 A_2BO_4 (K_2NiF_4 型, 214 構造), $A_3B_2O_7$ (327 構造) と呼ばれる構造をとり、これらも盛んに研究がなされている。

3d 遷移金属酸化物は、立方ペロフスカイト型の結晶構造をとるものが多い。図 2.1(a) にその単位格子を示す。このように、 B -site は隣接する 6 個の酸素に囲まれていて、これらの各酸素を頂点とする八面体を形成している。この BO_6 の八面体の unit は隣接する単位格子と各頂点酸素で結合しており、3 次元のネットワークを組んでいる (図 2.1(b))。また、この構造は (AO) 層と (BO_2) 層が空間全体に交互に繰り返されていると見ることもできる。

層状ペロフスカイト型構造では [(AO)(BO_2)] 層が n 層積み重なるごとに (AO) 層が入り込んでいる。 $n=1$ が 214 構造、 $n=2$ が 327 構造であり、 $n = \infty$ になると (AO) 層の侵入がないので立方ペロフスカイト型構造となる。

2.1.2 遷移金属酸化物の電子構造

ペロフスカイト型 3d 遷移金属酸化物 $R_{1-x}A_xBO_3$ は、ペロフスカイトの A -site を $R_{1-x}A_x$ というように R (3 価の希土類金属イオン) の一部を A (2 価のアルカリ土類金属イオン) で置換することにより、 B -site の遷移金属イオンの形式価数を制御することができる。ここで、この遷移金属酸化物の電子構造を考えてみよう。遷移金属サイトに電子を一個付け加えようとしたとき、on-site の Coulomb 相互作用 U だけエネルギーが必要となる。この U により分裂した 3d バンドがそれぞれ下部 Hubbard バンド、上部 Hubbard バンドである。遷移金属の種類を変えると、この Hubbard バン

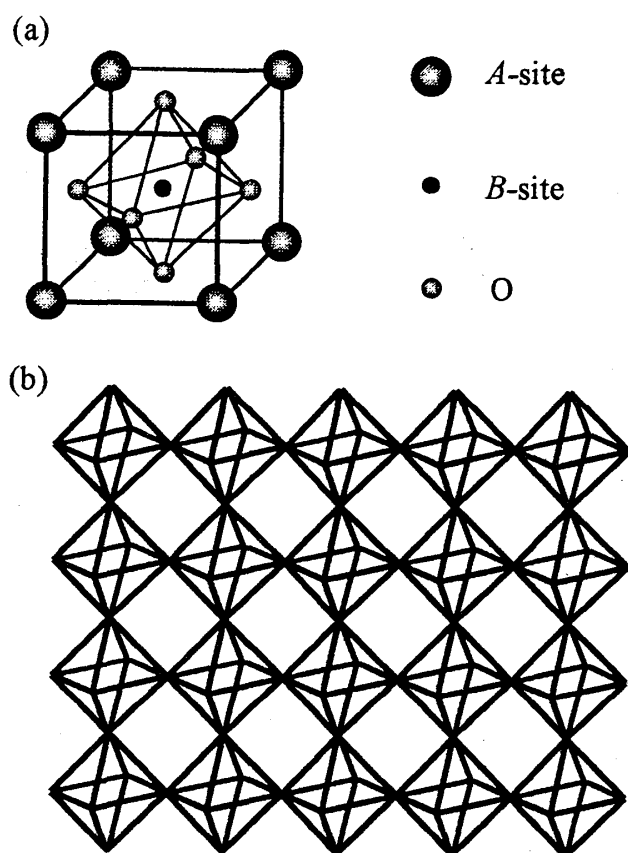


図 2.1 ABO_3 結晶構造: (a) 単純ペロフスカイト型構造, (b) BO_6 八面体のネットワーク.

ドと酸素の $2p$ 軌道のエネルギーの大小関係が変化する. Zaanen, Sawatzky, Allen [5] は遷移金属の違いによる電子構造の変化を図 2.2 のようにまとめた. Δ は酸素 $2p$ 軌道から遷移金属の $3d$ 軌道への電荷移動に必要なエネルギーである. $\Delta < U$ のとき, 価電子帯の上部は酸素 $2p$ 軌道であり, 電子の最低励起は酸素 $2p$ から上部 Hubbard バンドへの遷移である. このような電子構造を持つものを電荷移動型絶縁体 (CT 絶縁体) と言う. また, 下部 Hubbard バンドから上部 Hubbard バンドへの電子遷移が最低励起のもの ($\Delta > U$) を Mott 絶縁体と呼ぶ. CT 絶縁体か Mott 絶縁体かは B -site を構成する遷移金属によって決まる. ペロフスカイト型 $3d$ 遷移金属酸化物において, B -site が Ti, V など原子番号の若い元素のときは Mott 絶縁体であり, Ni, Cu など原子番号が大きくなると CT 絶縁体となる. 有馬らは $LaMO_3$, YMO_3 ($M = \text{Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$) の光学測定から Mott 絶縁体から CT 絶縁体への移行に伴う光学ギャップの変化を調べている [6].

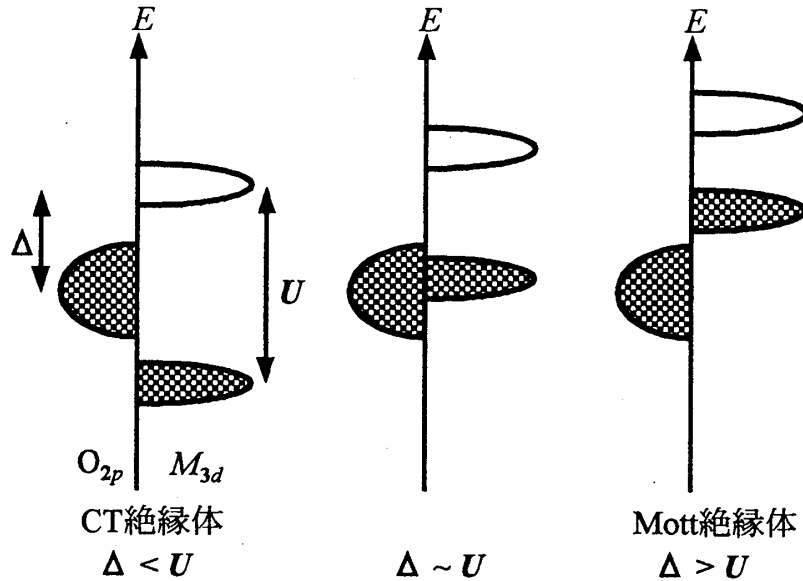


図 2.2 Zaanen, Sawatzky, Allen による 3d 遷移金属酸化物の電子構造の模式図。

2.1.3 価数制御と化学圧力効果

ペロフスカイト型 3d 遷移金属酸化物の物性を制御する主なパラメーターは、形式ホール濃度 x とペロフスカイトの A-site の平均イオン半径 $\langle r_A \rangle$ である。A-site を $R_{1-x}A_x$ というように R(3 価の希土類金属イオン)の一部を A(2 価のアルカリ土類金属イオン)で置換することにより、伝導を担う B-O のネットワークを壊すことなく系にホールを導入できる。

また、 $\langle r_A \rangle$ を変化させると e_g 電子の一電子的なバンド幅を制御することができる [7,8]。これは立方ペロフスカイト型構造において、 $\langle r_A \rangle$ を小さくすると B-O-B のボンド角が減少するため軌道の重なりが小さくなり、その結果 e_g 電子のトランスファーエネルギー t が減少するためである。実際、Radaelli らは $\text{AMnO}_3 (x=0.3)$ の中性子線回折測定により $\langle r_A \rangle$ とボンド角との関係を調べ、 $\langle r_A \rangle$ とボンド角の間の相関関係を明らかにしている (図 2.3 参照) [8]。このような元素置換によるバンド幅の変化は、静水圧効果と対比させて化学圧力効果と呼ばれている。また、Radaelli らは Mn-O のボンド長と $\langle r_A \rangle$ との関係も調べているが、こちらはボンド角の変化に比べほとんど変化していない。

次に、具体的にバンド幅の大小による物性の違いを見てみよう。マンガン酸化物において、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [9,10] と $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [11] は、それぞれバンド幅の広い系と狭い系の代表的なものである。バンド幅の広い $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ はホール濃度を増大させるに従って絶縁体から金属となり、広い領域で強磁性金属相が出現する。一方、バンド幅の狭い $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ では x を増や

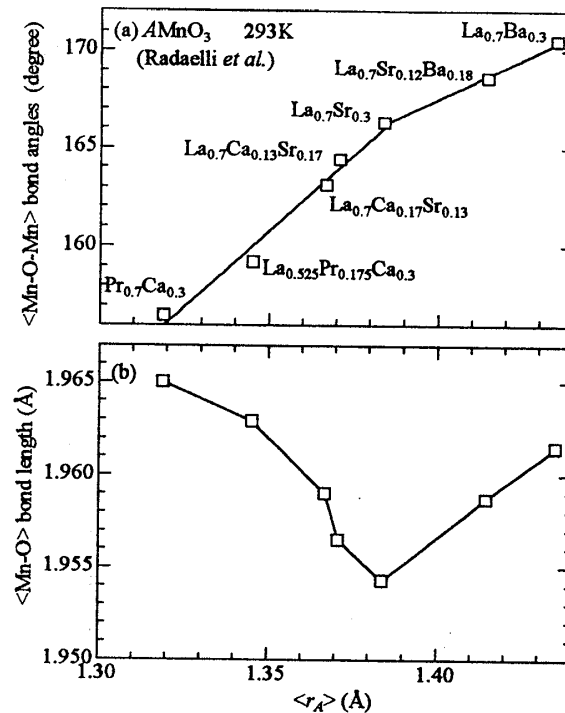


図 2.3 $AMnO_3$ ($x=0.3$) におけるボンド角 $\langle Mn-O-Mn \rangle$, ボンド長 $\langle Mn-O \rangle$ と A-site の平均イオン半径 $\langle r_A \rangle$ との関係 [8].

しても金属相は出現せずに絶縁体のままである。

2.2 ペロフスカイト型マンガ氧化物

2.2.1 マンガン氧化物の電子状態

ペロフスカイト型マンガ氧化物の輸送現象や磁性は Mn イオンの $3d$ 軌道 (及びこれと強く混成した酸素 $2p$ 軌道) の電子に支配されている [12–14]. 母物質である $LaMnO_3$ では, Mn イオンの価数は 3 価であり, その電子配置は d^4 である. 結晶中では, 酸素イオンのつくる結晶場により Mn イオンの $3d$ 軌道の縮退が解け, 2 重縮退の e_g 軌道と 3 重縮退の t_{2g} 軌道とに分裂する. このとき, on-site の交換相互作用 (Hund 結合) J_H が結晶場 ($10Dq$) より大きいので, スピンは高スピン状態 $t_{2g}^3 e_g^1 (S=2)$ となっている. t_{2g} 軌道はエネルギー的に深い位置にあり, バンド幅も狭い. そのため, 電子は Mn サイトに局在しており, $S = 3/2$ の局在スピンを形成している. 一方, e_g 軌道は酸素の $2p$ 軌道と強く混成しており, 電子は遍歴性を持つ. 3 価の La を 2 価の Sr 等で置換すると, e_g 軌道に

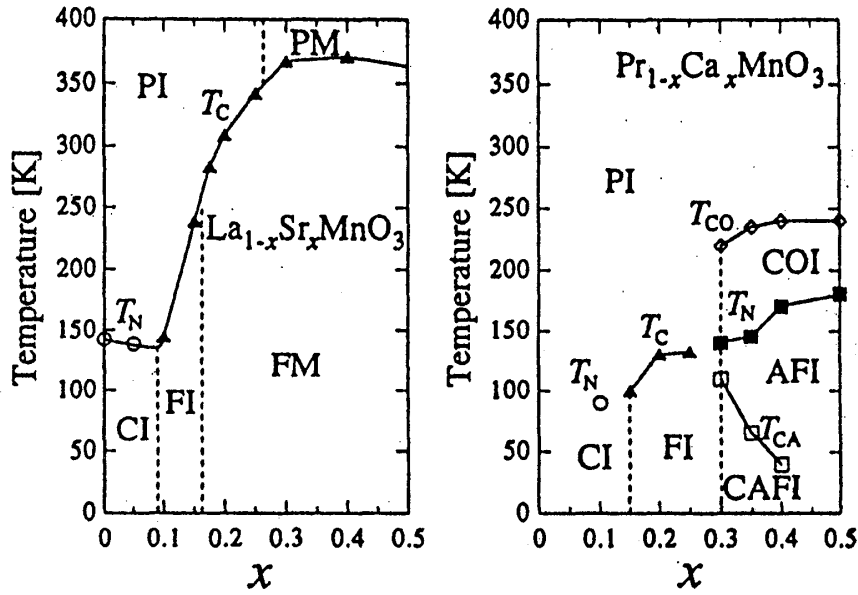


図 2.4 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ([9]), $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ([11] から引用) の電子相図。記号はそれぞれ FM: 強磁性金属, PM: 常磁性金属, CI: スピンキャント絶縁体, FI: 強磁性絶縁体, PI: 常磁性絶縁体, CAFI: スピンキャント反強磁性絶縁体, AFI: 反強磁性絶縁体, COI: 電荷整列絶縁体を表している。

ホールをドーピングすることができる。このとき、隣り合う Mn^{3+} イオンと Mn^{4+} イオンの t_{2g} スピンが平行であれば、 e_g 電子はフント結合に邪魔されずにサイト間を移動できる (図 2.5)。このとき、隣接サイト i, j 間の飛び移り積分 t_{ij} は

$$t_{ij} = t_0 \cos \frac{\theta_{ij}}{2}, \quad (2.1)$$

で与えられることが知られている。ここで θ_{ij} は i サイトと j サイトの局在スピンのなす角である。この結果、電子の運動エネルギーが得をするように系のスピンの向きは揃うであろう。この1つの電子が媒介となって起こる2つの磁性イオン間の相互作用を二重交換相互作用 (double-exchange interaction) [12-14] という。

また、この系の状態は二重交換モデルで近似ができ、そのハミルトニアンは

$$H = - \sum_{i,j,\sigma} t_{i,j,\sigma} (c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + h.c.) - J \sum_i \sigma_i \cdot S_i, \quad (2.2)$$

で与えられる。

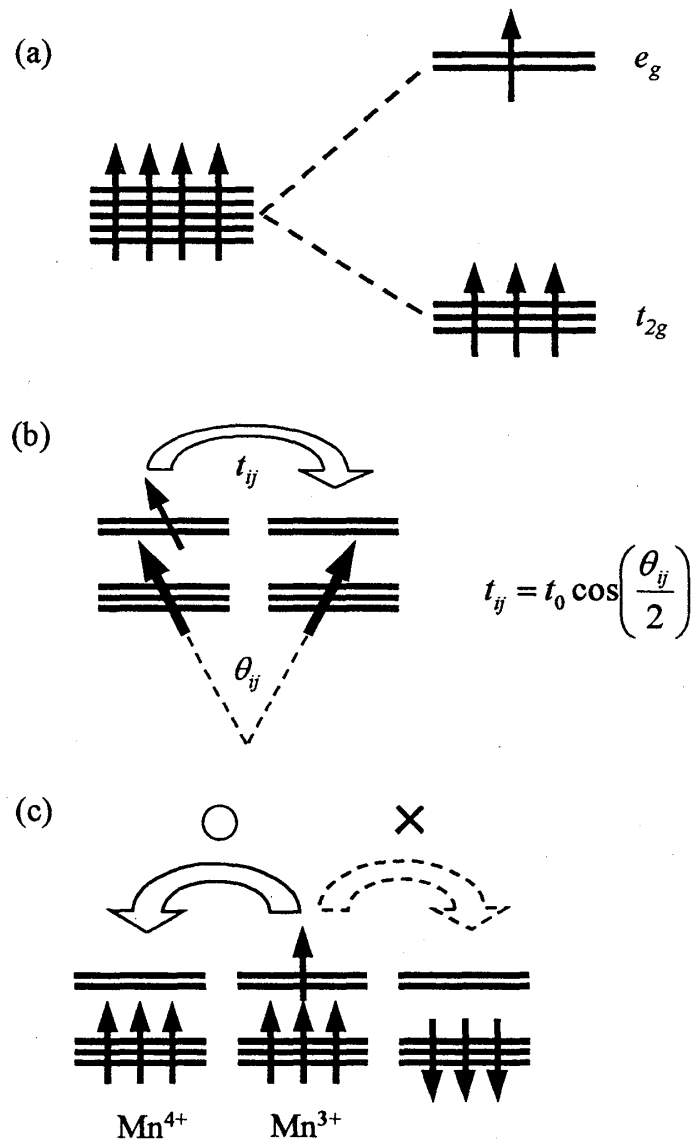


図 2.5 Mn イオンの電子状態: (a) 3d 軌道の結晶場分裂. (b), (c) 二重交換相互作用の説明.

2.2.2 マンガン酸化物における光学的研究

光学的手法によるマンガン酸化物の研究は現在まで非常に多くなされている。その中には、スペクトルの顕著な温度依存性に関する報告もあるが、その起源については未だ不明な点が多く、統一された見解を得るには至っていない。

沖本らは $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) 単結晶の光学伝導度スペクトルの温度依存性を報告している [15]。彼らのスペクトルは、温度低下に伴い高エネルギー側 (1–3eV) のスペクトル強度が低エネルギー側 (0–1eV) に移動している。彼らは高エネルギー側、低エネルギー側の遷移をそれぞれマンガンの e_g 電子と t_{2g} スピンとの間の強磁性結合エネルギー J ($3/2J \approx 2\text{eV}$) により分裂した e_g バンド間遷移とバンド内遷移に帰属した。また、低エネルギー側のスペクトルが 0.04eV 以下のシャープな Drude 成分と incoherent 成分から成っていると結論付けた。しかしながら、金属相における Drude 吸収が小さい、バンド内遷移の強度が $(M/M_0)^2$ から大きくずれているなどの問題がある。そのため、軌道の自由度や電子–格子相互作用などの効果を考慮すべきであると主張している。最近、竹中らは $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) 単結晶の劈開面を用いた光学測定を行い、金属相において $\sim 1.6\text{eV}$ 以下の広い領域で Drude 的成分を観測している [16]。彼らは試料の表面状態について言及しており、光学スペクトルは表面の状態に敏感であるため、鏡面研磨した表面では正しいスペクトルは得られないと主張している。

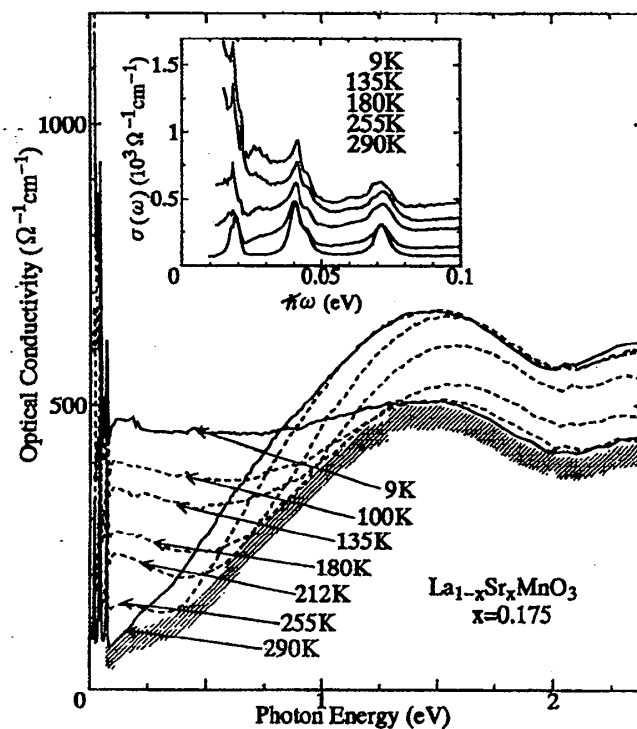


図 2.6 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.175$) 単結晶の光学伝導度スペクトルの温度依存性 ([15] から引用)。

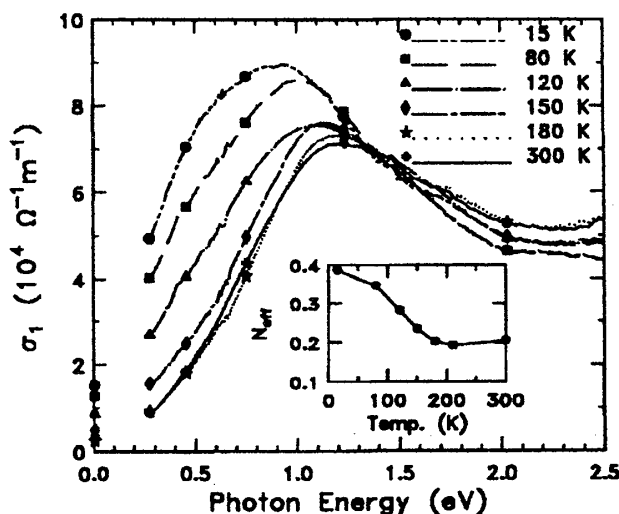


図 2.7 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜の光学伝導度スペクトルの温度依存性 ([17] から引用).

Kaplan らは $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜 ($T_C \approx 180\text{K}$) の光反射率と透過率の測定から光学伝導度スペクトルを求め, T_C 以上で $\sim 1.2\text{eV}$ にピークを持つ吸収帯を観測している [17]. 温度低下に伴い, この吸収帯は低エネルギー側にシフトし, 強度も増大する. 彼らはこの吸収帯を Jahn-Teller 歪みを起こした Mn^{3+} から隣接する Mn^{4+} への e_g 電子の遷移に帰属した. また, 彼らはスペクトルの磁場依存性も測定しており, 温度低下に伴うスペクトルの変化と磁場増加に伴うスペクトルの変化の非常に似ていることを示した.

これらのような光学スペクトルの温度依存性は層状ペロフスカイト型マンガン酸化物においても行われており, 石川らは $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 単結晶の光学伝導度スペクトルの温度依存性の測定を行い, 面内 ($E \parallel ab$) のスペクトルにおいて大きな温度依存性を観測している [18].

また, フィリング依存性の研究については, Jung らが $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$) 多結晶試料を用いて行っている [19]. 彼らはスペクトルが mid-gap 成分と Lorentz 振動子成分とから成っていると主張している. mid-gap 成分スペクトルは $0.5 \leq x \leq 0.9$ で $\sim 2.0\text{eV}$ 以下に 2 つのピーク構造が見られる. 彼らは低エネルギー側 $\sim 0.6\text{eV}$ のピークを small polaron によるピーク, 高エネルギー側 $\sim 1.5\text{eV}$ のピークを Jahn-Teller 分裂を起こした $\text{Mn}^{3+} e_g$ レベル間の原子内遷移に帰属している. さらに, 同じグループで $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 多結晶の光学伝導度スペクトルの温度依存性も報告している [20]. この中で彼らは, 絶縁体-金属転移と small polaron から large polaron へのクロスオーバーについて言及している.

また, Kim らは $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ の赤外フォノンモードの波数の温度依存性を調べ, $T_C (\approx 250\text{K})$ 以下で **bending mode** と **stretching mode** が $10\text{--}20\text{cm}^{-1}$ 高波数側にシフトすることを示した [21]. 彼らはこの T_C 前後でのフォノンのモードの変化を, 絶縁体-金属転移に伴う **small polaron** から **large polaron** への変化と関連付けた.

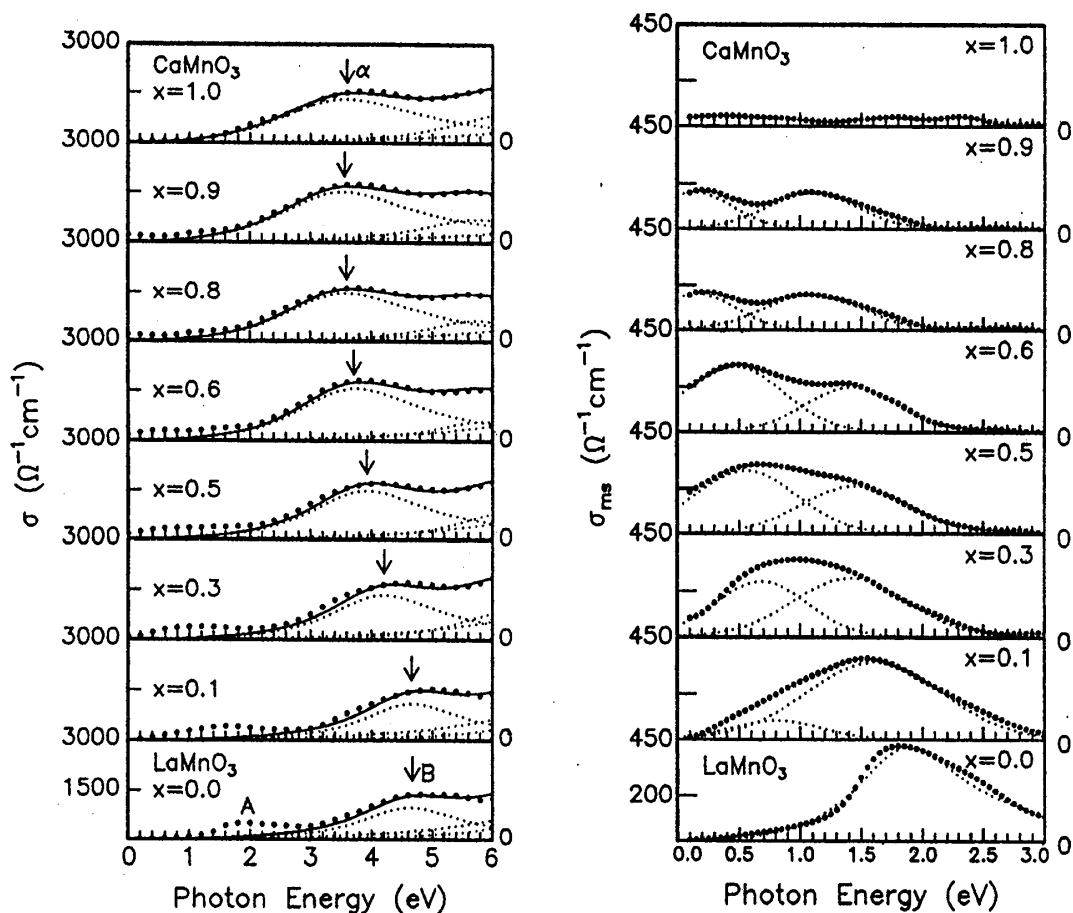


図 2.8 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 多結晶の光学伝導度スペクトル(左図)と mid-gap 成分スペクトル(右図) ([19] から引用).

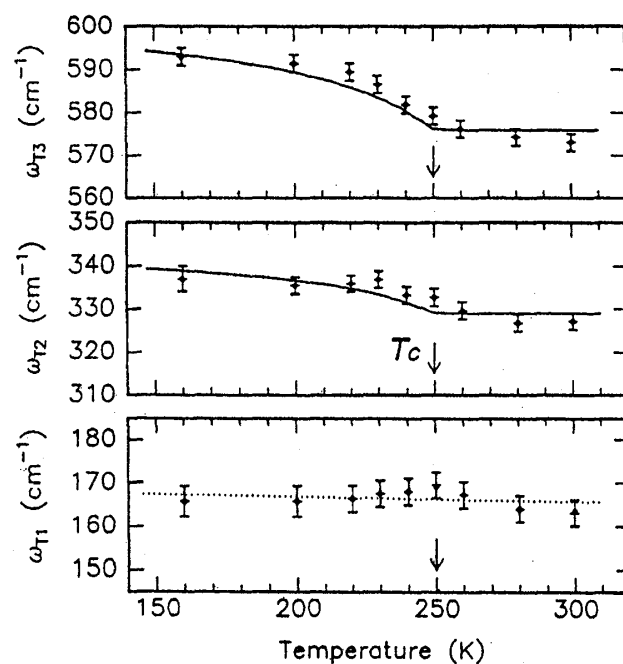


図 2.9 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ の赤外フォノンのモードの温度依存性 ([21] から引用). 上段からそれぞれ stretching mode, bending mode, external mode.

第 3 章

実験方法

3.1 試料作製

3.1.1 酸化物薄膜の作製

$3d$ 遷移金属酸化物薄膜の作製方法は, 物理的气相成長法 (Physical Vapor Deposition: PVD) と化学的气相成長法 (Chemical Vapor Deposition: CVD) の 2 種類に大きく分けられる. PVD, CVD 共に気相から固相である薄膜を成長させるものであるが, PVD は多元系固体原料を物理的なエネルギーにより気化させ, 基板上で再配列させるのに対し, CVD は揮発性原料を基板上で分解させ,

膜を成長させる方法である。本研究ではPVDの一つであるレーザーアブレーション法を用いて薄膜を作製した。

3.1.2 レーザーアブレーション法

レーザーアブレーション法は、ターゲットと呼ばれる固体原料にパルス光を照射し、光化学的アブレーションを起こさせることにより飛び出した原子、イオン等を対向する基板上に堆積する方法である。飛び出した原子、イオン等はプルームと呼ばれる紡錘状のプラズマを形成している(図3.1)。

この成膜の機構は光の波長によって異なってくる。特に本研究で用いたエキシマレーザーは紫外領域で1光子当たりのエネルギーが高いため、集光された光によってごく短時間に光化学的アブレーションが起こる。その結果、ターゲット上の微小領域がそのままえぐりとられ、その部分が励起した原子、イオンにまで分解し、対向する基板上に堆積し膜を形成する [22, 23]。

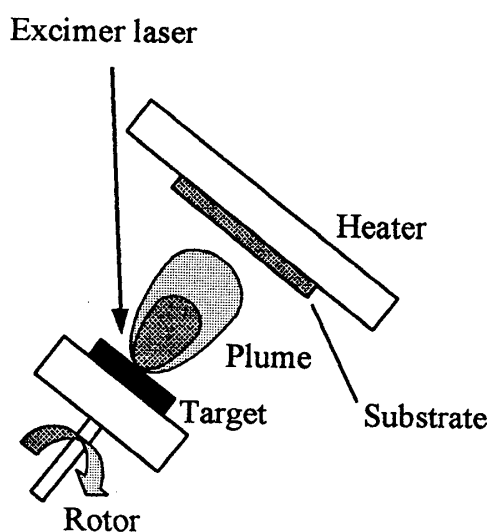


図 3.1 レーザーアブレーションの模式図。

3.1.3 レーザーアブレーションの装置について

本研究で使用したレーザーアブレーション装置の概略を図3.2に示す。光源はエキシマレーザーで波長は248nmである。このレーザー光を図3.2(a)のような光学系を組み、チャンバー内へ導入した。チャンバーの手前で2枚のシリンドリカルレンズを用いてレーザービームを絞り込み、ター

ゲット上で長方形のスポットとなるようにした。

図3.2(b)にチャンバーの概略を示す。図3.2(b)に示すとおりヒーター、熱電対、シャッター、真空計、 O_2 ガス、ターゲット回転子の各種導入ポートを持ち、真空ポンプにつながる排気ポートと覗き窓から成る。

成膜条件のパラメーターは、基板温度、真空度、ターゲット-基板間距離、雰囲気ガスである。成膜条件を探すに当たり可変としたパラメーターは基板温度で、その他のパラメーターは固定して行った。

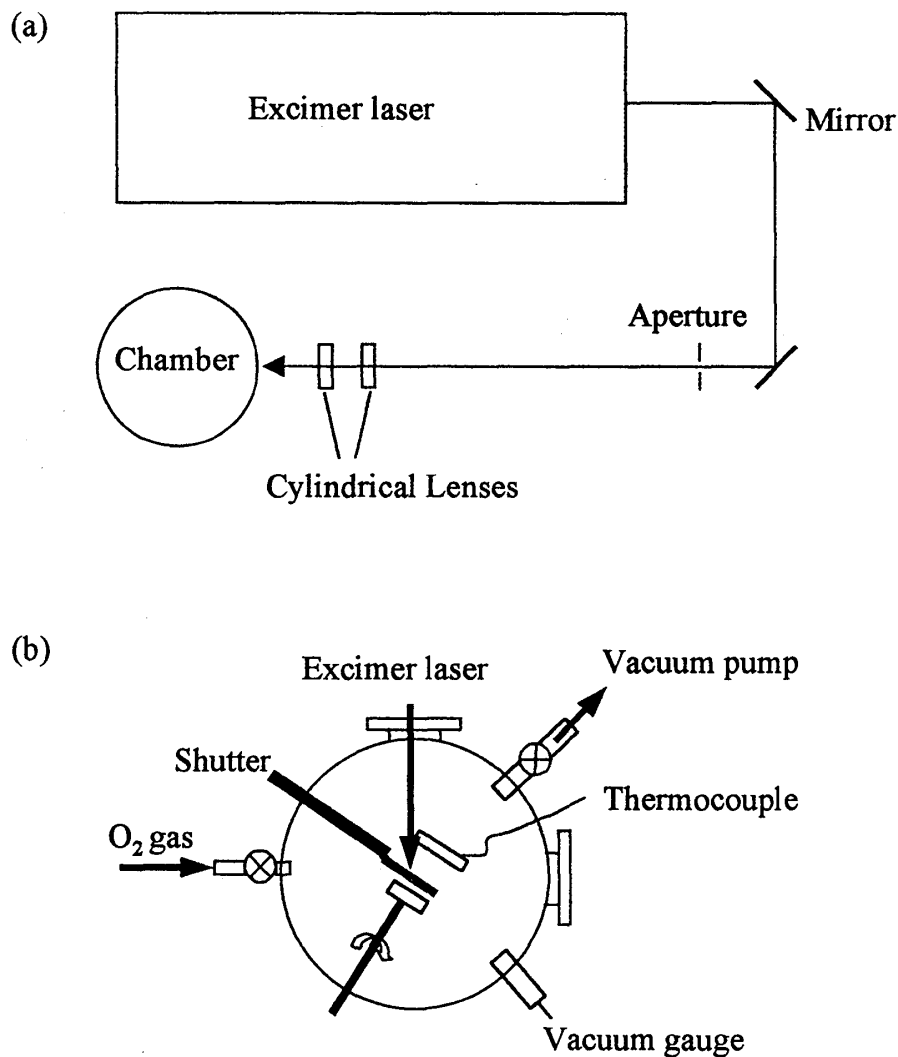


図 3.2 レーザーアブレーション装置: (a) 光学系, (b) 本研究で用いたレーザーアブレーション・チャンバーの模式図.

3.1.4 試料の作製方法

レーザーアブレーション法で薄膜を作製する手順は、ターゲットの作製とそのターゲットを使ってレーザーアブレーションを行うという2つである。

ターゲットの作製手順は、以下に示すとおりである。

1. 目的とする組成比と一致するように原料を秤量する
2. 秤量した粉末試料を乳鉢で十分混合し、るつぼに入れる
3. 粉末試料の仮焼きを行い、カーボンなどの不純物を CO_2 として飛ばし、同時に目的物質の多結晶粉末を合成する。不純物の除去と未反応の原料を無くすために、数回にわたって仮焼きを行う。このとき、一度終わるたびに乳鉢で混合する。
4. 仮焼きを終えた粉末を $\phi 20\text{mm}$ のペレットに治具を用いて圧縮成形する。
5. 成形したペレットを本焼きする。

本研究で作製した $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ の場合、原料に La_2O_3 , SrCO_3 , Mn_2O_3 を使用し、仮焼きを 1250°C , 24h で2回、本焼きを 1300°C , 48h で行った。

こうして出来上がったターゲットを用いて、レーザーアブレーション法により薄膜を作製するのだが、表3.1に典型的な例として $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ の成膜の条件を示す。

表 3.1 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ の成膜条件.

substrate	MgO(100)
substrate temperature	910°C
deposite time	30min
atmosphere	300mtorr in O_2
excitation laser	excimer laser, 200mJ, 5Hz
annealing condition	800°C , 1atm in O_2 , 1hour

3.2 試料評価

3.2.1 X線回折

作製した膜の結晶構造上の質を確認するためにX線回折を行った。

X線回折により得られた回折線の指数付けを行い配向膜であるかどうか確認した。指数付けは結晶構造を立方晶系に属するものと仮定して行った。ブラッグの法則より

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (3.1)$$

が与えられる。ここで d は平行な面間隔、 2θ は回折角、 n は任意の整数、 λ はX線の波長である。 d と格子定数 a の間には

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}, \quad (3.2)$$

の関係があるので、これより

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right), \quad (3.3)$$

となる。 θ は実験から求まるので、 h, k, l を適当に決めれば各回折線に対して指数付けができる。

図3.3に $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 薄膜のX線回折の結果を示す。20–80度の間に3本の回折線を見ることができる。このうち、40度付近に見られるものは基板($\text{MgO}(100)$)の回折線である。

回折線の指数付けを行った結果、この薄膜は、結晶構造をpseudo-cubicと仮定した場合、(110)方向に配向している膜であることがわかった。

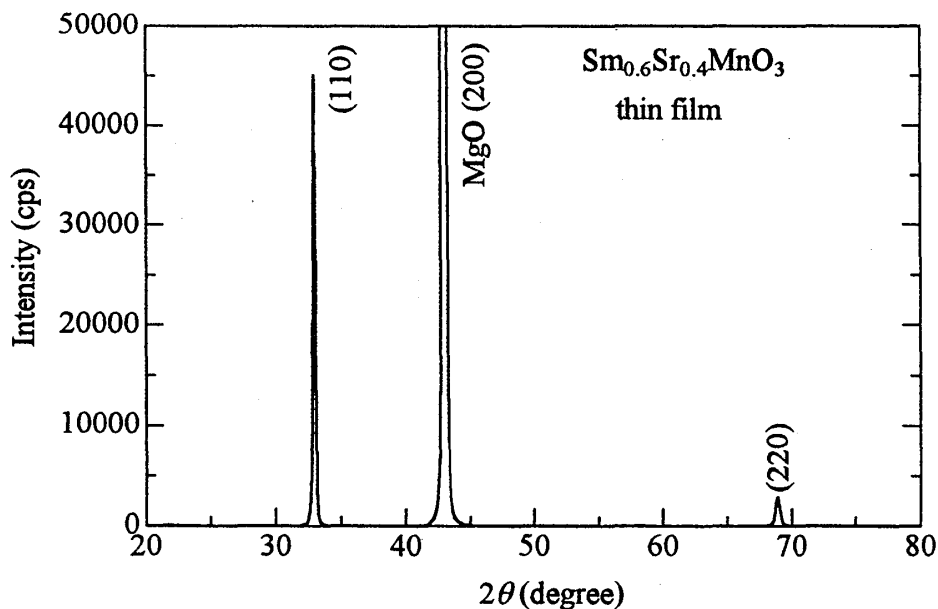


図 3.3 $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 薄膜のX線回折パターン。

3.2.2 抵抗測定

電気抵抗の測定には、四端子法を用いた。Auを真空蒸着して電極とした。図3.4に示すように両端の電極間に電流 I を流し、残りの2つの電極間の電位差 V を測定すれば、オームの法則より抵抗は

$$R = \frac{V}{I}, \quad (3.4)$$

で求まる。電極の間隔 l 、試料の幅 w 、膜厚 t が分かれば、抵抗率 ρ は

$$\rho = \frac{V}{I} \frac{wt}{l}, \quad (3.5)$$

で表せる。

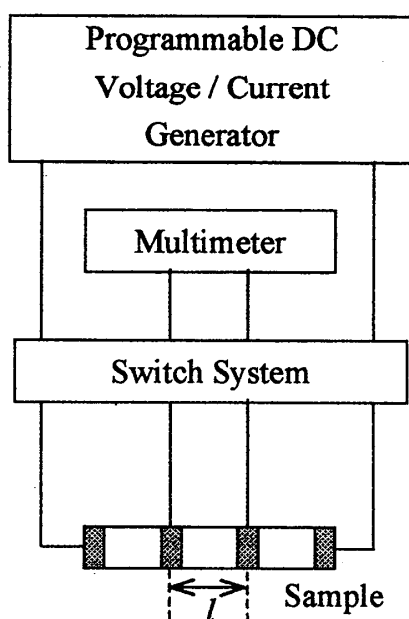


図 3.4 抵抗測定の実験配置図。

図 3.5 に $R_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 薄膜の抵抗率の温度依存性を示す。なお、抵抗率の式 3.5 の膜厚 t の値は、表 3.2 の値を用いている。この図より、 R が La, $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}$, $\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}$, Sm と変化するにつれて、つまり、バンド幅を狭くするに従って抵抗率の絶対値が大きくなることがわかる。 $R=\text{La}$, $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}$, $\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}$ において、抵抗率は温度が減少するにつれて、 T_C (図中の矢印) 以上で増加し絶縁体的であるのに対し、 T_C 以下では減少し金属的な振舞いをする。この振舞いはバルク単結晶のものによく似ている [9, 10]。ところが、 $R=\text{Sm}$ は、温度減少に伴い抵抗率は増加し続け、 T_C は現れず低温まで絶縁体のままであった。

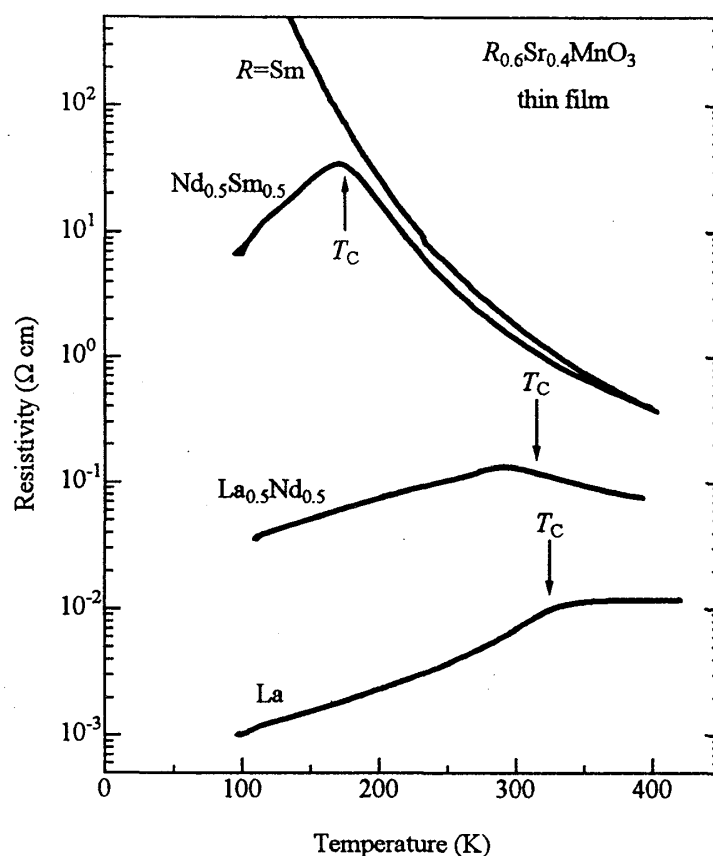


図 3.5 抵抗率の温度依存性. 図中の矢印は磁化率より求めた T_C を示している.

3.2.3 磁化測定

磁化はSQUID(Superconducting Quantum Interference Device)により測定した. 測定条件はZFC(Zero Field Cooling)で行った. 測定した磁化は基板の磁化も含んでいるので, それを取り除く必要がある. そこで, 基板の磁化を測定し, 試料(薄膜+基板)の磁化から次のように引き算した.

$$M_{\text{薄膜}} = M_{\text{試料}} - M_{\text{基板}}. \quad (3.6)$$

測定した磁化を1mol当たりの磁化率にするため, mol数の計算を行った. 立方ペロブスカイト構造 ABO_3 では単位格子当り ABO_3 の構造を1つ持つので, 結晶構造を格子定数 a の立方晶とすると密度は

$$\frac{MW}{N_A a^3}, \quad (3.7)$$

で与えられる. ここで N_A はアボガドロ数, MW は ABO_3 の分子量である. ここで薄膜の体積 V が

分かればmol数を求めることができ、

$$\frac{V}{N_A a^3}, \quad (3.8)$$

で与えられる。

図3.6に磁化率の温度依存性を示す。図中の矢印は T_C の位置である。 T_C の位置は、一次微分より求めた変曲点の位置と定めた。バンド幅の広い $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ の磁化率は、温度減少に伴い $T_C \approx 325\text{K}$ 付近で急激に増加し、およそ $2\mu_B$ で飽和する。バンド幅を狭くしていく、つまりA-site平均イオン半径 $\langle r_A \rangle$ を小さくしていくと、 T_C は $\approx 315\text{K}$ ($R=\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}$), $\approx 175\text{K}$ ($R=\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}$)と減少していく。 $R=\text{Sm}$ になると T_C は確認できなくなる。低温側に構造が見られるが、これはスピncyant (cant), スピングラスといったものの構造が考えられるが、はっきりとはわからない。

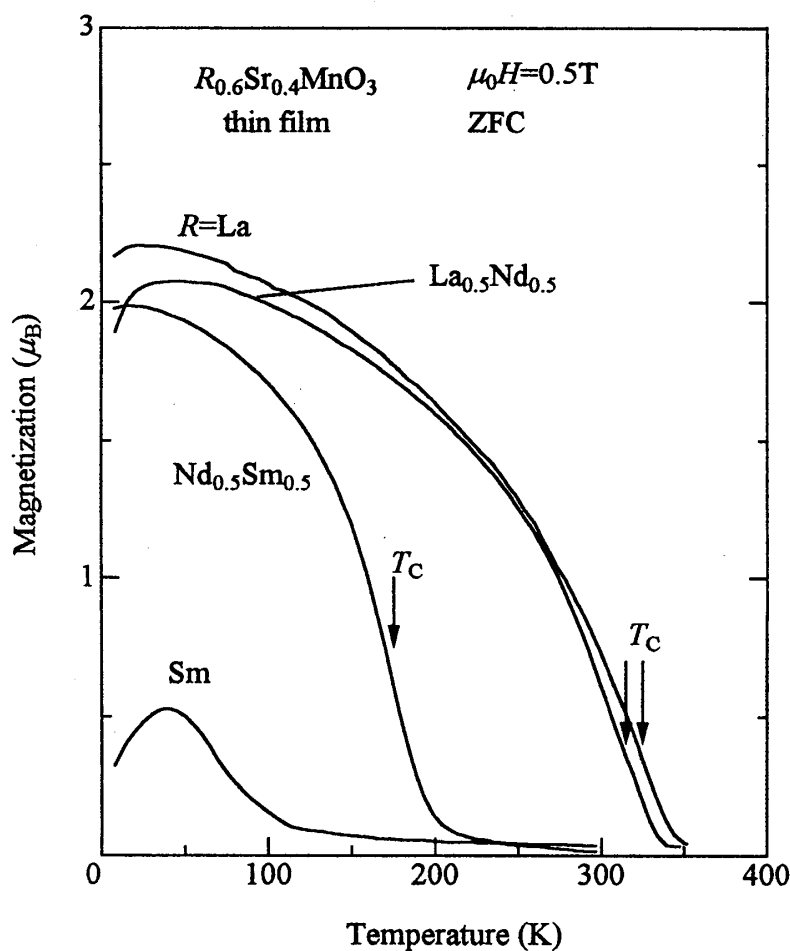


図 3.6 磁化率の温度依存性. 図中の矢印は T_C を示している。

3.2.4 SEMによる膜厚の決定

SEM(Scanning Electron Microscope)を用いて試料の断面の観察を行い、膜厚を決定した。この際、試料が帯電するのを抑えるため、カーボンを薄く積層させた。図3.7に $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 薄膜の断面のSEM像を示す。明るい帯状の部分が薄膜である。このようにはっきりと膜と基板を識別できる。しかし、境界は不鮮明であるため、表3.2の値には $\pm 20\text{nm}$ 程度の誤差があると思われる。この膜厚は、抵抗率と磁化率、吸収係数を求めるのに用いられた。

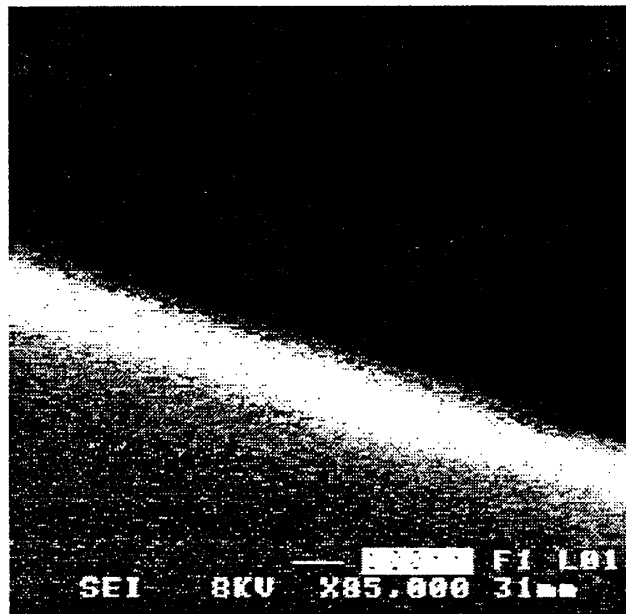


図 3.7 $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 薄膜の断面のSEM像。明るい帯状の部分が薄膜である。

表 3.2 $\text{R}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 薄膜の膜厚。

film	thickness (nm)
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	145
$(\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	120
$(\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	130
$(\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.75})_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	180
$\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	155

3.3 光吸収スペクトルの測定

3.3.1 反射スペクトルと透過スペクトル

酸化物の電子構造を調べる手段として、光学スペクトルの測定は有力な測定手法である。実験データから、電荷ギャップの大きさやスペクトル強度の移動の様子についての情報を得ることができる。このような物質の光学応答を議論する時、光反射率はクラマース・クローニッヒ変換(K-K変換)により光学伝導度などに換算されることが多い。しかし、スペクトルをK-K変換する際に高エネルギー側のスペクトルを外挿しなくてはならない。特に、マンガン酸化物のスペクトルの温度変化は5eV以上にも及ぶため、K-K変換されたスペクトルが高エネルギー側で歪んでいる可能性がある。また、反射スペクトルは試料表面の歪みなどに敏感であるため、表面の状態によりスペクトルの形状が異なるということが指摘されている[16]。そこで本研究では、より直接的な透過スペクトルの測定を行った。しかしながら、薄膜の透過スペクトルは基板の吸収のため測定できる領域が限られてしまう。本研究では、0.2から4.5eVまでのエネルギー領域で光の吸収がないMgO(100)を基板として使用した。

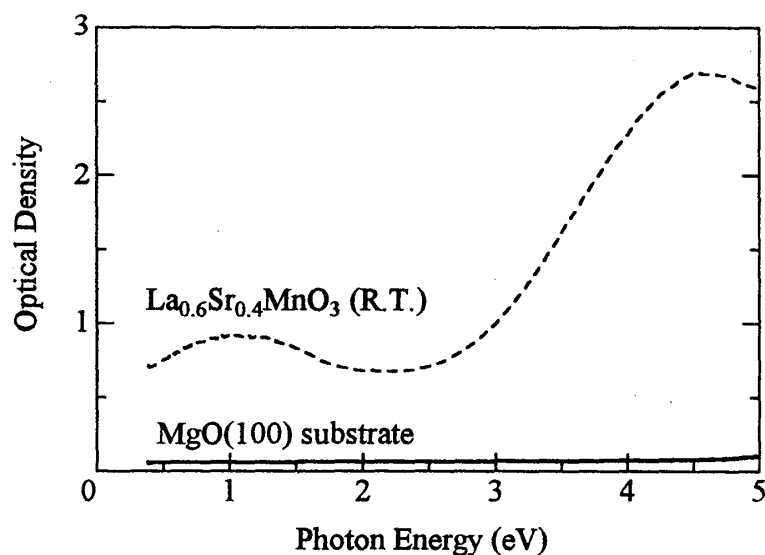


図 3.8 MgO(100) 基板の光吸収スペクトル(実線). 縦軸を光学密度(OD)で表してある. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ の室温での吸収スペクトル(破線)も同時に示してある.

3.3.2 測定系

光吸収スペクトルの測定は自記分光光度計(日立 U-3500)によって行われた。装置の光学系を図3.9に示す。室温、低温側、高温側とに分けて測定を行った。通常の測定では、ベースライン設定後、試料を取り付ける際にサンプルホルダーを取り出すので、ベースライン設定時と測定時とで位置のずれが起こる。そこで、試料交換時に位置が変わらないようなホルダーを作製し、室温での吸収の測定を行った。低温の測定にはOxford 液体ヘリウムクライオスタット CF 1204を使用した。これにより6K-室温までの温度領域での測定が可能になった。高温側はヒーター付きサンプルホルダーを用いて測定した。分光光度計の検出器付近の温度が上がらないように、ファンを取り付けて冷却しながら測定を行ったが、測定温度の上限は400K までであった。

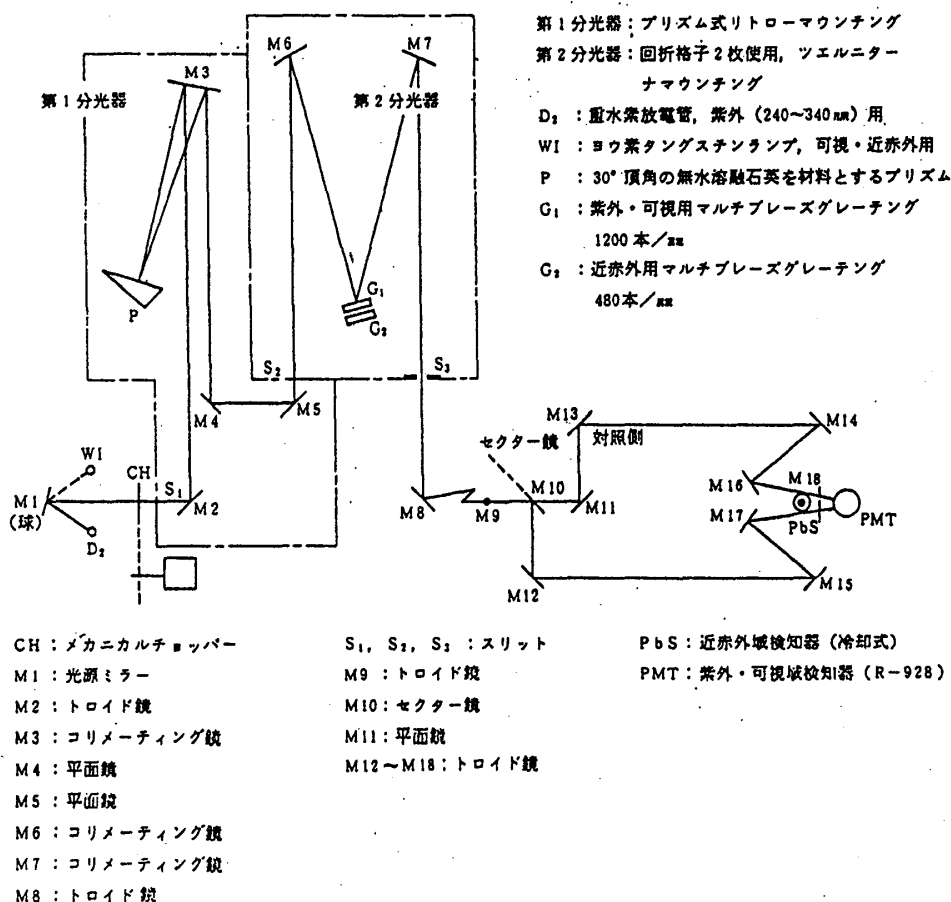


図 3.9 自記分光光度計 U-3500 の光学系。

3.3.3 データの処理

分光光度計で検出される物理量は光強度である。試料を設置していない時の光強度 I_0 , 設置した時の光強度 I_T とすると, 試料の透過率 T は

$$T = \frac{I_T}{I_0}, \quad (3.9)$$

で与えられる。光の吸収量は光学密度 (OD : Optical Density) で表わされ, これは (3.9) を使い

$$\text{OD} = -\log_{10} \frac{I_T}{I_0} = -\log_{10} T, \quad (3.10)$$

で定義される。また物質の吸収係数 α は, 試料の厚さを t として

$$\alpha = -\frac{\ln T}{t}, \quad (3.11)$$

で与えられる。光学密度と吸収係数の関係は (3.10) と (3.11) より

$$\alpha = \frac{\text{OD}}{t} \ln 10, \quad (3.12)$$

と表せる。

本研究では室温, 低温側, 高温側と 3 つの異なる測定手法で行っている。これらから得たデータをまとめるために実験装置の違いによる影響を消すことを考えた。このため, 室温での測定より得られた吸収係数を α_0 , 低温側, 又は高温側での測定で得られた吸収係数を $\alpha'(T)$ として

$$\alpha(T) = \frac{\alpha'(T)}{\alpha'(\text{R.T.})} \alpha_0, \quad (3.13)$$

という計算をして, 光学パスによる違いを打ち消した。

第 4 章

結果と考察

4.1 Exchange-gap 間の光学遷移

4.1.1 光吸収スペクトルの温度依存性

ペロフスカイト型マンガン酸化物の多くは, 二重交換相互作用により強磁性金属に転移する。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ はその典型物質で, 広いホール濃度 x にわたって強磁性金属相が出現することが知ら

れている(図2.4参照) [9,10]. ここではその例として $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ を取り上げる. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ のバンド幅は広く, 本研究で作製した薄膜において強磁性転移温度 T_C は325K(図3.6参照)であった. 図4.1にこの薄膜の光吸収スペクトルの温度依存性を示す. 測定は6–400Kの温度領域で行った. このスペクトルの変化は $\sim 5\text{eV}$ まで続いていることが見て取れる. 温度減少に伴い $\sim 3\text{eV}$ のスペクトル強度が減少するのに対し, $\sim 1\text{eV}$ のスペクトル強度は増大する [24]. ここで, マンガン酸化物の電子構造について考えてみよう.

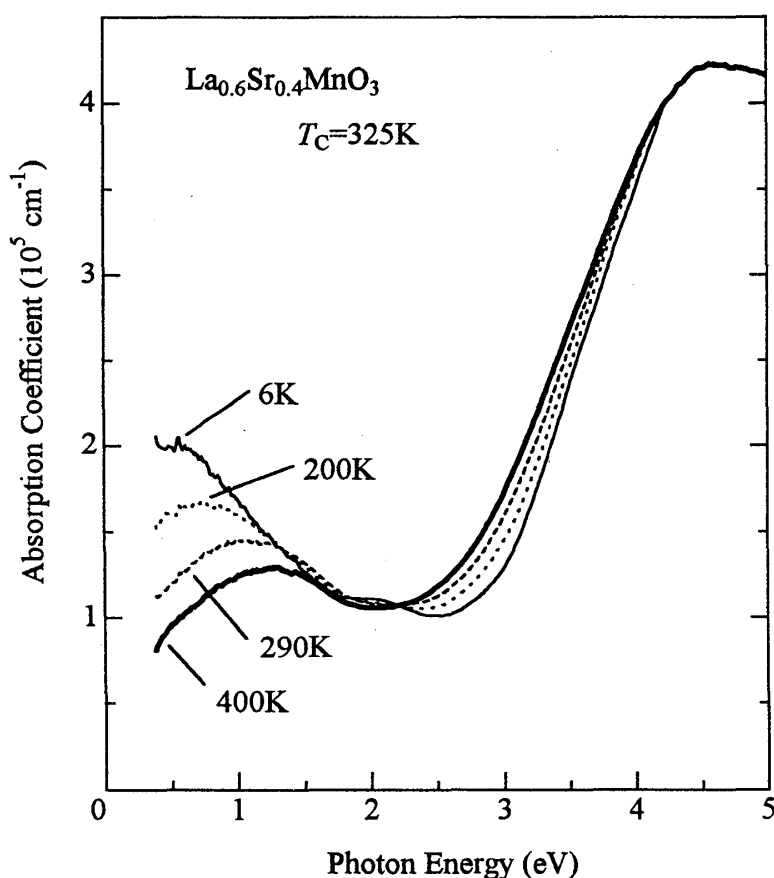


図 4.1 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ の光吸収スペクトルの温度依存性. 反射率補正は行っていない.

二重交換系マンガン酸化物では, e_g 電子と局在スピンの間に強い on-site の交換相互作用 (Hund 結合) J_H ($\sim 3\text{eV}$) が働いている. この J_H は e_g 電子のバンド幅 W ($\sim 1\text{eV}$) よりも大きいため, J_H 程度のギャップが開いていると考えられる. ここで, このギャップを **Exchange-gap**, J_H により分裂した e_g バンドをそれぞれ上部 J_H バンド, 下部 J_H バンドと呼ぶことにする. 下部 J_H バンドでは e_g 電子のスピンは局在スピンと平行であり, 上部 J_H バンドでは e_g 電子のスピンは局在スピンと反平行である. したがって, **Exchange-gap** 間の電荷励起は局在スピンの反平行なサイトへの e_g 電子の遷移

に相当する。また、局在スピンの分布が温度や外部磁場などにより変化すると、 J_H バンドの占有率も変化する。このため、スペクトルの $\sim 3\text{eV}$ に現れる温度に強く依存する吸収帯の起源は、下部 J_H バンドから上部 J_H バンドへの電子遷移(Exchange-gap 間遷移)であると考えられる。

この温度低下に伴うスペクトル強度の低エネルギー側($\sim 0\text{eV}$)への移動の様子を見易くするために、次のように温度に依存する成分を取り出した。

$$\alpha_T(\omega) = \alpha(\omega) - \alpha_{CT}(\omega). \quad (4.1)$$

ここで $\alpha_{CT}(\omega)$ は、スペクトルの温度に依存しない項で、主に酸素の $2p$ 軌道から $\text{Mn}3d$ 軌道への電荷移動型(CT)の遷移と考えられる。この吸収帯については、4.2.2節で考察する。

図4.2(a)にスペクトルの温度に依存する成分 $\alpha_T(\omega)$ を示す。温度低下に伴い、高エネルギー側のExchange-gap 間遷移の強度が低エネルギー側のDrude的な吸収帯へと変化していく。このExchange-gap 間遷移による吸収帯から J_H はおおよそ $\sim 3\text{eV}$ と見積もることができる。また、幅から一電子バンド幅 W を求めることができる。このようにして求まる J_H と W については4.3節で考察することにする。

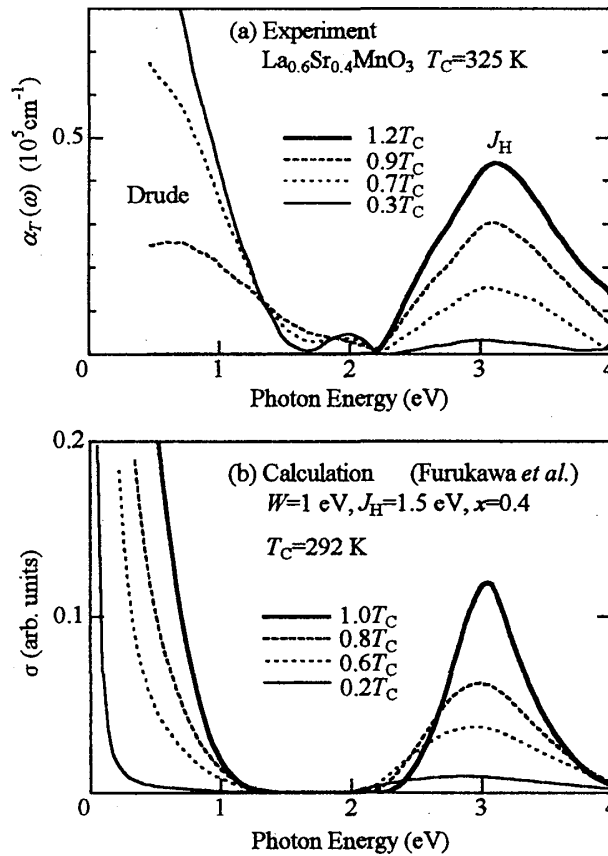


図 4.2 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ の光吸収スペクトルの温度に依存する成分。(a) 実験, (b) 二重交換モデルの平均場近似による計算。

図4.2(b)は古川氏による二重交換モデルの平均場近似 [14] による計算結果である。この計算で使ったパラメーター、 $W(=1\text{eV})$, $J_{\text{H}}(=1.5\text{eV})$; 実験と計算では J_{H} の定義が異なる), は実験から得られたものである。Exchange-gap 間遷移に関しては、計算結果は実験結果を良く再現している。 T_{C} の値もこの計算から得られたものであるが、実験値に近い値を示している。しかし、低エネルギー側の Drude 的な吸収帯に関しては実験結果と計算結果とは大きく異なっている。これは、このモデルが単純化されたものであり、電子-格子相互作用, e_g 軌道の縮退, 超交換相互作用等の効果が計算に取り込まれていないためであると考えられる。

4.1.2 二重交換系と Mott 系

本研究で明らかになった二重交換系の電子構造を Mott 系の電子構造と比較してみよう。図4.3に Mott 系と二重交換系の電子構造の模式図を示す。横軸は伝導電子の状態密度で、up-spin($\rho_{\uparrow}$) と down-spin($\rho_{\downarrow}$) とを分けて示した。Mott 絶縁体は電子間の Coulomb 反発が強いので、電子はサイト上を動き回って運動エネルギーの利得を稼ぐよりも、各サイトに局在した方が安定となる。このような Mott 絶縁体では on-site の Coulomb 相互作用 U がバンドギャップの起源となっている。電子は下部 Hubbard バンドを占有しており、Coulomb 反発のために電子が占有できない状態が上部 Hubbard バンドである。あるサイトの電子を一個、他のサイトに移動させると、系は U だけのエネルギーを損する。これは電子を下部 Hubbard バンドから上部 Hubbard バンドへ励起することに相当し、図4.3(a)に示される電荷ギャップ U が Mott ギャップである。このような電子構造を持つ Mott 絶縁体は広く研究されている。勝藤らは $R_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ の光学伝導度スペクトルを測定し、Mott ギャップがホールをドーピングしていくにつれて閉じていく様子を詳細に調べている [25]。

一方、二重交換系では、 e_g 電子と局在スピンとの間の強い on-site の交換相互作用 $J_{\text{H}}(\sim 3\text{eV})$ により e_g バンドが上部 J_{H} バンドと下部 J_{H} バンドとに分裂している。この分裂したバンド間の J_{H} 程度のギャップが Exchange-gap である。沖本らは $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の光学測定から、Exchange-gap の存在を示唆した [15]。この Exchange-gap は Mott ギャップと異なり金属状態でも残っている。また下部 J_{H} バンドでは、 e_g 電子のスピンは局在スピンと平行であるのに対し、上部 J_{H} バンドでは e_g 電子のスピンが局在スピンと反平行であるため、Hund 結合エネルギー J_{H} だけ上部 J_{H} バンドはエネルギーの高い状態にある。したがって、Exchange-gap 間の電荷励起は局在スピンの反平行なサイトへの e_g 電子の遷移に相当する(図4.3(b))。

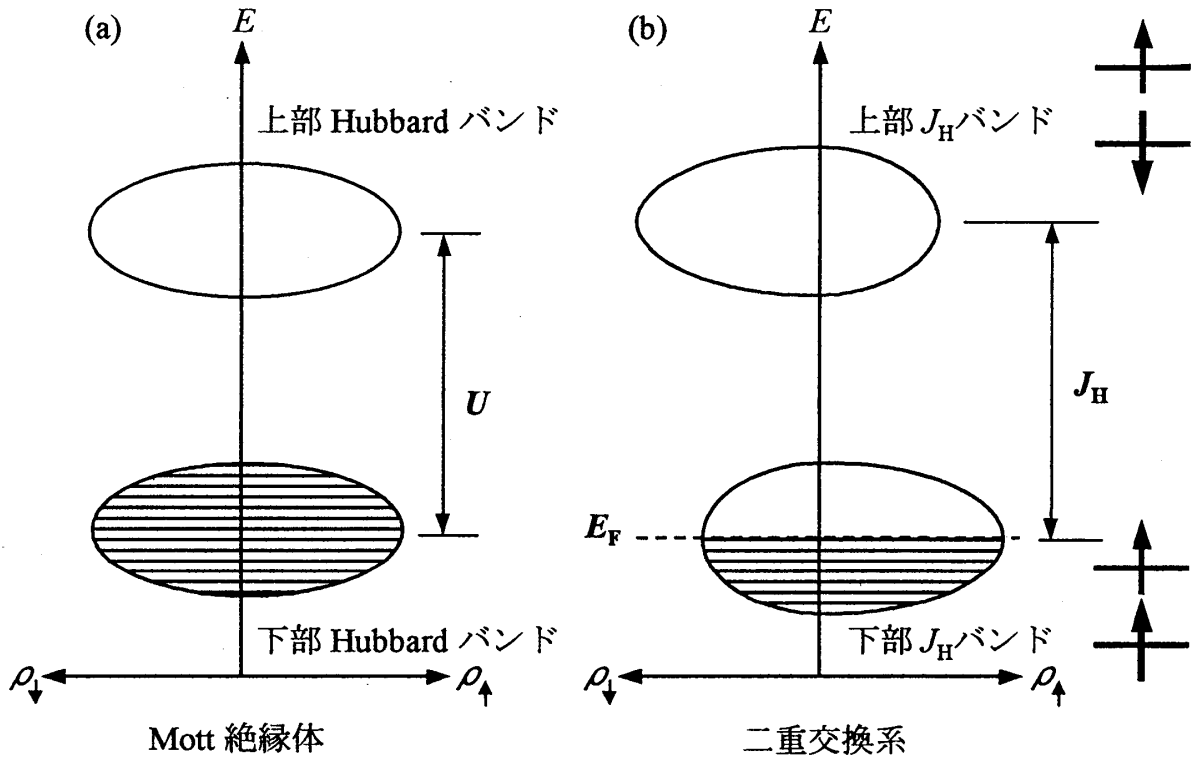


図 4.3 (a)Mott系と(b)二重交換系の電子構造の模式図。

4.1.3 スペクトル強度の変化の定量的考察

ここでは, Exchange-gap 間遷移の強度の温度依存性を定量的に考察する. 光学遷移の過程においてスピンの向きは保存されるため, Exchange-gap 間遷移は下部バンド up-spin $\Rightarrow$ 上部バンド up-spin と, 下部バンド down-spin $\Rightarrow$ 上部バンド down-spin というプロセスで起こる. このため, Exchange-gap 間遷移の強度は上部 J_H バンドと下部 J_H バンドの状態密度の積で表される. この J_H バンドの状態密度は局在スピンの分布に依存している. up-(down-)spin の下部 J_H バンドの状態密度は $1 + M/M_s(1 - M/M_s)$ に比例し, 上部 J_H バンドの状態密度は $1 - M/M_s(1 + M/M_s)$ に比例する. ここで M_s は飽和磁化である. よって, Exchange-gap 間遷移の強度は $1 - (M/M_s)^2$ に比例して変化するはずである. そこで, Exchange-gap 間遷移の強度を

$$S_J \equiv \int_{2.2\text{eV}}^{4.0\text{eV}} \alpha_T(\omega) d\omega, \quad (4.2)$$

として, $1 - (M/M_s)^2$ に対してプロットしてみた. 図 4.4 にその結果を示す. 図 4.4 に見られるように直線で表されるので, 遷移の強度は磁化の二乗に比例して変化していることがわかる. また

R -site を, 平均イオン半径の大きい $R=\text{La}$ から, $R=\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.75}$ へと変えていくと, 遷移の強度が減少する. これは e_g 電子の遷移行列要素の違いによる. つまり, Exchange-gap 間遷移の強度は, e_g 電子のバンド幅を反映しているということである. この Exchange-gap 間遷移の強度とバンド幅の関係は 4.3 節で述べる.

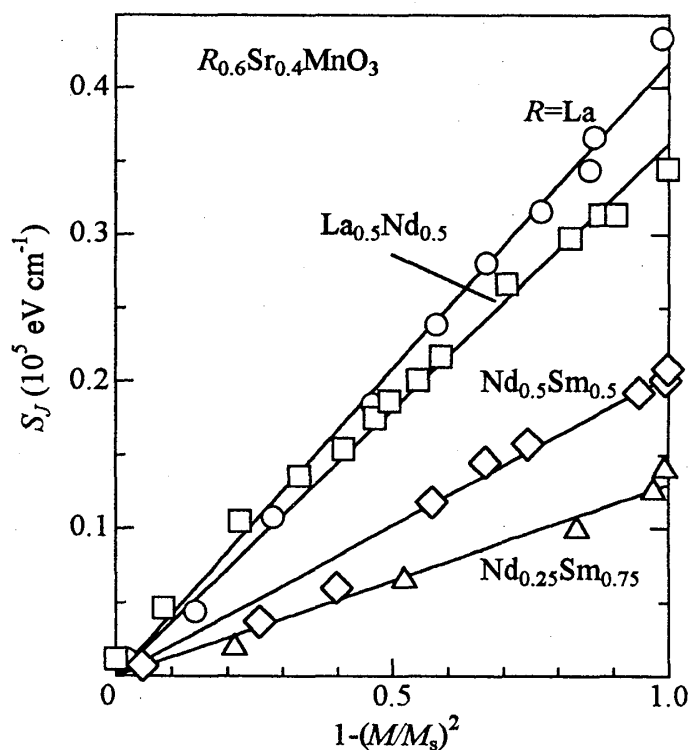


図 4.4 Exchange-gap 間遷移のスペクトル強度 S_J と磁化との関係.

4.2 スペクトルの成分

4.2.1 スペクトル成分の分離

ここでは, まず光吸収スペクトルをいくつかの成分に分解することを考えてみる.

図 4.5(a) に $(\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ ($T_C=175\text{K}$) の光吸収スペクトルの温度依存性を示す. 図 4.1 で示した $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ のスペクトルの温度依存性と同じように, 温度の変化に伴うスペクトル強度の移動が見られる. このスペクトルの温度変化は $T \gg T_C$ で飽和する (図 4.5(b)). 同じように, 測定した全ての組成において $\sim 400\text{K}$ でスペクトルが温度に対して変化しなくなった.

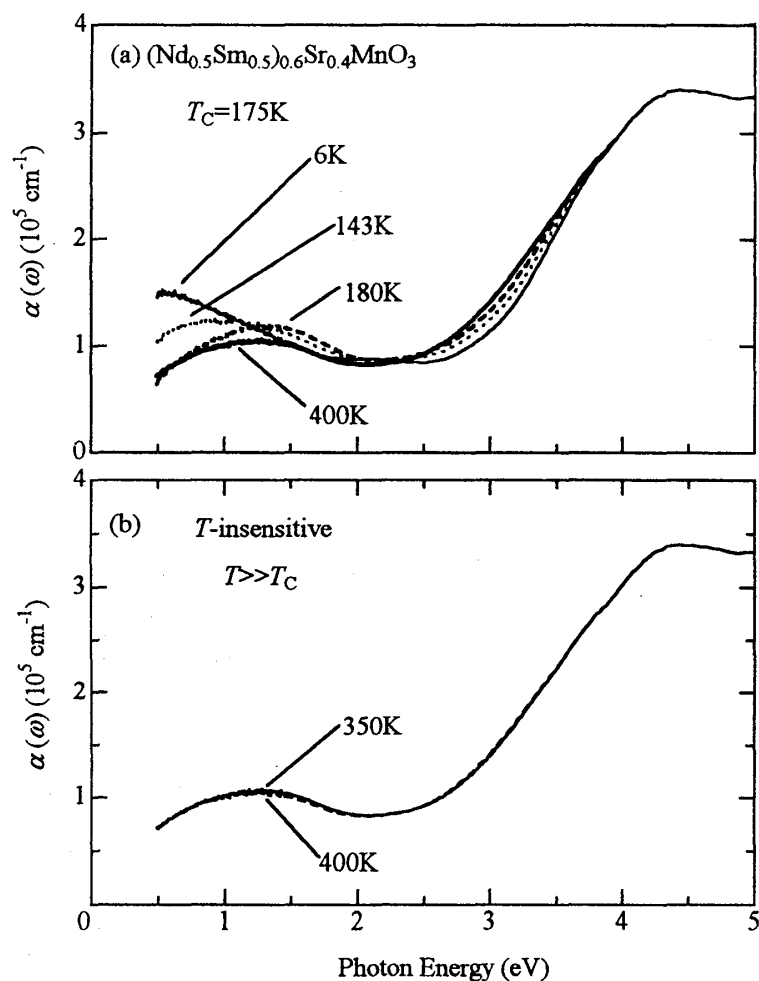


図 4.5 $(\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ の光吸収スペクトル: (a) 温度依存性, (b) 温度変化の飽和.

また、低温でも同じようにスペクトルの温度変化が飽和する。このような温度に対する振る舞いから、スペクトルを図 4.6(a) に示すように分離することができる。この図は $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ のスペクトルであるが、他の組成でも同じように分解できる。これよりマンガン酸化物の光吸収スペクトルは、

- (1) Exchange-gap 間遷移による吸収 (高エネルギー側)
- (2) Drude 的な吸収 (低エネルギー側)
- (3) CT 遷移による吸収 (background)

という 3 成分に分解することができる。太線で示されたスペクトルは CT 遷移による成分であり、Exchange-gap 間遷移, Drude 的な吸収の成分は CT 成分の上に重畳されている。4.1.3 節で述べたように、高エネルギー側の Exchange-gap 間遷移は $M = 0$ で強度が最大となる。ところが、低エ

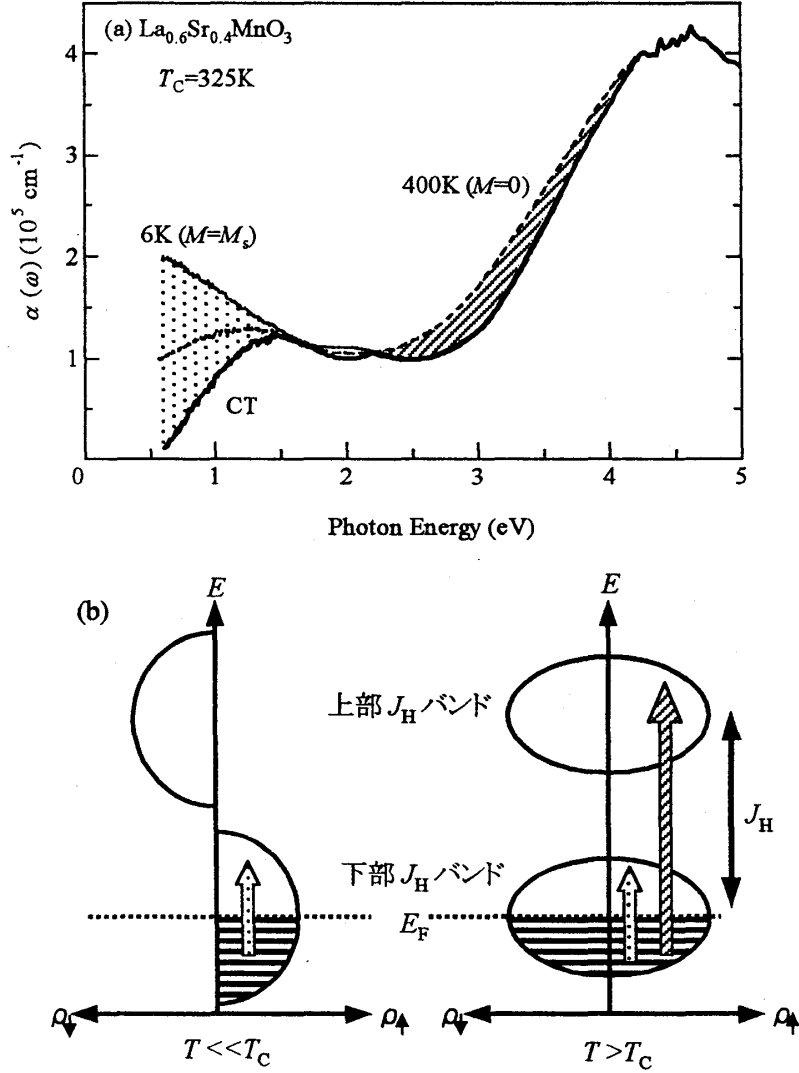


図 4.6 (a) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ の光吸収スペクトルの成分分離. 太線が CT スペクトルである.

(b) $T \ll T_C$ と $T > T_C$ における電子遷移の模式図.

エネルギー側の Drude 的な吸収帯では $M = 0$ でも強度が残っている. これは図 4.6(b) で示すとおり, 常磁性状態 ($T > T_C$) になっても下部 J_H バンド内での電子遷移が起こるからである. つまり, up-(down-)spin の下部 J_H バンドの状態密度は $1 + M/M_s$ ($1 - M/M_s$) に比例するため, Drude 的な吸収帯の積分強度 I_{Drude} が,

$$\begin{aligned} I_{\text{Drude}} &\propto (1 + M/M_s)^2 + (1 - M/M_s)^2 \\ &\propto 1 + (M/M_s)^2, \end{aligned} \quad (4.3)$$

となるためである.

4.2.2 CT 遷移による吸収

4.2.1節で、観測されたスペクトルからCT遷移による吸収成分を分離した。図4.7に $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$, $(\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ の光吸収スペクトルのCT成分を示すが、組成が違っても両者のスペクトルは非常に良く一致していることがわかる。ここではそのCTスペクトルを母物質である LaMnO_3 のスペクトルと比較してみた。

図4.7に有馬らによる LaMnO_3 の $\alpha(\omega)$ スペクトル [6] を太線で示してある。このスペクトルには $\sim 2\text{eV}$ と $\sim 5\text{eV}$ に2種類の吸収帯が見られる。 LaMnO_3 ではMnイオンは $3d^4$ の電子配置を取っており、このエネルギー領域での光学遷移は O_{2p} から Mn_{3d} へのCT遷移である。ここでもう一度Mnイオンの電子状態を考えると、 Mn^{3+} ($3d^4$) には強いon-siteの交換相互作用が働いているため、電子を一個加えようとしたとき、その遷移はHund則に従う。このため最低励起は O_{2p} から Mn^{3+} の e_g 軌道へのスピンの平行な電子励起であると考えられる。

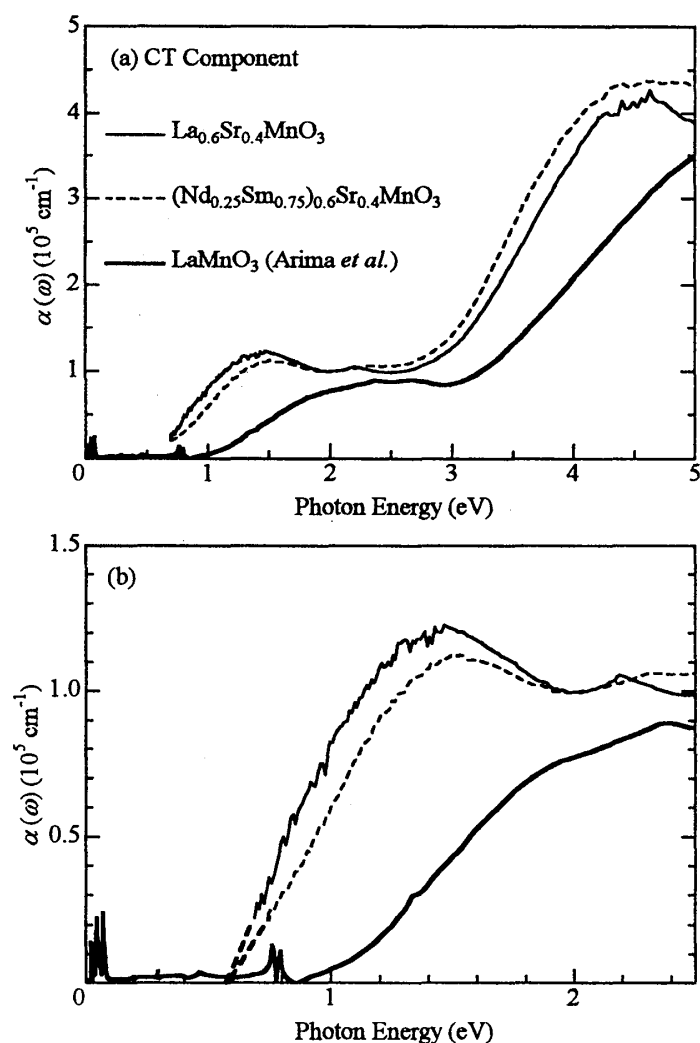


図 4.7 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$, $(\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ の光吸収スペクトルのCT成分。(b)は低エネルギー側を拡大したものである。有馬らによる LaMnO_3 の $\alpha(\omega)$ も同時に示してある。

一方、 $\sim 5\text{eV}$ あたりの光学遷移はどうであろうか。次にエネルギーが低い電子励起は、 Mn^{3+} の e_g 軌道へのスピンの反平行な電子励起か、 Mn^{3+} の t_{2g} 軌道へのスピンの反平行な電子励起が考えられる。しかし、ホール・ドーピングした場合、Exchange-gap 間遷移が $\sim 3\text{eV}$ に現れることを考えると、 O_{2p} から Mn^{3+} の e_g 軌道へのスピンの反平行な電子の励起であると考えるのがよいと思われる。

分離されたCTスペクトルは LaMnO_3 のスペクトルとピークの構造などよく似ていることから、その起源も同じであると考えられる。すなわち、 $\sim 1.5\text{eV}$ と $\sim 4\text{eV}$ の構造はそれぞれ O_{2p} から Mn_{3d} の e_g 軌道へのスピンの平行な電子励起とスピンの反平行な電子の励起に対応する。また、CTスペクトルは LaMnO_3 のスペクトルに比べて低エネルギー側にシフトしているが、これはMnイオンの e_g 軌道にホールがドーピングされたことに起因する。つまり、 e_g 軌道にホールがドーピングされたことにより O_{2p} から Mn_{3d} の e_g 軌道へ電子が遷移するとき、on-siteのCoulomb相互作用が実効的に弱くなるためであると考えられる。

このことは光学ギャップの大きさの変化としても現れる。図4.7(b)は低エネルギー側を拡大したものである。 LaMnO_3 の光学ギャップは $\sim 1\text{eV}$ であることがわかる [6]。しかし、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 、 $(\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ の光吸収スペクトルのCT成分を外挿してCT-gapの大きさを求めたところ、 $\sim 0.6\text{eV}$ であった。これはすなわち、ホールをドーピングすることによりCT-gapが狭くなったことを示している。

4.3 電子構造の一電子バンド幅依存性

4.3.1 バンド幅の変化と光スペクトル

ペロフスカイト型マンガン酸化物では、A-siteの平均イオン半径 $\langle r_A \rangle$ を変化させることにより、 e_g 電子の一電子バンド幅 W を制御できる。これは、 $\langle r_A \rangle$ が小さくなるとMn-O-Mnのボンド角が減少し、その結果、軌道の重なりが減少するために、 e_g 電子のトランスファーが小さくなるからである。このような元素置換の W に対する効果は、静水圧効果と対比させて化学圧力効果と呼ばれている。では、この化学圧力効果によるバンド幅の変化は、光吸収スペクトルにどのような影響を与えるのだろうか。

図4.8に異なる3つの組成の光吸収スペクトルを示す。比較的バンド幅の広い $(\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ [(a)] では、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ と同じように(図4.1)、温度低下に伴いExchange-gap 間遷移の強度がDrude的なものに移動していくことがわかる。ところがバンド幅を狭くしていくと、高エネルギー側から低エネルギー側へのスペクトルの移動は見られるが、低エネルギー側の振る舞いが異なってくる。 $(\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.75})_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ [(b)], $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ [(c)] では $T > T_C$ の領域に $\sim 1.5\text{eV}$ にピークを持つ吸収帯が現れる。この吸収帯は温度が T_C 以下になると消失する(図4.8(b))。温度に依存する成分 $\alpha_T(\omega)$ を取り出すことで、このスペクトルの変化を詳

細に見ることができる。

図4.9(a), (b) はそれぞれ $(\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.75})_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$, $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ の $\alpha_T(\omega)$ スペクトルの温度依存性である。温度低下に伴い **Exchange-gap** 間遷移の強度は低下し、 $\sim 1.5\text{eV}$ の吸収帯の強度が増加してくることがよくわかる。この吸収帯は T_C 直上で強度が最大となり、 T_C 以下になると **Drude** 的な吸収帯へと変化していく。つまり、 $\sim 1.5\text{eV}$ の吸収帯は T_C 以上の絶縁体相での電子構造を反映していると考えられる。層状ペロフスカイト構造を持つ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{MnO}_4$ においても同様な吸収帯が観測される(図4.9(c))。このことは、 $\sim 1.5\text{eV}$ の吸収帯がマンガン酸化物の絶縁体相に特有なものであるということを示唆している。この吸収帯の起源については4.4節で議論する。

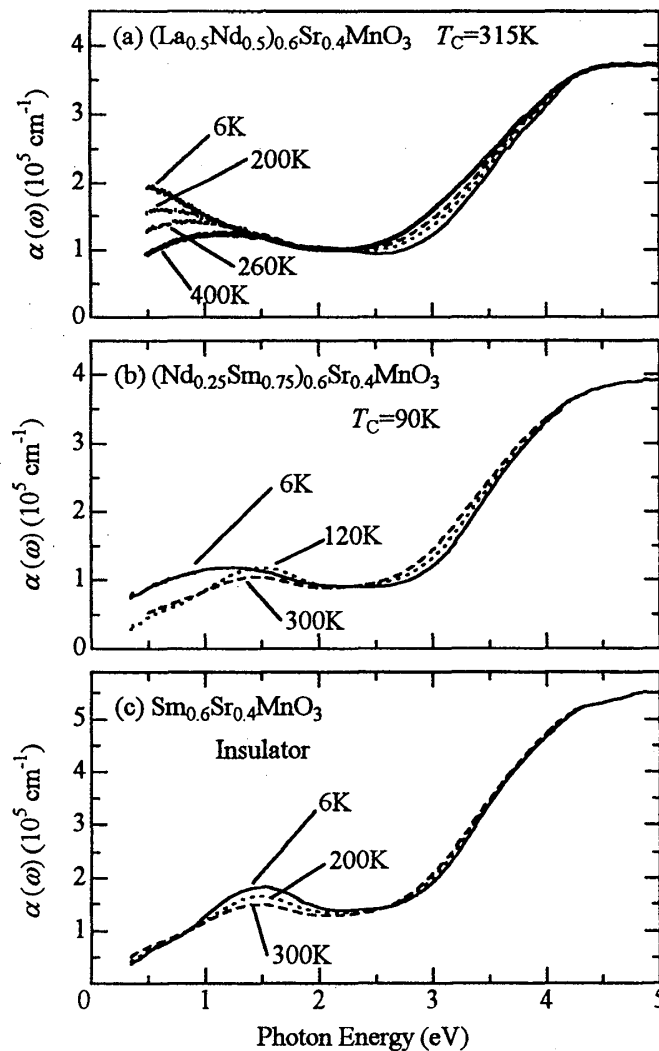


図 4.8 光吸収スペクトルのバンド幅依存性:

(a) $(\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$, (b) $(\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.75})_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$, (c) $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$.

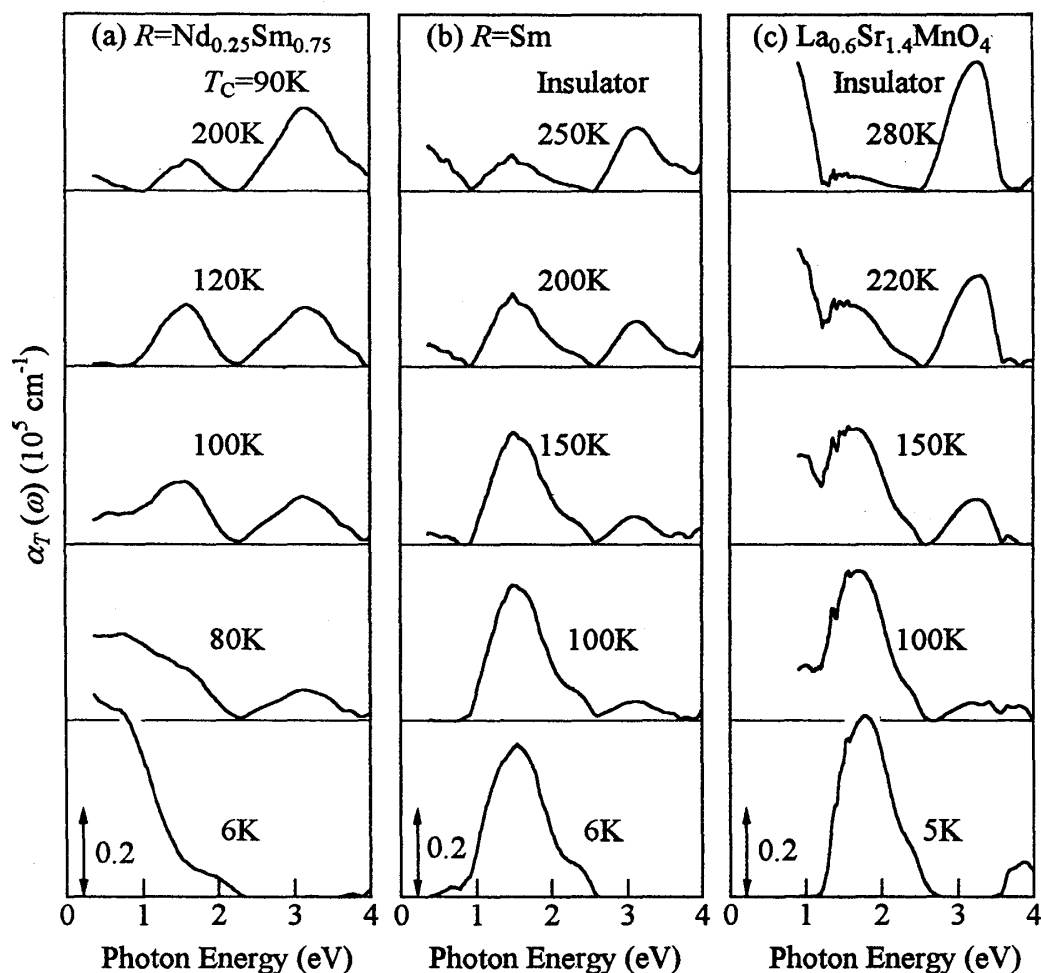


図 4.9 光吸収スペクトルの温度に依存する成分のバンド幅依存性:

(a) $(\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.75})_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$, (b) $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$, (c) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{MnO}_4$.

4.3.2 Exchange-gap 間遷移の一電子バンド幅依存性

e_g 電子の一電子バンド幅 W や Exchange-gap の大きさ J_H を求めることは光電子分光の分野で盛んに行われている。しかし、光電子分光によって得られるバンド幅はおよそ 4.5eV [26] で、これは一般的に言われているバンド幅 ($\sim 1\text{eV}$) よりも大きい。ここでは、光吸収スペクトルから求めた一電子バンド幅と Exchange-gap の大きさについて議論する。

光電子分光スペクトルは占有状態の状態密度を反映しているのに対して、光学スペクトルは始状態と終状態との結合状態密度を反映している。したがって、 $\alpha_T(\omega)$ スペクトルに現れる半値半幅は、 $1.4W_{\text{exp}}$ となる。係数 1.4 は上部 J_H バンドと下部 J_H バンド (0.6 電子が詰まっている) の結合状態密度を考慮したものである。

一方、ピークエネルギーは J_H に対応する。幅とピークエネルギーの温度による変化は観測されなかった。こうして求めた W_{exp} と J_H の値をA-siteの平均イオン半径 $\langle r_A \rangle$ に対してプロットしたものが図4.10(b)である。図4.10(a)にはCurie温度 T_C の $\langle r_A \rangle$ に対する変化を示してある。

T_C は $\langle r_A \rangle$ の減少に伴い低下し、 $R=\text{Sm}$ で消失する。また、 W_{exp} の値は T_C の低下に伴い減少していく。 $R=\text{La}$ から $R=\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.75}$ へと $\langle r_A \rangle$ の減少に伴い、 W_{exp} は $\sim 0.8\text{eV}$ から $\sim 0.6\text{eV}$ までおよそ30%程小さくなることがわかった。つまり、光スペクトルを通じて化学圧力効果のバンド幅に及ぼす効果を実験的に確認できた、ということである。一方、 J_H の値は $\langle r_A \rangle$ にほとんど依存せず、ほぼ一定の値($\sim 3.1\text{eV}$)を示す。さらに、層状ペロフスカイト構造を持つ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{MnO}_4$ において同様にバンド幅を求めたところ、 W_{exp} の値は $\sim 0.45\text{eV}$ であった。この値は立方ペロフスカイト型構造のもののバンド幅($0.6\text{--}0.8\text{eV}$)に比べるとかなり小さい。これは、伝導を担うMn-Oのネットワークが2次的に制限されているためであると考えられる。

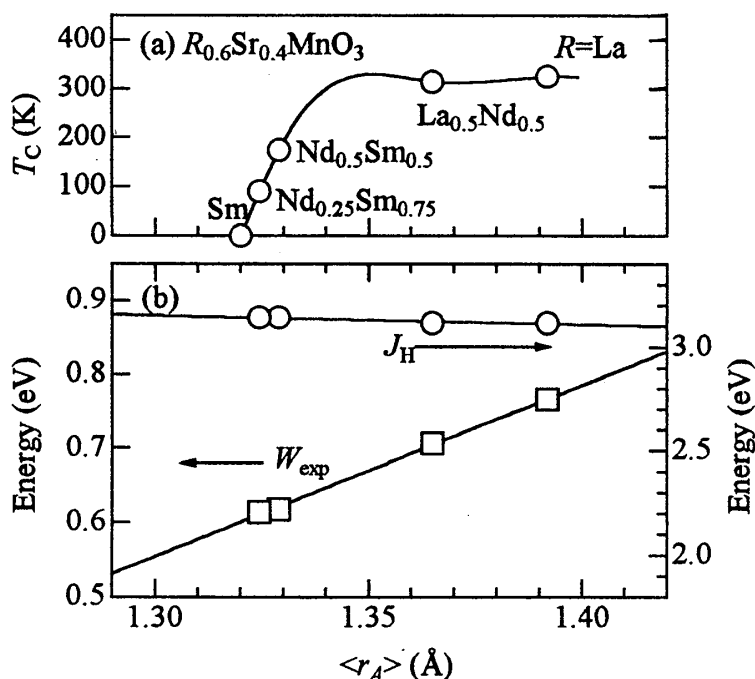


図 4.10 $R_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ の物理量と A-site の平均イオン半径 $\langle r_A \rangle$ との関係: (a) Curie 温度 T_C , (b) 一電子バンド幅 W_{exp} , on-site の交換相互作用 J_H .

ここで **Exchange-gap** 間遷移のスペクトルの強度とバンド幅との関係について考察する。4.1.3節で、 $\langle r_A \rangle$ の減少に伴って遷移の強度も弱くなることを示したが、この強度は物質パラメーターとどのような関係にあるのだろうか。図4.11に **Exchange-gap** 間遷移の振動子強度 f_J を光スペクトルから得られたバンド幅 W_{exp} に対してプロットした。振動子強度は

$$f_J = \frac{m_0 c}{2\pi^2 e^2 N} \int_{2.2\text{eV}}^{4.0\text{eV}} n(\omega) \alpha_T(\omega) d\omega, \quad (4.4)$$

で計算される。ここで m_0 は自由電子の質量、 N は単位体積当たりの電子数である。また、屈折率 $n(\omega)$ はこの積分領域ではほぼ一定であり (図4.11 挿入図)、 $n(\omega) = 2$ として計算を行った。 f_J の値は W_{exp} の二乗に比例して変化していることがわかる。これは、隣接Mnサイト間の遷移マトリックスが重なり積分、つまり、一電子バンド幅 W_{exp} に比例するためである。このように、**Exchange-gap** 間の電子励起に関しては、ペロフスカイト型マンガン酸化物は理想的な二重交換系として振舞う。

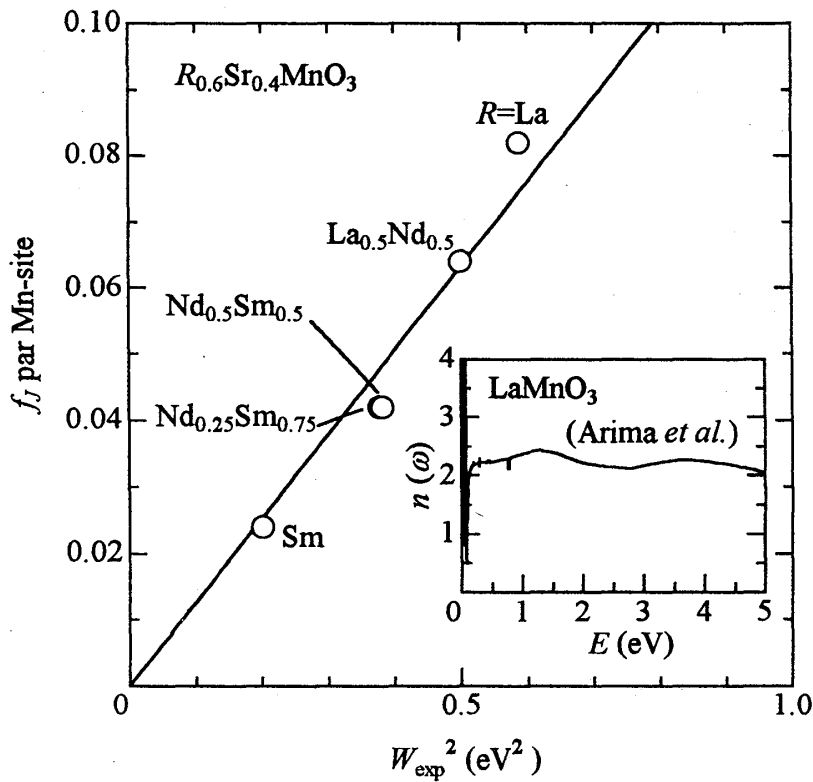


図 4.11 **Exchange-gap** 間遷移の振動子強度 f_J と光吸収スペクトルから求めた一電子バンド幅 W_{exp} との関係。挿入図は LaMnO_3 の屈折率 $n(\omega)$ (Arima *et al.*)。

4.3.3 バンド計算との比較

元素置換による化学圧力効果でバンド幅の制御が可能であるが、これはバンド幅が結晶構造と密接な関係があるということである。バンド幅 W は近似的に Mn-O-Mn のボンド角 θ と Mn-O のボンド長 d を用いて

$$W \propto \frac{\cos \frac{1}{2}(\pi - \theta)}{d^{3.5}}, \quad (4.5)$$

と表される [8]。元素置換による Mn-O-Mn のボンド角と Mn-O のボンド長の変化は Radaelli らによる中性子回折の実験で示されている (図 2.3)。この結果から $\text{R}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ のバンド幅の変化を見積もった。この計算により求めたバンド幅 W_{calc} と光吸収スペクトルから求めたバンド幅 W_{exp} との関係を図 4.12 に示す。

この図は $R=\text{La}$ の値を基準として示してある。 $\langle r_A \rangle$ 減少に伴うバンド幅の変化は、実験値 W_{exp} が計算値 W_{calc} に比べてかなり急激に減少する。つまり、現実のバンド幅は static な構造のパラメーター (θ と d) からだけでは決まらないのである。実際には

(1) 動的 Jahn-Teller 効果 [27]

(2) 軌道の自由度 [28]

(3) 電子相分離 [29]

など、バンド計算では取り込まれていないこれらの要因が、マンガン酸化物の物性に大きな影響を及ぼしていると考えられる。これに関しては、実験・理論の更なる研究が求められる。

4.4 絶縁体相における局在状態

ペロフスカイト型マンガン酸化物の多くは絶縁体-金属転移を起こすことが知られている。その起源を探る研究が多くなされているが、その多くが絶縁体相において small polaron (Jahn-Teller (JT) polaron) の存在を示唆している [21, 30, 31]。また $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=1/2, 2/3, 3/4$) の低温相で JT 歪を起こした Mn^{3+}O_6 八面体の対がストライプ状に配列していることが電子線回折により確認されている [32]。この結果は、このような構造がマンガン酸化物で安定であるということを示唆するものである。それでは、こうしたマンガン酸化物の絶縁体相は光スペクトルでどのように見えるのだろうか。

図 4.13(c) に $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ 単結晶の光学伝導度スペクトル ([33] から引用) を示す。 $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ は $T_{\text{CO}}=220\text{K}$ において電荷整列相転移を起こす [11]。電荷整列相転移に伴い $\sim 0.6\text{eV}$ 以下のスペクトル強度が $\sim 1.3\text{eV}$ 付近に移動していることがわかる。低温で見られる $\sim 1.3\text{eV}$ 付近のスペクトル強度は、JT 歪みを起こした Mn^{3+} サイトから Mn^{4+} サイト電子遷移に帰属されている。

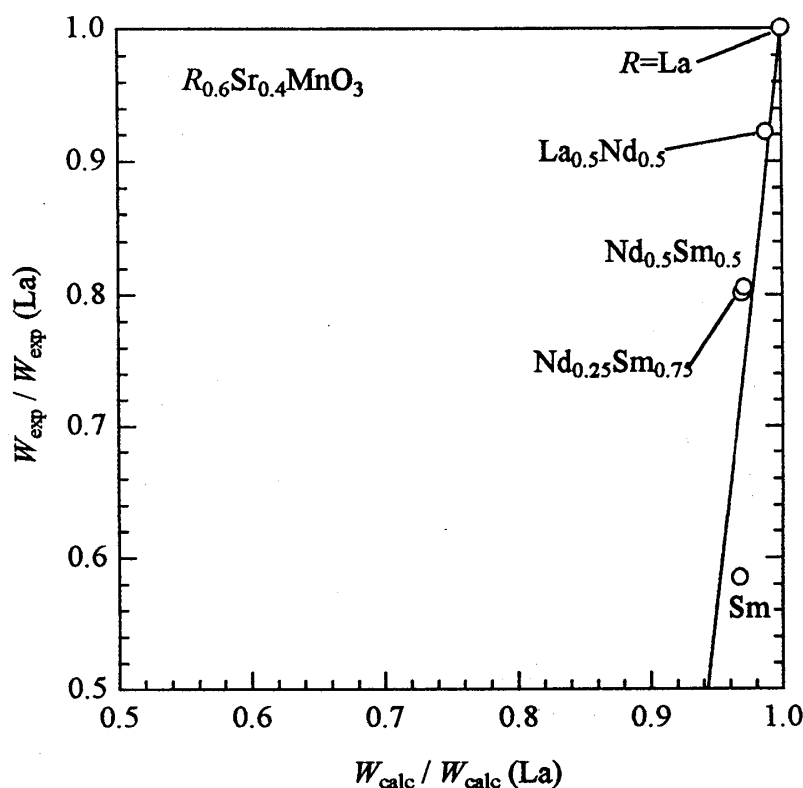


図 4.12 一電子バンド幅の実験値 W_{exp} と計算値 W_{calc} との比較.

同様のスペクトル強度の移動が電荷整列を起こさない(a) $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ や(b) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{MnO}_4$ の吸収スペクトルに観測される.

ここで、この絶縁体相に特有の吸収帯を一体的な JT polaron の形成によるものとする [34]. small polaron モデル [35] を用いて光スペクトルから求めたポーラロンの結合エネルギー E_p はおよそ 0.8eV で、これは抵抗率から求めた活性化エネルギー ($\sim 0.2\text{eV}$) に比べて大きい. また、この大きな結合エネルギーを持つポーラロンが顕著な温度依存性 (図 4.13 参照) を示すのは不思議である. ここで、マンガン酸化物が高密度キャリア系であることを考えると、この場合、ポーラロン間の相互作用が重要になり、JT polaron がクラスター状態 [36] (短距離の電荷整列状態に近い状態と考えられる) を形成するのではないだろうか. $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ の光スペクトルの温度変化が電荷整列相転移を示す $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ のそれに類似していることは、この仮説を裏付けているように思われる.

このクラスターの存在は、森らによる予備的な電子線回折実験で確認されている [37]. $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ の電子線回折の温度依存性を測定したところ、125K ($> T_C$) で $(0\ 0\ 1/2)$ の位置に散漫散乱を観測した. この散漫散乱の位置は $\text{La}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ の電荷整列相での超格子反射点に

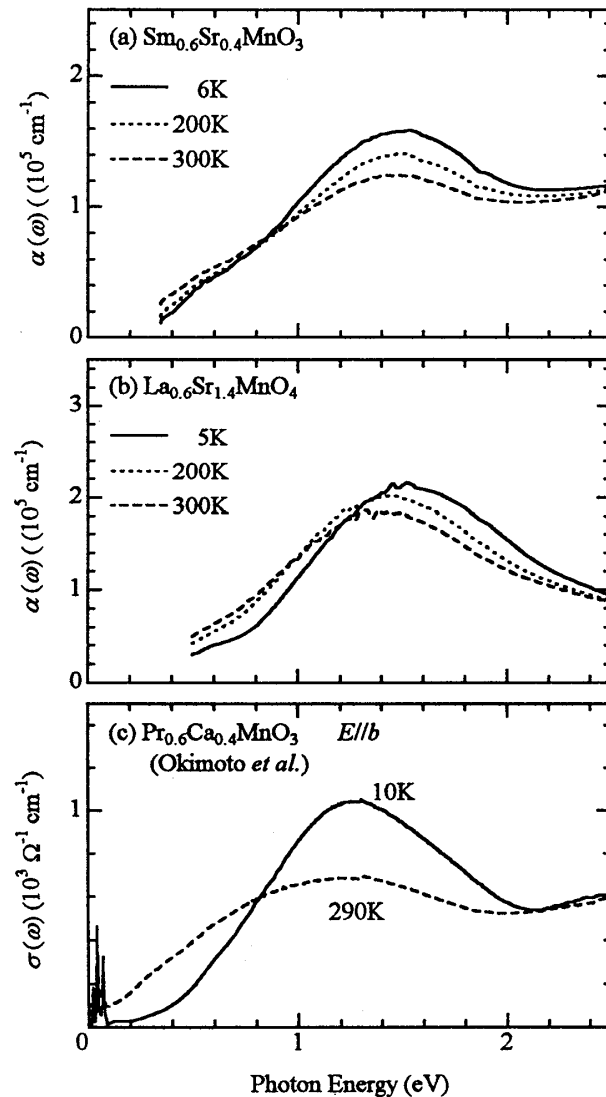


図 4.13 絶縁体相特有の吸収帯:

(a) $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$, (b) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{MnO}_4$, (c) $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ [33]. (a) と (b) は反射率補正を行ってある.

一致する。これは、常磁性絶縁体相で短距離の電荷整列状態(クラスター状態)が存在することを示している。このクラスターの形成・消滅がマンガン酸化物の絶縁体-金属転移の起源ではないだろうか。図4.14に、このクラスター状態の形成・消滅の過程を模式的に示す。絶縁体相では[(a)と(b)], クラスターのサイズが温度の低下に伴い増大する。伝導電子はクラスターの外側のマトリックス中を運動するが、クラスター表面近傍で散乱されてしまう(図4.14矢印)。 T_0 以下では[(c)], 強磁性転移に伴うバンド幅の増大によりクラスターが消滅し、金属状態に転移する。このクラスターのサイズ増加に伴い図4.15に示すように絶縁体相特有の吸収帯の強度も増大する。こうしたクラスターの形成はマンガン酸化物における相分離を強く示唆するものである。

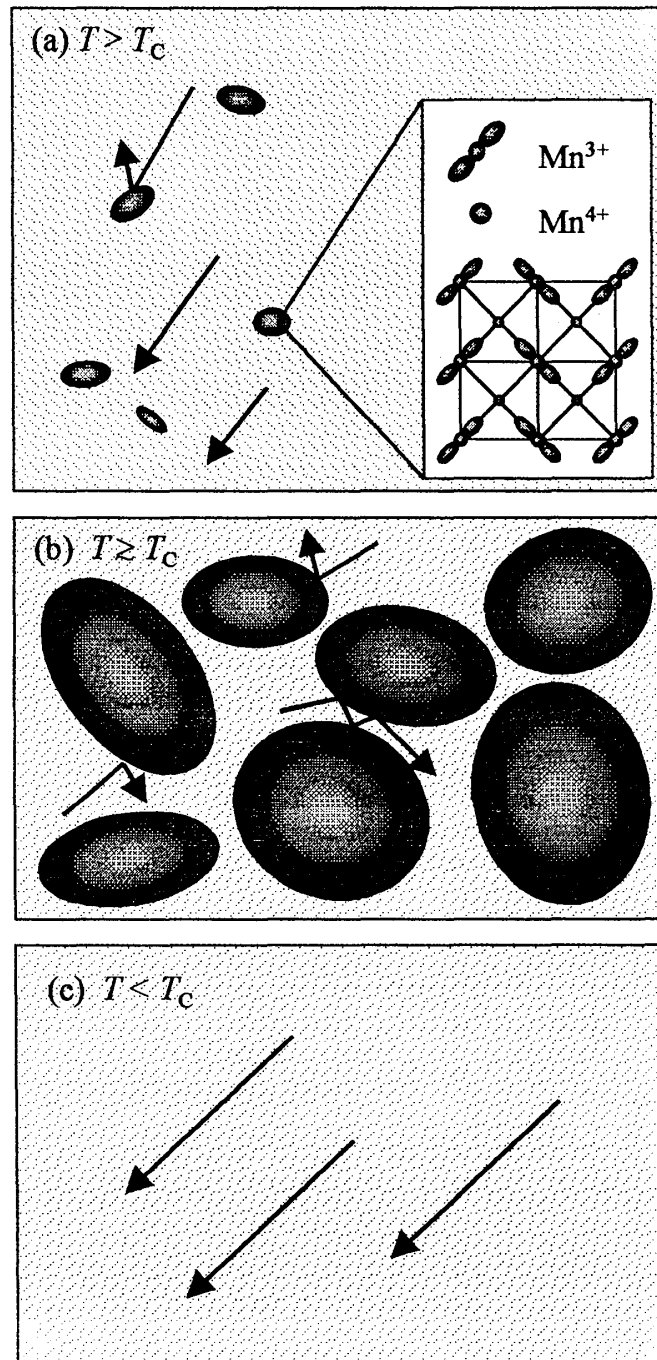


図 4.14 クラスタモデルの模式図: (a) $T > T_c$, (b) $T \geq T_c$, (c) $T < T_c$.

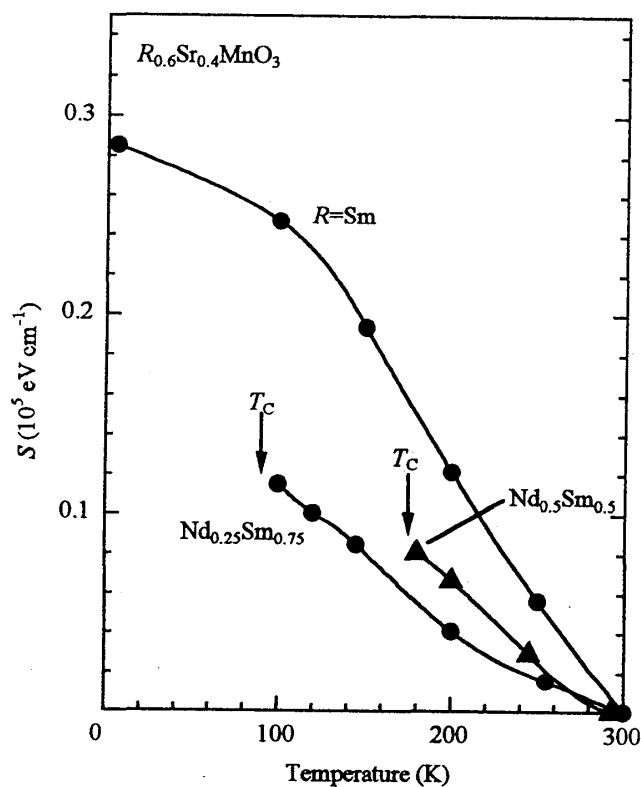


図 4.15 絶縁体相特有の吸収帯強度の温度依存性.

第 5 章

結論

本研究では、ペロフスカイト型マンガン酸化物 $R_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 薄膜を A -site の平均イオン半径 $\langle r_A \rangle$ を系統的に変えて作製し、その光吸収スペクトルの温度依存性の測定から電子構造について考察した。

まず光吸収スペクトルの温度依存性の測定から、高エネルギー側 ($\sim 3\text{eV}$) と低エネルギー側 ($\sim 1\text{eV}$) に温度に強く依存する吸収帯があることを確認した。 $\sim 3\text{eV}$ の吸収帯の起源を on-site の交換相互作用 J_H により分裂した e_g バンド間遷移 (Exchange-gap 間遷移) に帰属した。この結果は J_H が輸送現象や磁性だけでなく、高エネルギーの電子遷移にまで影響していることを示すものであ

る。また **Exchange-gap** 間遷移による吸収帯を、二重交換モデルの平均場近似による計算でよく再現することができ、その遷移の強度が磁化の二乗に比例して変化することを示した。

次に、光吸収スペクトルを温度に依存しない成分、**Exchange-gap** 間遷移による吸収の成分、および低エネルギー側の吸収成分の3つの成分に分離して、それぞれの成分を考察した。更に、温度に依存しない成分から下部 J_H バンド内遷移による吸収を差し引いて求めた CT 成分は組成によらないことを示した。

第三に、一電子バンド幅に依存したスペクトルの変化をを明らかにした。**Exchange-gap** 間遷移による吸収帯から一電子バンド幅 W_{exp} を求め、 $\langle r_A \rangle$ との相関を調べることでマンガン酸化物における化学圧力効果を実験的に確認した。また、**Exchange-gap** 間遷移の振動子強度と W_{exp} との関係から、**Exchange-gap** 間の電子励起に関してマンガン酸化物は理想的な二重交換系として振舞っていることを明らかにした。しかし、構造パラメーターを用いたバンド計算から求まるバンド幅と比較した場合、 $\langle r_A \rangle$ に対する変化の割合が大きく異なることがわかった。この不一致は動的 **Jahn-Teller** 効果などバンド計算に取り込まれていないマンガン酸化物において重要な効果が原因であると思われる。今後、更なる研究が必要になるだろう。

最後に T_G の低い系で見られる絶縁体-金属転移や絶縁体状態の起源について言及した。光吸収スペクトルで見える限りでは、絶縁体状態は **JT polaron** がクラスターを形成している状態、すなわち微視的な電荷整列状態であると思われる。これはマンガン酸化物における相分離を強く示唆するものである。この「相分離の問題」は、近年精力的に研究されているテーマの一つで、「軌道の問題」と並んでマンガン酸化物の物性研究の二大テーマとなっている。

なお、本研究の一部は原著論文として、**Physical Review B** に掲載されている。

1. “Magnetization-dependent behaviors of interband transitions between the exchange-split bands in doped manganite films”, Y. Moritomo, A. Machida, K. Matsuda, M. Ichida, and A. Nakamura, *Phys. Rev. B* **56**, 5088 (1997).
2. “Spectroscopic evidence for formation of small polarons in doped manganites”, A. Machida, Y. Moritomo, and A. Nakamura, *Phys. Rev. B* **58**, R4281 (1998).
3. “Temperature evolution of the 1.5-eV absorption band in doped manganites: Formation of Jahn-Teller clusters”, A. Machida, Y. Moritomo, and A. Nakamura, *Phys. Rev. B* **58**, 12540 (1998).

謝辞

本研究を筆者一人の力で行うことは到底不可能であり、たくさんの人達の御指導と御助力によって初めて成し得ることができました。

指導教官である守友浩助教授には、終始適切な御指導、御助言を頂きました。また、研究者としてあるべき姿勢を教えて頂きました。公務多忙な中村新男教授には御指導、御助言を頂きました。助手の市田正夫博士、濱中泰博士には、日頃から有益な御助言をして頂きました。

水谷宇一郎教授、生田博志助教授には、SQUID、X線回折装置等の借用を、石橋善弘教授、折原宏助教授には、BOMENの借用を承諾して頂きました。鷲見高雄氏を始めとする応用物理学教室工作室の皆様には、レーザーアブレーション・チャンバーをはじめとする実験器材の作製や改造などを快く引き受けて頂きました。

青山学院大の古川信夫氏には、理論の立場から多くの議論、御助言をして頂きました。東工大の森茂生氏には電子線回折の実験を始め、多くの議論、御助言をして頂きました。

中村研で3d遷移金属酸化物の研究をされていた松田一成さん¹には、薄膜の作製から光学測定まで一から教えて頂きました。同じく酸化物グループのD1の穂本卓巳さん、丸山陽介さん²には研究に関すること、そうでないことも色々と教えて頂きました。PDの山内武志さん、D3の大村英樹さん、D2の酒井正俊さんには研究テーマは違いますが日頃から有益な御助言をして頂きました。特に山内さんには「食事」に対する考え方を改めさせられました。中村研昼食部、夕食部の今後の活動に期待します。M2の山川君、忙しい中SEMで膜厚を測定してくれてありがとう。あと3年間一緒にがんばりましょう。すでに御卒業され各方面で御活躍中の先輩方、また同輩、後輩の方々にも多くの御助言や御指摘を頂きました。深く感謝しております。

最後に、筆者を取り巻く多くの友人たちと、筆者の考えに理解を示し、支えとなってくれた両親に深く感謝いたします。

¹1998年4月より神奈川科学技術アカデミー所属

²1998年4月より京セラ所属

参考文献

- [1] G. H. Jonker and J. H. Van. Santen, *Physica* **16**, 337 (1950).
- [2] K. Chahara, T. Ohno, M. Kasai, and Y. Kozono, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1990 (1993).
- [3] R. von Helmont, J. Wecker, B. Holzapfel, M. Shultz, and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
- [4] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen, *Science*, **264** 13 (1994).
- [5] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, and J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985).
- [6] T. Arima, Y. Tokura, and J. B. Torrance, *Phys. Rev. B* **48**, 17006 (1993); T. Arima and Y. Tokura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 2488 (1995).
- [7] H. Y. Hwang, S. -W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio, and B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 109 (1995).
- [8] P. G. Radaelli, G. Iannone, M. Marezio, H. Y. Hwang, S. -W. Cheong, J. D. Jorgensen, and D. N. Argyriou, *Phys. Rev. B* **56**, 8265 (1997).
- [9] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995).
- [10] Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, and G. Kido, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 3931 (1994).
- [11] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kawahara, Y. Moritomo, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **53**, R1689 (1996).
- [12] P. W. Anderson and H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955).
- [13] P. G. de Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).

- [14] N. Furukawa, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 3214 (1994); *ibid.* **64**, 2734 (1995); *ibid.* **64**, 3164 (1995).
- [15] Y. Okimoto, T. Katsufuji, T. Ishikawa, A. Urushibara, T. Arima, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **75**, 109 (1995); Y. Okimoto, T. Katsufuji, T. Ishikawa, T. Arima, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **55**, 4206 (1997).
- [16] K. Takenaka, K. Iida, Y. Sawaki, S. Sugai, Y. Moritomo, and A. Nakamura, preprint
- [17] S. G. Kaplan, M. Qujada, H. D. Drew, D. B. Tanner, G. C. Xiong, R. Ramesh, C. Kwon, and T. Venkatesan, Phys. Rev. Lett. **77**, 2081 (1996).
- [18] T. Ishikawa, T. Kimura, T. Katsufuji, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **57**, R8079 (1998).
- [19] J. H. Jung, K. H. Kim, T. W. Noh, E. J. Choi, and Jaejun Yu, Phys. Rev. B **57**, R11043 (1998).
- [20] K. H. Kim, J. H. Jung, and T. W. Noh, Phys. Rev. Lett. **81**, 1517 (1998).
- [21] K. H. Kim, J. Y. Gu, H. S. Choi, G. W. Park, and T. W. Noh, Phys. Rev. Lett. **77**, 1877 (1996).
- [22] 田畑仁, 川合知二, 機能材料, 4月号, 43 (1989).
- [23] 早川和仁, 名古屋大学大学院工学研究科, 修士論文 (1996).
- [24] Y. Moritomo, A. Machida, K. Matsuda, M. Ichida, and A. Nakamura, Phys. Rev. B **56**, 5088 (1997).
- [25] 勝藤拓郎, 十倉好紀, 固体物理 **30**, 15 (1995).
- [26] C. -H. Park, D. S. Dessau, T. Saitoh, Z. -X. Shen, Y. Moritomo, and Y. Tokura, preprint
- [27] A. J. Millis, P. B. Littlewood, and B. I. Shraiman, Phys. Rev. Lett. **74**, 5144 (1994); *ibid.* **77**, 175 (1996).
- [28] S. Ishihara, M. Yamanaka, and N. Nagaosa, Phys. Rev. B **56**, 686 (1997).
- [29] S. Yunoki, A. Moreo, and E. Dagotto, Phys. Rev. Lett. **81**, 5612 (1998).
- [30] G. M. Zhao, K. Conder, H. Keller, and K. A. Müller, Nature **381**, 676 (1996).
- [31] A. Lanzara, N. L. Saini, M. Brunelli, F. Natali, A. Bianconi, P. G. Radaelli, and S. -W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **81**, 878 (1998).

- [32] S. Mori, C. H. Chen, and S.-W. Cheong, *Nature* **392**, 473 (1998); S. Mori, C. H. Chen, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3972 (1998).
- [33] Y. Okimoto, Y. Tomioka, Y. Onose, Y. Otsuka, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B57**, R9377 (1998).
- [34] A. Machida, Y. Moritomo, and A. Nakamura, *Phys. Rev.* **B58**, R4281 (1998).
- [35] D. Emin, *Phys. Rev.* **B48**, 13691 (1993).
- [36] A. Machida, Y. Moritomo, and A. Nakamura, *Phys. Rev.* **B58**, 12540 (1998).
- [37] S. Mori *et al.*, private communication.