

**遷移金属酸化物における電荷・軌道整列**  
**- Mn 酸化物における電荷・軌道整列と磁場誘起現象 -**

郵便番号 305-8562、つくば市東 1-1-4、経済産業省産業技術総合研究所、第4事業所  
強相関電子技術研究センター

(旧名、通商産業省工業技術院、産業技術融合領域研究所、アトムテクノロジー研究体  
十倉研究グループ)

富岡泰秀

Yasuhide Tomioka

Correlated Electron Research Center (CERC), National Institute of Advanced Industrial  
Science and Technology (AIST), Tsukuba Central 4, Tsukuba 305-8562, Japan

(Joint Research Center for Atom Technology (JRCAT) - Angstrom Technology Partnership  
(ATP) c/o National Institute for Advanced Interdisciplinary Research (NAIR), 1-1-4 Higashi,  
Tsukuba 305-0046, Japan)

目次

I. はじめに

II. ペロブスカイト型 Mn 酸化物の基本的性質 ----  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  の物性

II-1.  $\text{LaMnO}_3$  ( $x = 0$ ) のスピン電荷軌道秩序

II-2. ホールドーピングと二重交換相互作用

III.  $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.5$ ) の電荷・軌道秩序と磁場効果

III-1. 格子歪みとバンド幅

III-2.  $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.5$ ) における電荷・軌道秩序

III-3. 磁場誘起絶縁体金属転移

IV. 電荷・軌道秩序のキャリア濃度依存性 ----  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

V-1.  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  のスピン電荷軌道秩序 (不整合な軌道秩序)

V-2.  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $0.3 \leq x < 0.5$ ) における磁場誘起絶縁体金属転移

## I. はじめに

1986年の銅系酸化物高温超伝導体発見以来、10年以上が経過し、他の遷移金属酸化物に関する研究も活発に行われてきている。3d 遷移金属酸化物は、電子間の相互作用が無視できない、強相関電子系と呼ばれる物質群を形成し、電子のもっている電荷の自由度以外に、スピンの自由度、軌道の自由度も物性に重要な役割をはたすのが特徴である。電子相関効果を端的に反映した現象の一つとしては、マグネタイトにおける Verwey 転移 [1] を始めとした電荷整列を挙げることができる。例を挙げてみると、層状ペロブスカイト型酸化物では、 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  ( $x = 1/8$ ),  $(\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y)_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $x = 1/8$ ) [2],  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  ( $x = 1/3, 2/1$ ) [3]、ペロブスカイト型酸化物では、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 2/3$ ) [4,5],  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 1/2$ ) [6] などがあり、見かけのキャリアドーピング量が整数比の時に見られることが特徴である。

また、3d 遷移金属酸化物や 4f 電子系の化合物では、その 3d 軌道や 4f 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。3d 遷移金属酸化物における軌道整列には、やはり物質を列挙してみると、 $\text{LaVO}_3$ ,  $\text{YVO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{RNiO}_3$  ( $R = \text{Pr, Nd, ...}$ ) 等が挙げられると思う。 $\text{LaVO}_3$ ,  $\text{YVO}_3$  では、低温でそれぞれ、C-type, G-type の反強磁性磁気秩序をもつが、このとき軌道秩序も生じ、その構造は逆にそれぞれ、G-type, C-type になっている [7]。 $\text{LaVO}_3$  では、低温で  $\text{V}^{3+} (3d^2; t_{2g}^2)$  のスピンの斜方晶の c 軸方向に強磁性的に、ab 面内において反強磁性的に整列した C-type の反強磁性となるが [8,9]、軌道秩序は隣接した  $\text{V}^{3+}$  の 3d 電子状態が  $d_{xy}^1 d_{yz}^1$  と  $d_{xy}^1 d_{zx}^1$  とを交互にとる G-type の構造をとると考えられている [7]。一方、 $\text{YVO}_3$  では、軌道秩序は  $\text{V}^{3+}$  の電子状態が ab 面内で  $d_{xy}^1 d_{yz}^1$  と  $d_{xy}^1 d_{zx}^1$  とを交互にとり、c 軸方向には同じ電子状態をとる C-type となる [10,11]。最近、良質の単結晶を用いた光学反射率測定により、上記の軌道秩序を支持する異方的なスペクトルが見いだされている [12]。また、 $\text{RNiO}_3$  ( $R = \text{Pr, Nd, Sm, Eu}$ ) 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  $\text{Ni}^{3+} (3d^7; t_{2g}^6 e_g^1)$  の  $e_g$  軌道の秩序化が起きる [13-15]。 $\text{RNiO}_3$  ( $R = \text{Pr, Nd, Sm, Eu}$ ) の電子相図 [13] は J.B. Torrance らによって、また、スピン軌道秩序の模式図 [14] については、J.L. Garcia-Munoz らによって研究されてきている。

ペロブスカイト型マンガン酸化物は、二重交換相互作用による強磁性を示す金属として比較的古くから知られてきた物質で、近年では超巨大磁気抵抗効果 (CMR, colossal magnetoresistance) が注目され盛んに研究されている。CMR という略語は、金属人工格子系の示す巨大磁気抵抗効果 (GMR, giant magnetoresistance) に比べ動作磁場と抵抗の変化が桁違いに大きいため、GMR と区別する目的で用いられているが、そのメカニズムも金属人工格子系の場合と異なり、電荷・軌道整列と関連した強相関電子系に特有のものであることが明らかになりつつある。このテキストでは、ペロブスカイト型マンガン酸化物に関する最近の研究から、二重交換系の基本物性と、電荷・軌道整列を中心に解説していきたいと思う。

II. ペロブスカイト型 Mn 酸化物の基本的性質 ----  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  の物性II-1.  $\text{LaMnO}_3$  ( $x=0$ ) のスピン電荷軌道秩序

図 1(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。 $\text{LaMnO}_3$  では、 $\text{MnO}_6$  八面体の中心に位置する  $\text{Mn}^{3+} (3d^4)$  の 3d 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 ( $J_H \sim 2-3 \text{ eV}$ ) の方がエネルギーが大きく、 $\text{Mn}^{3+} (3d^4; t_{2g}^3 e_g^1)$  なる高スピン状態をとる (図 1(b))。 $t_{2g}$  軌道は、酸素イオンの 2p 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 2p 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。

実際の  $\text{LaMnO}_3$  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、 $T_N \sim 150\text{K}$  を持つ反強磁性絶縁体である。さらに  $\text{Mn}^{3+}$  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、 $\text{MnO}_6$  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 1(c))。これに対応して  $e_g$  軌道も秩序化を起こす [16,17]。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 ( $3x^2-y^2$  軌道と  $3y^2-x^2$  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いく (図 1(d))。磁気構造は  $ab$  面内で強磁性、面間方向 ( $c$  軸方向) に反強磁性の、いわゆる A-type と呼ばれる層状反強磁性 (layered antiferromagnetic) 構造を持つ。

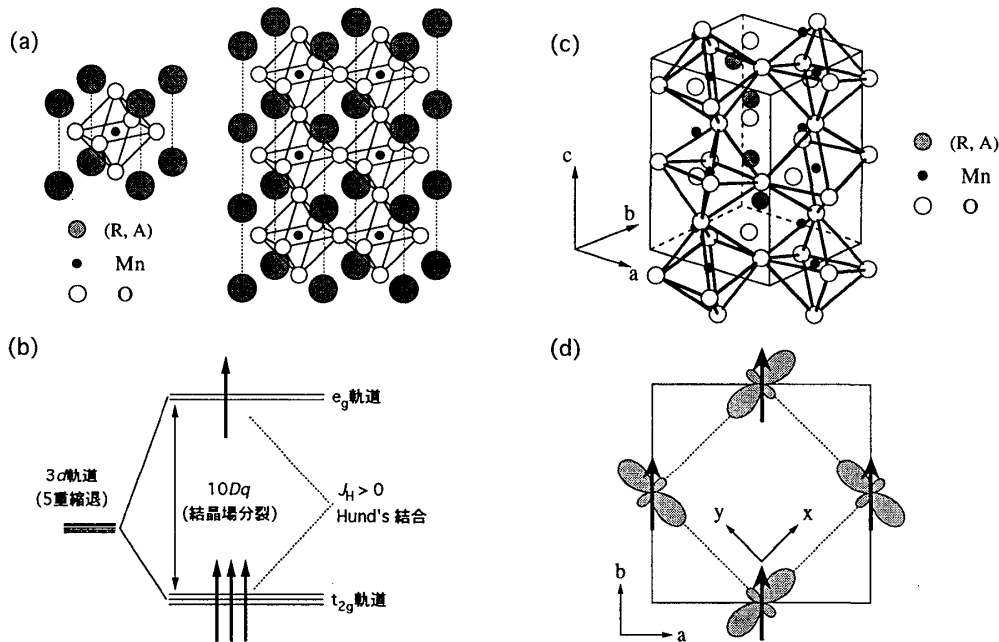


図 1. (a); 立方晶ペロブスカイト ( $\text{ABO}_3$ ) の単位格子と 3 次元的なネットワークの模式図。(b);  $\text{MnO}_6$  八面体の結晶場に置かれた  $\text{Mn}^{3+}$  の電子状態。  $3d^4; (t_{2g}^3 e_g^1)$ ,  $S = 2$  の高スピン状態をとる。(c); 斜方晶にひずんだペロブスカイト構造の結晶格子の模式図。(d);  $\text{LaMnO}_3$  で見られる  $3x^2 - y^2$  軌道の整列と磁気秩序 ( $ab$  面内)。  $c$  方向には軌道整列のパターンは変わらず、スピンの向きは反対になる。

## II-2. ホルダーピングと二重交換相互作用

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  という形で  $\text{La}^{3+}$  を  $\text{Sr}^{2+}$  で置換させると、形式的には、 $\text{Mn}^{4+}$  ( $3d^3; t_{2g}^3$ ) が  $x$  だけ生成され、 $e_g$  軌道にキャリア (ホール) を導入することになる。図 2(a) は、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  の  $x$  をパラメータとした相図を示す [18]。  $0 \leq x \leq 0.1$  で反強磁性絶縁体 (AFI)、  $0.1 \leq x \leq 0.17$  で強磁性絶縁体 (FI) を経て、  $x \geq 0.17$  で強磁性金属 (FM) 相があらわれることがわかる。その後、  $x$  の増加とともに  $T_C$  は上昇し、  $x = 0.3 \sim 0.4$  で  $T_C \sim 380\text{K}$  にまで達する。結晶構造も、  $x$  の増加とともに、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変化し、その構造相転移温度  $T_S$  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 2(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 3 に模式的に示すように、ホルダーピングによる FM 相の出現は、定性的に言えば、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 3(b))。仮に局在スピン同士が揃っていないと、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 3(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 [19]、または  $s-d$  模型）にまとめることができる。

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + h.c.) - J_H \sum_i \sigma_i S_i \quad (1)$$

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 ( $\sigma$ ) 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、 $W = 2zt$  ( $z$  は配位数) の関係がある。Mn 酸化物系では  $J_H \gg W$  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 3(d))。これが  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  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。局在スピンを古典的スピン、 $S_i, S_j$  とみなし、両者のなす角度を  $\theta_{ij}$  とすれば、実効的なトランスファー積分は

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

となる (図 3(e)) [20,21]。二重交換系の特徴は、強磁性転移温度  $T_C$  が、伝導キャリアのトランスファー  $t$  の大きさに比例することで、バンド幅の増大とともに  $T_C$  は上昇する [22]。

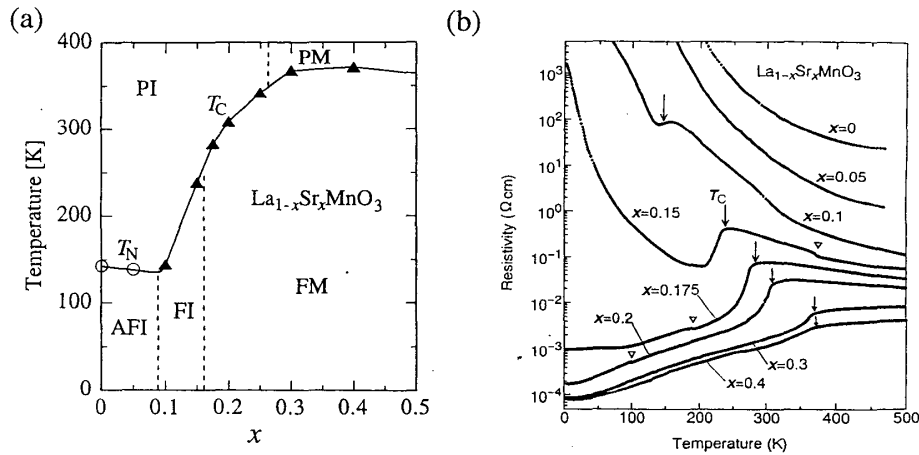


図 2. (a);  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  系の電子相図。  $T_N$ ,  $T_C$  はそれぞれ反強磁性、強磁性転移温度を示し、PI、PM、AFI、FI、FM はそれぞれ常磁性絶縁体相、常磁性金属相、反強磁性絶縁体相、強磁性絶縁体相、強磁性金属相を表す。(b);  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  結晶の電気抵抗率の温度依存性。図中の矢印および三角印は強磁性転移温度  $T_C$  と構造転移温度にそれぞれ対応する。

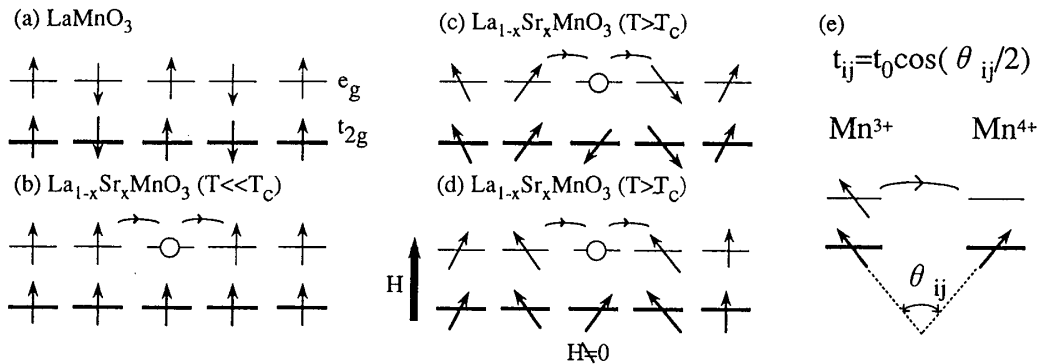


図 3. 二重交換相互作用による強磁性金属相の発現と巨大磁気抵抗効果の模式図。

(a);  $\text{LaMnO}_3$  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。

### III. $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ ( $x = 0.5$ ) の電荷・軌道秩序と磁場効果

#### III-1. 格子歪みとバンド幅

一般式  $\text{ABO}_3$  で表されるペロブスカイト型酸化物の格子歪みは、A, B サイトを占有する陽イオンおよび  $\text{O}^{2-}$  のイオン半径 ( $r_A, r_B, r_O$ ) を用いて、次式で示される tolerance factor ( $\Gamma$ ) によって表される。

$$\Gamma = (r_A + r_O) / \{\sqrt{2}(r_B + r_O)\} \quad (3)$$

キャリアドーピングしたペロブスカイト型 Mn 酸化物は、 $\text{RE}_{1-x}\text{AE}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{RE}$  は La 及び希土類元素、 $\text{AE}$  はアルカリ金属元素) と表されるので、 $r_A = (1-x)r_{\text{RE}} + xr_{\text{AE}}$  となる。A サイトの平均イオン半径  $r_A$  が小さいと、 $\Gamma < 1$  となり、 $r_A$  の減少に伴い格子歪みは増大していく。この格子歪みは、 $\text{MnO}_6$  八面体の tilting の度合いに影響し、イオン半径の大きい場合 (例えば  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ) では歪みが小さく、隣り合う  $\text{MnO}_6$  八面体間での Mn-O-Mn の結合角が 180 度に近いのに対し、イオン半径の小さい場合 (例えば  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ) では歪みが大きく、Mn-O-Mn の結合角も 180 度からのずれが大きくなる。ここで、 $e_g$  電子のトランスファー積分  $t$  は、 $\text{O}2p$  軌道との混成から Mn-O-Mn の結合角  $\phi$  に対して  $t \sim \cos \phi$  と変化するので、以上をまとめると、A サイトの平均イオン半径の変化は、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電子バンド幅を変化させることになる [13]。歪みが小さく  $\phi$  が 180° に近いほど  $t$  は大きいので、大まかに、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えることができる。

#### III-2. $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ( $x=0.5$ ) におけるスピン電荷軌道秩序

すでに述べたように、一電子バンド幅 ( $W$ ) の減少は、 $T_C$  の低下をもたらし、キャリア間のクーロン反発力 (on site Coulomb,  $U$  または intersite Coulomb,  $U_{\text{int}}$ ) が変化しないとすると、 $U/W$ ,  $U_{\text{int}}/W$  の増加により、金属状態に不安定性をもたらす。図 4 は、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  とほぼ同程度の  $W$  をもっている  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.5$ ) の磁化、格子定数、電気抵抗の温度依存性を示す [23]。  $T_C = 255\text{K}$  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、 $T_{\text{CO}} = 158\text{K}$  付近で、抵抗率は 3 桁以上増加し、磁化が消失していることがわかる。この  $T < T_{\text{CO}}$  では、 $e_g$  軌道にあるキャリアが遍歴性を失い、Mn サイト一つおきに局在して、結果的に  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  の秩序化した非金属状態が形成される。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電荷整列状態が現れたことを示している。  $T < T_{\text{CO}}$  では、 $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  が斜方晶の  $ab$  面内で NaCl 型に整列し、 $c$  方向には同一価数のイオンが整列する構造をとり、また磁気秩序の単位格子は、斜方晶の単位格子の  $2 \times 2 \times 1$  ( $a \times b \times c$ ) 倍になり、この  $ab$  面内でスピンのキャンセルされる。この反強磁性構造は CE-type [6] と呼ばれる (図 5)。

図の  $T = T_{\text{CO}}$  では、格子定数の変化から示唆されるように  $\text{Mn}^{3+}$  の軌道も整列する (図 5)。図 5 で  $\text{Mn}^{3+}$  のサイトにある  $e_g$  軌道を見ると、 $a(b)$  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 倍になっている。

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、 $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  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 5 に示されているような CE-type の反強磁性となる。このことは、電荷整列だけではなく、軌道秩序も、この相転移に重要な役割を果たしていることを示している。

#### III-3. 磁場誘起絶縁体金属転移

図 4 の  $T < T_{\text{CO}}$  における電荷・軌道整列状態は、数テスラの磁場の印加により、強磁性金属状態へと変化させることができる。図 6 は、141K で得られた  $\text{Nd}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$  の磁化、抵抗率の磁場依存性を示す。磁化曲線には、反強磁性から強磁性 (スピン平行) 状態への転移が見られ (メタ磁性転移)、また磁化の変化に対応して抵抗率にも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の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る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。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 6 は、この両状態の自由エネルギー差が、数テスラの磁場で制御できる程度のわずかなものであることを意味している。

図 7 は、図 6 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・軌道整列相への転移磁場をそれぞれ示す。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 以下で特に顕著になる。一次相転移では、準安定状態から絶対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、液滴モデルの場合、この障壁は、ある臨界的な大きさの絶対安定相からなる核を生成させるエネルギーに対応する。比較的高温であれば、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、ポテンシャル障壁を乗り越えるためにはより大きな磁場を印加しなければならないためである。挿入図は、強磁性金属相から反強磁性電荷・軌道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

$$\{H_c - H_{c0}\} = k T^\alpha \quad (H_{c0}: \text{障壁が零となる磁場}, k; \text{定数}) \quad (4)$$

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。

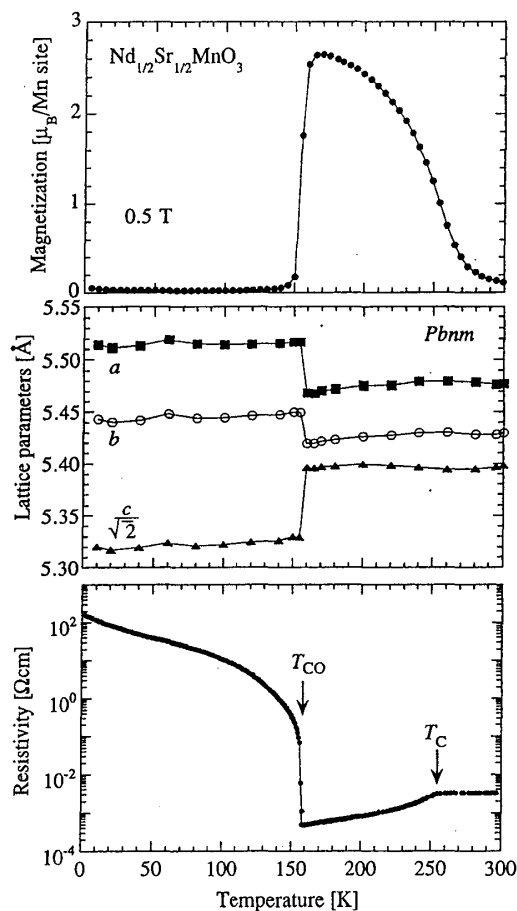


図 4.  $\text{Nd}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$  の磁化 (上段)、格子定数 (中段) 及び抵抗率 (下段) の温度依存性。強磁性転移温度 ( $T_C$ ) は約 255K、電荷軌道整列転移温度 ( $T_{CO}$ ) は約 160K。格子定数は、 $Pbnm$  の対称性で付けてある。

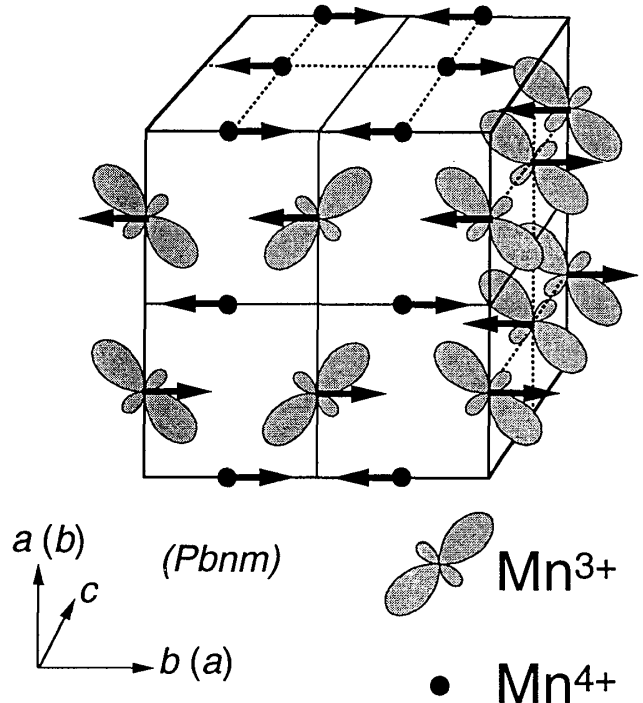


図 5. 多くの  $\text{R}_{1/2}\text{A}_{1/2}\text{MnO}_3$  でみられる  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+} = 1/1$  において見られるスピン電荷軌道整列状態。CE-type の反強磁性秩序、 $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  の秩序化、 $\text{Mn}^{3+}$  の  $e_g$  軌道の軌道整列が起きている。

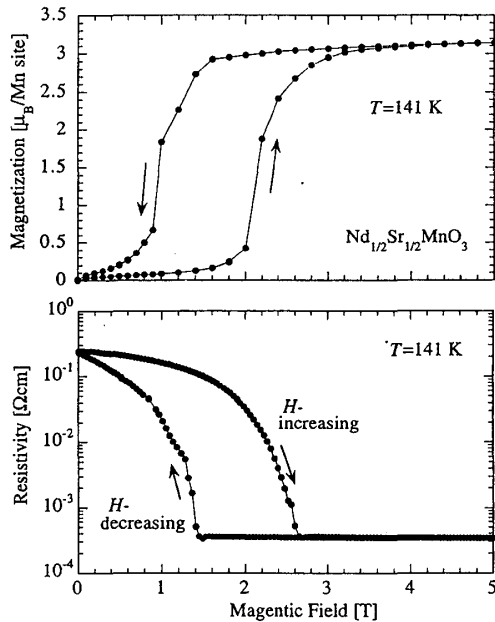


図6.  $\text{Nd}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$  の  $T = 141\text{ K}$  において測定された、磁化(上段)、抵抗率(下段)の磁場依存性。磁化曲線はメタ磁性転移を示し、これに対応して、抵抗率にも数桁にわたる変化がある。また増磁過程、減磁過程で履歴が見られる。

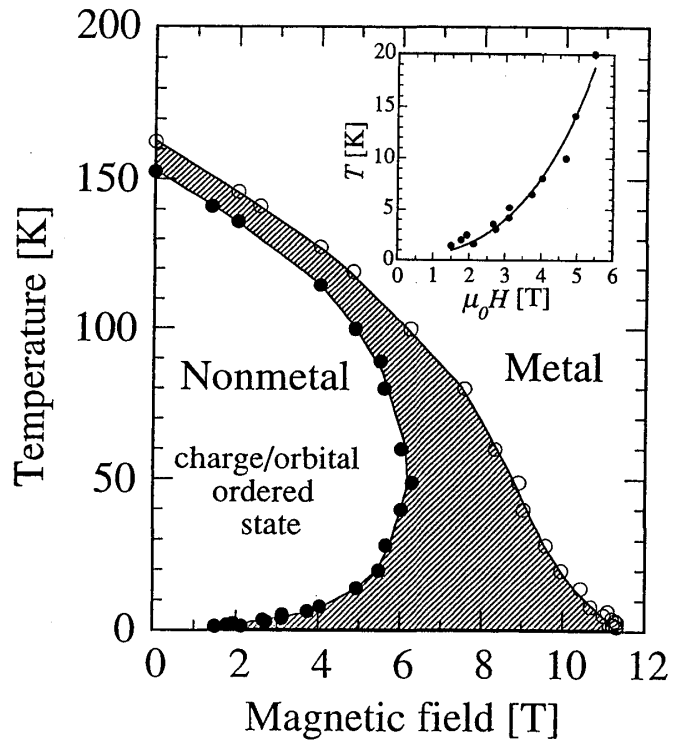


図7.  $\text{Nd}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$  結晶について、一定温度下での抵抗率の磁場依存性測定から、電荷軌道整列相から強磁性金属相へ(強磁性金属相から電荷軌道整列相へ)の転移磁場を求め、磁場温度平面上に相図として示したものの。斜線部分は履歴を表す。挿入図は、20 K 以下での、強磁性金属相から電荷軌道整列相への転移磁場 ( $H_c$ ; 黒丸) と、 $\{H_c - H_{c0}\} = kT^\alpha$  ( $\alpha = 4/15$ ) (実線) を比較したもの。

#### IV. 電荷・軌道秩序のキャリア濃度依存性

##### IV-1. $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ のスピン電荷軌道秩序 (不整合な軌道秩序)

$\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  では、一電子バンド幅が  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  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り、このため強磁性金属相は現れず、全組成領域で絶縁体が形成される。この絶縁体相では、 $0 < x < 0.3$  では  $\text{PrMnO}_3$  ( $x = 0$ ) (図 1(d)) と同様の、 $0.3 \leq x < 0.75$  では  $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$  ( $x = 0.5$ ) (図 5) と同様の、 $e_g$  軌道の整列が起きている [24,25]。

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  では、図 5 に示されるスピン・電荷・軌道秩序は、 $0.48 < x < 0.52$  の狭い領域で現れるのに対し、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  では、多少の変化はあるものの、図 5 に類似した秩序状態が、 $0.3 \leq x < 0.75$  の広い領域で現れるのが大きな特徴である。ペロプスカイト型 Mn 酸化物の  $x = 1/2$  の電荷・軌道整列は、図 5 の秩序状態によって特徴づけられるから、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  では、 $x = 1/2$  の電荷・軌道整列が、 $0.3 \leq x < 0.75$  の広い領域で現れていることになる。

$x$  を  $1/2$  から減らすと、図 5 において、軌道秩序は保たれたまま、 $c$  軸方向にそってのスピンの並び方が、

完全な反平行から少しずつ傾きを持つように変化していく (図 8)。この傾きは、 $x$  が  $1/2$  から減少するに従って著しくなり、 $x=0.3$  では平行 (強磁性的) になる [24,25]。キャリア濃度が  $x=1/2$  から減っている場合は、図 5 において、 $\text{Mn}^{4+}$  のサイトに電子がドーピングされていると考えることができるが、このキャリアの  $c$  軸方向のトランスファーによって、二重交換相互作用が働き強磁性成分が現れるためと考えられている。

#### IV-2. $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ( $0.3 \leq x < 0.5$ ) の磁場誘起絶縁体金属転移

$\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  においても、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.5$ ) の場合と同様に、図 8 に示されているような秩序状態を、磁場の印加によって、強磁性金属の状態へ変化させることができる [26-28]。図 9 は、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.3$ ) 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 10 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 [30]。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になるためだが、図 9 の抵抗率、磁化の挙動と良く一致しており、磁場の印加によって絶縁体金属転移が起き、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 9 に示されているような測定を、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5$ ) 各組成について行い、電荷・軌道整列相を温度磁場平面上にまとめたのが図 11 である [28,29]。  $x=0.5, 0.45$  の場合、電荷・軌道整列相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図 7 の  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.5$ ) の場合と同様である。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、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という特徴がある。

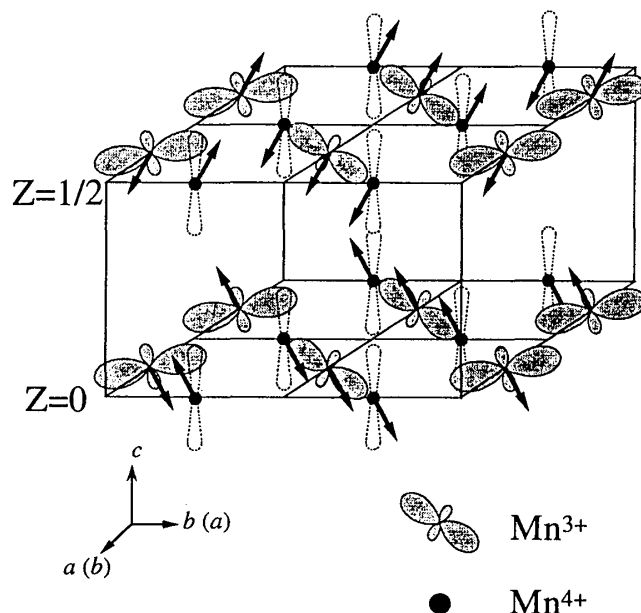


図 8.  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.4$ ) の反強磁性転移温度以下における、スピン、電荷、軌道の整列状態。図には斜方晶の単位胞の半分 ( $Z=0$  から  $Z=1/2$ ) を 4 つ分示してあり、 $Z=0, 1/2$  の面内における整列状態が描かれている。

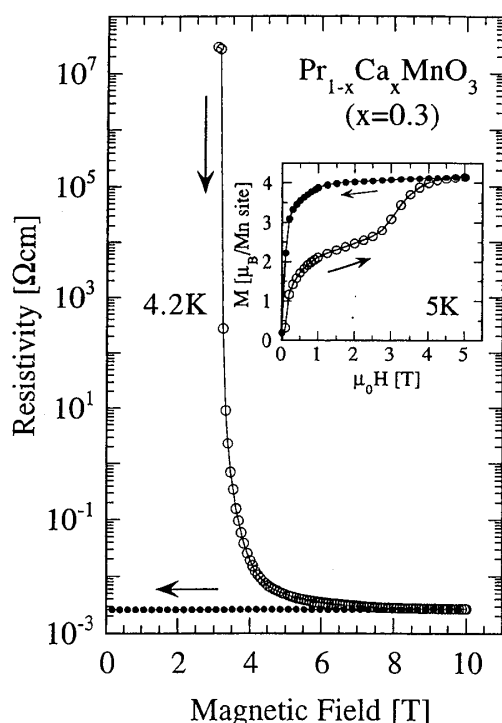


図 9.  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.3$ ) 結晶の  $T=4.2\text{K}$  において測定された磁化 (挿入図)、と抵抗率の磁場依存性。

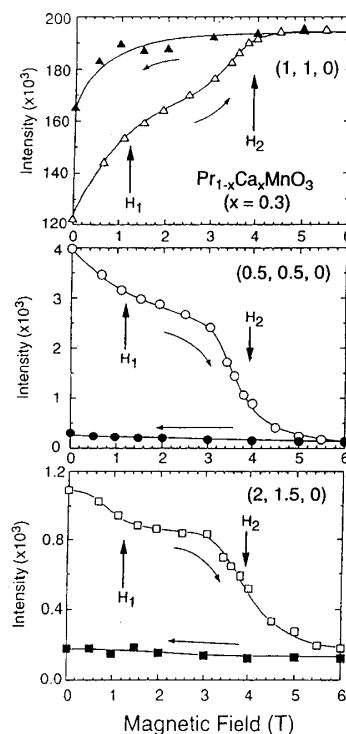


図 10. 中性子回折から得られた  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.3$ ) 結晶の  $T=5\text{K}$  における強磁性磁気反射; (1, 1, 0) (上段)、反強磁性磁気反射; (1/2, 1/2, 0) (中段)、軌道整列に伴う超格子反射; (2, 3/2, 0) (下段)、各強度の磁場依存性。

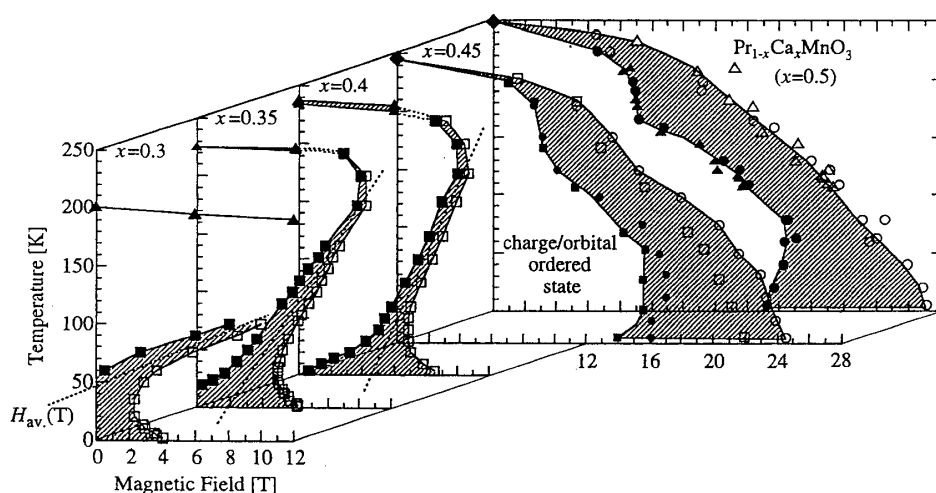


図 11.  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.5, 0.45, 0.4, 0.35, 0.3$ ) 各結晶の、それぞれの電荷軌道整列相を磁場温度平面上にまとめたもの。斜線はヒステリシスを表わす。

## おわりに

以上、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が、このテキストでの内容は、ペロフスカイト型 Mn 酸化物の示す非常に多くの現象の一部でしかなく、現在も研究は進んでおり、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 (東大)、桑原英樹 (上智大)、守友浩 (名古屋大)、吉沢英樹 (東大物性研)、古川はづき (お茶の水女子大)、梶本亮一 (お茶の水女子大)、三浦登 (東大物性研)、徳永将史 (上

智大) 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)から委託を受けて実施したものです。

## 参考文献

- [1] E.J.W. Verwey, P.W. Haayman and F.C. Romeijn, J. Chem. Phys. **15**, 181 (1947).
- [2] J.M. Tranquada, B.J. Sternlieb, J.D. Axe, Y. Nakamura and S. Uchida, Nature **375**, 561 (1995).
- [3] C.H. Chen, S-W. Cheong and S.A. Cooper, Phys. Rev. Lett. **71**, 2461 (1993).
- [4] P.D. Battle, T.C. Gibb and P. Lightfoot, J. Solid State Chem. **84**, 271 (1990).
- [5] J.Q. Li, Y. Matsui, S.K. Park and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **79**, 297 (1997).
- [6] E.O. Wollan and W.C. Koehler, Phys. Rev. **100**, 545 (1955).
- [7] H. Sawada, N. Hamada, K. Terakura and T. Asada, Phys. Rev. B **53**, 12742 (1996).
- [8] P. Bordet, C. Chailout, M. Marezio, Q. Huang, A. Santoro, S-W. Cheong, H. Takagi, C.S. Oglesby and B. Batlogg, J. Solid State Chem. **106**, 253 (1993).
- [9] V. G. Zubkov *et al.*, Sov. Phys. Solid State **15**, 1079 (1973).
- [10] H. Kawano, H. Yoshizawa and Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 2857 (1994).
- [11] M. Noguchi *et al.* Phys. Rev. B **62**, 9271 (2000).
- [12] S. Miyasaka *et al.* Phys. Rev. Lett. **85**, 5388 (2000).
- [13] J.B. Torrance, P. Laccore, A.I. Nazzari, E.J. Ansaldo and Ch. Niedermayer, Phys. Rev. **B45**, 8209 (1992).
- [14] J.L. Garcia-Munoz, J. Rodriguez-Garvajal and P. Lacorre, Europhys. Lett. **20**, 241 (1992).
- [15] J. Rodriguez-Garvajal, S. Rosenkranz, M. Medarde, P. Lacorre, M.T. Fernandez-Diaz, F. Fauth and V. Trounov, Phys. Rev. B **57**, 456 (1998).
- [16] J. Kanamori, J. Appl. Phys. Suppl. **31**, 14S (1960).
- [17] G. Matsumoto, J. Phys. Soc. Jpn. **29**, 606 (1970).
- [18] A. Urushihara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido and Y. Tokura, Phys. Rev. **B51**, 14103 (1995).
- [19] C. Zener, Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
- [20] P.W. Anderson and H. Hasegawa, Phys. Rev. **100**, 675 (1955).
- [21] P.-G. de Gennes, Phys. Rev. **118**, 141 (1960).
- [22] N. Furukawa, J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 2734 (1995).
- [23] H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo and Y. Tokura, Science **270**, 961 (1995).
- [24] Z. Jirak, S. Krupicka, V. Nekvasil, 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. **B52**, 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. **B53**, R1689 (1996).
- [29] M. Tokunaga, N. Miura, Y. Tomioka and Y. Tokura, Phys. Rev. **B57**, 5259 (1998).