

論文の内容の要旨

論文題目 強磁場によるペロフスカイト型マンガン酸化物の磁性・電子状態の研究

氏名 林 崇

1. 序論

ペロフスカイト型マンガン酸化物は二重交換相互作用(DE)により強磁性が出現する典型例として古くから知られていたが、近年の超巨大磁気抵抗(CMR)効果の発見等により、工業的応用、基礎物性解明の両観点から現在盛んに研究が行われている。近年の精力的研究の結果、マンガン酸化物では従来のDEだけでは説明できない新奇な物性が次々に発見されてきている。これらの現象を理解するのに考慮すべきものとして、軌道自由度、電子間相互作用、電子・格子相互作用、ランダムポテンシャルの影響など、様々な要因が候補に挙がり、多方面から説明が試みられているが、統一的理解には至っていない。

マンガン酸化物における現在の主要な興味の対象の一つとして、多くのマンガン酸化物で高ドーブ領域に現れる、AタイプやCタイプなどの様々な磁気構造が挙げられる。基底状態としてこれらの磁気構造が出現することに関しては軌道の自由度と局在スピンの反強磁性相互作用の存在が重要な役割を担っているということが一般的認識となっている。このような、軌道の自由度など、他のパラメータとの微妙なバランスで磁気構造が実現する磁性体に対する磁場効果は従来の局在スピン磁性体と異なり、電子状態がスピン配列の影響を受け、その変化を通じてスピン配列の磁場効果も変わってくる可能性がある。したがって外部磁場でスピンを偏極させ、その過程で起こる様々な物理現象を観測することで、その過程からマンガン酸化物の磁性と電子状態の相関を推測することができる。このためには完全スピン偏極に達するまでの磁場を印加し、その環境下で磁性や電子状態に関わる様々な物理量を測定することが必要になる。そこで本研究ではペロフスカイト型マンガン酸化物における磁性や電子状態の理解を深めるための手段として、パルス強磁場を用いて様々な反強磁性マンガン酸化物の磁化、磁気抵抗、磁歪測定、および強磁性相における磁気抵抗測定を行った。

2. 試料と実験方法

測定を行った試料は A タイプ反強磁性体 $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ 、 $\text{Pr}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ 、 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 、C タイプ反強磁性体 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.63, 0.75, 0.80, 0.85$)、および強磁性体 $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ であり、いずれもフローティングゾーン法で作製された。 $\text{Pr}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ 、 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ は JRCAT 十倉グループで作製され、その他の試料は上智大学桑原研究室で作製された。一連の測定にはパルス幅約 40msec、最大磁場約 40T (若しくはパルス幅約 15msec、最大磁場約 50T) のパルス磁場を用いた。磁化測定は瞬間電磁誘導法、磁気抵抗測定は直流四端子法、磁歪測定はストレインゲージ法で行った。

3. A タイプ反強磁性体の強磁性転移

3-1. $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ の磁化、磁歪、磁気抵抗効果

$\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ は Néel 温度約 220 K の A タイプ反強磁性体である。反強磁性転移の際、同時に擬正方晶から斜方晶への構造相転移が起こり、反強磁性相で 2 次元の伝導性が強くなることなどから、この反強磁性相では $d(x^2-y^2)$ 型の軌道秩序状態が形成されていると考えられている。この A タイプ反強磁性相形成の起源を探るため、パルス強磁場を用いて同物質の磁化、磁歪、磁気抵抗測定を行った。

$\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ の磁化過程を図 1 に示す。 T_N 以上では通常の常磁性的な磁化過程を示すが、 T_N 直下から最低温までメタ磁性転移が出現する。輸送特性については、転移磁場以下では抵抗率の温度依存性に定性的な違いはみられなかったが、強磁性相では各磁場についてほぼ T^2 で変化する、通常の 3 次元遍歴強磁性体と同様の性質を持つことが確かめられた。さらにこの強磁性転移では図 2 のように、大きな格子歪みを伴っていることが明らかとなった。 $\text{Pr}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ でも同様の現象が観測された。

これら一連の振舞いは、Okamoto 等の提唱した、強相関極限でスピン・軌道の振舞いを扱った理論模型[1]で生じる磁場効果と定性的に良い一致を示す。彼等の理論ではスピン・軌道の協力現象として生じた A タイプ反強磁性相における磁場効果として、各温度におけるしきい磁場でスピンの反強磁性秩序と軌道秩序が 1 次相転移として同時に崩壊し、転移磁場は低温で強磁場側にシフトしていくことが示されているが、この振舞いは本測定における磁化・磁歪の振舞いと定性的に一致している。また、強磁性相における 3 次元金属的伝導は軌道液体状態を考えれば無矛盾に説明できる。以上の結果から、A タイプ反強磁性相は強い電子間相互作用の下で遍歴電子の運動エネルギーと局在スピン間の磁気エネルギーをあわせて最適化するように軌道状態が秩序化することでその協力現象として発生し、外部磁場の印加によって協力的に整列していたスピン・軌道量秩序が同時に崩壊する、と考えられる結果を得た。

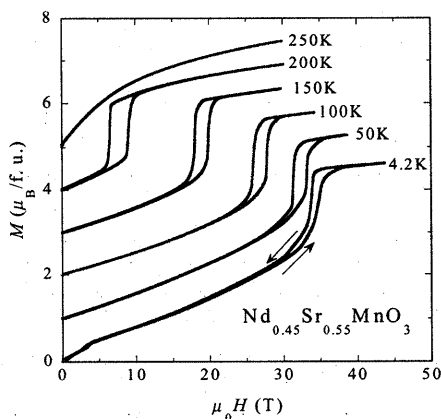


図 1. $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ の磁化

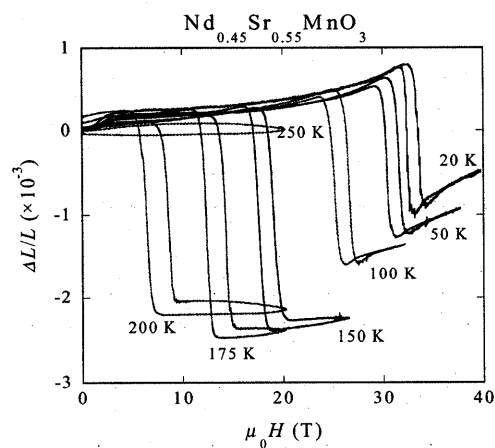


図 2. $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ の磁歪

3-2. A タイプ反強磁性相の A サイト置換効果

マンガン酸化物ではキャリア数 x の他、A サイトイオン半径の違いによっても物性は劇的に変化する。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の A タイプ反強磁性相においては La 置換で抵抗が減少していき、Sm 置換で局在傾向が強まっていくことが観測されている。このような A サイト置換を行ったことによる磁性、磁気輸送特性の変化を調べるため、 $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ について磁化測定、磁気抵抗測定を行った。

その結果、Sm 置換した全試料で強磁性に 1 次転移し、強磁性相における残留抵抗は全て $10^{-4}\Omega\text{cm}$ のオーダーにおさまった(図 3)。磁化過程からは基底状態は A タイプであったことを強く支持しており、このような磁気構造は運動エネルギーの最適化するように軌道整列することによって生じると考えられているので、Sm ドープ側の絶縁体的振舞いは Sm 置換によるトランスファーの減少に加えて反強磁性構造によってさらにバンド幅を制限されたことによる、アンダーソン局在によるものと考えられる。また、反強磁性相における磁気抵抗は磁場の自乗に対して指数的に減衰する。この現象は反強磁性相における磁化過程で面間方向のトランスファーが連続的に増大することによってバンド幅が増大し、それによってフェルミエネルギーと移動度端のエネルギー差が減少したことによると解釈できる。

4. $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の C タイプ反強磁性相における磁場効果

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.55$) や同一フィリングの関連物質ではスピン・軌道・格子の自由度が複雑に関わりあった磁場効果がみられた。これらの関係について更なる知見を得るため、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ について、さらに高ドープ側の C タイプ反強磁性相が現れる $x \geq 0.63$ の強磁場効果を調べた。

まず、一連の試料について液体 He 温度における 50T までの磁化測定を行ったが、メタ磁性転移の兆候は全くみられなかった。その中では磁化率が最も大きかった $x=0.63$ の試料について T_N 以上からの磁化測定を行った(図 4)。この試料の T_N は約 230K であるが、 T_N 直下においてもメタ磁性転移の兆候はみられず、強磁場側では通常反強磁性体の飽和磁化付近と同様に熱揺らぎによる磁化の抑制がみられる。従ってこの組成では外部磁場を印加してもメタ磁性転移をおこさないと考えられる。この現象は $x \geq 0.63$ では T_N において構造相転移が起こらないことと密接な関係があると考えられる。軌道秩序形成に反強磁性磁気秩序を必要とした $x=0.55$ では外部磁場により反強磁性状態を不安定化させたことによって軌道秩序・磁気秩序の同時崩壊が起こった。それに対して $x=0.63$ では T_N 以上から擬正方晶構造を

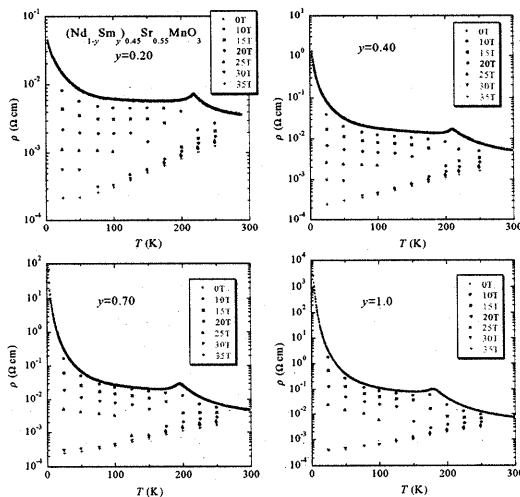


図 3. $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ の磁場中における抵抗率の温度依存性

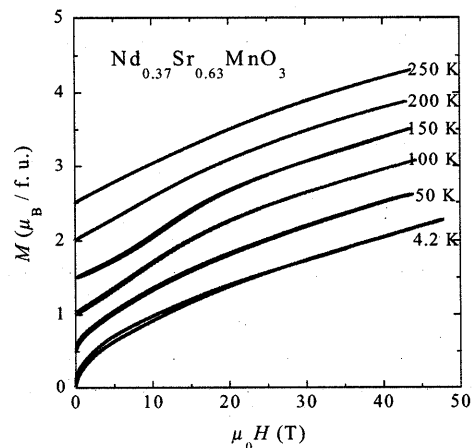


図 4. $\text{Nd}_{0.37}\text{Sr}_{0.63}\text{MnO}_3$ の磁化過程

とっており、 T_N 前後の構造変化は比較的小さい。このことはこの物質が反強磁性磁気秩序なしに大きな軌道偏極が起こっていることを意味しており、この場合には外部磁場によってスピンを分極させてもこの軌道秩序は維持されていたためにメタ磁性転移が起こらなかったと推測される。なお、メタ磁性転移の起こらない A タイプ反強磁性体 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ でも、強制強磁性相で軌道偏極が保たれていると考えられる大きさの磁歪が観測された。

5. 強磁性金属相における磁気抵抗効果

マンガン酸化物の強磁性金属相では Curie 温度以下の広い温度領域にわたって T^2 に比例した抵抗率が観測されているが、その起源についてはベイパー散乱、1 マグノン散乱、スモールポーラロン伝導などの説があり、決着がついていない。1 マグノン散乱は外部磁場の印加によって抑制されるはずであるのに対し、ベイパー散乱やスモールポーラロン伝導では散乱は抑制されないはずである。そこで強磁性金属相における伝導現象を調べるため、強磁性金属の $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ の強磁場磁気抵抗測定を行った。

Curie 温度から 50K あたりまでは小さいながらも負の磁気抵抗を示し、30K 以下では正の磁気抵抗効果も現れた。これは軌道効果に関連した通常の横磁気抵抗効果と考えられ、この低温領域では磁気抵抗は正と負の磁気抵抗の重ね合わせになっていると考えられる。そこで 30K 以下を除外して、40K から 200K までの抵抗率を各磁場に対してプロットし、 $\rho = \rho_0 + A(H)T^2 + B(H)T^{4.5}$ でフィッティングを行った。各項はそれぞれ残留抵抗、ベイパー散乱+1 マグノン散乱、2 マグノン散乱を想定して導入した。その結果が図 5 であり、 B のみならず A にも負の磁場依存性がみられた。これは強磁性金属相における散乱に関して少なからず 1 マグノン散乱が寄与していることを表している。

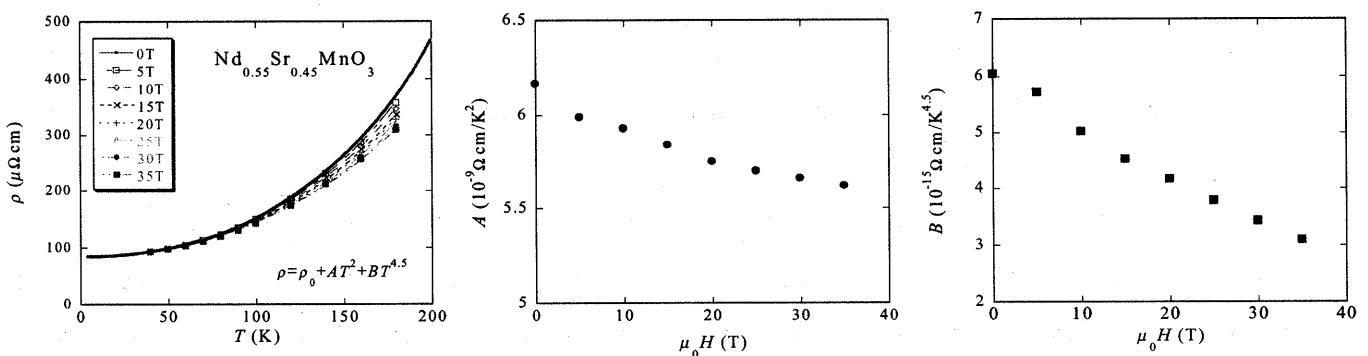


図 5. $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ における抵抗率の $\rho = \rho_0 + AT^2 + BT^{4.5}$ によるフィッティングと係数 A、B の磁場依存性

参考文献

- [1] S. Okamoto, S. Ishihara, and S. Maekawa, Phys. Rev. B **61**, 14647 (2000).