

超強磁場における遷移金属酸化物の磁場誘起絶縁体金属転移
(Magnetic field-induced insulator-metal transition in transition metal oxides at
ultrahigh magnetic fields)

李 受妍

1. 研究の背景

遷移金属酸化物は電子間相互作用とスピンや電荷、軌道、格子などの多自由度の相関に起因する金属-絶縁体転移、超伝導、巨大磁気抵抗などの興味深い現象により、多くの注目を集めている。遷移金属イオンの d 軌道は空間的に比較的広い分布を持つことにより、 d 軌道とその周辺の酸素 p 軌道の結合相互作用が強くなる。したがって、これらの遷移金属酸化物では、軌道整列現象をはじめとしたスピン-軌道結合などのさまざまな物理的な現象が現れる。これらの物質では、スピン-電荷-軌道-格子間の強い相関によって、通常の金属や半導体で扱われるように電子、フォノンなどを独立して扱うことはできない。さらに磁場の下ではスピン制御による電荷・軌道整列崩壊などによる物性変化が期待される。低温で熱的励起がない状態での磁場を用いた物性変化は、基底状態の量子力学的変化の研究に有用であり、実際に磁場誘起の量子相転移は広く興味を持たれている。

物質の内部での相互作用が強いほど強い磁場での研究が必要であるが、強い磁場の発生の難しさと測定の技術的な困難により、研究は発展途上段階にある。一般的な磁場を用いた研究例としては、20 T以下の各種磁気光学分光やサイクロトロン共鳴、電子スピン共鳴、磁化測定などが行われている。20 Tを超える強磁場発生のためには、しばしばパルスマグネットが使用される。特に、100 T以上の超強磁場発生のためには数 μ sの掃引速度を持つ破壊型磁場発生手法が必要であり、一巻きコイル法や電磁濃縮法が実際の研究に応用されている。超強磁場で物質の電気伝導率測定は、金属-絶縁体転移、超伝導性、磁気抵抗などの研究への応用の観点から非常に重要であるが、測定技術的な困難のため研究事例が極めて少ない。従来、破壊型超強磁場の研究は光学測定、磁化測定などにほぼ限定されていた。

2. 研究の目的

本研究では、遷移金属酸化物の絶縁体-金属転移の研究への応用を前提とし、破壊型一巻きコイル法を用いた100 T以上の強磁場における電気抵抗率測定手法の開発を行った。この技術は、一巻きコイル法以外に、さらに高い700 T級の磁場発生が可能な電磁濃縮法への応用が可能である。また、金属-絶縁体転移だけでなく超伝導-常伝導転移、磁気抵抗測定などへの研究も期待されてある。

この技術を用い、ペロブスカイト型遷移金属酸化物である $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 及び $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ の磁場誘起絶縁体-金属転移の測定をし、その転移メカニズムについて研究する。

3. 超強磁場における電気抵抗率測定手法の開発

破壊型超強磁場下での電気抵抗測定のために、本研究ではラジオ波領域の高周波（RF）を用いた変調手法を用いた測定技術を開発した。開発した非接触RF透過技術の基本的な原理について、図1に示す。二つのソレノイド型のRFコイル（直径1 mm）が互い対向している。コイルIにRF信号を入力すると、RFコイルには電磁波が誘導され、試料を透過した電磁波信号をDコイルで測定する。試料が金属性である場合、金属の内部に渦電流が誘導され、試料を透過する信号が弱くなる。この時、測定された透過率（ V_S/V_0 ）から試料の電気抵抗率を知ることができる。ここで、 V_S は試料を透過したRF信号の振幅、 V_0 はRFコイルの間に試料が存在しない場合（完全な絶縁体）での透過RF信号の振幅である。透過率と電気抵抗率の関係式[1]は

$$V_S / V_0 = \int_0^\infty \frac{4kk'J_1^2(ka)e^{-k(l-t)}}{0(k+k')^2e^{k't} - (k-k')^2e^{-k't}} dk \bigg/ \int_0^\infty J_1^2(ka)e^{-kl} dk; \quad (1)$$

$$\frac{\partial^2 A}{\partial z^2} = (k^2 + i\omega\mu_0\sigma)A$$

である。ここで、 A はベクトルポテンシャル、 ω は角振動数、 k は分離変数、 μ_0 は真空の導磁率、 σ は電気伝導率、 J_1 はベッセル関数、 a は二つのRFコイルの半径、 t は試料の厚み、 l は二つのRFコイル間の距離である。

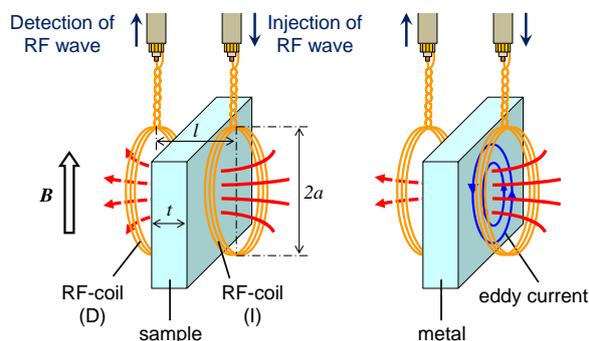


図1 非接触 RF 透過手法の概略図

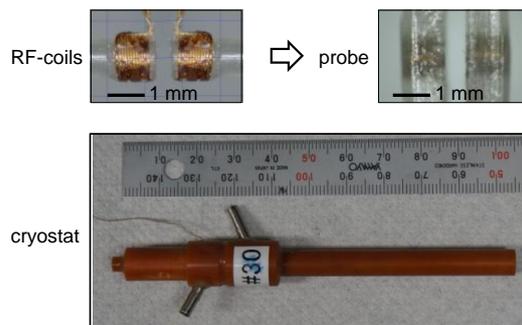


図2 RF コイルと
ベークライト型クライオスタット

図2では手作りのRFコイルとヘリウムガスフロー型クライオスタットを示す。RFコイル（118 μH ）は直径0.6 mmの銅線で作り、エポキシ樹脂（stycast 2850 FT）で周りを固めてプローブとした。ここで、 l は0.5-0.6 mm、 $2a$ は1 mmである。

4. 実験

磁場発生には主として約8 μs の破壊型一巻きコイルを使用した。本研究における最高磁場は約120 Tである。電気抵抗（ ρ ）測定には開発した非接触RF透過技術を使用し、200-400 MHzの周波数で実験した。図3にブロックダイアグラムを示す。

実験は、以下のように2種類の試料について行った。

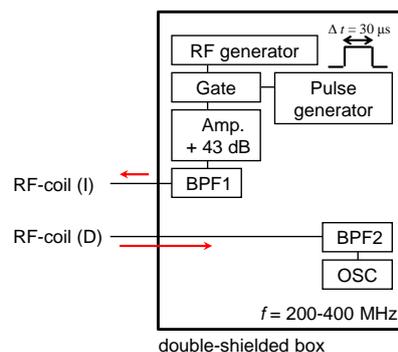


図3 ブロックダイアグラム

(1) $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.4$)

ペロブスカイト型 $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ は、室温で ρ は約 $10 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ であり、 235 K (T_{CO}) で電荷一軌道整列が起こり、抵抗の急激な増加の金属-絶縁体転移が起こる物質である[2]。本実験で使用した試料は、単結晶であり約 $1.5 \times 2.0 \text{ mm}^2$ (厚さは約 0.38 mm) である。

(2) $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.075, 0.10$)

多結晶の $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ は、室温での ρ は約 $0.1 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ である。低温にすると金属-絶縁体転移が起こることが知られており、 y が 0.075 の場合、転移温度 (T_{MI}) は 64 K 、 y が 0.10 の場合、 93 K である。本実験で使用した試料は、約 $2.0 \times 2.0 \text{ mm}^2$ (厚さは約 0.38 mm) である。

5. 実験結果と考察

(1) $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.4$)

図4左図には電気伝導測定から決めた磁場-温度相図を示している。夫々の試料で、上昇磁場 (H_1) での転移磁場、下降磁場 (H_2) での転移磁場をそれぞれ、空いた記号と塗りつぶした記号で表している。得られた磁場-温度相図を図4左図に緑三角で示した。また 40 ms のパルス幅をもつ非破壊型パルスマグネットによる磁化測定から求めた相境界を淡い朱色星型で示してある。 $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ は全温度で絶縁体であるが、特に T_{CO} 以下の低温では電荷整列状態にある。低温で磁場による電荷一軌道整列の崩壊が起きて、絶縁体状態から金属への一次相転移が起こり、同時に磁場誘起メタ磁性転移が生じる。これらの現象は、多くのマンガン酸化物でみられる特徴である。磁場-温度相図では上昇磁場と下降磁場のそれぞれでの転移における転移磁場をプロットしているが、大きなヒステリシスは一次相転移を明確に示し、ヒステリシスは2相共存可能な双安定領域に対応する。非破壊型パルスマグネットよりも一巻きコイル法の実験で得られたヒステリシスの幅が広いが、これは、早い掃引速度ために過冷却効果と類似の現象が生じたと考えられれば理解できる。

(2) $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.075, 0.10$)

図4中と右側に電気伝導測定から決めた磁場-温度相図を示した。夫々の試料で、上昇磁場 (H_1) での転移磁場は白抜き、下降磁場 (H_2) での転移磁場は塗りつぶしのマークである。 $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.075, 0.10$)の強磁場における電気抵抗測定と磁化測定をし、磁場誘起絶縁体金属転移が起こることが分かった。同時に、コバルト3価イオンのスピン状態は低スピン状態から高スピン状態 (または、中間スピン状態) までスピン状態転移が起こる。転移温度の磁場依存性はクラウジウス-クラペイロンの式[3]

$$T_{\text{MI}} = T_{\text{MI}}(0) - A(\mu_0 H)^2 \quad (2)$$

を用いて、解釈した。ここで、 $T_{\text{MI}}(0)$ はゼロ磁場での転移温度、 $A = \Delta\chi/(2\Delta S)$ はエントロピーの変化 ΔS と一次相転移での磁化率に依存する変数である。図4の赤い実線と青い実線はそれぞれ式(2)を示している。これから出した A は、 $y = 0.075$ の場合、 $A_1(H_1) = 1.03 \times 10^{-2} \text{ K/T}^2$ と $A_2(H_2) = 1.02 \times 10^{-2} \text{ K/T}^2$ であり、 $y = 0.10$ の場合、 $A_1(H_1) = 0.69 \times 10^{-2} \text{ K/T}^2$ と $A_2(H_2) = 1.13 \times 10^{-2} \text{ K/T}^2$ である。点線はMaryškoが 70 kOe までの磁化測定から出した値[4]をクラウジウス-クラペイロンの式から求めた結果である。転移磁場の温度依存性が強いのは絶縁体金属転移は相境界においてエントロピーの変化が大きいこ

とが示唆されるが、最近の報告[5]から、コバルトイオンのスピン状態とプラセオディミウムイオンの原子価数転移が協力的に起こることが確かめられつつあり、得られた実験結果と矛盾しない。

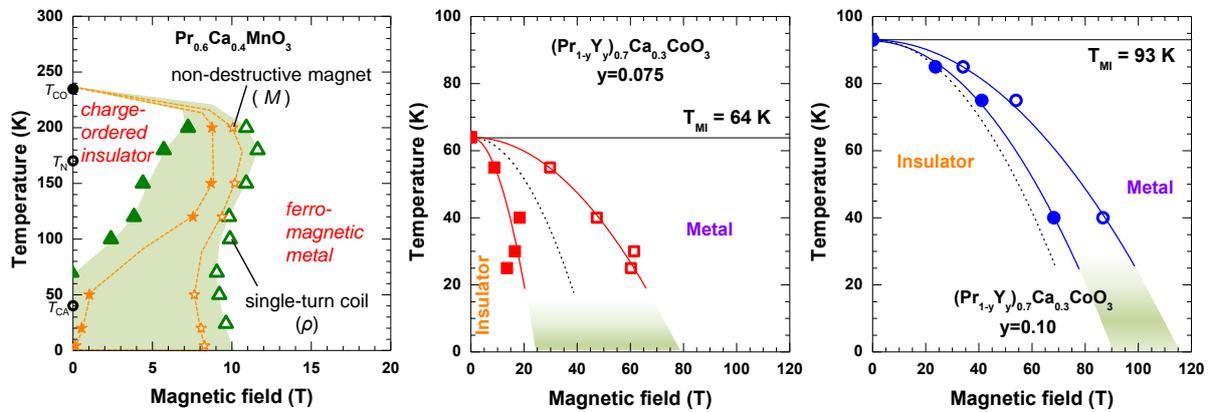


図4 $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ と $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($y = 0.075, 0.10$)の磁場-温度相図

6. 本研究の成果

実験技術の開発により、これまで主に光学実験が主な行われてきた100 T以上の磁場において電気抵抗測定を可能にした。この技術は、様々な磁場誘起相転移の検出に威力を発揮すると期待される。

具体的な実験として、マンガン酸化物 $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ における電荷軌道秩序の磁場による崩壊の観測を行った。また、スピン状態転移と金属絶縁体転移が同時に起こる $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ について研究を行い、最高約120 Tまでの超強磁場領域で磁場-温度相図を決めることができた。転移磁場は測定温度の上昇とともに低磁場側にシフトすることが見出され、これは LaCoO_3 とは異なり、 $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ではPrの価数変化が重要な役割を果たしている証拠であると考えられる。

- [1] T. Sakakibara, T. Goto, and N. Miura, Rev. Sci. Instrum. **60** 444 (1989)
- [2] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, and Y. Moritomo, Phys. Rev. B **53**, R1689 (1996)
- [3] Y. Garcia, O. Kahn, J. P. Ader, A. Buzdin, Y. Meurdesoif, and M. Guillot, Phys. Lett. A **271**, 145 (2000).
- [4] M. Maryško, Z. Jirák, K. Knížek, P. Novák, and J. Hejtmánek, J. Appl. Phys. **109**, 07E127 (2011)
- [5] J. Hejtmánek, E. Šantavá, K. Knížek, M. Maryško, Z. Jirák, T. Naito, H. Sasaki, and H. Fujishiro, Phys. Rev. B **82**, 165107 (2010).