

ペロブスカイト型マンガン酸化物結晶における
磁気伝導現象

鷗 原 英 樹

①

ペロブスカイト型マンガン酸化物結晶における
磁気伝導現象

Magneto-transport phenomena
in perovskite-type manganite crystals

桑原 英樹

Hideki KUWAHARA

1997 年

目次

第1章 序論	3
1.1 緒言	3
1.2 ペロブスカイト型マンガ酸化物の基礎物性	3
1.2.1 電子構造と2重交換相互作用	3
1.2.2 巨大磁気抵抗効果	5
1.3 電子物性制御パラメーター	6
1.3.1 バンドフィリング制御	6
1.3.2 1電子バンド幅制御	7
1.4 本論文の構成	9
第2章 実験方法	11
2.1 結晶成長	11
2.2 X線回折	12
2.2.1 構造解析-Rietveld法	13
2.2.2 ラウエ写真	15
2.3 組成分析	15
2.4 磁化および結晶歪み測定	15
2.5 電気抵抗測定	16
2.5.1 磁場下での抵抗測定	17
2.5.2 希釈冷凍機実験	17
2.5.3 静水圧下での抵抗測定	17
第3章 Bサイト置換効果	19
3.1 緒言	19
3.2 非磁性元素Ga置換効果	19
3.2.1 磁性変化	19
3.2.2 磁気抵抗効果	20
3.3 置換元素種依存性	24
3.4 本章のまとめ	26

第4章	電荷整列相転移現象	28
4.1	$\text{Nd}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 結晶の電荷整列相転移	28
4.2	磁場誘起金属-絶縁体相転移-電荷整列相の磁場融解効果	30
4.3	電子相図と1次相転移の現象論	35
4.4	リエントラント相転移	37
4.5	本章のまとめ	39
第5章	電荷整列相の1電子バンド幅依存性	40
5.1	$(\text{Nd,Sm})_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 系のスピン-電荷-格子結合物性	40
5.1.1	零磁場下の物性と電子相図	42
5.1.2	磁場および圧力誘起絶縁体-金属相転移	44
5.1.3	結晶構造変化を伴った低磁場巨大磁気抵抗効果	53
5.2	他のAサイト置換系	60
5.2.1	$(\text{Nd,Pr,Lu})_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 系	60
5.2.2	$\text{Nd}_{1/2}(\text{Sr,Ca})_{1/2}\text{MnO}_3$ 系	62
5.3	本章のまとめ	63
第6章	電荷整列相のバンド・フィリング依存性	65
6.1	$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の電子相図	66
6.1.1	零磁場下の物性と電子相図	66
6.1.2	磁場効果	71
6.2	Aタイプ層状反強磁性相の異方的電気伝導	74
6.2.1	磁気抵抗効果	77
6.3	本章のまとめ	81
第7章	まとめ	83
参考文献		86
発表論文		92
謝辞		95

第1章 序論

1.1 緒言

ペロブスカイト型酸化物は多様な物性—例えば、強誘電体・圧電体 (BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ など)、強磁性絶縁体 (YTiO_3 など)、強磁性金属 ($(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$, $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$)、電極用金属 (CaRuO_3) など—を示し、古くから研究がなされてきた。さらに近年、ペロブスカイト型類似構造を持つ銅酸化物高温超伝導体の発見が契機となり、ペロブスカイト型酸化物全般が、いわゆる「強電子相関系」(電子間の Coulomb 相互作用をあらわに考慮しなければならない系)という現代的な物性科学の視点から見直され、精力的に研究が行われている。最近、その中でもペロブスカイト型マンガン酸化物は磁場によって巨大な負の抵抗変化を示す [1, 2, 3, 4, 5, 6] ことから、次々世代磁気記録ヘッドなどの電子素子応用および基礎科学両面から興味を集めている。このペロブスカイト型マンガン酸化物で見られる巨大な磁気抵抗効果は従来の金属多層膜で観測されている巨大磁気抵抗効果 giant magnetoresistance (GMR 効果) [16] に対して、より巨大な磁気抵抗効果を意味する colossal magnetoresistance (CMR 効果) とも呼ばれている。さらにマンガン酸化物は磁場によって引き起こされる結晶構造変化 [8, 9, 10] や次元性を制御した層状ペロブスカイト構造での巨大磁気抵抗効果 [11, 12] など最近発見され世界的な研究フィーバーが起こっている。本論文では、巨大磁気抵抗を示すマンガン酸化物について、1 電子バンド幅およびホール濃度を系統的に変化させた一連の結晶試料を作製し、電荷整列現象に関連する磁気伝導現象に特に注目し検討した。

1.2 ペロブスカイト型マンガン酸化物の基礎物性

1.2.1 電子構造と2重交換相互作用

本節では典型的なマンガン酸化物である $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ を例にとって、ペロブスカイト型マンガン酸化物の電子状態と巨大磁気抵抗のメカニズムを現在までに分かっている範囲内の事柄で簡単にまとめる [7, 17, 19, 20]。図 1.1 に示すように $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の母体物質である LaMnO_3 では、 Mn^{3+} イオンは4つの $3d$ 電子 ($3d^4$) を持ち、8面体を形成して取り囲む酸素をさけるような軌道 (t_{2g}) に3個の電子が入り、残り1個の電子は酸素方向にのびる酸素の $2p$ 軌道と強く混成した軌道 (e_g) に入る。このうち t_{2g} 軌道の電子は比較的にマンガンイオンに局在し、局在スピン $S=3/2$ を形成する (図 1.1 太い矢印で表示)。一方 e_g 軌道の電子は酸素との混成により遍歴性が強い。これら2つの軌道は酸素の結晶場によって約1eVのエネルギー差がある。ここで各マンガンサイトのスピンの注目すると伝導電子

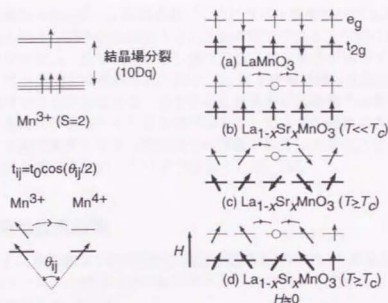


図 1.1: 2 重交換相互作用の説明. 母体の LaMnO_3 結晶 (a) にホール (e_g 軌道) をドーブすると (b), 強磁性相が出現する. 強磁性転移温度以上になると, t_{2g} 軌道のスピンの揺らぎやみだれによって, e_g 伝導電子 (ホール) のトランスファーに乱れを生じるが (c), 磁場はその乱れを修復する役目を果たす (d).

である e_g 電子のスピンの t_{2g} 電子の局在スピンの強磁性結合 (Hund 結合) によって同じ向きになっている. この Hund 結合の結合エネルギーは結晶場分裂より大きく約 2eV 程度もある. 母体物質 LaMnO_3 の場合各マンガンサイトに丁度 1 個ずつ e_g 電子が存在するが, この電子は同じサイト上での強い Coulomb 相互作用 (強電子相関効果) により各サイトに局在し, 反強磁性絶縁体 (Mott 絶縁体) となっている.

以上のような状況は, 次式で表される 2 重交換模型 (強磁性的結合を持つ近藤格子模型) に簡潔にまとめることができる.

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + \text{h.c.}) - J_H \sum_i \sigma_i \cdot S_i \quad (1.1)$$

ここで第 1 項は伝導を担う e_g 電子の隣接マンガンサイト間のホッピング過程 (t はトランスファー積分) を表し, 第 2 項はマンガンサイト内の e_g 電子のスピンの (σ_i) と t_{2g} 局在スピンの (S_i) 間の Hund 結合 (J_H) を表す. 1 電子バンド幅 W とは, $W = 2zt$ (z は配位数) の関係がある. マンガン酸化物系では $J_H \gg W$ の強結合の状況にある.

反強磁性絶縁体の母体物質である LaMnO_3 に, 銅酸化物高温超伝導体で一般的に行われてきたいわゆるキャリア・ドーピングを施すことによって電子は伝導性を持つようになる. つまり図 1.1 に示したように 3 価の希土類 La^{3+} を価数の異なる 2 価のアルカリ土類金属例えば Sr^{2+} で置換することにより e_g 軌道にホールを導入することができる. 導入された

ホールは自身の運動エネルギーの利得を稼ぐようにサイト間を飛び回ろうとする。しかし、先に述べた Hund 結合の制約から局在スピンと伝導電子のスピンが同じ向きでないと電子の飛び移りは許されない。なぜなら、もし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 のオーダーのエネルギー損失が生じるからである。そうすると結果的に伝導電子は局在スピンを同じ向きに強磁性的に揃えながら各サイト間を飛び回ることによって自身の運動エネルギーを稼ぐことになる。これが 2 重交換相互作用と呼ばれる伝導電子を介した局在スピン間の強磁性相互作用による強磁性金属相出現のシナリオである [21, 22, 23]。

1.2.2 巨大磁気抵抗効果

次に、このような典型的な 2 重交換系に及ぼす磁場効果について考える。2 重交換模型から出発し、隣接サイトへの電子（ホール）のトランスファーを求めると、その値は局在スピンのなす相対角度を θ_{ij} として、

$$t_{ij} = t_0 \cos(\theta_{ij}/2) \quad (1.2)$$

で与えられる。常磁性状態では局在スピンはランダムな方向を向いているので、電子のトランスファーはスピン散乱のために小さい。強磁性転移温度 (T_c) 以下の低温ではスピン散乱が減少しトランスファーが増大し電気抵抗が減少する (2 重交換相互作用による強磁性金属相)。ここで温度を下げるかわりに T_c 近傍で磁場を印加する場合を考える。ランダムな方向を向いていたスピンは磁場によって強制的に強磁性的に揃えられ (θ_{ij} がゼロに近づく) スピン散乱が減少し、結果として電気抵抗の減少が期待される。実際のメカニズムによって T_c 付近で巨大な負の磁気抵抗効果が観測されている [17, 19] (第 3 章以降の T_c 付近の振るまいを参照)。2 重交換相互作用を持つ典型的な (バンド幅の広い系における) マンガン酸化物の T_c 近傍での巨大磁気抵抗効果は定性的にこのように理解される。

1.3 電子物性制御パラメーター

本論文の目的であるペロブスカイト型マンガ氧化物結晶の電子物性の磁場による制御—臨界相制御—のためには、外部から電子論的パラメーターを精密に調整する必要がある。本節では、系の電子物性を決める制御パラメーターについて言及する。

1.3.1 バンドフィリング制御

ペロブスカイト型構造 (図 1.2(a)) が化学的な固溶に対して堅牢で、広い固溶範囲を持ち、しかもももとの結晶構造を崩すことがほとんどないことは、ペロブスカイト型類似構造を有する銅氧化物高温超伝導体の研究をきっかけに広く認識されている。前節でも述べたように、ペロブスカイト型マンガ氧化物においても、基本的な結晶構造は変化させず、また伝導を担う MnO_2 の 3 次元的なネットワークを壊すことなく系にホールを導入することができる。ホールを導入する方法として一般的に銅氧化物高温超伝導体の研究で行われてきた 3 価の希土類 RE^{3+} を価数の異なる 2 価のアルカリ土類金属 AE^{2+} で置換する方法があり、マンガ氧化物の場合もこの方法により e_g 軌道にホールを導入することができる。銅氧化物高温超伝導体、あるホール濃度域のみで現れることから分かったとおり、整数フィリングを持つ Mott 絶縁体に施されるバンドフィリング制御は、系の電子状態に大きな変化をもたらす。したがって系のバンドフィリング変化調べることはその系の電子状態を知る最も有効な方法と考えられる。

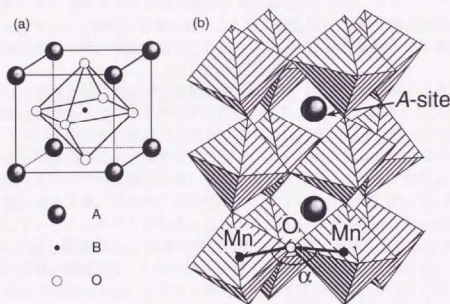


図 1.2: (a) 単純ペロブスカイト型構造。(b) Orthorhombic 歪みを持つペロブスカイト型マンガ氧化物。

1.3.2 1電子バンド幅制御

ペロブスカイト型マンガン酸化物の実効的な1電子バンド幅は、ペロブスカイト型構造のAサイトの平均イオン半径を変化させることにより制御することが可能である。実際のペロブスカイト型マンガン酸化物は理想的な立方晶(図1.2(a))からずれて、 MnO_6 の8面体が図1.2(b)のように歪んだ斜方晶系をとる場合が多い。どの程度理想的な立方晶ペロブスカイト型構造からずれているかを測る指標の一つとして、次式で表させる許容因子(tolerance factor) f が使われる。

$$f = \frac{\langle r_A \rangle + r_O}{\sqrt{2}(r_{\text{Mn}} + r_O)} \quad (1.3)$$

(r_A), r_{Mn} , r_O は各々Aサイト、Mn、酸素の(平均)イオン半径である。 f が1に近いほど歪みが少なく理想的な立方晶に近いことを表している。

Aサイトの固溶の組み合わせによって許容因子 f が変化する様子を Mn の平均の e_g 軌道の電子数 N とともに示したのが図1.3である。Aサイトの平均イオン半径を減少させたときの許容因子 f の減少がこの図から明確に読み取れる。フィリングをある値(例えば破線を引いた $x = 0.50$) で固定し、Aサイトのイオンの組み合わせを(La,Sr) から(Nd,Sr) そして(Sm,Sr) のように変化させる(Aサイトの平均イオン半径の減少に対応)。そうすると図1.3の元素の組み合わせの破線が $N = 0.50$ を横切る値から読み取れるように、 f は1.00((La,Sr) に対応) から0.98((Sm,Sr) に)変化させることができる。後で実験データを示すように(5章)、同じ価数を有する希土類の元素の固溶を行うと、フィリングを変化させることなく f の値をほぼ連続的に変化させることが可能となる。(希土類元素のイオン半径とアルカリ土類元素のイオン半径が違うことから、フィリングを変化させた場合にも f は変化する。)

このようなAサイトの平均イオン半径の変化による(化学的な固溶による)結晶構造の歪みの制御は e_g 電子のトランスファーすなわち1電子バンド幅を制御することを意味する。ここでAサイトの平均イオン半径(r_A)を減少させる(許容因子 f を減少させる)場合を考える。この場合結晶歪みにより伝導を担うMn-O-Mnの結合角 α が 180° からずれてくる。実際に希土類(あるいは希土類の固溶)によって許容因子 f を変化させたときの結合角 α の変化を中性子回折実験から求めた例を図1.4に示す。 f の減少に従って、結合角 α が連続的に減少していることが見てとれる。このようなMn-O-Mnの結合角 α の減少は、マンガンの $3d e_g$ 軌道と酸素の $2p \sigma$ 軌道の混成(重なり積分)を減少させることを意味する。結晶場近似の計算の範囲内で、1電子バンド幅(W)は $\cos^2 \alpha$ に比例することが知られている。以上のような理由から、Aサイト平均イオン半径の制御によって、マンガン酸化物の1電子バンド幅を精密に制御することができる。典型的な例として $RE\text{NiO}_3$ 系 [26] や $RE_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 系 [27] において希土類イオンを変化させたバンド幅コントロールの実験が報告されている。

このような結晶歪みによる1電子バンド幅の減少は t_{2g} 軌道に対しても成り立つ。つまり結晶歪みによって t_{2g} と酸素の $2p \sigma$ の混成が弱まると考えられる。実際、Aサイトイオン

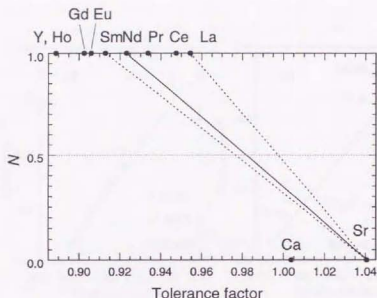


図 1.3: A サイト置換による Mn の平均の e_g 軌道の電子数 N と許容因子 (Tolerance factor) の変化。横軸は 1 電子バンド幅と考えることができる [24]。イオン半径は文献 [25] より引用。

半径を減少させて結晶歪みを大きくするほど、 t_{2g} 軌道の超交換相互作用が弱まり、磁気転移温度が系統的に減少する実験が報告されている [28]。

外部圧力によるバンド幅制御

1 電子バンド幅を変化させる方法として、上記の化学組成を変化させて結晶歪みを制御する方法以外に外部圧力を利用する方法がある。マンガン酸化物系においては、外部静水圧の印加によって、1 電子バンド幅を増加させることができる。これは Mn-O の結合長を短くする効果か、あるいは Mn-O-Mn の結合角を 180° に近く歪みを少なくする効果によっていわれる (圧力中での構造解析が容易ではないので実験例が少ない)。化学的な置換 (しばしば化学的圧力効果とも呼ばれる) によるバンド幅制御は臨界的な相制御をする場合に限界がある。このような場合、圧力印加によるバンド幅制御は、最後の微妙なバンド幅制御を行う場合に非常に有効であり、かつ他のパラメーターに影響が少ない理想的な振動と考えられている (5.1.2 節参照)。マンガン酸化物に外部静水圧を印加する実験 [30, 31, 32, 33] によって、1 電子バンド幅を反映する T_c の増加が実際に報告されている。

補足: 次元性制御

本論文では取り上げられなかったが、電子物性を制御する重要なパラメーターとして系の次元性が挙げられる。この点について簡単に触れておく。典型的な次元性制御の例として、いわゆる層状ペロブスカイト型構造の一連の化合物 (Ruddlesden-Popper 相と呼ばれる)

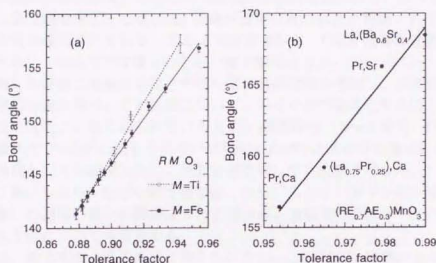


図 1.4: (a) AMO_3 の許容因子と結合角の関係 [38, 39]。 (b) $AMnO_3$ における許容因子と結合角の関係 [27]

が挙げられる。マンガン酸化物においても、この一連の化合物が多結晶体および結晶で作製できることが報告されている [11, 12, 34, 35, 37]。その一般式は $(RE, AE)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$ で表され、 RE, AE は各々希土類、アルカリ土類金属を意味する。その結晶構造は n 枚の MnO_2 層が $(RE, AE)O$ の岩塩構造で隔てられた構造を持つ。このような結晶構造を反映して、2 次元的な $(RE, AE)_2Mn_1O_4$ (銅酸化物高温超伝導体で有名な K_2NiF_4 構造、 $n=1$ に対応) から 3 次元的な $(RE, AE)_1Mn_1O_3$ (単純ペロブスカイト型構造、 $n=\infty$ に対応) まで次元性のある程度制御することができる。

その次元性に対応した物性を簡単にまとめると、最も次元性の低い $n=1$ に対応する $La_{1-x}Sr_{1+x}MnO_4$ 結晶では $0 \leq x \leq 0.7$ の組成範囲で絶縁体であり、強磁性的な振舞いは見られない [35]。 $n=2$ に対応する $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ 結晶では、 $x=0.40$ 結晶で強磁性転移が観測され巨大磁気抵抗効果が発見されている [11, 12]。また最近になって、 $x=0.30$ 結晶において巨大トンネル磁気抵抗効果 (TMR 効果) が見出されている [37]。

このように、系の次元性を制御することによって、電子物性をコントロールすることが可能である。

1.4 本論文の構成

本論文は、巨大磁気抵抗を示すペロブスカイト型マンガン酸化物を研究対象とし、従来のセラミック焼結体試料で問題となった粒界散乱を避けるために、浮遊帯域融法 (Floating Zone (FZ) 法) により良質の単結晶試料を作製した点に特徴があり、得られた結晶につい

て精密な物性測定を行いその電子物性を明らかにしようとするものである。既に1.2節で、最も典型的な強磁性転移温度 T_c 付近の巨大磁気抵抗効果を説明した。しかしながら実際には、単純な2重交換模型だけではCMR現象が理解できない点が指摘されており[40, 41]、格子との結合等が検討されている。このような背景から、CMR効果の起源を実験的に明らかにするために、本論文では種々の上記の電子論のパラメーター（バンドフィリング、1電子バンド幅）を非常に精密に変化させた一連の結晶試料を作製し、系統的に磁氣的・電氣的・結晶学的性質を調べ、その起源について、いくらかの答えを与えようとするものである。本論文では特に、良く知られているスピン-電荷結合（Hund結合）だけでなく、今まで強く意識されていなかった格子あるいは軌道の自由度との結合に着目し検討を行った。また、外場効果としては磁場以外に、圧力効果に関しても実験を行った。

本論文は7章からなり、つづく第2章では、ペロブスカイト型マンガン酸化物結晶の成長方法と作製した結晶の種々の評価について述べる。本論文の実験データの中心になる磁気伝導の測定方法についても言及する。

第3章では、典型的な2重交換系と考えられる $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶のBサイト（Mnサイト）を他の非磁性および磁性不純物で置換したときの磁気伝導を議論する。この章では、結晶試料に人為的にグレイン粒界を導入し、その粒界で起こる散乱に起因する特徴的な磁気抵抗効果について述べる。

第4から第6章では、電荷整列に関連する現象を議論する。まず第4章で電荷整列現象の磁氣的・電氣的性質、さらに結晶構造（軌道）の変化についてまとめ、ついで電荷整列に及ぼす磁場効果について議論した。また、1次転移に起因するヒステリシス現象に関して、液滴モデルによって半定量的に議論した。

つづく第5章では第4章でその性質を明らかにした典型的な電荷整列物質である $\text{Nd}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 結晶を基準物質として、ホール濃度を $x=1/2$ に固定したまま、さらにAサイト固溶を施すことにより1電子バンド幅を制御し、その電子物性を調べた。ここではスピン-電荷-格子の各自由度が強く結合することによって引き起こされる多様な物性を明らかにした。

また、第6章では、1電子バンド幅制御とともに重要な物性制御パラメーターであるバンドフィリングを変化させた $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶に着目し、その電子相図を求めた。さらに、ある特定の組成で現れる層状反強磁性相の異方性を調べ、キャリアの磁氣的な閉じこめ効果を示唆する実験結果について議論する。

第7章では本研究で得られた重要な成果をまとめる。

第2章 実験方法

2.1 結晶成長

試料はすべて浮遊帯域溶融 (Floating Zone) 法により溶融結晶化し作製した。3 軸の格子定数が近い擬立方晶 (ペロブスカイト型構造) ゆえに完全にドメインが揃った単結晶を得ることは困難であり、マルチドメイン構造が残るものの、3 軸方向のモザイクが小さい、良質の結晶が得られた。従って本研究での結晶試料には、従来の酸化物セラミック焼結体試料でみられた結晶粒界による伝導電子の散乱などの問題がほとんどないという点が特徴である。このような FZ 法による良質な結晶試料と以下に述べる精密な物性測定によって、古くから知られていたペロブスカイト型酸化物物質群に隠れていた豊富な物性の発見がなされたと言える。

典型的な結晶成長方法

本研究では多くの元素の組み合わせとその組成バリエーションを持つペロブスカイト型マンガン酸化物結晶を作製した。これら多くの結晶の典型例として $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の場合を例にとって作製方法を説明する。他の結晶の場合も特別な処理はほとんどなく、その原料の違いと焼結温度、FZ 作製条件が若干異なるのみである。まず最初に、zone melting による結晶育成に使われる原料焼結棒を通常の固相反応法で合成した。純度 99.9% の Nd_2O_3 、 SrCO_3 と Mn_2O_3 の粉末を所定の比率に秤量し、エタノールを加え湿式混合を行い、乾燥後約 1050°C 空気雰囲気中で 24 時間アルミナるつぼ中で仮焼した。仮焼した粉末を粉碎再混合し、さらに 1050°C で 24 時間、焼成を行った。以上で得られた粉末を再び粉碎混合した後、ゴム風船に均一な密度になるように袋詰めにした。これに約 1t のコールドプレスを施し、直径 6mm、長さ 120mm 程度の棒状の形状にした。このプレスされた棒を最終的に焼結させるために 1350°C で 48 時間、本焼成し、zone melting のための原料棒とした。

浮遊帯域法 (Floating Zone method)

FZ 法による結晶の育成は双楕円型の反射鏡を持ち 2 つのハロゲンランプを光源とする赤外集光加熱炉 (ニチデン機械 Model SC-M35HD) を用いて行った。概念図を図 2.1 に示す。赤外集光型の加熱炉では図に示されているように石英管中に試料を配置することにより、雰囲気制御が可能である。結晶成長の典型的な条件は、成長速度 6-7mm/h、酸素 1 気圧中である。ホール濃度の低い領域では適宜空気やアルゴン雰囲気も使用した。ペロブス

カイト型マンガン酸化物はホール濃度やイオン半径の組み合わせによって、作製の困難なものもあるが、おおむね作製が容易で大型かつ良質の結晶が得られやすかった。上記の典型的な条件で長さ 50~100mm の結晶棒が得られた。こうして得られた結晶をクリスタルカッターで 5mm 長の円柱状に切り出し、種々の評価を行った。

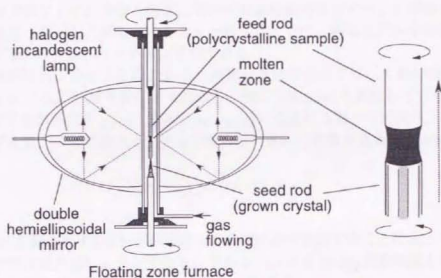


図 2.1: 赤外集光加熱炉 (Floating Zone 炉) 装置および結晶成長概念図。

2.2 X線回折

得られた結晶試料は再び粉砕して粉末 X 線回折実験を行った。(後述するようにマンガン酸化物は圧力などの外場の影響を受け物性が変化することが多いため、粉砕による結晶歪みの影響は充分注意する必要がある。粉砕による格子定数の変化も考慮しなければならない場合がある。その場合は単結晶のまま 4 軸構造解析を行った。) 得られたデータは Rietveld 法によって結晶構造解析を行うため、できるだけ大きなサイズの結晶粒が残らないように、均一に粉砕し試料ホルダーにマウントした。使用した回折計はグラフィット (0002) の湾曲モノクロメータ付きの MAC Science 社製粉末 X 線回折装置 (M18XHF²²) で、銅のローター・ターゲットを用い、典型的な測定条件は、管電流 200mA、電圧 40kV で使用した。強度データはステップスキャン方式によりステップ幅 $0.02^\circ (2\theta)$ で $20\text{--}105^\circ (2\theta)$ の範囲で収集した。測定スリット系については、発散および散乱スリットを 1° 、受光スリットを 0.3mm とした。データはコンピュータに蓄えられ、Unix ワークステーション上で Rietveld 解析を行った。

2.2.1 構造解析-Rietveld 法

一般的に粉末回折法では、3 次元のデータが 1 次元に集約されているため等価あるいは近接反射が重なってしまい、個々の反射積分強度を測定するのは困難であり、また方位に関する情報が全く失われてしまう。このような欠点を補い、粉末回折パターンに含まれている情報を出来るだけ引き出して結晶構造を精密化する方法が Rietveld 法である。Rietveld 解析法は回折プロファイル全体を解析に用いて実測粉末回折パターンと構造モデルにより計算された理論パターンとがもっともよく一致するように、構造モデルを非線形最小自乗法で精密化するパターンフィッティング法である。

Rietveld 解析は以下のように行われる。角度分散粉末回折では、X 線の波長を固定し、ステップスキャン方式で 2θ を変化させながら、回折強度 $y_i(o)$ を測定していく。 i 番目のステップに対する計算強度を $y_i(c)$ 、重みを w_i 、 $y_i(c)$ に含まれる種々の可変パラメーター（尺度因子、格子定数、原子座標など）を \mathbf{x} で表すと、重み付き残差自乗和 $S(\mathbf{x})$ は、

$$S(\mathbf{x}) = \sum_i w_i [y_i(o) - y_i(c)]^2 \quad (2.1)$$

となる。 $S(\mathbf{x})$ を最小とする \mathbf{x} を非線形最小自乗法により決定することによって、最も確からしい構造モデルに到達しようとするものである。 $y_i(c)$ は Bragg 反射強度とバックグラウンド強度 $y_{ab}(c)$ の和で以下のように表わすことができる。

$$y_i(c) = \sum_k s_j |F_k|^2 m_k P_k L(\theta_k) G(2\theta_i - 2\theta_k) + y_{ab}(c) \quad (2.2)$$

ここで k は $y_i(c)$ に寄与するピークの番号、 j は k 番目のピークを与える相の番号、 s_j は装置や測定条件に依存する尺度因子、 F_k は構造因子、 m_k は多重度、 P_k は選択配向を補正する関数、 θ_k は Bragg 角、 $L(\theta_k)$ は Lorentz 因子、 $G(2\theta_i - 2\theta_k)$ は回折ピークの形を近似するためのプロファイル関数を表わす。X 線回折の場合 K_{α_1} と K_{α_2} ピークの強度比は m_k の中に、偏向因子は $L(\theta_k)$ の中に吸収させている。尺度因子 s_j に添え字 j がついているのは 2 相以上の混合物も扱えることを意味する。精密化された結果の信頼性の尺度として信頼度因子 (R 因子) が与えられるが、重要なのは

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i \{y_i(o) - y_i(c)\}^2}{\sum_i w_i y_i(o)^2} \right]^{1/2} \quad (2.3)$$

である。 R_{wp} の分子は残差自乗和に等しい。分母が観測強度の総和に等しく、回折強度やバックグラウンド強度に大きく左右されるので、 R_{wp} を統計的に予想される最小の R_{wp} で割った値である

$$S = \frac{R_{wp}}{R_e} = \left[\frac{\sum_i w_i \{y_i(o) - y_i(c)\}^2}{N - P} \right]^{1/2} \quad (2.4)$$

が精密化の指標となる。 N は測定データの数、 P は精密化するパラメーターの数である。実際の解析にはプログラム RIETAN-94 [42]を使用した。RIETAN-94は角度分散型回折法によるデータから Rietveld 解析を行うプログラムで Izumi によって開発された。原子間距離および結合角の計算は ORFFE プログラムを用いた。Rietveld 解析の結果、本研究で得られた結晶が単相で不純物相が含まれないことが確認された。これは、観測されたすべてのピークが計算値と $R_{wp} \sim 10\%$ 程度の精度でよく一致することから確かめた。出発モデルに使用した結晶構造は $Pbmn$ である。この結晶空間群は中性子散乱 [43, 44] や単結晶 X 線などの構造解析から得られているもので、本研究で作製した結晶に対して、この結晶構造を仮定して解析したところ、ほぼ問題なく良好なフィッティングが得られた。このような結晶構造解析から得られた格子定数の実験例として、図 2.2 に $(Nd_{1-y}Sm_y)_{1/2}Sr_{1/2}MnO_3$ 結晶の室温での格子定数の Sm 濃度 y 依存性を示す。図 2.2 に示したような系統的な変化によって、置換が意図したとおりに行われていることを確認した。これら粉末 X 線回折実験と同様に、4 軸構造解析もまた必要に応じて行った。4 軸回折計は理学電機社製 AFC-7R を使用した。通常、モリブデン・ローター・ターゲットを使用した。

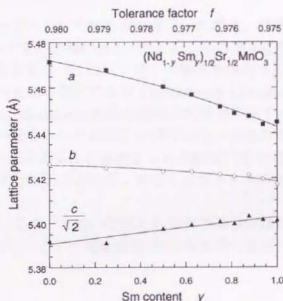


図 2.2: $(Nd_{1-y}Sm_y)_{1/2}Sr_{1/2}MnO_3$ 結晶の室温での格子定数の変化 ($Pbmn$ 標記)。

序章で述べたように、マンガン酸化物では軌道自由度も重要な働きを持つ。従って相転移の前後の結晶格子の変化、すなわち格子定数の温度変化を調べることが重要となる。この目的から粉末、4 軸両実験とも温度依存性を測定した。粉末回折計には理学電機社製ヘリウム循環型のクライオスタットが $\theta-2\theta$ 軸上にマウントできるよう設計されている。X 線は真空断熱が施されているベリリウム窓を通して試料に入射する構造になっている。温度は PID 制御によって 15–400K まで $\pm 1K$ 以内で調節可能であった。4 軸回折計に関しては、冷却室素ガスの吹き付けによって、約 90K まで冷却が可能であった。

2.2.2 ラウエ写真

さらに 6.2 節で議論するように、結晶の異方的電気伝導を調べるためには、正確にある結晶軸に沿ってカットングする必要がある。その目的のために背面ラウエ写真撮影を行った。理学電機社製の通常のラウエ装置を用い、タングステン管球からの連続 X 線を用いた。撮影した写真をもとに Geringer チャートを用いて試料を 3 軸ゴニオメータ・ヘッド上で回転させ、必要な面のラウエ像が見えるまでこれを繰り返し、必要な結晶面を立てた。この作業の後、必要な結晶面を 3 軸ゴニオメータ・ヘッド上で保存したまま、ゴニオメータ・ヘッドごと直接ダイヤモンド・カッターにマウントし、角度誤差を 0.5° 以内で必要な結晶面を切り出すことができた。切り出した結晶の方位を同定するために、切り出した結晶に対してさらに 4 軸構造解析を行い格子定数を求め、切り出した直方体の 3 辺の方位と格子定数の対応をつけ、結晶軸を決定した。

2.3 組成分析

ホール濃度をバラメーターとして物性測定を行った場合、意図したホール濃度が得られているかどうかをチェックする必要がある。そのためには第 1 に各金属イオンの組成比を決定することと、第 2 に酸素量ないしはマンガンの価数を決定する実験が必要となる。そのため金属イオンの組成比を知る目的で ICP (Inductively Coupled Plasma) 測定を行った。図 2.3 に一例として $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の組成分析結果を示す。破線が意図した nominal な組成で実測値と良い一致を示していることが分かる。後述の電荷整列の filling 依存性でも示すように、filling をほんの少し、組成を $x = 0.01$ 変化させるだけで物性値が大きく変化し、またその再現性がとれることから、少なくとも $x = \pm 0.01$ では組成制御できていると考えられる。

マンガンの価数に関しては、一般的に行われるヨウ素滴定法によってチェックした。その結果、組成の全量が正しいとして測定誤差 5% の範囲内で意図した価数が得られていることが分かった。

2.4 磁化および結晶歪み測定

試料の磁化は Quantum Design 社製の MPMS-5S 型 SQUID 磁化測定装置によって測定した。印加磁場は -5T から 5T まで印加することが可能である。磁化の温度依存性は通常ゼロ磁場で冷却 (ZFC) したのち、 0.5T の磁場下の昇温過程で測定した。多くの場合磁場中冷却 (FC) と ZFC 測定との差はなかった。印加磁場が比較的低いのは強磁性転移するマンガン化合物の多くが比較的低い磁場で飽和する (非常にソフトな強磁性である) 理由による。

相転移の前後での結晶構造変化は X 線構造解析で行ったが、外部磁場の印加によって誘起される相転移の場合、磁場中 X 線回折は困難である。そこで主に磁場中での結晶構造変化は歪みゲージを利用して測定した。歪みゲージは共和電機社製 (KFL-2-120-C1-16) の低温 1 軸用の短い計測距離 (2mm) のものを用いた。相転移に伴う格子変化を追うために、

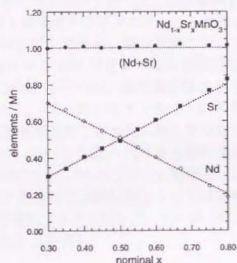


図 2.3: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の ICP による組成分析結果。破線が化学式から予想される図した組成変化。

電気抵抗測定と同時に出来るように、電気抵抗測定の 4 端子電極が付いている面と逆の面に歪みゲージを専用の接着剤で接着し固めた。1 軸方向の変位を検知することができるので、ゲージを張りつける方位を結晶軸に合わせることが望ましいが、多くの場合その変化だけを見ることにし、任意の方向に歪みゲージを張りつけた。格子の変化 $\Delta L/L$ は歪みゲージの抵抗変化 (R) から、 $\Delta L/L = K^{-1} \Delta R/R$ の関係式から導き出すことができる。ここで K は歪みゲージ因子と呼ばれる量で約 2 の値をもち、その温度変化もゲージごとにグラフで与えられおり、それを利用した。

2.5 電気抵抗測定

電気抵抗率の測定は通常の 4 端子法を用いた。測定系は通常行われる、プログラマブル電流源から一定の電流を試料 (スキャナーを用い一度に 2 個の試料) に流し電圧端子間に発生した電圧をデジタル・マルチメータで検出する方法を用いた。電極には熱処理を必要とする銀ペーストを用いた。結晶の素性を大まかにチェックするために、ヘリウム・ベッセル中に試料を付けたインサートを差し込むことによって室温から 4.2K までの零磁場下での電気抵抗の温度変化を測定した。温度計測は金鉄-クロメル ($\text{Au}+0.07\%\text{Fe-Chromel}$) 熱電対を氷点を標準として用いた。

2.5.1 磁場下での抵抗測定

磁場中での電気抵抗測定は 7T のスプリット型 (横磁場) 超伝導磁石を有する Oxford Instrument 社製クライオスタットを用いて行った。必要磁場に応じて 12T のソレノイド型 (縦磁場) 超伝導磁石を有する同社製クライオスタットも使用した。電気抵抗の測定系そのものはほぼ零磁場測定の場合と同じである。温度計測に関しては、熱伝対よりも精度の高い抵抗温度計を用いた。400K から 40K 付近までは白金抵抗を用い 40K 以下は磁場効果が少ない Lake Shore 社製の Cirmox を用いた。温度調節はクライオスタットに付いている自動ニードルバルブ調整機構とヒーターさらにインサートに手巻きされたマンガニン・ヒーターを用いて正確に PID 温度制御をおこなった。特に等温磁気抵抗測定の場合は正確に温度を一定に保つ必要があるが、これら 2 重の PID 温度調節機構により、数十 mK の精度で目的の温度に固定することができた。7T スプリット型磁石は試料インサートに対して横方向に磁場を発生することができるので試料配置によって縦磁気と横磁気をインサートの回転によって測定することができた (ステッピング・モーターによりインサートを回転し、正確に磁場を 90° 変化させることが可能)。

2.5.2 希釈冷凍機実験

液体 ^4He のボンピングで得られる 1K 付近の温度以下の極低温での電気抵抗測定 (6.2 節で議論する) については、 ^3He - ^4He の希釈冷凍機クライオスタットを用いて行った。冷凍機は Oxford Instrument 社製 Kelvinox を使用した。 ^3He 循環型のこの冷凍機は 100mK での冷却能力が 25μW であり、最低到達温度は約 20mK のスペックを有するものである。温度計は校正済みの RuO_2 を使用した。また、クライオスタットには超伝導磁石が備えられており 10T までの磁場印加が可能である。希釈冷凍機温度領域での電気抵抗 (および抵抗温度計の抵抗) の測定は、AC Resistance Bridge によって行った。使用したのは Linear Research 社製 LR-700 と東理社製 AVS-47 を使用した。また確認のために Rock-in 方式による抵抗測定も行い、Resistance Bridge での測定と一致することを確認した。極低温においては試料が実際冷えているかどうか充分注意を払う必要がある。つまり、温度計と試料との温度差や Joule heating の問題を注意深く避けなければならない。そのために、温度スキャンは充分時間を取り熱平衡を取りながら変化させ、昇温時と降温時のヒステリシスがないことを確認した。また、最低温で $I-V$ 測定を行い、Ohmic な関係が保たれ、発熱しない S/N が取れるぎりぎり最低の励起電流で電気抵抗測定を行った。

2.5.3 静水圧下での抵抗測定

外部圧力下での電気抵抗測定実験はクランプ型のピストン・シリンダー・セルを用いて行った。圧力媒体にはシリコン油を用いた。本研究で表示した圧力は室温での値であり、低温では圧力媒体が凍り、10-20% 表示圧力よりも低いと考えられる。しかしながら後述の圧力下での物性 (例えば 5.1.2 節) の半定量的な議論には大きな影響は及ぼさないと考え

第3章 B サイト 置換効果

3.1 緒言

本章では、序論で既に述べたように最もバンド幅が広く、2重交換相互作用による強磁性金属相が現れる典型物質と考えられる $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系に着目し、系の中でさらに最も高い強磁性転移温度 T_c を有する $x = 0.30$ 結晶を基準物質として B サイト置換効果を調べた。つまり $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{T}_y\text{O}_3$ の化学式で表されるように、伝導を担う B サイト (Mn サイト) を直接他の元素 T で置換する。この時、 e_g 電子の遍歴性に起因する 2重交換相互作用による Mn 間の強磁性長距離秩序を、磁気的に性質の異なる元素—例えば磁気的に不活性な Ga 典型元素や、反強磁性的な交換相互作用を有する Cr 元素、同じ 2重交換相互作用が働く Co 元素など—で置換することによって、その磁気秩序を人為的に壊す。これによって典型的な 2重交換物質である $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ の磁気伝導がどのように変化するかを検討した。応用上のターゲットとして、強磁性ドメイン間の結合を B サイト置換によって、断ち切って、そのドメイン間のスピンを弱磁場で制御できるのではないかというねらいもある。特に $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 結晶は高い T_c を有するので、室温低磁場 GMR への物質開発的な目的も念頭にあった。

序章でも述べたように、ドメイン間の磁気散乱などの微妙な伝導現象を議論する場合、従来のセラミック焼結体試料では粒界散乱の性質が支配的となり、上記のような議論が難しくなる。したがって、本章の実験もすべて結晶試料で行った。

3.2 非磁性元素 Ga 置換効果

3.2.1 磁性変化

磁気的に不活性な非磁性典型元素である Ga 元素の不純物置換を検討した。まず最初に、Ga 元素が Mn サイトに意図したとおり非磁性不純物として置換されていることを、低温での飽和磁化の置換量 y 依存性測定から確認した。すなわち、低温での飽和磁化の値が B サイトあたり $(1-y)(4-0.3)\mu_B$ の意図した値に良く一致していることを確認した。また、Ga 元素 (次節の他の遷移金属元素についても同様に) のイオン半径が Mn 元素に近いために、母物質の $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 結晶の菱面体 ($R\bar{3}c$) の結晶構造はこわされず、格子定数の変化もごく僅かであった。

図 3.1 に $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_3$ 結晶における強磁性転移温度 T_c の Ga 置換量 y 依存性を示す。 T_c は図 3.3 上段の $M-T$ 曲線から求めた。図 3.1 に示されているように、 T_c は Ga

置換量 y の増加とともに低下する。また、その低下率 ($-d(T_c)/dy$) に注目すると、Ga 置換量が少ない領域 ($y \leq 0.10$) とそれ以上 ($y > 0.10$) で低下率が変化している。つまり、Ga 置換量が少ない領域 ($y \leq 0.10$) では、 T_c は図 3.1 中実線で示したような直線的な減少が観測されるのに対して、それ以上では T_c の減少率が急激に増加している。この Ga 濃度によって変わる T_c の減少率は以下のように考えられる。

平均場近似の範囲では、強磁性転移温度 T_c は以下のように与えられる。

$$T_c^{(0)} = \frac{2zJ_{\text{eff}}S(S+1)}{3k_B} \propto zJ_{\text{eff}} \quad (3.1)$$

ここで k_B はボルツマン定数、 z は配位数、 S はスピン量子数、 J_{eff} は実効的なスピン間の交換相互作用を意味する。 B サイト置換で T_c に変化を及ぼすパラメーターに着目すると、上記のように z と J_{eff} の 2 つのパラメーターに帰着される。

Ga 置換量が少ない領域 ($y \leq 0.10$) では、 J_{eff} の強磁性相互作用を持つ z 個の Mn が非磁性の Ga で単純に薄められて $(1-y)z$ 個の状態変化したと考えられ、この場合 T_c の変化は、

$$T_c^{(y)} \propto (1-y)zJ_{\text{eff}} \propto (1-y)T_c^{(0)} \quad (3.2)$$

のように、Ga 置換しない母物質の強磁性転移温度 $T_c^{(0)}$ から直線的に $-y$ の傾きで減少すると予想される。図 3.1 の Ga 置換量が少ない領域 ($y \leq 0.10$) は、実験データが $-y$ の傾きによく一致し、この状況にあると考えられる。

Ga 置換量が多くなると ($y > 0.10$)、この強磁性相互作用をもつ Mn を非磁性元素 Ga で希釈している効果だけでなく、Mn の e_g 電子のトランスファーが減少し、実効的な強磁性相互作用 J_{eff} が減少する効果が加わると考えられる。その結果、この領域では $-y$ の傾きをもつ非磁性 Ga 元素による希釈効果以上に大きな T_c の減少率を示すことになると考えられる。

3.2.2 磁気抵抗効果

次に、上記の磁性変化に対応する電気伝導の変化に注目する。図 3.2 に $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_3$ 結晶の零および 7T の磁場下での $\rho-T$ 曲線を示す。まず零磁場下の $\rho-T$ 曲線に着目すると、Ga 置換による T_c の低下に対応して、電気抵抗の減少を示す温度も低温にシフトしている。また磁気抵抗の値も T_c の減少につれて大きくなっていることが見てとれる。図 3.3 に、磁気抵抗値 ($\Delta\rho(H=7\text{T})/\rho(0)$ で定義した) の温度変化を磁化に対比してまとめた。Ga 置換量の増加によって、磁気抵抗値が大きくなるだけでなく、その温度依存性が変化している点が特徴となっている。つまり、Ga 置換量が増加するにしたがって、比較的大きな磁気抵抗値が低温まで広がることが分かる。特に $y=0.20$ で顕著に見られている。

序論でも述べたように、マンガン酸化物の典型的な磁気抵抗効果は、強磁性転移近傍でスピンの熱的に揺らいでいるときに最も大きな磁気抵抗値を与える。つまりランダムなス

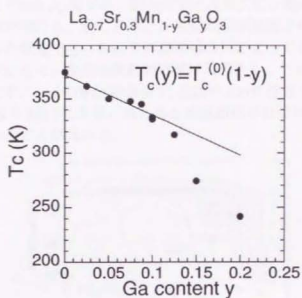


図 3.1: $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_3$ 結晶における強磁性転移温度 T_c の Ga 置換量 y 依存性。直線は非磁性元素の希釈効果から予想される変化（本文参照）。

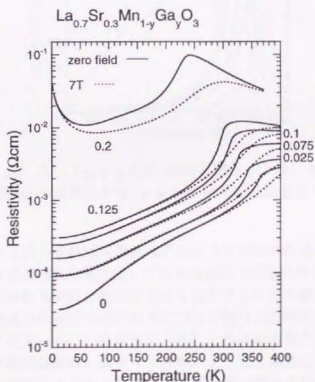


図 3.2: $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 0.2$) 結晶の零磁場下（実線）および 7T の磁場下（破線）での $\rho - T$ 曲線。

ピンによって散乱されていた e_g 電子が、磁場印加によるスピン整列によって電気抵抗を減じ、負の磁気抵抗効果が現れる。逆に言うと、強磁性転移温度より充分低温でスピンの強磁性的に一方方向揃った状態では、もはや外部磁場印加によってスピン散乱が減少することはないので抵抗変化がなく、負の磁気抵抗効果は現れない。このような典型的な磁気抵抗効果を図 3.4 左に示す。 $y = 0.0875$ 結晶の T_c 近傍の 330 K 付近で最大の磁気抵抗効果を示し、 T_c より充分低温の 202.8 K では、ほとんど磁気抵抗効果はみられず、4.2 K では全く磁気抵抗が消失していることが分かる。

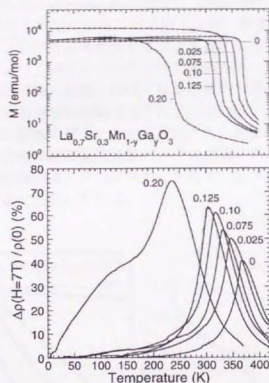


図 3.3: $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 0.2$) 結晶の磁化（上段）および磁気抵抗（下段、 $\Delta\rho(H=7\text{T})/\rho(0)$ で定義）の温度依存性。 $y = 0.20$ 結晶では低温まで磁気抵抗効果を示す。

では、低温まで広がる負の磁気抵抗効果はどのように理解されるのであろうか。このような低温で観測される磁気抵抗効果に関しては多結晶体で報告されている [45]。また、低温での磁気抵抗効果が多結晶試料の粒径に大きく依存することも報告されている [46, 47]。これらの報告から多結晶の粒径が小さくなるにつれて低温の磁気抵抗が大きくなるということが明確に関係付けられてきている。したがって、これらの実験報告を本系にあてはめて解釈すると、低温での磁気抵抗効果は、 B サイト置換によって人為的に単結晶試料を多結晶体的に小さなグレインに区切ることによって、グレイン間の散乱を増加させた結果であると考えられる。強磁性的につながっていた結晶はランダムな磁化をもつグレインに区切られて、グレイン界面で伝導電子の散乱を増加させる。グレインの磁化は弱い磁場で簡単に強磁性的に揃うので $M-T$ 曲線ではその変化を検知しにくい。

上記のグレイン粒界の散乱に特徴的な振舞いを等温磁気抵抗効果結果から議論する。図 3.4 右に低温まで磁気抵抗効果を示す $y = 0.10$ 結晶の低温での等温磁気抵抗効果を示す。 $y = 0.0875$ 結晶では低温でほとんど磁気抵抗効果が見られ無かった (図 3.4 左) のに対して、 $y = 0.10$ 結晶では特徴的な磁気抵抗効果が低温で観測された。その特徴は約 0.1T 以下の低磁場で急激な磁気抵抗効果が見られる点である。

この低磁場磁気抵抗効果はグレイン間の効果に起因していると考えられる。つまり、グレイン粒界をトンネル障壁とする強磁性トンネル接合に起因するいわゆるスピン分極トンネル磁気抵抗 (Tunneling Magnetoresistance (TMR)) 効果の現れではないかと考えられる。 B サイト置換によって細かく区分けされた各グレインは、非常に弱く結合しているため、隣接するグレインのスピン向きは零磁場ではランダムになっていると考えられる。ここで磁場を印加することによって各グレインのスピン向きが一方に揃い、一方にスピン偏極している電子は粒間で強く散乱されなくなると解釈できる。粒間の伝導がトンネル過程によって支配されている実験的証拠は得られていないが、多結晶でも見られるこのような低温に向かってスピン偏極の増大とともに観測される低磁場磁気抵抗効果は、遷移金属におけるグラニューラ合金の磁気抵抗効果 [7, 16] に類似する結果であるとも言える。このトンネル磁気抵抗効果の場合も、ペロブスカイト型マンガン酸化物の磁気抵抗値は遷移金属のそれに比べ、大きな値を示している。

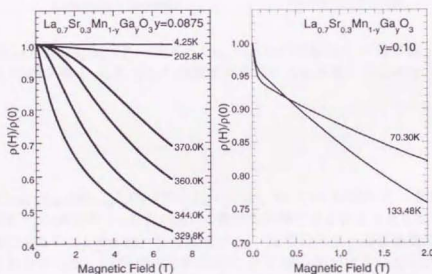


図 3.4: $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_3$ ($y = 0.0875$ (左), 0.10 (右)) 結晶の磁気抵抗効果。 $y = 0.10$ 結晶では低温で TMR 効果に起因する低磁場磁気抵抗効果が見られる。

3.3 置換元素種依存性

Mnの強磁性長距離秩序の壊され方が非磁性元素と磁性元素で違いが現れるかどうか、またそれが磁気伝導にどのように影響を及ぼすかに注目し、Bサイト置換元素として非磁性典型元素のGa以外の遷移金属元素(Ti, Cr, Co, Ni)を検討した。

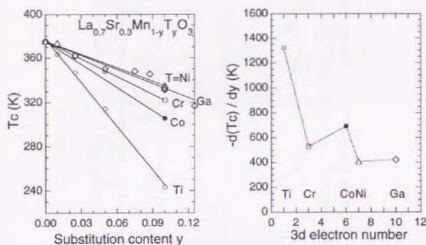


図 3.5: $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{T}_y\text{O}_3$ ($\text{T} = \text{Ti, Cr, Co, Ni, Ga}$) 結晶の T_c の置換量 y 依存性 (左)、その結果を T_c の減少率 $(-d(T_c)/dy)$ の置換元素種による変化にまとめた (右)。

磁性変化

図 3.5 左に $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{T}_y\text{O}_3$ ($\text{T} = \text{Ti, Cr, Co, Ni, Ga}$) 結晶の T_c の置換量 y 依存性、右にその結果を T_c の減少率 $(-d(T_c)/dy)$ の置換元素種による変化でまとめた結果を示す。比較的置換量の少ない ($y \leq 0.10$) の領域では、Ga 置換効果と遷移金属の置換効果で大きな差は見られなかった。Ti 元素のみ例外的に T_c の減少率が大きいことが明らかとなった。Ti 元素のみが例外的に強磁性転移温度を低下させる理由は、Ti 元素が系のホール濃度を低下させているからであると考えられる。置換元素種の違いによる効果は Mn 間の磁気的相互作用を壊す効果が異なるのとともに、ホール濃度を変化させる効果も考慮しなければならない。つまり、Ti 元素は SrTiO_3 結晶が安定なことからも分かります $3d^0$ の 4 価が安定で、4 価イオンとして置換していると考えられる。そうすると、他の遷移金属のように 3 価で置換している場合と逆の効果がある。すなわち母物質の Mn^{4+} を基準にすると、3 価イオンで置換した場合がホール濃度増加であるのに対し、Ti だけ例外的に 4 価イオンで置換したことによるホール濃度の減少に対応する。図 6.1 左の $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の電子相図を見れば分かる通り、 $x = 0.30$ 付近ではホール濃度を増加させても T_c はほとんど

変化しないが、ホール濃度を減少させると急激に T_c が減少する。つまり Ti 元素のみ不純物置換によって Mn 間の磁的相互作用を断ち切るという効果以外に、実効的なホール濃度の減少の効果が加わり、例外的に大きな T_c の減少を生じたと考えられる。

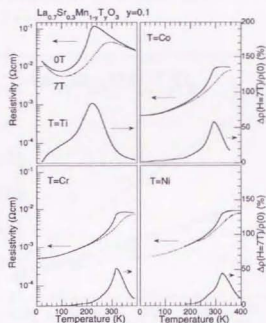


図 3.6: $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ ($y = 0.10$, $T = \text{Ti, Cr, Co, Ni}$) 結晶の零磁場下 (実線) および 7T の磁場下 (破線) での $\rho - T$ 曲線と磁気抵抗 ($\Delta\rho(H = 7T)/\rho(0)$ で定義) の温度依存性。

磁気抵抗効果

上記磁性変化に対応した電気伝導の変化をしてみる。図 3.6 に $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ ($y = 0.10$, $T = \text{Ti, Cr, Co, Ni}$) 結晶の零および 7T の磁場下での $\rho - T$ 曲線と磁気抵抗 ($\Delta\rho(H = 7T)/\rho(0)$ で定義) の温度依存性を示す。同じ置換量 $y = 0.10$ であっても Ti 元素だけが Ga 置換の $y = 0.20$ に匹敵するような低温まで広がる粒界接合型磁気抵抗を示し、他の元素はこの比較的低元素置換領域では Ga 元素と同様に典型的な T_c 近傍での磁気抵抗効果しか現れなかった。これも前述の実効的なホール濃度の違いに起因するものであると考えている。

最後に低温の TMR 効果に起因する粒界接合型の低磁場磁気抵抗効果以外の T_c 近傍での典型的な磁気抵抗効果の値を置換元素種によってまとめた (図 3.7)。Ti 以外の元素はほとんど同じ変化を示している。つまり置換によって単調に T_c が減少しておりそれに対応し

て、MR 値 ($\Delta\rho(H=7T)/\rho(0)$) が増加している。Ti は前述のように T_c の減少率が大きかった分、MR 値が大きく観測されている。

このように、 T_c 近傍での典型的な巨大磁気抵抗効果では、MR 値を増加させるためには動作温度を下げなければならないというトレードオフの関係がある。したがって、室温でしかも大きな MR 値を得るためには、TMR 効果に起因する粒界接合型の低磁場磁気抵抗効果が有望であると考えられる。

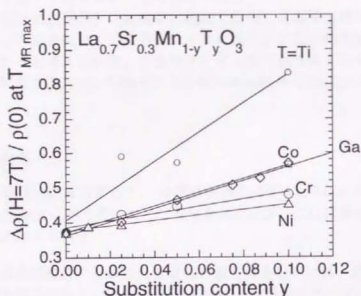


図 3.7: $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{T}_y\text{O}_3$ ($T=\text{Ti, Cr, Co, Ni, Ga}$) 結晶の磁気抵抗 ($\Delta\rho(H=7T)/\rho(0)$) の置換量 y 依存性。磁気抵抗値最大を与える温度 ($\approx T_c$) で測定。

3.4 本章のまとめ

本章では 2 重交代系典型物質である $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.30$) 結晶を基準物質とし、 B サイト (Mn サイト) を磁気的性質が異なる他の元素で置換することによって、 Mn サイト間の磁気的長距離秩序を崩し、その磁気伝導の変化を調べた。その結果以下の点が明らかとなった。

Ga 置換系

置換量の増加に伴い強磁性転移温度 T_c の減少が見られた。その減少率に着目すると、置換量 $y < 0.1$ では磁性元素である Mn が非磁性元素である Ga で希釈されることによって予想される変化に一致した。それ以上の $y \geq 0.1$ では単なる上記の効果以外に、 e_g 電子のトランスファーの減少による実効的な強磁性相互作用の減少が示唆された。

置換量の増加すなわち、 T_c の減少に伴い磁気抵抗(MR)値の増加が見られた。このBサイト置換による方法はホール濃度を变化させる方法に比べ、比較的低抵抗のまま大きなMR値が得られる利点がある。

さらに重要な点は、約10-20%程度のBサイト置換によって、比較的大きな磁気抵抗効果が T_c よりも低温の広い温度範囲で観測された点である。これはBサイト置換によって人為的に単結晶試料を多結晶体的に小さなグレインに区切ることによって、積極的にグレイン間の散乱を増加させ、それを利用したものといえる。

また低温では、磁気抵抗効果が比較的低い磁場で動作する結果が得られた。これは零磁場中ではランダムな方向を向いている各グレインのスピンの比較的低磁場で強磁性的に揃うことに起因していると考えられる。つまりグレイン間の粒界をトンネル障壁とする強磁性トンネル接合に起因するスピン分極トンネル磁気抵抗効果(TMR)の現れではないかと考えられる。

置換元素種による変化

置換元素種による違いに着目すると、3d遷移金属およびGaではどの元素もほぼ同様の効果を示した。Ti元素だけ例外的に大きな変化を示したが、これは実効的なホール濃度の減少が原因であると考えられる。

以上のように、室温低磁場でしかも大きなMR値を得る目的には、通常の T_c 近傍の典型的な巨大磁気抵抗効果ではなく、TMR効果に起因する粒界接合型の低磁場磁気抵抗効果が有望であると考えられる。マンガン酸化物はスピン分極が低温でほとんど100%であるというTMR効果発現には有利な条件があるので、さらに積極的に粒界接合を制御する方向で研究を進めていく必要があると思われる。また、スピン分極率が高く、しかも T_c が高い物質があれば、それは室温でも低磁場で比較的大きな磁気抵抗効果が期待できるので、そのような物質探索も必要であると考えられる。

第4章 電荷整列相転移現象

4.1 $\text{Nd}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 結晶の電荷整列相転移

1.3節でも述べたようにキャリア・ドーピング以外のペロブスカイト型酸化物の電子状態を制御する方法として、電子のトランスファー（1電子バンド幅）を結晶構造の歪みで制御する方法がある。例えばドーピング量を一定に保ったまま、前章の（La,Sr）固溶サイト（Aサイト）のイオンの組み合わせを（Pr,Sr）、（Nd,Sr）、（Pr,Ca）のように変化させる。するとその組み合わせによってAサイトの平均イオン半径を変化させることができる。例えば（La,Sr）を（Nd,Sr）に変えて平均イオン半径を減少させると、 MnO_6 8面体構造のジグザグの歪み（orthorhombic distortion）が大きくなり、Mn-O-Mn間の結合角が 180° からずれてくる。その結果酸素 $2p\sigma$ とマンガンの e_g 軌道の混成が弱まり、電子のトランスファーが小さくなる。このようにしてAサイトの平均イオン半径を精密に調整することにより1電子バンド幅を自由に制御することができる[26, 27]。1電子バンド幅を狭くした場合には、伝導電子間の隣のサイト間のCoulomb反発力（電子相関効果）が顕著になり、その結果、電子の遍歴性に起因する2重交換相互作用が弱められ、それと競合する種々の不安定性（Jahn-Teller歪み、反強磁性相互作用、電荷整列現象）が顕著になってくる（図6.1も参照）。本章では巨大磁気抵抗現象の起源のひとつと考えられる磁場誘起絶縁体-金属相転移に関連する電荷整列現象を詳しく調べた。

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=1/2$) 結晶の磁化、格子定数および電気抵抗の温度依存性を図4.1に示す[48]。 $T_c=265\text{K}$ 以下で1.2節で述べた2重交換相互作用に起因する強磁性金属相が出現する。しかし $T_{\text{CO}}=150\text{K}$ 付近で電気抵抗が急激に3桁以上増加し、それと同時に強磁性的磁化が消失し反強磁性磁気秩序が現れる。この強磁性金属から反強磁性絶縁体への相転移が電荷整列によるものである。中段に示したように電荷整列相転移は格子定数の不連続な飛び（1%程度）を伴う1次の相転移である。電荷整列現象は、 $x=1/2$ 近傍の多くのマンガン酸化物に見られる現象で[35, 45, 49, 50]、以下の状態が実現している。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=1/2$) 結晶のように1電子バンド幅が比較的狭い系で電子が丁度マンガン2サイトに1個存在するような commensurate なキャリア濃度の場合、伝導電子間には同じサイト上だけでなくサイト間のCoulomb反発力が働き、低温で伝導電子がお互いに避けあうように局在し、 Mn^{3+} (e_g 電子1個) と Mn^{4+} (e_g 電子なし) が周期的に整列することがある。この時電子は広がって自身の運動エネルギーを得るよりも、局在化してCoulombエネルギーを得る方が系のエネルギーが低く抑えられている。この電荷整列状態では伝導電子の遍歴性に起因する強磁性相互作用（2重交換相互作用）が利かなくなって、反強磁性絶縁体となっている。直接的な実験事実としてKawanoら[43]は、中性子散乱実験により $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=1/2$)

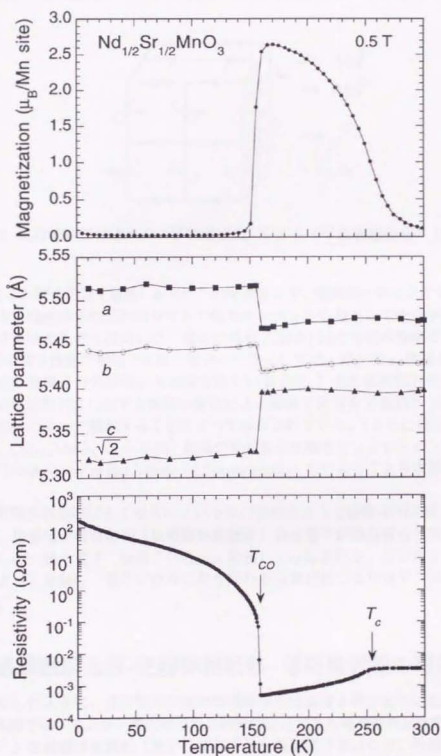


図 4.1: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=1/2$) 結晶の電荷整列相転移。磁化（上段）、格子定数（中段）および電気抵抗（下段）の温度依存性 [48]。

の電荷整列相の磁気構造がいわゆる *CE* タイプ反強磁性であることを明らかにしている。

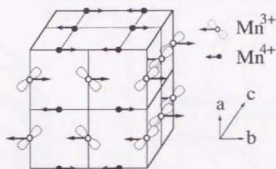


図 4.2: 電荷整列相の磁気および軌道構造 (*CE* タイプ反強磁性相) [53, 54, 55]。

図 4.2 にこの時の軌道 (電荷) とスピンの配列を示す。電荷整列相における Mn^{3+} と Mn^{4+} への電荷の不均化はそれぞれのサイトの磁気モーメントの差として中性子散乱実験で明確に検知できるほど大きくはないが、電荷密度波 (CDW) 的に有限の振幅の差があると考えられる。(中性子散乱で検知できない理由の一つとしてマンガンの e_g 軌道と酸素の $2p$ 軌道の強い混成が光電子分光実験から示唆されている [57]。また電荷整列相での軌道整列状態は、その軌道整列に起因する酸素の変位による超格子反射を X 線回折 [58] および電子線回折実験 [59] によって観測することによって検証されている。(さらに最近では Murakami らが、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ ($x = 0.50$) 結晶の軌道整列状態をシンクロトロン軌道放射光を用いた ATS (Anisotropy of the Tensor of Susceptibility) 法によってより直接的に検証している [60]。)

この電荷整列相転移はよく知られている氷の融解のような固体-液体相転移と見なすこともできる。低温相の電荷整列 (反強磁性絶縁体) 相は電子が結晶構造と異なる周期で局在化し配列した一種の電子 “結晶” (Wigner 結晶) とみなされる。この電子 “結晶” は温度の上昇によって融解し、電子が自由に動き回れる金属状態つまり電子 “液体” に移すことができる。

4.2 磁場誘起金属-絶縁体相転移-電荷整列相の磁場融解効果

前節で示したように、電荷整列反強磁性絶縁体相は温度上昇とともに強磁性金属相に転移した。本節では、マンガン酸化物の最も特徴的な点である電荷整列反強磁性絶縁体相 (電子 “結晶”) を強磁性金属相 (電子 “液体”) へ温度だけではなく、外部磁場で融解させることができる点を示す。

電荷整列相への磁場効果を調べるために、磁場下での $\rho-T$ 曲線を測定した (図 4.3 左 (a))。 $\rho-T$ 曲線での電気抵抗の急激な増加点、すなわち電荷整列相への転移温度は、外部磁場の印加により徐々に低温にシフトしていき、7T の磁場の印加により電荷整列相は完全

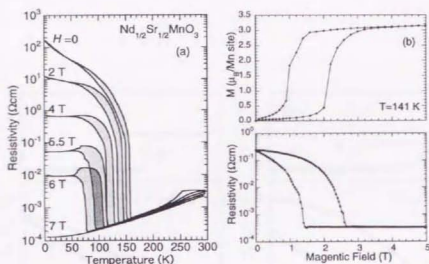


図 4.3: (a) $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=1/2$) 結晶の磁場誘起絶縁体-金属相転移。磁場中での電気抵抗の温度依存性 [61]。 (b) 磁化 (上段) および電気抵抗 (下段) の磁場依存性。測定温度は電荷整列温度 $T_{\text{CO}}=150\text{K}$ 以下の 141K に固定。

に消失し、全温度領域で強磁性金属が現れる。これは外部磁場が常に Zeeman 項 ($-MH$) によって強磁性相を安定化することによっている。

さらに温度を T_{CO} 以下の 141K に固定し、磁場掃引による磁化・電気抵抗の測定を行った (図 4.3 右 (b))。図 4.3 左 (a) で印加した磁場に対応する電気抵抗が減少していることから明かなように、 T_{CO} 以下の電荷整列反強磁性絶縁体相は磁場の印加によって、強磁性金属に転移させることができる。 $M-H$ 曲線 (図 4.3 右 (b) (上段)) に示されているように、反強磁性相は磁場印加によってメタ磁性転移を起こし、強磁性相に移る。この磁性転移にもなって、強磁性状態ではスピン散乱が低下し、電気抵抗が 3 桁以上減少し、金属的な伝導をもつようになる (図 4.3 右 (b) (下段))。また、この磁場誘起絶縁体-金属相転移は、1 次相転移であることを反映して温度および磁場スイープに対してヒステリシス (履歴現象) を伴う。

このように電子“結晶”が磁場で融解できるのは、マンガン酸化物の電荷とスピンの Hund 則によって強く結合しているためで、磁場の印加は磁性的変化を通して電気伝導に大きな変化をもたらすことになる。このような磁場によって誘起される絶縁体-金属相転移は結果的に数桁以上の電気抵抗変化を示し、いわゆる巨大磁気抵抗 (CMR) 効果の一つの起源であると考えられる。

さらに磁場誘起絶縁体-金属転移の結晶構造変化を T_{CO} 以下で温度を変化させて測定した。図 4.4 に磁場誘起絶縁体-金属相転移の格子定数の変化 (上段、歪みゲージを用い測定) を磁気抵抗測定 (下段) とともに示す。磁場印加による電荷整列反強磁性絶縁体から強磁性金属への転移にもなって、結晶格子が大きく変化している。この 10^{-4} 程度の変化

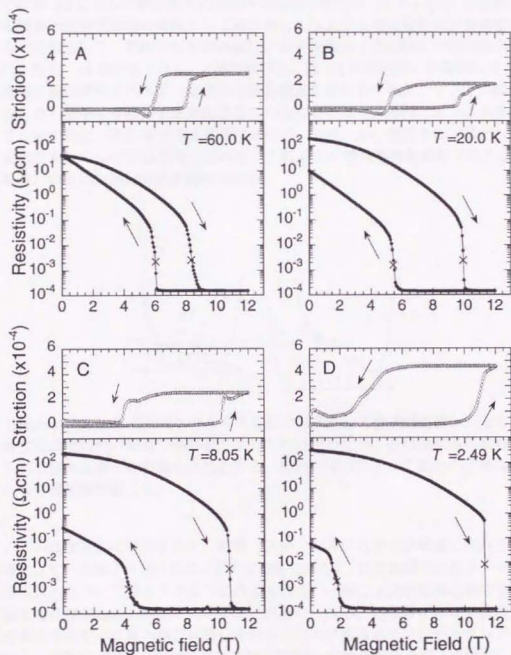


図 4.4: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=1/2$) 結晶の磁場誘起絶縁体-金属相転移の温度変化。結晶格子の変化 $\Delta L/L$ (上段) および電気抵抗 (下段) の磁場依存性。 T_{CO} 以下の各温度 [A: 60.0 K, B: 20.0 K, C: 8.05 K, D: 2.49 K] で磁場掃引した。相転移臨界磁場 H_d は転移の中心 \times 印で定義した。

はマクロな強磁性磁化の発生にともなう磁気弾性効果による通常の磁歪に比べ大きく、本質的に磁歪とは異なる機構による磁場誘起構造変形と考えられる。実際に、最近行われた $\text{Nd}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 単結晶を用いた Shimomura らの磁場中の X 線回折実験によって [58]、この電荷整列の磁場融解に伴う結晶構造変化が明らかにされている。それによると、電荷整列状態では図 4.2 に示した軌道整列に起因する超格子反射が $(h, k + \frac{1}{2}, l)$ の位置に発生する。その超格子反射を磁場の関数として調べると、ちょうど電荷整列相が強磁性金属相に転移するのに対応して、超格子反射が消滅し、格子定数も 1 次転移的に電荷整列の緩和と考えられる変化 (ab 軸が短くなり、 c 軸が伸びる。図 4.1 中段参照) を観測している。

通常磁場は磁気弾性エネルギーを通じて結晶構造を変化させるが、マンガン酸化物の場合も、もちろん磁場は直接格子を変化させているのではなく、局在スピンのメタ磁性転移を介して Hund 結合、電子-格子相互作用によって、スピンから電荷そして格子へと連鎖反動的に変化をもたらしていると考えられる。このように電荷整列相転移ではスピン-電荷-格子 (軌道) の互いの強い結合が特徴である。

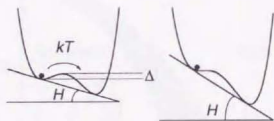


図 4.5: Ginzberg-Landau の自由エネルギーを磁化の関数として模式的に表したものの。左図が高温の場合で比較的低い磁場で熱励起によって転移がおり、右図は低温の場合で列励起が抑えられる分より多くの磁場を必要とする。磁場の印加によって磁化の大きな強磁性相が安定となり相転移が起こる。

次に、その温度変化に着目すると、磁場ヒステリシスの大きさが低温に向かうに従って劇的に増大している様子が見られる ($T = 2.49\text{K}$ に注目)。この低温でのヒステリシスの増大のメカニズムについては以下のように考えられる。一般に 1 次相転移における相の安定性を議論するには Landau の自由エネルギーが用いられる。相転移を起こす前後の 2 つの状態は自由エネルギーの極小値に位置しそれら 2 つの状態はポテンシャルバリアで隔てられている。温度を固定し、磁場を増加させて絶縁体-金属相転移を起こす場合に当てはめると、転移直前では電荷整列相が準安定相 (一種の過熱状態) として極小値にあり、外部磁場の印加は Zeeman 項 ($-MH$) によって磁化の大きい強磁性金属相を自由エネルギー最小値として安定化している状態にあると考えられる (図 4.5 左)。比較的高温であればこの磁場の項が小さくても熱的揺らぎによってポテンシャルバリアを乗り越え転移が起こる。しかし低温ではこの熱的揺らぎの効果が抑えられて高い磁場の印加によりポテンシ

ルバリアーをゼロ付近まで下げる必要がある（図 4.5 右）。これが低温で準安定な（ヒステリシス）領域が広がる現象の定性的な解釈である。

図 4.4 の等温磁気抵抗測定結果に基づいて導出した磁場-温度平面での $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=1/2$) 結晶の電子相図が図 4.6 である。低温でのヒステリシスの増大が明確に見てとれる。このような準安定な状態は 1 次相転移である電荷整列相転移に関連する現象を理解する上で重要な役割を持っている。

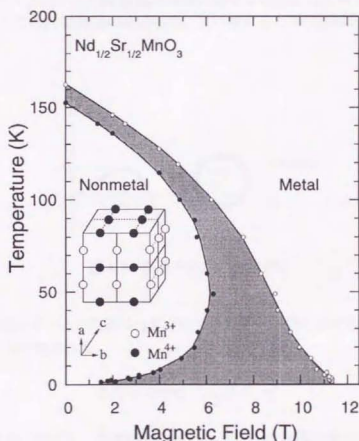


図 4.6: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=1/2$) 結晶の電子相図。○印は電荷整列絶縁体相から金属相へ、●印はその逆の臨界磁場を表す。ハッチングを施した部分は準安定なヒステリシス領域を表す。挿入図は CE タイプ反強磁性絶縁体相の模式図。

4.3 電子相図と1次相転移の現象論

前節 4.2 で述べたように電子相図 (図 4.6) でみられた低温でのヒステリシスの増大は熱揺らぎの抑制によって定性的には説明された。本節ではさらに液滴モデル [63] によって相転移臨界磁場の温度依存性を半定量的に議論する。

核生成は臨界核の熱的発生によるので、その Landau の自由エネルギーを ΔF_c として、核生成率 R は、

$$R \sim \exp \left[-\frac{\Delta F_c}{kT} \right] \quad (4.1)$$

で与えられる。よって知りたい相転移臨界磁場の温度依存性は $\Delta F_c \sim kT$ によって定まる。図 4.7 に示したように ΔF_c は界面の表面張力、言い換えると単位面積あたりのエネルギー・

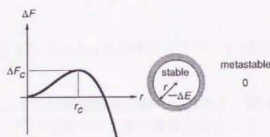


図 4.7: 液滴モデルの概念図。

コスト σ の界面エネルギーと、内部が ΔE だけエネルギーが低く安定な球の体積エネルギーの合計で次式のように表される。

$$\Delta F_c = 4\pi\sigma r_c^2 - \frac{4\pi}{3}\Delta E \cdot r_c^3 \quad (4.2)$$

ここで r_c は臨界半径と呼ばれ、準安定相の中に発生した安定相の球の半径が r_c 以上であると ΔF_c が急激に下がることから明らかに、転移は系全体に広がる。しかし、それ以下の状態では界面エネルギー・コストがかさみ転移の核が消滅してしまう。この相転移点 (臨界半径) での ΔF_c を σ と ΔE で表すと、

$$\left. \frac{\partial}{\partial r} \Delta F_c \right|_{r=r_c} = 0 \quad (4.3)$$

から、

$$8\pi\sigma r_c = 4\pi\Delta E \cdot r_c^2, \quad r_c = \frac{2\sigma}{\Delta E}, \quad \Delta F_c = \frac{16}{3}\pi \frac{\sigma^3}{(\Delta E)^2} \quad (4.4)$$

これより、 σ と ΔE を評価すれば求める温度依存性を知ることができる。磁場が相転移臨界磁場 H_d の付近 $H_d \sim H_d^{(0)}$ では ΔE はほぼ一定と考えられるので、表面張力 σ を $\sigma \sim (H_d - H_d^{(0)})^\beta$ としてそのべき β が求められればよいことになる。ここでポテンシャル

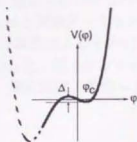


図 4.8: Landau の自由エネルギーの概念図

ル・バリアーを Δ として、その磁場依存性を調べてみると、図 4.8 に示されているように、 $h = H_d - H_d^{(0)}$ としてバリアー近傍での 3 次の展開を考えると、

$$V(\varphi) = a\varphi^3 - h\varphi \quad (4.5)$$

$$\frac{\partial V(\varphi)}{\partial \varphi} = 3a\varphi^2 - h = 0 \quad (4.6)$$

より、

$$\varphi_c = \pm \sqrt{\frac{h}{3a}} \quad (4.7)$$

よって

$$\Delta = 2 \left\{ a \left(\frac{h}{3a} \right)^{3/2} - h \left(\frac{h}{3a} \right)^{1/2} \right\} \sim h^{3/2} \quad (4.8)$$

ここで、界面コスト σ を評価するために界面の垂直方向の広がりを ℓ すると、

$$F = \int d^3\vec{r} [K(\nabla\varphi)^2 + V(\varphi)] \sim S\ell \left[\frac{K\varphi_c^2}{\ell^2} + \Delta \right] \sim S \left[\frac{K\varphi_c^2}{\ell} + \Delta\ell \right] \quad (4.9)$$

よって、

$$\frac{\partial F}{\partial \ell} = 0 \longrightarrow \ell = \sqrt{\frac{K\varphi_c^2}{\Delta}} \quad (4.10)$$

$$\sigma \sim \sqrt{K \Delta \varphi_c^2} \sim \sqrt{h^{3/2} \cdot h} \sim h^{5/4} \quad (4.11)$$

以上の計算から、

$$\Delta F_c \sim \sigma^3 \sim h^{15/4} = (H_d - H_d^{(0)})^{15/4} \sim T \quad (4.12)$$

または、

$$H_d - H_d^{(0)} \sim T^{4/15} \quad (4.13)$$

が求めるカーブとなる。低温で巨視的量子効果が効く場合は、 T が $T - T_0$ となり、温度に関わらず量子トンネル現象で転移が起こると考えられる。

以上から求められたべき $\beta' = 15/4$ と実験データを比較したのが図 4.9 である。図 4.9 から明らかとなり、 $H_d^{(0)}$ の選択の任意性はあるものの $3 < \beta' < 4$ の範囲内に入っており、実験結果と計算結果は良い一致を示した。図 4.9 のフィッティング曲線は $H_d^{(0)} = -1.9 \pm 0.4$ として計算したものである。また、測定温度（最低 ~ 1.4 K）範囲内では巨視的量子効果の兆候は見られなかった。

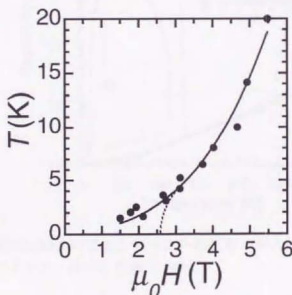


図 4.9: $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 結晶の電子相図。下部臨界磁場の低温部分の拡大。破線は量子効果が効く場合を示す。

4.4 リエントラント相転移

最後に相図 4.6 のヒステリシス領域（準安定領域）の低温での拡大に関連して、リエントラントな金属-絶縁体-金属相転移の振舞いを議論する。実際に観測された $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$

結晶のリエントラント相転移を図 4.10 に示す。 $H-T$ 平面上の電子相図 4.6 から容易に推察されるように、磁場を用いた掃引経路では、零磁場経路では現れなかった低温での準安定な強磁性金属相が現れる。電子相図 4.6 をもとにした以下のような掃引経路（図 4.10 挿入図参照）によって電気抵抗のリエントラントな振舞いが実現される。

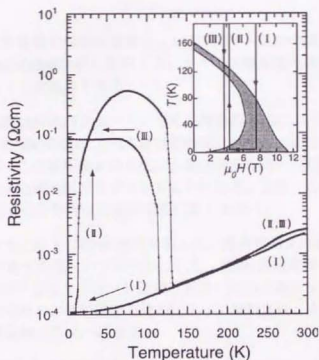


図 4.10: $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 結晶のリエントラント相転移。挿入図は温度磁場平面に描かれた電子相図を使ってスキャン・ルートを示す [48]。

最初に、7.5T の磁場下で 4.2K まで冷却する（挿入図の経路 (I)）。次に 4.2K で磁場を 4T にし、4T の磁場下の昇温過程で電気抵抗を測定する（挿入図の経路 (II)）、そして再び同じ 4T の磁場下の降温過程で測定を行う（挿入図の経路 (III)）。このような掃引経路をとると、その履歴によって不可逆な抵抗変化を示す。すなわち、経路 (I) では、今まで議論してきたとおり、磁場による電荷整列の融解がおり、強磁性金属相が全温度領域で現れる。経路 (II) では金属-絶縁体-金属のリエントラントな振舞いが観測される。これは、低温から高温に向かって、準安定な金属相から安定な電荷整列絶縁体相を縦に通過してまた金属相に入るといふ、電子相図 4.6 上の掃引経路に、まさに対応している。経路 (III) の 4T の磁場中冷却では、低温の準安定な金属相はもはや現れない。このように電荷整列の電気的性質（おそらくは磁気的性質および結晶格子の変化も同様に）は、1 次転移に起因するヒ

ステリシスの効果により、 $H-T$ 平面上の掃引経路によってその性質が大きく変化し、不可逆な振舞いを持つ。

4.5 本章のまとめ

本章では、ホール濃度が整合的な値を持ち、バンド幅を減少させることによって現れる電荷整列相転移を $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.50$) 結晶において見出し、温度および磁場をパラメーターとして変化させた時の物性測定結果から、この電荷整列相転移の以下の性質を明らかにした。

- 強磁性金属相は電荷整列相転移温度 $T_{\text{CO}} = 150\text{K}$ で、数桁の抵抗増加を伴い低温相の CE タイプ反強磁性絶縁体相に転移する。またこの電荷整列相転移は格子定数の不連続な変化を伴った 1 次転移である。
- 電荷整列相は温度以外のパラメーターである磁場の印加によっても転移させることができる。つまり磁場の印加によって電荷整列相は壊され、反強磁性絶縁体から強磁性金属に転移する。この相転移を磁気抵抗の観点からみると、低温では MR 値が 10^6 にも及ぶ非常に巨大な磁気抵抗効果を示すことになる。また、この電荷整列相の磁場融解による巨大磁気抵抗効果は結晶構造変化をともしなう。
- 磁気伝導測定を基にして、磁場-温度平面上に、電荷整列反強磁性絶縁体相-強磁性金属相の相境界を電子相図として明らかにした。磁場-温度平面上の電子相図において 1 次相転移に起因するヒステリシス領域は低温において著しく増大する。これは準安定相から絶対安定相への熱的励起の抑制によって解釈され、さらに液滴モデルによる半定量的な計算結果と良く一致する。
- 特徴的な電子相図から低温での準安定相の拡がりを利用し、磁場-温度平面上での掃引経路を選ぶことによって、金属-絶縁体-金属のリエントラント相転移が見られる。

第5章 電荷整列相の1電子バンド幅依存性

5.1 $(\text{Nd}, \text{Sm})_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 系のスピン-電荷-格子結合物性

前章において $\text{Nd}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 結晶の電荷整列現象とその磁場による融解現象を示した。本章ではさらにホール濃度を電荷整列を最も安定化する $x = 1/2$ に固定し、A サイトの平均イオン半径を変化させることによって1電子バンド幅を変化させた場合の電子物性の変化を調べることを目的に実験を行った。まず最初に本章の実験の総括ともいえる相図 5.1 を示して大まかに全体の見通しを良くしてから、これから議論する $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 系の特異な点、着目した点をまとめ、次節からその中に含まれる物理的な要素を取り出して各論に入りたい。

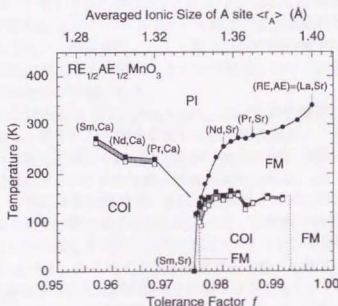


図 5.1: $\text{RE}_{1/2}\text{AE}_{1/2}\text{MnO}_3$ 結晶の電子相図 [64]。RE は希土類元素の固溶、AE は Sr, Ca を表す。ここで示されている系は $\text{Sm}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ [69], $\text{Nd}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$, $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$, $(\text{Nd}, \text{Sm})_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$, $(\text{Nd}, \text{Pr})_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$, $(\text{Pr}, \text{La})_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ である。表示した記号は各々、PI:常磁性絶縁体相, FM:強磁性金属相, COI:反強磁性電荷整列絶縁体相を示す。斜線部はヒステリシスを表す。

図 5.1 は種々の A サイト固溶マンガン酸化物結晶について、各々の結晶組成に対応する許容因子 f (あるいは A サイトの平均イオン半径 $\langle r_A \rangle$) を横軸に、相転移温度を縦軸にとり、その電子物性を相図にまとめたものである [64]。図 5.1 から明らかなように、本節で議論する $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 結晶はバンド幅が丁度中間に位置する。つまりバンド幅が広く全温度領域で強磁性金属相しか現れない $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ [19] (図 5.1 右方向) と強磁性金属相が消失し電荷整列相が高温まで広がっている $\text{Sm}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ 系 [69] (図中左方向) の中間に位置している。図 5.1 に示されているように、 $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 結晶は反強磁性相と強磁性相の丁度相境界に位置しており、2 重交換相互作用による強磁性相互作用と電荷整列現象に起因する反強磁性相互作用が拮抗するパラメーター領域になっていると考えられる。このことはバンド幅の広い領域では許容因子 f の減少によって e_g 電子のトランスファーが減少し、その変化で説明できるようなだらかかな変化だった T_c が、 $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ の領域においては、急激に変化していることから分かる。すなわち、通常の 2 重交換による強磁性相互作用がそれと競合する反強磁性的な相互作用によって抑制されている興味深いパラメーター領域であると考えられる。

このような拮抗する 2 つの相互作用—2 重交換による強磁性相互作用と電荷整列に起因する反強磁性相互作用—はバンド幅に非常に敏感であると考えられる。2 重交換相互作用は e_g 電子の遍歴性に起因しているので、1 電子バンド幅の減少は単純には電荷整列相を安定化し強磁性金属相を不安定化すると予想される。しかしながら、一方 A サイトの平均イオン半径 $\langle r_A \rangle$ の減少 (1 電子バンド幅の減少) によって MnO_6 の orthorhombic な結晶歪みは増大し、それは結果的に t_{2g} のトランスファーも減少させ反強磁性的な超交換相互作用をも弱めることになる [28]。この効果によって 1 電子バンド幅の減少は反強磁性相互作用を持つ電荷整列相を安定化および不安定化するという相反した 2 つの効果を示し複雑で、それ故に非常に興味深い物性が期待される。

本節ではこのような理由から $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 系に着目し、しかも上記の理由から非常に制御性よく 1 電子バンド幅を変化させる必要性から、一連の細かな組成 y に対して結晶を作製しその物性を詳しく調べた [64, 65, 66, 67, 68]。実験に使用した試料は今まで述べてきたのと同様に FZ 法により作製した結晶試料である。Nd と Sm のイオン半径が近いこともあって、非常に良質の結晶が、組成の制御性よく得られた。既に図 2.2 に本系の X 線構造解析による格子定数の変化を示したように、全領域で結晶構造 ($Pbnm$, $Z=4$) 変化を伴わない、滑らかな変化を示す。この系では Nd をイオン半径のさらに小さな Sm で置換することにより A サイトの平均イオン半径を減少させ、1 電子バンド幅を減少させている。つまり Sm 置換量 y の増大は許容因子 f の減少をもたらし、1 電子バンド幅の減少を意味することに注意されたい。両端物質 $(\text{Nd}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3, \text{Sm}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3)$ のバンド幅の差は 5~7% であることが X 線構造解析から求めた Mn-O-Mn 結合角 α の差 (約 3°) から予想される。このような非常に微妙なバンド幅の精密な制御によって上述した微妙な相互作用の競合が議論でき、以下に示すような種々の新規物性を明らかにすることができたと考えられる。

5.1.1 零磁場下の物性と電子相図

最初に零磁場下での物性について議論する。図 5.2 は $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 結晶の零磁場下の電気抵抗の温度依存性を示す。いままで議論してきたマンガン酸化物と同様に、強磁性転移に伴いスピン散乱の減少によって電気抵抗の減少がみられる。(図 5.3 の磁化と電気抵抗の対応も参照のこと。) Sm 置換量 y 依存性をみてみると、単純に期待されるとおり Sm 置換量 y の増加によって 1 電子バンド幅が減少し、バンド幅が直接反映される T_c が減少している。このような A サイト置換による T_c の変化は他のホール濃度例えば $x = 0.30$ においても Hwang らによってなされ、同様の平均 A サイトイオン半径 (r_A) の減少による T_c の減少が報告されている [27]。しかし、ホール濃度が整合的な値である $x = 0.50$ では、その T_c の許容因子 f 依存性は後述するように反強磁性の相互作用との競合により、単純なバンド幅の減少から予想される変化よりも急激な減少 (すなわち 2 重交換相互作用の抑制) を示している点が重要と考えられる。

また図 5.2 で明らかなように、 T_c の減少にともない電気抵抗の転移の振舞いそのものが変化してきているのが見て取れる。つまり T_c の高い比較的バンド幅の広い領域では 2 次転移的なならかな変化を示していたのに対して、 T_c の低いバンド幅の狭い (Sm 置換量 y が多い) 領域では 1 次転移的な急峻な振舞いに変化し、温度ヒステリシスを有するようになる (図 5.3(c) 下段にバンド幅の狭い領域 ($y = 0.94$) で観測された電気抵抗の温度ヒステリシスを示した)。この強磁性転移付近のバンド幅減少による電気抵抗の振舞いの変化については磁化のデータ (図 5.13) と共に改めて後の 5.1.3 節で詳細に議論する。

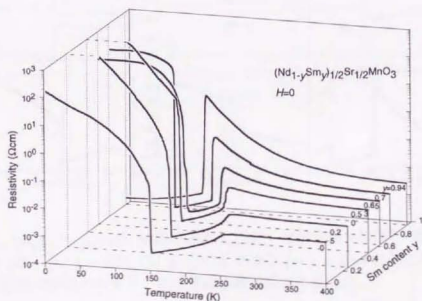


図 5.2: $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ ($y = 0-0.94$) 結晶の零磁場下での $\rho-T$ 曲線 [67]。高温時測定のみ表示。

つぎに、強磁性転移温度付近から低温の電荷整列相転移付近に焦点を移す。図 5.3 は、

($\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y$) $_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 系において測定した磁化 (上段)、格子定数 (中段)、電気抵抗 (下段) の温度依存性である。図 5.3 左から右がバンド幅が狭まる方向に対応する。Sm 置換量の多い例えば (c) $y = 0.94$ を除いて、強磁性金属相は低温で反強磁性絶縁体相に転移する。この転移はその振舞いが $\text{Nd}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ と同様な点から、電荷整列相転移によるものであると考えられる。これら磁化・電荷の変化は格子の変化も伴っており、図 5.3 中段 ((a), (b)) に示されているように、格子定数の大きな飛びが見られた。すなわち電荷整列と同時に $3x^2 - r^2/3y^2 - r^2$ タイプの軌道が ab 面内に横たわるので、 a , b 軸が伸び、 c 軸が縮まると考えられる。前章の $\text{Nd}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ と同様にこの場合も、電荷整列が軌道整列も同時に伴っていることが示唆された。Sm 置換量の多い領域 ($y > 0.84$) で観測された単純な系統性から外れた一見不思議な強磁性金属相 (図 5.3(c)) に関しては、全体の相図 5.4 を示した後、次節でその起源—1 次相転移による準安定状態—について圧力実験データとともに議論する。

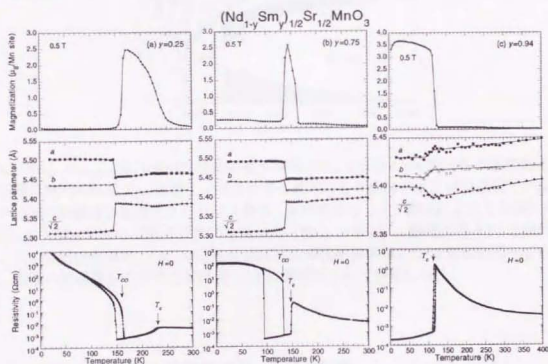


図 5.3: ($\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y$) $_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 結晶の磁化 (上段)、格子定数 (中段)、電気抵抗 (下段) の温度依存性 [67]。 (a) $y = 0.25$, (b) $y = 0.75$, および (c) $y = 0.94$ 結晶に対応する。温度ヒステリシスは抵抗測定のみ表示、他は零磁場冷却後の昇温測定。

作製したすべての組成 y に対して、図 5.3 のような測定を行い、その相転移温度 (T_c , T_{co}) を決定し、1 電子バンド幅に対応する量である Sm 置換量 y (許容因子 f) を横軸にとって電子相図にまとめた (図 5.4)。許容因子 (f) の減少による強磁性転移の 1 次転移への crossover および図 5.4 中 250K 付近の破線 (▲印) で区切った常磁性絶縁体相-電荷整列不安定化を有する絶縁体相の境界に関しても磁化のデータ (図 5.13) と共に 5.1.3 節で

議論する。電荷整列相の低温部分に斜線で塗られた準安定領域が見られるがこれは零磁場掃引では単純な反強磁性絶縁体相が現れるだけの領域である。しかし磁場を用いた掃引を行うと 4.4 節で議論したような低温の準安定相が見れる。次節では磁場効果を示しながら低温の準安定相の特異な振舞いについて議論する。

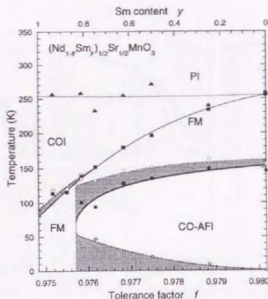


図 5.4: $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 結晶の電子相図 [67]。□印と●印は各々強磁性転移 T_c および電荷整列転移 T_{CO} を表す。白抜き印と黒印は各々昇温および降温過程での転移温度、その間の斜線部は温度ヒステリシスを表す。転移温度は $p-T$ 測定によって定義した。▲印は Curie-Weiss 則からずれる温度で定義した (図 5.13 参照)。略号は各々 PI: 常磁性絶縁体相, FM: 強磁性金属相, CO-AFI: 電荷整列反強磁性絶縁体相, COI: 電荷整列不安定絶縁体相。低温の斜線部分の準安定相は図 5.11 の測定によって決定した。

5.1.2 磁場および圧力誘起絶縁体-金属相転移

本節では低温での電荷整列絶縁体相に及ぼす磁場効果を、低温で電荷整列が消失している領域 (Sm 置換量 $y > 0.84$ ($f < 0.9757$)) での振舞いを含め議論したい。強磁性転移 T_c 付近の振舞いに関しては次節で改めて議論する。図 5.5 に磁場下での磁化および電気抵抗の温度依存性を示す。図 5.5 中 (a), (b) に示されているとおり、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ と同様に、常磁性相から二重交換相互作用に起因する強磁性金属相へ転移し、さらに低温で電荷整列反強磁性絶縁体相へ転移する。前章で述べたように電荷整列絶縁体相は外部磁場の印加により強磁性金属相へ転移させることができる。低温での電荷整列による反強磁性絶縁体相への転移温度 T_{CO} は、磁場の印加によって低温にシフトして行き、各々の組成に対応した臨界磁場の印加によって、全温度領域で強磁性金属相に転移している。図 5.5 中 (a), (b) で反強磁性と強磁性の中間的磁化 ($1.5\text{--}2.0\mu_B$) を取る領域があるのは、おそらく電荷整列相

の一部が壊され e_g 電子のトランスファーが部分的に復活して 2 重交換強磁性相互作用が効いてきたと思われる。これは磁化に対応して電気抵抗が比較的低くなっていることから裏づけられる。

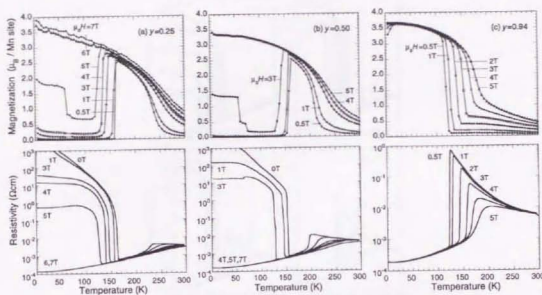


図 5.5: $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 結晶の磁場下での磁化（上段）および電気抵抗（下段）の温度依存性 [67]。 (a) $y = 0.25$, (b) $y = 0.50$, および (c) $y = 0.94$ 結晶に対応する。測定はすべて磁場中冷却後の昇温過程で行った。

もう一度、 $\rho-T$ 曲線のシステムクスだけ取り出して低温の電荷整列相の磁場効果を見てみることにする（図 5.6）。低温での電荷整列絶縁体への相転移が Sm 置換量 y すなわち 1 電子バンド幅に依存して、その振る舞いが大きく変化しているのが見て取れる。電荷整列相転移温度は印加磁場強度の増大にしたがって低温側にシフトし、ある臨界磁場強度で完全に電荷整列相が消失しているが、ここで注目すべき点はゼロ磁場下の転移温度がほとんど変化していないに関わらず、電荷整列相を 0K まで完全に融解させる臨界磁場強度がバンド幅の減少（ Sm 置換量 y の増加）によって徐々に減少している点である。つまり電荷整列相の強固さが、バンド幅の減少によって弱まっているのである。例えば $y = 0$ では強磁性金属相への転移に 6.5T の磁場が必要であったのに対し $y = 0.25$ では 5T、 $y = 0.50$ では 4T、 $y = 0.75$ では 1T と徐々に減少し、 $y = 0.875$ ではゼロ磁場ですでに電荷整列相が融解している。このことをさらに明確に示すために、各組成 y について等温磁気抵抗測定を行った。その代表例として図 5.7 に $y = 0.75$ の各温度での等温磁気抵抗測定結果を示す。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ と同様に電荷整列相は外部磁場の印加によって数桁の電気抵抗変化を示し、強磁性金属相に転移する。また低温で磁場ヒステリシス領域が増大しているのが分

かる。また電荷整列相転移 T_{CO} 付近と低温の 10.0K においては絶縁体から金属に不可逆に転移していることがわかる。

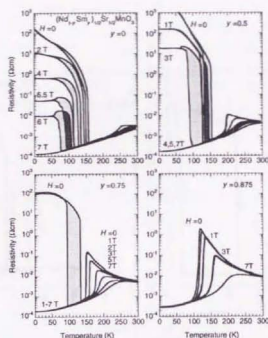


図 5.6: $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ ($y = 0, 0.5, 0.75, 0.875$) 結晶の磁場下での電気抵抗の温度依存性 [61]。斜線部分は温度ヒステリシス領域。

このように各組成に対し、等温磁気抵抗測定を行った結果に基づき、 $H-T$ 平面上の金属-絶縁体相図に纏めたものが図 5.8 である。電荷整列絶縁体相は 1 電子バンド幅の減少 (Sm 置換量 y の増加) によって、徐々に低磁場側にシフトしている。これは単純に e_g 電子のトランスファーの減少だけから予想される結果と反対の傾向を示している。つまり、1 電子バンド幅が減少すると e_g 電子のトランスファーが抑えられ、電子間の Coulomb 相互作用がより強くなり、その結果電荷整列が強くなること (転移磁場の増加) が単純には予想される。しかし、実際は逆に電荷整列は弱められているように見える (転移磁場の減少)。この振る舞いは、バンド幅の減少が e_g 電子のトランスファーだけでなく、 t_{2g} 電子のトランスファーにも影響していることを考慮して理解される。つまり、この一見不思議なシステムティックスはバンド幅の減少により t_{2g} の超交換相互作用が減少し反強磁性相互作用が弱められていることに起因する。

では次に何故バンド幅が極端に狭い領域 (Sm 置換量 $y > 0.84$ ($f < 0.9757$)) で電荷整列が消失しているのであろうか? この振る舞いは、電荷整列相転移が 1 次相転移であることから、準安定相の存在を考慮して以下のように解釈される。電荷整列絶縁体相と強磁性金属相のどちらが現れるかは自由エネルギーの大小関係で決まっている。図 5.6 あるいは

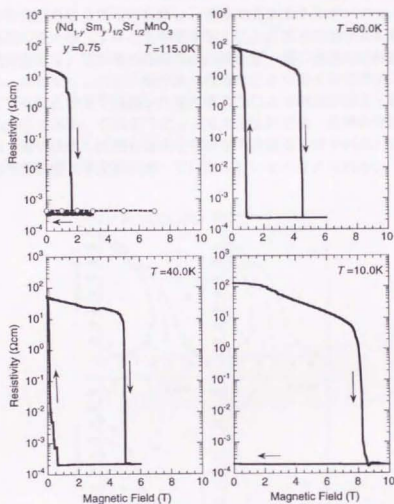


図 5.7: $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ ($y = 0.75$) 結晶の等温磁気抵抗効果とそのヒステリシスの振舞い [61]。ヒステリシス中の温度 115 K における 2 つの線は各々、金属相での磁場依存性 (破線)、および絶縁体相 (実線: 一度 90 K 以下に冷却し電荷整列相転移した相) でのそれを示す。

全体の相図 5.4 から明らかなように強磁性転移温度 T_c は 1 電子バンド幅の減少により急激に低温にシフトして電荷整列転移温度 T_{CO} に近づいている。つまり、 T_c と T_{CO} が接近している Sm 置換量 y が多い領域では高温での 2 重交換相互作用による強磁性金属相と反強磁性相互作用を有する電荷整列相の競合が起こっていると考えられる。特にゼロ磁場で電荷整列相が消失するという異常な振舞いを見せている $y = 0.875$ 付近では、これら 2 つの状態の自由エネルギーの差は小さく、しかも $Mn-O-Mn$ 結合角 α の歪みが大いことから高いポテンシャルバリアー Δ で隔てられている状態にあると考えられる。このとき降温時に一度ある状態、この場合強磁性金属相に転移し、低温で自由エネルギーの大小関係が逆転しても、強磁性金属相が極小値（すなわち準安定相）にとどまったまま相転移は起こらず、最小値にある（絶対安定な）電荷整列絶縁体相が現れず一種の過冷却の状態が実現されることが予想される。なぜなら、バンド幅が狭くなるほどより高くなるポテンシャルバリアーのために低温にするほど前章で議論した温度揺らぎによる効果が抑えられ、転移はより起こりにくくなるからである。このように $y = 0.875$ 試料では一度準安定状態にトラップされた強磁性金属（電子液体）は絶対安定な電荷整列絶縁体（電子結晶）に相転移できないまま低温まで過冷却状態（準安定状態）で存在していると考えられる。

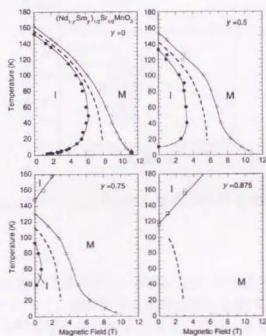


図 5.8: $(Nd_{1-y}Sm_y)_{1/2}Sr_{1/2}MnO_3$ ($y = 0, 0.50, 0.75, 0.875$) 結晶の温度-磁場平面上的の金属-絶縁体相図 [61]。○印は電荷整列反強磁性絶縁体相 (I) から強磁性金属相 (M) への臨界磁場 (●印はその逆) を示す。 $y = 0.75, 0.875$ 結晶の□印は結晶構造変化を伴った強磁性金属への 1 次相転移温度を表す (5.1.3 節参照)。破線は仮想的に引いた熱力学的な真の相境界線。

このことは図 5.8 の相図ともコンシステントである。準安定なヒステリシスの中点（絶縁体-金属転移を起こす臨界磁場の中点）を各温度について結んだ曲線が熱力学的に絶対安定な真の相境界線と考え（図 5.8 破線）、この絶縁体-金属相境界線を Sm 置換量に関してプロットし、金属-絶縁体転移が見られない Sm 置換量 $y = 0.875$ に関して外挿値としてその境界線を引くと図 5.8 右下に示したように、電荷整列絶縁体相が熱力学的に絶対安定な領域として存在することになる。

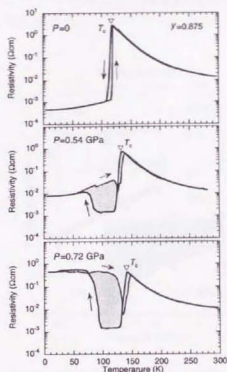


図 5.9: $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ ($y = 0.875$) 結晶における準静水圧下での電気抵抗の温度依存性 [68]。

このように低温では準安定な（過冷却の）状態にある強磁性金属相は、ちょっとした外場（例えば圧力、光など）によって、絶対安定な絶縁体相に転移する可能性がある。このような観点から、準安定金属相が低温に存在すると考えられる $y = 0.875$ 試料に対して、外部静水圧を印加し電気抵抗を測定する実験を行った。図 5.9 に外部静水圧下での $\rho-T$ 曲線の測定結果を示す。バンド幅を直接反映している T_c は外部圧力の印加により、115K (0GPa) から 140K (0.72GPa) に系統的に上昇している。つまり外部圧力の印加は 1 電子バンド幅を広くする (Sm 置換量 y を減少させる) 方向に働いている (図 5.9 上から下に向かってバンド幅が増大している)。また予想された通り外部静水圧の印加により低温の準安定な強磁性金属相から絶対安定な電荷整列絶縁体への転移が確認された。これは温度の低下のルートでは絶対安定な絶縁体相へ転移できなかった準安定金属相が、圧力の印加という外場の制御によって、2 相の自由エネルギーの微妙な大小関係に変化をもたらし、絶対安定な状

態への転移が可能になったことに対応している。一般的に圧力印加の効果はバンド幅を広げることから絶縁体から金属に転移する例が多く報告されている [30, 31, 32]。この系の場合 1 次転移ゆえに準安定な (過冷却、過熱) 状態が通常とは逆の方向の金属から絶縁体への圧力誘起転移を示している点が興味深い。このように自由エネルギーの微妙な関係と 1 次相転移に起因する強固な準安定相によって多様な状態が現れると考えられる。またこのような準安定状態は圧力や磁場以外の外場-SR 放射 X 線 [70]、可視光 [71]、電場 [72] などによっても相転移させることができることが最近になって明らかになりつつあり、応用の観点からも重要であると考えられる。

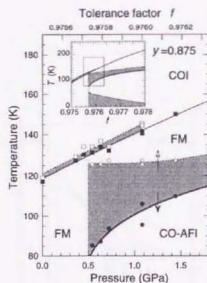


図 5.10: $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ ($y = 0.875$) 結晶における印加準静水圧に対する電子相図 [67]。印加準静水圧に対応する許容因子を上部横軸に示した。挿入図はこの電子相図が全体の電子相図 5.4 のどこに位置しているかを示した。略号は図 5.4 と同じである。斜線部はヒステリシス領域を表す。

この圧力誘起金属-絶縁体相転移を別の観点から見ると、圧力印加によって結晶の Mn-O-Mn 結合角 α の歪みを小さくする、あるいは Mn-O 間の結合距離を短くすることによって 1 電子バンド幅を広げ、電荷整列相が再現したとも言える。この圧力効果を化学組成変化に対応させて解釈すると、圧力印加によりバンド幅が増大し、それは Sm 置換量 y の減少に対応し、 $y = 0.875$ であった結晶が圧力下では見かけ上 $y < 0.84$ に引き戻されて電荷整列相が再現したとも言える。この観点、すなわち外部圧力の印加と化学的圧力 (化学組成変化) が類似の効果を有する点から、もう一度圧力誘起金属-絶縁体相転移を議論したい。図 5.10 は圧力下での電気抵抗測定データに基づいて、印加圧力を横軸にとり全体の相図 5.4 と同様に電子相図にまとめたものである。この圧力下で求めた電子相図 5.10 と全体の組成依存から求めた電子相図 5.4 を比較すると、上記の外部圧力と化学的圧力 (化学組成変化) の類似性が明快に理解することができる。つまり図 5.10 の上部横軸に組成変化に対応した許

容因子 f を示したとおり、外部圧力の増大は化学圧力の増加、すなわち許容因子 f (および A サイトの平均イオン半径 $\langle r_A \rangle$) の増大とよく一致している。2つの相図が一致する外部圧力 P と化学圧力 f 変換係数 (f/P) は約 4.6×10^{-4} /GPa であった。これは化学圧力を A サイトの平均イオン半径 $\langle r_A \rangle$ に対応させると、その変換係数 ($\langle r_A \rangle / P$) は約 1.3×10^{-3} Å/GPa となり、この値は異なるホール濃度で行われた同様の圧力実験 [30] と比較的良好一致を示した。この電子相図 5.10 を見ると明らかな通り、0.5 GPa 以上の外部圧力の印加は、 $y = 0.875$ 結晶を実効的に $y < 0.84$ に移すことになり、このことは準安定な強磁性金属相が絶対安定な電荷整列反強磁性絶縁体に移行したことに対応している。

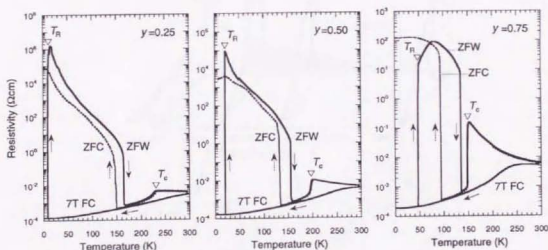


図 5.11: $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ (a) $y = 0.25$, (b) 0.50 , (c) 0.75 結晶における電気抵抗のリエントラントな振舞い [67]。掃引過程は本文参照のこと。

最後に相図 5.4 の電荷整列相の低温部分に示した準安定相と、関連するリエントラントな振舞いについて言及し、全体の相図 5.4 と $H-T$ 平面上の電子相図 5.8 の関係をまとめてこの節を終える。既に $H-T$ 相図 5.8 に示したように、競合する2つの相互作用—2重交換強磁性相互作用と電荷整列に起因する反強磁性相互作用—のために、転移は大きな温度および磁場ヒステリシスを有する1次相転移となっている。特に $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 系では $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系に比べて、前章で議論した低温部での熱的励起の抑制によるヒステリシスの増大がより顕著であり、例えば $y = 0.75$ では 40 K 付近まで不可逆な磁場誘起絶縁体-金属転移が観測される。これは $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ より $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ の方が Sm 置換量 y の増加につれて f が小さく (結晶歪みが大きく) なるために2つの相 (強磁

性金属、電荷整列反強磁性絶縁体)間の相転移を阻むポテンシャルバリアー Δ がより大きいと考える。したがってこの低温部の準安定相を利用すると4.4節で示したのと同様のリエントラントな振舞いがより大きな抵抗変化を伴って顕著に観測されと考える。

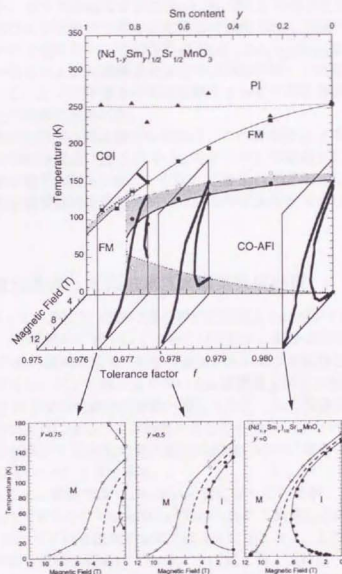


図 5.12: 全体の相図 5.4 と $H-T$ 平面上的電子相図 5.8 の関係。

$(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 系の電気抵抗のリエントラントな振舞いを図 5.11 に示す。 $H-T$ 平面上的電子相図 5.8 から容易に推察されるように、磁場を用いた掃引経路では、零磁場経路では見られなかった低温での準安定な強磁性金属相が現れる。電子相図 5.8 をもとにした以下のような掃引経路によって電気抵抗のリエントラントな振舞いが実証される。まず、7T の磁場下で冷却する (図 5.11 中 7T FC と表示、実線)。この場合、磁場による電荷整列の融解がおこり、 $y = 0.25-0.75$ 試料すべて、(上述した低温で準安定な) 強磁性金属相

が全温度領域で現れる。次に最低温の 1.5K で磁場を 0T にし、零磁場昇温で電気抵抗を測定する（図中 ZFW、実線）。この時、6-10 桁の電気抵抗変化を伴う金属-絶縁体-金属のリエントラントな振舞いが見られる。低温で準安定で過冷却の状態であった強磁性金属相は零磁場昇温過程では電荷整列反強磁性絶縁体相を必ず横切るので、このようなリエントラントな振舞いが見らる。またその抵抗変化は $\text{Nd}_{1-y}\text{Sr}_y\text{MnO}_3$ の場合に比べてより大きい。さらにもう一度零磁場のまま低温まで冷却した場合（図中 ZFC、破線）、低温部の準安定な強磁性金属相は見かけ上現れない。このように $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 系の電氣的性質（おそらくは磁氣的性質および結晶格子の変化も同様に）は、1 次転移に起因するヒステリシスの効果によって、 $H-T$ 平面上の掃引経路によってその性質が大きく変化し、不可逆な振舞いを持つことが明確に示された。

全体の相図 5.4 の電荷整列相の低温部分の破線は、この磁場誘起（準安定）強磁性金属相から電荷整列相への相転移温度（図 5.11 中 T_R で示した）で定義されている。全体の相図 5.4 と $H-T$ 平面上の電子相図 5.8 をまとめたのが図 5.12 である。この図を見れば明らかに、絶対安定な電荷整列反強磁性絶縁体相は準安定なヒステリシスで包まれた形となっている。

5.1.3 結晶構造変化を伴った低磁場巨大磁気抵抗効果

もう一度図 5.2 に戻って、次に T_c 付近の振る舞いに注目する。バンド幅を反映した T_c が Sm 置換 y の増加に従って系統的に減少しているだけでなく、転移点付近の振る舞いが徐々に変化している。 Nd が多い領域の強磁性転移は通常見られる 2 次転移的ななだらかな振る舞いを示しているのに対し、バンド幅がより狭い Sm 置換量 y が多い領域 ($y > 0.5$) では T_c の減少につれて、 T_c 以上での絶縁体的挙動が激しくなり、かつ転移が非常に急峻な 1 次転移的な振る舞いを持つようになる。この状態をさらに明確に示すために、図 5.13 に低温での電荷整列相転移を省略して T_c 付近の電気抵抗の振る舞いのみに着目し、磁化の逆数の温度変化（Curie-Weiss プロット）と併に示す。

磁化の逆数は 300K 以上の高温では Curie-Weiss 則に従っているが、 $y > 0.5$ の試料に関しては低温になるにつれて明らかに Curie-Weiss 則から外れて異常な上昇あるいはプラトーを示す（Curie-Weiss 則からずれる温度を▲印で図 5.4 に示した）。この温度領域では 2 重交換相互作用による強磁性転移が抑られているように見える。これは（静的な長距離秩序は発達していないのかも知れないが）、反強磁性的な短距離秩序の揺らぎによるものではないかと考えられる。またこの反強磁性相互作用の起源として電荷（軌道）整列の不安定性が考えられる。その理由の一つは、 $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ と類似の狭いバンド幅を持つ $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 系では、ちょうど $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 系で Curie-Weiss 則からずれる温度領域 250K 付近で、電荷整列相転移 ($T_{\text{CO}} = 240\text{K}$) が観測されているからである。

つまり、今まで述べてきた 2 重交換相互作用と電荷整列反強磁性相互作用の競合（微妙な拮抗）により、150K 以下の低温の電気抵抗に現れる見かけ上の電荷整列相の磁場に対する堅牢さは y の増加により一見弱くなっているように見えていた。しかし、バンド幅の減少によって高温まで電荷整列の不安定性（反強磁性的な動的な短距離秩序、揺らぎ）が発

達してきているように思われる。Sm の多い領域 ($y > 0.50$) では T_c 以上の温度においても電荷整列の不安定性が存在していると考えられる。実際類似のバンド幅が狭い系である $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ では磁気転移より高温で電荷整列相転移が観測されている。また最近層状マンガン酸化物である $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0.40$) において Perring らは非弾性中性子散乱実験によって、強磁性転移温度以上で反強磁性的な短距離秩序を観測している [73]。 $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 系では Sm 元素の中性子に対する吸収係数が大きく、中性子実験が行えないので、直接的な証拠は得られていないが、何らかの反強磁性的な揺らぎの効果が大きな磁気抵抗効果 (CMR 効果) に関連していると考えられる。また理論的にも Kataoka らが反強磁性的なスピン揺らぎによる電子散乱に着目して T_c 直上の半導体的な挙動を説明している [74]。

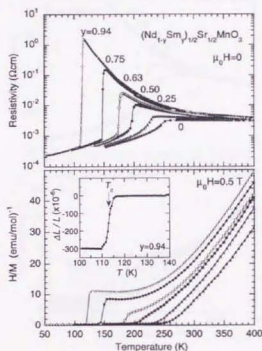


図 5.13: $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ ($y = 0, 0.25, 0.50, 0.63, 0.75, 0.94$) 結晶における零磁場下での電気抵抗 (上段) および磁化の逆数 (下段) の温度依存性 [66, 64]。 $y = 0-0.75$ 結晶については低温で電荷整列相が見られるが、この図では煩雑さを避けるために省略されている。挿入図はバンド幅が狭い領域の $y = 0.94$ 結晶の T_c での格子変化を歪みゲージで測定した結果を示す。測定は零磁場冷却後の昇温測定。

この磁性変化に対応する電気抵抗の温度依存性を見てみると磁化の逆数の異常なプラトーに対応して、 $y > 0.5$ の領域では特に顕著に電気抵抗の温度勾配が若干増加していることが分かる。特に T_c 直上では、強い電子-格子相互作用 (動的 Jahn-Teller 効果 [40, 41]) によってキャリアが局在化し、電気抵抗が著しく増大している。もっとも極端な場合の $y = 0.94$ に着目すると、転移点で電気抵抗は 3 桁以上急激に減少し、と同時に強磁性的磁化が現れ

る。このような磁性及び電気抵抗の変化は結晶構造の変化もまた伴う（歪みゲージで測定した $y = 0.94$ 結晶の T_c での格子変化を図 5.13 挿入図に示した）。図 5.3(c) 中段に示したように結晶の対称性は保ったまま a, b 軸が約 0.14% 縮み、 c 軸が約 0.19% 増加していることが明らかとなった。この結晶軸の長さの変化は電荷整列の融解時にみられる変化（図 5.3(a), (b) 中段）と一致していることが分かる（電荷整列が融解するのは図 5.3(a), (b) では昇温方向であることに注意）。これらの結果から Sm 置換量 y を増加させる（バンド幅を狭くする）に従って、 T_c 近傍の転移が単純な常磁性非金属-強磁性金属相転移（2 次転移）から、反強磁性的絶縁体相から強磁性金属への結晶構造の変化を伴った 1 次相転移に crossover していくことが分かった。

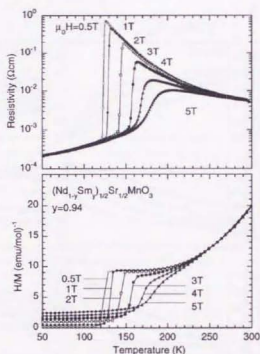


図 5.14: $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ ($y = 0.94$) 結晶の磁場下での電気抵抗（上段）および磁化の逆数（下段）の温度依存性 [66, 67]。

Sm 置換量 y が多いバンド幅の狭い $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ ($y = 0.94$) 結晶に対して、磁場中での電気抵抗および磁化の逆数の温度依存性を示したのが図 5.14 である（電気抵抗と磁化の温度変化を示した図 5.5(c) も参照）。前章でも議論したように磁場の印加は常に強磁性状態を安定化する。その結果強磁性金属相への相転移温度が徐々に高温側にシフトしていく様子がみられる。さらに高磁場（高転移温度）になるにつれその振る舞いは 1 次転移的ではなく、2 次転移的な緩やかな変化つまり広いバンド幅をもつ $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ に見られるような格子との結合が弱い系での振る舞いへと徐々に移り変わる。このことは圧力の印加がそうであったように、磁場の印加によっても系のバンド幅を制御する（広げる）こ

とができることを意味する。 $y = 0.94$ 結晶を基準にして図 5.13 の組成変化（化学圧力効果）と図 5.14（磁場効果）を比較すれば明らかのように、磁場の印加は Sm 置換量 y の減少と同じ効果、すなわちバンド幅の増大をもたらす。2 つの効果を定性的に説明すると以下になる。1.2 節でも述べたように 2 重交換模型によると [21, 22, 23, 75]、 e_g 電子のトランスファー t_{ij} は $t_{ij} = t_0 \cos(\theta_{ij}/2)$ で与えられる。組成変化によるバンド幅変化は 1.3 節で述べたように t_0 の変化に起因している。つまり化学組成の変化（A サイトの平均イオン半径 $\langle r_A \rangle$ 、許容因子 f の変化）により結晶歪みの変化を通して直接 t_0 を変化させることができる。一方磁場効果は局在スピンのなす角 θ_{ij} を 0 に近づける効果があるので、 θ_{ij} の減少を通して同様に t_{ij} を増加させることができる。このように強磁性転移付近では化学圧力（組成変化）効果と磁場効果は e_g 電子のトランスファー t_{ij} の変化を通して類似の効果をもたらすと考えられる。

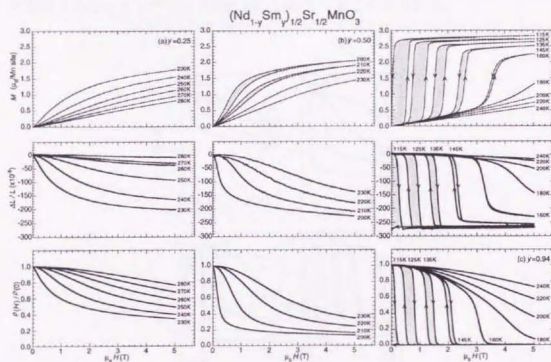


図 5.15: $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ (a) $y = 0.25$, (b) 0.50 , (c) 0.94 [65] 結晶における磁化（上段）、歪み $\Delta L/L$ （中段）および電気抵抗（下段）の外部磁場依存性 [67]。温度は T_c 直上に固定、斜線部分はヒステリシスを表す。

さらに、相転移温度の直上で温度を固定した時の磁化、結晶格子および電気抵抗の変化を外部磁場の関数として調べた（図 5.15）。まず極端な場合の図 5.15(c) の $y = 0.94$ に着目する。磁場下での温度依存性測定（図 5.14）から容易に予想されるように絶縁体相は磁場の印加によって金属相へ転移させることができる。それと同時に反強磁性体から強磁性体へのメタ磁性転移がみられる。この磁場によって誘起される反強磁性絶縁体から強磁性金属への 1 次相転移が T_c 近傍の巨大磁気抵抗の起源である。さらにこの磁場印加による電荷整

列不安定性の融解は前章の場合(図 4.4)と同様に結晶構造の変化も伴っている(図 5.15(c) 中段)。また 1 次相転移の性質から温度スキャンと同様に磁場スイープに対してもヒステリシスがみられる。磁場は直接格子を変化させているのではなく、局在スピンのメタ磁性転移を介して Hund 結合、電子格子結合によって、スピン → 電荷 → 格子と変化をもたらしていると考えられる。図 5.15 が明確に示しているように $y > 0.5$ のバンド幅の狭い領域ではスピン-電荷-格子(軌道)と互いに強く結合していることを明確に示している。

次に、図 5.15 の左側の Sm 置換量 y の少ないバンド幅の広い領域に戻って、徐々に右へ進み(すなわちバンド幅を狭める方向に進み)上述の極端な振舞いへ crossover していく様子に注目する。図 5.15(a) は $y = 0.25$ 試料であるが、磁化、格子、磁気抵抗すべて変化がなだらかで 2 次転移的な振舞いを持ち、典型的な 2 重交換系である $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ に近い振舞いをもつ。図 5.15(b) の $y = 0.50$ を見ると徐々に 1 次転移的な振舞いとなってきた、 $M-H$ 曲線を見るとヒステリシスが出て始めていることが分かる。

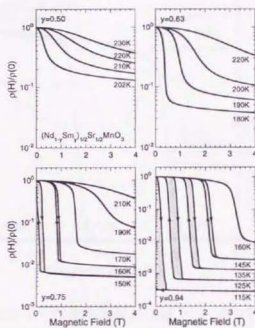


図 5.16: $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ ($y = 0.50, 0.63, 0.75, 0.94$) 結晶の等温磁気抵抗測定 [66]。温度は各々の T_c (196K ($y = 0.50$), 179K ($y = 0.63$), 151K ($y = 0.75$), 113K ($y = 0.94$)) の直上に固定。縦軸が対数目盛りであることに注意。斜線はヒステリシス領域を表す。

次に、磁気抵抗だけを強調して、取り出してまとめ直すと図 5.16 のようになる。 $y = 0.50$ 以下では $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系で成り立つことが確認されている温度によらない磁化の関数である以下の関係式 [20] に良く一致する。

$$\frac{\Delta\rho(H)}{\rho(0)} = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} = -C \left(\frac{M}{M_S} \right)^2 \quad (5.1)$$

ここで $\rho(H)$ は磁場中の電気抵抗率、 $\rho(0)$ は零磁場の電気抵抗率、 M_S は飽和磁化 ($\approx 3.5\mu_B/\text{Mn}$ サイト)、 C はスケーリング定数でこの場合約 4.5 であった。しかし、Sm 置換量 y を増加させバンド幅を狭くするにしたがって上記の関係式は成り立たなくなる。 $y \geq 0.75$ では 1 次相転移を反映したヒステリシスが見え始め、また MR 値も非常に大きく (約 2-3 桁の抵抗率変化) なる。また、1 次相転移を利用した磁気抵抗効果なのでその転移点近傍では、 y が增大するに従って動作磁場を小さくすることができる。

このようなバンド幅コントロールによる磁気抵抗効果の振舞いの変化—格子との結合が弱い通常の磁気抵抗効果から格子との結合が強い 1 次転移的な低磁場磁気抵抗効果への crossover—はホール濃度を少しずらした $x = 0.45$ の場合でも観測されている [76]。

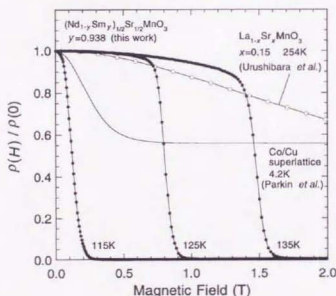


図 5.17: 巨大磁気抵抗効果を示す代表的物質の比較 [65]。各々 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.15$) (○印) [19]、金属多層膜 Co/Cu (実線) [77]、および $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ ($y = 0.94$) 結晶 (●印) に対応している。

最後に磁気抵抗に関して他の代表的な GMR (CMR) 材料と比較したのが図 5.17 である。 $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ ($y = 0.938$) 結晶は、1 次相転移に起因して相転移温度付近に動作温度が限られるものの非常に低い磁場 (0.5T 以下) で 3 桁以上スイッチング的に抵抗率が変化する低磁場巨大磁気抵抗効果を示している。 $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ 結晶では数 T の磁場が必要であったのに対し、この系の動作磁場は従来の金属多層膜材料 (Co/Cu 多層膜) と比較しても低い値となっている。磁気ヘッドとしての感度向上はもちろん、ヒステリシスを持つことからメモリー機能を持つようなデバイスにも応用が期待される。この低磁場 CMR

現象を実現させた要因は電荷整列の不安定性を高温まで引き上げて強磁性転移と競合させるように、微妙に電子論的パラメータ（この場合1電子バンド幅）を調節した点にある。

図1は、強磁性転移温度と1電子バンド幅の関係を示す。図1(a)は、強磁性転移温度が1電子バンド幅の増加とともに増加する様子を示す。図1(b)は、強磁性転移温度が1電子バンド幅の増加とともに減少する様子を示す。図1(c)は、強磁性転移温度が1電子バンド幅の増加とともに一定になる様子を示す。

図1 (a) 強磁性転移温度と1電子バンド幅の関係

図1 (b) 強磁性転移温度と1電子バンド幅の関係

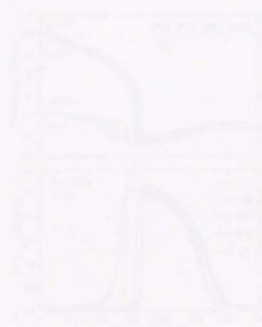


図1 (c) 強磁性転移温度と1電子バンド幅の関係

この結果、強磁性転移温度と1電子バンド幅の関係を制御することで、強磁性転移温度を任意に調整することが可能である。これは、強磁性材料の設計に重要な示唆を与える。また、強磁性転移温度と1電子バンド幅の関係を制御することで、強磁性材料の性能を向上させることが可能である。

5.2 他のAサイト置換系

もう一度相図 5.1に戻り、本節で議論する方向をまず示す。ここでは $\text{Nd}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ を基準にし、前節とは逆に1電子バンド幅を増大させる方向(図 5.1 右方向)で実験を行った。これまでにバンド幅が最も広い $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ が全温度領域で強磁性金属であることが知られており [19]、そこから容易に推察されるように、Nd系からバンド幅を増大させるに従って電荷整列相が消失することが予想される。この点に注目し実験を行った。

5.2.1 $(\text{Nd}, \text{Pr}, \text{La})_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 系

• $(\text{Nd}_{1-y}\text{Pr}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$

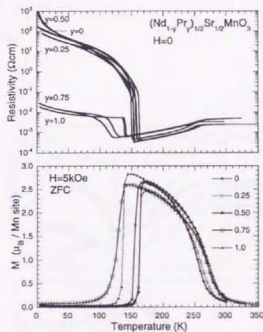


図 5.18: $(\text{Nd}_{1-y}\text{Pr}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ ($y=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0$) 結晶の電気抵抗(上段)および磁化(下段)の温度依存性。

4章で示したように出発物質の $\text{Nd}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 結晶は CE タイプ反強磁性の電荷整列絶縁体相が低温に広がる。一方エンド物質である $\text{Pr}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 結晶は、 T_N 以下の反強磁性相が A タイプと呼ばれる層状構造(6.2節で後述する)を持つことが中性子散乱実験より明らかにされている [43]。また Tomioka らによる実験の結果 [49]、この A タイプ反強磁性相は電気抵抗が $10^{-2}\Omega\text{cm}$ と低く、最近の希釈冷凍機温度までの電気抵抗測定によって、基底状態が金属であると考えられている。したがって本 $(\text{Nd}_{1-y}\text{Pr}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 系では CE

タイプの反強磁性絶縁体相から A タイプの反強磁性金属相への転移が期待される。

図 5.18 に $(\text{Nd}_{1-y}\text{Pr}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ ($y = 0-1.0$) 結晶の電気抵抗 (上段) および磁化 (下段) の温度依存性を示す。図から明らかなようにこの系では低温ですべて反強磁性相が観測された。しかし、その電気抵抗の変化をみると、 $0 \leq y \leq 0.50$ では CE タイプの反強磁性絶縁体相で見られるような高い電気抵抗 ($\sim 10^2 \Omega\text{cm}$) を示すのに対して、 $0.75 \leq y$ では、A タイプ反強磁性相で見られるような比較的低抵抗 ($\sim 10^{-2} \Omega\text{cm}$) を示した。したがって、予想された CE タイプの反強磁性絶縁体相から A タイプの反強磁性金属相への転移が $y \sim 0.6$ 付近で起こっていると考えられる。

同様の CE タイプの反強磁性絶縁体相から A タイプの反強磁性金属相への転移は Morimoto らによって $(\text{Nd}, \text{La})_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 系で観測され、相図にまとめられており [33]、本研究の結果と矛盾しない。

また本 $(\text{Nd}_{1-y}\text{Pr}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 固溶系では、両エンド物質の結晶構造が異なる—Nd 系が斜方晶系 ($Pbnm$)、Pr 系が単斜晶系 ($P2_1/n$)—ため構造相転移の境界線が $0.75 \leq y \leq 1.0$ に存在することが X 線構造解析により確かめられた。

• $(\text{Pr}_{1-y}\text{La}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$

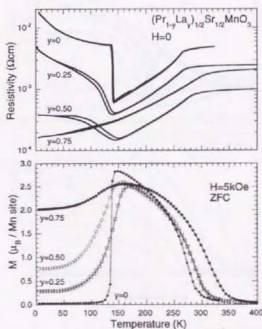


図 5.19: $(\text{Pr}_{1-y}\text{La}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ ($y = 0, 0.25, 0.50, 0.75$) 結晶の電気抵抗 (上段) および磁化 (下段) の温度依存性。

$\text{Pr}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 結晶を起点にさらにバンド幅を増加させた場合をしてみる。図 5.19 に

$(\text{Pr}_{1-y}\text{La}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ ($y = 0-0.75$) 結晶の電気抵抗 (上段) および磁化 (下段) の温度依存性を示す。上述の A タイプ反強磁性相を起点として y を増加させる (f を増加させる) につれて、すなわち 1 電子バンド幅を増加させるにつれて、低温での磁化が徐々に増大し、それに対応して (電荷整列) 反強磁性相の電気抵抗の増大が徐々に消失する。 $y = 0.75$ では若干の強磁性的な磁化の減少と、また金属的な電気伝導の上昇が見られるものの、ほとんどの組成領域ではエンド物質の $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 結晶に類似の強磁性金属相が全温度領域に広がっていると考えられる。したがって A タイプ反強磁性金属相と強磁性金属相の相境界は $y \sim 0.6$ 付近にあると考えられる。

またこの $(\text{Pr}_{1-y}\text{La}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 固溶系でも、両エンド物質の結晶構造が異なる—La 系が菱面体晶系 ($R\bar{3}c$)、Pr 系が単斜晶系 ($P2_1/n$)—ため構造相転移の境界線が存在する。

以上の $(\text{Nd,Pr,L a})_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 系の電子状態は本章の最初に示した電子相図 5.1 にまとめて示した。

5.2.2 $\text{Nd}_{1/2}(\text{Sr,Ca})_{1/2}\text{MnO}_3$ 系

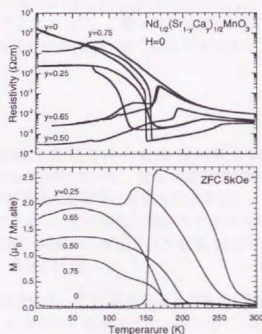


図 5.20: $\text{Nd}_{1/2}(\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y)_{1/2}\text{MnO}_3$ 結晶 ($y = 0, 0.25, 0.50, 0.65, 0.75$) 結晶の電気抵抗 (上段) および磁化 (下段) の温度依存性。

最後に、今まで議論してきた希土類のイオン半径の差を利用したバンド幅を制御の方法と類似の効果が期待される方法としてアルカリ土類のイオン半径の差を利用する方法を検

討した。図 1.3 から容易に分かるとおり、Sr と Ca のイオン半径に差があることから、これらの固溶によっても許容因子を変化させることができる。つまり $\text{Nd}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 結晶を出発物質として Sr よりイオン半径の小さな Ca で置換する $\text{Nd}_{1/2}(\text{Sr,Ca})_{1/2}\text{MnO}_3$ 系は、ちょうど Nd をイオン半径の小さな Sm で置換した $(\text{Nd,Sm})_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 系と類似の効果も期待される。

図 5.20 に $\text{Nd}_{1/2}(\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y)_{1/2}\text{MnO}_3$ 結晶 ($y = 0-0.75$) 結晶の電気抵抗 (上段) および磁化 (下段) の温度依存性を示す。イオン半径の小さな Ca の置換量 y を増加させることによって許容因子 f が減少し、意図したとおり 1 電子バンド幅を反映する強磁性転移温度 T_c の減少が見られた。

低温の電荷整列相は $(\text{Nd,Sm})_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ の時と同様にバンド幅を狭くすることによって、低温で準安定な強磁性金属相が観測された ($y = 0.50, 0.65$ に注目)。しかしながら強磁性金属相の磁化は完全に飽和値を示さず、また電気抵抗も高いという不完全な結果となっている。これは Sr と Ca のイオン半径差が Nd と Sm の組み合わせより大きく、その分局所的な結晶歪みが大きいことに起因していると考えられる。

5.3 本章のまとめ

本章では電荷整列相転移を示す $\text{Nd}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 結晶を起点として、A サイトイオンの組み合わせを変化させることによって、1 電子バンド幅を精密に制御した一連の結晶試料を作製し、スピン-電荷-格子の各自由度が強く結合することによって引き起こされる以下の物性を明らかにした。

$(\text{Nd,Sm})_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$

- 2 重交換による強磁性相互作用と電荷整列反強磁性相互作用が拮抗する $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 系において、低温で過冷却状態にある準安定な強磁性金属相を見出した。準安定強磁性金属相は外部圧力の印加により絶対安定な電荷整列相に相転移させることができた。この準安定相がみせる異常な逆圧力効果 (金属-絶縁体相転移) は等温電気抵抗測定から導出された磁場-温度平面上の電子相図の系統的な変化によって定性的に理解された。
- 組成-温度平面上の電子相図と圧力-温度平面上の電子相図を比較することにより、外部圧力と組成変化 (化学圧力) が良くスケールすることが明らかとなった。
- 1 電子バンド幅の減少によって T_c が低下し、それにより強磁性転移にともなう電気抵抗の減少が通常の 2 次転移的な緩やかな振舞いから、結晶格子変形を伴った 1 次相転移の急峻な変化に徐々に移行していく様子を系統の実験データによって示した。バンド幅減少にともなう電気伝導の変化の起源が、 T_c 以上で反強磁性的な揺らぎ (電荷・軌道整列不安定性) にあることを示した。

- バンド幅の狭い典型的な $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ ($y = 0.94$) 結晶において、上記の反強磁性的な揺らぎを利用することによって、 T_c 直上 (115K) で比較的低磁場 ($\sim 0.5\text{T}$) で 3 桁以上もの巨大な MR 値が得られた。

その他の A サイト置換系

- バンド幅の増大によって、電荷整列反強磁性絶縁体相が強磁性金属相に転移することを観測した。また CE タイプから A タイプへの磁気構造変化に起因すると考えられる絶縁体-金属転移も確認した。
- アルカリ土類イオンの置換によっても希土類イオンの置換と類似の効果が得られることが判明した。

第6章 電荷整列相のバンド・フィリング 依存性

4章で示したようにペロブスカイト型マンガン酸化物 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ $x=1/2$ は強磁性金属相から反強磁性絶縁体相への電荷・軌道整列相転移が見られた。前章ではこの $\text{Nd}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 結晶を基準としてホール濃度を $x=0.50$ に固定したまま、1電子バンド幅を変化させ、その物性変化を議論した。本章ではもう一つのコントロール・パラメーターであるホール濃度を系統的に変化させた時の電子物性変化を調べた。特に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系の電子相図をホール濃度（バンド・フィリング）の関数として求めることと、電荷整列相がホール濃度でどのように変化するか注目した。

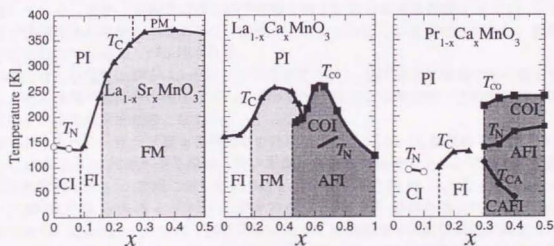


図 6.1: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [19], $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [45, 78], $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [79, 80, 81] の電子相図。なお記号は PI:常磁性絶縁体、PM:常磁性金属、FI:強磁性絶縁体、FM:強磁性金属、CI:スピンキャント絶縁体、AFI:反強磁性絶縁体、COI:電荷整列絶縁体を表している。

現在までに、図 6.1 に示したように、ペロブスカイト型マンガン酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ のホール濃度に対する電子相図が得られている。図 6.1 左から右に向かって 1 電子バンド幅の減少に対応している。バンド幅の減少に伴って $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系では強磁性金属相（薄い斜線部）が広い組成にわたって広がっていたものが、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 系では電荷整列相（濃い斜線部）が出現し始め、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ では強磁性金属相は消失し、電荷整列反強磁性絶縁体相が高温領域と広い組成にわたって広がっている。本章の $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系は丁度 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 系とはほぼ同じバンド幅を持ち、中間のバンド幅で強磁性金属相と電荷整列反強磁性絶縁体相両者の競合が見られ興味深いと考えられる。また $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 系では焼結体試料しか得られていないが、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系では広い固溶範囲で結晶試料が得られるので、細かな電気伝導の議論ができる点がある点となる。

6.1 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の電子相図

6.1.1 零磁場下の物性と電子相図

なるべく広ホール濃度 x にわたって電子物性を調べる目的から、 $0.30 \leq x \leq 0.80$ の組成範囲で一連の $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶試料を FZ 法により作製し、その物性を測定した。 $x \sim 0.80$ 付近が固溶限界となっており、それより高いホール濃度ではペロブスカイト型構造を保つのが困難となっている。エンド物質である SrMnO_3 は六方晶系であることが知られている。反対のホール濃度が低い領域も結晶成長が困難で、良質の結晶は得られなかった。既に序論の図 2.3 で示したように、この組成範囲では意図したホール濃度が得られていることを確認している。また、室温での単位格子体積と格子定数の組成依存性を図 6.2 に示す。単位格子体積を見れば明らかなように、組成 x に対してなだらかに変化しており、置換が系統的に行われていることが示唆される。

本節ではより理解しやすいように（若干重複するが）、まず最初に結論である電子相図を示し、その後電子相図を参照しながら、その導出の基となる零磁場下での電気的・磁気的性質のデータを示す構成をとりたい。

図 6.3 にホール・ドーピング量 x を変化させた時の $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の電子相図を示す。 $x = 0.55$ から 0.60 付近へ走る縦線（太い実線）が構造相転移のラインである。室温での格子定数変化（図 6.2）で既に示したように、低ドーピング側の O' 相 ($c/\sqrt{2} < b < a$) から高ドーピング側の O 相 ($a \sim b < c/\sqrt{2}$) に変化する。全体に薄い斜線を施したところが反強磁性相である。Kawano らの中性子回折実験によって反強磁性相の磁気構造が同定されている。 $x = 0.50$ のごく近傍 (± 0.02 、縦の濃い斜線部) のみ CE タイプ（図 4.2）の反強磁性相がみられた。その周りを取り囲むように A タイプと呼ばれる層状反強磁性相（図 6.11 参照）が存在する。さらに $x = 0.60$ 付近の構造相転移を超えた領域で C タイプと呼ばれるストライプ状の反強磁性相が現れる。このようにホール濃度をパラメーターとして求めた一連の磁気構造の変化—強磁性 F から A タイプ反強磁性を経て C タイプ反強磁性になりエンド物質では本実験では得られていないが G タイプ反強磁性となる—は最近精力的に行われ

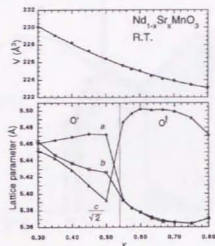


図 6.2: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の室温での単位格子体積（上段）および格子定数（下段）のホール濃度 x 依存性。Pbmn で標記した。

ている理論的予想 [83, 84, 85] と良く一致しており、逆に言うとも理論的予想を実験的に証明したという意義がある。

磁気的性質

このような磁性変化は電気伝導に著しく影響を及ぼすが、電気伝導を議論する前に、磁気的性質を基礎データを示しながらまとめることにする。図 6.4 は $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶に対して磁化の温度依存性を測定した結果である。上段が低ドーピング側、下段が高ドーピング側を示している。下段の磁化のスケールが上段の 20 倍程度拡大されていることに注意されたい。全体の相図 6.3 にまとめたように、低ドーピング側ではホール濃度 x の増加に従って徐々に T_c が上昇し、 $x = 0.45$ で最大の T_c を持つ。これはドーピングされたホールの増加に従って 2 重交換相互作用が強められることによる。さらにドーピング量を増加させると、 $x = 0.50$ の近傍の低温で電荷整列反強磁性転移が見られる。この電荷整列反強磁性相互作用の影響から $x = 0.45$ を越えた領域では、強磁性転移温度が徐々に低下している。さらに、高ドーピング領域では e_g 電子が少なくなることから、急速に 2 重交換相互作用による強磁性相互作用が抑えられ、本来持っている t_{2g} 電子の反強磁性的な超交換相互作用が支配的となり、反強磁性相が広がっている。高ドーピング領域（図 6.4 下段）では常磁性から反強磁性に転移しているというより、2 重交換相互作用による強磁性転移が、ある温度で反強磁性相に抑えられている形となっている。特に $x = 0.55$ では反強磁性転移温度 T_N 以上で強磁性の短距離秩序が Yoshizawa らの非弾性中性子散乱実験から明らかになりつつある。相図 6.3 の $x = 0.6-0.7$ の低温付近に見られる相 (CAF と表示) はスピンキヤント反強磁性相で $x = 0.63-0.67$ の

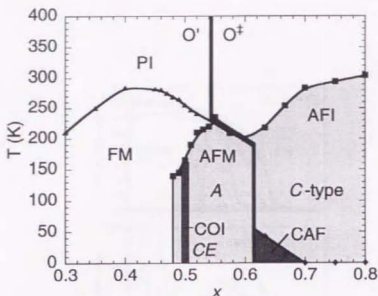


図 6.3: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の電子相図。記号は図 6.1 に同じ (AFM: 反強磁性金属相, CAF: スピンキヤント反強磁性絶縁体相)。詳細は本文参照

磁化の温度依存性の低温に急激な磁化の増大が見られる。

このスピンキヤント相を確かめるために $T = 5\text{K}$ で $M-H$ 曲線を測定した。その結果を図 6.5 に示す。 $x = 0.63, 0.67$ では明確な $M-H$ 曲線の折れ曲がりが見られ、ほとんど反強磁性的であるが僅かに自発磁化が現れている。自発磁化から予想されるスピンの傾きは約 6.8° ($x = 0.63$), 3.4° ($x = 0.67$) である。

電気伝導

次に、このような磁性（および結晶構造）変化に対応する電気伝導の変化について議論する。図 6.6 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の零磁場での $\rho-T$ 曲線を示す。図中上段から下段に向かってホール・ドープ量が増加している。低ドープ域では 2 重交換相互作用による強磁性金属相が現れている（図 6.6 上段）。

$x = 0.50$ 近傍では電荷整列相がホール濃度によってどのような変化を受けるのかが興味深い。その $x = 0.50$ 近傍では（図 6.6 中段）非常に小さなドープ量の変化でその電子状態が大きく変化している。つまり、 $x = 0.50$ を基準にすると、ホール濃度が 0.02 減少させるだけで低温での電荷整列反強磁性相が消失し、強磁性金属相が現れている。また最近の Kajimoto らの中性子散乱実験によると、最低温での電気抵抗率の値が比較的低い $10^{-2}\Omega\text{cm}$ 程度の値を示す $x = 0.49$ は完全な CE タイプの反強磁性ではなくキヤント的な複雑な磁気構造を持つことが明らかにされている。それに対応して磁化測定結果からも相転移後、完全に磁化が反強磁性的に零になるのではなく、有限の磁化（ $\sim 0.5\mu_B/\text{Mn site}$ 程度）を持つことが分かった。この状態は $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 系 [79, 80, 81] のフィリングをずらした時に

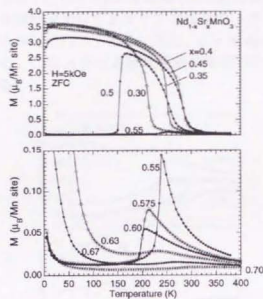


図 6.4: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の磁化の温度依存性。 $0.30 \leq x \leq 0.55$ (上段)、 $0.55 \leq x \leq 0.70$ (下段)。下段は上段の約 20 倍拡大して表示。

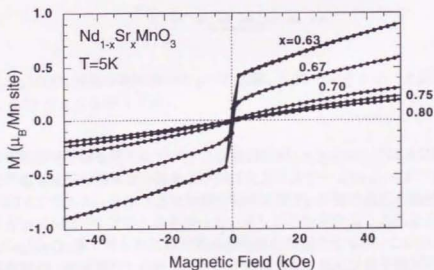


図 6.5: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 ($0.63 \leq x \leq 0.80$) の 5K での $M-H$ 曲線。 $x = 0.63, 0.67$ でスピニャントが見られる。

現れる、部分的に2重交換相互作用が生き返ることによって現れるスピンキャント反強磁性状態に近いように思われる。

さらに高ドーピング側の $x = 0.51, 0.52$ で見られる中途半端な電気抵抗率 $10^{-1} - 10^1 \Omega \text{cm}$ は A タイプ層状反強磁性体である $\text{Pr}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 結晶 [43, 49] の低い電気抵抗との類推で予想されるように反強磁性の状態が完全な CE タイプではなく A タイプに転移していることが最近の中性子実験から明らかにされつつある。また、 $x = 0.55 - 0.60$ でも、やはり低い電気抵抗率の状態が現れている。この A タイプ層状反強磁性相での異常な金属状態に関しては次節 6.2 で改めて議論する。

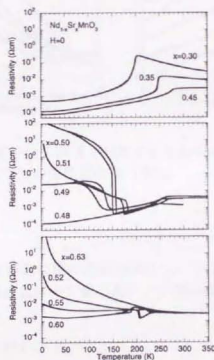


図 6.6: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶の零磁場中の $\rho - T$ 曲線。 $0.30 \leq x \leq 0.45$ (上段)、 $0.48 \leq x \leq 0.51$ (中段)、 $0.52 \leq x \leq 0.63$ (下段)。

結晶構造の相転移境界線を超えた C タイプ反強磁性相 ($x \geq 0.63$) では系は絶縁体になる。絶縁体領域での電気抵抗の温度依存性および活性化エネルギー $d(\ln \rho)/d(T^{-1})$ の温度依存性を示したのが図 6.7 である。ちょうど反強磁性転移温度 T_N で電気抵抗の温度勾配が大きくなっている ($d(\ln \rho)/d(T^{-1})$ がピークを持っている) ことが分かる。このような電気抵抗の飛びは $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 系で見られた電荷整列相転移を想起させるが、この $0.63 \leq x \leq 0.80$ の領域では電荷整列 (軌道整列) の証拠は中性子散乱実験、および電子線回折実験 [59] からは見つからなかった。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系と近いバンド幅を持つ $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 系においては、高ドーピング領域、例えば $x = 2/3$ でストライプ状の電荷整列相が観測されている [50, 78] のに対して、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系では見られていないのは、局所的な歪みの大きさが両者で異なっていることに原因の一つがあるように思われる。

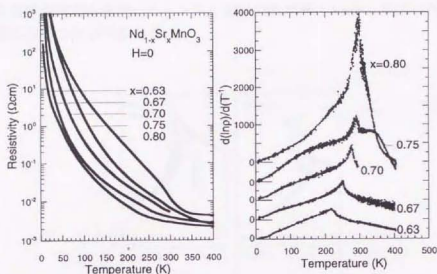


図 6.7: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶高ドープ領域 ($0.63 \leq x \leq 0.80$) での $\rho-T$ 曲線 (左) および活性化エネルギー $d(\ln \rho)/d(T^{-1})$ の温度依存性 (右)。

6.1.2 磁場効果

$x = 0.50$ 近傍の A タイプ反強磁性相の磁場効果については次節 6.2 で論ずるので、ここでは複雑なその中間領域以外の低ドープ側と高ドープ側の両端の磁場効果のみ議論する。

低ドープ領域 ($0.30 \leq x \leq 0.45$)

図 6.8 に低ドープ領域の磁場中での電気抵抗の温度依存性を示す。前章の 1 電子バンド幅依存性の時と同様に、強磁性転移温度 T_c の減少に伴って、 T_c 以上での半導体的な挙動が強まっている。キャリアの運動エネルギーを測る目安となる T_c の減少は相対的に電子-格子相互作用の増大をもたらしているように見える。このような比較的高抵抗の状態は図に示されているように、外部磁場の印加によって低抵抗の強磁性金属相に転移する。この場合もバンド幅依存の時と同じように、 T_c が低いほど抵抗の上昇が激しく、その結果大きな磁気抵抗効果を生む。

図 6.9 に低ドープ結晶の等温磁気抵抗効果を示す。磁場中での温度依存性からも明らかとなり、 T_c の減少に伴い MR 値は大きくなっている。例えば比較的高い $x = 0.45$ ($T_c = 282\text{K}$) では $\rho(H)/\rho(0) = 0.5$ ($T = 290\text{K}$) なのに対し、 $x = 0.30$ ($T_c = 210\text{K}$) では $\rho(H)/\rho(0) = 0.04$ ($T = 215\text{K}$) にまで達する。また図 6.9 から明らかな通り、その動作磁場は T_c の減少に従って、低磁場側にシフトしている。このように、実験結果としては T_c の減少が MR 値の増大・低動作磁場につながるということが明らかとなったが、動作温度は低下している。応用上は動作温度自体も室温程度まで引き上げる必要があり、動作温度の上昇と

MR 値の増加は相反すると言える。この動作温度の上昇および低動作磁場の課題は、さらに高い強磁性転移温度材料を用いたトンネル磁気抵抗効果 (TMR) 効果など、異なるアプローチが必要になるかと思われる。

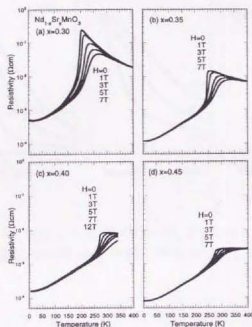


図 6.8: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 ((a) $x = 0.30$, (b) 0.35 , (c) 0.40 , (d) 0.45) の磁場中の $\rho - T$ 曲線。

高ドーピング領域 ($0.63 \leq x \leq 0.75$)

高ドーピング領域の磁場中の電気抵抗の温度依存性を示したのが図 6.10 である。高ドーピング領域では e_g 電子が少なく 2 重交換による強磁性相互作用が t_{2g} の反強磁性相互作用に抑えられている。したがって高ドーピングの反強磁性相では 7 T までの外部磁場では反強磁性相を強磁性相に変化させるような現象は見られず、外部磁場効果はほとんどないといってよい。ただし、 $x = 0.63, 0.67$ のスピנקヤント相では、磁場の印加により部分的に強磁性相関が生まれ、比較的大きな負の磁気抵抗効果が観測された (図の縦軸が対数スケールであることに注意されたい)。

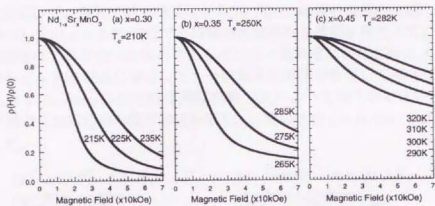


図 6.9: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 (a) $x=0.30$, (b) 0.35 , (c) 0.45 の T_c 直上での等温磁気抵抗効果。縦軸は零磁場での電気抵抗率 $\rho(0)$ の値で規格化した。

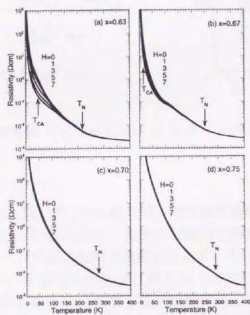


図 6.10: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶 (a) $x=0.63$, (b) 0.67 , (c) 0.70 , (d) 0.75 の磁場中の $\rho-T$ 曲線。 T_N は反強磁性転移、 T_{cA} はスピンキャント転移温度を示す。

6.2 Aタイプ層状反強磁性相の異方的電気伝導

図 6.6 で示したように、電荷整列相転移を示す $x = 0.50$ からほんの僅か 0.02 ずらすだけで反強磁性相の磁気構造は CE タイプから A タイプの層状構造をもつようになり、その磁気構造変化に対応して、電気抵抗も絶縁体から $10^{-2}\Omega\text{cm}$ 程度の金属的な値に変化した。最近 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系の $x = 0.55$ 付近でも同様の反強磁性金属相が発見されている [86]。本節では、反強磁性体でありかつ金属的であるという一見異常な物性を持つ A タイプ層状反強磁性体である $x = 0.55$ 結晶に着目して、その磁気伝導現象を詳しく調べた。

まず、図 6.11 に Kawano らの中性子散乱実験 [43] によって明らかにされた $x = 0.55$ 結晶の A タイプ層状反強磁性相の磁気構造を示す。比較のため $x = 0.50$ の CE タイプの反強磁性相も示した。

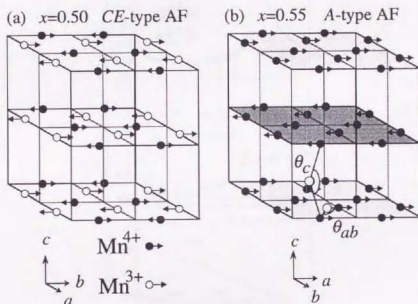


図 6.11: CE タイプ反強磁性体 ((a) $x = 0.50$) と A タイプ層状反強磁性体 ((b) $x = 0.55$) [43]。 $P6mm$ 標記。

A タイプ反強磁性体は図を見て明らかな通り異方的な磁気構造を持つ。したがって Kawano らが論文 [43] 中でも指摘しているように、異方的な電気伝導が期待される。そこで、これまで異方性を考慮せずにランダムな方向で測定を行っていた A タイプ層状反強磁性相を示す $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.55$) 結晶のデータ (図 6.6) に対して、異方性を考慮して再測定を行った。つまり異方的磁気構造を反映する電気伝導の異方性を明らかにするために、強磁性結合している面内 (ab 面) と反強磁性結合している面間 (c 軸方向) の異方性を測定した。

異方性測定用試料は pseudo cubic の結晶軸に沿って結晶を切りだし、完全なシングル・ドメインの結晶は得られず若干マルチ・ドメイン構造は残るものの、X 線によってチェックし期待した方向に多く揃っているものを準備した。

図 6.12 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.55$) 結晶のゼロ磁場中での磁化、結晶格子、および電

気抵抗の温度依存性を示す。磁化と電気抵抗の温度依存性に関しては異方性を測定した。図中磁化測定方向と電気抵抗測定方向を示したが、 $Pbnm$ の orthorhombic な方向で標記しているため混乱をまねきそうなので注意すると、 $[001]$ と書いたのは文字どおり pseudo cubic でとっても orthorhombic でとっても同じ c 軸方向で、反強磁性結合している方向をさす (out-of-plane とも記述した)。 $[110]$ 、 $[1-10]$ と書いたのは pseudo cubic の主軸 a_0 , b_0 軸方向であり、強磁性面内を示す (inplane)。この pseudo cubic の主軸 a_0 , b_0 軸方向は両者とも orthorhombic の a , b 軸を平均化したもので本質的に差はない。実験上 $[100]$ や $[010]$ の方向をラウエ写真の実験だけから同定して切り出すのが困難であるため、便宜的にそうしているだけで、いずれにしろ強磁性面内が測定できることになる。

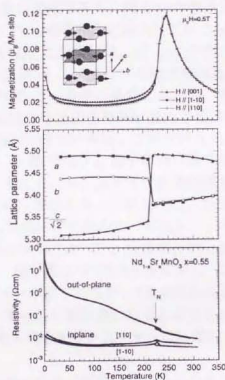


図 6.12: $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ 結晶の磁化（上段、挿入図は A タイプ層状反強磁性相の模式図）、格子定数（中段）および電気抵抗（下段）の温度依存性を示す。

磁性を見ると既に前節でも示したように、2重交換相互作用によって強磁性転移しかかっていたものが220K付近の反強磁性転移で抑え込まれる形となっている。垂直磁化が平行磁化よりも大きな値を持つという一般的な反強磁性相の教科書的な振舞いも確認された。この220K付近の反強磁性転移は中段に示したように、格子定数の変化を伴った1次転移である。（1次相転移を反映した温度ヒステリシスは図6.13に示した。）

問題の電気抵抗の異方性に注目すると、磁気構造から予想される振舞いと矛盾しない結果を示した。つまり、反強磁性結合をしている面間方向 (c 軸方向) の電気抵抗は T_N 以下で絶縁的に上昇していくのに対して、強磁性結合している面内 (ab 面内) では T_N 以下で100K付近まで金属的に電気抵抗が減少している。反強磁性結合をしている面間方向と

強磁性結合している面内方向の電気抵抗の異方性は、最低温（30mK）で約4桁程度あることが明らかとなった（低温部分に対数スケールで拡大した図 6.14 も参照）。

この大きな電気抵抗の異方性は、結晶構造（3次元ペロブスカイト構造）が擬立方晶でほとんど等方的であることから、磁気構造の異方性を反映して強磁性面内に磁気的に電子が閉じこめられていることを示唆している。つまり強いフント結合により、反強磁性的に結合している方向への電子の飛び移りは許されず、強磁性的に結合している方向だけ電子は移動できるためであると考えられる。（ T_N 以上の常磁性状態でも見られている異方性は、結晶構造の異方性、すなわち図 6.11 中の $\theta_{ab} \sim 170^\circ$ と $\theta_{ab} \sim 157^\circ$ の差に起因していると考えられている。）

さらに重要な点は格子定数の変化である。図 6.12 中段を見れば明らかのように、A タイプ反強磁性相への転移に伴って、強磁性的に結合している ab 面内は広がり、反強磁性的に結合している c 軸は縮んでいる。この変化は、 x^2-y^2 タイプの軌道が ab 面内で整列していることを示唆している。つまり x^2-y^2 タイプの軌道整列によって、 e_g 電子は ab 面内でのトランスファーを最も大きくして、自身の運動エネルギーを有効に稼ぐことができる。その結果 e_g 電子の遍歴性に起因する強磁性相関が面内で発達していると考えられる。一方、面間方向では、orthorhombic な歪みを無視して理想的な場合を考えると、上記の x^2-y^2 タイプの軌道整列によって、 c 軸方向の e_g 電子の飛び移りが全く存在しないので、絶縁体的な振舞いを持っていると考えられる。A タイプ反強磁性相でスピン・キャント相が見られないことも、重要な実験的な証拠と考えられる [87]。つまり、同じ A タイプの反強磁性絶縁体相の母物質 LaMnO_3 結晶にごく僅かホールをドープすると、導入されたホールが動き回りその結果 2 重交換相互作用によって、反強磁性的に結合していたスピンを強磁性的に揃えて、スピン・キャント相が現れる（図 6.1 左参照）。このことを本系にあてはめると、もし c 軸方向のトランスファーが出てくると、2 重交換相互作用により、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ の場合と同じように、スピン・キャント相が現れると考えられる。実際にはスピン・キャント相が存在しないので、 c 軸方向のトランスファーはほぼ完全に零になっている状況にあると考えられる。

このように、A タイプ反強磁性相で観測された大きな異方性は、フント結合エネルギーによってほとんど完全にスピン偏極した電子が、軌道整列効果によって強磁性面内に磁気的に閉じ込められていることを示唆するものである。ここで注意したいのは軌道整列と呼んでいるものの、局在的に静的な長距離秩序が見られるのではないと言う点である。今まで述べてきたように x^2-y^2 の軌道のみを使って伝導していると言う意味で軌道整列と呼んでいる。したがって T_N 以下の電子線回折や中性子回折実験では静的な長距離秩序は見つからない [59]。

このような擬 2 次元的な伝導では、極低温の電気伝導に興味が持たれる。完全な 2 次元系では金属状態がありえないので、 c 軸方向が絶縁体で ab 軸方向が金属であるという状況はありえないと考えられる。強磁性面内（ ab 面内）でも 100K 付近から若干の抵抗増加がみられており、これを 2 次元的な伝導の局在効果であると見なすと結局系の基底状態は絶縁体であるかも知れない。この点に着目し希釈冷凍機温度まで両者の電気伝導を測定した（図 6.14 の零磁場を参照）。図 6.14 のデータから明らかな通り、 ab 軸方向の電気伝導は有限の値に留まり、系の基底状態が異方的な 3 次元金属であることが結論される。一見発散

的に見えていた c 軸方向の電気抵抗は飽和を見せて、やはり有限の電気伝導で留まっている。この c 軸方向の伝導の原因としては、orthorhombic な傾きによる軌道の重なりか、あるいはマルチ・ドメイン構造によって c 軸方向に ab 軸が混ざって起こる電流リークが効いているのではないかと考えている。この c 軸方向の伝導の結果、系は異方的な 3 次元金属状態を示していると考えられる。

6.2.1 磁気抵抗効果

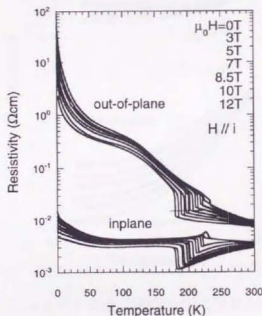


図 6.13: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.55$) 結晶の磁場中での $\rho-T$ 曲線。out-of-plane は反強磁性的に結合した c 軸方向、inplane は強磁性面内 (ab 面内) を表す。磁場は抵抗測定方向と同じ向きに印加した。

次に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.55$) 結晶の磁場効果について議論する。図 6.13 に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.55$) 結晶の強磁性面間 (inplane) と反強磁性的面間方向 (out-of-plane) の磁場中での電気抵抗の温度依存性を示す。図 6.14 は低温部分を対数スケールで拡大し、縦軸を電気伝導度で表したものである。印加磁場の増大によって、 T_N は徐々に低温側にシフトし、定性的には反強磁性相互作用によって抑え込まれていた 2 重交換相互作用による強磁性金属相が磁場の印加によって、現れてくる形になっている。また、面内・面内両方向とも広い温度範囲で比較的大きな負の磁気抵抗効果が見られた。 c 軸方向での磁気抵抗効果は以下のように定性的に解釈される。いま磁場は反強磁性結合方向 (c 軸方向)

に印加されている。それ故強磁性面内に横たわっていたスピンは磁場方向に徐々にキャン
トしていく。図 6.15 下段に示したように、 $T = 4.2\text{K}$ において 12T の印加磁場に対応する
スピン・キャント角は約 10° と計算される。このように反強磁性状態にあったスピンは外
部磁場の印加によって強制的にスピン・キャントを起こし、その結果 t_{2g} の局在スピン間の
角度 θ_{ij} が減少し c 軸方向の実効的なトランスファーは $t_{ij} = t_0 \cos(\theta_{ij}/2)$ にしたがって増大
すると理解される。

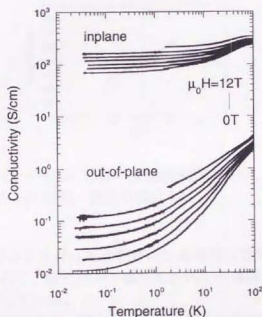


図 6.14: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.55$) 結晶の磁場中での電気伝導度の温度依存性。out-of-plane は反強磁性的に結合した c 軸方向、inplane は強磁性面内 (ab 面内) を表す。横軸は対数目盛りである。

また、 c 軸方向の磁気抵抗効果に関して磁場方向依存性を測定したのが図 6.16 である。
磁場を強磁性面内 ($H \parallel ab$) に印加した場合と反強磁性的な面間 ($H \parallel c$) に印加した場合で、
測定した磁場強度 ($H \leq 12\text{T}$) においては、MR 値にほとんど差がなかった (図 6.16 上
段)。 $M-H$ 曲線 (下段) から分かるとおり、一般的な反強磁性相で定義されている垂直
磁化 (容易化軸、本系の場合 $H \parallel c$) が平行磁化 (困難軸、 $H \parallel ab$) よりほんの少し大き
いだけで、ほとんど差が無い。つまり測定した温度と磁場強度では、両方向ともメタ
磁性転移を起こすまでには至らず、ほとんど反強磁性 ($M = 0$) の状態が磁場印加によ
ってほんの少しキャントした状態 ($M = 0.6\mu_B/\text{Mn site}$, $T = 5\text{K}$) になる。また、その
スピン・キャントによる強磁性的磁化の大きさが磁場方向性によらず同程度なので、
磁気抵抗値に関しても同程度の効果を及ぼしていると考えられる。

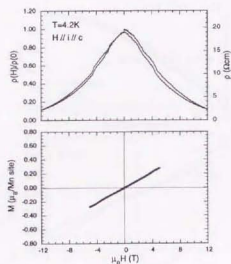


図 6.15: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.55$) 結晶の反強磁性的に結合した c 軸方向の等温磁気抵抗効果とそれに対応した $M-H$ 曲線。測定温度は 5K。

T_N 直下では、ヒステリシスを伴った相転移的な磁気抵抗効果となる (図 6.17)。これは 1 次相転移に起因するもので、磁化はメタ磁性転移的に反強磁性から弱い強磁性にヒステリシスを伴ってジャンプしている。

面内の磁気抵抗効果については、ほとんど既にスピンの強磁性的に揃っているのにも関わらず、さらに電気抵抗が減少し負の磁気抵抗効果が見られるのは、一見不思議に思われる。この負の磁気抵抗に関しては、上記のような c 軸方向の負の磁気抵抗効果が強磁性面内の電気伝導にも影響を及ぼしていると考えられる。つまり、磁場を強磁性面内にかけた場合でも c 軸方向の電気伝導は増加するので、零磁場でほとんど強磁性面内に磁氣的に閉じ込められていたキャリアーは、 c 軸方向の伝導が良くなる分、界面での散乱を減じて、3 次元的な伝導を持つようになる。この効果によってやはり強磁性面内においても負の磁気抵抗効果が観測されると考えられる。これは、別の見方をすると、金属多層膜の GMR 効果 [16] で観測されている、いわゆる CIP (current in plane) の磁気抵抗効果と類似の効果であるとも考えられる。CPP (current perpendicular to plane) の磁気抵抗効果が磁氣的散乱の効果が最も大きく、大きな負の値を示すが、一方 CIP も界面のスピンの散乱が減少し、CPP-MR よりも効果は小さいが、負の磁気抵抗効果が見られている。このような状況に類似の効果ではないかと考えられる。また、可能性としては、いくらかはマルチ・ドメイン構造の影響もあるのではないかと考えている。

最後に A 型反強磁性体 ($x = 0.55$) との比較のために CE タイプの反強磁性体 $x = 0.50$ 結晶についても異方性測定をおこなった。図 6.18 に ab 面 (inplane) と c 方向 (out of plane)

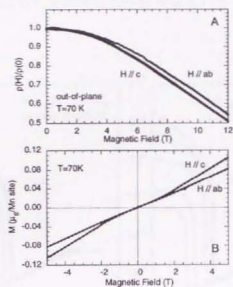


図 6.16: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.55$) 結晶の c 軸方向の等温磁気抵抗効果 (上段) とそれに対応した $M-H$ 曲線 (下段) の印加磁場方向依存性。磁場を強磁性面内 ($H \parallel ab$) と面間 ($H \parallel c$) に印加した。

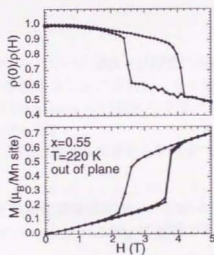


図 6.17: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.55$) 結晶 c 方向の等温磁気抵抗と対応する $M-H$ 曲線。測定温度は T_N 直下の 220 K。

の電気抵抗の異方性を示す。Aタイプと異なり、図 6.18 から明らかな通り、磁場効果も含めてほとんど差がなく等方的であると結論される。これは CE タイプの反強磁性相が A タイプと異なり、 c , ab 両方向ともに反強磁性的に結合していることに起因していると考えられる。

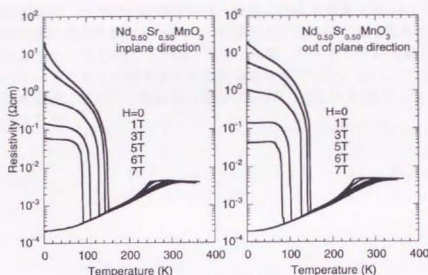


図 6.18: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.50$) 結晶の磁場中での電気抵抗の異方性。inplane が ab 面、out of plane が c 方向に対応。図 6.11 も参照のこと。

6.3 本章のまとめ

本章では、広い組成範囲にわたってホール濃度 x が精密に制御された良質の $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.3 \leq x \leq 0.80$) 結晶試料を作製することに成功し、その電子物性を測定し、その電子相図を得た。この電子相図には Yoshizawa らの最新の中性子散乱実験の成果も盛り込まれ、反強磁性相の磁気構造を含んでいる。

この電子相図から分かることは、図 6.3 自身から明らかではあるが、強調したい点を列挙すると、以下ようになる。

- CE タイプの電荷整列反強磁性絶縁体相が $x = 0.50$ のごく近傍 ($x = \pm 0.02$) にしか存在せず、キャリアーの commensurability に敏感である。
- CE タイプの電荷整列反強磁性絶縁体相を除くと磁性変化は強磁性 F 相 \rightarrow A タイプ層状反強磁性相 \rightarrow C タイプストライプ状反強磁性相と変化し、理論的予想を裏づけるものである。

- *A*タイプおよび *C*タイプ反強磁性相では電荷・軌道整列に起因する超格子構造は観測されなかった。

さらに *A*タイプ層状反強磁性相を示す $x = 0.55$ 結晶に対して精密な結晶方位出しを行い、反強磁性結合した方向と強磁性面内の両方向の試料を準備し異方性を測定した。その結果、強磁性面内では金属的であり、反強磁性結合方向で絶縁体的であることが明らかとなった。反強磁性結合した方向と強磁性面内との異方性は最低温 (30mK) において約 10^4 であった。結晶構造が擬立方晶にもかかわらず観測されたこの大きな異方性は、 $x^2 - y^2$ の軌道整列効果によって、ほとんど一方向にスピン偏極したキャリアが強磁性面内に磁氣的に閉じこめられていることを示唆するものであると考えている。さらにこの *A*タイプ反強磁性相の広い温度範囲において、比較的大きな $(\rho_c(H)/\rho_c(0)) \sim 0.10$, $T = 4.2\text{K}$ 負の磁気抵抗効果が観測された。

第7章 まとめ

本論文では、巨大磁気抵抗を示すペロブスカイト型マンガン酸化物を研究対象とし、粒界散乱の問題を避けるために、浮遊帯域溶融法（Floating Zone (FZ) 法）により良質の結晶試料を作製し、その電子物性を研究した。特に巨大磁気抵抗効果の起源を明らかにするために、種々の電子論的パラメーター（1電子バンド幅、バンドフィリング等）を非常に精密に変化させた一連の結晶試料を作製し、系統的に磁気伝導現象を研究した。また、良く知られているスピン-電荷結合（Hund 結合）だけでなく、今まで強く意識されていなかった格子あるいは軌道の自由度との結合に着目し検討を行った。さらに外場効果としては磁場以外に、圧力効果に関しても実験を行った。その結果以下のことが明らかとなった。

1. B サイト置換効果

2重交換相互作用による強磁性金属相が現れる典型物質である $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.30$) 結晶を母物質とし、B サイト（Mn サイト）を磁気的性質が異なる他の元素で置換することによって、Mn サイト間の磁気的長距離秩序を崩し、その磁気伝導の変化を調べた。置換量による変化を検討した結果、置換量の増加に伴い、強磁性転移温度 T_c の減少が見られた。これは伝導を担う Mn サイトが不純物で置換されたことにより e_g 電子のトランスファーが減少したことによる。また、 T_c の減少に伴い磁気抵抗（MR）値の増加が見られた。

さらに約 10–20% 程度の B サイト置換によって、比較的大きな磁気抵抗効果を T_c よりも低温の広い温度範囲で動作させることに成功した。これは母物質では得られなかったもので、B サイト置換によって人為的に単結晶試料を多結晶体的に小さなグレインに区切ることによって、積極的にグレイン間の散乱を増加させ、それを利用したものである。

また低温では、磁気抵抗効果が比較的低い磁場（ $\sim 0.1\text{T}$ ）で動作する実験結果が得られた。これは零磁場中ではランダムな方向を向いている各グレインのスピンの比較的低磁場で強磁性的に揃うことに起因していると考えられる。つまりグレイン間の粒界をトンネル障壁とする強磁性トンネル接合に起因するスピン分極トンネル磁気抵抗効果（TMR）の現れではないかと考えられる。

置換元素種による違いに着目すると、3d 遷移金属ではどの元素もほぼ同様の効果を示した。Ti 元素だけ例外的に大きな変化を示したが、これは実効的なホール濃度の減少が原因であると考えられる。

2. 電荷整列相転移と磁場融解現象

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.50$) 結晶において、電荷整列相転移を発見し、温度および磁場をパラメーターとして変化させ物性測定を行い、電荷整列現象の電氣的・磁氣的・結晶学

的な性質を明らかにした。電荷整列相転移に伴い、強磁性金属が CE タイプの反強磁性絶縁体になることが分かった。またこの電荷整列相転移が格子定数の不連続な変化を伴った 1 次転移であることを X 線構造解析により明らかにした。

さらに電荷整列相は温度以外のパラメーターである磁場の印加によっても転移させることができることを実験的に示した。つまり磁場の印加によって電荷整列相は壊され、反強磁性絶縁体から強磁性金属に転移した。この相転移を磁気抵抗の観点からみると、低温では MR 値が 10^6 にも及ぶ非常に巨大な磁気抵抗効果を示すことになる。また、この電荷整列相の磁場融解による巨大磁気抵抗効果が結晶構造変化を伴っていることを歪みゲージによる測定によって明らかにした。

これら磁気伝導測定を基にして、磁場-温度平面上に、電荷整列反強磁性絶縁体相-強磁性金属相の相境界を電子相図としてまとめた。磁場-温度平面上の電子相図において 1 次相転移に起因するヒステリシス領域が低温において著しく増大することを見出し、これを準安定相から絶対安定相への熱的励起の抑制によって解釈し、さらに液滴モデルによって半定量的に説明した。この特徴的な電子相図から低温での準安定相の拡がりを利用し、磁場-温度平面内での掃引経路を選ぶことによって、金属-絶縁体-金属のリエントラント相転移が見られることを具体的に示した。

3. バンド幅制御によるスピン-電荷-格子結合物性

電荷整列相転移を示す $\text{Nd}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 結晶を起点として、 A サイトイオンの組み合わせを変化させることによって、1 電子バンド幅を精密に制御した一連の結晶試料を製作し、スピン-電荷-格子の各自由度が強く結合することによって引き起こされる多様な物性を明らかにした。

2 重交換による強磁性相互作用と電荷整列反強磁性相互作用が拮抗する $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 系において、低温で過冷却状態にある準安定な強磁性金属相を発見した。準安定強磁性金属相は外部圧力の印加により絶対安定な電荷整列相に相転移させることができた。この準安定相がみせる異常な逆圧力効果（金属-絶縁体相転移）は等温磁気抵抗測定から導出された磁場-温度平面上の電子相図の系統的な変化によって定性的に理解された。また、組成-温度平面上の電子相図と圧力-温度平面上の電子相図を比較することにより、外部圧力と組成変化（化学圧力）が良くスケールすることを明らかにした。

さらに、1 電子バンド幅の減少によって T_c が低下し、それとともに強磁性転移にともなう電気抵抗の減少が通常の 2 次転移的な緩やかな振舞いから、結晶格子変形を伴った 1 次相転移的な急峻な変化に徐々に移行していく様子を系統の実験データによって示した。またこのバンド幅減少にともなう電気伝導の変化の起源として、磁気的性質が Curie-Weiss 則に従う通常の強磁性相転移から徐々にずれて、 T_c 以上で反強磁性的な揺らぎ（電荷・軌道整列不安定性）が顕著になることを見出した。バンド幅の狭い典型的な $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ ($y = 0.94$) 結晶において、上記の反強磁性的な揺らぎを利用することによって、 T_c 直上 (115K) で比較的低磁場 ($\sim 0.5\text{T}$) で 3 桁以上もの巨大な MR 値を得ることに成功した。

4. バンドフィリング制御による電子相図と異方的伝導

バンド幅と同様に重要な制御パラメーターであるバンドフィリングを制御した

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶を製作し、その電子相図を決定した。電子相図の特徴として CE タイプの電荷整列反強磁性絶縁体相が $x = 0.50$ のごく近傍 ($x = \pm 0.02$) にしか存在せず、キャリアの commensurability に敏感であること。また CE タイプの電荷整列反強磁性絶縁体相を除くと、磁気構造変化は強磁性 F 相 $\rightarrow A$ タイプ層状反強磁性相 $\rightarrow C$ タイプストライプ状反強磁性相と変化することを明らかにした。この磁気構造変化は理論的予想を裏づけるものである。

さらに A タイプ層状反強磁性相を示す $x = 0.55$ 結晶に対して精密な結晶方位出しを行い、反強磁性結合した方向と強磁性面内の両方向の試料を準備し、その異方的電気伝導を測定した。その結果、強磁性面内では金属的であり、反強磁性結合方向で絶縁体的であることが明らかとなった。反強磁性結合した方向と強磁性面内との異方性は、最低温 (30mK) において約 10^4 に達することが分かった。また、希釈冷凍機温度までの電気抵抗の温度依存性測定によって、 $x = 0.55$ 結晶の基底状態が異方的 3 次元金属であることを示した。結晶構造が擬立方晶にもかかわらず観測されたこの大きな異方性は、 $x^2 - y^2$ の軌道整列効果によって、ほとんど一方向にスピン偏極したキャリアが強磁性面内に磁氣的に閉じこめられていることを示唆するものであると考えられる。さらにこの A タイプ反強磁性相の広い温度範囲において、比較的大きな負の磁気抵抗効果 (例えば 4.2K において、 $\rho_c(0)/\rho_c(H) \sim 10$) が観測された。

このように本研究では、電子論的パラメーター (1 電子バンド幅、バンドフィリング) を精密に制御することによって、磁場のような小さなエネルギースケールを持つ示強変数によっても、構造相転移や比較的高温での絶縁体-金属転移を制御可能であることを実験的に明らかにした。また、その新規な磁気伝導機能の発現には「スピン-電荷-格子 (軌道)」各系の自由度の間の強い結合が重要な役割を担っていると考えられる。

また本論文で議論した準安定相を磁場や圧力以外の外場—例えば電場 [72]、X 線 [70]、光 [71] などで制御できることも最近になって明らかになりつつある。このような電子物性の新規な外場制御のメカニズムも今後の研究課題である。さらに本研究によって明らかにされた電荷整列相を中心とする基礎物性は、高品位のエピタキシャル薄膜にその機能を移すことが可能になりつつある [88, 89]。今後の展開として銅酸化物高温超伝導体の酸化物薄膜作製技術で培われた原子層単位で制御可能な積層化技術を適用すれば、ペロブスカイト型酸化物はそれぞれほとんど同じ格子定数を持つので、豊富な物性を示すペロブスカイト型遷移金属酸化物をエピタキシャル成長によって複合化し、新規な機能性を発現させる可能性があると考えられる。

参考文献

- [1] R. M. Kusters, J. Singleton, D. A. Keen, R. McGreevy, W. Hayes, *Physica B* **155**, 362 (1989).
- [2] K. Chahara, T. Ohno, M. Kasai, and Y. Kozono, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1990 (1993).
- [3] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Shultz, and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
- [4] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen, *Science*, **264**, 413 (1994).
- [5] M. McCormack, S. Jin, T. H. Tiefel, R. L. Greene, and T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3045 (1994).
- [6] G. C. Xiong, Qi Li, H. L. Ju, S. N. Mao, L. Senapati, X. X. Xi, R. L. Greene, and T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1427 (1995); G. C. Xiong, Qi Li, H. L. Ju, R. L. Greene, and T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1689 (1995).
- [7] 総合的な文献として 固体物理 **32**, No. 4 (1997), 「巨大磁気伝導の新展開」特集号.
- [8] A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tomioka, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature (London)* **373**, 407 (1995).
- [9] A. Asamitsu, Y. Moritomo, R. Kumai, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev B* **54**, 1716 (1996).
- [10] 朝光敦, 守友浩, 十倉好紀, 固体物理 **30**, 733 (1995).
- [11] 守友浩, 十倉好紀, 固体物理 **31**, 579 (1996).
- [12] Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Nature (London)* **380**, 141 (1996).
- [13] 総合的な文献として、M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* in press.

- [14] 初期の遷移金属酸化物の研究の総括として、J. B. Goodenough and J. M. Longon, *Magnetic and Other Properties of Oxides and Related Compounds*, edited by K. -H. Hellwege and O. Madelung, Landolt-Bornstein, New Series, Group 3, Vol. 4, Pt. a (Springer-Verlag, Berlin, 1970).
- [15] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
- [16] 物理学論文選集 VII 「巨大磁気抵抗効果」, 新庄輝也, 前川 祯通, 責任編集, (日本物理学会, 1996).
- [17] Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and N. Furukawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 3931 (1995).
- [18] Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, A. Asamitsu, Y. Tomioka, T. Arima, and G. Kido, *Materials Science & Engineering B* **31**, 187 (1995).
- [19] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995).
- [20] N. Furukawa *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 3214 (1994).
- [21] C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- [22] P. W. Anderson and H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955).
- [23] P. -G. de Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960)
- [24] 有馬孝尚, 博士論文, 東京大学 (1993).
- [25] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751 (1976).
- [26] J. B. Torrance, P. Lacorre, A. I. Nazzari, E. J. Ansaldo, and Ch. Niedermayer, *Phys. Rev. B* **45**, 8209 (1992).
- [27] H. Y. Hwang, S-W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio, and B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 914 (1995).
- [28] Y. Okimoto, T. Katsufuji, Y. Okada, T. Arima, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51**, 9581 (1995).
- [29] Y. Okimoto, T. Katsufuji, T. Ishikawa, A. Urushibara, T. Arima, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 109 (1995).
- [30] H. Y. Hwang, T. T. M. Palstra, S-W. Cheong, and B. Batlogg, *Phys. Rev. B* **52**, 15046 (1995).
- [31] Y. Moritomo, A. Asamitsu, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51**, 16491 (1995).

- [32] Y. Moritomo, H. Kuwahara, and Y. Tokura, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 556 (1997).
- [33] Y. Moritomo, H. Kuwahara, Y. Tomioka, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **55**, 7549 (1997).
- [34] R. A. M. Ram, P. Ganguly, and C. N. R. Rao, J. Solid State Chem. **70**, 82 (1987).
- [35] Y. Moritomo, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Tokura, and Y. Matsui, Phys. Rev. B **51**, 3297 (1995).
- [36] B.J. Sternlieb, J.P. Hill, U.C. Wildgruber, G.M. Luke, B. Nachumi, Y. Moritomo, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **76**, 2169 (1996).
- [37] T. Kimura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, M. Tamura, and Y. Tokura, Science **274**, 1698 (1996); T. Kimura, A. Asamitsu, Y. Tomioka, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **79**, 3720 (1997).
- [38] M. Marezio, J.P. Remeika, and P.D. Dernier, Acta Crystallogr. Sect. B **26**, 2008 (1970).
- [39] D.A. MacLean, Hok-Nam Ng, and J.E. Greedan, J. Solid State Chem. **30**, 35 (1979).
- [40] A. J. Millis, P. B. Littlewood, and B. I. Shraiman, Phys. Rev. Lett. **74**, 5144 (1995).
- [41] A. J. Millis, B. I. Shraiman, and R. Mueller, Phys. Rev. Lett. **77**, 175 (1996).
- [42] Y. -I. Kim, and F. Izumi, J. Ceram. Soc. Jpn. **102**, 401 (1994).
- [43] H. Kawano, R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **78**, 4253 (1997).
- [44] 梶本亮一、修士論文、東京大学 (1997).
- [45] P. Shiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **75**, 3336 (1995).
- [46] R. Mahesh, R. Mahendiran, A. K. Raychudhuri, and C. N. R. Rao, Appl. Phys. Lett. **68**, 2291 (1996).
- [47] H. Y. Hwang, S-W. Cheong, N. P. Ong, and B. Batlogg, Phys. Rev. Lett. **77**, 2041 (1996).
- [48] H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, and Y. Tokura, Science **270**, 961 (1995).
- [49] Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, H. Kuwahara, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **74**, 5108 (1995).
- [50] C. H. Chen and S-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **76**, 4042 (1996).

- [51] G. Xiao, E. J. McNiff, Jr., G. Q. Gong, A. Gupta, C. L. Canedy, and J. Z. Sun, *Phys. Rev. B* **54**, 6073 (1996)
- [52] P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio, and S-W. Cheong, *Phys. Rev. B* **55**, 3015 (1997).
- [53] E. O. Wollan and W. C. Koehler, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955)
- [54] Z. Jirak, S. Krupicka, V. Nekvasil, E. Pollert, G. Villeneuve, and F. Zounova, *J. Mag. Mag. Mat.* **15-18**, 519 (1980).
- [55] Z. Jirak, S. Krupicka, Z. Simsa, M. Dlouha, and Z. Vratislav, *J. Mag. Mag. Mat.* **53**, 153 (1985).
- [56] K. Knizek *et al.*, *J. Solid State Chem.* **100**, 292 (1992).
- [57] T. Mizokawa, (private communication).
- [58] 田島圭介、下村晋、篠田嘉雄、政田元太、大隅寛幸、木田芳利、*固体物理* **32** No. 8, 650 (1997); S. Shimomura *et al.*, private communications.
- [59] J.Q. Li and Y. Matsui, private communications.
- [60] Y. Murakami, H. Kawada, M. Tanaka, T. Arima, Y. Moritomo, and Y. Tokura, preprint.
- [61] Y. Tokura, H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tomioka, and A. Asamitsu, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3184 (1996).
- [62] 例えば、Y. Imry, *J. Phys. C, Solid State Phys.* **8**, 567 (1975).
- [63] N. Nagaosa and H. Fukuyama (private communications); J. S. Langer, *Ann. Phys.* **41**, 108 (1967); E. M. Lifshitz and L. P. Pitaevskii, in *Physical Kinetics: vol. 10 of Course of Theoretical Physics*, L. D. Landau and E. M. Lifshitz, Eds. (Pergamon Press, Oxford, 1981), pp. 427-447; J. D. Gunton, M. San Miguel, P. S. Sahni, in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, C. Domb and J. L. Lebowitz, Eds. (Academic press, London, 1983), vol. 8, chap. 3; C. N. R. Rao and K. J. Rao, *Phase Transitions in Solids* (McGraw Hill, New York, 1987); J. Feder and D. S. McLachlan, *Phys. Rev.* **177**, 763 (1969).
- [64] H. Kuwahara and Y. Tokura, "Giant Magnetoresistance and related Properties of Metal Oxides" edited by C.N.R. Rao and B. Raveau (World Scientific Co., Singapore), (in press).
- [65] H. Kuwahara, Y. Tomioka, Y. Moritomo, A. Asamitsu, M. Kasai, R. Kumai, and Y. Tokura, *Science* **272**, 80 (1996).

- [66] H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tomioka, A. Asamitsu, M. Kasai, and Y. Tokura, J. Appl. Phys. **81**, 4954 (1997).
- [67] H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tomioka, A. Asamitsu, M. Kasai, R. Kumai, and Y. Tokura, Phys. Rev. **56** 9386 (1997).
- [68] 桑原英樹, セラミックデータブック'96, pp. 34-41 (工業製品技術協会/テクノプラザ).
- [69] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Moritomo, M. Kasai, R. Kumai, and Y. Tokura, Physica B **237-238**, 6 (1997).
- [70] V. Kiryukhin, D. Casa, J.P. Hill, B. Keimer, A. Vigliante, Y. Tomioka, and Y. Tokura, Nature (London) **386**, 813 (1997).
- [71] K. Miyano, T. Tanaka, Y. Tomioka, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **78**, 4257 (1997).
- [72] A. Asamitsu, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura, Nature (London) **388**, 50 (1997).
- [73] T. G. Perring, G. Aeppli, Y. Moritomo, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **78**, 3197 (1997).
- [74] M. Kataoka, Czechoslovak J. Phys. **46**, 1857 (1996); M. Kataoka and M. Tachiki, Physica B **237-238**, 24 (1997).
- [75] K. Kubo and N. Ohata, J. Phys. Soc. Jpn. **33**, 21 (1972).
- [76] Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, M. Kasai, and Y. Tokura, Appl. Phys. Lett. **70**, 3609 (1997).
- [77] S. S. P. Parkin, R. Bhadra, and K. P. Roche, Phys. Rev. Lett. **66**, 2152 (1991).
- [78] A. P. Ramirez, P. Schiffer, S-W. Cheong, C. H. Chen, W. Bao, T. T. M. Palstra, P. L. Gammel, D. J. Bishop, and B. Zegarski, Phys. Rev. Lett. **76**, 3188 (1996).
- [79] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Moritomo, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **53**, R1689 (1996).
- [80] H. Yoshizawa, H. Kawano, Y. Tomioka, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **52**, R13 145 (1995).
- [81] H. Yoshizawa, H. Kawano, Y. Tomioka, and Y. Tokura, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1043 (1996).
- [82] H. Yoshizawa, R. Kajimoto, H. kawano, Y. Tomioka, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **55**, 2729 (1997).

- [83] W. Koshibae, Y. Kawamura, S. Ishihara, S. Okamoto, J. Inoue, and S. Maekawa, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 957 (1997).
- [84] R. Maczono, S. Ishihara, and N. Nagaosa, preprint.
- [85] T. Mizokawa and A. Fujimori, Phys. Rev. B **56**, R493 (1997).
- [86] T. Akimoto, Y. Maruyama, Y. Moritomo, A. Nakamura, K. Hirota, K. Ohoyama, and Ohashi, preprint.
- [87] N. Nagaosa, private communications.
- [88] M. Kasai, H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tomioka, and Y. Tokura, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L489 (1996).
- [89] M. Kasai, H. Kuwahara, Y. Tomioka, and Y. Tokura, J. Appl. Phys. **80**, 6894 (1996).
- [90] Y. Shimakawa, Y. Kubo, and T. Manako, Nature **379**, 53 (1996).
- [91] S-W. Cheong, H. Y. Hwang, B. Batlogg, and L. W. Rupp. Jr., Solid State Commun. **98**, 163 (1996).
- [92] A. Asamitsu, Y. Moritomo, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **53**, 2952 (1996).
- [93] Y. Moritomo, T. Arima, and Y. Tokura, J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 4117 (1995).
- [94] Y. Tokura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, Y. Moritomo, and M. Kasai, J. Appl. Phys. **79**, 5288-5291 (1996).
- [95] Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, and Y. Tokura, J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 3626 (1995).
- [96] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, and Y. Tokura, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 302 (1997).

発表論文

1. "Collapse of a Charge-Ordered State under a Magnetic Field in $\text{Pr}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ ", Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, H. Kuwahara and Y. Tokura: *Physical Review Letters* **74**, 5108-5111 (1995).
2. "A First-Order Phase Transition Induced by a Magnetic Field", H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo and Y. Tokura: *Science* **270**, 961-963 (1995).
3. "Magnetic-Field-Induced Metal-Insulator Phenomena in $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ with Controlled Charge-Ordering Insatiability", Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara and Y. Tokura: *Physical Review B* **53**, R1689-R1692 (1996).
4. "Striction-Coupled Magnetoresistance in Perovskite-Type Manganese Oxides", H. Kuwahara, Y. Tomioka, Y. Moritomo, A. Asamitsu, M. Kasai, R. Kumai and Y. Tokura: *Science* **272**, 80-82 (1996).
5. "Giant Magnetoresistance of Manganese Oxides with a Layered Perovskite Structure", Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara and Y. Tokura: *Nature* **380**, 141-144 (1996).
6. "Hysteretic Magnetoresistance in $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Films with Controlled Carrier Density", M. Kasai, H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tomioka and Y. Tokura: *Japanese Journal of Applied Physics* **35**, L489-L492 (1996).
7. "Competing Instabilities and Metastable States in $(\text{Nd},\text{Sm})_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ ", Y. Tokura, H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tomioka and A. Asamitsu: *Physical Review Letters* **76**, 3184-3187 (1996).
8. "Origin of Colossal Magnetoresistance in Perovskite-Type Manganese Oxides", Y. Tokura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, Y. Moritomo and M. Kasai: *Journal of Applied Physics* **79**, 5288-5291 (1996).
9. "Magnetic-Field-Induced Insulator-Metal Phenomena in Perovskite Manganese Oxides", Y. Tokura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, Y. Moritomo and M. Kasai: *Physica C* **263**, 544-549 (1996).
10. "Filling Dependence of Magnetoresistance in Perovskite-Type Manganese Oxide Films", M. Kasai, H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tomioka and Y. Tokura: *Materials*

11. "Colossal Magnetoresistance in $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Films", M. Kasai, H. Kuwahara, Y. Tomioka and Y. Tokura: *Journal of Applied Physics* **80**, 6894-6897 (1996).
12. "Chemical and External Pressure Effects on Ferromagnetic Manganites", Y. Moritomo, H. Kuwahara and Y. Tokura: *Physica B* **237-238**, 26-27 (1997).
13. "Magnetic-Field-Induced Metal-Insulator Transition in Perovskite-Type Manganese Oxides", Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Moritomo, M. Kasai, R. Kumai and Y. Tokura: *Physica B* **237-238**, 6-10 (1997).
14. "High Resolution Photoemission Study of $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$: Temperature Dependence and Resonance Spectra", S. Suga, T. Matsushita, M. Tsunekawa, T. Iwasaki, J. Samejima, Y. Kuwata, A. Kimura, A. Sekiyama, A. Fujimori, H. Ishii, T. Miyahara, H. Kuwahara and Y. Tokura: *Physica B* **237-238**, 413-414 (1997).
15. "Interplane Tunneling Magnetoresistance in Layered Manganite Crystal", T. Kimura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, M. Tamura and Y. Tokura: *Science* **274**, 1698-1701 (1996).
16. "Low-Field Colossal Magnetoresistance in Bandwidth-Controlled Manganites", H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tomioka, A. Asamitsu, M. Kasai and Y. Tokura: *Journal of Applied Physics* **81**, 4954-4956 (1997).
17. "Bandwidth- and Doping-Dependent Pressure Effects on the Ferromagnetic Transition in Perovskite Manganites", Y. Moritomo, H. Kuwahara and Y. Tokura: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 556-559 (1997).
18. "Pressure Effects on Charge-Ordering Transitions in Perovskite Manganites", Y. Moritomo, H. Kuwahara, Y. Tomioka and Y. Tokura: *Physical Review B* **55**, 7549-7556 (1997).
19. "Magnetic Ordering and Relation to the Metal-Insulator Transition in $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ and $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ with $x \sim 1/2$ ", H. Kawano, R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, H. Kuwahara and Y. Tokura: *Physical Review Letters* **78**, 4253-4256 (1997).
20. "Reentrant Melting Transition of the Charge-Ordered State in Perovskite Manganites", Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara and Y. Tokura: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 302-305 (1997).
21. "Critical Change of Magnetoresistance with Bandwidth and Doping in Perovskite Manganites", Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, M. Kasai and Y. Tokura: *Applied Physics Letters* **70**, 3609-3611 (1997).

22. "Current-Switching of Resistive States in Magnetoresistive Manganites", A. Asamitsu, Y. Tomioka, H. Kuwahara and Y. Tokura: *Nature* **388**, 50-52 (1997).
23. "Spin-Charge-Lattice Coupled Phase Transitions in Bandwidth-Controlled Systems: $(\text{Nd,Sm})_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ ", H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tomioka, A. Asamitsu, M. Kasai, R. Kumai and Y. Tokura: *Physical Review B* **56** 9386-9396, (1997).
24. "Effect of Magnetic Field on the Spin, Charge and Orbital Ordered State in Perovskite-Type Manganese Oxides", Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, T. Kimura, R. Kumai and Y. Tokura: *Proceedings of the 5th International Symposium on Research in High Magnetic Fields (RHMF '97)*, (submitted).
25. "Two-Dimensional Anisotropy in a Layered Metallic antiferromagnet $\text{RE}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ with $x \sim 1/2$ ", H. Kawano, H. Yoshizawa, J. A. Fernandez-Baca, Y. Tomioka, H. Kuwahara and Y. Tokura: *Proceedings of the 1997 International Conference on Neutron Scattering (ICNS '97)*, (submitted).
26. "Two Dimensional Anisotropy and Anomalous Ferromagnetic Spin Fluctuations in a Layered Metallic Antiferromagnet $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ ", H. Yoshizawa, H. Kawano, J. A. Fernandez-Baca, H. Kuwahara and Y. Tokura: in preparation.
27. "First-order insulator-metal transitions in perovskite manganites with charge-ordering instability", H. Kuwahara and Y. Tokura: *"Giant Magnetoresistance and related Properties of Metal Oxides"* edited by C.N.R. Rao and B. Raveau (World Scientific Co., Singapore), (in press).
28. "Electronic Structures of $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ Studied by Photoemission and Inverse Photoemission Spectroscopy", Y. Kuwata, S. Suga, S. Imada, A. Sekiyama, S. Ueda, T. Iwasaki, H. Harada, T. Muro, T. Fukawa, K. Ashida, H. Yoshioka, T. Terauchi, J. Sameshima, H. Kuwahara, Y. Moritomo, and Y. Tokura: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, (submitted).
29. "Phase Diagram and Anisotropic Transport Properties of $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Crystals", H. Kuwahara, T. Okuda, Y. Tomioka, T. Kimura, A. Asamitsu, and Y. Tokura: *Proceedings of the 1997 Materials Research Society Fall Meeting*, (submitted).
30. 「ペロブスカイト型マンガン酸化物と巨大磁気抵抗効果」, 桑原英樹: セラミックデータブック'96-工業と製品 No. 78、工業製品技術協会編 pp. 34-41.

謝辞

本研究は東京大学工学部（工業技術院産業技術融合領域研究所併任）十倉好紀教授のご指導のもと JRCAT（アトムテクノロジー研究体）において行われました。ここに深く謝意を表します。さらに研究を進めるに当たり多くの方のご協力をいただきました。ここに深く感謝の意を表します。

また、以下の方々には特に深謝します。（五十音順、敬称略）

朝光敦（磁気伝導測定）、有馬孝尚（議論）、池田博（実験測定系・工作）、石原純夫（理論計算）、井上順一郎（議論）、大塚雄一（光学測定）、沖本洋一（光学測定）、奥田哲治（希釈冷凍機実験）、小野瀬佳文（光学測定）、葛西昌弘（測定装置の整備）、梶本亮一（中性子実験）、勝藤拓郎（光学測定）、川崎雅司（議論）、川野はづき（中性子実験）、木村剛（結晶成長）、熊井玲児（X線構造解析）、熊谷健一（NMR 測定）、来栖広子（事務）、小西義則（議論）、斎藤英治（光学測定）、澤田英明（理論計算）、下村晋（X線回折測定）、菅滋正（光電子分光）、橘浩昭（議論）、寺倉清之（議論）、徳永将史（強磁場実験）、富岡泰秀（磁化測定・結晶成長）、野々瀬菜緒子（ICP 測定）、浜田典昭（議論）、福山秀敏（議論）、藤森淳（議論）、古川信夫（理論計算）、前園涼（理論計算）、松井良夫（電子線回折測定）、溝川貴司（光電子分光）、守友浩（圧力実験）、吉崎亮造（議論）、李建奇（電子線回折測定）、A. Chainani（光電子分光）、K. Vemuru（muon 実験）。

本研究は JRCAT において新エネルギー産業技術総合開発機構（NEDO）の援助のもとに行われました。ここに感謝します。また、JRCAT（工業技術院産業技術融合領域研究所、オングストローム・テクノロジー研究機構）のスタッフの皆様にも、深く感謝致します。

さらに、審査をお願いした三浦登、内田慎一、吉沢英樹、永長直人の各先生方には貴重なご意見を頂きましたので、ここに感謝致します。

また、著者の出向元である三洋電機（株）の研究開発本部桑野幸徳部長、マイクロエレクトロニクス研究所山崎光洋所長、同研究所量子デバイス研究部吉年慶一郎長、筑波研究所前川耦前所長、同研究所太田修所長に感謝します。

最後に、研究に専念できるように支援してくれた妻正子に感謝します。



