

Title	プロベスカイト型マンガン酸化物の電荷整列相転移
Author(s)	掛下, 知行
Citation	大阪大学低温センターだより. 2007, 138, p. 1-7
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/11067
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

ペロブスカイト型マンガン酸化物の電荷整列相転移

工学研究科 寺井智之，掛下知行（内線7484）

1. はじめに

3価の希土類金属イオンのランタン (La^{3+}) を含むペロブスカイト型マンガン酸化物 LaMnO_3 は酸素を介した3価の Mn^{3+} イオン間の超交換相互作用により反強磁性を示し、絶縁体であることが知られている^[1]。この La^{3+} の一部を2価のアルカリ土類金属イオンの Sr^{2+} で置換すると、Mnイオンの3d軌道の e_g 軌道にホールがドーブされ、 e_g 軌道電子のホッピングにより Mn^{3+} と Mn^{4+} の間に二重交換相互作用^[2] という、強磁性的な交換相互作用が働き、強磁性金属状態が出現する^[3]。また、アルカリ土類金属イオンの置換量を増やして Mn^{3+} と Mn^{4+} の比を1:1などの簡単な整数比にすると、クーロン相互作用により、Mnイオンの3d軌道の e_g 軌道電子が周期的に配列する電荷整列相転移（相転移温度 T_{CO} ）という、 Fe_3O_4 の Verwey 転移によく似た相転移が出現する^[4]。この様子を図1に示す。さらに、この電荷整列相に磁場を印加すると、電荷整列相が融解し、それとともに電気抵抗が絶縁体から金属伝導へと変化することが1990年代に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ および $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ において報告された^[5,6]。この電荷整列相転移に伴う負の超巨大磁気抵抗 (colossal magnetoresistance, CMR) は、従来のグラニューラ薄膜や金属多層膜の磁気抵抗効果に比べて非常に大きく、最大で $(\rho_{0T} - \rho_{5T}) / \rho_{5T} = 10_6$ 以上にも達する^[6]。そのため、次世代のハードディスク用読み取りヘッドや磁場で作動する磁気スイッチなどへの応用が期待されていることもあり、ペロブスカイト型マンガン酸化物の電気伝導および磁性は、理論と実験の両面から現在まで多くの研究がなされている^[7,8]。

本稿では上述したペロブスカイト型マンガン酸化物の電荷整列相転移について、筆者らがこれまで行ってきた研究を中心に紹介する。具体的には、電荷整列相転移温度ならびに電荷整列相の電氣的・磁氣的性質と結晶構造の関係が現象論的に公差因子 t およびイオン半径分布の分散² を用いて整理できることについて述べる。

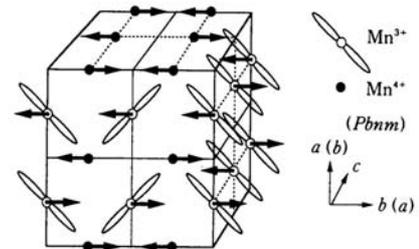


図1 ペロブスカイト型マンガン酸化物の電荷整列状態。分かり易くするため、Mnイオンと e_g 軌道電子のみを描いている。矢印は磁気モーメントを示す。

2. 公差因子およびイオン半径分布分散

1995年にHwangら^[9]はペロブスカイト型マンガン酸化物の結晶構造と電氣的・磁氣的性質の関係を現象論的な観点から定量的に評価するために、公差因子 (tolerance factor、許容因子とも言う) t を導入し、ホールドーブ量 $x=0.3$ のペロブスカイト型マンガン酸化物の強磁性金属への転移温度の変化を上手く整理できることを示した。この公差因子はAサイトイオンとMnイオンの結合距離と、Mnイオンと酸素イオンの結合距離の比を表わしており、 $t=(r_A+r_O)/\sqrt{2}(r_{Mn}+r_O)$ と定義される。ここで r_A 、 r_{Mn} 、 r_O はそれぞれ、Aサイトイオン、Mnイオンおよび酸素イオンのイオン半径である。剛体球近似では、公差因子の値が $t=1$ の時、Mn-O-Mn結合角は 180° になる。しかしながら、その後、公差因子のみではこの電氣的・磁氣的性質の変化を説明できない場合があることがSunらにより指摘された^[10,11]。Rodriguez-Martinezら^[12]は、この原因がAサイトにイオン半径の異なる複数のイオンを置換したことにより、Mn-O-Mn結合角にばらつきが生じたためであると考え、このばらつきをAサイトイオンのイオン半径分布の分散²を用いて評価し、ペロブスカイト型マンガン酸化物の電氣的・磁氣的性質の変化をこの t のみならず²を用いて整理できると提唱した。この²は $\sigma^2 = \sum_i y_i r_i^2 - \bar{r}^2$ と定義される。ここで、 y_i はAサイトに入る各イオンのAサイトの占有率、 r_i は各Aサイトイオンのイオン半径、 \bar{r} はAサイトイオンの平均半径である。しかしながら、上述したRodriguez-Martinezらの提唱の妥当性はいまだ確かめられていない。そこで本稿では²の値が大きい $R_{0.5}A_{0.5}MnO_3$ ($R = Gd, Dy, Ho, Er$; $A = Sr, Ca$)の電氣的・磁氣的性質^[12]を調べ、これまでになされた²の値の小さいペロブスカイト型マンガン酸化物 ($R_{0.5}A_{0.5}MnO_3$; $R = La, Pr, Nd, Sm, A = Sr, Ca$)^[5,14-16]のそれらと比較することにより、彼らの提唱の妥当性を確かめた結果について述べる。

以後、簡単のため、希土類イオンをSrイオンで置換した組成をまとめてSr系マンガン酸化物、Caイオンで置換した組成をまとめてCa系マンガン酸化物と呼ぶことにする。実験に用いた $R_{0.5}A_{0.5}MnO_3$ ($R = Gd, Dy, Ho, Er$; $A = Sr, Ca$)の

表1 Sr系およびCa系マンガン酸化物の t 、²および結晶構造。

試料名	t	σ^2 (nm ²)	結晶構造	a (nm)	b (nm)	$c/\sqrt{2}$ (nm)	V (nm ³)
Gd _{0.5} Sr _{0.5} MnO ₃	0.928	1.03×10^{-4}	擬立方晶	0.7659	-	-	0.4493
Dy _{0.5} Sr _{0.5} MnO ₃	0.924	1.29×10^{-4}	擬立方晶	0.7646	-	-	0.4469
Ho _{0.5} Sr _{0.5} MnO ₃	0.922	1.42×10^{-4}	擬立方晶	0.7632	-	-	0.4445
Er _{0.5} Sr _{0.5} MnO ₃	0.920	1.54×10^{-4}	擬立方晶	0.7617	-	-	0.4418
Gd _{0.5} Ca _{0.5} MnO ₃	0.905	1.33×10^{-5}	斜方晶	0.5347	0.5444	0.5323	0.2191
Dy _{0.5} Ca _{0.5} MnO ₃	0.901	2.35×10^{-5}	斜方晶	0.5332	0.5473	0.5271	0.2175
Ho _{0.5} Ca _{0.5} MnO ₃	0.899	2.92×10^{-5}	斜方晶	0.5309	0.5474	0.5260	0.2162
Er _{0.5} Ca _{0.5} MnO ₃	0.897	3.48×10^{-5}	斜方晶	0.5305	0.5504	0.5252	0.2169

公差因子 t およびAサイトイオンのイオン半径分布の分散² (Shannonの値^[17]から計算)ならびに結晶構造を表1に示す。表からわかるように、Sr系マンガン酸化物の室温の結晶構造は擬立方晶構造であり、Ca系マンガン酸化物のそれは斜方晶構造 ($c/\sqrt{2} < a < b$ 、O²⁻-type構造^[18])である。

3. 電荷整列相の電氣的性質

本研究で用いた試料の電気抵抗率を図2に示す。この図からわかるように、いずれの試料においても電気抵抗率は温度の低下とともに増加している。また室温における抵抗率の大きさは 10^{-3} m

程度であるのに対して、77Kでは 10^5 m に達していることから、これらの試料は半導体的な電気伝導を示すことがわかる。特徴的なことは、すべてのSr系マンガン酸化物では測定温度範囲内において ρ - T 曲線に異常は見られないが、Ca系マンガン酸化物では246~314Kの範囲で電気抵抗率の増加率に変化が見られることである。この変化の開始温度を図中に矢印 () で示した。この温度付近では図3に示すように、格子定数も変化することがわかる。このことから、この温度は電荷整列相転移温度 T_{CO} に対応し、それは $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 、 $\text{Dy}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 、 $\text{Ho}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 、 $\text{Er}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ の順、すなわち、 t の減少につれて低下している。また、 $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ の電気抵抗率曲線には温度ヒステリシスが見られる。このことは電荷整列相転移が一次の相変態であることを示している。

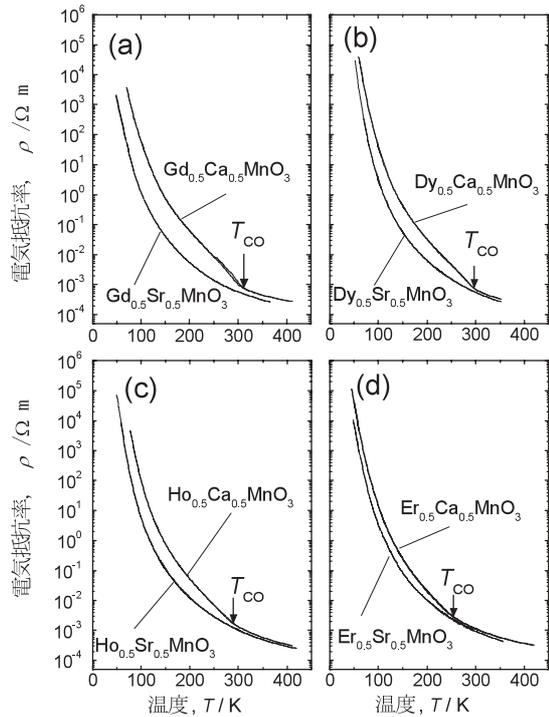


図2 Sr系およびCa系マンガン酸化物の電気抵抗の温度依存性。

4. 電荷整列相の磁氣的性質

次にSr系マンガン酸化物およびCa系マンガン酸化物の磁氣的性質について述べる。図4(a)-(d)に示すように、Sr系マンガナイトの帯磁率 χ は、矢印で示した温度 (T_g) より低温側ではZFC (Zero Field Cooled run) とFC (Field Cooled run) の間に差異が見られる。この T_g 以下における磁気状態をさらに調べるために、 $\text{Gd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ に1.43MA/mまでの磁場を印加して磁化測定を行った。その結果を図5(a)に示した。この図からわかるように、 T_g 以上の温度では磁化のヒステリシスは見られないが、 T_g 以下の温度ではヒステリシスが見られる。このことは T_g 以下で強磁性状態にあることを示唆している。しかしながら、これらの磁化曲線をアロットプロットすると、 T_g 以下の温度でも自発磁化を持たないことがわかった。さらに、図5(b)に示すように、この試料に T_g 以下の温度 ($T=4.2\text{K}$) で48 MA/mまでの強磁場を印加すると、印加磁場の大きさにより異なる磁化曲線が得られる。以上のことから、Sr系マンガナイトは T_g 以下の温度でスピングラス状態にあると考えられる。

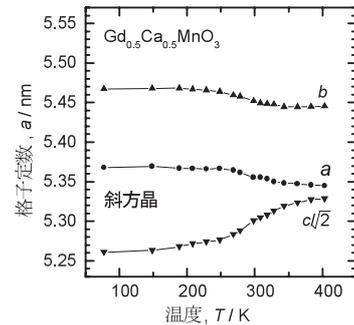


図3 $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ の格子定数の温度依存性。

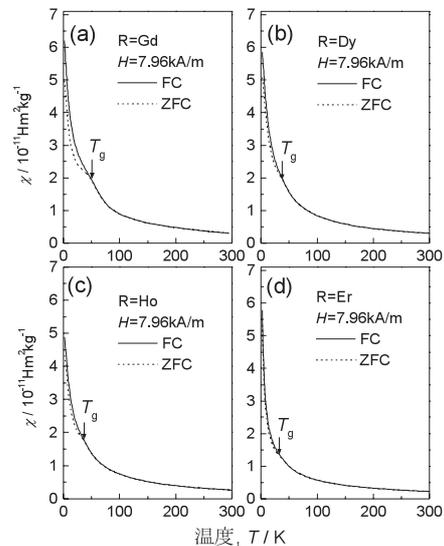


図4 Sr系マンガン酸化物の χ の温度依存性。

この状態は、ある磁場で磁気モーメントが急激に大きくなることを考慮すると、常磁性と強磁性クラスターが混在した状態（クラスターガラス状態）であると推論される。すなわち、外部磁場により強磁性クラスターの発生と成長が生じ、磁場の大きさがあるしきい値を超えたときに強磁性クラスターがパーコレートするために磁気モーメントの急激な増加が生じると考えられる。

次にCa系マンガン酸化物の磁氣的性質について述べる。図6(a)-(d)に示したCa系マンガン酸化物の $M-T$ 曲線からわかるように、すべてのCa系マンガン酸化物の $M-T$ もSr系マンガン酸化物と同様に矢印で示した温度 (T_{CA}) より低温側でZFCとFCで測定した M の間に差異が見られる。この T_{CA} 以下での磁気状態をさらに調べるために、1.43MA/mの磁場を印加して磁化測定を行うと、図7(a)に示したように、 $Gd_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ は前述した $Gd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ の場合とは異なり、矢印の温度 T_{CA} 以下でも磁化曲線のヒステリシスがほとんど見られない。このことはCa系マンガン酸化物の T_{CA} 以下での磁氣的性質はSr系マンガン酸化物の T_g 以下でのそれと異なることを示している。さらに今回用いたCa系マンガン酸化物とほとんど同じ t を持つ $Sm_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ が反強磁性磁気転移を示す^[7]ことを考慮すると、本研究で用いたCa系マンガン酸化物の T_{CA} 以下での磁性はスピングラスではなく、むしろキャント反強磁性であると考えられる。

また、図6の挿入図からわかるように、高磁場での $M-T$ 曲線において電荷整列相転移に伴って T_{CO} 付近の温度にカスプが見られる。この T_{CO} 以下の電荷整列状態に48MA/mまでの強磁場を印加した結果を図7(b)に示す。この図には $Gd_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ のキャント反強磁性相 ($T=4.2K$) および常磁性相 ($T=200K$) に強磁場を印加した場合の磁化曲線を示している。図からわかるように、矢印で示した磁場で磁化の急激な増加が4.2Kでは36MA/m、200Kでは24 MA/mで観察される。また、4.2Kにおける飽和磁気モーメントは36MA/mの磁化曲線を外挿すると、約 $6.5 \mu_B$ であり、これは

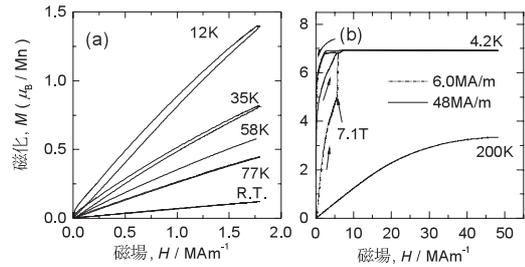


図5 $Gd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ の (a) 1.43MA/mまでの磁化曲線および (b) 48 MA/mまでの磁化曲線。

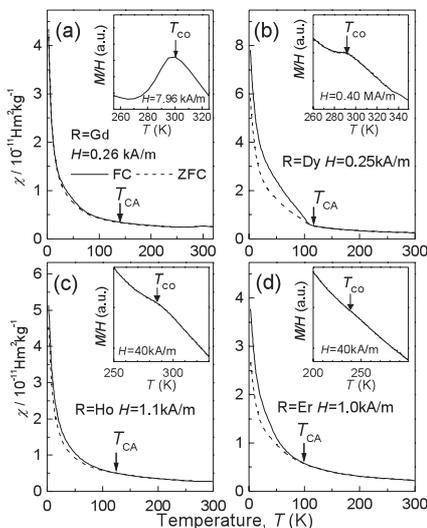


図6 Ca系マンガン酸化物の $M-T$ の温度依存性。

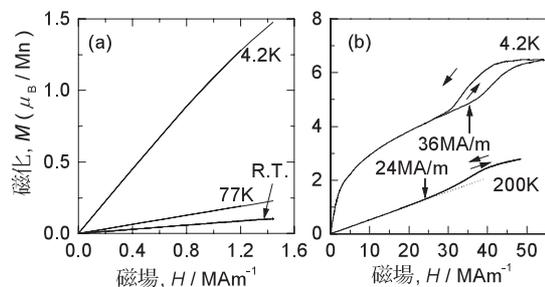


図7 $Gd_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ の (a) 1.43MA/mまでの磁化曲線および (b) 48 MA/mまでの磁化曲線。

Mn³⁺、Mn⁴⁺、Gd³⁺の飽和磁気モーメントをそれぞれ3 μ_B 、4 μ_B 、7 μ_B としてGd_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃の式量あたりの飽和磁気モーメントを計算した値である7 μ_B とほぼ一致している。したがって、磁場を印加することによりメタ磁性転移していると言え、その相転移の臨界磁場は温度が低いほど高いことがわかる。

5 . 電荷整列相の電氣的・磁氣的性質および相転移温度とペロブスカイト構造の関係

以上の結果をもとに得られたSr系およびCa系マンガン酸化物の T_{CO} 、 T_g 、 T_{CA} を表2^[13]にまとめて示す。さらに、これらの相転移温度を以前になされた研究 ($R_{0.5}A_{0.5}MnO_3$; R = La, Pr, Nd, Sm, A = Sr, Ca)^[5, 14-16]の T_{CO} 、 T_C 、 T_N と合せて公差因子 t に対して整理すると、図8に示した様になる。図中の T_{CO} (\square)、 T_C (\circ)、 T_g (\triangle)、 T_N (∇)、 T_{CA} (\blacktriangle) はそれぞれ電荷整列相転移温度、キュリー温度、スピングラス転移温度、ネール温度、キャント反強磁性転移温度を表している。また、黒塗りの記号は本研究で得たデータであり、白抜きの記号が以前になされた研究のものである。図には電氣的・磁氣的性質を考慮して得られた異なる6つの相を示している。それらの相はそれぞれ、

- 常磁性金属 (Paramagnetic Metal, PMM) 相
- 常磁性絶縁体 (Paramagnetic Insulator, PMI) 相
- 強磁性金属 (Ferromagnetic Metal, FMM) 相
- 電荷整列反強磁性絶縁体 (Charge Orded Antiferromagnetic Insulator, CO-AFMI) 相、または電荷整列キャント反強磁性絶縁体 (Charge Orded Canted-antiferromagnetic Insulator, CO-CAFMI) 相
- 電荷整列常磁性絶縁体 (Charge Orded Paramagnetic Insulator, CO-PMI) 相
- スピングラス絶縁体 (Spin-glass Insulator, SGI) 相

である。

図からわかるように、 t が0.92から0.93の間では、以前なされた研究結果では基底相がCO-AFMI相を示し、温度の上昇とともにFMM相を経てPMI相へ相転移している。しかしながら、今回得ら

表2 Sr系およびCa系マンガン酸化物の T_{CO} 、 T_g 、 T_{CA} .

試料名	t	χ (nm ²)	T_g (K)	T_{CO} (K)	T_{CA} (K)
Gd _{0.5} Sr _{0.5} MnO ₃	0.928	1.03×10^{-4}	62	-	-
Dy _{0.5} Sr _{0.5} MnO ₃	0.924	1.29×10^{-4}	40	-	-
Ho _{0.5} Sr _{0.5} MnO ₃	0.922	1.42×10^{-4}	38	-	-
Er _{0.5} Sr _{0.5} MnO ₃	0.920	1.54×10^{-4}	37	-	-
Gd _{0.5} Ca _{0.5} MnO ₃	0.905	1.33×10^{-5}	-	302	140
Dy _{0.5} Ca _{0.5} MnO ₃	0.901	2.35×10^{-5}	-	289	120
Ho _{0.5} Ca _{0.5} MnO ₃	0.899	2.92×10^{-5}	-	285	125
Er _{0.5} Ca _{0.5} MnO ₃	0.897	3.48×10^{-5}	-	246	100

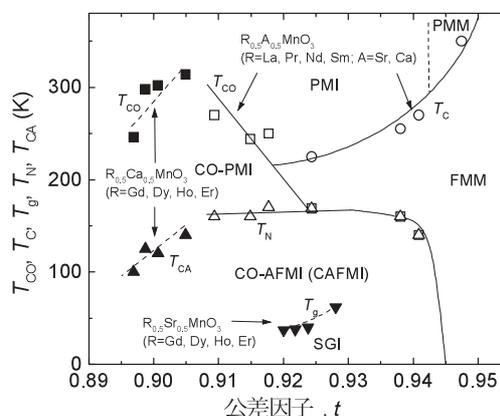


図8 R_{0.5}A_{0.5}MnO₃の電氣的・磁氣的相図 .

れた結果では基底相はSGI相を示し、 T_g でPMI相へ転移している。さらに t と T_{CO} の関係を比較すると、以前なされた研究では、 t の減少とともに T_{CO} が上昇しているが、今回得られた結果では、 t の減少とともに T_{CO} が低下している^[13]。これらの違いは、図9に示したように、本研究で用いたSr系およびCa系マンガン酸化物の σ^2 の値が、以前に研究がなされたSr系およびCa系マンガン酸化物のそれらと比べて大きいことに起因すると考え

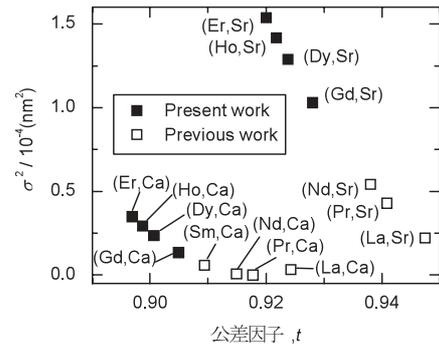


図9 $R_{0.5}A_{0.5}MnO_{0.5}$ の t および σ^2 .

られる。このことはRodriguez-Martinezら^[12]が提唱したように、ペロブスカイト型マンガン酸化物の電気的・磁氣的性質が t のみならず、 σ^2 にも依存する可能性があることを示唆している。

ところで、上述したペロブスカイト型マンガン酸化物の t および σ^2 と電気的・磁氣的性質の関係を、ペロブスカイト型マンガン酸化物の磁性と関連するMn-O-Mn結合角と交換相互作用の観点から考察する。以前のJonkerの研究など^[19, 20]によると、 Mn^{3+} イオン間に働く超交換相互作用はMn-O-Mn結合角が小さくなると、 150° 付近で交換相互作用の符号が正から負に変わる。一方、 Mn^{4+} イオン間に働く交換相互作用の符号は結合角にかかわらず負である。また、 Mn^{3+} イオンと Mn^{4+} イオンとの間に働く強磁性的な二重交換相互作用の大きさもMn-O-Mn結合の結合角に強く依存し、結合角が小さくなると相互作用の大きさが減少する^[21]。以上のことを考慮すると、 t が減少すると系の基底状態が強磁性から反強磁性に変化すると予想される。事実、このことは σ^2 の値が小さいペロブスカイト型マンガン酸化物の電気的・磁氣的性質の変化をよく説明できる。

一方、 σ^2 が大きい場合には、 σ^2 はMn-O-Mn間の結合角のばらつきが大きいため、強磁性と反強磁性が共存する状態が発生すると考えられる。すなわち、 σ^2 が大きくなると長距離の磁気秩序が消失してスピングラス状態をとること、および T_{CO} が減少することが予想される。これは本研究における σ^2 の値が大きいペロブスカイト型マンガン酸化物の電気的・磁氣的性質の変化をよく説明できる。また、 t および σ^2 が同じペロブスカイト型マンガン酸化物は全く同じ電気的・磁氣的性質を示すことを、筆者らは $R_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ ($R = La, Sm, Ho, Er$) を用いて確かめている^[22]。

以上より、ペロブスカイト型マンガン酸化物の電気的・磁氣的性質の違いを現象論的な t および σ^2 を用いて説明できると言える。

6 . おわりに

ペロブスカイト型マンガン酸化物の電気的・磁氣的性質と t および σ^2 の関係について、著者らの研究を中心に解説した。これらのペロブスカイト型マンガン酸化物は、電荷整列相転移以外にもトンネル磁気抵抗ならびにパルス電場による可逆的な抵抗減少など、多くの興味深い現象が見出されている。これらの現象はスピントロニクス材料への応用が期待されていることから、これらの現象の機構について、さらに明確にするための研究が望まれる。また、磁場、静水圧および電場などの外場を与えた場合に、上述した酸化物の電気的・磁氣的性質が、どのように変化するかについても明確にする研究が望まれる。

参考文献

- [1] J. B. Goodenough : Phys. Rev., 100 (1955), 564-573.
- [2] C. Zener : Phys. Rev., 82 (1951), 403-405.
- [3] J. H. van Santen and G. H. Jonker : Physica, 16 (1950), 599-600.
- [4] E.O.Wollan and W. C. Koehler : Phys. Rev., 100 (1955), 545-563.
- [5] H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tokura : Science, 270 (1995), 961-963.
- [6] M. R. Lees, J. Barratt, G. Balakrishnan, D. McK. Paul and M. Yethiraj : Phys. Rev. B, 52 (1995) R14303-R14307.
- [7] 巨大磁気伝導の新展開, 固体物理特集号, 前川禎通他編, アグネ技術センター, (1997), 203-350.
- [8] 石原純夫 : 固体物理, 32 (1997), 1-11.
- [9] H. Y. Hwang, S-W. Choeng, P. G. Radaelli, M. Marezio and B. Batlogg : Phys. Rev. Lett., 75 (1995), 914-917.
- [10] J. R. Sun, G. H. Rao and J. K. Liang : Appl. Phys. Lett., 70 (1997), 1900-1902.
- [11] T. Terai, T. Kakeshita, T. Fukuda, T. Saburi, N. Takamoto, K. Kindo and M. Honda : Phys. Rev. B 58 (1998), 14908-14912.
- [12] L. M. Rodriguez-Martinez and J. P. Attfield : Phys. Rev. B, 54 (1996), R15622-R15625.
- [13] T. Terai, T. Sasaki, T. Kakeshita, T. Fukuda, T. Saburi, H. Kitagawa, K. Kindo and M. Honda : Phys. Rev. B, 61 (2000), 3488-3493.
- [14] L. Sheng, D. Y. Xing, D. N. Sheng and C. S. Ting : Phys. Rev. Lett., 79 (1997), 1710-1713.
- [15] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Moritomo and Y. Tokura : Phys. Rev. B, 53 (1996) R1689-1692.
- [16] P. Raychaudhuri, T. K. Nath, P. Sinha, C. Mitra, A. K. Nigam, S. K. Dhar and R. Pinto : J. Phys.: Condens. Matter, 9 (1997), 10919-10928.
- [17] R. D. Shannon : Acta Cryst. A, 32 (1976), 751-767.
- [18] E. Pollert, S. Krupicka and E. Kuzmicova : J. of Phys. and Chem. of Solids, 43 (1982), 1137-1145.
- [19] G. H. Jonker : Physica, 22 (1956), 707-722.
- [20] H. Watanabe : J. Phys. Soc. Jpn., 16 (1961), 433-439.
- [21] P. W. Anderson and H. Hasegawa : Phys. Rev., 100 (1955), 675-681.
- [22] T. Terai, T. Kakeshita, T. Fukuda, K. Kindo, M. Honda and K. Kishio : Philos. Mag. B 82 (2002), 1099-1111.