

## マンガン酸化物結晶における電子相の外場制御

### Control of electronic phases in manganese oxide crystals

研究代表者 上智大学理工学部物理学科 助教授 桑原 英樹  
Associate Professor, Dept. of Phys., Sophia Univ.  
Hideki KUWAHARA

We have studied tunneling magnetoresistance (TMR) phenomena in the canonical double-exchange ferromagnetic metal,  $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_3$  sample with artificially introduced grain-boundaries. The relatively large TMR was observed under a low magnetic field in the wide temperature ranges below  $T_c$ . In addition, we have investigated electronic and magnetic properties of  $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) crystals, in which one-electron bandwidth ( $W$ ) is systematically decreased from the parent compound ( $y=0$ ) with increase of  $y$ . We have found the metal-insulator phase boundaries in the ground states of this system: The anisotropic metallic state with AF structure ( $y=0$ ) has been transferred to the AF insulator ( $0.3 \leq y$ ) in zero field. The critical composition  $y$  changes from 0.3 to 0.5 by application of a magnetic field of 12 T.

#### 1. 研究目的

バンド理論の枠組みを越えた強電子相関物質には、今まで充分生かされていなかった電荷以外の自由度、すなわちスピンと電子軌道（格子構造）間相互の強い結合によって、新規な電子物性の発現が期待される。本研究では強電子相関物質であるペロブスカイト型マンガン酸化物に注目し、これに系統的な物質設計、つまり電子論的パラメタ（1電子バンド幅、占有電子数）の精密な制御を施すことにより、スピン-電荷-電子軌道の各自由度が強く結合することによって生み出される新規電子物性の開拓、およびその物性の外場（圧力・磁場・電場等）による制御を試みた。

マンガン酸化物では強いフント結合により局在スピン ( $t_{2g}$  電子) と伝導電子 ( $e_g$  電子) が強く結合していることが知られている。従ってまず最初に電気伝導の外部磁場による制御すなわち磁気抵抗現象を探ることから研究を進めた。その結果、高いスピン分極率を持つマンガン酸化物の特徴を利用して人工的に結晶粒界を導入した試料において、従来知られている2重交換相互作用で理解される巨大磁気抵抗 (CMR) 効果とは異なるメカニズムを持つ、新しいトンネル型磁気抵抗効果を発見したので報告する (2-1)。

また、マンガン酸化物において既に発見されている CMR 効果の研究が主に低ホール濃度域でなされているのに対し、固溶限界まで広く高ホール濃度域の結晶試料を作製し、その電子相図を作成することにより CMR のメカニズムを探ることは重要と考えられる。本研究では、その電子相図の作成の過程で、高ホール濃度域で特異的な伝導を示すホール濃度  $x = 0.55$  の試料に着目し、このホール濃度にキャリア数を固定してそのバンド幅依存性を詳しく調べた (2-2)。これは電子相を化学的な組成変化—化学圧力という外場—で制御することに対応する。加えてさらに外部磁場を印加した場合の結果についても報告する。

#### 2. 研究経過

##### (2-1) トンネル型磁気抵抗効果

本研究は金属グラニューラー系のトンネル型磁気抵抗効果をマンガン酸化物系において実現しようとしたものである。金属系の磁気抵抗効果の理論および実験研究から、トンネル型磁気抵抗は、隣り合った磁性粒子間のトンネル確率が磁化ベクトルの相対角度に依存することから説明される。そこから得られている結論を示すと、トンネル過程においてスピンの保存されると仮定すると、磁気抵抗値は  $(R_{ap} - R_p)/R_p = 2P_A P_B / (1 - P_A P_B)$  と表

される。ここで  $R_p, R_{ap}$  は隣り合う磁性粒子の磁化が平行な場合と反平行な場合の抵抗、 $P_A, P_B$  はそれぞれ隣り合う磁性体のスピン分極率で、 $P \equiv (n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) / (n_{\uparrow} + n_{\downarrow})$  で与えられる。この式から、より大きなスピン分極率  $P$  を有す材料が、より大きな磁気抵抗—磁場の印加による磁化の平行配列による電気抵抗の減少—を示すことが分かる。この観点から、マンガン酸化物材料を金属系よりも高いスピン分極率をもつ強磁性金属材料ととらえて利用したのが本実験である。つまりマンガン酸化物ではその強いフント結合エネルギーから低温ではほとんど完全にスピン分極した ( $P \sim 100\%$ ) ハーフメタルであることが、光電子分光、トンネル接合実験等で実証されている。典型的な磁性金属のスピン分極率が、例えば  $\text{Fe} \sim 44\%$ ,  $\text{Co} \sim 34\%$  程度であるのに対して、有利なことが分かる。

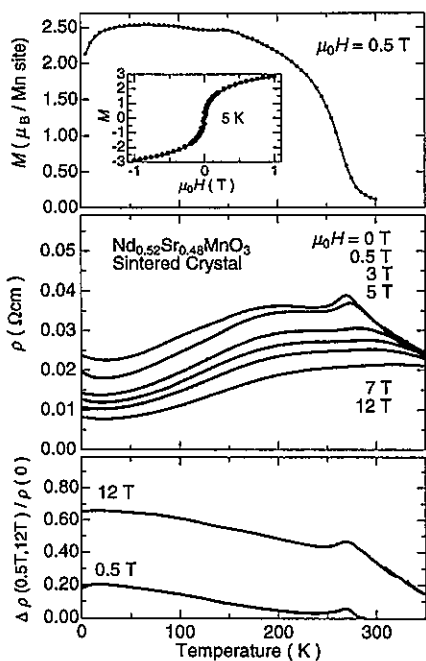


Figure 1: Temperature dependence of magnetization (top panel), resistivity under several magnetic fields (middle), and magnetoresistance (bottom) for the sintered sample made of the peluverized crystal of  $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_3$ . The inset shows  $M - H$  curve at 5 K.

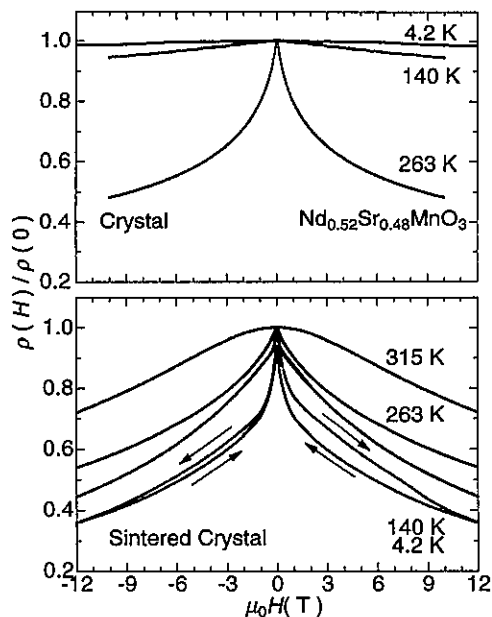


Figure 2: Isothermal magnetoresistance for the grown single crystal of  $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_3$  (upper panel) and the sintered sample made of the peluverized one (lower) at several fixed temperatures.

試料作製は通常の固相反応法により原料棒を作製し、その原料棒を FZ (Floating Zone) 赤外集光炉で熔融固化させることにより行い、良質の単結晶試料を得ている。今回の実験では  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.48$ ) の典型的な強磁性金属相を用い、結晶粒界を導入するため成長した単結晶をわざと砕いてプレスし再焼結した試料を使用した。図 1 に上記試料の磁化・電気抵抗・磁気抵抗の温度変化を示す。通常の単結晶マンガン酸化物試料の磁気抵抗効果は強磁性転移温度 ( $T_c$ ) 直上のごく限られた温度域においてのみ見られるのに対し、人工的に結晶粒界を導入した試料においては  $T_c$  以下の広い温度範囲にわたって比較的大きな負の磁気抵抗効果が観測された。また温度の低下に伴い、スピン分極率が増大し (強磁性磁化  $M$  の発達、図 1 上)、それに対応して磁気抵抗値 (図 1 下) が増大していくのが見て取れる。

種々の温度での等温磁気抵抗効果を示したのが図2下である。比較のために結晶粒界がほとんど無い単結晶試料の結果も併せて示した(図2上)。比較して明らかなように、単結晶試料では $T_c = 263$  K付近でのみ大きな磁気抵抗効果が見られ、低温で磁化が強磁性的に整列するとともにスピン散乱が減少し磁気抵抗効果が消失しているのに対して、人工的に結晶粒界を導入した試料は低温になるに従って磁気抵抗値が増大することが分かる。またこの磁気抵抗効果の特徴は低磁場(～1 T)で鋭く電気抵抗が減少することで、これはマンガン酸化物が非常にソフト(小さい保持力)でバラバラであった強磁性磁区が低磁場で容易に強磁性的に整列し(図1挿入図)、この時磁区間(粒界)のトンネル確率が急激に増大することで電気抵抗が急激に減少したと理解することができる。

さらに伝導パスを形成しているBサイト(Mnサイト)に不純物(Zn, Cr等)を導入した系、すなわち上述の場合と同様に人工的に2重交換相互作用に基づく強磁性ネットワークを今度は不純物元素で断ち切ることで、同様の低磁場駆動トンネル型磁気抵抗効果を観測することに成功した。

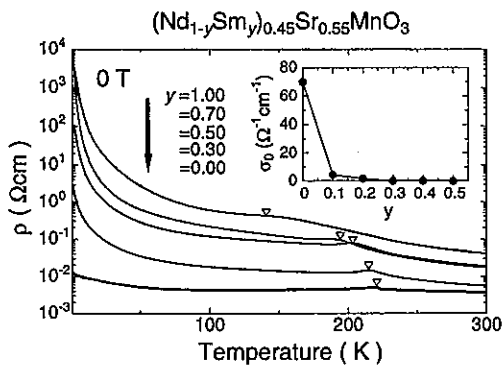


Figure 3: Temperature dependence of resistivity for  $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$  ( $y=0, 0.30, 0.50, 0.70$ , and  $1.00$ ) crystals in the zero magnetic field. Open triangles ( $\nabla$ ) mean the Néel temperature. The inset shows the conductivity at 0 K ( $\sigma_0$ ) as a function of Sm content  $y$ .

## (2-2) 化学圧力/磁場誘起 絶縁体金属相転移

本研究では新規で特徴的な物性を示す、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$   $x=0.55$  の結晶試料に着目した。中性子散乱実験の結果から  $x=0.55$  試料は  $T_N$  (Néel 温度) 以下の温度で、層状(Aタイプ)反強磁性磁気秩序を示すことが明らかにされている。また最近の我々の研究により、反強磁性転移に伴い電気伝導に大きな異方性を示す、つまり、反強磁性結合をしているc軸方向は絶縁体的に電気抵抗が増大し、強磁性層を形成するab面内は金属的な振る舞いを持つことが明らかにされた。結晶学的には3次元の擬立方晶のペロブスカイト構造であるのにも関わらず観測されたこの大きな異方性は、磁気および軌道整列による2次元閉じ込めであると考えられている。すなわち、低温ではほとんど完全にスピン分極している  $e_g$  電子が磁氣的に強磁性面内に閉じこめられる磁氣的閉じ込め効果と、電子軌道が  $3d_{x^2-y^2}$  に整列しc軸方向に延びる軌道が存在しなくなりc軸方向へのトランスファーが抑えられる軌道整列による閉じ込め効果、の2重の閉じ込め効果によるものと考えられている。

我々は  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$   $x=0.55$  試料を出発母物質として、ホール濃度を  $x=0.55$  に固定したまま、 $\text{Nd}^{+3}$  をイオン半径の小さな  $\text{Sm}^{+3}$  で置換することでAサイトの平均イオン半径を減少させバンド幅を狭くする精密なバンド幅制御を行い、前記した軌道整列異方的金属相の安定性を検討した。図3に零磁場下の  $\rho-T$  曲線のバンド幅依存性 ( $y$  依存性) を示す。Sm置換量  $y$  の増加に伴い、 $T_N$  (図中  $\nabla$  印) は低温にシフトし、また低温での  $|d\rho/dT|$  および  $\rho(T=0)$  は急激な増加が見られた。つまりバンド幅の減少 (Sm置換量  $y$  の増加) に伴い、反強磁性異方的金属相から反強磁性絶縁体相への転移が観測された。ここで基底状態の金属-絶縁体相転移点(組成)を電気伝導度  $\sigma$  の絶対零度への外挿値  $\sigma_0$  が正の値を持つか持たないかで定義すると、金属-絶縁体相転移の相境界は  $y = 0.30$  付近であることが分かった(図3挿入図参照)。

次に、金属-絶縁体相境界のぎりぎりの絶縁体である  $y = 0.30$  試料に着目し、磁場下での電気抵抗の温度依存性を測定した(図4)。上記の定義から、7 T以上の磁場の印加によって基底状態が絶

緑体から金属に移り変わることが確認された。さらにバンド幅の狭い ( $y$  の多い) 他の組成についても同様の測定を行った結果、 $y = 0.60$  のようなバンド幅の狭い試料であっても 12 T の磁場の印加によって金属化することが分かった。基底状態が金属であると定義される組成は、印加磁場の増大に伴って  $y$  の多い領域つまりバンド幅が狭い領域にまで広がっていくことが明らかになった。この結果—零磁場中では基底状態が絶縁体であった試料が磁場中では金属へと転移した—は、磁場の印加がバンド幅を広げる方向に作用するという 2 重交換相互作用を持つマンガン酸化物系で従来知られている一般的な結果とも矛盾しない。

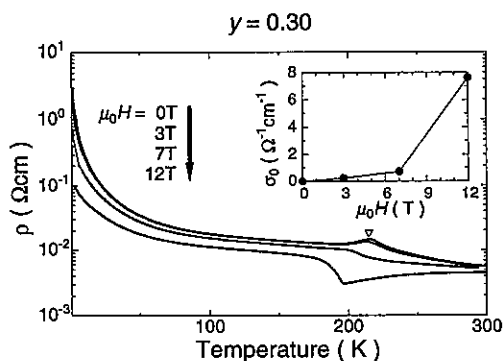


Figure 4: Temperature dependence of resistivity for the  $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$  ( $y=0.30$ ) crystal under several magnetic fields. The inset shows the conductivity at 0 K ( $\sigma_0$ ) versus applied magnetic fields ( $H$ ).

### 3. 研究成果

- 結晶粒界がほとんどないマンガン酸化物単結晶試料では見られなかった、低温でのスピント分極率の増大に伴って増加するトンネル型磁気抵抗効果を観測した。
- バンド幅を精密に制御した高ホール濃度域マンガン酸化物結晶において、化学圧力（組成変化）によって誘起される金属-絶縁体転移を見出した。さらにその金属-絶縁体相境界線を外部磁場によって制御することに成功した。

### 4. 今後の課題と発展

今後は (2-2) の実験を発展させ、パルス強磁場 ( $\sim 50$  T) を用いることによって、メタ磁性転移 (反強磁性-強磁性相転移) が観測されるのか、あるいは定常磁場では絶縁体-金属相転移が観測されなかった  $0.70 \leq y$  の領域でメタ磁性転移と同時に絶縁体-金属相転移が観測されるのか調べていきたい。またパルス強磁場を用いた実験では層状反強磁性相以外にも、高いホール濃度域 ( $0.63 \leq x$ ) ではロッド状 ( $C$  タイプ) 反強磁性相が確認されており、このような磁気構造においても定常磁場およびパルス強磁場の印加によってメタ磁性転移や絶縁体-金属相転移が起こるかどうか興味を持たれるところであり、この領域にも実験も展開していく予定である。

### 5. 発表論文リスト

1. Hole-Concentration-Induced Transformation of the Magnetic and Orbital Structure in  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . R. Kajimoto, H. Yoshizawa, H. Kawano, H. Kuwahara, Y. Tokura, K. Ohoyama and M. Ohashi: *Physical Review B* **60**, 9506–9517 (1999).
2. Two-dimensional charge-transport and spin-valve effect in the layered antiferromagnet  $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ . H. Kuwahara, T. Okuda, Y. Tomioka, A. Asamitsu and Y. Tokura: *Physical Review Letters* **82**, 4316–4319 (1999).
3. Orbital-State-Mediated Phase-Control of Manganites. Y. Konihsu, Z. Fang, M. Izumi, T. Manako, M. Kasai, H. Kuwahara, M. Kawasaki, K. Terakura and Y. Tokura: *Journal of the Physical Society of Japan* **68**, 3790–3793 (1999).