

研究課題別評価

1. 研究課題名: スピン - 電荷 - 軌道結合系における電子物性の磁場制御
2. 研究者氏名: 桑原英樹
3. 研究のねらい:

通常の金属や半導体を記述するバンド理論は、電子同士に働くクーロン斥力相互作用は平均化し、独立した1個の電子の感じるポテンシャルとして扱うことにより、多数の電子の運動をバンドの充填率により金属・絶縁体などの物質の諸物性の説明に成功してきた。ところが、電子間のクーロン斥力が強すぎてバンド理論が適用出来ない物質「強相関電子系物質」の存在が、1986年の高温超伝導体の発見を契機として再認識されるようになってきた。つまり高温超伝導といった特異な興味深い物性を生み出す可能性を秘めた物質群として「強相関電子系物質」が再評価されてきている。「強相関電子系物質」では、多数の電子がお互いに影響を及ぼし合いながら存在しており、このとき、電子の集団はちょうど分子の集団が固体や液体や液晶の形態をとるように、量子固体 - 液体 - 液晶の間を、磁氣的・電氣的・光学的な性質を大きく変えながら状態の変革（相転移）を行う。

本研究では「強相関電子系物質」である3d遷移金属複合酸化物に注目し、これに系統的な物質設計を施し、その電子物性を精密に測定することによって、新規電子物性の開拓、およびその物性の解明を目指した。ここでいう物質設計とは、物質から電子を抜いたり加えたり（キャリアドーピング、占有電子数制御）することや、電子の運動エネルギーを変化（バンド幅制御）させること、あるいは物質の結晶構造（次元性）そのものを変化させたりすることを指す。

電子は、電荷とスピンの自由度を持ち、半導体エレクトロニクスでは電荷のみを、磁気工学ではスピンのみを情報担体として活用している。この研究の「強相関電子系物質」では、スピンと電荷の自由度に加えて、原子に束縛された電子が描く異方的な複数の軌道（電子雲）が第三の自由度として働き、結晶格子を歪めて電気抵抗を高くしたり、磁性や電気伝導に異方性を与えたりすることが期待される。「スピン - 電荷 - 軌道」の3つの自由度は互いに結合し、その結合の強さは上記の精密な物質設計によって比較的自由に制御することが出来る。以下の成果に見られるように、この「スピン - 電荷 - 軌道」の3つが織り成す多彩で多様な複合現象が、電荷の自由度のみを用いている半導体材料には持ち得ない「強相関電子系物質」の潜在的能力・魅力と言える。

更に、研究では、電子状態（固体 - 液体 - 液晶）を、磁場や電場、圧力などの外場の印加によって変革する「電子物性の外場制御」を試みた。

通常の金属状態とは違い、種々の相互作用が競合する「強相関電子系物質」では、外部からのほんのわずかな刺激（外場）によって、その電氣的・磁氣的・光学的物性を劇的に変化させられる可能性があり、外場制御によって未知の新しい現象が期待される。

尚、本研究で得た成果の中で重要なものについては、次項で下線を引いて示し、その発表論文などに関しては、7項の論文番号に対応した上付き数字で示してある。

4. 研究成果及び自己評価:

本研究では、Floating Zone(FZ)法を用いて、非常に正確に組成制御された良質の結晶試料を作製し、その物性を精密に測定した。従来の酸化物セラミック焼結体試料では、結晶粒界による伝導電子の散乱の問題があり、本質的な物質の持つ特性が隠されてしまっていたが、本研究では良質の結晶試料を作製することによって、この問題を克服した。具体的には、試料は広いホール濃度（キャリア濃度）で単結晶が得られやすい $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系を用いた。この系では母物質の反強磁性モット絶縁体 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系の Nd を Sr に化学的に置換することによって電子を引き抜き（ホールを導入し）キャリア数を精密に制御している。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 赤外集光炉で溶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。広いホール濃度 $0.3 \leq x \leq 0.85$ にわたって、その結晶構造、磁気構造、電気伝導を調べ上げ、電子相図にまとめた。

反強磁性モット絶縁体に導入されたホールは電子同士が影響を及ぼし合いながら辛うじて動き、通常の半導体のキャリアとは異なった電荷のみならずスピンの自由度も生き残った強磁性金属相が出現している。この領域でいわゆる巨大磁気抵抗（CMR）効果が発見されている。この研究ではキャリアドーパ量をさらに増加させた試料を作製した。キャリア数を多くすると、強磁性金属相から電荷軌道整列絶縁体相を経て、さらに A-タイプと呼ばれる、層状の反強磁性構造を持つ状態になることが分かった。ここで特徴的なことは、反強磁性転移に伴い電気伝導に大きな異方性を示すことである。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。

この大きな異方性の原因の一つに電子軌道による閉じこめ効果がある。反強磁性転移に伴い結晶構造が大きく変化し、強磁性的に揃っている ab 面内は広がり、反強磁性的に結合している c 軸方向は縮まっている。この実験結果から $3d_{x^2-y^2}$ 軌道が ab 面内に広がり、自身の運動エネルギーを稼ぎ、2 重交換相互作用により強磁性金属層を形成していると考えられる。c 軸方向には軌道が伸びていないので、二重交換強磁性相互作用はクエンチされ、反強磁性超交換相互作用により結合していると考えられる。従って、軌道整列の意味から、c 軸方向へのトランスファーは抑えられている。このように、観測された大きな異方性が磁気および軌道整列による 2 次元閉じ込め効果によるものであることを明らかにした 14)。

層状反強磁性磁気構造は、従来の反強磁性的に結合した金属多層膜を想起させる。実際、c 軸に磁場を印加すると面内に寝ていたスピンの c 軸方向に整列して、その強磁性成分の増加にともない大きな負の磁気抵抗効果が得られた。この新奇な磁気抵抗効果は、従来マンガン酸化物の常磁性-強磁性転移温度付近のごく限られた温度領域でのみ観測されている通常の CMR 効果と大きく異なり、反強磁性転移温度以下の広い温度範囲で観測された。これは軌道整列の言葉で言うと、ゼロ磁場では $3d_{x^2-y^2}$ に整列していた電子軌道が、磁場の印加によって $3d_{3z^2-r^2}$ 成分が混成し、c 軸方向にもホッピングできるようになったと解釈することもできる。

このような軌道整列秩序状態を持つ $x=0.55$ 試料がどのような磁化過程で飽和磁化まで達するか調べることは、軌道・磁気秩序の安定性を考える上で重要であると考えられる。そこで 45 T ま

でのパルス強磁場を用いて、軌道・磁気秩序の安定性を検討した。その結果、 T_N 直下から最低温までメタ磁性転移が観測された。また電気抵抗の磁場依存の測定も行い、メタ磁性転移磁場において急激な電気抵抗の減少を観測した。これは外部磁場の印加によってメタ磁性転移が起こり、それと共に $3d_{3z^2-r^2}$ 軌道が混成し、c 軸方向にもホッピングできるようになったものと考えられる。すなわち外部磁場によって層状反強磁性秩序と、それと協同的に起こる 2 次元的な $3d_{x^2-y^2}$ 軌道整列状態から等方的な 3 次元強磁性金属状態に 1 次相転移することが明らかとなった。言い換えると磁場印加により軌道液晶状態から軌道液体状態に変化させることができたということもできる 3.5)。最近になってこの軌道融解現象を格子歪み (磁歪) 測定により検証することにも成功した。

更に、キャリアドーピングを進めると、また異なった軌道・電子状態を取ることも分かった。 $0.63 \leq x$ の領域では、液晶のスメクチック相のように c 軸方向に一軸性をもったロッド状の軌道 ($3d_{3z^2-r^2}$ 軌道) が整列していることが期待され、現在シンクロトロン放射光を使った実験により検証中である。本研究では、上記の通り、キャリア数の精密な制御によってスピン構造、電子状態の変革に加えて電子軌道の状態を固体から液体さらに液晶状態と自由に変革させることができることを明らかにした 4.11,13)。またそれらの状態は、外部磁場によっても変化 (磁場誘起相転移) させられることも実証出来た。

上記成果以外にも $3d$ 遷移金属に与える $4f$ 希土類イオンの影響を磁性と電気伝導測定により検証したり 1)、層状ペロブスカイト型マンガン酸化物の低温で異常な振る舞いを見せる異常ホール係数を見出すことも出来た。

これら成果に平行して、新規物質の開発 例えばダブルペロブスカイトや、層状ペロブスカイト型構造、パイロクロア型構造 にも力を注いでいたのであるが、時間的な問題や、力不足で思うような成果が得られなかった点が反省される。また、装置や人の問題で個人研究であるにも係わらず、多くの共同研究者に助けられ進めてきたことも、もう少し自分の研究室できちんとものに出来たらと、自分の力不足を反省している。

今後の展開

何も無いゼロの研究室から出発し、この 3 年間で結晶成長や種々の精密測定系の立ち上げが完了し、上記成果を得ることが出来た。しかしながら、まだまだ途中段階でさらに突っ込んだ研究が必要であるものが多く残されている。例えば $3d$ 遷移金属と $4f$ 希土類の相互作用の研究や、層状物質の異常ホール効果、トンネル磁気抵抗効果のバイアス依存性等々、現在進行させている事柄を一つ一つきちんと決着させて行きたいと考えている。さらに本研究では 外場制御に関して、主に磁場制御を中心に行ってきたが、磁場だけでなく電場や光なども検討し、これら外部からのさまざまな刺激にตอบสนองする新たな機能を見出して行きたい。また、その外場誘起物性の動的 (非平衡) 相転移メカニズムを解明する方向に展開して行きたい。また、反省点に述べた事柄であるが、本研究では特にマンガン酸化物を中心に研究を進めてきたが、さらに物質系を広げて新規電子物性開拓を行って行きたい。ダブルペロブスカイト型構造やパイロクロア構造を用

いて、軌道整列が関与する新しい現象を見出していきたいというのが現在の目標である。

5. 領域総括の見解

従来の半導体の諸機能が、弱い電子間相互作用を前提とした1電子バンド描像を指導原理としていたのに対して、それと逆に、強い電子間相互作用を持つ系(強相関電子系)が、内外で大きな関心を集めている。この種の物質は、多成分、難溶性を共通の特徴とし、良質な単結晶の作製が精密で信頼性の高い実験研究の成否を握る鍵となっている。

本研究計画の中心は、浮遊溶融帯域炉を用いて、一連の類似組成の金属酸化物の単結晶を、その組成を連続的に変化させて作製し、その結晶構造・磁氣的構造・電気伝導などを組織的に測定することによって、温度と磁場をパラメーターとした電子状態相図を実験的に求め、強相関電子系の特徴を解明することにあつた。実験室開設と平行して、3年間の研究を意欲的に推進し、ほぼ所期の成果が得られたことは評価出来る。今後は磁場以外の外部摂動として電場、光なども加え、さらに広範な物質系に研究を展開することが望まれる。

6. 主な論文等

1) ``Resistive Anomaly Relevant to Nd Moments in the Antiferromagnetic Phase of the Bandwidth-Controlled Manganites"

H. Kuwahara, K. Noda and R. Kawasaki:

Mat.Res.Soc.Symp.Proc.Vol. 658 (2000) (in press).

2) ``Low-Frequency Excitations in the Charge-Ordered Phase of $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ "

H. Kuroe, I. Habu, H. Kuwahara and T. Sekine:

Physica B, (in press).

3) ``Field induced orbital order-disorder transition in an A-type antiferromagnetic manganite: High field study of $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ "

T. Hayashi, N. Miura, K. Noda, H. Kuwahara, S. Okamoto, S. Ishihara and S. Maekawa:

Physical Review B 65, 024408-1 - 5 (2002).

4) 「第6章 電子集団の七変化 コロサル磁気抵抗」

桑原英樹

ナノテクノロジーの最前線「アトムテクノロジーへの挑戦2」～電子スピンを見る操る～(日経BP社、東京、2001、pp.113-143)

5) ``Field-induced orbital order transition of $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ observed in high-field magnetization and resistivity"

T. Hayashi, N. Miura, K. Noda and H. Kuwahara:

Physica B 294-295, 115-118 (2001).

6) `X-ray diffuse scattering from $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ and $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ "

S. Shimomura, T. Tonegawa, K. Torashima, K. Tajima, N. Wakabayashi, H. Kuwahara, Y. Tomioka

and Y. Tokura:

AIP Conf. Proc. Vol. 554, pp. 437-441 (2001).

7) ``Nonlinear Magneto-Optical Properties of Colossal Magnetoresistive Manganites''

M. Fiebig, K. Miyano, Y. Tomioka, H. Kuwahara, Y. Tokura and K. Reimann:

Physical Review Letters 86, 6002-6005 (2001).

8) ``Orbital-ordering-induced anomalous softening of the ferromagnetic spin waves in perovskite manganites''

R. Kajimoto, H. Yoshizawa, H. Kawano-Furukawa, H. Kuwahara, Y. Tomioka and Y. Tokura:

J. Magnetism and Magnetic Materials 226-230, 892-894 (2001).

9) ``Local magnetic states in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ and $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ with $x=0.5$ ''

S. Imada, S. Suga, T. Muro, S. Ueda, R.-J. Jung, M. Kotsugi, Y. Saitoh, T. Matsushita, H. Kuwahara, Y. Moritomo and Y. Tokura:

Physica B 281-282, 498-499 (2000).

10) ``Critical Spin Dynamics in $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ with $x \approx 0.5$ ''

V. V. Krishnamurthy, I. Watanabe, K. Nagamine, H. Kuwahara and Y. Tokura:

Physical Review B 61, 4060-4069 (2000).

11) ``Orbital-State-Mediated Phase-Control of Manganites''

Y. Konihsi, 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).

12) ``X-ray Diffuse Scattering due to Polarons in a Colossal Magnetoresistive Manganite''

S. Shimomura, N. Wakabayashi, H. Kuwahara and Y. Tokura:

Physical Review Letters 83, 4389-4392 (1999).

13) ``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).

14) ``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