

トピックス

CMR を示す層状 Mn 酸化物の角度分解光電子分光

齋藤 智彦^{1*}, D. S. DESSAU¹, C.-H. PARK²
 Z.-X. SHEN², P. VILLELLA¹, 濱田 典昭³
 守友 浩⁴, 木村 剛⁵, 十倉 好紀^{5,6}

¹Department of Physics, University of Colorado at Boulder,

²Department of Applied Physics, Stanford University,

³東京理科大学理工学部, ⁴名古屋大学理工科学総合研究センター,

⁵アトムテクノロジー研究体, ⁶東京大学工学部

Angle-Resolved Photoemission Study on a Layered-Type CMR Manganese Oxide

T. SAITOH^{1*}, D. S. DESSAU¹, C.-H. PARK², Z.-X. SHEN², P. VILLELLA¹,
 N. HAMADA³, Y. MORITOMO⁴, T. KIMURA⁵, Y. TOKURA^{5,6}

¹Department of Physics, University of Colorado at Boulder,

²Department of Applied Physics, Stanford University,

³Department of Physics, Science University of Tokyo,

⁴Center for Integrated Research in Science and Engineering, Nagoya University,

⁵Joint Research Center for Atom Technology,

⁶Department of Applied Physics, University of Tokyo

The k -dependent electronic structure of a layered manganite $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ has been investigated using temperature-dependent angle-resolved photoemission measurements and band-structure calculations with the Local Density Approximation (LDA) + U method. In the low-temperature ferromagnetic metallic phase, the measured near-Fermi energy states display E vs. k and symmetry relationships which agree well with the LDA + U prediction through much of the Brillouin zone, and the locus of lowest energy excitations matches the predicted large Fermi surface quite well. However, the spectral features are too broad to be well described as Fermi-Liquid like quasiparticles, and they are strongly suppressed from the Fermi energy, e.g. there is a pseudogap in the excitation spectrum. We also have made the first direct observation of a bandwidth reduction with temperature, which is a direct prediction of the double-exchange (DE) mechanism. However, the reduction effect was found to be small compared with the expectation of the DE theory. In contrast, we have observed a strong suppression and large temperature-dependent change of the near-Fermi level spectra, both of which are hard to reconcile with DE. We show that a strong electron-lattice coupling model can explain many details of the experiment.

1. はじめに

現在研究されている遷移金属酸化物の多くは1950年代から70年代くらいまでに一通り合成され、基本的な物性

が調べられたものである。Mn 酸化物もその例であって、最も古い文献は Jonker と van Santen の1950年の論文に遡る¹⁾。ところが銅酸化物高温超伝導体の発見とそれにつ

Department of Physics, University of Colorado at Boulder

* 現所属 高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所 〒305-0801 つくば市大穂 1-1
 TEL 0298-64-5642 FAX 0298-64-2801 e-mail tomohiko.saitoh@kek.jp

づく膨大な研究によって遷移金属酸化物の試料作成技術が進歩し、強相関電子系としての遷移金属酸化物全体の研究が大いに進んだ。その結果、Mn 酸化物においては大変巨大な負の磁気抵抗効果 (Colossal Magnetoresistance: CMR)²⁾の再認識、磁場誘起構造相転移³⁾、電荷整列⁴⁾、軌道整列⁵⁾、X線誘起絶縁体金属転移⁶⁾など多くの興味深い物性が明らかになってきている。特に CMR 現象は基礎物理的興味ばかりでなく、磁気ヘッドや磁界センサーなどへの様々な応用が考えられ、それがここ数年の爆発的研究を後押ししている。

これらの異常物性が明らかになる以前には、ペロブスカイト型 Mn 酸化物の物性は二重交換モデルによって記述できるとされてきた。このモデルは Zener によって最初に提出され⁷⁾、その後多くの研究者によって研究されている⁸⁻¹¹⁾。最近の研究によって単純な二重交換モデルだけでは Mn 酸化物の物性を説明できないことがはっきりしたが、依然、Mn 酸化物の電子状態を考察する良い出発点である。そこでこれを説明するために Mn 酸化物の結晶構造から始めよう。

ここで扱う Mn 酸化物の構造は $A_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$ (A は希土類イオンやアルカリ土類イオン) と表される Ruddlesden-Popper 型の物質群に属し、 A として (La, Sr) を考えると $n=1, 2, \infty$ が知られている。これらを Fig. 1(a) に示す。図より解るとおり n は 2 つの (La, Sr)O₂ 面に挟まれた MnO₂ 面の数で、 $n=\infty$ ((La, Sr)MnO₃) は通常の (立方) ペロブスカイト型である。これに対して有限の n は層状構造となる。 A は +3 価 (希土類イオン) と +2 価 (アルカリ土類イオン) の混合なので、Mn イオンの形式価数は +3 と +4 の中間、3d 電子数では d^3 と d^4 の中間となる。

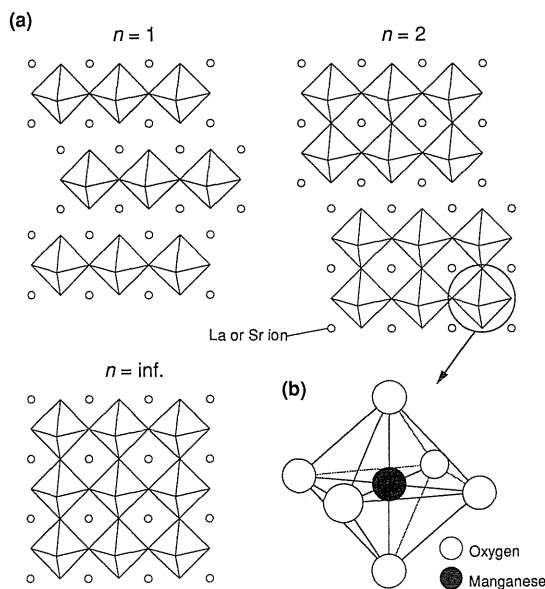


Figure 1. (a) Schematic drawing of the crystal structure of manganese oxides. (b) MnO₆ octahedron.

る。結晶中の Mn イオンは、Fig. 1(b) のように酸素イオンに八面体六配位に囲まれているので、原子状態では 5 重に縮退していた Mn 3d 軌道が、(正八面体の場合には) 3 重の t_{2g} 軌道 (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) と 2 重の e_g 軌道 ($d_{3z^2-r^2}, d_{x^2-y^2}$) に分裂を起こす。従って d^4 配置の場合は Fig. 2(a) のようになる。ここで e_g 軌道は八面体の頂点に向いているので t_{2g} 軌道に比べて O 2p 軌道との混成が大きく、キャリアは e_g バンドにドーブされる。従って Mn 酸化物の電子状態の出発点として、局在した 3 つの t_{2g} 電子と動き回る e_g 電子でできていると考えることができる。

しかし八面体六配位の d^4 配置では Jahn-Teller 効果も考慮しなければならない。Jahn-Teller 効果は基底状態が縮退している場合にその縮退を解くように格子が自発的に歪む現象で、その様子は Fig. 2(b) に示してある。歪んだ結果 e_g 軌道の縮退が解けて電子のエネルギー準位が下がり、 e_g バンド中にギャップを生じる可能性が出てくる。実際、LaMnO₃ では協同 Jahn-Teller 効果によって最終的な結晶構造と磁気構造が定まっている。一方 d^3 配置には Jahn-Teller 効果は現れない。

さて、Mn サイトの電子は強いフント結合 J によってスピンをそろえようとするので、伝導電子 (e_g 電子) のスピンの局在スピンの平行になったときが一番エネルギーが低い。そこで隣接サイト間の局在スピンのそろっていれば伝導電子が行き来することで運動エネルギーを稼ぐことができ、局在スピンの間に強磁性相互作用が生じる。これが二重交換モデルである⁷⁾。Fig. 3 に二重交換モデルの概略を示す。Anderson と Hasegawa⁹⁾ によれば、 J が t より大きい極限で、 t は 2 サイト間の局在スピンの角度に依存する (Fig. 3(a) 左)。よって強磁性ならば t は最大 t_0 で、常磁性ならば大雑把に $\theta=90^\circ$ として $\sim 0.7 t_0$ となる (Fig. 3(a) 右)。 t はバンド幅に直接効くので、この変化はバン

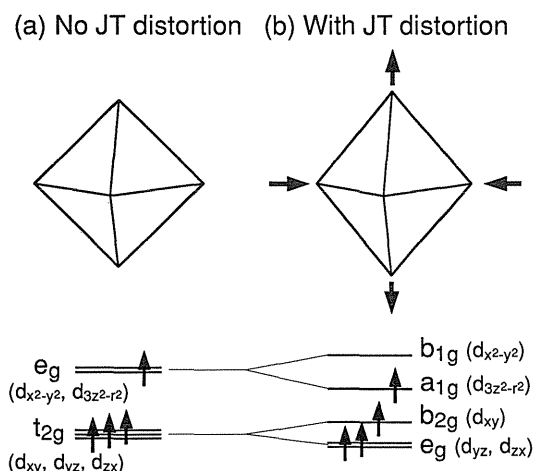


Figure 2. The MnO₆ octahedron and the electronic structure of the d^4 electron configuration without (a) and with (b) Jahn-Teller distortion.

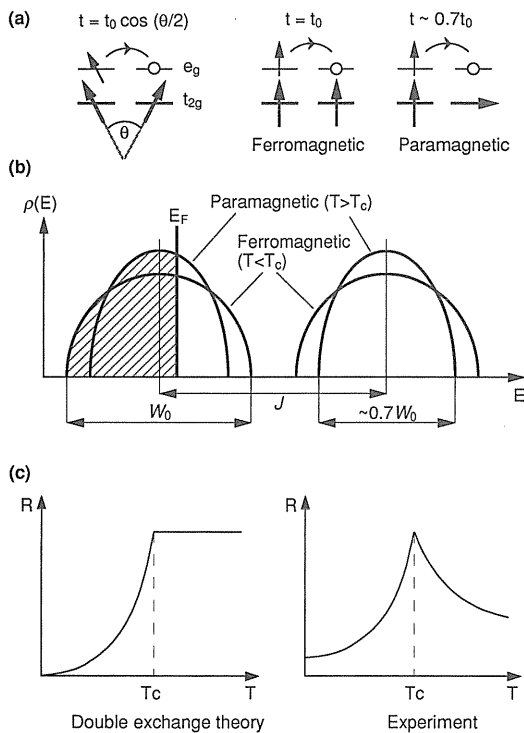


Figure 3. (a) Schematic picture the double exchange model. (b) Bandwidth change due to magnetic ordering within the double exchange theory. (c) Predicted resistivity vs. temperature curve (left) and a typical behavior of the real CMR materials (right).

ド幅の変化として現れるはずである。これを模式的に示したのが **Fig. 3(b)**で、より詳細な計算でもこの変化が予言されている¹¹⁾。ここで注目すべきことは、フェルミ準位 (E_F) 上の状態密度 (光電子分光スペクトルのスペクトル強度) $\rho(E_F)$ は常に有限で、金属絶縁体転移は起きないということである。それは **Fig. 3(c)**左の電気抵抗の温度変化にはっきりと現れている。二重交換モデルでは強磁性転移温度 T_C 以上で抵抗は一定であって絶縁体的あるいは半導体的ではない¹¹⁾。一方、CMRを示す系は金属絶縁体転移を起こすのが特徴で、**Fig. 3(c)**右のように、 T_C 以下で強磁性金属、 T_C 以上で常磁性絶縁体となる¹²⁾。これに対応して、 $\rho(E_F)$ は温度上昇とともに小さくなり、 T_C 以上ではゼロになることが (角度積分) 光電子分光の測定から解っている¹³⁾。これはまた、**Fig. 3(b)**で $\rho(E_F)$ が温度上昇と共に増加していることも明らかに矛盾する。

この二重交換モデルの特徴であるバンド幅と $\rho(E_F)$ の温度変化はいずれも光電子分光法によって直接観測可能で、 $\rho(E_F)$ については研究がある¹³⁾。しかしバンドマッピングやバンド幅の温度変化については、これらの研究が角度積分型光電子分光であったため測定がなかった。今回我々は、層状単結晶試料¹⁴⁾に角度分解型光電子分光 (ARPES) 測定を行うことで、Mn 酸化物の k (波数) 分散とその温度変化ならびに異常に小さい $\rho(E_F)$ を観測することに成功した¹⁵⁾。本稿では筆者が University of

Colorado at Boulder の D. S. Dessau 助教授の研究室に所属していたときの研究¹⁵⁾の中から、CMRを示す層状 Mn 酸化物 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ の電子状態に絞って紹介する。電荷整列、軌道整列する物質については、村上らが本誌の別の号に解説している¹⁶⁾のでそちらを参照されたい。 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ は $n=2, x=0.4$ (ホール濃度が 1 Mn サイトあたり 0.4) で、 $T_C=126$ K より下では強磁性金属、上では常磁性絶縁体である¹⁴⁾。但し金属としては伝導度が低い。CMR の大きさは 129 K, 1 T の磁場でおよそ 3000% という巨大な値である¹⁴⁾。なお、この系は層状構造のために MnO_6 八面体はもともと層に垂直方向 (これを z 方向とする。) に Jahn-Teller 型に似た歪みがある¹⁷⁾。同じ $x=0.4$ の $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ は静的 Jahn-Teller 歪みはない¹⁸⁾が、中性子散乱の PDF 解析によると動的局所的歪みが存在する¹⁹⁾。

2. 実験条件

$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ サンプルはフローティング・ゾーン法によって成長させた単結晶試料である¹⁴⁾。ARPES 測定は Stanford Synchrotron Radiation Laboratory のアンジュレータービームライン 5-3 を使用して行った。エネルギー分析器は VSW 社の半径 50 mm の静電半球型アナライザーで、総エネルギー分解能は FWHM で約 45 meV である。角度分解能は約 $\pm 1^\circ$ で、実験で主に使用した $h\nu=22.4$ eV の入射光では k 空間内の $\pm 0.05\pi$ に当たる。測定槽内の真空はおよそ 5×10^{-11} Torr であった。清浄表面は、サンプル上に細長いポストを接着し、測定直前に測定槽内でポストを倒しサンプルを劈開する方法で得た。得られた劈開面は 4 回対称の LEED パターンが測定でき、長距離秩序があることが確かめられた。

3. 低温強磁性相における ARPES スペクトルとバンド計算との比較

Fig. 4(a) から **4(d)** に低温 (10 K) 強磁性相における $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ の ARPES データを示す。**Fig. 4(e)** は第 1 ブリルアンゾーンの 1/4 であり、Local Density Approximation (LDA)+ U 法によるバンド理論から得られる 2 次元フェルミ面を示してある。実空間の Mn-O ボンド方向が k 空間の k_x または k_y 方向である。また、**4(a)** から **4(d)** のブリルアンゾーン内での位置も示してある。

まず **Fig. 4(a)** は、 $(0, 0) \rightarrow (\pi, 0)$ の全価電子帯の ARPES データである。Binding Energy (E_B) が -2 eV から -8 eV 程度までの強度の大きい部分は、主として $O 2p$ と $Mn 3d t_{2g}$ (の混成) バンドから成っている。一方、 E_F 近傍の強度の弱い部分は主として $Mn 3d$ の e_g バンドから成る。物性に大きな影響を与えるのは E_F 近傍の部分なので、**Fig. 4(b)** から **4(d)** には E_F 近傍のスペクトルを示した。**Fig. 4(b)** は $(0, 0) \rightarrow (\pi, 0)$ (**4(a)** と同じ) の E_F 近傍のスペクトルである。まず、 $(0.27\pi, 0)$ から $(\pi, 0)$

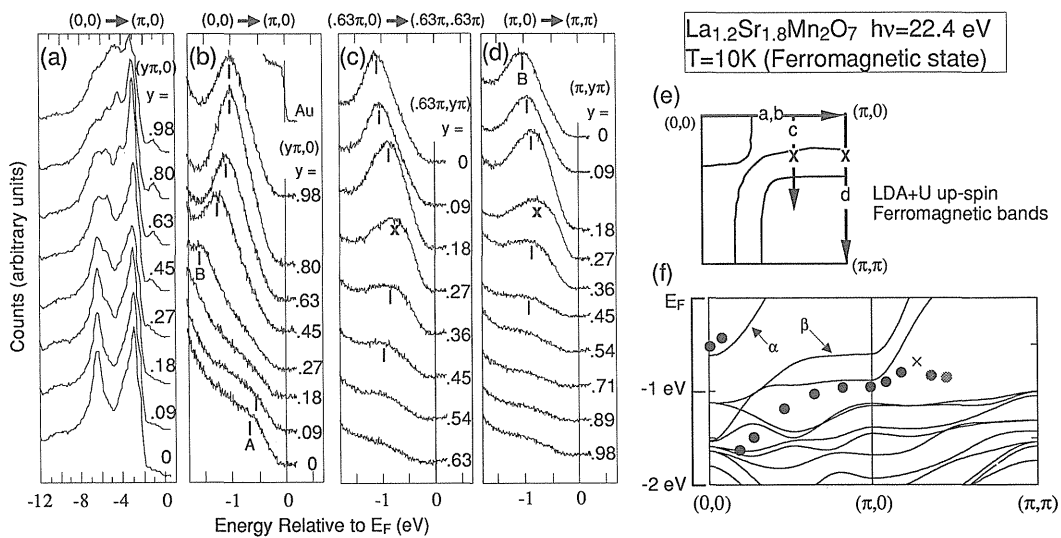


Figure 4. ARPES spectra of $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ at 10 K. (a) Valence band spectra. (b)–(d) Near-Fermi energy spectra. (e) Two-dimensional Brillouin zone and the Fermi surface predicted by the LDA+ U band-structure calculation. (f) The up-spin bands in the LDA+ U band theory vs. experimentally determined peak centroids from panels (b) and (d).

にかけてはっきりしたピーク構造のエネルギー分散が見られる(ピークB)。但し(0,0)近傍では $E_B = -2$ eV以下の大きな構造に隠れてしまうので、ピークを特定できない。一方、(0,0)付近では E_F 近傍に別の弱い構造が見られる(構造A)。この構造は不明確であるが、(0,0)から離れるに従って E_F に向かって分散し、同時に強度が減少して(0.27 π , 0)点では見えなくなることがわかる。次にFig. 4(d)をみよう。これはFig. 4(b)のピークBの続きで、(π , π)に向かうに従って E_F に近づく。しかしピークは E_F に達することなく、(π , 0.27 π)点(×印)付近で最も E_F に近づき($E_B = -0.65$ eV程度)、その後はやや E_F から離れる傾向を示しながら急速に強度を失って見えなくなってしまう。即ち、系は金属なので k を変えたときにピークが E_F を横切るはずなのであるが、実際にはギャップが開きかかっているように見えるのである。(0.27 π , π)点近辺で測定点をより細かくして確かめたが結果は同じであった。さらにスペクトル形状をみると、ピークが E_F に近づくに従って、ピーク形状が対称形から非対称形に変化している。そのため、ピーク位置が E_F に近づいても $\rho(E_F)$ は常に殆どゼロに押さえられている。面白いことに、この(π , 0.27 π)点付近というのはバンド理論で予測されるフェルミ波数(k_F)である。(Fig. 4(e), (f)参照)。従って、この物質は強磁性金属でありながら k_F を中心に擬ギャップがある。全く同様のことがFig. 4(c)においても観測され(Fig. 4(e)も参照)、またここには示していないが他の点でも、 k_F を横切るように測定した場合は同程度の擬ギャップが同様に観測された。つまりこの擬ギャップは k 空間でほぼ等方的である。

次にバンド理論とのを比較を検討しよう。Fig. 4(f)には(0,0) \rightarrow (π , 0) \rightarrow (π , π)に沿ったバンド理論(実線)

と実験データ(丸と×印)の比較が示してある。まず一致点として、(1)理論バンド α では実験と理論がほぼ一致し、理論バンド β は実験の分散幅に非常に近い。実際、実験データを0.4 eV程度 E_F に近づけると、実験データはバンド β に非常に良く一致する。(2)次に、バンド理論の予測では、(0,0)付近で E_F を横切る理論バンドはほぼ $d_{3z^2-y^2}$ (面に垂直な方向)の性格をもち、(π , 0)と(π , π)の間で横切る2つの理論バンドは主に $d_{x^2-y^2}$ (面内方向)の性格を持つ。これに対して、放射光の直線偏光性を利用した偏光依存測定を行うと、同じ結果が得られた。(3)さらにバンド β で顕著であるが、実験ピークが最小の E_B を取る(k 空間での)位置は、理論の予測する k_F の位置と良く合い、その意味で“フェルミ面”の形は理論と一致する。

しかし、これらの一致にも関わらず、大きく食い違う点はいくつかある。(1)まず一番大きな点は、 k_F 近傍(つまりピークが E_F 近傍)でのスペクトルの振る舞いが通常の金属と全く違うということである。低温金属相での実験ピークは E_F に到達せず、バンド理論の予測する k_F 付近を中心に擬ギャップ構造を示した。これはこの系の金属相の異常性を端的に現わしている。(2)また、観測された構造が異常にブロードである。Fig. 4(b)に E_F でのエネルギー分解能を金のフェルミ端で示してあるが、これはピーク幅より遥かに狭く、分解能が原因でブロードになっているのではないことがわかる。またARPESピークは k_F に近づくに従って鋭くならない。これは単純な準粒子描像が良い近似ではない可能性を示唆している。

4. X線吸収スペクトルとARPESスペクトルから見積った e_g バンド幅

次に、 E_F を横切る e_g バンドのバンド幅が実験的にはど

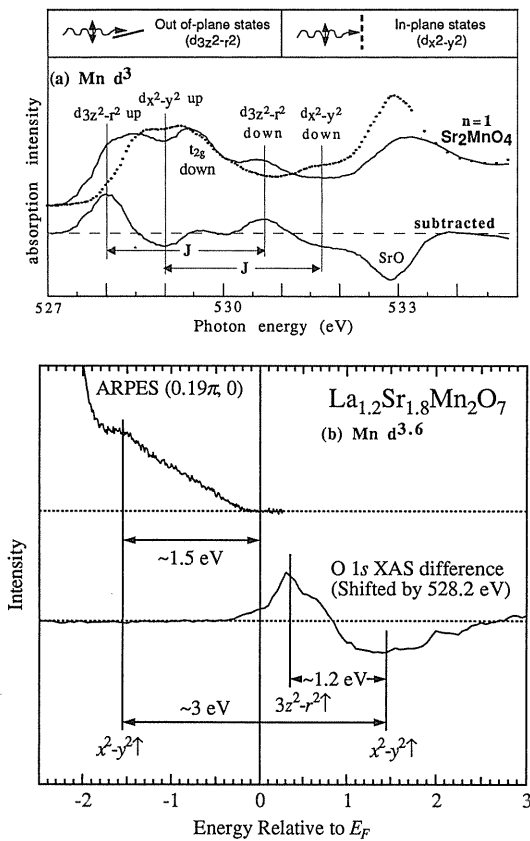


Figure 5. (a) O 1s XAS spectra of Sr_2MnO_4 ($n=1, x=1.0$). The solid curve was a measurement at grazing incidence (E field out-of-plane) and the dotted curve was a measurement at normal incidence (E field in-plane). (b) An estimate of the $d_{x^2-y^2}$ band width using an ARPES spectrum and the O 1s XAS difference spectrum.

の程度と見積られるのかをみてみよう。前述の通り、バンド幅は ARPES によってのみ直接測定できるものであるが、X線吸収 (XAS) スペクトルの偏光依存性を利用すると非占有状態についても情報が得られる。Fig. 5(a) は Sr_2MnO_4 ($n=1, d^3$) の O 1s XAS スペクトルである¹⁵⁾。実線が斜入射、点線が垂直入射で、それぞれ面間方向と面内方向の状態に敏感な測定配置である。従って図のように差分をとると状態の性格を抜き出すことができ、予測されるエネルギー準位と比べると図中のように下から $d_{3z^2-r^2}$ up, $d_{x^2-y^2}$ up ... と解釈できる。(up, down はスピンの向き。) とくに、 $d_{3z^2-r^2}$ up と $d_{x^2-y^2}$ down, $d_{3z^2-r^2}$ up と $d_{x^2-y^2}$ down のエネルギー差はフント結合 J に対応するが、これがいずれも約 2.7 eV となり、他の文献^{20,21)} と良く一致する。

そこでこの解釈に沿って同様の解析を $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ について行ったのが Fig. 5(b) である。O 1s XAS スペクトルの場合は E_F が確定できないが、これを大雑把にスペクトルの立ち上がり付近と仮定して ± 0.5 eV 程度の誤差を無視する。一方、ARPES 側も軌道の性格が解っているので両者を併せると図のように $d_{x^2-y^2}$ 状態はおおよそ 3 eV

程度のバンド幅があることが結論される。これはバンド理論の予測するバンド幅に近く、一般に言われているような狭い (1 eV 程度の) バンド幅ではない。但しこれが物性に直接反映されるバンド幅かどうかという疑問は残る。

5. 角度分解光電子スペクトルの温度変化

4. で得られたような広いバンドに二重交換モデルで予言されるような割合のバンド幅の温度変化があれば、それは観測可能のはずである。また、金属絶縁体転移が起こるのであるから、それがスペクトルにも反映されるはずである。そこで今度は温度を変えたときのバンド幅の変化や金属絶縁体転移 ($\rho(E_F)$ の温度変化) を議論する為に ARPES スペクトルの温度変化をみてみよう。Fig. 6(a) に、 $(0,0) \rightarrow (\pi,0) \rightarrow (\pi,\pi)$ に沿った E_F 近傍のスペクトルを示す。ドットのデータと白抜き三角が 200 K、実線と黒三角が 50 K である。スペクトル形状は基本的に Fig. 4 と同じであるが、2 つ注目すべき点がある。(1) まず、ピーク B の $(0.18\pi, 0)$ 点では 50 K が 200 K よりも深い位置にある。このバンドは E_F を横切る (はずの) バンドで、バンドの底は $(0,0)$ 点である。従ってこれは 50 K では 200 K に比べてバンド幅が広がっていることを直接示すも

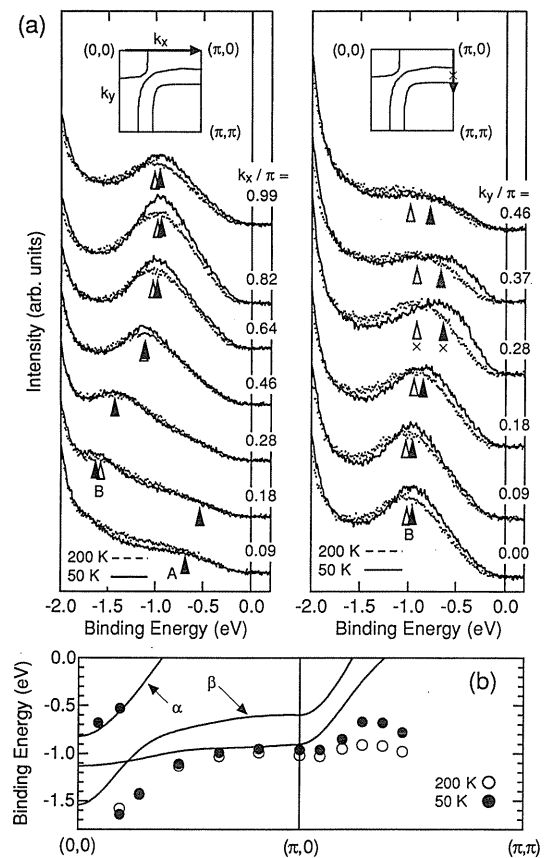


Figure 6. (a) Temperature-dependent ARPES spectra at 200 K and 50 K. (b) Temperature-dependent dispersion vs. the theoretical up-spin band. (Relevant bands only.)

ので、二重交換モデルの予言通りバンド幅が変化していることが確かめられた。但しその変化は二重交換モデルの予測する30%程度の変化に比べてかなり小さくなっており、二重交換相互作用の効果が大きくないという示唆を与えるものと解釈できる。(2)それに対してずっと大きな変化が $(\pi, 0.28\pi)$ 点付近で見られる。この点は前述のように理論の予測する k_F である。50 Kでは200 Kに比べて $E_B = -0.8$ eVより深い部分のスペクトル強度が E_F 側に移動しており、それに伴いピーク位置が大きく移動している。ピーク位置をバンド理論と比較したのがFig. 6(b)で、バンド幅の変化に比べて k_F 付近での変化のほうが顕著であることが見てとれる。

6. 電子格子相互作用による実験スペクトルの形状の解釈

以上の結果をまとめると次のようになる。(1)スペクトルは大変ブロードである。(2)ブリルアン・ゾーンの大部分ではバンド理論と一致するが、フェルミ面付近では強磁性金属相においても E_F 付近の強度が非常に押さえられている擬ギャップが存在する。(3)二重交換モデルの予言するバンド幅の変化は観測されたが、それよりも k_F におけるスペクトル強度の移動の方が変化として大きい。これらはいずれも二重交換モデルがCMRの説明に不十分か、或いはもしかしたら第一原因ではないということを示している。それでは二重交換モデルが見落としている要素があるのだろうか？ 擬ギャップが k 空間で等方的に開いているようであるということから局所的な相互作用が有力になるが²²⁾、Mn酸化物にはJahn-Teller歪みが存在するので、局所的な電子格子相互作用がまず考えられる²³⁾。そこで局所的電子格子相互作用で実験スペクトルの形状と(k_F での)温度変化が説明しうるか検討する。その他にも多くの理論家がシナリオを提出しているが、ここではその紹介は避ける⁸⁾。

まず、ヒントは局在電子がアインシュタインフォノンと相互作用している系の(角度積分)光電子分光スペクトルである²⁴⁾。これは解析的に解けて、スペクトル形状はFig. 7(a)のようになる。電子格子相互作用が強くなるとスペクトルはブロードになり、一番右端の強度(ゼロフォノン線)の割合も小さくなる。ここで重要なのはスペクトル強度の重心は相互作用の強度によらないということで、そのため強結合極限ではブロードなガウシアンスペクトルの中心が重心となる。そこでここで飛躍をして、これをARPESスペクトルに当てはめたのがFig. 7(b)である²⁵⁾。我々はバンド理論から出発しているのでスペクトル強度の重心はいつもバンド理論の分散の上にある。すると、 k 空間内で k_F から離れているとき(左端)には全強度が E_F より下なのでブロードなスペクトルでピーク位置はほぼバンド理論に一致している。 k_F に近づくに従ってスペクトル強度が E_F より上に移動してゆくが重心はバンド理論上

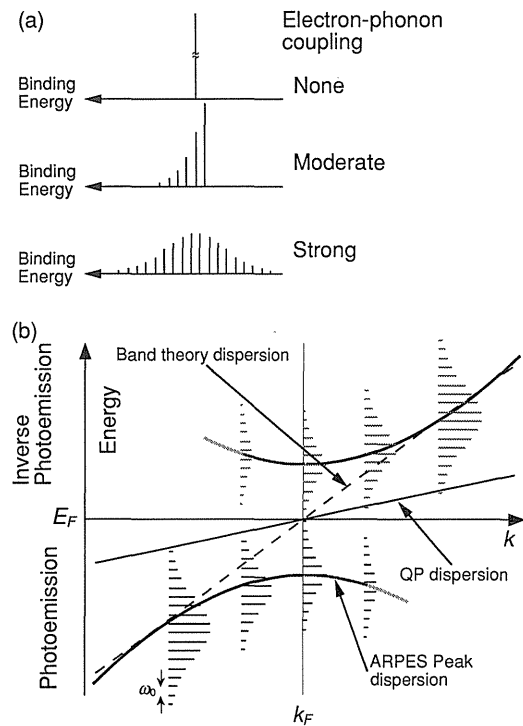


Figure 7. (a) Spectral function of a single electron coupled to Einstein phonons. (b) A schematic of the dispersion of a strongly-coupled photoemission (and inverse-photoemission) peak across E_F .

なのでピーク位置はそれより下、つまり E_F からより離れたところに現れると考えられる。ゼロフォノン線は相互作用が弱いときのメインの強度なので準粒子強度に対応するが、 k_F を過ぎるとこの準粒子強度が E_F より上に移るので、ARPES側の強度は急速に強度を失う。そしてギャップが開きかかっているので折り返しの痕跡が現れる。この準粒子強度は強い電子格子相互作用の為に殆ど見えないが、 $(\pi, 0.28\pi)$ 点でより多くの温度点でデータをとって解析すると弱いフェルミ端を持つ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ で見られたのと同様のスペクトル強度の温度変化が見られるので、実際に準粒子強度は存在すると考えられる¹⁵⁾。このように考えると、実験スペクトルで E_F を横切るピークが観測されないこと、しかしピークが一番 E_F に近づくのは理論の k_F 付近であること、形状がブロードであること、さらに $(\pi, 0.28\pi)$ 点での形状の温度変化は有効的な電子格子相互作用の大きさの温度変化を示していると解釈できること等、実験スペクトルを統一的に説明できる。

7. さいごに

本稿ではスペクトルの解釈として強い局所的電子格子相互作用を取り上げたが、これがJahn-Teller歪みと直接関係するのかどうかは、実は疑問がある。Mitchellらは中性子散乱によってMn-Oのボンド長の温度変化を測定したが、それは低温強磁性相になると z 軸方向の歪み(伸び)

が増大するという、通常の Jahn-Teller 歪みのシナリオとは逆の結果であった¹⁷⁾。これは z 方向に Mn-O ボンド長が増大すると混成が減少し、反結合状態である E_F 付近の $d_{3z^2-r^2}$ 状態のエネルギー準位が下がって占有率が増大し、3次元性が増すため、と解釈できる。しかしペロブスカイト型酸化物の場合は、ホールドープ¹⁸⁾でも磁場誘起構造相転移³⁾でも強磁性金属相は歪みの(少)ない相である。従って、CMRの要因が局所的電子格子相互作用だとすると、層状物質とペロブスカイト型とではその内容が違う可能性もある。

一方、他の相互作用がより重要かどうか未解決である。Mn 酸化物は電荷-スピン-格子(軌道)結合系であり、対応する相互作用はそれぞれ、電子相関、二重交換相互作用(と超交換相互作用)、電子格子相互作用である。これらのうちのどれが主になるかは実際の物質の次元性、キャリア濃度、結晶の歪み(希土類サイトの選択)によると考えられるが、この3者は常に複雑に絡み合っており、多くの場合ほぼ同等に寄与しているところに Mn 系の難しさがある。電子相関については、例えば LaMnO_3 では原子内クーロンエネルギー U が 5-7 eV 程度と見積られている^{20,26)}、電荷整列、軌道整列は長距離クーロン相互作用が重要なのでこれを小さいと無視することはできない。スペクトル形状の解釈上は大きな U によってギャップが開きかかっていると同時に、長距離クーロン相互作用が小さい $\rho(E_F)$ の理由²⁷⁾ になりうる。これは金属絶縁体転移近傍のような局在しかかっている系ではクーロン相互作用の長距離部分が周りの電子によって遮蔽しきれなくなり、クーロン相互作用による自己エネルギーの k 依存性が重要になるからである²⁸⁾。

ただ、実験的に Mn 酸化物のサンプルがストレスに弱いこと、また Mn 酸化物だけ飛び抜けて電子相関が強い訳ではないことから、格子歪みが異常物性の要因であることは間違いないと筆者は考えている。以上を踏まえると、光電子分光法による今後の研究としては、層状化合物とペロブスカイト型化合物の詳細な比較、層状化合物のフェルミ面のマッピング、放射光のエネルギー可変性及び直線偏光性を利用した軌道ごと(特に $d_{3z^2-r^2}$ 状態)の温度変化、さらに薄膜試料によるペロブスカイト型化合物の角度分解光電子分光、などが挙げられよう。

謝辞

有意義な議論をして頂いた A. Fujimori, S. Ishihara, T. Katsufuji, D. Louca, T. Mizokawa の各氏に感謝します。本研究は Office of Naval Research Young Investigator grant 及び NEDO の援助によって行われました。また測定では University of Colorado at Boulder 大学院生の Y.-D. Chuang と A. D. Gromko の各氏の協力を頂きました。

参考文献

- 1) G. H. Jonker and J. van Santen: *Physica* **16**, 337 (1950); J. van Santen and G. H. Jonker: *ibid.* **16**, 599 (1950).
- 2) R. M. Kunsters, J. Singleton, D. A. Keen, R. McGreevy and W. Hayes: *Physica B* **155**, 362 (1989); K. Chahara, T. Ohno, M. Kasai and Y. Kozono: *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1990 (1993); R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, M. Schultz and K. Samwer: *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993); S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. Fastnacht, R. Ramesh and L. H. Chen: *Science* **264**, 413 (1994); Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido and N. Furukawa: *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 3931 (1994).
- 3) A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tomioka, T. Arima and Y. Tokura: *Nature* **373**, 407 (1995).
- 4) Y. Moritomo, Y. Tomioka, A. Asamitsu and Y. Tokura: *Phys. Rev. B* **51**, 3297 (1995).
- 5) Y. Murakami, H. Kawada, H. Kawata, M. Tanaka, T. Arima, Y. Moritomo and Y. Tokura: *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1932 (1998).
- 6) V. Kiryukhin, D. Casa, J. P. Hill, B. Keimer, A. Vigliante, Y. Tomioka and Y. Tokura: *Nature* **386**, 813 (1997).
- 7) C. Zener: *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- 8) 二重交換系の理論的研究については、日本語の解説として、古川信夫: *固体物理* **32**, 284 (1997); 井上順一郎・小椎八重航: *ibid.* **317** (1997); 永長直人・石原純夫: *ibid.* **339** (1997) がある。
- 9) P. W. Anderson and H. Hasegawa: *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955).
- 10) K. Kubo: *J. Phys. Soc. Jpn.* **33**, 929 (1972); N. Furukawa: *ibid.* **64**, 3164 (1995).
- 11) K. Kubo and H. Ohara: *J. Phys. Soc. Jpn.* **33**, 21 (1972).
- 12) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ などの一部の高濃度にホールドープされた系では、二重交換理論の電気抵抗に近い振る舞いを示すものもあるが、これらは CMR というほど大きな効果は示さない。
- 13) J.-H. Park, C. T. Chen, S.-W. Cheong, W. Bao, G. Meigs, V. Chakarian and Y. U. Idzerda: *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4215 (1996); D. D. Sarma, N. Shanthi, S. R. Krishnakumar, T. Saitoh, T. Mizokawa, A. Sekiyama, K. Kobayashi, A. Fujimori, E. Weschke, R. Meier, G. Kaindl, Y. Takeda and M. Takano: *Phys. Rev. B* **53**, 6873 (1996).
- 14) Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara and Y. Tokura: *Nature* **380**, 141 (1996).
- 15) D. S. Dessau, T. Saitoh, C.-H. Park, Z.-X. Shen, P. Villeda, N. Hamada, Y. Moritomo and Y. Tokura: *Phys. Rev. Lett.* **80** #26 (1998) in press; T. Saitoh, D. S. Dessau, C.-H. Park, Z.-X. Shen, P. Villeda, Y. Moritomo, T. Kimura and Y. Tokura: unpublished; C.-H. Park, D. S. Dessau, T. Saitoh, Z.-X. Shen, Y. Moritomo, N. Hamada and Y. Tokura: unpublished.
- 16) 村上洋一, 川田 肇, 田中雅彦, 小山一郎, 河田 洋, 有馬孝尚, 守 友浩, 十倉好紀: *放射光* **11**, 30 (1998).
- 17) J. F. Mitchell, D. N. Argyriou, J. D. Jorgensen, D. G. Hinks, C. D. Potter and S. D. Bader: *Phys. Rev. B* **55**, 63 (1997).
- 18) A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido and Y. Tokura: *Phys. Rev. B* **51**, 11103 (1995).
- 19) D. Louca, T. Egami, E. L. Brosha, H. Roder and A. R. Bishop: *Phys. Rev. B* **56**, R8475 (1997).
- 20) T. Saitoh, A. E. Bocquet, T. Mizokawa, H. Namatame, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda and M. Takano: *Phys. Rev. B* **51**, 13942 (1995).
- 21) S. Satpathy, Z. S. Popovic and F. R. Vukajlovic: *Phys. Rev. Lett.* **76**, 910 (1996).

- 22) もちろん BCS 理論の例を引くまでもなく、 k 空間で等方的だからといって必ずしも相互作用が局所的であるとは限らない。
- 23) A. J. Millis, B. I. Shraiman and R. Mueller: Phys. Rev. Lett. **77**, 175 (1996).
- 24) G. D. Mahan: *Many-Particle Physics* Chap. 4.3.C, Plenum Press (1990, New York).
- 25) この飛躍が一番の問題となろう。(K. Nasu, private communication.)
- 26) A. Chainani, M. Mathew and D. D. Sarma: Phys. Rev. B **47**, 15397 (1993).
- 27) I. H. Inoue, I. Hase, Y. Aiura, A. Fujimori, Y. Haruyama, T. Maruyama and Y. Nishihara: Phys. Rev. Lett. **74**, 2539 (1995); K. Morikawa, T. Mizokawa, K. Kobayashi, A. Fujimori, H. Eisaki, S. Uchida, F. Iga and Y. Nishihara: Phys. Rev. B **52**, 13711 (1995).
- 28) M. Imada, A. Fujimori and Y. Tokura: Rev. Modern Phys. **70**, #3 (1998), in press.

きいワード

角度分解光電子分光

物質に仕事関数以上のエネルギーの光を当てると光電子が放出され、その運動エネルギーを測定することで光電子を放出したエネルギー準位が解る。これが(角度積分型)光電子分光である。角度分解型はアナライザーの取り込み立体角を小さくして光電子の運動量まで測定する。これを多くの角度について行うことで物質中の電子のエネルギーの(結晶)運動量依存性、即ち電子の分散関係を直接知ることができる。

CMR

Colossal magnetoresistance の略称。Magnetoresistance (磁気抵抗) は磁場によって抵抗値が変わる現象で、“colossal” とは「途方もなく巨大な」の意である。CMR 物質に磁場をかけると抵抗が大きく下がり(負の磁気抵抗)、金属多層膜の(負の)巨大磁気抵抗 (Giant magnetoresistance:

GMR) に比べても遥かに大きいことからこの名が付けられた。適当な日本語訳はない。磁気抵抗効果はゼロ磁場抵抗と磁場中の抵抗の比で表され、GMR では最大200%強であるが CMR では数千から数万%に達する。

LDA+U

LDA または LSDA (Local (Spin) Density Approximation: 局所(スピン)密度近似) は非局所的な交換ポテンシャルを局所電子(スピン)密度にのみ依るとする近似で、非経験的バンド計算で良く用いられる。しかし強相関電子系に対してはこの近似が破綻することが多い。LDA や LSDA を超える方法の一つが LDA+U で、異なったスピン軌道の d 電子間により大きな相互作用を与えることで電子間相互作用をより正しく記述しようとするものである。