不純物をドーブしたマンガン酸化物の磁化挙動シミュレーション

Simulation of Magnetization Behavior in Impurity Doped Manganites

中國晋輔・小野寛太・尾嶋正治

東京大学大学院工学系研究科, 東京都文京区本郷 7-3-1 〒113-8656

S. Nakazono, K. Ono, and M. Oshima

School of Engineering University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

(1999年10月28日受理, 2000年1月25日採録)

We carried out three-dimensional Ising model calculation of Cr-doped manganites $\text{LaCr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$, using the Monte Carlo method, to study their magnetization behavior. The magnetic interaction between Mn^{3+} and Cr^{3+} is generally thought to be ferromagnetic, in accordance with the Kanamori-Goodenough rules, whereas our calculation suggests that the magnetic interaction should be antiferromagnetic. These calculation results agree well with the experimental results.

Key words: superexchange interaction, 3D Ising model, Monte Carlo method

1. はじめに

ペロブスカイト構造をもつマンガン酸化物は, 近年超巨大磁気抵抗 (CMR) が観測されたことで非常に注目を集めている物質群である。

最近 Mn サイトを他の遷移金属イオンで置換したときの遷移金属不純物の効果が注目を集めており, Mn サイトを他の遷移金属イオンで置換した化合物の物性について盛んに研究が行われている。これまでの研究から, 置換する遷移金属イオンの種類によって母体物質に与える影響が大きく異なることが分かってきたが, 不純物イオンが母体物質の物性変化に与える影響についての詳しい議論はまだない¹⁾⁵⁾。

Mn サイトを Cr イオンで置換した $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ は 1950 年代に G. H. Jonker によって強磁性体であることが発見された⁶⁾。Jonker はその強磁性発現機構について, 遷移金属間に働く超交換相互作用が Mn^{3+} - Mn^{3+} 間を強磁性的, Mn^{3+} - Cr^{3+} 間を強磁性的, Cr^{3+} - Cr^{3+} 間を反強磁性的と考えることで説明できるとしている。我々は $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ について Mn イオンのみが強磁性に関与し, Cr イオンは磁化方向の磁気モーメントを持たないことを見出した⁷⁾⁸⁾。しかしながら Jonker のモデルではこの実験事実を説明できず, これらの物質の磁性を理解するためには新しいモデルの考案が必要である。

一般に異種原子間に働く超交換相互作用の符号については, Goodenough-Kanamori 則という一般則があるものの, この符号を実験的に求めるのは非常に困難である。ランダ

ムに配置した 2 元系の物質では同種原子間, 異種原子間の交換相互作用が競合してしまうためである。

最近の研究で, LaCrO_3 と LaFeO_3 の単原子層ごとの超格子を作製し, その面方位の違いによる磁気秩序の違いを見ることが Cr^{3+} と Fe^{3+} 間の超交換相互作用が強磁性的であることが実験的に観測された⁹⁾。この研究では超格子を原子層レベルで制御して作製することで規則的に配置させて異種原子間の超交換相互作用の符号を決定しているが, 実験的に非常に困難である。

そこで本研究では実験結果とモデル計算を組み合わせることで Mn^{3+} と Cr^{3+} 間に働く超交換相互作用の符号を見積もること, および Cr が磁化方向に磁気モーメントを持たないという実験結果を説明できるモデルを考案することを目的として研究を行った。

2. 計算方法

モデル計算はモンテカルロ法により 2 元系の 3 次元イジング模型で行った。 $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ については, 実験結果から絶縁体で局在スピンを持つ系であることが分かっている。このことから磁性イオン間の交換相互作用は超交換相互作用が支配的であると考えられる。すなわちスピンハミルトニアンはハイゼンベルグ模型で記述することができると考えられる。実際の系に近づけるためには, 本来ハイゼンベルグ模型で計算を行うのが望ましいと思われるが, 計算が非常に困難になるため, 今回はイジング模型を採用して計算を行った。

式 (1) にイジング模型のハミルトニアンを示す。

$$H = -2 \sum_{\langle i, j \rangle} J_{ij} S_i^z S_j^z - g\mu H \sum_i S_i^z. \quad (1)$$

第一項は遷移金属原子間の超交換相互作用による項, 第二項は外部磁場による項である。以下で, Mn^{3+} - Mn^{3+} 間に働く超交換相互作用を J_1 , Mn^{3+} - Cr^{3+} 間を J_2 , Cr^{3+} - Cr^{3+} 間を J_3 とする。

ある 1 つのイオンのスピンのみに注目し, そのスピンを反転させたときとそのままの状態を保ったときのエネルギーを計算し, エネルギーの低い状態にスピンを反転させる, という操作を繰り返して計算を行った。最初に格子点に

Cr のドーピング量に応じて Mn イオンと Cr イオン、およびそのスピンの向きをランダムに配置し、上記のスピンの反転の操作を繰り返して、その系の基底状態での安定なスピン配置を求めた。

格子のモデルとしては、実際の系に近づけるために Fig. 1 に示すような z 軸方向に伸びた 3 次元立方格子を用いた。z 軸方向に伸びていることを、面内と面間に働く超交換相互作用の大きさを変えることで表した。具体的には、面内に働く超交換相互作用 ($J_{\parallel}$) を面間 ($J_{\perp}$) の 4 倍として計算を行った ($J_{\parallel}=4J_{\perp}$)¹⁰⁾。格子のサイズは、一辺あたりの原子数を 20 とし ($L=20 \times 20 \times 20$)、周期的境界条件を用いて計算を行った。

本研究の目的は $Mn^{3+}-Cr^{3+}$ 間に働く超交換相互作用の符号を見積もり、実験結果を説明するモデルを考案することである。そこで、 J_1, J_2, J_3 の大きさを変化させたときの、系の基底状態での安定なスピン配置の変化を観測した。系のスピンの状態を表す指標として、全体の磁化 $\langle S_z \rangle_{Total}$, Mn イオンの磁気モーメントの平均値 $\langle S_z \rangle_{Mn}$, Cr イオンの磁気モーメントの平均値 $\langle S_z \rangle_{Cr}$ を求め、実験結果との比較を行った。

計算のパラメーターとしては、超交換相互作用 J_1, J_2, J_3 と外部磁場 H があるが、 J_1 で他のパラメーターを規格化し、パラメーターの数を減らして計算を行った。具体的には、 $J_1=1.0$ として固定し、 J_2/J_1 と J_3/J_1 を +10 から -10 まで変化させた。外部磁場は $H/J_1=0.01$ に固定した。この $H/J_1=0.01$ という値は磁性イオン間の交換相互作用を考えた場合に、通常の磁場 (1 テスラ) よりも 2 桁程度大きく試料の磁化を飽和させるのに十分な磁場である。また、イオン、スピンの初期配置の違いによる影響を小さくするために同じパラメーターでの計算を各 5 回行い、磁化の値はその平均値を求めた。

3. 計算結果および考察

Fig. 2 に Cr のドーピング量 $x=0.2$ として計算した磁化の相図を示す。磁化の値は μ_B 単位で格子点ひとつあたりの平均値を取っている。磁場方向を量子化軸とし、磁場に平行にスピンの揃っているときを + とし、磁場と反平行のときを - と定義している。

今回の計算では最初にイオンの種類 (Mn, Cr) とそのスピンの向きをランダムに配置しているため、計算の初期状態においては $\langle S_z \rangle_{total} = \langle S_z \rangle_{Mn} = \langle S_z \rangle_{Cr} = 0$ である。また、隣接するイオンの組み合わせとしては Cr のドーピング

Fig. 1 Lattice model

量 $x=0.2$ の場合、Mn-Mn、または Mn-Cr が支配的である。 $J_2/J_1 = J_3/J_1 = 1$, すなわち $J_1=J_2=J_3$ の場合は、系は 1 元系の 3 次元イジング模型と等価であり、計算結果も $\langle S_z \rangle_{Mn}=4$, $\langle S_z \rangle_{Cr}=3$ となり完全な強磁性状態となっている。また、Cr 同士が隣り合う確率が小さく J_3 の影響が小さいため、 J_3/J_1 の値は 1 からずれても系全体の状態は大きくは変化しない。しかし、 J_2/J_1 の値が 1 からずれると、 J_2/J_1 が正の領域であっても $\langle S_z \rangle_{Mn}$ も $\langle S_z \rangle_{Cr}$ も小さな値をとってしまい、完全な強磁性状態になっていない。これはスピンの反転の操作を繰り返していくうちに系がエネルギーの極小値を取ってしまうためであると考えられる。

J_1, J_2, J_3 がすべて正であるからエネルギー的に最も安定になるのは完全な強磁性状態となった時であるが、例えば J_2/J_1 が大きい場合を考えると、Mn-Cr 間の交換相互作用が大きいので、Mn と Cr が xy 面内で隣接する場合 Mn-Cr の交換相互作用が支配的となり、スピンの反転の操作を行うとその Mn と Cr のスピンの向きが同じ方向に向くようにスピンは反転する。計算中にスピンが反転していく様子を観測すると、初期状態でスピンの向きが磁場と反対方向に向いた Cr イオンと xy 面内で隣接する Mn イオンは、Cr イオンのスピンと向きを揃えようとするため、磁場と反対方向に向いていく。反転操作を繰り返すうちに周囲の Mn イオンのスピンの向きが磁場と反対方向に向いてしまうと、その Cr イオンも磁場と反対方向に向いたままになる。この状態においては系はポテンシャルの谷の準安定状態にあり、外部磁場がポテンシャルの山を越えられるほど十分に大きくないため、系は準安定状態で止まってしまい、最も安定な状態 (完全強磁性状態) にはならない。この結果、Cr イオンを核として磁場と反対方向にスピンの揃ったクラスターができてしまい、 $\langle S_z \rangle_{Mn}$ や $\langle S_z \rangle_{Cr}$ が小さい値をとってしまうと考えられる。

スピン間の交換相互作用が競合しあうスピングラス状態においては、エネルギーが多谷構造をとり冷却過程の違いなどにより系が異なる状態をとることがよく知られているが、今回の計算においても J_1, J_2, J_3 の差が大きい時には同様な状況になっていると考えられる。

$J_2/J_1 < 0$ の時も、 $J_2/J_1 > 0$ の時と同様に考えると、 $J_2/J_1 = -1$ の時は Mn イオンは磁場方向にスピンの向きが揃い、Cr イオンは磁場と反対方向にスピンの向きが揃う。 J_3/J_1 の値が変わっても系全体の様子は大きくは変化しないが、 J_2/J_1 の値が -1 からずれると Cr イオンを核としてクラスターが形成されるようになり、 $\langle S_z \rangle_{Mn}$, $\langle S_z \rangle_{Cr}$ ともに値が 0 に近づくと考えられる。

また、 $J_2/J_1=0$ のライン上では、Mn と Cr がほとんど独立な系として振舞うため、外部磁場の影響で $\langle S_z \rangle_{Mn}$ も $\langle S_z \rangle_{Cr}$ も正の値をとると考えられるが、計算結果も $\langle S_z \rangle_{Mn}$, $\langle S_z \rangle_{Cr}$ ともに正の値を示した。

実験結果から Cr イオンは磁化方向の磁気モーメントを

持たないことが分かっているが、この実験結果に対応するのは $\langle S_z \rangle_{Cr}$ が 0 となる場合である。 $\langle S_z \rangle_{Cr}$ の相図を見るとそのような領域が、 $J_2/J_1 < 0$ ($Mn^{3+}-Cr^{3+}$: 反強磁性) の場合のみ存在しており、 $J_2/J_1 > 0$ ($Mn^{3+}-Cr^{3+}$: 強磁性) の領域には存在しないことが分かる。 Cr のドーピング量を変えて ($x=0.1$, $x=0.33$) 計算した結果についても、 $\langle S_z \rangle_{Cr}$ が 0 となる領域は $J_2/J_1 < 0$ ($Mn^{3+}-Cr^{3+}$: 反強磁性) にしか存在しなかった。 すなわち、Cr が磁化方向の磁気モーメントを持たないということは $Mn^{3+}-Cr^{3+}$ 間の超交換相互作用が反強磁性であることを示唆している。 また、 $\langle S_z \rangle_{Mn}$ は全ての領域で正の値を示し磁化を持っている。

$\langle S_z \rangle_{Cr}=0$ が J_2/J_1 の値に関係なく $J_2/J_1 < -1$ の広い領域

で得られていることから、 $\langle S_z \rangle_{Cr}=0$ となるのは Cr-Cr 間の反強磁性の交換相互作用のためではなく、Cr イオンを核としたクラスター形成にあると考えている。

また、 $Cr^{3+}-Cr^{3+}$ 間の超交換相互作用については $x=1.0$ の化合物 $LaCrO_3$ において隣り合う Cr イオンのスピンのすべて反強磁性的に整列する G-type の反強磁性体であることから反強磁性的と考えられる。 また今回の計算では $Mn^{3+}-Mn^{3+}$ 間の超交換相互作用は、強磁性的であると考えて計算を行った。 母体化合物 $LaMnO_3$ は、軌道が整列することで面内で強磁性的、面間で反強磁性的にスピンの揃う、A-type の反強磁性体であるが、我々は J_1 を -1 として計算を行ったところ、全体の磁化が 0 となってしまう、強磁性

Fig. 2 Magnetization phase diagrams obtained from Monte Carlo calculation based on the 3D Ising model for $LaMn_{1-x}Cr_xO_3$: $x=0.20$. (a) Magnetization noting only Cr atoms. (b) Magnetization noting only Mn atoms.

In the left-hand side figures, white parts show the spin aligned parallel to the external magnetic field, and black parts show the spin anti-parallel to the external magnetic field. The right hand side figures show the values of the magnetization in μ_B .

が発現する領域が存在しなかった。このことから、 $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{3+}$ を強磁性的と考えるのは妥当であると思われる。すなわち、 $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{3+}$ を強磁性、 $\text{Mn}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ を反強磁性、 $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ を反強磁性と考えることでCrが磁化方向に磁気モーメントを持たないという実験結果を説明できる。

しかし、実験結果の飽和磁化の値と比較すると、全体の磁化の計算結果は実験値よりも小さな値をとる。これについては、格子サイズをもっと大きくすることやハイゼンベルグ模型での計算を行うなど、より現実の系に近づけることによって改善できると考えている。

$\text{Mn}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ 間の超交換相互作用が反強磁性的であるという結果はKanamori-Goodenough則と一致しない。この原因としては、酸素を介した遷移金属イオン間の結合角、 Mn-O-Cr のなす角が 180° からかなりずれているためだと考えられる。超交換相互作用は遷移金属原子と酸素原子との結合角が 90° の時と 180° の時では符号が反転する。 $\text{Mn}^{3+}\text{-(}d^4\text{)-O}^{2-}\text{-Cr}^{3+}\text{-(}d^3\text{)}$ 間での超交換相互作用は、結合角が 180° の場合は強磁性的だと考えられるが、結合角が 90° の場合は反強磁性的だと考えられる。結合角がこの中間にある場合は強磁性的相互作用と反強磁性的相互作用の競合が起こる。 $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ においては反強磁性的相互作用と強磁性的相互作用がちょうど競合しあう領域にあり、その結果反強磁性的な相互作用が現れている可能性があると考えている。この $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Cr}^{3+}$ 間に働く超交換相互作用の符合については今後の研究が期待される。

4. まとめ

2元系3次元イジング模型でモデル計算を行い、

$\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{3+}$, $\text{Mn}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$, $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ 間に働く超交換相互作用の大きさを変化させて磁化の挙動の変化を調べ、実験結果を説明するモデルを考案することを試みた。その結果、 $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{3+}$ 間を強磁性、 $\text{Mn}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ 間を反強磁性、 $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ 間を反強磁性という超交換相互作用を考えることでCrイオンが磁化方向に磁気モーメントを持たないという実験結果を再現することができた。

文献

- 1) F. Damay, A. Maignan, C. Martin, and B. Raveau, *J. Appl. Phys.*, **82**, 1485 (1997).
- 2) A. Maignan, F. Damay, C. Martin, and B. Raveau, *Mater. Res. Bull.*, **32**, 965 (1997).
- 3) A. Barnebe, A. Maignan, M. Hervieu, F. Damay, C. Martin, and B. Raveau, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 3907 (1997).
- 4) Y. Moritomo, A. Machida, S. Mori, N. Yamamoto and A. Nakamura, *Phys. Rev. B*, **60**, 9220 (1999).
- 5) F. Damay, C. Martin, A. Maignan M. Hervieu and B. Raveau, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3772 (1998).
- 6) G. H. Jonker, *Physica*, **22**, 707 (1956).
- 7) K. Ono, S. Nakazono, T. Kihara, S. Kawaguchi, Y. Nakamura, M. Miyayama, H. Fujioka, T. Koide, and M. Oshima, *Physica B*, in press
- 8) 中國, 小野, 木原, 宮山, 尾嶋, 日本応用磁気学会誌, 印刷中
- 9) K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai, *Science*, **280**, 1064 (1998).
- 10) A. J. Millis, *Phys. Rev. B*, **55**, 6405 (1997).