連載講座

中性子散乱による原子・分子のダイナミクスの観測

VI-1-2 Mn酸化物の磁気ダイナミクス —二重交換相互作用と軌道秩序—

梶本亮一^{*,†}, 吉沢英樹^{**}

^{*} 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 J-PARC センター

319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方 2-4

^{**} 東京大学物性研究所

319-1106 茨城県那珂郡東海村白方 106-1

[†] ryoichi.kajimoto@j-parc.jp

立方ペロブスカイト Mn 酸化物 AMnO_3 は Mn サイトへのホールの導入により巨大磁気抵抗効果が現れることで有名な物質であるが、スピン・軌道・電荷の自由度が絡み合うことで多彩な物性を示す代表的な系としてもよく知られている。この物質における各自由度の役割を明らかにする研究の中で中性子散乱は重要な役割を果たしてきた。 AMnO_3 の基本物性やこの物質が示す代表的な磁気・軌道秩序について概説し、本物質に特徴的なスピン間相互作用である二重交換相互作用や軌道秩序によって生じるスピン相関の様子を、非弾性中性子散乱によるスピン波の解析から調べた研究例を紹介する。

Key Words: cubic perovskite manganese oxides, double-exchange interaction, orbital ordering, spin wave, inelastic neutron scattering

1. はじめに

立方ペロブスカイト構造を持つ Mn 酸化物は酸化物磁性の研究対象として古くから知られている物質であったが^{1,2)}、磁場により誘起された強磁性状態で電気伝導が大幅に増大する巨大磁気抵抗効果の発見³⁾により、一気に注目を集めることとなった。その起源を明らかにするべく多くの実験的・理論的研究が行われたが、その結果ペロブスカイト型 Mn 酸化物はスピン・軌道・電荷の自由度が結合した系の代表例であると認識されるようになり、各自由度の役割を明らかにするべくさらに多くの研究が行われた。そうした研究の中で中性子散乱も結晶構造解析、磁気構造解析、そして磁気ダイナミクス解析といった面で大きな寄与を果たしている。磁気ダイナミクスに限ってもその成果は枚挙に暇がないが、本稿では誌面の都合もあるた

め、Mn 酸化物の基本物性を紹介した後、非弾性中性子散乱による磁気ダイナミクス研究の例を典型的なスピン波の研究に絞って紹介する。

2. ペロブスカイト型 Mn 酸化物

2.1 結晶構造

図1に立方ペロブスカイト Mn 酸化物 AMnO_3 の結晶構造を示す。 MnO_6 八面体が角を共有して三次元的に繋がった構造で、A サイトのイオン (La^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} 等) は八面体の隙間に入る。多くの場合八面体間の隙間に比べて A サイトのイオン半径が小さく、その隙間を埋めようと MnO_6 八面体が回転する。その結果、結晶構造は理想的な立方晶からわずかにずれて、斜方晶や菱面体晶等になる⁴⁾。

2.2 母物質の電子状態

AMnO_3 の伝導および磁性は Mn イオンの 3d

図1 立方ペロブスカイト型Mn酸化物LaMnO₃の結晶構造(文献5)に示された室温の構造パラメータを元にプログラムBalls & Sticks⁶⁾を用いて描画)(Color online)

電子が担っている。LaMnO₃などAサイトのイオンの価数が3+である母物質では、Mnイオンの価数は3+となり電子状態は3d⁴である。3d軌道は5つの軌道が縮退しているが、正八面体配向したOイオンが作る結晶場によって図2のように三重に縮退したt_{2g}軌道(d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})と二重縮退したe_g軌道(d_{x²-y²}, d_{3z²-r²})に分裂する。酸素の方に伸びているe_g軌道の方がエネルギーが高いが、4つの3d電子はt_{2g}軌道に3つ、e_g軌道に1つスピンを揃えて入り、S=2の高スピン状態をとる。t_{2g}スピンはS=3/2の局在スピンとして振舞い、伝導はe_g電子がMnサイトを酸素の2p軌道を介して移動することによって生じる。

2.3 ホールドーピングと二重交換相互作用

母物質ではMnサイトあたり1個の伝導電子が存在することになるが、同一Mnサイト上(オン・サイト)のクーロン相互作用によってe_g電子の隣サイトへのホッピングが禁じられるために、電子間の相関による絶縁体、すなわちモット絶縁体(電荷移動型モット絶縁体)となっている。磁性は後述の通り超交換相互作用

図2 Mn³⁺の3d電子のエネルギー状態

のために反強磁性となる。

一方、e_g軌道にキャリアをドーピングすることで電気伝導を生じさせることができる。キャリアドーピングの手段としてよく知られているのは、Aサイトの陽イオンとして、3価の陽イオンA³⁺と2価の陽イオンA²⁺の固溶体を作る方法である。固溶体におけるAサイトの陽イオンをA_{1-x}³⁺A_x²⁺と書くと、Mn 1サイトあたり濃度xのホールがドーピングされ、Mnイオンの形式価数は3+x価となる。このとき、伝導(e_g)スピンと局在(t_{2g})スピンの間に働く強いフント結合のために、ホールが各サイトのスピンを揃えて動き回って運動エネルギーの利得を稼ごうとする強磁性的な相互作用が働く。この相互作用は二重交換相互作用と呼ばれ⁷⁾、隣接サイト間の局在スピンのなす角度がθのとき、電子のトランスファー積分tは

$$t = t_0 \cos(\theta/2)$$

で与えられる⁸⁾。

この二重交換相互作用により、ホールドーピングされたMn酸化物は低温で強磁性金属状態を示すようになる。また、Mn酸化物を有名にした巨大磁気抵抗効果も定性的にはこの二重交換相互作用に基づいて、磁場によってスピンの揃うことで電子のトランスファーが増大した効果と理解することができる。ただし、二重交換相互作用だけでは巨大磁気抵抗効果を含めてMn酸化物の電気伝導を定量的に説明するには不十分であることは早くから指摘されており⁹⁾、電子・格子相互作用、ヤーン・テラー効果や、後述する電荷秩序や軌道秩序の影響を取り入れる必要があると言われている。

図3 2つの e_g 軌道

2・4 軌道秩序と磁気秩序

2・2でも述べたように、二重縮退した e_g 軌道に電子が1個入っているのがMn酸化物の特徴であるが、なんらかの理由でこの縮退が解けることがある。そのとき、1個の e_g 電子は $d_{3x^2-y^2}$ 軌道と $d_{3z^2-r^2}$ 軌道のどちらに入るかという自由度が生じる(図3)。 e_g 電子の入っている軌道がサイトごとに規則正しく配列することがあるが、その状態を特に軌道秩序または軌道整列と呼ぶ。

軌道秩序状態の典型例として、 LaMnO_3 等で見られるA型反強磁性秩序状態が古くから知られている。この場合はヤーン・テラー効果によって軌道縮退が解け、図4のように葉巻型の $d_{3x^2-y^2}$ 軌道と $d_{3y^2-r^2}$ 軌道が ab 面内に交互に整列している。 e_g 軌道が伸びている ab 面内のスピンの間には、 e_g 軌道間の超交換相互作用によって強い強磁性的相関が働く。それに対し、 c 軸方向には e_g 軌道が存在しないので t_{2g} 軌道間の弱い反強磁性的な超交換相互作用が働く。その結果、図4のような層状の反強磁性秩序(A型反強磁性)が実現する。

ホールをドーピングした場合には e_g 電子のトランスファーの影響が大きくなり、 e_g 電子の運動エネルギーを得するような新たな軌道配置が実現される¹⁰⁾。また、特にホール濃度が $x=1/2$ 等の整合値に近い場合には、 Mn^{3+} イオンと Mn^{4+} イオンの間に働くクーロン相互作用の影響も現れる。軌道の配置が異なればスピン間に働く交換相互作用の符号や大きさも異なるため、ホール濃度によって様々な軌道秩序と磁気秩序が出

図4 LaMnO_3 における軌道秩序とA型反強磁性秩序。矢印はスピンを表す(Color online)

現する。典型的な例として、図5に $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ のホール濃度 x に対する相図を示す¹¹⁾。この物質も $x=0$ では LaMnO_3 と同様に図4のような軌道秩序を伴うA型反強磁性を示すが、ホールをドーピングすることにより、二重交換相互作用による強磁性金属相が出現する。この状態では動き回る e_g 電子のために、各Mnサイトの e_g 軌道は乱れている状態にあると考えられる。しかし、さらにホールをドーピングすると、 $x=0.5$ 付近の狭い濃度領域でCE型と呼ばれる複雑な反強磁性秩序を示す相が現れる。CE型反強磁性秩序は、 Mn^{3+} と Mn^{4+} が市松模様に整列する電荷秩序を伴い、 Mn^{3+} サイトでは $d_{3x^2-y^2}$ 軌道と $d_{3y^2-r^2}$ 軌道が強磁性鎖に沿ってジグザグに並んでいる。 $0.5 < x < 0.6$ では再びA型反強磁性相となるが、この相は $x=0$ のA型反強磁性秩序相とは異なり、伝導は強磁性面(ab 面)内が金属的な二次元金属的な振舞を示す¹²⁾。そのため、この相では強磁性面内に平面的な形状を持つ $d_{x^2-y^2}$ 軌道が整列しており、その軌道間をホールが動くことができると考えられている。さらにホール濃度の高い領域ではC型と呼ばれる強磁性鎖が反強磁性的に整列した反強磁性相が現れる。この相では各Mnサイトが $d_{3z^2-r^2}$ 軌道で占められ、それが強磁性鎖方向(c 軸方向)を向いて整列した軌道秩序が生じていると言われ、伝導的には再び絶縁体となっている。

図5 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の相図¹¹⁾ および各反強磁性相における磁気秩序と軌道秩序の模式図。相図の横軸はSr（ホール）濃度、縦軸は温度。insulator, metal はそれぞれ絶縁体相、金属相を、PM, FM, AFM, CE, A, C はそれぞれ常磁性相、強磁性相、反強磁性相、CE型反強磁性相、A型反強磁性相、C型反強磁性相を表す。O', T' は結晶構造の違いを表し、前者は斜方晶、後者は正方晶を意味する（Color online）

3. Mn 酸化物におけるスピン波

スピンの間にはスピンを平行あるいは反平行に揃えようとする交換相互作用 J が働く。スピンが量子化軸の周りを回る歳差運動をすると、この J が「ばね」の働きをして歳差運動がスピンの間を波として伝わるが、この現象がスピン波である。ばねで繋がった調和振動子と同様に、ばね J が強いほど歳差運動の周波数は高くなり、それに比例してエネルギーが高くなる。すなわち、スピン波のエネルギー $\hbar\omega$ (ω は角振動数) と波数 $q=2\pi/\lambda$ (λ はスピン波の波長) の間には J で決まる関係（分散関係）があり、この分散関係を調べることで J の大きさを知ることができる。

ホールがドーピングされた Mn 酸化物の場合、 J の主な起源としては上述の二重交換相互作用に

よる強磁性的な交換相互作用と、酸素を介した超交換相互作用がある。後者の相互作用の符号や大きさはいわゆる Goodenough-Kanamori 則に従い、Mn サイトの価数や軌道状態に依存する。したがって、スピン波の測定から J の大きさを見積もることで、Mn サイト間に働く交換相互作用の起源や軌道状態を見積もることができる。

3.1 強磁性金属相

それではまず、二重交換相互作用による強磁性相互作用が支配的であり e_g 軌道が無秩序な状態と予想される強磁性金属相でどのようなスピン波が観測されるか見てみよう。図6は高い強磁性転移温度 $T_C=378\text{K}$ を示し、理想的な二重交換系と考えられる $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ の強磁性相で測定されたスピン波の分散関係であ

図6 (a) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ の強磁性相におけるスピンの分散関係¹³⁾。横軸は強磁性ブリルアンゾーン中心を基準とした $[0,1,1]$ 方向の逆格子ベクトルの大きさ (逆格子単位), 縦軸はスピンのエネルギーを表す。実線は $E_0 + Dq^2$ によるフィッティング。(b) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ のスピン波から求めたスピン剛性定数 D の Sr 濃度 (ホール濃度) 依存性¹⁴⁾

る¹³⁾。観測されたスピンの分散関係は等方的な q^2 依存性を示したが, これはハイゼンベルク型強磁性体に典型的な振舞いである。分散関係を $E_0 + Dq^2$ (E_0 と D は定数) でフィットすることで, スピン剛性定数と呼ばれるスピンの「硬さ」を表す量 D を求めることができる。スピン波の分散が最近接サイト間の交換相互作用 J_{FM} のみで記述できる場合, D は J_{FM} に比例する。今の場合, J_{FM} は隣接サイト間のホールのホッピングが作る二重交換相互作用で決まるため, D は二重交換相互作用の大きさの指標となる。同様の測定を $0 \leq x \leq 0.3$ にわたる Sr 濃度 (ホール濃度) に対して行い, D の x 依存性としてまとめられたものが図6(b)である¹⁴⁾。この図では T_C の Sr 濃度依存性も示されているが, 面白いことに D と T_C の振舞いは非常によく一致している。一般に強磁性体の分子場近似では T_C は J_{FM} に比例することが知られている。したがって, 図6の結果は, ペロブスカイト Mn 酸化物の強磁性金属相の強磁性秩序は二重交換相互作用でよく説明できることを示している。さらに T_C 以上で観測される常磁性散乱からも一つのスピンドイナミクスを特徴づけ

るパラメータスピン拡散定数 A についても調べられたが, D の値も A の値も, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の強磁性金属相が Fe や Ni 等の一般的な強磁性金属とよく似ていることを示していた^{13, 14)}。

3.2 軌道秩序とスピン波

次に反強磁性相でのスピン波をみてみよう。2.4 で述べたようにペロブスカイト型 Mn 酸化物の各反強磁性相はそれぞれ特徴的な軌道秩序を伴うのが特徴である。したがって, 軌道の異方性に起因する J の異方性が現れると期待される。

図7に Mn 酸化物の母物質で A 型反強磁性を示す LaMnO_3 ((a))¹⁵⁾, 高ホール濃度領域で同じく A 型反強磁性を示す $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ ((b))¹⁶⁾, C 型反強磁性を示す $\text{Nd}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_3$ ((c))¹⁷⁾ の反強磁性相でのスピン波分散の測定結果を示す。実線は最近接サイト間の交換相互作用のみを考慮したハイゼンベルクモデルによるスピン波の分散関係の計算値である。 ab 面内と c 軸方向の最近接サイト間の交換相互作用をそれぞれ J_{ab} , J_c とし, 強磁性的な交換相互作用を正とすると, ab 面内が強磁性的な A 型

図7 (a) A型反強磁性体 LaMnO_3 ¹⁵⁾, (b) A型反強磁性体 $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ ¹⁶⁾, (c) C型反強磁性体 $\text{Nd}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_3$ ¹⁷⁾の低温で観測されたスピン波の分散関係。横軸は反強磁性ブリルアンゾーン中心を基準とした逆格子ベクトルの大きさ, 縦軸はスピン波のエネルギー。それぞれ, 異なる逆格子ベクトル方向の分散関係が重ねて表示されている。実線は最近接サイト間の交換相互作用のみ考慮したハイゼンベルクモデルによるフィッティング

反強磁性では $J_{ab} > 0$, $J_c < 0$, c 軸方向が強磁性的なC型反強磁性では $J_{ab} < 0$, $J_c > 0$ となる。(a)の LaMnO_3 のA型反強磁性相では図4で示したような軌道秩序のために $|J_{ab}|$ は $|J_c|$ に比べて強くなると予想されるが, 図7(a)の分散関係を見ると ab 面内方向の分散が c 軸方向の分散に比べて高エネルギー側に存在し, 確かに $|J_{ab}|$ が $|J_c|$ よりも大きいことがわかる。もう1つのA型反強磁性体 $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ でも LaMnO_3 と同様にスピン波の異方性が生じており, やはり ab 面内の分散が c 軸方向の分散よりもエネルギーが高くなっている。この場合の異方性の起源は $d_{x^2-y^2}$ 軌道が ab 面内に整列する2次元的な軌道秩序(図5下中央)によるものと考えられる。一方, C型反強磁性体 $\text{Nd}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_3$ では逆に c 軸方向の分散の方がエネルギーが高く, $|J_c|$ の方が $|J_{ab}|$ よりも大きいことを示している。このことも c 軸方向に $d_{3z^2-r^2}$ が伸びた軌道秩序のモデル(図5下右)とコンシステントである。

以上のように, 軌道秩序によって $|J_{ab}|$ と $|J_c|$ に異方性が生じることがわかったが, $|J_{ab}|$ と $|J_c|$ の値についてももう少し詳しく見てみる。表1に図7の解析(実線)から求められた $J_{ab}S$, J_cS の値および強磁性的交換相互作用(J_{FM})と反強

磁性交換相互作用(J_{AF})の比 $|J_{\text{FM}}/J_{\text{AF}}|$ を示した(A型反強磁性の場合 $J_{\text{FM}}=J_{ab}$, $J_{\text{AF}}=J_c$, C型反強磁性の場合 $J_{\text{FM}}=J_c$, $J_{\text{AF}}=J_{ab}$ となる)。比較のために, 3・1で紹介した強磁性金属 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ の J_{FMS} の値も示している*。上述の通りA型反強磁性でもC型反強磁性でも軌道が伸びている方向の交換相互作用にあたる J_{FM} の方が J_{AF} よりも大きな絶対値を持ち, 両者の比はどの反強磁性相でもほぼ同程度である。一方, J_{FMS} の値に注目すると, A型反強磁性金属の $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ の J_{FMS} は強磁性金属の $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ の J_{FMS} と同程度であることがわかる。このことは, $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ の強磁性面内の交換相互作用の起源としては, 秩序化した軌道間の超交換相互作用よりもむしろ軌道秩序面(強磁性面)内を動き回るホールによる二重交換相互作用が支配的であることを示唆する。さらに興味深いことに, 絶縁体であるC型反強磁性体 $\text{Nd}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_3$ においてもやはり J_{FMS} の値は強磁性金属相と同程度である。すなわち, マクロな伝導は絶縁体であるC型反強磁性

* この J_{FMS} の値は文献14)で求められているスピン剛性定数の値 $D=181(4) \text{ meV}\text{\AA}^2$ から, $D=2J_{\text{FMS}}a_c^2$, $a_c=3.876 \text{\AA}$ の関係を用いて求めた。

表1 $\text{LaMnO}_3^{15)}$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3^{13)}$, $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3^{16)}$, $\text{Nd}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_3^{17)}$ の磁気構造, 軌道状態, 磁気交換相互作用, 強磁性的交換相互作用と反強磁性的交換相互作用の比¹⁷⁾

	LaMnO_3	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	$\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$	$\text{Nd}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_3$
磁気構造	A 型反強磁性	強磁性	A 型反強磁性	C 型反強磁性
軌道秩序	$d_{3x^2-r^2}/d_{3y^2-r^2}$	無秩序	$d_{x^2-y^2}$	$d_{3z^2-r^2}$
$J_{\text{FM}}S$ (meV)	1.67(2)	6.0(1)	4.1(1)	6.5(1)
$J_{\text{AF}}S$ (meV)	-1.21(6)	—	-2.5(1)	-3.36(3)
$ J_{\text{FM}}/J_{\text{AF}} $	1.38	等方的	1.6	1.9

相であっても, 局所的には軌道の並んでいる c 軸方向に沿って相当の電荷のホッピングが生じていることを示唆している。

3.3 その他のスピン波研究

3.1, 3.2ではペロブスカイト型Mn酸化物でみられる典型的な磁気・軌道秩序相におけるスピン波の観測結果を紹介した。そして, 軌道秩序がもたらす異方性を反映してスピン波の分散関係にも異方性が生じる様子を示した。ここでは, 3.1, 3.2では割愛したいいくつかの話題について簡単に補足する。

$x=0.5$ 付近でみられるCE型反強磁性相はペロブスカイト型Mn酸化物の大きな特徴の一つであり, 巨大磁気抵抗効果とも密接に関連している現象である。図5に示したような市松模様型の電荷秩序とジグザグの軌道秩序を伴うCE型反強磁性秩序のモデルはGoodenough-Kanamori則に基づいて1950年代に唱えられたものであるが²⁾, 2000年代になって, 図5のような電荷・軌道秩序は生じておらず, 二重交換相互作用で結ばれた2つのMnサイトがdimerを形成しているという説が唱えられた (Zener polaron モデル)¹⁸⁾。両者のモデルは異なるスピン波の分散関係を予言するため, 中性子非弾性散乱でスピン波を観測することでどちらのモデルが正しいか明らかにしようという研究が行われている。その結果によると, やはり昔ながらの図5のモデルの方が有力と言えそうである¹⁹⁻²²⁾。

図5の相図では強磁性相は二重交換相互作用

による金属状態となり, 軌道秩序は失われていると考えられる。しかし, Mn酸化物の中には $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ のようにホールを30%近くもドーブしても強磁性になるものの伝導は絶縁体のままという物質もある。軌道秩序を直接観測可能な共鳴X線散乱実験によりこの強磁性絶縁体相では LaMnO_3 と同様の軌道秩序が生じているという報告がなされたが²³⁾, 磁気構造が強磁性であることが謎であった。それに対し, 中性子非弾性散乱実験でスピン波の観測が行われた結果, 分散関係は LaMnO_3 とは異なりほぼ等方的であること, 分散関係から見積もられる交換相互作用の値は強磁性金属相の1/3程度であることが明らかになった。これらの結果の理論的解析により, 強磁性絶縁体相では LaMnO_3 とは異なるタイプの軌道秩序が生じていることが示されている²⁴⁾。

これまで紹介したスピン波を通じた軌道秩序の研究はいずれも静的な軌道秩序を前提としたものであった。一方, 軌道の「揺らぎ」に着目した研究も行われており, その軌道揺らぎが引き起こす磁気相互作用によって分散のソフト化のようなスピン波の異常が生じるという報告もある²⁵⁻²⁷⁾。

4. おわりに

以上, ペロブスカイト型Mn酸化物におけるスピン波の研究例を見てきた。冒頭で述べたようにMn酸化物の特徴は二重交換相互作用に加え, 軌道自由度があらわに物性を支配する点にある。本稿で紹介したようなスピンダイナミク

スを通じた軌道自由度の研究は軌道自由度の研究に対して中性子非弾性散乱が大きく寄与した例の一つと言える。近年、鉄系超伝導体の研究に代表されるように、物性研究において軌道自由度、あるいは軌道揺らぎの重要性はますます認識されるようになってきている。その中でMn酸化物の研究は、今後の中性子散乱による物性研究にとって一種の教科書的な位置を占めることになるだろう。

文 献

- 1) Wollan, E. O. and Koehler, W. C., Neutron diffraction study of the magnetic properties of the series of perovskite-type compounds $[(1-x)\text{La}, x\text{Ca}]\text{MnO}_3$, *Phys. Rev.*, **100**, 545–563 (1955)
- 2) Goodenough, J. B., Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites $[\text{La}, M(\text{II})]\text{MnO}_3$, *Phys. Rev.*, **100**, 564–573 (1955)
- 3) Tokura, Y., Urushibara, A., Moritomo, Y., Arima, T., Asamitsu, A., Kido, G. and Furukawa, N., Giant magnetotransport phenomena in filling-controlled Kondo lattice system: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63**, 3931–3935 (1994)
- 4) Glazer, A. M., Simple ways of determining perovskite structures, *Acta Crystallogr. A*, **31**, 756–762 (1975)
- 5) Rodríguez-Carvajal, J., Hennion, M., Moussa, F., Moudden, A. H., Pinsard, L. and Revcolevschi, A., Neutron-diffraction study of the Jahn-Teller transition in stoichiometric LaMnO_3 , *Phys. Rev. B*, **57**, R3189–R3192 (1998)
- 6) Ozawa, T. C. and Kang, S. J., *Balls&Sticks*: easy-to-use structure visualization and animation program, *J. Appl. Cryst.*, **37**, 679 (2004)
- 7) Zener, C., Interaction between the *d*-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure, *Phys. Rev.*, **82**, 403–405 (1951)
- 8) Anderson, P. W. and Hasegawa, H., Considerations on double exchange, *Phys. Rev.*, **100**, 675–681 (1955)
- 9) Millis, A. J., Littlewood, P. B. and Shraiman, B. I., Double exchange alone does not explain the resistivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 5144–5147 (1995)
- 10) Maezono, R., Ishihara, S. and Nagaosa, N., Orbital polarization in manganese oxides, *Phys. Rev. B*, **57**, R13993–R13996 (1998)
- 11) Kajimoto, R., Yoshizawa, H., Kawano, H., Kuwahara, H., Tokura, Y., Ohoyama, K. and Ohashi, M., Hole-concentration-induced transformation of the magnetic and orbital structures in $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. B*, **60**, 9506–9517 (1999)
- 12) Kuwahara, H., Okuda, T., Tomioka, Y., Asamitsu, A. and Tokura, Y., Two-dimensional charge-transport and spin-valve effect in the layered antiferromagnet $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 4316–4319 (1999)
- 13) Martin, M. C., Shirane, G., Endoh, Y., Hirota, K., Moritomo, Y. and Tokura, Y., Magnetism and structural distortion in the $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ metallic ferromagnet, *Phys. Rev. B*, **53**, 14285–14290 (1996)
- 14) Endoh, Y. and Hirota, K., Scaling of spin-wave stiffness constant to Curie temperature in the colossal magnetoresistance material $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **66**, 2264–2267 (1997)
- 15) Hirota, K., Kaneko, N., Nishizawa, A. and Endoh, Y., Two-dimensional planar ferromagnetic coupling in LaMnO_3 , *J. Phys. Soc. Jpn.*, **65**, 3736–3739 (1996)
- 16) Yoshizawa, H., Kawano, H., Fernandez-Baca, J. A., Kuwahara, H. and Tokura, Y., Anisotropic spin waves in a metallic antiferromagnet $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. B*, **58**, R571–R574 (1998)
- 17) Kajimoto, R., Yoshizawa, H., Kawasaki, R., Noda, K. and Kuwahara, H., Spin wave and orbital ordering in the C-type antiferromagnetic phase of $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **74**, 502–503 (2005)
- 18) Doud-Aladine, A., Rodríguez-Carvajal, J., Pinsard-Gaudart, L., Fernandez-Diaz, M. and Revcolevschi, A., Zener polaron ordering in half-doped manganites, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 097205 (2002)
- 19) Senff, D., Krüger, F., Scheidl, S., Benomar, M., Sidis, Y., Demmel, F. and Braden, M., Spin-wave dispersion in orbitally ordered $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{3/2}\text{MnO}_4$, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 257201 (2006)
- 20) Ulbrich, H., Krüger, F., Nugroho, A. A., Lamago, D., Sidis, Y. and Braden, M., Spin-wave excitations in the ferromagnetic metallic and in the charge-, orbital-, and spin-ordered states in $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ with $x \approx 0.5$, *Phys. Rev. B*, **84**, 094453 (2011)
- 21) Johnstone, G. E., Perring, T. G., Sikora, O., Prabhakaran, D. and Boothroyd, A. T., Ground state in a half-doped manganite distinguished by neutron spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 237202 (2012)
- 22) Ewings, R. A., Perring, T. G., Sikora, O., Abernathy, D. L., Tomioka, Y. and Tokura, Y., Spin excitations used to uncover the nature of the magnetically ordered ground state of $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. B*,

- 94**, 014405 (2016)
- 23) Zimmermann, M., Nelson, C. S., Hill, J. P., Gibbs, D., Blume, M., Casa, D., Keimer, B., Murakami, Y., Kao, C. C., Venkataraman, C., Gog, T., Tomioka, Y. and Tokura, Y., X-ray resonant scattering studies of orbital and charge ordering in $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. B*, **64**, 195133 (2001)
- 24) Kajimoto, R., Mochizuki, H., Yoshizawa, H., Okamoto, S. and Ishihara, S., Ferromagnetic insulating phase in $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. B*, **69**, 054433 (2004)
- 25) Khaliullin, G. and Kilian, R., Theory of anomalous magnon softening in ferromagnetic manganites, *Phys. Rev. B*, **61**, 3494–3501 (2000)
- 26) Kajimoto, R., Yoshizawa, H., Kawano-Furukawa, H., Kuwahara, H., Tomioka, Y. and Tokura, Y., Orbital-ordering-induced anomalous softening of the ferromagnetic spin waves in perovskite manganites, *J. Magn. Magn. Mater.*, **226–230**, 892–894 (2001)
- 27) Endoh, Y., Hiraka, H., Tomioka, Y., Tokura, Y., Nagaosa, N. and Fujiwara, T., Orbital nature of ferromagnetic magnons in manganites, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 017206 (2005)

Abstract

Neutron Scattering Study on Dynamics of Atomic and Molecular Motions

VI-1-2 Spin Dynamics in Manganese Oxides —Double-Exchange Interaction and Orbital Ordering—

Ryoichi KAJIMOTO^{*, †} and Hideki YOSHIZAWA^{**}: ^{*}J-PARC Center, Japan Atomic Energy Agency, 2–4 Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki Pref. 319–1195, Japan, ^{**}The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, 106–1 Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki Pref. 319–1106, Japan

Manganese oxides with cubic perovskite structure, AMnO_3 , are famous materials where the so-called colossal magnetoresistance effect arises upon hole doping on Mn sites. The materials are regarded as a typical system where coupling of degrees of freedom of spin, orbital, and charge induces a variety of physical properties. The fundamental properties of this system and the typical magnetic and orbital orderings are briefly described. Inelastic neutron scattering studies of the spin waves to clarify the influence of the double-exchange interaction and the orbital orderings on the magnetic interactions are reviewed.