

ペロブスカイト型 Mn 酸化物の超巨大磁気抵抗効果の発現機構

千葉 雅史*¹ 小泉 義晴*²

The Mechanism of the Colossal Magnetoresistance Effect on Perovskite-Type Mn Oxide

by

Masafumi CHIBA*¹ and Yoshiharu KOIZUMI*²

(Received on Feb. 01, 2021 and accepted on May. 27, 2021)

Abstract

This paper discusses the mechanism of appearance of colossal magnetoresistance in manganese based oxide materials, focusing on the essential physics of the colossal magnetoresistance of the perovskite type crystal $\text{Re}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (RAMO; where Re is a rare earth element such as La, and A is a divalent element). The state of the electron spin for Mn(3d) of RAMO is shown as $\text{Mn}^{3+}[\text{3d}^4(\text{t}_{2g}(3)\text{e}_g(1))]-\text{Mn}^{4+}[\text{3d}^3(\text{t}_{2g}(3)\text{e}_g(0))]$. The electrical conduction of RAMO material comes from the interplay between a strong electron-phonon coupling and the “double exchange” effect of spin alignment on electron kinetic energy and is caused by the electronic hopping phenomenon. The magnetic and magneto-transport properties of RAMO are governed mainly by the mixed-valence Mn ions and are less affected by the oxygen ions. This coupling, which is a type of dynamic extended-system version of the Jahn-Teller effect, in conjunction with the double-exchange interaction, is also given by $G_k^{\text{CMR}}(T) = AT/(\omega_k^2 + (CT)^2)$ according to the Green function calculation with the temperature parameter.

Keywords: Colossal magnetoresistance, Perovskite type, Jahn-Teller effect, Double exchange interaction

1. 諸言

3d 強磁性遷移金属の Fe, Co, Ni および Mn 反強磁性の電気的磁気特性は、3d バンドの電子状態とそのスピン配向に依存する。これらの金属は酸素と結合すると、超交換相互作用により反強磁性酸化物をつくり絶縁体となる。この酸化物に金属を注入していくと、モットー転移などにより¹⁾、マグネタイト、コバルトフェライト²⁾、およびペロブスカイト型マンガン酸化物 ($\text{Re}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$: RAMO, Re=希土類金属, A=2 価の金属イオン) などは³⁾⁻⁶⁾、フェロ磁性で金属的電気伝導性が出現する。特に RAMO は $0 \leq x \leq 0.1$ で反強磁性絶縁体であるが、 $0.2 \leq x \leq 0.4$ の領域で大きな電気伝導度を示す。この酸化物の結晶は立方晶の各格子点に Mn イオン、体心点に Re イオン、面心点に O イオンをそれぞれ配置し、金属強磁性で電気伝導特性を示す。磁化特性はフント結合により、系全体として格子点の原子間距離をパラメータとして結合エネルギー状態が Mn 原子のスピンを平行に、同じ向きに有利であれば強磁性、逆の反平行にとれば反強磁性となる。モットーの理論によると、結晶が金属-絶縁体転移は格子定数 a の臨界値 $a_c (= 1.62/n^{1/3})$ (Mott 転移の臨界値) で決まる¹⁾。ただし、 n は単位体積当たりの自由電子の数である。RAMO の伝導機構はヤーン - テラー (Jahn-Teller: J-T) 効果を伴う $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ 間の電子 (および正孔) ホッピング

グと、Mn(3d)局在スピンと自由電子とのフント結合の二重交換相互作用によると考えられているが⁷⁾、その磁気・伝導特性の理論的解明は未完成である。

一方、Mn 酸化物における超巨大磁気抵抗 (Colossal Magneto-resistance: CMR) の発現メカニズムおよびデバイス応用については、絶縁層を介した層状構造の電子輸送を実験に基づいて考察した体系的な研究がなされている⁸⁾。また、磁性体の CMR 効果をはじめ、異常磁気特性はスピン配列の規則性が関係し、キュリー温度 T_c で顕著に現れる。このことは温度によるスピンの揺らぎが関係しているためと考えられる。二重交換相互作用が働く物質では、磁性に関わる電子の↑スピン ($N_\uparrow$) と ↓スピン ($N_\downarrow$) の占める比率の差 $(N_\uparrow - N_\downarrow)/(N_\uparrow + N_\downarrow)$ が、スピンと作用磁場との相互作用エネルギーに対して強い相関関係を有する。Searle-Wang は系の Mn 局在スピンと伝導電子スピン間の強い相互作用について分子場近似を用いた⁹⁾。その結果、Zener による二重交換相互作用に基づいて、格子点における Mn イオンの局在電子スピンは伝導電子スピンに沿って飛び移りが生じることが示された。この場合、担体 (電子もしくは正孔) は外部磁場との相互作用により移動するための駆動力を得ると考えられる。それゆえ、伝導 (電子スピン) が外部作用磁場との相互作用によるものと、そうでないものに分けられる。このことから伝導電子スピンが Mn 局在スピンと平行で同じ向きであればホッピング伝導が許される。この過程における電子散

*1 工学部精密工学科教授

*2 東海大学名誉教授

乱確率は平均化されたスピン分極の関数であり、伝導特性は規格化された磁化($M(T)/M(0)$)の関数で表わされる。すなわち、 $\uparrow$ スピンバンドと $\downarrow$ スピンバンドの抵抗率は電子スピン散乱に比例することから、規格化された磁化（磁化率）の関数で表示できる。これらの視点から、本論文では RAMO 系における CMR 効果の発現機構について考察を行う。

2. 相互作用のハミルトニアン

2.1 理論構成

RAMO の Mn(3d) 電子スピン状態は $\text{Mn}^{3+}[\text{3d}^4(\text{t}_{2g}(3)\text{e}_g(1))]-\text{Mn}^{4+}[\text{3d}^3(\text{t}_{2g}(3)\text{e}_g(0))]$ で与えられる。 $\text{Mn}^{3+}(\text{t}_{2g})$ と $\text{Mn}^{4+}(\text{t}_{2g})$ は、各格子点に局在スピンをそれぞれ $S=2$ と $S=3/2$ をもち、 Mn^{3+} は J-T 効果により $\text{e}_g(1)$ の縮退を解いてエネルギー準位を下げ、電子スピン $s(=1/2)$ は原子内でフント則結合にあるがホッピング電子として伝導に寄与する。 $3d\text{-e}_g$ 電子は、原子内の強いフント則結合により移動できないが、J-T 歪みにより結合力が弱められて移動しうる。

一方、 Mn^{4+} の $\text{e}_g(0)$ は空席状態にあり、同じ向きの局在スピンを有する $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$ 間で電子ホッピングがなされる。そのため伝導過程には両 $\text{Mn}(\text{t}_{2g})$ 局在スピン S 間の相互作用、および e_g 電子スピン s と S との相互作用の二重交換相互作用を取り入れる。また格子振動と局在スピン揺らぎによるスピン配列の偏り考慮した。

系の伝導機構に関わる全ハミルトニアンを $\mathcal{H}$ とすると、

$$\mathcal{H} = (\mathcal{H}_{SS} + \mathcal{H}_t) + \mathcal{H}_{ex} + \mathcal{H}_{JT} \quad (1)$$

である。上式の右辺第 1 項の $\mathcal{H}_{SS}$ は局在スピン S が z 軸に対して偏角 θ で配列し、フント則結合が働く系でのホッピング電子スピン $s_l(=s)$ と局在スピン $S_l(=S)$ の相互作用を表わす基本ハミルトニアンである。第 2 項の $\mathcal{H}_t$ は格子系を運動するホッピング伝導電子の運動のハミルトニアンである。ただし、 $\mathcal{H}_{SS}$ と $\mathcal{H}_t$ はホッピング電子に直接関わるので一組の演算子 $\mathcal{H}_D$ としてあつかう。第 3 項の $\mathcal{H}_{ex}$ は Mn-Mn 格子点の局在スピン間相互作用のハミルトニアンで、第 4 項の $\mathcal{H}_{JT}$ は J-T 効果を表わすハミルトニアンである。各項のハミルトニアンは以下に示す。これらを用いて式(1)を書き表す。

2.2 S - s とホッピング電子相互作用

伝導電子のホッピングと S - s 相互作用のハミルトニアン $\mathcal{H}_D(= \mathcal{H}_{SS} + \mathcal{H}_t)$ は、

$$\mathcal{H}_D = -J_{eff} \sum_{f=l,m} S_f \cdot s_f - t \sum_{s_f} (c_{l\sigma}^\dagger c_{m\sigma} + h.c.) \quad (2)$$

で与えられる。ただし、 J_{eff} は有効交換定数、 t はホッピングパラメータ、 $c^\dagger$ と c はそれぞれ電子の生成と消滅演算子である。Fig. 1 は RAMO の局在スピン配向配列と電子ホッピングの概念図である。基本格子の c 軸を量子化 z 軸にとり、これと直交する a および b 軸を $r(x, y)$ 軸に選

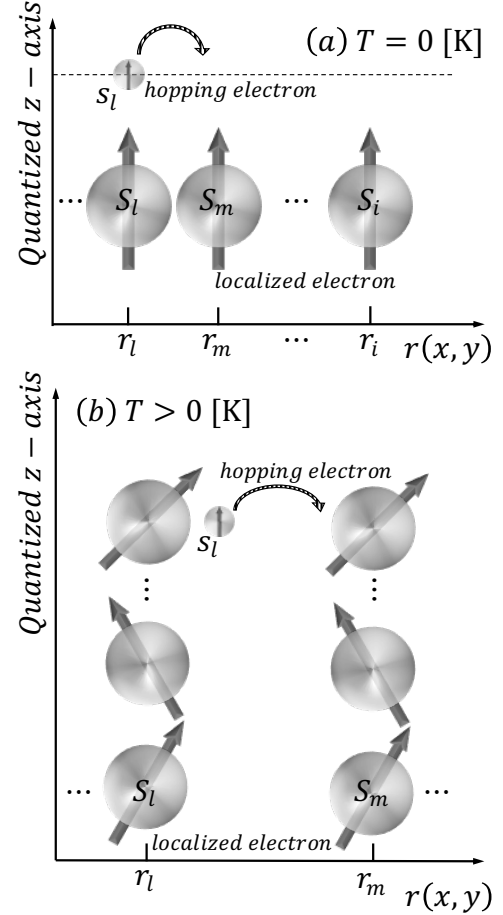


Fig. 1 The conceptual models of the localized electrons S and the hopping electrons s for RAMO: (a) ferromagnetic spin ordering at temperature $T=0$ [K] and (b) anti-ferromagnetic spin ordering at $T>0$ [K].

び、 z 軸に平行に r 軸上の格子位置での t_{2g} 局在スピンを S_l と $S_l = S_m = S$ とし、ホッピング電子スピンを $s_l(=s)$ とする。Fig. 1(a) は温度 $T=0$ [K] の場合のスピン配列を示すもので、 S_l , S_m および s_l の向きが同じ ($\uparrow\uparrow$)、あるいは ($\downarrow\downarrow$) であり、電子は移動過程において障壁となる格子点のポテンシャルエネルギー差がないので、散乱されことなくホッピングしうる。格子点 l の位置を r_l 、格子点 m の位置を r_m とし、Fig. 1(b) は温度 $T>0$ [K] の場合のスピン配列を示したものであり、格子振動および揺らぎなどにより局在スピン系に偏角を生じる。ここでは局在スピンの偏角を平均化して θ とすると（擬似スピン波）、各スピンの z 軸上へのスピン成分は $S_z = S \cos(\theta/2)$ であり、 z 軸方向に強磁性成分のスピン配向配列が与えられる。また 2 次元表示で z 軸に直交する $r(x, y)$ 軸を x 軸にとると、 $S_x = \pm S \sin(\theta/2)$ の反強磁性的配列となる。このことから、電子ホッピングはスピンが同じ z 軸向きに配列している r 軸に沿って行われ、それ以外の方向に関しては散乱を生じる。このことを考慮して、式(2)のハミルトニアン(対角化)は Table 1 のように表わせる。ここで、ホッピング t は格子点 l と m の間のホッピングマトリックス $\langle m|\tilde{t}|l\rangle$ で与えられる。

Table 1 Hamiltonian of the spin interaction between the localized electrons S and the hopping electron s .

θ	$f = l\text{-site}, m\text{-site}$	$\mathcal{H}_D = -J_{eff} \sum_{f=l,m} S_f \cdot s_f - t \sum_{sf} (c_{l\sigma}^\dagger c_{m\sigma} + h.c.)$
$\theta = 0$	s_f : 	$= -JS(1/2) + 0 - t + 0$
	S_f : 	
	s_f : 	$= JS(1/2) + 0 - t + 0$
	S_f : 	
$\theta \neq 0$	s_f : 	$= -J(1/2)S \cos(\theta/2) - J(1/2)S \sin(\theta/2) - t + 0$
	S_f : 	
	s_f : 	$= -J(1/2)S \sin(\theta/2) - J(1/2)S \cos(\theta/2) - t + 0$
	S_f : 	

$$\mathcal{H}_D = \begin{bmatrix} -JS/2 & 0 & -t & 0 \\ 0 & JS/2 & 0 & t \\ -t & 0 & (-JS/2) \cos(\theta/2) & (-JS/2) \sin(\theta/2) \\ 0 & -t & (-JS/2) \sin(\theta/2) & (JS/2) \cos(\theta/2) \end{bmatrix} \quad (3)$$

および固有値は,

$$E_D = -\left\{ \left(\frac{JS}{2} \right)^2 + t^2 + JSt \left| \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \right| \right\}^{1/2} \quad (4)$$

である。ただし, $J_{eff} = J$ であり, 既知の計算結果を用いる¹⁰⁾。

2.3 S-S交換相互作用

Fig. 1 の擬似スピン波模型にホルスタイン-プリマコフの方法を適用し, Mn スピン間の交換相互作用を検討する。調和振動の生成と消滅演算子をそれぞれ $a^\dagger$ と a とし, スピン偏差演算子を $\tilde{n}_l (= S - S_l^z)$ およびその固有値を n_l とする。また, 局在スピン $\pm S$ に対しては,

$$\begin{cases} S_l^+ = \sqrt{2S} F_l(S) a_l \\ S_l^- = \sqrt{2S} a_l^\dagger F_l(S) \\ S_l^z = -S + a_l^\dagger a_l \end{cases} \quad (5)$$

ただし, $F(S)$ はスピン偏差の重み因子 (非線形) で, $F(S) = (1 - a_l^\dagger a_l / 2S)^{1/2}$ であるが, ここでは単純に $F(S) = 1$ とする。いま, l と m 番目の Mn 格子点の位置 r_l と r_m ($r_m - r_l = R$) の交換定数を J_{ex} とし, 単位体積当たりの Mn イオン数を N , Mn-Mn イオン相互作用の最近接 Mn イオン数を Z とすると, 交換相互作用ハミルトニアンは付録により,

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ex} &= -J_{ex} S \left\{ \sum_k \sum_R \exp(-ikR) a_k a_k^\dagger + \sum_k \sum_R \exp(ikR) a_k^\dagger a_k \right\} \\ &\quad - NZS^2 + 2ZJ_{ex} \sum_k a_k^\dagger a_k \end{aligned} \quad (6)$$

となる。ここで, 格子系における Mn-Mn イオンは格子定数を α とする立方晶型を成しており, 格子の周期性を表わす因子 γ_k は,

$$\begin{aligned} \gamma_k &= \frac{1}{Z} \sum_R \exp(ikR) \\ &= \frac{1}{3} \{ \cos(k_x \alpha) + \cos(k_y \alpha) + \cos(k_z \alpha) \} \end{aligned} \quad (7)$$

で表わされる。したがって,

$$\mathcal{H}_{ex} = -J_{ex} NZS^2 + 2J_{ex} ZS \sum_k (1 - \gamma_k) a_k^\dagger a_k \quad (8)$$

およびその固有値は, $\text{Mn}(3d_{z^2})$ と $\text{Mn}(3d_{x^2-y^2})$ の軌道の直交性から, 余弦因子が 0 であるので,

$$E_{ex} = -J_{ex} NZS^2 + 2J_{ex} ZS \quad (9)$$

である。

2.4 ヤーン-テラー効果

CMR-Mn 化合物における J-T 効果は, 軌道準位の状態と電氣的磁氣的性質に強く関わっている。RAMO 母体物質の LaMnO_3 中の $\text{Mn}^{3+}(d^4)$ は非常に強い J-T イオンであり, 共同 J-T 効果と軌道準位の規則性をもち, 相互作用ハミルトニアンは,

$$\mathcal{H}_{JT} = Kq \left\{ A_z \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) + A_x \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \right\} + \frac{1}{2} M \omega^2 q^2 \quad (10)$$

および, 固有値は¹¹⁾,

$$E_{JT} = -Kq \left\{ \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) + \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \right\} + \frac{1}{2} M \omega^2 q^2 \quad (11)$$

で与えられる。ただし, M は Mn イオンの質量, q は J-T 歪みによる格子点の変位である。

以上の結果, 全ハミルトニアンに対する固有値 $E (= E_D + E_{ex} + E_{JT})$ は,

$$\begin{aligned} E &= -\left\{ \left(\frac{JS}{2} \right)^2 + t^2 + JSt \left| \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \right| \right\}^{1/2} - J_{ex} NZS^2 + 2J_{ex} ZS \\ &\quad - Kq \left\{ \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) + \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \right\} + \frac{1}{2} M \omega^2 q^2 \end{aligned} \quad (12)$$

である。したがって, 偏りスピン系における電子のホッピング可能な条件は, z 軸に対するスピンの偏り成分が $S \cos(\theta/2) > 0$ で同じ向きに配列し, 反強磁性を示す正弦成分 ($S \sin(\theta/2)$) より大きいことが要請される。この条件のもとで, 伝導電子のホッピングのための最小ポテンシャルエネルギーは,

$$\left[\frac{d}{d\theta} E \right]_{\theta \rightarrow 0} = -\frac{1}{2} Kq \quad (13)$$

である．このことから，RAMO 系の伝導過程における電子ホッピングは，系の J-T 効果における磁性イオン間の結合および歪みに支配されることが明らかとなった．

3. 温度グリーン関数とスペクトル表示

ここで重要なのは， θ が温度 T によって変化するので， T の演算子 $\hat{\theta}(T)$ とすることで，揺らぎによるホッピング電子の散乱率が伝導過程の抵抗率として導かれる．そこで，ホッピング電子は $3d_{eg}$ 状態にあり，Fig. 1 の Mn 格子点 $(r_l, r_m, \dots)$ を周期的境界条件とする r -表示で $\langle l|m \rangle = (\sqrt{1/R}) \exp(ikR)$ で与えられる．ただし，状態関数 $|l\rangle$ の完全集合は $\sum_l |l\rangle \langle l|$ である． k はホッピング電子の波数で， R は $R = r_l - r_m$ であり，J-T 歪みによる q が平衡状態での r -表示である．

この系における伝導特性を，温度グリーン関数のスペクトル表示として求める．系の温度グリーン関数（遅れのグリーン関数表示）は以下のように示される．系の温度グリーン関数の運動方程式は，

$$\left(\frac{d^2}{dT^2} - \Omega_0^2 \right) G_{lm}(\tau) = -\frac{1}{M} \delta_{lm} \delta(\tau) + K \sum_m D_{lm} G_{lm}(\tau) \quad (14)$$

で与えられる．この方程式を解くために，以下の演算子を導入する．温度パラメータを τ とするハイゼンベルグ形式にしたがって変位演算子 $\tilde{q}(\tau)$ は，

$$\tilde{q}(\tau) = e^{\mathcal{H}} \tilde{q}(0) e^{-\mathcal{H}} \quad (15)$$

で，格子点 l に着目し，変位に伴うフォノン生成と消滅演算子を，

$$b_l^\dagger(\tau) = e^{\omega_0 \tau} b_l^\dagger \quad b_l(\tau) = e^{-\omega_0 \tau} b_l \quad (16)$$

$$[b_l, b_m^\dagger] = \delta_{lm} \quad [b_l, b_l] = [b_l^\dagger, b_l^\dagger] = 0 \quad (17)$$

のように表し，基本振動の周波数 ω_0 のフォノンの数 n_0 を表わす演算子は，

$$\begin{aligned} \langle b_l^\dagger b_l \rangle &= n_0 = \frac{1}{\exp(\beta \omega_0) - 1} \\ \langle b_l b_l^\dagger \rangle &= n_0 + 1 = \frac{1}{1 - \exp(\beta \omega_0)} \end{aligned} \quad (18)$$

である．これらの演算子を用いて式(14)の基本解 $G_0(\tau)$ は， $K = 0$ の場合，

$$\begin{aligned} G_0(\tau) &= h(\tau) \langle \mathcal{T} [\tilde{q}_l(\tau) \tilde{q}_l(0)] \rangle \\ &= \frac{1}{2M\omega_0} \langle \mathcal{T} \{ (e^{\omega_0 \tau} b_l + e^{-\omega_0 \tau}) (b_l^\dagger + b_l) \} \rangle \end{aligned} \quad (19)$$

で与えられる．ただし， $\mathcal{T}$ は順序規則， $h(\tau)$ はヘビサイド関数である．式(19)は式(15)～(18)を用いて，

$$G_0(\tau) = \frac{1}{2M\omega_0} \{ (n_0 + 1) e^{-\omega_0 |\tau|} + n_0 e^{\omega_0 |\tau|} \} \quad (20)$$

と得られる．ただし，この系では温度パラメータ τ が負になることはない．温度の順序規則 $0 < \tau < \beta$, $\beta < \tau < 2\beta$, $\dots$ なる領域の周期性を考慮して式(20)をフーリエ級数に展開すると，

$$G_0(\tau) = \sum_v \exp\left(\frac{2\pi i v \tau}{\beta} \right) G_0(v) \quad (21)$$

ただし， $\beta = 1/k_B T$ で， k_B はボルツマン定数， $v = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ である．そこで，式(17)の温度($0 < \tau < \beta$)についてフーリエ積分を行うと，

$$\begin{aligned} G_0(\zeta) &= \frac{1}{\beta} \int_0^\beta e^{-i\zeta \tau} G_0(\tau) d\tau \\ &= \frac{1}{2M\omega_0 \beta} \left\{ \int_0^\beta e^{-i\zeta \tau} (n_0 + 1) e^{-\omega_0 \tau} d\tau + \int_0^\beta e^{-i\zeta \tau} n_0 e^{\omega_0 \tau} d\tau \right\} \\ &= \frac{1}{\beta M} \frac{1}{\omega_0^2 + \zeta^2} \end{aligned} \quad (22)$$

次に，式(14)の一般解は逐次展開法の第 1 近似を用いて， $K \neq 0$ の場合，

$$G_{lm}(\zeta) = G_0(\zeta) \delta_{lm} + K \beta M G_0(\zeta) \sum_l D_{lm} G_{lm}(\zeta) \quad (23)$$

である．ただし， ω_0 は個々の格子点の基本振動周波数， $\zeta = (2v + 1)\pi/\beta$ は便宜のための変数変換を行った．これより，

$$G_{lm}(\zeta) = -\frac{G_0(\zeta)}{\zeta^2 + \omega_{lm}^2} \quad (24)$$

を得る．ただし， $\omega_{lm}^2 = \omega_{lm}^2 + KD$ である．この形式表示は格子座標 (r -表示) においてグリーン関数の極が ω_0 から ω_{lm} へシフトしたことを示している．

ここで， k -空間でのホッピング伝導電子の温度グリーン関数の形式表示を導くため，式(24)のフーリエ変換を行うと，

$$\begin{aligned} G_k(\zeta) &= \sum_l G_{lm} e^{-ik(r_l - r_m)} \\ &= -\frac{G_0(\zeta)}{1 + K \beta M D_k G_0(\zeta)} = -\frac{1/\beta M}{\zeta^2 + \omega_k^2} \end{aligned} \quad (25)$$

さらに先に示した $\zeta = (2v + 1)\pi/\beta = (2v + 1)\pi k_B T$ であるから，上式を温度 T で表わすと，

$$G_k(T) = -A \frac{T}{\omega_k^2 + (CT)^2} \quad (26)$$

と書ける．ただし， $A(=k_B/M)$ と $C(=(2\nu+1)\pi k_B)$ はともに温度に独立な定数である．式(26)はホッピング伝導の温度依存性を示すグリーン関数スペクトルであるので，CMRの温度特性は式(26)が示すスペクトルの反対称であり，

$$G_k^{CMR}(T) = A \frac{T}{\omega_k^2 + (CT)^2} \quad (27)$$

式(27)は物質固有の格子振動のもとで，温度を変数とするCMRのグリーン関数形式表示である．定数 A ， C および ω_k をパラメータにとり，スペクトル表示するとFig. 2のようになる．図からわかるようにCMRは，温度上昇にともない格子振動が増大し，減少傾向を示しており実験結果をよく説明している．

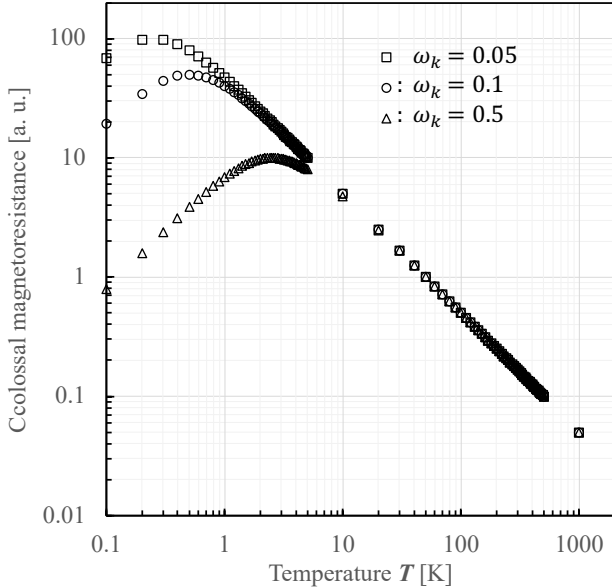


Fig. 2 The calculated simulation for the colossal magnetoresistance dependence on the temperature as a functions of the angular frequency ω_k .

4. 結言

ペロブスカイト型マンガン酸化物 ($\text{Re}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$: RAMO) の超巨大磁気抵抗 (CMR) 効果の発現機構について，伝導電子スピンと局在スピンの二重交換相互作用，ホルスタイン-プリマコフの方法による Mn スピン間の交換相互作用，および J-T 効果による局在スピン配向配列と伝導電子スピンの相関関係が強く作用していることを示し，ホッピングに要する最小エネルギーは量子化軸に対するスピン配向角に依存することを明らかにした．

その上で CMR 効果の温度依存性について，温度グリーン関数のスペクトル形式表示を導出し，実験結果をよく説明しうることを示した．また，RAMO 系の伝導過程

における電子ホッピングは，系の J-T 効果における磁性イオン間の結合および歪みに支配されることを明らかにした．

参考文献

- 1) N. F. Mott: Metal-Insulator Transition, Taylor & Francis Ltd. (1974).
- 2) 千葉雅史, 上村税男, 小泉義晴: 薄膜酸化法による Co-フェライト磁性膜の微視的構造, 表面科学, Vol. 13, No. 5, pp. 294-299 (1992).
- 3) Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and N. Furukawa: Giant Magnetotransport Phenomena in Filling-Controlled Kondo Lattice System: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 63, No. 11, pp. 3931-3935 (1994).
- 4) T. Ogawa, H. Shindo, H. Takeuchi, and Y. Koizumi: Electrical and Magnetic Properties and Colossal Magnetoresistance Effect of $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$, Jpn. J. Appl. Physics, Vol. 45, No. 11, pp. 8666-8672 (2006).
- 5) T. Ogawa, H. Shindo, H. Takeuchi, and Y. Koizumi: Magnetoresistance of $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{MgO}/\text{Co}$ trilayer devices, J. Mag. Mag. Mat., Vol. 316, pp. e868-e871 (2007).
- 6) T. Ogawa, H. Shindo, H. Takeuchi, and Y. Koizumi: Magnetoresistance Effect of $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{MgO}/\text{Co}$ Heterojunction Device, Adv. Sci. Techn., Vol. 45, pp. 2566-2571 (2006).
- 7) P. W. Anderson and H. Hasegawa: Considerations on Double Exchange, Phys. Rev. Vol. 100, No. 2, pp. 675-681 (1955).
- 8) Y. Tokura, Colossal Magnetoresistive Oxides (Advances in Condensed Matter Science), Gordon and Breach Science Publishers (2000).
- 9) C. W. Searle and S. T. Wang: Studies of the Ionic Ferromagnet $(\text{LaPb})\text{MnO}_3$. V. Electric transport and Ferromagnetic Properties, Canadian J. Phys., Vol. 48, No. 17, pp. 2023-2031 (1970).
- 10) M. Ziese and M. J. Thornton: Spin Electronics, Springer (2001).
- 11) 小川卓, 竹内宏昌, 岡本毅, 小泉義晴: $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ 系磁性と超巨大磁気抵抗効果, 東海大学紀要工学部, Vol. 44, No. 1, pp. 21-27 (2004).

付録 スピン - スピン交換相互作用

系の相互作用を議論するのに，便宜的に調和振動のスピン偏り演算子について，マグノンの生成と消滅演算子 (k -表示) として， $a_k^\dagger$ と a_k を用いてフーリエ展開すると，

$$a_l^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-ikr_l} a_k^\dagger; a_l = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ikr_l} a_k \quad (A1)$$

これらにより、式(5)のスピン演算子はそれぞれ次のように表わせる。

$$S_l^+ = \sqrt{\frac{2S}{N}} \sum_k e^{ikr_l} a_k - \frac{1}{N\sqrt{8NS}} \sum_{k,k',k''} e^{-i(k-k'-k'')r_l} a_k^\dagger a_{k'} a_{k''} + \dots \quad (A2)$$

$$S_l^- = \sqrt{\frac{2S}{N}} \sum_k e^{-ikr_l} a_k - \frac{1}{N\sqrt{8NS}} \sum_{k,k',k''} e^{-i(k+k'-k'')r_l} a_k^\dagger a_{k'} a_{k''} + \dots \quad (A3)$$

$$S_l^z = -S + \frac{1}{N} \sum_{k,k'} e^{-i(k-k')r_l} a_k^\dagger a_{k'} \quad (A4)$$

ここで、調和振動ハミルトニアンは、 $\hbar\omega_k a_k^\dagger a_k$ の形式で与えられる。したがって、ホルスタイン-プリマコフ形式は式(A2)～(A4)よりハミルトニアンの 2 次の項を表わせる。そこで、 l 番目の Mn イオンと、 m 番目の Mn イオンとの交換結合定数を J_{ex} とすると、交換相互作用は次のように書ける。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ex} &= -J_{ex} \sum_{l,m} S_l S_m = -J_{ex} \sum_{l,m} \left\{ \frac{1}{2} (S_l^+ S_m^- + S_l^- S_m^+) + S_l^z S_m^z \right\} \\ &= -J_{ex} \sum_{l,m} \left[\frac{S}{N} \left(\sum_{k,k'} e^{i(kr_l - k'r_m)} a_k a_{k'}^\dagger + \sum_{k,k'} e^{-i(kr_l - k'r_m)} a_k^\dagger a_{k'} \right) \right. \\ &\quad \left. + \left(S - \frac{1}{N} \sum_{k,k'} e^{-i(k-k')r_l} a_k^\dagger a_{k'} \right) \left(S - \frac{1}{N} \sum_{k,k'} e^{-i(k-k')r_m} a_k^\dagger a_{k'} \right) \right] \end{aligned} \quad (A5)$$

ただし、式(5)の $F(S) = 1$ とした。また、この展開では 4 次以上の項は無視した。ここで、Mn-Mn イオンの最近接イオン数を z とすると式(A5)は次のように書ける。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ex} &= -J_{ex} S \left(\sum_k \sum_m e^{-ikr_m} a_k a_{k'}^\dagger + \sum_k \sum_m e^{ikr_m} a_k^\dagger a_k \right) \\ &\quad - J_{ex} \left(NzS^2 + 2zS \sum_k a_k^\dagger a_k \right) \end{aligned} \quad (A6)$$

ここで、式(A6)に式(7)を適用すると、

$$\mathcal{H}_{ex} = -J_{ex} NzS^2 + 2J_{ex} zS \sum_k (1 - \gamma_k) a_k^\dagger a_k \quad (A7)$$

である。