

遷移金属酸化物の動的構造の実時間測定

森 茂生

(大阪府立大学・総合科学部)

1. 研究のねらい

強相関電子系物質として特徴づけられる遷移金属酸化物は、d電子の内部自由度である電荷/スピン/軌道間の強い相互作用に加えて、ヤン・テラ効果と呼ばれる電子格子相互作用が働く。このような相互作用を介して、遷移金属酸化物は、巨大磁気抵抗効果、電荷/軌道秩序や金属-絶縁体転移などの特異な量子物性を示す。本研究では、遷移金属酸化物が示す特異な量子物性の起因を明らかにするために、ナノスケールで特徴づけられる電荷/軌道秩序構造や磁氣的秩序構造の秩序形成過程およびそれに伴う揺らぎ構造について明らかにすることを目的とする。また、空間的・時間的揺らぎ構造に関する知見を得るために、透過型電子顕微鏡に搭載可能な時間分解型電子カウンターの試作を行った。

2. 研究成果と考察

(1) 遷移金属酸化物における電子相分離状態

ペロブスカイト型構造を持つマンガン酸化物における電荷/軌道秩序構造の安定性および秩序構造の形成過程を明らかにするために、マンガンイオンの一部を他の磁性イオン(Crイオンなど)と置換することにより、電荷/軌道秩序構造に与える影響について調べた。その結果、Mnサイトを数パーセントのCrイオン(磁性イオン)で置換することにより、安定に存在していた電荷/軌道秩序構造は崩壊し、新たに強磁性金属相が出現するとともに、約120Kで絶縁体-金属転移を起こすことが見出された。また、非磁性イオンであるScイオンで置換した場合、電荷・軌道秩序構造の崩壊過程は観測されず、電荷/軌道秩序構造は安定に存在することがわかった。このことから、マンガン酸化物の金属-絶縁体転移は、磁性イオンで置換することにより、その出現を制御できることがわかった。また、Crイオンで置換することにより誘発される強磁性金属相は、Cr置換量(x)が、 $0.01 < x < 0.05$ の範囲においては、電荷/軌道秩序構造とナノスケールで共存し、一種の電子相分離状態にあることがわかった。さらに、このような電子相分離状態において磁場を印加することにより、大きな磁気抵抗効果が発現することが明らかとなった。

(2) 遷移金属酸化物の磁氣的マイクロ構造およびその動的構造

遷移金属酸化物が示す金属-絶縁体転移を理解する際に、反強磁性絶縁体状態である電荷/軌道秩序状態に加えて、強磁性金属状態に関する磁氣的秩序構造およびその秩序化過程を明らかにする事は重要である。そこで、磁氣的マイクロ構造を明らかにするために、ローレンツ電子顕微鏡を用いて、フレック法及びフーコ法により実験を行った。フレック法は、磁区構造の形成過程に伴う秩序化過程などの動的構造の観察に適しており、一方、フーコ法は各磁区構造における磁気モーメントの大きさと方向を決定することができる。これらの2つの観察方法を併用することにより、ナノメートルスケールでの磁区構造の形成過程に伴う動的構造に加えて、その磁気モーメントに関する情報を得ることができる。マンガン酸化物の中で巨大磁気抵抗効果を示す典型物質である $(La_{5/8-x}Pr_x)Ca_{3/8}MnO_3$ 、 $(Nd_{1-x}Sm_x)_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ や $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ の強磁性状態での磁氣的マイクロ構造およびその秩序化過程について調べた。まず、 $(La_{5/8-x}Pr_x)Ca_{3/8}MnO_3(x=0.375)$ での磁区構造の秩序・崩壊過程を調べた結果、金属-絶縁体転移温度(TMI=100K)近傍で、10nm~20nmサイズの磁氣的ナノクラスターが存在することを見出した。この磁氣的ナノクラスターは、約82Kから170Kという広い温度範囲で安定に存在し、熱力学的安定相であることが、比熱、電気抵抗、帯磁率の測定により明らかとなった。次に、本実験で見出した、磁氣的ナノクラスターが巨大磁気抵抗物質に共通に見られる現象であるかどうかを明らかにするために、 $(Nd_{1-x}Sm_x)_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ 系を用いて実験を行った。X=0.825組成で、約100Kにおいて大きな電気抵抗のとびを示す金属-絶縁体転移が見出された。そこで、この金属-絶縁体転移に伴う磁氣的マイクロ構造の変化を調べた結果、転移温度(Tc=100K)直上において、約10-20nmサイズの磁氣的ナノクラスターによるアモルファス状のコントラストの存在が見出された。また、本物質での磁気ナノクラスターは空間的・時間的に揺らいでいることが明らかとなった。このような数十nmサイズの磁氣的ナノクラスターの揺らぎ状態が、磁場印加により大きな電気抵抗の変化を生む巨

大磁気抵抗効果と強く相関していることがわかった。

(3) 時間分解型相関計測システムの製作およびその制御システムの作製

遷移金属酸化物が示す新規な量子物性である巨大磁気抵抗効果や電荷/軌道秩序構造の形成を伴う金属-絶縁体転移などの量子物性と相関している電荷/軌道秩序状態の秩序過程およびそれに伴う構造揺らぎなどの動的構造を明らかにするために、ナノ秒の時間分解能を持つ電子カウンター及び相関計測システムの設計を行い、相関計測システムの製作を行った。まず、相関計測システム用の制御用プログラムの作成を行い、ディスプレイ上で相関計測器を自動制御できるようにし、また、相関計測システムの動作確認と誤カウントの補正を行えるようにコンピュータシステムの改良を行った。今回作製した電子計測システムを用いて測定した結果、約300nsの時間分解をもって、電子を正確に計測できるようになった。

3. 主な論文

1. R.Shoji, S.Mori, N.Yamamoto, A.Machida and Y.Moritomo, "Phase separation and destabilization in the charge ordered state of the Cr-doped manganites" J.Phys.Soc.Jpn.70, 267(2001)
2. T. Katsufuji, S Mori, M. Masaki, Y. Moritomo, N. Yamamoto, and H. Takagi "Dielectric and magnetic anomalies and spin frustration in hexagonal RMnO₃ (R=Y, Yb, and Lu)", Phys.Rev.B 64,104419(2001).
3. S.Mori, R.Shoji, N.Yamamoto, T.Katsufuji, A.Machida and Y.Moritomo, "Charge ordered state in the impurity-doped manganites" J.Phys.Soc.Jpn.,71, 1280-1283 (2002).
4. S.Mori, R.Shoji, N.Yamamoto and T.Katsufuji "Impurity effect on the charge ordered state in manganites, J. Phys. and Chem. of Solids 63,929-933(2002).
5. 森 茂生 「マンガン酸化物の電荷・軌道秩序構造と相分離状態」電子顕微鏡 37,1,56-59(2002).
6. S.Mori, T.Asaka and Y.Matsui, "Observation of magnetic domain structure in phase-separated manganites by Lorentz electron microscopy" J. of Electron Microscopy 51,225-229(2002).
7. S.Mori,R.Shoji,N.Yamamoto, T.Asaka, Y.Matsui ,A.Machida and Y.Moritomo "Microscopic phase separation and ferromagnetic microdomains in Cr-doped Nd_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃" Phys.Rev.B67,12403-1— 12403-3(2003).
8. K.Matsuno, T.Katsufuji, S.Mori, M.Nohara, A.Machida, Y.Moritomo, K.Kato, E.Nishibori, M.Takata, M.Sakata, K.Kitazawa, and H.Takagi, " Charge ordering and Spin frustration inAlV_{2-x}Cr_xO₄" Phys.Rev.Letts. 90, 096404-1-096404-4, (2003).
9. S.Mori, T.Asaka, Y.Matsui, K.Okuyama, K.Takenaka and S.Sugai, "Ferromagnetic domain structure in colossal magnetoresistive manganite; La_{1-x}Sr_xMnO₃(x=0.12). Transactions of the Materials Research Society of Japan, 28, 295-298(2003).
10. S. Mori, T.Asaka,Y. Horibe, Y. Matsui, P. A. Sharma, T.Y. Koo, S.Guha, C.H. Chen and S-W. Cheong, "Preformed, Nanoscale Ferromagnetism in Manganites", Nature(London), submitted.

4. その他

招待講演 国内3件 海外2件