

強相関電子系物質における相分離状態とナノ構造

Phase separation and nano-structure in strongly correlated materials

研究代表者 大阪府立大学 森 茂生 Osaka Prefecture University Shigeo Mori
協同研究者 大阪府立大学 堀部陽一 Osaka Prefecture University Yoichi Horibe

研究目的

3d 遷移金属酸化物は、電子間の相互作用が無視することができない強相関電子系物質群に属し、3d 電子のもっている電荷の自由度に加えて、スピンや軌道の自由度および電子系と格子系との相互作用が物理的性質に重要な役割を演じている。[1]電子相関を反映した物理現象のひとつとして、電荷秩序構造(状態)の形成を挙げることができる。電荷秩序状態は、*verwey* 転移として知られているマグネタイト Fe_3O_4 [2]、高温超伝導体の一つである $\text{La}_{2-y-x}\text{Nd}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x\sim 1/8$)[3]、さらに $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x\sim 1/3, 1/2$) [4]において見いだされてきた。特に、 $\text{La}_{2-y-x}\text{Nd}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x\sim 1/8$)では、超伝導転移温度の抑制と電荷、スピンの秩序形成およびその空間的、時間的な揺らぎとの相関関係が着目されている[3]。最近では、マンガノ酸化物(化学式 $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$; $\text{A}=\text{La}, \text{Pr}$, $\text{B}=\text{Ca}, \text{Sr}$)での、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・絶縁体転移などの新規な量子物性を示すについて盛んに研究が行われている。

マンガノ酸化物で見出された電荷/軌道秩序状態や巨大磁気抵抗効果(CMR)などの多彩な物性は、Mn イオンの 3d 電子の状態と密接に関係している。[1]特に、電荷/軌道秩序状態では、 Mn^{3+} イオンの持つ Jahn-Teller 効果が重要な役割を果たす。ペロブスカイト型マンガノ酸化物では、Mn イオンは酸素イオンで形成される八面体の中心に位置していて、 Mn^{3+} イオンと Mn^{4+} イオンはそれぞれ $\text{Mn}^{3+}(3d^4; t_{2g}^3 e_g^1)$ および $\text{Mn}^{4+}(3d^3; t_{2g}^3)$ という電子配置を取る。特に、 Mn^{3+} イオンが酸素八面体の結晶場の影響により、酸素八面体の歪みを伴いながら、 e_g 軌道に含まれる二つの軌道が $d_{3z^2-r^2}$ と dx^2-y^2 軌道に分裂する。(Jahn-Teller 効果)この時、エネルギー的に低い軌道となる $d_{3z^2-r^2}$ に電子が収容される。こうした歪みを持った Mn^{3+}O_6 八面体が長距離秩序化した状態が、電荷/軌道秩序状態と呼ばれているものである。

また、マンガノ酸化物をはじめとする強相関電子系物質において、電子の局在性に起因した電荷秩序状態と電気の遍歴性による強磁性金属状態との相共存・相競合と巨大磁気抵抗効果や金属・絶縁体転移との相関に関して議論がされている。最近我々は、絶縁体・金属転移や巨大磁気抵抗効果を示すマンガノ酸化物 $\text{La}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ や $(\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x)\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ において、電気抵抗測定及び電子顕微鏡観察により、強磁性金属状態と反強磁性絶縁体状態である電荷・軌道秩序状態が相共存(相分離)していることを示した。[5,6]この研究を契機にして、強磁性金

属状態と電荷・軌道秩序状態の共存は、層状マンガノ酸化物をはじめ数多くの遷移金属酸化物において観測されるようになった。

本研究では、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-絶縁体転移などの新規な量子物性を示すペロブスカイト型マンガノ酸化物($\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x$) $\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$, ($\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x$) $_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 及び $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ について、その特異な物理的性質とナノ構造との相関に着目して研究を行った。[7,8,9]

2.実験方法

試料は固相反応法および Floating Zone(FZ)法により作製した。電気抵抗は4端子法により 5K から室温の範囲で測定した。また、透過型電子顕微鏡観察およびローレンツ顕微鏡観察には、Ar イオンビームを用いて薄膜化した薄膜試料を用いた。用いた透過型電子顕微鏡は JEM-200CX および Hitachi-HF3000-L である。観察は、2軸傾斜液体ヘリウムホルダーを用いて室温から 17K の温度範囲で行った。

3.研究結果

図 1 に($\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x$) $\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ において Pr 組成(x)を系統的に変化させたときに得られた電気抵抗(ρ)の温度変化を示す。x=0 の場合、温度の低下に伴い ρ は減少し、金属的な挙動を示す。La サイトの一部を Pr イオンで置換すると、 $0 < x < 0.25$ では金属的な挙動を示すものの、 $x > 0.42$ では、温度低下に伴い ρ は上昇し絶縁体的挙動へと変化する。ここで、 $0.25 < x < 0.42$ の組成範囲に着目すると、 ρ は温度の低下に伴い上昇し絶縁体的挙動を示すが、図 1 に示すように、x を増加させることにより、低温領域で ρ は急激に減少し金属的挙動をとる。しかしながら、低温での電気抵抗 ρ は、 $0 < x < 0.2$ の ρ と比べると依然大きく、系全体が金属状態になっているのではなく、絶縁体状態である電荷・軌道秩序構造と金属状態である強磁性金属状態が共存した、いわゆる相分離状態であると考えられている。そこで、本物質における相分離状態のマイクロ構造を明らかにするために、超格子反射を用いた暗視野像を得ることにより、電荷・軌道秩序構造に関するマイクロ構造を、また、ローレンツ電子顕微鏡法を用いることにより、強磁性金属状態での強磁性磁区構造の観察を行った。図 2 は、 $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ (x=0.375)の 20K で得られた暗視野像(a)およびローレンツ像(b)である。暗視野像中には、電荷・軌道秩序構造による分域構造が明るいコントラストとして観察され、数十ミクロンサイズで電荷・軌道秩序構造が存在していることがわかる。一方、図 2(b)で示すローレンツ像においては、矢印 A で示すように、強磁性磁区境界による明暗のコントラストが対になって観察され、強磁性状態が、電荷・軌道秩序構造と同じく数十ミクロンのサイズで存在していることがわかった。また、図 2(a)と 2(b)を比較することにより、電荷・軌道秩序構造と強磁性状態は、相異なる領域にそれぞれ数十ミクロンのサイズで共存していることが明らかとなっ

た。(相分離状態)

次に、相分離状態での強磁性金属状態の磁区構造の詳細についてローレンツ顕微鏡法を用いて調べた。図3に、 $(\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x)\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ ($x=0.375$) の17Kで得られた強磁性金属状態の領域でのフルネ像を示す。フルネ像においては、図中で矢印A及びBで示すように、強磁性磁区構造における磁壁が明暗のコントラストを与える。像中には大きくわけて2種類の

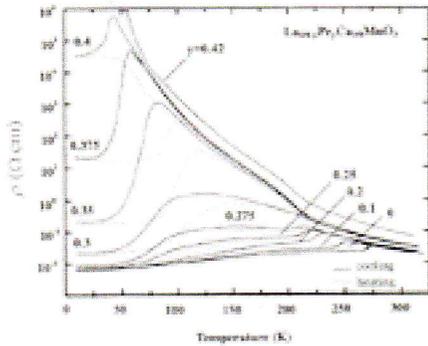


図1. $(\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x)\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ の電気抵抗(ρ)の温度依存性

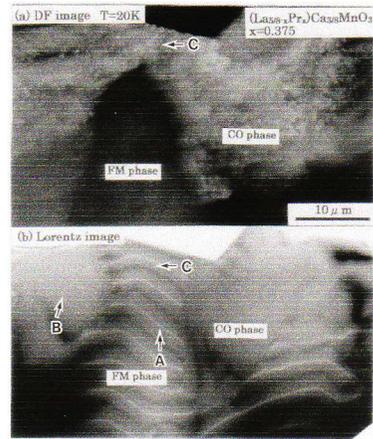


図2. $(\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x)\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ ($x=0.375$) の相分離状態でのミクロ構造(撮影温度;20K)

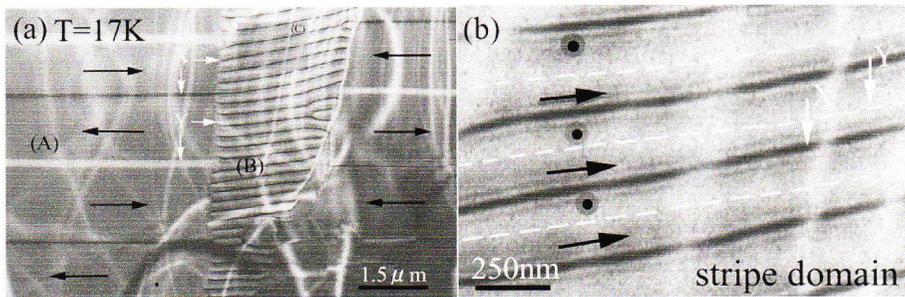


図3. $(\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x)\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ ($x=0.375$) の磁区構造($T=17\text{K}$)
(a)強磁性金属領域での磁区構造 (b)ストライプ状磁区構造

磁区構造が存在している。ひとつは、図3において(A)で示す領域に存在する約 $10\mu\text{m}$ 程度の大きさからなる板状の磁区構造である。もうひとつは、(B)で示す領域に存在する 100nm 程度の大きさからなるストライプ状の磁区構造である。本研究で見出された特徴的な磁区構造での磁気モーメントの大きさおよび方向に関する知見を得るために、フコ法[7]を用いて実験を行った。図4にフコ法により得られた磁区構造像(図4(a))と回折スポットの分裂(図4(b))を示

す。フー法では、図 4(a)に示すように、各磁区そのものが明暗のコントラストとして観察される。このような板状の磁区構造を示す領域から得られた回折スポットの分裂が図 4(b)である。この結果、板状の磁区構造はブロッホタイプの磁壁を持つ 180° 分域であることがわかった。次に、特徴的な約 100nm のサイズを持つストライプ状の磁区構造についてフー法を用いて実験を行った。図 5 にストライプ磁区構造をなす領域から得られたフー像(図 5(a))とその回折スポット(図 5(b))を示す。その結果、ストライプ磁区構造は、図 5(a)の矢印で示すようにより細かい磁区構造を形成していることが明らかとなった。

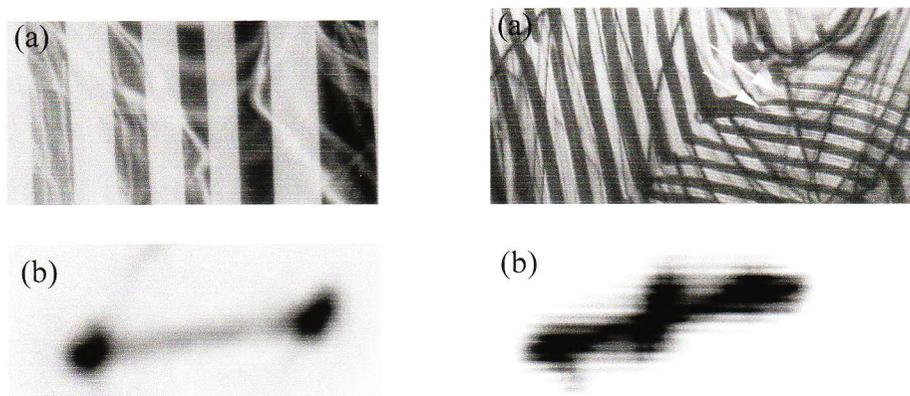


図 4. $(\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x)\text{Ca}_3/8\text{MnO}_3$ の磁区構造(a) 図 5. $(\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x)\text{Ca}_3/8\text{MnO}_3$ のストライプ磁区構造(a)と回折スポットの分裂(b)

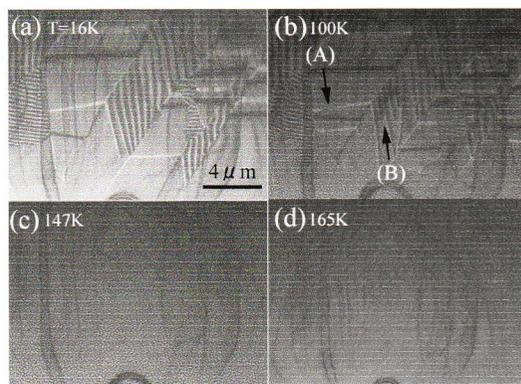


図 6. $(\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x)\text{Ca}_3/8\text{MnO}_3$ ($x=0.375$) の磁区構造の温度変化
(a) 16K (b) 100K (c) 147K (d) 165K

そこで磁区構造の形成・崩壊過程を明らかにするために、磁区構造の温度変化について調べた。図 6 は、本実験で見出された板状磁区構造とストライプ状磁区構造の温度変化を示している。本物質の強磁性金属状態の領域では、図 6(a) に示すように異なる 2 種類の磁区構造(板状磁区構造とストライプ状磁区構造)が存在している。図 6(a) に状態から温度を上昇させると、強磁性転移温度である 100K 近傍において、図 6(b) の矢印(A)及び(B)で示すように、磁壁が消滅し始める。さらに、約 20-30nm サイズからなる粒状のコントラストが出現することがわかった。つまり、強磁性転移温度近傍では、板状磁区構造とストライプ状磁区構造に加えて、粒状の特徴的な磁区構造(磁気ナドメイン)が存在することがわかった。さらに温度を上昇させると、板状磁区構造とストライプ状磁区構造は完全に消滅し、磁気ナドメインによるコントラストのみが観察された。この磁気ナドメインは約 100K から 160K の温度範囲に存在し、その形態およびサイズの変化は観察されなかった。(図 6(c)) 160K 以上の温度では、磁気ナドメインは消滅し、常磁性状態へと変化していることがわかった。図 7 に、本実験で見出された磁気ナドメインの拡大図を示す。このような磁気ナドメインの存在する温度範囲での帯磁率に着目すると、図 1 に示すように、非常に小さいがわずかに帯磁率が存在している事がわかる。また、100K 近傍において急激な帯磁率の変化が見られるが、この変化は本実験見出された磁区構造の変化に対応していることがわかった。また、電子回折実験の結果、約 200K 以下において電荷・軌道秩序構造の存在に起因した散漫散乱が観察された。(本物質の電荷・軌道秩序転移温度が 200K である) このことから、磁気ナドメインと電荷・軌道秩序に起因したナドメインが、約 100K から 160K の温度範囲において共存し、一種の電子相分離がナノメートルサイズで起こっていることが見出された。

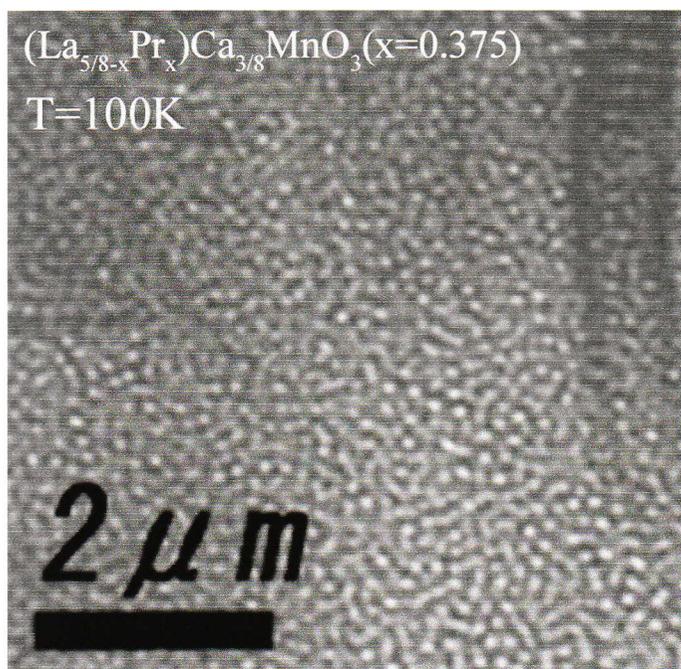


図 7.本研究で見出された
強磁性ナノ分域
(T=100K)

4. まとめ

本研究では、強相関電子系物質として特徴づけられるマンガン酸化物が示す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-絶縁体転移などの新規な量子物性とナノ構造との相関に着目し、主に電気抵抗率や帯磁率の測定を用いて物理的性質の評価を行うとともに、透過型電子顕微鏡法やローレンツ顕微鏡法を用いて反強磁性絶縁体である電荷/軌道秩序構造および強磁性金属状態に関するナノ構造について研究を行った。特に我々が見出したマンガン酸化物における相分離状態は、 $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ 系に特有の現象ではなく、 $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ や $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 系など数多くのマンガン酸化物において見出されている。[8,9] また、理論的な側面からも、相分離状態と巨大磁気抵抗効果や金属-絶縁体転移との相関が議論されている。[10] マンガン酸化物が示す巨大磁気抵抗効果などの特異な物性を支配している強磁性状態に関するマイクロ構造については、今だ未解決な問題が数多くある。ローレンツ電子顕微鏡法などを用いて、強磁性状態でのマイクロ構造について明らかにすることは、巨大磁気抵抗効果などのマンガン酸化物が示す特異な物性を理解するうえで重要であると考えられる。

5. 参考文献

1. C.N.R.Rao and A.K.Cheettham, *Adv.Mater* 9, 1009(1997).
2. E.J.Verwey, *Nature* 144, 327(1939).
3. J.M.Tranquada et al., *Nature* 375, 561(1995).
4. C.H.Chen, S-W.Cheong and S.A.Cooper, *Phys.Rev.Lett.* 71, 2461(1993).
5. S.Mori, C.H.Chen and S-W.Cheong, *Phys.Rev.Lett.*, 81, 3972(1998).
6. M.Uehara, S.Mori, C.H.Chen and S-W.Cheong, *Nature* 399, 560(1999).
7. S.Mori, T.Asaka and Y.Matsui, *J. Electron microscopy* 51,(2002).
8. S.Mori et al., *J.Phys.Soc.Jpn.* 70, No.1, 267(2001).
9. S.Mori et al., *J.Phys.Soc.Jpn.* 71, No.5, 1280(2002).
10. E.Dagotto et al., *Phys Report* (2001).

Manganites with perovskite structure show peculiar properties such as colossal magnetoresistance (CMR) effect and metal-to-insulator (MI) transition accompanying the charge and orbital ordering. In this study, magnetic domain structures in the CMR manganites; $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$, $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ and $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ were investigated by the low-temperature Lorentz electron microscopy. In $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ for $x=0.375$ it is found that two types of characteristic ferromagnetic (FM) domain structure appear below the MI transition temperature around 100K. One is a typical large-scaled FM domain structure and the other is a much smaller (a few tens of nanometers) striped-like FM domain structure. In addition, the spatial distribution of the charge/orbital ordered (CO/OO) insulator state and the ferromagnetic (FM) metallic one in $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ for $x=0.375$ were clearly demonstrated. The coexisting states are crucial to understand the peculiar properties found in manganites.

研究発表

口頭発表

1. 森茂生、堀部陽一、浅香透、松井良夫、守友浩 “マンガン酸化物における強磁性磁区構造と磁区揺らぎ” 日本物理学会第 58 回年次大会 (2003 年 3 月)
2. 堀部陽一、岸本和也、森茂生、池田直、近桂一郎 “ RFe_2O_4 における構造相転移のその場観察” 日本物理学会第 58 回年次大会 (2003 年 3 月)
3. 浅香透、森茂生、松井良夫、奥山俊輔、竹中康司、水貝俊治 “ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ における強磁性磁区構造の観察” 日本物理学会 2002 年秋季大会 (2002 年 9 月)
4. 森茂生、浅香透、松井良夫 “ $(\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x)\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ における強磁性磁区構造” 日本物理学会 2002 年秋季大会 (2002 年 9 月)
5. 森茂生、浅香透、松井良夫 “ローレンツ電子顕微鏡法によるマンガン酸化物の強磁性磁区構造の観察” 日本電子顕微鏡学会第 58 回学術講演会 (2002 年 5 月)
6. 浅香透、森茂生、松井良夫 “ローレンツ電顕による $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の磁区構造観察” 日本電子顕微鏡学会第 58 回学術講演会 (2002 年 5 月)
7. 森茂生、岸本和也、池田直、近桂一郎 “ RFe_2O_4 における構造相転移の電顕観察 “日本結晶学会年会 (2002 年 12 月)
8. 堀部陽一、森茂生 “欠損型 $(\text{Mg,Al})_{1-x}\text{B}_2$ における空孔秩序化についての電子回折法を用いた研究” 日本結晶学会年会 (2002 年 12 月)
9. S.Mori, T.Asaka, Y.Matsui, C.H.Chen and S-W.Cheong, "Direct observation of ferromagnetic domain structure in $(\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x)\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ " America Physical Society, March Meeting (2002 年 3 月)
10. S.Mori, T.Asaka, Y.Matsui, C.H.Chen and S-W.Cheong, "Evidence of nanoscale phase separation and ferromagnetic microdomains in manganite" America Physical Society, March Meeting (2003 年 3 月)

誌上発表

1. 森茂生、浅香透、松井良夫 “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 Vol37,56(2002).
2. S.Mori et al., "Microscopic phase separation and ferromagnetic microdomains in Cr-doped $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ " Phys.Rev.B67,12403(2003).
3. S.Mori, T.Asaka and Y.Matsui, J. Electron microscopy 51,(2002).
4. S.Mori et al., J.Phys.Soc.Jpn.71,No.5,1280(2002).