

Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>での変調構造と微細組織
早大理工、日産アークA、名大理工総研B
小峰信洋、O.堀部倫一、小山泰正、井上清秀A、守友浩B
The Modulated Structure and Microstructure in Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>
Waseda Univ., Nissan ARC<sup>A</sup>, Nagoya Univ.<sup>B</sup>
N. Komine, O.Y. Horibe, Y. Koyama, Y. Inoue<sup>A</sup>, Y. Moritomo<sup>B</sup>

K<sub>2</sub>NiF<sub>6</sub>型構造を有する Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>は、0.2 ≤ x ≤ 0.5 の 250K 以下において波数ベクトル q = (1/2, 0, 0) で特徴付けられる変調構造が出現する。我々は、セラミック試料での変調構造、特に不整合構造の特徴を透過型電子顕微鏡を用いて調べ、変調構造の起源として Mn イオンの分極波モデルを提案している。一方、Murakami らは、δ=0 の整合周期を有する変調構造をシンクロトン放射光により調べ、電荷整列と軌道整列の存在を確立した。ここで、両者の相違は、調べている変調構造の周期である。そこで本研究では、整合構造の特徴を透過型電子顕微鏡により明らかにするとともに、現在までに得られている実験結果を基に Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> での変調構造を統一的に解釈した。

観察に用いた試料は、クエン酸共沈法を用いて作製した 0.2 ≤ x ≤ 0.5 のセラミック試料およびフロンテイングゾーン法により作製した x=0.5 単結晶試料である。透過型電子顕微鏡観察用試料はアルゴンイオンシンニング法を用いて作製した。観察は液体 He 冷却ステージを備えた H-800 型透過型電子顕微鏡を使用し、室温から 85K の温度範囲で行った。

整合構造への相転移は、主に x=0.5 単結晶試料を用いて調べた。図1は転移点以下である 85K で得られた [001] 電子回折図形である。図形中には、HTT 構造による基本格子反射に加え、q = (1/2, 0, 0) および q = (1/2, 1/2, 0) に超格子反射が観察される。そこで、これらの超格子反射の消滅則を調べた。図2は、δ=0 試料を約 9 度傾斜して得られた回折図形である。図形から、q = (1/2, 1/2, 0) の超格子反射は消滅しているものの、q = (1/2, 0, 0) の反射は依然として観察される。以上の結果から、整合構造での消滅則は、不整合構造での消滅則と異なる事が分った。また、x=0.4 以下の低 La 組成の試料についても同様の実験を行った結果、不整合構造の周期は La 置換量の低下に伴い増加することが明らかとなった。

- 1) W. Bao et al., Solid State Comm. 98, 55 (1997)
2) 小峰ら, 日本物理学会講演要録集第 53 巻 第 1 号 第 3 分冊, 623 (1998)
3) Murakami et al., Phys. Rev. Lett. 80, 1932 (1998)

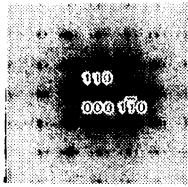


図1. 整合構造から得られた [001] 入射の電子回折図形

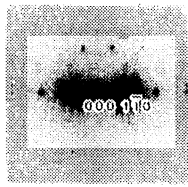
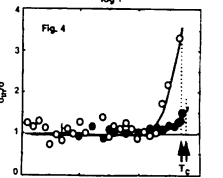
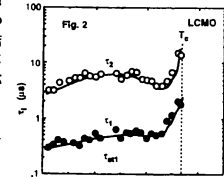
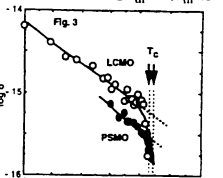
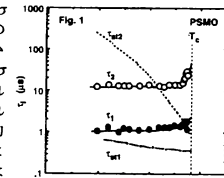


図2. [001]入射から約 9 度傾斜させた状態の電子回折図形

広大院先端, 岩谷達彦 A, 奥 光日, 伊佐隆志, 佐藤宏明, 根岸 寛, 佐々木 実, 井上 正, 高 文秀 A
Transient Thermoelectric Effect in Perovskite Type Manganese Oxide Films III
Hiroshima Univ., ADSM, Iwatani<sup>A</sup>, G. R. Wu, T. Ito, H. Sato, H. Negishi, M. Sasaki, M. Inoue, W. X. Gao<sup>A</sup>

ペロブスカイト型マンガン酸化物は、強磁性転移温度付近で巨大な負性磁気抵抗を示すなど興味ある物性系である。この系では、電子は Mn 原子の局在スピンの 2 重交換相互作用や Jahn-Teller 効果も伝導に重要な役割を演じているとされているが、伝導機構はまだ充分理解されていない。我々はこれまで、P<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> (PSMO) 及び La<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> (LCMO) 薄膜について、磁場中で過渡熱起電力効果 (TTE) 測定を行い、i) TTE 信号は符号反転を起こし、その温度 T<sub>rev</sub>(B) は強磁性転移温度 T<sub>c</sub>(B) に対応すること、ii) 強磁性秩序状態に強く依存する Nonrigid バンドの存在等を明らかにしてきた。本研究では、TTE 測定結果を Jahn-Teller 効果という観点から検討を行う。

PSMO 及び LCMO 系について TTE 信号の解析から得られた強磁性相における緩和時間 τ<sub>1</sub> 及び τ<sub>2</sub> の温度依存性をそれぞれ Fig. 1 及び Fig. 2 に示す。いずれの場合も、緩和時間はキュリー転移温度 T<sub>c</sub> に近づくにつれ急激に増大する。一方、TTE は大別して、Stage 1) 光励起された電子・正孔対の再結合過程、Stage 2) キャリアの拡散過程、Stage 3) フォノンの拡散過程に分けられる。得られた時間領域から、Stage 3 は考えにくい。検討の結果、Stage 1 による緩和時間 τ<sub>11</sub> 及び Stage 2 による緩和時間 τ<sub>22</sub> は、PSMO 系ではそれぞれ Fig. 1 の縦軸及び一点鎖線と予想される。この結果より、緩和時間は Stage 1 の光励起された電子・正孔対の再結合過程によることわかる。ただし、計算結果は実験値より幾分ずれており、これは、計算では再結合中心の捕獲断面積 σ が温度に依存しないと仮定したからである。逆に、測定から得た緩和時間 τ<sub>1</sub> を用いて σ を計算した結果を Fig. 3 に示す。低温では、いずれも T<sup>-0.75</sup> 則によく従うが、T<sub>c</sub> 近傍でべき乗則からずれる。そのずれを σ<sub>FM</sub> (σ<sub>PM</sub> は T<sup>-0.75</sup> 則に従うとした σ の計算値) で示したのが Fig. 4 である。これからわかるように、σ<sub>FM</sub>/σ は、T<sub>c</sub> に近づくにつれ急激に増大する。ずれ始める温度は T<sub>c</sub> より約 50K 低く、σ の異常は転移点の臨界異常とは考えにくく、Jahn-Teller 効果によるものと思われる。すなわち、再結合中心である Ca の方が Sr よりもイオン半径が小さく、Jahn-Teller 効果による格子歪みが起こり、T<sub>c</sub> 付近で σ が異常に大きくなったものと理解される。



横国大工 中津川博, 井口栄資
Dielectric Relaxations of Charge Ordering in A<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> (A = Nd, Pr)
Yokohama National University H.Nakatsugawa and E.Iguchi

ペロブスカイト型マンガン酸化物 A<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> (A = Nd, Pr) は、約 250K 以下において電荷整列相となり、更に、約 200K 以下において CE 型の反強磁性絶縁体となる。また、外部磁場の印加や X 線照射、レーザー照射により電荷整列相は破壊できる事が確認されており、この系はこの磁性転移を経て、最終的に強磁性金属となる。従って、この系の電荷整列状態はスピンの反強磁性秩序により安定化していると考えられている。

我々は、この電荷整列によるキャリアの局在と反強磁性秩序の関係を調べる為に、Nd<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> 及び Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> の多結晶試料を一般的な固相反応法を用いて作製し、電荷整列と反強磁性秩序が共存している温度領域 (90~200K) に着目して、ゼロ磁場下での誘電緩和測定を行った。

図1は、測定周波数領域 (1k~1MHz) での誘電損失 tan δ の測定結果である。Nd<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> 及び Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> はそれぞれ、90~162K 及び 90~142K の温度領域で誘電損失 tan δ のピークが観察された。特に、この緩和とピークの値 (tan δ)<sub>max</sub> は温度の増加に伴って増加傾向にあり、何らかの熱活性化過程にあると考えられる。もし、この温度領域で伝導過程が small polaron の hopping 伝導に支配されていると仮定するならば、ある温度 T<sub>m</sub> での緩和とピークの値 (tan δ)<sub>max</sub> と共鳴周波数 f<sub>res</sub> の間には以下の関係が成立する。

2π f<sub>res</sub> · τ<sub>0</sub> exp(W<sub>H</sub>/k<sub>B</sub>T<sub>m</sub>) = 1, (tan δ)<sub>max</sub> · T<sub>m</sub> ∝ exp(-W<sub>0</sub>/2k<sub>B</sub>T<sub>m</sub>)

ここで、W<sub>H</sub> は polaron の hopping エネルギーであり、W<sub>0</sub> は自由な polaron と束縛された polaron との間でのポテンシャル差を表している。図2より、Nd<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> 及び Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> の W<sub>H</sub> は共に 0.13eV であり、W<sub>0</sub> はそれぞれ 0.02 及び 0.03eV であった。W<sub>H</sub> + W<sub>0</sub>/2 が四端子法による直流抵抗率の測定から求まる活性化エネルギーとほぼ一致する事から、電荷整列と反強磁性秩序が共存しているこれらの系の温度領域では、small polaron 伝導が支配的であるという可能性が示唆される。講演では実験及び考察の詳細について報告する。

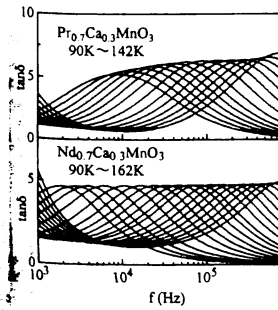


図1

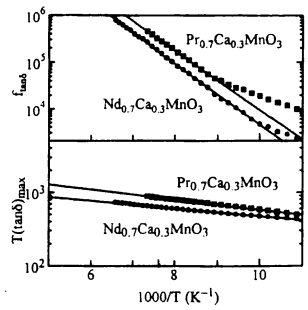


図2

名大工 A, 名大理工総研 B, さきがけ研究 21C, 東工大理 D
町田晃彦 A, 守友 浩 A,B,C, 森 茂生 D, 山本直紀 D, 中村新男 A,B
Electronic phase diagram in Cr-doped manganites
Dept. of Crystalline Materials Science<sup>A</sup>, CIRSE<sup>B</sup>, Nagoya Univ.,
PRESTO<sup>C</sup>, and Dept. of Physics, Tokyo Inst. of Tech.<sup>D</sup>
A. Machida<sup>A</sup>, Y. Moritomo<sup>A,B,C</sup>, S. Mori<sup>D</sup>, N. Yamamoto<sup>D</sup>,
and A. Nakamura<sup>A,B</sup>

バンド幅の狭いある種のマンガン酸化物は電荷整列相転移を起こすが、Mn サイトに不純物を入れることによりこの電荷整列相を壊すことができる。我々は Mn サイトの一部を Cr に置換した R<sub>1/2</sub>Ca<sub>1/2</sub>(Mn, Cr)O<sub>3</sub> (R=La, Nd, Sm, Eu) を作成し、その抵抗率、磁化率の測定より電子相図を決定した。

試料は全て焼結体である。図1に Cr を 3% ドープした R<sub>1/2</sub>Ca<sub>1/2</sub>MnO<sub>3</sub> の 30K における磁化曲線を示す。Cr をドープしていないときの基底状態は全て電荷整列相である。ペロブスカイトの A サイトの平均イオン半径 (r<sub>A</sub>) (バンド幅 W) の比較的大きい R=La<sub>0.75</sub>Nd<sub>0.25</sub> では強磁性の振る舞いをするが、(r<sub>A</sub>) の小さい R=Sm では反強磁性的な振る舞いをする。また、これらの中間の R=Nd, Nd<sub>0.5</sub>Sm<sub>0.5</sub> では強磁性と反強磁性が共存しているかのようにみえる。実際、電子顕微鏡を用いて Nd<sub>1/2</sub>Ca<sub>1/2</sub>Mn<sub>0.97</sub>Cr<sub>0.03</sub>O<sub>3</sub> の観察を行ったところ、T<sub>c</sub> 以下で電荷整列相と強磁性相との共存が確認された。図2に (r<sub>A</sub>) に対する R<sub>1/2</sub>Ca<sub>1/2</sub>Mn<sub>0.97</sub>Cr<sub>0.03</sub>O<sub>3</sub> の電子相図を示す。(r<sub>A</sub>) の減少に伴って T<sub>c</sub> (●) は徐々に低下し、(r<sub>A</sub>)=1.29Å (R=Sm) で消失する。それに対して T<sub>CO</sub> (■) は (r<sub>A</sub>)=1.31Å (R=Nd) 以下で現れ、徐々に上昇していく。この強磁性 (FM) 相と電荷整列 (CO) 相の相境界付近に電子相分離 (PS) の領域が見られる。講演では磁化率、抵抗率の温度依存性や格子定数などのデータを示し、マンガン酸化物における電子相分離について議論する。

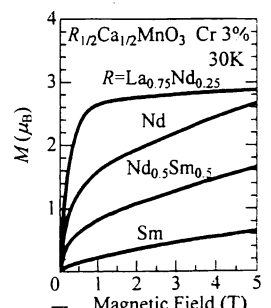


図1

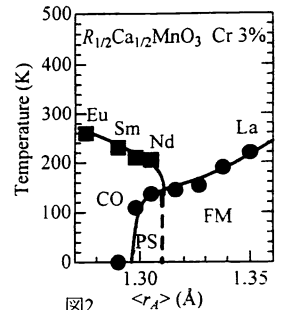


図2

\*B. Raveau et al., J. Solid State Chem. 130, 162 (1997).
\*Y. Moritomo et al., submitted to Phys. Rev. B