

## 研究課題別評価

### 1. 研究課題名 遷移金属酸化物の動的構造の実時間測定

### 2. 研究者氏名 森 茂生

### 3. 研究の狙い：

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、ヤーン・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、遷移金属酸化物のなかでも特にマンガン酸化物に着目し、特異な量子物性を示す新しい物質系の探索を行うとともに、メソスコピックサイズ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動的揺らぎ構造について明らかにすることを目指した。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。

### 4. 研究結果：

#### 遷移金属酸化物の磁氣的ミクロ構造とその動的揺らぎ構造

遷移金属酸化物が示す巨大磁気抵抗効果や金属-絶縁体転移は、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と強く相関している。そこで、磁氣的秩序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、フレネル法及びフーゴ法により磁氣的秩序構造について研究を行った。フレネル法は、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、フーゴ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氣的秩序構造の形成過程に伴う動的揺らぎ構造に加えて、秩序化過程に伴う磁気モーメントの変化に関する情報を得ることができる。ここでは、マンガン酸化物 ( $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x$ )  $\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  に着目し、その強磁性状態での磁氣的秩序構造およびその秩序化過程に伴う動的揺らぎ構造について実験を行った。まず、本物質系の比熱および磁化率の温度依存性から、( $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x$ )  $\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  ( $x=0.375$ )は、約 230K で電荷軌道秩序相へ相転移するとともに、約 170K と 60K (昇温時 82K)で磁気相転移をすることがわかった。また、本物質に磁場印加することにより大きな磁気抵抗効果(巨大磁気抵抗効果)が現れることも見出された。

次に、このような物理的特性の変化とミクロ構造との相関を明らかにするために、強磁性状態での磁氣的秩序構造の変化について調べた。( $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x$ )  $\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  ( $x=0.375$ )の磁氣的秩序構造の秩序化過程を調べた結果、低温相で出現する強磁性金属相では、マイクロメートルサイズの巨視的な磁区構造が形成されていることがわかった。そこで、試料の温度を上昇させると、金属-絶縁体転移温度 ( $T_{\text{MI}}=82\text{K}$ ) 近傍になると、巨視的な磁区構造に加えて、10nm ~ 20nm サイズの磁気ナノクラスターが出現することを見出した。この磁気ナノクラスターは、約 82K から 170K という広い温度範囲で安定に存在することが見出された。

また、本物質の比熱、電気抵抗、帯磁率の測定により、磁気ナノクラスターの状態は熱力学的安定相とみなすことができることが明らかとなった。また、このような磁氣的ナノクラスターは、磁

場印加によりその密度が増加するとともに、サイズが大きくなることがわかった。

以上の結果から、磁気ナノクラスター状態という特異な磁気秩序構造が巨大磁気抵抗効果などの物性と強く相関していることが明らかとなった。次に、本実験で見出した、磁気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、 $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 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とともに、磁場印加により大きな電気抵抗率の減少が観測され、巨大磁気抵抗効果を示すことがわかった。そこで、この金属-絶縁体転移に伴う磁氣的秩序構造の秩序化過程を調べた結果、転移温度 ( $T_c=100\text{K}$ )直上において、約10-20nmサイズの磁気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・時間的に動的に揺らんでいることが見出された。このような数十nmサイズの磁気ナノクラスターの動的な揺らぎ状態が、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。つまり、相転移に伴う強磁性金属相の大きな揺らぎ状態により、巨大磁気抵抗効果や金属-絶縁体転移が引き起こされていると考えられる。

#### 5.自己評価：

このように相転移に伴う揺らぎ状態を明らかにすることにより、様々な巨大応答を示す物質探索を行うことが出来ると期待できる。特に、磁気センサー、強誘電体メモリーをはじめとした次世代のゲートトランジスタの基礎材料を開発していくうえで、巨大応答物質の基礎材料研究は、次世代の1ギガビット以上のメモリーを有するデバイス開発において重要となってくると考えている。

#### 6.研究総括の見解：

遷移金属酸化物の電荷/軌道秩序構造、磁区構造の揺らぎ現象を測定し、構造と磁気抵抗効果を明らかにした。電子磁気物性発現を構造の動的変化として確認できるようにしたことは、新しい物性開発の手法として期待できる。

また、ひずみを加えた薄膜でなくバルク材料を用いて、巨大磁気抵抗効果を発現させた。この加工上制約の少ないバルク材料の応用展開を期待したい。

#### 7.主な論文等：

1. 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).
2. 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).
3. 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).
4. 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).
5. S.Mori, R.Shoji, N.Yamamoto, T.Asaka, Y.Matsui, A. Machida and Y.Moritomo "Microscopic phase separation and ferromagnetic microdomains in Cr-doped  $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ " Phys.Rev. B67, 12403-1? 12403-3(2003).

招待講演 国内 3件 海外 2件