

内20-44

早稲田大学大学院理工学研究科

博 士 論 文 概 要

論 文 題 目

透過型電子顕微鏡による
ペロブスカイト関連遷移金属酸化物の研究

Transmission Electron Microscopy Study for
Perovskite-Like Transition Metal Oxides

申 請 者

浅 香 透

Toru Asaka

資源及び材料工学 非金属鉱物学

2000年 12月

ペロブスカイト型構造を有する遷移金属酸化物は多様な物性—例えば、強誘電性・圧電性、強磁性絶縁性、強磁性金属、電極用金属など—を示し、古くから研究がなされてきた。さらに近年、ペロブスカイト型類似構造を持つ高温超伝導銅酸化物の発見が契機となり、ペロブスカイト型酸化物全般が、いわゆる「強相関電子系」（電子間のクーロン相互作用を陽に考慮しなければならない系）という現代的な物性科学の視点から見直され、精力的に研究が行われている。

高温超伝導銅酸化物の発見からすでに 10 年以上が経過し、この間、高温超伝導の証明を始め、次々と起こった新たな物質系の発見、高温超伝導の特異な電子構造の解明とメカニズムの提唱、実用応用開発研究まで精力的に行われてきた。そのような中で発見された Bi 系超伝導体は高い超伝導転移温度 (110K) を有し、最も基礎、応用の両側面から研究がなされている。Bi 系超伝導体は特徴的な変調構造を有することが、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた研究により発見され、その成因など結晶化学・物理からも非常に興味をもたれている。高温超伝導体の実用化に向けては薄膜化や線材化に関する研究が最も多く、最近では Bi 系超伝導体の線材が実用段階を迎えている。このような薄膜、線材へのプロセスを研究することは今後も重要な研究テーマとなるであろう。

高温超伝導銅酸化物系での集中的研究を背景として、最近、磁場によって巨大な負の抵抗変化を示すペロブスカイト型マンガン酸化物の物性が大きな関心を集め始めている。ペロブスカイト型マンガン酸化物で見られる巨大な磁気抵抗効果は従来の金属多層膜で観測されている巨大磁気抵抗効果 giant magnetoresistance (GMR) に対して、より巨大な磁気抵抗効果を意味する colossal magnetoresistance (CMR) とも呼ばれている。これによりペロブスカイト型マンガン酸化物は次々世代磁気記録ヘッド材料の候補として、またもう少し広い視野からは、将来の磁気エレクトロニクス材料の電子素子応用および基礎科学両面から興味を集めている。さらに最近見いだされた電荷整列相転移現象など興味深い物性により世界的な研究フィーバーが起こっている。ペロブスカイト型マンガン酸化物がこういった多彩な物性を示すのは、磁性・電気伝導・結晶構造が複雑に絡み合って互いに影響を及ぼしあう、強い相互作用が働いているためである。現在のところ、CMR の発現する起因および電荷整列状態については十分に理解されていない。そこで、種々のペロブスカイト型マンガン酸化物で最近見いだされた絶縁体—金属転移や結晶構造相転移など、といった相転移現象を研究することは今後の強相関電子系化合物に対する理解をよりいっそう深めるものと考えられる。

もっとも透過型電子顕微鏡を用いて研究がなされたペロブスカイト関連化合物として挙げられるのは高温超伝導銅酸化物であろう。そのなかでも、高分解能電子顕微鏡法は次から次へ発見される新規超伝導体の構造解析において多大な貢献をしてきた。さらには、高分解能電子顕微鏡法により見つかった微細構造（積層欠陥など）を安定化し新規構造をもつ超伝導体の合成にも寄与した。また、超伝

導体の性質の一つである、磁束の量子化をローレンツ型電子顕微鏡法により動的観察した非常にインパクトのある研究もなされている。これらの実験成果が収められたうえで、ペロブスカイト型マンガン酸化物に対しても透過型電子顕微鏡により研究がなされてきている。これまで、高分解能電顕法を用いた温度依存特性の直接観察による電荷整列相転移の微視的機構の解析や不整合変調構造の解析など多くの研究がなされている。

以上の背景をふまえ、本研究では物性評価の一つの手段として透過型電子顕微鏡法を適用し、ペロブスカイト関連構造を有する高温超伝導銅酸化物に関しては Bi 系超伝導体の変調構造解析と Nd 系超伝導体の薄膜形成プロセスを、マンガン酸化物に関しては電荷整列相転移現象と磁氣的性質を結晶科学的に検討し、まとめた。本論文は 7 章で構成されており、以下にその概要を述べる。

第 1 章は序論である。この章では研究背景、目的および各章の内容に関して述べている。

第 2 章は実験方法とその原理を概説している。特に透過型電子顕微鏡の結像原理などを詳述している。

第 3 章は Bi 系超伝導体の一つである $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{RE}, \text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_{10+y}$ (RE : Y, Nd, Sm, Gd) に対して行った変調構造解析の結果に関して述べている。 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{RE}, \text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_{10+y}$ の結晶構造を表わす高分解能像観察に初めて成功し、また、電子回折パターンおよび高分解能像の詳細な解析により、本系は他の Bi 系超伝導体と同様、位置変位型の変調構造を有することがわかった。その位置変位型変調構造に起因した衛星反射の波数ベクトルは $q = a^*[0, 2/(9-\epsilon), 1/2]$ ($\epsilon \leq 1$) と表わされ、非整合構造をとることが分かった。さらに、 ϵ の値は RE サイトの希土類イオンの種類と Ce 置換量により変化することがわかった。Bi 系超伝導体の変調構造の起因として過剰酸素量 (y) に関係しているとするモデルがあるが、それを考慮して過剰酸素量の定量をヨードメトリー法により行い、過剰酸素量と変調構造周期 $((9-\epsilon)/2)$ の関係を調べた。その結果、過剰酸素量は RE サイトの希土類イオンのイオン半径の増減により、 $y=0.31\sim 0.50$ の範囲で変化した。さらに過剰酸素量の増加に従い変調構造周期が単調減少するという線形関係にあることが分かった。つまり、本系においては過剰酸素量、希土類イオンのイオン半径、変調構造の三者が密接に関係していることが分かった。

第 4 章では断面 TEM 法による金属二層膜からの $(\text{Nd}, \text{Ce})_2\text{CuO}_4$ (以下、NCCO とする) 超伝導体薄膜の成長機構と合成条件の最適化、局所構造観察の結果について述べている。まず、 SrTiO_3 (以下、STO とする) (001) 単結晶基板上に Nd(Ce) と Cu の金属二層膜を堆積した。それを空気中で $600\sim 1100^\circ\text{C}$ の温度で段階的に焼成し超伝導体薄膜を合成した。それらの薄膜を断面 TEM 法により評価した結果、金属二層膜の空気中での酸化により、良質の NCCO 単結晶膜を合成するためには、金属二層膜作成時、Cu/Nd(Ce)/STO から成る構造を形成し、その後の焼成

温度を 900~1000℃とするのが望ましいことが分かった。この NCCO 膜に還元熱処理を施すことにより、超伝導転移温度 14K の超伝導体薄膜を得た。さらに、その成長機構として以下のことが分かった。焼成温度が 700℃以上の時には基板界面において NCCO 結晶子が観察された。その時、基板界面では NCCO はエピタキシャル成長しているものの、700~900℃で焼成した薄膜は多結晶膜であった。STO 基板とエピタキシャル関係にある単結晶 NCCO 膜は 900~1000℃での焼成により得られた。しかしながら、1050℃で焼成した薄膜内では多くの面欠陥と基板界面での緩衝層が成長し、そして 1100℃で焼成した薄膜では NCCO は消失し、第二相が観察された。

第 5 章では $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.5$) の電荷整列相転移を低温電子顕微鏡法により調べた結果を述べている。 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 試料を冷却し始めると 230K 付近より電子回折パターンに波数ベクトル $q_1 = a^*[0, 1/2, 0]$ と示されるような位置の超格子反射が弱い強度で現れ始めた。そしてその強度は温度の低下とともに増していった。この超格子反射 q_1 は $x=0.3\sim 0.5$ の全ての試料について観察された。このような超格子反射 q_1 については多くの報告があり、その起因は $x=0.5$ の場合、a-b 面内における Mn^{3+} と Mn^{4+} の電荷整列とそれに伴う Mn^{3+} の軌道整列として既に説明されている。さらに超格子反射 q_1 に加えて、 $x=0.36\sim 0.4$ の試料では新たな超格子反射がより低温で出現することを発見した。この超格子反射は非常に弱い強度で 150K 付近より現れる。温度低下とともに反射強度は増加し 100K 以下よりはっきりと確認できる。この超格子反射は波数ベクトル $q_2 = a^*[1/4, 1/4, 1/2]$ と示すことができる。超格子反射 q_2 の出現は c 軸方向での Mn^{3+} と Mn^{4+} の電荷軌道整列を示唆していると考えられた。この考えを元に電子回折シミュレーションを行った結果、実験結果と比較的良好に一致した。

第 6 章では $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ の強磁性磁区の直接観察を行った結果に関して述べている。ペロブスカイト型マンガン酸化物の強磁性磁区構造の動的直接観察に関しては本研究が初めての成功である。強磁性磁区は常磁性—強磁性転移温度（~250 K）近傍より局所的に現れ始めた。温度低下により強磁性磁区は常磁性相への浸入や磁壁の運動によりその体積を増した。この体積膨張は電荷整列相転移温度（~150 K）まで続き、それ以下の温度では強磁性磁区は徐々に収縮し消滅した。このような温度依存性を持つ磁区と結晶学的方位の関係が考察され、磁区と磁区の境界（磁壁）は結晶学的方位 $\langle 100 \rangle$ あるいは $\langle 110 \rangle$ に沿うことが明らかになった。また、電荷整列相転移温度近傍では数十 nm の斑点状のコントラストも観察された。これは強磁性マイクロクラスターであると考えられ、その存在が初めて実空間観察された。

第 7 章は総括である。