強相関電子系 $Ca_{1-x}La_xMnO_3$ における C 型軌道整列状態の形成

Formation of the C-type orbital-ordered state

in the highly-correlated electronic system $Ca_{1-x}La_xMnO_3$

○後藤崇将 [1]、小山泰正 [1, 2]（1.早大基幹理工、2.早大材研）

○Takamasa Goto[1], Yasumasa Koyama[1,2] (1.Waseda Univ., 2.Kagami Memorial Inst.)

E-mail: takamasa-goto@fuji.waseda.jp

【緒言】単純ペロブスカイト型構造を有する強相関電子系 Mn 酸化物 $Ca_{1-x}La_xMnO_3$(CLMO)には、$x = 0.16$ 組成付近に C 型軌道整列(COO)状態が存在する。CLMO での COO 状態の特徴は、無秩序相の対称性が立方晶系から低下した斜方晶系 Pnma であること、軌道整列の出現が(斜方晶→単斜晶)構造相転移に直接関係していることである。しかし、COO 状態の形成、特に母相となる無秩序斜方晶(DO)状態の特徴については、現在でも不明な点が多い。そこで本研究では、この点を明らかにするため、作製した CLMO 試料中に出現した DO および COO 状態の結晶学的特徴を主に粉末 X 線回折法および透過型電子顕微鏡で調べた。

【実験方法】本研究では、COO 状態の出現が予想される、$0.10 < x < 0.20$ 組成域の CLMO 試料を通常の固相法で作製した。作製した試料の結晶系は、Rigaku SmartLab を用いて、室温から 10 K における粉末 X 線回折曲線を測定することにより、また結晶学的特徴については、JEM-3010 透過型電子顕微鏡を用いて、室温から 97 K の温度範囲における電子回折図形および対応する明・暗視野像を撮影することによりを明らかにした。

【結果】観察の結果、$0.10 < x < 0.20$ 組成域における室温での DO 状態の結晶構造は、酸素八面体の M_3 および R_{25} 型回転変位を含む斜方晶系 Pnma 構造であることを確認した。そこで、まず粉末 X 線回折法を用いて、試料を室温から冷却した際に生じる、(DO→COO)状態変化の特徴を調べた。例えば $x = 0.16$ の場合、斜方晶系であるにもかかわらず、立方晶系での 200c 反射は、室温において一本の幅広いピークとして観察された。次に、この状態から試料を冷却すると、200 K 付近から半値幅の増加、100 K 付近において単斜晶相への構造相転移が生じた。すなわち、その特徴は、軌道整列が約 100 K で出現すること、軌道整列の前駆現象として半値幅の増加が検出されることである。さらに本研究では、この前駆現象の詳細を明らかとするため、相転移点付近における DO 状態の結晶学的特徴を透過型電子顕微鏡で調べた。図 1 には、97 K において得られた、$x = 0.16$ 試料の$[0\ 1\ 0]_o$ 電子回折図形を示している。回折図形中には、Pnma 構造による基本格子反射に加え、すべての反射の周りに特徴的な散漫散乱が観察される。解析から、その形状は鼓状であり、軌道整列のゆらぎに関係したヤーンテラーポーラロンによるものであることが理解される。

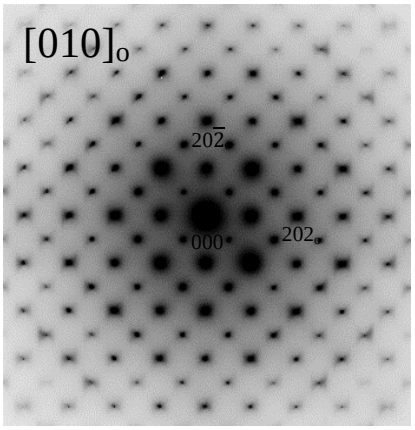

図 1　$x = 0.16$ 試料の 97 K における$[0\ 1\ 0]_o$ 電子回折図形

© 2016年 応用物理学会