

審査の結果の要旨

氏名 山本 晃生

ペロブスカイト型結晶構造(ABO_3)を持つ $LaMnO_3$ は 3 価の La の一部を 2 価の Ca や Sr で置換し Mn の価数を制御することで負の超巨大な磁気抵抗(CMR)効果を金属-絶縁体転移を伴う常磁性-強磁性転移温度付近で起こすことが知られている。この磁気転移と電気輸送特性の関連は定性的に 3 価と 4 価の Mn イオン間に生じる 2 重交換相互作用の機構によって説明される。また、電子-格子相互作用や電荷軌道整列などの現象が複雑にからみ合うことで時には磁気転移温度付近で抵抗率が数桁もかわることが知られている。さらに、多結晶試料の LaMn 系酸化物においては磁気転移温度よりかなり低温の強磁性領域においても弱磁場で高い磁気抵抗を保持することがある。この機構は粒界でのキャリアーのトンネリング効果による現象であると言われているが詳細は不明である。一方、応用面でも次世代の磁気記録読み取りヘッドへ応用しようと多くの研究がなされている。これらの磁気抵抗効果はすべて La サイトを価数の違う別の元素で置換することで 3 価の Mn イオンの一部を 4 価に変える操作で発現している。本研究では Mn の一部を価数の違う 2 価の Ni イオンで置換することで 4 価の Mn イオンをドーブし、巨大な磁気抵抗の発現と磁性状態や電気輸送特性における関連を調べている。その結果多結晶 LaMn 系酸化物におけるキュリー温度以下の強磁性温度領域における磁気抵抗の発現機構をトンネリング効果以外の機構である、強磁性と反強磁性との競合でおこる Mn サイト間のスピンプラストレーションの磁性状態から解明することに成功している。論文は 6 章より構成されている。

第 1 章は序論にあたり、本研究の背景となる A サイト置換を施した $(La,A)MnO_3$ ($A=Sr,Ca,etc.$)の電気磁気特性について概観し、研究の目的と論文の構成を述べている。

第 2 章では、Mn の一部を Ni で置換した $La(Mn,Ni)O_3$ を作製し、その磁性特性と電気輸送特性を評価している。2 価の Ni を 3 価の Mn イオンに一部置換することで 4 価の Mn イオンが生成され、キュリー温度付近にピークを持つ巨大な磁気抵抗効果(<46%)を発現させている。また、一般的な $(La,A)MnO_3$ ($A=Sr,Ca,etc.$)の CMR の発現と異なり、低温になるにつれて抵抗率は上昇する特性を観察している。さらにキュリー温度付近で一度大きくなった磁気抵抗は低温になるにつれて一度小さくなった後にさらに低温で大きくなる現象を観察している。この磁気抵抗のキュリー温度以下の増減は従来の説では説明することができない。本研究は $La(Mn_{0.9}Ni_{0.1})O_{3+δ}$ がクラスターガラスというスピンプラストレーションの磁性状態を発現していることを突き止めた。クラスターガラスとは、ある磁気秩序を持った領域同士がランダムな方向をむいて凍結しているスピンプラストレーション状態をさ

す。このクラスターガラスの発現は Mn イオン間に働く反強磁性や強磁性相互作用の他に、Ni イオンと Mn イオンの間に起こる強磁性的な超交換相互作用が加わったことに起因している。また磁気抵抗とスピンプラストラーションの磁性状態と構造変化に密接な関係があり、結晶構造の対称性が悪いとスピンプラストラーションは大きくなることを示した。キュリー温度以下における磁気抵抗の増加はスピンプラストラーションが大きく働いている温度領域で大きくなることを解明している。つまり無磁場の状態で強磁性クラスター同士がランダムな方向を向いていると、外部磁場を印加した際にはスピンプラストラーションしているクラスターが外部磁場方向に揃うことでスピンの変化率が大きくなり磁気抵抗が大きくなることを突き止めた。

第3章では $\text{La}(\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})\text{O}_{3+\delta}$ の過剰酸素比を変えることで4価の Mn イオン比を制御した。過剰酸素比が多い試料は La や Mn に欠損が多いことが知られている。欠損が多い試料はキュリー温度も下がり、無磁場の状態で Mn-O-Mn 間の伝導経路が遮断されることから2重交換相互作用などによる強磁性相互作用が弱くなる。このように無磁場の状態で強磁性領域(クラスター)が小さい場合は外部磁場を印加すると磁気抵抗は増大し5Tの外部磁場に対し磁気抵抗を最大56%に上昇させている。

第4章では $\text{La}(\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})\text{O}_{3+\delta}$ の熱残留磁化の温度依存性を測定することで、過剰酸素比が多い試料のキュリー温度が下がる現象とクラスターガラスの磁気特性との相関関係を解明した。

第5章では3価の La の一部をイオン半径の違う3価の Y で置換した $(\text{La},\text{Y})(\text{Mn},\text{Ni})\text{O}_3$ を作製し、結晶構造の対称性を制御することでキュリー温度と磁気抵抗の上昇を試みた。結晶構造の対称性が良い試料はキュリー温度付近の磁気抵抗は小さくなったが強磁性相互作用が働きやすくなりキュリー温度が上昇することを明らかにした。

第6章は総括である。

以上のように本論文では多結晶体 LaMn 系酸化物において La サイト置換ではなく Mn サイト置換のみで巨大な磁気抵抗の発現を得ることができたこと、さらに主に Mn サイト置換で生じるスピングラスやクラスターガラスなどのスピンプラストラーションがキュリー温度以下の磁気抵抗の発現に大きく寄与していることを先駆けて明らかにした。このように本論文の材料物性工学の寄与は大きい。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。