

論文審査の結果の要旨

氏名 中 島 智 彦

本論文は8章からなる。第1章は、イントロダクションであり、世界的に研究が展開されているペロブスカイト型 Mn 酸化物についての従来の研究の紹介と構造および色々な電子状態について解説した後、従来のペロブスカイト型 Mn 酸化物が内包する A サイトのランダムネス効果の問題を解決するために、A サイトが秩序配列した物質を開発することが必要であるという本研究の動機および目的が述べられている。また、ペロブスカイト型 Mn 酸化物に特徴的な巨大磁気抵抗と相分離との関係を明らかにし、室温での巨大磁気抵抗実現を目指すことが述べられている。

第2章はX線・中性子回折とそのリートベルト解析、電磁気測定、熱測定、電子顕微鏡観察などの実験方法について述べられている。第3章は2種類のA サイト金属 (BaとR:希土類金属) が層状に規則配列した新規Aサイト秩序型ペロブスカイトMn酸化物 $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$ および無秩序型 $R_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ の合成について述べられている。さらに、色々なAサイト秩序度を持つ物質の合成や単結晶育成についても述べられている。

第4章は合成に成功した $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$ の構造と電磁気物性について述べられている。まず、代表的な物質 YBaMn_2O_6 を例に、降温において三つの相転移即ち構造相転移 電荷軌道整列金属絶縁体転移 反強磁性転移を示すこと、電荷軌道整列は従来とは異なりCE型電荷軌道整列を持つ面が $aabb$ の4倍周期を持って積層していること、反強磁性転移とともに電荷軌道整列は2倍周期に変わること、反強磁性磁気構造は従来とは異なるCE型の4倍周期を持つことなどが述べられている。また、同様の三つの相転移は $R = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ の物質でも観測されるが、 $R = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ の物質では電荷軌道整列金属絶縁体転移 反強磁性転移が起こること、一方、 $R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ の物質では強磁性金属状態が安定で、 $R = \text{Pr}, \text{Nd}$ ではA型反強磁性金属相が基底状態であることなどが述べられている。続いて、結果をイオン半径比 (R^{3+}/Ba^{2+}) の関数として電子相図の形でまとめ、従来型の電子相図との比較を行い、秩序型には、(1)室温以上の非常に高い電荷軌道整列温度、(2)新規CE型電荷軌道整列様式、(3)電荷軌道整列転移とは別の構造相転移の存在、(4)相境界における転移温度の減少などの臨界現象の欠如、(5) $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$ における電子相分離、などの特徴があることが述べられ、 MnO_2 層がサイズの異なる2種類の岩塩層 (RO と BaO) により挟まれその結果 MnO_6 八面体が特異な歪を持つという特徴的な構造とそれがもたらす相互作用への摂動

効果の観点からこれらの特徴の原因についての説明が述べられている。構造相転移については $d_{x^2-y^2}$ 型の軌道整列の可能性が提案されている。

第5章では無秩序型 $R_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$ が単純立方構造を持つことと基底状態が $R = La$ の強磁性金属を除いて磁気グラス状態であることが述べられている。無秩序型について、基底状態をAサイトイオン半径の分散という観点から整理し、長距離磁気秩序を示すに必要な分散の閾値を見出している。第6章ではAサイト秩序度の異なる $R = Pr, Ba$ 物質を用意し、Aサイトの乱れは強磁性金属・A型反強磁性金属および電荷軌道整列を不安定化させること、特に、電荷軌道整列は少しの乱れでも不安定化することが述べられている。

第7章では室温以上での電荷軌道整列転移を持つ $SmBaMn_2O_6$ のSmサイトとBaサイトの両方にLaを置換することにより室温での巨大磁気抵抗発現に成功したことが述べられている。最大磁気抵抗効果を示す組成($Sm_{0.90}La_{0.24}Ba_{0.86}MnO_6$)を持つ単結晶を育成し、磁場9Tで室温での電荷軌道整列絶縁体強磁性金属転移を観測したこと、このときの室温での磁気抵抗効果は1000%を越えこれまで観測された室温巨大磁気抵抗をはるかに超えることなどが述べられている。第8章はまとめである。

以上、本論文は、論文提出者が新規に開発したAサイト秩序型ペロブスカイトMn酸化物 $RBaMn_2O_6$ および無秩序型 $R_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$ について構造、伝導性、磁性を調べ、構造相転移、電荷軌道整列転移、磁気秩序などを明らかにするとともに、課題であったAサイトランダムネス効果を明らかにし、それを基に、室温での1000%を越える巨大磁気抵抗を実現したもので、ペロブスカイト型Mn酸化物研究に新たな境地を開いた非常にインパクトの強い研究である。

なお、本論文第4章は上田寛、陰山洋、山浦淳一、山内徹、市原正樹、吉澤英樹、大山研司との、また、第5、6、7章は上田寛との共同研究であり、大部分は既に学術雑誌として出版されたものであるが、論文提出者が主体となって合成、分析、測定、解析および検証を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士(理学)の学位を授与できると認める。