

論文の内容の要旨

論文題目 不定比酸素量を制御したペロブスカイトMn酸化物
単結晶の低温物性

氏名 横田 有為

ハードディスク装置の大容量化が急速に進んでいる現在、記録密度の向上とともに再生ヘッドの高感度化が求められている。その次世代磁気センサーへの応用が期待されているペロブスカイト型Mn酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ [(La,Sr)Mn113], $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_{7+\delta}$ [(La,Sr)Mn327]は、強磁性転移温度(T_C)近傍で非常に大きな負の磁気抵抗を示す(CMR効果)ことで大きな注目を集めた。また、本系はSr置換量 x に伴って多彩な磁気構造や結晶構造を示し、他の酸化物にはない特異な物性を有することから、基礎と応用の両面から数多くの研究が行われてきた。

一方、本系の酸素不定比性に関する研究は、(La,Sr)Mn327ではほとんど無く、(La,Sr)Mn113でも主に多結晶体や薄膜による報告である。これまでの物性研究には、単結晶育成後のas-grown試料が多く用いられてきており、過剰酸素量 δ はSr置換量 x と同様にMnの価数に直接影響するにも関わらず、これまで本系において低温物性に対する過剰酸素の効果を実験試料を用いて詳細に調べた報告はほとんどない。

そこで、本研究では(La,Sr)Mn113および(La,Sr)Mn327単結晶の過剰酸素量を精密に制御し、様々な低温物性の過剰酸素量依存性を明らかにすることで、酸素量制御による本系の特性改善、機能開拓を試みた。

1. 不定比酸素量を制御した $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_{7+\delta}$ 単結晶の低温物性

(La,Sr)Mn327は伝導を担う MnO_2 2重層と岩塩構造が交互に積層した構造を有しており、 $0.3 \leq x \leq 0.5$ においてCMR効果を発現する。本系の酸素不定比性に関する研究はほとんどないため、酸素量は7として考えられてきたが、予察的に行った多結晶体による熱重量測定により、低温高酸素分圧下で過剰酸素を有することが分かった。そこで、本研究では不定比酸素量を制御した(La,Sr)Mn327単結晶を作製し、過剰酸素が低温物性に及ぼす影響について詳細に調べた。

仕込組成が $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0.3, 0.35, 0.4$)である単結晶をFloating Zone法により育成した(as-grown試料)。 ab 面方向に広い平板状に切り出した後、空气中 800°C でアニールし、クエンチすることで $\delta = 0.00$ の試料を作製した。さらに、酸素気流中 700°C で長時間アニールす

ることで過剰酸素を導入した試料を作製した。

as-grown及び過剰酸素を導入した $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0.3$)単結晶の磁化の温度依存性においてas-grown試料と比較して $\delta = 0.00$ の試料は、より鋭い転移と高い T_C 、低温での大きな磁化を示した。これは、育成時に生じた局所的な格子歪みおよび結晶内のカチオン濃度や酸素量の不均一性がアニールによって除去されたことに起因する。

一方、酸素アニールによって過剰酸素を導入した試料では、アニール時間が長くなるに従って、 T_C が僅かに上昇し、 T_C 以下の強磁性状態において、 MnO_2 面に平行な ab 面方向(面内方向)の磁化に系統的な増加が見られた。一方、 c 軸方向(面間方向)の磁化は僅かに低下した。その結果、as-grown試料では強磁性状態において c 軸方向であった磁化容易軸が、過剰酸素を多く導入した試料において ab 面方向へと変化することを新たに見出した。

この酸素アニールを施した $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_{7+\delta}$ 単結晶試料を粉碎してX線回折測定を行い格子定数を調べた。アニール時間の増加、つまり、過剰酸素量の増加に伴って、系統的に a 軸長が伸び、 c 軸長が縮むことが分かった。 $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_{7+\delta}$ のas-grown試料では、Jahn-Teller効果によって MnO_6 八面体が c 軸方向に大きく伸びており、本研究で見出した格子定数の変化は、過剰酸素の導入によって MnO_6 八面体が c 軸方向に短く、 ab 面方向に広がったことを示唆している。このJahn-Teller歪みの変化は、 e_g 軌道の安定性に影響し、 $3d_{x^2-y^2}$ 軌道がより安定化されたことで、磁化測定で見られた変化が生じたと考えている。

一方、as-grown試料の磁化容易軸が ab 面方向である $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_2\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0.35$)、 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0.4$)単結晶では、過剰酸素の導入により T_C 以下の温度域において c 軸方向の磁化が減少した。

これらの磁気特性および結晶構造の変化は、過剰酸素量によって精密に制御することが可能であり、本研究において、酸素量制御が本系の低温物性を左右する重要な因子の一つであることを初めて明らかにした。

2. 不定比酸素量を制御した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ 単結晶の低温物性

(La,Sr)Mn113は過剰酸素と酸素欠損のどちらも酸素不定比性を有し、過剰酸素は格子間には入らず、LaおよびMnサイトのカチオン空孔を生成すると考えられている。過剰酸素量 δ はSr置換量 x と同様にMnの価数に直接影響するが、Sr置換と比べて過剰酸素が本系の結晶構造や磁気・輸送物性に与える効果は詳細に調べられておらず、特に単結晶試料に関しては、試料内の拡散速度が遅いため、これまで酸素不定比性の研究がほとんど行われてこなかった。そこで、本研究では、精密に不定比酸素量制御を行った(La,Sr)Mn113単結晶において、過剰酸素量 δ と低温物性の本質的な関係を明らかにすることを目的とした。

仕込組成が $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.175, 0.2$)の単結晶をFloating Zone法により育成した。得られたas-grown試料の軸方向をLaue法を用いて決定し、 ab 面もしくは ac 面に広い平板状に切り出した。試料内に均一に過剰酸素を導入するため、厚さを約100 μm まで薄

く研磨し、様々な雰囲気下および温度でポストアニールを行うことで過剰酸素量の制御を行った。

過剰酸素量を制御した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ 単結晶の粉末XRDパターンと格子定数から、過剰酸素の導入に伴って室温の結晶構造が、協力的Jahn-Teller歪みを有する斜方晶 O' 相から擬立方晶の O^* 相、さらに菱面体晶の R 相へと変化することが分かった。この結晶構造の変化は、過剰酸素の導入に伴うMnの価数の上昇、つまりJahn-Teller歪みのない Mn^{4+} イオンの増加に起因すると考えられる。同様に過剰酸素量を制御した他の Sr 組成の単結晶試料もほぼ同様の結晶構造および格子定数の変化を示した。

過剰酸素量を制御した $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_{3+\delta}$ 単結晶の磁化の温度依存性では、低温で反強磁性転移を示した as-grown 試料に過剰酸素を導入していくことで、強磁性が出現し、 $\delta=0.055$ まで T_C が系統的に上昇した。一方、 $\delta=0.077$ の試料では逆に T_C が低下しており、過剰酸素の導入に伴って生成したカチオン空孔の影響が現れた。また、過剰酸素量が少ない $\delta=0.021$ の試料では c 軸方向の磁化が ab 面方向の磁化を上回り、大きな異方性を示したのに対し、過剰酸素量が多い $\delta=0.077$ の試料では、 ab 面方向と c 軸方向の磁化曲線がほぼ一致した。これは、過剰酸素の導入により、より高い対称性を持つ結晶構造へと変化したことに起因すると考えている。

磁化測定から求めた T_C 、 T_N のMnの平均価数依存性では、全ての Sr 組成において、過剰酸素の導入に伴うMnの価数の上昇により T_C が系統的に上昇した。特に、菱面体晶構造と比べて斜方晶構造を示した領域での T_C の上昇が大きく、結晶構造の違いが T_C の変化に大きく影響することが分かった。

過剰酸素量を制御した $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_{3+\delta}$ 単結晶の磁化の温度依存性では、斜方晶-菱面体晶の構造相転移温度 T_S が、過剰酸素量の増加に従って系統的に低下し、 $\delta \geq 0.014$ では完全に消失することが分かった。これは、過剰酸素量の増加に従って、Jahn-Teller歪みのない Mn^{4+} イオンが増加したため、高温における菱面体晶構造がより安定化されたことに起因する。このように非常に僅かな過剰酸素量の変化で T_S が大きく変化することを明らかにしたのは本研究が初めてであり、過剰酸素による構造相転移温度の制御を可能にした。

過剰酸素量を制御した $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_{3+\delta}$ 単結晶の磁場中の電気抵抗率測定を行い、磁気抵抗効果を調べた。全く磁気抵抗を示さない as-grown $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_{3+\delta}$ 単結晶試料に過剰酸素を導入することで、大きな磁気抵抗が発現することを発見した。また、 as-grown 試料において磁気抵抗を示した他の Sr 組成においても、過剰酸素量の増加に伴う T_C の上昇に従って、磁気抵抗が最大値を取る温度が系統的に上昇した。

本研究では、過剰酸素量を精密に制御した $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_{7+\delta}$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ 単結晶において、その結晶構造、磁気・輸送特性、磁気抵抗が過剰酸素量に従って大きく変化することを発見し、過剰酸素量と Sr 置換量の独立な制御が本系の物性制御や特性改善に有効であることを明らかにした。