

審査の結果の要旨

氏名 横田 有為

本論文は「不定比酸素量を制御したペロブスカイト型 Mn 酸化物単結晶の低温物性」と題し、キュリー温度 T_C 近傍で巨大な磁気抵抗効果を示すことで次世代磁気センサーへの応用が期待されている $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ および $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_{7+\delta}$ 単結晶の不定比酸素量を精密に制御し、その低温物性を調べることによって、本系における酸素量制御の効果とその重要性を明らかにしたものである。

第 1 章では、ペロブスカイト型 Mn 酸化物の磁気・電子状態を考察する際に重要となる Mn イオン間の各相互作用などの基礎的な理論を紹介するとともに、これまで本系で行われてきた数多くの物性研究の結果が系統立ててまとめられた。さらに、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ の多結晶試料および薄膜試料で行われてきた酸素不定比性の研究を示されるとともに、本系以外で精力的に研究が行われてきた磁気抵抗材料に関して紹介された。

第 2 章では、これまで単結晶試料を用いた酸素量制御に関する研究がほとんど行われてこなかった $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ および $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_{7+\delta}$ において、精密に酸素量制御を行った単結晶試料の低温物性を明らかにする意義を示し、目的を明確にした。その具体的な方針として、多結晶試料での酸素不定比性を明らかにした後、その結果に従ってポストアニールにより不定比酸素量を制御した単結晶試料の低温物性を調べることによって、本系における酸素量制御の本質的な効果を明らかにしたことが述べられた。

第 3 章では、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ および $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_{7+\delta}$ 多結晶試料および単結晶試料の作製に関して記述し、得られた単結晶試料の結晶評価や物性評価の方法に関して説明された。さらに、本研究で行ったポストアニールによる酸素量制御の手法に関して示された。

第 4 章では、不定比酸素量制御を制御した $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_{7+\delta}$ 単結晶の低温物性を詳細に調べ、 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_{7+\delta}$ における過剰酸素量制御の効果が明らかにされた。これまで多くの物性研究に用いられてきた育成直後の as-grown 試料とポストアニールを施し、 $\delta=0.00$ にした定比試料の物性を比較することによって、as-grown 試料には結晶育成時に生じた格子歪みや組成の不均一性が存在しており、それらが本系の各物性に大きく影響することが示された。これにより、単結晶を用いた物性研究におけるポストアニール処理の重要性が明らかにされた。また、過剰酸素を導入した $x=0.3$ の単結晶試料において、過剰酸素の導入に伴う Mn の平均価数の上昇により、 T_C の上昇や ab 面方向から c 軸方向への磁化容易軸の変化が生じることを新たに見出している。粉末 XRD 測定からは、この時、 c 軸方向に伸びた MnO_6 八面体の Jahn-Teller 歪みが緩和されており、安定な e_g 軌道が変化していることが示唆された。過剰酸素量制御の効果は、電気抵抗率や磁気抵抗効果にも顕著に現れるとされた。

第 5 章では、不定比酸素量制御を制御した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ 単結晶の低温物性を詳細に調べ、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ の単結晶における過剰酸素量制御の効果が初めて明らかにされた。as-grown 試料をポストアニールした $\delta=0.000, 0.001$ の定比試料の低温物性を比較し、各相転移温度や格子定数、電気抵抗率などがポストアニールにより大きく変化することが示された。さらに、 $100\ \mu\text{m}$ まで薄く研

磨した as-grown 試料に様々な温度や雰囲気アニールを行うことによって、精密に過剰酸素量を制御した単結晶試料を作製することに成功している。過剰酸素量を系統的に制御した単結晶試料の粉末 XRD 測定から、全ての Sr 組成において、Mn の平均価数の上昇とともに結晶構造が斜方晶から菱面体晶へと変化し、格子定数も系統的に変化することが明らかにされた。この時、 T_C や構造相転移温度 T_S などの各相転移温度や磁化、電気抵抗率などの全ての低温物性が過剰酸素量の増加とともに劇的に変化した。これらは、Mn の平均価数の上昇と過剰酸素の導入に伴って生成したカチオン空孔に起因するものと説明された。その結果、本来 as-grown 試料では磁気抵抗効果を示さない組成における磁気抵抗効果の発現や過剰酸素量を精密に制御し、 T_C と T_S を接近させた試料における磁場誘起構造相転移を利用した磁気抵抗比の増大に成功した。

第6章では、第3章から第5章で不定比酸素量を制御した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ および $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_{7+\delta}$ 単結晶の低温物性を調べることで明らかとなったポストアニールの重要性を示すとともに、過剰酸素量制御の効果を Sr 組成制御と比較することでその有用性が明確に著された。さらに、過剰酸素量制御を利用した本系における特性改善の可能性が示された。

以上要約したように、本論文は、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ および $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_{7+\delta}$ 単結晶において過剰酸素量制御の本質的な物性に及ぼす効果を明らかにするとともに、その重要性および将来性を見出したものである。特に、過剰酸素量制御と Sr 組成制御の両者を組み合わせることによって、新たな物性制御や特性改善が期待できる。

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。