

論文の内容の要旨

論文題目 Critical-state phase control of relaxor ferromagnets

(和訳 リラクサ強磁性体の臨界状態相制御)

氏名 酒井 英明

(本文)

固体中の電子はクーロン斥力を通じ、お互いに相互作用を及ぼしあう。この効果が支配的となる強相関電子系では、電荷やスピン、軌道などの異なる自由度が強く結合するため、多彩な秩序相やそれらの競合状態が現れる。ペロブスカイト型マンガン酸化物はこの典型例であり、系のバンド幅やキャリア数に依存して、電子が局在した電荷軌道整列絶縁体 (CO) と遍歴した強磁性金属 (FM) の二相が拮抗している。特に、相境界近傍では二相の臨界状態が形成され、微小な摂動により二相の転換が生じるため、劇的な物性変化が観測される。例えば、数テスラの磁場印加により CO 相が融解し、FM 相へ転移することが知られている。この結果、数桁にわたる抵抗率の減少を伴う磁場誘起絶縁体金属転移が観測され、これらは超巨大磁気抵抗効果として盛んに研究されてきた。外場効果に加え、さらに乱れの効果も臨界点近傍では大変顕著となる。元素固溶による局所的な格子歪やドーパされた不純物などに起因する乱れは、両相の長距離秩序を著しく妨げるため、二相が空間的に分布する相分離状態が現れる。これまで、相分離に関連して、CO 相における不純物効果が精力的に研究されてきた。 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ などの CO 物質は、数パーセントの Cr ドープにより、CO 相が不安定化し、競合する FM 相が局所的に誘起される。この結果、最低温においても CO と FM の二相が様々な長さ・時間スケールを持ちながら共存する。このように強磁性のマイクロクラスタが分散した状態は、強誘電体リラクサの“磁性”版とみなすことができるため、強磁性リラクサと呼ばれることもある。実際、磁場印加に対し、散漫な相転移や履歴・時間依存する物性変化などのリラクサに特徴的な現象が観測されている。

本博士論文の目的は、以下の二つに大別される。(1) マンガン酸化物の相競合状態における不純物効果の全体像の解明。特に、これまでとは反対の視点に立ち、臨界点近傍の FM 相における不純物効果を系統的に調べた。従来から研究されてきた CO 相の不純物効果と比較し、相補的に考察することにより、乱れの効果を包括的に理解することを目的とした。さらに、得られた知見をもとに、不純物による臨界状態の制御を目指した。(2) 不純物ドーパした系に特徴的に現れる相分離状態 (リラクサ強磁性体) の外場による制御法の確立。従来の磁場に加え、電場効果を詳細に調べた。高電場 (電流) 印加による CO 状態の融解と FM 状態の誘起を明らかにし、それに伴う伝導度と磁化の電氣的制御を目的とした。このような背景と目的 (第 1 章)のもと、本博士論文の構成は以下となる。第 2 章では、本研究で行った実験手法について説明する。第 3 章では、FM 相における不純物効果について述べる。Fe ドープにより FM 相が著しく不安定化し、代わりに電荷軌道整列が誘起されることを、磁気輸送特性や単結晶 x 回折の結果を用いて明らかにする。また Fe と Cr の好対照なドーパ効果を利用し、不純物ドーパによる臨界状態の制御方法を示す。第 4 章では、不純物ドーパにより FM と CO の相分離が生じている系における、電場・磁場効果について説明する。電場 (電流) により FM 状態が誘起されることを直接観測した結果を示し、その制御について言及する。最後に、本博士論文で得られた結論と展望を第 5 章で述べる。以下

では、各章について概説する。

第2章：実験手法

本研究で用いたペロブスカイト型マンガン酸化物は、すべて浮遊帯溶融法により作製した単結晶である。これにより、結晶の不完全性や粒界などの本質的ではない乱れの効果を排除し、不純物ドーブに起因する本質的な乱れの効果を議論することが可能となる。通常の磁化、輸送特性は物性測定システム（カンタムデザイン社）により測定した。また、単結晶 x 線回折は、高エネルギー加速器研究機構（BL-1A）にて行った。放射光 x 線を光源とし、イメージングプレートや四軸回折計の光学系を利用して回折パターンを測定した。高電場測定では、Keithley237（ケースレー社）を用いて、電場印加や電流-電圧測定を行った。単結晶試料は薄片状（約 50 マイクロメータ）に整形し、両面に電極を形成した。さらに同軸ケーブルを配線した後に、超伝導マグネットや超伝導量子干渉計の中に導入し、（二端子）抵抗や磁化測定を行った。

第3章：マンガン酸化物における不純物ドーブによる二重臨界状態の相制御

本章前半では、マンガン酸化物の FM 相に対する不純物効果、特に顕著な効果が見られる Fe ドープについて詳細に説明する。 $(La_{1-x}Pr_x)_{0.65}Ca_{0.35}MnO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) は図 1 の挿入図に示すように、ほぼ理想的な二重臨界状態を形成している。 $x=0.3$ は臨界点付近に位置し、 $T_c=190$ K の典型的な FM 相を示すため、本物質を不純物ドーブする母物質として選択した。Mn サイトへ種々の遷移金属元素を 5% ドープした結果、Cr や Ga では T_c が 10-20 K 低下する程度だが、Fe では $T_c=66$ K となり、著しく強磁性状態が不安定化することがわかった。Fe のドーブ量

(y) を 0 から 0.1 まで変化させたときの、系の抵抗率の温度依存性を図 1 に示す。y の増加と共に、急激に T_c が低下し、 $y=0.07$ では強磁性転移が見られなくなる。さらに、単結晶 x 線回折により CO 状態に起因する超格子反射の変化を調べた。y=0 では、 T_c 直上の狭い温度領域にのみ超格子反射が現れ、 T_c 以下では完全に消滅する。一方、Fe ドープした試料では、超格子反射が低温まで観

測され、電荷軌道整列が発達していることがわかった。また、 $y=0.06$ では最低温まで超格子反射が残留するにも関わらず、50 K 付近で FM 状態の発達に起因する抵抗率の減少も見られる。これは、FM と CO の各状態のクラスタが共存する相分離状態となっていることを示唆する。以上の結果は、FM 相と CO 相が競合する臨界状態において、Fe ドープが選択的に FM 相関を抑制したため、（短距離）CO 状態が低温まで発達したと解釈できる。一方、前述したように Cr ドープは CO 相関を選択的に不安定化させ、FM 状態を誘起する。すなわち、Fe と Cr は好対照なドーブ効果を示すことが明らかとなった。

本章後半では、上記で見出された Fe ドープ効果の普遍性を明らかにするために、 $R_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ (R=La,

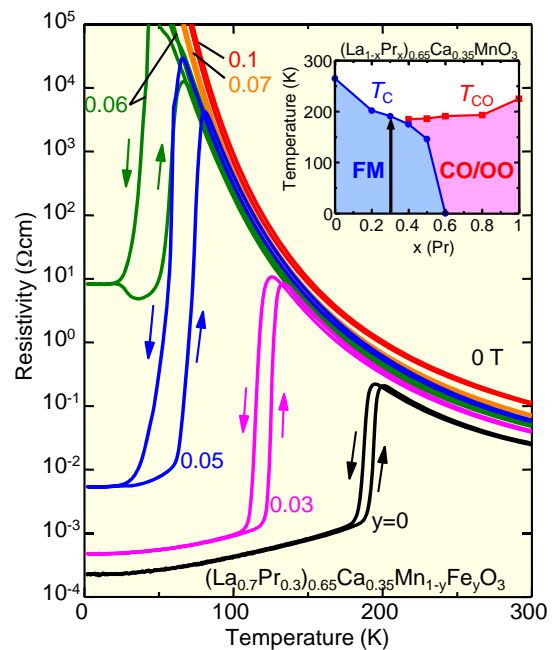


図1: $(La_{0.7}Pr_{0.3})_{0.65}Ca_{0.35}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ ($0 \leq y \leq 0.1$) の抵抗率の温度依存性。挿入図は $(La_{1-x}Pr_x)_{0.65}Ca_{0.35}MnO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) の二重臨界相図。

Nd, Sm, Gd) なる臨界系における不純物効果を調べた。本系は R (希土類) イオンを La から Sm へ変化させることで、幅広い T_C を持つ FM 相を実現できるため

(図 2 の挿入図参照)、系統的に Fe ドープ効果を調べることができる。図 2 の相図からわかるように、すべての R において Fe ドープ量 (y) を増加させると、急激に T_C が減少し、スピングラス絶縁体 (SGI) 相が現れる。その効果は系のバンド幅を小さくするにつれて顕著となり、R=Sm ではわずか $y=0.05$ で FM 相が完全に消失する。また、 y を増加させた際に T_C が減少する挙動は、母物質の R イオンの半径を減少させた際のそれと酷似して

いる。これは、Fe ドープ効果が FM 相を選択的に弱体化させるため、系のバンド幅を実効的に減少させていることを意味する。また透過型電子顕微鏡やラマン散乱の測定により、Fe ドープにより誘起された SGI 相では、短距離の CO 相関が発達していることがわかり、これは R=Gd の SGI 相の微視的性質とも一致している。実際、R=Gd ではバンド幅が狭く CO 状態が支配的であるが、Gd と Sr のイオン半径の差が大きいため強い乱れとなり、短距離 CO 相関のみが存在している。さらに本章では、このような短距離 CO 状態の R=Gd における不純物効果を調べた。Fe ドープでは顕著な効果は見られないが、Cr や Ru ドープにより FM 状態が低温で発達する。これは、長距離秩序の場合と同様に短距離 CO 状態がこれらの不純物により融解したためと考えられる。

以上のように、マンガン酸化物の臨界状態における不純物効果はドープ種に強く依存する。特に Fe と Cr は対照的な効果を持ち、この傾向は、系のバンド幅や電荷軌道整列の相関長などによらず、幅広く成り立つ。その微視的な起源は、ドープ種間に働く反強磁性的超交換相互作用の強さの違いにあると推察され、定性的にドープ効果の違いを説明することができる。これらの結果は、不純物の種類を変えることにより、二重臨界系を双方向に制御できることを意味し、磁場などの外場を用いない新たな相制御方法となり得る。

第 4 章：リラクサ強磁性体の電場・磁場制御

上述の Fe や Cr ドープにより生じる CO と FM の相分離状態では、磁場により各クラスターの体積分率を制御できる。実際、冷却磁場の強さを調節することにより FM 状態の相分率を増減させ、残留抵抗率や飽和磁化の大きさを系統的に変化させることができる。また、低温では各クラスターが凍結するため、磁場をゼロに戻しても相分率は永続的に保持される。本章では、このようなリラクサ強磁性体の磁場効果に加え、電場（電流）効果について詳細に調べた。試料に高電場を印加し、それに伴う磁化と抵抗の変化を直接観測した。特に、多重安定性を示すリラクサ系では、外場を切った後も状態変化が残留するため、ジュール熱効果と区別して電流励起の本質的な効果を見出すことができる利点がある。

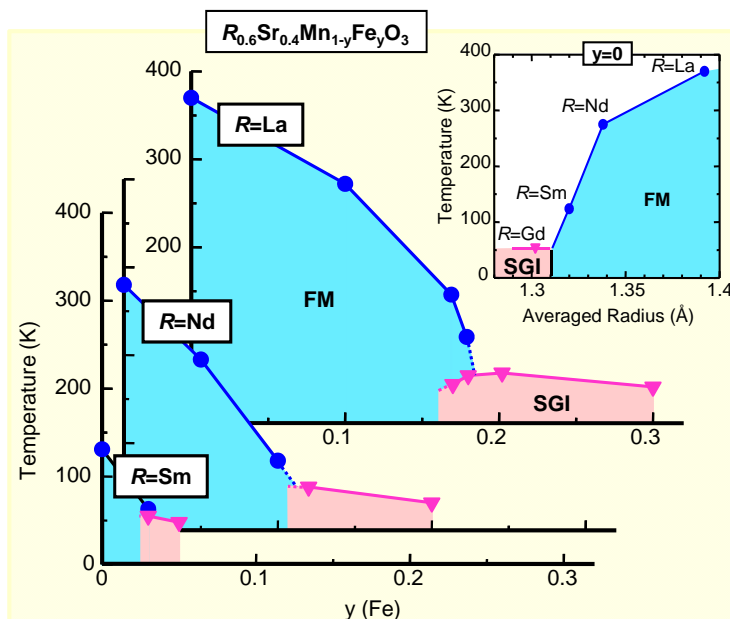


図2: $R_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ におけるFeドープ効果の全体相図 (R=La, Nd, and Sm)。挿入図は母物質 $R_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ の相図。

用いた試料は Fe ドープしたマンガン酸化物 $(\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3})_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y=0.07$) であり、弱磁場 (0.5 T 以下) 中では最低温まで短距離 CO 状態が発達し、絶縁体となる。図 3 に 0.4 T 磁場中冷却後の 3 K における系の抵抗と磁化の変化を示す。すべての測定は一定時間間隔ごとに行い、各矢印において対応する電圧値を印加した。200 V 以下の電圧印加では系に変化は見られないが、300 V 以上では、巨大な抵抗低下に伴い、磁化の増加が観測された。これは、電流励起により永続的な FM 状態が誘起されたことを意味する。ただし、抵抗は 5 桁程度減少するにも関わらず、磁化の増加は 1%程度と非常に小さい。これより、フィラメント状の FM 状態が形成されていると考えられ、約 $0.4 \mu\text{B}/\text{Mn}$ の磁化がサブミリ領域に誘起されたと見積もることができる。さらに 400 V では反対に、磁化の減少と抵抗の上昇が観測された。これはジュール加熱による一瞬の昇温後に急冷されるため、FM 状態が十分に発達せずに凍結したことが原因と推察できる。このように、電流励起効果とジュール熱効果を完全に分離して観測することにより、両者は磁場中では FM 状態に対し相反する影響を与えることが明らかとなった。印加電圧の大きさを調節し、交互に両効果を発現させることにより、磁化と抵抗の大きさをスイッチさせることにも成功した。

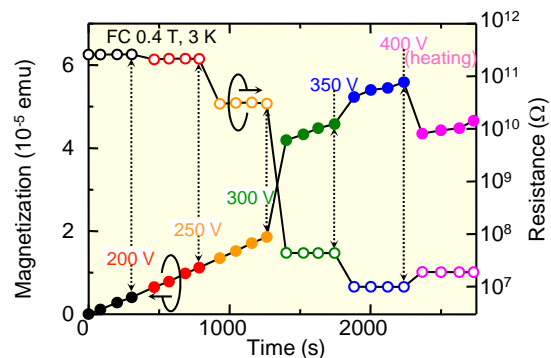


図3: $(\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3})_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y=0.07$) の電場印加時の磁化 (ΔM) と抵抗 ($V_M=150$ V) の変化。[3 K, 0.4 T 磁場中冷却後 (FC), 保護抵抗 1 M Ω , 厚み 約 50 μm]

第 5 章：結論

本博士論文では、ペロブスカイト型マンガン酸化物における電荷軌道整列相と強磁性金属相の臨界状態に対する不純物効果と、その結果生じる相分離状態（リラクサ強磁性体）の外場制御に関する研究を行った。以下に、得られた知見をまとめる。

(1) 強磁性金属相は Fe ドープに対し、著しく不安定化するため、競合する電荷軌道整列状態が低温まで誘起される。これは、従来から知られていた Cr ドープによる電荷軌道整列相の融解と好対照な効果であり、臨界状態における不純物効果はドープ種に強く依存することがわかった。また、この傾向は系のバンド幅や電荷整列の相関長などによらず、普遍的に成り立つため、不純物による臨界状態相制御を確立する指針となった。

(2) 電荷軌道整列と強磁性金属の相分離系において、磁場と電場により各相の体積分率を制御できることを明らかにした。特に、電場（電流）印加により、強磁性金属状態が永続的に誘起されることを初めて直接観察し、ジュール加熱効果と分離することに成功した。また、印加電圧を変化させることにより、抵抗と磁化の電氣的なスイッチが可能であることを示した。これらの現象は、ナノからマイクロメートル程度の領域で生じていると推察され、革新的な不揮発メモリやナノ電磁石などへのデバイス応用も期待できる。