

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 酒井 英明

強く相互作用する電子系（強相関電子系）が多彩な電子相を出現させ、それらの電子相の間の競合によって、劇的かつ巨大な刺激応答が現れることが知られており、電子機能応用も期待されている。たとえば、その典型例として、ペロブスカイト型マンガン酸化物では、電荷軌道整列絶縁体（CO）と強磁性金属（FM）の相競合により二重臨界状態が形成される。特に、臨界点近傍の物質では、超巨大磁気抵抗効果などの劇的な外場応答に加え、不純物添加の効果も大変顕著となる。本論文では、FM 相の不純物効果を系統的に調べることにより、マンガン酸化物の二重臨界点における乱れの効果の全貌を明らかにし、またこの不純物ドーピングにより特徴的に現れる相分離状態を外場によって制御することを目的とした。本論文は全 5 章から成る。

第 1 章では、ペロブスカイト型マンガン酸化物の基礎物性と過去の研究について概説し、本論文の目的および構成が述べられている。

第 2 章では、実験に用いた単結晶試料の合成法や基礎物性の測定法について述べられている。また、放射光 X 線回折、ラマン散乱、電子顕微鏡、高電圧印加などの各種測定技術について説明されている。

第 3 章では二重臨界点の不純物効果について、第 4 章ではリラクサ強磁性体の電場・磁場制御について、それぞれ実験結果と関連する考察が述べられている。

第 3 章では、理想的な二重臨界系として $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ に着目し、特に $x=0.3$ の臨界点近傍の FM 系における不純物効果について、詳細に述べている。Mn サイトへ種々の元素（Fe, Cr, Ga, Ru）を系統的にドーピングした結果、Fe では著しく FM 状態が不安定化することを明らかにした。Fe ドーピングした試料で、CO 状態に起因する超格子反射が低温まで観測されており、これは Fe ドーピングが FM 相関を選択的に抑制し、CO 状態を誘起したことを明らかにした。さらに、強磁性相と（短距離 CO）スピングラス絶縁体（SGI）が競合する臨界系 $R_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ ($R=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) における不純物効果について考察を進めた。本系は、 T_C が 375 K (La) から 120 K (Sm) まで幅広く変化させられるため、系統的に Fe ドーピング効果を調べるのに適している。すべての R において、Fe ドーピングにより急激に T_C が減少し、SGI 相が現れることを明らかにした。また透過型電子顕微鏡やラマン散乱の測定により、Fe ドーピングにより誘起された SGI 相では、短距離の CO 相関が発達していることを明らかにした。一方、短距離 CO 状態の $R=\text{Gd}$ における不純物効果についても調べている。Fe ドーピングでは顕著な効果は見られないが、Cr や Ru ドーピングでは FM 状態が低温で誘起されるが、これは短距離 CO 状態がこれらの不純物により融解したためと推論している。以上の成果により、Fe と Cr の対照的なドーピング効果は、系のバンド幅や電荷軌道整列の相関長などによらず、普遍的に成り立つことが明らかとなった。その微視的な起源については、本論文では、ドーピング種

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し、ドーピング効果の違いを定性的に説明した。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に向けた重要な指針となっている。

第4章では、FM相とCO相の共存状態であるリラクサ強磁性体として、Feドーピングした $(\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3})_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ (FM) とCrドーピングした $\text{Nd}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$ (CO)の二種類を挙げ、両者の相分離スケールの違いを説明している。特に、7%Feドーピングした $(\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3})_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y=0.07$) における電場効果、特に電流刺激起源によるFM相の生成について詳細に調べている。電流励起効果とジュール加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を示した。ま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ている。さらに、 $\text{Nd}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$ と1%Crドーピングした $\text{Nd}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y=0.01$) の電場効果について、両者を比較しながら詳細に説明している。前者は長距離CO系であり、電場により低抵抗状態への遷移は見られるが、永続的な転移ではない。一方で、後者はCrドーピングによりわずかに(約5%程度)FM相が誘起されたリラクサ強磁性体であり、電場刺激により永続的に低抵抗状態へと転移する。転移後はほぼオーミックを示す金属状態であり、わずかな不純物ドーピングによりCO相関を弱めることで、電場効果に劇的な違いが現れることを示した。以上より、FM相とCO相の相分離系において、外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、FM状態が永続的に誘起されることを初めて直接観測することに成功した。さらに、磁化と伝導度の電氣的スイッチを実証したことは高く評価できる。

第5章では、本博士論文の成果をまとめている。

以上をまとめると、本博士論文はペロブスカイト型マンガン酸化物における、新たな不純物効果および外場効果を明らかにした。特に、不純物効果がドーピング種に強く依存することを系統的な実験から解明し、その起源に関して詳細に考察している点は、学術的に重要な知見である。また、相分離状態(リラクサ強磁性体)を利用することにより、電荷軌道整列状態でのジュール熱を排除した本質的な電場(電流)励起効果を見出している。さらに磁化と抵抗の電氣的スイッチにも成功しており、これらはデバイス開発にも重要な指針を与えるものであり、物性工学の発展に寄与するところ大である。

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。