

## 論文の内容の要旨

論文題目 ペロブスカイト型 Mn 酸化物の高ホール濃度域における結晶構造と軌道秩序の相関及び強磁性を誘起する B サイト置換効果

氏名 久保 拓矢

ペロブスカイト型マンガン酸化物は、1994 年に巨大磁気抵抗効果 (CMR) が再発見され[1]て以来、応用面・理論面の両方から各地で盛んに研究が行われてきており、その成果として光誘起金属絶縁体転移[2]、軌道秩序[3]、相分離現象[4]などさらに多くの物理を生み出してきた。こうした活発な研究によりこの系の物性物理的描像はかなりの部分が明確に把握され、次第に研究もまとめの段階へと突入してきたと言える。また、近年では Mn サイトへ他の金属元素を置換した不純物系について、高性能物質の探索の面からの研究も行われるようになってきた。それにより保磁力の増大やリラクサー強磁性体の電場スイッチングなど、不純物系特有の現象が多く見つかっている。

本研究では、こうした流れを受けて、ペロブスカイト型マンガン酸化物及び不純物置換した系において、未だ結論の出ていないいくつかのテーマに対し、体系的な視点から実験を行った。研究テーマは以下で詳細を述べるように全部で4つあり、それらを章分けして論文に掲載した。

### テーマ I 高ホール濃度域における格子と軌道秩序の関係

ペロブスカイト型マンガン酸化物  $R_{1-x}Sr_xMnO_3$  は高ホール濃度域( $0.5 < x < 0.6$ )において Mn イオンの  $e_g$  電子軌道が結晶の  $ab$  面内に広がった配列をし、その面内ではスピンは強磁性的、面間では反強磁性的に配列することで電子の伝導性に異方性が生じ、二次元的な金属になる A-type 反強磁性相が出現することが知られている。この軌道秩序相では軌道と格子のカップリングが強く表れ (ヤーンテラー効果)、そのため A サイトのイオン半径の違いにより、室温 (常磁性) と低温 (A-type 反強磁性) 共に orthorhombic の結晶構造を取る A1 相と、室温で tetragonal で低温で monoclinic の結晶構造を取る A2 相との二つが存在する。この二つの構造の違いに注目した研究報告はこれまでに例が無く、本研究ではこれら結晶構造の違いも考慮した高ホール濃度域の全体相図を作成することにより、格子と軌道秩序の関係の統一的な理解に迫った。また、この二つの相境界直上に位置し低温で A1-A2 の間の転移が起こる物質  $(Pr_{0.4}Sm_{0.6})_{0.45}Sr_{0.55}MnO_3$  を発見し、その性質を詳細に調べることで構造が与える低次元電子相への影響を調べた。その結果、これら二つの構造のわずかなボンド角の違いにより抵抗が上昇し、二次元電子相は絶対零度で金属から絶縁体へと変化することが分かった。

## テーマII 室温軌道秩序に対する Cr 置換効果

結晶構造の影響というのは、低温の磁気秩序相のみならず、室温付近での常磁性相においても短距離電荷整列相や一次元軌道整列相などの電子状態の違いとなって現れる。これらは電気伝導などの物性にはほとんど関与しないために研究報告例は少ないが、A-2相の室温域にある I4/mcm の構造ではヤーンテラー効果に伴う酸素八面体の c 軸方向への大きな歪が存在していることが構造解析からも確認される。(Pr<sub>0.4</sub>Sm<sub>0.6</sub>)<sub>0.45</sub>Sr<sub>0.55</sub>MnO<sub>3</sub> では低温は単相であるが、室温では I4/mcm と Pnma の二つの構造の相分離が観測される。通常エントロピーの関係から考えると低温が単相で高温が相分離というのは考えにくい。そこで、この原因が I4/mcm 相の軌道秩序と Pnma 相の短距離電荷整列相の競合にあると考え、Mn<sup>3+</sup> イオンを軌道を持たない Cr<sup>3+</sup> イオンへ置換することで構造への影響がどう表れるかを調べた。その結果、酸素八面体の tilting により I4/mcm から Pnma への構造転移が起り、その後再び I4/mcm へと構造が近づくというリエントラントな振る舞いが見られた。また、その転移の途中では低温において磁氣的に異常な振る舞いが観測された。

## テーマIII Cr 置換による強磁性転移機構の統一的解釈

ペロブスカイト型マンガン酸化物 R<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> はホール濃度 x を変化させることで、強磁性金属、CE 型電荷軌道整列相、A-type 反強磁性相、C-type 反強磁性相など様々な磁気秩序相を作り出すことが良く知られているが、過去の文献を調べてみるとこれらのいずれの磁性相に対しても Mn を Cr で数%置換することで強磁性へと転移していることが分かる(母物質が強磁性の場合はそのまま強磁性を保つ)。しかし、過去の報告の大半はそれらの磁性相に単発的に Cr 置換したときの物性に対する効果を議論しており、そのため母物質の磁気秩序相が置換後の強磁性相にどのように影響するかについては注目されてこなかった。そこで、本研究では高ホール濃度域で母物質の相境界を跨いで連続的にホール濃度を変化させた試料を作り、その影響について詳細に調べた。その結果、母物質の磁性相の違いは低ドープ域における Cr 周囲の強磁性クラスターの広がりや磁気アニール効果といった一部の物性にのみ現れ、それは主に母物質磁性相の持つ構造の違いに起因するものだという事が理解された。また、これまであまり議論の対象とされて来なかった Cr を高濃度置換したときの磁気状態についても詳細に調べた。その結果、Cr 高濃度域では Cr-Cr の隣接サイトの増加により系のフラストレーションが増加し、それが強磁性金属-反強磁性絶縁体転移を誘発することが分かった。またその転移濃度近傍では低温で外部磁場を印加することで CMR が観測されることを発見した。これは、従来不純物系で報告されてきた低ドープ域の相分離状態で見られるものとは全く機構の異なる新しい CMR である。

#### テーマⅣ Ru 置換による強磁性転移

最後のテーマは Ru 置換効果についてである。Ru は Cr と同じように Mn サイトへ置換してやることで反強磁性絶縁体－強磁性金属転移を誘発することが知られている。しかし、4d 電子系であるため Cr ほどその機構は単純ではなく、そのためこれまでに多くの対立する諸説が存在する。その例として、(i)価数の問題、(ii)スピン配置の問題、(iii)Mn とのスピン相互作用の問題、など根幹的な部分で未だ決着がついていない。そこで本研究ではテーマⅢで理解が深まった Cr 置換効果と同じ組成の物質を高品質で作製し、その物性を詳細に比較検証することでそれらの問題や強磁性転移の機構についての一つの考えを示した。その結果、いくつかの物性から本系では  $\text{Ru}^{3+}$  イオンが存在していることが示唆された。そこで、この伝導に寄与しない  $\text{Ru}^{3+}$  イオン同士の超交換相互作用は  $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$  間のそれとは異なり強磁性的であるため、 $\text{Ru}^{3+}$  同士の隣接サイト間にフラストレーションが発生せず、系は高不純物濃度(～50%)まで強磁性状態を保っていると結論付けた。

#### 参考文献

- [1] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995).
- [2] K. Miyano, T. Tanaka, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4257 (1997).
- [3] Y. Tokura and N. Nagaosa, *Nature* **288**, 462 (2000).
- [4] E. Dagotto, *Science* **309**, 257 (2005).