

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 久保 拓矢

ペロブスカイト型 Mn 酸化物は、1994 年に巨大磁気抵抗効果(CMR)が再発見されて以来、実験・理論面から精力的に研究が進められており、その成果として光誘起絶縁体金属転移、軌道秩序、相分離現象など多くの物理を生み出してきている。こうした活発な研究によりこの系の物性物理学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進捗してきたといえる。しかしながら、近年では Mn サイトへの不純物置換によって生じる不純物系特有の新機能性（たとえば、保磁力の増大やリラクサー強磁性体）やその発現機構の解明に再び注目が集まっている。このような状況を踏まえ、本論文は、とくに多彩な磁気・軌道秩序相を有する Mn 酸化物高ホール濃度域における不純物置換効果に着目し、結晶構造変化と軌道秩序の相関および誘起された強磁性金属相の発現機構について実験的研究を行ったものである。

本論文は全 8 章よりなる。

第 1, 2 章はペロブスカイト型 Mn 酸化物の基礎物性と過去の研究について概説し、本論文の構成・目的が述べられている。

第 3 章は実験方法であり、試料作成・評価方法、基礎物性測定（電気抵抗、磁化率、圧力効果）、および粉末 X 線結晶構造解析手法について詳細に述べられている。

第 4 章は高ホール濃度域における結晶構造と軌道秩序の関係について調べたものである。 $R_{1-x}Sr_xMnO_3$  の高ホール濃度域( $0.5 < x < 0.6$ )では、A-type と呼ばれる磁気・軌道秩序相が出現することが知られているが、A サイトイオン半径の違いにより室温結晶構造は A1(orthorhombic)相と A2(tetragonal)相が現れる。この違いに着目し、Cr 不純物置換による結晶構造変化（特に Mn-O-Mn ボンド角）を詳細に追跡することにより、不純物効果が軌道秩序を抑制するために A1 相が広い範囲に広がること、すなわち A2 相は（平均イオン半径のみならず）軌道秩序によって安定化されているとのメカニズムを明らかにした。

第 5, 6 章は、Cr 不純物置換効果を数十パーセントの高ドーピング域まで調べ、室温軌道秩序に対する効果と強磁性転移機構の統一的に考察したものである。母物質が CE-type と呼ばれる Mn 酸化物に Cr5%程度のドーピングをした場合、強磁性金属相が誘起されることはよく知られているが、その発現機構として、いわゆるドミノモデル（Cr スピンが Mn スピンと反強磁性的に結合し強磁性クラスタを生じる）が今までに提唱されている。本研究では母物質が A-type のときに誘起される強磁性金属相について、低 Cr ドーピング域では基本的に同じ機構で強磁性クラスタができるが、Cr10%以上の高ドーピング域では、Cr-Cr 隣接サイトの増加により系のフラストレーションが増大し、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明らかにされている。また、その転移濃度近傍では低温において、Cr-Cr 相互作用

用によって誘起された磁壁による保磁力の増大や、磁壁由来と考えられる CMR 効果を発見している。

第 7 章は、Ru イオン置換効果である。Ru は Cr と同じく反強磁性絶縁体・強磁性金属相転移を誘発することはよく知られているが、Ru 置換によってむしろ強磁性転移温度が上昇するなど興味深いふるまいを示すが、その機構は単純ではなく、そのため多くの対立する説が存在する。主に、(i)Ru の価数の問題、(ii)スピン状態の問題、(iii)Mn とのスピン相互作用の問題、などが挙げられよう。本章では、磁気測定、熱起電力測定などから上記の問題について一つの矛盾のない解答を与え、また、電気伝導機構について Mn-O-Mn ボンド角が Ru ドープにつれてより歪んでいくことによってトランスファーの増大を与え、ひいては強磁性転移温度が上昇することに寄与している、との結論を与えている。

第 8 章はまとめと今後の展望である。

以上を要するに本論文は、ペロブスカイト型 Mn 酸化物  $R_{1-x}Sr_xMnO_3$  の高ホール濃度域 ( $x > 0.5$ ) における不純物効果を詳細かつ系統的に調べることによって、軌道秩序と結晶構造安定化の問題と不純物誘起強磁性金属相について統一的な理解が可能であることを実験的に示し、Mn 酸化物における不純物による物性制御の基礎となる物性物理学的な理解と指針を与えたものと考えられる。

これらの点で、本研究は物性物理学、物理工学の進展に寄与するところが大きい。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。