The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

| | |
|---|---|
| Title | 層状ペロブスカイト型マンガン酸化物La_<n-nx>Sr_<1+nx>Mn_nO_<3n+1>(n = 1, 2)の磁性と中性子による磁気構造解析 |
| Author(s) | 園村, 浩介 |
| Citation | 大阪大学, 2013, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/27534 |
| rights | |
| Note | |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【129】

| | |
|---|---|
| 氏　　名 | 園　村　浩　介（その　むら　ひろ　すけ） |
| 博士の専攻分野の名称 | 博　士（工学） |
| 学　位　記　番　号 | 第　26195　号 |
| 学位授与年月日 | 平成25年3月25日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第1項該当<br>工学研究科マテリアル生産科学専攻 |
| 学　位　論　文　名 | **層状ペロブスカイト型マンガン酸化物 $La_{n-nx}Sr_{1+nx}Mn_nO_{3n+1}$ ($n$ = 1, 2) の磁性と中性子による磁気構造解析** |
| 論　文　審　査　委　員 | （主査）<br>教　授　掛下　知行<br>（副査）<br>教　授　中谷　亮一　　准教授　井藤　幹夫　　准教授　福田　　隆<br>講　師　寺井　智之 |

## 論　文　内　容　の　要　旨

層状ペロブスカイト型マンガン酸化物$La_{1-x}Sr_{1+x}MnO_4$($n$ = 1)および$La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$($n$ = 2)は金属絶縁体転移，電荷整列相転移および超巨大磁気抵抗効果などの特異な現象を示すため，スピントロニクス材料への応用が期待されている．また，これらの現象はMn3$d$電子の持つ電荷，スピン，軌道の間の強い相関により発現することが示唆されており，これら相関について調査することは，次世代スピントロニクス材料の開発に有益な知見を与えることが出来るため，非常に重要である．しかしながら，$n$ = 1，2の酸化物における電荷，スピン，軌道の間の相関を考える上で必要な磁気相図が明確になっていない．そこで，$n$=2の酸化物については，単結晶を用いて中性子回折測定を行い，正確な磁気相図を作成することを目的とした．あわせて，磁気構造と$MnO_6$八面体の歪みおよび3$d$軌道電子の$e_g$軌道の占有率との関係に関する実験を行い，電荷，スピン，軌道の相関を確かめた．また，$n$=1の酸化物については，Ising型，XY型およびHeisenberg型のうちのどの相互作用の型を持つスピングラスなのかを磁化測定を用いて明らかにすることを目的とした．

第1章においては，本研究の背景を述べた後，目的と意義について述べた．

第2章においては，$n$ = 2の酸化物の単結晶を用いた中性子回折測定を行い，磁気構造を調査した．その結果，磁気モーメントが$c$軸方向から傾いたTilted-FM構造およびCAFM構造を新たに見出し，また磁気構造が組成および温度に対して連続的に変化することがわかった．

第3章においては，励起状態における磁気構造と$MnO_6$八面体の歪みおよび軌道の占有率との関係について調査するために，$n$ = 2の酸化物の組成$x$ = 0.307における$MnO_6$八面体の歪みおよび電子密度分布の温度依存性を放射光粉末X線回折測定を用いて調査した．その結果，30 Kにおいては，$MnO_6$八面体が$c$軸方向に伸びており，軌道は$3z^2-r^2$軌道の占有率が高く，磁気モーメントの向きは$c$軸方向を向くことがわかった．一方，80 Kにおいては，$MnO_6$八面体が30 Kと比べて相対的に$c$軸方向に縮んでおり，$3z^2-r^2$軌道対して相対的に$x^2-y^2$軌道の占有率が高くなり，磁気モーメントの向きは$ab$面内方向を向くことがわかった．

第4章においては，上述した対応関係について，さらなる知見を得るために，静水圧下における中性子回折測定を行い，$n$=2の酸化物の組成$x$ = 0.315における磁気構造の静水圧依存性について調査した．0.8 GPaまでの静水圧の負荷により，磁気モーメントと$c$軸とのなす角$\theta$はほとんど変化しないのに対し，隣接する$MnO_2$二重層間の磁気モーメントのなす角$\chi$は，互いに平行から反平行へと変化しており，$MnO_2$二重層間における磁気的な相互作用の符号が，$MnO_6$八面体の歪みに対して非常に敏感であることがわかった．

第5章においては，$n$ = 1の酸化物の組成 $x$ = 0.268，0.410におけるスピングラスがIsing型，XY型およびHeisenberg型のうちのどの相互作用の型を持つスピングラスなのかを調査した．その結果，組成$x$ = 0.268のスピングラスはHeisenberg型のスピングラスであり，組成$x$= 0.410のスピングラスはXY型に近いHeisenberg型のスピングラスであることがわかった．これらスピングラスの違いは，$n$ = 2と同様に，組成に対して$MnO_6$八面体が変化したことによって，$e_g$軌道($3z^2-r^2$，$x^2-y^2$)の占有率が変化したために生じたと考えられる．

第6章では，本研究で得られた成果を総括した．

## 論文審査の結果の要旨

スピントロニクス材料として近年注目されているMn3$d$電子の電荷、スピンおよび軌道の自由度に強い相関を持つ層状ペロブスカイト型マンガン酸化物 $La_{1-x}Sr_{1+x}MnO_4$ ($n$ = 1)および $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$($n$ = 2)における磁性を中性子回折および直流・交流帯磁率測定より明らかにし、前述の自由度の相関に関する詳細な知見を得ている。得られた知見を以下に示す。

(1) $n$ = 2 において $x$ が 0.3 近傍の組成の酸化物単結晶を用いた中性子回折測定により磁気モーメントが $c$ 軸方向から傾いた Tilted-FM 構造および CAFM 構造を新たに見出すとともに、磁気構造が組成および温度に対して連続的に変化することを明らかにしている。得られた結果をもとに、$x$ が 0.3 近傍の組成に関する詳細な磁気相図を初めて決定している。

(2) 励起状態における磁気構造と $MnO_6$ 八面体の歪みおよび軌道の占有率との関係について調査するため、放射光粉末 X 線回折測定により $n$ = 2 の酸化物の組成 $x$ = 0.307 における $MnO_6$ 八面体の歪みおよび電子密度分布と温度の関係を調査し、励起状態においても基底状態と同様に $MnO_6$ 八面体の歪みによる結晶場の変化を介して磁気モーメントの向きと 3$d$ 軌道電子の占有率が変化すること、すなわち、スピンと軌道の自由度に対応関係があることを明らかにしている。

(3) 静水圧下における中性子回折測定により $n$ = 2 の酸化物の組成 $x$ = 0.315 における磁気構造と静水圧の関係を調査し、0.8 GPa までの静水圧の負荷では磁気モーメントと $c$ 軸とのなす角 $\theta$ はほとんど変化しないが隣接する $MnO_2$ 二重層間の磁気モーメントのなす角 $\chi$ は互いに平行から反平行へと変化することを明らかにしている。この結果は $MnO_2$ 二重層間における磁気的な相互作用の符号が $MnO_6$ 八面体の歪みに対して非常に敏感であることを明らかにしている。

(4) $n$ = 1 の酸化物の組成 $x$ = 0.268、0.410 におけるスピングラスの臨界指数を直流および交流帯磁率測定より求め、組成 $x$ = 0.268 のスピングラスは Heisenberg 型の相互作用であり、組成 $x$ = 0.410 のそれは XY 型に近い Heisenberg 型の相互作用であることを明らかにし、この違いが $n$ = 2 の酸化物と同様に $MnO_6$ 八面体の歪みによる結晶場の変化により定性的に説明できることを示している。

以上のように、本論文は Mn3$d$ 電子の電荷、スピンおよび軌道の自由度が複雑に絡み合った層状ペロブスカイト型 Mn 酸化物における各自由度の相関関係を $MnO_6$ 八面体の歪みによる結晶場の変化を通じて統一的に説明している。これら得られた知見は、層状ペロブスカイト型 Mn 酸化物のみならず強相関電子系と呼ばれる他の遷移金属酸化物にも適用が可能であり、磁気科学の基礎および新規スピントロニクスデバイスの開発など材料工学に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。