

| | |
|--------------|---|
| Title | 層状ペロブスカイト型マンガン酸化物 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($0.307 \leq x \leq 0.350$) および $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ の電氣的・磁氣的性質 |
| Author(s) | 村田, 剛志 |
| Citation | |
| Issue Date | |
| Text Version | none |
| URL | http://hdl.handle.net/11094/48582 |
| DOI | |
| rights | |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/repo/ouka/all/>

| | |
|------------|--|
| 氏名 | むら た たけ し 村 田 剛 志 |
| 博士の専攻分野の名称 | 博 士 (工 学) |
| 学位記番号 | 第 2 1 1 8 0 号 |
| 学位授与年月日 | 平成 19 年 3 月 23 日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科マテリアル科学専攻 |
| 学位論文名 | 層状ペロブスカイト型マンガン酸化物 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($0.307 \leq x \leq 0.350$) および $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ の電氣的・磁氣的性質 |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 掛下 知行 (副査) 教授 山本 雅彦 教授 中谷 亮一 |

論 文 内 容 の 要 旨

本論文では、層状ペロブスカイト型マンガン酸化物 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($0.307 \leq x \leq 0.350$) および $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ の電氣的・磁氣的性質を調査するとともに、電荷・スピン・軌道の自由度の間の相関、特に MnO_6 八面体の歪と電氣的・磁氣的性質の関係について明確にした。

第 1 章では、本研究の背景を述べた後、目的と意義を述べた。

第 2 章では、 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($0.307 \leq x \leq 0.350$) の電氣的・磁氣的性質を、磁化測定ならびに電気抵抗・磁気抵抗測定により詳細に調べ、この系の磁気相図を決定した。

第 3 章では、 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ における MnO_6 八面体の歪と磁気構造の関係を明確にするために、 $x=0.315$ 、 0.318 の静水圧下における磁化測定を行った。その結果、静水圧の負荷とホールドーピング量 x の減少は、いずれも同様な磁気構造の変化を与えることを見出し、この系の磁気構造は主に MnO_6 八面体の歪により決定されていることを明らかにした。特に、 $x=0.315$ においては、静水圧負荷により反強磁性が出現することを見出した。

第 4 章では、 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.315$) の静水圧負荷により出現した反強磁性の磁気構造を調査するために中性子回折実験を行い、その構造は、 MnO_6 二重層内では磁気モーメントが ab 面内方向に平行に配列し、それらの層間では反強磁性的に配列している構造であることを明らかにした。

第 5 章では、 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ および $\text{Pr}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$ において、電荷整列相転移に伴う構造相転移によって生じるドメイン組織を観察し、それらのドメイン構造はそれぞれ $\{120\}_{\text{co}}$ 双晶および $\{101\}_{\text{co}}$ 双晶からなることを示した。また、磁場印加による電荷整列相の融解現象について調査し、 $\text{Pr}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$ の電荷整列相転移温度の磁場依存性を Clausius-Clapeyron の式を用いて定量的に評価した。

第 6 章では、 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.315$, 0.320 , 0.350) および $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ の単結晶、さらにこれらの多結晶の磁気抵抗 (MR) を調査した。その結果、いずれの多結晶試料においても、比較的弱い磁場下 (約 2 kOe) で MR が急激に減少することを明らかにした。また、結晶粒径と MR の関係を調査し、結晶粒径が大きくなるとともに MR の減少率は小さくなり、これらの MR- H 曲線がいずれも互いに相似形になることを見出した。さらに、結晶粒界近傍においてスピングラス的な相が存在していることを示し、これが伝導電子に対してトンネル障壁の役割を果たしていることを示した。

第 7 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

本論文は、層状ペロブスカイト型マンガン酸化物 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($0.307 \leq x \leq 0.350$) および $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ の常圧下での電氣的・磁氣的性質を調査するとともに、静水圧下での磁気構造を決定することにより、 MnO_6 八面体の歪と電氣的・磁氣的性質の関係について明確にしたものであり、以下の知見を得ている。

(1) $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($0.307 \leq x \leq 0.350$) の常圧下での電氣的・磁氣的性質を、単結晶を用いた磁化測定ならびに電気抵抗・磁気抵抗測定により詳細に調べ、この系の磁気相図を決定している。また、 $x=0.315$ 、 0.318 の静水圧下における磁気相図を静水圧下の磁化測定により決定している。特に、 $x=0.315$ の静水圧下において、温度に依存して反強磁性ならびにキャント反強磁性が出現することを見出している。

(2) $x=0.315$ において静水圧負荷により出現する反強磁性ならびにキャント反強磁性の磁気構造を中性子回折実験により調査している。その結果、反強磁性の磁気構造は、 MnO_6 二重層内では磁気モーメントが ab 面内方向に平行に配列し、それらの層間では反強磁性的に配列している構造であることを明らかにしている。また、キャント反強磁性の磁気構造は、上記の反強磁性構造の磁気モーメントが全て c 軸方向に傾斜した構造であることを明らかにしている。中性子回折の結果ならびに(1)の結果より、静水圧の負荷とホールドーピング量 x の減少は、いずれも同様な磁気構造の変化を与えることを見出し、この系の磁気構造は主に MnO_6 八面体の歪により決定されていることを明らかにしている。

(3) $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.315$, 0.320 , 0.350) および $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ の多結晶ならびに単結晶の磁気抵抗 (MR) を調査し、これらの多結晶試料では、単結晶とは異なり、比較的弱い磁場下 (約 2 kOe) で MR が急激に減少することを明らかにしている。この急激な減少が現れるのは、結晶粒界近傍にスピングラス的な相が存在し、この相が伝導電子に対してトンネル障壁の役割を果たすためであることを明確にしている。

(4) $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ および $\text{Pr}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$ において、電荷整列相転移により生じるドメイン組織を観察し、その双晶構造を結晶学的に明確にしている。

以上のように、本論文は層状ペロブスカイト型マンガン酸化物の電氣的・磁氣的性質を調べるとともに、これらの性質と MnO_6 八面体の歪との関係を明確にしたものである。したがって、学術的のみならず、層状ペロブスカイト型マンガン酸化物をスピントロニクス材料等へ実用化する上でも極めて重要な知見を多数含んでおり、材料工学の発展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。