

称号及び氏名 博士（工学）山本 益士

学位授与の日付 平成 17 年 3 月 31 日

論 文 名 「DYNAMICAL DIELECTRIC RESPONSE OF Pr_{1-x}Ca_xMnO₃ ACCOMPANYING CHARGE ORDER TRANSITION (電荷秩序相転移に伴う Pr_{1-x}Ca_xMnO₃ の動的誘電応答)」

論 文 要 旨

ペロブスカイトと呼ばれる結晶構造を持つ一連の遷移金属酸化物は銅酸化物の高温超伝導に代表されるように非常に興味深い物性を示す。ペロブスカイト結晶構造をもつ化合物の興味ある性質は電子同士の相関が強くなる「強相関効果」に原因がある。最近、「高温超伝導」の他にも磁場を印加することで絶縁体から金属へ転移する「巨大磁気抵抗効果 (Colossal Magneto-Resistance CMR 効果)」がペロブスカイト型マンガン酸化物 $R_{1-x}A_xMnO_3$ で発見されて盛んに研究が行われてきた。応用面から見れば、ペロブスカイト型マンガン酸化物は高密度、高速の磁気記録再生における次世代のMRヘッド材料など強相関エレクトロニクス素材として注目されている。そのためには基礎研究としてCMR効果のメカニズム解明が必要である。基礎物性の立場からは、ペロブスカイト型マンガン酸化物は電子状態の3つの自由度（電荷、スピン、軌道）が織りなす複合物性として理解されている。従来、この系の磁気相図の決定は、磁化、磁気抵抗など静的測定に限定されてきた。特に、高速応答、高周波応用の観点からは相転移の動的メカニズムの解明が待たれている。

本研究では、3つの自由度のうち、特に電荷の自由度に注目し高周波誘電率という動的手法を用いて $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の磁気相図の決定する初めての試みを実施した。その結果、34 GHz誘電率がこの系の電荷秩序に伴い増強され相転移の良い指標になることを明らかにし、動的相図を完成させることに成功した。動的相図と静的相図が時間スケールの違いにも関わらず良く一致することは、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の電荷整列相転移がクロスオーバーではなく真の相転移であることを示している。さらには、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の相転移後の金属相が通常の金属と比べて高周波局在性という異常を示すことを見いだした。これらは、強相関電子系が示す異常物性のひとつと思われる。

本論文はこれらの成果をまとめたものであり、8つの章より構成されている。

第1章では、CMR効果を示すペロフスカイト型Mn酸化物の歴史的な背景および現状を概観した。電荷の自由度が示す電荷整列相転移とCMR効果の関連性に言及した。 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の物性と応用可能性を示し、研究の意義について述べ、本論文の目的と論旨展望を示した。

第2章ではCMRを示すペロフスカイト型Mn酸化物 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 単結晶の育成について示した。本研究に用いた単結晶は、ドーピング量の異なる試料S-1 ($x = 0.4$)、試料S-2 ($x = 0.5$)、試料S-3 ($x = 0.3$)の3種類である。 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 多結晶原料粉末の焼成、FZ法を用いて単結晶の育成を行い、X線回折による結晶評価することにより単結晶が育成されていることを明らかにした。

第3章では、マイクロ波誘電率や透磁率の測定のための空洞共振器摂動法に

ついて説明した。反電場（反磁場）係数の導出、空洞共振器摂動法で観測できる複素周波数の定義、金属－絶縁体転移にともなうデポラリゼーションピーク (Depolarization peak) の説明、振動電場中の複素周波数観測値から複素誘電率の導出、振動磁場中の複素周波数観測値から複素透磁率の評価を示した。

第4章では、低温・高磁場下に於ける 34 GHz マクロ波での複素周波数観測システムの構築について記述している。低温・高磁場環境を実現するためのクライオスタットシステムの紹介、空洞共振器の構造、振動モードと誘電率・透磁率測定のための試料位置の関係、マイクロ波共振曲線 (Q カーブ) 測定とピーク解析による複素周波数の決定、測定を効率化し相転移の系統的測定を可能にした Automatic Frequency Control (AFC) システムの導入、空洞共振器の温度変化による複素周波数変化 (バックグラウンド) の影響を無くする hot-finger システム、複素周波数測定系の説明を行い、本研究で用いた空洞共振器の複素周波数無負荷 (ブランク) データを紹介している。

第5章では、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 単結晶について、300 kG (キロガウス) パルスマグネットを用いて測定した磁化・磁気抵抗結果について示し、静的測定による磁気相図も決定した。試料S-1 ($x = 0.5$) と試料S-2 ($x = 0.4$) は電荷整列相転移及びCMR効果を示すことを、試料S-3 ($x = 0.3$) は電荷整列相転移を示さないことを確認している。しかしながら、試料S-3 ($x = 0.3$) では電荷整列を示さないにもかかわらず負の磁気抵抗があることを初めて見出した。

第6章では、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 単結晶の試料S-1 ($x = 0.5$)、試料S-2 ($x = 0.4$)、試料S-3 ($x = 0.3$) について空洞共振器摂動法で評価した複素透磁率、複素誘電率を示した。この動的手法により初めて $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の磁気相図を決定した。

複素透磁率の評価結果は、電荷整列転移に伴う反強磁性-強磁性転移として理解できることが分かった。複素誘電率の評価から、電荷整列相転移に伴い複素誘電率が急激な増大を伴うことが分かった。試料S-2 ($x = 0.5$) に関しては誘電特性が本質的には結晶の方位異方性が無いことが分かった。本研究では、動的測定により初めて電荷整列転移を観測したこと、高周波誘電率の増大を確認したこと、及び 10^{-11} s時間スケールで見た磁気相図を初めて決定したことがひとつの成果である。動的磁気相図は、静的磁気相図と良い一致を示した。

本研究では、さらに複素誘電率から評価した高磁場金属相での導電率が異常な振舞いを示すことを見出している。高磁場金属相の温度特性は単純な金属であることが報告されているが、本研究では 34 GHz 導電率は半導体的な温度特性を示すことを見出し、強磁場金属相に於けるマイクロ波導電率の振舞いを small-polaron-hopping モデルの立場から解釈した。このモデルは強磁性絶縁体であるペロフスカイト型 Mn 酸化物の電気伝導性を説明するために用いられてきた。その結果、直流導電率では金属的性質を示すにもかかわらず、マイクロ波帯では電荷担体の局在化が起きている可能性を示唆する衝撃的な結果を得た。

第 7 章では、Mn 3d 電子の電荷整列を示す $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の参照物質として、 CuIr_2S_4 (4d 電子電荷整列系)、 LaCoO_3 (3d 非電荷整列系、軌道整列系) の物理的性質の概観、複素周波数の観測結果、複素誘電率の評価結果について示している。Ir 4d 電子の電荷整列を示す CuIr_2S_4 でも電荷整列転移に伴い、誘電率の増大があることを観測した。非電荷整列系の LaCoO_3 では、誘電率の増大は観測されなかった。これらの結果、高周波誘電率の増大現象は電荷整列転移に伴う普遍的な現象である可能性があるとの推論を提案している。

第 8 章では、結論として各章から得られた結果をもとに主要な成果をまとめ

た。CMR効果のメカニズム解明のための、電荷自由度の研究として様々な時間スケールでの誘電率測定が重要であると提案している。強相関エレクトロニクス素材としての $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の高速動作素子への応用は、電氣的輸送特性ではキャリア局在が現れるために磁気抵抗効果利用は不利となるが、むしろ大きな誘電率を利用した高速デバイスが有望であることを指摘している。

審査結果の要旨

ペロブスカイトと呼ばれる結晶構造を持つ遷移金属酸化物のうち、マンガン酸化物 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ は超巨大磁気抵抗効果を示すなど応用面では強相関エレクトロニクス素材として注目され、基礎物性の立場から超巨大磁気抵抗効果は電子状態の3つの自由度（電荷、スピン、軌道）が織りなす複合物性であると見なされている。本研究は、この物質を研究対象として、電荷秩序相移の動的メカニズムの解明を目指した研究で、以下の成果を得ている。

- (1) マイクロ波電場を用いて低温強磁場中での $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の誘電率を系統的に調べ、34GHz誘電率の増大が電子状態相転移の良い指標になることを提案し、世界で初めて $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の電子状態の動的相図を完成させることに成功している。自らも、従来手法である磁化や磁気抵抗などの手法で静的相図を決定し 10^{-11} 秒の時間スケール見た動的相図と静的相図が良く一致することを実験的に明らかにすることにより、電荷整列相転移がクロスオーバー現象ではなく真の相転移であることを実証している。
- (2) 高周波磁場を用いた複素透磁率から $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の動的磁気相図を決定することにも成功している。ただし、高周波透磁率の異常応答は観測されないことから、異常物性が単に相転移の時間スケールの問題ではなく誘電応答に特徴的であると主張している。
- (3) $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の高磁場金属相は単純な金属であることが報告されているのに対し

て、高周波複素誘電率から評価した高磁場金属相での導電率が半導体的な温度特性を示すことを見出し強磁場金属相に於けるマイクロ波導電率の振舞いをsmall-polaron-hoppingモデルの立場から解釈している。この実験結果は、例え直流導電率では金属的性質を示していても、マイクロ波帯では電荷担体の局在化が起きている可能性を示唆したものであり、強相関電子系が示す異常物性のひとつと解釈している。

- (4) 本研究の知見を基に、強相関エレクトロニクス素材としての $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の高速動作素子への応用は、キャリア局在が現れるために磁気抵抗効果では不利となるが、むしろ大きな誘電率を利用した高速デバイスが有望であることを指摘している。

以上、ペロブスカイト型マンガン酸化物 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の強相関電子状態の基礎および応用に関連する数多くの知見を得たものであり、電子物理工学の発展に資するところが大きい。

3. 最終試験結果の要旨

審査委員会は、平成 17 年 3 月 3 日、委員全員の出席のもとに、申請者に内容の説明を行わせ、関連する諸問題について試問を行った結果、合格と判定した。

4. 公聴会の日時

平成 17 年 3 月 3 日 1 : 00 ~ 2 : 30

5. 審査委員会の所見

本委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。