

養成技術者の研究・研修成果等

1．養成技術者氏名：赤星 大介

2．養成カリキュラム名：養成カリキュラム名：多重量子臨界点近傍における量子揺らぎを利用したデバイスの開発

3．養成カリキュラムの達成状況

強相関電子系の多重臨界点近傍に乱れを導入することにより、電子相の長距離秩序は抑えられ、その揺らぎが発達する。その揺らぎの大きなところに、外場を印加すると、巨大な応答を示すことを明らかにした。本研究結果は、強相関電子系の多重臨界点における量子揺らぎを利用した革新的な電子デバイスの設計・開発の指針となり、カリキュラムの目標はほぼ達成しているといえる。

4．成果

電子系の相転移（超伝導、磁性、誘電性、金属 絶縁体など）の高速自在制御は、従来のエレクトロニクスの様式を超える、画期的な新電子技術を開拓する一つの道である。当フェローの所属する研究グループは、強相関電子系、特にマンガン、銅酸化物（巨大磁気抵抗・高温超伝導）などのd電子系材料や有機パイ電子材料、およびこれらの人口格子・加工物質系を対象として、多電子相制御技術の中核とする真に革新的な電子材料・電子技術の創製を目指している。

ペロフスカイト型マンガン酸化物は電荷、スピン、軌道の自由度が複雑に絡み合った特異な現象を示すため、精力的な研究が行われてきた。その中でも、磁場に対して抵抗が数桁にわたって減少する巨大磁気抵抗（CMR）効果は特に注目を集めている。このCMR効果は、強磁性金属相、電荷・軌道整列絶縁体相が競合する多重臨界点近傍において顕著に見られる効果であり、Aサイト、またはBサイトの化学置換に起因する乱れが重要な役割を果たすと考えられている。

本研究では、Aサイトイオンに起因する乱れがマンガンの電子相図に及ぼす影響を調べるために、 $Ln_{1/2}Ba_{1/2}MnO_3$ に着目した。 $Ln_{1/2}Ba_{1/2}MnO_3$ の組成を持つマンガン酸化物は、図1に示すようにAサイト秩序型(a)、無秩序型(b)の二種類の結晶構造を持つ。Aサイト秩序

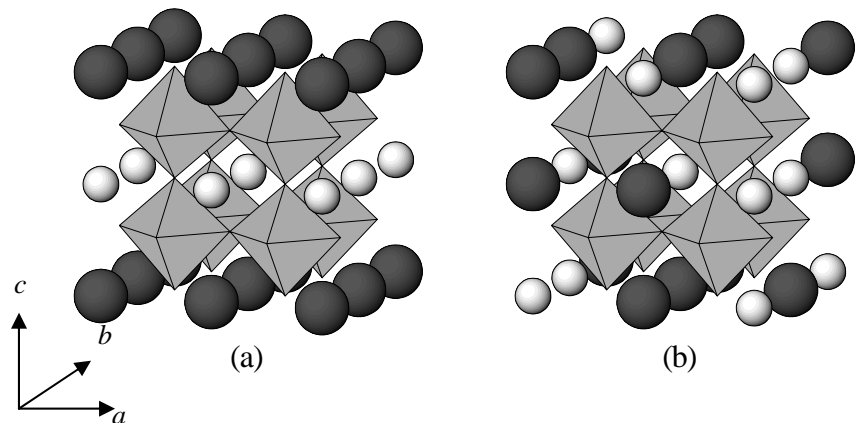


図1 Aサイト秩序型(a)、無秩序型(b) $Ln_{1/2}Ba_{1/2}MnO_3$ の結晶構造。白丸と黒丸、八面体はそれぞれLn、Ba、 MnO_6 である。

型では Ln^{3+} 、 Ba^{2+} が A サイトを規則占有するため、 MnO_2 層は乱れのないクーロンポテンシャルを感じるが、A サイト無秩序型では Ln^{3+} 、 Ba^{2+} が A サイトを不規則占有するため、 MnO_2 層上にランダムなクーロンポテンシャルや格子歪を作り出す。

図2にAサイト秩序型(上)無秩序型(下) $Sm_{1/2}Ba_{1/2}MnO_3$ の磁化、抵抗の温度変化を示す。Aサイト秩序型では380 Kで、磁化、抵抗に異常が見られ、この異常は電子回折、共鳴X線散乱実験などにより電荷・軌道整列転移であることが確認されている。その転移温度(T_{CO})は Ln^{3+} のイオン半径が小さくなるに従い上昇していき、 $Ln = Y$ では500 Kになる。一方、Aサイト無秩序型では、低温まで長距離秩序相は観測されず、50 Kでスピングラス転移を起こす。同様なスピングラス相は $Ln = Eu-Dy$ でも観測される。

図3はAサイト秩序型(上)無秩序型(下) $Nd_{1/2}Ba_{1/2}MnO_3$ の磁化と抵抗の温度変化である。Aサイト秩序型の磁化の300 K付近における急激な上昇は、強磁性転移または強磁性的な相関が急速に発達していることを示している。270 Kの異常は、中性子回折によりAタイプ反強磁性相の出現に起因することが確認されている。強磁性転移温度(T_C)は、 Ln のイオン半径の増大に従いゆるやかに上昇していき、 $Ln = La$ では350 Kになる。一方、反強磁性相は、 $Ln = La-Pr$ の間で消失してしまう。これらの結果から、 $Ln = Nd$ が電荷・軌道整列相、強磁性金属相、Aタイプ反強磁性相が競合する多重臨界点にあることがわかる。一方、Aサイト無秩序型 $Nd_{1/2}Ba_{1/2}MnO_3$ では、140 K付近で常磁性絶縁体から強磁性金属へと転移する。その T_C は $Ln = La$ のときもっとも高く($T_C = 350$ K) $Ln = Nd$ に向かって急激に減少していく。 T_C がもっとも抑えられた $Ln = Nd$ において、 T_C 近傍の抵抗は磁場に対して数桁減少し、典型的なCMR効果が観測される。

以上の結果をまとめたものが図4の相図である。Aサイト秩序型 $Ln_{1/2}Ba_{1/2}MnO_3$ では、電荷・軌道整列相、強磁性金属相、反強磁性絶縁体相が $Ln = Nd$ で競合し、多重臨界点を形成している。ポテンシャルの乱れのない系に乱れを導入すると、すなわちAサイト無秩序型 $Ln_{1/2}Ba_{1/2}MnO_3$ においては、電荷・軌道整列相や反強磁性相といった長距離秩序相は

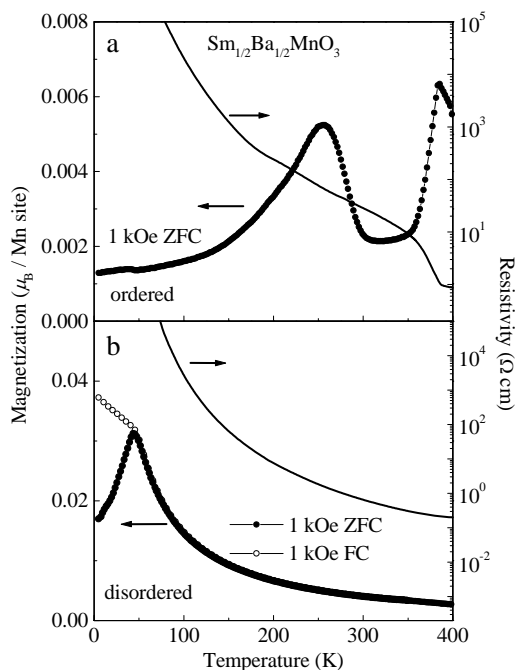


図2 Aサイト秩序型(上)無秩序型(下) $Sm_{1/2}Ba_{1/2}MnO_3$ の磁化と抵抗の温度依存性。

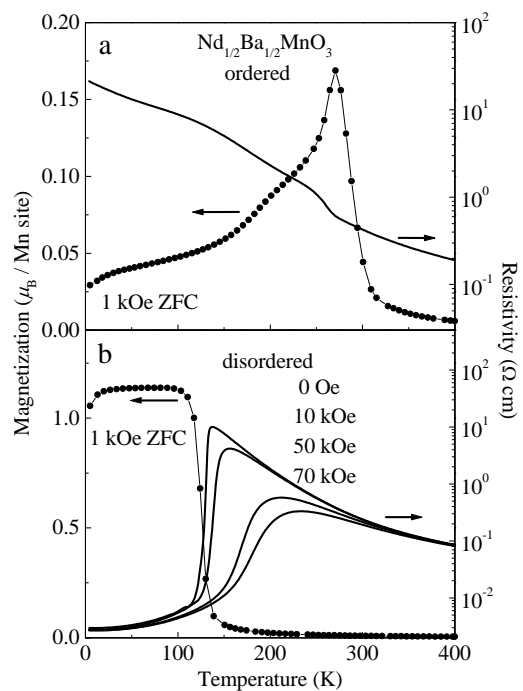


図3 Aサイト秩序型(上)無秩序型(下) $Nd_{1/2}Ba_{1/2}MnO_3$ の磁化と抵抗の温度依存性。

完全に抑えられ、50 K 以下においてスピングラス相が出現し ($Ln = \text{Sm-Dy}$) T_C も Ln のイオン半径の減少に伴い、急激に低下していく。そして、多重臨界点 ($Ln = \text{Nd}$) において、競合する相 (強磁性金属相、電荷・軌道整列絶縁体相) の揺らぎを増大させ、その結果、系は外場 (磁場) に対して非常に敏感になり、巨大な応答 (CMR 効果) を示すことを明らかにした。

この結果は、マンガン酸化物の CMR 効果のみならず、もっと一般的で重要な意味を含んでいる。すなわち、強相関電子系の多重臨界点近傍において、化学置換などを通して乱れを制御することにより、異なる電子相間の相制御が可能であることを意味しており、強相関電子系の量子揺らぎを利用した革新的な電子機能材料の物質開発・設計の重要な指針になると考えられる。

また、A サイト秩序型 $Ln_{1/2}Ba_{1/2}MnO_3$ ($Ln = \text{Sm-Y}$) は、その特殊な構造を反映した、従来にない新しいタイプの電荷・軌道整列相を有しており、その構造を共鳴 X 線散乱、ラマン散乱法などを用いて解明した。このように、A サイトの元素の秩序度を制御することにより、従来にない新しい電子相を作り出すことが可能であり、このことも、電子機能材料探索の新たな指針となるであろう。

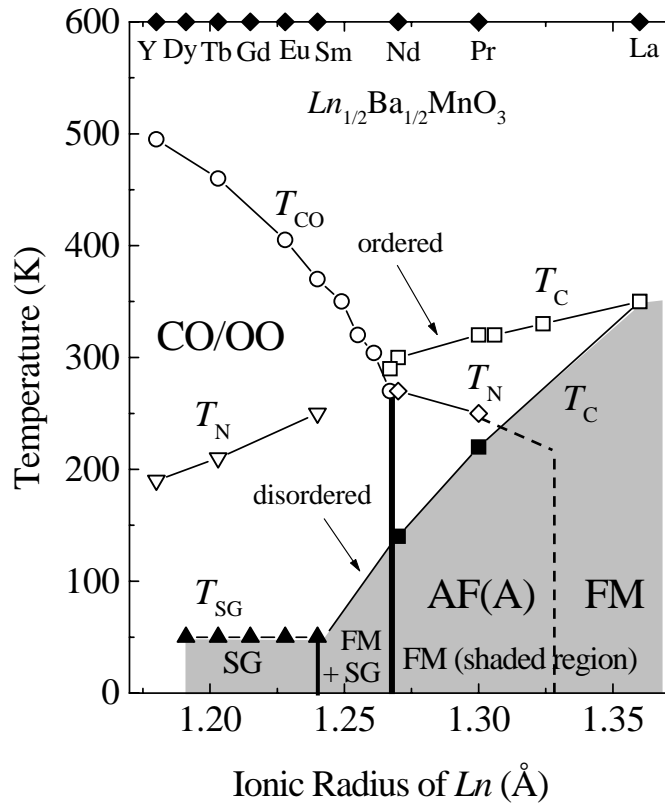


図4 A サイト秩序型 (open symbols) 無秩序型 (solid symbols) $Ln_{1/2}Ba_{1/2}MnO_3$ の相図。 T_C , T_N , T_{CO} , T_{SG} は、それぞれ強磁性転移、反強磁性転移、電荷・軌道整列転移、スピングラス転移温度である。

5. 成果の対外的発表等

(1) 論文発表 (論文掲載済、または査読済を対象。)

D. Akahoshi, M. Uchida, Y. Tomioka, T. Arima, Y. Matsui, and Y. Tokura.

Phys. Rev. Lett. **90** 177203 (2003)

“Random potential effect near the bicritical region in perovskite manganites as revealed by comparison with the ordered perovskite analogs”

T. Arima, **D. Akahoshi**, K. Oikawa, T. Kamiyama, M. Uchida, Y. Matsui, and Y. Tokura

Phys. Rev. B **66** 140408 (2002)

“A-site-ordered perovskite manganese oxide: $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$ ($R = \text{Tb}$ and Sm)”

M. Uchida, **D. Akahoshi**, R. Kumai, Y. Tomioka, T. Arima, Y. Tokura and Y. Matsui

J. Phys. Soc. Jpn. **71** 2605 (2002)

“Charge/Orbital Ordering Structure in Ordered Perovskite $\text{Sm}_{1/2}\text{Ba}_{1/2}\text{MnO}_3$ ”

N. Takeshita, C. Terakura, **D. Akahoshi**, Y. Tokura, and H. Takagi

To be published in Phys. Rev. **B**

“Pressure induced transition from a spin glass to an itinerant ferromagnet in half doped manganite $\text{Ln}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ and Nd) with quenched disorder”

(2) 口頭発表 (発表済を対象。)

赤星大介、内田正哉、富岡泰秀、熊井玲児、有馬孝尚、松井良夫、十倉好紀

日本物理学会 2002 年秋季大会

A-site 秩序型 $\text{Ln}_{1/2}\text{Ba}_{1/2}\text{MnO}_3$ における新しい電荷 / 軌道秩序状態 (1) 構造・物性

赤星大介、内田正哉、富岡泰秀、有馬孝尚、松井良夫、十倉好紀

産総研ワークショップ “スピントロニクスの新潮流” (2003)

秩序化ペロフスカイト Mn 酸化物の相制御

赤星大介、内田正哉、富岡泰秀、熊井玲児、有馬孝尚、松井良夫、十倉好紀

第 41 回茅コンファレンス (2003)

マンガン酸化物の多重臨界点近傍におけるランダムネスの効果

(3) 特許等の出願件数