

平成 19 年 2 月 22 日

氏名

横田 有為



21 世紀 COE プログラム

拠点：大学院工学系研究科
応用化学専攻、化学システム工学専攻、
化学生命工学専攻、マテリアル工学専攻

“化学を基盤とするヒューマンマテリアル創成”

平成 18 年度リサーチ・アシスタント報告書

ふりがな 氏名	よこた ゆうい 横田 有為	生 年 月 日
所属機関名	東京大学大学院 工学系研究科 応用化学専攻	
所在地	東京都 文京区 本郷 7-3-1	
申請時点での 学 年	博士課程 2 年	
研 究 題 目	精密化学組成制御による Mn 系酸化物の高機能化	
指導教員の所属・氏名	東京大学大学院 工学系研究科 応用化学専攻 下山 淳一	

I 研究の成果

固体酸化物電極材料や磁気抵抗ヘッドへの応用が期待されてきたペロブスカイト Mn 酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_y$ [(La,Sr)Mn113]は、Sr 置換量 x 及び酸素量 y に伴って様々な磁気状態や結晶構造を示す。過剰酸素の導入はカチオン空孔の生成を伴い、直接 Mn イオンの価数に影響する。しかし、その過剰酸素量の正確な制御が困難であるため、単結晶を用いた研究では、過剰酸素が各物性に与える影響は明らかにされていない。本研究では、様々な Sr 置換量の (La,Sr)Mn113 単結晶において、過剰酸素量を系統的に制御し、これが電氣的磁氣的特性や結晶構造に与える本質的な効果を調べた。

仕込組成 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_y$ ($0.05 \leq x \leq 0.175$) の単結晶を Floating Zone 法により育成した。得られた as-grown 試料を Laue 法により軸決定し、 ab 面もしくは ac 面に広い板状に切り出した。試料内に均一に過剰酸素を導入するため、厚さを約 100 μm まで薄く研磨し、空气中または Ar 気流中において様々な温度でアニールを行い過剰酸素量の制御を行なった。

過剰酸素量制御を行った $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_y$ 単結晶の粉末 XRD 測定を行い、格子定数を調べた。過剰酸素量の増加とともに、 b 軸長が短くなり、 c 軸長が伸びることが分かり、粉末 XRD パターンからも協力的 Jahn-Teller 歪みを有する斜方晶 O' 相から擬立方晶の O^* 相、さらに菱面体晶の R 相へと構造相転移したことが明らかとなった(図 1)。

これらの試料の磁化の温度依存性では、as-grown 試料に過剰酸素を導入することで、Mn の平均価数の上昇に起因してキュリー温度 T_C 以下の磁化及び T_C が系統的に上昇した(図 2)。一方、 $y=3.077$ の試料では、逆に T_C が低下しており、過剰酸素の導入で生成した金属空孔の影響が現れていると考えられる。この R 相の試料はほぼ完全に ab 面内の磁化と c 軸方向の磁化が重なっており結晶構造の対称性の変化を反映している。この異方性の低下は磁化ヒステリシスでも確認できた。

本研究で取り扱った全ての Sr 組成で、過剰酸素の導入により T_C が上昇する傾向が見られたが、Sr 置換量 x のみを変化させた試料と比べて低い値を示し、金属空孔の影響が現れていることが示唆された(図 3)。

さらに、本来磁気抵抗効果を示さない Sr 組成における磁気抵抗効果の発現にも成功しており、本研究で得られた結果は、Sr 置換量 x と酸素量 y という 2 つのパラメータの独立な制御により高い磁気抵抗特性の実現に極めて有効な新しいアプローチであることを強く示唆するものである。

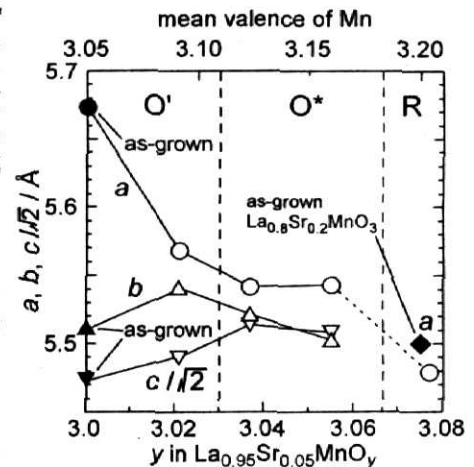


図 1. 過剰酸素量制御した $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_y$ 単結晶の格子定数の酸素量依存性。

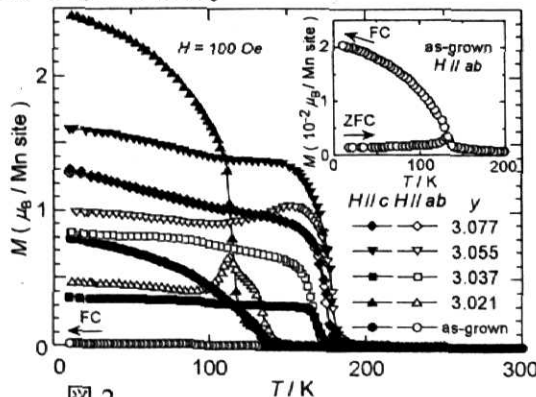


図 2. 過剰酸素量制御した $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_y$ 単結晶の磁化の温度依存性。

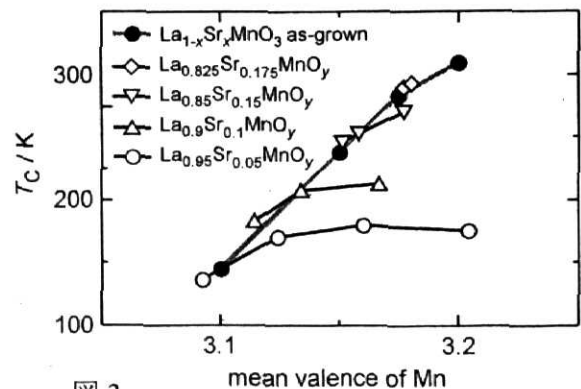


図 3. 過剰酸素量制御した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_y$ 単結晶における T_C と Mn の平均価数の関係。

氏 名 横田 有為

Ⅱ (1) 学術雑誌等に発表した論文A (掲載を決定されたものを含む.)

共著の場合、申請者の役割を記載すること.

(著者、題名、掲載誌名、年月、巻号、頁を記入)

[査読付きプロシーディングス]

学会名 : 2006 MRS Fall Meeting Symposium QQ

共同研究者 : Yuui Yokota, Jun-ichi Shimoyama, Tetsuro Ogata, Shigeru Horii and Kohji Kishio

題名 : Physical Properties of Oxygen Composition Controlled $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_y$ Single Crystals.

番号 : 0988-QQ09-12

[論文(査読中)]

雑誌名 : Solid State Communications

共同研究者 : Yuui Yokota, Jun-ichi Shimoyama, Tetsuro Ogata, Shigeru Horii and Kohji Kishio

題名 : Dramatic effects of excess oxygen on physical properties and crystal structure of $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_y$ single crystal.

氏 名 横田 有為

Ⅱ (2) 学会において申請者が口頭発表もしくはポスター発表した論文

(共同研究者 (全員の氏名)、題名、発表した学会名、場所、年月を記載)

[口頭発表]

学会名 : 平成 18 年度春季 第 53 回応用物理学会
共同研究者 : 横田有為、下山淳一、尾形哲朗、堀井滋、岸尾光二
題名 : 過剰酸素を導入した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_y$ 単結晶の磁化特性
場所 : 武蔵工業大学
年月 : 2006 年 3 月 22 日

学会名 : 2006 年秋季大会 日本物理学会
共同研究者 : 横田有為、下山淳一、尾形哲朗、堀井滋、岸尾光二
題名 : 不定比酸素量を制御した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_y$ 単結晶の物性
場所 : 千葉大西千葉キャンパス
年月 : 2006 年 9 月 23 日

[ポスター発表]

学会名 : The Jan Evetts and 7th SCENET School of Superconducting Materials and Applications
共同研究者 : Yuui Yokota, Jun-ichi Shimoyama, Tetsuro Ogata, Shigeru Horii and Kohji Kishio
題名 : Effects of excess oxygen on the physical properties of $\text{La}(\text{Sr})_{3/27}$ and $\text{La}(\text{Sr})_{1/13}$.
場所 : Camerino, Macerata, ITALY
年月 : July 24, 2006

学会名 : Symposium on Panoropic Assembling and Highly Ordered Functions for Rare Earth Materials
共同研究者 : Yuui Yokota, Jun-ichi Shimoyama, Tetsuro Ogata, Shigeru Horii and Kohji Kishio
題名 : Relationship Between Magnetic Properties and Oxygen Nonstoichiometry in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_y$ Single Crystals.
場所 : Wakayama, JAPAN
年月 : October 5, 2006

学会名 : 4th COE21 International Symposium on Human-Friendly Materials Based on Chemistry
共同研究者 : Yuui Yokota, Jun-ichi Shimoyama, Tetsuro Ogata, Shigeru Horii and Kohji Kishio
題名 : Effects of Excess Oxygen on Physical Properties of $\text{La}(\text{Sr})\text{Mn}_{1/13}$ Single Crystals.
場所 : Yayoi Auditorium
年月 : October 10, 2006

学会名 : 2006 MRS Fall Meeting
共同研究者 : Yuui Yokota, Jun-ichi Shimoyama, Tetsuro Ogata, Shigeru Horii and Kohji Kishio
題名 : Physical Properties of Oxygen Composition Controlled $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_y$ Single Crystals.
場所 : Boston, Massachusetts, USA
年月 : November 30, 2006

学会名 : BK21 and COE JOINT SEMINAR IN SEOUL 2006
共同研究者 : Yuui Yokota, Jun-ichi Shimoyama, Tetsuro Ogata, Shigeru Horii and Kohji Kishio
題名 : Effects of Excess Oxygen on Physical Properties for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_y$ Single Crystals.
場所 : Seoul National University, South Korea
年月 : December 11, 2006