

主 論 文 要 旨

報告番号	甲 乙 第 号	氏 名	神原 陽一
主 論 文 題 目： Cr スピネルおよび Mn ペロブスカイト関連硫化物の異常磁気物性と相関電子状態			
(内容の要旨) 近年、物質中の電子の持つ電荷以外の自由度、つまりスピン、軌道をも制御対象とした新しい技術スピエレクトロニクス・オービトロニクスを創造しようという研究が盛んに行われており、強相関電子系をはじめとする材料/デバイス探求がさまざまな手法で集中的になされている。本研究では強相関電子系カルコゲン化合物であるスピネル型カルコゲン化合物 $M\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($M =$ 遷移金属等)、及びペロブスカイト関連層状硫化物について、バンドフィリング制御等の電子状態制御を行い、その物性を明らかにした。1章では研究背景と目的について述べている。2章ではサンプル合成と物性測定方法について述べている。3章ではスピネル型 $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の磁気輸送現象に対するMn置換効果について述べている。Mn置換量の増加はフェリ磁性領域で共存する常磁性相の割合を増加させると同時に磁気ポーラロンを増加させ、磁気抵抗性能を向上させることがわかった。また、 $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の電気抵抗温度依存性を観察したところ、 T_g 以下ではFe 3d 軌道が軌道液体状態に転移していることが推測される。4章ではスピネル型室温強磁性金属 $\text{Cu}^{1+}(\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{4+})_2\text{S}_4$ (A は非磁性イオン)における $\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{3+}$ のバンドフィリング制御の結果について述べている。 Cu^{1+} サイトへの Mg^{2+} 、 Ge^{4+} 部分置換を行い、磁気輸送特性の観察を行ったところ、 $\text{Cu}_{1-x}\text{A}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($A = \text{Mg}, \text{Ge}$) は磁場 $H = 0.03$ T において異常磁気転移温度 (T_m) が存在しZFCとFCで違いが生じる磁化履歴依存性を示した。 T_m 以下ではスピングラス的 (もしくはメタ磁性的) な磁気秩序と強磁性の共存状態であることがわかった。この磁気抵抗の挙動は式 $= aH^2 - bH^n$ ($n: 0 \sim 1$) で表わされ、第1項は磁場による伝導電子の軌道の散乱による正の磁気抵抗を示し、第2項はスピングラス的な乱れた磁気秩序 (散乱要因) が外部磁場により減少することによる散乱の低減 (負の磁気抵抗) を示す。また $\text{Cu}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の場合 $x > 1/8$ で非金属強磁性体に転移した。5章においてはスピネル型磁性半導体 $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ を熱処理により、 p 型、 n 型に変化させた系の磁気輸送現象について述べている。350 Kでは p 型が n 型よりも2倍の磁気抵抗を示すことが明らかになった。Cu 2p XPSスペクトルの測定から、 $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ が p 型では $\text{Fe}^{3+}_{0.5}\text{Cu}^{1+}_{0.5}\text{Cr}^{3+}_2\text{S}_4$ の電子状態であるが、 n 型では $\text{Fe}^{3+}_{0.5-\delta}\text{Fe}^{2+}_{\delta}\text{Cu}^{1+}_{0.5-\delta}\text{Cu}^{2+}_{\delta}\text{Cr}^{3+}_2\text{S}_4$ という混合原子価状態にあり、 n 型キャリアとなる要因はFeの混合価数状態により生じた Fe^{2+} がフェルミ準位の上方にドナー準位をつくるためと考えられる。このことから熱処理条件により $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ は不純物ドーピングの必要なくキャリアタイプ (正孔, 電子) の変化を導入できる室温スピン偏極(強磁性)半導体である可能性があることがわかった。6, 7章では層状Mn酸化硫化物 $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ 及び $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}\text{S}_2$ におけるキャリアドーピングと電子状態解析について述べておりバンドフィリング制御によるオキシ硫化物半導体の設計指針に関連する知見を得た。8章ではここまでの総括を述べ、今後の課題について述べている。 これらの結果から、本論文はスピネル型カルコゲン化合物および層状 Mn 酸化硫化物に対しバンドフィリング制御を行い、 T_c の制御を実現した。また磁気ポーラロン濃度および有効質量の変化により磁気抵抗性能の向上を促せることを証明し、これらの系の強相関電子状態と特異な磁気物性やその制御要因を明らかにした。			