

別紙 1 - 1

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

氏 名 浅井 晋一郎

論 文 題 目

Spin-State Control and Ferromagnetism in LaCoO_3 through
Non-Magnetic-Ion Substitution Effects

(非磁性イオン置換効果を通して起こる LaCoO_3 におけるスピン状態制御
と強磁性)

論文審査担当者

主 査

名古屋大学大学院理学研究科教授 博士(工学) 寺崎一郎

委 員

名古屋大学大学院理学研究科教授 理学博士 伊藤正行

名古屋大学大学院理学研究科教授 理学博士 佐藤憲昭

名古屋大学大学院理学研究科教授 理学博士 河野浩

名古屋大学大学院理学研究科准教授 博士(学術) 松下未知雄

論文審査の結果の要旨

別紙 1 - 2

1986年の高温超伝導の発見以来、新物質開発と新物性の探索は物性物理の中心課題の一つとなった。多くの遷移金属酸化物では伝導電子が持つ電荷、スピン、軌道といった内部自由度が秩序化し、多彩な電子相が発見されてきた。スピン状態は、遷移金属酸化物が示す内部自由度の一つで、電子間に働くフントの規則と周囲の酸素イオンからの静電ポテンシャルとの競合によって生じる。フントの規則が優勢な場合、イオンは全スピンを最大にした高スピン状態をとり、反対の場合は低スピン状態をとる。とりわけ興味深い系が LaCoO_3 である。この物質中のコバルトイオンは+3価で、全スピン $S=0$ の低スピン状態と全スピン $S=2$ の高スピン状態がほぼ縮退しており、温度・磁場・圧力・化学置換によって状態が相転移を経由せず急速に変わる。この現象はスピントロニクスオーバーと呼ばれる。しかも中間スピン状態という $S=1$ の励起状態も理論的に予言されている。基底状態のコバルトイオンは低スピン状態にあるが、室温のスピン状態は半世紀に及ぶ議論にもかかわらず学術的な合意が得られていない。

この問題に対し、申請者は LaCoO_3 におけるコバルトイオンの置換効果を調べ、スピン状態の制御と解明を目指した。測定方法は放射光X線回折、中性子回折、磁化測定を併用し、実験結果を申請者自身で開発した方法で解析した。

申請者は置換元素にロジウムを選び $\text{LaCo}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ で表される多結晶試料を作製した。ロジウムは周期表でコバルトの真下にあり、低スピン状態が安定なイオンである。申請者は、一連の試料の放射光X線回折と中性子回折を行い、結晶構造を精密に解いた。その結果、ロジウム置換によって LaCoO_3 のスピントロニクスオーバーが抑えられることを見出した。

次に申請者は磁化の精密測定を行い、高スピン状態のコバルトイオンの密度を見積もった。その結果から、 LaCoO_3 の室温の磁性が高スピン状態と低スピン状態の混合状態として理解できることを示した。さらに申請者はロジウム置換量 x が 0.1 から 0.5 までの組成で、この系が強磁性を示すことを初めて見出した。 LaCoO_3 と LaRhO_3 はともに低温で非磁性の酸化物であるから、申請者の発見は非磁性物質の混晶に強磁性が発現したことを意味し、注目すべき成果である。

最後に申請者は、ロジウムの参照実験としてガリウム置換効果を調べた。その結果、ガリウム置換は系の磁性を失わせることがわかった。これはロジウム置換が系を強磁性にすることと対照的である。このような置換効果が可能なためには、少なくとも2種類のスピン状態が LaCoO_3 の中に存在しなければならない。申請者は以上の解析によって、ガリウムイオンは高スピンのコバルトイオンを優先的に置換し、ロジウムイオンは低スピン状態のコバルトイオンを優先的に置換するという解釈を示した。

これらの成果は、よく評価された試料と精密な実験結果から LaCoO_3 のスピン状態を定量的に論じたものであり高く評価される。特に室温のスピン状態を2種類の不純物置換で明らかにした手法は洗練されており、半世紀を超える議論に強い実験的制約を投げかけた点は重要である。また、申請者の提案した磁化率と体積の解析方法は、他のコバルト酸化物にも応用可能である。以上の理由により、申請者は博士（理学）の学位を与えられるに相応しいと認められる。