

論文の内容の要旨

論文題目 マンガン酸化物薄膜の相制御

氏名 大島弘敬

電子同士が互いに強く影響し合い協力的に電子状態を決定する「強相関電子系」といわれる物質群においては、何らかの因子のわずかな変化が大きく系の状態を変化させることが知られており、よってその物質の相を自在に操る「相制御」が可能であると期待される。強相関電子系の一つであるペロフスカイト型マンガン酸化物は、電荷、スピン、軌道、そして格子の自由度が強く結合しており、バンド幅やフィリングを変化させることにより多彩な相図を描く。また拮抗した相互作用により多重安定状態が実現される。本研究の目的は、ペロフスカイト型マンガン酸化物薄膜における「新質な相制御の探索的研究」及び「相制御された系の物性研究」である。バルク結晶で見られる相制御は原理的には薄膜でも実現可能であると考えられ、また薄膜ならではの新たな物性の実現も期待される。薄膜化は透過光による光物性測定や、表面の走査型プローブ顕微鏡による測定を可能とし、基板による制御という新たな方法も生み出す。またデバイス化に際しては必須である。

本論文においては、まず絶縁体薄膜における光・電場誘起スイッチングの実現、そして基板によって軌道制御された系の光励起効果などについて報告する。また不純物としてCrをドーピングした系について、磁気ドメイン構造とその印加磁場に対する応答を低温磁気力顕微鏡で観察した。更に光励起による永続的なコンダクタンスの上昇 (persistent photoconductivity) を見出し、光学測定から電子状態に関する知見を得た。これらの実験結果について報告及び議論を行なう。

バンド幅の狭い系では、二重交換相互作用と電荷-軌道整列及びヤーン・テラー歪みが競合し、金属状態と絶縁体状態とがエネルギー的に非常に近い状態になり得る。磁場の印加による絶縁体-金属転移の他にも、バルク結晶においては様々な外場による転移が知られている。Sm_{1-x}Sr_xMnO₃のバルク結晶は、 $x = 0.5$ の時には基底状態において絶縁体であるが $x = 0.45$ では金属状態となる。薄膜においてこのような絶縁体-金属転移近傍の試料を得るために、Sm_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃の薄膜を pulsed-laser deposition 法により、様々な面内格子定数を持つ基板上に作製した。エピタキシャル薄膜の場合、格子定数は基板の影響（ストレス）を

受け変化し、よって一般にその物性は基板に依存する。7 T までの磁場下での抵抗率の温度依存性測定により、SrTiO₃ (001) 基板の上に作製したエピタキシャル薄膜のみ、絶縁体-金属転移を見出すことが見出された (Fig. 1 左)。また試料に低温で電場を印加することにより、他のマンガン酸化物バルク結晶同様の電場誘起スイッチングの実現を見出した。スイッチングの敷居電圧はヒステリシスを示し (Fig. 1 中)、また試料にかかる電圧-電流特性は負性抵抗を示すことがわかった。これは低抵抗領域がフィラメント状にパスをつくっていることを示唆している。30 K において、試料に 370 V の電場を印加した状態で 70 μJ のレーザーパルス (6 ns, 532 nm) を照射することにより、光誘起スイッチングが起きることを見出した。この場合も振舞はバルク結晶で見られる光誘起転移と同様であり、低抵抗状態は電場の印加によって維持される (Fig. 1 右)。

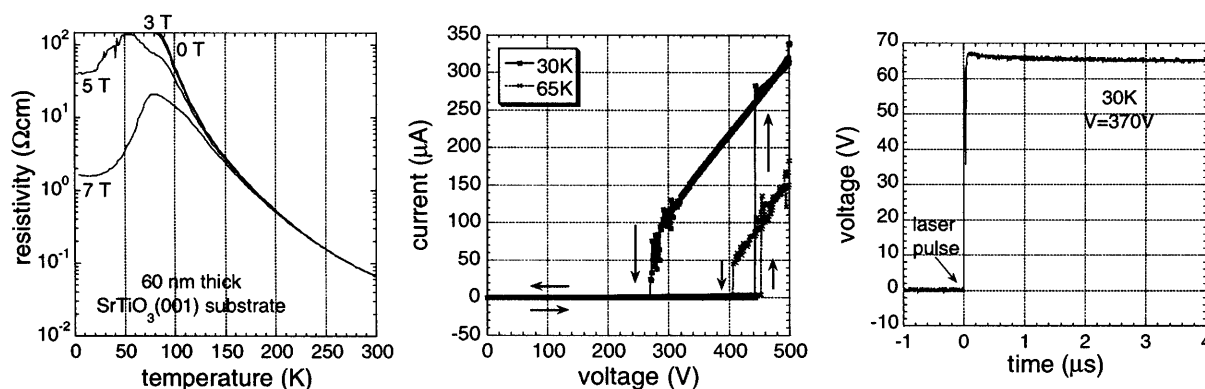


Fig. 1. (左) Sm_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ / SrTiO₃の抵抗率の温度依存性. (中) 電場誘起スイッチング. (右) 光誘起スイッチング.

一方他の制御方法としては、基板からのストレスによる相制御が挙げられる。薄膜を基板の面内格子定数を保ったまま堆積させることにより、組成の全く等しい薄膜の格子定数のみを制御することが可能である。面内の格子定数変化は MnO₆の歪みを通して Mn サイトにおける電子の形 (軌道) を変化させ、軌道の異方性は、薄膜の電子状態 (相) を変化させる。その一例として、La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃のエピタキシャル薄膜を LaAlO₃, LSAT 及び SrTiO₃基板の上に作製し、それぞれ絶縁体及び金属となることを確認した (Fig. 2)。まずこれらの格子歪みにより相制御された系における光励起効果を調べた。実験においては CW-YAG laser (1.17 eV) で系を弱励起した時の抵抗の変化を測定した。光吸収による温度上昇の効果を分離するために、励起光を周波数 f でチョッピングして、抵抗変化の f 依存性を測定した。熱伝導方程式により、レーザー照射による温度上昇は $1/\sqrt{f}$ に比例する。絶縁体試料 (LaAlO₃基板) においては、光励起は温度上昇に寄与するのみであったが、金属試料 (LSAT 基板) においては、温度変化とは別の、光に追従する変化が見られた (Fig. 3)。この変化は、何らかの電気伝導を阻害する寿命の長い励起状態の存在を示唆するものである。金属-絶縁体転移温度近傍で大きくなることから、光によって高温相 (コヒーレントな伝導が断ち切られた状態) の注入が行なわれ、揺らぎの大きい領域ではその寿命が長くなっているのではないかと考えられる。

また基板による相制御は薄膜の物性に異方性をもたらす。その異方性に関する考察及び検出を行なった。まず誘電率の異方性が、全反射配置における反射率偏光依存性にどの様に影響を及ぼすかを行列法を用いた計算により見出した。反射スペクトルは偏光依存性を示し、また膜厚に強く依存して複雑な形状となる。次に傾き基板を用いた面内及び垂直電気伝導度測定により、2次元的な金属状態となっている試料の伝導度異方性を測定し、1桁程度異なる事を見出した。この値はバルク結晶に見られる異方性と比較すると小さい。また基板を機械的歪みによって変化させ、それによる薄膜の格子制御を行なった。それにより軌道間

のトランスファー積分増大方向への変化が、抵抗を減少させる事を見出した。

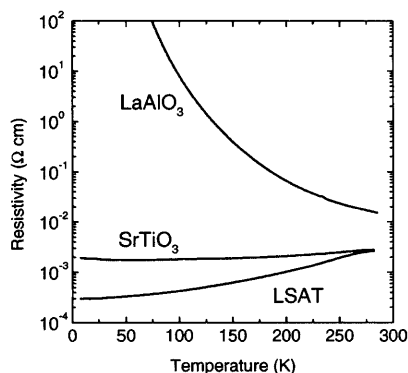


Fig. 2. LaAlO₃, LSAT, SrTiO₃基板上的 La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ 薄膜における抵抗率の温度依存性.

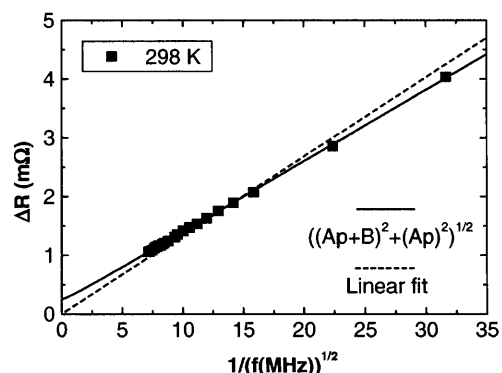


Fig. 3. 光励起による抵抗率変化のチョッピング周波数依存性.

Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃などの電荷-軌道整列絶縁体の Mn サイトを数%の Cr で置換すると、絶縁体-金属転移が引き起こされる。Cr³⁺ イオンの電子状態は Mn⁴⁺ と等しく、この転移は電荷-軌道整列状態における長距離秩序に動かないホール及び軌道欠損が導入され、それがクエンチされた「ランダム場」として働くことによると説明される。ランダム場により長距離秩序にフラストレーションが生じ、その結果二重交換相互作用による強磁性金属相の方が安定となるのである。この系に特徴的な現象として、散漫相転移、相分離、そして遅い緩和が挙げられる。これらは全て、強誘電体において電荷分布によるランダム場が引き起こす「リラクサー」挙動と等しく、アナロジーが成り立つことを示唆している。Cr-doped Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃の薄膜を MgO(001) 基板上に作製し、バルク結晶同様に絶縁体-金属転移が起きることを確認した (Fig. 5 inset). 転移温度領域や抵抗率は膜厚に依存し、これはパーコレーション伝導の次元性を反映していると考えられる。その散漫相転移における磁区の挙動を低温走査型磁気力顕微鏡 (MFM) で観察した (Fig. 4). 印加磁場に依存した様々な長さスケールの磁区構造が見られ、磁場の反転に対してリラクサー的な遅い応答が確認できる。

Pr_{0.5}Ca_{0.5}Mn_{0.96}Cr_{0.04}O₃薄膜の強磁性金属相において CW-YAG laser (1.17 eV) を照射することにより、永続的光伝導が生じることが見出された (Fig. 5). 光誘起コンダクタンスは低温ほど大きく、ヒステリシス領域である 70 K 及びそれ以上では見られなかった。磁化、及び赤外吸収スペクトルの光照射による変化はほとんどなく、よってコンダクタンスの増加程度の強磁性金属相の増加はない。変化の符号や再現性からこの現象は温度上昇や試料の変質によるものではなく、また低抵抗状態の維持に電場は必要ないため、これまでに知られている光誘起絶縁体-金属転移とも異なる。Cr-doped Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃の強磁性金属相は相分離状態にあり、電気伝導はパーコレーション的であると考えられる。強磁性金属クラスターの境界領域は不安定であり、光がその部分に働きかけることによりクラスター間のつながりに変化が生じて伝導パスが生成されると考えることによって、コンダクタンスの増加は説明可能である。パーコレーション伝導においては、金属領域の変化が微小でもコンダクタンスが大きく変化することは可能であり、よって実験結果とは矛盾しない。また Fig. 6 に Pr_{0.5}Ca_{0.5}Mn_{0.96}Cr_{0.04}O₃薄膜の赤外吸収スペクトルを示す。絶縁体相においては温度の低下に従って 0.2 eV 以下にギャップが成長していき、強磁性金属相の出現と共にまたギャップが埋まっていく様子が見られる。

以上、マンガ氧化物薄膜において種々の手法を用いた相制御を実現し、物性、外場に対する応答、そしてその物理の研究を行なった。これらの結果は、薄膜の相制御もバルク結晶と共通の物理を用いて理解可能である事を示唆すると共に、薄膜特有の物性や検出方法の有用性を示している。

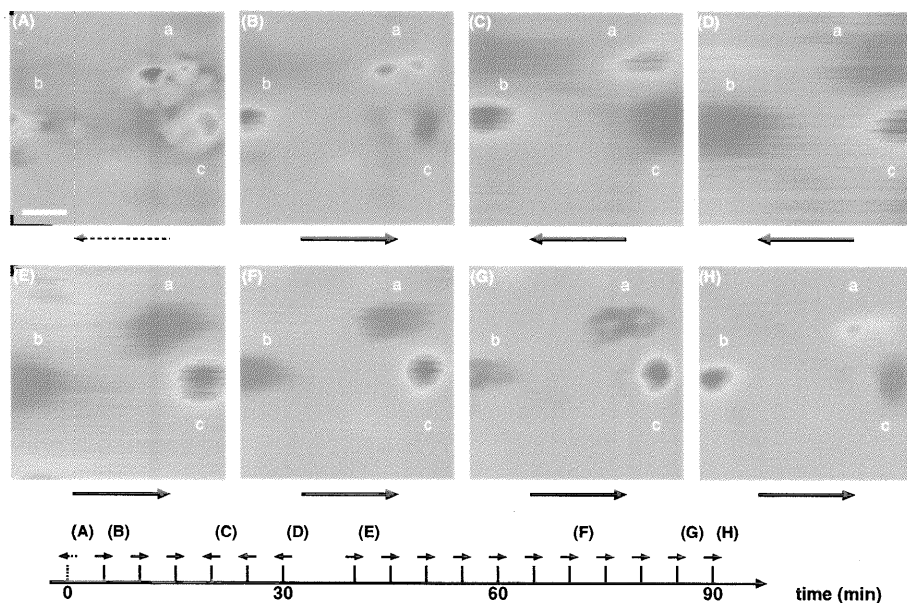


Fig. 4. $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.96}\text{Cr}_{0.04}\text{O}_3$ 薄膜における磁区構造の MFM 像 (95 K). (A) の白線が $1 \mu\text{m}$ を表す. 図の下に実験の過程 (磁場印加 (30 mT, 1 s) 及びその方向) を示す. 各スキャンは磁場印加後 5 分程度かけて行なわれた.

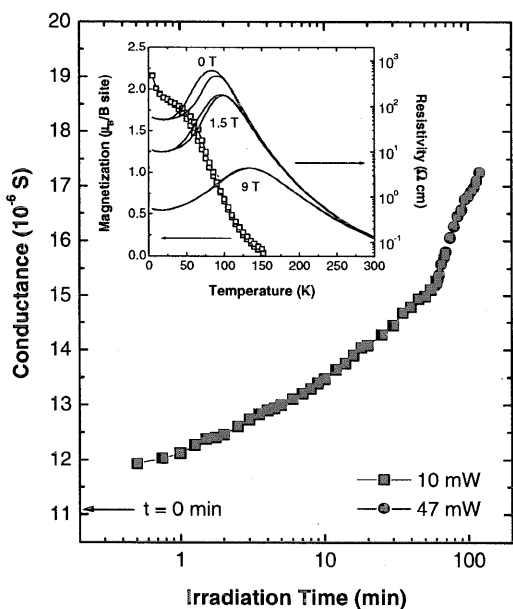


Fig. 5. $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.96}\text{Cr}_{0.04}\text{O}_3$ 薄膜における照射時間に対するコンダクタンス (20 K). インセットは抵抗率と磁化の温度依存性.

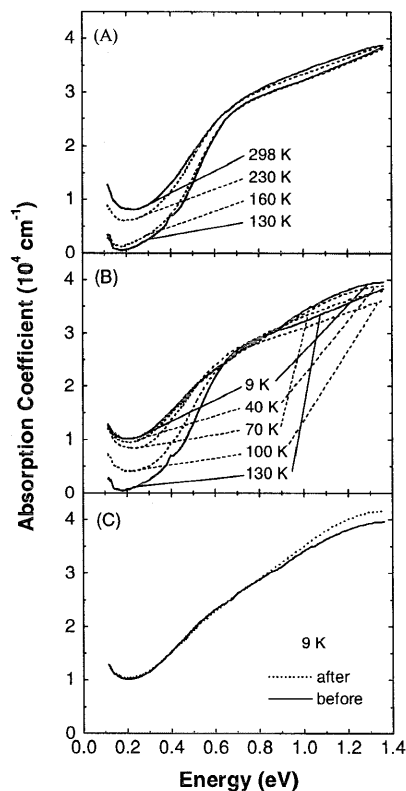


Fig. 6. $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.96}\text{Cr}_{0.04}\text{O}_3$ 薄膜の吸収係数. (A) 298 K - 130 K, (B) 130 K - 9 K, (C) 9 K, CW-YAG レーザーによる光励起 (65 mW, 30 分) の前後.