

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 大島 弘敬

本論文は、マンガン酸化物薄膜において、さまざまな外場を用いてその相制御を試みた探索的な研究の成果をまとめたもので、全6章よりなる。

ペロフスカイト型マンガン酸化物は、3d 原子軌道に由来し伝導を担う e_g 軌道の電子(その電荷、スピン、軌道)と、磁化を担う t_{2g} 軌道の局在電子(スピン)、それにイオンの変位(格子)という多数の自由度が複雑にしかも強く相互作用しあって物性を支配している、いわゆる強相関電子系の典型例の一つである。この物質群は、1980年代終わりから90年代初頭にかけての超巨大磁気抵抗効果の再発見を契機として爆発的に研究が進展した。その結果、強相関電子系のもつ著しい特徴である多重相安定性を反映して、さまざまな外場によって誘起された相転移が見出され、この現象を応用した「酸化物エレクトロニクス」が提唱されるに至った。しかし、これらの外場誘起相転移は、従来もっぱらバルク結晶において研究され、応用を視野に入れた薄膜に関する研究はごく一部にとどまっていた。そこで、本研究では、バルク結晶に見られた相制御の概念がどこまで薄膜に適用可能であるか、またバルク結晶には無い薄膜特有の相制御が可能であるかという二つの視点から、多数の薄膜試料を作製し、その物性評価、外場に対する応答を調べた。

第1章では序論として、ペロフスカイト型マンガン酸化物において重要な電荷、スピン、軌道、格子の自由度と、それらの間に働くと考えられる相互作用を簡潔にレビューし、これらの相互作用の結果生じる外場誘起相転移の典型例を挙げて、本研究との関係を示し、その意義と目的について説明している。

第2章では本研究において立ち上げたレーザーアブレーション装置の概略を説明している。

第3章では、バルク結晶で見られた電場、および光励起による絶縁体・金属転移が薄膜試料においても再現するかどうかを検討した。この目的のために、バルク試料の相図において金属と絶縁体の境界ではあるが僅かに絶縁体側に位置する $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ を、格子定数が全体で5%異なる6種類の基板上に作製した。格子ミスマッチが3%と最も大きかった YAlO_3 基板を除いて、薄膜試料はいずれも基板格子に対してエピタキシャルに成長し膜質も良好であったが、予備実験として行った磁場誘起相転移を示した試料は、 $\text{SrTiO}_3(\text{STO})$ 上に作製したもののみであった。このSTO上の試料については、電場およびパルスレーザー照射による相転移が観測され、定性的にはバルク試料におけると同様の振舞いを見せたが、転移を生じさせるに必要とする外場の強度ははるかに強く、定量的に明確な差が見られた。また、他の基板上の試料については転移を見ることはできず、この点もバルク試料とは振舞いが異なった。

以上の結果から、基板が薄膜の相決定に与える影響が強いことが明らかとなったので、むしろ基板による規制がある状態を基底状態とし、これからの変調法を探ろうとした試みが、第4章に述べられている。ここでは、基板により強く相規定された薄膜試料に作用する外力として、光励起および基板の機械的変形を取り上げた。また、基板により誘起された物性の

異方性の検出も行われている。弱励起の極限を探るため、光励起では CW レーザを使用して伝導度の変化を観察したが、多くの場合に温度上昇が最も顕著な効果であって、光電流に相当する信号を全く検出できないという、パルス励起の場合とは顕著に異なる結果になった。また、絶縁体・強磁性金属転移近傍では、光励起による抵抗の明らかな増加が見られた。このような現象は従来探索されて来なかった領域に属し、その物理的解釈も全く不明のままであるが、外場誘起相転移における光の働きを理解する上で重要なヒントを与えられられる。さらに、基板の機械的変形による変調では、変形に比例し、かつ異なる格子定数を持つ基板上の薄膜試料の振舞いに外挿できるような、線形の応答が得られた。光励起の場合とは逆に、格子変形に伴う相転移があるとするれば、このような線形の関係は理解できないものである。さらに、格子歪みによってもたらされた軌道偏極に起因する薄膜試料の伝導異方性は、傾き基板を用いて測定され、面内と面間で一桁程度伝導度が異なることが示された。

第 5 章では、薄膜試料における不均一性の問題を取り上げ、Mn を Cr で置換した $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.96}\text{Cr}_{0.04}\text{O}_3$ の一つの組成について、多方面からの検討を行っている。この場合 Cr は Cr^{3+} の形で安定であり、電子状態が Mn^{4+} と等価であるために、結晶中に固定した e_g 電子欠損を導入したことに相当し、乱雑外場の効果を通じて電荷・軌道秩序を不安定化させ、強磁性金属相の出現を促す。これは、秩序が生じて初めて作用する外場であるため、その相関長は実際の Cr の分布とは無関係なメソスコピックな大きさを取り得る。この状況を実空間で調べるため、磁気力顕微鏡による強磁性ドメインの観察を行い、数百ナノメートル以上に及ぶパターンを観測した。ドメイン構造の印加磁場に対する応答は通常の磁性体と異なり極めて緩慢であり、乱雑外場によって引き起こされた、いわゆるリラクサー的挙動を示す。また、電荷・軌道秩序が現れた後はじめて強磁性秩序が生じる様子を可視・赤外分光で確かめた。この、不均一状態に対する光励起効果を観測し、磁場などの補助外場を用いない永続的光伝導現象を初めて観測することに成功した。また、光照射下での可視・赤外分光、磁化測定から、光によって励起された強磁性金属相は測定限界以下の量であることを示した。このことから、この薄膜試料においては、電気伝導がパーコレーション的であり、永続的光伝導は、伝導の隘路にあたる金属領域間の不安定部分にのみ光が働きかけることによって実現していると推測している。これは、伝導を外場で制御しようとするときに注目されるべき視点である。

第 6 章は結論である。

以上要するに、本研究は、未だよく理解されていないマンガン酸化物薄膜における外場による相制御を目指し、薄膜製造装置の立ち上げから作製・評価までを一貫して行い、薄膜が材料としてバルクとどのように異なるかを示し、また薄膜特有の性質を利用した相制御法の開発を試みたものである。結果の物理的な解釈については多くを将来の研究に残すものの、得られた知見は、酸化物エレクトロニクスを実践しようとするときに有用であり、今後、工学の発展に貢献するところが大きい。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。