

## 論文の内容の要旨

論文題目 マンガン・ルテニウム酸化物の薄膜と人工格子の物性

氏名 高橋 圭

遷移金属酸化物は電子相関が強いため、スピン・電荷・軌道が絡んだ多彩な物性が出現する。その例の一つとしてペロブスカイト構造の  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  系で見られる室温付近の数十%もの超巨大磁気抵抗 (GMR) がある。その発見以来マンガン酸化物の研究は理論・実験ともに盛んに行なわれており、近年のこの系に関する理解は目覚ましいものがある。一方、 $\text{SrRuO}_3$  は同じ d 電子系ペロブスカイト酸化物の強磁性金属であるが、単結晶の作製が困難である事などの理由から基本的な物性すらまだ理解されていないことが非常に多い。

そこで、 $\text{SrRuO}_3$  単結晶薄膜の作製と異常ホール効果・カー効果の測定を行い  $\text{SrRuO}_3$  の物性を詳細に調べること、さらにそのスピン偏極率を実験的に測定するために  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  とのトンネル接合を作製し磁気抵抗を測定し評価することを目的の一つとした。

$\text{SrRuO}_3$  単結晶薄膜の合成はレーザーアブレーション法を用いた。 $\text{SrTiO}_3$  (001) 基板上にコヒーレントなエピタキシーを実現させ、面内の格子定数が基板と一致し c 軸長が伸ばされた tetragonal 結晶薄膜を作製した。図 1 に  $\text{SrRuO}_3$  単結晶薄膜の異常ホール係数とホール伝導率の温度変化を示す。Karplus、Luttinger らのバンド理論[1]では異常ホール係数はスピン軌道相互作用を取り入れると抵抗率の 2 乗に比例する。しかし、 $\text{SrRuO}_3$  の異常ホール係数は通常の彼らの理論では説明出来ない温度依存性を示す事、また低温での温度依存性がこれまでに報告された結果[2][3]と大きく異なる事が分かった。これは  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  系の異常ホール係数が広い温度範囲で抵抗率の 2 乗に比例すること

を考えると興味深い結果である。

光磁気カー効果は伝導率テンソルの非対角項  $\sigma_{xy}(\omega)$  によって生じる現象であり、周波数ゼロの極限がホール効果に対応するものである。従って、SrRuO<sub>3</sub> の光磁気カー効果、特に低エネルギー領域のスペクトルは“異常な”異常ホール効果の理解につながると考えられる。カー効果は円偏光変調法で測定した。

図2に様々な温度でのカー回転角  $\theta$ 、カー楕円率  $\eta$  の周波数依存性 ( $E=0.2-4.2$  eV) を、図3に  $\theta$ 、 $\eta$  と反射率測定から求めた  $\sigma_{xx}(\omega)$  から導出した伝導率テンソルの非対角項:  $\sigma_{xy}(\omega)$

の実数項と虚数項の周波数依存性を示す。図2から、1.8 eV と 3.2 eV 付近に低温で大きくなる構造があり大きな回転角 ( $\sim 0.7^\circ$ ) を示している事が分かる。図3の  $\sigma_{xy}(\omega)$  の同じ領域をみると、1.8 eV 付近には構造が無く、3.2 eV 付近には低温で大きくなる構造があるのが分かる。これは、カー回転角の 1.8 eV 付近の構造が  $\sigma_{xy}(\omega)$  の構造に起因するのではなく、ちょうどプラズマエッジで  $\sigma_{xx}(\omega)$  が極小をとる構造を持つことに起因すると考えられ、3.2 eV の構造は O2p から Ru4d への遷移の際に生じる成分であると考えられる。  $\sigma_{xy}(\omega)$  の 0.3 eV 付近の構造の起源をマグネトプラズマ共鳴と考えてフィットしてみたが良くフィットしなかった。これは、この構造がインコヒーレントな伝導の非対角成分のスペクトルと考えなくてはならないことを示唆していると考えられる。

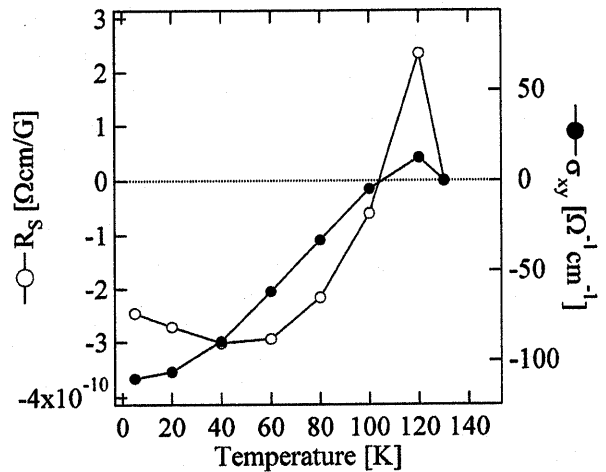


図1 : SrRuO<sub>3</sub> 薄膜の異常ホール係数とホール伝導度の温度依存性。

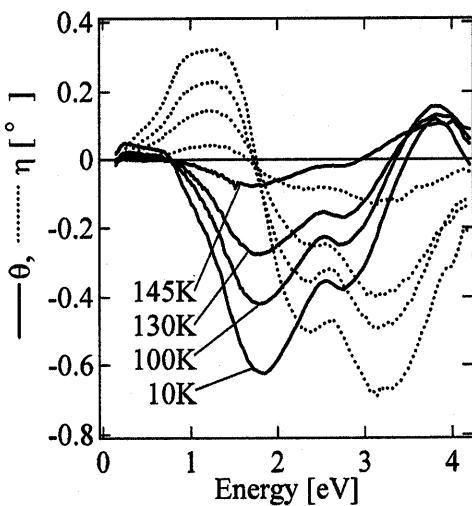


図2 : 実線 : カー回転角  $\theta$ 、点線 : カー楕円率  $\eta$  の周波数依存性。

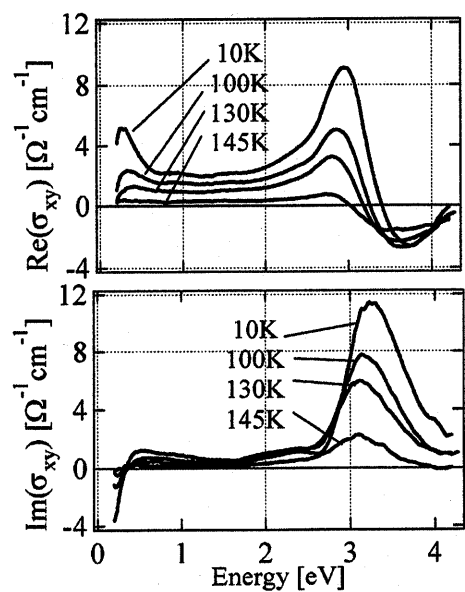


図3 :  $\sigma_{xy}(\omega)$  の実数項と虚数項の周波数依存性。

SrRuO<sub>3</sub> のスピン偏極率を評価するためにスピン偏極率がほぼ+100 % (ハーフメタル) である La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> とのトンネル接合の磁気抵抗を測定した。絶縁層には格子のマッチングを考慮し SrTiO<sub>3</sub> を用いた。図4にトンネル接合の各層の磁化の方向とトンネル磁気抵抗率の磁場依存性を示す。バックグラウンドの負の磁気抵抗を無視すると磁化の向きが平行のときの方が反平行のときより抵抗が高いという正の磁気抵抗をはっきり示している事が分かる。正の磁気抵抗の最大値から SrRuO<sub>3</sub> のスピン偏極率を見積もると約-12 % となり、バンド計算の結果 (-14.5 %) [4]、超伝導との接合の実験結果 (-9.5 %) [5]

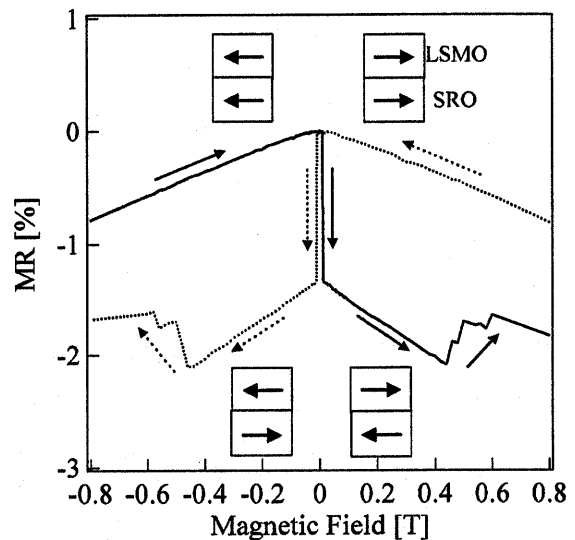


図4 : 10 Kでのトンネル接合の磁気抵抗率の磁場依存性。

から見積もった値に近い値である。また、これは全て酸化物で形成した強磁性トンネル接合において明確に正の磁気抵抗を見出した初めての例である。

強相関電子系では、その物性がスピン・電荷・軌道の変化に非常に敏感なことから、界面での数ユニットセル領域の電荷のドーピング、あるいは界面での最近接原子間のスピン相互作用が起きただけでその界面の物性が大きく変化する(相転移すら起こす)可能性がある。そこで、接合界面で電荷移動の起こる可能性の高い2つの物質が交互に積層した超格子を作製し、界面の物性を評価する事を目的とした研究を行なった。

G-type 反強磁性絶縁体 CaMnO<sub>3</sub> に Ru をドーピングした CaMn<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>3</sub> は、Mn<sup>4+</sup> + Ru<sup>4+</sup> → Mn<sup>3+</sup> + Ru<sup>5+</sup> に相当する電荷移動が起こり、Mn の e<sub>g</sub> 軌道を占める電子が0個または1個のBサイトイオンの混合となり二重交換相互作用が効きやすくなった結果、強磁性金属に変化することが報告されている[5]。そこで、超格子に用いる2つの物質に、G-type 反強磁性絶縁体 CaMnO<sub>3</sub> と常磁性金属 CaRuO<sub>3</sub> を選び実験を行なった。試料はレーザーアブレーション法で LaAlO<sub>3</sub> (001) 基板上に[001]方向に積層する超格子を作製した。層数は製膜中に RHEED(reflection high energy electron diffraction) の鏡面反射強度をモニタリングし1層1層数えることによって制御した。逆格子点(114)付近の四軸のXRDマッピングの結果、超格子の面内の格子定数は基板と一致しておりコヒーレントなエピタキシーが実現し各界面で格子のミスフィット転位のないほぼ理想的な界面が出来ていることを確認した。図5にCaMnO<sub>3</sub>を10unitに固定しCaRuO<sub>3</sub>の層数を変えた[CaMnO<sub>3</sub>(10)/CaRuO<sub>3</sub>(N)]<sub>15</sub>超格子(N=2, 6, 10)、CaMnO<sub>3</sub>単層膜、CaRuO<sub>3</sub>単層膜、及びCaMn<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>3</sub>固溶体薄膜(x=0.15-0.5)の磁化モーメントの温度依存性を示す。CaMnO<sub>3</sub>・CaRuO<sub>3</sub>単層膜では強磁性転移が観察されないにもかかわらず、全ての超格子において約95Kで強磁性転移している事が分かる。これは、固溶体薄膜の強磁性転移温度が、Mn/Ru比に大きく依存することに比べて極めて特徴的である。この超格子における強磁性の物性と界面の

関係を理解するために、界面の数で規格化した飽和磁化モーメントと強磁性転移温度の  $\text{CaRuO}_3$  の層数依存性を図 6 に示した。磁化モーメント、転移温度ともに  $\text{CaRuO}_3$  の層数に依存せず一定値をとっている、つまりこの強磁性は界面だけで発現した界面強磁性であると考えられる。これは、電気伝導率が  $\text{CaRuO}_3$  の層数に比例して大きくなるにも関わらず、磁気伝導率（負の磁気抵抗）の大きさは  $\text{CaRuO}_3$  の層数に依存しないという輸送特性の結果と矛盾しない。ここで発現している界面強磁性とは、界面で  $\text{Mn}^{4+} + \text{Ru}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{Ru}^{5+}$  という電荷移動が起こった結果、界面付近の  $\text{CaMnO}_3$  の反強磁性がキャントしたものであり、負の磁気抵抗はこのキャントしたスピンの磁場によってスピンが揃いスピンによる散乱が抑えられることで発現すると考えられる。これは、共に強磁性体ではない物質の界面で強磁性を明確に見出した初めての例である。

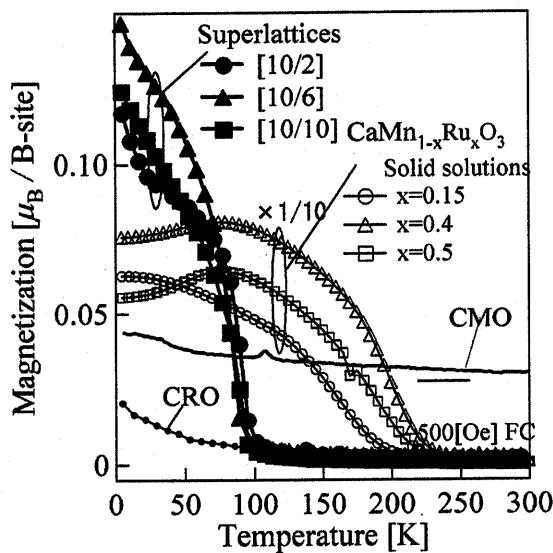


図 5 :  $[\text{CaMnO}_3(10)/\text{CaRuO}_3(N)]_{15}$  超格子、 $\text{CaRuO}_3$  -  $\text{CaMnO}_3$  単層膜、及び  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$  固溶体薄膜 ( $x=0.15-0.5$ ) の磁化モーメントの温度依存性。

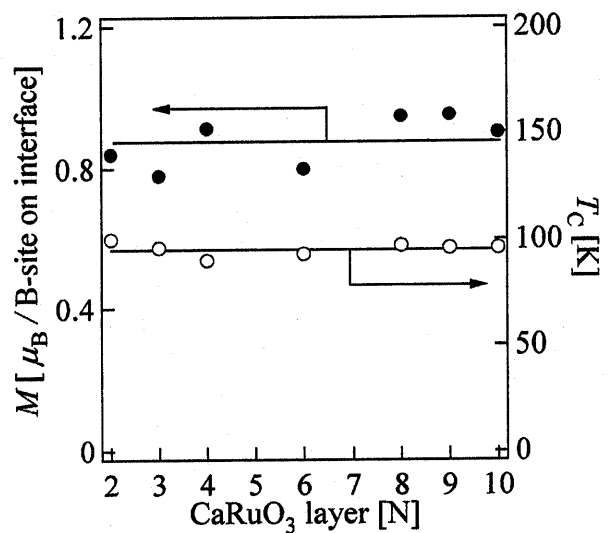


図 6 :  $[\text{CaMnO}_3(10)/\text{CaRuO}_3(N)]_{15}$  超格子の界面に直面した B サイト原子で規格化した飽和磁化モーメントと強磁性転移温度の  $\text{CaRuO}_3$  層数依存性。

- [1] R. Karplus and J. M. Luttinger Phys. Rev. 95, 1154 (1954).
- [2] L. Klein et al. Phys. Rev. B 61, R7842 (2000).
- [3] M. Izumi et al. J. Phys. Soc. Jpn. 66, 3893 (1997).
- [4] P. B. Allen et al. Phys. Rev. B 53, 4393 (1996).
- [5] D. C. Worledge et al. Phys. Rev. Lett. 85, 5182 (2000).
- [6] A. Maignan et al. Solid State Commun. 117, 377 (2001).