

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 小西義則

本論文ではペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜を対象に基板によるエピタキシャル応力が磁気電子物性に与える効果について考察し、応力によって強磁性-反強磁性、金属-絶縁体を含む種々の電子相を制御することを試みている。

本論文は5章からなる。第1章では、ペロブスカイト型マンガン酸化物の基礎物性と電子状態を述べている。また、Mn酸化物薄膜における歪み効果の研究の経緯と現状を述べ、本研究の目的を位置付けている。

第2章ではペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜の作製と評価の方法について述べている。本研究の成膜手段であるレーザーアブレーション(PLD)法は高品質な酸化物薄膜の形成手段として1980年代後半から急速に発展してきた成膜方法である。本章では実験に用いた成膜装置、ターゲット試料準備法、成膜方法について述べている。次に薄膜の表面構造や結晶構造の評価方法と、磁気・電気伝導特性の評価方法を述べている。特に、本研究では4軸X線回折や断面透過電子顕微鏡観察など構造評価について重点をおいており、このために、薄膜試料においてもあいまいさのない磁気電子物性の議論(第4章)が可能となっている。

第3章ではペロブスカイト型Mn酸化物薄膜形成におけるエピタキシャル成長の成膜条件について述べ、酸素圧力、膜厚、基板温度、基板との格子定数の整合性が薄膜成長に及ぼす影響を理解し、コヒーレントにエピタキシャル成長した薄膜を得る手法が述べられている。まず、薄膜の成長様式や相平衡に関する考察から、マンガン酸化物エピタキシャル薄膜の成膜指針を示した。このような作業仮説に基づき成膜条件を最適化している。実際に酸素圧力依存性、膜厚依存性、基板材料依存性、成膜温度依存性を調べた結果、格子定数の不整合がおよそ2%までの基板では膜厚40nmのコヒーレントにエピタキシャル成長した薄膜を得ることに成功している。また、半導体の臨界膜厚と格子緩和の理論を参照して、PLD法により非平衡状態で成膜された酸化物薄膜の格子緩和について考察している。

第4章では本論文の主題であるエピタキシャル応力によるペロブスカイト型マンガン酸化物の相制御について論じている。第3章で述べたコヒーレントなエピタキシャル成長の条件を用い、(La,Sr)MnO₃薄膜、(Nd,Sr)MnO₃薄膜、(Sm,Sr)MnO₃薄膜を、格子定数不整合基板を使用して作製した。このようにして、意図的に印加された拡張応力及び圧縮応力下での薄膜の磁性および磁気伝導物性を測定し、すでに磁氣的構造の解析がなされてい

る(Nd,Sr)MnO₃ 単結晶の物性や第一原理電子状態計算結果と対比させることにより、その電子状態と磁性状態について詳細な考察を加えている。その結果、正方晶に歪んだ結晶においては2重縮退していた e_g 軌道は分裂し、エネルギーの低い軌道準位を電子が占めて軌道整列を起こし、結晶の磁気構造に相転移が起きることが示された。この結果に基づき、マンガン酸化物のとり基底電子状態を格子歪みパラメータ(c/a 比)とホールドーピング量(x)の張る平面で相図に表し、格子歪みによる電子相制御が可能であることを示している。

また、層状ペロブスカイト構造をもつマンガン酸化物(La,Sr)₃Mn₂O₇ においても同様にエピタキシャル応力により物性を制御できることを述べている。層状ペロブスカイトマンガン酸化物薄膜はその2次元性を生かし低磁場で巨大磁気抵抗効果が得られる可能性がある。そのためには薄膜がc軸配向することが必須であり、成膜条件を予想し装置改良を行った結果、初めてc軸配向のエピタキシャル薄膜の形成に成功している。

第5章では、本研究で得られた成果をまとめて、総合的に議論している。また、本研究で作製した歪んだエピタキシャル薄膜を用いた光学測定や共鳴 X 線散乱測定の結果についても紹介し、本研究で示した軌道整列のより直接的な証拠が得られ始めたことを述べて、今後の電子軌道による物性制御の可能性を展望している。

以上を要するに、本論文ではペロブスカイト型マンガン酸化物において、従来からのフィリング制御、バンド幅制御、温度・電磁場による制御、に加え、「格子歪みによる軌道整列を介した相制御」といった新しい相制御技術を示した。強電子相関系に関する電子物性・機能の臨界制御と言う観点から、物性工学の進展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。