

## 論文の内容の要旨

### 論文題目

# マンガン酸化物薄膜における金属・絶縁体転移の発現に関する研究

氏 名 中村 優男

ペロブスカイト型マンガン酸化物は、バンド幅やフィリングの制御によって様々な電子相を示すことが知られており、その多彩な電子相を外場によって自由に制御することがマンガン酸化物の研究における大きなテーマの一つである。特にハーフドープ近傍で現れる電荷軌道整列相では、磁場・電場・圧力といった様々な外場を印加することによって、抵抗率の変化にして数桁にもわたる絶縁体・金属転移が起きることが明らかになり、これはマンガン酸化物の代表的な性質として認知されている。また、光照射によって、この絶縁体・金属転移を非常に高速に起こすことが可能であることも報告されており、マンガン酸化物の電荷軌道整列相はスイッチング材料などへの応用面でも高い潜在力を秘めているといえる。電荷軌道整列相が巨大で高速な外場応答性を示す理由は、マンガン酸化物がいわゆる強相関係と呼ばれて、電荷・軌道・スピン・格子といった自由度の間に強い相互作用を有しており、電荷軌道整列相から金属相への転移が系全体で協力的に起こるためであると考えられている。このような性質をデバイスにおいて利用するためには、最終的なプロセス加工の必要性などを考えると、薄膜化することが必須であると考えられる。これまでに電荷軌道整列相を薄膜で実現する試みが多数なされてきたが、それらはあまり成功しているとは言えない状況であった。その主な理由は、電荷整列転移が格子変形を伴う一次相転移であるため、基板からのストレイン効果によって格子位置が拘束されている薄膜では、電荷軌道整列転移が抑制されてしまうためであろうと考えられてきた。

本研究では、面内異方性を有する基板を用いることで、マンガン酸化物薄膜において明確な電荷軌道整列転移を起こすことに初めて成功し、そのメカニズムを構造解析及び光学異方性から推察した。対象とした物質は  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  であり、この  $x=0.5$  のバルク試料は 160 K 付近で電荷軌道整列転移に伴う鋭い金属・絶縁体を示すことが報告されている物質である[1]。以下に、本論文の主な結果を示す。

Nd<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> (NSMO)の薄膜を Pulsed-laser deposition 法によって、面内等方的な SrTiO<sub>3</sub> (STO)の(001)基板、及び異方性を持つ(110), (111) 基板上に作製した。X線構造回折によって、どの基板上の薄膜も基板と配向の揃ったエピタキシャル成長をしていることがわかった。また、(001)基板上の薄膜では面内の格子定数は基板とほぼ完全に一致しており高い結晶性を示したのに対し、(111)基板上では面内の等価な<100>の3軸に対して薄膜の格子定数は全て緩和しており、結晶性はあまり良くなかった。一方(110)基板上では薄膜はやや複雑な構造を示した。図1(a)に(110)基板上の薄膜の(222)及び(310)近傍のX線逆格子マッピングの結果を示す。面内の特徴的な2軸のうち、[001]方向では基板と薄膜の格子定数が一致しており、[-110]方向には格子が緩和していることがわかる。また(222)のピークが[110]方向に2つに割れており、これは薄膜の[110]軸が[001]及び[00-1]方向にわずかに傾いた2つのドメインが存在していることを示している。この傾き角度は図1(b)に示したように0.42°と求められた。また(110)基板上の薄膜は比較的高い結晶性を保っており、これは[001]方向に強いストレインが効いているためだと考えられる。

これらの薄膜の磁化及び抵抗率の温度依存性を図2に示す。(001)及び(111)基板上では金属・絶縁体転移は観測されていないが、(110)基板上では明確な強磁性金属から反強磁性絶縁体への転移が観測されている。転移温度はバルクの電荷軌道整列転移温度とほぼ一致しており、また最低温での抵抗率も10<sup>2</sup> Ωcm以上と高いことから、この転移が電荷軌道整列の発現によるものであると考えられる。この(110)基板上の薄膜における金属・絶縁体転移のメカニズムを探るために、次に光学異方性を調べた。

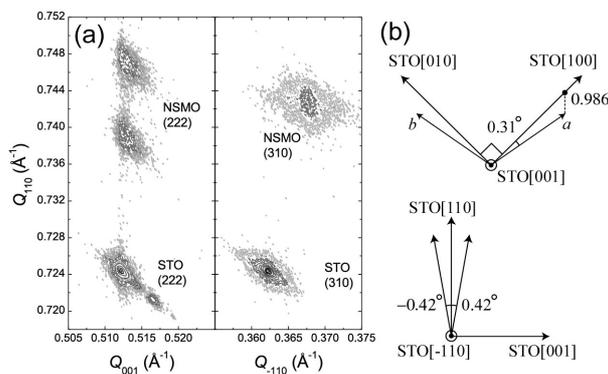


図1(a) NSMO/STO(110)薄膜の(222)及び(310)近傍におけるX線逆格子マッピング (b)X線回折より求められた、薄膜の格子歪みの様子

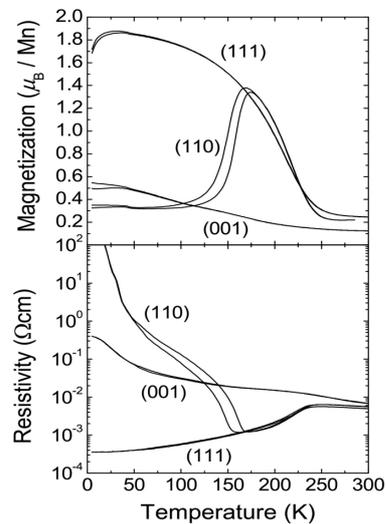


図2 STO(001), (110), (111)基板上のNSMO 薄膜の磁化(上図)及び抵抗率(下図)の温度依存性

図 3 は NSMO/STO(110)薄膜の室温と 97 K における透過率スペクトルの結果である。特徴として、室温から[001]と[-110]方向には光学異方性が存在しており、また 2 軸方向のスペクトルはおおよそ 2 eV 付近で交わっている。これらの特徴は、単一ドメインのバルク単結晶に対して報告されている光学伝導度の結果[2] と非常によく似ており、両者を比較した結果、NSMO/STO(110)における軌道整列面は、[001]軸を含む面であると推測された。このような面としては、試料表面に対して 45° 傾いた、(100)あるいはそれと等価な(010)面が考えられる。

図 4 は、[110]及び[001]方向の格子定数の温度依存性である。試料面間方向の[110]方向には、金属・絶縁体転移点近傍で格子定数の不連続な跳びが観測されており、この転移が構造相転移を伴っていることを示している。また面内の[001]方向の格子定数変化は、基板の温度依存性とエラーバーの範囲内で一致しており、ほぼ基板に固定されていると言える。[110]方向の格子定数の跳びはおおよそ 0.001 Å であり、バルクにおける変化とくらべて 1/20 程度と非常に小さい。この理由は、やはり面内の格子定数変化が抑えられているために、体積保存の関係から面間方向の格子定数変化も抑えられているためだと考えられる。

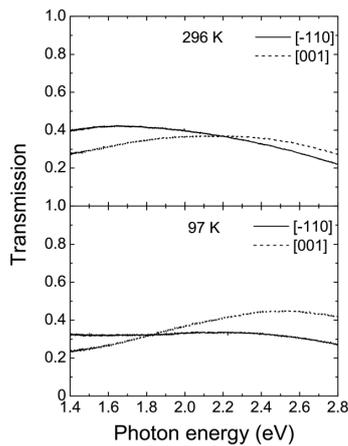


図 3 NSMO/STO(110)薄膜の、[001]及び[-110]軸方向の透過率スペクトル

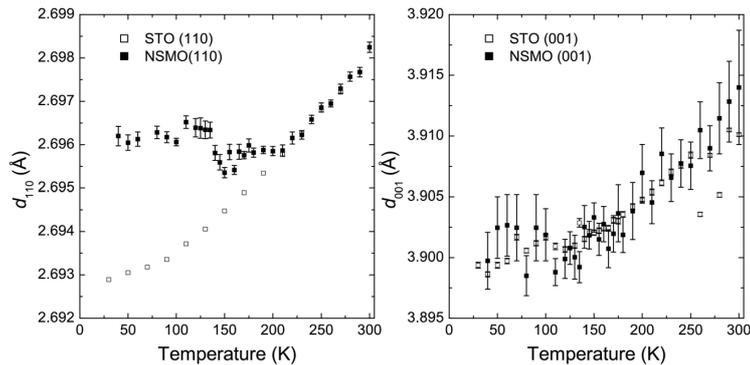


図 4 NSMO/STO(110)薄膜の、面間[110](左図)及び面内[001](右図)軸方向の格子定数の温度依存性

ここで、(110)基板上でのみ明確な金属・絶縁体転移が起こる理由を議論する。まず、STO(001)基板上の薄膜では、軌道整列面は試料表面に平行な面になっていると考えられる。試料面内方向では基板からのエピタキシャル応力が強く働いており、通常格子位置の変位は抑制されてしまうので、軌道整列面内での格子変形は起こりにくいと予想される。そのため、(001)基板上では温度によらず相が一つに固定されてしまい、磁気輸送特性は単調な振舞いになってしまっていると推測される。一方、(110)基板上の薄膜の軌道整列面は試料表面に対して傾いており、薄膜の法線方向の射影成分を含んでいる。したがって、エピタキシャル薄膜であっても法線方向への原子位置の変位の自由度があるために、軌道整列面内の格子変形が可能である。また、電荷整列転移が起こるためには、Jahn-Teller 効果に

よる軌道整列面内での酸素位置の変位が重要である、ということを示唆する結果がバルク試料で得られている。よって、(110)基板上での明確な電荷軌道整列転移が起こるのは、軌道整列面が試料面に対して傾いており、軌道整列面内での Jahn-Teller 効果による酸素位置の変位が可能であるためだと考えられる。また、(111)基板上では、薄膜の結晶性が低いために格子欠陥が多く内包されており、この欠陥サイトでのランダムポテンシャルが電荷軌道秩序の長距離秩序を壊すため、強磁性金属的な振舞いを示していると考えられる。

バルク試料の  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  は、 $x=0.5$  の近傍で、強磁性金属相、A 型反強磁性相、CE 型反強磁性相が拮抗しており、物性もドーピング濃度に対して非常に敏感に変化することが報告されている[3]。その性質を利用して、薄膜でも非常に精密な組成制御が可能であることを明らかにした。図 5 は STO(110)基板上に  $x=0.48$  から  $0.51$  まで 1%刻みで作製した  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  薄膜の抵抗の温度依存性である。 $x=0.48$  の薄膜は金属的な振舞いしか観測されておらず、また  $x=0.50$  の薄膜で最も鋭い金属絶縁体転移が観測されている。この様子はバルク単結晶の振舞いをよく再現しており[3]、作製した薄膜の組成ずれが 1%以内にあり、かつ薄膜でも 1%の精度での組成制御が可能であることをはっきりと示している。また、伝導特性がわずかなドーピング濃度の違いで大きく変化する様子は、FET 構造等を用いたキャリア制御による相制御の可能性を期待させる。

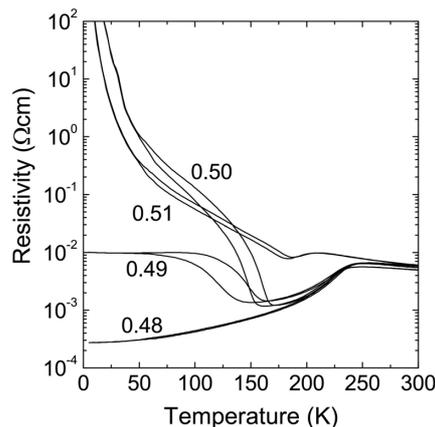


図 5  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.48\sim 0.51$ ) / STO(110)薄膜における抵抗率の温度依存性

以上、STO(110)基板を用いることで、薄膜でも一次相転移である電荷軌道整列転移を起こすことが可能であることを示した。同様のメカニズムによって、他の電荷軌道整列を示す組成に対しても(110)基板が有効であることが期待され、マンガン酸化物薄膜の、より一層の自由な相制御、そしてそれを利用したデバイス応用への道が開けたと考えられる。

#### 参考文献

- [1] H. Kuwahara *et al.* Science **270**, 961 (1995).
- [2] K. Tobe *et al.* Phys. Rev. B **69**, 014407 (2004).
- [3] R. Kajimoto *et al.* Phys. Rev. B **60**, 9506 (1999).