

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 中村 優男

ペロブスカイト型結晶構造を持つマンガン酸化物は、マンガンの形式価数（ホールドーピング量）と A サイト元素のイオン半径を変えることにより、超伝導を除く殆ど全ての電子物性を示すことが知られている。その電子相図は必然的に非常に複雑なものとなり、エネルギー的にほぼ縮退した複数の相の間をわずかな外場によって行き来する現象は、いわゆる超巨大磁気抵抗効果（GMR）をはじめとして、多種類のものが知られている。このような外場誘起相転移現象は、基礎物理としての興味はもちろん、電子素子への応用も期待される場所であるが、応用上欠かせない薄膜化については、研究が立ち遅れている。特に、バルク結晶と同程度の外場感性を持った薄膜試料の作製は、多くの試みにもかかわらず、殆ど実現されてこなかった。本論文は、薄膜の組成と基板の格子定数・方位を注意深く選択することにより、これまで実施例が無かった明確な金属・絶縁体一次相転移を示すマンガン酸化物薄膜の作製に成功した経緯をまとめたものである。

本論文は全 6 章よりなる。

第 1 章では、研究の背景となるペロブスカイト型マンガン酸化物において既に知られている諸物性を、本論文の主題となる歪と欠陥との関連において概観している。また、付加的に行った、異常ホール効果の研究例についても言及している。

第 2 章では、本研究で使われた実験手法が解説されている。ここでは、レーザーアブレーション法による試料作製法と最適化のための条件出しの方法、X 線回折法、磁気輸送測定法、光学測定法など、以下の章で展開される解析の基礎となる手法について、簡潔に述べられている。

第 3 章では、通常広く行われている、ペロブスカイト (001) 基板上への $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (NSMO) の製膜について検討した結果が述べられている。この場合、基板に適した材料の格子定数は数種の離散的な値しか選択枝が無く、膜の歪は、定性的にはバルク結晶と比較して、(1) 基板面内で伸長している、(2) ほぼ歪が無い、(3) 基板面内で圧縮されている、の 3 通りが可能である。これまでの研究で知られているように、この各々の場合に、電子状態は A 型反強磁性、強磁性、C 型反強磁性となり、室温における常磁性状態からの磁気転移はあるものの、バルク結晶で知られている電荷軌道秩序 (COO) 相への転移は示さない。バルク結晶では、COO に伴って格子定数が大きく不連続に変化することから、このような転移の欠如は、基板によるクランプ効果であると考え、条件を変えて部分的に基板からの歪の緩和された膜を作製したところ、わずかに COO の回復が見られた。

第 4 章は、前章の結果を踏まえ、より格子変形の自由度が高いと想像される (110) および (111) 基板上への NSMO の製膜について詳細に述べられている。(111) 基板上の膜については、高い結晶性を持つ薄膜を得ることが出来ず、欠陥に由来する COO の崩壊による強磁性が得られたのみであったが、(110) 基板上では、明瞭な強磁性金属・COO 絶縁体転移を発現させることに成功した。これは基板にエピタキシャルに成長した薄膜において、拘束の無い [110] 方向への格子緩和が、(001) 面内の非対称な格子変形を許容し、従って COO 相出現に伴う格子変形を吸収することが可能になったためであると解釈される。実際、透過光学スペクトルからは、COO 面が基板面から立ち上がった (001) あるいは (100) 面にあることが示され、このような描像を確かなものにしていく。さらに、このように格子変形の自由度が緩和された薄膜にあっては、NSMO のドーピング量 x の 1% の変化が、忠実に電子状態に反映されるという、バルクに匹敵する組

成敏感性も示された。さらに、バルク結晶以上の磁場敏感さを持った CMR 効果も確認された。

第5章では、前章で得られた明瞭な相転移を示す薄膜を用いて行った、反強磁性状態におけるホール測定の結果が述べられている。強磁性から反強磁性に移り変わるとき、異常ホール係数は一旦大きな正の値をとり、降温とともに絶対値の大きい負の値に変化するという特徴的な振舞を示したが、その起源については明らかに出来なかった。

第6章は結論である。

以上を要するに本論文は、巨大な応答で知られるマンガン酸化物において、バルク結晶に見られる複雑な電子相を再現する薄膜を作製する方法を明らかにしたものであって、酸化物エレクトロニクス応用への第一歩となるものである。

これらの点で、本研究は物性物理学、物理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。