

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電荷軌道秩序ならびに界面物性に関する研究

氏名 荻本 泰史

本論文の目的は、マンガン酸化物薄膜における電荷軌道秩序ならびに界面物性の研究を通して、強相関エレクトロニクスの実現に資する基礎技術を確立することにある。本研究では強相関電子系の物理を基礎としてエレクトロニクスの革新を狙うという立場から二つの物性に注目しデバイス化に必須である薄膜での研究を行った。一つは多重臨界点近傍における電荷軌道秩序と絶縁体金属転移の制御であり、もう一つは(La,Sr)MnO₃(LSMO)とSrTiO₃(STO)からなる界面物性制御の研究である。前者はスイッチング素子やメモリ素子としての応用に直結し、後者はマンガン酸化物のハーフメタルという特性を利用したトンネル磁気抵抗素子、より広い立場からはFET等において肝要となる強相関電子系での界面の研究と捉えることができる。以下では本論文の内容の要旨を構成とともに記す。

第1章では序論ならびにペロブスカイトMn酸化物の基礎物性、薄膜物性 / 技術の主要な結果をまとめた。

第2章では試料作製、評価方法などの実験方法を説明している。

第3章では電荷軌道秩序に対する欠陥の効果を電子系の相分離の観点からまとめた。具体的には一電子バンド幅の狭い代表的な電荷軌道秩序物質(Pr,Ca)MnO₃ ($x=0.5$) を対象とし、Crドーピングによる軌道欠陥を電荷軌道秩序に対する制御可能な欠陥(摂動)として利用することで等方的基板歪による電荷軌道秩序への影響を調べ、電荷軌道秩序が伸張歪により安定化されることを示した。さらに単結晶薄膜においても抵抗値が磁場強度及び履歴に応じて調整可能なことを示し、磁気リラクサー特性(履歴依存物性)が得られることを示した。一方ミスマッチの大きいMgO基板上では基板歪が完全に緩和し、バルクと同様にCrドーピングによる磁気リラクサー特性が得られることを利用し、Crを1%ドーピングした薄膜での強磁性金属相と電荷軌道整列反強磁性絶縁相からなる二相共存状態に光照射を行い強磁性ドメインが発達し得ること(光誘起磁化)を示した。

またCrドーピング以外にも、多結晶膜のミスフィット欠陥がランダムポテンシャルとして作用し、磁気リラクサー特性が得られることを示した。具体的にはMgO基板上に作製した(Pr,Ca)MnO₃ ($x=0.35$) 膜において、磁化及び抵抗値を磁場の強度及び履歴により制御できるという結果である(図1)。このような欠陥の導入は長距離の電荷軌道秩序の発達を阻害すると考えられ、電荷軌道秩序を短距離化し二相共存状態が実現されるものと考えられる。抵抗率の温度依存性における「跳び」がこれらの多結晶膜においては見られないという事実もまた、電荷軌道秩序が短距離化していることを端的に示す例である。

さらに、より一電子バンド幅の広い電荷軌道秩序物質(Nd,Sr)MnO₃の相境界近傍 ($x=0.51$) においてはintrinsicにCE-typeとA-typeの二相が共存することを利用し、多結晶膜中において導入される欠陥により強磁性金属相を導入することで三相共存状態が得られることを示し、多結晶膜での電荷軌道秩序に対する欠陥の効果を議論した。

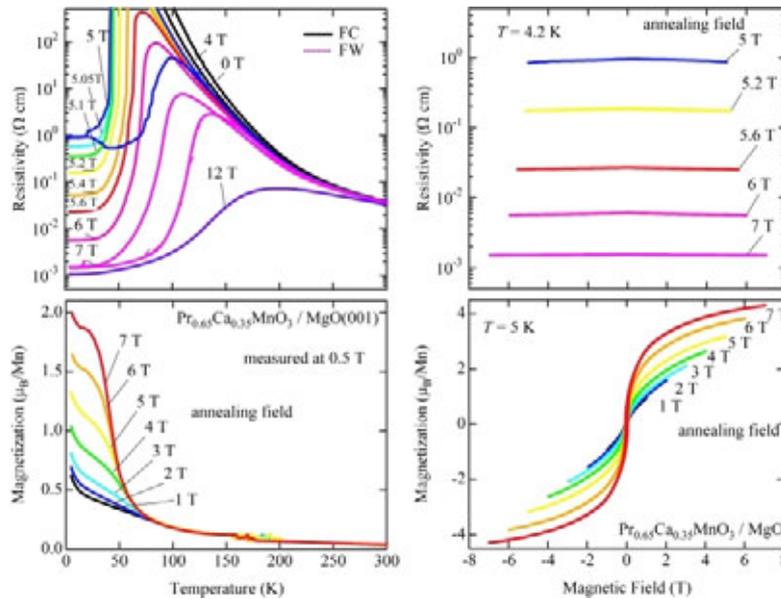


図1 Pr_{0.65}Ca_{0.35}MnO₃/MgO(001)多結晶膜における磁気リラクサ - 特性。

第4章では(110)基板における面内対称性 (tetragonality) の破れを利用することで、エピタキシャル薄膜あるいは単結晶薄膜においてさえもバルクと同様に一次転移である電荷軌道秩序と金属絶縁体転移が得られることを示した。具体的には、一電子バンド幅の狭い (Pr,Ca)MnO₃ ($x=0.5$)、一電子バンド幅が広く $x=0.5$ 近傍で相競合している (Nd,Sr)MnO₃、さらには多重臨界点を示す Pr_{0.55}(Ca,Sr)_{0.45}MnO₃ にいたるまで広く金属絶縁体転移が得られる。

さらに、単にバルク物性を再現するにとどまらず、一電子バンド幅が広くハーフドープ近傍で相競合が報告される (Nd,Pr)_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ における電荷軌道秩序ならびに金属絶縁体転移の制御を行った。具体的には、CE-typeとA-typeが競合する領域において異方的格子緩和及び基板歪を利用して、STO基板上における絶縁体金属転移の異方的クロスオーバーならびにSTO基板及びLSAT基板の間での基板依存クロスオーバーを示した (図2)。これは基板歪により一電子バンド幅を変調した結果実現されたものと考えられ、薄膜独自の相制御が可能であることを示している。すなわち自由エネルギーを最小にするように自発的に格子変形が発生するバルクとは異なり、基板歪による電荷軌道秩序の相制御技術確立し、A-siteのイオンと基板の組み合わせによりバルクとは異なる相の出現が可能であることを示した。

さらに、LSAT(110)基板上に全層RHEED振動を観測しながら Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ 膜を作製し、(110)基板上での軌道秩序面が(100)あるいは(010)面である、すなわち基板面から約45° にあ

ることを利用して物性の面内異方性を比較した。その結果、バルクで見られるA-typeから薄膜ではCE-typeへと電荷軌道秩序パターンが変調される可能性を示し、基板歪による強磁性金属相、CE-type電荷軌道絶縁体相、A-type層状反強磁性金属相からなる多重臨界点の創成可能性を示した。

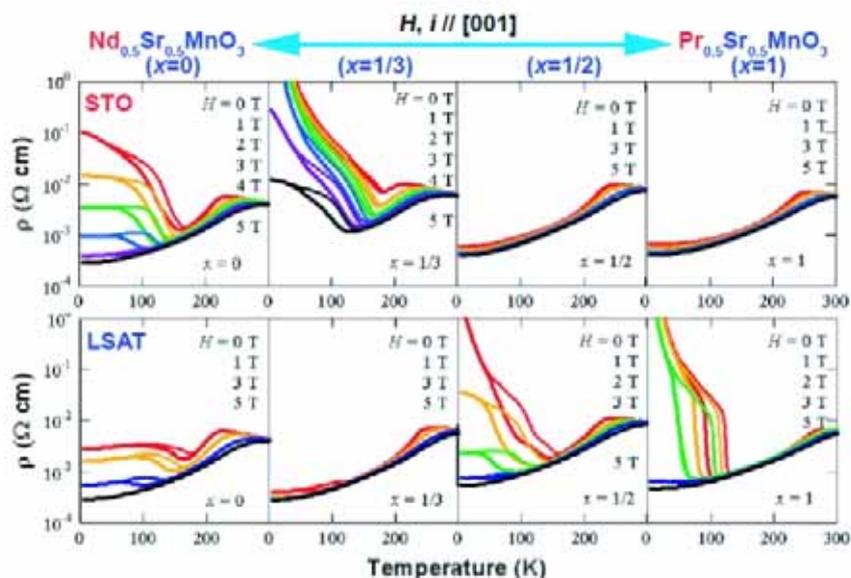


図2 (Nd_{1-x}Pr_x)_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ 薄膜の磁場中抵抗率の温度依存性 (上段: STO基板、下段: LSAT基板)。

第5章では代表的な強磁性金属であり同時にハーフメタルである (La,Sr)MnO₃とバンド絶縁体SrTiO₃からなる超格子を作製し、原子レベルで制御された界面での電子物性を明らかにすることを目的とした。界面は薄膜ならではの研究題材であり、異なる秩序の境界である界面は相競合の舞台でもある。界面をプローブするためにLSMO層数、STO層数、キャリア濃度を系統的に変えて超格子を作製し、界面電子物性の知見を一種の雛形デバイスであるスピントネル接合素子の設計 (材料選択) に反映させることで、デバイス物理に有用な知見を与えることを目指した。

その結果、LSMO層内にキャリアを閉じ込めた状態 (二次元) と層間のキャリアの行き来が可能となる状態 (三次元) との間でおこる次元クロスオーバーにより、数桁にもわたる抵抗率の変化を引き起こす (1) キャリアコンファインメントを示し、また、原子レベルで急峻な界面においては電荷移動によるオーバードープが起こり、キャリア濃度が高い ($x = 0.4$) で (2) スピンキャンティングが顕著になり、強相関電子系界面特有の効果として界面磁性の変調が起きることを明らかにした。さらに、スピントネル接合作製に際して構造的にほぼ完璧な界面を作製し、スピンキャンティングの影響が少ないキャリア濃度 ($x = 0.3$) を選択することで、超格子で得られた T_C 直近の320 Kまで明瞭なTMRが得られることを示した (図3)。これは超格子による界面物性の研究が接合素子などの設計において有用であることを示し

ており、より高い T_C を示すハーフメタル材料を用いたトンネル接合素子において高いスピン偏極率を利用する際にも有用な知見になると考えられる。

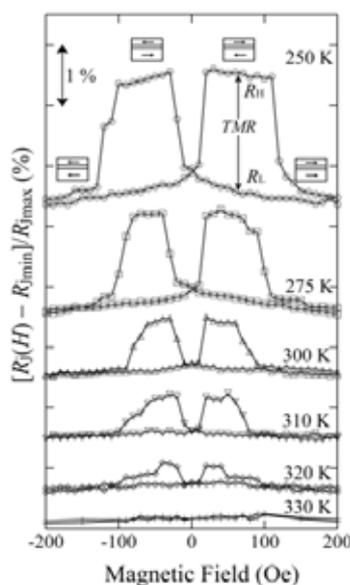


図3 室温近傍でのトンネル磁気抵抗の温度依存性（接合素子サイズ： $2 \times 10 \mu\text{m}$ ）。

第6章では今後の展望を示すとともに本論文で得られた結果をまとめた。電荷軌道秩序を用いたスイッチング現象の実用化に関して残る課題は、常温での絶縁体金属転移の制御である。また、LSMOのような強磁性金属以外にも電荷軌道秩序界面の研究は基礎・応用の両面から興味深い。同時に、軌道の自由度を生かした強相関電子系ならではのデバイスも今後提案していくことも重要である。そこで、(1)高温電荷軌道秩序物質について $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜での500 Kを越す軌道秩序、(2)電荷軌道秩序物質からなる界面物性の一例として $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 超格子、三層膜の磁気抵抗、を示し、さらに(3)軌道秩序間のスイッチングを利用した抵抗及び光物性に関する超高速デバイスの提案を行った。

ここで得られた結果は、強相関エレクトロニクスの実現に資する基礎技術といった工学的な応用展開のみならず、物理としても興味深い点を示している。特に、「strain physics」と呼ばれるように基板歪という薄膜ならではのユニークな自由度を生かした相制御技術は有用であろう。すなわち、(110)基板上での薄膜作製技術をベースに、薄膜の平坦性や薄さ、シングルドメイン化技術等を利用し、光による相制御や電荷軌道秩序と絶縁体金属転移のダイナミクスの研究が行われ、強相関電子系の物理に新しい知見をもたらすものと確信している。強相関エレクトロニクスの発展、実用化には何より室温での電荷軌道秩序による金属絶縁体転移技術の確立が不可欠であり、それに伴い、物理においても新たな知見が得られると期待される。