

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 荻本 泰史

ペロブスカイト型結晶構造を持つマンガン酸化物は、その電子物性が外場によって敏感に変化することから、新規のエレクトロニクス（酸化物エレクトロニクス）を実現する材料として有望視されている。中でも、電荷・軌道秩序に伴う金属・絶縁体転移と、ハーフメタルであることを用いたスピン依存伝導は、容易に応用へと結びつく事から、多くの研究がなされてきた。一方、これらの現象を素子へと展開する場合には薄膜化が必須であるが、薄膜化に伴う物性変化が大きく、期待される外場感性を実現する事が困難であった。本論文は、薄膜中の欠陥、基板歪の異方性、界面のスピン秩序、をテーマとして、それぞれが薄膜の物性に及ぼす影響を多数の試料に基づいて系統的に調べ、統一的な見解に到っ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章は序論である。ここでは、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がまず概観され、続いて薄膜関連の文献が紹介されている。文献は試料の作製法から物性測定にいたる多数のものが整理され、本論文で結論づけられる見解に基づいてそれぞれに批判的な検討が加えられており、マンガン酸化物薄膜に関する独創的で有用なレビューになっている。

第2章は実験法の概説であり、レーザーアブレーション法による試料作製、構造解析、磁気・輸送測定法、光学測定法などが述べられている。

第3章では、電荷・軌道秩序に対する欠陥の影響が検討されている。電荷・軌道秩序(COO)は多くの場合同時に出現し、その秩序・無秩序転移が絶縁体・金属転移を引き起こす。この転移に伴う電子状態変化を利用しようとする素子においては、その秩序度の制御が重要であるが、薄膜試料は一般に秩序が安定化しすぎて外場感性が失われてしまうことが問題であった。そこで、狭い電子バンド幅で強い秩序度を持つことが知られている $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ のMnをCrで置換することにより電荷・軌道欠損を導入したところ、導入量に応じた磁場及び履歴特性(磁気リラクサー特性)が得られることが明らかになった。また、不均一相において光誘起磁化を見出した。さらに、ミスフィット欠陥もCr置換と同様に秩序度を下げる効果があることを示し、従来様々な解釈がなされてきた、膜厚、後処理等の違いによる物性変化を、欠陥の導入量の違いという一つの要素によって統一的に理解する事に成功した。

第4章では、前章の実験で用いられていた四回対称性をもつ(001)基板に代えて、二回対称性をもつ(110)基板による、異方性基板への薄膜成長の結果が述べられている。注目すべきことは、従来薄膜では不可能であった明瞭な強磁性金属・COO絶縁体転移を発現

させることに成功したことである。これは基板にエピタキシャルに成長した薄膜にあって、拘束の無い(001)面内の非対称な格子変形が許容され、従ってC00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。これによってバルク試料と同等あるいはそれ以上の外場感性をもつ薄膜試料を作製することが初めて可能になった。具体的には、バルク単結晶の $\text{Nd}_{0.5-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ はAタイプとCEタイプのスピン秩序を伴うC00相を両端の組成($x=0$ と $x=1$)において持つことが知られているが、この手法を適用して作製した試料にあっては、組成に敏感に依存する、しかもバルク結晶と逆の秩序傾向を持った物性を示すことが明らかになった。さらに、バルク結晶以上の磁場感性を持った巨大磁気抵抗効果も確認された。このように、薄膜試料は、格子変形の自由度を異方的に制御することにより、バルク結晶とは異なる独自の物性を発現させる可能性があることが示された。

第5章では、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ の超格子およびスピントネル素子が検討されている。ハーフメタルとバンド絶縁体の交互構造において、絶縁体層の厚さを変えることにより近接効果を調べ、数層で電子閉じ込めが起きる事、一格子単位の急峻な組成変化が電荷移動によるドーピング、スピンキャンティングなどを引き起こすことを明らかにした。これらの知見を基に、室温まで明瞭なスピントネル効果を示す素子を実現した

第6章はまとめと今後の展望である。

以上を要するに本論文は、マンガン酸化物を薄膜化した場合の物性制御法への指針を示し、特にバルク結晶で見られた巨大応答を薄膜でも実現するために重要な要因を実験的に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。