

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 玉置亮

電子相関の強い金属酸化物は、その物性を担っている電子の波動関数の局在性や異方性のため薄膜や界面において結晶方位に強く依存する現象が期待される。本論文では、典型的な強相関酸化物である銅とマンガンの酸化物薄膜において、基板面方位を系統的に変えることにより特に光物性がどのように変化するかを、非線形時間分解分光法まで含む多様な光学測定法を用いて調べたものである。論文は英文で執筆され全 8 章よりなる。

1 章は序論である。基板面方位として (100)、(110)、(210) の 3 種類を採りその各々の場合に界面や薄膜において、強相関電子系で重要なパラメータである電荷移動や格子変形の許容されるモードを概観して本論文の意義付けを行っている。

2 章は対象となる銅およびマンガンの酸化物の電子状態に対する背景と、これらの薄膜試料において既に報告されている実験事実をまとめている。

3 章は実験方法の解説である。試料はパルスレーザー堆積 (PLD) 法で作製され、X 線・電子線回折、AFM などの構造解析によって評価された。また、線形・非線形、定常・時間分解を組み合わせた光学測定法について簡単に触れている。

4 章では線形・非線形分光で得られた測定値から光学定数を得る手続きについて具体的に述べられている。特に、非線形偏光分光において入射面と結晶方位の異なる組み合わせを選んだ測定を行うことにより、低い対称性の試料の光学テンソルを最大限取り出す方法について解説している。これは (210) 基板において有用な手法である。

5 章では $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3)_{0.7}$ (LSAT)(100)面上の $\text{SrCuO}_2/\text{BaCuO}_2$ (SCO/BCO) ヘテロ接合について議論している。これらの物質の無限層構造は薄膜にすることによってのみ安定に存在し、また(100)面で接した両者間で電荷移動が可能であることから光誘起電荷注入を起こすのに適した試料である。SCO/BCO 超格子においては Ba 層内に取り込まれた余剰酸素から正孔が SCO の CuO_2 面に注入されることにより超伝導が発現することが知られていることから、余剰酸素を制限した試料を作製し、光キャリア注入による電子相の相転移を期待し、第二高調波発生 (SHG) を用いて光誘起電荷移動の有無を調べた。表面・界面は一般に反転対称性が破れているため SHG 活性であるが、各単膜及び反転した接合膜やその複数の組み合わせを用いることにより、接合面の分極による信号を選別し、時間分解 SHG 法によって生成した光キャリアが分極を増加させる、すなわち SCO 層にさらに正孔をドーピングする方向に働くことを示した。しかし、その寿命はサブピコ秒、キャリア濃度

も Cu 原子当たり 0.01 と相転移には遠く及ばない値であった。

6 章では $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (NSMO)/ SrTiO_3 (STO)(110) 薄膜の光誘起相転移について述べている。NSMO バルク結晶は低温で強磁性金属から電荷・軌道秩序反強磁性絶縁体に転移する。(110)基板上に作製した薄膜ではこの一次相転移に伴うずり変形が許容であることによりバルクと同様の相転移が生じるが、薄膜を転移点以下の 100K で光励起すると、温度上昇を伴わないバルクでは見られない構造変化が短時間生じる事が時間分解 X 線回折によって見出されており「隠れた相」と称されていた。100K で時間分解分光を行った結果、この構造変化に伴って電子的にはより均一な、しかし電荷・軌道秩序度が低下した相が光励起後 100 ピコ秒程度で出現すること、その出現時刻は励起光強度の増加とともに著しく遅延することを見出した。これは光励起が一時的に準安定相を作り出したことを示唆する。そこで、より低温で同様の実験を行った結果、この光誘起遷移は永続的になり真の安定相であることが分かった。線形分光、ラマン散乱、SHG、光磁気効果の測定から MnO_6 八面体の局所的な再配列が生じていると考えられ、基板の歪み効果の現れである。

7 章では $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{MnO}_3$ (LSMO)/LSAT (210) 薄膜の SHG 測定の結果が述べられている。LSMO バルク結晶は常温で強磁性金属であり結晶構造には反転対称性があるが、(210)基板上の薄膜からは強い SHG が観測された。薄膜は m の対称性を持ち、SHG 偏光解析から鏡映面内で面垂線から傾いた分極を持つことが示された。さらに、膜厚依存性から対称性の破れは膜内部でも起きており、対称性の低い基板歪みを用いることにより分極、強磁性、金属の共存状態が実現しており、本研究で初めて見出された電子状態である。

8 章は結論である。

以上要するに、本論文はプローブとしての光の特性、特に対称性に敏感であり物質内部まで届くことを利用して強相関係薄膜の基板効果を探索し、薄膜でのみ発現する状態を見出したものであり、応用上重要な薄膜物性研究に新たな視点を投げかけたもので、物理工学の発展に寄与することが大きい。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。