

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

荻本 泰史

2005 年

目 次

第 1 章 序論	1
1-1 緒言	1
1-2 ペロブスカイトMn酸化物の基礎物性	2
1-2-1 ペロブスカイト型構造	2
1-2-2 結晶場	4
1-2-3 二重交換相互作用	6
1-2-4 フィリング制御	6
1-2-5 バンド幅制御	7
1-2-6 電荷軌道秩序	9
1-2-7 電子相図	10
1-2-8 異方性	10
1-2-9 外場誘起絶縁体金属転移	10
1-2-10 相分離	11
1-2-11 多重臨界点	12
1-3 薄膜物性／技術の進展	13
1-4 本論文の目的	18
1-5 本論文の構成	19
第 2 章 実験方法	20
2-1 試料作製	20
2-2 評価方法	22
第 3 章 電荷軌道秩序に対する欠陥の効果	26
3-1 Crドーピング	26
3-1-1 (001)基板における等方的基板歪効果： $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$	26
3-1-2 MgO (001)基板上での物性： $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3/\text{MgO}$ (001)	32
3-1-3 光誘起磁化： $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y = 0.01$)/ MgO (001)	35
3-2 多結晶膜の物性	38
3-2-1 磁気リラクサー特性： $(\text{Pr}, \text{Ca})\text{MnO}_3$ ($x = 0.35$)/ MgO (001)	38
3-2-2 相境界近傍の物性： $(\text{Nd}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ ($x = 0.51$)/ LaAlO_3 (001)	43
3-3 本章のまとめ	50

第4章 単結晶薄膜における電荷軌道秩序の制御	51
4-1 面方位依存性	51
4-1-1 PCMO/LSAT(001)、(110)	53
4-1-2 NSMO/STO(110)	54
4-1-3 Pr(Ca, Sr)MnO ₃ /LSAT (110)	55
4-2 基板歪による絶縁体金属転移の制御	56
4-2-1 異方的クロスオーバー	56
4-2-2 基板依存クロスオーバー	61
4-3 基板歪による電荷軌道秩序パターンの制御	66
4-4 本章のまとめ	71
 第5章 (La, Sr)MnO₃/SrTiO₃ 界面の物性	 73
5-1 超格子：SrTiO ₃ 層数依存性	74
5-2 超格子：(La, Sr)MnO ₃ 層数依存性	79
5-3 スピントネル接合	81
5-4 本章のまとめ	85
 第6章 今後の展望とまとめ	 86
6-1 高温電荷軌道秩序物質	86
6-2 電荷軌道秩序界面	87
6-3 強相関電子デバイス	88
6-4 まとめ	90
 参考文献	 92
発表論文	98
謝 辞	100

第1章 序論

1-1 緒言

「20 世紀は量子力学と相対論の世紀」という惹句はしばしば目にするものであるが、事実、量子力学や相対論が物理のみならず私達の暮らし／社会に与えた影響は大きい。量子力学は金属、絶縁体、半導体についての理解を与え、電荷・電流を制御するトランジスタの発明と集積化技術の発展により築かれた半導体エレクトロニクス（産業）の指導原理となったバンド理論を生み出した。一方、相対論は産業との縁は薄いかにように思われるが、相対論的量子力学（Dirac 方程式）により導入されたスピンは今日の情報化社会において欠かすことのできないハードディスク等ストレージ装置を支える磁性の源である。半導体 (Si) や磁性金属 (Fe) はこれらの現代物理学の舞台となりエレクトロニクスの発展に密接に関わってきた重要な材料である。しかしながら 1986 年に IBM のベドノルツとミュラーによる“高温”での超伝導の可能性が示唆されて以来、物質科学におけるペロブスカイト型酸化物材料の重要性は飛躍的に高まることとなった。銅酸化物を中心とした高温超伝導の研究は悉く電子間クーロン相互作用の重要性を示し「強相関電子系」と呼ばれる物理の一分野を形成した[1]。それに伴い、高品質な試料作製技術や高精度な測定技術・装置の開発という重要な発展をもたらした。

このような強相関電子系の物理及び技術の発展は、モット絶縁体にキャリアをドーブした系と見なす立場から、銅酸化物のみならず他のペロブスカイト型酸化物からなる一連の物質群においても極めて興味深い物性の発見をもたらした。なかでも Mn 酸化物を舞台とした超巨大磁気抵抗効果 (CMR) の発見は[2-4]、折りしも同時期に金属超格子における巨大磁気抵抗効果 (GMR) の発見[5]と GMR を利用した磁気ヘッドの開発が進んでいたこともあり (1998 年に IBM により製品化された)、基礎科学のみならず応用面からも注目を集めた。特筆すべきは、Tomioka により発見された磁場誘起による絶縁体 (反強磁性) – 金属 (強磁性) 転移とこれを契機に発展していったスピン・電荷・軌道による秩序とこれらが織り成す多彩な相間の競合 (相転移) である[6-8]。

工学的な立場から眺めてみれば、半導体エレクトロニクスとは全く異なる圧倒的な量のキャリアの局在化を利用した協同現象、すなわちスピン・電荷・軌道が織り成す多様な秩序の競合による相転移を基礎とする「強相関エレクトロニクス」は、その特長である超高速巨大物性変化を活用することにより不揮発メモリや不揮発ロジックなどの電子デバイス

は勿論のこと光デバイスや脳型情報処理デバイスなど革新的なデバイス・商品を生み出す可能性がある。また、スピンの本質的に重要な役割を果たすことから時間に関する反転対称性が破れる結果、非平衡性を利用した固体素子としての可能性も有している。例えばスピン・電荷・軌道秩序をパターン形成という枠組みで扱うことにより新たな非線形情報処理デバイス等への応用も考えられよう。さらにここにて室温動作が期待される材料が複数報告され始めたことから産業的にも「強相関エレクトロニクス」の研究を開始するに絶好の機会が到来していると言える。

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。一つは電荷軌道秩序と絶縁体金属転移であり、もう一つは $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ と SrTiO_3 からなる界面物性の研究である。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。また、薄膜での研究は単にバルク物性をデバイス形態に移転するといった工学的な重要性以外にも、サイズ効果、次元性、平坦性、配向制御、基板歪、界面といったバルク材料にはない側面があり、これらをうまく利用すれば物理に関しても新たな知見をもたらす舞台として有用となると期待される。例えば光物性測定試料としての薄膜のメリットはよく知られている。基板歪を利用し軌道との結合を介した相制御や、原子レベルで急峻な界面を舞台にした電子物性なども見逃せない。

薄膜での研究を推進するにあたっては、単結晶バルク試料において蓄積されてきた知見の活用が必須となる。以下 1-2 節ではペロブスカイト Mn 酸化物の基礎物性を整理し、1-3 節では薄膜物性／技術に関する主要な研究を簡単にまとめる。最後に 1-4 節で本論文の目的を述べ、1-5 節に本論文の構成を示す。

1-2 ペロブスカイト Mn 酸化物の基礎物性

本節ではバルク単結晶を中心として蓄積されてきたペロブスカイト Mn 酸化物の基礎物性を簡単にまとめる。

1-2-1 ペロブスカイト型構造

ペロブスカイト酸化物は ABO_3 と表され、コーナー位置に A、体心位置に B、面心位置に

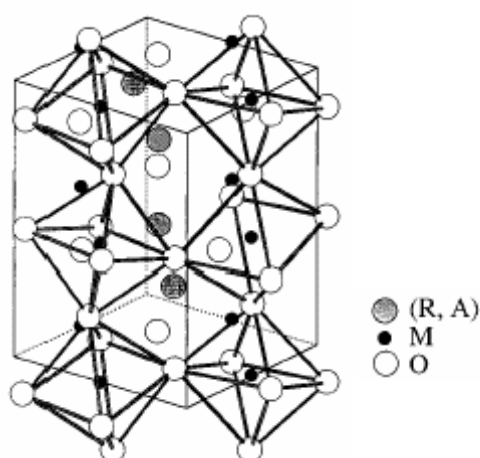


図 1.1 GdFeO₃ 構造[1]。

O 元素が配置した構造をとる。BaTiO₃ や SrTiO₃ などの（強）誘電体においては酸素八面体のバックリング等のない単純な構造をとるが一般的には図 1.1 に示すように歪んだ構造（GdFeO₃ 構造：斜方晶）をとることが知られている（結晶構造については、ガラッソー著：「図解ファインセラミックスの結晶化学」アグネ技術センター刊[9]、が詳しい）。Mn 酸化物の場合には、A, B 元素の組み合わせにより Mn-O-Mn 間の距離が変化すると同時に、バックリングの程度、すなわち Mn-O-Mn 角度も変化する。これは後に説明するように一電子バンド幅の変化として電子物性に大きな影響を与えることになる。一電子バンド幅と呼ぶ理由は多バンド効果を考慮していないことによる。以下では形式価数を用いて議論することが多いが必ずしも 100%イオン結合という見方をしているわけではなく実際 Mn と O 間の軌道混成の重要性はよく知られている。また、強誘電体 BaTiO₃ においてさえ完全なイオン結合という見方は成り立たず共有結合性を考慮する必要があるが示唆されている。イオン結合／共有結合の違いは酸化物薄膜の臨界膜厚が半導体の系（例えば Si 上の Ge など）と比較して異常に大きな値を大きなミスマッチに対して示す事実への理解の一助ともなる。

ペロブスカイト酸化物 ABO₃ としては様々な物質が知られているが、実際どのような組み合わせが安定であるかについては以下に示す許容因子 F (tolerance factor; 0.89～1.02 が安定な構造とされている) が目安となる。

$$F = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} (r_B + r_O)}$$

r_A, r_B, r_O は平均のイオン半径である。同時に許容因子 F の大きさは上記の酸素八面体のバックリングの程度を示す。 $F = 1$ は歪みが 0 の理想的なケースに対応する。すなわち許容因子 F は一電子バンド幅を記述するパラメータでもある。

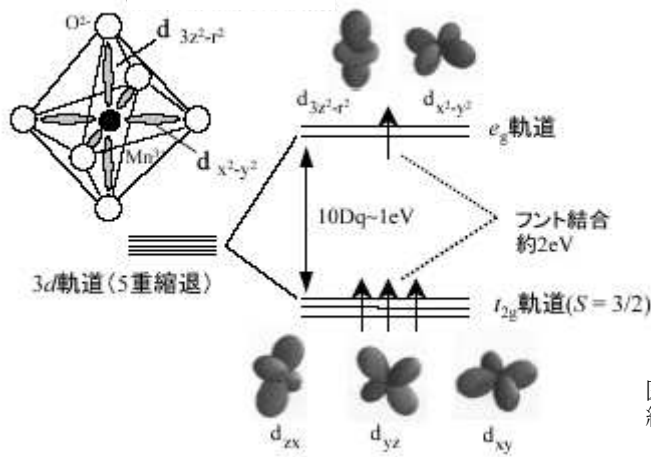


図 1.2 ペロブスカイト Mn 酸化物の結晶場と d 電子軌道[10]。

1-2-2 結晶場

ペロブスカイト型 Mn 酸化物の電子構造は配位子場理論により記述される。 A サイトが希土類 (+3 価) 及びアルカリ土類 (+2 価) イオンにより占められる場合、酸素八面体の中心に位置する B サイトの Mn イオンはそれに応じて +3 価あるいは +4 価をとると考える。(スピンを除いて) 5 重縮退した $3d$ 電子は酸素八面体の結晶場により二重縮退した e_g 軌道 ($3z^2-r^2, x^2-y^2$) と三重縮退した t_{2g} 軌道 (xy, yz, zx) に分裂する[10]。 e_g バンドと t_{2g} バンドとのエネルギー差は結晶場分裂 $10Dq$ (~ 1 eV) に対応している。結晶場は結晶構造の対称性を反映し正方晶では t_{2g} が xy と (yz, zx) に分裂し、斜方晶では t_{2g} は 3 つの準位に分裂する。しかしながら Mn 酸化物の場合、 t_{2g} は局在電子であり常に High スピンとして作用することからこの縮退の有無は直接物性に影響を与えない。Mn³⁺ は d^4 の系であり (ヤーンテラー活性) e_g 軌道がその伝導を担うことになる。この時、二重縮退した e_g 軌道が分裂し系の対称性を立方晶から正方晶へ低下させる安定化の機構が働く。これをヤーンテラー効果という。すなわちドーピングした Mn 酸化物における格子変化はヤーンテラー相互作用を介して電子物性に影響を与えることが原理的に可能である (本論文で示す基板歪効果はヤーンテラー相互作用を介して軌道を変調するという立場からのアプローチである)。酸素八面体の変形パターンであるヤーンテラーモードは Q_2, Q_3 と表される 2 つのパターンがある。

1-2-3 二重交換相互作用

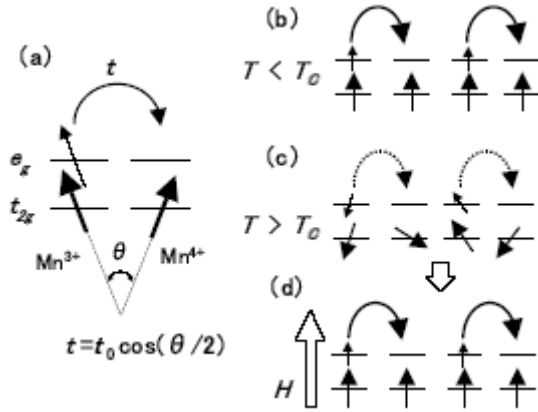


図 1.3 二重交換相互作用の模式図[11]。

ペロブスカイト Mn 酸化物における代表的な物性である超巨大磁気抵抗効果 (CMR) は、局在スピンと伝導電子との結合により引き起こされる現象であり、二重交換相互作用により記述される[11, 12]。LaMnO₃ に Sr を置換することでホールドーピングを行なった (La,Sr)MnO₃ を例にとり説明する。母物質である LaMnO₃ では Mn の価数は 3 価であり伝導電子を有するが (ヤーンテラー効果の有無に依らず) 同一サイト上でのクーロン相互作用が強いために局在した反強磁性絶縁体 (モット絶縁体) となる。次に Sr 置換により e_g 軌道にホールドーピングを行なった状況を考える。上記のように Mn 酸化物の伝導は e_g 軌道のキャリアによって担われているがフント結合 J_H (~ 2 eV) によって t_{2g} 軌道の局在電子のスピンと強磁性的に結合している。一方、一電子バンド幅 W は $W < J_H$ とフント結合より小さい。このため e_g 軌道の伝導電子は局在スピンのゆらぎの影響を強く受けることになる。すなわち伝導電子のスピンと局在スピンの向きが反平行であればキャリアのホッピングは J_H の損をすることになり抑制され、強磁性状態になれば、 J_H の損がなくなるために伝導が可能になる。したがってホッピング過程をスピン間の成す角度の関数として記述することが基本的なアイデアとなる。具体的には以下のハミルトニアンにより記述される。

$$H = -t \sum_{ij\sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \text{h.c.}) - J_H \sum_i \boldsymbol{\sigma}_i \cdot \mathbf{S}_i$$

第一項は Mn サイト間のホッピング過程を表している (t はトランスファー積分)。第二項は e_g 軌道のスピン ($\boldsymbol{\sigma}_i$) と t_{2g} 軌道の局在スピン (\mathbf{S}_i) 間のフント結合を表している。このハミルトニアンにおいて二重交換相互作用は Mn (i,j) サイト間のホッピング過程を表すトランスファー積分 t_{ij} を局在スピン (i,j) のなす角度 θ_{ij} を用いて $\cos(\theta_{ij}/2)$ の形で与えることにより記述される (位相項については無視して絶対値だけを用いることの正当性が確認されている)。二重交換相互作用に基づき定性的な CMR の理解が可能となる (ここでは CMR を T_c 近傍で得られる磁気抵抗に限定している)。図 1.3 に示すように T_c 近傍の高温領域ではスピンが揺

らいており、スピン散乱の影響により抵抗値は高くなる。そこに磁場を印加しスピンの揺らぎを抑制・整列させることによりキャリアホッピングが回復し負の磁気抵抗効果の実現される。これが二重交換相互作用による CMR の理解である。この描像に基づけば、磁場のエネルギースケールは 1 T ~ 1 K 程度であるため転移点から 1 K 離れる毎に 1 T の余分な磁場が CMR 発現に必要となる。エネルギー的には極めて小さいスケールである磁場 (1 T ~ 1 K ~ 0.1 meV) により数 eV 程度のエネルギースケールの伝導機構が制御可能であるのは大きなフント結合 J_H によるものと考えられ、輸送特性においてスピンが本質的に重要であることを意味している。尚、Mn 酸化物がもつハーフメタル (伝導電子のスピンが 100% 偏極しているという性質) 性も J_H が結晶場分裂 $10Dq$ より大きいことに起因している。

1-2-4 フィリング制御

フィリング制御はドーピングしたモット絶縁体という観点から電子物性に対する重要なパラメータとなる。そのため、ペロブスカイト型 Mn 酸化物の電子物性の制御は A サイト置換の手法を用いたキャリアドーピング (フィリング制御) により行われることが多く様々な電子相図が得られている (図 1.4)。ペロブスカイト型酸化物は柔軟な固溶性を示すことから広い範囲でのフィリング制御が可能であり、最近では (La,Sr)MnO₃ は単結晶試料で $x < 0.85$ まで、多結晶試料では全域固溶が可能であると報告されている[13-15]。一方、上記の A サイト置換による手法は極めて有効ではあるものの、置換に伴うイオン半径の変化による格子変化は避けられないため、純粋にフィリングのみを制御可能な電界効果による手法への期待も高く様々な努力が為されている。

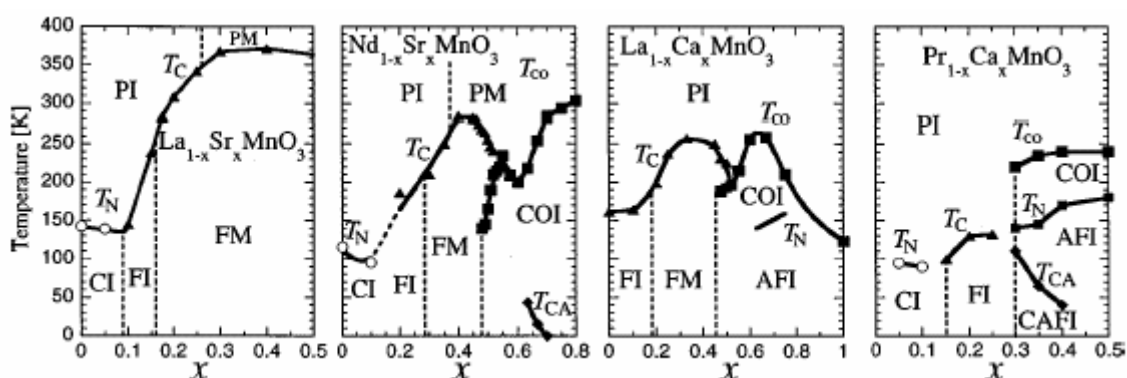


図 1.4 ペロブスカイト Mn 酸化物の電子相図[1]。

1-2-5 バンド幅制御

フィリング制御の他にもう一つの電子状態を制御するパラメータとして一電子バンド幅

がある。図 1.5 は縦軸にクーロン相互作用 U とトランスファー t の比を、横軸にフィリング（ドーピング量）をとり、各パラメータによるモット転移（金属絶縁体転移）を表している。既に述べたように一電子バンド幅 W は Mn-O-Mn の角度に依存することからイオン半径の異なる同一価数の元素を置換することにより一電子バンド幅の制御が可能となる[16]。一電子バンド幅 W はトランスファー t との間に $W=2zt$ (z は配位数) という関係がある（強束縛近似）。ペロブスカイト Mn 酸化物の電子物性は A サイトに +3 価の希土類 (Sm, Nd, Pr, La,...) 及び +2 価のアルカリ土類 (Ca, Sr, Ba) イオンを組み合わせることにより精密な制御が可能であり、ほんの僅かなイオン半径の違いがバンド幅の変化を通して様々な相を生み出すことが知られている。すなわち A サイトの平均のイオン半径が有効なパラメータとなる（後述するように A サイトの各イオン半径の分散値も電子物性、特に電荷軌道秩序に対する重要なパラメータとなる）。

また、バルク試料においてはバンド幅を変化させる手法として静水圧などの圧力印加実験が行われている。圧力印加は同一組成同一試料での電子物性に対するバンド幅変化の知見を得る手段とも言える。一方、薄膜においては後で示すように基板歪を利用した膜面内及び膜面垂直方向に異方的な圧力印加が可能であり、バンド幅制御による電子状態の変化を調べるユニークな手法となる。

1-2-6 電荷軌道秩序

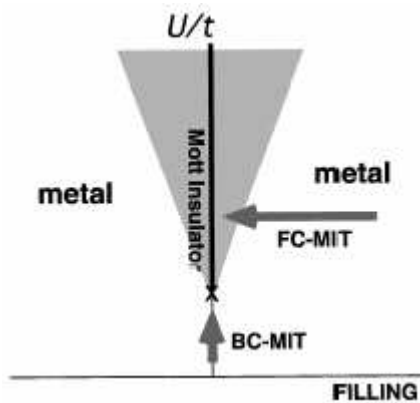


図 1.5 フィリング、一電子バンド幅をパラメータとしたモット絶縁体の電子相図[1]。

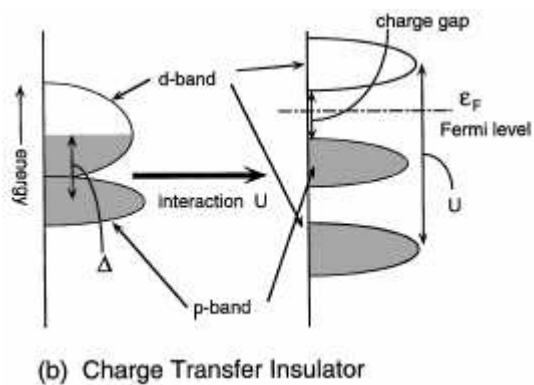


図 1.6 電荷移動絶縁体のエネルギーバンドの模式図[1]。

ペロブスカイト Mn 酸化物においては古くから電荷秩序というアイディアが提唱されていた[17,18]。ドーピングしたモット絶縁体という観点からは、フィリングを 0.5 に固定したハーフドーピングの系は Mn^{3+} と Mn^{4+} イオンの比が 1:1 と単純化された格好のモデルケースとなる。遷移金属の種類に依存して酸素 $2p$ バンドの $3d$ (ハバード) バンドに対する相対的な位置 (エ

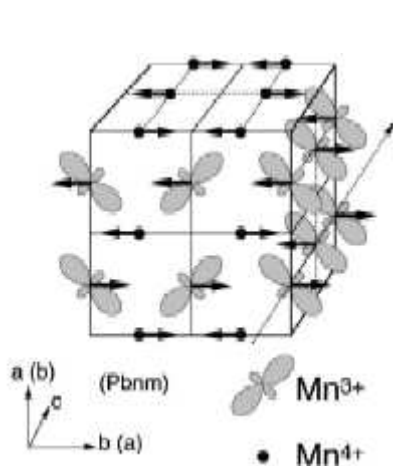


図 1.7 CE-type 電荷軌道秩序相の電荷軌道スピン整列パターン[19]。

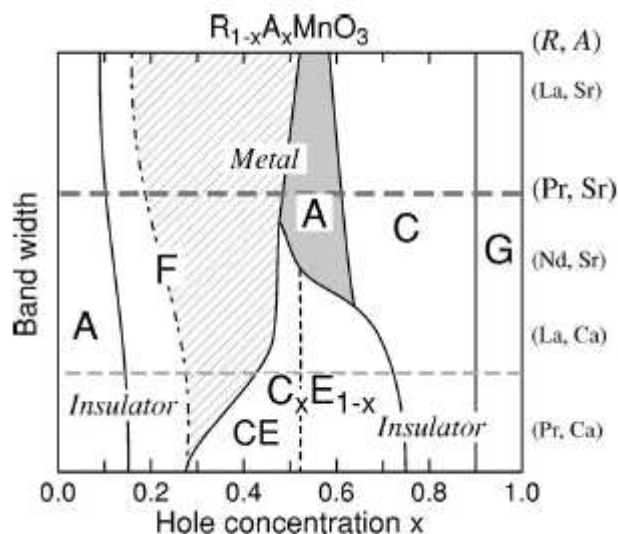


図 1.8 フィリングと電子バンド幅（平均イオン半径）をパラメータとした電子相図[21]。

エネルギーレベル) が変化するが、Mn 酸化物の場合には電荷移動型 (CT) と呼ばれるように、酸素 $2p$ バンドが $3d$ バンド間に位置しており、Mn-O 間の軌道混成が重要であることが知られている (図 1.6)。これに対してモット (ハバード) 絶縁体とは $2p$ 軌道が $3d$ バンドよりも低い位置にある場合を指す。さて、ハーフドープの系ではバンド幅が広い (U/t が小さい) 場合には金属であるが、バンド幅を狭くしていくと (U/t を大きくしていくと) 電子相関が強まり、キャリアが局在化する。このときキャリアの局在化に伴い形成される秩序を電荷整列と呼ぶ。電荷秩序のパターンとしては Mn^{3+} と Mn^{4+} イオンからなるチェッカボードパターンがよく知られている (図 1.7) [19]。形式価数で表した電荷分離がどの程度実現しているかについては様々な議論がある (ツエナーペア (ダイマー) が形成されており電荷秩序はないという主張もあるが[20]、本論文では電荷秩序ありきで議論をすすめる)。さらに電荷が秩序化する場合に軌道も秩序化することが示されている。二重交換相互作用を考えれば電荷軌道秩序に伴うスピン系の反強磁性秩序の形成も自然に理解できる (軌道が強制的であることによる超交換相互作用も重要である)。Mn 酸化物における最も面白い現象の一つとしてこのような電荷-軌道-スピンの結合した系が、フィリングを固定した場合においてさえも様々な秩序を示すことにある。例えば層状反強磁性金属を示す $(Pr,Sr)MnO_3$ ($x = 0.5$) では $d(x^2-y^2)$ の軌道秩序ならびに A-type のスピン秩序を伴うストライプタイプの電荷秩序が報告されているが、僅かにイオン半径の小さい $(Nd,Sr)MnO_3$ ($x = 0.5$) では $d(3x^2-r^2/3y^2-r^2)$ の軌道秩序ならびに CE-type のスピン秩序を伴うチェッカボード型の電荷秩序が現れる (図 1.7, 1.8) [19,21]。

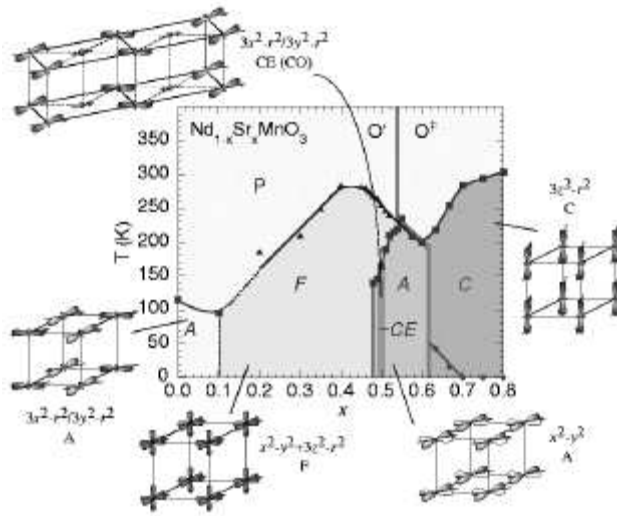


図 1.9 (Nd,Sr)MnO₃ の電子相図[22]。

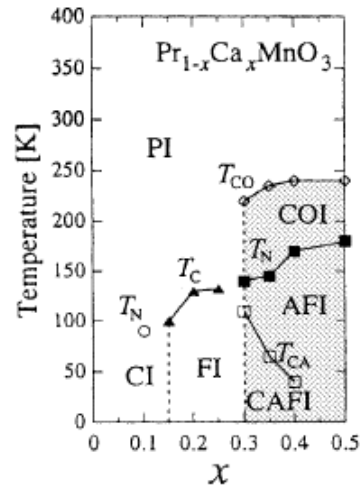


図 1.10 (Pr,Ca)MnO₃ の電子相図[1]。

1-2-7 電子相図

代表的な電荷秩序の系として広いバンド幅を有する(Nd,Sr)MnO₃ (図 1.9) [22]及び狭いバンド幅を示す(Pr,Ca)MnO₃ (図 1.10) の電子相図を示す。(Nd,Sr)MnO₃ は様々な電荷-軌道-スピンの秩序がフィリングをパラメータとして出現する。特にハーフドープ近傍では僅かにフィリングをずらすことにより強磁性金属相($x = 0.48$)や層状金属反強磁性相($x = 0.52$)が出現することから多重臨界点と見なすこともできよう。一方、より平均イオン半径の小さい(即ち一電子バンド幅の狭い) (Pr,Ca)MnO₃ では電荷軌道秩序相は摂動に対してより安定になり(これは例えば電荷軌道秩序の融解に必要な閾値磁場の強度によって比較される)、フィリングを 0.5 からずらした領域に電荷軌道秩序相が広がっている($0.3 < x < 0.8$)。 T_{co} 、 T_{oo} 、そして T_N は必ずしも一致しておらず、(Pr,Ca)MnO₃ では反強磁性転移温度 T_N は T_{co} よりもかなり低い。一般に軌道秩序は電荷秩序に伴うものと考えられているが、(Nd,Sr)MnO₃ ($x = 0.51$)での中性子回折の実験において報告されているように、 T_{co} の高温側で軌道秩序化がまずおこり (T_{oo})、 T_{co} は T_{oo} より低いことにも注目したい(第 6 章)。薄膜における電荷軌道秩序パターンを類推する場合には、軌道秩序はヤーンテラー相互作用を介して格子と結びつくため格子の長い方向に軌道が偏極するという直感的な見方が役に立ち、事実バルクでの実験結果もこの直感的な見方の正当性を支持している。

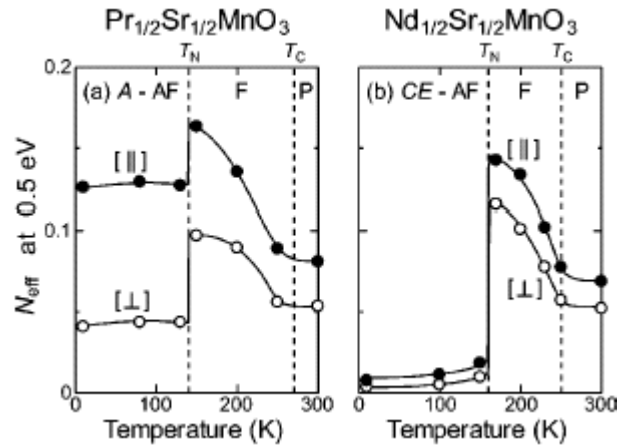


図 1.11 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 、 $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ の有効電子密度の異方性[24]。

1-2-8 異方性

強相関電子系における軌道秩序は、光学物性においてあらわになる。しかしながら電荷軌道秩序を示す Mn 酸化物の多くは斜方晶であり、双晶の存在が光学物性における異方性の観測に大きな妨げとなっていた。電荷軌道秩序による異方性を示す報告としては、Kuwahara により $(\text{Nd,Sr})\text{MnO}_3 (x = 0.55)$ で切り出したシングルドメインを用いることで異方的な輸送特性が明らかにされている[23] ($(\text{Nd,Sr})\text{MnO}_3$ などの系ではオーバードープ側の組成で試料のできがよいことが経験的に知られている)。ごく最近、Tobe により $\sim \text{mm}$ 程度の大きさのシングルドメインを成長させるアニール方法が開発された。Tobe はシングルドメイン化された試料を用いて軌道秩序に起因する光学異方性を報告しており、さらに T_C より高温側においても光学異方性が認められる (図 1.11) [24]。この画期的な報告は T_C 以上での常磁性領域での動的な軌道秩序の存在を示唆するものであり、中性子回折により報告されているスピン波の異方性とも関連付けて考えられる。動的な軌道秩序の観測結果はまた上記の $T_{\infty} > T_{\infty}$ という見方とも関連している (すなわち、電荷が局在化していない場合においても軌道が偏極する)。これらの事実は強磁性金属状態を共鳴による軌道液体として見なす理論の立場からも興味深い[25] (「軌道液晶」というアイディアも提唱されている[8,26])。薄膜においては基板を利用することによりドメインの配向をそろえ原理的には試料全体をシングルドメイン化することも可能と考えられる。

1-2-9 外場誘起絶縁体金属転移

Mn^{3+} と Mn^{4+} イオンからなる 1:1 の電荷秩序パターンが最も安定であると考えられるが、

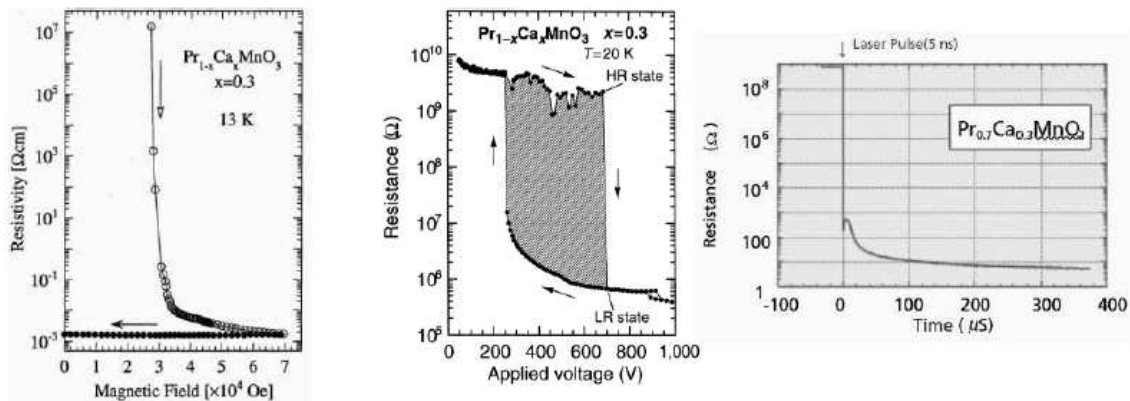


図 1.12 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ における磁場[6]、電圧[28]、光誘起絶縁体金属転移[30]。

ハーフドープからずらした場合においても、 Mn^{3+} と Mn^{4+} 比が整数の場合には電荷秩序が安定化されることが期待される。 $x = 0.5$ から外れた (pseudo CE-type) 例として $(\text{Pr,Ca})\text{MnO}_3$ ($x = 3/8$)においては余剰キャリアが c 軸方向に 4 倍周期で秩序化していると示唆されている[27]。一方、整数比以外のフィリング領域での相境界近傍においては電荷軌道秩序相が摂動に対して敏感になることが期待される。このような「極みの試料」を用いて磁場[6]、電場[28]、光[29,30]による外場誘起絶縁体金属転移が報告されている (図 1.12)。

1-2-10 相分離

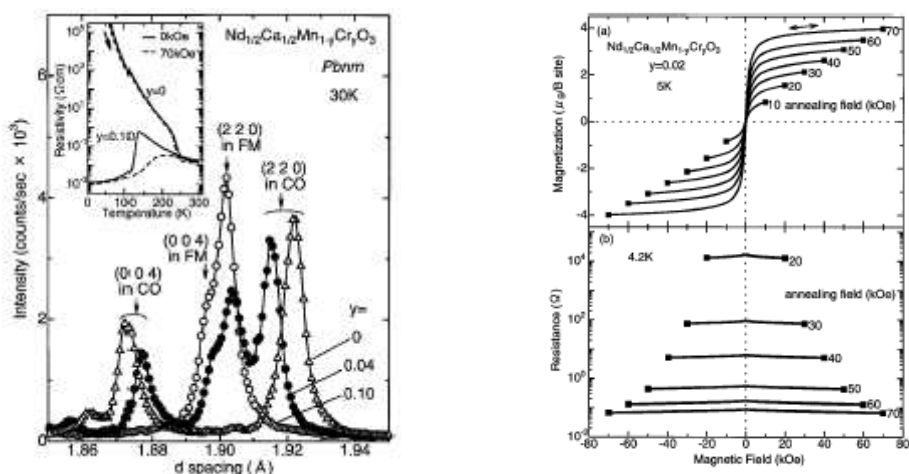


図 1.13 $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (Cr 2% dope)における相分離構造の X 線回折と磁気リラキサー特性[34]。

電荷軌道秩序の融解による絶縁体金属転移が系全体で一様に起こっているかどうか？という疑問に対して、Moreo は数値計算を行い電子的相分離の可能性とパーコレーション描像を CMR のメカニズムとして提案した[31]。実験的には Raveau のグループが Cr ドープによる B-サイト置換が著しく電荷軌道秩序を不安定化させるという報告をしている[32]。また強磁性金属との二相共存という見方からは(La,Pr)CaMnO₃ ($x = 0.33$)における散漫な相転移が報告されパーコレーション描像による CMR という観点から、局所的な構造に注目した研究が盛んになった[33]。Kimura らは Cr ドーピングを電荷軌道秩序に対するクエンチトディスオーダーと見なし強磁性金属相のドメインと電荷軌道秩序反強磁性絶縁体相のドメインの比を磁場履歴に応じて制御可能であることを示した。この二相共存状態におけるドメイン制御を通じて、磁気／輸送特性を反強磁性絶縁体から強磁性金属にまで自由に制御することが可能となり、誘電体とのアナロジーから「磁気リラクサー」と呼んだ(図 1.13) [34]。また、電荷秩序ドメインのサイズ(空間的にコヒーレンスを保つ距離)として μm と 10 nm オーダーの 2 種類の特徴的なサイズがあることが電子顕微鏡での観察から示唆されている。一方、このような欠陥誘起による相分離以外にも(Nd,Sr)MnO₃ ($x = 0.51$)においては intrinsic に CE-type と A-type が共存していることが中性子回折の実験から報告されており、相境界近傍における電子系の自発的相分離は Mn 酸化物において本質的なものと考えられている。

1-2-1 1 多重臨界点

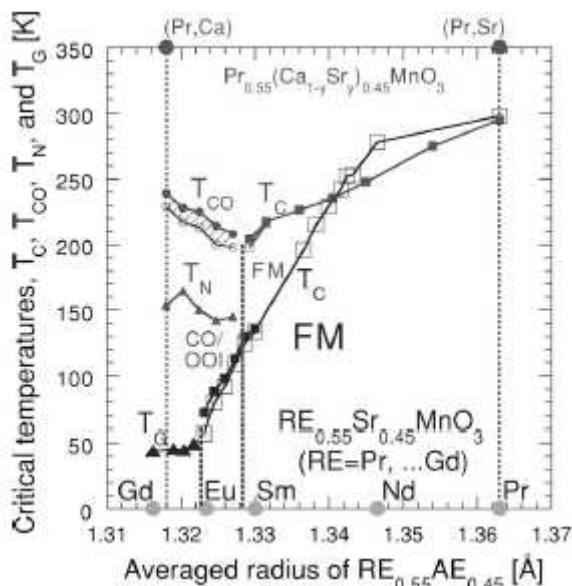


図 1.14 $\text{Pr}_{0.55}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.45}\text{MnO}_3$ における多重臨界点と $\text{RE}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ でのスピングラス絶縁相[36]。

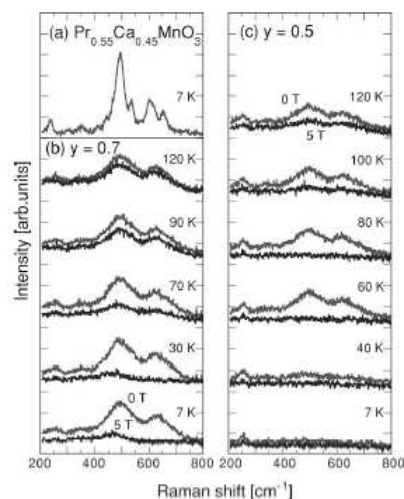


図 1.15 $\text{Pr}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$ 、 $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ におけるラマン散乱の温度依存性[36]。

電荷-軌道-スピンの秩序は互いに密接な関係があり、強磁性金属相 (FMM)、電荷軌道秩序反強磁性絶縁体相 (CE-type COI)、そして層状反強磁性金属相 (A-AFM) がエネルギー的には極めて拮抗した状態にあることが示唆されている。さらにこれらの秩序が競合した領域—多重臨界点—においてはより摂動に敏感な相転移が得られると考えられ、 $\text{Pr}_{0.55}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.45}\text{MnO}_3$ ($y = 0.25$) が二重臨界点の系として Tomioka により提案された (図 1.14) [35,36]。多重臨界点近傍での電荷軌道秩序パターンが長距離秩序であるか短距離秩序であるかについては物性制御の観点からも興味深い、Tomioka はこれまでパラメータとして用いられてきた平均のイオン半径に加えて、*A* サイトイオンのイオン半径の分散値が電荷軌道秩序の空間的なサイズを整理するパラメータとして有効であることを示した (単結晶試料を用いることで多結晶試料とは異なり欠陥などによるランダムポテンシャルの効果は排除され、純粋に *A* サイトのランダムネスのみを考慮することが可能となる)。報告によれば、分散値が大きい場合には短距離秩序の COI と FMM が共存しスピングラスインシュレータとなる。このとき長距離秩序の系で電荷軌道秩序転移に付随する特徴的な現象であった T_{co} での抵抗異常は見られなくなるものの外場誘起による鋭い絶縁体金属転移は得られる (この点で散漫相転移を特徴とした Cr ドーピング効果とは異なる)。この短距離秩序は X 線の散漫散乱およびラマン散乱におけるブリージングモードとヤーンテラーモードに起因するピークのブロードニングにも反映される (図 1.15) [36]。イオン半径の分散と関連付けたスピングラスインシュレータのアイディア自体は以前に Maignan によって提案されていたことを付記しておく [37]。電荷軌道秩序の長距離、短距離 (スピングラスインシュレータ) と物性との関連付けは薄膜、特に多結晶薄膜での電荷軌道秩序を考える際に有用となることを記しておく。

1-3 薄膜物性／技術の進展

ブームの火付け役となった CMR は実は薄膜での報告に端を発している。その後 CMR 値の競争を中心に数多くの研究が報告された。本節ではペロブスカイト型 Mn 酸化物薄膜の物性／技術に関する重要な研究について本論文の内容に関連する報告を中心に簡単にまとめる。

単結晶薄膜成長

(1) X. T. Zeng, H. K. Wong, J. B. Xu, and I. H. Wilson, Appl.Phys. Lett. **66**, 1427 (1995). [38]

(La,Ca)MnO₃膜をNdGaO₃(110)基板上にスパッタ法により形成しmono-layerに対応したstep and terrace構造が得られることを報告している。極めて初期の段階において、量産によく用いられるスパッタ法により(110)基板上でステップ膜が得られている結果は重要である。

(2) M. Izumi, Y. Konishi, T. Nishihara, S. Hayashi, M. Shinohara, M. Kawasaki, and Y. Tokura, Appl. Phys. Lett. **73**, 2497 (1998). [39]

(La,Sr)MnO₃ ($x = 0.4$) 膜をSrTiO₃(STO)(001)基板上にPLD法によりRHEED振動を勘定しながら形成し、step and terrace構造、コヒーレントエピタキシーを報告し更に*B-site*終端表面をイオン散乱 (CAICISS) により確認した。単結晶薄膜成長技術の基礎となる重要な報告である。

(3) M. Yoshimoto, H. Maruta, T. Ohnishi, K. Sasaki, and H. Koinuma, Appl. Phys. Lett. **73**, 187 (1998). [40]

(La,Sr)MnO₃ ($x = 0.3$) 膜をSTO (001)基板上にPLD法により上記(2)と同様に形成、評価を行い単結晶薄膜成長の報告をしている。複数機関からの単結晶薄膜成長の報告は単結晶薄膜成長技術の完成度ならびに再現性を示し重要である。

基板方位依存性及び基板歪効果

(4) Y. Suzuki, H. Y. Hwang, S-W. Cheong, and R. B. van Dover, Appl. Phys. Lett. **71**, 140 (1997). [41]

(La,Sr)MnO₃ ($x = 0.3$) 膜をSTO (001)、(110)基板上に形成し磁化容易軸が[110]であることを報告している。面方位による異方性に着目した重要な報告である。

(5) H. S. Wang, Qi Li, Kai Liu, and C. L. Chien, Appl. Phys. Lett. **74**, 2212 (1999). [42]

(Pr,Sr)MnO₃ ($x = 0.3$) 膜をLaAlO₃ (LAO) (001)基板上に形成し圧縮歪によって垂直磁化が誘起されることを報告している。基板歪による異方性制御に着目した重要な報告である。

(6) Y. Konishi, Z. Fang, M. Izumi, T. Manako, M. Kasai, H. Kuwahara, M. Kawasaki, K. Terakura, and Y. Tokura, J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 3790 (1999). [43]

(La,Sr)MnO₃ ($x = 0.5$) 単結晶薄膜をSTO、[(LaAlO₃)_{0.3}-(SrAl_{0.5}Ta_{0.5}O₃)_{0.7}](LSAT)、LAO (001)各基板上にPLD法により形成しエピタキシャルストレインによる相制御を報告している。tetragonality (c/a)をパラメータとして(001)基板上での等方的な基板歪効果による相制御を初めて示した極めて重要な報告である (図1.16, 1.17)。

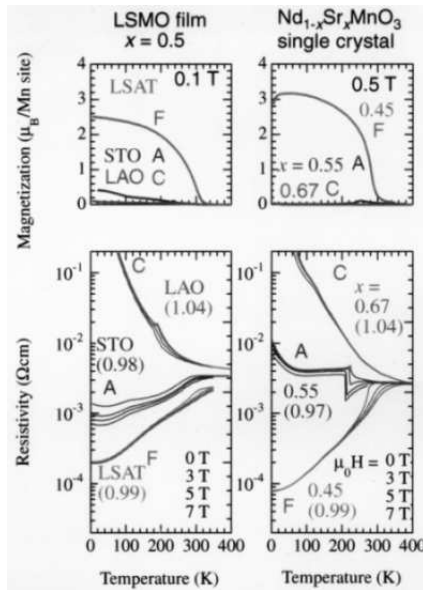


図 1.16 STO, LSAT, LAO(001)基板上に作製した $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜の相制御[43]。

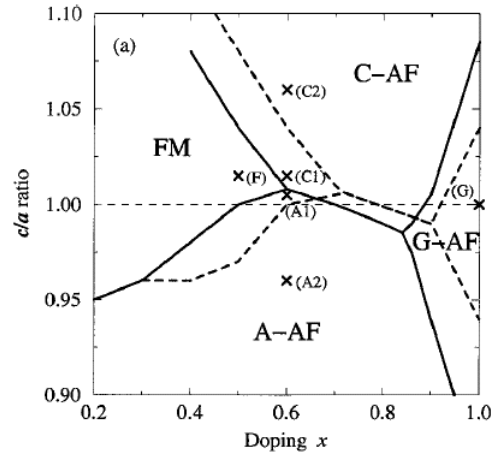


図 1.17 Tetragonality (c/a) 比とフィリングをパラメータにした $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ の電子相図[44]。

電荷軌道秩序薄膜

(7) M. Kasai, H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tomioka, and Y. Tokura, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L489-L492 (1996). [45]

$(\text{Nd,Sr})\text{MnO}_3$ ($x = 0.3 \sim 0.55$) 膜をSTO (001)基板上にPLD法により形成し磁気／輸送特性を報告している。多結晶膜での結果であり欠陥の影響により電荷軌道秩序に特徴的な物性は殆ど消失している。電荷軌道秩序薄膜に関する最初の報告という点で重要である。

(8) S. K. Singh, S. B. Palmer, D. McK. Paul, and M. R. Lees, Appl. Phys. Lett. **69**, 263 (1996). [46]

$(\text{Pr,Ca})\text{MnO}_3$ ($x = 0.33$) 膜をLAO (001)基板上に形成し磁気／輸送特性を報告している。膜厚は $\sim 1 \mu\text{m}$ と厚く薄膜としての意味合いは薄いものの $(\text{Pr,Ca})\text{MnO}_3$ 膜での磁場誘起相転移を最初に示した重要な報告である。

(9) N. A. Babushkina, L. M. Belova, D. I. Khomskii, K. I. Kugel, O. Yu. Gorbenko, and A. R. Kaul, Phys. Rev. B **59**, 6994 (1999). [47]

$(\text{La, Pr})\text{CaMnO}_3$ ($x = 0.33$) 膜をLAO (001)基板上にLSMOCVD法により形成し二相共存に基づいた輸送特性を電界スイッチング、緩和特性なども含めて報告している。薄膜での二

相共存による輸送特性を示した最初の論文であり、また量産に適した一種のCVD法を用いた点も見逃せない重要な報告である。

(10) H. Oshima, Y. Ishihara, M. Nakamura, and K. Miyano, *Phys. Rev. B* **63**, 094420 (2000). [48]

$\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y = 0.04$) 膜をMgO(001)基板上にPLD法により形成し多結晶膜での磁気リラクサー特性を低温MFMにより調べた重要な報告である。

(11) W. Prellier, A. Biswas, M. Rajeswari, T. Venkatesan, and R. L. Greene, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 397 (1999). [49]

$(\text{Nd,Sr})\text{MnO}_3$ ($x = 0.5$) 膜をLAO (001)基板上にPLD法により形成し膜厚依存性を報告した。膜厚が厚い場合にはミスフィット欠陥により電荷軌道秩序が消失し、薄い場合には基板に固定されるため格子変化が抑制される結果、明確な一次転移が抑制されるため薄膜では相転移は得られないと結論付けた重要な報告である（この限界は本論文の研究によって克服される）。

(12) W. Prellier, A. M. Haghiri-Gosnet, B. Mercey, Ph. Lecoeur, M. Hervieu, Ch. Simon, and B. Raveau, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1023 (2000). [50]

$(\text{Pr,Ca})\text{MnO}_3$ ($x = 0.5$) 膜をSTO (001)基板上にPLD法により形成し成膜条件を変えることで（部分緩和させて）絶縁体金属転移に必要な磁場の閾値を大きく（ < 7 T）低減できることを報告している。この効果を基板歪によるものと位置付けているが実は緩和により導入された欠陥により電荷軌道秩序が弱められた結果であることが(13)により示唆されている。尚、本論文中には膜厚の記載がなく格子が緩和しているかどうかは判断できない。その後の論文において膜厚が薄く基板歪が完全に作用している場合には閾値低下は得られず部分緩和している場合にのみ効果が得られるという結論を示した（逆の意味で）重要な報告である。

(13) Z. Q. Yang, R. W. A. Hendrikx, P. J. M. v. Bentum, and J. Aarts, *Europhys. Lett.* **58**, 864-870 (2002). [51]

$(\text{Pr,Ca})\text{MnO}_3$ ($x = 0.5$) 膜をSTO (001)基板上にPLD法により形成しアニール、ミスマッチバッファ層の挿入等を利用し欠陥を導入することで絶縁体金属転移に必要な磁場の閾値を1.4 Tにまで低減できることを報告している。上記(12)の主張とは異なり、閾値低下は欠陥の量に依存し電荷軌道秩序が壊れることが原因であることを示した重要な報告である。

超格子

(14) M. Izumi, Y. Murakami, Y. Konishi, T. Manako, M. Kawasaki and Y. Tokura, Phys. Rev. B 60, 1211 (1999). [52]

$(\text{La,Sr})\text{MnO}_3/(\text{La,Sr})\text{FeO}_3$ 超格子をSTO (001)基板上にPLD法により形成しG-type反強磁性による界面でのスピンキャンテイングを報告している。磁気輸送特性においても低温まで磁気抵抗が得られる本系はスピン超格子と呼ばれる重要な報告である。

(15) K. S. Takahashi, M. Kawasaki and Y. Tokura, Appl. Phys. Lett. 79, 1324 (2001). [53]

$(\text{CaMnO}_3/\text{CaRuO}_3)$ 超格子をLAO (001)基板上にPLD法により形成し界面強磁性が得られることを報告している。強磁性材料を用いずに界面でのみ得られる電荷移動による強磁性を示した重要な報告である。

TMR

(16) J. Z. Sun, W. J. Gallagher, P. R. Duncombe, L. Krusin-Elbaum, R. A. Altman, A. Gupta, Y. Lu, G. Q. Gong and G. Xiao, Appl. Phys. Lett. 69, 3266 (1996). [54]

$(\text{La,Sr})\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ ($x = 0.33$)からなるトンネル接合をSTO (001)基板上に作製しハーフメタルを用いた巨大なTMRを初めて報告している。極めて初期のパイオニアの仕事であり、Mn酸化物のハーフメタル材料としての可能性を開拓した極めて重要な報告である。

(17) C. Kwon, Q. X. Jia, Y. Fan, M. F. Hundley, D. W. Reagor, J. Y. Coulter and D. E. Peterson, Appl. Phys. Lett. 72, 486 (1998). [55]

$(\text{La,Sr})\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ ($x = 0.3$) からなるランプエッジトンネル接合をSTO (001)基板上に作製し室温近くまでTMRの値を報告している。室温近傍でのTMRのレスポンスを具体的には示していないもののランプエッジで良好な特性が得られることを示す重要な報告である。

(18) T. Obata, T. Manako, Y. Shimakawa and Y. Kubo, Appl. Phys. Lett. 74, 290 (1999). [56]

$(\text{La,Sr})\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ ($x = 0.2$) からなるトンネル接合をSTO (001)基板上に作製し T_C 近傍までTMRが得られることを報告している。 $x = 0.2$ での T_C 自体が室温以下であるもののlow-dope条件では T_C 近傍までTMRが得られることを示した重要な報告である(この知見が本研究に生かされている)。

(19) J. O'Donnell, A. E. Andrus, S. Oh, E. V. Colla and J. N. Eckstein, Appl. Phys. Lett. 76, 1914 (2000). [57]

(La,Sr)MnO₃/SrTiO₃/(La,Sr)MnO₃ ($x = 0.25$) からなるトンネル接合をSTO (001)基板上にRHEED振動を観察しながら作製し界面の構造の不完全性がTMRの値ならびに温度依存性を支配すると報告している。TMRの消失に関する結論は得られていないものの界面での構造の完全性について取り組んだ重要な報告である。

(20) Moon-Ho Jo, N. D. Mathur, N. K. Todd and M. G. Blamire, Phys. Rev. B 61, R14905 (2000). [58]

(La,Ca)MnO₃/NdGaO₃/(La,Ca)MnO₃ ($x = 0.33$) からなるトンネル接合をNdGaO₃(110)基板上に作製しはっきりとした矩形のTMRレスポンスを報告している。TMRの消失の原因に相分離を提案していることに関しては評価しかねるもののクリアなTMRレスポンスをはじめて示した重要な報告である。

このようにMn酸化物薄膜の作製技術はほぼ完成の域にあり単結晶薄膜においては単結晶バルク試料と遜色ない物性が得られている。しかしながら電荷軌道秩序は一次転移によるものであり薄膜においては基板歪及び欠陥の与える影響が極めて大きい。これらの困難のため薄膜での電荷軌道秩序相転移に関する知見は大きく遅れている。

一方、上記の完成された薄膜技術を駆使した超格子の研究により強相関電子系の界面物性に関する新たな知見が得られている。また、TMRに関してはIBMのSunによりいち早くハーフメタルの特性を活かした巨大な磁気抵抗がデモンストレーションされている。実はハーフメタルにふさわしい巨大なTMRが報告されているのはMn酸化物だけである（この事実は見過ごされがちである）。しかしながら T_C より遥かに低い温度でTMRが消失してしまう謎に関しては界面の構造不完全性の観点からのアプローチに留まり界面電子物性の観点からの理解が不足している（界面エンジニアリングの進展については第6章で述べる）。

1-4 本論文の目的

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。すなわち、強相関電子系の特徴であるスピン・電荷・軌道系における多様な秩序間の「相競合」を利用した物性制御を目指すものである。

一つのテーマは多重臨界点近傍における電荷軌道秩序の相制御であり、欠陥及び基板歪を利用した物性制御を目的とした。具体的には一電子バンド幅の狭い電荷軌道秩序物質 $(\text{Pr,Ca})\text{MnO}_3$ を対象とし、欠陥による電子的相分離及び相共存を利用した履歴依存物性（磁気リラクサー特性）の制御である。さらに、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 $(\text{Nd,Pr})_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ における金属絶縁体転移の制御を目指した。

もう一つのテーマは、エレクトロニクスにおいて、より重要となる界面での物性制御を目的とした。具体的に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 $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ とバンド絶縁体 SrTiO_3 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。さらに、超格子で得られた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ン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。

1-5 本論文の構成

本論文は6つの章から構成される。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する。第3章ではCrドーピング及び多結晶膜中欠陥を利用して調べた電荷軌道秩序に対する等方的基板歪効果ならびに欠陥の効果（磁気リラクサー特性、光誘起磁化）について相分離の観点からまとめる。第4章では(110)基板上に形成したエピタキシャル／単結晶薄膜における電荷軌道秩序の制御（面方位依存性、基板依存性、基板歪効果）についてまとめる。第5章では $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ と SrTiO_3 からなる界面物性（キャリア閉じ込め、電荷移動によるスピンキャンティング）を超格子ならびにスピントンネル接合を用いて調べた結果についてまとめる。第6章では今後の展望として高温電荷軌道秩序薄膜、電荷軌道秩序薄膜を用いたデバイス、電荷軌道秩序界面についての予備的な検討を概観するとともに本研究で得られた結果（多結晶膜、単結晶膜における電荷軌道秩序ならびに界面物性）をまとめる。

第2章 実験方法

2-1 試料作製

試料は全て Pulsed Laser Deposition (PLD)法により作製した (図 2-1。のべ 4 台の装置を使用した。何れも(株)Pascal 製である)。PLD 法は高温超伝導材料を始めとする多元酸化物材料の薄膜作製法としてよく知られている。その原理はシンプルであり、所望の組成に調整したターゲット (しばしば多結晶材料が用いられる。入手可能な場合には単結晶ターゲットが用いられることもある) にレーザ (高いエネルギー密度が望ましいためにエキシマレーザがよく用いられる。最近では YAG レーザの高調波が利用されることもある) を照射し、光化学的反応 (局所熱励起過程とも言われている) によりターゲットから離脱した物質を (バルーン状に発光しプルームと呼ばれる)、基板上に堆積させるものである。PLD 法の原理やメカニズム自体についての研究も数多くある。例えば、プルーム中の各元素の速度分布をモニタすることにより組成制御を行う、He ガスの利用により酸素を含めた組成ずれを抑制する技術、などが挙げられる。しかし、ここではユーザーの立場に徹し PLD 法のメカニズムはブラックボックスとして成膜プロセス自体の制御には着手せず、成膜装置のパラメータ (実際に有効なパラメータとしてはレーザ光をターゲット上に絞るレンズ位置、ターゲットー基板間距離があげられる。ドロップレットの発生などに関してはレーザーパワーの調整が有効である) を調整することにより高品質の試料作製を行うことにした。一旦、成膜装置を最適化した後には、成長温度、酸素ガス圧、成膜速度の 3 つをパラメータとした反応場として薄膜成長の制御を行うことになる。すなわちギブスの自由エネルギーにより記述される熱平衡状態の知見が有用となるが、これらの情報はエリンガムダイアグラムとして電気化学便覧[59]などに掲載されている。

PLD 法の特長としては、(1) 組成ずれが少ない、(2) 広い圧力範囲での成膜が可能、といった利点がよく挙げられる。また短所として (1) ドロップレットの発生、(2) 大面積成膜に不適、などが知られている。実際には、プルームは指向性を有するため装置の条件が最適化されていない場合にはターゲット組成からのずれが生じることに注意する必要がある。また揮発性の高い元素を含む場合には成膜圧力に応じてやはり成膜プロセス中に欠損することが多い。しかしながら、多元系薄膜の成膜方法としては蒸着法、スパッタ法。sol-gel 法や CVD 等と比較して短期間に安価で (装置費用は除く) 高品質な薄膜が作製可能であることから、材料の intrinsic な性質を見極めるに最も適していると考えられる[60]。

また、10 mTorr 以下の真空中に設定することにより RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction)などの電子線回折による薄膜成長のその場観察が可能である (差動排気を併用す

ることにより 100 mTorr までは電子線回折が利用可能である)。幸いなことに、殆どのマンガン酸化物は一般に数 m~100 mTorr の酸素圧力が良い成長条件であり RHEED が薄膜成長制御において重要な役割を果たすことが多い。RHEED の鏡面反射強度変化をモニタすることにより layer-by-layer mode での成長（二次元成長）制御が可能であり、超格子作製には必須の装置となる。ただし RHEED の強度振動は動力学的効果によりもたらされる場合もあることが知られており[61,62]、必ずしも layer-by-layer mode 成長を保証するものではない。そのため試料の step 高さ及び膜厚測定等により RHEED 振動が layer-by-layer mode 成長に対応していることの裏付けをとることが必要である。成長終了後の RHEED 観察はエピタキシャル成長のモード、析出物の有無、表面平坦性の確認等に有用である。東京大学での共同研究においては宮野研究室助手の田丸氏が作製した RHEED モニタリングシステムを使用している。

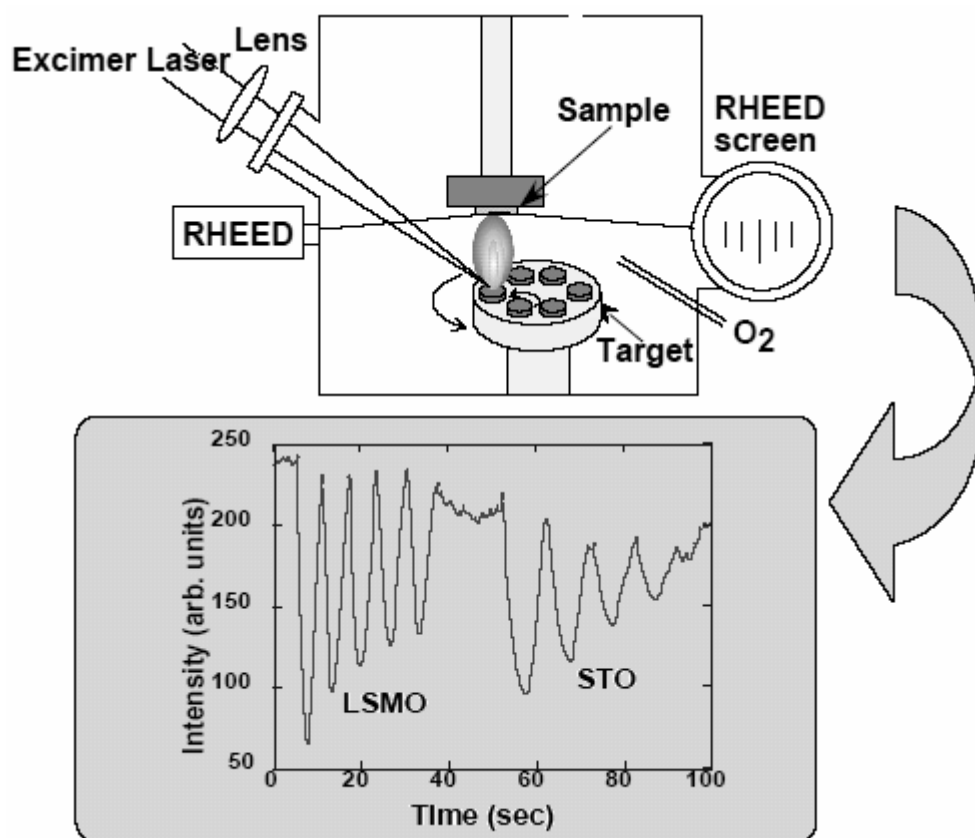


図 2.1 : PLD 装置と RHEED 振動モニタリング

ターゲットは固相反応法により作製した。電子天秤により粉末原料（3N）を秤量し、メノウ乳鉢にて混合する（エタノールを用いた湿式混合を行うこともある）。仮焼成（ $\sim 1000^{\circ}\text{C}$

×12h) にて炭酸塩等を除去した後、再度混合しターゲットサイズ (φ20×5 mm) にプレスし、本焼成 (～1300℃×24-32h) を行う。この時点で収縮によりクラックなどが入ることもある。続いて粉碎し再度混合・プレスを行い 2 度目の本焼成を行ったものを使用した。再度の粉碎混合により、均一性が向上すると考えられるが、クラックなどが入らない場合本焼成を一度で済ます場合もある。余分に作製したターゲットを粉末にして X 線回折により所望の物質が生成できているかどうかをチェックする。未反応物が残存している場合には温度を上げて本焼成を再度行い単相になっていることを確認する。尚、ターゲットで単相になっていない場合でも薄膜では単相にできる場合もある。組成は日立協和エンジニアリングに ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分析を依頼し、1 at % の精度で確認している。尚、PLD 法では材料を精製するプロセスがないため薄膜中の不純物はターゲットの純度 (上記の固相反応法で作製する場合には粉末原料の純度) に依存することに注意する必要がある。

2-2 評価方法

表面観察

試料の表面は光学顕微鏡により主に析出物の有無や平坦性を確認する (倍率は 1000 倍)。平坦なサンプルについては DI 社製の AFM (Atomic Force Microscopy) により表面観察を行った。AFM 観察によりユニットセル高さに対応したステップ及び原子レベルで平坦なテラスの確認が可能である。

構造評価

試料の構造解析は Phillips 社製の 4 軸 X 線回折装置 (X'pert-Pro) を用いて行った。2θ-θ 測定、ロッキングカーブ測定、2θ/ω-ω マッピング測定により格子定数、配向、結晶性等を評価した。特に基板歪による議論を行う際には試料が基板にコヒーレントにエピタキシャル成長しているかどうか重要であり、マッピング測定は不可欠となる。また、超格子作製においては 2θ-θ プロファイルに現れるファンダメンタルピーク (q_0) とサテライトピーク (q_+ , q_-) の間隔から超格子周期(m, n)の確認を行った。

$$\frac{q_0}{(q_+ - q_-)} = m+n$$

また、RHEED での周期と XRD による周期が著しく一致しない場合にはその試料は廃棄し再度作製しなおしている。尚、測定は全て室温で行っている。

超格子試料の高分解能透過電子顕微鏡 (HRTEM) 観察は中島氏、アーメト氏、知京氏によって行われたものである。

組成分析

試料の組成分析は主に ICP（日立協和エンジニアリングに依頼）を利用した。成膜装置条件出し前後及び成膜条件を変えた際に試料の組成分析を行っている。同種条件により作製した試料は同様な組成にあるものと仮定しており、必ずしも全ての試料について組成分析を行っているわけではない。また、ターゲットは使用回数により表面の組成ずれが起こることが知られている。そのような場合には新しいターゲットを用いる、あるいは研磨を行うことが有効である。尚、揮発性の高い Bi を含む試料に関しては、リガク社製の XRF (X-Ray Fluorescence) による分析も併用しクロスチェックを行った。

磁化測定

試料の磁化測定は Quantum Design 社製の MPMS-5S（東大及び JRCAT）及び-7S（JRCAT）型 SQUID 磁化測定装置を用いて、磁化の温度依存性及び磁気ヒステリシスの測定を行った。装置により磁場を $-5(-7) \sim 5(7)$ T までの範囲で印加することが可能である。基板による反磁性成分は基板単体での磁化測定から線形近似により単位重量あたりの磁化率を算出し、試料の重量を用いて（薄膜の重量は 0 と見なして）補正している。尚、試料のセッティングにはストローをシーラーにより溶着し、その直上にカッターで切れ目をつくりそこに試料を差し込む方法（眞子氏が開発した方法）を用いた。この方法はサンプルサイズが小さい場合においても測定が可能であり、また垂直磁化測定においても有用である。

光誘起磁化測定実験に際しては光ファイバーを装置内に導入し、ストローにパテで固定した。ファイバーによる信号はバルクの測定においては桁で小さいために問題ではないが、薄膜試料の場合には逆に桁で大きいため試料位置の同定が困難になる。本実験においては、試料から約 6 cm 離れた配置にファイバーを固定することで薄膜試料からの磁気信号を測定している。光源には Nd-YAG レーザーの倍波 (532 nm; 0.3 mJ/mm², 2 Hz, duration 2 ns,) を用いた。6 cm 離れたことにより試料に到達するまでの光量の減衰が懸念されたが、ストロー内で反射し試料に到達するまでにストロー外への漏れは肉眼観察では殆どなかった。また試料位置で光パワーメータによる光量測定を行い試料への照射量を推定した。本実験は沖本氏（JRCAT：当時）を中心として松原氏（東大）と共同で行った。

また、SHI 社製走査型 SQUID 顕微鏡による光誘起磁化測定は長谷川教授（東工大：当時）の指導のもと影山氏（東工大）によって行われた。空間分解能は SQUID リングの大きさによって制限されるため数 μm と低い、微小磁化の測定が低温（3 K）下で可能な装置である。光源には Nd:YVO₄ レーザーの倍波 (532 nm; cw, 0.5 mW/mm²) を用いた。

抵抗測定

試料の抵抗測定には通常の実験室での四端子法を用いた。サンプルに Au あるいは Au-Pd 合金を蒸着あるいはスパッタし、500 μm ピッチ（幅、スペースとも）のステンシルマスクを通して

電極を形成した。電極上に $\phi 50 \mu\text{m}$ の金線を銀ペーストで固定し 250°C で焼き固めている。測定には Quantum Design 社製の PPMS (7 T 及び 9 T)、MPMS (5 T)、及び Oxford Instrument 社製のクライオスタット (7 and 12 T) を用いた。トンネル接合素子の測定には Oxford Instrument 社製のクライオスタット (7 T) と、眞子氏が設計した 44 接点多点測定 (スキャナによる切り替え) が可能なシステムを用いた。超伝導磁石を用いていることから、低磁場下でのトンネル磁気抵抗測定に際してはクライオスタットを立上げなおし残留磁場の少ない条件下で測定を行っている。

吸収率測定

試料 (超格子) の反射率及び透過率測定は沖本氏により行われた。FTIR により $0.2 < h\nu < 0.8 \text{ eV}$ の範囲をカバーし、グレーティングモノクロメータにより $0.6 < h\nu < 3.0 \text{ eV}$ の範囲のスペクトル測定が行われた。

透過率測定

試料の透過率測定は田丸助手の指導のもと中村氏、魚津氏 (東大) により行われた。光源にはハロゲンランプを用いており、 $0.5 < h\nu < 1.5 \text{ eV}$ 及び $1.3 < h\nu < 3.0 \text{ eV}$ の範囲でスペクトルを測定している。

ラマン測定

試料のラマン測定は田丸助手、小川氏 (東大) の指導のもと川崎氏 (東大: 当時) により行われた。

トンネル接合素子作製

トンネル接合素子の作製には赤穂グループ (電総研: 当時) のプロセス装置を借用した。Josephson 接合素子用の設計をベースに、佐藤氏 (電総研: 当時) により新たに設計されたマスクを用いた。電総研にある設備を用いたプロセスは澤氏 (電総研: 当時) が担当し、筆者は試料作製及び JRCAT 所有の設備を用いたプロセスを行った。トンネル接合素子としては 15 mm 角の $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板に $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3 (40 \text{ nm}) / \text{SrTiO}_3 (4 \text{ nm}) / (\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3 (100 \text{ nm})$ 三層膜を形成しその上に金をごく薄く形成する (レジストによるコンタクト抵抗増加を防止するため)。基板には両面研磨したものを用いて平坦な基板ホルダー上に通常の成膜実験と同様に銀ペーストを用いて固定した (これにより通常の成膜条件を変更することなく試料作製が可能となる)。裏面に付着した銀ペーストはステッパー内のダスト源となるおそれがあるため取り除く必要がある。そこで膜面をレジストで保護し #1500~2000 の耐水研磨紙により一方向に数回研磨することできれいに銀ペーストを除去する方法を確立した。この方法は光学測定用の試料準備としても有用である。その後フォトリソ行程を経て ECR エッチング装置にて接合部の一括エッチングを行いセルフアラインプロセスにて層間絶縁膜を形

成する。層間絶縁膜としては Josephson 接合素子用として実績のある（しかし高抵抗値を検出するトンネルジャンクション用としては不向きではある）MgO (20 nm)/SiO(400 nm)二層膜を用いている。リフトオフを行い上部コンタクト電極として金 (600 nm)を形成し、最後に保護膜としてレジストを被覆する。試料はダイシングソーにより 5 mm 角 (9 サンプル)に切り出し、ワニスによりセラミックスパッケージに固定した後、ワイヤーボンディングにより配線を行う。ジャンクション素子サイズは $2\mu\text{m} \times 2, 3, 4, 5, 10\mu\text{m}$ と 5 種類ある。この 5 種類のジャンクションが 5 mm 角試料の 9 箇所に形成されており、すなわち 1 つの 15 mm 角試料において 405 点 ($5 \times 9 \times 9$) のジャンクションが形成される。

第3章 電荷軌道秩序に対する欠陥の効果

ペロブスカイト Mn 酸化物の電子物性は良質の単結晶試料を用いて研究されてきた。これは多結晶試料における粒界や欠陥が intrinsic な物性評価の妨げになるという認識に基づいている。殊に電荷軌道秩序においてはそのコヒーレンシーが電子物性に大きく影響を与えると考えられ、欠陥の効果は様々な手法により（電子線照射[63]など）調べられている。本章では *B-site* への Cr ドーピング[32,34,64]ならびに多結晶膜が内包するミスフィットによる構造的欠陥の2つを利用して電荷軌道秩序に対する欠陥の効果を電子系の相分離という観点からまとめる。

3-1 Cr ドーピング

Cr ドーピングはキャリアの伝導に直接関わる *B-site* へのドーピングであり *A* サイト置換によるフィリング制御等のデリケートなアプローチに比べて荒っぽい手法ではあるが、多結晶、単結晶によらずバルク試料においては Mn サイトへの数%の Cr ドーピングにより電荷軌道秩序絶縁相は不安定化し、容易に強磁性金属相へと転移することが報告されている。Mn サイトにドーピングされた Cr は化学的には安定な Cr^{3+} になると期待されることから、価数の固定した Mn^{4+} と同等に見なすことができる。すなわち、この Cr ドーピング効果は、ランダムな固定された e_g 軌道の欠損により電荷軌道秩序が不安定化する結果引き起こされるものと考えられる（クエンチトランダムフィールド）。さらに、Cr ドーピングは電荷軌道秩序相中に Cr を核とした強磁性金属クラスタを形成し（相分離）、この強磁性金属クラスタがアニール磁場の大きさにより制御しうることから、「磁気リラクサー」というコンセプトが提唱されている[34]。本節では Cr ドーピングを「制御可能な欠陥」であるパラメータと見なし、電荷軌道秩序に対する基板歪の効果調べた。また、Cr ドーピングにより実現した二相共存状態（強磁性金属相と電荷軌道秩序絶縁相）を利用し、磁気リラクサー特性、光誘起磁化を調べた。

3-1-1 (001)基板における等方的基板歪効果： $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$

酸化物ペロブスカイト薄膜における基板歪効果は非常に大きい。なかでも最も劇的な例

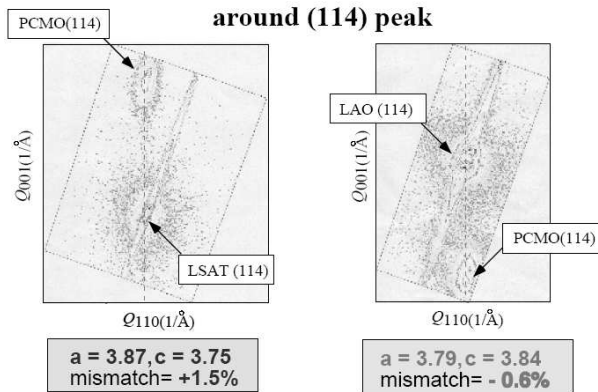


図 3.1 LSAT、LAO(001)基板上に作製した $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ 薄膜の X 線回折による(114)逆格子マッピング。

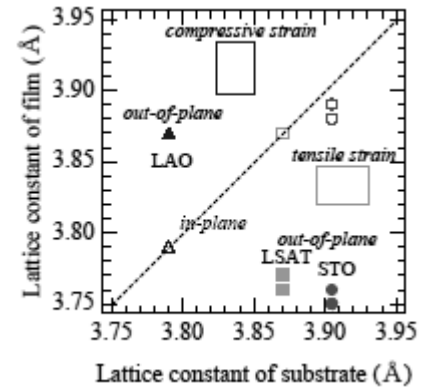


図 3.2 STO、LSAT、LAO(001)基板と $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ 薄膜の格子定数。

として $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜を格子定数の異なる単結晶ペロブスカイト(001)基板上にコヒーレントに成長させ、基板歪により薄膜の軌道秩序パターンを変えることで、基底状態を制御しうることが示されている。膜面に垂直な格子定数を(c)、面内の格子定数を(a)とし、tetragonality (c/a) ratioにより整理し、(c/a) = 1.0では強磁性金属 (FMM) (軌道無秩序)、(c/a) < 1.0では反強磁性金属 (A-type)、そして(c/a) > 1.04では反強磁性絶縁体 (C-type) が得られている[43,44]。本節ではこのエピタキシャルストレインによる相制御をさらに進めて電荷秩序絶縁 (CE-type COI) 相を示す代表的な物質である $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ [65,66]に適用することを試みた。 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ は電荷秩序相が非常に安定であるため、基板歪に応じた磁化及び抵抗変化を得ることは難しい。また薄膜では中性子回折の利用が事実上不可能であるため、常に磁気秩序に関する知見が不明であるという困難がつきまとう。そこで、電荷秩序相に対する基板歪効果及び単結晶薄膜での「磁気リラクサー」としての振舞いを調べることを目的として、Crドーピング量を新たなパラメータとして用いることで電荷秩序相を系統的に不安定化させたエピタキシャル $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ 薄膜を作製し、その物性を調べることとした。

PLD法により膜厚が約50 nmの $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ 薄膜 ($y=0, 0.03, 0.06, 0.10$) を、原子レベルで表面が平坦ないわゆるステップ基板上に作製した[67]。用いた基板は格子定数 3.905\AA の SrTiO_3 (STO)、 3.870\AA の $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}-(\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3)_{0.7}$ (LSAT)、そして 3.792\AA の LaAlO_3 (LAO)、(001) 単結晶基板であり、薄膜の格子定数、磁気特性、及び輸送特性を評価した。また、対照試料として基板歪が完全に緩和した膜厚が約130 nmの薄膜を MgO (001)基板上に形成した。 MgO 基板とのミスマッチが10.4%と非常に大きいために薄膜の格子は基板に対して完全に緩和しており、ミスフィットによる構造的欠陥は導入されるもののストレインフ

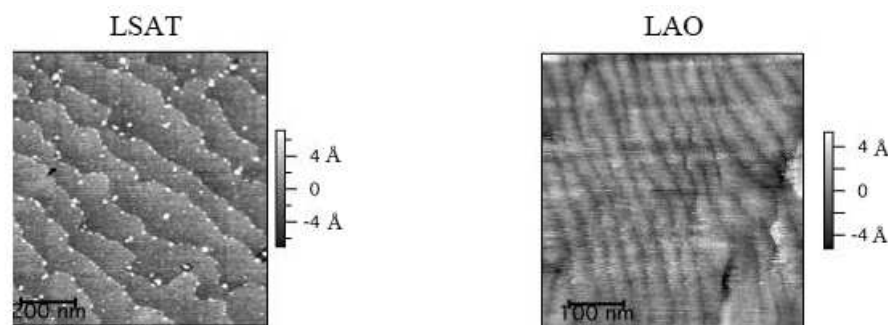


図 3.3 LSAT、LAO(001)基板上に作製した $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ 薄膜の AFM 像。

リーなバルク特性が得られると期待される。

薄膜の格子定数は四軸X線回折により(114)反射を測定し求めた。LSAT、LAO基板上の薄膜はバルクの平均格子定数 $a_0=0.3814\text{ nm}$ に対して基板とのミスマッチが各々1.5%、 -0.6% であり、面内の格子定数は完全に基板の格子定数と一致したコヒーレントなエピタキシャル薄膜であることから各々伸張歪、圧縮歪が作用した膜であるといえる (図3.1)。しかしながら、STO基板上の薄膜では基板より幾分小さい面内の格子定数 (3.89\AA) が得られた (図3.2)。これは基板とのミスマッチが2.4%と大きいためであり、伸張歪が作用してはいるもののミスフィット等の欠陥により部分的に歪が緩和した薄膜であることを意味する。格子緩和した膜を用いて基板歪の効果を議論することは望ましくない (後述するように電荷軌道秩序相に対する欠陥の効果は大きい)。したがって以下ではLSAT、LAO基板上の薄膜を用いて基板歪効果を調べた。尚、AFMにより膜の表面モフォロジーを調べたところ、LSAT基板上の膜ではユニットセル高さに対応した明瞭なstep and terrace構造が観察され、LAO基板上の膜ではテラス幅が狭いもののstep and terrace構造が観察された (図3.3)。尚、STO基板上の膜においても平坦な膜表面が得られた。これら格子定数及び表面構造はCrドーパ量によらずほぼ一定であった。

伸張歪、圧縮歪が格子変形を通して系の基底状態にどのように影響を与えるかを議論するために各基板上に形成した薄膜の格子定数とバルクのCE-type COI相、FMM相での格子定数の関係を図3.4に示した。バルク[68]のCO相において格子は二軸が伸びて一軸が縮む。コヒーレントに成長した薄膜においては面内の格子定数は基板にクランプされるために伸張歪が作用した (LSAT) 膜においては二軸が伸び一軸が縮むことで、CO相とほぼ同様の格子異方性が室温で付与されていることがわかる。すなわち、伸張歪によりCO相におけるCE-type COIの軌道秩序はCrドーパによる e_g 軌道の欠損で不安定化されるものの、伸張歪は面内格子の二軸を伸ばすことによりCO相を安定化させる役割を果たしていると考えられる。

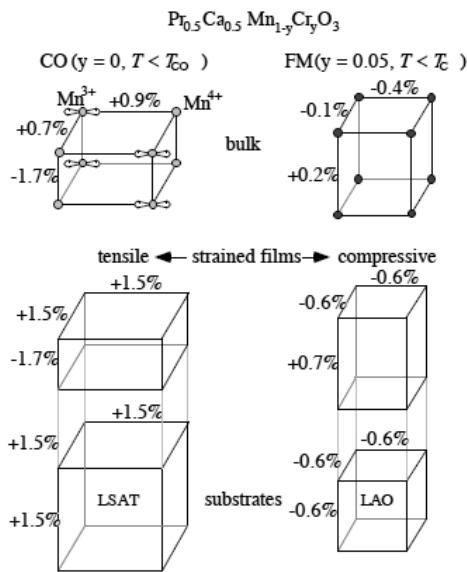


図 3.4 LSAT、LAO(001) 基板、 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ 薄膜とバルクの格子比。

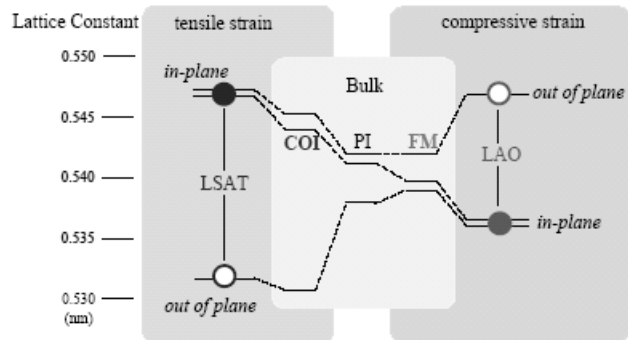


図 3.5 LSAT、LAO(001)基板上に作製した $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ 薄膜とバルクの格子定数。

一方、バルクのFMM相（Crをドーピングすることにより実現される）においては、格子は一軸が伸びて二軸が縮み、かつ異方性は小さい。圧縮歪が作用した（LAO）膜においては一軸が伸び二軸が縮み定性的にはCOI相よりもFMM相に近いが、その格子異方性(c/a)比は大きい。そのため、軌道無秩序によるFMM相あるいはC-typeの軌道秩序による絶縁相のいずれかに有利な状況にあると考えられる（図3.5）。

以下では、このような伸張歪及び圧縮歪が作用した薄膜における磁気及び輸送特性の結果を説明する。Cr量を0～10%とかえて各基板上に作製した薄膜における磁化の温度依存性（5～300K、ZFC-FWプロセス、印加磁場0.5 T）を調べた結果を図3.6に示す。Crノンドーピング膜においてはどの基板上の膜においても磁化の値が小さく磁化の基板依存性を議論することは難しい。しかしながらCr量に応じて磁化が増大することからその増減を比較することで基板歪効果を調べることができる。Crを10%ドーピングした膜について見てみると、伸張歪が作用している膜（LSAT）では磁化は $0.5 \mu_B/\text{B-site}$ と抑制された値であるの対して、圧縮歪が作用している膜（LAO）では磁化は $1.1 \mu_B/\text{B-site}$ と2倍以上の磁化の値が得られている。一方、基板歪の作用していない対照試料であるMgO基板上に作製した薄膜の磁化の温度依存性はCrドーピング量に応じた強磁性の発達を示しており10%のドーピング量ではターゲットに用いた多結晶バルク試料と同程度の磁化が得られている。この結果は伸張歪によりCO相が安定化され、それゆえLSAT基板上では磁化が抑制されたことを示唆している。PLD法により作製した膜ではしばしば析出物の存在が認められる。ICPのような組成分析法では仮にこのような

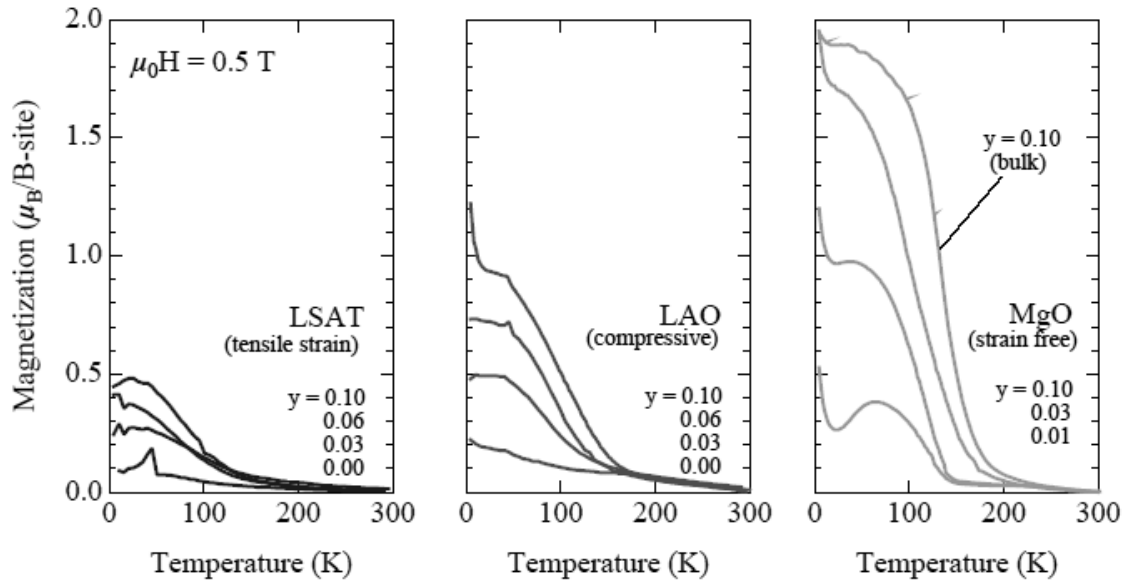


図 3.6 LSAT、LAO、MgO(001)基板上に作製した $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ 薄膜の磁化の Cr ドーピング量依存性。

析出物にCrが偏析し、結晶中へ取り込まれる実効的なドーピング濃度がずれていたとしても判別できない。しかしながら粒界という不純物などの吐き出される領域が存在するMgO基板上の多結晶薄膜において、バルクと同様に強磁性の発達が得られたことによりLSAT、LAO基板上の単結晶薄膜においても同様にCrは取り込まれているという考えは自然であり、磁化の抑制は基板歪によるものと考えられる。勿論、基板歪によって酸素欠陥量に違いがあることは銅酸化物薄膜などにおいても知られており最終的には原子分解能でのCrドーピングサイトの直接観測が必要ではある。

次に、Crを10%ドーブした各基板上での薄膜の抵抗率の温度依存性を示す（図3.7）。4.2～300 Kまでの温度範囲において印加磁場を0～7 Tまで変えて調べた。0、3、6%のドーピング量に対してはLSAT、LAOいずれの基板上の試料も絶縁体的であった。しかしながら10%のドーピング試料に対してはLAO基板上の薄膜は散漫な絶縁体金属転移を示す一方、LSAT基板上では単調な温度変化を示す絶縁体的挙動を保っている。すなわち、伸張歪がCO相を安定化していることを示していると考えられる。10%のドーピング量は4～5 unit cell毎にCrが導入されていることに相当しバルク試料では完全にFMMを示す領域にある。このことは基板歪効果の大きさを示すと同時にCO相に対する伸張歪の効果はKonishiが示した伸張歪によるA-typeへの変調とは異なることを示している（A-typeに対応する低い抵抗率は見られない）。一方、対照試料であるCrを1%ドーブしたMgO基板上の薄膜においては1 Tまでは転移が見られないが2 T以上の磁場印加によりバルク試料と類似の散漫な相転移を示す。10%ド

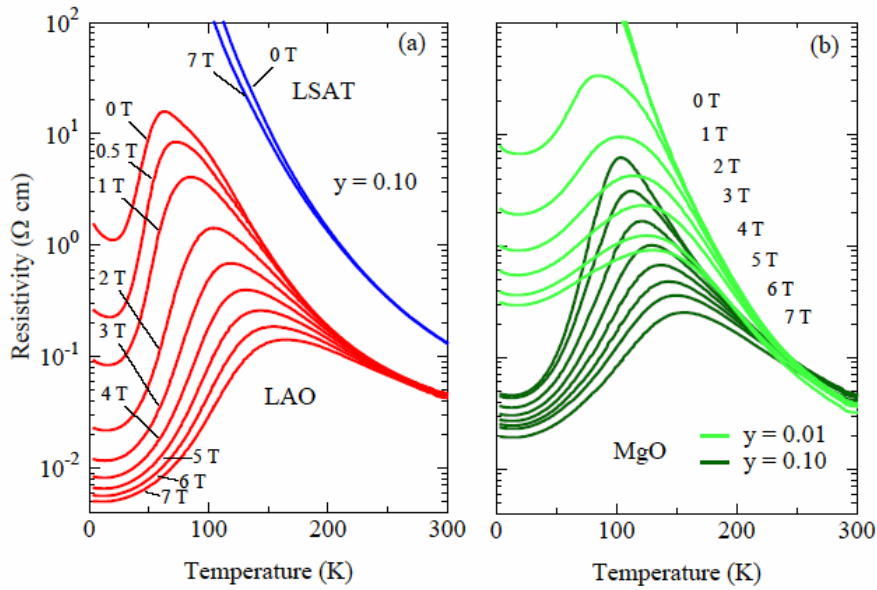


図 3.7 LSAT、LAO、MgO(001)基板上に作製した $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ 薄膜の抵抗の温度依存性。

ープの試料においてはゼロ磁場下で金属状態が出現している。なお、低温での抵抗及び磁気抵抗はミスフィット欠陥によるキャリアの散乱と磁場によるホッピング伝導の回復によるものと考えられる。

圧縮歪が作用している LAO 基板上の膜においては印加磁場の履歴に対応して抵抗率が変化する、「磁気リラクサー特性」が見られたことから ZFC、FC で各々磁気抵抗 (4.2 K) を調べた (図 3.8)。まず初めに 4.2 K までゼロ磁場下で冷却した ZFC での結果を見ると、印加磁場の大きさをかえることにより磁気抵抗は変化する、すなわち磁場強度に応じて抵抗値を調整可能であることがわかる。磁場走査中においても抵抗は低減しており、その「柔らかさ」は際立っている。また、このとき、ゼロ磁場から各磁場までの経路は常に一致しており、多結晶試料で報告されているような温度履歴により同一 (磁場) 経路での抵抗値が変化するような挙動は見られていない[69]。一方、磁気リラクサー特性を調べるためにアニール磁場を変えた FC での測定 (300 K で測定磁場を印加した後、4.2 K まで冷却している) では ZFC プロセスで得られた抵抗値に比べてより低い値が得られている。これらの結果はランダムフィールドに特徴的な多谷構造を反映しており、FMM と COI からなる二相共存状態が磁場により変調可能であることを示している。但し、Kimura らが磁気リラクサー特性を示すのに用いた 2% ドープ試料における長距離 FMM と長距離 COO からなる二相共存状態とは異なり、6% の軌道の欠陥を導入した場合においてもバルクと比べて FMM が圧縮歪により強制的に抑制されることを考慮すると、短距離 FMM と短距離 COI からなる二相共存状態が実現されていると考えるのが妥当であろう。このように、単結晶薄膜において

は常に基板歪によるバイアスを考慮する必要がある。

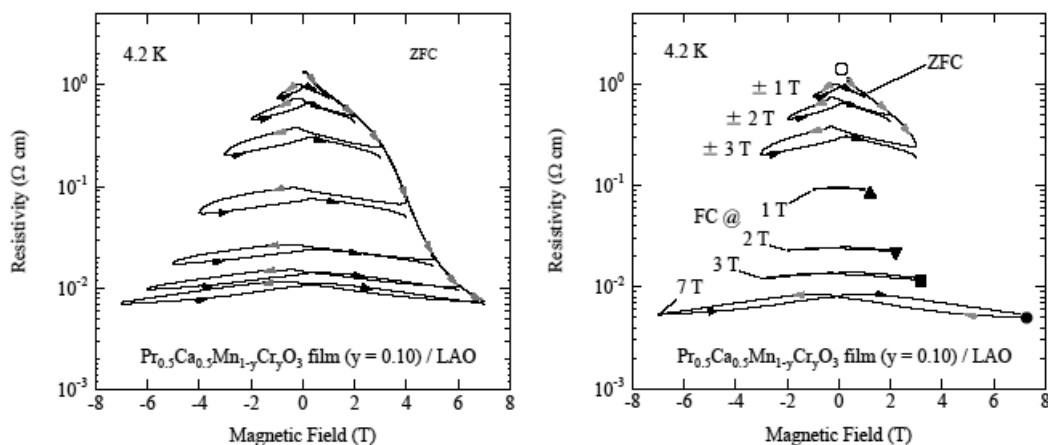


図 3.8 LAO (001)基板上に作製した $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ 単結晶薄膜 ($y = 0.10$) における ZFC 及び FC による磁気抵抗。

3 - 1 - 2 MgO(001)基板上での物性： $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ / MgO (001)

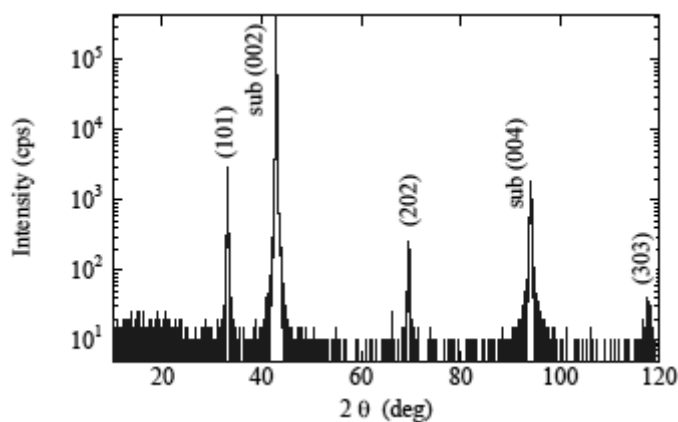


図 3.9 MgO (001)基板上に作製した $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ 薄膜 ($y = 0.01$) における X 線回折プロファイル。

前節では圧縮歪が作用した単結晶膜においても「リラクサー磁性体」的挙動が得られることを示した。しかしながら10%ものCrドーピング（軌道欠陥）の導入が必要であることや抵抗率の温度依存性においては30 K以下でupturnが見られるなど基板歪の物性に与える影響は大きい。二相共存を利用した外場誘起による変化を得ることを目的とする場合にはこの (001)基板上の基板歪は妨げとなる。一方で基板歪の影響がないMgO基板上ではバルクと同様な振舞いが得られることがわかった。そこでCrドーブ量を1%ずつ変化させた場合の磁気リラクサー特性の変化を磁化及び抵抗率の温度依存性により評価した。

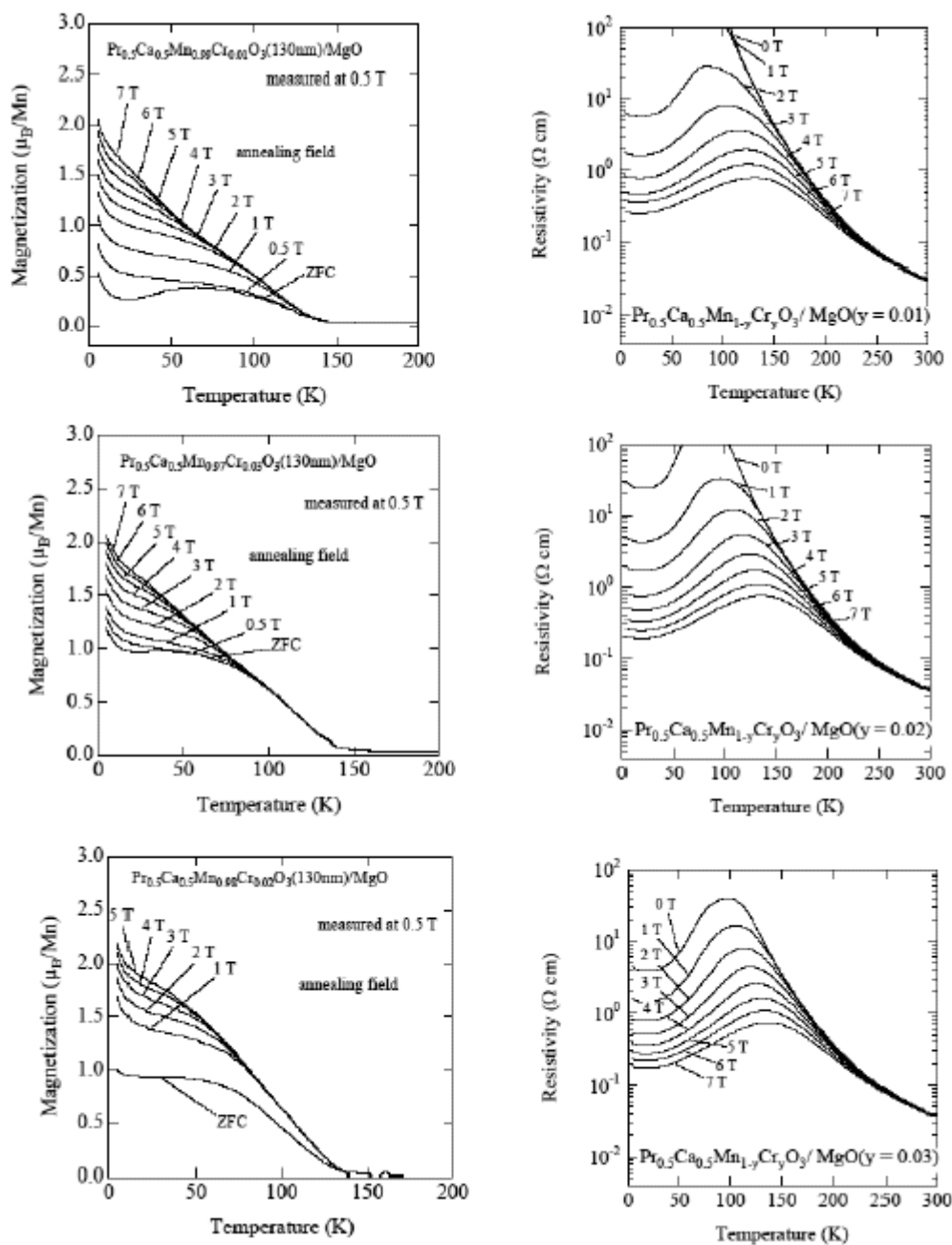


図 3.10 MgO (001)基板上に作製した $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ 薄膜 ($y = 0.01$ 、 0.02 、 0.03) における磁気及び抵抗の温度依存性。

図3.9にCr1%ドープした薄膜のX線回折の結果を示す。完全に緩和しバルクと同様の格子定数を示しながらも、結果的には(101)単一配向膜が得られている ((110)としてもよいかもしれない。後述のPCMO($x=0.35$)での結果からここでは(101)としている)。

次にCrドープ量を1%、2%、3%と変えた試料における磁化及び抵抗率の温度依存性を示す (図3.10)。磁気リラクサー特性の測定としては前節で説明したように300 Kで0～7 Tまで

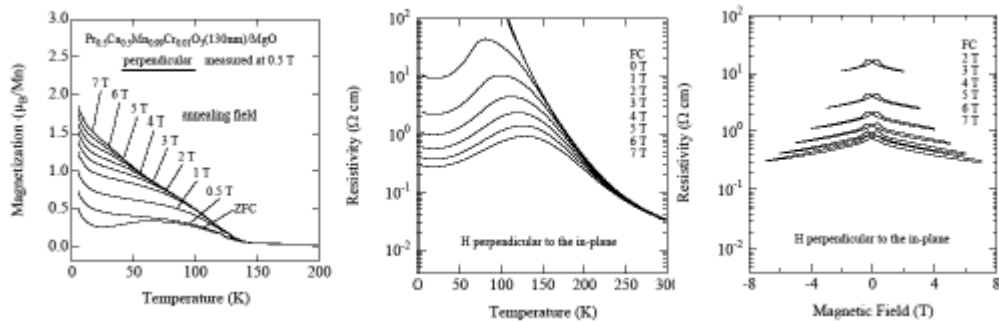


図 3.11 MgO (001)基板上に作製した $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ 薄膜 ($y = 0.01$) における膜面に垂直に磁場を印加した磁気及び抵抗の温度依存性と磁気抵抗。

の磁場を印加し5 Kまで冷却した後、測定磁場を0.5 TにセットしFWプロセスでの測定を行っている。いずれの試料においてもアニール磁場に応じて130 K以下で磁化の増加が認められる。上段はCr 1%ドーピングの結果であり、アニール磁場に応じて磁化の大きさが $0.5 \sim 2.0 \mu_B/\text{B-site}$ の間で変化している。同様にアニール磁場を変えて抵抗率の温度依存性を調べると既に述べたように1 Tまでは絶縁体であり2 Tの磁場により散漫転移を示し5 Kでの抵抗値は磁場に依存して変化していることがわかる。また、(101)配向膜であることに着目すれば軌道面は基板面から約 45° に傾いていると推測される。Mn酸化物ではスピンと軌道の相互作用から磁化は軌道偏極方向に容易軸があると考えられる場合が多く、垂直磁化成分も期待される。垂直磁化を測定したところ図3.11に示すように面内磁化の結果とアニール磁場への依存性は全く同様であり磁化の値もほぼ同様の値が得られた。抵抗は磁場印加方向には大きく依存しないはずであり、面内に磁場を印加した場合と同様の結果が得られた。また磁気抵抗を5 Kで測定したところ、弱磁場領域で磁化反転に対応する磁気抵抗を伴いながらもアニール磁場に対応したほぼ一定の抵抗値が得られることがわかる。話を戻してさらにCr 2%ドーピングした試料（図3.10中段）では、ZFCでの磁気特性測定において $1.0 \mu_B/\text{B-site}$ までの増加が認められ、それに対応して抵抗率もゼロ磁場で散漫転移が得られており、Crドーピング量に対応した明確な閾値磁場の低下が得られた。Cr 3%ドーピングした試料（図3.10下段）では磁化の振舞いはCr 2%ドーピング試料でのそれとほぼ似通っているが、ゼロ磁場中での抵抗率に目をむければ抵抗値が一桁以上低下していることがわかる。このようにCrドーピング量を1、2、3%と変えた試料においてはバルクと同様な特性が得られることがわかった。尚、2%、3%と変えた一連の試料においては(101)単一配向ではなく(001)配向も混じった多結晶膜であった。1%のCrドーピング量はこのような多結晶試料のミスオリエンテーションによる試料間のばらつきをマスクする程の効果であることがわかる。実際に1%のドーピングは半導体等のドーピングと比較すると圧倒的な濃度であるため、多結晶試料においても制御可能な欠

陷量として有効なパラメータであると考えられる。

3-1-3 光誘起磁化： $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y = 0.01$) / MgO (001)

前節で1%Crドープした試料は(101)単一配向膜であり、面内磁化と同様な垂直磁化が得られることがわかった。そこで光誘起による二相共存状態におけるFMMドメインの変化を磁化測定により調べた。光誘起の実験はMPMSチャンバー内に光ファイバーを導入し、レーザー光を膜表面に照射した後で磁気測定を行い調べた。垂直磁化成分が測定可能であることにより、膜面に垂直に光を照射し磁化測定を行えるという実験上の利点がある。

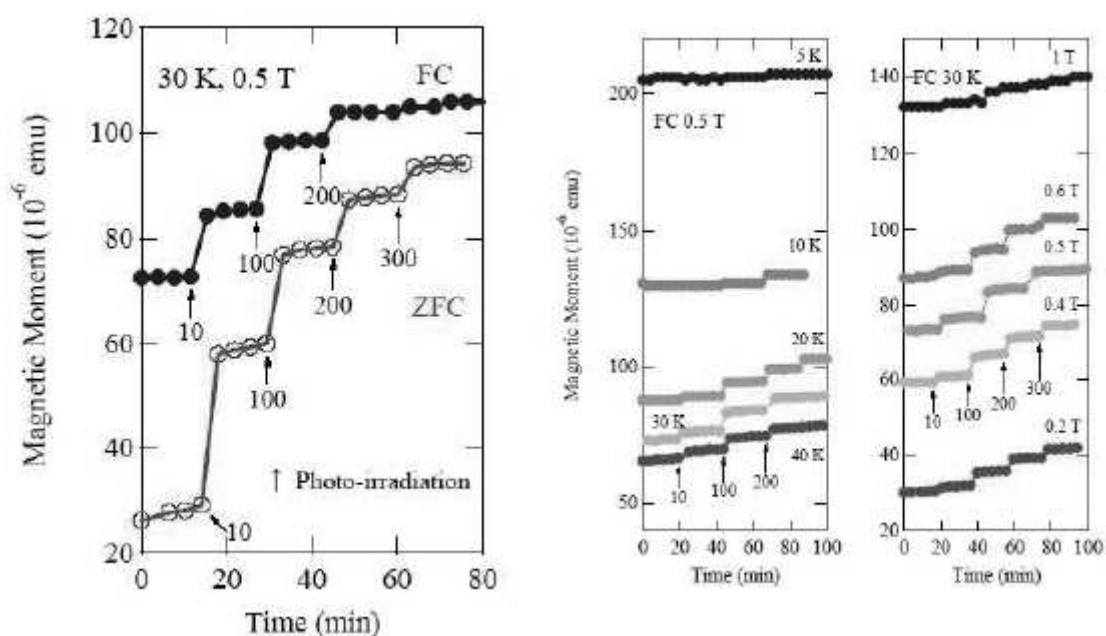


図 3.12 MgO (001)基板上に作製した $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ 薄膜 ($y = 0.01$) における光誘起磁化。温度依存性 (中) と磁場依存性 (右)。

前節で示した磁化の温度依存性から判断して30 K、0.5 Tを条件として選択した。ZFC状態においてレーザーを10 pulse照射すると磁化の増加が見られ、その後もパルス数を増やし照射する毎に磁化の増加が見られた (図3.12)。但しこの種の測定においては光照射による温度上昇→冷却に伴う「磁場履歴」の問題が常につきまとうためintrinsicな効果であるか光照射プロセスに付随する副次的な効果であるかが疑われる。そこで0.5 TでFCした後、30 Kで同様に光照射を行ったところ同様に磁化の増加が見られた。また0.5 T の磁場下において30 K→150 K→30 Kと温度サイクルを経た後の磁化の変化は殆どないことを確認している。

続いて磁場を0.5 Tとして温度を5～40 Kの範囲で測定したところ20～30 Kでの変化が大

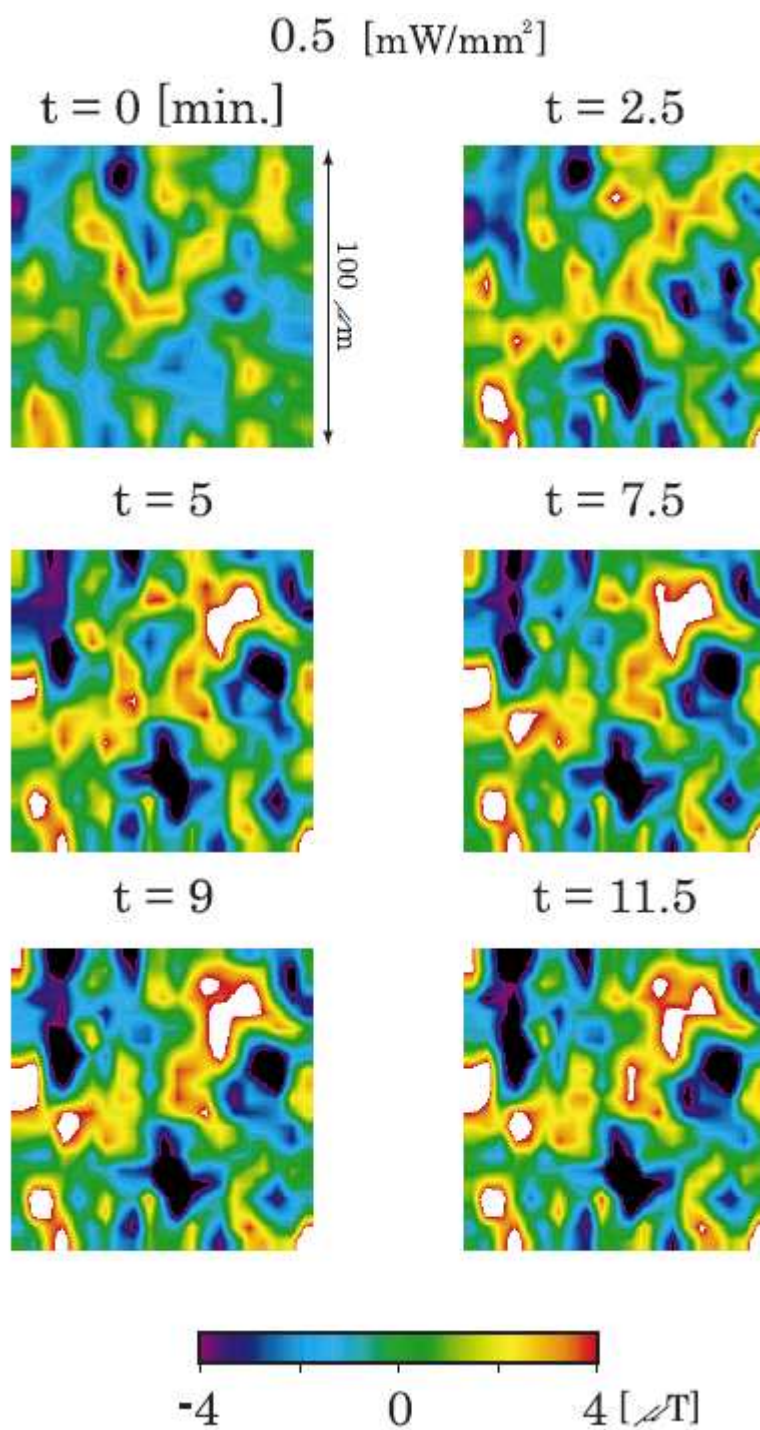


図 3.13 MgO (001)基板上に作製した $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ 薄膜 ($y=0.01$) における走査型 SQUID 顕微鏡観察の時間依存性 (白い領域は飽和していることを示す)。

きいことがわかった (図3.12中)。また温度を30 Kに固定し印加磁場を0.2 T～ 1.0 Tと変えて測定したところ0.4 T～ 0.6 Tでの変化が大きいこともわかった (図3.12右)。これらの条件は

二相共存状態の領域に対応している。磁化の変化を(μ_B/B -site)あたりに換算するとZFCで $0.6 \mu_B/B$ -site、FCにおいても $0.3 \mu_B/B$ -siteの変化が得られている。

そこでこのような光誘起磁化の空間的な変化を追うために走査型SQUID顕微鏡での観察を東工大の影山氏に依頼した。測定条件は装置の都合上3 K、無磁場下での測定であった。 0.5 mW/mm^2 の照射により11.5分後には $10 \mu\text{T}$ までの磁束の増大とともに明らかな初期の磁気ドメインからの空間パターンの変調が観察された(図3.13)。尚、磁気ドメインパターンの発達(照射時間依存性)は11.5分の段階で飽和していることを確認している。このような光誘起磁化の変化はFMMとCOIとの二相共存状態におけるFMMドメインの成長によりもたらされると考えられる。Mn酸化物における2~3 eV近傍での励起は $O2p$ -Mn $3d$ のCT遷移が主であると考えられる。この遷移は軌道秩序を妨げると考えられ、COIからFMMドメインへの変化へのトリガーの役目を果たすと考えられる。尚、MgO上の試料を用いていることから基板歪の影響は考えなくてもよいだろう。但しFMMとCOIの境界ではそれぞれの格子歪の違いによる弾性エネルギーの違いがあり光誘起磁化に際してドメイン変化に影響を及ぼす筈である。

バルクで報告された光誘起絶縁体金属転移では強磁性金属状態の維持には電流が不可欠である[29,30,70]。本試料において無磁場下でも光誘起磁化が見られたことから光照射による抵抗変化測定を試みたが有意な抵抗変化は得られなかった。これは以下のような理由によると思われる。二相共存状態において系全体が金属的になるかどうかはパーコレーション伝導ができるかどうかにかかっている。一方、パーコレーションリミット以下においても磁化の変化はあってもよい。実際、Cr1%ドーピング試料の輸送特性において散漫転移を得るには1 Tの磁場が必要である。したがってゼロ磁場下での光照射によって絶縁体金属転移が得られなくてもよい。この試料における光誘起相転移の実験とは別に光照射によるエネルギーは磁場よりも遥かに大きいにもかかわらずなぜその効率がよくないのか?という疑問がある。数Tの磁場によって系の輸送特性が変調されるメカニズムは大きなフント結合にある。しかし光照射も2 eV程度のエネルギーを与えているにもかかわらず系の輸送特性を変化させるにはいたっていない。

一般に光誘起による非平衡状態での転移が平衡状態としてFMM、COIどちら側に落ち着くかは初期核生成プロセスがCr濃度によって変わることから試料に依存するだろう。したがって光誘起絶縁体金属転移を起こすには、前節で言えばCr2%あるいは3%の試料を用いれば幾ばくかの抵抗変化が得られる可能性は大きい。しかしながらこれらの試料では抵抗変化が認められたとしてもその基底状態はどちらも金属的であり、バルクで報告された桁違いの絶縁体金属転移による巨大な抵抗変化を得ることは難しい[71]。それならばCrドーピング量による最適化をより精密に行ってみればよいのでは?という考え方もあるだろう。し

かしながら本研究で使用している材料の純度は3NレベルでありPLD法には原料を精製するプロセスがないことを勘案すると、0.1%レベルでのCrドーピング量をパラメータとするアプローチは、材料の純度を3N以上にあげることを意味しており現実的ではない。磁場による制御から離れて光誘起などの外場制御を狙うにはCrドーピングによる二相共存状態の試料よりも、多重臨界点により近い試料を単結晶薄膜で実現することが必要になる。

3-2 多結晶膜の物性

前節で調べたように二相共存状態の利用という観点からは、MgO基板での完全に基板歪が緩和した膜が有効であることがわかった。また1%レベルでのCrドーピングでは散漫相転移は得られるものの外場誘起によるスイッチング現象を得るために0.1%レベルのドーピング調整を行うことは現実的でないと考えられる。そこでPCMOのようなCOIが安定な系においては相境界に近いフィリングの試料($x=0.35$)を、またNSMOのようにバンド幅が比較的広くintrinsicに相が競合しているハーフドーピング近傍の系での多結晶膜の物性を調べた。多結晶膜においては基板歪がないかわりに多結晶膜での欠陥がランダムフィールドとして電荷軌道秩序物性に影響を与えると予想される。

3-2-1 磁気リラクサー特性：(Pr,Ca)MnO₃ ($x = 0.35$) / MgO (001)

MgO(001)基板上では、バルクと同様のCrドーピングによる二相共存状態が得られることを見てきた。そこでPCMOの相境界近傍の組成として $x=0.35$ の試料をMgO基板上に作製し、多結晶膜での物性を調べた。2つの試料（膜厚110 nm）を同一条件で作製した。図3.14に示すように(001)単一配向膜と(101)配向が混ざった多結晶（misoriented）膜が得られた。2つのX線回折による 2θ - θ プロファイルと比較すると(001)ピーク位置は一致しており格子定数のずれは両試料間では見られない。配向の違いは、MgO基板が微結晶の集合体でありドメインの程度が一定ではないこと、表面が水和物あるいは炭化物を形成し一定ではないこと、などがバッチ毎の微妙な成膜条件の違いと相俟って影響しているためと考えられる[72]。(113)ピークまわりのX線マッピング測定を行った結果、完全に格子は緩和しており、なおかつピーク周辺の強度は対称的であり部分緩和などはない。バルクの格子定数は $a = 3.837 \text{ \AA}$, $b = 3.861 \text{ \AA}$, $c/\sqrt{2} = 3.832 \text{ \AA}$ であるが(113)マッピングの結果からは面内格子定数は 3.837 \AA 、面間の格子定数は 3.85 \AA という値が得られる。 $d(110)$ と $d(101)$ を計算により見積もるとそれぞれ $d(110) = 2.706 \text{ \AA}$ 、 $d(101) = 2.714 \text{ \AA}$ となり、 2θ - θ プロファイルに見られる(001)以外のピークの d 値が 2.716 \AA であることから(101)ピークと同定した。PCMO $x=0.5$ の場合には(101)が主

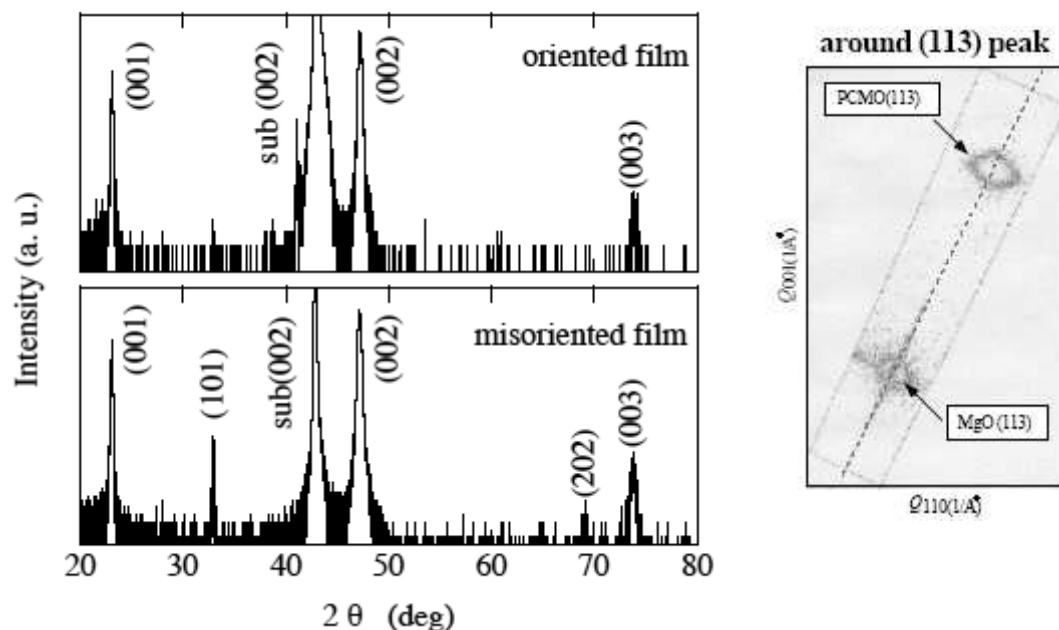


図3.14 MgO (001)基板上に作製した $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ 薄膜のX線回折プロファイル (2θ - θ 及び(113)マッピング)。

ピークであったのに対して $x=0.35$ では(001)が主ピークであるが、この違いは単純なミスマッチの違いからは説明できるものではなくここでは追求しない（多結晶膜のつくりわけは難しいということでもある）。図3.15に配向膜の磁場中抵抗率の温度依存性を示す。多結晶膜では5 Tで $1\ \Omega\text{cm}$ の抵抗が得られるのに対して配向膜では $10^{-2}\ \Omega\text{cm}$ 以下の抵抗値が得られており二桁の差がある。また7 Tの磁場下ではほぼ $1\ \text{m}\Omega\text{cm}$ と低い値が得られている。尚、多結晶膜での5 Kでの抵抗値は単結晶バルクよりも一桁ほど高く、単結晶薄膜と比べても半桁ほど高い。これは多結晶膜中の欠陥による散乱を物語っている。一方、室温近傍での抵抗率がさほどかわらないのは熱励起によるホッピング過程が支配的になるためと考えられる。

さて、単一配向膜では4 Tで絶縁体、5 Tで金属、とバルクと同様の磁場閾値が得られるものの、一方で電荷秩序に伴う抵抗の跳びが200 K近傍で見られない。この跳びは長距離の電荷軌道秩序の印とも考えられることから、たとえ単一配向膜であってもミスフィット欠陥により電荷軌道秩序が短距離化していることが予想される。そこで4 Tから5 Tの間で磁場を細かく振って抵抗率を調べた結果を、図3.16に示す。4.1 Tでは絶縁体だが4.2 Tで $2\ \Omega\text{cm}$ と絶縁体金属転移を示す。以下、0.1 T刻みで抵抗値は順に低下しており二相共存の兆候が伺える。次にアニール磁場をかえて、4.2 Kにて磁気抵抗を測定した結果を示す（図3.16下）。4.2 Tでは磁場を減少すると金属状態は消失してしまい、4.3 Tの場合においても金属状態を保つ磁場の下限は広がるものの、やはり金属状態は保持できない。4.4 Tではゼロ磁場近傍

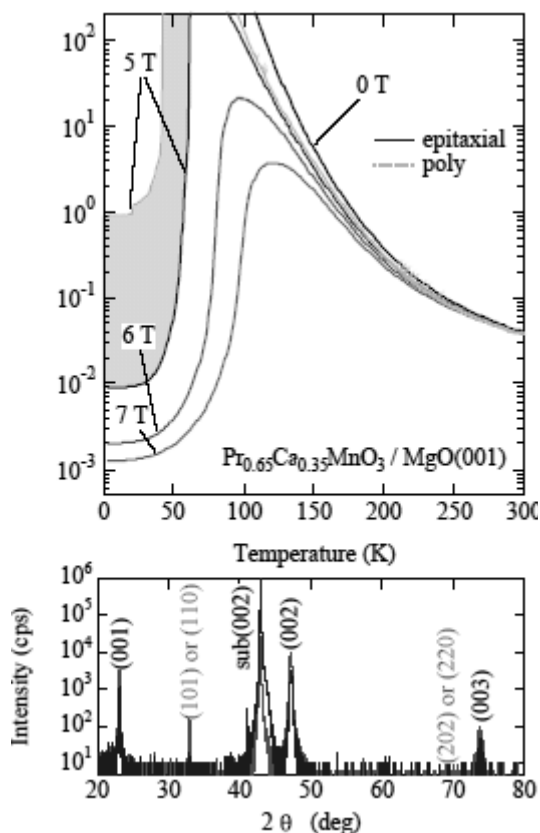


図 3.15 $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ 配向膜及び多結晶膜における磁場中抵抗率の温度依存性。

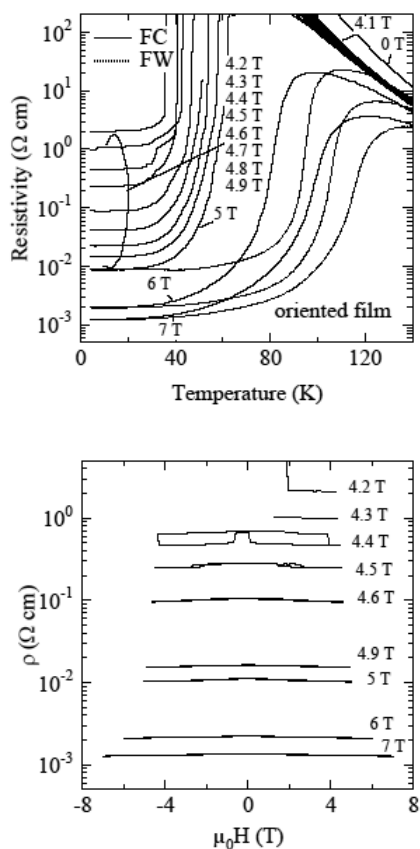


図 3.16 $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ 配向膜における抵抗率の磁場依存性。

で僅かに抵抗値が急峻に増加するものの、 -4.4 Tの磁場で再び初期の値に戻るという2つの経路間のスイッチングが観察される。 4.5 T以降では磁場によるスイープ時間内での抵抗変化は殆どなく、アニール磁場により決められたドメイン配置の変化がないことが示唆される。この結果はたとえ単一配向膜であってもミスフィット欠陥により磁気リラクサー特性が得られることを示している。

次に、多結晶膜での結果を示す(図3.17)。多結晶試料においても磁場閾値の大きな変化はなく4 Tで絶縁体、5 Tで金属となる。5 Tと6 Tの間で同様に磁場を細かく振って調べると磁場履歴に応じて抵抗率が変化することが確認される。また12 Tの磁場印加ではバルクと同様に電荷軌道秩序状態がつぶれ、 T_C が大幅に上昇していることがわかる。一方磁化を見てみると、抵抗率では得られない4 T以下での磁場履歴の様子が明らかとなる。アニール磁場を変えて0.5 TでFWプロセスにて測定した結果である。1~4 Tの間で変化幅は小さいものの $0.5 \sim 1.0 \mu_B/\text{Mn}$ と明らかに強磁性ドメインが発達していることがわかる。5 Tで絶縁体金属転移が得られた結果と照らし合わせると、本試料では $1.2 \mu_B/\text{Mn}$ 近傍の磁化が得られるときにパーコレーションリミットを越えて金属状態に変化すると推測される。

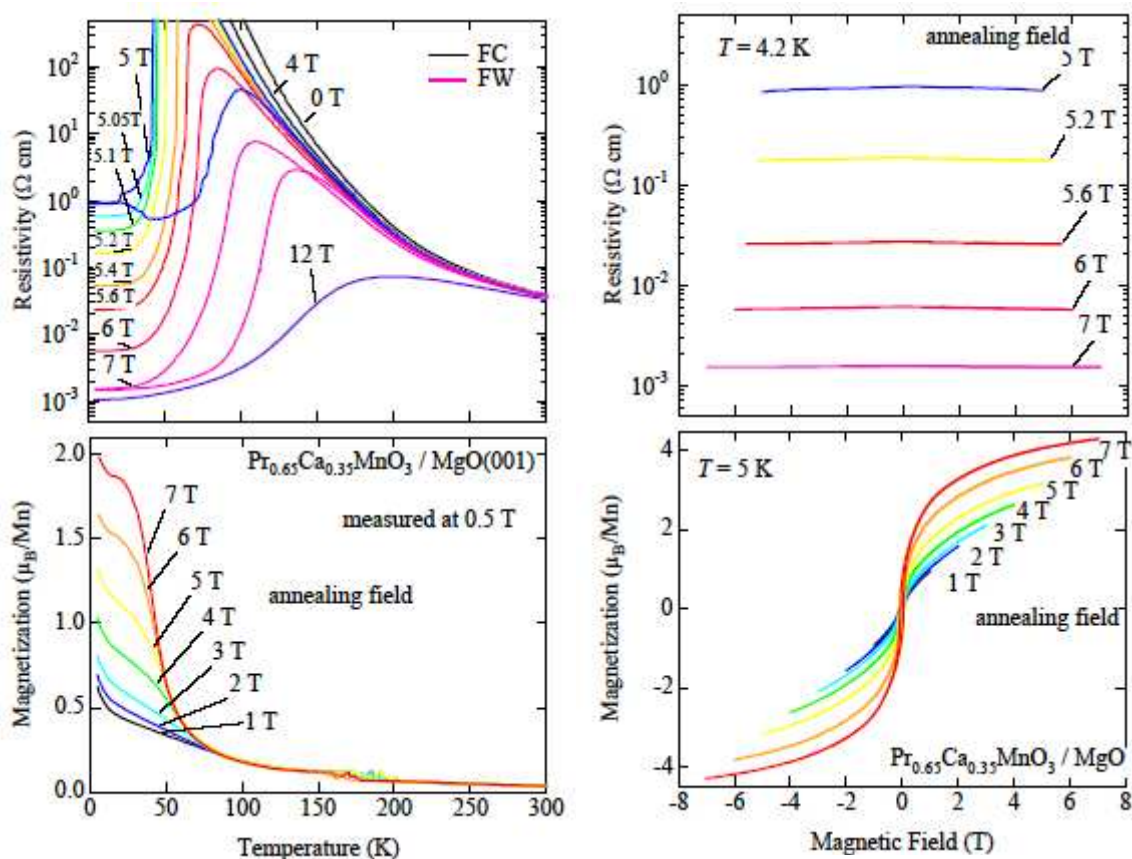


図 3.17 $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ 多結晶膜における磁気リラクス特性。

引き続き磁気リラクス特性を調べるために磁気抵抗及び磁気ヒステリシスを測定した。抵抗値は、Crドーパ単結晶バルク試料と同様に磁場が0になっても全く変化せず一定値を示しており、なおかつアニール磁場に応じて抵抗値の制御が可能である。4.9 Tのアニール磁場では、単一配向膜試料で得られたのと同様に強磁性金属状態は消失してしまうことから、0.1 T ($10 \mu\text{eV}$) 程度のエネルギーの違いがパーコレーションリミットに影響を与えることになる。また、磁気ヒステリシスにおいても、1～7 Tまでクリアにアニール磁場に応じた強磁性ドメインの発達の様子が確認できた。

ZFCプロセスにて磁気抵抗測定及びMH測定を行ったところ、絶縁体金属転移とメタ磁性転移が確認された (図3.18)。30～50 Kへと温度を変化させると30 Kではパーシステントな転移であったものが、40 Kで高抵抗状態を示す状態への遷移を示し、50 Kではゼロ磁場で金属状態が消失し、COIドメインが再び成長する様子が伺える。試みに $10^{-1} \Omega\text{cm}$ の値を金属状態の基準値として相図を描くと、バルクの相図よりも広がっていることがわかる (図3.19)。この変調は、多結晶膜中の欠陥 (ミスフィット及び多結晶ドメイン境界や粒界) が電荷軌

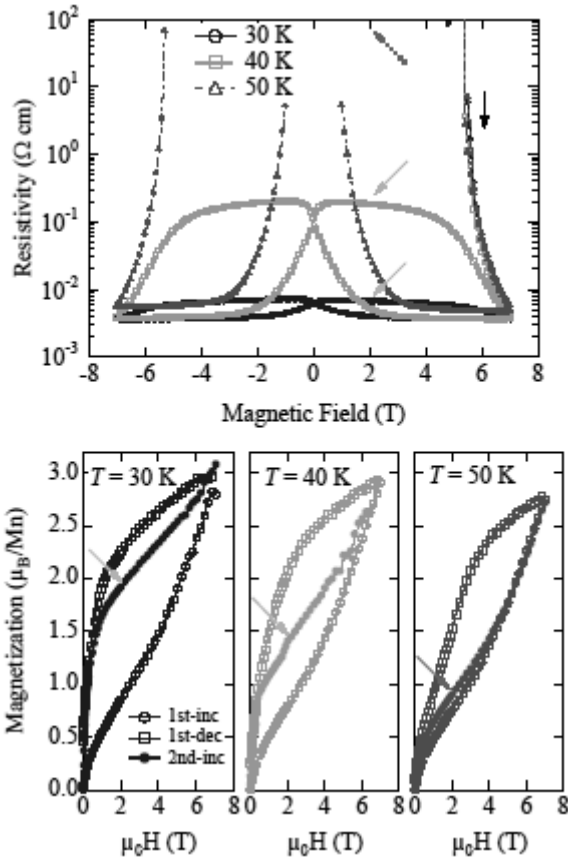


図 3.18 $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ 多結晶膜における ZFC での抵抗及び磁化の磁場誘起スイッチング。

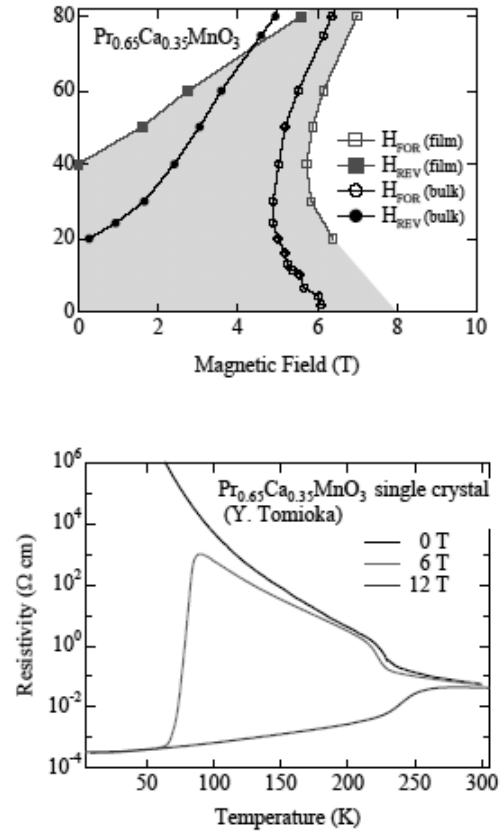


図 3.19 $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ 多結晶膜及び単結晶バルクの磁場-温度相図。

道秩序のスイッチングを変調させることを示している。Crドーピングによる欠陥の導入との違いは磁場による絶縁体金属転移がシャープな点である。これは短距離秩序（スピングラスインシュレータ）でも得られることが確認されており、欠陥の種類や程度の違いによって転移の鋭さあるいは散漫の程度は様々に変わって見えるものと考えられる。また、欠陥の導入量が多い場合には閾値磁場の大幅な低下が見られることが報告されているが、本試料においては単一配向膜と多結晶膜との間で1 Tほどの閾値磁場の増加が見られた。これは本試料がハーフドープの系とは異なりpseudo CE-typeであることを考慮する必要がある。pseudo CE-typeにおいては余剰キャリアが存在しており、 $x=3/8=0.375$ においては余剰キャリアが c 軸方向に（ferro的に）秩序化している、という報告がある[27]。従ってpseudo CE-typeでの欠陥の導入は単に電荷軌道秩序を崩壊させるという効果以外に、 c 軸方向のferro的な秩序も崩壊させるという側面があることに注意する必要がある。すなわちピニングサイト的な作用を示していると考えられる。

3-2-2 相境界近傍の物性：(Nd, Sr)MnO₃ ($x = 0.51$) / LaAlO₃ (001)

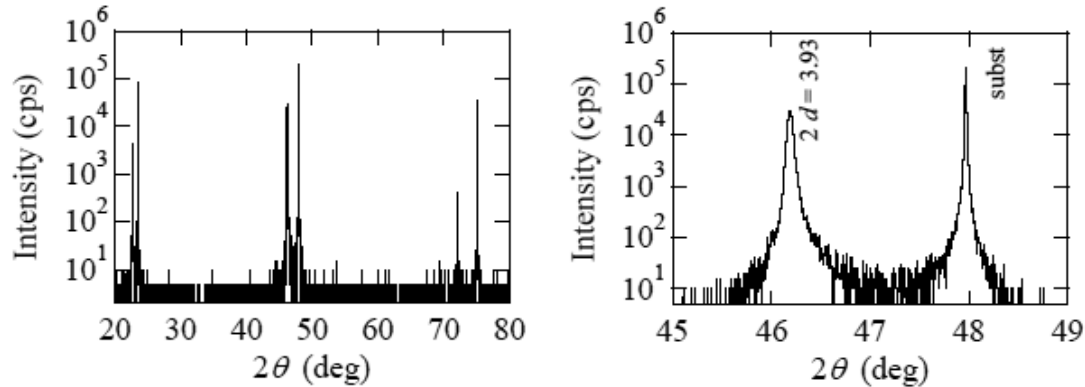


図 3.20 Nd_{0.49}Sr_{0.51}MnO₃ 単結晶膜の X 線回折プロファイル。右図は(002)ピークの拡大図。

PCMO ($x=0.35$)/MgO では基板歪による影響がなく、多結晶膜での欠陥により鋭い絶縁体金属転移と磁気リクサー特性が得られることがわかった。しかしながら絶縁体金属転移には 5 T の磁場が必要であり、より敏感な系での検討が望まれる。そこで $x=0.5$ の近傍で多彩な相が競合している NSMO の系を調べることにした。尚、これまでの知見としては、LAO 基板上に作製した NSMO ($x=0.5$) では膜が薄いと絶縁体的であり、厚いと金属的になり、CO 状態は得られないという報告がある。また、COI 相への欠陥の影響は大きい、A-type への Cr ドーピングによる影響（すなわち欠陥の影響）は顕著ではないことが Katsufuji により報告されている[64]。そこで CE-typeCOI 相と A-type が intrinsic に共存している NSMO ($x=0.51$) を中心に、欠陥が与える影響を調べた。NSMO の電子相図は Kuwahara が作製した単結晶試料による磁気／輸送特性と Kajimoto による粉末試料を用いた中性子散乱により得られている[73,74]。 $x=0.48$ では FMM であるが 0.49 で FMM と CE-typeCOI の共存、0.50 で CE-typeCOI 単相、0.51 で CE-typeCOI と A-type の共存、0.52 で A-type 単相と 1% のフィリングの違いによってめまぐるしく相が変化しており多重臨界点と見なすこともできる。既に Cr ドーピングでの結果から、1% ほどの組成の違いが PLD 膜においても反映され、二相共存状態の物性に明確な違いをもたらすという結果が得られていることから、薄膜でもこの NSMO のフィリングによる相の違いを利用することは十分可能であると予測される。前節までの結果から MgO(001)基板の使用が有効であると思われたが、NSMO ($x=0.50$) 薄膜の場合には MgO 基板上では強磁性金属となった。これは NSMO のバンド幅が広く、COI の存在する組成範囲が非常に狭いことからわかるように、多結晶膜中の欠陥によって COI が容易に崩壊してしまうためと考えられる[75]。そこで試料として LAO(001)基板上に膜厚を 300 nm に統一して作製した。ミスマッチが小さいこともあるが、酸化物は構造変化に寛

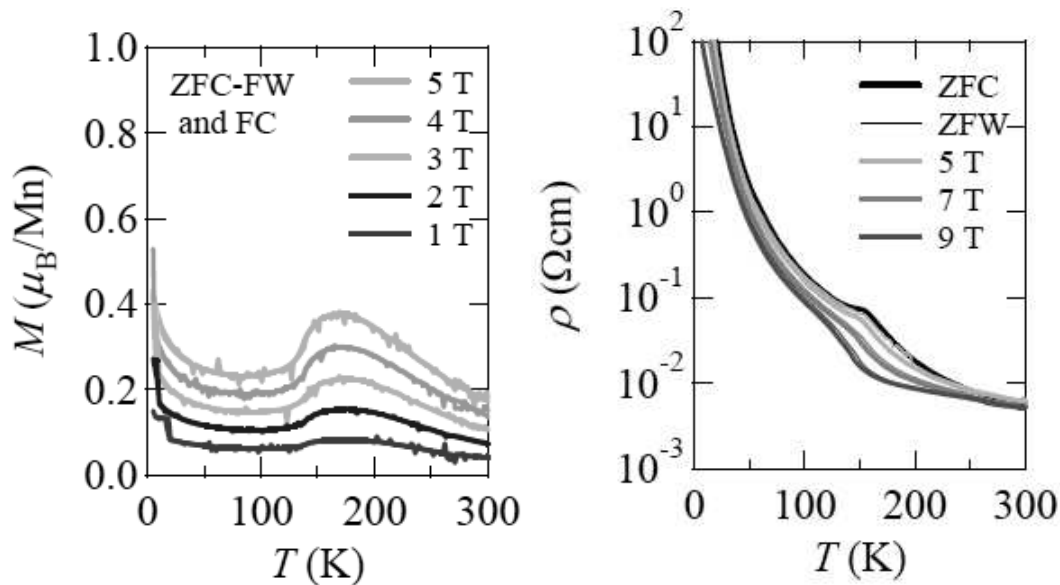


図 3.21 $\text{Nd}_{0.49}\text{Sr}_{0.51}\text{MnO}_3$ 単結晶膜の磁化及び抵抗率の温度依存性。

容であり酸素の出し入れが可能であるという事情から、共有結合からなる半導体薄膜とは緩和の様子が大きく異なり、異常に臨界膜厚が大きいことが知られている。また薄膜作製を行う立場からは、基板温度を調節することにより、構造を「甘く」つくことで歪みを内包し、緩和させずに作製することが可能である（これは薄膜成長のダイナミクスにおける熱エネルギーと冷却時の熱膨張係数差を利用したものである）。

さて、このような僅かな成膜条件の差を利用して部分緩和膜と基板歪が完全に作用している単結晶薄膜とを作り分けた。膜厚依存性を調べた報告はしばしば見られるが、特に低次元性の効果を見ることを意図した場合を除けば、単純な膜厚依存性は物理的には意味をなさない。緩和の程度が膜厚に依存し、その結果導入される欠陥量も膜厚に依存する場合には、電荷軌道秩序物性に与える影響を調べるパラメータとして膜厚は有効であるが、同一の膜厚で単結晶膜と緩和膜とを比べていることから膜厚依存性の検討の必要性はない。

まず単結晶膜での結果を説明する。図 3.20 は、X 線回折による 2θ - θ プロファイルを示しており、 c 軸長として 3.93\AA という値が得られている。また(114)ピークのマッピング測定により、基板にコヒーレントに成長していることを確認した。尚、NSMO ($x=0.5$) の(001)基板上での検討は既に Konishi により報告されているが、比較すると殆ど格子定数は変わらず一致している。

次に磁気特性を測定してみると強磁性の発現と 170 K 近傍での反強磁性転移が僅かに確認される（図 3.21）。興味深いことに、この反強磁性転移は測定磁場を増すごとに高温側の強磁性が増す一方で、低温側での反強磁性は保たれているために明瞭になる。続いて抵抗

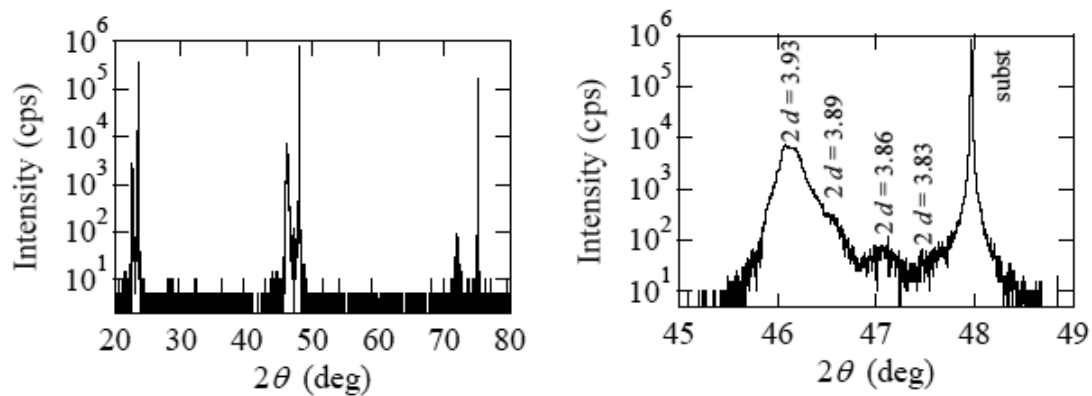


図 3.22 $\text{Nd}_{0.49}\text{Sr}_{0.51}\text{MnO}_3$ 多結晶膜の X 線回折プロファイル。右図は(002)ピークの拡大図。

率を測定したところ反強磁性転移に対応して 170 K 近傍で抵抗の異常が見られた。ここで印加磁場を増やすと、9 T 下では磁化と対応して転移点より高温側での抵抗が低減するために、CE-type COI 相における特徴的なゼロ磁場での電荷秩序に伴う抵抗の跳びに近い挙動が得られる。このような物性変調の要因として本試料では (c/a) 比は 1.04 であり、C-type に変調されていることが考えられる。実際 LAO(001) 基板上の LSMO のデータとよく似ている。すると 170 K より高温側の領域で磁場を増すと強磁性金属の様子が現れる様子は、基板歪により軌道が C-type に変調された状態からバルクで見られる強磁性金属状態への回復を示しているものと考えることが可能である。一方、170 K 以下での低温領域で CE-type COI となっているか C-type となっているかどうかは不明であるが、9 T の磁場によっても金属状態が出現しないことから、C-type に変調されている可能性が示唆される。バルク試料においては C-type を示す $(\text{Nd,Sr})\text{MnO}_3$ $x = 0.63$ で、12 T の磁場においても金属状態にはならないことが報告されている[76]。但し、一般に C-type が CE-type COI よりも「固い」すなわち絶縁体金属転移を引き起こすに必要な磁場閾値が低いかどうかは自明ではなく、C-type における一次元 FM に注目した研究も報告されている[77]。いずれにしても磁場の摂動により強磁性金属的な状態から反強磁性絶縁体への転移が単結晶膜において得られることがわかった。

次に部分緩和した薄膜での結果を説明する。図3.22はX線回折による 2θ - θ プロファイルを示しており、(00 l)配向以外のピークは見えないが、(002)ピークの周囲を拡大するとピークが分離しており、またショルダーやブロードなピークなども見られた。最も強度の強いピークの d 値は 3.93 Å であり、単結晶薄膜の値と一致しているが、その他のピークの存在は薄膜が膜厚方向に緩和していることを示唆している。また(114)ピークのマッピング測定においても、基板にコヒーレントなピークから緩和した領域への反射がブロードに広がっており c 軸長が分布していることが確認された。図3.23に示すように、単結晶膜での磁化よりも大き

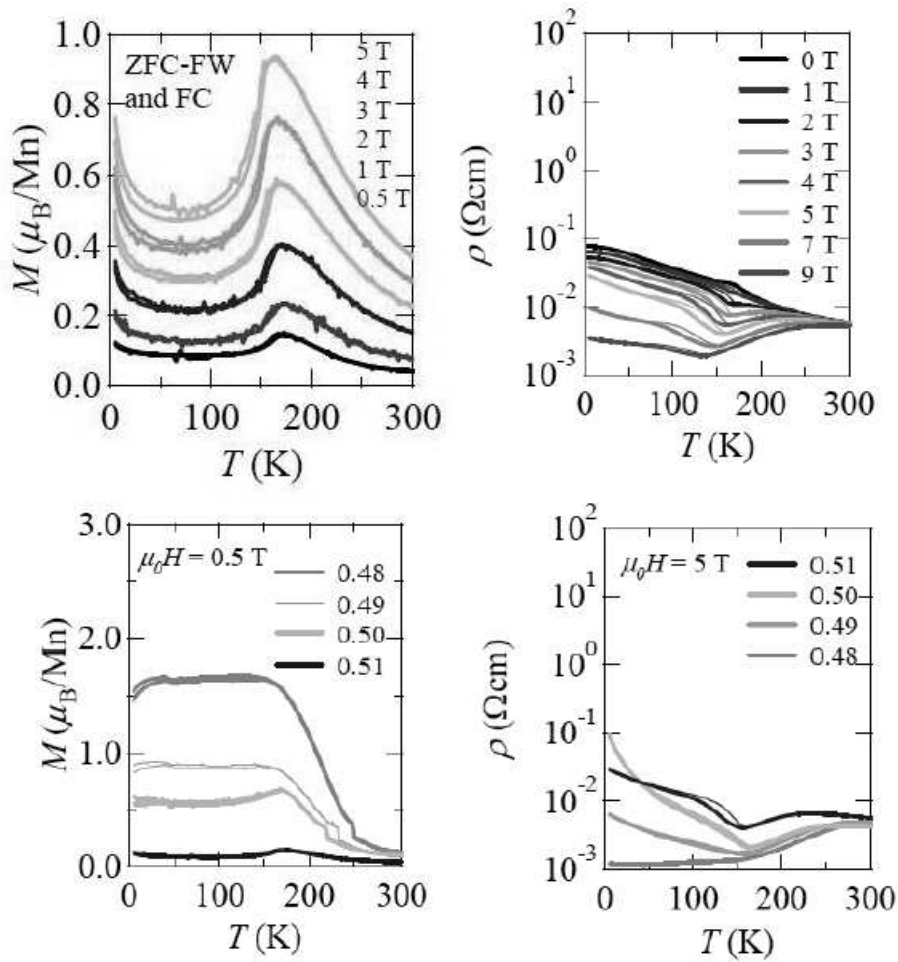


図 3.23 $\text{Nd}_{0.49}\text{Sr}_{0.51}\text{MnO}_3$ 多結晶膜の磁化及び抵抗率の温度依存性。下段は磁化及び抵抗率のドーピング濃度依存性。

な値が得られており、反強磁性転移はやはり磁場を増やすにつれてクリアになる。一方抵抗率の温度依存性を見てみると、ゼロ磁場中でも抵抗率は $10^{-1} \text{ } \Omega\text{cm}$ 以下と低い。しかしながら磁場印加によって、170 Kより高温部分で ($d\rho/dT < 0$) (絶縁体) から ($d\rho/dT > 0$) (金属) と変化し、反強磁性転移点近傍の温度領域で温度ヒステリシスが得られることがわかった。9 Tの磁場印加でも低温で ($d\rho/dT < 0$) であり、完全な金属状態を作り出すことはできていない。多結晶膜での結果が組成ずれなどによるものではないことを確認するために、 $x=0.48\sim 0.50$ (図3.23下段) の試料のデータもあわせて示す。これを見ると、1%のフィリングの違いに対応した物性が得られており、組成ずれなどの可能性は排除して考えていいだろう。また磁気抵抗を測定してみたところアニール磁場に依存はするものの、抵抗値は磁場を減少すると高くなり、前節までみてきた磁気リラクサー的振舞いは得られなかった。

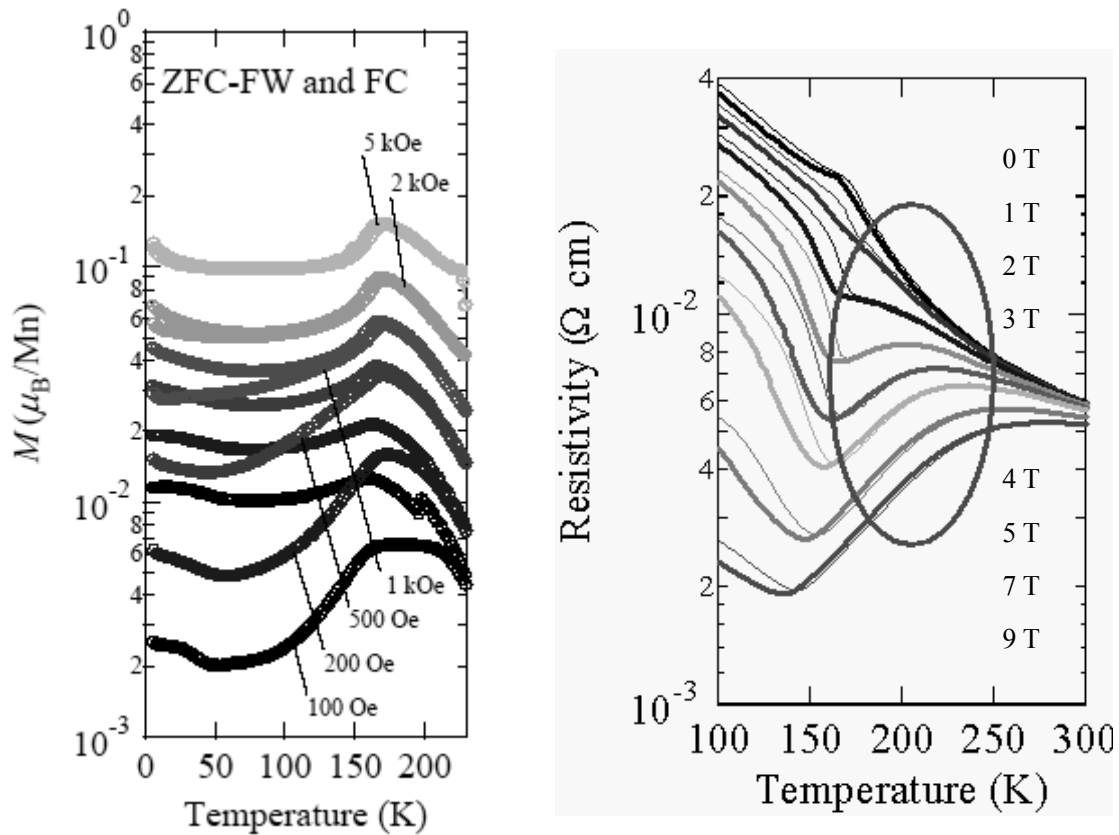


図 3.24 $\text{Nd}_{0.49}\text{Sr}_{0.51}\text{MnO}_3$ 多結晶膜の低磁場での磁化の温度依存性。右図は図 3.23 右上に示した抵抗率の温度依存性の拡大図。赤線で囲った領域で CMR が得られている。

この部分緩和膜での欠陥が与える影響を調べるために、より低磁場での磁化の応答を調べてみた。すると、磁場を小さくするにつれて ZFC と FC での磁化の分岐温度は高温側にシフトし、170 K を超えて 200 K 近傍にまで達することがわかった (図 3.24)。また低温での ZFC、FC の 0.1 T での MH ヒステリシスの差や磁化の緩和の様子が観察される (図 3.25)。これらの結果はスピングラス的振舞と考えるとよいだろう。このスピングラスの源は部分緩和膜中に導入された欠陥であると考えられる。また 170 K 以上での磁場による (dp/dT) の符号の変化 (絶縁体 \rightarrow 金属) は、金属状態が欠陥に起因するランダムフィールドによって (あるいは散乱によって) 絶縁体的であった状態からの磁場による回復であり、一種の CMR と考えることができる。これは Motome らが最近提案した [78]、CMR におけるクーロンポテンシャルへの乱れの効果と空間的なスケールは違うものの、類似の機構によるものかもしれない。また 170 K 以下での低い抵抗値は、intrinsic に CE-type COI と A-type が共存した状態を考慮すると、多結晶膜での乱れによって COI が崩壊しかかり A-type が金属的振舞いを示すことから得られるものと考えられる。尚、基底状態が A-type 単相になっているとした場合、低温で

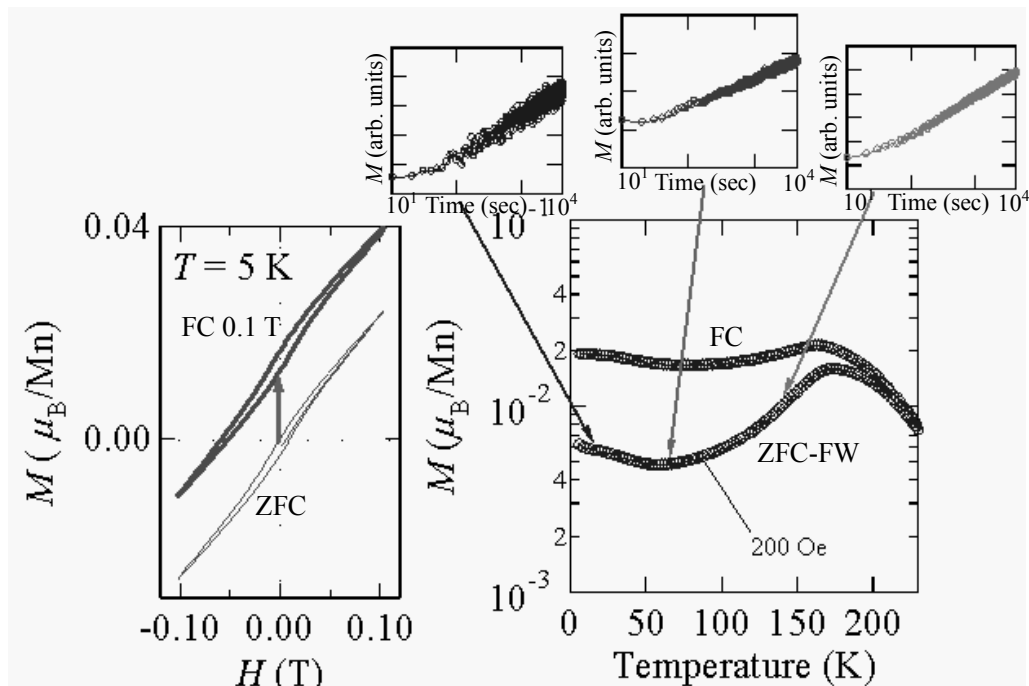


図 3.25 $\text{Nd}_{0.49}\text{Sr}_{0.51}\text{MnO}_3$ 多結晶膜の低磁場での磁場履歴依存性。

の1.5桁もの磁気抵抗値は説明できないため、CE-typeCOIは僅かながら共存していると考えられる。したがって多結晶膜中の欠陥は強磁性金属状態、電荷軌道秩序状態とともに散漫にするという作用を示すと言える。また、この状態は、欠陥によりCE-typeCOI、A-typeにFMMを導入した三相共存状態と見なすこともできる。

これまでに数多く報告されている相分離や二相共存の研究は多いが、その殆どがFMMとCE-typeCOIによるものである。一方、Mn系ではA-type層状反強磁性金属相の存在がユニークであり三相共存状態がどのような物性を引き起こすか興味深い。以下では簡単に3種類の二相共存を場合分けして各相が共存状態で果たす役割を整理してみた。

(a) 反強磁性電荷整列絶縁相及び強磁性金属相の場合。

反強磁性電荷整列絶縁相及び強磁性金属相からなる二相共存状態では、巨大な抵抗変化及び履歴依存性が得られるが、外部から磁場を印加しない場合の抵抗は高くなる。これは反強磁性電荷整列絶縁相の抵抗が高いことによる。強磁性金属相の割合を増やせば反強磁性秩序が弱くなり抵抗は下がるものの、抵抗変化が得られる温度、すなわち反強磁性転移温度 T_N を低下させ、抵抗変化の得られる温度範囲を狭めることになる。一方、磁気的には反強磁性相及び強磁性相が共存するため磁化の履歴依存特性が得られるが、反強磁性相が強磁性相へと完全に転移した場合には強磁性相のみとなり、スピンプラストレーションは

なくなる。なお、高磁場での磁化の履歴依存特性は、強磁性相と反強磁性相との割合が変化することにより得られると考えられるが、低磁場での磁化の履歴依存特性は、強磁性相と反強磁性相との境界でのスピンプラストレーションにより実現されると考えられる。これはスピングラス (Spin Glass) 又はクラスターガラス(Cluster Glass)と呼ばれる現象である。

(b) 層状反強磁性金属相及び反強磁性電荷整列絶縁相の場合。

層状反強磁性金属相は、二次元面内のスピンの強磁性的に揃い、面間では反強磁性的に揃った状態であり、面内方向では金属的伝導を示して抵抗が低く面間方向ではスピンの反強磁性的になっているために抵抗が高くなるという特徴を示す。したがって、外部から磁場を印加しない場合においても、層状反強磁性金属相の存在により抵抗は低くなる。強磁性金属相と異なる点は、反強磁性であるため全体の反強磁性転移温度 (T_N) を低下させることなく抵抗を低くできる点である。低磁場を印加した場合、層状反強磁性金属相のスピンは強磁性的に揃い始めるが、元々、面内の輸送特性は金属的であるので大きな抵抗変化は生じない。磁場を強くすることにより反強磁性電荷整列絶縁相が強磁性相へと転移すると抵抗変化が得られるが(a)のケースよりは小さくなる。一方、低磁場ではこのような転移が発生しないために、磁気的にはともに反強磁性であるCE-typeとA-type間の磁気構造の違い及び磁場により生じた(弱い)強磁性成分によるスピンプラストレーションのみが考えられる。反強磁性電荷整列絶縁相を強磁性相へと転移させる程度に高い磁場を加えた場合には強磁性相が発現するため、反強磁性相及び強磁性相の共存によるスピンプラストレーションも加わる。

(c) 層状反強磁性金属相及び強磁性金属相の場合

層状反強磁性金属相及び強磁性金属相は、いずれも金属伝導を示すことから抵抗は低い。しかし、電荷整列相が存在しないことから磁場による絶縁体金属転移が得られず、抵抗変化は小さい。一方、磁気的には強磁性相及び反強磁性相が共存するため、スピンプラストレーションは低磁場で得られると考えられる。

このようにA-typeの存在によって得られる磁気、抵抗のレスポンスは多彩さを増すと考えられる。さらに三相共存状態では、動作温度範囲を狭めることなく低抵抗での巨大な抵抗変化とその履歴依存特性、及び低磁場での磁化履歴依存特性を同時に実現できると考えられる。なぜならば、強磁性金属相が層状反強磁性金属相及び反強磁性電荷整列絶縁相からなる二相共存に加わることにより、抵抗の履歴依存特性及び磁場印加の有無を問わず、強磁性相と反強磁性相とによるスピンプラストレーションが実現されるからである。このように三相共存状態は物理的な意味合いも勿論のこと、工学的な見地からも十分検討の価値があると思われる。

3-3 本章のまとめ

(001) 単結晶基板上での伸張歪は $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 膜の電荷軌道秩序相を安定化させる、すなわち電荷軌道秩序相に対する伸張歪の効果は、Konishiが示した伸張歪によるA-typeへの変調とは異なることを示した。また、Crドーブにより単結晶薄膜においても磁気リラクサー特性が得られる（平坦性という観点からは単結晶薄膜で物性が得られる意義は大きい）ことを示した。

一方、ミスマッチの大きな基板を用いて完全に格子を緩和させ基板歪の影響を排除することで、1%のCrドーピング量の違いを反映したバルクと同様の磁気リラクサー特性が得られることを示した。さらに、相分離膜を利用して光誘起磁化の観測を行った。しかしながら光誘起絶縁体金属転移は観測されず、多重臨界点のような、より敏感な系の試料が必要であることが明らかとなった。

また、相境界近傍組成の多結晶膜を作製し、ミスフィット欠陥によってもCrドーピングと同様に相分離が発生し、磁気リラクサー効果が利用可能であることを示した。さらに、欠陥誘起の強磁性金属相を導入することにより三相共存状態が実現可能であり、多結晶膜の欠陥に起因すると考えられるディスオーダーによって弱められた強磁性金属相を磁場により回復させる一種のCMRが得られることを明らかにした。

第4章 単結晶薄膜における電荷軌道秩序の制御

前章で示したように基板歪を完全に緩和させた薄膜においては、欠陥により誘起された相分離を利用することで履歴依存特性などを伴う絶縁体金属転移が得られる。しかしながら、工学的見地からもより重要となる、多重臨界点を利用した外場により敏感に応答する系（例えば広いバンド幅を示す NSMO）の実現は、多結晶膜中に導入される欠陥が電荷軌道秩序自体を崩壊させるという問題があるため実現できなかった。一方(001)基板上の単結晶薄膜においては Konishi が示したような単一の基底状態への制御は可能であるものの、一次転移である絶縁体金属転移の実現は難しい。この原因は、一つには薄膜面内の格子定数が基板に固定されることから転移において必要となる格子変形が制限されることにあり、もう一つには(001)基板上で付与される面内の等方的な変形がバルクで見られる斜方晶の対称性を変調してしまうためと考えられる。しかしながら LAO 基板上の NSMO 膜は単結晶膜、多結晶膜いずれにおいても絶縁体金属転移の兆しを示しており、あと一步の工夫によりバルクと同等の絶縁体金属転移が得られる感触がある。本章では、エピタキシャル薄膜及び単結晶薄膜において、一次転移を可能としバルクと同等の電荷軌道秩序相を実現する手法を示す。さらに、バルク物性を再現するだけでなく薄膜ならではの基板歪効果により、絶縁体金属転移のクロスオーバーならびに電荷軌道秩序パターンの変調を示し、単結晶薄膜における電荷軌道秩序の制御についてまとめる。

4-1 面方位依存性

電荷軌道秩序をマクロな物性測定結果から間接的に検知する方法としては、転移点での抵抗異常が最もよく知られている。しかしながら、前章で示したように完全に緩和した膜あるいは多結晶膜ではいずれにおいてもその兆候は見られなかった。これは電荷軌道秩序が短距離化しており、スピングラスインシュレータになっているためと見なすことができる。一方、単結晶膜の面内格子は基板に固定されるため、転移点での不連続な格子変化が抑制されると考えられる。PCMOで示したように伸張歪が作用したケースでは、CE-typeの電荷軌道秩序に有利な二軸が伸びて一軸が縮んだ格子が予め設定される。このとき、軌道秩序面は面内にあると考えてよいだろう。しかしながら、この場合には少なくとも5~300 Kの温度範囲において一つの相に固定されてしまうため金属絶縁体転移は抑制される。一方、圧縮歪が作用するケースでは軌道秩序面は少なくとも面内にはない（面に垂直方向にたっ

ている)と考えられる。前章の結果は、この両者を比較すると圧縮歪が作用したケース、すなわち軌道秩序面が「面内にない」場合に、絶縁体金属転移が得られやすそうであるというものであった。ここでエピタキシャルあるいはコヒーレントに成長した単結晶薄膜における拘束条件を今一度整理してみる。薄膜の面内格子は基板に固定され、膜面に垂直方向の格子 (c 軸) は体積を保存するように弾性変形すると考えられる。このときポアソン比に応じて変形の程度は決定される。逆に言えば c 軸のみが固定されずに変形の自由度を持つことになる。従って一次転移の際に発生する格子変化は c 軸が担うことになるであろう。すなわち圧縮歪が作用し、軌道秩序面が「面内にない」ケースでは、軌道秩序面内の格子変形が許されることになる。また、(001)基板上に形成された $(\text{La,Sr})\text{FeO}_3$ ($x = 2/3$) 単結晶薄膜においては、ブリージングモードに基づく [111] 方向へのほんの僅かな格子変形による電荷秩序が明瞭な抵抗の跳びとともに報告されている[79]。

それでは、なぜ圧縮歪が作用する (軌道秩序面が面に垂直方向にあると思われる) LAO 基板上で完全な一次転移が得られていないのだろうか? 一つには (c/a) 比が 1.04 を越すと、CE-type の電荷軌道秩序が C-type に変調されてしまうことが考えられる。実際、Fang の相図は電荷軌道秩序相を扱えないものの、前章で示したように圧縮歪が作用した際に $3z^2-r^2$ 軌道秩序が誘起されるというアナロジーはそれ程無理なものではないであろう。もう一つの考えは、(001)基板に由来する基板面内の等方性が斜方晶の歪を伴う電荷軌道秩序を阻害しているというものである。後者であるとするならば、すなわち tetragonality (c/a) 比では電荷軌道秩序による一次転移は記述できないということであるならば、基板面内に異方的な格子の環境を付与しかつ軌道秩序面が基板面内にない (膜面からたつ) 状況 (orthorhombicity の復活) においては単結晶薄膜においても一次転移が実現する自由度が生まれるだろうという考えに到る。勿論、面内の二軸が基板に固定されるという状況は変わらないのであるからこのような状況であれば必ず電荷軌道秩序が有利になる (実現する) という保証はなく、むしろ変調を受けるであろう。逆に言えば、電荷軌道秩序による一次転移が実現されるのであれば、これに対して基板に依存した変調を加えることは可能であろう。確実なことは、電荷軌道秩序に必要な異方的格子変形の自由度が与えられるということのみである。理論研究は A-type の実現には tetragonality が必要という結果を導き[80]、最近では電荷軌道秩序相の起源を示すために長距離秩序の歪に着目した研究がいくつか出始めた[81-84]。しかしながら orthorhombicity をパラメータにした計算結果は未だ報告されておらず、どの程度 orthorhombicity が「効く」のだろうか? という点については全く予想できない。実際、(110) 基板は LSMO 薄膜などには用いられているが、磁気異方性が報告されているのみであり、強磁性金属相が変調されたという報告はない。

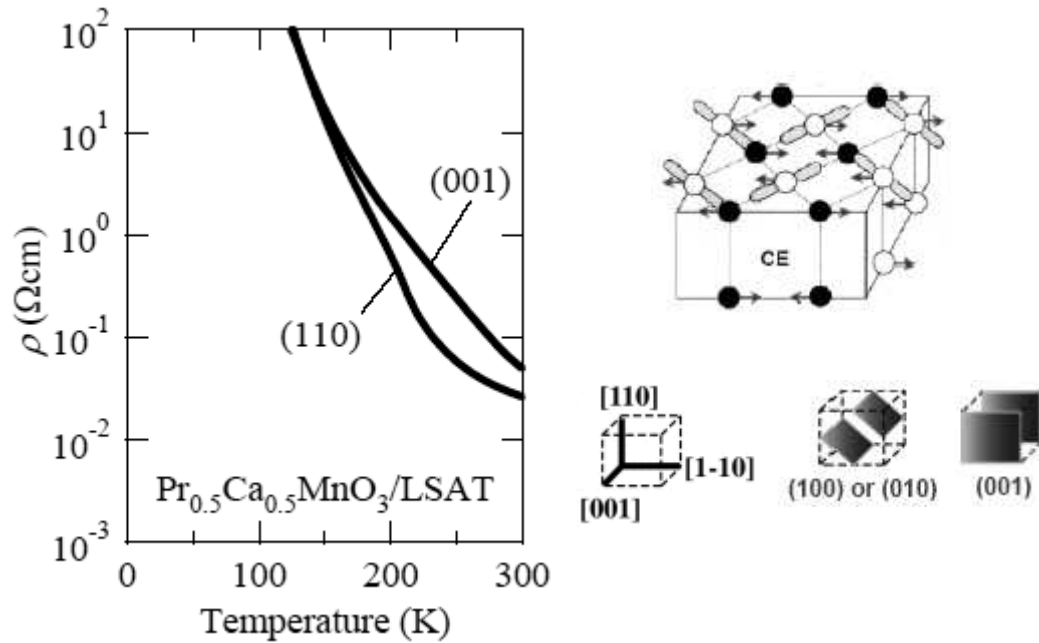


図 4.1 LSAT (001), (110)基板上の PCMO ($x = 0.5$) 単結晶薄膜における抵抗率の温度依存性 (左)。(110)基板での結晶軸及び軌道秩序面の模式図 (右)。

このような視点から眺めてみるとこれまで報告されてきた電荷軌道秩序薄膜は殆ど全て (001)基板上でのものであり、基板面方位依存性を調べた結果は皆無であることに気づく。以下では代表的な電荷軌道秩序物質である、狭いバンド幅をもつ物質としてPCMO、広いバンド幅をもつ物質としてNSMO、そして二重臨界点を示す物質として $\text{Pr}(\text{Ca},\text{Sr})\text{MnO}_3$ に上記のアイデアを適用し、単結晶薄膜での電荷軌道秩序がどのように実現されるかを示す。

4-1-1 PCMO /LSAT(001)、(110)

前章で示したようにPCMO ($x = 0.5$) はLSAT、LAO両基板上で単結晶薄膜の成長が可能である ((110)基板上への薄膜成長及び構造評価については4-3で説明する)。しかしながらLAO基板は菱面体晶であり擬立方晶と見なしているものの、4方向への軸の傾きが可能であるためツインが発生する。そこでLSAT基板を選択した。図4.1に(001)基板と(110)基板上に形成したPCMO単結晶薄膜の抵抗率を示す。(001)基板上では、バルクでの T_{co} にあたる240 K近傍での抵抗異常は見られない。一方、(110)基板上では220 K近傍で明らかに抵抗の変化が認められる。(001)基板上では予め電荷軌道秩序に有利な格子になっていると考えれば、単純に電荷軌道秩序相がエンハンスされているものと考えられる。これは、(110)基板上の試料よりも T_{co} 以上の温度での抵抗値が高いことも矛盾しない。ここで、(110)基板の結晶軸

方位を簡単に説明する。面内の二軸は $[001]$ と $[1-10]$ であり面に垂直な軸は $[110]$ である。軌道秩序面は (100) 、 (010) 、 (001) いずれかにあると考えられることから (001) 基板上では (100) あるいは (010) の約 45° 傾いた軌道秩序面（そしてこれは区別できない）、あるいは (001) の 90° （垂直）にたった軌道秩序面のいずれかになる。 (100) あるいは (010) に軌道面がある場合、 c 軸方向の変形は軌道秩序面内、軌道秩序面間双方の変化を可能とする。一方、 (001) が軌道秩序面の場合は軌道面内の異方的変形のみが可能になる（この場合、電荷軌道秩序に重要である Q_3 モードのヤーンテラー変形に不利となる）。すなわち (110) 基板上では異方的な基板歪が利用可能であり、その結果、電荷軌道秩序転移が実現されていると理解できる。尚、軌道秩序面の角度に応じて電荷軌道秩序がどのように変化するかをより詳しく調べるには、高指数面の基板を使用すればよい。例えば、 (120) 、 (130) と変えていくことにより系統的に軌道秩序面の傾きを変化させることが可能である。

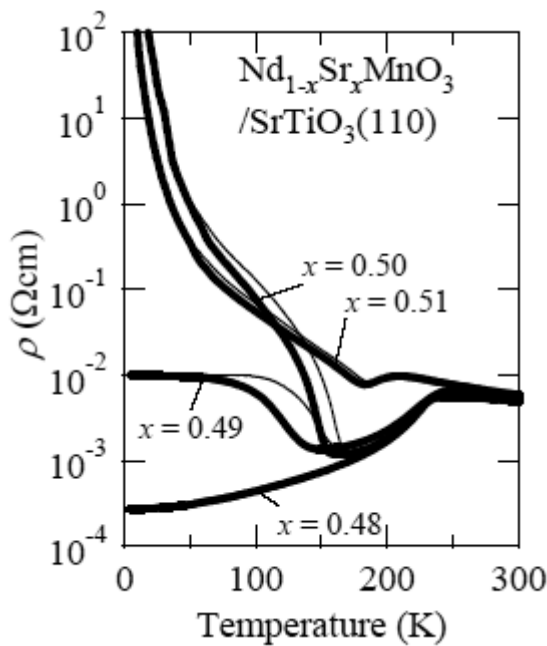


図 4.2 STO(110)基板上の NSMO ($x = 0.48, 0.49, 0.50, 0.51$) 薄膜における抵抗率の温度依存性。

4-1-2 NSMO /STO(110)

次に、NSMOでの例を示す。STO上ではミスマッチが大きいため単結晶薄膜は得られないがエピタキシャル成長は可能である（構造評価については後述する）。 $x = 0.48 \sim 0.51$ まで前章で述べたように1%のフィリングの違いに応じて相競合した状態がバルクと同様に再現されている（図4.2）。NSMOは一旦強磁性金属相を経てからCE-typeの電荷軌道秩序絶

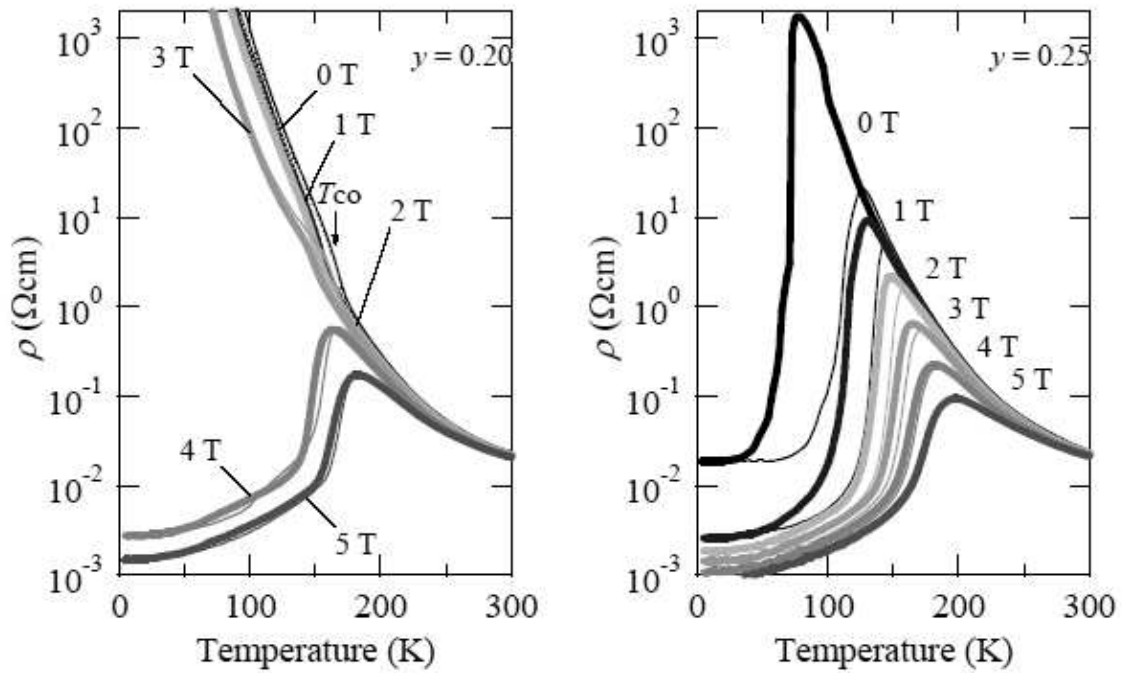


図 4.3 LSAT(110)基板上的 $\text{Pr}_{0.55}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.45}\text{MnO}_3$ 単結晶薄膜における抵抗率の温度依存性 (左 $y = 0.20$)。 (110) 基板での結晶軸及び軌道秩序面の模式図 (右 $y = 0.25$)。

縁相へと転移するために、常磁性絶縁相からCE-typeの電荷軌道秩序絶縁相へと変化するPCMOと比較してその変化がわかりやすい。

4-1-3 $\text{Pr}(\text{Ca,Sr})\text{MnO}_3/\text{LSAT (110)}$

最後にTomiookaにより報告された最も「極み」の系である二重臨界点を示す $\text{Pr}_{0.55}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.45}\text{MnO}_3$ [35]での例を示す。PCMO 膜においても述べたようにLSAT(110)基板上において単結晶薄膜成長が可能である。図4.3に示すように、 $y = 0.20$ では T_{co} に対応した抵抗の異常が明確に観察され、磁場誘起の絶縁体金属転移も見られる。一方 $y = 0.25$ ではゼロ磁場下で大きなヒステリシスを示す絶縁体金属転移が得られている。さらに磁場を増すにつれて転移点は200 K付近まで上昇し短距離の電荷軌道秩序によりCMRが実現されている。このような摂動に敏感な系を、欠陥が多数存在する多結晶膜において実現することは容易でないと考えられ、単結晶薄膜で実現された二重臨界点は、前章ではかなわなかった光誘起絶縁体金属転移を試すに絶好の場となるものと考えられる。

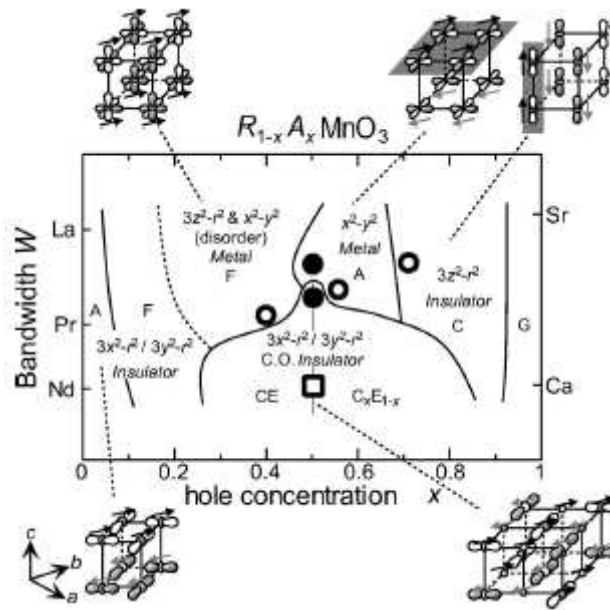


図 4.4 フィリング（ホール濃度）と一電子バンド幅（A-site イオンの平均のイオン半径）をパラメータとした電子相図[24]。

4-2 電荷軌道秩序による絶縁体金属転移の制御

前節で示したように、(110)基板上にエピタキシャル薄膜及び単結晶薄膜を作製することにより、バルクと同様な電荷軌道秩序による一次転移が得られることがわかった。繰り返しになるが、面内の格子が基板に固定されている状況は変わらないことから、基板に依存した相制御が一次転移の系においても可能であると考えられる。ここで対象とする物質として何を選択するかが重要になる。一つの指針は縦軸にイオン半径をとり横軸にフィリングをとった電子相図（図4.4）である。これをみるとNSMO[73,74,85]からPSMO[21,85,86]にかけての領域はFMM, CE-type COI, A-typeの三相が競合しており、多重臨界点近傍に位置することがわかる。またPrとNdの置換により、CE-typeとA-typeのクロスオーバーがKuwaharaにより報告されている。そこで本節では、 $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ を舞台にして $x = 0, 1/3, 1/2, 1$ と変えその物性を調べた。一つは、STO基板上での異方的な格子緩和を利用した基板面内での異方的物性であり、もう一つはSTO、LSAT基板間での基板依存性である。

4-2-1 異方的クロスオーバー

前節で述べたように、STO(110)基板上ではミスマッチが大きいために、基板にコヒーレントな成長は難しい。通常は部分緩和した膜が得られるが、(110)基板での異方的な格子を

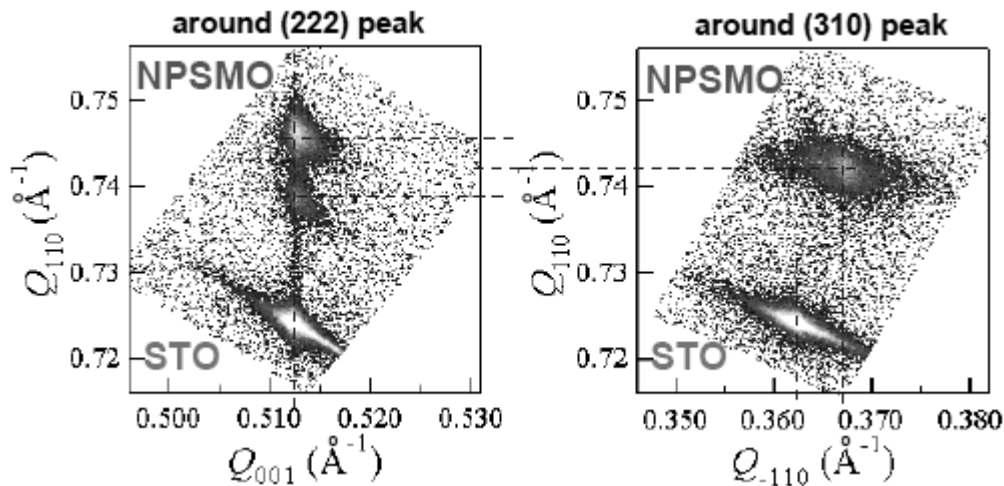


図 4.5 $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($x=1/3$) 薄膜の X 線回折による逆格子マッピング
(左: (222)ピーク。右(310)ピーク)

反映して、[001]軸方向には殆ど基板にコヒーレントな格子が得られ、[1-10]軸方向にはより大きく緩和した格子が得られる。図4.5に $x=1/3$ でのX線マッピング測定結果を示す。(222)ピークの測定により、[110]と[001]の格子の情報が得られ、(310)ピークの測定により[110]と[1-10]の格子の情報が得られる。(222)ピークを見ると、 $d(001)$ の値は基板とは僅かに異なるものの基板の影響を強く受け非常に近い値が得られている。さらに特徴的なこととしてはピークがほぼ強度の等しい2つにスプリットしている点である。これは(310)ピークがスプリットしていないことを考慮すると薄膜の[110]軸が基板面から傾いていることを示唆している。傾きの程度を見積もると約 $\pm 0.4^\circ$ である。一方、(310)ピークを見るとピークはブロードであり、明らかに基板の値とはずれていることがわかる（しかしバルクの格子ともまた異なっている）。したがってSTO基板上では[001]軸方向に異常に引き伸ばされた格子が実現されることになる。この異方的な格子の緩和は、 x の値によらずSTO基板上での特徴である。尚、このような一軸が基板にクランプされた薄膜成長はSTO (110)基板上の SrRuO_3 薄膜においても報告されている（但し、このケースでは格子がクランプされる軸は[1-10]軸である）[87]。このような異方的な格子緩和は、ヤーンテラー結合を介して軌道の異方性にも影響を与えると考えられる。

そこで、抵抗及び磁化に関して面内の異方性を調べた。抵抗はゼロ磁場でZFC, ZFWの順に測定しており、磁化はZFCの後0.5 Tの磁場を印加しFW、そしてFCのプロセスにより5 ~ 300 Kの温度範囲で測定を行っている。図4.6は上段が抵抗の、中段が磁化の温度依存性を示した結果である。 $x=0$ (NSMO)においては、[001]軸方向の抵抗値が[1-10]軸方向よりも高い。

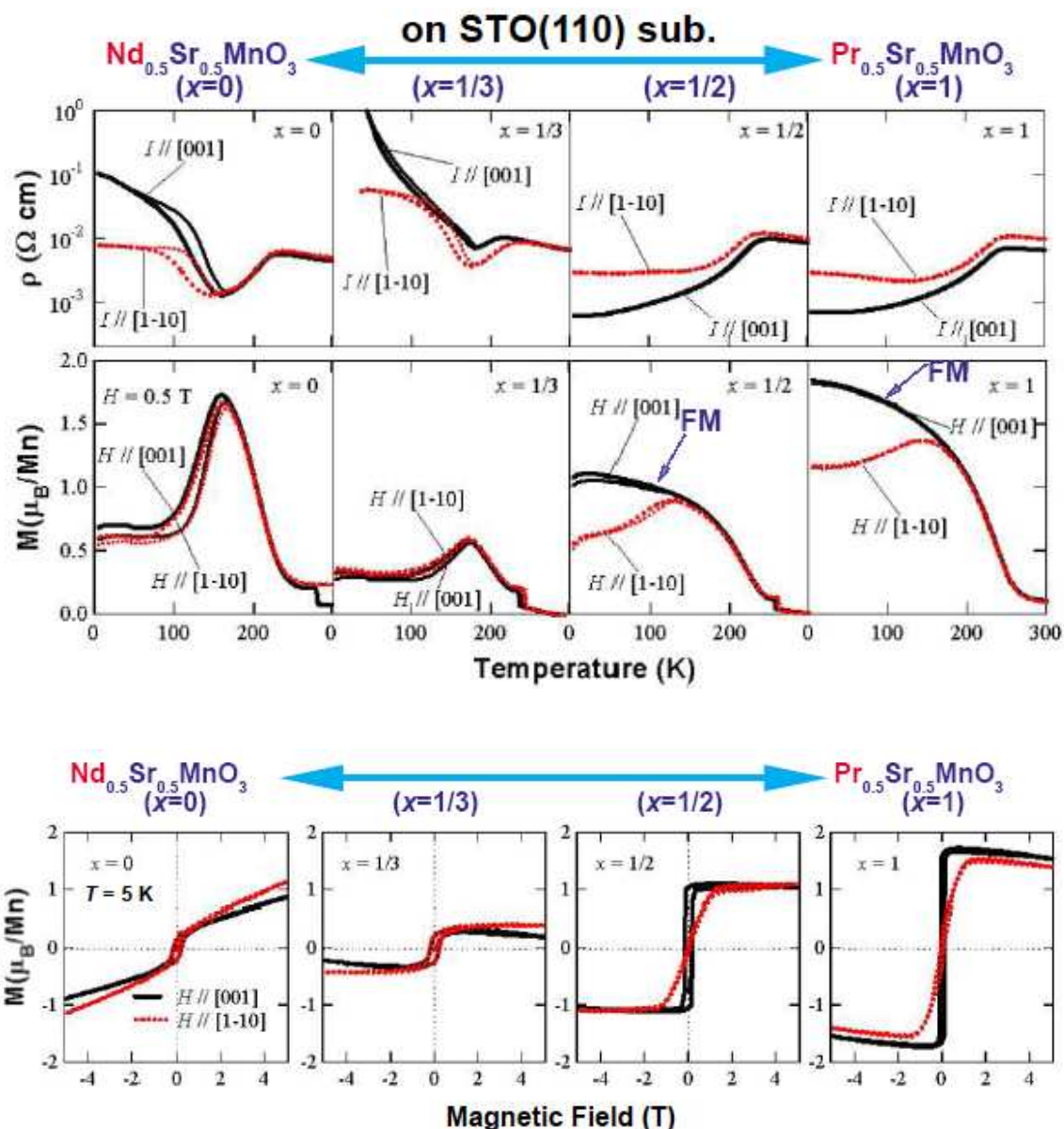


図 4.6 STO 基板上的 $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜における面内の異方的クロスオーバー
(上段：抵抗、中段：磁化の温度依存性、下段：MH ヒステリシス)

一方磁化測定において異方性は判別できない。尚、反強磁性状態においては異方性が見られないという事実は、KuwaharaによるNSMO ($x = 0.55$) の結果と一致している[23]。 $x = 1/2$ になるとこの傾向は逆転し、[001]軸方向の抵抗値が[1-10]軸方向よりも低くなる。また金属絶縁体転移も消失する。それに対応して[001]軸方向に沿って強磁性も発達しはじめるが、キャンティングしている様子がZFCとFCの $M-T$ カーブの分岐から伺える。また[1-10]軸方向には僅かに反強磁性転移の名残が見える。さらに、 $x = 1$ (PSMO) では、[001]軸方向に沿って抵抗値が低い状況は変わらないものの、強磁性が更に発達していることがわかる。一方

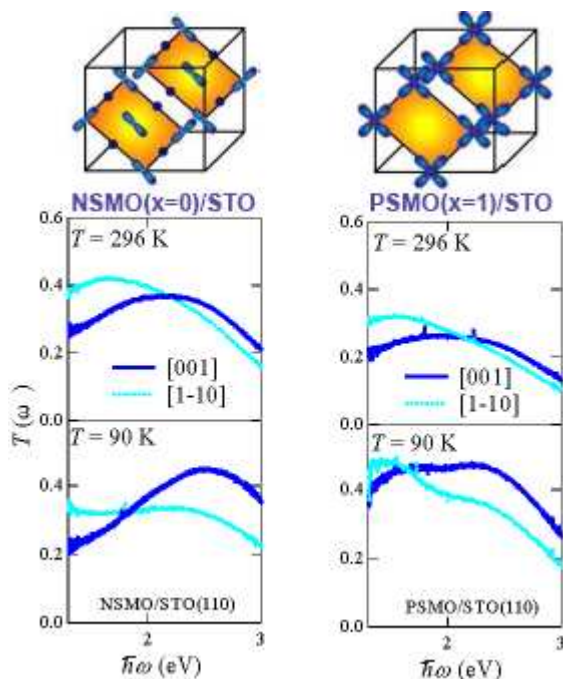


図 4.7 STO 基板上的 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜（左）及び $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜（右）における 296 K、90 K での透過率の異方性。グラフ上のイラストは電荷軌道秩序パターンの模式図。

[1-10]軸方向に関しても強磁性成分は増加しているものの、反強磁性転移の名残は依然として観察され、異方性は最大となる。この磁化の様子を調べるために 5 K での $M-H$ ヒステリシスを測定した（図 4.6 下段）。すると、 $M-T$ カーブ測定でははっきりとしなかった異方性が磁化過程においても確認できた。 $x=0$ (NSMO), $x=1/3$ では僅かに [001] 軸のレスポンスが小さいことがわかり、抵抗率において見られた異方性と矛盾しないことがわかる。一方、キャントした強磁性状態は、ヒステリシスの形状から [1-10] 軸方向には反強磁性的なヒステリシスを示していることがわかる。これは磁化容易軸のクロスオーバーと解釈できる。この異方的強磁性状態は、異方的な格子（歪）によってもたらされると考えるのが自然であろう。この格子歪みを介した異方性は、Mn 酸化物においてはスピン軌道相互作用によってもたらされると考えられる。反強磁性（絶縁体）において、軌道自由度はクエンチされているが強磁性の発達によりスピン軌道相互作用が回復し、本来スピン軌道相互作用が与える異方性はそれほど大きくはないものの、本系ではそれが如実に表れているものと考えている。このような一軸方向に強磁性、他の一軸方向に反強磁性が現われる例は本系が最初のものではない。例えば、 β 1 - MnZn 合金においても同様の磁気構造が報告されている [88]。このような磁気異方性を説明する磁気構造としては、[001] 軸方向には同じ向きで [1-10] 軸方向には反対向きで傾いたスピン配置が候補となるが、薄膜での磁気構造評価は現段階では難しく、今後、磁気共鳴 X 線などの手法によって明らかになるまで待たねばならない。

次に抵抗の異方性のクロスオーバーについて考えてみる。 $x=0$ (NSMO) では [1-10] 軸方向の抵抗値は低く、 $x=1$ (PSMO) では [001] 軸方向の抵抗値が低い。CE-type の電荷軌道秩序の場合、軌道秩序面内と面間方向とで抵抗に有意な異方性は観測されていない [19]。したが

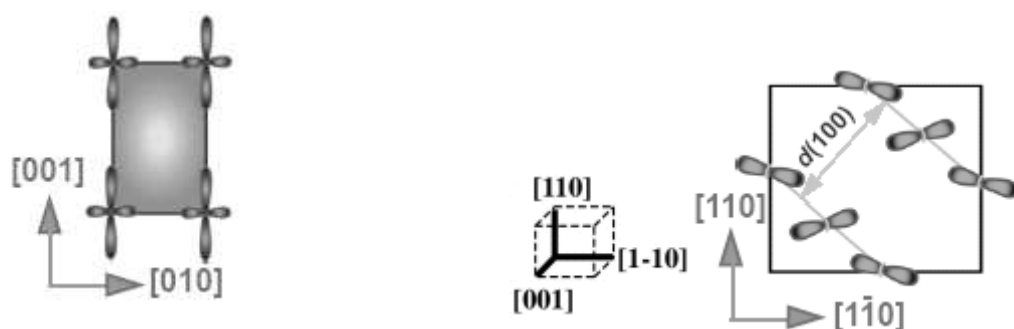


図 4.8 STO 基板上の $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜（左）における軌道変調の模式図
及び $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜（右）における軌道フリップの模式図。

ってバルクでCE-type-COIを示すNSMOで抵抗に異方性が見られたここでの結果は、バルクとの格子が異なることに起因していると考えられる。またSTO上では[1-10]軸方向には格子が緩和しており、ミスフィットは異方的に導入されていることを考慮しておく必要がある。いずれにしても、軌道秩序面が異方性を担うという仮定を確かめるには、軌道秩序面を同定する必要がある。そこで面内の透過率の異方性を測定した(図4.7)。興味深いことにNSMO、PSMOいずれの試料においても、296 Kと常磁性領域においてさえも異方性が観察される。これはTobeにより報告された、 T_C 以上での動的軌道秩序による異方性と一致している[24]。さらに T_{co} 以下の温度においてスペクトルの形状は変化するが、2 eV近傍で透過率の大小関係が入れ替わる。透過率は吸収率を反映していると考え、バルクでTobeにより報告された光学伝導度と比較することが(定性的には)可能となる。すなわち、透過率の低い軸を含む面が軌道秩序面であると推測できる。この仮定に従えば、透過率の異方性の結果はSTO基板上ではxに依らず、軌道秩序面は[001]軸を含む面すなわち(100)あるいは(010)面にあることになる。(100)あるいは(010)面は、基板面に対して約45°傾いた配置であり、軌道秩序面内、及び面間方向($d(100)$ あるいは $d(010)$)の変形が可能である。ここで同定した軌道秩序面は、PSMOでの[001]軸方向に抵抗が低く強磁性が発達する様子と矛盾しない。異方的な格子緩和を反映した軌道の変調をポンチ絵で示せば図4.8左のようになる。

一方、NSMOにおいては、軌道秩序面と抵抗の異方性は矛盾しているように見える。一つの可能性としては、軌道面間距離である $d(100)$ がバルクよりも伸びているために軌道が軌道面からフリップして一種の「軌道液晶」状態になっているとも考えられる(図4.8右)[26]。これは例えばPCMO($x=0.4$)において、軌道が ab 面から傾くと報告されているpseudo-CE typeとのアナロジーでもある[89]、しかしながら、このような状態の実験的な検証は難しい。別の考えとして軌道秩序パターン自体が変調されている可能性も挙げられる。この場合、薄膜独自の軌道秩序パターンが存在することになる(放射光を用いた実験が現在進行中である)。他に考えられる可能性としては、[1-10]軸方向の異方的に導入されているミスフィッ

トが挙げられる。ミスフィット欠陥が、[1-10]軸方向の電荷軌道秩序を短距離化することで、[1-10]軸方向の抵抗を低下させているというシナリオである。

いずれにしても[1-10]軸方向の測定は、軌道秩序面間に垂直方向の測定ではないため異方は弱まることになるが、軌道及び格子の変調によるものという予想は自然なものであろう。尚、ミスマッチという観点からは僅かではあるがPSMOの方がNSMOより有利な筈であり構造評価からも膜質に大きな差異は見られないことを付記しておく。PSMO側での異方的強磁性の発達PSMOの一電子バンド幅がNSMOよりも広くA-typeであることを踏まえ、CE-type/A-typeのクロスオーバーを反映したものであると考えるのが妥当であろう。

4-2-2 基板依存クロスオーバー

前節では、STO基板上での異方的格子緩和により導入された格子の異方性を利用した面内の異方的なクロスオーバーを調べた。しかしながらSTO上では[1-10]軸方向には格子が緩和しており曖昧さが排除できない。また、面内の二軸（STOでは少なくとも[001]軸）が基板

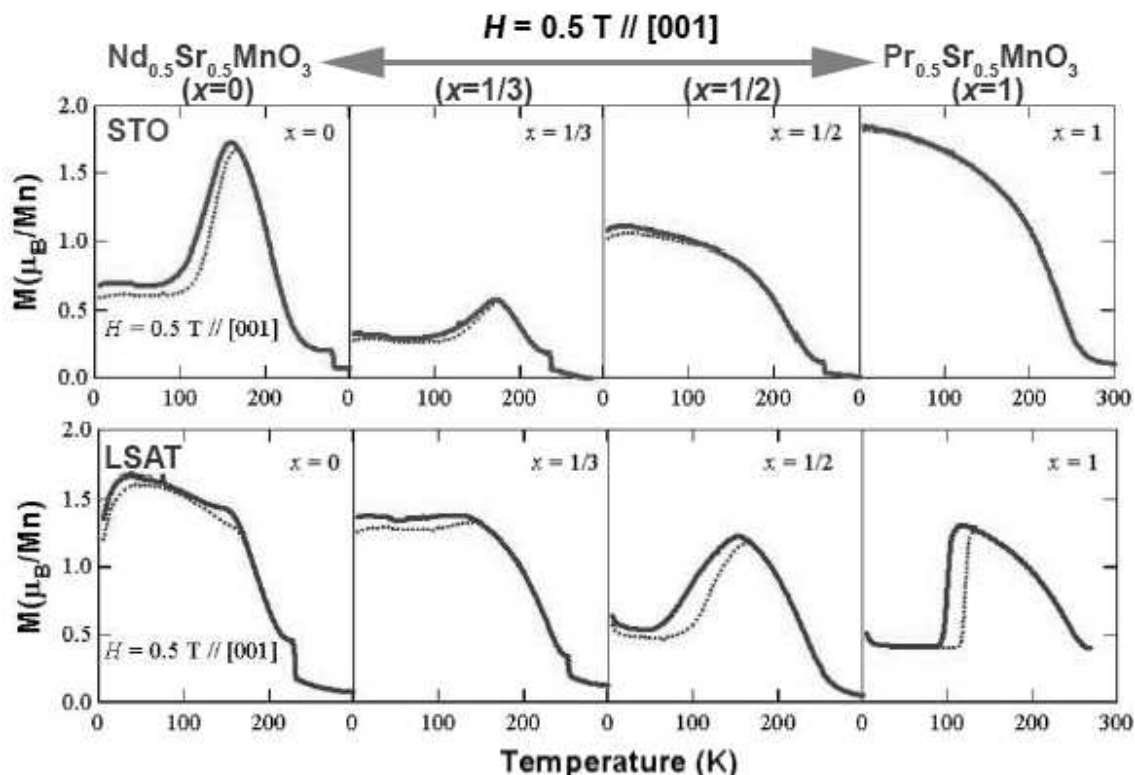


図 4.9 $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜の磁化の温度依存性（上段：STO 基板、下段：LSAT 基板）測定は[001]軸方向に磁場を印加し行っている。

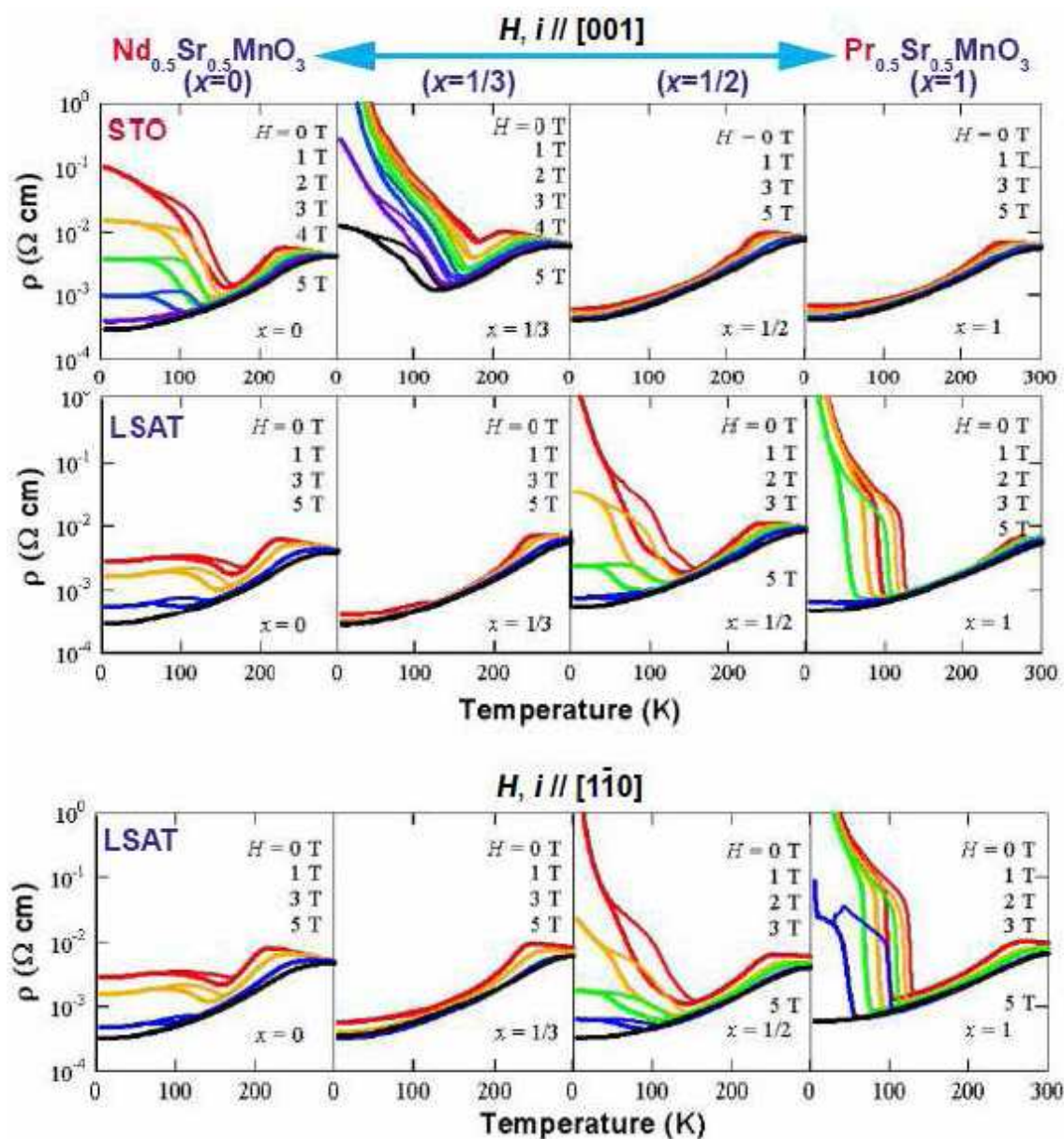


図 4.10 (Nd_{1-x}Pr_x)_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ 薄膜の磁場中抵抗率の温度依存性 (上段 : STO 基板、中段 : LSAT 基板。下段には LSAT 基板上、[1-10]軸方向のデータを示した)。

に固定されていることから、基板に依存して電荷軌道秩序は変調される可能性がある。そこでLSAT基板上にコヒーレントに成長した単結晶膜を作製し、STO基板上の試料と比較した。尚、Konishiらにより報告された(001)基板上での基板歪による相制御と異なる点として、STO基板では異方的格子緩和が起こるため、基板の変化は薄膜面内の格子比を一定には保っていない(スケールできない)ことを強調しておきたい。そのため、STO基板とLSAT基板の差異点は、単にミスマッチの差だけではないことに留意する必要がある。

図4.9は磁化の温度依存性で、上段は既に表示したSTO上のデータ、下段はLSAT上のデータ

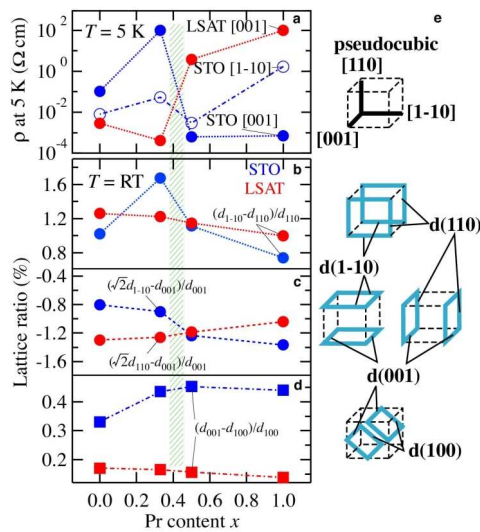


図 4.11 5 K での抵抗率と室温での格子比の Nd/Pr 比依存性。

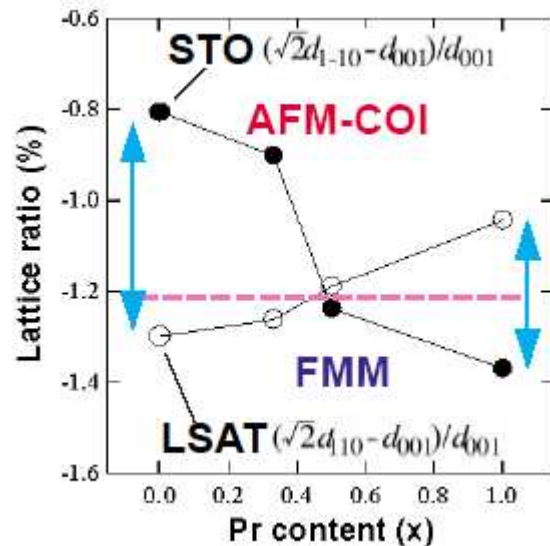


図 4.12 室温での格子比の Nd/Pr 比依存性と COI 相—FMM 相境界。

である（全て[001]軸方向での測定である）。面白いことに、 $x = 0$ (NSMO)ではSTO上の反強磁性転移とは対照的に、キャントした強磁性が得られる。 $x = 1/3$ とすると磁化はやや減少するものの、150 K以下でプラトーを示し、 $x = 1/2$ で緩やかに反強磁性転移を示す。そして $x=1$ (PSMO)でシャープな反強磁性転移が得られる。これら一連の磁化の変化はSTO基板上での傾向と全く逆転しており、また、この強磁性—反強磁性が入れ替わるNd/Pr比は、面内の異方性がクロスオーバーする $1/3 < x < 1/2$ と一致している。

続いて[001]軸方向の抵抗率について説明する。図4.10上段はSTOでの結果であり、中段はLSATでのデータである。磁場下での抵抗測定もあわせて示している。尚、LSAT上では磁化、抵抗率（図4.10下段は[1-10]軸方向の抵抗率の温度依存性を示す）ともに等方的な特性が得られている（これは後述するようにLSATではコヒーレントエピタキシーが実現されており $d(001) = \sqrt{2}d(1-10)$ と等価であることによるものと思われる）。LSAT基板上の試料は、 $x = 0$ (NSMO)において金属絶縁体転移のサーマルヒステリシスの名残があるものの、基底状態では金属（ $d\rho/dT > 0$ ）になっている。 $x = 1/3$ ではヒステリシスが僅かに認められる程度にまで減少し、磁気抵抗が殆ど得られない金属状態が実現されている。これはLSAT上にコヒーレントに成長したミスフィット欠陥のない試料であることを思い起こすと、基板歪により実現された金属状態であると言える。また、ヨッフエーレーゲルの基準である、 $\rho^1 \sim (e^2/h)k_F$ （ $k_F = \pi/a$ ）に照らしあわせても金属と判断できる。すなわち、(110)基板は必ずしも電荷軌道秩序に有利に働くわけではないことを示す一つの例である。しかし、 x

= 1/2では一転して金属絶縁体転移が得られる。また磁場中抵抗率の温度依存性は、STO上での $x = 0$ (NSMO)試料での振舞いによく似ている。そして $x=1$ (PSMO) では非常にシャープな絶縁体金属転移が実現される。このように磁化と抵抗の変化は対応している。ここに示した8つの試料は、STO基板上の $x = 1/3$ の試料以外は全て5 Tまでの磁場で金属状態が実現されている（閾値磁場の低下）。尚、STO上のNSMOの抵抗率が $10^{-1} \Omega\text{cm}$ と低い点に気がかかるが、バルク試料でも同様に基底状態での抵抗値が低い例も報告もされていることから、特に薄膜固有の現象ではないだろう。実際、4-1-2で示したように、 $10^2 \Omega\text{cm}$ という値も得られており、格子定数の僅かな違いに起因するものと考えている（系統的な検討は行っていないが、実験的には試料作製プロセスに依存しているようである。恐らく酸素量などにより格子が僅かに変化し、それが基底状態でのキャリアの局在の程度に影響しているものと考えられる）。LSAT基板上の試料で得られた強磁性金属相から反強磁性絶縁体相へのクロスオーバーは、面内の異方性を調べたケースとは異なり、バルクでの一電子バンド幅が広いPSMO側で電荷軌道秩序相が安定化される。この事実は単純にNdとPrのイオン半径の違いからは説明できない。すなわち基板歪により一電子バンド幅が変調された結果得られる（strain-induced crossover）ものと考えるべきであろう。

このクロスオーバーを記述するよいパラメータとして室温での格子定数（格子比）が有効であることを見出した。残念なことに、X線による構造評価は通常の実験室レベルでは室温でしか行えない。金属絶縁体転移を伴う基底状態を記述するために室温での格子定数をパラメータとして用いることは、一見全く意味がないように思われる。しかしながら基底状態を表す5 Kでの抵抗率と室温でのいくつかの格子比をプロットしてみると（図4.11）、両者の間に相関があることに気づく。特にSTO基板上での $[\sqrt{2}d(1-10) - d(001)]/d(001)$ とLSAT上での $[\sqrt{2}d(110) - d(001)]/d(001)$ は、丁度 $1/3 < x < 1/2$ で入れ替わり抵抗率のクロスオーバーと対応している。ここで、バルクでのクロスオーバーがおこるNd/Pr比は $x=2/3$ 近傍であり、薄膜では大きくシフトしていることを付記しておく。それでは、どうして室温の格子定数が低温での抵抗率（基底状態）を記述可能なのだろうか？室温での格子定数を用いるこのような比較は、格子の自由変形が可能なバルクでは全く意味をなさない。しかしながら、薄膜では膜面内の格子は基板に固定されている、すなわち室温から低温に至るまで面内格子の変化は基板の熱膨張以外にはあり得ない。したがって、室温で基板により付与された面内の二軸の格子定数は電荷軌道秩序相の枠組みを与えらるゝと考えることができる。これが基板に依存して電荷軌道秩序相が変調される原因であると考えられる。尚、LSATで基板面に垂直方向の $d(110)$ を用いたのは、コヒーレントエピタキシーのために面内の二軸の格子を比較することが不可能なためである。これらの前提のもとに上記の2種類の格子比をパラメータとすると、格子比が1.2%前後を境にしてFMMとCOIがクロスオーバーすることに

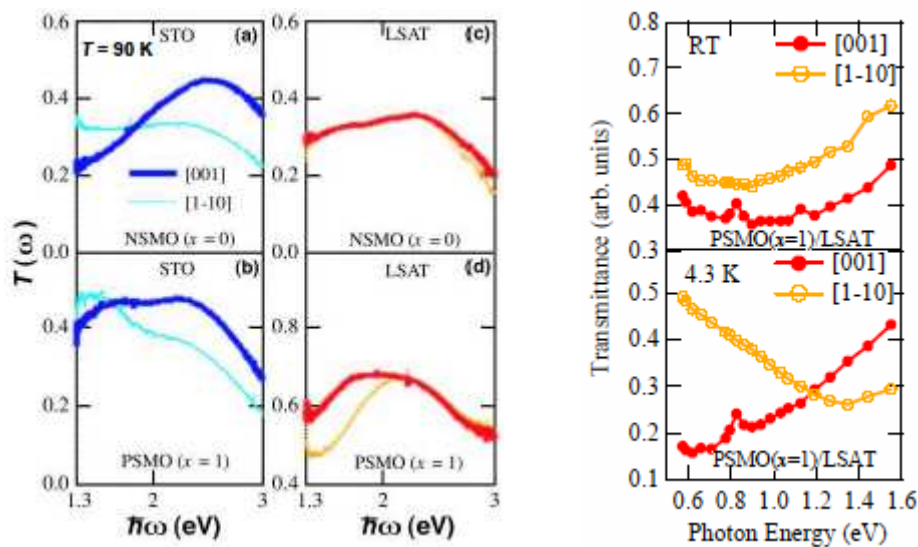


図 4.13 STO 基板上 (左) 及び LSAT 基板上 (中) に形成した $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜 (上) 及び $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜 (下) における 90 K での透過率の異方性。右のグラフは $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3/\text{LSAT}$ における室温及び 4.3 K での低エネルギー側での透過率スペクトルを示す[90]。

なる (図4.12)。実際にはorthorhombicityが重要であり、単一の格子比のみをパラメータとしてorthorhombicityを表現するには無理があるが、現在のところでは多変数を用いて基底状態を記述するほどまでには至っていない。勿論、格子の温度変化を測定することの重要性は言うまでもなく、転移点を境にしてどのような格子変化がおこるのかを直接確かめる必要がある。もう一つ重要な視点は、絶縁体金属転移には基板歪としてミスマッチの他に、熱膨張差による格子の変化を考慮する必要があるという点である。このような視点は従来見過ごされてきた点ではあるが、たとえ基板の熱膨張が連続的な変化であっても、薄膜と基板の熱膨張差があり、それぞれの体積が異なる以上、基板の熱膨張に起因して温度による格子変化は有意なものになる筈である (ポアソン比に従って弾性変形をする筈である)。そして、このような格子変化はバンド幅変化をもたらし、電子物性に変化を与えると予測される。このような熱膨張による格子変化は、転移温度のシフトにも対応していると考えられる。もう一点注目すべきは、Mn酸化物の転移点前後における格子比の変化は非常に大きいが体積変化はCo酸化物等に比べて小さいことである。単結晶薄膜では二軸が固定されることから、面に垂直方向 (c軸) の格子変化は体積変化と同程度になり、バルク結晶における格子比の変化のようには大きくないことが予想される ($\sim 10^{-3}\text{\AA}$)。これはデバイスの観点からも非常に重要なポイントとなる。このような場合に、面内の二軸が固定された変形モードとして「ずり変形(shear mode)」があげられる。STO基板のように面内の一軸が固定される場合には平行四辺形として、LSAT基板のように二軸が固定される場合には平行

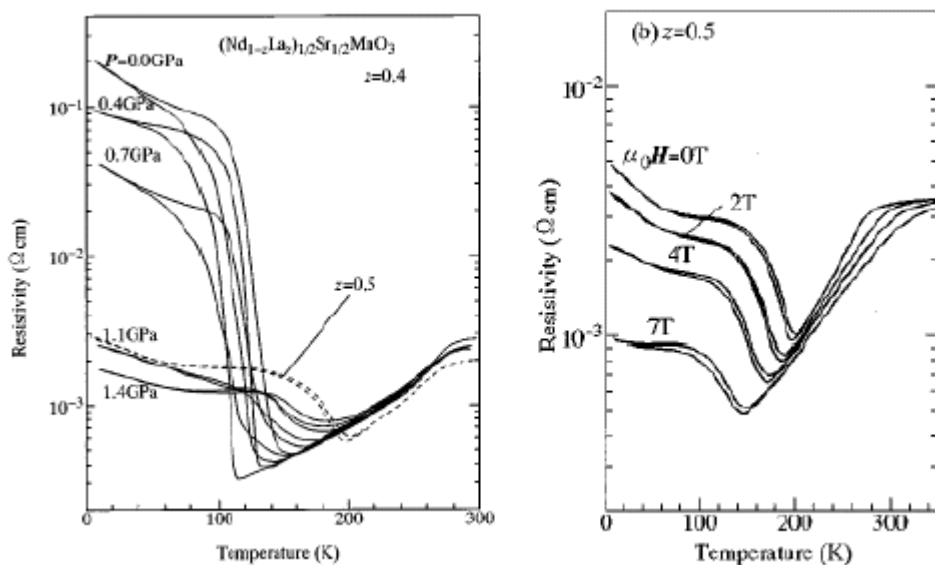


図 4.14 $(\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x)_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ バルクにおける抵抗率の温度依存性。右図は $y=0.5$ での磁場中の抵抗率を示しており、左図は $y=0.4$ での外部圧力印加による抵抗変化を示す[91]。

四辺形あるいは菱面体として変形することが可能である。

続いてLSAT基板上での透過率の異方性測定により軌道秩序面の同定を行った（図4.13）。 $x=0$ （NSMO）では測定したエネルギー範囲での異方性は判別がつかなかった。一方、 $x=1$ （PSMO）では1.3 eVまでの測定においては[1-10]軸方向の透過率が低い、さらに低エネルギー側では大小関係が入れ替わり[001]軸方向の透過率が低くなり、基底状態での異方性は非常に大きいことが明らかとなった（魚津氏による測定[90]）。但し同一試料での測定ではないことに注意）。したがって、STO基板上と同じく(100)面（あるいは(010)面）が軌道秩序面となる。(110)基板上では(001)面も軌道秩序面の候補であるが、結果から見ると、電荷軌道秩序に重要なヤーンテラー変形（ Q_3 モード）が可能な(100) or (010)面が選択されたことになる。

LSAT基板上に作製したNSMO膜で見られる、ヒステリシスを伴った金属状態はバルクでは $(\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x)_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ の系で報告されている[91]。図4.14に示すように $x=0.5$ での物性がよく対応しており（ケミカルプレッシャー）、また $x=0.4$ で外部圧力（1.1GPa）印加によりバンド幅を広げ金属状態を実現した様子によく対応している。1%程度の基板歪みは数GPaの圧力に相当すると見なしてよく、バルクでの結果と比較してみると、LSAT上の $x=0$ （NSMO）の場合には、基板歪が一電子バンド幅の増加と等価であることを示唆している。

それではシャープな絶縁体金属転移が実現されるLSAT基板上の $x=1$ （PSMO）での基底状態は、バルクでのA-type層状反強磁性金属相から基板歪によりどのような変調を受けてい

るのだろうか？低エネルギー側で（ $\omega=0$ ではないが）透過率は大きな異方性を示しているが、磁化及び抵抗率は等方的な振舞いを示す。この疑問に答えるため、次節では電荷軌道秩序パターンの基板歪による変調という観点から検討した結果を示す。

4-3 基板歪による電荷軌道秩序パターンの制御

LSAT基板上ではミスマッチがさほど大きくないため（ $\sim 0.7\%$ ）に、PSMO膜はコヒーレントエピタキシーが可能である。ここでは単結晶薄膜作製の基本に立ち返り、RHEED振動を最後まで勘定しながら薄膜を作製し、できる限り完全なエピタキシーを目指した。（しかしながら(110)基板の平坦化についての視点は欠けていた。STO(110)基板表面の原子レベルでの平坦化はBandoらによって報告されており[92]、平坦化プロセスによる酸素欠損が基板の絶縁性を損なう問題についてはH.W. Hwangのグループがごく最近アニール処理により解決可能であることを報告している[93]。この基板平坦化処理はLSATでも同様に行える筈であり原子レベルで平坦化された基板の使用は今後有用となろう）。基板温度を 700°C と最適化することで市販の基板（原子レベルで平坦化されていない表面）を用いてRHEED振動の観測が試料作製の最後まで可能となった（このような条件の調整はRHEED振動を観測しながら行う。勿論、振動が消えてしまわないように調整しなければならない）。振動周期は ~ 20 pulse/unitであり、連続した振動周期は3 unitまでであれば必ず回復した（3 unit以上成長を続けると二次元成長速度よりも原料供給速度が上回り振動は観測されなくなるおそれがある）。この条件を用いて、3 unitずつ成長させることで110 unit成長を行った（図4.15）。

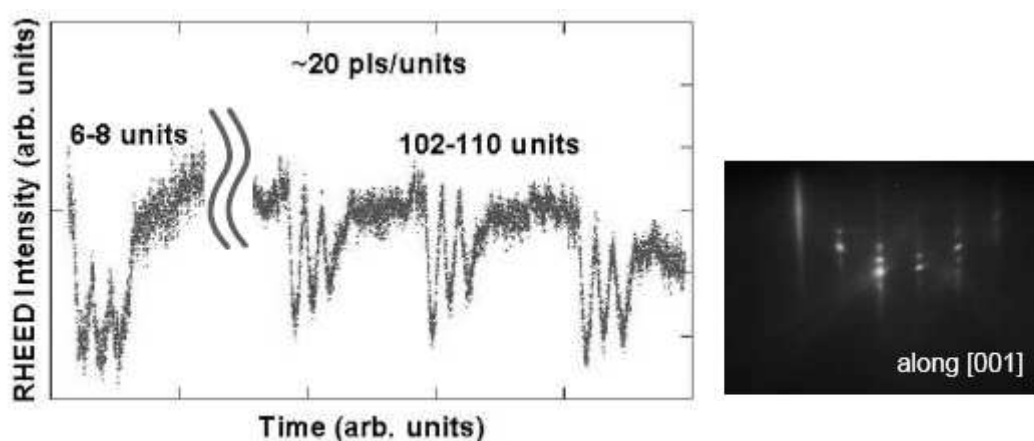


図 4.15 LSAT(110)基板上への $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 膜成長時に観察した RHEED 振動。右図は成長終了時の RHEED パターン。

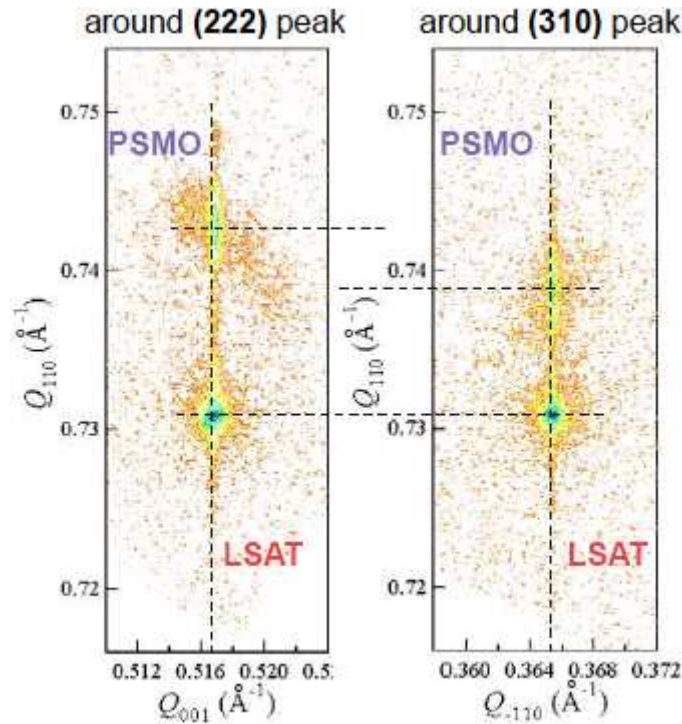


図 4.16 LSAT(110)基板上に作製した $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜の X 線回折による逆格子マッピング (左: (222)ピーク。右(310)ピーク)。

成長後のRHEEDパターンは、ラウエスポットとストリークからなり、基板と同等の平坦性（～nmレベル）を保っていることがわかる。

次に4軸X線回折により構造評価を行った。図4.16に示すように(222)、(310)ピークともに極めて幅の狭いシャープなピークが得られている。面内の格子定数は基板と一致しており、コヒーレント成長が確認される。また、STO基板上の膜と最も異なる点は、(222)ピークがスプリットしていない、すなわちシングルドメインになっていることである。しかしながら(222)と(310)から求められる $d(110)$ （面に垂直な格子定数）は明らかに異なっており（ $d(110)|_{222} = 2.693 \text{ \AA}$ 、 $d(110)|_{310} = 2.707 \text{ \AA}$ であり、その差 $\Delta d = 0.014 \text{ \AA}$ は有意である）、これに関してはSTO基板上と同様に、LSAT基板上においても基板に対して膜が少し傾いて成長していることを表している。前節で述べたように面内の二軸が基板にクランプされた場合の変形モードとして「ずり変形」が考えられるが、この傾斜成長は「ずり変形」の指標とも考えられる。

次に磁化及び抵抗の温度依存性のデータを示す（図4.17）。構造評価で示した薄膜の質の高さを反映して、極めてシャープな強磁性金属－反強磁性絶縁体転移が観察される。またバルクとは異なり、サーマルヒステリシスの幅は32 Kと広く、転移温度は110 K（ZFCでの

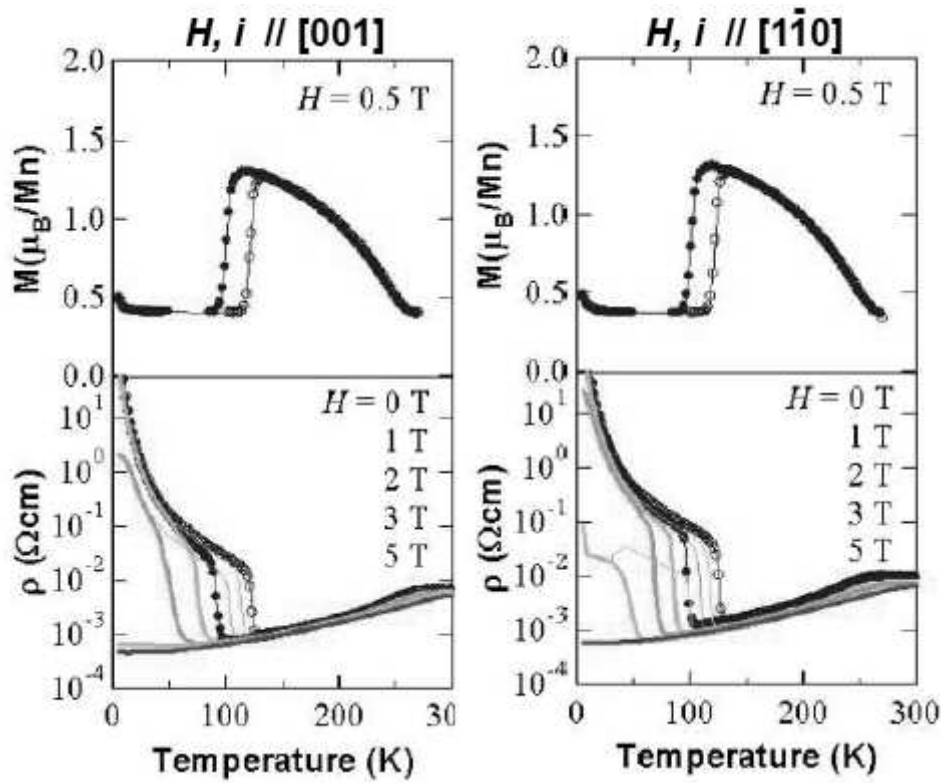


図 4.17 LSAT(110)基板上に作製した $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜の[001], [1-10]軸方向に測定した磁化（上段）及び抵抗率（下段）の温度依存性。

$T_{\text{co}}=94$ K, ZFWでの $T_{\text{co}}=126$ Kとの中点として定義している）とバルクの140 Kよりも30 K低下している。ここで注目すべきは、既に述べたように[001]、[1-10]軸に関して等方的なデータが得られていることである。バルクPSMOはA-type層状反強磁性金属であり、軌道面内と面間で異方的な伝導特性が期待される。ここで示したLSAT基板上のPSMO膜の軌道秩序面は基板面から 45° 傾いた(100) or (010)面と考えられる。したがってバルクと同様にA-typeが実現しているのであれば、[001]軸方向（軌道秩序面内）と[1-10]軸方向（軌道秩序面間）との間で抵抗に異方性が見られる筈であるが、結果は異なり等方的である。

バルクにおいては軌道秩序面に関して等方的な物性は、 $3x^2-r^2/3y^2-r^2$ の軌道秩序を伴うCE-typeの電荷軌道秩序パターンで報告されているが、 $(\text{Pr,Sr})\text{MnO}_3$ の電子相図にはCE-typeは存在せず、FMMとA-typeの二相のみからなっている。したがって組成ずれのような要因ではなく、基板歪によってバルクで報告されているA-typeの x^2-y^2 の軌道秩序を伴うストライプ型電荷軌道秩序パターンからの変調が実現していると予想される。この予想をさらに検討するために磁気抵抗を調べた（図4.18）。抵抗率の温度依存性の測定結果からは、3 Tの磁場により0.5 mΩcmの抵抗を示す金属状態が得られている。そこで5 TでFCした後、磁場を

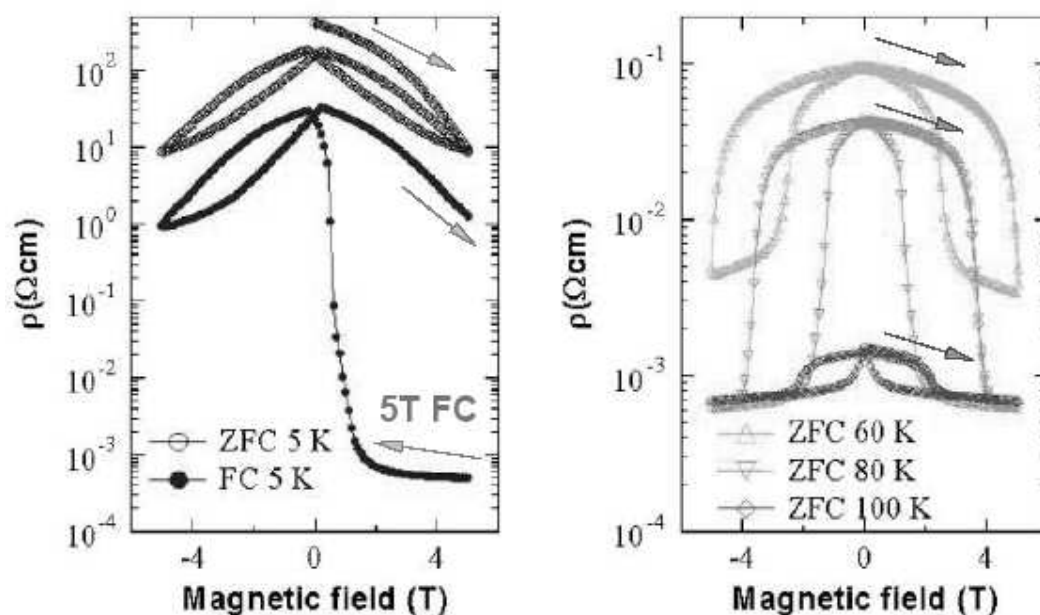


図 4.18 5 K での 5 TFC 及び ZFC プロセスで測定した磁気抵抗 (左図)。右図は 60 K、80 K、100 K にて ZFC プロセスで測定した磁気抵抗。

スイープすると 1.4 T 以下で急激に抵抗が増大する ($20 \text{ } \Omega\text{cm}$)。この様子は電荷軌道秩序のロバスト性をよく示している。その後 5 T まで再度磁場を印加しても低抵抗状態は得られない。前章で示したような二相共存状態 ($1 \text{ } \Omega\text{cm}$ 程度の抵抗率) において、強磁性金属ドメインが縮小し高抵抗状態になるという状態とは異なることを注意しておく。また ZFC での測定においては、5 T の磁場では金属状態へのスイッチングはおこらなかった。そこで温度をあげて 60~100 K で ZFC の磁気抵抗を測定したところ、広いヒステリシスを有するスイッチング特性が得られた。この結果をもとにバルクでのデータとあわせて相図を描くと CE-type COI での相図と同様に斜線で示した双安定領域が広がっていることがわかる (図 4.19。尚、5 K での高磁場側の閾値は未定である)。これらの等方的抵抗率、低温での高い抵抗値とロバストネス、磁場-温度相図における双安定領域の拡大などから、LSAT 基板上的 PSMO 単結晶薄膜は基板歪によって明らかにバルク物性から変調されたと言える。現時点で知られている電荷軌道秩序において最も可能性の高いパターンは $3x^2-r^2/3y^2-r^2$ 軌道秩序を伴う CE-type COI であろう。これは (Pr,Sr)MnO₃ の相図において、FMM と A-type に挟まれた領域に CE-type COI を基板歪により創出する可能性を示唆している (図 4.20：富岡泰秀博士の好意による [94])。すなわち基板歪により誘起された多重臨界点 (三相共存状態) と考えられる。

DC 抵抗率 ($\omega=0$) が等方的であるからといって、前節で示したような IR 領域での透過率スペクトルの異方性と矛盾するとは言えない。しかしながら、この 2 つのデータが一致するには 0.5 eV 以下で急速に [001] 軸方向の透過率が増加することが必要であり、何かしら電荷

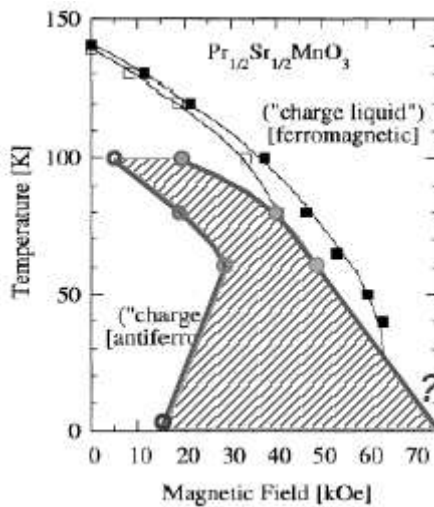


図 4.19 $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 単結晶薄膜の磁場-温度相図。バルク単結晶のデータ[86]もあわせて示した。

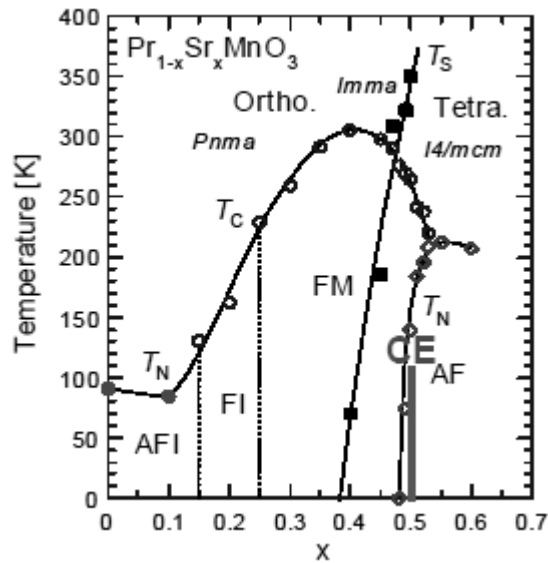


図 4.20 $(\text{Pr,Sr})\text{MnO}_3$ の電子相図（富岡泰秀博士の好意による）。バルク単結晶での相図[94]に薄膜の結果を重ねている。

軌道秩序パターンの変調を予想させるものである。バルクのCE-type COIとはまた異なる電荷軌道秩序パターンがあってもよいかもしれない。

前節で述べたように、外部圧力による一電子バンド幅の増加は、CE-type電荷軌道秩序絶縁相から強磁性金属相への変調をもたらした。繰り返しになるが基板をLSATに固定してNd/Pr比の変化を軸に眺めてみると、バルクで報告されているCE-type/A-type間のクロスオーバーとは明らかに異なることがわかる。素直に見ればCE-type COI/FMM二相共存状態からCE-type COIへのクロスオーバーであろう。すなわちイオン半径の小さいNd側で一電子バンド幅が広がり、イオン半径の大きいPr側で一電子バンド幅が狭くなっているように見えるのである。さて、それでは基板歪が外部圧力と等価だとするならば、LSAT上のNSMOとは対照的に、なぜ電荷軌道秩序が安定化される現象がおきているのだろうか？既に述べたように実験的には室温での格子比をパラメータとして整理できるのであるがその物理的意味は明らかではない。圧力誘起による電荷軌道秩序絶縁体相の例としては、 $(\text{Nd,Sr})\text{MnO}_3$ における報告がある[95]。これは強磁性金属相の一種の過冷却状態が圧力という摂動によって破れる結果、真の基底状態である電荷軌道秩序絶縁体相が発現するものとして説明されている。またPSMOの結晶系はNSMOと異なり擬正方晶（正しくは単斜晶）であることに注目すると、LSAT(110)基板により付与されたorthorhombicityがA-typeからCE-typeへの変調の源という考え方もあろう。A-typeを説明する際にtetragonalityの重要性が理論的に指摘されたのと同様に、今後はorthorhombicityを考慮にいれた理論的な裏付けと新たな電子相図の作成が必要になる。また実験的には、異方的な基板歪がCOIを安定化するというシナリオに対して、

低温での格子定数測定及び光電子分光によるバンド幅の直接測定などの測定が必要であろう。また、クロスオーバーがおこる範囲は $1/3 < x < 1/2$ としたが、より精密にNd/Pr比を検討する実験も重要となる。

4-4 本章のまとめ

面内の対称性が異方的である(110)基板を用いることにより、単結晶薄膜において一次転移である電荷軌道秩序が実現可能であり、バルクと同等の金属絶縁体転移が利用可能となることを示した。この技術はバンド幅の狭いPCMOからバンド幅の広いNSMO、さらには多重臨界点を示す $\text{Pr}_{0.55}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.45}\text{MnO}_3$ にまで適用可能であることを示した。

また、LSAT (110)基板上へのコヒーレントエピタキシー技術を確認し、LSAT基板上ではシングルドメイン化した薄膜が得られること、ミスマッチの大きなSTO基板上では一軸がクランプされたエピタキシャル薄膜が得られることを明らかにした。

さらにバルク物性を再現するだけでなく、基板歪を利用して電荷軌道秩序ならびに金属絶縁体転移を変調可能であることを示した。具体的にはSTO基板上での異方的格子緩和を利用した異方的クロスオーバー、STO基板とLSAT基板間の違いを利用した金属絶縁体転移の基板依存クロスオーバーを示した。これらの基底状態の変調は室温の格子比をパラメータとして相関があることを示し、基板歪による一電子バンド幅の変化を介した相制御であることを説明した。また、薄膜の軌道秩序面はSTO, LSAT両基板上共に (100) or (010)面である。

さらにシングルドメイン化した薄膜試料においては、異方性の測定が面内で可能となることを利用してPSMO/LSAT(110)において電荷軌道秩序パターンがCE-type COIに変調される可能性を指摘した。すなわち基板歪による多重臨界点（三相共存状態）の創出の可能性を示した。

第5章 (La,Sr)MnO₃/SrTiO₃ 界面の物性

前章で示したように、単結晶薄膜での電荷軌道秩序の絶縁体金属転移は、基板歪を注意深く利用することにより制御可能である。一方、電子デバイスなどにおいては、薄膜そのものの物性にも増して界面の物性制御が重要であることは、例えば FET などを見ても明らかであろう。特に強相関電子界面での物性制御は殆ど未着手の状態にあり、デバイス化にあたっては事前にその物性を明らかにする必要がある。モット絶縁体界面でのバンドダイアグラムがどのように形成されるかは難しい問題であるが、ここでは強相関界面よりは単純な系であり、かつまたプロトタイプデバイスとしてトンネル磁気抵抗 (TMR) 素子に直結する (La,Sr)MnO₃ と、バンド絶縁体である SrTiO₃ からなる界面物性を調べた。(La,Sr)MnO₃ は Mn 酸化物において代表的な強磁性金属材料であり、ハーフメタルと考えられている[96]。スピン分極率の測定方法としてはアンドレエフ反射による測定、あるいは TMR 以外に有効な方法は知られておらず、界面での磁気物性の評価は困難であるが最近では MSHG などの界面のみをプローブ可能な光学的手法も確立されている[97]。実験的にはスピン分極率として 70~80% 程度の値が報告されている[98]。また光電子分光による測定結果は、スピンがほぼ完全に偏極していると報告している (この測定結果の有効性については議論がわかれている[99])。ジュリエールのモデルにおいては、スピン分極率のみが TMR を決定する要因となるが、フェルミ速度 v_F を考慮する必要性も指摘もされており、決着はしていない[100]。

ハーフメタル材料が、本当に巨大な TMR を生み出すかどうかについて最初の実験的な答えを示したのは IBM の Sun である[54]。彼らは低温で 80% 以上の TMR を報告した。TMR の定義は $(G_{\text{ap}} - G_{\text{p}}) / G_{\text{ap}}$ であり、この定義ではハーフメタルでの $\text{TMR} (= 2P^2 / (1 - P^2))$ は無限大になる。ここで G_{ap} 、 G_{p} はスピンが反平行、平行時のコンダクタンスであり、 P は磁性体のスピン分極率を表す。しかしながら、100% の値が 1000% になったからといって出力が 10 倍になるわけではない。その意味で工学的には $(R_{\text{ap}} - R_{\text{p}}) / R_{\text{ap}}$ による定義を用いて 100% が最高値に対応するような表現の方が好ましい。ここで R_{ap} 、 R_{p} はスピンが反平行、平行時の接合抵抗値を表す。尚、ハーフメタル材料としては、CrO₂ やホイスラー合金なども知られているが、実際に巨大な TMR が得られているのは Mn 酸化物のみである。Sun の報告はハーフメタル材料を用いることの有用性を広くアピールした点で高く評価される。

一方で彼らの TMR は、 T_C より遥かに低い 200 K 付近で消失してしまうという問題を残した。(La,Sr)MnO₃ の T_C は薄膜でも $x = 0.4$ においてはおよそ 340 K であり、200 K では磁化は殆ど減少していないことから、TMR 低減の要因が単に接合の不完全性によるものであり、

プロセスの改善により解決可能なものであるのか、それとも intrinsic なものであるのかという疑問である。この問題に対して様々なアプローチがとられたが、以下の 2 点が重要であると考えられる。1) 構造の完全性、2) 界面での電子物性。1) は接合界面において構造の乱れがある場合には、トンネル電子が散乱されスピントリップするであろうという前提に基づいており、わかりやすく、ある意味楽観的なアプローチと言える。2) は、原子レベルで平坦な界面において初めてあらわになる電子物性に intrinsic な原因を求めるアプローチである。すなわち界面構造の完全性を踏まえた上で、界面電子物性に基づく解決策が必要となる。この意味で界面物性の研究がデバイス開発においても重要な意味をもつことになる。ここで注目すべきは、NEC から報告された low-dope ($x = 0.2$) の $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ を用いたトンネル接合では、 T_c 近傍まで TMR が得られるという報告である[56]。彼らが low-dope ($x = 0.2$) の材料を選択した理由は、実は薄膜作製上かららしいのだが、ドーピング濃度を平均場近似から見積もられる最適の T_c を示す $x = 0.33$ からずらした検討の意味は非常に大きい。

界面物性の研究には、実際のトンネル接合とともに超格子によるアプローチが有効である。超格子は界面を多数集積した構造と見なすこともできるため、単一界面では（量的に）通常プローブできない物性変化を観測できるためである。超格子の研究においては、まずその構造を可能な限り完全に作製することが求められるが、RHEED 振動を数えながら一層一層成長可能な作製技術がここで活用される。本章ではホールドーピング量、 $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ (LSMO) 層数、STO 層数の 3 つのパラメータを系統的に変えて超格子を作製し、界面での物性を調べた。その結果、キャリア閉じ込めによる次元クロスオーバー、電荷移動によるスピントランスポール等の知見が得られた。そして超格子で得られた知見をもとにトンネル磁気抵抗素子を試作し室温まで動作が示された TMR についての結果をまとめる。

5-1 超格子： SrTiO_3 層数依存性

LSMO 層数 (m) を 5 unit に固定し、STO 層数 (n) を 1, 2, 3, 4, 5 unit と変えて STO(001) 基板上に $[(\text{LSMO})5/(\text{STO})n]$ 超格子を作製した。LSMO のドーピング濃度 (x) は 0.2, 0.3, 0.4 と変えた。LSMO は膜厚が薄く二次元的な状況においては、 T_c が低下することが知られており、5 unit は二次元的な状況を調べるに都合の良い層数である。一方 STO は LSMO 層間のキャリアの行き来に対する障壁層とみなすことが出来、その層数は LSMO 層内へのキャリアの閉じ込めを制御するパラメータとなる。尚、積層回数は標準的に LSMO 100 unit (~ 40 nm) 分に相当する 20 回とした。超格子は全て RHEED 振動を数えながら作製した。超格子の周期は X 線回折の 2θ - θ プロファイルにおいて得られる超格子反射から確認している。

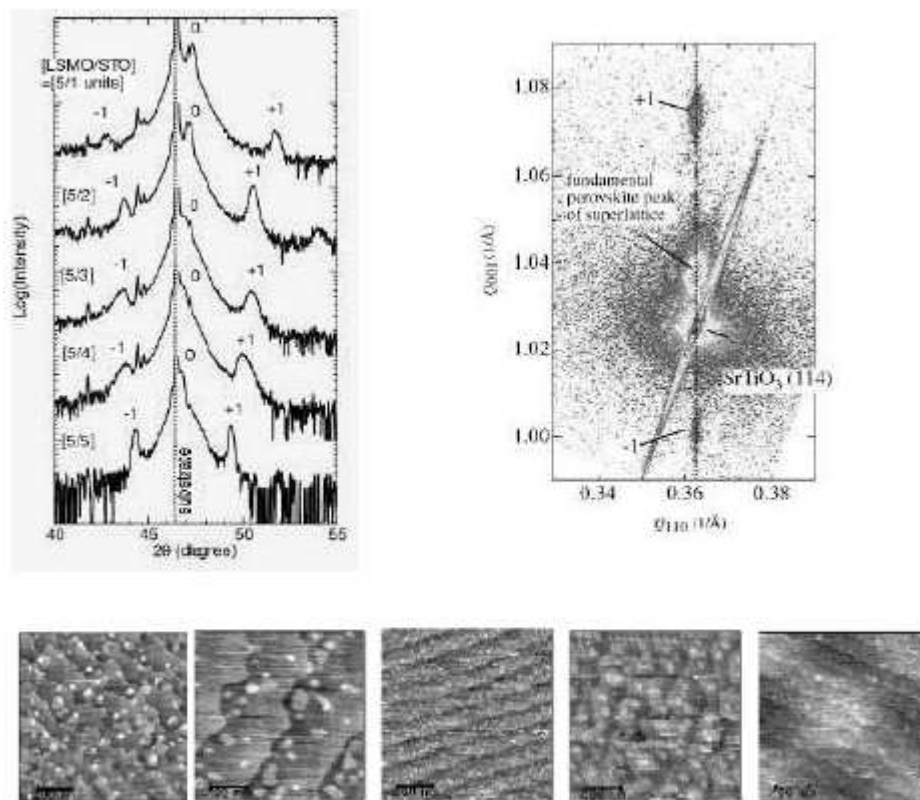


図 5.1 STO(001) 基板上に作製した $[(\text{LSMO})/\text{STO}]$ 超格子の X 線回折 (2θ - θ , (114)mapping) 及び AFM 像 (左から STO 層数 $n = 1, 2, 3, 4, 5$ に対応)。

図5.1に $x = 0.4$ の超格子試料におけるX線回折 (2θ - θ , (114)mapping) とAFM観察結果を示す。STO層数に対応して超格子ピーク位置のシフトが明確に観察される。また $[(\text{LSMO})5/\text{STO}4]$ 試料を例に(114)ピークのマッピングを示す。この結果は超格子が基板にコヒーレントな面内格子を有していることを示している。すなわちドーピング濃度に応じた基板歪が導入されるが ($x=0.4$ がもっとも歪みが大きく約1%)、同一ドーピング濃度の試料に関しては、各層数による格子定数依存性を考慮する必要はない。また $x = 0.4$ 、 $[(\text{LSMO})5/\text{STO}5]$ の試料に対してHRTEM観察を行い、界面での相互拡散などはないことが確認されている。さらにAFM像からは、全試料でstep and terrace構造が観察され、layer-by-layer mode成長により超格子が作製されていることが裏付けられる。尚、表面はB-site終端 (MnO_2 面) されていると考えられる。このようなRHEED振動, XRD、AFMによる構造評価をパスしたものについてのみ物性測定を行った。したがって界面での構造の不完全性を排除し界面電子物性の議論が可能になる。

図5.2に0, 1, 3, 5, 及び7 Tの磁場下での抵抗率の温度依存性を示す。尚、抵抗は膜面内方向に測定している。まず $x = 0.3$ および0.4のデータに注目してみる。STO層数 (n) が1層の場合

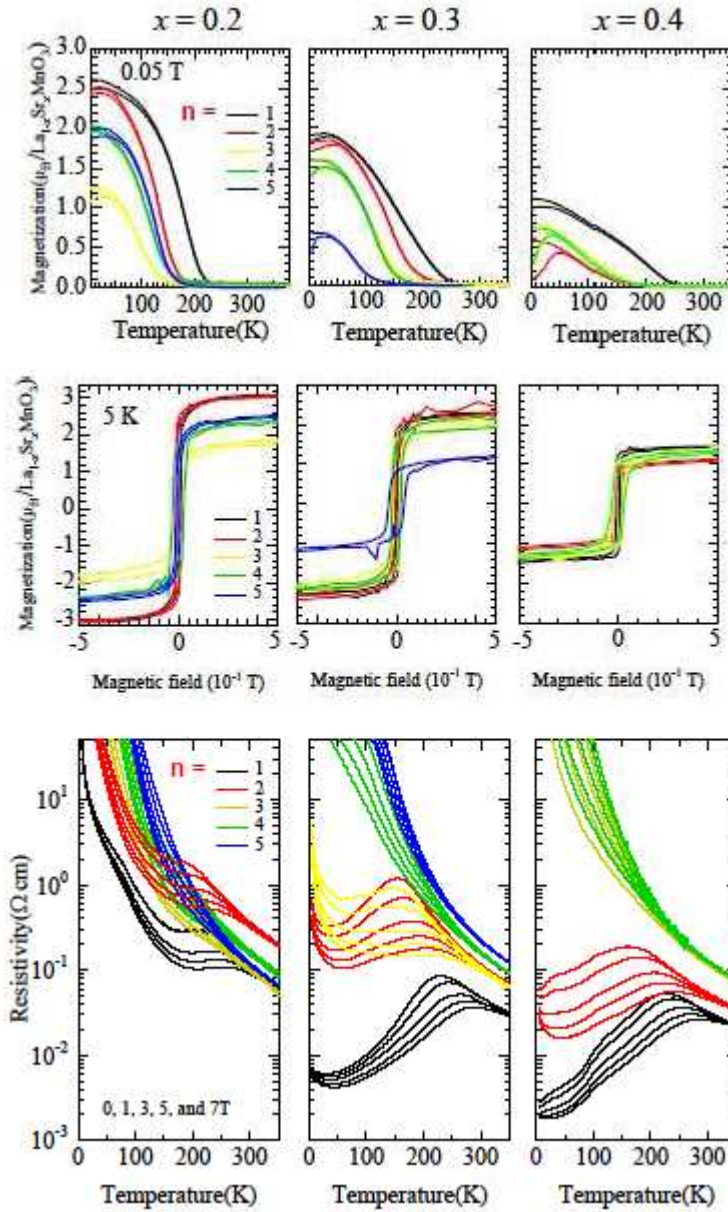


図 5.2 [LSMO]/STO超格子($x = 0.2, 0.3$, and 0.4)のSTO層数(n)依存性：
磁化の温度依存性（上段）、 M - H ヒステリシス（中段）、磁場中抵抗の温度依存性（下段：
 $x=0.4$ のグラフは $n=4$ までのデータを示す）。LSMO層数(m)は5 unitで一定。

合には金属となる。これはSTO1層では障壁層としては薄くLSMO層内へのキャリアの閉じ込めが不完全であることを示している。実際、超格子はlayer-by-layer modeで作製しているため、一層ではかならず「穴」が存在しているはずである（これを避けるにはstep-flow modeで一層分に対応する時間を厳密に制御して構造を作製する必要がある）。しかしながら単層膜と異なり T_C も低下しており（磁気特性の評価において示す）、抵抗率も桁で高く、さらに低温まで磁気抵抗が得られており、STO一層の挿入でさえも物性に与える影響は大きい。

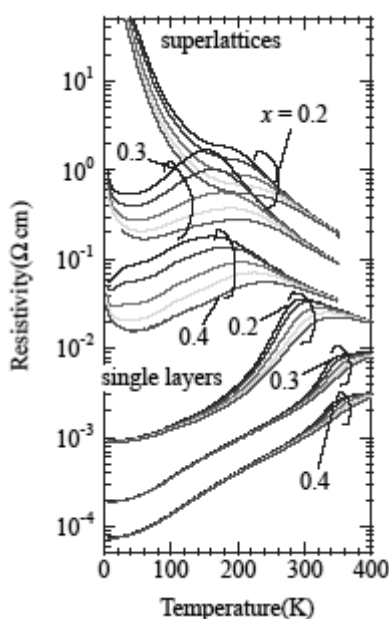


図 5.3 LSMO 単層膜と[(LSMO)5/(STO)2] 超格子の磁場中抵抗率の温度依存性。

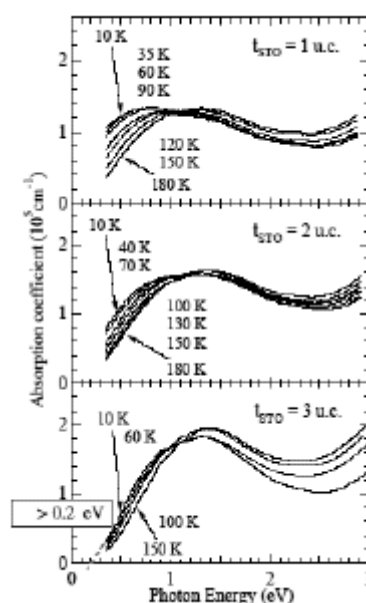


図 5.4 [(LSMO)5/(STO)n] (n = 1, 2, and 3) 超格子の吸収スペクトルの温度依存性。

次にSTO層数を増加し $n=2$ とすると、抵抗率は徐々に増加しはじめるとともに磁気抵抗も増加する。特に $x=0.3$ のデータは、層状Mn酸化物である $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ の物性によく似ている[101]。この物質はペロブスカイトのユニットセル間に2組の MnO_2 シートを岩塩構造の $(\text{La},\text{Sr})_2\text{O}_2$ で挟んだ構造をとっている。[(LSMO)5/(STO)2]超格子は二次元的な性質を帯びることで、人工的に層状Mn酸化物の物性を再現していると考えられる。この結果は、層状化合物の物性を得るには必ずしも同一の構造を作製する必要がないことを意味している。さらにSTO層数を増し $n=3$ とすると、 $x=0.3$ では $n=2$ と同様に $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ に類似のデータが得られているが $x=0.4$ では一気に絶縁体的挙動へと変化する。 $n \geq 4$ では $x=0.3, 0.4$ ともに絶縁体的挙動を示しており、これは十分厚くなったSTOが障壁層として働くことにより、各STO層内へキャリアが閉じ込められ局在化した結果によるものと考えられる。

一方、 $x=0.2$ では僅か一層のSTOの挿入により系は絶縁体となる。これは $x=0.2$ ではキャリアドーピングが最適化されていないことにより、STO一層の不完全な障壁層であっても散乱が大きな影響を与えているためと考えられる。比較のために単膜と[(LSMO)5/(STO)2]超格子の輸送特性をともに図5.3に示した。超格子の輸送特性は単膜と同様に $x=0.4$ で最も抵抗が低く $x=0.2$ でもっとも抵抗が高い。このような輸送特性を踏まえたうえで磁気特性を調べてみると、興味深い結果が得られた。STO層数を増すにつれてどのドーピング量においても磁化が減少する結果はキャリアの閉じ込めという描像と一致している。しかしながら

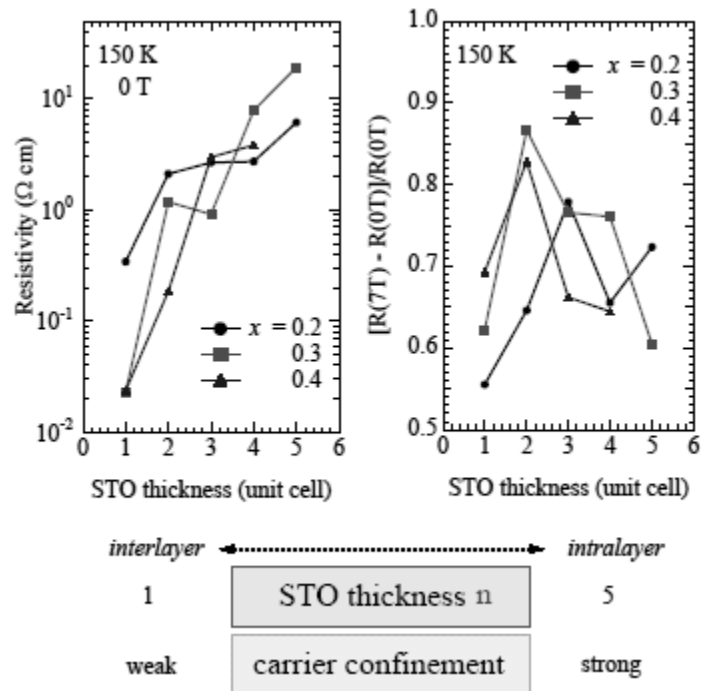


図 5.5 150 K における抵抗率と磁気抵抗の STO 層数(n)依存性。

磁化は $x = 0.2$ がもっとも大きく、 $x = 0.3, 0.4$ とキャリアを増加させるにつれて減少する。 $x = 0.3, 0.4$ における磁化の減少は $1 \mu_B/\text{Mn}$ 程度の磁化 ($n = 1$) が二重交換相互作用によるキャリアホッピングの維持に十分であると仮定すれば、輸送特性との対応もつく。 $n = 3$ のとき $x = 0.3$ では $n = 2$ と同様に層状Mnペロブスカイト的な振舞いが得られ、 $x = 0.4$ では絶縁体的挙動が得られることとも矛盾しない。特に $x = 0.4$ での磁化の減少は、界面でのスピンキャンテイングによるものと考えられる。これは低温まで大きな磁気抵抗が得られることから推測される。またSTO上のLSMO膜には伸張歪が作用しており、 $x = 0.5$ でのA-type反強磁性金属相の近傍であることから、磁化がキャンテイングし減少していてもその金属伝導性は保たれているという解釈も可能であろう。このようなスピンキャンテイングの源として界面での電荷移動が考えられる。今、LSMOのB-site終端した表面がMn-O₂面であると考え、STO層のSr-O面が接触した界面を想定する。Sr-O面は(La,Sr)-O面において $x = 1$ に相当すると考えられる。ここでホールドーピングは隣接B-siteへ等価に行われると仮定すると、界面のMn-O₂面にはLSMO層内の(La,Sr)-O面から $x/2$ ($= 0.2$) とSr-O面からの $1/2$ ($= 0.5$) がドーピングされることになる。したがって $x = 0.4$ においてはオーバードープされることにより $x > 0.5$ のA-type反強磁性が誘起され、LSMO界面のスピンはキャンテイングを起こしているというシナリオである。電荷移動により注入されたキャリアが、界面深さ方向にどこまで分布して

いるかという点については明らかではないが、数unit程度におさまっているものと考えられる。さらに $x = 0.4$ の試料を対象として、その電子状態を探るべく吸収スペクトルの測定を行った(沖本氏による測定)。STO層数が1層のときには低エネルギー側での吸収は大きく(外挿すると)charge gapはないように見えるが、障壁層を増やすと $n = 3$ では 0.2 eV 以上のcharge gapが示唆される(図5.4)。またここで得られている吸収スペクトルは、STO層数が1層の場合でさえもバルクや単膜で得られるスペクトルとは異なっており興味深い。

ここでSTO層からドーブされるホールが、どのような経路でLSMO層のどの準位に移動するかということも問題になるであろう。STO層からのドーブはSTO層のTiの t_{2g} がLSMOの e_g のエネルギーレベルよりも高いことが必要となる(バンドベンディングなどを無視した場合)。しかしながらこの仮定だけでは $x = 0.2$ での磁化が $2 \mu_B/\text{Mn}$ 以上もありながら絶縁体的になるという(強磁性絶縁体)挙動、すなわち強磁性が伝導に寄与していないという結果は、俄かには理解しがたいものである。「Sr-O面からドーブされたホールは伝導への直接の寄与がない」というこの結果は、今後の検討課題であり様々な界面の研究により理解が進むことを期待したい。最後に磁気抵抗についてまとめる。 $x = 0.3$ を例にとれば、磁気抵抗は $n = 2, 3$ で極大値を示す。 $n = 1 \sim 3$ と障壁層が薄い場合には、界面でのスピンキャンティングをスピン依存トンネル現象として見ることもできるだろう。 $n = 1$ の場合には、3次元的にキャリアは動くことができるためこの寄与は小さいと考えられる。このLSMO層間のキャリアの拡がり、 $n = 4, 5$ では消失し絶縁体的挙動を示す結果、次元クロスオーバーによる寄与はなくなる。一方、界面でのスピンキャンティングと磁場によるスピンアライメントによる磁気抵抗は、STO層数に大きく依存しないと考えられる。したがって超格子の磁気抵抗をLSMO層内での磁気抵抗と層間の磁気抵抗の和と見なせば、クロスオーバー領域である $n = 2, 3$ で磁気抵抗が極大を示すものと考えられる(図5.5)。

5-2 超格子：(La,Sr)MnO₃層数依存性

前節では障壁層であるSTO層数を変えて検討した結果をまとめた。一方、LSMOの層数もパラメータとして利用可能である。LSMO5層の条件は低次元性などを調べるに適していたが、スピントンネル接合などの界面を想定した場合には、もう少し厚いLSMO層数での界面物性の知見が有用であろう。そこでSTO層数を2層と固定し、LSMO層数($m = 2, 3, 5, 10$)を変えて調べた結果をまとめる。図5.6に0, 1, 3, 5, 及び7 Tの磁場下での抵抗率の温度依存性を示す。全てのドーピング濃度においてLSMO層数が $m = 10$ の場合、抵抗率は単膜と比べて高いものの、磁気抵抗などは T_p 近傍でのみ大きく、単膜と同様な振舞いが得られており二重交換相互作用がよく成り立っている。一方、 $m = 2, 3$ の場合には、全てのドーピング濃度に

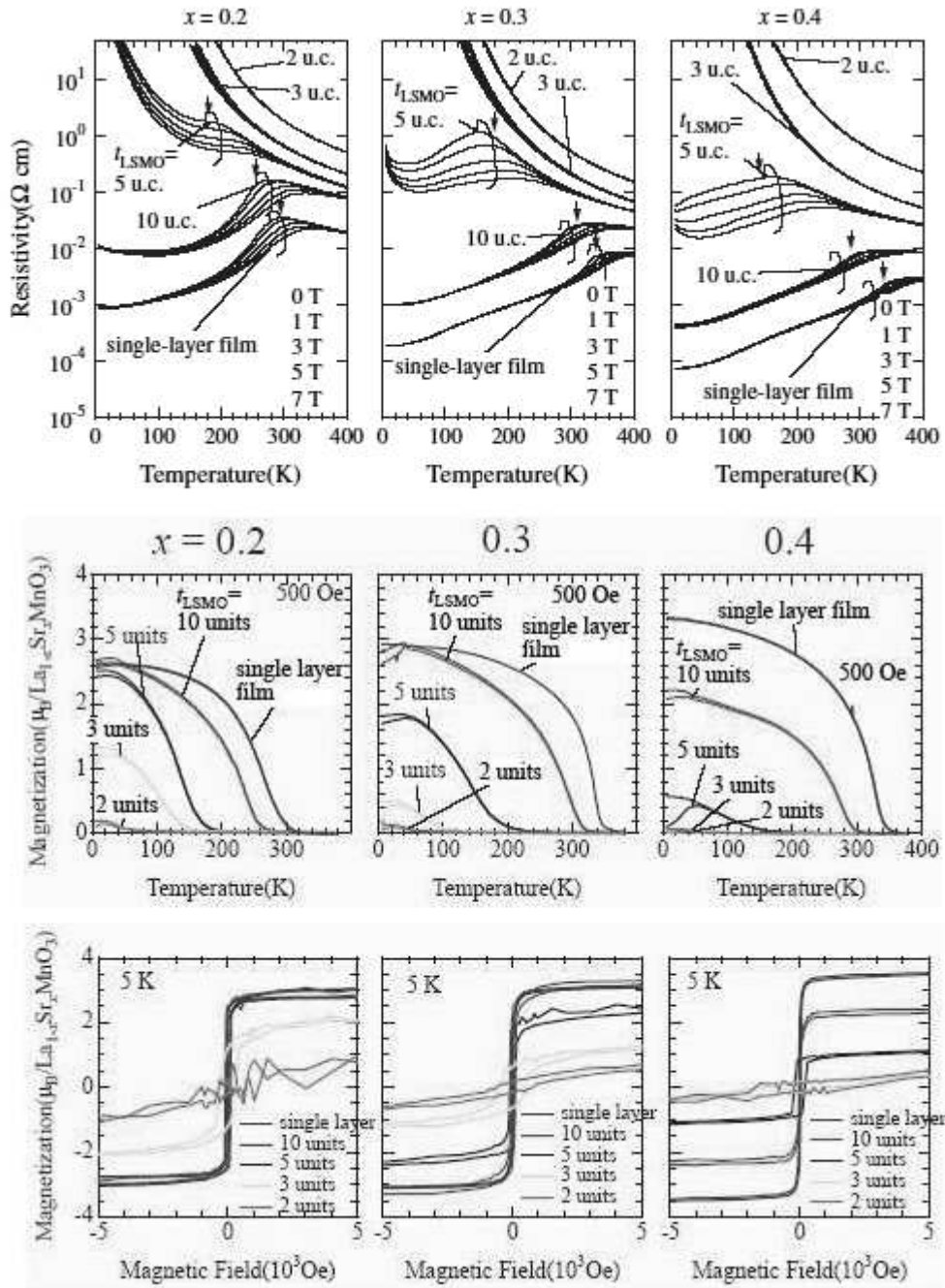


図 5.6 [(LSMO)/STO]超格子($x = 0.2, 0.3$, and 0.4)の LSMO 層数(m)依存性：磁化の温度依存性 (上段)、 M - H ヒステリシス (中段)、磁場中抵抗の温度依存性 (下段)。STO 層数(n)は 2 unit で一定。

において系は絶縁体となる。これはキャリアが各LSMO層内へ閉じ込められことで実現した二次元性によるものと考えてよいであろう。前節の結果と比較すると、キャリア閉じ込めによって絶縁体的挙動を示すに必要なSTO層厚は、LSMO層厚に依存していることがわかる (LSMO層厚 $m = 5$ では $n = 4$, $m = 3$ では $n = 2$; $x = 0.3$)。次に磁化の振舞いをみてみると、明

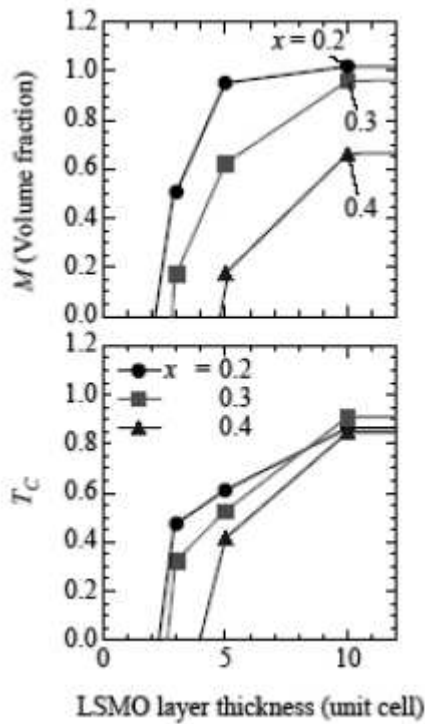


図 5.7 [(LSMO)/STO]超格子における磁化及び T_c の LSMO 層数(m)依存性。

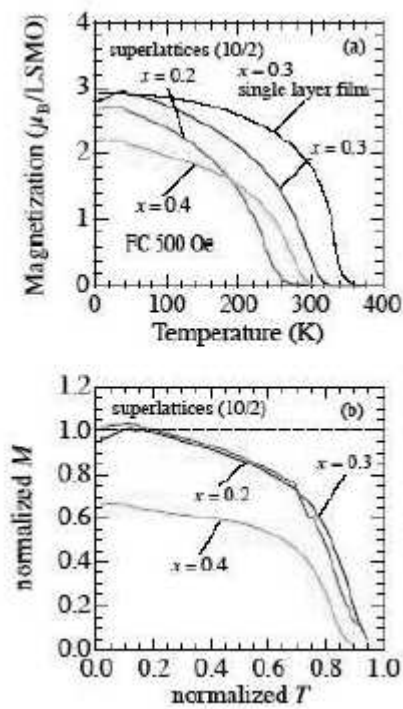


図 5.8 [(LSMO)10/STO2]超格子における磁化及び T_c のドーピング濃度依存性。

確にLSMO層数に依存しており、層が薄くなると強磁性は抑制される。これらの結果は、界面での電荷移動の空間的な広がりがある程度狭まるとは5 unit以下であることを示唆している。磁化及び T_c のLSMO層数依存性をプロットすると、はっきりとLSMO層数依存性が見てとれる(図5.7)。実際、層状Mn酸化物である $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ では T_c が低く、二次元的な閉じ込めが T_c 低下の共通のメカニズムであると考えられる。また磁化の低下はスピンキャンティンクによるものであろう。この見方に立つと、スピンキャンティンクのLSMO層数依存性は、界面とともにバックグラウンドとなる強磁性金属の有無が影響を与えているということになる。

5-3 スピントンネル接合

前節により、LSMO/STO界面では電荷移動によりホールドープが発生し、 $x=0.4$ ではスピンキャンティンクがおこることが明らかとなった。一方、 $x=0.2$ では磁化の減少やスピンキャンティンクは顕著ではない。この結果は、NECのlow-dopeでのスピントンネル接合において T_c 近傍までTMRが得られるという報告を説明する。しかしながら $x=0.2$ では単膜で既に T_c

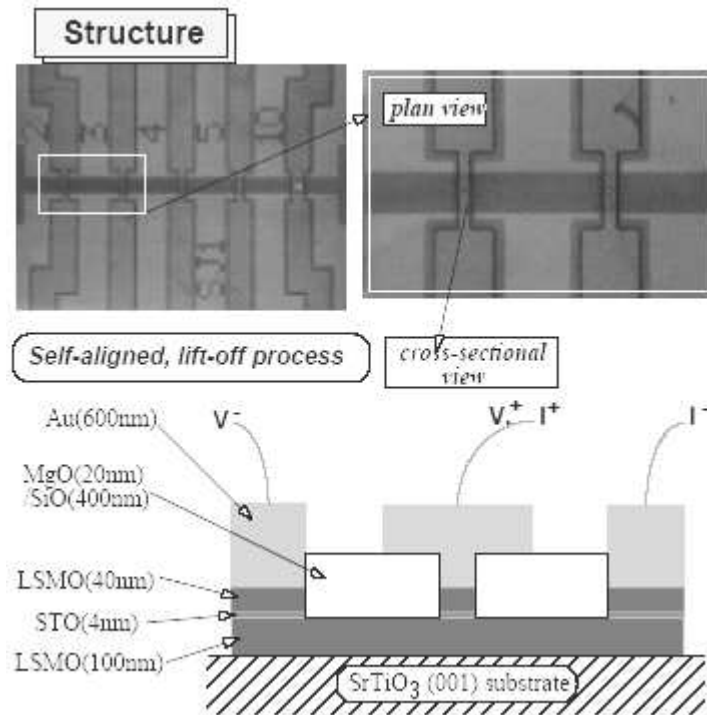


図 5.9 トンネル接合素子の光学顕微鏡写真と断面模式図。

が室温よりも低い (290 K)。スピncyンティングと T_c の2つの点を考慮すれば $x = 0.3$ が候補になる。さて、前節で示した [(LSMO)10/(STO)2] 超格子の見方を変えて、[(LSMO)5/(STO)2/(LSMO)5]からなる界面の集まりと考えれば、この超格子はスピントンネル接合での界面磁性をうまく表している可能性がある。そこで、[(LSMO)10/(STO)2]超格子の磁化の温度依存性を単膜の磁化及び T_c により規格化したデータとあわせてプロットしてみた (図5.8)。このグラフを見ると、超格子 (すなわち[(LSMO)5/(STO)2/(LSMO)5]からなる界面の) 磁化は単膜と比べて、 T_c の1/2の温度においてすでに低下しはじめていることがわかる。特に $x = 0.4$ では5 Kにおいても単層膜の64%にまで低下している。一方、 $x = 0.2$ と $x = 0.3$ においては単層膜に対する磁化の温度依存性は殆ど同じ傾向を示している。従って、室温以上の T_c (320 K) を示す $x = 0.3$ は、 T_c とスピncyンティングの妥協点となるドーピング濃度であると考えられる。そこで $x = 0.3$ とし、LSMO(40 nm)/STO(4 nm)/LSMO(100 nm)からなるスピントンネル接合をSTO(001)基板上に作製し、TMRの測定を試みた。接合サイズは2, 3, 4, 5, 10 \times 10 μm であり、15 mm角のSTO基板上に405個の接合が形成される。図5.9からもわかるように、ベース電極と上部電極は直交しているため、電流経路は90° 曲がっている。これは接合抵抗が低い場合にはスプレッドレジスタンスとして接合抵抗の定量性に関わる問題となる(通常、LSIなどでTEGパターンを設計する際には接合間の電流経路が直

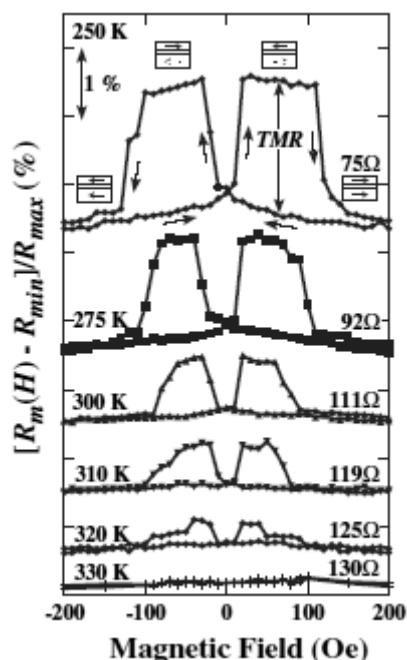


図 5.10 室温近傍でのトンネル磁気抵抗の温度依存性（接合素子サイズ： $2 \times 10 \mu\text{m}$ ）。

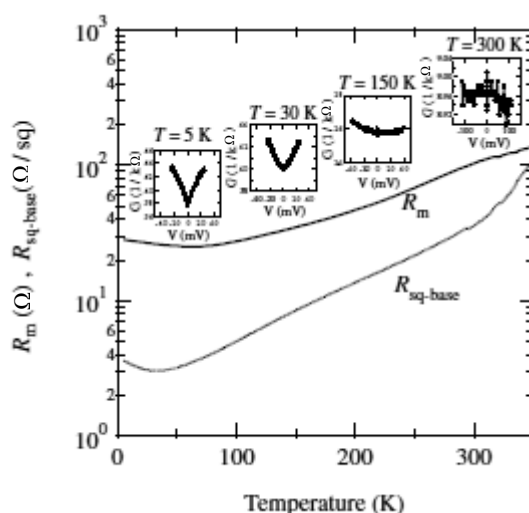


図 5.11 接合抵抗及びベース電極のシート抵抗の温度依存性。挿入図は 5 K, 30 K, 150 K, 及び 300 K でのコンダクタンスカーブ。

線状になるように設計するのだが、本実験は初回のトンネル接合素子の設計であったためこのような事項は二次マスク設計へ持ち越すこととなっていた)。素子の断面概略図もあわせて示す。下部磁性電極としてLSMOがありトンネルバリアのSTO、上部磁性電極であるLSMO、層間絶縁膜としてSiO/MgOがセルフアラインにリフトオフプロセスにより形成される。尚、上部一下部電極間の保磁力差は各々の磁化（電極体積に依存）による磁気異方性及び形状異方性の違いにより付与されるものと考えられる。TMRは1 μA の定電流を供給し磁場を-0.1 Tから0.1 Tまでスキャンしながら測定した。殆どの接合は抵抗が高すぎる、あるいはリークしているなどの問題によりTMRを示さなかったものの、幸いなことに2つの接合において室温以上までのTMRが得られた。図5.10に $2 \times 10 \mu\text{m}$ の接合で得られたTMRを示す。縦軸は測定抵抗 R_m と $\pm 0.1 \text{ T}$ の磁場範囲内において最も高い抵抗 R_{max} 及び最も低い抵抗 R_{min} とで表す。尚、磁化反転によるヒステリシス以外の負の磁気抵抗は上部あるいは下部電極膜自体の T_c 近傍でのCMRによるものと考えられる。測定は一旦冷却して5 Kからスタートし、温度をあげながら順次行った。図5.10は室温近傍でのTMRを示しているが、明瞭なヒステリシスが観察され、接合部においてピニングなどが少ないことを示している。300 Kにおいても1%程度のTMRが観測される。また温度とともにLSMOの保磁力の低下に対応してヒステリシス幅は狭まる。[(LSMO)10/(STO)2]超格子の T_c 近傍は320 Kであるが、この接合においても330 KでTMRは消失している。尚、低温でのTMRは初回の測定では20%弱の値が得ら

れたが、2回目の測定（一旦300 Kまで昇温した後）では12%と低下している。これは測定時の電流印加により絶縁性の不完全な箇所等が破壊される、また、リークパスが形成される等によるものと考えられる。トンネル抵抗自体は温度に依存しない筈であるが、実際には素子の接合抵抗は温度とともに低下し、リークあるいはスプレッドレジスタンスの影響が見て取れる。実際、接合抵抗自体が100 前後と低いために、上述のスプレッドレジスタンスの影響が大きく正確なTMRの値を見積もることは難しい[102,103]。しかしながら温度依存性に関してはスプレッドレジスタンスによる差異はないと考えられることから、この接合で得られたTMRの温度依存性には意味があり、超格子の磁気特性により得られる T_c との一致は、超格子による界面研究の有効性を示すものであろう。ここでトンネル抵抗以外の寄与が大きいと思われることから接合抵抗の温度依存性とコンダクタンス測定を行った。図5.11はベース電極のシート抵抗 (R_s) と接合抵抗 (R_m) の温度依存性を示したものである。接合抵抗は低いものの、ベース電極のシート抵抗 (R_s) より高い値である。また挿入図として5 K, 30 K, 150 K, 300 Kでのコンダクタンス ($G-I$) 曲線を示す。5 K, 30 Kでは非線形性が認められるが、150 Kでは非線形性は弱くなり300 Kでは最早確認できない。試みに30 Kでのデータを用いてBrinkmanの式[104]

$$\frac{G(I)}{G(0)} = 1 + \frac{9A_0^2}{128\phi^2} (\text{eV})^2,$$

$$A_0 = 4\frac{\sqrt{2m}}{3h/2\pi} d, \quad G(0) = \{3.16 \times 10^{10} \sqrt{\phi} / d\} \exp(-1.025\sqrt{\phi} d), \quad \Delta\phi = 0, d > 1 \text{ nm}$$

によりバリア高さ ϕ と障壁幅 d を見積もると、 $\phi \sim 1.65 \text{ eV}$ 、 $d = 2 \text{ nm}$ が得られた。文献値としては $\phi \sim 0.2 \text{ eV}$ が報告されており、接合抵抗が低いにもかかわらず高い ϕ 値が得られているが、これはリーク電流の寄与が大きく非線形性が小さいため、見かけ上 ϕ が大きく算出されているに過ぎない。このリーク電流はバリア層であるSTOが、0.1 mTorrと低酸素圧下で形成されることで導入される酸素欠陥によるものと考えられる[105]。この酸素欠陥を介したリーク電流は、特に高温において活性化される結果、300 Kでのコンダクタンス曲線の非線形性をマスクしていると考えている。トンネルコンダクタンスが得られていないことから、ここで示した室温近傍のMRがトンネルプロセスによるものであることを示す証拠はない。他には磁性体のナノコンタクトなどがMRのメカニズムとして考えられるものの、ナノコンタクトの形成自体かなり困難であり可能性は低いと考えられる。また、ドメイン壁による抵抗変化の可能性も考えられるが、低温でのトンネルプロセスを示す磁気抵抗データとの連続性からはTMRであるという見方が自然である。少なくとも界面でのスピン依存散乱による結果であることは間違いない。

界面磁性の最適化という問題に立ち返ってみれば、超格子での磁気特性の結果は $x = 0.3$

においても界面磁性の劣化を示している。この問題を解決するには伸張歪の影響を低減するためにミスマッチの小さいNdGaO₃基板やLSAT基板の使用、あるいは界面に傾斜ドーピングを行う方法が有効であると考えられる。実際、Yamadaらは界面にLaMnO₃を二層挿入することで、室温近傍までロバストな界面磁性が得られることをMSHG測定により報告している[97,106]。またトンネル絶縁層としてLAO層を用いたトンネル接合にて、ハーフメタルにふさわしい巨大なTMRも示している。しかしながら界面磁性は室温まで保たれているにもかかわらず室温でのTMRは得られていない。これは界面磁性のみがTMRの劣化要因ではないことを意味しており今後の課題であろう。

5-4 本章のまとめ

本研究により、界面の効果として次元クロスオーバーにより数桁にもわたる抵抗変化を引き起こす(1)キャリア閉じ込め、界面での電荷移動によりLSMOにホールが注入されることでキャリア濃度が高い領域 ($x=0.4$) で顕著になる(2)スピンキャンテイング、が(LSMO/STO)界面特有の効果として得られることを明らかにした。また、 $x=0.3$ の超格子においては層状ペロブスカイトと同様の輸送特性が得られることを示した。

さらに、超格子による界面磁性の知見に基づきスピントンネル接合を作製し、構造的にほぼ完璧な界面を作製しスピンキャンテイ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。これらの結果は超格子によるアプローチがトンネル接合素子などの界面物性研究に有用であることを実証するものである。一方、界面でのホールドーピングにより強磁性絶縁体が得られる現象 ($x=0.2$) 及び室温近傍でのトンネルコンダクタンスに関しては今後の課題である。

第6章 今後の展望とまとめ

第3章～第5章において、(1)欠陥を利用することで電荷軌道絶縁体相と強磁性金属相、あるいは層状反強磁性金属相からなる相分離状態での物性制御を行い、(2)単結晶薄膜における基板歪を利用した電荷軌道秩序パターンと絶縁体金属転移の制御を可能とし、(3)超格子を用いて LSMO/STO 界面物性を調べ TMR の劣化のメカニズムを明らかにしたうえで室温での TMR を実証した。本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る。電荷軌道秩序を用いたスイッチング現象の実用化に残る課題は、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と言えるデバイスを今後提案していくことも重要である。6-1 では高温電荷軌道秩序物質について $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜での検討を紹介する。6-2 では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、三層膜を紹介する。6-3 では軌道秩序間のスイッチングを利用した超高速デバイスの提案を行い、最後に 6-4 で本研究により得られた結果をまとめる。

6-1 高温電荷軌道秩序物質

強相関電子系のスイッチング現象—外場による絶縁体金属転移—の室温動作を実現するには、当然の事ながら室温以上で電荷軌道整列を示す物質が必要となる。一般に電子デバイスの動作温度としてはおよそ $-20^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ ($\Delta T = 100^{\circ}\text{C}$) が求められることに加えて、動作温度上限と T_{co} の温度マージンを 50°C と仮定すると $T_{\text{co}} > 400 \text{ K}$ が基準となる。本論文で取り上げてきたペロブスカイト Mn 酸化物材料の T_{co} は 250 K 程度 ($\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$)、高くても 290 K 程度 ($\text{Gd}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$) と上記の基準から見れば低い。ところが、ここにきて複数機関により高い T_{co} を示す物質、(1)*A*-site ordered manganite : LBaMn_2O_6 ($L = \text{Y}$ and ランタノイド元素) [107-110]、(2) $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ [111-114]、などの多結晶および単結晶バルク材料が相次いで報告された。東京大学物性研究所（上田寛研）により報告された *A*-site ordered manganite : LBaMn_2O_6 の相図によれば $L = \text{Y, Ho, Dy, Tb}$ は 400 K 以上の T_{co} を示す [108]。また、産業技術総合研究所強相関電子技術研究センターからは、単結晶 $\text{TbBaMn}_2\text{O}_6$ において $T_{\text{co}} \sim 470 \text{ K}$ が報告された [109]。長距離の電荷軌道秩序に特徴的な T_{co} での抵抗の急激な跳びも観測されている。この高い T_{co} の実現には *A*-site のオーダリングがキーであることが実験的には明らかとなっ

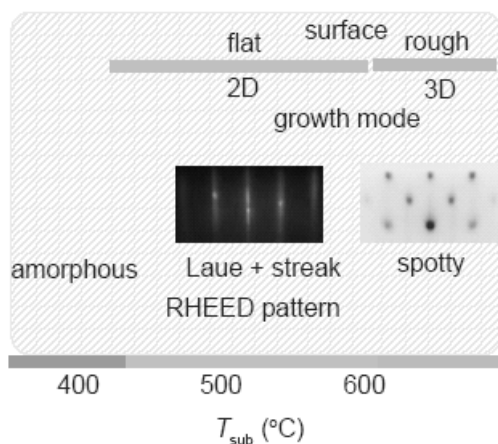


図 6.1 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3/\text{STO}(001)$ の成膜温度と成長モード、平坦性。

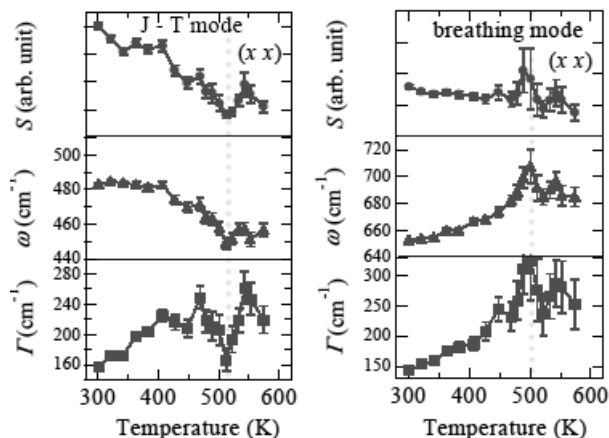


図 6.2 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3/\text{STO}(001)$ におけるラマン散乱の温度依存性。

ている。同時に T_{co} での電荷整列パターンは、従来のストライプパターンとは異なり c 軸方向に $\alpha\alpha\beta\beta$ からなる4倍周期を示し、さらに低温ではNaClタイプのパターンを形成すると報告されている[110]。もう一つの候補である $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ に関しては、Flux法により作製された単結晶試料においても T_{co} での抵抗の変化はブロードである[114]。一方、中性子回折及び電子顕微鏡による超格子ピークの観察、逆帯磁率および格子変化の温度依存性から、電荷軌道秩序相の存在が示唆されている[111-113]。図6.1に示すように揮発性の高いBi元素を含む $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ エピタキシャル薄膜のSTO基板上への成膜条件を確立し、layer-by-layer成長が可能であることを確認した。Biのストイキオメトリは成膜時の酸素圧力により調整可能である。ラマン散乱により500 Kの T_{co} がエピタキシャル薄膜で得られることを確認したが(図6.2)、残念ながら $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ での電荷不均一化は顕著ではなく、抵抗の跳びは見られない((001)基板を用いていることによる転移の抑制の可能性も考えられる)。したがってA-siteオーダーMn酸化物の単結晶薄膜化技術の確立と高温電荷軌道秩序の制御による室温スイッチングが今後の課題となる。

6-2 電荷軌道秩序界面

電荷軌道秩序による絶縁体金属転移が単結晶薄膜で得られることが明らかとなった今、電荷軌道秩序物質からなる界面では更に興味深い現象が期待される。例えばダブルストライプを示す電荷軌道秩序とcommensurateな電荷軌道秩序からなる超格子や、界面での多重臨界点の実現などは基礎・応用の両面から興味深い。最も直接的な応用としてはFET構造での電界によるキャリア制御（電荷注入）による絶縁体金属転移の制御が挙げられよう。ここ

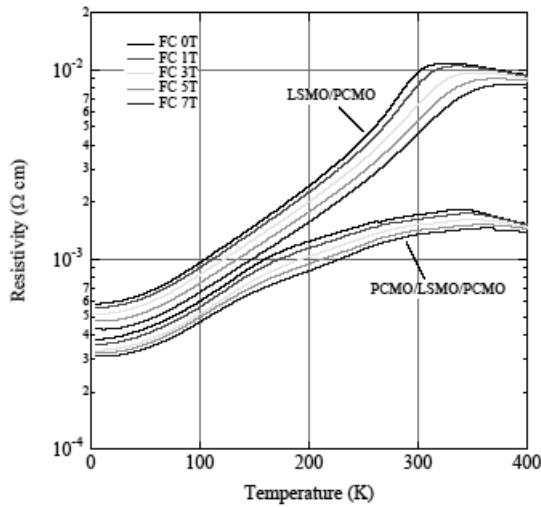
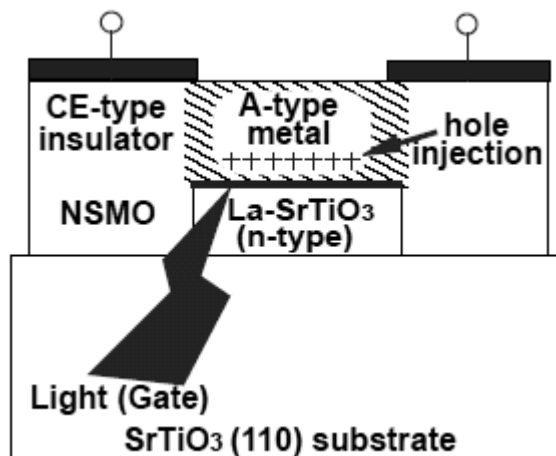
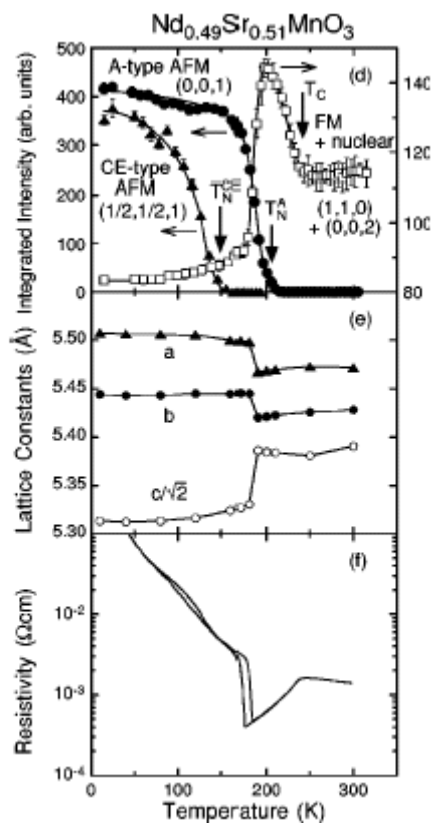


図 6.3 STO(001)基板上に作製した $[(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3)_5/(\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3)_2]_{20}$ 、 $[\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3(20 \text{ nm})/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3(50 \text{ nm})/\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3(20 \text{ nm})]$ の磁場下での抵抗率の温度依存性。

では一例として $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ と $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ からなる界面物性を紹介する。図6.3は STO(001)基板上に作製した $[(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3)_5/(\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3)_2]_{20}$ 超格子、 $[\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3(50 \text{ nm})/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3(20 \text{ nm})/\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3(50 \text{ nm})]$ 三層膜の0, 1, 3, 5, 及び7 Tの磁場下での抵抗率の温度依存性を示す。 T_C 近傍以外においてもほぼ一定の磁気抵抗が低抵抗で得られている。また、三層膜では T_C 自体が不明瞭になるとともに、磁気抵抗の得られる温度領域が高温側に広がっている。第3章で述べたように、強磁性金属相と層状反強磁性金属相が共存している場合には低抵抗となり、磁気抵抗はそれほど大きくないことから、CE-typeの電荷軌道絶縁体相は界面での電荷移動あるいは近接効果などによりスピncyキャンディングし、磁場によりスピンが揃えられることで広い温度領域で磁気抵抗が得られるものと考えられる（第5章での議論と類似）。このような界面物性は高温電荷軌道秩序物質のように「固い」材料のスitchングにおいても有効な手法になると考えられる。第4章ではA-typeの電荷軌道秩序パターンが基板歪により一電子バンド幅の変調を介してCE-typeの電荷軌道絶縁体相へと変調される結果を示したが ($\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3/\text{LSAT}(110)$)、ここで示した結果は界面での近接効果あるいは電荷移動などによりA-typeの層状反強磁性金属相が誘起され得ることを示唆している。

6-3 強相関電子デバイス

強相関電子系においては、通常の半導体エレクトロニクスと異なりスピンの自由度を活用することにより新規なデバイスの創出が望まれる。これは最近発展してきたスピンエレクトロニクスあるいはオービトロニクスといった観点からも重要であろう。電荷軌道秩序の外場による絶縁体金属転移は高速なスitchングであるものの、格子の緩和速度に律速さ



(左) 図 6.4 $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3$ ($x = 0.51$) バルク試料の磁気秩序、格子定数、抵抗率の温度依存性[74]。

(上) 図 6.5 光キャリア注入による軌道秩序間スイッチングデバイスの模式図。

れることから $\sim\mu\text{sec}$ 程度の「遅い」成分の発生が避けられない。これはシングルイベント動作においては問題にはならないが、実際に必要とされる繰り返し動作においてはデバイス性能上のボトルネックとなる。ここでは繰り返し動作においても超高速なスイッチング動作（抵抗変化あるいは反射率変化）が期待されるデバイスの動作原理を提案したい。以下に示す動作原理はNSMO($x=0.51$)で報告された実験結果に基づいている（図6.4）。NSMO($x=0.51$)ではintrinsicにCE-typeとA-typeが共存しているという中性子回折の結果から報告されている。 T_N よりも高温側から温度を上げていくと先にA-typeによる磁気秩序が形成されるとともに格子変化（一次転移）が発生する。さらに温度を下げるとCE-typeの磁気秩序が発生するとともに抵抗にヒステリシスが生じるのだが、格子の不連続な変化は見られない。この結果は、一旦軌道秩序が形成されたならば、CE-type($3z^2-r^2$)とA-type(x^2-y^2)間の軌道スイッチングには格子変化が伴わないことを意味している。但し、フォノンエネルギーの差をどのように補償するか、また、酸素イオンの変位がどのようなになっているか等の詳細な知見は不明であるため、必ずしも自明であるとは言えない。このような変化はA-site オーダーMn酸化物においても報告されており、室温スイッチング動作にも適用可能と考えられる。軌道秩序間のスイッチングは電子系の遷移によるものであるため、超高速スイッチング（ $\sim\text{psec}$ ）が期待され

る。残念ながらFET構造による電界制御では1%ものキャリア制御は難しいが、図6.5に示すようにホール供給層を備えた構造を作製し、Muraokaらが提案する光キャリア注入方式[115]を利用することで1%程度のドーピング制御を行えるのであれば、ここで提案したスイッチング動作の検証も可能になるであろう。

6-4 まとめ

本論文ではペロブスカイトMn酸化物薄膜における強相関電子物性として、電荷軌道秩序ならびにLSMO/STO界面物性に関する研究結果を示した。

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。Crドーピング、多結晶膜のミスフィット欠陥を利用し等方的基板歪による電荷軌道秩序への影響を調べ伸張歪により安定化されることを示し、単結晶薄膜においても磁気リラクサー特性が得られることを示した。また完全に緩和した膜でバルクと同様に磁気リラクサー特性が得られることを利用し、強磁性金属相と電荷軌道絶縁体相からなる二相共存状態において光誘起磁化を示した。さらに相境界近傍では多結晶膜中の欠陥によりCrドーピングと同様に磁気リラクサー特性が得られることを示し、intrinsicにCE-typeとA-typeの二相が共存した状態に欠陥による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示した。

第4章では(110)基板の面内異方性を利用することで、単結晶薄膜において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、さらにCE-typeとA-typeが競合する領域において異方的格子緩和と基板歪を利用して、絶縁体金属転移の異方的クロスオーバーならびに基板依存クロスオーバーを示した。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、薄膜独自の相制御の可能性を示している。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を確立し、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。具体的には(110)基板上へのエピタキシャル技術を確立し、基板歪によりバルクで見られるA-typeから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、基板歪により強磁性金属相、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の可能性を示した。

第5章ではLSMO/STO界面物性を超格子により調べた結果とトンネル接合素子を作製し得られるTMRについて示した。本研究により、界面効果として次元クロスオーバーによる抵抗率の数桁にもわたる変化を引き起こす(1)キャリアコンファインメント、キャリア濃度が高い $x = 0.4$ で顕著になる(2)スピンキャンティングが強相関電子系界面特有の効果として

得られることを明らかにし、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、ほぼ T_C 直近の320 Kまで明瞭なTMRが得られることを示した。これらの知見はより高い 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有用な知見になると考えられる。

以上示したように、本研究によりペロブスカイト型Mn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新たな知見が得られた。

ここで得られた結果は、緒言で述べたように工学的な応用展開にも期待がもたれるばかりでなく、物理としても興味深い点を示している。一つは「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である。また、ここで得られた(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、そして本研究で示したシングルドメイン化技術を生かすことで、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期待される。一方、界面物性に関しては既にMSHGによる界面磁性の検出技術やその知見を生かした電子物性から見た接合構造の最適化とその有効性が実証されるに至っている。強相関エレクトロニクス的发展、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ことが期待される。近い将来に私たちの暮らしに強相関エレクトロニクスが登場することを願って本論文の結びとしたい。

参考文献

- [1] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).
- [2] K. Charaha, T. Ohno, M. Kasai, and Y. Kozono, Appl. Phys. Lett. **63**, 1990 (1993).
- [3] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Shultz, and K. Samwer, Phys. Rev. Lett. **71**, 2331 (1993).
- [4] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormac, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen, Science **264**, 413 (1994).
- [5] M. N. Baibich, J. M. Broto, F. Nguyen Van Dau, and F. Petroff, Phys. Rev. Lett. **21**, 2472 (1988).
- [6] Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, and Y. Tokura, J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 3626 (1995).
- [7] *Colossal Magnetoresistive Oxides*, edited by Y. Tokura (Gordon and Breach Science, New York, 1999).
- [8] Y. Tokura and N. Nagaosa, Science **288**, 462 (2000).
- [9] 「図解ファインセラミックスの結晶化学」 F, S, ガラッソー、アグネ技術センター、(1987)。
- [10] 川崎隆一, 修士論文, 上智大学 (2001).
- [11] 芦川靖洋, 修士論文, 上智大学 (2002).
- [12] C. Zener, Phys. Rev. **82**, 403 (1951); P. W. Anderson and H. Hasegawa, Phys. Rev. **100**, 675 (1955); 固体物理 vol32, No.4 (1997); 「磁性体ハンドブック」、近角聡信編、朝倉書店、(1975)。
- [13] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **51**, 14103 (1995).
- [14] J. Hemberger, A. Krimmel, T. Kurz, H.-A. Krug von Nidda, V. Yu. Ivanov, A. A. Mukhin, A. M. Balbashov, and A. Loidl, Phys. Rev. B **66**, 094410 (2002).
- [15] O. Chmaissem, B. Dabrowski, S. Kolesnik, J. Mais, J. D. Jorgensen, and S. Short, Phys. Rev. B **67**, 094431 (2003).
- [16] H. Y. Hwang, S.-W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio, and B. Batlogg, Phys. Rev. Lett. **75**, 914 (1995).
- [17] E. O. Wollan and W. C. Koehler, Phys. Rev. **100**, 545 (1955).
- [18] J. B. Goodenough, Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
- [19] 桑原英樹, 博士論文, 東京大学 (1997).

- [20] A. Daoud-Aladine, J. Rodr.´guez-Carvajal, L. Pinsard-Gaudart, M. T. Ferna´ndez-D.´az, and A. Revcolevschi, Phys. Rev. Lett. **89**, 097205 (2002).
- [21] R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **66**, 180402(R) (2002).
- [22] T. Okuda, T. Kimura, H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Okimoto, E. Saitoh, and Y. Tokura, Materials Science & Engineering **63**, 163 (1999).
- [23] H. Kuwahara, T. Okuda, Y. Tomioka, A. Asamitsu, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **82**, 4316 (1999).
- [24] K. Tobe, T. Kimura, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **69**, 014407 (2004).
- [25] S. Ishihara, M. Yamanaka, and N. Nagaosa, Phys. Rev. B **56**, 686 (1997).
- [26] S. A. Kivelson, E. Fradkin, and V. J. Emery, Nature (London) **393**, 550 (1998); E. Saitoh, A. Asamitsu, Y. Okimoto, and Y. Tokura, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 3614 (2000).
- [27] T. Asaka, S. Yamada, S. Tsutsumi, C. Tsuruta, K. Kimoto, T. Arima, and Y. Matsui, Phys. Rev. Lett. **88**, 097201 (2002).
- [28] A. Asamitsu, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura, Nature (London), **388**, 50 (1997).
- [29] K. Miyano, T. Tanaka, Y. Tomioka, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **78**, 4257 (1997).
- [30] M. Fiebig, K. Miyano, Y. Tomioka, and Y. Tokura, Science **280**, 1925 (1998).
- [31] A. Moreo, S. Yunoki, and E. Dagotto, Science **283**, 2034 (1999).
- [32] B. Raveau, A. Maignan, and C. Martin, J. Solid State Chem. **130**, 162 (1997).
- [33] M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen and S.-W. Cheong, Nature (London) **399**, 560 (1999).
- [34] T. Kimura, Y. Tomioka, R. Kumai, Y. Okimoto, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **83**, 3940 (1999).
- [35] Y. Tomioka and Y. Tokura, Phys. Rev. B **66**, 104416 (2002); S. Murakami and N. Nagaosa, Phys. Rev. Lett. **90**, 197201 (2003).
- [36] Y. Tomioka, Y. Okimoto, J. H. Jung, R. Kumai, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **68**, 094417 (2003).
- [37] A. Maignan, C. Martin, G. Van Tendeloo, M. Hervieu, and B. Raveau, Phys. Rev. B **60**, 15214 (1999).
- [38] X. T. Zeng, H. K. Wong, J. B. Xu, and I. H. Wilson, Appl. Phys. Lett. **66**, 1427 (1995).
- [39] M. Izumi, Y. Konishi, T. Nishihara, S. Hayashi, M. Shinohara, M. Kawasaki, and Y. Tokura, Appl. Phys. Lett. **73**, 2497 (1998).
- [40] M. Yoshimoto, H. Maruta, T. Ohnishi, K. Sasaki, and H. Koinuma, Appl. Phys. Lett. **73**, 187 (1998).

- [41] Y. Suzuki, H. Y. Hwang, S.-W. Cheong, and R. B. van Dover, Appl. Phys. Lett. **71**, 140 (1997).
- [42] H. S. Wang, Qi Li, Kai Liu, and C. L. Chien, Appl. Phys. Lett. **74**, 2212 (1999).
- [43] Y. Konishi, Z. Fang, M. Izumi, T. Manako, M. Kasai, H. Kuwahara, M. Kawasaki, K. Terakura, and Y. Tokura, J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 3790 (1999).
- [44] Z. Fang, I. V. Solov'yev, and K. Terakura, Phys. Rev. Lett. **84**, 3169 (2000).
- [45] M. Kasai, H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tomioka, and Y. Tokura, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L489 (1996).
- [46] S. K. Singh, S. B. Palmer, D. McK. Paul, and M. R. Lees, Appl. Phys. Lett. **69**, 263 (1996).
- [47] N. A. Babushkina, L. M. Belova, D. I. Khomskii, K. I. Kugel, O. Yu. Gorbenko, and A. R. Kaul, Phys. Rev. B **59**, 6994 (1999).
- [48] H. Oshima, Y. Ishihara, M. Nakamura, and K. Miyano, Phys. Rev. B **63**, 094420 (2000).
- [49] W. Prellier, A. Biswas, M. Rajeswari, T. Venkatesan, and R. L. Green, Appl. Phys. Lett. **75**, 397 (1999).
- [50] W. Prellier, A. M. Haghiri-Gosnet, B. Mercey, Ph. Lecoeur, M. Hervieu, Ch. Simon, and B. Raveau, Appl. Phys. Lett. **77**, 1023 (2000).
- [51] Z. Q. Yang, R. W. A. Hendrikx, P. J. M. v. Bentum, and J. Aarts, Europhys. Lett. **58**, 864 (2002).
- [52] M. Izumi, Y. Murakami, Y. Konishi, T. Manako, M. Kawasaki and Y. Tokura: Phys. Rev. B **60** (1999) 1211.
- [53] K. S. Takahashi, M. Kawasaki and Y. Tokura: Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 1324.
- [54] J. Z. Sun, W. J. Gallagher, P. R. Duncombe, L. Krusin-Elbaum, R. A. Altman, A. Gupta, Yu Lu, G. Q. Gong and Gang Xiao: Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 3266.
- [55] C. Kwon, Q. X. Jia, Y. Fan, M. F. Hundley, D. W. Reagor, J. Y. Coulter and D. E. Peterson: Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 486.
- [56] T. Obata, T. Manako, Y. Shimakawa and Y. Kubo: Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 290.
- [57] J. O'Donnell, A. E. Andrus, S. Oh, E. V. Colla and J. N. Eckstein: Appl. Phys. Lett. **76** (2000) 1914.
- [58] Moon-Ho Jo, N. D. Mathur, N. K. Todd and M. G. Blamire: Phys. Rev. B **61** (2000) R14905.
- [59] 「電気化学便覧」、電気化学会編、丸善（2000）。
- [60] 「酸化物エレクトロニクス」、鯉沼秀臣編、培風館（2001）。
- [61] 「結晶成長の基礎」、西永頌編、培風館（1997）。
- [62] 「分子線エピタキシー」、権田俊一編、培風館（1994）。
- [63] M. Hervieu, A. Barnabe, C. Martin, A. Maignan, and B. Raveau, Phys. Rev. B **60**, R726 (1999).

- [64] T. Katsufuji, S-W. Cheong, S. Mori, and C. H. Chen, J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 1090 (1999).
- [65] Z. Jirak, S. Krupicka, Z. Simsa, M. Dlouha, and S. Vratislav, J. Magn. Magn. Mater. **53**, 153 (1985).
- [66] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Moritomo, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **53**, R1689 (1996).
- [67] M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, T. Yonezawa, O. Ishihara, M. Yoshimoto, and H. Koinuma, Science **266**, 1540 (1994).
- [68] F. Damay, C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau, F. Bouree, and G. Andre, Appl. Phys. Lett. **73**, 3772 (1998).
- [69] R. Mahendiran, A. Maignan, H. Hervieu, C. Martin, and B. Raveau, Appl. Phys. Lett. **77**, 1517 (2000).
- [70] M. Fiebig, K. Miyano, T. Satoh, Y. Tomioka, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **60**, 7944 (1999).
- [71] H. Oshima, M. Nakamura, and K. Miyano, Phys. Rev. B **63**, 075111 (2001).
- [72] H. Zama, Y. Ishii, H. Yamamoto, and T. Morishita, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, L465 (2001).
- [73] H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, and Y. Tokura, Science **270**, 961 (1995).
- [74] R. Kajimoto, H. Yoshizawa, H. Kawano, H. Kuwahara, Y. Tokura, K. Ohoyama, and M. Ohashi, Phys. Rev. B **60**, 9506 (1999).
- [75] 小西義則, 博士論文, 東京大学 (2001).
- [76] H. Kuwahara, R. Kawasaki, Y. Hirabe, S. Kodama, and A. Kakishima, J. Appl. Phys. **93**, 7367 (2003).
- [77] R. Kajimoto, H. Yoshizawa, R. Kawasaki, K. Noda, and H. Kuwahara, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 502 (2005); E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, Physics Reports **344**, 1-153 (2000).
- [78] Y. Motome, N. Furukawa, and N. Nagaosa, Phys. Rev. Lett. **91**, 167204 (2003).
- [79] H. Yamada, M. Izumi, T. Okuda, H. Kawasaki, and Y. Tokura, JRCAT symposium (2000).
- [80] 前園涼, 博士論文, 東京大学 (2000).
- [81] A. J. Millis, Nature (London) **392**, 147 (1998).
- [82] H. Aliaga, D. Magnoux, A. Moreo, D. Poilblanc, S. Yunoki, and E. Dagotto, Phys. Rev. B **68**, 104405 (2003).
- [83] M. J. Calderon, A. J. Millis, and K. H. Ahn, Phys. Rev. B **68**, 100401(R) (2003).
- [84] K. H. Ahn, T. Lookman, and A. R. Bishop, Nature **428**, 401 (2004).
- [85] H. Kawano, R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **78**, 4253 (1997).

- [86] Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, H. Kuwahara, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **74**, 5108 (1995).
- [87] C. U. Jung, H. Yamada, M. Kawasaki, Y. Tokura, Appl. Phys. Lett. **84**, 2590 (2004).
- [88] Y. Nakagawa and T. Hori, J. Phys. Soc. Jpn. **19**, 2082 (1964).
- [89] Y. Okimoto and Y. Tokura, J. Supercond. **13**, 271 (2000).
- [90] 魚津悠介氏による測定データ。同一試料ではないが金属絶縁体転移を確認している。
- [91] Y. Moritomo, H. Kuwahara, Y. Tomioka, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **55**, 7549 (1997).
- [92] H. Bando, Y. Aiura, Y. Haruyama, T. Shimizu, and Y. Nishihara, J. Vac. Sci. Technol. B **13**, 1150 (1995).
- [93] Y. Mukunoki, N. Nakagawa, T. Susaki, and H. Y. Hwang, Appl. Phys. Lett. **86**, 171908 (2005).
- [94] 富岡泰秀博士の好意により提供いただいた $(\text{Pr}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ の相図。
- [95] Y. Tokura, H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tomioka, and A. Asamitsu, Phys. Rev. Lett. **76**, 3184 (1996).
- [96] H. Y. Hwang, S-W. Cheong, N. P. Ong, and B. Batlogg, Phys. Rev. Lett. **77**, 2041 (1996).
- [97] Y. Ogawa, H. Yamada, T. Ogasawara, T. Arima, H. Okamoto, M. Kawasaki, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **90**, 217403 (2003).
- [98] D.C. Worledge and T.H. Geballe, Appl. Phys. Lett. **76**, 900 (2000).
- [99] J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan, Nature (London) **392**, 794 (1998).
- [100] B. Nadgorny, I. I. Mazin, M. Osofsky, R. J. Soulen, Jr., P. Broussard, R. M. Stroud, D. J. Singh, V. G. Harris, A. Arsenov and Ya. Mukovskii: Phys. Rev. B **63** 184433 (2001).
- [101] Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara, and Y. Tokura, Nature (London) **380**, 141 (1996).
- [102] R. J. Pedersen and F. L. Vernon, Jr.: Appl. Phys. Lett. **10**, 29 (1967).
- [103] R. J. M. van de Veerdonk, J. Nowak, R. Meserver, J. S. Moodera and W. J. M. de Jonge: Appl. Phys. Lett. **71**, 2839 (1997).
- [104] W. F. Brinkman, R. C. Dynes and J. M. Rowell: J. Appl. Phys. **41**, 1915 (1970).
- [105] X. D. Zhu, W. Si, X. X. Xi and Q. Jiang: Appl. Phys. Lett. **78**, 460 (2001).
- [106] H. Yamada, Y. Ogawa, Y. Ishii, H. Sato, M. Kawasaki, H. Akoh, and Y. Tokura, Science **305**, 646 (2004).
- [107] T. Nakajima, H. Kageyama, and Y. Ueda, J. Phys. Chem. Solids **63**, 913 (2002).
- [108] T. Nakajima, H. Kageyama, H. Yoshizawa, and Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 2843 (2002).
- [109] T. Arima, D. Akahoshi, K. Oikawa, T. Kamiyama, M. Uchida, Y. Matsui, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **66**, 140408(R) (2002).

- [110] D. Akahoshi, Y. Okimoto, M. Kubota, R. Kumai, T. Arima, Y. Tomioka, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **70**, 064418 (2004).
- [111] J. L. García-Munoz, C. Frontera, M. A. G. Aranda, A. Llobet, and C. Ritter, Phys. Rev. B **63**, 064415 (2001).
- [112] C. Frontera, J. L. García-Munoz, M. A. G. Aranda, C. Ritter, A. Llobet, M. Respaud, and J. Vanacken, Phys. Rev. B **64**, 054401 (2001).
- [113] M. Hervieu, A. Maignan, C. Martin, N. Nguyen, and B. Raveau, Chem. Mater. **13**, 1356 (2001).
- [114] J. Hejtmanek, K. Knizek, Z. Jirak, M. Hervieu, C. Martin, M. Nevřiva, and P. Beran, J. Appl. Phys. **93**, 7370 (2003).
- [115] Y. Muraoka and Z. Hiroi, J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 781 (2003).

発表論文

主著論文

(1)"Strain-stabilized charge ordering and magnetorelaxor behaviors in Cr doped $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ epitaxial thin films",

Y. Ogimoto, M. Izumi, T. Manako, T. Kimura, Y. Tomioka, M. Kawasaki, and Y. Tokura,
Appl. Phys. Lett. **78**, 3505 (2001).

(2)"Tunneling magnetoresistance above room temperature in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ junctions",

Y. Ogimoto, M. Izumi, A. Sawa, H. Sato, H. Akoh, T. Manako, M. Kawasaki, and Y. Tokura,
Jpn. J. Appl. Phys. **42**, L369 (2003).

(3)"Strain-induced crossover of the metal-insulator transition in perovskite manganites",

Y. Ogimoto, M. Nakamura, N. Takubo, H. Tamaru, M. Izumi, and K. Miyano,
Phys. Rev. B **71**, 060403(R) (2005).

(4) "Pseudomorphic strain effect on the charge-orbital ordering pattern in $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ epitaxial thin films",

Y. Ogimoto, N. Takubo, M. Nakamura, H. Tamaru, M. Izumi, and K. Miyano,
Appl. Phys. Lett. **86**, 112513 (2005).

(5) "Critical phase control of the charge-orbital ordered manganite thin films",

Y. Ogimoto, M. Nakamura, N. Takubo, H. Tamaru, M. Izumi, and K. Miyano,
Thin Solid Films **486**, 104 (2005).

(Proceedings of the 11th International Workshop on Oxide Electronics).

共著論文

(1)"Insulator-metal transition induced by interlayer coupling in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ superlattices",
M. Izumi, **Y. Ogimoto**, Y. Okimoto, T. Manako, P. Ahmet, K. Nakajima, T. Chikyow, M. Kawasaki,
and Y. Tokura,

Phys. Rev. B **64**, 064429 (2001).

- (2)"Direct observation of photo-induced magnetization in a relaxor ferromagnet",
Y. Okimoto, **Y. Ogimoto**, M. Matsubara, Y. Tomioka, T. Kageyama, T. Hasegawa, H. Koinuma, M. Kawasaki, and Y. Tokura,
Appl. Phys. Lett. **80**, 1031 (2002).
- (3)"Interface effect and its doping dependence in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ superlattices",
M. Izumi, **Y. Ogimoto**, T. Manako, M. Kawasaki, and Y. Tokura,
J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 2621 (2002).
- (4)"Phase control through anisotropic strain in $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ thin films",
M. Nakamura, **Y. Ogimoto**, H. Tamaru, M. Izumi, and K. Miyano,
Appl. Phys. Lett. **86**, 182504 (2005).
- (5)"Persistent and Reversible All-Optical Phase Control in a Manganite Thin Film",
N. Takubo, **Y. Ogimoto**, M. Nakamura, H. Tamaru, M. Izumi, and K. Miyano,
Phys. Rev. Lett. **95**, 017404 (2005).

謝辞

本論文はアトムテクノロジー研究体－技術研究組合オングストロームテクノロジー研究機構 (JRCAT－ATP; 1999/05-2001/03)ならびに東京大学先端科学技術研究センター(RCAST; 2002/9-2004/03)において都合3年半に亘り行われた研究をまとめたものです。

宮野健次郎先生におかれましては共同研究の申出を快く引き受けて戴き、研究の提案や推進に際して極めて自由な環境を与えて戴くとともに様々な角度から議論して戴きましたことに深く感謝致します。また拙稿に関しましては隅々まで目を通して戴き貴重なご意見を戴きましたことに心より御礼申し上げます。

十倉好紀先生、川崎雅司先生におかれましては単結晶薄膜を始めとして超格子、接合素子の作製に至るまで幅広い研究の機会を与えて戴くとともに気合溢るる激励を戴きましたことに深く感謝致します。

本研究は様々な場面において多くの方々の協力・助言を仰ぎつつ進められたものであり以下の皆様に特に感謝致します（所属は当時のもの、順不同、敬称略）。

(JRCAT)：和泉真、眞子隆志、山田浩之、富岡泰秀、木村剛、沖本洋一、橘浩昭、熊井玲児、堀内佐智雄、奥田哲治、宮坂茂樹、中西健司、加藤久人、菊池友美、板倉静江、仙石千歳。
(電総研)：澤彰仁、佐藤弘、山田寿一、赤穂博司。(RCAST宮野研究室)：田丸博晴、佐藤琢哉、小川直毅、中村優男、田久保直子、川崎拓、宮坂浩司、渡邊純也、魚津悠介、内田賀代。(RCAST)：黄晋二、所裕子、大越慎一。(東大工)：篠森重樹、高橋圭、大串研也、松原正和。(東工大)：影山剛史、長谷川哲也、鯉沼秀臣。(物材機構)：中島清美、Parhat Ahmet、知京豊裕。(上智大)：桑原英樹。(SHARP)：宮西晋太郎、大島智子、川村弓子、笹岡美由紀。

学位論文の審査をお引き受け戴き多くの貴重なご意見を戴きました、宮野健次郎先生、十倉好紀先生、永長直人先生、朝光敦先生、和泉真先生に心より御礼申し上げます。

最後に父（啓二）、母（リエ）に感謝の意を表します。有難うございました。