

審査の結果の要旨

氏名 北村未歩

本論文は、遷移金属酸化物ヘテロ界面において現れる特異な電子状態・磁気状態について、構造を任意に制御した高品質ヘテロ構造を作製し、その放射光分光を行うことにより、界面における電荷分布と強磁性発現との相関関係を明らかにしたものである。本研究では、界面電荷移動の発現の有無が予想される 2 種類の対照的な界面 (LaNiO₃ (LNO) /LaMnO₃ (LMO) ヘテロ界面、LMO /Nb:SrTiO₃ (STO) ヘテロ界面) を中心に据え、放射光の持つ元素選択性と界面 (表面) 敏感性を駆使した界面研究を行っている。

第 1 章では、本研究の背景、目的および概要を論じた。遷移金属酸化物ヘテロ接合とその界面で発現する特異な磁気特性を例示し、界面強磁性の起源解明のための界面電荷移動の理解の重要性について述べている。

第 2 章では、本研究で用いた実験手法とその原理と特長について述べている。具体的には、薄膜およびヘテロ構造の作製に用いたパルスレーザー堆積法、および放射光分光 (光電子分光 (PES)、X線吸収分光 (XAS)、X線磁気円二色性 (XMCD)) について述べている。

第 3 章では、「自然ヘテロ界面」と考えられるダブルペロブスカイトLa₂NiMnO₆ (LNMO) 薄膜の作製条件最適化について述べている。異相や酸素欠損の発生を防ぎ、NiイオンとMnイオンの秩序構造を促進する適切な酸素分圧、成長温度に制御することで、バルクに匹敵する強磁性特性を有するLNMO薄膜の作製に成功した。

第 4 章では、放射光電子分光による測定結果に基づいて、LNMO薄膜の遷移金属イオン間の電荷移動とその強磁性発現機構について述べている。LNO、LMO薄膜中ではNiイオン、Mnイオンは共に3価で存在するのに対し、LNMO中では遷移金属イオン間の電荷移動 (Ni³⁺ + Mn³⁺ → Ni²⁺ + Mn⁴⁺) が起こり、Niイオンは2価、Mnイオンはほぼ4価に価数変化していることを明らかにした。また、各遷移金属イオンのXMCDによる磁化状態の評価から、Ni²⁺と Mn⁴⁺イオンは強磁性的に結合していることを明らかにした。このことから、LNMOの強磁性の起源は、Ni²⁺-O-Mn⁴⁺の強磁性的超交換相互作用であり、NiイオンとMnイオン間の電荷移動が強磁性発現に大きく寄与していると結論付けた。

第 5 章では、放射光分光を用いることで元素選択的に観測した LNO/LMO ヘテロ界面における遷移金属間の電荷移動現象とその空間分布について述べている。Ni、Mn *L*_{2,3}

XAS 測定により、LNMO と同様の電荷移動現象が界面においても起こっていること、また、その空間分布に非対称性があることを明らかにした。さらに、この差を記述するのに、電荷のホッピングを表すトランスファー積分とクーロン相互作用を扱った微視的なモデルが妥当であることを示した。

第6章では、放射光分光を用いることで元素選択的に観測したLNO/LMOヘテロ界面の磁化状態について述べている。その結果、界面電荷移動によって生じたNi²⁺とMn⁴⁺イオンが、界面を通して強磁性的に結合していることが明らかとなった。また、詳細な膜厚依存性の測定により、Niイオンに誘起された強磁性成分は界面のNi²⁺由来であることを示し、LNO/LMOヘテロ界面における電荷移動現象が界面強磁性を誘起する鍵であると結論付けた。

第7章では、LMO/Nb:STOの場合には、界面電荷移動が生じていないことを明らかにし、ヘテロ界面における電荷移動の有無については酸化還元準位から予測出来ることを示した。また、LMO/Nb:STOの界面におけるバンドダイアグラムを決定し、その界面強磁性発現機構について、半導体*p-n*接合の観点から述べている。

第8章では、本研究の総括と展望を論じた。

以上のように本論文は、酸化物ヘテロ界面における電荷分布と磁化状態の相関関係を放射光の元素選択性を用いて明らかにし、ヘテロ界面で発現する物性の設計指針を提示したものである。本研究で得られた知見に基づき適切な界面を作製して界面電荷分布を制御することで、ヘテロ界面を用いた強磁性の設計・制御につながると考えられる。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。