

論文審査の結果の要旨

氏名 小林 俊介

本論文は五章から構成され、第一章は研究の背景及び目的、第二章は SrTiO_3 ホモエピタキシャル薄膜における Sr/Ti 不定比の制御、Sr/Ti 不定比に起因した欠陥構造の解析、ならびに、その欠陥構造を応用した電子移動度の向上と強誘電性の付与、第三章は $\text{SrMnO}_{3.8}$ 薄膜における酸素欠損量と成長基板との格子不整合性の相関、第四章は、超高分解能走査透過型電子顕微鏡 (STEM) を用いた原子位置変位の可視化手法の構築、第五章は研究の総括、についてそれぞれ述べられている。

本論文では、高度な薄膜成長技術と球面収差補正レンズを搭載した STEM による超高分解能構造解析技術とを密接に連携させた精緻な研究を展開させ、さらには、欠陥構造を精緻に制御した SrTiO_3 薄膜において、電子移動度を向上させるとともに、強誘電性を発現させることに成功させている。本論文で得られた欠陥構造制御に関する研究成果は、他のペロブスカイト型酸化物薄膜へも展開させることができる新たな薄膜構造制御法の一つとして有意義な知見を多数含んでいるものと判断できる。具体的には以下に示すとおりである。

第二章では、PLD (Pulsed Laser Deposition) 法においてターゲット上への照射エネルギー密度 (レーザーフルーエンス) を変化させることで SrTiO_3 薄膜における Sr/Ti 比を任意に制御できる手法を確立させている。この薄膜成長技術を用いて、Sr もしくは Ti を過剰に含む SrTiO_3 ホモエピタキシャル薄膜を系統的に成長させ、その薄膜中に形成される欠陥構造を超高分解能走査透過型電子顕微鏡 (STEM) を用いて精緻に構造解析を行っている。その結果、Sr 過剰領域では SrO 層が形成されること、Ti 過剰領域では Sr 空孔クラスターが形成される事、また、成膜条件に依存して、SrO 層の成長方向が変化すること、Sr 空孔のクラスターリング構造が変化すること、などを見出している。さらに、Sr 空孔クラスター構造を積極的に利用し、 $53,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ もの電子移動度を実現させるとともに、強誘電特性を付与できることを P-E ヒステリシスを用いて実証している。

第三章では、酸素欠損量で多様な構造を示す $\text{SrMnO}_{3.8}$ に注目し、Sr/Mn 比および酸素欠損量を厳密に制御することで斜方晶系ペロブスカイト型酸化物である $\text{SrMnO}_{2.5}$ 単結晶薄膜の成長に成功している。ABF-STEM (Annular bright field-STEM) 法を用いた酸素欠損サイトの直視観察を行い、 $\text{SrMnO}_{2.5}$ 薄膜中に形成される独特の迷路状ドメインの構造 (ラビリンス構造) を明らかにした。このラビリンス構造におけるドメインの幅が、成長基板との格子整合性をパラメーターとして整理できることを示した。また、 $\text{SrMnO}_{3.8}$ 薄膜中の酸素欠損量は、格子不整合に起因した薄膜内応力に制限され、格子不整合性の大きな基板を用いた場合、薄膜中に酸素欠損が必然的に含まれることを明らかにした。これらの知見は、 $\text{SrMnO}_{3.8}$ 薄膜に限らず、酸素欠損を含む他のペロブスカイト型酸化物で形成されるドメイン構造の理解に大きく寄与しているものと判断できる。

第四章では、格子欠陥などに起因して生じる原子 (イオン) の正規位置からの変位量を定量的に可視化する手法を提案している。原子位置に変位を含む領域の超高分解能像をフーリエ変換した逆空間において、周期条件から逸脱する空間情報を抽出することにより、例えば、酸素欠損近傍における原

子位置変位の可視化を行った。具体的には酸素欠損が周期配列した $\text{SrMnO}_{2.5}$ を用い、その酸素欠損近傍の僅か数 pm の Sr 原子および Mn 原子の変位を可視化することに成功している。この手法は、実空間において取得した像を用いているため、STEM 像に限らず HRTEM (High resolution TEM) 像や SPM (Scanning probe microscope) 像にも適用可能な汎用性を有している。

なお、本論文の第三章四節一項は、徳田 祥典、大西 剛、溝口 照康、柴田 直哉、佐藤 幸生、幾原 雄一、山本 剛久、第三章四節二項は、幾原 雄一、山本 剛久、および、第四章は、Scott Findlay、柴田 直哉、溝口 照康、佐藤 幸生、奥西 英治、幾原 雄一、山本 剛久、との共同研究であるが、いずれも論文提出者が主体となって分析及び検証を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（科学）の学位を授与できると認める。