

氏名	ますのあつのぶ 増野敦信
学位(専攻分野)	博士(理学)
学位記番号	理博第2848号
学位授与の日付	平成16年11月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	理学研究科化学専攻
学位論文題目	微細加工を施したペロプスカイト型マンガン酸化物薄膜の物性制御

論文調査委員 (主査) 助教授 寺嶋孝仁 教授 高野幹夫 教授 梅村純三

### 論文内容の要旨

ペロプスカイト型マンガン酸化物  $A_{1-x}A'_x\text{MnO}_3$  ( $A$  は  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  などの三価の希土類イオンや  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $A'$  は  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  などの二価のアルカリ土類イオンや  $\text{Pb}^{2+}$ ) は,  $A$  サイトイオン ( $A$ ,  $A'$ ) の組み合わせによって, 伝導電子のバンド幅とキャリア数を精密に制御することができる。その結果として出現する電子相は, 反強磁性絶縁体, 強磁性絶縁体, 強磁性金属, 電荷秩序絶縁体等多岐に亘る。このような, 元素置換によって化学的に物性を制御する手法に対して, 磁場や電場, 光などの外場を利用しても劇的な物性制御が可能であり, これまでに数多くの研究成果が報告されている。ただ, 従来は超巨大磁気抵抗効果に関連した研究が多数を占めていたため, 磁場以外の外場による物性制御に関する実験報告は圧倒的に少ない。そこで本研究では特に電流の働きに着目し, 大電流を流したときに試料に生じる非平衡状態が物性に与える影響について調べた。実験の際には電流密度を稼ぐ必要があるため, レーザーアブレーション法による薄膜化と電子ビームリソグラフィによる微細加工を積極的に利用した。第二のテーマとして室温強磁性  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LSMO) に注目した。LSMO は室温での大きな負の巨大磁気抵抗効果を示すことから磁気デバイスへの応用が期待されているが, そのためには微細化した試料の表面磁区構造が重要となる。磁気異方性を制御した薄膜試料の磁区構造を磁気力顕微鏡で観察した,

#### (1) 巨大電流効果

強磁性金属 LSMO 細線を加工して, 異なる強磁性転移温度 ( $T_{c1}$ ,  $T_{c2}$ , ( $T_{c1} > T_{c2}$ )) を持つ F1, F2 からなる微小接合を作製した。 $T_{c2}$  近傍で F1 から F2 へ大電流を流したところ, 電流量の増加とともに F2 の強磁性転移温度  $T_{c2}$  が上昇する現象が見られた。この負の磁気抵抗効果に類似した現象は, F2 におけるスピン注入効果によって発生した内部有効磁場が引き起こしたものと考えられる。

基底状態が強磁性金属 (FMM) である  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  を, 格子ミスマッチの大きい  $\text{LaAlO}_3$  上に成長させたところ, FMM と電荷秩序絶縁体 (COI) が不均一に混在した薄膜が得られた。この細線に大電流を流したところ, 非オーム的な挙動を示すとともに, 一次転移的なヒステリシスを伴うコンダクタンスの上昇が見られた。このヒステリシスは低温かつ大電流になるほど大きくなることから, 低温で発達した FMM からスピン偏極した電流が COI に流れ込むことによって, COI の絶縁体-金属転移を引き起こした結果であると結論づけられる。

$\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$  (NSMO) 薄膜において大きな基板依存性を見出した。また, 電荷秩序絶縁体 (COI) である NSMO/ $\text{LaAlO}_3$  において COI 転移温度 (230K) 以下で電流誘起 COI 融解現象が見られた。低電流 (0.01mA) の場合は完全に絶縁体であるが, 電流量を増加するとともに絶縁性が抑えられる傾向を示した。10K での電流に対する抵抗変化は3桁にも達した。

電荷秩序絶縁体である  $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$  細線において COI 転移温度以下で大電流を流したところ, COI の融解に伴う非線形電気伝導性が見られた。

#### (2) 表面磁区構造の制御

LSMO 薄膜の磁気異方性を、基板を変えることによって制御することに成功した。このとき、磁気力顕微鏡 (MFM) で観察した表面磁区構造は磁気異方性を明確に反映していた。LSMO/LAO (100) は垂直磁化膜であり、磁区幅が約 200nm の迷路模様を示した。面内で大きな磁気異方性を持たせた LSMO/STO (110) を一辺  $2\mu\text{m}$  の正方形に微細加工し、磁場中 MFM によって磁場の向きに磁区が追従して動くことが観察できた。

## 論文審査の結果の要旨

強相関遷移金属酸化物は、従来の半導体を中心とするエレクトロニクスの限界を打ち破る新しい動作機構に基づくデバイスの創成が期待されることから注目されている。なかでもペロブスカイト型マンガン酸化物は多彩な電子物性を示すことから、銅酸化物高温超伝導体と並んでキーマテリアルの一つとされている。ただ、実際のデバイス化にあたっては、薄膜化と微細加工技術の確立は必須であるにもかかわらず、半導体や金属強磁性体の分野に比べて研究は立ち後れていた。本研究は、強相関遷移金属酸化物に対して微細加工技術を確立し、今後の発展の礎となる重要な成果である。

本研究ではこの微細加工技術を利用して様々な巨大電流効果を見出した。その一つにスピン注入効果が挙げられる。強磁性体/非磁性体の構造で、強磁性体から非磁性体に電流を流す際、強磁性体からの電流はスピン偏極しているために、非磁性体にはこのスピン偏極電流によってスピンの注入される。電流を流している間は非磁性体にスピンの不均衡に起因する非平衡磁化が生じ、有効磁場が発生している状態となる。これは非磁性体に外部磁場が印加された状態と同一であると見なすことができる。ペロブスカイト型マンガン酸化物は超巨大磁気抵抗効果を示すことからわかるとおり、その物性は磁場に敏感である。したがって、スピン注入による有効内部磁場を発生させることが出来れば大幅な物性の変化が期待できる。本研究では微細加工技術を駆使して、異なる強磁性転移温度  $T_c$  を持つ領域が形成された「F1/F2/F1」接合 ( $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LSMO) 細線) と、「強磁性金属/電荷秩序絶縁体」接合 ( $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  (LCMO) 細線) を、作製することに成功した。この構造に電流を流したところ、電流量に依存して F2 の強磁性転移温度の上昇が見られたり (LSMO 細線)、絶縁体-金属転移が見られたりした (LCMO 細線)。これらの結果は、スピン注入によって生じる有効磁場を超巨大磁気抵抗効果の制御パラメータとして利用することが出来た成果である。

その他、 $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$  (NSMO) や  $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$  において非線形的な電気伝導を見出した。特に NSMO では電流誘起絶縁体-金属転移という大きな変化となって現れた。

また、室温強磁性体 LSMO を磁気デバイスとして利用するために重要となる表面磁気構造について、磁気力顕微鏡を用いて調べ、薄膜の磁気異方性を反映した表面磁区構造を観察することが出来た。さらに微小な構造に加工した LSMO 正方ドットの磁区構造が外部磁場の向きに追従して動くことを確認した。こうした表面磁区構造に関する情報は強相関遷移金属酸化物ではまだ実験例は少なく、基礎的研究成果として重要である。

以上、本研究の学問上の意義は、強相関遷移金属酸化物に対する微細加工技術を確立し、これまで実験例の少なかった電流による物性制御を様々な形で実現したことにある。したがって本論文の理学上の学問的意義は大きく、博士 (理学) の学位論文として価値あるものと認められた。