

氏名	川嶋 一裕
学位の種類	博士(理学)
報告番号	乙第313号
学位授与年月日	2015年9月19日
学位授与の要件	学位規則(昭和28年4月1日 文部省令第9号) 第4条第2項該当
学位論文題目	Heterogeneity and Crystalline Defects at Complex Oxide Interfaces(遷移金属酸化物のヘテロ構造と結晶欠陥)
審査委員	(主査) 平山 孝人 内山 泰伸 枝元 一之

I. 論文の内容の要旨

(1) 論文の構成

第1章：導入

第2章：高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ と強磁性体 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$

第3章：実験装置と解析方法

第4章：結果と議論

第5章：結論

(2) 論文の要旨

単純な金属においては個々の電子が近似的に自由に運動している。それに対して、遷移金属酸化物における電子は、個々の電子間に働く強いクーロン力により強相関電子系を形成している。従来、酸化物はこの性質により、電流が流れないMott絶縁体になる傾向が強いと考えられてきた。ところが、 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ に代表される高温超伝導体の発見以来、強相関電子系が興味深い現象を起こす事が明らかになり、酸化物の研究が盛んに行われるようになった。その後も遷移金属酸化物において、巨大磁気抵抗効果や電荷・スピン・軌道秩序の発現など、特徴的な現象が見つかっている。これらの現象は、遷移金属の3d電子軌道に由来する、電荷・スピン・軌道の結合によって説明されると考えられている。遷移金属酸化物は、基礎物理の観点からは、強相関電子系の特異な物性を研究するのに適した舞台であると同時に、スピントロニクスなどの次世代デバイスへの応用にも非常に有望な物質群であり、精力的な研究が行われている。

本論文においては、遷移金属酸化物である高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ (YBCO) と巨大磁気抵抗効果を示す強磁性体 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LCMO) の薄膜、およびYBCOとLCMOから成るヘテロ構造を製膜し、詳細な解析・評価を行った。相反するスピン秩序を持つ超伝導と強磁性の競合、そこから導かれる定常状態を研究する目的で、YBCO/LCMOのヘテロ構造はこれまで様々な実験的・理論的検証が行われてきた。しかしながら、YBCOとLCMOを接合した際の、インターフェイスにおける格子定数や化学組成といった構造の違いを検討した論文は少ない。本来、遷移金属酸化物の電気伝導性や磁気構造は、格子定数の違いによって生じる格子歪みや、それに伴われる結晶欠陥に対して非常に敏感である。即ち、YBCO/LCMOのヘテロ

構造を正しく解析するには、構造的不整合の影響をより正確に把握する必要がある。そこで、本研究においては、異なる遷移金属酸化物のヘテロ構造におけるインターフェイスの役割と、酸素欠損に代表される結晶欠陥の影響を明らかにする事を目的として研究を行った。

本研究の結果として、ヘテロ構造におけるインターフェイスと結晶欠陥に相関がある事が明らかになった。具体的には、格子定数の違いによって生じる格子歪みを緩和するために酸素欠損が導入、あるいは両化合物間で陽イオンの交換が生じる可能性を示した。更に、YBCO/LCMOヘテロ構造の性質を決定する上で、これらの要素が非常に大きな寄与を持つ事が示された。先にも述べたように、従来のYBCO/LCMOヘテロ構造の研究においてはこれらの寄与は考慮されていない。今回の結果はYBCO/LCMOヘテロ構造を正確に解析するために必要な情報であるのみならず、遷移金属酸化物薄膜の物性を理解する上で基礎となる重要な結果である。

II. 論文審査の結果の要旨

本論文は以下の3つの主題につき研究がなされ、査読付き論文として国際誌に公表したものをまとめたものである。

1. Interrelation of epitaxial strain and oxygen deficiency in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ thin films,
K. Kawashima, G. Christiani, G. Logvenov and H.-U. Habermeier,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials **378**, 539 (2015).
2. Superconductivity in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}/\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ bilayers ($x = 0.3, 0.45, 0.55$ and 0.8),
K. Kawashima, G. Christiani, G. Logvenov and H.-U. Habermeier,
Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, Published online February 2015, DOI 10.1007/s10948-015-3014-9.
3. Persistent photoconductivity in oxygen deficient $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_{3-x}$ superlattices grown by pulsed laser deposition
K. Kawashima, G. Christiani, G. Logvenov and H.-U. Habermeier,
Applied Physics Letters **103**, 122603 (2013).

遷移金属元素は、d軌道電子が持つその強い方位性・局所性に由来して様々な興味深い現象を示すことが知られている。申請者は、特にデバイス開発などへの応用を視野に入れ、いくつかの種類の変移金属酸化物の薄膜を製膜条件を変えて生成し、酸素欠損の量および下地基板との結晶の整合性（ひずみ）が超伝導状態をはじめとした電気伝導性や光励起伝導にどのような相関を持つかを明らかにした。今までこれらの研究は個々の物質に対しては一部行われた例があるが、本論文のように系統的に調べられたのは初めてである。

本論文において申請者は、遷移金属酸化物である高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ (YBCO) と巨大磁気抵抗効果を示す強磁性体 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LCMO) の薄膜、およびYBCOとLCMOから成るヘテロ構造をPLD (Pulsed Laser Deposition) 法を用いて製膜し、詳細な解析・評価を行った。以下に、3編の論文それぞれについて記す。

1. LCMOの下地基板との整合性に起因するインターフェイスにおける歪みの大きさと酸素欠損量の関係を詳細に調べることにより、酸化物の生成において歪みの大きさと酸素欠損量は独立なパラメーターではなく、相互に影響しあうことを明らかにした。今までの研究では歪みと酸素欠損はそれぞれ独立なものとして解析がされてきたが、この結果によりその手法は不十分であることが明確に示されたという点で、科学的に大きな意義を持つ。

2. 高温超伝導物質であるYBCOに酸素欠損を作ると絶縁体になることが知られている。この理由として、今まではCooper pairの散乱やホール濃度の変化など、電子的な状態変化に起因するものと考えられてきた。申請者は、YBCO/LCMO 2重層を用いて、超伝導転移温度とYBCO結晶の歪み量との関係を詳細に調べた。その結果、YBCO/LCMOインターフェイスにおける歪みがYBCO内に酸素欠損を誘起し、その結果YBCOの超伝導性が抑圧されていることが明らかになった。このことは、申請者の持つ優れた分析力と洞察力によるところが大きく、研究者として十分な研究能力を備えていることを示している。

3. YBCO結晶は光励起電気伝導性を持つ。また、YBCO/LCMO 2重層でも同様に光励起電気伝導性を持つが、YBCOの場合はその効果が永続的であり、YBCO/LCMO 2重層では一時的な現象であることが知られている。この違いは、YBCO/LCMOインターフェイスにおける電荷交換に起因すると説明されてきた。申請者は、同じ試料をPLD法で作製しその光励起電気伝導性を調べた。その結果、YBCO/LCMOにおいても永続的な光励起電気伝導性を示した。この結果は、申請者が製膜したLBCO/LCMO試料は、従来のスパッター法に比べて高い結晶性を持つ境界面が作製

されていることが原因であると結論している。これは試料の製膜方法で物性が全く異なってしまふことを明確に示したものであり、今後のこの分野の実験的研究を行う上で指針を与えうるものである。

申請者は様々な試料を自作して研究を遂行した。本研究で用いられたLCMO結晶の完全性、およびその酸素の欠損量を定めるためには、レーザーパワー、試料上でのレーザーエネルギー密度、下地基板温度、酸素圧力など様々な実験的な製膜パラメーターの調整が必要であるが、申請者はそれらの調整を非常に慎重に行い、この研究を成功に導いた。このことは、申請者の実験研究者としての高い能力を示している。

2015年6月18日17時より18時まで本論文に関する公聴会を開き、論文内容の説明と質疑を行った。申請者は論文について明快に説明し、質疑に対する応答も満足すべきものであった。