

## 論文の内容の要旨

論文題目 マンガン酸化物薄膜の相競合状態における外場誘起絶縁体-金属転移

氏 名 田久保 直子

### [緒言]

強相関電子材料の代表的な系である遷移金属酸化物は、電子間の強い相互作用により、従来のバンド理論では説明できない現象—モット絶縁体、高温超伝導等—が現れる系であり、近年大変盛んに研究が行われている。この系では、伝導電子がスピンや軌道など複数の自由度と結合して多彩な相が存在する。相が競合する臨界点近傍では、わずかな外場を加えることにより高速で巨大な物性値の変化を引き起こすことが可能である。このような臨界相制御は応用上の観点からも非常に注目されている。その中でもペロブスカイトマンガン酸化物は多様な物性を示すことで知られており、磁場による絶縁体-金属転移現象である巨大磁気抵抗効果(CMR)や光や電場などによる絶縁体-金属転移などの報告がある。

本研究ではペロブスカイトマンガン酸化物における磁場、光、電流による絶縁体-金属転移の発現とメカニズムの解明を目的とした。対象とする物質として、 $\text{Pr}_{1-x}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_x\text{MnO}_3$  (PCSMO)を選んだ。この系は  $x=0.45$ ,  $y=0.25$  付近で常磁性絶縁体相と強磁性金属相と電荷軌道秩序反強磁性絶縁体相が共存する二重臨界点が存在するというバルク単結晶での報告がある。強磁性金属相から電荷軌道秩序反強磁性絶縁体相への転移は一次転移であり、二重臨界点近傍では絶縁体相と金属相が競合し、外場に敏感な状態になっている。我々はこの系を薄膜化した。薄膜は光学測定や抵抗率測定が容易に行えることに加え、系全体を光照射できるという点などでバルクよりも有利である。本研究では、系の局所的な伝導を示す抵抗率と、系の全体的な電子状態を示す透過率を同時に測定し、不均一な系における外場誘起絶縁体-金属転移の研究を行った。

### [実験方法]

本研究では、PCSMO 薄膜の二重臨界点近傍の組成  $x=0.45$ ,  $y=0.20$ ,  $0.25$ ,  $0.40$  を対象として選んだ。

薄膜試料は Pulsed laser deposition 法で作製した。RHEED を観測しながら製膜し、結晶性を確かめた。基板からのストレイン効果による構造変化を伴う一次転移の抑制を防ぐため、 $[(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.53}\text{O}_3)_{0.7}]$  (LSAT) (011)基板を使用した。

試料の物性測定を以下の項目について行った。(1) 構造解析: 室温の格子定数、結晶性の確認は 4 軸 X 線回折 (X'pert-MRD (PHILIPS 社製)) で行った。格子定数の温度依存性の測定は若林氏 (KEK) により行われた。(2) 磁化特性: 磁化の温度依存性、M-H 曲線の測定は SQUID 磁力計 (MPMS-5S (Quantum Design 社製)) で測定した。(3) 電気伝導特性: 抵抗率測定は四端子法で測定した。(4) 赤外透過率: 透過率 (波長域:  $0.3 \text{ eV} - 1.0$

eV) は抵抗値と同時に測定した。光源はハロゲンランプを用い、分光器で各波長を切り出した。

[PCSMO 薄膜の諸物性]

X線測定により、薄膜試料は基板にコヒーレントエピタキシャル成長しており、単結晶であることを確認した。格子定数の温度依存性より、 $y=0.20, 0.25$  では低温で電荷軌道整列を示すことを確認した。磁化、抵抗率の温度依存性より、強磁性転移温度、電荷軌道整列転移温度を見積もり、PCSMO 薄膜の電子相図を作成した(図1)。 $y=0.20$  はおよそ 170 K で常磁性絶縁体相から電荷軌道整列反強磁性絶縁体相へ転移し、 $y=0.40$  ではおよそ 150 K で常磁性絶縁体相から強磁性金属相へ転移する。また、 $y=0.25$  に三相が競合する二重臨界点が存在する。また、赤外透過率と抵抗値の同時測定により、 $y=0.25$  の絶縁体-金属転移点近傍では、大きなヒステリシスを伴い、金属相と絶縁体相が競合する相分離状態となっていることが確認された。

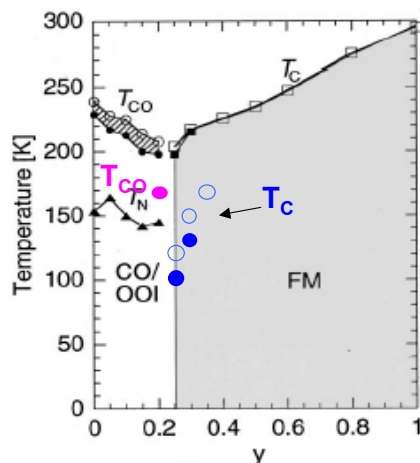


図1 PCSMO 薄膜の電子相図

[磁場誘起絶縁体-金属転移]

バルク単結晶 PCSMO では、二重臨界点近傍での CMR の報告がある。本研究では、PCSMO 薄膜の二重臨界点近傍の3種類の組成において磁場誘起絶縁体-金属転移を発現させ、透過スペクトルと抵抗値の同時測定より、それぞれの転移のメカニズムを調べた。

(1)  $y=0.20$  : 70 K での透過率(0.5 eV)と抵抗の磁場依存性を測定した結果、3 T で抵抗値の 8 桁の減少を伴う絶縁体-金属相転移を示した。透過率と抵抗値の振る舞いが一致し、一様な転移であることが確認された。また、降磁場過程では大きなヒステリシスを描き、元の絶縁体状態に戻ることから、安定状態は絶縁体状態であることがわかった。(2)  $y=0.25$  : 絶縁体-金属転移点直上の温度 75 K での透過率(0.5 eV)と抵抗の磁場依存性を測定した結果、3 T で絶縁体-金属相転移を示した。透過率と抵抗値の振る舞いは一致しない。これは、相分離状態におけるパーコレーション伝導が起こっていることを示唆する。磁場を切っても透過率、抵抗値ともに金属状態を維持し、永続的な転移を示した。(3)  $y=0.40$  : 絶縁体-金属転移点直上の温度 180 K での透過率(0.5 eV)と抵抗の磁場依存性を測定した結果、 $y=0.25$  の変化よりは小さいが、抵抗値と透過率の減少が観測された。透過率と抵抗値の振る舞いは一致し、一様な転移であることが確認された。

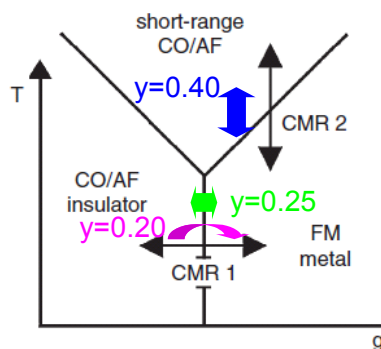


図2 二重臨界点近傍の CMR

以上のように、3種類の組成においてそれぞれ異なっ

た種類の磁場誘起絶縁体-金属転移が観測された。これを相図上にまとめると図2のようになる。 $y=0.20$  では、電荷軌道整列絶縁体相から一次相転移線をまたいで強磁性金属相へと相転移する CMR1 と呼ばれているものに相当する。 $y=0.25$  では、一次転移線上の 2 相安定領域における準安定相 (絶縁体相) から安定相 (金属相) への永続的な相転移である。 $y=0.40$  では、強磁性転移温度直上で起こる CMR2 と呼ばれているものに相当する。これはスピン散乱を外部磁場によって抑制し、二重交換相互作用により伝導が増加するというメカニズムであると考えられる。

#### [電流誘起絶縁体-金属転移]

本研究では、PCSMO 薄膜の二重臨界点近傍における電流による相制御とメカニズムの解明を目指した。

各組成の薄膜の I-V 特性を測定した結果、 $y=0.25$  の絶縁体-金属転移点直上の温度でのみ、非線形な振る舞いが観測された。さらに転移点に近づき(70 K)、抵抗の電流依存性を測定した結果、およそ 10 nA で抵抗値が 4 桁減少し、金属状態に転移した (図 3)。印加電流を切っても金属状態を維持する永続的な転移である。ただし、透過率は電流の増減に対して変化を示さなかった。このことは、相分離状態においてパーコレーション伝導が起こっており、電流によって金属相が増加していないことを示唆する。また、測定電流値を変えて抵抗の昇温過程を測定した結果、電流値が小さい方が低温側で金属-絶縁体転移を示した。よって、電流値は伝導パスを維持する方向に働き、また、これらの現象は電流による発熱の効果ではないことがわかった。

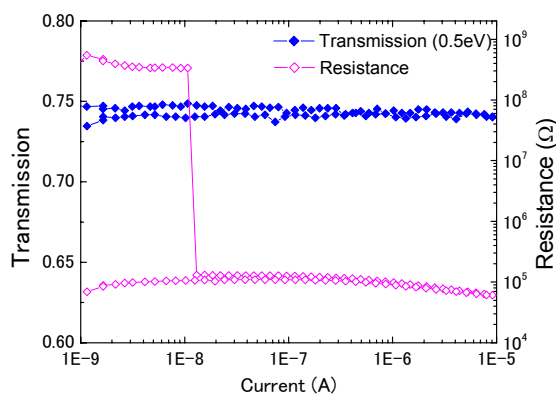


図 3 抵抗と透過率(0.5 eV)の電流依存性( $y=0.25$ , 70 K)

#### [光誘起絶縁体-金属転移]

本研究では、PCSMO 薄膜の二重臨界点近傍における補助的外場を必要としない永続的な光誘起相転移の発現とメカニズムの解明を目指した。

各組成の試料に光を照射した結果、 $y=0.25$  の 77 K において 5 桁の抵抗値の減少を伴う絶縁体-金属転移が観測された。照射した光は YAG-OPO pulsed laser (10 Hz,  $\lambda=637$  nm,  $I=3.82$  mJ/cm<sup>2</sup>, 100 pulses)である。照射後も金属状態を維持する永続的な転移であった。また、測定電流を流さない時にも転移が起こり、補助的外場の必要が無いことを確認した。図4のように照射後の抵抗の昇温過程は、光を照射していないときの抵抗率

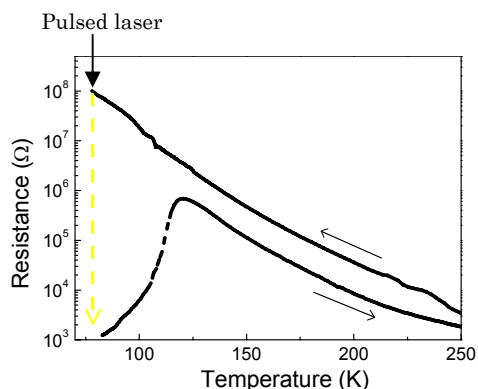


図 4 光照射前後の抵抗の温度依存性 ( $y=0.25$ )

を確認した。図4のように照射後の抵抗の昇温過程は、光を照射していないときの抵抗率

の昇温過程と一致する。これより、この転移は光による発熱の効果ではないことがわかる。照射前後の赤外透過スペクトルを測定した結果、照射前の絶縁体的スペクトルから、照射後は金属的なスペクトルに変化した。よって、光により系に金属相が生成されたことがわかった。

パルスレーザーとCWレーザーを用いた抵抗のスイッチングを観測した。 $y=0.25$  の  $77\text{ K}$  で、尖頭値の高いパルスレーザーによって絶縁体-金属転移を起こし、平均パワー密度の大きいCWレーザーによって系を暖めて絶縁体状態に戻した。これは光励起の効果と熱の効果とを明確に分離した例である。また、光だけを用いたものであり、デバイス応用にも有用である。

#### [結論]

PCSMO( $x=0.45, y=0.20, 0.25, 0.40$ )薄膜を作製し、 $y=0.25$  では3相が競合する二重臨界点を示し、その近傍では相分離状態となっていることを確認した。

3つの組成それぞれで異なった種類の磁場誘起絶縁体-金属転移を観測した。 $y=0.20$  では8桁の抵抗値の減少を伴うCMR1に相当する相転移が、系の不均一性を伴わない新しいタイプのCMRであった。 $y=0.25$  では不均一で永続的な相転移であった。 $y=0.40$  は均一でCMR2に相当する転移であった。

二重臨界点近傍で数十 nA の電流による絶縁体-金属転移を観測した。相分離状態において、電流によりパーコレーティブな伝導パスが生成されたと考えられる。また、この転移は電流による発熱の効果ではないことを確認した。

二重臨界点近傍で光誘起絶縁体-金属相転移を観測した。これは補助的外場を必要としない永続的な転移であり、Mn系では初めての例である。また、光だけによる抵抗のスイッチングに成功した。

以上のように、マンガン酸化物薄膜の二重臨界点近傍で、磁場、電流、光による絶縁体-金属転移を観測し、特に、CMR効果における電子相の不均一性の意義について明らかにした。

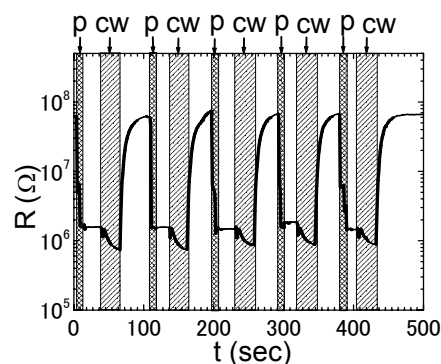


図5 パルスレーザーとCWレーザーを用いた抵抗のスイッチング( $y=0.25, 77\text{ K}$ )