

審査の結果の要旨

氏名 田久保 直子

遷移金属酸化物は、古くから物性研究の対象となってきたが、1986年の高温超伝導現象の発見以来、電子相関が本質的な材料として広く再検討されてきた。中でもマンガン酸化物は、磁場によって何桁も抵抗が減少する負の超巨大磁気抵抗効果（CMR）の応用への期待から、精力的な研究が行われてきた。しかし、CMRを始めとする巨視的な外場応答性が、材料の微視的な相変化に由来するものなのか、あるいはより巨視的なパラメータのクロスオーバーによるものなのかと言う点については、必ずしも理解がなされていなかった。本論文は、薄膜を用いることでマンガン酸化物の巨大応答性のメカニズムを解明しようとしたものであり、全4章よりなる。

第1章は序論である。ここでは、まずペロブスカイト型マンガン酸化物の物性を決めている様々な相互作用について簡単に解説の後、バルク単結晶において知られている、磁場、電場、光誘起の絶縁体・金属転移が紹介されている。さらに、これら既知の現象を研究する際、バルクと比較して薄膜試料を用いることのメリットが議論されている。

第2章では実験の具体的な手順について記述されている。

第3章は実験結果である。本論文で取り上げたマンガン酸化物は、 $\text{Pr}_{0.55}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.45}\text{MnO}_3$ であり、組成比 y を変化させることにより、温度とともに常磁性絶縁体（PI）から反強磁性電荷整列絶縁体（AFCOI）もしくは強磁性金属（FM）へと相転移することが知られている。この両者のどちらへ転移するかの分岐点は $y=0.25$ の付近にあり、三相が相図上で交わる点を、二重臨界点と呼ぶ。本論文では、組成としてこの二重臨界点をまたぐ、 $y=0.2$ 、 0.25 、 0.4 の三種類の組成の薄膜試料を用意した。

まず第1節では、外場の無い場合の物性が述べられている。一般に広く行われている室温での4軸X線回折、磁化および抵抗率の温度依存性の他に、赤外透過スペクトルによって薄膜の全体的な電子状態について明確な判断が出来ることが示されている。さらに、放射光施設との共同研究による低温での回折実験から、AFCOIの構造が示され、相の同定が明瞭に行われたこと、コンタクト・プローブを用いて局所抵抗が測定され、 $y=0.25$ では著しい不均一性があることが示されている。これらの知見をもとに、以下では本論文の主題である外場誘起絶縁体・金属転移について詳説されている。

第2節は磁場誘起転移である。磁場誘起絶縁体・金属転移は、PI-FM相間のものがCMR2として、AFCOI-FM相間のものがCMR1として知られてきた。CMR1とは絶縁体・金属2相共存状態において磁場がパーコレーション伝導を促すものである。 $y=0.4$ についてはCMR2の特徴が見られた。 $y=0.2$ についてはCMR1となるべきであるが、電気抵抗は赤外透過スペクトルと良い一致を示し、転移が一様にかつ広いエネルギー領域に渡って起こっていることを示した。一方、より二重臨界点に近い $y=0.25$ では、磁場を取り去っても絶縁体状態が復活しないことや、試料によっては赤外透過率と抵抗が一致しないことなどから、従来のCMR1の描像に近いと考えられる。

第3節は電流誘起転移である。降温過程では、電流の増加とともにパーコレーション的な不連続で大きな抵抗の減少が見られ、またその過程で赤外透過率には変化が無かった。また昇温過程では、測定時の電流値を5 nAから1 μ Aに増加させることによって、転移温度が20度以上上昇することが見られた。電流の増加は抵抗発熱による温度の増加を招き、温度の増加は転移温度の低下をもたらすはずであるから、この電流依存性は発熱によるものではなく、電流が二重交換相互作用を通じて金属状態を安定化さ

せる本質的な電流誘起転移であると考えられる。これらの現象は、 $y = 0.25$ にのみ見られた。

第4節は光誘起転移である。光励起は電子のより均一な分布を促し、金属状態を安定化させると考えられる。実際、本論文では永続的かつ光以外の電流維持のための外場を必要としない光誘起絶縁体・金属転移が始めて観測された。また、赤外透過率は光照射に比例して上昇することから、光は系の微視的な電子状態に働きかけ、一様に金属状態を生み出すこと、伝導状態への転移はその結果のパーコレーション的なものであることが、明確に示された。しかし、昇温過程においては、光誘起の金属・絶縁体転移が起こることも見出され、光励起の微視的なメカニズムについては更なる研究が必要であることが明らかになった。これらの現象も、 $y = 0.25$ にのみ見られた。

第4章は結論である。

以上要するに、本論文はマンガン酸化物における外場誘起絶縁体・金属転移を、薄膜の利点を活かして多角的に測定することにより、系の不均一性の巨視的物性に及ぼす影響を明示したものであり、物質科学に貢献するところが大きい。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認められる。