

論文内容の要旨

論文題目 ペロブスカイト型マンガン酸化物における電荷 - 軌道複合ダイナミクス

氏名 齊藤 英治

1. 序

ペロブスカイト型マンガン酸化物の研究の歴史は1950年代に行われたJonkerやvan Santenらの実験から始まった。当時最も注目が集まったのは、強磁性転移と同時に電気抵抗率が急激に減少し低温で強磁性金属相 (FM相) が現われるという実験結果であり、それはZener、Aderson-長谷川、de Gennesらによる2重交換相互作用 (後述) という概念で説明されることとなった。1980年代の銅酸化物高温超伝導体の発見を契機に、遷移金属酸化物に対する理論的、実験的手法 (特に単結晶育成技術) が飛躍的に進歩し、こうした新たな手法、視点をもってペロブスカイト型マンガン酸化物の物性の系統的な研究が世界的規模でなされた。その最大の成果の1つが、巨大磁気抵抗 (CMR: Colossal MagnetoResistance) 効果の発見であろう。さらに、この系は極めて多様な電荷、スピン、軌道の秩序を発現させることが示され、2重交換相互作用やde Gennesによって指摘された超交換相互作用の効果の他にも、電子軌道や格子の自由度が本質的に重要な役割を果たしている可能性が高いと考えられるようになった。特に注目されているのは軌道の自由度の存在である。Mn³⁺イオンではe_g軌道に電子が一つ入っており、擬縮退したe_g軌道のどちらに電子が入るかという自由度が残されている。結晶を組んでいても強い電子相関により軌道の自由度が生き残る可能性が高く、軌道の自由度とこの系の劇的な現象とを関係づける理論が次々と発表された。実験的にも軌道状態を調べる研究が世界中で始まり、近年X線共鳴散乱を駆使することによって静的な軌道整列を観測する研究が発展した。一方で、CMRなどの劇的な現象は軌道整列相に隣接しながらも寧ろ静的軌道秩序の無い領域に観測されており、現在、軌道のダイナミクス、更にはその電荷ダイナミクスとの結合の様子を明らかにすることが強く求められている。本研究では、1電子バンド幅、ホールドーピング濃度を細かく制御したペロブスカイト型マンガン酸化物の軌道のダイナミクスを系統的に調べ、さらに電荷ダイナミクスとの相関を調べることで、この系における軌道自由度の振る舞いとその伝導への影響を体系的に調べることを目指した。これは、CMRなど本系特有な性質の電子的起源の解明だけでなく、強相関電子系における「軌道自由度の物理」の開拓につながることを期待できる。

2. 実験方法

- ・試料: フローティングゾーン法によって作成された
 - ・単結晶: La_{1-x}Sr_xMnO₃ (x=0.15, 0.16, 0.18, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4)、R_{1-x}Sr_xMnO₃ (x=0.4, R=La, Pr, Nd, Sm, Sm_{0.5})
 - ・シングルドメイン単結晶: LaMnO₃, Sm_{1-x}Sr_xMnO₃ (x=0.45)
- ・光学測定 (1 meV - 6 eVの反射スペクトルの温度変化+30 eVまでの室温反射スペクトル)、ラマン測定 (励起光 アルゴンイオンレーザー 514.5 nm線 (準後方散乱配置)) を行った。

3. 光学スペクトルからみた電荷ダイナミクス

3.1 ホールドーピング濃度(x)依存性: La_{1-x}Sr_xMnO₃

測定された光学スペクトルを図1に示す。特徴を以下にまとめる。

- ・T_c直上では、金属絶縁体転移点から遠いx=0.4では周波数依存性の少ないインコヒーレントな構造。xの減少とともに擬ギャップ的な構造に変わっていき、それとともに抵抗が増大。
- ・強磁性基底状態では、金属絶縁体転移点から遠いx=0.4ではドルーデ的なコヒーレント応答。xの減少とともに、1eV程度まで続く大きなインコヒーレントな構造と鋭いドルーデピークが共存した構造に変化してゆく。x=0.15では電荷軌道整列によると考えられる電荷ギャップ (0.05 eV程度) が開く。

強磁性基底状態は絶縁体相、金属相ともに完全スピン分極しているとみなせるので、基底状態の電荷ダイナミクスのこのような大きな組成依存性には、スピン以外の自由度が重要な役割を果たしていると考えられる。

ドルーデウエイト D はコヒーレントな運動をしているキャリアの運動エネルギーであり、金属/絶縁体転移を議論するうえで最も relevant なパラメータの一つである。 $x=0.18$ の基底状態の D を見積もると 0.028 程度であり、ホール係数から見積もったキャリア濃度 ($n \sim 1$) と単純な自由電子モデルを仮定すると、有効質量が 50 倍程度増強されていることになる。このことは、光電子分光で観測されたフェルミエネルギー付近の小さな準粒子ピークと符号しているように思われるが、一方で、比熱の γ から評価された有効質量増強因子 (2-3 程度) とは大きく矛盾している。また、基底状態のスペクトルウエイトの組成依存性を調べると、1 eV 程度のカットオフエネルギーでの有効電子数は殆ど組成変化がないにもかかわらず、低エネルギーカットオフでの有効電子数は金属/絶縁体転移点近傍で急速に抑制されている。これは、1 eV 程度の高エネルギーのみ見たキャリアの運動エネルギーは殆ど組成変化せず、一方で、ドルーデウエイト (コヒーレントな運動をしているキャリアの運動エネルギー) は金属/絶縁体転移点近傍で急速に抑制されていることを示している。このような性質を説明するシナリオで現在提案されているものとしては、動的な軌道相関およびそれと関連した動的ヤンテラ効果、(動的) 相分離などがあり、何れも強磁性金属基底状態でも生き残っている軌道自由度の存在が重要な役割を果たしている。

3. 2 1電子バンド幅依存性: $R_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x=0.4$)

$R=La, Pr, Nd_{0.5}Sm_{0.5}, Sm$ の順に $GaFeO_3$ 型の歪が増大し、1電子バンド幅が減少する。さらにバンド幅を抑制した $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x=0.4$) の基底状態はスピン擬 C E 型の電荷軌道整列を示す。ハリソンの方法による LCAO 法によってバンド幅の変化を見積もると La から Sm までわずか 3% 程度という小さなものである。それにもかかわらず、1電子バンド幅の抑制に伴い強磁性転移温度は大幅に減少し、強磁性転移点直上の抵抗率は急激に上昇し、強磁性転移点直上での磁気抵抗効果が大きくなる (CMR 的振る舞いにかわってゆく)。このような抵抗率の上昇も、光学スペクトルの測定から擬ギャップ構造の成長によるものであることがわかった。また、 $R=Nd_{0.5}Sm_{0.5}, Sm$ の強磁性金属基底状態のスペクトルはインコヒーレント成分が支配的であることがわかった。

4. ラマンスペクトルからみた軌道/格子ダイナミクス

4. 1 軌道整列により活性化されるフォノン

ラマンフォノンの偏光依存性は結晶の対称性に敏感であり、動的且つ局所的な格子歪も検出可能であるので、偏光依存性の測定から軌道相関に関する知見がえられる。ラマンフォノンを探るプローブとして軌道相関を調べるため、予め、可能性の高い軌道相関のパターンに対してどのようなフォノン偏光依存性が期待できるのか計算しておく。ペロブスカイトマンガン酸化物で特に強く活性化されるのは、電子状態との強い結合が期待されるヤンテラー型モード (モード計算から 450cm^{-1} 程度) 呼吸型モード (モード計算から 600cm^{-1} 程度) の 2 つであり、これらは $GdFeO_3$ 型歪では十分に活性化されない。そこで、簡単のために立方晶 (この対称性ではラマン活性なフォノンはない) から様々な格子歪を導入し、これら 2 つのモードがどのように活性化されるか計算した。その結果、ヤンテラー型モード、呼吸型モードはそれぞれ C 型軌道整列では (xx) 、 $(x-y, x+y)$ に、 $Mn^{3+}Mn^{4+}$ のスタグガードの電荷整列では (xy) 、 (xx) に、スピン CE 型の軌道整列では、 $(xx) + (xy)$ 、 $(xx) + (xy)$ に (そ

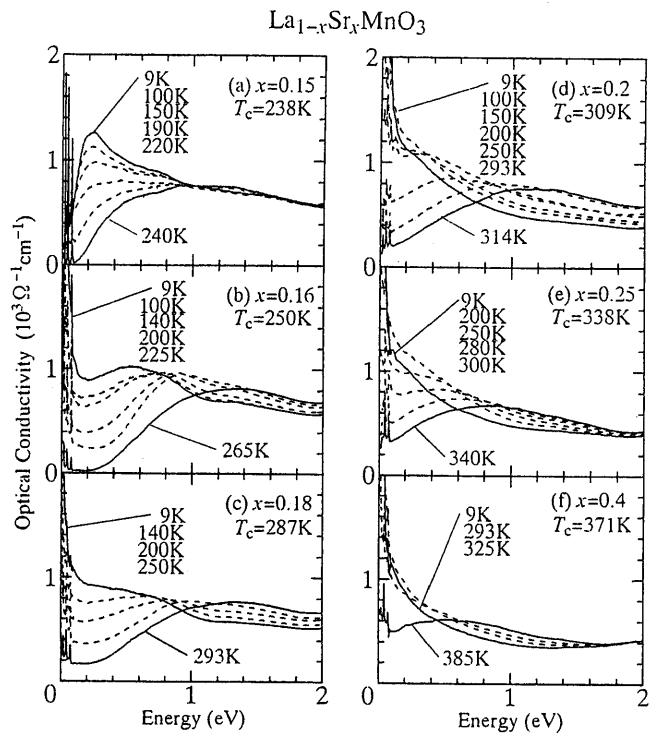


図1 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ の光学伝導度スペクトルの温度変化。

それぞれ ab 面内) 活性化されることがわかった。ここで、 x,y,z はそれぞれ Mn-O の方向を示しており、 z を c 軸方向にとった。静的な軌道整列を示す LaMnO_3 (軌道 C 型)、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.4$) (スピンの擬 CE 型軌道整列) のシングルドメイン単結晶に対してラマン散乱の温度変化を測定したところ、軌道整列温度以下で、温度低下に伴って計算で予想された偏光にそれぞれのフォノンが活性化されてゆくことがわかった。

4.2 $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.45$)における軌道の動的・異方的相関

スピン C E 型電荷・軌道整列相転移の不安定性の近傍にある $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.45$) は典型的な強い CMR を示す系であり、強磁性転移が 1 次転移で極めて急峻な電気伝導性の変化を示す。強磁性転移点直上の高抵抗状態では、帯磁率のキューリーワイス則からのずれ (反強磁性ゆらぎを示唆) や格子の異方的な歪といった CMR 系に特徴的な振る舞いが顕著に観測されている。特に後者は、この現象に軌道の自由度が関わっていることを示唆するものとして注目されているものである。そこでシングルドメインの単結晶を用いて、この系の軌道の相関を前節で提案したラマン散乱を用いた方法で検出した。測定結果を図 2 に示す。注目すべきことは、以下の 2 点である。1. 強磁性転移点直上で、 (x,x) 、 (x,y) 偏光 470cm^{-1} 、 600cm^{-1} にフォノンが活性化されている。2. (x,x) 、 (z,z) 偏光については、室温付近、強磁性転移点以下ではバックグラウンドに偏光依存性はみられないが、強磁性転移点直上では (x,x) でのみ極めて強い。

第 1 の点は、X 線や中性子線の回折実験から静的な格子の対称性の変化はないことから、前節の考察により動的な軌道/格子歪の相関が強磁性転移点直上で生じていることを示している。偏光依存性から、スピン CE 型の相関に近いものと考えられる。軌道整列の近傍では、このような軌道/格子の動的相関が、光学伝導度にもみられた電荷擬ギャップを生じさせ、高抵抗状態をもたらしていると考えられる。

第 2 の点は、強磁性転移点直上で強い異方的な誘電的ゆらぎが生じていることに対応している。前節で述べた静的な軌道整列を示す系で軌道整列相転移点近傍でやはりラマンスペクトルに散漫成分がみられることから、この誘電的ゆらぎは軌道整列のゆらぎ (相関) によるものと考えられる。散漫散乱強度の異方性の電子的起源として、軌道の *directional ordering* の可能性が考えられる。すなわち、軌道が ab 面に十分に寝て、その中で $dx^2-y^2/d3x^2-r^2/d3y^2-r^2$ 軌道が相関をもって揺らいでいる状態であり、これは、軌道を空間的に広がりをもった「分子」にたとえれば、「軌道の液晶状態 (ネマティック相)」といえる。このとき、低温の金属相は「軌道の液体状態」といえ、本系の強磁性転移は軌道に着目すると「軌道液晶/液体転移」とみなせる。実際、ネマティック相液晶/等方的液体転移がそうであるように、この強磁性転移は 1 次相転移である。

以上から、スピン CE 型軌道整列の不安定性の近傍では、軌道の異方的な相関が強磁性転移点の 1 次性やその直上の高抵抗状態をもたらしている可能性が高く、CMR の微視的機構の有力な候補と考えられる。

光学スペクトルも室温近傍及び金属相では異方性は殆どみられないが、 T_c 直上では大きな異方性を示す。 T_c 直上の光学スペクトルは、スピン擬 CE 型の電荷軌道整列相のものに類似している。

4.3 軌道相関の 1 電子バンド幅及びホール濃度依存性

1 電子バンド幅、ホールドープ濃度を変化させた系についてラマン散乱によって軌道相関の系統的变化を調べた。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.4$) から 1 電子バンド幅を抑制しスピン CE 型の電荷軌道整列相転移不安定性に接近させることにより、強磁性転移点直上のラマンスペクトルに $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.45$) と同様のフォノンが成長してゆくの観測された。これは、スピン CE 型の電荷軌道整列相転移不安定性に接近させると強磁性転移点直上でスピ

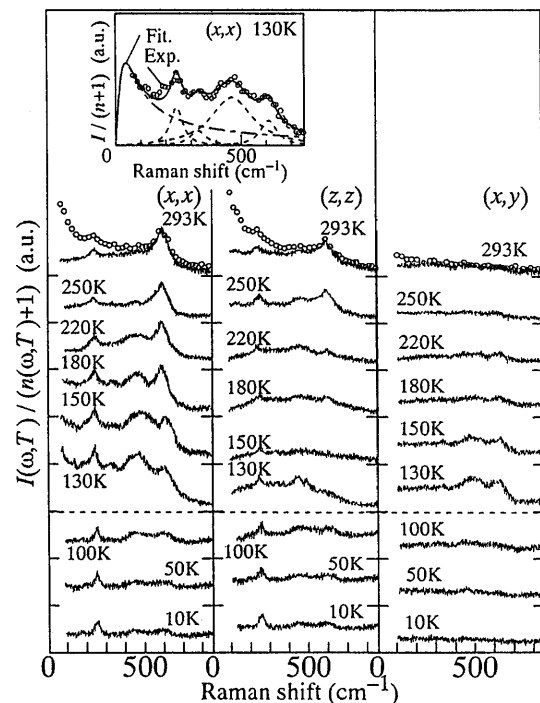


図 2 $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.45$) のラマンスペクトルの温度変化。

ンCE型の（恐らく異方的な）動的軌道相関が成長していると解釈でき、これがCMRと関連した電荷擬ギャップや強磁性転移の1次性の増大をもたらしていると考えられる。一方、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.4$)からホールドープ濃度を減少させ金属/絶縁体転移点 $x=0.16$ に接近させると、強磁性転移点直上で LaMnO_3 に類似したフォノンが現れるのが観測された。これは、 $\text{R}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.4$)と異なり、 LaMnO_3 （に類似した）型の軌道の動的相関が成長していると解釈でき、これが $\text{R}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.4$, $R=\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}$, Sm)と同様に電荷擬ギャップや磁気抵抗の増大をもたらしていると考えられる。このような軌道の動的相関を示すフォノンは何れも強磁性転移点以下で急速に抑制されるが、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の金属/絶縁体近傍 ($x=0.16, 0.18$)では基底状態でもブロードな構造として観測されている。これらの組成では、低温でも散漫散乱が観測されており、基底状態でも軌道相関が量子ゆらぎとして残存している可能性がある。注目される点は、このような金属基底状態でのフォノンや散漫散乱の出現は前述の電荷ダイナミクスにおけるドルーデウエイットの抑制と相関しており、このような軌道の量子ゆらぎがドルーデウエイットの抑制やこれに伴うインコヒーレント成分の増大の起源である可能性がある。

5. 軌道整列相における軌道波(Orbiton)の観測

軌道整列相では、スピン波との類推から、軌道自由度の素励起として電子雲形状の変調である「軌道波（オービトン）」が予言されていた。軌道波は格子ダイナミクスとの強い結合が予想されるが、そのエネルギーがフォノンエネルギーよりも充分高ければ格子の運動からある程度独立した励起として観測できると考えられる。 LaMnO_3 に対して、石原、岡本、前川によって軌道波の分散が具体的に計算された。これによると、ab面内の強いスピン交換相互作用により軌道波の分散に大きなエネルギーギャップが開いており、この系で軌道波が観測できる可能性がある。軌道波は、石原らによって電磁波の非弾性散乱によって観測可能であることが指摘されていた。特に、可視光領域の非弾性散乱（ラマン散乱）は測定技術の著しい進歩により高感度に、また高いエネルギー分解能で測定できる。そこで、シングルドメイン単結晶 LaMnO_3 に対してラマン散乱の偏光依存性、温度依存性を精密に測定した。

得られたスペクトルを図3に示す。軌道整列相転移温度以下で、120 meV から 170 meV の間に明瞭な構造が現れることがわかった。この構造の強度の温度変化は軌道整列によって活性化されたフォノンのそれとほぼ同じであるが、以下の理由からフォノンの多重励起の可能性は排除できる。1. フォノンと異なりそのエネルギー位置は大きく温度変化する。2. エネルギー位置がフォノンの多重励起では全く説明がつかない。さらに、2 マグノン散乱が禁止される偏光配置でも観測されるためスピン励起の可能性も排除され、光学測定から明らかにされている電荷ギャップよりも充分小さいことから電荷励起の可能性も考えられない。そこで、本系で考えられる残された自由度として、軌道の励起の可能性を考えた。励起光エネルギーはCT励起のエネルギーと同程度であるので、軌道波のかかわる主要な散乱過程は、励起光によってCT遷移し、光を放射して始状態と異なる軌道に戻る「1-軌道波散乱過程」である。この過程は良く知られた2-マグノン散乱過程と同次なので、同程度の強度が期待できる。この過程による散乱スペクトルを、 LaMnO_3 に対して数値的に求められた分散をもとに計算すると（東北大学前川グループとの共同研究）偏光依存性などの特性が実験結果と非常に良く合うことがわかった。また実験、計算の比較から軌道間の超交換相互作用 J_1 、ヤンテラー相互作用の大きさはそれぞれ 50 meV, 35 meV 程度と評価される。 J_1 の大きさは、中性子非弾性散乱で観測されたスピン波の分散から期待される値とほぼ一致している。以上のことから、120 meV から 170 meV の間ラマンバンドを「1-軌道波散乱」と同定した。

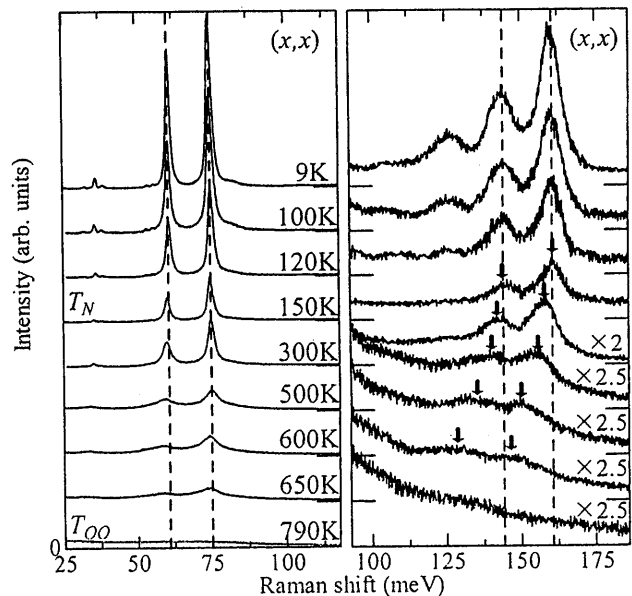


図3 LaMnO_3 のラマンスペクトル。