

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 齊藤 英治

本論文は、ペロブスカイト型マンガン酸化物において、巨大磁気抵抗 (CMR) 効果を示す原因となる電荷および軌道自由度の複合ダイナミクスについての分光学的研究の成果をまとめたもので、全 6 章よりなる。

ペロブスカイト型マンガン酸化物は、1950 年代に行われた研究によって既に興味深い電荷-スピン結合物性を示すことが知られていたが、90 年代に入ってこの効果が CMR などさらに劇的な形で再発見されると共に、強相関電子系としての種々の興味深い現象が見出された。特に、Mn 原子の 3d 軌道電子がもつ電荷-スピン-軌道の多自由度の絡み合いとその結晶格子との結合が生み出す多彩な物性が広く関心を集めると共に、種々の電子相の外場制御が可能なることから新しい電子技術への応用も含めて注目されている。

Mn 酸化物では、Mn 原子の 3d 軌道が結晶場分裂を示した e_g 軌道の電子が、伝導電子の役割を担うが、この電子は、 t_{2g} 軌道電子スピン (局在スピン) とフント結合則により強く結合する。このため、スピン相関が直接、伝導物性と電子構造に大きな影響を及ぼす。しかし、これにとどまらず、一方で e_g 電子軌道が 2 重の軌道縮重を持つことを反映して、軌道の自由度が擬スピンとして振る舞い、さらに、これがいわゆるヤン・テラー効果として結晶格子の変形と結合することで、さらに複雑で多彩な物性を示す。長距離の軌道秩序がつくる種々の磁気電子相はその一例である。しかし、X 線共鳴散乱によって軌道整列状態を直接確認できるようになったのは、ようやく最近のことであり、一方、電気伝導に大きな影響をあたえる軌道自由度の動的相関や軌道自由度の励起状態については、その CMR 効果に対する本質的重要性にもかかわらず、研究例はごく限られていた。本研究は、伝導・磁性・格子状態を注意深く制御した高品質単結晶を用いて、分光的手法によって軌道相関と電荷ダイナミクスの関連を考察したものであり、軌道液晶状態の解明や軌道波の検出など、強相関電子系の物理一般の観点からも多くの新しい重要な知見を得ている。

第 1 章では序論として、ペロブスカイト型マンガン酸化物において重要な電荷、スピン、軌道、格子の自由度と、それらの相関が作り出す多彩な電子相と物性を解説している。特に巨大磁気抵抗 (CMR) 効果とその制御の例を挙げて、本研究で明らかにすべき電荷-軌道複合ダイナミクスとその重要性を述べている。

第 2 章では本研究における実験的手法、特に、単結晶試料の作製法および調整法、遠赤外-真空紫外域での反射分光測定とその解析法、およびラマン散乱分光の手法が述べられている。

第 3 章では、広いエネルギー領域の反射スペクトルから得られた光学伝導度スペクトルをもとに、電荷ダイナミクスについて、ホール濃度依存性および 1 電子バンド幅依存性の両面から考察したものである。広義のモット絶縁体である母体結晶 LaMnO_3 結晶にホール

をドーピングしてゆくと、強磁性基底状態の発現や絶縁体-金属転移に伴い、広いエネルギー域で光スペクトルが大きな変化を示す。本研究では特に、ホール濃度を絶縁体-金属転移近傍で細かく制御した良質単結晶を用い、強磁性基底状態での光学的伝導度スペクトルについて、そのコヒーレント成分とインコヒーレント成分の分離と直流電気伝導度の関連、およびエネルギースケールを指定したキャリアー運動エネルギーのホール濃度依存性および1電子バンド幅依存性を考察している。その結果、金属-絶縁体転移近傍の強磁性基底状態では、軌道揺らぎに由来すると考えられる強い電子散乱機構が存在することを結論した。

第4章では、CMR効果を示す典型試料である、 $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ 結晶について、主としてラマン散乱分光の手法により、軌道秩序/揺動とそれが関係した格子ダイナミクスを調べている。強磁性転移温度より高温域での高抵抗状態では、本来禁制のフォノンラマン散乱が電荷/軌道の短距離秩序（動的整列）によって現れ、また、軌道自由度の方向性秩序による異方的散漫散乱が観測される。すなわち、転移点直上では液晶状の短距離動的軌道秩序が形成され、これがCMR効果を示す電子状態を形成していることを明らかにした。この動的な電荷・軌道整列状態は光学的伝導度スペクトルにおける擬ギャップ形成とその異方性にも見られることを明らかにした。また、これらの特徴は、強磁性転移による抵抗率の著しい低下によってすべて消失することから、CMR結晶では一種の軌道液晶-軌道液体転移が生じていることが結論されている。

第5章では、軌道整列状態を示す典型物質としての LaMnO_3 を取り上げ、その軌道の素励起としての軌道波（orbiton）をラマン散乱分光を用いて、初めて観測に成功したことが述べられている。軌道波バンド（波数ゼロ）は、電荷移動型電子励起状態を中間状態として、150meV近傍のラマン散乱スペクトルに複数個現れ、これらのエネルギー位置と偏光選択則は有効軌道ハミルトニアンに基づく理論計算と良い一致を示している。また、本論文では、軌道波バンドの同定を行う上での、種々の実験的特徴についての周到な議論が行われている。ここで初めて実験的に明かにされた軌道波（orbiton）の存在は、今後、他の多くの強相関電子系における電荷-軌道-格子複合ダイナミクスの研究においても、本質的な重要性をもつと考えられる。

第6章は論文全体の結論に充てられている。

以上要するに、本研究は、ペロブスカイト型マンガン酸化物結晶における電荷ダイナミクスを軌道自由度との結合の視点から、分光的研究によって考察したものである。得られた知見は、将来の強相関電子技術の展開を図る上で有用であり、今後、工学の発展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る。