

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 篠森重樹

層状ペロブスカイト(K_2NiF_4)構造を有するニッケル酸化物 $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ は、ストライプ状のspin・電荷秩序を示す典型的な系として広く研究されてきた。また、同様の結晶構造をとる高温超伝導体 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ の物性との対比の観点からも関心が高い。本論文では、従来、高ドーピング領域で良質試料の得られなかったこの系について、精密な輸送現象の測定と光学伝導度スペクトルの測定が可能な単結晶薄膜試料を作製し、 $x=0.5$ での電荷秩序状態から始めて、ホールドーピングの進行とともに、電荷秩序の融解に伴う絶縁体-金属転移とこれに伴う電荷ダイナミクスの変化を明かにしたものである。

本論文は、6章からなる。

第1章では、序論として、本研究の背景が述べられている。特に、現在までに得られている、比較的低ドーピング域($x<0.5$)でのストライプ秩序に関する知見が紹介されており、これを踏まえて、本論文研究の意義と目的が述べられている。

第2章では、薄膜合成法、X線回折測定、輸送現象(抵抗率、ホール効果)測定、光学物性(光吸収・ラマン散乱スペクトル)測定法などの、各種実験方法が詳細に述べられている。本研究の特色の一つは、従来単結晶合成が不可能であった高ドーピング側($x>0.5$)の $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ (LSNO) の高品質試料を、レーザーアブレーション(PLD)法を用いて、I-M転移点をまたぐ広い組成域 $x=0.5-1.4$ で作製して精密な物性測定を可能にした点である。ここでは、c軸配向膜とa軸配向膜の両方を作製するために、基板結晶の選択と最適化したPLD製膜条件が述べられている。また、実験で得られる光の透過率スペクトルと反射率スペクトルから複素誘電率を導くために計算処方が述べられており、後の章で、薄膜単結晶の異方的な光学的伝導度スペクトルを議論するための準備としている。

第3章は、LSNO薄膜の配向制御についての結果と議論に充てられている。PLD法により、LSAT($LaSrAlO_4$)単結晶基板の(001)面および(100)面上に各々形成されたc軸およびa軸配向膜について、その配向性および単結晶性をX線回折で評価し、また、各配向膜での格子定数の組成x依存性を調べている。c軸配向LSNO薄膜では、エピタキシャル歪みが緩和して、各格子定数はバルク試料に近いものとなっている。これに対し、a軸配向膜では、格子整合によってエピタキシャル歪みが蓄積される軸が、 $x=1.0$ 付近を境に、c軸からa軸へ変化するなど、異方的な結晶構造に特有な興味深い成長様式が観察されている。

第4章は、絶縁体-金属(I-M)転移に伴う NiO_2 面内の電荷ダイナミクスの変化と関係する電子構造の変化が、輸送現象の測定と光学測定の結果に基づいて、議論されている。まず、抵抗率の温度依存性およびドーピング濃度x依存性から、 $x=0.9$ 付近で、I-M転移が起こることが確認された。金属状態へ転移後、抵抗率は低温域で温度に比例しており、

2次元系の反強磁性スピン揺らぎを有する系に特有な振る舞いを示すことが明かにされている。また、光学伝導度スペクトルの結果からは、絶縁体組成域 ($x < 0.9$) では室温程度からの温度の減少に伴って、顕著なギャップ構造の形成と 0-2eV の広範囲にわたるスペクトル重率の移動が観測された。 $x = 0.5$ 単結晶試料での既知の特徴との比較・類推から、これが NiO_2 面での (π, π) 型の電荷整列に由来することが結論されている。注目すべきは、このようなギャップ形成の兆候、あるいは擬ギャップの形成が I-M 転移点近傍の金属組成域 ($x = 0.9-1.0$) においても明瞭に観測されていることであり、これは、金属相においても強い電荷秩序の揺らぎの存在を示唆している。また、これに対応して、ホール係数は I-M 転移点近傍では、強い温度変化を示すことが観測されており、電荷秩序の揺らぎあるいはこれに伴う反強磁性スピン揺らぎが、輸送現象と電荷ダイナミクスに支配的影響を与えていることが結論されている。

第5章では、おもに a 軸配向 LSNO 膜 ($x = 0.5-1.4$) について、面内偏光および c 軸偏光の光学伝導度スペクトルの系統的变化を詳しく測定し、これに基づき LSNO での電子構造の変化が議論されている。LSNO は同構造の超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) と異なり、伝導電子バンドが x^2-y^2 軌道および $3z^2-r^2$ 軌道由来の 2 つがあるため、ドーピング濃度の進行によって、伝導電子 (あるいはホール) の軌道の性格が変わってゆく。本章では、0.2-4.5eV の広いエネルギー領域での各スペクトル構造の組成変化を丹念に追跡することによって、関係する電子遷移の同定を行い、軌道占有率の変化と関係した電子構造の変化を議論している。

第6章は、本論文全体のまとめにあてられている。輸送現象測定で得られた電荷ダイナミクスのドーピング依存性を、光学測定で得られた電子構造変化の知見と合わせて、総合的な議論が展開されている。

以上を要するに、本論文では層状ニッケル酸化物において、従来には得られなかった高ドーピング濃度領域の単結晶試料をレーザーアブレーション法によって作製し、電荷ダイナミクスと電子構造の系統的变化を明かにした。特に、絶縁体-金属転移点を超えて、金属状態にいたるまでの、電荷秩序および電荷相関の影響を、はじめて明かにした。擬2次元強相関電子系酸化物として代表的な本系でのモット転移に関する重要な知見を得たという点で、強相関電子系に関する電子物性・機能の臨界制御と言う観点からも、物性工学の進展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。