

## 論文の内容の要旨

論文題目： マンガン酸化物の軌道秩序と異方的電子構造

氏名： 戸部 克弘

本研究は、ペロブスカイト型マンガン酸化物に関し、光学伝導度スペクトルの異方性測定という手法を用いて行ったものである。論文の構成は以下の通りである。

第一章 序章

第二章 実験・解析方法

第三章 母物質  $\text{LaMnO}_3$  の異方的光学スペクトル

第四章 CE 型 電荷・軌道・スピン整列系の電子構造

第五章 低次元二重交換系の異方的電子構造とその温度変化

第六章 相競合領域における強磁性金属相での軌道相関

第七章 結論

### 第一章 序章

現在“強相関電子系”あるいは“キャリアドープされた Mott 絶縁体”をキーワードに、ペロブスカイト構造を有する各種 3d 遷移金属酸化物の示す多彩な物性に関する研究が盛んである。中でも、ペロブスカイト型マンガン酸化物は、磁場・電場・圧力・光といった外部からのわずかな刺激によって、電氣的・磁氣的・光学的物性が劇的な変化を示すことから、基礎科学的観点のみならず応用工学分野からも大きな注目を集めている物質である。近年の精力的な研究により、マンガン酸化物の示す複雑な磁気構造や電子相転移において、3d  $e_g$  伝導電子が有する軌道自由度が重要な役割を担っていると認識されるようになってきている。特に、中性子散乱や共鳴 X 線散乱といった実験技術の飛躍的な進歩もあって、超巨大磁気抵抗 (colossal magnetoresistance: CMR) 効果といった特異な現象の多くについても、軌道の自由度との関連を示唆する実験結果が数多く報告されている。本研究は、光学伝導度スペクトル測定という手法を用いることによって、電子構造の観点からこの系の物理を明らかにすることを目的とした。異方的な軌道・スピン秩序状態においてはフェルミ準位付近のバンド構造が異方的となり、光学伝導度スペクトルに偏光依存性が生じることが期待される。言い換えると、電子構造に関する議論のためには、異方性まで含めた詳細な情報を得ることが不可欠だと言える。しかし、その結晶構造が擬立方晶であることから、十分な大きさを持つ良質な非双晶結晶の作成は実験的に困難であり、現在までに光学伝導度スペクトルの偏光依存性が測定されたことはほとんど皆無であったといえる。そこで、電子相図におけるほぼ全ての相にわたって良質な非双晶単結晶を作成し、光学伝導度スペクトルの異方性とその温度変化を測定することによって、系統的で詳細な情報を得ることを目指した。

### 第二章 実験・解析方法

実験手法について簡単に示す。用いた試料はフローティングゾーン法で作成した良質な単結晶試料であり、光学研磨後にアニール処理を行うことによって大きな非双晶領域を得ることに成功した。光学測定に関しては、フーリエ型分光器 ( $\hbar\omega = 0.01 - 0.8 \text{ eV}$ ) 及び回折格子型分光器 ( $\hbar\omega = 0.6 - 36 \text{ eV}$ ) を使用し、最大で 10 K - 800 K という広い温度範囲における反射率スペクトル測定を行った。また、ドメインが小さい一部の試料に関しては、顕微鏡を用いた分光システムを使用した。得られた反射率スペクトルのデータを Kramers-Kronig 変換することによって、光学伝導度スペクトルを求めた。

### 第三章 母物質 $\text{LaMnO}_3$ の異方的光学スペクトル

マンガン酸化物の母物質  $\text{LaMnO}_3$  は軌道整列を示す典型的な物質であるが、その電子構造に関しては現在までに統一的な見解が得られていない。そこで、非双晶試料を作成し、光学伝導度スペクトルの異方性とその温度変化を詳細に測定した。図1に示したように、10 K (軌道・スピン秩序状態) における光学伝導度スペクトルには 2 eV 付近にピーク構造が存在し、その強度に偏光依存性が見られる。スペクトルの異方性は、温度を上昇させると徐々に減少していくものの、 $T_N$  よりもはるかに高温の 700 K においても残存している。 $T_{OO}$  以上の 800 K では、異方性は完全に消失してピークやギャップの構造が不明瞭となる。図2には、スペクトルの定量的な温度変化を示している。図2(b)は光学伝導度スペクトルの低エネルギー部分を積分することによって有効電荷数  $N_{\text{eff}}$  であり、図2(c) はその両偏光のスペクトルに対する値の比である。また、図2(d)はピーク構造の立ち上がり部分を直線で外挿することで見積もった光学ギャップの大きさである。異方性及びギャップの大きさといったスペクトルの温度依存性は、中性子回折実験によって観測されている A 型反強磁性秩序の秩序変数でなく、共鳴 X 線回折実験によって観測されている軌道秩序の秩序変数に相関しているように見える。

現在までのいくつかの理論的な研究では、異方的な光学伝導度スペクトルが  $T_N$  で大きく変化することが予言されていた。これらの計算においては、電荷ギャップ遷移が“隣接する  $\text{Mn}^{3+}$  サイトの 3d  $e_g$  軌道間の遷移”とアサインされており、強い Hund 結合によってその強度が Mn サイト間のスピン相関に依存するためである。ところが、実験結果は光学伝導度スペクトルが  $T_N$  においてほとんど変化しないことを示している。これは、 $\text{LaMnO}_3$  の電荷ギャップが、Mn  $e_g$  バンド間に開いたギャップではなく O 2p バンドと Mn  $e_g$  上部 Hubbard バンド間の電荷移動(CT) 型ギャップの性質を強く持つことを示唆している。

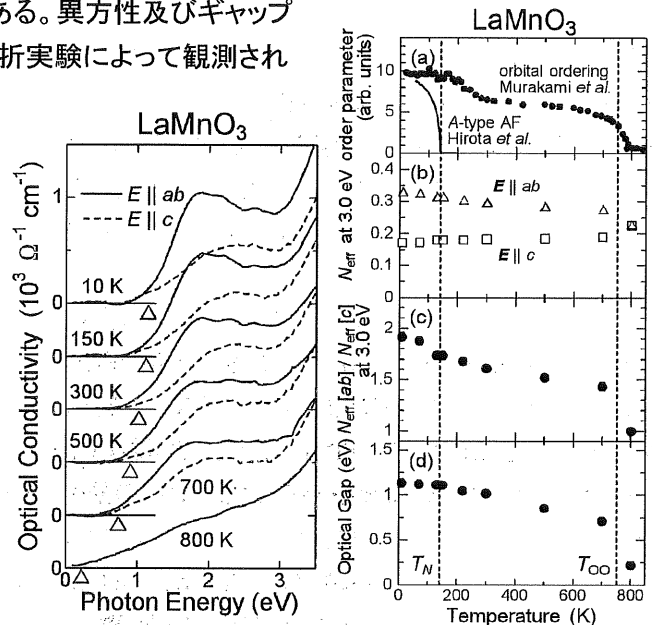


図 1

図 2

### 第四章 CE 型 電荷・軌道・スピン整列系の電子構造

バンド幅の狭い系のホールドープ量  $x = 1/2$  近傍では、CE 型と呼ばれる特徴的な電荷・スピン・軌道整列系が表れる。そこで、この秩序状態を示す  $\text{Nd}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$  の非双晶単結晶試料に関して測定を行った。図3に  $\text{Nd}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$  の光学スペクトルの温度変化を示す。300 K では両偏光方向にピーク構造が見られ、偏光依存性はほとんど見られない。ab 面のスペクトルでは、 $T_{CO,00}$  以下で温度低下と共に強度を増しながら高温側へとシフトするのに対し、c 軸のスペクトルでは  $T_{CO,00}$  以下で急激に強度が抑制される。また、この温度変化の大部分は、 $T_N < T < T_{CO,00}$  の温度領域で起こっている。最低温 10 K におけるスペクトルの異方性は層状ペロブスカイト構造をもつ 214 系のスペクトルに匹敵する非常に大きいものとなっている。また、2.0 eV というエネルギースケールで見た平均のスペクトル強度はほぼ一定であり、このエネルギースケールで ab 面方向と c 軸方向との間でスペクトル強度の移動が生じていることがわかる。スペクトル強度の異方性とギャップの大きさは同じような温度変化を示しており、電荷整列によるギャップ形成と軌道整列による異方的な電子構造が密接に関連していることを示している。

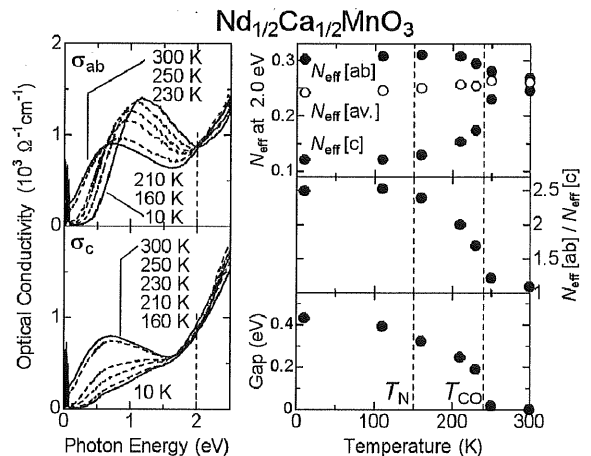


図 3

## 第五章 低次元二重交換系の異方的電子構造とその温度変化

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  の  $x = 0.55$  及び  $0.7$  は、ferro 的な軌道秩序によって 2 次元的な A 型反強磁性及び 1 次元的な C 型反強磁性の磁気秩序状態を示す系である。図 4 に、基底状態とみなせる  $10\text{ K}$  と  $T_N$  より高温側で常磁性相の  $293\text{ K}$  におけるスペクトルを示した。内挿図は、それぞれの温度における軌道・スピン秩序状態を表している。光学伝導度スペクトルは、 $\sigma_{\parallel}$  スペクトルが  $\sigma_{\perp}$  スペクトルに比べて非常に大きな強度を持つ。また、 $10\text{ K}$  においても、 $x=0.55$  の  $\sigma_{\parallel}$  スペクトルは  $0.5\text{ eV}$  付近にピークをもつ擬ギャップ的な構造をしており、一方で  $x=0.7$  の  $\sigma_{\parallel}$  スペクトルは  $0.1\text{ eV}$  程度の明瞭なギャップ構造をもつ。すなわち、これら両組成のスペクトルは単純な二重交換モデルから導かれる Drude 的なスペクトルと大きく異なっており、低次元の二重交換系における極めてインコヒーレントな電荷ダイナミクスを

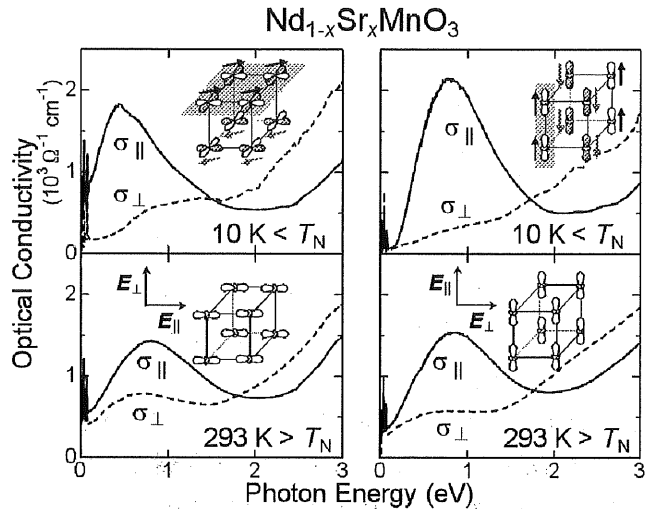


図 4

反映している。スペクトルの異方性は温度上昇につれて小さくなるが、 $T_N$  よりはるかに高温の  $500\text{ K}$  近傍まで残っている。このことは、長距離磁気秩序が存在しない高温においても、軌道の方向秩序が存在していることを示唆している。

## 第六章 相競合領域における強磁性金属相での軌道相関

ドーパ量  $x=1/2$  近傍では多数の相がエネルギー的に接近しており、 $\text{R}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$  系の基底状態は  $\text{R} = \text{La, Pr, Nd}$  とバンド幅を変化させるに伴って強磁性金属相・A型反強磁性相・CE型反強磁性電荷整列相と変化する。光学スペクトルもそれに伴い、比較的コヒーレントなスペクトルからギャップ的なスペクトルへと変化することがわかった。すなわち、わずかなバンド幅変化が電子構造を大きく変化させているといえる。また、 $\text{Pr}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Nd}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$  は温度変化に伴って、低温反強磁性相→強磁性金属相→高温常磁性相という相転移を示すが、図 5 に示したとおり、相変化に伴って光学伝導度スペクトルは大きく変化する。ここで注目すべきなのは、中間温度の強磁性金属相においても異方性が観測されているということであり、これは、強磁性金属領域においても異方的な軌道相関が存在することを示唆している。

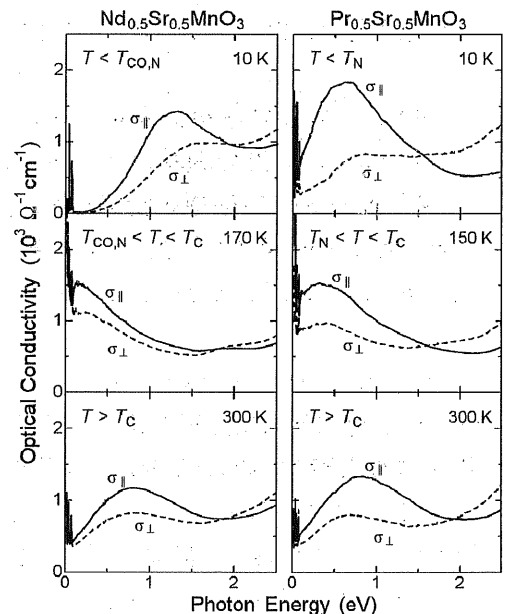


図 5

## 第七章 結論

スピン・軌道秩序状態を示すペロブスカイト型 Mn 酸化物の非双晶試料を用いて、光学伝導度スペクトルの偏光依存性とその温度変化を測定した。低温におけるスペクトルは強い偏光依存性を示し、異方的なスピン・軌道秩序状態を反映している。また、この伝導が異方的になった系においてはギャップ構造や擬ギャップ的な構造が観測され、低次元系における極めてインコヒーレントな電荷ダイナミクスを示している。スペクトルの異方性は  $T_N$  以上の常磁性相や強磁性相においても観測され、室温以上の非常に高い温度まで軌道とスピンの異方的な相関が発達していることを示している。