

論文内容の要旨

論文題目：

強相関遷移金属酸化物の金属・絶縁体転移及び電荷・軌道整列
のラマン分光による研究

氏名： 谷口 耕治

[1] 緒言

遷移金属酸化物においては、遷移金属イオンの d 電子間の相互作用により、電子の特性が決まる強相関電子系が数多く見られる。これら強相関電子系においては、クーロン反発によるキャリアの局在性と電子波動関数の重なりによる遍歴性とが競合している。その為、キャリア濃度やバンド幅といったパラメータの変化により競合のバランスを崩すことで、金属・絶縁体転移のような電子状態の顕著な変化がしばしば生じる。この場合の絶縁体は、クーロン反発力により各サイトに電子が局在した Mott 絶縁体であり、電荷自由度の励起が大きな場合には、スピン自由度や軌道自由度といった自由度も電子物性に現われてくる。特に、これら複数の自由度が結合した場合には、複雑かつ多彩な秩序状態が形成される。これらの秩序状態は、その形成・融解過程が超巨大磁気抵抗 (Mn 系) といった劇的な物性と関連していると考えられており、その電子の秩序状態に関する知見を得ることは重要であると言える。

ところで、このような遷移金属酸化物においては格子系と電子状態との間に密接な関係が存在する。例えば、金属・絶縁体転移の相制御パラメータの一つであるバンド幅は原子間距離等の結晶構造で決まっており、また、遷移金属イオン周りの結晶場は d 電子の軌道自由度と強く結合する。これは逆に考えれば、電子状態の変化が格子系に反映されうるということを意味する。そこで、本研究においては、格子系の変化に敏感なプローブであるラマン分光法を手段として強相関遷移金属酸化物の電子状態に関する知見を得ることを目的として研究を行った。具体的には、強相関電子系が示す現象の中から、一般的なものとして金属・絶縁体転移 ($R_2Mo_2O_7$ ($R=Nd-Dy$)) を、各種自由度の結合による複合現象として電荷・軌道整列 $R_{1-x}Sr_{1+x}MnO_4$ ($R=La-Eu$; $x=0.5\sim 0.82$) を取り上げた。

[2] $R_2Mo_2O_7$ (R=Nd-Dy)の金属絶縁体転移

$R_2Mo_2O_7$ (R=Nd-Dy)は、Rサイトのイオン半径の減少に応じて Mo-O-Moの大きさが変化し、強磁性金属相からスピングラス絶縁体相へとその状態を変える。この系はポテンシャルのランダムネスを導入することなく、バンド幅制御により絶縁体相から金属相まで電子状態を変化させる貴重な系である。しかし、この系では希土類モーメントの整列が低温で生じる等の事情の為、従来の低エネルギースケールの研究手段(比熱、ホール係数)により金属・絶縁体転移(M-I転移)

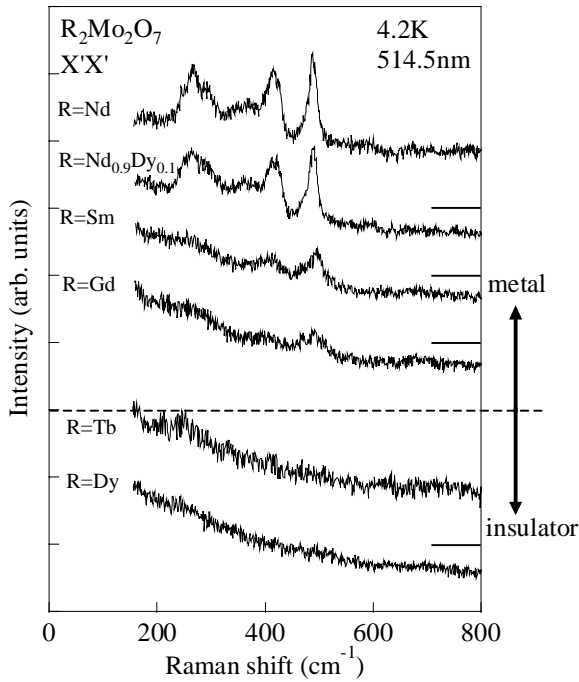


図1. $R_2Mo_2O_7$ (R=Nd-Dy)のラマンスペクトル

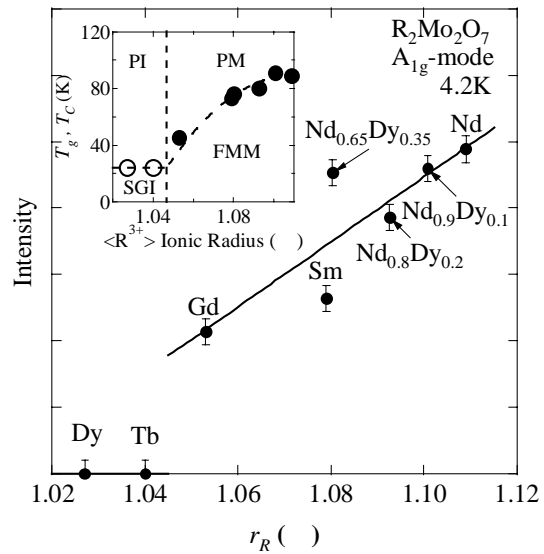


図2. A_{1g} -modeの積分強度の r_R 依存性

における電子状態の変化を調べることが出来ない。そこで本研究では電子状態の変化を電子格子結合を介してラマンフォノンスペクトルから調べることを試みた。

図1にその結果を示すが、金属相(R=Nd-Gd)において顕著にフォノンスペクトルが観測される一方、絶縁体相においてはほとんど観測されなかった。これはラマン散乱のフォノンスペクトルにフェルミ準位近傍の電子状態の変化が反映されているものと考えられる。また、偏光依存性から、主として Mo-O-Moを変化させるベンディングモードでフォノン強度が増大しているという傾向が見られた。これは一電子バンド幅を変調するモードがより大きな電子格子結合を持つということを示唆している。図2には金属相で強度が増強されたフォノンのうち、 A_{1g} -modeの積分強度を希土類サイトのイオン半径(r_R)に対してプロットしたものを示す。これを見ると、金属相から絶縁体相に近付くにつれてフォノン強度が抑制されていく様子が確認できる。同様の現象はフィリング制御型のM-I転移系である $La_{1-x}Sr_xTiO_3$ 等において観測されており、フォノン強度が $(n/m^*)^2$ に比例して変化することが実験的に示されている(n :キャリア濃度、 m^* :有効質量)。 $R_2Mo_2O_7$ の場合、キャリア濃度は変化させていないことから判断して、図2の強度変化はMott転移系の特徴であるM-I転移相境界における有効質量の増大を反映しているものと考えられる。

[3] $R_{1-x}Sr_{1+x}MnO_4$ (R=La, Nd; $x=0.5\sim 0.82$)の電荷・軌道整列

層状ペロフスカイトマンガン酸化物 $R_{1-x}Sr_{1+x}MnO_4$ (R=La, Nd; $x=0.5\sim 0.82$) の電子相図を図3に示す(以下、RSMOと略す)。図中の黒印は電荷・軌道秩序転移温度($T_{CO/OO}$)を表している。相図下の MnO_2 面の模式図が示すように、RSMOは低温で電荷・軌道整列し、そのパターンがホールドーピング量に応じて次々に変化する。回折実験からはホールドーピング量が $0.5\leq x\leq 0.75$ の範囲においては Mn^{3+} の $d_{3x^2-r^2}$ と $d_{3y^2-r^2}$ の2つの軌道がホール濃度に応じた間隔で反動的に秩序化(AF-CO/OO)し、一方の $x>0.8$ では $d_{3x^2-r^2}$ 軌道が強的に秩序化(F-OO)することが示唆されている。

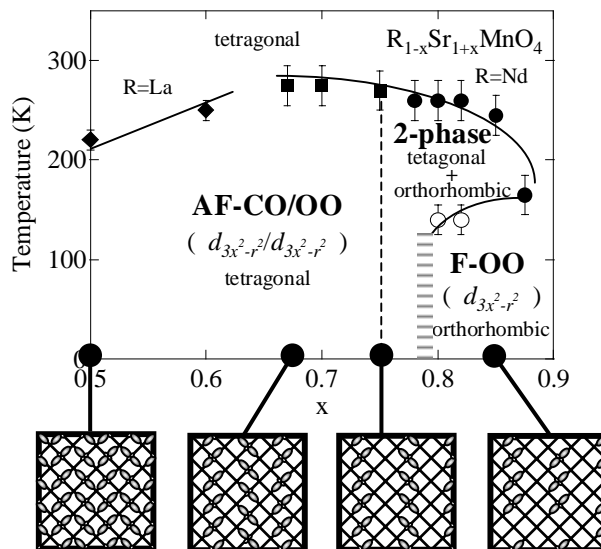


図3 . $R_{1-x}Sr_{1+x}MnO_4$ (R=La, Nd)の電子相図

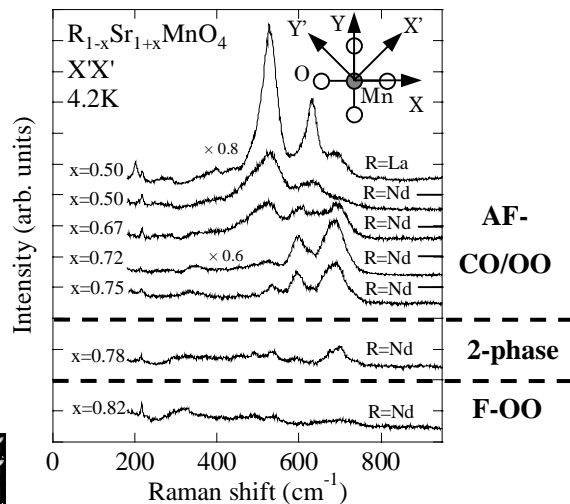


図4 . $R_{1-x}Sr_{1+x}MnO_4$ ($x=0.5-0.82$)のラマンスペクトル

今回、この電荷・軌道整列パターンの変化に伴い、フォノンスペクトルがどのように変化するかを調べた。図4に4.2Kにおける MnO_2 面の $X'X'$ の偏光配置で測定された各組成のラマンスペクトルを示す。これを見るとAF-CO/OO相では $500\sim 700\text{cm}^{-1}$ の範囲に強い数本のフォノンピークが観測される一方、AF-CO/OO相から外れ、二相共存領域(2-phase)やF-OO相に入るとAF-CO/OO相で見られていた特徴的なフォノンピークは抑制され観測されなくなることが分かる。ところで、AF-CO/OO相では電子線回折において、電荷・軌道整列に伴う超格子反射が観測されることが報告されている。その為、AF-CO/OO相で観測された強い数本のフォノンピークは、電荷・軌道整列に伴い生じた超格子構造によってブリルアンゾーン中心に折り返されラマン活性となったモードであると考えられる。これより、図4のスペクトルの違いは、電荷自由度の長距離秩序による超格子構造の有無を反映していると考えられる。

また $R_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$ では、イオン半径の小さな(ランダムネスの大きな)領域において電荷・軌道秩序が消失するという報告が、マクロな物理量(抵抗率、磁化率)の研究よりなされていた。しかし、今回ミクロなプローブのラマン散乱で測定を行ったところ、電荷・軌道秩序が消失しているとされていたランダムネスの大きなR=Nd($x=0.5$)においても、AF-CO/OO活性なフォノンが観測され、電荷・軌道相関は残存していることが新たに示された。また、電子線回折実験との比較から、ランダムネスの増加により長距離から短距離の電荷・軌道秩序に変化していることも明

らかになった。これらの結果から、ランダムネスは、相関長に影響を及ぼす相制御パラメータとして働き、電荷・軌道相関を抑制しているということが示唆された。

ところで、AF-CO/OO 相ではホールドーピング量の増加に伴い、電荷・軌道秩序の超格子周期が[110]方向に4倍($x=1/2$)、6倍($x=2/3$)...と伸びてゆく。その為、単位格子中に含まれる原子数も増加し、ラマン活性なモード数もホールドーピングと伴に増加することが予測される。しかし、実際には図4のように、ホール濃度が増加してもメインピークの本数は2~3本程度と限られており、フォノンの活性化に何らかのルールが存在していることを示唆している。そこで、多数あるラマン活性なフォノンの中から数本だけが顕著に観測される原因を電荷・軌道秩序状態にある電子系と格子系の結合に求め、面内のMn-Oのストレッチングモードのみに注目する単純なモデルを用いて考察を行った。

MnO₂面における任意の酸素原子に着目すると、近似的にMn-O-Mnという一つの直線上にあり、酸素原子と伸縮モードが一対一対応していることが分かる。つまり、ストレッチングモード数は、非等価な酸素原子がいくつあるかを調べれば決まる。図5に $x=0.67$ の例を示したが、この場合、非等価な酸素原子は3種類あり、面内伸縮モードは3本存在する。これは、 $x=0.67$ のメインピークが3本であることの説明となる。

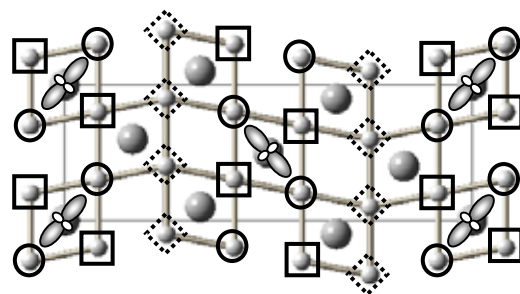


図5 $x=0.67$ の場合の非等価な酸素サイトの種類
○ □ ◊ の三種類

つまり、 $x=0.5$ と比べてメインピーク数が1本しか増えていないのは非等価な酸素原子が1種類しか増えなかった為であると考えられる。このモデルはRSMOだけでなく、 $R_{1.5}Sr_{0.5}NiO_4$ ($R=La, Nd$)における電荷秩序相や113系Mnペロフスカイトの電荷・軌道整列相のフォノンスペクトルの現れ方にもある程度適用が確認され、フォノンスペクトルが秩序パターンのプローブとして有効であることが示された。

[5] 総括

本研究では、強相関電子系が示す各種現象(金属・絶縁体転移、電荷・軌道整列)における電子状態と電子格子結合に関しての知見を得るという目的に対し、ラマン散乱を用いたアプローチ方法により研究を行った。

その結果二つの現象全体を通して示唆されたことは、強相関遷移金属酸化物においては、電子状態を支配しているパラメータと結合したフォノンが選択的に観測される傾向があるということであった。電子系と格子系は密接な相関があるにも関わらず、いかにして電子系の情報をフォノンから引き出すかといったことは確立していない。本研究で示された、特定のフォノンモードに着目するという観点は、電子格子結合に基づいた研究を行う上での出発点と出来るのではないかと考えられる。