

## 論文審査の結果の要旨

氏名 谷口 耕治

本論文は、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」に表現されるように、強相関電子系の代表的な現象である、金属・絶縁体転移と電荷・軌道整列状態における電子状態に関する知見を、電子-格子結合というチャンネルから得ることを試みた研究である。論文は全五章からなる。

第一章では、研究の背景と目的が述べられている。まず、一般的な金属・絶縁体転移とCMR効果の舞台となる電荷・軌道整列相の説明を行っている。そして、本論文の研究で取り上げた、パイロクロア型 Mo 酸化物 ( $R_2Mo_2O_7$ ) と層状ペロフスカイト Mn 酸化物 ( $R_{1-x}Sr_{1+x}MnO_4$ ) の全体における位置付けをそれぞれ示している。これらの強相関電子系では複数の自由度が複雑に絡み合っているが、本論文の研究においては、電子状態がバンド幅、軌道自由度といったパラメータにより特定の格子変形(静的)と密接な相関を示す点に着目している。特に、動的な格子変形であるフォノンへと視野を広げ、電子系とフォノンの相関の実験的検証と、そこから引き出される情報についての検討という二点を研究の主眼としているということが述べられている。

第二章では、研究で用いた試料、及び測定手法についての説明がなされている。まず、使用した試料の組成等の評価、並びに測定に際しての試料処理の方法に関して具体的に述べられている。また、本論文の研究で主として用いられた測定手法であるラマン分光法に関して、装置の原理、測定条件、また解析の上で重要となる結晶軸と偏光の関係等についての記述がなされている。

第三章では、まず、軌道相関等の影響が抑制されたパイロクロア型 Mo 酸化物 ( $R_2Mo_2O_7$ ) に関して、金属・絶縁体転移に際してのラマンフォノンスペクトルの追跡より、電子状態の変化に関しての議論が行われている。その結果、金属相( $R=Nd-Gd$ )においては顕著にフォノンスペクトルが観測される一方で、絶縁体相( $R=Tb-Er$ )においてはほとんど観測されないことが示された。この結果はフォノンスペクトルがフェルミ準位近傍の電子状態 ( $n$ : キャリア密度、 $m^*$ : 有効質量) の変化を反映したことを意味する。特にこの系は、他の金属・絶縁体転移系で  $n$  や  $m^*$  といったパラメータを調べるのに用いられてきた、従来の手法が使用できないという難点を有する系の一つである為、フォノンが低エネルギースケールのプローブとして有効であることが示されたという点に重要な意味がある。また、軌道相関が抑制された系において、フォノンが電子状態を反映するといった現象は、過去に一、二例

しか報告例がなく、非常に貴重な観測例となっている。さらに、主としてバンド幅を変調するモード ( $\angle\text{Mo-O-Mo}$  のベンディングモード) が顕著な変化を示していることが指摘され、静的な格子変形の電子 - 格子結合の関係がフォノンにも拡張して現れていることが新たに示唆された。

第四章では、 $\text{R}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  とは対照的に、電荷・軌道相関が顕著に現れてくる層状ペロフスカイトマンガン酸化物  $\text{R}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  の電荷・軌道相関とフォノンの相関に関して議論が行われている。前半でホール濃度 ( $x$ ) 依存性、後半でランダムネス ( $R$ ) 依存性についての議論を行っている。

まず、前半部であるが、フォノンスペクトルはホールドーピング量 ( $x$ ) に応じた電荷・軌道整列パターンの多彩な変化を反映するという結果となっている。特に、電荷自由度の周期的な整列が、顕著なフォノンスペクトルの活性化に関与していることが示された。また、 $\text{Mn-O}$  のストレッチングモードに着目したモデルの考察から、電荷・軌道整列パターンと顕著に観測されるフォノン数との間に対応関係をつけることが可能であることが示されている。これは  $\text{R}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  以外の系にもある程度適用可能であり、簡単なモデルにしては適用範囲が広い。また、電荷・軌道自由度と結合が強い伸縮歪み (静的歪み) に関係したフォノン (ストレッチングモード) が顕著に電子状態を反映しているという結果は、静的歪みと電子状態の関係が動的歪み (フォノン) に拡張されるという  $\text{R}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  の結果と共通のものになっているという点も看過出来ない。

後半部ではホール濃度を  $x=0.5$  に固定して、希土類イオン ( $R$ ) のイオン半径を変えることで、系へランダムネスを導入し、それに伴う電荷・軌道相関の変化を追跡している。過去のマクロな物理量 (抵抗率、磁化率) を用いた研究では、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なされていたが、本論文の研究では、ミクロなプローブのラマン散乱で測定が行われたところ、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  $R=\text{Nd}$  においても、電荷・軌道秩序活性なフォノンが観測されている。つまり、電荷・軌道相関が残存していることが新たに示された。さらに、電子回折実験との比較から、ランダムネスが、相関長に影響を及ぼし、電荷・軌道相関を抑制しているということが示唆された。これは、ランダムネスという量が、フィリング、バンド幅などに続く強相関電子系の重要な相制御パラメータとなっていることを示す結果になっている。

第五章では結論として本論文でなされた研究をまとめ、今後に残された課題、及びに本研究により明らかにされた電子 - 格子結合のプローブとしての側面からの提案、そして新たな相制御パラメータ (ランダムネス) の観点から強相関電子系の現象 (超伝導、電荷整列 etc.) を再度見直す可能性について述べられている。

以上、本論文は、金属・絶縁体転移 ( $R_2Mo_2O_7$ ) や電荷・軌道整列 ( $R_{1-x}Sr_{1+x}MnO_4$ ) と  
いった強相関電子系の代表的な現象における電子状態の知見を、電子 - 格子結合を介して  
引き出すという試みを行い、いずれにおいてもこのチャンネルが有効であることを示した。

強相関電子系においては、協力的 Jahn-Teller 効果等に代表されるように、電子系と格子  
系の強い結合を静的な歪みから論じることが過去数多く行われてきた。本研究はこれを動  
的な格子変形であるフォノンに対しても新たに拡張し、強相関電子系を電子 - 格子結合か  
ら探る上での視点を新たに一つ付け加えた。その意味で固体電子物性研究の発展に寄与す  
るところ大であり、本論文は博士 (科学) の学位請求論文として合格と認められる。