

論文審査の結果の要旨

氏名 田久保 耕

本学位論文は7章からなり、1章は幾何学的フラストレーションと軌道縮退を持つ遷移金属化合物の電子構造についての序論および本論文の概要、2章はX線光電子分光(XPS)、紫外光電子分光(UPS)を中心とした実験の方法論とsetup、そして実験結果を解析するための理論的枠組みの解説、3章はスピネル型 AV_2O_4 ($A = Li, Zn, Cd$)の電子構造に対する実験結果と理論解析、4章はスピネル型 $CuIr_2S_4$ の電子構造に対する実験結果と理論解析、5章は $NiGa_2S_4$ 、 $FeGa_2S_4$ 、 $Fe_2Ga_2S_5$ の電子構造に対する実験結果と理論解析、6章はペロフスカイト型 $Pr_{0.55}(Ca_{1-y}Sr_y)_{0.45}MnO_3$ 薄膜における光誘起相転移前後での実験結果と理論解析、7章は結論と将来の展望を述べている。

本学位論文のテーマは、物性物理学において重要な分野として確立しつつある強相関電子系の中でも、特に、(1)幾何学的フラストレーションと軌道縮退を持つ遷移金属化合物の電子構造、(2)ペロフスカイト型マンガン化合物における光誘起相転移を、XPS, UPSを用いて実験観測し、理論解釈を加えたものである。1980年代に銅酸化物において高温超伝導が発見され、これは物性物理学に強大なインパクトを与えた。遷移金属酸化物においては関与する電子軌道が、d軌道と呼ばれる空間的に局在したものであり、したがって電子間クーロン斥力相互作用が大きい。これは現在では強相関電子系と呼ばれる。その後、現象として超伝導以外に磁性などの物性が、銅酸化物以外の遷移金属化合物において広く調べられるようになった。そこで明らかになってきたことは、(a)元素を銅から他のものに変えると、遷移金属において重要な電子のd軌道が複数個あるために、これら多軌道がどのように占有されているかが元素により異なり、これにより電子構造、そして物性が支配されていることである。したがって、多様な遷移金属の化合物で電子構造を実験的に決めることが重要になる。(b)第二点は、超伝導体において重要と考えられる磁気揺らぎ(スピン構造の揺らぎ)は、物質の結晶構造に依存するが、強相関電子系において、三角形や四面体のように、奇数員環を含む単位構造をもつような、所謂幾何学的フラストレーションをもつ構造においてはスピン構造の揺らぎが増大し、興味深い物性をもたらすのではないかと、いう観点である。第三点は、強相関電子系において特に最近注目されている現象として、系に強い電場や光をあてた場合に、電子相関に由来する多種の相の間で相変化する、という光誘起相転移が観測されており、非平衡の物理として発展しつつある。フラストレーションをもつ強相関電子系と非平衡強相関電子系のどちらも未だに完全な理解には至っていない重要なテーマであるが、本研究は、幾何学的フラストレーションと軌道縮退の両者の効果を、幾つかの遷移金属化合物について、また光誘起相転移をマンガン化合物について、いずれもXPS, UPSを用いて実験観測し、理論解釈を加える、という趣旨の研究である。XPS, UPSは、物質に光を当てたときに放出される電子のエネルギーを見る方法で、フェルミ・エネルギー以下の電子状態を探るのに強力な方法である。

スピネル型 AV_2O_4 ($A = Li, Zn, Cd$)では、V原子はフラストレーションをもつパイロクロア格子を形成し、Aサイトが2価元素の場合、構造相転移と反強磁性転移を示すが、その軌道整列

パターンは実験的にも理論的にも未解決な問題であった。本学位論文では、価電子帯の XPS スペクトルから電荷移動エネルギーや移動積分の値を見積もり、d 軌道間の移動積分が p-d 軌道間の移動積分よりも大きいことを見出した。このことが、この物質の B サイトの 3 次元的な軌道整列に重要な役割を果たしていることが示唆された。

CuIr_2S_4 は同じくスピネル型構造をもつが、複雑な電荷軌道整列を伴う金属絶縁体転移を示し、注目を集めている。この転移については、Ir の xy 鎖の方向に Ir^{4+} のスピン一重項の二量体が形成され、 Ir^{3+} と Ir^{4+} の電荷秩序が起きる orbital driven Peierls 転移であろう、という Khomskii, Mizokawa による提案があるが、これについての実験的な直接証拠はなかった。さらに CuIr_2S_4 は低温で、X 線や可視光照射によって電気抵抗が減少する性質を示す。本学位論文では、XPS、UPS により、金属絶縁体転移に伴い価電子帯にギャップが開き、Ir 4f 内殻のスペクトルも絶縁相では Ir^{3+} と Ir^{4+} の 2 成分に分離できることが観測された。これらの結果は絶縁相での Ir^{3+} と Ir^{4+} の電荷整列を支持する。一方、レーザー照射下の XPS と UPS 測定の結果は、二量体形成を起源とする $\text{Ir}^{3+}/\text{Ir}^{4+}$ の電荷不均化が光照射によって壊れないことを示唆している。

調べた第三の物質である NiGa_2S_4 と FeGa_2S_4 は $\text{Ni}^{2+}(S=1)$ と $\text{Fe}^{2+}(S=2)$ の三角格子層を持ち、三角格子上でスピン無秩序状態が発見されている。このスピン無秩序状態を、単純な 2 次元ハイゼンベルク反強磁性体における長距離秩序の不在と見なして良いであろうか。この疑問に答えるために、本学位論文では NiGa_2S_4 と FeGa_2S_4 と $\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ の電子状態を XPS と UPS で調べた。得られた結果を Ni 2p のスペクトルのクラスター・モデル解析した結果、 NiGa_2S_4 の電荷移動エネルギーは負で、基底状態は $d^9\bar{L}$ の性質を持つことを発見した。ここで \bar{L} は S 3p 軌道に一つホールが入った状態を示す。この S 3p ホールの存在のために、2 次元ハイゼンベルグ型の反強磁性体において第 3 近接サイト間の超交換相互作用が、最近接や第二近接交換相互作用より桁違いに大きいことが示唆された。一方、 FeGa_2S_4 と $\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ の場合は、基底状態においてホールが混成することはないことがわかった。

第四に、ペロフスカイト型構造を持つ $\text{Pr}_{0.55}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.45}\text{MnO}_3$ 薄膜 (PCSMO) は、 $y = 0.25$ でレーザー照射による永続的な光誘起絶縁金属転移を示すことが示されておき、代表的な光誘起相転移現象となっている。ここでは、電荷軌道整列した絶縁 (COOI) 相と強磁性金属 (FM) 相と常磁性絶縁 (PI) 相の 3 相が競合する。本学位論文では、PCSMO の電子状態が、レーザー照射を組み合わせた XPS 測定によって研究され、光誘起相転移を XPS で初めて観察したことになる。Mn 2p 内殻と価電子帯のスペクトルは 50K から 125K の間でヒステリシス的な振る舞いを示し、この温度領域では、COOI 相と FM 相との間の一次相転移に伴う相分離が起こっていることが示唆される。さらに XPS により、80K から 90K の温度領域で、FM 相から COOI 相への光誘起相転移による変化がスペクトル上で観察された。

以上のように、本学位論文で得られた知見として、(i) 三角格子、パイロクロア格子という典型的なフラストレート格子において、特徴的な軌道整列、スピン構造が XPS により明らかにされ、幾何学的フラストレーションと軌道縮退を持つ遷移金属化合物の電子構造についての重要な知見といえる、(ii) 代表的な光誘起相転移現象をもつペロフスカイト型マンガン化合物において、光誘起相転移の前後が XPS で初めて観察され、スペクトルの変化が求められた。これらの成果は、強相関物質の理解に重要な貢献をするだけでなく、将来的にも、結晶構造と電子相関効果の関連

や、非平衡強相関電子系の物理の発展にも資することが期待される。

なお、本論文の一部は溝川貴司准教授および、孫 珍永、平田 玄、W. J. Quilty、松本信洋、永田正一、植田浩明、溝川貴司、磯部正彦、松下能孝、上田 寛、田久保直子、宮野健次郎、南部雄亮、中辻 知、前野悦輝の各氏との共同研究であるが、論文提出者が主体となって研究したものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断される。

したがって、審査員全員により、博士（理学）を授与できると認める。