

論文の内容の要旨

論文題目 Doping variation of charge and orbital dynamics in perovskite RVO_3
(ペロブスカイト型バナジウム酸化物 RVO_3 における電荷・軌道ダイナミクスのホールドーピング効果)

氏名 藤岡 淳

1-1 序論

3d 遷移金属酸化物は、超伝導、超巨大磁気抵抗効果、非フェルミ液体相等の多彩な現象を示す。これらの現象発現に重要な役割をしているとして、近年、軌道自由度が注目を集めている。その典型例がペロブスカイト型 Mn 酸化物における超巨大磁気抵抗効果である。Mn 系では e_g 電子が主な物性を担っており、そこでは軌道・格子相互作用が強いため、軌道自由度の量子性およびスピン・軌道自由度が結合した現象を観測する事は困難である。他方、 t_{2g} 軌道系であるペロブスカイト型 V 酸化物では軌道・格子相互作用が軌道交換相互作用、スピン軌道相互作用と同程度であり、軌道自由度の量子性およびスピン・軌道自由度が結合した現象が発現する。 $LaVO_3$ はその典型例であり、結晶格子が擬立方晶であるにも拘らず、磁気・軌道秩序相では擬 1 次元的軌道交換相互作用のために異方的なモットギャップ励起が生じる。ホールをドーピングした $La_{1-x}Sr_xVO_3$ では絶縁体金属転移が生じ、同時に軌道秩序が融解する。また、La イオンをよりイオン半径が小さいイオンに置換する事で格子歪みが増大し、異なる型の磁気・軌道秩序相を誘起することが出来る。

1-2 本研究の目的

本研究ではバンドフィリング制御型の絶縁体金属転移が生じる過程での磁気・軌道融解ダイナミクスと電子構造変化を明らかにし、格子歪み及び乱れの効果についても知見を得る事を目的とした。

1-3 本論文の構成

1. Introduction

2. Experiment

3. Doping variation of the electronic structure in $La_{1-x}Sr_xVO_3$

4. Spin and orbital phase diagram in $R_{1-x}A_xVO_3$ ($R=La, Pr, Nd, Y; A=Sr, Ca$)

5. Charge and orbital dynamics in $Y_{1-x}Ca_xVO_3$

6. Conclusion

まず 3 章で $La_{1-x}Sr_xVO_3$ における電荷・軌道励起のドーピング変化を明らかにし、絶縁体金属転移が生じる過程での磁気・軌道状態について議論する。4 章では $R_{1-x}A_xVO_3$ ($R=La, Pr, Nd, Y; A=Sr, Ca$) における磁気・軌道相図を明らかにし、格子歪み及び乱れがスピン及び軌道秩序に与える効果を議論する。5 章では格子歪みが大きい系として $Y_{1-x}Ca_xVO_3$ を選び、そこ

での電荷・軌道励起状態について議論する。

2. 実験方法

本研究では、非双晶単結晶試料を浮遊帯域法によって作製した。結晶性は粉末 x 線回折および ICP 分析によって確認した。電気抵抗率測定は 4 端子法によって行い、磁化率測定は市販の SQUID 磁束系を用いた。比熱測定は PPMS を用いて熱緩和法によって測定した。反射分光測定は垂直入射で行い、温度依存性を詳細に測定した。0.01eV-0.7eV の領域はフーリエ変換型分光器を用い、0.5-5eV の波長領域は回折格子型分光器を用いて測定した。3-40eV の領域は軌道放射光を光源とし、室温のみで測定を行った。得られた反射率スペクトルに対してクラマース・クローニッヒ解析を行い、光学伝導度スペクトルを得た。ラマン散乱スペクトルは顕微鏡装備の 3 段式分光器を使用し、後方散乱配置で行った。

3. Doping variation of the electronic structure in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ における光学伝導度の偏光依存性および温度依存性を測定した。

図 1 に 10K におけるスペクトルを示した。

ドーピングした組成については 1eV 付近にホールダイナミクスに起因するピークが現れる事が分かった。図 1(a), (b)に示すように、ホール濃度増加と共に 2eV 付近に見えるモットギャップ励起からホールダイナミクスに起因するピークに強度が移行し、電荷ギャップが閉じてゆく。

図 1(c),(d)から、微少ドーピング領域では 1eV のピーク強度が $E \parallel c$ で大きく、異方的ホールダイナミクスが生じている事が伺える。これに対し、絶縁体金属転移点($x_c=0.176$)に近い $x=0.168$ では異方性がほぼ消失している。

このことからホールは微少ドーピング領域では dyz , dzx 軌道を占有し、軌道交換相互作用の 1 次元性を反映して異方的ダイナミクスを示し、 x_c 付近では dxy 軌道にも入る事でほぼ等方的なダイナミクスとなっている事が考えられる。

このことからホールは微少ドーピング領域では dyz , dzx 軌道を占有し、軌道交換相互作用の 1 次元性を反映して異方的ダイナミクスを示し、 x_c 付近では dxy 軌道にも入る事でほぼ等方的なダイナミクスとなっている事が考えられる。

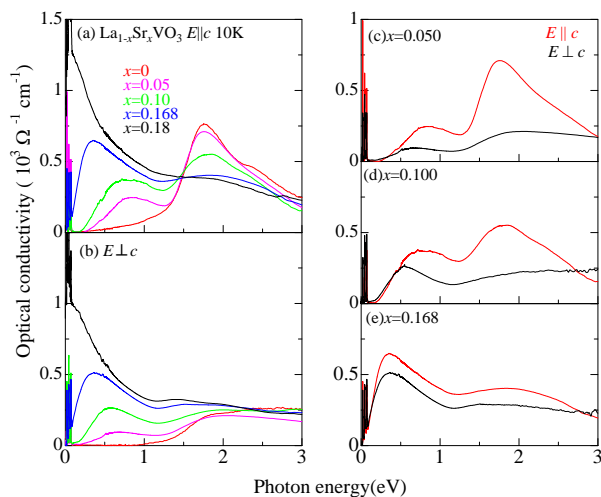


図 1: 10K における光学伝導度スペクトル (a) $E \parallel c$ (b) $E \perp c$. (c) $x=0.05$, (d) $x=0.1$, and (e) $x=0.168$ におけるスペクトルの偏光依存性

4. Spin and orbital phase diagram in $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{VO}_3$ ($\text{R}=\text{La, Pr, Nd, Y}$; $\text{A}=\text{Sr, Ca}$)

本章では $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$, $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$ における磁気・軌道相図について議論する。図 2 にその磁気・軌道相図を示す。バンド幅の減少と共に絶縁体金属転移点は単調に増加するのに対し、常磁性・G 型軌道秩序相が消失するドーピング濃度は非単調である事が明らかと

なった。これは常磁性・G型軌道秩序相がホールの運動エネルギーの増大のみならず格子系の乱れの増大によっても不安定化するためであると推察される。また、 $Y_{1-x}Ca_xVO_3$ において低温のG型磁気秩序・C型軌道秩序相が2%程度の少量ホールドーピングで消失する事を明らかにした。

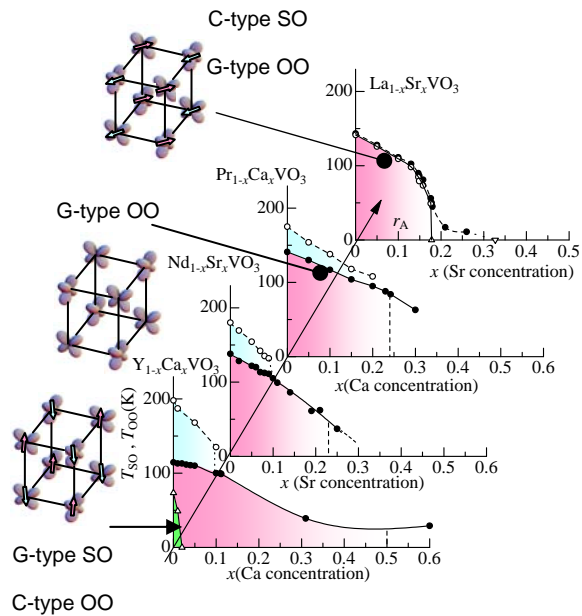


図. 2: $La_{1-x}Sr_xVO_3$, $Pr_{1-x}Ca_xVO_3$, $Nd_{1-x}Sr_xVO_3$, $Y_{1-x}Ca_xVO_3$ における磁気・軌道相図。

5. Charge and orbital dynamics in $Y_{1-x}Ca_xVO_3$

本章では $GdFeO_3$ 型格子ゆがみが $La_{1-x}Sr_xVO_3$ より大きい $Y_{1-x}Ca_xVO_3$ ($0 < x < 0.1$) における光学伝導度及びラマン散乱スペクトルの結果を $La_{1-x}Sr_xVO_3$ の結果と比較し、格子歪みが電荷・軌道ダイナミクスに与える効果について議論する。図 3(a)-(d) に 10K における光学伝導度を示す。 $x > 0.02$ では異方的モットギャップ励起が見えている。 $La_{1-x}Sr_xVO_3$ の場合と同様にドーピングした組成でホールダイナミクスによるピークが 1eV 付近に現れているが、微少ドーピング領域でも異方は小さい。 $La_{1-x}Sr_xVO_3$ の結果との比較から、これはスモールポーラロンの局在化したホールが磁気・軌道秩序の乱れを伴った格子歪みを誘起しており、バンド幅が小さい本系で顕著になっている為であると考えられる。また、 $x > 0.02$ にあるドーピングによって誘起された C 型磁気・G 型軌道秩序相ではモット

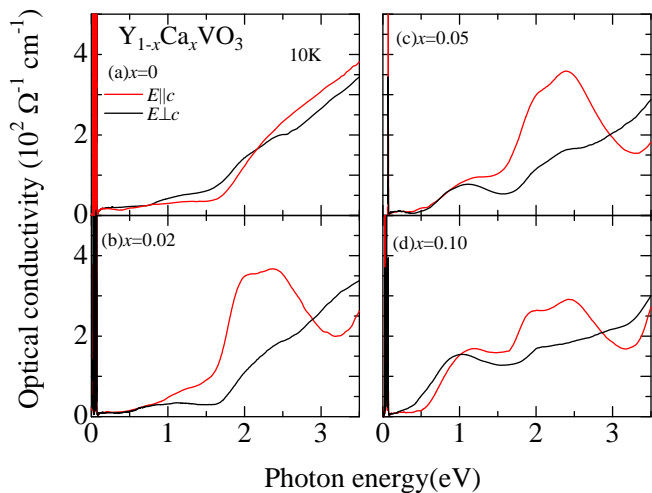


図. 3 10K における $Y_{1-x}Ca_xVO_3$ (a) $x=0$, (b) $x=0.02$, (c) $x=0.05$, and (d) $x=0.10$ の光学伝導度スペクトル

ギャップ励起のピーク形状が La 系と異なる事が明らかとなった。これは GdFeO_3 型格子歪みが単にバンド幅を減少させるだけでなく、V サイトの結晶場を変調する事で軌道状態が単純な G 型から変化している為であると考えられる。軌道状態を見るためにラマン散乱スペクトルを行った結果、低温では短距離の G 型磁気・C 型軌道相関が生じている事が明らかとなった。

6. 結論

本研究ではペロブスカイト型 V 酸化物における磁気・軌道秩序状態と電子構造のホールドーピング効果について輸送特性、磁化、比熱、反射分光およびラマン分光を用いて明らかにした。得られた結論を以下に述べる。

(1) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ の光学伝導度及びラマンスペクトルを測定し、絶縁体金属転移が生じる過程での電荷・軌道状態について議論した。その結果を以下に示す。

- 微少ドーピング領域ではホールは dyz , dxz 軌道を占有し、軌道交換相互作用の 1 次元性を反映して異方的なダイナミクスを示す。
- 絶縁体金属転移点付近では磁気・軌道揺らぎが増大してホールが dxy 軌道にも入る事でほぼ等方的な電子構造となる。

(2) $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$, $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$ における磁気・軌道相関を明らかにし、格子の歪み及び乱れが磁気・軌道秩序状態に与える効果を議論した。その結果を以下に示す。

- 常磁性・G 型軌道秩序相はホールの運動エネルギーの増大のみならず格子系の乱れの増大によっても不安定化する。
- $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$ における低温の G 型磁気秩序・C 型軌道秩序相はホールドーピングに対して不安定で 2% 程度のドーピング濃度で消失する。

(3) $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$ ($0 < x < 0.1$) における光学伝導度及びラマン散乱スペクトルを測定し、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ の結果と比較しながら格子歪みが電荷・軌道ダイナミクスに与える効果について議論した。その結果を以下に示す。

- スモールポーラロンの局在化したホールが磁気・軌道秩序の乱れを伴った格子歪みを誘起しており、これはバンド幅が小さい系で顕著になる。
- GdFeO_3 型格子歪みは単にバンド幅を減少させるだけでなく軌道状態を変調し、ドーピングによって誘起された C 型磁気・G 型軌道秩序相では低温で短距離の G 型磁気・C 型軌道相関が発達する。

以上の結果はスピン・軌道結合系がバンドフィリング制御型のモット転移を示す時の電荷・軌道ダイナミクスを格子歪み及び乱れの効果も考慮に入れて系統的に明らかにしたはじめての例であり、モット転移の物理にあらたなパラダイムを提供したと言える。