

審査の結果の要旨

論文提出者氏名： 打田 正輝

強相関電子系の特徴は、多数の電子が秩序を融解しつつも互いに強く相関しながら運動する、絶縁体金属転移（モット転移）近傍にもっとも顕著に現れる。 $3d$ 遷移金属酸化物の示す高温超伝導・超巨大磁気抵抗効果・巨大熱電効果等の興味深い現象はいずれも、電子相関が強く残る異常金属領域において現れると考えられており、このような創発的電子物性における電荷・スピン・軌道自由度の働きについてはこれまでも精力的な研究が行われてきた。特に、反射分光・光電子分光をはじめとするスペクトロスコーピーの手法はこのような複雑な電子状態の理解に対して多大な寄与をしてきた。一方で、これまでに発見された特徴的なスペクトル構造の起源や、提唱されている特異な伝導状態の発現可能性については、いまだ多くは未解明である。本論文では、種々の遷移金属酸化物の横断的な分光実験を行うことより、各内部自由度が強く寄与するモット転移近傍の電荷ダイナミクスについて深い実験的知見を得ることに成功している。本論文は6章から構成されており、以下にその概要を述べる。

第1章では、本研究の背景、特に、モット転移における電子状態の基本的な変化や共通したスペクトル構造の特徴について詳しく述べている。

第2章では、実験手法、特に、遠赤外-紫外反射分光、角度分解光電子分光、X線吸収分光等のスペクトロスコーピーの手法について説明している。

第3章では、典型的なフィリング制御型モット転移系であるペロブスカイト型バナジウム酸化物 ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$) を例にとり、電荷ダイナミクスと熱電応答の関係を詳細に調べている。特に、輸送・反射分光測定を行い、(1) 転移組成近傍を中心として数百 K 程度の温度からインコヒーレントな伝導状態が現れること、(2) 同時にエントロピー項が支配的となるためにゼーベック係数に各サイトのもつ内部自由度に起因したクロスオーバーが現れること、等を明らかにした。以上の振る舞いは、熱電応答に対する強相関効果の普遍的な性質であると考えられ、ゼーベック係数の高温極限值（ハイケス公式の予測する値）への漸近がバンド幅やクーロンエネルギーのエネルギースケールと比べて非常に低温から実際に現れることを示している。

第4章では、コランダム型構造を持つチタン酸化物 (Ti_2O_3) を例にとり、ドーピングされた原子価結合固体系における絶縁体金属転移と電荷ダイナミクスについて調べている。本系では $\text{Ti}\cdot\text{Ti}$ ダイマー内において $S=1/2$ のスピンが強固なシングレット結合を形成し、基底状態は非磁性絶縁体となっている。本論文では、輸送・反射分光測定を中心として、(1) 温度変化及びVドーピングによって生じるいずれの金属相においてもシングレット状態が残ること、(2) それぞれの絶縁体金属転移は、シングレット結合の弱化による僅かなバンドシフト及びホールドーピングによって生じる少数のキャリアにより引き起こされること、等を明らか

にした。また、(3)基底状態のシングレット結合が徐々に弱まる高 V ドープ金属領域において、特異な重い電子状態を発見し、原子価結合固体系に特徴的なダイマー内の強い電子格子結合に由来するポーラロン状態が実現している可能性を示した。

第5章では、層状ペロブスカイト型ニッケル酸化物 ($R_{2-x}Sr_xNiO_4$ 、 R は La, Nd, Eu 等の希土類元素) を例にとり、電荷秩序不安定性の強い系における絶縁体金属転移と電荷ダイナミクスについて調べている。本系は高温超伝導を示す層状銅酸化物の対照物質としても有名な系であり、そのモット転移近傍の電子状態には古くから興味を持たれてきた。本論文では、レーザー高分解能角度分解光電子分光測定を主に行い、(1)超伝導銅酸化物と共通の大きなホールフェルミ面及び高エネルギーのキंक構造を持つこと、(2)運動量に強く依存した擬ギャップ構造が実空間の電荷相関によって現れ、モット転移近傍の電荷ダイナミクスとその臨界的な挙動を支配していること、等を明らかにした。更に、3次元軟 X 線角度分解光電子分光・X 線吸収分光の結果をもとに、(3)本系が銅酸化物とは対照的な多バンド・多軌道状態を有することを明らかにした。

第6章では、本研究によって得られた成果についての総括を行っている。

以上をまとめると、本論文では、モット転移近傍に位置する代表的な強相関遷移金属酸化物について横断的な分光実験を行うことで、特徴的なスペクトル構造の起源や、内部自由度の強く関与する伝導状態・電荷ダイナミクスについて明らかにした。本研究は、綿密に計画された比較対照実験のもと、モット転移近傍での各内部自由度の振舞いについて基礎的な特徴を明らかにすることに成功しており、今後の研究展開を図る上でも非常に重要な知見が得られたと言える。よって本論文は物性科学・物理工学の発展に寄与するところ大であり、博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。