博士（理　学）　岩　井　　梓

学 位 論 文 題 名

NMR Study of Perovskite Manganese Oxide $La_{1-x}Sr_xMnO_3$

（ペロフスカイト型マンガン酸化物 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ の核磁気共鳴法による研究）

学位論文内容の要旨

銅酸化物高温超伝導体の発見を契機として、ペロフスカイト構造を持つ $3d$ 遷移金属酸化物を舞台とした強相関電子系に対して関心が高まっている。銅酸化物は共通して CuO_2 面を有しており、これに対するキャリアの導入が反強磁性絶縁相から超伝導相への変化をもたらす。この CuO_2 面を表す模型は $S=1/2$ のホールスピンが形成する 2 次元格子であるが、この物質で起こる物性の変化は反強磁性-常磁性転移、絶縁体-金属転移および超伝導の出現と複合的であり、モデルハミルトニアンによる説明は簡単ではない。そこで銅酸化物と構造上の類似点を持ち、母物質において、銅酸化物が格子点当たりホールスピン 1 個であるのに対して、電子スピン 1 個であるペロフスカイト型酸化物 $LaTiO_3$ が注目され、この物質にホールドープしたときに生ずる金属-絶縁体転移について研究がなされた。$LaTiO_3$ におけるモット・ハバード型と呼ばれる $3d$–$3d$ 間バンドギャップは、電子間に働く相互作用を同一格子点上におけるクーロン斥力 U と、隣接格子点間のトランスファー積分 t で記述した単一バンドハバード模型で理解された。

本研究で取り扱った $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ は、電子間相関としてクーロン斥力 U の代わりに、伝導スピンと局在スピン間にフント結合 J_H が働く系である。x の増加とともに絶縁体から金属へ転移するが、その状態は強磁性金属状態であるところに特徴を持つ。Mn イオンの価数は $x=0$ の母物質で 3 価であり t_{2g} 軌道に 3 個、e_g 軌道に 1 個の電子を有する。強磁性金属状態は、ホールドープにより動きやすくなった e_g 電子が、局在した t_{2g} 軌道のスピンを揃えながら遍歴することで生ずると考えられており、Anderson-長谷川の二重交換模型で説明されてきた。また $LaMnO_3$ では、MnO_6 八面体が結晶の ac 面内で交互に歪んでおり、$3d_{3x^2-r^2}$ と $3d_{3y^2-r^2}$ 軌道が交互に整列する状態 (軌道整列) が実現している可能性がある。本研究では、この軌道整列を核磁気共鳴 (NMR) 法を用いて検証することを主な目的とし、併せて隣接 e_g 軌道間における電子スピンのトランスファーについて定性的な議論を展開した。

本研究では $LaMnO_3$に対して閉殻イオンである La の NMR を行い、La 位置での電場勾配の非対称性 $\eta = (V_{XX} - V_{YY})/V_{ZZ}$を 0.915 と決定した。この値は、格子点に各イオンの電荷に対応する点電荷を配置した単純な模型では説明できないため、電子雲を配置した模型による説明を試みた。電子雲の波動関数の動径部分は孤立原子のハートリー・フォック解を用い、角度部分は La^{3+}と O^{2-}について球対称とし、Mn^{3+}については $3d$ 軌道に球面調和関数からなる異方的な寄与を取り入れた。その結果 ac 面内に広がる成分を持つ $3d_{3x^2-r^2}$、$3d_{3y^2-r^2}$及び $3d_{x^2-y^2}$軌道は何れも $\eta \sim 0.9$ を与え、観測値を説明することがわかった。ここでは、$LaMnO_3$が 3 次元的なペロフスカイト構造でありながら、2 次元的な Mn $3d$ 軌道を持つことが明らかになった。前述の 3 種類の軌道のうち何れが使われているのかを特定するには、さらに精度の高い格子点位置の決定、特に酸素の位置の決定が必要でこれが将来的課題である。

不対 $3d$ 電子スピンが隣接するイオンの原子核位置にもたらすトランスファー磁場は、$3d$ イオンの軌道や電子配置に大きく依存しており、トランスファー磁場の測定からこれらに関する情報が得られる。本研究では $La_{1-x}Sr_xMnO_3$系の Mn 位置において、$3d$ 電子に対し$-5.9 + 1.8x$ kOe/μ_Bで表される負のトランスファー磁場を観測した。負のトランスファー磁場は、Mn $3d$ 軌道と最も重なりが大きい O $2p_\sigma$軌道が負にスピン偏極し、隣接する Mn $4s$ 軌道に負のスピンを誘起するトランスファー過程から説明できて、これが実現していることは、La 位置で観測されたトランスファー磁場の符号からも確かめられた。O $2p_\sigma$軌道が負にスピン偏極することは、正のスピンが Mn e_g軌道へトランスファーし易いためであり、Mn e_g軌道内でフント結合が強く働くことを示す結果である。

また Mn 位置におけるトランスファー磁場は前述のとおり $x \leq 0.4$ の範囲でほぼ一定であり、トランスファー積分 t が x によって大きく変化しないことが示された。このことは Mn–O–Mn のボンド角 ϕ が最も歪みが大きい $x = 0$ で 156°であり、$t \propto |\cos\phi|^2$の変化が最大でも 1.2 倍であることからも確かめられる。一方、強磁性転移温度 T_Cは x とともに 2 倍以上上昇することが観測されており、二重交換相互作用から導かれる $T_C \propto t$ を満足しない。$La_{1-x}Sr_xMnO_3$系の強磁性状態は二重交換相互作用だけでは説明できず、T_Cの上昇に伴う Mn モーメント間の強磁性結合の増大には、e_g軌道の自由度やその揺らぎ、あるいはこの系で観測されている動的ヤーン・テラー効果をもたらす電子格子相互作用が働いていると考えられる。

学位論文審査の要旨

主　査　　教　授　　熊　谷　健　一

副　査　　教　授　　野　村　一　成

副　査　　教　授　　榊　原　俊　郎

学　位　論　文　題　名

NMR Study of Perovskite Manganese Oxide $La_{1-x}Sr_xMnO_3$

(ペロフスカイト型マンガン酸化物 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ の核磁気共鳴法による研究)

ペロフスカイト型酸化物は伝導、磁性において多様な物性を示し多くの研究がなされてきた。近年、ペロフスカイト類似構造をもつ銅酸化物高温超伝導体の発見が契機となり、「強電子相関系」が現代的視点から見直され精力的な研究が行われている。電子論的パラメータ(電子バンド幅、バンドフィリング等)の制御により構造相転移、絶縁体－金属転移が観測され、巨大磁気抵抗などの特異な磁気・伝導機能の発現には、スピン－電荷－格子(軌道)の各自由度の間の強い結合が重要であることが指摘されている。

申請者は、2重交換相互作用による強磁性金属相が現れる典型物質 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ における核磁気共鳴の観測をおこない、各核サイトの電気四重極相互作用の知見を得て、軌道整列を検証することを目的とした。また、Aサイト置換(バンドフィリング制御)によるＬａ核とＭｎ核位置における超微細磁場の解析から軌道間結合状態を議論した。

申請者は、まず $LaMnO_3$ に対して閉殻イオンＬａ核のＮＭＲを観測し、Ｌａ核の位置での電場勾配の非対称パラメータがほぼ1に近い0.915であることを明らかにした。単純な点電荷格子和では説明できず、各イオン位置に配置された原子軌道電子雲を用いた数値計算をおこない、Mn-3d 軌道が ac 面に拡がる軌道をとることを示した。この結果は Mn-3d 軌道における軌道整列の可能性を含むものである。さらに精度の高い格子点の位置、特に酸素元素の位置の知見が得られれば、核磁気共鳴法により軌道整列を検証できることを示したことは評価される。

次に、磁気的秩序状態での不対 3d 電子スピンを有するイオンと隣接するイオンの超微細場磁場を観測し、トランスファー超微細相互作用の符号を決定した。すなわち、Mn サイトにおける負のトランスファー超微細磁場は Mn-3d 軌道と最も重なりが大きいO-2p 軌道が負に偏極し、隣接する Mn-4s 軌道に負のスピンを誘起する過程で説明でき、これにより、原子間の電子軌道の結合、Mn の e_g 軌道と酸素ｐ軌道間の混成効果を議論した。またこのトランスファー超微細磁場のｘ依存性は小さいが、このことは Mn-O-Mn 間の重なり積分と結合角の変化から予測されることを示した。

これを要するに、申請者は、電荷・スピン・軌道の自由度が強く結合した磁性体において出現する磁気秩序の特性を核磁気共鳴により明かにし、磁気秩序状態における軌道整列の可能性と、各原子間の軌道混成効果の重要性を議論した。その学術的評価は高く、強相関電子系としての遷移金属酸化物における磁性の研究に貢献することが極めて大である。

よって審査員一同は本論文の申請者岩井梓君は北海道大学博士(理学)の学位を受けるに十分な資格があるものと認定した。