

新博士紹介

1. 氏名 小林研介 (東京大学物性研究所)
2. 論文提出大学 東京大学
3. 学位種類 博士 (理学)
4. 取得年月日 1999年9月
5. 題目 Spectroscopic Studies of Metal Oxides with Competing Electron-Electron and Electron-Lattice Interactions (電子間相互作用と電子格子相互作用の競合する金属酸化物の分光学的研究)

6. 要旨

物質の多様性を生み出している二大要因として、電子間相互作用と電子格子相互作用が挙げられる。例えば、電子間相互作用は磁性を生み出す主要因であり、一方、電子格子相互作用は電荷密度波 (CDW) やポーラロンの形成を引き起こす。この二つの相互作用は、理論的取扱いを容易にするためにも個別に取り扱われることが多いが、実際には多くの系で二つの相互作用は競合している。中でも、電子同士が電子格子相互作用による実効的な引力を通じて、お互いのクーロン反発力に打ち勝って対を作る、というスピナー重項電子対の形成は、二つの相互作用の競合が表れている典型的な現象であり、spin-Peierls 転移、bipolaron の形成、超伝導など、様々な興味深い現象を引き起こす原因となっている。本研究では、 NaV_2O_5 、 Ti_4O_7 、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ (BKBO) という3種類の金属酸化物に対して光電子分光法による研究を行った。この3種類は、それぞれスピナー重項電子対に関係のある特徴的な相転移を示すことで知られている。以下にそれぞれの物質系に対する研究結果の概要を紹介する。

NaV_2O_5 は、第二の無機 spin-Peierls 物質として、近年盛んに研究されている¹⁾。最近では、この系は単純な spin-Peierls 物質ではなく、電荷整列を伴った一重項を形成することが分かってきたが、その特徴ある物性はなお多くの研究者の関心を集めている。結晶構造は、ピラミッド型の VO_5 が稜または角を共有した層状構造を形成した間隙に、Na イオンが挿入されたものであり、 b -軸方向に一次元系を形成している。帯磁率は34 K (「spin-Peierls」転移温度) で急激な減少を示し、スピナー重項電子対を形成する。それ以上の温度領域では、帯磁率はスピン $S=1/2$ の一次元反強磁性 Heisenberg モデル (交換相互作用 $J \sim 560$ K) によく従っている。バンド計算によれば本系は金属であるが、局所的なクーロン力を取り入れると、絶縁体であることをうまく説明できる²⁾。したがって、この系は典型的な一次元 Mott-Hubbard 絶縁体あるいは一次元反強磁性体とみなすことが出来る。我々は、本系の一次元性に注目し、その一粒子励起スペクトルを角度分解光電子分光法 (ARPES) を用いて120 K ($\sim J/5$) と300 K ($\sim J/2$) で調べた。ただし、サンプルは、低温での光電子分光測定

を可能にするため、比較的伝導度の高い $\text{Na}_{0.96}\text{V}_2\text{O}_5$ を用いた。実験の結果、本系の電子状態が $O\ 2p$ バンドも含めて極めて良い一次元性をもっていることがわかった。さらに、 $V\ 3d$ バンドの角度分解光電子スペクトルは極めて顕著な温度変化を示すことが分かった³⁾。その温度変化の原因を調べるために、実験を、一次元 t - J モデルの有限温度での一粒子励起スペクトルの厳密対角化法による計算結果と比べて、両者は非常に良い対応を示していることが分かった (Fig. 1)。すなわち、理論計算で得られる特徴的なスピノンとホロンと呼ばれる分散に対応した構造が実験でも見えており、本系において強相関一次元系に特有な性質である「スピン電荷分離」が起きていることを示唆している。また、実験のスペクトルに見られる有限温度効果についても、スペクトルの形状ばかりではなく、スペクトル強度自体がエネルギー運動量空間内で大きな移動を起こすという点でも、理論は実験をよく再現していることが分かった。以上の結果は、一次元 Mott-Hubbard 絶縁体におけるスピン電荷分離とその有限温度効果を実験的に初めて検証したという点に意義がある。

Ti_4O_7 は、Magnéli 相と呼ばれる一連の化合物群の一種であり、実空間でのスピナー重項電子対 (bipolaron) 状態が実現している系として注目を集めてきた⁴⁾。本物質は154 K 以上では金属的な伝導を示すが、それ以下では bipolaron を作り、半導体的な伝導を示すようになる。この高温絶縁体相は bipolaron が動き回るいわば bipolaron

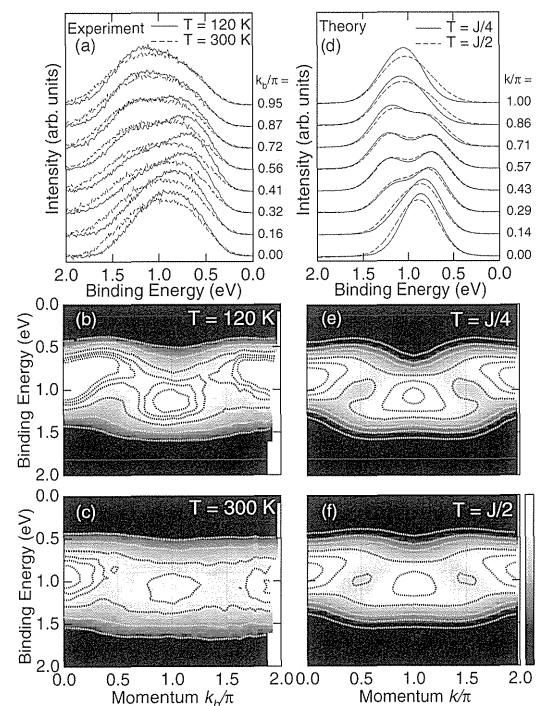


Figure 1. Comparison between the experimental and theoretical spectra. Panel (a) shows the ARPES spectra of $\text{Na}_{0.96}\text{V}_2\text{O}_5$ with the intensity plots in panels (b) and (c). Panels (d), (e) and (f) show the theoretical counterparts calculated for the half-filled 14-site t - J model. Here, $J=0.05$ eV.

liquid と呼べるような状態になっていると考えられている。さらに140 K 以下の低温絶縁体相ではその電子対が整列を行う。これは bipolaron の結晶化に対応する秩序無秩序転移であり, magnetite Fe_3O_4 で見られるような Verwey 転移に対応する。我々はこの系について, 転移温度付近で高分解能光電子分光測定を行い, 3種類の相それぞれに対して, 特徴的な光電子スペクトルを得た⁵⁾。まず, 高温金属相でのスペクトルは Fermi edge を持ち, 確かに金属であることを示している。また, 低温絶縁体相では, 電荷秩序形成に伴う明白なギャップが観測された。さらに, 高温絶縁体相のスペクトルはちょうど Fermi level 上で強度が0になり, gapless になっていることが分かった。この相のスペクトルについて Fermi level 付近での形状を定量的に解析した結果, スペクトル強度は Fermi level から測ったエネルギーの二乗に非常によく比例していることが判明した。これは, 高温絶縁体相が bipolaron liquid となっていることを考慮すると, Efros-Shklovskii が理論的に予言した乱れた系における「soft Coulomb gap」が見えている可能性を強く示唆するものである。さらに, Fe_3O_4 の金属相のスペクトルに対しても同様の解析を行い, そのスペクトルが温度に依存する有限の状態密度と soft Coulomb gap の重ね合わせで理解できることを見いだした。このことから, Ti_4O_7 と Fe_3O_4 とは Verwey 転移温度直上で, 長距離クーロン力が支配的である一方で, 電子格子相互作用とランダムな電荷分布の効果が競合していることが理解された。さらに, Verwey 転移温度よりもずっと高温側では均一な金属相へと移行するが, 逆に転移温度より低温側では電荷秩序が形成されるという統一的な物理的描像を両者に対して得ることに成功した。

$\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ (BKBO) は, 三次元 perovskite 構造を持つ。その母体物質 BaBiO_3 は, CDW 絶縁体であるが, Ba を K で置換していくことによってホールをドープしていくと, $x=x_c$ (~ 0.38) 付近で, 転移温度約30 K の超伝導体へと転移する。我々は, BKBO の単結晶を用いて, O 1s 吸収端での X 線吸収分光 (XAS) 及び X 線光電子分光 (XPS) を行い, BKBO の電子状態を系統的に調べた⁶⁾。このような系統的な研究は本研究が初めてである。PF-BL2B で行った XAS の結果により, BKBO の非占有電子状態は, ホールドープ量 x に依存して系統的に変化することが分かった (Fig. 2)。また, 吸収端近傍の構造について, $x=0.30$ と 0.40 の間で顕著なスペクトル強度の増大が見られた。これは, $x=x_c$ における金属絶縁体転移に対応する。さらに, BKBO の XPS の結果からは, ホールドープに伴う化学ポテンシャルのシフトを求めることが出来た。得られたシフトの大きさはバンド計算において rigid band モデルを仮定した場合と比べて, 半分程度の大きさである。Fermi 流体論による解析によれば, この結果は BKBO 内での準粒子間の相互作用が極めて弱い斥力かあるいは引力である可能性を意味している。また, この事実は, BKBO の金属側での超伝導や絶縁体側での電荷不

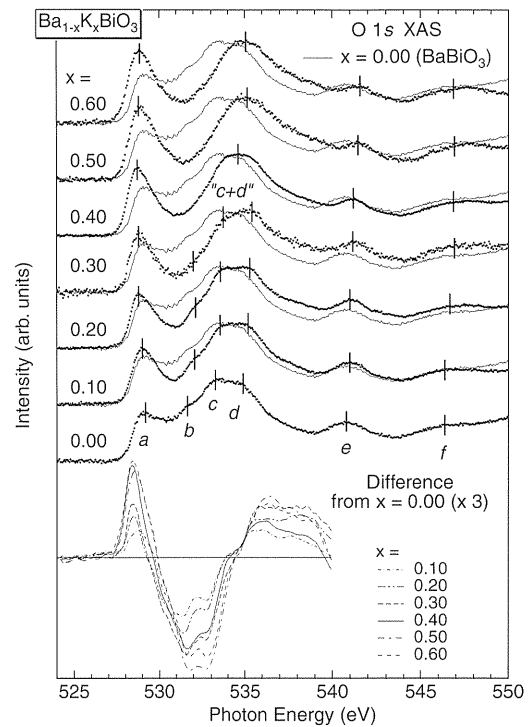


Figure 2. Oxygen 1s XAS of a series of $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$. The spectrum of BaBiO_3 is superimposed on each spectrum as a solid curve. They have been normalized to their peak height around $h\nu=533\sim 535$ eV. In the bottom panel are shown the difference spectra from the XAS spectrum of BaBiO_3 .

均化・CDW 相の存在との関連を示唆するものである。

以上の3種類の特徴的な金属酸化物の研究を通して共通に観察されたことは, 温度あるいはホールドープ量の変化によって, 光電子スペクトルの強度が広いエネルギー範囲にわたって顕著に移動することであった。また, その原因は3種類の物質によって異なる事も明らかになった。すなわち, NaV_2O_5 では一次元系特有の強い電子間相互作用, BKBO においては構造相転移に伴って変化が表れることから電子格子相互作用が, それぞれ主要な要因である。また, Ti_4O_7 では, 両者の競合によって, 特異な電子状態の変化が生み出されていることが明らかになった。物性を支配している低エネルギー励起状態は本質的に多体効果であるため, その研究はまだ緒に就いたばかりであるが, 本研究では典型的な3種類の物質について電子間相互作用と電子格子相互作用, および両者の競合がどのように物性に影響を与えているかを実験的に定量的に検証できた。

参考文献

- 1) M. Isobe and Y. Ueda: J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1178 (1996).
- 2) H. Smolinski *et al.*: Phys. Rev. Lett. **80**, 5164 (1998).
- 3) K. Kobayashi *et al.*: Phys. Rev. Lett. **80**, 3121 (1998); *ibid* **82**, 803 (1999).
- 4) C. Schelenker and M. Marezio: Philos. Mag. **B 42**, 453 (1980).
- 5) K. Kobayashi *et al.*: cond-mat/9909189.
- 6) K. Kobayashi *et al.*: Phys. Rev. **B 59**, 15100 (1999).

(受付番号00053)