

## 論文内容の要旨

論文題目： Photoemission study of transition-metal compounds  
with charge-density modulation

(電荷密度の変調を示す遷移金属化合物の光電子分光)

氏 名： 松 野 丈 夫

遷移金属化合物は高温超伝導、負の巨大磁気抵抗 (CMR)、金属-絶縁体転移などの幅広い物性を示す。これらは遷移金属の  $d$  電子間の強い相関、及び  $d$  電子と配位子  $p$  電子との混成が主要な役割を担っていることが近年の研究により明らかになってきた。加えて、電荷の自由度の変調・ゆらぎが遷移金属化合物の新たな物性を引き起こす要因として注目されており、銅酸化物高温超伝導体における電荷ストライプや CMR マンガン酸化物における電荷・軌道整列などが代表例として挙げられる。また、電子-格子相互作用に起因する電荷密度の変調として電荷密度波 (CDW) が考えられる。このように電荷密度の変調には様々な物理が含まれており、遷移金属化合物の物性を理解する上で理想的な研究対象である。

本論文では以下の 4 つの系、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  と  $\text{CaFeO}_3$ 、 $\text{CuV}_2\text{S}_4$ 、 $\text{CuIr}_2\text{S}_4$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  に対して光電子分光法による研究を行なった。これらは電荷密度の変調に起因すると考えられる相転移を各々異なる形で示すことで知られている。また、光電子分光法は電荷の応答に敏感な実験手法であり、電荷密度の変調を研究する有効な手法である。以下に本論文における研究結果の概要を示す。

**La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> と CaFeO<sub>3</sub>** 鉄ペロブスカイト CaFeO<sub>3</sub> では、温度の低下と共に漸進的な電荷不均化  $2\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$  が起こることがメスバウアー分光により知られている。La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> でも  $x \sim 2/3$  の付近で同様の不均化を伴う金属-絶縁体転移が観測されているが、電荷不均化は急激に起こる。この電荷不均化は、中性子散乱によると  $\langle 111 \rangle$  方向に各々6、3倍周期のスピン密度波、電荷密度波の形成に対応している。我々は La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> の複数の組成について光電子分光法による実験を行ない、 $x = 0.67$  の組成で光電子スペクトルが最も顕著な温度変化を示すことを見出した。これは  $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{5+} = 2 : 1$  の電荷整列が本質的でその影響が  $x = 0.67$  以外にも及んでいることを示唆している。同様の温度変化が CaFeO<sub>3</sub> についても観測されたが、変化はより漸進的であった。これらの変化はフェルミ準位から約 0.4 eV の範囲に及んでおり、相転移の温度に対して非常に大きいエネルギースケールである。非制限ハートリー・フォック近似計算により LaSr<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>9</sub> について格子歪みなしで電荷が不均化した絶縁体の解が得られた。その一方 CaFeO<sub>3</sub> に関しては breathing と tilting による格子歪みが不均化に必要であることがわかった。これらより、酸素サイトのホールが電子間相互作用のみで整列している LaSr<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>9</sub> と電子-格子相互作用が重要な役割を果たす CaFeO<sub>3</sub> とで電荷不均化の機構が異なる可能性を指摘した。また、シンクロトロン放射光を用いた核共鳴 X 線非弾性散乱を行ない、CaFeO<sub>3</sub> において La<sub>0.33</sub>Sr<sub>0.67</sub>FeO<sub>3</sub> より鉄の部分フォノン状態密度が顕著に変化することを見出した。その変化は鉄-酸素結合の伸縮に起因するものと考えられる。

**CuV<sub>2</sub>S<sub>4</sub>** スピネル型 CuV<sub>2</sub>S<sub>4</sub> は  $T_t = 90$  K において電荷密度波 (CDW) を生じることが X 線回折により 1981 年に報告されている。しかしスピネル構造は 3 次元的であり、低次元系の特徴であるフェルミ面のネスティングによる CDW の形成は一見期待できないため、CDW の起源に興味を持たれている。我々は光電子分光スペクトルの詳細な温度変化を測定し、電荷密度波を生じる 90 K の直上からの広い温度範囲にわたり 90 meV 程度の大きさを持つ擬ギャップ的なスペクトル強度の減少を観測した。この擬ギャップの形成はフェルミ面の部分的なネスティングを示唆するものと考えられる。擬ギャップの大きさが温度にほとんど依存しないのに対し、高結合エネルギー側からのスペクトル強度の移動により昇温に伴い擬ギャップが満たされていくことが観測された。擬ギャップが転移温度に対して大きなエネルギースケールを持つことから、転移に関与する電子-格子相互作用が強結合の領域にあることが示唆された。ギャップが転移温度に対して大きなエネルギースケールを持つ点は鉄ペロブスカイトとも共通している。特に CaFeO<sub>3</sub> では CuV<sub>2</sub>S<sub>4</sub> と同様に漸進的なスペクトル強度の温度変化が観測されている。CaFeO<sub>3</sub> では電荷不均化の始まる 290 K より下で、CuV<sub>2</sub>S<sub>4</sub> では CDW 転移温度 90 K より上で各々スペクトル強度が変化するという相

違点があるが、共通点に着目すると両者がともに同程度の強さの電子-格子相互作用によって電荷密度の変調を起こす可能性がある。また、 $\text{CuV}_2\text{S}_4$  について第一原理計算によるバンド計算を行ない一般化感受率  $\chi(\mathbf{q})$  を求めた。その結果 X 線回折で観測されている超格子波数ベクトルに近い位置に  $\chi(\mathbf{q})$  がピークを持つことを見出した。このことからフェルミ面の部分的なネスティングが CDW の可能性の一つであることが示唆された。

**$\text{CuIr}_2\text{S}_4$**  1994 年に初めて合成されたスピネル化合物  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  は  $T_t \sim 226$  K で立方晶から正方晶への構造相転移を伴う金属-絶縁体転移を示す。メスバウアー分光は低温で Ir が価数の異なる二つのサイトに分離している、すなわち、低温絶縁体相において Ir の電荷整列が実現している可能性を指摘している。伝導に寄与する Ir 5d 電子では 3d 電子に比べて電子相関は強くないと考えられており、バンド理論による電子構造がよい記述を与えると期待されるが、バンド計算では基底状態は金属となる。この系について光電子分光の実験を行なった結果、250 K に比べて 30 K でのフェルミ準位でのスペクトル密度が消失し、明瞭な金属から絶縁体への転移が見い出された。光電子分光スペクトルとバンド計算の比較からは、バンド計算で 1 eV 付近に見られる Ir 5d のピークが光電子分光側には見られず、 $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  が一般には遍歴的な 5d 電子系でありながら電子相関が無視できないことがわかった。本研究の結果からは、 $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  の基底状態は電荷整列した Ir のダイマー化、あるいはバンド絶縁体のどちらかで記述されうると結論した。鉄ペロブスカイトや  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  と比べると、 $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  の光電子スペクトルはフェルミ準位からおよそ 3 eV の広い範囲にわたって変化しており、かつその変化は本論文で扱った系の中でも最も顕著である。このことは  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  の金属-絶縁体転移が強い一次転移であることを反映している。

**$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$**  マンガンペロブスカイト  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  は 1950 年代から二重交換相互作用の例として知られている系であり、近年はその電荷整列のゆらぎにもなう巨大磁気抵抗効果が盛んに研究されている。さらに最近、ホール濃度の異なる二つの相への相分離の可能性が理論的に提唱されており、電子顕微鏡により相分離と考えられる現象が観測されている。我々はこの相分離の可能性に着目し、X 線内殻光電子分光法により化学ポテンシャルのシフトのホール濃度依存性  $\frac{\partial \mu}{\partial n}$  を求めた。その際、電子エネルギー分析器に印加する電圧を精度よく測定してゆらぎを補正することにより、極めて高い精度で内殻スペクトルのシフトを決定することに成功した。得られた化学ポテンシャルのシフトはホール濃度に対して単調であり、相分離を起こすホール濃度近傍でシフトが抑制されるとする理論的予測に反している。したがって本研究の結果は明らかな相分離の存在には否定的である。また化学ポテンシャルのシフトは金

属相において比熱とよく対応し、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  におけるホールドープがリジッドバンド描像で記述されることがわかった。これらの結果から、電荷感受率の逆数で与えられる化学ポテンシャルのシフトが電荷の応答に敏感であり、X線内殻光電子分光法が電荷密度の変調に対する有効な実験手法であることが立証された。

以上のように我々は、電荷密度の変調に関して異なった特徴を持つと考えられていた系に光電子分光法を適用し、その電子構造を研究した。その結果、相違点のみならずいくつかの共通点を見出し、電荷密度の変調と光電子スペクトルの関係について、いくつかの新しい知見を得ることができた。