

論文の内容の要旨

論文題目 層状ニッケル酸化物単結晶薄膜の金属絶縁体転移

氏名 篠森重樹

薄膜合成法は、固相反応法や融液・溶液成長法等に比べ、固溶範囲が広い場合が少なくなく、バルクでは合成が難しい物質でも、薄膜により合成が可能となる場合が稀ではない。層状ペロブスカイト Ni 酸化物 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ (以下、LSNO とする) は、代表的な銅酸化物高温超伝導体である $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ と同じ K_2NiF_4 型擬二次元結晶構造を有し、ストライプ秩序やフィリング制御の金属絶縁体転移を起こす点でも共通している貴重な物質系である。 x が 0.5 以下で、バルク単結晶の合成が可能であり、その絶縁相におけるスピン・電荷秩序が精力的に調べられてきた系である。それに対し、 $x > 0.6$ ではバルク単結晶の合成は難しく、その金属絶縁体転移 ($x \approx 1.0$ で起こることが知られている[1]) については、あまり理解が進んでいない。そこで、LSNO の単結晶薄膜をパルスレーザ堆積法 (通称 PLD 法) を用い、金属絶縁体転移臨界領域を含む、広範な組成範囲にわたって合成した。また、LSNO は擬二次元系であるから、その異方性を考慮した物性測定は不可欠である。この点に鑑み、 c 軸配向薄膜のみならず、 a 軸配向薄膜の合成も行った。これらの試料を用いて、電荷ダイナミクス及び異方的電子構造変化の観点から、LSNO の金属絶縁体転移の研究を行った。

1. 実験方法

LSNO の単結晶薄膜を $0.5 \leq x \leq 1.5$ の範囲で、PLD 法により合成した。使用した基板は、 c 軸配

向薄膜については LSAT (100)(立方ペロブスカイト構造)、 a 軸配向薄膜については LaSrAlO_4 (100)(K_2NiF_4 型構造) である。合成条件は基板温度 $900\sim 1000^\circ\text{C}$ 、酸素分圧が $0.1\sim 50\text{mTorr}$ である。成長後、 400°C 、酸素 1 気圧でアニールを行った。膜厚は約 1000\AA である。得られた試料に対して、4 軸 X 線回折による結晶評価、抵抗率、ホール係数、光学測定を行った。

2. X 線回折による薄膜試料の評価

得られた試料はすべて 4 軸 X 線回折による評価を行った。 c 軸、 a 軸配向薄膜ともに、単相であり、配向性も申し分無く、基板の方位を保ったまま、エピタキシャル成長されている事がわかった。 c 軸配向薄膜は、低ドーピング側を除き、基板からの格子歪は緩和されていることがわかった。そのため、格子定数はドーピングに対して、バルクのそれと同じような変化をする。それに対して、 a 軸配向薄膜の方は、奇妙な変化をする。これは、格子歪に大きな異方性を有するためである。

3. 面内電荷ダイナミクス変化

LSNO の低ドーピング側では、 $x=1/3$ で最も安定化されるスピン・電荷ストライプ相が低温で広がっている。一方、 $x=0.5$ では、室温よりかなり高い温度から、 (π, π) 型の電荷秩序が発達し、 $x=0.6$ までその存在が、多結晶体による電子線回折実験によって確認されている[2]。この電荷秩序相がどのように金属相へつながっていくかを、面内電荷ダイナミクス変化の観点から、調べるのが目的である。

図 1 に、 $0.5 \leq x \leq 1.4$ における、面内電気抵抗率の温度変化を示す。抵抗率は 0.5 から 1.4 まで、系統的に低下する。 0.8 以下では、抵抗率は指数関数的に発散するのに対して、 0.9 以上では、絶対零度でも抵抗率が有限に留まることが、低温における抵抗率の温度依存性から示唆された。したがって、金属絶縁体転移の臨界点は $x=0.9$ 付近であると推定される。 $0.9 \leq x \leq 1.2$ では、抵抗率が極小を示す温度が系統的に低下し、 $x \geq 1.3$ ではもはや観測されない。 $x=1.4$ における残留抵抗率は $\approx 70\mu\Omega\text{cm}$ であり、多結晶体のそれに比べ、ずっと低い。

図 2 には光学伝導度スペクトル $\sigma(\omega)$ の温度依存性を示す。まず、 $x=0.5$ の温度変化に着目する。

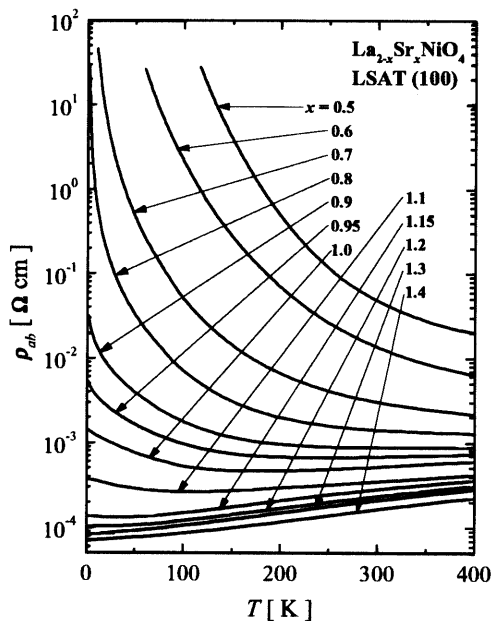


図 1

$\sigma(\omega)$ は広範なエネルギー領域(少なくとも 3eV)にわたって温度変化しており、約 0.6eV を境にして、低エネルギー側のスペクトル重率が高エネルギー側へ移行している。このような電荷ギャップの形成は $x=1/3$ [3]でも観測されており、また、近時の中性子散乱実験の結果から、 (π, π) 型の電荷秩序形成に伴う変化である事が判明している[4]。このような電荷ギャップ形成は、そのギャップの大きさを小さくしながら、高濃度側まで顕著に観測されている。 $x=0.8$ まで、矢印で示した等吸収点は系統的に低エネルギー側にシフトしている。 $x=0.9, 1.0$ では、一見すると、電荷ギャップの形成は見られないが、伝導率は 1eV のエネルギー範囲で増大しており、これは基板の吸収で測定不能な 0.2eV 以下において、擬ギャップが形成され、スペクトル重率が移行してきていると見るのが妥当であろう。したがって、この領域では、かろうじて金属的伝導が観測されるが、電荷秩序不安定性に起因する擬ギャップ形成が示唆される。これに対して、 $x=1.2$ では温度変化は極めて弱く、ギャップは $x=1.2$ で閉じていることが示唆される。

図3では、金属絶縁体転移に関係するいくつかの量を x についてまとめた。最上段は、2Kにおける伝導度である。第二段は 5K, 380K におけるホール係数の値をプロットしてある。ホール係数は $0.9 \leq x \leq 1.2$ の金属相においても強い温度依存性を示し、温度依存性は x の減少とともに強くなる。第三段は μ SR[5]および中性子散乱[6]から得られた反強磁性転移温度を示した。最下段には、光学スペクトルの温度依存性から得られた、ギャップの大きさ(ここでは等吸収点とした)をプロットした。このように、絶縁相(おそらくスピン・電荷秩序を伴う)に隣接して、広い範囲にわたって、強いスピン・電荷相関を伴う非局在相が存在していることがうかがえる。

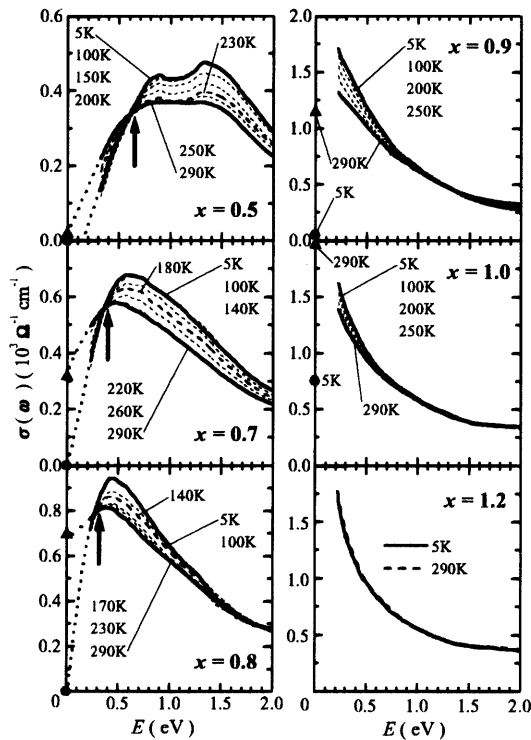


図 2

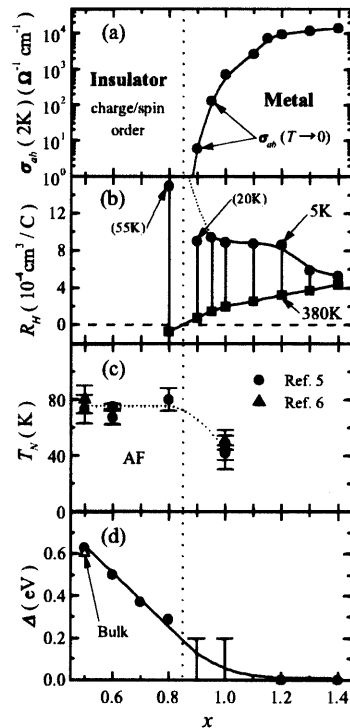


図 3

4. 異方的電子構造変化

LSNO の広範な組成における、とりわけ、金属絶縁体転移近傍の異方的な電子構造の変化を調べるため、 a 軸配向薄膜における面内 ($E//b$)、面間 ($E//c$) の光学スペクトルの x 依存性を詳細に調べた。結果を図4に示す。左側が $E//b$ 、右側は $E//c$ に対するものである。全般的な特徴として、本系の擬二次元性を反映して、異方性は極めて大きい。特に低エネルギー領域では、面内が金属化とともにドルーデ的なスペクトルへと変化するのに対し、面間は、 0.5eV 以下のスペクトル重率が極端に抑えられている。これは $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ とも共通する特徴である。面内・面間とも質的に大きな構造変化は $x\sim 0.8$ 、すなわち、金属絶縁体転移近傍で起こっている。面内は約 0.7eV および 1.5eV に見られる構造がソフト化し、やがてドルーデ的なスペクトルへと変化していく。面間は、 $x\leq 0.7$ で見られる約 3.5eV の構造が徐々になまり、それに代わって、低エネルギー側に構造が現れ始める。

3.5eV の構造は酸素 $2p_z$ から $3z^2-r^2$ 軌道に由来する upper Hubbard band への電荷移動(CT)励起であると考えられ、 $x\leq 0.7$ ではこのCT励起が面間の最低励起になっていると考えられる。 $x\sim 0.8$ で $3z^2-r^2$ 軌道にもホールが導入され始め ($x=0.5$ までは、ホールは x^2-y^2 、酸素の $2p_{xy}$ 、あるいはそれらの混成バンドに入る)、異なる形式的な Ni の価数 ($\text{Ni}^{3+}, \text{Ni}^{4+}$) に対する電荷移動励起が逐次現れてくる。

LSNO の金属絶縁体転移の顕著な特徴は、電荷秩序の融解を伴っている事であろうと考えられる。電荷秩序の形成により開いた電荷ギャップは、ドーピングとともに系統的に閉じていき、金属化する。また、金属絶縁体転移近傍で $3z^2-r^2$ 軌道にもホールが導入され始めるということも、重要であると考えられる。なぜなら、LSNO の電子配置を考えた場合、 $x^2-y^2/3z^2-r^2$ 両軌道にホールが導入されてはじめて、スピンの消失し、遍歴性が増大すると考えられるからである。

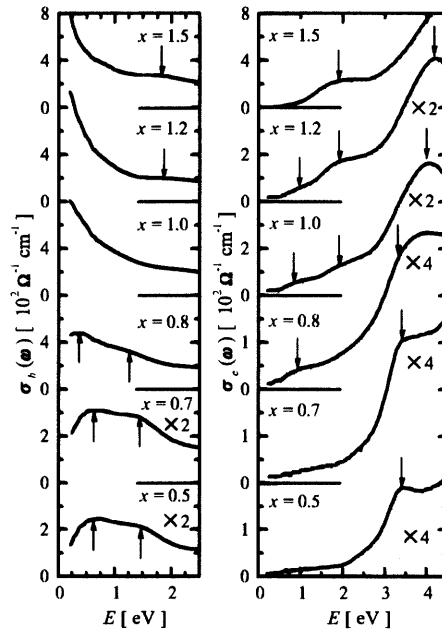


図4

- [1] Y. Takeda *et al.*, Mater.Res.Bull. **25**, 293 (1990). [2] C. H. Chen *et al.*, PRL **71**, 2461 (1993).
 [3] T. Katsufuji *et al.*, PRB **54**, R14230 (1996). [4] K. Ishizaka *et al.*, unpublished.
 [5] Th. Jestadt *et al.*, PRB **59**, 3775 (1999). [6] H. Yoshizawa *et al.*, PRB **61**, 854 (2000).