

論文内容の要旨

論文題目： Photoemission Studies of Temperature-Induced
Metal-Insulator Transitions in Transition-Metal Oxides

(遷移金属酸化物における温度依存金属-絶縁体転移の
光電子分光を用いた研究)

氏 名： 岡 崎 浩 三

遷移金属酸化物における金属-絶縁体転移は、長らく固体物理学の中心的なテーマであったが、高温超伝導が発見されて以来、さらに盛んに研究されるようになってきている。一般に、この金属-絶縁体転移には電子間相互作用が重要とされ、その絶縁体の基底状態は“モット絶縁体”と呼ばれている。一方で、電子-格子相互作用もパイエルズ転移などの金属-絶縁体転移を起こし得るし、また超伝導も引き起こす。ある系では、この電子間相互作用と電子-格子相互作用のどちらが重要であるか議論になることもあり、また2つの相互作用が競合することもあり得る。本論文の目的の一つは、これらの相互作用が温度依存の金属-絶縁体転移を示す系の電子構造にどのような影響を与えているかを実験的に明らかにすることにある。特に“温度依存”の相転移は、理論的に扱うには多くの励起状態を扱う必要があるため一般に難しく、有限温度での相図などを与えられる理論は、動的平均場理論など非常に限られている。本論文のもう一つの目的は、温度依存の金属-絶縁体転移の機構や有限温度での特徴的な相図の起源を、電子構造の温度変化を詳細に研究することで明らかにすることにある。我々は

これらの目的を達成するために光電子分光法を用いた。この手法は、1電子励起スペクトルを直接観測できるほぼ唯一の手法であるため、電子構造や相転移機構を解明するためには非常に有用である。本論文では金属-絶縁体転移を示す3つの系、 $RNiO_3$ 、 VO_2 、 $\beta-Na_{0.33}V_2O_5$ を対象として研究を進めた。以下に本論文における研究結果の概要を示す。

$RNiO_3$ (R :希土類)はバンド幅制御金属-絶縁体転移系の一つで、 $R=La$ ではすべての温度で常磁性金属であるが、他の希土類では温度依存の金属-絶縁体転移を示す。図1(a)が $RNiO_3$ の相図である。この相図は他のバンド幅制御金属-絶縁体転移系で

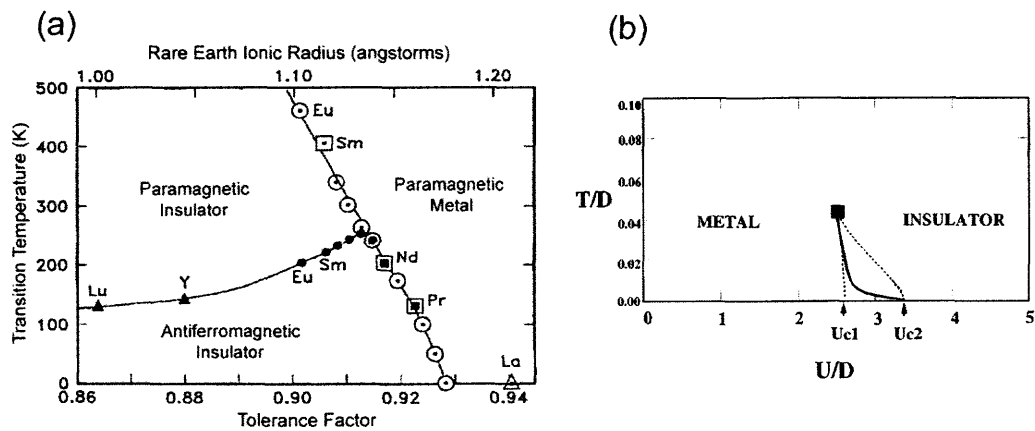


図 1: (a) $RNiO_3$ の相図。 (b) 動的平均場理論による相図。

ある V_2O_3 や $NiS_{2-x}Se_x$ などの相図と比べると特徴的である。というのは、 V_2O_3 や $NiS_{2-x}Se_x$ では図 1(b) に示した動的平均場理論による相図と同様に常磁性金属相が常磁性絶縁体相の低温側にあるのに対し、 $RNiO_3$ では常磁性金属相が常磁性絶縁体相の高温側にある。我々は $Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$ の複数の組成について光電子スペクトルの温度変化を詳細に測定し、その温度変化が $x > 0.4$ と $x \leq 0.4$ とで異なる特徴を持つことを見出した。その相違の最も大きな要因は $x > 0.4$ と $x \leq 0.4$ での金属相のスペクトルが異なっていることにあり、 $x > 0.4$ では金属相のスペクトルが擬ギャップを持っている (図 2)。これは、 $x > 0.4$ と $x \leq 0.4$ の金属相が異なる性質を持ち、 $Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$ の金属相において $x \sim 0.4$ にクロスオーバーがあることを意味する。帯磁率の測定で、 $NdNiO_3$ の金属相はパウリ常磁性であるという報告と $SmNiO_3$ は金属相においてもキュリー・ワイス型常磁性であるという報告がある。このことから $SmNiO_3$ は金属相において局在モーメントが存在すると考えられるが、局在モーメントの存在と $x > 0.4$ での金属相における擬ギャップの存在とが互いに関連しているのではないかということ指摘した。

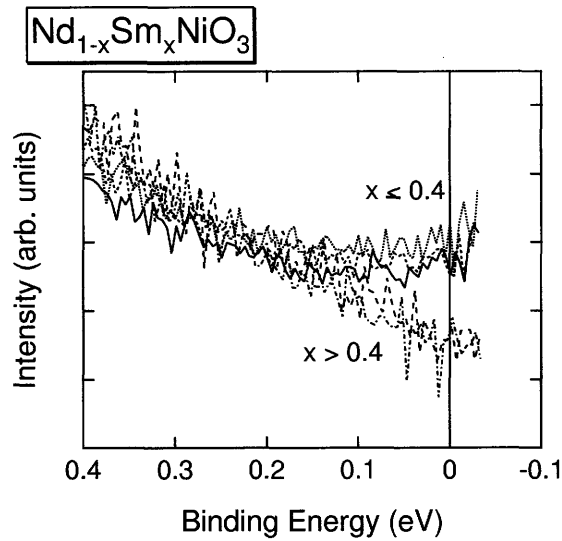


図 2: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ の $x \leq 0.4$ と $x > 0.4$ での金属相の光電子スペクトル。

VO_2 は 340 K で金属-絶縁体転移を示すことで有名な物質であるが、その相転移機構、特に電子間相互作用と電子-格子相互作用のどちらが重要であるのかは、未だに解決されていない。最近、 TiO_2 の (001) 面上に成長させた VO_2 の薄膜がバルクとは異なる約 300 K で金属-絶縁体転移を示すことが報告された。我々は、酸素アニールという手法を用いることで $\text{VO}_2/\text{TiO}_2(001)$ の清浄表面を得ることに成功し、光電子スペクトルの詳細な温度変化を測定した。バルクの VO_2 の転移温度である 340 K という温度は、金属相の光電子スペクトルを測定するにはかなり高く、清浄な表面を得るのが難しいが、この手法により得られた薄膜の表面はかなり清浄で長時間安定であることがわかった。金属相のスペクトルでは、光電子スペクトルの結果を解釈する際問題となる表面層からの寄与を差し引くことで“バルク”の成分を得た (図 3)。得られた“バルク”のスペクトルをバンド計算と比較することによって電子相関の効果を評価した結果、自己エネルギーの運動量依存性が重要であることがわかった。その起源としては、長距離クーロン相互作用、または、帯磁率における有効質量の増大が $m^*/m_b \sim 6$ にもなることから、強磁性的な揺らぎの存在が考えられる。また、絶縁体相においても光電子スペクトルが興味深い温度変化を示すことを見出した。independent boson model を用いたスペクトル関数でその温度変化を定性的に再現し、その温度変化の要因は強い電子-格子相互作用であると結論した。

$\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ は、電気伝導の特徴などからバイポーラロンが形成されているとされた物質であるが、最近、135 K で金属-絶縁体転移を示すこと、高压化で超伝導を示す

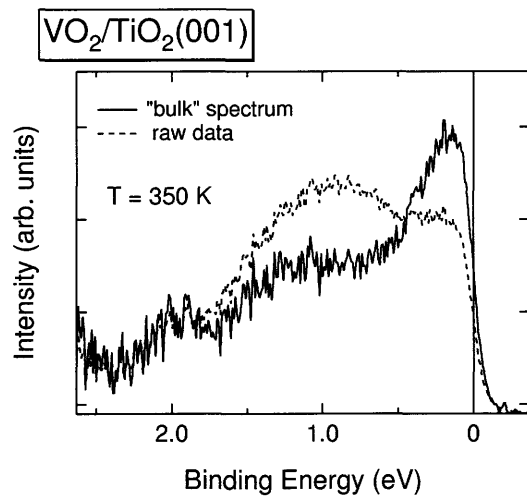


図 3: VO₂ の金属相でのスペクトルとその“バルク”成分。

ことなどが発見された。我々はこの物質の電子構造を角度分解光電子分光によって調べた。その結果、まずバンド構造は O 2*p* バンド、V 3*d* バンド、共に鎖方向 (*b*-axis) にのみ有限の分散を持ち、1 次元的な電子構造を持つことが分かった。V 3*d* バンドのスペクトル形状は VO₂ の絶縁体相のスペクトルのようにガウシアン状であり、金属相においてもそのピークはフェルミレベルに達しないことがわかった。これは VO₂ と同様に強い電子-格子相互作用が存在することを示している。運動量空間では、フェルミレベル近傍で $k = \pm\pi/4b$ で最もスペクトル強度が強く、これをフェルミ運動量とした。この結果から band filling について議論し、高圧下で超伝導を示す Sr_{14-x}Ca_xCu₂₄O₄₁ や 1 次元有機超伝導体などとの関連を指摘した。

以上のように、金属-絶縁体転移を示す 3 つの系について、電子構造、その温度変化などを光電子分光を用いて詳細に調べた。その結果、それぞれの系において電子構造がどのような特徴をもち、電子間相互作用や電子-格子相互作用がどのような役割を果たしているか、について新たな知見が得られた。