

論文内容の要旨

論文題目

擬一次元導体 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の
電荷秩序基底状態についての中性子回折研究

Neutron Diffraction Study
on the Charge-Ordered Ground State of
Quasi-One-Dimensional Conductor $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$

氏名

永井 聡

1/2 filled の 3d 電子バンドを持つ 3d 遷移金属酸化物は近年話題の強相関電子系物質の中心的位置を占める。例えば銅酸化物高温超伝導体は 1/2 filled の Cu 3d バンドを持つモット絶縁体が母体であり、その特異な超伝導はキャリアドープによるフィリング制御の金属絶縁体転移近傍の性質として理解されてきている。また、1/4 filled のバンドを持つ系も有機超伝導体などで盛んに研究されている。その場合、加圧や化学修飾によるバンド幅制御の金属絶縁体転移近傍に超伝導相が現れる。後者における金属絶縁体転移はキャリア間にサイト間クーロン斥力相互作用が効くことによる「電荷秩序」基底状態か、あるいは電子格子相互作用が主に効く状況でバンド構造に強いネスティングが存在することに起因する「電荷密度波」基底状態への転移であることが明らかにされている。近年精力的に研究された $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$ [1] では二本脚梯子上で 1/4 filled の V 3d バンド ($V^{4+}(3d^1):V^{5+}(3d^0)=1:1$) が舞台となっており、 V^{4+} 的な V サイトと V^{5+} 的な V サイトがジグザグ状に配置した電荷秩序基底状態をとることが示されている。しかし、その電荷秩序転移は電荷秩序とスピギャップを同時に生ずる新奇なものであり、電子相関効果の引き起す意外な現象としてその発現機構に興味が持たれている。このような中ごく最近、一次的な結晶構造を持つバナジウム酸化物 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ において新たに金属絶縁体転移の存在が明らかにされた。

$\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ は β (β') バナジウムブロンズと呼ばれる物質群の 1 つであり、擬一次元導体としての振舞いが古くより知られている。 β (β') バナジウムブロンズには、一価の陽イオンが入るもの ($\beta\text{-A}_x\text{V}_2\text{O}_5$, $A = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Ag}^+$, $\beta'\text{-A}_x\text{V}_2\text{O}_5$, $A = \text{Cu}^+$) と二価の陽イオンが入るもの ($\beta\text{-A}_x\text{V}_2\text{O}_5$, Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+}) がある。結晶構造中には、 b 軸方向に 3 つの特徴的な一次元鎖: VO_6 八面体が辺を共有したジグザグ鎖 (V1 サイト)、 VO_6 八面体が頂点を共有したジグザグ鎖 (V2 サイト)、 VO_5 ピラミッドが辺を共有したジグザグ鎖 (V3 サイト) が存在する。陽イオンはこれらのホスト構造 (V_2O_5) 中の A サイトに不定比で溶解込み、電子供与体として振るまう。 β 相では、陽イオンは 2 つの最近接 A サイトを同時に占めることができないため、定比の組成が $\text{A}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ である。一方、 β' 相では、2 つの最近接 A サイトを同時に占めることができるので、定比の組成は $\text{A}_{0.66}\text{V}_2\text{O}_5$ である。3 つの V サイトへの酸素原子の配位の仕方はそれぞれ大きく異なっており、キャリアはどれか 1 つの V サイトにいると考えるのが自然である。

$\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ では $V^{4+}(3d^1, S=1/2)$ と $V^{5+}(3d^0, S=0)$ の割合が 1:5 となっており、V 原子 6 個 (V1 が 2 サイト、V2 が 2 サイト、V3 が 2 サイト) あたり 1 つの割合で電子が存在する。キャリアが V1 あるいは V3 サイトに存在する場合は 1/4 filled のジグザグ鎖が、V2 サイトに存在する場合は 1/4 filled の二本脚梯子鎖が物性を担っていると期待され、一次元性と電子相関によって新奇な物性の発現が期待されている。

$\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ について、近年の研究により次のような興味深い事柄が示されている。まず、伝導度の異方性は以前より知られていたが、 $x=0.33$ の純良な単結晶の育成により b 軸方向の金属的振舞いが山田らによって初めて示された [2]。また、 ~ 130 K ($\equiv T_M$) で b 軸方向に 6 倍周期の格子変調を伴って金属絶縁体転移を示すこと、 ~ 24 K ($\equiv T_N$) で反強磁性転移を示すことも見いだされた。さらに、山内らは $\beta\text{-Cu}_{0.65}\text{V}_2\text{O}_5$ (3 GPa, 6 K) に続き、8 GPa の圧力下で 9 K において超伝導相の発現を確認した [3]。この転移は、絶縁体-超伝導転移の様相を見せたことから、多くの興味を引いている。従って、 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の興味深い点は以下の 2 つである：

- バナジウム酸化物として初めての超伝導
- 超伝導と絶縁体相が温度-圧力 (PT) 相図中で隣接する

本系のように、金属の示す BCS 機構の超伝導体はもとより、近年盛んに研究されている高温超伝導を示す遷移金属酸化物において超伝導相が絶縁体相に隣接して現れることは稀である。多くの V 酸化物では金属相は不安定であり、低温で反強磁性絶縁体、シングレット対をつくった非磁性絶縁体などの基底状態をとるが、それらの金属絶縁体転移は電子相関によって電子が局在化する Mott 転移であるとされている。これまでの研究では、 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の絶縁体相は Mott 転移と同様、キャリア間に電子相関が存在することによって絶縁体化した電荷秩序基底状態であると議論されてきた [4] が、この高圧力下での超伝導相の発現は、電荷秩序を伴う絶縁体においてはバンド幅制御によって温度軸がゼロ (即ち熱的なゆらぎを考慮しない) の場合に、圧力を変化させる (バンド幅を制御する) ことによって「金属-超伝導転移」のみならず「絶縁体-超伝導転移」が生じうることを強く示唆している。このような命題、即ち電荷秩序した絶縁体における「絶縁体-超伝導転移」の提示に対して、本研究では依然として議論の余地が残された $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の常圧下における金属絶縁体転移の機構を明らかにすることにより、この超伝導発現機構について考察を行った。具体的には以下の課題に着目した。

- 常圧下の絶縁体基底状態における電荷密度分布の特定

$\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の絶縁体相における電荷密度分布を知ることで、その配置を安定化させ金属絶縁体転移を引き起こす有効相互作用として、電子間相互作用、電子格子相互作用など、どれがふさわしいのかを特定することができる。その有効相互作用は、本系の圧力下における超伝導の発現においても重要な役割を果たすものと期待され、超伝導発現機構をより確かな視点で議論できるであろう。本研究では、次の 2 つの実験から重要な知見が得られた。

- 中性子回折による反強磁性絶縁体相の磁気構造の特定

中性子回折では、中性子の磁気散乱を通して散乱体内の磁気モーメントの空間相関に関する情報が得られる。 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ は ~ 24 K において反強磁性転移を示し、磁気モーメントの有る／無しが電荷の有る／無しに対応する ($S=1/2$ が $V 3d^1(V^{4+})$ に、 $S=0$ が $V 3d^0(V^{5+})$ に対応する) 系であることから、V サイトの磁気モーメント分布から V サイトの価数分布をも議論することができる。

- 磁場下偏極中性子回折による常磁性絶縁体相の spin 密度分布の特定

この実験では、常磁性相 (30 K) に磁場 (6 T, $\parallel c$) をかけることによって常磁性の V サイトに磁気モーメントを誘起する。その時の磁気反射の指数は核反射のそれと重なるので、通常非偏極中性子回折では微少なモーメントを検出することは難しい。しかし、偏極中性子回折では、核構造因子と磁

気構造因子の干渉項が測定にかかり、逆に磁気構造因子は大きな核構造因子との積の形で効くので、検出が可能となる。また、磁気構造因子の位相も直接測定することができる。これにより、常磁性絶縁体相のスピン密度分布から、電荷密度分布を議論することができる。

以下では、これらの実験の結果についてまとめる。

- 反強磁性絶縁体相の磁気構造

磁気衛星反射は、 T_N 以下で、 $(h k \pm \frac{1}{6} l)$, $h+k=\text{odd}$ と $(0 \frac{1}{6} 0)$, $(0 \frac{3}{6} 0)$, $(2 1 0)$ に観測された。ここで、格子系の周期と磁気的単位胞の周期が一致していることから、結晶構造の対称性が許容する4通りの磁気構造の対称性を特定し、その中の1つである磁気空間群 $P12_1/a1$ で消滅則がよく説明されることが確認された。この対称性のもとで4 Kにおける磁気反射積分強度をもとに磁気構造解析を行った結果、反射強度の分布は、磁気モーメントがV1、V2、V3サイト全てにわたって存在していることを強く示唆していることが明らかになった。最終的な最小二乗フィッティングでは、V1、V2、V3サイトのそれぞれの磁気モーメントの総量が $V1 : V2 : V3 = 3.2 : 1.8 : 3.3 (\mu_B)$ 、単位胞内の磁気モーメントの総量は $8.3 \mu_B$ となった。これは形式価数から期待されていた単位胞あたりの総量 $12 \mu_B$ と矛盾しない。そして、磁気構造は、V1、V2、V3サイトのV3d軌道の磁気モーメントは鎖に垂直な方向を向き、鎖方向に6bの周期で変調しているものももっとも確からしい。これにより、反強磁性絶縁体相は、これまで議論されてきた、 V^{4+} 的なサイトと V^{5+} 的なサイトが明瞭に区別されるタイプの電荷秩序構造のもとで V^{4+} の磁気モーメントが秩序化した相ではなく、磁気モーメントが $1 \mu_B (V^{4+})$ と $0 \mu_B (V^{5+})$ の間の大きさをもって一次元的に配列した特別なスピン変調を持つ相であると結論づけることができた。また、偶数次の磁気衛星反射 $(h k \pm \frac{n}{3} 0)$, $n=1, 2, 4, 5, \dots$ が観測されなかったことは、磁気モーメントの大きさ（絶対値）については周期が3bとなっていることを示している。これは、 T_N より高温の常磁性絶縁体相では、V3d軌道の電荷密度が3bで変調していることを強く示唆している。

- 常磁性絶縁体相のスピン密度分布

30 Kにおいて、7つの核基本反射位置でFlipping Ratioを測定した結果、磁気構造因子と核構造因子の干渉項に由来する有為な値が得られた。その解析を行った結果、常磁性絶縁体相において、磁気モーメントはV1およびV3サイトに主に存在することが示された。この結果は、反強磁性絶縁体相の磁気構造からみた磁気モーメントの分布の結果と矛盾しない。

以上のように、常圧下において行った一連の中性子回折実験により、擬一次元導体 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の絶縁体基底状態の電荷分布の微視的描像が明らかにされた。それにより、以下の知見を得ることができた。

- 絶縁体相における電荷分布

金属相で電気伝導を担っていた電荷は、絶縁体相でもV1、V2、V3サイト全ての一次元鎖のV3d軌道に存在する。従って、 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の性質は、一次元鎖のどれかに電荷が存在するモデルで理解されるのではなく、b軸に垂直な面内に存在するV3-V1-V2-V2-V1-V3クラスターの積み重なりによってできたV3d軌道の1次元的な電子バンドが重要な役割を果たしているものと考えられる。これまで136 K以下の絶縁体相は、 V^{4+} 的なサイトと V^{5+} 的なサイトが明瞭に区別される電荷秩序相であると予想されてきたが、本研究により、V3d軌道の電荷密度が3bの周期で変調している特別な電荷密度分布を持った電荷秩序相ととらえることがより確からしいことが示された。

- 金属絶縁体転移の起源

金属絶縁体転移温度において実際には136 Kにおいて6bの格子変調が生じるが、これは電子系に生ずる3bの不安定性が244 Kで生じたNa原子の秩序化による2bの格子変調と整合することで生じた

もの考えられる。従って、みかけ上は $6b$ となるが本質的には $3b$ の格子変調がこの系の金属絶縁体転移を特徴づけるものであると考えられる。金属絶縁体転移の起源となる相互作用としては、常磁性絶縁体相においては Curie-Weiss 的に振舞う磁気モーメントが存在していること、反強磁性秩序がより低温で生じることなどからキャリアの担うスピン自由度の縮重が解けていることは明らかであり、オンサイトのクーロン斥力相互作用が強く効いていることが予想される。また、V 原子 6 サイトあたり電子 1 個という希薄なフィリングであるにもかかわらず明瞭な電荷秩序構造が生じていることから、サイト間クーロン斥力相互作用が十分強く効いていることが期待される。従って本物質における金属絶縁体転移の理解には、V1、V2、V3 サイト全ての電子軌道に関わる一次元的な伝導バンドが作られていること、 $V^{4+}(3d^1):V^{5+}(3d^0)=1:5$ という特別な条件のもとで格子系に $3b$ の長周期構造を伴ってギャップを形成したこと、キャリア間にオンサイトおよびサイト間クーロン斥力相互作用が効くことが重要であると考えられる。

- 超伝導発現機構の推定

$\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の温度-圧力相図は、有機導体などの擬一次元系に見られる相図（スピン密度波-超伝導転移／電荷密度波-超伝導転移を有する）と類似している。超伝導発現における加圧の役割は結晶構造の次元性を高め、一次元系に特徴的な絶縁体基底状態の形成を抑制する役割を果たしているものと予想される。

従って、 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ におけるユニークな超伝導は、局在的な性格を帯びた V $3d$ 電子の系において一次元的な電子バンドが実現されたという点での V 酸化物の中のユニークな性質が重要であると考えられる。

- [1] M. Isobe and Y. Ueda: J. Phys. Soc. Jpn **65** (1996) 1178.
- [2] H. Yamada and Y. Ueda: J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999) 2735.
- [3] T. Yamauchi, Y. Ueda and N. Mori: Phys. Rev. Lett. **89** 5 (2002) 057002.
- [4] M. Itoh, N. Akimoto, H. Yamada, M. Isobe and Y. Ueda: JPCS **62** (2001) 351.