

論文内容の要旨

論文題目 Electronic structure of transition-metal compounds with geometrical frustration and orbital degeneracy

幾何学的フラストレーションと軌道縮退を持つ

遷移金属化合物の電子構造

氏名 田久保 耕

幾何学的フラストレーションと軌道縮退を持つ遷移金属化合物は、近年、非常に興味を持たれている系である。我々は、4種の遷移金属化合物、 AV_2O_4 ($A=Li, Zn, Cd$)、 $CuIr_2S_4$ 、 AGa_2S_4 ($A=Ni, Fe$)、 $Pr_{0.55}(Ca_{1-y}Sr_y)_{0.45}MnO_3$ (PCSMO)の電子状態をX線光電子分光(XPS)、紫外線光電子分光(UPS)と、それに伴うモデル計算を用いて研究した。これらの物質の示す興味深い性質には、幾何学的フラストレーションと軌道縮退が重要な役割を果たしている。軌道自由度を持つスピネル型 AV_2O_4 ($A=Li, Zn, Cd$)と $CuIr_2S_4$ においては、格子歪みを伴う軌道整列によって電荷やスピンのフラストレーションの効果が解ける。それに伴う金属絶縁転移や、反強磁性転移の効果を観察した。一方、三角格子上にスピン自由度のみを持つ AGa_2S_4 では、フラストレーションの効果が最低温まで残り、スピン無秩序状態が実現する。光電子分光とモデル解析の結果から、この三角格子上のスピン相関を議論した。PCSMOでは、軌道縮退の効果によって様々な相競合がおり、相分離現象、光誘起相転移などの異常な量子効果が現れる。この光誘起相転移に伴う電子状態変化を可視光レーザー照射を組み合わせたXPSによって明らかにした。

AV_2O_4 ($A = Li, Zn, \text{ and } Cd$)の電子構造

スピネル型 AV_2O_4 ($A = Li, Zn, Cd$)のBサイトは幾何学的フラストレーションを内包するパイロクロア格子を形成する。Aサイトが2価の場合、この系は、正方相への構造相転移と、反強磁性転移を示す[1]。この転移は格子歪みを伴い、低温ではある種の軌道整列が想

定されるが、そのパターンは実験的にも理論的にも未解決な問題である[2]。

我々は、スピネル型 AV_2O_4 ($A = \text{Li, Zn, Cd}$)の電子構造を研究した。価電子帯のXPSスペクトルから電荷移動エネルギー Δ_{eff} を見積もった。さらにハリソン則から移動積分の値を見積もり、遷移金属の d 軌道間の移動積分 T_σ が酸素を介した移動積分 T_π よりも大きいことを発見した。ハートリーフォック計算の結果(Fig.1)は、スピン軌道相互作用 ζ_d とAサイトの s 軌道を介した移動積分 T_A がこの物質のBサイトの3次元的な軌道整列に重要な役割を果たしていることを示唆している。これらのパラメータの差が ZnV_2O_4 と CdV_2O_4 の磁気的性質の違いの起源となっていると考えられる。

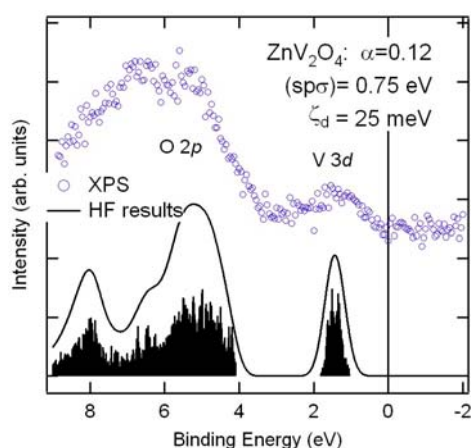


Fig. 1
 ZnV_2O_4 のXPSスペクトルとハートリーフォック計算によって得られた状態密度

CuIr_2S_4 の電子構造: $\text{Ir}^{3+}\text{-Ir}^{4+}$ の2量体と光照射効果

スピネル型 CuIr_2S_4 は226Kで複雑な電荷軌道整列を伴う金属絶縁転移を示し、注目を集めている物質である[3]。低温の絶縁相では xy 鎖の方向にスピン一重項の二量体が形成され、格子歪みを伴う軌道整列によって $\text{Ir}^{3+}/\text{Ir}^{4+}$ の電荷秩序が現れる[4]。しかし、この電子状態について実験的な直接の証拠はなかった。さらに CuIr_2S_4 は低温(~ 100 K)で、X線や可視光照射によって電気抵抗が減少する性質を示す[5]。

我々は CuIr_2S_4 単結晶の電子状態をXPSとUPSによって研究した。金属絶縁転移に伴いスペクトルは約0.1eV高エネルギー側にシフトし、価電子帯にギャップが開くのが観察された。またIr 4f内殻のスペクトルも転移によってスペクトルが変化し、絶縁相の形状は、 Ir^{3+} と Ir^{4+} の2成分に分離できる(Fig.2)。これらの結果は絶縁相で Ir^{3+} と Ir^{4+} の電荷軌道整列ができるモデルをサポートする。また低温で観察されるin gapの状態は電気抵抗のvariable range hoppingと一致する。一方、可視光レーザー照射下のXPSとUPS測定の結果は、二量体形成を起源とする $\text{Ir}^{3+}/\text{Ir}^{4+}$ の電荷不均化が光照射によって壊れないことを示唆している。光照射効果は長距離秩序を壊す効果があると考えられる。

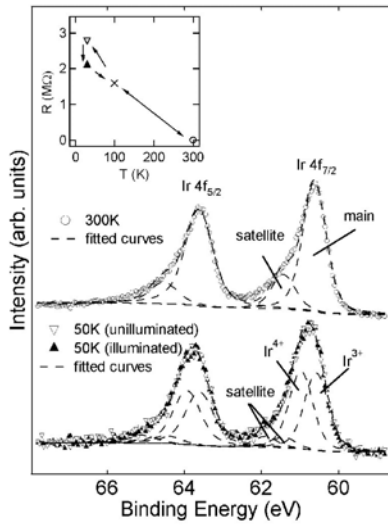


Fig.2

300Kと50KでのCuIr₂S₄のIr 4f XPSスペクトル。Nd:YAGレーザー(532 nm)照射下のスペクトルを重ねて表示している(50K)。点線はフィッティングの結果である。内挿図にはXPS測定と同条件下での電気抵抗値を示している。

NiGa₂S₄とFeGa₂S₄とFe₂Ga₂S₅の三角格子の電子状態

NiGa₂S₄とFeGa₂S₄はNi²⁺ (S=1)とFe²⁺ (S=2)の三角格子層を持ち、その三角格子層においてスピン無秩序状態が発見された[6,7]。この物質のスピンは基本的に2次元ハイゼンベルグ型の反強磁性的相互作用を持つが、フラストレーションの効果によって最低温まで長距離秩序は観察されない。

NiGa₂S₄とFeGa₂S₄とFe₂Ga₂S₅の電子状態をXPSとUPSとそれに伴うモデル計算で研究した。Ni 2p スペクトルのクラスターモデル解析の結果から、NiGa₂S₄の電荷移動エネルギーは負で、基底状態はd⁹L̄の性質を持つことを発見した。ここでL̄はS 3p 軌道に一つホールが入った状態を示す。基底状態がこのようにS 3p holeにホールが入っている状態であることが第3近接サイト間の超交換相互作用を強くする原因となる(Fig.3)。一方、FeGa₂S₄とFe₂Ga₂S₅の基底状態はd⁶の状態が支配的で、電荷移動エネルギーは正となることがわかった。ハートリーフォック計算の結果から、FeGa₂S₄では、最近接サイト間の相互作用が最も強くなっていると考えられる。NiGa₂S₄とFeGa₂S₄との間の電荷移動エネルギーや電子配置の差は、二つの物質の持つ三角格子層に異なるスピン相関を与えることがわかった。

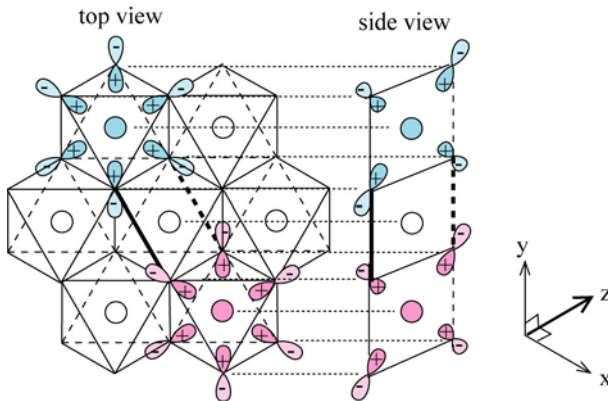


Fig.3

NiS₂ クラスタにおける第3近接サイト間に働く超交換相互作用の経路

相分離したマンガン酸化物薄膜での光誘起相転移の観察

ペロブスカイト型構造を持つ $\text{Pr}_{0.55}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.45}\text{MnO}_3$ 薄膜(PCSMO)は、 $y=0.25$ で、レーザー照射による永続的な光誘起絶縁金属転移を示す[8]。 $y=0.25$ では、電荷軌道整列した絶縁(COOI)相と強磁性金属(FM)相とparamagneticな絶縁(PI)相の3相が競合する。

PCSMO ($y=0.25, 0.40$)の電子状態を、レーザー照射を組み合わせたXPS測定によって研究した。 $y=0.25$ のMn 2p 内殻と価電子帯のスペクトルは50Kから125Kの間でヒステリシス的な振る舞いを示し、この温度領域でCOOI相とFM相の強い一次相転移に伴う相分離が起こっていることを示唆する。さらに $y=0.25$ 、50Kから70Kの温度領域で、COOI相からFM相への光誘起相転移をXPSスペクトル上で観察することに成功した。レーザー照射後、系は熱力学的な安定点に転移する。また、さらに $y=0.25$ 、80Kから90Kの温度領域では、FM相からCOOI相への光誘起相転移もスペクトル上で観察した。光照射に対する応答は約75Kで切り替わり、この温度はFM相とCOOI相の一次相転移における真の転移点を示唆していると考えられる(Fig.4)。

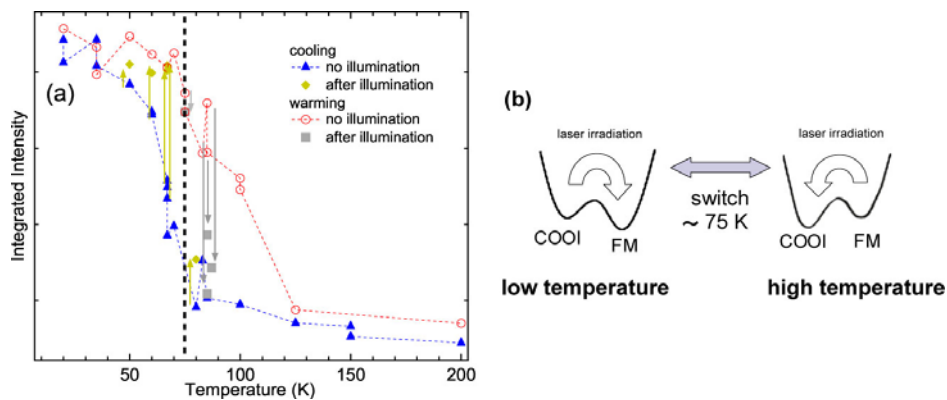


Fig.4 (a) PCSMO($y=0.25$)のXPSにおける光照射前後の積分強度(638.0 eVから640.0 eV)。この積分強度は系の金属的なドメインの体積を反映している。矢印はレーザー照射による変化を示している。(b) COOIとFMの状態の相対的なエネルギーは約75Kで入れ替わる。

- [1] Y. Ueda *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 778 (1997).
- [2] S. Di Matteo, *et al.*, Phys. Rev. B **72**, 020408(R) (2005).
- [3] P. G. Radaelli, *et al.*, Nature (London) **416**, 155 (2001).
- [4] D. I. Khomskii and T. Mizokawa, Phys. Rev. Lett. **94**, 156402 (2005).
- [5] H. Ishibashi, *et al.*, Phys. Rev. B **66**, 144424 (2002).
- [6] S. Nakatsuji, *et al.*, Science **309**, 1697 (2005).
- [7] S. Nakatsuji, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **99**, 157203 (2007).
- [8] N. Takubo, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95**, 017404 (2005).