

称号および氏名	博士（工学） 北本 克征
学位授与の日付	平成 18 年 3 月 23 日
論文名	「X線分光法を用いた電荷秩序を形成する 遷移金属化合物の電子状態の研究」
論文審査委員	主査 萱沼 洋輔 副査 大同 寛明 副査 石原 一 副査 田口 幸広

論文要旨

固体中の電子間の相互作用が強く、従来の半導体や金属などとは異なる性質を示す強相関電子系物質が、最近大いに注目されている。その典型例が、高温超伝導を示す銅酸化物や巨大磁気抵抗を示すマンガン酸化物である。さらに、強相関電子系物質において将来の電子技術として注目されているのが、電子状態を光や磁場によって制御するフォトンクスやスピントロニクスと呼ばれる強相関エレクトロニクスである。これは、磁化の大きさや結晶格子の歪みといった秩序変数が突然変化する1次相転移を誘起することによって、巨大な応答を高速に引き出そうというものである。このような制御を行うためには、(1) 複数の秩序変数を持ち、複数の秩序相が存在すること、(2) 各々の相が競合する臨界状態をつくること、の2つが必要とされる。この強相関エレクトロニクスに関連して注目されているのが電荷秩序を形成する物質である。電荷秩序転移は必然的に格子変形を伴い、さらに磁気秩序を示す物質も少なくないため、この物質系は、電荷・軌道・スピンの3つの自由度が相互に強く結合した秩序状態をもつ系とみなされる。電荷秩序状態を制御し、利用していくためには、電荷秩序を示す物質の電子状態を詳細に理解することが重要である。

本研究では、電荷秩序転移を示す物質 CuIr_2S_4 および $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ ($\delta \sim 0.05$)の電子状態、特に電荷秩序を示す遷移金属イオンの d 電子状態に関する知見を得るために、X線分光法—光電子分光法、X線吸収分光法、X線発光分光法—を用いた実験的研究を行った。これによって、電荷秩序の形成に伴う電子状態の変化および電荷分離状態を直接観測し、その結果をもとに電荷秩序形成のメカニズムに関する考察を行った。電荷秩序転移は格子変形を伴うことから、電子-電子相

相互作用と電子 - 格子相互作用の競合が、転移を引き起こす原動力と考えられる。そこで、格子歪みが電子状態に及ぼす影響に注目して考察を行った。本論文は、以上の研究により得られた成果をまとめたものである。

本論文は 5 つの章から構成されており、以下にその概要を示す。

第 1 章では、強相関電子系物質群における電荷秩序を形成する物質の位置付けと、本研究で取り上げた CuIr_2S_4 および $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ に関する研究の現状やその問題点などについて述べた。 CuIr_2S_4 は、約 230 K で金属 - 絶縁体転移と同時に電荷秩序転移を示す。 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ ($\delta \sim 0.05$) は、絶縁体で、235 K で電荷秩序転移を示す。また、本論文の目的と構成を示した。

第 2 章では、本研究で行った実験に使用した、シンクロトロン放射光およびそれを励起光源とした 3 種類の X 線分光法、光電子分光法、X 線吸収分光法、X 線発光分光法の基本原理および分光スペクトルから得られる情報について述べた。また、本研究で使用した試料および実験条件について述べた。

第 3 章では、Ir が電荷秩序を形成する CuIr_2S_4 に対する、Ir 4f 内殻準位および価電子帯光電子分光実験、S $L_{2,3}$ X 線発光分光実験および理論解析による研究結果について記述した。化学的な環境が異なる場合に内殻準位光電子スペクトルで観測される化学シフトを利用して、Ir イオンの電荷分離状態の直接観測を試みた。 CuIr_2S_4 の Ir 4f 内殻光電子分光測定によって、高温の金属相では単一の価数状態にあり、低温の絶縁体相では電荷分離状態にあることを示す結果が得られた。低温相における化学シフトに対応する 2 種類の Ir イオンの価数状態の結合エネルギーの差を 0.2 eV と評価した。

以前の研究で指摘されていた CuIr_2S_4 における Ir 5d 電子相関を定量的に評価するために、IrS₆ クラスタモデルを用いて正・逆光電子スペクトルの理論解析を行い、各実験スペクトルをよく再現する 1 組のパラメータを見出した。これまでは、Ir 5d 電子は遍歴的性質を持つと考えられており、本研究において初めて 5d 遷移金属化合物に対してクラスタモデルによる解析を行い、少なくとも CuIr_2S_4 の Ir 5d 状態は局在描像で説明できることを示した。この理論解析より得られた Ir 5d 電子間クーロン相互作用エネルギーは 3.5 eV であった。電荷秩序を形成する 3d 遷移金属酸化物に対する以前の研究と比較すると、d 電子間クーロン相互作用エネルギーは CuIr_2S_4 では約半分となっており、逆に、Ir 5d 軌道と S 3p 軌道の混成は、3d 遷移金属酸化物よりも大きいことがわかった。この結果から、 CuIr_2S_4 の電荷秩序形成では結晶格子の歪みが重要な役割を担っていることを指摘した。

光電子スペクトルとバンド計算との不一致が著しい価電子帯頂上の電子状態を同定するために、価電子帯光電子スペクトルの励起光エネルギー依存性および S $L_{2,3}$ X 線発光スペクトルを測定

した。その結果、フェルミ準位近傍の電子状態はIr 5dと混成したS 3pに起因した状態であることを明らかにした。また、Ir 5d電子状態は、上で述べた理論解析で当初予想したほどは大きくないが、電子間クーロン相互作用のためにバンド計算で予想されるよりも高い結合エネルギー位置へシフトしているのが観測された。単結晶試料を真空中で破断して清浄試料表面を注意深く用意することによって、価電子帯光電子スペクトルに転移に伴う温度変化を観測することに成功した。観測されたスペクトル変化は、高温相と低温相の結晶構造に対応するバンド計算から予測される変化と類似していることから、電荷秩序転移に伴うIrイオンの2量体形成に対応する電子構造の変化が反映されたものと考えられる。高温相の価電子帯スペクトルにおいて、フェルミ準位直下の状態密度が減少し、高結合エネルギー側へシフトすることを観測した。CuIr₂S₄では、価電子帯頂上はIr 5d-S 3p混成バンドと帰属できたこと、および低温相では結晶の歪みが大きくなり、5dと3pとの混成が小さくなると予想されることから、電荷ギャップが形成され絶縁体へと転移すると理解できる。

第4章では、Mnイオンが電荷秩序を形成するPr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_{3-δ}に対する、Mn 3s内殻準位およびMn 2p-3d共鳴光電子分光実験による研究結果について記述した。Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_{3-δ}のMn 3s内殻準位光電子スペクトルは、以前測定されたMn酸化物に対するスペクトルと比較すると、300 Kでは、Mnが単一の+3.4 価状態にあるLa_{1.2}Sr_{1.8}Mn₂O₇の3sスペクトルただ1本で、100 Kでは、+3 価のLiMnO₂と+4 価のSrMnO₃の3sスペクトルを面積強度比が3:2とした重ね合わせによって、よく再現できることを見出した。これによって、Mn 3s光電子測定が、電荷秩序に伴うMnイオンの価数状態の変化を評価するのに有効な実験手法であること提案した。Mn 2p-3d共鳴光電子分光法によって、Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_{3-δ}の価電子帯におけるMn 3dスペクトルの抽出を試みた。Mn L₃吸収ピーク位置に対応する励起光エネルギーを共鳴光電子スペクトルのon-resonance位置として求めたPr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_{3-δ}のMn 3dスペクトルでは、この物質が温度によらず絶縁体であるにも関わらず、フェルミ準位上にも有限の光電子放出強度が観測された。このような現象は、動的ヤーン・テラー効果によって説明されるもので、Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_{3-δ}が単純なバンド絶縁体でないことを確認した。低温相で存在する2種類のMn³⁺およびMn⁴⁺イオンでは、Mn 2p X線吸収スペクトルは形状が異なっていると予想され、観測されたL₃吸収ピークを励起光エネルギーとした測定では、2つの価数状態に対応するMn 3dスペクトルが均等に観測される保証はない。この点を考慮して、Mn L₂ピークよりも10 eV高く、Mn 2p X線吸収スペクトルがほぼ平坦となっている位置の励起光エネルギーを共鳴光電子スペクトルのon-resonance位置とした測定も行った。その結果得られたMn 3dスペクトルでは、低温相ではフェルミ準位の下、約0.7 eVにMn 3d状態が確認されたが、高温相では対応するエネルギー位置に構造が観測されなかった。一方、Mn 3d成分がほとんど含まれない

off-resonanceスペクトルでは、電荷秩序が形成されるとMn 3dとの混成が弱くなることを反映して、フェルミ準位から1 eV付近までのO 2pの状態密度が、低温相において減少することを観測した。これらの結果は、低温の電荷秩序状態では、Mn 3d e_g 軌道にキャリアが局在しており、高温相ではキャリアが非局在化していることを示唆している。Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_{3.8}が、高温相においてバンド的な電子軌道を持つにも関わらず、金属的な電気伝導を示さないのは、小さなポーラロンが生成されるためにフェルミ準位近傍に存在しているバンドが空間的に局在化し、それによりキャリアの移動が抑制されている、というモデルを支持する。温度が低下するにつれてさらに移動が抑制されたキャリアがMnサイトに留まることによって、ヤーン・テラー歪みが生じてキャリアがMn 3d e_g 軌道に局在し、さらに協同ヤーン・テラー歪みが生じることによって、電荷秩序が形成されているのではないかと推測した。また、以上の結果から、共鳴光電子分光法において、吸収ピークよりも高い励起光エネルギーで測定したスペクトルを用いて、Mn 3d電子状態を解析することは、軌道混成が重要とされる物質において、混成効果の評価を行うのに非常に有効であることを提案した。

第5章では、本研究で得られた結果を総括した。

審査結果の要旨

本論文は、電荷秩序転移という興味深い現象に関する知見を得ることを目的として、光電子、X線吸収およびX線発光分光の実験的手法およびクラスターモデルを用いた理論解析によって、CuIr₂S₄およびPr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_{3.8}の電子状態を研究したものであり、以下の成果を得ている。

1. CuIr₂S₄のIr 4f 内殻光電子スペクトルをバルク敏感な条件で測定し、光電子分光では初めてIr イオンが電荷秩序形成によって+3 価と+4 価へと分離することを観測した。
2. Ir化合物に対して初めてクラスターモデルを用いた解析を行い、CuIr₂S₄のIr 5dオンサイトクーロンエネルギーを見積もり、電荷秩序状態の安定化に格子エネルギーが重要な役割を果たしていることを明らかにした。
3. CuIr₂S₄の価電子帯光電子スペクトルの励起光エネルギー依存性を調べ、Ir 5d電子構造を同定することに成功した。フェルミ準位近傍の状態が硫黄 3pとIr 5dの混成バンドであることも明らかにし、CuIr₂S₄の金属から絶縁体への転移がS 3p-Ir 5d混成の減少による電荷ギャップの形成に起因することを指摘した。
4. Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_{3.8}のMn 3s内殻光電子スペクトルから、Mnイオンが電荷秩序形成によって+3 価と+4 価へ分離することを確認し、Mn酸化物のMn価数評価に3s光電子分光測定が有用であることを示した。
5. Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_{3.8}のMn 2p-3d共鳴光電子スペクトルから、Caドーピングによって導入されたキャリアは、電荷秩序状態ではMnサイトに局在するが、転移温度より高温では主に酸素 2pから成るO 2p-Mn 3d混成軌道へ入ることを明らかにし、高温相では小さなポーラロンが形成されて

いるとするモデルで理解できることを示した。

以上の諸成果は、遷移金属化合物の電荷秩序転移における電子-格子相互作用の重要性を示すとともに、電荷秩序転移を利用した将来の強相関エレクトロニクス制御について有益な情報を提供したものであり、本分野の学術的・産業的な発展に寄与するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。