

平成 19 年度研究チーム活動中間報告（第 2 回目）

「バルク敏感光電子分光による 1 次元構造を持つホーランダイト型バナジウム酸化物に見られる金属絶縁体転移の起源解明」

No.105 研究幹事 山崎 篤志（理工学部）

[序論]

これまで我々は、最近になって合成に成功した新物質であるホーランダイト型バナジウム酸化物に注目して、この物質の特性を硬X線光電子分光という実験手法を用いて調べてきた [総合研究所報47号参照] .

ホーランダイト型バナジウム酸化物 $K_2V_8O_{16}$ は、最近純良単結晶の合成に成功し、温度 $T=170K$ において正方晶から斜方晶への構造相転移を伴う金属絶縁体(MI)転移が観測されている物質である。一方、カチオンであるカリウム(K)をルビジウム(Rb)に置き換えた場合、転移温度は $230K$ に上昇する。しかし、これらの物質に見られるMI転移のメカニズムは未だ明らかになっていない。このようなホーランダイト型バナジウム酸化物に対して、詳細な電子構造を明らかにすることは、MI転移のメカニズムを解明する上で重要であるばかりでなく、バナジウム系酸化物全般の系統的な物性の理解に重要であると考えられ、学術的に意義深い。また、MI転移温度や電子構造を適当なカチオン種を選ぶことによりコントロールできれば、微小電流により制御可能な温度センサーの材料となるなど工業的な応用に興味を持たれる。

ホーランダイト型バナジウム酸化物の特異な物性を司っているものは、構成元素であるバナジウム(V)が持つ1個もしくは2個の3d電子であると考えられる。d電子の個数はVイオン価数により変化し、 $K_2V_8O_{16}$ では3.75価、すなわちd電子1個を持つV原子とd電子2個を持つV原子の比が3:1となるように結晶中に存在している。3d電子は原子の最外殻を形成する電子であり、自由原子の場合には原子核に束縛されて局在しているが、結晶中においては周囲の環境により遍歴性を示す場合もある。5つあるd電子の軌道はV原子を取り囲むO原子の作る結晶電場により、エネルギーの低い3重に縮退した軌道(t_{2g} 軌道)とエネルギーの高い2重に縮退した軌道(e_g 軌道)に分裂する。ホーランダイト型バナジウム酸化物では、この3つの t_{2g} 軌道にd電子が収容されている。これらの軌道の占有状態の詳細を明らかにすることは、ホーランダイト型バナジウム酸化物が示す特異な物性を理解する上で極めて有効であると考えられる。

[目的]

今回、我々はホーランダイト型バナジウム酸化物のV3d電子の軌道占有状態に関する知見を得ることを目的として、大型放射光施設 SPring-8(兵庫県佐用郡)において軟X線光吸収分光(X-ray Absorption Spectroscopy : XAS) および光電子分光(Photoemission Spectroscopy : PES)の偏光依存性実験を実施した。

[実験方法と実験結果]

XASとはX線(今の場合には、エネルギーが500eV程度の軟X線と呼ばれる領域の光)を物質に照射したときに構成元素の種類に依存して特定のエネルギーの光が吸収される現象を利用した分光実験である。ホーランダイト型バナジウム酸化物に対しては、V2p-3d XASおよびO1s-2p XASスペクトルの測定を行った。これは、V2p内殻準位から非占有3d状態およびO1s内殻準位から非占有2p状態への電子の遷移を見ていることになり、電子の非占有軌道の状態に関する知見な

どを得ることが出来る。一方、軟 X 線を用いた PES 実験は先に行った硬 X 線光電子分光と同様に光電効果を利用した分光実験であり、電子の占有軌道の状態を調べることが出来る。これらの分光実験について、用いる軟 X 線の偏光を試料に対して垂直と水平に変えて、両者の違いを調べた。

実験では、 $K_2V_8O_{16}$ において XAS と PES スペクトルともに高温金属相において明瞭な偏光依存性を観測した。また、低温絶縁体相においては XAS スペクトルにのみ偏光依存性が観測された。高温金属相と低温絶縁体相でのスペクトルの振る舞いの差異はホーランド型バナジウム酸化物における金属絶縁体転移に伴う急激な電子状態の変化を直接示しており、今後これらを解析していくことでこの物質系の金属絶縁体転移における種々の知見が得られるものと期待される。

[今後の研究方針]

今後、得られた実験結果を詳細に解析し、ホーランド型バナジウム酸化物の電子状態を明らかにすると共に、金属絶縁体転移の起源に関する考察を行う。また、これらの研究結果については、日本物理学会および強相関電子系国際会議等で発表すると共に投稿論文としてまとめる予定である。

なお、本研究における放射光利用実験は財団法人高輝度光科学研究センターの承認（承認番号 2008A1421 および 2008B1149）を得て、SPring-8 の BL27SU において実施されました。