

超高分解能光電子分光によるペロブスカイト型マンガン酸化物における 金属絶縁体転移の研究

辛研究室 46138 溝上 智大

1. 背景と目的

ペロブスカイト型マンガン酸化物という舞台では、マンガン $3d$ 電子のスピンの自由度が絡み合っ様々な興味深い物性を示すことが知られている。その代表的な例として超巨大磁気抵抗(CMR)効果が挙げられる。CMR 効果を現象として端的に表すならば「磁場を印加したときに電気抵抗が著しく減じる(磁場誘起絶縁体金属(IM)転移)効果である」と言う事ができる。そのCMR 効果を考える上で欠かせない概念が、「2つの電子相の競合」である。図1にペロブスカイト型マンガン酸化物における2相の競合の様子を示している。この図は簡単のためにバンド幅制御によるIM転移を考えているが、実際にはフィリング制御やAサイト(cf: 図2)のランダムネスの効果もあり、さらに複雑である。他の Mott 転移を起こす物質と同様に、系の性質を決める最も大きなファクターは on-site クーロン相互作用 U と、電子の移動積分 t から得られた1電子バンド幅 W との比 $U/W(t)$ であり、それが1より十分大きければ絶縁体、十分小さければ金属となる。ペロブスカイト型マンガン酸化物では、金属相が二重交換相互作用によって強磁性下で安定化するため、磁場中では金属相の自由エネルギーが下がり、IM 転移が起こることになる。さらに絶縁体相においては、Jahn-Teller 効果を介した電子格子相互作用や、電荷整列相や軌道整列相が電子の強い局在性を安定化させている。これらの競合が、絶縁相における電気抵抗の著しい増大と、磁場印加による金属化という CMR 効果を引き起こしている。このように、ペロブスカイト型マンガン酸化物は、相境界において多彩な物性を示すのである。

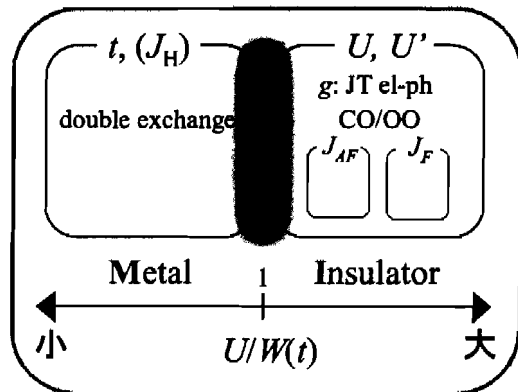


図1. ペロブスカイト型マンガン酸化物に内在する相互作用

本研究では、光電子分光法を用いてマンガン酸化物のIM 転移前後の電子状態を調べることを目的とした。特に励起光源にレーザー($h\nu = 6.994\text{eV}$)を用いて、フェルミ準位(E_F)近傍を高分解能・高強度・バルク敏感で測定し、電子状態の変化を調べた。

2. 試料と実験方法

強相関係においてIM 転移を起こすには、フィリング制御とバンド幅制御という2通りの方法がある。本研究において測定した試料は、前者によるIM 転移の例として $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO)、後者によるものとして $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ (SGSMO)である。図2にはペロブスカイト構造(ABO_3)の結晶構造を、図3にはLSMO(左)[1]とSGSMO(右)[2]の電子相図を示す。

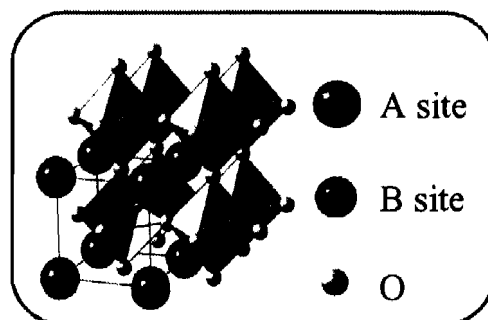


図2. ABO_3 の結晶構造

LSMO は、 $x_c = 0.16$ 近傍でIM 転移を起こす。LSMO におけるIM 転移は、比熱測定から有効質量の増大が見られないという点で他のフィリング制御によるIM 転移とは異なり、単純なフェルミ流体から逸脱している可能性がある。これまでに行われてきた光電子分光実験の結果では、電子相関の効果からか E_F 近傍の光電子強度が弱いことがわかっており、 E_F 近傍の詳細な測定は難しかった。また、これまでの光電子分光では、表面の電子状態を測定しているのではないかという不安が拭えなかった。そこで本研究では、高分解能・高強度で

バルク敏感なレーザー ($h\nu = 6.994\text{eV}$) を用いて E_F 近傍の詳細な光電子測定を行った。本研究では IM 転移をまたぐ $x = 0.15, 0.17, 0.2, 0.4$ の組成で測定を行っており、各々の組成で温度変化を測定した。最低温度では劣化した試料での測定を防ぐため、時間を区切ってスペクトルに変化が無いことを確認している。温度変化では測定後に最初の温度に戻し、スペクトルの形状が変化していないことを確かめた。

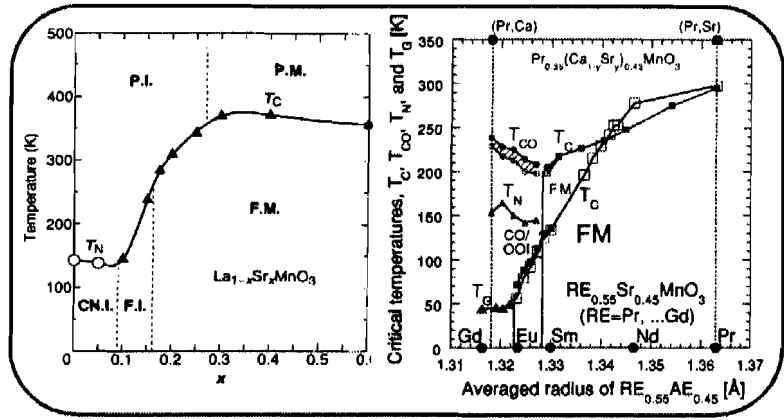


図 3. LSMO(左)[1]と SGSMO(右)[2]の相図

SGSMO は $y = 0.5$ 付近で MI 転移を起こす。本研究では MI 転移をまたぐ $y = 0.5, 0.7$ について測定を行った。前者は強磁性転移温度 (T_C) ($\sim 50\text{K}$) 以下で強磁性金属相へと転移を起こし、後者は T_G ($\sim 50\text{K}$) 以下でスピングラス相を示す。それぞれの組成で CMR 効果が観測されるが、 $y = 0.5$ ではゼロ磁場においても、電気抵抗が T_C をはさんで 7 桁も変化する。測定は LSMO と同様に、試料に劣化がないことを確かめながら行った。

測定は、単結晶試料を真空中で破断することにより清浄表面を作成し、光電子分光を行った。装置は $h\nu = 6.994\text{eV}$ のレーザーを励起光としており、最高エネルギー分解能は $360\mu\text{eV}$ 、到達最低温度は 2.3K である[3]。今回の実験ではエネルギー分解能を 5meV 、最低温度は 5K で測定を行っている。また、より広いエネルギー領域での光電子スペクトルを得るために、励起光源にヘリウム放電管 ($h\nu = 21.2\text{eV}$ (HeI), 40.8eV (HeII)) を用いた測定も行っている。

3. 結果と考察

・ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (フィリング制御)

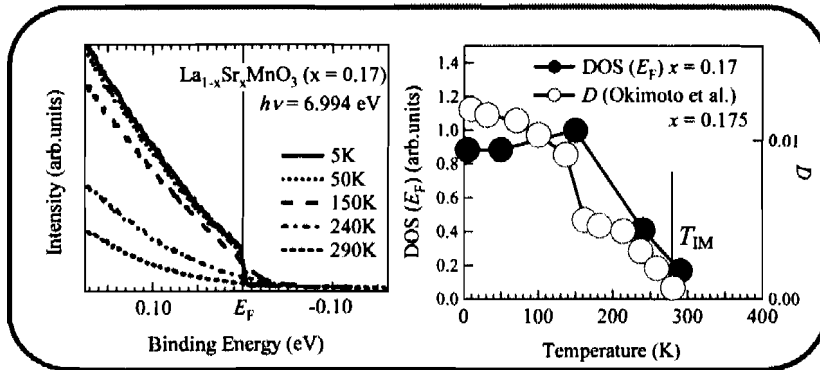


図 4. $x = 0.17$ における光電子スペクトル(左)と E_F 上の状態密度および Drude weight [4](右)の温度変化

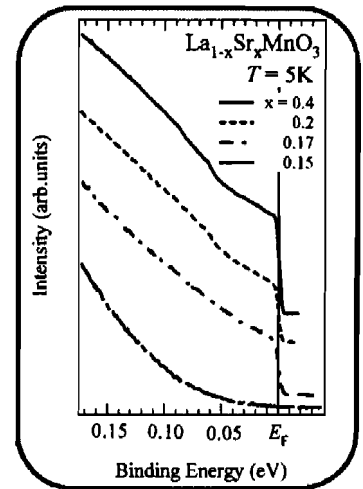


図 5. $T = 5\text{K}$ における光電子スペクトルの組成依存性

・ 各組成のスペクトルの温度変化

図 4 は $x = 0.17$ での光電子スペクトル(左)と、 E_F 上の状態密度 $\text{DOS}(E_F)$ と Drude weight (D) [4](右)の温度変化である。 $\text{DOS}(E_F)$ は、最大値で規格化している。 $250\text{K} \sim 280\text{K}$ で IM 転移に伴いフェルミ端が成長する様子を捉えることができた。また他の組成においても、 D と DOS との間に類似性が得られた。

・ 5K におけるスペクトルの組成依存性と、金属的組成 ($x \geq 0.17$) での E_F 近傍における構造

図 5 は $T = 5\text{K}$ における光電子スペクトルの組成依存性である。 $x \geq 0.17$ の組成では金属的なフェルミエッジを確認することができるが、 $x = 0.15$ では確認することはできず、ギャップが開いた絶

縁体であることがわかる。

また、 $x = 0.4$ において、結合エネルギー(E_B) が 60meV と 85meV 付近に構造が存在することを発見した。これらの構造は、 x が減少するにつれて弱くなっており、 $x = 0.17$ では存在を確認できなかった。これらの構造については、ラマン散乱によるフォノンスペクトルなどとの比較により、強い電子格子相互作用によるものではないかと考えている。

・ $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ (バンド幅制御)

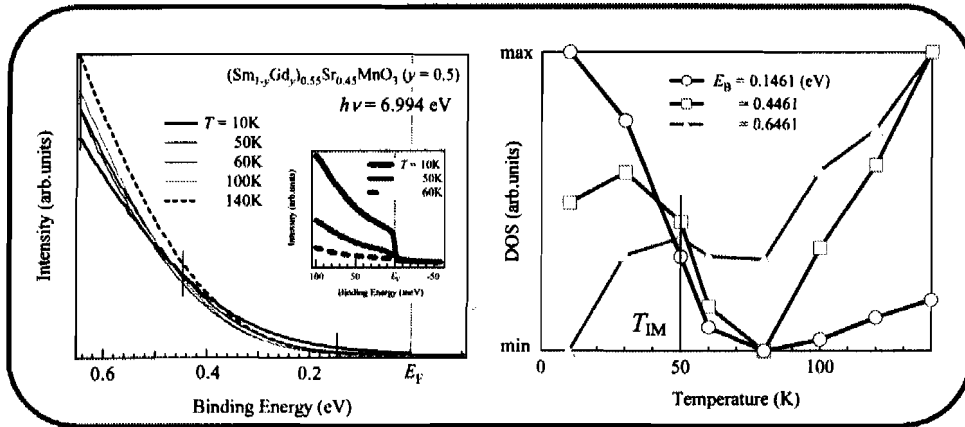


図6. $y = 0.5$ における光電子スペクトル(左)と $E_B = 0.1461, 0.4461, 0.6461\text{eV}$ における DOS(右)の温度変化

・ 各組成のスペクトルの温度変化

図6に $y = 0.5$ での光電子スペクトル(左)と、 $E_B = 0.1461, 0.4461, 0.6461\text{eV}$ (cf: 左図中の実線)での DOS(右)の温度変化を示す。左図の inset は E_F 近傍の光電子スペクトルを拡大したものである。また、右図の縦の実線は T_{IM} を示している。左図から、 T_C 以下でフェルミ端が出現しており、IM 転移に対応していることがわかる。また、右図では、 E_F に近い $E_B = 0.1461\text{eV}$ の DOS は温度変化が伝導度とよく似ており、降温に伴い T_C 直上まで徐々に減少し、 T_C 以下は急激に増加している。一方、 E_F から遠い $E_B = 0.6461\text{eV}$ では、降温に伴い状態密度が減少し 80K 付近で一定となるが、 T_C 以下では再び急に減少している。このように T_C 以下の低温領域において高 E_B 側から低 E_B 側に状態密度が移り変わっていく様子が観測された。

また、ここには載せていないが、 $y = 0.7$ においてはギャップが開いた絶縁体のスペクトルが得られている。測定可能な温度範囲($60\text{K} \sim 140\text{K}$)では、 $y = 0.5$ と同じエネルギー領域で DOS は降温に伴い単調減少している。しかし、 50K 以下のスペクトルはチャージアップのために測定することができなかった。

SGSMO では、LSMO の金属的な組成で観測された、強い電子格子相互作用を反映していると思われる構造は観測されなかった。

4. まとめ

LSMO, SGSMO でともに、温度変化と組成変化それぞれによる IM 転移に伴う、金属的なフェルミ端の出現を観測することができた。LSMO では Drude weight と $\text{DOS}(E_F)$ が類似の温度変化を示した。また、SGSMO では E_F 近傍の DOS が、伝導度と類似の温度変化を示し、さらに T_C 以下の低温領域で、高 E_B 側から低 E_B 側へと DOS が移り変わっていく様子が観測された。また、LSMO の金属的な組成においてのみ、強い電子格子相互作用を反映していると思われる構造が観測された。他の組成で観測されなかった理由としては、Ioffe-Regel 極限ぎりぎりの高い電気抵抗からも示唆される強い電子散乱機構が、電子格子相互作用由来の構造の観測を困難にしているのではないかと考えている。

[1]A.Urushibara *et al.*, Phys.Rev.B 51, 14103(1995), [2]Y.Tomioka *et al.*, Phys.Rev.B 68, 094417(2003)
[3]T.Kiss *et al.*, Phys.Rev.Lett. 94, 057001(2005), [4]Y.Okimoto *et al.*, Phys.Rev.B 55, 4206(1997)