

強相関電子系の軌道状態と X 線分光

溝川貴司

東京大学 大学院新領域創成科学研究科 複雑理工学専攻

mizokawa@k.u-tokyo.ac.jp

強相関遷移金属化合物は、高温超伝導・巨大磁気抵抗・マルチフェロイクスなど多彩な物性を示して固体物理学分野での重要な研究テーマとなる一方で、電池材料・光触媒材料・熱電材料などエネルギー・環境分野で期待される新材料の宝庫でもある。強相関遷移金属化合物が示す多彩な物性・機能において遷移金属 d 電子の軌道自由度が重要な役割を果たしている場合が多く、d 電子の軌道状態の観測と理論解析は遷移金属化合物をベースにする材料の研究開発において極めて重要である。

本講演の前半では、1990年代に主として PF BL-2 において展開された遷移金属化合物の軟 X 線吸収分光研究を振り返り、遷移金属化合物の軟 X 線分光の重要性とそのインパクトの大きさについて概観する。今日までに軟 X 線吸収分光の実験技術と解析手法は大きく発展し、遷移金属 d 軌道や配位子軌道の状態について詳細な情報が得られる軟 X 線吸収分光は、遷移金属化合物の物質開発や機能探索において強力なツールとなっている。後半では、近年注目されている遷移金属酸化物の中から、特異な金属絶縁体転移を示すホランドイト型 $K_2V_{8-x}Ti_xO_{16}$ [1] とマルチフェロイクス物質のひとつである $BiCoO_3$ [2] の軟 X 線吸収分光の結果を紹介する。複雑な組成・構造を持つ物質の複雑に見える相転移であっても、遷移金属サイトの電子配置の詳細な情報を含む軟 X 線吸収分光の結果を VO_2 などの単純な系と比較することによって、相転移の機構を分類・整理することができる。複雑な相図を持つ $K_2V_{8-x}Ti_xO_{16}$ の軟 X 線吸収分光の結果を解析すると、その金属絶縁体転移の起源は VO_2 に類似した 2 量体形成を伴う軌道秩序であることが明らかになった。一方、焦電性と反強磁性が共存する $BiCoO_3$ では、 Co^{3+} が高スピン状態であることに加えて、 $Co-O-O-Co$ のパスによる超交換相互作用が C 型反強磁性状態を安定化することが分かった。この結果は、配位子軌道を利用することによって、高温で動作し強い交差結合を持つマルチフェロイクス物質をデザインできる可能性を示している。

当研究は、Y. Ishige, T. Sudayama, Y. Wakisaka, H. Wadati, D. G. Hawthorn, G. A. Sawatzky, T. Z. Regier, M. Isobe, Y. Ueda, K. Oka, M. Azuma, Y. Shimakawa の各氏との共同研究である。

[1]: Y. Ishige *et al.*, Phys. Rev. B **83**, 125112 (2011).

[2]: T. Sudayama *et al.*, Phys. Rev. B **83**, 235105 (2011).