

金属絶縁体転移を示す三角格子 BaVS₃ の中性子散乱

京都大学 工学研究科 中村 裕之

遷移金属硫化物 BaVS₃ が $T_{\text{MI}} \simeq 70$ K で金属絶縁体転移を示すことは古くから知られているが、その機構に関する議論は未だ収束していない。BaVS₃ は六方晶 CsNiCl₃ 型の構造（空間群 $P6_3/mmc$ ）を持ち、V 原子は S 原子がつくる八面体に囲まれ、VS₆ 八面体が面共有で c 軸方向につながる構造を持つ。結果として、V 原子は c 軸方向に 1 次元鎖、 c 面内に三角格子を形成する。V の形式価数は 4 価であるので、 $3d^1$ すなわちスピン 1/2 の状態にあると考えられている。実際、高温域で磁化率は $S = 1/2$ に対する Curie-Weiss 則にほぼ従う。 T_{MI} 以下で磁化率が急激に減少するので、金属絶縁体転移がスピン系の変化を伴っているのは明らかである。金属絶縁体転移とは必ずしも結びつかないが、スピン系の変化の起源としては、結晶構造の 1 次元的な特徴から、まず Peierls 型の不安定性が疑われる。しかし、伝導率の実験結果 [1] を見ると、 c 軸方向と c 面内の伝導率の比は 4 程度であり、この種の異方的結晶としてはむしろ等方的なものといえる。これはバンド構造 [2] から支持されている。従って、単純な一次元伝導体という見方は適当ではない。一方、長い間、金属絶縁体転移点で対称性の低下が見出されていなかったため、純粋な Mott 転移である可能性が議論されてきた。しかし、最近、稲見ら [3] が行った単結晶の X 線回折によれば、金属絶縁体転移点で c 軸方向に超格子が形成されることが確認された。従って、この可能性は否定された。以上のように、BaVS₃ の金属絶縁体転移の起源の議論は依然として混沌としており、単純ではない。我々は、これまで、種々の手法を用いて BaVS₃ の金属絶縁体転移の機構にアプローチしてきた。当初、NMR の実験結果と、過去の中性子回折実験で長距離磁気秩序が見出されなかったという事実から、軌道秩序によるスピン-重項基底状態を提唱した [4]。しかし、その後、粉末を用いた低エネルギー中性子散乱実験から $T_{\text{MI}} \simeq 70$ K より低い温度の $T_X \simeq 30$ K 以下で長距離磁気秩序が現れることが明らかになり、当初のモデルは否定された [5]。その実験結果から V 1 原子あたりの平均の磁気モーメントは $0.5 \mu_B$ 程度、磁気変調ベクトルは六方晶の指数で $\mathbf{q} = (0.226 \ 0.226 \ 0)$ と評価された。これはいわゆる 120° 構造に incommensurate な変調を導入したものと理解される。本研究はこれらの研究に続くものである。

ここで、現在までに得られている、結晶構造に関する情報を整理しておく。まず、 $T_S \simeq 240$ K で六方晶から斜方晶への構造転移が起こる。これは面内の d_{xy} と $d_{x^2-y^2}$ 軌道の縮退が解ける Jahn-Teller 効果と考えられる。この転移により、主に ab 面内の歪みが成長する。最近の X 線回折の結果 [3] によれば、さらに、 T_{MI} で超格子が形成され、 c 軸方向の結晶周期は元の周期の 2 倍に、Bravais 格子は体心になる。結果として、V の結晶学的サイトは 2 つに分裂する。ただし、現在のところ、原子位置は決定できていない。 T_{MI} 以下での V の原子配列を図 1 に模式的に示す。非等価なサイトを白丸と黒丸で表す。図は斜方晶に歪んだ状態 ($a > b/\sqrt{3}$) を示している。なお、 $b/\sqrt{3}$ が元の六方晶の a に対応する。 c 軸方向に 4 原子周期、 $[110]$ 軸方向に 2 原子周期の

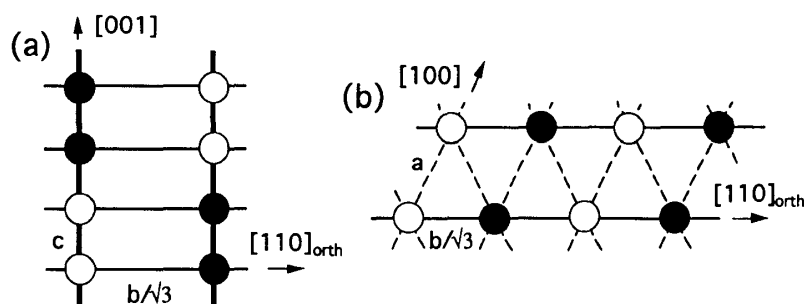


図 1: BaVS₃ の T_{MI} 以下での V 原子配列 白丸と黒丸は異なる V サイトを表す 太い実線は d_{z^2} 軌道の結合、細い実線は (2 重縮退の解けた) d_{xy} 軌道の結合を表す

新たな周期ができたと見ることもできる。ここで問題になるのは、図中の白丸と黒丸の原子が具体的にどのようなスピンあるいは電荷を持つかが依然としてはっきりしない点である。本研究の目的は、単結晶を用いた中性子散乱実験を行い、基底状態のスピン構造を明らかにし、それを通して低温域のスピンおよび電荷の状態を具体化することである。また、得られた情報から金属絶縁体転移の起源の議論を試みる。

本実験では、多数の針状単結晶を長軸 (c 軸) 方向に配向させた試料を用いた。中性子散乱実験は日本原子力研究所東海研究所 JRR-3M に設置された低エネルギー 3 軸分光器 ISSP-HER を用いて行った。この試料条件では c 軸方向のみ配向し、 a 軸はランダムな方向を向いていると考えられる。従って、本実験では c^* に垂直な逆格子面内の指数は区別できないため、以下では、特に断らない限り、逆格子点を 2 次元の指数 (hl) で表記する。 h, l はそれぞれ六方晶の逆格子ベクトルの大きさ a^*, c^* で規格化したものである。厳密には T_{S} および T_{MI} 以下で結晶ひずみが発生し単位胞が大きくなるが、スピン構造を議論する上ではその歪みは十分小さいとみなせるので、低温でも六方晶の指数を用いる。なお、核散乱ピークのスキャンから c 軸方向の配向の乱れ (モザイク) は 1° 以内であり、実質的にほぼ完全に配向していることを確認した。

図 2(a) に BaVS₃ の a^*-c^* 逆格子面を示し、7 K で観測された磁気 Bragg 点を黒丸で示す。この結果は以下のように整理される。

- (1) 大雑把には a^*-c^* 逆格子面の $l = 0$ のライン上および $l = 2$ のライン上の同じ h の位置 ($h = 0.394, 0.682, 1.088$) に磁気散乱が観測され、 $l = 1$ 上には観測されない。すなわち、磁気的には $l = 2$ が $l = 0$ と等価である。BaVS₃ は単位胞内で c 軸方向に 2 個の V 原子が存在するので、この結果は c 軸方向の相関が (反強磁性的ではなく) 強磁性的であることを示している。
- (2) それぞれの磁気 Bragg ピークは c^* 方向にわずかに分裂している。これは指数にして 0.015 の分裂であり、 c 軸方向におよそ c の 67 倍 (370 Å) の長周期変調が存在することを意味する。また、観測された散乱の h の値の解析 (図 2(b) 参照) から、磁気変調ベクトルは、最終的に、六方晶の指数で $\mathbf{q} = (0.226 \ 0.226 \ 0.015)$ と決定される。
- (3) 結晶超格子周期に対応するスピン密度の変調の存在を期待して、 $l = 1/2$ の位置に散乱を観測する努力を行ったが、有意の散乱は観測できなかった。また、観測された磁気 Bragg ピーク

の高次のサテライトも観測されなかった。実験の統計誤差が比較的大きいため、この結果は、そのような散乱の存在を完全に否定するものではないが、結晶学的サイトの分裂に対応するスピン密度の変調の積極的な証拠は得られなかった。

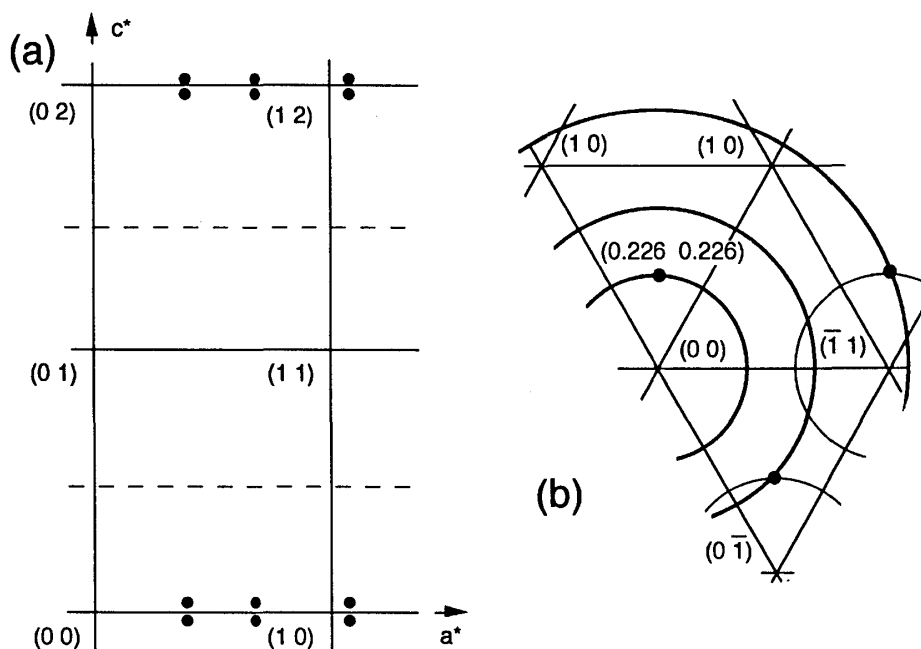


図 2: BaVS₃ の逆格子 (a) a^*-c^* 面 図中の指数は (hl) (本文参照) (a) $l = \pm 0.015$ の a^*-a^* 面 図中の指数は六方晶の (hk) 小中大の円の半径はそれぞれ 0.394、0.682、1.088

特に、(3) は図 1 の白丸と黒丸がスピンに関して（そしておそらく電荷に関して）「実験誤差の範囲内で」差がないことを意味する。また、V 原子 1 つあたりの平均の磁気モーメントがおよそ $0.5 \mu_B$ であることがわかっているため、金属絶縁体転移に伴って、高温の磁気モーメント ($S = 1/2$) がほぼ半分に減少したことを示唆している。当然、磁性サイトと非磁性サイトへの分裂、すなわち部分的なスピン-重項の形成等は否定される。また、(1) の結果も c 軸方向の相関によるスピン-重項形成のシナリオを否定する。では、結晶超格子の解釈として、どのようなものが考えられるだろうか？ 1 つの可能性としてボンドの中点付近を節とする CDW がある。このとき原子サイトの電荷（およびスピン）に大きな差が生じなくてもよい。ただし、 c 軸方向 4 原子周期のスピン密度変調に対応する散乱は、スピンの大きさの差が減少すると、急激にその強度が失われるので、本実験の精度では、スピンの大きさに 50% 程度の差があったとしても検出できない可能性がある。従って SDW 的な状態を必ずしも否定するわけではない。(2) に関して、 c 軸方向の長周期変調の理由は興味深い。同種の長周期変調は同様な結晶構造をもつ CsCuCl₃ でも観測されている [6]。その起源は特徴的な結晶歪みに由来する Dzyaloshinski-Moriya (DM) 相互作用であると議論されている。BaVS₃ でも周期が異常に長いこと、また、周期の温度依存性がほとんどないことなどから、DM 相互作用を起源している可能性が高い。しかし、現時点では V の原子位置が正確にわかっていないので、ここではこれ以上立ち入らない。

バンド計算によれば、BaVS₃ は特徴的なバンド構造を持つ [2]。すなわち、 c 軸方向に直接の混

成を持つ d_{z^2} 軌道がつくる幅の広い d バンド ($W \sim 3$ eV) と c 面内の相関を担う d_{xy} 型の軌道がつくる狭い (強相関の) d バンド ($W \sim 0.7$ eV) の2つが重なる。電子は両方のバンドを部分的に占有し、Fermi 準位は、狭いバンドがつくる状態密度のピークに位置する。

BaVS₃ では T_{MI} で c 軸方向に4原子周期の新しい周期ができる。この事実を積極的に捉え、逆に4原子周期をつくる電子系を考えると、1/4-filled バンド (サイトあたり 0.5 個の電子) を持つ1次元伝導体が見つかる。BaVS₃ は全体として1つの d 電子を持つので、 d_{z^2} バンドに0.5 個の電子が存在し、残りの0.5 個が d_{xy} バンドを占有するような状態を考えられないだろうか？ 今、 d_{xy} 的な軌道が作るバンドの2重縮退 (d_{xy} と $d_{x^2-y^2}$) が T_{S} の構造相転移で解けて、片方のバンドだけを電子が部分的に占有していると考え、この系は電子相関の程度が異なる2つの1/4-filling の一次元金属 (c 軸方向の弱相関の系、と $[110]$ 方向の強相関の系) の複合系と見なすことができる。すなわち、BaVS₃ の金属絶縁体転移は、 c 軸方向の Peierls 的な不安定性と c 面内の Mott-Hubbard 的な不安定性が協力的に働いて、結果として金属絶縁体転移になっているという類推が成り立つ。このとき、 c 軸方向に4原子周期 (ボンドに中心を持つ $2k_{\text{F}}$ -CDW)、 $[110]$ 方向に2原子周期 ($4k_{\text{F}}$ -CDW) の新たな周期を形成し、 T_{MI} で半分のスピンを消失させ、残った半分のスピンが低温でフラストレート系特有の磁気秩序を示すと考えられる。

本中性子散乱実験は志賀正幸教授 (京大工)、山崎朋秋氏 (京大人環)、松井恒平氏 (京大工)、西正和助手 (東大物性研)、加倉井和久氏 (原研先端研) との共同研究である。また、特に X 線回折実験に関しては原研 SPring-8 の稲見俊哉氏に多大なご尽力をいただきました。ここに感謝いたします。

- [1] G. Mihály, I. Kézsmárki, F. Zámboorszky, M. Miljac, K. Penc, P. Fazekas, H. Berger and L. Ferró, Phys. Rev. **B61**, R7831 (2000).
- [2] L. F. Mattheiss, Solid State Commun. **93**, 791 (1995).
- [3] T. Inami, K. Ohwada, H. Kimura, M. Watanabe, Y. Noda, H. Nakamura, T. Yamasaki, M. Shiga, N. Ikeda and Y. Murakami, to appear in Phys. Rev. **B**.
- [4] H. Nakamura, H. Imai and M. Shiga, Phys. Rev. Lett. **79**, 3779 (1997).
- [5] H. Nakamura, T. Yamasaki, S. Giri, H. Imai, M. Shiga, K. Kojima, M. Nishi, K. Kakurai and N. Metoki, J. Phys. Soc. Japan **69**, 2763 (2000).
- [6] K. Adachi, N. Achiwa and M. Mekata, J. Phys. Soc. Japan **49**, 545 (1980).