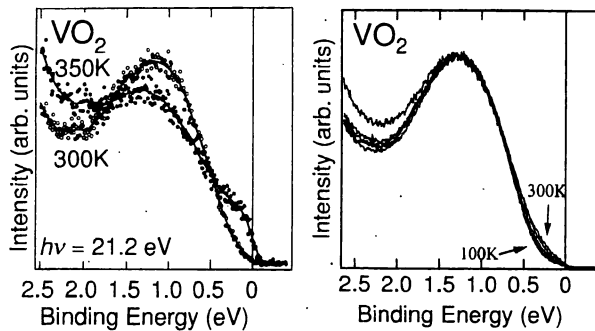


VO<sub>2</sub>の高分解能光電子スペクトルの温度依存性

東大理、東大新領域<sup>A</sup>、筑波大物理<sup>B</sup>  
 岡崎浩三、吉田鉄平、小林研介、藤森淳<sup>A</sup>、小野田雅重<sup>B</sup>  
 Temperature Dependence of Photoemission spectra of VO<sub>2</sub>  
 Dept. of Phys. Univ. of Tokyo, Dept. of Phys. Univ. of Tsukuba<sup>A</sup>  
 K. Okazaki, T. Yoshida, K. Kobayashi, A. Fujimori, M. Onoda<sup>A</sup>

二酸化バナジウム VO<sub>2</sub> は 340 K で構造相転移を伴う金属-絶縁体転移を示す。この相転移はこれまで様々な研究がなされているが、未だにその機構は明らかになっていない。

今回我々は VO<sub>2</sub> の光電子スペクトルの温度変化を測定した。図左は転移点の上下でのスペクトルの変化であるが、明解なスペクトルの変化が確認できる。350 K のスペクトルでは、1.2 eV 付近のピークはインコヒーレントな励起を、フェルミレベル付近の状態はコヒーレントな励起を表わしていると考えられ、その強度比から金属相においても電子間相互作用が大きいと解釈できる。さらに我々は低温相でのスペクトルの温度変化 (100 K, 150 K, 200 K, 250 K, 300 K) も測定した。図右がその結果であるが、フェルミレベル付近のスペクトル強度が温度変化していることが確認できる。講演では、この低温相でのスペクトル変化を定量的に解析した結果から、相転移機構との関連について議論する予定である。

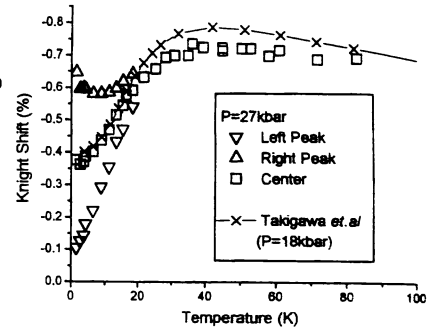


V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の高圧下NMRによる研究

阪大基礎工, LCRP<sup>A</sup>, 京大理<sup>B</sup>  
 水戸 毅, A.Kornilov<sup>A</sup>, 北岡良雄, V.Pudalov<sup>A</sup>, 吉村一良<sup>B</sup>, 加藤将樹<sup>B</sup>, 小菅浩二<sup>B</sup>  
 NMR study of V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under high pressure  
 Graduate School of Engineering Science, Osaka University,  
<sup>A</sup> Lebedev Center on Research in Physics  
<sup>B</sup> Graduate School of Science, Kyoto University,  
 T. Mito, A.Kornilov<sup>A</sup>, Y.Kitaoka, V.Pudalov<sup>A</sup>, K.Yoshimura<sup>B</sup>, M.Kato<sup>B</sup> and K.Kosuge<sup>B</sup>

近年、金属-絶縁体転移 (MIT) 近傍における磁気的特性について多大な興味注がれている。V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は常圧では 160K 付近で MIT を示す物質として古くから研究されている。この転移温度は圧力をかけることにより減少することが知られており、2GPa を超える圧力下では低温まで金属状態が安定化される。今回我々はこの試料に、最大 2.7GPa の圧力をかけることにより金属状態を低温まで安定化した状態において、<sup>51</sup>V の NMR 測定を行い、その結果について報告する。

常圧では、高温で常磁性金属相からの信号が観測され、降温過程において、MIT のために 160K 付近で信号が消失する。一方、今回の圧力下においては信号強度の減少は一切観測されなかった。図は、2.7GPa における NMR のスペクトル測定から求めた、ナイトシフトの温度依存性である。絶対値は文献[1] よりもわずかに少ない値を示すが、温度依存性は 50K 付近で最大値をとり、これまでの報告と一致する。また、NMR スペクトルは約 25K 以下で左右対称に分離し、図にも示されているように 2 つのピークを示す。これは、低温に非常に弱い (~0.002μB / V atom) 反強磁性的な相が存在することを示唆しており、現在この起源について研究を進めているところである。



[1] M. Takigawa et al., Phys. Rev. Lett. 76, 283 (1996)

遷移金属元素ドーパ Sr(Ti<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> 薄膜の作製と電気輸送特性

阪大・産研 田中 秀和、別役 深、川合 知二、吉田 博  
 Fabrication of Sr(Ti<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> Thin Film and Their electrical Transport Property  
 ISIR-Sanken, Osaka University. H. Tanaka, K. Betsuyaku, T. Kawai and H. Katayama-Yoshida

SrTiO<sub>3</sub>はS<sup>2+</sup>サイトをLa<sup>3+</sup>、又はTi<sup>4+</sup>サイトをNb<sup>5+</sup>で置換する事により電子キャリアが導入されn型電気伝導をします。それに対してTi<sup>4+</sup>サイトをより価数の低いイオンで置換した場合p型伝導が期待される。第一原理計算により電子構造を予測するとともに、レーザーアブレーション法によりSr(Ti<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> (M = Cu, Mn, Sc, Al etc...)エピタキシャル薄膜を作製し、その電気伝導性とドーパした元素(M)との相関を考察し、キャリア生成の機構を調べる事を試みた。

レーザーアブレーション法(ArFエキシマ:λ=193nm)によりSrTiO<sub>3</sub>(001)単結晶基板上に、酸素ガス圧P<sub>O<sub>2</sub></sub>=5.0×10<sup>-3</sup>~1.0×10<sup>-4</sup> Pa、基板温度T<sub>s</sub>=750~800°Cの条件下で、Sr(Ti<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> (M = Cu, Mn, Sc, Al etc... : x=0.01~0.10)薄膜(膜厚2000Å)を作製し、電気輸送特性(電気伝導度、Hall係数、Seebeck係数)を評価した。計算は局所密度近似を用いたLAPW法により、ペロブスカイトの8倍セルを元にしたスーパーセル法において行った。

計算においては、(1)Scドーパ系:比較的浅いアクセプタ準位の存在 (Fig.1(a))、(2)Cuドーパ系: CuとOが強く混成しSc系より深いアクセプタ準位の存在(Fig.1(b))が予測される。低濃度酸素雰囲気中で作製した薄膜は酸素欠損によるn型伝導を示すが1気圧酸素中でアニールする事により抵抗率は上昇する(Fig.2)。Cuドーパ系の方がScドーパ系に比較し、酸素処理に対して緩やかに変化する事から、高価数状態が不安定なCu系の方が酸素欠損によるn型伝導を抑制し難いと考えられる。

より高酸化処理を施した薄膜、La<sup>3+</sup>を同時ドーピングした薄膜の結果も併せて報告する。

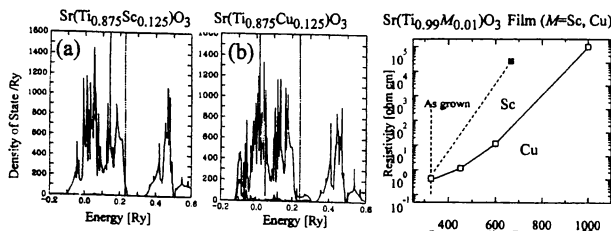


Fig.1 電子状態密度の計算値(LDA)

(a) Sr(Ti<sub>0.875</sub>Sc<sub>0.125</sub>)O<sub>3</sub> (b) Sr(Ti<sub>0.875</sub>Cu<sub>0.125</sub>)O<sub>3</sub>

Fig.2 Sr(Ti<sub>0.99</sub>M<sub>0.01</sub>)O<sub>3</sub> 薄膜の抵抗率の酸素アニール温度依存性

La<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>3</sub>系におけるCoのスピンの状態

横国大工 中津川博、井上英資  
 Spin state of Co in La<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>3</sub>  
 Yokohama National University H.Nakatsugawa and E.Iguchi

LaCoO<sub>3</sub> (x = 0.0, y = 0.0) 中の Co イオンは 90K と 500K 付近で 2 段階のスピンの転移を起こす事知られている。特に、尚スピンの転移には体積の異常膨張が伴う事と、90K の低スピン-中間スピン転移温度には圧力依存性がある事から、格子系と結合したスモールポーラロンが形成されていると考えられている。また、LaCo<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>3</sub> (x = 0.0) のスピンの磁気モーメントは Ti の添加に伴って減少する事が確認された。この系はゼーベック係数の符号が低温付近において Ti 添加に伴い P/N 反転する事から、電子構造の変化が期待される。今回、我々は La<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>3</sub> (0.0 ≤ x ≤ 0.4, y = 0.05, 0.15) を作製し、抵抗率・ゼーベック係数・磁化率の測定を行い、DV-Xα法を用いた第一原理電子構造計算を行って、この系の電子構造の変化及びスピンの状態の考察を試みた。

La<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>Co<sub>0.95</sub>Ti<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> (y = 0.05) は 0.2 < x < 0.3 付近で結晶構造が変面体晶から斜方晶に変化し、La<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>Co<sub>0.85</sub>Ti<sub>0.15</sub>O<sub>3</sub> (y = 0.15) は 0.1 < x < 0.2 付近で同様の構造転移を起こす。また、磁化率の測定は x の増加に伴ってスピンの磁気モーメントが増加する事を示している。

DV-Xαを用いた [CoO<sub>6</sub>]<sup>-9</sup> クラスターの電子構造計算の結果、y の増加は Co-O Bond の有効共有結合電荷 (Overlap Population) の減少を伴う事が判明した。しかし、フェルミ準位直下の電子状態は逆に、y の増加に伴って Co3d 軌道と O2p 軌道の混成が進行しており、これがゼーベック係数の符号の反転の原因であると考えられる。Fig.1 及び Fig.2 は LaCo<sub>0.95</sub>Ti<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> (x = 0.0) 及び LaCo<sub>0.85</sub>Ti<sub>0.15</sub>O<sub>3</sub> (x = 0.0) のフェルミ準位直下・xz 面内の波動関数の等高線図である。明らかに、y の増加に伴って Co3d 軌道と O2p 軌道の混成が進行している。一方、x の増加も有効共有結合電荷 (Overlap Population) の減少を伴う事が判明したが、フェルミ準位付近の電子状態に大きな変化は見られない。これは結晶場の変化に伴う共有結合性の減少であると考えられる。より詳細な議論は当Hに行う予定である。

1) H.Nakatsugawa and E.Iguchi : J.Phys.:Condens.Matter 11 (1999) 1711

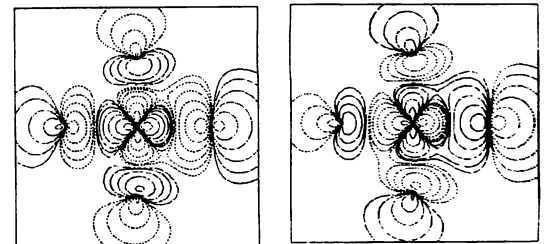


Fig.1 LaCo<sub>0.95</sub>Ti<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> の波動関数の等高線図

Fig.2 LaCo<sub>0.85</sub>Ti<sub>0.15</sub>O<sub>3</sub> の波動関数の等高線図