

論文の内容の要旨

論文題目： 光電子分光によるバナジウム酸化物と光キャリアー注入による
金属－絶縁体転移の研究

江口 律子

バナジウム酸化物は金属－絶縁体転移を示す物質が数多く存在する。金属－絶縁体転移はバンド幅制御やキャリアー制御、格子変形などにより引き起こされ、それらの物性においては電子－電子相互作用や電子－格子相互作用などが重要な役割を担っていることが指摘されている。

本論文ではそれらバナジウム酸化物のうち、①金属－絶縁体転移は示さないがモット転移近傍の金属と考えられ、数多くの研究が進められている SrVO₃、CaVO₃、②温度変化に加え光キャリアー注入によっても金属－絶縁体転移を示す VO₂ 薄膜、③擬一次元物質と考えられ温度変化により金属－絶縁体転移を示す V₆O₁₃、以上の物性について議論する。それぞれの金属－絶縁体転移及びその近傍の電子状態はどのように変化するのか、電子状態を直接観測することができる光電子分光、逆光電子分光法を用いて研究を行った。

1: SrVO₃、CaVO₃ の光電子、逆光電子分光

SrVO₃、CaVO₃ はモット転移近傍の金属電子状態であると考えられ、以前から光電子分光を含め、数多くの研究が報告されている物質である。ともに d^1 系の金属であるが、SrVO₃ に比べ CaVO₃ の結晶構造が歪んでいるために d バンド幅 (W) が SrVO₃ > CaVO₃ となり、Mott 転移を表すパラメータとして U/W を考えると CaVO₃ の方が U/W が大きく絶縁体に近いということになる。これまでの光電子分光の結果からは、 $V\ 3d$ 電子状態密度 (DOS) には、 E_F 近傍にある準粒子ピーク (coherent バンド) と lower Hubbard バンド (incoherent バンド) の 2 つの構造が存在することがわかっている。SrVO₃ から CaVO₃ になるにつれて coherent バンドから incoherent バンドに強度が移り変わる様子が見られ、それらは無限次元 Hubbard モデルでよく説明でき、coherent バンドは LDA バンド計算の DOS に対応させることができると言われている。本研究では光電子、逆光電子分光測定の高分解能化に伴い、「coherent バンドはバンド計算で説明できるか?」「非占有電子状態側の coherent、incoherent バンドの存在は?」 という点について注目し研究を行った。

光電子分光の結果において、SrVO₃、CaVO₃ の E_F 近傍の DOS を見るとこれまで指摘されていなかった擬ギャップのような構造が観測された。その深さは SrVO₃ < CaVO₃ であり、バンド幅 W の違い (CaVO₃ の方が U/W が大きく絶縁体に近い) に対応している。また、高温ではギャップが埋まっていく様子も観測された。これらの結果は、低温では coherent バンドにおいてバンド計算では説明できない擬ギャップが存在し、電子相関の効果が無視できないことを示している。一方、逆光電子分光の結果ではバンド計算と比較できる coherent バンドと upper Hubbard バンドに対応する incoherent バンドの構造が明瞭に観測された。

2: 光電子分光による VO₂/TiO₂:Nb の光キャリアー注入の研究

VO₂/TiO₂:Nb 薄膜は約 295 K で金属 - 絶縁体転移を示す。VO₂ は相転移に伴い結晶構造が変化し、金属相ではルチル構造、絶縁体相ではモノクリニック構造を形成している。絶縁体相では c 軸方向に並んだ V サイトが dimer を組み、 E_F 近傍に存在する V 3d バンドは上下に分裂しギャップを形成している。それは格子変形によるもの（パイエルズ転移的）と考えられてきたが、電子相関の重要性（モット転移的）も指摘されている。その絶縁体相において、VO₂/TiO₂:Nb 薄膜では UV 光 (300~400 nm) を当てると 0.475 V 程度の光起電力が観測され、電気抵抗は 3 桁ほど小さくなり金属的な伝導を示すことが報告された。これは UV 光によって TiO₂:Nb 基板内で価電子帯から伝導帯に電子が励起され、励起された電子は基板内にとどまり、その際にできたホールが VO₂ 薄膜に注入されたことによるものだと考えられてきた。そこで本研究では「本当にホールは注入されているのか?」「ホールが注入されているとしたら、金属 - 絶縁体相転移に伴う電子状態の変化はリジッドバンド的で説明できるのか?それとも Mott-Hubbard 的で説明できるのか?」という点に注目し、光電子分光で DOS を直接観測することにより確かめた。

励起光に He I α を用いた測定では、UV 光を当てたことによる電子状態の違いは観測されなかった。これは表面では金属化していないということが示唆される。そこで、さらにバルクの電子状態を調べるために放射光 (830 eV) を用いた測定を行った [図 1]。その結果、絶縁体相で UV 光を当てて測定すると、 E_F 付近の DOS の強度が増え、価電子帯及び内殻準位にいたるまで低結合エネルギー側にシフトしている様子が観測された。これは VO₂ にホールが入り、強相関物質であるにもかかわらずバンド構造は変わらず E_F の位置がシフトしただけ、つまりリジッドバンド的な変化で金属化していることを示しており、温度変化による VO₂ 本来の金属 - 絶縁体転移とは全く異なった機構であることが明らかになった。

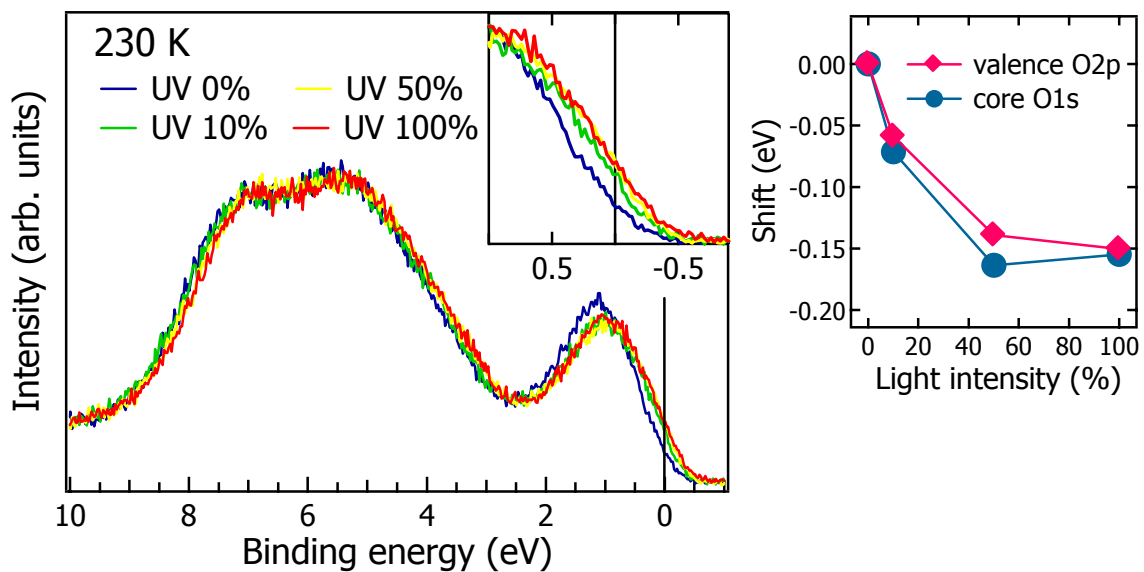


図 1 : UV 光照射下 (UV100% ~ 9 mW/cm²) の光電子スペクトルと内殻及び価電子帯のシフト量の光量依存性

3: V_6O_{13} の角度分解光電子分光

V_6O_{13} は V^{4+} (d^1) と V^{5+} (d^0) が 2 : 1 に混じった mixed valence の物質で、約 150 K で金属-絶縁体転移を示す。結晶構造から擬 1 次元的な電子状態が示唆され、単結晶バナジウム酸化物の中では稀なへき開性を持つ物質である。この特徴のために V_2O_3 など 3 次元結晶性の強いバナジウム酸化物では困難である角度分解光電子分光の測定が容易に可能であり、ブリルアンゾーンの位置を特定した電子状態の情報を得ることができる。本研究ではその擬一次元的な電子状態の直接観測とその金属-絶縁体転移前後の電子状態の変化に注目した。

V_6O_{13} は VO_6 の八面体が面及び点共有によって複雑に連なりモノクリニック構造を形成しているが、へき開面である ab 面 ((001) 面) 上は酸素に囲まれたバナジウムサイトが b 軸方向にジグザグに連なっている。電気伝導測定の結果からは b 軸方向の伝導性が 1 番良いという報告がある。そこで各軸方向の角度分解光電子分光測定を行った結果、a 軸方向のバンド分散がほとんどないのに対して b 軸方向では明らかにバンド分散が見られ、この違いは価電子帯だけでなく、フェルミレベル付近の V 3d 状態にも観測された。このことからこの物質は b 軸方向に擬 1 次元的であることが電子状態からも明らかとなった。また、酸素との価数バランスから計算されたバナジウムサイトの価数分布からは、 V^{4+} ($d^{\sim 0.84}$) のみが並んだ面 [A] と V^{4+} ($d^{\sim 0.66}$) と V^{5+} ($d^{\sim 0.4}$) が 1 : 1 に混じった面 [B] の 2 種類の ab 面を仮定することができ、それぞれの面内のバナジウムサイトは half-filled と quarter-filled の 2 本鎖梯子系と考えることが可能である。通常、2 本鎖梯子系の場合、結合バンドと反結合バンドという鎖間のホッピングエネルギー分だけ上下にずれた 2 本のバンドを持つと考えられている。図 2 に示すように、170 K の b 軸方向で観測されたフェルミレベル付近の V 3d バンドは、 k_F の値 ($kb/\pi = 0.29 \pm 0.01$) から面 [B] から由来するバンドであると予想される。今回の測定からは結合バンド、反結合バンドの区別はつかなかったが、このことは鎖間のホッピングエネルギーが比較的小さいことを意味する。次に相転移前後で測定を行なったところ、転移に伴いフェルミレベル付近の 2 つのバンドが高結合エネルギー側にシフトし、結果として約 0.2 eV のエネルギーギャップが観測された。またバンド分散も比較的小さくなっていることがわかった。相転移に関しては NMR の実験から一部のバナジウムサイトが pairing を起こすことが報告されていたが、それだけでは 0.2 eV のエネルギー変化は大きすぎると考えられる。面内の格子定数が広がることもふまえると、各バナジウムサイトに電荷が整列した状態や局在性が強くなることが予想され、結果として絶縁体の状態に落ち着いたのではないかと考えられる。

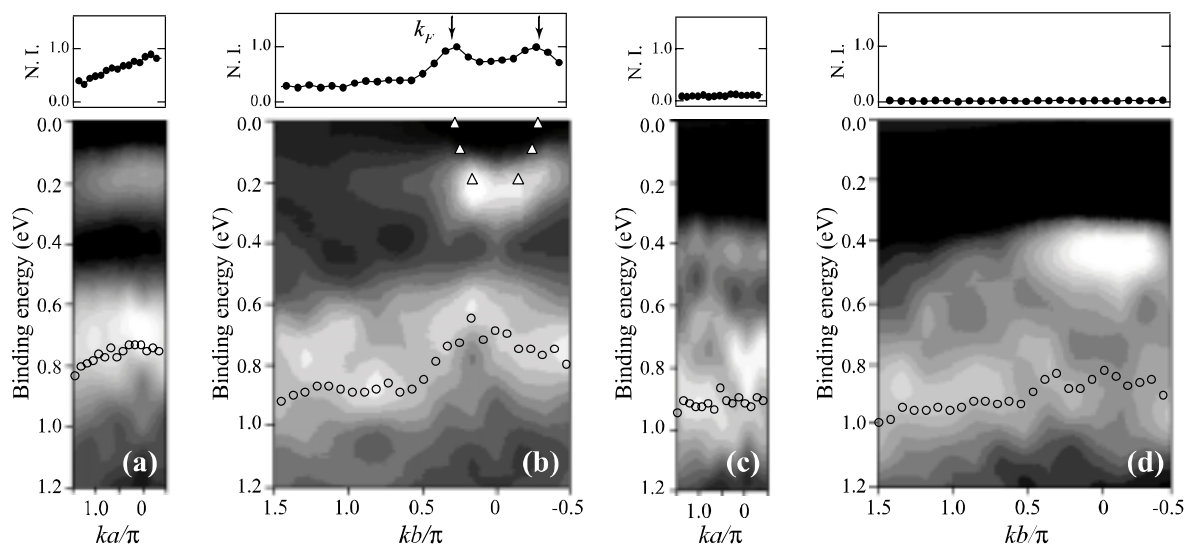


図 2 : 角度分解光電子スペクトルから得られた 170 K における(a) a 軸方向、 (b) b 軸方向、
130 K における(c) a 軸方向、 (d) b 軸方向のバンドマップと MDC スペクトル