

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 江口 律子

本論文は7章からなり、第1章は序論、第2章は光電子分光の原理、第3章は実験装置、第4章はSrVO<sub>3</sub>及びCaVO<sub>3</sub>の光電子・逆光電子分光、第5章はVO<sub>2</sub>薄膜の光キャリアー注入、第6章はV<sub>6</sub>O<sub>13</sub>の角度分解光電子分光、第7章はまとめについて述べられている。

本研究で注目した物質は、① SrVO<sub>3</sub>、CaVO<sub>3</sub>(バンド幅制御)、② VO<sub>2</sub>(光キャリアー注入によるフィリング制御)、③ V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>(温度制御)である。それぞれのパラメーターを制御することにより、金属-絶縁体転移またはその転移に至るまでの電子状態の変化はどのように振る舞うかを、電子状態を直接観測できる光電子分光、逆光電子分光法により調べた。

SrVO<sub>3</sub>、CaVO<sub>3</sub>はともに *d*<sup>1</sup>系の金属であるが、SrVO<sub>3</sub>に比べCaVO<sub>3</sub>の結晶構造が歪んでいるために *d*バンド幅 (*W*)が SrVO<sub>3</sub> > CaVO<sub>3</sub>となり、CaVO<sub>3</sub>の方が *U/W*が大きくモット絶縁体に近くなる。これまでの光電子分光の結果からは、動的平均場理論でよく説明でき、coherent バンドはセルフエネルギーを考慮した LDA バンド計算に対応させることができると言われていた。本研究では光電子分光測定の高分解能化に加え、軟 X 線励起よりもバルク敏感でかつ高分解能な測定が可能であるレーザー励起光電子分光で、改めて SrVO<sub>3</sub> と CaVO<sub>3</sub> の電子状態を確かめることを主眼とした。まず、コヒーレントバンドとインコヒーレントバンドの強度比率に関してはバルク敏感な軟X線光電子分光と同様のスペクトルが得られた。しかし、SrVO<sub>3</sub>とCaVO<sub>3</sub>の比較では明らかにSrVO<sub>3</sub>の方がコヒーレントバンドの強度比が大きかった。一方、*E<sub>F</sub>*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 SrVO<sub>3</sub> < CaVO<sub>3</sub> であり、バンド幅 *W* の違いに対応している。これらの結果は、CaVO<sub>3</sub> の方が *U/W* が大きく絶縁体に近い事を意味しているが、coherent バンドにおいては擬ギャップが存在し、動的平均場理論では単純に説明できないことを意味する。

一方、VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>:Nb 薄膜は約 295 K で金属-絶縁体転移を示す。その絶縁体相において、VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>:Nb 薄膜では紫外光 (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 Hiroi らによって報告されている。これは紫外光によって TiO<sub>2</sub>: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 VO<sub>2</sub> 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、金属化しているのか?」という点に注目し、光電子分光で電子状

態密度を直接観測した。21eVの励起光を用いた測定では、紫外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。その結果、絶縁体相で紫外光を当てて測定すると、 $E_F$ 付近の状態密度の強度が増え、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。しかし、レーザー励起光電子分光の結果からはフェルミ端は観測することができなかった。これはVO<sub>2</sub>にホールが入るが、リジッドバンド的な変化を示し、価電子帯のトップにフェルミ準位が位置している状態であることが明らかとなった。金属状態になっているかどうかは確認できなかったが、もし、なっていたとしても局所領域でのみなっている可能性が高い。一方、ホールは界面付近に濃縮されてドーピングされていることがわかった

V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>はV<sup>4+</sup>(*d*<sup>1</sup>)とV<sup>5+</sup>(*d*<sup>0</sup>)が2:1に混じった mixed valence の物質で、約150Kで金属-絶縁体転移を示す。その結晶構造から擬1次元的な電子状態が示唆されているが、その低次元性や金属-絶縁体転移に関してどのような電子状態になっているかこれまで明らかにされていない。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、フェルミ準位付近のV 3*d*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。結晶構造からV<sup>4+</sup>とV<sup>5+</sup>が1:1に混じった面[A]とV<sup>4+</sup>のみが並んだ面[B]の2種類のab面を仮定することができ、170Kのb軸方向で観測されたフェルミ準位付近のV 3*d*バンドは、 $k_F$ の値( $k_b/\pi = 0.29 \pm 0.01$ )から面[A]から由来するバンドであると予想される。また相転移に伴いV 3*d*の2つのバンドが高結合エネルギー側にシフトし、結果としてフェルミ準位から約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おり、pairing が相転移に伴うギャップの形成に関わっている可能性が考えられる。

以上の結果から、本論文の内容は、博士(工学)の学位を授与できると認める。