

主論文

# 學位申請論文

上田寬

## 論文内容の要旨

報告番号	甲第 号	氏 名	上 田 寛
論文調査担当者	主査 可知 祐次 高田 利夫 辻川 郁二		
<p>(論文題目)</p> <p style="text-align: center;">不定比化合物 <math>V_2O_{3+x}</math> 及び <math>(V_{1-x}Ti_x)_2O_3</math> 系の平衡状態図と物性</p>			
<p>(論文内容の要旨)</p> <p><math>V_2O_3</math> には加熱により、170 K に反強磁性絶縁相から常磁性金属相への転移があり、さらに 450 K 附近に常磁性金属相から常磁性絶縁相への転移がある。これらの転移については電子相関がその主役をなすものと、近年多くの理論的、実験的研究がなされてきた。しかし多体問題の困難性のため理論的研究も不十分であり、また理論で予想されながら実験的に見落されていた点も少なくない。</p> <p>申請者は <math>V_2O_3</math> に関連して酸素過剰の不定比化合物 <math>V_2O_{3+x}</math>、及び V を Ti で一部置換した <math>(V_{1-x}Ti_x)_2O_3</math> 系について組成を細かく変えて平衡状態図、相転移の様相、電気的磁気的性質を検討した。用いた手段は X 線、帯磁率、電気抵抗、トルク、NMR、中性子非弾性散乱の測定などである。その結果次のような新しい知見を得ている。</p> <p>1: 金属イオン空格子の存在による酸素過剰な <math>V_2O_{3+x}</math> では <math>x=0.033</math></p>			

までは金属絶縁体転移が存在し、 $X$ と共に転移点は170 Kからかなり急激に低下する。結晶構造は金属相ではコランダム構造であるが絶縁相では単斜晶系に変化し、磁気的には反強磁性である。 $X$ が0.033と越えるとすべての温度で金属的伝導を示し、しかも10 K以下になると反強磁性になる。また450 K附近の常磁性金属相から常磁性絶縁相への転移も $X=0.033$ 附近で消滅する。

$(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ においては $X=0.055$ の臨界値を越えると金属相がすべての温度で安定化し、 $V_2O_{3+x}$ 系と同様に10 K以下になると反強磁性になる。 $X<0.033$ の領域とそれと全く同様である。

2.  $V_2O_{3+x}$ では常磁性金属相でホストサイトの $V^{+3}$ ライクサイトと不純物 $V^{+4}$ ライクサイト(イオン性化合物として見たとき夫々 $V^{+3}$ サイト、 $V^{+4}$ サイトに相当する)が識別でき $V^{+4}$ ライクサイトは局在磁気モーメントを持ち帯磁率はキューリーワイス則に従う。これに反し $V^{+3}$ ホストサイトは殆んど局在磁気モーメントを持たず、ナイトシフトは温度下降とともに80 Kあたりで極大値をとり以後減少して10 Kでは殆んど0になる。反強磁性金属相では $V^{+3}$ ホストサイトは9 KOe、 $V^{+4}$ ライクサイトは58 KOeの内部磁気を有する。また $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ の反強磁性金属相は完全な遷歴型反強磁性である。

3.  $V_2O_{3+x}$ 系では $X<0.033$ の領域における金属絶縁体転移における電気抵抗のとびは組成に依存せず $10^7$ の変化を示す。また $V_2O_{3+x}$ 、 $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ 両系ともモビリティの変化はなくキャリアーの濃度のみが変化する。

4. 従来金属絶縁体転移の主役をなす電子相関の大きさの度合に相当する巨視的パラメーターとして体積(或は圧力)がとられてきたが、これは $V_2O_3$ 系では正しくなくC軸の長さをとるべきであるとしている。 $V_2O_{3+x}$ 、 $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ とも転移点以上ではコランダム構造をとるが、C軸の長さに臨界値があり、その値は $14.012 \text{ \AA}$ でこれ以下になると

金属相が安定になる。

以上に述べた知見は一部理論的に予想されていたものであるが、申請者がはじめて実験的に見出したものであって $V_2O_3$ 系の金属絶縁体転移の研究に新しい課題を与えている。参考論文は8篇ありいずれも種々のバナジウム酸化物の単結晶合成、物性等の研究に関するものである。

( )

新 刊

理

316 函

学 位 申 請 論 文

不定比化合物  $V_2O_3+x$  及び  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  系の  
平衡状態図と物性

上 田 寛

## 論文題目

不定比化合物  $V_2O_{3+x}$  及び  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  系の  
平衡状態図と物性

## 主論文の基礎をなす論文

### 1. Metallic-Antiferromagnetism of Non-Stoichiometric

$V_2O_{3+x}$  Studied by ( $^{57}Fe$ ) Mössbauer Effect

( $^{57}Fe$ ) の Mossbauer - 効果による不定比化合物  
 $V_2O_{3+x}$  の金属反強磁性の研究

Mat. Res. Bull. 12, 87 (1977)

(小菅皓二、可知祐次、新庄輝也、高田利夫  
と共著)

### 2. Microscopic Magnetic Properties of Nonstoichiometric

$V_2O_{3+x}$  — NMR and Inelastic Spin-flip Neutron  
Scattering Measurements

(不定比化合物  $V_2O_{3+x}$  の微視的磁性 - NMR)  
及び非弾性スピンフリップ中性子散乱測定

J. Phys. Chem. Solids 39, 1281 (1978)

(小菅皓二、可知祐次、安岡弘志、西原弘訓)  
A. Heidemann と共著

( )

3. Metallic Antiferromagnetism of  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  ( $0.06 \leq x \leq 0.30$ )

( $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  ( $0.06 \leq x \leq 0.30$ ) の金属反強磁性)

J. de Physique C-2, 275 (1979)

(小菅皓二、可知祐次、高田利夫と共著)

4. Phase Diagram and Some Physical Properties of  $V_2O_{3+x}$

( $0 \leq x \leq 0.080$ )

( $V_2O_{3+x}$  ( $0 \leq x \leq 0.080$ ) の状態図と物性)

J. Solid State Chem. 30, (1979) 掲載予定

(小菅皓二、可知祐次と共著)

### 参考論文

1. Crystal Growth and Some Electrical Properties of  $V_6O_{13}$

( $V_6O_{13}$  の結晶成長と電気的性質)

J. Crystal Growth 26, 321 (1974)

(川嶋健司、小菅皓二、可知祐次と共著)

2. Magneto-Torque Measurement on  $V_6O_{13}$

( $V_6O_{13}$  の磁気トルク測定)

Mat. Res. Bull. 11, 293 (1976)

(小菅皓二、可知祐次と共著)

( )

3. Magnetic Anisotropy of  $V_3O_5$

( $V_3O_5$  の磁気異方性)

Mat. Res. Bull. 12, 763 (1977)

(小菅皓二、可知祐次と共著)

4. Hyperfine Interaction in  $V_3O_7$

( $V_3O_7$  の超微細相互作用)

Phys. Stat. Sol. (a) 39, K37 (1977)

(A. Heidemann、小菅皓二、可知祐次と共著)

5. Magnetic Properties of  $Fe_xV_{1-x}O_2$  ( $0 < x < 0.05$ )

( $Fe_xV_{1-x}O_2$  ( $0 < x < 0.05$ ) の磁性)

J. Solid State Chem. 23, 105 (1978)

(小菅皓二、可知祐次、新庄輝也、高田利夫、  
高野幹夫と共著)

6. Preparation and Some Physical Properties of  $V_2O_{3-x}F_x$

( $0 \leq x < 0.3$ )

( $V_2O_{3-x}F_x$  ( $0 \leq x < 0.3$ ) の合成と物性)

Mat. Res. Bull. 13, 305 (1978)

(大谷槻男、小菅皓二、可知祐次、島田昌彦、  
小泉光恵と共著)

( )

7. Temperature Dependence of the Sublattice Magnetization  
in Antiferromagnetic  $V_4O_7$ — $^{51}V$  NMR

(反強磁性  $V_4O_7$  における副格子磁化の温度依存)  
— $^{51}V$  NMR

J. Phys. Soc. Japan 投稿中

(北岡良雄、安岡弘志、小菅皓二、可知祐次)  
と共著

8. Microscopic Magnetic Properties of  $V_3O_7$

( $V_3O_7$  の微視的磁性)

J. Phys. Soc. Japan 投稿中

(西原弘訓、小菅皓二、安岡弘志、可知祐次)  
と共著

## 目次

	ページ
§1 序論	p 1
§2 実験方法	p 20
2-1) 試料合成	p 20
a) $V_2O_3+x$ 系	p 20
b) $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ 系	p 22
2-2) 組成の決定	p 23
2-3) 物性測定	p 24
2-3-1) 格子定数の測定	p 24
2-3-2) 帯磁率及び磁化測定	p 25
2-3-3) ヌスバウアー効果の測定	p 25
2-3-4) 磁気トルクの測定	p 26
2-3-5) NMR測定	p 26

(ii)

2-3-6) 非弾性スピントリッパ (spin-flip)

中性子散乱の測定 p 27

2-3-7) 電気抵抗の測定 p 27

§3 実験結果 p 29

3-1)  $V_2O_3+x$  系 p 29

3-1-1) 格子定数 p 29

3-1-2) 帯磁率及び磁化 p 33

3-1-3) Xスバウア-効果 p 37

3-1-4) 磁気トルク p 44

3-1-5) NMR (核磁気共鳴) p 52

3-1-6) 中性子非弾性散乱 p 66

3-1-7) 電気抵抗 (P) p 69

(iii)

3-2) $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ 系 ( $0 \leq x \leq 0.30$ )	P 77
3-2-1) 帯磁率	P 77
3-2-2) ヌスバウア-効果	P 79
3-3) 状態図	P 85
§4 結果の解析	P 89
4-1) 磁氣的性質	P 89
4-2) 電氣的性質	P 99
§5 考察	P 107
5-1) 常磁性金属相について	P 107
5-2) 反強磁性金属相について	P 111
5-3) 金属-非金属転移について	P 119
5-4) 状態図について	P 133
結語	P 146

References

P 148

A large rectangular box with a dotted border, containing horizontal lines for writing. The box is currently empty.

## § 1 序論

バナジウム酸化物の代表的なものとしては、各々  
 2価、3価、4価、5価バナジウムの酸化物である  
 $VO$ 、 $V_2O_3$ 、 $VO_2$ 、 $V_2O_5$ が存在する。これらの化合物  
 は定比組成の化合物であるが、HoschekとKlemm<sup>1)</sup>  
 に始まり、その後Magnéli一派<sup>2,3,4)</sup>及びKosuge等<sup>5)</sup>  
 の $V_2O_3-VO_2$ 系の状態図の研究により、一般式 $V_nO_{2n}$   
 ( $n=3\sim 8$ )で表わされる中間化合物が $V_2O_3$ と $VO_2$ の  
 間に存在することが確認された。これらの化合物は  
 shear構造<sup>6)</sup>と呼ばれる積層欠陥が周期的に配列し  
 た特異な構造をもち、いわゆるvacancyや  
 interstitial等の点欠陥の存在による不定比化合物と  
 は異なる。また、 $VO_2$ と $V_2O_5$ の間に一般式 $V_nO_{2n+1}$ <sup>8,9)</sup>

(2)

( $n=3, 4, 6$ ) で表わされる中間化合物も見い出されて  
てりる。

このように酸化バナジウムには多くの化合物が存  
在し、結晶学的にも興味ある系であるのみならず、  
その最も大きな特性は、 $V_2O_3$ <sup>(11)</sup> と  $VO_2$ <sup>(12)</sup> とほいめ中  
間化合物<sup>(13)</sup> の多くもまた金属-非金属転移を示すこと  
である。酸化バナジウムに関する研究はこの金属-  
非金属転移に関する研究と切り離せず、その転移の  
機構を解明するために種々の実験及び多くの理論的  
考察がなされ、又現在もなされつつある。

金属-非金属転移に関する考察として、Goodenough<sup>(14)</sup>  
は、 $VO_2$  においては、ルチル構造の C 軸に沿っての  
V 原子が V-V の対をつくり共有結合に変化するこ

とにより非金属相へ転移するとした。このモデルは Adler と Brooks<sup>15)</sup> により定式化された。彼等は Bloch-Wilson のバンド模型を基にして、原子変位  $\epsilon$  の二乗に比例する歪エネルギー損失と  $\epsilon$  に比例する電子エネルギーの利得との兼ねありで転移が生じるとした。その他 Slater<sup>16)</sup> は、反強磁性によるバンドの分裂により非金属に転移するという反強磁性絶縁体に対するモデルを提唱した。これらのモデルはいずれもバンド模型の枠内でのもので、前二者は格子と電子の相互作用に転移の起源をおき、後者は反強磁性秩序を転移の起源に依りてゐる。これらのモデルで共通するところは、電子相関を無視してゐる点である。

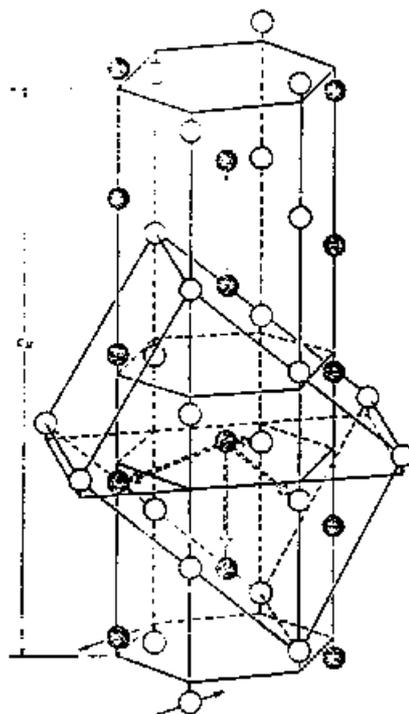
一般に物質系は、Bloch-Wilson 近似 (バンド模型)

(4)

によって記述される純金属と Heitler-London 近似 (局在模型) で記述されるような完全な絶縁体を二極とし、その間に多くの物質を含んでいる。多くの遷移金属酸化物や硫化物は中間の化合物で、バンド模型でも局在模型でも記述できず、非常に幅広い電気的性質や磁気的性質を示すなど、固体物性を研究する上で格好の物質系である。遷移金属酸化物や硫化物の大きな一つの特徴は、その狭いバンドのためバンド模型では無視されている電子間の相互作用が重要となり、てくることである。Mott<sup>17)</sup> は、この電子相関が金属-非金属転移とも及ぼす本質的なものであると提起し、このモデルは Hubbard<sup>18)</sup> により定量化が試みられた。こゝからいわれるハッバード・ハミ

ルトニアシである。このような電子相関が重要な因子である金属-非金属転移はモット転移と呼ばれ、以後、このようなモット転移を示す物質を探し研究するという努力が数多くなされてきている。酸化バナジウムの研究は、モット転移との関連の中で発展してきた。本研究は、これまで多くの酸化バナジウムの化合物の中で、典型的な金属-非金属転移を示す $V_2O_3$ に関するものである。

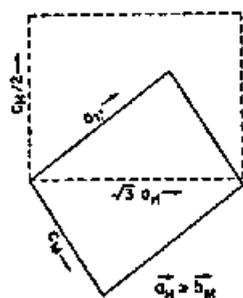
$V_2O_3$ は3価のバナジウムの酸化物で、結晶構造は六方晶の $\alpha$ -コランダム型である。図1(a)はバナジウム原子の配列を示したもので、この構造においては、バナジウム原子は酸素原子による八面体サイトの $2/3$ を占有し、c軸に沿って1個の最近接バナジ



$V_2O_5$  の結晶構造。酸素イオンは省略してある。白丸、黒丸は反強磁性状態において up, down 副格子に属するバナジウムを表わす。

(a)

RELATION BETWEEN HEXAGONAL AND MONOCLINIC UNIT CELLS



(b)

図 1. (a)  $V_2O_5$  の結晶構造

(b)  $V_2O_5$  の六方晶型高温相と単斜晶型低温相との関係

(7)

ウム原子と、C面内に3個の近接バナジウム原子とをもつ。室温での電気抵抗は、 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度で温度に対し正の勾配をもち金属的である。この金属相は常磁性で、帯磁率はキュリー-定数  $C = 0.657 \text{ (emu/mole) K}$ 、キュリー-温度  $\theta = 600 \text{ K}$  のキュリー-ワイス型の温度変化を示す<sup>19)</sup>。図2は、 $\text{V}_2\text{O}_3$ の典型的な電気抵抗及び帯磁率の温度変化を示したものである。図2(a)に示すように、常磁性金属相(PM)は、 $T_{t1}$ (約170 K)で、7桁程の電気抵抗の飛びを示し、以下で半導体的となる。この金属-非金属転移は、結晶変態を伴う1次転移で、約1.4%の体積膨張を示し<sup>20,21)</sup>、相転移熱  $\Delta H$  は約  $207 \text{ cal/mole}$  である<sup>13)</sup>。非金属低温相は単斜晶型で、図1(b)に金属相の六方晶型との関連を示す<sup>22)</sup>

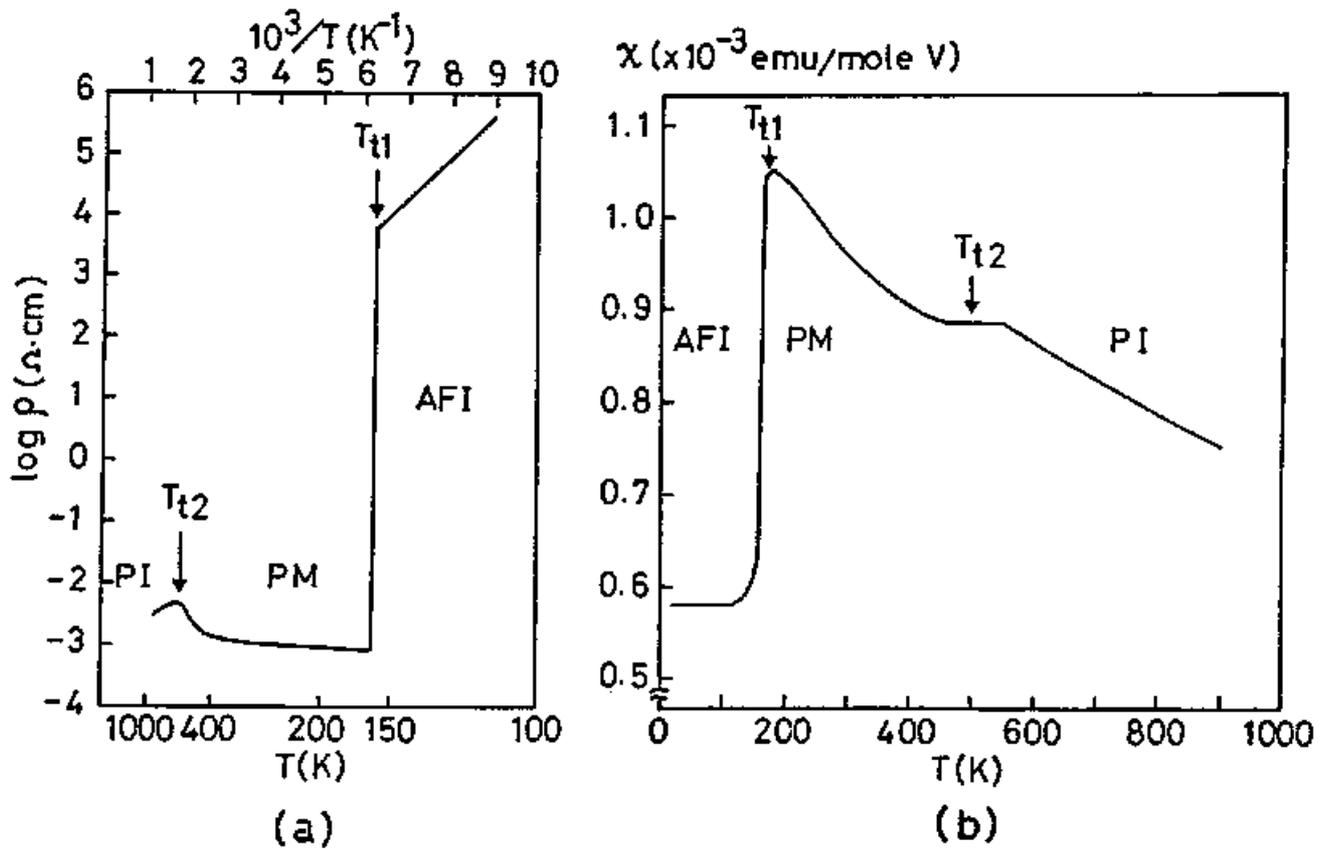


図 2. (a)  $V_2O_3$  の電気抵抗の温度変化

(b)  $V_2O_3$  のモル帯磁率の温度変化

AFI : 反強磁性非金属相

PM : 常磁性金属相

PI : 常磁性非金属相

$T_{t1}$  での転移は 1 次転移であるが、 $T_{t2}$  での転移は 450~550 K でゆるやかに生じる。

。図中の点線は六方晶構造の $a$ 軸方向からの投影を示し、 $(110)$ とあらわしてある。単斜晶構造への歪みはこの面内で起こり、六方晶構造の $a$ 軸と単斜晶構造の $b$ 軸とは一致する。この非金属低温相は、NMR<sup>23)</sup>、Xスドウア-効果<sup>24)</sup>、中性子線回折<sup>25)</sup>の実験等から、反強磁性であることが確認されている。反強磁性状態における内部磁場の大きさは $185 \text{ kOe}$ <sup>23)</sup>で、モーメントは、単斜晶の $b$ 軸に対して垂直な面内(六方晶での $(110)$ )で強磁性的に配列し、 $b$ 軸に沿って反強磁性的に積み重なっている(図1(a))。この面内でのモーメントは、六方晶の $c$ 軸から約 $71^\circ$ 傾いた方向を向いていて、その大きさは $1.2 \pm 0.1 \mu_B$ とされている<sup>25)</sup>。この値は、 $V^{3+}$ イオン

$(3d^2)$  から期待される値  $2\mu_B$  よりずっと小さい。  
 $\text{V}_2\text{O}_3$  においては、もう一つの金属-非金属転移が  
 観測されている<sup>26,27)</sup>。この転移は、 $450 \sim 550 \text{ K}$  ( $T_{t2}$ )  
 においてゆるやかに生じ、金属相は、この温度範囲  
 において電気伝導が徐々に悪くなり、高温で再び非  
 金属になる。この転移においては結晶の対称性は変  
 化せず、相転移熱  $\Delta H$  を伴わない。しかしながら、  
 転移に際して  $a$  軸は徐々に伸び、 $c$  軸は徐々に縮む。  
 非金属高温相は常磁性で、帯磁率はキュリー-ワイス型の  
 温度変化をし、 $\theta = 600 \text{ K}$ 、有効ボーア磁子数  $2.69 \mu_B$   
 をもつ。有効ボーア磁子数のこの値は、 $\text{V}^{3+}$  ( $S=1$ )  
 から期待される局在  $d$ - $x$  上の存在を意味してい  
 る。

$V_2O_3$ の金属相の電気抵抗は $\sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度で、Cuの  
ような典型的金属の抵抗に比して $10^2 \sim 10^4$ 倍高い。この  
ことは、 $V_2O_3$ の金属相が金属と非金属の境界領域に  
近い金属で、非常にせまいdバンドの中でや、と過  
剰電子を保持している様な構造をもっている可能性  
を示唆している。もしそうであるなら、格子をより  
膨張させることにより電子相関が支配的となる非金  
属状態(モット・ハッバード絶縁体)を達成させるこ  
とが出来るとは知られない。この問題に関する最初の  
実験は、ベル研究所のMcWham等<sup>28,29)</sup>によつてなさ  
れた。彼等は、格子を膨張させるために $V_2O_3$ のV原  
子をCr原子で置換した $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ 系について実験  
を行なった。Crを置換してゆくと、 $V_2O_3$ の金属相の

(12)

温度範囲はせまくなり、 $x > 0.014$ では、金属相は消失し非金属相が安定となる。 $x = 0.04$ の試料の常温における体積は $V_2O_3$ の約1%増で、全ての最近接V-V原子間距離はひらかつている。そして、この試料は室温で数 $\Omega \cdot \text{cm}$ 程度の抵抗をもつ絶縁体で、180Kでも、と良い絶縁体へ転移する。この転移は、 $\alpha$ -コランダム型から単斜晶型への結晶歪を伴っており、 $x < 0.014$ では、温度上昇につれて反強磁性非金属相 $\rightarrow$ 常磁性金属相 $\rightarrow$ 常磁性非金属相と一連の転移がある。この場合、常磁性金属 $\rightarrow$ 常磁性非金属相転移は、 $\alpha$ 濃度 $x > 0.005$ のとき1次転移で、結晶の対称性( $\alpha$ -コランダム型)は変化しないが、抵抗の急激な減少、体積膨張、転移熱などを伴い、これらの大きさ

$x$  が 0.014 から減少するに従い徐々に減少し、 $x \approx 0.005$ , 400 K 近傍で零になる。  $x < 0.005$  では、転移は  $V_2O_3$  にみられる様なゆるやかな転移となる。また、 $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$  系に対する圧力の影響も詳しく調べられ<sup>29)</sup>。圧力は金属相を安定にし、非金属相が安定な  $x > 0.014$  の試料に圧力を加えてゆくと再び金属相が現れ、一連の反強磁性非金属  $\rightarrow$  常磁性金属  $\rightarrow$  常磁性非金属相転移がみられる。  $x = 0.04$  の試料においては、常磁性金属相  $\rightarrow$  常磁性非金属相の 1 次転移は、 $T \approx 390$  K,  $P \approx 12$  kbar で終焉する。

その他、Sc, Ti, Fe, Zr, Al, Mg のような原子の置換による  $V_2O_3$  の金属-非金属転移への影響を調べられ<sup>30)</sup>、Ti を除く他は Cr 同様非金属相を安定にし、

Ti のみが金属相を安定にすることを知らされている。

図3に、上述の結果をまとめた  $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$  系及び  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  系と圧力変化から求められた  $V_2O_3$  に関する状態図を示す。図は、Cr、Tiを置換した場合と圧力を変化させた場合の  $T_{c1}$ 、 $T_{c2}$  の変化が、適当な scaling ( $\approx 4$  kbar/at percent) を取ることにより相重なることを示している。その場合、CrとTiの置換は各々負及び正の圧力に対応している。状態図は、三つの領域即ち、常磁性金属相 (PM)、常磁性非金属相 (PI)、反強磁性非金属相 (AFI) よりなり、PM - PI 1次転移は、Ce金属において観測されている様な固体-固体臨界点<sup>31,32)</sup>で終焉し、 $V_2O_3$  における 450 ~ 550 K での連続的变化は、super critical behavior

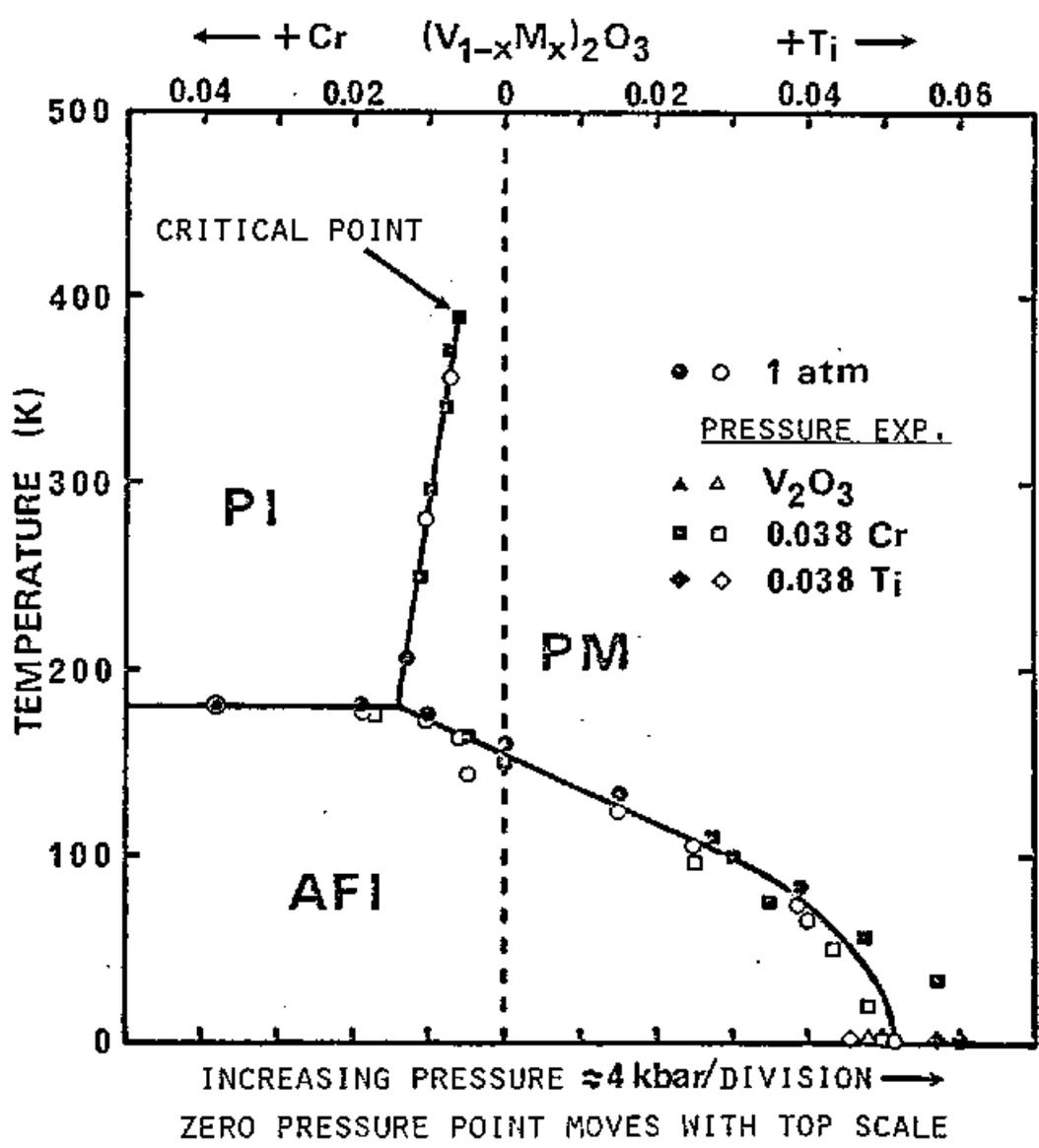


図 3. TiとCrによる置換及び圧力変化により得られた、  
V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の金属-非金属転移に対する代表的状態図  
(Ref. 30 刊)。

●, ▲, ■, ◆ : 温度を上げ圧力の増加の場合  
○, △, □, ◇ : 温度を上げ圧力の減少の場合

によるものと考えられている<sup>30)</sup>。また、PM-PI転移は、結晶の対称性の変化を伴わず、電子相関の強い金属状態から局在化した絶縁体状態への転移即ちミット転移の一例ではないかと考えられている<sup>30)</sup>。

一方、 $V_2O_3$ の不定比性については、Katsura等<sup>9)</sup>により最初に研究された。 $V_2O_3$ の構造は $\alpha$ -コランダム型で、V原子は下方最密充填した酸素原子のつくる八面体サイトの $2/3$ を占め、不定比性は酸素の空格子点によるのではなく、V原子の空格子点の存在によるものである。そのため、組成式としては、 $V_{2-y}O_3$ の形が適当であるが、本論文においては、便宜上、 $V_2O_{3+x}$ の形を用いる。 $V_2O_3$ の不定比組成幅については、色々の報告<sup>33, 34)</sup>があるが、大体、 $V_2O_{3+x}$ の形で

$x = 0.06 \sim 0.12$  である。また、 $V_2O_3$  の PM-AFI 転移は不定比性により抑えらぬことが知られている<sup>34)</sup>。

$V_2O_3$  は高温側と低温側で非金属で、中間に金属相をもつ。その故、 $V_2O_3$  の金属-非金属転移については金属相の持つ性質が重要な鍵となってくる。 $V_2O_3$  の金属相は電子相関の強い系で、電子相関の問題は、 $d$  電子の場合その示す磁性とも密接な関連があり、金属相の持つ磁気的性質を明らかにする必要がある。例えば、金属相においては、帯磁率はキュリー・ワイス型の温度変化を示し、そのキュリー定数は  $V^{3+}$ ,  $S=1$  から期待されるものに近いが、果して局在  $d$ - $x$  電子が存在し、低温で磁気秩序するものかどうかという問題がある。しかしながら、不幸にも、定比組成

$V_2O_3$  は 170 K で 1 次転移を示し、金属相の低温での挙動を知ることが出来た。現在、低温まで金属相を安定にする手段として三つ存在し、その一つは、

1) 高圧 (26 kbar 以上) 2)  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  系 3) 不定比化

化合物  $V_2O_3+x$  である。高圧下での金属相の 4.2 K に

おける NMR の研究<sup>35)</sup> は、4.2 K においてさえどの

様な磁気秩序も存在せず、常磁性であることを示し

た。また、金属相でのスピノ格子緩和時間 ( $T_1$ ) の

温度依存は、Korringa の緩和過程 ( $T_1 T = \text{const.}$ )

に従う<sup>36)</sup>。この事実から、金属相においてほと

の様な局在  $d$ - $\gamma$  単位も存在せず、大きな帯磁率 (

$V$  金属の約 10 倍) の原因は、原子内での強い  $f$ - $d$

相互作用に基づく電子相関のため、 $d$  バンドのパ

より常磁性が enhance されていゝものと考えらるゝ。

1) <sup>37)</sup> 。

本研究は、金属相が安定な  $V_2O_3+x$  系及び  $(V-xTe_x)_2O_3$  系について、状態図を決定し、各相の磁気的性質及び電気的性質を研究したもので、両系の比較から翻つて  $V_2O_3$  の電気的性質及び金属-非金属転移を起す要因についてを議論する。

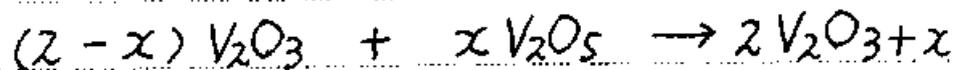
## §2 実験方法

### 2-1) 試料合成

#### a) $V_2O_3+x$ 系

$V_2O_3+x$  の粉末試料はセラミック法<sup>6)</sup>で合成した。

即ち、市販の  $V_2O_5$  (高純度触媒用) と、この  $V_2O_5$  を  $800^\circ\text{C}$  3日間水素還元して得られた  $V_2O_3$  (この様にして得られた  $V_2O_3$  は約 170 K の  $T_{xi}$  を示し、定比性が良い) と、



なる反応式により、それぞれ所定量秤量し、乳鉢で混合し、加圧成型した後、不透明石英管中に真空封入し、最初  $600^\circ\text{C}$  で3日間、後  $1300^\circ\text{C}$  で3日間加熱し反応させる。得られた試料は、 $Cu-K\alpha$ 線による

る X 線回折により同定した。

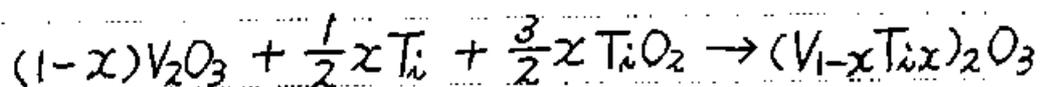
X ストウア-効果測定のための試料は、1 mole %  $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$  を加え、十分に混合した後、加圧成型したものを真空封入し、 $1300^\circ\text{C}$  3 日間加熱することにより得た。得られた試料は、X 線回折により相の同定を行い、4.2 K から室温までの帯磁率を測定して、 $^{57}\text{Fe}$  の固溶による物質固有の磁気的性質の変化がない事を確かめた後、測定に用いた。

$\text{V}_2\text{O}_3$  の単結晶は、 $\text{TeCl}_4$  を輸送剤として用いた封管化学輸送法<sup>38)</sup>によって合成した。即ち、 $\text{V}_2\text{O}_3$  の粉末と適当量の  $\text{TeCl}_4$  (純度 99.99%) を内径 30 mm、長さ 170 mm の透明石英管中に真空封入し、温度勾配をつけて炉中に約 1 週間保持した後、水中に急冷する。

単結晶の生成は、温度、温度勾配、 $\text{TeCl}_4$ の量に影響  
 され、最適条件は、 $\text{TeCl}_4$  250 mg、高温部  $1000^\circ\text{C}$   
 低温部  $950^\circ\text{C}$  の温度勾配  $50^\circ\text{C}$  であつた。 $\text{V}_2\text{O}_3+x$  の  
 単結晶は、 $\text{V}_2\text{O}_3$  の小さな単結晶を多量の  $\text{V}_2\text{O}_3+x$  の粉  
 末試料と共に不透明石英管中に真空封入し、 $1300$   
 $^\circ\text{C}$  3日間加熱して得た。得られた単結晶は、粉末と  
 ほぼ同一組成をもつ。

#### b) $(\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_3$ 系

$(\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_3$  の試料は、 $\text{V}_2\text{O}_3$  と Ti 金属と  $\text{TiO}_2$  と、反  
 応式



に於て与えられた所定量、乳鉢で混合し、加圧成  
 型した後、アーク炉で熔融反応させ合成した。得た

この試料は、X線回折により同定した。

Xスバウア-効果測定のために、更に 1.5 mole %  $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$  を加えた試料をセラミック法及びアーク溶ト法により合成した。得られた試料は、X線回折で相の同定を行い、帯磁率の測定により、 $^{57}\text{Fe}$  による系の本質的な性質の変化がないことを確かめた後測定に用いた。

## 2-2) 組成の決定

$\text{V}_2\text{O}_3+x$  系の組成  $x$  (過剰酸素濃度) は、試料を空气中  $600^\circ\text{C}$  で加熱し、 $\text{V}_2\text{O}_5$  に酸化し、重量変化から分析した。この方法の精度は、 $\text{V}_2\text{O}_3+x$  の  $x$  につき  $\pm 0.002$  であった。一方、X線解析により室温で格子

定数を測定し、組成-格子定数曲線(図4)を求め、以後、粉末及び単結晶試料の組成は、この曲線と検量線として、室温での格子定数の値から決定した。

$(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ 系に於ては、 $T_c$ の分析は行わず、組成は当初の混合比から決定した。同じ手順、条件で合成した試料のX線解析より求めた格子定数は、 $x$ により系統的に変化してきて、組成が混合比とほぼ同じと考えらるゝであろう。

## 2-3) 物性測定

### 2-3-1) 格子定数の測定

室温での格子定数は、粉末及び単結晶によるX線回折パターンの高角ピークを用いて測定した。格子

定数の温度変化は、低温X線装置を使い、液体窒素で徐々に冷却しながら、単結晶のX線回折ピークより求めた。

### 2-3-2) 帯磁率及び磁化測定

帯磁率はファラデー型のおもり天秤を用いて2~900 Kの温度範囲で測定した。300 K以上の測定では、試料を透明石英管中に真空封入して測定した。

磁化は、Flux Magnetometerを用いた引き抜き法で超伝導磁石を使い、2.0~50 Gの範囲で測定した。測定は、4.2及び1.36 Kで行い、標準試料としてはNi金属及びMnタクト塩を用いた。

### 2-3-3) Xスバウア-効果の測定

Xスバウア-効果は、 $^{57}\text{Co}$ をradiation sourceと

して、市販の装置を用いて測定した。測定は、 $2.4.2$ 、 $77\text{ K}$ 及び $300\text{ K}$ で行った。velocityの尺度は、 $\text{Fe}$ 及び $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の吸収スペクトルの位置を基準にして補正した。

#### 2-3-4) 磁気トルクの測定

磁気トルクは、 $10\sim 20\text{ mg}$ の単結晶で、磁気トルク計を用いて、 $4.2\sim 300\text{ K}$ の温度範囲で測定した。標準試料として硫酸銅五水塩を用いた。単結晶の面(指数)及び軸方向はX線解析により決定した。また、

ワイエルとベルグカメラ及びラウエ写真により、結晶に双晶が有ることを確かめた。

#### 2-3-5) NMR測定

$^{51}\text{V}$ の核磁気共鳴(NMR)は、 $1.8\sim 300\text{ K}$ の温度

範囲で、コヒーレント (coherent) と非コヒーレント (incoherent) 高分解能 NMR スペクトロメータを用いて測定した。

### 2-3-6) 非弾性スピントリフ (spin-flip) 中性子散乱の測定

非弾性 spin-flip 中性子散乱の実験は、後方散乱スペクトロメータ IN10 を用いて行われた。散乱角  $2\theta$  は  $108^\circ$  を選び、入射中性子の波長は  $6.257 \text{ \AA}$  で、測定のエネルギ幅は  $\pm 1.6 \text{ } \mu\text{eV}$  である。このエネルギー幅は  $\pm 387 \text{ MHz}$  に対応する。装置、測定方法の詳細は、Ref. 39, 40, 41 を参照されたい。

### 2-3-7) 電気抵抗の測定

電気抵抗は、電位差計を用いて通常の4点法によ

って、単結晶及び焼結体について測定した。測定は  
2~300Kの温度範囲で行った。測定に先立ち、試料  
に銅あるいはウッドメタルを蒸着し、その上に銀パ  
イントを電極として端子をとり付けた。

### §3 実験結果

#### 3-1) $V_2O_3+x$ 系

##### 3-1-1) 格子定数

室温での組成による格子定数の変化を、Nakahira 等<sup>33)</sup> 及び McWhan 等<sup>34)</sup> のデータと共に図4に示す。

コランダム構造の  $a$  軸及び  $c$  軸共、 $V_2O_3+x$  の  $x$  の増加と共に縮小し、 $x$  が 0.080 以上では一定になる。

$x$  が 0.080 以上では、X線回折パターンに  $V_3O_5$  が混在し、二相領域となる。この故、本研究での  $V_2O_3$  の

不定比組成幅は  $V_2O_3+x$  の形で  $x=0.080$  までである。

格子定数の  $x$  への依存は、図4に示すように、Nakahira

等及び McWhan 等のデータとより一致を示すが、不

定比組成幅は互いに異なる (Nakahira 等のデータでは

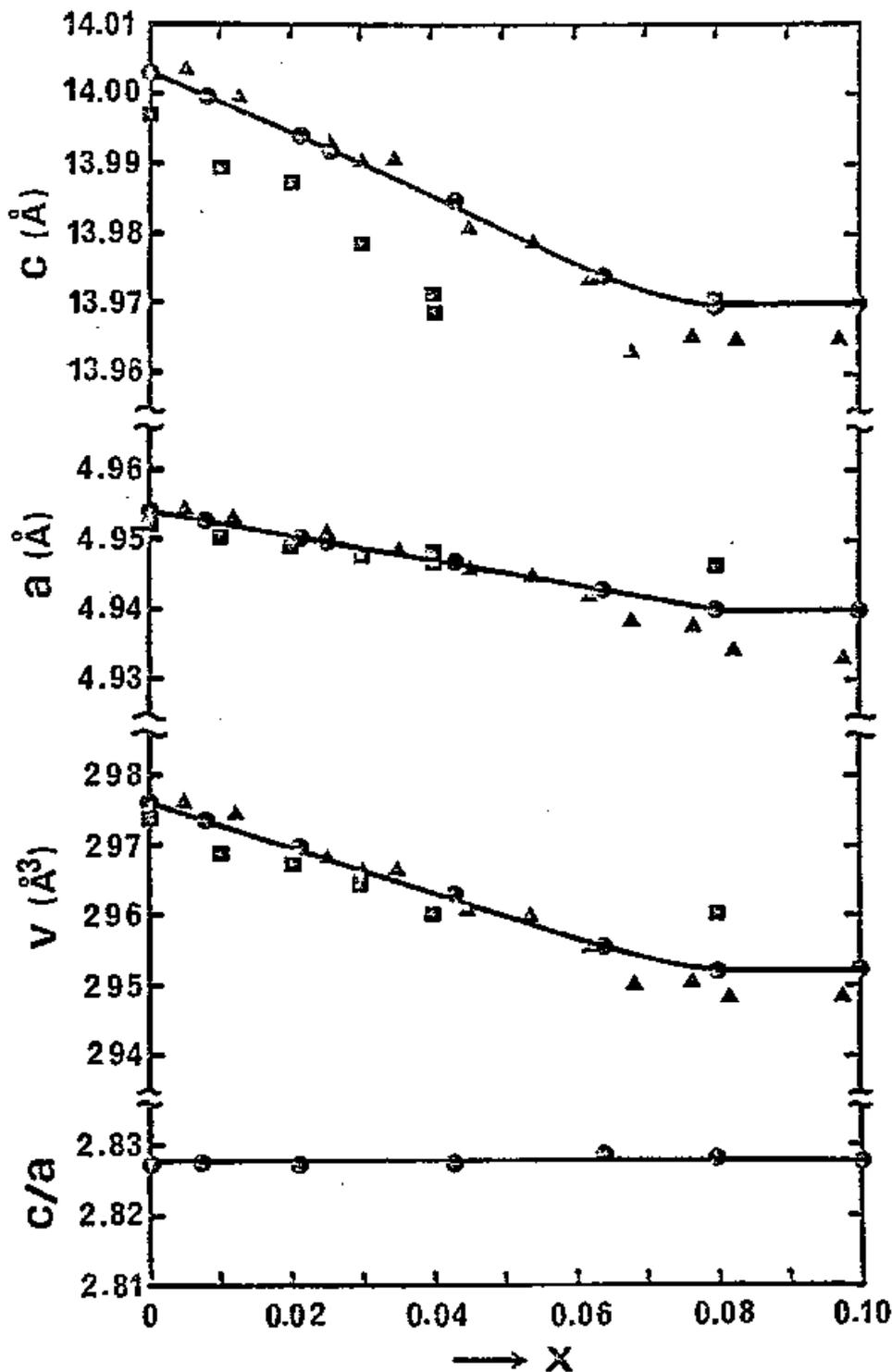


図 4.  $V_2O_{3+x}$  における室温での格子定数、体積及び  $c/a$  の組成 ( $x$ ) 依存。  
 ●: 本研究より, ■: Ref. 34 より, ▲: Ref. 33 より

本研究において  $x > 0.08$  では  $V_3O_5$  との二相となる。

約  $x=0.10$  (McWham 等では  $x=0.06$ )。この違いは、恐らく、試料合成の温度の違いによるものと思われ、 $b$  軸の体積もまた、 $x$  の増加と共に減少するが、 $a$  軸と  $c$  軸の比 ( $c/a$ ) はほとんど  $x$  によらず、約 2.827 である。

次に、格子定数の温度変化を図 5 に示す。測定は、 $x=0.00$ ,  $0.020$ ,  $0.045$  及び  $0.062$  の単結晶試料を用い、室温から 77 K の範囲で行った。全ての試料について、 $a$  軸は温度の減少と共に縮小し、 $c$  軸は膨張する。各試料の熱膨張係数はほとんど同じで、 $c$  軸は温度に対し直線的に変化する。 $V_2O_{3.00}$  及び  $V_2O_{3.020}$  の試料は、各々約 160 K 及び 80 K で非金属単斜晶型低温相 (AFI) に転移する。 $V_2O_{3.045}$  及び

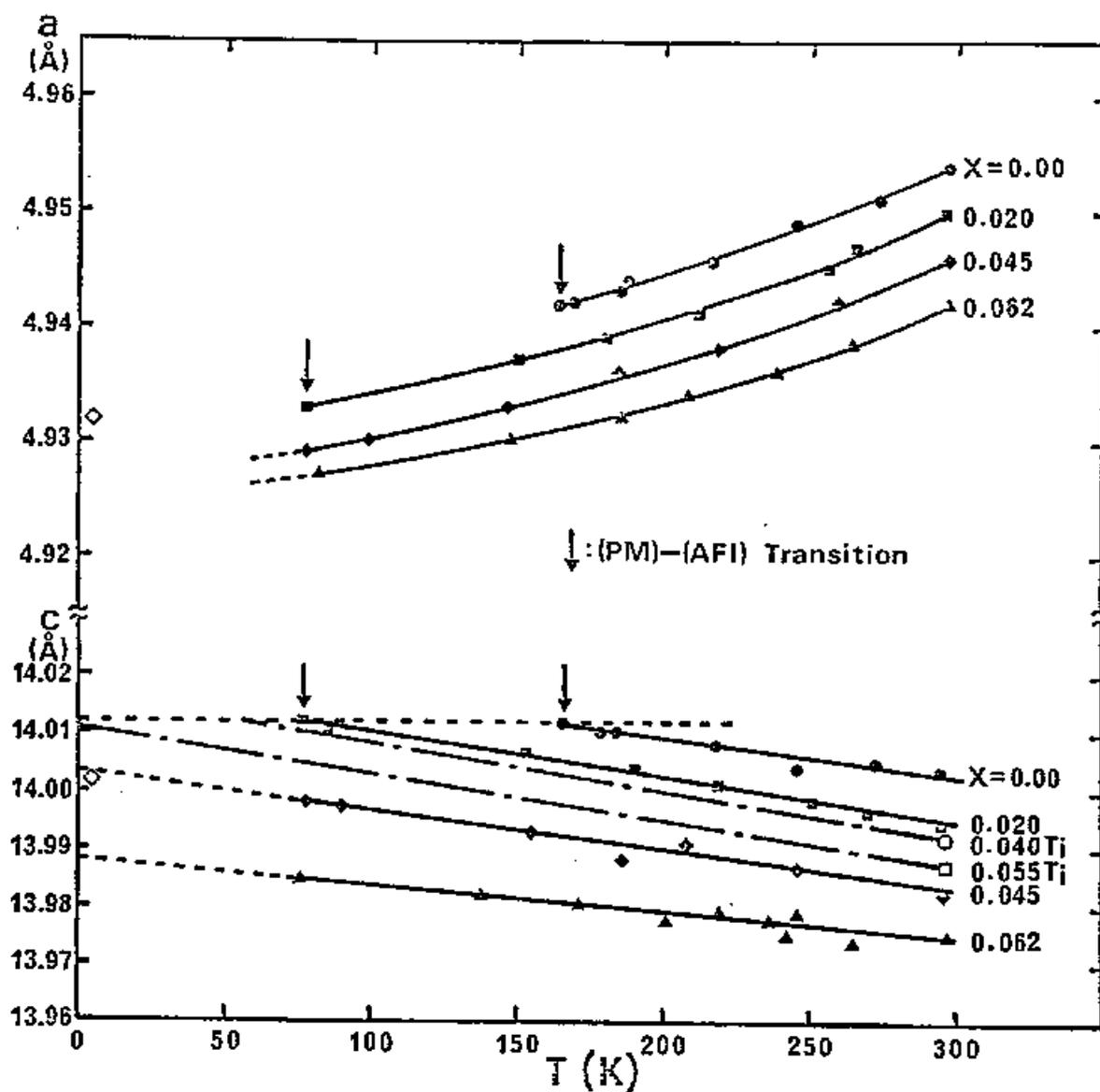


図 5.  $V_2O_3+x$  における格子定数の温度変化 (室温から 77 K まで)

◇ は Ref. 42 より、4% Ti 及び 5.5% Ti については Ref. 30 から。

$V_2O_{3.062}$  の試料は、室温から 77 K までの範囲で転移を示さず。77 K 以下の格子定数の温度変化は測定出来なかつたが、 $V_2O_{3.045}$  の試料について、C 軸の 4.2 K の外挿した値は、McWham 等<sup>42)</sup> の  $V_2O_{3.045}$  についての 4.2 K の値 (○印) とより一致を示す。この組成の試料は、極低温まで転移せず、コラントラム型金属相のままである。

### 3-1-2) 帯磁率及び磁化

室温以下の帯磁率の温度変化を図 6 に示す。 $V_2O_3$  の PM-AFI 転移は、転移温度 ( $T_{cl}$ ) での帯磁率の急激な減少を伴う。図 6 に示すように、 $x=0.008, 0.020$  及び  $0.028$  の試料は PM-AFI 転移を示す。 $T_{cl}$  は  $x$  の増加と共に低温へ移動し、 $x$  が  $0.035$  以上の試

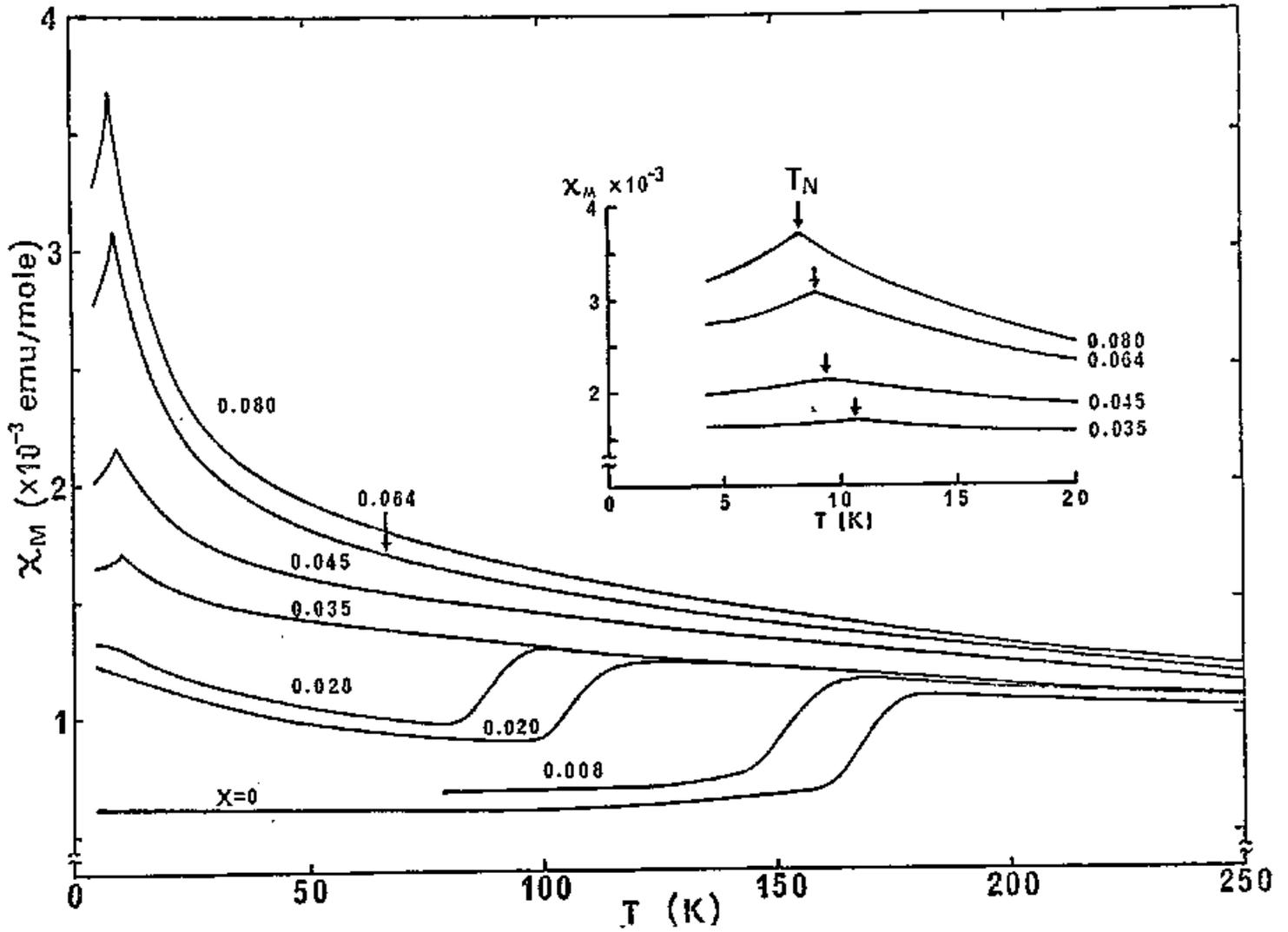


图 6.  $V_2O_3+x$  における帯磁率-温度曲線

料は PM-AFI 転移を示さない。  $V_2O_3$  の帯磁率は、 $\chi$   
 $= \frac{0.657}{T+600} + \chi_0$  のフェリー・ワイス則に従<sup>19)</sup>、 $\chi > 0.035$  の試料

の  $\chi$  は、室温付近では類似のフェリー・ワイス則に従う  
 が、低温になると増大し、室温付近のフェリー・ワイス  
 則からずれてくる。このずれは、 $\chi$  の増加と共に大  
 きくなる。そして、これらの試料は、約 10 K に反強  
 磁性磁気秩序によるものと思われ、帯磁率の異常を  
 示す。この帯磁率の異常を示す温度は、挿入図に示  
 すように、 $\chi$  の増加と共にわずかに低温へ移動する。

室温以上の帯磁率の温度変化を図 7 に示す。  $V_2O_3$   
 の PM-PI 転移は温度幅をもち、転移は 450 ~ 550  
 K でゆるやかに起る。この転移温度領域は、帯磁率  
 が温度に対し一定になる部分 (plateau) による特徴

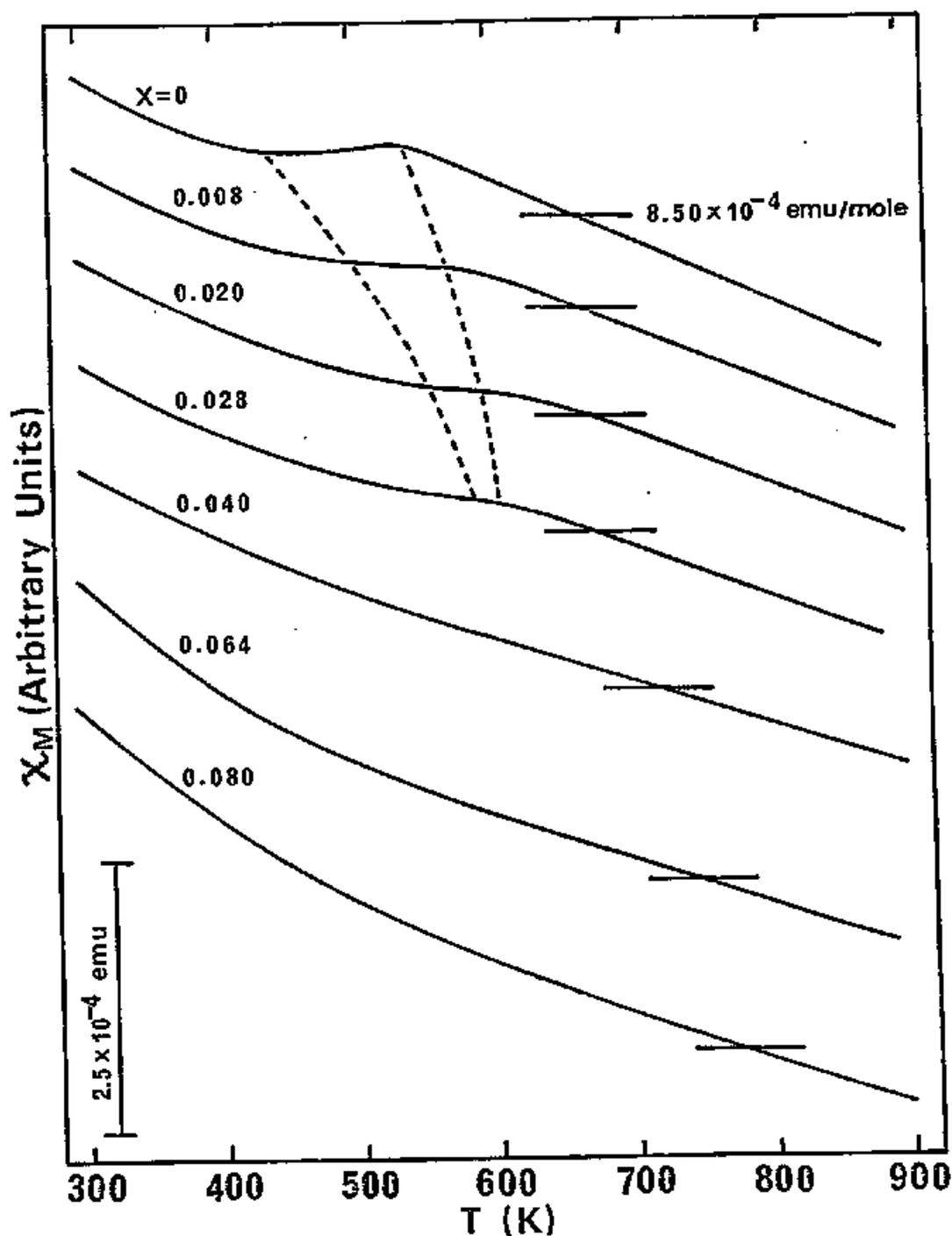


図 7.  $V_2O_{3+x}$  における帯磁率-温度曲線

破線部分は  $T_A$  の組成 ( $x$ ) による変化を示す。

づけらぬ。図7の破線ではさまれた部分によって示さぬように、PM-PI転移は、 $\alpha$ の増加に伴い高温へ移動し、その温度幅はせまくなる。そして、 $\alpha$ が0.040以上の試料では、転移は消失する。

次に、 $\alpha=0.040$ の試料の4.2及び1.36Kにおける磁化曲線を図8に示す。両方の温度において、磁化は磁場に対し直線的に比例し、50 Gの磁場の強さまで、どのような飽和現象も示さぬ。傾き(M/H)は、4.2Kにおいての方が、1.36Kにおけるよりもわずかに下まゝり。これらの磁化曲線の特徴は、反強磁性の特徴を示している。

### 3-1-3) Xスバウア - 効果

Xスバウア - 効果は、磁気的性質を研究するため

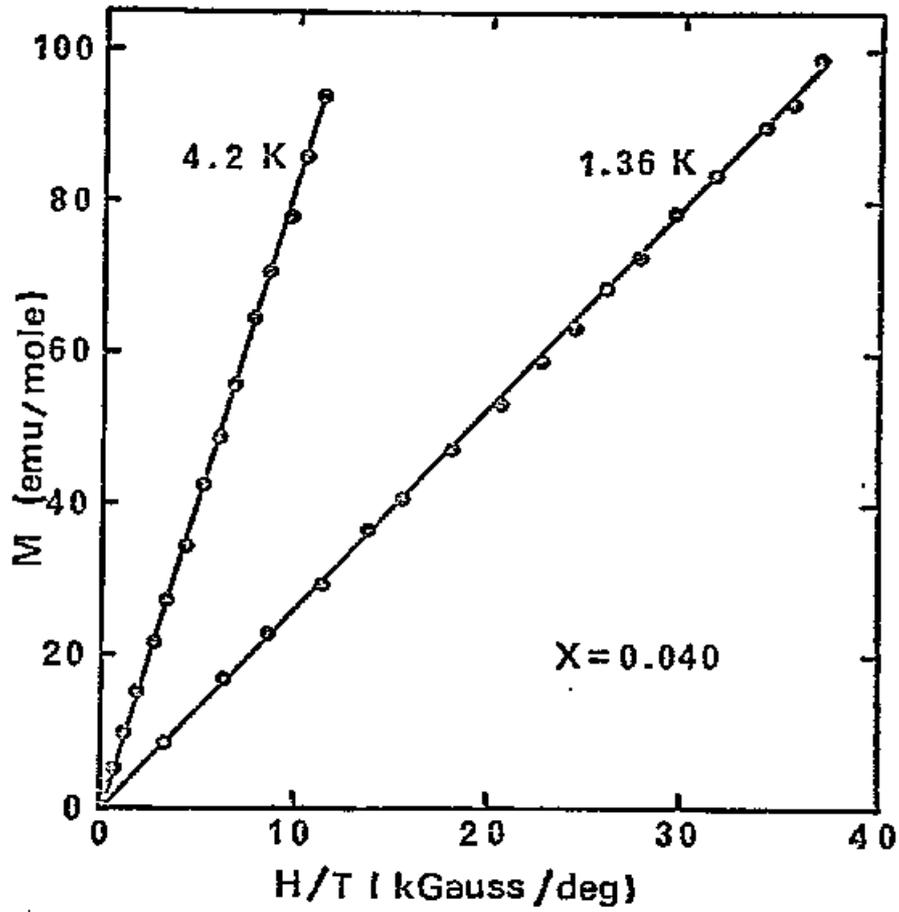


図 8.  $V_2O_{3.040}$  の試料における  $1.36\text{ K}$  及び  $4.2\text{ K}$  での磁化曲線

の一つの有力な手段である。Shinjo 等<sup>24)</sup>は  $^{57}\text{Fe}$  を固  
溶させた  $\text{V}_2\text{O}_3$  の X スバウア - 効果を測定し、初めて、  
 $\text{V}_2\text{O}_3$  の非金属低温相が反強磁性であることを見い出  
した。本研究では、前述の  $x > 0.035$  の試料における  
低温での帯磁率の異常が、磁気秩序によるものかど  
うかを確認する目的で、 $x = 0, 0.02, 0.04$  及び  $0.06$   
の試料について、固溶させた  $^{57}\text{Fe}$  の X スバウア - 効  
果を測定した。

得られた結果を表 1 に、また、4.2 K での各試料  
の典型的 X スバウア - スペクトルを図 9 に示す。室  
温での各試料の X スバウア - スペクトルは、一本の  
吸収線を示し、常磁性の典型的スペクトルである。  
各試料においてスペクトルに差はなく、Isomer

## Mössbauer parameters

	T (K)	H <sub>i</sub> (kOe)	I·S(mm/sec)
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	para.	0.67 ± 0.03
	77	387 ± 2.5	0.64
	4.2	458	0.62
V <sub>2</sub> O <sub>3.02</sub>	4.2	452	0.63
V <sub>2</sub> O <sub>3.04</sub>	4.2	273	0.73
V <sub>2</sub> O <sub>3.06</sub>	300	para.	0.64
	77	para.	0.78
	4.2	263	0.73
	2	283	0.76

表 1.

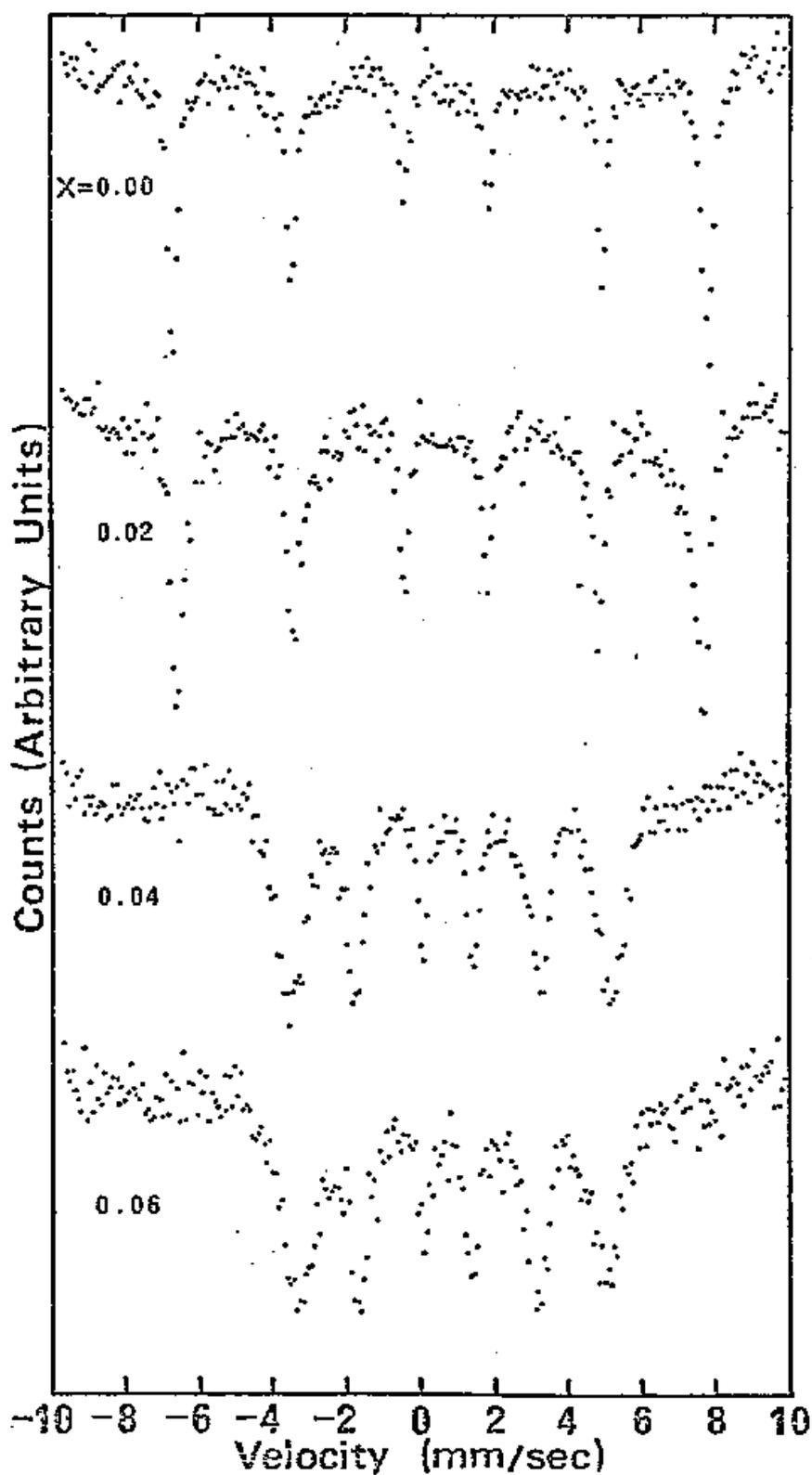


図 9.  $^{57}\text{Fe}$  を加えた  $V_2O_3+x$  の各試料の、4.2 K での  
X線ポウアー-スプレクトル。

$x=0.00$  及び  $0.02$  の試料は、4.2 K で非金属  
 $x=0.04$  及び  $0.06$  の試料は、4.2 K で金属

Shift (IS) は鉄に対し約  $0.65 \text{ mm/sec}$ 、線幅は  $0.4 \text{ mm/sec}$  である。  $x=0.02$  の試料は、 $\text{V}_2\text{O}_3$  ( $x=0$ ) 同様 PM-AFI 転移を示し、転移温度以下でスペクトルは六本の吸収線を示す。その内部磁場 ( $H_i$ ) は、 $4.2 \text{ K}$  で  $452 \text{ kOe}$  で、 $\text{V}_2\text{O}_3$  でのそれ ( $458 \text{ kOe}$ ) にほとんど等しい。 AFI 相での IS は、 $4.2 \text{ K}$  で約  $0.63 \text{ mm/sec}$  で、PM 相での IS より幾分小さい。 Wertheim 等<sup>43)</sup> は PM-AFI 転移で IS が急激に変化し、AFI 相で小さくなることを報告している。 AFI 相での X スパウア-パラメータは、内部磁場は幾分小さいけれども、他の鉄の典型的値を示している。鉄が非金属相において、 $\text{Fe}^{3+}$  の電子状態にあることを示している。

$x=0.04$  及び  $0.06$  の試料は、極低温まで PM-AFI

転移を示さず、77 K においては常磁性で、4.2 K において図9に示すような六本の吸収スペクトルを示す。その内部磁場は、 $x=0.04$  の試料においては4.2 K で 273 kOe、 $x=0.06$  の試料においては4.2 K で 263 kOe、2.0 K で 283 kOe である。これらの内部磁場は、スペクトルの構造及び温度変化から、系の long-range 磁気秩序に基因するものと思われる。そのため、 $x \geq 0.035$  の試料における約 10 K での帯磁率の異常は、反強磁性磁気秩序によるものである。絶対零度へ外挿した内部磁場は約 290 kOe で、この値は、 $\text{Fe}^{3+}$  の内部磁場とみ比べるとあまりに小さく、イオニックモデルで鉄の状態を理解することは困難である。一方、4.2 K でのこれらの試料の IS は、約

0.73 mm/sec で AFI 相の IS (約 0.63 mm/sec) より大  
 である。4.2 K での IS 0.73 mm/sec は、 $V_2O_3$  の PM  
 相での IS の温度変化<sup>(43)</sup> から 4.2 K に外挿した値と  
 ほぼ等しい。小さい内部磁場及び非金属相と比較し  
 て大きい IS は、母体の金属的性質を反映している  
 ものと思われ。即ち、鉄原子の 3d 電子のかなり  
 の部分は金属結合に供与されていて、鉄原子の磁気  
 モーメントは 5  $\mu_B$  より少くなっているものと思われ  
 る。

### 3-1-4) 磁気トルク

極低温まで PM-AFI 転移を起さないう  $V_2O_3$  の  
 試料について、単結晶を使って、磁気トルク測定か  
 ら磁気異方性を測定した。測定は、コランダム構造

のC面及びC-A面(C面に垂直な面)に於いて、4.2 Kから室温までの範囲で行った。C-A面における4.2, 77 K及び300 Kでのトルク曲線を図10に示す。トルク曲線は、全測定温度範囲で周期180°のサイン曲線で、トルク振幅(最大トルク)は、挿入図に示すように、外部磁場(H)の2乗に比例する。これらのトルク曲線は、典型的な常磁性及び反強磁性のせいで、トルクTは次式で与えられる。

$$T = \frac{1}{2} \Delta\chi H^2 \sin 2\theta$$

ここで、 $\Delta\chi$ は測定面での二つの主帯磁率の差を、Hは外部磁場の強さを、 $\theta$ は主軸(主帯磁率をもつ軸方向)の一つからの外部磁場の方向の角度を、各々表わす。図10に示すように、全ての温度で、C-A

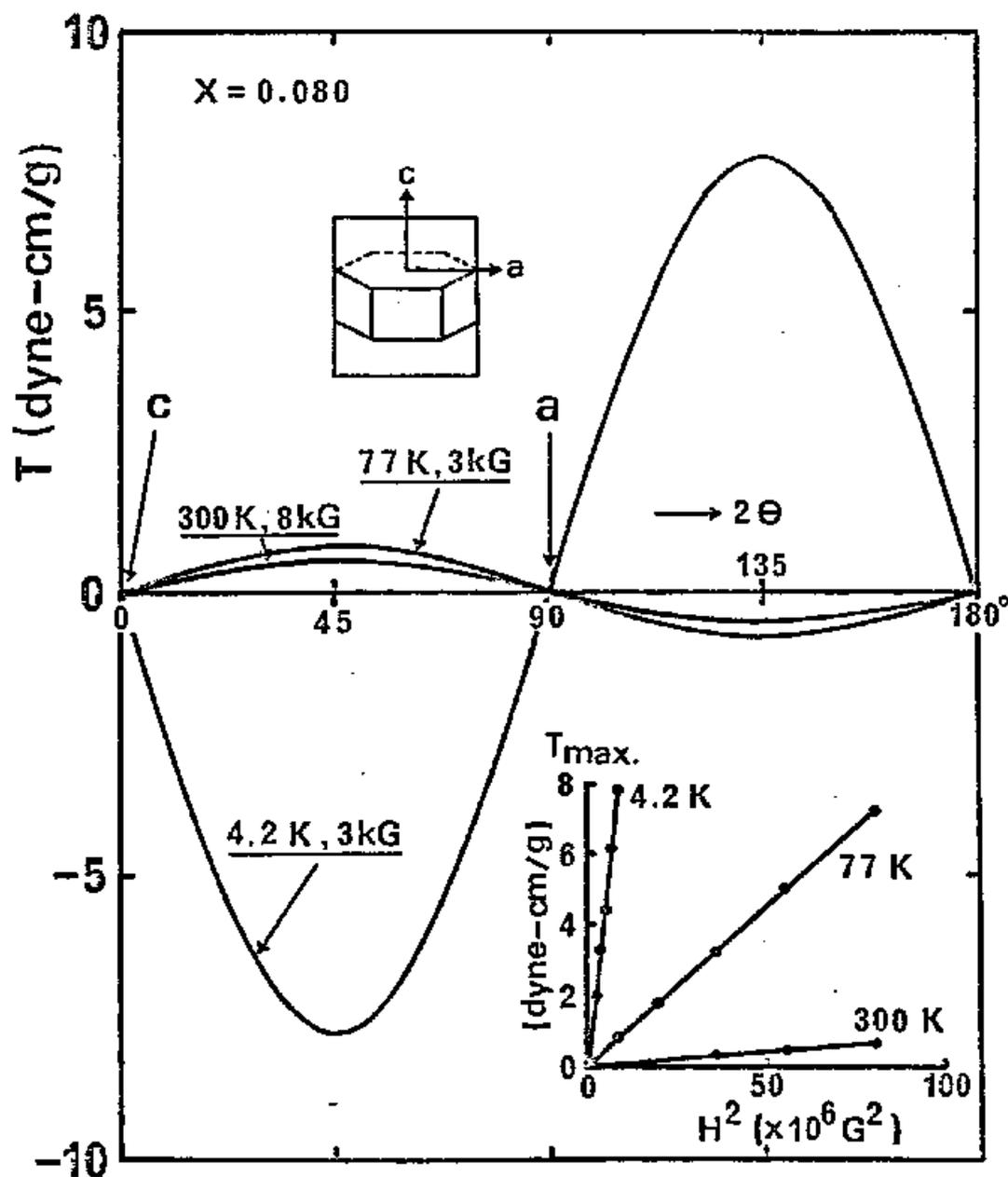


図 10.  $V_2O_{3.080}$  の単結晶における C-a 面内での磁気トルク曲線。挿入図は最大トルクの外部磁場 (H) の二乗依存を示す。

全ての温度で、主軸は a 軸と c 軸である。

(47)

面における主軸 ( $T=0$  の軸方向) は、 $a$  及び  $c$  軸である。その故、 $\Delta\chi$  は  $\chi_a - \chi_c$  となる。77 K 及び 300 K では、容易軸は  $a$  軸である (即ち、 $\Delta\chi = \chi_a - \chi_c > 0$ ) が、4.2 K では、トルク曲線は位相が  $90^\circ$  変化して、 $c$  軸が容易軸となっている (即ち、 $\Delta\chi = \chi_a - \chi_c < 0$ )。ここで、容易軸とは、帯磁率の2主軸のうち大きい方の帯磁率をもつ軸方向のことを言う。4.2 K でのトルク曲線の最大振幅は、77 K 及び 300 K でのそれらよりずっと大きく、反強磁性磁気秩序による磁気異方性の増大を暗示している。一方、 $c$  面でのトルクは、4.2、77 K 及び 300 K で共にほとんど零であった。これは、結晶構造 (六方晶型) を反映したもので、77 K 及び 300 K

では試料は常磁性で、C面内ではどの方向も等価で異方性は無い。4.2 Kでは、試料は反強磁性で、容易軸はC軸（よゆ故、困難軸はA軸）であるが、C面内では異方性がない。一般に、反強磁性状態での最小帯磁率はスピンの方向の帯磁率( $\chi_{\parallel}$ )で、最大帯磁率はスピン方向と垂直な方向の帯磁率( $\chi_{\perp}$ )と考えられる。今、困難軸はC面内にあり、C面内では異方性は零であるから、反強磁性スピンの方向はC面内にあり、C面内では、結晶構造が六方晶型であるから、三つの磁区にわかかれていけると解釈できる。

次に、外部磁場 1.5 kGでの最大トルク振幅 ( $T_{\max}$ ) の温度変化を図11に示す。 $T_{\max}$  は 4.2 K から温

度の上昇と共に急激に増加し、約 8 K で極大となり、  
 漸次減少する。  $T_{max.}$  は  $\Delta\chi$  と  $\Delta\chi = 2 T_{max.} / H^2$  で結  
 びつけらる。ここで  $\Delta\chi$  は  $\chi_a - \chi_c$  である。即  
 ち、4.2 K では  $\chi_a - \chi_c < 0$  で、温度の上昇と共に  
 磁気異方性  $\Delta\chi$  は大きくなり、5 K 近傍で  $\Delta\chi = \chi_a -$   
 $\chi_c = 0$  となる。5 K 以上の温度では  $\Delta\chi = \chi_a - \chi_c > 0$   
 となり、8 K 近傍で磁気異方性は最大となる。

図 12 は、単結晶を用いて、直接、a 及び c 軸方向  
 の帯磁率を求めた結果を示す。図 12 に示す  $\chi_a$  及び  $\chi_c$   
 から求めた  $\Delta\chi = \chi_a - \chi_c$  は、図 11 に ▲ 印で示さ  
 れて  
 いる。図に示さるよう、 $T_{max.}$  から求めた  $\Delta\chi$   
 と、直接測定した  $\Delta\chi$  とは非常によい一致を示す。  
 この結果から、ネール温度は、 $V_2O_3.080$  におい

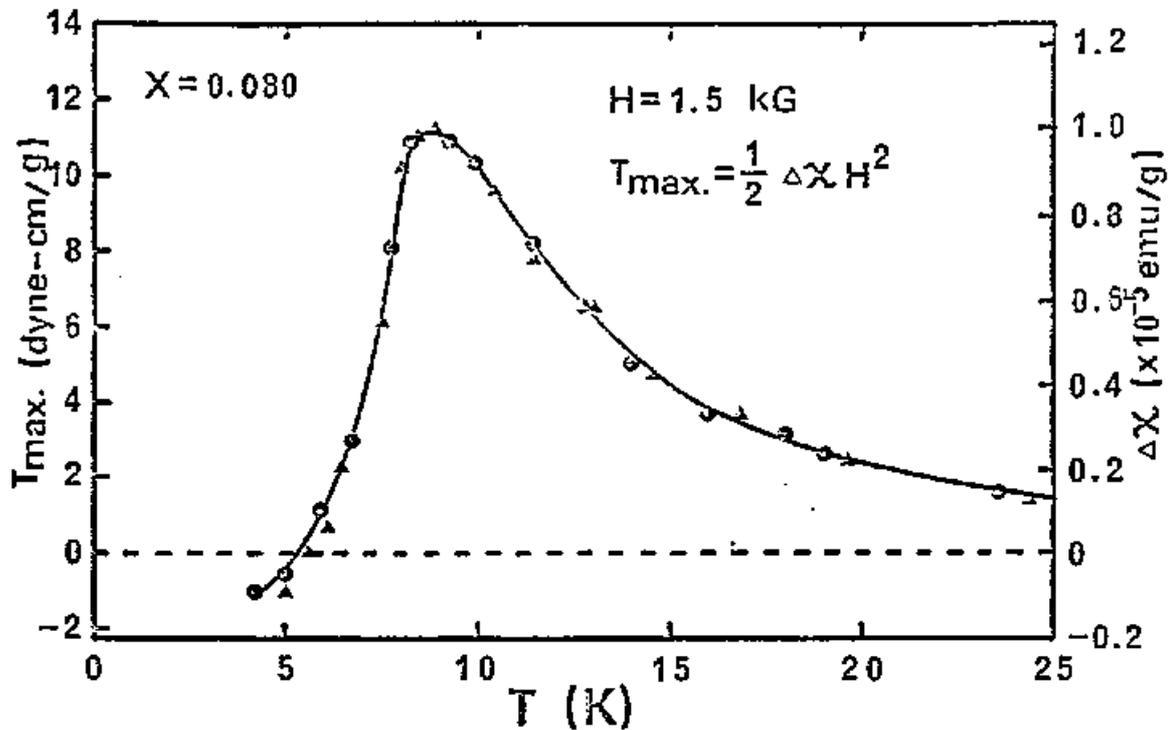


図 11.  $V_2O_{3.080}$  の単結晶における、外部磁場 1.5 kG でのトルク振幅 ( $T_{max.}$ ) 及び  $T_{max.} = \frac{1}{2} \Delta\chi H^2$  から求めた  $\Delta\chi (= \chi_a - \chi_c)$  の温度変化。  
 ▲ は、直接測定した  $\chi_a$  と  $\chi_c$  (図 12) より求めた  $\Delta\chi$  を示す。

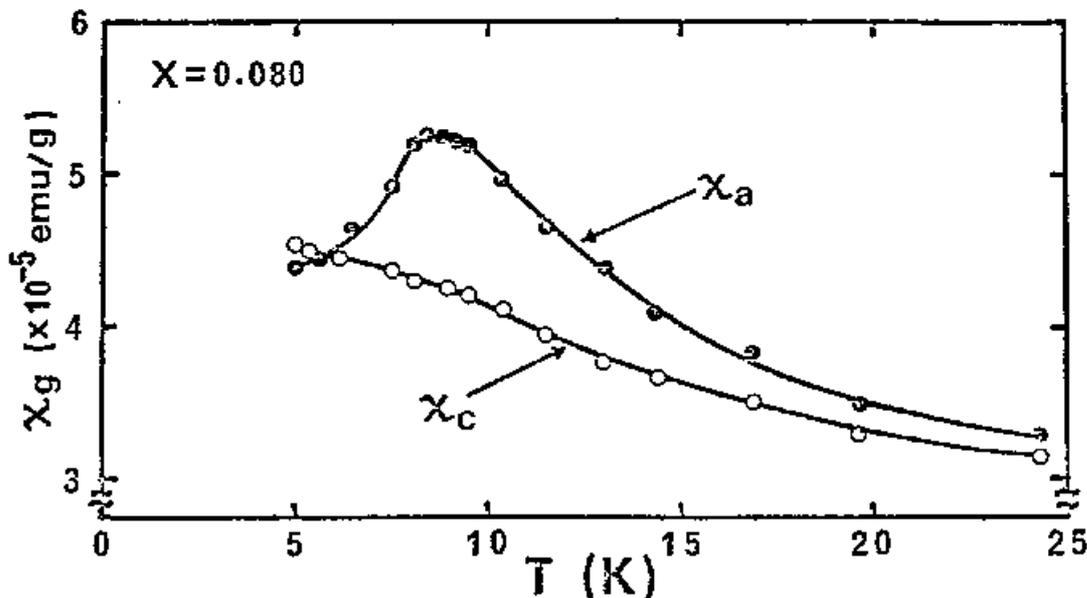


図 12.  $V_2O_{3.080}$  の単結晶における、 $a$  軸及び  $c$  軸に沿っての帯磁率の温度変化。

ては、約 8 K である。8 K 以下では、 $\chi_a$  は減少し、 $\chi_c$  はあまり変化しない（少し増加する傾向）。この温度変化は、一般に、分子場近似から予想されるネール温度以下の  $\chi_{||}$  及び  $\chi_{\perp}$  の温度変化と傾向において一致し、その故、磁気トルク測定から得られた、反強磁性状態でのスピンの向きは C 面内にあるという結果と一致する。普通の絶縁体反強磁性物質の場合帯磁率の異方性はネール温度以下で温度減少と共に大きくなるが、 $V_2O_3$  の場合、図 11 で明らかになるように、ネール温度よりずっと高温の 20 K 近傍からすでに異方性は大きく、温度の減少と共に増加し、ネール温度近傍で最大となる。こういってネール温度以上ですでに異方性が大きい他の例としては、

V-Fe-S系<sup>44)</sup>などがある。

以上の結果から、 $V_2O_3$ は約8Kで反強磁性になり、モーメントの向きはC面内にあると結論できる。一方、 $V_2O_3$ のAFI相では、中性子線回折の実験<sup>25)</sup>から、モーメントは単斜晶型のb軸に垂直な面内(六方晶型の(110))で強磁性的に配列し、b軸に沿って反強磁性的に積み重なっている。その向きは、六方晶C軸から $71^\circ$ 傾いている(即ち、C面より $19^\circ$ 傾いている)ことが判明している。これはまた、 $V_2O_3$ における反強磁性相か、 $V_2O_3$ にみられるAFI相とは全く異質の相であることを示している。

### 3-1-5) NMR (核磁気共鳴)

3-1-2 ~ 3-1-4において述べた結果は、言わば

巨視的な磁気的性質の測定結果であった。そこでもう少し微視的な磁性を知るために、 $^{51}\text{V}$ のNMR測定を行った。測定は、 $\text{V}_2\text{O}_3+x$ の $x=0, 0.01, 0.02$ と $x=0.04$ 及び $0.06$ の試料について行った。以下に前者三つの試料の1.8 Kにおける結果と、後者二つの試料の1.8 Kにおける結果、及びPM相での結果について各々述べる。

PM-AFI転移を示す $x=0.01$ 及び $0.02$ の試料について、外部磁場零のもと1.8 Kで二つのスピニングシグナルを観測した。一つは、207 MHzを中心とした強い強度のスペクトルで、もう一つは、79 MHzを中心とした非常に弱い強度のスペクトルである。

$\text{V}_2\text{O}_{3.01}$ でのスペクトルを図13に示す。 $^{51}\text{V}$ 核の磁気

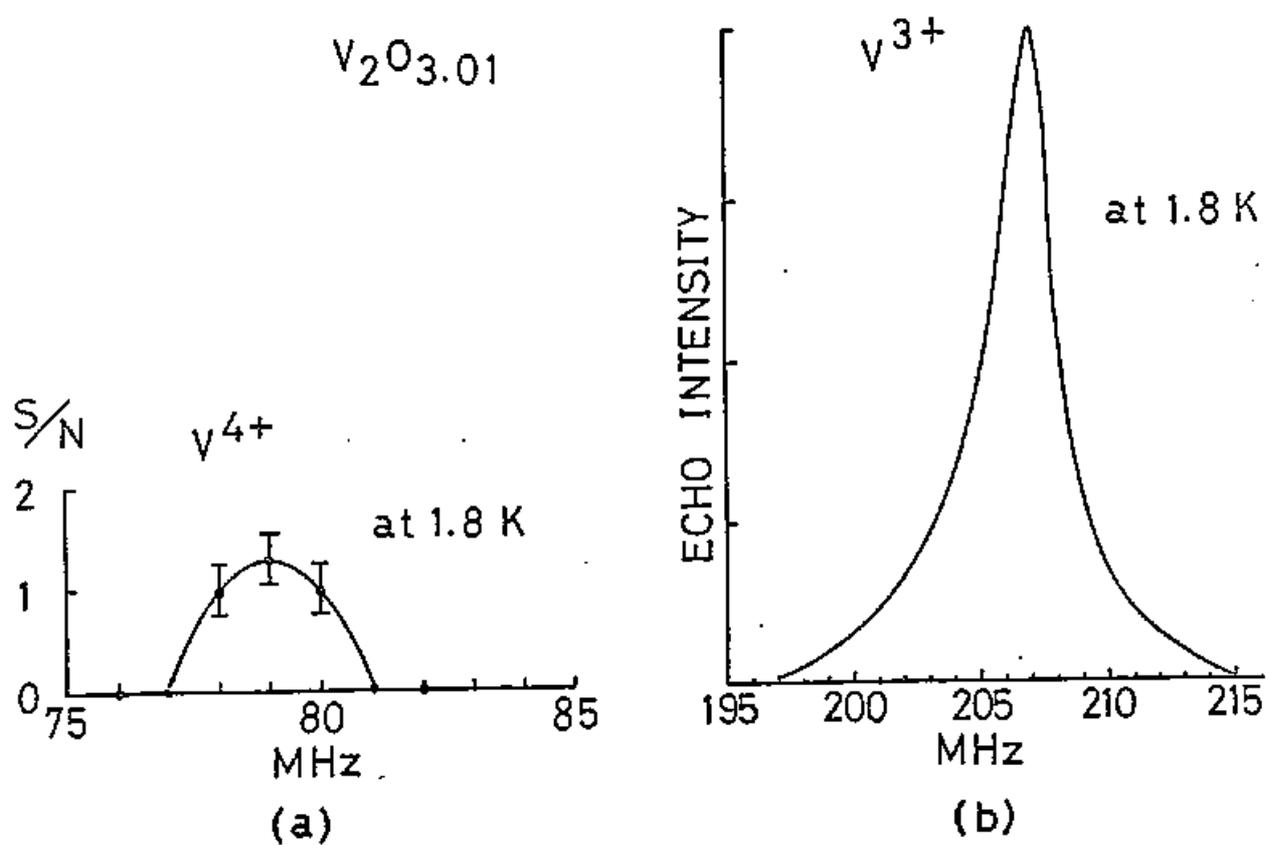


図 13.  $V_2O_{3.01}$  の試料における、1.8 K での零磁場  
51V spin-echo スペクトル。

(a), (b) のシグナルは、各々、minority  $V^{4+}$  サイト  
majority  $V^{3+}$  サイトに帰属する。

回転比  $\gamma/2\pi$  は  $1.193 \text{ kHz/Oe}$  であるので、このから  
 majority サイト及び minority サイトの内部磁場は、  
 各々、 $184.9 \pm 0.5 \text{ kOe}$  と  $71 \pm 1 \text{ kOe}$  となる。majority  
 サイトの内部磁場は、 $\text{V}_2\text{O}_3$  の AFI 相の内部磁場 ( $185$   
 $\pm 0.1 \text{ kOe}$ ) とほとんど等しく、 $\text{V}_2\text{O}_{3+x}$  の AFI 相での  
 majority サイトは、 $\text{V}_2\text{O}_3$  の AFI 相における  $\text{V}^{3+}$  サイ  
 トと同じ電子状態をもち、一方、minority サイトの  
 内部磁場は、マグネリ相  $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$  ( $n=3\sim 8$ ) 化合物  
 の反強磁性非金属相において見いだされた  $\text{V}^{4+}$  サイ  
 トの内部磁場 (約  $80 \text{ kOe}$ )<sup>45,46)</sup> に近い値で、その  
 うの化合物における  $\text{V}^{4+}$  サイトと同じような磁氣的  
 性質 (特に、磁気モーメントの大きさ) を有する  $\text{V}^{4+}$   
 サイトからのものと思われる。  $\text{V}_2\text{O}_{3+x}$  はイオンの

に考え、電気的中性を考慮に入めると、 $100(1-x)\%$   $V^{3+}$  と  $100x\%$   $V^{4+}$  よりなる混合原子価化合物である。そして、上述の二つのスペクトルの強度比は、イオンのモデルから期待される  $V^{3+}$  サイトと  $V^{4+}$  サイトの比におおむね一致することから、上記の assignment は正しいことがわかる。

PM-AFI 転移を示さず金属的である  $x=0.04$  及び  $0.06$  の試料については、 $1.8\text{ K}$ 、零磁場のもとで、図14に示すように、 $64\text{ MHz}$  を中心として、AFI相のスペクトルと比較して幅広い、スピンエコーシグナルが観測され、直接的に磁気秩序が確認された。内部磁場の大きさは、両方の試料において、 $58 \pm 2\text{ G}$  である。このシグナルは、その強度及び内部磁

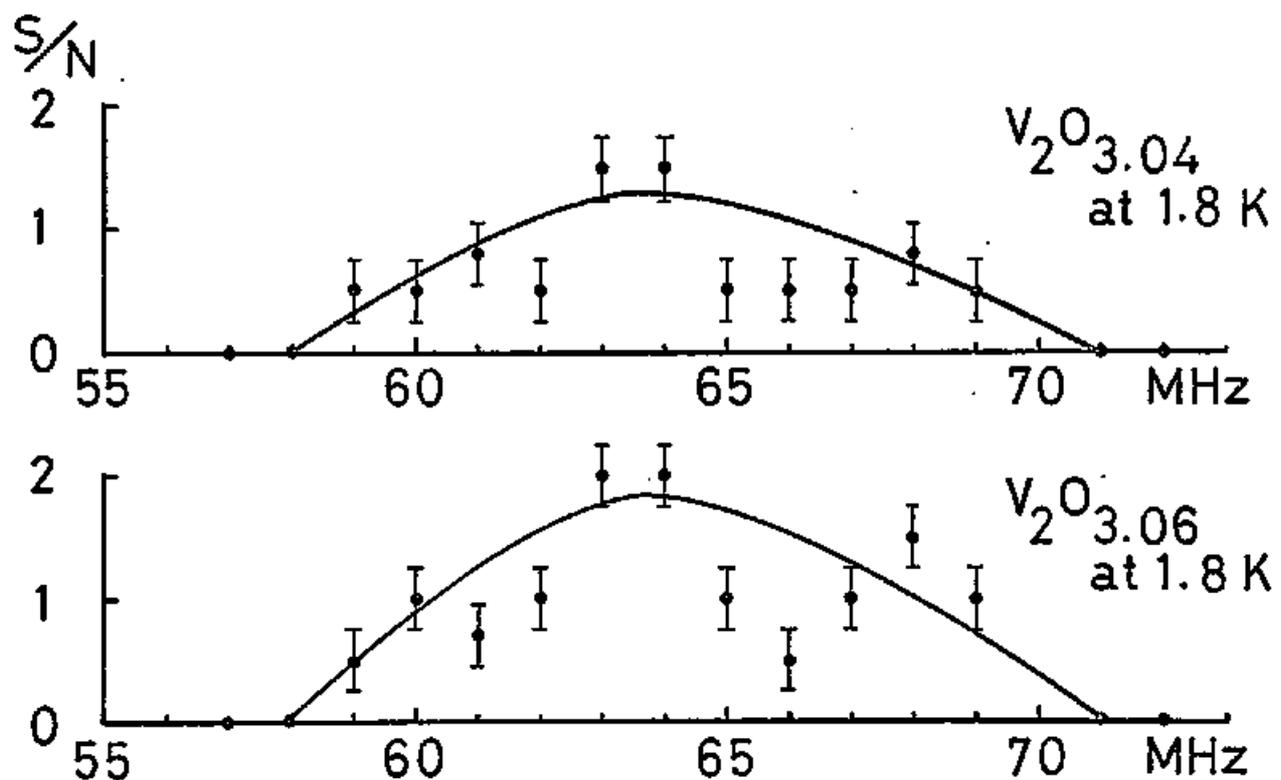


図 14.  $V_2O_{3.04}$  及び  $V_2O_{3.06}$  の試料における、1.8 K での零磁場  $^{51}V$  spin-echo スペクトル。

AFI 相での  $V^{4+}$  サイトの内部磁場 (71 kOe) と比較して小さい内部磁場 (58 kOe) は、AFM 相における磁気モメントの非局在化を意味し、こちらのシグナルは、AFM 相での  $V^{4+}$ -like サイトに帰属する。

場の大きさから、minority  $V^{4+}$ -like サイトからのものであると推定される。この内部磁場は、AFI相の  $V^{4+}$  サイトの内部磁場と比較して、約20%あまり小さい。Xスピンローテーション測定からは、反強磁性金属相(AFM)におけるFeの内部磁場は、AFI相よりも約38%小さい。VとFeでは、内部磁場の減少の因子が違っているであろうが、内部磁場の減少は、minority サイトの磁性を荷たっている電子が、AFI相と比較してAFM相ではより非局在化していることを示している。零磁場のもとでは、10~250 MHzの範囲では、他のシグナルは観測されなかつた。一方、majority サイトからのものと推定されるスピニエコシグナルは、一定周波数のもと、外部磁場の掃引

によって観測された。 $x=0.06$  の試料に於いての、  
 17.0 MHz、1.8 Kでの典型的なスペクトルを図15に  
 示す。この幅広いスペクトルは、外部磁場と同程度  
 の大きさの内部磁場をもつ反強磁性体においてみら  
 れる典型的な粉末パターンで、シフト零 ( $K=0$ ) の  
 位置と1/2強度を与える位置との距離 (図中、矢印)  
 から見積った内部磁場の大きさは、約9 kOeである。  
 この小さな内部磁場の原因としては、二つ考えら  
 れる。一つは、局在化した  $V^{4+}$ -like サイトからの  
 transferred hyperfine field で、他は、majority サイト  
 のスピンの分極に關係した contact hyperfine field  
 である。前者の場合であれば、AFM相において、  
 majority V サイトは磁気モメントをもたない。後

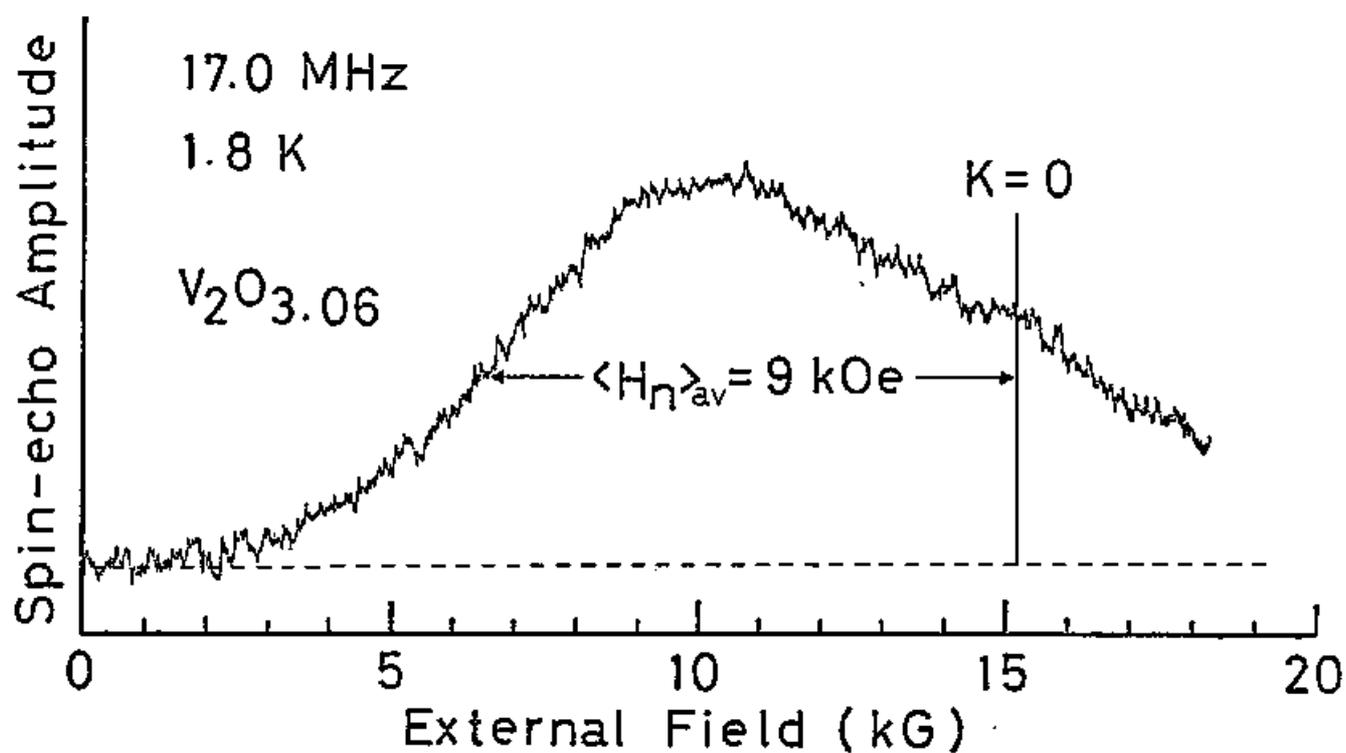


図 15.  $V_2O_{3.06}$  の試料における、 $^{51}V$  spin-echo 強度の  
磁場変化。

温度は 1.8 K . 固定周波数は 17.0 MHz

このシグナルは、majority V サイトからのもので、  
見積らる内部磁場は 9 kOe である。

者の場合であれば、磁気秩序した状態は遍歴型反強磁性と考えらる、hyperfine coupling constant  $H_{\text{spin}}^{\text{hf}} = -140 \text{ kOe}/\mu_B$  から計算される d スピンモメントの大きさは、約  $0.06 \mu_B/V$  となる。実験結果から、この二つの場合のどちらであるか判別することは出来ない。いずれにしても、majority V サイトは、ほとんど非局在化している。表 2 は、上述の結果をまとめたもので、ここでは磁気秩序状態 (AFI 相 or AFM 相) での結果である。

次に、常磁性金属相での NMR 測定の結果について以下に述べる。室温で、19.0 MHz の一定周波数のもと、磁場掃引によつて得らる  $^{51}\text{V}$  核の free induction (free decay) NMR シグナルを、図 16 に示

	77 K		1.8 K	
	V <sup>3+</sup> sites	V <sup>4+</sup> sites	V <sup>3+</sup> sites	V <sup>4+</sup> sites
Insulating Phase				
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	185.0 ± 0.1	-----	185.9 ± 0.1	-----
V <sub>2</sub> O <sub>3.01</sub>	184 ± 1	(not studied)	184.9 ± 0.5	71 ± 2
V <sub>2</sub> O <sub>3.02</sub>	184 ± 1	(not studied)	184.9 ± 0.5	71 ± 2
Metallic Phase			host sites	V <sup>4+</sup> -like sites
V <sub>2</sub> O <sub>3.04</sub>	-----		9 (mean value)	58 ± 2
V <sub>2</sub> O <sub>3.06</sub>	-----		9 (mean value)	58 ± 2

表 2. V<sub>2</sub>O<sub>3+x</sub> における、磁気秩序状態での <sup>51</sup>V NMR 測定の結果。

数字は内部磁場 (kOe) を示す

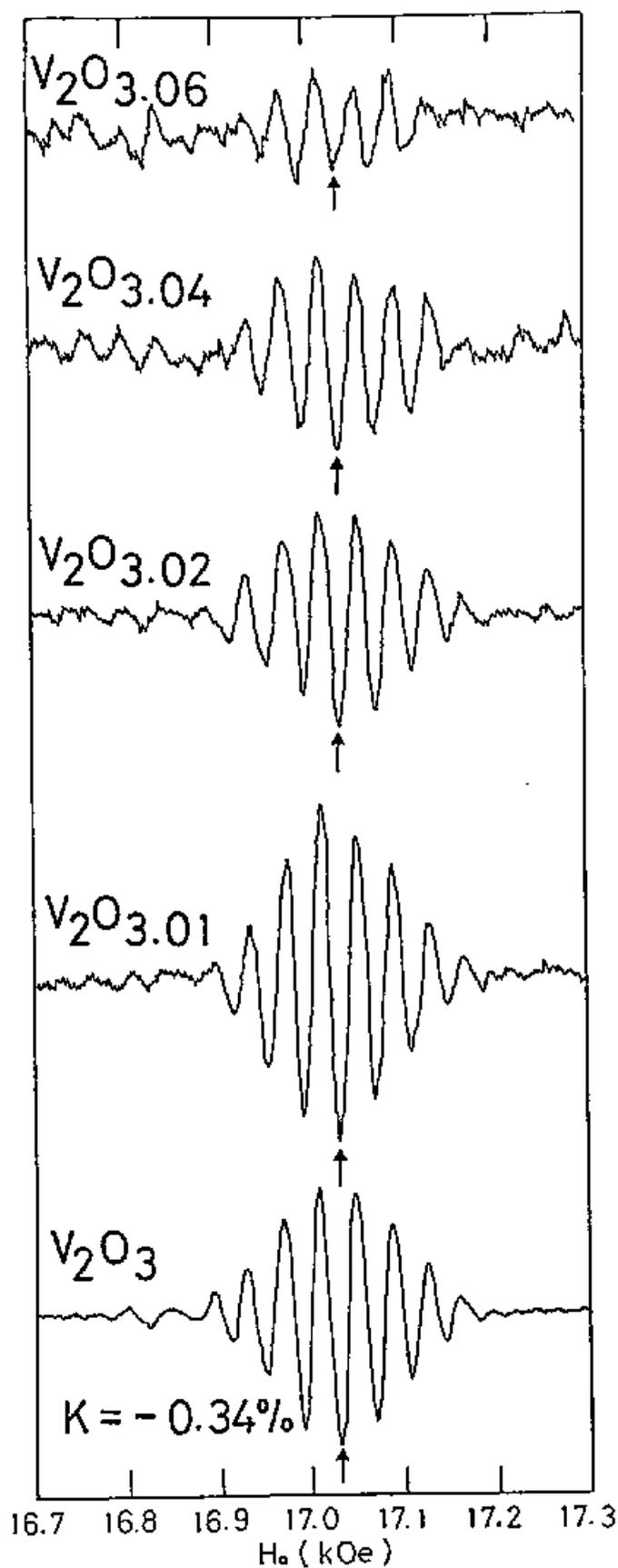


図 16.  $\text{V}_2\text{O}_3+x$  における、室温での free induction  $^{51}\text{V}$  NMR シグナル。

固定周波数は 19.0 MHz

全ての試料において、ナイトシフト( $K$ )は  $-0.34\%$  である。

す。不定比化合物  $V_2O_{3+x}$  におけるシフトの形は、本質的には  $V_2O_3$  のそれと非常に似ていて、ナイトシフト (K) の値は  $V_2O_3$  と同じ  $-0.34\%$  で、 $x$  に依存しない。更に、 $x=0.06$  の試料におけるナイトの温度変化は、図17に示すように、実線で示す  $V_2O_3$  におけるナイトの温度変化<sup>47)</sup> とよく似ていて、170 K 以下ではその延長線上にある。これらのシフトは、majority サイトからのもので、ナイトの値、その温度変化から、PM 相における  $V_2O_{3+x}$  の majority サイトの局所的磁気は、本質的に、 $V_2O_3$  の PM 相のそれと同じであると言える。PM 相における minority サイトからのシフトは観測出来なかった。

以上の NMR 測定の結果から、不定比化合物  $V_2O_{3+x}$

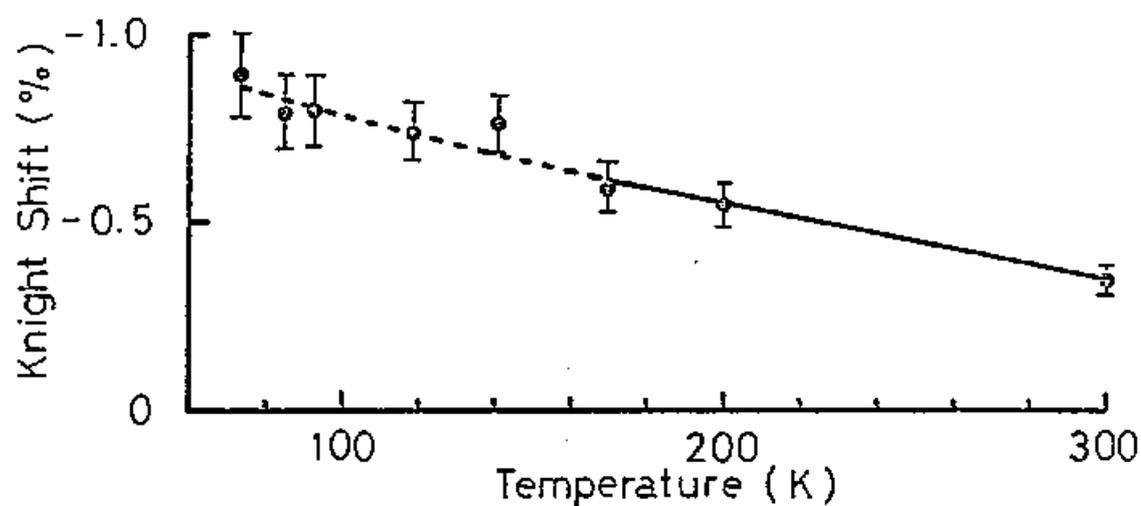


図 17.  $V_2O_{3.06}$  の試料における、 $^{51}V$  ナイトシフトの温度変化。

実線は定比組成  $V_2O_3$  の金属相でのシフトの温度変化を示す。(Ref. 47 あり)

においては、minority サイトと majority サイトが区別可能で、AFI 相では各々  $V^{4+}$  と  $V^{3+}$  のイオンの状態にあるが、AFM 相においては各々  $S = 1/2$  と  $S = 1$  の状態には区別できなくて、majority サイトはほとんど完全に非局在化し、minority サイトはかたまり局在化 ( $V^{4+}$ -like サイト) していると結論される。

### 3-1-6) 中性子非弾性散乱

$V_2O_3$  の試料について、中性子の非弾性 spin-flip 散乱による実験を行った。この方法は、NMR に比べて分解能は劣るが、内部磁場を研究する上での一つの有益な手段である。特にバナジウム核に対して有効で、いくつかの報告<sup>39,48,49)</sup> がある。図 18 (a), (b) は、3.5 K (AFM 相) 及び 20 K (PM 相) での各々、

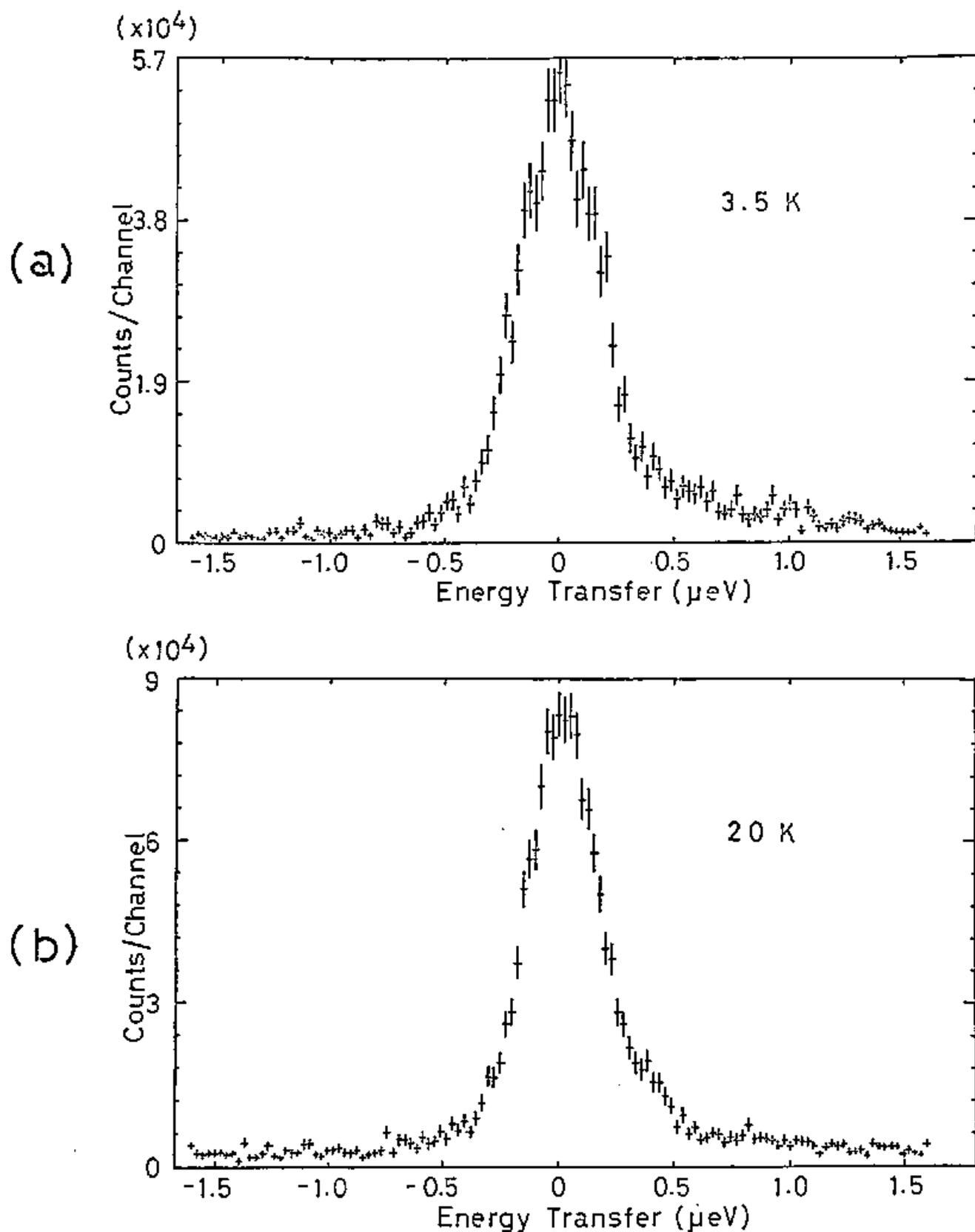


図 18.  $V_2O_{3.06}$  の試料における、3.5 K (a) 及び 20 K (b) での中性子散乱エネルギー・スペクトル。

試料は、3.5 K で反強磁性、20 K で常磁性である。

典型的なスペクトルを示す。こゝらのスペクトルは、非弾性散乱によるピークを示さず、3.5 Kのスペクトルは20 Kのそれと比べて幾分幅広い。3.5 Kのスペクトルの線幅の広がり、実験誤差 $\pm 10$  kOe  $\sim$   $-40$  kOe の範囲で約27 kOeの内部磁場に対応している。NMRの実験において、 $V_2O_{3.06}$ では、約9 kOeの内部磁場をもつ majority サイトと約58 kOeの内部磁場をもつ minority サイトが観測されたが、中性子非弾性散乱実験においては、分解能の関係で、こゝらのサイトを区別することができない。線幅の広がりから見積らる内部磁場の大きさは、NMRによる結果と矛盾しない。また、スペクトルには、大きな内部磁場による非弾性散乱ピークは存在せず、0 $\sim$

383 kOeまでの範囲で、他の内部磁場は観測されなかった。NMR及び中性子による実験から、 $V_2O_3$ においてAFM相では、9及び58 kOe以外の内部磁場をえたサイトは、0 ~ 383 kOeの範囲で存在しないことが確かめられた。

### 3-1-7) 電気抵抗 (P)

電気抵抗の測定は、1.8 Kから室温までの範囲で行なった。  $V_2O_{3+x}$ 系の単結晶の  $\rho$ - $T$  曲線を図19 (a) に示す。  $x = 0.00$ 、0.017 及び 0.028 の試料は  $T_{c1}$  で PM-AFI 転移を示し、どの試料も  $T_{c1}$  で  $\rho$  に約  $10^7$  の飛びを示す。  $x = 0.040$  及び 0.062 の試料は、測定温度範囲 (1.8 ~ 300 K) で金属的伝導を示す。金属相での電気抵抗は、 $x$  にほとんど依存せ

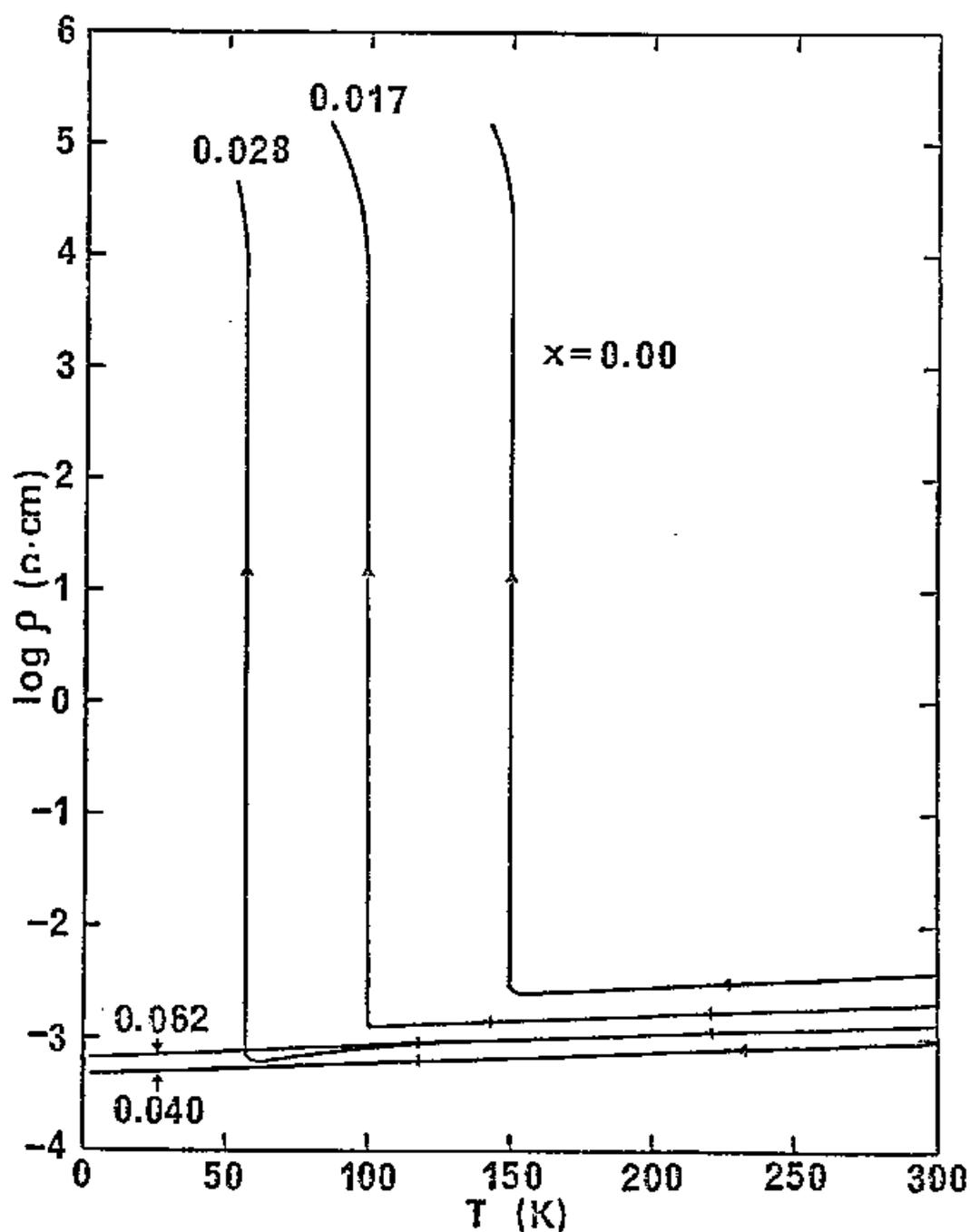


図 19 (a).  $\text{V}_2\text{O}_3+x$  の単結晶における電気抵抗—温度曲線。  
測定は cooling による。

す、どの試料においても実験誤差内で  $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  である。非金属相 (AFI) での電気抵抗は、PM-AFI 転移により結晶が破壊し測定できなくなつた。そこで、AFI 相の電気抵抗測定は、焼結体で行なつた。図 19 (b) は、 $\text{V}_2\text{O}_3+x$  の焼結体での  $\rho$ - $T$  曲線である。焼結体においては、金属相での抵抗が単結晶のそれと比して  $10^{1\sim 2}$  高い。これは、焼結体のため、粒界のところで抵抗が高くなるためと思われる。 $T_{x1}$  直下での電気抵抗の値は約  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  で、単結晶の場合と変わらなう。その故、焼結体においては、 $T_{x1}$  での  $\rho$  の飛びは単結晶の場合より小さくなつてゐる。

図 20 に、PM-AFI 転移温度 ( $T_{x1}$ )、AFI 相での抵抗の活性化エネルギー ( $E_a$ )、 $T_{x1}$  での抵抗の飛びの大きさ

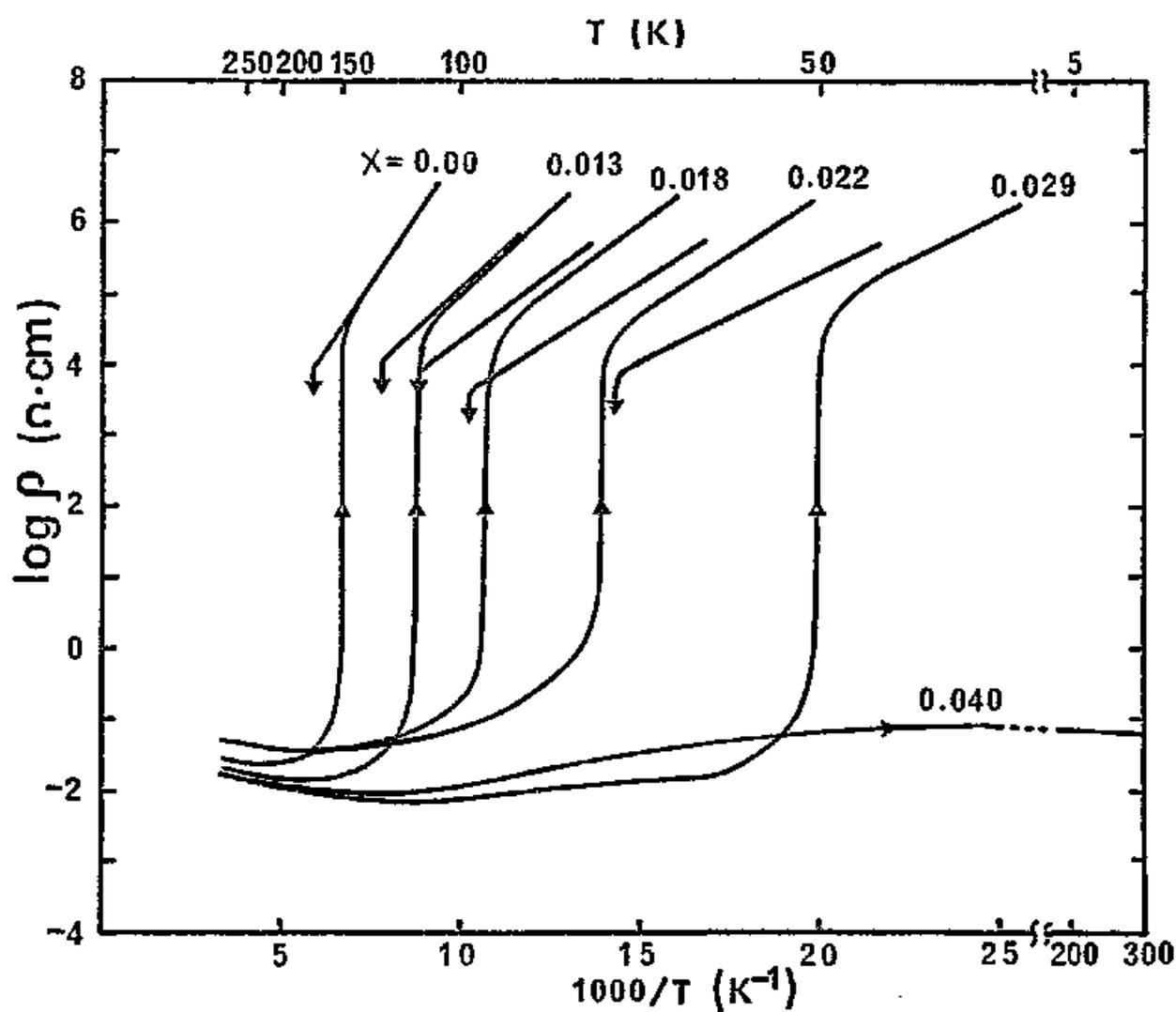


図 19(b).  $\text{V}_2\text{O}_3+x$  の焼結体試料における  $\rho-1/T$  曲線

↑ : cooling  
 ↓ : heating

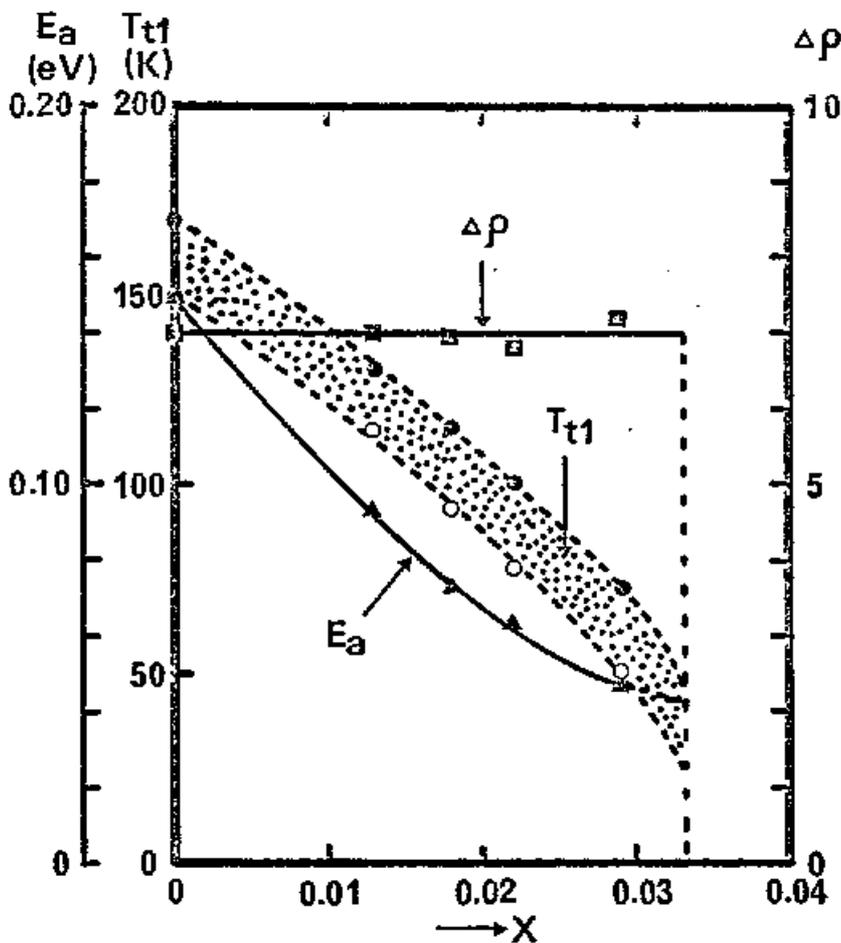


図 20.  $V_2O_3+x$  における PM-AFI 転移温度 ( $T_{t1}$ )、AFI 相での抵抗の活性化エネルギー ( $E_a$ ) 及び  $T_{t1}$  での抵抗の値 ( $\Delta\rho$ ) の組成変化。

- : heating における  $T_{t1}$
- : cooling における  $T_{t1}$

$$\Delta\rho = \log P_{T_{t1}} - \log 10^{-3} \quad (P_{T_{t1}} \text{ は } T_{t1} \text{ 直下の抵抗})$$

きさ ( $\Delta P$ ) の、各々、組成  $x$  に対する変化を示す。  
 ここで、 $\Delta P$  は、 $T_{\pm 1}$  直下での焼結体における抵抗  
 と金属相での抵抗  $\log 10^{-3}$  との差、即ち、 $\Delta P = \log \rho_{T_{\pm 1}}$   
 $- \log 10^{-3}$  より決定した。  $T_{\pm 1}$  は、昇温時と降温時で  
 約  $20^\circ\text{C}$  のヒステリシスを示し、 $x$  の増加と共に低  
 温へ移る。  $x \geq 0.04$  では、AFI相は消失し、系は全  
 域金属的となる。図19(b)の  $\log \rho - 10^3/T$  曲線の傾き  
 から見積ったAFI相での  $E_a$  は、 $x=0$  での  $0.15 \text{ eV}$  から  
 $x \approx 0.03$  での  $0.04 \text{ eV}$  まで、 $x$  の増加と共に減少する。  
 そして、 $x \approx 0.033$  付近で急激に零に落ちる。  $\Delta P$   
 は、 $x$  によってほとんど変化せず、約7桁である。  
 $T_{\pm 1}$  の  $x$  依存性は、McWham等の報告<sup>34)</sup>とよく一致し  
 ている。

次に、 $x=0.040$  及び  $0.062$  の試料の  $\rho-T$  曲線を図21に示す。これらの試料は低温まで金属的で、室温から  $130\sim 150$  K まで  $\rho$  は温度の減少と共に直線的に減少し、 $130\sim 150$  K 以下では幾分はやく減少する。  $130\sim 150$  K 以下での  $\rho$  の温度変化は、 $x=0.040$  の試料については  $T^{1.4}$  に、 $x=0.062$  の試料については  $T^{1.2}$  に各々従い、高圧下での  $V_2O_3$  の金属相において観測された  $T^2$  依存<sup>50)</sup> は示さない。また、これらの試料は、挿入図に示すように、約  $10$  K で、抵抗に極小点を示す。極小点の温度は、前述の常磁性-反強磁性転移温度 ( $T_N$ ) と一致し、これは、磁気転移に基因するものと思われる。

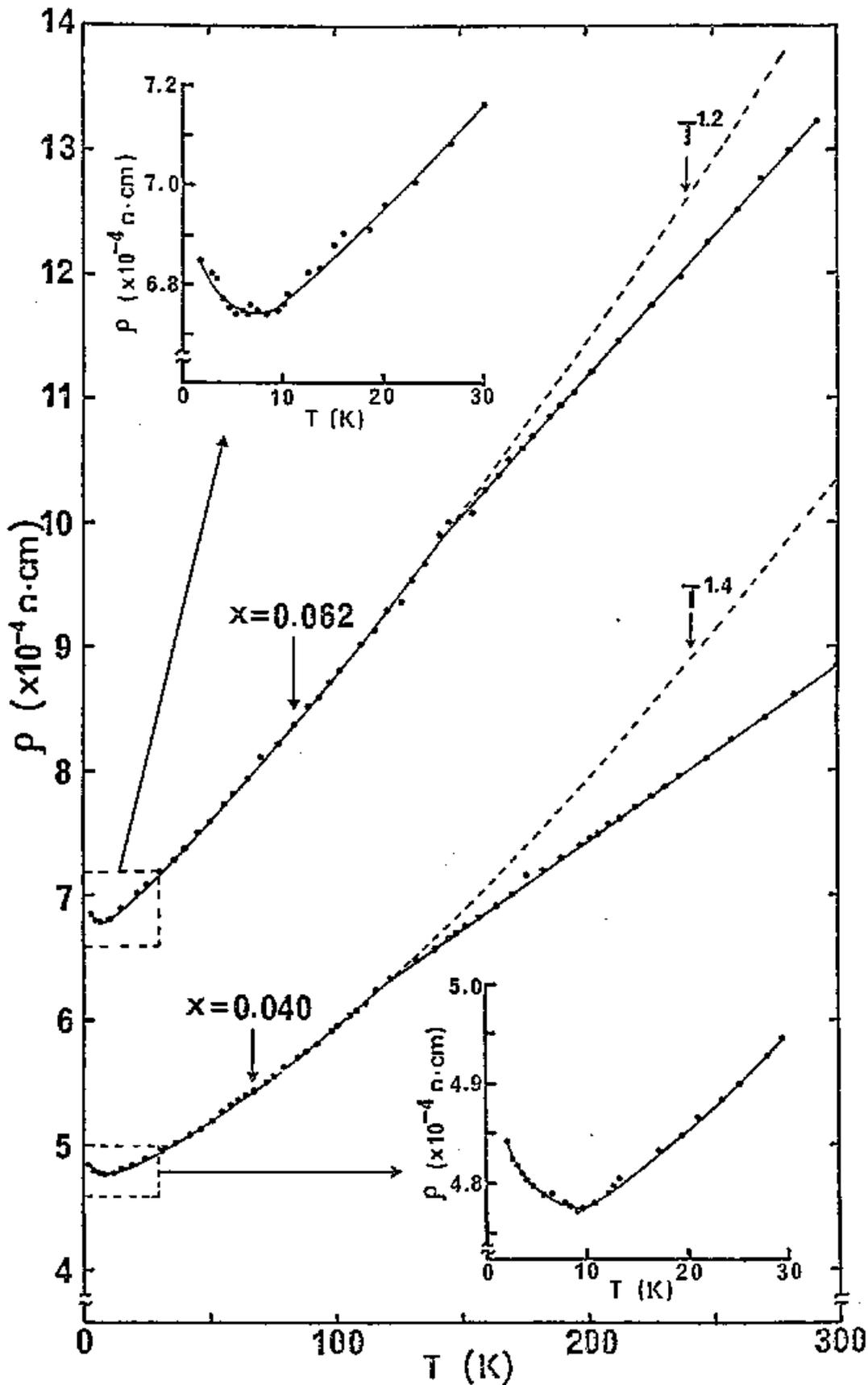


図 21.  $V_2O_{3.040}$  及び  $V_2O_{3.062}$  の単結晶試料における電気抵抗-温度曲線。

$V_2O_{3.040}$  及び  $V_2O_{3.062}$  は、低温で、抵抗の各々  $T^{1.4}$  及び  $T^{1.2}$  依存を示す。

3-2)  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ 系 ( $0 \leq x \leq 0.30$ )

## 3-2-1) 帯磁率

帯磁率は、4.2 K から室温までの範囲で測定した。結果を図22に示す。帯磁率は PM-AFI 転移で急激な減少を示し、転移温度 ( $T_{tr}$ ) は  $T_i$  の濃度  $x$  の増加に伴い低温側へ移動し、 $x \geq 0.06$  の試料は低温まで PM-AFI 転移を示さない。 $x \geq 0.06$  の試料は、低温で反強磁性秩序によると思われ、帯磁率の異常を示す。挿入図に示すように、帯磁率の異常点 ( $T_N$ ) は、 $x$  の増加と共に高温側へ移る。 $T_N$  以下の帯磁率は、ほとんど温度変化せず、ほぼ一定である。100 K 以上の帯磁率の温度変化は、 $V_2O_3$  と似た  $F_2$  リー・ワイズ則に従い、帯磁率は、 $V_2O_{3+x}$  系と逆に、 $x$  の増加と共に

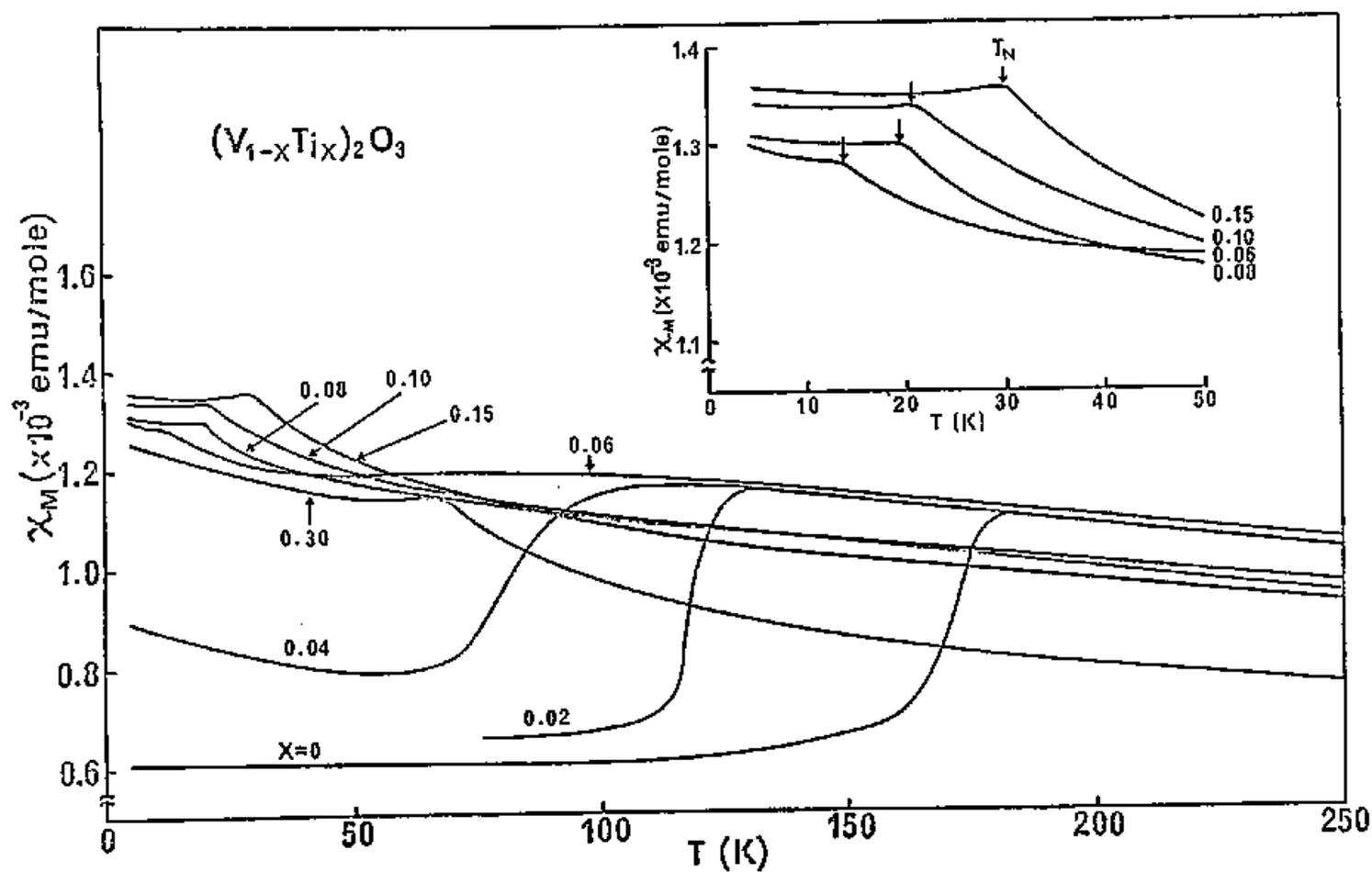


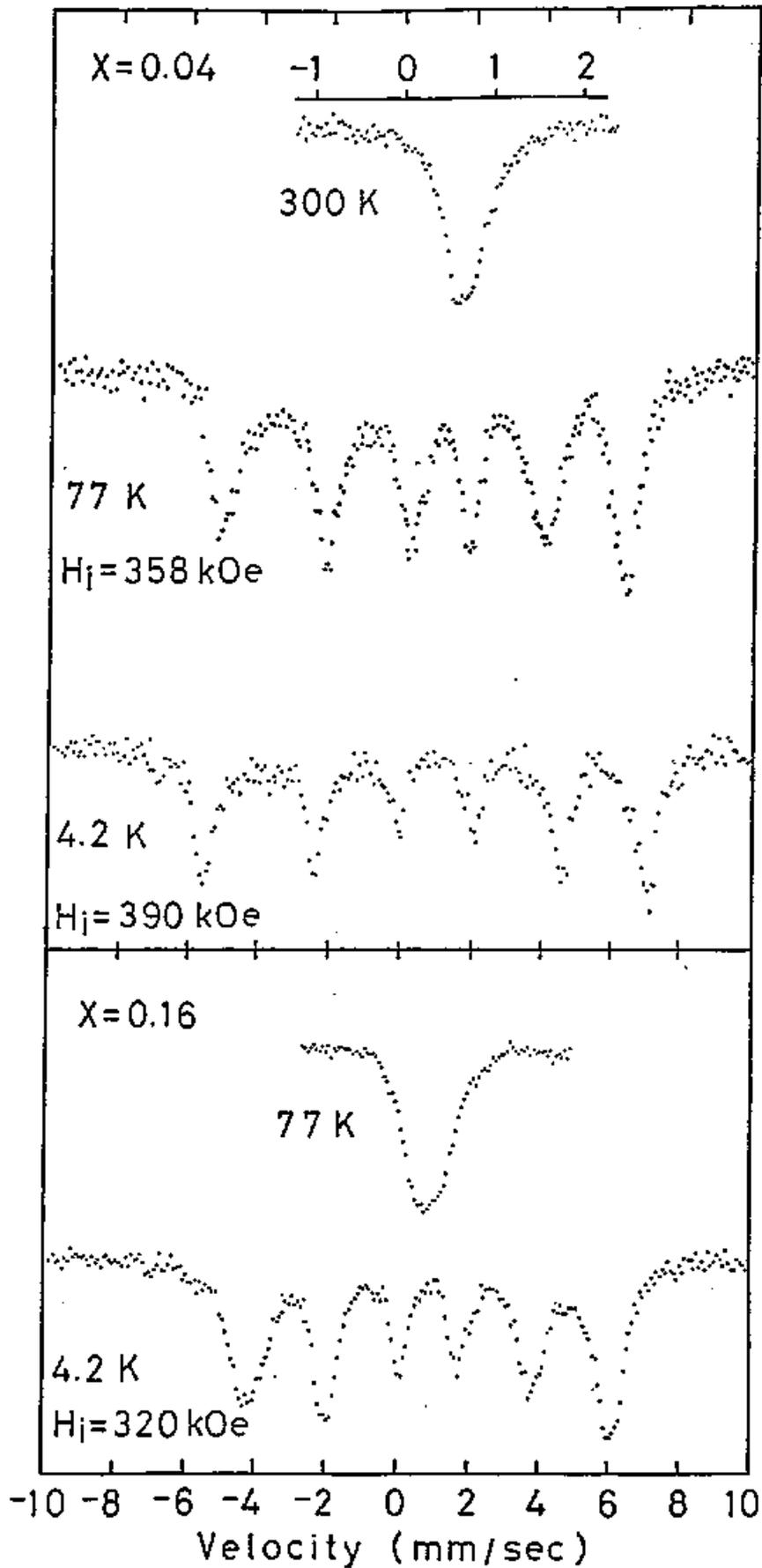
図 22.  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  系 ( $0 \leq x \leq 0.30$ ) における帯磁率-温度曲線

に減少する傾向にある。しかし、100 K以下では、 $x=0.30$ の試料を除いて、 $x$ の増加に伴い帯磁率は増加する傾向にある。全体的に、 $V_2O_3+x$ 系で見られるように、 $x$ の増加に伴う低温での帯磁率の急激な増加は見られない。

### 3-2-2) Xスバウア-効果

帯磁率の測定から、 $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ 系においては、 $x \leq 0.05$ の試料はPM-AFI転移を示し、 $x \geq 0.06$ の試料はもはや転移を示さず、低温まで金属相が安定である。しかも、 $x \geq 0.06$ の試料は、低温で帯磁率の異常を示す。このため、果して、磁気秩序によるものかどうかを確認する目的で、固溶させた $^{57}Fe$ のXスバウア-効果を測定した。測定は、PM-AFI転移と

示す  $x=0.04$  と、転移を示さない  $x=0.10, 0.16$  の試料について、4.2 K 及び室温で行った EPR 測定では、全ての試料において、 $\gamma$  スピラースペクトルは一本の吸収を示し、常磁性であることを示している。  $x=0.04$  と  $0.16$  におけるスペクトルを、図 23 に示す。  $x=0.04$  の試料は、77 K では AFM 相で、スペクトルは六本の吸収を示し、内部磁場は約 358 kOe である。 4.2 K では、内部磁場は幾分増え、約 390 kOe である。  $x=0.16$  の試料は、77 K では一本の吸収スペクトルを示し、従って常磁性であるが、4.2 K では六本の吸収スペクトルを示し、磁気秩序を示していること示している。 4.2 K における内部磁場は約 320 kOe で、これは、スペクトルの形や温度



23.  $^{57}\text{Fe}$  を加えた  $(V_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_3$  ( $x = 0.04$  と  $0.16$ ) の X スピッター - スペクトル。

変化から判断して、long-range 磁気秩序によるもので、常磁性イオンの遅い緩和によるものではない。従って、 $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  系の  $x \geq 0.06$  の試料における帯磁率の低温での異常は、反強磁性磁気秩序によるものであると言える。これは、Dumas 等の報告<sup>51)</sup>と一致している。

$V_2O_3+x$  系及び  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  系とも、 $x$  の増加に伴い金属相が安定になり、両系共、金属相は低温で反強磁性になることが判明した。両系における  $^{57}Fe$  の X スパイア - 効果の結果を比較してみると、反強磁性金属相 (AFM) における鉄の内部磁場は、 $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  系で 320 kOe、 $V_2O_3+x$  系で 280 kOe であり、定比組成  $V_2O_3$  の AFI 相での鉄の内部磁場 (約 460 kOe) に

比べてずっと小さい。これは、母体の金属的性質を  
 反映したもので、鉄の3d電子のかなりの部分が金  
 属結合に供与されていて、モーメントが5 $\mu_B$ より減  
 っているためと思われる。一方、 $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ 系の  
 AFI相においては、鉄の内部磁場は390 kOeで、  
 $V_2O_3$ のそれ(460 kOe)に比べて小さく、 $V_2O_{3+x}$ 系  
 では、 $x=0.02$ の試料のAFI相において鉄の内部磁  
 場は460 kOeで、 $V_2O_{3.00}$ のそれと同じである。

Wertheim 等<sup>43)</sup>は、 $V_2O_3$ 中における不純物としてのFe  
 は、acceptor (局在状態)として振舞い、4.2 Kで  
 は約460 kOeの内部磁場を示すと指摘した。両系に  
 おける、鉄の示す内部磁場の差の原因については、  
 明確ではないが、 $V_2O_{3+x}$ 系では、Feは不純物準位に

あり（その故、局在状態）、3価のイオンとして振舞うが、(V<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系では、バンドの中にある、バンドEを満たす電子として振舞うため、幾分非局在化した状態にあり、内部磁場の大きさから、3価の鉄から期待されるものより小さくなっているものと推測される。

## 3-3) 状態図

実験結果から得られた  $V_2O_3+x$  系及び  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  系の状態図を、各々、図24と図25に示す。両系において、 $V_2O_3$  の PM-AFI 転移は  $x$  の増加と共に低温へ抑えられる。臨界組成  $x_c = 0.033$  ( $V_2O_3+x$  系) と  $x_c = 0.055$  ( $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  系) 以上では、AFI 相は消失し、金属相が安定となる。これらの金属相は、両系共に、常磁性-反強磁性転移を示し、AFM 相が出現する。 $V_2O_3$  に関係した系で、AFM 相が見いだされたのは、本研究が最初である。転移温度  $T_N$  は、 $V_2O_3+x$  系と  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  系では異なり、前者では  $x$  の増加に伴い少し下降するが、後者では上昇する。 $V_2O_3+x$  系で、 $x > 0.080$  では、 $V_3O_5$  が混在してきて、二相領域

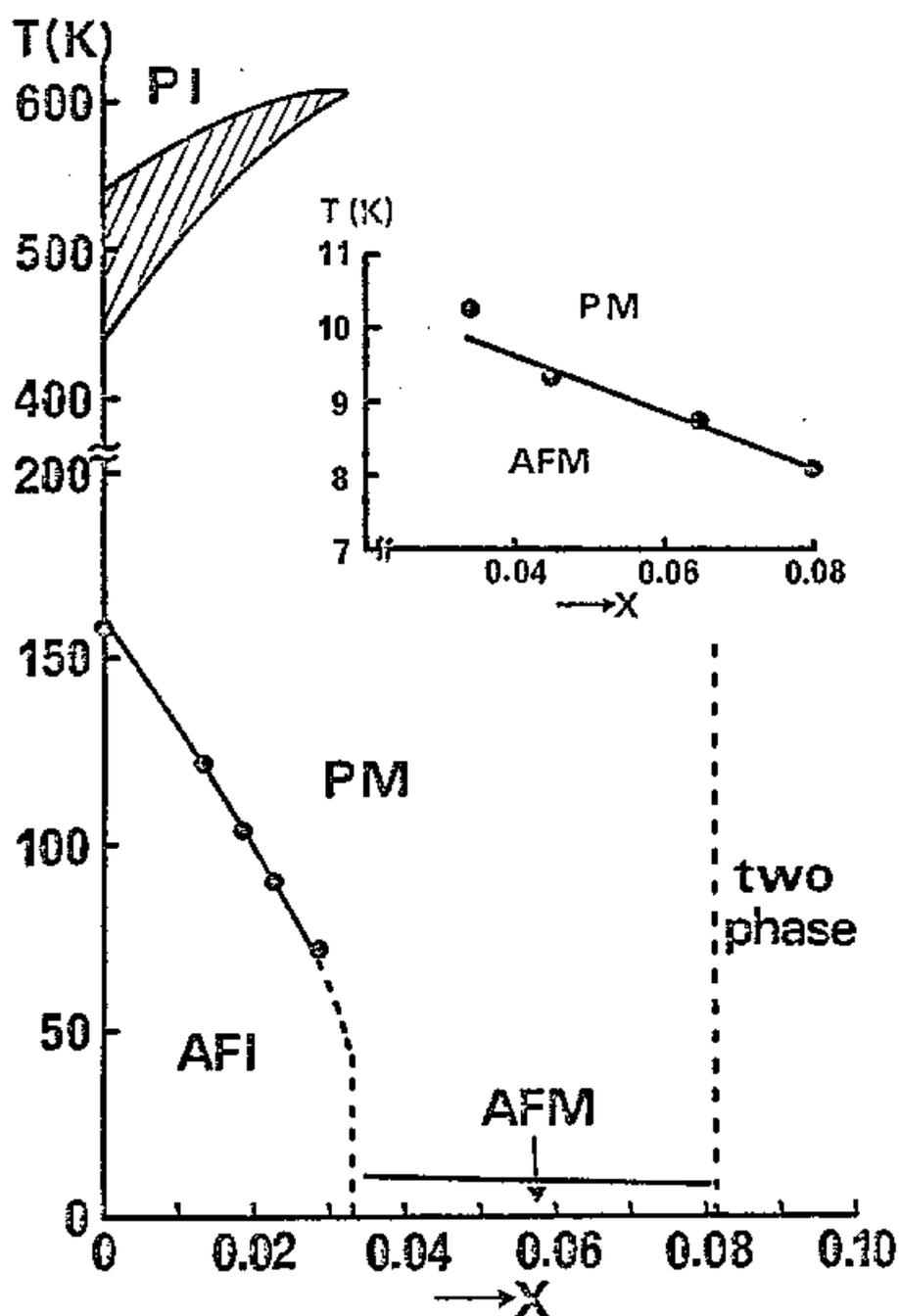


図 24.  $V_2O_3+x$  系の状態図

斜線部分は  $T_{x2}$  とおられる。

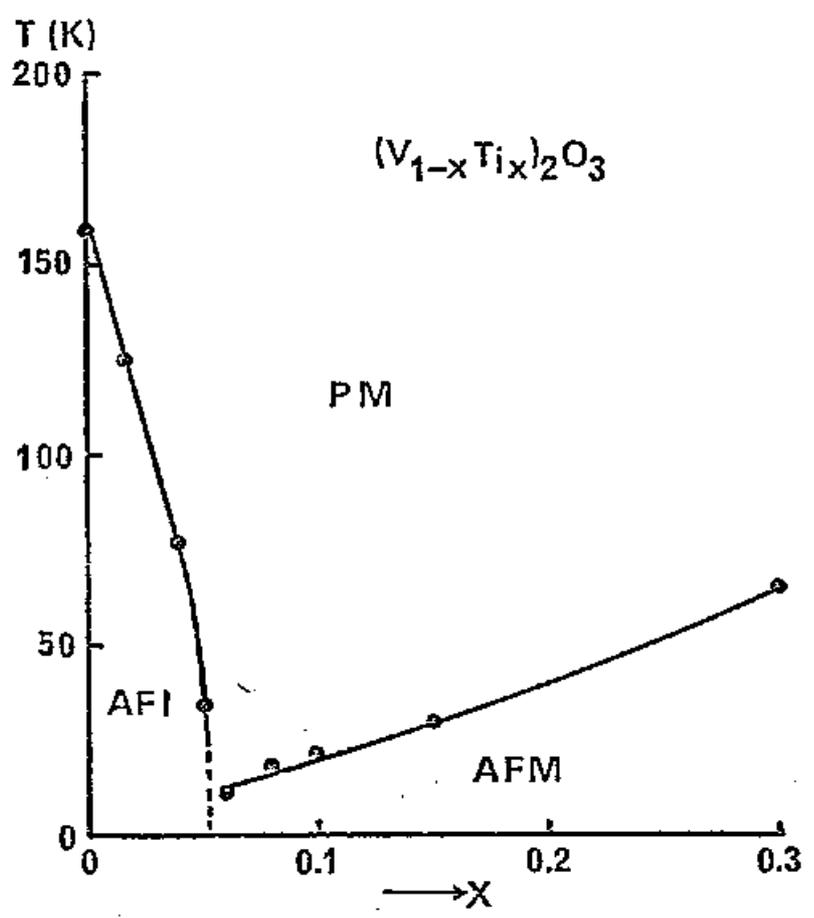


図 25.  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  系の状態図

域となる。

一方、 $V_2O_3$ の高温側のPM-PI転移は、 $V_2O_{3+x}$ 系において、 $x$ の増加と共に高温側へ移動し、その温度範囲は次第にせまくなり、 $x=0.040$ 以上では消失する。 $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ 系についてのPM-PI転移は研究しなかったが、恐らく $V_2O_{3+x}$ 系同様、 $x$ の増加と共に次第に消失してゆくものと思われる。

## §4 結果の解析

### 4-1) 磁気的性質

NMRの結果は、 $V_2O_{3+x}$ 系の金属相において、majority V サイトと minority  $V^{4+}$ -like サイトの区別があり、majority V サイトのタイトニフトは、定比組成  $V_2O_3$  のそれと、値、温度変化ともに類似していて、 $x$ に依存しないことを示した。タイトニフトは帯磁率を反映していて、上述の結果は、majority V サイトのタイトニフトは定比組成  $V_2O_3$  のそれと同じであることを意味する。定比組成  $V_2O_3$  の金属相の帯磁率は、 $C = 0.657 \text{ (emu/mole)K}$ 、 $\theta = 600 \text{ K}$  のキュリー-ワイス則に従う。 $V_2O_{3+x}$ 系においては、金属相の帯磁率は  $x$ と共に増加し、その温度変化は、低温で帯磁

率が急激に増加し、フェリー・ワイス則からずれてくる。

そこで、NMRで観測した局所的磁性が帯磁率にどのように反映されていくかをみるために、次のような仮定のもとに解析を試みた。

前述の様に、 $V_2O_3+x$ は、イオンのには、 $100(1-x)\%$   $V^{3+}$  と  $100x\%$   $V^{4+}$  よりなる混合原子価化合物と考えらる。NMRの結果は、金属相においておいても、二つのサイトが区別可能で、majority V サイトのもつ磁性は、局所的には、定比組成  $V_2O_3$  とほぼ同じであることを示している。このことは、帯磁率が、母体成分と不純物  $V^{4+}$  成分より構成されていくことを暗示している。今、母体成分は  $100(1-x)\%$  の  $V^{3+}$  より、不純物成分は  $100x\%$  の  $V^{4+}$  よりなると考え、帯

磁率の加則性を仮定すると、 $V_2O_3+x_i$  のモル帯磁率

$(\chi_M^{x_i})$  は次のように書ける。

$$\chi_M^{x_i} = x_i \chi_M(V^{4+}) + (1-x_i) \chi_M(V^{3+}) \quad \text{----- (1)}$$

ここで、 $\chi_M(V^{4+})$  及び  $\chi_M(V^{3+})$  は、各々、不純物  $V^{4+}$  及び  $V^{3+}$  (母体) に関するモル帯磁率で、組成  $x_i$  には依らなるとする。

次に、等式 (1) を変形して

$$\frac{1}{1-x_i} \chi_M^{x_i} = \frac{x_i}{1-x_i} \chi_M(V^{4+}) + \chi_M(V^{3+}) \quad \text{----- (2)}$$

を得る。同様に、 $V_2O_3+x_j$  の組成を  $x_j$  のに対し

$$\frac{1}{1-x_j} \chi_M^{x_j} = \frac{x_j}{1-x_j} \chi_M(V^{4+}) + \chi_M(V^{3+}) \quad \text{----- (3)}$$

を得る。等式 (2) と (3) の差をとり、 $\chi_M(V^{3+})$  の項を消すと

$$\Delta\chi^{x_{ij}} = \frac{1}{1-x_i}\chi_M^{x_i} - \frac{1}{1-x_j}\chi_M^{x_j}$$

$$= \left(\frac{x_i}{1-x_i} - \frac{x_j}{1-x_j}\right)\chi_{M(V^{4+})} \quad \text{----- (4)}$$

となり、 $\chi_{M(V^{4+})}$  は

$$\chi_{M(V^{4+})} = \frac{(1-x_i)(1-x_j)}{x_i - x_j} \cdot \Delta\chi^{x_{ij}} \quad \text{----- (5)}$$

となる。  $\chi_M^{x_i}$  と  $\chi_M^{x_j}$  は測定値で、組成と17、

$x_i = 0.080$  ,  $x_j = 0.064$  と  $x_i = 0.080$  ,  $x_j = 0.045$

をとり、  $\chi_{M(V^{4+})}$  を等式(5)から求めた結果を図26(a)

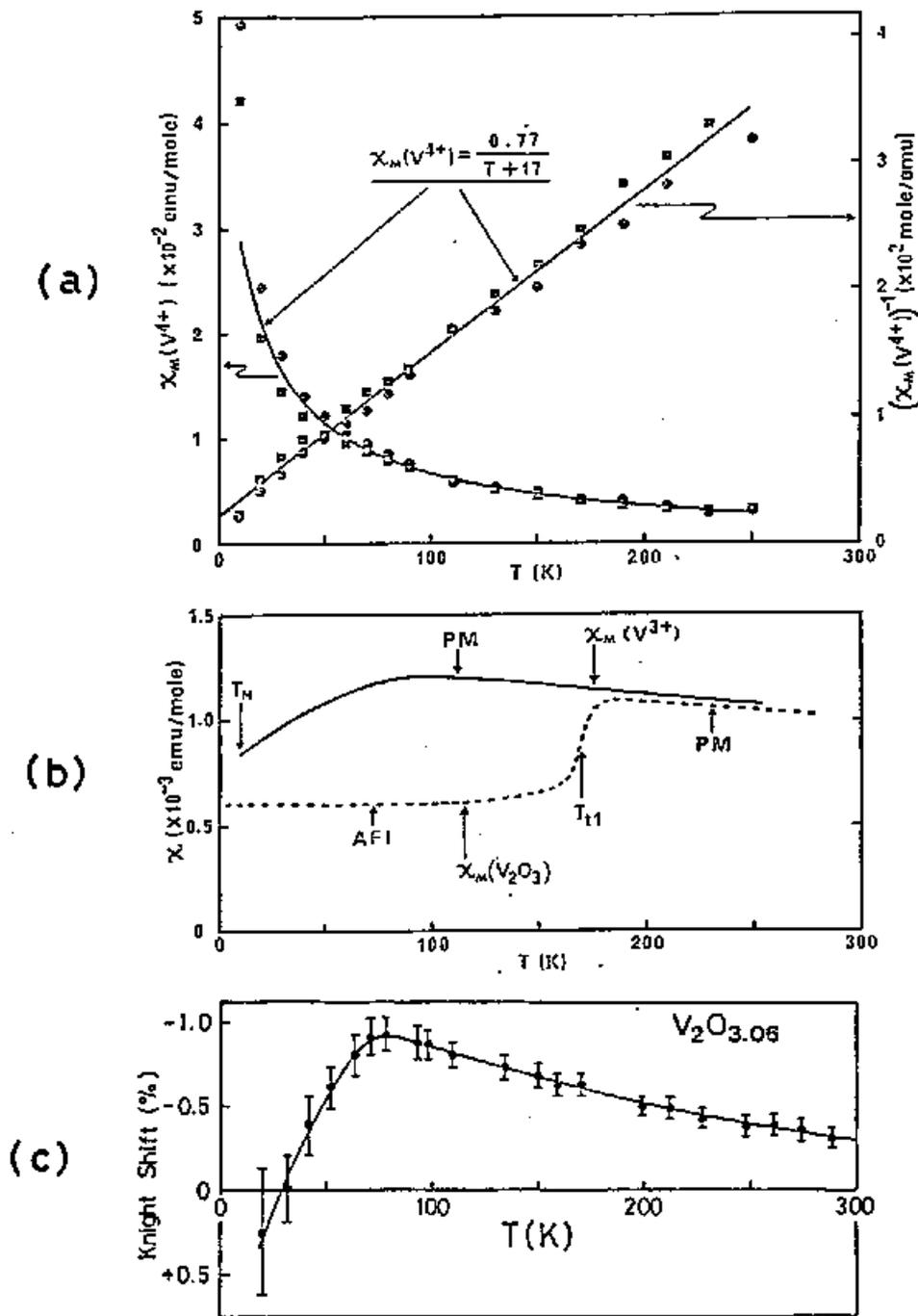
に示す。異なる組成を持つ試料の  $\chi$  より計算して

得られた  $\chi_{M(V^{4+})}$  は、誤差内で一致し、  $\chi_{M(V^{4+})} = \frac{0.77}{T+17}$

(emu/mole) で表わされるキュリー-ワイス則に従う。

AFM相でのNMRの結果から推測して、minority

$V^{4+}$ -like サイトは、かなり局在化して、その故、局



26. (a)  $V_2O_3+x$ 系における、EPR帯磁率  $\chi_M(V^{4+})$  の温度変化  
 ● :  $\chi_i = 0.064, \chi_j = 0.045$  (本論文の等式(5)において)  
 ■ :  $\chi_i = 0.080, \chi_j = 0.045$
- (b)  $V_2O_3+x$ 系における、EPR帯磁率  $\chi_M(V^{3+})$  の温度変化。  
 点線は定比組成  $V_2O_3$  のEPR帯磁率-温度曲線。
- (c)  $V_2O_{3.06}$  の試料における、 $^{51}V$  ナイトシフトの温度変化

在モーメントをもつ不純物として振舞っていることは明らかで、求められた  $\chi_M(V^{4+})$  がキュリー・ワイス則に従うことと矛盾しない。 $\chi_M(V^{4+})$  のキュリー定数  $C$  は、 $V^{4+}$  ( $S = \frac{1}{2}$ ) として期待される  $C$  よりもずっと大きく、 $V_2O_3$  のキュリー定数  $C = 0.657$  (emu/mole) K に近い値である。 $V_2O_3$  の金属相は、強い電子相関をもつ系で、不純物  $V^{4+}$  にも強い電子相関の影響を受け、キュリー定数  $C$  は enhance されているものと思われる。

次に、求められた  $\chi_M(V^{4+})$  を等式(2)に代入し、 $\chi_M(V^{3+})$  を求めた。色々の組成  $x_i$  をもつ試料の  $\chi$  から求めた  $\chi_M(V^{3+})$  は、ほぼ同じで、結果を図26(b)に実線で示す。図中の点線は、定比組成  $V_2O_3$  の帯磁率の温度変化を示したもので、求められた  $\chi_M(V^{3+})$  は、定比組成

$V_2O_3$  の金属相の  $\chi_M$  と良く一致してゐる。これは、NMR の結果とも一致する。注目すべきことは、得られた  $\chi_M(V^{3+})$  は、約 80 K 以下で、どのような磁気秩序を存在しなげかわ、温度減少と共に減少してゆくことである。これらの結果は、上記の仮定のもとに実験値より計算された結果であり、 $\chi_M(V^{3+})$  を直接測定することはできな。しかし、ここで言う  $\chi_M(V^{3+})$  は、majority V サイトからのもので、 $\chi_M(V^{3+})$  は、majority サイトの NMR シフトのサイトに直接反映される。図 17 は、77 K までの  $V_2O_{3.06}$  における majority サイトのシフトの温度変化を示したものであるが、4.2 K までシフトの温度変化を測定した結果を図 26 (C) に示す。majority サイトのシ

フトは、約 80 K から、温度の減少と共に正の方向  
 へ向かって折れまがり、絶対値の減少を示している。  
 シフトは、適当な coupling 定数を使い、 $d$  スピニ帯  
 磁率と結びつけられ、シフトの絶対値の減少は、 $d$   
 スピニ帯磁率の減少を意味している。これは、計算  
 より求めた  $\chi_M(V^{2+})$  の温度変化と、直接観測したその  
 で、結論として、金属相において、majority V サイト  
 の示す帯磁率は、約 80 K まで定比組成  $V_2O_3$  の  
 PM 相と同じキリー・ワイス則に従い、以下では、シ  
 フトの変化に対応して、温度減少と共に減少してゆ  
 く。

一方、 $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  系においては、帯磁率は  $V_2O_{3+x}$   
 系で見られるような強く  $x$  に依存する変化を示さず

11.  $Ti^{3+}$  の電子配置は、 $3d^1$  で  $V^{4+}$  と同じである。  
 もし  $Ti$  原子が局在化した  $Ti^{3+}$  イオンとして母体中に  
 存在するならば、当然、帯磁率に  $V_2O_{3+x}$  系と同じよう  
 な形で反映されるであろう。しかしながら、帯磁率  
 は、低温部を除いて、 $Ti$  の濃度の増加と共に減少す  
 る傾向にあり、その故、 $Ti^{3+}$  は非局在化した不純物  
 として考えらる。McWhan 等<sup>30)</sup> は、 $V_2O_3$  中の  $Ti^{3+}$   
 はバンド幅を増加させることを示唆した。 $Ti$  の濃度  
 の増加に伴う帯磁率の減少は、バンド幅の増加  
 に起因しているのかも知れない。最近行なった、  
 $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  系の  $x=0.08$  の試料における NMR の実験  
 で、母体バナジウム原子のシグナルのサイトシフト  
 は、 $V_2O_{3+x}$  系の majority サイトのシフトと同じ温度

変化を示し、従って、求めらぬ  $\alpha$  スピンの帯磁率は、  
 約 80 K 以下で、温度減少と共に減少してゆくこと  
 が判明した。一方、帯磁率はこのような減少を示さ  
 ず、低温では、 $T_{\text{Ni}}$  濃度の増加と共に少し増加する傾  
 向にある。その故、 $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  系においてやはり、  
 PM 相で、余分の帯磁率を荷たっている局在  $e-x$   
 ント的振舞をするサイトが存在するはずである。  
 $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  系においては、この余分の帯磁率は少く、  
 また、バンド幅の広がりによる母体の帯磁率の  $\alpha_0$  ( $\alpha_0$   
 温度に依存し、一定帯磁率) 項の  $T_{\text{Ni}}$  濃度による変  
 化も考えらぬ。  $V_2O_3+x$  系で行なう解析を  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$   
 系において行なうのは困難である。この余分の帯磁  
 率を荷たっている成分としては、かなり非局在化し

た  $Ti^{3+}$  か、あるいは、最近接に  $Ti$  原子を  $V$  原子で置き換えることにより、その電子状態が少し変化して  $V^{3+}$  イオンなどが考えられるが、今の所、明確ではない。しかしながら、 $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  系において、母体バナジウムのもつ局所的磁性は、 $V_2O_3+x$  系の majority  $V$  サイトのもつ磁性と共通していることは確かである。

#### 4-2) 電気的性質

酸素過剰の不定比性と  $V$  原子の  $Ti$  原子による置換は、どちらも  $V_2O_3$  の金属相を安定にする。両者の場合、金属相の電気抵抗は、 $Cu$  原子による置換の場合と異って、ほとんど組成に影響されない。図 27 は、 $V_2O_3+x$  系と  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  系<sup>52)</sup> の AFI 相での  $E_a$  と  $\Delta\rho$

の  $T_{x1}$  (その故、組成) への依存を比較したものであ  
 る。両方の系において、 $T_{x1}$  は組成  $x$  の増加と共に低  
 温へ移動し、各々、ある臨界組成  $x_c$  を越えると、金  
 属相のみが安定になる。  $x_c$  の値は、  $V_2O_3+x$  系では約  
 0.033、  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  系では 0.055 である。  $E_a$  は、  
 $V_2O_3+x$  系では、0.15 eV から 0.04 eV まで  $x$  の増加 ( $T_{x1}$   
 の減少) と共に減少し、  $x = x_c$  で消失する。一方、  
 $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  系では、  $E_a$  は、  $T_{x1}$  が零に近づくにつれ  
 ( $x$  の増加と共に)、零に漸近する。  $\Delta P$  は、  $V_2O_3+x$   
 系では、  $x(T_{x1})$  によらず一定で、約 7 桁であるが、  
 $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  系では、7 桁から 1.5 桁まで  $x(T_{x1})$  の  
 増加につれ減少し、  $x = x_c$  で  $\Delta P$  は零になる。

$V_2O_3+x$  系と  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  系における最も顕著な相違は、

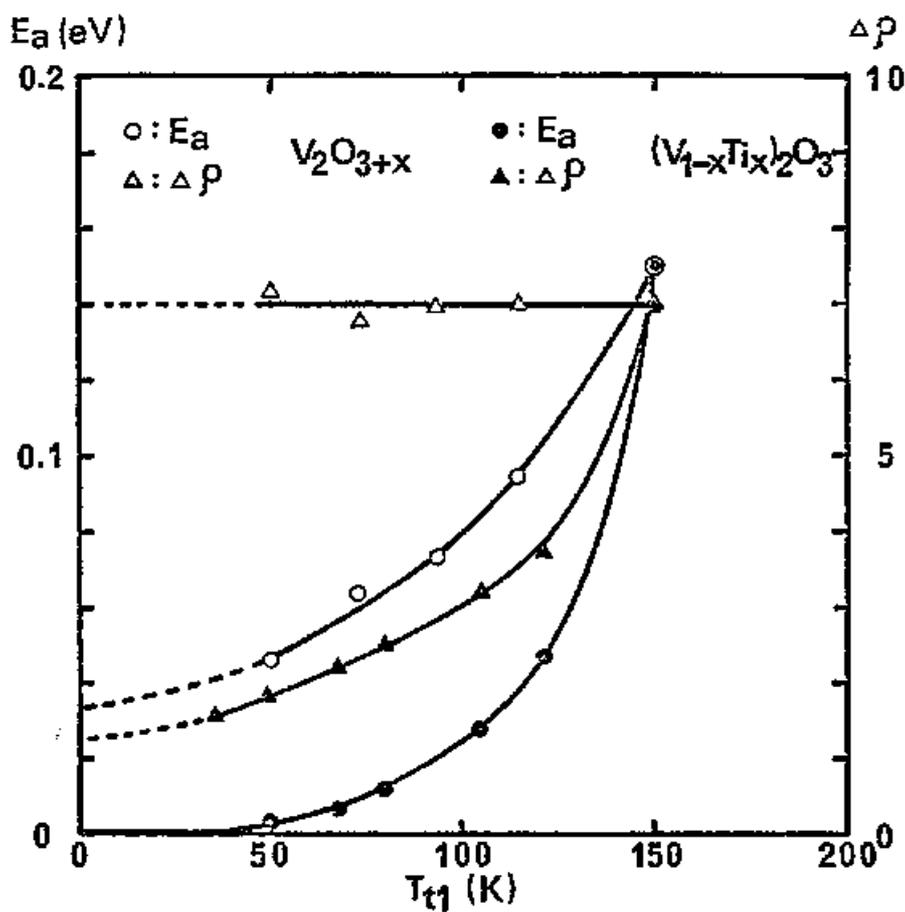


図 27.  $V_2O_{3+x}$  及び  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  系における  $E_a$  及び  $\Delta\rho - T_{t1}$  曲線

$E_a$ : 抵抗の活性化エネルギー

$\Delta\rho$ :  $T_{t1}$  での抵抗の値

$T_{t1}$ : PM-AFI 転移温度

$\circ, \Delta$ :  $V_2O_{3+x}$  系、 $\bullet, \blacktriangle$ :  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  系

$(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  系のデータは Ref. 52 より引用

$\Delta\rho$  の組成変化である。図28は、両系における、 $T_{k1}$  直下の抵抗  $\log \rho_{T_{k1}}$  を各々の  $E_a/kT_{k1}$  に対しプロットしたものである。測定点は、誤差の範囲内で、傾き ( $\log \rho_{T_{k1}}/E_a/kT_{k1}$ ) 約  $1/3$  の直線上に散らばっている。このことは、両系のAFI相の電気抵抗が、一般式  $\rho = \rho_0 \exp E_a/kT$  で表わされることを示している。一般に、電気伝導  $\sigma (=1/\rho)$  は、キャリア濃度  $n$  とキャリア移動度  $\mu$  に比例する。即ち、 $\sigma = n \cdot \mu \cdot e$  で表わされる ( $e$  は電荷を示す)。半導体においては、キャリア濃度  $n$  は、バンドギャップを僅か越えて伝導帯に熱励起される電子の濃度に比例し、その故、大ざっぱに言って、 $n \propto \exp(-E_g/kT)$  である。キャリア移動度は、 $\rho_0$  の項に寄与するものであり、バン

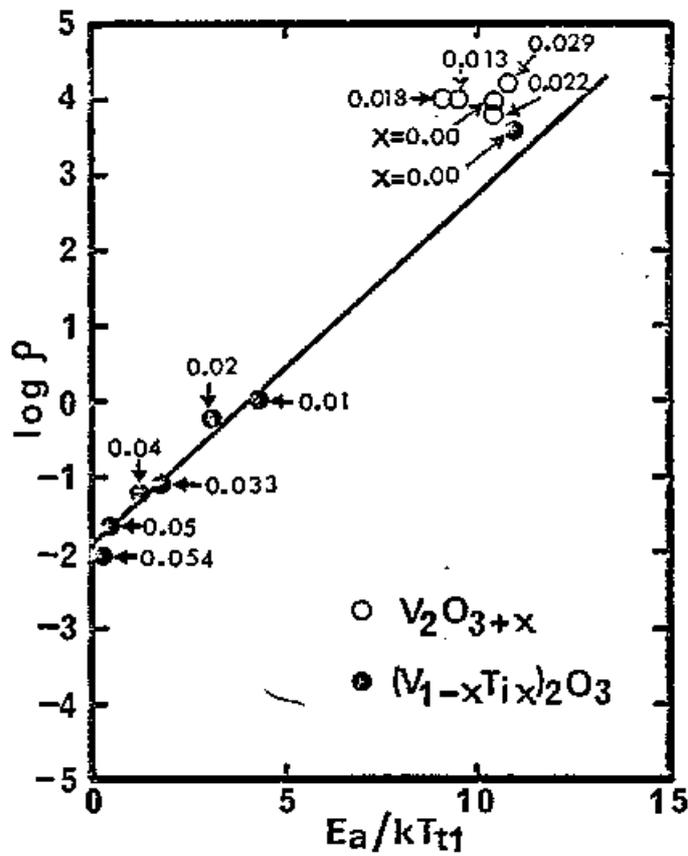


図 28.  $V_2O_{3+x}$  及び  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  系における.

$T_{t1}$  直下の抵抗  $\log \rho$  の  $E_a/kT_{t1}$  に対するプロット

数字は組成 ( $x$ ) をあらわす。

ドの構造や幅による。 $V_2O_{3+x}$ 系と $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ 系では、  
 上に述べたように、 $\rho_0$ は共通で、組成によって変  
 化しない。このことは、不定比性やTi原子による置  
 換によっても、 $V_2O_3$ のAFI相のバンド構造や幅は、  
 ほとんど変化しないことを意味している。また、両  
 系における $\Delta P$ の組成変化は、 $E_a/kT_{21}$ の組成変化で  
 説明出来る。 $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ 系においては、 $E_a/kT_{21}$ は組  
 成に依存し、 $x$ の増加につれて $E_a/kT_{21}$ は減少し、 $\Delta P$   
 は小さくなる。一方、 $V_2O_{3+x}$ 系においては、 $E_a/kT_{21}$   
 の値は $x$ にあまり依存せず、約10の一定値をもつた  
 め、 $\log P_{T_{21}}$ はほとんど一定で、 $\Delta P$ は $x$ に依存しな  
 い。何故、 $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ 系では、 $E_a/kT_{21}$ が変化し、  
 $V_2O_{3+x}$ 系では変化しないのかは明らかでない。結論

として、 $V_2O_3+x$ 系と $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ 系において、組成 $x$ によりAFI相のバンド構造や幅は変化せず、変化するのはバンドギャップで、その変化は、 $V_2O_3+x$ 系では $E_a/kT_{c1}$ が一定であり、 $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ 系では $E_a/kT_{c1}$ が減少する。図28において、 $E_a/kT_{c1} = 0$ への外挿によって見積らぬ $\rho_c$ の値は、約 $10^{-1.8} \Omega \cdot \text{cm}$ で、金属相(PM)での抵抗( $\sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ )よりも1桁あまり大きい。このことは、AFI相で $E_a = 0$ によって実現される金属状態とPM相での状態とは、本質的に異なっており、その故、PM-AFI転移が本質的に1次転移であることを物語っている。

$V_2O_3+x$ 系の金属相の電気抵抗は、低温で $T^{1.4}$  ( $x = 0.040$ の試料において)あるいは $T^{1.2}$  ( $x = 0.062$ の試

料において) 温度依存を示す。McWham 等<sup>50)</sup>は、圧力により金属相を低温まで安定にして  $V_2O_3$  における電気抵抗の測定から、 $V_2O_3$  の金属相の重要な性質として、抵抗の  $T^2$  依存を示した。  $V_2O_3+x$  系においては、金属相は抵抗の  $T^2$  依存を示さない。現在、観測された様な抵抗の  $T^{1.2\sim 1.4}$  依存を説明する理論をもたないが、元々、 $V_2O_3$  は電子相関の強い系と考えられる。  $T^{1.2\sim 1.4}$  依存は、強い電子相関によるものと思われる。

## §5 考察

### 5-1) 常磁性金属相について

$V_2O_3$  の金属相においては、帯磁率は大きく (V 金属の約 10 倍)、 $C = 0.657$  (emu/mole)K,  $\theta = 600$  K のキュリー・ワイス則に従う。キュリー定数  $C$  の値は、 $V^{3+}$  ( $3d^2$ ) から期待されるものより幾分小さいが、ほぼ近い。この金属相の帯磁率の振舞は、局在  $d$ - $\pi$  結合によるものかどうかは問題であった。もし金属相において局在  $d$ - $\pi$  結合が存在するならば、それは低温で磁気秩序を示すであろう。しかしながら、不幸にも、 $V_2O_3$  は 170 K で反強磁性非金属相 (単斜晶) に 1 次転移を起こす。この種の問題に最初に取り組んだのは、Bell Tel. Lab. Group であった。彼等は、

圧力を加え、 $V_2O_3$ の金属相を低温まで安定にし、  
 4.2 KでNMR測定を行なった<sup>35)</sup>。結果は、4.2 K  
 で、どのような磁気秩序もみられず常磁性であること  
 が判明した。更にまた、金属相での核スピン-格子  
 緩和時間( $T_1$ )の温度変化は、Korringaの緩和過程(  
 $T_1 T = \text{一定}$ )により特徴づけられる<sup>36)</sup>。このからか  
 ら、金属相は局在電子をもたず、帯磁率のキュ  
 リー-ワイス的振舞いは、原子内での強いクーロン相  
 互作用にもとづく電子相関のため、dバンドのパウ  
 リ常磁性が enhance されているものと考えられる  
 3。

本研究で取扱った  $V_2O_{3+x}$ 系及び  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ 系もま  
 た、ある臨界組成以上で、金属相が低温まで安定に

なる。その故、 $V_2O_3$ の金属相を研究するに好む材料である。本研究のNMRによる微視的磁性の研究から、 $V_2O_3+x$ 系及び $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ 系において、母体バナジウムのもつ磁気的性質は、 $V_2O_3$ 自身とほとんど変わらなことが判った。従って、 $V_2O_3+x$ 系及び $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ 系の母体バナジウムの低温での磁気的性質は、 $V_2O_3$ の金属相がもし低温まで安定であれば当然示すであろう性質を反映しているものと思われる。

本研究によって得られた金属相の母体における磁性の特徴としては、その帯磁率は、高温ではキュリー・ワイス則に従い、約80K以下で急激に減少してゆき、約10Kで反強磁性になるということである。反強磁

性磁気秩序については、5-2 において議論する。

問題は、帯磁率の80 K以下の減少である。

一般に、金属-非金属転移を示す近傍の物質は、電子相関が強く、また、スピンの密度のゆらぎの振幅も大きく、金属と絶縁体の中間領域の磁性を示す。

そして、帯磁率の温度変化は、局在モーメントの理論でもバンド理論でも説明出来ず、古くからその原因が如何なるものか明らかでない。

最近、Moriya<sup>53)</sup>

により展開されてきた理論的考察において、ある場

合には、モーメントが温度により誘起され、ある温

度 $T^*$ で飽和し、 $T > T^*$ では局在モーメント的に

なりキュリー・ワイス的に振舞うと言う事が提案された。

本研究で観測された金属相の母体の帯磁率の振舞

いは、上に述べた理論によつてうまく説明出来る。

即ち、低温で一様磁化の小さい状態から、温度上昇と共にE-メントが誘起さぬ(温度により誘起さぬE局在E-メント)、約90 K ( $T^*$ )で飽和し、以上では局在E-メント的に振舞う。その故、このふうな事が、 $V_2O_3$ の金属相(PM)にみらぬるキュリー・ワイス型の帯磁率の本質的解釈と思われぬる。

### 5-2) 反強磁性金属相について

反強磁性金属相について考察する前に、数年前のMcWhan等による比熱の報告<sup>42)</sup>について述べておく。彼等は、 $V_{1.97}O_3$  ( $V_2O_3.046$ )の試料について低温比熱を測定し、 $A + B/T + \beta T^3$ から計算された比

熱以外の過剰比熱  $\Delta C_p^{ex.}$  を観測した。図 29 に Ref. 42 から引用した過剰比熱を示す。その研究においては、 $\Delta C_p^{ex.}$  は、不純物に起因するものであり、物質の本質的性質によるものではないと結論された。しかしながら、図 29 にみられるように、過剰比熱のピークは本研究において見いだされた  $V_2O_{3+x}$  の PM-AFM 転移温度 ( $T_N$ ) と一致する。従って、 $\Delta C_p^{ex.}$  は、本質的なものであり、PM-AFM 転移に基づくものと思われよう。  $V_2O_{3+x}$  における NMR 測定の結果から判断して、majority V サイトはほとんど完全に非局在化しており、majority サイトからの磁気転移に伴うエントロピー変化への寄与は、非常に小さいと思われよう。従って、過剰比熱は、minority  $V^{4+}$ -like サイトの磁気

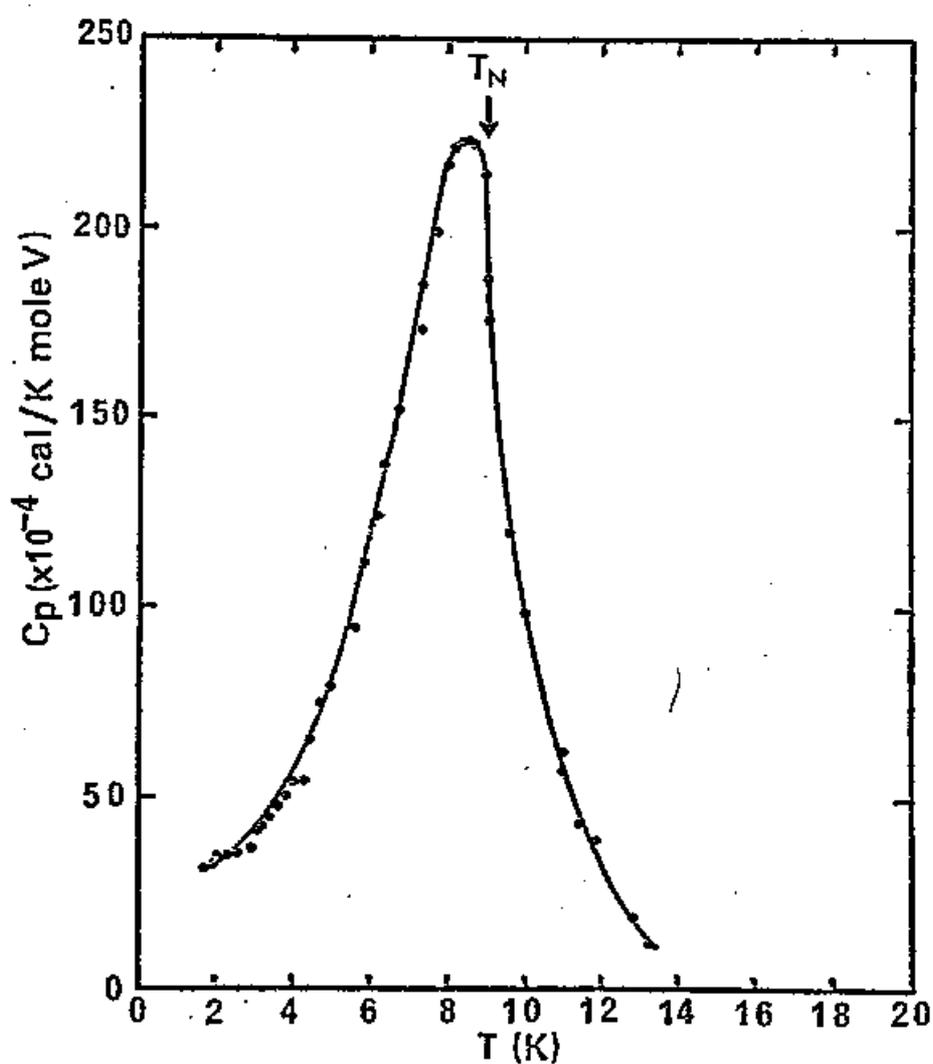


図 29.  $V_2O_3$  の試料における低温比熱の  $\gamma T + \beta T^3$  以外の過剰比熱 (Ref. 42より)。

秩序によるものと考えられる。もし、 $V^{4+}$ -like サイトが完全に局在化してれば、磁気秩序に伴う磁気エントロピー変化は、 $\Delta S = R \ln(2S+1)$  から  $S = \frac{1}{2}$  として、 $\Delta S = 1.38 \text{ cal/K}$  となる。  $V_2O_{3.046}$  は 4.6% の  $V^{4+}$  を含むから、 $\Delta S = 0.046 \times 1.38 = 0.063 \text{ cal/K}$  である。

図 29 から見積、 $\Delta S$  は約  $0.015 \text{ cal/K}$  で、 $S = \frac{1}{2}$  から計算された値より小さい。しかしながら、 $V^{4+}$ -like サイトもまた、かなり非局在化していることを考慮に入れば、この値は、妥当であろう。

反強磁性金属相は、 $V_2O_{3+x}$  系及び  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  系の両系において存在する。  $V_2O_{3+x}$  系において、AFM相での majority サイトの示す内部磁場は、約  $9 \text{ kOe}$  ( $1.8 \text{ K}$ ) である。この小さな内部磁場の起源には、二

通りが考えらる。一つは、 $V^{4+}$ よりの transfer によるもの、他の一つは、母体自身 ( $V^{3+}$ ) の  $d$ -電子の分極によるものである。この両者のどちらであるかを判別するのは困難である。前者の場合には、金属母体中には、ほぼ  $1 M_B$  の  $E$ -中心をもち  $V^{4+}$  が 4~8% 無秩序に分布し、これらが何らかの相互作用により磁気秩序する。この状態は、スピングラス的 (アモルファス磁性) である。スピングラスであれば、帯磁率のピークの鋭さが、低磁場では鋭く、磁場が高くなるにつれ小さくなるという磁場依存を示し、転移温度は、磁性原子の濃度に比例して、ほぼ直線的に上昇するなどの現象を示すが、 $V_2O_{3+x}$  系においては、この様な現象はみらぬ。後者の場合であ

ゆえ、その磁気状態は遍歴反強磁性とみなされ、見  
積らるる磁気モーメントの大きさは、約  $0.06 \mu_B/V$  と  
なる。一方、最近行なわれた NMR 測定から、 $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$   
系の AFM 相において観測される内部磁場の大きさは、  
8% Ti ( $x=0.08$ ) の試料で約  $39 \text{ kOe}$ 、20% Ti ( $x=0.2$ ) の試  
料で約  $56 \text{ kOe}$  である。こゝからは、その強度から推  
測して母体にチタニウム自身の内部磁場と考えられ、  
minority サイトのものは、まだ観測されてはいない。  
こゝらの内部磁場は、 $V_2O_3+x$  系における majority サ  
イトの内部磁場 ( $9 \text{ kOe}$ ) と比してずっと大きく、  
transfer によるものとは考えにくい。従って、  
 $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  系における反強磁性金属相は、遍歴反強  
磁性と考えられる。PM 相における母体の磁気的性

質は、 $V_2O_3+x$ 系と $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ 系でよく似ていることから推測して、 $V_2O_3+x$ 系における反強磁性もまた通歴反強磁性の可能性が強い。

次に問題は、両系におけるAFM相が外的要因（不定比性やTiによる置換）により誘起されるものか、また、 $V_2O_3$ の金属相の本質的なるものか、である。両系におけるネール温度( $T_N$ )の組成変化は、 $V_2O_3+x$ 系では $x$ の増加に伴いわずかに降下し、 $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ 系では $x$ の増加により上昇する。両系において、 $x=0$ に外挿した $T_N$ は、約10Kで、一致している。これは、定比組成 $V_2O_3$ の金属相が低温まで安定であれば反強磁性になることを、強く暗示している。一方、Gossard等<sup>35)</sup>の圧力により低温まで安定にして定比組

成  $V_2O_3$  の金属相における NMR の研究は、4.2 K でさえも磁気秩序を示さないことを明らかにした。これは、上に述べた推測と矛盾しているように見えるが、高圧下 (26 kbar 以上) でネール温度がより低温へ抑えられる可能性はなるとは言えない。Gossard 等のデータによれば、4.2 K での  $^{51}V$  ナイトシフトは、強く圧力に依存する ( $\frac{dK}{dP} \approx +0.0095\%/kbar$ )。1 気圧のもとでのナイトシフトの温度依存性は、 $\frac{dK}{dT} \approx +0.0023\%/K$  である。これは、 $V_2O_3$  の金属相の磁性が、強く圧力に依存することを示している。高圧下では、ネール温度が 4.2 K 以下になっている可能性はありえる。現時点では、 $V_2O_3$  の金属相の基底状態は、反強磁性の可能性が高いと考える。

## 5-3) 金属-非金属転移について

$V_2O_3$  における、V原子の他の各種の原子(例えば、Sc, Ti, Cr, Fe, Zr, Al, Mgなど)による置換や、不定比化合物  $V_2O_{3+x}$  における研究から、 $V_2O_3$  の金属相を極低温まで安定にするのは、Tiによる置換と、不定比性 ( $V_2O_{3+x}$ ) のみである。他は、いずれも非金属相を安定にする。これらの結果は、不純物の価数やイオンの半径、電子濃度といったものが、 $V_2O_3$  の金属-非金属転移を左右する重要な因子ではないことを示唆している。図3は、 $Cr^{3+}$  の置換及び  $Ti^{3+}$  の置換と圧力の間には、 $Cr^{3+}$  の置換は負の圧力に、 $Ti^{3+}$  の置換は正の圧力に、各々対応するという経験則を示している。圧力の関数として12の図3のような状態

図は、Mottによって初めて提唱されたものである。

Mottは、金属-非金属転移を電子相関の立場からと

らえ、その後、Hubbardにより、Mott-Hubbard

Hamiltonianの形でこの仮説は定量的に取り扱われ

た。このモデルによると、格子の膨張あるいは縮小

が金属-非金属転移の重要な因子となり、この種の

金属-非金属転移はMott転移と呼ばれている。

McWhan等<sup>30)</sup>は、 $V_2O_3$ のPM-PI転移はMott転移の一例

であると提唱した。即ち、せまいバンドで電子相関

の強い系である $V_2O_3$ の金属相が、Crの置換による格

子の膨張によって、電子相関が重要な役割を果たす

絶縁体(Mott-Hubbard Insulator)に転移するという

ものである。

ここでは、PM-AFI転移を、金属相を安定にする  
次の三つの場合について、格子定数の立場から考察  
する。

1) 高压下  $V_2O_3$  (26 kbar 以上)

2)  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  系

3)  $V_2O_{3+x}$  系

図30は、これから三つの場合について、室温での格子  
定数の組成あるいは圧力による変化を示したもので  
ある。格子定数の組成あるいは圧力による変化は、  
三つの場合で各々異なっており、以下の様になる。

1) 高压下  $V_2O_3$

圧力の増加と共に、 $a$ 軸は縮小し、 $c$ 軸はほと

んど変化しないかむしろ膨張する傾向にある。

体積は減少する。

2)  $(V_{1-x}T_x)_2O_3$  系

組成  $x$  の増加に伴い、 $a$  軸は膨張し、 $c$  軸は縮少する。また、体積は増加する。

3)  $V_2O_3+x$  系

組成  $x$  の増加に伴い、 $a$  軸、 $c$  軸共縮少する。

従って、体積もまた減少する。

$V_2O_3$  の非金属相は、金属相よりも体積が大きく、圧力により金属相が安定になるのは当然と言える。加

圧を体積減少と考えると、 $V_2O_3+x$  系では、 $x$  の増加

に伴い体積は減少するから、金属相が安定になるの

は体積減少によると考えられるが、 $(V_{1-x}T_x)_2O_3$  系で

は、 $x$  の増加に伴い体積は増加し、図 3 に示さる

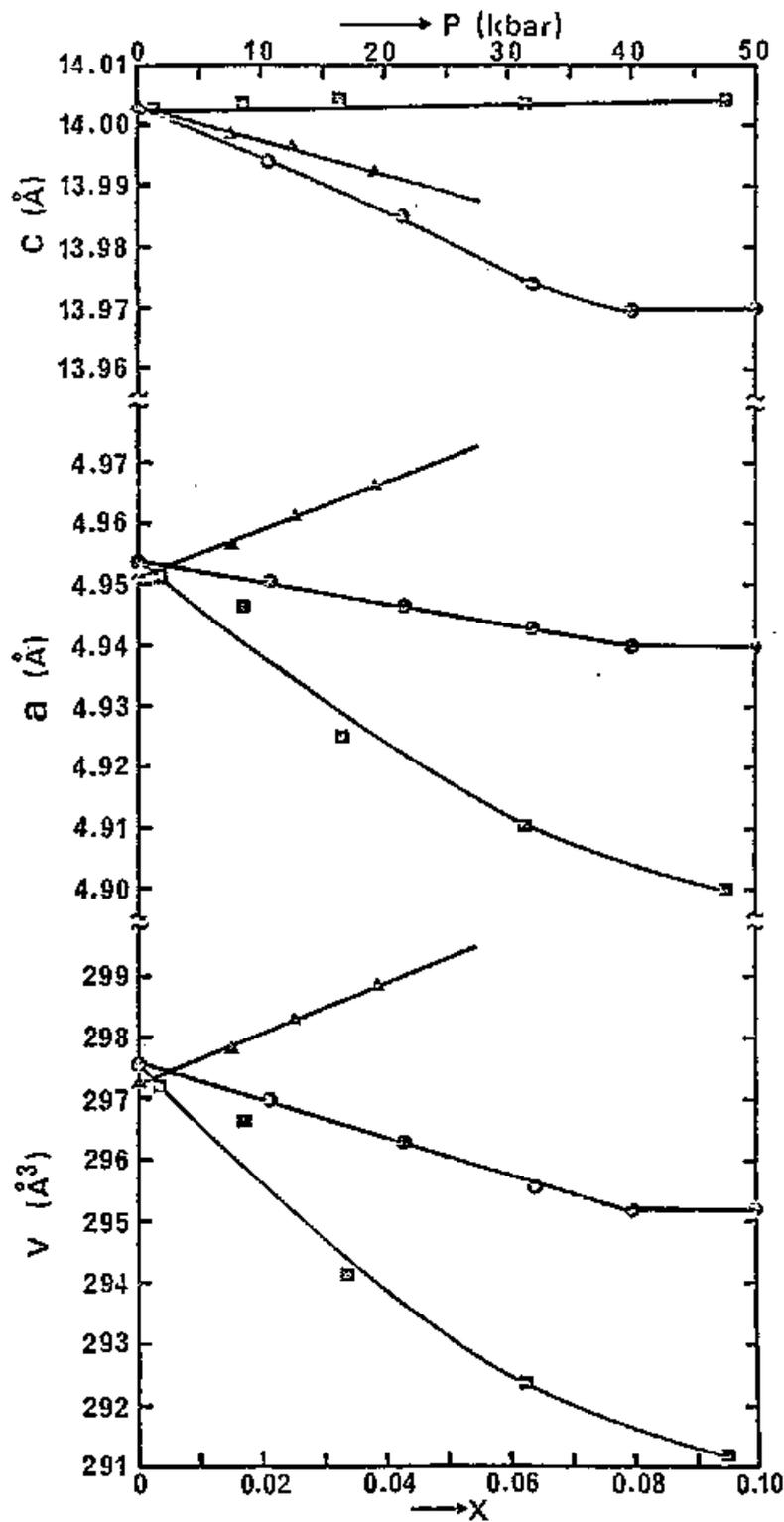


図 30.  $V_2O_{3+x}$ ,  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  及び加圧下  $V_2O_3$  の組成及び圧力に対する格子定数の変化の比較  
 ● :  $V_2O_{3+x}$  系  
 ▲ :  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  系 (Ref. 30 系)  
 ■ : 加圧下  $V_2O_3$  (Ref. 22 系)

様な  $Ti^{3+}$  の置換と加圧との対応は、体積に関しては意味をもちない。そのためには、金属-非金属転移の重要な因子は何か。

$V_2O_3$  と同じ結晶構造 ( $\alpha$ -コランダム型) をもつ  $Ti_2O_3$  は、室温で半導体であるが、 $400 \sim 600$  K で、結晶の対称性は変化しつゝ、大きな  $\rho$  比の増加を伴い、金属へ転移する<sup>54)</sup>。この転移については、バンド構造から次の様に理解されている。図31 (a)、(b)、(c) は、各々、 $Ti_2O_3$  の結晶構造及び結合軌道、室温でのバンド模型を示す<sup>55)</sup>。一般に、 $M_2O_3$  型コランダム構造の酸化物において、遷移金属 M は酸素のつくろい面体サイトにあり、結合軌道は、C 軸方向の二つの最近接 M 原子に向いた結合軌道  $A_{1g}$  と C 面内の三

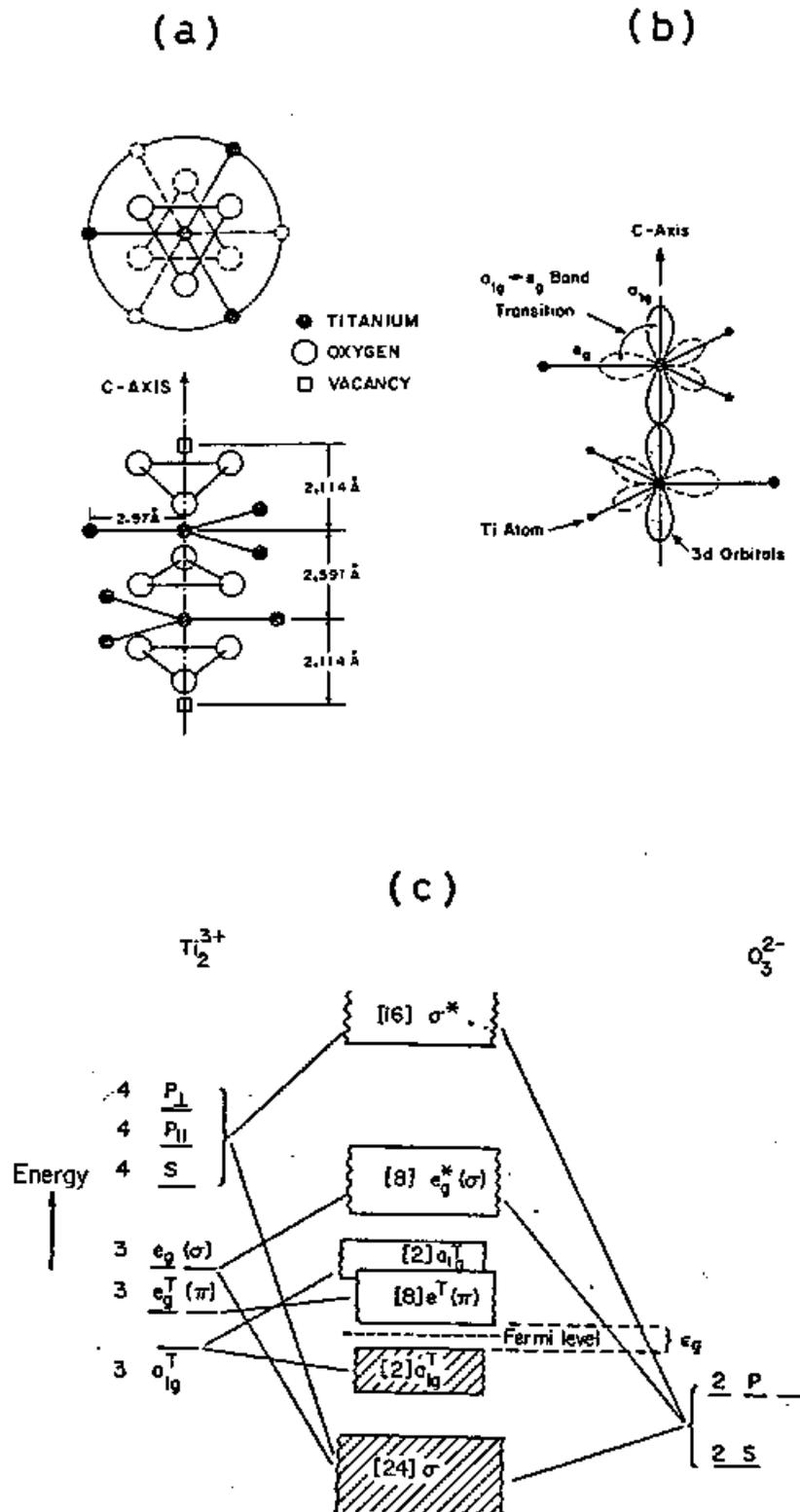


図 31.  $Ti_2O_3$  の結晶構造 (a)、結合軌道 (b) 及びバンド構造の模式図 (c)

の最近接M原子に向いた結合軌道  $e_g$  にわかぬ。こ  
 れらは、各々、 $a^T$  バンドと  $e^T$  バンドを形成する。酸  
 素による Trigonal field から考えて、 $e_g$  が小だと、 $A_{1g}$   
 軌道の方がより安定で、 $a^T$  バンドの方が  $e^T$  バンドよ  
 りもエネルギー的に低い。 $a^T$  バンドと  $e^T$  バンドの相  
 対的エネルギー関係は、 $c/a$  比に依存し、 $c/a$  比が小  
 であらばあるほど、 $a^T$  バンドの方がエネルギー的に  
 低くなる。Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> において、Ti<sup>3+</sup> は  $d^1$  であるから、室  
 温では、より低い  $a^T$  バンドは満たさぬでいて (図31  
 (c))、半導体であるが、400 ~ 600 K で  $c/a$  比が増加  
 し、 $a^T$  バンドと  $e^T$  バンドが重なるようになり、金属  
 的となると解釈される。一方、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、室温で、図  
 32 (a) の挿入図に示すように、他の M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 型化合物に

比して異常に大きい $\chi_m$ をもち、しかも金属的である。このことは、 $e^T$ バンドと $a^T$ バンドが重なっていることを示している。図32(b)は、 $V_2O_3$ の室温でのバンド模型である。McWhan等<sup>30)</sup>は、 $V_2O_3$ の $T_{t2}$ における過渡状態から局在状態への転移は主に $e^T$ バンドで起こり、それが $a^T$ バンドにおける局在化を誘起すると示唆した。即ち、 $V_2O_3$ は室温で金属的で、両方のバンド( $e^T$ 及び $a^T$ バンド)は部分的に満ちている(図32(b))。温度上昇に伴い、 $a^T$ バンドはほとんど空であるから、電子の熱励起は、 $a^T$ 電子の数を増加させ、代わりに $e^T$ 電子は減少する。これはまた、 $c$ 軸方向の結合を強め( $c$ 軸の縮小)、 $c$ 面内での結合を弱める( $a$ 軸の膨張)。従って、図32(a)に示すよ

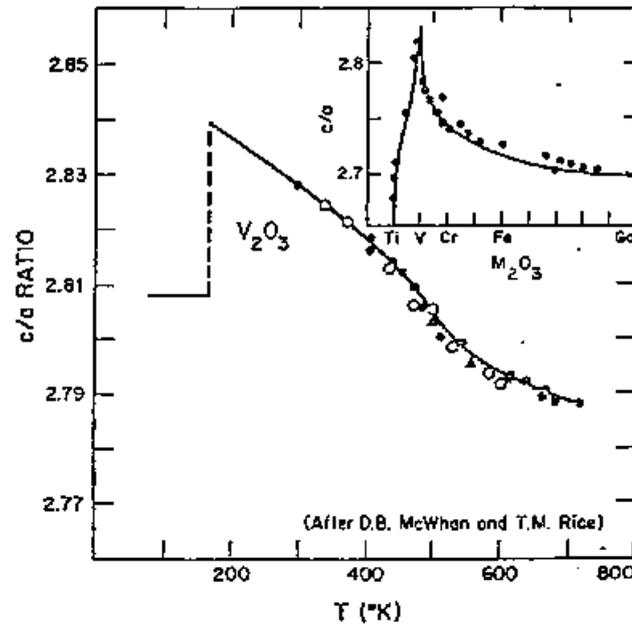
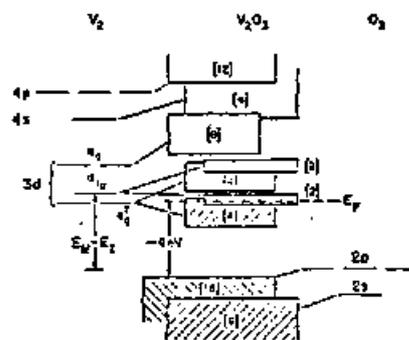


図 32. (a)  $V_2O_5$  における  $c/a$  比の温度変化 (Ref. 55 より)  
挿入図は  $M_2O_3$  型化合物の室温での  $c/a$  を示す。



SCHEMATIC ENERGY BANDS for RHOMBOHEDRAL  $V_2O_5$

(b)  $V_2O_5$  のバンド模型 (Ref. 55 より)

うに、 $c/a$ 比は温度上昇と共に減少する。 $c/a$ が減少するにつれ、 $C$ 面内での $V^{3+}-V^{3+}$ 距離は臨界距離に近付き、 $e^T$ バンドの narrowing をひきおこし、この $e^T$ バンドの narrowing により、遍歴状態から局在化 $1E$ 状態に $T_{t2}$ で転移するというものである。このPM-PI転移における $C$ 面内での $V-V$ 距離の重要性は、金属相での $a$ 軸と $c$ 軸の温度変化が逆であることを考慮すると、PM-AFI転移における $C$ 軸方向の $V-V$ 距離の重要性を暗示している。 $C$ 軸方向の $V-V$ 距離は $C$ 軸の長さに反映される。そこで、次に、PM-AFI転移を $C$ 軸の面から検討してみる。

図5は、 $V_2O_{3+x}$ 系における格子定数の温度変化を示している。全ての試料において、 $a$ 軸は温

度下降と共に縮小し、C軸は温度下降と共にほぼ直線的に膨張する。x=0.00及び0.020の試料は、PM-AFI転移を各々160 K及び80 Kで起こし、転移直前のC軸の長さは、両試料においてほとんど等しく、約 $14.012 \text{ \AA}$ である。一方、x=0.045及び0.062の試料は、PM-AFI転移を極低温まで示さず、T=0に外挿したところの試料におけるC軸の長さは、 $14.012 \text{ \AA}$ よりもずっと短い。これらの結果は、それ以下Eと系は金属相のままであるC軸の臨界値が存在することを示唆している。上述の、 $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ 系と $V_2O_{3+x}$ 系の室温での格子定数の組成変化において共通なのは、組成xの増加によるC軸の縮小である。従って、 $V_2O_{3+x}$ 系におけるC軸の臨界値の存在

という仮定が、 $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ 系においてあまり適用できると期待される。図5中の一点鎖線は、 $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ における $x = 0.04$  (○印) 及び $x = 0.055$  (□印)の試料のC軸の温度変化を示したものである。こゝからは、室温での両試料のC軸の値と、McWham等の報告<sup>30)</sup>による $x = 0.04$ の試料の室温でのC軸の熱膨張係数 $-5.6 \times 10^{-6} K^{-1}$ を使って、計算より求めた結果である。こゝで、熱膨張係数は、温度、組成によって変化しなると仮定した。結果として、 $x = 0.04$ の試料においては約60 Kで $V_2O_3+x$ 系で観測された臨界値に到達し、 $x = 0.055$ の試料の場合は絶対零度でさえもこの臨界値に達しない。こゝからは、 $x = 0.04$ の試料は約60 KでPM-AFI転移をおこし、 $x = 0.055$ の試料

はずっと金属相のままであることを予測させる。この予測は、 $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  系で実測された結果と一致している。

以上から、 $V_2O_3+x$  系と  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  系において、組成  $x$  の増加による  $T_{c1}$  の減少は、両系において共通である  $x$  の増加による  $c$  軸の縮小と密接な関係があり、更に、両系に共通な  $c$  軸の臨界値が存在して、それ以下では、系は金属相が安定で、臨界値を越すと、系は AFI 相へ転移すると言える。加圧の場合、 $V_2O_3+x$  系及び  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  系と同様、 $T_{c1}$  は減少するが、 $c$  軸はむしろ膨張し、上述の仮定が適用できそうにないが、加圧下での格子定数の温度変化についてのデータをまとめるので何とも言えない。

一方、非金属相を安定にする  $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$  系の場合  
は、 $V$  による置換や酸素過剰による不定比性が金属  
相の電気的性質にそれほど影響を及ぼさないのに対  
して、 $Cr$  による置換は金属相の電気抵抗を高める。  
従って、 $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$  系の場合は、PM-AFI 転移に関  
する他のより重要な因子が存在するように見える。

#### 5-4) 状態図について

物質がどのようにして遍歴型金属から局在化して  
絶縁体に転移するのかという問題は、固体物性の上  
で、主要な研究課題となっている。序論でも述べた  
ように、Mott は、その原因を電子の相関に求めた。  
遷移金属の場合、 $d$  軌道が固体内でも原子内に集中

した振幅をもつ縮退したせまいバンドをつくり、原子内のクーロン及び交換相互作用が運動エネルギーに比して比較的大きいため、電子相関がその磁性の問題とも関連して重要となってくる。このモデルは Hubbard<sup>18)</sup> により理論的に取り扱われた。これは、異なる原子に属する局在軌道の間のとがうつり積分を与えることによりバンド構造を指定し、同一原子内の二電子の間のクーロン及び交換相互作用を取り入れ、異なる原子に属する電子間の相互作用は無視するもので、ハミルトニアンは、局在軌道の縮退のない場合には

$$H = \sum_{ij} \sum_{\sigma} t_{ij} a_{i\sigma}^{\dagger} a_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$$

縮退を考慮すると

$$\mathcal{H} = \sum_i \sum_j \sum_{nm} t_{ij}^{nm} a_{imo}^+ a_{jmo} + \sum_i \sum_{nm} U_{nm} n_{ino} n_{imot} \\ - \sum_j \sum_{nm} J_{nm} n_{ino} n_{jmo} \quad (J_{nm} = 0)$$

で与えられる。こゝらの式は、定性的には、電子間相互作用によつて電子が避け合う相関効果を考えたもので、簡単のため軌道縮退のない場合を考えると、互いに平行なスピンをもち、 $E$ 電子はパウリ原理のため同一原子内に入りなからこの間の相互作用はなく、反平行スピンの電子対が同一原子に入ったときだけ、相互作用エネルギーが上がる。  $U/t$  が小的时候は、相関効果はあまり重要でないが、それが大きくなると、 $E$ とえ運動エネルギーが上がっても電子が互いに避け合つて近づく方がエネルギー的に有利になることを示す。このハミルトニアンが

り期待される状態図を図33に示す。即ち、 $U/t$ の大きいところでは、バンドはフェルミ準位の上下にバンドギャップ $U$ で分離し、これは局在状態で、常磁性絶縁体相 (PIあるいはI) である。 $U/t$ が次第に減少してゆくと、上下のバンドはフェルミ準位に互いに近付き、 $U/t$ のある値でバンドギャップは零になり、以下バンドは重なり合っただけになって金属状態が実現される。金属-絶縁体転移は、バンドギャップが零になる所で生じる。また、基底状態は、 $U/t$ の小さい所では常磁性金属相 (PMあるいはM)、 $U/t$ の大きい所では反強磁性絶縁体相 (AFI) で、両者の間には、一般に (反) 強磁性金属相 (FMまたはAFM) が入ることが多いとされている。

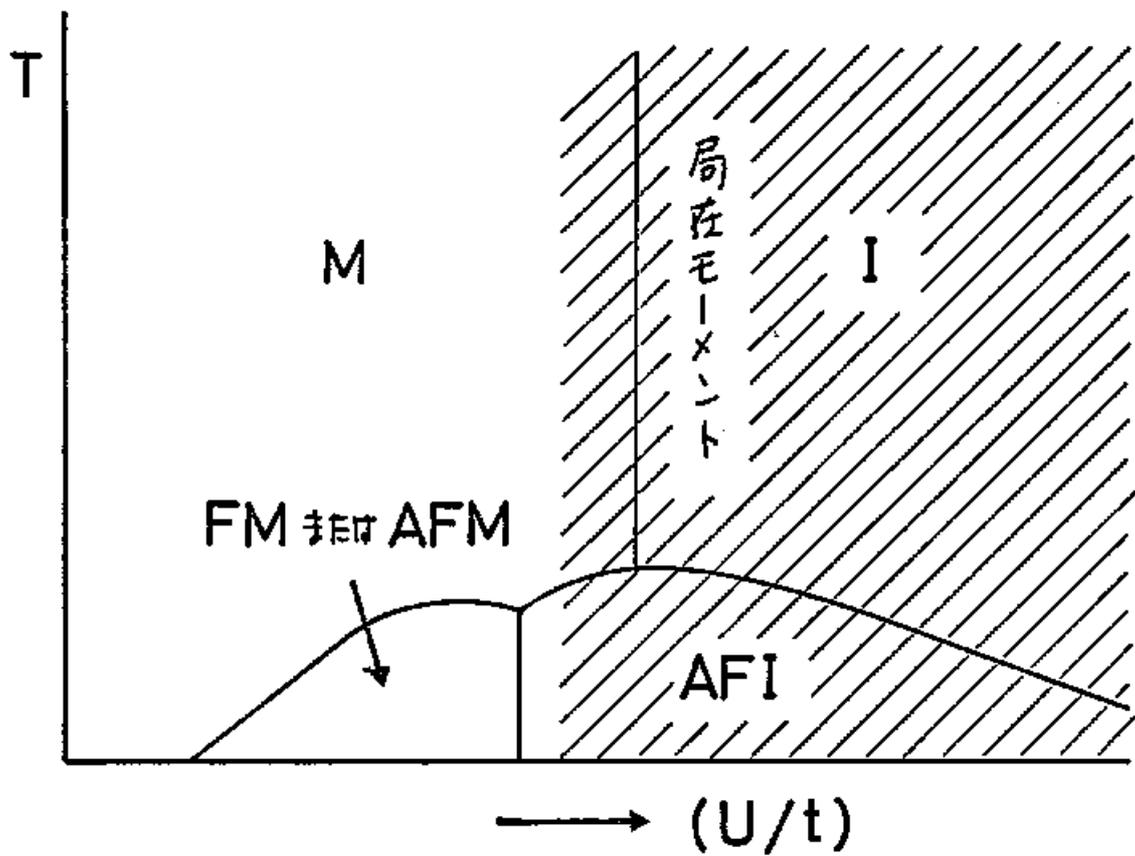


図 33. Hubbard ハミルトニアンの期待される状態図

M: 常磁性金属相

I: 常磁性非金属相

AFI: 反強磁性非金属相

(A)FM: (反)強磁性金属相

$V_2O_3$  に関して得られた状態図と、Hubbard Hamiltonian  
より期待される状態図とを比較してみよう。図3は  
 $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$  系及び  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  系と圧力変化より得ら  
れた状態図である。この状態図は、Hubbard Hamiltonian  
より期待される状態図(図33)と、反強磁性金属相  
の存在を除けば、本質的に類似している。 $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$   
系においては、本研究により、反強磁性金属相が存  
在することが確認された。図34は、本研究において  
得られた  $V_2O_{3+x}$  系及び  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  系の状態図と、  
McWham等の研究による  $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$  系と  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  系  
及び圧力効果より得られた状態図(図3)とをまとめ  
示す。これらの状態図と、Hubbard Hamiltonian より  
期待される状態図とは、各相(常磁性絶縁体相、常

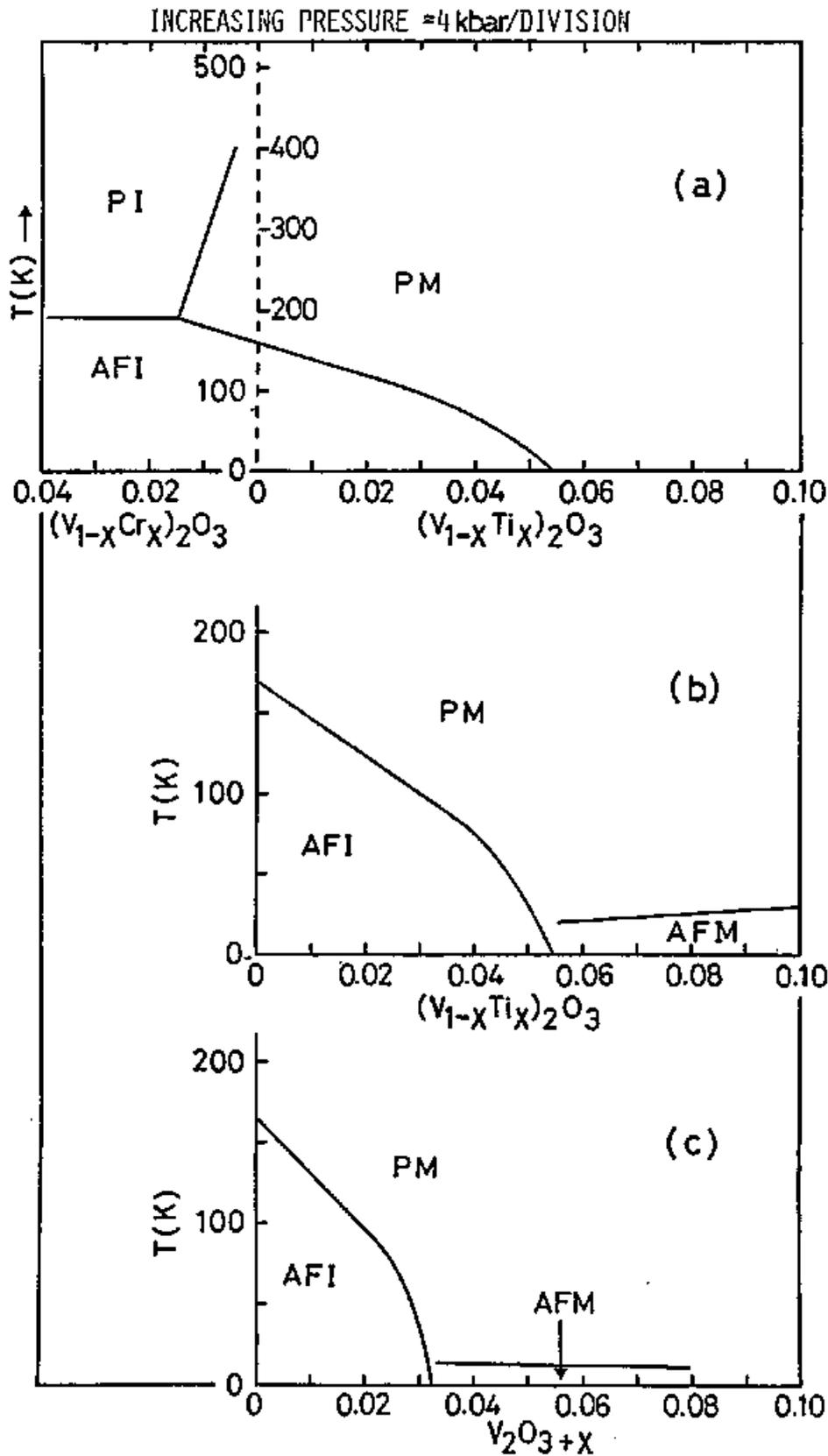


図 34. 本研究において得られた、 $V_2O_3+x$  (c) 及び  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  (b) 系の状態図と代表的状態図 (a) との比較。

AFM 相の存否に注目

磁性金属相、反強磁性絶縁体相、反強磁性金属相) の存在など、全く類似している。Hubbard Hamiltonian における電子相関のパラメータ  $U/t$  は、一般に、体積あるいは原子間距離 (よみか、圧力  $P$ ) に対応する。 $V_2O_{3+x}$  系において、体積は  $x$  の増加と共に減少するから、 $x$  の増加は  $P$  の増加 ( $U/t$  の減少) に対応し、(よみか、 $x$  の大きい所 ( $U/t$  の小さい所) で反強磁性金属相が出現し、期待される状態図 (図 33) との対応関係がある。 $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  系においては、 $x$  の増加と共に体積は増加するから、体積における対応関係は逆に意味をなすが、5-3 で述べた様に  $C$  軸の長さ  $a$  をパラメータにとれば、 $V_2O_{3+x}$  同様に  $x$  の増加と共に  $C$  軸の長さは減少し (よみか、 $U/t$

の減少に対応する)、 $x$ の大きい所 ( $U$ の小さい所) で反強磁性金属相が出現して、図33の状態図と対応する。 $V_2O_{3+x}$ 系及び  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ 系において見いだされた金属相の反強磁性状態については、果して、 $V_2O_3$ の金属相のもつ本質的なもの(基底状態)か又は不定比性に伴う  $V^{4+}$  や不純物  $Ti$  により誘起されたものか、という問題がある。 $V_2O_{3+x}$ 系においては、ネール温度は組成にあまり依存せず(組成  $x$  の増加により  $T_N$  は少し下がる)、反強磁性状態は、 $V_2O_3$ の金属相の基底状態と考えらる。  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ 系の場合には、ネール温度は組成  $x$  に強く依存し、しかも、 $x$  の増加と共に上昇する傾向にある。最近の研究<sup>51)</sup>によると、 $Ti$ の濃度がもっと多い領域 ( $x=0.4 \sim 0.7$ )

では、その磁性はミットマクネティズムと考えられ、  
 $\text{Ti}_2\text{O}_3$  側に近い領域ではスピングラス状態が出現する  
(図35)。この様に、 $(\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_3$  系にみられる反強  
磁性状態に関しては、事情はもっと複雑であるが、  
 $x=0$  へ外挿した  $T_N$  は、だいたい 10 K 近くになり、  
これはまた、 $\text{V}_2\text{O}_3$  の金属相の基底状態は反強磁性で  
あることを暗示している。  $(\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_3$  系において、  
 $\text{Ti}$  による置換は、金属-非金属転移を抑えると共に、  
 $T_N$  を増長する様に働いている。

次に、電子相関の強い系での磁性であるが、一般  
に、 $U/t$  の大きい所(絶縁体相)では、図33に示す  
ように、局在モーメントが存在すると考えられ、事  
実、 $\text{V}_2\text{O}_3$  に関しても絶縁体相では存在する。問題は

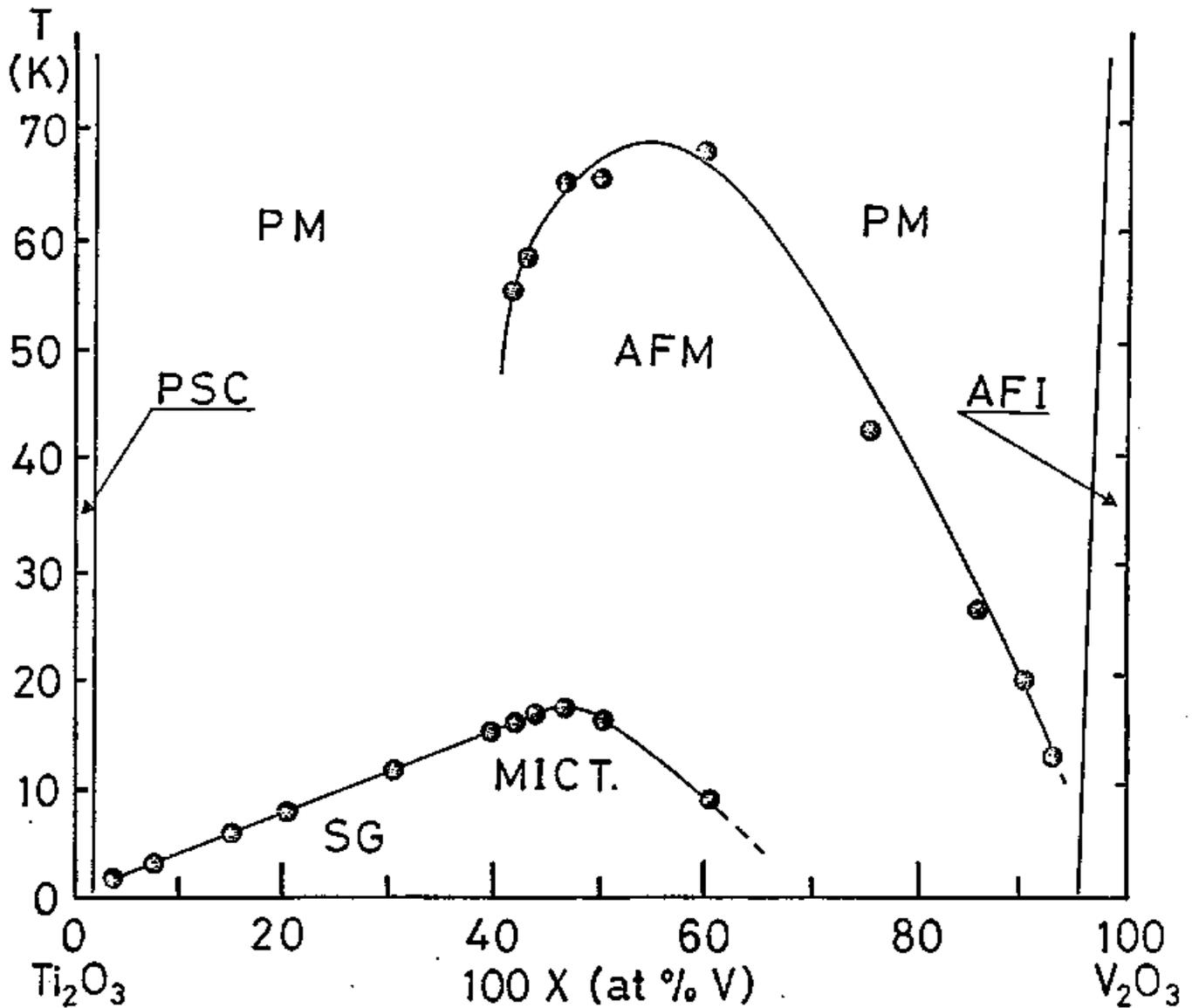


図35.  $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$  系の状態図 (Ref. 51より)

SG : スピングラス

MICT: ミクトマグネティズム

PSC : 常磁性半導体相

PM : 常磁性金属相

AFI : 反強磁性非金属相

AFM : 反強磁性金属相

金属相の磁性である。これに関しては、古くから、(反)強磁性遷移金属に対する「遍歴モデルか局在モデルか？」という磁性の中心問題として、今もなお多くの実験及び理論的研究がなされていく。本研究において明らかになった  $V_2O_3$  の金属相の示す磁性は、5-1 で述べた様に、守屋理論(温度によるエネルギーの誘起)で説明される。守屋理論は、(反)強磁性遷移金属の磁性を spin fluctuation の動的取扱いにより説明しようとするもので、図33に示す状態図の金属相(M)のもつ磁性を取扱ったものである。

以上から、本研究で得られた状態図(図34)は、Hubbard Hamiltonian から期待される状態図の一例である(従って、 $V_2O_3$  の金属-非金属転移は、Mott 転移

の一例である)と結論するには、まだ多くの研究が必要であるが、本研究における結果は、少なくとも、その可能性を高めたと言える。

## 結語

本研究を遂行するにあたり、長期間絶えず御指導を頂いた可知祐次教授、小菅皓二助教授に、心からお礼申し上げます。トルク測定、メスバウアー測定で御指導を頂き、色々と協力して下さった京都大学化学研究所の高田利夫教授、新庄輝也助教授、村中重利博士並びに研究室の皆様、NMR測定において御指導と御尽力を頂いた東京大学物性研究所の安田弘志助教授、西原弘訓博士並びに研究室諸兄に対し、厚く謝意を表します。又、有益な助言と励ましを頂いた京都大学理学部村尾剛助教授、京都大学化学研究所坂東尚周教授に御礼を申し上げます。最後に、日頃種々様々の協力を頂いた金相学研

宛室各員に対し、心から謝意を表す次第です。

References

1. E. Hoschek and W. Klemm, Z. anorg. allg. Chem. 242, 63 (1939).
2. G. Andersson, Acta Chem. Scand. 8, 1599 (1954).
3. S. Andersson and A. Magneli, Acta Chem. Scand. 8, 1641 (1957).
4. S. Andersson and L. Jahnberg, Ark. Kemi. 21, 413 (1963).
5. K. Kosuge, T. Takada and S. Kachi, J. Phys. Soc. Japan 18, 318 (1963).
6. K. Kosuge, J. Phys. Chem. Solids 28, 1613 (1967).
7. A. D. Wadsley, Nonstoichiometric Compounds, ed. Mandelcorn Academic Press (1964).
8. F. Aebi, Helv. Chem. Acta 31, 8 (1948).
9. T. Katsura and M. Hasegawa, Bull. Chem. Soc. Japan 40, 561 (1967).
10. K. Kawashima, K. Kosuge and S. Kachi, Chem. Letters, 1131 (1975).
11. M. F6ex, CR Acad. Sci. 223, 1126 (1946).
12. E. J. Morin, Phys. Rev. Letters 3, 34 (1950).
13. S. Kachi, K. Kosuge and H. Okinaka, J. Solid State Chem. 6, 258 (1973).
14. J. B. Goodenough, Magnetism and the Chemical Bond, John Wiley and Sons, New York (1963).
15. D. Adler and H. Brooks, Phys. Rev. 155, 826 (1967).
16. J. C. Slater, Phys. Rev. 82, 538 (1951).
17. N. F. Mott, Phil. Mag. 6, 287 (1961).

18. J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A276, 238 (1963); A281, 401 (1964).
19. E. D. Jones, Phys. Rev. 137, A978 (1968).
20. P. D. Dernier, J. Phys. Chem. Solids 31, 2569 (1970).
21. P. D. Dernier and M. Marezio, Phys. Rev. B2, 3771 (1970).
22. D. B. McWhan and J. P. Remeika, Phys. Rev. B2, 3734 (1970).
23. H. Yasuoka, K. Motoya and Y. Nakamura, AIP Conf. Proc. No. 10, 1411 (1973).
24. T. Shinjo and K. Kosuge, J. Phys. Soc. Japan 21, 2622 (1966).
25. R. M. Moon, Phys. Rev. Letters 25, 527 (1970).
26. J. Feinleib and W. Paul, Phys. Rev. 155, 841 (1967).
27. D. B. McWhan, A. Menth and J. P. Remeika, J. de Physique 23, C1-1079 (1970).
28. D. B. McWhan, T. M. Rice and J. P. Remeika, Phys. Rev. Letters 23, 1384 (1969).
29. A. Jayaraman, D. B. McWhan, J. P. Remeika and P. D. Dernier, Phys. Rev. B2, 3751 (1970).
30. D. B. McWhan, A. Menth, J. P. Remeika, W. F. Brinkman and T. M. Rice, Phys. Rev. B7, 1920 (1973).
31. R. I. Beecroft and A. Swenson, J. Phys. Chem. Solids 15, 234 (1960).
32. A. Jayaraman, Phys. Rev. 137, A179 (1965).
33. M. Nakahira, S. Horiuchi and H. Ooshima, J. Appl. Phys. 41, 836 (1970).
34. D. B. McWhan, A. Menth and J. P. Remeika, J. de Physique (Paris) 31, C-1079 (1971).

35. A. C. Gossard, D. B. McWhan and J. P. Remeika, Phys. Rev. B2, 3762 (1970).
36. A. L. Kerlin, H. Nagasawa and D. Jerome, Solid State Commun. 13, 1125 (1973).
37. W. F. Brinkman and T. M. Rice, Phys. Rev. B2, 4302 (1970).
38. K. Nagasawa, Y. Bando and T. Takada, Jap. J. Appl. Phys. 8, 1262 (1969); 9, 407 (1970).
39. A. Heidemann, Z. Phys. 238, 208 (1970).
40. M. Birr, A. Heidemann and B. Alefeld, Nucl. Instrum. Meth. 95, 435 (1971).
41. B. Alefeld, Kerntechnik und Atompraxis 14, 15 (1972).
42. D. B. McWhan, J. P. Remeika, J. P. Maita, H. Okinaka, K. Kosuge and S. Kachi, Phys. Rev. B7, 326 (1973).
43. G. K. Wertheim, J. P. Remeika, H. J. Guggenheim and D. N. E. Buchanan, Phys. Rev. Letters 25, 94 (1970).
44. S. Muranaka and T. Takada, J. Solid State Chem. 14, 291 (1975).
45. A. C. Gossard, J. P. Remeika, T. M. Rice, H. Yasuoka, K. Kosuge and S. Kachi, Phys. Rev. B9, 1230 (1974).
46. A. C. Gossard, F. J. DiSalvo, L. C. Erich, J. P. Remeika, H. Yasuoka, K. Kosuge and S. Kachi, Phys. Rev. B10, 4178 (1974).
47. M. Rubinstein, Phys. Rev. B2, 4731 (1970).
48. A. Heidemann, K. Kosuge and S. Kachi, Phys. Stat. Sol. (a)35, 481 (1976).
49. A. Heidemann, K. Kosuge, Y. Ueda and S. Kachi, Phys. Stat. Sol. 39, K37 (1977).

50. D. B. McWhan and T. M. Rice, Phys. Rev. Letters 22, 887 (1969).
51. J. Dumas and C. Schlenker, J. Magn. Magn. Mat. 7, 252 (1978).
52. H. Kuwamoto, H. V. Keer, J. E. Keem, S. A. Shivashankar,  
L. L. Van Zandt and J. M. Honig, J. de Physique C-4, 35 (1976).
53. T. Moriya, Solid State Commun. 26, 483 (1978).
54. R. E. Newnham and Y. M. de Haan, Z. Krist. 117, 235 (1962);  
S. C. Abrahams, Phys. Rev. 130, 2230 (1963).
55. J. B. Goodenough, Progress in Solid State Chem., H. Reiss,  
Vol. 5, p. 145, Pergamon New York, (1971).