

氏名	上田寛 うえだ ゆたか
学位の種類	理学博士
学位記番号	理博第 595 号
学位授与の日付	昭和 54 年 9 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科・専攻	理学研究科化学専攻
学位論文題目	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

論文調査委員 (主査) 教授 可知祐次 教授 高田利夫 教授 辻川郁二

論文内容の要旨

V_2O_3 には加熱により、170K 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 450K 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し、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。

申請者は V_2O_3 に関連して酸素過剰の不定比化合物 V_2O_{3+x} 、及び V を Ti で一部置換した $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ 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。

1. 金属イオン空格子の存在による酸素過剰な V_2O_{3+x} では $X=0.033$ までは金属絶縁体転移が存在し、 X と共に転移点は 170K 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 10K 以下になると反強磁性になる。また 450K 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 10K 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 80K あたりで極大値をとり以後減少して 10K 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遍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。

論文審査の結果の要旨

NiO, MnO のように「3d 電子の不完全殻を有する遷移金属の化合物は何故絶縁体であるか」は Verwey, de Boer, Mott 以来固体物性の興味の一つの中心であった。この間 Mott によって電子相関を考慮に入れることがこの問題を解く鍵であることが指摘された。1949年 Morin が VO_2 , V_2O_3 において圧力、温度の変化によって金属絶縁体転移が誘起されることを発見して以来これらの物質の転移の研究は理論的には Mott を中心とし、実験的には Bell 研究所の McWhan らによって広範且つ精力的な研究が行われてきた。しかしながら多体問題の困難性、信頼すべき試料の合成が困難等の理由から理論実験共に未だ完全の域には達していない。

申請者はまず V_2O_{3+x} , $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ の二つの系を対象とし、これらの系の性格づけをするために、X 線、電気抵抗、帯磁率、Mossbauer 効果などの測定手段によりまず平衡状態図を決定した。その結果 V_2O_{3+x} では $X > 0.033$, $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ では $X > 0.055$ の領域ですべての温度で金属的になることを見出した。この結果を出発点とし NMR, 中性子非弾性散乱等によるさらに微視的な情報を得る実験を行なっている。

その結果 1.) 両系共金属状態の基底状態は反強磁性である。2.) 金属相 V_2O_{3+x} の V^{+3} ホストサイトは常磁性状態、反強磁性状態で殆んど局在磁気モーメントを持たない。これに反し不純物 V^{+4} ライクサイトは常磁性領域でキューリワイス則に従う局在モーメントを有している。反強磁性状態ではホストサイトの内部磁場は小さく 9 KOe , V^{+4} ライクサイトのそれは 58 KOe である。 $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ は $X > 0.055$ の領域において低温で完全な遍歴型反強磁性である。3.) 両系とも転移点においてキャリアーの濃度のみが指数関数的に変化する。4.) コランダム構造を有する V_2O_{3+x} , $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ において C 軸の長さに臨界値 $= 14.012 \text{ \AA}$ があり、C 軸がこの値より小であれば金属状態が安定である等の注目すべき実験事実を見出している。これらの結果は V_2O_3 系の金属絶縁体転移の研究に貴重な知見を加えたものであり、高く評価することができる。

参考論文 8 篇は種々のバナジウム酸化物の合成及び物性に関する研究であっていずれも労作である。

要するに申請者の論文は着実な実験によって、金属絶縁体転移の研究分野において貴重な知見を加えて

おり，この分野の進歩に寄与するところが多い。

よって，本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。