

V_20_3ナノ結晶の不純物誘起金属絶縁体転移

石渡, 洋一
佐賀大学大学院工学系研究科

<https://doi.org/10.15017/1866703>

出版情報：九州大学低温センターだより. 11, pp.2-8, 2017-03. 九州大学低温センター
バージョン：
権利関係：

V₂O₃ ナノ結晶の不純物誘起金属絶縁体転移

石渡洋一

佐賀大学大学院工学系研究科

1. はじめに

ある種の固体は温度や圧力をパラメータとして様々な相が示される。一次相転移の場合、ある相から別の相に移るにはエネルギーバリアを超える必要があって、パラメータの1サイクルの変化に対して一般にヒステリシスが出現する。ここにおけるバリアの形成は、一次相転移の始まりで生じる新相と旧相の界面の存在に由来すると考えられている [1]。また、結晶粒界や転位といった拡張欠陥にはバリアの高さを局所的に引き下げる働きがあって、相転移の始まりとなる新相の核生成は拡張欠陥で生じることになる [2]。一般のバルク体ではその大きさ故に拡張欠陥が不可避免的に含まれているが、それによって一次相転移が起き易くなっていると言うことができる。一方、理想的な完全結晶の場合、その物質本来がもつバリアの高さが十分に高ければ、一次相転移が完全に消失してしまうことが予想される。このサンプルの質を上げたことによる相転移の抑制は、ノンストイキオメトリックなサンプル等で見られるサンプルの質の低下による相転移の消失とは全く異なるものである [3, 4]。

結晶中に含まれる転位の数は、その結晶サイズをナノサイズにまで小さくすることでゼロにまで減少させることができる。転位が安定して存在するには、転位間で一定以上の距離を保つ必要があるためである [5]。また、ナノサイズの結晶では、そこに含まれる欠陥を比較的低温の熱処理によって取り除くことも可能である。従って、拡張欠陥が排除された高品質なナノ結晶ではバリア高さが全体で高いままとなることが予想される。実際、CdSe [6]、Si [7]、VO₂ [8, 9]のナノ結晶の一時相転移で、バルクに比べて著しいヒステリシス幅の増大が観測されている。

V₂O₃は約 160 K で一次の金属絶縁体転移 (MIT) を示す。MIT での抵抗率の変化の大きさは7桁以上におよぶ。高温相ではコランダム構造の常磁性金属 (PM) であり、低温相ではモノクリニック構造の反強磁性絶縁体 (AFI) である [10-12]。最近、我々のグループは約 10 nm の V₂O₃ ナノ結晶 (NCs) の合成に成功し、バルクの転移温度 (T_C) よりもはるかに低い温度であっても MIT が示されないという結果を得た [13]。続いて、我々は Cr を 1% ドープした V₂O₃ NCs を合成し、今度は基本的にバルクと同様の MIT を観測するに至った [14]。これらの結果から、V₂O₃ NCs では拡張欠陥が排除されているために MIT が抑制され、Cr が (拡張欠陥でなく) 点欠陥として働いて MIT が再現されたという一つの仮説が浮かび上がる。しかし、粒径が 10 nm 程度の微小な結晶では表面原子の全体に対する割合が大きくなるため、表面効果によって MIT が消失したという可能性も残される。

ドープした不純物は固体の相転移に影響を与えることが知られている。例えば、不純物濃度を高くして結晶内の不均一性が高まったとき、一次相転移がぼやけて不鮮明になることが起きる [15, 16]。また、不純物は一次相転移のバリア高さを上下させるといった報告も与えられている [17, 18]。しかし、一次相転移に与える不純物の役割を真に明らかにするには、より強い働きをもつ拡張欠陥を結晶から完全に排除することが求められる [19]。バルク体を用いては拡張欠陥の混入が避けられず、この条件を満たすことはできない。一方、高品質なナノ結晶は拡張欠陥を含まないため、一次相転移の不純物効果を調べるための最適な系となるはずである。ナノ結晶ではしばしば表面効果が問題になるが、数 10 nm の大きさをもつ結晶であれば表面の影響を無視することが可能になる。

本研究では一次相転移における不純物効果の解明に向けて、ノンドープ、Cr ドープ、Ti ドープ V_2O_3 NCs を合成し、それらの結晶構造、磁気特性、電子構造の温度依存性から MIT の発現を調べた [20]。Cr と Ti をドープした理由は以下の通りである。バルクの V_2O_3 では Cr または Ti のドーピングが、それぞれ低温 AFI 相と高温 PM 相を安定化し、 T_C の上昇と下降を導くように働く [10-12]。つまり、 V_2O_3 に対して対極の働きをする Cr と Ti のドーピングが MIT に及ぼす影響の共通点を見つけることで、不純物が一次相転移に対して普遍的にもつ役割を明らかにすることを目指した。

2. 実験

ノンドープと Cr ドープ V_2O_3 NCs は、目的の組成比になるように秤量した有機金属錯体 V(III)アセチルアセトナートと Cr(III)アセチルアセトナートを高沸点有機溶媒中で 320°C に保って熱分解させることで得られた [20]。合成時において 270°C を超えたあたりから数回の突沸が起きたので注意が必要であった。Ti ドープ V_2O_3 NCs の合成では Ti(IV)オキシアセチルアセトナートを用いるだけでなく、突沸を抑えるために試薬量の調整を行った。生成物はヘキサンとエタノールで数回の洗浄を行った後に、結晶性を高めるためにオレイルアミンとオレイン酸の混合溶液中でポストアニール (250°C 、5 h) を行った。最後にヘキサンとエタノールで洗浄を行って完成とした。

Cr と Ti のドープ量は Cr 量が非常に少ない一つのサンプルを除いて蛍光 X 線を用いて測定された。ここから V と Cr の有機金属錯体の投入量比と生成したナノ結晶における V と Cr のモル比の関係性を求めて、Cr 量が希薄なサンプルについても値を見積もった。磁化率測定は九州大学低温センターの MPMS SQUID 磁束計を用いた。5000 Oe の磁場中で温度は 10 から 220 K の範囲で 1 サイクル変化させた。X 線回折 (XRD) 測定は SPring-8 BL12B2 で行った。X 線の波長は 0.6530 \AA に設定した。XRD パターンのリートベルト解析には RIETAN-FP プログラムを用いた [21]。光電子分光 (PES) 測定は SAGA-LS BL13 で MB Scientific A-1 アナライザーを用いて行った [22]。入射光エネルギーは V $2p$ 吸収端の 527 eV にセットされた。このときフェルミ準位 (E_F) 近傍に位置する V $3d$ 成分に由来するシグナルが強められることになる [23]。Au フィルムのフェルミエッジの測定から実験系の全分解能は 300 meV と見積もられた。X 線吸収分光 (XAS) 測定は部分蛍光収量モードで KEK-PF BL16A で行った。ビームラインの分解能は約 0.2 eV に設定し、 $485\text{--}545 \text{ eV}$ の範囲の光子を検出した。本稿で示され

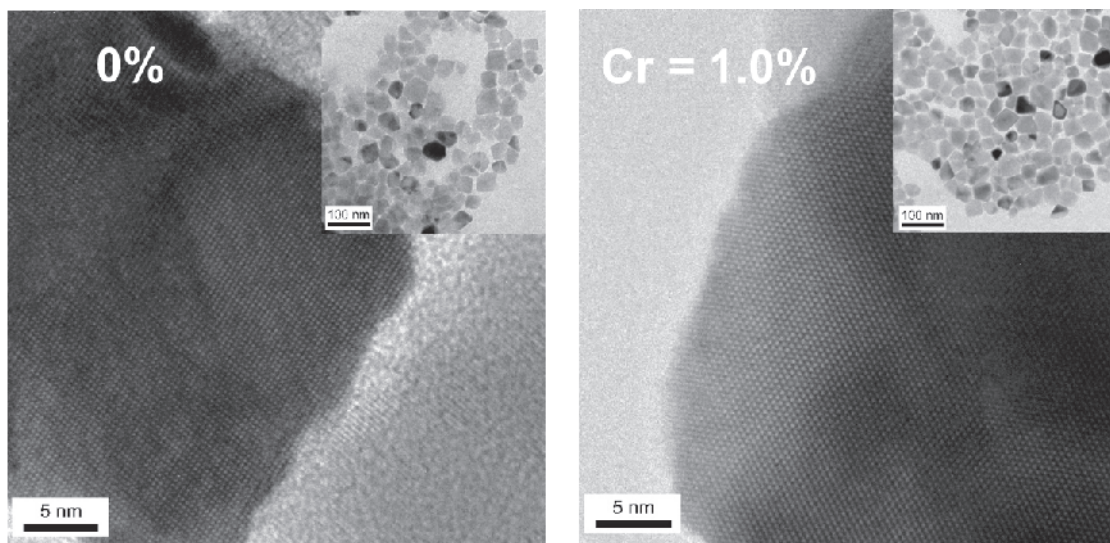


図 1. ノンドープおよび Cr (1.0%) ドープ V_2O_3 NCs の高分解能 TEM 像

る全てのデータは表面処理を行っていないナノ結晶サンプルから得られた。PES 測定ではナノ結晶表面に付着した有機分子の除去を行ったサンプルについても測定したが [24]、スペクトルの形と温度依存性に変化は出なかった。

3. 結果と議論

図 1 はノンドープと Cr (1.0%) ドープ V_2O_3 NCs の高分解能 TEM 像である。原子は結晶全体に渡って規則正しく並んでおり、拡張欠陥を含まない高品質なナノ結晶であることが分かる。結晶サイズは共に 30-50 nm 程度であって十分な大きさをもっており、表面効果の影響が小さいことが期待される。Ti ドープ V_2O_3 NCs では合成条件の変更のために、20 nm 程度の大きさとなった。

V_2O_3 の MIT では磁化率、結晶構造、電子構造が同時に変化する [10-12]。図 2 はノンドープ、Cr ドープ、Ti ドープ V_2O_3 NCs と比較のために用いたバルク V_2O_3 の磁化率の温度依存性である。各データは見やすくするために垂直方向にオフセットがかけてある。バルク V_2O_3 の磁化率はヒステリシスを伴ってある温度（降温時： T_L 、昇温時： T_H ）で急激な変化を示す。これは MIT に伴う反強磁性転移を示している [10-12]。一方、ノンドープと Cr (0.3%) ドープ V_2O_3 NCs では磁化率が温度の低下とともに単調に増加するのみであり、反強磁性転移の抑制が起きていることが分かる。これとは対照的に、Cr (>1%) ドープおよび Ti (>0.6%) ドープ V_2O_3 NCs ではバルクと同様に反強磁性転移と思われる磁化率の急激な変化が現れる。ただし、これらのヒステリシス幅はバルクと異なっている。顕著な例は Ti (0.6%) ドープ V_2O_3 NCs の場合で、そのヒステリシス幅 ($T_H - T_L$) は 100 K 近くまで達している。また、ヒステリシス幅は Cr ドープ、Ti ドープの双方において、ドーピング量の増加に伴って減少していく。ヒステリシス幅は高温相と低温相の間に位置するバリアの高さに関係する。従って、ノンドープと Cr (0.3%) ドープ V_2O_3 NCs ではバリアの高さが十分に高くなっており、高温 PM 相が準安定状態として測定の最低温まで維持されたものと考えられる。一方、不純物はバリアの高さを引き下げるように作用し、一定量以上のドーピングをしたときに相転移が現れるようになったと理解することができる。

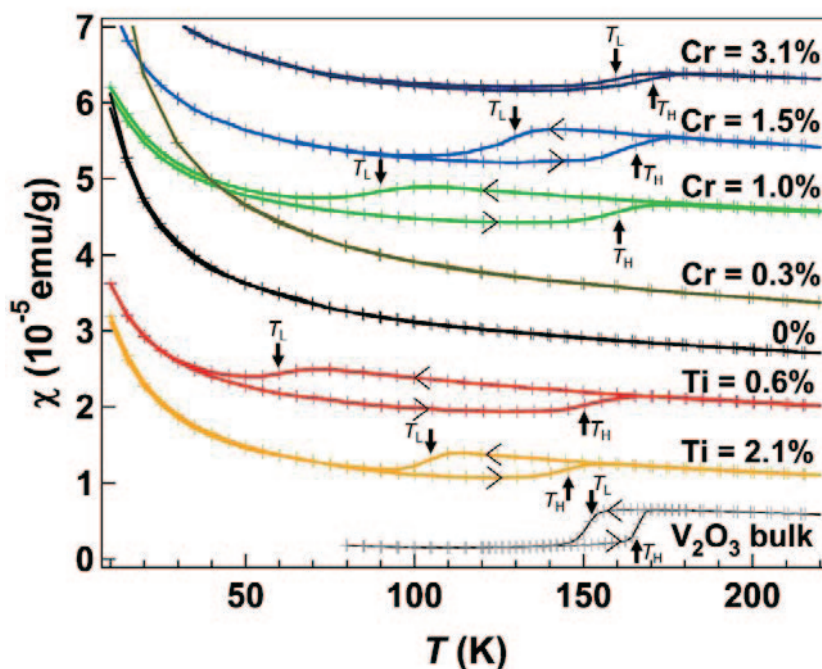


図 2. ノンドープ、Cr (0.3, 1.0, 1.5, 3.1%) ドープ、Ti (0.6, 2.1%) ドープ V_2O_3 NCs の磁化率

図2において T_L が T_H に比べて不純物量に対する変化が大きくなっている。このことは、高温の T_H では相対的に大きな熱エネルギーが与えられて、バリアの高さに影響されにくくなっているとして理解される。従って、 T_H はナノ結晶の T_C を比較的よく示していることが期待される。 T_H はCrまたはTiドーパ量の増加で僅かながら増大または減少する傾向が見られる。このことはバルクでCrまたはTiをドーパしたときの結果と一致し [10-12]、ナノ結晶においてCrとTiがVサイトをきちんと置換していることを示していると考えられる。

続いて、構造転移の発現を調べるために、ノンドーパ、Cr (1.0%)ドーパ、Ti (2.1%)ドーパ V_2O_3 NCs に対してXRD測定を行った。図3はそれぞれのサンプルに対する298 Kと32 KのXRDパターンとリートベルト解析結果である。298 Kのパターンは全てバルクの高温PM相と同じコランダム構造でフィットされた。32 Kのパターンはノンドーパサンプルではコランダム構造のままであり、CrとTiドーパサンプルではバルクの低温AFI相と同じモノクリニック構造であることが示された。従って、ナノ結晶においても構造転移が反強磁性転移と相関して起きることが分かる。

不純物ドーパ V_2O_3 NCs の高温相と低温相がそれぞれ金属と絶縁体であることを確かめるために、価電子帯のPES測定を行った。ここで金属と絶縁体の区別は E_F における有限の状態密度の存否によって調べられるが、測定エネルギー分解能に比べて絶縁体相におけるバンドギャップの大きさが小さいときには両者の見極めが困難になる。バルク V_2O_3 の軟X線と硬X線PESでは [25, 26]、PM相において E_F 近くに準粒子ピークが明瞭に出現すること、AFI相においてそれが消失することが示されたので、準粒子ピークの存否によっても金属と絶縁体を区別することができる。一方、準粒子ピークの数eV程度高結合エネルギー側に存在する下部ハバードバンドは金属相と絶縁体相であまり変化しない。図4はCr (1.0%)ドーパ V_2O_3 NCs のPESスペクトルである。それぞれ降温過程と昇温過程を示しており、約1.5 eVに位置するピークで強度を合わせてある。バルクの結果と解釈を参考にすれば [25, 27]、温度に無関係な約1.5 eVのピークは $V 3d e_g^*$ 下部ハバードバンド、相対的に高い温度(降温過程: 300-120 K、昇温過程: 180-300 K)で現れる約0.5 eVの肩構造は準粒子ピークとアサインされる。従って、Cr (1.0%)ドーパ V_2O_3 NCs の高温相と低温相はバルクと同じくPM相とAFI相であることが分かった。

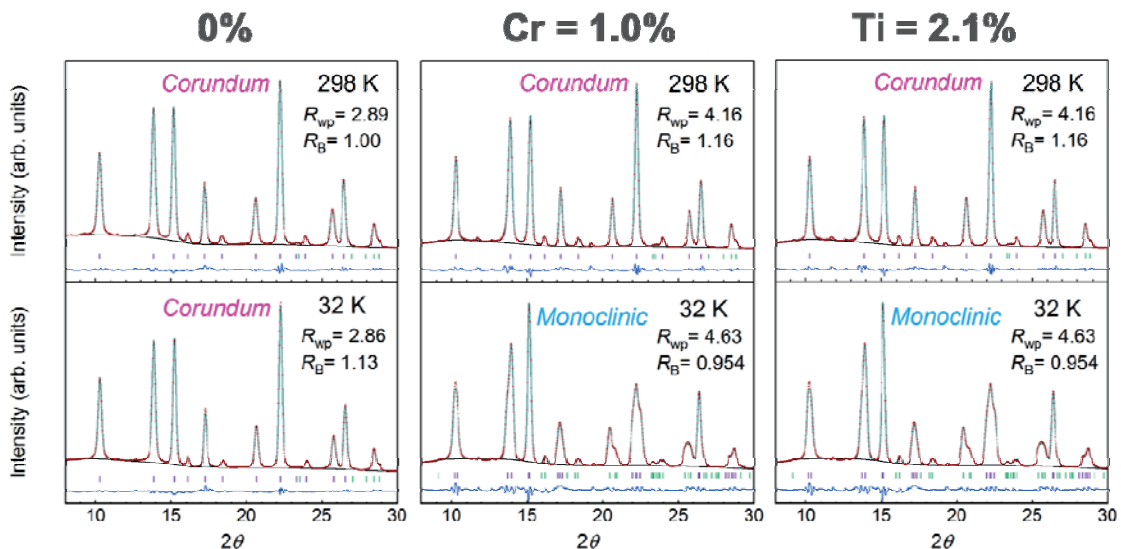


図3. ノンドーパ、Cr (1.0%)ドーパ、Ti (2.1%)ドーパ V_2O_3 NCs のXRDパターン

図4に示した電子構造の温度変化について定量的な議論を行うために、バンドギャップのエネルギーと関係する価電子帯上端 (VBM) のエネルギー位置に注目した。実験系がもつ分解能の影響でスペクトルのテイルが E_F を横切ってしまうため、VBM は PM 相のスペクトルが 0 eV を切る位置から引いた水平線 (図4の灰色の線) と各スペクトルとの交点から求めた。一方、XRD とリートベルト解析から PM 相におけるコランダム構造と AFI 相におけるモノクリニック構造の単位格子の体積を求めた。モノクリニック構造の体積はコランダム構造にあわせた軸をとって両者を比較できるようにした [28]。図5は Cr (1.0%) ドープ V_2O_3 NCs の VBM、磁化率、単位格子の体積の温度依存性を比較したものである。電子状態、磁性、構造が互いに相関して変化していることが明瞭である。

最後に V_2O_3 NC 系で不純物ドーピングが MIT を引き起こした理由について考察する。まず、ノンドーブサンプルと不純物をドーブしたサンプルは、PM 相では基本的に違いが見られないことに注目できる。このことは XRD パターンや非占有電子状態を示す OKXAS スペクトルから示された。しかしながら、MIT は不純物が系に導入されたときに出現し、このことは本来 PM 相の安定化を導くように働く Ti をドーブした場合についても成り立つ。これらの結果から不純物の主な働きは相転移のバリア高さを引き下げることにありと結論される。 V_2O_3 では PM 相と AFI 相の構造の違いが大きいので2つの相が共存するときに作られる界面では大きな構造歪みが生じるはずであり、MIT におけるバリアを生み出す原因となっていることが予想される。不純物は置換したサイトの周囲を歪ませるので、ここでは局所的に弾性エネルギーが増加しているはずである。結果として、2相の界面が形成されたときに弾性エネルギーが増加する割合が抑えられることになる。我々のナノ結晶は溶液合成で作ったので不純物は均一に分布しているはずであって、界面に含まれる置換サイトの密度は不純物量に対して連続的に増加するはずである。不純物量があるレベルを超えると、平均的なバリア高さは MIT を起こすのに十分な低さになるとして理解される。

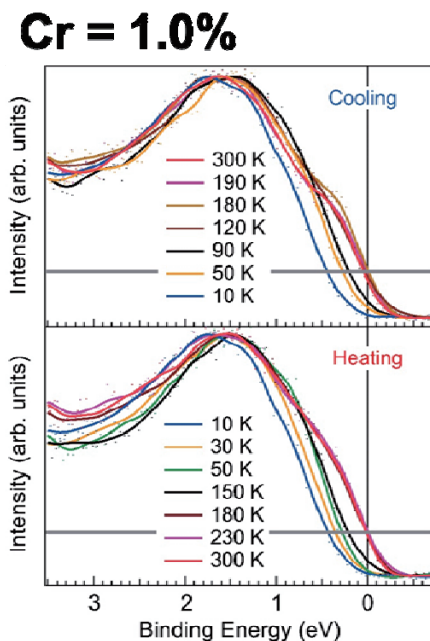


図4. Cr (1.0%) ドープ V_2O_3 NCs の PES スペクトル

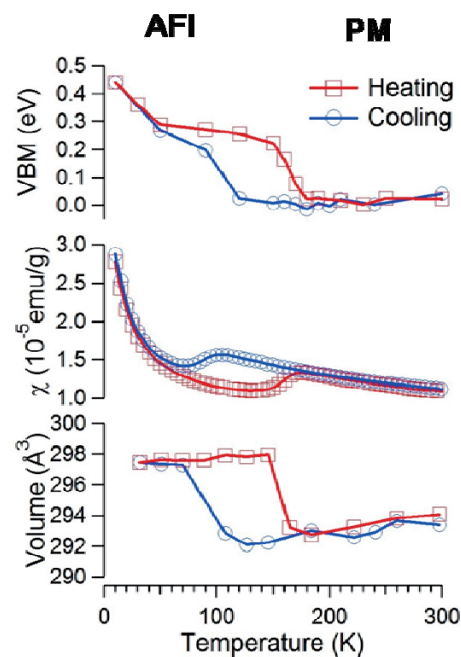


図5. Cr (1.0%) ドープ V_2O_3 NCs の VBM、磁化率、単位格子の体積の温度依存性

4. 結論

拡張欠陥を含まない V_2O_3 NCs における MIT と不純物の関係を調べた。ノンドープ NCs では MIT の抑制が起きるが、一定量以上の不純物ドーピングは MIT の発現を導く。ナノ結晶のドーピングレベルを正確に制御することが、相転移トランジスタのような次世代のナノ結晶デバイスの開発に重要になると考えられる。

5. 謝辞

本研究は、高橋栄光、赤司健太（佐賀大）、今村真幸、東純平、高橋和敏、鎌田雅夫（佐賀大シンクロトロン）、稲垣祐次、河江達也（九州大）、石井啓文、Yen-Fa Liao (NSRRC)、手塚泰久（弘前大）、浜根大輔（東京大物性研）、南任真史、石橋幸治（理研）、木田徹也（熊本大）の各氏との共同研究です。ここに感謝いたします。

参考文献

- [1] K. Binder, Rep. Prog. Phys., **50** (1987) 78.
- [2] K. Appavoo, D. Y. Lei, Y. Sonnefraud, B. Wang, S. T. Pantelides, S. A. Maier, and R. F. Haglund, Nano Lett., **12** (2012), 780.
- [3] S. A. Shivashankar and J. M. Honig, Phys. Rev. B, **28** (1983), 5695.
- [4] S. Zhang, I. S. Kim, and L. J. Lauhon, Nano Lett., **11** (2011), 1443.
- [5] R. L. Penn and J. F. Banfield, Science, **281** (1998), 969.
- [6] C. C. Chen, A. B. Herhold, C. S. Johnson, and A. P. Alivisatos, Science, **276** (1997), 398.
- [7] S. H. Tolbert, A. B. Herhold, L. E. Brus, and A. P. Alivisatos, Phys. Rev. Lett., **76** (1996), 4384.
- [8] R. Lopez, T. E. Haynes, L. A. Boatner, L. C. Feldman, and R. F. Haglund, Phys. Rev. B, **65** (2002), 224113.
- [9] L. Whittaker, C. Jaye, Z. Fu, D. A. Fischer, and S. Banerjee, J. Am. Chem. Soc., **131** (2009), 8884.
- [10] N. F. N. Mott, *Metal-Insulator Transition*, 2nd ed., Taylor and Francis, London, UK 1990.
- [11] N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, and K. Siratori, *Electronic Conduction in Oxides*, Springer-Verlag, Berlin, Germany 2000.
- [12] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, Rev. Mod. Phys., **70** (1998), 1039.
- [13] Y. Ishiwata, S. Suehiro, T. Kida, H. Ishii, Y. Tezuka, H. Oosato, E. Watanabe, D. Tsuya, Y. Inagaki, T. Kawae, M. Nantoh, and K. Ishibashi, Phys. Rev. B, **86** (2012), 035449.
- [14] Y. Ishiwata, T. Shiraishi, N. Ito, S. Suehiro, T. Kida, H. Ishii, Y. Tezuka, Y. Inagaki, T. Kawae, H. Oosato, E. Watanabe, D. Tsuya, M. Nantoh, and K. Ishibashi, Appl. Phys. Lett., **100** (2012), 043103.
- [15] Y. Imrya and M. Wortis, Phys. Rev. B, **19** (1979), 3580.
- [16] U. J. Cox, A. Gibaud, and R. A. Cowley, Phys. Rev. Lett., **61** (1988), 982.
- [17] R. G. Hennig, D. R. Trinkle, J. Bouchet, S. G. Srinivasan, R. C. Albers, and J. W. Wilkins, Nat. Mater., **4** (2005), 129.
- [18] C. J. Patridge, L. Whittaker, B. Ravel, and S. Banerjee, J. Phys. Chem. C, **116** (2012), 3728.
- [19] S. Jesse, B. J. Rodriguez, S. Choudhury, A. P. Baddorf, I. Vrejoiu, D. Hesse, M. Alexe, E. A. Eliseev, A. N. Morozovska, J. Zhang, L.-Q. Chen, and S. V. Kalinin, Nat. Mater., **7** (2008), 209.
- [20] Y. Ishiwata, E. Takahashi, K. Akashi, M. Imamura, J. Azuma, K. Takahashi, M. Kamada, H. Ishii, Y.-F. Liao, Y. Tezuka, Y. Inagaki, T. Kawae, D. Nishio-Hamane, M. Nantoh, K. Ishibashi, and T. Kida, Adv. Mater.

Interfaces, **2** (2015), 1500132.

[21] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130** (2007), 15.

[22] K. Takahashi, Y. Kondo, J. Azuma, and M. Kamada, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **144–147** (2005), 1093.

[23] S. Hüffner, *Photoemission Spectroscopy: Principals and Applications*, 3rd ed., Springer, Berlin, Germany 2003.

[24] S. Suehiro, K. Horita, K. Kumamoto, M. Yuasa, T. Tanaka, K. Fujita, K. Shimanoe, and T. Kida, *J. Phys. Chem. C*, **118** (2014), 804.

[25] S.-K. Mo, H.-D. Kim, J. D. Denlinger, J. W. Allen, J.-H. Park, A. Sekiyama, A. Yamasaki, S. Suga, Y. Saitoh, T. Muro, and P. Metcalf, *Phys. Rev. B*, **74** (2012), 165101.

[26] G. Panaccione, M. Altarelli, A. Fondacaro, A. Georges, S. Huotari, P. Lacovig, A. Lichtenstein, P. Metcalf, G. Monaco, F. Offi, L. Paolasini, A. I. Poteryaev, O. Tjernberg, and M. Sacchi, *Phys. Rev. Lett.*, **97** (2006), 116401.

[27] A. I. Poteryaev, J. M. Tomczak, S. Biermann, A. Georges, A. I. Lichtenstein, A. N. Rubtsov, T. Saha-Dasgupta, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B*, **76** (2007), 085127.

[28] D. B. McWhan and J. P. Remeika, *Phys. Rev. B*, **2** (1970), 3734.