

Ti および Cr ドープ V_2O_3 ナノ結晶の光電子分光

石渡洋一, 丸山徹, 今村真幸¹, 高橋和敏¹, 石井啓文², 稲垣祐次³, 河江達也³,
木田徹也⁴, 南任真史⁵
佐賀大理工, 佐賀大 SL セ¹, NSRRC², 九大院工³, 熊大院自然⁴, 理研⁵

酸化バナジウム V_2O_3 は約 160 K で常磁性金属 (PM) 相から反強磁性絶縁体 (AFI) 相への金属絶縁体転移 (MIT) を起こす。Ti および Cr ドーピングはともに V_2O_3 の MIT を消失させるが、Ti は金属相、Cr は絶縁体相を安定化させることが異なっている。

我々は 20 nm 程度の結晶サイズをもつ Ti または Cr をドープした V_2O_3 ナノ結晶を合成し、構造、磁性、電子状態の温度依存性を調べた。バルクの Ti ドーピングでは 5.5% 程度で MIT 転移温度がゼロまで下がるのに対して、ナノ結晶の Ti ドーピングでは転移温度の減少が非常にゆっくりと起きて、10% 程度以上ドープした場合でも磁化率の変化が約 100 K で観測された。さらに、SAGA-LS BL13 で軟 X 線光電子分光 (SX PES) を行うと、Ti を 10% 程度以上ドープした V_2O_3 ナノ結晶は全温度領域で絶縁体相であることが示された。この結果はバルクの Ti ドーピングで PM 相が安定化した結果と異なっており、結晶サイズの変化によって V_2O_3 の新しい相が引き出されたことを意味している。

TiおよびCrドーピングV₂O₃ナノ結晶の光電子分光

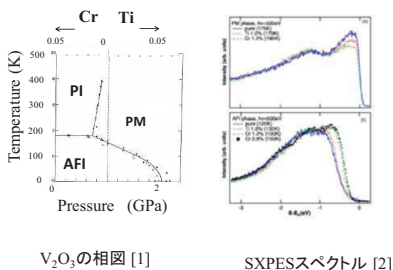
佐賀大理工, 佐賀大SLセ¹, NSRRC², 九大院工³, 熊大院自然⁴, 理研⁵

石渡洋一, 丸山徹, 今村真幸¹, 高橋和敏¹, 石井啓文², 稲垣佑次⁴, 河江達也⁴, 木田徹也⁵, 南任真史⁶

Background

V₂O₃は温度、圧力、化学ドーピング、欠陥密度の変化に対して様々な相を示す。

Tiのドーピングは、フェルミ準位に位置するV 3dバンドのフィリングとバンド幅を変化させ、金属相を安定化する。一方、Crのドーピングは絶縁体相を安定化する。



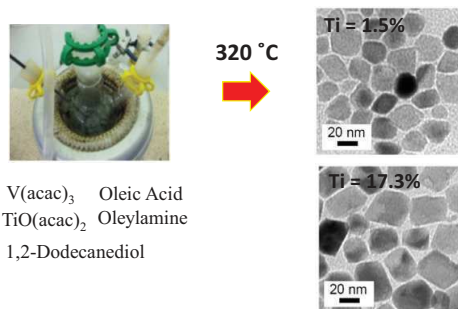
[1] D. B. McWhan et al., PRB (1973).
[2] S. K. Mo et al., PRB (2006).

[3] S. Chen et al., J. Solid State Chem. (1982).
[4] N. F. Mott, Metal-Insulator Transition, 2nd ed. (1990).

Purpose of this study

V₂O₃の結晶サイズに対する相の安定性を調べるために、Tiドーピング量を変化させた、20 nm程度の大きさをもつV₂O₃ナノ結晶(NCs)の磁化率、結晶構造、電子状態を調べる。

Sample preparation

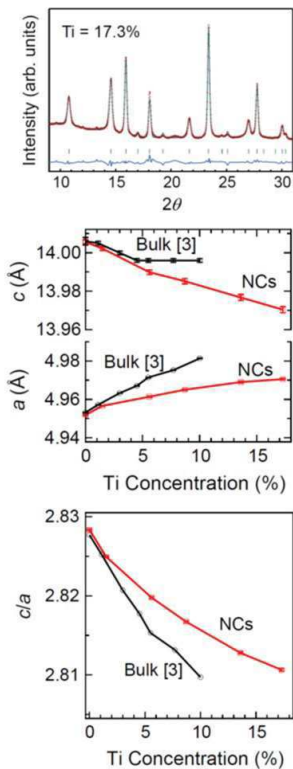


Measurements

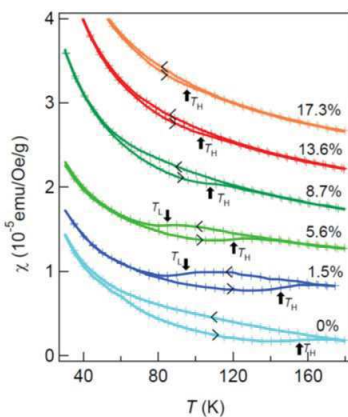
SQUID磁化測定
放射光X線回折 (Spring-8 BL12B2)
リートベルト解析 (RIETAN-FP)
軟X線光電子分光 (SAGA-LS BL13)

Results and Discussions

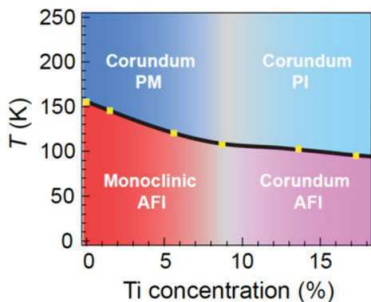
Structure



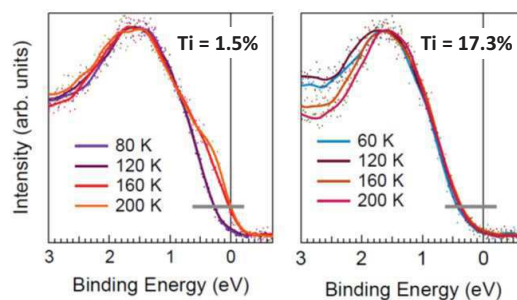
Magnetism



Phase diagram



Electronic States



XRD:
Tiドーピングによる格子定数比c/aの低下
↓
異なる方向性をもつa_{1g}軌道とe_g軌道の混合を高める
モットの指摘: c/aの低下は絶縁体相を有利にする [4]

SXPES:
準粒子ピークの強度の減少
下部ハノバードバンドが高結合エネルギー側にシフト
↓
クーロン反発エネルギーUの増大

➡ 絶縁体相の安定化を導く

Summary

結晶サイズ20 nm程度のV₂O₃ NCsにおける温度とTi濃度に関する相図を得た。PM-AFIの相転移温度はバルクに比べてゆっくりと低下していく。Ti量が10%に近づく、反強磁性転移を残して、全温度領域で絶縁体相が安定化する。NCsではバルクに比べてUが大きく、また、Ti量の増加はc/aを低下させることがTi高濃度領域で絶縁体相が安定した原因と思われる。