

令和 2 年 6 月 23 日現在

機関番号：17201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05501

研究課題名(和文) 強相関電子系物質ナノ結晶の金属絶縁体転移の基本特性の解明と応用可能性の探索

研究課題名(英文) Study of metal-insulator transitions in strongly correlated electron material nanocrystals

研究代表者

石渡 洋一 (Ishiwata, Yoichi)

佐賀大学・理工学部・准教授

研究者番号：00373267

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：強相関電子系物質は、電子間相互作用と電子格子の相互作用の働きにより、温度、圧力、不純物量の変化に対して多彩な秩序相が現れるが、そのサイズに対する影響は明らかになっていない。本研究では、サイズが20 nm程度の酸化バナジウムV2O3ナノ結晶において、バルクの結果とは対照的に、Tiの高ドーピングによって絶縁体相が出現することを示した。結晶サイズの低下が、電子間相互作用の増大と、巨大な構造歪みを導いたことが、相変化の原因と考えている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、酸化バナジウムナノ結晶を用いて、強相関電子系物質における結晶サイズの低下が、その相の安定性を決める重要なファクターである電子間相互作用と結晶構造パラメータに大きな影響を与えることを示した。これによって強相関電子系物質の相制御に結晶サイズが有用となる可能性を示すことができた。さらには、強相関電子系物質を用いた極微デバイスの開発に向けて、そのナノメートルサイズでの相図を示したことに意義があると考えている。

研究成果の概要(英文)：In strongly correlated electron materials, various ordered phases appear depending on temperature, pressure, and impurity concentration, while how the reduction in crystal size to the nanometer scale influences the phase stability is not clear. In this study, we revealed that high titanium doping into vanadium oxide V2O3 with a crystal size as small as 20 nm induces new insulating phases, in contrast to the corresponding result in the bulk. This phase change can be attributed to the enhancement on the on-site Coulomb interaction and the occurrence of large structural distortion.

研究分野：物性物理学

キーワード：ナノ結晶 金属絶縁体転移 強相関電子系物質 溶液合成 光電子分光

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

強相関電子系物質では、電子間の相互作用と電子格子の相互作用の働きにより、温度、圧力、不純物量の変化に対して多彩な秩序相が現れる。強相関物質のデバイス化に向けて、そのナノ構造も作製されている。中でも金属絶縁体転移 (MIT) を起こす物質に対する関心が高く、特に、室温以上 (68 °C) の転移温度をもつ酸化バナジウム V_2O_3 に関する研究が盛んである。ただし、研究に使われている結晶のサイズは、比較的大きな数 100 nm 程度以上であるものが多い。このサイズ領域において、外部応力の印加によってバルクと異なる電子相を導いたとする報告がされているが [1]、自発的なサイズ効果の観測には、より低サイズの試料が必要になると予想される。近年、化学の分野ではナノメートルサイズの結晶の溶液合成技術が進展し、1 ナノメートル単位のサイズ制御や表面に現れる結晶面の制御等が可能になっている。研究代表者は、バルクにおいて約 160 K で MIT が生じる酸化バナジウム V_2O_3 にこの手法を適用し、数 10 nm 程度のサイズをもつ V_2O_3 ナノ結晶の合成に成功した [2-4]。

2. 研究の目的

強相関電子系物質がもつ多彩な電子相に与える結晶サイズの影響を調べることを目的とした。

3. 研究の方法

遷移金属酸化物 V_2O_3 の Ti ドーピング量を変化させたナノ結晶を化学的に合成した。MIT 前後の相変化を多角的に検証するために、放射光実験を積極的に活用して、電子状態、結晶構造の温度依存性を測定した。他に SQUID 磁化測定を用いた。

4. 研究成果

(1) Ti ドープ V_2O_3 ナノ結晶における絶縁体相の観測 [5]

酸化バナジウム V_2O_3 は約 160 K で MIT を示す。高温相はコランダム構造の金属であり、低温相はモノクリニック構造の反強磁性絶縁体である。圧力印加や不純物ドーピングを用いても相転移を起こすことができる。Ti のドーピングは金属相を安定化することで有名である。本研究では、サイズが 20 nm 程度の V_2O_3 ナノ結晶に対する Ti ドーピング量依存性を調べた。Ti ドープ V_2O_3 ナノ結晶は、Ti 量が少ない間は、バルクと同様に MIT の発現が示された。しかし、Ti 量の増加に対する転移温度の減少はバルクに比べてゆるやかであった。そして、5%程度のドーピング量において、反強磁性転移のみを維持したまま、全温度領域で絶縁体となった。これは Ti ドーピングがバルクとナノ結晶で反対の働きをしたことを示している。光電子分光の結果から、Ti ドープ V_2O_3 ナノ結晶では、はじめ MIT が示されるものの、絶縁体相を有利にするクーロン相互作用がバルクよりも強く働いていることが分かった。さらに X 線構造解析の結果から、Ti 量の増加はコランダム構造の *c* 軸方向の構造歪みを増大させていくことが分かった。この構造歪みは、電子格子相互作用によって電子系に伝えられ、結果として絶縁体相を安定化したと結論した。以上の結果から、強相関電子系物質ナノ結晶では、一般に、(i) 電子間相互作用の増大、(ii) 巨大な構造変化の 2 つが生じる可能性があると考えられる。(i) の効果は単純に絶縁体相を有利にするが、(ii) の効果は系の全自由エネルギーを下げるように金属相と絶縁体相のどちらにも導く働きをすることが予想される。従って、 V_2O_3 以外の物質においても、ナノ結晶特有の電子相が出現することが期待される。

(2) 六方最密構造非磁性 Ni ナノ結晶の安定性の起源解明 [6]

関連研究として、Ni メタルナノ結晶についても調べた。Ni ナノ結晶では、バルクの強磁性

となる面心立方 (fcc) 構造と異なり、非磁性の六方最密 (hcp) 構造が出現する。X線構造解析から、hcp相では1原子あたりの単位格子体積が、fcc相に比べて20%以上も膨張するという巨大な構造変化が観測された。さらに、圧力の印加はhcp相からfcc相への変化を導いたことから、hcp相は体積膨張によって安定化が起きていると結論した。また、偏光依存硬X線光電子分光から、この体積膨張によって3d軌道から4sと4p軌道に電子が流れ込み、結果としてhcp構造のバンドエネルギーが最低となっていることが分かった。

<引用文献>

- [1] J. Wei et al., Nature Nanotech. 4 (2009) 420.
- [2] Y. Ishiwata et al., Phys. Rev. B 86 (2012) 035449.
- [3] Y. Ishiwata et al., Appl. Phys. Lett. 100 (2012) 043103.
- [4] Y. Ishiwata et al., Adv. Mater. Interfaces 2 (2015) 1500132.
- [5] Y. Ishiwata et al., Phys. Rev. B 101 (2020) 035415.
- [6] S. Otsuru, Y. Ishiwata et al., (in preparation).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|---|---------------------|
| 1. 著者名 Ishiwata Yoichi, Maruyama Toru, Otsuru Sho, Tsukahara Takuto, Ishii Hirofumi, Liao Yen-Fa, Tsuei Ku-Ding, Imamura Masaki, Takahashi Kazutoshi, Inagaki Yuji, Kawae Tatsuya, Kida Tetsuya, Suehiro Satoshi, Nantoh Masashi, Ishibashi Koji | 4. 巻 101 |
| 2. 論文標題 Corundum insulating phases in highly Ti-doped V2O3 nanocrystals | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Physical Review B | 6. 最初と最後の頁 35415 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.101.035415 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |

〔学会発表〕 計17件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 大鶴翔, 柿原美希, 塚原拓都, 原田一大, 赤司健太, 稲垣祐次, 河江達也, 石井啓文, Yen-Fa Liao, Ku-Ding Tsuei, 木田徹也, 南任真史, 石橋幸治, 石渡洋一 |
| 2. 発表標題 hcp NiCo合金ナノ結晶の磁性と電子状態 |
| 3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会 |
| 4. 発表年 2019年～2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 塚原拓都, 安敏志, 大鶴翔, 原田一大, 手塚泰久, 稲垣祐次, 河江達也, 石井啓文, Yen-Fa Liao, 木田徹也, 南任真史, 石橋幸治, 石渡洋一 |
| 2. 発表標題 CoドープZnOナノ結晶における磁性と電子状態の相関 |
| 3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会 |
| 4. 発表年 2019年～2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 大鶴翔, 柿原美希, 塚原拓都, 原田一大, 赤司健太, 稲垣祐次, 河江達也, 石井啓文, Yen-Fa Liao, Ku-Ding Tsuei, 木田徹也, 南任真史, 石橋幸治, 石渡洋一 |
| 2. 発表標題 六方最密構造NiCo合金ナノ結晶の磁性と電子状態 |
| 3. 学会等名 第125回日本物理学会九州支部例会 |
| 4. 発表年 2019年～2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 塚原拓都, 安敏志, 大鶴翔, 原田一大, 手塚泰久, 足立純一, 稲垣祐次, 河江達也, 石井啓文, Yen-Fa Liao, 木田徹也, 南任真史, 石橋幸治, 石渡洋一 |
| 2. 発表標題 3d 遷移金属ドーブZnO ナノ結晶の磁性と電子状態 |
| 3. 学会等名 第125 回日本物理学会九州支部例会 |
| 4. 発表年 2019年～2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 原田一大, 大鶴翔, 石井啓文, Yen-Fa Liao, Ku-Ding Tsuei, 今村真幸, 高橋和敏, 稲垣祐次, 河江達也, 木田徹也, 南任真史, 石橋幸治, 石渡洋一 |
| 2. 発表標題 CrドーブV203ナノ結晶の光電子分光 |
| 3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会 |
| 4. 発表年 2019年～2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 石渡洋一, 丸山徹, 今村真幸, 高橋和敏, 石井啓文, 稲垣祐次, 河江達也, 木田徹也, 南任真史 |
| 2. 発表標題 TiおよびCrドーブV203ナノ結晶の光電子分光 |
| 3. 学会等名 第12回九州シンクロトン光研究センター研究成果報告会 |
| 4. 発表年 2018年～2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 石渡洋一, 丸山徹, 石井啓文, Yen-Fa Liao, Ku-Ding Tsuei, 今村真幸, 高橋和敏, 稲垣祐次, 河江達也, 木田徹也, 末廣智, 南任真史, 石橋幸治 |
| 2. 発表標題 TiドーブV203における常磁性絶縁体相 |
| 3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会 |
| 4. 発表年 2018年～2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 大鶴翔, 長谷川陽平, 塚原拓都, 柿原美希, 赤司健太, 稲垣祐次, 河江達也, 石井啓文, Yen-Fa Liao, Ku-Ding Tsuei, 木田徹也, 南任真史, 石橋幸治, 石渡洋一 |
| 2. 発表標題 準安定相hcp NiCo合金の磁性と電子状態 |
| 3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会 |
| 4. 発表年 2018年～2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 塚原拓都, 安敏志, 大鶴翔, 手塚泰久, 稲垣祐次, 河江達也, 石井啓文, Yen-Fa Liao, 木田徹也, 南任真史, 石橋幸治, 石渡洋一 |
| 2. 発表標題 CoドーブZnOナノ結晶の磁性と電子状態 |
| 3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会 |
| 4. 発表年 2018年～2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 丸山徹, 今村真幸, 高橋和敏, 石井啓文, Yen-Fa Liao, 稲垣祐次, 河江達也, 木田徹也, 南任真史, 石渡洋一 |
| 2. 発表標題 V2O3ナノ結晶の金属絶縁体転移におけるTiドーピング効果 |
| 3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 牛島幸輝, 今村真幸, 高橋和敏, 石井啓文, Yen-Fa Liao, 稲垣祐次, 河江達也, 木田徹也, 南任真史, 石渡洋一 |
| 2. 発表標題 NiSナノ結晶の金属絶縁体転移 |
| 3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 安敏志, 稲垣祐次, 河江達也, 手塚泰久, 石井啓文, Yen-Fa Liao, 木田徹也, 南任真史, 石渡洋一 |
| 2. 発表標題 CoドープZnOナノ粒子の磁性と電子状態 |
| 3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 柿原美希, 石井啓文, Yen-Fa Liao, 稲垣祐次, 河江達也, 木田徹也, 南任真史, 石渡洋一 |
| 2. 発表標題 準安定相fcc CoCu合金ナノ粒子の磁性 |
| 3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 丸山徹, 今村真幸, 高橋和敏, 石井啓文, Yen-Fa Liao, 稲垣祐次, 河江達也, 木田徹也, 南任真史, 石渡洋一 |
| 2. 発表標題 V2O3ナノ結晶の金属絶縁体転移におけるTiおよびCrドーピング効果 |
| 3. 学会等名 平成29年度応用物理学会九州支部学術講演会 |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 牛島幸輝, 今村真幸, 高橋和敏, 石井啓文, Yen-Fa Liao, 稲垣祐次, 河江達也, 木田徹也, 南任真史, 石渡洋一 |
| 2. 発表標題 NiSナノ結晶の金属絶縁体転移 |
| 3. 学会等名 平成29年度応用物理学会九州支部学術講演会 |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 安敏志, 稲垣祐次, 河江達也, 手塚泰久, 石井啓文, Yen-Fa Liao, 木田徹也, 南任真史, 石渡洋一 |
| 2. 発表標題 CoドープZnOナノ粒子凝集体の磁性と電子状態 |
| 3. 学会等名 平成29年度応用物理学会九州支部学術講演会 |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 柿原美希, 石井啓文, Yen-Fa Liao, 稲垣祐次, 河江達也, 木田徹也, 南任真史, 石渡洋一 |
| 2. 発表標題 準安定相fcc CoCu合金ナノ粒子の磁性と電子状態 |
| 3. 学会等名 平成29年度応用物理学会九州支部学術講演会 |
| 4. 発表年 2017年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|---------------------------|-----------------------|----|