

λ 相 Ti_3O_5 の金属絶縁体転移に伴う回折強度の変化 Change in diffraction intensity accompanied by metal-insulator transition in λ - Ti_3O_5

吉松公平^{1,*}¹ 東京科学大学物質理工学院

〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1

Kohei YOSHIMATSU^{1,*}¹Department of Chemical Science and Engineering, Institute of Science Tokyo
2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan

1 はじめに

λ 相 Ti_3O_5 は五つある結晶多形の一つで、室温準安定相である。ナノサイズの試料でのみ λ 相 Ti_3O_5 は安定に存在し、光学特性や理論計算から基底状態は金属と予測されてきた[1]。我々のグループでは電気伝導測定が可能な大面積の薄膜単結晶合成に取り組み[2]、予測と異なり λ 相 Ti_3O_5 の基底状態は絶縁体で、 ~ 330 K で金属絶縁体転移を示すことを明らかにした[3]。本研究では、 λ 相 Ti_3O_5 の金属絶縁体転移の起源解明を目指し、放射光 X 線回折測定を行った。

2 実験

λ 相 Ti_3O_5 薄膜はパルスレーザ堆積法を用いて LaAlO_3 (110) 基板上に合成した。原料ターゲットには TiO_2 単結晶基板を用い、基板温度を 1100°C 、酸素圧力を 2.5×10^{-7} Torr に設定した。実験室での X 線回折測定から、試料の面直配向は λ - Ti_3O_5 (100) // LaAlO_3 (110)、面内配向は λ - Ti_3O_5 [001] // LaAlO_3 [1-10] であることを確認した。放射光 X 線回折測定は KEK-PF BL-4C に常設の 4 軸 X 線回折計を用いた。200–400 K の温度範囲で λ 相 Ti_3O_5 800, 80 $\pm$ 1 回折ピークの測定を行った。用いた X 線のエネルギーは 8 keV (波長: 1.5498 Å) である。

3 結果および考察

はじめに λ 相 Ti_3O_5 の金属絶縁体転移の起源が結晶中の Ti サイトでの電子の局在化であると仮定し、 Ti_1 と Ti_3 を局在サイト[図 1(b)]として構造因子による hkl 回折ピークのシミュレーションを行った。その結果、全ての hkl の中で、80 $\pm$ 1 回折が局在状態と非局在状態で強度が大きく異なることを見出した(表 1)。そこで λ 相 Ti_3O_5 薄膜が金属絶縁体転移を示す 330 K を含む、200–400 K の温度範囲で 800, 80 $\pm$ 1 回折の放射光 X 線回折測定を行ない、観測されたピークの積分強度を算出した。その結果を図 1(a)に示す。高温の金属状態から低温の絶縁体状態になるに従い、80 $\pm$ 1 回折の強度が低下していることが見て取れる。ここで、金属状態は Ti 3d 電子が非局在で Ti イオンはどのサイトも +3.33 の平均価数を持っていると考えて良い。一方で絶縁体状態の局在化パターンにはいくつかの候補が考えられ、80 $\pm$ 1 回折強度はパター

ンに依存する(表 1)。そこで、金属状態と絶縁体状態の回折強度比から絶縁体状態の局在状態を推定した。その結果、 Ti_1 サイトと Ti_3 サイトの両方に Ti 3d 電子が局在する $\text{Ti}^{3+}\text{-Ti}^{4+}\text{-Ti}^{3+}$ の電荷秩序構造が実験とシミュレーションが最もよく一致することが明らかとなった。

表 1. 構造因子を用いて計算した λ 相 Ti_3O_5 の 80 $\pm$ 1 回折の 800 回折に対する相対強度。

	$\text{Ti}^{3.33+}\text{-Ti}^{3.33+}\text{-Ti}^{3.33+}$ (metallic)	$\text{Ti}^{3+}\text{-Ti}^{4+}\text{-Ti}^{3+}$ (insulating)	$\text{Ti}^{3+}\text{-Ti}^{3.5+}\text{-Ti}^{3.5+}$ (insulating)	$\text{Ti}^{3.5+}\text{-Ti}^{3.5+}\text{-Ti}^{3+}$ (insulating)
I_{801}/I_{800}	1.51	0.85	1.42	0.83
I_{80-1}/I_{800}	0.16	9.37×10^{-2}	4.15×10^{-2}	0.26

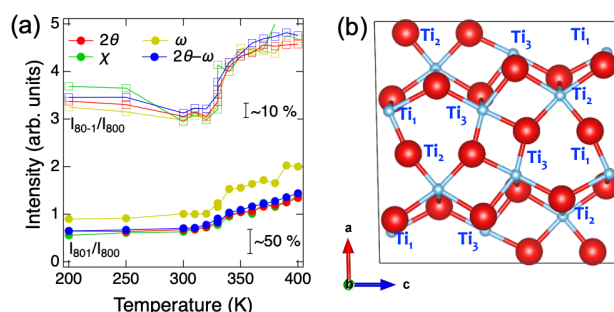


図 1. (a) 放射光 X 線回折測定で得られた λ 相 Ti_3O_5 薄膜の 80 $\pm$ 1 回折強度の温度依存性。(b) λ 相 Ti_3O_5 の結晶構造と 3 つの Ti サイト。

4 まとめ

構造因子を用いたシミュレーションと放射光 X 線回折測定により、絶縁体状態の λ 相 Ti_3O_5 は Ti_1 サイトと Ti_3 サイトに Ti 3d 電子が局在する $\text{Ti}^{3+}\text{-Ti}^{4+}\text{-Ti}^{3+}$ の電荷秩序を示すと予測される。今後は理論計算や STEM-EELS による局所電子状態解析により、電荷秩序状態のさらなる検証を進める予定である。

参考文献

- [1] S. Ohkoshi *et al.*, Nat. Chem. 2, 539 (2010).
- [2] K. Yoshimatsu *et al.*, Cryst. Growth Des. 22, 703 (2022).
- [3] K. Yoshimatsu *et al.*, PRM 8, 035002 (2024).

成果

1. 吉松 公平、中尾 裕則、組頭 広志“ λ 相 Ti_3O_5 における温度誘起相転移の観測” 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会 17p-D61-12 (2024).

* yoshimatsu.k.aa@m.titech.ac.jp