

七酸化四チタンナノ結晶の結晶子サイズ調整による金属-半導体相転移の制御

(筑波大院数理¹・東大院化²) ○清木 陸¹・久保田 智子¹・大越 慎一²・所 裕子¹

Tuning the Metal-Semiconductor Phase Transition in Ti_4O_7 Nanocrystals through Crystallite Size Control

(¹Dep. of Material Science, Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba, ²Dep. of Chemistry, School of Science, The Univ. of Tokyo) ○Riku Seiki,¹ Tomoko Kubota,¹ Shin-ichi Ohkoshi,² Hiroko Tokoro¹

【概要】七酸化四チタン(Ti_4O_7 , 図 1)は高い電気伝導率を有し、温度変化で金属(電荷秩序系)-半導体(電荷秩序系)転移・半導体(電荷秩序系)-半導体(電荷無秩序系)転移の 2 段階の転移を示す、興味深い物質として注目されている。当研究グループは、結晶子サイズが 50 nm 程度の Ti_4O_7 ナノ結晶を合成することで、2 段階の転移が金属(電荷秩序系)-半導体(電荷秩序系)転移の 1 段階に抑制されることを報告した^[1]。本研究では、塩化チタンを出発物質とした合成手法により^[2]、結晶子サイズが 11 nm, 30 nm の Ti_4O_7 ナノ結晶を合成し、結晶子サイズが金属-半導体転移に与える影響を検討した。

【実験】水、塩化チタン、アンモニア水の混合溶液を 50 °C で攪拌して得た白色沈殿物を乾燥させることで白色粉末の前駆体を得た。前駆体を温度 950 °C、水素流量 1.0 $\text{dm}^{-3} \text{min}^{-1}$ で 5 h 焼成し、黒色粉末の試料 1 を得た。また、同様の手法で得た前駆体を温度 1000 °C、水素流量 0.5 $\text{dm}^{-3} \text{min}^{-1}$ で 5 h 焼成し、黒色粉末の試料 2 を得た。1, 2 について蛍光 X 線分析(XRF)による組成分析、粉末 X 線回折(PXRD)パターン測定を用いた結晶構造解析、SQUID 磁束計を用いた磁化率測定等を実施した。

【結果】組成分析の結果、1 は $\text{Ti}_{4.00(8)}\text{O}_{7.00(8)}$ (計算値: Ti 63.1 wt%; 測定値: Ti 63.1(8) wt%)、2 は $\text{Ti}_{4.00(8)}\text{O}_{7.00(8)}$ (計算値: Ti 63.1 wt%; 測定値: Ti 63.0(6) wt%)であることが示唆された。結晶構造解析の結果、1, 2 の結晶構造はそれぞれ Ti_4O_7 単相であることが示唆され、結晶子サイズは 1, 2 でそれぞれ $11.1 \pm 0.2 \text{ nm}$, $29.6 \pm 0.4 \text{ nm}$ と見積もられた。磁化率の温度依存性測定の結果(図 2)、1, 2 どちらも冷却・昇温過程で、金属-半導体転移に伴う磁化率の変化が観察された。1 における転移温度はそれぞれ 138 K (冷却)および 140 K (昇温)、2 における転移温度はそれぞれ 146 K (冷却)および 147 K (昇温)と観測され、結晶子サイズの減少により転移温度が低下することが示唆された。また、1 の転移量は 2 の転移量の約 60 % と算出されたため、結晶子サイズの減少により転移量が減少することが示唆された。以上より、結晶子サイズが小さくなることで、転移温度が低くなるとともに、金属-半導体転移が抑制される傾向が示唆された。

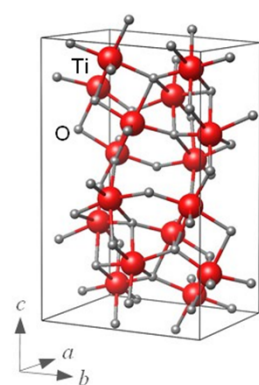


図 1: Ti_4O_7 の結晶構造。

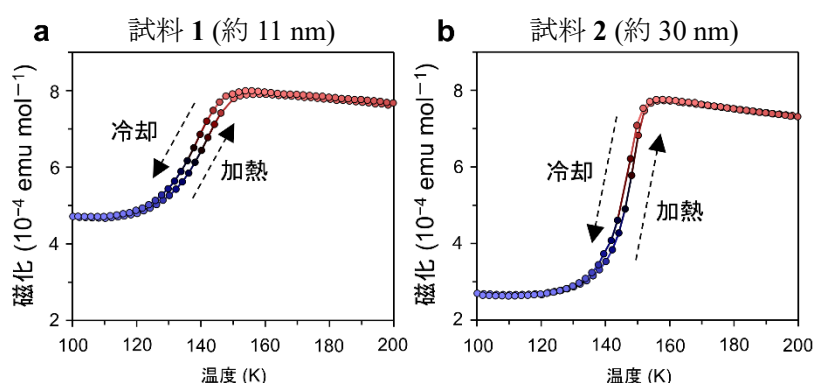


図 2: (a) 試料 1 および (b) 試料 2 における磁化率の温度依存性。

参考文献

[1] H. Tokoro, et. al., *Mater. Res. Lett.*, 2020, **8**, 261.

[2] T. Kubota, R. Seiki, et. al., *Mater. Adv.*, 2024, **5**, 3832.