

マグネリ相 Ti_4O_7 単結晶における光誘起相転移

勝部 渉 伊東 千尋

和歌山大学大学院 システム工学専攻科

Photo induced phase transition in Magneli phase Ti_4O_7 .

W.Katsube, C.Itoh

Department of Materials Science and Chemistry, Wakayama University

Abstract

We have measured the IR reflection spectra of the low-temperature phase of Ti_4O_7 single crystal under the light excitation of 532-nm CW laser at 110K, 112K, and 115K. In 110K, the laser excitation with the maximum intensity in the present study induced no change in the reflection spectrum. However, we found that laser excitation induced the phase transition into high temperature phase at 112K. At 115K, the phase transition into the intermediate phase was induced by the laser excitation having an intensity of $5.98Wcm^{-2}$, and then the transition into the high-temperature phase was induced above $6.72Wcm^{-2}$.

1.はじめに

Ti_4O_7 は、化学式 Ti_nO_{2n-1} ($n \geq 4$) で表される一連のチタン酸化物群である。これらの化合物はマグネリ相と呼ばれおり、低温において、電気抵抗値や反射スペクトルが不連続な変化を示すことが知られている。Fig.1 に Ti_4O_7 の各相の結晶構造の模式図を示す。 Ti_4O_7 の基本構造は TiO_6 八面体から構成されるルチル構造であり、複数の TiO_6 八面体から形成されるクラスタから酸素原子が一つ欠落した不均一な構造を取る。八面体の配列は4つごとと剪断面によって区切られている。

Ti_4O_7 結晶は二段階の相転移を示す。150K(T_{c1})以上では金属相（以下、高温相と呼ぶ）にあり、チタンイオンは平均して価数+3.5を取る。チタン原子は4個の価電子を持つので高温相ではチタンイオン一個あたり0.5個の3d電子を持つことになる。これが自由電子として電気伝導に寄与している。一方130K(T_{c2})以下の半導体相（以下、低温相）で

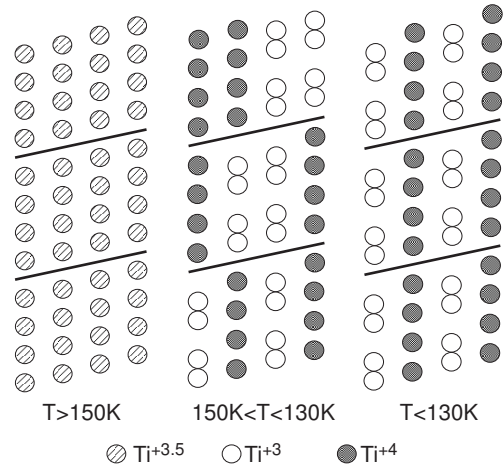


Fig.1 マグネリ相の結晶構造模式図。

は、チタンイオンの半数が3価に、残り半数が4価になる。 Ti^{3+} 部分的な格子の歪みを伴って2個で対を作る。これはポーラロンが二個結合したバイポーロンとみなせる。バイポーロンは電子格子相互作用が電子間のクーロン斥力に打ち勝つときに出現する状態である。このバイポーロンの鎖が交互に入り局在化することが分かっている。130Kから150Kまでの半導体相

(以下、中間相)については、未知の部分が多いが、低温相で局在化していたバイポーロンが熱的に拡散し長距離秩序を失った状態にあると考えられている。またこの相ではバイポーロンは時間とともに位置が変化していると考えられる。よって、中間相をバイポーロンの液体状態、低温相をバイポーロンの固体状態ということもある。

このようにマグネリ相は機構の全く異なる二つ相転移が起こる、非常に興味深い物質である。そのなかでも Ti_4O_7 は相転移と共に最も顕著な物性の変化を見ることが知られている。

$T=150K, 130K$ にて二度にわたる相転移を見せる Ti_4O_7 において、単純な温度変化での相転移は確認されているが、レーザ照射による相転移は確認されていない。本研究では、 Ti_4O_7 の可視光励起による光誘起相転移の可能性を追究する為、照射下での赤外反射スペクトル測定を行った。

2. 実験方法

Ti_4O_7 結晶の FT-IR 測定にはフーリエ変換赤外吸収 (FT-IR) 測定装置 (JASCO, FT-IR/610) と赤外顕微鏡 (JASCO, IRT-30) を組み合わせ、顕微 FT-IR 測定系を構成したものを利用した。照射下での赤外反射スペクトル測定は、クライオスタットのコールドフィンガーに取り付けた試料に CW レーザ光 (532 nm YVO₄ laser) を照射し、測定を行った。

レーザ照射下での測定は 110K、112K、115K の 3 点で行い、レーザは ND フィルターを用いて照射強度を調節した。

3. 結果と考察

3.1 FT-IR 反射スペクトル温度変化

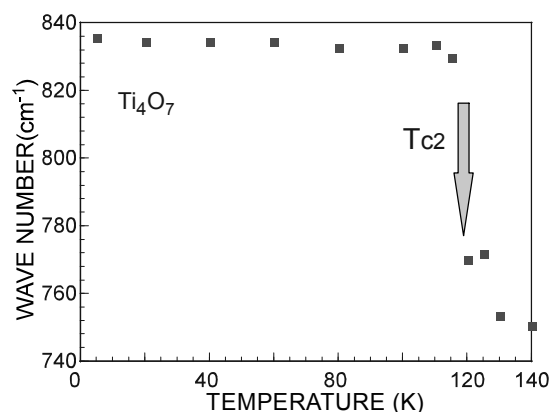
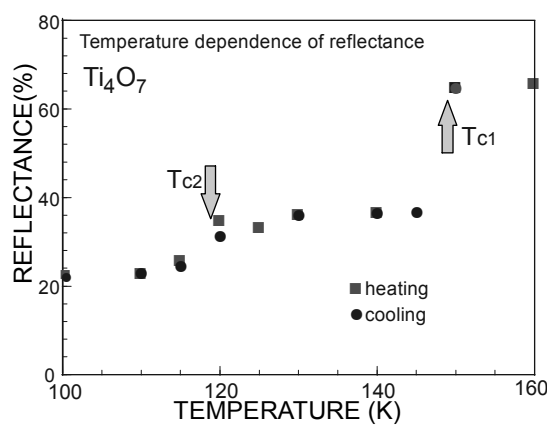
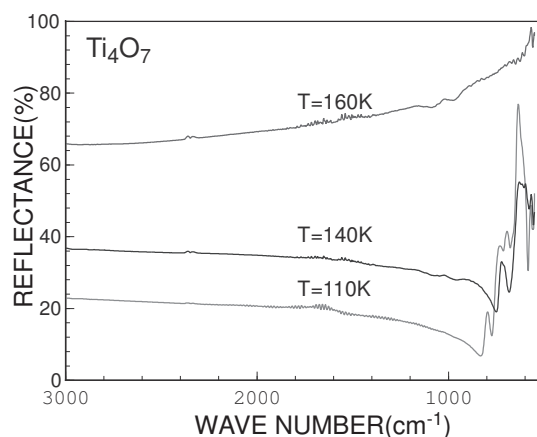


Fig.2 Ti_4O_7 の各相の FT-IR 反射スペクトル(上)。3000 cm^{-1} における反射強度温度依存性(中)。低温相と中間相の 800 cm^{-1} 付近ディップ位置比較(下)。

Fig.2 に FT-IR 反射スペクトルの温度依存性を示す。160K(高温相)では低波数側で大きく盛り上がるスペクトルを示す。この特徴は、自由キャリアによるドルーデ吸収の特徴とよく一致している。140K(中間相)では金属相の特徴である

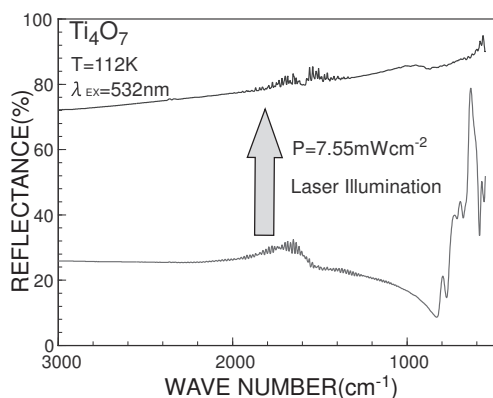


Fig.3 112Kにおける光照射反射スペクトルの変化。

ドルーデ裾が消失し、 630cm^{-1} と 730cm^{-1} に鋭いピーク、 840cm^{-1} 大きなディップで特徴付けられるスペクトルを示す。さらに温度を下げ、120以下では反射率は低下し、中間相では 840cm^{-1} 付近に見られたディップが 750cm^{-1} までシフトした。(Fig.2下)120K以下の温度でスペクトルは一定となった。これは低温相へと転移したと考えられる。この $T_{c2}=120\text{K}$ という結果は、上野らの報告にある130Kと10Kの差があるが、これは温度測定系の違いによりずれが生じていると思われる。しかし、報告されているスペクトルと一致しているため、この変化が相転移によるものであることは明らかである。[2]

3.2 光照射化での FT-IR 反射スペクトル

次に、光照射下における FT-IR 反射スペクトルの変化を示す。

110Kでは最大強度のレーザ照射の場合にわずかな変化が見られるが、スペクトルの大きな変化は誘起されない。

Fig.3に112Kの試料に532nm YVO₄レーザを照射した際のスペクトルの変化を示す。低温相のスペクトルから 7.55mWcm^{-2} のレーザを照射することにより高温相に見られるドルーデ裾をもつスペクトルへと変化した。Fig.4に各温度での 3000cm^{-1} における反射率の照射光強度依存性のグラフを示す。

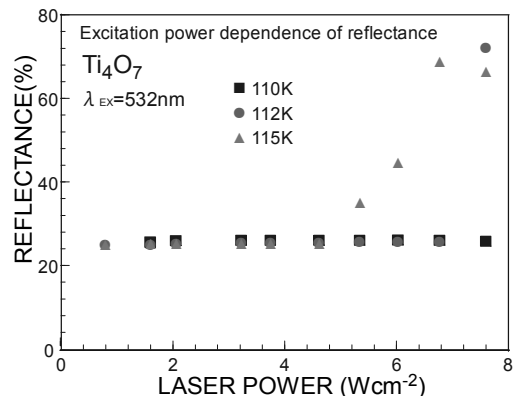


Fig.4 3000cm^{-1} の反射率温度依存性

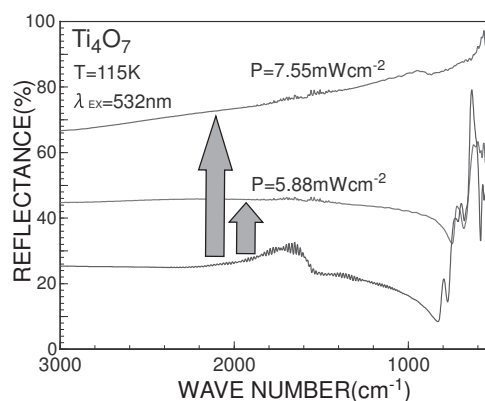


Fig.5 115Kにおける光照射反射スペクトルの変化。

度依存性のグラフを示す。比較のため、同波数における温度依存性も示した。112Kでは低強度の照射光では低温相のまま中間相は全く見られなかった。そして、 7.55mWcm^{-2} 照射光強度で閾値を持ち、高温相に相当する反射率まで上昇していることが分かった。

115Kの試料へ光を照射した際のスペクトルの変化を Fig.4 に示す。11K のときより低い 6.72mWcm^{-2} 以上で高温相のスペクトルが得られた。 5.88Wcm^{-2} では112Kの同強度の光照射時には見られなかった中間相様のスペクトルが得られた。はじめに述べた様に、中間相と低温相のスペクトルの異なる点は全体の反射率、及びディップの位置である。Fig.6に 800cm^{-1} 付近に見られるディップの位置の強度依存性を示し

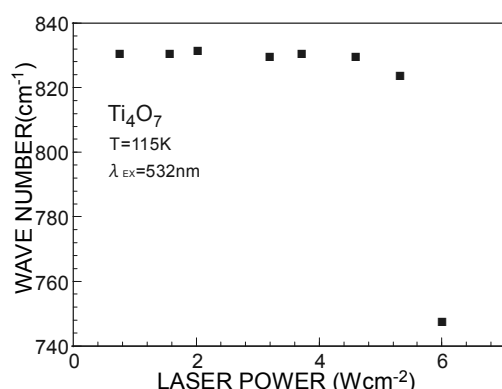


Fig.6 115K におけるディップの位置照射光強度依存性。

た。これによると 5.98Wcm⁻²の光照射により熱的に得られた中間相と同じ位置まで変化している。また、Fig.5 の同強度の反射率は熱的に得られた中間相と同程度まで上昇している。これらのことより、115K における 5.98Wcm⁻²の光照射で中間相が、それ以上の照射光強度で高温相が形成されていると結論できる。

3.3 熱効果の考察

112K で励起強度 7.55mWcm⁻² で観測されたスペクトルの変化がレーザー照射によって生じる加熱効果による相転移であるとする、それ以下の強度で中間相への転移が観測されると考えられる。しかし、Fig.4 において 112K では中間相が見られない。

15K で高温相に転移するには最低で 9.82mW 必要である。また中間相に転移するには 8.73mW を要する。仮にこの変化が熱的なものであるとすると、高温相で 155K、中間相で 135K まで温度上昇があり、その差 1.09mW で 20K の温度上昇がある。110K と 115K の比熱はそれぞれ 0.29J/g·K と 0.30J/g·K であるため[1]、同強度のレーザー照射による温度上昇はほぼ同程度であると考えられる。よって、112K 及び 110K においても 115K と同程度の温度上昇があると考えられ、中間相の発生が観測されるはずである。これは実験結果と矛盾する。したがって、少な

くとも、112K では、高温相へ達するほどの温度上昇は生じていないと考えられる。

本実験は、冷凍機を動作させた状態で CW レーザの照射を照射し、FTIR スペクトルを測定している。したがって、試料はほぼ熱平衡状態にあると考えられる。レーザー照射によって流入するエネルギーは最大強度で 11 mW であり、この値は冷凍機の冷凍能力に比べて十分小さい。これより、レーザー励起下の試料温度の上昇は十分小さいと考えられる。実際に、光励起中のコールドフィンガーの温度変化は見られていない。

以上の考察より、本研究で観測された相転移のうち、少なくとも、112K での相転移は加熱効果でなく、光誘起相転移であると考えられる。

4.まとめ

マグネリ相 Ti₄O₇ に 532nm YVO₄ レーザを照射し、FT-IR 反射スペクトル測定を行った。その結果、110K 以下では光照射への応答は見られなかった。112K ではどの強度でも中間相は現れず最大強度で高温相へと相転移した。これは光誘起相転移を示唆している。115K では 5.98Wcm⁻² の光照射で中間相へと相転移した。その後 6.72 mWcm⁻² 以上で高温相へと相転移した。115K での変化は熱による可能性も考えられる。

5.謝辞

本研究の Ti₄O₇ 結晶を提供して下さった、京都大学 人間・環境学研究科、渡邊雅之博士に厚く御礼を申し上げます。

6.参考文献

- [1]S.Lakkis et al. Phys.Rev.B14 (1976)
- [2]上野若菜 et al. 光物性研究会論文集(2005)