

Ti₄O₇ の電荷秩序状態に対する光誘起効果

宮原正明^A、渡辺雅之^B、田中耕一郎^{A,C}

京都大学大学院理学研究科物理学・宇宙物理学専攻^A

京都大学大学院人間・環境学研究科相関環境学専攻^B

京大 iCeMS^C

Photo-induced effects on the charge-ordered state of Ti₄O₇

Masaaki Miyahara^A, Masayuki Watanabe^B, Koichiro Tanaka^{A,C}

Department of Physics, Graduate School of Science, Kyoto University^A

Department of Interdisciplinary Environment,

Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University^B

iCeMS, Kyoto University^C

Abstract

Photo-induced effects on the charge-ordered state of Ti₄O₇ have been studied with pump-probe spectroscopy. Reflectivity changes after the pulsed photo-excitation and gradually recovers in visible and infrared regions. Also we find that cw photo-excitation promotes the recovery in reflectivity. We interpret the experimental results according to the configuration coordinate model. A bipolaron dissociates into two polarons through the pulsed photo-excitation and the two polarons recombine to form a bipolaron via thermal or cw photo-assisted processes.

1 はじめに

遷移金属酸化物 Ti₄O₇ は 150 K で金属-半導体転移、130-140 K で半導体-半導体転移を起こす物質である。結晶構造は TiO₂ のルチル型を基本とし、TiO₆ 八面体のブロックが c_R 軸に沿って4つずつ剪断面で区切られている [1]。

図 1 に Ti 原子のみを取り出したときの各相における結晶構造を示す。Ti₄O₇ は Ti 原子 2 個当たり 1 個の 3d 電子を持つ。高温相では Ti の価数は 3.5 価 (Ti^{3.5+}(3d^{0.5})) で電子は非局在的である。一方低温相では Ti³⁺(3d¹) と Ti⁴⁺(3d⁰) に半々に分かち電子は Ti³⁺ に局在化する。Ti³⁺ と Ti⁴⁺ の鎖は規則正しく交互に配列しており電荷秩序を形成する。Ti³⁺ のいる鎖を a 鎖、Ti⁴⁺ のいる鎖を b 鎖と表す。a 鎖の 2 つの Ti³⁺ は格子変位して共有結合し、2 つの電子が結合準位に入る。これは格子歪みを伴って電子 2 個が対になった状態 (バイポーラロン) とみなすことができる。中間相ではバイポーラ

ロンが無秩序に配列し、その分布は時間的に変動していると考えられている [1]。

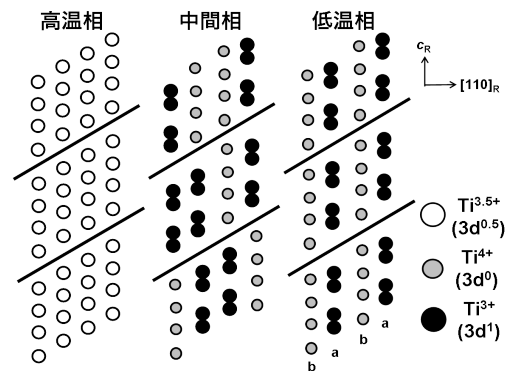


図 1 Ti₄O₇ の各相における結晶構造。

Ti₄O₇ の電荷秩序状態は圧力印加等の外部摂動に対し容易に不安定化することが知られている [2]。そこで本研究では電荷秩序状態の光に対する応答からバイポーラロンおよびポーラロンのダイナミクスについて明らかにし、電荷秩序状態を光制御する可能性を調べることを目的

とした。

2 試料と実験方法

本研究で用いた Ti_4O_7 の単結晶は Ti_3O_5 の焼結体を原料、 NH_4Cl を輸送剤として気相成長法により作成した [3]。結晶は $3\text{ mm} \times 0.7\text{ mm} \times 0.2\text{ mm}$ 程度で針状である。示差走査熱量 (DSC) 測定によって相転移温度を調べることにより試料の評価を行った。

実験は低温相において 2 種類のポンプ・プローブ反射分光を行った。実験 1 ではポンプ光として 2.33 eV のパルス光 ($\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ レーザー、パルス幅 5 ns)、プローブとしては温度相転移で比較的反射率変化の大きい赤色領域の光源 (cw He-Ne レーザーまたはタングステンランプ) の反射光を用いた [4]。実験 2 では第 1 ポンプ光として 2.33 eV のパルス光 ($\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ レーザー、パルス幅 5 ns) を照射した後第 2 ポンプ光として cw 光 ($1.58\text{--}2.33\text{ eV}$ のレーザー) を照射した。プローブ光はタングステンランプを干渉フィルターを通して単色化したものの反射光 ($1.81\text{--}2.12\text{ eV}$) を用いた。

3 実験結果

3.1 パルス光による反射率の変化

実験 1 の結果について述べる。図 2 に過渡反射率変化の温度依存性を示す。プローブは 40 K 以上では 0.1 W/cm^2 の cw He-Ne レーザー (1.96 eV)、 40 K 以下ではタングステンランプを干渉フィルターを通し単色化して強度を弱めたもの (1.80 eV) を用いている。これは He-Ne レーザー自身が 3.2 で述べるように光照射効果を起こし 40 K 以下では観測に影響を及ぼすからである。パルス光照射 (0 s) 後反射率が急激に減少している。この変化は $\sim 30\text{ mJ/cm}^2$ の閾値以上の励起強度で観測され、励起強度とともに増大し $\sim 80\text{ mJ/cm}^2$ 以上で変化率は飽和する。減少した反射率は次第に元の値へと回復する。回復時間は温度を下げていくとマイクロ秒から秒程度へと急激に長くなる。

回復時間 τ を定量的に評価するため単一指数

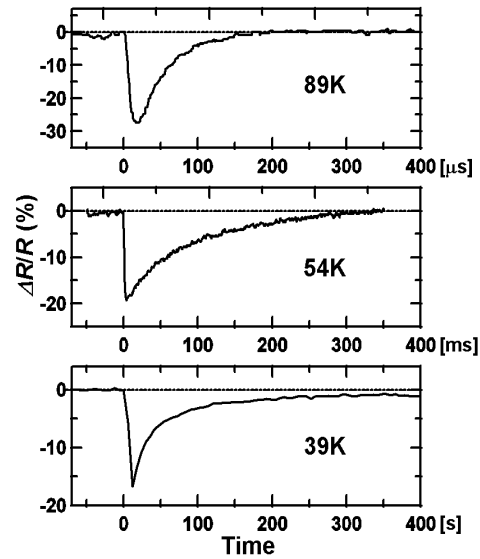


図 2 過渡反射率変化の温度依存性. 励起強度は 80 mJ/cm^2 、プローブ光は 1.96 eV ($T \geq 40\text{ K}$) および 1.80 eV ($T \leq 40\text{ K}$). 温度を下げると回復時間はマイクロ秒から秒オーダーまで急激に長くなる。

関数によるフィッティングを行った。 τ^{-1} をアレニウス・プロットしたものが図 3 である。

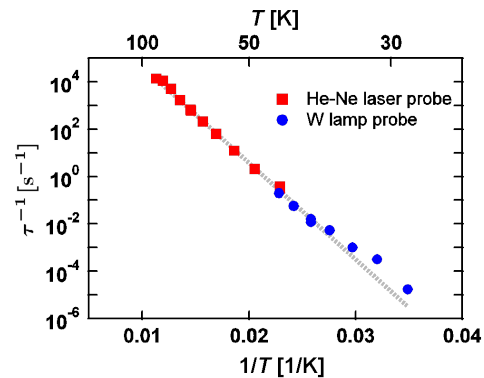


図 3 回復時間の温度依存性. 点線はアレニウスの式によるフィッティング。

データ点はアレニウスの式 $\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-E_a/k_B T)$ でよくフィッティングでき、回復過程は熱活性機構で説明される。活性化エネルギーは $0.09 \pm 0.01\text{ eV}$ という値が得られた。

光照射後の状態についての情報を得るために光照射前後の反射スペクトルを比較した (図

4). 励起強度は変化率が飽和している条件である。光照射後のスペクトルは赤外・可視領域いずれも高温相や中間相のものとは一致せず、低温相と中間相の間にあることがわかる。

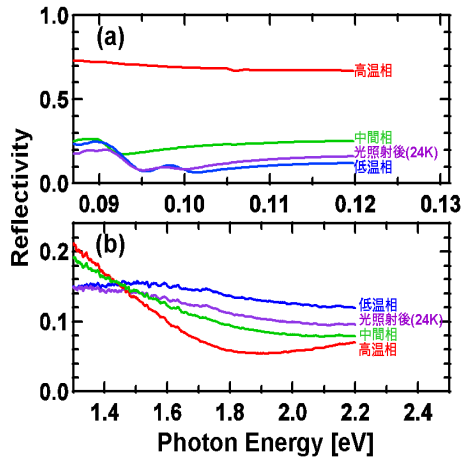


図4 (a) 赤外領域・(b) 可視領域における各相および光照射後の反射スペクトル。

3.2 cw 光による反射率の回復促進効果

実験 2 の結果について述べる。図 5 は 1.81 eV における過渡反射率変化である。 $t = 0$ min でパルス光を照射し、 $t = 5$ min から cw 光 (1.88 eV) を照射し続けた。温度 24 K においてはパルス光照射後ほとんど回復は見られないが、cw 光を照射すると励起強度が強いほど回復効果が大きい。このとき回復時間の逆数、すなわち回復率は励起強度に比例することがわかった。1.58–2.33 eV のいずれの cw 光でも同様の効果が見られた。

4 考察

パルス光照射後の光誘起状態について考察する。赤外領域における光照射後の反射スペクトル (図 4(a)) にドラーデ反射が見られないことから、光誘起状態は金属相ではなく低温相とは異なる 3d 電子の局在状態、すなわち電荷秩序に乱れが生じた状態と予想される。これは光によって電荷移動が誘起された結果生じたと考えられる。

光誘起状態について具体的に考察する第一歩

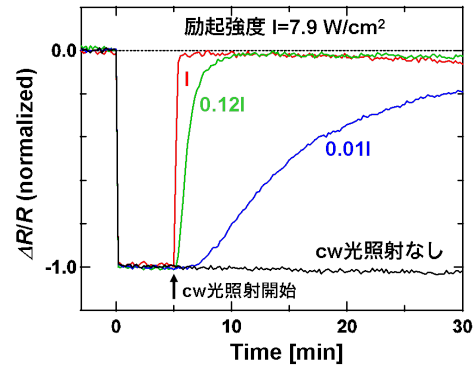


図5 24 K における過渡反射率変化の cw 光 (1.88 eV) 励起強度依存性。

としてポーラロンやバイポーロンの電荷移動を扱った局所的な配位座標モデルを導入する [5]。簡単のため a 鎖の Ti イオン 2 つ (a サイト) と b 鎖の Ti イオン 2 つ (b サイト) を考える (図 6(a))。低温相の電荷秩序状態においては a サイトに 3d 電子 2 個が局在 (これをバイポーラロンとみなす) し b サイトには電子が存在しない (状態 I)。このときの断熱ポテンシャルエネルギーは

$$E_I = Aq_a^2 + Aq_b^2 - 2Bq_a + U \quad (1)$$

と書ける。 q_a, q_b はそれぞれ a サイト, b サイトのチタンの平衡位置からのずれを表す。第 1, 2 項は格子歪み、第 3 項は電子格子相互作用、第 4 項はサイト内クーロン反発を表す。簡単のため $q_a = B/2A - x, q_b = B/2A + x$ という形で導入される 1 つの変数 x で表すと、

$$E_I = 2A(x - B/2A)^2 - B^2/A + U \quad (2)$$

となる。次に光誘起状態の候補としては、a サイトのバイポーラロンから b サイトに電子が 1 個移動しポーラロン 2 つに解離した状態 (状態 F_1) と a サイトから b サイトにバイポーラロンが移動した状態 (状態 F_2) が考えられる。断熱ポテンシャルエネルギーはそれぞれ

$$E_{F_1} = 2Ax^2 - B^2/2A + \Delta \quad (3)$$

$$E_{F_2} = 2A(x - B/2A)^2 - B^2/A + U + 2\Delta \quad (4)$$

と書ける。 Δ は a サイトに電子がいる状態の方が安定であることを考慮している。[1, 6] の実験値からパラメータを $B^2/4A = 0.3-0.6$ eV, $U = 0.6-1.2$ eV, $\Delta = 0.05-0.1$ eV と与えると、式 (2)-(4) の断熱ポテンシャル曲線は図 6(b) のようになる。

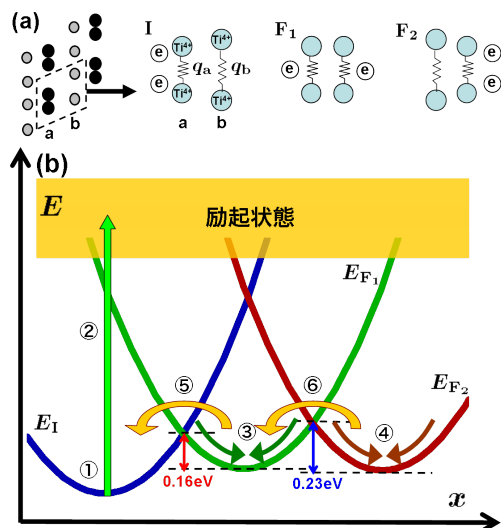


図 6 (a) ポーラロン・バイポーラロンの配位座標モデル. 左から順に元の結晶構造, a にバイポーラロンがいるとき, a, b にポーラロンがいるとき, b にポーラロンがいるときのモデル図. (b) 断熱ポテンシャル曲線. $B^2/4A = 0.48$ eV, $U = 0.87$ eV, $\Delta = 0.075$ eV の場合.

このモデルに基づいて光励起から回復までのプロセスを考える。基底状態では a サイトにバイポーラロンが存在している (①)。2.33 eV のパルス光を照射する (②) と、励起状態を経て緩和が起こり準安定な光誘起状態 F_1 (③) または F_2 (④) に落ち着く。2.33 eV の光子エネルギーは a サイトから b サイトへの電荷移動を起こすのに必要なエネルギー (0.1–0.5 eV)[1, 7] に比べて十分大きい。

次に熱活性過程による回復について考える。状態 F_1 の場合、 $F_1 \rightarrow I$ という過程 (⑤) は配位座標モデルに従うと活性化エネルギー 0.1–0.2 eV の熱活性過程である。これは実験で得られた活性化エネルギー 0.09 eV とほぼ対応して

いる。一方、状態 F_2 の場合は、 $F_2 \rightarrow F_1 \rightarrow I$ (⑥ → ⑤) という過程によって状態 I に戻るようになる。この過程は一般的には単一の活性化エネルギーを用いて記述することはできないが、⑤, ⑥のポテンシャル障壁の高さが 0.1–0.2 eV と 0.15–0.3 eV でほぼ同じである今のような場合には近似的に単一の活性化エネルギーを持つ過程として記述できるので、こちらの過程が起きている可能性もある。

一方光励起による回復について考える。極低温では光誘起状態③, ④は熱的に状態 I に戻ることはできないが、そこに cw 光照射を行うと励起状態を経由することにより熱的過程と同様の電荷移動を起こし元の状態への回復が促進されると考えられる。

5 まとめ

Ti_4O_7 の電荷秩序相 (低温相) においてポンプ・プローブ反射分光を行った。パルス光照射により可視・赤外領域で反射率が急激に変化した。さらにその後 cw 光を照射することで反射率の回復が促進されることがわかった。

配位座標モデルによると、パルス光照射によって基底状態のバイポーラロンは 2 つのポーラロンに解離または隣接サイトに移動し、その後熱活性過程あるいは cw 光による光励起過程を経て元の状態に戻るというプロセスが考えられる。

参考文献

- [1] S. Lakkis et al., Phys. Rev. B **14**, 1429 (1976).
- [2] H. Ueda et al., J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 1506 (2002).
- [3] J. J. Since et al., J. Cryst. Growth **40**, 301 (1977).
- [4] M. Watanabe et al., J. Lumin. **122-123**, 393 (2007).
- [5] B. K. Chakraberty et al., J. Physique **10**, 353 (1976).
- [6] C. Schlenker et al., J. Phys. C **12**, 3503 (1979).
- [7] C. Rüscher et al., J. Phys. C. **13**, 1067 (1980).