

可視光で金属－絶縁体転移を示す 新しい酸化チタン薄膜の合成と相転移観測

東北大学 多元物質科学研究所 吉松公平

New Titanate Films that Show Metal-insulator Transition
by Visible-light Irradiation

Kohei Yoshimatsu
IMRAM, Tohoku University

新しい酸化チタン λ 相 Ti_3O_5 は、室温かつ可視光照射で光誘起相転移を示すことから、書き込み可能な光記録媒体への応用が期待されている。しかし、室温準安定相の特徴からナノサイズの多結晶しか合成できず、相転移に伴う物性変化を明らかにできていない。本研究では速度論的平衡の強い薄膜を用いることで λ 相 Ti_3O_5 の単結晶薄膜合成に成功し、その構造と基礎的な光物性を明らかにした。さらに大面積かつ単結晶の特徴を活かし、温度や光刺激による相転移発現を観測し、相転移に伴う構造および電気抵抗変化を明らかにした。

A new titanate of λ -phase Ti_3O_5 shows a visible-light induced phase transition at room temperature. The phase transition can be applied for the re-writable optical recording media. Due to the metastable nature, λ -phase Ti_3O_5 is only obtained in the form of nano-sized polycrystals, which hinders the intrinsic physical properties across the phase transition. In this study, we have succeeded in synthesizing a single-crystalline λ -phase Ti_3O_5 in the thin-film form and have revealed its structural and optical properties. In addition, photo- and temperature-induced phase transitions, which was characterized by structural and electrical changes, were observed using the sizable and single-crystalline λ -phase Ti_3O_5 films.

1. はじめに

近年、新しい光・電子材料として Ti_3O_5 の組成を持つ準安定な酸化チタンが注目されている。 Ti_3O_5 は5つの結晶多形(α , β , γ , δ , λ 相)を持ち、これらはさらに α , β , λ 相と γ , δ 相の2つに分類される^{1,2)}。本研究に関係する前者の関係性を図1に示す。 α 相は高温の安定相であり、 β 相と λ 相はともに約460Kで α 相へと相転移する。室温では β 相が最安定で、 λ 相は準安定である。 λ 相と β 相の間は光²⁾や圧力刺激³⁾により相転移を示す。

Ti_3O_5 は結晶多形に起因した多彩な相転移を示すが、その中でも室温かつ可視光照射で起こす光誘起相転移は光記録媒体への応用が期待されている。しかし、 λ 相 Ti_3O_5 は準安定物質のためにナノサイズの多結晶試料しか合成できておらず、基礎的な光・電子物性すら明らかになっていない。そこで本研究では、大面積かつ単結晶の薄膜の特徴を活かし、電気特性や光学特性の物性評価と温度や光刺激による相転移の観測を行った。

研究当初は、準安定な λ 相 Ti_3O_5 を Fe_2TiO_5 バッファ層により安定することを試みた。 Fe_2TiO_5 は Ti_3O_5 の高温相である α 相と同一の結晶構造を持ち、エピタキシャル安定化により室温では λ 相が安定化すると期待される。 Fe_2TiO_5 バッファ層の合成には格子ミスマッチの小さな LaAlO_3 (100) 基板を選択した。種々の温度と酸素圧力条件で Fe_2TiO_5 薄膜合成を検討した結果、基板温度 900°C 、酸素分圧 10^{-5} Torr の条件で (100) 面直配向した

単結晶 Fe_2TiO_5 薄膜が得られた。そこで Fe_2TiO_5 バッファ層上に λ 相 Ti_3O_5 薄膜の合成を試みたが、Fe 元素の拡散により単相の λ 相 Ti_3O_5 は得られなかった。加えて、同時期に他の研究グループから MgTi_2O_5 バッファ層を用いた λ 相 Ti_3O_5 の安定化が報告された⁴⁾。そこで、 Fe_2TiO_5 バッファ層導入をやめ、より有意義な λ 相 Ti_3O_5 薄膜の直接合成に取り組んだ。

2. 実験方法

λ 相 Ti_3O_5 薄膜はパルスレーザー堆積法を用いて合成した。基板には LaAlO_3 (110) 面を用い、基板温度 1100°C 、Ar 圧力 1×10^{-4} Torr、原料ターゲットには TiO_2 単結晶を用いた。薄膜作製直後に、Ar 圧力を保持したまま基板加熱の急冷を行なった。合成条件を検討した結果、 LaAlO_3 (110) 基板、 1100°C の高温成長、薄膜堆積後の急冷プロセスが λ 相 Ti_3O_5 の薄膜合成には非常に重要であることが明らかとなった。作製した薄膜は、Cu $K\alpha_1$ 線を用いた X 線回折測定と HAADF-STEM 測定により結晶構造を決定した。また、紫外可視近赤外分光 (UV-vis-NIR) 測定とフーリエ変換型赤外分光 (FT-IR) 測定により紫外から赤外領域の透過率と反射率を明らかにした。

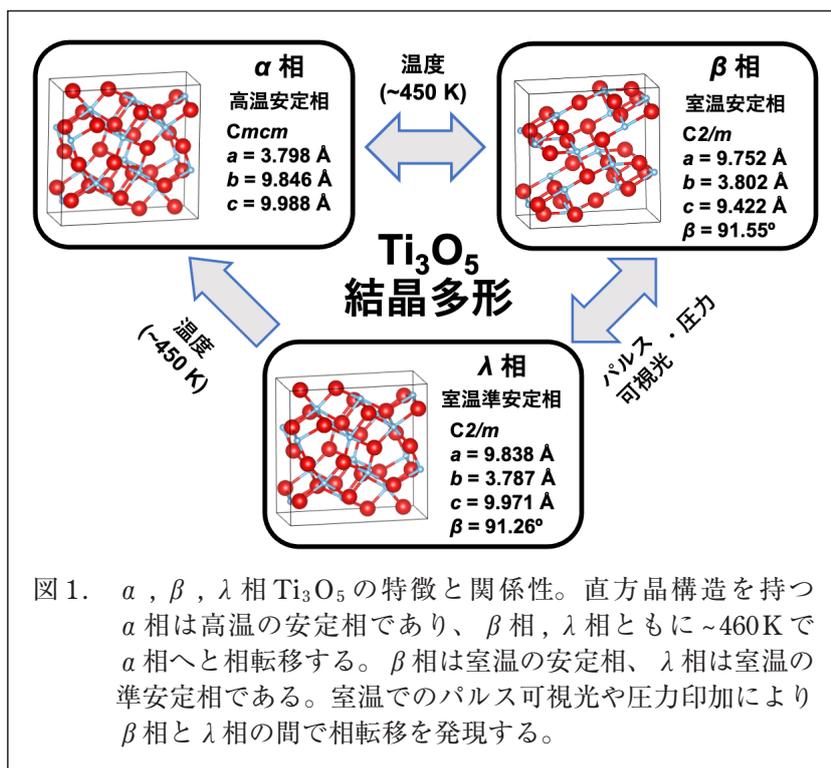


図1. α , β , λ 相 Ti_3O_5 の特徴と関係性。直方晶構造を持つ α 相は高温の安定相であり、 β 相、 λ 相とともに $\sim 460\text{K}$ で α 相へと相転移する。 β 相は室温の安定相、 λ 相は室温の準安定相である。室温でのパルス可視光や圧力印加により β 相と λ 相の間で相転移を発現する。

3. 結果と考察

3.1 X線回折測定による λ 相 Ti_3O_5 薄膜の構造決定

図2(a)に λ 相 Ti_3O_5 薄膜の対称面X線回折パターンを示す。薄膜由来の回折ピークが4つ観測され、低角側から λ 相 Ti_3O_5 の200, 400, 600, 800回折ピークである。ここから、基板面直に λ - Ti_3O_5 [100] // LaAlO_3 [110] の配向関係でエピタキシャル成長していることがわかる。 λ 相 Ti_3O_5 薄膜の a 軸長は 9.834\AA と決定され、既報のナノ結晶の値($a = 9.838\text{\AA}$)とよく一致した²⁾。

薄膜の結晶性は200回折ピークの ω スキャンロックアップ測定から評価した[図2(b)]。ピークの半値全幅は 0.12° と準安定相としては非常に小さな値が得られ、薄膜が高い結晶性を有することも明らかとなった。

λ 相 Ti_3O_5 と LaAlO_3 基板の面内配向関係を明らかにするため、非対称面X線回折測定を行なった(図3)。 LaAlO_3 基板の100と010回折に加え、 λ 相 Ti_3O_5 の 20 ± 2 と 20 ± 3 回折が観測されている。ここから、面内配向関係は λ - Ti_3O_5 [001] // LaAlO_3 [1-10]となり、格子ミスマッチによる予測と合致する。また、 λ 相 Ti_3O_5 の $20 \pm l$ 回折の 2θ 角が異なることから、 λ 相 Ti_3O_5 薄膜は $\beta \neq 90^\circ$ の単斜晶構造を持つことがわかる。単斜晶構造では、ミラー指数 hkl を持つ回折の d 値(d_{hkl})と格子定数(a, b, c, β)は以下の関係式を満たす。

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hlc \cos \beta}{ac} \right)$$

対称面X線回折測定から得られた a 軸長と d_{203} , d_{20-3} を用い、 λ 相 Ti_3O_5 の c 軸長と単斜晶角 β を決定した。その結果、 $c = 9.958\text{\AA}$, $\beta = 91.23^\circ$ となり、 λ 相 Ti_3O_5 ナノ結晶の既報($c = 9.971\text{\AA}$, $\beta = 91.26^\circ$)とよく一致した²⁾。

非対称面X線回折パターンから、試料全体の薄膜構造に関する情報も得られる。図3

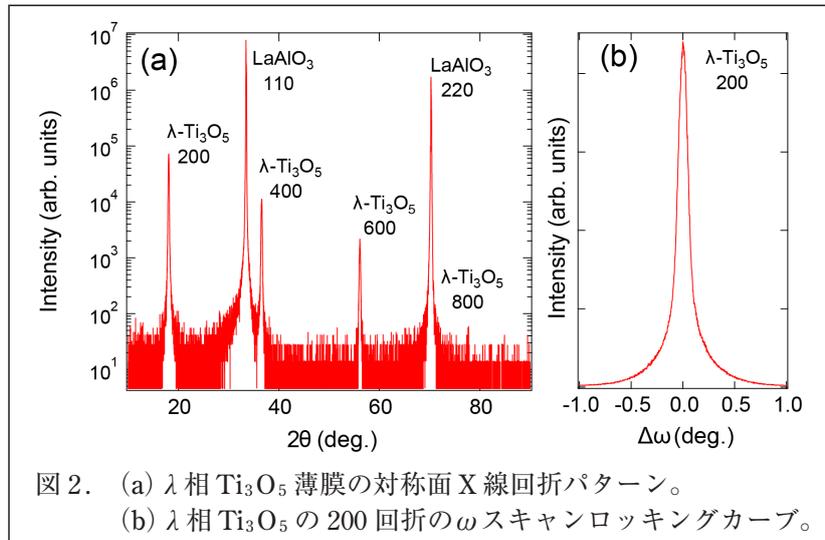


図2. (a) λ 相 Ti_3O_5 薄膜の対称面X線回折パターン。
(b) λ 相 Ti_3O_5 の200回折の ω スキャンロックアップカーブ。

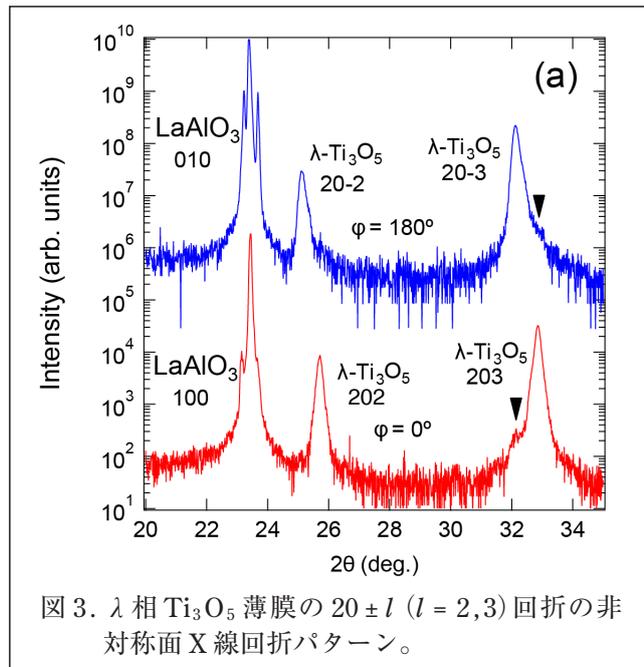


図3. λ 相 Ti_3O_5 薄膜の $20 \pm l$ ($l = 2, 3$)回折の非対称面X線回折パターン。

を見ると、面内回転軸 $\phi = 0^\circ$ と 180° で測定した 2つの非対称面 X線回折パターンで、 $20l$ と $20-l$ ($l = 2, 3$) の一方のみが観測されている。一般に単斜晶構造の薄膜を LaAlO_3 のような(擬)立法晶基板上に成長すると、対称性の不一致から薄膜には 180° 回転ドメインが形成される。しかし図 3 の X線回折パターンでは 180° 回転ドメインが存在しないことを示唆している。これは、 λ 相 Ti_3O_5 薄膜が基板のステップ端によりドメイン制御された結果と考えられる⁵⁾。基板は加工時のミスカットなどにより、テラス間で 1 原子層以上の高さを持つ 90° の段差が生じる。単斜晶薄膜は結晶角の 1 つが 90° より大きく、基板の段差と干渉が生じる。その

のため、ステップ端では干渉を防ぐ向きに薄膜の結晶方位を揃える方が安定となる。このような物理的なドメイン制御手法は、結晶の対称性が低い Fe, Cu, Ru 酸化物などで利用されており、単斜晶構造の λ 相 Ti_3O_5 においても同様の制御機構により回転ドメインが抑制されたと考察される。

3.2 λ 相 Ti_3O_5 薄膜/ LaAlO_3 界面の構造解析

λ 相 Ti_3O_5 薄膜/ LaAlO_3 (110) 基板の界面構造を高角度散乱暗視野走査型透過電子顕微鏡(HAADF-STEM)により観測した(図 4)。基板・薄膜ともに構成カチオン 1 つ 1 つが明瞭に観測されていることが見て取れる。HAADF-STEM 像では Z コントラストにより重元素が明るく観測されることを考慮し、基板と薄膜の結晶構造との対応を検討した。その結果を同様に図 4 に示す。 λ 相 Ti_3O_5 の [001] 方向の投影像 [図 4(a)] では、 λ 相構造に特有の Ti 原子のハニカム構造が観測され、[010] 方向の投影像 [図 4(b)] では、Ti 原子の zigzag 構造が観測されている。薄膜/基板界面に着目すると、両方向ともに λ 相に特有の構造が基板直上から観測されており、 Fe_2TiO_5 のようなバッファ層を用いることなく、準

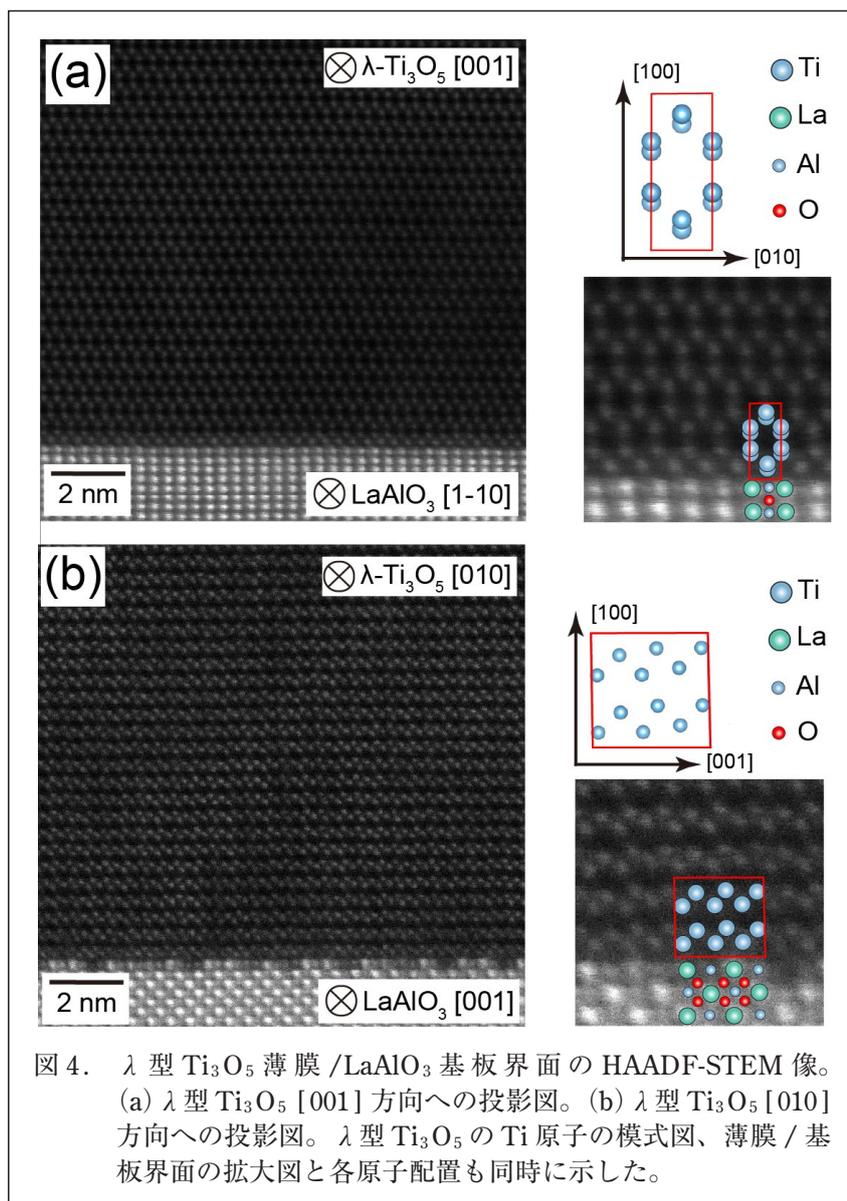


図 4. λ 相 Ti_3O_5 薄膜/ LaAlO_3 基板界面の HAADF-STEM 像。(a) λ 相 Ti_3O_5 [001] 方向への投影図。(b) λ 相 Ti_3O_5 [010] 方向への投影図。 λ 相 Ti_3O_5 の Ti 原子の模式図、薄膜/基板界面の拡大図と各原子配置も同時に示した。

安定な λ 相 Ti_3O_5 が直接成長できた本結果を支持している。

3.3 λ 相 Ti_3O_5 薄膜の光学特性

光誘起相転移を示す λ 相 Ti_3O_5 は、光学メディアへの応用が期待されている。そのため、 λ 相 Ti_3O_5 の光学特性を明らかにすることは非常に重要である。膜厚が 100 nm 程度の薄膜を用いることで、ナノ粒子試料では測定困難な透過率が定量決定できる。図 5 に λ 相 Ti_3O_5 薄膜の透過・反射スペクトルを示す。 Ti_3O_5 は Ti の平均価数が +3.33 と d 電子を持つため、可視光領域に光吸収があることがわかる。特に 1.5–2.5 eV で反射率が大きく減少しており、他の還元型酸化チタンでもみられる d - d 遷移に伴う光吸収によるものと考えられる⁶⁾。4 eV 以上の透過率の大幅な減少は、 λ 相 Ti_3O_5 の電荷移動に伴う光吸収に加え、基板の LaAlO_3 による光吸収の影響も大きいと考えられる。

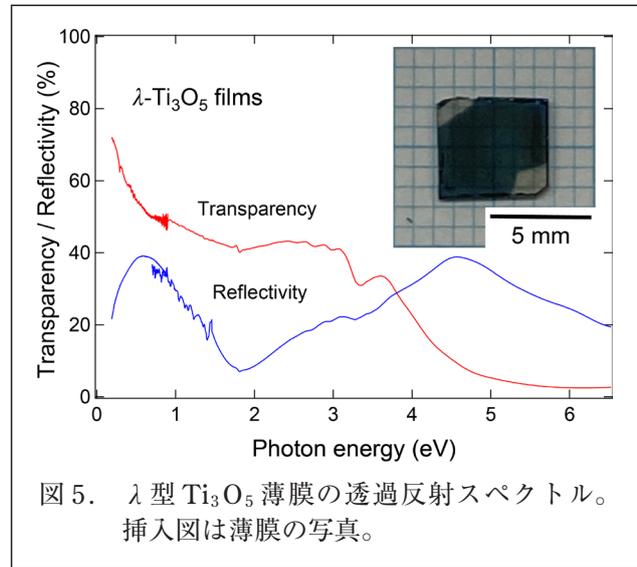


図 5. λ 型 Ti_3O_5 薄膜の透過反射スペクトル。挿入図は薄膜の写真。

3.4 λ 相 Ti_3O_5 薄膜の温度・光刺激による相転移

図 1 に示すように、 λ 相 Ti_3O_5 は光・圧力・温度などの外部刺激で多彩な相転移を示すことが知られている。そこで本研究で合成した λ 相 Ti_3O_5 薄膜を用い、温度と光による相転移の観測を行なった。温度による λ 相から α 相への相転移では、X 線回折測定による構造変化と電気測定による抵抗変化を明らかにした。X 線回折測定から約 460 K を転移温度とする単斜晶 λ 相から直方晶 α 相への構造相転移が観測された。また、この構造相転移は連続的で温度幅の広い二次の相転移であることも明らかとなった。電気測定では 350 K で電気抵抗率にキック構造が見られ、二次相転移の開始によるものと考えられる。350 K から転移温度の 460 K までは、電気伝導が Mott variable range hopping モデル⁷⁾でフィッティングでき、 Ti_3O_5 は結晶構造と電気抵抗の強い相関が明らかとなった。さらに高温の α 相では金属伝導が見られ、理論計算によるバンド幅制御の金属絶縁体転移の予測と一致する結果が得られた⁸⁾。

光誘起相転移においては、Nd:Y₃Al₅O₁₂ (Nd: YAG) レーザを用いた永続的な相転移とフェムト秒レーザを用いた過渡的な相転移の両面から観測を行った。永続的光誘起相転移では、Nd: YAG の 2 倍波を薄膜試料に照射し、色変化と顕微ラマン分光測定から相転移発現を観測した。しかし、 β 相から λ 相への相転移は色と構造の両面から明らかにできているものの、逆の相転移は発現せず不可逆な現象の観測にとどまっている。過渡的な光誘起相転移では、光照射によるピコ秒スケールでの透過率と反射率変化が観測されている。今後、温度変化や偏向依存性の実験を進めることで光誘起相転移のメカニズムに迫れるものと期待している。なお温度と光による相転移に関しては、原著論文が未発表であり要点のみの記載に留めた。

4. 結論

本研究では、新しい準安定酸化チタン λ 相 Ti_3O_5 の薄膜合成に取り組み、その結晶構造と光学特性を明らかにした。パルスレーザー堆積法を用い、 1100°C の超高温と薄膜堆積後の急冷プロセスにより、 LaAlO_3 (110) 基板上に高品質かつ単結晶の λ 相 Ti_3O_5 薄膜合成に成功した。X線回折からエピタキシャル関係が面直 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ [100] // LaAlO_3 [110]、面内 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ [010] // LaAlO_3 [001]であることを明らかにした。HAADF-STEM測定から、薄膜が基板直上から λ 相に特有の構造を持ち、界面層を形成せずに直接成長していることが明らかとなった。光学測定では λ 相 Ti_3O_5 薄膜の透過率と反射率を決定した。合成した λ 相 Ti_3O_5 薄膜を用い、温度と光刺激による相転移発現と観測を行った。これらの結果は、 λ 相 Ti_3O_5 の相転移を活用した次世代の光・電子デバイス実現に向けた重要な研究成果といえる。

5. 謝辞

本研究は令和2年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

6. 参考文献

- 1) S. Åsbrink, L. Gerward, and J. S. Olsen, *J. Appl. Cryst.* 22, 119 – 122 (1989).
- 2) S. Ohkoshi, Y. Tsunobuchi, T. Matsuda, K. Hashimoto, A. Namai, F. Hakoe, and H. Tokoro, *Nat. Chem.* 2, 539–545 (2010).
- 3) H. Tokoro, M. Yoshikiyo, K. Imoto, A. Namai, T. Nasu, K. Nakagawa, N. Ozaki, F. Hakoe, K. Tanaka, K. Chiba, R. Makiura, K. Prassides, and S. Ohkoshi, *Nat. Commun.* 6, 7037 (2015).
- 4) H. Chen, Y. Hirose, K. Nakagawa, K. Imoto, S. Ohkoshi, and T. Hasegawa, *App. Phys. Lett.* 116, 201904 (2020).
- 5) H. W. Jang, D. Ortiz, S. -H. Beak, C. M. Folkman, R. R. Das, P. Shafer, Y. Chen, C. T. Nelson, X. Pan, R. Ramesh, and C. -B. Eom, *Adv. Mater.* 21, 817–823 (2009).
- 6) T. Arima, Y. Tokura, and J. B. Torrance, *Phys. Rev. B* 48, 17006 (1993).
- 7) N. F. Mott, *J. Non-Cryst. Solids* 1, 1–17 (1968).
- 8) D. Olguín, E. Vallejo, and A. Rubio-Ponce, *Phys. Status Solidi B* 252, 659-662 (2015).