

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25400315

研究課題名(和文) Ti酸化物における光誘起相転移領域の時間・空間発展の研究

研究課題名(英文) Elucidation of the time-space evolution processes for the photo-induced phase transition in titanium oxides

研究代表者

上岡 隼人 (KAMIOKA, Hayato)

日本大学・文理学部・准教授

研究者番号：40431671

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：我々は、過渡反射分光法と過渡反射像を見る手法を通じて、マグネリ相チタン酸化物Ti407における光誘起相転移の過程を研究した。測定には系統的に作製した単結晶試料を用いている。この低温相および中間相における光励起で、誘起された高温相の成長が観測された。データの解析結果は、その成長が最初に電子格子相互作用で、次に音響フォノンという二段階で進むことを示している。この光誘起相転移現象は、金属相に敏感なTHz光の透過を用いた方法でも確認した。低温相を励起すると、直後に金属ドメインの生成に伴い透過光量が急減していた。透過光量の大きさと各寿命成分が励起光強度に非線形に依存した結果は、我々の解釈を裏付けている。

研究成果の概要(英文)：We studied the photo-induced phase transition (PIPT) dynamics in Ti407 through time-resolved reflection spectroscopy and imaging methods, where the single crystals were fabricated by our systematic procedures. The photo-irradiation in the low temperature phase and intermediate phase induced spontaneous domain growth of the induced high temperature metallic phase. Our analysis indicate that the growth process includes two steps, the first step caused by electron-lattice interactions, and the second caused by the acoustic phonon in the core titanium dioxide. The PIPT was also investigated using a terahertz-probe technique, which is sensitive for appearance of metallic phase. The photo-irradiation in the low temperature phase induces an ultrafast decrease in the probe transmittance, corresponding to the generation of a metallic domain. Thus we reconfirm our interpretation through the nonlinear properties of the transmission amplitudes and lifetime components on the excitation density.

研究分野：光物性物理学

キーワード：光誘起相転移 超高速分光 イメージング測定 チタン酸化物 マグネリ相 THz測定 結晶成長

1. 研究開始当初の背景

(1) 一般に相転移は、熱などの励起により基底状態から準安定状態が生成し、それが自発的に成長して別の基底状態へと移行する過程と考えることが出来る。特に、伝導率や反射率の大きな変化を伴う絶縁体 - 金属 (I-M) 転移は、その機序の基礎物理や応用上の展開から、大きな興味を持たれている現象である。強力な光源により光誘起で相転移を起こすことも可能であるが、近年では短パルスレーザーを用いることで、この I-M 転移における準安定状態の増殖過程を観測出来るようになってきている。Ti_nO_{2n-1} (n=3~9) で表されるマグネリ相の還元型チタン酸化物も I-M 転移を示し、光誘起相転移現象が確認されている。これらの酸化物は、特に応用上重要な研究対象であり、その相転移における電子状態の遷移過程を解明することが強く求められている。

Ti₄O₇ は、マグネリ相の中で電気伝導度が最も高く、130~135K (T₁) と 150K (T₂) 付近で導電率がそれぞれ 3 桁程度も大きくなる二段階の I-M 転移を示す。低温相では、Ti の 3 価イオンが対となる秩序構造をとる (バイポーロン状態)。これと金属状態の高温相の間には、電子状態が不明な中間相がある。光電子分光では、3d 電子に束縛性のものと遍歴性のもの二種類があるとの報告がある一方、X 線回折では電荷の整列構造は見られていない。低温相を光励起すると中間相や高温相に似た過渡相が生じ、中間相を励起するとバイポーロン状態の解離した光誘起金属相が拡大することがこれまでに示唆されているが、未だこの系には不明な点が多く残っている。

(2) 光誘起金属相の成長過程については、例えば Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO₃ において過渡金属相の領域が音速で拡がること、電荷秩序系物質 -(ET)₂(RbZn)(SCN)₄ 等においては、励起光強度を上げると光誘起金属ドメインが準巨視的に成長し、その寿命が ps から ns へ伸びるとの報告がある。ただしこれらの研究では、励起領域内の変化を、奥行きを含んだ全体として観測しており、間接的に成長過程を解析していた。

2. 研究の目的

本研究では、マグネリ相チタン酸化物 Ti_nO_{2n-1} を対象に、パルス光励起による光誘起相の生成および成長過程を観測し、各相の電子状態の移行過程を調べることを目的とした。特に、赤外領域にある Ti の 3d 電子間の吸収と、0 と Ti 間の電荷移動吸収をスペクトル上の指標として、相転移領域の電子状態の時間・空間変化を、系統的に観測する。ここでは励起領域を囲む拡大プローブ光を通じて I-M 転移領域の平面的な広がりを観測する新しい手法を導入する。これにより、相転移領

域の拡大を直接かつ視覚的に観測できるようになる。またテラヘルツ (THz) 光をプローブとして光誘起金属相の生成過程を直接観測し、より詳細に議論を行う。

3. 研究の方法

(1) マグネリ相チタン酸化物の単結晶作製

金属チタンと二酸化チタンの原料粉末を化学量論比で混合し、焼成して前駆体となる粉末を作製する。その後、管状炉を用いた気相輸送法によって単結晶試料を成長させる。得られた結晶の評価は X 線回折及び光学特性の測定を通じて行い、また結晶の収量および形状の生成条件に対する依存性についても、系統的に調べた。

(2) 超短パルスレーザーによる過渡反射分光および過渡反射像測定用の光学系の構築

実験配置図を図 1 に示す。過渡反射分光測定は、再生増幅チタンサファイアレーザーの基本波 (800nm, 100fs, 1kHz) から自己位相変調で発生させた白色光をプローブ光、BBO 結晶で発生させた倍波 (400nm) をポンプ光とするポンプ・プローブ法で行う。また過渡反射像測定においては、基本波をプローブ光として拡大し、1 次元フォトダイオードアレイを用いてその反射像を取得する。この過渡反射像の測定結果は、誘電率の有効媒質近似を用いたモデルで解析する。これと各相での音速や比熱を対比して考察を行った。

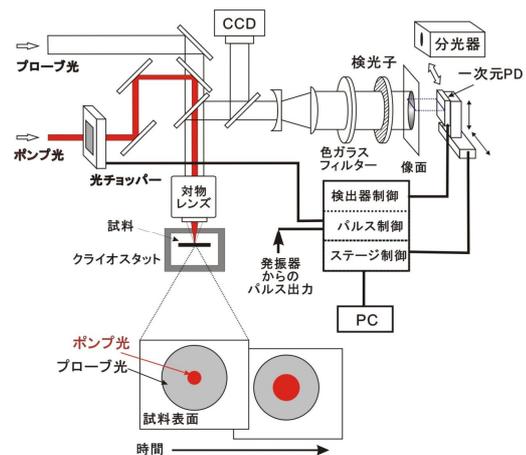


図 1: 過渡反射分光測定および過渡反射像測定の配置図。

(3) THz 光プローブによる光誘起金属相の選択的検出測定

光誘起金属相を直接観測するため、上述の再生増幅チタンサファイアレーザーを用いて ZnTe から THz 光を発生させる。これをプローブ光とし、倍波をポンプ光として過渡 THz 光透過測定を行う。試料周りの光学系の配置を図 2 に示す。THz 光の検出には、ゲート光を用いた電気光学サンプリングの方法を用いている。実験では、光チョッパーによ

る変調を THz 光発生用の基本波側と励起光側で切り替えることで、THz 光時間波形および透過率変調 (dT/T) 波形をそれぞれ取得し、それぞれの励起光強度依存性を調べた。

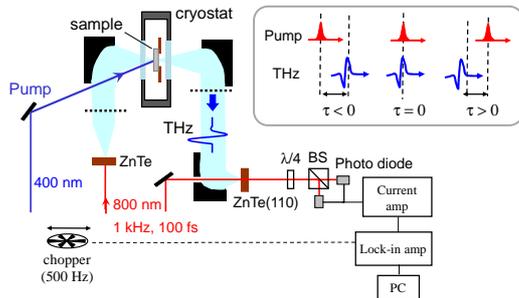


図 2 : 過渡 THz 光透過測定装置の配置図 . で THz 光時間波形、 で dT/T 波形を測定する .

4 . 研究成果

(1) 単結晶試料の最適合成条件の確認

マグネリ相チタン酸化物 Ti_nO_{2n-1} の単結晶を、化学気相輸送法によって作製し、概ね良質な単相の結晶を得た。その際、輸送材 $TeCl_4$ の充足率と封管両端の温度差をそれぞれ系統的に変化させ、得られる結晶の構造と収量、および形状を評価した。ここでは図 3 に示すように、得られる結晶の収量が輸送気体の圧力と温度差にほぼ比例して増加することを見出している。気相輸送法における輸送効率はこれらのパラメータに比例することが理論的に示されるが、本研究でもこれに準じて結晶が生成していると分かった。また、結晶形状には棒状と板状の二種類があり、板状結晶の比率にも同様の比例傾向があった。

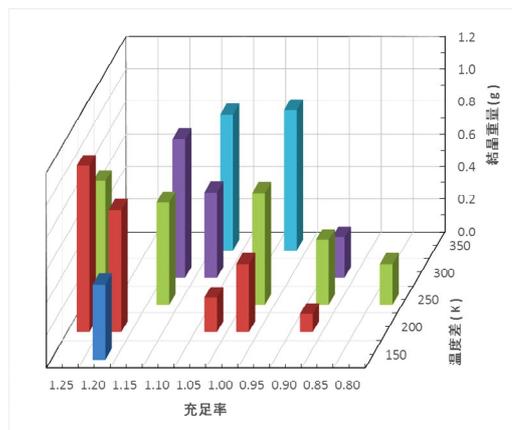


図 3 : 試料収量の、封管両端の温度差と輸送気体充足率に対する依存性 .

(2) Ti_4O_7 の光誘起相の成長過程の観測

Ti_4O_7 は、先述のように T_1 以下の低温相から T_2 までの中間相へ、そして高温相へ至る二段階の I-M 転移を示す。図 4 は、表面反射率の温度依存性である (但し各温度は校正ずれにより 10K 程度高く表示されている)。内挿

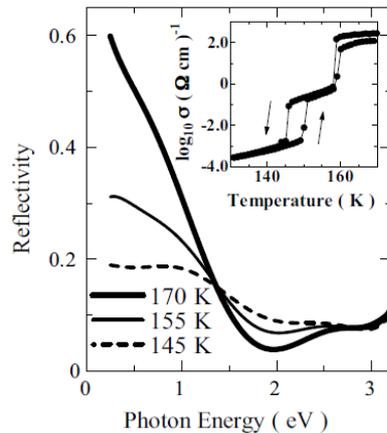


図 4 : Ti_4O_7 の表面反射率の温度依存性 .

図は電気伝導率の温度依存性であり、反射率の変化に対応する大きな変化がある。反射率変化において顕著なのは、金属相の出現に伴うドゥルーデ吸収端の増大である。

この各相を超短パルス光で励起し、その反射スペクトルの過渡変化を観察した結果を図 5 に示す。励起光のエネルギーは、0 の 2p 軌道から Ti の 3d 軌道への電荷移動吸収の裾、および分裂した 3d 準位間のエネルギーに対応している。低温相励起の場合には、同図 (a) に示すように 1.9eV 付近で反射率が減少し、

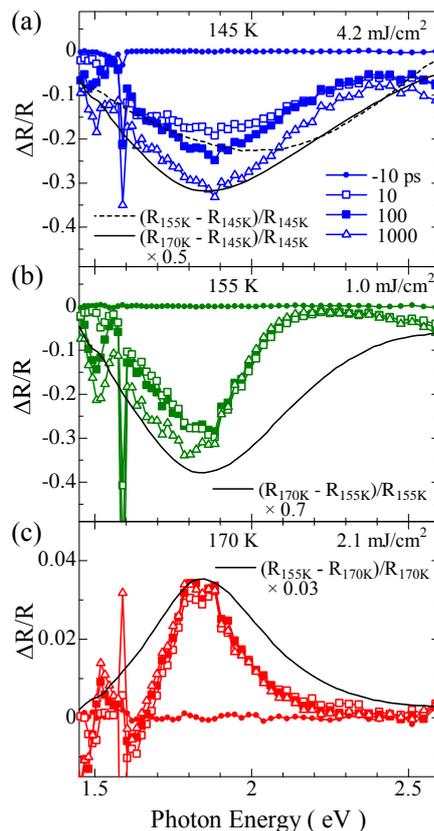


図 5 : (a)低温相(145K) , (b)中間相(155K) および(c)高温相(170K)における過渡反射スペクトル .

その減少量は 1000ps 程度の時間をかけて大きくなってゆく。この過渡スペクトルの形状は、定常反射測定から得られる高温相との温度差分スペクトル(図内の実線)と相似である。したがってこの結果は、パルス光により高温相すなわち金属相が生じ、それが励起後に成長することを示唆している。同図(b)に示す中間相励起の場合にも、同様の過渡反射スペクトルが見られている。この形状はやはり高温相との温度差分スペクトルの形と概ね相似しており、過渡的に金属相が生じていることが示唆される。一方、同図(c)に示す高温相励起の場合には、反射率変化の符号が逆であり、そのスペクトル形状は中間相との温度差分スペクトルの形と相似であった。これは、光励起によって金属相の一部が絶縁相へ戻っていることを意味している。

低温相および中間相における高温相への変化は、 Ti^{3+} イオンが形成していたバイポーラロン状態が、光励起で解離して3.5個のイオン状態となり、これを核とする金属ドメインが生成し拡大しているものと理解できる。一方、高温相の光励起においては、電荷移動吸収を伴う光励起が、均一な $Ti^{3.5+}$ イオンから成る金属相の中に Ti^{3+} イオンを作り出す。これらのイオンが隣接して生成され二量体化し、中間相もしくは低温相に類似したドメインを形成すると、観測されたような非熱的な相変化を意味するスペクトル変化が生じると考えられる。

光励起後に変化が概ね完了する1.3nsの遅延時間において、1.8eVのエネルギー位置で見た反射率変化の大きさを、励起強度を変えてプロットしたものを図6に示す。低温相および中間相の励起では、変化の大きさが励起強度に対して閾値をもち、かつ非線形に増大している。これらは光誘起相転移によく見られる特徴である。またどちらの場合も励起強度を上げると、変化の大きさは定常分光測定から得られた高温相への変化の大きさに漸近してゆく。これは、光誘起相が中間相ではなく、主に高温相であることを示唆している。

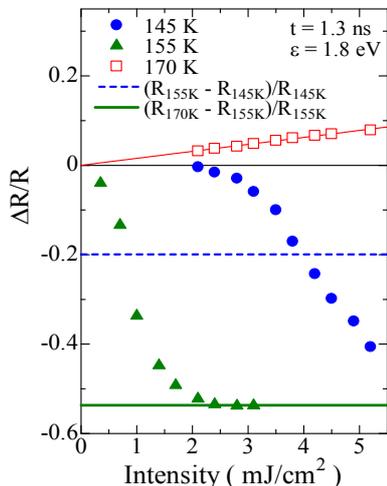


図6：反射率変化の励起強度依存性。

つまり、中間相は鞍点のような準安定な状態であり、光励起では安定して生成されないと考えられる。

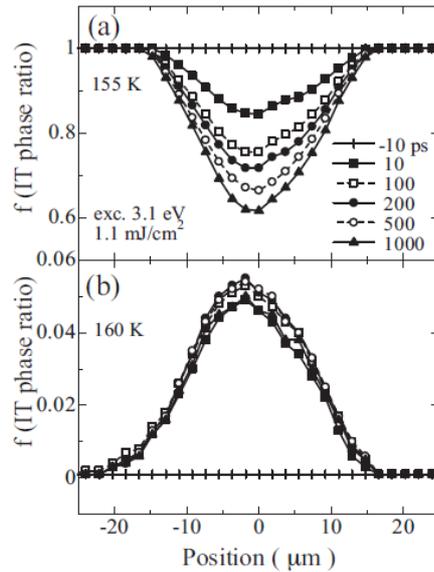


図7: Ti_4O_7 の(a)中間相(155K)励起、および(b)高温相(160K)励起における、中間相割合 f の時間および空間変化。

この光誘起相の成長過程を詳しく検討するために、プローブ反射像の時間変化を観測した。ここでは、定常状態における反射率測定からクラマース・クローニツヒ変換を経て得た各相の複素誘電率を元に、過渡反射像の各位置での誘電率を有効媒質近似により計算する。この解析から各相の割合の空間および時間変化を求めたものが図7である。同図(a)に示す中間相励起の場合、過渡生成される高温相の割合は、ポンプ光のガウスビームパターンを反映してスポット中央部で高くなっている(中間相の割合(f)が小さい)。また、励起後の時間経過につれて高温相の割合が増えてゆき、かつその領域も広がっていることが分かった。同図(b)に示す高温相励起の場合には、中間相領域の拡大は観測されていない。これは、金属相の中に微視的な Ti^{3+}

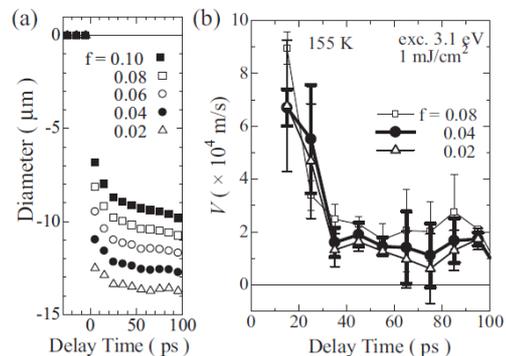


図8: (a)金属相割合 f の各位置の拡大過程と、(b) f の各位置の拡大速度の時間発展。

イオンの二量体ドメインは形成されるが、それらは成長しないと解釈される。

次に光誘起高温相の割合を新たに f とし、特定の f の値に対応した反射率変化の空間位置を観測すると、図 8(a) のようになった。これらの結果から、高温相の拡大には 30 ~ 40ps 付近までの早い過程と、それ以降の遅い過程の二段階があることが分かる。これは、時間微分して各 f の位置の拡大速度の推移を見ることで、同図(b)のように明確に確認できる。光誘起高温相の拡大速度は f の値に因らず、励起直後では $7 \times 10^4 \text{ m/s}$ 程度、40ps 以降ではほぼ一定で $1 \times 10^4 \text{ m/s}$ 程度であった。Ti₄O₇ の構造は、ルチル型の TiO₂ を基本とし周期的な面欠陥が入ったものだが、後半の速度はこの TiO₂ の点における縦音響フォノン の速度と同じである。すなわち、後半では光誘起金属ドメインが音響フォノンの伝播に伴って生じ、拡大してゆくと考えられる。一方、初期に生じる高温相は超音速で拡大していることから、ここでの拡大は光学フォノンやフォノン・ポラリトン等の電子格子相互作用に因る金属ドメインの形成過程に対応していると考えられる。以上のことは、これまで光誘起相転移に関する議論でよく挙げられる、光誘起相の拡大は熱伝搬に因るのか電子相関に因るのかという疑問に対し、時間領域で両者の寄与が異なるという一つの考え方を与えている。

(3) THz プローブ光を用いた光誘起金属相の生成過程の観測

高温相における金属ドメインは、その自由電子によるドゥルデー端の吸収を見ることで存在を直接確認できる。そこで、光誘起相転移で生じるこの領域の吸収変化を捉えるために、THz 光をプローブとした過渡透過測定を行った。この測定は、特に充足率 0.91 と温度差 180K の条件で得た厚さ 5 μm の非常に薄い単結晶試料を用いることで、初めて可能となっている。

励起光が無い状態での THz 透過プローブ光の時間波形を図 9 に示す。低温相では図 4 に示すように低周波数領域の吸収が少ないことに対応して、THz 光の透過量は大きい。一

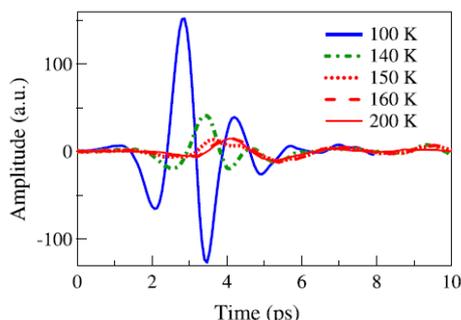


図 9 : 低温相(100K), 中間相(140, 150K) および高温相(160, 200K)における THz プローブ光の時間波形。

方、中間相および高温相では、透過光強度が大きく減少するとともに、その電場波形の位相が遅れることが分かった。この熱的相転移に伴うプローブ光波形の変化は、低温相における強い光励起によっても同様に生じることが確認された。これは先述の可視域での実験の場合と同様に、光誘起による相転移の発現を意味している。ただし本測定に用いた試料では、相転移温度 T_1 または T_2 付近で強励起すると、永続的に相転移してしまう。可視の場合と同様に過渡的な光誘起高温相の形成過程を観測するために、ここでは T_1 より十分低い温度である 100K の低温相において測定を行っている。

励起光の強度を変えて測定した結果を図 10(a) に示す。透過する THz プローブ光の時間波形は、励起強度を上げるにつれてその大きさを減少させているが、波形の位相は変化していない。これは、励起スポット下の領域の殆どの部分が低温相を維持しており、微かな領域で高温相が生じている状況にあることを意味している。この波形のピーク位置(3ps)でプローブ光強度をモニターし、ポンプ光励起の時間を掃引した場合の反射率変動 dT/T の時間変化を同図(b) に示す。反射率は励起直後から減少するが、励起強度を上げるにつれて、その減少量が大きくなること、またそれが最大になるまでの時間が遅くなること分かる。更に、反射率の減少は励起直後から極短時間で急速に減少していることも分かった。この初期および遅延する減少の大きさをそれぞれ A_1 と A_2 とし、その各寿命

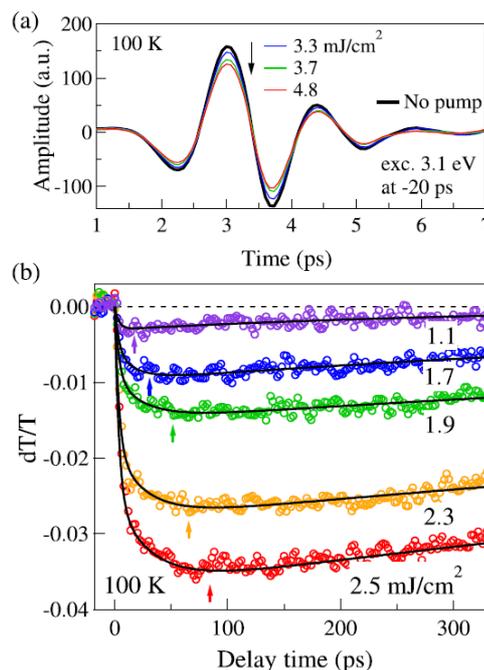


図 10 : (a) THz プローブ光の時間波形の励起強度依存性 . (b) 透過率変化の時間発展とその励起強度依存性 . 実線は緩和モデルによるフィッティング結果を表す .

を τ_1 , τ_2 , τ_3 回復へ向かう遅い緩和の寿命を τ_3 とする以下のモデルで、信号波形をフィッティングしたものが、同図中の実線で表した各曲線である。

$$f(t) = \left\{ A_1 \left(1 - e^{-t/\tau_1} \right) + A_2 \left(1 - e^{-t/\tau_2} \right) \right\} e^{-t/\tau_3}$$

実験データを良く再現するこの解析結果から、各パラメータの励起強度依存性が得られる。 A_1 と A_2 は励起強度に対して閾値を持ち非線形に増大した。また励起強度を上げると各寿命は長くなる。これらは光誘起相転移現象に特徴的な振る舞いである。本測定で観測された透過率の初期の減少 ($\tau_1=3.6$ ps) は、可視の反射像測定で得られた初期の変化と同じ時間スケールで生じている。これは、電子格子相互作用による超音速な金属ドメインの形成が、本実験においても観測されたとして理解できる。するとその後の遅延する減少成分は、音響フォノンの伝播による金属ドメインの拡大に対応することになる。可視反射の実験では光誘起高温相の拡大時間は数100ps と長いですが、本実験では20~30ps程度と短くなっている。これはフォノンの伝播と減衰が格子温度とその比熱で変わることに、また本実験では励起光の侵入長とプローブ光の透過長が大きく異なることに因るものと考えられる。

まとめと今後の展望

本研究により、マグネリ相チタン酸化物 Ti_4O_7 における絶縁体-金属 (I-M) 相転移において、初期の時間領域では光学フォノン等の電子格子相互作用で、それ以降は主に音響フォノンの圧力で金属ドメインが生起し拡大することを見出した。この相転移領域の拡大が二つの段階を経るとする知見は、 Ti_4O_7 に限らず他の I-M 転移を示す物質に対しても、その相転移過程を解明する上で重要な観点を与えるものである。

今後、プローブ光の反射像を部分的に切り出し、過渡金属相とその周囲におけるスペクトルの過渡変化を部位毎に追跡すれば、電子状態の空間マッピングとその時間変化を得ることが出来る。また THz プローブ光を用いた観測では、フーリエ解析によって低エネルギー領域のスペクトル情報を同時に取得可能なので、絶縁層におけるバイポーラロンが I-M 転移過程にどのように関わるかについて議論が出来るようになる。現状では未だ結晶が厚く励起光の侵入長との不整合が大きいが、今後の結晶の更なる薄膜化によりこれが解消されれば、本手法は特にこの中間相の特異な電子状態の解明に繋がると期待できる。

これらの測定と電気・磁気および構造特性の測定を併せれば、 Ti_4O_7 における光誘起相および中間相の電子状態について明確な考察が可能となる。更に、I-M 転移を示す他の興味深い Ti、V、Mo 系マグネリ相酸化物や、 Ti_4O_7

の中間相と同様に秩序・無秩序転移 (Verwey 転移) すると考えられているマグネタイト (Fe_3O_4) においても系統的に研究を展開し、これらの系における相転移過程の電子状態を解明することが今後の目標である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

Hayato Kamioka, Junichi Nishitani, Hiroyuki Tsukada, Ryotaro Yamaguchi, and Tohru Suemoto, "Investigation of insulator-metal transition in Ti_4O_7 using terahertz probe pulse", Applied Physics Letters 108, 071908/1-4 (2016), 査読有, DOI: 10.1063/1.4942602

Hayato Kamioka, Hiroyuki Tsukada, Ryotaro Yamaguchi, Takeru Tateno, Yudai Suzuki, Yuki Fukui, "Time-resolved imaging and spectroscopy for the photo-induced phase transition in Ti_4O_7 ", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 311, 154-159 (2015), 査読有, DOI:10.1016/j.jphotochem.2015.06.027

[学会発表](計3件)

上岡隼人, 水越貴彦, 加藤明久, 七井靖, 「マグネリ相チタン酸化物単結晶の作製条件と特性の評価」, 第63回応用物理学会春季学術講演会 東京工業大学大岡山キャンパス (2016年3月22日)

上岡隼人, 西谷純一, 末元徹, 「THz プローブ光を用いた Ti_4O_7 における絶縁体-金属相転移の観測」, 日本物理学会 2015 年秋季大会 関西大学千里山キャンパス (2015 年 9 月 16 日)

上岡隼人, 守友浩, 「 Ti_4O_7 における光誘起相転移とその領域拡大過程の観測」, 日本物理学会第69回年次大会 東海大学湘南キャンパス (2014年3月27日)

[その他]

研究代表者の下記ホームページで、本研究成果と進展を逐次紹介してゆく予定である。
<http://www.phys.chs.nihon-u.ac.jp/kamioka/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上岡 隼人 (KAMIOKA, Hayato)
日本大学・文理学部・准教授
研究者番号: 40431671

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし