

外部刺激に応答するラムダ型-五酸化三チタン(λ - Ti_3O_5) からなる無機配向フィルム

東京大学 大学院理学系研究科化学専攻

吉清 まりえ, 大越 慎一

Inorganic oriented film of external-stimuli responsive lambda-trititanium-pentoxide (λ - Ti_3O_5)

Marie Yoshikiyo, Shin-ichi Ohkoshi

Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo

はじめに

外部刺激による相転移現象は材料科学において魅力的な現象である。例えば、カルコゲナイドからなる光誘起相転移材料は、光書き換え可能な光ディスクとして利用されている。他にも様々な光誘起相転移材料が報告されており、スピנקロスオーバー錯体、フォトクロミック化合物、ドナー・アクセプター積層型分子、シアノブリッジ金属集合体、ペロブスカイトマンガナイトなどはその例である。当研究室では、2010年にラムダ型-五酸化三チタン (λ - Ti_3O_5) という新種の酸化チタンを発見し、粉末試料の合成法を報告したとともに、 λ - Ti_3O_5 が室温で可逆的な光誘起相転移を示すことを見出した [1]。この光誘起相転移では、金属的伝導率を有する

λ - Ti_3O_5 が、光照射によって半導体である β - Ti_3O_5 に転移し、二相間で可逆的にスイッチングすることが可能である [2]。また、2015年には、 λ - Ti_3O_5 に弱い圧力を印加することで β - Ti_3O_5 へと相転移しながら相転移の潜熱を放出し、加熱することにより元の λ - Ti_3O_5 に戻るということを発見し、「長期蓄熱セラミックス」という新たな提案を行った [3]。それ以降、 λ - Ti_3O_5 の粒径制御により転移圧力を 60 MPa から 7 MPa まで減少させている他、Ti サイトの一部スカンジウム置換により転移温度を 197 °C から 67 °C、更には 38 °C まで低下させるなど、蓄放熱特性の制御について検討が進められている [4,5]。

一方、光学測定という観点からは、超高速時間分解拡散反射分光法による β - Ti_3O_5 から λ - Ti_3O_5 への相転移の動的観察や [6]、硬 X 線光電子分光法による光誘起相転移に伴う電子状態変化の観測 [7] などの研究報告があり、 λ - Ti_3O_5 の基礎的な材料定数として光学特性に関する関心は高い。加えて、 λ - Ti_3O_5 という材料の様々な

〒 113-0033

東京都文京区本郷 7-3-1

TEL 03-5841-4333

FAX 03-3812-1896

E-mail: ohkoshi@chem.s.u-tokyo.ac.jp

用途展開という観点からは、例えば光記録への応用をはじめとする用途によっては薄膜状での試料作製が必須となる。酸化チタン薄膜の作製方法としては、コロイドゾルのディップコートやスピコート、電子ビーム蒸着、化学気相成長、スパッタリングなどが報告されているが、本研究では、二酸化チタン (TiO_2) ナノ粒子を石英基板上に塗布し、水素雰囲気下で焼成することで $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 薄膜を作製し、分光エリプソメトリーを用いて $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ の誘電率および光学定数を調査したので報告する [8]。

1. $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 薄膜の作製

$\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 薄膜の作製手順を図 1 に示す。石英基板を水酸化カリウム飽和水溶液とエタノールの混合溶液で 4 時間処理し、その後、水洗いを行った。次に、石英基板上にアナターゼ型 TiO_2 の水分散液 (STS-100, 石原産業, 15wt%) をスピコート (1000 rpm, 10 秒) により塗布した。得られた石英基板上的 TiO_2 薄膜を水素雰囲気 (0.085 L/min 流量) 下において 1175°C で 5 時間焼成し、青色の $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 薄膜を得た。

透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により、原料に用いた TiO_2 ゼルの粒子径は 3.3 ± 0.9 nm であることがわかった。次に、塗布した薄膜の形

態を調べるため、走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察を行った。薄膜断面の SEM 像より、基板上的 TiO_2 薄膜の厚さは 280 ± 5 nm であることがわかった。この TiO_2 薄膜を水素雰囲気下で焼成して得られた青色薄膜についても断面の SEM 観察を行ったところ、焼結後の膜厚は 100 ± 20 nm であった。

粉末 X 線回折 (XRD) パターンとそのリートベルト解析により、得られた物質は単斜晶 (空間群 $C2/m$) の結晶構造であり、以前に報告された $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ と一致していることが確認された (図 2a,b)。格子定数は $a = 9.7870 \text{ \AA}$, $b = 3.7736 \text{ \AA}$, $c = 9.9710 \text{ \AA}$, $\beta = 91.22^\circ$ であった [1]。XRD パターンでは 25.32° に 1 本の強いピークが観測され、これは $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ の (110) 面の反射に帰属される。すなわち、 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 結晶の (110) 面が石英基板の平面と平行となるように結晶配向していることが示唆されている (図 2c)。

この $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 薄膜の結晶配向性を理解するために、 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ の表面エネルギー (α) を計算した。 α は $\alpha = E/2S$ で表され、 E は結晶面における切れた結合の結合エネルギー、 S は結晶面の面積である。代表的な結晶面に対する表面エネルギーの大きさは以下のように見積もられる。 $1.1 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ (100), $1.2 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ (010),

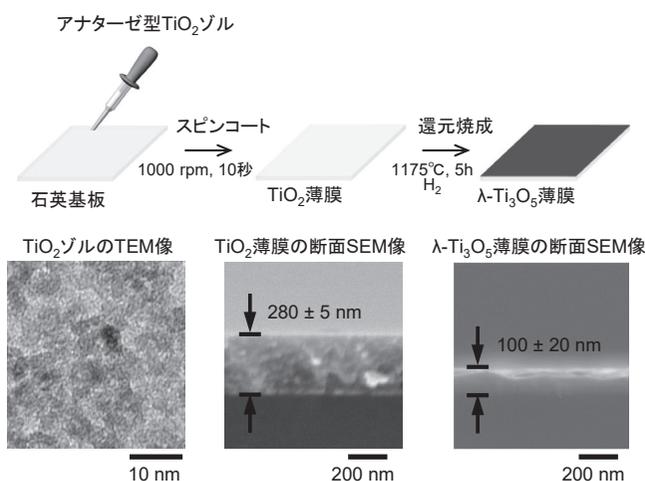


図 1 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 薄膜の作製プロセス (上)。下段には、原料のアナターゼ型 TiO_2 ゼルの TEM 像 (左)、 TiO_2 ゼルを塗布した薄膜の断面 SEM 像 (中央)、および還元焼成後に得られた $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 薄膜の断面 SEM 像 (右) を示す。[Reproduced from Mater. Lett., 188, 8 (2017), with the permission of Elsevier.]

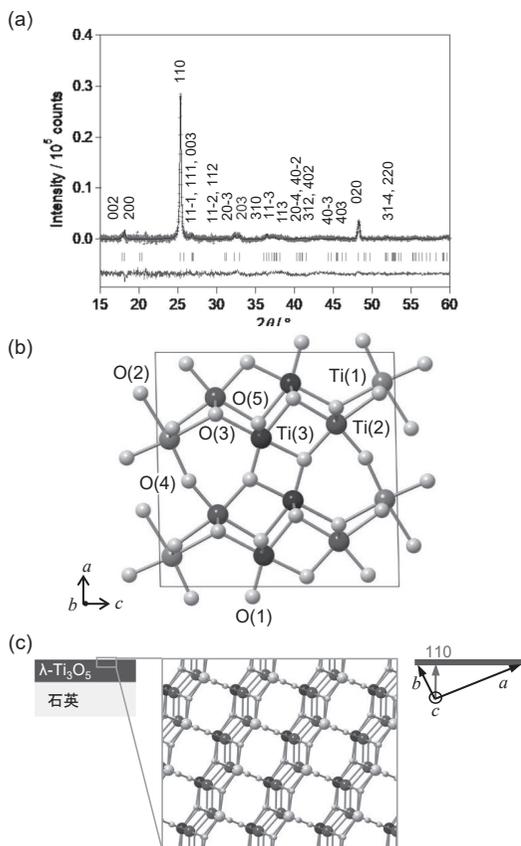


図2 (a) λ - Ti_3O_5 の XRD パターンおよび Rietveld 解析結果。(b) λ - Ti_3O_5 の結晶構造。(c) λ - Ti_3O_5 薄膜の断面方向から見た場合の結晶構造。薄膜の面が (110) 面となっている。[Reproduced from Mater. Lett., 188, 8 (2017), with the permission of Elsevier.]

$2.2 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ (001), $1.1 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ (110), $1.7 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ (011), $1.9 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ (101)。なお、すべての Ti サイトと O サイトの間の結合エネルギーは等しいと仮定している。(110) 面の表面エネルギーが最も低いことから、(110) 面の面積がなるべく大きくなるように結晶が成長することが示唆される。その結果、今回作製した薄膜において(110)面が基板平面と平行になるように配向しているのだと考えられる。

2. λ - Ti_3O_5 薄膜の光学特性

λ - Ti_3O_5 薄膜の 350–1700 nm の分光エリプソメトリー測定は、J. A. Woollam 社製の角度可変分光エリプソメーター(M-2000U)を用いて行っ

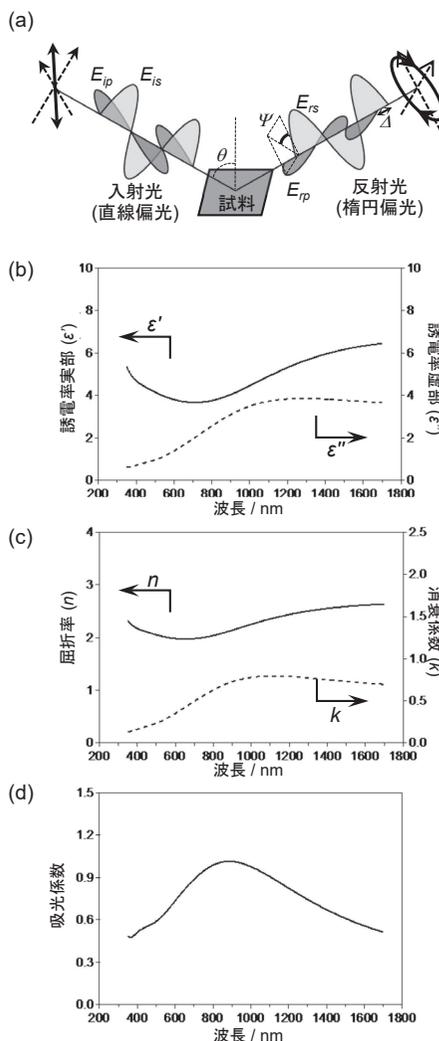


図3 (a) 分光エリプソメトリー測定の実験配置を示した模式図。(b) λ - Ti_3O_5 の誘電率実部 (ϵ') と虚部 (ϵ'')、(c) 屈折率 (n) と消衰係数 (k)、(d) 吸収係数。[Reproduced from Mater. Lett., 188, 8 (2017), with the permission of Elsevier.]

た。図 3a は、測定の光学配置を模式的に示したものである。直線偏光の光を試料に照射すると、反射により入力光は楕円偏光に変換される。楕円偏光の振幅比 (Ψ) と位相差 (Δ) の偏光状態は、入射光の p 偏光と s 偏光 (E_{ip} と E_{is})、反射光の p 偏光と s 偏光 (E_{rp} と E_{rs}) で次のように表される： $\tan \psi \exp(-i\Delta) = (E_{rp}/E_{ip}) / (E_{rs}/E_{is})$ 。 λ - Ti_3O_5 薄膜の Ψ と Δ は疑似ブリュースター角周辺で測定された。 Ψ と Δ 、および透過

率の波長依存性をドルーデ型およびガウス型の光学遷移によりフィッティングすることで、誘電率の実部 (ϵ') と虚部 (ϵ'') を評価することができる。

今回測定した λ -Ti₃O₅ 薄膜では、空気 / 表面粗層 / 薄膜層 / 基板というモデルシステムとして、自由電子キャリアに1つのドルーデモデル、そして 1.00 eV, 1.72 eV, 2.67 eV, 4.97 eV の電子遷移に対応した4つのガウシアンモデルを用いてエリプソメトリー結果を解析した。そして、 Ψ , A , および透過率のフィッティングにより誘電率 (ϵ' と ϵ'') を求めた。図 3b,c,d に ϵ' , ϵ'' , 屈折率 (n), 消衰係数 (k), および吸光係数を示す。350–1700 nm の範囲では、 ϵ' は 3.6–6.5 であるが、波長が長くなるにつれてわずかに増加する。 n 値は 2–2.5 であり、 ϵ' と同様の波長依存性を示している。これらの波長依存性は、自由電子のキャリアに由来するものである。すなわち、350–1700 nm における光吸収は自由電子のキャリアに由来するものであり、酸素の 2p 軌道からなる価電子帯からチタンの 3d 軌道からなる伝導帯への光学遷移であると考えられる。

3. まとめと今後の展望

本研究では、青色透明な λ -Ti₃O₅ 薄膜を作製することに成功し、分光エリプソメトリーにより λ -Ti₃O₅ の誘電率 ϵ' と ϵ'' , 屈折率 n と消衰係数 k の光学定数を決定することができた。得られた λ -Ti₃O₅ の光学定数は、光メモリデバイスへの応用に有用であると思われる。薄膜状の試料が得られたことで、用途の幅が広がるとともに、分光学的な測定をはじめとする様々な学術研究が加速することが期待される。実際に近年、パルスレーザー堆積法などのドライプロセスに

よる λ -Ti₃O₅ の薄膜合成についても報告されている [9,10]。また、更なる研究の発展として、 λ -Ti₃O₅ 薄膜を用いた圧力誘起相転移の研究や蓄熱材料としての性能評価も今後興味深い切り口である。例えば、分子動力学を用いた理論計算では、引っ張り応力により β -Ti₃O₅ から λ -Ti₃O₅ へと転移することが示唆されており、本研究のような薄膜試料を用いることで基板からの応力を活用した実験などが可能になると考えられる。

参考文献

- 1) S. Ohkoshi, Y. Tsunobuchi, T. Matsuda, K. Hashimoto, A. Namai, F. Hakoe, and H. Tokoro, *Nature Chemistry*, 2, 539 (2010).
- 2) C. Mariette, et al., *Nature Communications*, 12, 1239 (2021).
- 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, *Nature Communications*, 6, 7037 (2015).
- 4) S. Ohkoshi, H. Tokoro, K. Nakagawa, M. Yoshikiyo, F. Jia, and A. Namai, *Scientific Reports*, 9, 13203 (2019).
- 5) Y. Nakamura, Y. Sakai, M. Azuma, and S. Ohkoshi, *Science Advances*, 6, 5264 (2020).
- 6) A. Asahara, H. Watanabe, H. Tokoro, S. Ohkoshi, and T. Suemoto, *Physical Review B*, 90, 014303 (2014).
- 7) K. Kobayashi, M. Taguchi, M. Kobata, K. Tanaka, H. Tokoro, H. Daimon, T. Okane, H. Yamagami, E. Ikenaga, and S. Ohkoshi, *Physical Review B*, 95, 085133 (2017).
- 8) F. Hakoe, H. Tokoro, and S. Ohkoshi, *Material Letters*, 188, 8 (2017).
- 9) H. Chen, Y. Hirose, K. Nakagawa, K. Imoto, S. Ohkoshi, and T. Hasegawa, *Applied Physics Letters*, 116, 201904 (2020).
- 10) K. Yoshimatsu and H. Kumigashira, *Crystal Growth & Design*, 22, 703 (2022).