

還元型チタン酸化物 Ti_4O_7 の光誘起相転移過程

上岡 隼人

The process of photo-induced phase transition in reduced-type titanium oxide Ti_4O_7

Hayato Kamioka*

Time-resolved reflection imaging and spectroscopy were performed for single crystals of reduced-type titanium oxide Ti_4O_7 . This shows two-step phase transition at 140 K from the low temperature (LT) insulating phase to the intermediate (IT) phase and at 160 K from the IT phase to the high temperature (HT) metallic phase. After the photo-irradiation in the IT phase, the time profiles of the reflection spectra and the excited area images showed spontaneous domain growth of the photo-induced HT phase. Analysis of the reflection images with the dielectric functions derived the growth velocity of the induced HT state. The value is close to that of the acoustic phonon in the core component of titanium dioxide. The ultrafast photo-induced insulator-metal transition was also investigated using an optical-pump terahertz-probe technique. The photo-irradiation in the LT phase induces an ultrafast decrease in the transmittance of the terahertz probe within 3.6 ps, corresponding to the generation of a metallic domain. This is followed by an additional slow decrease when the excitation is above the threshold level. The nonlinear dependence of the amplitude and lifetime on the excitation density indicates that the metallic domains grow spontaneously and are stabilized depending on their resultant amount.

Keywords: Titanium oxides, Magneli phase, Photo-induced phase transition, Time-resolved spectroscopy, Micro imaging, Terahertz probe

*日本大学文理学部物理学科：〒156-8550 東京都世田谷区桜上水 3-25-40

Department of Physics, College of Humanities and Sciences, Nihon University, 3-25-40 Sakurajousui, Setagaya-ku, Tokyo 156-8550 Japan

1. はじめに

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別の基底状態へと移行する過程と考えることが出来る。現在の我々の文明を支える光ディスクや記憶メモリー、および光スイッチ素子は、この相転移による状態変化を利用している。今後これらのデバイスを高度化するとともに、更に新しい機序を見出し発展させてゆくためには、相転移の時間スケールや空間的な成長過程を正確に理解することが非常に重要である。

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この相転移を起こすことも可能であり、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。チタン酸化物は、近年では光触媒や太陽電池の光電極、親水性材料などに広く適用されているが、特に $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n=3\sim 9$) の形で表されるマグネリ相と呼ばれる還元型チタン酸化物は、この I-M 転移を示しかつ光誘起相転移現象が確認されている物質群である。これらは図 1 に示すように、ルチル構造の TiO_2 から酸素原子を一部取り除くことで生じる、周期的な面欠陥を有する構造で特徴付けられる[1,2]。

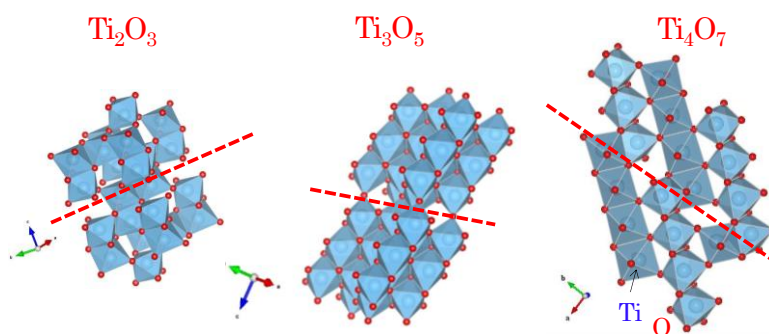


図 1 マグネリ相チタン酸化物 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n=2, 3, 4$) の結晶構造.

これまでに Ti_3O_5 のナノ粒子においては、金属的な $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 相と半導体的な $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 相の間の可逆的な光誘起相転移が見出されている [3]。また Ti_4O_7 は、マグネリ相の中で電気伝導度が最も高く、 $130\sim 135\text{K}(T_1)$ と $150\text{K}(T_2)$ 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 [4]。低温相では、Ti イオンは 3 価と 4 価に分かれ、3 価イオンが対となる秩序構造をとる。これはバイポーラロンと呼ばれる状態である [5]。この絶縁的な低温相と金属的な高温相の間には、電子状態が不明な中間相がある。この相については、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光電子分光からの報告 [6] がある一方、電荷の整列構造は見られないとの X 線回折による報告もある [4]。また、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、中間相を光励起するとバイポーラロン状態の解離した光誘起金属相が拡大することが示唆されている [7,8]。しかしながら、未だこのバイポーラロン状態に関わる中間相の電子状態については、数多くの不明な点が残されている。

光誘起金属相の空間的な成長過程の観測については、例えば $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$ の薄膜において、相転移に伴って生じる過渡的な金属相領域が音速で拡がること [9]、電荷秩序系物質 $\theta\text{-(ET)}_2\text{(RbZn)(SCN)}_4$ と $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$ においては、微視的な光誘起金属ドメインが励起光強度を上げると準巨視的に成長し、その寿命がピコ秒からナノ秒へ伸びることなどの報告がある [10]。ただしこれらの研究では、励起領域内の変化を奥行き方向全体にわたって観測しており、光誘起相の成長過程の解析は間接的に行われていた。

そこで本研究では、マグネリ相チタン酸化物 Ti_4O_7 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、O 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した。ここでは励起領域を囲む拡大プローブ光を通じて I-M 転移領域の広がり観測する新しい手法を導入している。これにより、相転移領域の拡大を視覚的に直接観測できるようになった。また光誘起金属相の生成過程を、テラヘルツ (THz) 光をプローブとする過渡反射測定によって直接観測し、この I-M 転移についてより詳細に議論を行った。

2. 実験方法

今回の研究では、化学気相輸送成長法によって作製したマグネリ相チタン酸化物の単結晶試料を使用している。最初に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、真空下で焼成して前駆体となる粉末を作製する。その後輸送剤として TeCl_4 を少量添加して石英管に真空封止し、温度勾配をつけた

管状炉内で単結晶を気相成長させた [11]。得られた結晶の評価は X 線回折及び光学特性の測定によって行い、更に結晶の収量および形状の生成温度および雰囲気依存性についても系統的に調べた。

本研究では、光誘起相転移の過程を観測するために過渡反射分光および過渡反射像測定の光学系を用いている。これらの配置は図 2 のようになっている。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・プローブ法で行った。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、ポンプ光を覆うようにこれを拡大して試料に照射する。そして反射像を 1 次元フォトダイオードアレイによって取得した。得られた過渡反射像のデータは、各相におけるプローブ波長での誘電率のデータを基に、有効媒質近似によるモデルを用いて解析している。

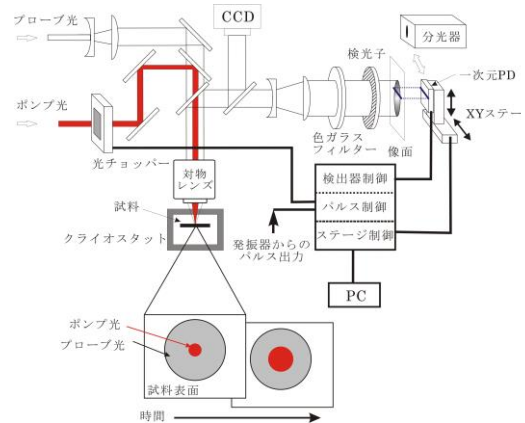


図 2 過渡反射分光測定および過渡反射像測定の配置図。

次いで、THz 光プローブによる光誘起金属相の選択的検出測定も行った。その光学配置を図 3 に示す。ポンプ光には上述の再生増幅

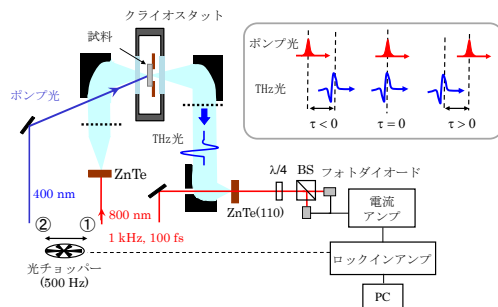


図 3 過渡 THz 光透過測定の配置図。①の光路で透過 THz 光の時間波形、②の光路で透過率変化 dI/I の波形を測定する。

チタンサファイアレーザーの倍波を用い、プローブ光としては、基本波を ZnTe に通して得られる THz 光を用いている。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法を用いた。この過渡 THz 光透過測定により、光誘起金属相をドゥルーデ端吸収の変化を通して直接観測することが出来る。実験においては、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、各々の励起光強度依存性を調べた。

3. 実験結果と考察

(1) 単結晶試料の最適合成条件の探索

本研究では、マグネリ相チタン酸化物 Ti_4O_7 の単結晶を化学気相輸送法によって作製した。図 4(a) に示すように良質で数ミリ角の大きさを持つ単結晶を得ており、結晶形状としては主に棒状のものと板状のもの二種類があった。この棒状の結晶は、四端子法による電気伝導率の測定に用いている。これらの結晶を粉末化し、粉末 X 線回折測定を行った結果を図 4(b) に示す。

これは板状結晶のデータであるが、棒状結晶からも同様のデータが得られている。文献データとの比較により、僅かに Te と原料の Ti_3O_5 が残留しているものの、主相は目的とする Ti_4O_7 であることが分かった。作製の際、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。その結果、

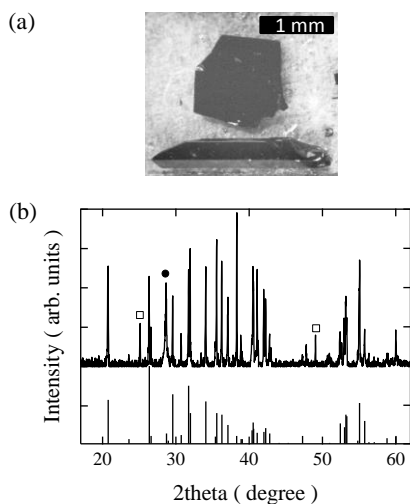


図 4 (a) Ti_4O_7 単結晶試料の写真. (b) 粉末 X 線回折データ. 上段は単結晶試料を粉末にして得られたもの. 黒丸と白四角はそれぞれ残留した Te と Ti_3O_5 によるピークを表す. 下段は Ti_4O_7 の文献データ (ICDD No.500787).

5 に示すように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た。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、棒状結晶に対する板状結晶の比率にも同様の比例傾向があった。特にある条件下では、大きさが数 mm 角で厚さ数 μm の非常に薄い板状結晶が作製出来ている。この薄片結晶は、後で示す過渡 THz 光透過測定において用いている。

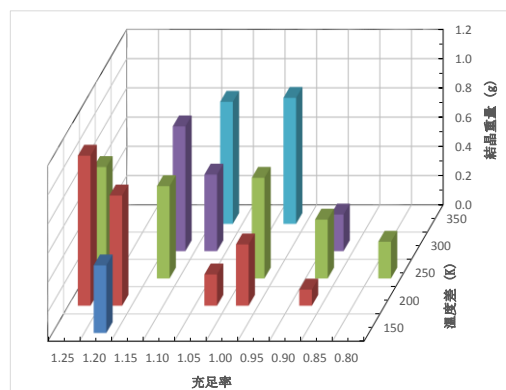


図 5 試料収量の封管両端の温度差と輸送気体充足率に対する依存性.

(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 6 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)。反射率変化においては、金属相の出現に伴って低エ

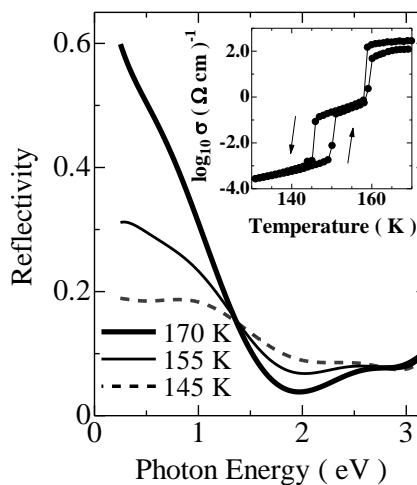


図 6 Ti_4O_7 単結晶における表面反射率の温度依存性. 内挿図は導電率の温度依存性を表す.

エネルギー側に現れるドゥルーデ吸収端の増大が顕著であることが分かる。内挿図は導電率の温度依存性であり、反射率変化に対応するエネルギー位置で、先述のように大きな変化が現れている。

この結果に基づいて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7に示す。励起光のエネルギーは、O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、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中間相へ戻っていることを意味している。光誘起相転移現象においては、光誘起相の成長は主として光加熱によるのか、あるいは電子相関によるのかという問題提起が度々なされているが、少なくともこの高温相励起時の結果に対しては、冷却に向かう方向の変化なので、加熱による効果は考え難い。

これらの結果に対しては次のような解釈が可能である。まず低温相および中間相における高温相への変化は、Ti³⁺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 価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Ti³⁺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。すなわちこの場合の光誘起相転移の起源に関しては、バイポーラロンの生成という電子相関の効果が主となっている。光励起によるバイポーラロンの生成量は上述のように原理的に疎になるが、実際に高温相の光励起ではスペクトルの変化量は10分の1程度とかなり小さくなっている。

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8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

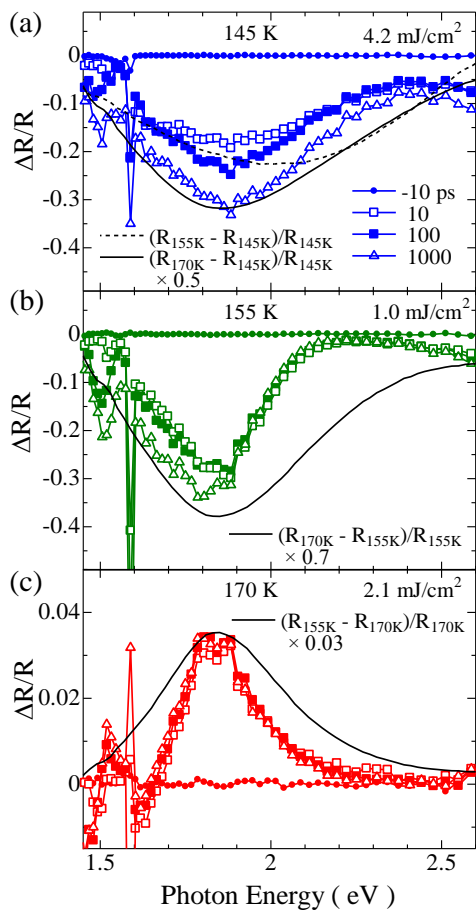


図7 (a)低温相(145K), (b)中間相(155K)および(c)高温相(170K)における過渡反射スペクトル。

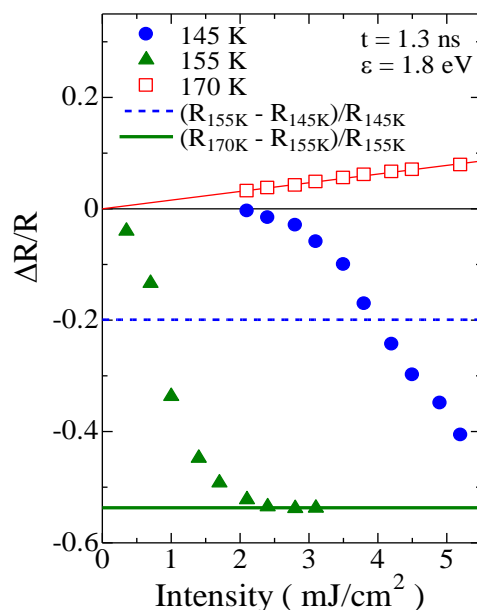


図8 反射率変化の励起強度依存性。

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。これらの結果は、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。これは、中間相が疎なバイポーラロンを基に生じる鞍点のような準安定状態であり、光励起では安定して生成されないと考えれば理解できる。定常分光測定の結果に近づくのは、光励起で生じた個々の高温相ドメインがそれぞれ増殖して連結し、結晶全体にわたる高温相が生じているからである。一方高温相の励起に対しては、励起強度に応じて反射率変化の大きさが線形に少しずつ増えている。これも、光励起で生成されるバイポーラロンに基づく中間相ドメインが疎で不安定なため、ドメインのマクロな成長が起きないと考えれば理解できる。以上のような低温相（または中間相）と高温相の間で双方向に起きる光誘起相転移現象は、有機強誘電体 TTF-CA 等においても観測されており、同様に光誘起ドメイン間の相互作用に基づく議論がなされている[12]。

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複素誘電率 ϵ を、以下の式(1)で表される有効媒質近似モデルで解析した。

$$\epsilon(r, t) = \left[\frac{f(r, t)}{\epsilon_{IT}} + \frac{1-f(r, t)}{\epsilon_{HT}} \right]^{-1} \quad (1)$$

ここで ϵ_{IT} と ϵ_{HT} は、それぞれ中間相と高温相の複素誘電率であり、 $f(r, t)$ は時刻 t における励起中心から r の位置での中間相の割合を表す。反射率の大きさ $R(r, t)$ は、この複素誘電率と以下の式(2)の関係を持つので、観測された過渡反射像の各位置における反射率から $f(r, t)$ が求められる。

$$R(r, t) = \left| \frac{1 - \sqrt{\epsilon(r, t)}}{1 + \sqrt{\epsilon(r, t)}} \right|^2 \quad (2)$$

解析結果をまとめたものを図9に示す。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形状を反映してスポット中央部で高くなっている。すなわち、ここでは中間相の割合(f)が小さくなっている。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る。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+} イオンの二量体ドメインは形成されるが、それらは疎でほとんど成長しないからと解釈できる。

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

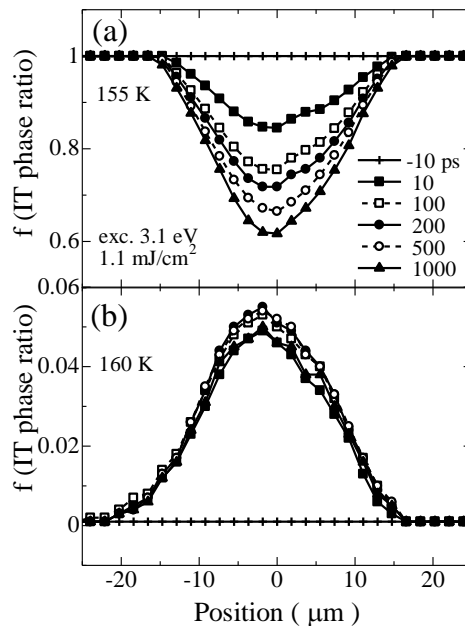


図9 Ti_4O_7 の(a)中間相(155K)励起, および(b)高温相(160K)励起における中間相割合 f の時間および空間変化。

置を求めると、図10(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 7×10^4 m/s程度、40ps以降ではほぼ一定で 1×10^4 m/s程度であった。 Ti_4O_7 の構造は、ルチル型の TiO_2 を基本とし周期的な面欠陥が入ったものであるが、遅いほうの拡大速度はこの TiO_2 の Γ 点における縦音響フォノンの速度と同じである[13,14]。すなわち、遅い時間領域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起し、拡大してゆくと考えられる。一方、励起直後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

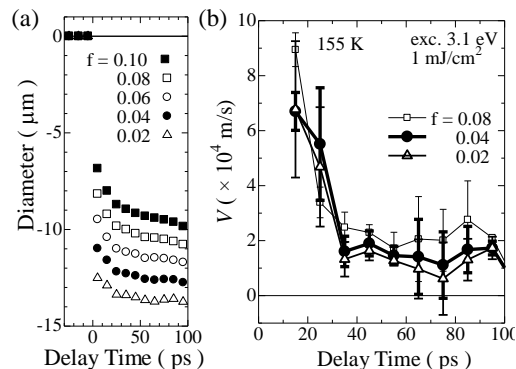


図10 (a)金属相割合 f の各位置の拡大過程. (b) f の各位置の拡大速度の時間発展。

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、光誘起相転移に関する議論で度々挙げられてきた、光誘起相の成長要因は熱伝搬なのか、あるいは電子相関な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新たな解釈を与えるものである[15]。

(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ーズ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 $5\mu\text{m}$ の非常に薄い単結晶試料を用いることで、初めて可能となったものである。

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 11 に示す。低温相では図 6 で見られたように低周波数領域の吸収が少ないことから、THz 光の透過量は大きい。一方、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、その透過光波形の位相が遅れていることが分かる。この透過光強度の温度変化を詳細に観測した結果を、導電率の再測定結果と併せて図 12 に示す。同図(a) に示す導電率においては、図 6 の結果と同様に $T_1(126\text{K})$ 以下の低温相から $T_2(143\text{K})$ までの中間相へ、そして高温相へ至る二段階の I-M 転移に基づいた温度履歴を示している。一方透過光強度においても、同図(b) に示すように同様の履歴が観測された。これは THz 光を用いて Ti_4O_7 における相転移を確認した、初めての報告である。少し転移温度 T_2 がシフトし履歴曲線の幅が広がっている等の違いはあるが、これは個々の結晶の形状や主たる面方位の違いによるものであろう。

この熱的变化による相転移に伴うプローブ光波形の強度および位相変化は、低温相にお

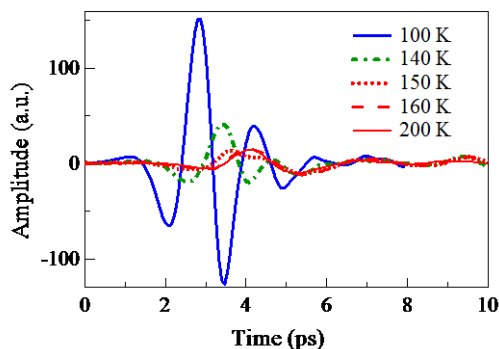


図 11 低温相(100K), 中間相(140, 150K) および高温相(160, 200K)における THz プローブ光の透過光強度の時間波形。

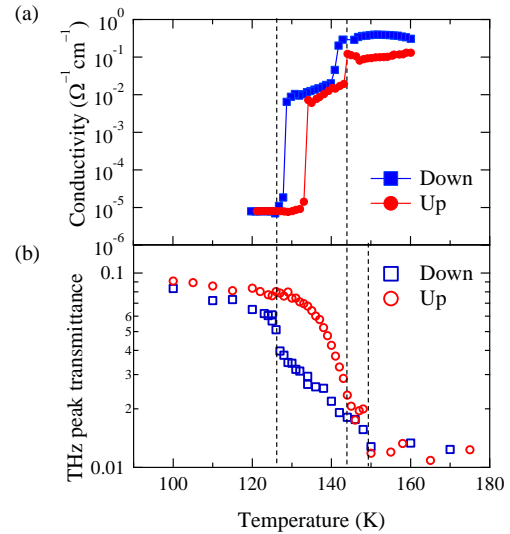


図 12 (a)導電率の温度依存性. (b)透過 THz 光のピーク強度の温度依存性. 四角と丸は、それぞれ冷却過程と昇温過程におけるピーク強度を表す. 縦の点線は、126 K, 143 K および 150 K の相転移温度を示している。

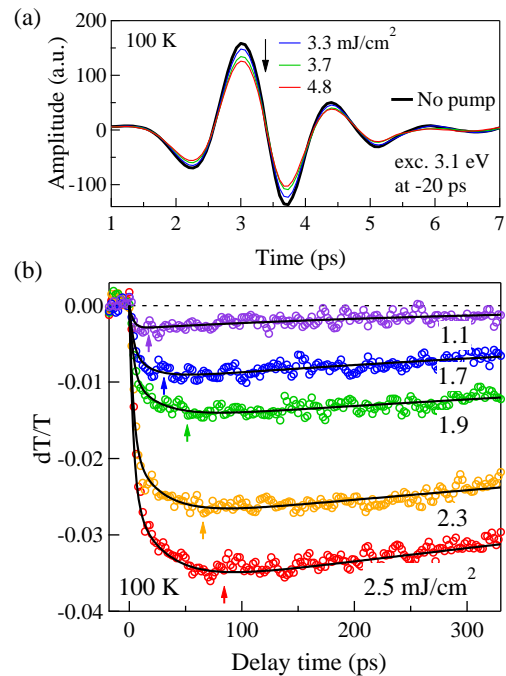


図 13 (a) 透過 THz 光強度の時間波形の励起強度依存性. (b)THz 光の透過率変化の時間発展とその励起強度依存性. 実線は緩和モデルによるフィッティング結果を表す。

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。これは前項の可視域における反射実験の場合と同様に、光誘起による金属的な高温相の発現を意味している。ただし本測定に用いた試料は厚みが非常に薄く熱容量が小さいため、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。反射実験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た。

励起光の強度を逐次変えて測定した結果を図 13(a) に示す。透過する THz プロブ光の時間波形は、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、微かな部分のみに高温相が生じている状況で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透過率変調 dT/T の時間変化を同図(b) に示す。透過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から分かる。更に、透過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。このような信号の変化が以下の式(3)で示すモデルで表されると仮定し、観測された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。

$$f(x) = \begin{cases} A_1 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}}\right) \\ + A_2 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}}\right) \end{cases} e^{-\frac{t}{\tau_3}} \quad (3)$$

ここでは、初期および遅延する減少成分の大きさをそれぞれ A_1 と A_2 、その各寿命を τ_1 と τ_2 、そして回復へ向かう遅い緩和成分の寿命を τ_3 としている。

これらの曲線は実験データをよく再現できている。それぞれの結果の解析から図 14 に示す各パラメータの励起強度依存性が得られた。ここで A_1 と A_2 は、励起強度に対して閾値を持って増大している。また励起強度を上げると寿命 τ_2 と τ_3 が長くなっている。各パラメータの励起強度に対する非線形な振る舞いは、光誘起相転移現象を示す系において特徴的なものであり、同様の結果は数多くの物質において報告されている。本測定で観測された透過率の初期の減少 ($\tau=3.6\text{ps}$) 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 [16]。すなわち、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している。過渡反射の実験においては、観測された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

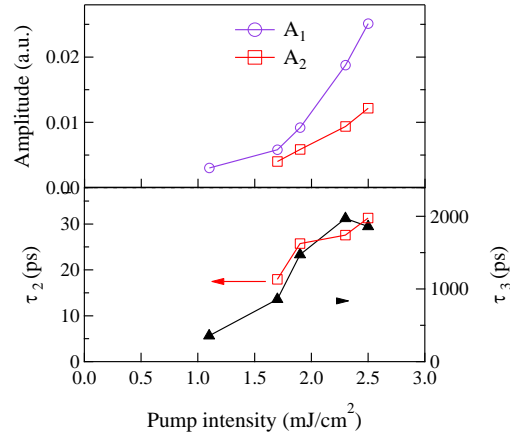


図 14 透過 THz 光波形へのフィッティングで得られた、振幅 (A_1, A_2) と緩和時間 (τ_2, τ_3) の励起強度依存性。

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、更に本実験では励起光の侵入長とプロブ光の透過する長さが大きく異なっていることに因るものと考えられる。また、緩和寿命 τ_3 が励起光強度を上げると長くなるのは、金属ドメインは大量に形成されるとドメイン間の相互作用によって安定化され、長時間その状態を維持できるようになると考えれば理解できる [15]。

本測定においても、過渡反射分光測定の結果と同様に金属ドメインの二段階の形成過程が観測された。また、I-M 転移を示す遷移金属酸化物 VO_2 などにおいても、同様に光誘起相に関わる信号に二段階の時間変化が観測されている [17-19]。これらのことから、I-M 転移における光誘起相においては、励起直後は電子格子相互作用によって拡大し、その後音響フォノンの伝播に伴って拡大するという解釈が普遍的に成り立つのではないかと予想される。

4. まとめ

本研究により、マグネリ相チタン酸化物 Ti_4O_7 における光誘起絶縁体-金属 (I-M) 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いう知見は、 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と思われる。今後、プロ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であるので、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という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。

マグネリ相のチタン酸化物は金属相で高い電子伝導性を示すことから、高効率な電極材料への適用など、これからの応用上の発展が期待されている。本研究で提示した各種の時間分解測定法と、電気・磁気および構造特性の詳細な測定を併せ更に研究を行うことで、この物質群における光誘起相の電子状態の全体像が、今後明らかになってゆくであろう。

更に、興味深い I-M 転移を示すバナジウムやモリブデン系の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。

謝辞

本研究は、文部科学省科学研究費助成事業の課題「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 (JP25400315)」、東京大学物性研究所共同利用研究 (Project No.203)、および平成 26・27 年度自然科学研究所の総合研究費の各助成を受けて実施されたものである。

参考文献

- [1] L. Liborio and N. Harrison, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 104104.
- [2] S. Harada, K. Tanaka, and H. Inui, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 083703.
- [3] S. Ohkoshi, Y. Tsunobuchi, T. Matsuda, K. Hashimoto, A. Namai, F. Hakoe, and H. Tokoro, *Nature Chemistry* 2 (2010) 539.
- [4] S. Lakkis, C. Schlenker, B. Chakraverty, R. Buder, and M. Marezio, *Phys. Rev. B* 14 (1976) 1429.
- [5] C. Schlenker and M. Marezio, *Philosophical Magazine B* 42 (1980) 453.
- [6] M. Taguchi, A. Chainani, M. Matsunami, R. Eguchi, Y. Takata, M. Yabashi, K. Tamasaku, and Y. Nishino, *Phys. Rev. Lett.* 104 (2010) 106401.
- [7] M. Watanabe, W. Ueno, and T. Hayashi, *Journal of Luminescence* 122-123 (2007) 393.
- [8] C. Itoh and W. Katsube, *J. Phys. : Conf. Series* 148 (2009) 012022.
- [9] Y. Okimoto, M. Kurashima, K. Seko, T. Ishikawa, K. Onda, S. Koshihara, T. Kyomen, and M. Itoh, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 161101.
- [10] S. Iwai, K. Yamamoto, A. Kashiwazaki, F. Hiramatsu, H. Nakaya, Y. Kawakami, K. Yakushi, H. Okamoto, H. Mori, and Y. Nishio, *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) 097402.
- [11] J. Mercier and S. Lakkis, *J. Cryst. Growth* 20 (1973) 195.
- [12] H. Okamoto, Y. Ishige, S. Tanaka, H. Kishida, S. Iwai, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 165202.
- [13] J. G. Traylor, H. G. Smith, R. M. Nicklow, and M. K. Wilkinson, *Phys. Rev. B* 3 (1971) 3457.
- [14] M. A. Caravaca, J.C. Mino, V. J. Perez, R. A. Casali, and C. A. Ponce, *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 015501.
- [15] H. Kamioka, H. Tsukada, R. Yamaguchi, T. Tateno, Y. Suzuki, and Y. Fukui, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 311 (2015) 154.
- [16] H. Kamioka, J. Nishitani, H. Tsukada, R. Yamaguchi, and T. Suemoto, *Applied Physics Letters* 108 (2016) 071908.
- [17] A. Cavalleri, C. Toth, C. Siders, J. A. Squier, F. Raksi, P. Forget, and J. C. Kieffer, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 237401.
- [18] M. Nakajima, N. Takubo, Z. Hiroi, Y. Ueda, and T. Suemoto, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 011907.
- [19] D. J. Hilton, R. P. Prasankumar, S. Fourmaux, A. Cavalleri, D. Brassard, M. A. E. Khakani, J. C. Kieffer, A. J. Taylor, and R. D. Averitt, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 226401.