

新しい準安定酸化チタン λ 相 Ti_3O_5

～多彩な相転移と薄膜合成～

東北大学 多元物質科学研究所
吉松公平

1. はじめに

酸化チタンは光触媒や色素増感太陽電池，白色顔料に用いられる機能性酸化物である。他にも，大きな屈折率を利用した光学コーティング材料として活用されている。これらは全て二酸化チタン(TiO_2)を母物質としており， TiO_2 の持つ高い光機能性を上手く活用している。酸化チタンには， TiO_2 以外にも様々なチタン：酸素組成を持つ物質が存在し， d 電子による可視光吸収や金属絶縁体転移など TiO_2 にはない特徴を示す。中でも近年，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 λ 相 Ti_3O_5 が注目されている。 λ 相 Ti_3O_5 は温度・光・圧力の刺激により多彩な相転移を示し，特に室温かつ可視光照射で光誘起相転移を示すことから，光記録媒体への応用が期待されている。しかし，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， λ 相 Ti_3O_5 は基礎的な光・電子物性すら明らかにできていない。著者は速度論的平衡の強い薄膜に着目し，大面積かつ高品質な λ 相 Ti_3O_5 の直接合成に初めて成功した。本記事では λ 型 Ti_3O_5 が示す相転移の概要と著者による λ 相 Ti_3O_5 薄膜合成の結果に加え，低酸化数の酸化チタン薄膜を合成する際に重要となる基本的な考えや手法を紹介する。

2. 低酸化数の酸化チタン薄膜合成

2-1 酸化チタンのエリンガム図

図1に酸化チタンのエリンガム図を示す。チタンは広い温度・圧力範囲で+4価状態をとり， Ti^{4+} が非常に安定である。 $+3\sim+4$ 価の非整数価数を取る $\text{Ti}^{3+/4+}$ 領域は非常に狭く，この範囲に Ti_3O_5 や多数のマグネリ相 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n \geq 4$)が存在する。 Ti^{3+} 領域ではコランダム型構造を持つ Ti_2O_3 が，さらに還元領域では Ti^{2+} 状態を持つ岩塩型構造の TiO が存在する。これら低酸化数の酸化チタン (TiO_x , $0 < x < 2$)では，合成の困難さから薄膜研究は皆無であった。薄膜合成に用いる真空プロセスで実現可能な温度と圧力は，エリンガム図右上のわずかな範囲であり，熱力学的平衡下では Ti^{4+} 状態しか安定に得られない。そのため，+2価や+3価の酸化数を持つ酸化チタン薄膜を合成する

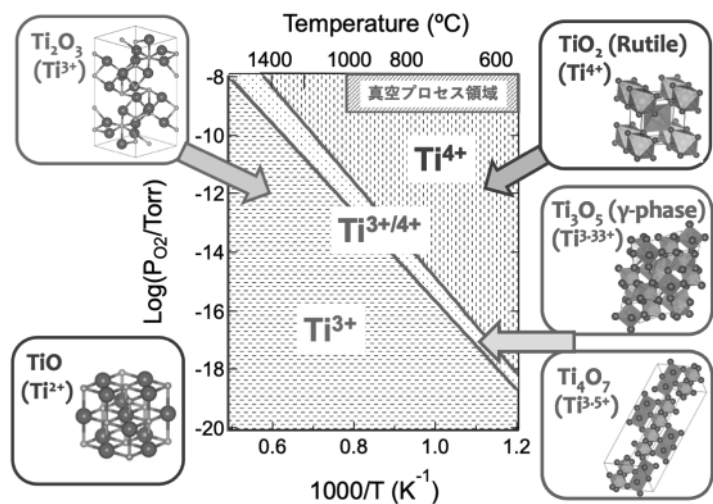


図1 酸化チタンのエリンガム図と様々なチタン：酸素組成を持つ酸化チタンの結晶構造。チタンは+4価 (Ti^{4+})が非常に安定である。 $\text{Ti}^{3+/4+}$ の狭い領域に Ti_3O_5 やマグネリ相 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n \geq 4$)が存在する。 Ti^{3+} 領域ではコランダム型構造の Ti_2O_3 が形成する。図外左下には Ti^{2+} 領域があり，岩塩型構造の TiO が安定相として存在する。