

# $\lambda$ 相 $\text{Ti}_3\text{O}_5$ 薄膜の温度誘起構造相転移 Temperature-induced structural phase transition in $\lambda$ -phase $\text{Ti}_3\text{O}_5$

吉松公平<sup>1,\*</sup><sup>1</sup>東京工業大学物質理工学院

〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1

Kohei YOSHIMATSU<sup>1,\*</sup><sup>1</sup>Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology  
2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan

## 1 はじめに

$\text{Ti}_3\text{O}_5$ は $\alpha, \beta, \delta, \gamma, \lambda$ 相の五つの結晶多形を持つ。 $\lambda$ 相は室温での可視光照射で永続的な相転移を示すことから、光・電子デバイスへの応用が期待されている[1]。加えて、圧力誘起相転移に伴う蓄熱効果、温度・電流誘起の相転移など、結晶多形の特徴を生かした多彩な相転移現象が報告されている。 $\lambda$ 相  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ は室温準安定相でバルク単結晶は得られず、ナノ結晶を用いて研究が進められてきた。しかし相転移現象の理解には、結晶方位の揃った単結晶試料が不可欠である。我々の研究グループでは、エピタキシャル薄膜により $\lambda$ 相  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ 単結晶の合成を実現した[2]。そこで本研究では、温度誘起の相転移現象を明らかにすることを目的とし、放射光 X 線回折実験を行った。

## 2 実験

$\lambda$ 相  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  薄膜はパルスレーザー堆積法を用いて  $\text{LaAlO}_3$  (110)基板上に合成した。 $\text{TiO}_2$  単結晶基板を原料ターゲットとし、基板温度  $1100^\circ\text{C}$ 、酸素圧力  $2.5 \times 10^{-7}$  Torr の条件を用いた。試料の面直配向は  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  (100)/ $\text{LaAlO}_3$  (110)、面内配向は  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  [001]/ $\text{LaAlO}_3$  [1-10]である。

放射光 X 線回折測定は KEK-PF BL-4C に常設の X 線回折計を用いた。300–520 K の温度範囲で  $\lambda$ 相  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  600,  $60 \pm 1$  回折ピークの測定を行った。用いた X 線のエネルギーは 8 keV (波長: 1.5498 Å) である。

## 3 結果および考察

$\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  600,  $60 \pm 1$  反射の温度依存性測定から、測定温度で回折ピークの位置や強度が系統的に変化し、構造相転移の発現が示唆された。600 回折ピークから  $a$  軸長を算出し、 $a$  軸長と  $60 \pm 1$  回折ピークから単斜晶角 ( $\beta$ ) を算出することで、温度誘起相転移に伴う詳細な構造変化の解析を行った。

図 2 に  $\lambda$ 相  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  の  $\beta$  の温度依存性を示す。300 K で  $\beta = 91.21^\circ$  とナノ粒子の既報と良く一致している。温度上昇で徐々に  $\beta$  は小さくなり、高温では  $\beta = 90^\circ$  の直方晶構造を持つ。これは、 $\text{Ti}_3\text{O}_5$  の高温安定である  $\alpha$  相へと構造相転移したことを意味している。相転移近傍で  $(\beta - 90)^\circ$  は  $|T - T_c|^{1/2}$  の温度依存性を示して

おり、 $\beta$  を秩序変数に持つ二次の構造相転移を示唆している。ここから  $T_c$  は  $\sim 460$  K と見積もられ、抵抗率の温度依存性から得られた転移温度と良く一致している。この二次の構造相転移は  $\lambda$  相と  $\alpha$  相の結晶構造の類似性から理解できる (図 1 挿入図)。両相の結晶構造を比較すると、Ti と O の分率座標はほぼ同じであり、相転移に伴う原子位置の変化がほとんど起こらない。すなわち単斜晶構造を持つ  $\lambda$  相  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  の [001] 方向に Ti と O 原子がわずかずれ、直方晶構造を持つ  $\alpha$  相へ構造相転移することを意味している。

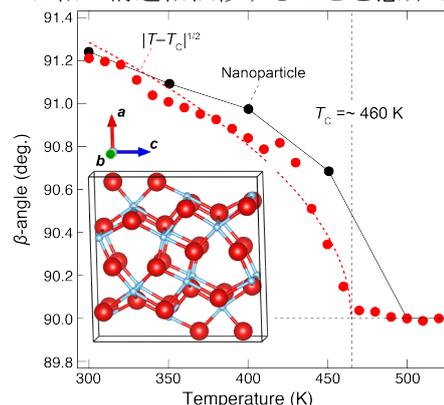


図 1.  $\lambda$ 相  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  の単斜晶角 ( $\beta$ ) の温度依存性。挿入図は  $\lambda$ 相  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  の結晶構造を示す。

## 4 まとめ

$\lambda$ 相  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  単結晶薄膜の放射光 X 線回折測定から、温度誘起の相転移に伴う構造変化を明らかにした。単斜晶角  $\beta$  の温度変化から転移温度  $\sim 460$  K で直方晶  $\alpha$  相へと二次の構造相転移を示すことが明らかとなった。

## 参考文献

- [1] S. Ohkoshi *et al.*, Nat. Chem. 2, 539 (2010).  
[2] K. Yoshimatsu *et al.*, Cryst. Growth Des. 22, 703 (2022).

## 成果

1. K. Yoshimatsu *et al.*, Phys. Rev. Mater. 8, 035002 (2024). **Editor's suggestion**

\* yoshimatsu.k.aa@m.titech.ac.jp