

## 遷移金属酸化物 $Ti_4O_7$ における金属絶縁体転移

### Metal-insulator Transitions in Transition Metal Oxide $Ti_4O_7$

渡辺雅之, 上野若菜

京都大学大学院 人間・環境学研究科

Masayuki Watanabe and Wakana Ueno

Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University

#### 1. はじめに

物質の電子状態や構造は、物質の構成要素である原子や電子間の相互作用の競合の下に成り立っている。その均衡が温度や外部からの摂動によって崩されるとき、物質は新しい状態へと移行することがある。金属絶縁体転移はその一例である。金属絶縁体転移には、電子間の相互作用が引き金となるもの、電子格子相互作用が介在するもの等様々なタイプがあるが、それらの相転移の機構を探り、電子状態の変化を調べることは、物質の成り立ちと各種相互作用の関係を明らかにする上で興味深い。本研究で取り上げる $Ti_4O_7$ も金属絶縁体転移を引き起こす物質の一つである。

$Ti_4O_7$ は、化学式  $Ti_nO_{2n-1}$  ( $n \geq 4$ ) で表される一連のチタン酸化物の一つである。これらの化合物群はその発見者に因んでMagnéli相と呼ばれており、低温において電気抵抗値や磁化率が不連続な変化を示すことが知られている。こうした物性には、化学式から推測できるようにチタンの価数が非整数値を取ることが重要な役割を果たしている。図1は、 $Ti_4O_7$ の電気抵抗値と磁化率の温度依存性を表した

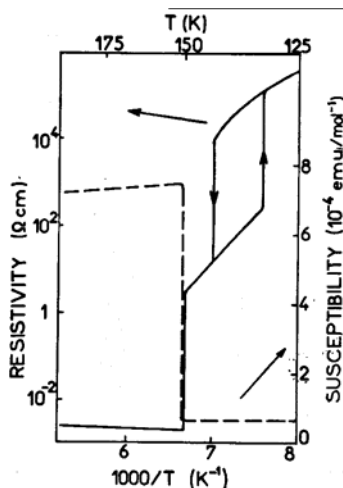


図1  $Ti_4O_7$ の電気抵抗値と磁化率の温度依存性 [1].

ものである[1]. 室温から温度を下げていくと抵抗値は緩やかに減少し、約150Kで突然数桁増加する。さらに冷却すると抵抗値は増大し、約130 Kで再度不連続な変化を示す。この温度変化の様子から150 Kと130 Kの転移はそれぞれ金属相から半導体相への転移、半導体相から別の半導体相への転移であるとされている。いずれも一次の相転移である。また、磁化率は金属-半導体転移においてのみ跳びを示し

ている。Lakkisらは、X線構造解析やESR測定などの結果をもとに、二つの相転移の機構を明らかにした[2]。それについて述べる前に、まずMagnéli相の結晶構造について簡単に説明しておきたい。Magnéli相の構造はルチル型二酸化チタンの結晶構造（図2）を基本としている。ルチルは、図に示すようにチタン原子を6個の酸素原子が囲んだ八面体がネットワークを組むことによって構成されている。一方、Magnéli相ではこのネットワークがn個ごとに剪断面によって仕切られている。例えば図3は $Ti_4O_7$ の結晶構造を、八面体の中心に位置しているチタンイオンの配列のみを取り出して示したものであるが、図3(a)に示したように八面体の配列は4つごとに剪断面によって区切られている。Lakkisらに

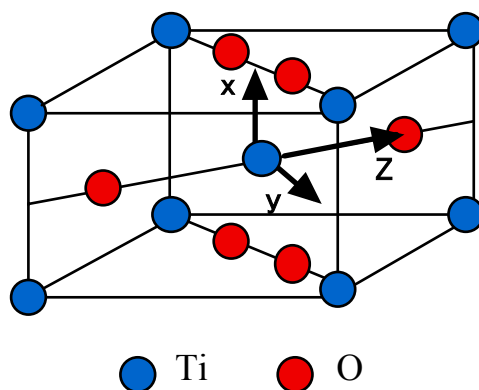


図2 ルチル型二酸化チタンの結晶構造。

よると、150 K以上の金属相（以下、高温相と呼ぶ）では、図3(a)に示すようにすべてのチタンイオンが価数+3.5を取る。チタン原子は4個の価電子を持つので高温相ではチタンイオン一個あたり0.5個の3d電子を持つことになる。これが自由電子として電気伝導に寄与している。一方130 K以下の半導体相（低温相）では図3(c)に示すようにチタンイオンの半数が3価に、残り半数が4価になる。3価のチタンイオンは格子変位を起こして2個で対を作る。これはチタンイオンが通常の二原子分子のように共有結合した状態であるが、ポーラロン（電子が格子変位を伴って局在した状態）が二個結合したバイポーラロンと見なすことができる。バイポーラロンは、電子格子相互作用が電子間のクーロン斥力に打ち勝つときに出現する状態である。低温相ではこのバイポーラロンが秩序を持って整列している。図1を見ると低温相の磁化率は金属相に比べて値が低い。このことからバイポーラロンの電子は互いにスピンの逆向きの一重項状態にあると考えられる。130 K以上150 K以下の半導体相（中間相）については他の相ほど詳しいことは分かっていない。磁化率の値が半導体-半導体転移において変化しないことから中間相においてもバイポーラロンが存在すると予想されるが、一方でX線回折では低温相のように電荷が局在している証拠が得られていない。これらの実験結果からLakkisらは、中間相では図3(b)のようにバイポーラロンが長距離秩序を失った分布をしているというモデルを提案した。このモデルによれば半導体-半導体転移はバイポーラロンの秩序-無秩序転移と見なすことができる。さらに彼らは、この無秩序状態は静的なものではなく、時間とともに変化しているとした。従って低温相をバイポーラロンの固体、中間相をバイポーラロンの液体状態に例えることもある。この相転移においてはバイポーラロン間の相互作用が重要である。

このように $Ti_4O_7$ は、機構の全く異なる二つの相転移が相次いで起こる興味深い系である。しかし、相転移の性質についてはこれまで広範な研究が行われているにもかかわらず、相転移に伴うこの物質の電子状態の変化に関する研究はあまり進んでいない。光学スペクトルは物質の電子状態を調べる有力な手法の一つであるが、 $Ti_4O_7$ に関しては室温（高温相）における反射スペクトルの報告[3]がある

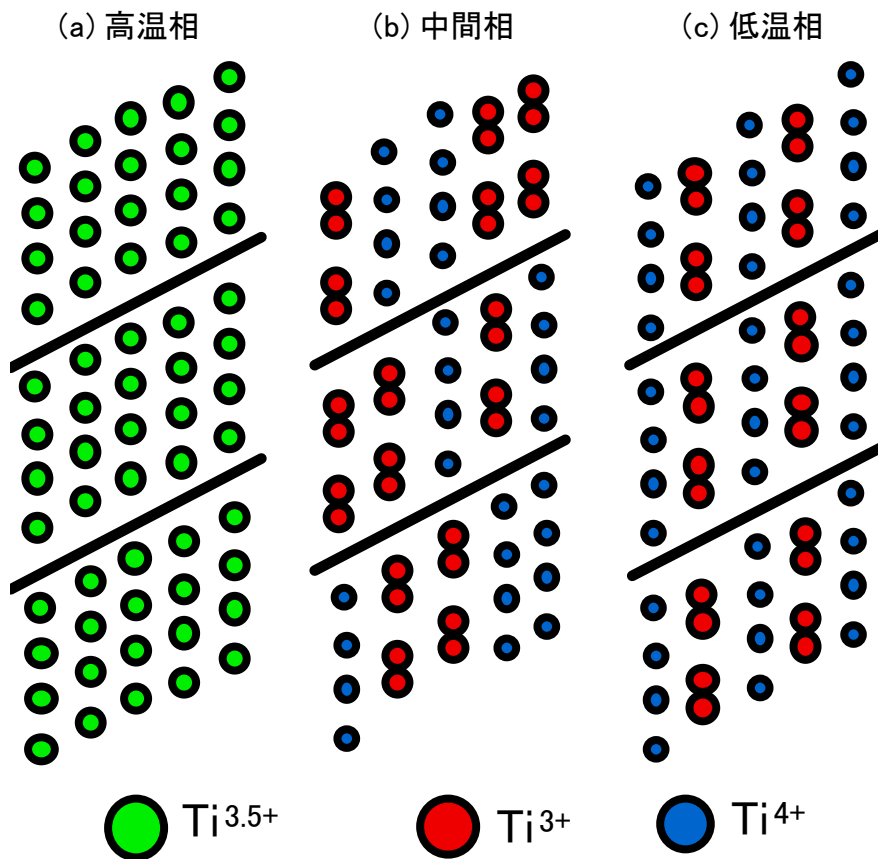


図3  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ の各相における結晶構造の模式図. 斜線は剪断面を表す.

のみで、相転移による変化については明らかになっていない. そこで、我々は $\text{Ti}_4\text{O}_7$ の反射スペクトルを赤外から紫外域にわたる広範囲で測定し、その温度依存性を詳細に調べた.

## 2. $\text{Ti}_4\text{O}_7$ の光学反射スペクトル

図4の実線は各相で測定した反射スペクトルである. 160 Kのスペクトルは高温相のスペクトルであるが、反射率は1 eV以下の領域で高く、1.9 eVで極小となる. また、約4.5 eVにピークがある. これらの特徴は、Degiorgiらが室温で測定したスペクトルとよく一致している[3]. 赤外領域で反射率が高いのはDrude型の反射によるものであり、高温相が金属的であることを反映している. また、1.9 eVの極小はプラズマ端に対応していると考えられる. 4.5 eVのピークは紫外領域に何らかの電子遷移が存在することを示している. 中間相 (140 K) になると反射強度が赤外領域で大きく減少し、極小の領域では増大している. これは試料が金属から半導体に転移したことを表している. 2 eV以上の領域ではスペクトルに相転移による変化はそれほど見られない. さらに温度を下げても低温相 (120 K) に移ると、赤外領域の強度はさらに減少し、極小の場所では増大する. その結果、スペクトルは全般にかなりフラットな形状になる.

上記の結果から反射スペクトルが各相において異なることは確認できたが、その温度変化がどのように起こるかは図4からは分からない. そこで反射強度の温度依存性を詳細に測定した結果を図5に示す. 上・下図はそれぞれ1.9 eV・0.8 eVで観測した結果である. 1.9 eVは高温相において反射が極小となる位置であるが、高温相から温度を下げていくと約150 Kで突然強度が増加する. さらに温度を下げると約128Kで再度増加する. 昇温時には低温側の相転移で約6 K, 高温側の相転移で約1 Kのヒステ

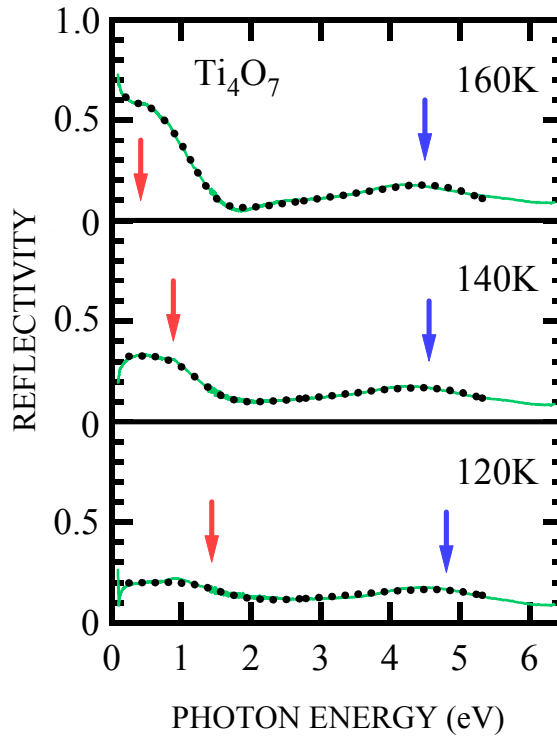


図4  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ の各相の光学反射スペクトル.

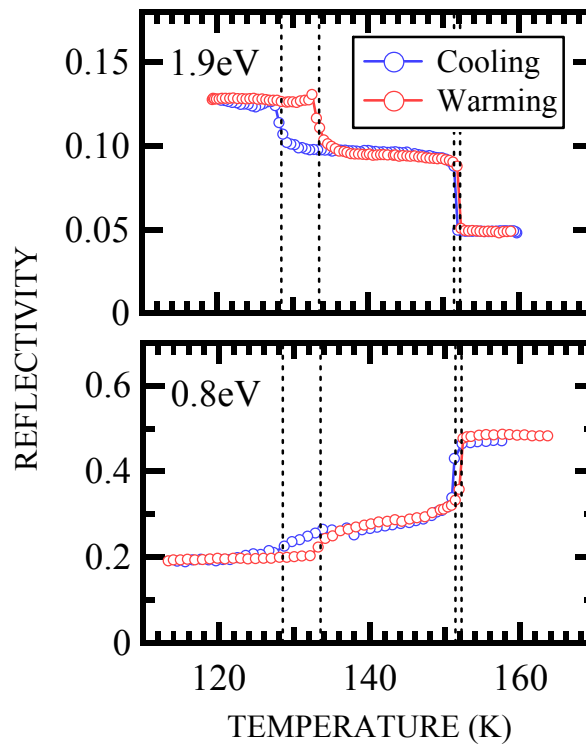


図5 反射強度の温度依存性.

リシスが見られる。反射強度に変化の生じる温度（点線で示す）は熱測定から得られたこの試料の相転移温度によく対応している。下図は高温相におけるDrude型反射の領域であるが、この場合も移転点

において強度が変化している。このことから反射スペクトルの変化は移転点で突然起こることが確認できた。

### 3. 光学反射スペクトルの解析

反射スペクトルの構造はその物質の電子構造に関する情報を含んでいる。そこで相転移による電子構造の変化について調べるために反射スペクトルの解析を行った[4]。中間相と低温相のスペクトルを見ると、1.5 eV以下の赤外域にも反射強度の極大があることから、紫外に加えてこの領域にも電子遷移が存在することが分かる。そこでモデルとしては古典的誘電関数

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_{i=1}^2 \frac{s_i^2}{\omega_i^2 - \omega^2 - i\Gamma_i\omega} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega}$$

を用いた。ここで第一項は背景誘電率、第二項は赤外領域と紫外領域の遷移 ( $s_i$ : 遷移の強さ,  $\omega_i$ : 遷移振動数,  $\Gamma_i$ : 減衰定数) を表している。第三項はDrude型の自由電子による寄与 ( $\omega_p$ : プラズマ振動数,  $\Gamma$ : 減衰定数) を表し、高温相のときのみ取り入れる。Degiorgiらも室温の反射スペクトルを解析した際に同じモデルを用いている[3]。上式を用いて反射スペクトルを計算し実験結果と合うように諸パラメータの値を定めた。計算結果を図4に点線で示す。ただし背景誘電率は相転移の影響をあまり受けないと考えられるので、解析においてはすべての相において2.5に固定した。また、5.5 eVより高エネルギー領域は、よりエネルギーの高い電子遷移の影響が無視できないので解析には含めていない。極めて簡単なモデルであるが、実験結果をよく再現している。解析で得られたパラメータのうち最も興味のある赤外と紫外領域の電子遷移エネルギーの位置を図4に下向き矢印で示す。高温相における値は赤外遷移が0.42 eV、紫外遷移が4.50 eVである。これはDegiorgiらの得た値 (0.357 eV, 4.57 eV) とほぼ一致している。高温相のスペクトルにおいて赤外領域の遷移の存在は必ずしも自明ではないが、Degiorgiらも指摘しているように、1.9 eV以下のスペクトル形状を再現するためにはこの遷移を取り入れることが必要である。また高温相におけるプラズマエネルギー  $\hbar\omega_p$  として2.53 eVという値が得られるが、この値と、結晶構造から評価した伝導電子密度  $n = 1.72 \times 10^{22}$  個/cm<sup>3</sup> から、式

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m^*}}$$

を用いて伝導電子の有効質量  $m^*$  を見積もると、自由電子の静止質量の約3.7倍となる。d電子は一般にバンド幅が狭く有効質量が大きくなるため、この値は妥当なものといえる。

次に相転移に伴う電子遷移エネルギーの変化に着目すると、赤外領域の遷移エネルギーは高温相から低温相へと移るにしたがって次第に高エネルギーにシフトしていることが分かる。一方、紫外領域の遷移エネルギーは赤外の場合に比べてあまり変化を示さない。

### 4. Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>の相転移と電子構造

Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>の電子構造については、光電子分光及びX線吸収の実験[5]と電子構造の理論計算[6]をもとにすると、図5に示すようになっていられる。この図はTi<sub>4</sub>O<sub>7</sub>の電子構造を分子軌道の概念に基づいて描いたものである。図2に示したようにTi<sub>4</sub>O<sub>7</sub>のチタンは6個の酸素に取り囲まれている、その結果チタンの5重縮退した3d軌道は酸素の作る立方対称の結晶場のために、2重縮退したe<sub>g</sub>軌道と3

重縮退した $t_{2g}$ 軌道に分裂する ( $Ti_4O_7$ の場合, 八面体は完全な正八面体ではないので結晶場の対称性はより低くなり, 厳密には3d軌道はさらに分裂しているが, 簡単のためにこの記法を用いる).  $e_g$ 軌道の波動関数は酸素の方向を向いているため, 酸素の2p軌道と $\sigma$ 結合し, 結合軌道 $\sigma$ と反結合軌道 $\sigma^*$ に分裂する. また $t_{2g}$ 軌道の3つの波動関数のうち $d_{xz}$ と $d_{yz}$  (基底の座標軸の取り方は図2参照) は酸素の2p軌道と $\pi$ 結合し, 結合軌道 $\pi$ と反結合軌道 $\pi^*$ に分裂する. 残る軌道 $d_{x^2-y^2}$ は隣接する八面体の中心に位置するチタンイオンの方向を向いており, チタンイオン同士で $\sigma$ 結合する. この混成軌道を図6ではdと $d^*$ として表している.  $\sigma$ と $\pi$ 軌道は主に酸素の2p状態からなっており, d,  $d^*$ , 及び $\pi^*$ 軌道は主にチタンの $e_g$ 軌道,  $\sigma^*$ 軌道は主に $t_{2g}$ 軌道からなっている[6]. 光電子分光及びX線吸収の実験によれば,  $2p-t_{2g}$ バンド間のエネルギー差は約4 eVであり,  $t_{2g}-e_g$ バンド間の結晶場分裂は約2.4 eVである[4]. これらの値は相転移によって大きく変化しない. 高温相においてはチタンイオン間の $\sigma$ 結合は弱く, dと $d^*$ 及び $\pi^*$ 軌道によるバンドは重なっている. これらのバンドは部分的に占有されており, その3d電子が電気伝導に寄与する. 一方, 中間相や低温相では, 図3に示したようにチタンイオンが互いに接近して $\sigma$ 結合することによりバイポーラロンが形成される. このためdと $d^*$ 軌道が分裂する. その結果, 電子の詰まったd軌道と他の軌道の間エネルギーギャップが生じ, 半導体となる. このギャップの値は確定していないが, 光吸収の実験により中間相で0.2 eV以下, 低温相で0.25 eV付近にあると報告されている[7].

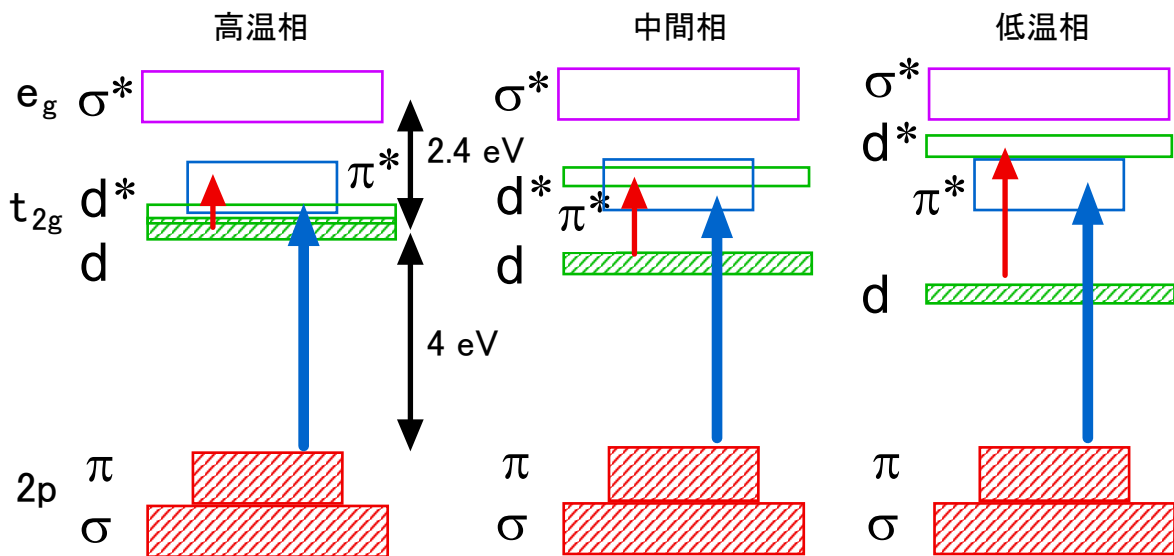


図6  $Ti_4O_7$ の各相における電子構造の模式図. 相転移によるエネルギー準位の変化は誇張して描いてある. 斜線の部分は電子に占有された準位である.

以上の描像をもとに反射スペクトルの解析から得た赤外領域と紫外領域の2つの電子遷移の起源について議論する. まず高温相について考察する. Degiorgiらは, 高温相における約0.4 eVの赤外遷移と約4.5 eVの紫外遷移をそれぞれ $t_{2g}$ バンド内,  $t_{2g}-e_g$ バンド間の遷移であるとしている[3]. しかし, 各バンド間のエネルギー差を考えると, 約4.5 eVの遷移は,  $2p-t_{2g}$ バンド間の遷移であると考えの方が妥当である. 従って, 赤外遷移と紫外遷移はそれぞれ図中の細い矢印と太い矢印で示した電子遷移に対応していると考えられる. 次に中間相であるが, 図4に示すように赤外遷移エネルギーは高温相に比べて増大している. これは, バイポーラロンの形成でdバンドと他のバンドの間にギャップが生じたことによると考えられる. 中間相の赤外遷移エネルギーは約0.9 eVでギャップ値よりはかなり大

きいことから、この遷移はd- d\*バンド間の遷移によると考えている。低温相では赤外遷移のエネルギーはさらに増大している。低温相ではバイポーラロンのチタンイオン間の距離が中間相より縮む[8]ことから、d- d\*バンド間の距離はさらに広がるはずで、遷移のエネルギーの変化はその反映と考えられる。また、紫外遷移のエネルギーが赤外遷移に比べて相転移による変化が小さい。これは遷移の始状態と終状態が、赤外遷移とは異なり相転移の影響をそれほど受けない $\pi$ と $\pi^*$ バンドであるためと考えられる。

## 5. おわりに

本稿ではTi<sub>4</sub>O<sub>7</sub>の電子構造と相転移の関係について、光学反射スペクトルの測定結果をもとに議論してきた。その結果、電子構造は三つの相で明らかに異なることを確認した。これは、X線吸収スペクトルでは中間相と低温相の間に違いが見られなかったという報告[5]と対照的である。バイポーラロンの秩序-無秩序転移は電子状態に大きな影響を与えていると言える。三つの相の中で最も興味深いのはやはりバイポーラロンの液体状態に例えられる中間相である。Lakkisらは中間相においてバイポーラロンはそのままの形で(つまりポーラロンに分離することなく)結晶中を移動していると考えており、一つのサイトにとどまっている時間は100ps以下であるの見積もっている[2]。しかし現在でもバイポーラロンの運動についてそれ以上のことは分かっていない。今回調べたような光学スペクトルも電子準位に関する情報は与えてくれるが、バイポーラロンのダイナミクスに関してはあまり有用な情報を与えてくれない。最近、我々はラマン散乱スペクトルの測定から、中間相のバイポーラロンが一つのサイトにとどまっている時間が数ps程度であるという結果を得ている[9]。また、Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>のバイポーラロンは圧力印加などの摂動に対してきわめて敏感に振舞うことが報告されている[10,11]。今後は、中間相のバイポーラロンのダイナミクスを明らかにするとともに、外部から摂動を加えることによってバイポーラロンの運動を制御する可能性についても調べてみたいと思っている。

## 謝辞

本研究のうち、遠赤外域の反射測定では和歌山大学システム工学部の伊東千尋助教授にお世話になりました。この場を借りてお礼申し上げます。

## 参考文献

- [1] C. Schlenker and M. Marezio : *Phil. Mag. B* **42**, 453 (1980).
- [2] S. Lakkis, C. Schlenker, B. K. Chakraverty, R. Buder, M. Marezio : *Phys. Rev. B* **14**, 1429 (1976).
- [3] L. Degiorgi, P. Wachter, C. Schlenker : *Physica B* **161**, 341 (1989).
- [4] M. Watanabe, W. Ueno, T. Hayashi : *J. Lumin.* **122-123**, 393 (2007).
- [5] M. Abbate, P. Potze, G. A. Sawatzky, C. Schlenker, H. J. Lin, L. H. Tjeng, C. T. Chen, D. Teehan, T. S. Turner : *Phys. Rev. B* **51**, 10150 (1995).
- [6] V. Eyert, U. Schwingenschlögl, U. Eckern : *Chem. Phys. Lett.* **390**, 151 (2004).
- [7] D. Kaplan, C. Schlenker, J. J. Since : *Phil. Mag.* **36**, 1275 (1977).
- [8] M. Marezio, D. B. McWhan, P. D. Dernier, J. P. Remeika : *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1390 (1972).
- [9] M. Watanabe, W. Ueno : *Phys. Status Solidi (c)* **3**, 3456 (2006).
- [10] H. Ueda, K. Kitazawa, H. Takagi, T. Matsumoto : *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 1506 (2002).

[11] C. Acha, M. Monteverde, M. Núñez-Reguerio, A. Kuhn, M. A. Alario Franco : Eur. Phys. J. B **34**, 421 (2003).