

学位論文（要約）

光誘起相転移材料 λ - Ti_3O_5 の光学特性

(Optical properties of a photo-induced phase transition material λ - Ti_3O_5)

平成 29 年 3 月博士（理学）申請

東京大学大学院理学系研究科

化学専攻

箱江 史吉

Abstract

緒言

当研究室では、近年、酸化チタンの新奇相である λ - Ti_3O_5 を見出し、この λ - Ti_3O_5 が β - Ti_3O_5 の間を室温で光誘起相転移をすることを報告している。 λ - Ti_3O_5 は、光のみならず、圧力や熱などによっても相転移を示し、また、 λ - Ti_3O_5 は深青色で常磁性金属的な性質を有するのに対し、 β - Ti_3O_5 は茶色で非磁性半導体な性質を有し、相転移の前後で電気特性（電気伝導率）や光学特性（透過率や反射率）、磁気特性（磁化率）などが変化することから、光や圧力、熱などに応答するスイッチングデバイスやセンサー、メモリーなどへの展開が期待される。

このため、本研究では、まず、 λ - Ti_3O_5 が光と圧力の外部刺激に応答して繰り返し相転移することを示すことを目的として、 λ - Ti_3O_5 に圧力を印加することによって生じた β - Ti_3O_5 への光照射効果の検討を行った。さらに、 λ - Ti_3O_5 をデバイス等に展開するうえで必要な λ - Ti_3O_5 膜の作製手法の検討を行い、得られた薄膜を用いて λ - Ti_3O_5 の光学定数を決定した。

λ - Ti_3O_5 における圧力効果と光照射効果

フレーク型 λ - Ti_3O_5 にペレット作成器を用いて 2.5 GPa の圧力を 10 分間印加した後、532 nm のパルスレーザー光（6 ns, 2.4×10^{-6} mJ μm^{-2} pulse $^{-1}$ ）を照射した。光照射と圧力印加は繰り返し行い、試料の粉末 X 線回折（XRD）パターンの変化を調べた。

XRD 測定結果から、2.5 GPa の圧力を印加することで λ - Ti_3O_5 から β - Ti_3O_5 への圧力誘起相転移が観測された。続いて、532 nm の光照射を行ったところ、光照射部の XRD パターンは、 β - Ti_3O_5 のピークが減少、 λ - Ti_3O_5 のピークが増加した。このことから、圧力印加で生じた β - Ti_3O_5 が光照射によって λ - Ti_3O_5 に戻ることがわかった。さらに、2.5 GPa の圧力印加を行うことで再び λ - Ti_3O_5 から β - Ti_3O_5 への圧力誘起相転移が観測された。このような可逆的な相転移は繰り返し観測され、 λ - Ti_3O_5 が圧力と光によっても繰り返し相転移することを示した。

λ -Ti₃O₅ の膜化と光学特性

石英ガラス基板を飽和水酸化ナトリウム-水-エタノール混合溶液に浸し、基板の洗浄を行った。続いて、TiO₂ ゼル（粒径：3.3±0.9 nm、アナターゼ型 TiO₂ 分散液）を洗浄した石英基板にスピコート法（1000 rpm, 10 秒）で成膜し、TiO₂ 膜を得た。この TiO₂ 膜を 0.085 L/min の水素気流下で 1175 °C において 5 時間焼成し、青色の焼成膜を得た。焼成膜は、走査型電子顕微鏡（SEM）により膜厚の観察を行い、XRD パターンにより結晶構造を調べた。また、紫外可視（UV-vis）透過スペクトルと分光エリプソメトリーにより試料の光学特性を調べた。エリプソメトリー測定は、擬ブリュースター角周辺の 4 つの入射角度（55°, 60°, 65°, 70°）で行った。

焼成膜の断面の SEM 観察の結果、膜厚は 100±20 nm であった。試料の XRD パターンは、単斜晶の *C2/m* の λ -Ti₃O₅ に帰属され、リートベルト法による解析により得られた格子定数は $a = 9.848 \text{ \AA}$, $b = 3.7836 \text{ \AA}$, $c = 9.970 \text{ \AA}$, $\beta = 91.08^\circ$ であり、既報の λ -Ti₃O₅ の格子定数とよく一致していた。また、XRD パターンには、 λ -Ti₃O₅ の (110) 面強いピークが観測され、 λ -Ti₃O₅ の (110) 面が基板に平行となるように配向していることが示唆された。 λ -Ti₃O₅ 膜の UV-vis スペクトルは、900 nm 付近にブロードな吸収を示した。

分光エリプソメトリーと UV-vis スペクトルの結果について、表面ラフネス/膜/基板の 3 層からなる光学モデルを組み、また、膜層の光学定数を、誘電関数として、自由電子による光吸収を表すドルーデモデルと電子遷移による光吸収を表すガウシアンモデルを用いてモデル化することで、 λ -Ti₃O₅ 膜の光学定数（屈折率 n 、消衰係数 k ）を決定した。得られた光学定数は、350 nm から 1700 nm の波長領域において、 n は 2.0 から 2.6、 k は 0.1 から 0.8 の値を持つことがわかった。

まとめ

本研究では、 λ -Ti₃O₅ に圧力を印加することで生じた β -Ti₃O₅ への光照射効果の検討を行い、 λ -Ti₃O₅ が光と圧力によって繰り返し相転移することを示した。ま

た、 TiO_2 ナノ粒子を石英基板上に塗布し、これを水素気流下で焼成する手法により $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 膜を作製に成功した。さらに、得られた薄膜を用いて、分光エリプソメトリーにより $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ の光学定数を決定した。材料の光学定数は、光学デバイスを設計するうえで必要なものであり、得られた $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ の光学定数は、 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ を光学デバイスに展開するうえで有用なものである。本研究で得られたこれらの成果は $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ の外場応答性の機能性材料としての性質を明らかにすることに寄与するものである。

Abstract

Introduction

Our group recently reported a unique phase of titanium oxide λ -Ti₃O₅. λ -Ti₃O₅ exhibits a photo-induced phase transition to β -Ti₃O₅ at room temperature. The phase transition was also observed by not only light irradiation but also applying pressure and heating. λ -Ti₃O₅ is dark blue and paramagnetic metallic conductor, while β -Ti₃O₅ is nonmagnetic semiconductor. Electric properties (electrical conductivity), optical properties (reflectance and transmittance) and magnetic properties (magnetic susceptibility) change during the phase transition. So, λ -Ti₃O₅ is an attractive material for such as switching devices, sensors and memory devices.

In this research, to demonstrate the reversible phase transition on λ -Ti₃O₅ by applying pressure and irradiating light, photo-irradiation effect on β -Ti₃O₅ which was produced by applying pressure on λ -Ti₃O₅ was investigated. Successively, it is necessary to synthesize a film of λ -Ti₃O₅ for the application to these devices, so the synthetic method of a λ -Ti₃O₅ film was studied. And then, the optical constants of λ -Ti₃O₅ were determined by spectroscopic ellipsometry.

Pressure and photo irradiation effect on λ -Ti₃O₅

Pressure of 2.5 GPa was applied to flake form λ -Ti₃O₅ for 10 minutes by a pellet-forming machine. Then, light irradiation was conducted by 532 nm nanosecond-pulsed laser light (6 ns, 2.4×10^{-6} mJ μm^{-2} pulse⁻¹) to the sample. The changes of XRD pattern were measured during applying pressure and light irradiation repeatedly.

Applying pressure of 2.5 GPa, the XRD pattern of the sample showed pressure-induced phase transition from λ -Ti₃O₅ to β -Ti₃O₅. Then, irradiation with 532 nm nanosecond-pulsed laser caused an increase of λ -Ti₃O₅ and a decrease of β -Ti₃O₅.

This result indicated that the β -Ti₃O₅ which was produced by applying pressure on λ -Ti₃O₅ returned to λ -Ti₃O₅ by light irradiation. Furthermore, additional applying pressure of 2.5 GPa caused pressure-induced phase transition from λ -Ti₃O₅ to β -Ti₃O₅ again. These phase transitions occurred repeatedly. This is the demonstration of the reversible phase transition between λ -Ti₃O₅ and β -Ti₃O₅ by pressure and light.

Synthesis and optical properties of the λ -Ti₃O₅ film

A λ -Ti₃O₅ film was prepared by the following procedure. Quartz substrate was treated with saturated potassium hydroxide water-ethanol solution beforehand. TiO₂ sol was coated on the quartz substrates by spin-coating method (1000 rpm, 10 second). The TiO₂ sol was 15 wt% anatase TiO₂ (particle size : 3.3 ± 0.9 nm) dispersed in water. The obtained TiO₂ film was sintered at 1175 °C for five hours under H₂ flow (0.085 L/min). Then the sintered blue films was obtained. The thickness of the film was measured by a scanning electron microscope (SEM). The crystal structure was determined by X-ray diffraction (XRD) measurement. The optical properties of the sintered film were investigated by UV-vis transmission spectra and ellipsometric measurements. The ellipsometric measurements were conducted around the pseudo-Brewster's angle at the four angles of incidence (55 °, 60 °, 65 ° and 70 °).

According to cross sectional SEM image of the sintered film, the film thickness was 100 ± 20 nm. XRD pattern and Rietveld analysis of the sintered film indicated a monoclinic crystal structure (space group: *C2/m*) with $a = 9.848$ Å, $b = 3.7836$ Å, $c = 9.970$ Å and $\beta = 91.08$ °, which were consistent with that of λ -Ti₃O₅ reported previously. Preferred orientation was observed with the (110) plane lying parallel to the plane of the substrate. The transmission spectrum of the sintered film showed a broad absorption around 900 nm.

The ellipsometric data and the transmission spectrum of sintered film were analyzed by the three layers model of surface-roughness / film / substrate, whose dielectric constants were modeled by Gaussian model for electric transitions and Drude model for free carriers. Then, the optical constants (the refractive index n and the extinction

coefficient k) of the λ -Ti₃O₅ were estimated. In the range of 350 -1700 nm, the values of n are 2.0 – 2.6, and the values of k are 0.1 – 0.8.

Conclusion

In this research, photo-irradiation effect on β -Ti₃O₅ which was produced by applying pressure on λ -Ti₃O₅ was investigated, and the phase transitions between λ -Ti₃O₅ and β -Ti₃O₅ by pressure and light were demonstrated. In addition, the preparation method of a λ -Ti₃O₅ film which is necessary for applying this material to the devices was studied. A film form of λ -Ti₃O₅ was synthesized by sintering TiO₂ nanoparticles on quartz substrate under H₂ flow. And then, the optical constants, n , k , of λ -Ti₃O₅ which is useful to apply this material for optical devices were obtained by ellipsometric analysis of synthesized λ -Ti₃O₅ film. These results contribute to revealing the physical properties of λ -Ti₃O₅ as a functional material.

— 目次 —

第一章 序論	1
1. 光誘起相転移	1
2. 圧力誘起相転移	1
3. 黒色酸化チタン	2
3.1 Ti_2O_3	2
3.2 Ti_3O_5	2
(a) $\alpha\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 及び $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$	3
(b) $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 及び $\delta\text{-Ti}_3\text{O}_5$	3
3.3 Ti_4O_7	3
4. $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$	3
5. 光学定数	5
5.1 分光エリプソメトリー	5
5.2 黒色酸化チタンの光学定数	7
6. 本研究の目的	7
第一章の図表	9
第二章 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ における圧力効果と光照射効果	20
1. 緒言	20
2. 実験	20
2.1 試料の合成と評価	20
2.2 圧力印加試料への光照射効果	21
2.3 圧力印加と光照射の繰り返し実験	21
3. 結果と考察	22

3.1 合成試料の評価	22
3.2 圧力印加試料への光照射効果	22
3.3 圧力印加と光照射の繰り返し実験	23
4. まとめ	23
第二章の図表	24
第三章 λ -Ti ₃ O ₅ の膜化と光学特性	35
1. 緒言	35
2. 実験	35
2.1 薄膜の作製	35
2.2 形状観察	36
2.3 結晶構造の評価	36
2.4 光学スペクトルの測定	36
2.5 分光エリプソメトリーの測定	36
3. 結果と考察	36
3.1 形状観察	36
3.2 結晶構造	37
3.3 薄膜の配向	38
3.4 光学特性	39
4. まとめ	40
第三章の図表	41
第四章 総括	58
参考文献	60

論文目録 65

謝辞 66

第一章 序論

1. 光誘起相転移

植物のクロロフィルにおける光合成に代表される光化学反応では、光照射による反応は、光を吸収した1つの分子を単位とした領域で起きる。これに対し、光誘起相転移では、協同効果によって、光照射により結晶の領域全体の結晶構造や物理特性が変化し、ある一定の光量以上の光を照射しないと転移が起きない閾値特性など、光化学反応では見られない特有の性質を示す。

これまでに報告された光誘起相転移としては、光誘起結晶 - アモルファス相転移を示すカルコゲニド[1-4]、光誘起スピン転移のスピンクロスオーバー錯体[5-10]、光誘起構造相転移のフォトクロミック材料[11-14]、光誘起電荷移動のドナーアクセプター集積体[15,16]、シアノ架橋型金属錯体[17-23]、ペロブスカイト型マンガン酸化物[24,25]などが挙げられる。

当研究室においても、これまでにシアノ架橋型金属錯体を用いて光誘起相転移を報告してきた[18]。例えば、 CoW オクタシアノ錯体における光誘起常磁性 - 強磁性相転移[22]、 RbMnFe ヘキサシアノ錯体における光誘起強磁性相転移[23]などである。さらに、2010年に、黒色酸化チタンの1つである五酸化三チタン (Ti_3O_5) の新奇な相であるラムダ型五酸化三チタン ($\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$) を見出し、室温で光誘起相転移を示すことを報告している[26]。

2. 圧力誘起相転移

高温・高圧下においては、氷は様々な結晶構造をとることがよく知られているように、圧力は温度とともに物質の結晶構造を決める重要な因子である。圧力印加によって生じる結晶構造の変化は圧力誘起相転移（圧力誘起構造相転移）と呼ばれ、代表的物質は、炭素の単体であるグラファイトからダイヤモンドへの相転移 (5-9 GPa, 1200-2800 K) である[27]。この他にも、様々な物質において、

圧力誘起相転移が報告されており、金属酸化物においては、ジルコニアチタン酸化物における圧力誘起の強誘電-反強誘電体相転移[27]、コバルト酸化物における圧力誘起の強磁性相転移[28]、ペロブスカイト型マンガン酸化物における圧力誘起の金属-絶縁体相転移[29]などがある。当研究室においても、前述の λ - Ti_3O_5 において、圧力誘起相転移を報告している[26]。

3. 黒色酸化チタン

酸化チタンの中でも二酸化チタン (TiO_2) は、白色の顔料・着色料などとして広く用いられており、近年では有害物質の分解や殺菌作用を示す光触媒材料としても注目されている。この TiO_2 は Ti^{4+} ($3d^0$) のみから成り、白色を呈するが、 TiO_2 を還元させた Ti^{3+} ($3d^1$ $S=1/2$) を含む酸化チタン Ti_2O_3 ($\text{Ti}^{3+}_2\text{O}_3$) , Ti_3O_5 ($\text{Ti}^{3+}_2\text{Ti}^{4+}\text{O}_5$) , Ti_4O_7 ($\text{Ti}^{3+}_2\text{Ti}^{4+}_2\text{O}_7$) は黒色を呈するため黒色酸化チタンと呼ばれている。本研究の研究対象である λ - Ti_3O_5 は、この黒色酸化チタンの一種である。これらは、 TiO_2 を水素などの還元雰囲気下で焼成することや、チタン単体と TiO_2 を混合して焼成することなどで得られ、また、いずれも金属絶縁体転移を示す相転移物質である [30-32]。

3.1 Ti_2O_3

Ti_2O_3 は図 1a に示すコランダム構造をとり、六方晶 $R\bar{3}c$ ($a = 5.1570(3) \text{ \AA}$, $b = 13.610(2) \text{ \AA}$) に属している[33]。400 - 600 K で半導体 (低温相) から金属 (高温相) への 2 次の相転移を示し、電気伝導率が 10^1 S cm^{-1} から 10^2 S cm^{-1} へと 1 ケタ変化する [30]。金属絶縁体転移を示す代表的な金属酸化物である V_2O_3 と同じ結晶構造を持ち、黒色酸化チタンの中では比較的研究例が多い。

3.2 Ti_3O_5

Ti_3O_5 には、当研究室で報告した λ - Ti_3O_5 のほか、 α - Ti_3O_5 , β - Ti_3O_5 , γ - Ti_3O_5 , δ - Ti_3O_5 の 4 つの多形が存在することが知られている。

(a) α -Ti₃O₅ 及び β -Ti₃O₅

α -Ti₃O₅ は図 1b に示す結晶構造をとり、斜方晶 *Cmcm* ($a = 3.798$ (5) Å, $b = 9.846$ (3) Å, $c = 9.988$ (4) Å) に属する[34]。一方で β -Ti₃O₅ は図 1c に示す結晶構造をとり、単斜晶 *C2/m* ($a = 9.752$ (1) Å, $b = 3.8020$ (5) Å, $c = 9.442$ (1) Å, $\beta = 91.55$ (1) °) に属する[35]。 β -Ti₃O₅ (低温相) は非磁性半導体の性質を持ち、440-460 K にて常磁性金属の性質を持つ α -Ti₃O₅ (高温相) へ相転移する[31,34]。

(b) γ -Ti₃O₅ 及び δ -Ti₃O₅

γ -Ti₃O₅ は図 1d に示す結晶構造をとり、単斜晶 *I2/c* ($a = 9.9701$ (5) Å, $b = 5.0747$ (3) Å, $c = 7.1810$ (4) Å, $\beta = 109.865$ (4) °) 属する[36]。 γ -Ti₃O₅ (高温相) は 240 K にて δ -Ti₃O₅ (低温相) に相転移する。 δ -Ti₃O₅ は、単斜晶 *P2/c* ($a = 9.9610$ Å, $b = 5.0585$ Å, $c = 7.2082$ Å, $\beta = 109.31$ °) に属している[37]。

3.3 Ti₄O₇

Ti₄O₇ は図 1e に示す結晶構造をとり、三斜晶 *P-1* ($a = 5.593$ (1) Å, $b = 7.125$ (1) Å, $c = 12.456$ (3) Å, $\alpha = 95.02$ (1) °, $\beta = 95.21$ (1) °, $\gamma = 108.73$ (1) °) に属している[38]。 Ti₄O₇ は金属的な性質を持つ高温相が 150 K で金属-半導体転移、125 K で半導体-半導体転移の 2 段階の相転移を示す。相転移に伴い、電気伝導度は 1 段階目で 10^3 S cm⁻¹ から 10^0 S cm⁻¹ へ、2 段階目で 10^0 S cm⁻¹ から 10^{-3} S cm⁻¹ へと計 6 ケタ変化する[32]。

4. λ -Ti₃O₅

当研究室では、2010 年に化学的な手法を用いて Ti₃O₅ のナノ粒子化を行い、これまで報告のある Ti₃O₅ の相 (α -Ti₃O₅、 β -Ti₃O₅、 γ -Ti₃O₅、 δ -Ti₃O₅) のいずれにも属さない新種の酸化チタンであるラムダ型五酸化三チタン (λ -Ti₃O₅) を報告している[26]。

この λ -Ti₃O₅ は、逆ミセル法とゾルゲル法を組み合わせた化学的な手法と二酸化チタンのナノ粒子を水素雰囲気下で焼成する二種類の方法によって得られる。

前者を λ - Ti_3O_5 ナノ粒子 in シリカ、後者をフレーク型 λ - Ti_3O_5 と呼んでいる。

図 2 は、フレーク型 λ - Ti_3O_5 の合成手法の概略とその電子顕微鏡像である。フレーク型 λ - Ti_3O_5 は、二酸化チタンのナノ粒子（粒径 7 nm）を水素雰囲気下（0.3 L/min）において 1200 °C で 2 時間焼成することで得られる。走査型電子顕微鏡（SEM）観察の結果、粒径は 2 μm 程度でフレーク状の形状をしていたが（図 2a）、透過型電子顕微鏡（TEM）像から、1 次粒径が 25 ± 15 nm のナノサイズの結晶子から成っていた（図 2b, c）。

図 3 はフレーク型 λ - Ti_3O_5 の粉末 XRD パターンとそのリートベルト解析結果である。 λ - Ti_3O_5 は単斜晶 $C2/m$ に属し、結晶構造パラメーターとして $a = 9.8378$ (5) Å, $b = 3.78674$ (11) Å, $c = 9.9707$ (3) Å, $\beta = 91.257$ (3)° を持つ（図 4、表 1）。

この λ - Ti_3O_5 は、室温で 532 nm のパルスレーザー光を照射すると、 β - Ti_3O_5 （図 5、表 2）へ相転移する。また、別の光強度の 532 nm のパルスレーザー光や 410 nm の CW レーザー光を照射すると元の λ - Ti_3O_5 に戻り、室温で可逆的な光誘起相転移を示す。

また、この λ - Ti_3O_5 は圧力によっても β - Ti_3O_5 に相転移を示す。図 6a は IR 用のペレット作成器を用いて、0.3 GPa の圧力をフレーク型 λ - Ti_3O_5 に印加した際の XRD パターンの変化である。圧力印加に伴い、 λ - Ti_3O_5 の (2 0 0) 面の回折ピークが減少し、一方で β - Ti_3O_5 の (2 0 1) 面の回折ピークは増加した。図 6b は、印加圧力と λ - Ti_3O_5 と β - Ti_3O_5 の相分率の関係である。印加圧力の増加に伴い、 β - Ti_3O_5 への圧力誘起相転移量は増加し、2 GPa で飽和した。半分の λ - Ti_3O_5 が β - Ti_3O_5 に転移する圧力は約 0.3 GPa と金属酸化物の圧力誘起相転移材料の中では低い値を示した[39,40]。 λ - Ti_3O_5 に圧力印加や光照射を行うことで生じた β - Ti_3O_5 は、試料を 500 K 以上に加熱し α - Ti_3O_5 に転移させ、室温まで冷却することで、 λ - Ti_3O_5 に戻ることもわかっている。

λ - Ti_3O_5 は深青色を呈すのに対し、 β - Ti_3O_5 は茶色を呈す。また、 λ - Ti_3O_5 は、電気伝導度が 30 S cm^{-1} と金属的な伝導性を示すのに対し、 β - Ti_3O_5 は、 0.03 S cm^{-1} と半導体的な伝導性を示す。さらに、 λ - Ti_3O_5 は、常磁性金属的の性質を有し、磁化率が $2.2 \times 10^{-4} \text{ emu / molTi}$ であるのに対し、 β - Ti_3O_5 は、非磁性半導体的な性質を有し、磁化率が $0.3 \times 10^{-4} \text{ emu / molTi}$ である。このように λ - Ti_3O_5 と β - Ti_3O_5

は光学特性や電気特性、磁気特性が異なり、光や圧力、熱により λ - Ti_3O_5 と β - Ti_3O_5 間を相転移するため、光や圧力、熱などに応答するスイッチングデバイスやセンサー、メモリーなどへの展開が期待される。

5. 光学定数

光学定数は物質に光が侵入した際の屈折現象を表す屈折率 n と物質による光の吸収を表す消衰係数 k である。物質の光の反射率や透過率、吸光度を決定する基礎的な物理量であるため、光学デバイスを設計する上で、材料の光学定数が必要である。また、光学定数からは、物質のバンド構造に関する知見も得られる。

光学定数を測定する手法としては、材料の反射スペクトルを測定し、Kramers Kronig 変換により算出する手法や分光エリプソメトリーを用いる手法などがあるが、薄膜試料の光学定数の測定には、高い測定精度を持つため、分光エリプソメトリーがよく用いられる。

5.1 分光エリプソメトリー

分光エリプソメトリーは、試料からの反射光の偏向状態の変化を測定し、光学モデルを組み、測定データの解析を行うことにより、試料の光学定数や膜厚などを評価する光学測定手法である。高い測定精度を持つ、非破壊で高速な（数秒程度）測定が可能であるという長所がある[41]。

図7にエリプソメトリーの概略図を示す。エリプソメトリーの測定値は (Ψ, Δ) であり、 Ψ が試料からの反射光の p 偏光、s 偏光の振幅比、 Δ がその位相差である。この (Ψ, Δ) は、p 偏光、s 偏光の振幅反射係数 r_p, r_s の比として式 (1-1) で表される。

$$\rho \equiv \tan\Psi \exp(i\Delta) \equiv \frac{r_p}{r_s} \equiv \left(\frac{E_{rp}}{E_{ip}} \right) / \left(\frac{E_{rs}}{E_{is}} \right) \quad (1-1)$$

ここで、 E_{ip} と E_{is} はそれぞれ入射光の p 偏光、s 偏光の光の電場、 E_{rp} と E_{rs} はそれぞれ反射光の p 偏光、s 偏光の光の電場を表す。

通常、エリプソメトリー測定における入射光の入射角は、ブリュースター角やその周辺において行われる。これは、エリプソメトリーでは、振幅反射係数比 r_p/r_s が測定されるため、 r_p と r_s の比が大きいブリュースター角で測定感度が最も高くなるためである。

分光エリプソメトリー測定では測定値 (Ψ, Δ) について、試料の光学定数をフィッティングパラメータとした光学モデルを組み、解析を行う。特に薄膜試料の場合は、光学定数が既知の基板を用いるか、あらかじめ、基板単体のエリプソメトリー測定を行い基板の光学定数を決定し、薄膜/基板の2層モデルや、後述する表面ラフネス/薄膜/基板の3層モデルにより、薄膜の光学定数と膜厚をフィッティングパラメータとして解析を行う。また、薄膜試料の場合は、エリプソメトリーの測定値 (Ψ, Δ) だけでなく、試料の透過スペクトルも合わせて解析を行うことで、より精度を高い解析結果を得ることができる。

試料の未知の光学定数は、以下の式で示す誘電関数によりモデル化する。光吸収のない領域には、誘電関数として式 (1-2) のセルマイヤーモデルや式 (1-3) のコーシーモデルが使用される。光吸収領域には、式 (1-4) のローレンツモデルや式 (1-5-1) から式 (1-5-3) のガウスモデルなどのモデルが使用される。また、金属的な吸収を有する場合には、式 (1-6) のドルーデモデルが使用される。

$$\varepsilon_{\text{Sellmeier}}(E) = \frac{A_n}{E_n^2 - E^2} \quad (1-2)$$

$$\varepsilon_{\text{Cauchy}}(\lambda) = \left(A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} \right)^2 \quad (1-3)$$

$$\varepsilon_{\text{Lorentz}}(E) = \frac{A_n \Gamma_n E_n}{E_n^2 - E^2 - i \Gamma_n E} \quad (1-4)$$

$$\varepsilon_{\text{Gaussian}}(E) = \varepsilon_1(E) + i\varepsilon_2(E) \quad (1-5-1)$$

$$\varepsilon_2(E) = A_n e^{-\left(\frac{E-E_n}{\Gamma_n/2\sqrt{\ln(2)}}\right)^2} - A_n e^{-\left(\frac{E+E_n}{\Gamma_n/2\sqrt{\ln(2)}}\right)^2} \quad (1-5-2)$$

$$\varepsilon_1(E) = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\xi \varepsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi \quad (1-5-3)$$

$$\varepsilon_{\text{Drude}}(E) = \frac{A_n \Gamma_n}{E^2 - i \Gamma_n E} \quad (1-6)$$

分光エリプソメトリーは、表面や界面の構造に非常に敏感であるため、膜表

面に凹凸を有する薄膜試料では、試料を表面ラフネス層／薄膜／基板の3層モデルを組み解析を行う。表面ラフネス層の光学定数（誘電率）は、有効媒質近似（EMA）により推定する。有効媒質近似では、誘電率 ϵ_a のa相と誘電率 ϵ_b のb相が f_a 対 $f_b=1-f_a$ の体積分率で混合しているとした場合、混合相の誘電率 ϵ は、式(1-7)により表される。

$$f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon}{\epsilon_a + 2\epsilon} + (1 - f_a) \frac{\epsilon_b - \epsilon}{\epsilon_b + 2\epsilon} = 0 \quad (1-7)$$

表面ラフネス層の誘電率は、上記の式で、空気（ $\epsilon_a=1$ ）と誘電率が ϵ_{film} の薄膜（ $\epsilon_b = \epsilon_{\text{film}}$ ）が50%ずつの体積分率で混合している（ $f_a=f_b=0.5$ ）として推定する。また、薄膜試料においては、基板の裏面からの光反射も存在するため、解析において考慮する必要がある。

5.2 黒色酸化チタンの光学定数

黒色酸化チタンでは、 Ti_2O_3 と Ti_4O_7 について光学定数が測定されている。

Ti_2O_3 については、単結晶試料の室温での反射スペクトルをKramers-Kronig変換を行うことにより、光学定数が報告されている[42]。図8が得られた光学定数である。例えば、光の電場ベクトルがc軸に垂直な方向については、波長 $\lambda = 400$ nmでは $n = 1.79, k = 0.41$ 、 $\lambda = 600$ nmでは $n = 1.24, k = 0.66$ 、 $\lambda = 800$ nmでは $n = 1.14, k = 1.77$ である。

Ti_4O_7 については、単結晶試料の反射スペクトルの古典分散式による解析によって、低温相（半導体的性質）と高温相（金属的性質）の光学定数が報告されている[43,44]。図9が得られた光学定数であり、例えば、低温相については、波長 $\lambda = 400$ nmでは $n = 2.07, k = 0.27$ 、 $\lambda = 600$ nmでは $n = 1.97, k = 0.36$ 、 $\lambda = 800$ nmでは $n = 2.10, k = 0.57$ 、高温相については、 $\lambda = 400$ nmでは $n = 1.90, k = 0.31$ 、 $\lambda = 600$ nmでは $n = 1.60, k = 0.35$ 、 $\lambda = 800$ nmでは $n = 1.31, k = 0.69$ である。

6. 本研究の目的

このように、 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ は、光や圧力、熱などによって相転移を示し、相転移の前

後で電気特性（電気伝導率）や光学特性（透過率や反射率）、磁気特性（磁化率）などが変化するため、光や圧力、熱などに応答するスイッチングデバイスやセンサー、メモリー材料などへの展開が期待される。このため、本研究では、第2章において、 λ - Ti_3O_5 が光と圧力によって繰り返し相転移することを示すことを目的として、 λ - Ti_3O_5 に圧力を印加することによって生じた β - Ti_3O_5 への光照射効果の検討を行った。さらに、第3章において、 λ - Ti_3O_5 をデバイス等に展開するうえで必要な λ - Ti_3O_5 膜の作製手法の検討を行い、得られた薄膜を用いて、分光エリプソメトリーにより λ - Ti_3O_5 の光学定数を決定した。

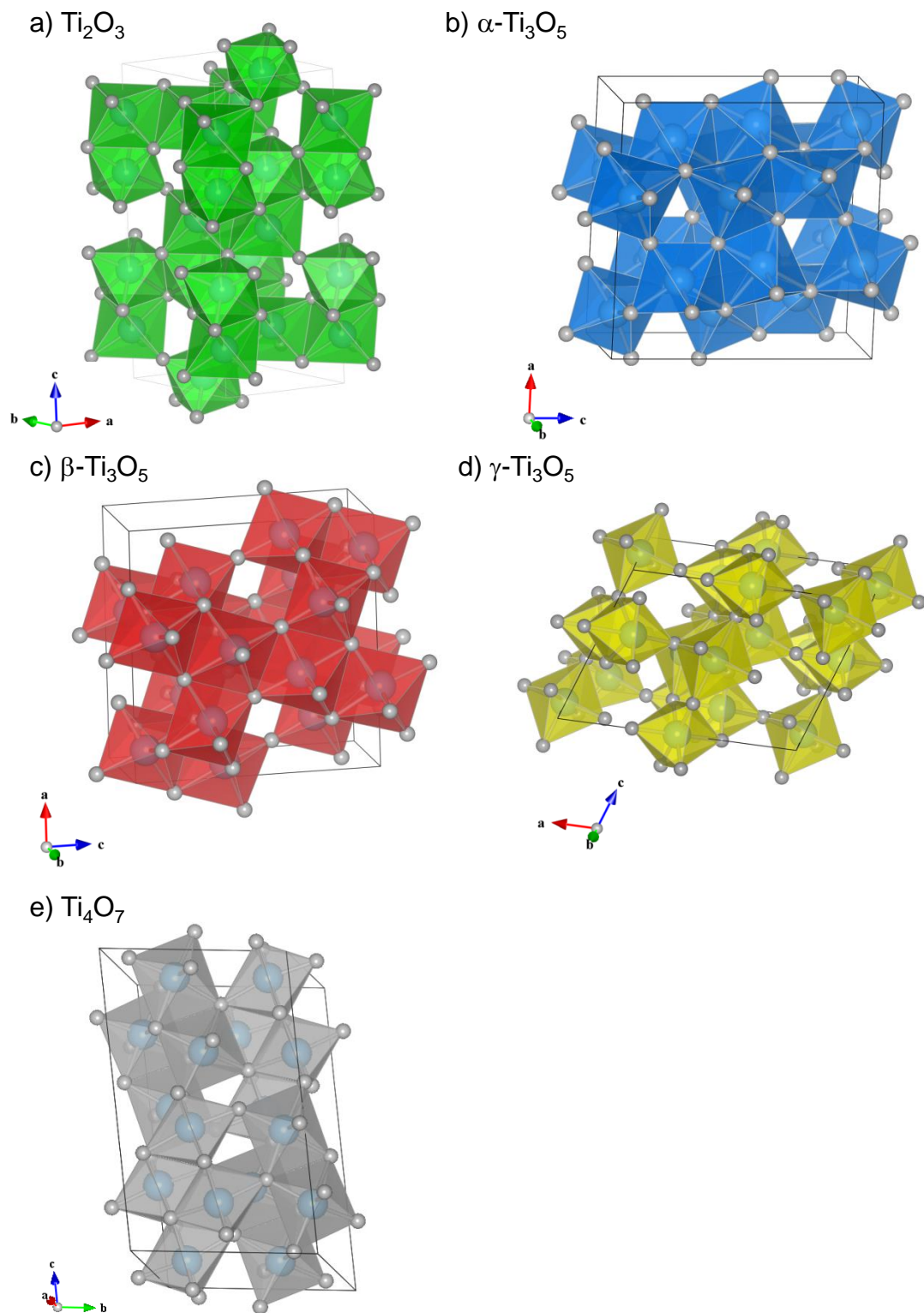


図 1. a) Ti_2O_3 、b) $\alpha\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 、c) $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 、d) $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 、e) Ti_4O_7 の結晶構造. TiO_6 ユニ
ットを八面体として表現した.

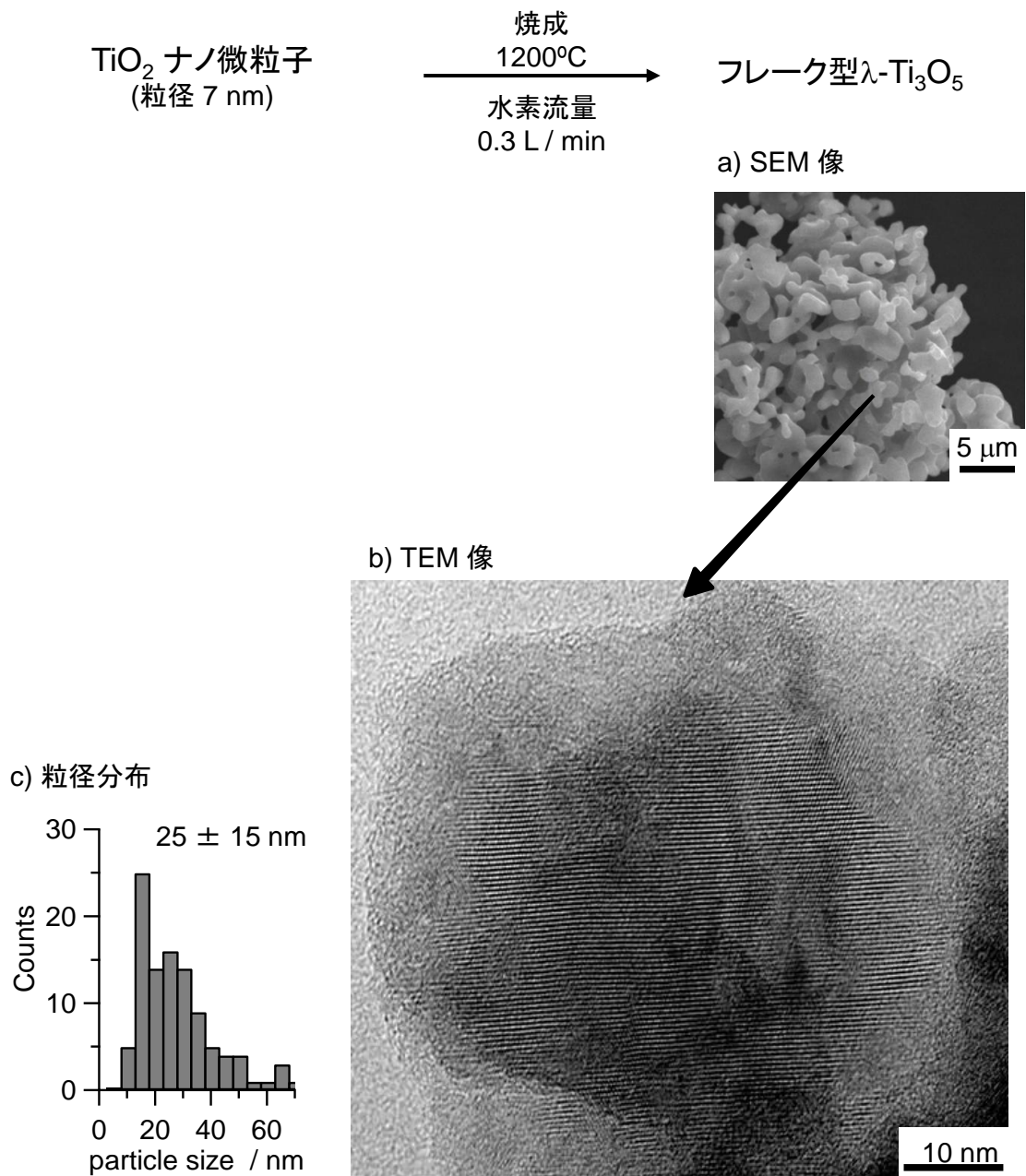


図 2. フレーク型 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ の合成手順及びその電子顕微鏡像. a) フレーク型 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ の SEM 像. b) フレーク型 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ の TEM 像. 図のような格子縞が観測され、格子縞のサイズから結晶子サイズを算出した. c) TEM 像で観測されたフレーク型 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ の結晶子の粒径分布. フレーク状の粒子は、粒径が 25 ± 15 nm のナノサイズの結晶子から成っていることがわかった.

Reprinted with permission from S. Ohkoshi, Y. Tsunobuchi, T. Matsuda, K. Hashimoto, A. Namai, F. Hakoe, H. Tokoro, *Nature Chem.* **2**, 539 (2010). Copyright 2010, Nature Publishing Group.

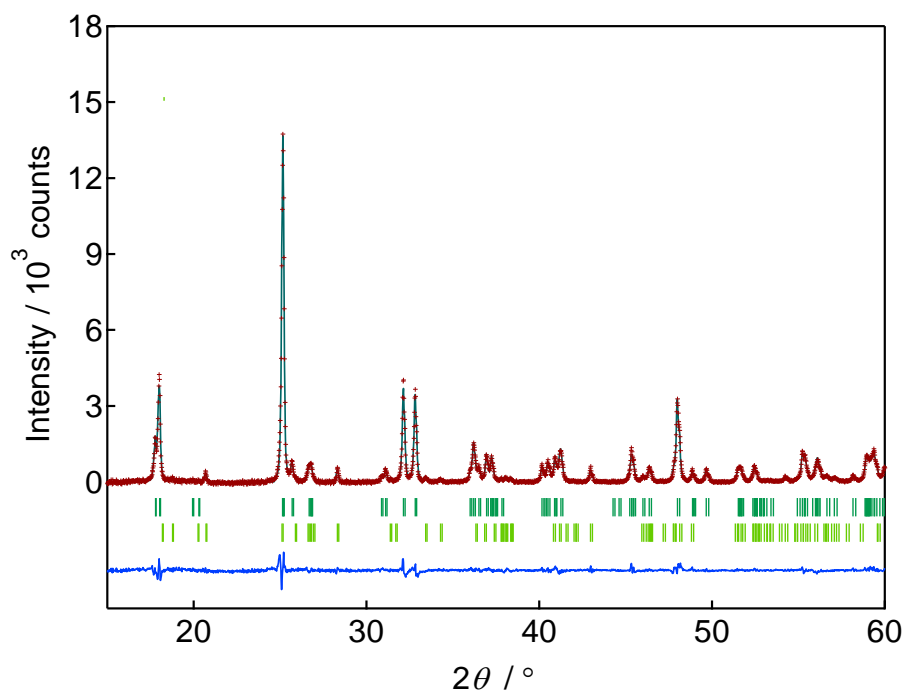


図 3. フレーク型 λ - Ti_3O_5 の XRD パターンのリートベルト解析結果. 赤色のドットは実測、深緑色の線はシミュレーション、青色の線はこれらの差分パターン、緑色のバーは λ - Ti_3O_5 、黄緑色のバーは β - Ti_3O_5 のブラック反射位置を示す.

Reprinted with permission from S. Ohkoshi, Y. Tsunobuchi, T. Matsuda, K. Hashimoto, A. Namai, F. Hakoe, H. Tokoro, *Nature Chem.* **2**, 539 (2010). Copyright 2010, Nature Publishing Group.

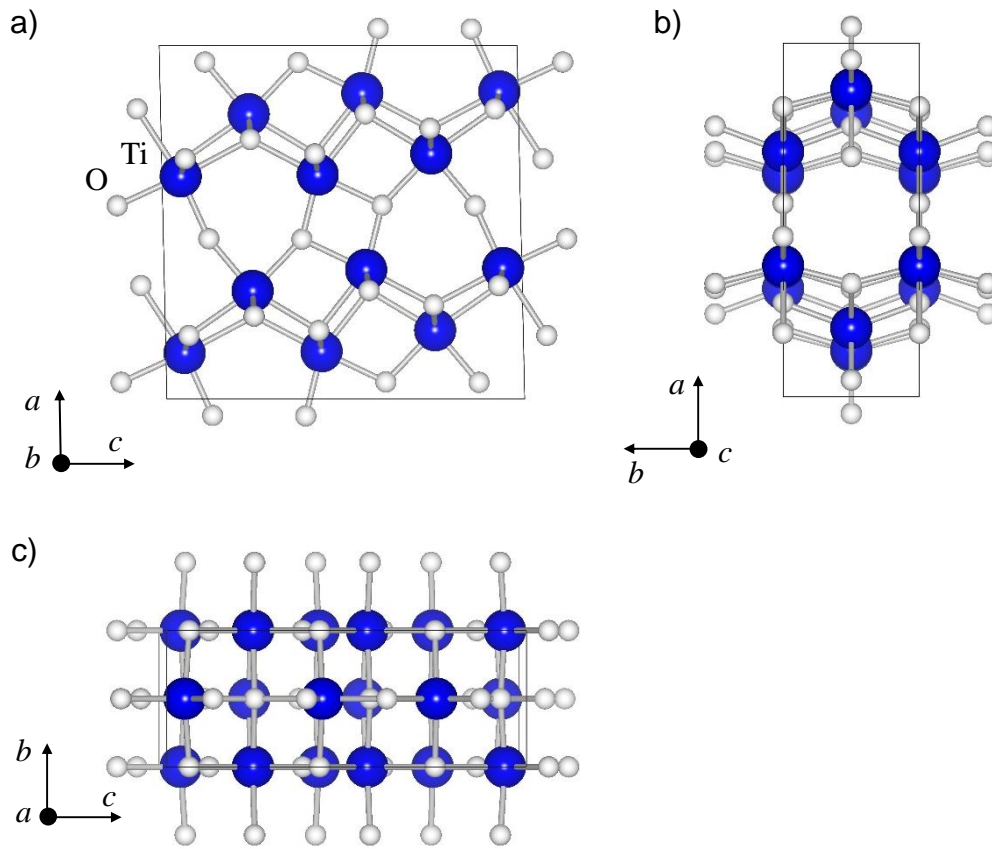


図 4. λ - Ti_3O_5 の結晶構造. a) ac 面、b) ab 面、c) bc 面への投影図. 結晶中の四角の枠は、単位格子を表す.

表 1. フレーク型 λ -Ti₃O₅ の結晶構造パラメーター.

Phase	λ -Ti ₃ O ₅		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	<i>C</i> 2/ <i>m</i> (No.12)		
<i>a</i> / Å	9.8378 (5)		
<i>b</i> / Å	3.78674 (11)		
<i>c</i> / Å	9.9707 (3)		
β / °	91.257 (4)		
<i>V</i> / Å ³	371.35		
<i>Z</i>	4		
<i>d</i> / g cm ⁻³	4.000		
<i>T</i> / K	294		
	<i>x</i> / <i>a</i>	<i>y</i> / <i>b</i>	<i>z</i> / <i>c</i>
Ti(1)	0.6299 (3)	0	0.0522 (2)
Ti(2)	0.3055 (2)	0	0.2462 (3)
Ti(3)	0.6347 (3)	0	0.4352 (2)
O(1)	0.4519 (9)	0	0.3872 (7)
O(2)	0.1795 (8)	0	0.0657 (8)
O(3)	0.7343 (8)	0	0.2487 (7)
O(4)	0.5468 (8)	0	0.8732 (7)
O(5)	0.1935 (8)	0	0.4285 (7)

Reprinted with permission from S. Ohkoshi, Y. Tsunobuchi, T. Matsuda, K. Hashimoto, A. Namai, F. Hakoe, H. Tokoro, *Nature Chem.* **2**, 539 (2010). Copyright 2010, Nature Publishing Group.

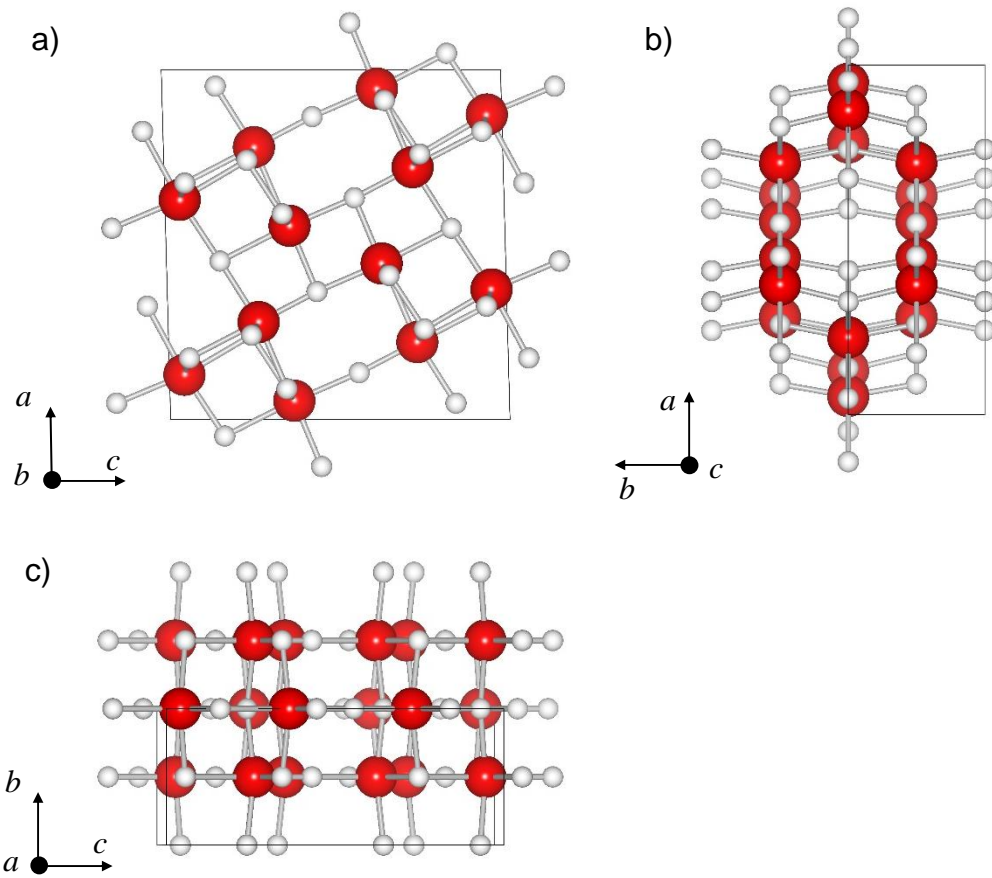


図 5. $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ の結晶構造. a) ac 面、b) ab 面、c) bc 面への投影図. 結晶中の四角の枠は、単位格子を表す.

Reprinted from S. Åsbrink, A. Magneli, *Acta Cryst.* **12**, 575 (1959).

表 2. β - Ti_3O_5 の結晶構造パラメーター.

Phase	β - Ti_3O_5		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	$C 2/m$ (No.12)		
$a / \text{\AA}$	9.752 (1)		
$b / \text{\AA}$	3.8020 (5)		
$c / \text{\AA}$	9.442 (1)		
$\beta / ^\circ$	91.55 (1)		
$V / \text{\AA}^3$	349.95		
Z	4		
$d / \text{g cm}^{-3}$	4.245		
T / K	293		
	x / a	y / b	z / c
Ti(1)	0.1280 (4)	0	0.0440 (4)
Ti(2)	0.7786 (4)	0	0.2669 (4)
Ti(3)	0.0538 (4)	0	0.3659 (4)
O(1)	0.676 (3)	0	0.060 (2)
O(2)	0.241 (3)	0	0.245 (3)
O(3)	0.588 (2)	0	0.345 (2)
O(4)	0.953 (2)	0	0.158 (2)
O(5)	0.866 (2)	0	0.441 (2)

Reprinted from S. Åsbrink, A. Magneli, *Acta Cryst.* **12**, 575 (1959).

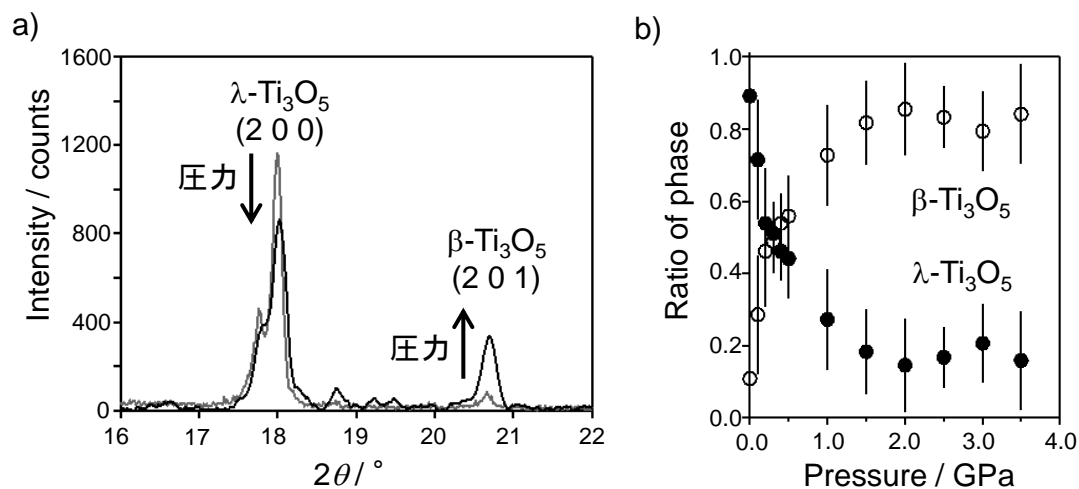


図 6. $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ における圧力誘起相転移. a) フレーク型 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ へ 0.3 GPa の圧力を印加した際の XRD パターンの変化. 灰色の線は 圧力印加前、黒色の線は、0.3 GPa の圧力印加後の XRD パターンを表す. 圧力印加により $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ の (200) 面のピークが減少し、 $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ の (201) 面のピークが増加、 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ から $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ への圧力誘起相転移が観測された. b) 印加圧力と $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 及び $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ の相分率の関係. 印加圧力の増加に伴い $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ から $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ への転移量は増加し、2 GPa で飽和した.

Reprinted with permission from S. Ohkoshi, Y. Tsunobuchi, T. Matsuda, K. Hashimoto, A. Namai, F. Hakoe, H. Tokoro, *Nature Chem.* **2**, 539 (2010). Copyright 2010, Nature Publishing Group.

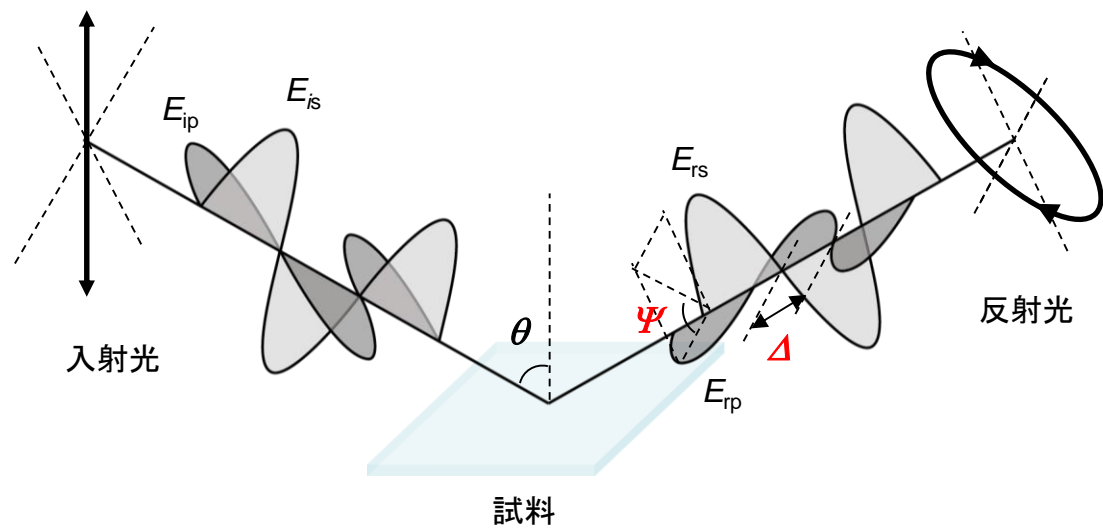


図7. 分光エリプソメトリーの概略図. E_{is} と E_{ip} はそれぞれ入射光の s 偏光と p 偏光の電場ベクトル、 E_{rs} と E_{rp} はそれぞれ試料からの反射光の s 偏光と p 偏光の電場ベクトル、 θ は光の入射角を表す. 試料面で光が反射する際に s 偏光と p 偏光で異なる振幅や位相の変化を示すため、反射光の振幅比 Ψ と位相差 Δ を測定する.

Reprinted with permission from F. Hakoe, H. Tokoro, S. Ohkoshi, *Mater. Lett.* **188**, 8 (2017). Copyright 2017, Elsevier.

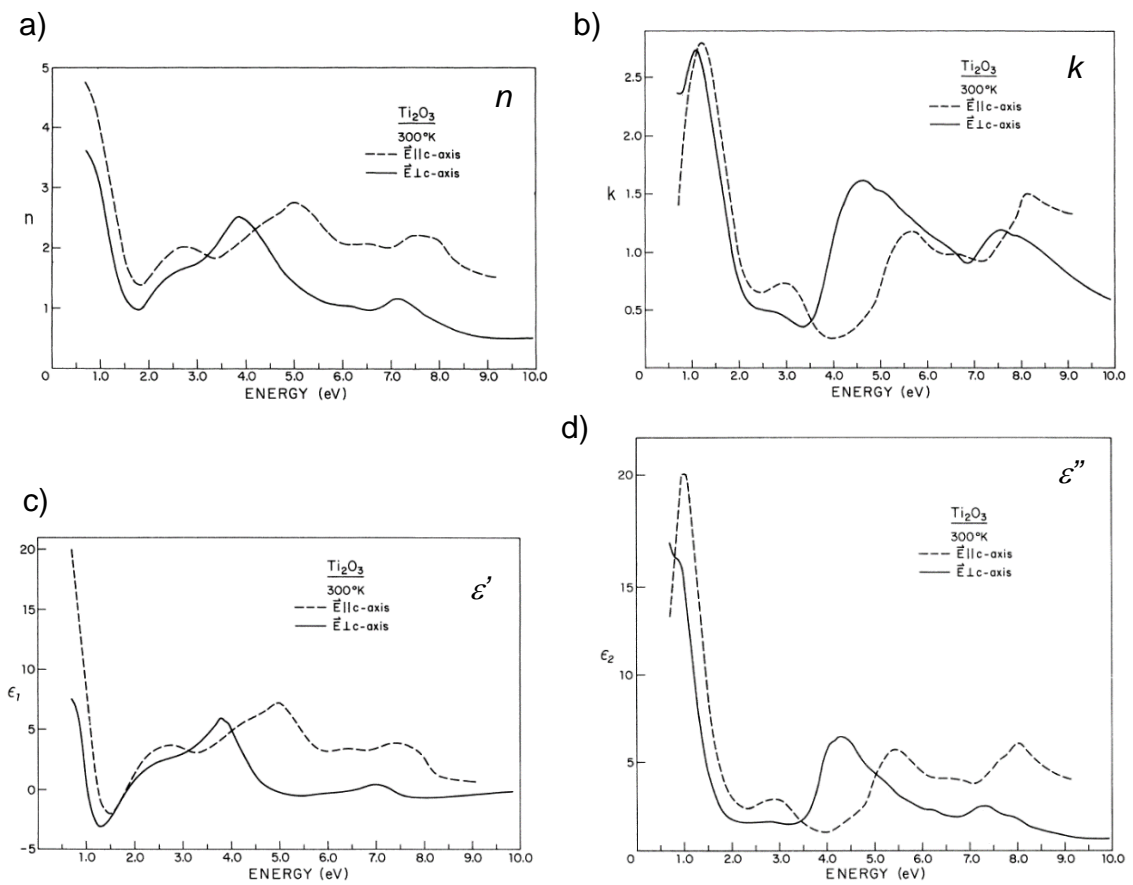


図 8. Ti_2O_3 単結晶の反射率スペクトルの Kramers-Kronig 解析によって得られた Ti_2O_3 の光学定数及び誘電率. a) 屈折率 n . b) 消衰係数 k . c) 誘電率の実部 ϵ' . d) 誘電率の虚部 ϵ'' . 実線は c 軸と垂直な方向の測定結果. 破線は c 軸方向の測定結果.

Reprinted with permission from S. S. M. Lu, F. H. Pollak, P. M. Raccach, *Phys. Rev. B* **17**, 1970 (1978). Copyright 1978, American Physical Society.

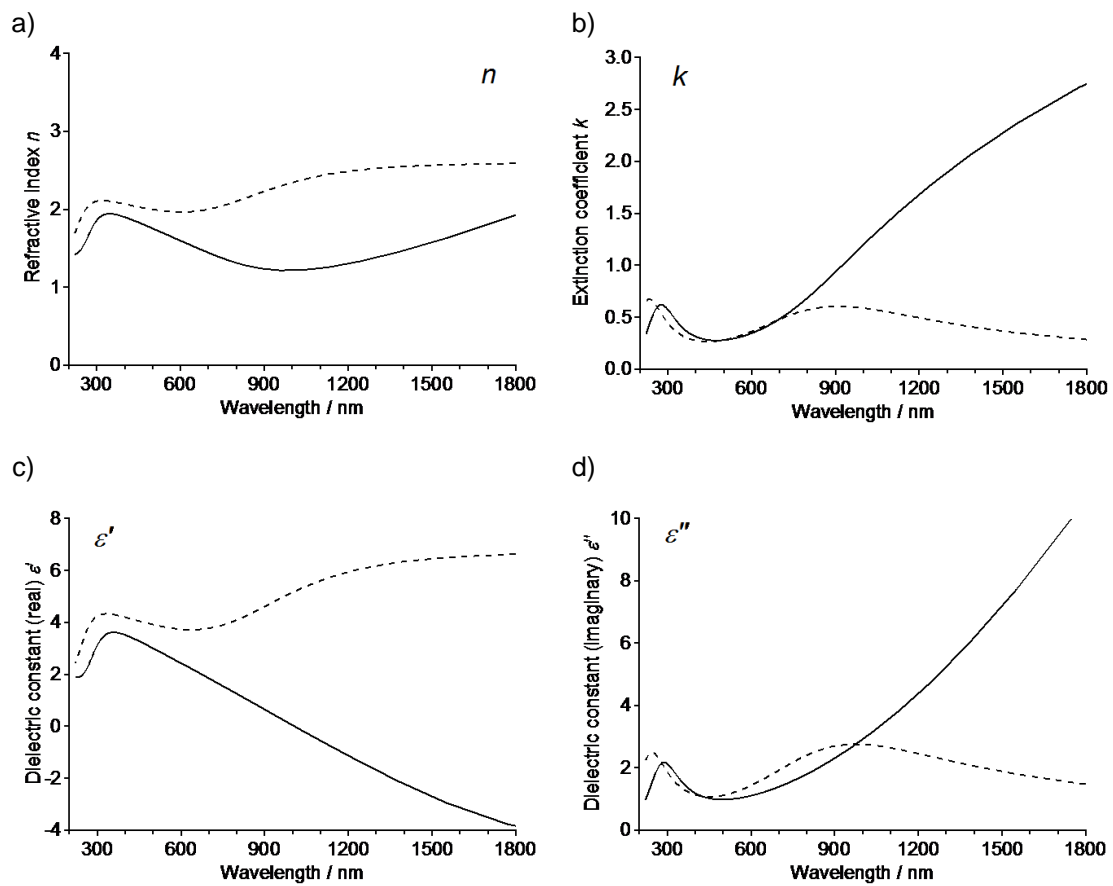


図9. Ti_4O_7 単結晶の反射率スペクトルの古典分散式による解析によって得られた Ti_4O_7 の光学定数と誘電率. a) 屈折率 n . b) 消衰係数 k . c) 誘電率の実部 ϵ' . d) 誘電率の虚部 ϵ'' . 実線は 160 K における高温相 (金属的性質) の測定結果. 破線は 120 K における低温相 (半導体的性質) の測定結果.

Reprinted with permission from M. Watanabe, W. Ueno, T. Hayashi *J. Lumin.* **122-123**, 393 (2007). Copyright 2007, Elsevier.

第二章 λ - Ti_3O_5 における圧力効果と光照射効果

本章については、雑誌等で刊行予定のため、非公開

第三章 λ -Ti₃O₅ の膜化と光学特性

本章については、雑誌等で刊行予定のため、非公開

第四章 総括

当研究室では、近年、化学的な手法を用いて Ti_3O_5 のナノ粒子化を行い、酸化チタンの新奇相である $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ を見出し、この $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ が $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ の間を室温で光誘起相転移をすることを報告している。この $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ は、光のみならず、圧力や熱などによっても相転移を示し、 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ は深青色で常磁性金属的な性質を有するのに対し、 $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ は茶色で非磁性半導体な性質を有しており、相転移の前後で電気特性（電気伝導率）や光学特性（透過率や反射率）、磁気特性（磁化率）などが変化することから、 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ は光や圧力、熱などに応答するスイッチングデバイスやセンサー、メモリー材料などへの展開が期待される。

第 2 章では、まず、この $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ が光と圧力に応答して繰り返し相転移することを示すことを目的として、 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ に圧力を印加することによって生じた $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ への光照射効果の検討を行った。フレーク型 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ に 2.5 GPa の圧力を印加することで生じた $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ へ光照射を行い、光照射部が $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ に戻ることを観測した。さらに、圧力印加と光照射を交互に行うことで、 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ が圧力と光によって $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ との間を繰り返し相転移することを示した。

第 3 章では、 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ をデバイスに展開するうえで必要な、薄膜の作製方法の検討を行い、 TiO_2 ナノ粒子をスピコート法により石英ガラス基板に塗布し、これを 0.085 L/min の水素気流下で 1175°C、5 時間の条件で焼成することで、 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 膜を作製することに成功した。得られた $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 膜について、UV-vis スペクトルと分光エリプソメトリーの測定を行い、表面ラフネス／膜／基板の 3 層からなる光学モデルを組み、また、膜層の光学定数を、誘電関数として、自由電子による光吸収を表すドルーデモデルと電子遷移による光吸収を表すガウシアンモデルを用いてモデル化することで、 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ の光学定数を決定した。得られた $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ の光学定数は、350 nm から 1800 nm の波長領域において、屈折率 n が 2.0 - 2.6、消衰係数 k が 0.1 - 0.8 の値を持っていた。また、解析の結果得られたドルーデモデルの強度パラメーターから、 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ の直流電気伝導率に換算したとこ

ろ、実測値と大よそ一致していた。材料の光学定数は、光学デバイスを設計する上で必要なものであり、本研究で得られた λ -Ti₃O₅ の光学定数は、本材料を光学デバイスへの展開を図るうえで有用なものである。

本研究で得られた λ -Ti₃O₅ における光と圧力による相転移の繰り返し性の実証、 λ -Ti₃O₅ の作製手法の開発、 λ -Ti₃O₅ の光学定数の決定の成果は λ -Ti₃O₅ の外場応答性の機能性材料としての性質を明らかにすることに寄与するものである。

参考文献

- [1] E. J. Evans, J. H. Helbers, S. R. Ovshinsky, Reversible conductivity transformations in chalcogenide alloy films. *J. Non-crystalline Solid* **2**, 334 (1970).
- [2] N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira, M. Takao, High speed overwritable phase change optical disk material. *Jap. J. Appl. Phys.* **26**, 61 (1987).
- [3] N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira, M. Takao, Rapid-phase transitions of GeTe-Sb₂Te₃ pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory. *J. Appl. Phys.* **69**, 2849 (1991).
- [4] M. Wuttig, N. Yamada, Phase-change materials for rewritable data storage. *Nature Mater* **6**, 824 (2007).
- [5] P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, Thermal and optical switching of iron(II) complexes *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33**, 2024 (1994)
- [6] K. Nasu, “*Relaxations of Excited States and Photo-Induced Structural Phase Transitions*” (Springer, 1997).
- [7] O. Kahn, C. J. Martinez, Spin-transition polymers: from molecular materials toward memory devices. *Science* **279**, 44 (1998).
- [8] S. Decurtins, P. Gütllich, C.P. Köhler, H. Spiering, Light-induced excited spin state trapping in a transition-metal complex: the hexa-1-propyltetrazole-iron(II) tetrafluoroborate spin-crossover system *Chem. Phys. Lett.* **105**, 1 (1984).
- [9] J.-F. Létard, J. A. Real, N. Moliner, A. B. Gaspar, L. Capes, O. Cador, O. Kahn, Light induced excited pair spin state in an iron(II) binuclear spin-crossover compound. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 10680 (1999).
- [10] F. Varret, A. Goujon, K. Boukheddaden, M. Noguès, A. Bleuzen, M. Verdaguer, Thermally induced dilution of the photo-induced magnetic state of Prussian Blue

- analogues. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **379**, 333 (2002).
- [11] H. Dürr, “*Photochromism Molecules and Systems*” (Elsevier, 1990).
- [12] O. A. Aktsipetrov, A. A. Fedyanin, A. V. Melnikov, E. D. Mishina, T. V. Murzina, Second harmonic generation as a nondestructive readout of optical (photo(electro)chromic and magnetic) memories. *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 122 (1998).
- [13] M. Irie, T. Fukaminato, T. Sasaki, N. Tamai, T. Kawai, Organic chemistry: a digital fluorescent molecular photoswitch. *Nature* **420**, 759 (2002).
- [14] S. Habuchi, R. Ando, P. Dedecker, W. Verheijen, H. Mizuno, A. Miyawaki, J. Hofkens, Reversible single-molecule photoswitching in the GFP-like fluorescent protein Dronpa. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102**, 9511(2005).
- [15] S. Koshihara, Y. Tokura, T. Mitani, G. Saito, T. Koda, Photoinduced valence instability in the organic molecular compound tetrathiofulvalene-p-chloranil (TTF-CA). *Phys. Rev. B* **42**, 6853 (1990).
- [16] E. Collet, M.-H. Lemée-Cailleau, M. B.-L. Cointe, H. Cailleau, M. Wulff, T. Luty, S.-Y. Koshihara, M. Meyer, L. Toupet, P. Rabiller, S. Techert, Laser-induced ferroelectric structural order in an organic charge-transfer crystal. *Science* **300**, 612 (2003).
- [17] M. Verdager. Molecular electronics emerges from molecular magnetism. *Science* **272**, 698 (1996).
- [18] S. Ohkoshi, K. Hashimoto, K. Photo-magnetic and magneto-optical effects of functionalized metal polycyanides. *J. Photochem. Photobiol. C* **2**, 71 (2001).
- [19] J. M. Herrera, V. Marvaud, M. Verdager, J. Marrot, M. Kalisz, C. Mathonière, Reversible photoinduced magnetic properties in the heptanuclear complex $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_2(\text{CN}-\text{CuL})_6]^{8+}$: a photomagnetic high-spin molecule. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 5468 (2004).
- [20] S. Ohkoshi, S. Yorozu, O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, Photoinduced magnetic pole inversion in a ferro-ferrimagnet: $(\text{Fe}^{\text{II}}_{0.40}\text{Mn}^{\text{II}}_{0.60})_{1.5}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6$. *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1040 (1997).

- [21] A. Dei, Photomagnetic effects in polycyanometallate compounds: an intriguing future chemically based technology? *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 1160 (2005).
- [22] S. Ohkoshi, S. Ikeda, T. Hozumi, T. Kashiwagi, K. Hashimoto, Photoinduced magnetization with a high Curie temperature and a large coercive field in a cyano-bridged cobalt–tungstate bimetallic assembly. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 5320 (2006).
- [23] H. Tokoro, T. Matsuda, T. Nuida, Y. Moritomo, K. Ohoyama, E. D. L. Dangui, K. Boukheddaden, S. Ohkoshi, Visible-light-induced reversible photomagnetism in rubidium manganese hexacyanoferrate. *Chem. Mater.* **20**, 423 (2008).
- [24] M. Fiebig, K. Miyano, Y. Tomioka, Y. Tokura, Visualization of the local insulator–metal transition in $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. *Science* **280**, 1925 (1998).
- [25] K. Miyano, T. Tanaka, Y. Tomioka, Y. Tokura, Photoinduced insulator-to-metal transition in a perovskite manganite. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4257 (1997).
- [26] S. Ohkoshi, Y. Tsunobuchi, T. Matsuda, K. Hashimoto, A. Namai, F. Hakoe, H. Tokoro, Synthesis of a metal oxide with room-temperature photoreversible phase transition. *Nature Chem.* **2**, 539 (2010).
- [27] A. Mujica, A. Rubio, A. Muñoz, R. J. Needs, High-pressure phases of group-IV, III-V, and II-VI compounds. *Rev. Mod. Phys.* **75**, 863 (2003).
- [28] Y. Ding, Y. Ren, P. Chow, J. Zhang, S. C. Vogel, B. Winkler, J. Xu, Y. Zhao, H. Mao, Pressure-induced long-range magnetic ordering in cobalt oxide. *Phys. Rev. B* **74**, 144101 (2006).
- [29] Y. Moritomo, K. Hirota, H. Nakao, T. Kiyama, Y. Murakami, S. Okamoto, S. Ishihara, S. Maekawa, M. Kubota, H. Yoshizawa, Pressure-induced insulator-metal transition in a bilayer manganite: Pressure control of orbital stability, *Phys. Rev. B* **62**, 17 (2000).
- [30] F. J. Morin, Oxides which show a metal-to-insulator transition at the Neel temperature. *Phys. Rev. Lett.* **3**, 34 (1959).
- [31] C. N. R. Rao, S. Ramdas, R. E. Loehman, J. M. Honig, Semiconductor-metal transition in Ti_3O_5 . *J. Solid State Chem.* **3**, 83 (1971).

- [32] R. F. Bartholomew, D. R. Frankl, Electrical properties of some titanium oxides, *Phys. Rev.* **187**, 828 (1969).
- [33] C. E. Rice, W. R. Robinson, High-temperature crystal chemistry of Ti_2O_3 : Structural changes accompanying the semiconductor-metal transition, *Acta Cryst.* **B33**, 1342 (1977).
- [34] M. Onoda, Phase transition of Ti_3O_5 , *J. Solid State Chem.* **136**, 67 (1998).
- [35] S. Åsbrink, A. Magneli, Crystal structure studies on trititanium pentoxide, Ti_3O_5 , *Acta Cryst.* **12**, 575 (1959).
- [36] S. H. Hong, S. Åsbrink, The structure of $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ at 297 K, *Acta. Cryst.* **B38**, 2570 (1982).
- [37] S. Åsbrink, A. Pietraszko, Bond diffractometer measurements on Ti_3O_5 in the temperature region 90 to 720 K, *Phys. Stat. Sol. A* **128**, K77 (1991).
- [38] M. Marezio, P. D. Dernier, The crystal structure of Ti_4O_7 , a member of the homologous series $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$. *J. Solid State Chem.* **3**, 340 (1971).
- [39] T. Chatterji, G. J. McIntyre, Pressure-induced structural phase transition in ReO_3 , *Solid State Commun.* **139**, 12 (2006).
- [40] M. Avdeev, J. D. Jorgensen, S. Short, G. A. Samara, E. L. Venturini, Pin Yang, B. Morosin, Pressure-induced ferroelectric to antiferroelectric phase transition in $\text{Pb}_{0.99}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$, *Phys. Rev. B* **73**, 064105 (2006).
- [41] 藤原 裕之, ”分光エリプソメトリー 第2版”(丸善出版, 2011).
- [42] S. S. M. Lu, F. H. Pollak, P. M. Raccach, Polarization-dependent reflectivity and optical constants of Ti_2O_3 in the range 0.7-10 eV. *Phys. Rev. B* **17**, 1970 (1978).
- [43] M. Watanabe, W. Ueno, T. Hayashi, Optical study of metal-insulator transition in Ti_4O_7 single crystals, *J. Lumin.* **122-123**, 393 (2007).
- [44] L. Degiorgi, P. Wachter, C. Schlenker, Study of the metal-insulator transition in Ti_4O_7 by optical investigations, *Physica B* **161**, 341 (1989).
- [45] 中井泉, 泉富士夫, “粉末X線解析の実際 第2版”(朝倉書店, 2009).
- [46] Y. Takahashi, Y. Matsuoka, Dip-coating of TiO_2 films using a sol derived from $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})_4$ -diethanolamine- H_2O - $i\text{-PrOH}$ system, *J. Mater. Sci.* **23**, 2259 (1988).

- [47] I. Sopyan, S. Murasawa, K. Hashimoto, A. Fujisima, Highly efficient TiO₂ film photocatalyst. Degradation of gaseous acetaldehyde, *Chem. Lett.* 723 (1994).
- [48] T.-S. Yang, C.-B. Shiu, M.-S. Wong, Structure and hydrophilicity of titanium oxide films prepared by electron beam evaporation, *Surf. Sci.* **548**, 75 (2004).
- [49] A. Mills, N. Elliott, I. P. Parkin, S. A. O'Neill, R. J. Clark, Novel TiO₂ CVD films for semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **151**, 171 (2002).
- [50] K. Okimura, A. Shibata, N. Maeda, K. Tachibana, Y. Noguchi, K. Tsuchida, Preparation of rutile TiO₂ films by RF magnetron sputtering, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 4950 (1995).
- [51] 虎谷秀穂, 日比野寿, 井田隆, 桑野範之, ロッキングカーブ測定を用いた多結晶薄膜における配向の解析, セラミックス基盤光学研究センター年報 **2**, 31 (2002).
- [52] W. A. Dollase, Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: Application of March model, *J. Appl. Cryst.* **19**, 267 (1986).

論文目録

“Dielectric and optical constants of λ -Ti₃O₅ film measured by spectroscopic ellipsometry”

F. Hakoe, H. Tokoro, S. Ohkoshi, *Materials Letters*, **188**, 8 (2017).

謝辞

9年間に渡りご指導を賜りました大越慎一教授に感謝いたします。これまで研究を進めることが出来たのは、先生の温かいご指導のおかげです。素晴らしい研究課題と研究環境を与えて頂き、何にも代えがたい貴重な経験をつむことが出来ました。また、研究のみならず、社会に出る人間としても、数多くのことを学ばせて頂き、成長することが出来ました。

研究室を支え、ご指導を賜りました所裕子現筑波大学准教授、中林耕二助教授、生井飛鳥助教授、中川幸助特任助教、井元健太特任助教、吉清まりえ特任助教に感謝いたします。特に、所裕子准教授には、9年間に渡り研究の指導を賜り、大変多くの時間を私のご指導に割いて頂きました。私が9年間研究を進めてこられたのも、先生のご指導のおかげです。

角淵由英さん、永田利明君、田中研二君、奈須義総君に感謝いたします。同じ黒色酸化チタンを研究するメンバーとして、共に研究を行い、優秀な皆様から、多くのことを学ばせて頂きました。

ナノ工学センターの掛川さん、大塚さん、諸山さん、綱川さん、伊藤さんに感謝いたします。電子顕微鏡の装置の使い方のご指導や分析のアドバイスを頂き、大変お世話になりました。

五神・湯本・井手口研究室所属の小西助教授に感謝致します。エリプソメーターを実験で使用するにあたり、使い方のご指導やアドバイスなどをいただき、大変参考になりました。

大越研究室の皆様感謝致します。装置の管理や研究でのアドバイスなどお世話になりました。

最後に、これまで育て支えて頂いた両親に感謝致します。