

## Investigation of the Effects of MIR-FEL Irradiation on the Electrical Properties in Titanium Oxides (TiOx)

Taro Sonobe<sup>1,A)</sup>, Mahmoud A. Bakr<sup>B)</sup>, Kyohei Yoshida<sup>B)</sup>, Keisuke Higashimura<sup>B)</sup>, Ryota Kinjo<sup>B)</sup>, Kan Hachiya<sup>A)</sup>, Toshiteru Kii<sup>B)</sup>, Kai Masuda<sup>B)</sup>, Hideaki Ohgaki<sup>B)</sup>

A) Graduate School of Energy Science, Kyoto University  
Gokasho, Uji, Kyoto 611-0011

B) Institute of Advanced Energy, Kyoto University  
Gokasho, Uji, Kyoto 611-0011

### Abstract

A mid-infrared free electron laser (MIR-FEL) facility (KU-FEL: Kyoto University Free Electron Laser) has been constructed in Institute of Advanced Energy, Kyoto University, and the first laser amplification at 12  $\mu\text{m}$  was observed in March 2008. Currently, we started to develop the application of MIR-FEL in the field of renewable energy such as photo voltaic system. For this purpose, it is therefore important to understand the effects of MIR-FEL irradiation on materials..

It is well known that an infrared region light has a good resonant with phonon in some solid compounds such as metal oxides. In particular,  $\text{TiO}_2$  of wide bandgap semiconducting materials show unique electrical properties such as transport, magnetic and optical ones through phonon and electron interaction. Therefore, it is considered that the irradiation of MIR-FEL on  $\text{TiO}_2$  possibly give rise to the changes in electrical properties due to the interaction of MIR with phonon. This study aims at investigating the effects of MIR-FEL irradiation on the  $\text{TiO}_2$  while paying a special attention to the phonon and electron interaction.

## 酸化チタン(TiOx)に対する中赤外域波長可変レーザー (KU-FEL) 照射効果の検討

### 1. はじめに

京都大学エネルギー理工学研究所では、2008年3月に波長12.4 $\mu\text{m}$ でFEL発振を観測し、5月には波長13.6 $\mu\text{m}$ でFEL飽和を達成した[1]。更に、エネルギー材料開発・生体材料等へのFEL光利用を目指し、光輸送ダクトを設置しFEL照射試験設備の建設を進めている。同装置で発生可能な中赤外域には多くの分子・結晶格子の振動励起レベルが存在するため、短パルスかつ大強度のレーザー光を用いる事で、特定の格子振動を直接制御することが可能であり、格子振動を介した材料物性の新たな分析方法の開発が期待されている。

エネルギー材料として、酸化物高温超電導体を代表とする強相関電子材料に見られる特異な伝導、磁性、光物性の変化は赤外域に振動モードを有する格子系の変化と電子系の相互作用が重要な役割を担っていると考えられている。特に、超伝導体における電子とフォノンの交換によるクーパー対の形成や、Mott絶縁体の金属・絶縁体転移など、電子格子相互作用を介した物性物理の解明には、その精密かつ直接的な測定方法の開発が必要である。本研究は中赤外域波長可変レーザーを用いて、金属酸化物の格子

系を直接制御できることを明らかにすることを目的とし、特定の格子振動を励起し電子状態の変化についてこれまでにない測定手法を構築することを目指している。

本研究では、金属酸化物試料とし酸化チタンを対象とした。酸化チタン結晶内の正電荷イオンと陰イオンの相関で結晶格子がゆがみ、この格子のゆがみによる電気伝導機構を示すと考えられており[2]、電子格子相互作用が強い系として知られている(図1)。これまでに、酸化チタンの結晶内に酸素欠陥を導入することで微細構造を変化させることで、中赤外域の振動数に対応する格子振動が変化することをラマン散乱スペクトルで確認した。更に、格子振動の変化と連動して、その電気抵抗の温度依存性、フォトルミネッセンス(PL)が変化することが明らかとなった。本論文では、対象試料の予備検討結果を示すとともに、中赤外域波長可変レーザーを用いた電子格子相互作用を介した電子状態の測定手法開発につき議論する。

### 2. 実験方法

金属酸化物試料として二酸化チタン焼結体を用い、

<sup>1</sup> E-mail: t.sonobe@iae.kyoto-u.ac.jp

2. 45GHzシングルモードマイクロ波照射装置を用いて、減圧下で試料にマイクロ波を照射し、弱還元TiO<sub>x</sub>試料を作成した[3]。試料評価は、粉末X線回折(XRD)測定、顕微ラマン分光測定、紫外レーザー励起(He-Cd:325nm)によるフォトルミネッセンス測定、および二端子法による100K - 300 Kの比抵抗測定により評価を行った。

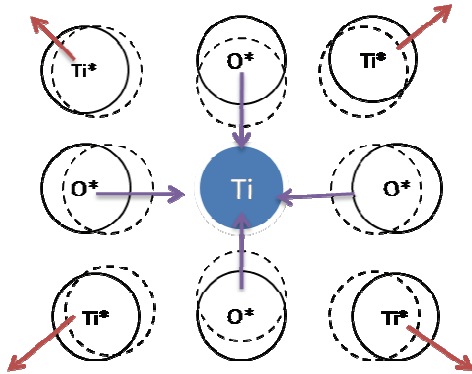


図1: 酸化チタンの結晶格子ひずみと電子の結合

### 3. 結果と考察

図2, 3に各種熱処理後のTiO<sub>2</sub>のXRDパターンおよび(101)面のXRDピークを示す。TiO<sub>2</sub>原粉はルチル、アナターゼ構造の両結晶構造が確認されるが、熱処理によりアナターゼ相が消失している。一方、図2に示すように、還元後の試料は(101)面のピークが非対称に広がっていることから、構造内に酸素欠陥を有していることを示している[4]。

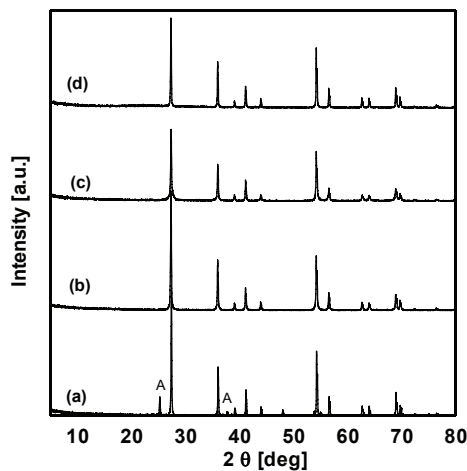


図2: XRDパターン; (a)TiO<sub>2</sub>原粉、(b)1000度焼結、(c)還元後、(d)1000度再酸化

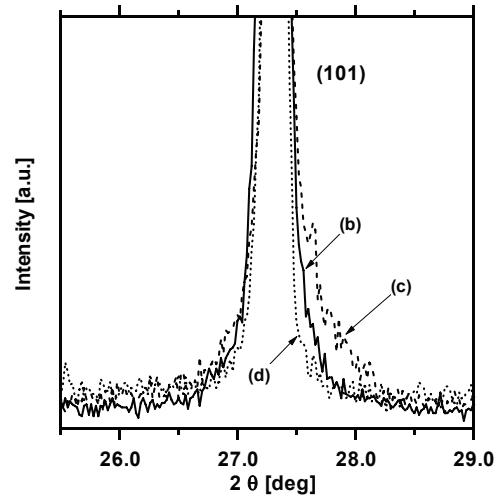


図3: XRD (101) ピーク; (b)1000度焼結、(c)還元後、(d)1000度再酸化

図4に各熱処理条件におけるラマン散乱スペクトルの結果を示す。酸化チタンは、13μm - 25 μmの中赤外領域に強い格子振動モードを有する。また、還元処理により同領域のピーク強度が減少するが、再酸化処理により増加していることから、酸素欠陥の増減と連動して格子振動の振る舞いに変化することが分かった。

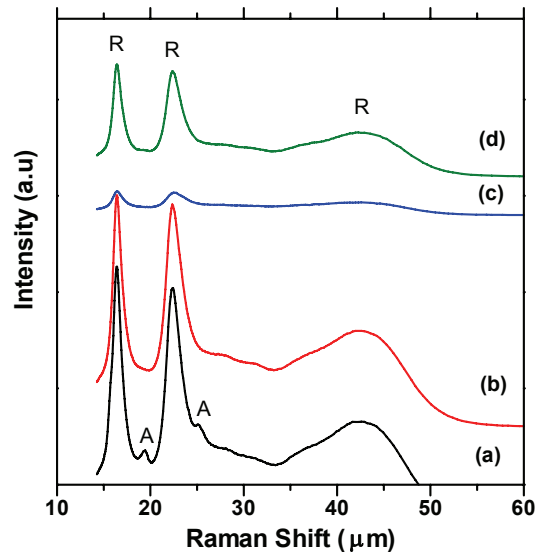


図4: ラマン散乱スペクトル; (a)TiO<sub>2</sub>原粉、(b)1000度焼結、(c)還元後、(d)1000度再酸化

図5に還元後試料に対する電気抵抗の温度依存性測定結果を示す。還元前および再酸化後の試料は高抵抗絶縁体であるため、本装置では測定不可能であったが、還元後は良導電性を示している。更に、低温域において電気抵抗の温度依存性が金属-絶縁転移を示すことが分かった。このような金属-絶縁転移は電子格子間の相互作用を介した特徴的なふるまいであることが報告されている[2]。

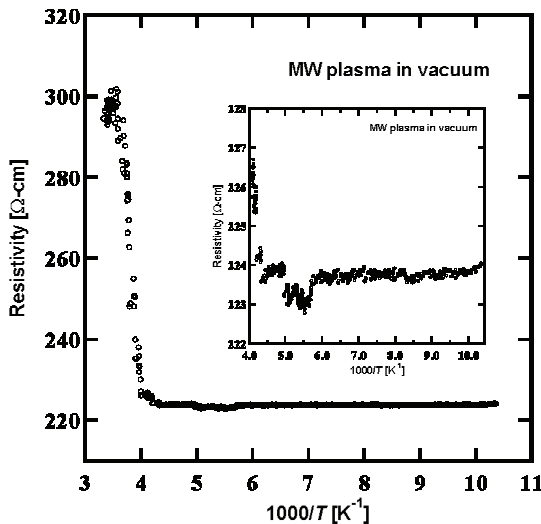


図5：電気抵抗の温度依存性（還元後試料）

図6に各熱処理条件における、フォトルミネッセンス（PL）測定結果を示す。PLスペクトルにおいても、還元処理による格子振動の変化と連動してPLスペクトルが変化していることが分かった。この結果、酸化チタンにおいて酸素欠陥導入によって電子構造が変化することが明らかとなった。

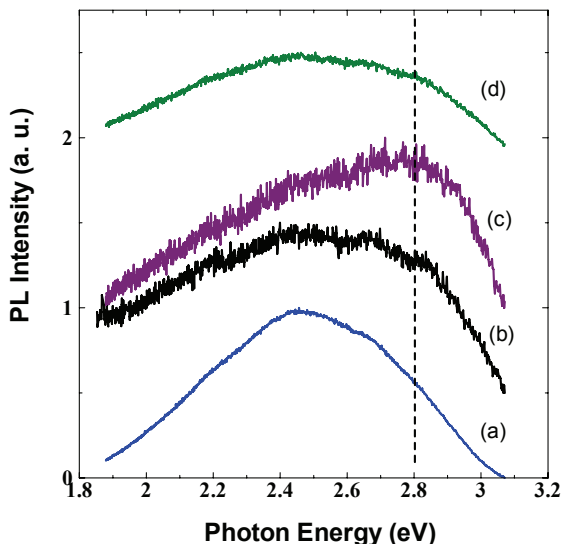


図5：PLスペクトル；(a)TiO<sub>2</sub>原粉、(b)1000度焼結、(c)還元後、(d)1000度再酸化

以上の結果より、酸化チタンは中赤外域にラマン活性を有する格子振動の変化と連動して、電子状態が変化していることが、電気抵抗の温度依存性の変化と、フォトルミネッセンスのスペクトルの変化より明らかとなった。すなわち、赤外自由電子レーザーの赤外光と格子との相互作用で、電子状態が変化することが期待され、その変化を電気抵抗の温度依存性の変化と、可視光レーザー励起によるフォト

ルミネッセンスの低温での変化で捉えることができると考えられる。

今後、低温で熱的格子振動を抑制し、中赤外自由電子レーザー照射により特定の格子振動を励起しつつ、電気抵抗の温度依存性測定および可視光レーザー励起によるフォトルミネッセンス（PL）を測定できるシステムを構築し、電子格子相互作用を介した電子状態を測定するための手法を構築する計画である。

#### 4. まとめ

京都大学エネルギー理工学研究所では波長13.6μmでFEL飽和を達成し、現在エネルギー材料開発・生体材料等へのFEL光利用を目指し、光輸送ダクトを設置しFEL照射試験設備の建設を進めると同時に、材料科学の双方からもFEL応用に向けた研究開発を実施している。

本予備検討により、酸化チタンは中赤外域自由電子レーザーの赤外光と格子との相互作用による電子状態の変化が期待できる系であり、電気抵抗の温度依存性と、フォトルミネッセンス測定により、物性変化として電子状態の変化を捉えることが出来ることが期待される。以上の予備検討を踏まえ、低温で熱的格子振動を抑制し、中赤外自由電子レーザー照射により特定の格子振動を励起しつつ、電気抵抗の温度依存性測定および可視光レーザー励起によるフォトルミネッセンス（PL）を測定できるシステムを構築し、電子格子相互作用を介した電子状態を測定するための手法を構築する計画である。

#### 参考文献

- [1] H. Ohgaki, T. Kii, K. Masuda, H. Zen, S. Sasaki, T. Shiiyama, R. Kinjo, K. Yoshikawa, T. Yamazaki, "Lasing at 12μm Mid Infrared Free Electron Laser in Kyoto University", Jap. Jour. of Appl. Phys., Vol.47, No.10, pp.8091-8094(2008).
- [2] T. Sonobe, T. Mitani, N. Shinohara, K. Hachiya, and S. Yoshikawa, Plasma Emission and Surface Reduction of Titanium Dioxides by Microwave Irradiation, Jpn. J. Appl. Phys, (submitted)
- [3] 津田、那須、藤森、白鳥、電気伝導酸化物、裳華房
- [4] J. Kondoh, J. Alloys and Compounds: **375** (2004) 270.