

Ti 酸化物の X 線ラマンスペクトル X-ray Raman Spectra of Ti-Oxides

手塚泰久^{1*}, 中島伸夫², 森本理³
Yasuhisa Tezuka¹, Nobuo Nakajima², Osamu Morimoto³

¹Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University, Japan

²Graduate School of Science, Hiroshima University, Japan

³IHiSOR, Hiroshima University, Kagamiyama 2-313, Higashi-Hiroshima 739-0046, Japan

*e-mail: tezuka@cc.hirosaki-u.ac.jp

一連の Ti 酸化物は、強相関物質として知られており、Ti と O の共有結合が強いのが特徴である。化合物によって Ti の価数が大きく変化し、Ti⁴⁺の *d*⁰系から、Ti²⁺の *d*²系まで、種々の価数が存在する。物性面でも、絶縁体から、金属、半導体と多種多様であり、超伝導体や光触媒、強誘電体などの物性を示す。構造相転移や、微妙な組成の変化で共有結合性が変化することが判っており、分光学的面からも興味の持たれる化合物群である。ここでは、強誘電体 BaTiO₃ (BTO) の結果を中心に報告する。

BaTiO₃ は、最もよく知られた強誘電体の一つである。約 120°C で強誘電相転移をし、高温の常誘電相では立方晶、低温の強誘電相では正方晶である。更に 10°C 以下では別の強誘電相に転移する。Fig.1 は、BTO の結晶構造を示している。正イオンの Ba²⁺と Ti⁴⁺が陰イオンの O²⁻に対して変位することで、*c* 軸方向に自発分極(P_s)を生じる。通常強誘電体はイオン結合の範疇で捕らえられるが、BTO の場合 Ti-O 間の共有結合性が強く、強誘電相転移にも影響を与えていることが

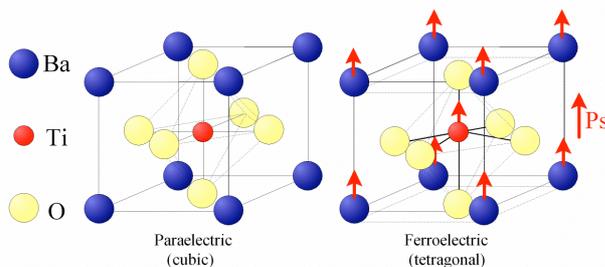


Fig.1 正方晶相における BaTiO₃ の結晶構造。正イオンと負イオンの相対的な変位によって、*c* 軸方向に自発分極を生じている。

指摘されている[1]。また、イオンの変移によって、共有結合性に異方性が生じることも判っている。共有結合性に関しては、さまざまな研究がなされているが、絶縁体である為に、光電子分光など電子を用いる測定法に向いておらず、十分な研究がなされているとは言い難い。これに対して、発光/光散乱分光は励起も検知も電子であるので、絶縁体の研究には適している。

本研究では、単結晶 BaTiO₃(100)の Ti 2*p* 共鳴 X 線ラマン散乱の実験を行った。実験は高工研 PF の BL2c で行った。最近、BL2c の発光分光器の入射スリットは固定のものから可変スリットに改造され、分解能に応じた実験が可能になっている。

Fig.2 は、ラマン散乱の散乱配置を示している。散乱角度は 90°であり、垂直散乱の場合が偏光保存 (polarized) 配置、水平散乱の場合偏光非保存 (depolarized) 配置である。本研究では、偏光配置を変えると共に、励起する結晶軸を変えることで、共有結合性の違いに

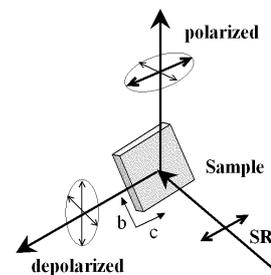


Fig.2 ラマン散乱の配置。励起光は直線偏光 (水平) で、散乱光の偏光は分解していない。垂直に散乱した場合、励起光の変更が保存しており (polarized)、水平方向に散乱された場合、励起光の偏光は保存しない (depolarized)。

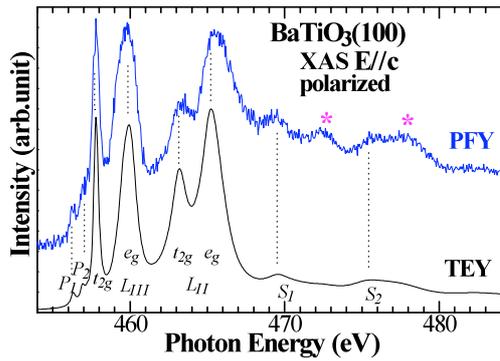


Fig.3 BaTiO₃(100)の Ti K 吸収スペクトル。下：全電子収量法、上：部分蛍光収量法。

よるラマンスペクトルの変化の研究を行った。

Fig.3 は、BaTiO₃(100)の Ti 2*p* 吸収スペクトル (XAS) である。下のスペクトルが、全電子収量法 (TEY) で測定したもので、いわゆる XAS スペクトルに相当する。メイン構造の4ピークは、それぞれ Ti 2*p*_{3/2}→3*d*_{t_{2g}}, *e_g*, Ti 2*p*_{1/2}→3*d*_{t_{2g}}, *e_g* に相当する。高エネルギー側には Ti-O 間の電荷移動励起によるサテライト(S)が観測されている。

上のスペクトルは、Ti 3*d* → 2*p* 部分蛍光収量 (PFY) スペクトルである。発光分光器の入射スリットを全開にし、Ti 3*d* → 2*p* 発光スペクトル強度をおよそ ±30eV のバンド幅で測定したもので、Fig.3 の各スペクトルを積分した強度に等しい。ここでは偏光保存配置 (polarized) で測定したので、比較的強い弾性散乱が観測されている。ただし、励起光を斜入射 (10°) にして、比較的弾性散乱の弱い状態で測定した。大まかな構造は TEY に類似しているが、細部では異なっている部分も見られる。特に、電荷移動 (CT) サテライト (S₁, S₂) の高エネルギー側には大きな構造 (*) が観測されている。

Fig.3 は、共鳴 X 線ラマン散乱スペクトルである。発光スペクトルを弾性ピークからのエネルギーシフトに対して示してある。吸収端以上の励起エネルギー

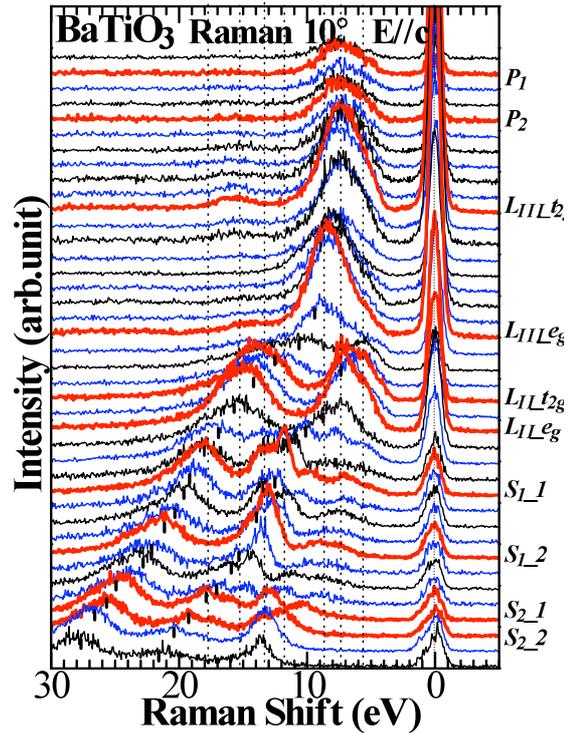


Fig. 4 BaTiO₃(100)の共鳴 X 線ラマンスペクトル。弾性ピークからのエネルギーシフトで表示してある。縦の棒線は蛍光ピークを示している。縦の点線は、ラマンピークの位置を示している。

では Ti 3*d* → 2*p* 蛍光が観測されるが、その位置は縦の棒線で示してある。図中で、エネルギーが変化しないピーク (縦の点線) がラマンピークを示している。これらのラマンピークは、電荷移動励起と考えられる。これらの励起は、単純な構造を持つわけではなく、複雑な構想を示していることが判る。

本研究では、*c* 軸と *b* 軸方向で励起した励起方向依存性の測定も行った。また、BL2c での軟 X 線発光の実験以外に、硬 X 線領域での実験も行っている。BL7c や BL15b において、X 線発光分光器 (Escatgot) を用いた実験も行っている。軟 X 線発光の結果と相補的な結果が得られているので、合わせて報告する予定である。

References

- [1] R.E. Cohen, Nature, 358, 136 (1992)