

Ti 酸化物の X 線発光

弘前大学理工学部 手塚泰久

Ti 酸化物は、nominal に $3d$ 電子を持たない系 (TiO_2 , SrTiO_3 , BaTiO_3 など) から、 $3d$ 電子を 1 つ持つ系 (Ti_2O_3 など) まで様々な組成の化合物が存在し、それぞれ特徴的な物性を示している。 d^0 系の物質の多くは広いバンドギャップを持つ絶縁体である。 TiO_2 は光触媒として知られ、 BaTiO_3 は典型的な強誘電体である。 BaTiO_3 の強誘電性には、Ti-O 間の混成が強く影響しており [1]、薄膜での誘電率の上昇も観測されている [2]。 SrTiO_3 は極低温まで常誘電性を保持する量子常誘電体であるが、紫外線を照射すると強誘電相に転移する事が知られている [3]。一方、 d^1 系の Ti_2O_3 は、典型的な Mott-Hubbard 型絶縁体に分類され、約 200 K で金属に転移する。Ti 酸化物は、他にも超伝導体の関連物質としても研究されており、非常に重要な物質群であると言える。

我々はこれまで、軟 X 線発光を中心に Ti 酸化物の研究を行ってきた。発光は、試料の電気伝導性を必要としないので、上記のような絶縁体の研究には適している。また、2 次光学過程であるので、電子構造の微妙な変化がスペクトルに反映されると考えられ、他の手法では難しかった結晶構造と電子構造の関係に関する研究の可能性を持っている。我々は、上記の物質に関して、 d 電子の価数や結晶構造と物性との関係に着目して実験を行ってきた。強誘電相転移や金属 - 絶縁体相転移に際する微妙な電子構造の変化を検知することを目標としている。また我々は、最近硬 X 線領域での共鳴発光 (Ti K 共鳴) の測定も行った。硬 X 線共鳴発光の結果と、軟 X 線発光及び、吸収スペクトル、正逆光電子スペクトルなどとの比較から、新たな知見を得ることができる。講演では、それらの結果も含めて報告する。

軟 X 線発光は PF、BL-2c の軟 X 線発光分光器で測定した。この発光分光器は、放射光軸の回りに回転することで、偏光依存性が測定可能である。硬 X 線発光は PF、BL-7c 及

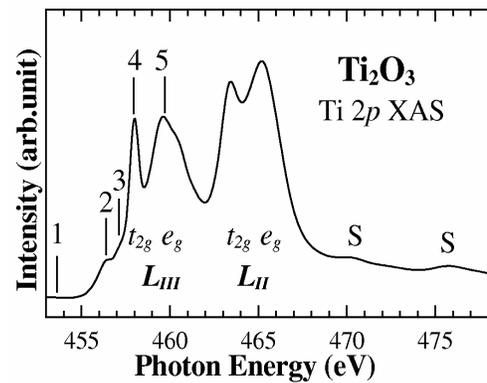


Fig.1 Ti_2O_3 の Ti 2p XAS スペクトル。

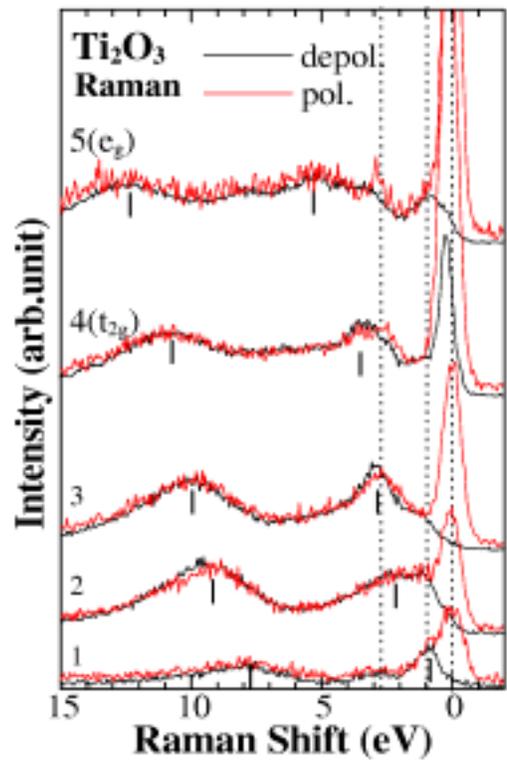


Fig.2 Ti_2O_3 の Ti 2p 共鳴ラマンスペクトル

び BL-15b において、発光分光器 ESCARGOT を用いて測定した。偏光依存性も含めた共鳴非弾性散乱の測定を行っている。測定サンプルは全て粉末で、必要に応じてペレットにして測定している。

Fig.1 は、 Ti_2O_3 の Ti 2*p* XAS スペクトルである。縦の棒線は共鳴測定時の励起エネルギーを示している。Fig.2 は、 Ti_2O_3 の Ti 2*p* 共鳴ラマンスペクトルの偏光依存性である。縦の棒線は Ti 3*d* 2*p* 蛍光を示している。高エネルギー側の蛍光は、nominal に O 2*p* である価電子帯に混成した Ti 3*d* 状態からの遷移であり、*d*⁰ 系の TiO_2 でも観測されている[4]。低エネルギー側のピークはフェルミ端直下の *d* バンドからの遷移に対応する。この *d* バンドが存在するために、点線で示したように *d-d* 励起によるラマン散乱が観測され、明確な偏光依存性を示している。*d*⁰ 系の TiO_2 では *d-d* 励起が観測されず、6~13eV の範囲に電荷移動 (CT) 励起によるラマン散乱が観測されている[4]のとは対照的である。更に、depolarized の配置では弾性散乱のピークが観測されていないが、polarized 配置では弾性ピーク観測される。しかし、吸収端付近では、これらのピークのエネルギーシフトが観測されており、単純な弾性ピークでは説明できない。この結果の詳細は、講演で報告する予定である。

最近行った BaTiO_3 の Ti 2*p* 共鳴ラマン散乱の測定では、polarized 配置において *d-d* 励起が観測されている。*d*⁰ 系の BaTiO_3 で *d-d* 励起が観測されるのは非常に奇妙な結果であると言える。しかし、 SrTiO_3 の光照射時にも *d-d* 励起が観測されており、本研究の結果と符合する。これらのピークと強誘電性との関連が示唆されるが、詳細は解析中である。

Fig.3 は最近測定した Ti K 吸収端直下の励起で観測した TiO_2 の Ti K 発光スペクトルである。図では弾性散乱からのラマンシフトで表示しており、点線がラマンピークを示している。吸収端直下の励起であるので蛍光は観測されていない。これらの構造は、励起エネルギーが高くなるに従って、

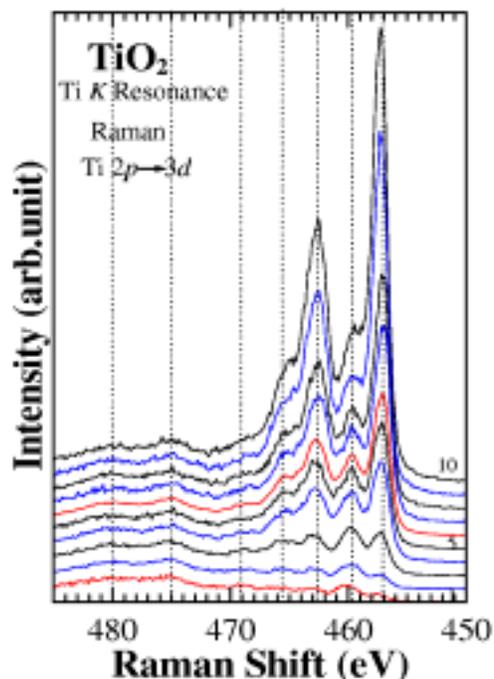


Fig.3 TiO_2 の Ti 1*s* 共鳴ラマン散乱スペクトル

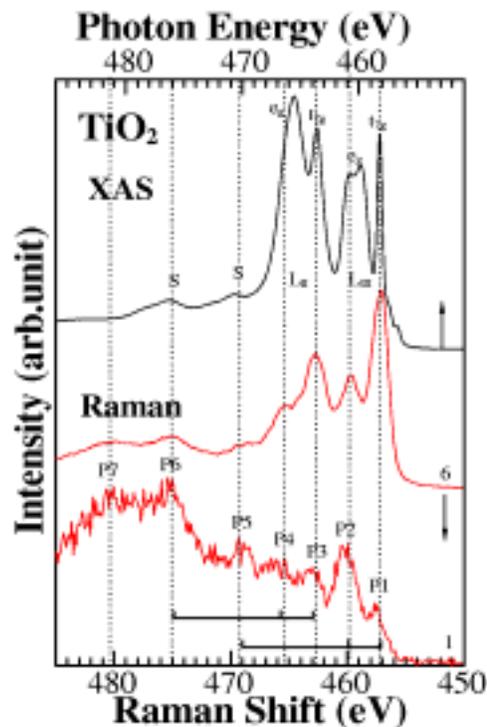


Fig.4 TiO_2 の Ti 1*s* 共鳴ラマン散乱スペクトルと Ti 2*p* 吸収スペクトルの比較

K_1 (4510.84 eV)と K_2 (4504.86 eV)蛍光に収れんしていく。

Fig.4 は Fig.3 のスペクトル 1 と 6 を、Ti 2*p* 吸収スペクトルと比較したものである。若干のエネルギーの違いはあるが、P1 ~ P6 はおおむね吸収ピークを再現している。これは、観測されているラマンピークが、Ti 2*p* - 3*d* 励起によるラマン散乱であることを示唆している。最近行った更なる低エネルギー励起での測定では、P6,P7 が存続し、P1 ~ P5 が弱くなることが観測された。偏光依存の測定でも P6,P7 は変化せず、P1 ~ P5 の領域で変化が観測された。これらの結果から、P6,P7 は Ti 4*p* 準位への励起であると考えている (P6 は 3*d* への励起も重なっている)。同様の測定を、Ti₂O₃ と BaTiO₃ でも行っているので、合わせて報告する。

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

[2] N. Yanase et al., Jpn. J. Appl. Phys. 38, 5305 (1999).

[3] M. Takesada et al., J. Phys. Soc. Jpn., 72, 37 (2003).

[4] Y. Harada et al., Phys. Rev. B 61, 12854 (2000)