

Ti 酸化物の X 線発光

弘前大理工、理研 SPring-8^A、東大物性研^B、広島大院理^C、KEK-PF^D、京大^E
手塚泰久、佐々木俊之、藤田康男、原田慈久^A、大沢仁志^B、竹内智之^A、辛埴^{AB}、
中島伸夫^C、岩住俊明^D、五十棲泰人^E
X-ray Emission Spectroscopy of Ti Oxides
Hirosaki Univ., SPring-8^A, ISSP^B, Hiroshima Univ.^C, KEK-PF^D, Kyoto Univ.^E,
Y.Tezuka, T. Sasaki, Y. Fujita, S.Harada^A, H.Osawa^B, T.Takeuchi^A, S.Shin^{AB},
N.Nakajima^C, T.Iwazumi^D, Y. Isozumi^E

TiO₂ や Ti₂O₃ などの Ti 酸化物は、触媒としての応用上重要な物質である一方で、その電子構造の特異性が興味の対象となっている。また、強誘電体 BaTiO₃ の相転移温度上昇 [1] や SrTiO₃ の光誘起相転移など、共有結合性が物性に大きく影響している事が指摘されている [2]。これらの大きな混成の効果は、高エネルギースペクトルにも多体効果 (サテライト) として現れている [3]。本研究では、Ti 酸化物の軟 X 線 (Ti 2*p*) 及び硬 X 線領域 (Ti 1*s*) での共鳴発光 (ラマン散乱) の測定を行った。軟 X 線発光の測定は高エ研 PF BL-2c の発光分光器で行い、硬 X 線発光は BL-7c 及び 15b において Escargot を用いて測定した。

図 1 に Ti 2*p* 吸収端付近の励起で測定した Ti₂O₃ の共鳴ラマンスペクトルを示す。各スペクトルで上が polarized 配置、下が depolarized 配置のものを示している。縦の棒線は Ti 3*d* → 2*p* 蛍光を示している。TiO₂ で観測されている 13eV 付近の CT 励起 [4] はほとんど観測されず、約 2 eV と約 1 eV に *d*-*d* 励起が観測されている。polarized 配置には 0 eV に弾性散乱ピークが観測されているが、共鳴点付近で若干シフトすることが観測されている。

図 2 に、Ti K 吸収端付近で測定した TiO₂ の Ti 1*s* 共鳴ラマンスペクトルを示す。スペクトルは K α 蛍光 (Ti 2*p* → 1*s*) のエネルギー付近で測定されおり、ラマンスペクトルは Ti 2*p* から伝導帯への励起に相当すると考えられる。図の励起エネルギー領域では、Ti 1*s* → 3*d* の四重極遷移による吸収が起きており、その領域で共鳴増大する P1~P5 は Ti 2*p* → 3*d* の素励起によるラマン散乱であると考えられる。低エネルギーの励起で存続する P6,P7 は、Ti 1*s* → 4*p* の励起であると考えている。講演では、各ピークの起源について議論する予定である。

[1] Yanase et al., Jpn. J. Appl. Phys. 38, 5305 (1999). [2] R.E.Cohen, Nature, 358, 136 (1992). [3] Tezuka, et al., J. Phys. Soc. Jpn., 65 (1), 312-371 (1996). [4] S.Harada et al. Phys. Rev. B 61, 12854 (2000).

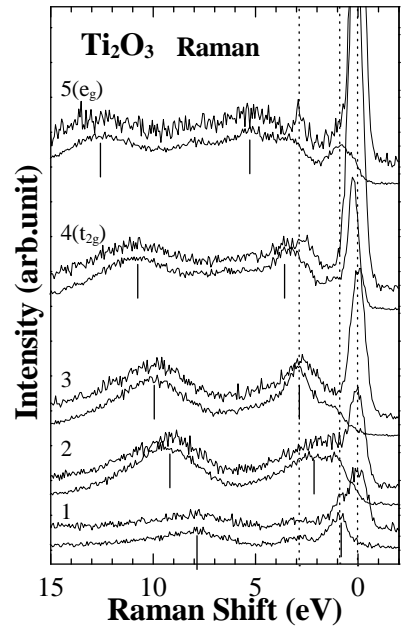


図 1: Ti₂O₃ の偏光依存 Ti 2*p* 共鳴ラマンスペクトル

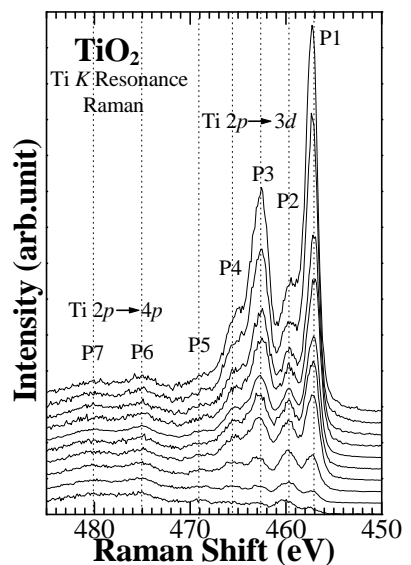


図 2: TiO₂ の Ti 1*s* 共鳴ラマンスペクトル