## Ti 酸化物の共鳴 X 線ラマン散乱 Resonant X-ray Raman Scattering of Ti Oxides

弘前大理工<sup>A</sup>、JASRI/SPring-8<sup>B</sup>、JST/ERATO<sup>C</sup>、KEK-PF<sup>D</sup>、京大<sup>E</sup> 手塚泰久<sup>A</sup>、岩本貴徳<sup>A</sup>、大沢仁志<sup>B</sup>、野澤俊介<sup>C</sup>、岩住俊明<sup>D</sup>、五十棲泰人<sup>E</sup> Hirosaki Univ.<sup>A</sup>, JASRI/SPring-8<sup>B</sup>, JST/ERATO<sup>C</sup>, KEK-PF<sup>D</sup>, Kyoto Univ<sup>E</sup> Y. Tezuka<sup>A</sup>, T. Iwamoto<sup>A</sup>, H. Osawa<sup>B</sup>, S. Nozawa<sup>C</sup>, T. Iwazumi<sup>D</sup>, Y. Isozumi<sup>E</sup>

これまでに、Ti酸化物の非弾性共鳴 X 線散 乱(RIXS)/共鳴 X 線ラマン散乱(RXRS)の 結果を報告してきた[1]。前回までに、粉末の TiO<sub>2</sub>、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaTiO<sub>3</sub>及び単結晶 TiO<sub>2</sub>(100)、 BaTiO<sub>3</sub>(100)の結果を報告している。本講演では、 単結晶(100)で観測された Ti K XAS の励起方向 依存性を報告する。

図 1 は、TiO<sub>2</sub>(100)の Ti K 吸収スペクトル (XAS)である。 測定は、 BL9A おいて全電子 収量法で測定した。図は、(100)単結晶を面内で 回転し、励起方向を E//c 方向から E//b まで 15° ずつ変化させた結果である。約 4975 eV 以上の 大きな吸収構造(A~C)がメインの吸収であり、 Ti 1s → 4p に起因する。E//c で 3 つの構造が観 測されているが、E//b に近づくにつれて、1つ の構造に変化していく。BとCの構造は強度が 弱くなり、A の構造はエネルギーが変化してい る。これらの変化は、Ti 4pのバンド構造を反映 しているものと考えられる。吸収端に観測され る D~Eの構造は、Ti 1s  $\rightarrow$  3d の四重極子遷移 と双極子遷移の重ね合わせになっている[2]。構 造 D に関しても、若干のエネルギーシフトが観 測されている。

図 2 は、吸収端以下の 4963.8 eV で励起した ラマンスペクトルの比較である。BL7c におい て、X線発光分光器(ESCARGOT)を用いて測 定した。図は、E//c と E//b でのラマンスペクト ルを示している。低エネルギーの4本のピーク (P1~P4)は  $2p \rightarrow 3d$  によるラマン散乱に、高 エネルギーの3本のピーク(P5~P7)は  $2p \rightarrow 4p$ にアサインされる。E//c の時 P5~P7 の3つの構 造が観測され、E//b の時には P4、P5 は弱くな リ P7 がエネルギーをシフトして観測されてい る。これは、図1に示した吸収構造の変化に対 応しており、ラマン散乱の励起方向依存性を示 している。



図 1 TiO<sub>2</sub>(100)の Ti *K* 吸収スペクトル。励起 方向を面内で E//c から E//b 方向へ 15°ずつ回転 した。A~C のメイン構造は、Ti 4*p* の状態を反 映し、D~F の吸収端構造は、Ti3d の状態を反 映している。



図 2 吸収端以下で励起した TiO<sub>2</sub>の[非共鳴] ラマンスペクトルの励起方位依存性。エネルギ ーの方向が、吸収と逆であることに注意。P1 ~P4 は Ti 3d に、P5~P7 は Ti 4p にアサインさ れる。

[1] 手塚他、第 23 回 PF シンポジウム(2006)、 第 24 回 PF シンポジウム(2007)

[2] E.Beaurepaire, et al. Europhys. Lett. 22 (1993)