

共鳴X線発光分光によるチタン酸化物の局所構造の研究 Resonant X-ray emission spectroscopy of perovskite titanates: local bonding nature of body-centered Ti

中島伸夫、渡辺剛基、川上修平、磯濱陽一、圓山裕、手塚泰久^A、岩住俊明^B
広島大院理、^A 弘前大院理工、^B 大阪府大院工

我々の研究グループでは共鳴X線発光分光(RXES)を用いて、典型的な強誘電体である BaTiO_3 の誘電特性を電子状態から明らかにしてきた[1-3]。主に分極を担うTiに注目し、ミクロスコピックな原子変位とTi-O間の軌道混成が、①温度変化に伴う構造相転移や②電場印加による電気分極の増加に伴って変化する様子を半定量的に調べてきた。その結果、体心位置からのTi変位量(オフセンター量)の増加に伴って分極が大きくなると、Ti-O間の電荷移動エネルギーが異方性を反映して2つの値($\Delta_1 \sim 14$ eV : $\Delta_2 \sim 6-7$ eV)をとるようになることが分かった。特に Δ_2 は、Tiオフセンター量の増加(減少)とともに小さく(大きく)なるため、原子変位といった局所的な構造変化をプローブする指標として有効である。一方で、 Δ_1 は①・②に対する依存性は見られなかった。

そこで、本研究では電子状態に関して Δ_1 が含む情報を明らかにするために、 BaTiO_3 と同じペロブスカイト構造をもつ幾つかのチタン酸化物のRXES測定を行った。 ATiO_3 (A=Ca, Sr, Ba, Pb)とリラクサー強誘電体PMN-PTを加えた5つの粉末試料に対して、Ti LおよびK β RXES測定をBL2CおよびBL15B1で行った。測定は全て室温である。Fig. 1に結果を示す。各試料に対して結晶パラメーターからTi-O間の平均原子間距離($r_{\text{Ti-O}}$)を求め、 Δ_1 との関係を調べたところ、 $\Delta_1 \propto r_{\text{Ti-O}}^{-1}$ なる逆相関であることが分かった。電荷移動エネルギーはTi-O間の軌道混成の強さを反映しており、この混成は第零近似では $r_{\text{Ti-O}}$ に反比例するため、Fig. 1の相関が得られると解釈できる。

ペロブスカイト型Ti酸化物で測定される二つの電荷移動エネルギーのうち、 Δ_1 はTi-O間の混成の強さを、 Δ_2 はTiサイトの異方性を、それぞれ反映することが明らかになった。

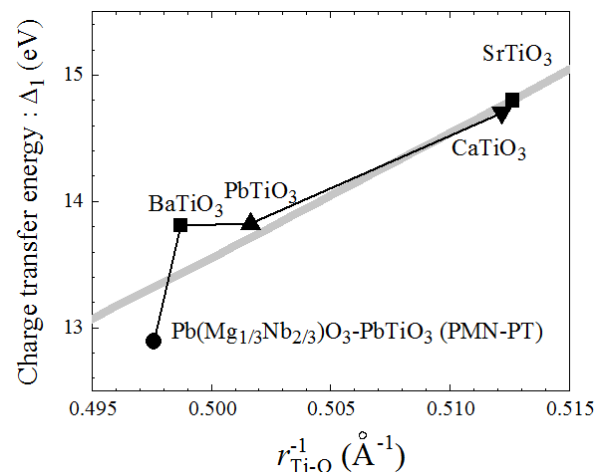


Fig. 1. Charge transfer energy (Δ_1) of several perovskite titanates as a function of the inverse average Ti-O distance ($r_{\text{Ti-O}}^{-1}$).

1. Y. Isohama, N. Nakajima *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **184**, 207 (2011).
2. Y. Isohama, N. Nakajima *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 09NE04 (2011).
3. N. Nakajima *et al.*, submitted.