

## ナノ粒子及び単結晶 BaTiO<sub>3</sub> の軟 X 線発光 Soft X-ray emission spectroscopy of nanoparticle and single crystal BaTiO<sub>3</sub>

手塚泰久<sup>a</sup>, 岩本貴徳<sup>a</sup>, 中島伸夫<sup>b</sup>, 出口将貴<sup>b</sup>, 進藤裕子<sup>b</sup>, 室隆桂之<sup>c</sup>, 木下豊彦<sup>c</sup>  
Yasuhisa Tezuka<sup>a</sup>, Takanori Iwamoto<sup>a</sup>, Nobuo Nakajima<sup>b</sup>, Masataka Deguti<sup>b</sup>, Yuko Shindo<sup>b</sup>, Takayuki Muro<sup>c</sup>, Toyohiko Kinoshita<sup>b</sup>

<sup>a</sup>弘前大院理工, <sup>b</sup>広島大院理, <sup>c</sup>高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Hirosaki Univ., <sup>b</sup>Hiroshima Univ., <sup>c</sup>JASRI

強誘電体 BaTiO<sub>3</sub> 及び関連物質である (Pr, Al) 置換型 SrTiO<sub>3</sub> の軟 X 線発光実験を行った。単結晶 BaTiO<sub>3</sub>(100)の測定を行ったところ、以前に粉末試料で観測された *d-d* 励起は、非常に弱かった。この結果は、ナノ粒子を含む粉末試料で *d-d* 励起が強くなることを示唆している。

Ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> and the relative material (Pr, Al) doped SrTiO<sub>3</sub> were observed by soft x-ray emission spectroscopy. In the study of single crystal BaTiO<sub>3</sub>(100), *d-d* excitation that has been observed in powder sample is very weak. This result suggests that the *d-d* excitation would be strong in powder samples.

キーワード：強誘電体、電子構造、X線発光、軟X線発光、X線ラマン散乱

**背景と研究目的：** BaTiO<sub>3</sub> (BTO) は古くから良く知られている強誘電体 ( $T_C \sim 120^\circ\text{C}$ ) であり、産業的にも広範に使用されている重要な化合物である。近年、薄膜やナノ粒子で誘電率の増大が発見され、更なる研究が進められているところである。一般に、強誘電体はイオン結合の範疇でとらえられる事が多いが、Cohen が指摘したように[1]、Ti-O 間の共有結合性が BTO の強誘電相転移に対しても大きな影響を与えている事が判ってきている。

本申請グループは、これまで高エ研PFにおいて、BTO を含む種々の Ti 酸化物の軟X線発光の実験を行ってきた。同じ Ti 酸化物でも、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> など nominal に *d* 電子を持っている化合物では、*d-d* 励起によるラマン散乱が観測されることは良く知られている。一方で、BTO は nominal に *d* 電子を持たないので、本来 *d-d* 励起は観測されないと考えるのが自然である。しかし、粉末 BTO のラマン散乱では、*d-d* 励起が観測され、偏光依存性も示している。更に、粒径依存性が観測され、微粒子化による相転移を反映している。

SrTiO<sub>3</sub> (STO) は、BTO と同じペロブスカイト構造を持っている一方で、極低温まで強誘電相転移しない量子常誘電体である。しかし、最近、極低温で紫外線を照射すると誘電率が增大する、いわゆる”光誘起相転移”をすることが判って来た。数年前に、本申請代表者を含むグループは、量子常誘電相で軟X線ラマン散乱の実験を行い、紫外線照射下での *d-d* 励起を観測している[2]。この結果は、強誘電相での測定である BTO の結果と整合し、*d* 電子が強誘電相における強誘電性の発現に大きな役割を担っている事を示唆している。

**実験：** BL27SU の軟X線発光分光器を使用した [3]。Varied Line Spacing Grating を用いた Flat Field 型の分光器であり、マルチチャンネル検知器 (CCD) がほぼ直線状の焦点線に沿って駆動される。また、BL27SU は Figure-8 型アンジュレータを用いたビームラインであり、サンプルと分光器を固定しつつ、光源の偏光とエネルギーを変えて、偏光依存共鳴実験を行った。サンプルは BTO 単結晶及び (Pr, Al) 置換型 STO を用いた。それぞれ、Ti 2*p* 及び O 1*s* 共鳴のラマン散乱を行った。

### 結果、および、考察：I. 単結晶 BaTiO<sub>3</sub>(100)

本研究では、単結晶 BTO(100)の測定を行った。図1は、BTO(100)の Ti 2*p* 吸収スペクトルである。図中の、縦線で示される励起エネルギーで共鳴発光実験を行った。

図2は、共鳴発光スペクトルである。横軸を励起エネルギーからの相対エネルギー (Raman Shift) で示したラマンスペクトルである。励起エネルギーが横に示されている。Ti 3*d* → 2*p* 蛍光は、励起エネルギーの変化とともに移動している (縦棒線)。それに対して、点線で示

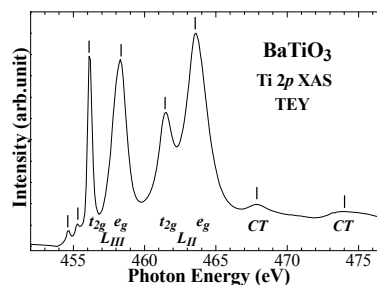


Fig.1 Ti 2*p* XAS spectrum of BaTiO<sub>3</sub>(100).

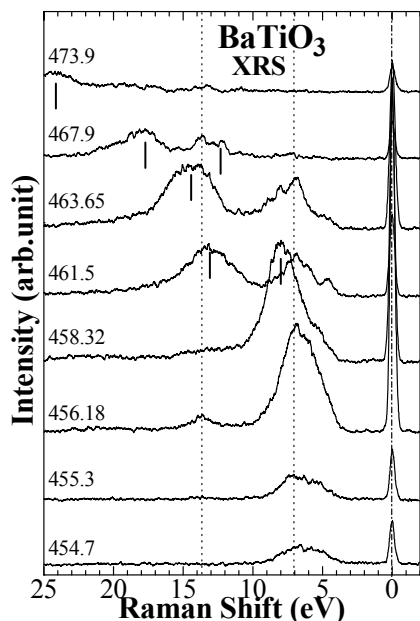


Fig.2 Ti 2p resonant Raman spectra of BaTiO<sub>3</sub>(100)

した位置には、エネルギーの変化しないラマンピークが観測されている。これは、種々の Ti 酸化物で観測されている電荷移動型 (CT) の励起である。一方、粉末試料で 2 eV 付近に観測される *d-d* 励起は極めて弱い。

## II. (Pr, Al)置換型 SrTiO<sub>3</sub>

(Pr, Al) 置換型 STO は、赤色蛍光材料である。STO を母体に、Ti を Al に 15 %置換し、Sr をわずか 0.2 %程度 Pr に置換することで、紫外線(380nm 以下)照射下で中心波長 616 nm (赤色) の発光蛍光体になる。既に蛍光表示管に用いられているが、粒径がおおよそ 1 μm 程度と比較的大きい。粒径を sub-μm から数 10 nm 程度にまで微細化することができれば、蛍光体の自己吸収による発光効率の低下を抑えることができ、かつ原材料も削減することができるため、エネルギー効率の向上と、リサイクル時の環境汚染の抑制効果も期待できる。

試料の大きさが nm まで小さくなると、バルクの電子状態と異なり、わずかな結晶構造変化でも、それまで発光過程を担ってきた軌道混成が変化すると考えられる。本研究では、占有状態の電子構造に着目した。

図 3 に、O 1s 吸収端の吸収スペクトルを示す。また、そのスペクトル中に縦棒で示したエネルギーを励起光として測定した O 1s 発光スペクトルを図 4 に示す。図 4 の太いスペクトルは、XAS の white line で励起したときのスペクトルである。また、長い縦棒 2 本は、このスペクトルの 2 つのピーク位置にあわせて引いたものである。注目すべき点の一つは、高発光エネルギー側のピークのシフトである。O 1s から Ti 3d 軌道への遷移と考えられる white line 励起の

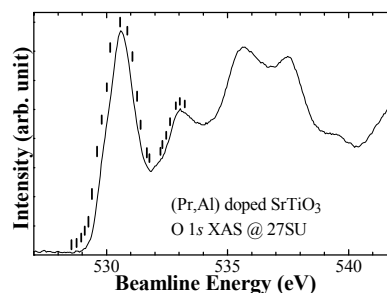


Fig.3 O 1s XAS spectrum of (Pr, Al) doped SrTiO<sub>3</sub>.

場合に比べ、他の励起エネルギー (特に、pre-edge 励起) ではピークがやや高発光エネルギー側にシフトしているように見える。この結果は、Ti 3d と軌道混成の影響により、占有準位直上にエネルギー準位が形成されている事を示唆している。これらの結果は、高工研で行った発光効率の異なる試料を用いたプレリミナリーな測定と consistent であり、本実験で確認された。

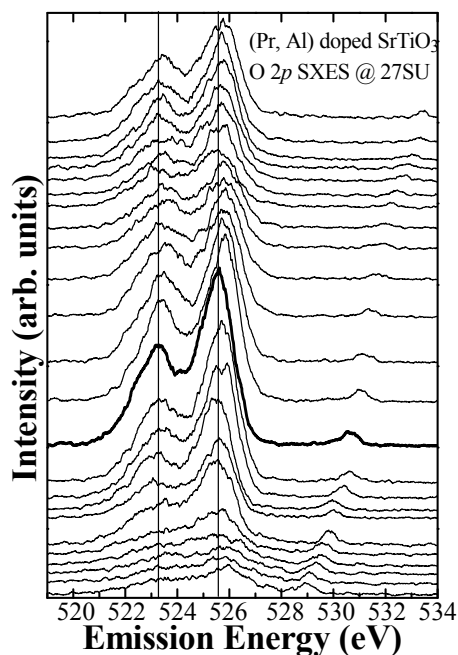


Fig.4 O 1s resonant SXES of (Pr, Al) doped SrTiO<sub>3</sub>.

**今後の課題:** BTO に関しては、他の結晶面及びナノ粒子の実験を行い、*d-d* 励起の起源を明らかにしたいと考えている。STO は、紫外光で励起した状態での測定などを行い、高発光効率のナノ蛍光体作製に向けた指針を明らかにしていきたいと考えている。

## 参考文献

- 1) R.E. Cohen, Nature, 358, 136 (1992).
- 2) H. Osawa, et al., XIV Int. Conf. on VUV Rad. Phys. W-Po-68 (2004).
- 3) Tokushima *et al.*, Surf. Rev. Lett., 9, 503 (2002).