

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24540325

研究課題名(和文) X線発光分光によるペロブスカイト型誘電体の電場印加条件下の価電子帯異方性の観測

研究課題名(英文) Observation of the valence-band anisotropy of perovskite dielectrics under applied electric field probed by X-ray emission spectroscopy

研究代表者

中島 伸夫 (Nakajima, Nobuo)

広島大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90302017

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)： 共鳴X線発光分光により量子常誘電体SrTiO₃で観測されるラマン散乱ピーク(CTピーク)が、この物質で提唱されてきた紫外線照射化での局所的な分極領域の消長に直接対応するスペクトル構造であることが明らかになった。また、静電場を印加することで、この局所分極が強誘電的秩序構造をとることも明らかになった。これにより、これまでいくつかの研究グループから提唱されていた「分極ナノドメイン由来の強誘電性」に対し、結晶構造に基づいた局所的な分極発生メカニズムによって説明できることがわかった。

研究成果の概要(英文)： Ti K resonant X-ray emission spectra of SrTiO₃ in quantum paraelectric phase were measured. It was that charge transfer excitation peaks were influenced by temperature decrease and UV irradiation. It can be a direct evidence that the electric dipole moment is derived from Ti off-center displacement in an oxygen octahedron. The UV-assisted dipole moments were aligned parallel to the static electric field, as is evidenced from the additional change of the CT peak. We conclude that a local polar region formed by UV irradiation evolves under DC field application at low temperature.

研究分野：光物性、誘電体物理

キーワード：ペロブスカイト型チタン酸化物 電荷移動励起 誘電分極 共鳴X線発光分光

1. 研究開始当初の背景

環境規制の高まりから、鉛(Pb)を含まない BaTiO₃ ベースの実用誘電材料の物質探索が盛んに進められている。Ba を Ca などで元素置換することにより、PbTiO₃ と同様の酸素八面体の歪みを誘起して誘電特性向上を図ろうと研究が行われているが、混晶系としての難しさもあり、置換による歪みの解釈は転移温度や絶縁特性の変化などから間接的に考察されるに留まっている。本研究では、共鳴 X 線発光分光を用いて、価電子帯を構成する酸素 2p バンドを電場印加して分極を揃えた状態で直接測定し、置換により誘起される局所的な酸素八面体の歪みを電子状態から解明する。

2. 研究の目的

新しい可能性が期待されている A サイト置換型ペロプスカイト単結晶を測定対象として、誘電特性と酸素八面体歪みの関係を共鳴発光分光により明らかにする。構造変化を調べるのは、X線回折やレーザーラマン散乱などが一般的であるが、これらの手法は構造モデルを仮定して解析を始める必要がある上に、結晶全体の平均的な情報として結論のみが得られるため、置換した結晶の局所的な歪みを捉えるには適していない。発光分光は二次光学過程であるため、吸収原子近傍の局所的な電子状態を反映する。特に、Ti サイトを共鳴励起した場合、歪みによりもたらされる d¹ 電子系のシグナルが結晶場励起によるピークとして新たに出現することから、置換による局所歪みの効果を直接に観測することが可能になる。

採択当初は BaTiO₃ を母物質とした研究を行う予定であったが、SPring-8 の課題採択の結果と独自の測定装置の立ち上げの必要性から、SrTiO₃ を用いて研究を行った。電場印加したオペランド条件下では、SrTiO₃ でも異方的な電子状態が観測されており、こちらを詳細に調べることで、研究当初に掲げたペロプスカイト酸化物中の酸素八面体歪みと電子状態の関係を考察することができると考えた。

3. 研究の方法

Ti K 吸収端 (硬 X 線) を放射光 X 線 (KEK-PF・SPring-8) で共鳴励起して、X 線吸収および X 線発光スペクトルの測定を行う。測定には放射光実験施設にある複数の発光分光器を用いる。研究室にあるインピーダンスアナライザーとクライオスタットを用いて、放射光測定に用いる同一試料に対して誘電率の温度依存性を測定した上で、共鳴吸収端でのスペクトル(吸収・発光)の(a) DC 電場依存性・(b)温度依存性を調べる。

4. 研究成果

入射 X 線のエネルギーを Ti K 吸収端 (4.982 keV) に設定し得られた SrTiO₃ の Ti

Kβ 共鳴 X 線発光スペクトル(RXES)を図 1 に示す。蛍光成分の Kβ_{1,3} (Ti 3p → Ti 1s), Kβ_{2,5} (Ti 3d + O 2p → Ti 1s) ピークと、それらのサテライトである Kβ', Kβ''ピークがある。

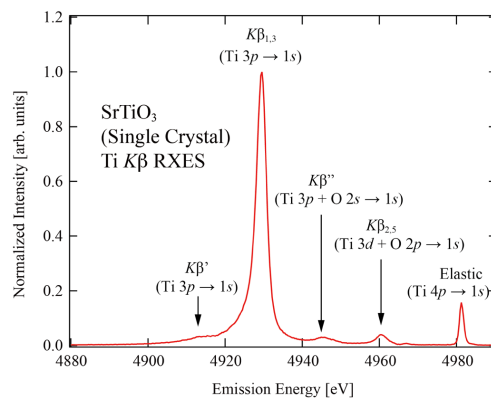


図 1 SrTiO₃ の Ti K 共鳴 X 線発光スペクトル

弾性散乱 (Elastic) と Kβ_{2,5} ピークの領域について、二つの励起方向で得られた各 RXES スペクトルが図 2 である。低エネルギー領域に複数観測されている構造は、TiO₆ 八面体中の Ti-O 間で生じる電荷移動 (CT) に起因するラマン成分であり、それぞれを CT1 と CT2 とする。CT ピークの強度は蛍光成分に比べ非常に弱いが、元素選択的に局所的な電子状態を議論する上で有用な構造である。さらに、外場を加える前で、励起光の偏光方向を変えて観測される CT ピークが異なっている。これは、CT ピークが Ti-O 結合の配向性を反映することを表している。

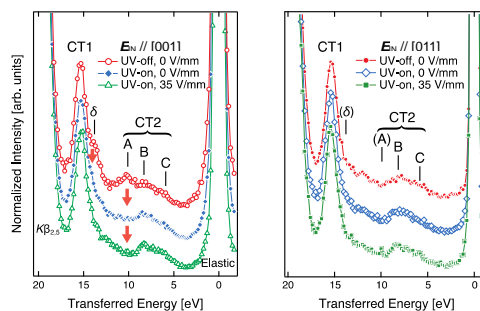


図 2 SrTiO₃ の Ti Kβ共鳴 X 線発光スペクトルの弾性散乱近傍の拡大図。2 つの異なる偏光ベクトル偏光配置の比較。

偏光方向が Ti-O 結合と平行な場合、UV 照射によって CT2A の強度が減少している。この結果は、量子常誘電相の SrTiO₃ に UV 照射することで Ti 変位が誘起されたことを示している。Ti 変位は TiO₆ 八面体内に誘起される電気双極子モーメントであり、局所的に分極した領域が形成されたことを示唆する。UV 照射下で DC 電場を印加すると、CT2A の強度がさらに減少している。UV 誘起された Ti 変位が DC 電場方向に配向したことを

示している。一方で、偏光方向が Ti-O 結合を避ける方向の場合、UV 照射と DC 電場印加に伴う CT の変化は見られなかった。この方向に関する電子状態の変化が無いことから、Ti 変位が Ti-O 結合方向に限定されることが明らかになった。

共鳴 X 線発光分光で観測される CT ピークの変化は、局所的な分極領域が UV 照射により誘起された直接的な証拠であると結論される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 8 件)

1. Shuhei Kawakami, Nobuo Nakajima, Masashi Nakatake, Naomi Kawamura, Masaichiro Mizumaki, and Hiroshi Maruyama; “Mechanism of Intrinsic Dipole Moment Induction in Quantum Paraelectric SrTiO₃”; Jpn. J. Appl. Phys. (2015), in press, 査読有.
2. Chisato Temba, Shuhei Kawakami, Nobuo Nakajima, Naoki Ishimatsu, and Hiroshi Maruyama; “X-ray absorption study of the local dipole moment in SrTiO₃ under uniaxial pressure”; J. Kor. Phys. Soc. **66** (2015) 1386-1388, 査読有.
3. 中島伸夫; 共鳴 X 線発光分光による典型強誘電体チタン酸バリウム局所分極状態の研究; 放射光, **28** (2015) 12, 査読有.
4. Y. Tezuka, T. Sasaki, Y. Fujita, T. Iwamoto, H. Osawa, S. Nozawa, N. Nakajima, H. Sato, and T. Iwazumi; “Core excitations in resonant X-ray Raman scattering of titanium oxides: an approach to studying electronic structures”; J. Phys. Soc. Jpn. **83** (2014), 014707, 査読有.
5. Nobuo Nakajima, Masataka Deguchi, Hiroshi Maruyama, Hitoshi Osawa, Chikako Moriyoshi, and Yoshihiro Kuroiwa; “Direct observation of ultraviolet-induced one-dimensional vibration of Ti ions in red phosphor Sr(Ti_{0.939},Al_{0.061})O₃:Pr³⁺”; Jpn. J. Appl. Phys. **52** (2013) 09KF05, 査読有.
6. Mariko Sakaki, Nobuo Nakajima, Fumihiko Nakamura, Yasuhisa Tezuka, and Takashi Suzuki; “Electric-field-induced insulator-metal transition in Ca₂RuO₄ probed by X-ray absorption and emission spectroscopy”; J. Phys. Soc. Jpn. **82** (2013) 053701, 査読有.
7. Shuhei Kawakami, Nobuo Nakajima, Takahiro Takigawa, Masashi Nakatake, Hiroshi Maruyama, Yasuhisa Tezuka, and Toshiaki Iwazumi; “UV-induced change in the electronic structure of SrTiO₃ at low temperature probed by resonant X-ray emission spectroscopy”; J. Phys. Soc. Jpn. **82** (2013) 053701, 査読有.
8. Nobuo Nakajima, Megumi Oki, Yoichi Isohama, Hiroshi Maruyama, Yasuhisa Tezuka, Kentaro Ishiji, Toshiaki Iwazumi, and Kozo Okada; “Enhancement of dielectric constant of BaTiO₃ nanoparticles studied by resonant X-ray emission spectroscopy”; Phys. Rev. B **86** (2012) 224114, 査読有.

[学会発表](計 41 件)

1. 川上修平、中島伸夫、圓山裕、河村直己、水牧仁一郎; 「共鳴 X 線発光分光を用いた低温相 SrTiO₃ の局所分極観測」; 第 32 回強誘電体応用会議、2015/5/20-23、コープイン京都、京都市。
2. 川内達也、佐野瑛彦、中島伸夫、手塚泰久、渡辺孝夫; 「巨大誘電性を示す CaCu₃Ti₄O₁₂ の電子状態」; 第 32 回 P F シンポジウム、2015/3/17-18、つくば国際会議場、つくば市。
3. 佐野瑛彦、中島伸夫、足立純一、丹羽尉博、手塚泰久; 「BaTiO₃ のパルス電場下における時分割 XAFS」; 第 32 回 P F シンポジウム、2015/3/17-18、つくば国際会議場、つくば市。
4. 横内悠斗、三上雅矢、手塚泰久、任皓駿、渡辺孝夫、野澤俊介、中島伸夫、岩住俊明; 「X 線ラマン散乱による CaCu₃Ti₄O₁₂ の電子構造の研究」; 第 32 回 P F シンポジウム、2015/3/17-18、つくば国際会議場、つくば市。
5. 川上修平、中島伸夫、仲武昌史、河村直己、水牧仁一郎、圓山裕; 「共鳴 X 線発光分光法を用いた量子常誘電体 SrTiO₃ の局所分極観測」; 第 28 回日本放射光学会年会 (2015/1/10-12、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、草津市)。
6. 手塚泰久、三上雅矢、横内悠斗、任皓駿、渡辺孝夫、野澤俊介、中島伸夫、岩住俊明; 「X 線ラマン散乱による CaCu₃Ti₄O₁₂ の電子構造研究 II」; 第 28 回日本放射光学会年会 2015/1/10-12、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、草津市。
7. 天場千覚、川上修平、中島伸夫、石松直樹、圓山裕; 「一軸応力下における Ti K 吸収端の X 線吸収分光の試み」; 第 55 回高圧討論会、2014/11/22-24、徳島大学 第三島キャンパス、徳島市。
8. 川上修平、中島伸夫、仲武昌史、圓山裕; 「紫外線 + 直流電場が誘起する SrTiO₃ の誘電特性と結晶方位依存性」; 日本物理学会 2014 年秋季大会 2014/9/7-10、中部大学 春日井キャンパス、春日井市。
9. 中島伸夫、森野友紀、川上修平、天場千覚、仲武昌史; 「チタン酸ストロンチウムの表面構造と電子状態」; 日本物理学会 2014 年秋季大会 2014/9/7-10、中部大学 春日井キャンパス、春日井市。
10. 手塚泰久、三上雅矢、横内悠斗、任皓駿、渡辺孝男、野澤俊介、中島伸夫、岩住俊

- 明;「X線ラマン散乱による $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ の電子構造研究 II」; 日本物理学会 2014 年秋季大会 2014/9/7-10、中部大学 春日井キャンパス、春日井市。
11. Nobuo Nakajima, Gouki Watanabe, Hiroshi Maruyama, Yasuhisa Tezuka; “Ti-O covalency in perovskite titanates probed by resonant X-ray emission spectroscopy”; The 10th Japan-Korea Conference on Ferroelectrics, 2014/8/17-20, International Conference Center Hiroshima, Hiroshima, Japan.
 12. Temba Chisato, Shuhei Kawakami, Nobuo Nakajima, Naoki Ishimatsu, Hiroshi Maruyama; “X-ray absorption study of the local dipole moment in SrTiO_3 under uniaxial Pressure”; The 10th Japan-Korea Conference on Ferroelectrics, 2014/8/17-20, International Conference Center Hiroshima, Hiroshima, Japan.
 13. Shuhei Kawakami, Nobuo Nakajima, Masashi Nakatake, Naomi Kawamura, Masaichiro Mizumaki, Hiroshi Maruyama; “Ultraviolet induced polarization of SrTiO_3 at low temperature probed by resonant X-ray emission spectroscopy”; The 10th Japan-Korea Conference on Ferroelectrics, 2014/8/17-20, International Conference Center Hiroshima, Hiroshima, Japan.
 14. Temba Chisato, Shuhei Kawakami, Nobuo Nakajima, Naoki Ishimatsu, Hiroshi Maruyama; “X-ray absorption study of the local dipole moment in SrTiO_3 ”; 2014 Japan-Korea Student Workshop, 2014/7/11-13, Hiroshima University, Japan.
 15. Shuhei Kawakami, Nobuo Nakajima, Hiroshi Maruyama; “UV-induced electric dipole moment in quantum paraelectric SrTiO_3 studied by resonant X-ray emission spectroscopy”; 2014 Japan-Korea Student Workshop, 2014/7/11-13, Hiroshima University, Japan.
 16. 天場千覚、川上修平、森野友紀、石松直樹、中島伸夫、圓山裕;「一軸応力下における SrTiO_3 の X 線吸収分光」; 日本物理学会、第 69 回年次大会、2014/3/27-30 東海大学 湘南キャンパス、平塚市。
 17. 山根雄介、川上修平、中島伸夫、仲武昌史、圓山裕;「陽極酸化処理により作製した TiO_2 ナノチューブの結晶構造と異方的電子状態」; 日本物理学会、第 69 回年次大会、2014/3/27-30 東海大学 湘南キャンパス、平塚市。
 18. 川上修平、中島伸夫、仲武昌史、圓山裕;「低温相 SrTiO_3 の電子状態の紫外線 + 直流電場による変化 II」; 日本物理学会、第 69 回年次大会、2014/3/27-30 東海大学 湘南キャンパス、平塚市。
 19. 手塚泰久、佐々木祐輔、三上雅矢、任皓駿、渡辺孝男、野澤俊介、中島伸夫、岩住俊明;「X線ラマン散乱による $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ の電子構造研究」; 日本物理学会、第 69 回年次大会、2014/3/27-30 東海大学 湘南キャンパス、平塚市。
 20. 中島伸夫、有塚あすか、田中仙君、手塚泰久、北島義典、圓山裕;「オペランド条件下軟 X 線分光による有機薄膜太陽電池の電子状態の研究」; 物構研サイエンスフェスタ、2014/3/18-19、つくば国際会議場、つくば市。
 21. 川上修平、中島伸夫、仲武昌史、河村直己、水牧仁一朗、圓山裕;「共鳴 X 線発光分光による量子常誘電体 SrTiO_3 の電子状態観測」; 第 27 回日本放射光学会年会、2014/1/11-13、広島国際会議場、広島市。
 22. 平塚祐也、中島伸夫、符徳勝、圓山裕;「X 線吸収分光による $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ の Ca 置換効果」; 第 27 回日本放射光学会年会、2014/1/11-13、広島国際会議場、広島市。
 23. 山根雄介、川上修平、平塚祐也、中島伸夫、仲武昌史、河村直己、圓山裕;「X 線分光による TiO_2 ナノチューブの異方的電子状態の研究」; 第 27 回日本放射光学会年会、2014/1/11-13、広島国際会議場、広島市。
 24. 中島伸夫、坂木麻里子、中村文彦、手塚泰久;「 Ca_2RuO_4 の電場誘起絶縁体金属転移の電子状態変化 ~ X 線吸収・発光分光によるオペランド測定 ~」; 第 27 回日本放射光学会年会、2014/1/11-13、広島国際会議場、広島市。
 25. 有塚あすか、中島伸夫、田中仙君、手塚泰久、北島義典、圓山裕;「軟 X 線吸収・発光分光法による有機薄膜太陽電池の電子状態の研究」; 第 27 回日本放射光学会年会、2014/1/11-13、広島国際会議場、広島市。
 26. 佐々木祐輔、大浦龍介、三上雅矢、任皓駿、渡辺孝男、野澤俊介、中島伸夫、岩住俊明、手塚泰久;「X線ラマン散乱による $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ の電子構造の研究」; 第 27 回日本放射光学会年会、2014/1/11-13、広島国際会議場、広島市。
 27. Nobuo Nakajima, Shuhei Kawakami, Hiroshi Maruyama; “Local origin of the ferroelectric moment in SrTiO_3 : real space and energy space studies (Invited)”; The International Union of Materials Research Societies International Conference in Asia 2013 (IUMRS-ICA-2013), 2013/12/16-20, Indian Institute of Science, Bangalore, India.
 28. 中島伸夫、出口将貴、圓山裕、森吉千佳子、黒岩芳弘;「 SrTiO_3 における紫外線誘起 Ti 一次元振動の直接観測」; 日本物理学会 2013 年秋季大会、2013/9/25-28、徳島大学、徳島市。
 29. 川上修平、中島伸夫、仲武昌史、圓山裕、河村直己、水牧仁一朗;「低温相 SrTiO_3

- の電子状態の紫外線 + 直流電場による変化」；日本物理学会 2013 年秋季大会、2013/9/25-28、徳島大学、徳島市。
30. 手塚泰久、大浦龍介、佐々木祐輔、三上雅矢、中島伸夫、野沢俊介、岩住俊明、五十棲泰人；「X 線ラマン散乱による BaTiO₃ 電子構造異方性の温度変化の測定」；日本物理学会 2013 年秋季大会、2013/9/25-28、徳島大学、徳島市。
 31. Yusuke Yamane, Shuhei Kawakami, Nobuo Nakajima, Hiroshi Maruyama; “X-ray spectroscopic study of the electronic states in TiO₂ nanotubes”; 2013 Korea-Japan Student Workshop, 2013/8/26-27, Pusan University, Busan, Korea.
 32. 中島伸夫、出口将貴、圓山裕、森吉千佳子、黒岩芳弘；「SrTiO₃ における紫外線誘起 Ti 一次元振動の直接観測」；第 30 回強誘電体応用会議、2013/5/22-25、コープイン京都、京都市。
 33. 川上修平、中島伸夫、瀧川隆博、仲武昌史、圓山裕、手塚泰久、岩住俊明、水牧仁一朗、河村直己；「UV 照射下における低温相 SrTiO₃ の電子状態」；日本物理学会、第 68 回年次大会、2013/3/26-29、広島大学、東広島市。
 34. 平塚祐也、中島伸夫、符徳勝、圓山裕；「X 線吸収分光による (Ba_{1-x}Ca_x)TiO₃ の電子状態の研究」；日本物理学会、第 68 回年次大会、2013/3/26-29、広島大学、東広島市。
 35. 中島伸夫、渡辺剛基、川上修平、磯濱陽一、圓山裕、手塚泰久、岩住俊明、河村直己、水牧仁一朗；「共鳴 X 線発光分光によるペロブスカイトチタン酸化物の Ti-O 共有結合の A サイト依存性」；日本物理学会、第 68 回年次大会、2013/3/26-29、広島大学、東広島市。
 36. 有塚あすか、中島伸夫、田中仙君、手塚泰久、圓山裕；「軟 X 線発光分光法による有機薄膜太陽電池の電子状態の研究」；日本物理学会、第 68 回年次大会、2013/3/26-29、広島大学、東広島市。
 37. 中島伸夫、川上修平、圓山裕、手塚泰久、岩住俊明；「共鳴発光分光によるペロブスカイト型チタン酸化物の電気双極子モーメントの直接観測」；物構研サイエンスフェスタ、2013/3/14-15、つくば国際会議場、つくば市。
 38. Nobuo Nakajima; “Resonant x-ray emission spectroscopy as a local probe method: a study of Ti off-centering in ferroelectric BaTiO₃ (Invited)”；International Union of Materials Research Societies-International Conference on Electronic Materials: IUMRS-ICEM 2012, 2012/9/23-28 Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan.
 39. Shuhei Kawakami, Takahiro Takigawa, Nobuo Nakajima, Masahi Nakatake, Hiroshi Maruyama, and Yasuhisa Tezuka; “Resonant X-ray emission spectroscopy of SrTiO₃

under ultraviolet laser irradiation”; The 12th International Conference on Electron Spectroscopy and Structure: ICES-12, 2012/9/16-21, Palais des Congres, Saint Malo, France.

40. Asuka Aritsuka, Nobuo Nakajima, Senku Tanaka, Hiroshi Maruyama; “Electronic Structure Study on Organic Thin-Film Solar Cell in Operation by X-Ray Spectroscopy”; 2012 Japan-Korea Student Workshop, 2012 /8/30-9/1, Hiroshima University, Hiroshima.
41. 中島伸夫、渡辺剛基、川上修平、磯濱陽一、圓山裕、手塚泰久、岩住俊明、河村直己、水牧仁一朗；「共鳴 X 線発光分光によるペロブスカイトチタン酸化物の Ti-O 共有結合の A サイト依存性の研究」；第 29 回強誘電体応用会議、2012/5/23-26、コープイン京都、京都市。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中島 伸夫 (NAKAJIMA NOBUO)
 広島大学・大学院理学研究科・准教授
 研究者番号：90302017