

時間分解X線吸収分光による チタン酸バリウム薄膜のパルス電場応答測定 Time-Resolved X-Ray Absorption Spectroscopy on the Response of BaTiO₃ film to Electric Field

小野颯太¹、佐野瑛彦²、中島伸夫²、足立純一³、丹羽尉博³、安井伸太郎⁴
1 広島大理、2 広島大院理、3 KEK-PF、4 東工大応セラ

チタン酸バリウム(BaTiO₃)は代表的なペロブスカイト型酸化物強誘電体であり、高い誘電率を示す。最近、X線回折実験による電場に対する格子歪みの研究が報告されている[1,2]。特に、パルス電場に対しては静電場と比べて大きく格子が歪むと考察されている[2]。このとき、電子状態にも顕著な変化が予想される。本研究では、BaTiO₃薄膜を用いてパルス電場印加下で時間分解X線吸収分光測定を行った。スペクトル変化から電子系の応答を調べることで、パルス電場による歪みの起源解明を目的とした。

BaTiO₃(50 nm)/SrRuO₃(50 nm)/SrTiO₃(100)蒸着膜に矩形パルス電場(12 kHz, 1 V_{p-p}, 時間幅各 20 μs)を印加し、それに同期させてTi K吸収端スペクトルを4つのゲートタイミングで時間分解測定した(Fig. 1)。Main peak(4985 eV)には目立った変化は見られなかったが、1s-3d遷移に対応するpre-edge領域では、分極反転直後(CH2)にe_gピークの増大が見られた。この結果は、単位格子内の分極形成を担っているTi 3d軌道がパルス電場による分極反転に伴って顕著に変化するためと考えられる。

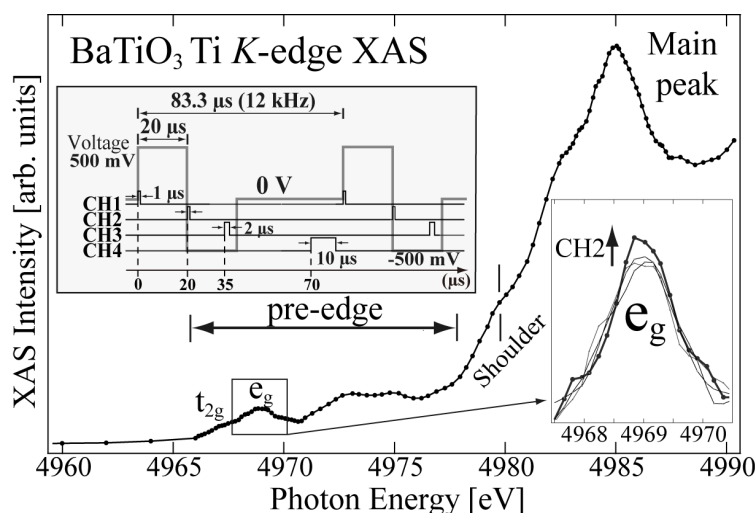


Fig. 1. BaTiO₃(50 nm)/SrRuO₃(50 nm)/SrTiO₃(100)蒸着膜に矩形パルス電場(12 kHz, 1 V_{pp}, 時間幅 20 μs)を印加した際のゲートタイミングとTi K吸収端X線吸収スペクトル

[1] R. Tazaki, D. Fu, M. Itoh, M. Daimon *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter. **21**, 215903 (2009).

[2] C. Moriyoshi, S. Hiramoto, Y. Kuroiwa *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 09NE05 (2011).

マルチフェロイック物質 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ 混晶系の 局所構造と電子状態

Local Structure and Electronic States of Multiferroic $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ Composites

山中雄貴¹、佐野瑛彦²、小野颯太¹、[○]中島伸夫²

1 広島大理、2 広島大院理

強誘電秩序と磁気秩序が共存するマルチフェロイック物質は、センサーやメモリデバイスとしての応用が期待され、多くの研究が行われている。反強磁性を示す BiFeO_3 もその一つであり、非常に高い誘電率を持つ強誘電体物質 BaTiO_3 と混合することで、優れた非鉛系圧電材料の実現が期待される。 $(\text{BiFeO}_3)_x\text{-(BaTiO}_3)_{1-x}$ において、 BiFeO_3 固溶量 (x) の増加に伴い、正方晶から立方晶、菱面体晶へと構造変化する[1]。本研究では、 $x=0.0\sim 1.0$ の八つの試料を作製し、局所構造と電子状態を、Ti と Fe の K 吸収端、Bi の $M_{2,3}$ および $M_{4,5}$ 吸収端の X 線吸収スペクトル (XAS) から考察した。XAS に先立って、粉末 X 線回折から、試料がそれぞれ既報の構造をもつことを確認した。次に、XAS を測定し、理論計算と比較した。図 1(a) に Ti- K 吸収端 XAS を示す。試料の平均結晶構造は、 $x=0.0$ で正方晶、 $x=0.9$ で菱面体晶であるが、 TiO_6 八面体は x によらず常に正方晶を仮定した場合、図 1(b) の矢印で示した特徴を再現する FEFF 計算スペクトルが得られた。一方、 FeO_6 八面体は平均構造の変化に従うことが分かった。以上のことから、 TiO_6 八面体と FeO_6 八面体では、 BiFeO_3 固溶量 (x) に対して異なる構造変化を示すことが明らかになった。

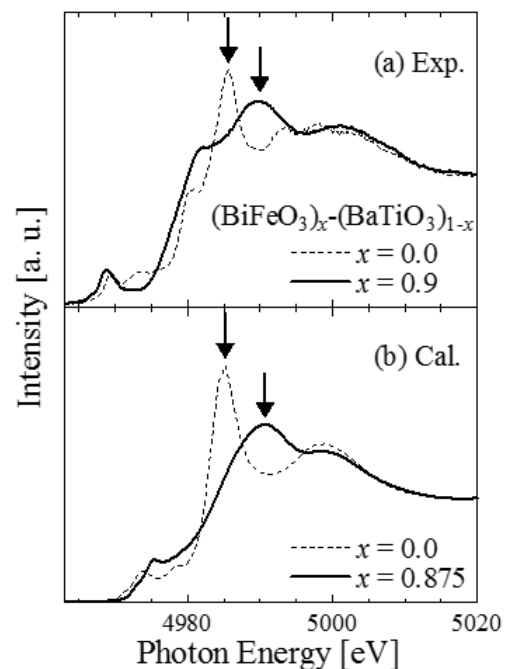


図 1(a) $(\text{BiFeO}_3)_x\text{-(BaTiO}_3)_{1-x}$ の Ti- K 吸収端の XAS。

(b) TiO_6 八面体に常に正方晶歪みを仮定した計算スペクトル。

[1] M. M. Kumar, A. Srinivas, S. V. Suryanarayana, J. Appl. Phys. **87** 855 (2000).

In situ 角度分解光電子分光法による
Anatase-TiO₂(001)表面の2次元電子液体の研究
In situ angle-resolved photoelectron spectroscopy
study on a two-dimensional electron liquid at the
Anatase-TiO₂(001) surface

湯川龍¹, 簗原誠人², 三橋太一^{1,2}, 北村未歩¹,
小林正起¹, 堀場弘司¹, 組頭広志^{1,2}

¹ KEK-PF, ² 東北大院理

酸化物半導体表面における低次元電子状態の制御は、新奇量子状態の研究や次世代電子デバイスの開発において必要不可欠な技術である。近年、アナターゼ型酸化チタン(Anatase)の表面において酸素欠陥に起因した2次元電子状態が形成されることが報告され[1]、注目が集まっている。しかしながら、酸素欠陥は移動度の低下をもたらすため、デバイスへの応用に適さない。そのため、他の手法による Anatase 表面の2次元電子状態の制御が期待されている。今回我々は、Anatase (001)清浄面にアルカリ金属であるポタシウム(K)を吸着させることで、表面へのキャリアドーピングとそれに伴う2次元電子液体の形成に成功したので報告する。

実験は KEK-PF BL-2A MUSASHI ビームラインに設置した *in situ* 角度分解光電子分光-レーザー-MBE 複合装置を用いて行った。高品質 Anatase 薄膜を作製し、表面に超高真空中で K を吸着させた。

図1に Anatase(001)清浄面に K 吸着前後での Ti 2*p* 内殻準位のスペクトルを示す。K 吸着に伴い Ti³⁺のピークが Ti 2*p* 内殻準位の低結合エネルギー側に生じることが分かる。さらに、この変化に対応してフェルミ準位近傍では2次元電子状態の増大がみられた。これらの結果は、Anatase 表面への K によるキャリアドーピング機構が2次元電子液体発現に寄与していることを示している。

[1] S. Moser *et al.*, Phys. Rev. Lett. 110, 196403 (2013).

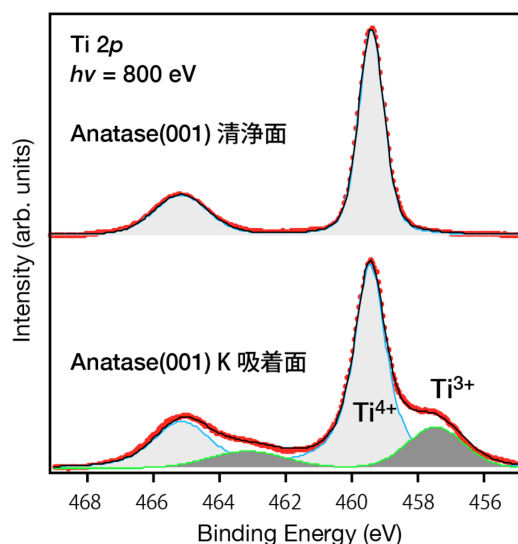


図1. K 吸着前後における Anatase (001)表面の Ti 2*p* 内殻光電子分光スペクトルの変化。

有機強誘電体 Phz-H₂ca の中性子構造解析による分極起源の解明

Neutron structural study in organic ferroelectric Phz-H₂ca

中尾朗子¹, 熊井玲児², 堀内佐智雄³, 十倉好紀^{4,5}, 大原高志⁶, 花島隆康¹,
宗像孝司¹, 鬼柳亮嗣⁶

1 CROSS 東海, 2 KEK-放射光, 3 産総研, 4 東大院工, 5 理研
CMRG/CERG, 6 J-PARC センター,

有機強誘電体 Phz-H₂ca は、フェナジンとアニル酸が交互に配列した一次元水素結合鎖を形成しており(図), 温度変化によって逐次相転移を起こす。これらの転移は、強誘電性を示す構造変化を伴う [1]。約 250 K~150 K では、中性の構造を示唆し、僅かな水素の変位が極性を生み出していることが、X線と中性子構造解析によって明らかになった[2]。さらに低温にすると、不整合相を経て、約 140 K 以下で新たな強誘電相が出現する。本研究では、この基底状態である強誘電相の分極の起源を知るために、J-PARC/MLF の単結晶構造解析装置 SENJU で中性子回折実験を行った。転移点以下では、(1/2 1/2 1/2)の超格子反射が出現し、常誘電相の4倍の体積をもつ C 底心格子になる。さらに中性子構造解析によって水素の位置を特定し、プロトン移動によるイオン性水素結合鎖の存在を明らかにした。

[1] S. Horiuchi et al., J. Mater. Chem., 19, 4421, 2009

[2] R. Kumai et al., J. Am. Chem. Soc., 129, 43, 12921, 2007

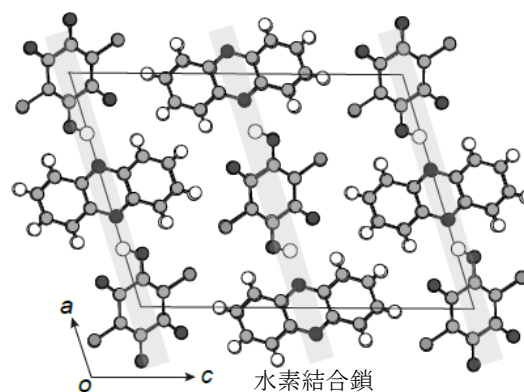


Figure 常誘電相の結晶構造

共鳴 X 線ラマン散乱による Anatase (TiO₂) ナノ粒子の電子構造の研究

Resonant X-ray Raman Scattering Study of Electronic Structure of Nano-particle Anatase (TiO₂).

中本星也¹、横内悠斗¹、野沢俊介²、石渡洋一³、岩住俊明⁴、手塚泰久¹
¹弘前大院理工、²物構研 PF、³佐賀大院理工、⁴大阪府大院工

光触媒性を示す物質として知られている TiO₂ は、結晶構造の違いから Anatase 型、Rutile 型、Brookite 型に分類されるが、中でも Anatase 型が高い活性を示すことが知られている。

本研究では、Anatase の粒径の異なるナノ粒子や不純物イオンをドーピングしたナノ粒子を作製し、Ti K 共鳴 X 線ラマン散乱 (XRS) スペクトルを測定した。実験は、PF の BL7C に X 線発光分光器 (ESCARGOT) を設置して行った。

図1は、粒径の異なる Anatase ナノ粒子の XRS スペクトルの比較である。各スペクトルは、Ti K 吸収端における四重極 Ti 3d ピークの直下 (4963eV) で励起したものである。これまでの Ti 酸化物の XRS 測定から、高エネルギーの 4 ピークは Ti 2p3d 励起に、低エネルギーの 3 ピークは Ti 2p4p 励起による散乱であることが判っている (下線は正孔の意) [1]。ここで、Ti 2p3d ピークは、Ti 2p 軌道のスピン軌道分裂によって分裂し、それぞれが Ti 3d の配位子場分裂によって t_{2g} と e_g に分裂している。図の粒径依存性の結果から、粒径が大きくなると 3d ピーク全体が弱くなることが判った。ここで XRS は、非占有準位の状態密度を反映しているので、Ti 3d 状態密度が増大していることを示唆している。

図2は Co を約 8% ドープした試料とドーピングしていない試料の XRS スペクトルを比較したものである。Co ドープによって t_{2g} ピークが弱くなっており、最低エネルギー準位の t_{2g} 軌道に電子がドーピングされたことを示唆している。

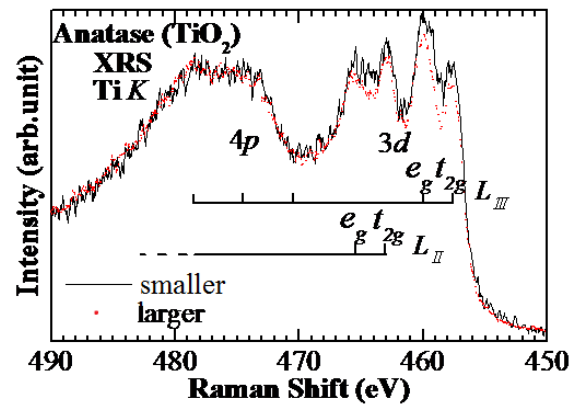


図1: Anatase ナノ粒子の粒径依存性

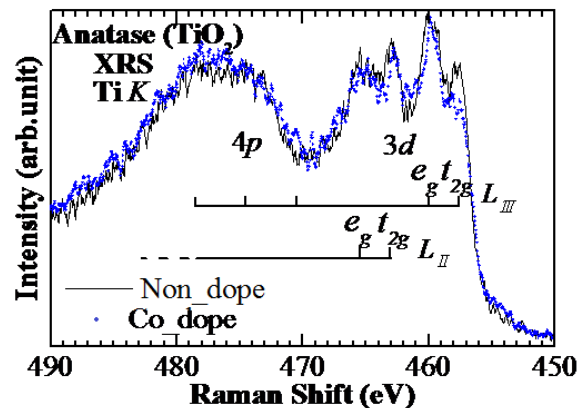


図2: Anatase ナノ粒子のドーピング効果

[1] Y. Tezuka, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 014707 (2014).

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 IV

Electronic Structure Study of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ by means of X-ray Raman Scattering. IV

横内悠斗¹, 三上雅矢¹, 任皓駿¹, 渡辺孝夫¹,
 野澤俊介², 中島伸夫³, 岩住俊明⁴, 手塚泰久¹
¹ 弘前大院理工, ² KEK-PF, ³ 広島大院理, ⁴ 大阪府大院工

A サイト秩序ペロブスカイト $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) は、100~600K の広い温度範囲で 10^4 以上の非常に高い誘電率を示し、約 90K 以下でその誘電率が急激に減少する[1]。その際に構造相転移を伴わないため、電子構造の研究が重要である。これまでに多結晶における Ti K および Cu K 共鳴 X 線ラマン散乱 (XRS) とそれらの温度依存性の結果を報告してきた[2]。本研究では、単結晶における Cu K 共鳴 XRS の方位角依存性と温度依存性の測定を行った。測定は PF の BL7C で行い、試料は単結晶の (111) 面を用いた。

図1は、Cu K 共鳴 XRS スペクトルの方位角依存性である。方位角 ϕ は [110] を基準にしている。各ピークは Cu $2p_{3d}$ 及び $2p_{4p}$ であるが、 $2p_{3/2}$ と $2p_{1/2}$ の繰り返しになっている[3]。この XRS は非占有状態密度を反映している。ここで $3d$ ピーク(*) は、2 価の Cu 化合物特有のピークであるが[4]、明確な方位角依存性を示している。 $\phi=0$ は Cu-O の結合方向であるので、O との共有結合性を反映し Cu $3d$ 状態密度の減少を示していると考えられる。図2は、Cu K 共鳴 XRS スペクトルの温度依存性である。ここでも低温で非占有 $3d$ ピークの強度が減少しており、低温で $3d$ 状態密度が増加していることを示唆している。

講演では BL16 での軟 X 線実験と合わせて発表する予定である。

講演では BL16 での軟 X 線実験と合わせて発表する予定である。

[1] A.P. Ramirez, *et al.*, Solid State Commun., **115**, 217 (2000).

[2] 横内他、第3回物構研サイエンスフェスタ 190 (2015)

[3] Y. Tezuka, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 014707 (2014).

[4] G. Döring, *et al.*, Phys. Rev. B **70**, 085115 (2004).

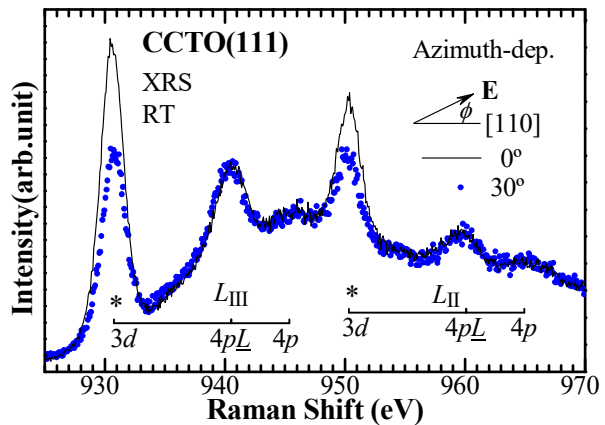


図1 XRS の方位角依存性。

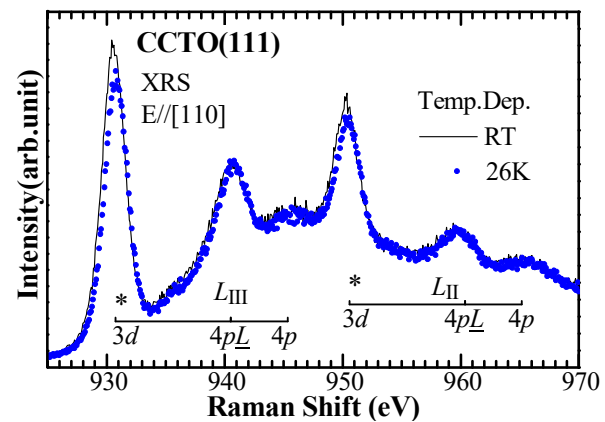


図2 XRS の温度依存性。

ペンタセン単結晶清浄表面の電子構造 Electronic Structures of the Pentacene Single Crystal Clean Surface

水野裕太¹、山本真之¹、日笠正隆²、金城拓海¹、浦上裕希¹、
間瀬一彦^{3,4}、石井久夫¹、奥平幸司¹、吉田弘幸¹、中山泰生²

1 千葉大院、2 東理大、3 高エネ研、4 総研大

ペンタセンは代表的なp型有機半導体として知られており、ペンタセンに関する研究は様々なデバイスに応用され始めている。また、学術的にも有機固体内部の電荷輸送メカニズム解明の足掛かりとなる雛形的物質としても注目されている。これまでに、我々のグループは、ペンタセン単結晶相の内殻準位の電子構造を光電子分光法によって測定することに成功している[1]。しかし、従来の研究は単結晶作製後に大気曝露を経た結晶試料に対する測定であり、試料表面の酸化物による、電子構造への影響が懸念される。本研究では、真空劈開によって表面近傍の酸化物を除去できることを高分解能X線光電子分光法(XPS)で確認した。そして得られたペンタセン単結晶清浄表面の価電子領域の電子構造を紫外光電子分光法(UPS)を用いて観測した。

導電性カーボンテープ上に固定したペンタセン単結晶(PnSC)表面に、大気中で透明粘着テープを貼り付け、これを真空下(10^{-5} Pa)で剥がすことで得られた劈開面の電子構造を評価した。その後、大気曝露に伴うPnSCの電子構造変化を追跡するため、測定試料を大気および環境光に1時間曝した後、同様の測定を行った。XPSおよびUPS測定は高エネルギー加速器研究機構のフォトンファクトリーBL-13Bにて実施した。

Fig. 1に、真空劈開したPnSCの大気曝露前後でのO1s XPSスペクトルを示す。大気曝露により、真空劈開後は見られなかったO1sピークが出現する。O1s:C1sピークの強度比から、表面近傍における酸素の炭素に対する存在比率は、2%程と見積もられる。この結果より、大気・環境光に曝すことでPnSC表面に生成する酸化生成物を、真空劈開により除去できることがわかった[2]。本講演ではUPSの結果についても発表する。

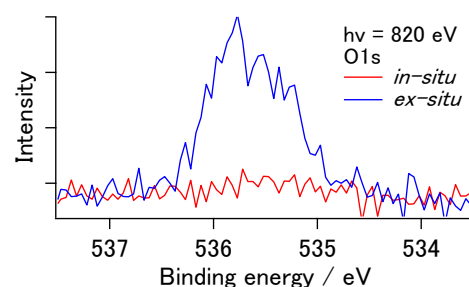


Fig. 1: 真空劈開したPnSCの大気曝露前後におけるO1sXPSスペクトル変化

[1] Y. Nakayama, et al., J. Phys.: Cond. Mater, in press; KEK-PF Act. Rep. 31B (2014) 318.

[2] Y. Mizuno, et al., KEK-PF Act. Rep. 32B (2015) 162.