

ホランダイト型チタン酸化物の光電子分光

増井 壮太 奈良教育大学大学院在学
中村 元彦 奈良教育大学理科教育講座 (物理学)

Photoelectron Spectroscopy for Hollandite-type Titanium Oxides

Sota MASUI

(Graduate School of Education, Nara University of Education)

Motohiko NAKAMURA

(Department of Physics, Nara University of Education)

Abstract

In this research, electronic structure of the hollandite-type titanium oxides $Ba_{1.06}Ti_8O_{16}$ made during the N_2 gas and the hollandite-type titanium oxides $Ba_{1.58}Ti_8O_{9.38}$ made during the atmosphere were investigated by means of X-ray and Ultraviolet-ray photoelectron spectroscopy. $Ba_{1.06}Ti_8O_{16}$ in a UPS spectrum near Fermi level by 310 K and 190 K, has been formed metal-insulator transition because a gap opens. A UPS spectrum near Fermi level of metallic phase exhibits a power-law dependence on the electron binding energy, indicating that conduction electrons in $Ba_{1.06}Ti_8O_{16}$ behave as a Luttinger liquid. In addition, a Ti atom is mixed valence state the metallic phase and the insulator look from a XPS spectrum, but its ratio is changing before and after. On the other hand, $Ba_{1.58}Ti_8O_{9.38}$ in a UPS spectrum near Fermi level by 310 K, is the insulator because a gap open, and in a XPS spectrum by 310 K, is not mixed valence state in a Ti atom.

キーワード：光電子分光, 1次元物質, ホランダイト型
チタン酸化物

Key Words : photoelectron spectroscopy material of
one-dimension hollandite-type titanium
oxides

1. はじめに

現実に存在する物質は、そのほとんどが3次元の物質であるが、結晶構造の異方性が大きく、鎖状または層状の構造をもつものがある。鎖あるいは層平面に垂直な方向の相互作用が弱い場合には、1次元または2次元の系をなしていると考えられる。このような低次元の系では、様々な相互作用とそれが生み出す物性現象、たとえばパイエルス転移や朝永-ラッティンジャー液体などのような現象が現れる。特に朝永-ラッティンジャー液体については近年実験的研究によって検証されてきている。さらに、低次元系では粒子間の多体相互作用などに対してある程度厳密な知見を得ることができるため、高次元系の理解の手掛かりともなる。こういった特徴から低次元物質についての研究が行われている。

1次元物質のひとつにホランダイト型酸化物がある。ホランダイト型酸化物 $A_xM_8O_{16}$ とは、 MO_6 八面体が稜を共有してc軸方向にジグザグチェーンをなして伸びており、それらの4つが頂点を共有してc軸方向に1次元的なトンネルを形成している物質である⁽¹⁾。トンネルの中にAイオンが入り、このAイオンが組成不定比性 ($1 \leq x \leq 2$) を示し得ることが特徴である。これにより、1次元2重鎖を形成するMは混合原子価状態になり、その平均価数はAの価数および量によって決定される。このように、ナノサイズのトンネルをもった結晶構造によってイオンがトンネルを自由に出入りできるため、電池の電極材料⁽²⁾やイオンの吸着材料⁽³⁾としての利用が検討され、多くの元素の組み合わせで多様な研究がされている。

本研究において測定結果の比較対象とする $Ba_xTi_8O_{16}$ は、 $A=Ba$, $B=Ti$ (Ti^{3+} と Ti^{4+} の混合電子状態)、 $x=1.06$

である。 $Ba_{1.06}Ti_8O_{16}$ は1次元鎖のc軸方向にの電気抵抗率が垂直方向に比べて1～2桁小さくなることが報告されている⁽¹⁾。また、電気抵抗率及び逆帯磁率の温度依存性の研究により、 $T_c=220$ (K) 付近で金属的なふるまいから絶縁体的なふるまいに変化することが報告されている⁽¹⁾。

しかし、その転移の機構は明らかになっていない。したがって本研究では、ホランダイト型チタン酸化物である $Ba_{1.06}Ti_8O_{16}$ 、及び作製段階で酸素量を変化させた $Ba_{1.58}Ti_8O_{9.38}$ の結晶を作製し、その電子状態を明らかにするために光電子分光で観測を行った。

2. 実験方法

2.1. 試料の作製

試料には、 $BaTiO_3$ (ナカライテスク社製, 95%) と TiO (和光純薬工業社製, 99.9%) と Ti (ニラコ社製99.3%) の3種類の粉末を使用した。化学量論比になるように、それぞれの粉末を秤量して混合した。ハロゲンランプの光を回転楕円鏡で集光して原料を融解し、融解した部分を徐々に光源の焦点から遠ざけて、ゆっくり冷却することによって結晶を育成するFloating Zone法によって、原料ロッドから窒素雰囲気中で $Ba_{1.06}Ti_8O_{16}$ の結晶を、大気中で $Ba_{1.58}Ti_8O_{9.38}$ の結晶を成長させた。試料はダイヤモンドカッターを用いて適当な大きさに切り出し、電気伝導性接着剤を用いて光電子分光装置の真空槽内に導入するための試料ホルダーに密着、固定した。清浄面は、ダイヤモンドヤスリで研磨することで得た。

2.2. 実験方法

本研究では、窒素雰囲気中で作製した $Ba_{1.06}Ti_8O_{16}$ 及び、大気中で作製した $Ba_{1.58}Ti_8O_{9.38}$ において、X線光電子分光法 (XPS)、及び紫外線光電子分光法 (UPS) を用いて試料表面の分析を行った。装置は島津製作所のKratos Analysis社のAXIS-HSを使用した。測定にはMg線源、及びAl線源を使用し、測定条件を310K、及び190K (測定試料の転移温度以下) で測定を行った。

測定値のフィッティングにはExcelのソルバー機能を使用した。

3. 実験結果と考察

3.1. 定量分析

まず、それぞれの試料から得られたスペクトルをフィッティングして定量分析を行い、作製した試料が今回の測定の対象物であるかを確かめた。その結果、 $Ba_{1.06}Ti_8O_{16}$ 及び、 $Ba_{1.58}Ti_8O_{9.38}$ の組成比の誤差はそれぞれ10%以内であることを確認した。

3.2. Valence Band スペクトル

310Kで測定した $Ba_{1.06}Ti_8O_{16}$ のValence Band のUPSスペクトルは図1のようになった。

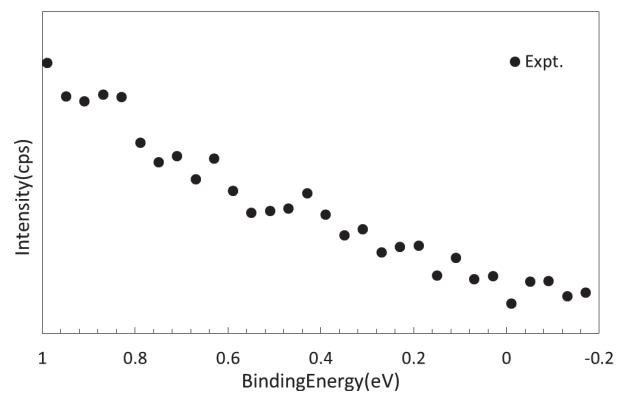


図1 Valence Band スペクトル
($Ba_{1.06}Ti_8O_{16}$ 310K)

点は測定値を表している。上図に示した $Ba_{1.06}Ti_8O_{16}$ のValence Bandスペクトルについて、フェルミ・ディラック分布関数でフィッティングを試みたが、フィッティングすることができなかった。

そこで、以下の式(*)でのフィッティングを試みた。

$$I(E) = A \cdot E^a \quad (*)$$

ここで、 E はフェルミエネルギー E_F から測定した結合エネルギー、 a は臨界指数、 A は定数である。実際は有限温度におけるラッティンジャー液体のスペクトル関数の明確な計算方法は存在しないが、測定機器の分解能、及び温度の適当なブロードニングを含めてガウス幅とし、フィッティングを行った。

310Kで測定した $Ba_{1.06}Ti_8O_{16}$ のValence Band のUPSスペクトルを前頁の式(*)でフィッティングし、そのフェルミ準位近くをみたものを図2に示す。

点は測定値、実線は式(*)でのフィッティング曲線示している。フィッティングした結果、 $E_F \sim 0.4$ eVの範囲で最適な a の値は1.09とみられる。この値は1次元ハバード模型の上限を超えているが、オンサイトクーロンの典型的なハバード模型とは異なり、クーロン相互作用の長距離成分が重要であることを示していると考えられる。1次元導体であるTMTSF塩⁽⁴⁾や(DMe-DCNQI) $2Cu$ ⁽⁵⁾の場合、 $a \leq 1$ となることが示されている。したがって、 a が1より大きな値になることは、必ずしもあり得ないことではない。Valence Bandのスペクトルがべき乗の関数でフィッティングできたことから、 $Ba_{1.06}Ti_8O_{16}$ は擬1次元物質で、ラッティンジャー液体であることを示している。

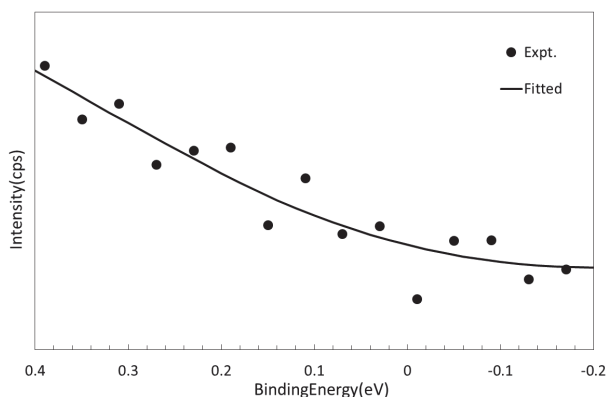


図2 Valence Band スペクトルと式 (*) による
フィッティング曲線
($Ba_{1.06}Ti_8O_{16}$ 310 K)

また、 $Ba_{1.06}Ti_8O_{16}$ は310Kでは金属相であるが、190K、及び酸素量を変化させた $Ba_{1.58}Ti_8O_{9.38}$ ではフェルミ準位近傍のUPSスペクトルにギャップが見られたため、絶縁体に転移していることがわかった。

3.3. Ti 2p スペクトル

$Ba_{1.06}Ti_8O_{16}$ (310 K) と $Ba_{1.06}Ti_8O_{16}$ (190 K)、及び $Ba_{1.58}Ti_8O_{9.38}$ (310 K) の Ti 2p の XPS スペクトルの比較を図3に示す。

図3は上から順に丸印が $Ba_{1.06}Ti_8O_{16}$ (310 K)、バツ印が $Ba_{1.06}Ti_8O_{16}$ (190 K)、三角印が $Ba_{1.58}Ti_8O_{9.38}$ (310 K) の Ti 2p スペクトルを示している。図3より、Ti 2p (3/2) ピーク (一番低結合エネルギー側のピーク) の形状がそれぞれ異なっていることがみてとれる。そこで、

Ti 2p (3/2) スペクトルのみを比較したものを図4示す。

図4も図3と同様に、上から順に丸印が $Ba_{1.06}Ti_8O_{16}$ (310 K)、バツ印が $Ba_{1.06}Ti_8O_{16}$ (190 K)、三角印が $Ba_{1.58}Ti_8O_{9.38}$ (310 K) の Ti 2p (3/2) スペクトルを示している。図4から、 $Ba_{1.06}Ti_8O_{16}$ (310 K) 及び $Ba_{1.06}Ti_8O_{16}$ (190 K) のスペクトルは2つのピークで構成されているのに対し、 $Ba_{1.58}Ti_8O_{9.38}$ (310 K) のスペクトルは1つのピークのみで構成されているように見える。

そこで、 $Ba_{1.06}Ti_8O_{16}$ (310 K) の Ti 2p (3/2) スペクトルをフィッティングし、どのようなピークで構成されているか調べることにした。

310 K で測定した $Ba_{1.06}Ti_8O_{16}$ の Ti 2p (3/2) スペクトルをフィッティングしたグラフを図5に示す。

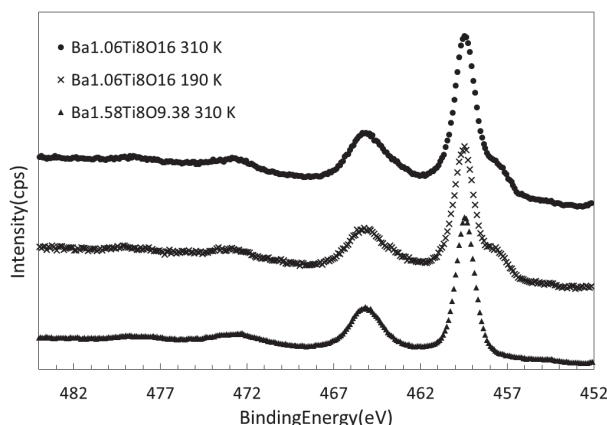


図3 Ti 2p スペクトルの比較
($Ba_{1.06}Ti_8O_{16}$ 310 K, 190 K, $Ba_{1.58}Ti_8O_{9.38}$ 310 K)

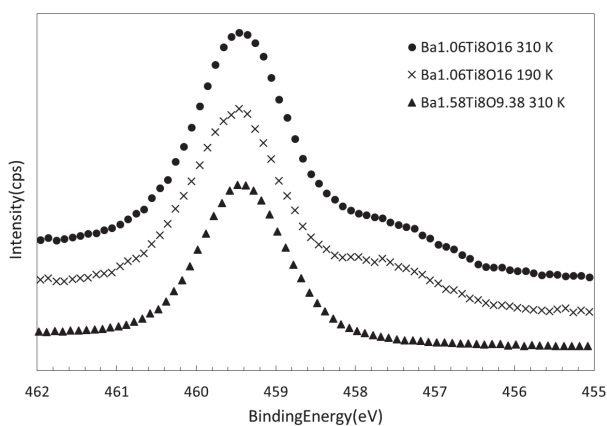


図4 Ti 2p (3/2) スペクトルの比較
($Ba_{1.06}Ti_8O_{16}$ 310 K, 190 K, $Ba_{1.58}Ti_8O_{9.38}$ 310 K)

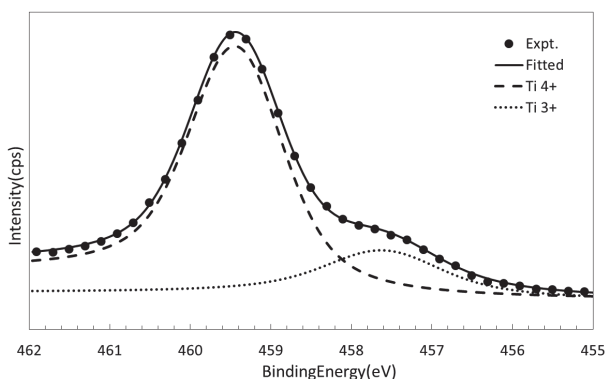


図5 Ti 2p (3/2) スペクトルとフィッティング曲線
($Ba_{1.06}Ti_8O_{16}$ 310 K)

点は測定値、実線はフィッティング曲線、点線(---)はTi⁴⁺に起因するピーク、点線(.....)はTi³⁺に起因するピークを示している。図5から分かるように、Ba_{1.06}Ti₈O₁₆はTi⁴⁺とTi³⁺の混合原子価状態になっている。その強度比はTi⁴⁺ : Ti³⁺ = 1 : 0.182であった。同試料において、転移温度 (220K) 以下である190Kで同様に測定を行うと、Ti⁴⁺ : Ti³⁺ = 1 : 0.189となり、転移温度以下ではわずかにTi³⁺の強度が増加していることがわかった。しかし、酸素量を変化させて作製した試料Ba_{1.58}Ti₈O_{9.38}において、310Kで同様に測定を行うと、Ti⁴⁺のみで構成されていることが確認された。

この結果から、低温にすることによる絶縁体転移にはTi³⁺の含有率の上昇が関係している可能性が考えられる。また、酸素量を変化させることによる絶縁体転移にはTiが混合原子価状態ではなくなったことが原因である可能性が考えられる。

3.4. Ti 3sスペクトル

Ti 3sスペクトルには、Ti³⁺が存在することにより3s-3d交換分裂が見られることが期待される。3s-3d交換分裂とは、Ti³⁺の電子配置は[Ar]3d¹であり1個のd電子が対電子となる(合成スピンS=1/2)ことで、3sスペクトルが2つに分裂して観測されることである。そこで、Ti⁴⁺とTi³⁺の混合原子価状態になっているBa_{1.58}Ti₈O_{9.38}(310K)のTi 3sスペクトルは、どのようなピークで構成されているかみていく。

310Kで測定したBa_{1.06}Ti₈O₁₆のTi 3sのXPSスペクトルをフィッティングしたグラフを図6に示す。

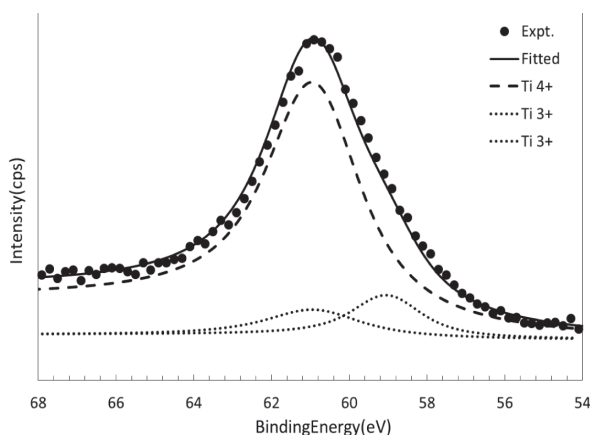


図6 Ti 3s スペクトルとフィッティング曲線
(Ba_{1.06}Ti₈O₁₆ 310K)

点は測定値、実線はフィッティング曲線、点線(---)はTi⁴⁺に起因するピーク、点線(.....,)はTi³⁺に起因するピークを示している。期待されたように、3s-3d交換分裂によって、Ti³⁺に起因するピークが2つ観測されるという結果が得られた。

強度比はTi⁴⁺ : Ti³⁺ = 1 : 0.219であった。同試料にお

いて転移温度(220K)以下である190Kで同様に測定を行うと、Ti⁴⁺ : Ti³⁺ = 1 : 0.299となり、2p(2/3)と同様に、転移温度以下ではTi³⁺の強度が増加していることがわかった。また、酸素量を変化させて作製した試料Ba_{1.58}Ti₈O_{9.38}において310Kで同様に測定を行うと、Ti⁴⁺のみで構成されていることが確認された。

先ほどTi 2pスペクトルで述べた考察と同様に、低温にすることによる絶縁体転移にはTi³⁺の含有率の上昇が関係している可能性が考えられ、酸素量を変化させることによる絶縁体転移にはTiが混合原子価状態ではなくなったことが原因である可能性が考えられる。

4. 結論

本研究において、ホランダイト型チタン酸化物であるBa_{1.06}Ti₈O₁₆及びBa_{1.58}Ti₈O_{9.38}の結晶を作製し、その電子状態を明らかにするために光電子分光で観測を行った。その結果、Valence BandのUPSスペクトルにおける解析により、Ba_{1.06}Ti₈O₁₆は擬1次元物質で、ラッティンジャー液体であるとみられ、310Kでは金属相だが、190Kでは絶縁体相に転移していることがわかった。また、酸素量を変化させることで絶縁体に転移することがわかった。

また、Ti 2p(3/2)及びTi 3sのXPSスペクトルにおける解析により、Ba_{1.06}Ti₈O₁₆はTi⁴⁺とTi³⁺の混合原子価状態であることが確認でき、また金属相に比べて絶縁体相ではTi³⁺の強度が増加することが示された。また、酸素量を変化させたBa_{1.58}Ti₈O_{9.38}においてはTi³⁺は存在せず、Ti⁴⁺のみで構成されていることが示された。

謝辞

この度、本研究において試料作製や解析についてご助言して下さった永田祐未氏に深く感謝致します。

文献

- (1) R.Murata et al : Electronic phase transition in hollandite titanates Ba_xTi₈O_{16+δ}. Phys. Rev. B 92, 220408(R) (2015).
- (2) 加納博文, 馮旗, 大井健太 : マンガン酸化物イオンふるい結晶(2)電気化学的ホスト・ゲスト反応, 日本イオン交換学会誌9巻, 1998.
- (3) 馮旗, 加納博文, 大井健太 : マンガン酸化物イオンふるい結晶(1)調製とイオン吸着特性, 日本イオン交換学会誌9巻, 1998.
- (4) B.Dardel, M.Grioni, D.Malterre, P.Weibel, Y.Baer, J.Voit and D.Jerome : Possible Observation of a Luttinger-Liquid Behaviour from Photoemission Spectroscopy of One-Dimensional Organic Conductors, Europhys. Lett.24 (1993) 687.
- (5) A Sekiyama, A Fujimori, S Aonuma, H Sawa, R