



紫外線レーザー照射下における SrTiO₃ の軟 X 線発光分光

川上修平, 瀧川隆博, 中島伸夫, 仲武昌史^A, 圓山裕, 手塚泰久^B

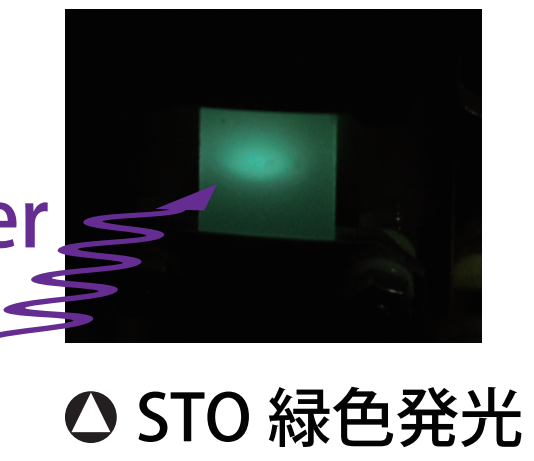
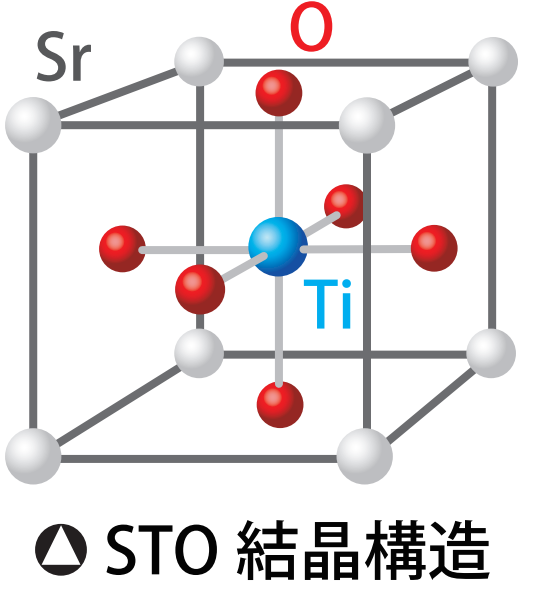
広島大学 広島大学大学院理学研究科, ^A 広島大学放射光科学研究センター, ^B 弘前大学大学院理工学研究科

Introduction

チタン酸ストロンチウム SrTiO₃

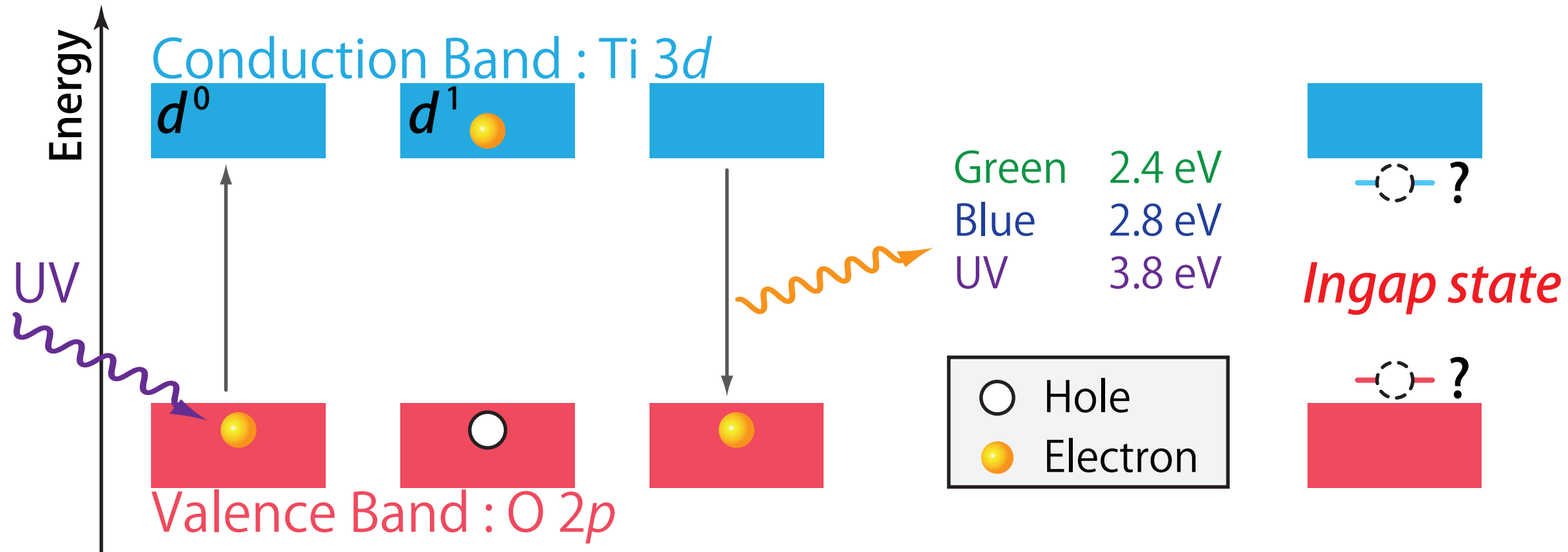
- ABO₃ 型ペロブスカイト酸化物
- 3d 電子をもたない d⁰ 系物質
- バンド絶縁体 (3.3 eV)
- 紫外線照射で可視発光

化学量論組成 STO 緑色発光
キャリアドープ STO 青色発光



可視発光現象

- バンドギャップエネルギーより小さな可視発光



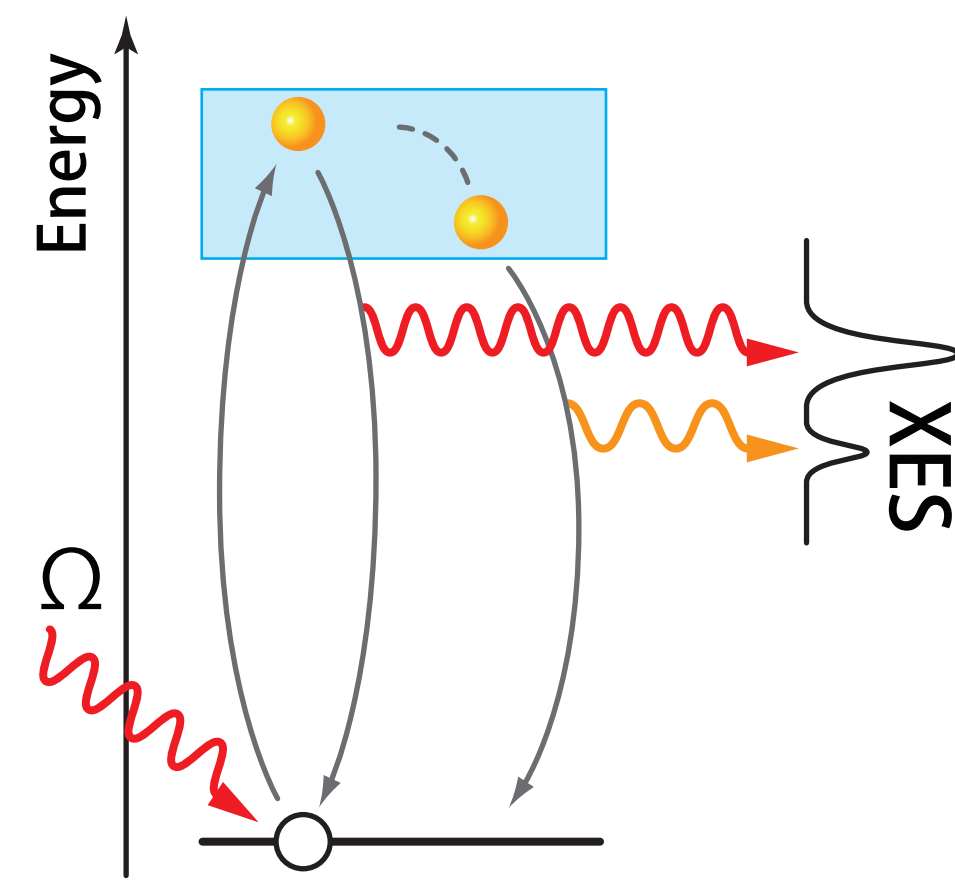
→ バンドギャップ中状態の存在が考えられる

Purpose

- ❖ UV 照射が及ぼす効果, 電子状態の変化を調べる
- ❖ UV 照射下で発光中の d¹ 電子配置をとらえる

Experiment

軟 X 線発光分光 SXES



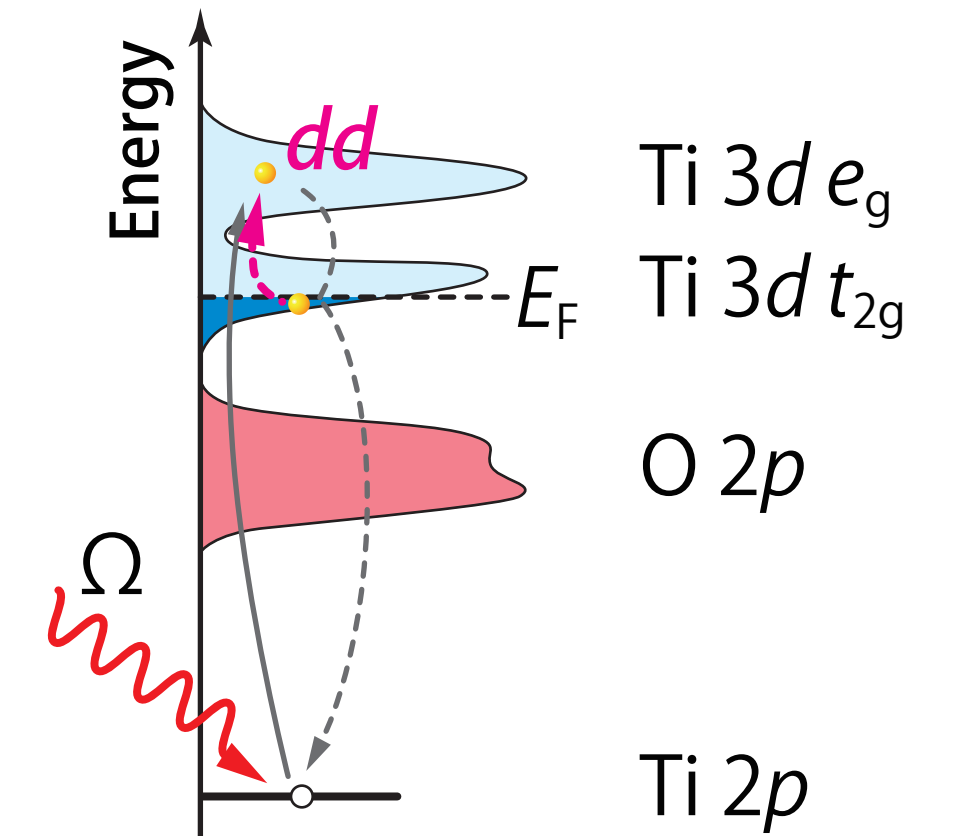
- 内殻正孔が局在 → 明確な選択則に準拠
- 内殻電子の吸収端に共鳴励起
→ 蛍光成分とラマン成分 (非弾性) が混在
- チャージアップを無視 → 絶縁体の測定が可能

Kramers-Heisenberg formula

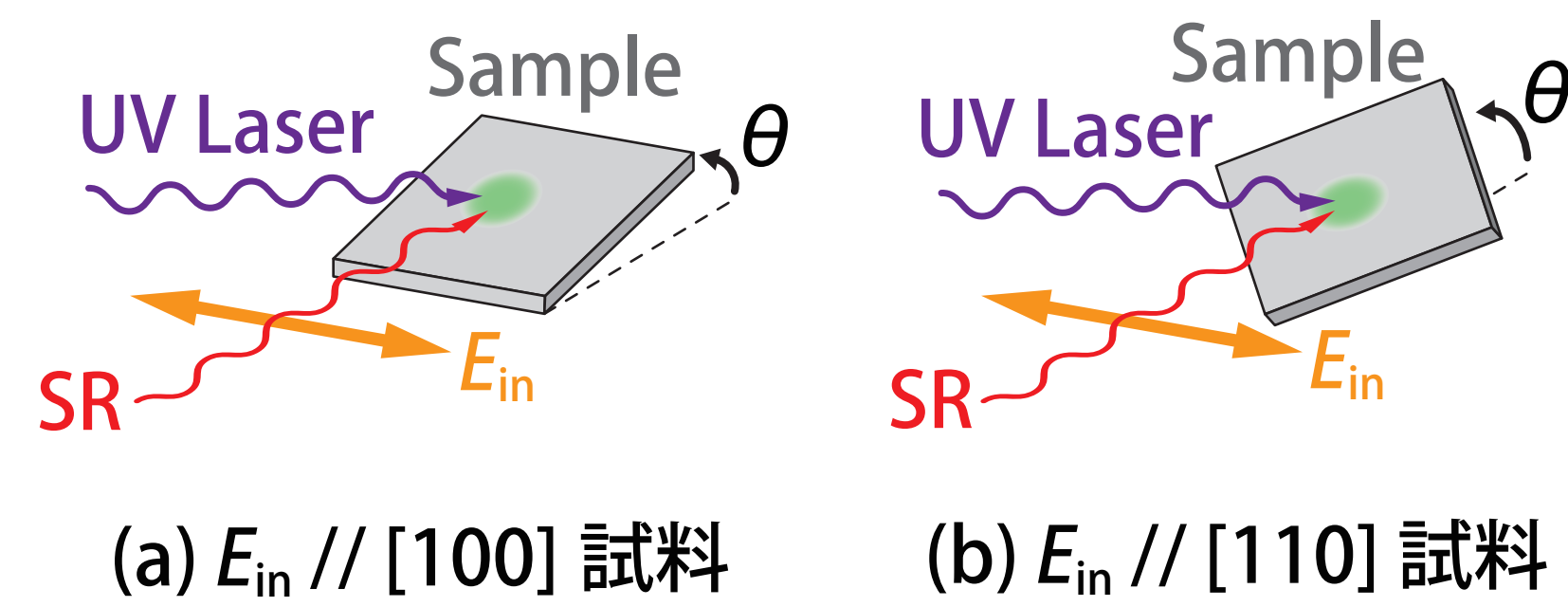
$$F(\Omega, \omega) = \sum_{T_2} \sum_f \left| \sum_m \frac{\langle f|T_2|m\rangle \langle m|T_1|i\rangle}{E_i + \Omega - E_m - i\Gamma} \right|^2 \times \delta(E_i - E_f + \Omega - \omega)$$

dd 励起

- 結晶場励起によるピーク
- 分裂した d 軌道間での遷移
- d⁰ ではないことの証拠
- dd 励起に注目し, d 電子の変化を観測



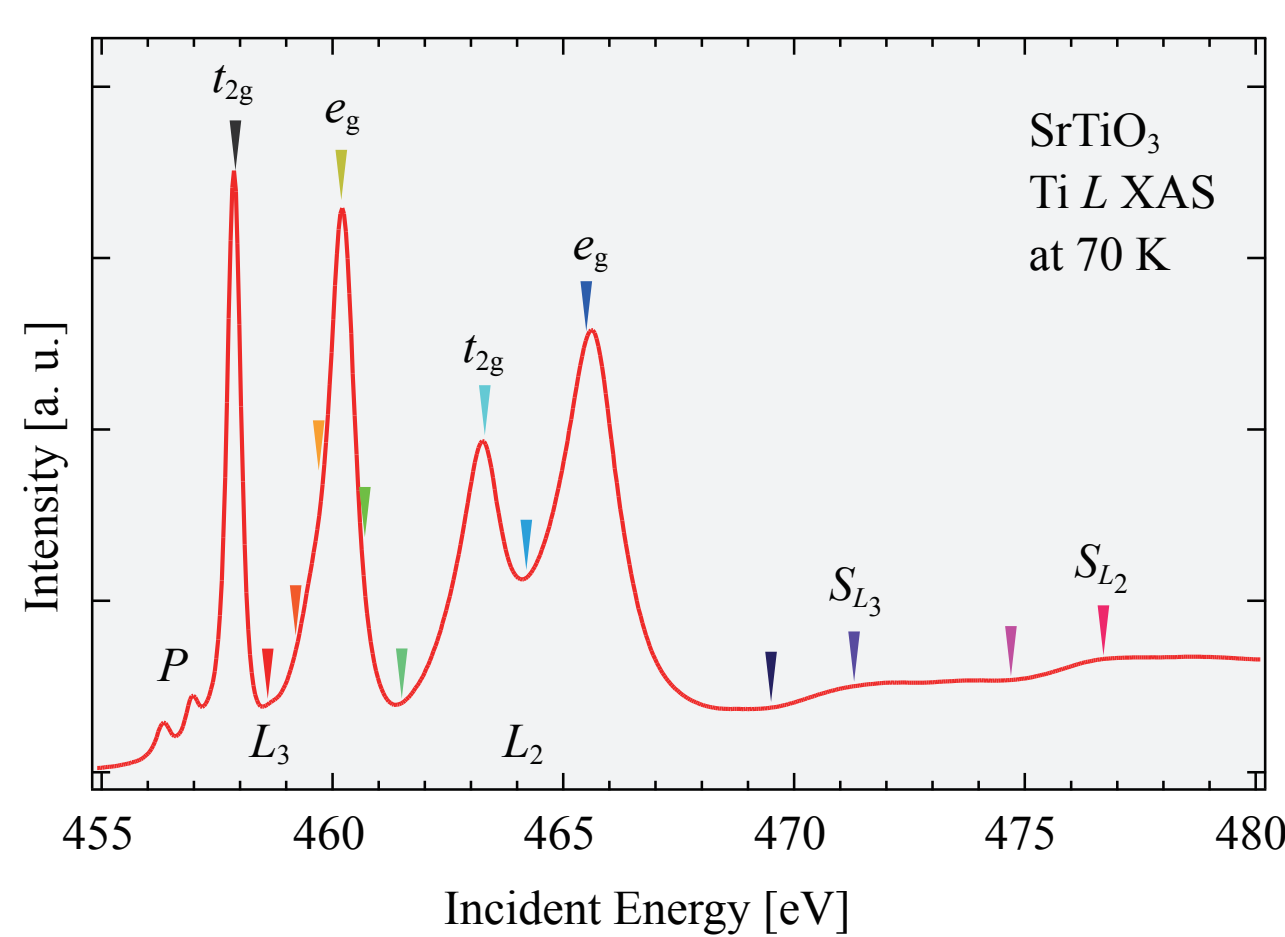
測定 @ PF BL-2C



UV laser	325 nm, 10 mW
Temp.	70 K, RT
E/ΔE	0.7 eV

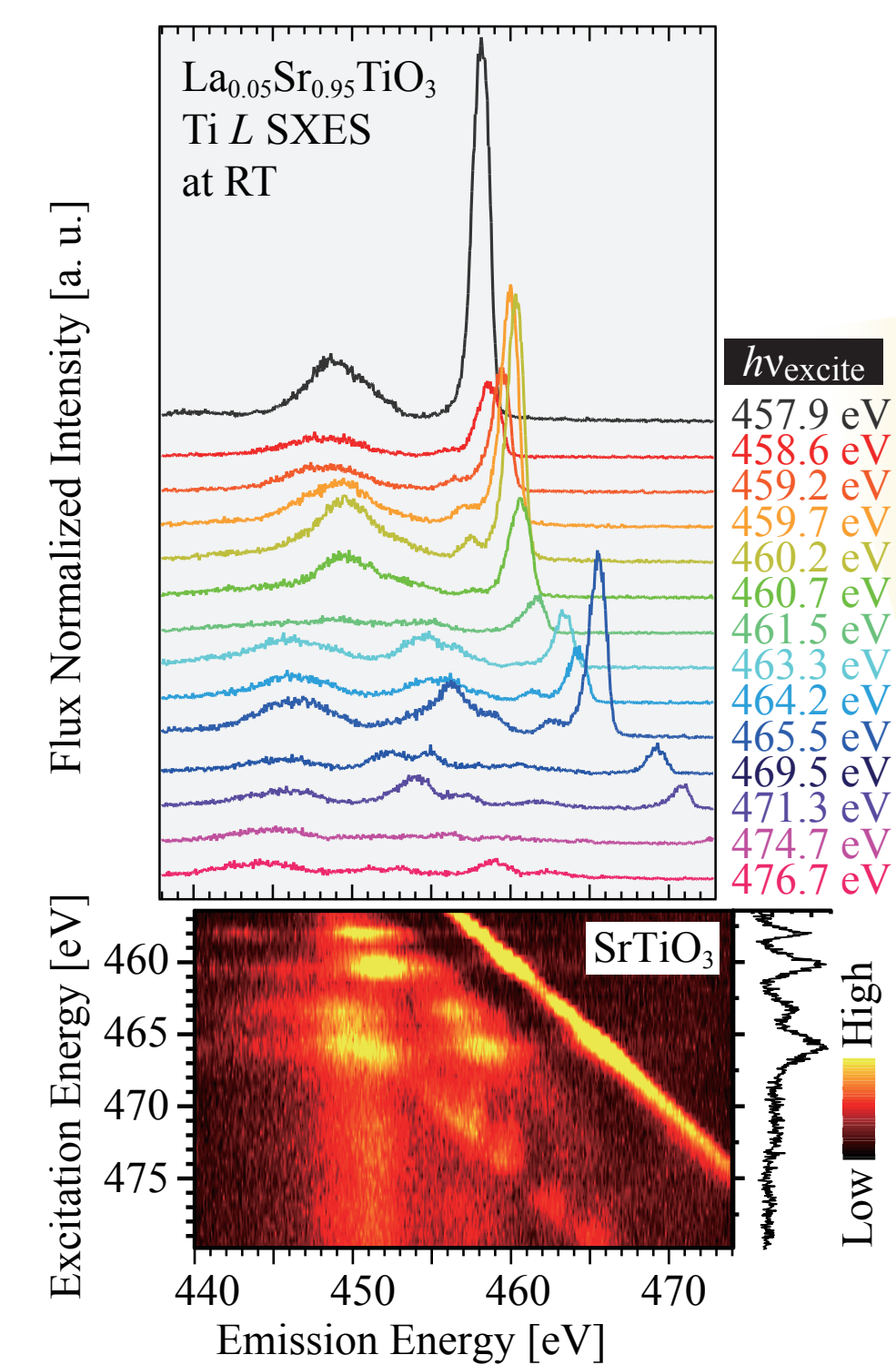
Results & Discussion

STO Ti L XAS



- スピン軌道相互作用による L₂, L₃
- 結晶場により分裂した t_{2g}, e_g (10Dq = 2.3 eV)
- SXES の励起エネルギーを決定

5% La-doped STO Ti L SXES

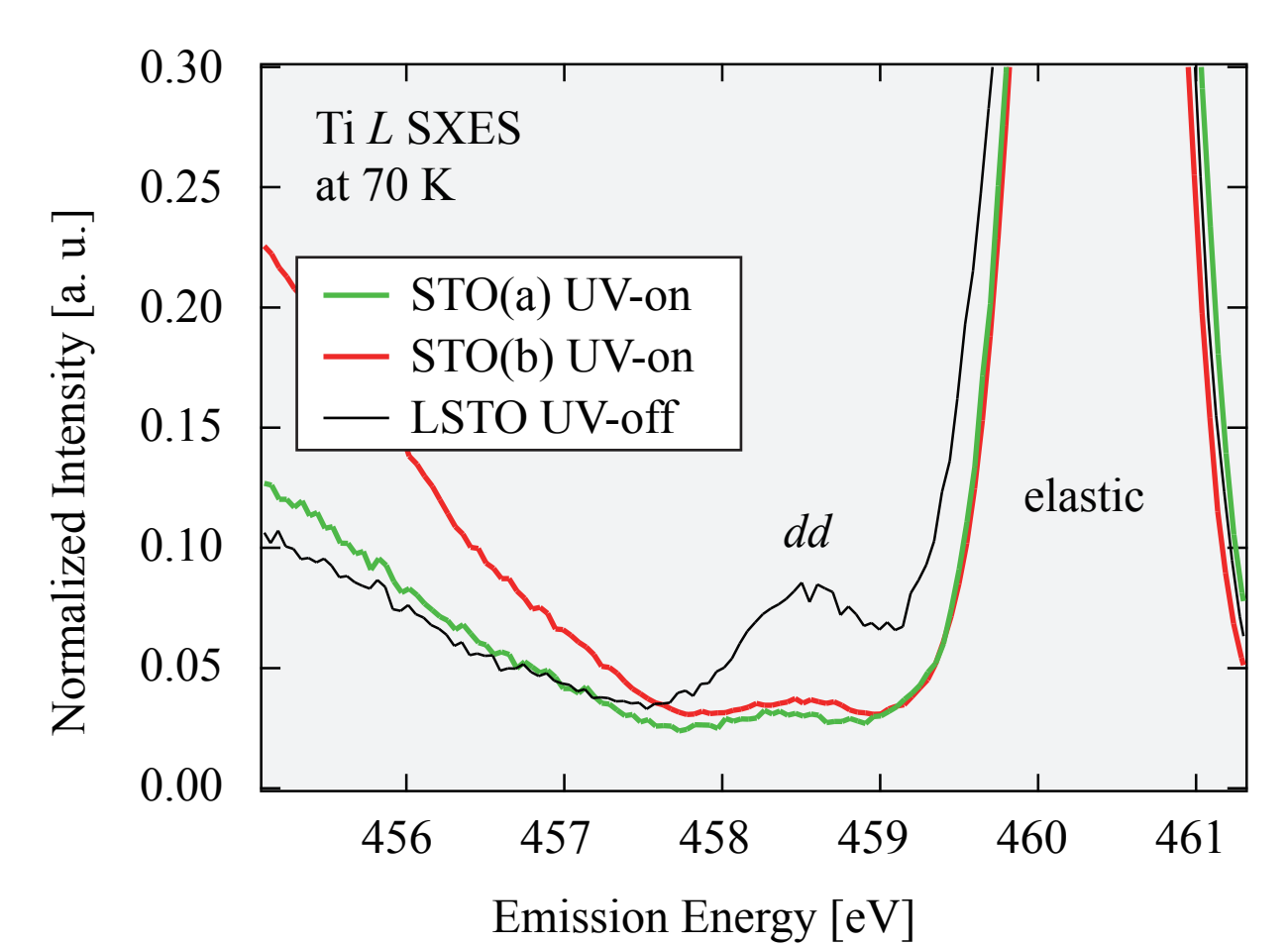


下図: G. Watanabe, 修士論文 (2011)



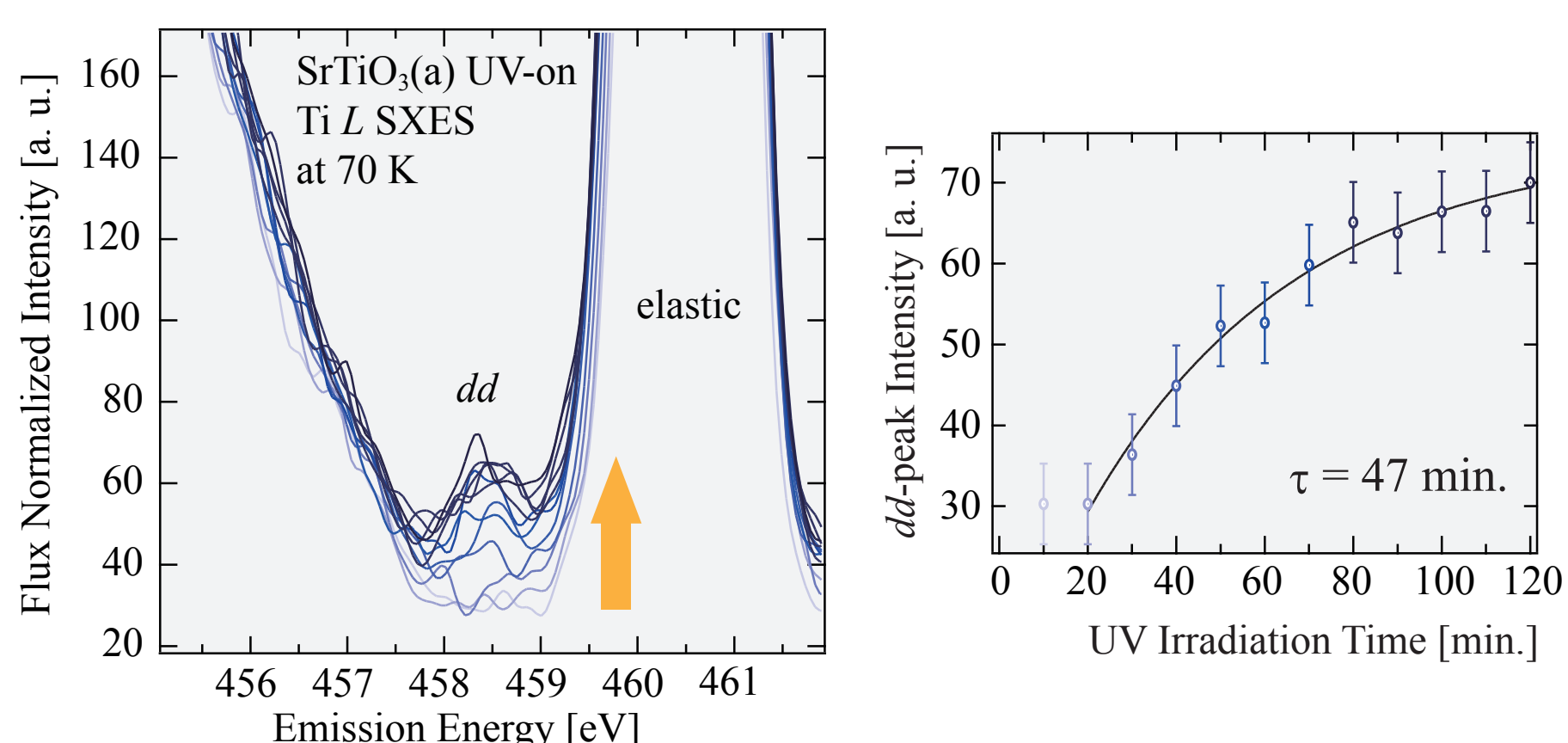
- d¹ 系の元素置換型 LSTO
- 蛍光成分 (α_{L1,2}, β₁) と励起光に依存するラマン成分
- e_g への共鳴に伴い弾性散乱直下に dd ピーク出現
- E_{dd} = 2.7 eV (10Dq に相当)

UV 照射下 STO Ti L SXES



- d⁰ 系の STO に UV 照射
→ dd ピーク出現
- ピーク位置はキャリアドープ系と同じ
- キャリアドープ系より強度が弱い

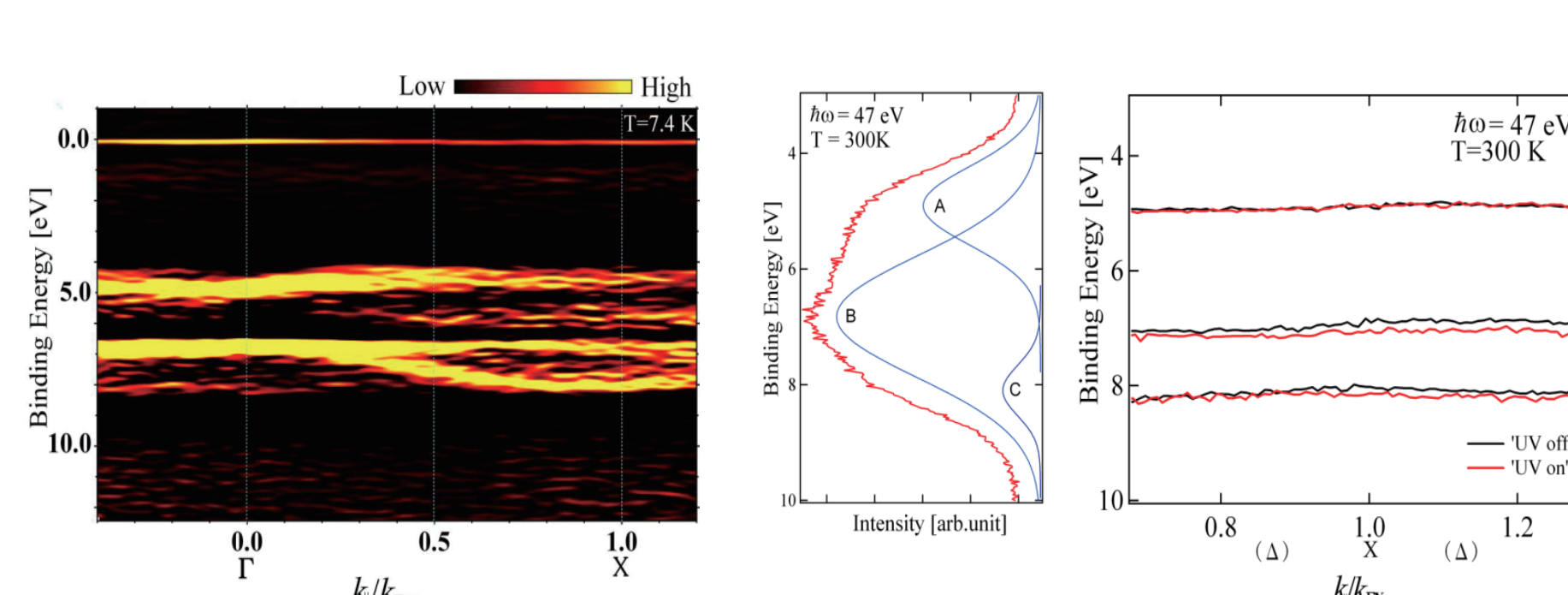
UV 照射下 dd ピークの時間変化



- UV 照射の時間経過に伴い dd ピークが出現
- dd 強度は時定数 τ = 47 min. で増加
- その後 dd ピークは UV-off でも存在 → 不可逆

表面構造との関係

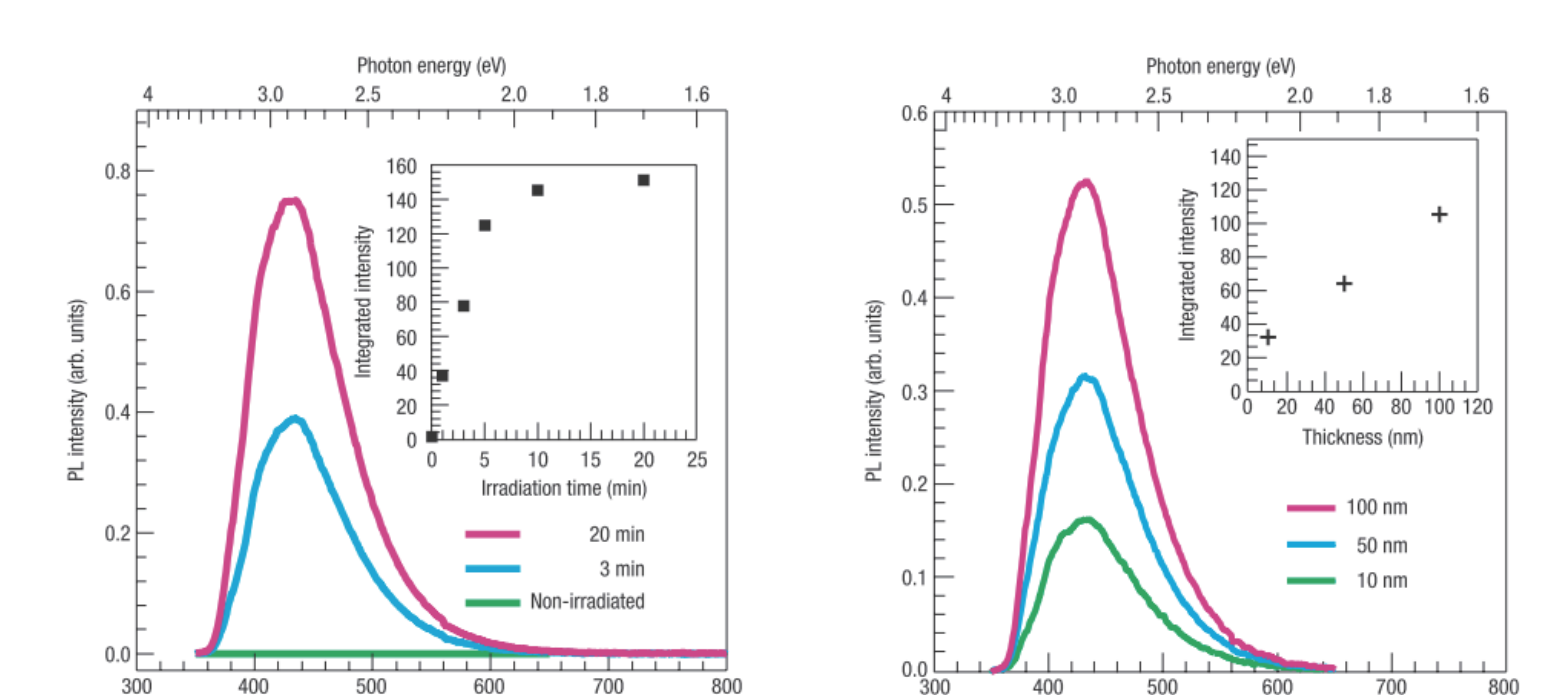
T. Takigawa, 24pPSA-10



- UV 照射下 ARPES 測定
- O 2p バンド (B, C) が高結合エネルギー側に不可逆なシフト [右図]
- UV が STO 表面の再構成を誘起

【先行研究】

D. Kan et al., Nature Mater. 4, 816(2005)



- UV 照射による発光強度の Ar⁺ スパッタの時間依存 [左図]
- スパッタ 10 分以降は飽和状態
- 可視発光は酸素欠損による伝導性が起因

Conclusion

- ❖ これまで見られなかった UV 照射に対する不可逆な dd ピークを観測
- ❖ SR と UV を同時照射することで表面に損傷が生じる → d¹ 電子状態を形成
- ❖ 可視発光現象は dd 励起との関係性がみられない → 発光は結晶自身の内因的な現象

電場印加によるキャリア注入下で XES 測定を行い

さらなる STO の物性理解をすすめる