

ナノスケールでキャリア制御された SrTiO₃ の発光機構の解明

Elucidation of the mechanism of the luminescence in the carrier-doped SrTiO₃ fabricated by the nanoscale technology

寺嶋孝仁¹、溝田裕久¹、坂倉周介¹、大橋浩史¹、朽尾達紀¹、

伊藤嘉昭¹、Aurel Mihai Vlaicu²、吉川英樹²、福島 整²

Hitoshi Yamaoka¹, Hirohisa Mizota², Shuusuke Sakakura¹, Hirofumi Oohashi¹, Tatsunori Tochio¹,

Yoshiaki Ito¹, Aurel Mihai Vlaicu², Hideki Yoshikawa², Sei Fukushima²

¹京大化研、²物材研はりまオフィス

¹ Institute of Chemical Research, Kyoto University,

²Harima Office, National Institute for Materials Science

電子ドーピングされた(Sr,La)TiO₃ の La L_{III} 吸収端付近での共鳴非弾性 X 線散乱測定 (RIXS) 、および蛍光吸収分光測定を行った。比較のため、SrTiO₃ と La₂O₃ に対しても測定を行い、ラマン散乱の領域で La の電子状態の違いが観測された。

We report the first RIXS experiment for (Sr,La)TiO₃ together with partial fluorescence yield (PFY) measurement performed at the SPring-8 BL15XU beamline by using a high-resolution double crystal spectrometer. The PFY spectrum gives the high-resolution XAS. The same experiment for La₂O₃ was also performed for a comparison. We measured La L α_1 and L α_2 in the RIXS as a function of incident photon energies. The results of the RIXS spectra of (Sr,La)TiO₃ are very different compared to La₂O₃ especially in the Raman region under the absorption edge.

目的と背景

SrTiO₃ は 3.2eV のバンドギャップを持つ間接遷移型の絶縁体であり、室温では紫外線で励起しても蛍光を示さないが、低温では励起された電子、正孔がそれぞれ自己束縛状態を形成し、その結合により 500nm 近傍で発光する。SrTiO₃ について Sr²⁺の一部を La³⁺で置換することにより電子ドーピングした SrTiO₃ において紫外線などを用いて励起することで、室温でも 430nm 近傍

で発光することを見出した。

本研究は、この電子ドーピングされた(Sr,La)TiO₃ における La と Ti の電荷および電子状態を、高分解能の発光分光を通して、従来の吸収分光よりもより精密に調べることを目的としている。遷移金属酸化物では d 軌道が不完全に充填された状態であり、電子遷移に対して電子相関の効果が出現すると考えられる。実験として、La と Ti の電荷と電子状態を正確に調べる。ここで

用いている測定法は、入射光のエネルギーがX線領域にあるため、本質的にバルク敏感な測定となり、同じく高エネルギーの入射光を利用した光電子分光と相補的な役割を果たすと期待されている。

実験

実験は、高分解能2結晶分光器を使って行われた。Fig. 1 に測定系の概略図を示す。分光結晶は、Ge(111)で、(+, +) 配置をとることにより分解能をあげている。

測定は、(Sr,La)TiO₃ のLa と Ti をターゲットとして、La の L_{III} と Ti の K 吸収端付近のエネルギーで行われた。まず、La L α 線の測定を行い、アナライザーをLa L α 線 (Ti K α_1 線) のピーク位置に合わせた状態で、入射エネルギー依存性の測定 (partial fluorescence yields, PFY) を行った。これにより高分解能の吸収スペクトルに相当するものが得られる。さらに、吸収端付近で、入射エネルギーを変えながら、La L α 線 (Ti K α_1 線) の測定を行った (Resonant Inelastic X-ray Scattering, RIXS)。特に、吸収端より下の入射エネルギーの領域では、Raman 散乱を測定することができ、これにより、価数や電子状態の情報を得ることができる。比較のために、La₂O₃ と SrTiO₃ に対しても、同様の測定を行った。

結果

Fig. 2 と Fig. 3 に測定結果を示す。Fig. 2 は

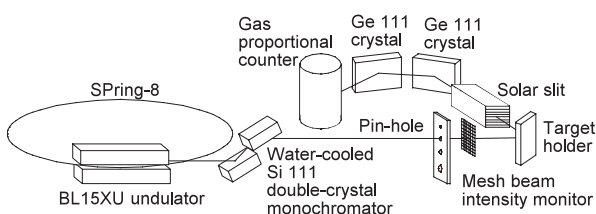


Fig.1 測定系の概略図

(Sr,La)TiO₃ と La₂O₃ に対する高分解能 PFY の測定結果である。La₂O₃ では、La は 3 価である。(Sr,La)TiO₃ においても、La は主に 3 価であることがわかるが、吸収端の立上りの所に La₂O₃ の La の電子状態とは異なることを示唆する shoulder が観測された。Fig. 3 は、(Sr,La)TiO₃ と La₂O₃ に対する RIXS スペクトルを示している。入射エネルギーに対して、ピーク位置が動かないものは通常の蛍光 (fluorescence) によるもので、比例して動くものは、ラマン散乱 (非弾性散乱) によるものとなる。吸収端のエネルギー (約 5482.7 eV) 付近から下の入射エネルギーで、Raman 散乱の成分が顕著に見えていることがわかる。吸収端より上では、入射エネルギーとともに蛍光のエネルギー位置がほぼ一定している。(Sr,La)TiO₃ と La₂O₃ とを比べた時、特に、吸収端から下のラマン散乱の領域で顕著な違いが見えている。

今後の課題

(Sr,La)TiO₃ に関しては、今後、光電子分光も行いながら、電子状態を議論していく。

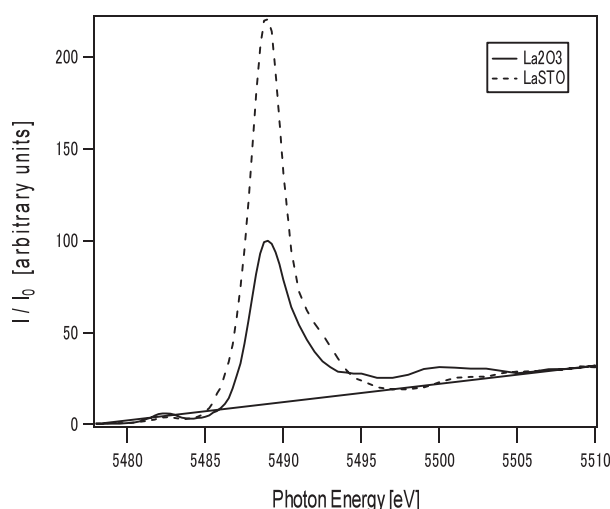


Fig.2 (Sr,La)TiO₃ と La₂O₃ に対する PFY の測定結果。

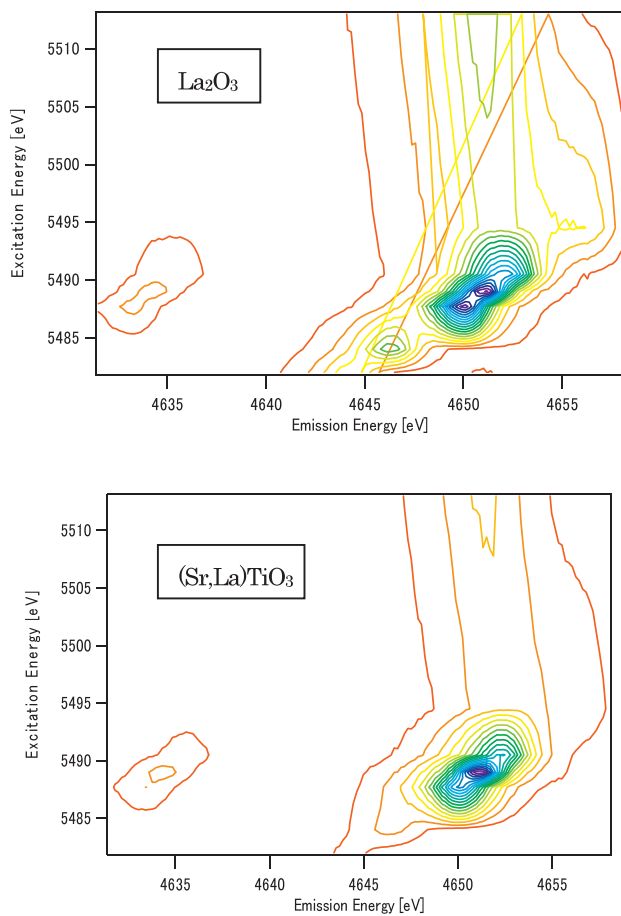


Fig.3 $(\text{Sr,Lu})\text{TiO}_3$ と La_2O_3 に対する RIXS の測定結果。

キーワード

ナノ光材料、遷移金属酸化物、共鳴非弾性 X 線散乱、価数揺動