

La_{0.05}Sr_{0.95}TiO₃ の X 線発光分光 X-Ray Emission Spectroscopy on La_{0.05}Sr_{0.95}TiO₃

相浦義弘^{1*}, 手塚泰久², 上出晴輝², 小澤健一³, 足立純一⁴, 間瀬一彦^{4,5}

¹産業技術総合研究所, 〒305-8568 つくば市梅園 1-1-1

²弘前大学, 〒036-8561 青森県弘前市文京町 3

³東京工業大学, 〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1

⁴物質構造科学研究所, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

⁵総研大(総合研究大学院大学), 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Yoshihiro Aiura^{1*}, Yasuhisa Tezuka², Haruki Kamide², Kenichi Ozawa³, Jun-ichi Adachi⁴ and

Kazuhiko Mase^{4,5}

¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan

²Hirosaki University, Hirosaki, Aomori 036-8561, Japan

³Tokyo Institute of Technology, Meguro, Tokyo 152-8551, Japan

⁴Institute of Materials Structure Science, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

⁵SOKENDAI (The Graduate University for Advanced Studies), Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

1 はじめに

近年、形式的に d 電子を持たないペロブスカイト型酸化物 SrTiO₃において、光照射や極性結晶との界面接合により表面近傍に電子を注入することにより、2 次元的な電子ガス/液体 (2DEG/L) 状態が現れることが報告されている。加えて、この特徴的な 2DEG/L を活用したデバイス開発が提唱されている。SrTiO₃の固体結晶内 (バルク) に電子をドープすることでも特徴的な金属状態が現れることは以前から良く知られている[1]。特徴的な金属状態は、注入した電子が伝導帯の底付近に入り、キャリアとして働くような単純なバンド描像としてとらえることが出来る。しかし、金属状態に加えてバンドギャップ中に分散を示さない局在状態 (in-gap state, IGS) も同時に示される。SrTiO₃に現れる IGS の起源に関しては、当初、バルクに本質的な状態ではなく表面固有の状態ではないかとの主張もなされた。その後、軟 X 線を用いた詳細な高分解能光電子分光により、IGS の起源は本質的なバルク固有の状態として出現するものと結論付けられている[2]。

X 線発光分光 (XES) スペクトルは、極めてバルク敏感な実験手法である。故に、IGS がバルク由来であるのならば、XES スペクトルにその痕跡が現れるものと期待される。樋口等の先駆的な XES 研究において、金属状態 (Ti 3d(t_{2g})) から Ti 3d(e_g)非占有状態に伴う明瞭な dd 励起構造が現れることを初めて報告した[3]。同時に、IGS に関してもその痕跡が示されたが、明瞭でないことに加え (光電子分光で示された IGS の結合エネルギー位置から予測される) 少々深い位置に現れている。

本研究の目的は、光電子分光で示された IGS の痕跡を X 線発光分光手法で現れるか否かを検証することである。

2 実験

本 X 線発光分光測定において、ベルヌーイ法で作製された、市販の SrTiO₃および La_{0.05}Sr_{0.95}TiO₃単結晶を用いた。

軟 X 線分光測定は、高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設(KEK PF) BL-16A にて行った。X 線発光 (XES)、X 線ラマン散乱 (XRS) スペクトルは、入射光に対して 90° の散乱角の配置で測定した。水平面内および垂直面内で直線偏光した放射光 (SR) を用い、水平面内に散乱される光を検出した。水平および垂直面内に偏光した SR を用いた配置を各々 polarized および depolarized 配置と呼ぶ。測定は、室温で行った。部分光子収率 (PPY) スペクトルは、励起エネルギーの関数として検出器内のすべての光子数を計数することによって測定した。PPY スペクトルは、蛍光だけでなく、弾性散乱および非弾性散乱も含まれる。同時に、全電子収量 (TEY) スペクトルを測定した。

2 次元検出器を固定することにより、XES の (絶対) エネルギーは励起エネルギーに依存せず決定することができた。KEK PF BL-13B において、1 次光と 2 次光を用いた Sr 3d の内殻光電子スペクトルを測定した。そのエネルギー差から SR の絶対値を厳密に決定した。更に、エネルギー補正を行った SR を用いて、Ti K 端近傍の X 線吸収 (XAS) (XAS) スペクトルを行った。BL-13B での (エネルギー補正した) XAS スペクトルを BL-16A で測定

した XAS と比較することにより、X 線発光スペクトルのエネルギー補正を行った。

3 結果および考察

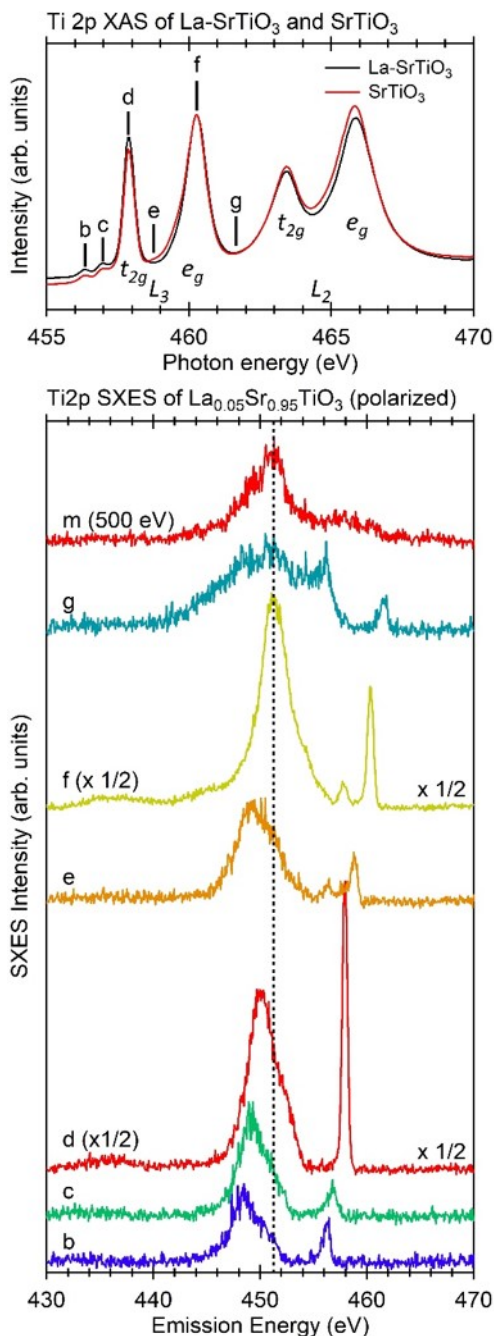


図1 上図: $\text{La}_{0.05}\text{Sr}_{0.95}\text{TiO}_3$ (黒線)および SrTiO_3 (赤線)の XAS スペクトル 下図: XAS スペクトルの b ~ g に示した光エネルギーで励起された $\text{La}_{0.05}\text{Sr}_{0.95}\text{TiO}_3$ の Ti 2p XES スペクトル。m は 500 eV の光エネルギーで測定した XES

図1の上側に $\text{La}_{0.05}\text{Sr}_{0.95}\text{TiO}_3$ および SrTiO_3 の Ti 2p 端近傍の XAS スペクトルを示す。両者において、本質的な変化は示されなかった。特に、各状態の幅やピーク位置に関しては、実験誤差内で一致してい

る。下図は、 $\text{La}_{0.05}\text{Sr}_{0.95}\text{TiO}_3$ の Ti 2p XES スペクトルである。Ti 2p 吸収から十分に離れた光エネルギー (m, $h\nu=500$ eV) で測定したスペクトル (赤色) は、Ti 3d→Ti 2p の緩和に伴う発光スペクトルで、価電子帯の Ti 3d の部分状態密度を表している。他の b~g で示したスペクトルは、XAS で示した特徴的な XAS の構造が現れる励起エネルギーで測定した Ti 2p XES スペクトルである。XES 測定は、polarized 配置で行っている。

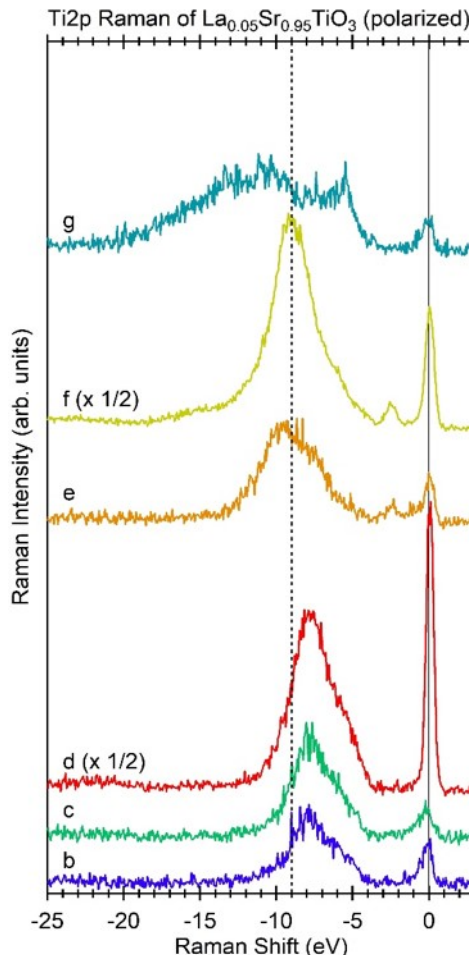


図2 弾性散乱からの相対放出エネルギーとして示した $\text{La}_{0.05}\text{Sr}_{0.95}\text{TiO}_3$ の Ti 3d→2p XES スペクトル

図2は、図1の Ti 2p XES スペクトルを弾性散乱の相対放出エネルギーとして現したスペクトルで、X 線ラマン散乱 (XRS) スペクトルと呼ばれる。このスペクトルは、光学遷移に対応する光学伝導度と比較される。この図からわかるように、Ti $L_3(e_g)$ 吸収端の付近で (f)、-2.3eV に特徴的な dd 励起が現れる。樋口等の XES 測定においても、この特徴的な-2.3 構造が報告されており、Ti t_{2g} 占有状態 (金属状態) から Ti e_g 非占有状態への遷移に伴う由来する dd 励起と結論されている[3]。我々の polarized 配置での XES および XRS スペクトルにおいて、IGS 由来の痕跡はほとんど示されなかった。

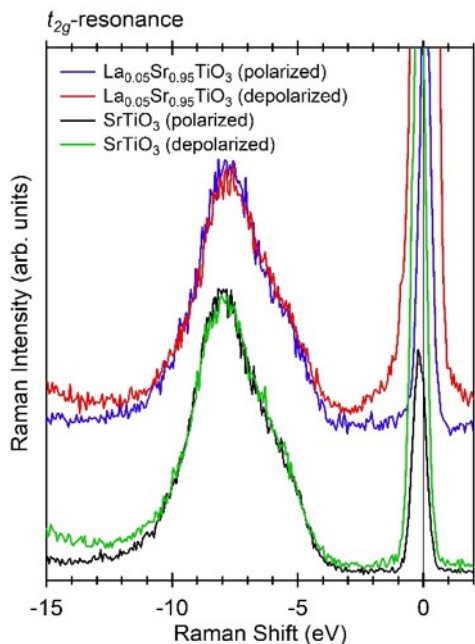


図3 Ti $L_3(t_{2g})$ 吸収端の XRS の偏光依存性 赤線および青線は、各々 $La_{0.05}Sr_{0.95}TiO_3$ の polarized 配置、depolarized 配置での XRS 黒線および緑線は、各々 $SrTiO_3$ の polarized 配置、depolarized 配置での XRS。-8 eV の特徴的な構造で各スペクトルを規格化

図3に $Ti L_3(t_{2g})$ 吸収端の XRS の偏光依存性を示す。 $SrTiO_3$ の XRS スペクトルの 0eV から約-3eV までのエネルギー領域においては、ギャップ内の金属状態や IGS 等の占有状態が存在しないので、何も構造が現れない。これに対して、 $La_{0.05}Sr_{0.95}TiO_3$ に関しては、弾性散乱ピークに裾を引くような形状となるが、IGS のみならず金属状態の遷移に伴う明瞭な dd 励起の構造は示されなかった。

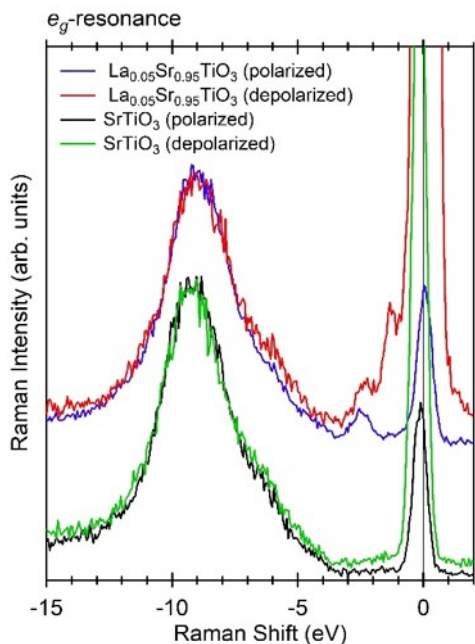


図4: $Ti L_3(t_{2g})$ 吸収端の XRS の偏光依存性

図4に $Ti L_3(e_g)$ 吸収端の XRS の偏光依存性を示す。polarized 配置で測定した $La_{0.05}Sr_{0.95}TiO_3$ の XRS スペクトル (青線) に関しては、従来の XES 結果と同様に[3]、-2.3 eV の構造が明瞭に示された。depolarized 配置で測定した XRS スペクトルでは (赤線)、-2.3 eV の相対強度が小さくなるとともに、-1.3eV 近傍に別の構造が現れる。このエネルギーは、光電子スペクトルで現れる IGS のエネルギーとほぼ同じである。今回新たに見つかった-1.3eV の構造は、IGS から E_F 直上の非占有状態への遷移に伴う dd 励起構造であると推察し、解析を進めている。

4 まとめ

我々の XES 測定において、 $SrTiO_3$ に電子を注入することにより現れる IGS の痕跡を見出すことに成功した。しかし、金属状態および IGS は同じ $Ti t_{2g}$ 軌道を起源とすると考えられるにもかかわらず[2]、その偏光特性が異なることが示された。dd 励起の偏光特性を理解が進めば、この系の電気特性を微視的解釈が進むものと期待される。

参考文献

- [1] Y. Aiura *et al.*, *Surf. Sci.* **515**, 61 (2002).
- [2] Y. Ishida *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 056401 (2008).
- [3] T. Higuchi *et al.*, *Phys. Rev. B* **60**, 7711 (1999).

* y.aiura@aist.go.jp