

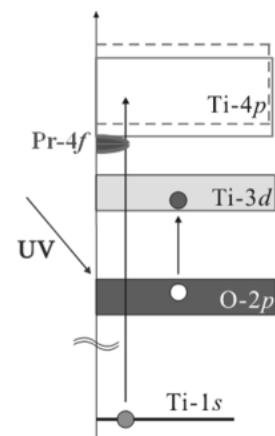
## ペロブスカイト型チタン酸化物の紫外線誘起 Ti 一次元振動

中島伸夫、出口将貴、圓山裕、石地耕太郎<sup>A</sup>、手塚泰久<sup>B</sup>、岩住俊明<sup>C</sup>、  
 広島大院理、<sup>A</sup>SAGA-LS、<sup>B</sup>弘前大院理工、<sup>C</sup>大阪府大院工、

ペロブスカイト型チタン酸化物の光誘起現象は誘電体分野における重要な話題の一つである<sup>[1,2]</sup>。量子常誘電相にある SrTiO<sub>3</sub> は、バンドギャップ (~3.2 eV) を超えるエネルギーをもった紫外線を照射することで強誘電転移することが知られており<sup>[3]</sup>、酸化物における強誘電性の発現機構に新たな洞察が加えられるものと期待されている。最近、X線吸収分光 (XAS) の結果から、紫外線照射によって体心位置にある Ti<sup>4+</sup> イオンが酸素八面体の中で一次元振動をしていることが明らかになった<sup>[4]</sup>。同様の結果が、室温で可視発光する実用蛍光体 ((Pr, Al)-doped SrTiO<sub>3</sub> [Pr-STO]) でも見出された<sup>[5,6]</sup>。また、ペロブスカイト型チタン酸化物の発光特性 (PL 特性) は、強度の差はあれ、スペクトル構造は類似している。このことから SrTiO<sub>3</sub> で起こっている一次元振動が、この系に共通の物理現象であり、紫外線吸収や強誘電性発現を担う重要な役割を果たしていると考えられる。

では、紫外線照射により引き起こされる一次元振動はどのような電子状態が反映されて、発光特性や強誘電性の発現に繋がっているのだろうか。そもそも、紫外線のエネルギー (波長) には依存しないのだろうか？ この疑問に答えるために、Pr-STO を用いて蛍光励起スペクトル (PLE) の測定と紫外線波長を分光した Ti K 吸収端 XAS の測定を行った。

その結果、右のエネルギー図に示されるような結論が得られた。Ti 4*p* バンドは 3*d* バンドよりも低結合エネルギー側にあり、ここが XAS の主吸収端になる。Ti 4*p* バンドは、紫外線照射により発生した価電子バンド内の正孔 ((O 2*p* 正孔) による引力ポテンシャルを受けて、高結合エネルギー側 (図では下) にシフトする。このとき、Pr-STO ではドーブした Pr 4*f* 準位が Ti 4*p* バンド直下に位置すれば、両者の混成は大きくなり明瞭な可視発光現象として観測されるようになると考えられる。また、O 2*p* から Ti 3*d* への双極子遷移における振動子強度を考えると、PLE スペクトルで見られた紫外線波長依存性が説明できる。詳細はシンポジウム当日に説明する。



紫外線照射下での Ti K 吸収過程の模式的なエネルギー図。

[1] S. Mochizuki *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **17**, 923 (2005). [2] D. Kan *et al.*, Nature Materials **4**, 816 (2005). [3] M. Takesada *et al.* J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 37 (2003); T. Hasegawa *et al.*, *ibid.* **72**, 42 (2003). [4] S. Nozawa, T. Iwazumi *et al.* Phys. Rev. B **72**, 121101(R) (2005). [5] M. Deguchi, N. Nakajima *et al.*, Phys. Rev. B **78**, 073103 (2008). [6] N. Nakajima *et al.*, J. Phys. Conf. Seri. **190**, 012083 (2009).