

## 異極像結晶 LiTaO<sub>3</sub> における UV 光による Ta *LX* 線スペクトルへの影響

### Contribution of the UV light to Ta *L* x-ray emission spectra in ferroelectric crystal, LiTaO<sub>3</sub>

大橋 浩史<sup>a</sup>, 坂倉 周介<sup>a</sup>, 溝田 裕久<sup>a</sup>, 朽尾 達紀<sup>a</sup>, 伊藤 嘉昭<sup>a</sup>  
ブライク アウレル ミハイ<sup>b</sup>, 吉川 英樹<sup>b</sup>, 中沢 弘基<sup>b</sup>, 福島 整<sup>c</sup>, 吉門 進三<sup>d</sup>  
. OOHASHI<sup>a</sup>, S. SAKAKURA<sup>a</sup>, H. MIZOTA<sup>a</sup>, T. TOCHIO<sup>a</sup>, Y. ITO<sup>a</sup>,  
A. M. VLAICU<sup>b</sup>, H. YOSHIKAWA<sup>b</sup>, H. NAKAZAWA<sup>b</sup>, S. FUKUSHIMA<sup>c</sup>, and S. YOSHIKADO<sup>d</sup>

<sup>a</sup> 京都大学化学研究所, <sup>b</sup> 物質・材料研究機構・はりまオフィス, <sup>c</sup> 物材機構・物質研究所,  
<sup>d</sup> 同志社大学工学部

<sup>a</sup> Institute for Chemical Research, Kyoto Univ., <sup>b</sup> National Institute of Material Science, Harima  
Office, <sup>c</sup> National Institute of Material Science, <sup>d</sup> Faculty of Engineering, Doshisha University

異極像結晶 LiTaO<sub>3</sub> の UV 光のオン・オフによる Ta*LX* 線輻射スペクトルの形状変化を高分解能 X  
線分光装置を用いて測定し Ta イオンの電子状態から検討した。

High-resolution X-ray fluorescence spectra of Ta *Lβ* lines for LiTaO<sub>3</sub> were measured by using the UV lamp  
on/off switch in order to clarify the electronic structures, especially the partial density of states of Ta ions in the  
valence band.

#### 緒言

強誘電体結晶 LiTaO<sub>3</sub> は、圧電材料に広く応用  
され、光学素子などへの応用にも期待されている。

最近、強誘電体結晶の温度変化に伴う X 線輻  
射が報告された (文献 1 ~ 3)。異極像結晶から  
の X 線発生については以下のように理解してい  
る; 低真空中に置かれた結晶にある種の雰  
囲気ガスが吸着すると熱励起状態にある結晶内  
のある振動モードと結合する。その際、荷電粒子  
は結晶の作るクーロンポテンシャルを越えるこ  
とによりプラズマ状態の形成を促し、ターゲッ

トに当たることにより X 線の発生を導く。

このように低真空中で、異極像結晶の熱励起  
による X 線の発生効率は、従来の電子銃を用い  
たものに比べて極めて高く、数十%にも達する。  
また、任意にターゲットを選択できるという利  
点があるので、軟 X 線源としても利用可能であ  
る。

この発生機構を明らかにすることは、新しい  
タイプの X 線源の開発に途を拓くものであり、  
今後のナノテクノロジー分野にも新しい研究領  
域や技術分野を開拓できるものと期待される。

この X 線発光は、低真空中に存在するガス分

子の吸着脱離が、結晶の温度可変による自発分極の急激な変化に追従できないために生じると考えている。本研究では、結晶表面の分子の吸着脱離を促進する目的で、UV 光照射を行ない、温度可変を行うことなく低真空中で光励起した試料に X 線を照射することにより X 線スペクトルが変化するかどうかを検討した。すなわち比較的強度が強く化学結合効果を表すスペクトルとして Ta  $L\beta_2$  輻射スペクトルを考えた。

LiTaO<sub>3</sub> 結晶の UV 光励起による電子状態の解明にあたっては、まず、価電子帯構造に対する Ta イオンの寄与を定量的に評価することを目指し、Ta の原子価殻( $N$  殻)電子を含む遷移である Ta  $L\beta$ 線に注目し、その高分解能分光測定を実施した。励起エネルギーを Coster-Kronig 遷移が生じないところで、固定し UV 光のオン・オフの変化から価電子帯の電子構造の解明を試みた。

## 実験

実験は SPring8 の高輝度・高分解能ミラーレス・アンジュレータライン(BL15XU)で実施した。励起光は、2 結晶 (Si(111)) 分光器で所定のエネルギーに単色化され、試料は Cngruent 法で育成し、その後分極処理した LiTaO<sub>3</sub> 単結晶を用いた。励起光のエネルギーは、Ta  $L_{2,3}$  吸収端間の 10030 eV とした。一方、試料からの特性 X 線は、ローランド半径 750mm のヨハン型結晶分光器に一次元湾曲 Si(220)結晶を装着し、測定した。また試料室及び分光器を含む全光学系内は、真空 ( $10^{-3}$ Torr) とした。

## 結果および考察

図 1 に LiTaO<sub>3</sub> について、UV 光オン・オフによる高分解能 Ta $L\beta$ 特性 X 線スペクトルを示す。一般的に、LiTaO<sub>3</sub> の Ta  $L\beta_2$ 線は、 $L_3$  副殻への遷移

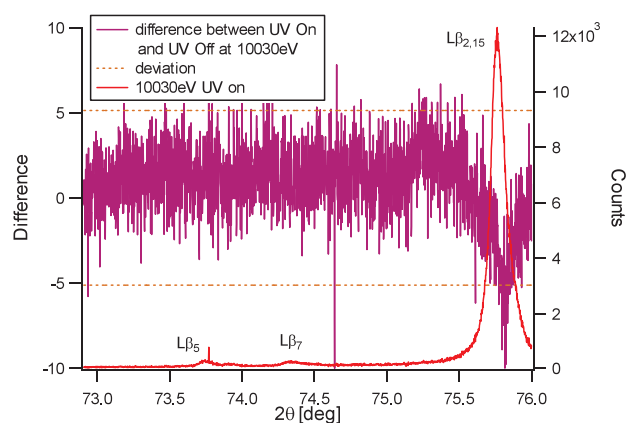


図 1. 励起エネルギー10030 eV での UV 光オン・オフによる Ta  $L\beta_{2,15,5,7}$  スペクトルとその差スペクトル

で励起エネルギーが  $L_2$  の結合エネルギー以上になると微細構造として  $L\beta_2$  スペクトル内に hidden サテライト構造を持つことが知られている。図の  $L\beta_{2,15}$  線の形状は、水銀ランプのオン・オフで変化しているのが、その差スペクトルから明かである。

価電子帯近傍の Ta-O 分子軌道は、Ta (6s, 5d)-O (2p)分子軌道を主成分とする遷移の寄与が大きいと考えられる。ここで Ta の 1 光子-多電子遷移を考えた場合、Ta 4d に加え Ta 5d 又は 6s 軌道上にも空孔が生じる。さらに価電子帯に混成する Ta5d 軌道の占有率も変化する。すなわち、 $L\beta_{2,15}$  線のプロファイルにも影響する。選択励起と水銀ランプによる荷電子帯励起は異なるプロセスであるので、それが  $L\beta_{2,15}$  線の分子スペクトルの形状の違いに現れており、価電子帯への Ta5d 準位の混成が大きいものと考えられる。すなわち、Ta5d 電子が局在することで、この電子がある閾値以上のエネルギーをもらうことにより結合軌道に励起され緩和による発光現象が起こるものと思われる。この発光のエネルギー値がわかっているなので、X 線スペクトルの形状から分子軌道計算に基づいて電子状態を解明する。価電子帯への Ta5d 準位の混成が大きいものと考えられ

る。すなわち、Ta5d 電子が局在することにより、この電子がある閾値以上のエネルギーをもらうことにより結合軌道に励起され緩和により結晶表面での分子の吸着・脱離が誘引されるものと思われる。

## 今後の課題

選択励起による X 線発光分光測定を行い、結晶の熱励起に伴う精密な形状変化から X 線の発生機構に関して価電子帯構造に対する Ta イオンの寄与を詳細に検討する。

## 参考文献

- 1) J.D.Brownridge, Nature, **358**, 287 (1992)
- 2) S. Fukao, Y. Ito, and S. Yoshikado, Key Engineering Materials, **248**, 23 (2003)
- 3) S. Fukao, Y. Nakanishi, Y. Ito, and S. Yoshikado, Key Engineering Materials, **269**, 31 (2004)

## キーワード

- ・異極像結晶  $\text{LiTaO}_3$
- ・高分解能蛍光 X 線分析

試料に X 線を照射し、発生する特性 X 線を分析する方法。特性 X 線のピークの形状を、エネルギー分解能を細かくし、高精度で求めることで、単なる元素分析にとどまらず、元素が置かれている環境、すなわち化学状態分析が可能となる。