

ナノスケール制御された Ti^{3+} 含有酸化物発光体の発光機構の解明
**Elucidation of the mechanism of the luminescence in the oxides containing
 Ti^{3+} fabricated by the nanoscale technology**

寺嶋 孝仁^a, 神田 良子^a, 坂倉 周介^a, 大橋 浩史^a, 朽尾 達紀^a, 伊藤 嘉昭^a,

ブライク アウレル ミハイ^c, 福島 整^c

T. TERASHIMA^a, R. KANDA^a, S. SAKAKURA^a, H. OOHASHI^a, T. TOCHIO^a,

Y. ITO^a, A. M. VLAICU^b, and S. FUKUSHIMA^b

^a 京都大学化学研究所, ^b 物質・材料研究機構

^a Institute for Chemical Research, Kyoto Univ., ^b National Institute of Material Science

SrTiO_3 単結晶等に対するイオンビーム照射による酸素イオンの叩出しを一種の還元法として作製した Ti^{3+} を含むペロブスカイト型酸化物において、電子線や紫外線で励起することにより観測される青色領域での発光機構を高分解能 1 結晶分光法により Ti イオンの電子状態から検討した。

High-resolution X-ray fluorescence spectra of Ti $K\beta$ lines for the oxygen-deficient SrTiO_3 prepared by the Ar^+ ion beam irradiation were measured in order to clarify the mechanism of the luminescence in the blue region dominated by the electronic state of Ti^{3+} .

緒言

遷移金属を発光中心として可視領域で発光する酸化物蛍光体としては、 Cr^{3+} を含むルビー、 Ti^{3+} を含むチタンサファイヤなどが有名である。最近、 SrTiO_3 単結晶等に対するイオンビーム打ち込みにより酸素イオンの叩出しを一種の還元法として行い、 Ti^{3+} 等の形成を行うことがなされている。このような処理を行った Ti^{3+} を含むペロブスカイト型やスピネル型酸化物において、電子線や紫外線を用いて励起することにより青色領域で発光が起こることが新たに発見された。

この発光は、イオン打ち込みやエピタキシャ

ル成長等で形成された数～数十 nm の領域層で発現するものである事が実験的にわかっている。この発光機構を明らかにすることは、ナノスケールで制御された青色発光体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。

ところで、この発光のメカニズムとしては、還元された Ti の存在が必要であることから Ti 3d 電子 1 個が何らかの関与をしている可能性が高いと考えられる。したがって、この Ti 3d 電子と O (酸素) 2p 電子との相互作用を調べる

必要がある。

オフラインの高分解能2結晶分光器を用いた様々なTi酸化物の $K\beta_{1,3}$ および $K\beta_{2,5}$ の測定を行い、その化学状態判別の有用性の確認とスペクトル変化の起因について検討した(文献1)。特に、 $K\beta$ 線は内殻準位変化による酸化状態の解明だけでなく、 $K\beta_{2,5}$ による荷電子帯の状態に関する情報も得られる。それゆえTi $K\beta_{2,5}$ 放射スペクトルにおいて、Ti M殻におけるスーパーCoster-Kronig遷移を利用した実験を実施することでTiの電子状態に関する有用な知見が得られる。SrTiO₃結晶の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Tiイオンの寄与を定量的に評価することを目指し、Tiの荷電子を含むM殻電子の遷移であるTi $K\beta$ 線に注目し、その高分解能分光測定を実施した。励起エネルギーを吸収端近傍で大きく変化させることで、スーパーCoster-Kronig遷移を生じさせ、その変化から価電子帯の電子構造を解析することを試みた。

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Arスパッター済SrTiO₃の粉末成形体を用いた。励起光のエネルギーは、Ti K吸収端近傍の2点4991, 5130 eVとし、 $K+M_{4,5}$, $K+M_1$ の各2電子励起が可能なエネルギー閾値に対応させた。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SrTiO₃について、高分解能Ti $K\beta$ 特性X線スペクトルの励起光エネルギー依存性を示す。一般的に、Ti酸化物のTi $K\beta$ 線は、4930 eV付近のダイアグラム $K\beta_{1,3}$ 線に加えて、4945 eVと4965 eV付近に弱いサテライト構造を持つことが知られている。これらは $K\beta''$ 線と $K\beta_{2,5}$ 線と呼ばれているが、その起源は価電子帯近傍のTi-O分子軌道に帰属され、前者はTi(4s, 4p)-O(2s)、後者はTi(4s, 4p)-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。図の $K\beta_{2,5}$ 線と $K\beta''$ 線の形状は、水銀ランプのオン/オフで、またスーパーCoster-Kronig遷移により変化している。

ところで、[1s3d]のシェイク過程による確率は、突然近似に基づいた計算によると、上記の2つの励起エネルギーでは、約7.4%でほぼ飽和した値となる。また、[1s3p]のシェイク過程の確率は、約6.5%となり、5130 eVのあたりでは、シェイク過程の寄与は、約14%である。したがって、Tiの1光子-多電子遷移を考えた場合、Ti 1sに加えTi 3s又は3p軌道上にも空孔が生じる。さらに3s(or 3p)-3d3dのsuper Coster-Kronig遷移がTi M_1 と $M_{2,3}$ のエネルギー閾値で出現し、価電子帯に混成するTi 3d軌道の占有率も変化する。すなわち、 $K\beta_{2,5}$ 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

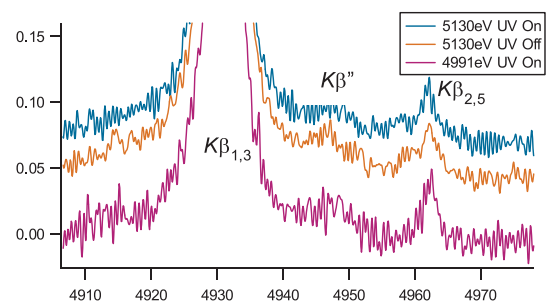


Fig.1 Excitation photon energy dependence of high resolution Ti $K\beta$ diagram lines

るプロセスであるので、それが $K\beta_{2,5}$ 線と $K\beta''$ 線など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 Ti 3d 準位の混成が大きいものと考えられる。すなわち、Ti 3d 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。

今後の課題

選択励起による X 線発光分光測定を行い、精密な形状変化からナノスケール制御された Ti^{3+} 含有酸化物発光体の発光機構に関して価電子帯構造に対する Ti イオンの寄与と多電子遷移過程の寄与を詳細に検討する。

参考文献

- [1] 朽尾達紀, 大橋浩史, 伊藤嘉昭, M.A.Vlaicu, 福島整, 藤井達生, 山下満, 日本物理学会第 59 回年次大会(口頭発表).

キーワード

・ $SrTiO_3$

ペロブスカイト型構造を持つ立方晶系の結晶。酸化物薄膜成長用の基板材料として広く用いられている。量子常誘電性を持ち、低温で $\sim 10^4$ に達する大きな誘電率を示す。

・ 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