

## 室温青色発光を示す SrTiO<sub>3</sub> における格子ゆがみ検出

### Structural distortion of SrTiO<sub>3</sub>, which shows blue luminescence at room temperature

菅 大介<sup>a</sup>、増野敦信<sup>a</sup>、島川祐一<sup>a</sup>、隅谷和嗣<sup>b</sup>、坂田修身<sup>b</sup>、木村 滋<sup>b</sup>

Daisuke Kan<sup>a</sup>, Atsunobu Masuno<sup>a</sup>, Yuichi Shimakawa<sup>a</sup>, Kazushi Sumitani<sup>b</sup>, Osami Sakata<sup>b</sup>, Shigeru Kimura<sup>b</sup>

<sup>a</sup>京都大学化学研究所、<sup>b</sup>高輝度光科学研究センター

<sup>a</sup>Institute for Chemical Research, Kyoto University, <sup>b</sup>JASRI

Ar イオンを照射した SrTiO<sub>3</sub>(001)結晶における格子歪みを SrTiO<sub>3</sub> (114) Bragg 反射近傍の X 線逆格子マッピングから評価した。Ar イオンを照射した試料では SrTiO<sub>3</sub> の Bragg 反射に加えて、c 軸方向の伸張に対応する散乱が観測された。この散乱は Ar イオン照射を行わない場合には観測されなかったことから、c 軸方向の伸張は Ar イオンの照射による酸素欠損層に由来していることがわかった。

We have investigated structural distortions of Ar<sup>+</sup>-irradiated SrTiO<sub>3</sub> single crystals by measuring x-ray reciprocal mapping around (114) SrTiO<sub>3</sub> Bragg reflection. The reciprocal mapping from the Ar<sup>+</sup>-irradiated SrTiO<sub>3</sub> showed additional diffuse scattering along the (001) direction, while the scattering was not observed for the non-irradiated crystal. Therefore the observed additional scattering originated from oxygen-deficient region, which was introduced during the Ar<sup>+</sup>-irradiation.

#### 背景と研究目的

ペロブスカイト型遷移金属酸化物は基礎固体物性、応用の面から多くの注目を集めている材料である。その中でも SrTiO<sub>3</sub> (STO)は量子常誘電性、光誘起巨大誘電率変化、等の興味深い物性を示すだけでなく、巨大磁気抵抗効果を示すマンガン酸化物(La,Sr)MnO<sub>3</sub>、銅酸化物高温超伝導体 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 等の遷移金属酸化物薄膜の基板として広く使用されており非常に重要な物質である。

我々は最近 Ar イオンビームを照射したペロブスカイト型 STO において 430 nm を中心

とした青色のフォトルミネセンスが現れることを見いだした。さらに同様の 430 nm を中心とするフォトルミネセンスは酸素欠損を有する STO エピタキシャル薄膜からも観測された。このことから Ar イオンを照射した STO においては表面層に酸素欠損した STO が形成され、その結果 430 nm を中心とした青色発光が観測されたと考えている。[1]

しかしながら Ar イオンを照射した STO においては酸素欠損層形成の直接的な証拠は得られていなかった。Ar イオンの照射により酸素欠損層が形成されるならば、それに伴う格

格子歪みが生じ非照射領域とは異なる構造プロファイルが検出できるはずである。そこで逆格子マッピングから Ar イオンを照射した STO における格子歪みの検出を試みた。

## 実験

測定は BL13XU で行い、入射エネルギーは 11.9 KeV とし、STO (114) Bragg 反射付近において逆格子マッピングを行った。試料には Ar イオンを照射していない STO (001)単結晶と Ar イオンを照射した STO (001)及び酸素欠損を有する STO エピタキシャル薄膜を用いた。Ar イオン照射では加速電圧を 500 V とし照射時間は 10 分とした。薄膜作製には PLD 法を用い、基板温度は 770°C、酸素分圧は  $2 \times 10^{-6}$ Torr とし、膜厚は 20 nm である。また試料表面の AFM 像からは、イオン照射していない STO ならびに酸素欠損を有する STO 薄膜では STO の 1 ユニットセルの高さ( $\sim 0.4$  nm)に対応する step and terrace 構造が観測された。Ar イオン照射した STO においては最大高低差が $\sim 2$  nm 程度であった。

## 結果、および、考察

図 1(a)-(c)に逆格子マッピングの測定結果を示す。まず Ar イオンを照射していない STO 単結晶からは(114) Bragg 反射のみが観測された(図 1 (a))。Bragg 反射の上下に見える散乱は CTR (Crystal Truncation Rod)散乱である。この散乱は表面の 2 次元性に由来するものであり、AFM 像から観測された step and terrace 構造とも矛盾しない。

また酸素欠損を有する薄膜(図 1 (b))では STO (114) Bragg 反射に加えて、薄膜からの散乱がブラック反射の下部に観測された。薄膜

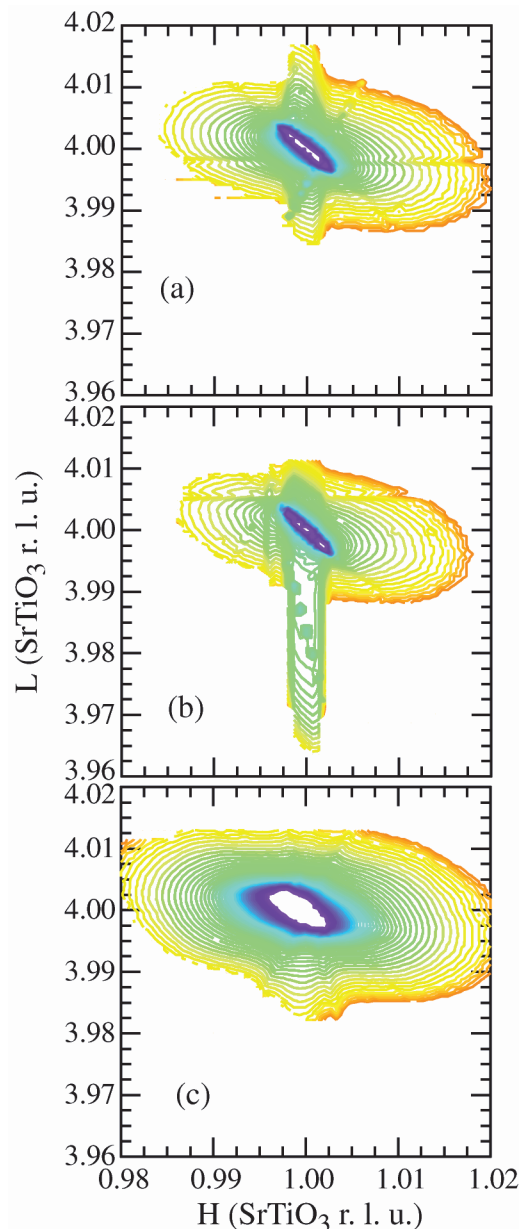


Fig.1 X-ray reciprocal mappings around STO (114). (a) Non-irradiated STO crystal. (b) Oxygen-deficient STO epitaxial thin films. (c) Ar<sup>+</sup>-irradiated STO crystal.

面内の格子定数は基板の格子定数と一致しているが、*c* 軸方向については酸素欠損が導入されたことに依って伸張していることがわかる。

このことから Ar イオンの照射により酸素欠損層が形成される場合には *c* 軸長の伸張に対応する散乱が観測されるはずである。実際 Ar イオン照射した結晶からは STO (114) Bragg 反射に加えて、余分の散乱が Bragg 反

射の下にのみ観測された (図 1 (c))。この散乱は Bragg 反射の上側では観測されず、AFM 像からも試料表面にはラフネスが生じていることが確認できていることから、観測された散乱は CTR 散乱に由来するものではないことがわかる。よってこの散乱は Ar イオンの照射により形成された表面層に由来しており、酸素欠損が導入された結果生じた為に  $c$  軸方向に格子が伸張されていると理解できる。また Ar イオンを照射して STO に酸素欠損を導入した場合にも、酸素欠損層の面内の格子定数は Ar イオンを照射していない領域と一致していた。この状況は酸素欠損を有する STO 薄膜の状況と酷似している。

### 今後の課題

Ar イオンを照射した STO において酸素欠損層の格子定数が伸張していることがわかった。また Ar イオンを照射して酸素欠損を導入した場合には、深さ方向 ( $c$  軸方向) に対して酸素欠損量の分布があると考えられる。深さ方向の格子定数の分布を評価することで酸素欠損量の深さ方向に対する分布を評価する。

### 参考文献

- [1] D. Kan, *et. al*, Nature Materials **4**, 816 (2005).