

室温青色発光を示す Ar イオンを照射した SrTiO₃ の 深さ方向歪みプロファイルの測定

Structural analysis of the Ar-irradiated SrTiO₃ showing room-temperature blue-luminescence

菅大 介^a、島川祐一^a、坂田修身^b、木村 滋^b

Daisuke Kan^a, Yuichi Shimakawa^a, Osami Sakata^b, Shigeru Kimura^b

^a京都大学化学研究所、^b高輝度光科学研究センター

^aInstitute for Chemical Research, Kyoto University, ^bJASRI

Ar イオンを照射したチタン酸ストロンチウム (SrTiO₃; STO) おける構造変化を逆格子マッピング及び CTR 散乱から調べた。まず Ar イオン照射を施した STO における STO (114) 逆格子マッピングからは (001) 方向への格子伸張に対応する余分の強度が観測された。また STO (002) Bragg 反射近傍での CTR を測定したところ Ar イオン照射を施した STO からは非対称な CTR 曲線が得られた。この非対称な CTR 曲線は非常に薄い 2-3 nm の領域の変化を反映したものであることがモデル計算から判明した。

Structural changes in Ar-irradiated SrTiO₃ (STO) crystals have been investigated by reciprocal space mapping and CTR scatterings. STO (114) reciprocal space mappings reveal that the Ar-irradiated STO crystal has a layer of which lattice parameter is elongated along (001) direction. Ar-irradiated STO shows asymmetric CTR curve around STO (002) Bragg reflection. This indicates that Ar-irradiated STO crystals have thin surface layer with the thickness of ~3 nm, which might be resulted from the sputtering effect during the Ar-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。その中でも特に SrTiO₃(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)MnO₃、銅酸化物高温超伝導体 YBa₂Cu₃O_y 等の遷移金属酸化物薄膜の基板として広く使用されている非常に重要な物質である。

我々は Ar イオンを照射したペロブスカイ

ト型 STO において室温で 430 nm を中心とした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が酸素欠損を有する 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 イオン照射した STO においては Ar イオン照射された表面層に酸素欠損が導入され、その結果 430 nm を中心とした青色発光が観測されたと理解できる¹⁾。

しかしながら Ar イオン照射 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と期待できる。そこで逆格子マッピング及び CTR(Crystal Truncation Rod) 散乱から Ar イオン照射した STO における照射領域の構造評価を試みた。

実験

測定は BL13XU で行い、入射エネルギーは 11.9 KeV とした。STO (114) Bragg 反射付近において逆格子マッピング測定及び STO(002)Bragg 反射近傍での CTR 散乱から Ar イオン照射領域における構造変化を調べた。試料には Ar イオンを照射していない STO (001) 単結晶と Ar イオン照射を施した STO (001) 単結晶を用いた。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。また試料表面の AFM 像からは、イオン照射していない STO 単結晶では STO の 1 ユニットのセルの高さ (~ 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 ~ 2 nm 程度であった。

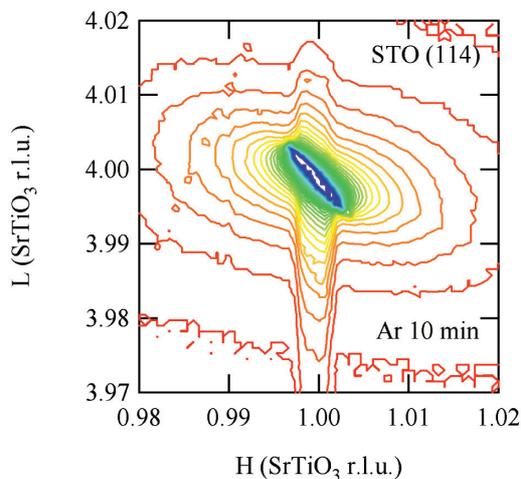


Fig. 1 Semilogarithmic STO (114) reciprocal space mapping of Ar⁺-irradiated STO

結果、および、考察

Fig. 1 には Ar イオン照射した STO(001) 単結晶における (114) 逆格子マッピングを示す。STO(114) ブラッグ反射に加えて、(001) 方向の L の小さいところに余分の強度が観測された。この余分の強度は Ar イオンを照射していない STO(001) 単結晶では観測されなかった。このことから、Ar イオン照射した STO の表面層は (001) 方向に伸張しており、その一方で面内方向の格子定数はバルクの STO の格子定数と一致していることを示している。

そこでより詳細に (001) 方向における構造プロファイルを評価する為に、STO(002) ブラッグ反射周辺にて (00L) 方向に沿って ω スキャンを行うことで、CTR 曲線を求めた。結果を Fig. 2 に示す。非照射 STO からはほぼ対称な CTR 曲線が得られた。Ar イオン照射した STO においては非対称な CTR 曲線が明瞭に観測され、さらに振動構造が観測された。この振動構造は Ar イオン照射時間を変化させた試料においても全く同じように観測された。予備的な解析からは、この振動構造は非常に薄い 2-3 nm の領域の変化を反映したも

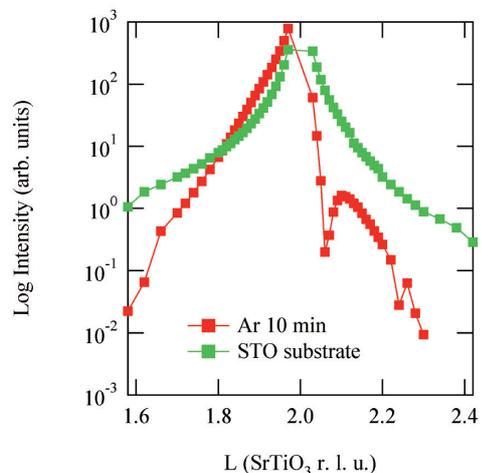


Fig. 2 CTR curve of the non-irradiated STO single crystal and Ar⁺-irradiated STO crystal.

のであることが示唆された。このことから Ar イオン照射した STO における非対称な CTR 曲線は、Ar イオン照射時におけるスパッタ効果によって形成される最表面層を反映していると考えられる。このことから酸素欠損層に由来する散乱強度はより Bragg 反射近傍に現れていることを示唆している。酸素欠損層のより詳細な構造に関しては現在解析を行っているところである。

今後の課題

酸素欠損層の構造を再現するモデルを構築し、Ar イオン照射時間と酸素欠損層の厚さの関係を明らかにする。

参考文献

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