SrTiO3単結晶の光誘起 ESR

赤塚信之、秋元郁子、神野賢一 和歌山大学大学院システム工学研究科

Photo-induced change in ESR spectra of SrTiO₃ single crystal

Nobuyuki AKATSUKA , Ikuko AKIMOTO , Ken-ichi KAN'NO

Faculty of Systems Engineering, Wakayama University

Abstract

Photo-induced change in ESR spectra of $SrTiO_3$ single crystal has been studied at 77K. The ESR spectra obtained without UV-irradiation are attributed to Fe^{3+} residual impurity ions substituting for Ti^{4+} ions. By UV-irradiation, the spectra due to Fe^{3+} disappear, but a complex spectrum due to trapped hole centers consisting of two adjacent oxygen atoms in an octahedron around a Ti site (O_2^{3-}) is obtained. It is likely that counterpart electrons promoted by absorption of UV photons are trapped by Fe^{3+} to result in diamagnetic Fe^{2+} centers.

1. 序論

量子常誘電体として知られている SrTiO3 (以下 STO)を低温において紫外光照射する と誘電率が巨大上昇する現象(光誘起巨大誘 電応答)が見出され[1]、その機構に関心が寄 せられている。STO には紫外光励起によって 可視領域に大きくストークスシフトしたブロ ードな発光が観測され、その発光寿命はサブ マイクロ秒からミリ秒に亘る非指数関数的減 衰を示すことも報告されている[2]。この事は 帯間励起によって作られた電子と正孔が様々 な距離に離れて局在化し、低温域ではそれら がトンネル再結合過程を経て発光している事 を示唆している。しかし、光励起によって生 じた STO 中のこのような局在電子中心や局 在正孔中心、さらには再結合によって作られ た発光中心の構造は未解明である。

通常、STO には遷移金属などの残留不純物 が含まれており、これらが Ti⁴⁺イオンを置換 しているため、電荷補償の酸素空格子が不純 物イオンの近傍に存在することが報告されて いる[3]。これらの不純物や格子欠陥の存在は 光励起で作られた電子や正孔に対する捕獲中 心として作用するため、種々の物性に少なか らず影響を与えるものと推定される。これら の不純物中心の役割を同定し、局在状態の具 体的な構造を明らかにするためには、ESR や ODMR(光検出磁気共鳴)が有効であろうと考 えられる。以下では 77K における ESR 測定 の結果と光照射効果について報告する。

2. 実験方法

測定には、中住結晶ラボラトリーから購入 した(100)面の STO 単結晶を1×1×0.5[mm³] に切り出して使用した。実験には X バンド CW-ESR (JES-FE3XG; JEOL 製)を用い、 マイクロ波強度を 0.1mW に設定して測定を 行った。光源として 500W 高圧水銀灯 (365nm)を用いた。

3. 実験結果と考察

図1に光照射前後のスペクトル(a)と(c)を光 照射下でのスペクトル(b)と比較して示す。光 照射前のスペクトル((a)矢印)は光照射時に は消滅し、代わってg~2近傍に新たな信号が



図 1 光照射前後における ESR スペクトルの比 較。H//<100>,77K,光源: 500W Hglamp(365nm)

現れる。また遮光後には光照射前のスペクト ル((c)矢印)が再現された。

3.1 光照射前のスペクトル

図 2 に、77K における(100)平面内の光照射 前の ESR スペクトルの角度変化を示す。これ らのスペクトルは以下で述べるように Ti サ イトを置換した Fe³⁺イオンに起因する(A)(B) 二種類の不純物中心によるものである[4]。

2500G~4000Gの間で角度変化するスペク トル(A)は、立方対称中で生じる弱結晶場由来 の Fe³⁺のスペクトルである。Fe³⁺は、最外殻 電子配置は(3d)⁵であり、S=5/2 である。合成 軌道角運動量 L=0 のため、g 値は異方性を持 たないが、電子間相互作用による零磁場初期 分裂に由来する異方性が現れる。式(1)に示し た Fe³⁺における弱結合場のスピンハミルトニ アン

$$\widetilde{\mathbf{H}} = g \boldsymbol{\beta} \mathbf{H} \bullet \mathbf{S} + \frac{a}{6} \left(S_{x'}^{4} + S_{y'}^{4} + S_{z'}^{4} \right) + D \mathbf{S}_{z}^{2} \cdots (1)$$



図 2 STO の 77K における、光照射前の ESR スペクトルの(100)平面内における角度変化



図 3 2500~4000G における ESR 共鳴磁場の角度 変化。曲線は立方対称中におけるスピンハミルトニ アン (式(1)) によるフィッティング結果を示した。

によって、共鳴磁場に対するフィッティング を試みた。ここで、式(1)の第一項は電子 Zeeman 項、第二項は立方対称中における初 期分裂項、第三項は正方対称中における初期 分裂項である。本来ならば立方対称中であれ



図 4 77K の(001)平面内における光照射時の スペクトルの角度変化

ば第三項を導入する必要は無いが、STO 結晶 は 110K 以下で生じる構造相転移により、立 方晶から正方晶になる事が知られており、本 来の立方対称をわずかに低下させているので、 第三項を導入した。

フィッティングの結果を図3に示した。全体的に角度変化の特徴はほぼ再現されているが、Ms=1/2⇔-1/2間の遷移(図3の▼)に認められるわずかな異方性は再現できていない。この遷移については本来ならば電子のゼーマン項(式(1)の第一項)のみで表されるので、スペクトルは異方性をもたないはずであるが、対称性を低下させる何らかの要因によってわずかな異方性が生じているではないかと思われる。

1000~3000G の間で角度変化するスペク トル(B)は、<100>軸対称の強い異方性を示す。 このスペクトルは Fe³⁺と STO 結晶の正八面 体上に存在する酸素空格子によって形成され



図 5 77Kの(001)平面内における光照射時のスペクトルにおける g 値の角度変化とフィッティング曲線

る強結晶場に由来する。強結晶場により、3d 軌道は結晶場分裂を起こし、S=1/2 となる。g 値を計算すると、主値と主軸の向きは、それ ぞれ g $_{\prime\prime}$ =2.047 <100>、 g_{\perp} =5.836 <010>とな る。Fe³⁺が酸素空格子に向いた方向に主軸を 持ち、軸対称な軌道上に存在した不対電子が スペクトルに現れている。

3.2 光照射時のスペクトル

77K において、光照射時に現れたスペクト ル(C)の(100)平面内における角度変化を図 4 に示す。配向縮退した 6 本のスペクトルがそ れぞれ角度変化をしており、超微細構造は見 られない。このスペクトルの g 値の角度変化 とフィッティングを図 5 に示した。g 値の主 値は g_x=2.017 <112>、g_y=2.015 <111>、 g_z=2.007 <110>であり、いずれも自由電子の g 値 (2.0023) よりも大きい事から、正孔捕獲 中心である事が考えられる。

このスペクトルは<110>軸に沿って隣接した酸素二原子に捕獲された正孔捕獲中心、すなわち O₂³⁻中心である事が考えられる。図 5 の角度変化曲線から<100>(0°)や<010>

(90°) 方向からスペクトルの方向縮退が崩 れている。この結果から正孔捕獲中心 O₂³の 周囲の Sr²⁺原子が空格子もしくは不純物によ って置換される事で、<110>に対する軸対称 性が低下している事が推測される(図 6)。す



図6 STO 結晶の O₂³の図。●は Ti 原子、●は O 原子、Oは Sr 原子、□は Sr の格子欠陥ま たは不純物置換を表す。

なわち、三つの主軸のうち、<112>方向は O2³ から最近接の Sr²⁺の方向に向けられた方向と 一致していて、Sr²⁺原子が空格子もしくは不 純物によって置換されている事を示唆してい る[5]。このように、光励起時のスペクトルに ついては、正孔由来のスペクトルが観測され た。しかし、電子由来のスペクトルを観測す る事ができなかった。

3.3 光照射前にスペクトルが消滅した原因

図1にも示したように、光照射前に見られた Fe^{3+} のスペクトルが光照射に伴って消滅した。これは、光励起によって作られた電子、正孔のいずれかのスピン種が Fe^{3+} にトラップされた事に起因すると思われる。 Fe^{2+} の電子配置は $(3d)^6$ であり、自由イオン状態ではS=2、L=2 であるが、強結合の結晶場分裂のもとでは6個の電子が t_{2g} 対称の三重縮退軌道にスピンを打ち消しあって入るため、S=0となる。一方、 Fe^{4+} の電子配置は $(3d)^4$ であり、自由イオン状態ではS=2、L=2 である。強結合の結晶場分裂に対しては、S=1のスピン三重項となる。 Fe^{2+} 、 Fe^{4+} のいずれにしても Fe^{3+} のスペクトルは消滅すると思われる。

4. 結論

光照射前のスペクトルは酸素八面体に囲ま れた立方対称中に存在する Fe³⁺由来の弱結晶 場と強結晶場に由来するスペクトルであった。



図7 77Kにおける光励起によって作られた電 子、正孔の捕獲状態のモデル

光励起時に見られたスペクトルは、隣接した酸素二原子によって捕えられた正孔捕獲中 心 $O_{2^{3^{-}}}$ に由来する事が考えられる。 $O_{2^{3^{-}}}$ に近 い Sr^{2+} が空格子点、または不純物によって置 換されることで、軸対称性が低下していると 思われる。

光照射に伴って、光照射前のスペクトルが 消滅したのは、Fe³⁺に電子または正孔がトラ ップされ、Fe⁴⁺または Fe²⁺となる事で、Fe³⁺ のスペクトルが消滅したのではないかと思わ れるが、そのスピン種が正孔なのか電子なの かという事はまだ分かっていない。光励起時 には電子由来のスペクトルが見られなかった ことから、図7のようなモデルが提示され、 Fe³⁺に電子が捕獲される事で Fe²⁺が形成され ていると思われる。今後の課題として、Fe³⁺ にトラップしたスピン種が電子かどうかを確 かめなければならない。

参考文献

- [1]T.Hasegawa,et.al:J.Phy.Soc.,vol.72 (2003) pp41-44 [2]T.Hasegawa,M.Shirai,K.Tanaka:J.Lumin.,87-89(20 00) 1217-1219
- [3]B.W.Faughnan:Phys.Rev.B4,vol.10,3623(1971)
- [4]H.Unoki and T.Sakudo:J.Phy.Soc.,vol.23 no.3 (1967) pp546-552
- [5]A.Lagendijk,M.Glasbeek and J.D.W. Van Voorst : Chem.Phy.Lett.,vol20 no.1 (1978) pp92-95