

## 新博士紹介

1. 氏名 樋口 透 (東京理科大学)
2. 提出論文大学 東京理科大学
3. 学位の種類 博士 (理学)
4. 所得年月日 2000年3月
5. 提出題目 Electronic Structure of Carrier-doped SrTiO<sub>3</sub> Studied by Soft-X-ray Spectroscopy (軟X線分光によるCarrier-doped SrTiO<sub>3</sub>の電子構造の研究)

### 6. 要旨

**【序論】**ペロブスカイト型酸化物 SrTiO<sub>3</sub> は, Sr<sup>2+</sup> サイトへの La<sup>3+</sup> のドーピング (La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>) により, 金属-絶縁体 (M-I) 転移を生じる。x < 0.05, 0.95 < x ≤ 1.0 では絶縁体であり, 0.05 ≤ x ≤ 0.95 では金属である。この系は, Hall 効果・光電子分光の結果から, ドープした La は Ti 3d-band に入っていることがわかっており, d<sup>0</sup> 系のバンド絶縁体 (SrTiO<sub>3</sub>) から, 金属状態を経て, d<sup>1</sup> 系の Mott 絶縁体 (LaTiO<sub>3</sub>) に変化する。x ≥ 0.95 の Mott 転移は, d 電子間の Coulomb エネルギー (U<sub>dd</sub>) と 1 電子バンド幅 (W) の相対的な変化によるものと期待されている。この物質の輸送特性については, Y. Tokura ら<sup>1,2)</sup> によって盛んに研究されており, Mott 転移近傍において, 電子比熱と Drude model から求められた有効質量が増大することから, 電子相関の寄与が示唆されている。光電子分光による電子状態の研究<sup>3)</sup> では, 3.2 eV のバンドギャップ内に E<sub>F</sub> 直上の準粒子ピーク, E<sub>F</sub> から 1.5 eV に lower-Hubbard band が見つけられている。La が x ≥ 0.95 で, 準粒子ピークの強度は減少し, 見かけ上バンドギャップが開いている様子が確認されている。

しかしながら, 光電子分光より得られる結果は, lower-Hubbard band しか見ることが出来ず, また, 表面状態に影響されやすいため, 電子相関の正確な見積もりができない。本研究の目的は, x ≤ 0.10 において, 軟X線発光分光 (軟X線励起による電子ラマン散乱) 実験から, バルクの電子状態を研究することである。

**【実験】**一般に, 軟X線発光分光 (SXES) スペクトルは, 光電子より平均自由行程が大きく, 表面状態に影響せず, かつ, 双極子遷移に従うため明確な選択則を持つので, 部分状態密度を知ることができるといった利点を持つ<sup>4)</sup>。SXES の測定は, 米国の Advanced Light Source (ALS) の BL8.0 で行った<sup>5)</sup>。SXES 分光器の分解能は, hν = 390 eV で ΔE = 0.5 eV であり, 横軸は, Ti-metal の吸収 (XAS) 及び SXES スペクトルを測定することにより補正した。

**【結果】**Figure 1(a) は, La<sub>0.10</sub>Sr<sub>0.90</sub>TiO<sub>3</sub> の Ti 2p 領域の XAS スペクトルを示す。図中の A~E は, SXES 測定の励起点を表している。主として, 4つの構造から成り, それぞれ L<sub>3</sub>(2p<sub>3/2</sub>) と L<sub>2</sub>(2p<sub>1/2</sub>) のスピン軌道分裂と t<sub>2g</sub> と e<sub>g</sub>

の結晶場分裂である。Figure 1(b) は, SXES スペクトルの励起光依存性を示す。励起光に不変である縦波断線は, Ti 3d の蛍光成分を表しており, 価電子帯において O 2p と Ti 3d が混成していることを意味している。図中の矢印は, 励起光と同じエネルギーを持つ弾性散乱, 弾性散乱の動きに付随した α, β, γ は非弾性散乱である。

Figure 1(b) の α, β, γ の起源を明らかにするために, 横軸をラマンシフトで書いたものを Fig. 2(a) に示す。図中の 0 点は弾性散乱を表し, 3つの破断線で示した α, β, γ は, 弾性散乱と常に同じラマンシフトエネルギーを持つ非弾性 (軟X線 Raman) 散乱であることがわかる。比較のために, O 2p から Ti 3d への遷移 (CT 遷移) に対応する光伝導スペクトルを Fig. 2(b) 示しており, SXES スペクトルの α, β, γ の構造と一致していることから, CT 遷移によって生じた Raman 散乱であることがわかる。一方, Fig. 2(b) の 2.2 eV 付近に構造が観測されており, d-d 遷移によって生じた軟X線 Raman 散乱を表している<sup>6)</sup>。

Figure 3(a) は, e<sub>g</sub> 励起 (Fig. 2(a) の C) における La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> のドーピング (x) 依存性を示す。9 eV 付近は, 蛍光と CT 遷移による軟X線 Raman 散乱が重なった構造である。2.2 eV 付近に観測される構造 (δe<sub>g</sub>) は, Ti 3d 間の d-d 遷移に対応しているため, 強度変化は, 光電子分光の結果と同様に x のドーピングに比例して増加している。δe<sub>g</sub> は, Ti 2p から e<sub>g</sub>-subband へ励起されると, 中間状態で t<sub>2g</sub> から e<sub>g</sub> への励起を伴うため, 終状態では t<sub>2g</sub>-e<sub>g</sub> 間のエネルギー損失分が軟X線 Raman 散乱として観測される。つまり, e<sub>g</sub> 励起による 2.2 eV の δe<sub>g</sub> の位置は結晶場分裂 (10Dq) を与えていることになる<sup>6)</sup>。

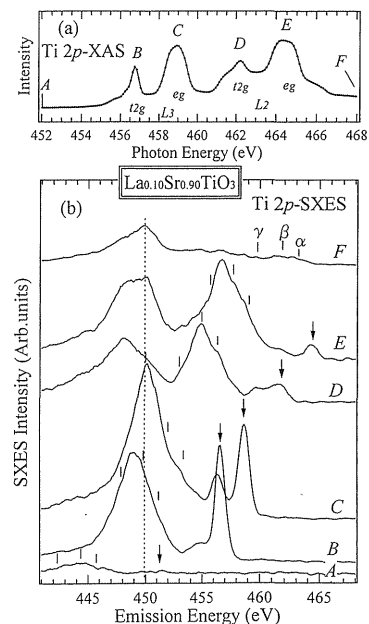


Figure 1. (a) Ti 2p XAS spectrum and (b) Ti 2p SXES spectra of Sr<sub>0.90</sub>La<sub>0.10</sub>TiO<sub>3</sub> excited at various photon energies indicated in Fig. 1 (a).

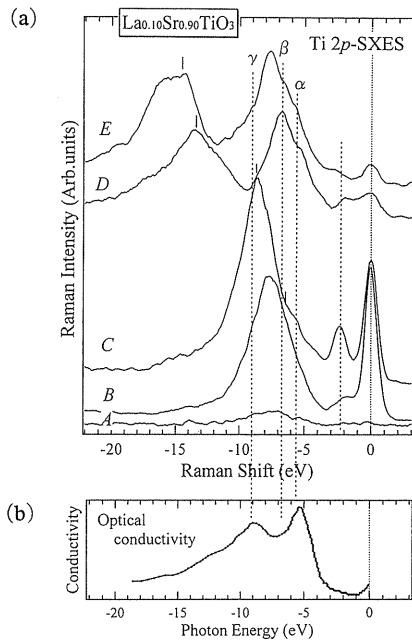


Figure 2. (a) The Ti  $3d \rightarrow 2p$  SXES spectra presented as the relative emission energy to the elastic scattering and (b) Optical conductivity spectrum of  $\text{Sr}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{TiO}_3$ .

Figure 3(b) は、 $t_{2g}$  励起 (Fig. 2(a) の B) における  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  のドーピング量 ( $x$ ) 依存性を示す。 $t_{2g}$  励起では、中間状態で  $t_{2g}$  間の遷移 (言い換えれば、lower-Hubbard band から Fermi 準位上の準粒子バンドへの遷移) であるため、 $\delta t_{2g}$  の位置は電子相関 ( $U_{dd}/2$ ) を与えている。一方、図中の 0 点での強度はドーピング量依存性を示している。これは、弾性散乱の他に、光伝導スペクトルに対応する準粒子間の遷移が、分光器の分解能 ( $\Delta E = 0.5$  eV) のため、重なっていることを示唆している<sup>6)</sup>。

【考察】以上の結果より、 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  ( $x \leq 0.1$ ) の SXES スペクトルを測定し、光伝導スペクトルと一致する CT 遷移による軟 X 線ラマン散乱が観測された。さらに、 $d-d$  遷移による軟 X 線ラマン散乱も観測され、 $e_g$  への励起

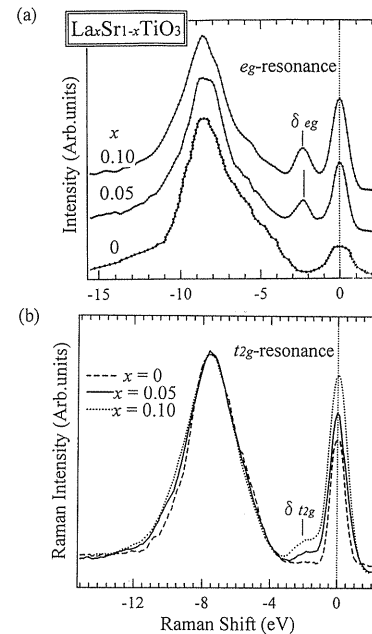


Figure 3. Comparison of (a)  $e_g$ -resonance and (b)  $t_{2g}$ -resonance SXES spectra of  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  ( $x \leq 0.10$ ).

では  $10Dq$  を、 $t_{2g}$  への励起では  $U_{dd}/2$  の物理量を与える。La のドーピング量と共に  $10Dq$  は増加するが、 $U_{dd}/2$  は変化しない。これは、 $x \leq 0.1$  の輸送特性及び X 線回折の結果を裏付けている。

#### 参考文献

- 1) Y. Tokura: Phys. Rev. Lett. **70**, 2126 (1993).
- 2) Y. Fujishima: Phys. Rev. **B46**, 11167 (1992).
- 3) A. Fujimori: Phys. Rev. Lett. **69**, 1796 (1992); Phys. Rev. **B46**, 9841 (1992).
- 4) S. Shin: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **92**, 197 (1998); 放射光学会誌 **8**, 18 (1995).
- 5) T. A. Callcott: Rev. Sci. Instr. **57**, 2680 (1986).
- 6) T. Higuchi: Phys. Rev. **B60**, 7711 (1999); Physica **B281 & 282**, 615 (2000).

(受付番号00056)