

X線定在波法によるSrTiO₃結晶のサイト選択的XPS測定

藤井 達生^a, 木村 昌弘^b, 吉川 英樹^c, 福島 整^c

^a岡山大学工学部 〒700-8530岡山市津島中3-1-1

^bスプリングエイトサービス(株) 〒679-5148兵庫県佐用郡三日月町光都1丁目1-1

^c物質・材料研究機構はりまオフィス 〒679-5148兵庫県佐用郡三日月町光都1丁目1-1

(2004年4月27日受理; 2004年6月25日掲載決定)

X線定在波法を利用してSrTiO₃(111)単結晶のサイト選択的な光電子分光測定を実施し、その価電子帯におけるTiイオンの選択的光電子分光スペクトルを求めることに成功した。得られた価電子帯スペクトルは、励起光として放射光による高エネルギーX線(4750 eV)を使用したことから、バルク敏感な情報を与えている。SrTiO₃の価電子帯におけるTiイオンの選択的光電子分光スペクトルのピーク成分は、おもに価電子帯の底部に出現しており、この結果はDV-X α クラスター計算から求めたTi 3d準位の部分状態密度と良い一致を示した。

Site-specific x-ray photoemission spectroscopy of SrTiO₃ crystals by x-ray standing wave technique

Tatsuo Fujii^a, Masahiro Kimura^b, Hideki Yoshikawa^c and Sei Fukushima^c

^aFaculty of Engineering, Okayama University, Tsushima-naka 3-1-1, Okayama 700-8530

^bSpring-8 Service Co. Ltd., Kouto 1-1-1, Mikazuki-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198

^cHarima Office, National Institute for Materials Science, Kouto 1-1-1, Mikazuki-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198

(Received: April 27, 2004; Accepted: June 25, 2004)

We have measured site-specific x-ray photoelectron spectra of a SrTiO₃(111) single-crystal by a x-ray standing wave technique and successfully obtained the partial density of states of Ti ions in its valence-band. The obtained valence-band spectra gave the bulk-sensitive information because of the high-energy x-ray (4750 eV) excitation by using a synchrotron radiation source. The Ti partial density of states from SrTiO₃ mainly appeared at the bottom of the valence-bands and was in good agreement with that of the DV-X α cluster calculation results.

1. はじめに

直接的に電子の状態密度を反映した情報が得られる光電子分光法は、結晶の電子状態を知る上で強力な実験手法の一つである。光電子分光測定では、一般的に励起光は単色化された平面波であり、結晶格子内を透過する電磁波の振動強度は一様である。すなわち格子中の原子やサイトを区別しての励起はできない。しかし結晶の電子構造を厳密

に知り、個々の原子の化学結合への寄与を明確化することは、結晶の物性発現機構の解明や材料設計に欠かすことのできない知見であり、サイト選択的な光電子分光測定への要求が非常に高まっている。サイト選択的光電子分光測定としては、原子の光イオン化断面積の励起光エネルギー依存性を利用したもの[1]や、吸収端近傍での共鳴励起を利用したもの[2]、あるいは光電子の回折現象を利用

したもの[3]が知られている。しかし、一般的な光電子分光測定では、低エネルギーの紫外線～軟X線を励起光源として使用するため、非常に表面敏感な測定[4]となり、その結果、結晶固有のバルク的な情報が失われている可能性がある。そのため、表面感度の小さな高エネルギーX線を励起光として使用でき、かつ高効率に実空間上でのサイト選択的光電子分光測定が可能なX線定在波法が近年、注目されている[5, 6]。

X線定在波法は、結晶のブラッグ条件を満たすように単結晶試料にX線を照射し、動力的回折理論に基づき入射波と回折波が干渉することで結晶内に生じるX線定在波を利用した分析方法である。X線定在波法の歴史は非常に古く、実験的には1962年に Batterman がGe単結晶の蛍光X線強度がブラッグ条件下で極小となることを報告したのが最初とされる[7]。その後1970年には、蛍光X線の代わりに光電子を検出する手法も開発された[8]。しかし、高分解能光電子分光への応用にあたっては、高輝度放射光施設を利用した波長可変な単色化X線光源の出現に負う所が大きい。X線定在波法において入射波がブラッグ条件を満たす時、結晶内には格子面間隔を周期として電磁波の振動強度の変調、すなわち定在波(Fig. 1)が生じており、その位相はブラッグ条件の前後で90°変化する。そして原子が定在波の腹にちょうど位置する時、その原子からの光電子の放出強度は強まり、逆に節の位置では放出されない。すなわち定在波の位相を制御することで、結晶格子中の原子位置を直接的に区別するサイト選択的光電子分光測定が可能となる。

そこで本稿では、X線定在波法によるサイト選択的光電子分光測定の例として、ペロブスカイト型結晶SrTiO₃の価電子帯の電子構造を検討したのでその結果を報告する。

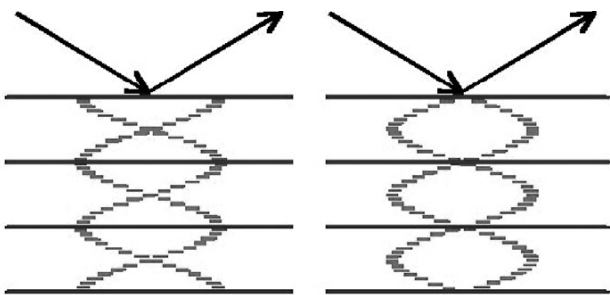


Fig. 1 Distribution of the x-ray standing wave field in a crystal lattice for Bragg geometry. Two types of standing waves are formed in a crystal.

2. 実験方法

X線定在波法によるX線光電子分光(XPS)測定は、SPring8のBL-15XUに設置されている角度分解型X線光電子分光装置(ULVAC-PHI DAPHNIA)を使用して実施した。試料としてSrTiO₃(111)単結晶(10×10×0.5 mm³)を用い、清浄表面を得るため、測定に先立ちXPS装置の準備室に1×10⁻³ PaのO₂ガスを導入し、アニール処理を600°Cで1時間行なった[9]。SrTiO₃の<111>方向には、Fig. 2に示すように、SrO₃層とTi層が交互に繰り返されている。よってSrTiO₃結晶の(111)反射では、電子密度の高いSrO₃層が格子面の位置に相当し、その格子面の間にTiが存在する可以考虑することができる。そして(111)反射に伴い生じるX線定在波から、その位相に応じてSrO₃層とTi層を区別したXPS測定が可能であると期待できる。

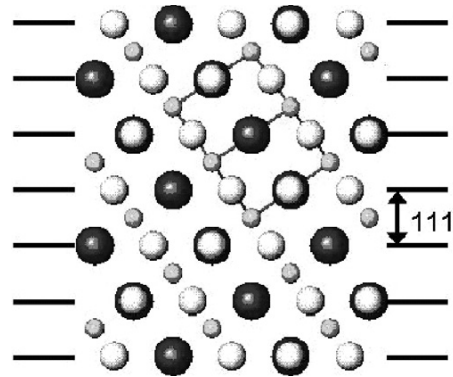


Fig. 2 Side view of SrTiO₃(111) crystal structure. Small, middle, and big spheres correspond to Ti, O, and Sr ions, respectively.

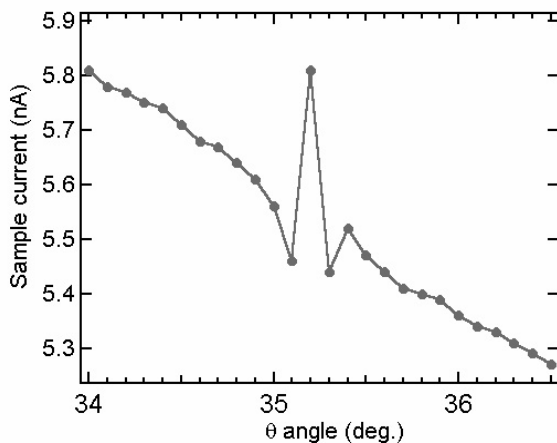
入射X線源は、アンジュレーター挿入光源から放射される準単色X線をSi(111)二結晶分光器により高精度に単色化($\Delta E/E \sim 10^{-4}$)したものを用い、試料位置におけるビームの集光径は1×2 mm²の楕円形であった。また、サイト選択的XPS測定にあたっては光子エネルギーを4,747～4,753 eVの範囲で0.2 eV刻みで波長を変化させた。試料表面に対するX線の入射角は、光子エネルギー4,750 eVにおいてSrTiO₃(111)反射のブラッグ条件を満たすよう試料ステージを回転した後、固定した。なお、試料ステージのθ軸の原点は、試料表面と入射X線がほぼ平行となる全反射条件から定めたものであり、ゴニオメータの角度再現性は0.1°であった。光電子の取り込み方向は、試料表面に対して垂直に静電半球型アナライザーを配置し、その取り込み角は約5°と

Table 1 Acquisition conditions of the individual XPS spectrum for SrTiO₃.

Region	O 1s	Ti 2p	Sr 3p	Valence
Upper binding energy (eV)	537	480	290	30
Lower binding energy (eV)	522	450	260	-10
Energy step (eV)	0.1	0.1	0.1	0.1
Pass energy (eV)	23.5	23.5	23.5	23.5
Gate time (msec)	50	50	50	50
Number of scans	1	3	2	20
Total accumulation time (sec)	7.5	45	30	400

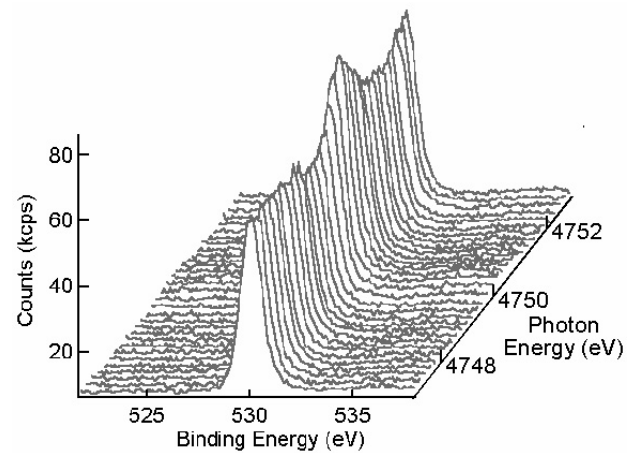
した。またアナライザーはパスエネルギーを23.5 eVに固定とし、その時のエネルギー分解能は0.3 eVであった。Table 1にO 1s, Ti 2p, Sr 3p及び価電子帯の各エネルギー準位におけるXPS測定条件をまとめて記す。測定にあたっては、試料の保持と帯電防止を兼ね、試料表面にスリット状に加工したモリブデン金属板を押しつけ、接地電位へと導いた。しかしながら、得られたXPSスペクトルの結合エネルギーに経時的な帯電の影響がわずかに観測されたため、O 1s準位の結合エネルギーを530.1 eVと仮定し補正した。

ところで、価電子帯から放出される光電子の平均脱出深さは、その高い運動エネルギー(～4,750 eV)から約37 Åと見積られ[4]、励起源にMg K α 線(1,254 eV)を利用する通常のXPS測定と比較して約2倍の脱出深さを有している。そのため、得られた価電子帯の光電子スペクトルは、表面状態によらない試料内部のバルク情報を与えていると考えられる。

Fig. 3 X-ray incident angle dependence of sample current near the SrTiO₃(111) Bragg reflection condition.

3. 結果と考察

Fig. 3に入射X線のエネルギーを4,750 eVと固定し、X線の入射角 θ を変化させた時の試料電流変化を示す。試料電流は $\theta = 35.2^\circ$ において極大値を示しており、この値はSrTiO₃(111)面の格子面間隔 $d_{111} = 2.2530 \text{ \AA}$ [10]および入射X線波長 $\lambda = 2.61 \text{ \AA}$ ($h\nu = 4,750 \text{ eV}$)から計算されるブラッグ角 35.4° とほぼ一致した。すなわち試料電流の増加は、ブラッグ条件下で結晶内に発生したX線定在波によるものと考えられる。

Fig. 4 O 2p core-level XPS spectra of SrTiO₃ as a function of the incident photon energy between 4,747 and 4,753 eV.

次に、X線の入射角を $\theta = 35.2^\circ$ に固定し、入射X線の波長すなわち光子エネルギーをわずかに変化させることでブラッグ条件の前後におけるXPSスペクトルのエネルギー依存性を観測した。その一例として、Fig. 4に種々の光子エネルギーで測定したO 1s準位のXPSスペクトルを並べて示す。O 1sスペクトルのピーク強度は、明らかに光子エネルギーに依存して変化しており、ブラッグ条件からのズレによるX線定在波の強度や位相の変化を反映している。そこで、O 1s, Ti 2p_{3/2}, Sr 3p_{3/2}の各内

殻準位の XPS スペクトルについて、ピーク強度の変化を光子エネルギーに対してプロットしたものを Fig. 5 に示す。ブラッグ条件である光子エネルギー = 4,750 eV を境として、O 1s と Sr 3p は高エネルギー側に、Ti 2p は低エネルギー側に最大ピーク強度を示した。すなわち、低エネルギー側で Ti 層上にあった X 線定在波の腹の位置が、高エネルギー側では SrO₃ 層上にシフトしたことが判る。

Fig. 5 より、O 1s 又は Sr 3p の XPS ピーク強度に対する Ti 2p の XPS ピーク強度の比を取ると、その値は光子エネルギーに対して 4,749.6 eV で最大、4,750.6 eV で最小となった。すなわち、光子エネルギーが 4,749.6 eV で励起した XPS スペクトルは Ti 層からの情報を最も多く含み、4,750.6 eV で励起したスペクトルは SrO₃ 層から情報を最も多く含むサイト選択的な XPS スペクトルとなることが期待できる。Fig. 6 は、光子エネルギーが 4,749.6 eV および 4,750.6 eV で励起した SrTiO₃ 結晶の価電子帯 XPS スペクトルである。スペクトルの強度は、Sr 4p 準位のピーク強度で規格化している。よって、規格化された 2 つのスペクトルの差分は、Ti 由来の部分状態密度のみを反映しており、そのようにして得られた Ti イオンのサイト選択的な価電子帯スペクトルを Fig. 7 に示す。Ti 由来の状態密度は価電子帯の深部に分布しており、価電子帯の浅い準位は主として O に帰属される状態密度であると考えられる。またこの結果は、Ti 3p-3d の共鳴光電子分光スペクトルの結果[11,12]とも定性的に非常に良い一致を示している。

また比較のため、DV-X α 法[13]により計算した TiO₆ 正八面体クラスター中の Ti イオンの部分状態密度分布を Fig. 7 中に並べて示す。Ti イオンの状態密度分布の計算結果は、実測のサイト選択的 XPS スペクトルと非常に良く一致しており、価電子帯深部に出現する Ti 由来の軌道は、主として O 2p と Ti 3d からなる結合性分子軌道に帰属された。また、それらが八面体結晶場により分裂する様子が、実測のサイト選択的 XPS スペクトルにも再現している。このように、X 線定在波法を利用した光電子分光スペクトルからは、非常に精度の高いサイト選択的な情報を得ることが可能であり、今後、ますますの発展が期待される分光法になるものと思われる。

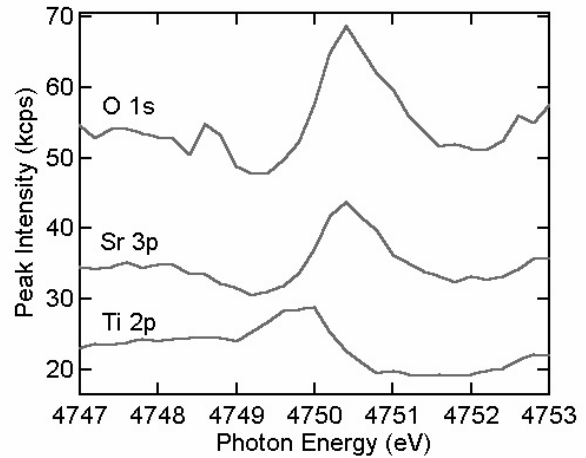


Fig. 5 Photon energy dependence of the intensities of the O 1s, Sr 3p, and Ti 2p core-level XPS spectra near the SrTiO₃(111) Bragg reflection condition.

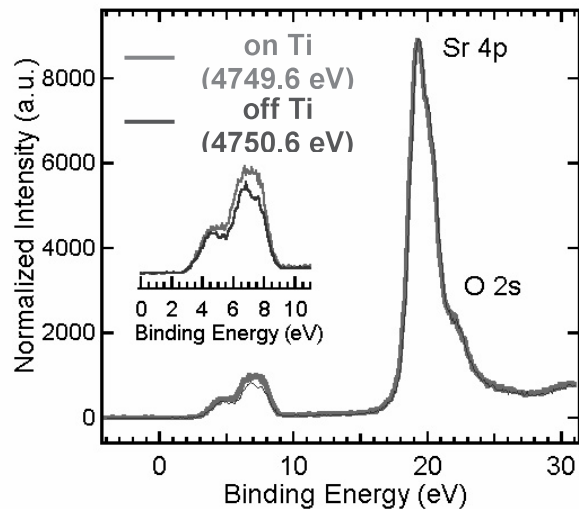


Fig. 6 The site-specific valence-band XPS spectra from Ti and SrO₃ sites normalized with respect to the Sr 4p intensities.

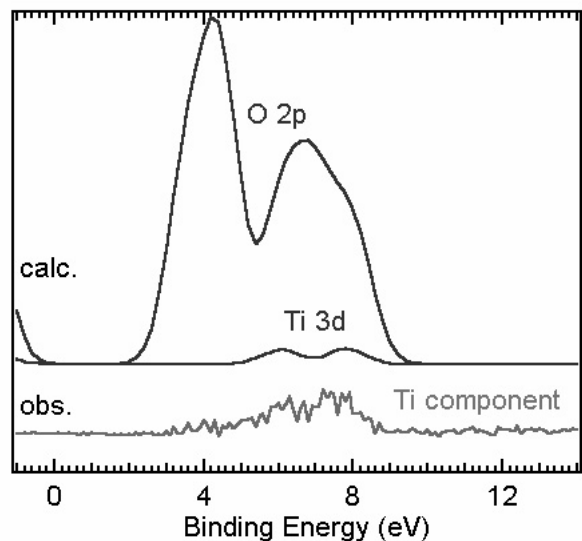


Fig. 7 Calculated O 2p and Ti 3d partial electron density of states by DV-X α cluster calculations and the observed site-specific valence-band XPS spectrum from Ti sites.

4. 参考文献

- [1] D. E. Eastman and J. L. Freeouf, Phys. Rev. Lett. 34, pp. 395-398(1975).
- [2] A. Fujimori, M. Saeki, N. Kimizuka, M. Taniguchi and S.Suga, Phys. Rev. B 34, pp. 7318-7328 (1986).
- [3] A. Stuck, J. Osterwalder, T. Greber, S. Hufner, and L. Schlapbach, Phys. Rev. Lett. 65, pp. 3029-3032 (1990).
- [4] I. Lindau and W. E. Spicer, J. Electron Spectrosc. Relat Phenom. 3, pp. 409-413 (1974).
- [5] J. C. Woicik, E. J. Nelson, D. Heskett, J. Warner, L. E. Berman, B. A. Karlin, L. A. Vartanyants, M. Z. Hasan, T. Kendelewicz, Z. X. Shen, and P. Pianetta, Phys. Rev. B 64, pp. 125115-1-15(2001).
- [6] C.-Y. Kim, M. J. Bedzyk, E. J. Nelson, J. C. Woicik, and L. E. Berman, Phys. Rev. B 66, pp. 085115-1-4(2002).
- [7] B. W. Batterman, Appl. Phys. Lett. 1, pp. 68-69 (1962).
- [8] V. N. Shchemelev, M. V. Kruglov, and V. P. Pronin, Fiz. Tverd. Tela 12, pp. 2495-2497 (1970).
- [9] A. Ikeda, T. Nishimura, T. Morishita, and Y. Kido, Surf. Sci. 433-435, pp. 520-524 (1999).
- [10] ICDD 粉末X線回折データ, No. 35-734.
- [11] N. B. Brookes, D. S. -L. Law, T. S. Padmore, D. R. Marburton, and G. Thornton, Solid State Commun. 57, pp. 473-477 (1986).
- [12] R. Courths, B. Cord, and H. Saalfeld, Solid State Commun. 70, pp. 1047-1051 (1989).
- [13] H. Adachi, M. Tsukada, and C. Satoko, J. Phys. Soc. Jpn. 45, pp. 875-883 (1978).