

(様式第5号)

## XAFSによるLaをドーピングしたSrTiO<sub>3</sub>の局所構造解析 Local structure analysis of La doped SrTiO<sub>3</sub> by XAFS

細川伸也<sup>1</sup>・出口雄樹<sup>2</sup>・尾崎徹<sup>3</sup>・大山研司<sup>4</sup>

Shinya Hosokawa<sup>1</sup>, Yuuki Ideguchi<sup>2</sup>, Toru Ozaki<sup>3</sup>, Kenji Ohoyama<sup>4</sup>

<sup>1</sup>熊本大院自然・<sup>2</sup>熊本大理・<sup>3</sup>広島工大工・<sup>4</sup>東北大原子分子材料機構

<sup>1,2</sup>Kumamoto Univ., <sup>3</sup>Hirosima Inst. Tech., <sup>4</sup>Tohoku Univ.

- ※1 先端創生利用(長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記してください。
- ※2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開(論文(査読付)の発表又は研究センターの研究成果公報で公表)が必要です。(トライアルユース、及び産学連携ユースを除く)

### 1. 概要 (注: 結論を含めて下さい)

Sr<sub>0.95</sub>La<sub>0.05</sub>TiO<sub>3</sub>中のSr、LaおよびTiのまわりの局所構造を、XAFS測定によって温度を変化させて行い、X線回折や蛍光X線ホログラフィー(XFH)の結果と合わせて議論を行うことを試みる。SrおよびTi K吸収端XAFSの測定を今回行い、室温でのSr K吸収端XAFSの解析をこれまでにに行った結果、Srのまわりの局所構造はほぼX線回折と結果を再現することがわかった。今後、La L<sub>II</sub>吸収端XAFSの測定を行い、不純物La元素の役割を明らかにしたい。また、Euを添加したCaF<sub>2</sub>単結晶の不純物Euの価数を観測するため、Eu L<sub>III</sub>吸収端のXANES測定もあわせて行った。その結果、予想に反して、ほとんどのEuの価数は3価であり、Ca<sup>2+</sup>とそのまま置き換わっているわけではないことが明らかとなった。

Temperature dependence of XAFS measurements are planned to be performed for discussing the local structures around the Sr, La, and Ti atoms in Sr<sub>0.95</sub>La<sub>0.05</sub>TiO<sub>3</sub> in combination with X-ray diffraction and x-ray fluorescence holography (XFH) experiments. In this beamtime, Sr and Ti K edge XAFS measurements were carried out, and the data analysis was performed only at room temperature for the Sr K edge XAFS, where, the local structures around the Sr atoms mostly coincide with those obtained from x-ray diffraction experiment. In the next round, we will measure La L<sub>II</sub> edge XAFS, and clarify the role of the La impurity atoms. In addition, Eu L<sub>III</sub> XANES experiments were carried out to clarify the oxidation degree of the Eu atoms. In contrary to the prediction, Eu atoms are mostly 3+, which suggests that a simple view of the exchange of Ca<sup>2+</sup> and Eu<sup>2+</sup> is not correct.

### 2. 背景と目的

SrTiO<sub>3</sub>は典型的な誘電体であり、105 Kで立方晶系の高温相から正方晶系の低温相へ変位型の相転移を起こす。相転移の秩序変数は、TiO<sub>6</sub>八面体の自発回転角 $f$ であり、 $f^2$ が、自発歪 $c/a-1$ に比例する[1]。SrTiO<sub>3</sub>のSr<sup>2+</sup>をLa<sup>3+</sup>で置換したSr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>は、電子伝導性を示す。これは、置換によって生じた過剰な電子が、伝導帯の底部のTi 3d状態にドーピングされるためである。これにより、大きなSeebeck係数を持つことや、極低温で超伝導性を示す[2]。Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>でも相転移を起こすことがX線トポグラフィー実験により明らかになっており、しかもLa濃度 $x$ の増加により、例えば $x = 0.05$ では転移点が200 Kへ大幅に上昇するとともに、 $f$ の飽和値も2倍とさらに大きな歪みを示す[3]。この現象は、Uchidaらによる第一原理計算により説明が試みられた[4]。Ti 3d状態にドーピングされた電子により、Tiの価数が4+

から3+へ変化してTiO<sub>6</sub>八面体のサイズがSrのつくる枠より大きくなる。その結果、高温で八面体が不安定で自発回転しやすくなる。しかしながら、計算結果では飽和値は10%しか変化しない。したがって、まずLaやSrのまわりの局所構造の温度変化を実験的に詳しく調べる必要があると考えた。最近、La L<sub>γ</sub>蛍光X線ホログラフィー実験を、SPring-8で昨年末に行い[5]、Laのまわりの3次元原子イメージを構築することを試み、現在その解析を行っている。このような知見は、平均的な構造を観測する回折実験から情報を得ることは非常に難しい。

XAFS と蛍光 X 線ホログラフィー (XFH) [6]は、物質の局所構造を探索する上で相補的な関係がある。すなわち、XFH は特定元素のまわりの単結晶の3次元的な原子イメージを、およそ第20近接原子までの広い距離範囲で得ることができるが、XAFS と比較して距離分解能では劣り、近接元素の種類は大まかにしか判別できない。一方 XAFS は、動径方向だけの1次元的で、第2-3近接原子までの極めて局所的な情報しか得られないが、試料は単結晶に限らず、距離分解能に優れ、動径方向の原子位置ゆらぎが正確に決められるほか、近接原子種もよく識別できる。

本課題では、Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>中のLa不純物およびSrのまわりの局所構造を、XAFS測定によってLa濃度および温度を変化させて行い、XFHの結果と合わせて議論を行うことを試みる。また、これと同様に、Eu不純物を添加したCaF<sub>2</sub>単結晶の、Euのまわりの局所構造を観測するため、XFHおよび中性子ホログラフィー実験を行ったので、Euの価数を明らかにするため、XANES測定を行った。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

図1(a)に、実験に用いたSrTiO<sub>3</sub>の結晶構造の模式図を示す。中央にあるTiO<sub>6</sub>八面体がLaの添加あるいは温度の変化によって回転を起こす。

今回のビームタイムでは、透過法によってSr Kおよび蛍光法によってTi K吸収端近傍のXAFS測定を、Sr<sub>0.95</sub>La<sub>0.05</sub>TiO<sub>3</sub>およびSrTiO<sub>3</sub>標準試料について、90、180、205、300 Kの4つの温度で行った。XAFSデータの解析は、市販のREX2000パッケージを用いて行った。

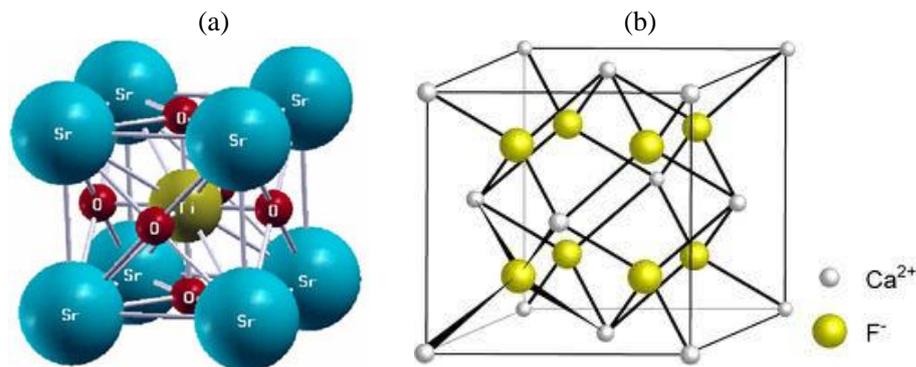


図1 : (a) SrTiO<sub>3</sub> (大きい○から、Sr、Ti、O元素) および(b) CaF<sub>2</sub> (大きい○がF、小さい○がCa元素)の結晶構造

図1(b)は、CaF<sub>2</sub>の結晶構造を示す。これにEu不純物を添加したときに、どこにどのようにEu原子が挿入されるか、明確にしたいが、今回はまずEu L<sub>III</sub>吸収端のXANES測定を蛍光法で行い、Eu原子の価数の決定を室温で行った。

### 4. 実験結果と考察

図2に、室温でのk<sup>3</sup>をかけたSr K XAFS信号をフーリエ変換した分布関数を、Sr<sub>0.95</sub>La<sub>0.05</sub>TiO<sub>3</sub>およびSrTiO<sub>3</sub>標準試料について示す。また、求めたSr中心原子とO、Ti、Sr近接原子との原子間距離を表1にまとめた。図2から明らかなように、Sr<sub>0.95</sub>La<sub>0.05</sub>TiO<sub>3</sub>のSrのまわりの局所構造は、SrTiO<sub>3</sub>標準試料のものによく似ている。しかしながら、細かく観測すると、ところどころに差異が見られる。例えば、Sr副格子の格子定数は、X線回折[7]で見られるように、少し広がっている。今後、さらに解析の精度を上げるとともに、温度変化についても、整合性のある結果を求める必要がある。

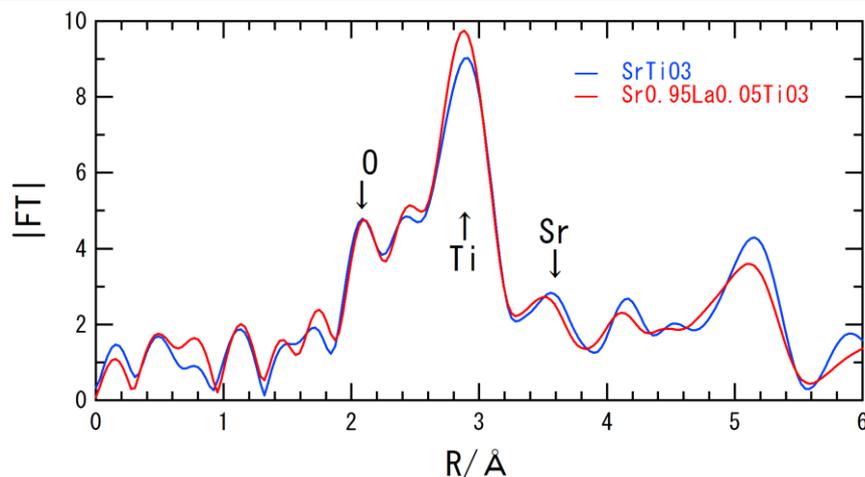


図 2 :  $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$  および  $\text{SrTiO}_3$  の XAFS 関数のフーリエ変換

表 1 : Sr のまわりの近接原子の原子位置。今回の XAFS と先行研究の XRD[7]の結果を示す。

	XAFS		XRD[7]	
	SrTiO3(標準試料)	Sr0.95La0.05TiO3	SrTiO3	Sr0.95La0.05TiO3
Sr-O	2.761Å	2.790Å	2.761Å	2.763Å
Sr-Ti	3.381Å	3.386Å	3.381Å	3.384Å
Sr-Sr	3.904Å	3.908Å	3.904Å	3.907Å

図 3 に、Eu をドープした  $\text{CaF}_2$  と  $\text{Eu}^{3+}$  標準試料  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  単結晶の Eu  $L_{III}$  XANES スペクトルを示す。Eu をドープした  $\text{CaF}_2$  の Eu  $L_{III}$  XANES スペクトルは、 $\text{Eu}^{3+}$  標準試料  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  単結晶の Eu  $L_{III}$  XANES スペクトルと同様に、 $\text{Eu}^{3+}$  の存在を示す大きなピークが観測された。精密に観察すると  $\text{Eu}^{2+}$  によるものと思われる、小さな肩が見出されるが、その強度比は 10% に満たない。したがって、予想に反して、ほとんどの Eu の価数は +3 価であり、 $\text{Ca}^{2+}$  とそのまま 2 価同士で置き換わっているわけではないことが明らかとなり、この結果は当初の予想から全くはずれている。

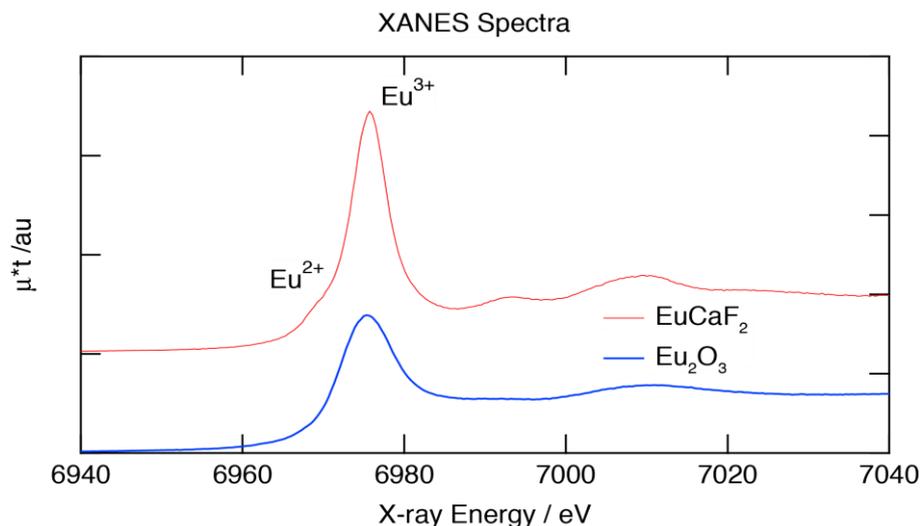


図 3 : Eu をドープした  $\text{CaF}_2$  と  $\text{Eu}^{3+}$  標準試料  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  単結晶の Eu  $L_{III}$  XANES スペクトル

## 5. 今後の課題

$\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$  試料については今後、La  $L_{III}$  XAFS スペクトルの測定を行い、不純物 La 元素の役割を明らかにしたい。また、Eu をドープした  $\text{CaF}_2$  試料については、Eu  $L_{III}$  XAFS スペクトルの測定を行い、Eu 不純物のまわりの局所構造を明確にしたい。最終的には、不純物のまわりで、XAFS、XFH および X 線回折の結果がいずれも矛盾無く説明できる局所構造を明らかにすることが研究の目的で

あり、いずれの実験においても信頼性のある実験と解析技術の進展をはかっていきたい。

## 6. 参考文献

- [1] T. Ozaki et al., *Nucl. Instrum. Met. Phys. Res. B* **238**, 255 (2005).
- [2] H. Ohta et al., *Mater. Integ.* **18**, 2 (2005).
- [3] T. Ozaki et al., *Phase Trans.* **84**, 837 (2011).
- [4] K. Uchida et al., *Phys. Rev. B* **68**, 174107 (2003).
- [5] T. Ozaki et al., *SPring-8 Exp. Rep.* 2013B1368 (2014), 3 月公表予定).
- [6] K. Hayashi et al., *J. Phys.: Condens. Matter (Topic. Rev.)* **24**, 093201 (2012).
- [7] G. Shirane and Y. Yamada, *Phys. Rev.* **177**, 858 (1969).

## 7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

特にまだない。

## 8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

XAFS、不純物、局所構造

**9. 研究成果公開について** (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2014年度実施課題は2016年度末が期限となります。))

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告 (報告時期: 2015年 5月)