

BL-2A/2015S2-005, BL-16A/2017G058, BL-13B/2017G694, AR-
NW10A/2017G685 SrTiO₃ の La-on-Sr 置換欠損によるギャップ内状態
Gap states generated by La-on-Sr substitutional defects within SrTiO₃

相浦義弘^{1,*}, 小澤健一², 手塚泰久³, 簗原誠人¹, 三溝朱音^{1,4},
阪東恭子⁵, 組頭広志^{6,7}, 間瀬一彦^{6,8}

¹産業技術総合研究所 電子光技術研究部門, 〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1

²東京工業大学理学院化学系, 〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1

³弘前大学大学院理工学研究科, 〒036-8561 弘前市文京町 3 番地

⁴東京理科大学基礎工学部材料工学科, 〒125-8585 東京都葛飾区新宿 6-3-1

⁵産業技術総合研究所ナノ材料研究部門, 〒305-8569 茨城県つくば市東 1-1-1

⁶高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

⁷東北大学多元物質研究所 〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

⁸総研大(総合研究大学院大学), 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Yoshihiro Aiura,^{1,*} Kenichi Ozawa,² Yasuhisa Tezuka,³ Makoto Minohara,¹ Akane Samizo,^{1,4}
Kyoko Bando,⁵ Hiroshi Kumigashira^{6,7} and Kazuhiko Mase^{6,8}

¹Electronics and Photonics Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan

²Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Meguro, Tokyo 152-8551, Japan

³Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University, Hirosaki, Aomori 036-8561, Japan

⁴Department of Materials Science and Technology, Faculty of Industrial Science and Technology, Tokyo University of Science, Katsushika, Tokyo 125-8585, Japan

⁵Nanomaterials Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan

⁶Institute of Materials Structure Science (IMSS), High Energy Accelerator Research Organization (KEK), Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

⁷Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai 980-8578, Japan

⁸SOKENDAI (The Graduate University for Advanced Studies), Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

1 はじめに

透明／絶縁体のペロブスカイト型酸化物 SrTiO₃ は、不純物置換もしくは酸素欠損により有色／伝導性を示すようになる。基礎研究の観点から、SrTiO₃ は不純物置換もしくは酸素欠損により超伝導のような興味深い物性を示す。一方、応用研究の観点から、SrTiO₃ は酸化物デバイスとして用いられる重要な材料の一つである。近年、SrTiO₃ 表面／界面に現れる金属的な電子ガス/液体状態を活用した革新的な酸化物デバイスの開発が提唱されている。SrTiO₃ の金属状態は、固体結晶内（バルク）に電子をドーピングすることでも現れることは以前から良く知られている。観測された金属状態は、ドーピングした電子が伝導帯の底付近に入り、電子キャリアとして働くような単純なバンド描像として解釈されている [1]。しかし、金属状態に加えてバンドギャップ中に分散を示さない局在状態 (in-gap state, IGS) も同時に現れる。つ

まり、ドーピングされた電子は、遍歴状態（電子キャリア／金属状態）とともに局在状態 (IGS) として振る舞う。半導体的な観点からいえば、局在状態は電子キャリア生成効率と結びついており、応用の観点からもその起源の解明や制御手法の開発が望まれる。

本研究では、SrTiO₃ の Sr を一部 La で置換することにより電子をドーピングした際に現れる IGS の起源を解明するために、光電子分光(PES)、軟 X 線発光分光(SXES)、X 線吸収微細構造 (XAFS) を行った。

2 実験

ベルヌーイ法で作製された、市販の SrTiO₃ および La_{0.05}Sr_{0.95}TiO₃ 単結晶を用いた。X 線回折(XRD)のリードベルト解析から、SrTiO₃ および La_{0.05}Sr_{0.95}TiO₃ 単結晶の格子定数は、各々 3.906 および 3.907 Å と見積もられた。PES 測定は BL-2A で行った。清浄表面は、単結晶試料を 20K の低温でへき開することにより得た。試料垂直方向は(001)へき開面、検出運動方

向は[100]である。PES スペクトルは 20K の低温で測定した。SXES 測定および X 吸収分光(XAS)測定は BL-16 および BL-13B で行った。SXES 測定は、水平／垂直方向に直線偏光した入射光を用い、水平面内の散乱光を検出した。SXES スペクトルは室温で測定した。XAFS 測定は AR-NW10A にて行った。XAFS スペクトルは、試料を 20 K に冷却を行い、透過法で測定した。

3 結果および考察

図 1 に Sr K-edge および La K-edge の EXAFS のカーブフィットの結果を示す。表 1 に Sr/La からの最近接原子までの距離をまとめた。EXAFS の結果は、La 置換原子と最近接酸素原子の原子間距離が Sr 原子と最近接酸素原子の原子間距離より短くなっていることを示している。

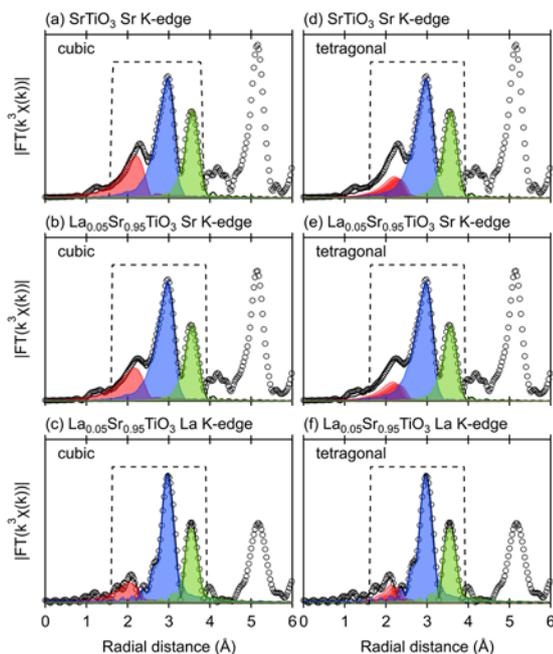


図 1 Best fitted curves (black lines) to k^3 -weighted Fourier transformed spectra (open circles) of (a)/(d) Sr K-edge EXAFS of SrTiO_3 , (b)/(e) Sr K-edge EXAFS of $\text{La}_{0.05}\text{Sr}_{0.95}\text{TiO}_3$, and (c)/(f) La K-edge EXAFS of $\text{La}_{0.05}\text{Sr}_{0.95}\text{TiO}_3$. The contributions of Sr-O, Sr-Ti, and Sr-Sr single scatterings are also indicated by red, blue, and green lines, respectively.

表 1 Atomic distances of the neighbouring atoms around Sr and La by EXAFS and XRD.

	EXAFS		XRD
	SrTiO_3	$\text{La}_{0.05}\text{Sr}_{0.95}\text{TiO}_3$	
$d_{\text{Sr-O}}$	$2.730 \pm 0.011 \text{ \AA}$	$2.719 \pm 0.011 \text{ \AA}$	2.761 \AA
$d_{\text{Sr-Ti}}$	$3.382 \pm 0.004 \text{ \AA}$	$3.381 \pm 0.004 \text{ \AA}$	3.382 \AA
$d_{\text{Sr-Sr}}$	$3.905 \pm 0.004 \text{ \AA}$	$3.902 \pm 0.004 \text{ \AA}$	3.906 \AA
$d_{\text{La-O}}$		$2.553 \pm 0.023 \text{ \AA}$	
$d_{\text{La-Ti}}$		$3.332 \pm 0.003 \text{ \AA}$	
$d_{\text{La-Sr}}$		$3.846 \pm 0.004 \text{ \AA}$	

4 まとめ

EXAFS 結果から示される La 置換原子近傍の原子構造の模式図を図 2 に示す。この模式図に示されるように、La 置換により電子キャリアの伝導経路に局

所的な歪が誘発されることが明らかになった。この La 周囲の局所歪が PES や SXES で示された IGS の起源であると推察している。

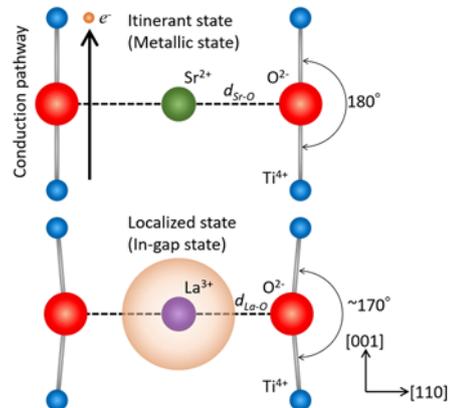


図 2 Schematic of atomic arrangement of La-doped SrTiO_3 and electronic behavior of doped electrons. To show the local distortion of the conduction pathway by La-on-Sr substitution, the (110) plane including Sr/La, Ti, and O atoms was shown.

参考文献

[1] Y. Aiura *et al.*, *Surf. Sci.* **515**, 61 (2002).

成果

1. Y. Aiura, K. Ozawa, Y. Tezuka, M. Minohara, A. Samizo, K. Bando, H. Kumigashira and K. Mase, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, DOI: 10.1039/c9cp02307k (in press).

* y.aiura@aist.go.jp