

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007-2008

課題番号：19540348

研究課題名（和文） 伝導性チタン酸ストロンチウムの構造相転移の自発歪測定

研究課題名（英文） Measurement of Spontaneous Strains of Conductive Strontium Titanates

研究代表者

尾崎 徹 (OZAKI TORU)

広島工業大学・工学部・教授

研究者番号：90177212

研究成果の概要： 電子伝導性の $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ 、ホール伝導性の $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x)\text{O}_3$ と絶縁性の $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ の構造相転移の自発歪の温度変化を X 線トポグラフィーによって測定した。自発歪から得られた TiO_6 八面体の自発回転角の飽和値は相転移温度とともに増加し、その関係は 1 本の曲線で表された。これらのことから、相転移に直接影響を与えているのは、伝導電子やホールではなく、置換または還元による結晶構造の変化であることが明らかになった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2008 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：チタン酸ストロンチウム、誘電体物性、半導体物性、光物性、低温物性

1. 研究開始当初の背景

伝導性のチタン酸ストロンチウムが高温超伝導体薄膜の電極をかねた基板結晶として注目されている。実用化されているのはチタン酸ストロンチウム SrTiO_3 の Ti^{4+} を Nb^{5+} に置換した $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ と、 Sr^{2+} を La^{3+} に置換した $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ のペルヌーイ結晶である。どちらも、注入された電子が伝導帯の底にある $\text{Ti}-3d$ 軌道に入って電子伝導性を示す。

チタン酸ストロンチウム SrTiO_3 は、よく知られているように、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構造相転移をする。ソフトフォノン TiO_6 八面体の回転振動をともなうゾーン境界モード R_{25} であり、その周波数 ω が相転移温度 $T_a=105$ K に向かって減少して T_a で凍結する。相転移の秩序変数は TiO_6 八面体の自発回転角 ϕ に等しく、その 2 乗 ϕ^2 は自発歪 $c/a-1$ に比例する[1]。電子伝導性の $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ では T_a が上昇することが知られている。このことは、電子物性と構造物性の間に関連があることを示しており、大変興味深い。しかしながら、

$\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ の $c/a-1$ の大きさは知られておらず、構造変化は不明である。 $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ にいたっては T_a 、 $c/a-1$ ともに知られていない。その一因は、ペルヌーイ結晶中の格子欠陥による歪がしばしば $c/a-1$ よりも大きいことであった。最近、私たちが開発したX線トポグラフィーを利用した自発歪の測定法によって、格子欠陥の歪に埋もれた微小な $c/a-1$ を測定できるようになった[1]。

伝導性チタン酸ストロンチウムの構造相転移において伝導電子が果たす役割は、20年以上前から興味をもたれてきた。それが未だに明らかにされていない原因の1つは、チタン酸ストロンチウムの電子物性と構造物性を直接つなぐ理論がなく、実験的に検証する指針がないことであった。最近、日本のグループが第1原理計算によって伝導性チタン酸ストロンチウムの基底状態を調べて、 TiO_6 八面体の自発回転角 ϕ の飽和値とキャリア密度の間に密接な関係があることを予言した[2]。 SrTiO_3 の ϕ の飽和値が実際の4倍大きいなど定量面で発展途上にあるが、実験結果と定性的に比較することが可能になった。

以上のように、伝導性チタン酸ストロンチウムの実用化によって比較的完全性の高い大きい単結晶を入手することができるようになり、自発歪を測定する方法が開発された。また、測定結果を比較する理論が発展しつつある。このように、伝導性チタン酸ストロンチウムの電子物性が構造相転移に与える影響を調べる条件が整い、それを実行する機が熟している。

[1] T. Ozaki, K. Kusunose, H. Sakaue, H. Okamoto, K. Kajiwara, Y. Suzuki, Y. Chikaura, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **238** (2005) 255-258.

[2] K. Uchida, S. Tsuneyuki, T. Schimizu, Phys. Rev. B **68** (2003) 174107.

2. 研究の目的

本研究の目的は、電子またはホールが構造相転移への程度影響を与えているかについて基礎的な知見を得ることである。そのために、電子伝導性が確認されている $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ 、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_{3(1-y)}$ 、ホール伝導性が確認されている $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x)\text{O}_3$ と絶縁性の $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ 、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{TiO}_3$ などの自発歪 $c/a-1$ の温度変化を測定する。それから相転移温度 T_a 、 TiO_6 八面体の自発回転角 ϕ の温度変化、置換率 x または還元率 y と ϕ の飽和値の間の関係を得る。さらに、本研究課題とは独立にキャリア密度の測定を行い、キャリア密度と ϕ の飽和値の関係を得る。それらを第1原理計算の0 Kでの結果と比較することによって理論計算を検証する。

自発歪の測定は私たちが開発したX線トポグラフィーを利用した方法によって行う。こ

の方法が自発歪の測定法として有効であることを、本研究を通して確立する。

X線トポグラフィーの実験中に、 SrTiO_3 結晶が可視光領域の強い発光を示すことを見つけた。その発光が結晶の伝導性と関連があるかどうかを確かめることも目的の一つである。また、伝導性チタン酸ストロンチウムの SrTiO_3 からの構造変化を知る方法としてX線蛍光ホログラフィーが有望である。この方法が適用可能かどうかとも検討する。

3. 研究の方法

(1) 結晶

ペルヌーイ法で育成された結晶の(100)板を用いた。ホール伝導性の $\text{Sr}(\text{Ti}_{0.97}\text{Sc}_{0.03})\text{O}_3$ 、絶縁性の $(\text{Sr}_{0.995}\text{Ca}_{0.005})\text{TiO}_3$ 、 $(\text{Sr}_{0.99}\text{Ca}_{0.01})\text{TiO}_3$ と $(\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})\text{TiO}_3$ の自発歪は本研究課題で新たに測定した。電子伝導性の $(\text{Sr}_{0.99}\text{La}_{0.01})\text{TiO}_3$ については、再測定をして精度を高めた。本報告書では、以前に測定した電子伝導性の $(\text{Sr}_{0.995}\text{La}_{0.005})\text{TiO}_3$ 、 $(\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05})\text{TiO}_3$ 、 $\text{Sr}(\text{Ti}_{0.99}\text{Nb}_{0.01})\text{O}_3$ 、 $\text{Sr}(\text{Ti}_{0.98}\text{Nb}_{0.02})\text{O}_3$ 、 $\text{SrTiO}_{3(1-y)}$ と絶縁性の SrTiO_3 、 $(\text{Sr}_{0.99}\text{Ba}_{0.01})\text{TiO}_3$ の結果も合わせてまとめた。

(2) X線トポグラフィー

伝導性チタン酸ストロンチウムの自発歪は白色X線トポグラフィーによって $4\text{ K} < T < T_a$ の温度範囲で測定した。この方法は、SPRING-8を利用して開発した[1]。具体的には、構造相転移によって形成されるラメラ状のドメイン構造のX線回折像を70 keV以上の高エネルギーX線を透過・回折させて得る。ドメイン壁と交差する格子面は、Fig.1のように自発変形してドメイン壁を境に 2ψ 折れ曲がる。そのために、隣り合うドメインの回折像はCCDカメラの位置で互いに重なるか離れるかする。その結果、X線トポグラフにはドメイン壁に平行な明縞または暗縞の配向コントラストが生じる。この明縞と暗縞の間隔のカメラ距離変化から、折れ曲り角 2ψ 、自発歪 $c/a-1=\psi$ 、さらに TiO_6 八面体の自発回転角 $\phi=[2(c/a-1)]^{1/2}$ が得られる。実際、4 Kで 10^{-4} 程度の $c/a-1$ を 5×10^{-6} の精度で得ている。それから得られる TiO_6 八面体の自発回転角 ϕ の有効桁数は、結晶構造解析や電子スピン共鳴によって得られる ϕ の有効桁数よりも1桁多い。この方法の特長は次のとおりである。

- 電子スピン共鳴ができない物質でも自発歪を測定することができる。
- 透過型の回折X線によってバルクの自発歪が測定される。
- 高エネルギーX線を使用するので、4 Kでの試料温度の上昇が小さい。
- ペルヌーイ結晶のような完全性があまり高くない結晶でも、局所的に完全性の高い領域

に着目して、そこに形成されるドメインの X 線回折像から、自発歪を高精度に測定することができる。

[1] T. Ozaki, K. Kusunose, H. Sakaue, H. Okamoto, K. Kajiwara, Y. Suzuki, Y. Chikaura, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **238** (2005) 255-258.

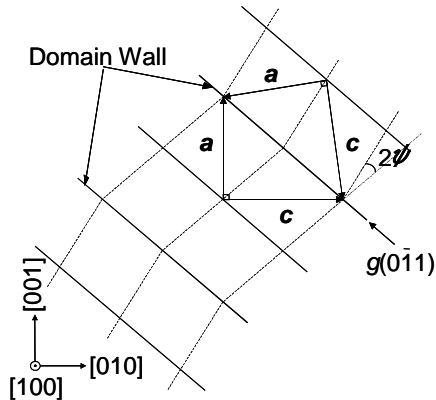


Fig.1 ドメインの配向

(3) 発光スペクトルの測定

SrTiO₃、(Sr_{0.95}La_{0.05})TiO₃、SrTiO_{3(1-y)}などの発光スペクトルを、SPring-8 において、X 線トポグラフィーの実験配置で測定した。5 K-300 K の温度範囲で、クライオスタットの光学窓から出る可視光を集光して分光器 (HR2000) にかけた。

(4) X線蛍光ホログラフィー

最も電子伝導性が高い(Sr_{0.995}La_{0.005})TiO₃ の La のまわりの局所構造を得るためには低エネルギー X 線を検出しなければならないことが判明した。そこで、電子伝導性になることが期待される(Sr_{1-x}Ga_x)TiO₃ のホログラフィーを行う準備として、In_{1-x}Ga_xSb のホログラムを GaKα 線で測定して Ga 原子のまわりの局所構造を調べた。測定は Photon Factory において行なった。

4. 研究成果

(1) 自発歪と相転移温度

自発歪の温度変化の測定から得られた相転移温度 T_a 、自発歪 $c/a-1$ の 4 K での飽和値、自発回転角 ϕ の 4 K での飽和値とそれらの間の関係を Fig.2 にまとめた。それを含めて、本研究で得られた成果は、国内外において、質・量ともに群を抜いている。(論文①、②、③)

① 自発歪と自発回転角の飽和値

電子伝導性の Sr(Ti_{1-x}Nb_x)O₃ と (Sr_{1-x}La_x)TiO₃、では、キャリア密度は置換率 x に比例し、キャリア密度が増加すると自発歪 $c/a-1$ と自発回転角 ϕ の飽和値が増加した。一方、ホール伝導性の Sr(Ti_{1-x}Sc_x)O₃ では減少した (Fig.2)。

これらの結果は、第 1 原理計算[1]の結果と定性的に一致する。したがって、相転移に影響しているのは、電子やホールの静電的効果ではなく、結晶構造の変化である。具体的には、電子が注入されて Ti イオンの半径が大きくなり、そのために TiO₆ 八面体の自発回転角の飽和値 ϕ_s が大きくなる。これに対して、ホールが注入されると O イオンの半径が小さくなり、その結果 ϕ の飽和値が小さくなると考えられる。

電子伝導性の SrTiO_{3(1-y)} の $c/a-1$ と ϕ の飽和値は、キャリア密度の増加に対して例外的に減少した。これは、ソフトモードのダイナミクスの違いが強く働いたことを示している。

[1] K. Uchida, S. Tsuneyuki, T. Schimizu, Phys. Rev. B **68** (2003) 174107.

② 自発歪、自発回転角と相転移温度の関係

自発歪と自発回転角の飽和値が増加すると相転移温度 T_a も増加した。その関係は Fig.2 のように、1 本の曲線で表された。その曲線上に、絶縁性の (Sr_{1-x}Ca_x)TiO₃ と (Sr_{1-x}Ba_x)TiO₃ の結果もあつた。このことは、自発歪・自発回転角と相転移温度の変化は、置換・還元による結晶構造の変化が直接的な原因であることを示している。

グラフの曲線は $T_a=62$ K で縦軸と交わる。このことは、SrTiO₃ にどんな原子を置換しても、立方晶-正方晶相転移は 62 K 以上でしか起こらないことを示している。

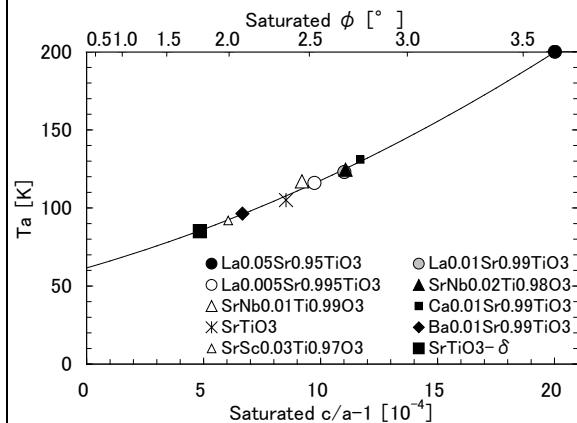


Fig.2 チタン酸ストロンチウムの構造相転移温度 T_a 、自発歪 $c/a-1$ の飽和値と自発回転角 ϕ の飽和値の関係

(2) 自発歪の測定法の確立

X 線トポグラフィーによって、結晶の完全性の高い領域にきれいなラメラ状のドメイン構造が形成され、相転移が明瞭に見えて自発歪が再現性よく測定されることが分かった。(論文①、②、③)

(3) 発光スペクトルと伝導性の関係

SPring-8 で 70 keV 以上の連続 X 線を照射し

ながら発光スペクトルを測定した。その結果、発光は 2.4 keV を中心とする B バンド発光であった。今回、その発光が自縛自縛励起子によるものであり、結晶の伝導性の有無とは関係なく 85 K 以下の温度領域で起こることが明らかになった (学会発表①)。

(4) X線蛍光ホログラフィーの適用の検討

Photon Factory において $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$ のホログラムを GaK α 線で測定して Ga 原子のまわりの局所構造を調べた。その結果、Ga 原子のまわりの歪は第 5 近接原子以内でおさまっていることが明らかになった (論文④)。

(5) 今後の展望

本研究を進展させるためには、電子伝導性の $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ 、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_{3(1-y)}$ 、ホール伝導性の $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x)\text{O}_3$ 、絶縁性の $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ 、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{TiO}_3$ でどのような構造変化が起こっているかを実験的に明らかにする必要がある。そのために、室温で格子定数の絶対値を高精度で測定する。また、各結晶の許容因子を算出する。さらに、X線蛍光ホログラフィーによって結晶構造解析を行う。そうして、例えば $(\text{Sr}_{0.995}\text{La}_{0.005})\text{TiO}_3$ では、 x が 5% 増加するだけで、 T_a は SrTiO_3 の 2 倍、 $c/a-1$ の飽和値は 3 倍に増加する理由を定量的に答えることができることを目指す。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① T.Ozaki, N.Yamashita, F.Inoue, N.Takata, Y.Ono, K.Kajiwara, K.Hashinoki, Y.Chikaura, Y.Suzuki,
X-Ray Topographic Measurement of Spontaneous Strain in Ferroelectric $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (Proposal No.2007A1458), SPring-8 User Experiment Report, 2007A, 2007, 査読無,
<https://user.spring8.or.jp/ja/expreport?act=detail&experimentReportId=3222>
- ② T.Ozaki, F.Inoue, N.Takata, N.Yamashita, Y.Ono, K.Kajiwara, Y.Chikaura, Y.Suzuki,
X-ray Topographic Measurement of Spontaneous Strain in Hole-Conductive Strontium Titanates (Proposal No.2007B1204), SPring-8 User Experiment Report, 2007B, 2008, 査読無,
<https://user.spring8.or.jp/ja/expreport?act=detail&experimentReportId=4039>
- ③ T.Ozaki, F.Inoue, J.Tabara, H.Yamaguchi, K.Kajiwara, Y.Chikaura, Y.Suzuki,
X-Ray Topographic Measurement of

Spontaneous Strain in Ferroelectric $\text{Ca}_{0.05}\text{Sr}_{0.95}\text{TiO}_3$ (Proposal No.2008A1296), SPring-8 User Experiment Report, 2008A, 2008, 査読無,
<https://user.spring8.or.jp/ja/expreport?act=detail&experimentReportId=4992>

- ④ S.Hosokawa, T.Ozaki, N.Takata, N.Happo, H.Ikemoto, T.Shishido, K.Hayashi,
X-ray fluorescence holography of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$ mixed crystal,
J. Cryst. Growth, 311, 978-981, 2009, 査読有.

[学会発表] (計 1 件)

- ① 尾崎 徹, 山口博隆, 井ノ上史也, 梶原堅太郎, 柴田 肇,
低温での X 線照射による SrTiO_3 の発光
日本物理学会第 64 回年次大会, 28pPSA-54, 2009/3/28, 立教大学 (日本物理学会講演概要集, 第 64 巻, 第 1 号, 第 4 分冊, p.748)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他] なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

尾崎 徹 (OZAKI TORU)
広島工業大学・工学部・教授
研究者番号: 90177212

(2) 研究分担者

細川伸也 (HOSOKAWA SHINYA)
広島工業大学・工学部。准教授
研究者番号: 30183601
山口博隆 (YAMAGUCHI HIROTAKA)
産業総合研究所・エレクトロニクス部門・主任研究員
研究者番号: 80358233
近浦吉則 (CHIKAURA YOSHINORI)
九州工業大学・工学研究科・教授
研究者番号: 40016168

(3) 連携研究者 なし