

蛍光 X 線ホログラフィーによる A サイト秩序型ペロブスカイト $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ の局所構造の研究

Local Structure Study of A-site Ordered Perovskite $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ by means of X-ray Fluorescence Holography

¹ 上出晴輝、¹ 任皓駿、¹ 渡辺孝夫、² 八方直久、³ 木村耕治、
³ 林好一、⁴ 細川伸也、¹ 手塚泰久

¹ 弘前大院理工、² 広島市大情報、³ 名工大院工、⁴ 熊本大院先端

A サイト秩序型ペロブスカイト $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (以下 CCTO) は、100K~600K の温度領域で $\epsilon \sim 10^4$ と巨大な誘電率を示す一方で、約 100K 以下で構造相転移を伴わず誘電率が急激に減少する誘電異常を示すことが報告されている[1]。しかし、誘電率異常の本質は未だ明らかになっていない。本研究では、蛍光 X 線ホログラフィー(XFH)を用いて、CCTO の局所結晶構造の研究を行った。実験は、BL-6C で行い、試料は単結晶 CCTO の(100)面を用いた。これまでに行った室温と誘電異常温度以下の 80K での測定に加えて、誘電異常温度直上の 120K で測定を行った。

図 1 は、Cu $K\alpha$ 蛍光による XFH 測定から求めた最近接 Ti 面の原子像である。X 線回折実験[2]による原子位置を白丸で示してある。XFH は原子位置をほぼ再現しているように見えるが、一部に一致しない像も見られる。これは、XRD では得られなかった局所構造を観測したと考えられる。

図 2 は、図 1 の点線で挟まれた領域 ($y=1.85\text{\AA}$) の断面図である。黒線が 120K、赤線が 300K の実験データである。温度変化でピーク強度が変化していることが判る。室温では Ti 位置が不安定であるために強度が弱くなっているが、低温で安定化することでピークが明瞭となり強度も増加したと推測される。講演では、80K の結果も含めて、誘電異常温度前後での局所構造の温度依存性を報告する予定である。

[1] A.P. Ramirez, *et al.*, *Solid State Commun.*, **115**, 217 (2000).

[2] B.Bochu, *et al.*, *J.Solid State Chem.***29**,291(1979).

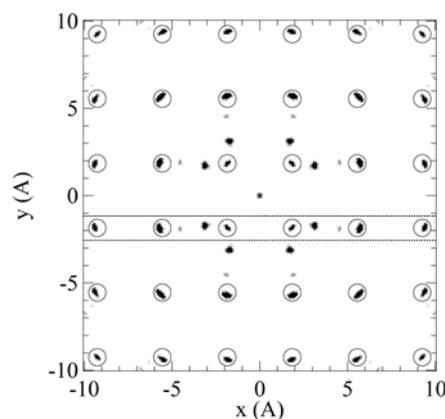


図 1: Cu $K\alpha$ 蛍光 XFH による最近接 Ti の原子像。

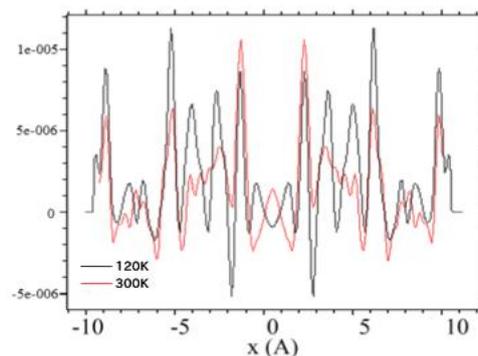


図 2: 図 1 の点線で挟まれた領域 ($y=1.85\text{\AA}$) の断面図。

InGaZnO₄バルク単結晶における格子間水素の電子状態 Electronic structure of interstitial hydrogen in bulk single-crystalline InGaZnO₄

KEK 物構研¹, TRIUMF², 総研大³, 東理大理⁴

平石雅俊¹, 小嶋健児², 岡部博孝¹, 幸田章宏^{1,3}, 門野良典^{1,3},
小林裕樹⁴, 宮川宣明⁴

In-Ga-Zn-O (通称 IGZO) は高移動度を示すワイドギャップ酸化物半導体であり、アモルファス膜では既に様々な家電製品のディスプレイ駆動用透明半導体として実用化されている。しかしながら、薄膜トランジスタ (TFT) での応用上の問題として、ゲートにマイナスの電圧をかけて光照射を行うと閾値電圧がマイナス側にシフトする現象が知られており、水素がその特性に関して重要な役割を果たしていることが指摘されている [1]。

我々はこれまで、IGZO における水素の電子状態 (荷電状態、格子間位置) を調べる目的で、多結晶 IGZO のミュオンスピン回転実験 (μ SR) を J-PARC MLF の S1 ビームラインにて行なってきた [2]。Mu⁺は物質中で水素の軽い同位体として振る舞い、電子や核磁気との超微細相互作用からその局所状態を知ることができる。特に、単結晶試料を用いる場合は、ミュオンがプローブする磁場分布の外部磁場依存性や結晶軸に対する角度依存性の測定などから、より詳細にその電子状態を調べることができる。そこで本研究では、近年合成が可能になった大型のバルク単結晶 IGZO [3] を用いて μ SR 実験を行った。

実験の結果、As-Grown 単結晶試料に打ち込まれたミュオンは全て反磁性状態の Mu⁺または Mu⁻状態 (それぞれ H⁺, H⁻に相当) となっていることが明らかになった。これは、多結晶試料やアモルファス膜でも同様であり [2]、IGZO 中で水素が電気活性を示すことの実験的証拠である。Mu⁺の場合は電気陰性度の大きな酸素と O-H 状の結合をしていると考えられ、Mu⁻の場合は酸素欠損位置に入っていると推測される。また、観測された内部磁場分布 (核磁気モーメントを有する核種である In と Ga からの双極子磁場) の大きさは、多結晶体やアモルファス薄膜での結果とほぼ同程度であることから、ミュオン近傍の局所構造が結晶性に関わらずほぼ不変であることを示唆している。講演では、角度依存性/外部磁場依存性の測定結果や酸素アニール試料の実験結果についても報告し、IGZO 中における希薄水素の電子状態について議論する予定である。

[1] Hongfei Li, *et. al*, Sci. Rep. 7, 16858 (2017)

[2] 小嶋健児, 他, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 19a-F202-10 (2018)

[3] 小林裕樹, 他, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会 20a-PA4-12 (2018)

Sr₂IrO₄ における誘電特性と電気磁気効果

Dielectric property and Magnetoresistance in Sr₂IrO₄

¹宮崎正範、¹石原瑞稀、¹木下拓海、¹西山勇弥、¹磯田広史、²平石雅俊、
²岡部博孝、²小嶋健児、²門野良典、³石川喜久、²神山崇、¹戎 修二、
1 室蘭工業大学、2 KEK 物構研、3 CROSS

Ruddlesden-Popper 型単層 Ir 酸化物 Sr₂IrO₄ は、70-90 K 付近で磁化の減少と共に誘電率のピークを示し、さらにピークの低温側では、誘電率が磁場依存性を示すことから電気磁気効果が G. Cao らにより示唆されている [1]。一方で、これらの測定に用いられた試料は flux 法により育成された単結晶であるが、B. J. Kim らのグループによると、綺麗に育成された単結晶試料においては、先に述べたような磁化の減少は観測されないと報告している。さらに、育成条件によって低温から高温の間の中温域において磁化に hump や低温で glass 的な振る舞いを示すようになることから、誘電率の異常は、格子欠陥によるものではないかという疑いが持たれている。また、二層型の Sr₃Ir₂O₇ 相が混入してしまうことも知られている [2,3]。

我々は、このような振る舞いが物質本来の性質であるかどうか明らかにするために、まず単相であることが明らかである多結晶試料を用いて、AC 電気抵抗や誘電率などの測定を試みたところ、電気抵抗や誘電率に周波数依存性が観られた。講演では、同じ試料を用いてこれまで測定された μ SR の結果や X 線回折実験の結果と比較しながら、電気磁気効果や電荷秩序の起源について議論を行いたい。

[1] S. Chikara, *et al.*, Phys. Rev. B **80**, 140407 (2009).

[2] N. H. Sung, *et al.*, Phil. Mag. **96**, 413-426 (2016).

[3] Y. K. Kim, *et al.*, Nature Phys. **12**, 37-41 (2015).

[4] M. Miyazaki, *et al.*, Phys. Rev. B **91**, 155113 (2015).

ハロゲンの違いが鉛ハライドペロブスカイト結晶の μ SR 時間スペクトルに与える影響

Effect of difference of halogen in lead halide perovskites on Muon-spin relaxation spectra

田中仙君 1、幸田章宏 2

1 近畿大 理工、2 KEK 物構研

近年、新しい光機能性材料として、有機無機ハイブリッド鉛ハライドペロブスカイト (Hybrid organic-inorganic lead halide perovskites; HOIPs) 材料[1]が注目されている。HOIP 材料は $1 \mu\text{s}$ にもおよぶ非常に長いキャリア寿命を持つことに加えて、低温で結晶成長し、溶液プロセスによる成膜が可能であることから、低コストで作製できる光機能性デバイス材料として太陽電池や LED、フォトディテクター等への展開が期待されており、様々な組成の新規材料探索が進められている。

また、HOIP 材料は応用上の観点からだけではなく、基礎科学の面からも興味深い特性をもつ。例えば、HOIP 材料の中でもっとも広く研究されている材料の一つに $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3) がある。 MAPbI_3 薄膜は $1\sim 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の移動度を持つが、この値と同程度の移動度を持つ他の半導体材料と比較するとかなり長いキャリア寿命を示し、またそれに伴う長いキャリア拡散長 ($1\sim 10 \mu\text{m}$) を持つことが知られている。 MAPbI_3 におけるこの長い拡散長の起源については、強誘電性ドメインの存在、有機カチオンの運動を伴う巨大なポーラロン形成などが検討されているが、まだ結論に至ってはいない。そこで、 μ SR 測定を通じて、鉛ハライドペロブスカイトを構成する有機基やハロゲンの種類がキャリアの運動に対して与える影響について検討することを考えている。

本研究では、ハロゲンの異なる三種類の鉛ハライドペロブスカイト MAPbI_3 、 MAPbBr_3 、 MAPbCl_3 の単結晶について μ SR 測定を行った。その結果、ハロゲンの違いによる μ SR スペクトルへの影響は小さく、ミュオンは有機基の近傍でトラップされている可能性が高いと考えられた。しかし、 MAPbI_3 粉末についての μ SR 実験[2]では、有機カチオンが μ SR スペクトルに与える影響は小さいとの主張がなされており、引き続き検討が必要である。

[1] T. M. Brenner *et al.*, Nat. Rev. Mater. 1, 15007 (2016).

[2] D. W. Ferdani *et al.*, arXiv:1801.03845 [cond-mat.mtrl-sci]

光触媒 Au/TiO₂ の電子状態と触媒活性の相関 Correlation of catalytic activity with electronic states in photocatalytic Au/TiO₂

中島伸夫、大城佳祐・広島大学

金ナノ粒子を担持した TiO₂ は可視光活性を示すため、人工光合成物質への応用が期待されている。金ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) が可視光活性の鍵であるが、母体の TiO₂ の電子状態とどのように結びついて活性が現れるのかは解明されていない。本研究の目的は、蛍光 X 線を高いエネルギー分解能で検出することで測定される X 線吸収分光法 (HERFD-XAS) を用いて、Au/TiO₂ の電子状態と触媒活性の関係を解明することである。

HERFD-XAS は、入射 X 線エネルギーを連続的に変えながらその都度 Ti K 吸収端の共鳴 X 線発光スペクトルを測定して二次元強度図を作成することにより取得した (図 1(a))。入射 X 線軸に射影して得られる全蛍光収量スペクトル (TFY-XAS) を上に示す。Ti 3d 電子状態を反映した 4 つのピークが観測され、二次元強度図でも対応する発光ピークが観測された。注目すべき特徴として、局在 t_{2g} 準位に対応する弱い構造 (一点鎖線枠) は発光エネルギー (縦軸) が Ti K $\beta_{1,3}$ 線より約 2 eV 低エネルギー側に現れることが挙げられる。局在 t_{2g} ピーク付近 (一点鎖線) を入射 X 線軸に射影して得られる HERFD-XAS を図 1(b) に示す。局在 t_{2g} ピークは、紫外光照射によって高エネルギー側へエネルギーシフトすることが明らかになった。可視光領域の反射強度測定と触媒活性測定 (図 1(c)) の結果、Au/TiO₂ 粉末は LSPR により 525 nm 付近の光を共鳴吸収して可視光活性を発現することが分かった。これらの結果から、金ナノ粒子から TiO₂ に電子が供給され、Ti 局在 3d- t_{2g} 準位の局在性が緩和されることで、Au/TiO₂ 粉末の可視光触媒活性が向上することが明らかになった。

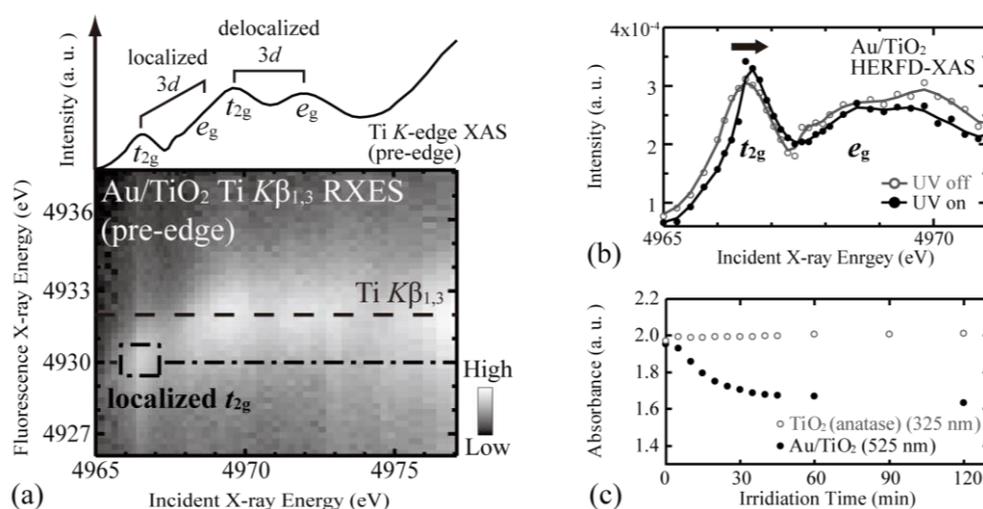


図 1. (a) Au/TiO₂ の Ti pre-K 吸収端領域の共鳴 X 線発光の二次元強度図。(b) (a) の局在 t_{2g} ピーク付近を入射 X 線軸に射影して得られた紫外光照射時／非照射時の HERFD-XAS スペクトル。(c) 励起光照射によるメチレンブルー水溶液の 662 nm の吸光度の時間変化。

SuperHRPD-JPARC の超高分解能を用いた

SrTi¹⁸O₃ 強誘電相の研究

Super high resolution of SuperHRPD JPARC and Study of Ferroelectric Phase on SrTi¹⁸O₃

^{1,2,3} 野田幸男, ^{3,5} 石川喜久, ^{3,4} 萩原雅人, ³ 鳥居周輝, ^{3,4} 神山崇, ²

鬼柳亮嗣, ⁶ 伊藤満 (¹ 東北大・² 原研 J-PARC・³ KEK 物構研・⁴ 総研大・

⁵ CROSS・⁶ 東工大フロンティア材料研)

酸素を同位元素置換した SrTi¹⁸O₃ は SrTi¹⁶O₃ と違って 24K で強誘電相転移することが知られている[1]. しかしながら, その構造は未だ確定していない. 我々は, J-PARC MLF BL08 の SuperHRPD を用いて高分解能粉末回折実験でこの問題の解決を目指してきた. SHRPD の分解能の最終目標は $\Delta d/d=0.03\%$ であり, これが実現できれば STO18 の問題は解決するとシミュレーション結果から予想されている. 最近になり, 背面検出器の $175.3^\circ > 2\theta > 174.6^\circ$ 赤道面近くの特別に高分解能の領域のみを使用した超高分解能解析により, Si 粉末試料でこの目標に達した.

SrTiO₃ は 110K で構造相転移を行い cubic から tetragonal に相転移するが, 相転移で分離しない (222)_c 反射の幅から STO18 試料での分解能が $\Delta d/d=0.06\%$ で有ることが分かった. 試料の持つ幅が 0.03% 程度存在する. (222)_c は強誘電相でも幅が変化しなかったため, orthorhombic より対称性が落ちることは無いと思われる. 図 1 は 500kW 運転時で測定された強誘電相 (400)_c の 12K でのプロファイルである. 図中の実線は 300K での幅を用いたローレンツ関数でのフィットである. 12K のプロファイルをフィットすると 2 本では引残しが生じ, 3 本として良くフィットできた. つまり, cubic の主軸方向を向いた orthorhombic 格子となる. Cubic 換算の格子定数は, 3.8965(2), 3.8975(2), 3.9003(1) Å である. 空間群は (2a × 2b × 2c) 格子で F2mm, Fm2m, Fmm2 の可能性が高く, 現在様々に条件を変えて構造解析を試行している.

[1] M. Itoh et al., Phys. Rev. Lett. 82, 3540 (1999).

近似結晶 Zn_6Sc 中の正四面体クラスターのダイナミクス QENS study of tetrahedron dynamics in the Zn_6Sc 1/1 approximant to the quasicrystal

柴田 薫¹・山田 庸公²・de Boissieu, M.³
(原子力機構 J-PARC MLF¹・東京理科大²・CNRS³)

近似結晶 Zn_6Sc における約 $T_c = 160K$ で起こる結晶内も原子クラスターの最も内側の Zn_6 四面体ダイナミクスの秩序 - 無秩序相転移に起因する準弾性中性子散乱 (QENS) の詳細な研究結果を報告する。

QENS 測定は、約 $Q = 2.67 [1 / \text{\AA}]$ ($1/2$ 、 $11/2$ 、 2) の超格子反射が出現する Q 付近で、 $100K$ (すなわち、 T_c 未満) から $400K$ の範囲の温度で実施した。QENS 実験は、J-PARC MLF に設置された BL-02/DNA 飛行時間型 Si アナライザー背面反射型分光器に試験的に設置された Si311 結晶アナライザーを用いて $dE = 12$ マイクロ eV の装置エネルギー分解能で高エネルギー分解能 dE モードおよび高運動量移動 Q モードで測定した。

測定された QENS スペクトルでは、以前から報告されている FWHM で数百マイクロ eV を特徴とする高速緩和プロセスだけでなく、FWHM で数 10 マイクロ eV を特徴とする遅い緩和プロセスも含んだ 2 つの緩和プロセスを始めて観察した。このことから、 Zn_6 四面体ダイナミクスの秩序 - 無秩序相転移を理解するうえで、以前から報告されている [1]、数百マイクロ eV を特徴とする高速プロセス以外の更に遅い緩和過程も検討する必要があることが明らかになった。発表では、関連する本物質の中性子非弾性散乱および X 線非弾性散乱によるフォノン測定結果も合わせて発表する予定である。

[1] H. Euchner, et.al. , J. Phys.: Condens Matter 24, 415403(2012).