

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

浅利真人¹、加藤梨紗¹、高橋瑞樹¹、上出晴輝¹、任皓駿¹、渡辺孝夫¹、
八方直久²、木村耕治³、林好一³、細川伸也⁴、手塚泰久*¹

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 サイト秩序ペロブスカイト $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO)は、100~600K の広い温度範囲で $\epsilon \sim 10^4$ 以上の極めて高い誘電率を示し、約 90K 以下で構造相転移を伴わずに誘電率が急激に減少する誘電異常を示す[1]。我々は、これらの誘電異常を理解するために電子構造の研究が重要であると考え、これまで Ti K および Cu K 共鳴X線ラマン散乱 (XRS) とそれらの温度依存性や方位角依存性、Ti 2p, Cu 2p, O 1s 共鳴 XRS の測定を報告してきた[2, 3]。それらの結果は、誘電異常の温度において、O 2p から Ti 3d 及び Cu 3d へ電荷の移動があることを示唆している。測定は KEK・PF の BL-6C で行い、試料は単結晶の(100)面を用いた。XFH 実験は Inverse mode で行い、Ca 及び Cu、Ti それぞれの $K\alpha$ 蛍光線を用いた測定で、室温及び誘電異常温度前後の 120K と 80K で行った。

図1は、Cu $K\alpha$ 蛍光を用いた XFH 測定から求めた、Cu 最近接の Ti 面の原子像である。白丸は X 線回折実験[4]による原子位置を示しているが、XFH が原子位置を一部再現している一方で、それ以外の像も観測されている。室温では Ti 位置の多重化が観測されているが、低温では消失しており、誘電異常との相関が示唆される。講演では、Ti 位置のシミュレーション結果も併せて報告する予定である。

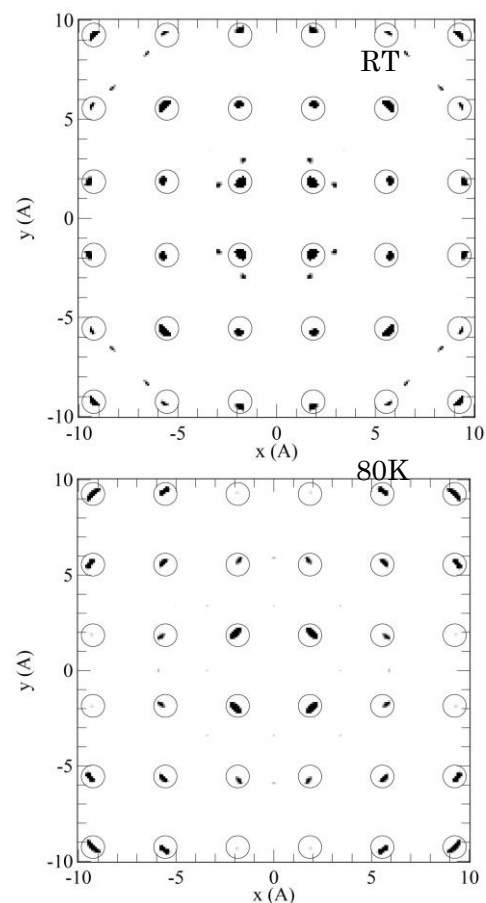


図1: Cu $K\alpha$ 蛍光 XFH による最近接 Ti の原子像。上:室温、下:80K。白丸は XRD から求めた原子位置。

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

[2] Y. Tezuka, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 014707 (2014)

[3] Y. Tezuka, *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **220**, 114-117 (2017).

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

ワイドギャップ半導体 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ における水素の電子状態 Local electronic structure of hydrogen in wide-gap semi-conductor $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

平石雅俊¹, 岡部博孝¹, 幸田章宏^{1,2}, 門野良典^{1,2}, 井手啓介³, 神谷利夫^{3,4},
細野秀雄^{3,4}

1 KEK 物構研, 2 総研大, 3 東工大フロンティア研, 4 東工大元素センター

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ はおよそ 4.9 eV の大きなバンドギャップを示すため、高耐压のパワーデバイス用半導体として注目されている。Si や Sn をドーピングすることで n 型の電気伝導を示すことがよく知られているが、近年の理論計算からは格子間水素もまた n 型ドーピングの起源となり得ることが指摘されている [1,2]。そこで我々は、希薄極限にある水素の電子状態を調べる目的で、MLF の S1 ビームラインにて $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ のミュオンスピン回転・緩和実験 (μSR) を行い、擬似水素としてのミュオンの電子状態を調べた。

単結晶を用いて行った室温での μSR スペクトルを図 1 に示す。ミュオン近傍の Ga 原子核スピンからの双極子磁場に由来する Gauss 関数型で緩和する成分 (Mu_1) と、緩和をほとんど示さない成分 (Mu_2) の 2 成分の信号が観測された。 Mu_1 成分の詳細を調べるため、第一原理計算によって希薄水素のシミュレーション (構造緩和計算) を行い、得られた構造での水素位置における μSR スペクトルの緩和率 (図 1 中の Δ) を求め、実験値との比較を行った。室温における Δ の実験値 [$0.134(1) \mu\text{s}^{-1}$] は、理論研究 [2] によって報告されている、水素が 3 配位の酸素と OH 結合した場合のシミュレーション値 [$\Delta_{\text{sim}} = 0.137 \mu\text{s}^{-1}$] とよく一致することがわかった。講演では、昇温脱離ガス分析 (TDS) で求めた不純物水素の濃度についても報告し、キャリア密度との関係などから、水素の電子状態について議論する。

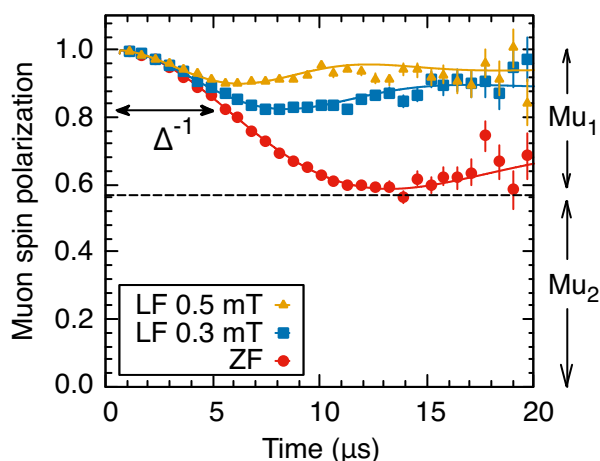


図 1: 室温での単結晶 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の零磁場 (ZF)、縦磁場(LF) 下での μSR スペクトル。

参考文献

- [1] M. Orita, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **77**, 4166 (2000)
- [2] J. B. Varley, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **97**, 142106 (2010)

X線吸収分光法によるチタン酸ストロンチウム薄膜の 歪み誘起強誘電性の研究 Strain-induced ferroelectricity studied by X-ray absorption spectroscopy

中島伸夫¹、熊谷学人¹、安井伸太郎^{2,3}

¹ 広島大院先進理工、² 東工大フロンティア、³ 東工大先導原研

チタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)は、極低温でも零点振動による原子の揺らぎによって双極子相互作用が抑制され、全温度領域で安定な常誘電体(量子常誘電体)である。2004年に、J. H. Haeniらは面内歪みの符号が異なる二種類の SrTiO_3 薄膜を用いて、基板との格子不整合に起因した強誘電相が出現すると報告している^[1](図1の実線部分)。

本研究では、強誘電性を担う電子状態の起源解明を目的として、面内歪み(ϵ_S)の符号が異なる二つの SrTiO_3 薄膜に対して、偏光X線を用いたX線吸収分光測定(XAS)を行った。パルスレーザー堆積法によってLSAT(100)基板($\epsilon_S < 0$)と $\text{DyScO}_3(110)$ 基板($\epsilon_S > 0$)上に $\text{SrTiO}_3(001)$ 薄膜(20 nm)を製膜した。図2に、Ti K端XASの前吸収端構造のX線入射角度依存性(10 K)を示す。入射角に依存して e_g ピーク強度が変化し、(a) $\text{SrTiO}_3/\text{DyScO}_3$ では 0° 入射で、(b) $\text{SrTiO}_3/\text{LSAT}$ では 80° 入射で、それぞれピーク強度が増大することが分かった。 e_g ピーク強度は単位格子内の双極子モーメントの増大を反映するため、 $\text{SrTiO}_3/\text{LSAT}$ では面直に、 $\text{SrTiO}_3/\text{DyScO}_3$ では面内にそれぞれ自発分極をもつことが分かった。さらに、室温の実験結果から $\epsilon_S < 0$ の $\text{SrTiO}_3/\text{LSAT}$ でも、Haeniらの予想に反して室温でも強誘電性を示すことを見出した。この違いは、XASが局所敏感な測定手法であることで説明できる。近年、分極がゆっくりと時間緩和するリラクサー的な振る舞いも見出されており、筆者らは新たな強誘電相(図1破線)を新たに見出したと結論できる。

[1] J. H. Haeni *et al.*, Nature **430**, 758 (2004).

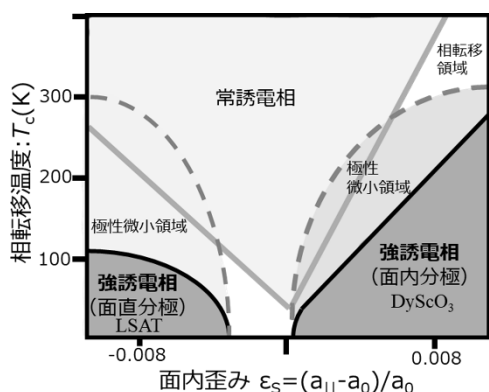


図1 SrTiO_3 の歪み転移温度相図

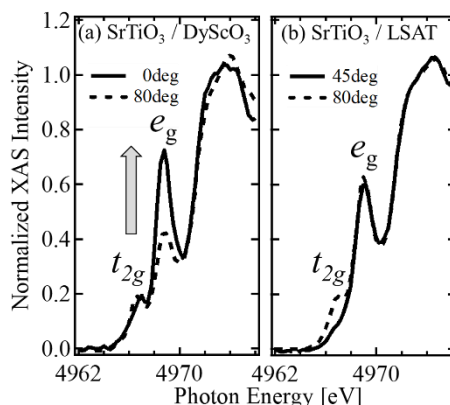


図2 (a) $\text{SrTiO}_3/\text{DyScO}_3$ と (b) $\text{SrTiO}_3/\text{LSAT}$ の Ti K 端 XAS の入射角依存性

共鳴 X 線ラマン散乱による遷移金属酸化物の 非占有電子構造の研究 Unoccupied Electronic Structure of Transition Metal Oxides by means of Resonant X-ray Raman Scattering.

加藤梨紗、高橋瑞樹、浅利真人、野澤俊介¹、中島伸夫²、岩住俊明³、手塚泰久
弘前大院理工、¹物構研 PF、²広島大院理、³大阪府大院工

内殻からの素励起による X 線ラマン散乱 (XRS) は、非占有準位の電子状態を反映する。これまでも、様々な Ti 化合物における測定結果を報告してきた[1, 2]。Ti K 吸収端においては、Ti $2p3d$ 及び $2p4p$ 励起 (下線は内殻正孔の意) の測定によって、非占有 $3d$ や $4p$ 状態の測定が可能である。本研究では、 $3d$ 状態の方位角依存性の詳細測定を行った。測定は KEK・PF の BL-7C で行った。

図 1 は、STO(100) の Ti K 吸収スペクトルの方位角依存性である。約 4980eV 以上の主構造は Ti $4p$ 構造であり、吸収端構造は Ti $3d$ に起因している。吸収スペクトルの方位角による違いはほとんど観測されていない。本研究では、吸収端における電子四重極遷移 (EQ) による Ti $3d$ ピークのエネルギーで、共鳴 XRS スペクトルの方位角依存性の測定を行った。

図 2 は、Ti K 共鳴 XRS スペクトルの方位角依存性である。発光スペクトルを励起エネルギーからのエネルギーロス (Raman Shift) で表示してある。吸収端における Ti $3d(t_{2g})$ への励起下の共鳴 XRS であるので、スペクトルは Ti $3d(t_{2g})$ 状態を反映している。ここでは、Ti $2p$ 内殻のスピ軌道分裂を反映して 2 本のピークが観測されている。スペクトルは顕著な方位角依存性を示しており、非占有 Ti $3d(t_{2g})$ 状態の異方性を示唆している。本研究では、他に BaTiO₃ や CaCu₃TiO₄ などの測定も行ったので、併せて報告する。

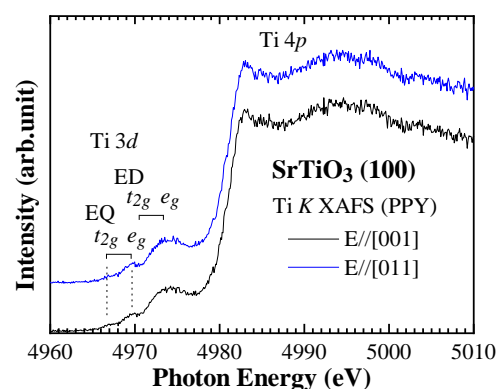


図1 SrTiO₃(100)の Ti K 吸収スペクトルの方位角依存性。

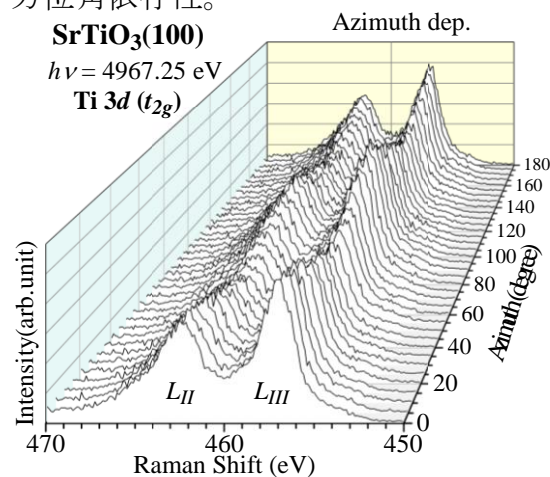


図2 SrTiO₃(100)の Ti K 共鳴 XRS の方位角依存性。

[1] Y. Tezuka, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 014707 (2014)

[2] Y. Tezuka, *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **220**, 114-117 (2017).

自己参照型格子比較器による単結晶シリコンの 格子定数の均一性評価と結晶間超精密比較

Homogeneity characterization of lattice spacing and lattice comparison for silicon crystals by the Self- Referenced Lattice Comparator

早稲田篤¹、張小威²

1 産総研計量標準総合センター、2 中国科学院高能物理研究所

産総研計量標準総合センターでは、基礎物理定数によるキログラムの再定義のためのアボガドロ国際プロジェクト(IAC)に参加し、同位体濃縮 ^{28}Si 単結晶を用いた X 線結晶密度(XRCD)法により、アボガドロ定数決定を行ってきた。さらに 2019 年 5 月 20 日の再定義後は、XRCD 法によるキログラムの実現を行っている。これらの中で、キログラム実現に欠かせない絶対測定の一つである格子定数に関しは、放射光(KEK-PF)を利用した自己参照型格子比較器(SRLC)により、用いる同位体濃縮 ^{28}Si 単結晶の格子定数一様性評価を行っている。最近ではドイツ PTB が新たに作製した同位体濃縮結晶について、産総研もキログラム実現のための研究協力を行っている。新たに作製された 2 つのインゴットについて、SRLC を用いた評価を行い、格子定数が一様であることを確認した。

また、これまでの測定では、測定試料内の格子定数の一様性(分布)評価を行っていたが、結晶間の格子定数の比較測定についても取り組んでいる。格子定数が絶対測定された参照結晶と対象結晶との二結晶間格子比較を行うことにより、対象結晶の格子定数を決定することが可能となる。二結晶間の格子定数比較においては、測定対象である二つの結晶のアライメントと共に、X 線ビームの安定性、X 線の単色化を行うモノクロメータ(MDCM)のアライメントが、測定に及ぼす影響について評価を行っている。

無機材料における水素敏感物性の微視的学理構築 Microscopic mechanism of hydrogen-sensitive properties in inorganic materials

門野良典^{1,2}, 幸田章宏^{1,2}, 平石雅俊¹, 岡部博孝¹, 中村惇平¹, 小嶋健児³,
平松秀典⁴, 松石聡⁵, 神谷利夫^{4,5}, 細野秀雄^{4,5}, 大澤健男⁶, 大橋直樹⁶

1 KEK 物構研/CIQuS, 2 総研大, 3 TRIUMF, 4 東工大フロンティア研,
5 東工大元素センター, 6 物材機構

水素は物質・材料中に普遍的に存在する不純物であり、半導体・誘電体等の無機材料が示す予想外のバルクな電氣的性質の主要な原因の一つと推定されている。元素戦略・電子材料領域研究においても、ディスプレイ用やパワーデバイス用の酸化物半導体等において、微量の水素が電氣的な特性を大きく左右することが注目を集めている。これらの材料中で水素の局所電子状態とバルク物性をつなぐ微視的機構を理解することは学術的に重要であるだけでなく、材料の物性制御に大きなインパクトをもたらす可能性がある。

材料中の水素を調べる実験的手法は種々あるが、その電子状態について分光学的情報を得る従来の手段は EPR/ENDOR など非常に限られている。一方、ミュオンは水素の軽い放射性同位体であり、材料中に注入・停止させてミュオンスピン回転(μ SR)実験を行うことで、擬水素としてのミュオンの電子状態に関する分光学的情報を得ることができる[1]。そこで、我々は主に酸化物半導体について、

- 1) ミュオンを注入・観測することで得られる、擬水素としてのミュオンの局所電子状態の分光学的情報、
 - 2) 超高感度($\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$)昇温脱離水素分析法による不純物水素の有無・濃度の情報、
 - 3) 抵抗率、ホール係数等、バルク測定による電気活性評価の情報、
- の3者を組み合わせることで、対象物質が示す電気活性の起源としての水素同定法を確立するとともに、近年発展している第一原理計算(密度汎関数法)による水素の局所電子状態評価を組み合わせ、水素敏感物性の基礎的な学理を構築することをめざしている[物構研ミュオン S2 型課題:2019MS02]。

本発表では、代表的な機能性酸化物の一つであるルチル型酸化物(MO_2 , $\text{M}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Sn}, \text{etc}$)について、これらの物質中で見られる電気活性(n型導電性)と水素の関係を上記3つの実験情報および第一原理計算から検証した最近の結果(予備的なものも含む)について報告する。

参考文献

- [1] K. M. Kojima, M. Hiraishi, H. Okabe, A. Koda, R. Kadono, K. Ide, S. Matsuishi, H. Kumomi, T. Kamiya, and H. Hosono, Appl. Phys. Lett. 115, 122104 (2019).

鉛フリーペロブスカイト型化合物 MASnX_3 ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}$) の構造と相転移 Structure and Phase Transitions in Pb-free Organometal Halide Perovskites MASnX_3 ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}$)

藤久結衣^A、高橋美和子^A、大原高志^B、神山 崇^C、萩原 雅人^C、
鳥居 周輝^C、片岡邦光^D、藤久裕司^D、野田幸男^{B,E}
筑波大応用理工^A、JAEA J-PARC^B、KEK 物構研^C、産総研^D、
東北大多元研^E

クリーンで高効率な太陽電池材料として期待されている鉛フリーペロブスカイト型化合物 MASnX_3 ($\text{MA}:\text{CH}_3\text{NH}_3$, $\text{X}:\text{ハロゲン}$) の $\text{X}=\text{I}, \text{Br}$ についての構造研究中性子回折測定の結果を中心に報告する。この物質は重原子と有機分子の双方が含まれるため、特に有機部分についてその詳細な構造を X 線回折のみで決定することは困難である。これまでに有機分子の配向や有機部-無機部間の水素結合の有無などについては多くの報告がなされてきているものの [1]~[3]、未だ不明瞭な点が多い。今回、J-PARC・MLF の BL18 に設置された特殊環境微小単結晶中性子解析装置 SENJU を用いて行った測定結果について、MA 分子の形状を幾何学的に制約した条件下で構造解析を行って室温相 (α 相) $Pm\bar{3}m$ における有機部の配向を再考し、DFT 計算により推定される構造と比較した (図 1)。 α 相における MA 分子の配向は無秩序状態とされているが、今回の構造解析の結果には選択的な回転軸まわりでの回転運動の存在が示唆されている。また、温度変化による逐次構造相転移について、SENJU および BL08 に設置された超高分解能粉末回折装置 SuperHRPD を用いて室温以下 10K までの温度変化測定を行い、その構造変化を調べた。図 2 に MASnBr_3 について得られた α 相 ~ γ 相の 5 相の粉末回折パターンを示す。発表では相転移における有機部分の構造変化についても報告する予定である。

図 1: MASnX_3 ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}$) の有機部分の構造を C (茶色) と N (水色) について示す。黄色部分は MEM により得られた正の核密度分布を示す ($3 \text{ fm}\text{\AA}^{-3}$)。 (a) 構造解析結果。 (b) DFT 計算により推定される構造。

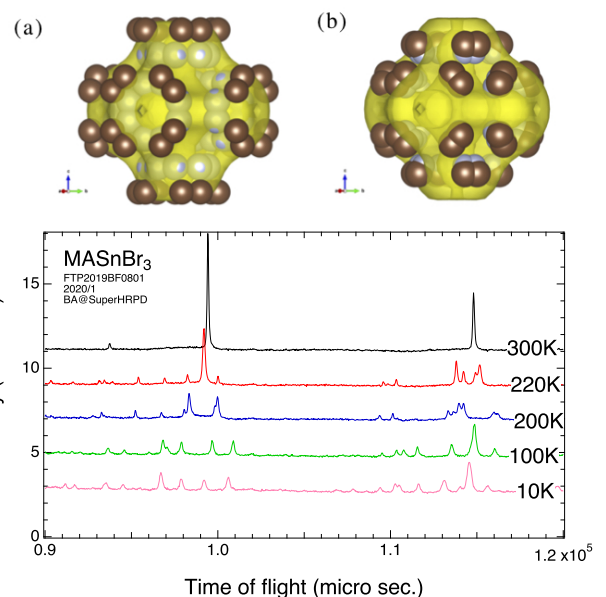


図 2: MASnBr_3 の粉末回折パターンの温度変化。

[1] Y. Takahashi *et al.* : Dalton Trans. **40** (2011) 5563. [2] C. C. Stoumpos, *et al.* : Inorg. Chem. **52** (2013) 9019. [3] I. Swainson *et al* Acta Cryst. **B66** (2010) 422.

固体高分子結晶性電解質内部のオペランド分子動態計測 Operand-Measurement of molecular dynamics inside Solid Polymer Crystalline Electrolytes

佐々木大輔^{1,2}、橘川莉子³、中山美沙恵³、倉持昌弘^{1,2}、一柳光平⁴、
深谷亮⁴、関口博史⁵、佐藤文菜⁶、野澤俊介⁴、足立伸一⁴、三尾和弘²、
田所誠³、佐々木裕次^{1,2}

1 東大院新領域、2 産総研-東大 OIL、3 理科大院理学、4 KEK、
5 JASRI、6 自治医大医学

固体電解質を用いた全固体電池の利用の普及は、効率的なエネルギー利用を実現し SDGs の実現に大きく貢献するため、多くの研究機関や企業で実用可能な性能の固体電解質の研究が盛んに行われている。しかし、電流が流れる際の固体電解質内部の電荷の移動現象はほとんど知見がなく、その計測技術は確立していない。この計測技術の確立と移動現象の解明が新たな固体高分子電解質開発の鍵である。

本研究では、単色および準白色の X 線を用いた X 線回折明滅法 (Diffracted X-ray Blinking; DXB) の計測手法を使用し、1.0V の交流電流 (100Hz) を固体高分子電解質に流した際の結晶面の動態の計測を行った。DXB は X 線をサンプルに照射し、生じた回折輝点を時分割で撮影し、回折輝点の強度の揺らぎに対し自己相関関数を用いて解析することで動体の速さの評価を行う。時間軸はそれぞれ 1.25 ms/frame、15 ms/frame、50 ms/frame で計測を行った。また、サンプルから生じた回折輝点に対し面方位の決定を行い、結晶内のどの面の運動を計測しているかを明らかにした。計測したサンプルは $[[\text{PEG}(\#600)\text{Rb}_2][\text{Ni}(\text{Hbim})_3]_2 \cdot 3\text{MeOH}]_n$ であり、一方向に伸びた細孔構造内に、PEG 分子が配位した Rb イオンを内包している。Rb イオンは PEG のセグメント運動により移動すると考えられる。誘電率の計測結果から、イオン伝導度はすでに明らかになっており、イオン伝導度が $2.7 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ を示す 273K において DXB 計測を行った。

DXB 計測より、1.25 ms/frame の時間軸の計測では電流を流した際の運動の差は検出されなかった。一方、15 ms/frame の時間軸と 50 ms/frame の時間軸では電流を流した際の結晶面の動態が速くなった。また、解析した回折輝点の面方位について、電荷が動く方向と平行な面を反映する輝点が 49.7% (71/143pixels) を占めていた。したがって、電解質内部の電荷の移動に平行な結晶面の動態は数十 ms の時間軸のものが支配的であると考察した。