μ⁺SR 法による水素照射 SrTiO₃ における 余剰電子の遍歴・局在共存状態の研究

 μ^{+} SR study on coexisting localized and delocalized electrons in hydrogen-irradiated SrTiO₃

伊藤

ナノスケール構造機能材料科学研究グループ

ITO Takashi

Research Group for Nanoscale Structure and Function of Advanced Materials



概要

近年、水素原子・イオン打ち込み技術の進展により、 機能性材料中に大量の水素を強制的に導入し、物性制御 に利用できるようになってきました。本稿では、代表的 な電子材料の1つであるSrTiO。に大量の水素を打ち込 んだ際に観測される余剰電子の奇妙な振る舞い(遍歴・ 局在電子の共存状態) に着目し、正ミュオンを水素の放 射性同位体として用いてその正体に迫った研究[1]につ いて紹介します。

1. 研究の背景・経緯

シリコンを基幹材料とする従来のエレクトロニクスの 限界を超えて電子デバイスのさらなる高機能化を実現す るために、近年、金属酸化物を基幹材料とする「酸化物 エレクトロニクス」の研究が盛んに行われています。そ の中で鍵を握るのが、チタン酸ストロンチウム (SrTiO₃) という物質です。SrTiO₃はコンデンサ用の誘電材料と してよく知られるバンド絶縁体ですが、これにニオブな どの不純物を添加することにより、n型の電気伝導性を 付与できることが知られています。SrTiO₃に注入され た余剰電子は、遷移金属酸化物の中では例外的に高い移 動度を示すことが知られており、この性質が様々な応用 につながると期待されています。

SrTiO₃にn型伝導性をもたらす不純物はいくつか知 られていますが、その中でも水素はひと際興味深い振る 舞いを示します。酸化物材料中の水素は、ホスト格子の 酸素と結合して格子間隙でプロトン的に振る舞うだけで なく、アニオンサイトに入ってヒドリド的に振る舞うこ ともできます[2]。さらに、水素は全ての元素の中で最

Abstract

The recent development of hydrogen atom/ion implantation technologies has made it possible to introduce a large amount of hydrogen into functional solids for tailoring their physical properties. In this note, we focus on intriguing behavior of excess electrons in heavily hydrogen-doped SrTiO3 (the coexistence of delocalized and localized electrons) and briefly present our recent experimental study on this subject by using positively charged muons as a radioactive pseudohydrogen isotope [1].

1. Background

In recent decades, much attention has been focused on the development of electronics based on metal oxides, known as oxide electronics, as this approach may allow for functionality and performance improvements of electronic devices beyond the limit of existing silicon-based technologies. Strontium titanate (SrTiO₃), a dielectric material commonly used in capacitors, holds the key to establishing the oxide electronics. Although an insulator in its pure form, SrTiO3 changes into an excellent electron conductor when doped with impurities such as Nb. The excess electrons donated to the conduction band by the impurity doping show exceptionally high mobility in transition metal oxides, which is useful in many state-ofthe-art applications.

Hydrogen has unique features among known n-type dopants for SrTiO3. It can form not only a protonic defect at an interstitial site, but also a hydridic defect at an anion site [2]. Furthermore, hydrogen is relatively も軽く動きやすいことから、昇温により物質中からドーパントを追い出すといった、他の元素では難しい操作が水素については可能です[3]。水素のこれらの性質を複合的に利用することにより、より進んだ物質機能の開拓が期待できます。

SrTiO₃をはじめとする酸化物材料に水素を添加する 際に問題となるのが、その固溶限の低さです。水素また は水蒸気雰囲気中で SrTiO₃ を焼成することで導入でき る水素の濃度は高々10¹⁷cm³程度であると言われていま す。しかし、近年、水素原子・イオン打ち込み技術の発 展にともない、薄膜状試料に大量の水素(濃度にして 10²¹cm⁻³ 程度)を強制的に導入できるようになってきま した[3]。このようにして導入された水素の多くは格子 間隙に入り、電子を放出して正の形式電荷をもって安定 化すると考えられています(以降、interstitial を意味す る添え字iを用いて、これを Hi+と表記します。)[4]。実際、 水素化薄膜試料においては確かにこの「常識」に沿った 金属的な電気伝導が観測されています[3,5]。その一方で、 余剰電子の状態についてより精度の高い情報が得られる ようになったことで、この「常識」を逸脱した電子の振 る舞いもまた明らかになってきました。熱水素原子の照 射により水素化したSrTiO3薄膜の光電子分光では、伝 導電子の他に局在した電子の存在を示唆する信号が観測 されています [5]。さらに、低温における H_2^+ イオンビー ム照射により水素化した SrTiO3 薄膜の電気抵抗測定の 結果からも、電子を捕らえて電気的に中性になった水素 欠陥の存在が示唆されています[3]。いずれの場合も伝 導電子と共存する形で局在電子が存在することが疑われ ますが、その詳細な電子状態はいまだに明らかにされて いません。

2. 研究の内容

 $SrTiO_3$ の格子間隙に打ち込まれた水素の近傍では、一体何が起こっているのでしょうか。これを知るためには、水素に視点を置いて原子スケールの情報を与える分光技術が必要になります。第一に、プロトン NMR がその候補として挙がりますが、 $SrTiO_3$ の格子間隙に NMR 測定に必要な数のプロトンを導入することは通常は困難です。水素原子・イオン打ち込みにより薄膜試料に高濃度の水素を導入した場合についても、測定対象が薄膜であるがゆえにプロトンの総量はなおも不十分であると考えられます。そこで我々は、正ミュオン (μ^+) を放射性プローブとして $SrTiO_3$ 試料に注入し、それ自身の擬水素としての電子状態をその場観測する手法を採用す

mobile in comparison with other dopants, which enables some unique operations, such as removing hydrogen from the host lattice by applying heat [3]. Further development of material functions may be achieved by exploiting these unique features of hydrogen.

There is a technical hurdle to overcome in hydrogen doping into SrTiO3; the solution limit of hydrogen is quite low. The hydrogen concentration that can be achieved by annealing under hydrogen or humid atmosphere is reported to be at most 10¹⁷ cm⁻³. On the other hand, the recent development of hydrogen atom/ion implantation technologies has made it possible to introduce a large amount of hydrogen (~10²¹ cm⁻³) into SrTiO₃ thin films [3]. The forcedly implanted hydrogen is considered to be stabilized at an interstitial site and release an electron to form a positively charged defect that acts as a donor (hereafter, referred to as Hi+) [4]. Indeed, metallic conductivity was observed in hydrogen-irradiated SrTiO₃ films [3, 5], which is perfectly in line with the above common sense. On the other hand, the existence of localized electrons, which is contrary to the common sense, has also been becoming clear in the hydrogenated samples. For example, photoemission spectroscopy detected a deep in-gap state, which can be associated with strongly localized electrons, as well as a delocalized state in a hydrogenated SrTiO3 film prepared by hot H atom irradiation [5]. Thermal hysteresis in resistivity of an H₂+ ion-irradiated SrTiO₃ film also suggests the existence of trapped electrons [3]. In both cases, localized electrons are presumed to coexist with well-established delocalized electrons in hydrogen-irradiated SrTiO₃. However, the exact nature of the localized state is still far from being fully understood.

2. Contents of research

What happens at around implanted hydrogen in the $SrTiO_3$ lattice? Atomic-scale information from 1H -NMR, if it is available, would be useful for elucidating the electronic structure of the hydrogen defect. However, it is usually difficult to introduce enough 1H nuclear spins into solid or film samples of $SrTiO_3$ to obtain a sufficiently intense NMR signal. Instead, we adopted a beta-detected magnetic resonance technique using positively charged muons (μ^+) as radioactive pseudo-hydrogen, which is called μ^+SR . Hereafter, we use "Mu" as an elemental symbol for the μ^+ -based pseudo-hydrogen. Because atomic Mu^0 and H^0 have almost the same reduced mass, Mu can be regarded as an isotope of hydrogen. In μ^+SR experiments, spin-polarized μ^+ beams are used, produced by a proton accelerator, such as J-PARC. The

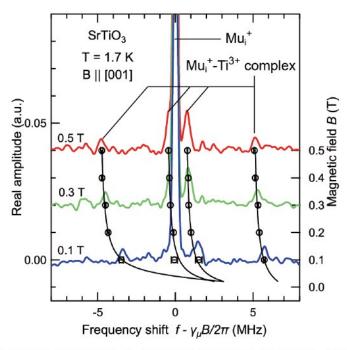


図 1. 1.7 K における SrTiO₃ の μ⁺SR 周波数スペクトルの磁場変化。横軸は観測 された周波数 f の $\gamma_{\mu}B/2\pi$ からのシフトを表している。ここで、B は外部 磁場、 γ_{μ} (=2 π × 135.53 MHz/T) はミュオンの磁気回転比である。

Figure 1. Magnetic field variation of μ⁺SR frequency spectra in SrTiO₃ at 1.7 K. The horizontal axis corresponds to the frequency shift from $\gamma_{\mu}B/2\pi$, where B is the external magnetic field and $\gamma_{\mu} (=2\pi \times$ 135.53 MHz/T) is the muon gyromagnetic ratio.

ることにしました。以降、 μ^+ を原子核とする擬元素を Mu と表記することにします。Mu 原子と H 原子の換算 質量はほぼ一致するため、Muと H は同位体の関係にあ るとみなすことができます。J-PARCのような陽子加速 器を用いて生成される μ+ビームはスピン偏極した状態 で取り出すことができるため、NMRと同じようにその スピンを微視的な磁気プローブとして用いて Mu の電子 状態を探ることができます。試料に打ち込まれたμ+は 直ちに格子中の安定位置に到達し、擬水素 Mu として振 る舞ったのち、寿命2.2マイクロ秒で反ミューニュート リノ、電子ニュートリノ、および陽電子に崩壊します。 この陽電子の放出強度異方性から、μ+スピン偏極の時 間発展に関する情報が得られます。この手法はμ+SRと 呼ばれ、擬水素 Mu の強制打ち込みと電子状態のその場 測定が行えることから、まさに水素原子・イオン打ち込 みにより水素化した SrTiO₃ における余剰電子の状態を 解析するのに適した手法であると言えます。

我々はSrTiO₃純良単結晶試料を用意し、J-PARC物 質生命科学実験施設およびスイス PSI 研究所 LMU 実験 施設にそれを持ち込んで μ^+ SR 測定を行いました。図1 に 1.7 K において磁場を [001] 方向に印可した際の μ+SR 周波数スペクトルの磁場依存性を示します。中央に見ら れる鋭いピークは、電子を伝導帯に放出して正に帯電し

 μ^{+} particles implanted into a material immediately find potential minima to stay and form Mu-related defects by interacting with the lattice. They disappear from the material in a short period of time as a consequence of μ^+ decay into an electron neutrino, a muon antineutrino, and a positron with a lifetime of 22μ s. The time evolution of μ^+ spin polarization is obtained from the anisotropy of positron emission, containing the information on the electronic structures of the Mu-related defects. $\mu^{+}SR$, consisting of forced implantation of Mu and in-situ observation of its electronic structure, is one of the most suitable experimental techniques for analyzing hydrogen-related physics in H atom/ion irradiated SrTiO3.

We prepared a high-quality single crystal of SrTiO₃ and performed μ *SR measurements of this sample in MLF, J-PARC, Japan, and LMU, PSI, Switzerland. Figure 1 shows μ *SR spectra in the frequency domain recorded at 1.7 K under magnetic fields applied along the cubic [001] direction. The central sharp line corresponds to the H_i⁺ ionized donor state without binding any unpaired electron. The four satellite lines are a clear signature of a neutral Mu defect species, which traps an unpaired electron. The frequency shift from the central line reflects the magnitude and anisotropy of the hyperfine interaction between μ^+ and the unpaired electron. The significant anisotropy and field dependence of the shifts

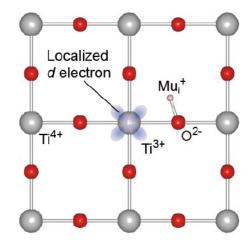


図 2. Mu; +-Ti³⁺ 複合欠陥の概念図。

Figure 2. Schematic illustration of the Mu_i⁺-Ti³⁺ complex.

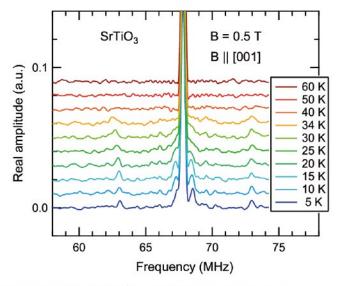


図 3. 0.5 T における $SrTiO_3$ の μ^+SR 周波数スペクトルの温度変化。 Figure 3. Temperature variation of μ^+SR frequency spectra in $SrTiO_3$ at 0.5 T.

た Mui⁺ 状態に対応します。一方、このピークの両側に 現れた4本のサテライトピークは、不対電子を束縛した 中性 Mu 欠陥の存在を示すものです。サテライトピーク の中央ピークからのシフトは、μ+と不対電子の間の超 微細相互作用の大きさと異方性を反映しています。サテ ライトピークは中央ピークに対して非対称に分布してお り、それらのシフトの大きさには顕著な磁場依存性が見 られます。これは、束縛された電子のスピン密度が Mu サイトから少し離れた位置に分布している場合に見られ る振る舞いです。実際に、図2のように Mu,+に隣接す る磁性イオンサイトに電子スピンを置いて超微細結合テ ンソルを組むことで、図1のスペクトルの特徴を見事に 再現することができました。この解析により、Ti位置 の磁気モーメントの大きさは $1\mu_B$ のオーダーであること が分かりました。これは、中性 Mu 欠陥の正体が Mu,+ に束縛された Ti³+ スモールポーラロン(元は Ti⁴+ で不 are typical for cases where the center of gravity of the spin density distribution is displaced from the Mu site by an atomic-scale length. Indeed, overall features of the shifts were reproduced well by assuming that Mu is ionized to form $\mathrm{Mu_i}^+$ and an excess electron is trapped at an adjacent Ti site to form a Ti^{3+} small polaron as shown in Figure 2. From curve fitting analysis, the magnitude of the magnetic moment at the adjacent Ti site was estimated to be of order unity in μ_{B} , which is in line with the Ti^{3+} small polaron picture. Because the Ti^{3+} small polaron forms a deep single-particle state in the band gap [6], the deep in-gap state observed by photoemission spectroscopy in a hydrogenated $\mathrm{SrTiO_3}$ film [5] may be associated with a similar localized state formed near $\mathrm{H_i}^+$.

The height of an activation barrier between the electron trapped state and the ionized state can be estimated from the temperature dependence of signal intensities for the neutral and ionized Mu defect species.

対電子を持たない)であることを示唆しています。この Ti³+スモールポーラロンはバンドギャップ内に深い一電 子準位を作るため [6]、水素化 SrTiO3 薄膜の光電子分光 により観測された深い準位[5]に対応するものである可 能性があります。

電子局在状態と遍歴状態を隔てる活性化障壁の高さ は、サテライトピークと中央ピークの強度比の温度変化 から見積もることができます。図3に示すように、サテ ライトピークの強度は昇温に伴い減少し、その分が中央 ピークの強度に移行していきます。この様子から、Mu_i+ に束縛された電子(Ti3+スモールポーラロン)の解離に 係る活性化障壁の高さが30 meV 程度であることが分か りました。電子の局在・遍歴状態を隔てるエネルギーと しては非常に小さな値ですが、これは電子局在による エネルギー利得 (~1 eV) がそれに伴う格子歪による エネルギー増加でほぼ相殺されているためであると考え られます。今回観測された Ti3+スモールポーラロンは SrTiO₃ 完全格子では計算上は生成し得ないと言われて いることから[6,7]、この局在・遍歴状態の微妙なバラン スが成立する上で Mu, *が作るクーロン場と局所的な格 子歪が重要な役割を果たしていることが示唆されます。

信号強度比の温度依存性の解釈を進めるにあたり、低 温における Mu 欠陥種の分布の非平衡性に注意を払う必 要があります。極低温環境におかれた試料に μ + を打ち 込んだ場合、観測にかかる Mu 欠陥種の分布は、一般 に熱平衡から程遠い状態にあることが知られています [8,9]。これはμ⁺の打ち込みエネルギーが格子の温度よ りもずっと高く、観測にかかるのが急速な冷却を受けた 直後の状態となるためです。試料の温度を上げていくと、 熱平衡状態への緩和にかかる時間が次第に短くなってい き、やがてμ+SRの時間窓内でその様子が観測されるよ うになります。SrTiO₃に関してはこれが50 K付近で生 じるため、図3のような温度依存性が得られるというわ けです。このような事情は、低温で水素イオン照射を行 った場合に関しても同様に成り立つと考えられます。実 際に、水素化 SrTiO3 薄膜の電気抵抗率の温度履歴は、 低温で生成されたH欠陥種の初期分布が中性種を過剰 に含むことを示唆しています[3]。 μ+SR の結果との対応 から、この中性欠陥が「H_i⁺に束縛された Ti³⁺ スモール ポーラロン」である可能性が示唆されます。

3. 成果の意義と波及効果

SrTiO₃の格子間隙に導入された水素は、浅いドナー として電子を伝導帯に放出するだけでなく、電子を隣接 する Ti サイトに捕らえて常磁性複合欠陥を形成し得る The intensity for the neutral Mu defect (satellite lines) gradually decreases and is transferred to that for the ionized Mu defect (central line) with increasing temperature, as shown in Figure 3. From this behavior, the activation energy for thermal dissociation of the Mui+bound small polaron was estimated to be about 30 meV. This seems very small for the energy that separates the localized and delocalized electron states, but this can be explained by considering the energy balance for polaron formation in the presence of lattice distortion induced by the localized electron; the benefit in the electron system (~1 eV) is almost offset by the loss in the lattice system. Because the Ti3+ small polaron is said to be unstable in the region far apart from ionized dopants [6,7], the present observation suggests that local lattice strain induced by the Mui+ ionized dopant also plays a crucial role in achieving the energy balance.

For taking the discussion further, we must pay attention to non-equilibrium nature of fractional distribution of the neutral and ionized Mu defect species just after muon implantation [8,9]. This is due to the fact that the muon implantation energy is much higher than thermal energy of the lattice and therefore implanted muons always undergo rapid quenching. At low temperatures, the as-implanted non-equilibrium distribution is kept over the $\mu^{+}SR$ time window. The time constant for relaxation into equilibrium gradually becomes shorter with increasing temperature and it then becomes comparable to the length of the μ +SR time window. The temperature where this condition is satisfied is about 50 K in SrTiO3 in terms of the charge state of the Mu, defect, as seen in Figure 3. Such a situation could be valid for the hydrogenated SrTiO3 film that was prepared by the H2+ ion irradiation at low temperature [3]. Indeed, thermal hysteresis in resistivity of this film indicates that the as-implanted mixture of H states excessively contains neutral defect species. This neutral state is suggested to be an H_i⁺-bound small polaron from the correspondence to the μ *SR result.

3. Significance and impact of research results

Our \(\mu^{+}\)SR study on Mu defect species in SrTiO₃ revealed that Hi+ in hydrogen-irradiated SrTiO3 can weakly bind an electron at an adjacent Ti site to form a paramagnetic Hi+-Ti3+ complex. The local lattice strain induced by Hi+ is considered to play a crucial role in stabilizing the electron trapped state. The insight from μ *SR not only contributes to deepening the understanding of the electron behavior in hydrogen-irradiated SrTiO₃, but also suggests that Ti3+based magnetic functionalities

ことが本研究を通して明らかになりました。この電子の局在化においては、イオン化したドーパントにより生じるクーロン場および局所的格子歪が重要な役割を果たしていると考えられます。本研究により得られた知見は、水素化 SrTiO3 の理解の深化に貢献するだけに留まらず、格子歪を上手く制御することで SrTiO3 に Ti³+に起因する磁性を付与できる可能性があることを示唆しています。

本研究を通して実証されたように、 μ^+ SR 法は水素原子・イオン照射に特有な非平衡現象を Mu の打ち込みにより再現し、その場観測するという点で、他の方法では得られない独自の情報をもたらします。 μ^+ SR は水素原子・イオン照射試料において生じる物理の解析手法として、今後さらに重要性を増していくと考えられます。

4. 展望

本稿ではSrTiO₃の格子間隙に入った水素を対象とす る研究を紹介しましたが、冒頭で述べたように、水素は この他にも多様な状態を取り得ます。酸化物に関する 最近の研究により、酸素空孔 Vo に水素が結合して生じ るHo欠陥(添え字Oは酸素位置に水素が置換的に入る ことを意味します)が普遍的に存在することが明らかに なってきました[2]。SrTiO3中では、VoとHiが互いに 離れて存在するよりも、結合して Ho 欠陥を作った方が より安定であると考えられるため、Hoは酸素欠損系に おける水素の大域的熱平衡状態を考える上で極めて重要 になります。μ+SR はこの Ho 欠陥の研究においても独 自の視点をもたらすと期待されます。還元処理を施した SrTiO₃ に μ⁺ ビームを照射することで、V_oと Mu_i が別々 に分布した初期状態を用意することができるため、そこ から Mu_iの拡散を経て Mu_oが形成される過程を μ⁺SR によりその場観察できる可能性があります。現在、この ような観点から J-PARC において実験を進めています。

can be given to SrTiO3 by tuning lattice strain.

Through this research, the validity of μ *SR was demonstrated for investigations of non-equilibrium phenomena in hydrogen-irradiated systems. The importance of this technique will increase further as the application of hydrogen atom/ion implantation expands.

4. Perspectives

As mentioned in the Background section, hydrogen in $SrTiO_3$ can take various other configurations besides the interstitial one, which we focused on in this note. Recent density-functional theory (DFT) studies have revealed that H_0 defects (hydridic H trapped in oxygen vacancy V_0) are energetically more favorable than separated pairs of V_0 and H_i [2]. This means that H_0 plays a vital role in oxygen-deficient systems in global equilibrium. μ *SR is expected to provide a unique viewpoint in the study of H_0 as well. μ *SR measurements of reduced $SrTiO_3$ have been in progress in J-PARC to elucidate the formation process of the H_0 defect that starts from the separated pair of V_0 and H_i by observing that for a Mu pseudo-hydrogen system.

参考文献 References

- [1] T. U. Ito et al., Appl. Phys. Lett. 115, 192103 (2019).
- [2] Y. Kobayashi et al., Nat. Mater. 11, 507 (2012).
- [3] R. Nakayama et al., Chem. Commun. 54, 12439 (2018).
- [4] Y. Iwazaki et al., APL Materials 2, 012103 (2014).
- [5] M. D'Angelo et al., Phys. Rev. Lett. 108, 116802 (2012).
- [6] A. Janotti et al., Phys. Rev. B 90, 085202 (2014).
- [7] X. Hao et al., Phys. Rev. B 91, 085204 (2015).
- [8] R. L. Lichti et al., Phys. Rev. Lett. 101, 136403 (2008).
- [9] T. U. Ito et al., Phys. Rev. B 95, 020301(R) (2017).