

La/Nb ドープ n 型 SrTiO₃ のギャップ内電子構造In-gap electronic states in La- or Nb-doped n-type SrTiO₃京大院エネ科¹ °赤瀬川 怜¹, 蜂谷 寛¹, 佐川 尚¹Grad. Sch. Energy Sci., Kyoto Univ.¹ °Rei Akasegawa¹, Kan Hachiya¹, Takashi Sagawa¹

E-mail: akasegawa.rei.63c@st.kyoto-u.ac.jp

【緒言】

電子伝導性 STO としての La/Nb ドープ STO については、これまでに多くの研究がなされてきた。イオンドープによる格子の歪みで対称性がどのようにかわるかについても多くの研究が行われている。La や Nb 添加によって生じる格子歪みは、La ならば Sr サイトを、Nb ならば Ti サイトを置換することによって起こるとされる。その際、不純物サイトを囲む Ti イオンがずれ、La ドープの場合には不純物サイトを挟んで対称に起こるということが実験により確認されている¹⁾。また、ドープによって立方晶は正方晶となり対称性は下がるが、ほぼ立方晶とみても問題ないと言えるレベルの変化であるということも分かっている¹⁾。本研究では、この構造解析や光電子分光の結果を再現する電子状態計算を行うことを目的とし、第一原理計算電子状態計算ソフト Quantum ESPRESSO を用いた計算を行った。

【実験方法と結果】

STO:La については、2×2×2 のユニットセルの中心の Sr 原子を一つ La に置き換えた。DFT+U 法による計算を行い、無ドープの STO でバンドギャップ値 E_g , 格子定数 a のパラメータ U への依存性を調べたところ、 $U = 9.0$ eV で最も E_g を再現した。STO:La で正方晶を仮定して構造最適化と格子定数の緩和を行っても $a = c$ の立方晶となった。実験では $a = 3.906$ Å, $c = 3.907$ Å に対して¹⁾、計算値は $a = c = 3.958$ Å となった。実験では La を囲む

O - Ti - O のなす角がドープ量によるが、~170° へと Ti が La に引きつけられるように歪むのに対し、2×2×2 スーパーセルの周期境界条件での計算では、同じく La に近づくように 176° へと歪んだ。これは、Ti が一層を挟んで外側にも力を受けるため、歪みが小さくなったのだと思われる。電子状態に関しては、ドープによって伝導帯が下がり、フェルミ準位 (E_F) が無ドープの場合のバンドギャップ内から伝導帯の中に少しだけ入り込んで、金属的な電子伝導が生じ、X 線光電子分光 (XPS) ではいちばんフェルミエネルギー直下に鋭いバンドが観測されることが明らかになっているが¹⁾、本計算ではこの状態は、ほぼ La を囲む 8 個の Ti 原子の 3d 軌道から成るということがわかった。

STO:Nb では、ユニットセル 3×3×3 で中央の Ti を Nb に置き換えて同様の計算を行った。当日はその結果も発表する。

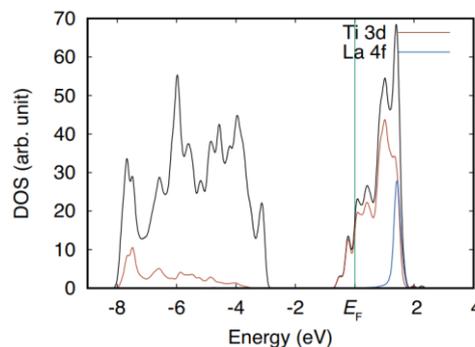


Figure Total and partial density of states for SrTiO₃-La calculated with DFT+U ($U = 9$ eV) method using a simulation box of 2×2 unit cells.

- 1) Y. Aiura, et. al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 14646 (2019).