

平成 21 年 5 月 10 日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19540325
 研究課題名（和文） 量子常誘電体における動的スケーリング構造とナノスケール強誘電体領域
 研究課題名（英文） Dynamical scaling structure and nano-scale ferroelectric regions in quantum paraelectrics
 研究代表者
 辻見 裕史（TSUJIMI YUHJI）
 北海道大学・電子科学研究所・准教授
 研究者番号：20113673

研究成果の概要： 量子常誘電体（ SrTiO_3 と KTaO_3 ）の量子常誘電状態は、母体は正方晶の対称性を持つ常誘電相であるが、その母体中に、動的に強誘電相領域（FER：おそらく斜方晶）が島状に浮かんでいる状態である。そして、FER の大きさが量子常誘電状態を特徴づける長さのスケールを決めていると結論した。さらに SrTiO_3 では、この長さのスケールには異方性があり、 $[001]_c$ 方向が $[1-10]_c$ 方向より長いということが判明した。これまで、量子常誘電状態で観測されている格子定数の異常などの起源は強誘電相領域の存在にあると推論できる。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	3,300,000	990,000	4,290,000
2008 年度	400,000	120,000	520,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

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：(F) 誘電体

1. 研究開始当初の背景

量子ゆらぎ（零点振動）のため、0 K 近傍でも電気分極が揃った状態（強誘電相）を実現できず、電気分極がバラバラな状態（常誘電状態）のままの量子常誘電体と呼ばれる物質がある。典型的な例が $\text{SrTi}^{16}\text{O}_3$ である。この物質の量子常誘電状態（0～40 K）では、相転移が存在していないにもかかわらず、格子定数などの物理量が異常を示すといった、まことに奇妙な現象が見られる。その最たるものが、“ブロード・ダブルット”（BD：約 20 GHz）という光散乱ピークの出現現象である。このピークは最低周波数の横波音響波より

も低い周波数を持つ。このことから分かるように、BD は通常の物質では決して存在し得ない励起ピークであり、量子常誘電状態だけに現れる新素励起かも知れないと大いに興味を持たれている。申請者等は BD の平均自由行程から、量子常誘電状態相を特徴づける長さのスケール（100 nm のオーダー）が在りそうだと報告している。ところで、酸素を ^{18}O で置換した $\text{SrTi}^{18}\text{O}_3$ は、 $T_c \sim 25$ K で強誘電性相転移をすると考えられている。最近、 $\text{SrTi}^{18}\text{O}_3$ の強誘電相で、部分的にソフト化する横波音響フォノン（STA）の光散乱スペクトラムが $\text{SrTi}^{16}\text{O}_3$ の BD のものと極めて類似し

ていることを見いだした。すなわち、 $\text{SrTi}^{16}\text{O}_3$ の量子常誘電状態の中には動的に 100 nm 程度の長さのスケールを持った強誘電体領域 ($\text{FER}:\text{SrTi}^{18}\text{O}_3$ の強誘電相と同じ対称性を持つ) がすでに存在しており、BD はその中を進む STA である可能性が高いという仮説を提唱している。 $\text{SrTi}^{16}\text{O}_3$ の量子常誘電状態は、母体は正方晶であるが、100 nm 程度の長さのスケールを持った斜方晶の強誘電体領域があるということによって特徴づけられているようである。

2. 研究の目的

(1) 量子常誘電体試料を用いて、より精密な光散乱実験により、長さのスケールの存在を実証し、また、このスケールの異方性の詳細を明らかにする。さらに、電子をドーピングした試料を用いた光散乱実験により、長さのスケールの電子構造依存性をも解明する。

(2) 量子常誘電状態で起こる格子定数、複屈折、音響フォノン、 TiO_6 移八面体回転角等の異常 (異常を示す理由はいまだ不明) を FER との関連性を含めて、長さのスケールの観点から統一的に理解する。

3. 研究の方法

$\text{SrTi}^{16}\text{O}_3$ 、電子をドーピングした $\text{SrTi}^{16}\text{O}_3$ 、 KTaO_3 、電子をドーピングした KTaO_3 を使用した光散乱実験を行った。試料の温度は、備品として購入したクライオスタットで室温から 10 K 程度までの温度範囲を ± 1 K の精度で制御した。光散乱の入射光源として Ar^+ ガスレーザーの 514.5 nm、70 mW の発振線を用いた。散乱配置は 90 度あるいは 180 度散乱配置で、偏光は主に VO 偏光とした。散乱光の分光には 3+3 パスのサンダーコック型分光器を用いている。フィネスは 100 程度である。分光した散乱光は電子増倍管で受け、パルスカウンティング法で、その強度を読み取ることにより、光散乱スペクトルを得た。S/N 向上のため、散乱光は 1000~70,000 程度積算している。

4. 研究成果

(1) 仮説検証実験：

研究開始当初の背景で下線を引いて述べた仮説を検証することから研究を開始した。

図 1 の上パネルは $\text{SrTi}^{16}\text{O}_3$ (STO) の BD の周波数の温度依存性で、下パネルは BD の線幅の温度依存性である。白丸は、散乱ベクトル q が $[001]_c$ 方向から $[110]_c$ 方向へ 3.4° 傾いた方向の 180 度光散乱の結果であり、黒丸は $q // [001]_c$ の 90 度光散乱の結果である。180 度と 90 度光散乱の違いは、主に散乱ベクトルの長さにある。本実験結果から、BD の周波数も線幅も散乱ベクトルの長さに比例していることが判明した。STO における BD

の物理的起源については、申請者等の仮説と“第二音波”であるという仮説がある。第二音波の場合、BD の線幅は散乱ベクトルの長さの自乗に比例することから、第二音波説には無理があることが分かる。

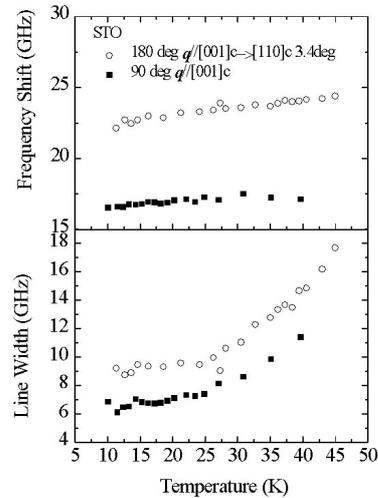


図 1

BD の物理的起源に対する申請者等の仮説が正しとすれば、STO に電子をドーピングすれば、BD の散乱強度が減ると予想できる。というのは、電子をドーピングすると、強誘電的相互作用である電気双極子・双極子相互作用がスクリーニング (遮断) され、強誘電的領域ができにくくなり、その中を走るフォノンである BD が結果として減少すると予想できるからである。図 2 の下パネルは STO の光散乱スペクトルであり、約 20 GHz のところにはっきりと BD が現れている。一方、電子をドーピングした STO (STN: Nb^{5+} をドーピングした STO: 自由電子濃度が $12.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) では BD が、ほぼ消えていることが分かる。この実験結果

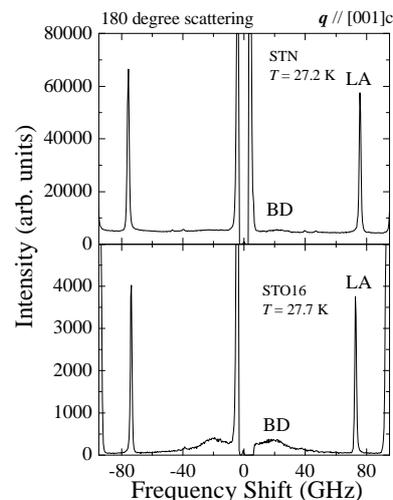


図 2

は、申請者等の仮説を支持するものである。

(2) 平均自由行程と長さのスケール(STO)

STOのBDとSTNで新たに発見したモードから、量子常誘電性状態において、臨界領域を特徴づける長さのスケールが存在するという結論が得られたところに、本研究の最大の成果がある。

STN 試料(自由電子濃度が $12.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)にて、これまでに報告されていない新しい素励起を発見した。この素励起も量子常誘電状態だけで現れるということで興味深い。図3はSTNにおける光散乱スペクトルであり、このときの散乱ベクトル \mathbf{q} は $[001]_c$ 方向である。図から分かるように純粋なSTOにはない2本のピーク(新素励起:NP1とNP2)がある。ところで、図の上パネルと下パネルは、それぞれ $(001)_c$ と $(011)_c$ 板試料で得られた光散乱スペクトルである。試料形状だけでNP1の強度が変わっていることが分かる。純粋なSTOは約105 Kで立方晶から正方晶に相転移するが、そのとき正方晶分域の出き方が試料形状に依ることが分かっている。そして、 $(011)_c$ 板試料の方が正方晶単分域になり易いと報告されている。このことから、NP1は理想的な単分域試料では現れないピークであることが結論できる。この結論と \mathbf{q} の方向などを考慮することにより、NP1はプラズモン- $E_u(x, y)$ LOフォノン結合モードでNP2はプラズモン- $A_{2u}(z)$ LOフォノン結合モードであると特定した。

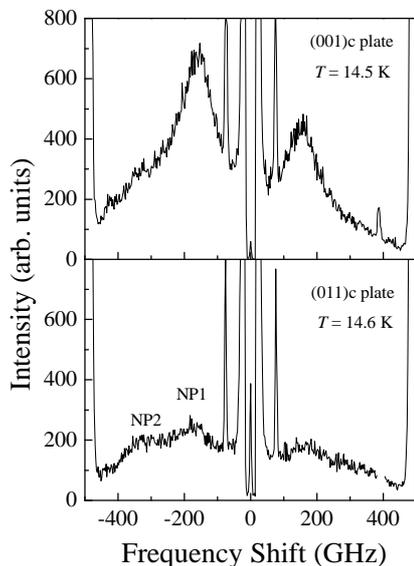


図3

図4は、周波数を線幅で割った値($\Delta\nu/\delta\nu$)の温度依存性を示している。○はSTOのBD、□と■と▲はそれぞれ15 Kでの電子密度が $2.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、 $3.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、 $12.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のSTNのNP1のデータである。ところ

で、 $\Delta\nu/\delta\nu$ はBDやNP1の平均自由行程が、測定波長(結晶内の光の波長:100 nm程度)の何倍あるかを表わしている。BDとNP1とは全く別の物理的起源の励起にも関わらず、 $\Delta\nu/\delta\nu$ の温度依存性が似ているということは、温度によって決まる長さのスケールがあることを示唆している。さらに、図4から40 K近傍で、この長さのスケールと光の波長(結晶内では100nm程度)が同じ程度になっていることも分かる。そして、この長さのスケールがFERの長さであると考え、次の2点のことが言える。

- ① STOのBDもSTNのNP1もFERの中を走るモードである。したがって、先に、NP1はプラズモン- $E_u(x, y)$ LOフォノン結合モードと書いたが、正確にはプラズモン- B_1 LOフォノン結合モードと書くべきである。
- ② STOの ^{16}O を ^{18}O に同位元素置換した場合、量子揺らぎが抑制されて、FERの動的な揺らぎ(緩和モード:強誘電性 E_u ソフトモードではない)が静的に凍結する。このため、 $\text{SrTi}^{18}\text{O}_3$ では常誘電相のなかに小島のようにFERが静的にできるという可能性が浮かび上がる。

特に②に関しては、重成らのRaman散乱の報告(強誘電性 E_u ソフトモードが完全には凍結しない:PRB74, 2006, 174121)と辻褃があっている。

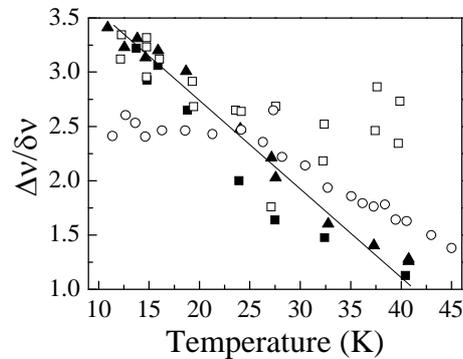


図4

(3) 臨界散乱の可能性

先に、40 K近傍で、長さのスケール(FERの大きさ)と光の波長が同じ程度になっていることを述べた。これが事実であるとすれば、その温度近傍で、臨界散乱光(強い弾性臨界蛋白光)が観測できるはずである。そこで、STOを試料として温度を図5(a)の様に時間的に段階的に変化させて(昇温)、180度散乱配置で全散乱光強度 I_{total} を測定した。図5(b)は散乱ベクトル \mathbf{q} が $[001]_c$ 方向で測定したときの I_{total} の時間依存性である。図5(b)には、主要な時刻での温度を記入してある。図から、① $T_p = 30 \sim 35 \text{ K}$ の温度範囲で I_{total}

が異常に強くなることと、②温度を一定に止めていても I_{total} は変化して行くことが分かる（非定常）。この I_{total} の異常は、明らかに光散乱に用いている光の波長（結晶内では 100 nm 程度）と“何らかのゆらぎの長さのスケール”がほぼ一致することによるものである。臨界散乱光の可能性も大である。一方、 $q // [1-10]_c$ のときは、 $T_p = 28 \sim 33$ K であった。 $q // [001]_c$ の方が異常を示す温度が高い。また、STN 試料 (Nb^{5+} を 0.05wt% ドープした STO) の場合も $q // [001]_c$ のときには $T_p = 28 \sim 33$ K であり、 $q // [1-10]_c$ のときには $T_p = 24 \sim 29$ K であり、やはり $q // [001]_c$ の方が異常を示す温度が高い。このことから、散乱体となっている FER の大きさ、つまり量子常誘電状態を特徴づける長さのスケールには異方性があり、一定の温度下では、その領域の大きさが $[001]_c$ 方向へ長いと結論づけた。さらに、STN 試料の場合には、 $[001]_c$ 、 $[1-10]_c$ のどちらの方向とも、STO の場合よりも T_p が低い。STN では、電子がドープされるため、双極子・双極子相互作用がスクリーニングされ、より低温でしか FER が大きくなれないと考えられるので、 I_{total}

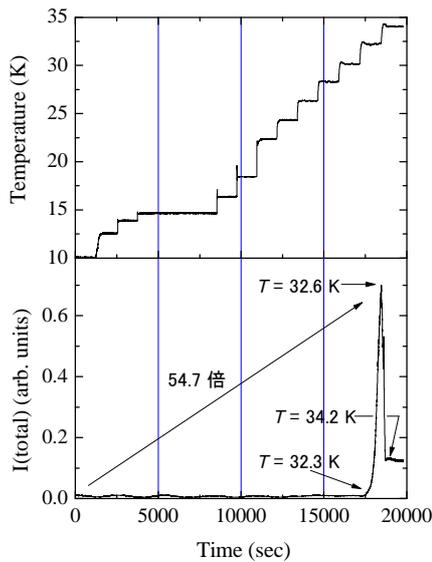


図 5

の異常が臨界散乱だとすると辻褃が合う。

(4) 平均自由行程と長さのスケール(KTO)

$KTaO_3$ (KTO) は 0~25 K の温度範囲で、量子常誘電状態が実現されている系である。この物質の量子常誘電状態においても、STO と同様にブロード・ダブルレット (BD) が約 10 GHz に出現することが分かっている。図 6 の上パネルは KTO の BD の光散乱スペクトルである。同図の下パネルは KTO に電子をドープした試料における光散乱スペクトルである。つまり、電子をドープすると BD がほぼ消えることが分かる。先に、電子ドープし

た STO でも BD がほぼ消えることを述べたが、KTO でも電子ドープにより双極子・双極子相互作用がスクリーニングされるために強誘電性が弱まり、量子常誘電状態が実現され難く、結果として量子常誘電状態に特有なスペクトルである BD がほぼ消えたと解釈できる。

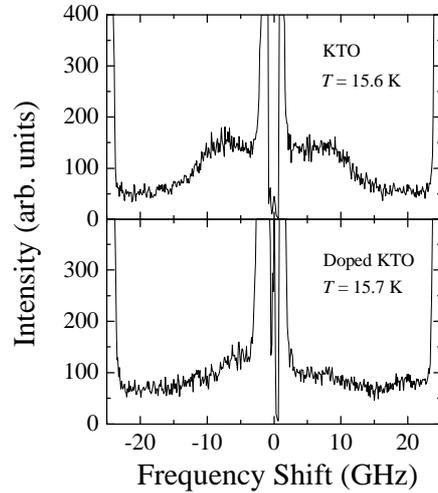


図 6

図 7 において、○は KTO の BD の周波数を線幅で割った値 ($\Delta\nu/\delta\nu$) の温度依存性を、また●は電子をドープした KTO のプラズモン- $T_{1u}(z)$ LO フォノン結合モード (NP) の $\Delta\nu/\delta\nu$ の温度依存性を示している。両者の温度依存性は全く異なる。一方、先に、STO の BD の $\Delta\nu/\delta\nu$ の温度依存性 (図中の□) と、電子ドープした STO のプラズモン- $E_u(x, y)$ LO フォノン結合モード (NP1) の $\Delta\nu/\delta\nu$ の温度依存性 (図が込み合うので、直線で表した) が似ていることを論じた。電子をドープした KTO の NP は KTO の BD と異なり、KTO の量子常誘電状態の温度範囲を遙かに越えた高温でも存在するので、その状態を特徴づけているモードではない。それに対して、電子をドープした STO の NP1 は STO の BD と同じく、

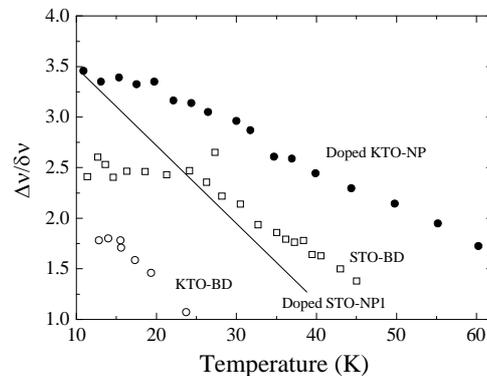


図 7

量子常誘電状態の温度範囲にしか存在しておらず、その状態を特徴づけるモードであると考えられる。したがって、NP と NP1 は別なモードで、STO の NP2 に対応するモードであると考えられる。KTO の NP1 に対応するモードは周波数が低すぎて、使用している分光器の分解能では観測にかからなかったものと思われる。以上のことから、STO の NP2 と KTO の NP は、FER の外（正方晶の常誘電相）を走るモードであると結論した。

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 5 件）

① K. Sato, Y. Tsujimi, H. Uwe, and H. Minami, Broad Doublet Spectra and Anomalous Light Scatterings in Quantum Paraelectric States of SrTiO₃ and Nb-doped SrTiO₃, *Ferroelectrics* (2009) in Print. 査読有

② Y. Tsujimi, H. Uwe, and H. Minami, Broad Doublet and Plasmon Peak in Perovskite-type Oxides, *Ferroelectrics* **367** (2008) 95-101. 査読有

③ Y. Tsujimi, H. Uwe, and H. Minami, Plasmon-LO phonon coupled modes in Nb-doped Strontium Titanate, *Ferroelectrics* **375** (2008) 148-155. 査読有

④ Y. Tsujimi and M. Itoh, Broad Doublet Spectra Observed in Strontium Titanate, *Journal of the Korean Physical Society* **51** (2007) 819-823. 査読有

⑤ Y. Tsujimi and M. Itoh, Broad Doublet and Partially Softened Acoustic Mode in SrTiO₃, *Ferroelectrics* **355** (2007) 61-65. 査読有

〔学会発表〕（計 6 件）

① 辻見裕史、植寛素、南英俊「ペロフスカイト系酸化物におけるブロードダブルレットとプラズモンIV」日本物理学会 2008 年秋季大会（岩手大学、平成 20 年 9 月 20 日-23 日）

② Y. Tsujimi, H. Uwe, H. Mianmi, “Broad Doublet Spectra and Anomalous Light Scatterings in Quantum Paraelectric States of SrTiO₃ and Nb-doped SrTiO₃”, The 6th Asian Meeting on Ferroelectrics (2008/8/4, Taipei, Taiwan)

③ 辻見裕史、植寛素「ペロフスカイト系酸化物におけるブロードダブルレットとプラズモンIII」日本物理学会第 63 回年次大会（近

畿大学、平成 20 年 3 月 22 日-26 日）

④ 辻見裕史、植寛素、南英俊「ペロフスカイト系酸化物におけるブロードダブルレットとプラズモン」II 日本物理学会第 62 回年次大会（北海道大学、平成 19 年 9 月 21 日-24 日）

⑤ Y. Tsujimi, H. Uwe, H. Mianmi, Broad Doublet and Plasmon Peak in Perovskite-type Oxides” The 11th European Meeting on Ferroelectricity (2007/9/6, Bled, Slovenia)

⑥ 辻見裕史、植寛素「ペロフスカイト系酸化物におけるブロードダブルレットとプラズモン」日本物理学会 2007 年春期大会（鹿児島大学、平成 19 年 3 月 18 日-21 日）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

辻見 裕史

北海道大学・電子科学研究所・准教授

研究者番号：20113673

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし