

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月29日 現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22540323

研究課題名（和文） 一軸性圧力誘起量子臨界点近傍における時空間スケーリング

研究課題名（英文） Time-Space Scaling near Stress-induced Quantum Critical Point

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（和文）：

SrTiO₃（チタン酸ストロンチウム）結晶は、1方向だけから圧力を掛けると、圧力を掛ける前とは別の結晶状態になる。このような現象が何故起こるのかを集団原子振動レベルから解明した。また、本物質には第二音波（熱が波のように伝わる現象により生ずる）があると報告されていた。ところが、圧力を掛けたところ、第二音波では許され得ない特性が現れ、第二音波は存在しないと結論づけた。このようにして得られた知見は、小型コンデンサーの開発の礎となり、たとえばスマートフォンの軽量化に貢献すると考えられる。

研究成果の概要（英文）：

SrTiO₃ (Strontium titanate) changes its crystal structure, when the uniaxial stress is applied. From the corrective atomic vibrations' view points, we clarify the reason why this change occurs. On the other hand, it has been reported that the second-sound (produced by the phenomenon that "heat" transfers like "wave") exists in this material. When we applied the uniaxial stress, the characteristic feature that is not allowed for the second-sound appears. This means that the second-sound does "not" exist. These results may help to present the basic concept for developing a new small capacitor, and may contribute, for example, to the weight saving of smart-phone.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	3,200,000	960,000	4,160,000
2011年度	300,000	90,000	390,000
2012年度	200,000	60,000	260,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：数理系分野

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：チタン酸ストロンチウム、光散乱、量子常誘電体、量子臨界点、一軸性圧力、時空間スケーリング

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

電相）のままの量子常誘電体という物質がある。典型的な例が SrTiO₃ である。

SrTiO₃ の量子常誘電状態（常圧で 0~40 K）では、相転移が無いにも関わらず、“ブロー

ド・ダブレット” (BD: 約 20 GHz) という奇妙な光散乱ピークが現れる。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ので、通常の物質では決して存在し得ないもので、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。[1] その一方、研究開始当時、我々は、SrTiO₃に伝導電子をドーブした試料で、やはり量子常誘電状態だけに特異的に現れる新たな光散乱ピーク (NP: 約 140 GHz) を発見していた。BD と NP の寿命から、それぞれの平均自由行程を求めると、その温度依存性 (10 K で ~400 nm、40 K で ~100 nm) は、両者で一致していることが分かった。このことは、量子常誘電状態を特徴づける長さのスケールが存在すること、そしてそのオーダーが 100 nm 程度であることを示唆していた。[2, 3]

また、我々は SrTiO₃において、約 37 K で強い臨界散乱光 (臨界領域で起こる強い弾性散乱光; 量子常誘電状態を特徴づける長さのスケールが入射光の波長 ~100 nm に一致するときに起こる) を初めて見つけていた。そして、臨界散乱光の持続時間が 1000 秒程度であると公表した。[3]この発見は、①量子常誘電状態は、明らかに臨界領域である; ②臨界領域を特徴づける長さのスケールは確かに存在しており、40 K 近傍で 100 nm 程度 (局所的) である; ③時間のスケールは同温度で 1000 秒程度 (発散傾向) である; ことを確定したという意味で意義深い。量子揺らぎが無視できる高温での強誘電体相転移の臨界領域では、相関距離も相関時間も発散傾向となるので、この事実は驚くべきことである。量子常誘電状態は特異な臨界領域であると言える。

ところで、SrTiO₃は約 0.12GPa という僅かな一軸性圧力印可で量子臨界点 (強誘電相転移が 0 K で起こる臨界点) に到達し、さらなる加圧で量子強誘電相が出現することが分かっている。[4] しかし、量子臨界領域 (圧力、温度に関して量子臨界点の近傍領域) や量子強誘電相の動的構造、そして量子臨界領域と量子常誘電状態 (常圧での特異な臨界領域) との間の関連性が全く分かっていなかった。

2. 研究の目的

以上の背景のもと、研究開始当初は次のような目的で研究を遂行することとした。

(1) 量子常誘電体試料に一軸性圧力を印可することにより、量子臨界点に迫る。光散乱実験により、量子臨界領域と量子強誘電相の動的構造を、長さと同時間のスケールの観点から明らかにする。また、量子臨界領域との関連において、量子常誘電体状態 (常圧) の位置づけを明確化する。なお、量子常誘電体試

料としては、SrTiO₃関連物質を用いる。

(2) 電気分極そのものを担う強誘電性ソフトモードの挙動を、光散乱により測定し、量子臨界領域の時空間構造の発現機構との関連性を明らかにする (強誘電性ソフトモードが存在しなければ、そもそも量子臨界領域は存在し得ない)。

3. 研究の方法

実験試料として SrTiO₃の単結晶を十数個用いた。その大きさは、おおむね 2 [100]c × 2 [001]c × 4 [010]c mm³ である。これら試料の上下の(010)c 面には、一軸性圧力が加わることになるため、できるだけ互いに平行になるよう光学研磨した。これら上下 2 面に、それぞれ、5 × 5 × 0.4 mm³ 程度の薄い SrTiO₃の単結晶板をエポキシ樹脂で貼り付け、上の板は固定し、下の板を 2 本の棒が付いた試料台で引き上げる形で、一軸性圧力を試料の[010]c 方向に掛けた。2 本の棒は、1:10 の長さの比を持つ“テコ”の一方に繋がっており、テコの他方に錘を吊すことにより引き上げられている (試料に掛かる力は錘の 10 倍となる)。試料は、本補助金で購入したクライオスタット (Oxford Optistat CF-S) で冷却し、その温度は、試料の(100)c 面に直接貼り付けた、金・鉄 (0.07%)クロメル熱電対 (直径が 0.076 mm) により測定した。温度の精度は ±0.1 K である。

光散乱実験は 180°散乱配置で、散乱ベクトルは[001]c 方向 (一軸性圧力と垂直) とした。入射光には、シングル・モードのアルゴン・ガス・レーザー (SP BeamLok 2060) を用いた。レーザーの波長は 514.5 nm で、その出力は 70 mW である。試料への入射の際、レーザー光は λ/2 波長板を用いて、V 偏光 (一軸性圧力と平行)、または H 偏光 (一軸性圧力と垂直) とした。散乱光は、そのまま (O)、あるいはアナライザで V または H の偏光成分だけを取り出した後、3+3 パス・サンダーコック型ファブリペロ分光器へ導いた。フリー・スペクトル・レンジは 75~1,000 GHz とした。この時、フィネスは 100 程度である。分光した光は、電子増倍管 (Hamamatsu R464S) でパルス電気信号に変換し、それをマルチ・チャンネル・スケーラ上で 3,000 から 6,000 回加算して、光散乱スペクトルとした。

4. 研究成果

以下、4 つの成果に纏めて述べているが、これらは、すべて世界をリードする研究結果であり、誘電体関連分野で最先端を走っている研究の 1 つとなっている。

(1) 強誘電性ソフトモードの不完全ソフト化

SrTiO₃の[010]c 方向に一軸性圧力を印可して行くと、量子常誘電状態から量子強誘電状

態に転移する。そして、量子強誘電状態を発現する強誘電性ソフトモードは $E_u(x, y)$ 対称性のモードであると考えられていた。[4] これを検証すべく、印可圧力を変えながら、温度 $T = 5.0, 10.3, 16.5$ K にて光散乱実験を行った。図 1 に、 $T = 10.3$ K で得られたスペクトルを示す。図中、黒下三角 (▼) で示したピークが $E_u(x, y)$ モードである。

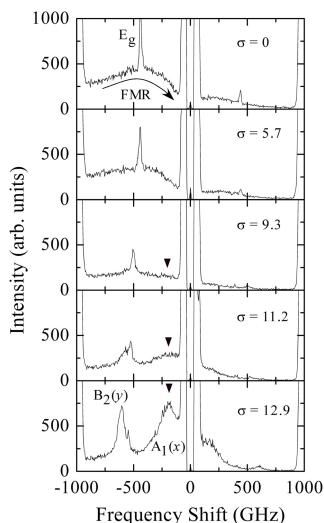


図 1: $E_u(x, y)$ モードの一軸性圧力依存性

得られたピークにローレンツ関数をフィットし、モードの周波数とスペクトル線幅を求めた。図 2 は、上から順に、温度 $T = 5.0, 10.3, 16.5$ K における $E_u(x, y)$ モードの周波数の自乗 (ν^2 : 左パネル) とスペクトル線幅 ($\delta\nu$: 右パネル) の一軸性圧力依存性である。いずれの温度でも、 ν^2 は臨界圧力 σ_c で最小値をとることを初めて発見した。なお、 σ_c は kgf/mm^2 を単位として 5.0 K で $\sigma_c \sim 7 \pm 1$ 、10.3 K で $\sigma_c \sim 8 \pm 1$ 、16.5 K で $\sigma_c \sim 13 \pm 1$ である。ここで重要なのは、いずれの温度でも周波数がゼロにはならない (ソフト化が不完全である) ことである。SrTiO₃ の ^{16}O をその同位体

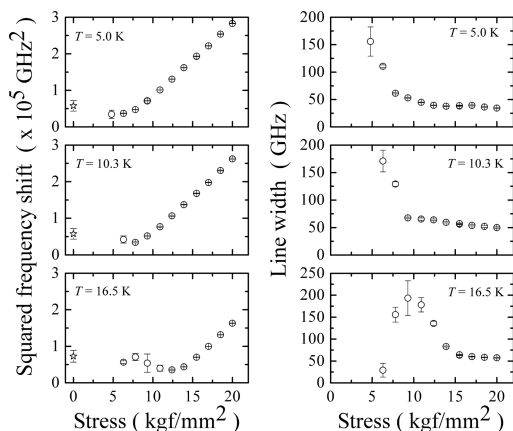


図 2: $E_u(x, y)$ モードの周波数の自乗とスペクトル線幅の一軸性圧力依存性

元素 ^{18}O で置換すると約 24K で、高温相の常誘電相から強誘電性状態へと転移するが、その際も、 $E_u(x, y)$ モードのソフト化は不完全である (完全であるという報告もあるが間違いである[5][6][7])。したがって、両物質の量子強誘電性状態への転移機構は似ていると結論づけた。

(2) 圧力誘起量子強誘電状態への転移機構

SrTiO₃ の ^{16}O をその同位体元素 ^{18}O で置換した物質 SrTi¹⁸O₃ における約 24K での強誘電性的転移では、 $E_u(x, y)$ モードのソフト化は完全ではない。このため、Brinc らは、 $E_u(x, y)$ モードのソフト化に加え、他の付加的な転移機構があるはずと推測した。実際、彼らは NMR 実験から、菱面対称性を持つ歪みが転移には必要であることを見いだした。[8]

一方、上記の研究成果 (1) から、SrTiO₃ の量子強誘電状態を発現する強誘電性ソフトモードである $E_u(x, y)$ モードも、完全にはソフト化していないことが分かっている。このため、我々も Brinc 等と同じような推測から、SrTiO₃ における圧力誘起量子強誘電状態への転移にも、付加的な転移機構があるはずと考え、音響モードの振る舞いについて調べることにした。図 3 は、温度 $T = 16.5$ K で、 18.5 kgf/mm^2 の一軸性圧力を印可した場合に得られた光散乱スペクトルであり、光偏光特性をとったものである。同温度での臨界圧力は $\sigma_c = 12.3 \pm 1 \text{ kgf/mm}^2$ なので、量子強誘電状態での光散乱スペクトルである。図中 c_{44} 、 c_{55} 、 c_{66} と書いたモードは横波音響モードである。しかし、これらのモードがスペクトル中に現れるためには、結晶の対称性が単斜晶 (あるいはそれ以下) でなければいけない。一方、もし $E_u(x, y)$ モードのソフト化が完全であれば、結晶系は斜方晶でなければいけない。このことから、SrTiO₃ に一軸性圧力を印可した際の量子常誘電状態から量子強誘電状態への転移には、 $E_u(x, y)$ モードの不完全なソフト化に加え、付加的に単斜晶 (あるいはそれ以下) の歪みが不可欠であると結論づけた。[9]

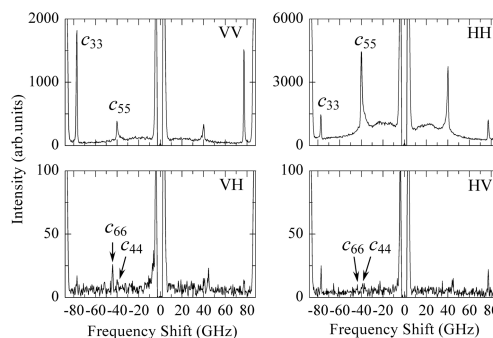


図 3: 臨界圧力以上の光散乱スペクトルの偏光特性

(3) ブロード・ダブレットの物理的起源

SrTiO₃は、常圧で、0-40 Kの広い温度範囲で、電気分極を揃える双極子・双極子相互作用と、それをバラバラにする量子揺らぎ（ゼロ点振動）が拮抗しており、臨界領域（量子常誘電状態）が実現されている系であると考えている。この物質の量子常誘電状態において、ブロード・ダブレット (BD) という光散乱ピークが特異的に出現することが報告されている[1]。図4は常圧でとった光散乱スペクトルで、BDの光偏光特性を示したものである。約20 GHzの周波数を持つ光散乱ピークがBDである。BDの特徴は、「入射光の偏光と散乱光の偏光が同じ時 (VV や HH 偏光配置の時) だけ、BD はスペクトル中に現れ、また、その強度は VV と HH 偏光配置で変わらない」ということにある。実際、図4は、常圧で温度が16.5Kで測定した VV 偏光特性のスペクトルを1.6倍（使用している分光器の偏光特性補正）して（赤色の実線）、HHのもの（黒色の実線）と重ねた図であるが、BDの強度が両偏光配置で一致していることが分かる。また、同図から、縦波音響モード LAの強度も両偏光配置で一致していることも分かる。このことから、BDはLAと同じく粗密波であろうとの推測から、BDの物理的起源はフォノンの粗密波、すなわち第二音波であるという説が出て来ている。[1] また最近、熱力学的な考察から、この第二音波説を支持する報告も公表されている。[10]

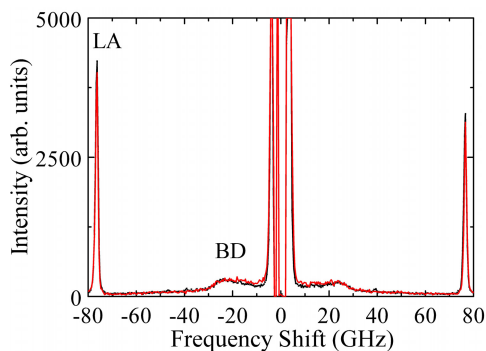


図4：常圧における BD スペクトルの光偏光特

一方、我々は、SrTiO₃の¹⁶Oをその同位体元素¹⁸Oで置換した物質での強誘電状態で、部分的にソフト化する横波音響モード (STA) のスペクトルが SrTiO₃のBDのスペクトルに極めて類似していることに着目した。そして、SrTiO₃の量子常誘電状態は一樣な状態ではなく、母体は常誘電状態であるが、その中に島状に点在する強誘電領域が存在し、BDの物理的起源は、この強誘電領域を伝搬する STA であるという説を提唱している。[5]

これまで行われて来た実験は、すべてスペクトルの温度依存性を測定する実験ばかりである。我々は、温度だけをパラメータとして

いては、BDの物理的起源に関する論争に決着がつかないと考え、パラメータを1つ増やすことにした。それが、一軸性圧力 σ である。図5は、温度16.5Kで $\sigma=19.4 \text{ kgf/mm}^2$ （臨界圧力は $\sigma_c=12.3 \pm 1 \text{ kgf/mm}^2$ なので量子強誘電状態）で得られた光散乱スペクトルで、BDの強度が一致するよう VV 偏光特性のスペクトルを6.6倍して（赤色の実線）、HHのもの（黒色の実線）と重ねた図である。図から縦波音響モード LAの強度は両偏光で極端に異なっていることが分かる。したがって、LAは粗密波であるからBDは粗密波ではないことを、この図は明確に示めている。つまり、BDが第二音波であるとする説が終演を迎えたことになる。

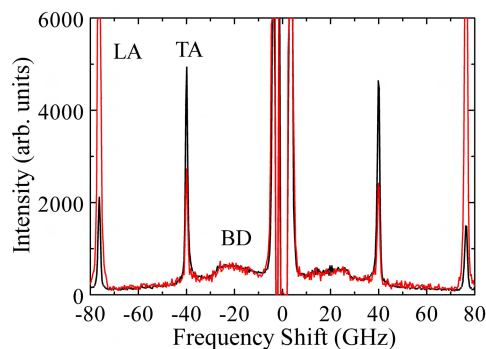


図5：臨界圧力以上での BD スペクトルの光偏光特性 $E_u(x, y)$ モードの一軸性圧力依存性

それでは、BDの物理的起源は何なのかということになる。図5に着目すると、「横波音響モードTAもBDと同様に、VVとHH偏光配置で、それぞれの強度が、ほぼ一致している」ことに気がつく。つまり、BDは横波音響モードと解釈するのが自然である。常圧で SrTiO₃の量子常誘電体の母体の対称性は正方晶(D_{4h})であるが、その母体中に島状に点在する強誘電領域の対称性が単斜晶系 (C_{2h} か C_s)として、BDは、この単斜晶領域を伝搬する横波音響モードとすると、「入射光の偏光と散乱光の偏光が同じ時だけ、BDはスペクトル中に現れ、また、その強度はVVとHH偏光配置で変わらない」というBDの特徴が説明できる。一方、臨界圧力 σ_c 以上の圧力では、上記研究成果(2)で述べたように母体は単斜晶系である。そして、母体の中に島状に点在する強誘電領域の対称性が単斜晶系 (C_s)として、BDは、この単斜晶領域を伝搬する横波音響モードとすると、「TAもBDと同様に、VVとHH偏光配置で、それぞれの強度が、ほぼ一致している」という実験事実も説明できる。

そもそも、Scott等も主張するように、SrTiO₃には不純物や格子欠陥やTi同位体などが含まれており、第二音波の平均自由行程を計算すると1 nm程度である。したがって、

原理的に光散乱スペクトル(特性波長 100 nm 程度)に現れるはずはない。[11] しかし、これまで、BD の第二音波説を否定する確固たる実験結果がなかった。その実験結果を明確に提示したという意味で、本研究結果は意義深い。

(4) 空間的長さのスケール

常圧で、0~40 K の広い温度範囲で現れる SrTiO₃ のブロード・ダブルレット (BD) の周波数とスペクトル幅から、その平均自由行程 MFP (Mean Free Path) が計算できる。一方、上記研究成果(3)に記載した結果より、BD は母体の中に点在する単斜晶(C_s)の強誘電体領域を伝播する横波音響モードであることが分かっている。したがって MFP は、この強誘電体領域の長さ、つまり量子常誘電相の空間的長さのスケールそのものになっている。そして、MFP の異方性を調べると、空間的長さのスケールの異方性までも決定することができるはずである。

そこで、散乱ベクトル q の方向 (BD の進む方向) を変えて、BD の光散乱スペクトルをとり、平均自由行程の異方性を調べた。図 6 は MFP/ λ_0 の異方性を極座標表示 (動径方向に MFP/ λ_0 、角度方向に θ) したものである。ここで、 λ_0 は測定波長で約 100nm である。また、 θ は BD の進む方向を示しており、[001]c から [011]c 方向に計った角度である。図の様に、MFP が楕円形になっていることが分かった。また、温度が上昇すると、楕円が小さくなっていることも判明した。結局、SrTiO₃ の量子常誘電相の空間的長さのスケールは、回転楕円体の形をしていて、長軸である [001]c 方向に 350nm 程度、そして、短軸である [110]c 方向に 60nm 程度の長さを持っていることが、本実験で初めて分かった。また、温度をあげて行くと徐々に、回転楕円体の形が小さくなって行くことも分かり、温度を上げると強誘電体領域が縮小していると解釈できる。温度を上げると、より常誘電の状態になるはずなので、その解釈と辻褄があっている。ただ、以上は常圧の話である。今後、一軸性圧力を印可した場合、特に臨界圧力以上での量

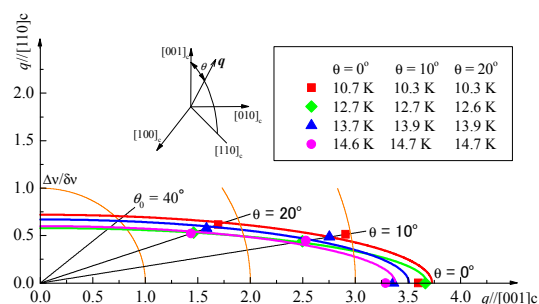


図 6 : 常圧における BD の測定波長を単位とした場合の平均自由行程の異方性と温度依存性

子強誘電状態での空間的長さのスケールを導出する研究を行う積もりである。

引用文献

- [1] B. Hehlen *et al.*, PRL 75 (1995) 2416.
- [2] Y. Tsujimi, *et al.*, Ferroelectrics 367 (2008) 1.
- [3] K. Sato *et al.*, Ferroelectrics 380 (2009) 102.
- [4] Y. Fujii *et al.*; JPSJ 56 (1987) 1940.
- [5] Y. Tsujimi and M. Itoh; JKPS 51 (2007) 819.
- [6] Y. Shigenari *et al.*; PRB 74 (2006) 174121.
- [7] Y. Tsujimi *et al.*; Ferroelectrics 430 (2012) 50.
- [8] R. Blinc *et al.*, PRL 94 (2005) 147601.
- [9] Y. Tsujimi *et al.*, JKPS 64 (2013) 1014.
- [10] A. Koreeda *et al.*, PRL 99, 265502 (2007).
- [11] J. F. Scott *et al.*, PRL 109 (2012) 187601.

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 Y. Tsujimi, T. Yanagisawa, and T. Mogami, Low-Frequency Optical Phonons in SrTiO₃ under Uniaxial Stress, Journal of the Korean Physical Society, 査読有、Vol. 62, 2013, pp. 1014-1018.
DOI:10.3938/jkps.62.1014
- ② Y. Tsujimi, H. Minami, and H. Uwe, Light Scattering Study in SrTiO₃ Under Uniaxial Pressure, Ferroelectrics, 査読有、Vol. 430, 2012, pp. 50-56.
DOI:10.1080/00150193.2012.677688
- ③ T. Yanagisawa, Y. Tsujimi, and M. Iwata, Photo-Induced Phenomena in Bi_{4-x}La_xTi₃O₁₂, Ferroelectrics, 査読有、Vol. 429, 2012, pp. 103-109.
DOI:10.1080/00150193.2012.676973
- ④ I. Kusunoki, Y. Tsujimi and M. Iwata, Low Frequency Optical Phonons in Bi_{4-x}La_xTi₃O₁₂, Ferroelectrics, 査読有、Vol. 433, 2012, pp. 34-40.
DOI:10.1080/00150193.2012.678104
- ⑤ K. Satoh and Y. Tsujimi, Anisotropic Nature of the Broad Doublet Spectra in SrTiO₃, Journal of the Korean Physical Society, 査読有、Vol.59, 2011, pp. 2492-2496.
DOI:10.3938/jkps.59.2492

[学会発表] (計 11 件)

- ① 中村翔太、辻見裕史、一軸性圧力下における SrTiO₃ のブロードダブルレット光散乱スペクトル II、日本物理学会第 68 回年次大会、平成 25 年 3 月 27 日、広島大学(東広島市)
- ② Y. Tsujimi, Broad Doublet Spectra under Uniaxial Stress in SrTiO₃, Joint International

Workshop of WFF (the workshop on new frontiers in ferroelectrics) & WFSO (the workshop on functional and smart oxides) 2013, 平成 25 年 3 月 5 日、Hokkaido 大学 (日本国)

- ③ 辻見裕史、柳澤朋李、最上透、一軸性圧力下における SrTiO₃ のブロードダブルレット光散乱スペクトル、日本物理学会 2012 年秋季大会、平成 24 年 09 月 20 日、横浜国立大学 (横浜市)
- ④ Y. Tsujimi, T. Yanagisawa, and T. Mogami, Low-Frequency Optical Phonons in SrTiO₃ under Uniaxial Stress, The 9th Korean Japan Conference on Ferroelectrics, 平成 24 年 8 月 8 日 Ulsan 大学 (韓国)
- ⑤ 辻見裕史、一軸性圧力下における SrTiO₃ の光散乱スペクトル、日本物理学会第 67 回年次大会、平成 24 年 3 月 24 日、関西学院大学 (西宮市)
- ⑥ 辻見裕史、南英俊、植寛素、一軸性圧力下における SrTiO₃ の光散乱 III、日本物理学会 2011 年秋期大会、平成 23 年 9 月 21 日、富山大学 (富山市)
- ⑦ 楠一平、辻見裕史、岩田真、Bi 層状構造強誘電体の構造相転移と光散乱、日本物理学会 2011 年秋期大会、平成 23 年 9 月 21 日、富山大学 (富山市)
- ⑧ Y. Tsujimi, H. Minami, and H. Uwe, Light Scattering Study in SrTiO₃ Under Uniaxial Pressure, 12th European Meeting on Ferroelectricity, 平成 23 年 6 月 30 日、ボルドー大学 (フランス)
- ⑨ T. Yanagisawa, Y. Tsujimi, and M. Iwata, Photo-Induced Phenomena in Bi_{4-x}La_xTi₃O₁₂, 12th European Meeting on Ferroelectricity, 平成 23 年 6 月 28 日、ボルドー大学 (フランス)
- ⑩ 辻見裕史、南英俊、植寛素、一軸性圧力下における SrTiO₃ の光散乱 II、日本物理学会第 66 回年次大会、平成 23 年 3 月 27 日、新潟大学五十嵐キャンパス (新潟市)
- ⑪ 楠一平、辻見裕史、岩田真、Bi_{4-x}Sm_xTi₃O₁₂ の構造相転移と光散乱、日本物理学会第 66 回年次大会、平成 23 年 3 月 27 日、新潟大学五十嵐キャンパス (新潟市)

(3) 連携研究者
なし

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

なし