

学 位 論 文 題 名

Isotope Effect on the Soft Mode Dynamics of SrTiO₃ Studied by Raman Scattering

(ラマン散乱を用いた SrTiO₃ のソフトモードにおける
同位体置換効果に関する研究)

学位論文内容の要旨

量子常誘電体 SrTiO₃ は、4K 以下の極低温領域において量子揺らぎと強誘電性協力的相互作用の拮抗に起因する量子常誘電性を示す。近年、SrTiO₃ 中の ¹⁶O を ¹⁸O で置換することで強誘電性が発現することが見出され、同位体置換による量子揺らぎの制御として大きな関心を集めている。しかしながら、その強誘電性の発現機構は未だ明らかになっておらず、大きな問題となっている。本研究では、SrTiO₃ の量子常誘電性に本質的な役割を担う強誘電性ソフトモードに着目し、酸素同位体置換にそのダイナミクスの変化をラマン散乱によって観測することで SrTiO₃ の同位体誘起強誘電性の発現機構を調べた。

SrTiO₃ の量子常誘電性は極めて低温で観測される。それに対して従来の光散乱分光実験は、外部からレーザーを入射して測定を行なう為に、光学窓からの輻射熱やレーザーによる熱流入等の問題によって事実上 4 K 以下の測定は極めて困難であった。それに対して本研究では、³He 蒸発冷却型光学クライオスタットを特別に設計し、それを光学測定系に組み込むことで 600mK までの光散乱スペクトルの観測に成功した。

同位体誘起強誘電性の発現機構を明らかにする為には、量子常誘電性から同位体誘起強誘電性に向かう過程におけるソフトモードのダイナミクスの変化を明らかにする必要がある。従って本研究では、SrTi(¹⁸O_{x¹⁶O_{1-x})₃ において、強誘電性発現の臨界置換率 $x=0.33$ 以下の組成の試料に着目し、 $x=0$ (STO16)、 $x=0.23$ (STO18-23)、 $x=0.32$ (STO18-32) について測定を行なった。このような強誘電性相転移を示さない物質においては結晶が巨視的な反転対称性を有する為に、通常強誘電性ソフトモードはラマン不活性となってラマン散乱では観測できない。しかしながら量子常誘電体においては、酸素欠損等の影響による局所的な対称性の低下の為に低温領域でソフトモードがブロードなスペクトル成分として観測されることが知られている。また、そのスペクトル形状を解析することで、局所的に対称性の低下した領域のサイズを見積ることが出来ることが報告されている。}

測定の結果、ラマンスペクトルの低振動数成分に極めて顕著な同位体効果を観測した。図 1 に見られるように、STO16 においてブロードな成分として観測されているソフトモードスペクトルが、STO18-23、STO18-32 においてシャープなピークとして成長することが明らかとなった。この結果は、局所的に対称性の低下した領域 (Local Symmetry Breaking Region : LSBR) が同位体置換によって低温領域で急激に成長することを明瞭に示している。また、スペクトル解析によって得られたソフトモー

ド振動数とスペクトル線幅、また LSBR のサイズを図2に示す。図2に見られるように、同位体置換によってソフトモード振動数が減少することが明らかになった。変位型の強誘電相転移はソフトモードの凍結によって起こるので、この結果は同位体置換による質量効果によってソフトモード振動数が減少し、その結果同位体誘起強誘電性が誘起されることを明確に示している。また、同位体置換による LSBR のサイズの増加は、ソフトモードの振動数が減少することで系の感受率が増大し、酸素欠陥等の影響が遠くまで伝わるようになることを示している。ラマンスペクトルの強度は LSBR の体積に比例するので、この結果は観測されたソフトモードのスペクトル強度の増加と良く対応している。注目すべき点として、STO18-32 のソフトモード振動数が低温領域で増加することが明らかになった。また、それとともにスペクトル線幅も異常な増加を示す。STO18-32 が強誘電性誘起の臨界置換率 33% 直下の試料であることを考慮すると、この結果は次のように解釈される。STO18-32 において、酸素原子の不均一な質量分布に起因して同位体置換率が 33% を超える領域が局部的に生じ、その領域でソフトモードが凍結することによって前駆的に強誘電性局所領域が誘起される。また他の領域では同位体置換率が臨界値を超えないのでソフトモードは凍結しない。観測されるソフトモードスペクトルは異なる挙動を示す二種類のソフトモードスペクトルの重ねあわせとして観測される。それに基づく解析結果を図3に示す。図に示すように、凍結するソフトモードの温度依存性を Curie-Weiss の法則によって計算し(破線)、また凍結しないソフトモードを通常量子常誘電体のソフトモードを記述するのに用いられる Barrett の式で計算すると(実線)、その重ねあわせを考えることによってスペクトル線幅の異常を定性的に再現することが出来る(挿入図：実線)。

以上の結果より結論される同位体置換誘起強誘電性の発現機構を図4に模式的に示す。低温領域において酸素欠陥等の影響によって LSBR が生じる。臨界値に近付くと、酸素置換率を超える領域が生じ、その領域でソフトモードがソフト化して強誘電性局所領域が前駆的に生じる。さらに置換率が増加すると長距離の強誘電性秩序が発生すると考えられる。

結論として、本研究によって SrTiO_3 の同位体置換誘起強誘電性が質量効果によるソフトモード振動数の低下によって誘起されること、また、酸

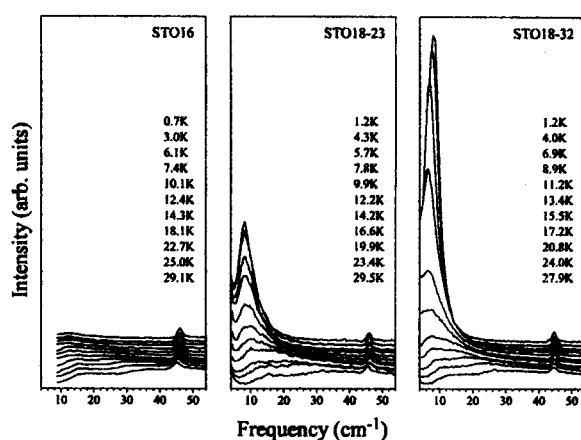


図1：ラマンスペクトルの同位体置換効果。

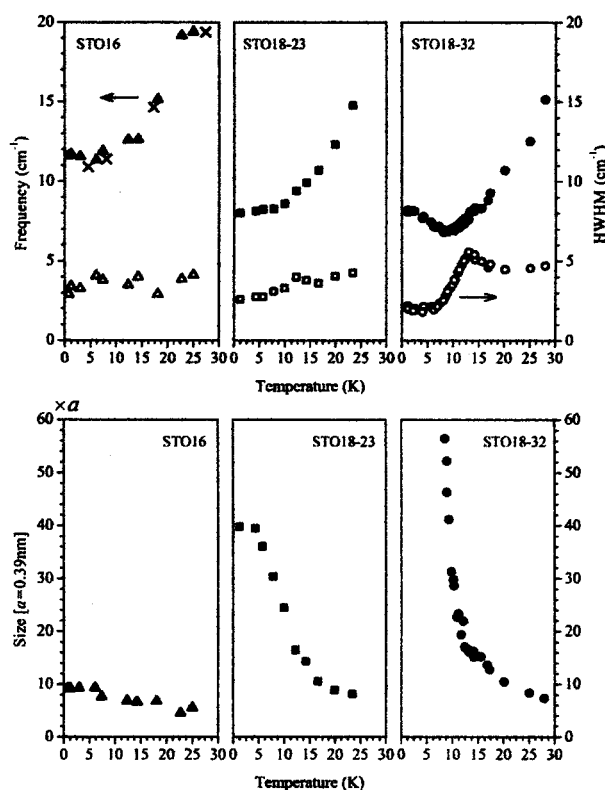


図2：ソフトモード振動数とスペクトル線幅(上図)、及びLSBRのサイズ(下図)。

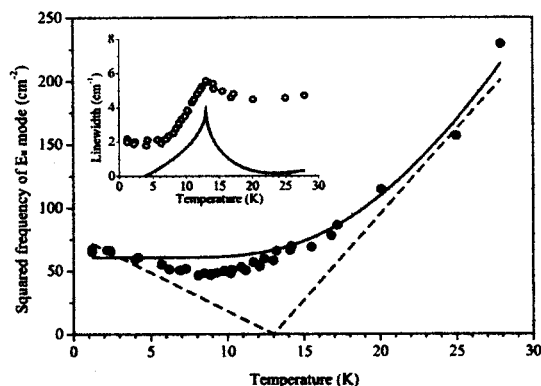


図3：解析モデル。黒丸はSTO18-32におけるソフトモードの振動数の二乗、挿入図の白丸はスペクトル線幅。

素原子の質量分布による系の不均一性が前駆的な強誘電性局所領域の発生として本質的な役割を担うことを明らかにした。

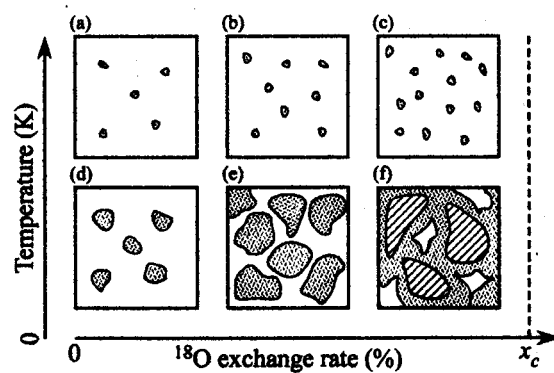


図4：同位体置換誘起強誘電性発現機構の模式図。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 小野寺 彰
副 査 教 授 伊 土 政 幸
副 査 講 師 武 貞 正 樹

学 位 論 文 題 名

Isotope Effect on the Soft Mode Dynamics of SrTiO₃ Studied by Raman Scattering

(ラマン散乱を用いた SrTiO₃のソフトモードにおける
同位体置換効果に関する研究)

ペロブスカイト型酸化物 SrTiO₃ は、極低温領域において量子揺らぎと強誘電的協力相互作用の拮抗に起因する量子常誘電性を示す物質である。近年、SrTiO₃ 酸素原子の同位体置換により強誘電性が誘起されることが発見され、その機構の解明が世界の多くの研究者に注目されている。協力現象は一般に秩序形成を促す協力的相互作用とそれを乱す熱揺らぎとの競合により出現する。常温では物質の支配的なゆらぎは温度であるが、低温になるに従い、熱揺らぎから量子揺らぎへと移行する。特に、1979 年 K. A. Muller と H. Burkard が提唱した理論では、極低温下で量子揺らぎが双極子相互作用に拮抗し、長距離秩序形成を抑制する。この量子効果が本質的役割を担う新しい状態を量子常誘電性という。この新しい量子協力現象は、従来古典的な静電相互作用で解釈されてきた誘電現象に新たな視点を与えたことから、多くの研究者の興味をひいた。量子常誘電状態では従来の一般的相転移にみられるように温度が有効なパラメータではなく、外力としての電場や応力、元素置換などの僅かな摂動が主要な役割を果たし、強誘電性の長距離秩序形成が起こる。1999 年、東工大伊藤らは量子常誘電体 SrTiO₃ が酸素原子の質量効果で強誘電性状態を出現することを発見し、新しい量子強誘電性相転移として大きな注目を集めている。量子揺らぎとソフトモードがどのような機構で結びついているか問題となった。また、強誘電体 SrTiO₃ において従来の相転移現象には見られない Slater 型強誘電性ソフトモードの完全凍結現象が報告され、この強誘電性相転移は理想的な displacive 型の相転移機構を示すことが明らかにされた。

しかし、従来の研究は完全に同位体置換した物質における強誘電性相転移の機構解明を目的としたものであり、同位体置換率を変化させることにより出現する同位体誘起強誘電性の発現初期過程は未解決の研究課題である。同位体誘起強誘電性の発現初期過程の解明はこの物質に於ける量子強誘電性協力現象の普遍的物理的機構解明をもたらす可能性があり今後の発展が待たれていた。

本論文は、量子常誘電体 SrTiO₃ の同位体誘起強誘電性について、その発現初期過程をラマン散乱法により解明したものである。強誘電性長距離秩序が発達しない量子常誘電性領域の量子協力現象に注目し研究が行われた。ここでは酸素同位体置換による質量効果で量子揺らぎを制御し、量子常誘電状態に観測されるソフトモードダイナミクスへの影響を系統的に研究した。同位体置換率と温度の2つのパラメータで2次元的にスペクトルを観測し①量子常誘電状態

においてラマン不活性ソフトモードスペクトルが同位体置換率の増加と共に明瞭なピークとして発達することを発見、②ナノスケール極性領域の局所的対称性の低下を考慮し新しいモデルを構築、③最終的結論として臨界値近傍の量子常誘電領域で局所的な対称性の低下を誘発する動的不均一性が同位体誘起強誘電性の発現初期過程で本質的役割を果たし、その初期過程で量子強誘電状態と量子常誘電状態が共存する不均一状態が形成されることを明らかにした。

本研究は同位体置換率と温度を変数とし2次元視野から極低温での量子揺らぎと強誘電的相互作用の競合、そして量子強誘電性長距離秩序の発達過程を明らかにしたものであり、同位体誘起強誘電性に対して従来の温度をパラメータとした1次元的研究と一線を画する研究と高く評価される。また、光学窓からの熱流入等により極低温領域の測定が困難であったこれまでの光散乱測定系に対し、 ^3He 蒸発冷凍技術を用いた新たな極低温光散乱測定系を構築し、600mK に至る光散乱スペクトル観測に成功した点は、光散乱測定技術の発展という意味でも評価される。

現在、誘電体研究分野ではリラクサなど不均一系誘電体における巨大応答発現のメカニズムは十分な解明には至っていない。これは微視領域におけるフォノンダイナミクスを観測することが極めて困難であるためであるが、本研究において構築されたスペクトル解析手法は、フォノンの状態密度を考慮したスペクトル形状解析により不均一系のフォノンダイナミクスを解明することに成功した。この成果は、同位体誘起強誘電性のみならず、不均一系誘電体研究への展開という意味でも意義が大きい。

本研究は、 SrTiO_3 の同位体置換誘起強誘電性におけるソフトモードダイナミクスの空間的不均一性についての新しい知見を得たものであり、同位体誘起強誘電性のメカニズムの解明は固体物理学の進展に貢献するところ大なるものがある。

よって申請者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。