

学位論文題名

Soft Mode and Relaxational Behavior in
Two-Dimensional Ferroelectric Bi-Layered Perovskites(2次元性層状ペロフスカイト強誘電体における
ソフトモードと緩和的挙動に関する研究)

学位論文内容の要旨

ビスマス層状ペロフスカイトは、Aurivilliusによって研究された一連の化合物で、一般式は $(\text{Bi}_2\text{O}_7)^{2+} (\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ と表われ、多くの物質で強誘電性を示すことが知られている。これらの物質群が最近注目を集めているのは、強誘電体メモリ (FeRAM) や圧電センサーなどのデバイスに適しているためである。物理的に見ると、その強誘電性は他の典型的な強誘電体と大きく異なっている。この物質群は、強誘電性の主因と考えられるペロフスカイトユニットをビスマス半導体層が挟んだ構造で、これは、デバイス中で電極に挟まれたペロフスカイト薄膜と同様である。ビスマス層状ペロフスカイト自体はバルク結晶であるが、強誘電性の超薄膜モデルと考えられる。

ビスマス層状ペロフスカイトの中でも特に研究が進められているのが、積層数 $m=2$ の $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ である。 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ の特徴は抗電場が小さいこと (35 kV/cm^2)、また分極疲労が極めて小さく良質の薄膜を作製しやすいなど応用面で優れた物質である。 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ は、強誘電相転移 ($T_c=608\text{ K}$) に加えて、高温側にもう一つの相転移 ($T^*=850\text{ K}$) を示し中間相の存在が報告されている。代表的なペロフスカイト強誘電体に比べ $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ は、特徴的な誘電挙動を示す。 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ と BaTiO_3 の誘電特性を比較すると、 BaTiO_3 は Curie-Weiss 則に従い転移点で鋭いピークを示す。そしてその値は 10^4 にも及び変移型強誘電体の特徴を示す。一方、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ は変移型強誘電体を示唆するソフトモードが観測されるにもかかわらず、転移点でも誘電率が300程度と2桁小さい。しかし自発分極は $14\text{ }\mu\text{C/cm}^2$ と比較的大きく一般的な変移型強誘電体と同程度である。さらに興味ある特徴としては誘電異常の温度に対する半値幅が数百度にも及び Curie-Weiss 則には従わないブロードな異常を示す。また分極方向についても、 BaTiO_3 は tetragonal 軸方向であるのに対し、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ は TaO_6 が c 軸方向に歪んでいるにもかかわらず、層内の a 軸方向を向いている。このような特徴は、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ の低次元的な結晶構造が大きく関係していると予想されるが、十分な研究が行われておらず、特徴的な誘電異常のメカニズムについても説明されていない。この新奇な誘電異常の主因は、ペロフスカイトユニットの2次元性が関与していると考えられる。そこで本研究では2次元性から3次元性へのクロスオーバーが予想される積層数 $m=5$ の強誘電性ビスマス層状ペロフスカイト $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ において光散乱実験と誘電測定を行い、従来報告されている積層数 $m=2$ の強誘電性ビスマス層状ペロフスカイト $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ と比較することにより低次元性強誘電体が示す強誘電性相転移の誘電異常と相転移ダイナミクスについて調べ、2次元性強誘電体におけるソフトモードの振舞を明らかにする。

本研究ではまず強誘電性ビスマス層状ペロフスカイト $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ のセラミックス試料を固相反応法により作製した。作製した試料はX線回折実験により格子定数を測定し、格子定数が $a, b=5.465\text{ }\text{\AA}$, $c=48.81\text{ }\text{\AA}$ となり、Ismunandarらの報告と一致していることを確認した。LCRメータ (HP 4284A) を用い $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ セラミックス試料の誘電率の温度依存性を 100 kHz で室温から 850 K の温度領域で測定した。誘電率の温度依存性はこれまでに報告されている $T_c=558\text{ K}$ の異常に加えて、さらに従来報告されていない $T_H=730\text{ K}$ の誘電異常が新しく観測された。

そこで光散乱実験では本研究で発見された $T_H=730\text{K}$ の異常と $T_L=558\text{K}$ の異常に注目し、高振動数のラマンスペクトル領域から低振動数のブリルアンスペクトル領域までサンダーcock型タンデム式ファブリ・ペロー分光器とダブルモノクロメータ(U1000)を駆使して高分解かつ広帯域で光散乱スペクトルを測定した。

室温で観測された $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ セラミックス試料の光散乱スペクトルは6つのモードから成り、その中で2つのモードについて相転移に特徴的な振舞が観測された。一つはゼロ振動数にピークを持つセントラルピークであり、他方は温度上昇とともにソフト化を示すソフトモードである。まず、セントラルピークは $T_L=558\text{K}$ で強度の著しい増大とともに臨界的なnarrowingを示し揺らぎの相関長が転移点 T_L で発散的に増大することを示しており、 $T_L=558\text{K}$ の相転移が秩序・無秩序的な相転移に起因することを示唆している。次にソフトモードは T_L 以上の温度領域において減衰振動モードから過減衰振動モードへと連続的に移行する。そしてさらに温度を上昇すると、このソフトモードは高温側の $T_H=730\text{K}$ に向かってCurie-Weiss的にソフト化を示す。またソフトモードの寿命を示すソフトモードスペクトルの幅 Γ は、一般的なソフトモードで経験則として成り立つUniversal Scaling Law $\Gamma(0)/\Gamma(T) = (T_c - T)/T_c^{0.5}$ に従い転移点 T_H に向かって臨界的な発散傾向を示すことが明らかとなった。

このように積層数が $m=5$ の強誘電性ビスマス層状ペロフスカイト $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ はソフトモードに関して2次元的な振舞より3次元的結晶に特徴的なCurie-Weiss的挙動を示す。ここでLyddane-Sachs-Tellerの関係式(LSTの関係式) $\omega_{LO}^2/\omega_{TO}^2 = \epsilon(0)/\epsilon(\infty)$ から $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ のソフトモードの振舞を考察する。誘電率 $\epsilon(0)$ の温度依存性がCurie-Weiss則から大きく外れていることから、ソフトモード振動数の温度依存性もCurie-Weiss則から外れると予想される。しかし実験結果はCurie-Weiss則に従っており誘電率の温度依存性の起源はソフトモードの振舞では説明できないことを示している。ここで $T_L=558\text{K}$ 以上のスペクトルを詳細に見るとスペクトルは非常に複雑になっており、独立した各々のモードの和として感受率を仮定し、スペクトル解析すると実験結果を再現できない温度領域が現れる。この結果はモード間の結合、特に緩和モードとソフトモードの間に結合が存在することを示唆しており、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ で観測された誘電異常はモード間の結合により揺らぎが抑制され散漫な誘電異常を示したと考えられる。

最後に積層数が $m=5$ の $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ と積層数が $m=2$ の $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ におけるソフトモードの振舞について比較すると、より2次元性が顕著な積層数 $m=2$ の $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ においてソフトモードの減衰が相転移点に向かって著しくなりUniversal Scaling Lawから外れることを明らかにした。この結果は2次元的効果がソフトモードの寿命に現れることを示している。

本研究により2次元的構造を持つ強誘電性ビスマス層状ペロフスカイト $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ において、3次元結晶と同様のCurie-Weiss的振舞を示すソフトモードの存在を明らかにした。またビスマス層状ペロフスカイトに特有な緩和モードの存在を明らかにした。この緩和モードは $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ においてソフトモードと結合し、散漫な誘電異常の起源になっていると考えられる。また誘電測定によりこれまで報告のない構造相転移の存在を明らかにし、ビスマス層状ペロフスカイト物質群に共通して中間相が存在することを明らかにした。

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

Soft Mode and Relaxational Behavior in Two-Dimensional Ferroelectric Bi-Layered Perovskites

(2次元性層状ペロフスカイト強誘電体における
ソフトモードと緩和的挙動に関する研究)

近年、強誘電体は機能性がバスの目覚ましい進歩による高機能高密度化に伴い、強誘電体薄膜に関する基盤研究が強く要請されている。これまで強誘電体薄膜の物性については、基礎物理学的に理論・実験の両側面から広く研究されてきたが、実際の応用に重要となる強誘電特性のサイズ効果など基本物性に関してまだ十分な解明には至っていない。その理由としては、従来の強誘電体薄膜に関する実験的研究では結晶基板上に作製された薄膜試料が用いられており、薄膜試料が基板から複雑な相互作用を強く受けるため基礎物理学的視点から強誘電体薄膜の物性を議論することが困難な点にある。このような状況の中、最近超薄膜材料物質としてビスマス層状ペロフスカイト(Bismuth Layered Perovskites, BLP)が注目されている。BLPは強誘電性の主因となるペロフスカイト層を Bi_2O_2 半導体層が挟んだ構造となり、これはバスの中で電極に挟まれたペロフスカイト薄膜と同様の構造を形成している。このような構造を持つBLPは、薄膜試料を基板成長させた際に薄膜と基板の間に発生する格子不整合がなく、さらにペロフスカイト層の層数(薄膜サイズ)を原料の化学量論比の調整によりÅ精度で自由に制御できるという利点がある。そのためBLP自身はバスの結晶であるにもかかわらず、強誘電体の超薄膜の物性を研究する理想的な舞台と考えられる。実際、BLPは3次元的な結晶構造をもつ代表的な強誘電性ペロフスカイト BaTiO_3 と比べて、薄膜に特徴的な誘電挙動を示す。例えば BaTiO_3 では、誘電率の温度依存性がCurie-Weiss的な振舞を示すことに對して、BLPでは非Curie-Weiss的なプロットな誘電異常を示す。この特徴は BaTiO_3 の薄膜試料の誘電挙動と同様の傾向である。この様にBLPは超薄膜材料として興味ある系であるが、その基本物性に関して超薄膜の視点はもとより十分な解明はされておらず、未解決の研究課題となっている。BLPの系統的な強誘電性発現機構の解明は、これまで研究の糸口が見つからなかった強誘電体薄膜におけるサイズ効果等の基本物性の解明や、強誘電体薄膜における普遍的な強誘電性相転移機構の解明をもたらす可能性があり、今後の展開が待たれている。

本論文ではBLPにおける強誘電性相転移の相転移がバスに反映する強誘電体薄膜のサイズ効果を明らかにし、強誘電体薄膜の基本物性について重要な知見を得ることを目的としている。ここでは特に2次元性から3次元性へのクロスオーバーが予想される積層数 $m=5$ のBLPに注目し、広帯域高分解能干渉分光器とダブルモノメタを組み合わせた低振動光散乱分光実験と誘電測定が行われ、これまでに報告例のない 10 cm^{-1} 以下のフォノンがバスに明らかにされた。試料はペロフスカイト層として SrTiO_3 、 CaTiO_3 、 PbTiO_3 、 BaTiO_3 をそれぞれ5層挟んだ $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ 、 $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ 、 $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ セラム試料の4種類が固相反応法で作製され、ソフトモードが $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ と $\text{Ca}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ に存在することが明らかにされている。本論文では特に良質な試料を得ることに成功した

$\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ セラミックス試料について、室温から1000 Kの温度領域でフォノンダイナミクスと誘電挙動の詳細が調べられた。その結果、先ず誘電率の温度依存性はこれまでに報告されている $T_L=558$ Kの相転移異常に加えて、さらに従来報告されていない誘電異常を温度 $T_H=730$ Kで新しく発見し、上記4つの物質で共通して中間相が存在することを明らかにしている。また誘電率の温度依存性が非Curie-Weiss 的な振舞を示すにもかかわらず、ソフトモードは約400 K に渡る広い温度領域で温度 T_H に向かって相転移点近傍までCurie-Weiss 則とスケーリング 則に従うことを実験的に明らかにした。この様に $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ のソフトモードは2次元的な振舞を示さず、3次元的結晶に特徴的なCurie-Weiss則に従う。Lyddane-Sachs-Tellerの関係式からソフトモードの振舞を考察すると、誘電率 ϵ の温度依存性がCurie-Weiss則から大きく外れることから、ソフトモード振動数の温度依存性もCurie-Weiss則から外れると予想される。しかし実験結果はCurie-Weiss則に従っており誘電率の温度依存性の起源は従来のソフトモード概念では説明できない2次元的な強誘電体の特徴が現れたものと考えられる。さらにソフトモードに加えて温度 T_L で異常を示す2種類のセントラルピークが発見され、そのうち低エネルギー側で直接相転移の秩序変数と関係する緩和モードの緩和周波数が臨界挙動を示さず相転移点で有限の値に留まる。この結果は強誘電性の長距離相互作用が2次元構造により抑制され、相転移に伴う揺らぎの相関長が発散できないことに起因すると考えられる。またここでは2つの緩和モードが観測されているがこれは2次元的な強誘電体に内在する動的階層構造に起因するものと考えられ、薄膜化により誘起された新たな緩和モードの特徴を示している。本結果により薄膜強誘電体に特徴的な誘電挙動は、相転移に伴う揺らぎが2次元構造で抑制されることに基づく結論された。さらにペロブスカイト層が5層（膜厚20 Å）の超薄膜でも強誘電性やソフトモードが観測されたことから、強誘電体の臨界膜厚は存在しないと結論された。

本論文は強誘電体薄膜に関する相転移ダイナミクスについて新しい知見を得たものであり、誘電体物理学に対して貢献するところ大なるものがある。よって著者は、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。