

Presence of the Electric Dipole Moment in Quantum Paraelectric SrTiO₃ Probed using Resonant X-ray Emission Spectroscopy

共鳴 X 線発光分光測定で捉えた 量子常誘電体 SrTiO₃ に誘起される電気双極子モーメント

川上 修平

1. 緒言

ペロブスカイト構造の典型物質として知られるチタン酸ストロンチウム (SrTiO₃) は 40 K 以下で量子常誘電性を示す。これは、低温領域で量子ゆらぎの効果が支配的となり、強誘電性の発現が抑制されるためである。量子常誘電相の SrTiO₃ は、紫外線 (UV) や直流 (DC) 電場などの外場によって強誘電性の発現が期待されている。X 線回折による精密構造解析 [1] や X 線吸収分光測定 [2] の結果から、誘電分極を担う Ti の電子状態とその外場に伴う変化が明らかになった。しかし、これらの研究は結晶の平均構造や Ti のみの電子状態を観測したものであり、単位格子内に生じる電気双極子モーメント (Ti 変位) の直接的な証拠としては不十分である。本研究では、共鳴 X 線発光分光 (RXES) 法を用いた電子状態観測を行い、量子常誘電体 SrTiO₃ の Ti 変位とその UV 照射および DC 電場印加による変化を明らかにした。

2. 実験

量子常誘電相の SrTiO₃ 単結晶試料について、Ti-L および Ti-K β RXES 測定をそれぞれ Photon Factory BL-2C と SPring-8 BL39XU で行った。RXES は、元素・軌道選択的に吸収端近傍へ共鳴励起することで、結晶場 (*dd*) 励起や電荷移動 (CT) 励起など固体内で生じる低エネルギー励起を反映したスペクトルが得られる手法である。特に、SrTiO₃ における CT 励起は、Ti-3*d* 軌道と O-2*p* 軌道の *p-d* 混成を介した電荷移動に起因する励起であり、TiO₆ 八面体内の Ti 変位に伴う変化が期待される。入射 X 線の偏光方向と DC 電場の印加方向を Ti-O 結合に平行な [001] 方向に設定した。UV 源には He-Cd レーザー (3.8 eV) を使い、入射 X 線と同じ位置に照射した。

3. 結果と考察

試料温度を 4 K、入射 X 線のエネルギーを Ti-K 吸収端に設定して Ti-K β RXES 測定を行い、弾性散乱近傍のエネルギー領域を拡大したスペクトルが **Figure 1** である。弾性散乱と蛍光成分 K $\beta_{2,5}$ の間に電荷移動励起 CT1, CT2_A~CT2_D が観測された。CT2 は、室温の測定では観測されず、量子常誘電相で生じた Ti 変位の直接的な証拠である。CT2 の UV 照射および DC 印加に伴う変化をみると、CT2_A と CT2_B の強度が減少している。UV 照射による電子状態の変化は Ti-L RXES 測定における *dd* 励起の出現としても観測されており、Ti-

3d への電子励起に伴って Ti まわりの対称性が低下したことを表している。以上の結果に基づいて、量子常誘電相における外場誘起の Ti 変位を図示したものが **Figure 2** である。**Figure 2(b)** に示すように、低温で生じた Ti 変位 [**Figure 2(a)**] は UV 照射により Ti-O 結合方向へ顕著になる。さらに、UV 誘起の Ti 変位は DC 電場の印加方向に配向し [**Figure 2(c)**], 局所的な分極領域を形成することが明らかになった。

4. 結論

量子常誘電体 SrTiO₃ 単結晶について、UV 照射および DC 電場印加下 RXES 測定を行った。Ti-O 間の *p-d* 混成を反映した電子状態を観測することで、単位格子内に誘起される電気双極子モーメントと、外場により形成される局所的な分極領域を捉えた。RXES 法を用いた局所構造観測により、SrTiO₃ の強誘電性の一端が明らかになった。

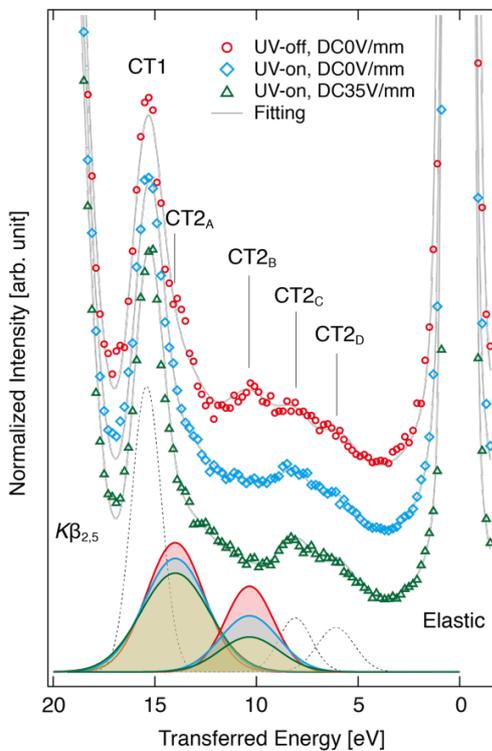


Figure 1. 4 K で測定した Ti-K β RXES スペクトルの外場依存性と各 CT のピークフィッティングの成分。低温で観測された CT2 のうち、CT2_A と CT2_B の強度が UV 照射、DC 電場印加に伴って減少する。

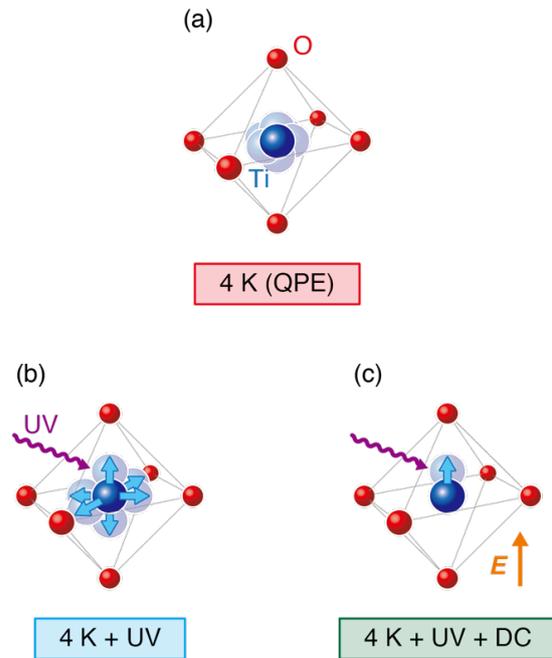


Figure 2. TiO₆ 八面体内で生じる Ti 変位の外場に伴う変化。量子常誘電相で生じた Ti 変位 (a) は UV 照射により顕著になる (b)。DC 電場印加により電気双極子モーメントが配向し局所的な分極領域を形成する (c)。

- [1] N. Nakajima, M. Deguchi, H. Maruyama, H. Osawa, C. Moriyoshi, and Y. Kuroiwa: Jpn. J. Appl. Phys. **52** 09KF05 (2013).
 [2] S. Nozawa, T. Iwazumi, and H. Osawa: Phys. Rev. B **72** 121101(R) (2005).