

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	川上 修平
学位授与の要件	学位規則第4条第①・2項該当		
論文題目			
Presence of the Electric Dipole Moment in Quantum Paraelectric SrTiO ₃ 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 SrTiO ₃ に誘起される電気双極子モーメント			
論文審査担当者			
	主 査	教 授	圓 山 裕
	審査委員	教 授	黒 岩 芳 弘
	審査委員	教 授	島 田 賢 也
	審査委員	准教授	中 島 伸 夫
	審査委員	教 授	岡 田 耕 三 (岡山大学)
〔論文審査の要旨〕			
<p>ペロブスカイト型構造の典型物質のひとつであるチタン酸ストロンチウム (SrTiO₃) は 40 K 以下の温度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て常誘電性を示すと解釈されている。この状態に紫外線(UV)や直流(DC)電場などの外場を印加すると、強誘電性が発現することが報告されている。本論文では、共鳴 X 線発光分光 (RXES) による Ti イオンの電子状態観測を行い、量子常誘電相における Ti イオンの変位とその UV 照射および DC 電場印加による電子状態の変化を明らかにしている。本研究は、誘電体の構造相転移に関する長距離構造の議論とは異なって、誘電分極の発現を局所的電子状態の変化と捉える微視的実験的研究として注目される。また、固体内の多電子励起を反映した RXES スペクトルを通して、単位格子内の Ti の変位と電子状態の変化を関連付けようとする新しい試みである。</p> <p>申請者は、SrTiO₃ 単結晶試料について Ti-Kβ および Ti-L RXES 測定を各々 Photon Factory BL-2C と SPring-8 BL39XU で行っている。温度および電場が可変で、UV 照射を可能とするチャンバーを作製し、外場印加の下で RXES 測定を実現している。室温と 4 K での温度変化と 35 V/mm までの電場印加の下で、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、He-Cd レーザーを用いて UV 照射の下での RXES 測定に成功している。RXES 測定では、吸収端近傍のエネルギーで共鳴励起することで、元素・軌道選択的に電荷移動 (CT) 励起や結晶場 (<i>dd</i>) 励起など固体内で生じる多電子励起に因るスペクトルを観測している。特に、SrTiO₃ における CT 励起は、Ti-3<i>d</i> 軌道と O-2<i>p</i> 軌道の <i>p-d</i> 混成に起因するもので、TiO₆ 八面体内の Ti 変位に伴う電荷移動に関する知見が得られる点に着目している。</p> <p>Ti-Kβ RXES 測定では、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、RXES スペクトルの弾性散乱近傍のエネルギー領域に CT 励起に関連する微弱な</p>			

複数のラマン散乱ピークを見出している。様々な外場条件の下で CT 励起に伴うスペクトル構造の消長を観測した結果、弾性散乱と蛍光成分 $K\beta_{2,5}$ の間の領域に 5 個の構造 CT1, CT2A~CT2D を特定し、その帰属を議論している。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としている。CT2 の UV 照射および DC 印加に伴う変化では、CT2A と CT2B のピーク強度の減少を見出している。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しており、Ti $3d$ への電子励起に伴う Ti 周辺の対称性の低下を表していると解釈している。以上の考察に基づいて、量子常誘電相における外場誘起の Ti 変位を模式図で提案している。即ち、低温で生じた Ti 変位は UV 照射により Ti-O 結合方向へ顕著になる。更に、UV 誘起の Ti 変位は DC 電場の印加方向に配向し、局所的な分極領域を形成すると説明している。

以上の実験結果に対して、 TiO_6 クラスタについて配置間相互作用法に基づいて Ti の電子状態を理論的に考察している。球対称場の下で基底状態の $3d^0$ 電子状態と励起状態の $3d^1\bar{L}$ 電荷移動状態 (\bar{L} は酸素空孔) とが、結合状態と反結合状態を形成する。局所的ひずみに因って $Ti(3d)-O(2p)$ の軌道混成が増強された結果、CT 励起が誘起すると解釈している。これは従来の X 線回折実験による長距離構造の議論を補う単位格子内での構造変化と電子状態に関する情報を提供するものである。CT2 励起のエネルギーシフト及び強度は Ti の off-center 変位の指標であり、Ti の off-center 変位は誘電分極の指標となることを提案している。

本論文は、 $SrTiO_3$ の量子常誘電相について、結晶構造—局所構造—固体内の多電子励起の 3 つの視点から統一的に論じた高い学術的価値を有するものと判断される。RXES 法を誘電体の研究に応用した先駆的な研究として、また、温度・電場・UV 照射の外場印加の下での分光測定を実現した点も高く評価される。X 線分光学的測定に物性研究の観点を加えたことで、ミクロとマクロの両視点からの考察と議論を関連付けることができたと判断される。

本研究は、放射光 X 線を用いた共鳴 X 線発光分光法による電荷移動励起の観測を特徴としており、ペロブスカイト $SrTiO_3$ の量子常誘電相について、Ti の off-center 変位に起因する電子状態の変化に注目した先駆的な研究である。強誘電体における誘電分極の発現に関する電子論的議論を可能とする新しい実験的研究手法として評価される。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士（理学）の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。

(公表論文)

- [1] UV-Induced Change in the Electronic Structure of SrTiO₃ at Low Temperature Probed by Resonant X-ray Emission Spectroscopy:
Shuhei Kawakami, Nobuo Nakajima, Takahiro Takigawa, Masashi Nakatake, Hiroshi Maruyama, Yasuhisa Tezuka, and Toshiaki Iwazumi;
Journal of the Physical Society of Japan, **82** (2013) 053701.
- [2] Mechanism of intrinsic dipole moment induction in quantum paraelectric SrTiO₃:
Shuhei Kawakami, Nobuo Nakajima, Masashi Nakatake, Naomi Kawamura, Masaichiro Mizumaki, and Hiroshi Maruyama;
Japanese Journal of Applied Physics, **54** (2015) 10NC03.

(参考論文)

- [1] X-ray absorption study of the local dipole moment in SrTiO₃ under uniaxial pressure:
Chisato Temba, Shuhei Kawakami, Nobuo Nakajima, Naoki Ishimatsu, and Hiroshi Maruyama; *Journal of the Korean Physical Society*, **66** (2015) 1386-1388.
- [2] 「X線発光分光法による酸化物誘電体の局所分極状態の研究」
中島伸夫, 川上修平 ; 固体物理, Vol.50 (2015) No.9, pp.481-488.

以上