

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	Lu Cong
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 ①・② 項該当		
論文題目			
Investigation of Local Ferroelectric Order in Strontium Titanate by using X-ray Spectroscopy (X 線分光法による SrTiO ₃ の局所的強誘電性秩序の研究)			
論文審査担当者			
主 査	准教授	中島 伸夫	
審査委員	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	
〔論文審査の要旨〕			
<p>チタン酸ストロンチウム (化学式 : SrTiO₃) は、極低温から高温にわたる広い温度範囲でペロブスカイト型の安定した結晶構造をもつ。室温では立方晶系に属し、中心対称性を有する。したがって、正電荷と負電荷の重心がずれることで生じる自発分極はないため、極めて安定な常誘電体として知られている。近年、SrTiO₃ 単結晶を曲げることで、格子歪みの勾配が形成され、微弱ながらも自発分極が生じるという報告が続いている。フレキシ電気性として知られるこの現象は、液晶などの柔軟な物質ではよく知られているが、硬いセラミック材料では無視できるほど微弱なものである。SrTiO₃ で報告されているフレキシ電気性が強誘電性の出現につながれば、環境負荷が懸念されている鉛含有強誘電体材料の代替物質として、SrTiO₃ の新たな活用が期待される。</p> <p>Lu 氏は学位申請論文で、SrTiO₃ のフレキシ電気性について、理論予測値に比較して実験値が大きすぎるという矛盾を解決し、SrTiO₃ が強誘電性を示す可能性を原子スケールの視点から明らかにすることを目的として実験研究を行っている。SrTiO₃ 単結晶への応力の加え方の違いや蒸着基板の異なる複数の SrTiO₃ スパッタ薄膜を用いて、放射光 X 線を用いた吸収分光法 (XAS) や発光分光法 (XES) によるスペクトル測定を行っている。ペロブスカイト型チタン酸化物の自発分極の起源として、同じ結晶構造をもつチタン酸バリウム (BaTiO₃) やチタン酸鉛 (PbTiO₃) では、Ti の体心位置からの変位 (オフセンター変位) が知られている。本論文では、SrTiO₃ の Ti K 吸収端スペクトル測定を行い、オフセンター変位に起因するスペクトル変化を調べることで、フレキシ電気性によって生じると期待される自発分極の有無を調べている。</p> <p>まず、曲げ応力に先立って、一軸応力を加えた条件下での強誘電性の有無について調べている。通常の強誘電体であれば、一軸方向に圧縮歪みを加えることで自発分極の大きさが変化する。これは圧電性として知られる性質である。SrTiO₃ は常誘電体であるため、圧電性は示さないが、105K 以下の低温相ではわずかな格子歪みによって強誘電性が出現すると期待されており、特に一軸応力を加えることで、その性質が顕著になると報告されて</p>			

いる。本論文の XAS スペクトルの変化から、格子歪みによる Ti 3d 電子状態のわずかな結晶場分裂の増加は観測されたものの、自発分極出現の直接的証拠であるオフセンター変位による Ti 3d e_g ピーク強度の変化は全く観測されていない。このことから、SrTiO₃では圧電性による強誘電性の出現はないことが結論される。

次に、曲げ応力条件下での Ti K 吸収端 XAS および Ti K 吸収端共鳴 XES 測定を行い、フレキシ電気性による自発分極の有無を調べている。実験に先立って、硬く割れやすい SrTiO₃単結晶を曲げるための試料ホルダーを自作している。曲げ応力が増加するにしたがって、スペクトルに現れるピークに系統的な変化が観測されている。多重散乱理論に基づく計算スペクトルと比較することで、この変化が若干の結晶歪みに加え酸素欠損に由来するものであると結論している。特に、酸素欠損がもたらすスペクトル変化への影響は大きい。このため、フレキシ電気性として報告されているこれまでの強誘電性は、酸素欠損に起因する別の物性変化をとらえたものであると考えられる。また、XES 測定で観測された電荷移動散乱による多重ピーク構造も、Ti 3d 軌道と配位酸素の 2p 軌道の混成が酸素欠損による対称性の低下により複雑化したとして解釈できる。

最後に、蒸着基板との界面で生じる格子歪みの異なる 5 種類の SrTiO₃薄膜を用いた Ti K 吸収端 XAS を行っている。SrTiO₃薄膜では、先行して行われている Ti K 吸収端 XAS 測定で、自発分極の出現の明確な証拠である Ti 3d e_g ピーク強度の増大が報告されている。本論文における一軸応力や曲げ応力の実験から、硬い SrTiO₃単結晶が強誘電性を示す可能性は低いと結論されたが、薄膜での報告は大きな格子歪みによって強制的に結晶の対称性を低下させれば、強誘電性を示す可能性があることを意味している。用意した 5 種類の試料全てで、Ti 3d e_g ピーク強度の増大を確認している。その上で、スペクトルに現れた微小な変化を再び多重散乱理論に基づく計算スペクトルと比較して考察している。モデル計算から、Ti 3d e_g ピーク強度の増加から結論されるオフセンター変位に加え、それに直交する面内における酸素八面体の回転歪みが格子歪みの違いによって引き起こされていると結論している。

以上の三つの実験結果から、SrTiO₃の強誘電性の可能性について明確な結論を引き出している。まず、曲げ応力によって常誘電体 SrTiO₃に引き起こされるフレキシ電気性は酸素欠損による電子状態変化によってもたらされており、ペロブスカイト構造で一般的なオフセンター変位による性質ではないことを理論計算とともに結論している。一方で、薄膜 SrTiO₃ではオフセンター変位による自発分極が発生しており、格子歪みの長距離秩序を引き出すことができれば強誘電性を示す可能性があることを結論している。これらの結論に基づいて、エキタキシャル薄膜による製膜制御や適度な元素置換制御によって、SrTiO₃を環境負荷の小さい新規強誘電体材料として潜在能力を引き出すことができると予想している。

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る。

公表論文

- [1] Observation of the flexoelectricity of a SrTiO₃ single crystal by X-ray absorption and emission spectroscopies;
Cong Lu, Nobuo Nakajima, and Hiroshi Maruyama;
Journal of Physics: Condensed Matter **29** (2017) 045702.
- [2] Isotropic Shrinkage of the Oxygen Octahedron in SrTiO₃ under Uniaxial Pressure;
Cong Lu, Chisato Temba, Nobuo Nakajima, Shuhei Kawakami, Naoki Ishimatsu, and Hiroshi Maruyama;
Journal of Physics: Condensed Matter **29** (2017) 395502.

参考論文

- [1] Dielectric characteristics of cation deficient TbMnO₃;
Cong Lu and Yimin Cui;
Physica B: Condensed Matter **407** (2012) 3856.
- [2] Dielectric characteristics of Si-added and Si-doped TbMnO₃;
Cong Lu and Yimin Cui;
Physica B: Condensed Matter **432** (2014) 58.