

量子常誘電体 SrTiO_3 ・強誘電体 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ に現れる光誘起伝導ドメイン

Photoinduced conductive domains in quantum paraelectric SrTiO_3 and ferroelectric $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$

山田 泰裕

京都大学大学院理学研究科,

Yasuhiro Yamada

Graduate School of Science, Kyoto University

Dielectric responses of quantum paraelectric SrTiO_3 and ferroelectric $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ under photoexcitation have been investigated. In $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$, we observed the photoinduced reduction of ferroelectric transition temperature T_c , in addition to photoinduced Debye dispersion reported in nominally pure SrTiO_3 . The photoinduced T_c -reduction is attributed to the screening effect by Coulomb interaction between Ca-induced dipoles in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$. This implies that the mobile photocarriers are also involved in the photoinduced Debye dispersion. We supposed the conductive domains with mobile carriers should be partly created by photoexcitation and the photoinduced Debye dispersion was well reproduced by Maxwell-Wagner model.

1. はじめに

固体物理学において光を利用した実験手段は一貫して重要な立場を占め続けているが、光をどのように用いるかによって、実験手段は以下の二つに大別できる。一つは分光学として発展してきた学問領域であり、物理学の黎明期から常に主要な実験手段であった。この場合、光はプローブとして受動的に用いられており、物質に入射した光が物質の構造を反映して変調を受けることを利用して、物質内部の情報を取り出すことができる。

もう一つは、光を能動的に用い、光励起による物性の変化や制御を試みる実験である。このような実験は、しばしば“光誘起相転移”、“光誘起変化”といったキーワードで語られる。卑近な例として CD-R に代表されるような光記録メディアでは光励起による構造変化が用いられているように、応用面でも非常に価値のある研究である。また、光励起に対する応答のダイナミクスや光励起状態を通じた新奇な物性の探索などは、基礎的な物理学の問題としても興味深い。そのため、光誘起相転移や光誘起構造変化は近年盛んに研究が行われており、スピנקロスオーバー錯体における光誘起スピン転移[1]、TTF-CA の中性相-イオン性相転移[2]、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の光誘起金属絶縁体転移[3]など、様々な光誘起相転移・光誘起変化が報告されている。

しかし、これまでのところ光励起による誘電性の変化に注目した研究は筆者の知る限り、ほとんどない。そこで、誘電体において光励起が誘電性に与える影響について研究を行い、チタン酸ストロンチウムやその関連物質で、部分的な伝導ドメインが光励起によって生じていることを示

す結果が得られた. 本稿ではこのような光誘起誘電効果について紹介したい.

2. 量子常誘電体 SrTiO₃ の光誘起分散

チタン酸ストロンチウム (SrTiO₃: STO) はペロブスカイト型構造の酸化物である. 高温での結晶構造は強誘電体として有名な BaTiO₃ と同一であるものの, STO は 0 K まで強誘電相転移はせず常誘電体のままである. この理由としてフォノンの量子力学的なゼロ点振動が強誘電転移を阻害していると考えられており, このために STO は量子常誘電体と呼ばれる[4,5].

2003 年, この量子常誘電体 STO にバンド間光励起を施すと, 静的誘電率が增大することが報告され[6,7], のちに同じく量子常誘電体である KTaO₃ でも同様の光誘起誘電効果が観測された[8].

図 1 に 5 K における光励起下での STO の誘電率の周波数依存性を示す[6]. 励起光源は He-Cd レーザーで, 光のエネルギー 3.8 eV は

STO のバンドギャップエネルギー 3.2 eV より十分高い. 図から分かるように, 光励起する前は誘電率の実部・虚部ともに分散はないが, 光励起によって実部は低周波で誘電率の増大が見られ, 静的誘電率は確かに光励起によって増大している. 虚部は kHz 付近にピークを持つ. このような形の分散を, Debye 分散と呼ぶ. このように, 光励起による静的誘電率の増大は, Debye 型周波数分散の出現によっている. Debye 型誘電分散は,

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 - i\omega\tau} \quad (1)$$

と書くことができ, ここで ω は周波数, ε_0 , ε_{∞} はそれぞれ誘電率の低周波極限と高周波極限, τ は緩和時間と呼ばれる. Debye 分散は誘電体中のダイポールの配向緩和によって生じる分散として知られているが[9], 伝導相と非伝導相の混合によっても現れる[10].

STO の光誘起 Debye 分散が前者によるものであれば, STO 自体には極低温までダイポールは存在しないので, 光励起によって何らかの

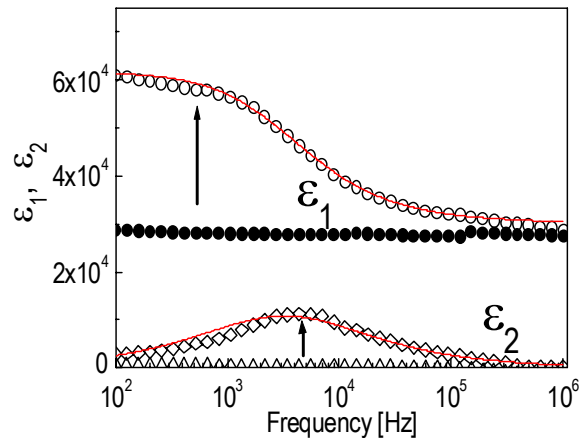


図 1 5 K における SrTiO₃ の誘電率の周波数依存性. 光照射前の誘電率の実部 (●) および虚部 (△) はともに分散がないが, 光励起によって誘電率の実部 (○) は低周波で大きく増大しており, 虚部 (◇) は kHz 付近にピークを持つ. このような周波数分散を Debye 型誘電分散と呼ぶ. 実線 (—) は (1) 式によるフィッティング.

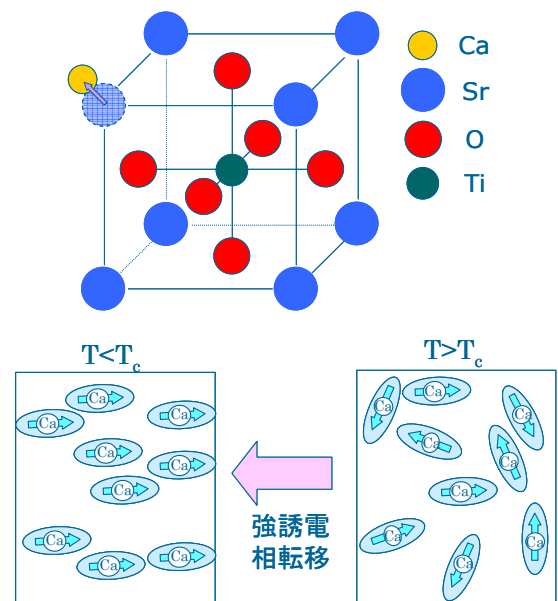


図 2 強誘電体 Sr_{1-x}Ca_xTiO₃ の結晶構造 (上) と ‘Ca ダイポール’ の秩序—無秩序転移による強誘電相転移の模式図 (下). SrTiO₃ にドーブされた Ca は off-center 配置を取るために, ダイポールとして振舞う. このダイポールは転移温度以下で整列し, 強誘電相へ転移する.

ダイポールが生成したことを示唆している。実際、長谷川らによって、光励起によって生成したダイポールが、微小な強誘電領域を形成すると仮定すれば、STOの光誘起 Debye 型分散は温度依存性まで含めて説明できることが示されている[6]。一方後者の場合、光励起は結晶中に部分的にモバイルな光励起キャリアの存在する伝導領域を生成したことを示唆している。この場合でもやはり光誘起 Debye 分散は定量的に説明することができる[8]。いずれにしても、これらのことから、光誘起 Debye 分散は、光励起による新たな相の出現を示唆している。

3. 強誘電体 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ の光誘起誘電効果

STOにおける Debye 型誘電分散の起源として上述のように二つの可能性が考えられるが、どちらのモデルでも Debye 型分散の温度依存性まで含めて上手く説明できてしまうため、モデルの妥当性を検証する手段はなかった。

そこで、我々は、Caをドーピングして強誘電体化させた $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ (SCT) に注目した。SCTでは、SrサイトをCaが置換するが、SrとCaのイオン半径は大きく異なるので、CaはSrサイトから(100)方向にやや外れたところに安定点をもつ (off-center 配置：図2上図参照)。Caイオンが off-center 配置されることによって、電荷分布はSrサイトの格子点に対して非対称となるためCaはダイポールとして振舞うことになる。(以下これを“Caダイポール”と呼ぶ。)高温ではこのCaサイトは他の等価な安定点との間をダイナミックに動いているために、‘Caダイポール’は秩序化せず、したがってマクロな分極は生じない。しかし、温度の低下とともに安定点間の遷移確率は小さくなり、転移温度において終にCaダイポールは凍結、系は強誘電相へ転移する[11,12](図2下図参照)。幾つかの濃度におけるSCTの誘電率の温度依存性を相図とともに示したのが図3である。Ca濃

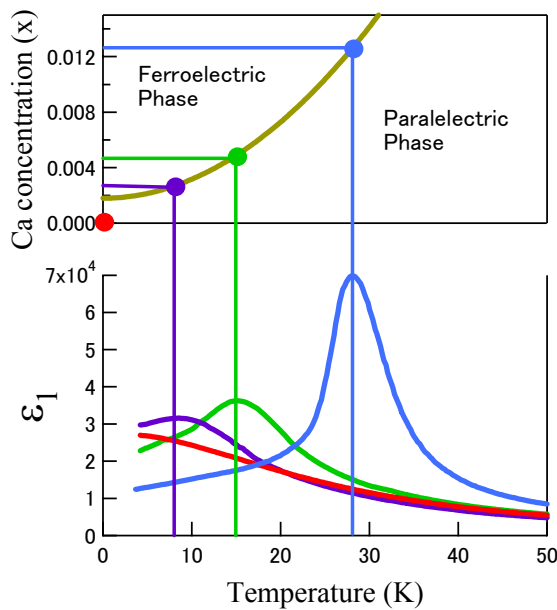


図3 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ の相図 (上) と誘電率の温度依存性 (下). 図中に示した濃度は $x=0.0$ (●), 0.0025 (●), 0.0045 (●), 0.013 (●). 図のように、転移温度はCa濃度の増加とともに上昇する。

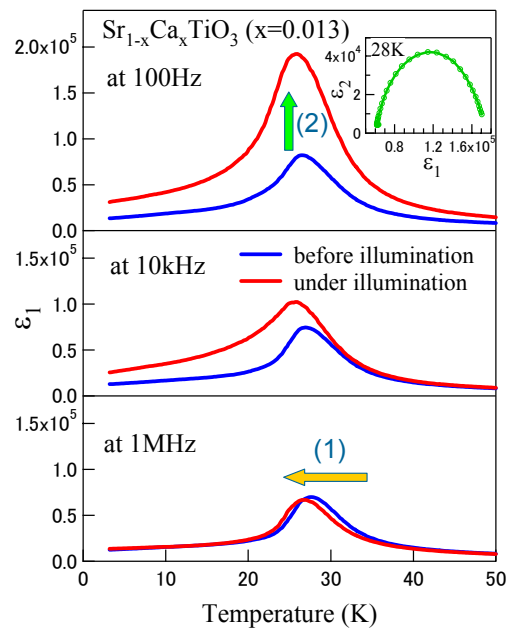


図4 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($x=0.013$)の 100 Hz, 10 kHz, 1 MHz の光照射前 (—) と光照射中 (—) の誘電率の温度依存性. 光照射は(1)転移温度のシフトと(2)低周波での顕著な誘電率の増大を示す. insetは28 KでのCole-Cole plotで、円弧はDebye型の誘電分散を表す。

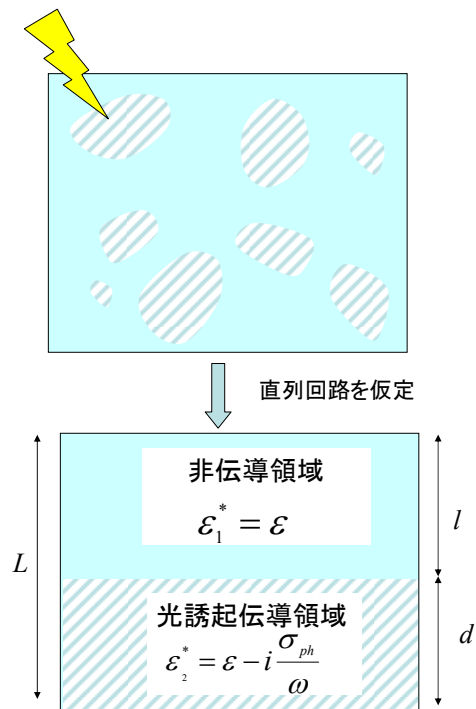
度が 0 の時 (pure STO) は、誘電率は低温に向けて単調に増大し、ピークを持たない。ここに Ca 濃度を加えていくと、臨界 Ca 濃度 $x_c=0.0018$ 以上の濃度を導入すると、強誘電転移に対応するピークが現れる。さらに Ca を導入すると、転移温度は高温側へシフトしていくことが分かる。これは、Ca 濃度の増大とともに Ca ダイポール間の距離が縮まり、ダイポール間相互作用が強まったためと解釈できる。このようにダイポールの存在する強誘電体 SCT において、光励起がどのような応答を示すのかを調べることで、光誘起誘電効果における光励起の果たす役割、すなわち光励起によってダイポールが生成するのか光励起キャリアが生成するのか、を明らかにすることが期待される。

光励起下での $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($x=0.013$) の誘電率測定の結果を図 4 に示す。図は上から測定周波数が 100 Hz, 10 kHz, 1 MHz の時である。まず 1 MHz の時に注目すると、光励起によって転移温度に対応する誘電率のピークは低温側へシフトしていることが分かる。このような転移温度のシフトが光照射による試料温度の上昇によるものではないことは発光スペクトルをモニターすることで確認している。また、周波数を下げていくと、10 kHz や 100 Hz では、転移温度のシフトのほかに低温での誘電率の増大が観測された。周波数依存性を調べると、誘電率の増大は STO で観測されたのと同じ Debye 型の誘電分散によるものであることは分かる。

まとめると、強誘電体 SCT においては、光励起は Debye 型の誘電分散だけでなく、転移温度の低下ももたらすことが分かった。

4. 静電遮蔽効果と強誘電転移温度の低下

光励起による転移温度の低下は、実はすでに幾つかの報告がある。不純物をドーピングした BaTiO_3 [13,14] や SbSI [13,15], STO の酸素同位体置換体である STO18 [16] など観測されており、光励起キャリアによるダイポール間相互作用のスクリーニング効果であると理解されている。すなわち、強誘電転移温度はダイポール間の相互作用エネルギーの強さに比例しているため [17], 静電遮蔽効果によってダイポール間相互作用が弱まると、転移温度も低下するのである。SCT においても光励起キャリアによる Ca ダイポール間相互作用の静電遮蔽効果を考察すると、光励起下での SCT での転移温度の低下を定量的に説明することができる [16]。



5. 光誘起 Debye 分散と Maxwell-Wagner モデル

上述したように、転移温度の低下が光励起キャリアによる遮蔽効果で説明できるのなら、Debye 型誘電分散の起源として、光励起によって生じたダイポールを考えるよりも、部分的に生成した光誘起伝導領域を考える方が自然である。では、伝導領域と非伝導領域の混合で実際に Debye 型分散が現れることを示し (Maxwell-Wagner model) [10], これを用いて実験結果が再現されることを見よう。

図 5 Maxwell-Wagner model の模式図. 光励起によって結晶中に伝導領域が生成した時 (上図), 系の電気的な応答は非伝導領域と伝導領域の直列回路として表すことができると仮定する (下図)。

図 4 のように光励起によってできた伝導領域と変化を受けない非伝導領域の誘電率をそれぞれ、

$$\varepsilon_1^* = \varepsilon - \frac{i\sigma_{ph}}{\omega} \quad (\text{光誘起伝導領域})$$

$$\varepsilon_2^* = \varepsilon \quad (\text{非伝導領域})$$

と書けるものとする．ここで， ε は光照射前のバルクの誘電率である．

簡単のために図5の下図のように直列につながれた回路のように考える．このとき，実効的な誘電率はそれぞれの領域の体積比を l, d とすると， ε に分散がない場合，

$$\begin{aligned} \varepsilon^* &= \frac{l+d}{\frac{d}{\varepsilon_1^*(\omega)} + \frac{l}{\varepsilon_2^*(\omega)}} \quad (2) \\ &= \varepsilon + \frac{f}{1-i\omega\tau} \end{aligned}$$

ここで， $f = \frac{l\varepsilon}{d}$, $\tau = \frac{(l+d)\varepsilon}{d\sigma_{ph}}$

のように，Debye型の分散の形に変形できることが直ちに導かれる．

実際には ε には分散があるので，(2)式を用いて光励起下の誘電率を計算する．仮定として l, d は温度によらない定数であるとし，実験にあうように適当な値を選んだ．また， σ_{ph} としてDC光伝導度の測定から見積もった値を， ε として光照射前の誘電率を用いた．(2)式による計算の結果として得られた5 K, 15 K, 25 K, 35 Kの誘電率の周波数依存性を，実験結果とともに図6に示す．このように転移温度近傍ではややずれるものの，(2)式による計算結果は，概ね実験結果をよく再現していることが分かる．

(2)式を見ると，光誘起誘電率は光伝導度と光照射前の誘電率，光誘起伝導領域の体積比のみに依存している．誘電率の増大分に対応する f は誘電率 ε に比例しているので，転移温度近傍で光誘起誘電率が増大しているのは， ε が極大となっているためと理解できる．また，緩和周波数 $1/\tau$ が高温で低周波に移動しているのは，高温での光伝導度 σ_{ph} の急激な減少を反映している．

6. まとめ

量子常誘電体 SrTiO₃ や KTaO₃ で観測され

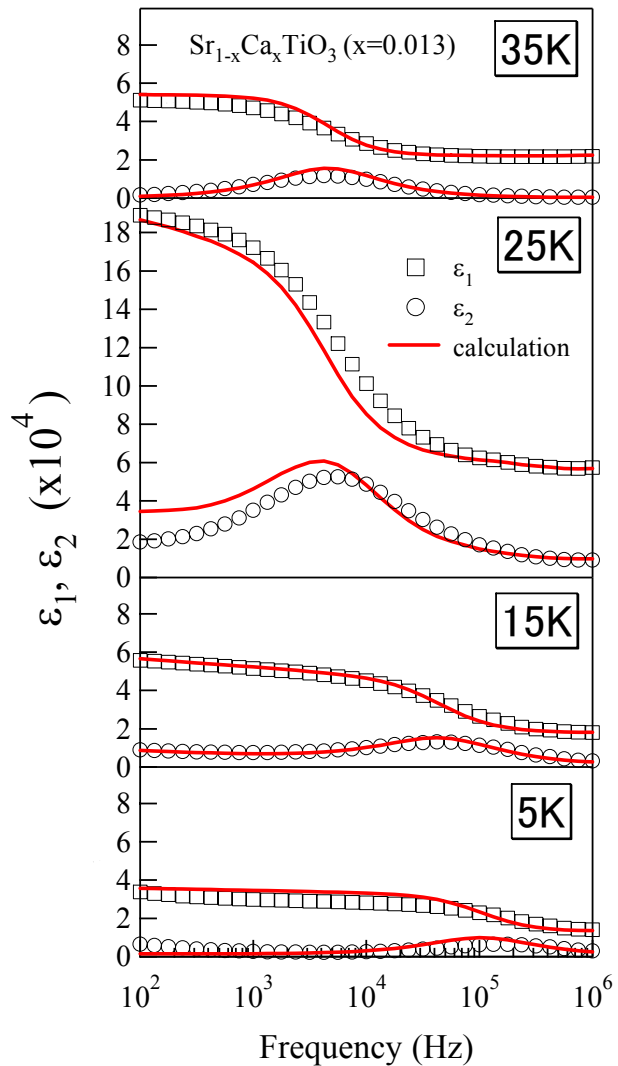


図6 Sr_{1-x}Ca_xTiO₃(x=0.013)の光照射下における誘電率の実部(□)および虚部(○)の周波数依存性．実線(—)は(2)式による計算結果．

た光誘起 Debye 分散の起源を明らかにするために、強誘電体 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ における光誘起誘電効果を調べた。その結果、光励起は量子常誘電体で観測されたのと同様の Debye 型分散に加えて、強誘電転移温度の低下を観測した。強誘電転移の低下は、Ca ダイポール間のクーロン相互作用が光励起キャリアによって遮蔽されると理解できる。また、このことから Debye 分散の起源としては、光励起によって部分的に生成した伝導領域を考えるのが妥当であり、Maxwell-Wagner model を用いて光誘起誘電分散の実験結果はよく再現される。光励起による伝導領域と非伝導領域が相分離するメカニズムは不明だが、伝導領域の体積比が試料の質に強く依存していることから、不純物によって作られた不均一性が関係していると考えられる。光誘起伝導領域生成の微視的なメカニズムの解明は今後の課題である。

7. おわりに

本研究は、光物性研究室の田中耕一郎教授のご指導の下で進められてきました。研究に関わり貴重なアドバイスを与えてくださった研究室内外の皆様とあわせて、この場を借りて謝意を表させていただきます。また、筆者は特別研究員として日本学術振興会の支援を受けています。

参考文献

- [1] T. Tayagaki and K. Tanaka: Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 2886
- [2] S. Koshihara, Y. Tokura, T. Mitani, G. Saito and T. Koda: Phys. Rev. B **42** (1990) 6853
- [3] K. Miyano, T. Tanaka, Y. Tomioka and Y. Tokura: Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 4257
- [4] K. A. Müller and H. Burkard: Phys. Rev. B. **19** (1979) 3593
- [5] J. H. Barrett: Phys. Rev. **86** (1952) 118
- [6] T. Hasegawa, S. Mouri, Y. Yamada and K. Tanaka: J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 41
- [7] M. Takesada, T. Yagi, M. Itoh and S. Koshihara: J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 37
- [8] I. Katayama, Y. Ichikawa and K. Tanaka: Phys. Rev. B **67** (2003) 100102(R)
- [9] 例えば、徳永正晴：“強誘電体” (培風館, 1991) p.21
- [10] I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin and M. A. Malitskaya: J. Appl. Phys. **93** (2003) 4130
- [11] J. G. Bednorz and K. A. Müller: Phys. Rev. B **52** (1984) 2289
- [12] W. Kleemann and H. Schremmer: Phys. Rev. B **40** (1989) 7428
- [13] V. M. Fridklyn: "Photoferroelectrics" (Springer-Verlag, Berlin, 1979)
- [14] G. Godefroy, P. Jullien and L. Cai: Ferroelectrics **13** (1976) 309
- [15] S. Ueda, I. Tatsuzaki, Y. Shindo: Phys. Rev. Lett. **18** (1967) 453
- [16] Y. Yamada and K. Tanaka: J. Lumi. **11** (2005) 259
- [17] 例えば、B. A. Strukov and A. P. Levanyuk: *Ferroelectric Phenomena in Crystals*. (Springer-Verlag, Berlin, 1998) p. 158.



山田泰裕 (Yasuhiro YAMADA)

京都大学理学研究科物理学第一教室光物性研究室

博士課程在学中 (D3)

研究テーマ: 酸化物の光励起状態と光誘起効果の研究.