

(論文内容の要旨)

高誘電率媒質中の極性不純物の向きが揃った秩序状態の出現に際して現れる強誘電性臨界現象では、秩序化に伴って母体結晶格子構造そのものが変化するなど、物理的に興味深い巨視的現象を伴うことがある。代表的な例として、強誘電性物質に格子欠陥や不純物などの分極がドーピングされたリラクサー強誘電体における緩慢相転移があげられる。通常の強誘電体では、キュリー・ワイス則に従う誘電率の発散と共に、結晶の対称性が破れた強誘電秩序状態となるが、リラクサー強誘電体の緩慢相転移では、鋭い誘電ピークではなく、幅広い温度域に渡る緩やかで周波数依存性のあるピークが出現する。30年以上にわたってこの緩慢相転移のメカニズムが研究されてきたが、現在に至ってもなお、この現象を統一的に説明できるような物理的描像は確立されていない。特に、秩序化を駆動する支配的な相互作用を明らかにすることは重要な課題であるが、秩序過程の重要な情報をもつ感受率に複数の分極揺らぎの寄与が含まれており、それらを定量的に分離することが難しかったことが、その解決を妨げていた。

本論文ではリラクサー強誘電体の緩慢相転移のメカニズムを明らかにするために、プロトタイプのリラクサーである $K_{1-x}Li_xTaO_3$ (KLT) を作製し、緩慢相転移をもたらす支配的相互作用の性質を調べた。Li 濃度に伴う相互作用の変化を系統的に調べるために、ドーピングの無い $KTaO_3$ および量子臨界濃度前後の複数の Li 濃度の試料を育成した。また、不純物変化による差異を調べるために、B サイト置換系の $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ (KTN) の研究もおこなった。時間スケールの異なる分極、すなわち不純物誘起分極と母体結晶の強誘電ソフトモード分極、それぞれの感受率を周波数軸上で分離して得るために、従来の MHz 以下の誘電率測定に加え、フォノンエネルギー直下の周波数領域であるテラヘルツ領域での誘電率を、室温から極低温に至る温度域で精密に測定した。そのために本研究では、低温でのテラヘルツ領域での誘電率測定が可能なテラヘルツ時間領域分光系を構築した。また、解析に十分なテラヘルツ波信号強度を得るために、厚さ $50\ \mu\text{m}$ まで薄くした単結晶を用意する工夫も行っている。

本論文では、まず、ドーピングの無い KTaO_3 に対して、テラヘルツ領域の誘電分散を直接観測し、単一ローレンツ振動子モデルを用いた解析によってテラヘルツ領域から外挿される静的誘電率と 100 Hz の誘電率とを比較することで、静的誘電率に占めるソフトモードによる感受率の寄与を定量的に調べた。その結果、100 Hz で観測される誘電率のほぼすべてがソフトモードの寄与によることを実験的に証明した。

次に、KLT において、 KTaO_3 と同様の実験、解析を通じて、感受率に占めるソフトモードの寄与を定量的に求めた。それによって、全体の誘電率から Li 誘起分極由来の感受率のみを抽出した。抽出された Li 誘起分極の感受率を、Li 誘起分極に対して背景誘電率として働くソフトモードによる感受率の温度依存性を考慮しながら詳細に解析することで、Li 誘起分極の秩序化を支配する相互作用の性質を調べた。その結果、秩序化に支配的な相互作用には、クーロン相互作用とそれとは異なる起源による相互作用の 2 種類があることを見出した。また、臨界 Li 濃度前後での感受率温度依存性の変化から、臨界濃度 $x_c=0.022$ 付近で、競合状態にある上記の 2 つの相互作用の優劣関係が逆転することを見出した。

また、KLT のソフトモードが本来の KTaO_3 の周波数より高周波シフトしているという結果を得た。この現象を説明するために、非調和振動子モデルを用いて解析をおこなった。その結果、Li 添加に伴うソフトモードの秩序化に関するキュリー温度の低下は、Li 誘起分極の秩序化で生成された強誘電微小領域の内部電場によって生じていることが明らかになった。

さらに KLT の直流電場下冷却実験により、Li 誘起分極の向きを揃えた場合には、転移温度以下でソフトモードの分裂に伴う、誘電率の異方性が巨視的なレベルで生じることも発見した。この異方性は個々の Li 誘起分極周りの結晶が、その対称性を O_h から C_{4v} へ低下させる局所的な構造変化することに起因するとされていたが、その主軸の向きがそろった場合には、局所的構造変化にとどまらず、結晶全体にわたるグローバルな構造変化が起こっていることが明らかになった。

(論文審査の結果の要旨)

本論文はリラクサー強誘電体の緩慢相転移のメカニズムに関する研究である。リラクサー強誘電体は、近年大容量キャパシター材料等の応用用途面でも着目されている。物性物理においては、高誘電率媒質と極性欠陥のつくる不均一な構造が引き起こす緩慢相転移と呼ばれる巨視的臨界現象が注目される系である。本論文はそのリラクサー強誘電体の緩慢相転移における秩序過程について支配的相互作用の観点からそのメカニズムの解明を試み、成功している。

この物質系は、強誘電ソフトモードと極性欠陥分極の二つの大きな分極揺らぎが共存する系であるが、実験的に両者を定量的に分離することができなかったために問題が複雑化し、緩慢相転移における本質的な物理現象が見えにくい状況になっていた。また光散乱や X 線散乱などを用いた格子系の研究も盛んになされているが、その不均一な構造ゆえに散乱で観測された現象と物質の巨視的性質とが直接的に結び付けられないという問題もあった。

本論文ではリラクサー強誘電体を取り上げるにあたり、まず簡単な構成で、プロトタイプのリラクサーとされる、 $K_{1-x}Li_xTaO_3$ (KLT) をその主な研究対象とした。本論文の特徴というべき新しい点は、緩慢相転移に関わる、時間スケールの異なる上記二つの分極揺らぎに対し、それらの感受率が周波数軸上で十分離れている事実に着目し、実験によってそれらを完全に分離して、詳細な解析・議論を展開しているという点である。また、これらの分極間の相互作用にも着目し、双方が双方の秩序化に及ぼす影響も議論している。本論文の主な構成は以下のようになっている。

まず、はじめにドーパのない $KTaO_3$ に対して、この研究の鍵となるテラヘルツ時間領域分光の技術を駆使しながら、静的誘電率におけるソフトモードの寄与を定量的に求め、静的誘電率の内訳のほぼすべてがソフトモードに起因していることを実験的に証明している。ドーパのない量子常誘電体 $KTaO_3$ での静的誘電率におけるフォノンの寄与の導出は、本研究で基本となる実験、解析方法の一連の流れを指し示すための導入にもなっているが、近年、サブテラヘルツ以下の周波数領域に量子揺らぎに起因する何らかの低エネルギー励起の存在が指摘される量子常誘電体の

研究においても、そのような低エネルギー励起による分極が感受率に寄与していないことを明確に示す意味のある大きな研究成果と言える。

次に、論文の主要部である KLT に関する部分では、1MHz 以下の誘電率とテラヘルツ時間領域分光で求められたソフトモードの誘電率とを用いて、Li 誘起分極の感受率を抽出し、その温度依存性の詳細な解析から支配的相互作用の性質を明らかにしている。また、臨界 Li 濃度前後での Li 誘起分極の感受率の温度依存性の違いから、秩序化を支配する相互作用には 2 種類あることを指摘し、さらに、ソフトモードの誘電率の温度変化との比較において、臨界濃度より大きい Li 濃度域で支配的な相互作用の起源がクーロン力であることを実験事実に基づき明確に示している。また、臨界濃度より小さい Li 濃度域では支配的な相互作用がクーロン力とは異なる起源によることも実験的証拠とともに指摘している。クーロン力とは異なる起源の相互作用の存在は、クーロン力を前提としたこの系に対する理論的アプローチの基盤を問い直すものであり、その意義は大きいと考えられる。

また、もう一つの重要な存在であるソフトモードの振る舞いについても論じている。KLT で Li ドープによるソフトモードの高周波シフトが報告されているが、その原因はいままで明らかでなかった。Li 濃度変化によるソフトモードのキュリー温度低下量に対して、非調和振動子モデルに統計学的手法を適用した解析をおこなうことで、Li 分極が発生した内部電場がその主要因であることをはじめて明らかにした。

以上のように、本論文では、リラクサー強誘電体である KLT の主要な分極成分である Li 分極とソフトモードについて、それぞれの感受率を完全に分離した状態で詳細に解析し、緩慢相転移における支配的相互作用の本質を明らかにした。また、両者関の相互作用にも着目し、統一的に緩慢相転移に付随する現象を説明しうる物理的描像を提示している。これらの成果は、いままでのリラクサー研究に新しい視点を与えるものであり、非常に意義深い。したがって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。