

氏 名	は せ が わ 長 谷 川 智 晴
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2947 号
学位授与の日付	平 成 17 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 物 理 学 ・ 宇 宙 物 理 学 専 攻
学位論文題目	量子常誘電体 SrTiO_3 の光誘起巨大誘電応答

論文調査委員	(主 査) 教 授 田 中 耕 一 郎	教 授 松 田 祐 司	教 授 金 光 義 彦
--------	------------------------	-------------	-------------

論 文 内 容 の 要 旨

わずかな数の光子により、巨視的な物性変化が物質に生じる現象は、光誘起相転移としてこの15年ほどの間に、多くの光物性研究者が注目するところとなった。その巨視的物性変化は、電荷移動、磁性変化、分子構造の変化など多彩である。近年の研究の発展により、光誘起相転移には、物質の持つ対称性を光励起によって引き出すことが本質的であるとの見解が一般化し、そのような光励起効果を示す物性や物質群の探索に興味が持たれている。

SrTiO_3 はペロブスカイト型構造を有する誘電体であって、低温における静的誘電率が $\epsilon > 10000$ 以上を示す量子常誘電体として知られている。量子常誘電性は、強誘電ソフトモードの凍結が、低温での量子揺らぎによって抑制されることにより、変位型強誘電相転移に至らないことにより生じる特異な現象である。量子常誘電相では、音響モードの分散異常や、第二音波の存在などの物性異常が数多く見つかっており、高温で現出する新たな量子凝縮相として注目されている。一方、不純物や、電場、圧力で強誘電相転移を任意にコントロールして生じさせることができる点から、 SrTiO_3 は変位型強誘電相転移研究の格好の対象でもあった。

本学位論文では、量子常誘電体 SrTiO_3 に光誘起強誘電相転移を生起せしめることを目的として研究を行っている。量子常誘電体 SrTiO_3 には本来的に強誘電相を隠れた対称性として有しており、バンド間光励起による光キャリア導入を行って強誘電性の発現を試みるものである。そのため、本研究ではまず、 SrTiO_3 における電子励起緩和過程を、光吸収、発光により調べ、次に、紫外線励起下における静的誘電率の測定を行った。さらに、フェムト秒パルスレーザーによる二光子励起を伴った、二倍高調波散乱の測定を行った。その結果、量子常誘電体 SrTiO_3 において巨視的、かつ永続的な光誘起強誘電相転移は見られなかったものの、電子励起状態において過渡的な変位型強誘電ドメインが生成されるとの結論を得た。

SrTiO_3 の電子励起緩和過程は、紫外線吸収端の微細構造、発光強度の温度依存性、発光強度の時間減衰および、過渡吸収分光によって調べられた。その結果、量子常誘電相 SrTiO_3 において、光吸収により生成した電子、正孔は、クーロン遮蔽により励起子を生成することなく、速やかに局在し、その後トンネル過程により会合、輻射対消滅することが分かった。30K 以下では光キャリアは熱的安定に各々が局在し、輻射再結合にいたる寿命は数 ms の程度に達する。温度の上昇に伴い、局在キャリアは熱失活し、とくに 30K 以上では、光キャリアの寿命は極端に短くなることがわかった。

SrTiO_3 の静的誘電率における光励起効果の観測は、紫外線照射下での静電容量の測定によって行われた。用いられたサンプルは、光照射無しの条件に置いて良好な量子常誘電性を示した一方で、紫外線照射によって、静的誘電率に顕著な増大が見られた。光子エネルギー 3.8eV、照射強度 $1\text{mW}/\text{cm}^2$ なる弱励起によって、誘電率は 5K、1kHz において約 30000 にまで上昇した。この結果は、光励起によって、外部電場に追従する巨大な振動子強度が新たに生じたことを示している。この光誘起巨大振動子強度は、デバイ型緩和挙動を示すものの、その誘電緩和時間、振動子強度は非古典的な振る舞いを示した。修正デバイ緩和モデルを新たに構築し考察した結果、この光誘起巨大振動子強度は、光キャリアによって導入された、強誘電ドメインの配向緩和である可能性が示された。ただし、ドメイン間の相互作用は巨視的な強誘電相を形成せず、反強

誘電的であることが示唆された。

光誘起ドメインの構造を調べるため、フェムト秒パルスレーザーを用いた二倍高調波光散乱の測定を行った。二倍高調波は中心対称性の無い領域から輻射されるため、二倍高調波散乱は光誘起ドメインに予想される対称性の低下を検出する有力な手段である。電子励起は、中心波長が800nmであるフェムト秒レーザーによる二光子励起によって行った。二倍高調波散乱の角度依存性からは、二光子励起下の量子常誘電相 SrTiO₃ において、メゾスケールの非反転対称ドメインが存在することが分かった。このドメインの大きさは7Kにおいて平均1.3 μ mであって、不純物ドーピング系などで見られる微小強誘電領域に比べ極めて大きい領域である。このような巨大ドメインの存在は、最近報告された巨大ポーラロンモデルからも予想されている。偏光依存性により示された対称性はC_{4v}以下であり、このドメインが変位型強誘電相であることを強く示唆している。

以上から、量子常誘電体 SrTiO₃ において、バンド間励起による光キャリア導入は、メゾスケールな広がりを持つ過渡的強誘電ドメインを生じさせることが分かった。光誘起巨視的強誘電相転移は生じなかったものの、本研究の成果は、物質の誘電性を光により制御する可能性を示している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、チタン系ペロブスカイト酸化物であって高誘電率材料として知られているチタン酸ストロンチウム SrTiO₃ の誘電性における光励起効果について研究したものである。SrTiO₃ は量子常誘電体として知られている。量子常誘電相では、第二音波や音響分枝異常など様々な物性異常が知られ、量子凝縮相に特有の現象として注目が集まっている。また、量子常誘電相 SrTiO₃ では不純物ドーピング、圧力、電場などで比較的容易に強誘電性を示すことが知られている。本論文は、このような SrTiO₃ の特性に着目して、光キャリアドーピングによる SrTiO₃ の誘電性の制御、強誘電性の発現の可能性を探ったものである。SrTiO₃ の光励起下における誘電性の変化を調べるために、以下の順にしたがって論が展開されている。

まず、バンドギャップ以上のエネルギーを持つ紫外線照射による電子励起、およびその緩和過程を、光吸収と発光、過渡吸収分光によって調べた。低温の吸収端微細構造の測定から、SrTiO₃ が間接バンドギャップを有し、自由励起子が存在しないことがわかった。発光の時間分解測定から、光励起後の電子、正孔は各々局在化し、しかる後にトンネル過程を経て会合、輻射再結合することが分かった。電子正孔対の会合に至る過程が寿命を反映し、30K 以下ではおよそ数 ms にいたる長寿命を示している。局在状態は30K 以下で熱的安定であり、それ以上では熱失活の傾向が顕著である。これらの結果から、量子常誘電相では、光励起キャリアが局在し長寿命安定に存在することが分かった。

次に、紫外線照射下における、静的誘電率の変化を光励起状態の交流測定によって調べた。3.8eV の紫外線励起により誘起された誘電率の増加は、わずか1mW/cm² の励起強度にもかかわらず、5K、1kHzにおいて誘電率が約30000に達し、非常に大きな振動子強度が誘起されることが分かった。この光誘起巨大振動子強度はデバイ型の緩和挙動を示すが、その振動子強度と緩和時定数の温度依存性は古典的デバイ模型では説明できないことが分かった。そこで、修正デバイ緩和モデルを構築し、光誘起巨大振動子強度の解釈を行った。振動子間の相互作用の符合は巨視的な強誘電秩序化へ向かう相互作用ではなく、むしろ反強誘電的であった。量子常誘電相 SrTiO₃ において巨視的、永続的光誘起強誘電相転移は見られなかったものの、誘電率を制御する方法として光励起が有力であることを示したといえる。

さらに、二光子励起による光キャリアドーピング下における二倍高調波光散乱の測定により、光誘起ドメインの構造とスケールを詳細に調べた。二倍高調波光は反転対称性を欠いた領域からのみ輻射されるため、光誘起巨大振動子強度の原因が強誘電ドメインである場合に、その検出の有力なツールとなる。本論文では、二倍高調波散乱の角度依存性を詳細に測定し、その結果を説明するモデルを構築して、シミュレーションにより実験を再現している。その結果、二光子励起により光キャリアドーピングされた量子常誘電体 SrTiO₃ において、特徴的な散乱角度依存性を有する二倍高調波散乱が観測された。その原因として、反転対称性の無いメゾスケールのドメインが生成されていることが分かった。二倍高調波の偏光依存性から、このドメインは強誘電相に期待される対称性を有していることが示された。そのスケールは、7Kにおいて平均1.3 μ mであって、不純物ドーピング系で見られる微小強誘電領域に比べ極めて大きいドメインであった。この結果は、光誘起振動子強度が極めて巨大であることから合理的であると考えられる。

本論文において、量子常誘電体 SrTiO_3 に光キャリアドープを行うことによって、メゾスケールな過渡的強誘電ドメインを形成することにより、巨大誘電率変化を生じさせることが可能であることが示された。この論文をきっかけとして、国内外で様々な手段により誘電体の光照射の研究が始まっており、この分野での先駆的な重要な研究として位置づけられる。このように、本論文は巨視的物性の光誘起変化の一群に誘電性を加え、物質としてチタン系酸化物誘電体を加えるという重要な意義を有している。また、これまで不純物や外場等で誘電性変調を行ってきたチタン系ペロブスカイト誘電体研究に、光による誘電性制御という新しい概念を提示したことも極めて重要な成果である。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認められる。なお、主論文、および参考論文に報告されている研究業績を中心とし、これに関した研究分野について試問した結果、合格と認める。