

チタン酸ストロンチウム薄膜の界面歪みで誘起される 強誘電性の探求

広島大学 大学院先進理工系科学研究科 中島伸夫

Research on the Ferroelectricity in Strontium Titanate Thin Films Induced by
Surface Distortion

Nobuo Nakajima

Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University

概要

チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) は、全温度範囲にわたって安定な常誘電体である。立方晶構造をとる高い対称性がその理由である。近年、歪みを持たせた SrTiO_3 に強誘電性が発現するとの報告が多くなされている。そこで本研究では、単結晶に一軸応力を印加したり、曲げ応力を加えてみたり、あるいは基板に薄膜として蒸着するなどの工夫によって、異方性を持たせたさまざまな SrTiO_3 を用意した。それぞれに対し、X線吸収分光測定を行うことで、特に電気双極子を形成する Ti 陽イオン周りの局所的な対称性の変化に着目した。その結果、単結晶試料においては、曲げ応力や一軸応力による変位型の強誘電性発現は見られず、酸素欠損や Ti 陽イオンを取り囲む酸素八面体の傾斜などが推察された。一方、薄膜においては変位型の強誘電性発現が期待される結果が得られ、基板材料との格子整合関係が局所的な分極方向を決定することが示唆された。

英語

Strontium titanate (SrTiO_3) is a stable paraelectric material for the entire temperature range due to the high symmetry of the cubic lattice. Recently, there are several reports on the appearance of the ferroelectricity in the distorted SrTiO_3 . In this study, therefore, we prepared SrTiO_3 with various anisotropies which are incorporated by mechanical bending or uniaxial pressure on a single crystal as well as depositions on substrates. For these samples, we focused on the variation of the local symmetry around the Ti cation which form the electric dipole moment via X-ray absorption spectroscopy. In a single crystal, no ferroelectricity was found neither by bending nor by a uniaxial pressure. On the other hand, in thin films, experimental results indicating the displacive-type ferroelectricity are observed, and it is speculated that the lattice matching condition between films and substrates determines the direction of the local polarization.

1. はじめに

チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) は、全温度領域にわたって安定な常誘電体である。結晶構造は単純で、Fig. 1 に示す ABO_3 型のペロブスカイト構造と呼ばれる対称性の高い構造を取る。 SrTiO_3 は TiO_6 八面体とそれを取り囲む A サイトの Sr イオンのイオン結合性

が高く、同じペロブスカイト構造をもつチタン酸バリウム (BaTiO_3) やチタン酸鉛 (PbTiO_3) でみられるような A サイトイオンと酸素イオンの共有結合による格子歪みが起こりにくいことが、常誘電性を安定化させている。

典型的な常誘電体である SrTiO_3 を歪ませることで強誘電性が出現するという報告が古くからある^{1,2)}。当初は固体物理学における相転移現象を理解する純粹理学的な興味に留まっていたが、最近では実用強誘電体材料として用いられている PbTiO_3 の Pb (鉛) が人体に有害な環境ホルモンとして厳しく使用制限されるようになり、 SrTiO_3 の強誘電性に期待が集まっている。現在、 BaTiO_3 が PbTiO_3 の代替物質として実用に供されているものの、強誘電性が消失するキュリー温度 (T_C) が 130°C と低いことが PbTiO_3 ($T_C \sim 500^\circ\text{C}$) の完全な代替の妨げになっている。一方、格子歪みによって誘起される SrTiO_3 の強誘電性は、誘起される電気分極の大きさは小さいものの、歪み由来であるために温度に依らず安定である。うまく制御することができれば環境負荷の軽い実用物質として期待できる³⁾。

解決すべき課題として、 SrTiO_3 で報告されている歪み誘起の強誘電性が、欠陥構造により偶発的に発生する性質なのか、あるいは単位格子自体が歪むことで生じる制御可能な性質なのかという問題がある。筆者は、これを X 線吸収分光 (XAS) で明らかにしようと考えた。XAS では、入射 X 線のエネルギーを注目元素の吸収端近傍に合わせることで、その元素周りの局所的な対称性を反映したスペクトルが得られる。ペロブスカイト構造をもつチタン化合物では、Ti がそれを取り囲む酸素八面体の重心位置から変位 (オフセンター変位) することで単位格子内に双極子モーメントが生じる。Ti K 吸収端 XAS を測ることで、このオフセンター変位量に対応した変化が観測されることが分かっている⁴⁾。このスペクトルの特徴を利用して、さまざまな格子歪みを持った SrTiO_3 の双極子モーメントの発生を明らかにし、強誘電性の微視的な起源を解明することを目指した。

2. 実験方法

単結晶試料を用いた一軸応力下および曲げ応力下の実験では、それぞれ厚さ $200\ \mu\text{m}$ および $100\ \mu\text{m}$ の (001) 面状試料を用いた。また、それぞれの応力印加を可能にすべく、Fig. 2 に図示した試料ホルダーを作製した⁵⁻⁷⁾。

薄膜試料は、 SrTiO_3 より格子定数が 1% 程度小さい LSAT (001) 基板⁸⁾ と 1% 程度大きい DyScO_3 (011) 基板にパルスレーザー蒸着法によりエピタキシャル成長させた。膜厚は、基板の格子定数を確実に保持している薄さと XAS 測定可能な厚さのバランスを考慮して、 $20\ \text{nm}$ 程度にした。

Ti K 吸収端の X 線吸収分光 (XAS) 測定は、単結晶試料に関しては SPring-8 BL39XU で、薄膜に関しては KEK-PF BL9A と BL12C でそれぞれ行った。

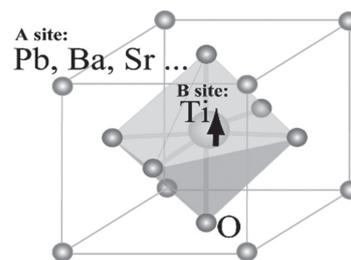


Fig. 1 Unit cell of ABO_3 -type perovskite structure.

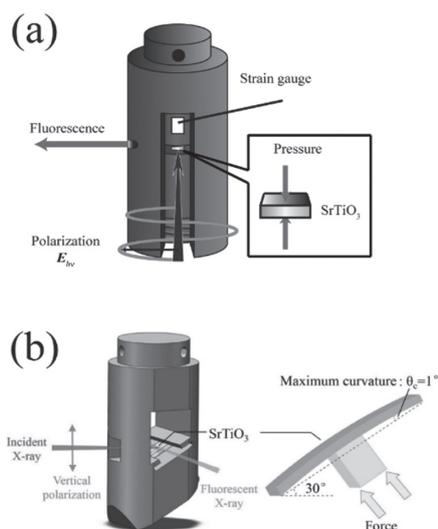


Fig. 2 Schematics of pressure-load cells for (a) uniaxial and (b) bending stresses.

Fig. 3 に一例を示す。Ti *K* 吸収端は、Ti 1*s* 電子が入射 X 線のエネルギーを吸収して非占有の 4*p* 軌道に双極子遷移することで現れ、これが大きな吸収構造 (main edge) としてスペクトルを形作る。しかし、化合物中の Ti 元素は、それを取り囲む配位子の静電ポテンシャルや軌道混成の影響を受けて、複雑なスペクトル構造を示すようになる。本研究では、前吸収端構造 (pre-edge) と呼ばれるピーク構造に注目した。Fig. 1 に示した立方対称構造では、Ti 3*d* 軌道は 6 配位した酸素が作る配位子場によって、*t*_{2*g*} 軌道と *e*_g 軌道の 2 つの軌道にエネルギー分裂する。1*s* → 3*d* は双極子禁制遷移であるが、四極子許容遷移であるため、弱いながらも明確なピークとしてスペクトルに現れる。特に、*e*_g 軌道は電子軌道が Ti から酸素の方向に分枝を伸ばしているため、Ti-O 間の共有結合の変化に敏感である。SrTiO₃ の Ti が Fig. 1 に矢印で示したようなオフセンター変位をすると、Ti-O 共有結合が強まり、*e*_g ピーク強度が増大することになる。実際、オフセンター変位をしている BaTiO₃ や PbTiO₃ などの強誘電体では *e*_g ピークは非常に大きくなっている。したがって、SrTiO₃ でも応力による *e*_g ピーク強度の増大が観測されれば、すなわちそれは強誘電性の出現を示唆する有力な証左といえる。

3. 結果と考察

LSAT 基板に PLD 法で製膜した SrTiO₃ 薄膜 (膜厚 20 nm) の Ti *K* 吸収スペクトルの温度依存性の結果を Fig. 4 (a) に示す。pre-edge 領域の拡大図であり、X 線の入射角が 0° 入射 (垂直入射) と 45° 入射を合わせて表示している。また、参照スペクトルとして、通常の粉末試料の温度依存性を Fig. 4 (b) に示す。両者を見比べて顕著な違いは、SrTiO₃/LSAT 薄膜では *e*_g ピーク強度が大きくなっている点が挙げられる。*e*_g ピークの増大は、Fig. 5 に示した波動関数の空間分布を見てわかる通り、共有結合によって配位酸素と Ti の軌道混成が強まることで生じる。特に、Ti が酸素の方向へオフセンター変位することで強度増大する。これは、単位格子内に双極子モーメントが生じたことの直接証拠である。

通常は四極子遷移によって出現する pre-edge 構造であるが、対称性の低下によって双極子許容遷移となると考えることができる。薄膜でも、粉末でも温度低下によって *e*_g ピーク強度が減少するが、SrTiO₃/LSAT 薄膜の 45° 入射の場合の減少率が小さいことが解析して分かった。このことは、SrTiO₃/LSAT 薄膜では面直方向に自発分極が誘起されていることを示唆

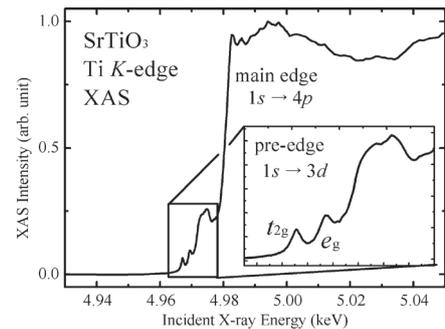


Fig. 3 Ti *K*-edge XAS of SrTiO₃. The pre-edge region is enlarged in the inset.

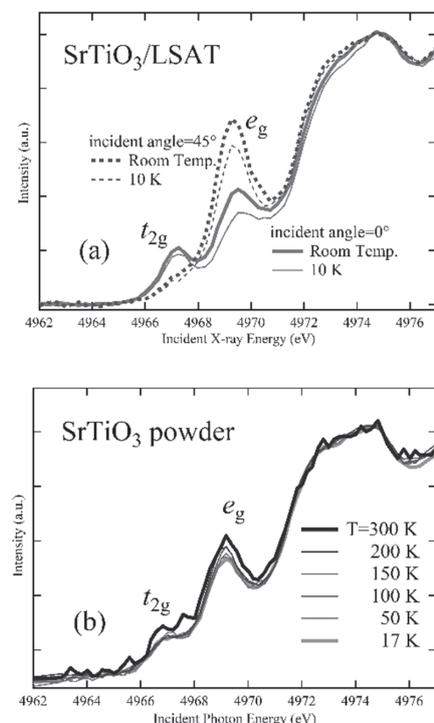


Fig. 4 Temperature dependence of Ti pre-*K* edge spectra of (a) a SrTiO₃ thin film on an LSAT substrate and of (b) SrTiO₃ powders.

している。SrTiO₃/DyScO₃ 薄膜では角度依存性の測定ができなかったため、最終的な結論は今後の追実験によるが、0°入射のデータでも温度降下による e_g ピーク強度が小さかったことから、LSAT 基板とは逆に面内方向に自発分極が誘起されていると結論することができる。

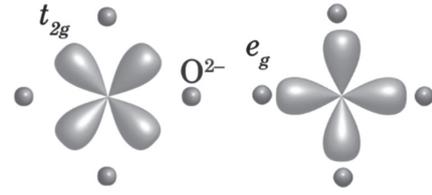


Fig. 5 Schematics of t_{2g} and e_g orbitals.

4. 結論

単結晶の XAS 測定については本報告書では結果を示していないが、すでに査読付き欧文誌で報告済みであるのでそちらを参考にされたい。結論として、単結晶試料で報告されている一軸応力や曲げ応力による強誘電性の出現は、それぞれ Ti を取り囲む酸素八面体の反強的な回転を伴った歪みによるもの、およびマイクロクラックにより誘発された酸素欠損に起因するものである。一方、20nm 程度の極薄膜においては、基板の格子定数に束縛された格子歪みによって、面直方向 (LSAT 基板) あるいは面内方向 (DyScO₃ 基板) の自発分極が誘起されることが推察された。

5. 謝辞

薄膜試料の作製は、東京工業大学の安井伸太郎助教に作製して頂いた。放射光を用いた XAS 測定は高輝度光科学研究センター (SPring-8) と高エネルギー加速器研究機構 (KEK-PF) のビームライン担当者にご協力を頂いた。本研究は、平成 29 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。この紙面を借りて感謝申し上げる。

6. 参考文献

- 1) H. Uwe and T. Sakudo, Phys. Rev. B **13**, 1 (1976).
- 2) Y. Fujii, H. Uwe, and T. Sakudo, J. Phys. Soc. Jpn. **56**, 1940 (1987).
- 3) J. H. Haeni, P. Irvin, D. G. Schlom *et al.*, Nature **430**, 758 (2004).
- 4) R. V. Vedrinskii, V. L. Kraizman *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 9561 (1998).
- 5) C. Lu, N. Nakajima, and H. Maruyama, J. Phys.: Condens. Matter **29**, 045702 (2017).
- 6) C. Temba, S. Kawakami, N. Nakajima *et al.*, J. Kor. Phys. Soc. **66**, 9 (2015).
- 7) C. Lu, C. Temba, N. Nakajima *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **29**, 395502 (2017).
- 8) (LaAlO₃)_{0.29}(SrAl_{0.5}Ta_{0.5}O₃)_{0.71} の化学式で表される混晶ペロブスカイト物質