

# 人工格子欠陥導入による強誘電的不安定性を用いた非線形光学素子

## Nonlinear optical device based on non-equilibrium defect-induced ferroelectricity in oxide artificial superlattices

研究代表者 東北大学金属材料研究所 助手 大友 明  
Institute for Materials Research, Tohoku University,  
Research Associate, Akira OHTOMO

我々は、ペロブスカイト型チタン酸化物の人工超格子を作製し、熱酸化することによってバルク結晶では形成不可能な周期的格子欠陥構造の作製が可能であることを示した。SrTiO<sub>3</sub>とLaTiO<sub>3</sub>からなる as grown 超格子は、La サイトの余剰電子によって、Ti の原子価が変調した電子構造をとり、金属伝導を示した。一方、熱酸化した LaTiO<sub>3</sub> 層が 3 層以上の超格子は、絶縁性を示した。X 線回折、エネルギー損失分光法および走査透過型電子顕微鏡を用いた評価の結果、絶縁性を示した超格子は、Ti の平均原子価が 3.7 程度であり、特定の La サイトの半分が空孔で占有されている欠陥構造を持つことが明らかになった。この人工格子欠陥構造の発見は、新規強誘電体酸化物を人為的に設計・構築する可能性を拓げるものであり、非線形光学素子への応用が期待できる。

We have demonstrated formation of ordered vacancy structures upon thermal oxidation in perovskite titanate artificial superlattices, which could not be obtained in bulk crystal. The as grown superlattices consisted of SrTiO<sub>3</sub> and LaTiO<sub>3</sub> exhibited atomic-scale modulation of Ti valence and metallic conduction due to excess electrons residing in La sites. The oxidized superlattice having the number of LaTiO<sub>3</sub> unit cells more than three, on the other hands, were insulating. Using x-ray diffraction, electron energy loss spectroscopy, and scanning transmission electron microscopy, we have found that the insulating superlattices have the average Ti valence of ~3.7 and unique faulted structures (one half of a certain La site is vacant). Our study presents an opportunity to tailor new class of ferroelectric oxides that could be utilized for nonlinear optical devices.

### 1. 研究目的

近年の高速光通信の普及に伴って、光通信技術開発、すなわち光デバイスの性能向上が要求されている。強誘電体酸化物は、その化学的安定性と大きな二次の電気光学定数を活かして光変調器に利用されてきた。現在、実用化されている光変調器では、LiNbO<sub>3</sub> 単結晶が

用いられている。この素子は手のひら大のサイズである。素子の小型化・消費電力化のために、巨大な電気光学効果を有する新強誘電体バルク物質の発見が望まれている。一方、コンパクトな薄膜導波路型素子の開発を目指して、大きな電気光学定数を有する既知の強誘電体を薄膜化する研究が行われてきた。

ペロブスカイト型チタン酸化物では、 $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $(\text{Bi}, \text{La})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  など、数多く強誘電体が知られている。これらの強誘電体は、酸素八面体が歪んで、Ti イオンが中心位置から自発的に変位することによって、強誘電性が生じる。一方、 $\text{SrTiO}_3$  バルク結晶は、強誘電体近傍にある常誘電体であるが、La をドーピングすると、Sr サイトに空孔が生じ、酸素八面体が歪んで Ti イオンが中心位置から変位することが知られている。この効果によって熱活性化型の変位を伴う誘電緩和は見られるものの、構造のランダムネスのため、自発分極は発現しない。我々は、La や Sr サイト空孔が周期配列した構造では特異な変位ポテンシャルが生じるかもしれないと考えた。本研究は、 $\text{SrTiO}_3$  母結晶に周期的欠陥を人工的に導入し、Ti サイトに非線形的な不安定性を誘起することによって、新しい強誘電体を創製し、それを光変調器として応用することを目指している。

バルク結晶には存在しない周期的な空孔欠陥を薄膜結晶中に形成するために、原子スケールで制御された薄膜形成技術を用いて、様々な人工周期を有する  $\text{SrTiO}_3/\text{LaTiO}_3$  超格子薄膜を作製した。ある特定の周期を有する超格子では、熱酸化によって La サイトに空孔が生じ、薄膜全体にわたって、劇的な構造変化が生じることが明らかになった。

## 2. 研究経過

### 2.1 As grown 超格子薄膜の電気特性

パルスレーザー堆積法を用いて、 $\text{SrTiO}_3(001)$  基板の上に  $\text{SrTiO}_3$  と  $\text{LaTiO}_3$  の超格子薄膜を成長した。各層の厚みは、

反射高速電子線回折振動を観測することによって、ユニットセルの整数倍に制御した、 $m$  層の  $\text{SrTiO}_3$  (STO) と  $n$  層の  $\text{LaTiO}_3$  (LTO) を  $r$  回交互積層した超格子構造を  $[\text{STO}_m/\text{LTO}_n]_r$  と表記する。

Fig. 1 に As grown 超格子の走査透過型電子顕微鏡像を示す。明るい輝点が La 原子に対応している。STO/LTO 界面が原子スケールで急峻であることが分かる。 $m$  や  $n$  を様々に変化させた超格子薄膜の全てが金属的伝導を示した。これは、La サイトに余剰電子が存在するためである。エネルギー損失分光によって、Ti の原子価が超格子周期に応じて、3~4 価の間で変調していることが分かった。

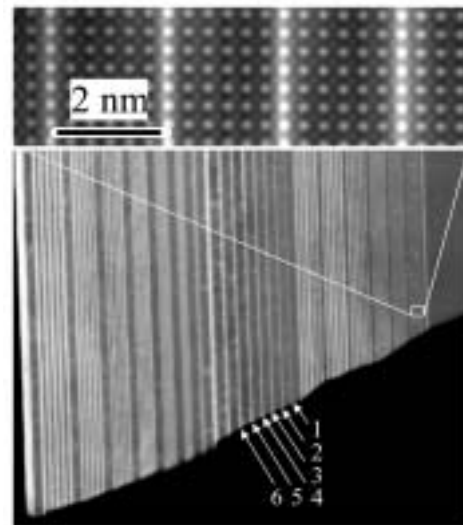


Fig. 1 Scanning transmission electron microscopy image of a  $\text{LaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  superlattice.

### 2.2 熱処理による人工欠陥構造の作製

Fig. 2 は、As grown の  $[\text{STO}_5/\text{LTO}_3]_{30}$  超格子薄膜を 1 気圧酸素中で 400 ~ 800 で熱酸化したときの X 線回折パターンである。As grown 薄膜で見られた超格子ピー

ク (●印) は、酸化温度の上昇とともに消滅し、500 以上で、別の周期に対応する新しい超格子ピーク (○印) が現われることが分かる。このピークは、600 でさらに明瞭になり、700 以上でわずかに強度が減少した。この結果は、Ti の酸化に伴って、超格子全体の結晶構造が変化したことを示している。

新たに生じた結晶構造とその電子構造をエネルギー損失分光法および走査透過型電子顕微鏡によって調べた。Fig. 3 は、 $\text{LaTiO}_3$  層における  $\text{Ti}^{3+}$  のエネルギー損失分光ピークの割合を  $\text{LaTiO}_3$  ユニットセル数に対してプロットしたものである。As grown 超格子薄膜では、 $\text{LaTiO}_3$  ユニットセル数の増加に伴って、 $\text{Ti}^{3+}$  ピークが増加していることが分かる。これは、 $\text{LaTiO}_3$  層数が増加すると、Ti3d バンドにドーピングされる電子の局所濃度が増加

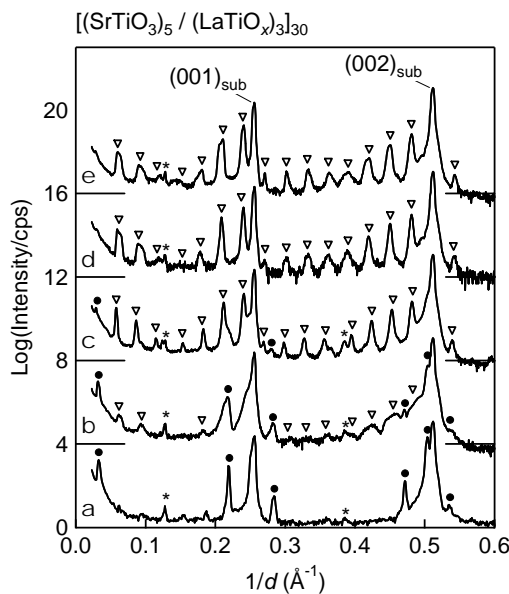


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of  $[\text{STO}_5/\text{LTO}_3]_{30}$  superlattices. (a) as grown, (b-e) annealed at 400°C (b), 500°C (c), 600°C (d), and 700°C (e).

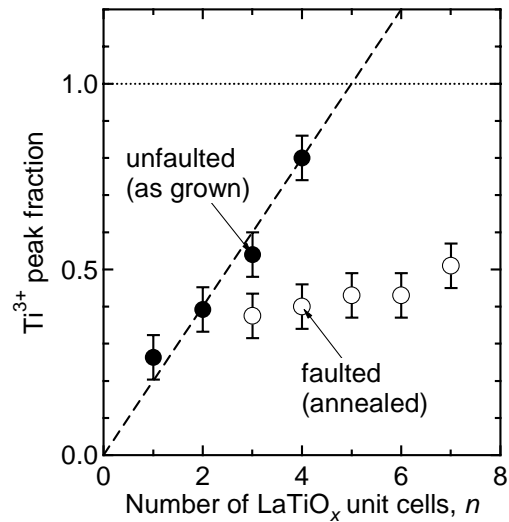


Fig. 3 The  $\text{Ti}^{3+}$  peak fraction across  $\text{LaTiO}_x$  layers as a function of the number of  $\text{LaTiO}_x$  unit cells for as grown and annealed superlattices (600°C).

することに対応している。一方、熱酸化した超格子薄膜は、 $\text{LaTiO}_3$  層数によらず、 $\text{Ti}^{3+}$  の割合は、一定の値を示している。この値から見積もられる Ti の平均価数は  $\sim 3.7$  であった。走査透過型電子顕微鏡による結晶構造観察では、Fig. 4b に示すような欠陥構造が  $\text{LaTiO}_3$  層中に見られた。上下一層ずつの  $\text{LaTiO}_3$  で挟まれたユニットセルにおいて、LaO 層が上下方向に約 2 Å 分裂し、各層で La 充填率は 50%、残りの 50% は空孔であった (矢印)。興味深いことに、この構造は  $\text{LaTiO}_3$  層が 2 層以下の超格子薄膜では見られなかった。さらに、 $\text{LaTiO}_3$  層が 4 層以上の超格子薄膜では、この欠陥構造が面内にジグザグに配列したり、新たな周期の欠陥構造を形成したり、多様な形態をとることが分かった。特定のサイトの半分もの格子位置に空孔が存在する構造は、ペロブスカ

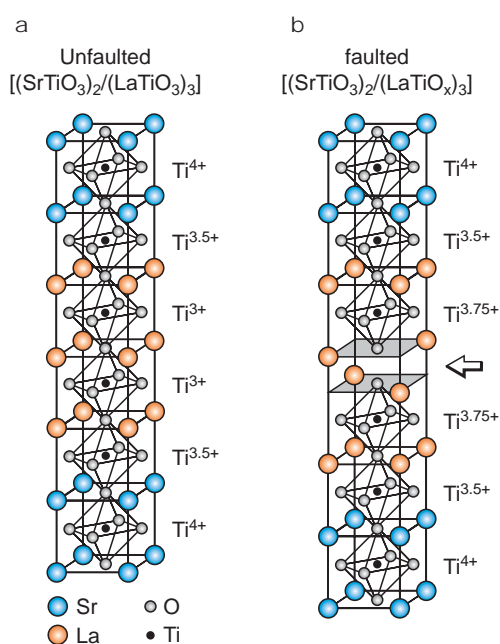


Fig. 4 Crystal structures of (a) unfaulted (as grown) and (b) faulted (annealed) superlattices. Formal Ti valence is indicated for each layer.

イト型チタン酸化物バルクでは知られていない。今回の結果は、人工超格子中で、特異な格子欠陥構造を形成できることを示した例として、大変興味深い。

### 2.3 誘電特性の評価

上記で示した欠陥構造は、Ti を囲む酸素八面体に大きな歪みを誘起していると考えられる。誘電特性を評価するために、Nb をドーピングした導電性 SrTiO<sub>3</sub>(001) 基板の上に超格子を作製し、表面に Au 電極を形成した試料を作製した。低い印加電圧でもリーク電流が生じたため、強誘電性を確認するには至らなかった。

### 3. 研究成果

ペロブスカイト型チタン酸化物の人工超格子を形成し、熱酸化することによってバルク結晶では存在しない周期的格子欠陥構造を形成できることを示した。SrTiO<sub>3</sub> と SrTiO<sub>3</sub> からなる超格子において、La サイトの半分が空孔となる特異な欠陥構造を発見した。今回の試みによって、新規変位型強誘電体の開発が期待できる。本研究で用いた評価手法は、局所的な結晶構造や電子構造を調べることができるという意味で、これまでバルクで考えられていた欠陥構造についても、新たな知見が得られるものと考えている。

### 4. 今後の課題と発展

誘電特性の評価が今後の課題である。リーク電流を抑えることが鍵であるが、オゾン酸化や Ti サイトへの補償ドーピングを試みる予定である。A サイトの元素の組合せは、多数考えられるため、コンビナトリアル手法を適用して進めて行く予定である。併せて、非線形光学素子の作製と評価を進めていく予定である。

### 5. 発表論文リスト

“Artificial charge-modulation in atomic-scale perovskite titanate superlattices,” A. Ohtomo, D. A. Muller, J. L. Grazul, H. Y. Hwang, *Nature* **419**, 378-380 (2002).

“Mechanism of charge compensation and local atomic rearrangement in perovskite titanate superlattices upon thermal oxidation,” A. Ohtomo, D. A. Muller, J. L. Grazul, H. Y. Hwang. (投稿中)