

強誘電体の傾斜したバンド構造 ——絶縁体描像から極性半導体描像へ

狩野 旬 〈岡山大学自然科学学域 kano-j@cc.okayama-u.ac.jp〉

押目典宏 〈量子科学技術研究開発機構関西光科学研究所 oshime.norihiro@qst.go.jp〉

池永英司 〈名古屋大学未来材料・システム研究所 ikenaga@imass.nagoya-u.ac.jp〉

安井伸太郎 〈東京工業大学科学技術創成研究院 yasui.s.aa@m.titech.ac.jp〉

「誘電体」という言葉は「電気を誘う物体」を指すような印象を与えるかもしれないが、実際は電荷を誘う物体の方が正しい。強誘電体は、強的な秩序が形成された誘電体を意味する。強誘電体の結晶では表面と裏面でそれぞれ正と負の電荷を帯電させ、結晶内部に電場を形成させる。電場は正電荷から負電荷に引いたベクトルであるが、逆に負電荷から正電荷に引いたベクトルは電気分極と呼ばれる。つまり電気分極を有する強誘電体は、外部から電圧を印加させることなく電場を内包させた物質である。結晶の表面と裏面に正負の電荷を分離存在できるのは、結晶の相転移に伴う反転対称性の破れにより陽・陰イオンが相対変位し、結晶格子内の電荷バランスが崩れることで微視的には電気双極子モーメントが規則配列され、巨視的に電気分極が形成されるからである。

最初に発見された強誘電体が水溶性の水素結合を有した塩であったことで、永らく研究者の認識は強誘電体＝絶縁体であった。そのために結晶内に存在するすべての電子は、格子を形成する原子の核と重心を同じにする束縛電子しか存在しないと理解され、古典物理学での取り扱いで十分だと思われていた。磁性体の相転移が電子論を礎に置いた量子統計力学での取り扱いが可能だったことに対し、誘電体の構造相転移は古典物理学に立脚した統計学的機構の基本的理解によって発展を続けてきた所以である。BaTiO₃が第二次世界大戦中に発見されて以来、ペロブスカイト型結晶を中心とし酸化物強誘電体が広く研究され、その過程において電子構造の理解が大切なはずだと、半導体としての取り扱いがゆっくりではあ

るが確実に進展し続けた。

強誘電体の半導体としての取り扱いが可能ならば、電子構造を眺めてやれば電子論からの理解が可能かもしれない。強誘電体の電子バンド構造はどのようなものだろうか？

電子構造は電気分極由来の電場により変調されるはずで、分極方向に沿って結晶内でポテンシャルが傾斜した構造をもつことが予想される。筆者らは、結晶内部を深さ方向にスキャン可能な硬X線角度分解光電子分光法で原子層レベルに精密合成された強誘電体薄膜を測定して、傾斜したバンド構造の観測に初めて成功した。各イオンのバンド傾斜のエネルギーシフトの大小は**ボルンの有効電荷**、また**ソフトモード**の構成イオンに対応し、電気分極由来による傾斜したバンド構造がフォノンダイナミクスと紐付けられることがわかった。

電気分極で制御された傾斜したバンド構造は、強誘電体に特異な整流性を発現させる。金属-半導体もしくは半導体-半導体接合時に2つの物質のフェルミ準位を合わせる**バンドアライメント**はよく知られているが、強誘電体と接合した金属や半導体とのバンドアライメントでは、傾斜したバンド構造に影響され特異な電子構造の変調を接合金属・半導体に対して引き起こす。筆者らにより、BaTiO₃に接合させたPd酸化物が一般にとりやすいPd²⁺ではなくPd⁴⁺の価数状態を実現させることがわかった。これからは強誘電体＝絶縁体という古典描像を捨て、傾斜したバンド構造のような電子構造を探求する強誘電体研究を目指すのはいかがだろうか。

用語解説

最初に発見された強誘電体：ワイン醸造過程に生成される透明な結晶NaKC₄H₄O₆・4H₂Oはロッシェル塩と呼ばれ、1920年にJoseph Valasekによって強誘電性が発見された。化学式からもわかるように水溶性結晶で絶縁体である。

ボルンの有効電荷：系を単純なイオン結晶とした場合のイオンの価数に対し、共有結合が含まれる結晶の各イオンの価数は変化する。このときの電荷を有効電荷と呼ぶ。有効電荷の取り扱いは複数あるが、イオン結晶中の長距離で作用するクーロン相互作用による光学フォノンモードの縦波-横波分離の議論から得られるのがボルンの有効電荷である。

ソフトモード：光学フォノンの中でも、極性で数THzの低振動の分極形成を担う格子振動をソフトモードと呼ぶ。構造相転移温度に近づくにつれて振動数は低下し、相転移温度で重心位置からずれて凍結(ソフト化)することで、結晶の対称性が変化する。

バンドアライメント：金属-半導体もしくは半導体-半導体接合時には、電子は多い方から少ない方へ移動し、両者のフェルミ準位が一致する。その際に、半導体側の伝導帯下端と価電子帯上端のエネルギー準位が接合前と比べずれる。これらの準位変化をバンドアライメントと呼ぶ。