

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 7 日現在

機関番号：15201

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23740241

研究課題名（和文） 強誘電体におけるポーラーナノリージョンの成長過程

研究課題名（英文） Growing Process of Polar Nanoregions in Ferroelectric Materials

研究代表者

塚田 真也（TSUKADA SHINYA）

島根大学・教育学部・助教

研究者番号：90570531

研究成果の概要（和文）：

不規則性を有する強誘電体は、複雑な相転移とその前駆現象を有する。不規則性を有する強誘電体は、次世代の圧電素子やコンデンサに必要な巨大な電気応答を示し、メゾスコピック系の物性物理学の発展と共に工業的にも非常に重要である。巨大な電気応答の理由は、ナノメートル程度の局所領域であるポーラーナノリージョンの存在にあり、それらは温度や電場と言った外場により大きく変化する。本研究では、ポーラーナノリージョンの外場に依る成長過程を解明を、分光的手法（ラマン分光・ブリルアン分光）・誘電率測定・構造物性より試みた。

研究成果の概要（英文）：

Ferroelectric materials containing disorders are focused from a viewpoint of material sciences in a mesoscopic scale because they show complex phase transition as well as the marked precursor phenomena. In addition, some of them shows novel piezoelectric and dielectric responses, which makes them attractive in the field of engineering. The novel piezoelectric and dielectric responses are attributed to the appearance of local and randomly oriented ferroelectric regions several nanometers wide; these regions are termed polar nanoregions. The regions are transformed by the external applied field and temperature variation. In this study, the growing processes were manifested through inelastic light scattering (Brillouin and Raman scattering), electric properties, and structure.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野： 数物系科学

科研費の分科・細目： 物理学・物性 I

キーワード： 強誘電体，リラクサー，相転移，チタン酸バリウム

1. 研究開始当初の背景

リラクサー強誘電体という鉛を含んだ超高性能圧電材料がある。はんだのように、鉛を含む材料は、含まない物に置きかえられてきた。しかし、圧電材料は代替物質がないため、まだ鉛を含んでいる。現在の圧電材料への理解は、材料設計の指針を完成するに至っ

ていない。我々は、鉛を取り除く前に鉛のことをよく知る必要があるのではなかろうか。

なぜリラクサー強誘電体は超高性能なのか」という疑問は、誘電材料の研究に携わる者なら必ずぶつかる疑問である。上の疑問に対して「局所的なナノ領域、ポーラーナノリージョンがあるからだ」というのがこれま

での模範解答だった。しかし、ポラーナノリージョンは、(典型的な強誘電体である)チタン酸バリウムにも存在することが分かって来ており、より詳細な実験・議論が必要となっている。特に、相転移に関する動的現象である、ソフトモードや臨界緩和現象によって、ポラーナノリージョンの動的な側面をよく知ることができる。

2. 研究の目的

ポラーナノリージョンの動的な側面から、リラクサー強誘電体とチタン酸バリウム系強誘電体の違いを明らかにする。全く異なる系だと考えられてきた、チタン酸バリウムとリラクサー強誘電体をポラーナノリージョンの成長過程という共通の観点から捉えようとする試みは、独自の発想である。ポラーナノリージョンの動的な側面を捉えるために、 Brillouin 散乱・ラマン散乱実験を行い、相転移付近での成長改訂の様子の解明を試みた。

また、電場に対して大きな応答を示すような材料設計にも取り組んだ。

3. 研究の方法

本研究では、ポラーナノリージョン動的な振る舞いを解明し、相転移との関係を明らかにするために、非弾性光散乱を測定する。試料には、様々なリラクサー強誘電体を用意したが、ここでは、 $(1-x)\text{Pb}(\text{ZnNb})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ 結晶の結果を紹介する。また、通常の強誘電体 KF 置換 BaTiO_3 と比較した結果を載せる。そして、試料作製において得られた大きな誘電応答を示す KTaO_3 結晶を取り上げる。

(1) $(1-x)\text{Pb}(\text{ZnNb})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ における Brillouin 散乱測定

Brillouin 散乱測定により、縦波音響フォノンを観測した。 $x = 0.07, 0.10, 0.12$ を用意して、温度・組成によってどのように縦波音響フォノンが変化するか確認し、ポラーナノリージョンの動きを考察する。既に測っている KF 置換 BaTiO_3 と比べて、リラクサー強誘電体と通常の強誘電体がどう違うか、考察する。

(2) $(1-x)\text{Pb}(\text{ZnNb})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ における ラマン散乱測定

ラマン散乱測定システムの立ち上げ、改良を行って、 $0.93\text{Pb}(\text{ZnNb})\text{O}_3-0.07\text{PbTiO}_3$ に対して測定を行った。システムの開発には、(1) Brillouin 散乱と測定周波数をオーバーラップさせて広い周波数領域で性質を議論するために、 5 cm^{-1} (150 GHz) から測れるものを

組み上げた。また、短時間で測定できるようにするために、シングルの分光器で分光し、CCD カメラで光を検出をした。得られたスペクトルのひとつを図 1 に載せる。低振動数から高振動数まで 10 秒程度で測れるようにな

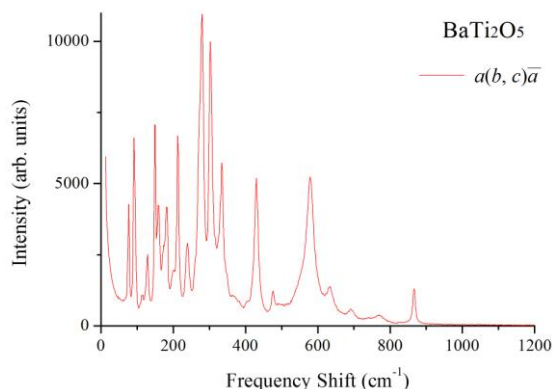


図 1. 本研究で開発したラマン散乱システムで得られたスペクトル。10 秒程度で、 5 cm^{-1} ($\sim 150\text{ GHz}$) から測れるようになった。試料は、典型的な強誘電体である BaTi_2O_5 。

った。

(3) 大きな誘電応答を示す材料探索 Ni 添加 KTaO_3 結晶

Ni 添加により KTaO_3 にリラクサー的なポラーナノリージョンが多数発生して、誘電応答を上げることが期待し、単結晶育成を行った。セルフフラックス法で結晶育成を行った結果、 $10 \times 10 \times 10\text{ mm}^3$ 程度の黒色(還元された)単結晶ができた(図 2)。その単結晶について、



図 2. 還元された Ni 添加 KTaO_3 結晶. Ni を添加するごとに黒色部分が増え、1 mol% の添加で、ほとんどが黒色となった。

各種、電気物性を測定した。

4. 研究成果

(1) $(1-x)\text{Pb}(\text{ZnNb})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ における Brillouin 散乱測定

3 組成 ($x = 0.07, 0.10, 0.12$) において、Brillouin 散乱を測った結果、 x が大きくなる

につれて鋭く相転移することが分かった。xの増加はリラクサー強誘電体が通常に戻る過程を意味している。縦波音響フォノンの幅の温度依存性より、リラクサー強誘電体では、ポーラーナノリージョンの成長過程で変曲点を取る一方、BaTiO₃やKF置換BaTiO₃では変曲点を取らないことを明らかにした(図3)。これは、ポーラーナノリージョンが相転移まで成長し続けるか、途中で成長が止まるかという違いを反映していると解釈している。得られた知見をまとめると図4のようになる。高温で、ポーラーナノリージョンが発生し、相転移するまで相転移し続けるのがBaTiO₃系強誘電体で、相転移前に成長が止まるのがリラクサー強誘電体である。

さらに、歪の緩和時間や動的相関長といったポーラーナノリージョンの動的側面をブリルアン散乱測定より得た。その結果、成長が止まる温度T*で変化が小さくなった。つまり、緩和時間や相関長も図4のような成長過程を反映して温度変化していることが明らかになった。

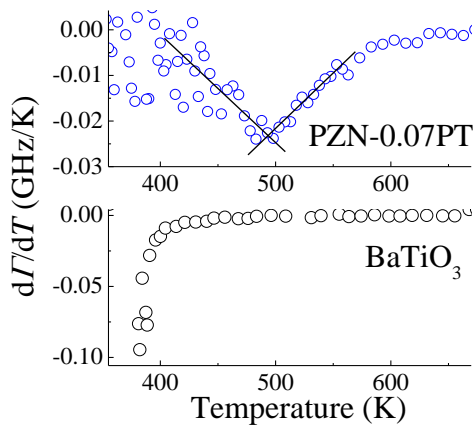


図3. 縦波音響フォノンの幅の温度微分. リラクサー強誘電体と通常の強誘電体の違いを表している. 縦波音響フォノンの幅の温度依存性が変曲点を取る(一回微分が極値をとる)のがリラクサー強誘電体で、とらないのが通常の強誘電体である. これは、ポーラーナノリージョンの成長過程を反映している.

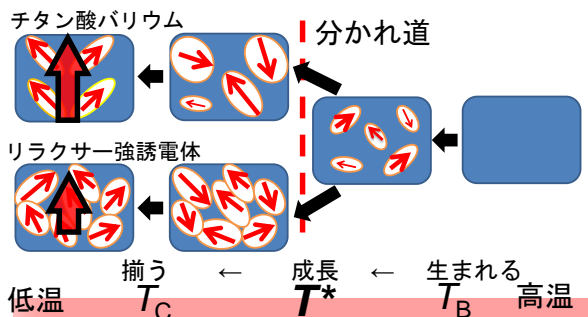


図4. ポーラーナノリージョンの成長モデル.

(2) (1-x)Pb(ZnNb)O₃-xPbTiO₃におけるラマン散乱測定

5cm⁻¹から1700cm⁻¹のスペクトルを測り、格子振動に関する情報を得た. 高温でソフトモードが観測され、転移温度より高い温度で過減衰となった. 今後、縦波音響フォノンで観測された歪み緩和との整合性を議論し、図4の成長モデルを洗練していく.

(3) 大きな誘電応答を示す材料探索 Ni 添加 KTaO₃ 結晶

当初、新しいリラクサー強誘電体の作製を期待して Ni を添加した結果、半導体化した KTaO₃ 結晶ができた.

通常、半導体の誘電率は測れないのだが、ショットキー障壁を電極-試料界面に形成すれば、抵抗が大きくなり誘電率が測れることが知られている. 銀電極を焼き付けた結果、抵抗が3桁上がり、ショットキー障壁の形成が確認された. そして、誘電率を測った結果、160000 という見かけの誘電率、0.01 という低い誘電損失が現れた(図5). これは、他に類を見ない非常に良好な値である. これまでのところ、見かけの誘電率の厚み依存や電極依存など基礎物性を明らかにしており、今後、より詳細な測定を行っていく予定である.

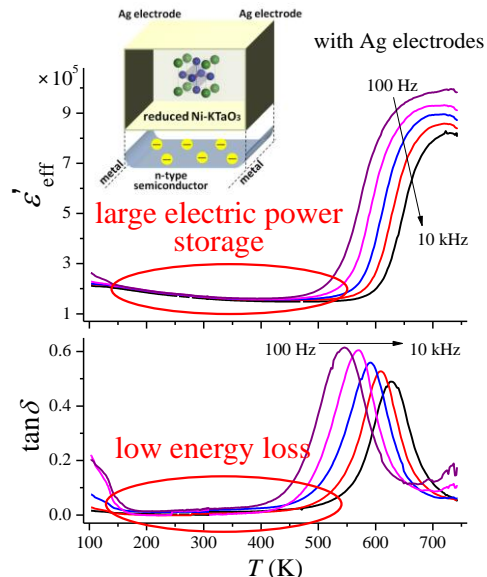


図5. 上: 実行誘電率の温度依存性. 室温付近で100000以上の値を取り、温度・周波数依存性がないことが分かる. 下: 誘電損失の温度依存性. エネルギー損失が非常に小さいことを示している.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計9件)

- ① S. Tsukada, Y. Hidaka, S. Kojima, A. A. Bokov, and Z.-G. Ye, Development of nanoscale polarization fluctuations in relaxor-based $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ferroelectrics as probed by Brillouin scattering, *Physical Review B*, 査読有, Vol. 87, pp. 014101 (8 pages), 2013
DOI: 10.1103/PhysRevB.87.014101
- ② 塚田真也, 秋重幸邦, 小島誠治, フッ素置換によるチタン酸バリウムの高誘電性と臨界緩和, *日本結晶学会誌*, 査読有, Vol. 54, pp. 313-318, 2012
URL:
https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcrsj/54/6/54_313/_article/-char/ja/
- ③ 別木政彦, 塚田真也, 秋重幸邦, 発電・蓄電・エネルギー変換教材「電気自動車」の開発, *応用物理教育*, 査読有, Vol. 36, pp. 27-32, 2012.
- ④ Md. S. Isram, S. Tsukada, W. Chen, Z.-G. Ye, and S. Kojima, Role of dynamic polar nanoregions in heterovalent perovskite relaxor: Inelastic light scattering study of ferroelectric Ti rich $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, *Journal of Applied Physics*, 査読有, Vol. 112, pp. 114106 (5pages) 2012
DOI: 10.1063/1.4768278
- ⑤ S. Tsukada and Y. Akishige, Thickness Dependence of Extrinsic Dielectric Response in Reduced Ni-doped KTaO_3 , *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 51, pp. 09LC01 (4 pages), 2012
DOI: 10.1143/JJAP.51.09LC01
- ⑥ E. L. Walker, S. Tsukada, Z. Dai, A. Neogi, and Y. Akishige, Dielectric Properties of Thermo-Sensitive Hydrogels Containing Ferroelectric Nanoparticles, *Memoirs of Faculty of Education, Shimane University (Natural Science)*, 査読有, Vol. 45, pp.113-116, 2011
URL:<http://sir.lib.shimane-u.ac.jp/meta/db/up/bull.pl?id=7603>
- ⑦ J.-H. Ko, T. H. Kim, S. Tsukada, S. Kojima, and T.-Y. Koo, Comparison of acoustic properties between ferroelectric

BaTiO_3 and PbTiO_3 single crystals, *Ferroelectrics*, 査読有, Vol. 420, pp.66-70, 2011
DOI: 10.1080/00150193.2011.594011

⑧ R. Ohta, Y. Onda, S. Kojima, and S. Tsukada
Inelastic Light Scattering of Divalent Ions (Ca^{2+} , Sr^{2+} , and Ba^{2+}) Substituted $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ Single Crystals, *Journal of the Korean Physical Society*, 査読有, Vol. 59, pp.2471-2474, 2011

⑨ S. Tsukada, Y. Hiraki, A. Hada, and Y. Akishige, Ar-Annealing Effects on T_c in KF-Substituted Barium Titanate, *Ferroelectrics*, 査読有, Vol. 414, pp. 201-205, 2011
DOI: 10.1080/00150193.2011.577341

⑩ S. Tsukada, T. Hayashi, T. Ohba, and Y. Akishige, Dielectric Effect Induced by Barrier Layers in Ni-doped KTaO_3 , *Applied Physics Letters*, 査読有, Vol. 99, pp. 082902 (3 pages), 2011
DOI: 10.1063/1.3629771

[学会発表] (計30件)

- ① 塚田真也, 秋重幸邦, Ni添加 KTaO_3 における巨大誘電応答(III), 応用物理学関係連合講演会, 2013年3月27~30日, 神奈川工科大学(厚木市)
- ② 別木雅彦, 塚田真也, 秋重幸邦, 高濃度KF置換による六方晶 BaTiO_3 の低温焼成, 応用物理学関係連合講演会, 2013年3月27~30日, 神奈川工科大学(厚木市)
- ③ 別木雅彦, 塚田真也, 秋重幸邦
「電熱線の発熱」に関する教材開発と授業実践, 応用物理学関係連合講演会, 2013年3月27~30日, 神奈川工科大学(厚木市)
- ④ 塚田真也, 秋重幸邦
Ni添加 KTaO_3 結晶における誘電応答と界面におけるエネルギー障壁
物理学会春季大会, 2013年3月26~29日, 広島大学(東広島市)
- ⑤ Liu Wenfeng, Zhonghua Dai, Shinya Tsukada, and Yukikuni Akishige, Ferroelectric Properties in Mn-modified BiFeO_3 - BaTiO_3 Ceramics, 第19回中国・四国・北九州地区誘電体セミナー, 2012年12月10日, 九州大学(福岡市)

6. 塚田真也, 秋重幸邦, Ni 添加 KTaO_3 結晶における誘電応答とショットキー障壁, 第 19 回中国・四国・北九州地区誘電体セミナー, 2012 年 12 月 10 日, 九州大学(福岡市)
7. 別木雅彦, 塚田真也, 秋重幸邦, KF 置換 BaTiO_3 粉末の低温合成とセラミックスの作製, 第 19 回中国・四国・北九州地区誘電体セミナー, 2012 年 12 月 10 日, 九州大学(福岡市)
8. J. Zushi, T. Ariizumi, S. Tsukada, Y. Akishige, and S. Kojima, Successive Phase Transitions of $\text{Sr}_2(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_2\text{O}_7$ Crystals Studied by Inelastic Light Scattering, The 8th Asian Meeting on Ferroelectrics, 2012 年 12 月 9~14 日, Pattaya, Thailand
9. 塚田真也, 小島誠治, $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ の弾性異常と誘電緩和, 応用物理学会秋季学術講演会, 2012 年 9 月 11~14 日, 愛媛大学(松山市)
10. 別木雅彦, 塚田真也, 秋重幸邦, 発電・蓄電・エネルギー変換教材「電気自動車」の開発, 応用物理学会秋季学術講演会, 2012 年 9 月 11~14 日, 愛媛大学(松山市)
11. 別木雅彦, 池田旬也, 塚田真也, 秋重幸邦, KF 置換 BaTiO_3 セラミックスにおける O_2 アニールの影響, 応用物理学会秋季学術講演会, 2012 年 9 月 11~14 日, 愛媛大学(松山市)
12. S. Tsukada and Y. Akishige, Dielectric response in reduced Ni-doped KTaO_3 , Joint International Symposium ISFD-11th-RCBJSF, 2012 年 8 月 21~25 日, Ekaterinburg, Russia
13. S. Tsukada, Y. Hidaka, S. Kojima, A. A. Bokov, Z.-G. Ye, Acoustic phonon behavior in $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ relaxor ferroelectrics studied by Brillouin scattering, Korea-Japan Conference on Ferroelectrics, 2012 年 8 月 7~10 日, Ulsan, Korea
14. M. Bekki, J. Ikeda, S. Tsukada, and Y. Akishige, O_2 Annealing Effect on KF-Substituted BaTiO_3 Ceramics, Korea-Japan Conference on Ferroelectrics, 2012 年 8 月 7~10 日, Ulsan, Korea
15. (招待講演) 塚田真也, 秋重幸邦, 小島誠治, 不規則性を有する強誘電体の相転移~光散乱による観測~, アジア連携分子研究会「溶液・ソフトマターの新局面」, 2012 年 6 月 1 日, 分子科学研究所(岡崎市)
16. 塚田真也, 秋重幸邦, 還元した Ni 添加 KTaO_3 結晶における誘電応答, 強誘電体応用会議, 2012 年 5 月 23~26 日, コープイン京都(京都市)
17. 塚田真也, 秋重幸邦, Ni 添加 KTaO_3 結晶における巨大誘電応答(II) 応用物理学学術講演会, 16p-GP3-4, 西早稲田, 2012 年 3 月 15~18 日, 早稲田大学(西早稲田)
18. 秋重幸邦, 塚田真也, 西郡至誠, Ni 添加 KTaO_3 結晶における誘電応答, 2011 年 12 月 12 日, 第 18 回中国・四国・北九州地区誘電体セミナー, 島根大学(松江市)
19. 塚田真也, 林泰輔, 大庭卓也, 秋重幸邦, 黒色 Ni 添加 KTaO_3 結晶における誘電応答, 2011 年 12 月 12 日, 第 18 回中国・四国・北九州地区誘電体セミナー, 島根大学(松江市)
20. 別木雅彦, 池田旬也, 塚田真也, 秋重幸邦, KF 置換 BaTiO_3 セラミックスのアニール条件による物性変化, 2011 年 12 月 12 日, 第 18 回中国・四国・北九州地区誘電体セミナー, 島根大学(松江市)
21. R. Ohta, J. Zushi, T. Ariizumi, S. Tsukada, Y. Akishige, and S. Kojima, Ferroelectric phase transition of KTN by broadband light Scattering, The 3rd China-Japan Symposium on Ferroelectric Materials and Their Applications, 2011 年 11 月 13~17 日, Hunan, China
22. 塚田真也, 小島誠治, 秋重幸邦, 高い温熱効果が期待できる KF 添加 BaTiO_3 の分光学研究, 第 9 回医用分光学研究会, 2011 年 11 月 11~13 日, 島根大学(松江市)
23. 塚田真也, 小島誠治, 秋重幸邦, 音響フオノンの医療応用への可能性, 第 9 回医用分光学研究会, 2011 年 11 月 11~13 日, 島根大学(松江市)
24. 秋重幸邦, 本多一雄, 塚田真也, Mn 添加 BaTi_2O_5 セラミックスの強誘電性, 日本物理学会秋季大会, 2011 年 9 月 21~24 日, 富山大学(富山市)
25. 塚田真也, 林泰輔, 大庭卓也, 秋重幸邦, フッ化カリウム置換チタン酸バリウムの誘電特性とアニール効果, 日本物理学会秋季大会, 2011 年 9 月 21~24 日, 富山大学(富山)

市)

26. 塚田真也, 林泰輔, 大庭卓也, 秋重幸邦, Ni 添加 KTaO_3 結晶における巨大誘電応答, 応用物理学会秋季学術講演会, 2011年8月29日~9月2日, 山形大学(山形市)

27. S. Tsukada, Y. Akishige, and S. Kojima, Acoustic Anomaly in a Paraelectric Phase of $0.93\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.07\text{PbTiO}_3$ and KF-BaTiO_3 , 12th European Meeting on Ferroelectricity, 2011年6月26日~7月2日, Bordeaux, France

28. Y. Akishige, S. Tsukada, and S. Nishigori, Relaxor and Dipolar Relaxation in Ni-Doped KTaO_3 , 12th European Meeting on Ferroelectricity, 2011年6月26日~7月2日, Bordeaux, France

29. 頭師淳太, 有泉琢磨, 太田龍, 小島誠治, 塚田真也, 秋重幸邦, 非鉛系強誘電体 $\text{Sr}_2(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_2\text{O}_7$ 結晶の高温非弾性光散乱, 強誘電体応用会議, 2011年5月25~28日, コーブイン京都(京都市)

30. 秋重幸邦, 本多一雄, 塚田真也, Mn 添加 BaTi_2O_5 セラミックスの作製と誘電特性, 強誘電体応用会議, 2011年5月25~28日, コーブイン京都(京都市)

[その他]

2012年 島根大学 研究功労賞受賞

URL: <http://www.shimane-u.ac.jp/docs/2012122100016/>

ホームページ

秋重研究室

<http://physics.edu.shimane-u.ac.jp>

個人

<http://physlab.web.fc2.com/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

塚田 真也 (TSUKADA SHINYA)

島根大学・教育学部・助教

研究者番号: 90570531