

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 24 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400306

研究課題名(和文) 強誘電性ナノ単結晶のトロイダル強誘電性と光応答

研究課題名(英文) Toroidal ferroelectricity and photoresponse in ferroelectric nanocrystals

研究代表者

武貞 正樹 (Takesada, Masaki)

北海道大学・理学研究院・准教授

研究者番号：30311434

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では強誘電性のナノ構造に由来した新奇な強誘電性相転移の動的機構を解明するために超臨界水熱合成法で作製したチタン酸バリウムのナノ結晶試料について高分解能・広帯域光散乱分光実験と第二高調波発生(SHG)測定を行った。観測された広帯域スペクトルの温度依存性は特徴的な自己相似フラクタルを示し、SHGが測定される温度で巨視的結晶には現れない強誘電的なナノ秩序形成に伴ったフラクタルの異常を観測することに成功した。巨視的な強誘電性相転移の相転移機構とは全く異なる新しい秩序形成ダイナミクスを示すことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：High-resolution broadband light scattering spectroscopy and second harmonic generation (SHG) measurement were performed in barium titanate nanocrystals prepared by supercritical hydrothermal synthesis, in order to elucidate the mechanism of a novel ferroelectric transition derived from nanostructures. Temperature dependence of the observed broadband spectra in the nanocrystals of barium titanate shows a characteristic self-similarity. The results of the broadband spectra in the nanocrystals of barium titanate indicate that the ferroelectric nano-ordering is accompanied with anomalies of the hierarchical phonon behavior and SHG intensity, which is not in the bulk system.

研究分野：誘電体物理学

キーワード：強誘電性ナノ結晶 トロイダル秩序 ナノ秩序形成 高分解能広帯域光散乱分光 自己相似性 フラクタル

1. 研究開始当初の背景

物質はナノメートルのサイズまで極小化すると並進対称性の破れた結晶表面の影響を顕著に受ける。そして巨視的なバルク体には現れない新しい物理現象の発現が期待される。巨大な数の原子や分子が凝縮し、協力的相互作用で発現する相転移現象は身近な普遍的物理現象であるが、系のサイズを小さくしたとき、素朴な疑問として少なくとも何個の単位格子が集まれば相転移は可能なのだろうか？ ナノ物質の研究はこのようなサイズ効果の本質を明らかにしようとする基礎物理学的な視点のみならず、デバイスの小型化を目指す応用の視点からも興味深い。

強誘電体のサイズ効果についてこれまで実験と理論の双方から多くの研究が広く行われている。例えば積層セラミックコンデンサで用いられる強誘電性材料は粒径がナノメートルサイズまで小さくなると誘電率や強誘電性の著しい劣化が見られデバイスのさらなる小型化に大きな問題となっている。強誘電性は長距離的な協力的相互作用である双極子-双極子相互作用によって発現する。このため一般的には構成する原子集団が小さくなるとともに協力的相互作用が弱くなり、その結果として最終的に強誘電性が消失すると予想されてきた。しかし 2004 年 Naumov らの第一原理計算により [Naumov et al., Nature 432 (2004) 737, Naumov et al., Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 107601], 強誘電体のサイズ効果が調べられ巨視的なバルク体には発現しない新しい幾何学的な強誘電性の秩序形成 (トロイダル秩序) を予言した。そして 3.2 nm まで強誘電性が安定に存在することを示した。このような理論的研究によりこれまで報告されてきた強誘電性のサイズ効果についてその本質的な物理的発現機構を再考する必要が出てきた。そして巨視的な系で現れる強誘電性相転移の発現機構とは全く異なること期待される強誘電性ナノ結晶における新しい幾何学的なトロイダル秩序形成の物理的発現機構 (秩序形成ダイナミクス) に興味を持たれる。

2. 研究の目的

本研究では強誘電性ナノ結晶について高分解能・広帯域レーザー光散乱分光法を用いて広帯域スペクトルを測定する。そしてナノ構造に由来した新奇な強誘電的ナノ秩序の形成や理論的に予言される強誘電的トロイダル秩序の形成など、ナノ秩序形成に伴い不安定化するソフトモードを調べて強誘電性ナノ結晶に発生するナノ秩序の発現機構 (秩序形成ダイナミクス) を解明することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では強誘電性ナノ結晶として超臨界水熱合成法で作製されたチタン酸バリウムのナノ結晶とチタン酸ストロンチウム、さ

らに酸素 ^{18}O で同位体置換されたチタン酸ストロンチウムの 3 種類のナノ結晶を試料として用いた。また高分解能・広帯域光散乱分光法にはサンダーコック型タンデム式ファブリ-ペロー干渉分光計とノッチスリットを導入したトリプルモノクロメータを用いて広帯域スペクトルの温度依存性と粒径サイズ依存性を測定した。また強誘電性と秩序形成の関係を明らかにするため、中心対称性消失のプロープとなる第二高調波発生についてハイパーラマン散乱分光法を用いて測定した。以下では、本研究で得られたチタン酸バリウムとチタン酸ストロンチウムの研究成果について述べる。

4. 研究成果

チタン酸ストロンチウム ($\text{SrTi}^{16}\text{O}_3$ & $\text{SrTi}^{18}\text{O}_3$)

ペロフスカイト型酸化物であるチタン酸ストロンチウム $\text{SrTi}^{16}\text{O}_3$ と酸素 ^{16}O を酸素 ^{18}O に同位体置換した $\text{SrTi}^{18}\text{O}_3$ に注目する。バルクの $\text{SrTi}^{18}\text{O}_3$ は、点で Eu モードが完全凍結する理想的な変位型強誘電性相転移を示す物質である。[1,2] 一方、 $\text{SrTi}^{16}\text{O}_3$ のバルク結晶は量子揺らぎで強誘電的な長距離秩序形成が抑制され、絶対零度まで強誘電性を示さない量子常誘電体として知られる [3]。このように、チタン酸ストロンチウムは酸素の質量効果で量子強誘電性相転移を示す。またごく最近、誘電測定の結果からチタン酸ストロンチウムの量子臨界性について議論され [4]、新しい量子臨界現象の系として注目されている。チタン酸ストロンチウムの強誘電性を制御するパラメータとしては、酸素同位体置換の他に、電場、一軸性応力などが挙げられる。さらに、ナノ結晶では粒径を小さくすることで格子定数が大きくなることから、結晶サイズも制御パラメータの 1 つとなり得ると考えられる。

チタン酸ストロンチウムの結晶サイズおよび酸素の質量数を変化させると、量子臨界点近傍に存在すると考えられるチタン酸ストロンチウムの物性はどのように変化するだろうか。本研究では、 $\text{SrTi}^{16}\text{O}_3$ ナノ結晶と、酸素同位体置換を行った $\text{SrTi}^{18}\text{O}_3$ ナノ結晶の示す秩序形成過程のダイナミクスについて、サイズ効果および同位体効果を明らかにすることを目的とした。

$\text{SrTi}^{16}\text{O}_3$ ナノ結晶を超臨界水熱合成法により作製した。また、作製した $\text{SrTi}^{16}\text{O}_3$ ナノ結晶を原料として、酸素同位体置換処理を行うことで $\text{SrTi}^{18}\text{O}_3$ ナノ結晶を作製した。作製したナノ結晶の粒径はどちらも約 30 nm であった。高分解能 Raman 散乱実験には、焦点距離 640 mm のトリプルモノクロメータ (PDPX, PHOTON Design) を用いた。光源は波長 532 nm のダイオード励起固体レーザー (J200GS-11, SOC) を用い、レーザーの入射強度は約 3 mW とした。試料の温度は ^4He 連続フロー型冷凍

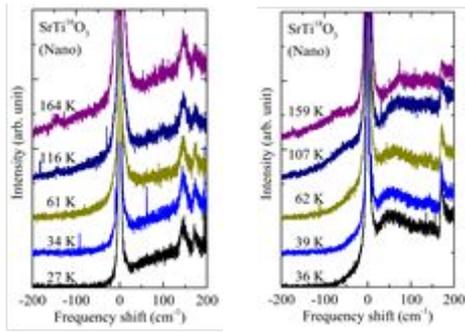


図 1. SrTi¹⁶O₃ ナノ結晶（左図）および SrTi¹⁸O₃ ナノ結晶（右図）の高分解能 Raman スペクトル。

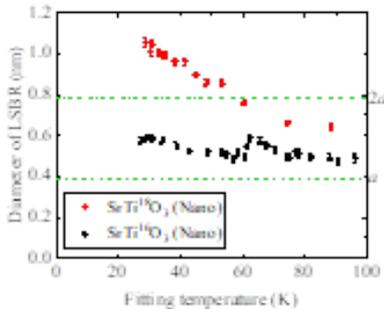


図 2. SrTi¹⁶O₃ ナノ結晶および SrTi¹⁸O₃ ナノ結晶における LSBR の直径の温度依存性。図中の a は SrTiO₃ の格子定数を表す。

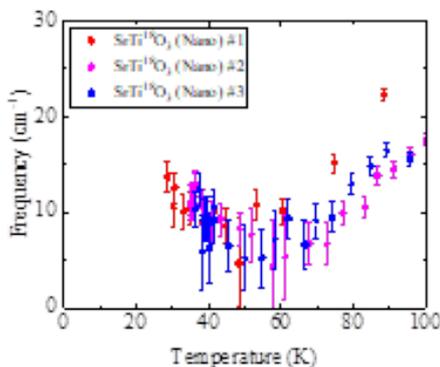


図 3. SrTi¹⁸O₃ ナノ結晶における Eu モード振動数の温度依存性。

機 (Optistat CF, Oxford Instruments) を用いて制御した。光散乱実験は後方散乱配置とし、加熱過程で測定を行った。

図 1 に SrTi¹⁶O₃ ナノ結晶および SrTi¹⁸O₃ ナノ結晶の高分解能 Raman スペクトルを示す。ナノ結晶のスペクトル形状はバルク結晶のスペクトル形状とは全く異なり、顕著なサイズ効果を示した。また、SrTi¹⁶O₃ ナノ結晶と SrTi¹⁸O₃ ナノ結晶のスペクトルを比較すると、前者は 150 cm⁻¹ 付近および 175 cm⁻¹ 付近に鋭いピークが 2 つ観測されたのに対し、後者は 150 cm⁻¹ 付近のピーク強度が非常に小さくなった。また、SrTi¹⁸O₃ ナノ結晶においては、70 cm⁻¹ 付近のプロードなピークが、約 60 K に向かってわずかにソフト化した。

本研究では、得られた高分解能 Raman スペクトルについて、LSBR (Local Symmetry Breaking Region) のモデル [5] を用いた解析を試みた。図 2 に SrTi¹⁶O₃ ナノ結晶および SrTi¹⁸O₃ ナノ結晶における LSBR の直径の温度依存性を示す。SrTi¹⁶O₃ ナノ結晶と SrTi¹⁸O₃ ナノ結晶は、バルク結晶が示す低温の LSBR の急激な成長を示さなかった。このことは、サイズ効果により長距離的な秩序形成が抑制されたことを示唆するものと考えられる。また、絶対零度における SrTi¹⁸O₃ ナノ結晶の LSBR サイズは、SrTi¹⁶O₃ ナノ結晶の約 2 倍の値を示した。このことは、同位体効果により LSBR の成長が促されたことを示唆する。

次に、LSBR のモデルを用いた解析から得られた SrTi¹⁸O₃ ナノ結晶の Eu モード振動数の温度依存性を図 3 に示す。SrTi¹⁶O₃ バルク結晶の Eu モード振動数は低温に向かって単調減少を示すことから、SrTi¹⁸O₃ ナノ結晶は SrTi¹⁶O₃ バルク結晶とは明らかな違いを示した。SrTi¹⁸O₃ バルク結晶と比較すると、SrTi¹⁸O₃ ナノ結晶は完全なソフトモードの凍結は示さず、SrTi¹⁸O₃ バルク結晶の強誘電性相転移温度から約 20 K 高温側にシフトしたおよそ 55 K においてソフトモード振動数が極小となる温度が現れるのが特徴である。

強誘電体ナノ粒子の分極の構造について第一原理計算の結果は、分極が渦巻き状のトロイダル秩序を示す [6]。この報告と図 2 および図 3 の結果を踏まえると、SrTi¹⁸O₃ ナノ結晶の分極の秩序構造は、約 55 K 以下の低温領域でナノ結晶中に複数のトロイダル秩序の形成が示唆される。

SrTi¹⁶O₃ ナノ結晶および SrTi¹⁸O₃ ナノ結晶について、約 30 K から 300 K までの温度領域で高分解能 Raman 散乱スペクトルを得た。得られたスペクトルを、LSBR のモデルで解析した結果、以下のことを得た：

- (1) SrTi¹⁸O₃ ナノ結晶は SrTi¹⁶O₃ ナノ結晶と同様に、バルク結晶のような LSBR の急激な成長を示さない。
- (2) 絶対零度における SrTi¹⁸O₃ ナノ結晶の LSBR サイズは、SrTi¹⁶O₃ ナノ結晶の約 2 倍まで成長を示す。
- (3) SrTi¹⁸O₃ ナノ結晶における Eu モード

は、約 55 K で振動数が極小値を持つフォノン異常が観測された。

以上より、 $\text{SrTi}^{18}\text{O}_3$ ナノ結晶ではバルク結晶が示す長距離秩序は形成されず、微小サイズのトロイダル秩序が多数形成されるものと考えられる。また、この微小なトロイダル秩序の形成により揺らぎの発散が抑制されるため、ナノ結晶ではソフトモードが完全凍結しないものと考えられる。

チタン酸バリウム

ペロフスカイト型強誘電性酸化物であるチタン酸バリウムは典型的な強誘電体であるとともにデバイス技術へも広く応用される重要な物質である。チタン酸バリウムのサイズ効果について研究の歴史は古く 1953 年の Känzig らの研究にはじまりその後、半世紀以上に渡って基礎と応用の両観点から精力的に研究が行われてきた。これまでの従来の研究報告ではチタン酸バリウムは他の強誘電体と同様に粒径サイズがナノ領域となる約 100 nm より小さくなるとコンデンサ特性に本質的な誘電率が著しく低下すること、また強誘電体メモリ (Fe-RAM) に利用される自発分極がサイズ効果で消失する強誘電性の臨界サイズの存在が報告された。この臨界サイズの存在は、ナノ領域へとさらなる小型化へ向けた技術進歩に大きな問題となっている。

一方、ごく最近になり試料の作製技術の進歩に伴って均一でかつ、良質なナノ結晶試料を合成することが可能になってきたことに関係すると考えられるが、実験的に粒径 10 nm 以下のチタン酸バリウムのナノ結晶で走査型透過電子顕微鏡像や高分解能圧電応答顕微鏡で強誘電性が消失せず安定して存在することが報告されている。またさらに第一原理計算ではサイズの減少により誘起される新しい幾何学的な強誘電的秩序の存在が予言され [6]、強誘電体チタン酸バリウムのサイズ効果について新しい展開が期待されている。

本研究課題では基礎物理学的視点から強誘電体チタン酸バリウムの本質的なサイズ効果を解明し、さらにサイズ効果として巨視的強誘電性の相転移現象が変貌して出現する強誘電的ナノ秩序形成の物理的発現機構を明らかにする目的で研究が行われた。試料としては超臨界水熱合成法で作製した粒径サイズ粒径 8, 17, 30 nm の良質なチタン酸バリウムのナノ結晶を用いた。得られたチタン酸バリウムのナノ結晶試料の強誘電性を明らかにするためハイパーレーザ散乱分光実験で第二次高調波発生の温度依存性が調べられた。第二高調波発生のシグナル強度の温度依存性は温度の増加に伴って減少し、チタン酸バリウムのバルク結晶が示す相転移点 T_c の近傍で緩やかな強度の消失を示唆する結果を得た。また消失する温度の粒径依存性を調べると粒径サイズの減少に伴い消

失する温度が上昇を示唆する結果を得ることに成功した。本研究結果については今度異なる測定手法、また異なる物質によるさらなる精査が必要と考えられる。

強誘電性が第二高調波発生測定で確認されたチタン酸バリウムナノ結晶について強誘電的なナノ秩序形成の動的機構を明らかにするため高分解能・広帯域光散乱分光実験を行った。広帯域高分解レーザー分光実験には半導体励起固体レーザー (Oxxius 社製) を導入して測定分解能の向上と安定化を実現して強誘電性ナノ結晶試料の広帯域スペクトルの温度依存性、粒径依存性、励起強度依存性について測定が行われた。粒径 8, 17, 30 nm の試料について 0.3 GHz から 10 THz の周波数帯域で高分解広帯域光散乱スペクトルを測定し、バルク結晶には見られない冪乗則に従う自己相似スペクトルの観測に成功した。粒径 30 nm の試料でタンデム式ファブリ・ペロー干渉分光計を用いて得られた室温の広帯域スペクトルを図 4 に示す。4 つの振動数領域で示したスペクトルはスケールを変化させても同型の形状を示す自己相似性を示唆する。広帯域スペクトルを両対数 (図 5) で表示をすると直線的なスペクトル形状となり $1/f$ f^n の関数で記述できるパワー則に従うことが分かる。ナノ結晶でパワー則に従う自己相似スペクトルの報告例はこれまでなく本研究ではじめての報告となる。

これまでパワー則に従う自己相似スペクトルはガラスやエアロジェル、また最近では強誘電性リラクサ物質で報告されている。これまでガラス、エアロジェル、リラクサなどの物質で自己相似スペクトルと系のフラクタル構造の関連性が議論されている。そこでこのフラクタルの視点から強誘電性ナノ結晶で観測された広帯域スペクトルを考察する。広帯域光散乱スペクトルの温度依存性をフラクタルモデルでスペクトル解析すると強誘電性ナノ秩序形成過程がフラクタル構造を伴って出現することを示唆する。また中心対称性の消失を示唆する SHG 強度が発生する温度においてフラクタル次元の温度依存性に明確な異常が観測された。この結果は強誘電的なナノ秩序形成がナノ結晶の表面から発生し、極性領域が 2 次元のパーコレーション転移をきっかけに発現することを示唆する。

以上の実験的研究から以下の成果を得た。

1. 超臨界水熱合成法により典型的な強誘電体であるチタン酸バリウムにおいて粒径サイズ 8 nm, 17 nm, 30 nm のナノ結晶試料とまた理想的な変位型強誘電体であるチタン酸ストロンチウムおよび酸素同位体置換したチタン酸ストロンチウムにおいて粒径サイズ 30 nm のナノ結晶試料を得た。

2. ハイパーラマン散乱分光法によりチタン酸バリウムのナノ結晶試料の第二高調波発生の温度依存性をそれぞれの粒径サイズで測定し強誘電性ナノ結晶であることを明ら

かにした。

3. 高分解能広帯域光散乱分光法を用いてチタン酸バリウムとチタン酸ストロンチウムの広帯域スペクトルを観測した。

4. 粒径サイズ 30nm のチタン酸バリウムで測定された広帯域スペクトルの温度依存性は自己相似スペクトルを示しフラクタル次元に異常を伴って強誘電的なナノ秩序形成が発現することを明らかにした。

5. チタン酸ストロンチウムの広帯域スペクトルの温度依存性はバルク試料が示すソフトモードの完全凍結は示さずまたサイズ効果として強誘電性ナノ領域の抑制を示唆する結果を得た。

本研究成果は強誘電性ナノ結晶におけるナノ秩序形成過程に新しい物理的発現機構を提示するものである。

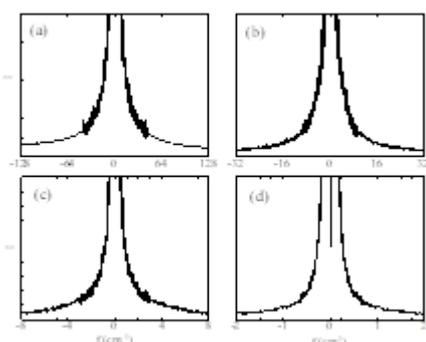


図4. 粒径 30 nm のチタン酸バリウムのナノ結晶の広帯域スペクトル. 横軸のフルスケールをそれぞれ(a) $\pm 128 \text{ cm}^{-1}$, (b) $\pm 32 \text{ cm}^{-1}$, (c) $\pm 8 \text{ cm}^{-1}$, (d) $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ で図示した。

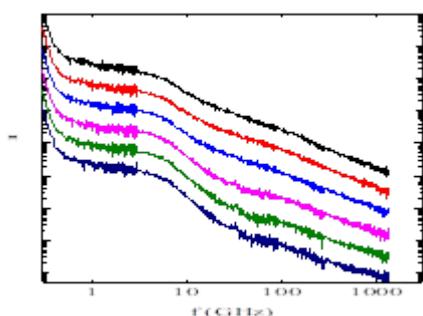


図5. 粒径 30 nm のチタン酸バリウムナノ結晶試料の広帯域スペクトルの両対数表示. 上から下へ 303 K から 40 度ごとのスペクトルを示す。

参考文献

- [1] M. Itoh et al., Phys. Rev. Lett. 82, 3540 (1999).
- [2] M. Takesada et al., Phys. Rev. Lett. 96, 227602 (2006).
- [3] K. A. Müller and et al., Phys. Rev. B 19, 3593 (1979).

[4] S. E. Rowley et al., Nat. Phys. 10, 367 (2014).

[5] H. Uwe et al., Phys. Rev. B 33, 6436 (1986).

[6] I. I. Naumov et al., Nature (London) 432, 737 (2004).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 5 件)

Akira Onodera and Masaki Takesada, Ferroelectricity in simple binary crystals, Crystals, 査読有, accepted (2017).

T. Hori, M. Takesada and A. Onodera, Structural Aspects in A-site Ordered Perovskite $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: Colossal Dielectric Behavior and Ca/Cu Disordering, Ferroelectrics, 査読有, accepted (2017).

Masanori Fukunaga, Masaki Takesada, Akira Onodera, Ferroelectricity in Layered Perovskites as a Model of Ultrathin Films, World Journal of Condensed Matter Physics, 査読有 Vol. 6 2016 pp. 224-243.

N. Hasegawa, M. Sasaki, T. Hattori, H. Satoh, M. Takesada, and A. Onodera, Anomalous Dielectric Behavior in A-site Ordered Perovskite $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: Effect of A'-site Doping, Ferroelectrics, 査読有, Vol. 485 (2015) pp. 129-135.

N. Hasegawa, T. Mitsumura, M. Takesada, A. Onodera, J. Kano, and N. Ikeda Specific Heat Study of Multiferroic LuFe_2O_4 Single Crystal, Ferroelectrics, 査読有, Vol. 462 (2014) pp. 145-150.

[学会発表](計 19 件)

武真正樹, 菅原友幹, 陶究, 高島浩, 伯田幸也, 強誘電性 BaTiO_3 ナノ結晶の広帯域光散乱分光, 日本物理学会第 72 回年次大会 (2017 年), 2017 年 3 月 17 日~20 日(大阪大学, 大阪府豊中市)

M. Takesada, Dynamics of Geometrical Nano Ordering in Ferroelectric Nanocrystals of BaTiO_3 , Joint Workshop of WFF&WFSM 2017, 2-5 March 2017 (北海道大学, 北海道札幌市)

樋口馨, 武真正樹, 伯田幸也, 高島浩, 伊藤満, 超臨界水熱合成法によって作製された $\text{SrTi}^{180}\text{O}_3$ ナノ結晶の広帯域光散乱分光, 日本物理学会 2016 年秋季大会 2016 年 9 月 13 日~16 日(金沢大学, 石川県金沢市)

松島浩平, 槇口馨, 武貞正樹, 伯田幸也, 高島浩, 小野寺彰, 超臨界水熱合成法で作製された SrTiO₃ ナノ結晶の広帯域光散乱分光 II, 日本物理学会 第 71 回年次大会 (2016 年) 2016 年 3 月 19 日~22 日(東北学院大学, 宮城県仙台市)

武貞正樹, 伯田幸也, 陶究, 高島浩, 小野寺彰, 超臨界水熱合成法で作成された BaTiO₃ ナノ結晶の広帯域光散乱分光と SHG 測定, 日本物理学会 第 71 回年次大会(2016 年)2016 年 3 月 19 日~22 日(東北学院大学, 宮城県仙台市)

武貞正樹, 強誘電性ナノ結晶の相転移ダイナミクス, 光電子機能材料研究会「最近の光・電子機能材料の進展」2015 年 12 月 5 日~6 日(九工大, 福岡県北九州市)(招待講演)

武貞正樹, 広帯域光散乱分光法で探るナノ結晶のトロイダル強誘電性と秩序形成ダイナミクス, 日本物理学会 2015 年秋季 2015 年 9 月 16 日-19 日(関西大, 大阪府吹田市)(招待講演)

松島浩平, 武貞正樹, 伯田幸也, 高島浩, 小野寺彰, 超臨界水熱合成法で作製された SrTiO₃ ナノ結晶の広帯域光散乱分光, 日本物理学会 2015 年秋季 2015 年 9 月 16 日-19 日(関西大, 大阪府吹田市)

Masaki Takesada, Broadband Light Scattering and Second Harmonic Generation in Ferroelectric Nanocrystals, Joint Int.Symposium RCBJSF2014-FM&NT, 2014 年 9 月 29 日-10 月 2 日, Riga, Latvia(招待講演)

M. Takesada, Y. Hakuta, H. Takashima and A. Onodra, Broadband Light Scattering in Ferroelectric Nanocrystals of BaTiO₃, The 10th Japan & Korea Conference of Ferroelectrics JKC-FE10, 2014 年 8 月 17 日-20 日, 広島国際会議場(広島県広島市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

武貞 正樹 (TAKESADA, Masaki)

北海道大学理学研究院・准教授

研究者番号: 30311434

(3) 連携研究者

伯田幸也 (HAKUTA, Yukiya)

産業技術総合研究所・主任研究員

研究者番号: 30250707

陶 究 (SUE, Kiwamu)

産業技術総合研究所・主任研究員
研究者番号: 60333845

高島 浩 (TAKASHIMA, Hiroshi)
産業技術総合研究所・主任研究員
研究者番号: 10357353

(4) 研究協力者

松島 浩平 (MATSUSHIMA, Kohei)

槇口 馨 (MAKIGUCHI, Kei)