

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 10 月 24 日現在

機関番号：15201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26790040

研究課題名(和文)フォノンを通して観るリラクサー強誘電体の巨大誘電応答とMPB

研究課題名(英文)Giant dielectric responses and MPB in relaxor ferroelectrics investigated through phonons

研究代表者

塚田 真也 (TSUKADA, SHINYA)

島根大学・教育学部・講師

研究者番号：90570531

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：結晶の中の不均一構造の解明するために、「偏光回転ラマン分光システム」を構築した。システムは「1. 低振動数測定/ 2. 短時間測定/ 3. 光の偏光面を制御して各ラマンテンソル成分にアクセスできる./ 4. 環境変化/ 5. x-y-zのマッピング」のような、ラマン散乱を最大限活用できるように工夫した。その結果、ペロブスカイト型強誘電体の不均一構造、ファノ効果、リラクサー強誘電体の分極回転機構に関する多くの知見を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：Angle-Resolved Polarized Raman Scattering system was built to investigate inhomogeneity in crystals. The system has the characteristics, those are all necessary to use advantages of Raman scattering. From these result, inhomogeneous structure in perovskite ferroelectrics, Fano effect of ferroelectrics, and polarization rotation mechanism of relaxor ferroelectrics were investigated.

研究分野：物性物理学

キーワード：応用物性 誘電体 ラマン分光 試料合成

1. 研究開始当初の背景

大きな応答を有する物質は、便利である。

通常の歪よりも1ケタ以上巨大な回復可能歪を有する「形状記憶合金」、巨大磁気抵抗を有する「マンガン酸化物」、巨大電気応答を示す「リラクサー強誘電体」は電化製品の小型化や高性能化に大きく寄与している。これらの物質の構造は、単に微視的な原子配列によって決まるのではなく、中間的なメゾスコピック構造を持ち、それらがより大きな構造を形作って構造の階層性ができている。

2. 研究の目的

従来、物質の応答は線形応答理論に基づいて微視的な物理量揺らぎと結び付けられてきた。しかし、階層性が存在する場合はこの枠組みが有効ではない。より高次の構造を特徴づける物理量の揺らぎと結びつける方が有効である。例えば、「形状記憶合金」では微視的な弾性応答理論では説明がつかず、メゾスコピックな双晶構造の揺らぎを考慮して初めて理解される。つまり、大きな応答を持つ物質において、物質の本来持っている幅広い時間・空間構造を明らかにすることは、機能性材料物質探究の新しい指針になる。

本研究では、巨大電気応答を示す「リラクサー強誘電体」について、幅広い時間・空間の階層構造を明らかにする。

3. 研究の方法

周知の通り、ラマン散乱は物質の研究において非常に強力である。物質の巨視的な情報だけでなく、微視的な情報を得ることもでき、広い分野において使われている。特に単結晶試料の場合は、ラマンテンソルの対称性や各テンソル成分の大きさから、結晶の対称性やイオンの動き易さ(振動子強度)を知ることができる。しかし、市販装置の大半は簡単に扱うため、ラマン散乱の性質を十分に引き出しているとは言えない。そこで、ラマン散乱の特徴を最大限に利用するために「角度分解偏光ラマン分光システム」を構築した。このシステムは、以下1~5の様な特徴を有し、意味のある大量のスペクトルを取得することが可能となる：1. 低振

動数(10cm^{-1})から測定できる。/ 2. 短時間(1秒/スペクトル)で測定可能。/ 3. 光の偏光面を制御して各ラマンテンソル成分にアクセスできる。/ 4. 環境(温度や電圧)変化が可能。/ 5. x-y-zのマッピング機能を有する。

ラマン分光法は巨視的な性質のみならず、不均一構造に敏感である。ここで、上の1~5の特徴を基にラマン散乱の性質を活用すれば、不均一構造のラマンテンソルを求めることが可能となる。図1図2に今回開発した「角度分解偏光ラマン分光システム」の概略を載せる。先端技術の活用で、ラマン散乱の性質を十分に引き出すことができるシステムが完成した(詳しくはキャプションを参照)。

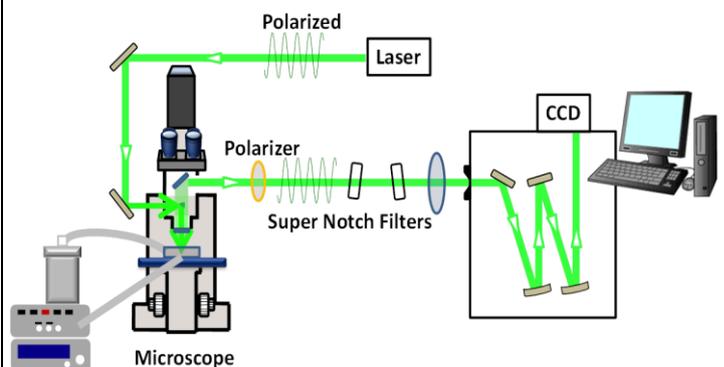


図1: ラマン分光装置の概略図。顕微鏡に電動ステージを装備し試料の位置情報を取得できる。また、短焦点の分光器・CCD検出器を用いることで、短時間測定が可能となった。

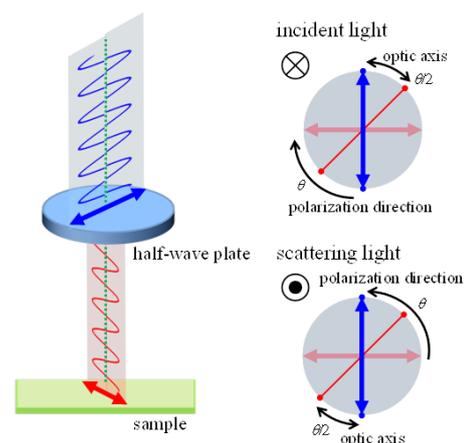


図2: 顕微鏡に挿入した波長板に依る偏光回転の概略図。ラマンテンソルの各成分にアクセスできるようになった。また、モードの同定ができるようになった。偏光回転機構と図1のラマン分光装置をまとめたシステムを「角度分解偏光ラマン分光システム」と呼んでいる。

4. 研究成果

4-1: 装置の評価: 均一な結晶 BaTi₂O₅

図3に今回開発した角度分解偏光ラマン分光システムで測定した均一な結晶 BaTi₂O₅の結果を載せる。(a)のような外形を持つ結晶を集光式浮遊帯溶融法で育成した。その結晶に x 軸に平行に進む光を集光して光散乱を測定した。その際、ラマン散乱はテンソル量なので、光の電場方向によってピークの強度が変わることが予想される。ここで、光の電場方向を偏光角度と呼ぶ。BaTi₂O₅結晶の点群から決まるラマンテンソルは A と B モードの2種類あり、A モードから予想される、ピーク強度の偏光角度依存性を(b)に示す。直行ニコル(入射光と 90° 偏光角度が異なる散乱光)と平行ニコル(入射光と平行な散乱光)で異なる角度依存性を示していることがわかる。(c)に実験で得られた平行ニコルのスペクトルを載せる。ピークの数が多く複雑なスペクトルであるが、偏光回転をすることで、A モードと B モードの割当てがかなり容易になった(下のカラーマップにおいて、360°の中に2回緑色が現れるのが A モード・4回現れるのが B モードとなる)。また、560 cm⁻¹のピーク強度の偏光角度依存性を(d)に

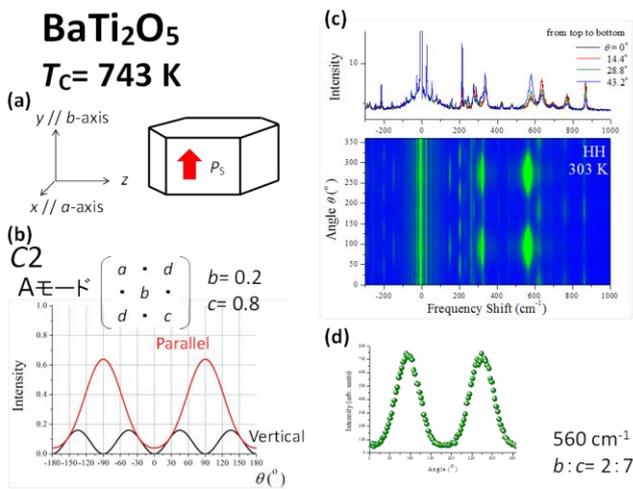


図3: (a) BaTi₂O₅結晶の外形。(b) x軸と平行な光を入れ散乱光を測る場合、Aモードのテンソルの場合、光の電場方向によってピークの散乱強度が変化することが予想される。(c) 直行ニコル(parallel)における実験結果。(d) 560 cm⁻¹のピークにおける強度の角度依存性。ラマンテンソルの比が本実験から決定された。

載せている。ラマンテンソルの比が $b:c = 2:7$ で説明することができる。ラマン散乱のピークの強度から、有益な物理量を取り出すことができるようになり、大きな発展であると考えている。

4-2: 不均一な結晶 BaTiO₃

光散乱の研究の中で「ペロブスカイト型酸化物強誘電体のラマン散乱の原因」という未解決の謎がある。常誘電相では全てのラマン散乱が消えると結晶の対称性から予想されるが、非常に強いラマン散乱が現れることが知られている。現在、①「二次の光学過程」や「欠陥誘起」で相転移の機構とは関係ないという変位型相転移の立場 ②一次のラマン散乱で、中心対称性のない不均一構造が存在し、不均一構造間の相互作用で相転移する秩序・無秩序型の相転移の立場で理解されており、議論が分かれている。どちらにせよ、常誘電相では分域が存在しないためポーラーナノリージョンの存在がこの問題の鍵であるという認識はされているが、どんな構造なのか・その性質がどのように強誘電性相転移やラマン散乱と関わっているのか、詳細は不明である。

本研究では、4-1 で紹介した角度分解偏

BaTiO₃

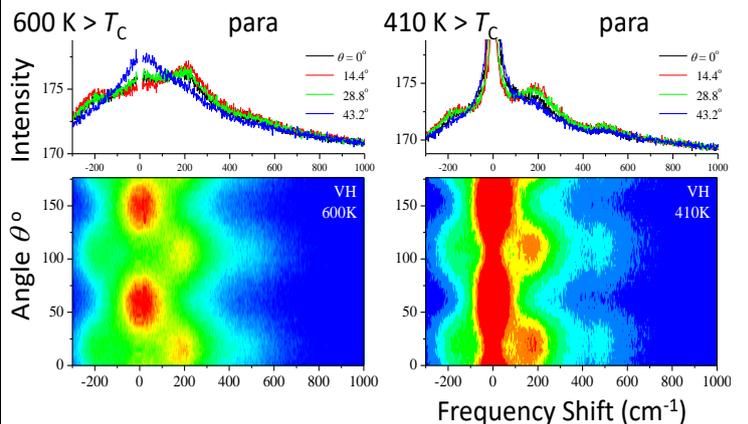


図4. 後方散乱配置BaTiO₃[100]面からの600 Kにおけるラマンスペクトル(left), T_C 直上である410 K (right). 中心(0 cm⁻¹)成分は温度が変化すると幅が大きく変わっているのに対し、200 cm⁻¹や500cm⁻¹のピークは温度変化が小さいように見える。

光ラマン散乱測定を用いてこの謎に迫った。光の偏光制御・低振動数測定・短時間測定から得られる大量のスペクトルを基に「不均一構造の結晶点群」や「格子振動と緩和現象と相転移との関わり」を明らかにして、強誘電性発現機構の本質を抽出した。

図4に3つの温度における角度分解偏光ラマンスペクトルを示す。角度は、光の偏光方向を示す([100]が 12° に対応)。 BaTiO_3 の常誘電相では結晶構造の対称性によりラマン活性なモードは出現しないと予想されるが、明らかなピークが現れている。この角度依存性とストークス・アンチストークス散乱の強度比から、このラマン散乱は1次の光学過程であると示された。言い換えると、不均一構造からラマン散乱を観ている。

K(TaNb)O₃

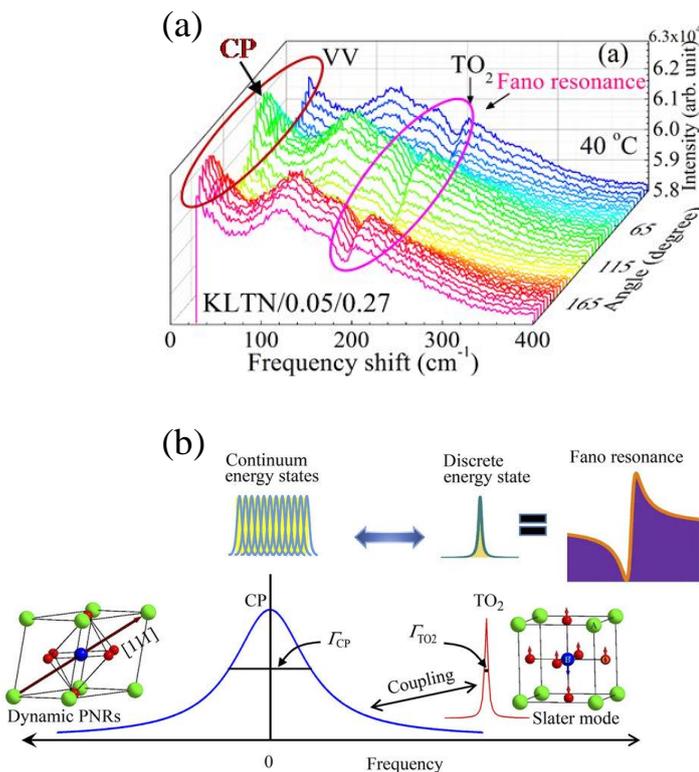


図5. (a) 後方散乱配置 $\text{K}(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3$ [100]面からの 40°C におけるラマンスペクトル。 200 cm^{-1} 付近に非対称なピーク(ファノ効果)が現れている。(b) その偏光角度依存性を解析した結果、「連続準位を持つ不均一構造の緩和とスレーターモードとの相互作用によりファノ共鳴が起こる」という結論に達した。

この角度依存性を解析すると、この不均一構造が菱面対称 $3m$ と同様の点群であることが示唆され、不均一構造間の相互作用で相転移する秩序・無秩序型の相転移の立場を支持する8サイトモデルで説明することができる。

このラマン散乱は本実験の上限 850 K でも存在し、相転移温度以上において温度上昇と共にセントラルピーク(準弾性散乱)の高さが低くなり、幅が広がる様子が分かる。セントラルピークの幅の温度依存性は線形であり、緩和時間が $T-T_0$ に反比例する臨界緩和現象が起こっていると考えられる。一方、 200 cm^{-1} のピークは温度上昇と共に強度が大きくなり、幅が広がっている。そして、振動数シフトは変化していないことから、不均一構造の振動成分は安定である。

以上の様に、「角度分解偏光ラマン分光システム」を使うと、ラマン散乱の性質を有効に活用して大量のスペクトルの中から様々な情報を抽出することができる。ペロブスカイト強誘電体の不均一構造を調べるのに有効なシステムであり、今後、データの処理法を工夫することでさらに発展していくと信じている。

4-3: 不均一な結晶 $\text{K}(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3$

系に相互作用のある離散準位と連続準位があるとき、連続準位への遷移と離散準位への遷移との間で共鳴と干渉により非対称な光学スペクトルが生じる。これをファノ効果(Fano effect)と呼ばれており、この起源については未だに謎が多い。

今回、強誘電相にある $\text{K}(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3$ のラマンスペクトルにおいてファノ効果を観測した(図5(a))。そして、偏光回転ラマン分光を行った結果、ラマンスペクトルにおけるファノ効果は、連続準位を持つ不均一構造とスレーターモードとよばれるイオンの振動の相互作用により起こることが初めてわかった(b)。

4-4: 数種類の不均一構造を有する

鉛系リラクサー強誘電体

「リラクサー強誘電体」において、巨大誘電・圧電応答を示す濃度相境界近傍の性質を明らかにすることを目的に、代表

Pb(MgNb)O₃-PbTiO₃

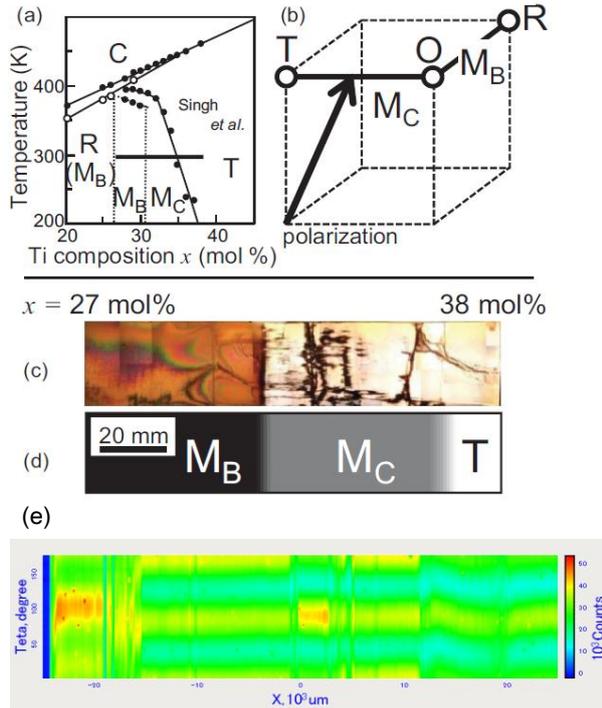


図6: PMN-xPTの相図(a)と分極回転機構(b). 本研究で使用するPMN-xPTの濃度傾斜結晶の偏光顕微鏡写真(c)(d). 結晶の濃度範囲は $0.27 < x < 0.38$ であり, MPB近傍には, 2種類の単斜晶相が存在することが分かっている. 結晶面は, 正方晶の軸で[001]に垂直に出ている. (e) 偏光回転ラマンスペクトルのラインマッピング. (c)とは異なり, 左側にT相を右側にM_B相がくるように置かれている. 相によって, 分極軸方向が回転しているように見える.

的な系である $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ (PMN-xPT)の温度-組成相図(図6 (a))において偏光回転ラマン分光を行った. MPBは濃度軸と垂直に伸びているため, $0.27 < x < 0.38$ の組成傾斜を有するPMN-xPT結晶を用いて,位置をスキャンすることでMPBについて調べた.

図6(c)に結果を載せる. 詳しい解析はこれから行うが, 同じ相の中で分極が回転しているようにM_B相でピーク角度が変化しているので, (b)の分極回転の一部をみているのではないかと予想している.

4-5: 試料合成・材料探索

以上のラマン分光の成果を基に材料設計も同時に行っている. BaTi₂Oなど特許申請に結びついたものもある.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計9件)

1. M. M. Rahaman, T. Imai, T. Sakamoto, S. Tsukada, and S. Kojima, Fano resonance of Li-doped $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ single crystals studied by Raman scattering, Scientific Report, Vol. 6, 23898, 2016.
2. S. Tsukada, Y. Fujii, S. Kojima, and Y. Akishige, Angle-resolved polarized Raman scattering from BaTiO₃ crystals, Proceedings of Symposium on Symposium on Ultrasonic Electronics, Vol.36, pp. 3J3-3 (2 pages), 2015.
3. D. Shimizu, S. Tsukada, M. Matsuura, J. Sakamoto, S. Kojima, K. Namikawa, J. Mizuki, and K. Ohwada, Negative correlation between electrical response and domain size in Ti-composition-gradient $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ crystal near morphotropic phase boundary, Physical Review B, Vol. 92, pp. 174121 (5 pages), 2015.
4. S.H. Shin, J.-H. Ko, S. Tsukada, Y. Akishige, K. Roleder, and D. Rytz, Influence of KF substitution on the ferroelectric phase transition of lead titanate single crystals studied by Brillouin light scattering, Journal of Advanced Dielectrics, vol. 5, 155011, 2015.
5. W. Liu, S. Tsukada, S. Li, and Y. Akishige, Effect of spark plasma sintering temperature on the phase equilibria and dielectric properties of BaTi₂O₅ ceramics, Journal of Materials Science, vol. 49, pp. 7908-7914, 2014.
6. S. Tsukada, T. Moriyama, and Y. Akishige, Influence of KF-substitution on electric field-temperature phase diagram in BaTiO₃, Japanese Journal of Applied Physics, vol. 53, pp. 09PD04 (4pages), 2014.
7. Y. Akishige, S. Tsukada, and I. Takahashi, Relaxor Behavior on the Phase Transition of $(\text{Sr}_{0.68}\text{Ba}_{0.32})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ Single Crystals, Journal of the Physical Society of Japan, vol.

83, pp. 073601 (5pages), 2014.

[学会発表] (計 18 件)

1. (invited)

Shinya Tsukada,

Disorder in BaTiO₃ Investigated by
Angle-Resolved Raman Spectroscopy,
Joint International Workshop of WFF
&WFSM, Hokkaido Univ. (Sapporo), March
4-6, 2016

2. Shinya Tsukada, Yasuhiro Fujii, Seiji

Kojima, and Yukikuni Akishige,
Disorder in BaTiO₃ probed by angle-resolved
polarized Raman scattering,
2016 Workshop on the Fundamental Physics
of Ferroelectrics and Related Materials,
Washington DC (米国), January 31-February
3, 2016

3. (invited)

Shinya Tsukada, Yasuhiro Fujii, Seiji Kojima,
and Yukikuni Akishige,

Angle-Resolved Polarized Raman
Spectroscopy on BaTiO₃ Crystals,
Tsukuba Workshop on Terahertz Dynamics
of Condensed Matter, Univ. Tsukuba
(Tsukuba), August 31, 2015

4. (invited)

Shinya Tsukada,

Inhomogeneity and phase transition
in Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃,
Joint International Workshop of WFF
&WFSM, Hokkaido Univ. (Sapporo), March
6-8, 2015

5. Shinya Tsukada, Tatsuya Moriyama,

Yukikuni Akishige,
Critical points in KF-substituted BaTiO₃,
12th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on
Ferroelectricity, Riga (ラトビア), September
30, 2014

6. Shinya Tsukada, Tatsuya Moriyama,

Yukikuni Akishige,
Ferroelectric Phase Transition Under an
Electric Field in KF-BaTiO₃,
IUMRS-ICA 2014, C10-O26-003, Fukuoka
Univ. (Fukuoka), August 26, 2014

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：誘電体磁器組成物およびその製造
方法、ならびにセラミック電子部品
発明者：秋重幸邦, 塚田真也, 他 3 名
種類：C01G 23/00
番号：特願 2015-257351
出願年月日：平成 27 年 12 月 28 日
国内外の別：国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

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・講師
研究者番号：90570531

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし