

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2018～2021

課題番号：18H01703

研究課題名（和文）イオンダイナミクス解析のためのテラヘルツ分光エリプソメータシステムの構築

研究課題名（英文）Construction of a terahertz spectroscopic ellipsometer system for ion dynamics analysis

研究代表者

保科 拓也（Hoshina, Takuya）

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：80509399

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 11,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、テラヘルツ分光エリプソメータシステムを構築し、無機固体材料のミリ波～テラヘルツ波帯域の複素誘電率を測定した。得られた実測データを解析することで、誘電特性あるいはイオン導電性の起源となるイオンダイナミクスの理解を目指した。特に、チタン酸バリウム系強誘電体の秩序-無秩序モード、同物質系のサイズ効果、鉛系リラクサー強誘電体の誘電分極機構、リチウムイオン伝導体におけるイオン拡散とフォノンとの協奏的作用について明らかにすることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超スマート社会や持続可能なエネルギー社会の実現に向けて、セラミックコンデンサや全固体電池への期待がますます高まっている。これらに用いられる材料の誘電特性あるいはイオン導電性の起源を担っているのは外部電場によるイオンの振動あるいは拡散であり、これらの物性を統一的に扱う学問体系の構築が重要である。本研究では、固体中のイオンダイナミクスを実験的に調査するためにテラヘルツ分光エリプソメータシステムを新たに構築し、様々な無機固体材料について誘電特性やイオン伝導性の起源を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：In this study, a terahertz spectroscopic ellipsometer system was constructed to measure the complex permittivity of inorganic solid materials in the millimeter to terahertz wave band. By analyzing the measured data, we aimed to understand ion dynamics, which is the origin of dielectric properties or ion conductivity. In particular, the order-disorder mode of barium titanate-based ferroelectrics, size effect of the same material system, dielectric polarization mechanism of lead-based relaxor ferroelectrics, and concerted action of ion diffusion and phonons in lithium ion conductors were clarified.

研究分野：無機機能性材料，テラヘルツ分光

キーワード：強誘電体 リチウムイオン伝導体 テラヘルツ計測 イオンダイナミクス

1. 研究開始当初の背景

超スマート社会や持続可能なエネルギー社会の実現に向けて電子素子は高性能化し、無機機能材料には更なる特性向上が求められている。例えば、セラミックコンデンサは日本の電子部品産業を代表する素子であるが、そこに用いられる誘電体材料には誘電率・高温特性・絶縁信頼性などの向上が求められている。一方、近い将来主役になると予想される全固体電池には、高イオン伝導度のイオン伝導体材料が求められ、盛んに材料開発が行われている。このように固体材料の誘電特性やイオン伝導特性の制御は大変重要な課題である。

固体の誘電特性の本質は外部電場による物質中の正負イオンの偏り（誘電分極）であり、この物理現象は格子振動により記述される。一方、イオン伝導性は外部電場によるイオンの拡散によるものである。固体中のイオン振動・拡散は、ポテンシャルの形状により支配される。この形状を決めるのは結晶構造と化学結合であり、これらは結晶構造解析および第一原理計算により評価・解析が可能となってきている。一方、誘電特性やイオン伝導性に直接関与するのは、ポテンシャルの中でのイオンのダイナミクスである。イオンダイナミクスに関しては分子動力学計算によってある程度の信頼性のあるシミュレーションが可能となっているが、実験的な研究手法は特殊な方法に限られ、これを実践できる研究者は世界的に見ても少ない。先進的な誘電体材料やイオン伝導体材料を生み出すために、イオンダイナミクスを理解するための効率的な実験手法の確立が非常に重要である。

2. 研究の目的

本研究では、テラヘルツ分光エリプソメータシステムを構築し、無機固体材料のミリ波～テラヘルツ波帯域の複素誘電率を測定した。得られた実測データを解析することで、誘電特性やイオン伝導性の起源となるイオンダイナミクスの理解を目指した。

3. 研究の方法

研究代表者らが開発した遠赤外分光エリプソメータシステム（図1）を改造し、360 GHz～21 THzの周波数範囲で複素誘電率を精度よく測定できるようにした。同システムは、遠赤外に対応したFT-IR (FTFIR)、THz 偏光子 (P_R) / THz 検光子 (A_R) / THz 補償子 (C) を組み込んだ回転検光子型のエリプソメータ、装置制御・解析ソフトウェアから構成される。特に、THz 偏光子・検光子・補償子の変更や利用方法の再検討により、測定精度を向上させた。また、テラヘルツ時間領域分光 (THz-TDS) 機構を新たに導入し、ミリ波～サブミリ波帯の複素誘電率を測定するシステムを構築した。

測定対象とした無機固体材料は、強誘電体の BaTiO₃、リラクサー強誘電体の Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PMN-PT)、リチウムイオン伝導体の SrTiO₃-LiTaO₃ 系などである。市販の単結晶の他に、固相合成法によってセラミックス試料を作製し、試料を鏡面に研磨した。また、グレインサイズ効果を検討するために、二段階焼成法や化学溶液堆積法でグレインサイズの異なる BaTiO₃ 試料も作製した。

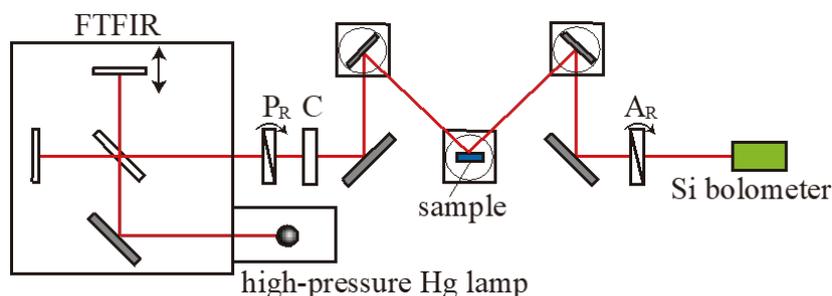


図1 遠赤外分光エリプソメータシステム。

4. 研究成果

(1) BaTiO₃系強誘電体におけるイオンダイナミクスと誘電分極機構の理解

BaTiO₃は誘電率が高い材料として有名であり、積層セラミックコンデンサ (MLCC) の主原料として用いられている“電子セラセラミックスのエース”材料である。ただし、高い誘電率の起源については完全には理解されているわけではない。最近では、強誘電体ソフトモードなどの格子振動の寄与に加えて、秩序－無秩序的な分極揺らぎが誘電率に寄与すると言われおり、それを定量的に理解することが重要である。本研究では、THz帯の複素誘電率測定を通して BaTiO₃におけるイオンダイナミクスと誘電分極機構の解明に挑戦した。

図2は実測した THz帯の誘電関数である。代表例としてキュリー点より高い 220℃で測定し

た結果を示した。空間群から予想される振動モードの Axe モード, Last モード, Slater モードの他に, 秩序-無秩序モードが観測され, それが大きな誘電率の起源になっていることがわかる。この秩序-無秩序モードは 8 サイトモデル (図 3(a)) と呼ばれるモデルで説明できる。キュリー点以上の高温でも BaTiO₃ は厳密には中心対称構造にならず, Ti イオンは <111> に変位し, 熱によってエネルギー的に等価な 8 サイトをホッピングする。このイオンホッピングは電界に対して応答しやすいため, 誘電率に大きく寄与する。また, このモードは強誘電ソフトモードである Slater モード (図 3(b)) と強くカップリングし, 非線形な応答の原因となっていることが解析から明らかになった。

また, 不定比組成の BaTiO₃ (Ba/Ti = 0.99, 1.01) についても THz 帯の複素誘電率を測定した。不定比組成にすると, Slater モードや秩序-無秩序モードに起因する誘電率が低下するが, 特に Ti および O が欠損した試料では, 低下が顕著であった。欠陥生成に伴うソフトモードや分極揺らぎの変化について定量的に明らかにすることができた。

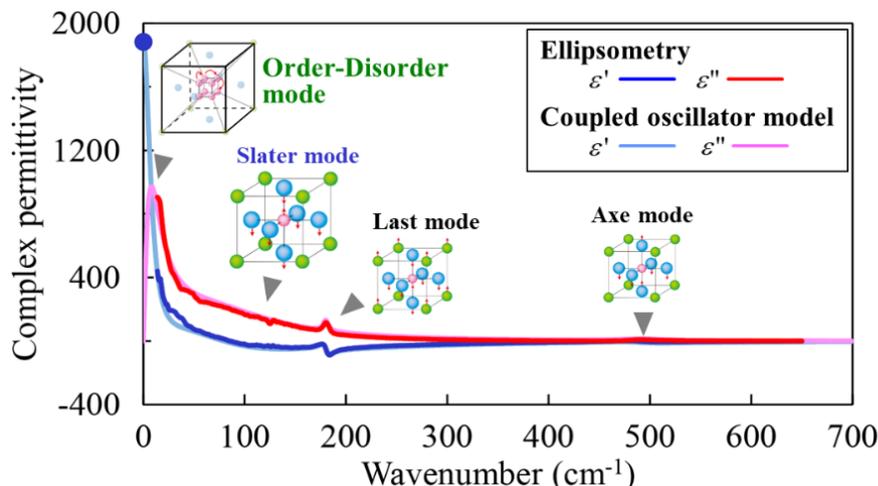


図 2 BaTiO₃ の THz 帯の複素誘電率 (220°C).

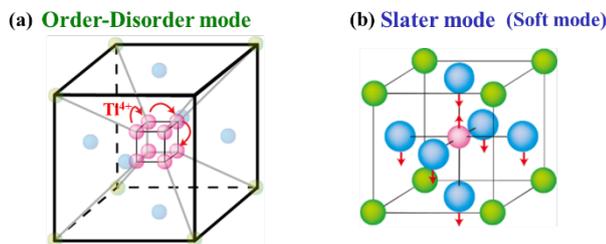


図 3 秩序-無秩序モード(a)と Slater モード(b).

(2) BaTiO₃ セラミックスのサイズ効果

これまで電子機器の小型化・高性能化に貢献するため MLCC の小型・高容量化が図られてきたが, これは主に誘電体層の多層化と薄層化によるものである。誘電体層を薄層化するには BaTiO₃ 粒子の微細化が必須であるが, BaTiO₃ の誘電率は粒子サイズに依存し, 特に粒径 1 μm 以下で減少することが知られている。この現象は BaTiO₃ のサイズ効果と呼ばれ小型・高容量の MLCC 開発において重大な問題となっている。本研究では BaTiO₃ のサイズ効果を解明すべく, 微細粒からなる BaTiO₃ セラミックスの THz 帯の複素誘電率を測定した。

二段階焼成法や化学溶液堆積法を用いて, 42 ~ 430 nm の範囲でグレインサイズの異なる BaTiO₃ セラミックスを作製した。これらの試料ではグレインサイズの減少に伴い, 誘電率が減少した。テラヘルツ分光エリプソメータシステムを用いて THz 帯の複素誘電率を測定したところ, 秩序-無秩序モードに由来する誘電率はグレインサイズの減少とともに減少した (図 4)。一方, Slater モードに由来する誘電率はグレイン

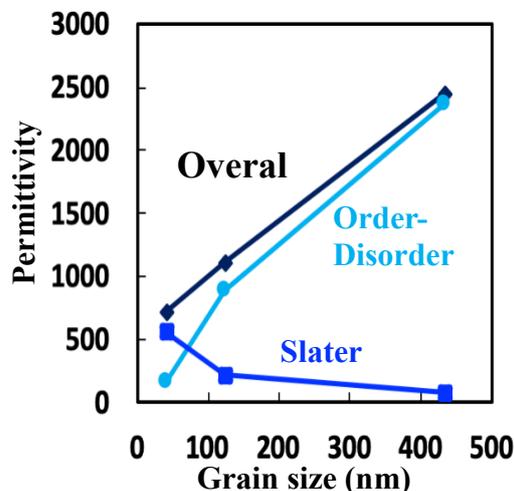


図 4 秩序-無秩序モードや Slater モードに起因する誘電率のグレインサイズ依存性。

サイズの減少とともに増加することがわかった。この現象は、元来ダブルウェル型であったポテンシャルカーブがサイズ効果によってシングルウェル型のポテンシャルカーブに変化したことを示唆する。すなわち、グレインサイズの減少により二次相転移のような変化が起きることが明らかになった。

(3) $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT) の誘電分極機構

PMN-PT はリラクサー強誘電体として知られ、大きな誘電・圧電応答を示す物質として知られている。その誘電分極機構を明らかにするために、本研究では PMN-PT の THz 帯の複素誘電率を測定した。図 5 はその測定結果である。鉛系の強誘電体の場合は、 BaTiO_3 とは異なり、Last モードがソフトモードであり、格子振動モードの中ではこのモードが誘電率に最も寄与することが定量的に明らかになった。ただし、この系では Pb イオンのオーダリングによってナノ分極領域 (PNR) を形成され、PNR の分極揺らぎが双極子分極を生じさせる。誘電率に対する双極子分極の寄与はソフトモードの寄与よりも圧倒的に高いことが、本研究から明らかになった。

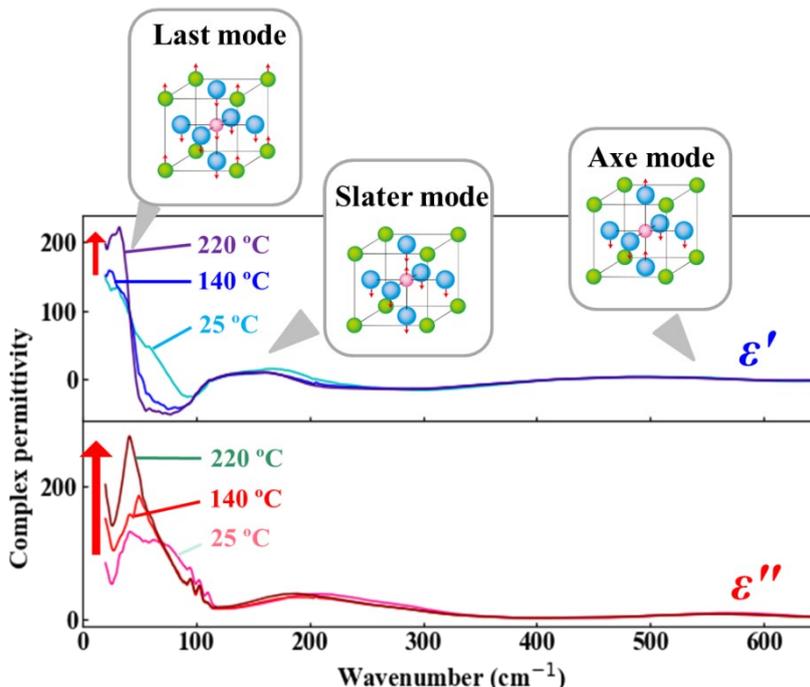


図 5 PMN-PT の THz 帯の複素誘電率。

(4) リチウムイオン伝導体におけるイオンダイナミクスの理解

優れたリチウムイオン伝導体进行設計するためには、イオンダイナミクスの観点から結晶内のリチウムイオン伝導メカニズムを理解することが重要である。しかし、実験的にイオンの動きを観測した報告例は少ない。本研究では、ペロブスカイト型構造のリチウムイオン伝導体として知られる $\text{SrTiO}_3\text{-LiTaO}_3$ 系セラミックスについて、THz 帯複素誘電率を測定した。 $(1-x)\text{Sr}(\text{Ta}_{0.25x}(1-x)\text{Ti}_{1-0.25x(1-x)})\text{O}_3 - x(\text{Li}_{0.75}\text{□}_{0.25})\text{TaO}_3$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4$) で表させる組成のセラミックス(それぞれ 0.2LT, 0.3LT, 0.4LT と呼称)を固相法によって作製した。図 6 は 40 Hz–13 MHz における比誘電率 ϵ' および誘電正接 $\tan\delta$ である。 LiTaO_3 を固溶させた系では、 10^2 Hz および 10^5 Hz 付近において、緩和挙動を示した。これらは、電極と粒界におけるリチウムイオンのブロッキングによるものであり、イオン伝導性セラミックスの挙動を示している。ナイキストプロットにより算出した粒内イオン伝導率は、0.3LT で $3.4 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、0.4LT で $7.1 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ だった。すなわち、検討した範囲では LiTaO_3 を固溶させるほどリチウムイオン伝導度が増加した。図 7 はテラヘルツ分光エリプソメータシステムを用いて測定された THz 帯の複素誘電率である。2.5 THz 付近の誘電分散は Slater モード、5 THz 付近の誘電分散は Last モード、16 THz 付近の誘電分散は Axe モードに起因するが、全てのモードについて LiTaO_3 を固溶させることによって誘電関数が変化した。異種元素の導入によりモードの分裂が起きていることに加え、振動強度が減少した。特に、Slater モードに関しては顕著に減衰が大きくなることが明らかになった。図 8 のように、リチウムイオンはペロブスカイト (ABO_3) 構造中の 4 つの BO_6 八面体の隙間を通して拡散する。この時、リチウムイオンの拡散は BO_6 八面体の格子振動、すなわち Slater 振動の影響を受ける。逆に Slater 振動はリチウムイオンの拡散によって変化する。両者の効果は第一原理分子動力学計算によっても存在が確かめられた。以上の結果は、リチウムイオン拡散と Slater モードフォンの両者が協奏的なダイナミクスとして捉えられることを示唆している。これまでにイオン伝導とフォンの協奏的作用について実証した例はほとんど存在せず、固体イオニクスの発展に貢献する新たな知見であると考えている。

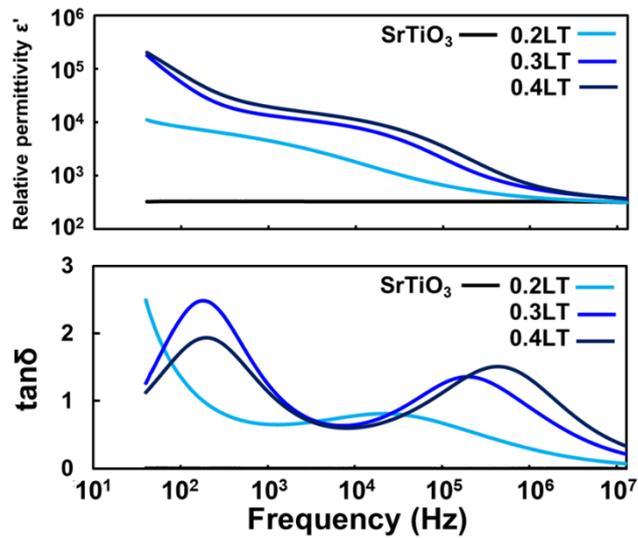


図6 SrTiO₃-LiTaO₃系セラミックスの誘電特性.

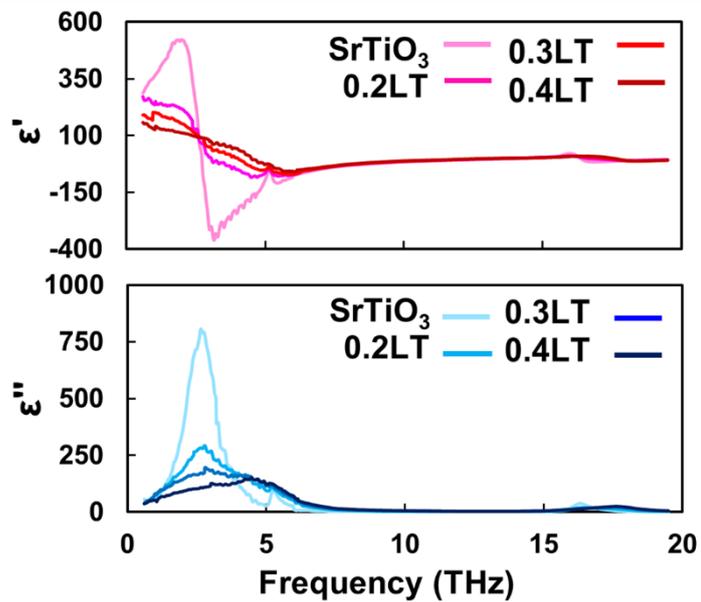


図7 SrTiO₃-LiTaO₃系セラミックスの THz 誘電応答.

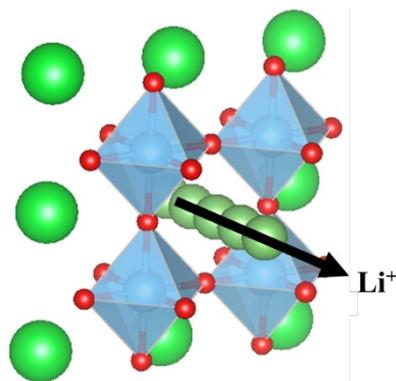


図8 ペロブスカイト構造中の Li イオンの拡散.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 S. Minegishi, T. Hoshina, T. Tsurumi, K. Lebbou, H. Takeda	4. 巻 128
2. 論文標題 Crystal growth and characterization of $\text{Li}_x\text{La}(1-x)/3\text{NbO}_3$ using Czochralski method	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Ceram. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 481-485
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.20026	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 T. Yamada, H. Takeda, T. Tsurumi, T. Hoshina	4. 巻 128
2. 論文標題 Possibility of ferroelectric bismuth and nitrogen co-doped barium titanate	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Ceram. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 486-491
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.20020	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Nishiyama Junji, Kanehara Kazuki, Takeda Hiroaki, Tsurumi Takaaki, HOSHINA Takuya	4. 巻 127
2. 論文標題 Doping effect of Nb on ionic polarization of SrTiO_3	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 357-361
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.19031	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Liao YuHsun, Takezawa Shuhei, Takeda Hiroaki, Tsurumi Takaaki, Hoshina Takuya	4. 巻 58
2. 論文標題 Terahertz dielectric response of nano-grained barium titanate ceramics measured by far-infrared spectroscopic ellipsometry	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SLLA07
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab38d2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 HOSHINA Takuya, SASE Ryuichi, NISHIYAMA Junji, TAKEDA Hiroaki, TSURUMI Takaaki	4. 巻 126
2. 論文標題 Effect of oxygen vacancies on intrinsic dielectric permittivity of strontium titanate ceramics	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 263 ~ 268
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.17250	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Hoshina Takuya, Hatta Saki, Takeda Hiroaki, Tsurumi Takaaki	4. 巻 57
2. 論文標題 Grain size effect on piezoelectric properties of BaTiO3 ceramics	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 0902BB
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/JJAP.57.0902BB	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kojima Seiji, Rahaman Md. Mijanur, Sase Ryuichi, Hoshina Takuya, Tsurumi Takaaki	4. 巻 57
2. 論文標題 Vibrational dynamics of ferroelectric K(Ta _{1-x} Nb _x)O ₃ studied by far-infrared spectroscopic ellipsometry and Raman scattering	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 11UB05
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/JJAP.57.11UB05	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Andreja Bencan, Emad Oveisi, Sina Hashemizadeh, Vignaswaran K. Veerapandiyam, Takuya Hoshina, Tadej Rojac, Marco Deluca, Goran Drazic, Dragan Damjanovic	4. 巻 12
2. 論文標題 Atomic scale symmetry and polar nanoclusters in the paraelectric phase of ferroelectric materials	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 3509
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-021-23600-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 9件）

1. 発表者名 山田隆寛、武田博明、鶴見敬章、保科拓也
2. 発表標題 チタン酸バリウム単結晶の部分窒化
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 保科 拓也
2. 発表標題 複合アニオン化合物の誘電・強誘電特性
3. 学会等名 第5回複合アニオンウェブセミナー
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 保科拓也、大沼美穂、菅幸生、安原颯、武田博明、鶴見敬章
2. 発表標題 K(Ta,Nb)Si ₂ O ₇ 単結晶の作製と強誘電特性の評価
3. 学会等名 第40回電子材料研究討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 富山 尚大、安原 颯、保科 拓也、鶴見 敬章
2. 発表標題 LiNbO ₃ -Co ₄ Nb ₂ O ₉ 固溶体のイオン伝導率評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2021年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 YuHsun Liao, Shuhei Takezawa, Hiroaki Takeda, Takaaki Tsurumi, Takuya Hoshina
2. 発表標題 Terahertz Dielectric Response of Nano-Grained Barium Titanate Ceramics Measured by Far-Infrared Spectroscopic Ellipsometry
3. 学会等名 第36回強誘電体応用会議
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Naoki Kuhara, Hiroaki Takeda, Takaaki Tsurumi, Takuya Hoshina
2. 発表標題 THz dielectric property of relaxor ferroelectric PMN-PT crystal measured by far-infrared ellipsometry
3. 学会等名 The 11th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takuya Hoshina, Naoki Kuhara, Shuhei Takezawa, Hiroaki Takeda, Takaaki Tsurumi
2. 発表標題 THz Dielectric Response of Ferroelectric Relaxors Measured by Far-Infrared Ellipsometer
3. 学会等名 ISAF-ICE-EMF-IWPM-PFM 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 YuHsun Liao, Shuhei Takezawa, Hiroaki Takeda, Takaaki Tsurumi, Takuya Hoshina
2. 発表標題 Terahertz dielectric property of fine grained BaTiO3 ceramics
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takuya Hoshina, Junji Nishiyama, Yuka Morimoto, Hiroaki Takeda, Takaaki Tsurumi
2. 発表標題 Influence of nitrogen doping on crystal structure and ferroelectric phase transition of BaTiO ₃
3. 学会等名 The 10th Japan and China Symposium on Ferroelectric Materials and Their Applications (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takuya Hoshina, Yuka Morimoto, Junji Nishiyama, Hiroaki Takeda, Takaaki Tsurumi
2. 発表標題 Crystal structure and ferroelectric phase transition of barium titanium oxynitride
3. 学会等名 12th Japan-Korea Conference on Ferroelectrics (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takuya Hoshina, Hiroaki Takeda, Takaaki Tsurumi
2. 発表標題 THz Dielectric Response Derived from Polar Clusters in BaTiO ₃ -Based Materials
3. 学会等名 The 6th International Workshop on Relaxor Ferroelectrics (IWRf-6) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Kojima, M. M. Rahaman, R. Sase, T. Hoshina, T. Tsurumi
2. 発表標題 Vibrational dynamics of ferroelectric K(Ta _{1-x} Nb _x)O ₃ studied by far-infrared spectroscopic ellipsometry and Raman scattering
3. 学会等名 2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PEM Joint Conference (IFAAP2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Takezawa, T. Hoshina, H. Takeda, T. Tsurumi
2. 発表標題 Ion dynamics of SrTiO ₃ -LiTaO ₃ ceramics studied by far-infrared spectroscopic ellipsometry
3. 学会等名 2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PEM Joint Conference (IFAAP2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 保科 拓也, 竹沢 周平, 佐瀬 瑠一, 武田 博明, 鶴見 敬章
2. 発表標題 遠赤外エリプソメータを用いたイオンダイナミクス解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takuya Hoshina
2. 発表標題 Understanding of dielectric polarization mechanisms using THz spectroscopy
3. 学会等名 The 13th China-Japan Symposium on Ferroelectric Materials and Their Applications (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	鶴見 敬章 (Tsurumi Takaaki) (70188647)	東京工業大学・物質理工学院・教授 (12608)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	武田 博明 (Takeda Hiroaki) (00324971)	東京工業大学・物質理工学院・准教授 (12608)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関