

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月19日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04931

研究課題名(和文) 角度分解偏光ラマン分光で観るペロブスカイト型強誘電体の不均一構造

研究課題名(英文) Inhomogeneity in perovskite-type ferroelectrics probed by angle-resolved polarized Raman spectroscopy

研究代表者

塚田 真也 (TSUKADA, Shinya)

島根大学・学術研究院教育学系・准教授

研究者番号：90570531

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：強誘電体の高性能化に向けて鍵となる「ペロブスカイト型強誘電体に観られる不均一な構造」の広い時空間での理解を試みた。静的な性質を放射光回折や電子顕微鏡観察，動的な性質をブリルアン分光やラマン分光で調べた結果，不均一な構造が巨視的な性質(誘電率・圧電定数)に与える影響を明らかにすることができた。ナノメートルの大きさ・ピコ秒程度でゆらぐフラクタル構造が強誘電体の高性能化に重要であることが明らかとなった。

また，角度分解偏光ラマン分光により，リラクサーの不均一構造に関して多くの情報を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高誘電率・高圧電定数を有するリラクサーは，性能が高く便利な反面，環境に有害な鉛を含むなど課題がある。リラクサーの相転移や構造を広い時空間で解明することは，より安全で高度な強誘電体の開発に結びつくはずである。

研究成果の概要(英文)：Inhomogeneity in perovskite-type ferroelectrics, a key to make ferroelectrics more convenient, was investigated in a broad spatial and time scales. Static properties were probed by an electron microscope and synchrotron X-ray diffraction, while dynamic properties were by Brillouin and Raman spectroscopy. The results clearly show roles of inhomogeneity on macroscopic properties such as dielectric constant and piezoelectric constant. We found that nanometer-scale fractal structures fluctuating in picoseconds are important to enhance ferroelectric properties.

In addition, relaxors were investigated by angle-resolved polarized Raman spectroscopy, showing that dynamic and static aspects of the inhomogeneity.

研究分野：物性物理学

キーワード：強誘電体 リラクサー ブリルアン分光 ラマン分光 放射光回折 強誘電性相転移 不均一構造

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

電化製品の中には、電気を一時的に蓄えたり(誘電性)、電気を音や振動に換えたり(圧電性)するなどの素子がたくさん組み込まれており、それらの素子の材料として強誘電体が使われている。最近では、IoT のセンシング、エネルギー回生や熱マネジメント等の先端技術の鍵をも握っており、世界中で開発が進められている。

強誘電体の中でもチタン酸バリウム(BaTiO_3)を代表とするペロブスカイト型強誘電体は、キャパシタ材料や圧電材料として日常生活にあふれている。電子部品として重要な大きな誘電率や圧電定数は強誘電相転移と密接に関係しており、強誘電体材料は相転移を扱う統計物理学と産業応用が両輪となって進歩している。

ペロブスカイト型強誘電体の相転移は、格子振動の原子変位が凍結することによって起こる変位型相転移として理解され、理論・応用に活用されてきた。しかし、この理解の過程で不均一構造に関する多くの実験結果が無視されてきた。現在、誘電体材料を開発する際に、不均一構造を仮定しない変位型の相転移機構が使われている。例えば、共有結合性が強いスズ(Sn)イオンを ABO_3 の A サイトに置換すれば相転移温度が上がると第一原理計算で予測されている。しかし、相転移の機構が異なれば誘電体の材料開発が根本から覆ることになる。

不均一な構造を観る有力な手段が光散乱法である。ラマン散乱の選択則より、常誘電相(高温)における平均構造からのラマン散乱は現れないはずなので、常誘電相のラマン散乱は不均一構造のみを観測していることになる。常誘電相でスペクトルの変化を観れば、不均一構造の成長過程が分かるはずだ。そして、その成長過程が巨視的な性質とどのように関連しているか分かるはずだ。このような発想をもとに本課題は申請された。

2. 研究の目的

ペロブスカイト型強誘電体を中心にラマン分光・ブリルアン分光を行い、ペロブスカイト型強誘電体に潜む不均一な構造を調べることで、強誘電性相転移を(これまで無視されてきた)不均一構造も含めて理解する。

3. 研究の方法

「結晶構造のような静的性質」から「格子振動・緩和といった動的性質」までを決定し、ペロブスカイト型強誘電体の背景にある不均一構造を明らかにして強誘電性相転移の描像を再構築することを目標に、光散乱を測定した。光の偏光制御、低振動数測定・短時間測定が可能な角度分解偏光ラマン分光法を用いて、光散乱強度からラマンテンソルの情報を取得し、不均一構造の結晶構造に迫った。ラマン分光ではアクセスできない低振動数領域はブリルアン分光法で測定し、準弾性散乱や音響フォノンを観測した。

なお、平均構造や静的な不均一構造を考察するために放射光 X 線回折実験を、微視的な構造を考察するために電子顕微鏡も用いた。第一原理計算も活用して、広い時空間を丁寧につなげることを心掛けた。

試料は、参照物質としてペロブスカイト型構造に似た BaTi_2O_5 結晶や不均一構造を有するペロブスカイト型の $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 結晶を用いた。

4. 研究成果

均一な系： BaTi_2O_5 結晶の強誘電性相転移

Ba-Ti-O 系は多彩な強誘電性を示す。その中でも BaTi_2O_5 は T_C が約 743 K・ T_C における強誘電軸方向の誘電率が 25000 と、典型的なペロブスカイト型強誘電体 BaTiO_3 の 410 K・12000 に比べて非常に大きな値を示す。結晶構造や格子振動はそれぞれ報告されているが、 BaTiO_3 のような不均一構造の有無や相転移を引き起こすモードの起源などまだまだ謎が多く広い時空間を丁寧に議論する必要がある。本研究では、放射光粉末 X 線回折で不均一構造の有無を確認し、角度分解偏光ラマン分光を基に BaTi_2O_5 の相転移を静的・動的側面から明らかにした。

Figure 1 に室温における BaTi_2O_5 の(a)回折パターンと(b)二体相関関数を示す。両方とも空間群 $C2$ でよくフィットでき、(c)不均一な構造がない均一な結晶であると言える。構造解析の結果、3種類の TiO_6 八面体のなかで、頂点共有した Ti を含む八面体のみが Ti と O が逆に変位しており、強誘電性に寄与することが示された。

ここで、この強誘電相の構造ではすべての格子振動モードがラマン活性となるので、粉末のラマンスペクトルの温度依存性を測定した。強いピークが多数観測されたが、相転移に近づくにつれて大きく変化するピークは見つからなかった。一方、準弾性散乱が T_C に近づくにつれて大きくなることが分かった。そこで、FIG. 2(a)のような散乱配置で、光の偏光方向 θ を変えながらラマン散乱を測定する角度分解偏光ラマン分光の結果を FIG. 2(b)に示す。この結果から、準弾性散乱は過減衰の Ag モード(常誘電相)・ A モード(強誘電相)であることが分かった。これは構造解析や第一原理計算の結果と合わせると、3つの Ti のうち FIG. 1(c)の Ti1 が含まれる TiO_6 八面体の Ti と O が逆に変位するような振動(FIG. 2(c))であることが分かった。

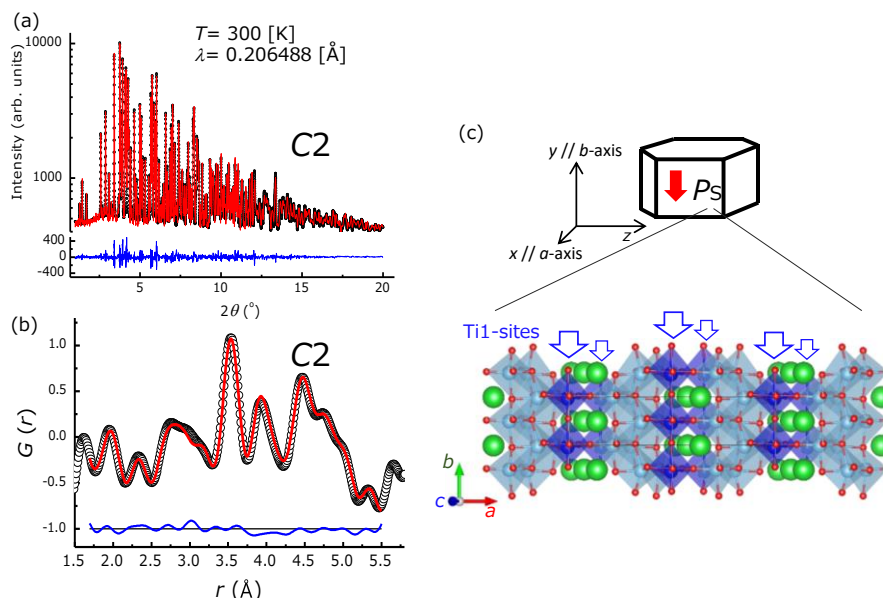


FIG. 1 : BaTi_2O_5 の(a)放射光粉末 X 線回折パターンと(b)二体相関関数. 両方とも同じ空間群を仮定してフィットすることができ, 不均一性が存在しないことが分かる. (c)結晶の外形と結晶構造. 3つの Ti の内, 矢印で示す Ti1 サイトが強誘電性に寄与する.

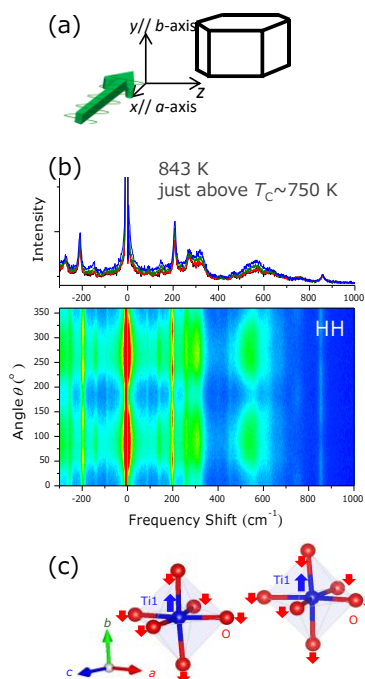


FIG. 2 : BaTi_2O_5 の角度分解偏光ラマン分光における(a)結晶形状と軸の関係と(b)スペクトルの偏光角度依存性. (c)準弾性散乱の原因となる過減衰ソフトモードの振動パターン.

不均一な系 : $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 結晶において In と Nb がランダムな時に現れるフラクタル性

背景で軽く触れたが, リラクサーを含む多くのペロブスカイト型強誘電体は, B サイトの配列による化学的秩序領域や極性を持つナノメートル程度の極性ナノ領域, 強誘電分域といった本質的な不均質性を有している. 鉛系ペロブスカイト構造を有するリラクサー強誘電体では, 不均一性由来する系の不安定さのために, 電場を印加した際, 分域や極性ナノ領域が再配列する・そして電場を除くと元に戻る場合, 巨大な電気応答が現れる. この不均一な強誘電体を理解するためには広い時空間で不均一性の構造や緩和・振動を丁寧に調べてつなげていく必要がある.

今回用いた $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ではアニールにより不規則な In と Nb の配列を規則的に変化させることができ, 不規則な場合はリラクサーを示す. 図 3 にリラクサーで観られる不均一構造の成長過程を示す. In と Nb が規則的に並ぶ化学的秩序領域はとても小さいと考えられる. 高温から温度を下げていくと, T_B で動的な相関(動的極性ナノ領域)が現れて分極揺らぎの増大に伴い弾性異常が起こる. T^* になると静的な相関(静的極性ナノ領域)が現れてフラクタル構造やそれに伴うフラクトンが観測される. さらに温度を下げると, 静的極性ナノ領域が成長して, T_f で静的極性ナノ領域が多分域状態となる.

Figure 4 に In と Nb がランダムに並んでいる $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 結晶で得られた不均一構造に関する情報をまとめた。(a)の電子顕微鏡像では、白い部分が分極したナノ領域を示す。ある一部分を取り出して拡大しても、元の図と似たような模様になっている。これは、自己相似性(フラクタル性)を示している。(b)の放射光散漫 X 線散乱では、直線部分は構造がフラクタル性を持つためべき乗則に従っていることを示している。例えば、100K では 2nm から 12nm の間でフラクタル性が現れていることが分かった。直線の傾きはフラクタル次元に対応していて、低温になるにつれて次元が大きくなった。(c)はブリルアンスペクトルで、何れの温度でも準弾性散乱が直線状であり、測定した 5GHz から 120GHz の全領域にわたって、フラクタル構造の動的側面であるフラクトンが観測された。以上の結果より、「ナノメートル・ピコ秒領域に現れるゆらぐフラクタル」がリラクサーの高い誘電率や圧電定数に効いていることが分かった。

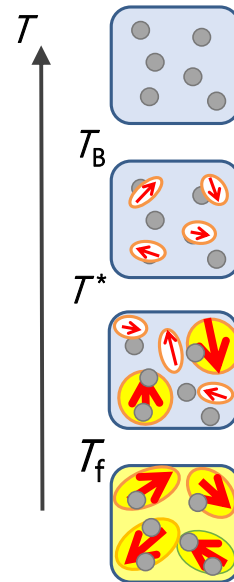


FIG. 3 : リラクサーで観られる不均一性の成長過程.

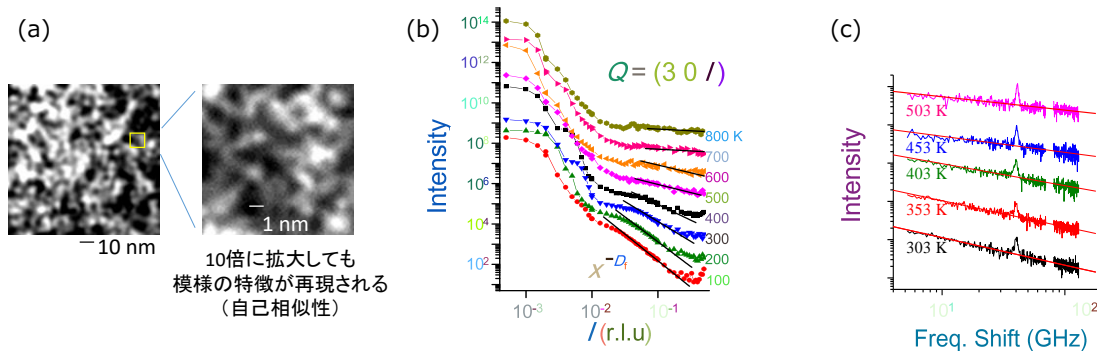


FIG. 4 : $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 結晶において In と Nb がランダムなときに現れるフラクタル性. (a)自己相似性を示す電子顕微鏡像と(b)放射光 X 線回折で観測されたべき乗則に従う散漫散乱, (c)ブリルアン分光で観られたべき乗則に従う準弾性散乱.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 14 件)

- (1) K. Ohwada, S. Tsukada, T. Fukuda, S. Tsutsui, A.Q.R. Baron, J. Mizuki, H. Ohwa, N. Yasuda, and H. Terauchi,
“Effect of B-site randomness on antiferroelectric/relaxor nature of ground state: diffuse and inelastic X-ray scattering study of $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ”
Physical Review B, Vol. 98, 054106, 2018 査読有
DOI: 10.1103/PhysRevB.98.054106
- (2) Md Al Helal, S. Tsukada, S. Svirskas, J. Banys, and S. Kojima,
Angle resolved polarized Raman scattering on relaxor ferroelectrics with intermediate random fields
Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 57, 11UB08, 2018 査読有
DOI: 10.7567/JJAP.57.11UB08
- (3) M. M. Rahaman, T. Imai, T. Sakamoto, M.A. Helal, S. Tsukada, and S. Kojima
Ferroelectric phase transition of Li-doped $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ single crystals with weak random fields: Inelastic light scattering study
Journal of Alloys and Compounds, Vol. 73, 1063, 2018 査読有
DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.11.039
- (4) S. Tsukada, Y. Fujii, Y. Yoneda, H. Moriwake, A. Konishi, and Y. Akishige,
“Raman scattering study of the ferroelectric phase transition in BaTi_2O_5 ”
Physical Review B, Vol. 97, 024116, 2018 査読有
DOI: 10.1103/PhysRevB.97.024116

- (5) S. Tsukada, K. Ohwada, H. Ohwa, S. Mori, S. Kojima, N. Yasuda, H. Terauchi, and Y. Akishige,
 "Relation between Fractal Inhomogeneity and In/Nb-Arrangement in $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ "
 Scientific Reports, Vol. 7, 17508, 2017 査読有
 DOI: 10.1038/s41598-017-17349-3
- (6) M.A. Helal, M. Aftabuzzaman, S. Tsukada, and S. Kojima,
 "Role of polar nanoregions with weak random fields in Pb-based perovskite ferroelectrics"
 Scientific Reports, Vol. 7, 44448, 2017 査読有
 DOI: 10.1038/srep44448

[学会発表] (計 29 件)

- (1) S. Tsukada and K. Ohwada, "Inhomogeneity in Relaxors Probed by Light Scattering", RIKEN CEMS Topical Meeting on Modern Ferroelectrics, Wako, October 2018 [招待講演]
- (2) 塚田真也, "強誘電体の不均一性における静的・動的な構造～光散乱を中心に～", 日本物理学会 秋季大会, 京田辺, 2018 年 9 月 [シンポジウム講演]
- (3) S. Tsukada, Y. Fujii, and K. Ohwada, "Inhomogeneity in ferroelectrics probed by Inelastic Light Scattering", International Workshop on Relaxor Ferroelectrics, Vancouver, Canada, July 2018 [招待講演]
- (4) S. Tsukada, K. Ohwada, H. Ohwa, S. Mori, S. Kojima, N. Yasuda, H. Terauchi, and Y. Akishige, "Inhomogeneity and ferroelectric instability in $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ by changing In/Nb-arrangement", Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, Saint Petersburg, Russia, June 2018 [招待講演]
- (5) S. Tsukada, "Dynamic and static inhomogeneity in Pb-based relaxor ferroelectrics", 2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference, Hiroshima, May 2018 [招待講演]

[その他]

ホームページ等

- (1) 島根大学 塚田研究室 : <http://physics.edu.shimane-u.ac.jp>
- (2) 島根大学教育学部 塚田真也 : <https://www.edu.shimane-u.ac.jp/staff/staff79.html>
- (3) Shinya TSUKADA 個人サイト : <http://physlab.web.fc2.com/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名 : 秋重 幸邦
 ローマ字氏名 : (AKISHIGE, Yukikuni)
 所属研究機関名 : 島根大学
 部局名 : 学内共同利用施設等
 職名 : 理事
 研究者番号 (8 桁) : 30150981

研究分担者氏名 : 藤井 康裕
 ローマ字氏名 : (FUJII, Yasuhiro)
 所属研究機関名 : 立命館大学
 部局名 : 理工学部
 職名 : 助教
 研究者番号 (8 桁) : 50432050

(2) 研究協力者

研究協力者氏名 : 大和田 謙二
 ローマ字氏名 : (OHWADA, Kenji)

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。