

平成22年6月25日現在

研究種目：基盤研究（A）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19206068
 研究課題名（和文） サブミリ波エリプソメトリによる誘電体フォノン解析と計算結晶化学
 研究課題名（英文） Phonon analysis and crystal chemical simulation of dielectrics
 based on sub-millimeter wave ellipsometry
 研究代表者
 鶴見 敬章（TSURUMI TAKAAKI）
 東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
 研究者番号：70188647

研究成果の概要（和文）：

サブミリ波領域での分光エリプソメータを開発し、その基本性能を検証するとともに、チタン酸バリウム(BaTiO_3)単結晶のテラヘルツ領域での複素誘電率を直接測定することに成功した。また、広帯域誘電スペクトルの測定によって、 BaTiO_3 セラミックスのサイズ効果がドメイン構造によって説明できること、 BaTiO_3 系リラクサーの相転移機構が Polar nanoregions (PNRs) の挙動で説明できることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Sub-millimeter wave spectroscopic ellipsometry has been developed to study the size effect of barium titanate and the phase transition behaviors of barium titanate-based relaxors. Ellipsometer is equipment which measures the change of polarizing state of reflected light to determine the complex dielectric permittivity of materials. Accuracy of the ellipsometer developed in this study was verified and the complex permittivity of a barium titanate single crystal was directly determined using it. S for the size effect, the permittivity of barium titanate ceramics increased with decreasing grain size when the grain size was over 1.1 μm , while that decreased when the grain size was below 1 μm . Most of the domains in BaTiO_3 grains had simple lamellar structures, and 90° domain width decreased with decreasing grain size. Based on wide band dielectric spectroscopy, the domain contribution to the permittivity was investigated. In BaTiO_3 ceramics with grain sizes over 1 μm , the dipole and ionic polarizabilities were enhanced by the high domain density. In contrast, for the BaTiO_3 ceramics with grain sizes below 1 μm , these polarizabilities were weakened. As for the phase transition of barium titanate-based relaxors, wideband dielectric spectra from kHz to THz were measured for ceramics of BaTiO_3 (BT), $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ (BST-0.6) and $\text{BaZr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$ (BZT-0.25). The behavior in the dipole polarization near the dielectric maximum temperature (T_m) in BST-0.6 and BZT-0.25 could be explained by the behavior in polar nanoregions (PNRs), while the ferroelectric domains contribute to dipole polarization in BT. Relaxation in BT could be interpreted as successive change in polarization behavior from normal ferroelectrics to relaxor ferroelectric *via* DPT ferroelectrics.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	19,000,000	5,700,000	24,700,000
2008年度	10,200,000	3,060,000	13,260,000
2009年度	7,300,000	2,190,000	9,490,000
年度			
年度			
総計	36,500,000	10,950,000	47,450,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：誘電体, 結晶化学, 格子振動

1. 研究開始当初の背景

固体の誘電率は、界面分極、双極子分極、イオン分極、電子分極で決まる。実用材料として重要なペロブスカイト型誘電体の誘電特性を支配するのは双極子分極とイオン分極である。申請者らは、kHz から GHz までの複素誘電率を測定する方法を開発し、双極子分極の寄与を定量的に評価してきた。この結果とサブミリ波 (THz 帯) 領域での遠赤外線反射スペクトルより得られる格子振動の情報 (イオン分極の寄与) を、ソフトウェア上で融合することで、ペロブスカイト誘電体の超広帯域誘電スペクトルを最近初めて明らかにした。しかし、現手法にはサブミリ波 (THz 帯) 領域での複素誘電率決定において 1 つだけ問題点が残されている。それは、遠赤外線反射率という 1 つの物理量から、誘電率の複素成分という 2 つの物理量を最小 2 乗法により求めている点である。すなわち、これまで得られた結果は解の 1 つではあるが唯一解 (真実) であるか否かは不明である。本研究では、この問題を解決するためサブミリ波分光エリプソメータを開発する。

2. 研究の目的

通常の光学測定では反射率と透過率という 2 つの物理量を測定し、誘電率の複素成分を決定している。しかしながら、ペロブスカイト型誘電体はサブミリ波領域で不透明なため透過率測定は不可能である。このような試料において、複素誘電率を正確に測定する手法は唯一エリプソメトリのみである。

そこで本研究では、(1) サブミリ波分光エリプソメータの開発を開発し、(2) チタン酸バリウムのサイズ効果における GHz 帯での誘電緩和とドメイン構造の関係の解明、および、(3) チタン酸バリウム B 系リラクサーの誘電性の支配要因の解明を、フォノン解析および計算結晶化学を駆使して行うことを目的とする。

3. 研究の方法

(1) ミリ波分光エリプソメータの開発

エリプソメータとは試料表面で偏光が反射するときの、偏光状態の変化を測定する装置である。偏光状態から 2 つのデータ (強度比 ψ , 位相 Δ) が得られるので、可視光領域で複素誘電率 (屈折率) の決定などに多く使われている。そこで THz 光に対応したエリプソメータを開発し、THz 領域で複素誘電率を

決定することを試みた。

本研究で開発したミリ波分光エリプソメータの構成図および写真を図 1 に示す。同装置 (日本分光製 FARIS-1-E) は、同じメーカーの FTIR 測定装置 (FARIS-1) をベースにしている。光源には高圧水銀光源を用いた。干渉計は、ビームスプリッタ、固定鏡、移動鏡よりなる。試料ステージ部に来た光は絞りを通った後、偏光子と平面ミラーと楕円ミラーで構成される入射角可変ユニットに入射する。このユニットは平面鏡の角度を変えることで、光源の位置を動かさずに入射角を変化させることを可能とした。偏光子、検光子の回転、入射角、試料ステージの Z 軸位置調整機構は、ステッピングモーターコントローラーを介してコンピュータで制御した。THz の検出器として TGS (硫酸グリシン単結晶) 検出器と Si (シリコン) ボロメータを装備した。

干渉計の移動を制御しながら検出光の強度を記録し、その結果得られたインターフェログラムをフーリエ変換してスペクトル表示で画面上に出すところまでを自動で行った。偏光子、検光子、入射角可変機構、Z 軸調整機構に接続された各モーターをパルス単位で精密に制御した。このため新たに自動制御用プログラムを開発した。自動測定によって得られるデータは各波数における光の強度であり、エリプソ角度 ψ , Δ を算出するには

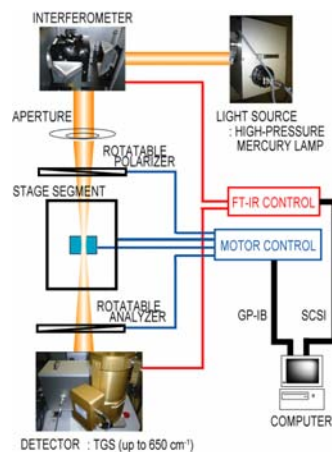


図 1 本研究で開発したミリ波分光エリプソメータの構成図および写真

これを検光子角度に対する検出強度に直してから式 2θ でフーリエ級数展開し、展開後の式の係数を得る必要がある。これらを同時に自動で行うために作成したのが「エリプソ分析ツール」である。このプログラムは強度データ整理から波数ごとのフーリエ級数展開までを一度に行い、エリプソ角度を一度に算出することが可能である。

複素屈折率は測定されたエリプソ角度を異方性 2 層モデルの入射角依存性に対して非線形最小二乗フィッティングすることにより決定する必要がある。これにあたり、入力された複素誘電率の初期値をエリプソ角度に合うよう非線形最小二乗フィッティングするプログラムを Fortran で新規に作成した。また、波長と入射角の異なる非常に多くのデータを効率よくフィッティングするため、Excel を用いてデータの出入力、保持、自動処理を行うマクロを組み込んだインターフェースを作成した。これらが連携することで波長ごとに連続して高速に最小二乗フィッティングを行えるようになった。

(2) チタン酸バリウムのサイズ効果

原料として粒径 100 nm のチタン酸バリウム(BaTiO₃)粉末を使用し、従来法と 2 段階焼結法の 2 種類の方法により BaTiO₃セラミックスを作製した。従来法では、室温から 5°C/min で昇温し、1260~1380°C の様々な温度で 2 時間焼成した。2 段階焼結法では、室温から 10°C/min で昇温し、1320°C で 1 分間保持した後急速降温し、1100~1300°C の様々な温度で 15 時間保持することにより焼結体を得た。また、昇温速度を制御して 2 段階焼結することによって、微細なグレインの BaTiO₃セラミックス作製を試みた。得られた BaTiO₃セラミックスについて、電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いてグレインサイズと 90°ドメインサイズを測定した。誘電特性については、インピーダンスアナライザを用いて、低周波からマイクロ波までの領域で測定した。さらに、FT-IR を用いて遠赤外反射スペクトルを測定し、そのデータを格子振動解析することによって THz 領域における誘電特性も評価した。最終的に得られた広帯域誘電スペクトルから、BaTiO₃セラミックスの誘電特性におけるドメインの効果について説明を試みた。

(3) チタン酸バリウム系リラクサーの相転移挙動

強誘電体であるチタン酸バリウム(BaTiO₃, BT)、散漫相転移型強誘電体であるチタン酸バ

リウムストロンチウム(Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃, BST-0.6) およびリラクサー強誘電体であるチタン酸ジルコン酸バリウム(BaZr_{0.25}Ti_{0.75}O₃, BZT-0.25) の高密度焼結体を作製した。これらの BaTiO₃系強誘電体について、広帯域誘電スペクトル測定によりキュリー温度(T_c)あるいは誘電率極大温度(T_m)付近での分極種(双極子分極, イオン分極, 電子分極)の定量化を試みた。

4. 研究成果

(1) ミリ波分光エリプソメータ

BaTiO₃をはじめとしたほとんどの強誘電体はオン性と共有結合性を併せ持った結晶であり、格子振動と誘電率の関係は以下に示す 4 変数半量子 (Four-Parameter-Semi-Quantum, FPSQ)モデルで表される。

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon(\infty) \prod_{j=1}^N \frac{\omega_{n,LO}^2 - \omega^2 + i\gamma_{j,LO}\omega}{\omega_{n,TO}^2 - \omega^2 + i\gamma_{j,TO}\omega}$$

室温で正方晶をとるペロブスカイト構造の BaTiO₃ の場合、点群は 4mm, C4v に属するので基準振動の規約表現は A₁, B₁, E となる。このうち赤外活性なのは A₁ と E であり、a 軸と b 軸に属する E が 4 つ、c 軸に属する A₁ が 3 つの合計 7 つのフォノンが存在する。

結晶の反射率 R(ω)は複素誘電率 ε*(ω)を用いて以下の式で表される。

$$R(\omega) = \frac{|\sqrt{\varepsilon^*(\omega)} - 1|^2}{|\sqrt{\varepsilon^*(\omega)} + 1|^2}$$

複素誘電率スペクトルは各フォノンの ω_{TO}, ω_{LO} を決めることで得られるので、それを用いて各周波数において反射率を計算することができる。これらの式を用いることで、フォノンパラメータを変化させながら反射率の測定値と計算値を一致させ、複素誘電率スペクトルを得た。

BaTiO₃ の偏光反射率スペクトルを開発したミリ波エリプソメータで測定した。フォノンの数を設定し、それぞれ ω_{TO}, ω_{LO}, γ_{TO}, γ_{LO} の初期値を与えることで、反射率スペクトルと電氣的領域の複素誘電率に対してフォノンパラメータを最適化した。解析プログラムにおいては低周波における複素誘電率も計算に加え、次の式で得られる F(x)を最小化することでフォノンパラメータの最適化を行った。

$$F(\chi_i) = [\varepsilon_{obs}^*(\omega) - \varepsilon_{cal}^*(\omega)]^2 + [R_{obs}(\omega) - R_{cal}(\omega)]^2$$

BaTiO₃ 単結晶の結晶軸ごとのフォノンパラメータの数および初期値は、ラマン分光から測定された既往の結果をもとに定めた。ここから各パラメータに対して最小二乗フィッティングを繰り返すことでフォノンパラメ

ータを最適化した。

測定で得られた反射率スペクトルと解析で得られた反射率スペクトルを比較したものを図2に示す。a,c軸ともに反射率の測定値と計算値がほぼ一致し、最小二乗フィッティングによってフォノンパラメータが最適化できたことが分かる。得られたフォノンパラメータは既往のラマン分光の結果とおおよそ一致し、実際の物質に即した結果であった。

フィッティングから得られた広帯域誘電分散スペクトルを図3に示す。これはエリプソメータを用いて初めて直接測定された結果である。電気的領域の誘電率が非常に高いa軸に対して、c軸の値は非常に低くなる結果となり実測の結果と良く一致している。

以上のように、ミリ波分光エリプソメータを開発し、従来まで用いられていた仮定を使わずに、異方性結晶であるチタン酸バリウムのミリ波(THz)領域での複素誘電率を直接決定することに成功した。

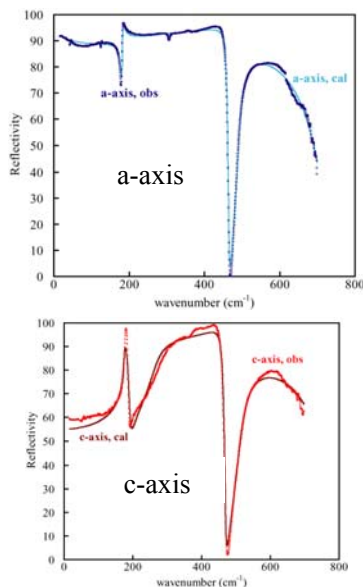


図2 BaTiO₃単結晶のa軸, c軸方向から入射した場合の反射スペクトル

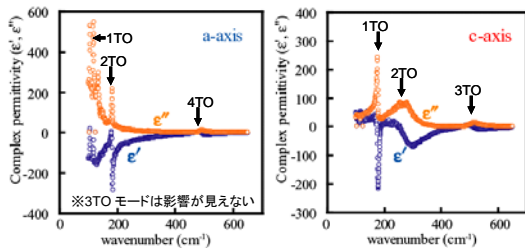


図3 ミリ波分光エリプソメータにより直接測定されたBaTiO₃単結晶の誘電スペクトル

(2) チタン酸バリウムのサイズ効果

従来法と2段階焼結法を利用して、様々な焼成温度・昇温速度で焼成を行なった結果、0.7~13 μm 範囲で粒径の異なる相対密度94%以上のBaTiO₃セラミックスを作製することができた。特に従来法や通常の2段階焼結法では1 μm 以下の高密度のBaTiO₃セラミックスを得ることは難しかったが、2段階焼結法における第1段階目の昇温速度を最適化することによって、1 μm 以下の高密度セラミックスの作製が可能となった。このようにして得られたBaTiO₃セラミックスの誘電特性を測定した結果、低周波(1 kHz)では図4のような誘電率のグレインサイズ依存性が得られた。粒径1 μm 付近に誘電率の極大が存在し、比誘電率の極大値は8,000という非常に大きな値であることが明らかとなった。次に作製試料のドメイン構造の観察をFE-SEMを用いて行なった。図5に示すように90°ドメイン構造が明瞭に観察でき、ドメインサイズは粒径の減少に伴い減少することがわかった。

続いてドメイン構造が誘電率にどのように影響しているのかを明らかにするために、広帯域誘電スペクトルを測定し、分極機構について検討を行なった。その一例として粒径1.4 μm の試料についての結果を図6に示す。この試料では10 kHzの比誘電率は7,200であるが、このうち2,800はイオン分極によるもので、残りの4,400はドメイン壁の振動に由来する双極子分極によるものである。同様に他の試料についてもイオン分極、双極子分極による誘電率を求め、それぞれについて粒

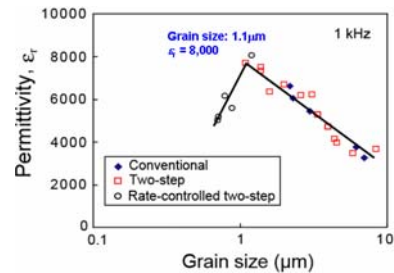


図4 BaTiO₃セラミックスの誘電率の粒径依存性

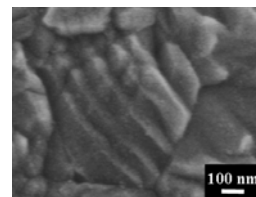


図5 BaTiO₃セラミックスにおける90°ドメイン構造(粒径1.4 μm)

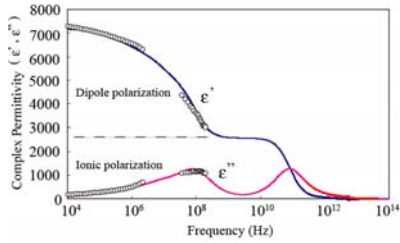


図 6 BaTiO₃セラミックスの広帯域誘電スペクトル (粒径 1.4 μm)

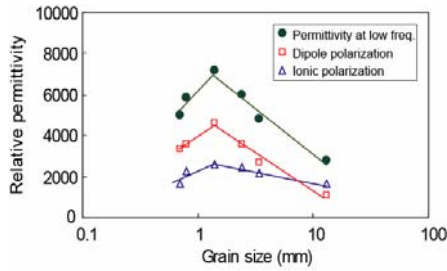


図 7 BaTiO₃セラミックスにおけるイオン分極, 双極子分極による誘電率の粒径依存性

径依存性を示したものが図 7 である。まず、粒径 1 μm 以上では、粒径の減少に伴い双極子分極, イオン分極がともに増大していることがわかる。双極子分極が増加したのは、電界によって振動する 90°ドメイン壁の密度が増加したことに由来する。また、イオン分極が増加したのは、90°ドメイン壁付近に存在する格子の歪んだ領域 (この領域は大きなイオン分極を有すると考えられる) の密度が増加したためだと理解できる。すなわち、粒径減少に伴う誘電率の増加は、ドメイン構造により説明ができることが明らかになった。一方、粒径 1 μm 以下では、粒径の減少に伴い双極子分極, イオン分極がともに減少した。両分極が減少する理由については未だ明らかではないが、グレインサイズが非常に小さいため、粒界付近の歪の影響によりドメイン壁の振動が阻害され双極子分極が減少すること、ドメイン壁付近の歪が変化しイオン分極が変化することなどが推測された。

(3) チタン酸バリウム系リラクサーの相転移挙動

BT, BST-0.6 および BZT-0.25 について様々な温度で広帯域誘電スペクトルを測定し、 T_c あるいは T_m 付近における双極子分極由来の誘電率(ϵ_{dipole})およびイオン分極由来の誘電率(ϵ_{ionic})を決定した。その結果を図 8(a)-(c)に示した。イオン分極については、強誘電体である BT と散漫相転移型強誘電体である BST-0.6 は、ともに T_c, T_m で ϵ_{ionic} が極大を示した。フォノン解析により、BT と BST-0.6 にお

いては T_c, T_m においてソフトモードの振動周波数が極小になっていることも確認された。一方、BZT-0.25 は T_m で ϵ_{ionic} は極大とならず、その極大温度は T_m よりも高温側に見られた。また双極子分極については、BT においては T_c で ϵ_{dipole} が極大を持ち、 T_c 以下でほぼ一定となったのに対し、BST-0.6 および BZT-0.25 は温度低下に伴い ϵ_{ionic} の極大温度を超えて ϵ_{dipole} は増大した。さらに BST-0.6 と BZT-0.25 を比較すると、 T_m 付近での ϵ_{dipole} の大きさは BZT-0.25 が BST-0.6 よりも遥かに大きいことが分かった。

強誘電体である BT および散漫相転移型強誘電体の BST-0.6 において、 T_c あるいは T_m で ϵ_{ionic} が極大となったのは、ソフトモードの凍結で生じる強誘電性相転移によるものと考えられる。リラクサー強誘電体である BZT-0.25 は T_m では相転移を起こさず、 T_m 付近におけるイオン分極の誘電率への寄与は小さいことがわかる。また、BT において、 T_c 以下で ϵ_{dipole} がほぼ一定となったのは、 T_c において強誘電性ドメインが形成され、この強誘電性ドメインが双極子分極を与えていることを示唆している(図 9)。一方、BST-0.6 および BZT-0.25 において温度低下に伴い ϵ_{ionic} の極大温度の前後で単調に ϵ_{dipole} は増大したのは、高温の常誘電相で生成したナノ自発分極領域(Polar nanoregions, PNRs)が温度低下に伴い、 ϵ_{ionic} の極大温度を挟んでその体積分率が単調増大していることを示唆している。つまり散漫相転移型強誘電体もリラクサ

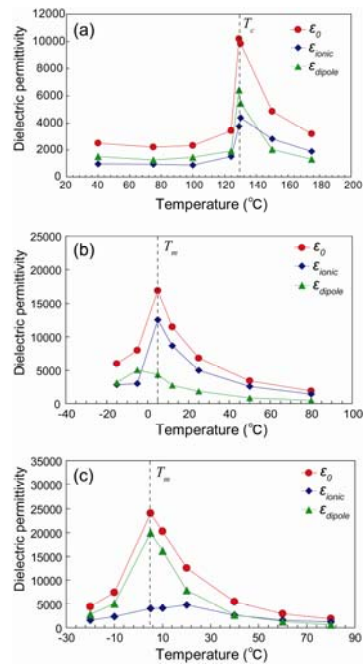


図 8 (a)BT, (b)BST-0.6 および(c)BZT-0.25 における ϵ_{dipole} , ϵ_{ionic} および ϵ_0 の温度変化

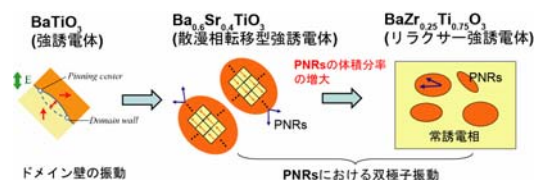


図9 BT, BST-0.6 および BZT-0.25 における双極子分極の機構

一強誘電体においても双極子分極の挙動は PNRs の体積分率が增大する過程で解釈をすることができる。また BST-0.6 と BZT-0.25 を比べると T_m 付近では BZT-0.25 の方が ϵ_{dipole} が大きいことから、 T_m 付近では BZT-0.25 が BST-0.6 よりも PNRs の体積分率が大きいことが推察される(図9)。

強誘電体である BT と散漫相転移型強誘電体である BST-0.6 は、相転移温度付近でのイオン分極の挙動は類似し、BST-0.6 とリラクサー強誘電体である BZT-0.25 は T_m 付近で双極子分極の挙動は類似していた。つまり、強誘電体のリラクサー化は、散漫相転移型強誘電体を経由した、強誘電体からリラクサー強誘電体への連続的な双極子分極とイオン分極の挙動の変化で解釈が可能であることが明らかとなった。

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4件)

① T. Hoshina, K. Takizawa, J. Li, T. Kasama, H. Kakemoto, and T. Tsurumi, Domain Size Effect of Dielectric Properties of Barium Titanate Ceramics, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.47, pp.7607-7611, 2008 査読有

② T. Hoshina, S. Wada, Y. Kuroiwa and T. Tsurumi, Composite Structure and Size Effect of Barium Titanate Nanoparticles, Appl. Phys. Lett., Vol.93, pp192914, 2008 査読有

③ E. Li, H. Kakemoto, T. Hoshina and T. Tsurumi, A Shear-Mode Ultrasonic Motor Using Potassium Sodium Niobate-Based Ceramics with High Mechanical Quality Factor, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 47, pp.7702-7706, 2008 査読有

④ R. Suzuki, S. Uraki, E. Li, T. Hoshina and T. Tsurumi, Influence of Bi-perovskites on the Piezoelectric Properties of the $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ -based Lead Free Ceramics, J. Ceram. Soc. Jpn., Vol.116, pp.1199-1203, 2008 査読有

[学会発表] (計6件)

① 鶴見敬章, Size Effect and Domain Contribution in Barium Titanate, IMAPS/ACerS 5th CICMT, 2009年4月20日, The Curtis Hotel, Denver

② 鶴見敬章, Dispersion and Mechanism of Diffuse Phase Transition in BST Ceramics, PacRim8, 2009年5月31日, Hyatt Regency Vancouver

③ 保科拓也, Dielectric and Piezoelectric Properties of Fine-grained Barium Titanate Ceramics, PacRim8, 2009年5月31日, Hyatt Regency Vancouver

④ 鶴見敬章, Material Properties Related with Polarization Mechanisms in Perovskite Ferroelectrics, IMF-ISAF-2009, 2009年8月23日, Shaanxi Zhangbagou Guesthouse

⑤ 鶴見敬章, 超広帯域誘電スペクトルによる誘電体研究, 日本セラミックス協会 第22回秋季シンポジウム, 2009年9月16日, 愛媛大学

⑥ 鶴見敬章, Interfacial Polarization Enhanced in Dielectric/Conductive Hybrid Artificial Superlattices, 14th US-Japan Seminar, 2009年10月11日, The Resort at the Mountain, Oregon

[図書] (計1件)

① T. Tsurumi and T. Harigai, Woodhead Pub., Cambridge, Handbook of advanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials, Chapter 32., 2009, 35頁

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鶴見 敬章 (TSURUMI TAKAAKI)
東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 70188647

(2) 研究分担者

武田 博明 (TAKEDA HIROAKI)
東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号: 00324971

(3) 連携研究者

保科 拓也 (HOSHINA TAKUYA)
東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号: 80509399