

平成29年3月21日

報道関係者各位

国立大学法人 筑波大学

国立大学法人 島根大学

巨大圧電効果を発現するナノサイズ局所的運動の解明に成功 ～高い振動数領域における分光法を用いた評価手法～

研究成果のポイント

1. 超高感度で超音波を検出することの可能な巨大な圧電効果^{※1}を示す材料であるリラクサー強誘電体^{※2} $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMNT)について、巨大圧電効果の鍵となるナノサイズ極性領域^{※3}を角度分解偏光ラマン分光法[1]^{※4}と広帯域ブリルアン散乱法[2]^{※5}により調べ、ナノサイズ極性領域の運動について新しい知見を得ました。
2. ブリルアンスペクトルの偏光散乱と偏光解消散乱のセントラルピーク[3]^{※6}の温度依存性の測定より、ナノサイズ極性領域の局所的な分極揺らぎの存在とその緩和時間の発散が、強誘電性の発現に重要であることがわかりました。
3. 広帯域ブリルアン散乱法と角度分解偏光ラマン分光法を利用したナノサイズ極性領域の検出手法は、結晶だけではなくセラミクスやナノ粒子にも適用できる可能性があり、今後の強誘電体材料における優れた機能性発現への指針となるナノサイズの局所構造の評価に役立つことが期待されます。

国立大学法人筑波大学 数理物質系 小島 誠治教授らは、国立大学法人島根大学教育学部 塚田 真也講師との共同研究により、巨大圧電効果を示す強誘電体結晶である $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMNT)について、その鍵となるナノサイズ極性領域についての検討を行いました。光散乱スペクトルにおけるセントラルピークの温度依存性、偏光角度依存性、電場依存性を調べることで、PMNTのナノサイズ極性領域の存在やその構造についての新しい知見を得ました。

PMNTをはじめとする、巨大圧電効果を示す強誘電体では、以前からその優れた機能性の発現にはナノサイズ極性領域が必要と言われており、すでに多くの研究があります。しかし、ナノサイズで温度変化するナノサイズ極性領域の構造や局所的な分極やその役割についてはよくわかっていませんでした。本研究で用いたブリルアン散乱、ラマン分光は結晶だけではなくセラミクス材料やナノ粒子にも適用できるので、今後の圧電材料における優れた機能性発現への指針となるナノサイズ局所構造の評価に役立つことが期待されます。

本研究の成果は、ネイチャー・パブリッシング・グループの「Scientific Reports」誌に2017年3月16日付で公開されました。

研究の背景

非破壊の超音波診断は医療から機械、材料分野等まで広く使われています。そこで超音波の発信・受信に使われるのが、圧電効果を利用した超音波トランスデューサー（検出器）です。強誘電体は温度の上昇により、自発分極を持つ強誘電相から自発分極を持たない常誘電相に相転移します。圧電効果、電気光学効果など多岐にわたる応用があり、より優れた機能性を持つ強誘電体の探索が続けられています。中でもリラクサー強誘電体では、ナノサイズ極性領域と呼ばれる局所構造の存在が、巨大な電場応答において重要な役割を担っていることがわかっています。しかし、その具体的な構造や機能はよくわかっていませんでした。

一方、時間とともに揺らぎ、温度で顕著に変化するナノサイズ構造を調べる分析手法はまだ確立されていません。本研究ではギガヘルツ帯からテラヘルツ帯に及ぶ非常に高い振動数領域の分光を行うということにより、この問題を解決しました。ナノサイズの局所構造の対称性については、テラヘルツ帯のラマンスペクトルの角度依存性の測定から新しい知見が得られます。また、ナノサイズの構造の時間的な分極の揺らぎについては、ギガヘルツ帯の広帯域ブリルアン散乱分光によりセントラルピークを調べるのが有効であることが示されました。

研究内容と成果

代表的なリラクサー強誘電体である $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ (PMNT)は、巨大な圧電効果や巨大誘電率が注目されています。これまでのPMNTの研究はランダム場^{注7}の強い組成で研究されてきましたが、本研究ではランダム場の弱い理想結晶に近い組成において、弱いランダム場によるナノサイズ極性領域を調べることによって、より正確な情報を得ることを目指しました。まず、PMNTの単結晶試料について、図1の右側のイラストで示したテラヘルツ帯のラマンスペクトルの角度依存性の実験により、 50cm^{-1} (1.5THz)付近にあるナノサイズ極性領域に固有の振動モードについて、図2左右側に示す顕著な角度依存性を見出しました。また、ラマンスペクトルの入射光の偏光角度依存性の実験により、ナノサイズの局所構造の対称性は、ランダム場の強いPMNT単結晶では三方晶系の対称性であることに対して、ランダム場の弱いPMNT単結晶の場合は正方晶系の対称性であることを明らかにしました。さらに図3に示すようにブリルアン散乱法(図1左)で測定したギガヘルツ帯の偏光、並びに偏光解消散乱のセントラルピークスペクトルの温度依存性を測定し、ナノサイズ極性領域の局所分極ゆらぎの緩和時間の温度依存性を決めました。これらの結果より、図4に示すように、PMNTのセントラルピークでは、分極揺らぎの横緩和により偏光解消散乱が、緩和により偏光散乱がそれぞれ起こり、強誘電体相転移については前者が重要であることが初めてわかりました。

今後の展開

リラクサー強誘電体は、その巨大圧電効果や巨大誘電率などにより有望な機能性材料として期待されており、他の元素の添加によるナノサイズ極性領域の制御も検討されています。本研究の手法は、リラクサー強誘電体材料の改良とともに、巨大外場応答を示す幅広い機能性誘電体材料開発のさらなる進展に寄与すると思われます。またこの手法は、結晶だけではなくセラミクスやナノ粒子など広く適用できるので、今後の誘電体材料における優れた機能性発現の指針となるナノサイズ局所構造の評価に役立つことが期待されます。

参考図

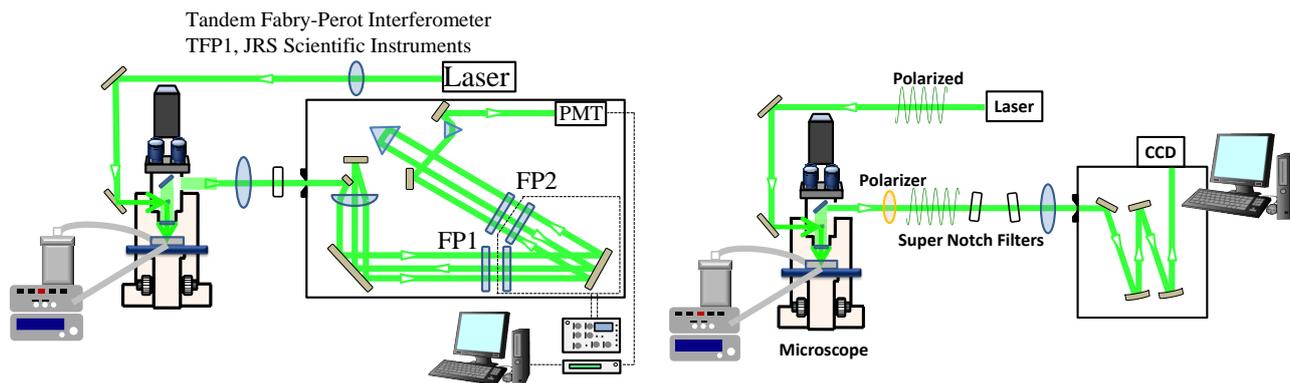


図 1. 本研究で用いたナノサイズ領域の検出装置。左：広帯域ブリルアン散乱法（筑波大）。右：角度分解偏光ラマン散乱分光法（島根大）。波長板や偏光子がついている特別な顕微鏡に試料を置いて光を照射する。そこから光散乱を左では干渉計（FP）、右では分光器を使って測る。

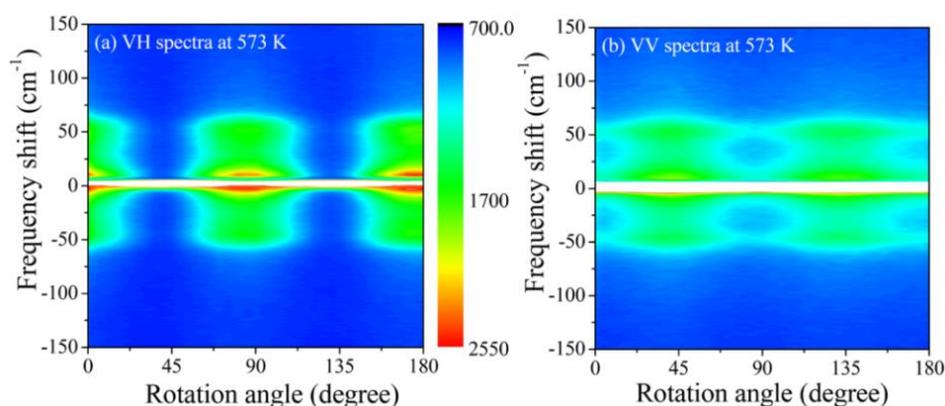


図 2. 左：偏光解消ラマン散乱 VH のスペクトル強度の角度依存性。右：偏光ラマン散乱 VV のスペクトル強度の角度依存性。光散乱の強度を色で表しており、振動数シフト(縦軸)・入射光の偏光角度(横軸)によって光の強さが変わることがこの図からわかる。この図を解析することで、結晶の構造や運動の情報が得られる。

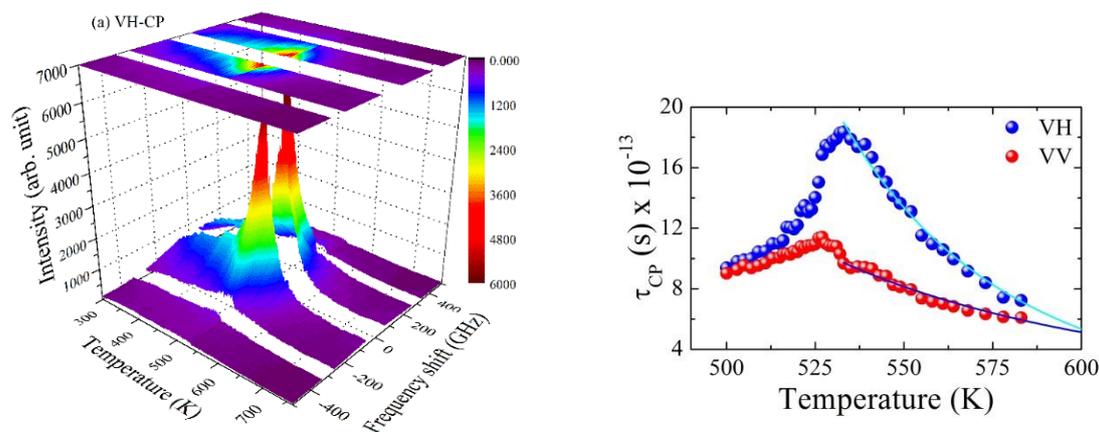


図 3. 左：偏光解消散乱スペクトル VH におけるセントラルピーク CP の温度依存性。右：偏光解消散乱 VH のセントラルピーク CP から決めた緩和時間(青丸)と偏光散乱 VV のセントラルピーク CP から決めた緩和時間(赤丸)の温度依存性。VH における CP の顕著な温度依存性が強誘電性に重要であることが、この図からわかる。

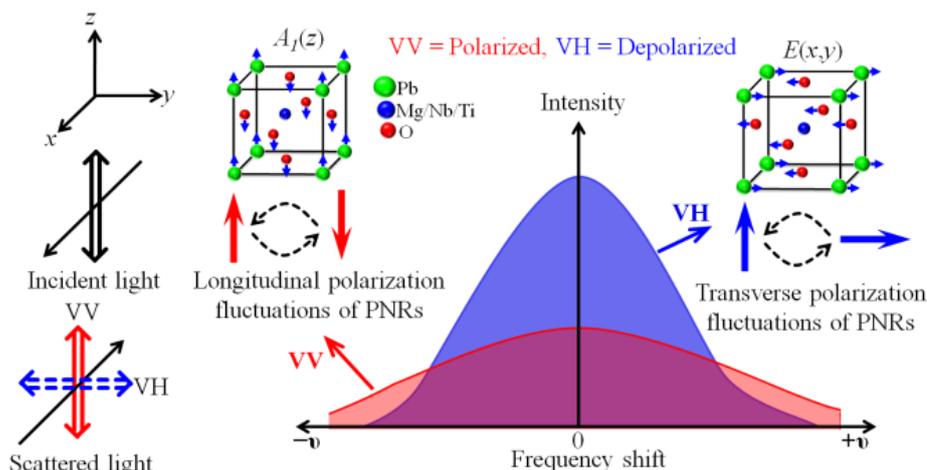


図 4. セントラルピークの説明図。偏光解消散乱 VH がナノサイズ極性領域の分極揺らぎの横緩和、偏光散乱 VV が縦緩和により起こる。

用語解説

- 注1) **圧電効果**(Piezoelectric effect):物質に電場を印可することにより変形が起こる現象、並びにその逆現象。超音波診断における超音波の発振・受信、ライターやガスレンジの圧電着火など様々な応用がある。
- 注2) **リラクサー強誘電体**(relaxor ferroelectrics):自発的に電气的分極を持ち、かつ外部電場でその分極方向が反転する物質を強誘電体と呼ぶ。そのうち、リラクサーと呼ばれる強誘電体には、ナノサイズ極性領域が存在し、圧電効果が大きいなどの特徴がある。
- 注3) **ナノサイズ極性領域**(polar nanoregion, PNR):常誘電相では、外からの電場印可なしでは自発的に巨視的な電气的分極を持つことはない。しかし、ナノサイズの領域では局所的に分極を持つことがあり、ナノサイズ極性領域と呼ばれている。強誘電体の巨大電場応答に関連して注目されている。
- 注4) **ラマン散乱分光法**(Raman Scattering Spectroscopy):インドの科学者 C.V. Raman が 1928 年に見出したテラヘルツ帯の振動分光法。物質に単色光を入射して光学振動の特性振動数を調べる。
- 注5) **ブリルアン散乱分光法**(Brillouin scattering Spectroscopy):フランスの科学者 L. N. Brillouin が 1923 年に見出した音響振動による光の非弾性散乱を用いたギガヘルツ帯の振動分光法。
- 注6) **セントラルピーク**(Central Peak, CP):振動分光スペクトルにおけるシフトゼロ付近に現れる準弾性散乱で、リラクサー強誘電体では電气的分極の揺らぎにより起こる。
- 注7) **ランダム場**(Random Field):ナノサイズ極性領域の発生の芽となる結晶構造の乱れ。

参考文献

1. S. Kojima, Jpn. J. Appl. Phys. **49**, 07HA01 (2010).
2. Md. M. Rahaman, T. Imai, T. Sakamoto, S. Tsukada, and S. Kojima, Scientific Reports, **6**:23898 (2016).
3. F. Jiang and S. Kojima, Phys. Rev. B **62**, 8572 (2000).

掲載論文

- 【題名】 Role of polar nanoregions with weak random fields in Pb-based perovskite ferroelectrics (弱いランダム場を持つ鉛系ペロフスカイト強誘電体のナノ極性領域)
- 【著者名】 Md. A. Helal, Md. Aftabuzzaman, Shinya Tsukada (塚田 真也), Seiji Kojima (小島 誠治)
- 【掲載誌】 Scientific Reports

問合わせ先

小島 誠治(こじま せいじ)
筑波大学 数理物質系 教授

塚田 真也(つかだ しんや)
島根大学 教育学部 講師