

無鉛機能性誘電体の巨大電気光学効果のメカニズム解明に迫る
～タンタル酸ニオブ酸カリウム(KTN)結晶のナノサイズ極性領域検出に成功～

研究成果のポイント

1. リチウム添加 $K(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3$ (KTN) 結晶について、巨大電気光学効果^{注1} 発現の鍵となるナノサイズ極性領域^{注2} をラマン分光法^{注3} により調べました。
2. ラマンスペクトルの温度依存性、偏光角度依存性、電場依存性の解析より、KTN 結晶のラマンスペクトルにおけるファノ共鳴^{注4} は連続準位を持つナノサイズ極性領域と離散準位の光学振動モードの相互作用により起こることがわかり、ファノ共鳴を利用してナノサイズ極性領域を検出できることが明らかとなりました。
3. この検出手法は、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ため、無鉛系誘電体材料におけ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。

国立大学法人筑波大学 数理物質系 小島 誠治教授、大学院生MD Rahamanは、日本電信電話株式会社 今井 欽之氏、阪本 匡氏、島根大学 塚田 真也講師との共同研究により、強誘電体結晶^{注5} であるリチウムを添加した $K(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3$ (KTN) について、その巨大電気光学効果の発現メカニズムの解明に取り組みました。ラマン分光スペクトルの温度依存性、偏光角度依存性、電場依存性を調べることで、KTNの連続準位を持つナノサイズ極性領域と離散準位の光学振動モードとの相互作用によりファノ共鳴が起っていることを解明し、ファノ共鳴の観測からナノサイズ極性領域を検出する手法を確立しました。

実用化されている鉛系ペロフスカイト構造誘電体では、その優れた機能性の発現に必要なナノ極性領域は鉛イオンの変位量が大きいために観測しやすく、すでに多くの研究があります。しかし、環境に優しい無鉛系誘電体では鉛のように大きく変位するイオンはなく、ナノ極性領域はよくわかっていません。本研究で用いた手法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、無鉛系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局所構造の評価に役立つことが期待されます。

本研究成果は、ネイチャー・パブリッシング・グループの「Scientific Report」誌に、2016年4月6日付で公開されます。

研究の背景

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、圧電効果、電気光学効果など多岐にわたる性質を発現することから、コンデンサー、センサー素子、メモリなどの用途に使われる材料です。その多くは有害な鉛を含む酸化物で、巨大な電場応答を示します。そのメカニズムにおいては、ナノ極性領域と呼ばれる局所構造の存在が重要な役割を担っていることがわかっています。鉛系誘電体では、鉛イオンの変位量が大きいために局所構造が観測しやすく、それを調べる手法も確立しています。一方、誘電体材料については、環境問題に配慮した無鉛化が急務となっており、代表的な無鉛材料の $K(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3$ (KTN) は、圧電効果とともに最近ではその巨大な電気光学効果や非線形光学効果が注目されています。しかし、このような無鉛系誘電体では大きく変位する鉛イオンが存在しないため、外部電場に対する巨大応答に関連するナノサイズの極性領域はよくわかっていませんでした。

研究内容と成果

今回調べたKTNは、室温より少し低温で誘電率が最大となる強誘電相転移を示し、室温の常誘電相において電気光学定数が非常に大きくなるという特性を持っています。本研究では、リチウムを添加したKTNの単結晶試料について、ラマンスペクトルの温度依存性の実験により、 200cm^{-1} 付近にある光学振動である TO_2 モードとファノ共鳴について強誘電相転移に伴う顕著な温度変化を見出しました(図1)。また、ラマンスペクトルの角度依存性の実験により、図2に示す偏光角度依存性を初めて明らかにし、ナノ極性領域の三方晶系の対称性を明らかにしました。さらに図3に示すように結晶に外部電場を印可した状態でのラマンスペクトルの電場依存性を測定し、ナノ極性領域の局所分極の配向性を明らかにしました。これらの結果から、図4に示すように、KTNのラマンスペクトルにおけるファノ共鳴は、連続準位を持つナノサイズ極性領域と離散準位のスレーターモードとよばれる光学振動の相互作用により起こることが初めてわかりました。この結果は、ファノ共鳴の観測によりナノサイズ極性領域が検出できることを示しています。

今後の展開

KTNはタンタルとニオブの組成比を変えることにより、強誘電相と常誘電相とが転移する温度(キュリー温度)を極低温から摂氏400度の高温までの広い温度範囲で制御することができる優れた強誘電体材料です。巨大電気光学効果や非線形光学効果などにより有望な機能性材料として期待されており、特性をさらに向上させるためにリチウム以外の添加も検討されています。本研究の手法は、KTN系の誘電体材料の改良とともに、広く無鉛系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、今後の無鉛系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

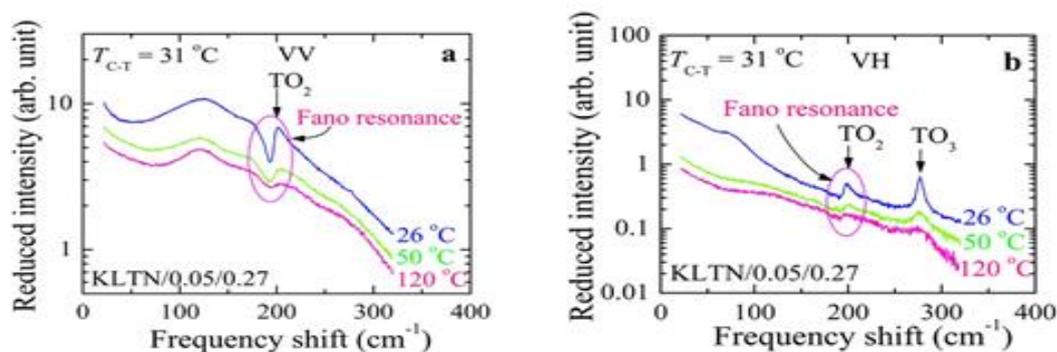


図 1. ラマンスペクトルにおける散乱強度の周波数シフト依存性。 200cm^{-1} 付近のファノ共鳴の波形が顕著な温度依存性を示している。 31°C の相転移温度を境に大きな温度依存性を示す。

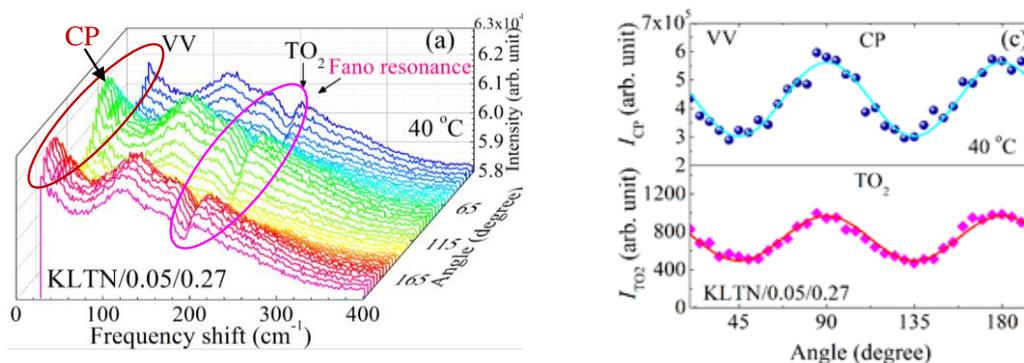


図 2. 左:ラマンスペクトルの偏光角度依存性。 右:左図の各ピークのラマンピークの偏光角度依存性。この角度変化の解析からピークに対応する振動モードの対称性を決めることができる。

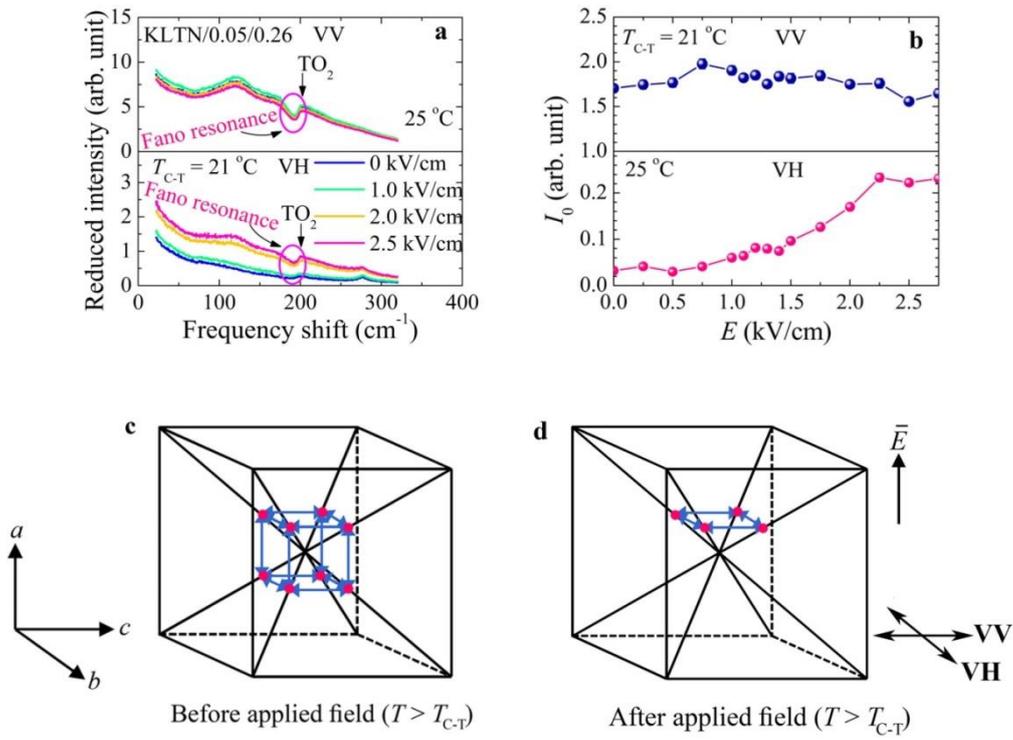


図 3. 上: 結晶に外部から電場を印可した時のラマンスペクトルの電場依存性の測定結果で、 200cm^{-1} 付近のファノ共鳴が顕著に変化している。下: 外部電場がない場合(c)と印可した場合(d)のナノ極性領域内の分極方向の変化。

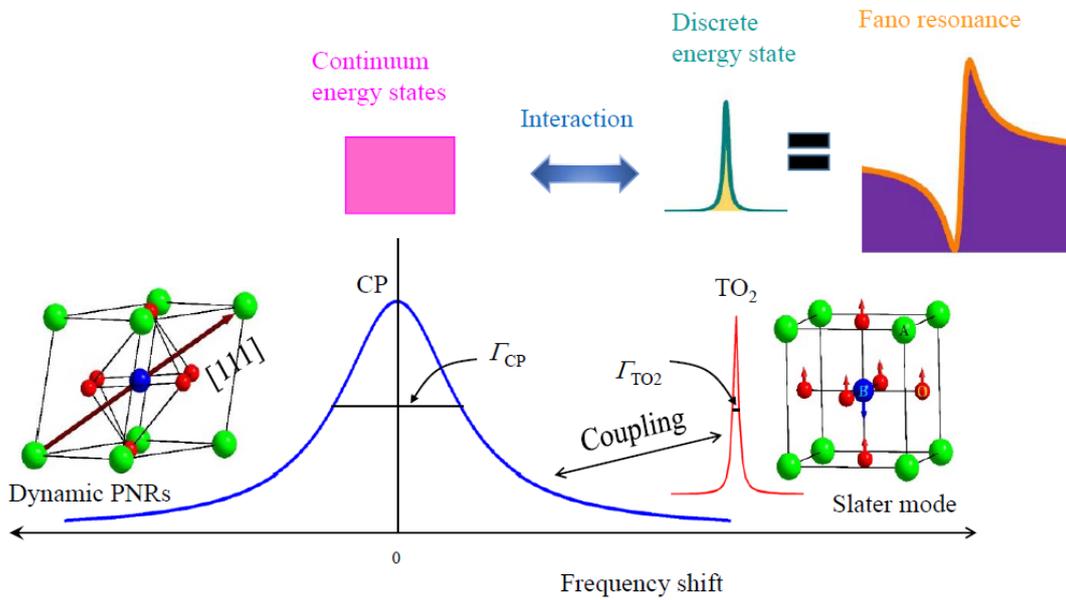


図 4. KTN のラマンスペクトルにおけるファノ共鳴の説明図。連続準位を持つナノサイズ極性領域における分極方向 (左側の結晶格子) と離散準位の光学モード TO_2 (右側の結晶格子) との相互作用によりファノ共鳴が起こる。

用語解説

- 注1) **電気光学効果**(Electro-optic effect): 結晶に電場を印可するときにその屈折率が変化する現象。レーザー光の光変調、光偏向など様々な応用がある。KTNには従来の結晶にはない巨大な電場応答がある。
- 注2) **ナノサイズ極性領域**(polar nanoregion): 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3) **ラマン分光**(Raman Spectroscopy): インドの科学者 C.V. Raman が 1928 年に見出した分光法。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分光法であり、非破壊・非接触の測定である。化学結合の種類や結晶化の程度、結晶格子の歪みなどがわかる。
- 注4) **ファノ共鳴**(Fano resonance): 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。ファノ効果(Fano effect)とも呼ばれる。
- 注5) **強誘電体**(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。

参考文献

1. R. Ohta, J. Zushi, T. Ariizumi, and S. Kojima, Appl. Phys. Lett. **98**, 092909 (2011).
2. T. Imai, S. Toyoda, J. Miyazu, J. Kobayashi, and S. Kojima, Applied Physics Express **7**, 071501 (2014).

掲載論文

- 【題名】 Fano resonance of Li-doped $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ single crystals studied by Raman scattering
(和訳) ラマン分光によって解明されたリチウム添加 $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ 単結晶のファノ共鳴
- 【著者名】 MD Rahaman, Tadayuki Imai(今井 欽之), Tadashi Sakamoto(阪本 匡), Shinya Tsukada(塚田 真也), Seiji Kojima(小島 誠治)
- 【掲載誌】 Scientific Report

問い合わせ先

小島 誠治(こじま せいじ)
筑波大学 数理物質系 教授