

無容器法による新材料 BaTi₂O₅ ガラスのラマン散乱

東京工業大学 応用セラミックス研究所 谷口博基、伊藤満

宇宙航空研究開発機構(JAXA) 余野建定、荒井康智

北海道大学 電子科学研究所 八木駿郎

Raman Scattering Study of Vitreous BaTi₂O₅ Fabricated by Containerless Method

Hiroki Taniguchi and Mitsuru Itoh

Tokyo Institute of Technology, Materials and Structures laboratory, Yokohama 226-8503

E-Mail: mmb@msl.titech.ac.jp

Jianding Yu and Arai Yasutomo

Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA) ISS Science Project Office, Tsukuba 305-8505

Toshirou Yagi

Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University, Sapporo 060-0812

Abstract: Vitreous BaTi₂O₅ (BTO-glass) fabricated by a containerless method shows gigantic dielectric anomaly, $\epsilon' \sim 10^7$, in the crystallization at around 1000 K. The BTO-glass is studied by Raman scattering method in order to reveal an origin of the dielectric anomaly. A gradual and obvious change of Raman spectrum from broad peaks to established sharp peaks is observed in the crystallization process. The mixed-state of microcrystal and glass is concluded to be the origin of the gigantic dielectric anomaly.

Key words: BaTi₂O₅, amorphous, crystallization, Raman scattering

INTRODUCTION

最近、無容器法を用いて強誘電体 BaTi₂O₅ を母材料としたバルクガラス(BTO-glass)が合成された。これはネットワーク形成物質を添加せずに合成された強誘電体バルクガラスとして初めての例である¹⁾。

1970年代から1980年代にかけて、LiNbO₃やPbTiO₃等の強誘電体をアモルファス化することで、新規アモルファス材料を開発するという試みが盛んに行なわれた²⁻⁴⁾。これらのアモルファス化強誘電体は、結晶化過程において大きな誘電異常を示すことが知られている。その起源としては、ガラスマトリクス中に散在する微小な分極ユニットが、結晶化過程において母構造がソフトになることによって外場に応答するようになることに起因すると考えられている²⁾。一方、アモルファス化強誘電体は、アニール温度を変化させることで結晶化後の微結晶のサイズを20nm程度までに制御できることから、強誘電体ナノ結晶作製技術への応用も期待されている。最近では、Fe-RAM用材料として着目されているBi₄Ti₃O₁₂の結晶化過程については詳細な研究が行なわれている⁵⁻⁸⁾。しかしながら、現在までのアモルファス化強誘電体は、ローラー急冷法による薄膜試料に限られており、基礎研究及び工業的な応用の両側面において非常に限定されたものであった。それに対して無容器法作製によるバルクBTO-glassは、容器接触による汚濁の無い高品質なアモルファス化強誘電体バルク試料として、アモル

ファス化強誘電体の本質的な物性を明らかにする上で極めて興味深い材料であり、またその易加工性から高い応用的汎用性も期待される。

Yu等による誘電測定の結果では、BTO-glassは1000K近傍での結晶化過程において $\epsilon' \sim 10^7$ にも及ぶ巨大な誘電異常を示すことが報告されている¹⁾。この値は、過去に報告されたアモルファス化強誘電体薄膜における値と比べても、極めて巨大な値である。また高エネルギーX線回折の結果から、BTO-glassが構造中に歪んだTiO₆八面体構造を有することが示されており、最近同じく無容器法によって作製されたMg₂SiO₄ガラス同様、非常に特殊なガラス構造を持つと考えられている⁹⁾。

本研究では、ラマン散乱実験によってBTO-glassの結晶化のダイナミクスをラマンスペクトルの変化として観測し、結晶化過程における巨大誘電異常の起源をスペクトロスコピックな観点から明らかにする。

EXPERIMENTAL

BTO-glass試料は、ガス浮遊炉を用いて作製した球状試料を直径2mmのタブレット状に成形し、両面を光学研磨したものをを用いた。また、ラマン散乱の実験は、入射光として波長514.5nmのAr⁺レーザーを顕微鏡でスポットサイズ1 μ mまで絞って使用した。この時、レーザー照射による局所的な温度上昇を極力抑える為に、サンプル直前のレーザー強度2mWで測定を行なった。散乱配置は後方散乱で、

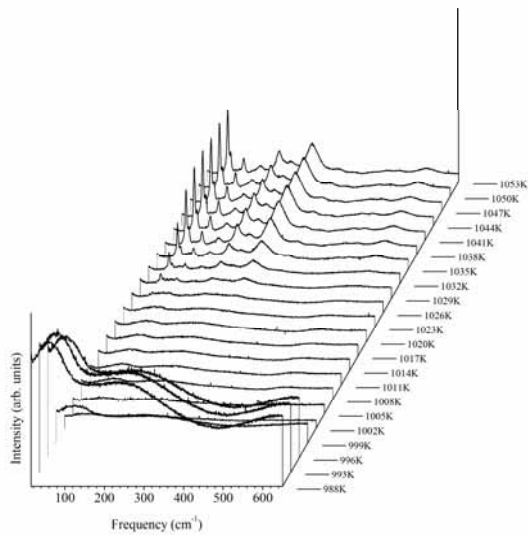


Fig. 1: Temperature dependence of the Raman spectra observed in the temperature range from 988 K to 1053 K.

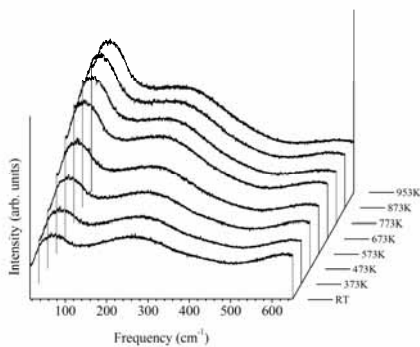


Fig. 2: Temperature dependence of the Raman spectra observed in the temperature range from room temperature to 953 K.

収集した散乱光は Jovin-Yvon 社製の T64000 triple monochromator を用いて分光した。分光された散乱光は液体窒素冷却 CCD カメラを用いて観測した。サンプルの温度は LINKAM 社製の顕微鏡用加熱ユニットを用いて室温から 1300 K の温度範囲において ± 1 K の精度で制御した。

RESULT AND DISCUSSION

Fig. 1 は BTO-glass の結晶化過程におけるラマンスペクトルの変化を示したものである。図に見られるように、結晶化温度以下のラマンスペクトルはアモルファス構造を有する物質に特有のブロードな

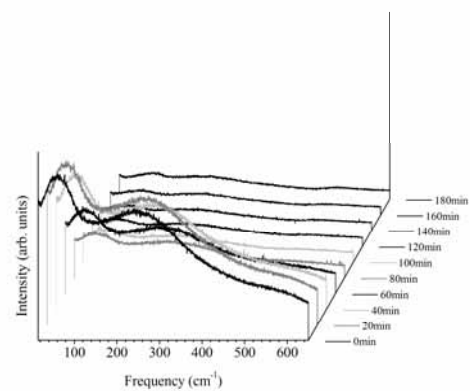


Fig. 3: Change of the Raman spectra with annealing time observed at 1000 K.

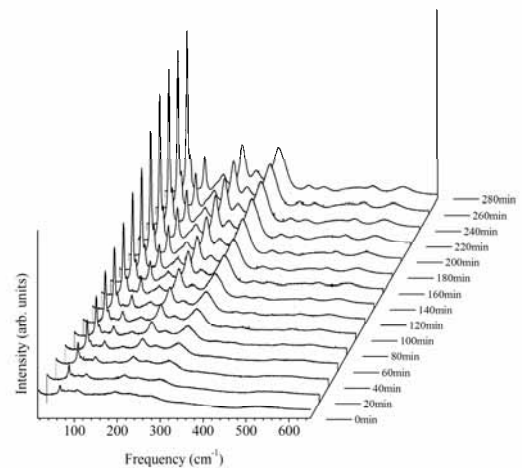


Fig. 4: Change of the Raman spectra with annealing time observed at 1020 K.

スペクトルを示す。試料が結晶化温度に達するとスペクトル強度は急激に減少し、その後、約 1000 K から 1020 K にかけてスペクトルに変化が無い状態が持続する。後に示すが、ここではスペクトル構造自体も変化している。さらに温度を上げると、約 1025 K からスペクトル中にシャープなピーク成分が出現し、昇温とともに急速に成長する。最終的に、結晶相で観測されるシャープなフォノンピークを示すスペクトル構造となる。ここで観測された段階的なスペクトルの変化は、BTO-glass の結晶化が逐次的な構造変化を伴って起こることを示している。Fig. 2 は室温から結晶化温度近傍までの温度領域におけるスペクトルの変化を示したものである。この温度領域では、温度上昇とともにブロー

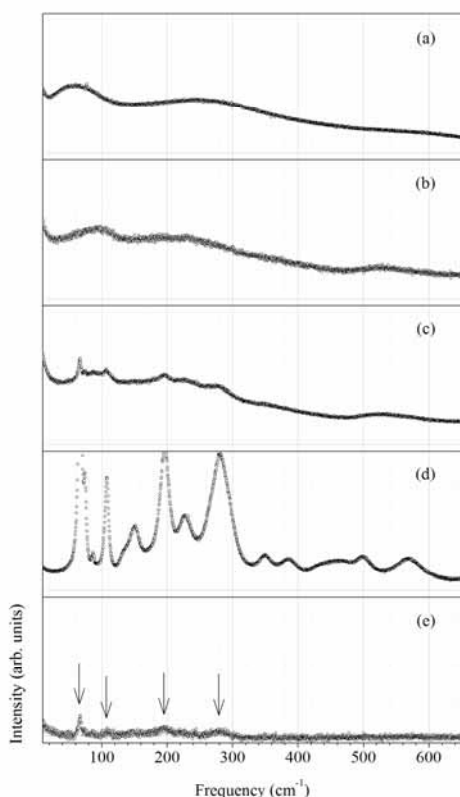


Fig. 5: (a)-(d): Successive change of the Raman spectra observed with increasing temperature. (e): residual component after subtracting (b) from (a). See text for detail.

ドな成分のスペクトル強度、特にガラス構造を有する物質に普遍的に観測される低振動数成分(ボゾンピーク)の強度の増大が観測された。

また、このようなスペクトルの変化は、時間をパラメータとしても同様に観測される。Fig. 3 は 1000 K まで昇温した後に温度を保持しながらラマンスペクトルの時間変化を観測した結果を示している。図に見られる様に、最初の一時間程でラマンスペクトルの強度が急激に減少し、その後はスペクトル変化を示さない状態が持続する。この温度では、その後十分に時間を経過させてもこれ以上のスペクトル変化は見られなかった。次に、1020 K まで温度を上昇させた後に同様に温度を保持しながらスペクトルの変化を観測した(Fig. 4)。その結果、図に見られるように昇温直後にシャープなスペクトル成分が出現し、その後は温度変化の測定で観測されたのと同様にシャープなピークの成長が観測された。最終的なスペクトル構造は、温度依存性と時間依存

性の両測定において同一の構造になった。この BTO-glass の結晶化におけるスペクトル変化が各温度で異なる構造に安定するという結果は、BTO-glass が準安定的な中間状態を経由して逐次的に結晶化することを強く示唆している。

結晶化過程において観測される特徴的な 4 つのスペクトル構造を比較したものを Fig. 5 に示す。Fig. 5(a)、(b)、(c)及び(d)は同一試料でそれぞれ、1000 K に昇温直後、1000 K で 3 h アニール、1020 K に昇温直後及び 1020 K で 6 h アニールした時のスペクトルである。強度はそれぞれ 450cm^{-1} のスペクトル強度で規格化してある。

上述したように、Fig. 5 (a)のブロードなスペクトルはガラス構造を示すものである。Fig. 5 (b)は Fig. 5 (a)と同様にブロードなスペクトル構造を示しているが、低振動数領域のスペクトル構造は Fig. 5 (a)と明らかに異なっており、また 520cm^{-1} 付近にも新たなピークの出現が見られる。この中間相を仮に相と呼ぶ。Fig. 5 (c)のスペクトル構造は(b)のスペクトル構造に、強度が弱いシャープなスペクトルが重なった構造をしており、また Fig. 5 (d)ではシャープなピークの成長に伴ってブロードなスペクトル成分は完全に消失している。Fig. 5 (d)は通常、低対称の結晶に見られるスペクトル構造を呈しているが、現時点で生じた結晶の対称性は明らかでないので 結晶相と呼ぶ。Fig. 5 (c)と Fig. 5 (b)のスペクトルの差をとったものが Fig. 5 (e)に示されている。図中に矢印で示す小さなピーク成分は Fig. 5 (d)におけるシャープなピークと完全に対応している。従って、Fig. 5 (c)から Fig. 5 (d)へのスペクトル変化は相のマトリクス中で 結晶相が成長することに起因すると考えられる。

誘電率の温度依存性の結果と比較すると、Fig. 5(c)から Fig. 5 (d)への変化、つまり 相マトリクス中での 結晶相の成長は、 $\sim 10^7$ にも及ぶ巨大な誘電異常が急激に減少する変化に対応している。従って、巨大な誘電異常は、その直前の Fig. 5 (b)のスペクトル構造を示す準安定的中間相である相で出現すると結論される。また、Fig. 1 及び Fig. 4 において 相のスペクトルが観測される前にボゾンピークの強度が急激に減少するが、これは BTO-glass 中で急速な核生成が起こり、ガラス相が急速に減少することに起因すると考えられる。従って、相はガラスマトリクス中に微結晶が分散した状態であると解釈することができる。その場合、Fig. 5(b)のスペクトル構造は生成した微結晶のスペクトルを反映することになるが、図に示されるようなブロードなスペクトル構造は通常、高対称の結晶

構造で観測されるものである。高重等の報告では $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ガラス薄膜の結晶化過程において立方晶のパイロクロア構造の中間相の報告があるが⁸⁾、BTO-glassにおける準安定的中間相はそれと同様に高対称の微結晶相であると考えられる。

本研究において、巨大誘電異常は相で観測されることが明らかになった。ここで、相は高対称の微結晶とガラス相の共存状態であると考えられるが、いずれの相も等方的であるために外場に応答する双極子に対応するものが無い。従って、BTO-glassにおける巨大誘電異常の起源は、ガラスマトリクス中に散在する微小な分極ユニットの応答に起因するものではなく、微結晶とガラス相の二相共存状態における界面の効果に起因した現象であると考えられる。

CONCLUSION

BTO-glassの結晶化過程におけるラマン散乱スペクトルの温度変化を調べた結果、結晶化過程において準安定的中間相を経由した逐次的な結晶化をすることが明らかになった。また、誘電率の温度変化との対応により、巨大誘電異常はガラス相と微結晶相との二相共存状態に起因することが結論される。

本研究ではラマン散乱による結晶化過程のその場観察によって、BTO-glassの核生成から結晶構造の変化を伴う微結晶成長の過程をスペクトルの変化として明瞭に捉えた。今後、その場観察によるBTO-glass母構造中での微結晶のサイズ制御を用いた新規材料開発への応用が期待される。

REFERENCES

- 1) J. Yu, Y. Arai, T. Masaki, T. Ishikawa, S. Yoda, S. Kohara, H. Taniguchi, M. Itoh and Y. Kuroiwa: (unpublished)
- 2) A. M. Glass, M. E. Lines, K. Nassau and J. W. Shiever: Appl. Phys. Lett. 31 (1977) 249.
- 3) M. Takashige and T. Nakamura: Ferroelectrics 52 (1983) 115.
- 4) T. Nakamura, M. Takashige, H. Terauchi, Y. Miura and W. N. Lawless: Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) 1265.
- 5) M. Takashige, S. Hamazaki, Y. Takahashi, F. Shimizu, T. Yamaguchi, M. -S. Jang and S. Kojima: Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) 5716.
- 6) M. Takashige, S. Hamazaki, R. Yoshida, M. Kokubun, F. Shimizu, T. Yamaguchi, M. -S. Jang and S. Kojima: Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) 5816.
- 7) S. Kojima, A. Hushur, F. Jiang, S. Hamazaki, M. Takashige, M. -S. Jang and S. Shimada: J. non-Cryst.

Solids 293-295 (2001) 250.

8) M. Takashige, S. Hamazaki, M. Kokubun, Y. Haga, T. Yamaguchi and M. -S. Jang: Jpn. J. Appl. Phys. 41 (2002) 7211.

9) S. Kohara, K. Suzuya, K. Takeuchi, C. -K. Loong, M. Grimsditch, J. K. R. Weber, J. A. Tangeman and T. S. Key: SIENCE 303 (2004) 1649.