

## 角度分解偏光ラマン分光を用いた テンソル量の定量的評価と強誘電性相転移

Quantitative Analysis of Raman Tensor and its Application to Ferroelectric phase transition  
by Angle-Resolved Polarized Raman Spectroscopy

H26助自50

- |       |                          |  |
|-------|--------------------------|--|
| 代表研究者 | 塚田 真也                    | 島根大学 教育学部 講師   |
|       | <i>Shinya Tsukada</i>    | <i>Lecturer, Faculty of Education, Shimane University</i>                              |
| 共同研究者 | 藤井 康裕                    | 立命館大学 理工学部 助教  |
|       | <i>Yasuhiro Fujii</i>    | <i>Assistant Professor, College of Science and Engineering, Ritsumeikan University</i> |
| 共同研究者 | 小島 誠治                    | 筑波大学 数理物質科学研究科 教授  |
|       | <i>Seiji Kojima</i>      | <i>Professor, Graduate school of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba</i>  |
| 共同研究者 | 大和田 謙二                   | 量子科学技術研究開発機構 上席研究員   |
|       | <i>Kenji Ohwada</i>      | <i>National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology</i>         |
| 共同研究者 | 秋重 幸邦                    | 島根大学 教育学部 教授   |
|       | <i>Yukikuni Akishige</i> | <i>Professor, Faculty of Education, Shimane University</i>                             |

Materials with large responses to external fields are convenient.

The phenomena of inhomogeneous systems attract a great deal of research in the field of condensed matter physics. Intrinsic inhomogeneity in complex oxides induces a number of unusual behaviors. For example, microtwins - inhomogeneity in shape-memory alloys - induce recoverable giant strain, while nanometer-sized conductive regions in manganite induce colossal magnetoresistance.

Conventionally, materials' responses are connected by fluctuations in microscopic quantity through linear response theory. However, the theory is not available when one material has inhomogeneity inside. In this case, the macroscopic property should be connected with fluctuations at various length scale. Thus, intrinsic inhomogeneity in complex oxides plays key roles in large responses in materials, and it is intriguing to understand the structure in the wide length- and time-scales.

In the present study, we built up angular-dependent-polarized-Raman spectroscopy mapping system and investigated inhomogeneous structure in various perovskite ferroelectrics such as BaTiO<sub>3</sub> and relaxor ferroelectrics by using that system.

### 概要

大きな応答を有する物質は、便利である。  
通常の歪よりも1ケタ以上巨大な回復可能歪を有する「形状記憶合金」、「巨大磁気抵抗を有

する「マンガン酸化物」、巨大電気応答を示す「リラクサー強誘電体」は電化製品の小型化や高性能化に大きく寄与している。これらの物質の構造は、単に微視的な原子配列によって決まるのではなく、中間的なメゾスコピック構造

を持ち、それらがより大きな構造を形作って構造の階層性ができている。

従来、物質の(巨視的な)応答は線形応答理論に基づいて微視的な物理量揺らぎと結び付けられてきた。しかし、階層性が存在する場合はこの枠組みが有効ではない。より高次の構造を特徴づける物理量の揺らぎと結びつける方が有効である。例えば、「形状記憶合金」では微視的な弾性応答理論では説明がつかず、メゾスコピックな双晶構造の揺らぎを考慮して初めて理解される。つまり、大きな応答を持つ物質において物質の本来持っている幅広い時間・空間構造を明らかにすることは、機能性材料物質探究の新しい指針になる。本研究では、巨大電気応答を示す強誘電体について、幅広い時間・空間の階層構造を明らかにすることを目標に、「角度分解偏光ラマン分光マッピングシステム」を構築して、ラマン散乱の定量的な評価や、それを通した強誘電体の不均一構造の理解を試みた。

本研究では、ラマン散乱の性質を最大限に活用するために、1. 低振動数 ( $10 \text{ cm}^{-1}$ ) から測定可能/2. 短時間 (1秒/スペクトル) で測定可能/3. 環境 (温度や電圧) 変化が可能/4.  $x$ - $y$ - $z$  のマッピング機能を有する/5. 光の偏光面を制御して各ラマンテンソル成分にアクセスできる、機能を有する「角度分解偏光ラマン分光マッピングシステム」を構築し、意味のある大量のスペクトルを短時間で取得した。

まずは、均一な  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  の角度分解偏光ラマン分光マッピングを行った。 $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  の強誘電相転移温度  $T_c$  は約  $740 \text{ K}$  であり、 $C2/m$  (高温相) から  $C2$  (低温相) へと構造が変化の際に自発分極が  $b$  軸に並行に現れる。 $b$  軸方向の誘電率は  $T_c$  で数万にも達し、高温用の誘電材料として期待がもたれている。測定スペクトルは、ピークが20本以上現れて複雑であったが、入射光

と散乱光の直線偏光を回転させることで、モードの同定を容易に行うことができた。また、ラマンテンソルに関する情報を抜き出すことに成功した。これまでは難しかったラマン散乱のピークの強度から、有益な物理量を取り出すことができるようになり、大きな発展であると考えている。さらに、 $x$ - $y$ - $\theta$  での角度分解偏光ラマンマッピングでは、表面の粗さに関わらず結晶の質を明確に評価できるようになった。

続いて、本質的な不均一性を含む  $\text{BaTiO}_3$  について、同様に角度分解偏光ラマン分光を行った。均一な系では予想できない「常誘電相で現れるラマン散乱」を通して、不均一構造の結晶構造や揺らぎを考察した。常誘電相のラマン散乱の原因について諸説あるが、ラマン散乱の性質を最大限に活用した結果、一次の光学過程であることや不均一構造の点群が菱面体晶であること、その緩和過程が秩序・無秩序型の相転移に対応するような挙動をしめすことを実験結果から明快に示すことができた。

最後に、傾斜濃度を有するリラクサー強誘電体の結晶  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$  の角度分解偏光ラマン分光マッピングを行い、「MPBで現れる巨大外場応答」の起源について考察した。MPBに対応した顕著な変化が現れ、分極の回転機構を観測していると考えている。今後、詳しい解析を通して、定量的に議論していきたい。

以上の様に、「角度分解偏光ラマン分光マッピングシステム」を使うと、ラマン散乱の性質を有効に活用して大量のスペクトルの中から様々な情報を抽出することができる。ペロブスカイト強誘電体の不均一構造を調べるのに有効なシステムであり、今後、データの処理法を工夫することでさらに発展していくと信じている。

- 以下割愛 -