

強誘電体 LiTaO_3 の室温強誘電相の精密電子密度解析

笠谷 祐史^a, 大高 隼人^a, 木村 昭弘^b, 黒岩 芳弘^b, 青柳 忍^c

^a静岡理科大学, ^b岡山大学・理学部, ^c高輝度光科学研究センター

背景：強誘電体は、自発分極の反転という強磁性体の磁区反転に似た現象をもっており、この分極反転に伴い表面電荷の極性反転が起こる。この反転分極面積を外部制御できれば電荷量による光検出が可能になり、光電荷変換機能性材料としての用途が考えられる。また、強誘電体の分極壁の厚さはブロッホ磁壁厚より数桁小さい（数ナノメートルもしくはそれ以下である）ことから、微細分極の生成&制御が可能になれば大容量メモリー媒体としての応用も考えられる。この分極壁制御技術の確立は、ナノテク分野において非常に重要な課題と考えられる。

強誘電体の分極反転は、構成原子の変位と関連し、その変位の容易さは原子間結合状態の影響を大きく受けることが指摘されている。しかしながら、強誘電体の結合状態を直接観測した研究例は今までほとんど無かった。強誘電相における分極反転機構を解明し、上記技術を確立する為には原子間の結合状態の解明が必要不可欠と考えられる。最近、放射光の高エネルギー高輝度X線を用いて測定した粉末X線回折データを MEM/Rietveld 法で解析することにより、結晶中の結合状態の直接観測が可能になった。

本研究の対象物質である、 LiTaO_3 は 665°C に強誘電相転移温度をもち、室温で非常に大きな非線形光学特性や屈折率を持つため、高機能性光学結晶として光デバイス開発の中心物質として応用研究がされている。自発分極の値は、現在報告されている強誘電体物質群のなかで二番目に大きな値を持つことでも有名である。この結晶の強誘電相における結合状態の直接観測は、強誘電体の分極反転機構解明にとって必要不可

欠であり、さらに数ナノメートルもしくはそれ以下の分極壁制御技術の確立というナノテク分野における研究としても非常に重要である。

実験：実験は、SPring-8 : BL02B2 で行った。試料は、混沈法により粒径をそろえた LiTaO_3 粉末試料を、直径 0.1mm の石英ガラスキャピラリーに封止し、ビームラインの大型 Debye-Scherrer カメラにセットした。検出器はイメージング・プレート (IP) を用いた。入射 X 線は吸収効果が無視でき、高角度領域でピーク分離が十分行える 30keV ($\lambda=0.4141\text{\AA}$) を使用した。測定温度は 300K 、露光時間は 100 分である。

結果と考察：MEM/Rietveld 解析は、プログラム“ENIGMA”¹⁾を使用し、まず Rietveld 解析より始めた。図 1 にその結果を示す。信頼度因子は $R_{\text{wp}}=4.51\%$ 、 $R_1=2.13\%$ であり、非常に良い一致が得られた。最終的に得られた結晶構造パラメータを表 1 に示す。無秩序状態の原子は確認されなかった。

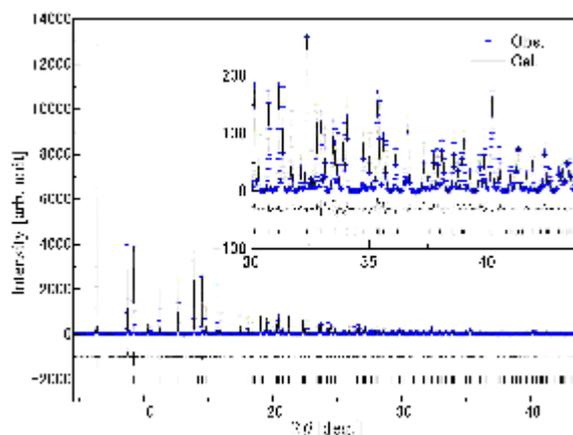


図 1. LiTaO_3 の Rietveld 解析の結果 [1]

表 1. Rietveld 解析で得られた LiTaO₃ 室温強誘電相の結晶構造パラメータ [1]

| | | | | | | |
|-------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Crystal system | : Trigonal | Atom | x | y | z | |
| Space group | : <i>R</i> 3c | Ta | 0.0 | 0.0 | 0.0 | |
| Lattice constants | : $a_h=5.15284(2)$ Å | Li | 0.0 | 0.0 | 0.280(1) | |
| (Hexagonal axes) | $c_h=13.77947(7)$ Å | O | 0.0512(6) | 0.341(1) | 0.0684(3) | |
| Atom | u_{11} (Å ²) | u_{22} (Å ²) | u_{33} (Å ²) | u_{12} (Å ²) | u_{13} (Å ²) | u_{23} (Å ²) |
| Ta | 0.013(7) | = u_{11} | 0.01(1) | = $u_{11}/2$ | 0 | 0 |
| Li | 0.0039(1) | = u_{11} | 0.0018(1) | = $u_{11}/2$ | 0 | 0 |
| O | 0.004(1) | 0.001(2) | 0.003(3) | -0.001(2) | -0.004(2) | -0.002(2) |

次に、精密電子密度分布を調べるため、Rietveld 解析結果を併用して得られた独立な 221 個の観測された結晶構造因子を用いて、MEM 解析を行った。最終的な MEM 電子密度解析の信頼度因子は $R=1.41\%$ となった。図 2 に、単位格子における、(a) Rietveld 解析より得られた結晶構造図、(b) MEM 解析より得られた 3 次元電子密度分布の様子を示した。どちらの図も [1 1 0] 方向から見たものである。

図 2 (b) より、Ta-O 原子間には明らかな結合電子の存在が確認できる。一方、Li 原子は完全な孤立状態であり、最近接の酸素原子との間にも結合電子の存在は確認されない。このことより、Li 原子は結晶中では完全なイオン状態として存在していることが明らかになった。一方、Ta 原子と O 原子は互いに共有結合をしていることが確認できた。したがって、室温強誘電相の

LiTaO₃ 結晶は、Ta 原子と O 原子が共有結合で結ばれた 3 次元のネットワークを作っており、その隙間に Li イオンが存在する結晶構造と結論できよう。

結晶構造パラメータより、Ta-O 結合間距離には二種類の長さ (1.893 Å と 2.079 Å) が存在することが明らかになっている。これは Ta-O₆ 八面体が歪んでいることを示唆している。さらに、Ta-O 原子間の最小電子密度の値は、短い結合距離上では $1.24 \text{ e}/\text{Å}^3$ であり、長い結合距離上では $0.76 \text{ e}/\text{Å}^3$ であった。このことは Ta-O₆ 八面体における Ta-O 間の結合力は単一ではないことを示唆している。[1]

今後の課題：今回の実験より、室温強誘電相の LiTaO₃ 結晶の結合状態に関して、Li 原子は完全なイオン結合、Ta-O 間は共有結合をしているこ

とが明らかになった。このことは、強誘電体の分極反転機構を解明するうえで必要不可欠な原子間の結合状態を明らかにしたことであり、今後より詳細な分極反転機構及び相転移機構の解明を行うため、常誘電相における実験を計画したい。

参考文献

1) H.Tanaka, M.Takata, E.Nishibori, K.Kato, T.Iishi and M.Sakata : J. Appl. Crystallogr. **35** (2002) 282-286.

発表論文

[1] H.Kasatani, H.Ootaka, S.Aoyagi, A.Kimura and Y.Kuroiwa : EMF-2003 (Cambridge 2003.8.3-8) proceedings.

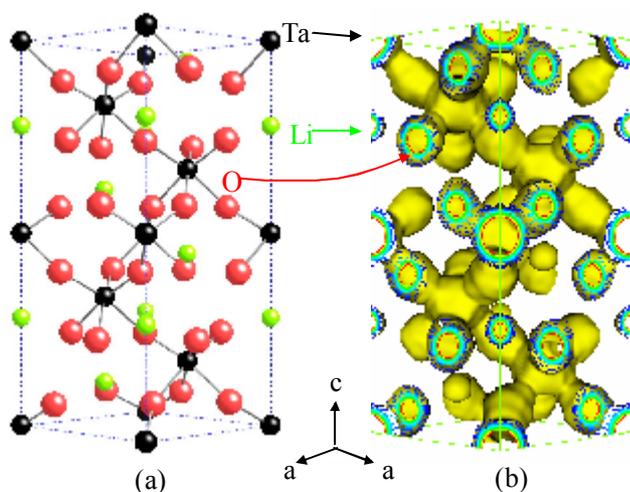


図 2 (a) Rietveld 解析結果より得られた結晶構造図
(b) $0.5 \text{ e}/\text{Å}^3$ で描いた 3 次元 MEM 電子密度分布 [1]