

# 萌芽的研究支援の利用報告書

筑波大学 数理物質科学研究科 博士後期課程 2年 塚田 真也

共同研究者

筑波大学 数理物質科学研究科 小島 誠治、恩田 陽介  
広島大学 理学研究科 黒岩 芳弘、森吉 千佳子、寺戸 良博

課題番号 2008A1742

利用ビームライン BL02B2

課題 リラクサー強誘電体  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.07\text{PbTiO}_3$  における  
ポーラーナノリージョンによる熱履歴の研究

研究概要

## 目的及び背景

### -強誘電性相転移

強誘電体の機能は、圧電素子(叩くと電気が流れる物質)からコンデンサ(電気を溜める物質)など非常に幅広く、我々の生活に欠かせない。強誘電体とは、「外部に電場がなくても電気双極子が整列し、その結果生じる自発分極の方向が電場によって変わる物質」であり、代表的な強誘電体にはチタン酸バリウムやチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)が挙げられる。

強誘電体の性質は、温度によって大きく変化する。特に、温度を上げるとその性質が失われてしまう。言い換えると、低温で揃っていた電気双極子が高温では消えてしまう、もしくはバラバラになってしまう(熱揺動により乱されるため)。この強誘電性を持つ低温の相から強誘電性を失う相への変化、またその逆を“強誘電性相転移”と言う。基礎物理の観点からは、「温度を上げていく過程でどうやって電気双極子がバラバラになるのか?」「どのような原子の変位が強誘電性を発現するのか?」といった、微視的な機構の解明に興味が集まっている。相転移の機構は2つ提案されている。1つは、統計力学的に理解できる“秩序・無秩序型”、もう1つは格子振動の凍結による“変位型”である。秩序・無秩序型の相転移は、永久双極子がそろって(緩和して)巨視的な分極を形成するモデルであり、シンプルなモデルとして Ising model がある。一方、変位型の相転移は、ある横波の分極揺らぎと関係する振動が凍結したため巨視的な分極を形成するというモデルである。これらの相転移機構は、“振動”と“緩和”に関係し、非弾性光散乱を中心に多くの研究が成されてきた[1]。通常のペロブスカイト強誘電体の場合はどちらであろうか?これまで、チタン酸鉛やニオブ酸カリウムといった物質が調べられてきた。それらの結果、ある振動の凍結が確認されたので変位型の相転移をすると考えられている。

### -鉛系ペロブスカイト型リラクサー強誘電体

鉛系ペロブスカイト型リラクサー強誘電体は、散漫相転移・巨大圧電効果・顕著な緩和現象

により、現在、誘電体分野のトピックスとして注目されている。そして、このような特異な性質を利用したデバイスが工業的に製造されるという段階にまで来ている。この強誘電性相転移の特徴は、結晶の本質的な構造乱れに起因しており、通常の強誘電体に比べて“相転移温度付近で分極の揺らぎ(振動と緩和)が桁違いに大きくなる”ことであるが、その機構は未だ明らかにされていない。今日の材料設計の現場では、試行錯誤的にこのような革新的な誘電的性質を持つリラクサー強誘電体の探索が行われているが、機能発現の機構が解明されれば明確な材料設計指針のもとに、より高性能な材料の探索が行われると大いに期待されている。これまでのところ、メゾスコピック構造であるポーラーナノリージョン(分極したナノサイズ領域)が物性に大きな役割を果たしていることが分かっている。一方、現在の課題は、どのような結晶構造をもったポーラーナノリージョンが生成され、そして温度変化に対してどう成長し、最終的にどのような過程を経て安定な強誘電体構造を形成するようになるのかということをはっきりさせることである。

-申請者の過去の業績- 光散乱による動的な性質の解明 [2-7]

申請者は、これまで、光散乱測定より鉛系ペロブスカイト型リラクサー強誘電体における相転移の研究を行ってきた。光散乱の実験は、振動と緩和といった動的な性質を調べる非常に有力な手段である。光散乱の結果は、フォノン(格子振動)の他に緩和モードが見られ、その緩和モードが相転移に向かって大きくなった。これは、この物質が秩序・無秩序型の相転移をすることを支持しており、局所構造であるポーラーナノリージョンが永久双極子に対応すると考えられる。これは、先に述べた通常のペロブスカイト型の強誘電体とは異なり非常に興味深い。音響フォノンと秩序変数の結合を仮定し、歪の対称性を考慮すると、相転移に伴い図 1 のような 2 種類の緩和が局所構造内で凍結することが明らかになった。緩和強度より、特に non-180°(71°, 109°)フリッピングが相転移に重要であることも分かった。また、この光散乱の研究で、3 つのリラクサー強誘電体に特徴的な温度:高温から、ポーラーナノリージョンが形成される Burns 温度  $T_B$ 、ポーラーナノリージョンの成長抑制が始まる  $T^*$ 、そして、強誘電性相転移温度  $T_C$  が確認された。

この系における、中性子非弾性散乱実験もスイスの Paul Sherrer Institute と共同研究で進めている。中性子非弾性散乱スペクトルの中に光散乱で観測したような緩和モードが観測され、緩和モードの波数依存性を測定した[8]。

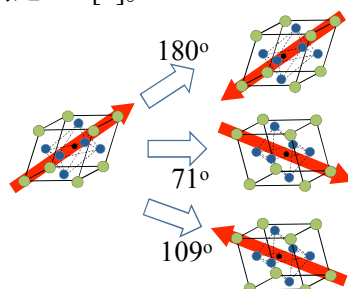


図 1 局所構造内における電気双極子のフリッピング過程

-本申請課題の目的- 放射光回折による静的な性質の解明

以上のように、申請者は鉛系ペロブスカイト型リラクサー強誘電体における動的性質を明らかにしてきた。では、静的な性質はどうなっているのか？過去の報告により、ペロブスカイトの A サイトに位置する鉛イオンがスプリットしていることが分かっており、鉛イオンがリラクサー強誘電体に特有な構造乱れと関連していることは明らかである[9]。詳しい温度依存性の報告はまだまだなく、申請者の光散乱の結果をより洗練するためには、温度を変化させた際の原子変位などのより詳しい情報が必要である。そこで、本実験の目的として、放射光粉末回折より静的な情報を得て、動的な性質と一緒にポーラーナノリージョンの成長過程を明らかにすることを挙げる。具体的には、光散乱より観測したリラクサー強誘電体に特徴的な温度  $T_B$ 、 $T^*$ 、 $T_C$  でどういった静的な変化が起こっているのかを調べた。

## 実験・解析方法

熱振動による微小な変位をはじめとしたわずかな構造変化を Rietveld 解析により議論するためには、高い S/N 比の回折強度が必要であり、汎用 X 線粉末回折装置では測定が困難である。また、わずかな構造変化による晶系等、対称性の変化を調べるためには、平行性が高く高分解能な放射光を使うことが最適である。鉛系ペロブスカイトリラクサー強誘電体は、重い鉛原子と軽い酸素原子を含むため、試料による X 線の吸収が無視できる高エネルギー放射光が有効である。ここで、申請者は BL02B2 を選択した。BL02B2 は粉末 X 線回折実験専用のビームラインであり、O など散乱能が低い軽元素を含んでいても高い S/N 比と角度分解能の良いデータを得るのに最もバランスよくデザインされているからである[10]。

実験試料には、リラクサー強誘電体として非常に有名な  $0.93\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.07\text{PbTiO}_3$  を用意した。この組成は濃度相境界に近く、非常に大きな圧電効果を示す。粉末試料を  $0.1\text{mm}$   $\phi$  のガラスキャピラリーに封入し、大型デバイシェラーカメラを用いて、透過法でイメージングプレート上に X 線回折パターンを撮影する。用いる波長は、 $0.35\text{\AA}$  である。 $0.1\text{mm}$   $\phi$  のガラスキャピラリーに対して試料の充填率が 30% の場合、この波長に対して解析に必要な回折角  $60$  度までの範囲のデータに対して吸収補正を無視できる。温度変化には、高温および低温窒素ガス吹き付け装置を用い、温度コントローラーにより  $0.5\text{ K}$  以内で測定時間内の温度ゆらぎを制御した。すべての実験は、BL02B2 に常設の実験装置を用いて標準的な測定方法で行った。

## 結果と考察

$0.93\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.07\text{PbTiO}_3$  における特徴的な温度は既に分かっている。高温では通常のペロブスカイト構造の立方晶であるが、 $T_B=736\text{ K}$  以下でポーラーナノリージョンが形成され(平均構造は立方晶のまま)、温度を下げるごとにポーラーナノリージョンは大きく成長する。そして  $T^*=499\text{ K}$  で成長速度が遅くなり始め  $T_C=410\text{ K}$  で強誘電相転移をして結晶構造が正方晶になる。図 2 に立方晶での格子定数の温度依存性を示す。驚くべきことに、相転移と関係

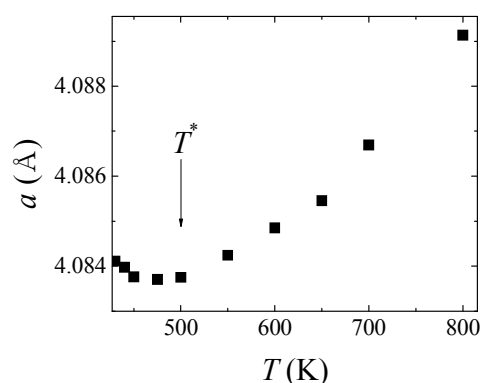


図2 立方晶における  $0.93\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.07\text{PbTiO}_3$  の格子定数

のない温度  $T^*$ で大きな変化が見られた: 格子定数が線形の温度依存性から著しくずれた。 $T^*$ は局所構造に関する温度であり、格子定数といった巨視的な量に大きな影響を及ぼさないと考えられてきたが、この結果は、局所構造であるポーラーナノリージョンの体積が  $T^*$ 以下では、無視できないくらい大きいことを示している。同様の結果は、Rietveld 解析からも得られた。図3に立方晶  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ でフィットした結果の  $R_{\text{wp}}$ を載せる。 $T^*$ 以下ではうまくフィットができず異なる結晶構造の混入が示唆される。2相共存によるフィッティングを現在考察中である。

$T^*$ でなぜポーラーナノリージョンの成長が抑制されるのか？

本実験により、 $T^*$ 以下でポーラーナノリージョンの占める体積が非常に大きいことが分かった。さらに、 $T^*$ で音波が放出される[11]、 $T^*$ でポーラーナノリージョンの双極子反転の緩和時間が遅くなって  $T^*$ 以下ではほぼ一定となる[7]ことを考慮し申請者は以下の結論に達した。

「成長したポーラーナノリージョン同士が  $T^*$ で衝突する。」

もし、ポーラーナノリージョン同士が衝突したとすれば、界面で歪を緩和するために音波が放出されるし、ポーラーナノリージョンの大きさに比例する緩和時間も  $T^*$ 以下では変化しないはずであり、報告されている実験事実に一致する。さらに、衝突により動的な揺らぎが静的な揺らぎへと変化し、図3で見られるように  $T^*$ 以下でフィットの精度が悪くなっていくことも説明できる。この考察は、局所的なマルテンサイト変態を仮定した Roth らの考察[11]より現実的で妥当なモデルと言える。

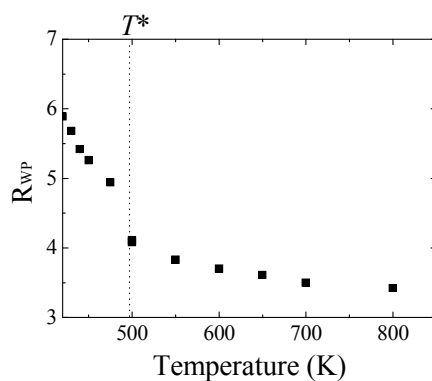


図3 立方晶単相でフィットした  $0.93\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.07\text{PbTiO}_3$  の  $R_{\text{wp}}$

現在、2相共存を仮定したフィッティングを行っている。図4に示すように、鉛イオンが不均一なのは明らかなので、鉛の disorder や非等方性温度因子を考慮して構造を精密化する必要がある。そして局所構造と平均構造の体積比や鉛の平衡位置からのズレを、パーコレーション極限などの物理量と比較していくつもりだ。そして、リラクサー強誘電体一般的性質として  $T^*$  の詳しい情報を組成変化させて測るために、次回のビームタイムに申請する予定である(8種類の  $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  を入手済)。そして、最終的にはリラクサー強誘電体の強誘電性相転移を非平衡の統計力学の枠組みで理解し、強誘電体材料開発へ一石を投じたい。

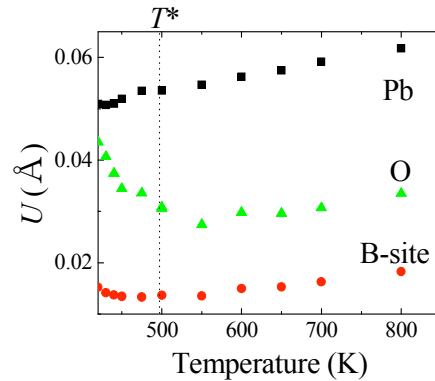


図4 立方晶単相でフィットした  $0.93\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.07\text{PbTiO}_3$  の温度因子

## まとめ

リラクサー強誘電体の強誘電性相転移を理解するために  $0.93\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.07\text{PbTiO}_3$  を用いて放射光粉末回折実験を行った。その結果、 $T^*$ 以下で局所構造であるポーラーナノリージョンが巨視的な性質に大きく影響することが明らかになった。申請者がこれまで行ってきた光散乱の結果と共に今回得られた結果を考察すると、 $T^*$ でポーラーナノリージョン同士が衝突し、ポーラーナノリージョンの成長が抑制されたという結論に達した。

## 参考文献

- [1] 中村輝太郎, 強誘電体と構造相転移 (裳華房, 東京, 1988).
- [2] S. Tsukada *et al.* Appl. Phys. Lett. **89**, 212903 (2006).
- [3] S. Tsukada *et al.* Ferroelectrics **346**, 37 (2007).
- [4] S. Tsukada *et al.* Jpn. J. Appl. Phys. **46**, 7151 (2007).
- [5] S. Tsukada *et al.* IEEE: TUFFC **54**, 26732 (2007).
- [6] S. Tsukada *et al.* J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 033707 (2008).
- [7] S. Tsukada and S. Kojima, Phys. Rev. B **74**, 144106 (2008).
- [8] G.-M. Rotaru *et al.* Appl. Phys. Lett. **93**, 032903 (2008).
- [9] Y. Terado *et al.* Jpn. J. Appl. Phys. **45**, 7552 (2006).
- [10] Y. Kuroiwa *et al.* Phys. Rev. Lett. **87**, 7601 (2001).
- [11] M. Roth *et al.* Phys. Rev. Lett. **98**, 265701 (2007).