

令和元年6月11日現在

機関番号：23903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05017

研究課題名(和文)短パルスナノビームX線回折によるリラクサー強誘電体のナノ構造ダイナミクス計測

研究課題名(英文) Measurement of nano structure dynamics in relaxor ferroelectrics by short-pulsed nano-beam x-ray diffraction

研究代表者

青柳 忍 (Aoyagi, Shinobu)

名古屋市立大学・大学院システム自然科学研究科・教授

研究者番号：40360838

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：リラクサー強誘電体の巨大な誘電・圧電応答の微視的発現機構を理解するために、短パルスナノビームX線を用いた交流電場下の時分割回折実験を行なった。リラクサー強誘電体の単結晶試料表面のナノ領域に対してブラッグ反射の逆格子マップを測定した結果、逆格子マップの試料表面上の空間分布から、この系の構造不均質性を直接的に明らかにした。また交流電場下の時分割逆格子マッピングにより、ナノ領域の構造の電場応答特性も明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

リラクサー強誘電体の巨大な誘電・圧電応答の発現には、そのナノ領域の構造が重要な役割を演じると考えられてきた。本研究の成果として、電場下のナノビームX線回折によりリラクサー強誘電体のナノ～ミクロン領域の構造の不均質性および電場応答特性に関して直接的な実験結果が得られた点に、学術的な意義がある。また、リラクサー強誘電体はその巨大な誘電・圧電応答特性から応用材料として極めて有用であることから、その機能の解明と高度化に寄与し得る本研究の成果は、社会的にも意義がある。

研究成果の概要(英文)：Time-resolved diffraction measurements with short-pulsed nano-beam x-rays under an alternating electric field were performed to understand microscopic origin of giant dielectric and piezoelectric response in relaxor ferroelectrics. Reciprocal lattice maps of a Bragg reflection were measured for nano regions on a surface of a relaxor ferroelectric single crystal. The space distribution of reciprocal lattice maps on the crystal surface directly revealed structural inhomogeneity of the system. The electric field response of structures in the nano regions were also revealed by time-resolved reciprocal lattice mapping under an alternating electric field.

研究分野：構造物性物理学

キーワード：リラクサー強誘電体 ナノビームX線回折 時分割X線回折

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

リラクサー強誘電体は、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  に代表される複合ペロブスカイト型化合物であり、その巨大な誘電率と巨大な圧電定数から、コンデンサー、振動子、アクチュエータなどの実用材料として広く産業利用されている。リラクサー強誘電体の優れた誘電・圧電性能は、常誘電の立方晶結晶中に発生した微小な分極ナノ領域 (polar nano region: PNR) に起源があると考えられてきたが、分極ナノ領域の局所的な結晶構造やその電場応答特性は十分にわかっていなかった。これまでに結晶構造の電場応答を調べるために静電場下の X 線回折実験がいくつか行なわれてきたが、試料全体の静的または平均的な構造変化の観測に留まっており、局所的なナノ領域の電場下の構造変化、更にはその局所構造ダイナミクスまでを明らかにした例はなかった。リラクサー強誘電体の巨大な誘電・圧電応答の微視的発現機構を理解するために、ナノ領域の電場応答構造ダイナミクスの解明が必要と考えた。

リラクサー強誘電体のナノ領域の局所構造ダイナミクスを計測するには、時間的・空間的にエネルギー密度が凝縮した放射光ビームの利用が有効である。申請者は近年、大型放射光施設 SPring-8 の短パルス放射光を利用して強誘電体・圧電体の交流電場下の構造ダイナミクス計測に取り組んできた。それらの実験では、時間幅が最小で 50 ps の短パルス X 線ビームを用いて交流電場下の時分割構造解析を達成しているものの、用いた X 線の空間的なビームサイズは 0.2 mm 程度でありバルク領域を対象とした測定であるため、ナノ領域に注目した構造計測は達成できない。その一方で近年、X 線集光技術の発展に伴い、ナノサイズに集光された X 線ビームの利用が可能になってきた。例えば SPring-8 のビームライン BL13XU では空間幅数 100 nm 程度の X 線ビームを使った回折実験が可能になっている。こうした最新の X 線集光技術と、申請者が行ってきた交流電場下の時分割 X 線構造解析技術を組み合わせることで、リラクサー強誘電体のナノ領域の局所構造ダイナミクス計測を達成できるのではないかと考えて、本研究を開始した。

### 2. 研究の目的

リラクサー強誘電体の巨大な誘電・圧電応答の微視的発現機構を理解するために、短パルスナノビーム放射光を用いた交流電場下の微小領域時分割 X 線回折により、リラクサー強誘電体のナノ領域の構造ダイナミクスを、リアルタイム計測する。得られたナノ領域の構造ダイナミクスを、従来の研究手法によって得られるバルク領域の構造ダイナミクスと比較することで、ナノ領域に特徴的に見出されるリラクサー強誘電体の構造の不均質性と電場応答特性を明らかにする。

### 3. 研究の方法

試料には典型的な鉛系リラクサー強誘電体である  $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  (PZN-xPT) および  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  (PMN-xPT) の単結晶を用いた。結晶に電場を印加するために、結晶表面に金電極膜を形成し、実験に用いた。バルク領域の構造とナノ領域の構造に着目した以下の 2 種類の実験を行なった。

バルク領域を測定対象とする時分割 X 線回折実験は、試料に PZN-0.045PT を用い、SPring-8 のビームライン BL02B1 で行なった。SPring-8 から放射される高輝度パルス X 線を、X 線チョッパーを用いて数 kHz で取出し試料に照射した。結晶全体の平均構造を透過配置の回折実験で調べるために、試料サイズを 0.1 mm 以下とし、吸収効果の小さい 40 keV 付近の短波長の X 線を用いた。試料に入射 X 線の繰り返し周期と同期した交流電場を (001) 面に垂直に印加した状態で時分割 X 線回折実験を行なった。大型湾曲イメージングプレート検出器を用いて、回転結晶法により、結晶構造解析に必要な多数のブラッグ反射を測定した。X 線に対する交流電場の遅延時間を順次変化させることで、回折パターンの交流電場下の時間変化を計測した。

ナノ領域を測定対象とするナノビーム時分割 X 線回折実験は、試料に PMN-0.30PT を用い、SPring-8 のビームライン BL13XU で行なった。SPring-8 から放射される高輝度パルス X 線を、X 線チョッパーを用いて数 kHz で取出し、位相ゾーンプレートによりビームサイズ数 100 nm に集光して試料に照射した。結晶表面の局所構造を反射配置の回折実験で調べるために、吸収効果の大きい 10 keV 付近の長波長の X 線を用いた。試料に入射 X 線の繰り返し周期と同期した交流電場を (001) 面に垂直に印加した状態で時分割 X 線回折実験を行なった。ピクセル検出器を用いて、 $\omega$  スキャンにより、00L ブラッグ反射の逆格子マップを測定した。X 線照射位置および X 線に対する交流電場の遅延時間を順次変化させることで、逆格子マップの試料位置依存性および交流電場下の時間変化を計測した。

### 4. 研究成果

#### (1) バルク領域の構造ダイナミクス計測

交流電場下の回折パターンの時間変化を解析した結果、圧電変形と分極反転に伴う明確な格子歪みと結晶構造の変化を捉えることに成功した。バルク構造の rhombohedral 相では 8 種類の強誘電ドメインを考えることができる。[001] に平行に電場を印加し分極処理すると、4 種類の強誘電ドメインのみになる。この状態では電場強度に比例した格子歪みが観測され、結晶構造解析の結果、monoclinic の構造に変形していると結論付けられた。その後、[001] に反平行に抗電場を下回る強度の電場を印加すると格子歪みは小さくなる。電場強度が抗電場を超え

ると、分極反転が始まり格子歪みは増大する。分極反転に伴う格子歪みの増大は 20  $\mu\text{s}$  程度に渡って観測され、結晶構造解析の結果、この間ドメイン比も連続的に変化することが判明した。電場を印加していない状態での結晶構造解析の結果、Pb 原子は 4 つのサイトを同時占有しているが、電場下では圧電変形と分極反転に伴って、その占有率が徐々に変化していくことがわかった。この結果から、バルク構造に着目した構造ダイナミクスとして、Pb 原子の電場印加による回転運動により、monoclinic 相を経由した分極の回転や強誘電ドメインの柔軟なスイッチングが可能になると考えられた。

## (2) ナノ領域の構造ダイナミクス計測

まず電場を印加しない状態で、試料表面のナノ領域に対する 00L 逆格子マップを測定した結果、回折ピークの位置や幅、形状に明らかな位置依存性が観測された。PNR のサイズは一般に数 nm と言われているが、本研究で用いた X 線のビームサイズは数 100 nm である。従って、PNR のサイズを遥かに超える大きさの構造不均質が、リラクサー強誘電体内に存在することが明確に示された。回折ピーク位置から見積もられる格子定数には空間分布が観測され、またバルク構造の rhombohedral 相では分裂しない 00L ピークに分裂が観測された。このことから、数 100 nm の領域の局所構造は、バルク構造からわずかに歪んだ、より対称性の低い構造であると考えられた。

次に静電場を印加した状態で、試料表面のナノ領域に対する 00L 逆格子マップを測定した結果、興味深い電場強度依存性が観測された。回折ピーク位置から見積もられる格子定数の電場強度依存性には試料位置依存性が観測され、またピーク分裂の様子も電場印加によって変化する現象が観測された。バルク構造の rhombohedral 相では、電場下であっても、00L ピークの分裂は観測されない。このため、これらの現象は、数 100 nm の領域内に存在するバルク構造からわずかに歪んだ相が形成する微細な強誘電ドメインの運動によって説明できると考えられた。

最後に交流電場下で、試料表面のナノ領域に対する 00L 逆格子マップの時分割計測を行なった。その結果、逆格子マップの試料位置依存性に加えて、交流電場下の時間依存性の計測に成功した。現在、バルク構造に着目した実験で観測された圧電変形および分極反転に伴う構造変化との比較・検討を進めているが、その過程の中、いくつかの点で実験データの再現性や信頼性について今後検証が必要であることがわかってきた。測定中、試料は交流電場下で圧電振動しているため、ナノビーム X 線が照射されている試料位置は、実は微小ながら時間的に変動している。また、長時間の測定中、ナノビーム X 線の照射位置が変動していないという保証が十分に得られていない。測定対象の試料は、数 100 nm のスケールで不均質な構造を有していることから、逆格子マップの空間依存性と時間依存性を分離した慎重な実験が要求されるため、今後、測定中のナノビームの照射位置の変動を極力抑えた追実験を行なう予定である。

## 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 3 件)

Aoyagi S, Osawa H, Sugimoto K, Nakahira Y, Moriyoshi C, Kuroiwa Y, Takeda H, Tsurumi T

Time-resolved structure analysis of piezoelectric crystals by X-ray diffraction under alternating electric field

*Japanese Journal of Applied Physics* **57** (2018) 11UB06. (査読有)

DOI: 10.7567/JJAP.57.11UB06

青柳忍

交流電場下 X 線回折による鉋物圧電振動子の時分割結晶構造解析

*日本結晶学会誌* **59** (2017) 203-204. (査読有)

[https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcrsj/59/5/59\\_203/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcrsj/59/5/59_203/_pdf)

Aoyagi S, Osawa H, Sugimoto K, Takeda S, Moriyoshi C, Kuroiwa Y

Time-resolved crystal structure analysis of resonantly vibrating langasite oscillator

*Japanese Journal of Applied Physics* **55** (2016) 10TC05. (査読有)

DOI: 10.7567/JJAP.55.10TC05

[学会発表](計 8 件)

青柳忍, 大沢仁志, 杉本邦久, 中平夕貴, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 武田博明, 鶴見敬章

交流電場下時分割 X 線回折による共振している圧電結晶の過渡構造解析

日本結晶学会 2018 年度年会 (2018 年 11 月 10 日 ~ 11 日)

東京工業大学 大岡山キャンパス (東京都目黒区)

青柳忍, 小川敏夫, 今井康彦, 木村滋

リラクサー強誘電体のナノビーム X 線回折による局所構造計測

日本物理学会 2018 年秋季大会 (2018 年 9 月 9 日 ~ 12 日)

同志社大学 京田辺キャンパス (京田辺市)

Aoyagi S, Osawa H, Sugimoto K, Nakahira Y, Moriyoshi C, Kuroiwa Y, Takeda H, Tsurumi T

Transient crystal structure of piezoelectric oscillators vibrating under alternating

electric field

JKC-FE12 (August 5-8, 2018)

Nara Hotel, Nara, Japan

Aoyagi S, Osawa H, Sugimoto K, Nakahira Y, Moriyoshi C, Kuroiwa Y, Takeda H, Tsurumi T

Time-Resolved Structure Analysis of Piezoelectric Crystals by X-ray Diffraction under Alternating Electric Field

IFAAP2018 (May 27-Jun 1, 2018)

International Conference Center Hiroshima, Hiroshima, Japan

青柳忍, 青柳鮎美, 大沢仁志, 杉本邦久, 中平夕貴, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 岩田真

Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> の分極反転に伴う構造ダイナミクスの計測

日本物理学会第 73 回年次大会 (2018 年 3 月 22 日 ~ 25 日)

東京理科大学 野田キャンパス (野田市)

青柳忍, 青柳鮎美, 大沢仁志, 杉本邦久, 中平夕貴, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 岩田真

Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> の交流電場下時分割結晶構造解析

日本物理学会 2017 年秋季大会 (2017 年 9 月 21 日 ~ 24 日)

岩手大学 上田キャンパス (盛岡市)

青柳忍, 大沢仁志, 杉本邦久, 中平夕貴, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 武田博明

ランガサイト圧電振動子の交流電場下時分割結晶構造解析

日本物理学会第 72 回年次大会 (2017 年 3 月 17 日 ~ 20 日)

大阪大学 豊中キャンパス (豊中市)

青柳忍

電場下 X 線構造解析による水晶の振動機構の解明

山梨大学クリスタル科学セミナー (2016 年 8 月 26 日)

山梨大学クリスタル科学研究センター (甲府市)

[ 図書 ] ( 計 件 )

[ 産業財産権 ]

出願状況 ( 計 件 )

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

出願年 :

国内外の別 :

取得状況 ( 計 件 )

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

取得年 :

国内外の別 :

[ その他 ]

ホームページ等

## 6 . 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名 :

ローマ字氏名 :

所属研究機関名 :

部局名 :

職名 :

研究者番号 ( 8 桁 ) :

(2)研究協力者

研究協力者氏名：岩田 真

ローマ字氏名：(IWATA, makoto)

研究協力者氏名：木村 滋

ローマ字氏名：(KIMURA, shigeru)

研究協力者氏名：大沢 仁志

ローマ字氏名：(OSAWA, hitoshi)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。