

令和 2 年 6 月 18 日現在

機関番号：12604

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K05395

研究課題名(和文)自己組織化によって発現する90°ストライプドメインの巨大誘電応答の研究

研究課題名(英文)A huge dielectric response by self-assembled 90-degree stripe-shaped polarization domain

研究代表者

並河 一道 (NAMIKAWA, Kazumichi)

東京学芸大学・教育学部・名誉教授

研究者番号：10090515

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：リラクサー強誘電体 $\text{Pb}[(\text{Mg}1/3\text{Nb}2/3)1-x\text{Tix}]03$  (PMN-x%PT)の組成相境界(MPB)近傍で分極ドメイン構造の発展を調べて、PMN-27.8%PTでは自己組織化による規則的な分極配列が生成することを見出した。

熱平衡を保ちながら試料を冷却すると、[-110]方向に平行に配列した90°ストライプドメインが成長する。一方のドメインの分極の向きに電場を印加するとドメインの両側の境界が反対方向に動く。PT濃度28%付近で観察された巨大な誘電率の増大がこのようなドメイン壁の交流電場による互いに逆向きの運動によって引き起こされることをドメイン壁の生成エネルギーの観点から論証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ペロブスカイト型リラクサー強誘電体についてミクロとマクロの中間に位置する平衡ドメインが自己組織化によって生成することを明らかにしたこと、巨視的な誘電率の増大が発現する機構を中間階層構造の運動特性として位置づけたことなどによって誘電体分極の階層構造の存在を実証できた。この研究によって、ペロブスカイト型リラクサー強誘電体の高性能化につながるメソスコピックな構造の生成条件を明らかにすることができ、誘電体材料の展開に貢献できる可能性が拓かれた。

研究成果の概要(英文)：We investigated polarization domain structures in relaxor ferroelectrics  $\text{Pb}[(\text{Mg}1/3\text{Nb}2/3)1-x\text{Tix}]03$  (PMN-x%PT) at the vicinity of morphotropic phase boundary region (MPB). We found a self-assembly of polarization take place in PMN-27.8%PT. Oblique 90° stripe domains are assembled parallel to [-110] as the temperature of the crystal decreases keeping with equilibrium condition. Two domain boundaries of a 90° stripe domain are easy to shift to the opposite direction each other when an electric field is applied to the polarization direction of the domain. As a result, domain width of one of 90° stripe increases, while domain width of the other domain decreases.

Unknown origin of the huge enhancement of dielectric constant around 28%PT reported previously was discussed comparing the creation energy of the new domain boundary. We concluded the most probable mechanism is the antiphase shift of the domain boundary under alternative electric field.

研究分野：物性物理

キーワード：リラクサー強誘電体 ストライプドメイン 自己組織化 分極の中間階層

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

リラクサー強誘電体  $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$  は、その大きな誘電応答特性のため誘電材料として広範に利用されてきた。その起源は、PT 濃度 31%-37%の組成相境界(MPB)に存在する単斜相における分極方位の回転容易性にあると考えられてきた。一方、PT 濃度 28%付近ではさらに大きな誘電率の突然の増大があるが、その起源は明らかではなかった。

2. 研究の目的

PMN-x%PT の PT 濃度 28%付近で観察された 90°ストライプドメインについて、分極ドメイン発展のメカニズムを明らかにすること。および、このようなストライプドメインがリラクサー強誘電体のミクロな分極構造とマクロな巨大な誘電特性を繋ぐメソスコピックな分極構造として普遍的に位置付けられるかどうかを調べる。

3. 研究の方法

PMN-x%PT の 90°ストライプ分極ドメインの自己組織化過程における分極のゆらぎを PT 濃度 28%付近の複数の試料について調べ、分極のゆらぎがドメインの自己組織化とともにどのように消長するかを明らかにする。自己組織化によって生成する 90°ストライプ分極ドメインの誘電応答の周波数依存性を調べ、ドメイン壁の振動特性を明らかにする。

4. 研究成果

(1)リラクサー強誘電体  $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$  (PMN-x%PT) の PT 濃度 28%付近の複数の異なる PT 濃度の試料について濃度による分極ドメイン構造の現れ方の違いを調べた。軟 X 線パルスレーザーを用いてそれぞれ冷却にともなうドメイン構造の変化をストロボスコピックに調べた。PT 濃度 26.6%の試料では、分解能 300nm 以下の微細な構造は別として分極は一様に分布することが分かった。これに対し PT 濃度 28.3%の試料では、100  $\mu\text{m}$ スケールの分極ドメインが現れることが分かった。これらに対し、PT 濃度 27.8%の試料では、自己組織化によって 90°ストライプ分極ドメインが発展し規則的な分極配列が実現することを見出した。図 1 には、それぞれの試料について得られた軟 X 線パルスレーザーによるスペックル像と 353K で得られたその自己相関関数を示してある。

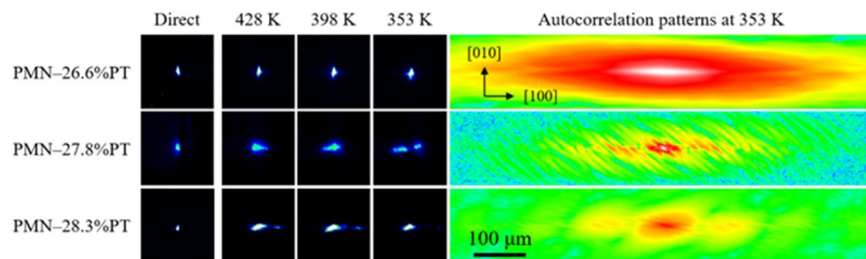


図 1 スペックル像と自己相関関数

(2)PT 濃度 27.8%の試料の場合、相転移(407K)によって生成した分極は、図 2 の自己相関関数に示すように、温度の低下とともに[-110]方向に平行に配列した 90°ストライプドメインに発展する。相転移温度直下の 402K では不規則に広がっていた断面プロファイルが温度の低下と共に規則的に配列するようになることが分かる。

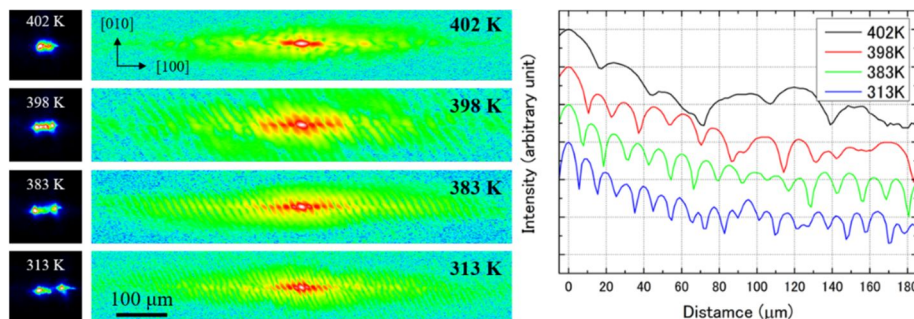


図 2 PT 濃度 27.8%試料のスペックル像と自己相関関数および断面プロファイル

相転移温度 407K で生成した分極は、試料の温度を熱平衡が保たれるように 1K/5min 程度で低下させ、測定前にそれぞれの設定温度に 20min 程度保持すると、図 3 に示すように、401K では、近距離の断面プロファイルはどの瞬間の観察でも同じ分布を取っているように見えるが、遠距離では観察のたびに異なる分布を示しまだ不規則にゆらいでいるように見える。試料温度を

399K まで低下させると、どの瞬間にも同じような断面プロファイルが観察されるようになり、分極のゆらぎは安定し長距離まで規則的な分布に発展して行くことが分かる。さらに試料の温度を下げて行くと、このストライプドメインはエントロピーを放出しながら規則的に整列した幅の狭い平行ドメインに成長して行く。ストライプドメインの成長は、熱平衡を保ちながら試料温度を低下させた場合にのみ観察され、試料温度を 5K/2min 程度の速さで低下させた場合には観察されなかった。

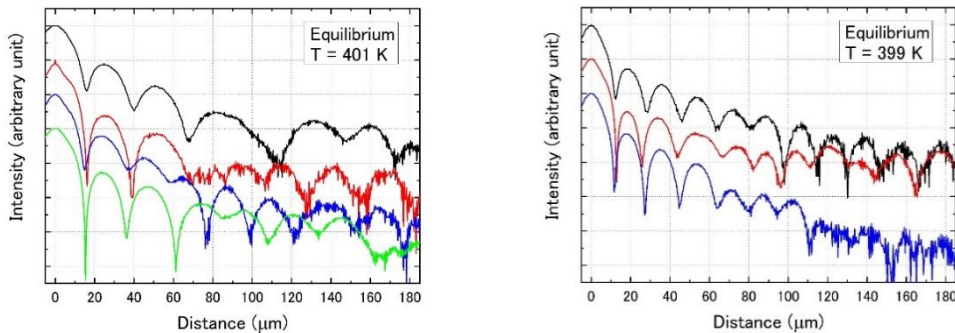


図3 観察ごとの自己相関関数の断面プロファイル

(3) 自己組織化によって生成した  $90^\circ$  ストライプドメインでは、図4のように、一方のドメインの分極の向きに電場を印加するとドメインの2つの境界が反対方向に動き、一方のドメインの幅は広がり他方のドメインの幅は狭まる。PT 濃度 28%付近で観察された巨大な誘電率の増大がこのようなドメイン壁の交番電場による反対称シフトによって引き起こされることを、ドメイン壁の生成エネルギーの観点から論証した。

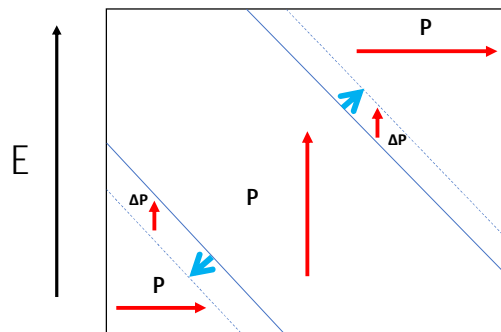


図4 電場に対するドメイン壁の応答

(4) 巨視的な物性である誘電率の増大がメゾスコピックな構造である  $90^\circ$  ストライプドメインの外場に対する応答として生起するのは、自己組織化によって生成した  $90^\circ$  ストライプドメインがメゾスコピックな階層として機能することを意味するものである。この現象は物性の分野に存在する自然の階層構造の一例を示すものと理解される。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 K. Ohwada, D. Shimizu, J. Mizuki, K. Fujiwara, T. Nagata, N. Ikeda, H. Ohwa, N. Yasuda & K. Namikawa	4. 巻 513.1
2. 論文標題 Coherent X-ray diffraction for domain observation II	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Ferroelectrics	6. 最初と最後の頁 16-21
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/00150193.2017.1350058	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Ohwada, S. Tsukada, M. Matsuura, S. Tsutsui, A. Q. Baron, J. Mizuki & K. Namikawa.	4. 巻 532
2. 論文標題 Polarization rotation associated with phonon dynamics in monoclinic C phase near morphotropic phase boundary studies by diffuse and inelastic X-ray scattering from a Ti-composition-gradient Pb[(Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> ) <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> ]O <sub>3</sub>	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Ferroelectrics	6. 最初と最後の頁 100-110
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 K. Namikawa, M. Ishino, M. Matsushita, K. Ohwada, M. Kishimoto, J. Mizuki, N. Hasegawa, and M. Nishikino	4. 巻 100
2. 論文標題 Mesoscopic hierarchic polarization structure in the relaxor ferroelectrics Pb[(Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> ) <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> ]O <sub>3</sub>	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 184110-1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.100.184.184110	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 3件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Kenji OHWADA, Daisuke SHIMIZU, Jun'ichiro MIZUKI, Kazumichi NAMIKAWA
2. 発表標題 Domain/heterofase fluctuation in relaxor ferroelectrics studied by coherent x-ray diffraction
3. 学会等名 13th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectrics, International Workshop on Relaxor Ferroelectrics 2016（国際学会）
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 並河一道、石野雅彦、大和田謙二
2. 発表標題 斜め90° ストライブドメインの自己組織化
3. 学会等名 第26回日本MRS年次大会(招待講演)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Kenji Ohwada, Jun'ichiro Mizuki, and Kazumichi Namikawa
2. 発表標題 Multiple length scales in relaxor ferroelectrics
3. 学会等名 The Fourteenth International Meeting on Ferroelectricity(招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 K. Ohwada, J. Mizuki, and Namikawa
2. 発表標題 X-ray scattering study of 90-degree domain boundaries in tetragonal phase of 70%Pb(Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub> -30%PbTiO <sub>3</sub>
3. 学会等名 MRS-J
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 並河一道、石野雅彦、荒川悦雄
2. 発表標題 Domain Formation in Relaxor Ferroelectrics
3. 学会等名 光・量子ビーム科学合同シンポジウム2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大和田謙二、 水木純一郎、 並河一道
2. 発表標題 X線散乱で調べるPMN-30%PT 正方晶相の90度ドメイン境界
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 並河一道、石野雅彦、荒川悦雄
2. 発表標題 誘電体分極の中間階層
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kazumichi Namikawa and Masahiko Ishino
2. 発表標題 On the Self-assembly of Polarization in Relaxor ferroelectrics $Pb[(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{1-x}Ti_x]O_3$
3. 学会等名 3d-ICOMAS (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	大和田 謙二  (Ohwada Kenji)  (60343935)	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・関西光科学研究 所 放射光科学研究センター・グループリーダー(定常)   (82502)	

## 6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	石野 雅彦  (Ishino Masahiko)  (80360410)	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・関西光科学研究 所 光子科学研究部・主幹研究員（定常）    (82502)	