

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：82121

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K03502

研究課題名(和文)反強誘電-強誘電フラストレーションがもたらすリラクサー強誘電体の巨大応答機構

研究課題名(英文) Study on competing states at the Morphotropic Phase Boundary of relaxor ferroelectrics by rapid quench

研究代表者

松浦 直人 (Matsuura, Masato)

一般財団法人総合科学研究機構(総合科学研究センター(総合科学研究室)及び中性子科学センター(研究開発・中性子科学センター・副主任研究員)

研究者番号：30376652

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文): 巨大な誘電・圧電応答が観測されているリラクサー強誘電体PMN-xPTについて、巨大応答の起源を解明するため、急速な冷却を用いて相転移より高温側の巨大応答状態を凍結し、凍結状態の構造をSPring8の高輝度X線で測定した。レーザー加熱システムを構築してMPB近傍組成の単結晶試料を700Kから77Kまで250K/secで急冷し、徐冷下では分裂するBragg peakが急冷下では散漫散乱に変化することを見出した。同様な散漫散乱はリラクサー的な性質が強く、低温で長距離強誘電相を示さない組成 $x=0\sim 0.2$ でも観測されており、リラクサー強誘電体の相図は冷却速度に依存することが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では急冷によりMPB組成の相転移を抑制することに成功した。相転移が抑制されたリラクサー強誘電体は応答が非常に幅広い温度に分布することから、巨大応答を幅広い温度で使えるデバイスに応用できる可能性がある。また本研究は、相転移速度が遅いリラクサー強誘電体では、ダイヤモンドのように、急冷により熱平衡では得られない準安定な強誘電体を取り出せる可能性を示しており、ガラス状態だけでなく、今後、圧力・電場等の外場下での急冷による通常では得られない機能性を持った強誘電相の開発へつながるものである。

研究成果の概要(英文): In order to elucidate the origin of the giant response in the relaxor ferroelectric PMN-xPT at Morphotropic Phase Boundary, we have frozen the paraelectric state by rapid cooling and measured the structure of the frozen state by using high-flux X-rays at SPring-8. We found that the (330) Bragg peak in $x=0.30$, which splits in slow cooling in the rhombohedral phase below 400K, changes to diffuse scattering in rapid cooling, whereas the (400) Bragg peak in $x=0.37$ keeps its splitting in the same rapid cooling. Similar diffuse scattering has been observed for compositions $x=0\sim 0.2$ which shows no long-range ferroelectric phase at low temperatures, indicating that the phase diagram of relaxor ferroelectrics depends on the cooling rate.

研究分野：中性子散乱、固体物性、フォノン、リラクサー強誘電体、分子性固体、準結晶

キーワード：リラクサー強誘電体 組成相境界 フラストレーション 相転移速度 急冷

1. 研究開始当初の背景

リラクサー強誘電体は特に Morphotropic Phase Boundary (MPB)と呼ばれる組成相境界において非常に大きな圧電応答を示すことから基礎・応用の両面で盛んに研究が行われてきた。MPBにおける巨大応答については、より低対称な Monoclinic な対称性を持つ強誘電相における分極回転自由度、電場 - 温度相図における臨界終点など幾つかの微視的機構が提案されている。一方、リラクサー性については、幅広い周波数で分散を持つブロードな誘電率のピーク、秩序変数の経歴依存性や長時間緩和、強誘電ナノ領域 (Polar Nano Region: PNR) などの特徴的な振る舞いが知られているが、リラクサー性の起源や巨大応答に果たす役割については不明であった。

典型的なリラクサー物質である $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) とノーマルな強誘電体 [PbTiO_3 (PT)] を固溶させた系 $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ 系では、図1の相図に見られるように、ガラス相と幾つかの対称性の異なる秩序相からなる MPB が隣接している。このガラス相と秩序相が隣接する相図は、有機系分子性固体における電荷ガラス相と電荷秩序相と類似している。有機系分子性固体では、急冷することにより熱平衡状態を実現する電荷秩序相を回避し、準安定な電荷ガラス相をクエンチできることが知られていた。

2. 研究の目的

リラクサー強誘電体、有機系分子性固体ともに、基底状態と競合する準安定状態があり、基底状態に落ち込む前に冷却することで、準安定状態を凍結できることが期待される。本研究の目的は、低温で菱面体相、単斜相、正方晶相の強誘電相が支配的になる MPB 近傍組成のリラクサー [図1矢印]において、相転移温度以上から急冷することにより、熱平衡状態下では淘汰されてしまう競合状態を凍結し、明らかにすることである。また、これまでのリラクサー強誘電体における研究では、相転移速度という観点からの研究が無かった。本研究では、急冷による MPB 近傍の相図を調べることで、隠れた競合状態を明らかにすることで、MPB における巨大応答の新概念の構築を目指した。

3. 研究の方法

研究対象とするリラクサー強誘電体として、MPB 近傍の $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ 単結晶を用いた。長さ 3cm にわたって $x=0.3$ から 0.37 まで PT 組成が変化する濃度勾配単結晶から、1mm 角の $x=0.30$, 0.33, 0.37 組成を切り出した。急冷する速度は加熱に用いるレーザーの遮蔽速度と試料サイズに依存するが、特に強誘電体のような絶縁体では熱の拡散速度が遅いため、試料サイズが律速になる。通常の実験室で得られる冷却速度を遥かに超える 10^2-10^3 K/S の冷却速度を実現するには試料サイズを極力小さくする必要があることから、 $30\mu\text{m}$ の厚さに研磨した試料を実験に用いた。また、対称性の低下による Bragg peak の分離を調べるため、菱面体晶相 ($x=0.30$) 組成は (110) 面、単斜晶相 ($x=0.34$)、正方晶相 ($x=0.37$) 組成では (100) 面を切り出している。

急冷は電気炉から液体窒素へのクエンチ、グリーンレーザー ($\lambda=532\text{nm}$, 2.5W) によるクエンチ、赤外線レーザー ($\lambda=976\text{nm}$, 25W) と吹付タイプ冷凍機を組み合わせた3種類のクエンチを行った。

急冷の結果得られる状態は、マクロスコピックな強誘電 菱面体晶相、単斜晶相、正方晶相のみならず、それらのメゾスコピックなドメインが予想され、Bragg 反射より 2~3 桁低い散漫散乱に変化することも予想された。急冷後の相を同定するためには微小結晶の散漫散乱を精度良く測定することが必要なため、輝度の高い放射光 X 線が得られる SPring8 の大型 X 線回折計 BL22XU を用いて実験を行った。放射光 X 線回折実験は $\text{Pb } L_1$ 吸収端 15.8keV、 $\text{Pb } L_{11}$ 吸収端 15.2keV を外したエネルギー 15.0keV の X 線を用いて行った。

4. 研究成果

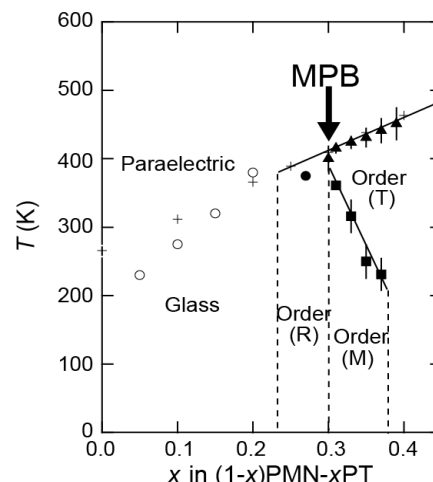


図1 リラクサー誘電体 $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ 相図。リラクサーPMN側では低温でガラス相が現れるが、ノーマルな強誘電体 PT で置換すると、菱面体 (R) 相、正方晶 (T) 相の相境界 (MPB) が現れ、顕著に誘電・圧電応答が増大する。

(1) 電気炉から液体窒素へのクエンチ

電気炉にて試料を T_c より十分高温の 600K まで昇温し、取り出した直後に液体窒素に入れることでクエンチを行った。図 2 に室温で測定された Bragg 反射近傍での強度マップを示す。菱面体晶相の $x=0.30$ では [110] 方向に分裂していた (330) 反射が、急冷によりピークが拡がり分裂幅が減少している (図 2)。この事は急冷により菱面体晶相への相転移が抑制される傾向があることを示している。一方、正方晶相の $x=0.37$ では (400) 反射の分裂幅は変化せず、モザイクネスが悪くなる傾向が見られた。変わらない分裂幅は正方晶相の安定性が急冷によっても変化しない事を示しており、MPB 前後で急冷による効果に明瞭な違いが観測された。

(2) グリーンレーザー (波長 532nm, 出力 2.5W) によるクエンチ

電気炉から液体窒素へクエンチした試料では、実際に試料がどのような速度で冷却されたか不明であった。試料の背後に銀ペーストで取り付けられた熱電対で温度をモニターしながら相転移温度以上まで昇温した後、レーザーを遮断することで、温度をモニターしながら急冷した。この波長 ($\lambda=532\text{nm}$) のレーザーのエネルギーはリラクサー強誘電体試料のエネルギーギャップ内であることから照射しても試料の温度は上昇しない。そこで実験では、白金粉末を混合した銀ペーストをレーザー照射面に塗布することでレーザーによる昇温および $\sim 100\text{K/sec}$ の急冷を実現した。得られた結果は図 2 の液体窒素クエンチ試料とほぼ変わらないことから、電気炉クエンチの冷却速度は 100K/sec 程度であることが判明した一方、急冷後の相の対称性は変わっておらず、更なる冷却速度の向上が必要とされた。

(3) 赤外線レーザー (波長 976nm, 出力 25W) と吹付タイプ冷凍機によるクエンチ

高出力赤外線レーザーと吹付冷却装置を組み合わせることにより、冷却速度を転移温度 ($\sim 400\text{K}$) 付近で 250K/sec まで向上させたクエンチ前後の Bragg 反射近傍での強度マップを図 3 に示す。測定は液体窒素温度 (77K) 付近で行っている。クエンチ前の試料で見えている菱面体晶相の分裂したピークが、クエンチ後の試料では単一ピークに変化していることが分かる。冷却速度の異なる (1)~(3) のクエンチ実験から、菱面体晶相 ($x=0.30$) の相転移速度は 100K/sec から 250K/sec の間であり、巨大応答を示す MPB 組成において、相転移速度を超える冷却速度で相転移温度をまたぐことにより、長距離強誘電秩序を示さないリラクサー状態を実現した。

このような急冷による結晶構造の対称性の変化は、菱面体晶相で顕著に見られ、正方晶相ではモザイクネスが悪くなるものの対称性の変化は見られなかった。このことは MPB の菱面体晶相側では異なる対称性の強誘電相が競合しているのに対し、正方晶相側ではそのようなフラストレーションが解消しており、MPB はフラストレーションの相境界でもあることが明らかになった。

リラクサー強誘電体では、X 線回折では観測される相転移が中性子回折では観測されないなど、プローブや試料に依存する実験結果が報告されてきた。本研究で明らかにしたリラクサー強誘電体における相転移速度という新しい概念は、MPB の菱面体晶相において観測される相の対称性が試料サイズ、冷却速度、プローブの観測領域に依存することを示唆している。

また本研究は、相転移速度が遅くなる MPB の菱面体晶相側の試料では、急冷により熱平衡では得られない準安定状態を取り出せる可能性を示した。今後様々な外場の下で急冷を行い、通常では得られない機能性の高い強誘電相が得られれば社会的な意義も大きい。

以上のような研究成果により、急冷によるリラクサー強誘電体の相制御と、それによる MPB における競合状態の解明する研究目的を十分に達成した。

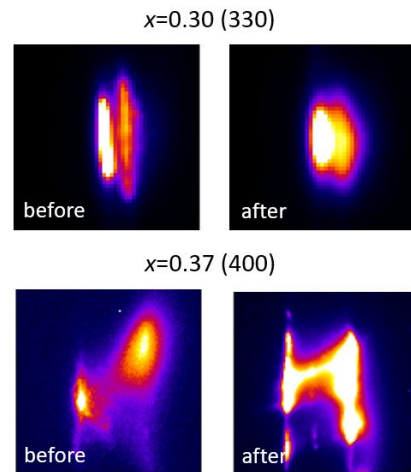


図 2: 電気炉クエンチ前後の Bragg 反射近傍の強度マップ

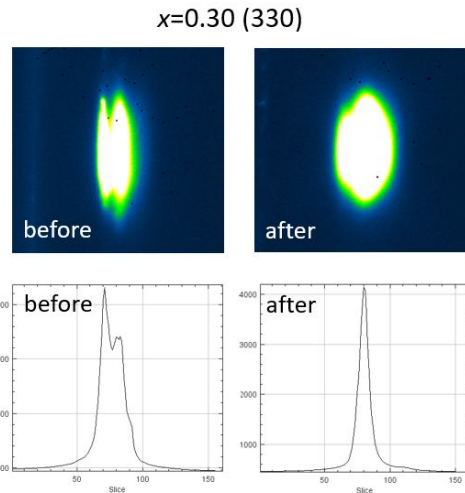


図 3: レーザークエンチ前後の Bragg 反射近傍の強度マップ。下図は積分強度の回転角度依存性。

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 K. Ohwada, S. Tsukada, M. Matsuura, S. Tsutsui, A. Q. R. Baron, J. Mizuki, and K. Namikawa	4. 巻 532
2. 論文標題 Polarization rotation associated with phonon dynamics in monoclinic C phase near morphotropic phase boundary studied by diffuse and inelastic X-ray scattering from a Ti-composition-gradient Pb[(Mg _{1/3} Nb _{2/3}) _{1-x} Ti _x]O ₃ single crystal	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） 10.1080/00150193.2018.1430430	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3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Masato Matsuura
2. 発表標題 Recent development of neutron spectrometer and its application to the study of ferroelectrics
3. 学会等名 14th Russia-CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masato Matsuura, Takeshi Yamada, Taiki Tominaga, Makoto Kobayashi, Hiroshi Nakagawa, and Yukinobu Kawakita
2. 発表標題 QENS and INS studies using TOF type Si crystal analyzer backscattering spectrometer DNA ~from basic sciences to industrial applications ~
3. 学会等名 WINS2018（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masato Matsuura
2. 発表標題 Hierarchical relaxation mode in the relaxor ferroelectrics studied by backscattering spectrometer DNA
3. 学会等名 第17回日韓中性子科学研究会（国際学会）
4. 発表年 2019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	塚田 真也 (Tsukada Shinya) (90570531)	島根大学・学術研究院教育学系・准教授 (15201)	

	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
連携 研究者	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・量子ビーム科学 研究部門関西光科学研究所(播磨)・上席研究員 (82502)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------