

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：34315

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23340082

研究課題名(和文) 巨大誘電応答を示すリラクサー強誘電体における動的不均一性の解明

研究課題名(英文) Study of fractal dynamics in relaxor ferroelectrics

研究代表者

是枝 聡肇 (Koreeda, Akitoshi)

立命館大学・理工学部・准教授

研究者番号：40323878

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 9,800,000円、(間接経費) 2,940,000円

研究成果の概要(和文)：リラクサー強誘電体は幅広い温度領域において非常に大きな電氣的応答を示すことがよく知られているが、その物理的起源は明らかではない。本研究では1GHz～数THzまでの広い帯域に渡る光散乱分光を行って、これまであまり注目されてこなかった単結晶における自己相似構造(フラクタル)とそのダイナミクスについて、リラクサーの巨大誘電応答との関連性を考察した。その結果、多くのリラクサー物質で広帯域光散乱スペクトルがフラクタルに特徴的なべき乗則に従うことが確認された。フラクタルの実体はnmサイズの分極領域の集合体であり、リラクサーでは普遍的にナノ分極域のフラクタル性によってその応答を理解できることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Relaxors are well known to exhibit large dielectric response in a wide range of temperature, but its physical origin is still not clear. In this research, we used broadband light scattering technique to elucidate the meso-scale dynamics in relaxors, paying special attention on the relationship between the fractal in single crystalline samples and their large dielectric responses. Consequently, we have found that most relaxors exhibit self-similar quasielastic light scattering phenomenon, which directly indicate the existence of fractals (self-similar structure in real space) inside the single crystalline matrix. We also found that it was the clusters of polar nano-regions that constitute the fractal. We pointed out that the fractal dynamics of the polar nano-region clusters could account for the dielectric responses of relaxors.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：リラクサー 強誘電体 フラクタル 光散乱 自己相似 巨大応答

1. 研究開始当初の背景

近年、実用材料として注目されている、巨大磁気抵抗効果を示すマンガン酸化物や巨大誘電応答を示す「リラクサー強誘電体」などの巨大応答特性を示す物質群では、「不均一性」が重要な因子であることが広く意識され始めている。これらの物質群は「単結晶」であるにも関わらず、結晶内部にナノスケール、つまり格子定数の数十倍以上の空間スケールにおける(静的)不均一性が認められており、それが何らかの形で巨大な応答特性に寄与していると考えられているが、その起源は未だに明らかになっていない。これらのナノスケールの不均一性に起因する新しい物性は、対象とする物質が単結晶である以上、物質の単位構造に関する知識だけでは説明の難しい現象であると言わざるを得ない。

一方で、ガラスやゲルといったそもそも構造が不規則な物質群における物性の理解に対しては、「フラクタル」や「非平衡物理」などの新しい概念が積極的に導入され、必ずしも物質構造の詳細には立ち入ることなく、適切なモデル化によって巨視的な振る舞いのある程度説明することに成功している。

代表者らは本研究の開始に先立って、リラクサー強誘電体においては本質的に「動的な不均一性(動的フラクタル性)」が存在することを明らかにしていた。

2. 研究の目的

本研究では、様々なリラクサー物質における高分解能・広帯域の光散乱分光を行い、スペクトルの温度依存性、波数依存性等の測定結果から、リラクサーにおける動的不均一性を理解し、静的不均一性との対応関係からリラクサーにおけるナノ分極域のダイナミクスを理解することを目的とした。

3. 研究の方法

リラクサー物質は基本的には強誘電体(的な)結晶から合成され、単結晶試料が広く作成されている。自然界の一見複雑な図形は「フラクタル」の概念で幾何学的に定量化できるが、そもそも単結晶は並進対称性を有する規則的な構造を持っており、本来はフラクタルのような自己相似な構造とは相容れない実体である。ところが、我々は最近、単結晶リラクサーにおいてフラクタルの動的な特性(フラクタル・ダイナミクス)を実験的に見出した。以下、単結晶とフラクタルという、一見相容れない2つの幾何学的構造がリラクサー内でどのように実現しているかについて、高分解能・広帯域光散乱の実験結果を示していく。

物質の誘電的な応答を調べる手法として

は試料に電極を付けて直接電圧を印可するいわゆる誘電測定が広く普及しているが、光散乱法は誘電測定で得られる複素電気感受率の虚部に比例する信号を非接触に検出するものであり、いわゆるラマン散乱、ブリルアン散乱、レイリー散乱などの総称である。ラマン散乱は入射レーザー光の周波数とは違った周波数を持つ微弱な散乱光を観測するもので、偏光特性などの選択則から主に結晶の対称性(結晶構造)を決定する目的で行われていることが多い。一方、ブリルアン散乱は、本質的にはラマン散乱と同じ原理に基づくが、特に周波数シフトが非常に小さい場合を言い、超音波や表面弾性波、スピン波等による光散乱を指すことが多い。強誘電体関連物質の場合には超音波スペクトルの周波数から弾性定数を決定したり、スペクトル線幅から超音波の減衰率を決定することに用いられる。レイリー散乱は狭義にはブリルアン散乱よりも低周波に存在する準弾性光散乱を指し、その強度や線幅の測定から様々な緩和のダイナミクスを知ることができる。レイリー散乱・ブリルアン散乱の測定には通常 1cm^{-1} (約 $1/8\text{meV}$) 以下の高い周波数分解能と高いコントラストを持つ測定系が必要となる。

本稿で述べる「広帯域光散乱」とは上記のレイリー・ブリルアン・ラマン散乱の領域をすべて含むような広い周波数範囲での光散乱測定を指すこととする。周波数レンジは 1GHz 未満から数 THz 以上までが含まれる。図1に典型的な広帯域光散乱の実験配置を示す。試料に 200mW 程度のレーザー光を入射し、散乱される光(この図の場合は入射方向と逆向きの後方散乱光)を分光器へ導く。分光器は周波数領域によってタンデム型ファブリー・ペロー(約 $1\text{GHz} \sim 1\text{THz}$ 以下)と回折格子モノクロメータ(約 1THz 以上)を使い分けることが多い。複数の分解能(周波数レンジ)で得られた光散乱強度のスペクトルは定数を掛けることによってつなぐと、周波数範囲が3桁以上にも渡る高分解能・広帯域光散乱スペクトルが得られる。

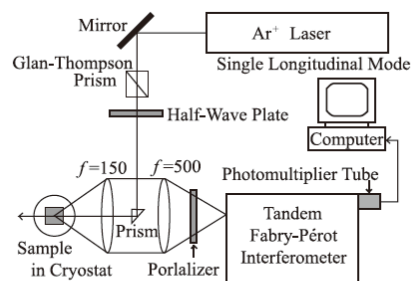


図1 広帯域光散乱の典型的な実験配置。タンデム型ファブリーペロー分光器の場合を示してあるが、回折格子型のモノクロメータの場合でも同様である。

4. 研究成果

図 2(a) ~ (d)に $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) において測定された広帯域光散乱スペクトル

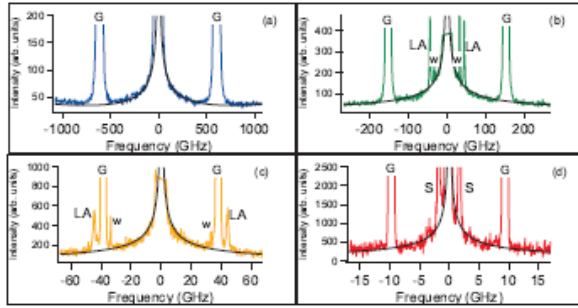


図2 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃の広帯域光散乱スペクトル。周波数範囲は(a)→(d)に向かって約4倍ずつ拡大されている。図中Gは装置のゴースト線、Wは窓材の音響フォノン線、LAは縦波音響フォノン線、Sは表面弾性波の信号である。

を示す。これら4つのスペクトルはそれぞれ異なる周波数分解能で測定されたものであり、(a) (d)に向かうにつれて横軸が約4倍ずつ拡大されていることに注意されたい。

図2の4つのスペクトルはあたかもマトリョーシカ人形のように、周波数範囲が4倍ずつ拡大されているにも関わらず常に相似な準弾性光散乱を示している。このような性質は「スペクトルの自己相似性」(spectral self-similarity)と呼ばれる。自己相似スペクトルはガラス形成物質やゲル状物質など、ソフトマターでは一般に認められるものであるが、単結晶リラクサー試料においては近年までその存在が認識されていなかった。準弾性光散乱はふつうその線幅の逆数が緩和時間に対応するような緩和モードであると解釈されるので、自己相似なスペクトルの物理的解釈としては、「どのような周波数レンジで観測しても、つねにその周波数の逆数程度の緩和時間を持つ緩和があるように見える」と言うこともできる。

実は、自己相似スペクトルは一般に、その強度が周波数のべき乗で表されることを示しており、このことは観測された準弾性光散乱を広帯域に渡る両対数グラフにプロットすることで明らかにできる。図3にPMNの自己相似スペクトルの両対数プロットおよびその温度変化を示す。

たとえば室温付近(297-K, 300-K)のスペクトルに着目すると、1 GHz未満から2000 GHz付近もの広い周波数範囲に渡って直線状の周波数分布になっているのがわかる。両対数プロットにおける直線状のグラフは「べき関数(power-law)」であるから、自己相似な散乱スペクトルはべき乗の周波数分布であったことがわかる。PMNの場合、室温付近ではスペクトルのべきは-0.6程度である。

スペクトルの温度変化の概略は以下のようである：まず、リラクサーとしての挙動が現れるBurns温度(約600-K)付近では散乱強度がフラットであり、スペクトルとしてはべきが0(=定数)である状態になっている。Burns温度から温度が下がってくるとスペクトルは右下がりになってきて、室温以下約200-K程度までは温度降下とともに傾きが大き

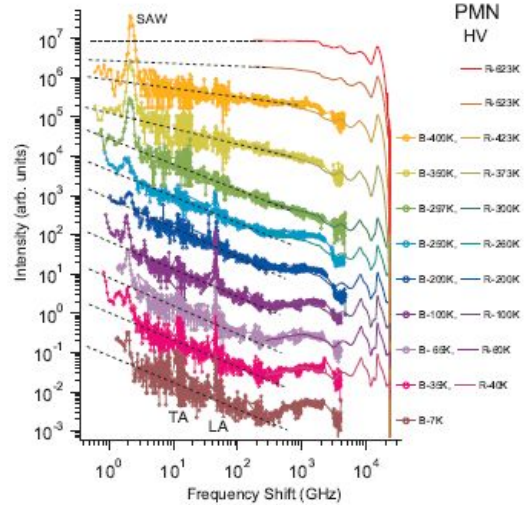


図3 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃の自己相似スペクトルの両対数プロットとその温度変化。図中の凡例で、たとえばB-xxx Kはタンデム型ファブリペローを用いて、R-xxx Kは回折格子型分光器を用いてそれぞれxxx Kの温度で測定されたことを示す。

くなる。しかし、約200-K以下の低温域ではもはや傾きは温度変化せず、スペクトルの強度のみが温度因子で変化しているのみとなっている。

このべき乗スペクトルのべきの値はいわば動的な自己相似性を特徴付ける重要な指数(exponent)であるが、ソフトマターやスピングラス系などの物質群では、この動的な指数が空間的な構造のフラクタル次元などと密接に関連していることが、動的スケールリング理論によって明らかにされている(cite{Nakayama1994})。リラクサー物質においてはそのような理論は未だ報告されていないため、我々は試みにソフトマター系で確立している動的スケールリング理論の結果をPMNのスペクトルの解析に援用してみた。

光散乱のスペクトル(強度表示)から温度因子(Bose-Einstein因子)を除き、さらに周波数を乗じたものは還元強度(reduced intensity)と呼ばれる。この還元強度表示での周波数のべき指数を μ と書くと、 μ と空間構造のフラクタル次元 d_f は以下のような関係式で結ばれている。

$$\mu = d_s \left(\frac{2d_\phi}{d_f} + 1 \right) - 1, \quad (1)$$

PMNにおけるべき乗還元強度スペクトル(本稿では非表示)の指数 μ の温度変化を図4に示す。挿入図は式(1)から見積もったフラクタル次元の温度依存性である。まず μ の温度変化であるが、 μ はBurns温度以上では2に漸近していくが、それ以下の温度では2よりも小さくなり始め、室温を通り過ぎて約240-K付近の温度で底を打ち、それ以下の低温では約1.33の一定値となった。このような温度変化の様子はこれまでに報告されているナノ分極域(Polar Nano-region, PNR)の体積分率や相関距離の温度変化と非常に

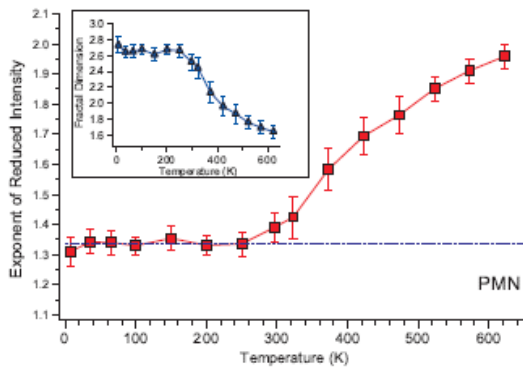


図4 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃における準弾性光散乱の還元強度表示におけるべき指数 μ とフラクタル次元 d_f の温度変化.

良く対応している．したがってリラクサーにおけるべき乗光散乱スペクトルは，ナノ分極域の情報を含んでおり，なおかつ，光散乱という測定の特長上，その動的振る舞い（ダイナミクス）を反映していると考えられる．したがって，PMNでは Burns 温度以下のすべての温度でナノ分極域の集まり（クラスター）が空間的には何らかのフラクタル的な形状を取っていると考えられ，このことが単結晶試料においてもべき乗光散乱が現れる理由であると結論付けることができる．

さらにフラクタル次元と温度の関連を見るために式(1)を用いてフラクタル次元 d_f を見積もったところ， d_f の温度変化は図4の挿入図のようになった．Burns 温度から温度を下げる場合，フラクタル次元は1.6程度の値から増加を始め，室温付近では2~2.4程度の値を取り，より低温では2.6程度の値となり頭打ちとなる．実はこの低温での漸近値である2.6という値は3次元での「パーコレーション転移」においてフラクタルクラスターが取るべき理論値2.53と非常に近くなっている．このことは個々のナノ分極域の体積は低温になるにつれて大きくなるが，互いにひっついてしまうとそれ以上は大きくなれない様子（サイトパーコレーション転移）に対応し，従来から提唱されているモデルとも

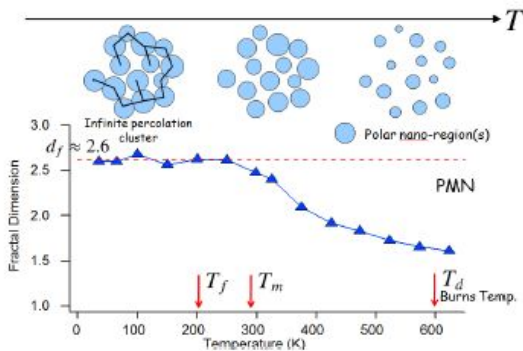


図5 パーコレーション転移とフラクタル次元. T_d は Burns 温度, T_m は誘電率が最大となる目安の温度, T_f はナノ分極域が「凍結する」温度. ナノ分極域 (Polar Nanoregions) の絵はイメージ. 大きな誘電応答を示す T_m 付近では各ナノ分極域は適度なすきまを保ちつつ最大限の体積を持つ (パーコレーション転移の前駆状態) と考えられる.

まったく矛盾しない．

さて，PMN は室温付近で非常に大きな誘電応答を示すが，図4に示したように室温付近のフラクタル次元は約2~2.4程度となっている．このようなフラクタル次元は物理的には何を意味しているのだろうか？ d_f が2より大きく2.6より小さいという状況は，いわば「パーコレーション転移の前駆状態」に対応している．よってこの状況下では個々のナノ分極域の間には適度なすきまがあり，それらは互いにひっつかず自由に運動でき，なおかつ同時に最大限の体積（つまり最大限の分極）を有していると解釈できる（図5）．このような状況においては誘電応答が非常に大きくなる可能性があり，逆にそのような状態を人工的に設計することで物質に大きな応答を与えることができるかもしれない．

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕(計5件)

著者名：是枝聡肇，論文標題：リラクサーのフラクタル・ダイナミクス：巨大誘電応答の理解を目指して，雑誌名：セラミックス，査読：有，巻：48，発行年：2013，ページ：538-541，URL：https://member.ceramic.or.jp/journal/vol_no/48/07/48_07.html

著者名：Akitoshi Koreeda，Hiroki Taniguchi，Seishiro Saikan，and Mitsuru Itoh，論文標題：Fractal Dynamics in a Single Crystal of a Relaxor Ferroelectric，雑誌名：Physical Review Letters，査読：有，巻：109，発行年：2012，ページ：197601-1 ~ 197601-5，DOI：10.1103/PhysRevLett.109.197601

著者名：Akitoshi Koreeda and Seishiro Saikan，論文標題：Higher resolution Brillouin spectroscopy by offset stabilization of a tandem Fabry-Pérot interferometer，雑誌名：Review of Scientific Instruments，査読：有，巻：82，発行年：2011，ページ：126103(1~3)，DOI：10.1063/1.3665929

著者名：Akitoshi Koreeda，Hiroki Taniguchi，Seishiro Saikan，and Mitsuru Itoh，論文標題：Power-Law Quasielastic Light Scattering Observed in Relaxor Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃，雑誌名：Ferroelectrics，査読：有，巻：415，発行年：2011，ページ24-28，DOI：10.1080/00150193.2011.577365

〔学会発表〕(計 20 件)

発表者名：松浦直人, Tae-Hwan Kim, Young-Soo Han, 是枝聡肇, 発表標題：中性子小角散乱によるリラクサーPMN-30%PT のドメインサイズ分布の研究, 学会等名：日本物理学会 第 69 回年次大会, 発表年月日：2014 年 3 月 28 日, 発表場所：東海大学湘南キャンパス(神奈川県)

発表者名：小川智大, 饗場悠太, 酒井洋徳, 是枝聡肇, 発表標題：PMN-PT の広帯域光散乱分光, 学会等名：日本物理学会 第 69 回年次大会, 発表年月日：2014 年 3 月 27 日, 発表場所：東海大学湘南キャンパス(神奈川県)

発表者名：是枝聡肇, 饗場悠太, 小川智大, 佐伯眞太郎, 酒井洋徳, 谷口祥太, 土井源太, 発表標題：量子常誘電体における高速インパルス誘導レイリー散乱分光(IV), 学会等名：日本物理学会 2013 年秋季大会, 発表年月日：2013 年 9 月 26 日, 発表場所：徳島大学(徳島県)

発表者名：是枝聡肇, 発表標題：リラクサーのフラクタル・ダイナミクス, 学会等名：日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 発表年月日：2013 年 9 月 5 日, 発表場所：信州大学(長野県)

発表者名：Akitoshi Koreeda, Masaki Takesada, Seishiro Saikan, and Toshiro Yagi, 発表標題：Coherent Second-sound Generation in SrTiO₃, 学会等名：International Congress on Ultrasonics 2013, 発表年月日：2013 年 5 月 3 日, 発表場所：シンガポール(シンガポール)

発表者名：Akitoshi Koreeda, Hiroki Taniguchi, and Mitsuru Itoh, 発表標題：Light-scattering from Fractal Dynamics in Relaxor Ferroelectrics, 学会等名：International Union of Materials Research Societies International Conference on Electronic Materials, 発表年月日：2012 年 9 月 25 日, 発表場所：パシフィコ横浜(神奈川県)

発表者名：Akitoshi Koreeda, 発表標題：Fractal Dynamics in Relaxors: High resolution, Broad band Light scattering Study (Invited), 学会等名：国際フェロイックドメイン会議・日本/ロシア/CIS/バルチック強誘電体シンポジウム 合同, 発表年月日：2012 年 8 月 22 日, 発表場所：エカテリンブルグ(ロシア)

発表者名：Akitoshi Koreeda, Hiroki Taniguchi, Mitsuru Itoh, Desheng Fu, and

Shigeo Mori, 発表標題：Self-similarity of the Central Peak observed in PMN and PMN-0.27PT, 学会等名：The 20th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, 発表年月日：2011 年 7 月 28 日, 発表場所：バンクーバー(カナダ)

発表者名：Akitoshi Koreeda, Seishiro Saikan, Hiroki Taniguchi, Mitsuru Itoh, and Shigeo Mori, 発表標題：High Frequency Dynamics of Polar Nanoregions and Power-law Distribution of Relaxation Times in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃, 学会等名：European Meeting on Ferroelectricity 2011, 発表年月日：2011 年 6 月 30 日, 発表場所：ポルドー(フランス)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ritsumei.ac.jp/~kore/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

是枝 聡肇 (AKITOSHI KOREEDA)

立命館大学・理工学部・准教授

研究者番号：40323878