

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 8 日現在

機関番号：82110
 研究種目：特定領域研究
 研究期間：2007～2011
 課題番号：19052002
 研究課題名（和文） フラストレーションとリラクサー

研究課題名（英文） Frustration and Relaxors

研究代表者

大和田 謙二 (OHWADA KENJI)
 独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究副主幹
 研究者番号：60343935

研究成果の概要（和文）：

本研究課題「フラストレーションとリラクサー」は、特定領域研究「フラストレーションが創る新しい物性」の研究計画の一部である。我々は、非鉛系新規リラクサー誘電体の開発、リラクサー強誘電体の時空間階層構造の解明、リラクサーから強誘電体までを記述する一般的なモデル構築などを行い、リラクサーの基礎研究にブレークスルーをもたらすと共に、典型的フラストレート系の研究にも新しい視点を提供した。

研究成果の概要（英文）：

The research program “Frustration and Relaxors” is one of the research projects of the Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas “Novel States of Matter Induced by Frustration”. We developed new relaxor materials including lead-free ferroelectrics, clarified wide time-space structure in relaxor ferroelectrics, and proposed a minimal model for describing the range from the relaxor to the ferroelectrics. Therefore, our research made an important contribution to the basic research in relaxor systems and provided a new viewpoint to the conventional research field in frustrated systems.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	33,000,000	0	33,000,000
2008年度	30,200,000	0	30,200,000
2009年度	31,400,000	0	31,400,000
2010年度	31,800,000	0	31,800,000
2011年度	17,500,000	0	17,500,000
総計	143,900,000	0	143,900,000

研究分野：構造物性

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：リラクサー誘電体、中性子散乱、放射光 X 線散乱、電子顕微鏡、結晶成長、有効スピン模型、本質的不均質性、フラストレーション

1. 研究開始当初の背景

(1) リラクサーとフラストレーション

リラクサーは、極めて大きな誘電率と圧電定数をもちながら誘電損失と温度係数が小

さいなど、理想的な誘電・圧電材料として近年盛んに応用研究が行われ、広い分野で利用されている。しかし、リラクサー特有の現象がどのように発現するかに関しては、系のも

つ「不均質性」が重要であるという共通認識はあるものの、未だに定説といえるものは存在しない。

典型的なリラクサーである $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN)では、ペロブスカイト型酸化物 ABO_3 構造の A サイトに Pb^{2+} 、B サイトに平均価数が $4+$ となるように Mg^{2+} と Nb^{5+} が $1:2$ で含まれている。電気的中性を保つには $1:2$ で固溶する必要はあるが、 Mg^{2+} と Nb^{5+} ではイオン半径が大きく異なるため、 $1:1$ で固溶したほうが格子系は安定となる。この2つの状態を同時に満たすことは不可能なため、系は「フラストレーション」の状態に陥る。

フラストレーションの研究は主として磁性分野で行われてきたが、それ自身は自然界に広く見られる一般的な現象である。フラストレートした系では、基底状態が一つに定まらないため系は不安定となり、大きな揺らぎの効果や新奇な相が現れることがある。我々は、リラクサーのもつ「不均質性」の起源もフラストレーションに求めることが可能であろうと考えた。

(2) 不均質系研究可能性の向上

近年、X線回折・中性子散乱による空間構造と格子ダイナミクスの研究が急速に進展し、誘電性が最大となる組成領域は単斜晶相であることや、リラクサーの微視的機構に関わっているとされる極性ナノ領域 PNR が通常の強誘電体と同様に横波光学フォノンと密接に関係していることなど、新しい知見が得られるようになった。

また、微視的プローブとしてX線回折・中性子散乱に加えて、実空間・実時間情報を直接得られる電子線回折、さらに、異常分散項や高いコヒーレンス性を利用した放射光X線による局所構造の研究が展開できる基盤が整いつつあり、様々な空間・時間スケールでおきるリラクサーの現象を系統的に測定することが視野に入ってきた。

一方、試料合成技術の発達に伴い新規非鉛系リラクサーの探索が視野に入るとともに、実験結果の解釈や物質合成への指針を与えるための、原子レベルのランダムネスや分極による相互作用を記述する有効的な理論構築の基盤も整いつつあった。

以上(1)・(2)の背景から研究開始当初においては、フラストレーションという切り口からリラクサーの本質を明らかにするとともに、フラストレーションをより普遍的な概念に拡張することや、マイクロとマクロを結びつける新しい理論手法の開拓などが期待される状況にあった。

2. 研究の目的

リラクサーの巨大異常誘電応答の起源を

フラストレーションに起因する「不均質性」に求め、その特有の現象を記述する枠組みを構築する。

リラクサーの基礎研究にブレークスルーをもたらすと共に、典型的フラストレート系の研究にも新しい視点を提供する。

3. 研究の方法

- ① 物質合成と新物質探索
(廣田、野口、左右田)
- ② 複数の微視的プローブの相補的利用
(廣田、大和田、森、松浦、若林、近藤)
- ③ 空間的階層性を考慮した理論の構築
(富田、加藤)

が有機的に連携し、研究を行う。

4. 研究成果

(1) $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ の散乱実験とミニマルモデル

$\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ はリラクサーにおけるランダムネスの効果を調べるうえで重要な試料である。散乱実験と理論計算により、リラクサー状態の発現機構におけるBサイトランダムネスとフラストレーションの効果を明らかにした。電子線回折、X線散乱からリラクサーに本質的な構造、ダイナミクスの性質、強誘電-反強誘電相互作用のフラストレーションを見出した。理論グループは、リラクサーに特徴的なPolar Nano Regionの発現やその電場応答を再現する事に成功した。

(2) リラクサー一般に対する有効モデルの構築とより現実の物質に近いモデルの開発

(1)の成功を受け、理論グループはBサイトランダムネスの効果をBサイトの双極子モーメントサイズとして取り入れたより一般的な有効スピンモデルを構築し、リラクサー領域、MPB領域、強誘電領域のそれぞれの領域におけるBサイトランダムネスの影響について調べることに成功した。

(3) MPB近傍、リラクサー強誘電体PMN-PTにおけるフラストレーション機構の解明

中性子スピンエコー法を用いてリラクサーPMN-30%PTにおける非常に遅い横波振動モードを発見した。その分散関係と温度変化を飛行時間(TOF)型中性子散乱により詳細に調べ、巨大誘電応答の起源となる分極回転モードの存在を初めて明らかにした。また、顕著な強誘電・反強誘電多重不安定性の存在を明らかにした。

(4) リラクサー強誘電体の時空間階層性の解明へ

MPB近傍におけるリラクサー強誘電体 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -9% PbTiO_3 において散漫散乱-誘電率-スペckル散乱を同時計測し、散漫

散乱と誘電率の関係、PNRが集合してsub- μm サイズの強誘電ドメインを生成する過程、そのドメインと低周波誘電率との関係を明らかにした。一方、電子顕微鏡観察により $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\%\text{PbTiO}_3$ における局所構造解析を行い、リラクサーが本質的にnano-sized強誘電体である事を明らかにし、ドメインの階層構造の生成過程を観測した。これらの結果は、(2)における理論の構築、(3)における超高エネルギー分解能計測の実現、と並び、リラクサーにおける時空間階層性の完全理解への第一歩といえる。一方、中距離構造解析技術開発の一環として小角電子線回折法を開発し、リラクサーをはじめとするいくつかの系へ応用されている。

(5) リラクサー—磁気相関の解明

リラクサーを舞台とする新奇物性探索を行い、ペロブスカイト系 $2/3\text{BiFeO}_3-1/3\text{BaTiO}_3$ 、三角格子系 LuFeMeO_4 においてPNRサイズのナノ磁気ドメインとそれに伴う超常磁性を発見した。詳細な実験の結果、磁性イオンを持つリラクサー誘電体における共通物性を明らかにした。

(6) 非鉛系リラクサー誘電体 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ におけるPNR 発生機構

応用の立場からは、非鉛系高性能材料の期待が高まっている。非鉛系リラクサー誘電体 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ の純良大型単結晶育成に成功し、世界に先駆けて自発分極や圧電テンソルを決定した。また、中性子散乱実験の結果、鉛系リラクサーと共通する異方的散漫散乱とフォノン異常を観測し、これらがリラクサーに普遍的である事を示した。

(7) 新規リラクサー強誘電体の開発

BiFeO_3 セラミックスに $\text{K}^+ \cdot 2\text{Ti}^{4+}$ 複合体を導入して、ランダムネスを制御することにより、最も良好な分極特性 ($\text{Pr} = 52 \cdot \text{C}/\text{cm}^2$) が得られた。このPr 値は、鉛系も含めて、強誘電体セラミックスで最高値である。また、新規リラクサー強誘電体 $\text{BiFeO}_3-(\text{Bi},\text{K})\text{TiO}_3$ 系単結晶の開発に成功した。観測される誘電率の周波数分散は、構造解析などから10 nm 程度の強誘電ナノドメインの動的挙動に由来することが明らかになった。

(8) 固体界面構造の解明へむけて

界面は機能発現の舞台でありリラクサーにおいても強誘電相 - 常誘電相界面の重要性が指摘されている。しかしながら界面を直接調べることは容易ではない。2種類の固体の界面には、異なる秩序を実現しようとするフラストレーションが発生する。そのような状態を直接観測するため、表面X線回折法を用いた界面構造解析を行った。その結果、Mn酸化物多

層膜における界面の特異な磁性や、 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面における異常な伝導性を微視的に説明する解釈を得た。

以上、①物質合成と新物質探索、②複数の微視的プローブの相補的利用、③空間的階層性を考慮した理論の構築、を有機的に結び付けることで、フラストレーションを基軸としてリラクサーを記述する枠組みを構築することができた。また、新規非鉛系リラクサー、新奇磁気リラクサー等の開発を行うことで鉛系にとどまらずリラクサーが普遍的概念であるばかりか新奇物性の核になる可能性があることを示した意義は大きい。実験・理論手法の開発をたゆまずに行ってきたことで、リラクサー研究にブレークスルーをもたらしただけでなく、今後は広く構造物性研究分野への波及効果が期待できる。

(9) その他

① ICFCM サテライト会議の開催

特定領域主催の会議 ICFCM (2011/1/11-14, 仙台) の機会を利用して、リラクサー班独自にサテライト会議を行った。海外からの招待者 (G. Xu 氏、Z.-G. Ye 氏) と東北大学、原子力機構の関連する研究者を交え、リラクサー研究の最新動向につき、深く議論を行った。(2011/1/15, 東北大学金属材料研究所, 英語, 20名)

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 168 件)

- ① Y. Togawa, S. Mori *et al.*, “Chiral Magnetic Soliton Lattice on a Chiral Helimagnet” (Selected as a viewpoint in PRL), *Phys. Rev. Lett.* **108**(10), (2012) 107202/1-4, 査読有
DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.107202
- ② M. Soda, M. Matsuura, Y. Wakabayashi, and K. Hirota, “Superparamagnetism induced by polar nanoregions in relaxor ferroelectric $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ ” (JPSJ Editors’ Choice), *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**(4) (2011) 043705/1-4, 査読有
DOI: 10.1143/JPSJ.80.043705
- ③ R. Yamamoto, Y. Wakabayashi *et al.*, “Structural comparison of n-type and p-type $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ Interfaces”, *Phys. Rev. Lett.* **107**(3) (2011) 036104/1-4, 査読有
DOI: 10.1103/PhysRevLett.107.036104

- ④ K. Ohwada, K. Hirota *et al.*, “Contribution of intermediate submicrometer structures to physical properties near T_c in $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -9% PbTiO_3 ”, *Phys. Rev. B* **83**(22) (2011) 224115/1-7, 査読有
DOI: 10.1103/PhysRevB.83.224115
- ⑤ M. Matsuura, H. Hiraka, K. Yamada, and K. Hirota, “A New Growth Mechanism of Polar Nanoregions by Phonon-Relaxation Mode-Coupling in a Relaxor Ferroelectric”, *J. Phys. Soc. Jpn* **80**(10) (2011) 104601/1-5, 査読有
DOI: 10.1143/JPSJ.80.104601
- ⑥ Y. Tomita, T. Kato, and K. Hirota, “Monte Carlo Study of Relaxor Systems: A Minimum Model of $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**(2) (2010) 023001/1-4, 査読有
DOI: 10.1143/JPSJ.80.023001
- ⑦ Y. Kitanaka, Y. Noguchi, and M. Miyayama, “Oxygen-vacancy-induced 90° -domain clamping in ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ single crystals”, *Physical Review B*, **81**(9) (2010) 094114/1-8, 査読有
DOI:10.1103/PhysRevB.81.094114
- ⑧ K. Ohwada and Y. Tomita, “Experiment and Theory of $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$: Antiferroelectric, Ferroelectric, or Relaxor State Depending on Perovskite B-Site Randomness” (Special Topics of JPSJ, invited), *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**(1) (2010), 011012/1-10, 査読有
DOI: 10.1143/JPSJ.79.011012
- ⑨ M. Soda, M. Matsuura, K. Hirota *et al.*, “Electric Control of Spin Helicity in Multiferroic Triangular Lattice Antiferromagnet CuCrO_2 with Proper-screw Order” (JPSJ Editors’ Choice), *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**(12) (2009), 124703/1-6, 査読有
DOI: 10.1143/JPSJ.78.124703
- ⑩ D. Fu, S. Mori *et al.*, “Relaxor $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$: A ferroelectric with multiple inhomogeneities”, *Phys. Rev. Lett.* **103**(20) (2009), 207601/1-4, 査読有
DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.207601
- ⑪ M. Izumi, Y. Noguchi, *et al.*, “Large electric-field-induced strain in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ solid solution single crystals”, *Applied Physics Letters*, **93**(24) (2008), 242903/1-3. 査読有
DOI: 10.1063/1.3046791
- [学会発表] (計 400 件)
- ① 松浦直人, “Study of Slow Lattice Dynamics in Relaxor Ferroelectric PMN-30 %PT by Neutron Scattering”, *JAE A Symposium on Synchrotron Radiation Research 2012* (2012. 3. 8), SPring-8, Hyogo, Japan
- ② 若林裕助, “低次元構造の原子分解能観測による構造物性研究”, 日本物理学会2011年秋季大会2010年度領域7若手奨励賞受賞講演(2011. 9. 23), 富山大学五福キャンパス
- ③ Y. Noguchi *et al.*, “Ferroelectric and piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ single crystals”, *ISAF-PFM-2011*, (2011. 7. 27), The Westin Bayshore Hotel, Vancouver, Canada
- ④ K. Ohwada *et al.*, “Dynamics of anti ferroelectric/relaxor $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ”, *ISAF-PFM-2011*, (2011. 7. 25), The Westin Bayshore Hotel, Vancouver, Canada
- ⑤ 森茂生, “電子顕微鏡を用いた機能性材料の材料物性的研究”, 日本顕微鏡学会第67回学術講演会, 風戸賞受賞講演(2011. 5. 16-18), 福岡国際会議場
- ⑥ 松浦直人, “リラクサーPMN-PTにおける異方的なフォノンダイナミクス”, 日本物理学会2010年秋季大会, 領域10, 8, 7, 3合同シンポジウム「誘電体に潜む新しい秩序—最近の話題—」(2010. 9. 26), 大阪府立大学中百舌鳥キャンパス
- ⑦ 若林裕助, “X線回折法による酸化物薄膜の三次元構造観測”, 第57回 応用物理学関係連合講演会シンポジウム「機能性酸化物における評価技術: なにがどこまでわかるのか?」(2010. 3. 17-20), 東海大学

- ⑧ Kazuma Hirota, “Frustration and Relaxors”, Joint European Japanese Conference: Frustration in Condensed Matter, (2009.5.13), Ecole Normale Lyon, Lyon, France

[図書] (計5件)

- ① Y. Noguchi and M. Miyayama, “Properties and Defect Control in Bismuth Layer Structured Ferroelectric Single crystals”, Lead-Free Piezoelectrics Edited by: Shashank Priya and Sahn Nahm, in press (2010), Springer.
- ② 野口祐二, 「無鉛圧電セラミックス・デバイス」(養賢堂), “4. 2 欠陥制御による材料設計”, pp.116-135 (2008).
- ③ Y. Noguchi and M. Miyayama, “Part VIII Novel properties of ferroelectrics and related materials: 33 Crystal structure and defect control in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -based layered ferroelectric single crystals”, Handbook of advanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials, pp.1,006-1,030 (2008), The Institute of Materials, Minerals and Mining.

[産業財産権]

○出願状況 (計4件)

名称: 電子顕微鏡、および回折像観察方法
発明者: 戸川欣彦、森茂生他
権利者: 公立大学法人 大阪府立大学
種類: 特許
番号: 特願 2011-61352
出願年月日: 2011年3月18日
国内外の別: 国内

名称: 圧電/電歪セラミックス、圧電/電歪セラミックスの製造方法、圧電/電歪素子及び圧電/電歪素子の製造方法
発明者: 野口祐二他
権利者: 国立大学法人東京大学, 日本碍子株式会社
種類: 出願
番号: 12/951305
出願年月日: 2010年11月22日
国内外の別: 国外(米国)

名称: セラミックス材料、及びキャパシタ
発明者: 野口祐二他
権利者: 国立大学法人東京大学, 株式会社デ

ンソー

種類: 出願
番号: 12/830517
出願年月日: 2010年7月6日
国内外の別: 国外(米国)

名称: 圧電磁器およびそれを用いた圧電素子
発明者: 野口祐二他
権利者: 国立大学法人東京大学, 京セラ株式会社
種類: 出願
番号: 2010064267
出願年月日: 2010年3月19日
国内外の別: 国内

[その他]

- ① 新聞掲載
科学新聞、2010年1月8日 1面「プロパースクリュー磁気構造マルチフェロイックスの起源 —大阪大の研究グループが明らかに—」大阪大学理学研究科の左右田稔特任研究員(当時)、廣田和馬教授ら
- ② 受賞(計17件)
・若林裕助, 第5回日本物理学会若手奨励賞(領域7)(2011年9月23日)
・矢内剣, 野口祐二他, ISAF-PFM-2011, Student Poster Competition Award(2011年7月24-27日)
・森茂生, 日本金属学会 第69回功績賞「物性部門」(2011年3月25日)
・大和田謙二, 第18回日本MRS学術シンポジウム奨励賞(一般)(2008年2月4日)
- ③ ホームページ
<http://www.frustration.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

廣田 和馬 (HIROTA KAZUMA) 2007-2009.1
大阪大学・大学院理学系研究科・教授
研究者番号: 90272012

大和田 謙二 (OHWADA KENJI) 2009.1-2011
独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究副主幹
研究者番号: 60343935

(2) 研究分担者

森 茂生 (MORI SHIGEO)
大阪府立大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 20251613

加藤 岳夫 (NOGUCHI YUJI) 2007
東京大学・物性研究所・准教授

研究者番号：80332956

野口 祐二 (NOGUCHI YUJI) 2007-2010
東京大学・先端科学技術研究センター・准教授

研究者番号：60293255

大和田 謙二 (OHWADA KENJI) 2007-2009.1
独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究副主幹

研究者番号：60343935

若林 裕助 (WAKABAYASHI YUSUKE) 2009.1-2011
大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授

研究者番号：40334205

松浦 直人 (MATSUURA MASATO)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：30376652

富田 裕介 (TOMITA YUSUKE) 2008-2011

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：40463905

左右田 稔 (SODA MINORU) 2011

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：40463905

(3) 連携研究者

近藤 忠 (KONDO TADASHI) 2009.1-2011

大阪大学・大学院理学系研究科・教授

研究者番号：20252223

加藤 岳夫 (NOGUCHI YUJI) 2008-2011

東京大学・物性研究所・准教授

研究者番号：80332956

野口 祐二 (NOGUCHI YUJI) 2011

東京大学・先端科学技術研究センター・准教授

研究者番号：60293255

(4) 研究協力者

富田 裕介 (TOMITA YUSUKE) 2007

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：40463905

左右田 稔 (SODA MINORU) 2007-2010 (大阪大学大学院理学研究科特任研究員)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：40463905