

機関番号：82110
 研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2009～2010
 課題番号：21710099
 研究課題名（和文） スペックル時間相関分光法で調べる強誘電ナノドメインの空間・時間相関
 研究課題名（英文） Time and spatial correlation of ferroelectric nano regions studied by speckle time correlation spectroscopy
 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）：

誘電、圧電材料の非鉛（lead-free）化は急務であるが代替材料の開発は難航している。本申請では、大型放射光施設 SPring-8 において開発中の新しい「ナノ構造物性」的手法—コヒーレントX線を用いたスペックル時間相関分光法—を利用し、現在主力として活躍中の鉛ペロヴスカイトリラクサーの物性発現機構に立ち返りその優れた物性の起源を強誘電ナノドメインに注目して理解し、lead-free 材料開発への方向性を導き出す。

研究成果の概要（英文）：

Developing lead-free dielectric and piezoelectric materials is urgent however, the developing runs into difficulties. The proposal will aim to find a road map to lead-free materials by studying the lead-based perovskite relaxor ferroelectrics, which is mainly used in the industry, with the speckle-time-correlation spectroscopy which is under development in SPring-8 as a technique for nano-condensed matter physics.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
2010 年度	300,000	90,000	390,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：ナノ構造物性、強誘電性、ナノドメイン、コヒーレントX線、スペックル、相関関数、モルフォトロピック相境界

1. 研究開始当初の背景

現在実用化されている優れた強誘電・圧電材料は鉛を含んだペロヴスカイト構造を持つものが多い。それらの物性値（比誘電率、圧電定数、電気機械結合定数など）は優秀で、他の材料の追随を許さない。しかし、世界的に lead-free の傾向が加速している中（RoHS 指令）、鉛ペロヴスカイトに代わる lead-free 材料の開発が急務である。

現在、Lead-free を実現するために新規物質合成とドメインエンジニアリングが行われている。ドメインエンジニアリングとは従来の非鉛強誘電体の強誘電ドメインを小型化して配列し、その物性値を向上させる「経験的」手法である。ただし、必ずしもその配列の原理や向上の原理が良く分かっているわけではない。前者の新規物質合成においては、現在のところ鉛ペロヴスカイトに匹

敵する物性を有する物質が見つかったとの報告はない。一方、後者のドメインエンジニアリングにおいても、到達ドメインサイズは sub- μm スケールまでであり、飛躍的な物性値の向上が期待されるが nm スケールまでは届いていない。このような状況の中、Lead-free 材料開発には、再び鉛ペロブスカイトの物性発現機構に立ち寄り物理的側面からの指針を探索する事が有効と思われる。

2. 研究の目的

lead-free 実現へ向け、再度鉛ペロブスカイトに立ち寄りその物性発現の基礎を強誘電ナノドメインに着目して理解する。本申請期間内に我々は、鉛リラクサーの(1)強誘電ナノドメインと物性の関係、(2)強誘電ナノドメインが配列したときに現れる物性値向上の起源、(3)ドメイン配列の鍵となる要素を明らかにする。

3. 研究の方法

感受率(物性)にはドメイン構造のゆらぎが関係するため強誘電ナノドメインそのもののゆらぎを見る必要がある(1), (2)。また、ドメイン配列には歪場が深くかかわっている可能性があるため、ドメイン生成前の結晶内部に分布するナノスケールの歪場を知る必要がある(3)。さらに、ドメイン生成後のドメイン間相関を知ることも必要である(2), (3)。

以上の問題点を調べるために、本申請では新しいナノ構造物性的手法を適用する。それは、我々が現在兵庫県の大規模放射光施設 SPring-8 で開発中の「コヒーレント X 線を用いたスペックル時間相関分光法」である。スペックルは、SPring-8 特有のコヒーレント X 線が物質内部の歪場や強誘電ナノドメインなどで散乱され干渉した結果生じる、散乱強度の空間的ゆらぎである。スペックルのフーリエ変換は物質の空間相関関数を与え、歪場・ドメイン間相関の情報を与える。また、スペックルはドメインなどが動くことによってその強度分布を時間的に変えるので、スペックル強度ゆらぎの時間相関関数はドメインのゆらぎの情報を与える。

4. 研究成果

(1) 強誘電ナノドメインと物性の関係、(2) 強誘電ナノドメインが配列したときに現れる物性値向上の起源：

我々が開発する分光法の構築とともに、誘電率-X線スペックル散乱の同時計測法の開発も行った。これにより、物性と構造の関係を一対一に詳細に議論することが可能となった。我々は対象物質として、モルフォトロピック相境界近傍に位置する $91\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3\text{-}9\text{PbTiO}_3$ (PZN-9%PT) を用

い、立方晶-正方晶臨界点 ($T_c = 455 \text{ K}$) 近傍に注目して実験を行った。

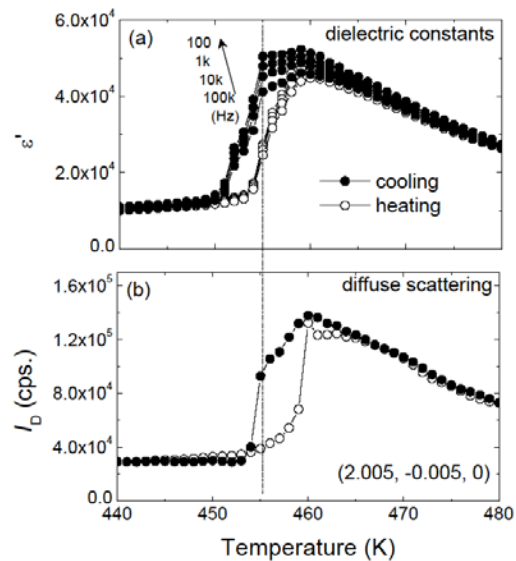


図 1：誘電率と散漫散乱強度の温度依存性

図 1 に誘電率と散漫散乱強度の温度依存性を示す。散漫散乱はこれまでの多くの非弾性散乱実験から THz 程度のフォノンが主たる起源であることが分かっている。図 1 から高周波誘電率(100kHz 以上)と散漫散乱強度の温度依存性が非常によく一致していることが見て取れる。これは散漫散乱がフォノンダイナミクス起源であることと矛盾しない。しかし、低周波誘電率(100Hz 以下)の温度依存性は必ずしも散漫散乱とは一致していない。つまり、低周波誘電率にはフォノン以外の寄与があることが示唆される。そこで我々はスペックル散乱によるドメイン観察を行った。

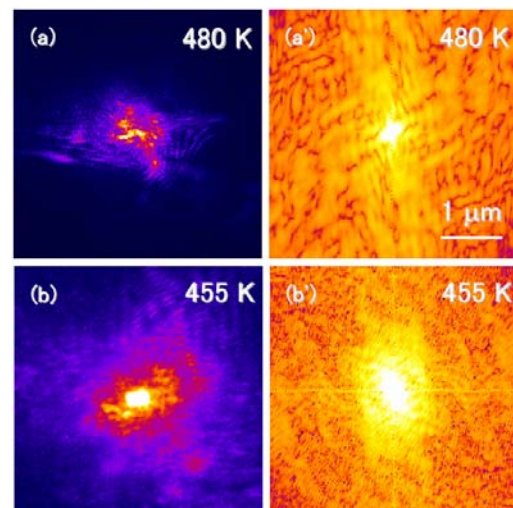


図 2：(a) 480 K、(b) 455 K におけるスペックル散乱とそのフーリエ変換(a'), (b')。

図 2 に PZN-9%PT で観測されたスペック

ルパターンとそのフーリエ像を示す。スペックルパターンのフーリエ像は物質の自己相関関数であり、ドメインの配列がある場合、その周期を反映した周期的パターンを示す。(a) (a')から、480 Kにおいても既に数十~数百ナノメートルサイズの周期的ドメインが形成されていることが示され、また、温度低下とともに成長してゆく様子が確認された。つまり、周期的ドメインの成長はフォンドイナミクスのスローダウンを誘起して高周波誘電応答の増大に寄与していると考えられる。一方、(b) (b')から、ドメインは臨界点近傍の455 K付近においては1マイクロメートル程度まで成長し、ゆらいでいることを示している。このマクロなドメインゆらぎは、直接低周波誘電応答に寄与していると考えられる。また、直接相転移を支配しているものが通常の相転移とは異なり、ドメインによる「ヘテロ構造のゆらぎ」であることも興味深い (Ohwada *et al.*, Phys. Rev. B **83** (22) (2011) 224115/1-7 他)。実際、マクロなドメインのゆらぎはスペックル散乱強度のゆらぎによって観測された (Ohwada *et al.*, J. Phys.: Conf. Ser. 320, 012086/1-5 (2011) 他)。

(3) ドメイン配列の鍵となる要素 :

研究を行う過程でドメイン配列のカギとなるものはペロヴスカイト構造のBサイトにおけるランダムネスの加減が重要であることが分かってきた。当初予定では、ドメイン生成前の結晶内部に分布するナノスケールの歪場を知ることを計画したが、高温領域では酸素欠損などが生じて正確な歪場の情報を得ることは難しいことが分かった。そこで我々は、計算機の力を借りることで、Bサイトが制御できその物性も反強誘電体からリラクサーにまで変化させることのできる物質系 $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ においてX線非弾性散乱実験と計算機実験 (研究協力者による) を行い、ダイナミクスとBサイトのランダムネスという側面からの実験的アプローチを行った。最近の実験技術、計算機技術はこのようなランダム系の研究をようやく可能にしたといえる。

非弾性散乱によって得られた知見をミニマルモデルに落とし込み、モンテカルロシミュレーションを行うことで、Bサイトのランダムネスと微小な強誘電ドメインの因果関係を原子レベルのミクロなモデルから明らかにすることに初めて成功した (Ohwada *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **79** (1) (2010), 011012/1-10 他)。計算機実験は実験的アプローチが難しい領域においてアプローチが可能であり、今後の研究の進展が期待できる。

以上、我々はスペックル散乱を利用する

ことで、鉛リラクサーにおける(1)強誘電ナノドメインと物性の関係、(2)強誘電ナノドメインが配列したときに現れる物性値向上の起源、を明らかにし、また、X線非弾性散乱や計算機実験などを相補的利用することで、(3)ドメイン配列の鍵となる要素を明らかにした。

スペックル散乱の実空間分解能は今の所 50 nm 程度であり、計算機によるシステムサイズは高々2次元格子で nm 程度である。これらの乖離を埋めることはこれからの課題である。光源の高度化が進めばコヒーレントX線強度の増大が見込めるので、nm程度にまで実空間分解能を上げる一方、計算機技術も日進月歩であるためシステムサイズの大型化が見込めるであろう。

最近「ナノドメインエンジニアリング」(和田智志: 日本結晶学会誌 54, 81 (2012)) という新しい概念が出てきているが、これはドメインサイズを化学組成——つまり鉛系の場合にはBサイトのランダムネスに相当——を制御することで変化させて、最大の物性を引き出そうとする考え方である。本申請の狙いとするところはまさに時宜を得たものであったわけであり、今後、本研究において得られた手法や知見が発展し、このようなエンジニアリングに結びつき、また、新しい物理学に発展することが期待される。

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8件)

- ① K. Ohwada *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
- ② K. Ohwada *et al.*, “X-ray photon correlation spectroscopy of structural fluctuations in relaxor ferroelectrics PZN-9%PT”, J. Phys.: Conf. Ser. 320, 012086/1-5 (2011), 査読有.
DOI: 10.1088/1742-6596/320/1/012086
- ③ K. Ohwada *et al.*, “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

- ④ K. Ohwada et al. “X-ray Intensity Fluctuation Spectroscopy Using Nanofocused Hard X-rays: Its Application to Study of Relaxor ferroelectrics”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**(2) (2010) 020216/1-3, 査読有.

DOI: 10.1143/JJAP.49.020216

- ⑤ 大和田謙二他「高分解能X線非弾性散乱実験と計算機実験による $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ の研究：反強誘電状態からリラクサーまでを制御するBサイトランダムネスの効果」日本物理学会誌 **65**(10) 800-804 (2010), 査読有.

DOI: なし

[学会発表] (計 12 件)

- ① K. Ohwada et al., “Dynamics of anti ferroelectric/relaxor $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (招待講演)”, ISAF-PFM-2011, (2011.7.25), The Westin Bayshore Hotel, Vancouver, Canada
- ② 大和田謙二, 「コヒーレントX線を用いた構造相転移の研究 (講師)」(不規則系研究会), 2011年8月17日, 兵庫県姫路市
- ③ K. Ohwada et al., “Effect of B-site randomness on the antiferroelectric/relaxor nature of the ground state: Inelastic x-ray scattering study of $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (招待講演)”, Japan-Korea Conference on Ferroelectrics, (2010.8.3-6), Himeji, Japan
- ④ 大和田謙二, 「X線光子相関分光による物性研究と今後の展望 (招待講演)」, ERLサイエンスワークショップ, 2009年7月10日, 高エネルギー加速器研究機構 (茨城県つくば市)

[図書] (計 件)

該当なし

[産業財産権]

該当なし

[その他]

ホームページ等

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播磨地区ホームページ
<http://www.wapr.kansai.jaea.go.jp/srrc/>

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし

(4) 研究協力者

並河 一道 (NAMIKAWA KAZUMICHI)

東京理科大学・教授

研究者番号: 10090515

水木 純一郎 (MIZUKI JYUN' ICHIRO)

関西学院大学大学・教授

研究者番号: 90354977

中尾 裕則 (NAKAO HIRONORI)

高エネルギー加速器研究機構・准教授

研究者番号: 70321536

富田 裕介 (TOMITA YUSUKE)

芝浦工業大学・准教授

研究者番号: 50361663