

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 8 月 10 日現在

機関番号：82121

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25400355

研究課題名(和文) 巨大応答を示す系における不均一ドメインパターンのスケーリング

研究課題名(英文) Scaling in the correlations of inhomogeneous domains in functional materials

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・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) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではリラクサー強誘電体やマンガン酸化物などの巨大応答メカニズムを解明する為、これらの物質に共通に存在する不均一なナノドメインの空間・時間相関を中性子散乱により調べた。スケーリング指数による空間相関の評価より、不均一構造がもたらす適度な“すき間”が巨大応答を生み出す上で重要な役割を果たしていることを見いだした。また、MEM解析法より緩和モード分布を定量的に評価し、これまでに知られていないインコメンシュレートな揺らぎを見出した他、不均一相でのみ対称性の低いナノドメインの存在を明らかにした。均一相とは明らかに異なるナノドメインのこれらの性質は、巨大応答の重要な鍵となっていると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In order to reveal microscopic mechanism of the giant response in relaxor ferroelectrics and manganites, we have used neutron scattering to study correlations of inhomogeneous nano-sized domains which are commonly observed in these functional materials. From scaling analysis on the correlation of inhomogeneous domains, we have clarified that sparse correlation due to inhomogeneity is one of the key for giant responses. In addition, we have discovered novel relaxation mode with incommensurate wave vector from MEM analysis on the distribution of relaxation modes. Furthermore, we have found nano-sized domains with low-crystal symmetry only in the inhomogeneous compounds but not in the homogeneous compound. Thus, we have succeeded in evaluating correlations of inhomogeneous domains quantitatively and have found some key elements of inhomogeneous correlations for giant responses.

研究分野：物性I

キーワード：巨大応答 不均一構造 自己相似性 フラクタル次元 リラクサー強誘電体 中性子準弾性散乱 中性子小角散乱

### 1. 研究開始当初の背景

競合する幾つかの基底状態を持つ物質において、僅かな摂動に対し系が非常に大きな応答を示す振舞が観測されている。例としてマンガン酸化物における超巨大磁気抵抗効果やリラクサー誘電体で報告されている巨大誘電・圧電応答などがある。これらの巨大な応答は競合するエネルギー的に近い状態間の大きな揺らぎで説明されるように思えるが、これまでの研究により、これら巨大応答を示す物質では共通してナノメートルスケールの不均一な状態があることが明らかになっている。これらの現象を理解する上で、均一な系を仮定したモデルでは限界があり、不均一な状態を考慮したモデルの構築が必要とされている。

リラクサー強誘電体において TEM で観測されている不均一な強誘電ドメインのパターンは非常に複雑であり、そのパターン形成メカニズムも、複雑であると予想される。しかし、最近、典型的なリラクサー強誘電体  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  に対する光散乱実験より、強誘電ドメインの準弾性散乱強度が幅広いエネルギーに対して 1 つのベキ乗則で表されることが見いだされた [1]。ベキ乗に従う振る舞いは、スケールを変えても同じような構造が繰り返し現れることを示唆している。このように、複雑なパターンがシンプルな式で説明される例は私達の身の回りでも、樹木の枝や雲の形状などで広く見られる。この場合、ランダムに見えるパターンに自己相似フラクタル性があり、フラクタル性を特徴づけるフラクタル次元の決定やパターンの観察から、複雑なドメインの形成・成長メカニズムを理解する重要な情報が得られる。実際、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  の光散乱実験において  $T_c$  近傍におけるベキ乗の指数から求められたフラクタル次元は、3 次元格子系のパーコレーションクラスターの計算機実験値 2.53 とほぼ一致しており、 $T_c$  において強誘電クラスターのパーコレーション転移が起きていると考えられる。

[1] A. Koreeda *et al*, PRL 109 (2012) 197601.

### 2. 研究の目的

本研究課題では、これまで単に不均一と片付けられていた複雑なドメインパターンから、自己相似性を抽出し定量化することで、不均一ドメインのパーコレーションと巨大応答の相関を理解し、巨大応答を示す機能性材料物質設計の指導原理を得ることを目的とした。相転移臨界現象はパーコレーション理論によってよく説明されるが、通常のスピン系の場合、秩序相と無秩序相との間の散乱

の差が小さいため、秩序相のパーコレーションを中性子や X 線散乱から測定することが難しい。本研究で対象とする系は 2 つの競合相のコントラストが大きいこと、強度の強い次世代中性子源 J-PARC の装置群を使用することにより、理論との比較に耐えうる明瞭な実験データを提供することも目的とした。また、揺らぎの波数依存性を見るのが得意な中性子散乱を利用することで、時間と空間の両面から不均一ドメインの相関にアプローチすることも本研究の特色である。

### 3. 研究の方法

本研究課題を遂行するにあたり、以下の 3 つの計画を立てた。

- ① 【空間時間相関における自己相似性の検証】 光散乱実験において観測された自己相似な揺らぎは空間相関におけるドメインパターンの自己相似性と対応していると推測されることから、まず第 1 目標として、リラクサー強誘電体の不均一ドメインにおける空間相関について、自己相似性を検証することを試みる。測定対象は、ナノメートルサイズのドメインに伴う散漫散乱である。また、ドメインが大きく成長する転移温度付近では、散漫散乱のシグナルは逆格子空間において小さい  $Q$  領域に集中する。 $Q \sim 5 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$  ( $\leftrightarrow r \sim 10^4 \text{ \AA} \sim 100 \text{ nm}$ ) まで測定できる中性子小角散乱実験を用いて小角領域の散漫散乱の温度変化を調べ、メソスケールの不均一ドメインがマクロスケールに成長する過程の空間相関を調べる。
- ② 【時間相関における自己相似性の検証】 不均一相は準安定相であり、巨大応答における不均一構造が果たす役割の解明には、空間相関における静的な相関に加えて、対応する揺らぎ、つまり動的な相関を調べる事が重要である。中性子散乱により揺らぎの波数依存性を調べることで、ドメインサイズに依存した揺らぎの変化を調べることができる。研究の第 2 目標として、強誘電転移点に向けた不均一ドメインの時間相関の成長を、エネルギー分解能に優れた中性子背面反射法により詳細に測定する。
- ③ 【不均一相から均一相へのドメインパターン変化の研究】 リラクサー強誘電体では、試料の組成を変化させることにより、ドメインの不均一性をコントロールできる。自己相似性をもつ不均一ドメインパターンから均一相への空間・時間相関の変化を系統的に調べ、巨大応答と不均一ドメインの相関を明らかにする。

#### 4. 研究成果

【空間時間相関における自己相似性の検証】  
 まず、リラクサー強誘電体 PMN-PT 系において最も巨大な応答を示す PMN-30%PT について、中性子小角散乱実験を行い、不均一ドメインの空間相関を調べた。その結果、不均一ドメインに伴う散漫散乱において、ベキ乗に従う波数依存性を観測し、空間相関においても自己相似な相関があることを明らかにした (図 1)。

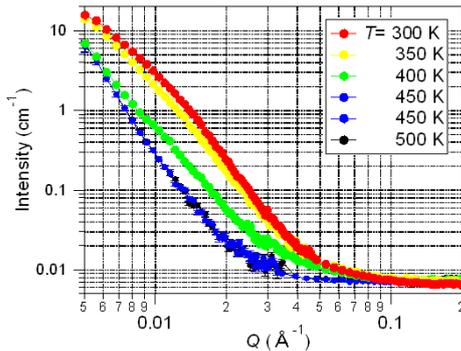


図 1 PMN-30%PT 単結晶における [110] 方向の中性子小角散乱強度の波数依存性

ベキ乗則の指数から自己相似性の特徴的な因子であるフラクタル次元を抽出したところ、高温から温度を下げるに従い、フラクタル次元が 1 から徐々に増加し低温で 3 に近く振る舞いが見られた。これは巨大応答を生み出す局所的なナノ分極クラスターのつながりが、線状 (1 次元的) から面状 (2 次元)、そして結晶全体 (3 次元) へと変化していることを示している。興味深いことに、最も外場への応答が大きくなるのはフラクタル次元が 2 付近であり、フラクタル次元が 3 程度まで発達すると逆に誘電応答は小さくなる。このフラクタル次元と巨大応答の相関は、不均一構造がもたらす適度な“すき間”が巨大応答を生み出す上で重要な役割を果たしていることを示唆している。

#### 【時間相関における自己相似性の検証】

J-PARC に設置されている中性子背面反射装置 DNA を用いて、空間相関における静的な相関に対応する揺らぎ、つまり動的な時間相関について調べた。その結果、リラクサー強誘電体 PMN-PT 系において、空間相関と同様なベキ乗則に従う時間相関のシグナルを観測し、空間相関に対応する自己相似な時間相関があることを明らかにした (図 2a)。更に、不均一時間相関を定量的に解析するべく、最近開発された緩和モード分布 MEM 解析法を用いて得られた中性子準弾性スペクトラムを解析した。誘電応答の小さい 300K 以下では、

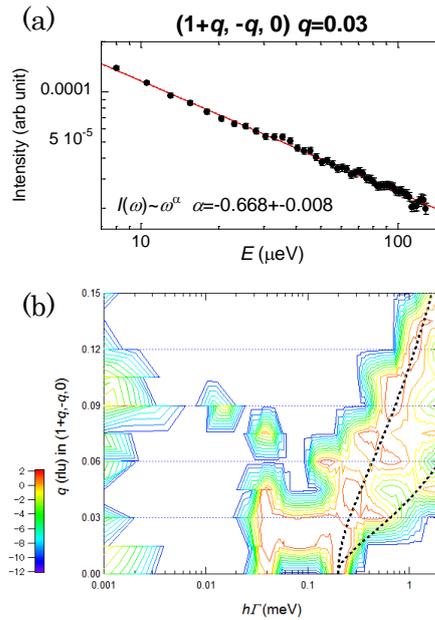


図 2 (a) PMN-37%PT  $T=450\text{ K} (\sim T_c)$  における中性子準弾性散乱強度のエネルギー依存性 (b) MEM 解析による緩和モード分布

緩和モードの分布が THz 程度の速い緩和モードと 3 桁以上遅い GHz 以下の緩和モードに分離していることを見出した。また、室温から誘電応答が非常に大きくなる 450K にむけて、速い緩和モードと遅い緩和モードを橋渡しする中間モードが出現していることを見出した (図 2b)。また、この中間モードは  $q \sim 0.1\text{ rlu}$  付近で遅い緩和モードとつながっており、インコメンシュレートな揺らぎの成長を示唆している。このように、最新の量子ビーム施設と緩和モード分布解析を用いることで、巨大な応答の背景に潜む緩和モード分布の波数依存性を初めて定量的に明らかできた。

#### 【不均一相から均一相へのドメインパターン変化の研究】

元素置換によりリラクサー PMN-30%PT から、ノーマルな強誘電体に近い PMN-37%PT へと系を変化させて、中性子小角散乱実験を行い、不均一ドメイン相関の変化を調べた。通常の強誘電体に近い PMN-37%PT では、[001] 方向と [110] 方向にのみ延びる小角散乱が観測された一方 (図 3a)、リラクサー強誘電体 PMN-30%PT では、波数ベクトルの大きさ  $|Q|$  を小さくしていくと、小角散乱の強度が強い方向が [110] 方向から [111] 方向を経由して [001] 方向へと連続的に変化していた (図 3b)。不均一性の強い組成では、特定の結晶軸方向のみならず、その中間方向に中性子小角散乱強度が分布しているのが特徴である。中性子散乱強度は格子の変位ベクトル  $\xi$  と波数ベクトル  $Q$  の内積 ( $\xi \cdot Q$ ) の 2 乗に比例するから、結晶軸の中間方向に延びる散乱は低対称の

格子変位を示唆している。このように、不均一相と均一相のドメイン相関は、その方向依存性に大きな違いが見出された。低対称の Monoclinic 相では分極回転による大きな応答が理論的に予想されていることから、不均一相で観測された低対称ドメイン相関は、巨大応答に重要な役割を果たしていると考えられる。

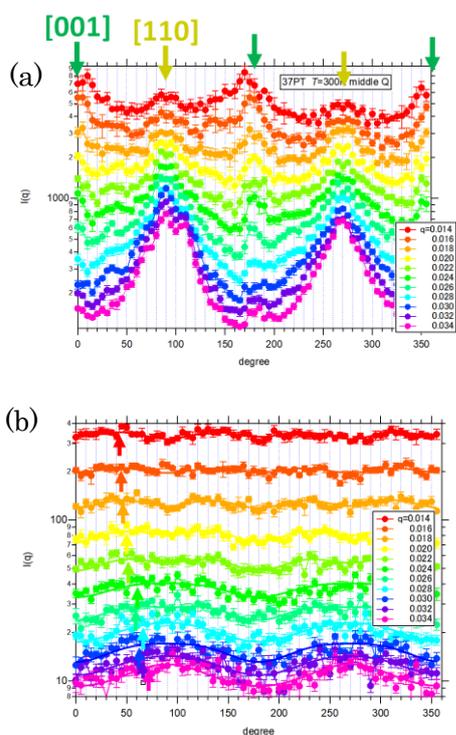


図3 (a) PMN-37%PT, (b) PMN-30%PT  $T=300$  K ( $<T_c$ ) における中性子小角散乱強度の角度依存性。 $\langle 001 \rangle$  方向は  $0, 180, 360$  度、 $\langle 110 \rangle$  方向は  $90, 270$  度、 $[111]$  方向は  $55, 125, 235, 305$  度にあたる。

補助事業全体を通しての成果は下記のようにまとめられる。

- ・不均一なマイクロドメインの時間・空間相関に自己相似性があることを明らかにし、スケーリング指数によるドメイン相関の評価からは不均一構造がもたらす適度な“すき間”が巨大応答を生み出す上で重要な役割を果たしていることを見いだした。この発見は、機能性材料物質の研究に一つの大きな指針を与えるものである。

- ・緩和モード分布 MEM 解析法を用いて不均一ドメインにおける緩和モード分布の定量的な評価に成功した。特にその波数依存性からは、これまでに知られていないインコメンシユレートな揺らぎが隠れていることを明らかにした。

- ・不均一組成、均一組成との比較から、特に外場への応答が大きい不均一組成では低対称の結晶対称性を持つマイクロドメインが混在することが明らかになった。

## 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 4 件)

1. D. Phelan, E.E. Rodriguez, J. Gao, Y. Bing, Z.-G. Ye, Q. Huang, Jinsheng Wen, Guangyong Xu, C. Stock, M. Matsuura, and P. M. Gehring, Phase diagram of the relaxor ferroelectric  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3+x\text{PbTiO}_3$  revisited - a neutron powder diffraction study of the relaxor skin effect, 査読有, Phase Transitions 88, (2015) 1-23, 国際共著. (URL:<http://dx.doi.org/10.1080/01411594.2014.989226>)
2. Daisuke Shimizu, Shinya Tsukada, Masato Matsuura, Jun'ya Sakamoto, Seiji Kojima, Kazumichi Namikawa, Jun'ichiro Mizuki, and Kenji Ohwada, Negative correlation between electrical response and domain size in a Ti-composition-gradient  $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$  crystal near the morphotropic phase boundary, 査読有, Phys. Rev. B 92, (2015) 174121-174125. (URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.174121>)
3. K. Shibata, N. Takahashi, Y. Kawakita, M. Matsuura, T. Yamada, T. Tominaga, W. Kambara, M. Kobayashi, Y. Inamura, T. Nakatani, K. Nakajima, and M. Arai, The Performance of TOF near Backscattering Spectrometer DNA in MLF, 査読有, JPS Conference Proceedings 8 (2015) 036022-036028. (URL: <http://dx.doi.org/10.7566/JSPSC.8.036022>)
4. M. Matsuura, A. Koreeda, Tae-Hwan Kim, and Young-Soo Han, Temperature dependence of the small angle neutron scattering in the relaxor  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  ( $x=0.30$ ), 査読有, To be published in Ferroelectrics (2017), 国際共著.

[学会発表] (計 18 件)

1. 松浦直人, Tae-Hwan Kim, Young-Soo Han, 是枝聡肇, 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, 日本物理学会 第 69 回年次大会, 東海大学(東京都・渋谷区), 2014. 3. 28.
2. M. Matsuura, Tae-Hwan Kim, and Young-Soo Han, SANS study of domain size distribution in relaxor ferroelectrics PMN-30%PT, 2014 Korea-Japan workshop, 東北大学金属材料研究所(宮城県・仙台市), 2014. 6. 26.

3. Masato Matsuura, T. Tominaga, T. Yamada, Y. Kawakita and K. Shibata, Wide Relaxation Time Distributions of Quasi-Elastic Neutron Scattering in relaxor ferroelectrics, The 2nd International Symposium on Science at J-PARC (国際学会), つくば国際会議場 (茨城県・つくば市), 2014. 7. 12-16.
  4. Masato Matsuura, Tae-Hwan Kim, Young-Soo Han, and Akitoshi Koreeda, The 10th Japan-Korea Conference on Ferroelectrics(国際学会), 2014. 8. 17-20, 広島国際会議場(広島県・広島市).
  5. Masato Matsuura, Tae-Hwan Kim, Young-Soo Han, and Akitoshi Koreeda, International Union of Materials Research Societies (IUMRS) international conference in Asia 2014 (国際学会), 2014. 8. 24-30, 福岡大学(福岡県・福岡市).
  6. 松浦直人, Tae-Hwan Kim, Young-Soo Han, 是枝聡肇, 中性子散乱によるリラクサー強誘電体の不均一空間・時間相関の研究, 第12回 CROSSroads 研究会「不均一系における構造と機能」, 2014. 9. 16-17, 茨城量子ビーム研究センター(茨城県・東海村).
  7. 松浦直人, 中性子準弾性散乱の MEM 解析によるリラクサー強誘電体の不均一時間相関の研究, KEK-S 課題 NSE 研究会, 2014. 11. 27, KEK(茨城県・東海村).
  8. 松浦直人, 飯田裕之, 廣田和馬, 大和田謙二, 野口祐二, 非鉛系リラクサー ( $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ ) における格子ダイナミクス, 第21回日本 MRSJ シンポジウム 2014. 12. 9, 波止場会館(神奈川県・横浜市).
  9. M. Matsuura, Tae-Hwan Kim, and Young-Soo Han, SANS study of domain size distribution in relaxor ferroelectrics PMN-30%PT, 第14回日韓中性子科学研究会(国際学会), 2015. 1. 7-9, 茨城量子ビーム研究センター(茨城県・東海村).
  10. 松浦直人, 富永大輝, 山田武, 柴田薫 A, 川北至信, 中性子準弾性散乱の MEM 解析によるリラクサー強誘電体の不均一時間相関の研究, 日本物理学会 第70回年次大会, 2015. 3. 24, 早稲田大学(東京都・新宿区).
  11. M. Matsuura, T. Tominaga, T. Yamada, K. Shibata, and Y. Kawakita, Mode distribution analysis of quasielastic neutron scattering in relaxor ferroelectrics, Future and Current Use of Neutron Spin-Echo Spectroscopy in Condensed Matter Research workshop (国際学会, 招待講演), 2015. 5. 13-14, Oak Ridge National Laboratory (Oak Ridge・USA).
  12. 松浦直人, Z. Xu, G. Xu, P. M. Gehring, 柴田薫, MPB 近傍のリラクサー強誘電体における分極振幅モード, 2015. 12. 8, 第25回 MRSJ 年次大会, 波止場会館(神奈川県・横浜市).
  13. M. Matsuura, Z. Xu, G. Xu, P. M. Gehring, H. Endo, and K. Shibata, Slow localized mode in the polar cluster of relaxor ferroelectrics near morphotropic phase boundary, Pacificchem2015 (国際学会, 招待講演), 2015. 12. 18-20, Hawaii convention center (Honolulu・USA).
  14. 松浦直人, 山田武, 富永大輝, 小林誠, 川北至信, 柴田薫, J-PARC におけるスローダイナミクス計測の現在と未来~BL02 DNA を用いたダイナミクスの高精度測定~, 豊田理研特定課題研究第4回研究会「マルチプローブ融合利用による新奇強誘電体材料の物性解明」(招待講演), 2016. 2. 22, 関学梅田キャンパス(大阪府・大阪市).
  15. Masato Matsuura, Tae-Hwan Kim, Young-Soo Han, and Akitoshi Koreeda, Temperature and composition dependence of the small angle neutron scattering in the relaxor  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  ( $x=0.30$  and  $0.37$ ), Joint RCBJSF-IWRF conference (国際学会, 招待講演), 2016. 6. 20-23, くにびきメッセ(島根県・松江市).
  16. 松浦直人, 中性子散乱で見えるもの~中性子散乱の特徴と誘電体・磁性体・マルチフェロイクス研究への応用例~, 誘電体・磁性体若手 夏の学校(招待講演), 2016. 8. 26-27, ルーセントタカミヤ山形(山形県・山形市).
  17. 松浦直人, 中性子散乱によるスローダイナミクス研究と MEM による不均一緩和モード分布の可視化, 日本物理学会 2016 年秋季大会(招待講演), 2016. 9. 15, 金沢大学(石川県・金沢市).
  18. 松浦直人, Tae-Hwan Kim, and Young-Soo Han, 中性子小角散乱によるリラクサー強誘電体  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  におけるドメイン相関の研究, 第26回 MRSJ 年次大会, 2016. 12. 19, 横浜情報文化センター(神奈川県・横浜市).
- [図書]  
該当なし
- [産業財産権]  
該当なし
- [その他]  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松浦 直人 (MATSUURA MASATO)  
総合科学研究機構・中性子科学センター・  
副主任研究員  
研究者番号：30376652

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

遠藤仁 (ENDO HITOSHI)  
高エネルギー加速器研究機構・物質構造科  
学研究所・准教授  
研究者番号：40447313

(4) 研究協力者

是枝 聡肇 (KOREEDA AKITOSHI)  
立命館大学・教授  
研究者番号：40323878

Peter Gehring  
NIST Center for Neutron Research ・  
Researcher

Guangyong Xu  
NIST Center for Neutron Research ・  
Researcher