

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：82502

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26400327

研究課題名(和文) 界面密度を制御した機能する強誘電体界面の研究

研究課題名(英文) Investigation of the functional domain interfaces in ferroelectrics by controlling domain wall density

研究代表者

大和田 謙二 (OHWADA, KENJI)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・関西光科学研究所 放射光科学研究センター・首席研究員(定常)

研究者番号：60343935

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)：界面密度制御されたBaTiO<sub>3</sub>単結晶において中性子準弾性散乱を行い90度ドメイン界面由来のダイナミクスの検出を試みた。今回初めて放射光にて界面由来のBragg Rods散乱を見出すことに成功し、Bragg Rods散乱に注目した中性子準弾性散乱の計測を行った。散乱強度は温度上昇と共に著しく減少する傾向が見られた。室温ではシャープだったドメイン境界が温度上昇と共にぼやけたため強度が減少したものと考えられる。エネルギー幅は分解能( $\sim 3\mu\text{eV}$ )限界であり、界面自身のエネルギースケールは $3\mu\text{eV}$ 以下であることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：We have investigated the dynamics of domain walls in BaTiO<sub>3</sub>, in which the density of domain walls is much increased by the domain engineering process. We have found out the Bragg rods scattering from the domain wall for the first time by the synchrotron X-ray scattering, and performed the quasi-elastic neutron scattering experiment by focusing on the Bragg Rods scattering. The intensity was rapidly decreased toward the transition temperature (393 K). This is due to the broadening of the domain wall width towards the transition temperature. The energy width of the Bragg rods scattering was resolution limited ( $\sim 3\text{ micro eV}$ ). The results indicate that the energy scale of the domain wall dynamics is lower than 3 micro eV.

研究分野：構造物性

キーワード：強誘電体 界面 ドメイン リラクサー強誘電体 電場 放射光 中性子散乱 分子動力学法

### 1. 研究開始当初の背景

BaTiO<sub>3</sub> に代表される強誘電体は自発的に分極ドメインを形成し、それにより物性が大きく左右される。強誘電体においては電界効果を利用してドメインサイズを制御する経験的手法「ドメインエンジニアリング」が知られており、強誘電体の性質である圧電・誘電係数を一桁以上制御可能である。通常、ドメイン界面の厚みは数 nm 程度であり、界面数を増やしても界面自体のバルクに占める体積は微々たるものである。それでは、いかにして界面は無視できないほどの影響をバルクの性質に与え得るのか？境界の構造やダイナミクスを計測する手法は限られているが、ドメインエンジニアリングにより界面密度を制御して比較すれば界面の影響を抽出できるのではないかと考えた。このような発想のもとに本研究課題は申請された。

### 2. 研究の目的

典型的強誘電体 BaTiO<sub>3</sub> を用い、X 線散乱によるドメイン制御その場観察法を確立し、ドメイン制御を行うと共にドメイン界面の系統的密度変化による界面由来構造変化・物性変化、ダイナミクス・分極フォノン階層間の相互作用の変化を調べる。並行して、分子動力学計算法による界面効果の研究と実験結果の分析を行う。以上により、強誘電体における界面の働きとその影響を解明する。

### 3. 研究の方法

ドメインエンジニアリングにより強誘電体ドメイン界面を精密に制御し、系統的界面密度変化による界面由来構造変化・物性変化・ダイナミクスの変化を調べ、界面のバルクの性質への影響を明らかにする。

X 線散乱 (SPring-8) を利用したドメインエンジニアリングその場観察法を確立し、界面の系統的密度変化による界面由来構造変化・物性変化を解析し、界面の影響を調べる。

中性子非弾性散乱実験用に結晶を大型化し、超高分解能中性子非弾性散乱 (J-PARC) による、界面の系統的密度変化による界面由来のダイナミクスを観測し解析することにより、界面の影響を調べる。

### 4. 研究成果

X 線散乱 (SPring-8) を利用したドメインエンジニアリングその場観察法を確立した。ドメイン幅 10 μm 程度のドメインに対して歪分布を計測したところ、ドメイン界面の影響 (歪として現われる) は境界近傍のみではなく、境界から離れた領域にも見られることが明らかとなった。

特質すべき成果は、大型放射光施設 SPring-8 にて行った計測から BaTiO<sub>3</sub> の 90 度ドメイン界面由来の散乱の検出に成功した事である。これは結晶の連続性が境界で打ち

切られることにより発生する Bragg Rods 散乱と呼ばれるもので図 1 に見られるようなストリーク状の散乱である。当初計画では予期していなかったものであるが、Bragg Rods 散乱は表面研究分野では良く知られており、表面そのものの情報を含むことが知られている。そのアナロジーから、本研究で見出された Bragg Rods 散乱は界面そのものの情報をリッチに含むと考えられる。X 線を界面に照射した場合とそうでない場合で散乱の消長が確認されたことから Bragg Rods 散乱であると結論できる。

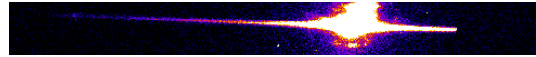


図 1 : BaTiO<sub>3</sub> で観測された CTR 散乱

これにより、中性子準弾性散乱を行う上で注目すべきポイントが明らかとなった。名古屋工業大学において中性子準弾性散乱実験用の BaTiO<sub>3</sub> 大型単結晶 (10 x 10 x 3 mm<sup>3</sup>) の準備を行い、111-cut 結晶、001-cut 結晶にて 10kV/cm 程度の電場印加により、前者では数マイクロメートルピッチで 90 度ドメイン界面が高密度に導入された状態 (エンジニアードドメイン、図 2) を実現し、後者ではドメイン界面をあらかじめ消失させた。これらを中性子実験用ホルダーに保持して J-PARC に搬入した。

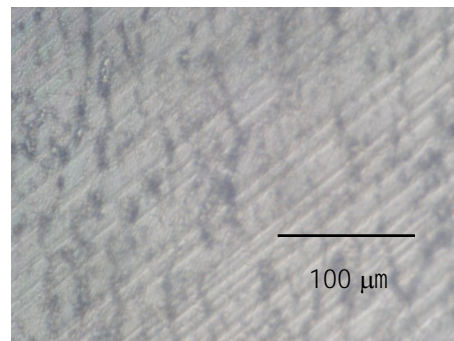


図 2 : 導入されたエンジニアードドメイン

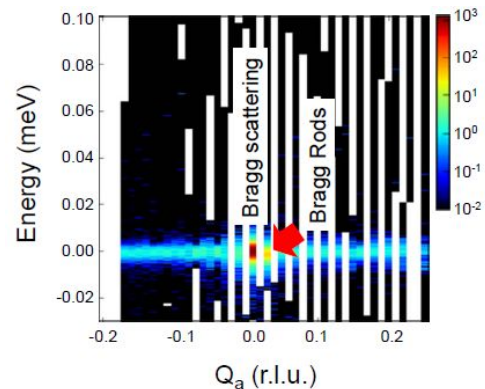


図 3 : Bragg Rods 由来と考えられる散乱

H28 年度末に J-PARC の BL02 (DNA) にて上で準備した単結晶試料を用いて準弾性散乱実験を行った。00-1 ブラッグ点周りにおいて、

001-cut 試料、111-cut 試料からの散乱を比較して、後者で強く現われる散乱成分(図 3)を見出した。これは先の Bragg Rods 散乱によるものと推測される。よって、10-1 ブラッグ散乱と、Bragg Rods 散乱の温度変化を追跡した(図 4)。

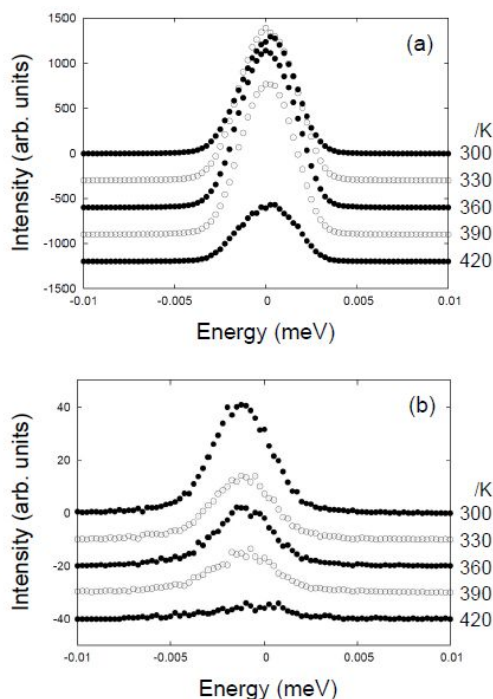


図 4: 図 3 における(a) Bragg 散乱と(b) Bragg Rods 散乱の温度変化。(a)において 420 K で強度が減少しているのは強誘電相転移点  $T_c=393\text{K}$  以上にドメインが消失し結晶性が良くなったために消衰効果が表れたためである。(b)は  $T_c$  以下(90 度ドメインが存在)でも明確温度変化を示す。

Bragg 散乱は温度変化を示さない一方で、Bragg Rods 散乱は顕著な温度依存性を示した。Bragg Rods 散乱の解析と分析を行い、散乱には 2 成分ある事が明らかとなった。ひとつは分解能 ( $\sim 3\mu\text{eV}$ ) よりも広い線幅 ( $6\mu\text{eV}$  程度) を持つ散乱 A、もうひとつは分解能限界の散乱 B であった。散乱 A は温度上昇と共に緩和する傾向が見られた。分極フリップに由来する散乱であると考えられる。散乱 B は温度上昇と共にその強度が著しく減少する傾向が見られた。界面ダイナミクス (wall vibration) に由来する散乱であると考えられる。室温ではシャープだったドメイン界面が温度上昇と共にぼやけたため強度が減少したものと考えられる。

本研究により、想定外ではあったが、界面由来の Bragg Rods 散乱を用いれば、界面状態の直接観測が可能であることが示された。また、大型単結晶にドメインエンジニアリングを施し界面密度を増大させた上で中性子

準弾性散乱を行い、界面由来の散乱を得たが、エネルギー構造は分解能限界以下であった。このため分極 フォノン階層間の相互作用等を詳細に調べるには至らなかったが、中性子や放射光、光散乱など、ダイナミクスの計測手法は日進月歩であり、また分子動力学計算法による界面効果の分析もあわせて、今後も展開させてゆきたい。

## 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)

K. Ohwada, S. Tsukada, M. Matsuura, S. Tsutsui, A. Q. R. Baron, J. Mizuki and K. Namikawa, *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  $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$  single crystal*, *Ferroelectrics*, 2018 年掲載決定. (査読有)

S. Tsukada, K. Ohwada, H. Ohwa, S. Mori, S. Kojima, N. Yasuda, H. Terauchi and Y. Yukikuni, *Relation between Fractal Inhomogeneity and In/Nb-Arrangement in  $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$* , *Scientific Reports* 7, 17508/1-8 (2017). (査読有)

<https://doi.org/10.1038/s41598-017-17349-3>

K. Ohwada, D. Shimizu, J. Mizuki, K. Fujiwara, T. Nagata, N. Ikeda, H. Ohwa and K. Namikawa, *Coherent X-ray diffraction for domain observation II*, *Ferroelectrics* 513, 16-21 (2017). (査読有)

<https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1350058>

A. Grunebohm and T. Nishimatsu, *Influence of defects on Ferroelectric and electrocaloric properties of  $\text{BaTiO}_3$* , *Phys. Rev. B* 93, 134101/1-12. (査読有)

doi:10.1103/PhysRevB.93.134101

D. Shimizu, S. Tsukada, M. Matsuura, J. Sakamoto, S. Kojima, K. Namikawa, J. Mizuki and K. 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*, *Phys. Rev. B* 92, 174121/1-5 (2015). (査読有)

DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.174121>

〔学会発表〕(計 6件)

K. Ohwada, Dynamics of domain walls in BaTiO<sub>3</sub>, (2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM (IFAAP) Joint Conference (招待講演)(国際学会), 2018年.

大和田 謙二, BaTiO<sub>3</sub>のドメイン境界ダイナミクス, 日本物理学会第73回年次大会, 2018年.

K. Ohwada, Multiple Length Scales in Relaxor Ferroelectrics, The 14th International Meeting on Ferroelectricity (IMF2017)(招待講演)(国際学会), 2017年.

K. Ohwada, Domain/Heterophase fluctuations in the relaxor ferroelectrics studied by coherent x-ray diffraction, Joint RCBJSF-IWRF Conference, 2016年.

大和田 謙二, X線回折を利用したBaTiO<sub>3</sub>正方晶相のドメイン境界の研究, 第26回日本MRS年次大会, 2016年.

K. Ohwada, Heterogeneity and relaxors: A synchrotron x-ray scattering study, Pscifichem2015 (招待講演)(国際学会), 2015年.

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況(計 0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大和田 謙二 (OHWADA, Kenji)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・関西光科学研究所 放射光科学研究

センター・上席研究員

研究者番号: 60343935

(組織改編により変更: 平成28年4月1日)

(2) 研究分担者

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

(3) 研究分担者

岩田 真 (IWATA Makoto)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授  
研究者番号: 40262886

(4) 研究分担者

西松 毅 (NISHIMATSU Takeshi)

東北大学・金属材料研究所・助教  
研究者番号: 70323095

(就職により削除: 平成29年3月7日)