



Title	リラクサー：フラストレーションと巨大誘電応答
Author(s)	廣田, 和馬
Citation	大阪大学低温センターだより. 2008, 144, p. 24-29
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/4935">https://hdl.handle.net/11094/4935</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

# リラクサー：フラストレーションと巨大誘電応答

理学研究科 廣田 和馬（内線5503）

## 1. はじめに

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、すでに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、ペロフスカイト酸化物 $\text{ABO}_3$ 構造のAサイトに $\text{Pb}^{2+}$ が入り、Bサイトに平均価数が4+となるように $\text{Mg}^{2+}$ と $\text{Nb}^{5+}$ が1:2で含まれている。電気的中性を保つには1:2で固溶する必要があるが、 $\text{Mg}^{2+}$ と $\text{Nb}^{5+}$ 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」や巨大誘電応答の起源をフラストレーションに求めることが可能と考えて研究を進めている。

## 2. 強誘電体\*の分類

$\text{PbTiO}_3$ のような変位型強誘電体では、イオン結晶において正イオンが負イオンに対して変位する。高温では横波光学 (TO) モードフォノンにソフトモード\*が存在し、その特性周波数が温度低下とともに減少し、転移温度 $T_c$ で0になって凍結して自発分極が起こる。

図1に示すように、強誘電体は、(1) 通常の強誘電体、(2) 散漫な相転移する強誘電体、(3) リラクサー誘電体の3つに分類することができる。「通常の強誘電体」では、 $T_c$ において誘電率 $\chi$ に明確な異常が現れる。「散漫な相転移をする強誘電体」は、異なる種類の正イオンが結晶学的に等価な位置を占めるような固溶体に見られ、誘電異常がぼやけて観測される。誘電率が広い温度範囲にわたって大きな値をとて緩やかに変化するほうが誘電材料としては価値があるために(2)のような物質が多く探索された。

1960年代に入るとロシアにおいて、Smolenskiiらのグループが、のちに「リラクサー誘電体」と

---

\*この印の付いている語は、後に「用語説明」があります。

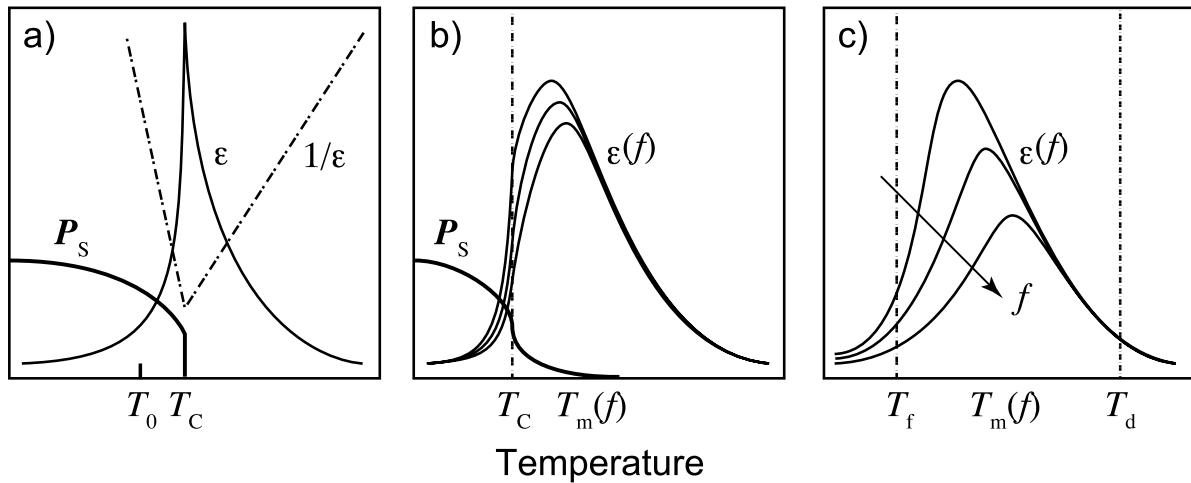


図 1  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) の屈折率の温度変化

呼ばれるようになる一連の物質を開発した<sup>[1]</sup>。「リラクサー誘電体」では、の温度変化が $T_{\max}$ を中心とした広い極大をもち、周波数に対して強い依存性を示す。周波数とともに $T_{\max}$ は増大し、の極大値 $\epsilon_{\max}$ は減少する。リラクサー誘電体がはじめの2つの強誘電体と明らかに異なっているのは、「巨視的な強誘電相転移は $T_{\max}$ では起きておらず、電場を印可しない限り巨視的な分極は発生せずに長距離では等方性を保っている」という点である。

強誘電体は、高い誘電率を利用してコンデンサーヤや圧電性\*を利用したピエゾ圧電素子、トランステューサー、ソナー素子など、広く工業的に応用されている。リラクサー誘電体は、誘電特性の温度変化がゆるやかであるため、安定した誘電素子として工業的価値が高い。また、誘電特性の周波数依存性やきわめて高い誘電率を示すこと、固定比のイオン固溶体として同じ特性を示す単結晶を再現性良く育成出来ることが、その価値を高めている。

### 3. リラクサー誘電体の研究の原点と焦点

リラクサー強誘電性の起源を考える上で、もっとも重要な概念は「Polar Nano Region (PNR)」であろう。図2に示すように、BurnsとDacolはPMNやPZNなどの単結晶を用いて屈折率の温度依存性 $n(T)$ を測定し、 $n(T)$ が $T_{\max}$ よりも遙かに高い温度 $T_d$ で、通常の誘電体が示す直線的な温度変化からずれることを見いだした<sup>[2]</sup>。例えばPMNの場合、1KHzでの $T_{\max}$ が265 Kなのに対して $T_d$ は600~650 Kであった。彼らは、この予想以上に高い温度からのズレを、ランダムな方向を向いた非常に局所的な分極領

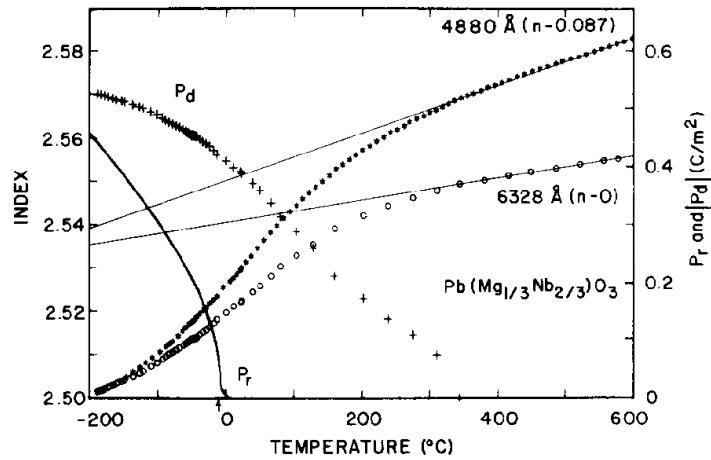


図 2  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) の屈折率の温度変化

域 (PNR) が、ある温度  $T_d$  以下で、もともとは非分極な結晶の中のあちこちに出現し始めたためと考えた。この温度  $T_d$  は、現在、Burns 温度とよばれている。この概念についてはいろいろと議論されたが、数々の実験から、現在では標準的なモデルとして広く受け入れられている。

リラクサー誘電体の、物理学として研究の焦点は、大きく 2 つに分けることができる。すなわち、「リラクサーはなぜ極めて大きな誘電特性を示すのか」と「リラクサーの PNR はどのように形成されるのか」ということである。

#### 4. リラクサー誘電体はなぜ巨大応答を示すのか？

リラクサー誘電体  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  と強誘電体  $\text{PbTiO}_3$  の固溶体  $\text{PZN}-x\text{PT}$  は、 $x = 0.08$  付近で極めて高い圧電性を示す<sup>[3]</sup>。ピエゾ压電素子セラミクスの代表である  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT) と比べるとおよそ 1 衡高い。PZN- $x$ PT は高温で立方晶ペロフスカイト構造を示し、低温で散漫な強誘電転移を示す。この強誘電領域は、 $x = 0.10$  付近にあるほぼ垂直な相境界 (Morphotropic Phase Boundary, MPB) によって Rhombohederal 相 (R 相:  $x < 0.10$ ) と Tetragonal 相 (T 相:  $x > 0.10$ ) に分かれていると考えられてきた。MPB は PMN- $x$ PT などの他の典型的リラクサー誘電体でも確認され、MPB 付近で誘電応答が著しく巨大になることから、物質合成においては、相図の確立と MPB 付近での詳細な物質探索が基本戦略となつた。しかし、なぜ MPB 付近でそのような現象が起こるかは長い間謎であった。

90年代最後になって、Nohedaらの詳細な X 線回折実験により、PZT や PZN-8%PT には様々な相に対応する対称性があることを明らかにした<sup>[4,5]</sup>。図 3 に示すように、電場を増加させて行くと、ゼロ電場での R 相から中間状態の Monoclinic 相 ( $M_A$  相) を経由して T 相の方向に変化する経路をまず通るが、しきい値を越えたところで不可逆的に別の Monoclinic 相 ( $M_C$  相) を含む経路へとジャンプする。この結果は、MPB に接するごく狭い領域に Monoclinic 相が存在していることを示唆している。その後、PMN- $x$ PT の MPB 付近にも別の種類の Monoclinic 相 ( $M_B$  相) があることも分かった。

PZT や PZN- $x$ PT の圧電性が最大となるのは MPB 付近の M 相である、という発見は、Fu と Cohen による Polarization Rotation (分極回転) 機構という概念へと発展した<sup>[6]</sup>。通常の強誘電体の場合、分極ベクトルの方向は、 $\text{PbTiO}_3$  のように [001] 方向もしくは  $\text{BaTiO}_3$  のように [111] 方向に固定

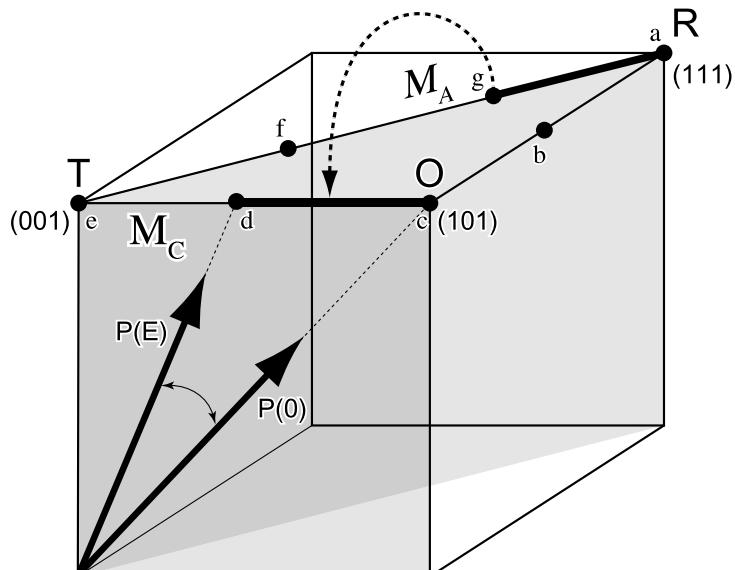


図 3 磁場の印可に伴う PZN-8%PT の分極ベクトルの対称性の変化

されている。しかし、PZTやPZN-xPTの場合、分極ベクトルは、M<sub>A</sub>では(1-10)面内に、M<sub>C</sub>では(010)面内に制限されているだけなので、方向に関してずっと大きな自由度をもっている。そのため、外場に対してより自由に応答でき、結果として大きな圧電応答を示すことになる。Cubicペロフスカイト系にMonoclinic相が存在するということは当初は謎とされたが、現在では従来のDevonshire理論に、強い非調和性に起因するより高次の項を加えること説明出来ることがわかっている<sup>[7]</sup>。しかし、Devonshire理論では、あくまでも系の自由エネルギーと分極ベクトルの対称性について巨視的な立場から記述しているに過ぎず、微視的な機構については全く分からぬ。

## 5. リラクサー誘電体のダイナミクス

リラクサー誘電体の「相転移」をダイナミクスの立場から研究する試みは90年代半ば頃から、Vakhrushevらのグループによって行われた。彼らはPMNにて、PNRが形成されるT<sub>d</sub>~620 K付近から散漫散乱が出現することを明らかにした<sup>[8]</sup>。観測された散漫散乱は、散乱ベクトルQに垂直な方向のほうが水平な方向よりも幅が広く、典型的な強誘電的揺らぎの場合と同じであった。続いて、NaberezhnovらによってPMNの中性子非弾性散乱が行われた<sup>[9]</sup>。彼らはVakhrushevらの散漫散乱の結果から動的構造因子の計算を行い、(221)が強誘電ソフトモードの観測にもっとも適していると考えた。しかし、(221)近傍ではソフト化したTOモードは観測されず、逆に、散漫散乱のほとんど観測されなかった(220)で低いエネルギーでTOモードが観測された。PMNでは散漫散乱とソフトモードの相対強度が一致しないことが明らかになったが、両者はそれぞれ、同じ強誘電相へ向かおうとする静的または動的なイオン変位と関連しているのだから、その相対強度は一致しなければならない。それに反することから、彼らは(220)の低エネルギーのゾーンセンターTOモードは強誘電ソフトモードではないと結論した。

散漫散乱とソフトモードの相対強度の矛盾について、Hiotaらのグループは別の考えをとった<sup>[10]</sup>。もし、PMNの散漫散乱が、TOソフトモードの凍結によって起きているのだとすれば、散漫散乱強度から求めた原子変位パラメーターは重心(Center of Mass)の条件  $(k)M(k)=0$ を満たす必要がある。ここで、(k)とM(k)はk番目の原子の変位と原子質量である。しかし、以下に示すようにVakhrushevらが求めた値はその条件を満足していない。

$$(Pb) = 1.00, \quad M(Pb) = 207,$$

$$(MN) = 0.18, \quad M(MN) = 70,$$

$$(O) = -0.64, \quad M(O) = 16$$

この矛盾を解消するため、Hiotaらは、原子変位が、ソフトモード凍結に起因する重心条件を満足する変位<sub>CM</sub>とPNRが周囲のまだ立方晶のままのマトリクスに対して自身の分極方向にシフトする量(位相因子)<sub>shift</sub>から成り立っているとするモデル(Uniform Phase Shift Model)を提唱した。このモデルを用いると、上述の値は2つの部分に分けられることになる。

$$CM(Pb) = 0.42, \quad CM(MN) = -0.40, \quad CM(O) = -1.22$$

および、

$$shift = 0.58$$

である。 $c_m$ は重心条件によってユニークに決まる。また、 $shift$ はTOソフトモードが凍結してPNRが出現したときにはじめて有効になる。したがって、フォノンの強度は $c_m$ によってのみ決まることになる。この結果を図4に模式的に表した。また、このモデルの有効性は、その後の研究によって他の典型的リラクサー誘電体でも確認された

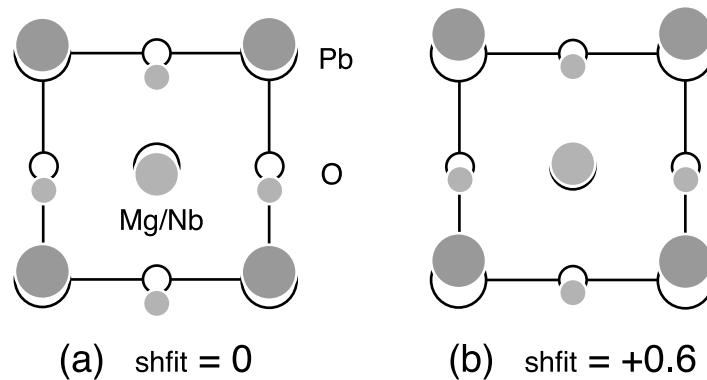


図4 PMNの原子変位。(a)  $shift = 0$ の場合、(b)  $shift = 0.6$ の場合。白丸は変位がない場合の原子位置を示す。

この新しいモデルでは、位相シフト $shift$ の方向は任意でなく、原子変位の結果生じる分極の方向に平行である（反平行でもはない）。電場がない状態では、あるPNRは  $111$  のどの方向に平行でもよいので、微視的に分極方向に平行にシフトしても、巨視的にはランダムに配列することになる。分極方向に平行にシフトするのは、 $Mg^{2+}$  と  $Nb^{5+}$  が微視的に不均質にサイトを占有しているために、局所的に電場勾配ができるからではないかと考えている。つまり、局所的な電場勾配にさらされている微小領域がPNRになるということである。一旦、PNRが形成されると、PNRの分極が周囲の局所的な電場勾配と相互作用し、そしてそれを補償するために格子歪みをともなってシフトすると考えられる。

## 6 . これからの研究課題

ここ何年かの集中的な中性子・X線散乱研究によって、リラクサー誘電体の物理学的な研究は飛躍的な発展を遂げた。Monoclinic相の発見は、リラクサー誘電体なぜMPB付近で巨大な誘電応答を示すかについて、巨視的な立場からの理解に繋がった。また、一連の散漫散乱と非弾性散乱の結果からは、TOフォノンモードのソフト化がPNRの形成の原因となっていることが明らかになってきた。これはリラクサー誘電体の微視的機構の解明への第一歩と考えられる。

しかし、リラクサー誘電体が内包する格子と電荷のフラストレーションと不均質性が、その誘電特性をどのように左右しているかについては、まだ研究がはじまったばかりである。TOソフトモードが具体的にどのようにPNRを形成していくのか、PNRが温度や電場に対してどのような依存性をもっているのか、PNRの空間スケールはどのように決まっているのかなどについては、まだ十分には明らかになっていない。

「不均質性 (heterogeneity)」が巨視的な物理量に大きな影響をおよぼすことは、リラクサー誘電体だけではなく、フラストレート磁性体や、電荷・ спин・軌道自由度が拮抗する遷移金属酸化物の巨大磁気抵抗や、高温超伝導体などの研究でも大きな関心事となっている。しかし、典型的な不均質性の空間スケールは数nm から数100 nm であり、電子顕微鏡などから存在は確認されているものの、従来の中性子・X線散乱による構造物性実験にはスケールが大きすぎ、巨視的測定手段では逆に均質な状態として扱うほかない、という状況にある。理論においても、平均場でも第一原

理計算でもない中途半端な空間スケールを取り扱う方法は確立されていない。現象論を超えるリラクサー誘電体の研究は、不均質性が本質的な役割を果たしている多くの物質の研究にも貢献できると考えている。

## 参考文献

- [ 1 ] Smolenskii GA, Isupov VA, Agranovskaya AI, and Popov SN, *Fiz. Tverd. Tela* 2, 2906 ( 1960 )  
[ *Soviet Phys. Solid State* 2, 2584 ( 1961 ) ]
- [ 2 ] G. Burns and F.H. Dacol, *Solid State Commun.* 48, 853 ( 1983 )
- [ 3 ] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics* ( Academic, London, 1971 )
- [ 4 ] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, S.-E. Park, L.E. Cross, and Z. Zhong, *Phys. Rev. Lett.* 86, 3891 ( 2001 )
- [ 5 ] B. Noheda, Z. Zhong, D.E. Cox, G. Shirane, S.-E. Park, and P. Rehrig, *Phys. Rev. B* 65, 224101 ( 2002 )
- [ 6 ] H. Fu and R. Cohen, *Nature ( London )* 403, 281 ( 2000 )
- [ 7 ] D. Vanderbilt and M.H. Cohen, *Phys. Rev. B* 63, 094108 ( 2001 )
- [ 8 ] S.B. Vakhrushev, A.A. Naberezhnov, N.M. Okuneva, and B. N. Savenko, *Phys. Solid State* 37, 1993 ( 1995 )
- [ 9 ] A. Naberezhnov, S. Vakhrushev, B. Doner, D. Strauch, and H. Moudden, *Eur. Phys. J. B* 11, 13 ( 1999 )
- [ 10 ] K. Hirota, Z.-G. Ye, S. Wakimoto, P.M. Gehring, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* 65, 144113 ( 2002 )

## 用語説明

### 強誘電体

誘電体の一種。外部に電場がなくても電気双極子が整列しており、かつ双極子の方向が電場によって変化できる物質を指す。

### ソフトモード

構造相転移では、転移点に近づくにつれ、特定の格子振動モードの固有振動数がしだいに減少し、ついには 0 になって高温相とは異なる平衡位置をもつようになる。これは、原子の変位に対する復元力が弱くなることに起因するので、この格子振動モードはソフトモードとよばれる。

### 圧電性

圧電体は、その結晶に圧力を加えることにより、電気分極(表面電荷)を発生する正圧電効果と、電場を加えると歪みが発生する逆圧電効果を示す。