

# Pb(In<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> における In/Nb のイオン配列と不均一性 —量子ビーム融合利用によるマルチスケール計測—

塚田真也

島根大学学術研究院教育学系 〒690-8504 島根県松江市西川津町1060

大和田謙二

量子科学技術研究開発機構 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

## 要旨

Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> に代表される鉛複合ペロブスカイト型酸化物のリラクサーは温度に依存する不均一構造を有し、通常の強誘電体に比べて大きな電場応答を示す。不均一な構造の大きさは、原子レベルから数百ナノメートルの広範囲にわたるもので、それらを網羅的に計測して理解する試みが必要である。本稿は、B サイトの In と Nb の配列を制御できる Pb(In<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> に潜む不均一な構造を電子顕微鏡観察と放射光 X 線散乱計測により広い長さスケールで調べるとともに、動的な性質を光散乱により 1 GHz から 100 GHz まで観測した結果を報告する。In と Nb が不規則に配列する系ではリラクサーとなり、ナノメートル領域にフラクタル性を見出した。一方、In と Nb が規則的に配列する系では反強誘電体となり、フラクタル性は現れなかった。

## 1. はじめに

強誘電体とは、自発分極を有しておりその分極方向を電場で反転させることが可能な物質群である<sup>1)</sup>。結晶構造が非中心対称性を示すため、圧力を加えると電圧が生じる圧電効果を示す。また、自発分極を持たない常誘電相から強誘電相への（強誘電性）相転移の際には結晶構造の変化を伴い、誘電率が誘起される。これらの構造や相転移に起源を有する高い誘電率・圧電性を利用し、強誘電体はコンデンサ・ピエゾ素子として広く応用されている。基礎物性が応用と密接に結びついているため、強誘電体の研究は基礎と応用が両輪となって発展してきた。

強誘電体の中でも、特に ABO<sub>3</sub> の化学式で表されるペロブスカイト型酸化物は A サイトと B サイトの組み合わせで結晶構造や電場応答が変化し多彩な性質を示す。頂点共有した BO<sub>6</sub> 酸素八面体の隙間に A サイトが位置し、A サイトが鉛 Pb<sup>2+</sup> で B サイトがチタン Ti<sup>4+</sup> を占めるチタン酸鉛 PbTiO<sub>3</sub> の場合は、常誘電相（立方晶）から強誘電相（正方晶）に T<sub>C</sub>=760 K で相転移する。微視的には、Pb<sup>2+</sup> と Ti<sup>4+</sup> が酸素八面体と逆方向に変位することにより T<sub>C</sub> 以下で自発分極を生じる。一方、A サイトが Pb<sup>2+</sup> で B サイトが Zr<sup>4+</sup> を占めるジルコン酸鉛 PbZrO<sub>3</sub> の場合は、常誘電相（立方晶）から反強誘電相（直方晶）へ T<sub>N</sub>=503 K で相転移する。これは、大きなイオン半径を持つ Zr<sup>4+</sup> が原因で T<sub>N</sub> 以下において酸素八面体が互い違いに回転し、互い違いの方向を持つ電気双極子（鉛の変位）が現れるため生じる。ここで、2+ や 4+ はイオンの電荷を

意味するが、結晶中では共有結合によりそれぞれの有効電荷はイオンの電荷より大きくなることが知られている<sup>2)</sup>。

Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> や Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> に代表される鉛複合ペロブスカイト型酸化物 Pb(B'B'')O<sub>3</sub> では、誘電率や圧電係数が非常に高いことに加え広い温度領域で安定してその特性を維持できる性質（誘電緩和が顕著で散漫な強誘電性相転移）を持ち、リラクサーと呼ばれている<sup>3)</sup>。ここで、通常の強誘電性相転移に伴う誘電異常は相転移温度 T<sub>C</sub> で特徴づけられるが、リラクサーの場合は誘電異常が測定周波数に依存する誘電緩和を示すために、誘電緩和から求めた凍結温度 T<sub>f</sub> で誘電異常を特徴づけている。環境に悪影響を与える鉛を含んでいるが、典型的な強誘電体 BaTiO<sub>3</sub> よりも 1 桁大きい誘電率や 90% に届く電気機械結合係数に魅力があり、応用だけでなく学術的にも巨大電場応答の発現機構に注目が集まっている<sup>4)</sup>。これまでの研究から、B'・B'' イオンが部分的に配列している化学的秩序領域（Chemical Ordered Region : COR）や常誘電相の強誘電相関領域である極性ナノ領域（Polar Nano Region : PNR）といった平均構造とは異なる領域が重要な役割を果たしていることが分かっており、それら不均一構造が温度とともにどのように変化し巨視的な性質に結びついているか明らかにすることが望まれている。つまり、「不均一な構造の解明」と「不均一な構造が巨視的な性質に与える影響の解明」がリラクサーで観られる諸現象を理解するために必要となる。

## 1.1 PNRの温度変化

巨大な電場応答の発現機構について、先に述べた不均一な構造の中でCORは強誘電性相転移に関係なく存在しているため、PNRの温度変化が特に重要であると考えられている。常誘電相におけるPNRの存在を初めて指摘したのはBurnsとDacolで、屈折率の温度変化が $T_f$ よりも300 K高温 ( $T_B$ : Burns温度または $T_d$ : dipole出現温度)で変化を示したことや平均構造では不活性なはずのラマン散乱が現れた実験事実より、「ランダム配向した $1\ \mu\text{m}$ 以下の局所分極が出現した」と考察した<sup>5)</sup>。PNRの存在は、二体相関関数や散漫散乱、弾性異常、アコースティック・エミッションなどによっても指摘されており、 $T_B$ と $T_f$ の間にある $T^*$ 以下において熱揺動で分極方向が刻々と変化する「dynamic PNR」から熱揺動で分極方向が変化しない「static PNR」へと状態を徐々に変えていくことが分かっている (Fig. 1)<sup>6-9)</sup>。通常の一次相転移の相関長とPNRの違いは、相関した領域が数ナノメートル以上に大きくなるらず $T^*$ 以下で静的な成分が現れる点である。PNRは様々な大きさや緩和時間をとることが知られているが定量的な議論は進んでいない。

## 1.2 $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$

リラクサーとなる $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ では、 $(\text{B}'\text{B}'')$ は4+を保つように2種類の原子が入っている。2価のMgと5価のNbが入る場合は、 $\text{B}'$ と $\text{B}''$ が1:2の割合で $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ となる。2種類のイオン半径・電荷を有するPb

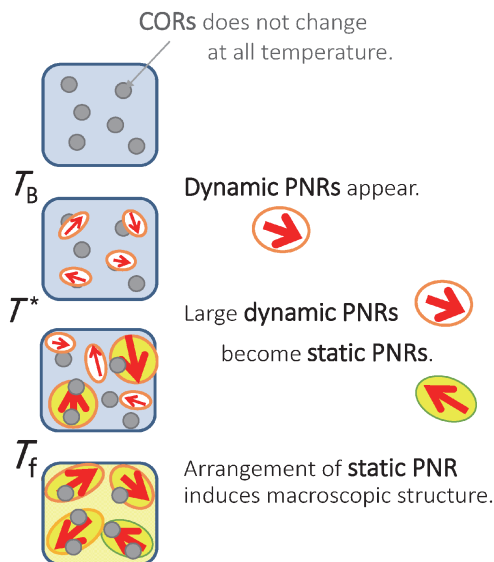


Fig. 1 (Color online) Inhomogeneous structures in relaxors at four temperature ranges. CORs in which  $\text{B}'$  and  $\text{B}''$  ions line up periodically form at high temperature and do not show any change with temperature. Dynamic PNRs appears below  $T_B$ , and larger parts of dynamic PNRs become static below  $T^*$ . All the PNRs freeze below  $T_f$ , and average structure changes as a result of arrangement of static PNRs.

$(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ では、リラクサーになる場合、不規則な歪場と電場の競合が起こるために $\text{B}' \cdot \text{B}''$ が規則的に並ぶ3倍周期を形成せず、1:1の2倍周期を局所的に形成するCORと不規則なマトリックスの混合状態となる。CORの存在が通常の強誘電体との大きな相違点でありPNRの源になっていることは以前から指摘されているが、CORとPNRの関係は分かっていない<sup>12)</sup>。 $\text{B}'$ と $\text{B}''$ の規則度を変えてPNRを調べることができればリラクサーの本質に迫ることができるが、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ のような $\text{B}' : \text{B}'' = 1 : 2$ 系で $\text{B}'$ と $\text{B}''$ の規則構造を変化させることはこれまでに実現されていない。

そこで、我々は $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ に注目している<sup>10,11)</sup>。3価のInと5価のNbが入る場合は $\text{B}'$ と $\text{B}''$ が1:1の割合となる。1:1の2倍周期は熱処理により制御できることが知られており、InとNbが不規則的に並んでいるときはリラクサー、規則的に並んでいるときは反強誘電体になる。Fig. 2(a)にInとNbが不規則的に並んでいるDisordered  $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  (D-PIN)とInとNbが規則的に並んでいるOrdered  $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  (O-PIN)の、(3, 0, 0)周りの逆格子スキャンを室温で行った結果を示す。D-PINではリラクサーに特徴的な[101]方向の散漫散乱が見られる一方、O-PINでは散漫散乱は見られず、(3+1/4, 0, 1/4)に反強誘電秩序に対応する超格子反射が見られる。Fig. 2(b)の誘電率の温度変化では、D-PINでは周波数と温度に依存する幅の広いピークが見られ、Vogel-Fulcher-Tamman則でフィットすると凍結温度 $T_f \sim 240$  Kが決まる。O-PINでは、周波数に依存しない誘電率のピークが反強誘電性相転移温度 $T_N \sim 430$  Kで見られた。このピークは、ゾーン境界の相転移では説明できず、反強誘電的な秩序と強誘電的な秩序の強い相関が示唆される。Fig. 2の結果からも、 $\text{B}'$ と $\text{B}''$ の不規則な配列がリラクサーの本質と密接に関わっていることは明らかである。

## 2. 実験結果と考察<sup>13)</sup>

D-PINとO-PIN結晶を用意し<sup>14)</sup>、(100)面に沿って切り出しを行った。試料の外側に対称性の高いスキン層が存在することが知られているので、非本質的なスキン層を除くためにフッ酸でエッチング処理を行い、実験室系X線回折実験 (Fig. 2(a))でスキン層除去を確認後に散漫X線散乱や光散乱を観測した<sup>15)</sup>。

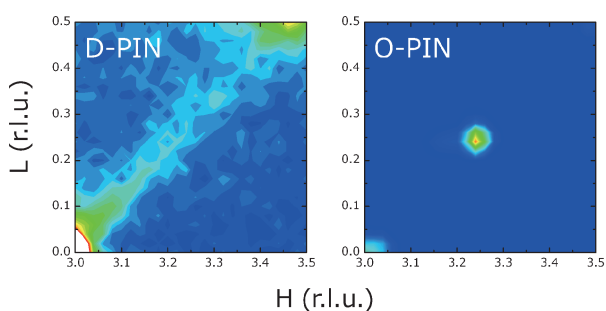
### 2.1 散漫X線散乱で観た静的性質

$\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ に潜む不均一な構造を調べるため、SPring-8の大型X線回折計 (BL22XU)を用いて散漫X線散乱を計測した。入射光エネルギーは12.398 keV (Pb LIIIによる吸収端の少し下)で、弾性歪によるHuang散乱を避けて強誘電的な揺らぎに起因する散漫散乱を観測するために、300のブラッグ反射から $[001]_c$ 方向に0 r.l.u.

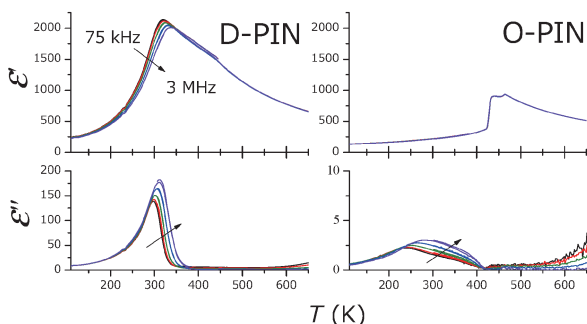
から0.5 r.l.u. まで逆格子空間をスキャンした<sup>16)</sup>。

**Fig. 3(a)**にD-PINの回折パターンを両対数プロットで示す。100 Kでは $l = 0.033$  r.l.u. から0.19 r.l.u.に傾き $-2.55$ の線形な部分が現れた。これは2.1 nm から12.2 nmの範囲で次元 $D_f = 2.55$ のフラクタル性を有していること

### (a) Mesh scan at room temperature

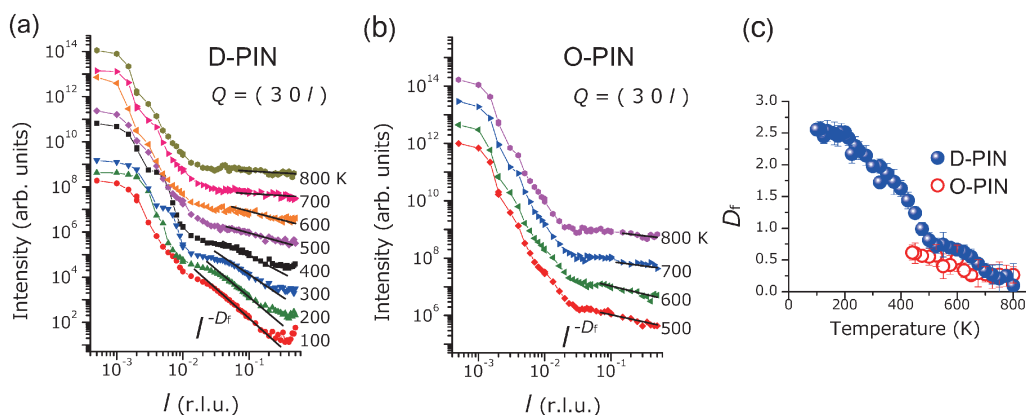


### (b) Dielectric property



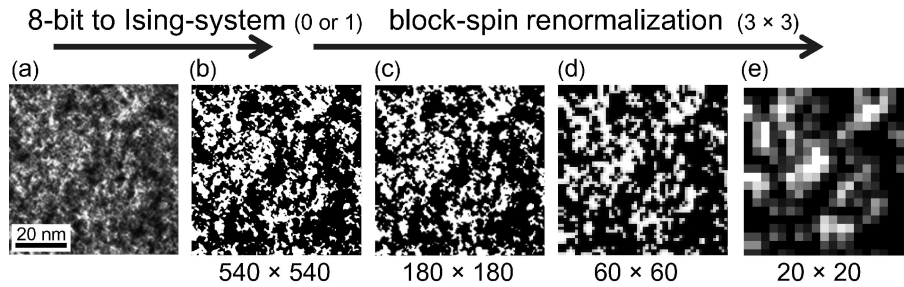
**Fig. 2** (Color online) (a) Mesh scan results of D-PIN and O-PIN. Strong, butterfly-shaped diffuse scattering for D-PIN and superlattice spot for O-PIN were shown. (b) Complex dielectric constant along  $[100]_C$  as a function of temperature. D-PIN shows a frequency and temperature dependent peak, a characteristic of relaxors. While, O-PIN shows a dielectric anomaly at antiferroelectric phase transition.

を意味する。フラクタルとは複雑系を特徴付ける概念のひとつで、「部分と全体が相似」な自己相似構造を指す。また、この自己相似構造が有する性質をフラクタル性という。単位となる長さを変えて観測しても同じ構造を示すため特徴的な長さは存在せず、相似比の程度を表す非整数次元(フラクタル次元 $D_f$ )でフラクタルは特徴づけられる。ここで、 $D_f$ が大きいほど系は複雑な構造をとる。高温で傾きは小さくなるとともに、直線に従う $l$ の値は大きくなり、直線領域は小さくなっている。つまり、フラクタルは温度によって姿を変えており、高温では小さくつながっていないフラクタルが低温になるにつれて大きくつながっていく様子を示している。同様のフラクタル性は電子顕微鏡観察でも確認している。**Fig. 4**は、室温において電子顕微鏡で観た static PNR を示しており、電子顕微鏡像を白黒のデータに変換してブロック・スピン変換を施した<sup>17)</sup>。ブロック・スピン変換は粗視化の手段で、 $3 \times 3$ ピクセルの中の白黒を多数決で1ピクセルにまとめる操作のことである。分域のような特徴的な長さがある場合は、数回の交換により白黒の優劣が付き単色になる。しかし、**Fig. 4**の結果は3回交換を施して粗視化した後も元の形が保たれている。これは、小さな形( $\sim 1$  nm)から画像のスケール程度( $\sim 20$  nm)にわたり、様々な大きさの static PNR がフラクタル性を持って混在していることを示唆する。散漫X線散乱より決定したD-PINのフラクタル次元の温度依存性(**Fig. 3(c)**)を高温から見ていくと、1以下の次元が500 K以下で大きくなり210 Kまで成長を続け、約2.5で安定化している。ここで示した次元は、「フラクタル性を有する static PNR がどれだけ完全に空間を満たしているように見えるか」を示す量であり、500 Kにおいて点として存在していた static PNR が低温になるにつれて大きくなり、1次元、2次元と繋がっていき浸透限界である2.52次元で成長をやめるような static PNR の成長過程を



**Fig. 3** (Color online) Diffuse scattering intensities along the transverse  $[001]_C$  direction near the 300 Bragg peak for D-PIN (a) and O-PIN (b). The scattering from O-PIN below 500 K could not be observed due to the appearance of Bragg peak of antiferroelectric phase. The straight lines in the double logarithmic chart show the power law  $I(l) \propto l^{-D_f}$ . The fractal dimension  $D_f$  are determined by the least square fits to the data shown in panels (a) and (b), and plotted as functions of temperature in panel (c).





**Fig. 4** (a) Microstructure in D-PIN obtained from electron-diffraction patterns along the  $[001]^*$  zone-axis at room temperature. Nanodomains (static PNRs) are packed. This 8-bit data was converted to a 2-bit image (Ising system) with  $540 \times 540$  pixels (b). Then, three successive applications of  $3 \times 3$  block-spin renormalization were performed on (b) to yield (c)–(e).

反映していると考えている。なお、500 K は後述する縦波音響フォノンでも異常が現れた温度であり、static PNRが生じる温度  $T^*$  である。500 K 以上の散漫散乱は強度が弱く直線領域も狭いので振動や緩和といった動的な散漫散乱であると解釈できる。

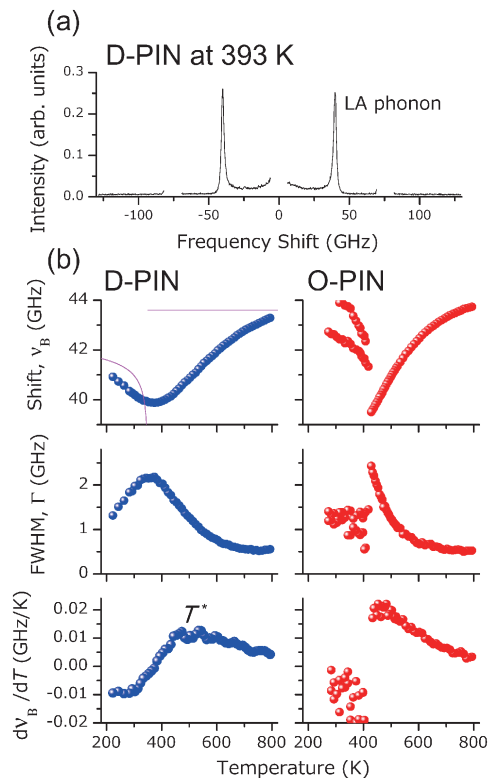
**Fig. 3(b)**における O-PIN の回折パターンは、散漫散乱の強度が弱く **Fig. 3(c)**の次元に顕著な温度依存性は認められなかった。これは、O-PIN にフラクタル性が存在しないことを示唆する。

## 2.2 光散乱で観た動的性質

ブリルアン分光とは GHz 帯の非弾性光散乱計測を指し、**Fig. 5(a)**で  $\pm 40$  GHz にある音響フォノンによる「ブリルアン散乱」と 0 GHz に中心を持つ幅の広い「準弾性散乱」(「セントラルピーク」とも呼ばれている) から成る。ブリルアン分光で対象とする GHz 帯は通常の回折格子で分光するのは難しく、ファブリ・ペロー干渉計を用いて測定するのが通例である。

### 2.2.1 ブリルアン散乱

**Fig. 5(a)**は532 nm のレーザーを励起光とし、後方散乱配置にてタンデム型ファブリ・ペロー干渉計で分光した結果である。各温度でスペクトルを測定し、ブリルアン散乱のフィッティングを行った結果を **Fig. 5(b)**に示す。装置関数であるガウス関数とブリルアン散乱のローレンツ関数が畳み込まれていることを仮定し、フィッティングにはガウス成分を装置関数で固定した Voigt 関数を用いた。±両方のピークを解析し、絶対値の平均を載せている。光の非弾性散乱はブリルアンゾーンの  $\Gamma$  点に近く音響フォノンの分岐は原点から直線に伸びているので、振動数シフト  $\nu_B$  は音速に比例し半値全幅  $\Gamma$  は音波吸収に比例する量である。通常、相転移に伴う秩序変数 (分極  $P$ ) と歪  $s$  の結合を通して弾性異常 (音響フォノンの  $\nu_B$  や  $\Gamma$  が変化すること) が生じる<sup>14)</sup>。例えば、自由エネルギーを分極で展開する際に  $s$  と  $P$  の結合項を加えれば様々な弾性異常を再現できる。均一な系でのペロブスカイト型強誘電体の常誘電相は中心対称性があり、 $sP$  に比例する項 (圧電結合)



**Fig. 5** (Color online) (a) A Brillouin spectrum from D-PIN at 393 K. LA denotes light scattered by longitudinal acoustic phonon. Data points around 0 and those around  $\pm 75$  GHz were removed due to strong elastic scattering and the first order transmission from the interferometer, respectively. (b) The frequency shift  $\nu_B$ , FWHM  $\Gamma$ , and  $d\nu_B/dT$  for Brillouin scattering from D-PIN and O-PIN. It is known that peak temperature in  $d\nu_B/dT$  shows a good agreement with  $T^*$  below which static PNRs appear [19]. Anomaly of  $\nu_B$  which is supposed to observe in homogeneous perovskite ferroelectrics is shown together with the result of D-PIN by solid line.

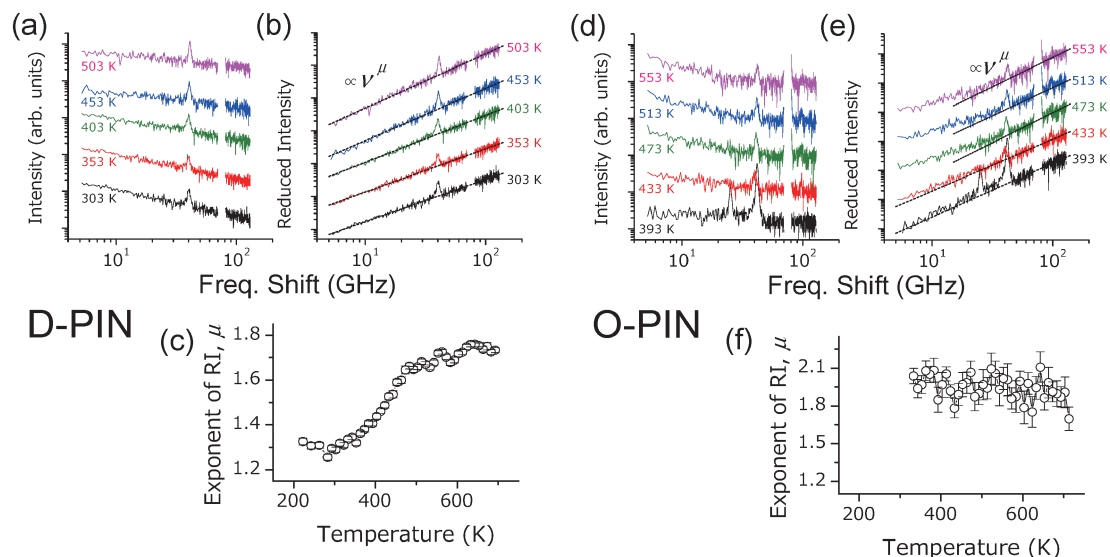
は許されず  $sP^2$  という形 (電歪結合) で自由エネルギーに現れる。言い換えると、常誘電相では分極と歪はほぼ独立に揺らぐため弾性スティフネス定数は変化しない。**Fig. 5(b)**にある D-PIN の  $\nu_B$  とともに均一な系で予想されるふ

るまいを実線で示す。熱膨張がある場合は常誘電相の直線は右下がりになるはずであるが、実験結果は極小をとる温度より高温側で常に右上がりになっている。これは誘電率 (GHz 帯) の逆数と同じふるまいをしており、分極と歪の強い結合を意味する。同様の弾性異常は、リラクサーである  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  や  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、それらと  $\text{PbTiO}_3$  との混晶でも観測され、「中心対称性が無い不均一性が原因で圧電結合が存在し、弾性異常を生じさせている」と解釈するのが妥当である<sup>18,19)</sup>。分極を有する構造の揺らぎ全てを反映する誘電異常とは異なり、常誘電性における弾性異常は平均構造からの影響は無視できるため、ブリルアン散乱の結果は圧電結合が許容される不均一性の温度変化のみを反映している。Fig. 5(b) から、D-PIN・O-PIN とともに十分高温から dynamic PNR が現れ始め温度が下がるにつれサイズが大きくなっている様子が読み取れる。ここで、反強誘電体 O-PIN の誘電異常 (Fig. 2(b)) が強誘電的な揺らぎである dynamic PNR の緩和であることが明らかになった。Fig. 5(b) における D-PIN と O-PIN の主な違いは  $\nu_B$  や  $\Gamma$  の変曲点の有無であり、D-PIN には  $d\nu_B/dT$  や  $d\Gamma/dT$  において極値が見られた。揺動散逸定理より、 $(d\nu_B/dT)^{-1}$  や  $d\Gamma/dT$  は「温度が 1 K 変化した際の歪揺らぎの成長率の変化」を意味しており、D-PIN では  $T^*$  以下で dynamic PNR の成長が阻害される一方、O-PIN では dynamic PNR が成長している過程の  $T_N$  で反強誘電性相転移が起こり dynamic PNR が消失すると解釈できる。

### 2.2.2 準弾性散乱

均一なペロブスカイト  $\text{ABO}_3$  型強誘電体では A イオン

と B イオンが酸素八面体と逆方向に振動する光学フォノンが凍結することで強誘電性が現れるため、準弾性散乱は存在しない<sup>20)</sup>。しかし、不均一性が存在すると準弾性散乱はそれらの緩和現象として現れることがある<sup>21-23)</sup>。単一緩和過程はローレンツ関数で再現できるが、Fig. 6(a, d) の準弾性散乱は両対数プロットで直線部分を認めるので、べき乗則  $I(\nu) \propto \nu^{-\mu}$  に従っていることが分かる。これはべき乗則に従う広い緩和時間の分布があることを意味する。Fig. 3(a) の散漫散乱より static PNR のサイズ分布を議論したが、大きな構造による長い緩和時間から微構造による短い緩和時間へと連続的に緩和時間が分布している様子をスペクトルが表している。均一な結晶の光散乱では運動量保存則より散乱に寄与する空間領域は指定されているが、今回は結晶の巨視的な対称性が破れているために様々な空間スケールの緩和を観測できたと考えている。低温では傾き  $\mu$  が急になることは、緩和時間が全体的に長くなっていることとフォノンの密度の減少を反映している。温度因子の効果を取り除き、物質の光への応答を考察するために、還元強度  $J(\nu) = \nu I(\nu) / [n(\nu) + 1]$  に変換した (Fig. 6(b, e))。ここで  $n(\nu)$  は Bose-Einstein 因子である。還元強度は光-格子結合定数とフォノンの状態密度の積に比例しており、こちらも  $J(\nu) \propto \nu^\mu$  とべき乗則に従い、べき  $\mu$  の温度依存性を Fig. 6(c, f) に示す。高振動数にあるフォノンの裾は  $\mu = 2.0$  と現れるため、そこからのずれが不均一な構造の動的性質を表す。D-PIN の  $\mu$  は 500 K 以下で  $\mu = 1.8$  から小さくなり始め 280 K 以下で  $\mu = 1.3$  をとるが O-PIN は  $\mu \sim 2.0$  から変化しなかった。このずれのふるまいは散漫散乱の結果と一貫しており、D-PIN の準弾性散



**Fig. 6** (Color online) (a) Temperature variation of light-scattering spectra from D-PIN observed in the VH scattering geometry. The quasielastic scattering spectra follow the power law. (b) Reduced intensities  $J(\nu)$  for D-PIN are calculated from  $I(\nu)$  at selected temperatures. The dashed lines represent the least-square fits of  $J(\nu) \propto \nu^\mu$ . (c) The power  $\mu$  as a function of temperature. (d-f) Results from O-PIN. Because strong elastic scattering appears at low frequency region, only high frequency region was analyzed as shown in (e).

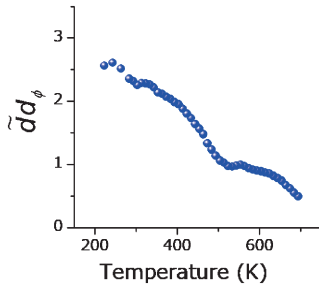


Fig. 7 (Color online)  $\bar{d}d_\phi$  determined from diffuse X-ray scattering and light-scattering through Eq. 1.

乱がフラクタル性を有する static PNR の空間的に局在している素励起であるフラクトンを観ていることを意味する。

これまで、フラクタルの温度による変化は指摘されてきたが、その動的性質のフラクTONは温度で変化しないと考えられてきた<sup>24</sup>。また、ゲルやマイクロビーズを用いた研究より、 $\mu$  は(1)式のようにフラクタルの性質を表現する物理量であるフラクタル次元  $D_f$  やフラクTON次元  $\bar{d}$ 、局在因子  $d_\phi$  と関連付けられてきた<sup>25</sup>。

$$\mu = \bar{d} \frac{2d_\phi}{D_f} - 1. \quad (1)$$

準弾性光散乱や散漫 X 線散乱から求めた  $\mu$  と  $D_f$  を代入すると  $\bar{d}d_\phi$  が決定でき (Fig. 7),  $\bar{d}d_\phi$  は Fig. 3(c) の  $D_f$  と同様にふるまうことが分かる。 $d_\phi \sim 1$  が中性子非弾性散乱から示唆されるため、 $\bar{d}$  のふるまいが主であるとみてよい<sup>26,27</sup>。(1)式が結晶であるリラクサー D-PIN にどこまで適用できるか議論の余地はあるが、フラクタルの動的性質を観ていることに間違いはないであろう。X 線や電子線でフラクタルの静的性質が評価できたため、光散乱の結果からフラクTONも温度変化するという重要な知見を得ることができた。

### 3. $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ の In と Nb の配列と不均一性

In と Nb が不規則的に並んだ D-PIN と規則的に並んだ O-PIN を「不均一性」という観点から比較する。高温では同様のふるまいをみせるが、温度を下げていくにつれて In と Nb の配列の影響が現れることが分かった。リラクサーである D-PIN は、Fig. 1 で示したように高温で dynamic PNR が現れて成長し、 $T^* \sim 500$  K でフラクタル性を有する static PNR へと状態を変えていく様子を観測できた。一方、反強誘電体である O-PIN では高温で dynamic PNR (強誘電的な揺らぎ) が現れたが、相転移温度  $T_N \sim 430$  K 以下では不均一性が完全に消失して均一な反強誘電相へと相転移した。D-PIN だけでなく O-PIN に

も強誘電的な相関が存在したことは興味深い。また、D-PIN にも反強誘電的な相関を有する COR が確認されている<sup>17</sup>。つまり、 $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  には強誘電的な相関と反強誘電的な相関があり、In と Nb の配列でリラクサー状態・強誘電相・反強誘電相が安定化される<sup>10,28</sup>。より具体化すると、In と Nb の平均イオン半径は大きく、規則配列をすると基盤目状の配列が規則的な歪場をつくるので反強誘電的な相互作用が強くなる。一方、不規則的な配列の場合は規則的な歪場が乱されて反強誘電的な相互作用が小さくなり、ペロブスカイト型酸化物が有している強誘電性相関により現れる dynamic PNR が相関を強めて static PNR となり、その配列が巨視的な強誘電性をつくる。ここで、COR が dynamic PNR の成長を妨げる役割を担う。

### 4. おわりに

これまでの  $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  に関する研究結果は次のように一般化できると考えている<sup>10,11,13,28</sup>。 $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$  において、 $\text{B}' \cdot \text{B}''$  の平均イオン半径が十分大きい場合は常に強誘電的相関と反強誘電的相関を有している。 $\text{B}'$  と  $\text{B}''$  が規則的に配列すると超格子構造 (基盤の目状の強い歪場) が現れるために波長の短い反強誘電的相関 (ゾーン境界のソフトモード) が支配的となる。このとき、平均構造が COR の構造と一致する。 $\text{B}'$  と  $\text{B}''$  の規則的な配列を崩していくにしたがって反強誘電的な相関が分解されて COR になり、波長の長い強誘電的な相関 (ゾーンセンターで起こる緩和・または過減衰のソフトモード) が支配的になる。ここで、COR が存在するために強誘電的な相関は十分に成長しないでサイズに分布を持つ static PNR となるために、リラクサー特有の散漫で周波数分散が顕著な相転移が現れる。一方、 $\text{B}' \cdot \text{B}''$  の平均イオン半径が小さい場合 (例:  $\text{B}' = \text{Sc}$ ,  $\text{B}'' = \text{Nb}$ ) は、規則的に配列しても反強誘電的な相関が弱く、強誘電体になる。規則的な配列を乱すにしたがって現れる不均一な電場が強誘電相関を弱めた結果、リラクサー特有の性質を引きだしている。

今回は一部しか紹介できなかったが、Pb の中心位置からのずれ、不安定な TO モード、COR、PNR、微小分域の配列、臨界現象…のように、リラクサーの背景には広い時空間にまたがる揺らぎが存在し、計測プローブによって様々な側面をみせる。そして、発見から60年たった今でも全貌が明らかになっていない。最先端の計測法を組み合わせながら、その静的・動的揺らぎを丁寧につなげていく必要があると感じている。

### 謝辞

本研究は以下の方々と共に遂行されました (敬称略・順不同): 秋重幸邦 (島根大学), 小島誠治 (筑波大学), 大和英弘・安田直彦 (岐阜大学), 寺内暉 (関西学院大学),



森茂生 (大阪府立大学)。本稿で紹介した X 線散乱実験は SPring-8 利用課題 (No. 2013B3713) のもとで行われました。また、本研究を遂行するにあたり、科研費 (No. 16K04931, No. 17K05030, No. 26400327)、特定領域研究「フラストレーションが創る新しい物性」(19052002) の援助を受けました。何度も参考にさせて頂いた論文の著者である是枝聡肇先生 (立命館大学) や Sergey Vakhrushev 先生 (Ioffe Institute)、米田安宏先生 (原子力機構) には有益な議論を頂き、ここに感謝申し上げます。

### 参考文献

- 1) 上江洲由晃: 強誘電体 基礎原理および実験技術と応用 (内田老鶴園, 2016).
- 2) Y. Kuroiwa, S. Aoyagi, A. Sawada, J. Harada, E. Nishibori, M. Takata and M. Sakata: Phys. Rev. Lett. **87**, 217601 (2001).
- 3) 廣田和馬: 日本結晶学会誌 **46**, 73 (2004).
- 4) F. Li, S. Zhang, T. Yang, Z. Xu, N. Zhang, G. Liu, J. Wang, J. Wang, Z. Cheng, Z.-G. Ye, J. Luo, T. R. Shroud and L.-Q. Chen: Nat. Commun. **7**, 13807 (2016).
- 5) G. Burns and B. A. Scott: Solid State Commun. **13**, 423 (1973).
- 6) I. K. Jeong: Phys. Rev. B **79**, 052101 (2009).
- 7) Y. Yoneda, K. Suzuya, J. Mizuki and S. Kohara: J. Appl. Phys. **100**, 093521 (2006).
- 8) B. Dkhil, P. Gemeiner, A. Al-Barakaty, L. Bellaiche, E. Dul'kin, E. Mojaev and M. Roth: Phys. Rev. B **80**, 064103 (2009).
- 9) E. Dul'kin, M. Roth, P.-E. Janolin and B. Dkhil: Phys. Rev. B **73**, 012102 (2006).
- 10) 大和田謙二: 日本結晶学会誌 **54**, 147 (2012).
- 11) 大和田謙二, 富田裕介: 日本物理学会誌 **65**, 800 (2010).
- 12) D. Fu, H. Taniguchi, M. Itoh, S. Y. Koshihara, N. Yamamoto and S. Mori: Phys. Rev. Lett. **103**, 207601 (2009).
- 13) S. Tsukada, K. Ohwada, H. Ohwa, S. Mori, S. Kojima, N. Yasuda, H. Terauchi and Y. Akishige: Sci. Rep. **7**, 17508 (2017).
- 14) N. Yasuda, H. Ohwa, J. Ohashi, K. Nomura, H. Terauchi, M. Iwata and Y. Ishibashi: J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 3952 (1998).
- 15) G. Xu, H. Hiraka, G. Shirane and K. Ohwada: Appl. Phys. Lett. **84**, 3975 (2004).
- 16) S. Vakhrushev, A. Nabereznov, S. K. Sinha, Y. P. Feng and T. Egami: J. Phys. Chem. Solids **57**, 1517 (1996).
- 17) S. Mori, K. Kurushima, K. Kobayashi, H. Ohwa, N. Yasuda and K. Ohwada: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **1397**, 26 (2011).
- 18) S. Tsukada, Y. Hiraki, Y. Akishige and S. Kojima: Phys. Rev. B **80**, 012102 (2009).
- 19) S. Tsukada, Y. Hidaka, S. Kojima, A. A. Bokov and Z. G. Ye: Phys. Rev. B **87**, 014101 (2013).
- 20) R. Blinc and B. Žekš: Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics (North-Holland Pub. Co., 1974).
- 21) A. Koreeda, T. Ogawa, D. Katayama, Y. Fujii and M. Tachibana: Jpn. J. Appl. Phys. **55**, 10TC06 (2016).
- 22) A. Koreeda, H. Taniguchi, S. Saikan and M. Itoh: Phys. Rev. Lett. **109**, 197601 (2012).
- 23) 是枝聡肇, 藤井康裕, 谷口博基: 日本結晶学会誌 **57**, 219 (2015).
- 24) S. Alexander and R. L. Orbach: J. Phys. Lett. **43**, 625 (1982).
- 25) 矢久保考介: パーコレーション・ネットワークにおけるフラクトン動力学, 北海道大学(1992).
- 26) M. E. Manley, D. L. Abernathy, R. Sahul, D. E. Parshall, J. W. Lynn, A. D. Christianson, P. J. Stohr, E. D. Specht and J. D. Budai: Sci. Adv. **2**, e1501814 (2016).
- 27) M. E. Manley, J. W. Lynn, D. L. Abernathy, E. D. Specht, O. Delaire, A. R. Bishop, R. Sahul and J. D. Budai: Nat. Commun. **5**, 3683 (2014).
- 28) K. Ohwada, S. Tsukada, T. Fukuda, S. Tsutsui, A. Q. R. Baron, J. Mizuki, H. Ohwa, N. Yasuda and H. Terauchi: Phys. Rev. B **98**, 054106 (2018).

### 著者紹介



#### 塚田真也

島根大学学術研究院教育学系 准教授  
E-mail: tsukada@edu.shimane-u.ac.jp  
専門: 誘電体物理学, 物性実験

#### 【略歴】

2009年9月筑波大学大学院数理工学系  
研究科博士後期課程修了。博士(工学)。  
2007年4月日本学術振興会特別研究員。  
2009年10月より島根大学教育学部助教,  
講師(2014~)を経て現職(2017~)。



#### 大和田謙二

量子科学技術研究開発機構量子ビーム科学  
部門関西科学研究所放射光科学研究セン  
ターグループリーダー

E-mail: ohwada.kenji@qst.go.jp

専門: 構造物性

#### 【略歴】

2001年3月東京大学大学院理学系研究科  
博士課程修了。博士(理学)。  
2019年4月より現職。

---

# Effect of In/Nb arrangement on inhomogeneity in $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ —multiscale measurement by fusion use of quantum-beam —

**Shinya TSUKADA** Institute of Education, Shimane University, 1060 Nishikawatsucho, Matsue, Shimane 690-8504, Japan

**Kenji OHWADA** Synchrotron Radiation Research Center, Kansai Photon Science Institute, Quantum Beam Science Research Directorate, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology (QST), SPring-8, 1-1-1 Kouto, Sayo, Hyogo 679-5148, Japan

---

**Abstract** Relaxor such as  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  includes temperature dependent inhomogeneity, inducing much larger responses to electric fields than those of normal ferroelectrics. Size of the inhomogeneity spreads from atomic scale to hundreds nanometer. Therefore, exhaustive measurements are essential to understand them. In this report, inhomogeneity in  $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  was investigated via changing the degree of randomness in which In and Nb occupy the B site of the  $\text{ABO}_3$  perovskite structure. The static properties were investigated by diffuse X-ray scattering and transmission electron microscope, while, the dynamic properties were by inelastic light scattering. When the distribution of occupied In/Nb sites is random, relaxor state is stabilized and fractals of local polarization are observed. When the distribution is regular, antiferroelectric phase is stabilized and the fractal does not appear.