本質的不均一構造をもつ誘電体のダイナミクス

上江洲 由晃

(早稲田大学理工学部物理学科)

Dynamics of Dielectrics with Intrinsic Inhomogeneity

Yoshiaki Uesu

Department of Physics, Waseda University

1. 不均一構造がもたらす巨大応答

材料探索の従来の方法は、その材料に固有な性質をできるだけ不純物を含まない純粋な組成をもつ単結晶を育成し、しかも分域構造の無い均一状態にしてその応答特性を測定してきた。これを原子のゆらぎに基づく線形応答理論で説明してきた。しかし最近、メソスコピックなスケールの不均一構造のゆらぎに基づく巨大応答特性が、基礎、応用の両面から注目されている。代表的な例は、リラクサーと呼ばれているソフトな誘電応答特性をもつ一群の誘電体である。リラクサーを特徴づける物性は、数万の大きな誘電率、ブロードな温度変化、低周波でおこる特徴的な誘電分散、数%の低い誘電損、高い圧電効果などであり、大容量小型積層コンデンサー、周波数フィルター、超音波プローブ、アクチュエーターなど幅広い応用分野をもつ[1, 2]。リラクサー特有な特性は誘電率が最大値をとるはるか上の温度から発生する強誘電性ナノ領域(FNR)の発生と関係がある[3, 4]。このような常誘電相と強誘電相の共存は、1次相転移の転移温度の極近傍で観測される一般的な現象であるが、リラクサーの場合にはこの2相共存状態は広い温度領域で凍結し、リラクサーのプロトタイプというべき $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) の場合には、極低温までその状態が保たれ、平均構造は高温相の立方晶のままで、長距離秩序は発達しない。この2相共存の凍結は結晶中に存在するランダム場が引き起こすと考えられているが[5]、ランダム場を作り出す原因についてはまだ定説はない。このような状態は一種の準安定状態であり、小さな刺激によって状態は大きく変化する。これが巨大応答特性の原因と考えられる。Fig. 1 に TDGL 方程式を用いて行った外部電場のもとでの FNR の挙動のシミュレーション結果を示す[6]。この図で白いドットが FNR を表わしている。FNR における分極は、PMN の場合には等価な{111}方向のひとつを向く。電場が無い状態、あるいは弱い電場のもとでは Fig. 1(a) に示すように FNR は小さく、時間的に揺らいでいる。しかし臨界電場を越えると FNR はその分極方向を揃えて急激に成長する(Fig. 1(b), (c), (d))。

Fig. 1 Simulation of the fluctuation and growth of ferroelectric nano-regions (white dots) in nonpolar matrix (black part) under the electric field using the TDGL equation. Can we obtain the corresponding pictures directly from the neutron scattering experiments?

2. 不均一構造の観察

しかしながら、このような本質的不均一構造の直接的、かつ明確な観察は未だなされていないのが現状である。FNR の存在は Burns が PMN について屈折率の温度依存性を精密に測定し、ある温度 T_d で線形関係からずれることを見出した[7]。これから T_d 以下で FNR が発生すると、分極のゆらぎの自乗平均 $\langle \delta P^2 \rangle$ が 0 でないため、2 次の電気光学効果を通して屈折率が変化するとしてこの現象を説明した。その後、詳しい電顕観察が行われ、FNR と思われるモットルドパターン（斑構造）が観測された[8]。しかし電子線照射による温度効果や、マトリックスと FNR のコントラストの差が微小であることなどから、素人が見て納得のいく写真は得られていない。またその大き

さについても論文によってまちまちで数 nm から μm に分散している。X 線回折スペクトルの線幅や中性子散漫散乱の解析、中性子粉末リートベルト解析からも FNR に関して同様な報告はあるがいずれも間接的な証拠に留まっている。

3. 中性子散乱に期待する

このような状況の中で、BNL の Shirane らはこの問題に集中的に取り組み、いくつかの興味深い結果を得ている。ひとつは PMN について TO フォノンの分散がある波数で急激に減少することを見出し、これを 'Water Fall' 現象と名付けた[9]。

この波数以下ではフォノンは伝播できず、これが FNR の相関距離を与えるとした。しかしながら相関距離の温度依存性やその分散などについては新たな報告がない。その後 Hirota, Wakino, Shirane らは中性子散漫散乱および TO フォノンと TA フォノンのプロファイルを詳しく調べ、TO-TA フォノン結合が重要な役割を果たしていること、この解析から PNR の原子変位を具体的に求めた[10-11]。

このようにリラクサー現象の本質的な解明に向けて中性子散乱は大きな貢献をしてきたが、これをさらに一歩進めた研究はできないであろうか。FNR の大きさはほぼ数 nm から数十 nm といわれているが、Fig. 1 のような不均一構造およびそのダイナミクスあるいは外場のもとでの成長に関して決定的な証拠を示すことはできないであろうか。さらに欲を言えば、FNR の揺らぎを直接検出する方法はないのであろうか。これがリラクサーの大きな誘電率を引き起こす原因であると考えられるからである。また PMN に電場を印加すると非常に長い待ち時間ののちに長距離秩序が急激に発達する。この待ち時間は温度と印加した電場に依存するが、数十時間に及ぶこともある。その振る舞いはリラクサー独特であって核成長に関する Abrami 理論では説明できない。このことも何らかのランダム場の存在を予想させる。電場のもとでの長距離秩序の加速は、FNR の空間的、時間的な相関があること、およびある臨界半径の存在を予想している。このような相関に関する情報も中性子から得ることはできないであろうか。

Fig. 1 に示したシミュレーションは、ランダム場として長距離的相互作用を示す歪みを自由エネルギーの中に取り組んでいる。このような仮定は果たして正しいのであろうか。メソスコピックなスケールの不均一構造の知見は、中性子非弾性散乱や散漫散乱に反映しているので、正確な情報を得るには十分な強度が必要である。特に時間発展の知見を得るために J-PARC に期待するところが大きいのである。

4. 本質的不均一構造はユビキタスな現象である

このような現象はリラクサー誘電体に特有の現

象ではなく、様々な材料に現れる普遍的なものであることも最近指摘されてきた。巨大磁気抵抗物質[12]や電荷移動型錯体[13]にも同様な現象が見られ、それぞれ磁性リラクサー、有機リラクサーと名づけられている。またマルテンサイト合金に観察される形状記憶効果、擬弾性効果なども同じカテゴリーに属する。さらに最近話題になっている量子常誘電体も FNR 状態の凍結やとそのゆらぎと密接に関連していると思われる[14]。この現象の解明は、物性物理にドメインの科学という新しいジャンルを確立するのではないかと期待しているのである。

参考文献

1. G. A. Smolensky, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya and S. N. Popov, *Soviet Phys.-Solid State*, **2** (1961) 2584.
2. 上江洲由晃, *固体物理*, **33** (1998) 498.
3. L. E. Cross, *Ferroelectrics*, **76** (1987) 241.
4. Z. G. Lu and G. Calvarin, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 2694.
5. W. Kleemann, *J. Non-Cryst. Solids*, **307-310** (2002) 66.
6. Y. Uesu, K. Ishikawa and Y. Yamada, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn*, **28** (2003) 91.
7. G. Burns and F. H. Dacol, *Solid State Commun.*, **48** (1983) 853.
8. Y. Yoshida, S. Mori, N. Yamamoto, Y. Uesu and J. Kiat, *J. Korean Phys. Soc*, **32** (1998) S993.
9. P. M. Gehring, S. Wakino, Z.-G. Ye and G. Shirane, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 277601.
10. K. Hirota, Z.-G. Ye, S. Wakino, P. M. Gehring and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 104105.
11. S. Wakino, C. Stock, Z.-G. Ye, W. Chen, P. M. Gehring and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 224102.
12. T. Kimura, Y. Tomioka, R. Kumai, Y. Okimoto and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 3940.
13. S. Horiuchi *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 5210.
14. T. Ohta, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68** (1999) 2310.

Abstract:

Recent works have disclosed that intrinsic inhomogeneity of materials generates huge responses to weak outer field. A typical example is relaxor dielectrics, where the growth and fluctuation of polar nano-regions plays an important role in the soft dielectric properties. We expect the J-PARC to provide us direct evidences of the behavior of these intrinsic inhomogeneous structure of mesoscopic scale.