

リラクサー型強誘電体における 極性ナノ構造

佐藤幸生*

1. はじめに

結晶性固体材料が示す物理的な特性は、結晶構造に由来することが多いが、付随して生じる各スケールの構造や組織にも影響を受ける。そのような構造の複雑性・多様性は多くの実用的に重要なあるいは科学的に興味深い物性の起源となっている。よって、複雑かつ多様な構造・組織の理解は非常に重要であるが、構造の自由度が増せば増すほど、その理解は大きなチャレンジとなる⁽¹⁾。本稿では、興味深い物性をもたらす構造・組織の一例として、「リラクサー型強誘電性」の起源となっているナノ構造について、微構造解析の視点からまとめた現状の理解について概説する。

2. リラクサー型強誘電体

(1) リラクサー型強誘電体

リラクサー型強誘電体は、典型的な強誘電体(代表的な物質の例は BaTiO_3)とは異なり、比誘電率が高く、その周波数依存性が緩やかで、かつ、比誘電率が最大を示す温度が周波数に依存するという性質(図1)を示す^{(2)–(5)}。実用化に向けた材料開発の視点ならびに構造-物性相関に関する科学的興味から、長年にわたって研究の対象になっていて、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN)や $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ などのペロブスカイト型結晶構造を有する化合物が代表的な物質である。リラクサー型強誘電性の構造的な起源とされる「ポーラーナノリージョン(Polar Nano Region (PNR))」という概念は Smolenskii⁽⁷⁾や Burns ら⁽⁸⁾によって提唱された。PNR が存在する証拠は、X 線回折や中性子線回折における散漫散乱の観測⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾、中性子線動径分布関数(PDF)の測定⁽¹¹⁾や透過

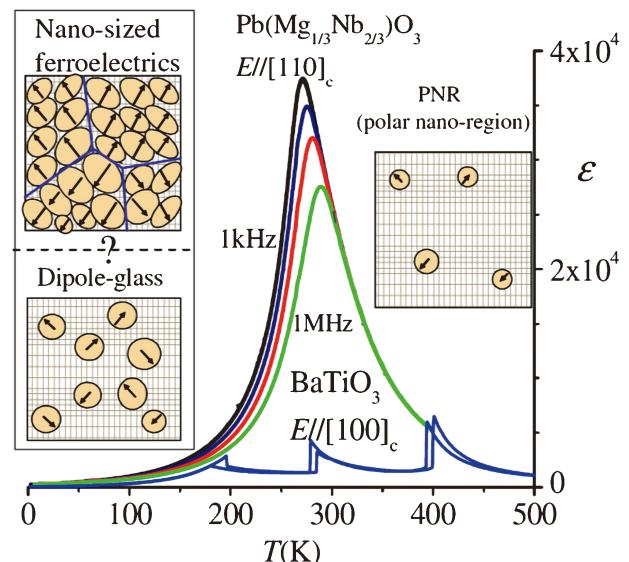


図1 PMN および BaTiO_3 における比誘電率の温度特性と PMN におけるナノ構造の模式図⁽⁶⁾。American Physical Society より許可を得て転載。(オンラインカラー)

型電子顕微鏡(TEM)観察におけるナノスケールのコントラスト⁽⁶⁾⁽¹²⁾などとして得られている。リラクサー型強誘電体の内部構造については、PNR が無極性のマトリックス中に分散しているダイポールグラス的な描像^{(9)–(11)(13)}や、全ての領域が極性で大きさ数ナノメートル程度のナノドメインが形成されているとする描像^{(14)–(16)}がある⁽⁶⁾(図1)。

一方で、リラクサー型強誘電性が PNR やナノドメインに起因するという数十年来の定説に異を唱える実験結果も近年、報告されている。Krogstad らは PMN に $x\%$ の PbTiO_3 (PT)を固溶させた PMN- x PT において、リラクサー強誘電

* 熊本大学半導体・デジタル研究教育機構；教授(〒860-8555 熊本市中央区黒髪2-39-1)

Nanostructures in Relaxor Ferroelectrics; Yukio Sato(Research and Education Institute for Semiconductors and Informatics, Kumamoto University, Kumamoto)

Keywords: polar nano region, domain, relaxor ferroelectrics, transmission electron microscopy

2023年9月29日受理[doi:10.2320/materia.62.781]

性が最も顕著な $x=0$ で、X線散漫散乱の強度が最大ではないことを示した⁽¹⁷⁾。代わりに、 $x=0$ で最大なのは反強誘電的秩序構造由来の回折点強度であり、これらの結果から、強誘電的秩序と反強誘電的秩序の競合が重要な役割を果たしていると指摘している。また、Kumar らは反強誘電的秩序の存在ならびに化学的秩序領域(後述)^{(18)–(21)}に関連した酸素八面体の回転および歪みの存在を報告しており、Emerenko らは複数の PNR の凝集からなる階層構造の存在を報告している⁽²²⁾。これらの新たな知見は、リラクサー型強誘電体におけるナノ構造の全貌や強誘電性との関連が未解明であることを示している。

(2) モルフォトロピック相境界型の強誘電体

リラクサー型強誘電体の PMN と典型的な通常の強誘電体である PT を $x\%$ 固溶させた $(1-x)$ PMN- x PT では、 $x=0.3$ 程度の組成で圧電特性が非常に高くなり(圧電定数 d_{33} : 2000程度)⁽²³⁾、医療用超音波画像診断装置の圧電プローブに用いられている⁽²⁴⁾。 $x=0.3$ 付近を境に低 x 側では菱面体晶(R)、高 x 側では正方晶(T)の結晶相が安定で、 $x=0.3$ 付近の組成領域は長年、 R 相と T 相の境界(モルフォトロピック相境界(MPB: Morphotropic Phase Boundary))と理解されてきた。しかしながら、2000年頃に MPB 組成で、より低対称の单斜晶(M)相が存在すると報告されて(図2)⁽²⁵⁾以来現在まで、高い圧電特性の起源は M 相の形成によるとの解釈が主流となっている。特に近年では、Sm の添加で圧電特性がさらに向上することや⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾、交流分極処理による性能向上⁽²⁸⁾、交流分極処理による「透明な圧電単結晶」の実現⁽²⁹⁾などが報告されており、科学的興味ならびに製品応用の両面で、精力的な研究が続けられている。

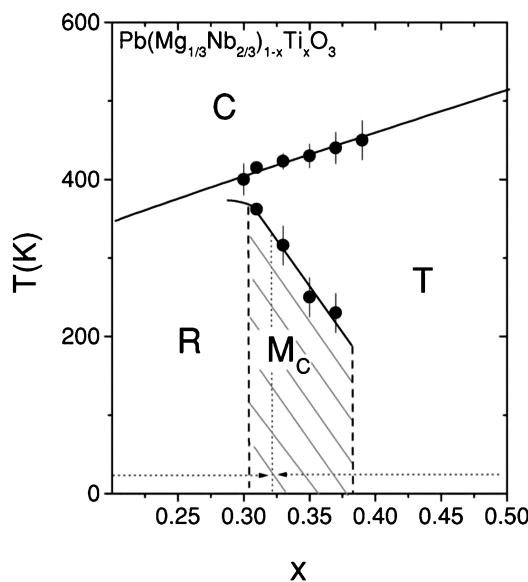


図2 PMN- x PT の状態図⁽²⁵⁾。American Physical Society より許可を得て転載。

3. PMN および 0.68PMN-0.32PT のナノ構造

本章では、典型的なリラクサー型強誘電体の PMN と MPB 型強誘電体の 0.68PMN-0.32PT におけるナノ構造を対比させながら説明する。

(1) 結晶構造

結晶性固体の強誘電性は多くの場合、単位胞中の原子配列が中心対称で無いために起こる正負イオンの相互変位に由来するため、平均の結晶構造から議論を始める。低温(5 K)から高温(800 K)までの X 線および中性子線回折による PMN の結晶構造が Bonneau らによって報告されている⁽³⁰⁾。菱面体晶相(空間群 $R3m$)を仮定した場合の格子ひずみは 0.016° 程度と非常に小さく、単位胞の形はほぼ立方体である。しかしながら、立方晶(C)相(空間群 $Pm\bar{3}m$)を仮定して Rietveld 解析をした結果の R 因子は 30% 程度と大きく、理想的な C 相モデルでは、構造を説明するには至らなかった。 C 相モデルをベースに Pb イオンを特殊位置(単位胞頂点)から 8 つの等価な $\langle 111 \rangle$ 方向に 36 pm 程度ランダムに変位させ、O イオンを特殊位置(単位胞の面心位置)から $\langle 331 \rangle$ 方向にランダムに 19 pm 程度変位させたモデル(図3)が 5 K~307 K より R 因子の低い結晶構造として得られた。(本稿では全ての場合でミラー指数を C 相モデルに基づいて付ける。)これらの結果は、PMN の結晶構造は「平均としては立方晶相だが、局所的には極性構造であり」、PNR やナノドメインの存在を考

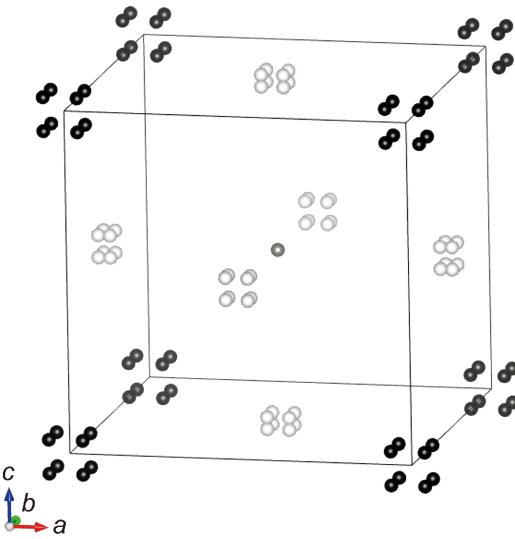


図3 5 K における PMN の結晶構造モデル⁽³⁰⁾。図は文献(30)を参考に著者が作成した。その際、描画には VESTA⁽³¹⁾を用いた。黒丸が Pb イオン、灰色が Mg/Ti イオン、白丸が O イオンをそれぞれ示す。単位格子 ab 面内の O イオンは $[331]$, $[3\bar{3}\bar{1}]$, $[\bar{3}\bar{3}1]$, $[\bar{3}\bar{3}\bar{1}]$, $[\bar{3}\bar{3}1]$, $[\bar{3}\bar{3}\bar{1}]$, $[\bar{3}\bar{3}1]$, $[\bar{3}\bar{3}\bar{1}]$ の 8 方向、ac 面内の O イオンは $[313]$, $[3\bar{1}3]$, $[31\bar{3}]$, $[3\bar{1}\bar{3}]$, $[313]$, $[3\bar{1}3]$, $[31\bar{3}]$, $[3\bar{1}\bar{3}]$ の 8 方向、bc 面内の O イオンは $[133]$, $[\bar{1}\bar{3}3]$, $[13\bar{3}]$, $[\bar{1}\bar{3}\bar{3}]$, $[133]$, $[\bar{1}\bar{3}3]$, $[13\bar{3}]$, $[\bar{1}\bar{3}\bar{3}]$ の 8 方向に変位するモデルとなっている。(オンラインカラー)

0.68PMN-0.32PT

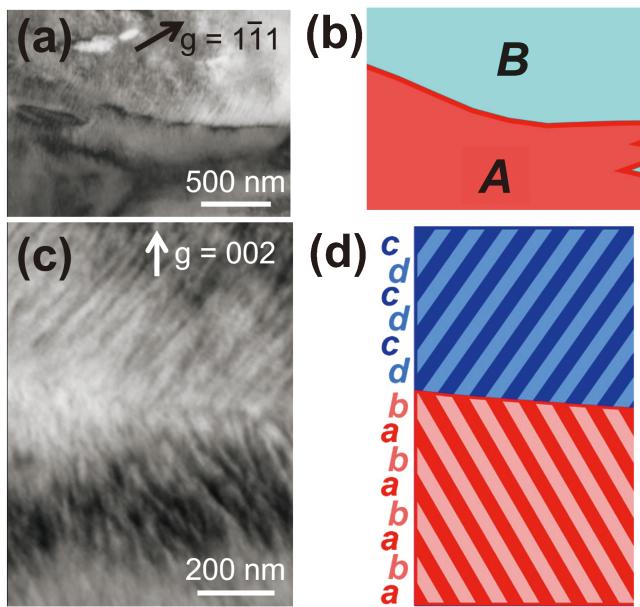


図4 0.68PMN-0.32PTにおける(a)マイクロドメインバンドの暗視野TEM像と(b)ドメイン構造の模式図、および(c)ラメラ状ナノドメインの暗視野TEM像と(d)ドメイン構造の模式図⁽³⁵⁾。異なる方位のマイクロドメインバンドをA, B、異なる方位のラメラ状ナノドメインをa～dでそれぞれ示している。(オンラインカラー)

慮しなければならないことを示唆している。

2.(2)節で述べたように、MPB組成における $(1-x)$ PMN- x PTの結晶構造はM相とされる。M相の中でも、空間群Cmの「 M_B 」相や空間群Pmの「 M_C 」相があり⁽³²⁾、それにおいて、分極方向は鏡映面内に乗っている[uvw] ($u > v$ ないし[0uv])であり⁽³³⁾、 u や v は一定の値を取らず分極方向には自由度がある。しかしながら一方で、電気分極と自発歪みの方向が揃った領域であるドメインが非常に微細である⁽³⁴⁾こともPMN-PTの構造的特徴である。図4にその一例を示すが、幅が数100 nm程度のマイクロドメインバンド(A, B)があり(図4(a), (b))、各バンドの中が更に細かいラメラ状のナノドメイン(Aの中はaとbの積層構造、Bの中はcとdの積層構造)で構成されている(図4(c), (d))⁽³⁵⁾。このようなラメラ状ナノドメインの存在は結晶子のサイズ(幅)が10 nmオーダーと非常に小さいことを示しているが、この点から、JinらはX線などによる回折実験の解釈が正しく行われていない可能性を指摘した。彼らの「adaptive phase」理論⁽³⁶⁾では、単一のナノドメインでは結晶相がT相であり、積層構造の平均としてM相が得られていると解釈されている。

著者らは単一ドメインレベルでの結晶相がM相であるかT相であるかを検証するために、0.68PMN-0.32PTについて電子回折パターンの測定を行った⁽³⁵⁾。図4(d)に示すようなa～d4種類のドメインを含む領域から、晶帶軸[110]で撮影した電子回折パターン(図5(a))における個々の回折点を

0.68PMN-0.32PT

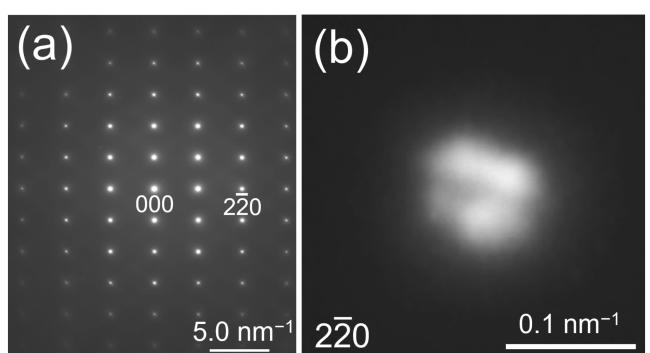


図5 (a)0.68PMN-0.32PTの制限視野電子回折パターンおよび(b)220回折点の拡大図⁽³⁵⁾。

詳細に分析した。例えば220回折点は4つに分裂しており(図5(b))、図4(d)に示すa～dそれぞれのラメラ状ナノドメインからの回折点が独立に得られている。さらに、回折点の位置をガウシアンフィッティングにより求め(220)面の格子面間隔(d_{220})の比を算出すると、右下のスポットが示す d_{220} との比で、残りの3つの回折点が示す d_{220} は-0.12%, +0.24%, -0.29%となっており、4つの異なる d 値を持つことが分かった。T相では、異なる d_{220} を2つしか持つないため、この電子回折パターンからは單一ドメインレベルにおいてもM相とするモデルが支持された。

(2) 化学秩序領域

PMNはA(B', B'')X₃型のペロブスカイト型化合物である。AサイトイオンはPb²⁺、陰(X)イオンはO²⁻であるため、電気的中性の観点からBサイトの平均価数は+4価である。そのため、B'のMg²⁺イオン、B''のNb⁵⁺イオンは1:2の組成比で存在する。Mg²⁺とNb⁵⁺は局所的な規則構造(化学的秩序領域(COR: Chemically Ordered Region))を形成している^{(18)～(21)}ことが知られる。CORの大きさは数nm程度であり⁽¹⁸⁾、Mgリッチな(111)とNbリッチな(111)が交互に積層した構造となっていて⁽²⁰⁾、Mg:Nb=1:2の組成比から、Mgリッチな(111)はMg_{0.5}Nb_{0.5}、Nbリッチな(111)はNb_{1.0}に近い組成と考えられている。CORは0.68PMN-0.32PTでも存在することが報告されている⁽³⁷⁾。[110]入射の電子回折パターン(図6(a))から、規則構造の存在を示す($h/2, k/2, l/2$)回折点(h, k, l は奇数、通称、Fスポット)が確認された。また、Fスポットの1つを使って結像された暗視野TEM像(図6(b))において、数nm程度の大きさは等方的な明るいコントラストが見られ、CORの大きさが数nm程度であり、等方的な形状であることが示された。また、図6(c)に示す高角度環状暗視野STEM像において、Bサイトイオンのカラムが示す像強度の変化は統計誤差レベル(参考文献(37)では約20%)、議論の詳細は同文献を参照されたい。)より大きい。高角度環状暗視野STEM像の強度はカラムを構成する元素の原子番号の約2乗に依存す

0.68PMN-0.32PT

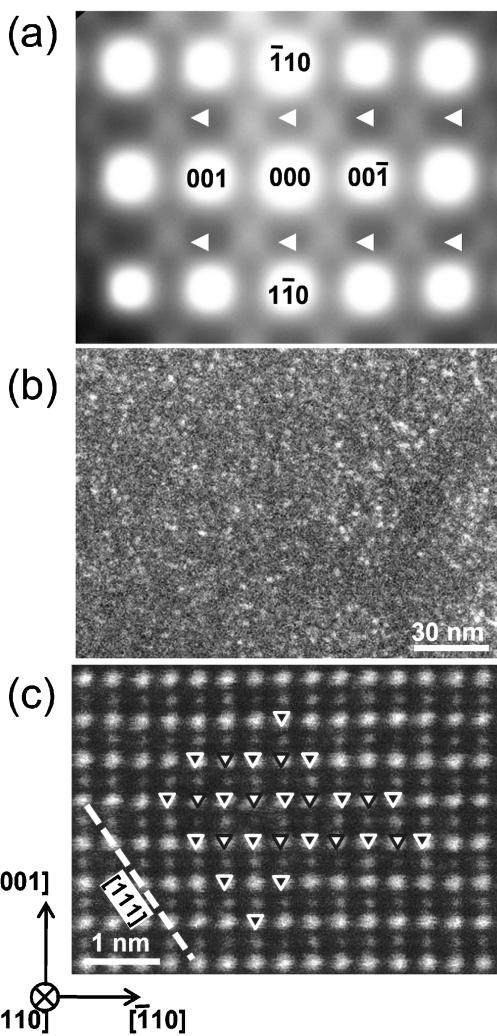


図6 (a) 0.68PMN-0.32PT の制限視野電子回折パターント、(b) F スポットの1つを用いて結像された暗視野 TEM 像ならびに(c)高角度環状暗視野 STEM 像⁽³⁷⁾。

る⁽³⁸⁾とされ、Mg, Nb, Tiの原子番号がそれぞれ12, 41, 22であることから、より強度の高い▼で示されるBサイトカラムは、原子番号の大きなNbリッチ、強度の低い▽で示されるBサイトカラムは、原子番号の小さなMgリッチであることが分かる。図6(c)から、Mgリッチな(111)とNbリッチな(111)の積層構造が認められ、これはPMNと類似の傾向であった。PMN-PTでは、 Ti^{4+} イオンが Mg^{2+} , Nb^{5+} サイトの両方を置換しており、CORの大きさはPMN中のものより小さいと考えられている。

(3) ラメラ状ナノ構造とラメラ状ナノドメイン

3.(1)節で述べたように0.68PMN-0.32PTでは、ラメラ状のナノドメインが形成されている。これが電気分極と相関する「強誘電ドメイン」であることは原子分解能STEM観察から直接確認されている⁽³⁹⁾。図7に(a)STEM像とそれから得られた(b)Pbイオンの変位マップを示す。上半分の視

0.68PMN-0.32PT

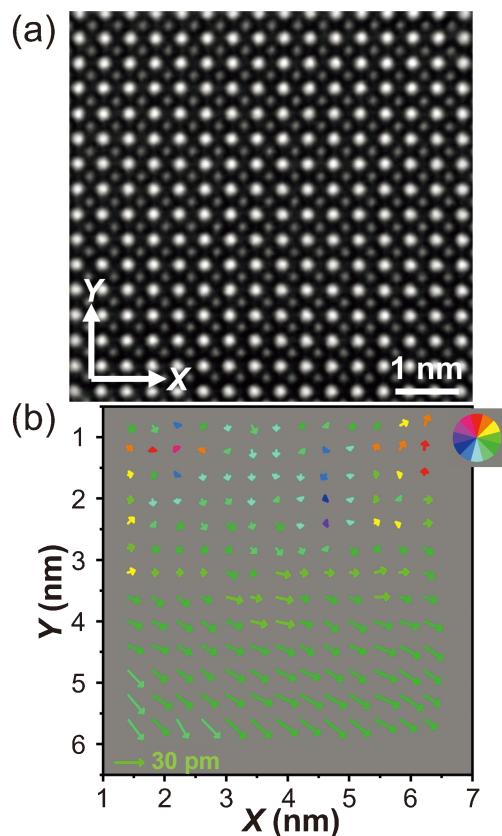


図7 0.68PMN-0.32PT の(a)環状暗視野 STEM 像および(b)Pb イオンの変位マップ⁽³⁹⁾。左下矢印の長さが30 pm の変位量に対応する。

PMN

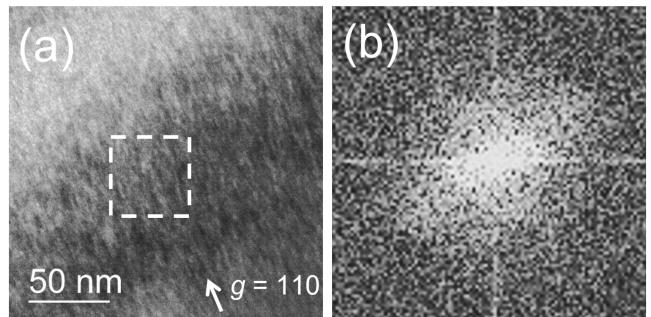


図8 (a) PMN の暗視野 TEM 像および(b)像中点線の領域から得た FFT パターン⁽³⁹⁾。

野では、Pbイオンの変位が紙面垂直方向であるため、投影での変位量がゼロに近いのに対して、下半分ではおおよそ右方向に一様に変位している。境界部分はドメイン壁であり、ドメイン壁は平坦である。複数視野の解析から、ドメイン壁は10 nmオーダーの間隔で見られ、形状や間隔からラメラ状ナノドメインに対応することが確認された。また、Singhらが報告した結晶構造パラメータ⁽³²⁾を用いて M_C 相の分極方向を計算してみると $[1\ 0\ 5.32]$ と、 c 軸方向に近い方向と

なっているが、これも図の下半分で c 軸が右方向に向いているとすると良く解釈できる。

PMNにおいては、従来、ラメラ状の構造は確認されていなかったが、著者らによってその存在が発見された⁽³⁹⁾。図8(a)にPMNの暗視野TEM像を示すが、わずかにラメラ状のコントラストが認められる。また、この像にFFT処理をすると(図8(b))ラメラ状コントラストと垂直方向にストリーラークパターンが見られ、ラメラ状ナノ構造の存在が確認された。ラメラの幅はPMN-PTの場合より細く、数nm程度であると思われる。このラメラ状ナノ構造をもたらしている構造的な原因はまだ明らかになっていないが、微小な自発歪み(a 軸長 : b 軸長 : c 軸長 $\neq 1.00 : 1.00 : 1.00$ となるような格子定数の変化)や格子の回転によるものではないかと推測される。また、このラメラ状ナノ構造はより長距離秩序が発達する前段階の「予兆」的なものと推測される。

(4) ポーラーナノリージョンないしナノドメイン

2.1節で述べたように、リラクサー型強誘電性の微視的起源はPNRないしナノドメインと考えられており、その存在はX線や中性子線の回折パターンにおける散漫散乱から確認されている。回折パターンにおける散漫散乱は電子回折でも認められ(図9(a))⁽³⁹⁾、散漫散乱成分を優先的に取り込んで撮影した暗視野TEM像から(図9(b))、これが大きさ数nm程度のPNRないしナノドメインによることが明らかとなった。また、PNRないしナノドメインと強誘電性との相関性は、0.68PMN-0.32PTの場合と同様に原子分解能STEM観察から確認された(図10(a)および(b))⁽³⁹⁾。Pbイオンの変位方向は等方的な大きさ数nmの範囲内で方向が揃っており、PNRないしナノドメインの大きさ、形状と整合する。併せて行ったSTEM像シミュレーションの結果から、無極性のように見えるPNRないしナノドメインの「間」の領域が実際に無極性なドメイン壁となっているかは判別できず、ダイポールグラス的な描像なのか、ナノドメイン構造的な描像なのかは未解明である。

で撮影した暗視野TEM像から(図9(b))、これが大きさ数nm程度のPNRないしナノドメインによることが明らかとなった。また、PNRないしナノドメインと強誘電性との相関性は、0.68PMN-0.32PTの場合と同様に原子分解能STEM観察から確認された(図10(a)および(b))⁽³⁹⁾。Pbイオンの変位方向は等方的な大きさ数nmの範囲内で方向が揃っており、PNRないしナノドメインの大きさ、形状と整合する。併せて行ったSTEM像シミュレーションの結果から、無極性のように見えるPNRないしナノドメインの「間」の領域が実際に無極性なドメイン壁となっているかは判別できず、ダイポールグラス的な描像なのか、ナノドメイン構造的な描像なのかは未解明である。

(5) 電場に対する応答

PMNや0.68PMN-0.32PTに電圧を加えた時の構造変化は電場印加その場TEM法で調べられている⁽⁴⁰⁾⁻⁽⁴²⁾。0.68PMN-0.32PTでは、強誘電性を担うラメラ状ナノドメインが電場に対して応答することが可視化された。主要なドメイン応答はナノドメインの方位変化であり⁽⁴²⁾、それに伴い、上位の階層構造であるマイクロドメインも大きさを変える。未分極処理試料に対して、直流電圧をしばらく印加するとドメイン構造が変化して、電圧開放後も元には戻らな

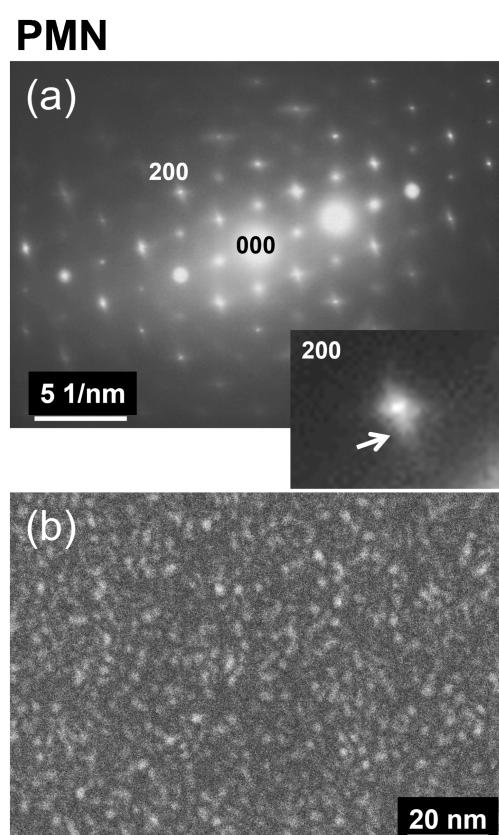


図9 PMNの(a)制限視野電子回折パターンおよび(b)散漫散乱成分を主に使って結像された暗視野TEM像⁽³⁹⁾。(a)の右下に200回折点の拡大図を示す。図中の矢印は散漫散乱を示す。

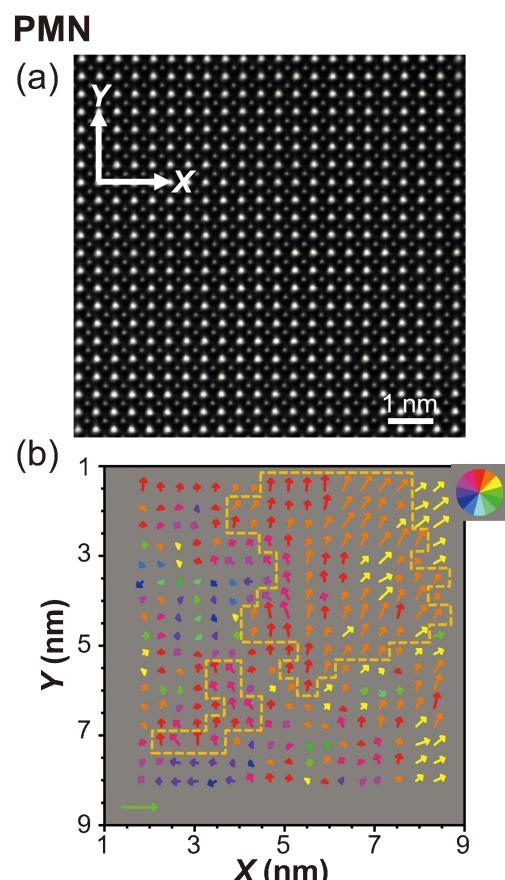


図10 PMNの(a)環状暗視野STEM像および(b)Pbイオンの変位マップ⁽³⁹⁾。左下矢印の長さが30 pmの変位量に対応する。

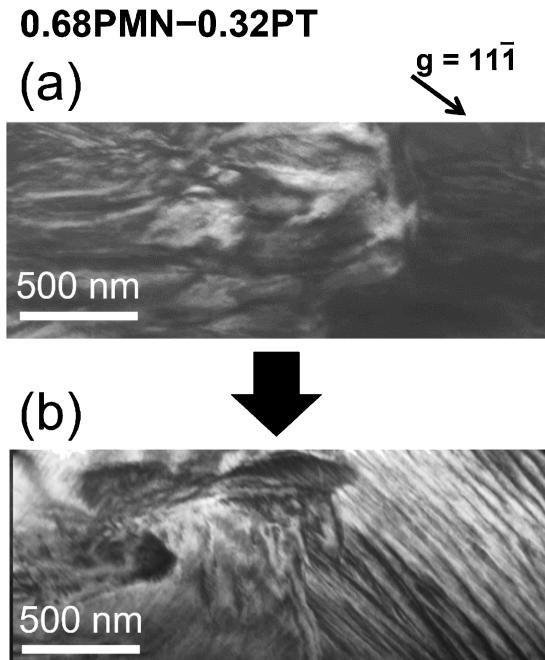


図11 0.68PMN-0.32PT の暗視野 TEM 像⁽⁴¹⁾. (a) 直流電圧印加前(未分極処理試料)に対応のものおよび同じ試料に(b) 2.9 kV/cm を35分印加した後のものをそれぞれ示す. 電圧は紙面横(およそ<110>)方向に印加された.

い⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾. 例えば、図11において、電圧印加前後の構造を比べると、電圧印加前で右から1/3程度のところにあるマイクロドメインバンドの境界(図11(a))は、電圧印加で中央附近に移動し、右のマイクロドメインバンド内ではラメラ状ナノドメインが整列し明瞭なコントラストを示している(図11(b)). 一方で、分極処理後の試料に電圧を印加すると、やはりナノドメインの方位が変化するが、電場を開放するとほぼ元の構造に戻る可逆的な応答を示した⁽⁴²⁾(図12). ラメラ状ナノドメインの可逆的な応答は Adaptive phase 理論⁽³⁶⁾によっても予測されていたものであり、(1-x)PMN-x PT の電圧-歪み曲線がしばしばスリムなヒステリシス曲線を示す⁽²³⁾こととも整合する.

PMN について同様の観察を行った結果、20 kV/cm 程度の電界を印加しても、ラメラ状ナノ構造の電場応答が認められなかった(図13)⁽³⁹⁾. この結果はラメラ状ナノ構造が強誘電性の直接の起源ではないことと整合しており、電場応答はより微小なスケールで起きていることが示唆される. X 線回折実験では、散漫散乱の電場応答が観察されており、電圧印加で PNR の分極方向が変化すると考えられている⁽⁴³⁾. 今後、更に微視的なスケールの電場応答観察により、リラクサー強誘電性の発現メカニズム解明が期待される.

4. さいごに

3章で解説した PMN と 0.68PMN-0.32PT のナノ構造をまとめた模式図を図14(a)および図14(b)に示す. PMN の「平均」構造は C 相的だが、微視的には、数 nm 程度の大き

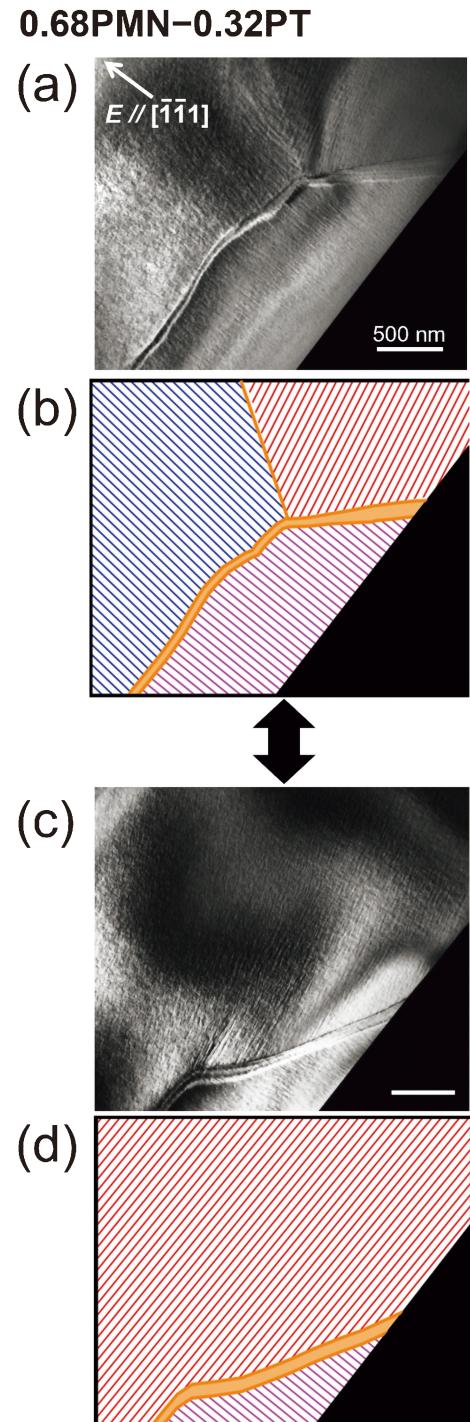


図12 分極処理を行った 0.68PMN-0.32PT の電場印加その場 TEM 観察⁽⁴²⁾. 電圧印加前の(a)暗視野 TEM 像および(b)ドメイン構造、電圧印加中の(c)暗視野 TEM 像および(d)ドメイン構造をそれぞれ示す. (オンラインカラー)

さの COR, PNR ないしナノドメインが形成されており、強誘電性の担い手は PNR ないしナノドメインである. また図示はしていないが、反強誘電的秩序的な構造の存在⁽⁴⁴⁾や COR との相関も報告されている⁽¹⁶⁾. さらに、極性構造が長距離秩序に発達する予兆としてのラメラ状ナノ構造が弱く存在していることが新たに発見された. 電場に対するナノ構造

PMN

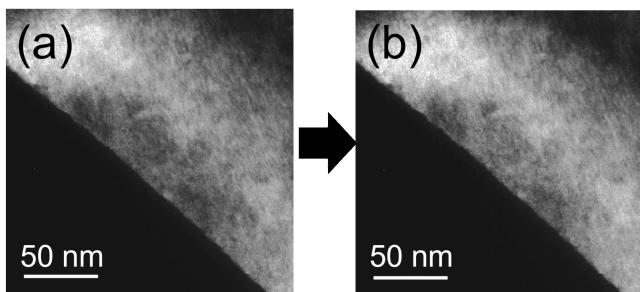
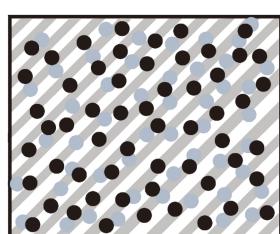
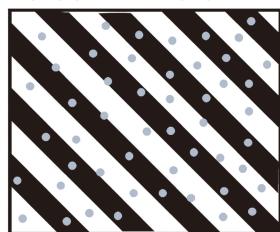


図13 PMN の電場印加その場 TEM 観察⁽³⁹⁾. (a)電圧印加前および(b)電圧印加中の暗視野 TEM 像をそれぞれ示す.

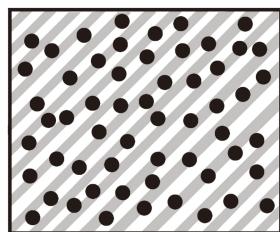
(a) PMN



(b) 0.68PMN-0.32PT



(c) BF-BT



- COR
- PNRないしナノドメイン
- ラメラ状ナノ構造
- ラメラ状ナノドメイン

図14 (a) PMN, (b) 0.68PMN-0.32PT, (c) BF-BT のナノ構造の模式図. (オンラインカラー)

の応答の詳細は未解明であり、今後の研究の進展が待たれる。

0.68PMN-0.32PT では、PNR のような等方的なナノ構造は観察されていない。Ti の添加で COR が小さくなることでその影響が弱まり、長距離秩序が発達したからであると考えられる。その結果として形成されたラメラ状ナノドメインは *M* 相と考えられ、電場に対して応答を示す強誘電性を担う

構造である。主要な電場応答のメカニズムはナノドメインの方位変化であり、MPB 型強誘電体が示す高い圧電特性の発現と密接に関連していると考えられる。これはいわゆる「外因性の圧電効果」とされるものであり、例えば、ナノドメインの方位変化で *M* 相 PMN-PT の *b* 軸が *c* 軸と入れ替わると、約0.4%の電界誘起歪みが生じうる⁽³⁵⁾。

最後に、今回紹介したナノ構造は PMN や 0.68PMN-0.32PT に固有なものではない、つまり、リラクサー型強誘電体に共通の特徴である可能性について言及して本稿の締めくくりとする。BiFeO₃ と BaTiO₃ はいずれも強誘電体であり、それらの固溶体である BF-BT (BiFeO₃-BaTiO₃) はリラクサー型強誘電性や高い圧電特性を示す⁽⁴⁵⁾。我々の最近の研究で、BT を20~40%固溶させた BF-BT において、Bi イオンの変位に由来する PNR ないしナノドメインのような極性ナノ構造が存在していることやラメラ状ナノ構造が存在していることが明らかとなった⁽⁴⁶⁾。得られたナノ構造の模式図を(図14(c))に示すが、COR の存在を除くと、構造および特性において、PMN と BF-BT に類似点が多い。また、PMN における COR の役割は、Bi イオンが果たしている可能性がある。BF-BT においては、Ba²⁺ と Bi³⁺ がペロブスカイト型構造の A サイト位置をランダムに占める。Ba²⁺ は単位格子の頂点に位置して変位していないのに対して、Bi³⁺ は<001>方向に変位している「Partial Ordering」の構造となっている⁽⁴⁶⁾⁽⁴⁷⁾。20~40%存在する Bi³⁺ は均一に分布しているが、80~60%存在する Ba²⁺ によって長距離秩序の発達を阻害されており、極性構造の発達がナノスケールに留められていると考えられる。今後、様々なリラクサー型強誘電体における系統的なナノ構造の解析が特性発現メカニズムの全貌解明、ひいては、新規誘電体や圧電体の材料設計指針をもたらすと期待される。

文 献

- (1) A. L. Goodwin: Nat. Commun., **10**(2019), 1-4.
- (2) R. Cohen: Nature, **441**(2006), 941-942.
- (3) R. A. Cowley, S. N. Gvasaliya, S. G. Lushnikov, B. Roessli, G. M. Rotaru: Adv. Phys., **60**(2011), 229-341.
- (4) L. E. Cross: Ferroelec., **76**(1987), 241-267.
- (5) A. Bokov, Z. -G. Ye: J. Mater. Sci., **41**(2006), 31-52.
- (6) D. Fu, H. Taniguchi H, M. Itoh, S. Koshihara, N. Yamamoto, S. Mori: Phys. Rev. Lett., **103**(2009), 1-4.
- (7) G. A. Smolenskii: J. Phys. Soc. Jpn., **28**(Suppl) (1970), 26-37.
- (8) G. Burns, F. H. Dacol: Phys. Rev. B, **28**(1983), 2527-2530.
- (9) K. Hirota, Z. -G. Ye, S. Wakimoto, P. M. Gehring, G. Shirane: Phys. Rev. B, **65**(2002), 1-7.
- (10) G. Xu, Z. Zhong, H. Hiraka, G. Shirane: Phys. Rev. B, **70**(2004), 1-10.
- (11) I. -K. Jeong, T. W. Darling, J. K. Lee, Th. Proffen, R. H. Heffner, J. S. Park, K. S. Hong, W. Dmowski, T. Egami: Phys. Rev. Lett., **94**(2005), 1-4.
- (12) C. A. Randall, D. J. Barber, R. W. Whatmore: J. Micro., **145**(1987), 275-291.
- (13) R. Blinc, V. Laguta, B. Zalar: Phys. Rev. Lett., **91**(2003), 1-4.
- (14) A. Bosak, D. Chernyshov, S. Vakhrushev, M. Krisch: Acta Cryst. A, **68**(2012), 117-123.
- (15) H. Takenaka, I. Gringberg, S. Liu, A. M. Rappe: Nature, **546**

- (2017), 391–395.
- (16) A. Kumar, J. N. Baker, P. C. Bowes, M. J. Cabral, S. Zhang, E. Dickey, D. L. Irving, J. M. LeBeau: *Nat. Mater.*, **20** (2021), 62–67.
- (17) M. J. Krogstad, P. M. Gehring, S. Rosenkranz, R. Osborn, F. Ye, Y. Liu, J. P. C. Ruff, W. Chen, J. M. Wozniak, H. Luo, O. Chmaissem, Z. -G. Ye, D. Phelan: *Nat. Mater.*, **17** (2018), 718–724.
- (18) A. D. Hilton, D. J. Barber, C. A. Randall, T. R. Shrout: *J. Mater. Sci.*, **25** (1990), 3461–3466.
- (19) J. Chen, H. M. Chan, M. P. Harmer: *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (1989), 593–598.
- (20) Y. Yan, S. J. Pennycook, Z. Xu, D. Viehland: *Appl. Phys. Lett.*, **72** (1998), 3145–3147.
- (21) M. J. Cabral, S. Zhang, E. C. Dickey, J. M. LeBeau: *Appl. Phys. Lett.*, **112** (2018), 1–5.
- (22) M. Eremenko, V. Krayzman, A. Bosak, H. Y. Playford, K. W. Chapman, J. C. Woicik, B. Ravel, I. Levin: *Nat. Commun.*, **10** (2019), 1–9.
- (23) S. -E. Park, T. R. Shrout: *J. Appl. Phys.*, **82** (1997), 1804–1811.
- (24) S. Zhang, F. Li, X. Jiang, J. Kim, J. Juo, X. Geng: *Prog. Mater. Sci.*, **68** (2015), 1–66.
- (25) B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. Gao, Z. -G. Ye: *Phys. Rev. B*, **66** (2002), 1–10.
- (26) F. Li, D. Lin, Z. Chen, Z. Cheng, J. Wang, C. -C. Li, Z. Xu, Q. Huang, X. Liao, L. -Q. Chen, T. R. Shrout, S. Zhang: *Nat. Mater.* **17** (2018), 349–354.
- (27) F. Li, M. J. Cabral, B. Xu, Z. Cheng, E. C. Dickey, J. M. LeBeau, J. Wang, J. Luo, S. Taylor, W. Hackenberger, L. Belaliche, Z. Xu, L. -Q. Chen, T. R. Shrout, S. Zhang: *Science*, **364** (2019), 264–268.
- (28) Y. Yamashita, N. Yamamoto, Y. Hosono, K. Itsumi: US patent, (2015) US 2015/0372219 A1.
- (29) C. Qiu, B. Wang, N. Zhang, S. Zhang, J. Liu, D. Walker, Y. Wang, H. Tian, T. R. Shrout, Z. Xu, L. -Q. Chen, F. Li: *Nature*, **577** (2020), 350–354.
- (30) P. Bonneau, P. Garnier, G. Calvarin, E. Husson, J. R. Gavarri, A. W. Hewat, A. Morrel: *J. Solid State Chem.*, **91** (1991), 350–361.
- (31) K. Momma, F. Izumi: *J. Appl. Crystallogr.*, **44** (2011), 1272–1276.
- (32) A. K. Singh, D. Pandey: *Phys. Rev. B*, **67** (2003), 1–12.
- (33) D. Vanderbilt, M. H. Cohen: *Phys. Rev. B*, **63** (2001), 1–9.
- (34) H. Wang, J. Zhu, N. Lu, A. A. Bokov, Z. -G. Ye, X. W. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006), 1–3.
- (35) Y. Sato, T. Hirayama, Y. Ikuhara: *Appl. Phys. Lett.*, **104** (2014), 1–4.
- (36) Y. M. Jin, Y. U. Wang, A. G. Khachaturyan, J. F. Li, D. Viehland: *J. Appl. Phys.*, **94** (2003), 3629–3640.
- (37) Y. Sato, T. Mizoguchi, N. Shibata, H. Moriwake, T. Hirayama, Y. Ikuhara: *Appl. Phys. Lett.*, **95** (2009), 1–3.
- (38) S. J. Pennycook, D. E. Jesson: *Ultramicroscopy*, **37** (1991), 14–38.
- (39) Y. Sato, S. Fujinaka, S. Yamaguchi, R. Teranishi, K. Kaneko, T. Shimizu, H. Taniguchi, H. Moriwake: *J. Mater. Sci.*, **56** (2021), 1231–1241.
- (40) Y. Sato, T. Hirayama, Y. Ikuhara: *Appl. Phys. Lett.*, **100** (2012), 1–4.
- (41) Y. Sato, T. Hirayama, Y. Ikuhara: Unpublished work.
- (42) Y. Sato, T. Hirayama, Y. Ikuhara: *Phys. Rev. Lett.*, **107** (2011), 1–5.
- (43) G. Xu, Z. Zhong, Y. Bing, Z. -G. Ye, G. Shirane: *Nat. Mater.*, **5** (2006), 134–140.
- (44) A. Tkachuk, H. Chen: *AIP Conf. Proc.* **677** (2003), 55–64.
- (45) S. Kim, G. P. Khanal, H. -W. Nam, I. Fujii, S. Ueno, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, S. Wada: *J. Appl. Phys.*, **122** (2017), 1–8.
- (46) S. Kim, R. Miyauchi, Y. Sato, H. Nam, I. Fujii, S. Ueno, Y. Kuroiwa, S. Wada: *Adv. Mater.* **35** (2023), 1–11.
- (47) Y. Kuroiwa, S. Kim, I. Fujii, S. Ueno, Y. Nakahira, C. Moriyoshi, Y. Sato, S. Wada: *Commun. Mater.*, **1** (2020), 71 1–8.



佐藤幸生

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 2006年 東京大学大学院新領域創成科学研究科博士
 課程修了。博士(科学)
 2010年 東京大学大学院工学系研究科 助教, 2014年
 九州大学大学院工学研究院 准教授
 2023年4月-現職
 専門分野: 電子デバイス, 誘電体, 半導体, 電子顕微
 鏡
 ◎透過型電子顕微鏡法を中心とした手法で半導体デバ
 イスなどの微構造解析に従事
 E-mail: sato-yukio@kumamoto-u.ac.jp
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★