

# ハイエントロピー効果により分極ゆらぎを増強した 新規リラクサー材料の創製

熊本大学 木口賢紀

Novel Approach for Material Processing of Relaxor Ferroelectrics by Polar Fluctuation  
based on High-Entropy Effects

Takanori Kiguchi  
Kumamoto University

はじめに、代表的リラクサーである  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  エピタキシャル薄膜を作製し、HAADF-STEM 法による Z コントラストと STEM-EDS カラムマップ法により Mg, Nb の規則-不規則配列を直視観察可能なこと、薄膜/基板間のヘテロ界面におけるミスフィット転位やその弾性場の影響は B サイトイオンの配列に影響を及ぼさないこと、バルク結晶成長の半分程度の低温成膜によって B サイトイオン配置のランダム性向上が可能なことを明らかにした。次に、B サイトに等原子価・等モル数の 6 種類の元素を含む 1:1 型リラクサー  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ 、および B サイトに異種電荷・非等モル数で B サイトのフラストレーションがより強力な 6 種類の元素を含む 1:2 型リラクサー  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$  という 2 種類の多成分系リラクサーのエピタキシャル薄膜に成功したが、所望のペロブスカイト相に加えてパイロクロア相が共存しており、成膜時の PbO の揮散の抑制のため、成膜温度の更なる低温化が必須であることが示唆された。

The epitaxial growth of representative relaxor  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  was conducted. The randomness of B-site cation Mg and Nb was able to be evaluated by Z-contrast of HAADF-STEM imaging, and was not affected by the residual strain along the semi-coherent interface between the film and the substrate. The randomness was improved in the thin films than that of bulk crystals owing to its lower temperature of the thermal treatment. Then, the high-entropy relaxor of  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$  and  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$  were epitaxially grown, however, the obtained films were composed of the pyrochlore-type as well as perovskite-type phases. This result infers that the lower growth temperature is required to obtain the epitaxial thin films of only the perovskite-type phase.

## 1. はじめに

巨大な誘電・圧電特性発現の起源は自発分極のゆらぎにある。自発分極のゆらぎはリラクサーにおける極性ナノ領域や強誘電体との固溶体における組成相境界における分極回転に由来するため、極性ナノ領域や組成相境界の発現が巨大誘電・圧電材料開発の要となる。代表的なリラクサー  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  に注目すると、ペロブスカイト型構造の B サイト

に  $Mg^{2+}$  と  $Nb^{5+}$  が 1:2 の割合で存在し、イオン半径差に由来する弾性エネルギー低下のためには 1:1 規則配列、2 価と 5 価の電荷不均衡に由来する静電エネルギー低下のためには 1:2 規則配列が有利であり、これら弾性的 - 静電的せめぎ合いの帰結として B サイトカチオンの規則 - 不規則配列が共存した特異なナノ組織を形成する。このように B サイトカチオン配置のランダム性の起源である局所的な電荷ゆらぎや格子歪みによって誘起される構造フラストレーションが秩序無秩序型の相転移エントロピーに匹敵する双極子ガラス状態を発現する点に学術的な興味がある。この極性ナノ領域をさらに微細化・高密度化・単相化できれば分極ゆらぎの増強によりさらなる巨大誘電・圧電特性向上が期待できるほか、リラクサー材料設計の新しい指導原理の構築が期待される。

近年、5 成分系以上の多成分固溶体における高い配置エントロピーを利用して、不均一歪みを導入した合金において従来の数倍にも及ぶ機械的強度の向上が報告され、「ハイエントロピー合金」として新たなコンセプトの学術が確立されつつある。酸化物では  $MgO$ - $CaO$ - $NiO$ - $CuO$ - $ZnO$  固溶体において、カチオン副格子のハイエントロピー効果に起因した相転移の発現が見出され、「ハイエントロピーセラミックス」という新たなコンセプトが提案された<sup>1)</sup>。本申請課題は世界に先駆けてこの新奇なコンセプトを酸化物リラクサーに展開し、リラクサーの本質「B サイトカチオン配置のランダム性」と多成分化による「ハイエントロピー効果」との協奏を利用して、電荷と格子歪みのゆらぎのせめぎ合いによってリラクサーの本質的な特徴である B サイトカチオン配置のランダム性を増強し、その帰結として分極のゆらぎの増強を介して巨大誘電・圧電特性の向上の新奇なアプローチが期待される。

B サイトイオンのフラストレーションを緩和する Ti, Zr など 4 価イオンを避け、B サイトに等原子価・等モル数の 6 種類の元素を含む 1:1 型リラクサー  $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ - $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ - $Pb(Mn_{1/2}W_{1/2})O_3$ 、および B サイトに異種電荷・非等モル数で B サイトのフラストレーションがより強力な 6 種類の元素を含む 1:2 型リラクサー  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $Pb(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ - $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$  という 2 種類の固溶系に着目した。バルクセラミックスでは大型単結晶の作製が困難であるため、気相法により上記 2 種類の多成分系リラクサーのエピタキシャル成長を行った。

## 2. 実験方法

はじめに B サイトが 3 成分系の  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  (PMN) 薄膜を成膜し、結晶相と局所的な秩序構造について調べた。続いて  $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ - $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ - $Pb(Mn_{1/2}W_{1/2})O_3$  固溶体、 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $Pb(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ - $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$  固溶体ペロブスカイト相を単相化したターゲット作製し、スパッタリング法により  $SrTiO_3(100)$  基板上に 001 エピタキシャル成長した。相の同定や配向性は X 線回折法や制限視野電子回折法により行った。収差補正 STEM 観察による Z コントラストを利用した PMN 薄膜の原子分解能観察により規則不規則構造、原子カラムの原子変位場、特性 X 線による原子カラムマッピングを行った。STEM 像は投影像であるが、収差補正 STEM の特徴である浅い焦点深度を活用して原子変位の揃った極性ナノ領域の重なりを抑制することより、B サイトカチオン配列のランダム性や個々の極性ナノ領域における不均一な原子変位場の測定、原子カラムマップを試みた。特に、熱処理温度や残留歪みが B サイトカチオンのランダム性に及ぼす影響を調べた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 PMN薄膜における化学的秩序構造の形成

成膜したPMN薄膜に対して収差補正HRTEM/STEMによる原子分解能観察を行い、バルク結晶と比較して1/2程度の温度で作製されたPMNエピタキシャル薄膜における特異な原子変位場、及びBサイト原子(Mg/Nb)の短距離秩序の発達について明らかになった知見について述べる。

図1に[1-10]方向から投影した制限視野電子回折図形を示す。650℃で結晶化した状態でも既に微弱な $[h/2k/2l/2]$ 超格子反射が現れており、結晶化の段階で $\langle 111 \rangle$ 方向に2倍周期の秩序構造が形成されていることを示している。アニール温度の増加によって超格子反射の強度は増加しているが、薄膜断面を見ているため強度そのものが微弱であり詳細な解析は困難である。

そこで、HAADF-STEM法を使用して原子分解能観察により秩序構造の解析を行った。

図2に代表的なHAADF-STEM像と各原子カラムのHAADF-STEM像と(a)-(c)の原子カラム上の強度プロファイルを示す。ここで、HAADF-STEM像のコントラストは一般的にビーム位置における平均の原子番号 $Z$ の二乗に比例するため $Z^2$ コントラストと呼ばれ、HRTEMと異なって像の直観的解釈が可能である。また、本研究では、収差補正STEMを使用して照射系の収差を補正しているため、一般的なSTEMと比較して電子ビームを大角度に収束できるため、空間分解能が向上する。更に、電子ビームの収束角の2乗に反比例して焦点深度が浅くなる特徴を持つ。本研究では、23mradの収束角を使用したため焦点深度は5nm未満と推定される。従って、試料の厚さが5nm以上合った場合でも、像コントラストに寄与するのは表面から5nm未満の領域から来ると考えられる。

つまり、5nm程度厚さに入る構造を見ていることになる。図2(a)Pb-O原子カラム上では一定の $Z$ コントラストを示すのに対し、Bサイト上の(b)(c)では秩序化に応じて周期的な強度変調が確認できる。本研究では、特に(b)に見られる強い強度変調の箇所を化学的秩序領域(COR)として扱う。図3に(a)650℃で結晶化したPMN薄膜と(b)800℃でポストアニールしたPMN薄膜のHAADF-STEM像とそのディフракトグラム(Fourierスペクトル)を示す。結晶化の段階で既に(110)面と(001)面で囲まれた1-2nm角のサイズでCORが形成されており、図1と符合する。ただし、CORの数が少なくディフракトグラムではブロードで弱い超格子反射しか現れていない。これに対し、800℃でポストアニールすると、個々のCORの大きさはほぼ同じであるが、

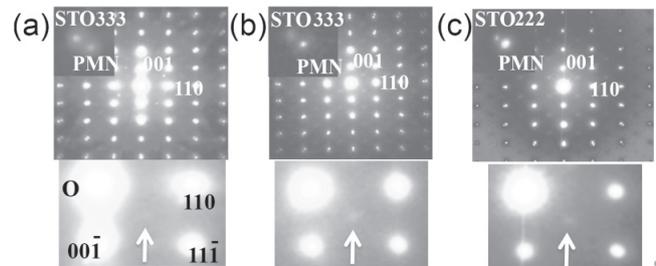


Fig.1 Selected area diffraction patterns of (a) as-crystallized at 650°C, annealed at (b) 700°C and (c) 800°C.

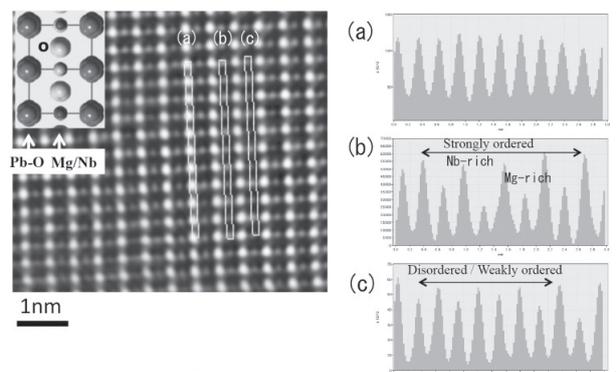


Fig.2 HAADF-STEM image of a typical PMN and line profiles along (a)-(c).

数が大きく増加していることが分かる。一部のCORは隣接するCORと重なるか、合一して $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 112 \rangle$  方向へ繋がったような組織を形成する。これに応じてディフラクトグラムでは高次まで明瞭な超格子反射が現れている。

この様に 800°C 程度でのアニールではCORの成長よりも核生成が起こることを示している。この原因として、PMN特有の構造フラストレーションに起因していると考えられる。すなわち、PMNでは、Bサイト原子のMgとNbの間でイオン半径差だけでなく電荷の大きな差が存在する。両原子が100%イオン化したと仮定すると、6配位状態での $Mg^{2+}$ と $Nb^{5+}$ のイオン半径はそれぞれ0.072 nm、0.064 nmとなる。従って、(111)面上にMg:Nb=1:1で秩序化することで局所的な歪みエネルギーを極小化する。しかし、電荷中性条件の観点からMg:Nb=1:2で秩序化することで平均的に4+となることで局所的な静電エネルギーを極小化する。両者のフラストレーションによって1:1型の秩序化が起こるが大きく成長できないと考えられる。YanらはCORが大きく成長するようAサイトのPbの25%をLaで置換したPMNにおいてCharge-balanced random-layered model ( $Mg_{2/3}Nb_{1/3}$ ):Nb=1:1による秩序構造モデルを提唱している。しかし、本研究のような無ドープのPMNにおいて、僅か1-2 nm程度の微小なCORにおいてもこのモデルが成り立つのか分かっていない。

そこで、原子分解能でBサイト原子カラムの組成分析を試みた。図4は800°CでポストアニールしてCORを増加させたPMN薄膜の(a) HAADF-STEM像と(b)点線上のMg-K線及びNb-L線の特徴X線強度(EDS)のラインプロファイルである。Mg-K線の強度はノイズであるが、HAADF-STEM像の中心付近のB原子カラム上の輝度の弱い原子カラム位置において、Mg-K線の強度が両隣の原子カラムと比べてピークを持ちNb-L線の強度が両隣の原子カラムよりも低下していることから、秩序

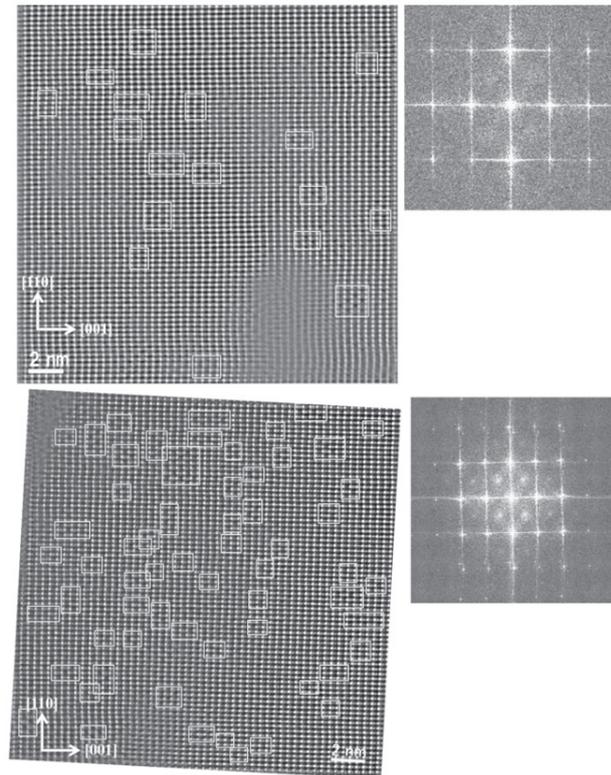


Fig.3 HAADF-STEM images with diffractograms of (a) as-crystallized and (b) annealed at 800°C. Rectangular region in images show strongly B-site ordered regions.

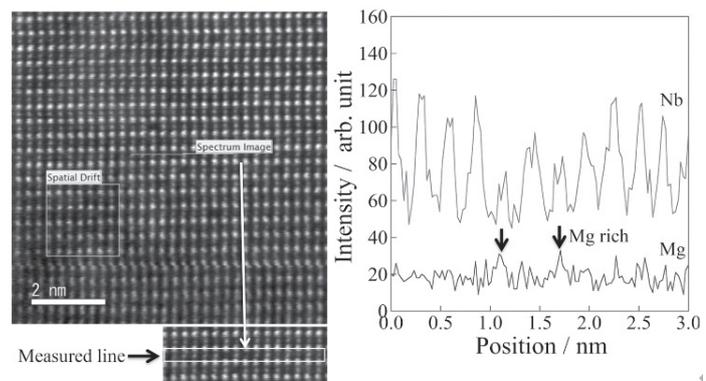


Fig.4 HAADF-STEM image of PMN thin film annealed at 800 °C, and line profiles of characteristic X-ray of Mg-K and Nb-L along the broken line in (a).

化した領域に対応すると考えられる。一方、右側の領域では Nb-L 線と Mg-K 線が少し強度を持っており原子カラム間での大きな強度変化が見られないため、Mg/Nb が無秩序配列した領域に対応していると考えられる。ここで、秩序化したと考えられる領域でも Nb-L 線は相応の強度を持っている。これは、Nb の方が Mg よりも特性 X 線の励起確率が高いだけでなく、秩序化した COR の領域でも全ての B サイトに Nb が存在すること、つまり Mg の秩序化した(111)面上にも Nb が存在することを示唆している。次に、エピタキシャル薄膜特有の格子ミスマッチやミスフィット転位による局所的な弾性場の効果を検討する。図 5 は PMN/STO 界面近傍の COR を観察した HAADF-STEM 像である。界面近傍にミスフィット転位の転位芯近傍の歪みが界面方向に約 10nm 間隔で存在している。

しかし、COR に起因した歪み場は観察されないこと、またミスフィット転位と COR との間に位置の相関関係はないことから、両者の間には引力/斥力的な相互作用は無いように見える。図 6 に HAADF-STEM 像のピークペア解析により算出した歪みマップのうち面内/面外方向の垂直歪み成分を示す。基準は STO 基板にとった。いずれもノイズによる僅かな変動は見られるが、COR に対応した歪みは観察されない。よって、COR はその内部や無秩序マトリックスとの境界に歪みを伴わないことを示している。このため、界面やミスフィット転位と相互作用を示さなかったものと考えられる。従って、1:1 型のイオン半径差による局所歪みを緩和するように 1:1 型の短距離秩序構造を持つと考えるのが妥当である。

以上のように、PMN 薄膜における COR は、バルク結晶と異なって高温プロセスを経ないため、結晶化温度が低いほど核生成が抑制され COR の体積分率を低下させることが可能である。また、局所的な弾性場を持たないため、COR 間での相互作用や、強誘電体分域構造のように、転位の弾性場によって核生成が促進されることがないこと、つまり、薄膜化による残留歪みが B サイトイオン配列に影響しないことが明らかになった。また、秩序構造については、原子分解能での像観察と組成分析の両面から、Charge-balanced random-layered model のような 1:1 型の秩序構造を持つことを組成の観点からも実証した。

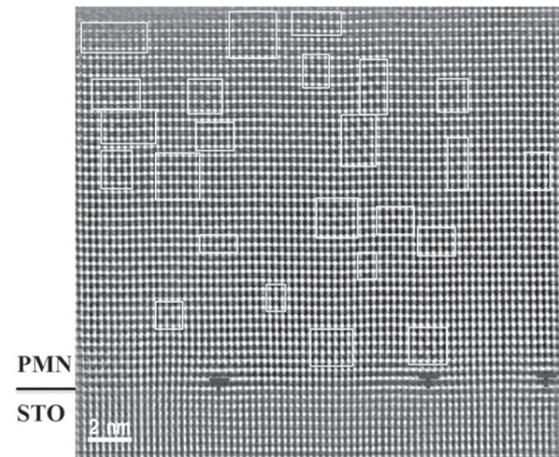


Fig.5 HAADF-STEM image around PMN/STO interface.

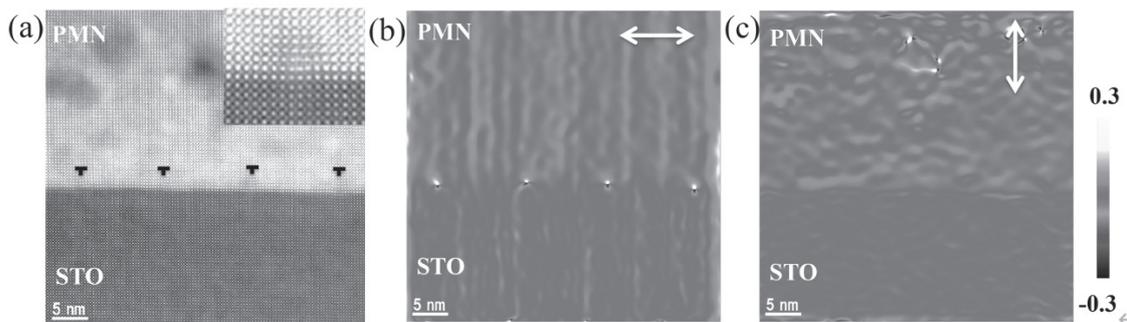


Fig. 6(a) HAADF-STEM image of PMN/STO thin film and (b,c) its strain maps calculated by peak-pair analysis of the image: (b) in-plane normal and (c) out-of plane normal strain.

これらの結果から、バルクと比較して低温プロセスで作製される PMN 薄膜においては、COR の核生成を抑制できるため、PNR が成長できる無秩序領域が広くとれるため、ナノ組織設計による誘電特性の向上に貢献できるのではないかと推察される。

### 3.2 Pb(Sc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Fe<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Mn<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>ならびにPb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Ni<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Fe<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>固溶体ペロブスカイト相の創製

次に、6種のBサイトイオンを含む2種類の固溶系について実験を進めた。それぞれ固相法によりターゲットを作製し、STO(001)基板上に薄膜成長を試みた。図7に基板温度570℃で成膜した(a)Pb(Sc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Fe<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Mn<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>および(b)Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Ni<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Fe<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>固溶体薄膜のXRDパターンを示す。何れの試料もペロブスカイト相が(001)エピタキシャル成長しているものの、パイロクロア相の004および008ピークが強く現れており、パイロクロア相のエピタキシャル成長も同時に発生している。今回基板温度700℃でも成膜を試みたが、パイロクロア相の割合が増加すると共に配向も乱れたことから、基板温度上昇に伴ってPbOの蒸発が促進され、ペロブスカイト相の成長が妨げられたものと推察される。以上の結果から、より低温での結晶成長条件が必要であると考えられる。

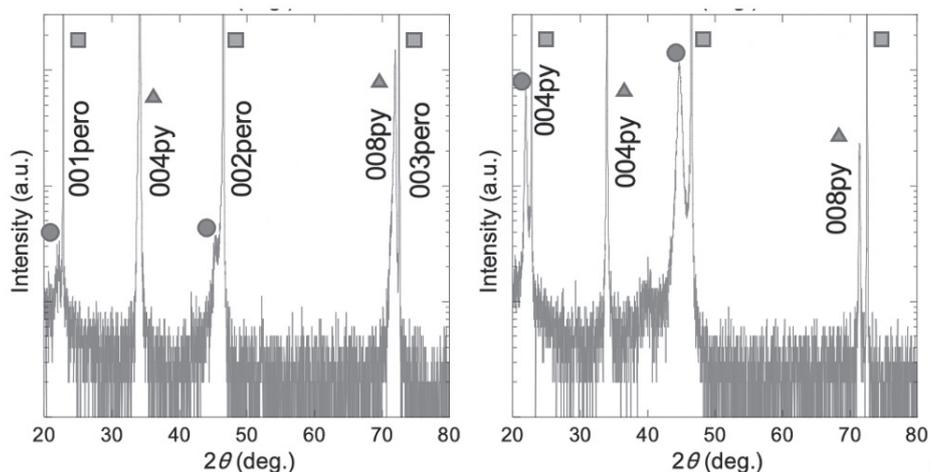


Fig. 7 XRD profiles of (a) Pb(Sc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Fe<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Mn<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> and (b) Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Ni<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Fe<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub> thin films.

## 4. 結論

以上の結果より、(1) HAADF-STEM法によるZコントラストとSTEM-EDSカラムマップ法によりMg,Nbの規則-不規則配列を直視観察可能なこと、(2)薄膜/基板間のヘテロ界面におけるミスフィット転位やその弾性場の影響はBサイトイオンの配列に影響を及ぼさないこと、(3)バルク結晶成長の半分程度の低温成膜によってBサイトイオン配置のランダム性向上が可能なことが明らかになった。

本研究の実施期間の半分以上にわたり、新型コロナウイルスの蔓延によって長期間にわたり研究室への出勤、実験室への立ち入り、共同研究者の研究の遂行が困難になり、中盤以降の実験に大きな遅れが生じた。特に、パイロクロア相の成長が顕著であり、その抑制のための方策が新たな課題として生じた。特に、パイロクロア相の成長を抑制し、ペロブスカイト

相単相化が当面の克服すべき課題である。特に、薄膜成長温度の抑制や室温成膜など、以下にペロブスカイト相を低温で合成するかが重要なポイントであると考えており、引き続き取り組む予定である。

多成分系固溶体のハイエントロピー効果によってBサイトイオン配列のランダム性、すなわち極性ナノ領域の体積分率をさらに増加させることができれば、分極ゆらぎを介した誘電率特性の著しい向上が期待できる。このような新奇なアプローチで巨大誘電・圧電特性を向上したリラクサー材料を創出できれば、従来よりも小型、低消費電力にて機能する圧電デバイスとして、電子デバイスのモバイル化を実現し、IoT社会の発展への貢献が期待される。

## 5. 謝辞

本研究は、2019年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

## 6. 参考文献

- 1) C.M.Rost, Nature Commun. 6, 8485 (2015).