

令和 4 年 6 月 21 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04502

研究課題名(和文)ハイブリッド構造を利用した人工リラクサーの作製と次世代多機能材料創製への応用

研究課題名(英文) Fabrication of artificial relaxor using hybrid structure and application to creation of next generation multifunctional materials

研究代表者

米田 安宏 (Yoneda, Yasuhiro)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター・研究主幹

研究者番号：30343924

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：強誘電体に関する物性値はこれまでバルク、単結晶で観測される値が使われてきており、物質固有の値であった。しかし、リラクサー強誘電体の出現以来、マイクロドメイン、構造相境界、ランダムフィールドなどをキーワードとして、強誘電的特性を積極的にコントロールする試みが行われるようになった。我々は、リラクサー強誘電体の構造に立ち戻って、その構造的特徴をナノスケールレベルでシームレスに抽出することに成功した。さらに、得られた構造的特徴を従来型の典型的な強誘電体を用いて実現する試みとして、セラミックス、薄膜、ナノ結晶を用いた新規強誘電体の開発に取り組んだ。

研究成果の学術的意義や社会的意義

強誘電体には物質固有の物理定数として電気機械結合係数というものがある。圧電材料において、電気的エネルギーが力学的エネルギーに変換される効率、すなわち電気量と機械量との結合の程度を示す係数を示す。このような物質固有の定数をリラクサー特有の構造を埋め込むことによって変調することを試みた。セラミックス、薄膜、ナノ粒子を用いた試みでそれぞれリラクサー的特徴の埋め込みに成功した。このような構造による物理定数の変調機構は強誘電体のみならず、磁歪や形状記憶合金などドメインを介した物性発現機構を持つ物質群に対しても有用である。

研究成果の概要(英文)：As the physical property values for ferroelectrics, the values observed in bulk and single crystals have been used so far, and they are the values peculiar to the substance. However, since the advent of relaxor ferroelectrics, attempts have been made to actively control ferroelectric properties with keywords such as microdomains, structural phase boundaries, and random fields. We went back to the structure of relaxor ferroelectrics and succeeded in seamlessly extracting their structural features at the nanoscale level. Furthermore, as an attempt to realize the obtained structural features using a typical conventional ferroelectric substance, we worked on the development of a new ferroelectric substance using ceramics, thin films, and nanocrystals.

研究分野：X線結晶学

キーワード：強誘電体 ドメイン リラクサー 局所構造 放射光

1. 研究開始当初の背景

我々は人工リラクサー作製のために、リラクサー強誘電体で実際に観測されている図1のようなフラクタルパターンを再現するために溝型構造(サルカパターン)を利用したことが特徴である。リラクサーのドメイン構造は図2に示した人間の脳のパターンと非常によく似ていることがわかる。人間の脳の“しわ”は内部と表面層が異なる2層構造の間に生じる不均一な歪みを解消するために生じることがハーバード大学のグループによって2016年に提案されている。この“しわ”のように見える副次的な構造こそがリラクサーの構造的特徴であると考え、その構造的特徴の可視化を行うとともに、得られた構造的特徴を従来型の強誘電体の中に埋め込むアイデアが生まれた。

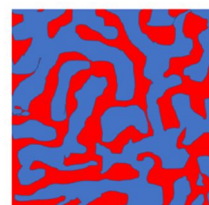


図1.リラクサー強誘電体で観測されるフラクタル状のドメイン構造。自己組織化しているためにドメインの回復力が極めて早い。

2. 研究の目的

巨大な誘電率と広い温度領域での誘電分散を有するリラクサー(緩和型)強誘電体は各種アクチュエータやセンサ材料に広く応用されている。本研究ではノーマルな強誘電体にリラクサー発現要因を積極的に組み込むことにより、「人工リラクサー」を開発する。これをこの手法の適用対象に用いて、結晶構造及び電子状態観察からその特異な誘電特性発現機構を解明して次世代多機能材料創製的设计指針を見出すことが本申請研究課題の目的である。

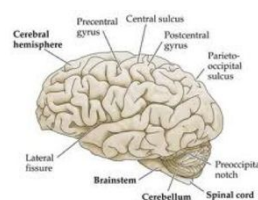


図2. 大脳に形成されたサルカパターン

3. 研究の方法

大型放射光施設 SPring-8 の偏向電磁石ビームラインを利用して高エネルギーX線回折実験を行い、得られた回折データから2体相関分布関数(pair distribution function, PDF)を算出することによって実空間における短配位構造から中距離レンジにかけた情報を抽出した。2体相関分布関数法において、可視化できる実空間レンジ(r)は $r = 2\pi/\Delta Q$ によって規定されている。すなわち、広い実空間情報を得るためにはできるだけ精密な回折パターンが必要となる。高エネルギーX線回折実験において、高いエネルギー分解能と精密回折プロファイルの取得はトレードオフの関係で両立することは非常に困難である。これを解決するためにSPring-8において比較的熱負荷の少ない偏向電磁石ビームラインを利用し、分光結晶の熱歪みを抑えて解析に必要なエネルギー分解能の高エネルギーX線を取り出した。また、偏向電磁石ビームラインのフラックス強度の低さを補うために湾曲結晶を用いた集光素子を開発し、高エネルギー領域にチューニングした。回折パターンのデータコレクションは全高3mの大型回折計を用いることで高精度の回折プロファイルを取得した。

精密回折データの副産物として、高エネルギーX線回折を用いたコンベンショナルなリートベルト解析ができるようになった。これによって、同一のデータセットから平均構造解析と局所構造解析の両方を行うことができ、恣意的な誤差を含まない平均構造からの“ずれ”を求めることもできるようになった。

4. 研究成果

強誘電的特徴を抽出するために、リラクサー強誘電体 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ のPDF解析から取り掛かった。強誘電体、圧電体、超磁歪材料、形状記憶合金などの機能性材料はドメインを介した物性発現機構を持っている。このような物質群においては従来の周期性を仮定した平均構造解析では、ドメイン内部のミクロ構造がわからない。そこで、単位格子程度のミクロ構造領域からドメイン構造までをシームレスにつなぐナノスケールオーダーの構造を得る手法として2体相関分布関数法(PDF解析)を利用した。PDF解析の結果、菱面体晶構造のフレームワークから鉛原子が逸脱することによって酸素を解した鉛原子のネットワーク構造と菱面体晶構造を担う $(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_4$ 八面体のフレームワークが競合し、構造が距離とともに変化していくことがわかった。競合と距離依存性がリラクサーに埋め込まれた典型的な構造的特徴である。

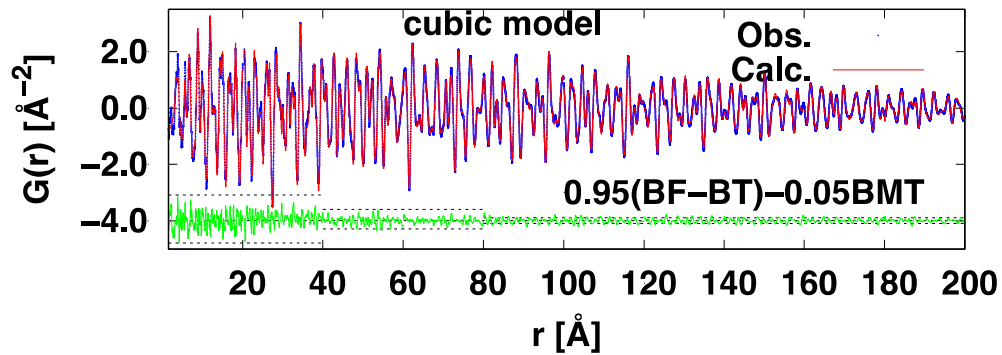


図3. チタン酸バリウムとビスマスフェライト固溶体のX線PDF解析の結果。強誘電性発現機構である菱面体晶構造から平均構造である立方晶構造へと変遷していく様子をシームレスに観察することに成功した。

図3はセラミックコンデンサなどの電子部品にも使われている強誘電体のチタン酸バリウム(BaTiO_3)とビスマスフェライト(BiFeO_3)の固溶体である。この物質は一連の研究成果を踏まえて本研究グループで得られた成果の一つである。これを用いてPDF解析を行った結果である。この物質は室温で大きな圧電特性を示すことが知られている。しかし、従来型の周期的構造を仮定した構造解析では強誘電性を許されない立方晶構造であるため、強誘電性発現機構を明らかにすることができなかった物質である。菱面体晶構造のマイクロ構造領域から、ナノコンジット領域を経て、ドメイン構造によるモジュレーションを受けて立方晶構造へと変化していく様子がナノスケール構造解析によってシームレスに観察することができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 5件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yoneda Yasuhiro, Noguchi Yuji	4. 巻 59
2. 論文標題 Nanoscale structural analysis of Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SPPA01 ~ SPPA01
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/aba2c2	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakashima Kouichi, Onagi Kaito, Kobayashi Yoshio, Ishigaki Toru, Ishikawa Yoshihisa, Yoneda Yasuhiro, Yin Shu, Kakihana Masato, Sekino Tohru	4. 巻 6
2. 論文標題 Stabilization of Size-Controlled BaTiO ₃ Nanocubes via Precise Solvothermal Crystal Growth and Their Anomalous Surface Compositional Reconstruction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 9410 ~ 9425
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.0c05878	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoneda Yasuhiro, Taniguchi Hiroki, Noguchi Yuji	4. 巻 33
2. 論文標題 Nanoscale structural analysis of Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 035401 ~ 035401
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-648x/abb866	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoneda Yasuhiro, Kunisada Ryoichi, Chikata Tsukasa, Ueno Shintaro, Fujii Ichiro, Nagata Hajime, Ohara Koji, Wada Satoshi	4. 巻 58
2. 論文標題 Short- and middle-range order structures of KNbO ₃ nanocrystals	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SLLA03 ~ SLLA03
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab37e2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yasuhiro Yoneda, Makoto Harada, Masahide Takano	4. 巻 44
2. 論文標題 Observation of simulated fuel debris using synchrotron radiation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Trans. Mat. Res. Soc. Japan	6. 最初と最後の頁 61-64
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 勝又哲裕、稲熊宣之、森大輔、相見晃久、米田安宏	4. 巻 54
2. 論文標題 ペロフスカイト型酸フッ化物における許容因子と結晶構造との関係	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 629-632
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Katsumata Tetsuhiro, Suzuki Ryo, Satoh Naoto, Suzuki Shunpei, Nakashima Mamoru, Inaguma Yoshiyuki, Mori Daisuke, Aimi Akihisa, Yoneda Yasuhiro	4. 巻 279
2. 論文標題 Synthesis of new perovskite-type oxyfluorides, BaInO ₂ F and comparison of the structure among perovskite-type oxyfluorides	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Solid State Chemistry	6. 最初と最後の頁 120919 ~ 120919
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jssc.2019.120919	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoneda Yasuhiro, Harada Makoto, Takano Masahide	4. 巻 44
2. 論文標題 Observation of Simulated Fuel Debris using Synchrotron Radiation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Transactions of the Materials Research Society of Japan	6. 最初と最後の頁 61 ~ 64
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.14723/tmrsj.44.61	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Y. Yoneda
2. 発表標題 Pair distribution function analysis of simulated nuclear waste glass
3. 学会等名 Glass Meeting 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 米田安宏
2. 発表標題 BaTiO ₃ の局所構造モデリング
3. 学会等名 MRM Forum 2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 米田安宏
2. 発表標題 Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃ の局所構造解析
3. 学会等名 第37回強誘電体会議
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 米田安宏
2. 発表標題 Ca _x Ba _{1-x} Nb ₂ O ₆ の高温相における局所構造解析
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 米田安宏
2. 発表標題 リラクサー強誘電体 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ の局所構造解析
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 米田安宏, 國定諒, 上野慎太郎, 藤井一郎, 和田智志
2. 発表標題 KNbO ₃ ナノ結晶の局所構造解析
3. 学会等名 第36回強誘電体応用会議
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森迫 大義, 加来 司, 今崎 克哉, 鶴林 大樹, 松澤 杏美, 西田 貴司
2. 発表標題 発表タイトル: 改良型スパッタリング法を用いた原子レベル平坦表面への PbTiO_3 ナノ結晶育成および結晶性・表面構造の解析
3. 学会等名 2019年度(第72回)電気・情報関係学会九州支部連合大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鶴林 大樹, 石居 拓也, 加来 司, 今崎 克哉, 森迫 大義, 松澤 杏美, 西田 貴司
2. 発表標題 強誘電体ナノデバイスに向けた サファイア基板上への Ptナノシート電極の作製
3. 学会等名 2019年度(第72回)電気・情報関係学会九州支部連合大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yasuhiro Yoneda, Hiroki Taniguchi, and Satoshi Wada
2. 発表標題 Nanoscale Structure Analysis Using High Energy X-Ray Diffraction
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 米田安宏
2. 発表標題 放射光高エネルギーX線を用いた誘電体のPDF解析
3. 学会等名 日本結晶学会令和元年度年会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 米田安宏、谷口博基、和田智志
2. 発表標題 放射光高エネルギーX線回折を利用した強誘電体の短距離-中距離レンジ構造の解明
3. 学会等名 東北大学金属材料研究所 共同利用・共同研究ワークショップ (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 米田安宏、宅和千隼、小舟正文
2. 発表標題 (Na _{0.5} K _{0.45} Li _{0.05})NbO ₃ -Ca(Zr _{0.5} Ti _{0.5})O ₃ の高エネルギーX線回折
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yasuhiro Yoneda, Chihaya Takuwa, Masafumi Kobune
2. 発表標題 Local structure analysis of (Na _{0.5} K _{0.45} Li _{0.05})NbO ₃ -based system with tetragonal structure
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yasuhiro Yoneda, Desheng Fu
2. 発表標題 Structure analysis of (Ca,Ba)Nb ₂ O ₅ ceramic powder from high-energy X-ray diffraction
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 Takashi Nishida	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Elsevier	5. 総ページ数 14
3. 書名 Nanoscale ferroelectric-multiferroic materials for energy harvesting applications 1st edition	

1. 著者名 中井 泉・泉 富士夫(編著)	4. 発行年 2021年
2. 出版社 朝倉書店	5. 総ページ数 308
3. 書名 粉末X線解析の実際 (第3版)	

〔産業財産権〕

〔その他〕

物質科学研究センターホームページ
<https://msrc.jaea.go.jp/jp/>
 PDF解析講習会
<https://nano.jaea.go.jp/PDF/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	西田 貴司 (Nishida Takashi) (80314540)	福岡大学・工学部・教授 (37111)	
研究分担者	小舟 正文 (Kobune Masafumi) (90240960)	兵庫県立大学・工学研究科・特任教授(名誉教授) (24506)	
研究分担者	和田 智志 (Wada Satoshi) (60240545)	山梨大学・大学院総合研究部・教授 (13501)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関