

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 4 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22604006

研究課題名（和文）量子ビームを用いたナノクラスターの作製と評価

研究課題名（英文）Fabrication and evaluation of nano-sized ferroelectric materials by quantum beams

研究代表者

米田 安宏 (YONEDA YASUHIRO)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹

研究者番号：30343924

研究成果の概要（和文）：イオンビームによって重元素を酸化物に打ち込み、酸化物を反応させることによってナノサイズの強誘電体を作製に成功した。ナノサイズ強誘電体で得られた知見をもとに、強誘電体の特性向上を種々の強誘電体に体して行い、放射光を用いて特性向上機構を解明した。

研究成果の概要（英文）：The heavy element was implanted into the oxide by the ion beam, and nano-sized ferroelectrics was succeeded in production. Based on the knowledge acquired with the nano-size ferroelectrics, improvement in the characteristic of a ferroelectric was performed to various ferroelectrics, and the improvement mechanism was clarified using synchrotron radiation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2011年度	100,000	30,000	130,000
2012年度	200,000	60,000	260,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：総合理工

科研費の分科・細目：量子ビーム科学

キーワード：強誘電体、イオンインプランテーション、ドメイン構造、ナノ構造体

1. 研究開始当初の背景

イオンビームによってインプランテーションした金属ナノ粒子を加熱によって周囲の母相と反応させ、強誘電体ナノクラスターを作製し、放射光を用いて構造評価する試みである。申請者はこれまで強誘電体のドメインを制御することによって強誘電物性がコントロールできることを示した(若手B, H16-18)。さらに相転移近傍でのドメインの振る舞いを詳細に観察した結果、ドメインが

微細化することによって誘電異常を引き起こすことを突き止めた(若手B, H19-21)。これまでの研究において、強誘電体単結晶を用いた実験においてはドメインの微細化が物性をコントロールする上で重要であることを示してきたが、単結晶におけるドメインの微細化には限界があり、強誘電体材料そのものを微細化する技術が必要になる。現在、強誘電体材料の微細技術には大きく分けて2つの手法がある。一つはナノドットに代表されるようなボトムアップの作製手法

によるもので、高度な薄膜作製技術を要する。また、基板とナノドットを構成する材料の格子ミスマッチを積極的に利用するため、作製条件が限られている。もう一つは MEMS (メムス、Micro Electro Mechanical Systems) に代表されるトップダウンの手法で、リソグラフィやエッチングによる微細加工である。MEMS は主にシリコンに対して技術開発が行われており、直ちに強誘電体に対して適用できる MEMS プロセスは限られている。申請者の提案する イオンビームを用いた強誘電体ナノクラスターの作製はボトムアップでもトップダウンでもない、埋め込み (Embedding) という第 3 の微細化技術となる。

2. 研究の目的

イオンビームを使ったナノ構造体の作製はイタリアの Mattei らのグループによって先駆的に行われてきた (Mattei et al. Phys. Rev. Lett. 90 (2003) 085502)。金属イオンを過剰飽和に注入することによって母材となる酸化物中に金属ナノ粒子を形成させる。次いで熱酸化により CuO, NiO などの酸化物ナノクラスターが得られる。

申請者はこの技術を強誘電体にも応用し、強誘電体ナノクラスターを作製することを目指している。

この研究テーマには 2 つの新規技術の開発が必要である。一つは強誘電体ナノクラスターの作製技術の開発。もう一つは作製した強誘電体ナノクラスターを評価する技術の開発である。作製には TIARA を使ったイオンビーム照射を用い、評価には SPring-8 を使った放射光 X 線回折およびイメージングを用いる。我々が平成 22 年度に作製を目指す強誘電体ナノクラスターは $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ である。作製手法はまず、母材として TiO_2 を用意し、これに Bi イオンを TIARA で照射することによってインプラントーションする。この時点ではまだインプラントされた Bi は強誘電体としての性質をもたないが、熱処理によって Bi と TiO_2 を反応させ、イオン照射した部分のみ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ が形成される。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ は焼結温度が約 800°C と強誘電体材料の中では低いため、速やかに照射 Bi と母相の TiO_2 を反応させる

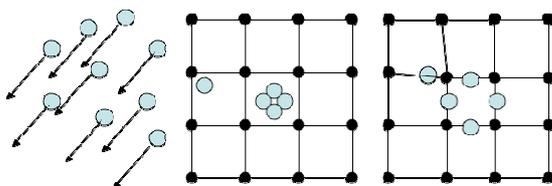


図 1. イオンビームを用いた強誘電体ナノクラスター作製概念図

ことができると予想される。

3. 研究の方法

強誘電体ナノクラスターをイオンビームを用いて作製し、放射光を用いて構造評価する。この研究には 2 つの量子ビームが必要である。イオンビームは原子力機構・高崎研の TIARA を使用し、放射光を用いた構造評価には SPring-8 原子力機構専用ビームラインを使用する。これらの原子力機構の管理する量子ビーム施設を相互的に利用することで、構造情報を強誘電体ナノクラスターの作製手法へとフィードバックする。特に金属ナノ粒子から酸化による強誘電体への反応過程においては放射光と誘電測定同時観測が必要である。

4. 研究成果

強誘電的ドメインは長距離の双極子相互作用によって形成される。そしてドメインのダイナミクスによって自発分極が観測される。強誘電体材料の開発においては自発分極を大きく発生させ、かつ容易に反転させることに主眼が置かれる。

長距離の相互作用によって、結晶内の多くの部分をあたかも単結晶のような振る舞いをさせ、巨大な自発分極を誘発させることに成功したものがリラクサー強誘電体と呼ばれる物質群である。リラクサー強誘電体では、polar nano region (PNR) と呼ばれる微小ドメインが常誘電相に島状に浮いている。自由度の高い PNR はクラスター間で長距離相互作用が存在するため、常誘電相をも巻き込んだドメインダイナミクスが実現する。このように、強誘電体の長距離相互作用を有効に利用したドメイン配置を実現することによって、単分域構造よりも特性が高まる現象が BaTiO_3 や $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ [PZT] を始めとする多くの強誘電体で報告されており、リラクサー強誘電体のドメイン構造を模倣した人工的なドメインの研究がドメインエンジニアリングと称して行われるようになった。

リラクサーを模倣したドメイン構造は、強誘電体材料開発の観点から興味を持たれてきた。特に環境汚染の可能性のある鉛を使った材料開発に制限があるため、これまで幅広く用いられてきた PZT に替わる新たな材料開発と共に、既存の材料に対してドメインエンジニアリングを行うことによって特性向上を図る試みが多くなされてきた。しかし、リラクサー強誘電体の有するナノオーダーのドメインサイズに比べると、ドメインエンジニアリングによって導入されたドメインはサ

ブミクロン程度で、技術的にはまだ多くの課題が残されている。近い将来、リラクサーと同様の強誘電特性を発現させるためには、(1)強誘電体と常誘電体との融合、(2)強誘電体ドメイン構造のナノサイズ化、(3)強誘電体ナノドメインの長距離相互作用が最大化するように配置、などの課題をクリアしなければ自由な材料設計はできない。本研究では、特に強誘電体と常誘電体の融合に着目し、イオンインプランテーション技術を使った強誘電体ナノクラスターを常誘電体中に作製し、その生成機構を明らかにすることを目的とした研究を行った。

「イオンビームを用いた強誘電体ナノクラスターの作製」は、重元素であるビスマスをイオンビームによって常誘電体である酸化チタンに打ち込むことによって反応させ、強誘電体であるチタン酸ビスマスを作製する試みである。イオンビームによって作製される強誘電体ナノクラスターを常誘電体中に作製するイメージを図1に示す。この状態はリラクサー強誘電体で実現されているドメイン構造を模倣したものであり、母相である常誘電体と強誘電体ナノクラスターの融合系は、これまでほとんど交流のなかったイオンビーム技術と強誘電体材料という日本が世界に誇る先端技術の融合によって切り開くこととなる。

また、応用面においては、強誘電体のみならず、広くドメインを介した物性発現機構に共通する材料設計を拓く可能性がある。強誘電体、圧電体、形状記憶合金、磁歪材料、水素吸合金は全てドメインを介した物性発現機構を有しており、強誘電体で得られたドメイン構造を応用することによって特性向上が期待できる。実際に、今回得られた知見を元に、強誘電体のみならず、磁歪材料のイオン照射による特性向上に成功した。このように、イオンビームを用いたドメインエンジニアリングは、強誘電体の分野を越えた幅広い応用分野がある。本研究が、マテリアルサイエンス、ナノテクノロジー、環境技術など、次世代の主軸となる諸分野にまたがった重要な役割を担う一端となることを期待する。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 22 件)

(1)A. Nisawa, Y. Yoneda, G. Ueno, H. Murakami, Y. Okajima, K. Yamamoto, Y. Senba, K. Uesugi, Y. Tanaka, M. Yamamoto,

S. Goto, and, T. Ishikawa, “Sagittal focusing of synchrotron radiation X-rays using a winged crystal”, *J. Synchron Rad.* **20**, 219–225 (2013). 査読有り
DOI:10.1107/S0909049512049813

(2)Y. Yoneda, Y. Kitanaka, Y. Noguchi, and M. Miyayama, “Electronic and local structures of Mn-doped BiFeO₃ crystals”, *Phys. Rev. B* **86**, 184112 (2012). 査読有り
DOI: 10.1103/PhysRevB.86.184112

(3)K. Yoshii, I. Jarrige, C. Suzuki, D. Matsumura, Y. Nishihata, Y. Yoneda, T. Fukuda, Y. Ito, T. Mukoyama, T. Tochio, H. Shinotsuka, and S. Fukushima, “Probing the Ba 5d states in BaTiO₃ and BaSO₄: A resonant x-ray emission study at the Ba-L3 edge”, *J. Phys. Chem. Solid.* **73**, 1106–1110 (2012). 査読有り
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2012.04.009>

(4)Y. Yoneda, S. Kohara, H. Takeda, and T. Tsurumi, “Local Structure Analysis of Bi₂WO₆”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 09LE06 (2012). 査読有り
<http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.51.09LE06>

(5)米田安宏, “Atomic Pair Distribution Function (PDF)の強誘電体への適用”, *日本結晶学会誌* **54**, 155–158 (2012). 査読有り
<http://www.crsj.jp/journal/Vol54/abstract-54-3.html#A4>

(6)Y. Yoneda, “Mathematical Model of Domain Formation in Barium Titanate”, *Ferroelectrics*, **414**, 86–89 (2011). 査読有り
DOI:10.1080/00150193.2011.577311

(7)Y. Yoneda, K. Yoshii, and S. Kohara, “Structural investigations of AgNbO₃ phases using high-energy X-ray diffraction”, *Trans. of Mater. Res. Soc. Japan*, **37**, 73–76 (2012). 査読有り
<http://www.petapico.biz/transacions-of-mrsj/tmrsj-vol37-2012/vol37nol1/>

(8)S. Torigoe, Y. Ishimoto, N. Hanasaki, Y. Nogami, D. Matsumura, K. Yoshii, Y. Yoneda, and Y. Nishihata, “X-ray Absorption Spectra in Pyrochlore

Niobates”, J. Phys. : Conference Series **320**, 012078 (2011). 査読有り
DOI:10.1088/1742-6596/320/1/012078

(9) Y. Yoneda, H. Saitoh, and K. Yoshii, “Local Structure Analysis of $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ Grown by High Pressure Synthesis”, Jpn. J. Appl. Phys. **50** 09NE06 (2011). 査読有り
DOI:10.1143/JJAP.50.09NE06

(10) H. Saitoh, Y. Okajima, Y. Yoneda, A. Machida, Y. Katayama, and K. Aoki, “In Situ X-ray Diffraction Measurements of Aluminum Pulverization prior to the Hydrogenation Reaction”, Mater. Trans. **52**, 595-597 (2011). 査読有り
<http://www.jim.or.jp/journal/e/52/04/595.html>

(11) T. Nishida, K. Asahi, Y. Yoneda, K. Tamura, D. Matsumura, Y. Isjikawa, and Y. Uraoka, “Fabrication of atomically flat Pt layer on sapphire substrate by low angle incidence sputtering method”, Trans. of Mater. Res. Soc. Japan, **36**, 11-13 (2011). 査読有り
<http://www.petapico.biz/transacions-of-mrsj/tmrsj-vol36-2011/vol36n01/>

(12) Y. Yoneda and H. Abe, “Growth of Bi-Ti-O particles by ion implantation”, Trans of Mater. Res. Soc. Japan, **36**, 23-26 (2011). 査読有り
<http://www.petapico.biz/transacions-of-mrsj/tmrsj-vol36-2011/vol36n01/>

(13) Y. Yoneda and W. Sakamoto, “Electronic and local structures of BiFeO_3 films”, J. Phys. Condens. Matter **23**, 015902 (2011). 査読有り
DOI:10.1088/0953-8984/23/1/015902

(14) Y. Yoneda, S. Kohara, and K. Yoshii, “Phase Transitions of BiFeO_3 - LaFeO_3 Solid Solutions”, Ferroelectrics **402**, 184-186 (2010). 査読有り
DOI:10.1080/00150191003711301

(15) Y. Yoneda, Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenaka, “Local structure of Li-substituted $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ ”, Jpn. J. Appl. Phys. **49** 09ME09 (2010). 査読有り

DOI:10.1143/JJAP.49.09ME09

(16) Y. Yoneda, H. Abe, T. Ohshima, and H. Uchida, “Phase transformation of Mg-Fe alloys”, J. Appl. Phys. **107**, 093505 (2010). 査読有り
<http://dx.doi.org/10.1063/1.3402498>

(17) H. Saitoh, Y. Okajima, Y. Yoneda, A. Machida, Kawana, T. Watanuki, Y. Katayama, and K. Aoki, “Formation and crystal growth process of AlH_3 in Al-H system”, J. Alloys and Comp. **496**, L25-28 (2010). 査読有り
DOI:10.1016/j.jallcom.2010.02.112

(18) M. Fukunaga, Y. Yoneda, R. Fukuyama, H. Saitoh, N. Ikeda and Y. Katayama, “High Pressure and Temperature Synthesis of Bi-based Perovskite $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5-x}\text{Li}_x)\text{TiO}_3$ ”, Transactions of the Materials Research Society of Japan, **35**, 111-114 (2010). 査読有り
<http://www.petapico.biz/transacions-of-mrsj/tmrsj-vol35-2010/vol35n01/>

(19) Y. Yoneda, Y. Kohmura, Y. Suzuki, “X-ray Diffraction from the Ferroelectric Fluctuation and Domain Walls of Barium Titanate”, Transactions of the Materials Research Society of Japan, **35**, 103-106 (2010). 査読有り
<http://www.petapico.biz/transacions-of-mrsj/tmrsj-vol35-2010/vol35n01/>

(20) Y. Yoneda, H. Tanida, M. Takagaki, T. Uruga, “Depth-Resolved XAFS Analysis of SrTiO_3 Thin Film”, Transactions of the Materials Research Society of Japan, **35**, 99-102 (2010). 査読有り
<http://www.petapico.biz/transacions-of-mrsj/tmrsj-vol35-2010/vol35n01/>

(21) Y. Yoneda, H. Saitoh, K. Yoshii, T. Nishida, H. Hayakawa, and N. Ikeda, “Growth and Characterization of Bismuth Magnesium Titanate $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ ”, Key Engineering Materials **421-422** 30-33 (2010). 査読有り
<http://www.ttp.net/1013-9826.html>

(22) K. Yoshii, Y. Hiramitsu, Y. Okajima, Y. Yoneda, Y. Nishihata, J. Mizuki, A. Nakamura, Y. Shimojo, Y. Ishii, Y. Morii,

and N. Ikeda, "Magnetic and dielectric study of $R_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ ($R = Gd, Tb, \text{ and } Dy$)", *Mat. Res. Bul.* **45**, 1574-1580 (2010). 査読有り
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002554081000320X>

[学会発表] (計 16 件)

(1) 米田安宏, 北中佑樹, 野口祐二, 宮山勝, "Mn をドーピングした $BiFeO_3$ の XAFS 測定", 日本物理学会第 68 回年次大会(広島大学), 講演概要集第 4 分冊 2013. 3. 27.

(2) Y. Yoneda, "Local structure analysis of perovskite materials", Joint International Workshop of WFF&WFSO The 2nd Workshop on New Frontiers in Ferroelectrics 2013 & The 2nd Workshop on Functional and Smart Oxides 2013, (Hokkaido), 2013. 3. 5.

(3) Y. Yoneda, H. Abe, M. Takeuchi, and Y. Matsumira, "Ion-Irradiation Effect on Topological Disorder System of $SmFe_2$ and $TbFe_2$ ", International Union of Material Research Societies -- International Conference on Electronic Materials 2012 (IUMRS-ICEM 2012), (Yokohama), Program book p. 125. 2012. 9. 26.

(4) Y. Yoneda and K. Yoshii, "X-ray Emission Spectroscopy on Ta-Related Oxides", International Union of Material Research Societies -- International Conference on Electronic Materials 2012 (IUMRS-ICEM 2012), (Yokohama), Program book p. 93. 2012. 9. 25.

(5) 米田安宏, 小原真司, "Li-doped $NaNbO_3$ の局所構造解析", 日本物理学会 2012 年秋季大会(横浜国立大学常盤台キャンパス), 講演概要週第 4 分冊 p. 873. 2012. 9. 20.

(6) 米田安宏, 鶴見敬章, 武田博明, " Bi_2WO_6 の高温 X 線回折", 第 29 回強誘電体応用会議(コープイン京都), 講演予稿集 p. 111. 2012. 5. 25.

(7) 米田安宏, 小原真司, " $AgNbO_3$ の Li ドープ効果", 日本物理学会第 67 回年次大会(関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス), 講演概要集第 4 分冊 p. 995. 2012. 3. 25.

(8) Y. Yoneda, K. Yoshii, and S. Kohara,

"Structural investigations of $AgNbO_3$ phases using high-energy X-ray diffraction", 21th Academic Symposium of MRS-Japan 2011 (Yokohama), Program book p. 25. 2011. 12. 20.

(9) 米田安宏, 斎藤寛之, 吉井賢資, " $Bi(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ の高温高圧相転移", 第 28 回強誘電体応用会議(京都), プログラム&講演予稿集 P. 75. 2011. 5. 26.

(10) 米田安宏, 小原真司, Joong Sang Han, 武田博明, 鶴見敬章, "ビスマス層状化合物 Bi_2WO_6 の高温 X 線回折", 日本物理学会第 66 回年次大会(新潟大学五十嵐キャンパス), 講演概要集第 4 分冊 p. 982 (東日本大震災により Web 登壇)

(11) Y. Yoneda and H. Abe, "Growth of Bi-Ti-O particles by ion implantation", 20th Academic Symposium of MRS-Japan 2010 (Yokohama), Program book p. 28. 2010. 12. 20.

(12) 米田安宏, 西畑保雄, 阿部浩之, 竹内光明, 田中丸天兵, 篠原義明, 松村義人, 内田裕久, "放射光を用いたイオン照射材料の微視的構造研究" 高崎量子応用シンポジウム(高崎シティギャラリー) 1P-34, 2010. 10. 14.

(13) 米田安宏, 斎藤寛之, 吉井賢資, " $Bi(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ の高温高圧合成", 日本物理学会 2010 年秋季大会(大阪府立大学中百舌鳥キャンパス), 講演概要集第 4 分冊 p. 918. 2010. 9. 25.

(14) Y. Yoneda, T. Ohashi, and R. Aoyagi, "Local Structure Analysis of Li-substituted $NaNbO_3$ ", The 8th Japan-Korea Conference on Ferroelectrics (JKC-FE08), (Himeji), Abstract Book p. 12. 2010. 8. 5.

(15) Y. Yoneda, "Mathematical Model of Domain Formation in $BaTiO_3$ ", Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (RCBJSF-10), (Yokohama), Abstract Book p. 225. 2010. 6. 22.

(16) 米田安宏, 晝間裕二, 永田肇, 竹中正, "Li ドープ $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ の局所構造解析", 第 27 回強誘電体応用会議(京都), 講演予稿

集 p. 151. 2010. 5. 29.

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

日本原子力研究開発機構関西光科学研究所

<http://www.apr.kansai.jaea.go.jp/srrc/>

日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門

<http://qbus.jaea.go.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

米田 安宏 (YONEDA YASUHIRO)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹

研究者番号：30343924

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし