

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 5 月 15 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400326

研究課題名(和文)2体相関分布関数法を用いた強誘電体の中距離レンジ構造の可視化

研究課題名(英文)Visualization of middle-range order structure in ferroelectric materials with the method of atomic pair-distribution function

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 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) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：放射光を利用した高エネルギーX線回折によって得られる2体相関分布関数(atomic pair-distribution function, PDF)の実空間分解能を向上することによって強誘電体材料の中距離レンジ構造の可視化に成功した。リラクサー強誘電体やナノサイズ強誘電体結晶においてはクラスター内部の強誘電性発現機構を解明するとともに、クラスターサイズを実測した。

研究成果の概要(英文)：We succeeded in visualization of the middle-range order structure by improving the real space resolution of atomic pair-distribution function provided by synchrotron radiation source of high-energy X-ray diffraction. We observed not only local structures of relaxor ferroelectric materials and the nano sized ferroelectric crystals, in which ferroelectric mechanism inside the cluster was elucidated but also the cluster size itself.

研究分野：X線結晶学

キーワード：放射光X線 電気電子材料 セラミックス

1. 研究開始当初の背景

パルス中性子や放射光X線を利用した原子2体相関分布関数法 (atomic pair-distribution function, PDF) は SPring-8 と J-Parc の両施設が国内で稼働しているため、順調にコモディティ化しつつあった。特に実空間分解能が十分高くなったために、PDF解析によって得られた短配位構造がどのようにアベレージアウトして平均構造へと発展していくかに興味を持たれていた。一方、SPring-8に限っても、PDF解析を行うビームラインが7本に増え、ビームラインごとにPDF解析の特徴を出す必要性に迫られた。そこで、原子力機構ではエネルギー分解能の高いX線を用いて同一のデータセットからPDF法を用いた局所構造解析と、リートベルト法を用いた平均構造解析が可能なデータコレクションを可能にすることとした。特に、研究対象としては、ドメイン構造を有し、ドメイン内部の局所構造とドメインを跨ぐ平均構造に有意な差が出やすい強誘電体や圧電体とした。

2. 研究の目的

強誘電体、圧電体、形状記憶合金、磁歪材料など多くの機能性材料は分域(ドメイン)を介することによって特異な物性を発現する。このような物質においてはドメイン境界によって周期的構造が分断されるため結晶構造が歪められる。そこで、量子ビームの一つである放射光や中性子を使った2体相関分布関数法を利用することでドメイン内部のローカルな情報を得ることとした。**階層構造**を有する機能性材料の最も基本的なレベルでの構造と、より上位のドメイン構造を同時に観測することで、ドメイン構造をコントロールする手法を開発することを目的とする。

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

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

サンプルはデモンストレーションとして典型的な強誘電体であるチタン酸バリウムを用いて行った。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。

図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<sub>3</sub>)を用いてPDF解析を行った結果である。菱面体晶構造のミクロ構造領域から、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正方晶構造へと変化していく様子がわかった。

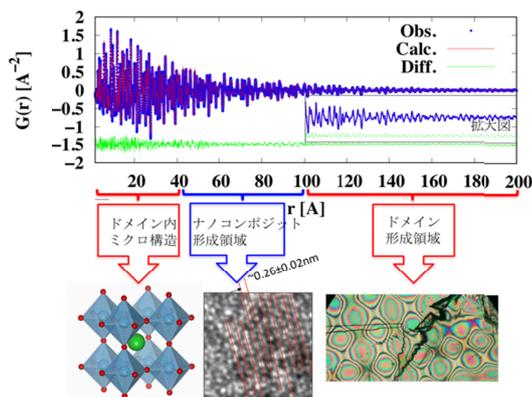


図1. 2体相関分布関数法によって得られたチタン酸バリウムの実空間情報

このようなナノスケールレンジの構造は機能性材料だけでなく、原子力材料にも適用されつつあり、現在、ADS変換MA燃料の開発のために模擬物質を使った評価が原子力機構において行われている。

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 16 件)

(1) H. Yabuta, H. Tanaka, T. Furuta, T. Watanabe, M. Kubota, T. Matsuda, T. Ifuku, and Y. Yoneda, ``Enhancement of tetragonal anisotropy and stabilisation of the tetragonal phase by Bi/Mn-double-doping in BaTiO<sub>3</sub> ferroelectric ceramics'', Scientific Reports **7**, 45842 (2017). 査読有り  
doi:10.1038/srep45842

(2) 米田安宏, ``XAFS と PDF を併用した強誘電体の局所構造解析'', セラミックス, **51** [10] 689-693 (2016). 査読有り  
[https://member.ceramic.or.jp/journal/vol\\_no/51/10/51\\_10.html](https://member.ceramic.or.jp/journal/vol_no/51/10/51_10.html)

(3) T. Nakai, M. Kobune, T. Nagamoto, T. Kikuchi, and Y. Yoneda, ``Piezoelectric properties and local structure analysis of (Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.45</sub>Li<sub>0.05</sub>)NbO<sub>3</sub> solid solutions by malic acid complex solution method'', Trans. Mat. Res. Soc. Japan, **41**, 251-254 (2016). 査読有り  
[https://www.jstage.jst.go.jp/article/tmsj/41/3/41\\_251/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/tmsj/41/3/41_251/_pdf)

(4) Y. Yoneda, T. Nagamoto, T. Nakai, and M. Kobune, ``Local structure analysis of Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>, Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.4</sub>Li<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub>, and 0.95Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> · 0.05BaMn<sub>1/3</sub>V<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>, Trans. Mat. Res. Soc. Japan, **41**, 197-200 (2016). 査読有り

[https://www.jstage.jst.go.jp/article/tmsj/41/2/41\\_197/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/tmsj/41/2/41_197/_pdf)

(5) Y. Yoneda, R. Aoyagi, and D. Fu, ``Local structure analysis of NaNbO<sub>3</sub> and AgNbO<sub>3</sub> modified by Li substitution'', Jpn. J. Appl. Phys. **55**, 10TC04 (2016). 査読有り  
DOI: <http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.55.10TC04>.

(6) S. Torigoe, Y. Ishimoto, Y. Aoishi, H. Murakawa, D. Matsumura, K. Yoshii, Y. Yoneda, Y. Nishihata, K. Kodama, K. Tomiyasu, K. Ikeda, H. Nakao, Y. Nogami, N. Ikeda, T. Otomo, and N. Hanasaki, ``Observation of all-in type tetrahedral displacements in nonmagnetic pyrochlore niobates'', Phys. Rev. B **93**, 085109 (2016). 査読有り  
DOI:10.1103/PhysRevB.93.085109

(7) Y. Yoneda, S. Kohara, K. Nakashima, H. Nagata, and S. Wada, ``Local structure analysis of KNbO<sub>3</sub> nanocubes by solvothermal

synthesis'', Jpn. J. Appl. Phys. **54**, 10NC01 (2015). 査読有り

DOI:

<http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.54.10NC01>

(8) Y. Yoneda and S. Kohara, ``Local Structure Analysis of ATiO<sub>3</sub> (A = Sr, Ba, Pb)'', Ferroelectrics, **485**, 1-8 (2015). 査読有り DOI: 10.1080/00150193.2015.1060095

(9) Y. Yoneda, H. Nagata, and T. Takenaka, ``Local Structure Analysis of Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>'', J. Kor. Phys. Soc. **65** [9], 1339-1343 (2015). 査読有り

(10) 米田安宏, ``結晶 PDF(Pair Distribution Function)解析で観る短配位-中距離構造の世界'', 放射光, **28** [3], 117-123 (2015). 査読有り

(11) Y. Yoneda, S. Kohara, Y. Noguchi, and M. Miyayama, ``Local structure analysis of BaTiO<sub>3</sub> modulated by Mn substitution'', Trans. Mat. Res. Soc. Japan, **40** [1], 29-32 (2015). 査読有り

(12) Y. Yoneda, S. Kohara, H. Nagata, D. Fu, and T. Takenaka, ``Local structure analysis of Nb-related perovskite materials'', Trans. Mat. Res. Soc. Japan, **39** [4], 455-458 (2014). 査読有り

(13) Y. Yoneda, H. Takeda, and T. Tsurumi, ``Phase transition of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> below 300 K'', JPS Conf. Proc. **1**, 012103 (2014). 査読有り  
doi:10.7566/JSPSC.1.012103

(14) Y. Yoneda, D. Fu, and S. Kohara, ``Local structure analysis of NaNbO<sub>3</sub>'', J. of Phys: Conf. Ser. **502** (2014) 012022. 査読有り  
doi:10.1088/1742-6596/502/1/012022

(15) Y. Yoneda, S. Kohara, N. Kumada, and S. Wada, ``Local structure analysis of BaTiO<sub>3</sub>-KNbO<sub>3</sub> solid solution'', Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 09PD01 (2014). 査読有り  
doi:10.7567/JJAP.53.09PD01

(16) Y. Yoneda, R. Aoyagi, D. Fu, and T. Takenaka, ``Local structure analysis of Li-substituted (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> and NaNbO<sub>3</sub>'', Trans. Mat. Res. Soc. Japan, **39** [3] 247-250 (2014). 査読有り

〔学会発表〕(計 26 件)

(1) 米田安宏, 高田愛梨, 長井遥, 小舟正文, `` (Na, K, Li)NbO<sub>3</sub> の局所構造解析'', 日本物

理学会第 72 回年次大会(2017 年), 大阪大学豊中キャンパス(大阪府豊中市)2017.03.19.

(2) 米田安宏、辻拓也、松村大樹、岡本芳浩、高野公秀、`偏向電磁石ビームラインを利用した結晶 PDF 解析', 共用・計測合同シンポジウム 2017、物材機構千現地区(茨城県つくば市)2017.03.09.

(3) 米田安宏、`高エネルギーX線回折を利用した相転移探索', Joint International Workshop of WFF&WFSM, The 6th Workshop on New Frontiers in Ferroelectrics 2017 & The 4th Workshop on Functional and Smart Materials 2017, Sapporo, Japan, 北海道大学(北海道札幌市)2017.03.04.

(4) 米田安宏、尾原幸治、`偏向電磁石ビームラインを用いた結晶 PDF の光学系', 第 30 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 神戸芸術センター(兵庫県神戸市)2017.01.08.

(5) 米田安宏、岡本芳浩、松村大樹、高野公秀、`窒化物燃料模擬物質 ZrN, (Dy, ZrN) の局所構造解析', 第 26 回日本 MRS 年次大会, 横浜開港記念館(神奈川県横浜市)2016.12.09.

(6) 米田安宏、和田智志、符徳勝、小舟正文、`NaNbO<sub>3</sub> の相転移と局所構造', 日本物理学会 2016 年秋季大会, 金沢大学(石川県金沢市)2016.09.15.

(7) Y. Yoneda, H. Taniguchi, D. Fu, and H. Nagata, `Local Structure Analysis of Relaxor Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>', 13th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium of Ferroelectricity, International Workshop on Relaxor Ferroelectrics 2016, Matsue, Japan, くにびきメッセ(島根県松江市)2016.06.20.

(8) 米田安宏、青柳倫太郎、符徳勝、`Li ドープによる NaNbO<sub>3</sub> の局所構造解析', 第 33 回強誘電体応用会議, コープイン京都(京都府京都市)2016.05.25.

(9) 米田安宏、永田肇、符徳勝、"Nb 系ペロブスカイト酸化物の局所構造解析", 日本物理学会第 71 回年次大会, 東北学院大学泉キャンパス(宮城県仙台市), 2016.03.21.

(10) Y. Yoneda, "Local structure analysis of perovskite oxides with lone-pair electron systems", Joint International Workshop of WFF&WFSM The 5th Workshop on New Frontiers in Ferroelectrics 2016 & The 3rd Workshop on Functional and Smart Materials 2016, Sapporo, Japan, 北海道大

学(北海道札幌市), 2015.03.04.

(11) 米田安宏、"PDF 解析を用いた強誘電体の局所構造解析", 原子二体分布関数(PDF)による局所構造解析の展開に関する研究会, 東京大学本郷キャンパス(東京都文京区), 2016.02.08

(12) Y. Yoneda, "Local Structure Analysis of SmFe<sub>2</sub> and TbFe<sub>2</sub> in Crystallization Process From Amorphous state", The Energy, Materials, and Nanotechnology (EMN) Meeting on Ceramics 2016, HongKong(China), 2016.01.27

(13) 米田安宏、尾原幸治、永田肇、`KNbO<sub>3</sub> の高エネルギーX線回折', 日本物理学会 2015 年秋季大会, 関西大学千里山キャンパス(大阪府吹田市), 2015.09.17.

(14) 米田安宏、小原真司、永田肇、中島光一、和田智志、`KNbO<sub>3</sub> ナノ結晶の局所構造解析', 第 32 回強誘電体応用会議, コープイン京都(京都府京都市), 2015.05.22.

(15) 藪田久人、田中英典、古田達雄、清水康志、渡邊隆之、久保田純、松田堅義、三浦薫、伊福俊博、米田安宏、'BaTiO<sub>3</sub> セラミックスの Bi, Mn 添加による微視的構造変化', 日本物理学会第 70 回年次大会, 早稲田大学早稲田キャンパス(東京都新宿区), 2015.03.21.

(16) 米田安宏、永田肇、永本健留、小舟正文、'Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> の局所構造解析', 日本物理学会第 70 回年次大会, 早稲田大学早稲田キャンパス(東京都新宿区), 2015.03.21.

(17) Y. Yoneda, `Local structure analysis of ANbO<sub>3</sub> (A = Na, K, Ag)', Joint International Workshop of WFF&WFSM The 4th Workshop on New Frontiers in Ferroelectrics 2015 & The 2nd Workshop on Functional and Smart Materials 2015, Sapporo, Japan, 6-8 March 2015, 北海道大学(北海道札幌市)2015.03.07.

(18) Y. Yoneda and H. Taniguchi, `Local structure analysis of Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>', The 6th China-Japan Symposium on Ferroelectric Materials and Their Applications, Nov. 9-12, Yamanashi, Japan, Program Book p. 6, 光風閣くわるび(山梨県富士河口湖市)2014.11.09.

(19) Y. Yoneda, `Atomic pair-distribution function (PDF) analysis on Ferroelectric materials using Synchrotron X-ray', Joint 12th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on

Ferroelectricity and 9th International Conference Functional Materials and Nanotechnologies (RCBJSF FM&NT 2014), Invited, Sep 29-Oct. 2, Riga (Latvia), Program Book p 16. 2014.10.02

(20) 米田安宏、'X線結晶 PDF法を用いた強誘電体の不均一性'、Workshop: Crossroads of Users and J-PARC 第12回「不均一系における構造と機能」、いばらき量子ビーム研究センター(茨城県東海村)、2014.09.17

(21) 米田安宏、小原真司、符徳勝、'NaNbO<sub>3</sub>の局所構造 II'、日本物理学会2014年秋季大会、中部大学春日井キャンパス(愛知県春日井市)、講演概要集第4分冊 p 697、2014.09.08.

(22) Y. Yoneda, S. Kohara, H. Nagata, T. Takenaka, and D. Fu, 'Local structure analysis of Nb-related perovskite materials', International Union of Materials Research Societies, International Conference in Asia (IUMRA-ICA 2014), 福岡大学(福岡県福岡市), Aug. 24-30, 2014.09.27

(23) Y. Yoneda, 'The method of total scattering and atomic pair-distribution function analysis', International Union of Materials Research Societies, International Conference in Asia (IUMRA-ICA 2014), 福岡大学(福岡県福岡市), Aug. 24-30, 2014.09.27

(24) Y. Yoneda, S. Kohara, Y. Noguchi, and M. Miyayama, 'Local structure analysis of BaTiO<sub>3</sub> modulated by Mn substitution', International Union of Materials Research Societies, International Conference in Asia (IUMRA-ICA 2014), 福岡大学(福岡県福岡市), Aug. 24-30, 2014.09.26

(25) Y. Yoneda, H. Nagata, and T. Takenaka, 'Local structure analysis of Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>', The 10th Japan-Korea Conference of Ferroelectrics (JKC-FE10), Hiroshima, Japan, 17-20 Aug. 2014, 広島国際会議場(広島県広島市) 2014.08.19.

(26) 米田安宏、熊田伸弘、和田智志、'BaTiO<sub>3</sub>-KNbO<sub>3</sub>混晶の局所構造解析'、第31回強誘電体応用会議、コープイン京都(京都府京都市) 講演予稿集 p 25. 2014.05.28.

〔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

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 物質科学研究センター  
<http://msrc.jaea.go.jp/>

6. 研究組織

(1) 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 物質科学研究センター・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

(4) 研究協力者

なし