

平成 29 年 12 月 13 日
国立大学法人島根大学
国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構
国立大学法人岐阜大学
公立大学法人大阪府立大学
国立大学法人筑波大学
関西学院大学

光・放射光 X 線・電子線を駆使して 高性能強誘電体に潜むフラクタル性を解明

【発表のポイント】

- 高性能強誘電体に潜む法則性(フラクタル性)を解明。
- 複数の量子ビーム計測技術の利用により、原子の並びの法則性と性能の関係を解明。
- 環境に優しい高性能強誘電体の実現に期待。

国立大学法人島根大学(学長 服部泰直)の塚田真也准教授と国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構(理事長 平野俊夫)の大和田謙二上席研究員を中心とする研究グループは、国立大学法人岐阜大学(学長 森脇久隆)の大和英弘准教授・安田直彦名誉教授、公立大学法人大阪府立大学(学長 辻洋)の森茂生教授、国立大学法人筑波大学(学長 永田恭介)の小島誠治特命教授、関西学院大学(学長 村田治)の寺内暉名誉教授、島根大学の秋重幸邦理事との共同研究により、高性能な強誘電体結晶に潜む「フラクタル性」を光や放射光 X 線・電子線を組み合わせることで広い時間・空間領域で明らかにしました。

強誘電体は原子レベルで正と負の電荷の重心がずれることによって生じる電気の「分極」を持ちます。これにより電気を蓄えることや、電気と力や熱とを相互に変換できることから、コンデンサや圧電素子、センサーに使われます。中でもリラクサー強誘電体^{*1}は、材料の組成や分極の広がり・構造を複雑にすることで、すなわち不均質化によって高い性能が実現されます。この不均質な構造は原子レベルからミリメートルまで様々な大きさを持つとともに、様々な速さで動くことから、高い性能の本質を解明するためには「様々な長さや時間領域を計測する」ことが必要です。

本研究では、リラクサー強誘電体である不均質化した $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ を対象に、構造を電子顕微鏡観察と放射光 X 線散乱計測により幅広い長さで計測するとともに、これらの構造が動く様子を光散乱により 1 GHz から 100 GHz まで観測しました。その結果、原子レベルから 100 nm にわたって自己相似的に類似した構造が揺れていること、すなわち「フラクタル性」^{*2}を持つことが、構造と動きの両面から初めて確かめられました。一方、均質で性能が低い $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ は「フラクタル性」を示しませんでした。

本成果は、リラクサー強誘電体の高い性能の解明に向けた大きな一歩であり、世界中で進められている鉛を含まずより安全な強誘電体の開発への貢献が期待されます。

今回の研究成果はサイエンティフィックレポート (Scientific Reports) 誌オンライン版に 12 月 13 日付で掲載されます。

【本件に関する問い合わせ先】

(研究内容について)

国立大学法人島根大学 教育学部

准教授 塚田真也

TEL: 0852-32-6304 E-mail: tsukada@edu.shimane-u.ac.jp

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構 量子ビーム科学研究部門 関西光科学研究所 放射光科学研究センター

上席研究員 大和田謙二

TEL: 0791-58-1045 E-mail: ohwada.kenji@qst.go.jp

(報道担当)

国立大学法人島根大学 企画広報情報課広報グループ

TEL: 0852-32-9729

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構 経営企画部広報課

TEL: 043-206-3026

国立大学法人岐阜大学 総合企画部総務課広報係

TEL: 058-293-3377

公立大学法人大阪府立大学 広報渉外部広報課広報グループ

TEL: 072-254-9103

国立大学法人筑波大学 広報室

TEL: 029-853-2039

関西学院大学 広報室

TEL: 0798-54-6017

背景と目的

電化製品の中には、電気を一時的に蓄えたり（蓄電性）、電気を音や振動に換えたり（圧電性）するなどの素子がたくさん組み込まれており、それらの素子の材料として強誘電体という物質が使われています。強誘電体は原子レベルで正と負の電荷の重心がずれることによって生じる電気の「分極」を持ち、これにより、蓄電（誘電性）に加えて、電気と力（圧電性）・熱（焦電性）との相互変換を可能としています。最近では、IoT のセンシング、エネルギー回生や熱マネジメント等の先端技術の鍵をも握っており、世界中で開発が進められています。

近年、強誘電体の中でも、特に優れた性能を有するリラクサー強誘電体と呼ばれる物質が注目を集めています。リラクサー強誘電体は、幅広い温度領域にわたる高い誘電率や誘電応答における強い周波数依存性を示す物質です。Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ に代表される鉛複合ペロブスカイト酸化物^{*3} のリラクサー強誘電体は、誘電率や圧電定数が非常に高いことから既に実用材料として市場に供されています。ナノサイズの分極領域（ナノサイズ極性領域）が、不均質なパターンを形成することによって、たくさんの電気が蓄えられたり、同じ力からでもたくさんの電気を発生させたりすることができるということが分かっています。しかし、リラクサー強誘電体において不均質化による性能向上の原因については未解明であり、基礎と応用の両面から興味を持たれてきました。ナノサイズ極性領域を形成する不均質な構造の大きさは、原子レベルから数百ナノメートル^{*4} の広範囲にわたるものです。しかし、それらを網羅的に計測する標準的な手法は確立されていませんでした。

本研究では、Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃ という物質に着目しました。この物質は図 1 のように原子の並びを変化させることができ、In 原子と Nb 原子がバラバラに並んでいるときは、リラクサー強誘電体となり、In 原子と Nb 原子が交互に規則的に並んでいるときに比べて蓄電性能が大きく向上（室温で 10 倍）することが知られています。我々は、In 原子と Nb 原子が「バラバラに並んでいるとき」と「交互に並んでいるとき」とを比較することで、リラクサー強誘電体の性能向上の起源が突き止められると考えました。

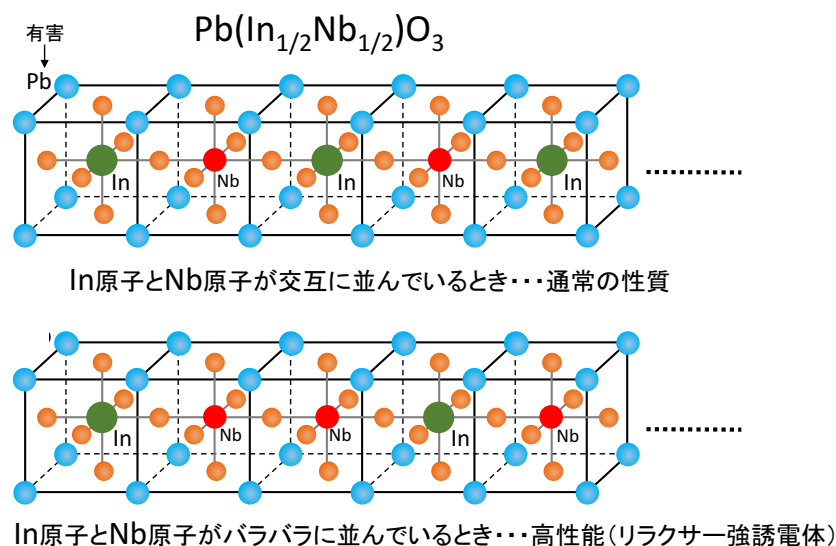


図 1. Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃ の結晶構造。In 原子と Nb 原子が交互に並んでいるとき（上）は、「反強誘電性」という性質を示す。一方、In 原子と Nb 原子がバラバラに並んでいるとき（下）は、「リラクサー強誘電体」となり高い蓄電性能を示す。

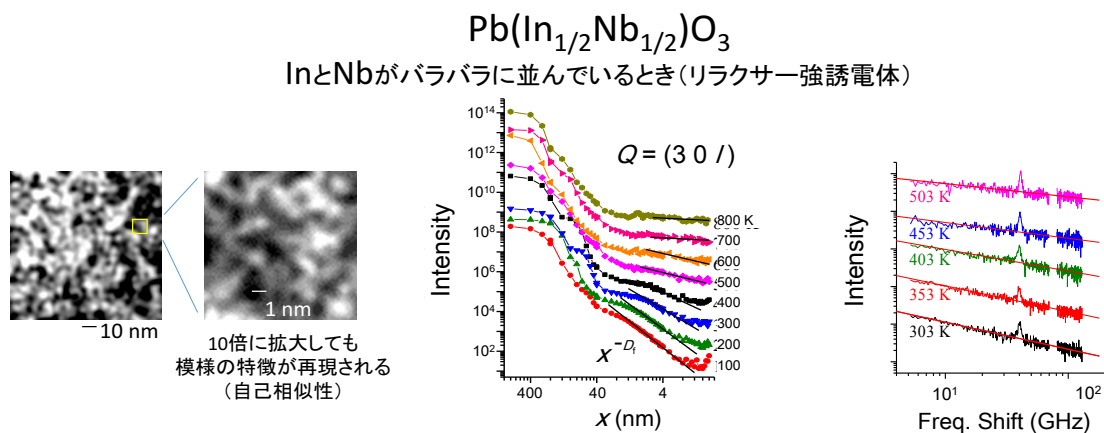
物質の性質を理解するためには構造とその動きの両方を知ることが必要です。今回は、構造を調べる手段として X 線散乱計測と電子顕微鏡観察を、その構造の動きを調べる手段として光散乱を利用しました。X 線散乱計測は、大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL22XU の大型 X 線回折計を用いて行いました。これらの量子ビーム^{※5}を用いた測定手法にはそれぞれの長所があり、それらを組み合わせることで、 $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ におけるナノサイズ極性領域が形成する不均質な構造やそれらの動きについて明らかにしました。

得られた成果

図 2 に In 原子と Nb 原子がバラバラに並んでいる $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 試料（リラクサー強誘電体）から得られた実験結果を示します。電子顕微鏡観察により原子レベルからマクロまでの実像を得るとともに、放射光 X 線散乱計測により原子レベルからメゾスケール（ $\sim 100\text{nm}$ ）までの構造の法則性を定量的に評価しました。

電子顕微鏡で観察された白い領域は、リラクサー強誘電体の鍵を握るナノサイズ極性領域です。この白い領域が形成するパターンは、10 倍に拡大しても似たようなパターンが現れる、「フラクタル性」を持っていることが分かります。

放射光 X 線散乱計測では散乱強度分布に一定の傾きを持つ部分、つまりべき乗則に従う部分が観られました。このべき乗則はフラクタル構造が存在するときに現れます。この傾きからフラクタル性の特徴であるフラクタル次元も決定しました。さらに光散乱によりナノサイズ極性領域の動く様子を観察しました。こちらでもべき乗則が現れ、ナノサイズ極性領域の動きに関してフラクタル性を有することが分かりました。一方、In 原子と Nb 原子が交互に並んでいるときの $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ では、フラクタル性は見出されませんでした。リラクサー強誘電体について、このように構造と動きの両面から、フラクタル性を持つことが示されたのははじめてのことです。



電子顕微鏡像：白い部分が分極したナノ領域を示す。ある一部分を取り出して拡大しても、元の図と似たような模様になっている。即ち、自己相似性（フラクタル性）を示している。

放射光散乱計測：図の直線部分は構造がフラクタル性を持つためべき乗則に従っていることを示している。例えば、100Kでは2nmから12nmの間でフラクタル性が現れている。直線の傾きはフラクタル次元に対応している。

光散乱計測：何れの温度でも直線状であり、測定した5GHzから120GHzの全領域にわたって、動きに関してフラクタル性が現れていることを示している。直線の傾きからナノサイズ極性領域の動きのフラクタル次元を求められる。

図 2. $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ において In 原子と Nb 原子がバラバラに並んでいるとき(リラクサー強誘電体)の実験結果。(左)電子顕微鏡像。(中)放射光 X 線散乱計測。(右)光散乱計測。

今後の展開

本成果は、リラクサー強誘電体の高い性能の解明に向けた大きな一歩であり、世界中で進められている鉛を含まずより安全な強誘電体の開発への貢献が期待されます。今回の研究は、日本学術振興会の科学研究費や文部科学省特定領域研究の一環で行われました。

用語説明

※1 リラクサー強誘電体：

強誘電体は、電気を一時的に蓄えたり（蓄電性）、電気を音や振動に換えたり（圧電性）するなど多様な性質を備えています。これらの性質により、強誘電体はセンサーやプローブ、バッテリー、キャパシタ、メモリーなど、広範囲にわたって応用されています。

強誘電体物質群のうち、誘電率や電圧係数が非常に高いことに加え、広い温度領域で安定してその特性を維持できる性質（緩和、リラククス性能）を持つ強誘電体をリラクサー強誘電体とよびます。 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ や $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ が有名で、高い圧電性を利用した超音波診断装置や魚群探知機のプローブとして応用されています。

※2 フラクタル、フラクタル次元、ベキ乗則：

自分の図形の中に自分自身と相似（自己相似）な図形を内包している構造をフラクタルといいます。ロシアの民芸品であるマトリョーシカのような構造のことで、人形の中を開けるとまた人形が、その中にまた人形が入っています。このフラクタルを特徴づけるために、フラクタル次元 D_f (fractal Dimension) を用います。フラクタルを有する図形の大きさ (y) の分布は距離 (x) に対して「ベキ乗則： $y = ax^{-D_f}$ 」で表され、両対数プロットの傾きから D_f を求めることができます。



図：身近なフラクタル構造であるロシアの民芸品、マトリョーシカ。

※3 ペロブスカイト型酸化物、複合ペロブスカイト型酸化物：

ペロブスカイトはチタン酸カルシウム (CaTiO_3) の鉱物名です。この名前が由来となり、一般に ABO_3 の化学式を持つ物質群をペロブスカイト型酸化物と呼びます。ペロブスカイト型酸化物は「機能の宝庫」と呼ばれ、様々な性質をもつ物質群が報告されています。本報告の $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ の場合、 $\text{A}=\text{Pb}$ 、 $\text{B}=\text{In}$ と Nb 、です。このように2種類以上の原子がAまたはBに入った酸化物を複合ペロブスカイト型酸化物と呼びます。

※4 ナノメートル：

1 ナノメートルは、10億分の1メートルのことです。1 ナノメートルは髪の毛の幅の約10万分の1に相当します。

※5 量子ビーム：

原子や分子レベルの極めて小さなモノを「観る」ことを可能とする最先端の技術です。光やX線、電子線などについて、それらの向きやエネルギーを精密に揃えたビーム、即ち、"良く制御された"光、X線、電子線等を総称して量子ビームと呼ばれています。例えば、レーザーや放射光X線も量子ビームです。計測対象物質に量子ビームを照射すると、照射前後で生じる向きやエネルギーの変化を精度良く調べることができるため、その変化を通して物質中の原子配列などの構造や物質内部の原子などの動きを精密に知ることができます。

論文情報

タイトル：Relation between Fractal Inhomogeneity and In/Nb-Arrangement in $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$

(日本語訳： $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ における In と Nb の配列とフラクタル性を有する不均質な構造の関係)

著者：Shinya Tsukada (塚田真也)¹, Kenji Ohwada (大和田謙二)^{2, 6}, Hidehiro Ohwa (大和英弘)³, Shigeo Mori (森茂生)⁴, Seiji Kojima (小島誠治)⁵, Naohiko Yasuda (安田直彦)³, Hikaru Terauchi (寺内暉)⁶ & Yukikuni Akishige (秋重幸邦)¹

所属：¹島根大学, ²量子科学技術研究開発機構, ³岐阜大学, ⁴大阪府立大学, ⁵筑波大学,
⁶関西学院大学

掲載誌：Scientific Reports

掲載日：2017年12月13日

DOI: 10.1038/s41598-017-17349-3

Website：<http://www.nature.com/articles/s41598-017-17349-3> (オープンアクセス)

問い合わせ先

島根大学教育学部 准教授

塚田真也

Tel: 0852-32-6304

E-mail: tsukada@edu.shimane-u.ac.jp

量子科学技術研究開発機構 上席研究員

大和田謙二

Tel: 0791-58-1045

E-mail: ohwada.kenji@qst.go.jp