

## 研究開発の背景と目的

我が国が推進するグリーンイノベーションの重要課題のひとつに、エネルギー利用の高効率化・スマート化を促す新規デバイス材料の開発があります。新規材料開発には機能発現にかかわる詳細な原子レベルの構造評価が欠かせません。しかし現在、特に局所的な構造を調べる方法論が完全には確立しておりません。

リラクサー強誘電体  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  に代表される鉛複合ペロブスカイト<sup>※3</sup> 酸化物強誘電体は誘電係数や電圧係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。しかし、原子レベルで極めて不均質であることから局所構造の詳細な研究が困難であり、その高機能物性の起源は解明されておられません。また、毒性を持つ鉛を含むことから非鉛材料の開発が急務となっています。以上のような観点から、詳細な局所構造研究の重要性が増しています。

本研究では、局所構造を調べる手段として蛍光X線ホログラフィー法に注目しました。一般によく使われる EXAFS<sup>※4</sup> や PDF<sup>※5</sup> 法が原子間距離のみの情報を与えるのに対し、蛍光X線ホログラフィー法は原子間距離に加えて方向も含めた3次元的な原子配置情報を与えますので、構造を詳細に知ることができます。

今回の目的は、蛍光 X 線ホログラフィー法を世界で初めてリラクサー強誘電体  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  に応用し、鉛複合ペロブスカイト酸化物の高機能物性を生み出す原子レベルでの3次元局所構造を解明すると共に、不均質系結晶への同手法の有用性を示すことにあります。

## 研究の手法

大型放射光施設 SPring-8<sup>※6</sup> の原子力機構専用ビームライン BL22XU に蛍光X線ホログラフィー法の装置群を設置して実験を行いました。図1に実験方法の概略を示します。結晶方位 ( $\phi$  軸、 $\theta$  軸) を変えつつ、ニオブ原子 (Nb) や、鉛原子 (Pb) 由来の蛍光X線に注目したホログラム<sup>※1</sup> を記録し、ニオブ原子、鉛原子を中心とした三次元原子像を再生しました。

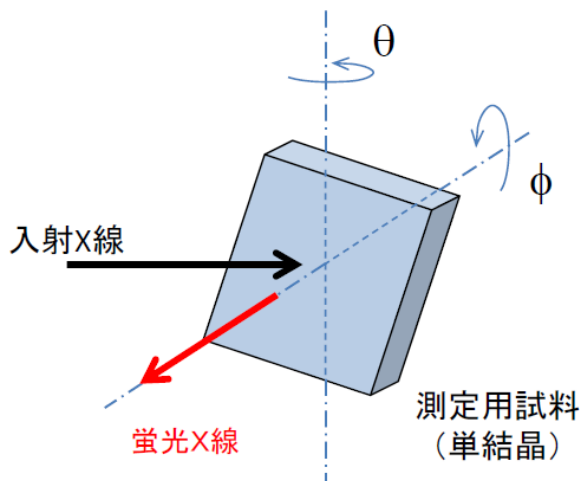


図1 本研究における実験条件。結晶に対する入射X線の方向を $\theta$ 、 $\phi$ 軸回転で制御することにより、3次元的な蛍光X線ホログラムを計測します。

## 得られた成果

図 2(a)にニオブ原子を中心とした 3 次元原子像を示します。ニオブ原子を起点にした場合に周りの原子が相対的にどのように配置しているかをあらわしており、結晶中のすべてのニオブ原子周りの情報が重ね合わされて表示されています。図 2(b)は理想的なペロブスカイト構造を示します。両者を比較して一番異なるところは鉛原子の位置(の分布)の大きな分裂です。解析の結果から、これら分裂は対角方向(4 つあるうちのどれか一方向)に引き伸ばされた扁長菱面体<sup>※7</sup>、圧縮された扁平菱面体<sup>※7</sup>が結晶内に広く分布していることに由来することが明らかとなりました。

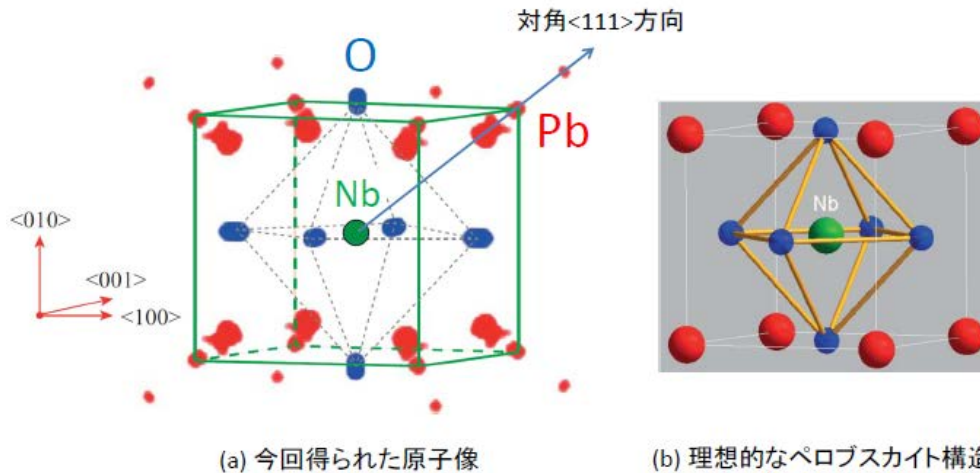


図 2 (a) Nb ホログラムから再生された 3 次元原子像。酸素原子 (O: 青色)、鉛原子 (Pb: 赤色) が観測されました。また、原点となるニオブ原子位置 (緑) を示します。緑色の格子は各辺 0.405 ナノメートル (1 ナノメートルは髪の毛の幅の約 10 万分の 1)。(b) 理想的なペロブスカイト構造を示します。これと比較すると(a)では鉛原子の位置(の分布)が対角<111>方向に大きく分裂していることが確認できます。

さらに鉛原子の蛍光X線から得られた 3 次元原子像を解析したところ、扁長・扁平菱面体は図 3 に示すように、対角<111>方向に 1 から 2 ナノメートル程度の範囲で、交互に配列するネットワークを形成していることが分かりました。これはこれまでの均質系結晶では観測されていない構造です。

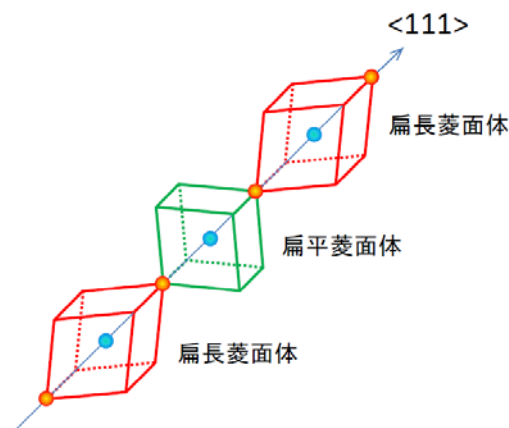


図3 リラクサー強誘電体において発見された扁平菱面体と扁長菱面体の3次元ネットワーク。

## 今後の予定

本研究は、従来の均質系結晶にはない局所構造ネットワークの存在を明らかにし、世界で初めてリラクサー強誘電体  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  の3次元局所構造を明らかにすることに成功しました。今後は、同手法を用いての局所構造の形成過程の解明、鉛複合ペロブスカイト酸化物の高機能物性の解明、鉛等の有害物質を含まず高性能な誘電・圧電性を有する材料の実現へとつなげてゆく予定です。

また今回、蛍光X線ホログラフィー法が不均質系結晶の局所構造解析に有用であることが示されました。機能材料には不均質物質が多いことから、蛍光X線ホログラフィー法が不均質系結晶の構造解析を強力に押し進め、我が国の推進するグリーンイノベーションを支える、エネルギー利用の高効率化・スマート化を促す新規デバイス材料の開発を促進することが期待されます。

一般のデバイス材料は様々な原子を組み合わせて構成されていますが、特定の機能を向上させるために微量の原子を添加することが多々あります。もっとも簡単な例を挙げれば、半導体はシリコン(Si)中に微量のリン(P)やホウ素(B)などが添加されていることが重要です。本手法では、デバイス材料の機能向上の起点となる微量原子周りに注目した3次元構造解析が可能であり、微量原子添加の効果を構造の視点から調べる事により、デバイス材料のさらなる機能向上を目指すことが可能となります。

## 書誌情報

雑誌名: Physical Review B

タイトル: Acute and obtuse rhombohedra in the local structures of relaxor ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

著者: Wen Hu (胡雯)<sup>1</sup>, Kouichi Hayashi (林好一)<sup>2</sup>, Kenji Ohwada (大和田謙二)<sup>1</sup>, Jun Chen<sup>3</sup>, Naohisa Happo (八方直久)<sup>4</sup>, Shinya Hosokawa (細川伸也)<sup>5</sup>, Masamitsu Takahashi (高橋正光)<sup>1</sup>, Alexei A. Bokov<sup>6</sup>, and Zuo-Guang Ye<sup>6</sup>

所属: <sup>1</sup>日本原子力研究開発機構、<sup>2</sup>東北大学、<sup>3</sup>University of Science and Technology Beijing

<sup>4</sup>広島市立大学、<sup>5</sup>熊本大学、<sup>6</sup>Simon Fraser University