

令和 4 年 6 月 5 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18H01892

研究課題名(和文)理論と実験の結合による新規反強誘電性層状酸化物の開拓と結晶化学的チューニング

研究課題名(英文) Exploration and crystallochemical tuning of novel antiferroelectric layered oxides through a coupling of theory and experiments

研究代表者

赤松 寛文 (Akamatsu, Hirofumi)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：10776537

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、新規な層状ペロブスカイト強誘電体および反強誘電体を発見した。Dion-Jacobson型層状ペロブスカイトCsNdNb207およびRbNdNb207が室温で強誘電性を示すことを明らかにした。CsNdNb207は625 K以上で常誘電体に相転移することが明らかになった。一方で、Ruddlesden-Popper型層状ペロブスカイトLi2SrNb207が、200 K以下で反強誘電性を示すことを明らかにした。これらの層状ペロブスカイトの主な違いが層間構造であることから、層間構造のチューニングにより、誘電性の制御が可能であることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、新規な層状ペロブスカイト強誘電体および反強誘電体を発見した。これらの誘電性は、従来型のペロブスカイトとは異なる機構に基づく。反強誘電体は、パワーエレクトロニクスにおいて不可欠である高電場下での誘電率、電気エネルギー貯蔵、あるいは電気熱量効果などにおいて、強誘電体よりも優れた特性を示し得る。強誘電体では高電場下において誘電率が低下する。一方で、反強誘電体では、極性状態に転移する電場近傍で誘電率が非常に大きくなる。また、反強誘電体の電気エネルギー貯蔵量は、強誘電体に比べて約2倍の大きさになる。本研究で得られた反強誘電体の設計指針は、新規な反強誘電体の開発に寄与することが期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, novel layered perovskite ferroelectrics and antiferroelectrics were discovered. Dion-Jacobson-type layered perovskites CsNdNb207 and RbNdNb207 exhibit ferroelectricity at room temperature. CsNdNb207 exhibits a paraelectric-ferroelectric phase transition at 625 K. On the other hand, the Ruddlesden-Popper type layered perovskite Li2SrNb207 was found to exhibit antiferroelectricity below 200 K. The main difference between these layered perovskites is the interlayer structure, suggesting that their dielectric properties can be controlled by tuning the interlayer structures.

研究分野：無機固体化学

キーワード：反強誘電体 層状ペロブスカイト 第一原理計算

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

強誘電体では、電場を印加しなくても結晶内部の電気双極子が並行に整列しており(極性状態)、それによって電気分極が生じている。一方で、反強誘電体では、結晶内部の電気双極子が反並行に整列している(反極性状態)。電場の印加により電気双極子が並行に整列するため、電気分極-電場( $P-E$ )曲線は二重ヒステリシスループを示す。反強誘電体は、パワーエレクトロニクスにおいて不可欠である高電場下での誘電率、電気エネルギー貯蔵、あるいは電気熱量効果などにおいて、強誘電体よりも優れた特性を示し得る。強誘電体では高電場下において誘電率が低下する。一方で、反強誘電体では、極性状態に転移する電場近傍で誘電率が非常に大きくなる。また、反強誘電体の電気エネルギー貯蔵量は、強誘電体に比べて約 2 倍の大きさになる。実際に、強誘電体  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (PZT) に La をドーピングすることにより得られる反強誘電体 PLZT は、パワー半導体モジュール用キャパシタとして実用化されている。新規反強誘電体材料の開発は、電気自動車産業やエネルギーインフラに革新をもたらす可能性がある。それにもかかわらず、反強誘電体の研究・応用例が強誘電体と比べて圧倒的に少ないのは、材料探索が容易ではないためである。反強誘電体と常誘電体はどちらも中心対称性をもつので、対称性の観点から探索するのは難しい。両者の違いは、電場の印加により反転し得る電気双極子の有無にある。つまり、電場により誘起される準安定な極性状態が、最安定な反極性状態とエネルギー的に拮抗している必要がある。このような構造とエネルギーについての条件を満たす物質を予測するのは簡単ではない。

### 2. 研究の目的

本研究では、最先端の計算科学と実験的手法を用いて、層状ペロブスカイト酸化物を舞台として、化学組成による特性のチューニングが可能な新規反強誘電体群を開拓することを目的とする。本研究では、層状ペロブスカイト酸化物を用いて、これまでとは全く異なる切り口で反強誘電体を設計する。ある種の層状ペロブスカイト酸化物では、極性層は層に平行な電気双極子をもつ。電気双極子が並行・反並行のいずれで整列するかは極性層間の界面を介した相互作用により決まるため、一次元的な問題に落とし込むことができ、見通しの良い設計が可能となる。

### 3. 研究の方法

Dion-Jacobson (DJ) 型 (化学式:  $AA'B_2O_7$ ) および Ruddlesden-Popper (RP) 型 (化学式:  $A_2A'B_2O_7$ ) 層状ペロブスカイト酸化物をターゲットとした。この系では酸素配位八面体の回転によりペロブスカイト層に電気双極子が生じる。八面体回転は、A あるいは A' カチオンの酸化物イオンによる配位環境を最適化するために起こる。したがって、相転移温度はペロブスカイト層にある A' イオンの半径によって決まる。また、極性構造と反極性構造の安定性、つまり電気双極子の配向は、極性層間の界面にある A イオンを変えることにより制御できる。また、A イオンはインターカレーションにより様々なイオンに置換することが可能である。DJ および RP 相の化学組成バリエーションの豊かさにより、特性のチューナビリティが実現できると考えられる。本報告書では主に、DJ 相  $\text{CsNdNb}_2\text{O}_7$  および  $\text{RbNdNb}_2\text{O}_7$  セラミックスの構造解析および誘電特性評価を行った結果を示す。

セラミックス試料を通常の固相反応法により合成した。 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  を出

発原料として用いた。Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は秤量前に 900 °C で 12 時間加熱することにより、脱水および脱炭酸した。また、熱処理中のアルカリの揮発を考慮して、50 mol% 過剰に仕込んだ。湿式混合した後、十分に乾燥し、40 MPa で一軸加圧し、冷間等方圧加圧法 (CIP) により 200 MPa で成形した。850 °C で 12 h 仮焼した後、粉碎混合し再成形した。そのペレットを 1000 °C で 48 h 焼結した。

粉碎した試料は、SPring-8 のビームライン BL02B2 で粉末 XRD 測定を行った。波長は 0.670479 Å あるいは 0.669111 Å を用いた。リートベルト解析は FULLPROF コードを用いて行った。走査型電子顕微鏡観察は Hitachi S-5200 を用いた。電気分極-電場 (P-E) 曲線は強誘電テスト (Radiant Precision LCII) および電圧増幅器 (Trek 609) を用いて測定した。誘電率の温度依存性測定には、インピーダンスアナライザ (Solartron Analytical 1260A) および温度調節ステージ (LINKAM 製) を用いた。結晶構造の描画には VESTA コードを用いた。

#### 4. 研究成果

図 1 に CsNdNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> および RbNdNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の放射光 XRD パターンのリートベルト解析の結果を示す。CsNdNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> に対しては空間群 *P2<sub>1</sub>am* の構造モデル、RbNdNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> に対しては空間群 *I2cm* の構造モデルを用いることにより、良好なフィットが得られた。これらの構造を特徴づける配位八面体回転パターンは、Glazer 表記を用いても *a<sup>-</sup>a<sup>+</sup>c<sup>+</sup>* と表現できる。しかし、隣り合うペロブスカイト層間の回転の位相が異なる。

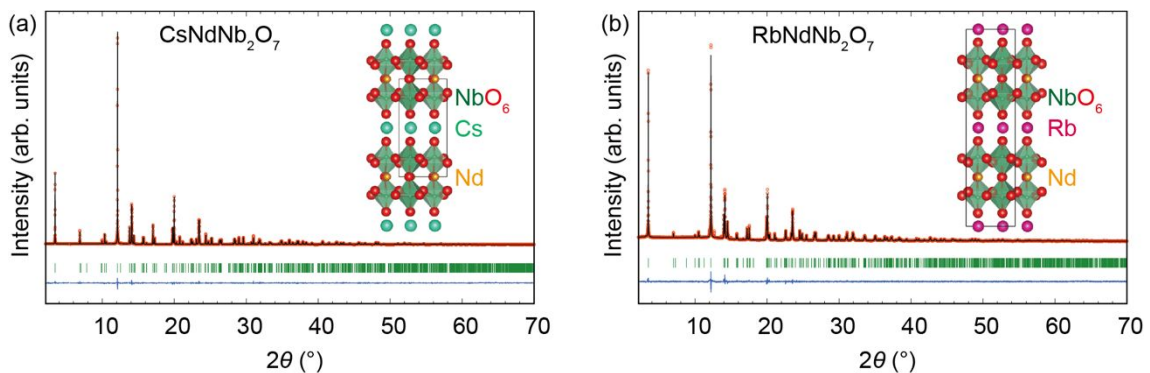


図 1. CsNdNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> および RbNdNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の放射光 XRD パターンのリートベルト解析。

図 2(a) に CsNdNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の室温における *P-E* ループ曲線を示す。室温において強誘電体に特有のヒステリシスループが観察されたことから、CsNdNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の強誘電性が実証された。図 2(b) に PUND 測定の結果を示す。この結果から、230 kV/cm の電場で測定した自発分極が 2.6 μC/cm<sub>2</sub> であることが明らかになった。一方で、RbNdNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の室温の自発分極が 2.1 μC/cm<sub>2</sub> であることが明らかになった (図 2(c))。Ca<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> や Sr<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> などの RP 型のセラミックス試料と比較して、誘電分極が大きく、抗電場が低いことが明らかになった。第一原理計算により、DJ 相ではより小刻みな分極反転が可能であることが明らかになった。

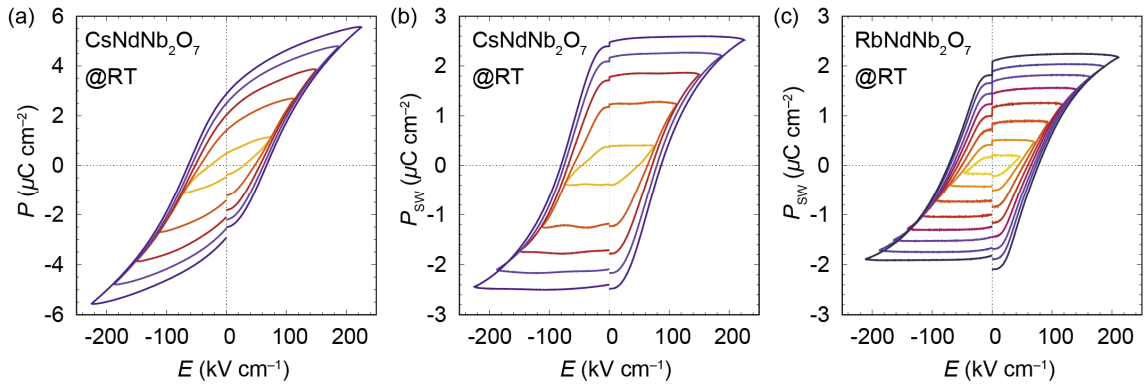


図 2. (a)CsNdNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の室温における  $P$ - $E$  ループ曲線。(b) CsNdNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> および(c)RbNdNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の室温における PUND 測定の結果。

図 3 に CsNdNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の誘電率の温度依存性を示す。625 K のピークは常誘電-強誘電相転移を示唆している。一方で、RbNdNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> では 773 K までに誘電率の異常が見られなかった。このことから、RbNdNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の相転移温度は CsNdNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> より高いことが明らかになった。

また、RP 相 Li<sub>2</sub>SrNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> では、200 K 以下で反強誘電性を示すことを明らかにした。CsNdNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> および RbNdNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> との主な違いが層間の構造であることから、層状ペロブスカイトの誘電特性は層間構造により制御できることが示唆された。今後もその点に注目して、層状ペロブスカイトの誘電特性の精密制御指針の確立を目指す予定である。

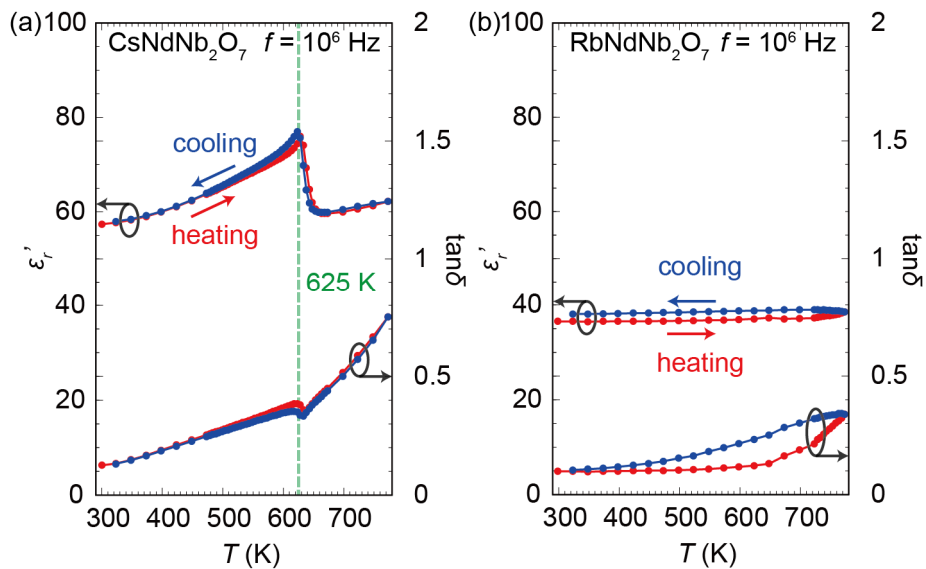


図 3. (a)CsNdNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> および(b)RbNdNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の誘電率の温度依存性。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Asaki Sota, Akamatsu Hirofumi, Hasegawa George, Abe Tomohiro, Nakahira Yuki, Yoshida Suguru, Moriyoshi Chikako, Hayashi Katsuro	4. 巻 59
2. 論文標題 Ferroelectricity of Dion-Jacobson layered perovskites CsNdNb207 and RbNdNb207	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SPPC04 ~ SPPC04
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/abad46	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 Akamatsu Hirofumi, Fujita Koji, Kuge Toshihiro, Gupta Arnab Sen, Rondinelli James M., Tanaka Isao, Tanaka Katsuhisa, Gopalan Venkatraman	4. 巻 3
2. 論文標題 A-site cation size effect on oxygen octahedral rotations in acentric Ruddlesden-Popper alkali rare-earth titanates	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 065001-1-10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevMaterials.3.065001	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 該当する
1. 著者名 Uppuluri Ritesh, Akamatsu Hirofumi, Sen Gupta Arnab, Wang Huaiyu, Brown Craig M., Agueda Lopez Kleyser E., Alem Nasim, Gopalan Venkatraman, Mallouk Thomas E.	4. 巻 31
2. 論文標題 Competing Polar and Antipolar Structures in the Ruddlesden-Popper Layered Perovskite Li2SrNb207	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 4418 ~ 4425
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.chemmater.9b00786	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 該当する
1. 著者名 Yoshida Suguru, Akamatsu Hirofumi, Tsuji Ryosuke, Hernandez Olivier, Padmanabhan Haricharan, Sen Gupta Arnab, Gibbs Alexandra S., Mibu Ko, Murai Shunsuke, Rondinelli James M., Gopalan Venkatraman, Tanaka Katsuhisa, Fujita Koji	4. 巻 140
2. 論文標題 Hybrid Improper Ferroelectricity in (Sr,Ca)3Sn207 and Beyond: Universal Relationship between Ferroelectric Transition Temperature and Tolerance Factor in n = 2 Ruddlesden-Popper Phases	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 15690 ~ 15700
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/jacs.8b07998	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 該当する

1. 著者名 Mochizuki Yasuhide, Akamatsu Hirofumi, Kumagai Yu, Oba Fumiyasu	4. 巻 2
2. 論文標題 Strain-engineered Peierls instability in layered perovskite La <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>7</sub> from first principles	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 125001-1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.2.125001	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11件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 赤松寛文
2. 発表標題 Dion-Jacobson相(Rb,Cs)NdNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> の構造相転移と誘電特性
3. 学会等名 第37回強誘電体会議 (FMA37) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 赤松寛文
2. 発表標題 酸素配位八面体回転を利用した層状ペロブスカイト圧電体・強誘電体の開発
3. 学会等名 第40回電子材料研究討論会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 赤松寛文、麻木宗太、長谷川丈二、林克郎
2. 発表標題 Dion-Jacobson層状ペロブスカイトCsNdNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> およびRbNdNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> における強誘電スイッチング
3. 学会等名 第30回日本MRS年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 KISHIMOTO Kazuhisa, AKAMATSU Hirofumi, HASEGAWA George, HAYASHI Katsuro
2. 発表標題 Synthesis and Physical Properties of Carrier-doped Layered Perovskite Ca <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
3. 学会等名 PACRIM13
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 KITAKADO Masahiro, AKAMATSU Hirofumi, HASEGAWA George, HAYASHI Katsuro
2. 発表標題 Topochemical Synthesis and Structural Analysis of Lithium Niobate-Type Fluorides
3. 学会等名 PACRIM13 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hirofumi Akamatsu
2. 発表標題 Computational and experimental study of functional structural distortions in layered perovskite oxides
3. 学会等名 18th International Conference and Exhibition on Materials Science and Engineering (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 麻木 宗太, 赤松 寛文, 長谷川 丈二, 林 克郎
2. 発表標題 Dion-Jacobson型層状ペロブスカイト(Rb, Cs)NdNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> の構造と誘電特性
3. 学会等名 セラミックス協会第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 白井 佑弥, 赤松 寛文, 長谷川 丈二, 林 克郎
2. 発表標題 第一原理計算による新規層状ペロブスカイト酸窒化物強誘電体の探索
3. 学会等名 セラミックス協会第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuya Shirai, Hirofumi Akamatsu, George Hasegawa, Katsuro Hayashi
2. 発表標題 Exploration of novel ferroelectric layered perovskite oxides by first-principles calculations
3. 学会等名 5th SCl workshop (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 白井 佑弥, 赤松 寛文, 長谷川 丈二, 林 克郎
2. 発表標題 密度汎関数理論によるルドルスデン-ポッパ-層状酸窒化物強誘電体の探索
3. 学会等名 第28回日本MRS年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岸本 和久, 赤松 寛文, 長谷川 丈二, 林 克郎
2. 発表標題 層状ペロブスカイト Ca <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> への水素化物イオンドーピング
3. 学会等名 セラミックス協会2019年年会
4. 発表年 2019年



〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

九州大学応用化学部門林研究室  
<http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~hayashi/lab/>

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
--	---------------------------	-----------------------	----

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		
米国	Pennsylvania State University		