

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18940

研究課題名（和文）強誘電体物質研究のパラダイム転換

研究課題名（英文）Paradigm shift in ferroelectric materials research

研究代表者

藤田 晃司 (Fujita, Koji)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：50314240

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、層状ペロブスカイト酸化物の酸素八面体回転を制御して、結晶構造の反転対称性が破れた物質群（強誘電体・圧電体）の開拓を目指した。物質探索の結果、 $n = 1$ のルドルスデン・ポッパー（RP）型 $KRTiO_4$ （Rは希土類）が、酸素八面体回転により圧電性を示すことを見出した。加えて、 $n = 2$ のRP型 $Sr_3Zr_2O_{10}$ と $(Sr,Ca)_3Sn_2O_{10}$ において、2種類の酸素八面体回転の組み合わせにより強誘電性が発現することも明らかにした。本研究と既報の $n = 2$ のRP型強誘電体に関する結果を含めて、幅広い温度範囲においてキュリー温度とペロブスカイト許容因子の間に相関があることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

膨大なペロブスカイト化合物の中で強誘電体・圧電体は5%に満たず、応用分野も限定的であった。本研究で示した酸素八面体回転を利用した強誘電体・圧電体の物質設計では、元素選択の自由度が大きいため、物質探索により高性能な新規強誘電体・圧電体が登場する可能性は大いにある。また、現在は鉛を含むペロブスカイト $Pb(Zr,Ti)O_3$ が圧電素子として広範に利用されているが、環境保全の観点からこれを代替する無鉛圧電材料の開発が強く求められている。酸素八面体回転による強誘電性・圧電性の発現はそのような産業界の要望にも応えることができる。

研究成果の概要（英文）：Noncentrosymmetry in layered perovskites, which is induced by ubiquitous rotational/tilting distortions, offers an attractive route to the discovery of new ferroelectric or piezoelectric materials. In this study, we demonstrate inversion symmetry breaking induced by oxygen octahedral rotations in A-site-ordered $n = 1$ Ruddlesden-Popper (RP) $KRTiO_4$ (R = rare earth) using a combined experimental and theoretical approach.

We also discover that $n = 2$ RP $Sr_3Zr_2O_{10}$ and $(Sr,Ca)_3Sn_2O_{10}$ are hybrid-improper ferroelectrics, whereby an electric polarization occurs by a combination of two nonpolar rotational modes via a trilinear coupling. We find that the Curie temperature increases linearly with increasing the Ca^{2+} content in $(Sr,Ca)_3Sn_2O_{10}$, i.e., with decreasing the tolerance factor. Remarkably, this linear relationship is applicable to the suite of all known $A_3B_2O_{10}$ hybrid improper ferroelectrics.

研究分野：無機材料化学

キーワード：強誘電体 圧電体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

圧電性および強誘電性は、反転対称性が破れた結晶構造をもつ物質に特有の物性である。圧電効果とは、機械的および電気的なエネルギー・信号を相互に変換する機能であり、これを利用した数多くのデバイスが実用化している。例えば、高い圧電定数を持つ $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ (PZT) においては、インクジェットプリンター用のマイクロアクチュエータなど、その応用範囲は多岐にわたっている。また、 BaTiO_3 のような強誘電体もその自発分極反転を利用して、キャパシターや不揮発メモリなどへ応用されている。こうした圧電体および強誘電体の多くはペロブスカイト型構造をもち、 Pb^{2+} のような孤立電子対をもつイオンや、 Ti^{4+} のような二次ヤーン - テラー効果を引き起こすイオン (d^0 電子状態) が、反転対称性の破れに大きな役割を担っている。このような化学的な制限のため、膨大なペロブスカイトおよび関連化合物の中で強誘電性を示す物質は 5% に満たない [Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)]。

一方で、多くのペロブスカイト型酸化物 (ABO_3) において、酸素配位八面体 BO_6 は A サイトカチオンの配位環境を最適化するために、結晶学的軸周りに回転している。酸素八面体回転はカチオンの電子配置とは無関係に起こり、ペロブスカイト関連化合物において最もありふれた構造歪みであるが [1]、 ABO_3 ペロブスカイトにおいては、いかに BO_6 八面体が回転しようとも、B サイトに位置する反転中心は保たれる。しかしながら、ある種の層状ペロブスカイトにおいては、酸素八面体回転により反転対称性は破れ得ることが理論と実験で示されていた [2,3]。

2. 研究の目的

本研究では、強誘電体・圧電体物質研究の新しいパラダイムの構築を念頭に、従来とは異なる機構、すなわち「酸素八面体回転」に着目して、反転対称性が破れた結晶構造をもつ物質群 (強誘電体・圧電体) を探索した。具体的には、ルドルスデン-ポッパー (RP) 型層状ペロブスカイト酸化物を対象に、回折実験、分光実験ならびに第一原理計算を組み合わせ、(1) 新奇強誘電体・圧電体の開拓と (2) 構造 - 特性相関の調査を行った。

3. 研究の方法

$n = 1$ と $n = 2$ の RP 型層状ペロブスカイト酸化物の多結晶体を固相反応により作製した。得られた試料に対して室温および高温での放射光 X 線回折 (SAXRD) と中性子回折 (ND) 測定を行った。空間群を推定した後、Rietveld 法により結晶構造を精密化した。結晶構造の反転対称性の破れを観察するため、光源として Ti: Sapphire フェムト秒パルスレーザー ($\lambda = 800 \text{ nm}$) を用いて、光第二高調波発生 (SHG) を測定した。極性化合物については、外部電場 (E) に対する室温での分極 (P) の応答を観察した。加えて、第一原理計算により動力的安定性の評価と安定構造探索を行った [4,5]。

4. 研究成果

(1) $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$

$n = 2$ RP 型 $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ は室温で中心対称性の結晶構造 (空間群 $Pm\bar{3}m$) をもつ報告されていたが、SAXRD と ND パターンを用いた構造精密化と SHG 測定の結果から、室温での結晶構造は図 1 に示す極性構造 (空間群 $A2_1am$) であることがわかった。300 K での $P-E$ ヒステリシスの観察 (図 2) から、 $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ が強誘電体であることの明確な証拠も得られた。SHG 強度の温度変化と強誘電相 $A2_1am$ の結晶構造の温度変化を比較することにより、強誘電相の分極 (図 1 の赤と緑矢印で示す Sr^{2+} の極性変位) は二種類の酸素八面体回転 (Glazer 表記 $a^-a^-c^+$) に伴って副次的に生じることが実験的に示された。すなわち、 $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ は間接型強誘電体であることが明らかになった。

SHG 強度の温度依存性から、 $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ のキュリー温度は $T_C \sim 700 \text{ K}$ と評価された。高温 SAXRD 測定から、 T_C 近傍で二相共存と重量分率の温度履歴が見られ、強誘電 - 常誘電相転移が一次相転移であることが明らかになった。SAXRD と ND パターンに基づく構造解析から、常誘電相は空間群 $Pnab$ に帰属された (図 1)。常誘電相 $Pnab$ では、 Sr^{2+} の変位に基づく局所的な電気分極が存在し、巨視的にはそれらが完全に打ち消し合っている (図 1 の緑矢印)。つまり、常誘電相 $Pnab$ は「反極性」構造をもつ。一次相転移の観察と第一原理計算の結

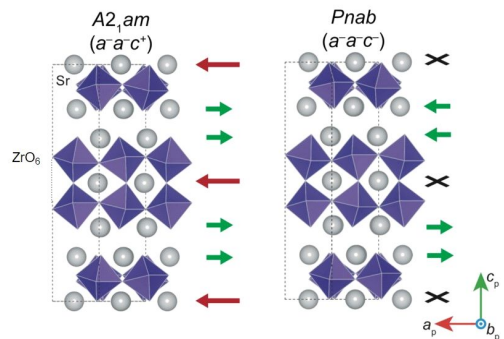


図 1: $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ の強誘電相 ($A2_1am$) と常誘電相 ($Pnab$) の結晶構造。矢印は層分解分極を表す。

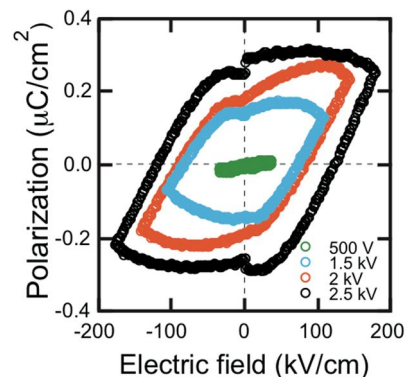


図 2: $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ の電気分極 - 外部電場 ($P-E$) ヒステリシス曲線。

果から、常誘電相 $Pnab$ は強誘電相 $A2_{1am}$ とエネルギー的に競合していることが明らかになった。

(2) $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.1, 0.2$)

ND と SXR D パターンを用いた構造精密化と SHG 測定の結果から、 $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ と同様、 $n = 2$ RP 型 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) は室温で極性構造 (空間群 $A2_{1am}$) をもち、二種類の酸素八面体回転 (Glazer 表記 $a^-a^-c^+$) によって特徴付けられることがわかった。 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ に対する高温での ND、SXR D ならびに SHG 測定より、この化合物の強誘電転移を初めて観測することに成功した (キュリー温度 $T_C \sim 410$ K)。 T_C 近傍で強誘電相 $A2_{1am}$ と常誘電相 $Pnab$ の二相共存と重量分率の温度履歴が見られ (図 3)、 $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ と同様、強誘電 - 常誘電相転移が一次相転移であることがわかった。 Sr^{2+} を Ca^{2+} で部分置換すると T_C は増加し、 $x = 0.1$ と 0.2 のときそれぞれ $T_C = 500$ K と 800 K となった。既報の $n = 2$ の RP 型強誘電体に関する結果も含めると、図 4 のように室温以下から 1100 K までの広い温度範囲でキュリー温度 T_C とペロブスカイト許容因子 t の間に相関があることがわかった。許容因子はイオン半径に基づく単純なパラメータであることから、この関係を利用して新規強誘電体の T_C を定量的に予想できると期待される。

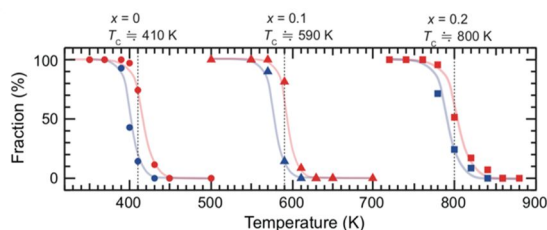


図 3: $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) に対する強誘電相 ($A2_{1am}$) の重量分率の温度変化 (赤: 加熱過程、青: 冷却過程)。

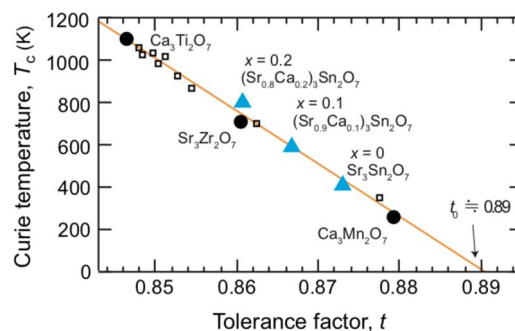


図 4: 種々の $n = 2$ のルドルステン-ポッパー型強誘電体のキュリー温度 T_C とペロブスカイト許容因子 t の関係。

(3) KRTiO_4 (R は希土類)

SXR D および SHG 測定から、 $n = 1$ RP 型 KRTiO_4 は高温相 $P4/nmm$ から中心対称性の破れた低温相 $P\bar{4}_21m$ [図 5 (a)と 5(b)を参照] へ相転移を示すことがわかった。この構造相転移は、Glazer 表記により $ab^0c^0/b^0a^-c^0$ で表される酸素八面体回転モードの凍結に対応する。この結果は第一原理フォノン計算による安定構造探索の結果と一致した。また、 KRTiO_4 において希土類のイオン半径が小さくなるほど、相転移温度が高くなることがわかった。これはトレランスファクターから予想される結果と一致する。一方で、既報の NaRTiO_4 の結果と比較すると[3]、同じ希土類を含む場合、 KRTiO_4 の方が高い相転移温度を示すことがわかった。これは許容因子から予想される結果と矛盾する。

図 5(c)に第一原理計算により得られた $P\bar{4}_21m$ と $P4/nmm$ の全エネルギーの差を示す。 KRTiO_4 は NaRTiO_4 よりも大きな八面体回転不安定性をもつことが示唆される。2つの構造の結合長などを詳細に調べたところ、小さな希土類イオンほど酸化物イオンをより強く静電的に引きつけ、大きなアルカリイオンほど面内格子定数をより大きく引き延ばすため、八面体回転不安定性が大きくなることがわかった。すなわち、A サイトのアルカリと希土類の八面体回転不安定性に対する役割は、その価数の違いにより大きく異なっていることが明らかになった。

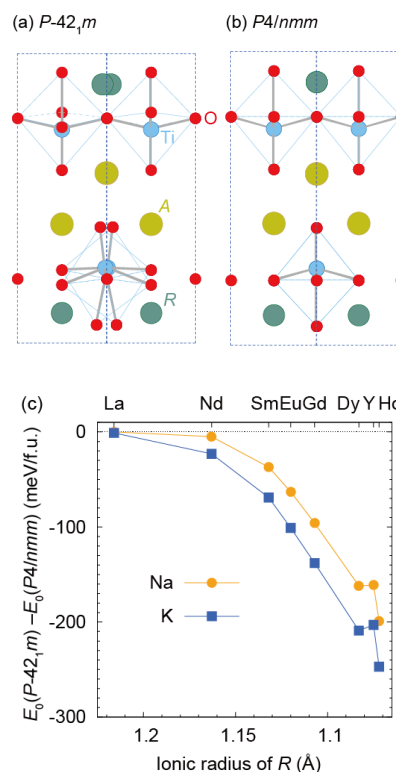


図 5: ARTiO_4 (A : アルカリ金属、 R : 希土類) の(a) $P\bar{4}_21m$ および(b) $P4/nmm$ 構造。 A^+ および R^{3+} イオンが A サイトを隔層で占有している。(c) $P\bar{4}_21m$ および $P4/nmm$ 構造の全エネルギー差の A サイトカチオン依存性。

<引用文献> [1] M. W. Lufaso and P. M. Woodward, *Acta Cryst. B* **57**, 725-738 (2001). [2] N. A. Benedek and C. J. Fennie, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 107204 (2011). [3] H. Akamatsu et al., *Phys. Rev. Lett.* **112**, 187602 (2014). [4] G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, **54**, 11169 (1996); G. Kresse and D. Joubert, *ibid* **59**, 1758 (1999). [5] A. Togo, I. Tanaka, *Scr. Mater.* **108**, 1 (2015).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

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 065001/1~5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/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 Kawachiya Yuki, Murai Shunsuke, Saito Motoharu, Fujita Koji, Tanaka Katsuhisa	4. 巻 36
2. 論文標題 Photoluminescence decay rate of an emitter layer on an Al nanocylinder array: effect of layer thickness	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Optical Society of America B	6. 最初と最後の頁 E1~E1
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1364/JOSAB.36.0000E1	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 Yoshida Suguru, Akamatsu Hirofumi, Tsuji Ryosuke, Hernandez Olivier, Padmanabhan Haricharan, Sen Gupta Arnab, Gibbs S. Alexandra, Mibu Ko, Murai Shunsuke, Rondinelli M. James, Gopalan Venkatraman, Tanaka Katsuhisa, Fujita Koji	4. 巻 140
2. 論文標題 Hybrid Improper Ferroelectricity in (Sr,Ca) ₃ Sn ₂ O ₇ 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 Kamakura Ryosuke, Murai Shunsuke, Yokobayashi Yusuke, Takashima Keiji, Kuramoto Masaru, Fujita Koji, Tanaka Katsuhisa	4. 巻 124
2. 論文標題 Enhanced photoluminescence and directional white-light generation by plasmonic array	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 213105/1~9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5050993	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 Gao Yuan, Murai Shunsuke, Fujita Koji, Tanaka Katsuhisa	4. 巻 86
2. 論文標題 Visible and near-infrared photoluminescence enhanced by Ag nanoparticles in Sm ³⁺ -doped aluminoborate glass	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Optical Materials	6. 最初と最後の頁 611 ~ 616
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.optmat.2018.10.018	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 Ishii Satoshi, Kamakura Ryosuke, Sakamoto Hiroyuki, Dao D. Thang, Shinde L. Satish, Nagao Tadaaki, Fujita Koji, Namura Kyoko, Suzuki Motofumi, Murai Shunsuke, Tanaka Katsuhisa	4. 巻 10
2. 論文標題 Demonstration of temperature-plateau superheated liquid by photothermal conversion of plasmonic titanium nitride nanostructures	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 18451 ~ 18456
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8NR05931D	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 Kamakura Ryosuke, Murai Shunsuke, Fujita Koji, Tanaka Katsuhisa	4. 巻 5
2. 論文標題 Enhanced Photoluminescence from Organic Dyes Coupled to Periodic Array of Zirconium Nitride Nanoparticles	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Photonics	6. 最初と最後の頁 3057 ~ 3063
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsp Photonics.8b00320	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16件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 藤田 晃司
2. 発表標題 実験と計算を組み合わせたアプローチによる層状ペロブスカイト強誘電体・圧電体の設計
3. 学会等名 第36回強誘電体応用会議 (FMA) (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤田 晃司
2. 発表標題 層状ペロブスカイト酸化物における酸素八面体回転エンジニアリング：新規強誘電体・圧電体の開拓
3. 学会等名 第4回固体化学フォーラム研究会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤田 晃司
2. 発表標題 ペロブスカイト関連層状酸化物における酸素八面体回転エンジニアリング - 新規強誘電体・圧電体の開拓 -
3. 学会等名 半導体エレクトロニクス部門委員会およびナノ材料部門委員会合同研究会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤田 晃司
2. 発表標題 層状ペロブスカイト酸化物における酸素八面体回転エンジニアリング：新奇強誘電体・圧電体の開拓
3. 学会等名 強誘電体関連物質の機能発現に関する構造科学の新展開（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masayuki Fukuda, Ikuya Yamada, Hidenobu Murata, Hajime Hojo, Katsuhisa Tanaka, and Koji Fujita
2. 発表標題 Reversible Phase Transition and Irreversible Topochemical Reaction in a Perovskite-Type CuNbO ₃
3. 学会等名 The 11th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-11) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名	Suguru Yoshida, Hirofumi Akamatsu, Ryosuke Tsuji, Olivier Hernandez, Haricharan Padmanabhan, Alexandra S. Gibbs, Ko Mibu, Shunsuke Murai, Venkatraman Gopalan, Katsuhisa Tanaka, and Koji Fujita
2. 発表標題	Development of Hybrid Improper Ferroelectric Layered Perovskites
3. 学会等名	The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (国際学会)
4. 発表年	2019年

1. 発表者名	Shogo Takase, Jinsuke Miyake, Suguru Yoshida, Katsuhisa Tanaka, and Koji Fujita
2. 発表標題	Structural Phase Transitions in A-site Deficient Perovskite Oxides
3. 学会等名	The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (国際学会)
4. 発表年	2019年

1. 発表者名	高瀬 祥吾、三宅 仁介、吉田 傑、田中 勝久、藤田 晃司
2. 発表標題	Aサイト欠陥ペロブスカイト型極性酸化物の構造相転移
3. 学会等名	日本セラミックス協会2020年年会
4. 発表年	2020年

1. 発表者名	大塚 達貴、田中 勝久、藤田 晃司
2. 発表標題	層状ペロブスカイト酸化物Sr ₃ Zr ₂ O ₇ のBカチオン置換による構造相転移
3. 学会等名	日本セラミックス協会2020年年会
4. 発表年	2020年

1. 発表者名 松井 大起、村井 俊介、田中 勝久、藤田 晃司
2. 発表標題 Eu ²⁺ 含有ペロブスカイト型酸化物薄膜の合成
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小林 真己、藤田 晃司
2. 発表標題 酸素欠損ペロブスカイト層状化合物のエピタキシャル成長と強誘電性
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤田晃司
2. 発表標題 新規機能性酸化物の創製と機能発現機構の解明
3. 学会等名 日本セラミックス協会関西支部 平成29年度協会賞受賞記念講演会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤田晃司
2. 発表標題 層状ペロブスカイト酸化物における酸素八面体回転による反転対称性の破れ
3. 学会等名 強制的秩序とその操作に関わる第8回研究会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉田 傑、赤松 寛文、辻 涼 介、Hernandez Olivier、Padmanabhan Haricharan、Sen Gupta Arnab、Gibbs S. Alexandra、壬生 功、村井 俊介、Gopalan Venkatraman、田中 勝久、藤田 晃司
2. 発表標題 層状ペロブスカイト強誘電体におけるキュリー温度と許容因子の関係
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 福田 真幸、山田 幾也、北條 元、田中 勝久、藤田 晃司
2. 発表標題 ペロブスカイト型酸化物CuNbO ₃ の高圧合成とその特異な熱分解挙動
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 三宅 仁介、吉田 傑、村井 俊介、Hernandez Olivier、Ritter Clemens、田中 勝久、藤田 晃司
2. 発表標題 極性構造を持つカチオン欠陥ペロブスカイト型酸化物の構造解析
3. 学会等名 第 57 回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Tanaka Katsuhisa、Fujita Koji	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Springer, Singapore	5. 総ページ数 444 (253-271)
3. 書名 How Can We Control the “Element-Blocks” in Transition Metal Oxide Crystals?. In: Chujo Y. (eds) New Polymeric Materials Based on Element-Blocks (分担執筆)	

〔産業財産権〕

〔その他〕

京都大学大学院工学研究科 材料化学専攻 機能材料設計学講座 藤田研究室
<http://www1.kuic.kyoto-u.ac.jp>

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