

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 9 月 25 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24760543

研究課題名(和文)酸素四面体を基本構造とする環境親和型強誘電体の新規開発

研究課題名(英文)Development of Eco-friendly Ferroelectric Oxides with Oxygen-tetrahedra

研究代表者

谷口 博基 (Taniguchi, Hiroki)

名古屋大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80422525

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、層状シリケート型新強誘電体であるBi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>の強誘電性発現機構の解明を通して、地殻に豊富に存在する酸素四面体型酸化物を用いた環境に優しい強誘電体の設計原理の創出に成功した。また、そこで得られた知見に基づいて充填トリジマイト型酸化物および充填ソーダライト型酸化物における機能性誘電体材料開発に取り組んだ。これらの物質系においては、強誘電性相転移に伴う誘電率の発散的な増大を伴わない外因性強誘電性の制御に成功し、特に充填ソーダライト型酸化物においては、焦電型赤外線センサとして現行のPZTに匹敵する特性の創出に成功した。

研究成果の概要(英文)：The present study has succeeded, through the elucidation of the mechanism of ferroelectricity in the layered-silicate-type new ferroelectric oxide Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, to develop the new materials-designing-principle for eco-friendly ferroelectric oxides with oxygen-tetrahedra, which is the most abundant form of oxides in the earth's crust. Based on fundamental knowledge obtained in the present study, the development of new functional oxides were conducted in stuffed-tridymite-type and stuffed-sodalite-type oxides. In these oxides, the improper-ferroelectricity, which does not show typical steep increase of permittivity around the ferroelectric phase transition temperature, was successfully controlled, to achieve, particularly in the stuffed-sodalite-type oxides, the excellent performance for pyroelectric IR-sensors that come up with that in the current material, PZT.

研究分野：固体物理学、無機材料科学、光散乱分光学

キーワード：誘電体 構造相転移 酸素四面体 セラミックス 強誘電体 焦電体 酸化物

### 1. 研究開始当初の背景

強誘電体は、キャパシタやアクチュエータ、センサとして現代のエレクトロニクスを支える重要な物質系である。従来の酸化物強誘電体の開発は、主に酸素八面体を基本的な構成要素とするペロブスカイト型化合物において進められてきた。しかしながら、現在実用化に至っているペロブスカイト型酸化物強誘電体材料の多くは、鉛等の毒性元素や希少元素を用いており、環境保全の観点より非毒性の軽元素を用いた材料への転換が急務となっている。また、基礎物性科学的な観点においても、新強誘電体の発見は近年飽和傾向にある。その中で、新しい強誘電体設計原理の創出は、固体物性物理学や無機材料科学に課せられた重要な課題である。

近年、環境に優しく且つサステイナブルな材料の開発の道標としてクラーク数が注目されている。クラーク数とは地殻を構成する元素の存在比率を示す指標であり、1位が酸素、2位がケイ素、3位がアルミニウムと続く。この上位3つの元素によって構成される最も環境親和性の高い化合物としては、シリケート、アルミネート、そしてアルミノシリケートがあるが、これらの化合物の大部分は酸素四面体を物質の基本構成要素としている。それに対して、これまでに知られている強誘電体では、水溶性がありエレクトロニクス応用に不向きなリン酸塩化合物を除いて、酸素四面体を基本構成要素とする物質系は殆ど知られていない。このような背景において、酸素四面体を基本構成要素とした新強誘電体材料の創出は、環境に優しいエレクトロニクス技術の開拓を大きく進展させると期待される。

### 2. 研究の目的

本研究では、酸素四面体を基本構造とする環境親和型強誘電体の新規開発を目的として、層状シリケート型酸化物、充填トリジマイト型酸化物、さらに充填ソーダライト型酸化物における系統的なセラミックス試料および単結晶試料の合成を実施し、さらに誘電測定、分極測定、ラマン散乱、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察、第一原理計算、および SPring-8 による放射光粉末 X 線回折を駆使することで、酸素四面体型酸化物における強誘電体の新設計原理の確立に取り組んだ。

### 3. 研究の方法

層状シリケート型化合物である  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  は、形式上  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  と  $\text{SiO}_2$  が 1:1 の割合で化合した酸化物であるが、本組成は平衡状態図には存在しない不安定な相である。しかしながら、非平衡状態図上には準安定相として存在するため、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  と  $\text{SiO}_2$  が化学量論比で混合した熔融塩を適切な速度で冷却することによって  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  単結晶を得ることが出来る。本研究では、1100 で熔融した混合物を毎

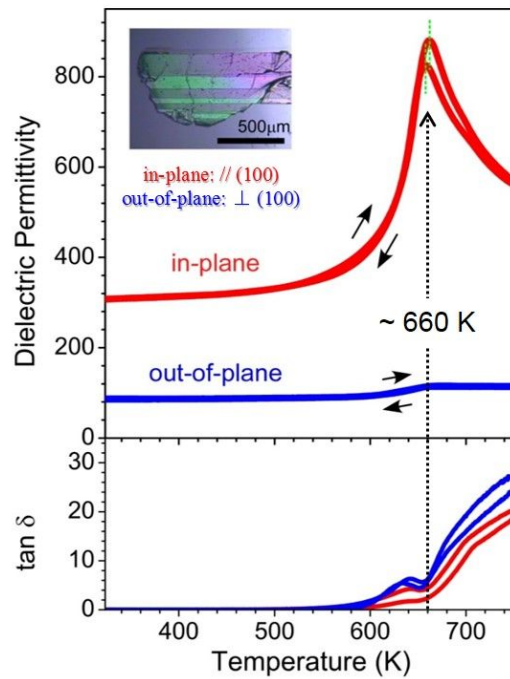


図1:  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  の誘電率と  $\tan\delta$  の温度依存性

時 40 で冷却することによって、最大で約  $1\text{mm} \times 0.5\text{mm} \times 0.05\text{mm}$  程度の  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  単結晶試料を得た。また、育成した  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  単結晶を粉砕してえた粉末を用いてセラミックス試料を作成した。ここで、 $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  は 600 程度で  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  と  $\text{Bi}_{12}\text{Si}_{20}\text{O}_{20}$  に分解するため、通常の焼成過程によって高密度焼結体を得るのが困難である。従って本研究では Spark Plasma Sintering (SPS) 法を用いて 500 で  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  のセラミックス試料を作成した。作成した試料において誘電測定、分極測定、ラマン散乱分光、粉末 X 線構造解析、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を実施し、それと平行して第一原理計算による強誘電性の評価を行った。

充填トリジマイト型酸化物である  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  のセラミックス試料は、化学量論比にて混合した  $\text{BaCO}_3$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を 1400 で焼成することで合成した。合成した試料において誘電測定および TEM 観察を実施した。また、同じく充填トリジマイト型酸化物である  $\text{BaZnGeO}_4$  は、化学量論比にて混合した  $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{GeO}_2$  を 1200 で焼成することで合成し、また、Zn サイトの 2 価遷移金属 (Co, Ni, Mn) 置換を実施した。合成したそれぞれのセラミックス試料において誘電測定を実施した。

充填ソーダライト型酸化物である  $\text{Ca}_8(\text{Al}_{12}\text{O}_{24})(\text{WO}_4)_2\text{-Sr}_8(\text{Al}_{12}\text{O}_{24})(\text{WO}_4)_2$  固溶体は  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3$  を化学量論比にて混合し、1400 で焼成することで合成した。合成した試料において誘電測定、焦電測定、さらに粉末 X 線構造解析を実施した。

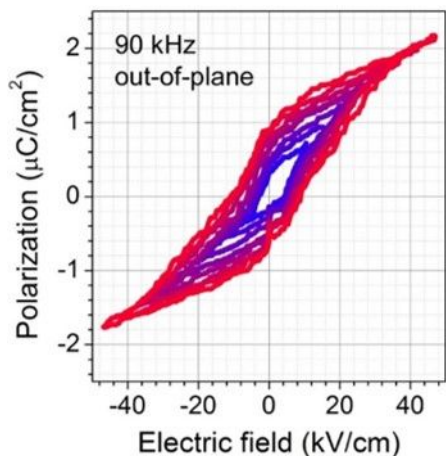


図 2 :  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  の  $P$ - $E$  履歴曲線

本研究では、粉末 X 線構造解析は SPring-8 にて実施し、TEM 観察は大阪府立大学の森茂生教授の研究協力の下で実施した。また、第一原理計算は、ファインセラミックスセンターの森分博紀氏の研究協力の下で実施した。

#### 4. 研究成果

層状シリケート型化合物である  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  単結晶試料における誘電率の温度依存性を計測した結果を図 1 に示す。図 1 に見られるように、強い劈開性を持つ試料の劈開面内において 400 に強誘電性相転移を示す顕著な誘電率ピークが観測された。一方で劈開面直方向では顕著な誘電率異常は観測されず、強く異方的な誘電応答が明らかになった。続いて、面直方向の  $P$ - $E$  ヒステリシス測定を実施した。大きな抗電場のために室温で分極反転の測定が困難であったため、300 まで試料を加熱することで、図 2 に示すように明瞭な分極反転の観測に成功した。これによって、 $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  の強誘電性を初めて実証した。次に  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  の強誘電性発現のメカニズムの解明に向けて実施した、ラマン散乱分光測定の結果を示す。図 3 は液体窒素温度から 400 の温度範囲で観測したラマンスペクトルの温度依存性である。図に見られるように、

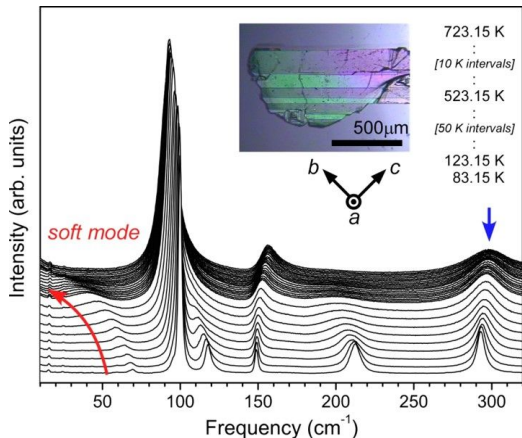


図 3 :  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  のラマン散乱スペクトルの温度依存性

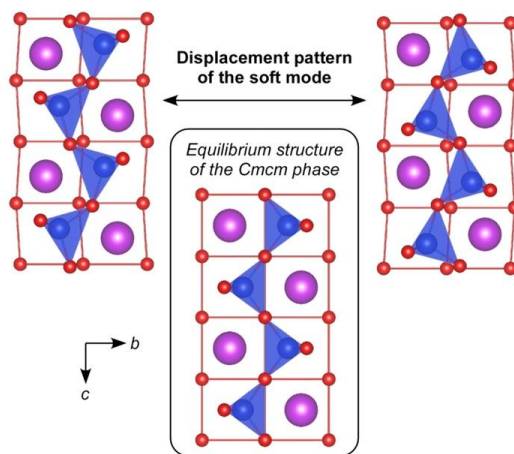


図 4 :  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  における強誘電性ソフトモードの変位パターン

低振動数領域で相転移温度に向かってソフト化する強誘電性ソフトモードの観測に成功した。また第一原理計算によって、この強誘電性ソフトモードの変位パターンを求めた結果を図 4 に示す。図に示すように、本研究によって  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  中の強誘電性ソフトモードが構造中の  $\text{SiO}_4$  四面体一次元鎖の屈曲揺らぎであることが明らかになった。TEM 観察においては、従来報告されていた  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  の室温における斜方晶の結晶構造が誤りであることを発見し、実際には単斜晶の結晶構造を有することを明らかにした。ここで得られた結晶構造を手がかりとして、精密な放射光構造解析を実施した結果を図 5 に示す。上段が常誘電相、下段が強誘電相における結晶構造である。図より明らかのように  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  の

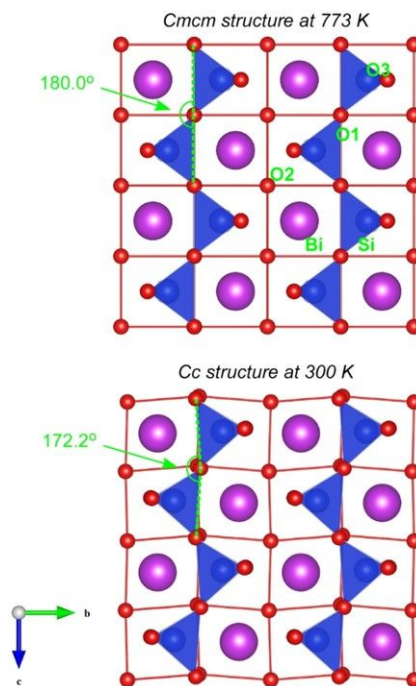


図 5 :  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  における強誘電性相転移前後の構造変化

強誘電性相転移における特徴的な構造変化は、酸素四面体一次元鎖の屈曲変形である。これらの結果より、 $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ の強誘電性相転移は酸素四面体一次元鎖の屈曲によって生じることが、本研究で明らかになった。

充填トリジマイト型酸化物においては、 $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ において外因性強誘電性相転移の制御に成功し、それに伴うナノドメイン構造の変化を透過型電子顕微鏡観察によって捉えた。また、 $\text{BaZnGeO}_4$ においてはZnサイトの遷移金属元素置換に初めて成功し、それによる誘電特性及び相転移挙動の変化を明らかにすることで酸素四面体型強誘電体の物性制御における重要な知見を得た。

充填ソーダライト型酸化物においては、 $\text{Ca}_8(\text{Al}_{12}\text{O}_{24})(\text{WO}_4)_2\text{-Sr}_8(\text{Al}_{12}\text{O}_{24})(\text{WO}_4)_2$  固溶体系を研究対象とし、SPRING-8を用いた粉末X線回折実験によって、X線回折パターンの温度変化を詳細に計測することで、正確な $\text{Ca}_8(\text{Al}_{12}\text{O}_{24})(\text{WO}_4)_2\text{-Sr}_8(\text{Al}_{12}\text{O}_{24})(\text{WO}_4)_2$  固溶体相図を得た。また、焦電測定及び誘電率測定によって得た焦電係数及び誘電率の値より、本系の赤外線センサとしての性能指数を見積もった。その結果、充填アルミネートソーダライト型酸化物が現行のPZTに匹敵する性能を有することが明らかになった。

#### 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5件)

1. Structural Phase transition and microstructures in stuffed tridymite-type compounds,  $\text{Ba}(\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_4$   
S. Mori, T. Ozaki, E. Tanaka, Y. Ishii, K. Kurushima, Y. Kubota, and H. Taniguchi  
*Ferroelectrics* **464** (2014) 116-121.
2. Structural changes and microstructures in stuffed tridymite-type compounds  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_2\text{O}_4$   
E. Tanaka, Y. Ishii, H. Tsukasaki, H. Taniguchi, and S. Mori  
*Jpn. J. Appl. Phys.* **53** (2014) 09PB01.
3. Hierarchical dielectric orders in layered ferroelectrics  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$   
Y. Kim, J. Kim, A. Fujiwara, H. Taniguchi, S. Kim, H. Tanaka, K. Sugimoto, K. Kato, M. Itoh, H. Hosono, and M. Takata  
*IUCrJ* **1** (2014) 160.
4. Photo-Induced Change of Dielectric Response in  $\text{BaCoSiO}_4$  Stuffed Tridymite  
H. Taniguchi, H. Moriwake, A. Kuwabara, T. Okamura, T. Yamamoto, R. Okazaki, M. Itoh, and I. Terasaki  
*J. Appl. Phys.* **115** (2014) 164103.
5. Ferroelectricity Driven by Twisting of Silicate Tetrahedral Chains  
H. Taniguchi, A. Kuwabara, J. Kim, Y. Kim, H. Moriwake, S. Kim, T. Hoshiyama, T. Koyama,

S. Mori, M. Takata, H. Hosono, Y. Inaguma, and M. Itoh

*Angewandte Chemie International Edition* **52** (2013) 1-6.

[学会発表](計22件)

#### 国際会議招待講演

1. Ferroelectricity Driven by Twisting of Silicate Tetrahedral Chains  
H. Taniguchi  
The 15th IUMRS-ICA, Fukuoka, August 24-30, 2014
2. Ferroelectricity Driven by Twisting of Silicate Tetrahedral Chains  
H. Taniguchi  
RCBJSF-2014-FM&NT, Riga, September 29 - October 2, 2014  
Ferroelectricity in Bismuth Silicate  
H. Taniguchi  
EMN Ceramics Meeting 2015, Orlando, January 26-29, 2015
3. Lattice Dynamics and Ferroelectric Phase transition in Ferroelectric Oxides  
H. Taniguchi  
2014 国際電子材料科学者講座, 中国科学院上海硅酸盐研究所, 22-25 March 2014

#### 国際会議一般講演

1. Ferroelectric phase transition Driven by Twisting of Silicate Tetrahedral Chains  
H. Taniguchi, A. Kuwabara, J. Kim, Y. Kim, H. Moriwake, S. Kim, T. Hoshiyama, T. Koyama, S. Mori, M. Takata, H. Hosono, Y. Inaguma, and M. Itoh  
The Fifth International Symposium on the New Frontiers of Thermal Studies of Materials, Yokohama, 27-29 October 2013
2. Ferroelectric phase transition driven by twisting of silicate tetrahedral chains  
H. Taniguchi  
2014 Workshop on the Fundamental Physics of Ferroelectrics and Related Materials, Washington, 26-29 January 2014

#### 国内会議招待講演

1. 酸素四面体を基本構造とする新規酸化物強誘電体の開発  
谷口博基  
公益社団法人日本セラミックス協会 第27回秋季シンポジウム, 鹿児島大学, 2014年9月9-11日
2. ペロブスカイト型酸化物における強誘電性発現機構と新規強誘電体設計  
谷口博基  
日本物理学会 第70回年次大会, 早稲田大学, 2015年3月21-24日
3. 誘電体物理学の現状と今後の展望  
谷口博基  
第6回ワークショップ「固体材料合成および評価技術の新展開」, 福島, 2013年9月1-3日
4. 酸素四面体系新規酸化物強誘電体の展望  
谷口博基

岡山大学理学部講演会、岡山大学、2014年  
1月10日

国内会議一般講演

1. 充填トリジマイト型強誘電体  $BaZnGeO_4$  の  
元素置換効果  
永井隆之、浅井晋一郎、岡崎竜二、寺崎一  
郎、谷口博基  
日本物理学会 2014 年秋季大会、中部大学、  
2014 年 9 月 7-10 日
2. 充填トリジマイト型酸化物  $Ba_{1-x}Sr_xAl_2O_4$   
での構造相転移  
塚崎裕文、田中慧里、石井悠衣、長田実、  
谷口博基、森茂生  
日本物理学会 2014 年秋季大会、中部大学、  
2014 年 9 月 7-10 日
3. 充填ソーダライト型酸化物における強誘  
電性相転移の元素置換効果  
前田悠作、岡崎竜二、寺崎一郎、谷口博基  
公益社団法人日本セラミックス協会 第 27  
回秋季シンポジウム、鹿児島大学、2014 年  
9 月 9-11 日
4. 透過型電子顕微鏡による充填トリジマイ  
ト型酸化物  $Ba_{1-x}Sr_xAl_2O_4(x>0.7)$ における微  
細構造観察  
塚崎裕文、田中慧里、石井悠衣、長田実、  
谷口博基、森茂生  
日本物理学会 第 70 回年次大会、早稲田大  
学、2015 年 3 月 21-24 日
5. 充填トリジマイト型酸化物( $Ba,Sr$ ) $Al_2O_4$  の  
熱膨張特性  
田中慧里、石井悠衣、塚崎裕文、北橋史成、  
井山彩人、久保田佳基、谷口博基、森吉千  
佳子、黒岩芳弘、森茂生  
日本物理学会 第 70 回年次大会、早稲田大  
学、2015 年 3 月 21-24 日
6. アルミネートゼオライト  
 $Ca_8[Al_{12}O_{24}](WO_4)_2[CAW]$  における強誘電  
性  
前田悠作、森吉千佳子、黒岩芳弘、廣瀬左  
京、岡崎竜二、寺崎一郎、谷口博基  
日本物理学会 第 70 回年次大会、早稲田大  
学、2015 年 3 月 21-24 日
7. 充填トリジマイト型強誘電体  $BaZnGeO_4$  の  
元素置換効果  
永井隆之、岡崎竜二、寺崎一郎、谷口博基  
第 48 回東海若手セラミスト懇話会 2014 年  
夏期セミナー、三重、2014 年 6 月 26-27 日
8. トリジマイト型強誘電体  $Ba(Al_{1-x}Fe_x)_2O_4$   
の微細構造解析  
森茂生、尾崎友厚、田中慧里、石井悠衣、  
久保田佳基、谷口博基、伊藤満  
日本物理学会 2013 年秋季大会、徳島大学、  
2013 年 9 月 25 日-28 日
9. 単鎖イノ珪酸塩  $Bi_2SiO_5$  における強誘性電  
相転移と格子振動の第一原理計算  
桑原彰秀、谷口博基、金榮勲、金廷恩、森  
分博紀、小山司、森茂生、高田昌樹、伊藤  
満  
日本物理学会 2013 年秋季大会、徳島大学、  
2013 年 9 月 25 日-28 日

10. 充填トリジマイト型強誘電体  $BaZnGeO_4$   
の元素置換効果  
永井隆之、岡崎竜二、寺崎一郎、谷口博基  
公益社団法人日本セラミックス協会 2014  
年 年会、慶應義塾大学、2014 年 3 月 17 日  
-19 日
11. 低次元酸素八面体構造を有するシリケ  
ート誘電体における誘電特性の高温安定性  
木村純一、谷口博基、飯島高志、清水荘雄、  
安井伸太郎、伊藤満、舟窪浩  
公益社団法人日本セラミックス協会 2014  
年 年会、慶應義塾大学、2014 年 3 月 17 日  
-19 日
12. 充填トリジマイト型  $BaCoSiO_4$  における  
光誘電効果  
谷口博基、岡村卓真、山本貴史、岡崎竜二、  
寺崎一郎、森分博紀、桑原彰秀、伊藤満  
公益社団法人日本セラミックス協会 2014  
年 年会、慶應義塾大学、2014 年 3 月 17 日  
-19 日
13. 元素置換した充填トリジマイト型強誘電  
体  $BaAl_2O_4$  における構造揺らぎと誘電特性  
田中慧里、尾崎友厚、石井悠衣、久保田佳  
基、谷口博基、森茂生  
日本物理学会第 69 回年次大会、東海大学、  
2014 年 3 月 27 日-30 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

谷口 博基 (TANIGUCHI, Hiroki)  
名古屋大学・大学院理学研究科・准教授  
研究者番号：80422525