

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630315

研究課題名(和文)電子誘電体を用いた巨大圧電効果と低電場・高速誘電応答の実現

研究課題名(英文) Large piezoelectric effect and low-field and high-speed response in electronic dielectrics

研究代表者

田中 勝久 (Tanaka, Katsuhisa)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80188292

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：電子誘電体の一種である $R\text{Fe}2\text{O}_4$ (R は希土類、 In)は圧電性や強誘電性を示すことが示唆されているが、機構の詳細は不明な点が多い。本研究では、単結晶 $\text{YFe}2\text{O}_4$ および $\text{TmFe}2\text{O}_4$ を対象に、圧電応答顕微鏡を用いて相転移挙動を解明することを目的とした。誘電分極と電圧の関係において室温から 80°C までは強誘電体に特徴的なヒステリシスカーブが観察され、電圧と歪みの関係では圧電体に特有のバタフライカーブが見られたが、 90°C ではこれらは消失して常誘電体的な挙動が観察されたことから、相転移温度はいずれの化合物においても $80\sim 90^\circ\text{C}$ 付近にあることが示された。

研究成果の概要(英文)：It has been suggested that ferroelectricity and/or piezoelectricity presumably occurs in $R\text{Fe}2\text{O}_4$, where R is the rare-earth or In , one kind of the electronic dielectrics. Nonetheless, the mechanism to lead to the ferroelectricity is unclear. The present study is aimed at clarifying the phase transition of single-crystalline $\text{YFe}2\text{O}_4$ and $\text{TmFe}2\text{O}_4$ by examining the temperature dependence of polarization and piezoelectric strain with piezoelectric force microscopy. A hysteresis loop is clearly observed in the relation between polarization and voltage at room temperature to 80°C . In the voltage dependence of strain, a so-called butterfly curve is found in the same temperature region. On the other hand, both the hysteresis loop and the butterfly curve disappear when the measurement temperature is above 90°C . The experimental fact unambiguously indicates that the two compounds undergo the phase transition between ferroelectric and paraelectric states at around 80 to 90°C .

研究分野：無機固体化学

キーワード：電子誘電体 圧電性 強誘電性 圧電応答顕微鏡 単結晶 多結晶 相転移

1. 研究開始当初の背景

電子誘電体は 2005 年に登場した新しい物質であり [Ikeda ら, *Nature* **436** (2005) 1136]、 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ (R は希土類, In) 組成の酸化物が知られている。この化合物の結晶構造において、Fe/O bilayer は Fe^{2+} が過剰に存在する層 (相対的に負に帯電) と Fe^{3+} が過剰に存在する層 (相対的に正に帯電) から成るとされており、このような電荷分布が存在するとすれば c 軸に沿った成分を持つ電気双極子が生じるため誘電性が現れる。最近、この酸化物が圧電性、強誘電性、さらにマルチフェロイック特性を示すことが示唆されているが、機構の詳細は不明な点が多い。この酸化物は合成に際して還元雰囲気が必要となるため必然的に酸素空孔が生成し、電圧の印加下で漏れ電流が発生するため、巨視的な誘電的性質の測定が難しい。これに対して、研究代表者らは、電子誘電体の一つである TmFe_2O_4 単結晶を対象に、走査型プローブ顕微鏡の探針に電場を印加する手法 (圧電応答顕微鏡) を用いて、微視的領域の圧電歪みと誘電分極の検出に成功し、この物質がまぎれもなく室温で圧電体かつ強誘電体であることを明らかにした。図 1 に印加電場と誘電分極ならびに圧電歪みとの関係を示す。このような成果を踏まえ、本研究では、電子誘電体を利用して、圧電デバイス、強誘電体デバイスへの展開を念頭に置いて、電子誘電性と結晶構造の特徴を活かした巨大圧電効果ならびに低電場での強誘電分極の高速反転を実現することを着想するに至った。

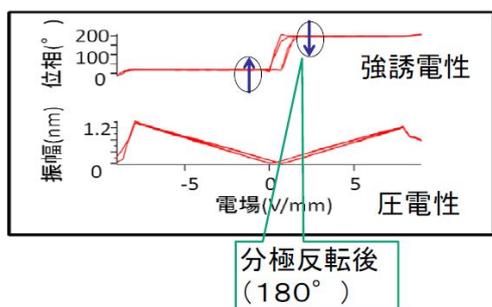


図 1. TmFe_2O_4 単結晶に見られる圧電性と強誘電性

2. 研究の目的

本研究では、 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ の鉄イオンの電荷分布に基づいて生じると考えられている圧電性と強誘電性の存在を実証し、さらに元素置換による結晶構造の対称性の制御に基づく圧電性を実現して、両者の相乗効果による巨大圧電効果を導くことを試みた。また、電子誘電体に特徴的な誘電分極の起源である電子の短距離の移動から予想される低電場での高速の誘電分極反転を実現するとともに、これらの現象の微視的機構を詳細に解明することを目的とした。元素置換については、結晶構造の反転対称性を崩す目的で R サイトを

Sb^{3+} で置換した新しい化合物を合成することを試みた。また、機構の解明にあたって、圧電応答の温度依存性を測定し、相転移の挙動を明らかにすることを目指した。特に TmFe_2O_4 と YFe_2O_4 を対象として、希土類イオンの種類による相転移挙動の違いを明らかにすることも目的の一つとした。

3. 研究の方法

結晶の対称性の制御のために R^{3+} のサイトを Sb^{3+} で置換した多結晶体の合成を試みた。ここでは Sb^{3+} の不活性電子対効果によってこのカチオンがつくる配位多面体が歪み、結晶の反転対称性が破れることを期待した。多結晶体の合成には通常の固相反応法を利用した。まず、原料となる酸化物粉末を混合し、圧力印加によりペレット状としたあと、還元雰囲気下 (CO_2 と CO の混合ガスを管状炉に流した) で焼成反応を行った。焼成の温度は 1200、焼成時間は 24 時間とした。得られた試料について、X 線回折装置を用い、単相であるか否かの確認と結晶相の同定を行った。また、蛍光 X 線分光により、元素の定量分析を試みた。

一方、これまでの研究で合成済みである TmFe_2O_4 と YFe_2O_4 の単結晶 (フローティングゾーンメルティング法で育成) を対象に、走査型プローブ顕微鏡の探針を利用して微視的領域の圧電性と強誘電性を測定・解析した。探針と単結晶試料の配置の模式図と実際に試料ホルダーに単結晶試料をセッティングした写真を図 2 に示す。単結晶試料は c 軸が試料ホルダーに垂直になるように設置し、結晶構造において電気双極子の主な成分が並ぶと考えられる c 軸方向に平行に電場を印加して、 c 軸方向の変位を測定した。また、直流電場と同時に交流電場を印加することにより、直流電場による誘電分極の大きさと向きを測定し、自発分極、残留分極、抗電場を見積もった。測定は室温から高温までの種々の温度で行い、誘電性に関わる物理量の温度依存性から、強誘電体への相転移の機構や圧電歪みの発生機構を考察した。

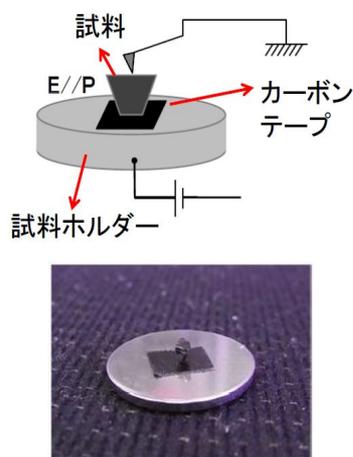


図 2. 単結晶試料の微視的領域の圧電性と強誘電性の測定手法

4. 研究成果

Sb^{3+} を添加した RFe_2O_4 の合成に関しては、 Sb^{3+} が R^{3+} サイトを置換した新規化合物の合成の確認には至らなかった。固相反応において Sb^{3+} の原料として Sb_2O_3 を用いて試料の合成を試み、得られた試料について X 線回折測定を行ったところ、図 3 に示すように RFe_2O_4 相の存在は確認できたものの、同時に FeO が析出し、さらに RFe_2O_4 相の回折線の位置が Sb_2O_3 の量にかかわらず同じであり、 RFe_2O_4 相の本質的な回折線の位置と一致したことから、 Sb^{3+} は RFe_2O_4 に固溶していないと判断した。焼結反応は還元雰囲気下で行ったものの、おそらく蒸気圧の高い Sb_2O_3 が揮発して目的の化合物中に残らなかったものと思われる。実際に蛍光 X 線分光によって Sb の定量分析を行ったが、いずれの試料においても Sb は検出されなかった。今後は反応容器を密閉するなどの工夫を行って合成を試みる予定である。

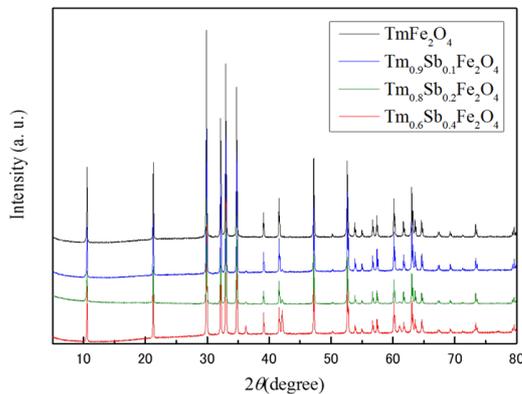


図 3. さまざまな量の Sb_2O_3 を添加した $TmFe_2O_4$ 焼結体の粉末 X 線回折パターン

一方、単結晶 RFe_2O_4 ($R = Y, Tm$) の誘電特性と相転移挙動については、以下に示すように圧電応答顕微鏡を用いた測定により一定の成果を得た。最初に、これらの化合物の室温における測定を行ったところ、誘電分極の向き（実際には誘起される分極の位相）と直流電場（電圧）との関係において図 1 と同様の明確なヒステリシスループが見られた。これは、 $TmFe_2O_4$ については再現実験を行ったことになる。図 4 に YFe_2O_4 についての結果を示す。図 4 の上の図は電圧に対する誘電分極の位相であり、ここで位相は誘電分極の向きを表す。電圧が高いと位相は飽和し、二つの飽和状態の差はちょうど 180° となる。すなわち、誘電分極が電場の向きに依存して反転していることを示す。さらに電圧が $0V$ においても誘電分極は有限の値をとる。すなわち、残留分極が生じている。これらの実験結果は、二つの化合物が室温において強誘電体であることを実証するものである。また、図 4 の下の図は YFe_2O_4 の c 軸方向の歪みと電圧と

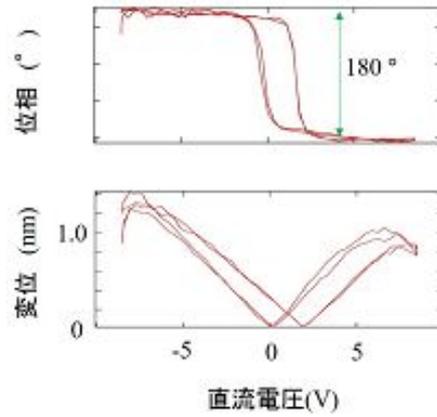


図 4. 単結晶 YFe_2O_4 の室温における誘電分極（上図）および歪み（下図）の電圧依存性

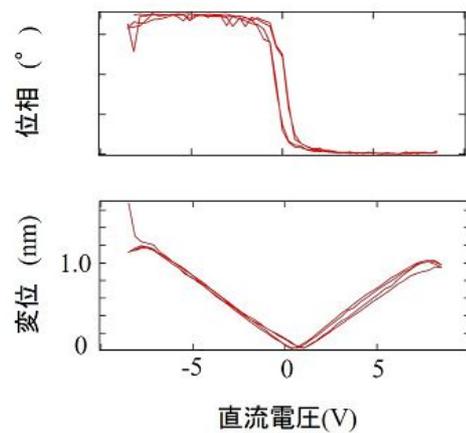


図 5. 単結晶 YFe_2O_4 の 80° における誘電分極（上図）と歪み（下図）の電圧依存性

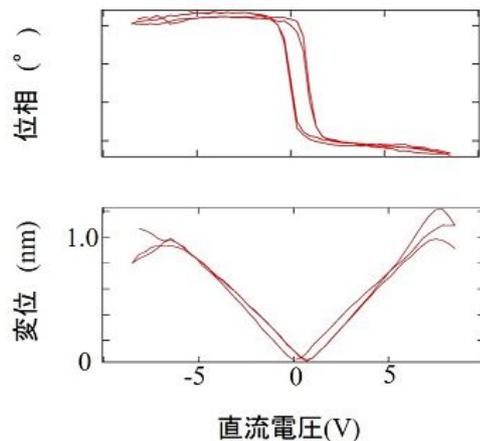


図 6. 単結晶 $TmFe_2O_4$ の 80° における誘電分極（上図）と歪み（下図）の電圧依存性

の関係であり、いわゆるバタフライカーブが見られる。同様の結果が $TmFe_2O_4$ についても得られた。当然ではあるが、 RFe_2O_4 ($R = Y, Tm$) が室温において圧電体であることの証拠である。

次に、室温以上の温度において測定を行っ

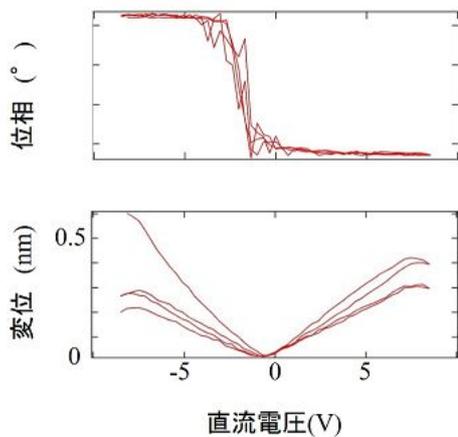


図7. 単結晶 YFe_2O_4 の 90 における誘電分極（上図）と歪み（下図）の電圧依存性

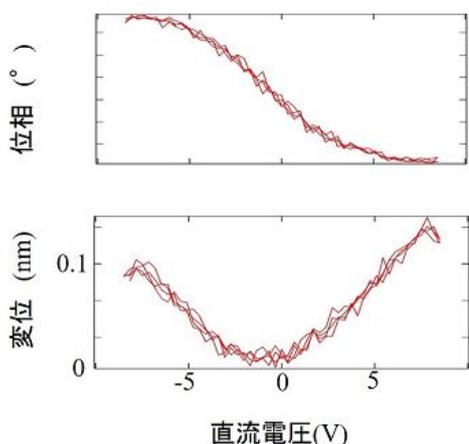


図8. 単結晶 TmFe_2O_4 の 90 における誘電分極（上図）と歪み（下図）の電圧依存性

た結果について述べる。図5ならびに図6は80における YFe_2O_4 および TmFe_2O_4 の誘電分極と歪みの電圧依存性である（図5が YFe_2O_4 、図6が TmFe_2O_4 ）。80では、いずれの化合物においても強誘電的性質と圧電的性質が観察される。一方、90における誘電分極と歪みの電圧依存性を図7（ YFe_2O_4 ）ならびに図8（ TmFe_2O_4 ）に示す。90になるといずれの化合物においてもヒステリシスループやバタフライカーブはかなり不明瞭になっている。すなわち、二つの化合物は90では常誘電体の状態となっていることが示唆される。

同様の誘電分極と歪みの温度依存性を室温以上の種々の温度で測定し、歪みの温度依存性を得た。結果を図9（ YFe_2O_4 ）および図10（ TmFe_2O_4 ）に示す。いずれの図においても縦軸は室温での値で規格化した相対的な値を表している。 YFe_2O_4 では、歪みの大きさは室温から温度が上昇するにつれてゆるやかに増加したあと、80から90のあたりで急激に減少している。一方、 TmFe_2O_4 では、室温から温度が増加してもしばらく一定の値をとったあと、60付近から減少し始め、

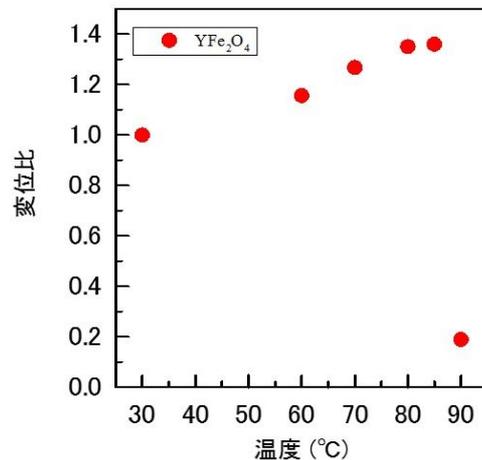


図9. 単結晶 YFe_2O_4 において、電圧によって生じる歪みの温度依存性

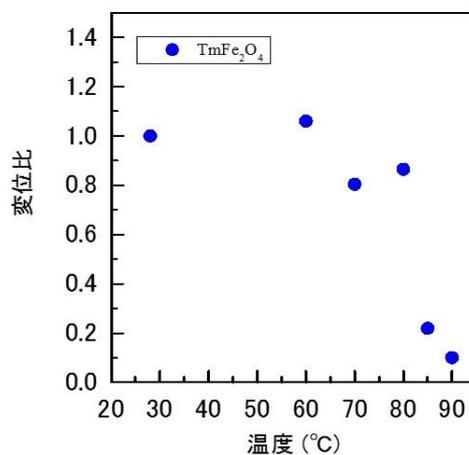


図10. 単結晶 TmFe_2O_4 において、電圧によって生じる歪みの温度依存性

90 付近でほぼゼロとなる。誘電分極の電圧依存性に見られるヒステリシスループの温度依存性も歪みの温度依存性に対応しており、いずれの化合物においても80~90において強誘電性が失われて常誘電体に相転移するとともに圧電性も消失している。この相転移は以下のように解釈される。室温付近では上で述べた Fe^{3+} と Fe^{2+} の規則的な配列と電荷分布ならびにそれによる電気双極子の生成と配列のために化合物は強誘電性となるが、温度が上昇すると鉄イオン間での電子の移動が活性化され、電子は非局在化し（鉄イオンの平均価数が+2.5となる）、電荷分布の秩序が壊れて局所的な電気双極子が失われる。この結果、化合物は常誘電体に変化するとと思われる。

図9と図10をよく見ると、 YFe_2O_4 では温度上昇に対して80~90の狭い温度範囲で歪みが急激に減少しているが、 TmFe_2O_4 では歪みは温度に対して比較的ゆっくりと減少したあと、90付近でゼロに至る。このような違いが現れる理由は現時点では明確ではないが、希土類イオンが異なると相転移の種類が異なる（1次相転移か2次相転移かなど）可能性がある。この点については結晶構

造の温度依存性を調べて、低温相と高温相の空間群と構造相転移の挙動を明らかにする必要がある。現在、そのような研究を進めている。

図1や図4からわかるように、 YFe_2O_4 および TmFe_2O_4 のいずれにおいても室温での抗電場は非常に小さい。前者は1V程度、後者は数百mVのオーダーである。試料のサイズを考慮すると、これらの値は実用化されている強誘電体材料と比べると桁違いに小さい。このことから、本研究で対象とした化合物は低電場での強誘電分極の反転が可能であり、省電力の強誘電体メモリーへの応用が可能かもしれない。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計2件)

1) 小西伸弥、有馬孝尚、田中勝久、 $\text{RFe}_2\text{O}_{4-\delta}$ (Rは希土類)の室温における自発磁化の検証、第75回応用物理学会秋季学術講演会(2014年9月19日、北海道大学)

2) 直田哲明、小西伸弥、藤田晃司、鈴木元也、北條元、東正樹、有馬孝尚、田中勝久、圧電応答顕微鏡による RFe_2O_4 (R=Y, Tm)の相転移挙動の観察、第36回応用物理学会春季学術講演会(2016年3月20日、東京工業大学)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

田中 勝久 (TANAKA, Katsuhisa)
京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号： 80188292

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者

該当なし