

令和元年6月22日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04496

研究課題名(和文) 層状ペロブスカイトエンジニアリング：酸素八面体回転制御による強誘電体の設計

研究課題名(英文) Layered perovskite engineering: design of ferroelectrics through control of oxygen octahedral rotations

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) 13,400,000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、間接型強誘電体の開拓を目指した。Sr₃Zr₂O₇と(Sr,Ca)₃Sn₂O₇において、二種類の非極性の構造歪み(酸素八面体回転)の組み合わせが結晶構造の反転対称性を破り、ハイブリッド間接型強誘電性の発現をもたらすことを明らかにした。また、これらの系では酸素八面体回転により多くの準安定相が存在し、強誘電相と競合していることがわかった。さらに、既知のn = 2/ルドルスデン・ポッパー型強誘電体に関する結果も含めると、室温以下から1100 Kまでの広い温度範囲で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は5%に満たず、応用分野も限定的であった。ハイブリッド間接型強誘電体の物質設計では、元素選択の自由度が直接型の場合と比べて遥かに大きいため、物質探索により高機能な新規強誘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強誘電体Pb(Zr,Ti)O₃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。ハイブリッド間接型強誘電体の開発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)：Hybrid improper ferroelectricity in layered perovskites, which utilizes nonpolar but ubiquitous rotational/tilting distortions to create polarization, offers an attractive route to the discovery of new ferroelectric and multiferroic materials because its activity derives from geometric rather than electronic origins. In this study, we discover new hybrid improper ferroelectric, Sr₃Zr₂O₇ and (Sr,Ca)₃Sn₂O₇. We also find that the Curie temperature increases linearly up to 800 K with increasing the Ca²⁺ content in (Sr,Ca)₃Sn₂O₇, i.e., with decreasing the value of tolerance factor. Remarkably, this linear relationship is applicable to the suite of all known A₃B₂O₇ ferroelectrics, indicating that the Curie temperature correlates with the simple crystal-chemistry descriptor based on the ionic-size mismatch.

研究分野：工学

キーワード：強誘電体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

BaTiO₃ や Pb(Zr,Ti)O₃ などのペロブスカイト型強誘電体はメモリやセンサ、非線形光学素子などに応用されており、強誘電体研究の主流を占めている。これらの強誘電体は直接型強誘電体に分類され、金属元素 - 酸素間の共有結合の形成に基づく 2 次ヤーン - テラー効果により、結晶構造の反転対称性が破れる。しかしながら、特定の元素に特有の性質 (Ti⁴⁺ の d⁰ 電子配置や Pb²⁺ の 6s² 孤立電子対) が必要であるため、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。

一方で近年、層状ペロブスカイト酸化物において、2 種類の酸素八面体回転によって結晶構造の反転対称性を破り、副次的なカチオン変位により自発分極を生み出す機構が提案されている。このタイプの強誘電体はハイブリッド間接型強誘電体と呼ばれている。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ため、ハイブリッド間接型の機構を活用すれば、新規強誘電体の開拓が期待される。しかしながら、層状ペロブスカイト間接型強誘電体は種類が非常に少なく、強誘電相転移の観察例は皆無であった。また、強誘電特性 (自発分極値、抗電場、キュリー温度等) の制御因子に関する実験報告もなかった。

2. 研究の目的

本研究では、ルドルスデン-ポッパー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て、(1) ハイブリッド間接型強誘電体の物質探索、(2) 強誘電相転移の観察、(3) 構造と強誘電特性の相関の調査を行った。

3. 研究の方法

Sr₃Zr₂O₇ と (Sr_{1-x}Ca_x)₃Sn₂O₇ (x = 0, 0.1, 0.2) 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 (SXRD) 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 (λ = 800 nm) を用いて、光第二高調波発生 (SHG) を測定した。加えて、外部電場 (E) に対する室温での分極 (P) の応答を観察した。さらに、第一原理計算により動力学的安定性の評価と安定構造探索を行った。

4. 研究成果

(1) Sr₃Zr₂O₇

Sr₃Zr₂O₇ は室温で中心対称性の結晶構造 (空間群 Pm3m) をもつ報告されていたが、SXRD 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 A2₁am) 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、Sr₃Zr₂O₇ 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 A2₁am の結晶構造の温度変化を比較することにより、図 3 に示す強誘電相の分極 (Sr²⁺ の極性変位) は二種類の酸素八面体回転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、Sr₃Zr₂O₇ はハイブリッド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、Sr₃Zr₂O₇ のキュリー温度は T_C ~ 700 K と評価された。高温 SXRD 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

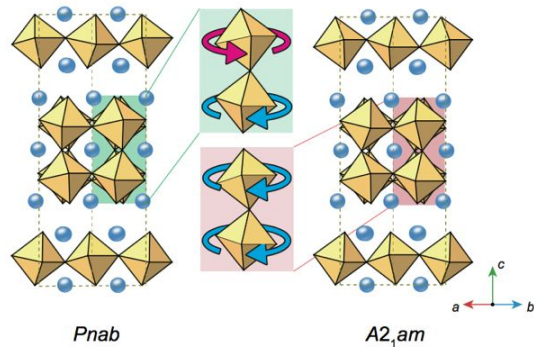


図 1: Sr₃Zr₂O₇ の強誘電相 (空間群 A2₁am) と常誘電相 (空間群 Pnab) の結晶構造。

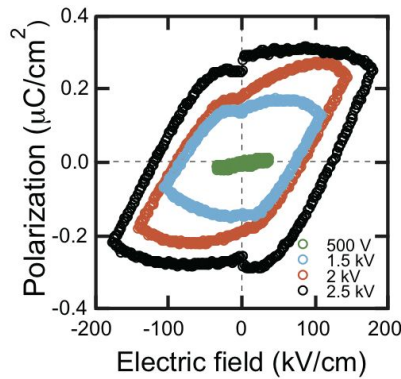


図 2: Sr₃Zr₂O₇ の電気分極 - 外部電場 (P-E) ヒステリシス曲線。

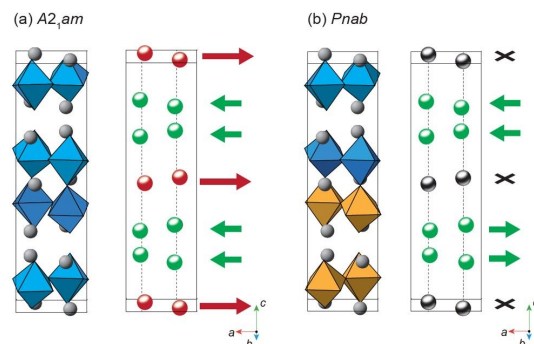


図 3: 強誘電相 (A2₁am) と常誘電相 (Pnab) の層分解分極。

誘電相転移が一次相転移であることが明らかになった。SXRD 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 3)。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) $(Sr_{1-x}Ca_x)_3Sn_2O_7$ ($x = 0, 0.1, 0.2$)

300 K の ND と SXRD パターンを用いた構造精密化と SHG 測定の結果から、 $(Sr_{1-x}Ca_x)_3Sn_2O_7$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) は室温で極性構造 (空間群 $A2_1am$) をもつことがわかった。 $Sr_3Sn_2O_7$ に対する高温での ND、SXRD および 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。SHG の温度依存性から、キュリー温度は $T_C \sim 410$ K であり (図 4)、温度可変 ND と SXRD 測定から、 T_C 近傍では強誘電相 $A2_1am$ 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 のときのキュリー温度はそれぞれ $T_C = 500$ K と 800 K となった (図 5)。既報の $n = 2$ ルドルスデン-ポッパー型強誘電体に関する結果も含めると、図 6 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ようになると考えられる。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件)

S. Yoshida, H. Akamatsu, R. Tsuji, O. Hernandez, H. Padmanabhan, A. Sen Gupta, A.S. Gibbs, K. Mibu, S. Murai, J. M. Rondinelli, V. Gopalan, K. Tanaka, and K. Fujita, “Hybrid Improper Ferroelectricity in $(Sr,Ca)_3Sn_2O_7$ and Beyond: Universal Relationship between Ferroelectric Transition Temperature and Tolerance Factor in $n = 2$ Ruddlesden - Popper Phases”, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 15690–15700 (2018). [査読有].

DOI: 10.1021/jacs.8b07998

藤田晃司, 「層状ペロブスカイト圧電体 $NaRTiO_4$ (R は希土類) - 酸素配位八面体回転による結晶構造の反転対称性の破れ - 」, 固体物理, Vol.53, No.3, pp.41-48 (2018). [査読有].

S. Yoshida, K. Fujita, H. Akamatsu, O. Hernandez, A. Sen Gupta, F. Brown, H. Padmanabhan, A.S. Gibbs, T. Kuge, R. Tsuji, S. Murai, J. M. Rondinelli, V. Gopalan, and K. Tanaka, “Ferroelectric $Sr_3Zr_2O_7$: Competition between Hybrid Improper Ferroelectric and Antiferroelectric Mechanisms”, *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1801856/1–12 (2018). [査読有].

DOI: 10.1002/adfm.201801856

K. Fujita, T. Kawamoto, I. Yamada, O. Hernandez, H. Akamatsu, Y. Kumagai, F. Oba, P. Manuel, R. Fujikawa, S. Yoshida, M. Fukuda, and K. Tanaka, “Perovskite-Type $InCoO_3$ with Low-Spin Co^{3+} : Effect of In-O Covalency on Structural Stabilization in Comparison with Rare-Earth Series”, *Inorg. Chem.* **56**, 11113–11122 (2017). [査読有].

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b01426

A. Sen Gupta, H. Akamatsu, F. G. Brown, M. A. T. Nguyen, M. E. Strayer, S. Lapidus, S. Yoshida, K. Fujita, K. Tanaka, I. Tanaka, T. E. Mallouk, and V. Gopalan, “Competing Structural Instabilities in the Ruddlesden–Popper Derivatives $HRTiO_4$ ($R =$ Rare Earths): Oxygen Octahedral Rotations Inducing Noncentro- symmetricity and Layer Sliding Retaining Centrosymmetry”, *Chem. Mater.*

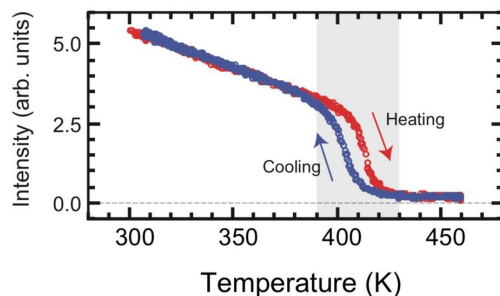


図 4: $Sr_3Sn_2O_7$ の SHG 強度の温度依存性 (赤: 加熱過程、青: 冷却過程) .

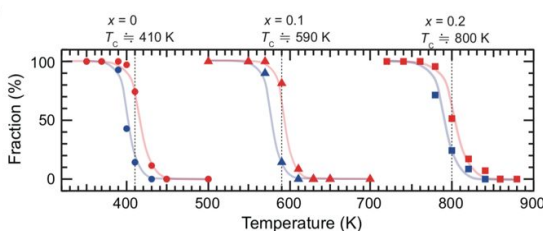


図 5: $(Sr_{1-x}Ca_x)_3Sn_2O_7$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) に対する強誘電相 ($A2_1am$) の重量分率の温度変化 (赤: 加熱過程、青: 冷却過程) .

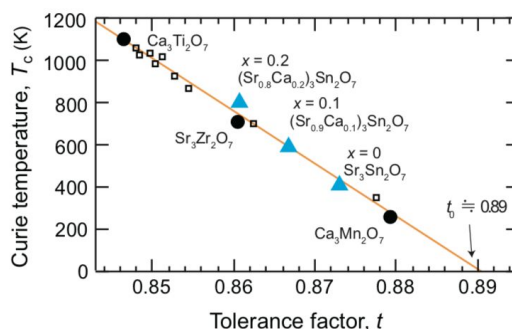


図 6: 種々の $n = 2$ のルドルスデン-ポッパー型強誘電体のキュリー温度 T_C とペロブスカイト許容因子 t の関係 .

- 29, 656–665 (2017). [査読有].
 DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b04103
 Y. Nakatsuka, K. Pollok, T. Wieduwilt, F. Langenhorst, M. A. Schmidt, K. Fujita, S. Murai, K. Tanaka, and L. Wondraczek, “Giant Faraday Rotation through Ultrasmall Fe_n^0 Clusters in Superparamagnetic FeO-SiO₂ Vitreous Films”, *Adv. Sci.* **4**, 1600299/1–6 (2017). [査読有].
 DOI: 10.1002/advs.201600299
 S. Yao, R. Kamakura, S. Murai, K. Fujita, and K. Tanaka, “Faraday Effect of Polycrystalline Bismuth Iron Garnet Thin Film Prepared by Mist Chemical Vapor Deposition Method”, *J. Magn. Mater.* **42**, 100–104 (2017). [査読有].
 DOI: 10.1016/j.jmmm.2016.08.077
K. Fujita, T. Kawamoto, I. Yamada, O. Hernandez, N. Hayashi, H. Akamatsu, W. Lafargue-Dit-Hauret, X. Rocquefelte, M. Fukuzumi, P. Manuel, A. J. Studer, C. S. Knee, and K. Tanaka, “LiNbO₃-Type InFeO₃: Room-Temperature Polar Magnet without Second-Order Jahn-Teller Active Ions”, *Chem. Mater.* **28**, 6644–6655 (2016). [査読有].
 DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b02783
 Y. Kuno, C. Tassel, K. Fujita, D. Batuk, A. M. Abakumov, K. Shitara, A. Kuwabara, H. Moriwake, D. Watabe, C. Ritter, C. M. Brown, T. Yamamoto, F. Takeiri, R. Abe, Y. Kobayashi, K. Tanaka, and H. Kageyama, “ZnTaO₂N: Stabilized High-Temperature LiNbO₃-type Structure”, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 15950–15955 (2016). [査読有].
 DOI: 10.1021/jacs.6b08635
 Y. Kususe, S. Yoshida, K. Fujita, H. Akamatsu, M. Fukuzumi, S. Murai, and K. Tanaka, “Structural Phase Transitions in EuNbO₃ Perovskite”, *J. Solid State Chem.* **239**, 192–199 (2016). [査読有].
 DOI: 10.1016/j.jssc.2016.04.032

[学会発表](計 15 件)

- 藤田晃司, 「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」, 強制的秩序とその操作に関わる第 8 回研究会 (招待講演) (2019/1/4, 東京大学本郷キャンパス) .
- 藤田晃司, 「層状ペロブスカイトエンジニアリング: 新規強誘電体・圧電体の開拓」, 日本セラミックス協会関西支部 支部セミナー (招待講演) (2018/12/3, 大阪大学 銀杏会館) .
- 藤田晃司, 「新規機能性酸化物の創製と機能発現機構の解明」, 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) (2018/4/18, メルパルク大阪) .
- 三宅仁介、吉田傑、村井俊介、Hernandez Olivier、Ritter Clemens、田中勝久、藤田晃司、 「極性構造を持つチオン欠陥ペロブスカイト型酸化物の構造解析」, 第 57 回セラミックス基礎科学討論会 (2019/1/16- 1/17, 仙台国際センター) .
- 吉田傑、赤松寛文、辻涼介、Hernandez Olivier、Padmanabhan Haricharan、Sen Gupta Arnab、Gibbs S. Alexandra、壬生攻、村井俊介、Gopalan Venkatraman、田中勝久、藤田晃司、 「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」, 日本セラミックス協会第 31 回秋季シンポジウム (2018/9/5- 9/7, 名古屋工業大学) .
- 福田真幸、山田幾也、北條元、田中勝久、藤田晃司、 「ペロブスカイト型酸化物 CuNbO₃ の高压合成とその特異な熱分解挙動」, 日本セラミックス協会第 31 回秋季シンポジウム (2018/9/5-9/7, 名古屋工業大学) .
- 藤田晃司, 「新規機能性酸化物の創製と機能発現機構の解明」, 日本セラミックス協会 2018 年年会 (招待講演) (2018/3/15-3/17, 東北大学川内北キャンパス) .
- 辻涼介、藤田晃司、吉田傑、三宅仁介、村井俊介、田中勝久, 「酸素欠損ペロブスカイト化合物における極性構造と弱強磁性の共存」, 日本セラミックス協会 2018 年年会 (2018/3/15-3/17, 東北大学川内北キャンパス) .
- 吉田傑、藤田晃司、赤松寛文、Olivier Hernandez、Arnab Sen Gupta、Alexandra Gibbs、久家俊洋、辻涼介、村井俊介、Venkatraman Gopalan、田中勝久, 「層状ペロブスカイト強誘電体に見られる準安定な反極性構造」, 第 65 回応用物理学会 春季学術講演会 (2018/3/17-3/20, 早稲田大学西早稲田キャンパス) .
- Tsui Ryosuke, Fujita Koji, Yoshida Suguru, Miyake Jinsuke, Murai Shunsuke, and Tanaka Katsuhisa, “Coexistence of Ferroelectricity and Weak Ferromagnetism in Iron-Based Layered Compound”, IUMRS - ICAM2017 (国際会議) (2017/08/27-09/2, Yoshida Campus, Kyoto University, Japan) .
- 吉田傑、藤田晃司、赤松寛文、Hernandez Olivier、Sen Gupta Arnab、Gibbs S. Alexandra、久家俊洋、辻涼介、村井俊介、Gopalan Venkatraman、田中勝久, 「ルドルスデナーポッパー相における強誘電性と構造相転移」, 第 78 回応用物理学会 秋季学術講演会 (2017/09/05-09/08, 福岡国際会議場・国際センター・福岡サンパレス) .
- 吉田傑、藤田晃司、赤松寛文、Hernandez Olivier、Sen Gupta Arnab、Gibbs S. Alexandra、久家俊洋、辻涼介、村井俊介、Gopalan Venkatraman、田中勝久, 「層状ペロブスカイト型酸化物における間接型強誘電性と構造相転移」, 日本セラミックス協会 第 30 回秋季シンポジウム (2017/09/19-09/21, 神戸大学鶴甲第 1 キャンパス) .

菅智樹、藤田晃司、河本崇博、田中勝久、山田幾也、「新規ペロブスカイト型ニッケル酸化物の高圧合成、結晶構造および磁気的性質」、日本セラミックス協会 2017 年年会 (2017/03/17-03/19, 日本大学駿河台キャンパス)。

Nakatsuka Yuko, Pollok Kilian, Langenhorst Falko, Wondraczek Lothar, Murai Shunsuke, Fujita Koji, and Tanaka Katsuhisa, "Large Faraday Effect of Amorphous Iron Silicate Thin Films by Metallic Iron", JSAP Autumn Meeting (国際会議) (2016/09/13-09/16, Toki Messe, Niigata, Japan)。

赤松寛文、藤田晃司、田中勝久、田中功、Gopalan Venkatraman、「層状ペロブスカイト $ARTiO_4$ ($A =$ アルカリ金属、 $R =$ 希土類) における酸素配位八面体回転に対するカチオンサイズ効果」、日本金属学会秋期講演大会 (2016/09/21-09/23, 大阪大学豊中キャンパス)。

〔図書〕(計 1 件)

Tanaka Katsuhisa, Fujita Koji, "How Can We Control the Element-Blocks in Transition Metal Oxide Crystals?" in New Polymeric Materials Based on Element-Blocks (Edited by Chujo Yoshiki, Springer, Singapore, 2019) pp. pp.253-271.

DOI: https://doi.org/10.1007/978-981-13-2889-3_15

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www1.kuic.kyoto-u.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：村井俊介

ローマ字氏名：Murai, Shunsuke

所属研究機関名：京都大学

部局名：工学研究科

職名：助教

研究者番号 (8 桁) : 20378805

(2)研究協力者

研究協力者氏名：北條元

ローマ字氏名：Hojo, Hajime