

令和 2 年 6 月 5 日現在

機関番号：12612

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2016～2019

課題番号：16K05398

研究課題名（和文）新規誘電体材料Snドーブチタン酸ストロンチウムの強誘電性発現のメカニズム

研究課題名（英文）Mechanism of the ferroelectricity of novel dielectric material Sn-doped strontium titanate

研究代表者

阿部 浩二（Abe, Kohji）

電気通信大学・大学院情報理工学研究科・教授

研究者番号：20183139

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）： $\text{Sn}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ （STO）はSnのドーブ量の増加に伴い、点の赤外活性のソフトモードのソフト化が抑制される。一方、Snドーブによる局所的な分極（PNR）揺らぎの増大が観測され、リラクサー型の強誘電体の可能性が示された。5%以上のSnをドーブするとR25モードの凍結に伴う構造相転移による比熱の異常が消失したことから、Snドーブは構造相転移を抑制することが分かった。構造相転移の抑制・消滅は、SrO結合に比べSnOの結合が強く、SnドーブによるTiO₆八面体の回転に伴う格子変形が阻害され、八面体の回転ネットワークの崩壊と局在化が原因となっていることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

$\text{Sn}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ の強誘電性発現はTi イオンの変位による分極とSnのドーブによる局所的な分極（PNR）の揺らぎの2つのクロスオーバーであることが明らかとなり、このような物質が新しい誘電体と成りうることを示した。また、TiO₆八面体の回転により格子歪を伴う構造相転移はSnのドーブにより格子変形が阻害されて相転移が消失することが明らかになった。このことは相転移の熱力学的な考察から強誘電相と分極は持たない新しい相の2つが可能な場合、ある温度では自由エネルギーの低い方が実現される。このことは、構造相転移が消失すると強誘電相が出現し易くなることを意味している。

研究成果の概要（英文）： $\text{Sn}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (SnSTO) suppresses the softening of the infrared active soft mode at the point as the Sn doping amount increases. On the other hand, an increase in local polarization (PNR) fluctuations due to Sn doping was observed. This indicates that SnSTO may be a relaxor type ferroelectric. When more than 5% Sn was doped, the anomaly of specific heat due to the structural phase transition accompanying the freezing of the R25 mode disappeared. It was found that Sn doping suppressed the structural phase transition.

It has become clear that suppression/annihilation of the structural phase transition is caused by the collapse and localization of the octahedral rotation network due to the fact that the SnO bond is stronger than the SrO bond and therefore the lattice deformation due to the rotation of the TiO₆ octahedron by Sn doping is inhibited.

研究分野：固体物性

キーワード：誘電体 構造相転移 光散乱分光 固体物性

1. 研究開始当初の背景

ITC の成長に伴う電子機器の小型・軽量化、また、環境に優しい鉛フリーの誘電材料開発が喫緊の課題である。現在の主流は強誘電性を持つ酸化物に金属イオンをドーピングすることにより高い誘電率を持ちブロードな温度変化と周波数依存性の低いリラクサー誘電体へ変化させる方法である。近年、塚田(島根大)と谷口(名古屋大)により、金属イオンをドーピングしたペロブスカイト酸化物の不均一系の相転移では、極性を持つナノサイズの領域(PNR)を誘起することで、変位型のソフトモードと局所分極の揺らぎによる緩和型のモードが観測されるという興味深い報告がされている。

本申請課題の研究対象物質、 $\text{Sn}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (SnSTO(x)、以下 SnSTO と称する) は量子常誘電体 SrTiO_3 (STO) の Sr サイトを Sn^{2+} で置換すると強誘電性が誘起され、ドーピング量により転移温度が上昇する。また、誘電率の周波数依存性にリラクサーに類似の振る舞いが見られる。[鈴木(村田製作所, Phys. Rev. B86 (2012)] 鈴木らは Sn^{2+} による Sr^{2+} の置換により、 Sn^{2+} が Sr サイトで [001] 方向へシフトすることで局所な極性を持つ PNR (Polar nano region) の生成が強誘電性の起源であると考えている。

我々は特に量子常誘電体 STO の強誘電相転移と Brillouin ゾーン R 点での TiO_6 八面体の回転が起源の構造相転移のメカニズムにおける Sr サイト(ペロブスカイト型結晶では A サイトと呼ばれる)に置換された金属イオンの役割は興味深い。

2. 研究の目的

本研究の最終的なゴールは、SnSTO における A サイトへの Sn^{2+} の添加による 2 つの連続的な相転移機構のメカニズムの解明である。このメカニズムが解明における知見は酸化物強誘電体の転移温度の制御による大きな誘電率を持つ新規の誘電材料の設計を可能とする。

本研究課題の目的は、 $\text{Sn}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (SnSTO) と $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (PbSTO) のペロブスカイト型酸化物の 2 つの相転移機構における A, B サイトイオンの役割を明らかにすることである。本申請の中では特に A サイトイオンと相転移の関係を明らかにする

3. 研究の方法

(1) 試料のキャラクタリゼーション

SnSTO の強誘電性については、鈴木らの誘電的測定から明らかではあるが、究に用いる試料の $\text{Sn}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($x=0.02, 0.05, 0.1$) の転移温度、強誘電的特性の評価のため、誘電率の温度依存性と周波数依存性の測定を行った。以下では、Sn ドーピング量 $x=0.1$ の試料を SnSTO(0.1) と記述する。

(2) 相転移のメカニズムの解明

ゾーンコーナー R 点の R25 モードのソフト化による構造相転移では、誘電率の測定から転移温度を求めることは出来ない。また、実験室レベルの X 線回折装置では、相転移に伴う格子の歪を測定できない。それ故、相転移の検出のために PPMS を用いて熱容量の温度変化を測定した。

強誘電相転移のメカニズムの解明には、ソフトモードおよび緩和モードの温度依存性を調べる必要があり、ラマン散乱スペクトルの特に低波数領域の測定には Brillouin 成分(弾性散乱)を除去するためにブラッググレードノッチフィルタを用いて行った。

また、相転移のミクロなモデルの検証のために第一原理計算を用いて、SnSTO の安定な構造を探索した。

4. 研究成果

(1) ラマン散乱スペクトルの温度依存性

低波数領域のラマンスペクトルには 80 cm^{-1} 以下の Rayleigh 成分の裾野に分極揺らぎに起因するブロードな緩和モードが観測された。一方、ソフトモードは観測されなかった。この緩和モードの解析からえられた緩和時間の温度変化を図 1 に示す。図中、赤の破線は転移温度 T_c を示している。緩和時間は T_c に向かって増大することが分かった。

この結果より、緩和モードが SnSTO の相転移のメカニズムに関与していることが分かる。

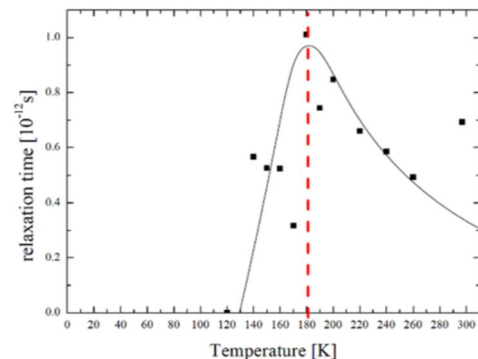


図 1. 緩和時間の温度変化

SnSTO の母物質である STO の場合には、中性子線回折の実験からソフトモードのソフト化は観測されているが、完全な凍結（周波数がゼロになること。）は観測されていない。

(2) 比熱の温度変化

Sn ドープ量 $x=0.02, 0.05, 0.1$ の比熱の温度変化を図 2 に示す。構造相転移温度 T_0 での比熱の異常は非常に小さく、転移の異常を明瞭にするために、温度 T で割った $C_v(T)/T$ をプロットしている。

STO の比熱の異常は明瞭であるが、 $x=0.02$ の試料では異常は非常に小さいけれど明瞭に観測できたが、 $x=0.05, 0.1$ の試料では異常は観測されなかった。Pb_xSr_{1-x}TiO₃(PbSTO)でも Pb のドープ量の増加に伴い構造相転移が消滅することが知られている。SnSTO においても同様に構造相転移が $x=0.05$ 以上で無くなることが分かった。

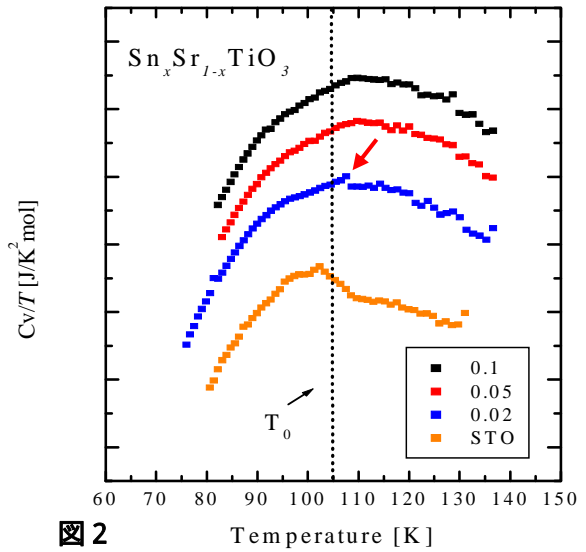


図 2

誘電率の測定と比熱の測定から得られた、相転移温度 T_c と T_0 の Sn 濃度の関係を示す相図を得ることが出来た。比較のために、図 3 には Pb ドープの結果を示した。

Pb ドープでは T_0 はドープ量の増加に伴い低くなり、強誘電相転移と交わることで、構造相転移が消滅することが分かる。一方、Sn ドープの場合には T_0 は僅かに高くなる。

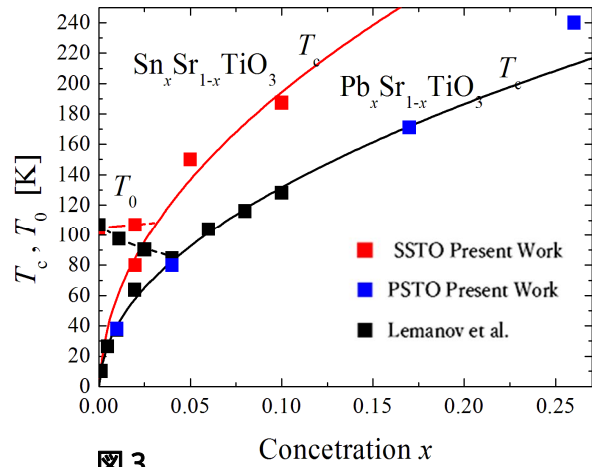


図 3

(3) 構造相転移の抑制モデル

以上の結果から、SnSTO は Sn ドープにより、PbSTO と同様に構造相転移が抑制されることが明らかになった。SnSTO の結晶構造を図 4 に示す。Sn は図のように、それぞれの Ti を中心とする TiO₆ 酸素八面体を構成する一部の酸素（ピンク）と結合している。構造相転移は図 4-(a)に示す TiO₆ 酸素八面体の[001]軸周りの回転により、図 4-(b)の(001)面内中央に位置する Sn の周りの酸素は正方形からひし形に変形する。

ここで、酸素と 2 価の Sr, Sn, Pb イオンとの結合の強さを示す結合距離に注目すると、Sr-O = 2.76、Sn-O = 2.212、Pb-O = 2.313 であり、STO に比べて結合距離が短く結合力が強い事が分かる。ピンクの O と Sn の結合が強いと SnO₄ ピラミッドは硬くなると考えられ、TiO₆ 八面体の回転により生ずるひし形への格子変形は起こりにくくなる。つまり、TiO₆ 八面体の回転が阻害され、構造相転移が抑制される、或いは禁止される。

第一原理計算を用いて、Sn10% ドープした結晶構造を計算するには結構時間が掛るため、Sn: Sr = 1 : 3 としたモデルを用いて安定構造を調べることにした。その結果、酸素は 2 種類の結合距離を持ち図 4-(a)で示された局所的な構造が存在することが分かった。第一原理計算はまだ実際の結晶よりも Sn の濃度が高く、今後も引き続き実際の構造に近いモデルを用いて相転移抑制モデルを検討する予定である。

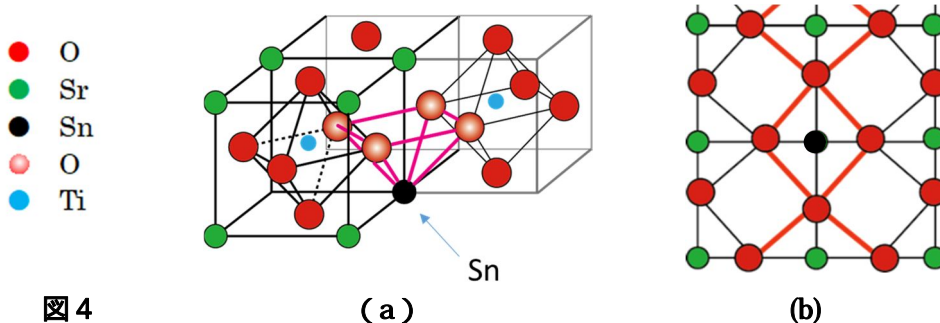


図 4

(a)

(b)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tsuguhito Nakano, Yu Mikami, Minoru Kobayashi, Yukihiro Kogai, and Kohji Abe	4. 巻 532
2. 論文標題 Raman spectroscopic studies on the ferroelectric soft mode in SnxSr1-xTiO3	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 FERROELECTRICS	6. 最初と最後の頁 111-120
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/00150193.2018.1430427	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3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 中野諭人、長谷川敦司、阿部浩二
2. 発表標題 SnxSr1-xTiO3 のラマン散乱スペクトル
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小貝侑弘、田中広敏、阿部浩二、中野諭人
2. 発表標題 SnxSr1-xTiO3 ($x=0.02, 0.05, 0.10$)の比熱の温度変化
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中 広敏、小貝 侑弘、中村 淳、阿部 浩二、中野諭人
2. 発表標題 Sn x Sr 1 x TiO 3 の相転移と局所構造
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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