

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14386

研究課題名（和文）ハイブリット間接型強誘電体：共有結合性に依存しない強誘電性発現機構の開拓

研究課題名（英文）Hybrid improper ferroelectrics: design of ferroelectrics without second-order Jahn-Teller ions

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） 2,900,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究では、強誘電体・圧電体の物質研究の新しいパラダイムの構築を念頭に、構成元素の共有結合性に依存しない機構に基づいて、新規強誘電体・圧電体の開拓を目指した。具体的には、ルドルステン・ポッパー型層状ペロブスカイト酸化物に焦点を当て、強誘電体の物質探索を行った。計算と実験を組み合わせた研究を通じて、Sr₃Zr₂O₇が新規強誘電体であることを発見した。また、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、強誘電性の発現をもたらすことを実験と理論から明らかにした。さらに、こ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。

研究成果の概要（英文）：In contrast to polar cation displacements driving oxides into noncentrosymmetric and ferroelectric states, inversion-preserving oxide anion displacements, such as rotations or tilts of oxygen octahedra about cation coordination centers, are exceedingly common. More than one nonpolar rotational mode in layered perovskites can lift inversion symmetry and combine to induce an electric polarization through a hybrid improper ferroelectric (HIF) mechanism. In this study, we report the new Ruddlesden-Popper HIF Sr₃Zr₂O₇, which is the first ternary lead-free zirconate ferroelectric, and demonstrate room-temperature polarization switching. Our experimental and first-principles study shows that the paraelectric polymorph competes with the polar phase and emerges from a trilinear coupling of rotation and tilt modes interacting with an antipolar mode. Our work establishes the importance of understanding anharmonic interactions among lattice degrees of freedom.

研究分野：工学

キーワード：強誘電体

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いる。これらの物質では、カチオンが酸化物イオンと共有結合を形成することによって変位し、その結果、結晶構造の反転対称性が破れて自発分極が生まれる。しかし、この共有結合はカチオンがある特定の電子配置(3d⁰ や 6s²)を取る場合にのみ形成されるため、膨大なペロブスカイト型化合物の中で強誘電性を示すものは全体の5%程度にすぎない。

一方で近年、層状ペロブスカイト酸化物において、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を誘起して自発分極を生み出す機構が提案されている。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、特定のカチオンに依存しない強誘電体の開拓が可能となる。しかしながら、層状ペロブスカイト強誘電体は未だ種類が非常に少なく、酸素八面体回転に伴う強誘電相転移も実験的に観察されていない。また、酸素八面体回転と自発分極の関係も実験的に不明な点が多い。

2. 研究の目的

本研究では、回折実験と分光実験、ならびに第一原理計算を組み合わせることで、ルドルスデン-ポッパー構造を持つ層状ペロブスカイト酸化物強誘電体の物質探索を行った。その結果、Sr₃Zr₂O₇ が新規強誘電体であることを明らかにした。また、酸素八面体の回転に伴う強誘電相転移を含んだ一連の相転移を初めて観察することに成功した。

3. 研究の方法

Sr₃Zr₂O₇ 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 (NPD) 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。また、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、第一原理格子力学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

300 K における SXRD と NPD パターンに対する Rietveld 解析の結果、極性構造モデル(空間群 A₂am) で構造精密化に成功した(図 1)。また、300 K での SHG (図 2) および P-E ヒステリシスの観察から、Sr₃Zr₂O₇ が強誘電体であることの実験的な証拠を得た。電気分極の温度変化は二種類の酸素八面体回転の温

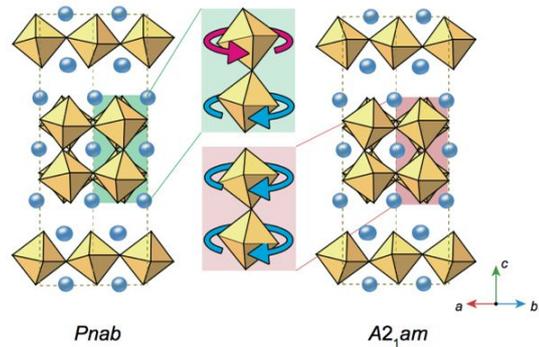


図 1: Sr₃Zr₂O₇ の強誘電相 (空間群 A₂am) と常誘電相 (空間群 Pnab) の結晶構造。

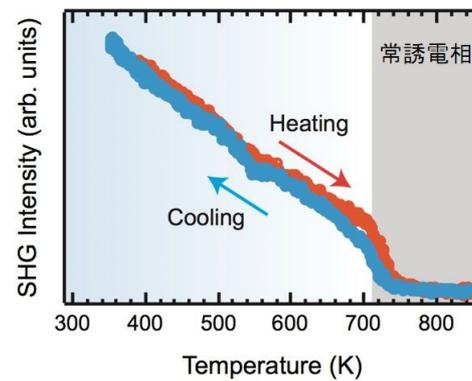


図 2: Sr₃Zr₂O₇ の SHG 強度の温度依存性。

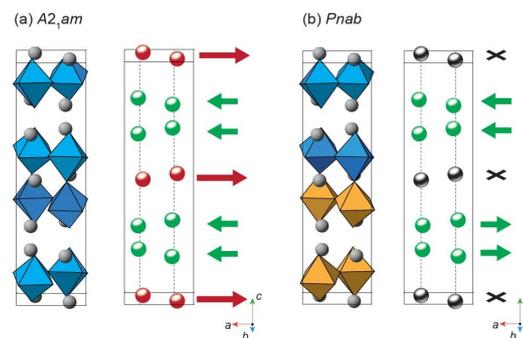


図 3: 強誘電相 (A₂am) と常誘電相 (Pnab) の層分解分極。

度依存性と関連づけることができた。この実験結果および第一原理計算から、図 3 に示す強誘電相 A₂am の層分解分極 (Sr²⁺ の極性変位) は酸素八面体回転に伴って副次的に生じることがわかった。すなわち、Sr₃Zr₂O₇ 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、Sr₃Zr₂O₇ のキュリー温度は T_C ~ 700 K と評価された(図 2)。高温 SXRD パターンを解析したところ、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。SXRD と NPD パターンに対する Rietveld 解析の結果から、この常誘電相

は空間群 $Pnab$ に帰属された (図 1)。

通常のペロブスカイト強誘電体は、 T_C で局所的な電気分極をもたない「非極性」な常誘電相に転移する。一方で、今回の $Sr_3Zr_2O_7$ の常誘電相 $Pnab$ 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。第一原理計算の結果、 Sr^{2+} の反極性変位は、酸素八面体回転に伴って副次的に生じることがわかった。また、この常誘電相 $Pnab$ は強誘電相 $A2_{1am}$ とエネルギー的に競合していることも明らかになった (図 4)。反極性構造をもつ物質は、基礎と応用の両面から近年注目されている反強誘電体として機能する可能性がある。 $Sr_3Zr_2O_7$ の組成や合成条件を制御して、反極性 $Pnab$ 相を室温で安定化できれば、酸素八面体回転を利用した反強誘電体の設計が可能になると期待される。

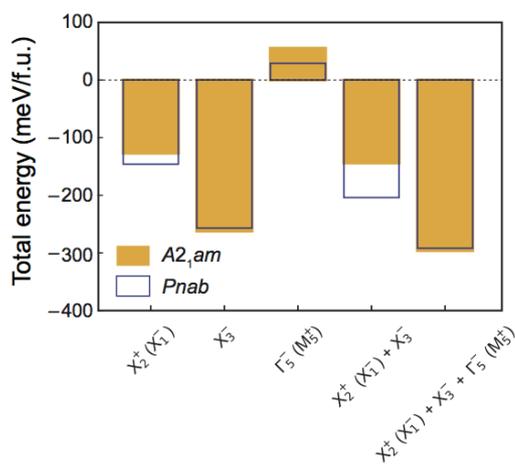


図 4: 強誘電相 ($A2_{1am}$) と常誘電相 ($Pnab$) に対して種々の構造歪みモードを凍結したときのエネルギー利得。 $A2_{1am}$ では二種類の酸素八面体回転モード (X_2^+ と X_3^-) の組み合わせにより強誘電歪み (Γ_5^-) が安定化され、 $Pnab$ では二種類の酸素八面体回転モード (X_1^- と X_3^-) の組み合わせにより反強誘電歪み (M_5^+) が安定化する。また、強誘電相 $A2_{1am}$ と常誘電相 $Pnab$ の間でエネルギー的な競合が見られる。

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 8 件)

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 Noncentrosymmetry and Layer Sliding Retaining Centrosymmetry”, *Chem. Mater.* **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 $FeO-SiO_2$ Vitreous Films”, *Adv. Sci.* **4**, 1600299/1–6 (2017). [査読有]. DOI: 10.1002/advs.201600299

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, “ $LiNbO_3$ -Type $InFeO_3$: 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, “ $ZnTaO_2N$: Stabilized High-Temperature $LiNbO_3$ -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 $EuNbO_3$

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 11 件)

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) (2018/03/15-03/17, 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 (2018/03/15-03/17, 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 (2018/03/17-03/20, 早稲田大学西早稲田キャンパス) .

Ryosuke Tsuji, Koji Fujita, Suguru Yoshida, Jinsuke Miyake, Shunsuke Murai, and Katsuhisa Tanaka, “Coexistence of Ferroelectricity and Weak Ferromagnetism in Iron-Based Layered Compound”, IUMRS - ICAM2017 (国際会議) (2017/08/27-09/20, Yoshida Campus, Kyoto University, Japan) .

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, 「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, 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) .

Yuko Nakatsuka, Kilian Pollok, Falko

Langenhorst, Lothar Wondraczek, Shunsuke Murai, Koji Fujita, and Katsuhisa Tanaka, “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, Venkatraman Gopalan, 「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) .

竹入史隆, 山本隆文, 藤田晃司, 細川三郎, 小林洋治, 陰山洋, 林直顕, 池田一貴, 本田孝志, 大友季哉, 「新規ペロブスカイト型鉄酸フッ化物の合成と物性」, 日本セラミックス協会 第 29 回秋季シンポジウム (2016/09/07-09/09, 広島大学東広島キャンパス) .

Cedric Tassel, Yoshinori Kuno, Koji Fujita, Daichi Watabe, Dmitry Batuk, Artem M. Abakumov, Kazuki Shitara, Akihide Kuwabara, Hiroki Moriwake, Clemens Ritter, Craig M. Brown, Takafumi Yamamoto, Ryu Abe, Yoji Kobayashi, Katsuhisa Tanaka, and Hiroshi Kageyama, “Novel Oxynitride Perovskite with a High-Temperature-type $LiNbO_3$ Structure”, 日本セラミックス協会 第 29 回秋季シンポジウム (2016/09/07-09/09, 広島大学東広島キャンパス) .

〔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 : 5 0 3 1 4 2 4 0