

令和 3 年 6 月 24 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14303

研究課題名（和文）八面体回転制御によるペロブスカイト型反強誘電体の高機能化

研究課題名（英文）Enhanced Performance of Antiferroelectric Perovskites with Tailored Octahedral Rotations

研究代表者

北中 佑樹 (Kitanaka, Yuuki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・研究員

研究者番号：20727804

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：誘電・圧電性に代表されるペロブスカイト型材料の新奇な材料設計指針を確立する目的で、反強誘電体の結晶構造中の分極変位と回転変位がエネルギー的に結合する「分極-回転変位結合」を活用した電場応答機能の制御を試みた。(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃系材料において、結晶中の欠陥構造が母構造中の八面体回転に及ぼす化学圧力を介して、材料の電場-分極機能が制御可能であることを、バルク単結晶における実験および第一原理電子状態計算を用いた構造解析の両面から実証した。得られた知見をより多様な回転変位を有するアルカリニオブ系材料においても展開し、分極-回転変位結合が電気物性に重要な役割を持つことを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果の特色として、ペロブスカイト材料の電気物性には本来寄与しないはずの酸素八面体の回転変位に着目している点が挙げられる。現行のPb系圧電材料は一般に回転変位を持たないが、非Pb材料の有望組成の多くは回転変位を持つため、本研究成果で提唱する回転変位を活用した材料設計指針の重要度は大きい。また、大半のABO₃型電子材料が構造中に回転変位を持つため、反強誘電体材料以外の広範な電子材料への展開や、新しい材料機能の発現にもつながることも期待できる。

研究成果の概要（英文）：To establish a novel materials design for multifunction of perovskite oxides such as dielectric and piezoelectric properties, we have investigated the energetical coupling between polar displacements and oxygen octahedral rotations in antiferroelectric perovskites and its impact on controlling the material properties of electric-field response. For (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-based materials, experimental results on bulk crystals and structural analyses based on ab-initio calculations reveals that defect structures induce chemical pressure to oxygen octahedra in the host perovskite structure, which is found to largely influence polarization properties of the materials. We have also expanded this concept to a different material system of Nb-based perovskite oxides, where the coupling between polarization and octahedral rotations were found to hold an important key to controlling the material properties.

研究分野：無機機能材料・誘電体材料

キーワード：強誘電体 圧電体 電場誘起相転移 自発分極 結晶成長 結晶構造解析 電子状態計算

1. 研究開始当初の背景

誘電・圧電性に代表される ABO₃ 型材料の多機能性は、構成イオンの自発的な分極変位が、電場・磁場・光・熱などの外場に応答することによる。現行デバイスにおいて、積層コンデンサやサーミスタなどの誘電素子には BaTiO₃ 系材料が、アクチュエータやフィルタなどの圧電素子には PbTiO₃ 系材料が、いずれもほぼ独占的に使用されている。これらの材料系では、結晶格子内に分極変位を巧みに制御するドメインエンジニアリングによって、物質が持つ本来の物性を大きく凌駕するデバイス性能を実現している。分極変位制御における理論構築と、それに基づく材料開発はここ 20 年以上に渡り盛んになされており、既存の理論を用いた高機能化は限界を迎えつつあるとされている。また、現行材料を代替しうる新規材料開発にも至っておらず、従来と異なる観点からの材料設計指針確立が求められている。

2. 研究の目的

ABO₃ 型反強誘電体と呼ばれる材料群は、通常の強誘電体と比べて大きな分極応答を発現する。この巨大応答の発現機構として我々は「分極-回轉變位結合」を見出した。この機構では、ABO₃ 構造中に共存する分極変位と回轉變位がエネルギー的に結合し、電場下で両変位が連動することで、大きな分極応答を伴う電場相転移が達成される(図1)。

分極変位の微細構造制御が飛躍的な電子デバイス特性の向上をもたらしたように、分極に直接の寄与を持たない回轉變位を構造制御することによっても、「分極-回轉變位結合」によって飛躍的な特性向上につながることが期待される。しかしながら、分極機能を目的として、回轉變位に着目した構造制御が行われた例は非常に乏しく、影響の詳細は明らかではない。そこで本研究は、「分極-回轉變位結合」に基づく材料設計のモデルケースとして、ABO₃ 型反強誘電体の結晶構造中に欠陥を導入することによる、電場相転移挙動の制御指針確立を目的としている。

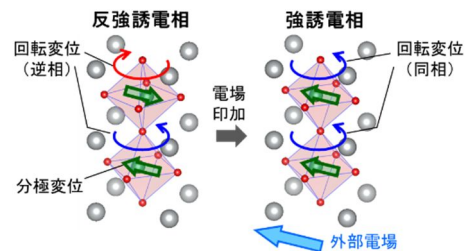


図1. ABO₃ 型構造における反強誘電-強誘電相転移モデル: 電場印加により回轉變位と分極変位が連動し、分極の大きな構造に相転移する。

3. 研究の方法

母構造となる ABO₃ 型反強誘電材料として、(Bi,A)TiO₃ 系および ANbO₃ 系[A = Na, K, Ag]を選択し、A/B サイトの不定比組成を導入することによって、点欠陥や層欠陥を持つ結晶構造の構築を試みた。引き上げ法により作製したバルク単結晶および、パルスレーザー堆積法により作製したエピタキシャル薄膜を主な対象として、種々の欠陥構造を持つ ABO₃ 型反強誘電体の物性評価を行った。電場印可下のその場 X 線回折などの結晶構造解析手法を通して、酸素八面体回転を含む結晶構造の変化と物性の関係の詳細を調査した。構造評価結果の考察を目的として第一原理電子状態計算を活用し、相転移挙動との関係性を評価した。

4. 研究成果

(Bi,A)TiO₃ 系

(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ 固溶体の多結晶およびバルク単結晶を対象に、元素置換や A/B サイトの不定比組成導入による電気物性および結晶構造への影響を評価した。A サイト元素置換や空孔導入により結晶構造における安定相が影響を受け、電気物性に大きな変化を及ぼすことが判明した(図2)。

この系における反強誘電相(厳密には、小さな自発分極を併せ持つフェリ誘電相)は P4bm 構造と呼ばれる八面体回転と極性変位を併せ持つ結晶構造を持ち、自発分極の大きな強誘電相へと電場相転移することが大きな分極応答機能の起源となる。第一原理計算を用いて、P4bm 相を含む各結晶構造の安定度を、構造エネルギーの静水圧依存性を用いて評価した結果、A サイトの元素置換が結晶構造の安定度に大きく影響することが判明した(図3)。例えば A サイトに原子半径の大きな Ba を置換することによって、セル体積が膨張し酸素八面体は負の化学圧力を感じるようになる。結果として、酸素八面体回転を有する P4bm 相の不安定となり、八面体回転を持たない強誘電相(P4mm 相)が安定

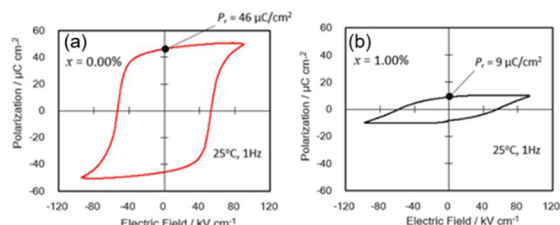


図2. A/B サイト比を調整した(Bi,Na)TiO₃ 多結晶体の分極特性の例。組成の調整により結晶構造内に導入された欠陥構造が特性に大きく影響する。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

化すると考察した。結晶中の構造欠陥が酸素八面体への化学圧力を介して反強誘電相の安定性に影響を及ぼし、材料の分極応答機能の決定因子として機能することが明らかとなった。

ANbO₃系

(K,Na)NbO₃ に代表される Nb 系ペロブスカイト型材料は、非常に複雑な結晶相図を持つことで知られており、構造の詳細が明らかではない結晶相も多い。

AgNbO₃ は室温で(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ の P4bm 相と同じく、小さな分極と八面体回転を併せ持つフェリ誘電相であることから、本研究のモデル材料として着目し、バルク単結晶およびエピタキシャル薄膜の作製を行った。

A サイトの一部を Li で置換した(Ag,Li)NbO₃ 単結晶をチョクラルスキー法で育成し、得られた単結晶試料の電気物性評価と結晶構造解析を行った結果、Li が低濃度(< 6 %)の領域で電場誘起相転移の挙動が観測され、相転移電場の閾値は Li 固溶量に伴い変化した。Li がそれより高濃度の領域では大きな自発分極を持つ強誘電相が安定相として変化しており、誘電率の温度特性もそれに伴い大きく変化した(図4)。

これらの相転移挙動を考察するため、分極変位と酸素八面体回転を併せ持つ2種類の結晶構造(反強誘電相・強誘電相)を NaNbO₃ および AgNbO₃ をモデル材料として構築し、第一原理電子状態計算を用いて分極変位と酸素八面体回転のエネルギー結合を評価した。反強誘電相の反平行な分極変位が酸素八面体回転と強く結合していたのに対して、強誘電相の平行な分極変位は八面体回転との強い結合を示さなかった(図5)。この反強誘電分極と八面体回転の強い結合によって、Nb 系反強誘電体における八面体回転を伴う分極応答が引き起こされると考えられる。また、強誘電分極が示した回転変位とのきわめて弱い結合は、Nb 系が複雑な結晶相図を持つ起源であると思われる。化学圧力に対する結晶構造の応答も、1種類の回転変位しか介在しない(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ 系の P4bm P4mm 相転移とは異なり、3種類の回転変位が関与する Nb 系の相転移は複雑であることが判明した。

AgNbO₃ 系薄膜をパルスレーザー堆積法を用いて単結晶基板上に成膜し、エピタキシャル薄膜の作製に成功した。薄膜の X 線回折測定の結果(図6) 成膜ターゲットとして用いた多結晶体の組成を調整することによって種々の A/B 元素比を持つ薄膜を作製し、同じく A/B 元素比を調整した AgNbO₃ 多結晶体と併せて電気物性を評価したところ、誘電特性および電気抵抗率が組成によって大きく変化していた。結晶構造の自由度が大きい Nb 系ペロブスカイト材料では、(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ 系とは異なる A/B 元素比依存性を示しており、例えば層状欠陥が導入されたことによって導電パスが形成されたなどが原因として考えられる。Nb 系における欠陥構造の制御指針を確立することが今後の課題として挙げられる。

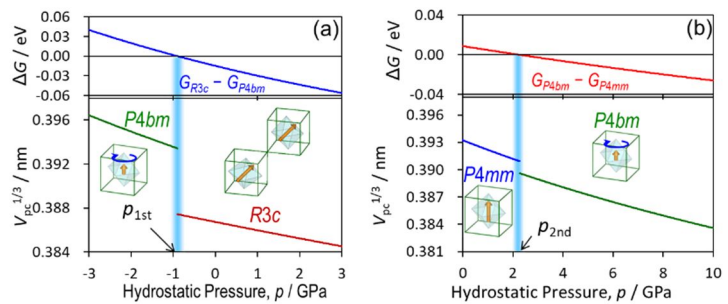


図3. 第一原理電子状態計算により解析した(a) (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ および(b)Ba 置換(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ における安定な結晶相の静水圧依存性。A サイトを大きな原子(Ba)で置換した化学圧力が安定相に大きく影響する。

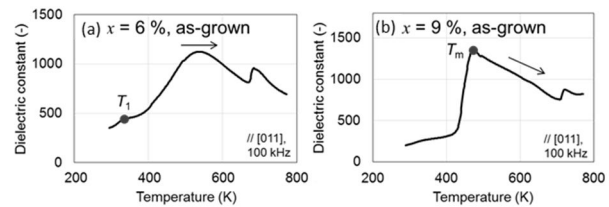


図4. Li 置換 AgNbO₃ 単結晶の誘電率温度特性。Li 固溶の濃度によって、安定な結晶相がフェリ誘電相から強誘電相に変化しており、温度特性が大きく異なる。

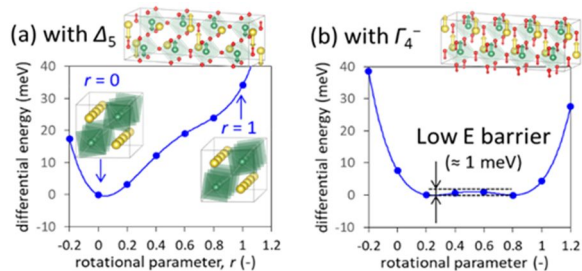


図5. (a)反強誘電分極および(b)強誘電分極における、酸素八面体回転を変化させた際の構造エネルギー変化。

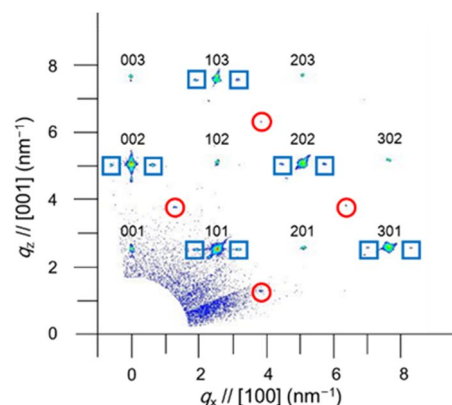


図6. パルスレーザー堆積法でSrTiO₃単結晶(100)基板上に成膜した AgNbO₃ 系エピタキシャル薄膜の X 線逆格子像。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kitanaka Yuuki, Noguchi Yuji, Miyayama Masaru	4. 巻 9
2. 論文標題 Uncovering ferroelectric polarization in tetragonal (Bi _{1/2} K _{1/2})TiO ₃ -(Bi _{1/2} Na _{1/2})TiO ₃ single crystals	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 19275
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-019-55576-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Kitanaka Yuuki, Makisumi Kohei, Noguchi Yuji, Miyayama Masaru, Hoshikawa Akinori, Ishigaki Toru	4. 巻 58
2. 論文標題 Composition-driven structural variation in ferrielectric phase of (Bi _{1/2} Na _{1/2})TiO ₃ -Ba(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SLLA04
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab37c4	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 -
1. 著者名 Kitanaka Yuuki, Ogino Motohiro, Noguchi Yuji, Miyayama Masaru, Hoshikawa Akinori, Ishigaki Toru	4. 巻 57
2. 論文標題 Crystal structure and ferroelectric polarization of tetragonal (Bi _{1/2} Na _{1/2})TiO ₃ -12BaTiO ₃	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 11UD05 ~ 11UD05
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/JJAP.57.11UD05	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 -
1. 著者名 Kitanaka Yuuki, Miyayama Masaru, Noguchi Yuji	4. 巻 9
2. 論文標題 Ferrielectric-mediated morphotropic phase boundaries in Bi-based polar perovskites	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 4087
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-019-40724-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 北中佑樹、野口祐二、宮山 勝
2. 発表標題 (Bi _{1/2} Na _{1/2})TiO ₃ 系ペロブスカイト構造の圧力誘起相転移
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 北中佑樹、野口祐二、宮山 勝
2. 発表標題 (Bi _{1/2} Na _{1/2})TiO ₃ 系ペロブスカイト型固溶体における外場誘起相転移の理論計算解析
3. 学会等名 第56回日本電子材料技術協会秋期講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川月惇史、北中佑樹、野口祐二、宮山 勝
2. 発表標題 格子歪みを制御したBaTiO ₃ 系超格子薄膜の作製と物性評価
3. 学会等名 第39回電子材料研究討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 北中佑樹、野口祐二、宮山勝
2. 発表標題 元素置換したペロブスカイト型強誘電体における八面体回転挙動－(Bi _{1/2} Na _{1/2} TiO ₃)を例に
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuuki KITANAKA, Yuji NOGUCHI, Masaru MIYAYAMA
2. 発表標題 Octahedral rotations and their impacts on polarization properties in A-site substituted ferroelectric perovskite oxides
3. 学会等名 The 35th Korea-Japan International Seminar on Ceramics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 北中佑樹
2. 発表標題 高品質フェリ誘電体単結晶における分極ツイスト機構
3. 学会等名 日本セラミックス協会2019年年会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田畑里歩、北中佑樹、野口祐二、宮山 勝
2. 発表標題 Li置換AgNbO ₃ 単結晶の物性評価と電場応答解析
3. 学会等名 第57回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川月惇史、北中佑樹、宮山 勝、野口祐二
2. 発表標題 ニオブ酸銀系エピタキシャル薄膜の作製と物性評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuuki KITANAKA, Tetsuo TSUCHIYA
2. 発表標題 Octahedral Rotation Coupled with Polarization in Niobium-Based Perovskites Oxides
3. 学会等名 2021 Joint ISAF-ISIF-PFM Virtual Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 分極ツイストを示す誘電体材料、分極を制御可能な誘電体構造体、並びにこれを使用したキャパシタ及び圧電素子、並びにセラミックス、並びにこれを使用したキャパシタ及び圧電素子	発明者 野口祐二、北中佑樹、野本 颯	権利者 東京大学
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2019/026162	出願年 2019年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------