

機関番号：15401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008 ～ 2010

課題番号：20560010

研究課題名（和文） 強誘電体の精密な価電子密度分布を実験的に可視化する技術の開発

研究課題名（英文） Experimental Visualization of Valence Charge Density Distribution in Ferroelectric materials

研究代表者

黒岩 芳弘 (KUROIWA YOSHIHIRO)

広島大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：40225280

研究成果の概要（和文）：強誘電体の相転移や誘電特性，また化学結合の状態を支配している価電子の結晶内での空間分布を実験的に可視化する手法の開発を行った．高エネルギー放射光回折実験データを MEM/Rietveld 法を用いて解析することにより，チタン酸鉛結晶について電子分極の起源となる電子密度分布の偏りを直接可視化することに成功した．一方，チタン酸バリウムを基本とした酸化物の結合電子密度と相転移温度との関係を明らかにした．また，特異な酸素配位をもつ強誘電体の結晶構造を電子密度レベルで解析した．

研究成果の概要（英文）：Development of the experimental technique on the visualization of valence charge density distributions has been carried out associated with the phase transitions, dielectric properties and states of chemical bonding in ferroelectric materials. Direct evidence of the electron polarization in  $\text{PbTiO}_3$  is demonstrated by analyzing high energy synchrotron radiation diffraction data using the MEM/Rietveld method. The relationship between the bonding electron density and the phase transition temperature is clarified for the  $\text{BaTiO}_3$ -based ceramics. The crystal structures of several ferroelectric materials with peculiar oxygen coordination are analyzed at electron charge density levels.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：構造物性

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 ・ 応用物性・結晶工学

キーワード：強誘電体，ペロブスカイト，X線回折，電子密度，放射光

## 1. 研究開始当初の背景

化学式が  $\text{ABO}_3$  と書けるペロブスカイト型強誘電体の構造相転移や誘電特性の理解は，従来，現象論的な取り扱いにより行われてきた．一方，近年では，結合論の立場から電子構造変化に着目した理論計算が盛んに行われるようになった．特に，1990年代に入って，

密度汎関数法に基づく第一原理電子構造計算により，理論的研究分野における強誘電体の電子構造論は飛躍的な進歩を遂げた．ここでは価電子の振る舞いとして，電荷移動と原子間の軌道混成がソフトフォノンおよび誘電分極の大きさと密接に関係していることが指摘された．

X線回折の手法は原子の結合状態を電子密度分布の中に直接可視化できる実験手段である。原子位置だけを問題にする構造解析から一歩進んで、電子密度レベルで構造解析ができるようになれば構造解析も電子論的な議論をする場の主役になることができる。本申請の研究代表者らのグループは、この目的を達成するために、2000年にSPring-8のBL02B2に粉末X線回折装置を設置し、ペロブスカイト型強誘電体の電子密度研究を開始した。しかし、国内外を見渡して、この研究分野をリードしている我々のグループでも未だ強誘電体の価電子密度分布だけを抜き出して可視化することはできていない。一方、第一原理電子構造計算が示す電子密度分布は絶対零度の基底状態を仮定していることが多く、有限温度にある実際の試料の価電子密度分布を実験的に可視化する手法の確立が求められてきた。

## 2. 研究の目的

誘電体の化学結合や物性は、原子内の外核電子である価電子の振る舞いと深く係わることが知られている。一方、原子核に近く深い軌道にある内核電子は化学結合や通常の物性に寄与することはほとんどない。一方、X線回折実験で得られる全電子密度分布には電子のもつエネルギーの情報が含まれていないために、そこから価電子密度分布だけを抜き出して可視化することは単純には不可能である。本研究では、X線回折による結晶構造解析の手法を格段に進歩させ、強誘電体の相転移や誘電特性を支配している価電子の結晶内での空間分布を全電子密度分布から抜き出して、選択的に可視化する実験手法の開発を行うことを目的とした。一方、単なる可視化技術の開発にとどまらず、様々な強誘電体に対して電子密度研究を行い、相転移温度や自発分極の大きさ等、強誘電特性を支配している構造の特徴を電子密度レベルで明らかにすることも目的の一つであった。

## 3. 研究の方法

SPring-8における高エネルギー放射光回折実験により可能な限り空間分解能の高い回折データ (high- $Q$ データ) を測定し、これらをMEM/Rietveld法により解析することにより、従来にはない精密な全電子密度分布が得られると期待した。この時に、第一原理電子構造計算の手法や既知の原子散乱因子を用いて、構造相転移しても基本的に変化しない内核の電子がつくる電子密度分布を抜き去ることにより、差分である実際の価電子密度分布だけを選択的に可視化できると考えた。一方、実験試料については、その質が解析結果に大きく影響するために、良質の単結晶および粉末試料を作成することが重要で

あった。まずは、ペロブスカイト型構造をもつ純粋なチタン酸鉛について研究を開始した。チタン鉛の分極については、第一原理電子構造計算により予想されていたので、実際に実験で電子分極に係わる価電子密度分布を可視化できるかどうかを検証した。一方、系統的に元素置換することにより強誘電相転移温度を制御した固溶体を用いて、結合電子の振る舞いと相転移温度との関係を調べた。また、特異な酸素配位をもつ強誘電体の結晶構造を電子密度レベルで解析した。

## 4. 研究成果

ここでは、チタン酸鉛とチタン酸バリウムについての重要な2つの研究成果を中心に紹介する。

### 4-1 チタン酸鉛の強誘電相の価電子密度分布の可視化

実験は、35keVの高エネルギー放射光を用いてSPring-8で行われた。チタン酸鉛 $\text{PbTiO}_3$ の結晶構造は、室温の強誘電相において、 $c$ 軸方向に自発分極をもつ正方晶構造である。図1に、300 Kの試料温度で得られた、 $d > 0.31 \text{ \AA}$ の構造因子を用いて可視化した $\text{PbTiO}_3$ の全電子密度分布を示す。high- $Q$ データを解析することにより、我々が2001年に初めて可視化した $\text{PbTiO}_3$ の電子密度分布 ( $d > 0.46 \text{ \AA}$ )と比較して、極めてスムーズな等電子密度面をもつ電子密度分布が得られた。図1より、Pb-O間には弱い共有結合が形成されていることがわかる。また、Ti原子は常誘電相では酸素6配位であったものが、強誘電相では5配位に変化している。その結果、分極方向である一方のTi-O間に極めて高い結合電子密度が観測された。

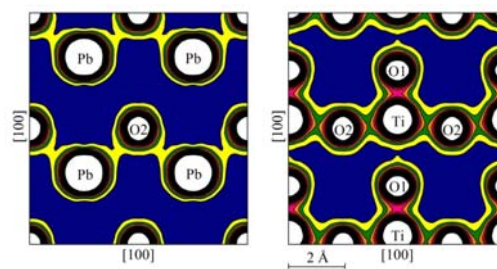


図1. チタン酸鉛の全電子密度分布 (300 K,  $d > 0.31 \text{ \AA}$ ). 左: Pb-O面, 右: Ti-O面.

このデータから内核の電子がつくる電子密度分布を抜き去ることにより、エネルギー選択的に価電子密度分布だけを可視化した (図2)。強誘電相では、Ti原子が $c$ 軸方向に変位し、酸素5配位となることに起因したTi原子の電子分極を明瞭に観測することができた。これらの成果について、公表論文にまとめる予定である。

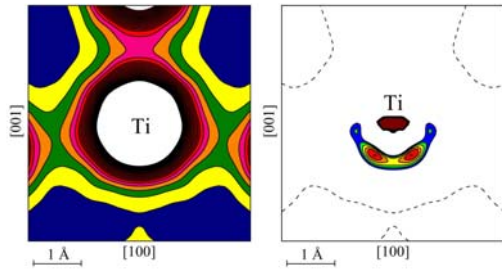


図 2. チタン酸鉛のチタン原子周辺の価電子密度分布 (右図). 左図は全電子密度分布.

一方, 原子軌道を可視化できるレベルの超高分解能をもつ単結晶構造解析装置を SPring-8 BL02B1 に導入した [雑誌論文リスト(1)]. この装置と SPring-8 BL02B2 の粉末構造解析装置を相補的に利用することにより, 今後, さらに精密な電子密度分布の可視化が可能になると期待している.

#### 4-2 チタン酸バリウムの結合状態と強誘電相転移温度との関係 [雑誌論文リスト(4)]

純粋な強誘電体チタン酸バリウムの相転移温度は約 400 K であるが, 少量のガドリニウムとマグネシウムをドーブしたチタン酸バリウム ( $\text{Ba}_{0.94}\text{Gd}_{0.06}(\text{Ti}_{0.97}\text{Mg}_{0.03})\text{O}_3$  (BGTM)) では, 相転移温度が 293 K に低下する. この起源を構造物性の立場から理解するために高エネルギー放射光回折実験により結晶構造を電子密度レベルで解析した. 実験は, ドープ量の異なる BGTM に対して, すべての固溶体が立方晶構造をとる 473 K で行われた. 結合電子密度に着目して構造物性を整理した結果, ドープ量が増すにつれて, B-O 間の原子間距離が短くなるにもかかわらず結合電子密度が減少し, 相転移温度も低くなることがわかった. 一方, A-O 間の結合はドープ量を変化させても常にイオンの結合であり, 相転移温度の変化に関係するような結合状態の変化は観測されなかった. これらの結果より, マグネシウムのドーブによる短距離相互作用の増大がソフトフォノンのエネルギーを増大させるために相転移温度が低下すると結論付けた.

また, 非鉛圧電体の有力候補である  $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$  [雑誌論文リスト(8)], 強誘電体メモリ材料として有力な  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  [雑誌論文リスト(5)], 発光材料である  $\text{SrTiO}_3$  [雑誌論文リスト(7)], 特異な酸素配位をもつ強誘電体  $\text{LuFeO}_3$  [雑誌論文リスト(3,6)] および  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  [雑誌論文リスト(2)] の結晶構造および化学結合の特徴を電子密度レベルで明らかにした.

これらの研究業績に対して, 学会発表を 26 件行った. そのうち, 11 件は招待講演 (国際会議 6 件, 国内学会 5 件) であり, 発表に対する受賞も 4 件 (国際会議 3 件, 国内学会 1 件) あった.

今日では多くの強誘電体が電子材料としてとして機器等の中で使われている. このような強誘電体が実際のデバイスの中で機能する仕組みを理解するためには, 次のステップとして, 電界などが印可された多重極限下で精密な電子密度分布を実験的に可視化する技術の開発が不可欠と考える.

#### 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)

(1) K. Sugimoto, H. Ohsumi, S. Aoyagi, E. Nishibori, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, H. Sawa and M. Takata, Extremely High Resolution Single Crystal Diffractometry for Orbital Resolution Using High Energy Synchrotron Radiation at SPring-8, AIP Conf. Proc., 1234, 査読有, 2010, pp887-890.

(2) C. Moriyoshi, S. Miyoshi, Y. Kuroiwa, J. Yu, Y. Arai and A. Masuno, Charge Density Study of Metastable State in  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  with 5-Fold Coordinated Ti, Jpn. J. Appl. Phys., 49, 査読有, 2010, pp09ME10-1 - 09ME10-4.

(3) E. Magome, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, A. Masuno and H. Inoue, Non-Centrosymmetric Structure of  $\text{LuFeO}_3$  in Metastable State, Jpn. J. Appl. Phys., 49, 査読有, 2010, pp09ME06-1 - 09ME06-4.

(4) N. Inoue, T. Okamatsu, A. Ando, H. Takagi, T. Hashimoto, C. Moriyoshi and Y. Kuroiwa, Structural Characteristics of  $(\text{Ba}_{0.94}\text{Gd}_{0.06})(\text{Ti}_{0.97}\text{Mg}_{0.03})\text{O}_3$  in Cubic Structure by High Energy Synchrotron Radiation Powder Diffraction, Jpn. J. Appl. Phys., 48, 査読有, 2009, pp09KF03-1 - 09KF03-4.

(5) C. Moriyoshi, S. Kimura, Y. Kuroiwa, S. J. Kim and Y. Noguchi, Charge Density Distributions in  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  and  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  in Paraelectric Phase, J. Korean Phys. Soc., 55, 査読有, 2009, pp794 - 798.

(6) A. Masuno, S. Sakai, Y. Arai, H. Tomioka, F. Otsubo, H. Inoue, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa and J. Yu, Structure and Physical Properties of Metastable Hexagonal  $\text{LuFeO}_3$ , Ferroelectrics, 378, 査読有, 2009, 378, pp169-174.

(7) M. Deguchi, N. Nakajima, K. Kawakami, N. Ishimatsu, H. Maruyama, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, S. Nozawa, K. Ishiji and T. Iwazumi, Luminescence Mechanism of (Pr, Al)-Doped  $\text{SrTiO}_3$  Fine Particle Investigated by X-Ray Absorption Spectroscopy, Phys. Rev. B, 78, 査読有, 2008, pp073103-1 - 073103-4.

(8) C. Moriyoshi, J. Kato, Y. Terado, S. Wada, M. Takata and Y. Kuroiwa, Electron Charge Density Study of  $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$  in Cubic Structure, Jpn. J. Appl. Phys., 47, 査読有, 2008, pp7745-7748.

〔学会発表〕(計 26件)

(1) 黒岩芳弘, 放射光を用いた強誘電体の構造物性研究, 第28回強誘電体応用会議(FMA-28), 2011年5月27日, 京都【招待講演】.

(2) 黒岩芳弘, ペロブスカイト型強誘電体のプロトタイプ構造の特徴と構造相転移, 第10回山梨エレクトロセラミックスセミナー, 2011年1月30日, 山梨【招待講演】.

(3) 黒岩芳弘, MEMによる強誘電体固溶体の電子密度決定, 第17回中国・四国・北九州地区誘電体セミナー, 2010年12月11日, 山口【招待講演】.

(4) 田治一晃, 吉田芙美子, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 森分博紀, 電子密度解析による $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$  固溶体の巨大正方晶歪みの研究, 第17回中国・四国・北九州地区誘電体セミナー, 2010年12月11日, 山口【ベストポスター賞 受賞】.

(5) Y. Kuroiwa, In Situ Crystal Structure Investigation of  $\text{BaTiO}_3$ -Based Ceramics under Electric Fields by High Energy Synchrotron Radiation Diffraction, 3rd International Congress on Ceramics (ICC3), 14-18 Nov 2010, Osaka【招待講演】.

(6) H. Ohkubo, C. Moriyoshi, F. Yoshida, Y. Kuroiwa, N. Inoue and T. Okamoto, In situ Observation of Crystal Structure of  $\text{BaTiO}_3$ -based Ceramics under High Electric Field, 10th Conference of the Asian Crystallographic Association (AsCA2010), 31 Oct-3 Nov 2010, Busan, Korea【国際結晶学連合(IUCr)ポスター賞 受賞】.

(7) Y. Kuroiwa, Electron Charge Density Study of Perovskite-type Ferroelectric Oxides in Cubic Structure, 17th International Workshop on Oxide Electronics (WOE17), 19-22 Sep 2010, Awaji【招待講演】.

(8) K. Taji, C. Moriyoshi, F. Yoshida and Y. Kuroiwa, Giant Tetragonal Lattice Strain Observed in  $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$  System by Synchrotron Radiation Powder Diffraction,

2010 Japan-Korea Student Workshop, 29-31 Aug 2010, Hiroshima【ベストオーラル発表賞 受賞】.

(9) Y. Kuroiwa, Structural Study of Barium Titanate Based Ceramics in Cubic Phase by High Energy Synchrotron Radiation Diffraction, 10th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (RCBJSF-10), 20-24 Jun 2010, Yokohama【招待講演】.

(10) T. Hashimoto, C. Moriyoshi, F. Yoshida, Y. Kuroiwa and N. Inoue, Electron Charge Density of  $R$ - and Mg-Substituted  $\text{BaTiO}_3$  ( $R$ : Rare-Earth Metal) in Cubic Phase using Synchrotron Radiation Powder Diffraction, 10th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (RCBJSF-10), 20-24 Jun 2010, Yokohama【RBCBJSF Young Scientist Award 受賞】.

(11) 黒岩芳弘, ペロブスカイト型固溶体の構造乱れと強誘電相転移, 特定領域「フラストレーションが創る新しい物性」第5回トピカルミーティング「誘電体にひそむランダムネスとフラストレーション」, 2009年12月18日, 豊中【招待講演】.

(12) 馬込栄輔, 森吉千佳子, 吉田芙美子, 黒岩芳弘, 増野敦信, 井上博之,  $\text{LuFeO}_3$ の準安定相の構造解析, 日本物理学会2009年秋季大会, 2009年9月26日, 熊本.

(13) 龍大樹, 橋本隆, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 池田潤, カルシウム元素置換したチタン酸バリウムの電子密度解析, 日本物理学会2009年秋季大会, 2009年9月25日, 熊本.

(14) 大久保寿紀, 森吉千佳子, 吉田芙美子, 黒岩芳弘, 井上徳之, 岡本貴史, 高電場を印加したチタン酸バリウムの結晶構造解析, 日本物理学会2009年秋季大会, 2009年9月25日, 熊本.

(15) 黒岩芳弘, 強誘電体セラミックス材料の結晶構造と誘電物性 - 結晶構造からわかる材料設計の指針と中性子回折実験に期待すること -, 茨城県中性子利用促進研究会「量子ビームによる材料評価法分科会」, 2009年7月9日, 茨城県那珂郡東海【招待講演】.

(16) 井上徳之, 岡松俊宏, 安藤陽, 鷹木洋, 橋本隆, 龍大樹, 森吉千佳子, 黒岩芳弘,  $\text{BaTiO}_3$ の希土類・Mg元素置換効果に関する電子密度研究, 第26回強誘電体応用会議(FMA-26), 2009年5月27日, 京都.

(17) Y. Kuroiwa, Electron Charge Density Study on Ferroelectric Phase Transitions of Classic Perovskites and Their Solid Solutions, Japan-Korea The 8th Joint Workshop, 13-15 Jan 2009, Tsukuba【招待講演】.

(18) Y. Kuroiwa, Electron Charge Density Study on Anharmonicity and Disorder in Cubic Structure of Perovskite Solid Solutions and Phase Transitions, IUMRS International Conference in Asia 2008 (IUMRS-ICA 2008), 9-13 Dec 2008, Nagoya 【招待講演】.

(19) M. Takata, H. Tanaka, Y. Kuroiwa, Y. Moritomo, K. Kato and F. Yoshida, Electrostatic potential and electric field imaging by MEM powder diffraction data analysis, XXI Congress and General Assembly of the Int'l Union of Crystallogr. (IUCr 2008), 23-31 Aug 2008, Osaka.

(20) H. Tanaka, Y. Kuroiwa and M. Takata, A New Method Evaluating the Electrostatic Potential by MEM X-ray Diffraction Analysis and its Application to Ferroelectric Materials, 7th Korea-Japan Conference on Ferroelectrics, 6-9 Aug 2008, Jeju, Korea.

(21) T. Hashimoto, Y. Terado, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa and N. Inoue, Effect of Atomic Substitution on Crystal Structure and Phase Transition in  $(\text{Ba}_{1-x}\text{R}_x)(\text{Ti}_{1-0.5x}\text{Mg}_{0.5x})\text{O}_3$  (R: Rare Earth Metal) System, 7th Korea-Japan Conference on Ferroelectrics, 6-9 Aug 2008, Jeju, Korea.

(22) Y. Iwahori, H. Tanaka, M. Takata, Y. Terado, C. Moriyoshi and Y. Kuroiwa, Charge density distribution and electrostatic potential of ferroelectric  $(\text{Ba}_{0.94}\text{Ca}_{0.06})\text{TiO}_3$ , 7th Korea-Japan Conference on Ferroelectrics, 6-9 Aug 2008, Jeju, Korea.

(23) Y. Kuroiwa, J. Kato, Y. Terado, C. Moriyoshi and S. Wada, Charge Density Study of  $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3$  in Cubic Structure, 7th Korea-Japan Conference on Ferroelectrics, 6-9 Aug 2008, Jeju, Korea.

(24) C. Moriyoshi, S. Kimura, Y. Kuroiwa, S. J. Kim, Y. Noguchi and M. Miyayama, Role of La in Fatigue-free Ferroelectric  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , 7th Korea-Japan Conference on Ferroelectrics, 6-9 Aug 2008, Jeju, Korea.

(25) N. Okizaki, S. Miyoshi, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, J. Yu, Y. Arai and A. Masuno, Crystallization Process of BaTi205 Glass by High-energy Synchrotron-radiation Powder Diffraction, 7th Korea-Japan Conference on Ferroelectrics, 6-9 Aug 2008, Jeju, Korea.

(26) Y. Kuroiwa, Electron Charge Density Study for Ferroelectrics by High Energy Synchrotron Radiation Powder Diffraction,

9th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (RCBJSF-9), 15-19 Jun 2008, Vilnius, Lithuania 【招待講演】.

〔その他〕

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/xtalphys/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

黒岩 芳弘 (KUROIWA YOSHIHIRO)

広島大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：4 0 2 2 5 2 8 0

### (2) 研究分担者

森吉 千佳子 (MORIYOSHI CHIKAKO)

広島大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：0 0 3 2 5 1 4 3

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：