

層状物質が拓く強誘電体材料科学の新展開

京都大学 大学院工学研究科材料化学専攻 藤田晃司

Science and Innovation of Improper Ferroelectricity in Layered Perovskites

Koji Fujita

Department of Material Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University

本研究では、ハイブリッド間接型強誘電体の候補物質として Ruddlesden-Popper 型層状ペロブスカイト酸化物 $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$ に注目し、この化合物の構造解析と誘電的性質を調べた。既報ではこの化合物は室温で直方晶系の非極性構造(空間群 $Fmmm$) もつと報告されているが、最近の構造解析では極性構造(空間群 $A2_1am$) の可能性が指摘されている。しかしながら、これまで外部電場による分極反転は観察されていない。今回、放射光 X 線回折、中性子回折、光第二高調波発生および強誘電ヒステリシス測定に基づいて、この化合物がキュリー温度 $T_C \sim 600\text{K}$ の強誘電体であることを明らかにした。

Ruddlesden-Popper type layered perovskite oxide, $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$, is a hybrid improper ferroelectric candidate, because it has been recently reported to possess a polar structure in space group $A2_1am$, in contrast to the previous report where the space group is $Fmmm$. However, no switchable electric polarization indicative of ferroelectricity has been demonstrated yet. In this work, we report that $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$ is a ferroelectric with Curie temperature $T_C \sim 600\text{K}$ by a combination of synchrotron X-ray and neutron diffraction, optical second harmonic generation, and ferroelectric hysteresis loop measurements.

1. はじめに

BaTiO_3 や PbTiO_3 等のペロブスカイト型酸化物のように、電気分極そのものが常誘電-強誘電相転移の秩序変数となっている強誘電体は、直接型強誘電体に分類される。このタイプの強誘電体の設計指針として、二次 Jahn-Teller 歪みをもたらす d^0 電子配置をもつイオン (Ti^{4+} や Nb^{5+}) や $6s^2$ 孤立電子対をもつカチオン (Pb^{2+} や Bi^{3+}) を含む化合物を選択することが提案されており、これらの条件を満たす化合物の中で多くの強誘電体・圧電体が見出されている。しかし、利用可能な元素が制限されるため、膨大なペロブスカイト化合物の中で圧電体・強誘電体は非常に少なく、応用分野も限定的であった。

一方で、ペロブスカイト型および関連構造をもつ酸化物において、結晶学的軸周りの酸素八面体の回転・傾斜は最もありふれた構造歪みであるが、単純ペロブスカイト型酸化物 ABO_3 ではこれらの構造歪みにより結晶構造の反転対称性が破れることはない。しかし近年、Ruddlesden-Popper (RP) 相や Dion-Jacobson (DJ) 相のようなペロブスカイト関連層状酸化物において、酸素八面体の回転・傾斜によって結晶構造の反転対称性が破れ、圧電性や強誘電性が発現することが理論と実験の両面から示されている^{1,2)}。特に、酸素八面体の回転と傾斜に基づく二種類の構造歪みにより副次的にカチオンの極性変位が生じ強誘

電性が発現する場合、強誘電相転移を駆動する主秩序変数は非極性構造歪み(酸素八面体の回転と傾斜)に関するパラメーターであり、電気分極は従秩序変数となる。このような強誘電体はハイブリッド間接型強誘電体と呼ばれ¹⁾、最近研究が盛んに行われている。

本研究では、「酸素八面体回転・傾斜による結晶構造の反転対称性の破れ」に焦点を当て、新しいタイプの強誘電体の学理構築を念頭に、新規層状ペロブスカイト酸化物強誘電体を探索した。具体的には、層状ペロブスカイト酸化物を対象に、回折実験、分光実験、第一原理計算を組み合わせて構造-特性相関を調べた。以下では、RP型構造(組成式 $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$)をもつ $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$ ($n=2$)の成果を示す。既報ではこの $n=2$ RP相は室温で中心対称・非極性構造(空間群 $Fmmm$)をもつと報告されていたが³⁾、最近の構造解析では非中心対称・極性構造(空間群 $A2_1am$)の可能性が示唆されている⁴⁾。

2. 実験方法

2.1 試料合成

原料として La_2O_3 、 SrCO_3 、 Sc_2O_3 を用いて、固相反応により $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$ の多結晶試料を合成した。まず、吸着物を除くため、 La_2O_3 と Sc_2O_3 の原料粉末をともに 900°C 、12時間熱処理した。次に、 La_2O_3 、 SrCO_3 、 Sc_2O_3 を所定の化学量論比になるように秤量し、湿式混合した。混合後、ペレット成形を行い、 1000°C 、12時間仮焼した。仮焼したペレットを粉砕し、乾式混合した後、再びペレット成形をして、 1450°C 、24時間焼結した。反応を十分進行させるため、粉末化と焼結を数回繰り返した。

2.2 構造解析

得られた試料に対して、CuK α 線を用いた実験室X線回折(XRD)を測定し、結晶相を確認した。空間群の決定と構造精密化のため、放射光XRD測定、中性子回折(NPD)測定、光第二高調波発生(SHG)測定を行った。放射光XRD測定では、SPring-8のBL02B2に設置の大型デバイ・シェラーカメラと半導体検出器を使用した。粉末試料を内径0.2mmのシリカガラスキャピラリーに充填し、単色化したX線($\lambda=0.775131\text{\AA}$)を照射して回折データを得た。NPD測定では、J-PARCのBL08に設置の飛行時間(TOF)型回折装置SuperHRPDを用いた。粉末試料をバナジウム管に充填し、パルス中性子を照射してTOFデータを得た。SHG測定では、光源としてNd³⁺:YAGピコ秒パルスレーザー($\lambda=1064\text{nm}$)を用いた。回折データに対してRietveld解析を行い、結晶構造を精密化した。結晶構造の描画にはVESTAを用いた⁵⁾。

2.3 強誘電性の評価

焼結体の密度を上げるため、原料粉末混合後のペレットに対して冷間静水等方圧プレス機(CIP)を用いて圧力を均等に加え、ペレットを強く締め固めた後に焼結した。得られた高密度の焼結体を厚さ約130 μm まで削り、表面を研磨した後、Pt電極を蒸着した。ラジアントテクノロジー社の強誘電体テスターを用いて分極-外部電場($P-E$)応答を測定し、強誘電性を評価した。

3. 結果および考察

$\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$ に対する室温での放射光XRDパターン(Fig.1)とNPDパターン(Fig.2)の

指数付けと消滅則から、空間群は既報の $Fm\bar{3}m$ とは異なり、直方晶系の $A2_1am$ (非中心対称、極性) か $Amam$ (中心対称、非極性) のどちらかに絞られた。室温で SHG が観測されたことから、この化合物の結晶構造は $A2_1am$ に属することがわかった (Fig.3)。加えて、室温での $P-E$ ヒステリシスの観察から、 $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$ が強誘電体であることの明確な証拠も得られた。

$n=2$ RP 相のハイブリッド間接型強誘電体 $A_3B_2O_7$ (A : アルカリ土類金属、 B : Ti, Zr, Sn, Mn などの金属元素) では、ペロブスカイト層の各原子のイオン半径 (r_A, r_B, r_O) から計算される許容因子 $t = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_B + r_O)$ が 0.89 より小さくなると、酸素八面体回転と傾斜が誘起され、強誘電相が安定化される⁶⁾。一方で、 $n=2$ RP 型 $\text{Ln}_2\text{AM}_2\text{O}_7$ (Ln : ランタノイド、 M : Fe などの遷移金属) では、小さい許容因子をもつ場合でも強誘電性が発現する例はほとんど知られていない。その理由として、二種類の A カチオン (Ln^{3+} と A^{2+}) が価数とイオン半径差により秩序化する結果、ペロブスカイト層と岩塩層の界面で電気双極子が生じ、酸素八面体自体が歪むことで酸素八面体回転が抑制される機構が提案されている⁷⁾。しかしながら、 $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$ の室温相 ($A2_1am$ 構造) は ScO_6 八面体の回転と傾斜に基づく二種類の構造歪み (Glazer 表記で $a^-a^-c^+$) を有しており (Fig.3)、ハイブリッド間接型強誘電体の候補物質である。構造精密化の結果、 $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$ のペロブスカイト層と岩塩層にはともに La^{3+} と Sr^{2+} が存在しており、A カチオンが無秩序配列する傾向が高いことがわかった (無秩序度約 78%)。この A カチオンの無秩序配列により酸素八面体回転が起こり、極性・強誘電構造が安定化したと考えられる。

温度可変 SHG 測定の結果より、 $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$ の強誘電-常誘電相転移が $T_C \sim 600\text{K}$ で起こることが確認された。高温

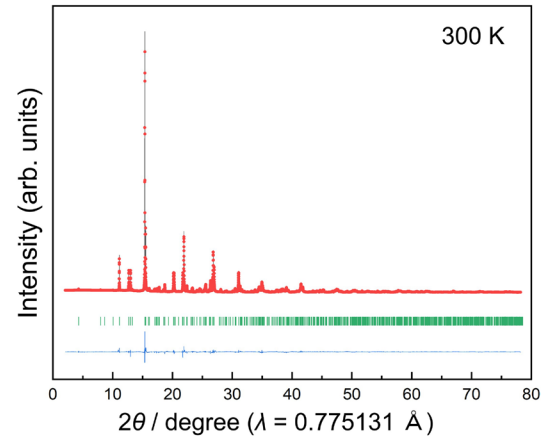


Fig.1 Room-temperature synchrotron XRD data and Rietveld refinement result for $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$.

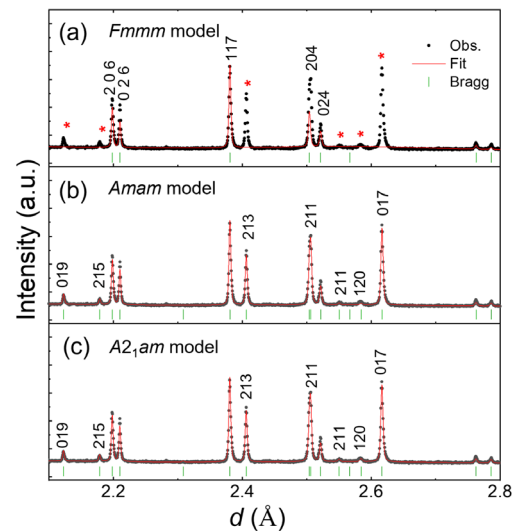


Fig.2 Rietveld refinements against the room-temperature NPD data of $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$ using (a) $Fm\bar{3}m$, (b) $Amam$, (c) $A2_1am$ structural models. The unindexed reflections are marked with asterisks.

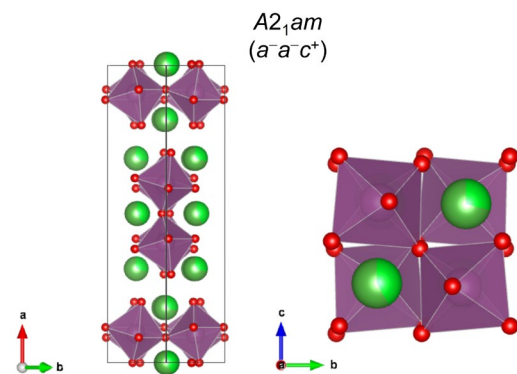


Fig.3 Crystal structure of the polar ($A2_1am$) phase of $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$.

SXRD データ (Fig.4) の消滅則から、常誘電相の空間群は $Amam$ と決定された。 $Amam$ 構造は ScO_6 八面体傾斜による一種類の構造歪み (Glazer 表記で $a^-a^-c^0$) のみを伴っている。 T_C において格子体積は連続的に変化し、強誘電相転移は二次相転移的な振る舞いを示した。これは、強誘電相の空間群 $A2_1am$ が常誘電相の $Amam$ の部分群に属することと一致する。

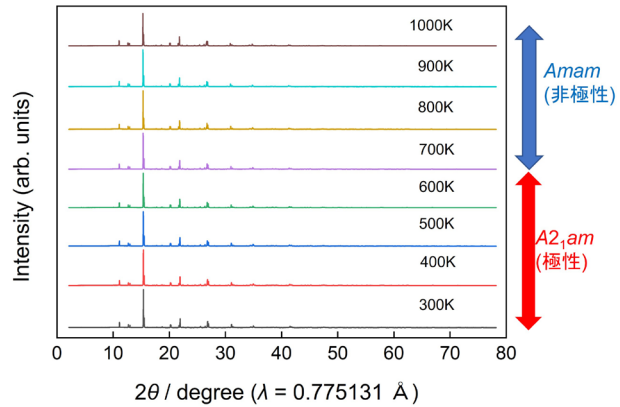


Fig.4 Temperature variation of synchrotron XRD data of $La_2SrSc_2O_7$.

4. 結論

本研究では、ハイブリッド間接型強誘電体の候補物質として $n=2RP$ 型層状ペロブスカイト酸化物 $La_2SrSc_2O_7$ に注目し、室温相の空間群を決定するとともに、高温での構造相転移挙動を明らかにした。得られた結果は次のようにまとめられる。

- (1) 室温相の結晶構造は極性空間群 $A2_1am$ に属し、酸素八面体の回転と傾斜 ($a^-a^-c^+$) による 2 種類の構造歪みをもつ。 $P-E$ ヒステリシス測定により分極反転が観察され、 $La_2SrSc_2O_7$ は新奇強誘電体である。
- (2) 温度上昇に伴って $T_C=600K$ 付近で二次の構造相転移が起こり、酸素八面体傾斜 ($a^-a^-c^0$) をもつ常誘電相へ転移する。

5. 謝辞

本研究は、令和 2 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

6. 参考文献

- [1] N. A. Benedek and C. J. Fennie, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 107204 (2011).
- [2] H. Akamatsu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 187602 (2014).
- [3] Y. A. Titov *et al.*, *Dopov. Nats. Akad. Ukr.* **3**, 155 (2009)
- [4] A. R. Sharits (2016). [Doctoral dissertation, Ohio State University]. OhioLINK Electronic Theses and Dissertations Center (http://rave.ohiolink.edu/etdc/view?acc_num=osu1480524956906735).
- [5] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011).
- [6] S. Yoshida *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 15690 (2018).
- [7] Y. Zhang *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **125**, 157601 (2020).