

酸素四面体の屈曲自由度を活用した新規強誘電体の創成

名古屋大学 理学研究科 中埜彰俊

Designing a Novel Ferroelectric Material
utilizing Bending Degree of Freedom of Oxygen Tetrahedra Network

Nakano Akitoshi

Department of physics, Nagoya University

酸素欠損ペロブスカイト型酸化物の $\text{Sr}_2\text{ScGaO}_5$ と $\text{Sr}_{10}\text{Ga}_6\text{Sc}_4\text{O}_{25}$ について、誘電物性測定により新規強誘電性の探索を行った。 $\text{Sr}_2\text{ScGaO}_5$ では強誘電相転移を示唆する結果は得られなかったものの、 $\text{Sr}_{10}\text{Ga}_6\text{Sc}_4\text{O}_{25}$ の比誘電率の温度依存性において 310K 付近に明確な相転移の異常を観測した。さらに、315K 付近にピークを持つ電場によって反転可能な焦電流が確認され、強誘電体の特徴である自発分極が形成されることを裏付けた。放射光施設 SPring-8 を用いた $\text{Sr}_{10}\text{Ga}_6\text{Sc}_4\text{O}_{25}$ の粉末 X 線結晶構造解析では、315K 付近で体積の温度依存性の傾きが変化する振る舞いを捉えた。このことは強誘電相転移が二次転移的であることを示唆している。

Dielectric measurements were conducted on oxygen-deficient perovskite-type oxides $\text{Sr}_2\text{ScGaO}_5$ and $\text{Sr}_{10}\text{Ga}_6\text{Sc}_4\text{O}_{25}$ for exploring a new ferroelectric material. A sign of a ferroelectric phase transition was not observed in $\text{Sr}_2\text{ScGaO}_5$ but $\text{Sr}_{10}\text{Ga}_6\text{Sc}_4\text{O}_{25}$, the relative permittivity of which shows a clear anomaly around 310K. Further, a pyroelectric current, which reaches its maximal around 320K and is reversed under an reversed poling electric field, was observed, confirming the ferroelectric phase transition. The temperature dependent cell volume, which was obtained via synchrotron powder x-ray diffraction measurements at SPring-8, shows a change in its temperature slope, indicating that the ferroelectric phase transition is of the second order.

1. はじめに

単純ペロブスカイト型酸化物(化学式: ABO_3)は、その多彩な誘電性により長らく誘電体開発の舞台となってきた。また、2013年には層状ペロブスカイト型酸化物(化学式: $\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_7$)で新しいメカニズムの強誘電性が提案され、現在では強誘電体研究の一分野となっている。単純ペロブスカイト型強誘電体と層状ペロブスカイト型強誘電体の強誘電相転移メカニズムの大きな違いは、単純ペロブスカイト型では A もしくは B サイトカチオンと酸素間の共有結合性をトリガーとした電子起因である¹⁾⁻⁵⁾のに対して、層状ペロブスカイト型は BO_6 八面体の作るネットワークが回転・屈曲する構造起因である⁶⁾ことが挙げられる。これを群論的な表現で言い換えれば、単純ペロブスカイト型は波数ゼロの光学フォノンの凍結で強誘電相転移が生じるのに対して、層状ペロブスカイト型は有限波数の二つ以上の光学フォノンの凍結により強誘電相転移が生じる。ペロブスカイト型酸化物から

派生したより複雑な結晶構造の物質では、より複雑なフォノン振動モードやモード間結合が予想され、新しいメカニズムの強誘電相転移も期待できる。

この観点で、酸素欠損ペロブスカイト型酸化物(化学式： $A_2B_2O_5$)は興味深い。単純ペロブスカイト型は $A : B : O = 1 : 1 : 3$ であったのに対して、 $A : B : O = 1 : 1 : 2.5$ であることが酸素欠損ペロブスカイト型と呼ばれる所以である。特に、 B サイトが B, B' の二種類のカチオンの占められる $Sr_2(Ga,Sc)_2O_5$ 系

ではGaとScの比率により多彩な結晶構造が形成される(Fig.1)⁷⁾。申請者はGa : Sc = 1 : 1である Sr_2ScGaO_5 と、Ga : Sc = 6 : 4である $Sr_{10}Ga_6Sc_4O_{25}$ の系に着目した。どちらの構造においても、Gaは酸素と四面体配位し、Scは酸素と八面体配位する。異なるのはそれらの多面体の配列パターンであり、 Sr_2GaScO_5 の場合は、 ScO_6 八面体の二次元平面と GaO_4 四面体の一次元鎖がサンドイッチしたブラウンミラーライト型構造、 $Sr_{10}Ga_6Sc_4O_{25}$ の場合は ScO_6 八面体と GaO_4 四面体が非常に複雑なパターンで八層周期を作る巨大な単位胞の構造が形成される。両物質共に、単純ペロブスカイト型や層状ペロブスカイト型に比べても、よりユニークな結晶構造であると言えるがその誘電物性は申請時点では調べられていなかった。そこで本研究では、これらの物質について物質合成、誘電物性測定、放射光X線回折測定を行い、強誘電相転移の有無を調べることを目的とした。

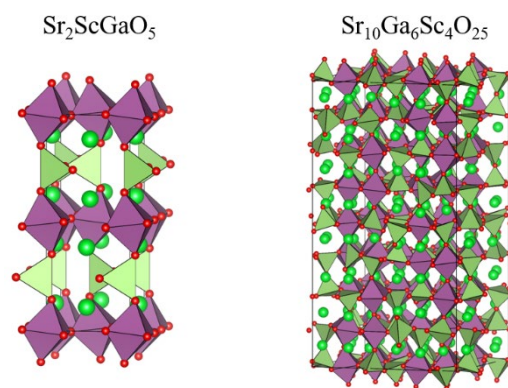


Fig.1 $Sr_2(Ga,Sc)_2O_5$ 系の結晶構造

2. 実験方法

Sr_2ScGaO_5 および $Sr_{10}Ga_6Sc_4O_{25}$ の多結晶試料は、 $SrCO_3$ (99.9%)、 Sc_2CO_3 (99.9%)、 Ga_2O_3 (99.9%) の原料粉末を量論比で混合し、 $1200^\circ C$ で 12 時間煅焼した後に $1200^\circ C$ で 12 時間本焼成して作製した。作製したどちらの多結晶試料に関しても、放射光施設 SPring-8 の BL02B2 にて粉末 X 線回折実験を行った。粉末試料を直径 0.2mm のガラスキャピラリの充填し、波長 0.774 Å の入射 X 線に対する散乱 X 線を多連半導体検出器で検出することで粉末 X 線回折データを得た。得られた回折データに対して、統合型結晶構造解析ソフトウェア Jana2006 を使用して Rietveld 解析を行った。 Sr_2ScGaO_5 および $Sr_{10}Ga_6Sc_4O_{25}$ は組成が近いために完全に作り分けることが困難であり、一方の主相に対してもう片方の相が 20% 程度不純物相として含まれることが分かった。比誘電率の測定には Keysight 4284A LCR メータを、焦電流の測定には Keithley 6430 サブフェムトアンメータを用い、試料の温度は LINKAM THMS 600 温度ステージによって制御した。試料は直径 10mm、厚み 200 μm のペレット状に成型し、試料表面にプラチナをスパッタすることで電極とした。

3. 結果と考察

3.1 Sr_2ScGaO_5

Fig.2 には作製した多結晶 Sr_2ScGaO_5 の粉末 X 線回折パターンを示す。不純物相は存在するものの、既報の構造から計算したシミュレーションと見比べると主相は Sr_2ScGaO_5

であることが分かる。Fig.3には測定した(a)格子定数および(b)比誘電率の温度依存性を示す。体積 V はおよそ 630 K においてその温度依存性の傾きが変化している。本物質はおよそ 630 K において GaO_4 四面体の擬一次元鎖の屈曲の方向自由度に関連した秩序-無秩序型構造相転移が生じることが報告されており⁸⁾、格子体積の異常はこの相転移を捉えていると考えられる。既報の結晶構造解析では、高温相の空間群が $Imcm$ 、低温相の空間群が $I2cm$ であることが提案されている⁸⁾。ここで、 $I2cm$ は誘電性相転移の秩序変数である巨視的な分極が発現しうる極性空間群である。

一方で、比誘電率の温度依存性には実部、虚部共に何の異常も見られない。このことは上記した秩序-無秩序相転移の秩序変数と分極との結合が非常に弱いことを示唆している。また、群論的には $I2cm$ は $Imcm$ の最大部分群であり二次相転移によって移行可能であるが、その場合は波数ゼロのフォノンが凍結し、キュリーワイス則に従う大きな誘電異常を伴はずである。これを踏まえると本実験の誘電異常が見えないという結果は、相転移の次数が一次であることを示唆している。本実験結果を論文にまとめている間に、一步先駆けて中国のグループにより $\text{Sr}_2\text{ScGaO}_5$ の比誘電率測定の結果が論文報告された⁹⁾。本研究と概ね同じ測定結果であるものの、本物質の相転移の次数が二次であると結論している点で解釈が少し異なっている。 $\text{Sr}_2\text{ScGaO}_5$ では誘電性の相転移は生じていないという結果であることから、本系での誘電物性開拓はここで終了とした。

3.2 $\text{Sr}_{10}\text{Ga}_6\text{Sc}_4\text{O}_{25}$

Fig.2には作製した多結晶 $\text{Sr}_{10}\text{Ga}_6\text{Sc}_4\text{O}_{25}$ の粉末 X 線回折パターンを示す。不純物相は存在するものの、既報の構造から計算したシミュレーションと見比べると主相は $\text{Sr}_{10}\text{Ga}_6\text{Sc}_4\text{O}_{25}$ であることが分かる。Fig.4(a)には $\text{Sr}_{10}\text{Ga}_6\text{Sc}_4\text{O}_{25}$ の比誘電率の温度依存性を示す。誘電率の絶対値は、500 K で 12 程度であり典型的な酸化物誘電体と同程度である。注目すべきは、およそ 310 K に向かってキュリーワイス則的に ϵ' が立ち上がっている点である。これは明らかに誘電性相転移の存在を示唆している。

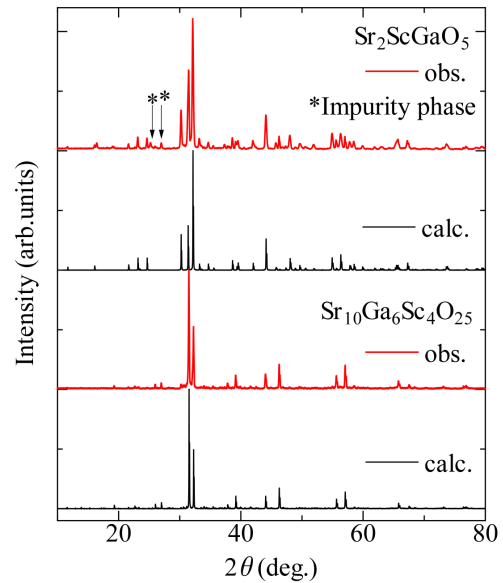


Fig.2 $\text{Sr}_2(\text{Ga,Sc})_2\text{O}_5$ 系の粉末 X 線回折パターン

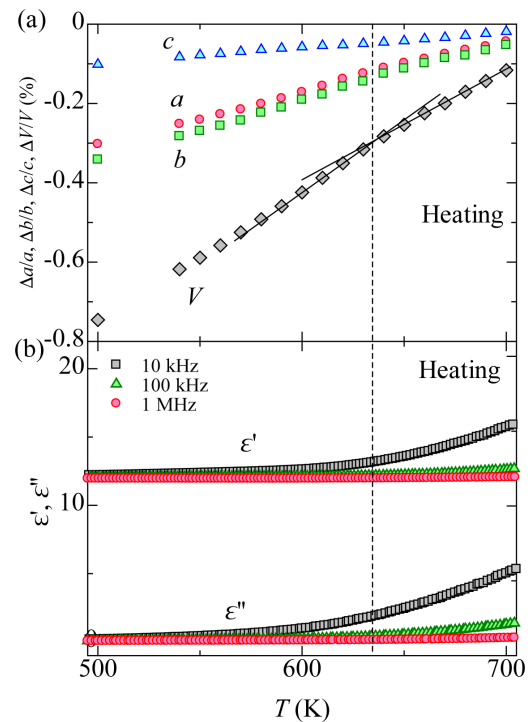


Fig.3 $\text{Sr}_2\text{ScGaO}_5$ の(a)格子定数(b)比誘電率の実部 ϵ' および虚部 ϵ'' の温度依存性

一方で、Fig. 4 (b)には $\text{Sr}_{10}\text{Ga}_6\text{Sc}_4\text{O}_{25}$ の焦電流の温度依存性を示す。ここで焦電流とは、試料にポーリング電場を印加した状態で高温から低温に向かって強誘電性相転移を経た後に電場を切り、再度加熱して強誘電相転移温度に達した際に自発分極によって捕えられた試料表面の電荷が解放されることで流れる微小な電流である。ポーリング電場の向きを反転させると、自発分極の向きも反転するため、焦電流の向きも反転する。この焦電流の反転は強誘電性(より厳密には焦電性)の明確な証拠となる。Fig. 4 (b)を見ると、315K付近に明確な焦電流のピークが現れており、さらにポーリング電場の反転によりこの焦電流のピークも反転している。このことは Fig. 4(a)で見られた誘電異常が強誘電性相転移に起因していることを強く示唆している。

Fig. 5 (a)には格子体積 V の変化率の温度依存性を示す。この格子体積の温度依存性は、既報の室温での結晶構造として提案されている空間群 $I4_1/a$ のモデルを用いて全温度の Rietveld 解析を行って得たものである。図中の直線はこの変化率の高温部 350K から 500K に対して、直線近似して求めた結果を示している。直線と生データを見比べると分かる通り、誘電率、焦電測定で異常が認められたおよそ 315K 付近から近似直線が生データから外れ始める。Fig. 4 (b)にはより変化を明瞭にするため、生データから直線を差し引いた値の温度依存性を示した。これを見ると分かるように、315K 付近から値が急激に変化しており、バルクの相転移の存在を示唆している。体積はギブスの自由エネルギーの一次微分で表されることに注意したい。体積の温度依存性の傾きは、ギブスの自由エネルギーの二次微分に相当することから、これが不連続に変化していることから、この系の相転移が二次的であることを示唆される。

先述したように、 $\text{Sr}_{10}\text{Ga}_6\text{Sc}_4\text{O}_{25}$ の既報の室温での構造モデルの空間群は $I4_1/a$ である⁷⁾が、これは非極性の空間群であり、我々の焦電流測定の結果に反している。すなわち、過去に提案された空間群は誤りであり、真の

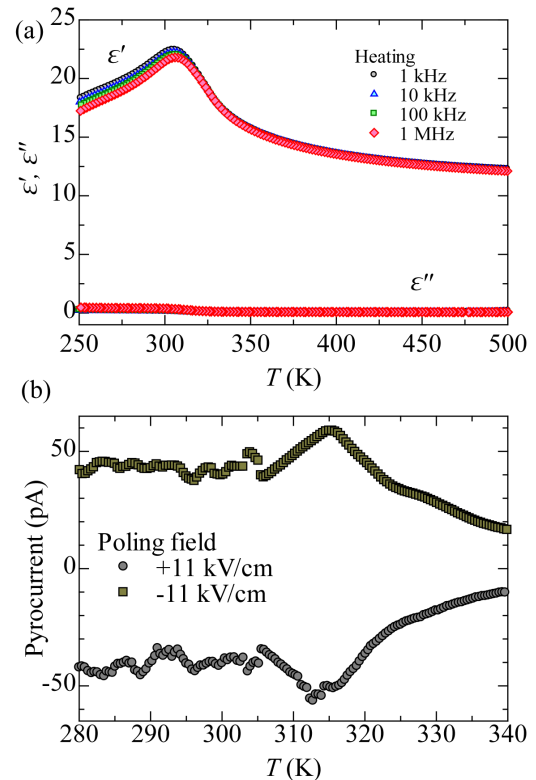


Fig. 4 $\text{Sr}_{10}\text{Ga}_6\text{Sc}_4\text{O}_{25}$ の (a) 比誘電率の実部 ϵ' および虚部 ϵ'' (b) 焦電流の温度依存性

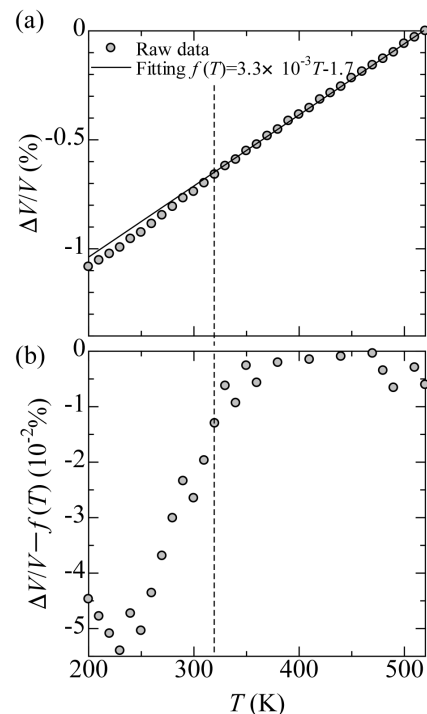


Fig. 5 $\text{Sr}_{10}\text{Ga}_6\text{Sc}_4\text{O}_{25}$ の (a) 体積変化率の温度依存性 (b) 体積変化率の傾きの変化

空間群を考える必要がある。一方で Fig.1 を見ると、誤っていると考えられる $I4_1/a$ でも比較的实验データとシミュレーションがよく合っていることから、低温相でも $I4_1/a$ の構造から大きく外れていないと考えられる。そこで以下では高温相の空間群が非極性の $I4_1/a$ だとして議論を進める。Fig.6 には放射光 X 線回折パターンの温度依存性を示す。相転移温度 $\sim 310\text{K}$ より高温の 350K と、それよりも低温の回折パターンを見比べても、新しいピークの出現やピークの分裂は見られない。このことは結晶構造の変化が非常に小さいことを示唆しており、二次転移的であるという考えと矛盾しない。そこで、相転移が二次転移であるとして低温相の空間群を予想した。二次転移であることから、空間群の変化は $I4_1/a$ の最大部分群への変化へと限定される。 $I4_1/a$ の最大部分群は $I4_1$ 、 $I\bar{4}$ 、 $C2/a$ の三つであり¹⁰⁾、このうち極性空間群は $I4_1$ のみであることから、低温相の空間群は $I4_1$ と予想される。残念ながら、今回の実験の範囲内では空間群 $I4_1$ の有効な構造モデルを解析的に求めることはできなかった。これは独立な原子サイトが 100 に上り、粉末 X 線回折データを用いた非線形最小二乗法では、それらを二次転移の微小な変化が議論可能な精度でユニークに決定することが出来なかったからである。ゆえに、この系の単結晶を育成し、単結晶 X 線回折によって精度の高い結晶構造解析を行うことが今後の課題であると考えている。これによりこの系の複雑な結晶構造に宿る強誘電性の起源が明らかになれば、複雑な結晶構造を舞台とした新しい誘電体開発の指導原理が得られるかもしれない。

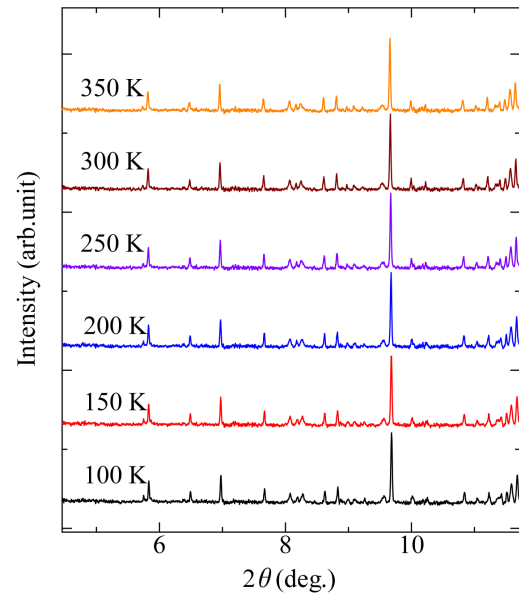


Fig.6 放射光 X 線回折パターンの温度依存性

4. 結論

酸素欠損ペロブスカイト $\text{Sr}_{10}\text{Ga}_6\text{Sc}_4\text{O}_{25}$ は新規強誘電体であることが分かった。相転移温度はおよそ 310K であり、同温度において誘電率、焦電流、格子体積の温度依存性にそれぞれ異常が見られた。群論的な見地により、結晶構造の空間群が 310K 以上で $I4_1/a$ 、それより低温では $I4_1$ に変化していると考えた。現在のところ、この強誘電相転移のメカニズムについては詳しくわかっていない。今後、良質な単結晶を育成するなどして、精密な結晶構造解析を行う必要がある。一方で、酸素ペロブスカイト $\text{Sr}_2\text{ScGaO}_5$ では強誘電相転移を示唆する結果は得られなかった。結晶の対称性には強誘電体になることも可能であるが、本系では秩序変数と分極の結合が非常に小さいものと考えられる。本研究は、今後の強誘電体探索の舞台拡大につながる重要な知見になったと考えている。

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いたします。

6. 参考文献

- 1) R. E. Cohen, *Nature*, **358**, 136 (1992).
- 2) M. Posternak, R. Resta, A. Baldereschi, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **50**, 8911 (1994).
- 3) M. Kunz, I. D. Brown, *J. Solid State Chem.* **115**, 395 (1995).
- 4) J. B. Goodenough, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **28**, 1 (1998).
- 5) Y. Kuroiwa, S. Aoyagi, A. Sawada, J. Harada, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 217601 (2001).
- 6) N. A. Benedek, and C. J. Fennie, *J. Phys. Chem. C* **117**, 13339 (2013).
- 7) S. V. Chernov, Y. A. Dobrovolsky, S. Y. Istomin, E. V. Antipov, J. Grins, G. Svensson, N. V. Tarakina, A. M. Abakumov, G. V. Tendeloo, S. G. Eriksson, and S. M. H. Rahman, *Inorg. Chem.* **51**, 1094 (2012).
- 8) C. A. Fuller, Q. Berrod, B. Frick, M. R. Johnson, S. J. Clark, J. S. O. Evans, and I. R. Evans, *Chem. Mater.* **31**, 7395 (2019).
- 9) Z. J. Wu, B. H. Zhang, X. Q. Liu, and X. M. Chen, *Ceramics International* (2022) in press
- 10) S. Ivantchev, E. Kroumova, G. Madariaga, J. M. Perez-Mato and M. I. Aroyo, *J. Appl. Cryst.* **33**, 1190 (2000).