

非鉛強誘電体物質科学の構築

京都大学大学院工学研究科 教授 藤田 晃司

1. 緒言

20 世紀の科学技術の発展は、人類の生存の基盤を危うくさせるほど地球環境に異変をもたらすまでに至った。このような問題が生じた理由として、エネルギー消費による二酸化炭素の排出と有害廃棄物が挙げられる。これらを軽減するため、環境調和型の革新的技術が強く求められており、人や環境にやさしい機能性材料の必要性が高まっている。電気・電子機器産業では、鉛 (Pb)、カドミウム (Cd)、水銀 (Hg)、六価クロム (Cr) などの有害物質を排除する動きが世界的に広がっており、特に欧州では、有害物質が土壌、水、大気を汚染するリスクを最小限に抑え、さらに健康と環境を保全するため、電気・電子機器での有害物質の使用を禁止する「特定有害物質制限(RoHS)」が 2006 年 7 月から施行されている。このような状況において、強誘電体を用いた高性能圧電セラミックスの「無鉛化」が、世界中の研究者・技術者たちの関心を集めている。

強誘電体は、結晶学的な反転対称性の欠如に起因する圧電効果や非線形性光学効果を示し、常誘電相から強誘電相への構造相転移に付随して巨大誘電率を示す。現在、これらの性質はアクチュエーター、キャパシター、センサー、光学素子などエネルギー貯蔵・変換用途で用いられているが、実用化されている強誘電体はペロブスカイト型 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ や BaTiO_3 などに限定されている。特に、鉛を含む $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ は圧電セラミックスとして多くの電気・電子機器で使用されている。 BaTiO_3 や $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 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ー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ることで構造-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

2. 1 試料合成

出発原料として La_2O_3 、 SrCO_3 、 Sc_2O_3 を用いて、錯体重合法により $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$ の多結晶体を合成した。まず、所定量の原料を硝酸水溶液に溶解させ、その後、クエン酸とエチレングリコールを添加した。攪拌しながら 180°C 、12 時間加熱した後、得られたゲルを 400°C で加熱して前駆体粉末を得た。次に、前駆体粉末をペレット成形し、 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 、12 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。比較のため、通常の固相反応法によっても $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$ 多結晶体を作製した。

2. 2 構造解析

得られた試料に対して、 $\text{CuK}\alpha$ 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、走査透過電子顕微鏡 (STEM) 観察、そして電子回折測定を行った。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 0.2 mm のシリカガラスキャピラリーに充填し、単色化した X 線 ($\lambda = 0.419973\text{ \AA}$ か $0.775132\text{ \AA}$) を照射して回折データを得た。NPD 測定では、J-PARC の BL08 に設置の高分解能粉末中性子回折装置 (SuperHRPD) を用いた。粉末試料をバナジウム管に充填し、パルス中性子源を用いて飛行時間 (TOF) 型回折法によりデータを得た。SHG 測定では、光源として $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ ピコ秒パルスレーザー ($\lambda = 1064\text{ nm}$) を用いた。ナノスケール解析では、高角度散乱暗視野走査透過電子顕微鏡 (HAADF-STEM) 像による観察とエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) による元素分析を行った。結晶構造の描画には VESTA を用いた⁵⁾。

2. 3 強誘電性の評価

通常の固相反応法で得られた焼結体の相対密度は約 65 %程度であったが、錯体重合法

を用いることにより、相対密度は 90 %程度まで上昇した。得られた焼結体を厚さ約 200 μm まで削り、表面を研磨した後、直径 0.1 mm の Au 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

得られた $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$ 多結晶試料に対する室温での放射光 XRD パターン (図 1) と粉末 NPD パターン (図 2) の指数付けと消滅則から、空間群は既報の $Fmmm$ 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。室温で光 SHG が観測されたことから (図 3)、この化合物の結晶構造は $A2_1am$ に属することがわかった。加えて、室温での P － E ヒステリシスの観察から (図 3 挿入図)、 $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$ が強誘電体であることの明確な証拠も得られた。

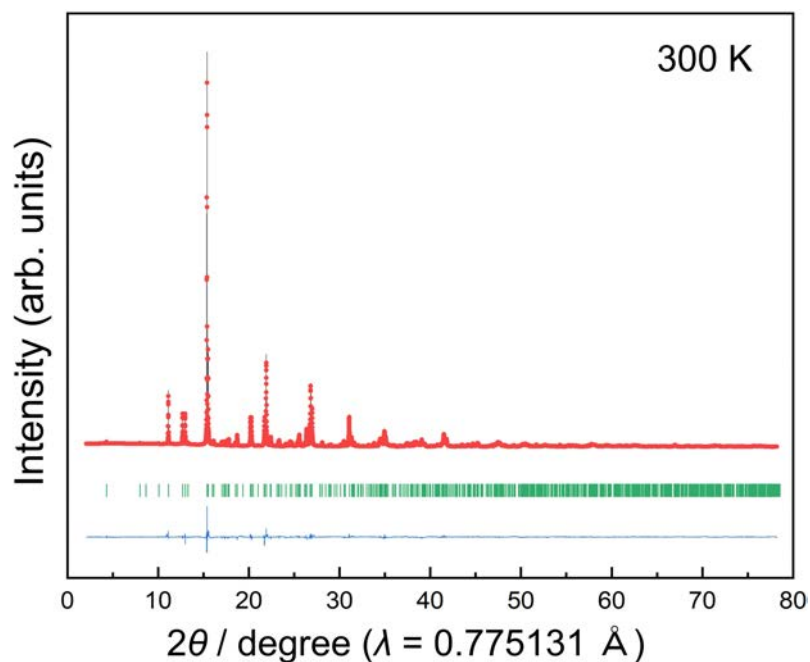


図 1 室温における $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$ の放射光 XRD パターンとリートベルト解析結果

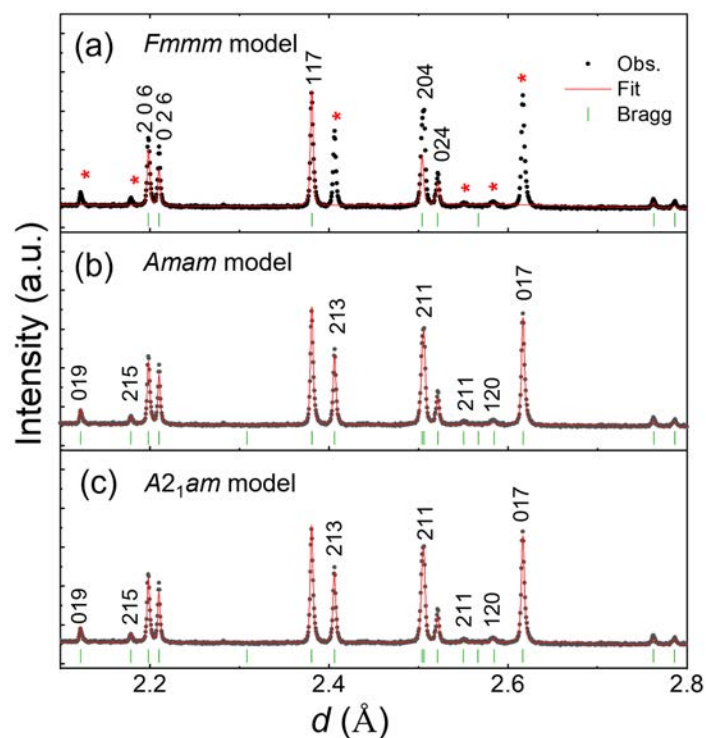


図2 室温における $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$ の NPD パターンとリートベルト解析結果 [(a) $Fmmm$, (b) $Amam$, (c) $A2_1am$ 構造モデル] (*は帰属されない回折ピークを示す)

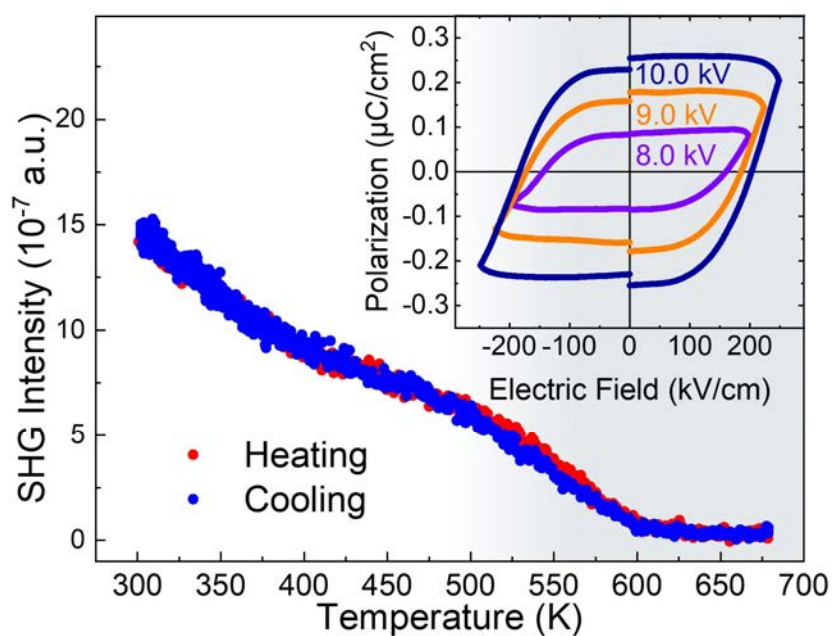


図3 $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$ の SHG 強度の温度依存性 (挿入図は室温での $P-E$ ヒステリシス曲線を示す)

$n = 2$ 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 $Ln_2AM_2O_7$ (Ln : ランタノイド、 M : Fe などの遷移金属) では、

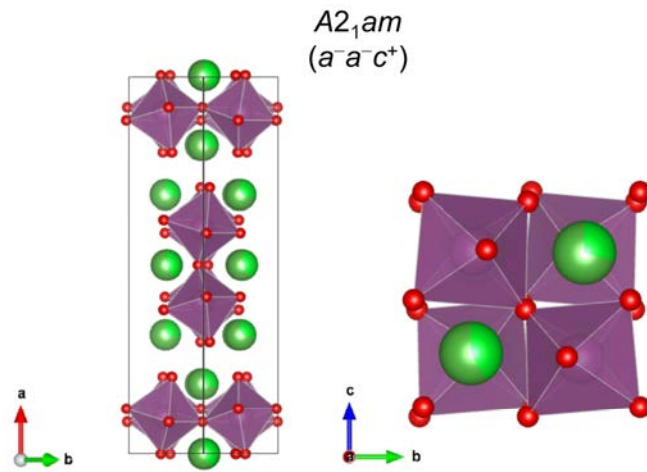


図 4 $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$ の極性相 ($A2_{1am}$) の結晶構造

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 (図 4)、ハイブリッド間接型強誘電体の候補物質である。

第一原理計算による理論的研究から、 $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$ では、A サイトの Sr/La の秩序・無秩序分布が強誘電構造の安定化に重要な役割を果たしていることが予想された (図 5a)。具体的には、イオン半径が大きい Sr^{2+} がペロブスカイト (Pv) 層を優先的に占有する場合 ($[\text{Sr}/\text{La}]_{\text{Pv}} = 100/0$)、 La^{3+} は岩塩 (Rs) 層にのみ存在する ($[\text{Sr}/\text{La}]_{\text{Rs}} = 0/100$)。このような SrScO_3 ペロブスカイト層と LaO 岩塩層からなる A サイト秩序相では、酸素八面体回転が抑制され常誘電体が安定化する (図 5b 左)。一方で、Sr/La が完全に無秩序に分布する場合は、ペロブスカイト層 ($[\text{Sr}/\text{La}]_{\text{Pv}} = 33/67$) と岩塩層 ($[\text{Sr}/\text{La}]_{\text{Rs}} = 33/67$) の Sr/La 分布はともに 1:2 になる。このような $(\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33})\text{ScO}_3$ ペロブスカイト層と $(\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33})\text{O}$ 岩塩層からなる A サイト無秩序相では、酸素八面体回転が生じ、強誘電体が安定化する (図 5b 右)。様々な Sr/La 配列に対する計算から、A サイト原子配列の無秩序度合いが増加すると (ペロブスカイト層の Sr^{2+} 占有率が $g[\text{Sr}]_{\text{Pv}} = 0.33 \sim 0.7$ のとき)、強誘電体が安定化する傾向が見られた。回折データを用いた精密構造解析から、 $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$ の A サイト原子配列の無秩序度合いが高い ($\sim 78\%$) ことがわかり、この結果は図 6 の HAADF 観察と EDS マッピングからも裏付けられた ($[g[\text{Sr}]_{\text{Pv}} = 0.5, [\text{Sr}/\text{La}]_{\text{Pv}} = 50/50]$)。以上から、A サイトの無秩序な原子配列が強誘電相の出現をもたらしていると結論付けることができた。

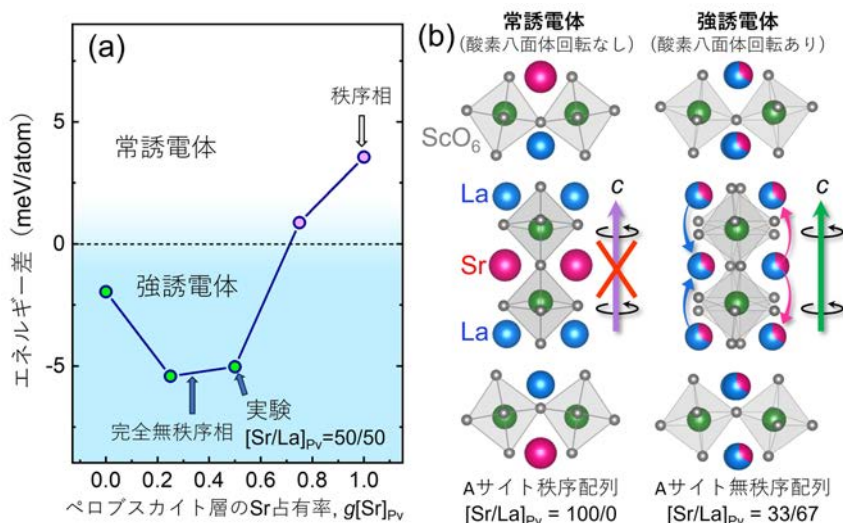


図5 (a) $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$ のペロブスカイト(Pv)層における Sr^{2+} の占有率 ($g[\text{Sr}]_{\text{Pv}}$) に対する強誘電体(酸素八面体回転あり)と常誘電体(酸素八面体回転なし)の間のエネルギー差の変化(SrScO_3 ペロブスカイト層と LaO 岩塩層からなる A サイト秩序相では ($g[\text{Sr}]_{\text{Pv}}=1$ 、 $[\text{Sr}/\text{La}]_{\text{Pv}}=100/0$)、酸素八面体回転が抑制され常誘電体が安定化される((b)の左図)。($\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{O}$ ペロブスカイト層と $(\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33})\text{O}$ 岩塩層からなる A サイト無秩序相では ($g[\text{Sr}]_{\text{Pv}} = 0.33$ 、 $[\text{Sr}/\text{La}]_{\text{Pv}} = 33/67$)、酸素八面体回転が生じ、強誘電体が安定化する((b)の右図)。

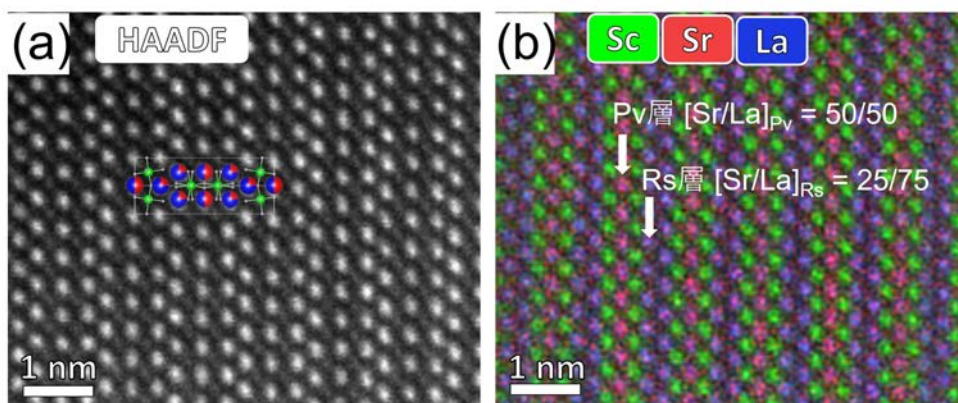


図6 $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$ の (a) HAADF-STEM 像と (b) EDS による元素分布マッピング結果 ((a)には $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$ の結晶構造の模式図が示されており、緑と赤/青の球はそれぞれ Sc と Sr/La 原子を表している。(b)のピンクと紫色の箇所はそれぞれペロブスカイト層と岩塩層の A サイトカラムに対応しており、Sr (赤) と La (青) が混合していることを示している。定量的な解析から、ペロブスカイト(Pv)層と岩塩(Rs)層の Sr/La 比はそれぞれ $[\text{Sr}/\text{La}]_{\text{Pv}} = 50/50$ と $[\text{Sr}/\text{La}]_{\text{Rs}} = 25/75$ であり、A サイト原子配列の無秩序度合いが高いことがわかる。)

温度可変 SHG 測定の結果より (図 3)、 $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$ 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。図 7 で示す高温放射光 XRD データの消滅則から、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。

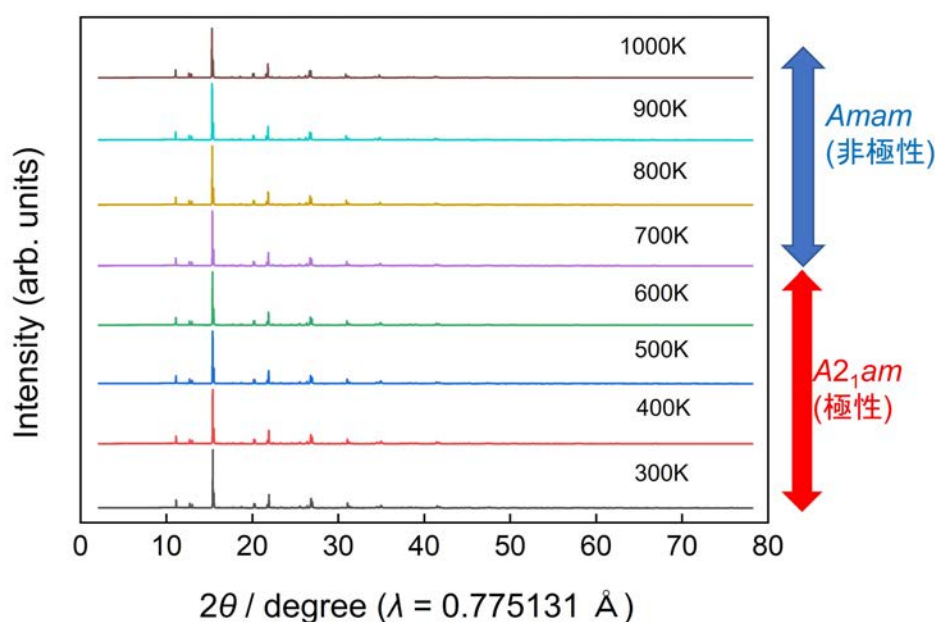


図 7 $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$ の放射光 XRD パターンの温度変化

4. まとめと今後の展開

本研究では、「無秩序な原子配列」によって RP 型 $LmAB_2\text{O}_7$ から初めて強誘電体を開発することに成功した。今回の系はまだ氷山の一角で、 $LmAB_2\text{O}_7$ では多様なカチオンの組み合わせが実現できるため、新しい物質設計指針に基づいて強誘電体を開発し、物性・機能開拓につなげることができると考えられる。将来的には物質探索空間をさらに拡大することにより、強誘電体材料の潜在可能性を引き出すことができると期待される。

謝辞

本研究は「公益財団法人 JFE21 世紀財団」2023 年度技術研究助成の支援を受けて実施されたものです。ここに厚く御礼申し上げます。

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=osu148052_4956906735).
- 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).