

新奇層状ペロブスカイト強誘電体の発見

—Aサイトの無秩序な原子配列により誘起される強誘電性—

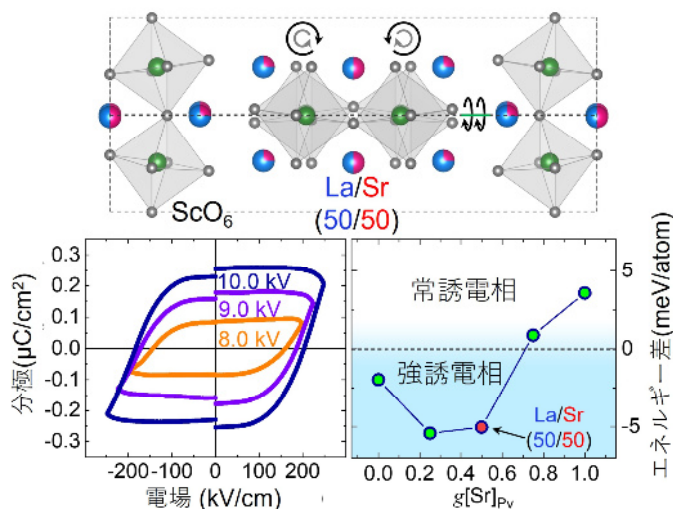
概要

工学研究科材料化学専攻の川崎龍志（研究当時、修士課程学生）、Yang Zhang 修士課程学生、Wei Yi 准教授、藤田晃司教授の研究グループは、九州大学、大強度陽子加速器施設（J-PARC）、北海道大学の研究者と協力して、ペロブスカイト関連層状酸化物 $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$ が強誘電体となることを実証するとともに、強誘電性発現の支配因子を原子レベルで明らかにしました。

現在、チタン酸バリウム（ BaTiO_3 ）やチタン酸ジルコン酸鉛（ $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ）など、ペロブスカイト型酸化物（一般式 ABO_3 ）に基づく強誘電体が実用材料として利用されています。これらの強誘電体では、チタンと酸素の共有結合性や鉛の非共有電子対といった特定の元素に特有の性質により結晶構造の反転対称性が破れ、強誘電性が生じます。このような性質をもつ元素は限られるため、ペロブスカイト酸化物の中で非中心対称な化合物は数%程度に留まっています。一方で、岩塩層とペロブスカイト層が交互に積層した構造をもつ Ruddlesden-Popper 相（一般式 $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ あるいは $\text{AO}(\text{ABO}_3)_n$ ）のようなペロブスカイト関連層状酸化物においては、構成元素の共有結合性に無関係な構造歪みに起因して結晶構造の反転対称性が破れることが約 10 年前に示され、それ以来、新しい機構に基づく強誘電体が多数発見されています。

本研究グループは今回、これまで強誘電性発現の報告例のない $n=2$ Ruddlesden-Popper 相 $\text{Ln}_2\text{AB}_2\text{O}_7$ (Ln : ランタノイド、 A : アルカリ土類金属、 B : 遷移金属) において物質探索し、新奇強誘電体 $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$ を見出しました。また、強誘電性の発現には、Aサイトの無秩序な原子配列が重要な役割を果たしていることを突き止めました。今回の成果は、強誘電体設計における元素選択の幅を大きく広げ、既存の強誘電体で実現困難な機能・物性をもつ材料開発を促進すると期待されます。

本研究成果は、2024年2月6日に米国の国際学術誌「*Journal of the American Chemical Society*」のオンライン版に掲載されました。



図：層状ペロブスカイト酸化物 $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$ における La/Sr の無秩序分布に誘起される強誘電性。

1. 背景

ペロブスカイト酸化物は一般式 ABO_3 と表され、頂点共有した BO_6 酸素八面体の 3 次元ネットワークの空隙に A サイト元素が充填された構造をもちます。A サイトと B サイトで幅広い陽イオンの組み合わせが許容されるため、多彩な電子物性が発現することが知られています。特に、 $BaTiO_3$ や $Pb(Ti,Zr)O_3$ に代表されるペロブスカイト酸化物強誘電体^{注1} は実用上の重要性を有しており、積層コンデンサー、アクチュエーター、圧電センサーなどへ応用されています。このようなペロブスカイト強誘電体では、チタンと酸素の共有結合性や鉛の非共有電子対といった特定の元素に特有の性質により構造が歪み、結晶構造の空間反転対称性^{注2} が破れる結果、自発分極が生じ強誘電性^{注1} が発現します。ただし、このような強誘電歪みをもたらす元素は限定されるため、ペロブスカイト酸化物の中で強誘電体となる化合物はわずか 5% 程度しかありません。

一方で最近、ペロブスカイト層と岩塩層が交互に積層した構造をもつ Ruddlesden-Popper 相（一般式 $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ あるいは $AO(ABO_3)_n$ 、 n は整数）のような層状ペロブスカイト酸化物においては、元素の性質（共有結合や非共有電子対の存在）にそれほど強く依存しない機構によって結晶構造の反転対称性が破れ強誘電性が現れることが提案されました。この新しい機構では、それ自身では強誘電性を引き起こさない結晶軸周りの BO_6 酸素八面体の回転や傾斜が、複数軸で生じることで強誘電性が誘起されます。多くのペロブスカイト関連酸化物は酸素八面体の回転・傾斜を示すので、この機構に基づけば、強誘電体の開発において特定の元素に制限されない物質設計が可能となります。実際、約 10 年前にこの新しい機構が提案されて以降、多数の新しい強誘電体が発見されています。典型的な例は、ペロブスカイト層 ABO_3 （層数 2）と岩塩層 AO （層数 1）が交互に積み重なった $n=2$ の Ruddlesden-Popper 型 $A_3B_2O_7$ であり、これらではペロブスカイト層の構成元素のイオン半径比（許容因子、 $t = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_B + r_O)$ ）が小さくなると（ $t < 0.89$ ）、酸素八面体の回転と傾斜が生じ強誘電相が現れます。しかしこれまで、A サイトに二種類の陽イオンを含む $n=2$ Ruddlesden-Popper 型 $Ln_2AB_2O_7$ においては、許容因子 t が小さい場合でも強誘電体となる例は知られていませんでした。

2. 研究手法・成果

今回、研究グループは、Ruddlesden-Popper 型 $Ln_2AB_2O_7$ の 1 種として $La_2SrSc_2O_7$ を対象に、大型放射光施設 SPring-8^{注3} での放射光 X 線回折および大強度陽子加速器施設 J-PARC^{注4} での高分解能粉末中性子回折を用いた構造解析、光第二高調波発生^{注5} と電場-分極履歴^{注6} 測定による物性評価、ならびに第一原理計算^{注7} による理論的考察を行いました。

$La_2SrSc_2O_7$ の結晶構造は、ペロブスカイト層（層数 2）と岩塩層（層数 1）が積み重なった層状構造をもちます（図 1）。この化合物の結晶解析は約 15 年前から行われていましたが、非極性構造と極性構造^{注8} の両方が報告されていました。今回、多結晶体の放射光 X 線回折、粉末中性子回折、および光第二高調波発生を用いて結晶構造を再調査したところ、室温においては極性構造（図 1b）が妥当であることがわかりました。加えて、緻密な多結晶試料に対する電場-分極履歴測定から分極反転が起こることが確認され（図 2）、強誘電性が初めて実証されました。さらに、強誘電体は $T_C = 600$ K（327°C）以上で常誘電体^{注1} に構造相転移することがわかりました（図 1 と図 2 参照）。強誘電相は、 ScO_6 八面体の回転および傾斜によって特徴づけられますが（図 1b）、 T_C 以上になると ScO_6 八面体回転が消失し（図 1a）、それに伴って強誘電性も消失します。

本研究では、強誘電性発現機構に関する基礎科学的に重要な知見も得られました。第一原理計算による理論的研究から、本系では、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ました（図 3a）。具体的には、イオン半径が大きい Sr^{2+} がペロブスカイト層を優先的に占有する場合（ $[Sr/La]_{Pv} = 100/0$ ）、 La^{3+} は岩塩層にのみ存在します（ $[Sr/La]_{Rs} = 0/100$ ）。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します (図 3b 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 になります。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、強誘電体が安定化します (図 3b 右)。様々な Sr/La 配列に対する計算から、A サイトの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ました。 $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$ において A サイトの原子配列の無秩序度合いが高いことは精密構造解析によって示され、高角散乱環状暗視野走査透過型電子顕微鏡⁹ による元素マッピングからも裏付けられました ($[g[\text{Sr}]_{\text{Pv}}=0.5, \text{Sr}/\text{La}]_{\text{Pv}}=50/50$) (図 4)。以上の結果から、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ました。

A サイトの原子配列の秩序・無秩序による酸素八面体回転の制御は、ペロブスカイト層と岩塩層の界面で生じるランプリング (カチオンと酸化物イオンの相対変位) と関係づけることができます。A サイト秩序相では岩塩層が正電荷をもち ($[\text{LaO}]^{1.0+}$)、これが隣接するペロブスカイト層の酸素八面体の大きな変形をもたらし、酸素八面体回転が抑制されます。Sr/La 配列の無秩序度合いが高くなると、岩塩層の正電荷は減少します (たとえば、 $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$ では $[\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{O}]^{0.75+}$)。これによりランプリングおよび酸素八面体変形の程度が小さくなり、それに伴って酸素八面体回転が促進されます。今回の結果は、原子配列の秩序・無秩序によってエネルギー的に競合した多形の安定性 (酸素八面体回転の有無) を制御できることを示しており、強誘電体設計の重要な指針になります。

3. 波及効果、今後の予定

2011 年にペロブスカイト関連層状酸化物を対象として新しい強誘電性発現機構が提案され、現在、強誘電体研究の一分野となっています。この新しい機構に基づいて精力的な強誘電体開発が行われていますが、未だ開拓されていない組成空間が多数あり、今後、新しい研究の突破口が必要と考えられます。本研究では、「無秩序な原子配列」によって Ruddlesden-Popper 型 $\text{Ln}_2\text{AB}_2\text{O}_7$ から初めて強誘電体を開発することに成功しました。今回の系はまだ氷山の一角で、 $\text{Ln}_2\text{AB}_2\text{O}_7$ 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ます。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大きく引き出すことができると期待されます。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、日本学術振興会科学研究費補助金 (課題番号 JP22K04686, JP19H02433, JP20K20546, JP21H04619, JP22F21750, JP22H01775)、文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ」事業 (課題番号 JPMXP1222HK0061) 村田学術振興財団、池谷科学技術振興財団、日本板硝子財団、三菱財団、大倉和親記念財団、泉科学技術振興財団、住友電工グループ社会貢献基金、JFE21 世紀財団の支援を受けました。放射光 X 線回折の実験は、SPring-8 BL02B2 のビームライン (課題番号 2022A1587, 2022B0553, 2022B1668, and 2023A1498) で実施し、中性子回折の実験は、J-PARC MLF BL08 のビームライン (課題番号 2022A0067) で行いました。

<用語解説>

注1：常誘電体、強誘電体、強誘電性：一般に絶縁体に外部から電場を加えると、それに比例した電気分極が物質内に生じます。このような物質を常誘電体と呼びます。一方で、外部電場がない状況下でも自発的な電気分極（自発分極）をもち、その向きが外部電場によって可逆的に反転可能な物質があります。そのような物質を強誘電体、その性質を「強誘電性」と呼びます。自発分極の起源としては主に、（1）原子・イオンが変位し結晶全体の電荷が偏ることで生じる「変位型」と（2）極性を持つ分子やイオンの向き（双極子）がランダムな状態から同じ方向を向く「秩序－無秩序型」に大別されます。前者の例として BaTiO₃ や Pb(Ti, Zr)O₃ 等のペロブスカイト型酸化物があり、後者の代表例としては NaNO₂ が挙げられます。強誘電体ではキュリー温度と呼ばれるある一定の温度 T_C で結晶構造が変化し、通常は T_C 以上で自発分極を失い常誘電相に、 T_C 以下で自発分極を生じ強誘電相になります。

注2：空間反転対称性：結晶を構成する原子の空間座標 (x, y, z) を $(-x, -y, -z)$ に変換する操作（原点に関して点対称な点に移すような操作）のことを空間反転操作と呼び、そのような操作の前と後で結晶構造が変わる場合は、「空間反転対称性が破れている」と言います。強誘電性の発現には空間反転対称性が破れていることが必要であります。

注3：大型放射光施設（SPring-8）：兵庫県の播磨科学公園都市にある、世界最大の放射光を生み出す理化学研究所の施設です。SPring-8 の名前は Super Photon ring-8 GeV に由来します。放射光とは、電子を光とほぼ等しい速度まで加速し、電磁石によって進行方向を曲げた時に発生する細く強力な電磁波です。SPring-8 では、この放射光を用いてナノテクノロジーやバイオテクノロジー、産業利用まで幅広い研究が行われています。

注4：大強度陽子加速器施設（J-PARC）：高エネルギー加速器研究機構と日本原子力研究開発機構が茨城県東海村で共同運営している大型研究施設です。J-PARC の名前は、Japan Proton Accelerator Research Complex に由来します。素粒子物理学、原子核物理学、物性物理学、化学、材料科学、生物学などの学術的な研究から産業分野への応用研究まで、広範囲の分野での世界最先端の研究が行われています。J-PARC 内の物質・生命科学実験施設では、世界最高強度のミュオン及び中性子ビームを用いた研究が行われています。

注5：光第二高調波発生：強いレーザー光を用いた時に見られる非線形光学効果の一種で、入射光の周波数の 2 倍（波長の半分）の光が発生する現象のことです。この現象は強誘電体など空間反転対称性が破れた物質で観察されます。Second Harmonic Generation、または頭文字をとって SHG とも呼ばれます。

注6：電場－分極履歴：誘電体に外部から電場をかけると、電場の向きに沿って物質内の分極が並びます。強誘電体では、十分な強度の電場が加えられると自発分極が向きを変えるため、外部電場と電気分極の関係性において、分極の値がヒステリシスループと呼ばれる閉曲線が得られます。

注7：第一原理計算：実験により得られるパラメータを用いることなく、量子力学の基本原則に立脚して物質のエネルギーや構造を計算する手法のことです。

注8：極性構造、非極性構造：自発分極を有する結晶構造を「極性構造」、自発分極をもたない結晶構造を「非

極性構造」と言います。物理的には、極性物質＝強誘電体ですが、極性物質の中で、外部電場で反転可能な自発分極をもつ物質を特に強誘電体と呼びます。

注 9：高角度散乱暗視野走査透過電子顕微鏡 (HAADF-STEM)：細く絞った電子線を走査させながら試料に当て、透過電子のうち高角に散乱したものを環状の検出器で検出して観察する電子顕微鏡のことです。High-Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy の頭文字をとって、HAADF-STEM と呼ばれます。原子番号の 2 乗に比例したコントラストが得られる特徴があり、重元素のコントラストは HAADF-STEM 像では明るくなります。

注 10：エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS)：電子線照射により試料中の原子の内殻電子が励起されます。生成された電子空孔は外殻電子により補われますが、その際に乗余分のエネルギーに対応した X 線が発光します。このエネルギーは原子固有であるため、元素種を特定することができます。Energy Dispersive x-ray Spectroscopy の頭文字をとって、EDS と呼ばれます。

<研究者のコメント>

強誘電体の用途は最先端の電子デバイスから汎用の電子デバイスまで多岐に及んでいますが、強誘電体研究は基礎・応用両面で既知物質であるペロブスカイト酸化物 ABO_3 に集中しています。この現状を打破するために、新しい発想で強誘電体を開発する意義は大きいと考えています。物質科学の発展には新物質の発見が不可欠であり、インパクトのある物質開発がその分野の興隆をもたらします。未踏組成空間での強誘電体開拓を通じて、現在、課題となっている非鉛強誘電体の開拓だけでなく、従来の強誘電体では実現することが困難な物性・機能をもつ新材料の開発に取り組んでいきたいと考えています。

<論文タイトルと著者>

タイトル：La₂SrSc₂O₇: A-Site Cation Disorder Induces Ferroelectricity in Ruddlesden-Popper Layered Perovskite Oxide (La₂SrSc₂O₇: A サイトカチオンの無秩序分布が Ruddlesden-Popper 型層状ペロブスカイト酸化物の強誘電性を誘起する)

著者：Wei Yi*, Tatsushi Kawasaki, Yang Zhang, Hirofumi Akamatsu, Ryo Ota, Shuki Torii, and Koji Fujita*

掲載誌：Journal of the American Chemical Society DOI : 10.1021/jacs.3c11546

< 参考図表 >

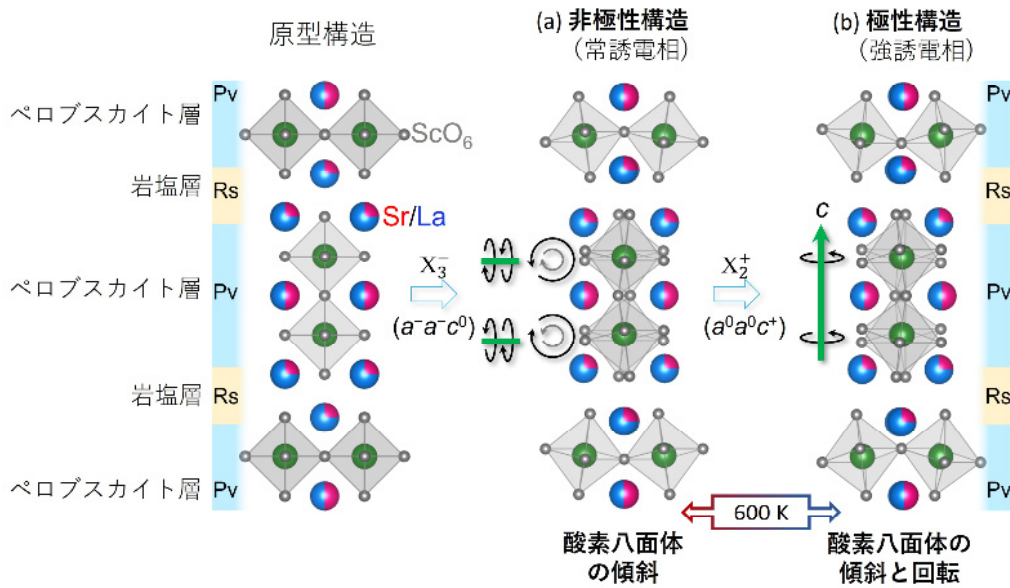


図 1: 研究グループが研究対象とした Ruddlesden-Popper 型 $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$ の結晶構造。この化合物はペロブスカイト層 (Pv) と岩塩層 (Rs) が c 方向に積み重なった構造をもちます。今回の研究では、原型構造より低対称な非極性構造 (常誘電相) (a) と極性構造 (強誘電相) (b) が観察されました。原型構造から酸素八面体傾斜 (X_3^-) のみが生じると (a) の常誘電体が得られ、酸素八面体傾斜 (X_3^-) と酸素八面体回転 (X_2^+) の両方が生じると、(b) の強誘電体が得られます。

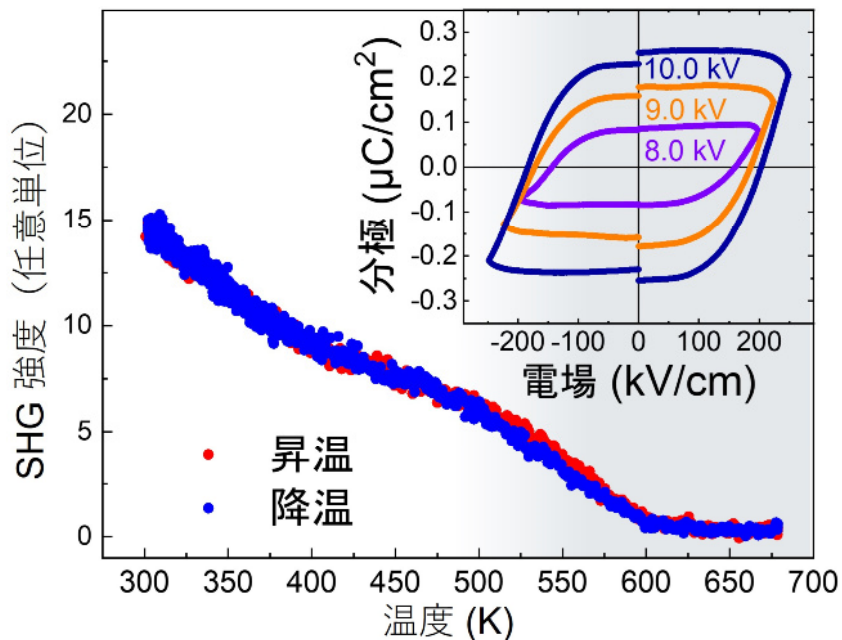


図 2: Ruddlesden-Popper 型 $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$ の光第二高調波発生 (SHG) の温度依存性。SHG の出現は、キュリー温度 $T_c = 600 \text{ K}$ (327 °C) で高温相 (常誘電相) から低温相 (強誘電相) への強誘電相転移を示しています。常誘電相には c 軸周りの酸素八面体回転はありませんが (図 1a 参照)、 T_c 以下に温度を下げると酸素八面体回転が生じ、それに伴って強誘電相が現れます (図 1b 参照)。挿入図は、 $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$ に対する室温での電場-分極履歴曲線です。自発分極があり、その向きを外部電場によって変えることができることがわかります。すなわち、これは $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$ が強誘電体であることを示しています。

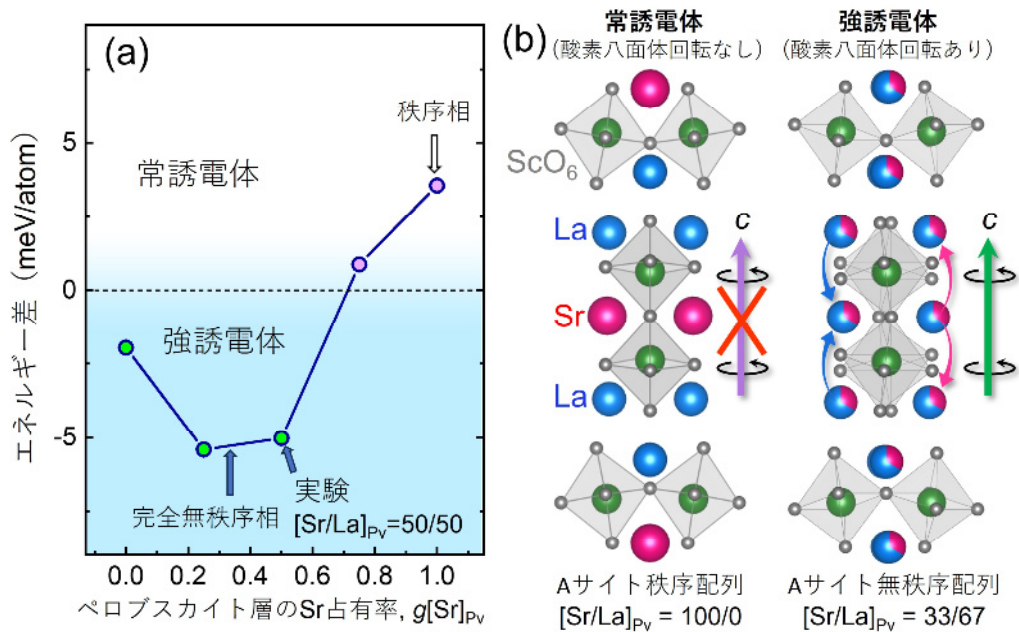


図 3:(a) Ruddlesden-Popper 型 $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$ のペロブスカイト層における Sr^{2+} の占有率 ($g[\text{Sr}]_{\text{Pv}}$) に対する強誘電体 (酸素八面体回転あり) と常誘電体 (酸素八面体回転なし) の間のエネルギー差の変化。 SrScO_3 ペロブスカイト層と LaO 岩塩層からなる A サイト秩序相では ($g[\text{Sr}]_{\text{Pv}}=1$ 、 $[\text{Sr}/\text{La}]_{\text{Pv}}=100/0$)、酸素八面体回転が抑制され常誘電体が安定化されます ((b)の左図)。 $(\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33})\text{ScO}_3$ 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 ($g[\text{Sr}]_{\text{Pv}}=0.33$ 、 $[\text{Sr}/\text{La}]_{\text{Pv}}=33/67$)、酸素八面体回転が生じ、強誘電体が安定化します ((b)の右図)。 実験で決められた $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$ のペロブスカイト層の Sr^{2+} 占有率は $g[\text{Sr}]_{\text{Pv}}=0.5$ ($[\text{Sr}/\text{La}]_{\text{Pv}}=50/50$) であり、強誘電相の安定化が予想されます。

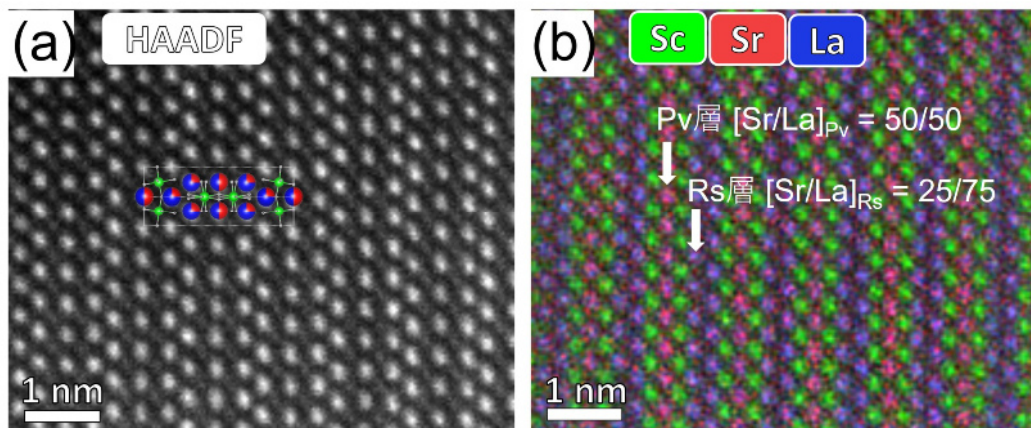


図 4 : (a) Ruddlesden-Popper 型 $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$ の高角度環状暗視野走査透過電子顕微鏡 (HAADF-STEM) 像^{注9} と、(b)エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) ^{注10} による元素分布マッピング結果。 HAADF-STEM 像では平均原子番号 (組成) を反映したコントラストが得られます。 (a)には $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$ の結晶構造の模式図が示されており、緑と赤/青の球はそれぞれ Sc と Sr/La 原子を表しています。 (b)の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ます。 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 サイトの原子配列の無秩序度合いが高いことがわかります。