

# 層状化合物が拓く強誘電体物質科学の新展開

所属： 京都大学 大学院工学研究科 材料化学専攻

助成対象者：藤田晃司

## 概要 300字

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  $Fmmm$ ）を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  $T_c \sim 600$  K の強誘電体であることを明らかにした。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た。

## abstract

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  $T_c \sim 600$  K by a combination of synchrotron X-ray and neutron diffraction, optical second harmonic generation, and ferroelectric hysteresis loop measurements. It is found that the ferroelectricity is caused by the disordered Sr/La distribution on the A-sites.

## 研究内容

### 「背景」

BaTiO<sub>3</sub> や PbTiO<sub>3</sub> 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<sup>0</sup> 電子配置をもつイオン (Ti<sup>4+</sup> や Nb<sup>5+</sup>) や 6s<sup>2</sup> 孤立電子対をもつカチオン (Pb<sup>2+</sup> や Bi<sup>3+</sup>) 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<sub>3</sub> 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<sup>1,2)</sup>。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<sup>1)</sup>、最近研究が盛んに行われている。

### 「目的」

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<sub>n+1</sub>B<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>）をもつ La<sub>2</sub>SrSc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (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<sup>3)</sup>、最近の構造解析では、非中心対称・極性構造（空間群 A2<sub>1</sub>am）の可能性が示唆されている<sup>4)</sup>。

「結果」

原料として  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$  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、 $\text{La}_2\text{O}_3$  と  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  の原料粉末をともに  $900\text{ }^\circ\text{C}$ 、12時間熱処理した。次に、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$  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、 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 、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、 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 、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。

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 X 線回折 (XRD) パターン (図 1) と粉末中性子回折 (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  $Fm\bar{3}m$  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。室温で光第二高調波発生 (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 (図 3)。加えて、室温での分極電場 ( $P$ - $E$ ) 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

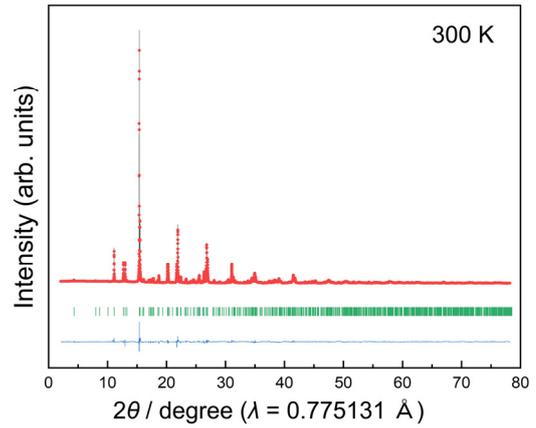


図 1: 室温における  $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$  の放射光 XRD パターンとリートベルト解析結果。

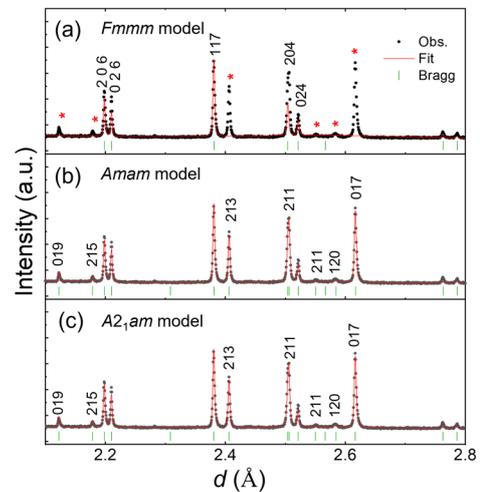


図 2: 室温における  $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$  の NPD パターンとリートベルト解析結果 [(a)  $Fm\bar{3}m$ , (b)  $Amam$ , (c)  $A2_1am$  構造モデル]. \*は帰属されない回折ピークを示す。

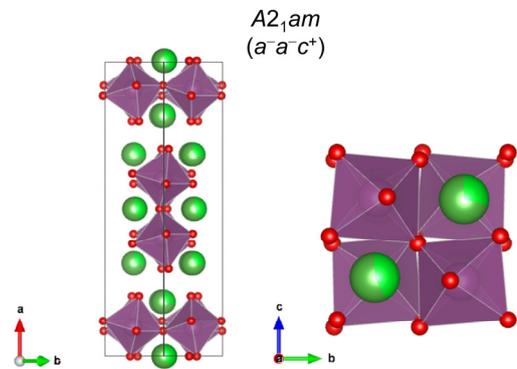


図 3:  $\text{La}_2\text{SrSc}_2\text{O}_7$  の極性相 ( $A2_1am$ ) の結晶構造

傾斜が誘起され、強誘電相が安定化される<sup>6)</sup>。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、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<sup>7)</sup>。しかしながら、 $La_2SrSc_2O_7$  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 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、 $La_2SrSc_2O_7$  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%)。第一原理計算の結果と合わせて、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結論付けることができた。

温度可変 SHG 測定の結果より、 $La_2SrSc_2O_7$  の強誘電-常誘電相転移が  $T_c \sim 600$  K で起こることが確認された。高温放射光 XRD データ (図 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。

「今後」

本研究では、「無秩序な原子配列」によって RP 型  $Ln_2AB_2O_7$  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、 $Ln_2AB_2O_7$  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。

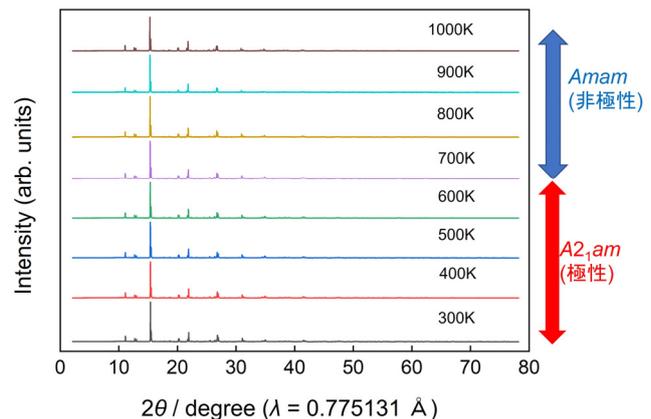


図 4:  $La_2SrSc_2O_7$  の放射光 XRD パターンの温度変化

## 引用文献

- [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](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).

## 本助成に関わる成果物

### [論文発表]

1. I. W. Yi, T. Kawasaki, Y. Zhang, H. Akamatsu, R. Ota, S. Torii, and K. Fujita, “La<sub>2</sub>SrSc<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: A-Site Cation Disorder Induces Ferroelectricity in Ruddlesden-Popper Layered Perovskite Oxide”, *J. Am. Chem. Soc.*, 146 (2024) 4570-4581.
2. T. Zhu, X.-Z. Lu, T. Aoyama, K. Fujita, Y. Nambu, T. Saito, H. Takatsu, T. Kawasaki, T. Terauchi, S. Kurosawa, A. Yamaji, H.-B. Li, C. Tassel, K. Ohgushi, J. M. Rondinelli, and H. Kageyama, “Thermal Multiferroics in All-Inorganic Quasi-Two-Dimensional Halide Perovskites”, *Nat. Mater.*, 23 (2024) 182-188.
3. I. Fukasawa, Y. Maruyama, S. Yoshida, K. Fujita, H. Takahashi, M. Ohgaki, M. Nagao, S. Watauchi, V. Gopalan, K. Tanaka, and I. Tanaka, “Growth and Phase Transition of Sr<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Single Crystals”, *J. Cryst. Growth*, 615 (2023) 127241/1-7.

### [口頭発表]

1. Yang Zhang, Tatsushi Kawasaki, Wei Yi, Koji Fujita, “Impact of A-Site Cation Arrangement on Ferroelectricity in La<sub>2</sub>SrSc<sub>2</sub>O<sub>7</sub>”, 日本セラミックス協会 2024 年年会 (2024/3/14-16, 熊本大学 黒髪キャンパス)

2. 寺内 琢深, Wei Yi, 藤田 晃司, ”層状ペロブスカイト酸化物における A サイトカチオン分布の制御による新規強誘電体の設計”, 第 62 回セラミックス基礎科学討論会 (2024/1/7-8, 上智大学四谷キャンパス)
3. Yang Zhang, Tatsushi Kawasaki, Yi Wei, Koji Fujita, Hirofumi Akamatsu, Shuki Torii, “Ferroelectricity in Ruddlesden-Popper-Type Scandium Oxides”, 第 40 回強誘電体会議 (FMA40) (2023/5/24-27, 京都工芸繊維大学松ヶ崎キャンパス 60 周年記念館)
4. 寺内 琢深, Wei Yi, 藤田 晃司, ”層状ペロブスカイト酸化物における A サイトカチオン分布の制御による極性構造の誘起”, 第 39 回希土類討論会プログラム (2023/5/30-31, 札幌コンベンションセンター)

[ポスター発表]

1. Yang Zhang, Wei Yi, Koji Fujita, “Coupling Between Magnetism and Dielectric Properties in  $\text{Eu}^{2+}$ -Based Layered Perovskite Oxide”, 強的秩序とその操作に関わる研究会 第 17 回夏の学校 (2023/9/23-24, リファレンスキャナルシティ博多)

[その他]

1. 2024 年 2 月、京都大学プレスリリース「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—」  
<https://www.t.kyoto-u.ac.jp/ja/research/topics/20240209>